



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΕΝΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ
M_n ΚΑΙ M_n/M (M= 3d Ή 4f ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝ)
ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΤΡΙΟΛΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΩΤΗΡΗΣ ΖΑΡΤΗΛΑΣ

2014



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΕΝΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ
Mn ΚΑΙ Mn/M (M= 3d Ή 4f ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝ)
ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΩΝ ΤΡΙΟΛΩΝ**

ΣΩΤΗΡΗΣ ΖΑΡΤΗΛΑΣ

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

ΜΑΪΟΣ 2014

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφιος Διδάκτορας: Σωτήρης Ζάρτηλας

Τίτλος Διατριβής: Σύνθεση και μελέτη πολυμερών ένταξης και μεταλλικών πλειάδων Mn και Mn/M ($M= 3d$ ή $4f$ μεταλλοϊόν) από τη χρήση αλειφατικών τριολών.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις 29-05-2014 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Εξεταστική Επιτροπή:

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

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Επαμεινώνδας Λεοντίδης Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Ιωάννης Σανάκης Ερευνητής Β', Ινστιτούτο Επιστήμης Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Συστημάτων, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Γεράσιμος Μαλανδρίνος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

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]

*Στη σύζυγο μου Χριστοθέα
και στους γιούς μου Μιχάλη και Χρήστο*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, που μου εμπιστεύθηκε το θέμα της παρούσας διατριβής και στη συνέχεια με την αμέριστη βοήθεια και συμπαράστασή του με βοήθησε να τη διεκπαιρέωσω και ολοκληρώσω. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις υποδείξεις και συμβουλές του σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής. Η πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής ίσως να μην ήταν εφικτή χωρίς την καθημερινή του βοήθεια, συμβολή και υποδείξεις.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλοπούλου και τον Δρ. Κωνσταντίνο Ευθυμίου για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε καθώς επίσης για τις συμβουλές και την άμεση ανταπόκριση τους οποιαδήποτε ώρα χρειαζόμουν τη βοήθεια τους.

Ευχαριστώ την Εξεταστική Επιτροπή και συγκεκριμένα τον Καθηγητή Επαμεινώνδα Λεοντίδη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου), τον Καθηγητή Χάρη Ρ. Θεοχάρη (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου), τον Ερευνητή Β' Ιωάννη Σανάκη (Ινστιτούτο Επιστήμης Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») και τον Επίκουρο Καθηγητή Γεράσιμο Μαλανδρίνο (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για την αξιολόγηση της παρούσας Διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Βασίλειο Ναστόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών και τον Δρ. Εμμανουήλ Μάνο για τη βοήθειά τους στη βελτιστοποίηση κάποιων από τις κρυσταλλικές δομές.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Γιώργο Χρίστου (Πανεπιστήμιο της Φλόριδα στην Αμερική) και την ερευνητική του ομάδα, τους Δρ. Rodolphe Clerac, Δρ Μιχάλη Πίσσα και Δρ. Αθανάσιο Μπούνταλη για την πραγματοποίηση των μαγνητικών μετρήσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών Πλειάδων Δρ. Ελένη Μούσιη, Δρ. Χρίστο Κύζα και Δρ. Μαρία Χαραλάμπους για τη συνεργασία και τις εποικοδομητικές μας συζητήσεις.

Ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου, Μιχάλη και Φανή, που ήταν δίπλα μου και με στήριζαν από την αρχή των σπουδών μου και που πίστεψαν ότι άξιζε να ολοκληρωθεί μια τέτοια προσπάθεια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα πεθερικά μου Χρίστο και Φλώρα που με δέκτηκαν στην οικογένεια τους σαν ένα από τα φυσικά τους παιδιά και που

με στήριξαν και με στηρίζουν ακόμα και τολμώ να πω περισσότερο από ότι αν ήμουν φυσικό τους παιδί.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου τη σύζυγο μου Χριστοθέα η οποία στάθηκε δίπλα μου από την πρώτη στιγμή και ανέλαβε το περισσότερο οικογενειακό βάρος για να μπορέσω να διαικπεραιώσω την διδακτορική μου διατριβή, αλλά και τους δυο μου γιούς, το Μιχάλη και το Χρήστο, που αποτελούν την κινητήριο δύναμή μου για ότι κάνω στη ζωή μου. Στη σύζυγο μου και στους γιούς μου αφιερώνω αυτή τη διατριβή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα Εγκυρότητας.....	i
Υπεύθυνη Δήλωση.....	ii
Αφιέρωση.....	iii
Ευχαριστίες.....	iv
Περιεχόμενα.....	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	x
Κατάλογος Πινάκων.....	xxiii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων.....	xxv
Περίληψη.....	xxviii
Abstract.....	xxx
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
1.1 Γενικά για το μαγγάνιο (Mn).....	1
1.2 Ενδιαφέρουσες πτυχές της χημείας του Mn.....	2
1.2.1 Εύρεση του Mn σε μεταλλοένζυμα.....	4
1.2.2 Βασισμένες σε μόρια Μαγνητικές Ενώσεις Παραμαγνητικών Μεταλλοϊόντων Μετάπτωσης.....	7
1.2.2.1 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM).....	8
1.2.2.2 Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (MMA).....	13
1.2.3 Βασικές Συνθετικές Στρατηγικές για τη Σύνθεση Μεταλλικών Πλειάδων και Πολυμερών Ένταξης του Mn με Ενδιαφέρουσες Μαγνητικές Ιδιότητες.....	23
1.2.3.1 Γενικά.....	23
1.2.3.2 Βασικές συνθετικές στρατηγικές για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων.....	23
1.2.3.3 Βασικές συνθετικές στρατηγικές για τη σύνθεση νέων μαγνητικών πολυμερών ένταξης.....	32
1.3 Χημεία ένταξης βοηθητικών υποκαταστατών.....	35
1.3.1 Γενικά.....	35
1.3.2 Καρβοξυλάτο υποκαταστάτες.....	35
1.3.3 Άζιδο – υποκαταστάτες.....	37

1.3.4 Δικυανάμιδο – υποκαταστάτης.....	38
1.3.5 Υποκαταστάτης 4,4'-Διπυριδίνη.....	40
1.4 Υποκαταστάτες που περιέχουν αλκόξο-ομάδες στη χημεία των πολυμεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου.....	41
1.4.1 Γενικά.....	41
1.4.2 Πολυπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου με διόλες.....	45
1.4.3 Πολυπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου με τριόλες.....	50
1.5 Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των Αποτελεσμάτων.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	59
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	59
2.1 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.....	59
2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων.....	60
2.2.1 Σύνθεση μεταλλικών πλειάδων του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H_3mp1	60
2.2.2 Σύνθεση νέων Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}$ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	61
2.2.3 Σύνθεση Μονοδιάστατων πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	63
2.2.4 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης Μικτού Μετάλλου Mn/Ln που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Ln^{III}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	67
2.2.5 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών Mn/Cu ενώσεων με τους υποκαταστάτες H_3mp1 και H_3bt1	69
2.2.6 Σύνθεση άλλων πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης.....	71
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία.....	72
2.4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων.....	73
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	90
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1.....	90
Σύνθεση.....	90

3.1.1 Γενικά.....	90
3.1.2 Σύνθεση μεταλλικών πλειάδων του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H ₃ mptl.....	92
3.1.3 Σύνθεση νέων Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	94
3.1.4 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	96
3.1.5 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης Μικτού Μετάλλου Mn/Ln που αποτελούνται από Mn ^{III} ₂ Ln ^{III} γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	99
3.1.6 Σύνθεση νέων Ετερομεταλλικών Mn/Cu ενώσεων με τους υποκαταστάτες H ₃ mptl και H ₃ btl.....	100
3.1.7 Σύνθεση Άλλων πολυδιάστατων Πολυμερών Ένταξης.....	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2.....	104
Μεταλλικές Πλειάδες του Μαγγανίου που περιέχουν τον υποκαταστάτη H ₃ mptl.....	104
3.2.1 Χαρακτηρισμός της μεταλλικής πλειάδας [1].....	104
3.2.2 Χαρακτηρισμός της μεταλλικής πλειάδας [2].....	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3.....	130
Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	130
3.3.1 Χαρακτηρισμός των πολυμερών ένταξης [3] _n – [6] _n	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4.....	142
Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	142
3.4.1 Χαρακτηρισμός των πολυμερών ένταξης [7] _n - [13] _n	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5.....	170
Ετερομεταλλικά Mn/4f Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης αποτελούμενα από Mn ^{III} ₂ Ln γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.....	170
3.5.1 Χαρακτηρισμός των μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης [14] _n [20] _n	170

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6.....	183
Ετερομεταλλικές Mn/Cu ενώσεις με τους υποκαταστάτες H ₃ mptl και H ₃ btl.....	183
3.6.1 Χαρακτηρισμός του πολυμερούς ένταξης [21] _n	184
3.6.2 Χαρακτηρισμός της πολυμεταλλικής πλειάδας [22].....	189
3.6.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [23].....	194
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.7.....	203
ΑΛΛΑ ΠΟΛΥΔΙΑΣΤΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ Mn.....	203
3.7.1 Χαρακτηρισμός του πολυμερούς ένταξης [24] _n	213
3.7.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [25] _n	213
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	220
ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	220
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	230
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	230
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	246

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα		Σελ.
1.1	α) Τα ορυκτά ψιλομέλανας και β) ροδοχρωσίτης	1
1.2	Μεταλλική μορφή του Μαγγανίου	1
1.3	Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του φωτοσυστήματος II σε ανάλυση 2.9 Å (αριστερά) και εκτεταμένη σχηματική αναπαράσταση αυτού (δεξιά). ^[44, 45]	5
1.4	Μηχανισμός της ενζυμικής μετατροπής του H ₂ O ₂ από την καταλάση του Mn. ^[51]	6
1.5	Ο δομικός πυρήνας του ενεργού κέντρου της MnSOD στο E.Coli ^[52]	7
1.6	α) Η κρυσταλλική δομή και β) ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου [Mn ₁₂ O ₁₂ (MeCO ₂) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2MeCO ₂ H·4H ₂ O	8
1.7	Γραφική παράσταση της μαγνήτισης (μ _B) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (T) για α) ένα κλασικό μαγνήτη και β) τον MMM Mn ₁₂ ac στους 2.1K. ^[60]	9
1.8	Γραφική παράσταση του φρέατος δυναμικού για το Mn ₁₂ ac, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. ^[61]	11
1.9	Ο πυρήνας των συμπλόκων ενώσεων της οικογένειας Mn ₆ (Mn = μωβ, O = κόκκινο). ^[66]	12
1.10	α) το εξαφθοροακετυλακετονάτο ιόν (hfac) και β) η ρίζα του 4'-μεθοξυ-φαινυλ-4,4,5,5-τετραμεθυλιμιδαζολ-1-οξυ-3-οξιδίου (NITPhOMe) ^[73]	13
1.11	Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς [Co(hfac) ₂ (NITPhOMe)] _n . Οι χρώματος μωβ σφαίρες αναπαριστούν τα μεταλλικά κέντρα Co ^{II} . ^[74]	14
1.12	Γραφική παράσταση της εξάρτησης του γινομένου χ _M T συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) σε πεδίο ισχύος 1K0e. Η συνεχόμενη γραμμή αναφέρεται στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της μαγνήτισης. ^[73]	15
1.13	Γραφικές παραστάσεις α) χ' vs T (εντός φάσεως διάγραμμα) και β) χ'' vs T (εκτός φάσεως διάγραμμα). Οι μετρήσεις έγιναν σε πεδίο ισχύος από 0.5 – 2.0 Oe και μεταβαλλόμενης συχνότητας από 0.18 –	15

- 95 kHz^[73]
- 1.14** Διάγραμμα βρόγχων υστέρησης σε μονοκρύσταλλο του πολυμερούς $[Co(hfac)_2(NITPhOMe)]_n$ στους 2 K (■), 3 K (0), 4.5 K (Δ)^[73] 16
- 1.15** Σχηματική αναπαράσταση των υποκαταστατών **α)** saltmenH₂ και **β)** raoH αντίστοιχα. 16
- 1.16** Διάγραμμα ORTEP της δομής του συμπλόκου $[Mn_2(saltmen)_2Ni(rao)_2(py)_2](ClO_4)_2$.^[76] 17
- 1.17** Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του συμπλόκου $[Mn_2(saltmen)_2Ni(rao)_2(py)_2](ClO_4)_2$.^[76] 18
- 1.18** Διάγραμμα χT και 1/χ (όπου χ = M/H) συναρτήσει της θερμοκρασίας.^[76] 18
- 1.19** Διαγράμματα **α)** «εντός φάσης» και **β)** «εκτός φάσης» απο τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος στο σύμπλοκο $[Mn_2(saltmen)_2Ni(rao)_2(py)_2](ClO_4)_2$.^[76] 19
- 1.20** **α)** Η εξαπυρηνική δομική μονάδα του πολυμερούς $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$. **β)** Τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται μέσω των ιόντων N₃⁻.^[77] 20
- 1.21** Γραφική παράσταση της εξάρτησης του γινομένου χ_MT συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) για την ένωση $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$.^[77] 21
- 1.22** Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης (M/M_s) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (μ₀H), σε διάφορες θερμοκρασίες, σε μονοκρύσταλλο του συμπλόκου $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$.^[77] 22
- 1.23** Αναπαράσταση του πυρήνα του συμπλόκου Mn₁₂Gd. Mn^{III} = μπλε, Mn^{II} = κίτρινο, O = κόκκινο, Gd = μωβ.^[102] 26
- 1.24** Αναπαράσταση του συμπλόκου [Mn₁₈Dy] Mn = μωβ, O = κόκκινο, N = μπλε, C = μαύρο, Cl = πράσινο.^[106] 27

- 1.25** (εξωτερικό διάγραμμα): Διάγραμμα του γινομένου της γραμμομοριακής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία χT ($\text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) έναντι της θερμοκρασίας T (K) (εσωτερικό διάγραμμα): Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης M/μ_B έναντι του λόγου H/T (Oe/K) σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας (H : το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο, μ_B : η μαγνητόνη Bohr).^[106] 27
- 1.26** Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Dy}(\mu_4\text{-O}^{2-})_2(\mu_3\text{-O}^{2-})_{18}]$ του συμπλόκου $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{Bu}^t\text{CO}_2)_{20}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7]$.^[110] 28
- 1.27** Αναπαράσταση του συμπλόκου $[\text{Mn}_{10}\text{Na}(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CMe})_{13}(\text{pd})_6(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]_4$ Mn μπλε, O κόκκινο, N πράσινο, Na μωβ, C γκρι.^[114] 32
- 1.28** Παραδείγματα υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τη γεφύρωση πολυμεταλλικών ενώσεων προς τη σύνθεση πολυμερών ένταξης, **α)** 4,4'-διπυριδίνη και **β)** τερεφθαλικό οξύ. 33
- 1.29** **α)** τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης που σχηματίζεται από την σύνδεση $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Busao})_3\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]$ μέσω ιόντων HCO_2^- . **β)** «Εντός φάσεως» και «εκτός φάσεως» διαγράμματα από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος.^[118] 33
- 1.30** Δομή του πολυμερούς $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{O}_2\text{C-Ph-CO}_2)]_n$, όπου φαίνεται η σύνδεση των Mn_6 μονάδων μέσω του δικαρβοξυλικού οξέως HOOC-Ph-COOH .^[67] 34
- 1.31** **α)** τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης $[\text{Mn}(\mu\text{-N}_3)_2(\text{pyzamid})_2]_n$. **β)** Διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που αποκαλύπτει τη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των γειτονικών δομικών μονάδων στο πολυμερές $[\text{Mn}(\mu\text{-N}_3)_2(\text{pyzamid})_2]_n$.^[123] 35
- 1.32** Σχηματική αναπαράσταση μερικών από τους τρόπους ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών^[126, 131] 36

- 1.33 Σχηματική αναπαράσταση **α)** της δομής του αζιδίου, **β)** ΕΟ τρόπου ένταξης και **γ)** ΕΕ τρόπου ένταξης του αζιδίου.^[165] 38
- 1.34 Διάφοροι τρόποι ένταξης του αζιδίου^[162] 38
- 1.35 Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης του δικυαναμιδίου [166, 174, 176] 39
- 1.36 Δομή του υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη 40
- 1.37 Η κρυσταλλική δομή του Mn_{84} ^[65] 42
- 1.38 Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$ Mn^{III} μωβ, Mn^{II} πράσινο, O κόκκινο, N μπλε^[188] 43
- 1.39 Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$. Η συνεχής γραμμή εκφράζει τη προσομοίωση των δεδομένων. Ένθετο: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει του λόγου H/T σε εύρος πεδίων 1-7 T.^[188] 44
- 1.40 Μερικά παραδείγματα διολών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλικών ιόντων^[195] 45
- 1.41 Τρόποι ένταξης των υποκαταστατών pd^{2-} , pdH , mpd^{2-} , $dmpd^{2-}$, amp^{2-} , $ampH$, και aer^{2-} σε σύμπλοκα 3d παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων μετάπτωσης (όπου: $M = Fe, Co$, $M' = Fe, Mn$, $M'' = Co, Ni$, $R = H, Me$)^[195] 46
- 1.42 Ο πυρήνας Mn/O του συμπλόκου $\{[Mn^{II}_7Mn^{III}_{12}(\mu_3-O)(\mu_4-O)_9(\mu_3-OH)_3(O_2CMe)_9(pd)_9(H_2O)_3](OH)\}_n$. Οι πράσινες γραμμές που ενώνουν τα μεταλλικά κέντρα Mn μεταξύ τους τονίζουν την τριγωνική πυραμιδική τοπολογία του πυρήνα. Mn κυανό, O κόκκινο.^[200] 47
- 1.43 **α)** Η μοριακή δομή (επάνω) και **β)** ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CMe)_2(pd)_{10}(py)_{10}(MeCN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$. Οι κίτρινες γραμμές που ενώνουν τα μεταλλικά κέντρα Mn μεταξύ τους τονίζουν την οκταεδρική τοπολογία του πυρήνα.^[201] 48
- 1.44 Μοριακή δομή της ένωσης $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$. Mn^{II} πορτοκαλί, Mn^{III} πράσινο, O κόκκινο, N μπλε. 49
- 1.45 Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης (M/M_s) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ($\mu_0 H$), σε $T = 0.04$ K, σε 50

- μονοκρυστάλλο του συμπλόκου $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$
- 1.46** Μερικές τριόλες που χρησιμοποιούνται στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου^[205-211] 50
- 1.47** Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης διαφόρων τριολών (όπου η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των μεταλλικών κέντρων που εντάσσονται με το κάθε οξυγόνο της τριόλης, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό των μεταλλικών κέντρων που εντάσσονται με την τριόλη). Μέταλλο = κίτρινο, Οξυγόνο = κόκκινο, Άνθρακας = γκρίζο. 52
- 1.48** **α)** Δομή και **β)** μεταλλικός σκελετός της ένωσης $[Mn_9O_7(O_2CMe)_{11}(thme)(py)_3(H_2O)_2]$ 53
- 1.49** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Mn_3(Hcht)_2(bpy)_4](ClO_4)_2$ ^[221] 53
- 1.50** **α)** Δομή και **β)** ο κεντρικός πυρήνας $[Mn_{16}O_{30}]$ του συμπλόκου $[Mn_{22}O_6(OCH_3)_{14}(OOCCH_3)_{16}(tmp)_8(HIm)_2]$ ^[222] 54
- 1.51** **α)** Η κρυσταλλική δομή, **β)** ο πυρήνας του συμπλόκου με έμφαση στην γεωμετρία και **γ)** ο πυρήνας του συμπλόκου με έμφαση στις επιμηκύνσεις δεσμών λόγω Jahn-Teller (κίτρινοι δεσμοί).^[211] 55
- 1.52** Σχηματική αναπαράσταση των δομών των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία: **α)** 1,3,5-πεντανοτριόλη, **β)** 1,2,4-βουτανοτριόλη και **γ)** 4,4'-διπυριδίνη 56
- 3.1** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του υποκαταστάτη *hmmbd* που εμφανίστηκε στην κρυσταλλική δομή της ένωσης **I** 93
- 3.2-1** Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης **[I]**, όπου τονίζονται τα Mn_3O τρίγωνα που μοιράζονται τις πλευρές τους. Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} σκούρο μπλε, O κόκκινο. Οι πλευρές των τριγώνων τονίζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια. 108
- 3.2-2** Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης **[I]**. Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} μωβ, O κόκκινο, N πράσινο, C γκρίζο. 109
- 3.2-3** Σχηματική αναπαράσταση του πακεταρίσματος των μορίων της ένωσης **[I]** στο χώρο. Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} μωβ, O κόκκινο, N πράσινο, C γκρίζο. 110
- 3.2-4** Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mtl και της ένωσης **[I]** 111

- 3.2-5 Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$ 113
- 3.2-6 Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) ως προς H/T για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$ σε πεδία έντασης $0.7 T - 0.9 T$. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιπροσωπεύουν τη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων 114
- 3.2-7 «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο $3.5 G$ ταλαντούμενο στις συχνότητες $50 - 1500 Hz$ για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$ 115
- 3.2-8 «Εκτός φάσεως» διάγραμμα χ_m'' ως προς T σε πεδίο $3.5 G$ για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$ 115
- 3.2-9 Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [2]. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο 117
- 3.2-10 Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης (ασύμμετρης) $[Mn^{II}_2 Mn^{III}_2(mpt)_2(py)_2(CH_3CO_2)_2]^{2+}$ μονάδας της ένωσης [2]. Οι διακεκομμένοι δεσμοί δηλώνουν τις συνδέσεις με τη γειτονική επαναλαμβανόμενη μονάδα. Οι έντονοι γαλάζιοι δεσμοί δηλώνουν τους άξονες *Jahn - Teller* στα εξαενταγμένα ιόντα Mn^{III} . Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο. 118
- 3.2-11 Σχηματική αναπαράσταση του «πακεταρίσματος» των μορίων της ένωσης [2] κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c . Mn τικουάζ, O κόκκινο. 119
- 3.2-12 Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mtl και της πολυμεταλλικής πλειάδας [2] 123
- 3.2-13 Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $2\cdot H_2O$ παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεως $0.1 T$. 124
- 3.2-14 Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) ως προς H/T για την ένωση $2\cdot H_2O$. 124
- 3.2-15 «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο ταλαντούμενο στις συχνότητες $5 - 1500 Hz$ για την ένωση $2\cdot H_2O$. 125

3.2-16	«Εκτός φάσεως» διάγραμμα χ_m'' ως προς T για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	126
3.2-17	Σχηματική απεικόνιση του Mn/O δομικού πυρήνα της ένωσης 2 στον οποίο απεικονίζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (J) που χρησιμοποιήθηκαν στους θεωρητικούς υπολογισμούς (αριστερά) και της κατανομής του spin (δεξιά). Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{II} γαλάζιο, Mn^{III} μπλε (αριστερά σχήμα), μπλε και γκρίζες περιοχές αντιστοιχούν σε καταστάσεις spin «πάνω» και «κάτω» (δεξιά σχήμα)	129
3.3-1	Η Mn_4 επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[\text{3}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκρίζο.	131
3.3-2	Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[\text{3}]_n$, όπου τονίζεται ο τρόπος σύνδεσης των γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων του. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκρίζο.	134
3.3-3	Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των ευθύγραμμων αλυσίδων του πολυμερούς $[\text{3}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο	134
3.3-4	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[\text{4}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, Cl πράσινο.	135
3.3-5	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[\text{5}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.	135
3.3-6	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[\text{6}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.	136
3.3-7	Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της ένωσης $[\text{3}]_n$	137
3.3-8	Οι γραφικές παραστάσεις του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[\text{3}]_n$, $[\text{4}]_n$ και $[\text{6}]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T	138
3.3-9	Γραφικές παραστάσεις στις οποίες φαίνεται η προσομοίωση πειραματικών δεδομένων $\chi_m T$ ως προς T στο νόμο Curie – Weiss για τις ενώσεις $[\text{3}]_n$, $[\text{4}]_n$ και $[\text{6}]_n$.	139
3.3-10	Διαγράμματα μαγνήτισης (M/μ_B) ως προς μαγνητικό πεδίο (H) για τις ενώσεις $[\text{3}]_n$, και $[\text{4}]_n$ και ανηγμένης μαγνήτισης προς μαγνητικό πεδίο (H) για την ένωση $[\text{6}]_n$ σε πεδίο έντασης 0.1 T – 7 T.	140

3.3-11	«Εντός φάσεως» διαγράμματα $\chi_m''T$ ως προς T σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες 5, 250, 997 Hz για τις ενώσεις [3] _n , [4] _n και [6] _n .	141
3.4-1	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς [7] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.	145
3.4-2	Τμήμα μιας μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς [7] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.	145
3.4-3	Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των ευθύγραμμων αλυσίδων του πολυμερούς [7] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο	146
3.4-4	Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς [11] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο.	146
3.4-5	Αναπαράσταση τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας της ένωσης [11] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο.	149
3.4-6	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς [10] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.	150
3.4-7	Αναπαράσταση τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας της ένωσης [10] _n στην οποία είναι εμφανής η zig-zag διευθέτηση της αλυσίδας. Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο N πράσινο	151
3.4-8	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς [12] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Na μωβ.	152
3.4-9	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς [13] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Na μωβ.	153
3.4-10	Αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των αλυσίδων της ένωσης [12] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Na μωβ.	154
3.4-11	Τμήμα της δισδιάστατης δομής του πολυμερούς [13] _n . Mn ^{III} μπλε, Mn ^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Na μωβ.	154

- 3.4-12** Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mpI και των πολυμερών ένταξης $[7]_n$ και $[11]_n$. 157
- 3.4-13** Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[11]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T). 158
- 3.4-14** Διάγραμμα του γινομένου $\chi_m T$ vs T για το πολυμερές ένταξης $[11]_n$. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο (λεπτομέρειες για την προσομοίωση συζητούνται στο κείμενο). 159
- 3.4-15** Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn στην ένωση $[11]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κυανό, O κόκκινο, C γκριζό. 160
- 3.4-16** Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης M συναρτήσει α) της έντασης του μαγνητικού πεδίου H και β) του πηλίκου H/T για το πολυμερές $[11]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K. 161
- 3.4-17** Διάγραμματα α) χ' και β) χ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες συχνότητες του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, γ) χ' και δ) χ'' συναρτήσει της συχνότητας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες για το πολυμερές ένταξης $[11]_n$. 162
- 3.4-18** Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[10]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T). 163
- 3.4-19** Διάγραμμα του γινομένου $\chi_m T$ vs T για το πολυμερές ένταξης $[10]_n$. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο (λεπτομέρειες για την προσομοίωση συζητούνται στο κείμενο). 164
- 3.4-20** Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση $[10]_n$ Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κυανό, O κόκκινο, C γκριζό, N πράσινο. 165

3.4-21	<i>Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H για το πολυμερές $[10]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K.</i>	165
3.4-22	<i>Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[7 \cdot H_2O]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T).</i>	166
3.4-23	<i>Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H για το πολυμερές $[7 \cdot H_2O]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K.</i>	167
3.4-24	<i>Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα πολυμερή α) $[12 \cdot 9H_2O]_n$ και β) $[13 \cdot 8H_2O]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T).</i>	168
3.4-25	<i>Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H α) για το πολυμερές $[12 \cdot 9H_2O]_n$ και β) για το πολυμερές ένταξης $[13 \cdot 8H_2O]_n$, σε θερμοκρασίες 2.0, 3.0, 5.0 και 8.0 K.</i>	169
3.5-1	<i>Αναπαράσταση της μοριακής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο.</i>	174
3.5-2	<i>Τμήμα της μονοδιάστατης zig - zag αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο.</i>	175
3.5-3	<i>Αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μονοδιάστατων αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο</i>	175
3.5-4	<i>Αναπαράσταση της μοριακής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[20]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, La^{III} κίτρινο.</i>	176
3.5-5	<i>Σχηματική αναπαράσταση του υποκαταστάτη L.</i>	177
3.5-6	<i>Σχηματική αναπαράσταση του υποκαταστάτη L.^[293]</i>	178
3.5-7	<i>Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mp1l και του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$.</i>	179

- 3.5-8 Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα πολυμερή ένταξης α) $[14 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, β) $[17 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, γ) $[18 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και δ) $[19 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. 180
- 3.5-9 Διαγράμματα της ανηγμένης μαγνήτισης vs. H/Oe για τις ενώσεις α) $[17 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ β) $[18 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και γ) $[19 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ σε μαγνητικά πεδία έντασης 0.1 T – 7 T. 182
- 3.5-10 «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi_m' T$ vs. T σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο στις συχνότητες 5, 250, 997 Hz για το πολυμερές ένταξης $[19 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 183
- 3.6-1 Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο. 184
- 3.6-2 Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$, όπου φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων του. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο. 187
- 3.6-3 Σχηματική αναπαράσταση του πακεταρίσματος των αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ στο χώρο, στην οποία τονίζονται με διακεκομμένες γραμμές οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο. 187
- 3.6-4 Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{mp}t\text{l}$ και του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$. 188
- 3.6-5 Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[22]$ η οποία αποτελείται από μια κατιονική (αριστερά) και μια ανιονική (δεξιά) πλειάδες. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο. 192
- 3.6-6 Αναπαράσταση της κατιονικής και της ανιονικής πλειάδων της ένωσης $[22]$ στην οποία τονίζεται η γραμμικότητα των μεταλλικών κέντρων τους. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο 192
- 3.6-7 Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $[22]$ στην οποία τονίζονται οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της κατιονικής και της ανιονικής πλειάδας. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο. 192
- 3.6-8 Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{mp}t\text{l}$ και της ένωσης $[22]$. 193

- 3.6-9** Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [23]. Mn^{IV} μωβ, Cu^{II} κυανό, N μπλε, O κόκκινο, Cl πράσινο. 196
- 3.6-10** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων της ένωσης [23] μέσω δεσμών υδρογόνου (γαλάζιες γραμμές) δια μέσου συγκρυσταλλωμένων μορίων $MeOH$ και H_2O . Mn^{IV} μωβ, Cu^{II} κυανό, N μπλε, O κόκκινο, Cl πράσινο. 198
- 3.6-11** Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3Btl και του συμπλόκου [23] 199
- 3.6-12** Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $23 \cdot H_2O$ σε μαγνητικό πεδίο έντασης $0.1 T$. 200
- 3.6-13** Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ ως προς H/T για την ένωση $23 \cdot H_2O$ σε πεδίο έντασης $0.1 - 4.0 T$. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιπροσωπεύουν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων. 201
- 3.6-14** Διάγραμμα «εντός φάσεως» σήματος (χ_m') ως $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο εντάσεως $3.5 G$ ταλαντούμενο σε συχνότητες από $50 - 1000 Hz$ σε εύρος θερμοκρασιών από $1.8 - 15 K$ για την ένωση $23 \cdot H_2O$. 202
- 3.6-15** Διάγραμμα «εκτός φάσεως» σήματος (χ_m'') ως χ_m'' ως προς T σε πεδίο εντάσεως $3.5 G$ ταλαντούμενο σε συχνότητες από $50 - 1000 Hz$ σε εύρος θερμοκρασιών από $1.8 - 15 K$ για την ένωση $23 \cdot H_2O$. 202
- 3.7-1** Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [24]_n Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο. 204
- 3.7-2** Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης [24]_n Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο. 207
- 3.7-3** Αναπαράσταση του πυρήνα της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [24]_n όπου τονίζονται οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων Mn και ο σχηματισμός σκαλινού τριγώνου. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο 208

- 3.7-4 Σχηματική αναπαράσταση δυο γειτονικών αλυσίδων της ένωσης $[24]_n$ στην οποία τονίζεται η ύπαρξη π...π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαινυλομάδων των βενζοϊκών υποκαταστατών. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο. 209
- 3.7-5 Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη 4,4'-bipy και του συμπλόκου $[24]_n$. 210
- 3.7-6 Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το πολυμερές $[24 \cdot 6H_2O]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.5 T. 211
- 3.7-7 Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς $[25]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο. 214
- 3.7-8 Σχηματική αναπαράσταση τμήματος της αλυσίδας του πολυμερούς $[25]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο. 216
- 3.7-9 Αναπαράσταση τμήματος μιας αλυσίδας του πολυμερούς $[25]_n$ στην οποία τονίζεται η zig - zag διευθέτησης των ιόντων Mn . Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο 216
- 3.7-10 Τμήμα του δισδιάστατου πλέγματος της πολυμερούς ένωσης $[25]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο. 217
- 3.7-11 Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mpil και της ένωσης $[25]_n$. 219
- 4.1 Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών που διαπιστώθηκαν στις ενώσεις που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή. α) $\eta^2:\eta^2:\eta^1-\mu_3$, β) $\eta^2:\eta^2:\eta^2-\mu_4$ (H_3mpil), γ) $\eta^2:\eta^2:\eta^1-\mu_3$, δ) $\eta^3:\eta^2:\eta^1-\mu_4$ (H_3bitl), ε) $\eta^1:\eta^1-\mu$ (4,4'-bipy). Μεταλλοϊόν μπλε, Οξυγόνο κόκκινο, Άζωτο πράσινο, Άνθρακας γκρίζο. 226

Κατάλογος Πινάκων

<i>Πίνακας</i>	<i>Σελ.</i>
2.4-1 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [1·2py·3.6MeCN] και [2·3MeCN]	73
2.4-2 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [3] _n και [4] _n	74
2.4-3 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [5] _n και [6] _n	76
2.4-4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [7] _n και [8] _n	77
2.4-5 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [10·0.9 MeOH] _n και [11] _n	78
2.4-6 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [12] _n και [13] _n	80
2.4-7 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [14] _n και [15] _n	81
2.4-8 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [16] _n και [17] _n	82
2.4-9 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [18] _n και [19] _n	84
2.4-10 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [20·MeOH] _n και [21] _n	85
2.4-11 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [22] και [23·MeOH]	86
2.4-12 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [24·3H ₂ O] _n και [25] _n	88
3.2-1 Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [1]	105
3.2-2 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [1]	105
3.2-3 Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [2]	120
3.2-4 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [2]	121
3.2-5 Επιλεγμένες δομικές παράμετροι της ένωσης 2 που χρησιμοποιήθηκαν στους θεωρητικούς υπολογισμούς και οι παράμετροι ανταλλαγής που υπολογίστηκαν από τη χρήση της συνάρτησης B3LYP.	128
3.3-1 Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [3] _n – [6] _n	132
3.3-2 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [3] _n	132
3.4-1 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [7] _n	143
3.4-2 Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [7] _n	144
3.4-3 Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [11] _n	147

3.4-4	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [11] _n	147
3.5-1	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [14] _n	172
3.5-2	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [14] _n	172
3.6-1	Αποτελέσματα BVS Mn για το πολυμερές ένταξης [21] _n	185
3.6-2	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [21] _n	185
3.6-3	Αποτελέσματα BVS Mn για τις δυο ετερομεταλλικές πλειάδες της ένωσης [22]	189
3.6-4	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [22]	189
3.6-5	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το σύμπλοκο [23]	194
3.6-6	Αποτελέσματα BVS Mn για το πολυμερές ένταξης [23]	195
3.7-1	Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [24] _n	204
3.7-2	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [24] _n	205
3.7-3	Αποτελέσματα BVS Mn για το δισδιάστατο πολυμερές [25] _n	213
3.7-4	Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [25] _n	213
4.1	Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία	221
I.1	Τιμές R _o από διαδικασίες ελαχιστοποίησης τετραγώνων ^[249, 320]	247

Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων

PS II	φωτοσύστημα II
MMM	Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου
MMA	Μαγνήτης Μοναδικής Αλυσίδας
Å	Ångström (μονάδα μήκους) = 0.1 nm
ac μελέτες	μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (alternating current magnetic susceptibility studies)
dc μελέτες	μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies)
Oe	Μονάδα μέτρησης έντασης μαγνητικού πεδίου
KSM	Φαινόμενο κβαντικής σύραγγος της μαγνήτισης
n	σύμβολο πολυμερισμού
K	Μονάδα μέτρησης της θερμοκρασίας (Kelvin)
D	παράμετρος σχάσης μηδενικού πεδίου
S	σπιν
BVS	υπολογισμοί δεσμού – σθένους (Bond Valence Sum)
FTIR	υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
g	γυρομαγνητικός λόγος
H	ένταση μαγνητικού πεδίου
MeCN	Ακετονιτρίλιο
Py	πυριδίνη
EE	end-to-end τρόπος ένταξης άζιδο υποκαταστάτη
EO	end-to-on τρόπος ένταξης άζιδο υποκαταστάτη
ZFS	σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting)
J	παράμετρος σύζευξης
S_T	θεμελιώδης κατάσταση σπιν
U_{eff}	ενεργειακό φράγμα αναστροφής της φοράς της μαγνήτισης
η'	τύπος ένταξης υποκαταστάτη, υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N
μ_j	τρόπος γεφύρωσης των υποκαταστατών, υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με τον υποκαταστάτη
M	μέταλλο

$M/N\mu_B$	Ανηγμένη μαγνήτιση
$\chi_M T$	γινόμενο μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία
$^{\circ}\text{C}$	Μονάδα μέτρησης της θερμοκρασίας (Celsius)
S_T	Σπιν στη βασική κατάσταση
S_{ao}	Σαλικική αλδοξύμη
μ_B	Μαγνητόνη του Bohr
M/μ_B	Μαγνήτιση
${}^t\text{BusaoH}_2$	3,5-δι-τερτ-βουτυλσαλικυλαλδοξίμη
hmp	2-υδροξυμεθυλοπυριδίνη
pd²⁻	Διανιόν της προπανοδιόλης
dmpd²⁻	Διανιόν της 2-2 διμέθυλοπροπανοδιόλης
amp²⁻	Διανιόν της 2-άμινο 2-μεθυλο προπανοδιόλης
aep²⁻	Διανιόν της 2-άμινο 2-αίθυλο προπανοδιόλης
mda²⁻	ανιόν της N-μέθυλ διαιθανολαμίνης
H₃thme	1,1,1-τρεις(υδροξυμέθυλο)αιθάνιο
H₃tmp	1,1,1-τρεις(υδροξυμέθυλο)προπάνιο
H₃cht	cis,cis-1,3,5-κυκλοεξανοτριόλη
H₃thmp	1,1,1-τρεις(υδροξυμέθυλ)τολουόλιο
H₃bhmp	2,6-δεις(υδροξυμέθυλ)-4-μέθυλ-φαινόλη
H₃mptl	2-μέθυλ 1,3,5-πεντανοτριόλη
H₃btl	1,2,4-βουτανοτριόλη
4,4'-bipy	4,4'- διπυριδίνη
hmmbd	2-υδροξυμέθυλ-3-βουταν-1,3-διολη
4-dmbpy	4,4'-διμέθυλ-2,2'-διπυριδύλιο
C₄H₉PO₃H₂	τερτ βούτυλοφωσφονικό οξύ
μ_0	μαγνητική διαπερατότητα του κενού
dpko	δι-2-πυριδιλκετονοξίμη
H₂ed	αιθανοδιόλη
H₄pet	πενταερυθρυτόλη
Ln	λανθανίδιο
[1]	$(\text{NMe}_4)^+ {}_2[\text{Mn}^{\text{III}} {}_{13}\text{Mn}^{\text{IV}} {}_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu_2\text{-OH})_2(\text{mptl})_4(\text{hmmbd})_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_8(\text{py})_2][\text{H}(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_2]$

[2]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{py})_6]$
[3] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4]_n$
[4] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_4]_n$
[5] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4]_n$
[6] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{OCN})_2(\text{MeOH})_4]_n$
[7] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{MeOH})_2]_n$
[8] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{HO}_2\text{CEt})\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_3]_n$
[9] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$
[10] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$
[11] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{MeOH})_2]_n$
[12] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Na}_2(\text{mptl})_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$
[13] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Na}_2(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$
[14] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[15] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Nd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[16] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[17] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Nd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[18] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[19] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$
[20] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{La}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_3]_n$
[21] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Hmptl})_4(\text{Cl})_6(\text{MeOH})_2]_n$
[22]	$\{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_4]^- \}$
[23]	$[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-Cl})_{10}(\text{btl})_2(\text{Hbtl})_2(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$
[24] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_7(4,4'\text{-bpy})]_n$
[25] _n	$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_4(\text{N}(\text{CN})_2)]_n$

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χημεία μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης του μαγγανίου έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για διάφορους λόγους ανάμεσα στους οποίους εξέχουσα θέση κατέχουν οι αισθητικά όμορφες δομές και οι πρωτότυπες φυσικές ιδιότητές τους. Έτσι, μεταλλικές πλειάδες και πολυμερικές αλυσίδες που περιέχουν ιόντα Mn κάποιες φορές συμπεριφέρονται όπως τα μαγνητικά νανοσωματίδια εμφανίζοντας βρόχους υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τέτοιες ενώσεις ονομάζονται μαγνήτες μοναδικού μορίου (MMM) και μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας (MMA) αντίστοιχα και δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως είναι σε συσκευές αποθήκευσης πληροφοριών υψηλής πυκνότητας, στους κβαντικούς υπολογιστές, κλπ. Υπάρχει λοιπόν μία διαρκής ανάγκη για την ανάπτυξη μεθόδων για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης του μαγγανίου.

Μια επιτυχημένη στρατηγική σύνθεσης τέτοιων ενώσεων περιλαμβάνει τη χρήση διαφόρων πολυολών καθώς αυτοί οι υποκαταστάτες έχουν τη δυνατότητα να γεφυρώνουν μεγάλο αριθμό μεταλλοϊόντων μέσω των αλκόξυ ομάδων τους. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι πολυόλες 3-μέθυλο-1,3,5 πεντανοτριόλη (**H₃mptl**) και 1,2,4-βουτανοτριόλη (**H₃btl**) για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης, απουσία ή παρουσία ευκίνητων υποκαταστατών όπως τα ιόντα N₃⁻ και OCN⁻. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υποκαταστάτες H₃mptl και H₃btl χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά συστηματικά για την σύνθεση πλειάδων και πολυμερών ένταξης 3d μεταλλοϊόντων με τη μόνη ένωση ένταξης που έχει αναφερθεί με αυτούς να είναι μία Mn₁₀-mptl πλειάδα.

Συνολικά, απομονώθηκαν εικοσιπέντε νέες ενώσεις οι οποίες ταξινομήθηκαν σε έξι κατηγορίες με βάση τα χαρακτηριστικά των δομών τους:

1. Μεταλλικές Πλειάδες του Μαγγανίου που περιέχουν τον υποκαταστάτη H₃mptl.
2. Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn^{III}₂Mn^{II}₂ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.
3. Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από Mn^{III}₂Mn^{II} γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.
4. Ετερομεταλλικά Mn/4f Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης αποτελούμενα από Mn^{III}₂Ln γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.
5. Ετερομεταλλικές Mn/Cu ενώσεις με τους υποκαταστάτες H₃mptl και H₃btl.
6. Άλλα Πολυδιάστατα Πολυμερή ένταξης του Mn

Συζητούνται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή μικροανάλυση, και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων όλων των ενώσεων και οι μαγνητικές ιδιότητες αντιπροσωπευτικών παραδειγμάτων από αυτές.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή φανερώνουν ότι ο υποκαταστάτης H_3mptl είναι πολύτιμος για τη σύνθεση τόσο πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης όσο και νέων μεταλλικών πλειάδων με ενδιαφέρουσες δομές και μαγνητικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, είναι ιδανικός για τη σύνθεση μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης του μαγγανίου (Mn_x ή Mn_xM , όπου $M = 4f, 3d$ μεταλλοίων) καθώς λόγω της γεωμετρίας του οδηγεί σε ευθύγραμμες διατάξεις των μεταλλικών ιόντων, οι οποίες στη συνέχεια μπορεί να γεφυρωθούν μεταξύ τους είτε μέσω των αλκόξυ οξυγόνων του H_3mptl είτε μέσω ατόμων δοτών άλλων ευκίνητων γεφυρωτικών υποκαταστατών οδηγώντας έτσι σε πολυμερικές αλυσίδες. Επιπλέον, η χρήση των υποκαταστατών αυτών μπορεί να οδηγήσει και σε μεταλλικές πλειάδες με πρωτότυπες δομικές τοπολογίες, όπως αποδείχτηκε μέσω της σύνθεσης μίας Mn_{15} ένωσης με τοπολογία πλέγματος $[3 \times 5]$ και ενός Mn_{12} μοριακού δακτυλίου με τριγωνική συμμετρία.

Τα αποτελέσματα αυτής της διατριβής φανερώνουν ότι η χρήση των υποκαταστατών H_3mptl και H_3btl είναι δυνατό να οδηγήσει σε πληθώρα ενώσεων με ενδιαφέρουσες δομές και μαγνητικές ιδιότητες, ανοίγοντας νέους ορίζοντες στη χημεία ένταξης των $3d$ μεταλλοίωντων καθώς και μικτών $3d/4f$ συστημάτων.

ABSTRACT

The synthesis and study of polynuclear clusters and multidimensional coordination polymers based on Mn ions continues to attract significant research interest for various reasons including their aesthetically pleasing structures, their interesting and occasionally novel magnetic properties. Such compounds often behave as nanoscale magnets, below a critical temperature, exhibiting hysteresis loops in magnetization versus direct current magnetic field scans and have been termed Single Molecule Magnets (SMMs) and Single Chain Magnets (SCMs) respectively. Such nanoscopic magnetic materials have important potential technological applications such as in the construction of high density information storage devices, quantum computers, etc. There is thus a continuous need to develop synthetic methods for the isolation of Mn clusters and coordination polymers.

One successful approach for the synthesis of such species includes the use of various polyols which have the ability to bridge several metal ions through their alkoxo groups and favor the formation of compounds with aesthetically pleasing crystal structures. In the present study, we have employed the chelating ligands 3-methyl-1,3,5 pentanetriol (**H₃mptl**) and 1,2,4-butanetriol (**H₃btl**) targeting the synthesis of new Mn clusters and coordination polymers. Note, that the coordination chemistry of these ligands is completely unexplored with the only compound in the literature containing one of these ligands being a Mn₁₀-mptl cluster. This study has afforded twenty five new compounds which were categorized in six groups based on their structural characteristics:

1. Manganese Clusters containing the ligand H₃mptl.
2. 1-D Coordination Polymers based on Mn^{III}₂Mn^{II}₂ linear tetranuclear repeating units.
3. 1-D Coordination Polymers based on Mn^{III}₂Mn^{II} linear trinuclear repeating units.
4. Heterometallic Mn/4f 1-D Coordination polymers consisting of Mn^{III}₂Ln linear trinuclear repeating units.
5. Heterometallic Mn/Cu compounds with the ligands H₃mptl and H₃btl.
6. Other Mn Multidimensional Coordination Polymers

The syntheses and characterization of these complexes by FT-IR spectroscopy, elemental microanalysis and single crystal X-ray crystallography as well as detailed magnetism studies of representative compounds are discussed.

The obtained results establish **H₃mptl** as a valuable ligand for the synthesis of multidimensional coordination polymers and metal clusters. In particular, it is an ideal ligand for the synthesis of 1-D coordination polymers (Mn_x or Mn_xM, where M = 4f or 3d

metal ion) based on linear Mn clusters since due to its geometry, it favors the formation of linear arrays of metal ions. The latter are often linked through the alkoxy oxygen atoms of **H₃mptl** or donor atoms of other flexible bridging ligands leading to the formation of polymeric chains. In addition, these ligands, apart from polymeric species, may also afford polynuclear complexes with novel structural topologies as proven by the isolation of a Mn₁₅ cluster with a [3 x 5] grid-like topology and a Mn₁₂ molecular wheel possessing a trigonal topology.

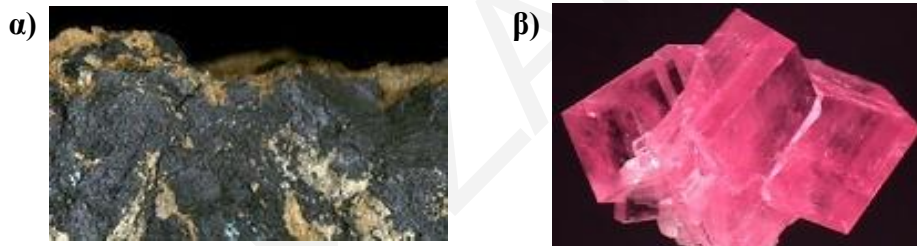
In general, this thesis demonstrates the ability of **H₃mptl** and **H₃btl** ligands to afford new metal clusters and multidimensional coordination polymers with interesting crystal structures and novel magnetic properties and opens up new directions in the coordination chemistry of 3d metal ions and heterometallic 3d/4f systems.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1 Γενικά για το μαγγάνιο (Mn)

Ο σουηδός χημικός Sheele ήταν ο πρώτος επιστήμονας που αναγνώρισε το μαγγάνιο ως στοιχείο, ενώ το 1774 ο συνεργάτης του Johan Gottlieb Gahn, το απομόνωσε σε καθαρή μορφή με αναγωγή του διοξειδίου του μαγγανίου χρησιμοποιώντας άνθρακα. Το μαγγάνιο απαντάται στη φύση τόσο σε καθαρή μορφή όσο και ως ορυκτό, όπως ο πυρολουσίτης (MnO_2), ο βραουνίτης ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6\text{SiO}_{12}$), ο ψιλομέλανας ($\text{Ba}(\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$) και σε μικρότερη έκταση ως ροδοχρωσίτης (MnCO_3)^[1-3] (σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1: α) Τα ορυκτά ψιλομέλανας και β) ροδοχρωσίτης

Το μαγγάνιο είναι ένα γκριζόλευκο μέταλλο που μοιάζει πολύ με το σίδηρο (σχήμα 1.2). Είναι μέταλλο σκληρό, εύθραυστο, δεν τήκεται εύκολα αλλά οξειδώνεται πολύ εύκολα εάν αυτό εκτεθεί στον αέρα και σε μεγάλες ποσότητες υγρασίας.



Σχήμα 1.2: Μεταλλική μορφή του Μαγγανίου

Το μαγγάνιο είναι γνωστό ότι σχηματίζει ενώσεις με διάφορους υποκαταστάτες (οργανικά μόρια με άτομα δότες ηλεκτρονίων, όπως π.χ. οξυγόνο, άζωτο, κλπ) που ως επί το πλείστον υιοθετούν αριθμό ένταξης έξι και έχουν οκταεδρική γεωμετρία. Οι πιο συνηθισμένες οξειδωτικές βαθμίδες του μαγγανίου είναι οι +2, +3, +4 και +7, αλλά μπορούν να παρατηρηθούν όλες οι οξειδωτικές καταστάσεις από -1 ως +7. Η πιο σταθερή οξειδωτική κατάσταση του μαγγανίου είναι η +2 η οποία δίνει χρώμα ανοιχτό ροζ προς κόκκινο στις ενώσεις-άλατα όπου βρίσκεται, όπως είναι το θειικό μαγγάνιο(II) και το χλωριούχο μαγγάνιο(II).

Το μαγγάνιο και τα ιόντα του στις συχνότερα απαντώμενες οξειδωτικές καταστάσεις του είναι παραμαγνητικά. Το μέταλλο αυτό ενώ δεν εμφανίζει ιδιότητες μόνιμου μαγνήτη, όταν βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο εμφανίζει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Μια προσεκτική μελέτη της βιβλιογραφίας αποκαλύπτει την ύπαρξη μεγάλου αριθμού συμπλόκων του μαγγανίου (με τα καρβοξυλικά σύμπλοκα να καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό), για τα οποία θα γίνει αναφορά παρακάτω. Τέτοια σύμπλοκα υιοθετούν διάφορα είδη δομικών πυρήνων, όπως είναι γραμμικοί, οξοκεντρωμένοι τριγωνικοί και κυβικοί.^[4-6]

1.2 Ενδιαφέρουσες πτυχές της χημείας του Mn

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει εμφανιστεί πολύ σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον στη χημεία του μαγγανίου για μια σειρά από λόγους. Για παράδειγμα, διάφορα οξείδια όπως τα MnO (Mn^{II}), Mn_2O_3 (Mn^{III}), MnO_2 (Mn^{IV}), Mn_2O_7 (Mn^{VII}) Mn_3O_4 (Mn^{II} , Mn^{III}), Mn_5O_8 (Mn^{II} , Mn^{IV})^[7, 8] μελετώνται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των αξιοσημείωτων φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων και της τεχνολογικής τους σημασίας.^[9-12] Για παράδειγμα, τα πορώδη οξείδια του μαγγανίου παρουσιάζουν ενδιαφέρον γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην προσρόφηση αερίων, στην κατάλυση, στην τεχνολογία μπαταριών και σε άλλες εφαρμογές.^[10, 13-16] Έτσι το Mn_2O_3 είναι γνωστό ότι είναι πολύ ενεργός καταλύτης για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα και του οξειδίου του αζώτου από τα αέρια, ενώ τα MnO_2 και Mn_3O_4 για την οξείδωση του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα ή για την εκλεκτική αναγωγή του νιτροβενζολίου^[11, 17-20] Τα οξείδια του μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε πάρα πολλές εφαρμογές λόγω της ικανότητας αλλαγής σθένους.^[21] Την τελευταία δεκαετία εκτός από την ετερογενή

κατάλυση ιδιαίτερη προσοχή εστιάστηκε στην σύνθεση των υλικών Li-Mn-O^[12, 22, 23] ως υλικών ηλεκτροδίων για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου.^[15, 16, 19, 20, 24-32] Γενικά, τα οξείδια μαγγανίου έχουν μελετηθεί ευρέως για τη χρήση τους ως υλικά ηλεκτροδίων για τις πρωτογενείς και δευτερογενείς μπαταρίες λιθίου λόγω του χαμηλού κόστους, της περιβαλλοντικής τους αξίας και της εύκολης παρασκευής τους.^[33]

Εκτός από τα οξείδια του μαγγανίου που αναφέρθηκαν πιο πάνω, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι μεταλλο-οργανικές ενώσεις του μαγγανίου. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι οι μονοπυρηνικές και οι ολιγοπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου απαντώνται στο ενεργό κέντρο μεταλλοενζύμων, όπως για παράδειγμα στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (PSII) στα πράσινα φυτά, ή στα ενεργά κέντρα των καταλασών, των υπεροξειδικών δισμουτασών, κλπ.

Επιπλέον έχει ανακαλυφθεί ότι πολυμεταλλικές πλειάδες του μαγγανίου εμφανίζουν συμπεριφορά μαγνήτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Τέτοια υλικά έχουν ονομαστεί Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets - MMM) προκειμένου να τονιστεί το γεγονός ότι αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στις ιδιότητες ενός μορίου και όχι σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων. Η ανακάλυψη μορίων τα οποία συμπεριφέρονται ως MMM έδωσε επίσης τεράστια ώθηση στη χημεία μεταλλικών πλειάδων του Mn. Επίσης, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα πολυμερή ένταξης του μαγγανίου, για λόγους που σχετίζονται τόσο με γενικές εφαρμογές που εμφανίζουν τα πολυμερή ένταξης (απορρόφηση και αποθήκευση αερίων, χρήση στην κατάλυση κλπ), όσο και λόγω των ενδιαφέρουσων μαγνητικών ιδιοτήτων, οι οποίες σε μεγάλο βαθμό οφείλονται στην ύπαρξη του μαγγανίου σε τέτοιες ενώσεις. Έτσι πολυμερικές αλυσίδες του μαγγανίου έχει βρεθεί ότι μπορούν να εμφανίζουν συμπεριφορά Μαγνητισμού Μοναδικής Αλυσίδας (Single Chain Magnetism - MMA), ενώ διάφορα πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης εμφανίζουν και αυτά ενδιαφέρουσες μαγνητικές συμπεριφορές, όπως για παράδειγμα φαινόμενα μαγνητικής τάξης μακράς εμβέλειας (long range magnetic ordering).^[34-39]

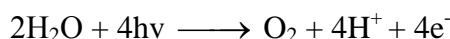
Το εισαγωγικό μέρος της παρούσας διατριβής έχει χωριστεί σε τρία υποκεφάλαια. Στο πρώτο θα γίνει συζήτηση για τα μεταλλοένζυμα που περιέχουν Mn στο ενεργό κέντρο τους, για ενώσεις του Mn που εμφανίζουν συμπεριφορά MMM, καθώς και για τους MMM γενικότερα και για πολυμερή ένταξης του Mn με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες με έμφαση στη συμπεριφορά MMA. Επίσης θα γίνει αναφορά στις βασικές συνθετικές

στρατηγικές που οδηγούν σε πολυμερή ένταξης και πολυμεταλλικές πλειάδες του μαγγανίου με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Στο δεύτερο υποκεφάλαιο θα γίνει συζήτηση για τους διάφορους βοηθητικούς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των ενώσεων που θα περιγραφούν στην παρούσα διατριβή και συγκεκριμένα για τους τρόπους ένταξής τους που έχουν εμφανιστεί ως σήμερα στη χημεία των 3d μεταλλοϊόντων. Στο τρίτο υποκεφάλαιο θα γίνει συζήτηση για τη χημεία ένταξης διαφόρων υποκαταστατών παρόμοιων με το βασικό υποκαταστάτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή που είναι η αλειφατική τριόλη 3-μέθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλη (H₃mptl) δεδομένου ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης. Έτσι, θα γίνει συζήτηση για τη χημεία ένταξης του Mn με διάφορες αλειφατικές διόλες και τριόλες. Το υποκεφάλαιο αυτό θα κλείσει με αναφορά στους στόχους της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας και με μια συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια της διατριβής.

1.2.1 Εύρεση του Mn σε μεταλλοένζυμα

Το μαγγάνιο βρίσκεται στο ενεργό κέντρο αρκετών μεταλλοενζύμων στα οποία λαμβάνουν χώρα διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παραδείγματα ενζύμων που περιέχουν στο ενεργό τους κέντρο ενώσεις μαγγανίου είναι οι υπεροξειδικές δισμουτάσες του μαγγανίου^[40], οι διοξυγονάσες μαγγανίου^[41], οι καταλάσες και οι αργινάσες καθώς και το φωτοσύστημα II^[42, 43].

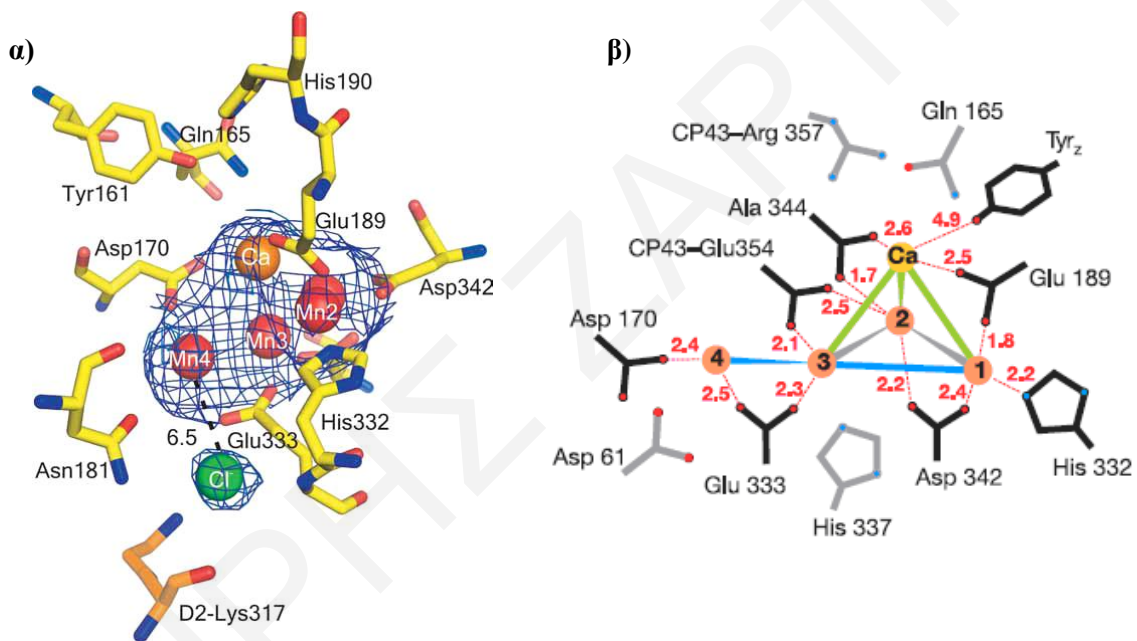
Η σημαντικότερη ένωση του Mn που απαντάται σε ενεργό κέντρο μεταλλοενζύμου είναι αναμφίβολα η ετερομεταλλική πλειάδα Mn₄Ca που απαντάται στο ενεργό κέντρο του PSII. Το φωτοσύστημα II (PSII) καταλύει μια από τις θερμοδυναμικά πιο απαιτητικές αντιδράσεις στην βιολογία, την φωτοεπαγόμενη οξείδωση του νερού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η οξείδωση του νερού γίνεται από το κέντρο απελευθέρωσης O₂ (OEC, oxygen evolving center). Ο πιο υψηλής διακριτικής ικανότητας κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός του PSII που έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα είναι 2.9 Å^[44] και έδειξε ότι το ενεργό κέντρο του PSII αποτελείται από την μεταλλική πλειάδα Mn₄Ca της οποίας η ηλεκτρονιακή πυκνότητα έχει σχήμα “Y”. Τα τέσσερα ιόντα Mn αριθμούνται από το ένα μέχρι το τέσσερα (Mn1,

Mn2, Mn3 και Mn4) ξεκινώντας από το άτομο (Mn1) που κατέχει την υψηλότερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Οι αποστάσεις Mn1-Mn2 και Mn2-Mn3 είναι 2.7 Å, ενώ οι αποστάσεις Mn1-Mn3 και Mn3-Mn4 είναι 3.3 Å. Είναι πιθανό τα άτομα Mn1-Mn2 και Mn2-Mn3 να συνδέονται μέσω δύο μ-όξο γεφυρών, ενώ τα Mn1-Mn3 και Mn3-Mn4 να γεφυρώνονται μέσω ενός ιόντος μ-OH.

Σε απόσταση 6.5 Å από την πλειάδα Mn₄Ca υπάρχει ένα ιόν Cl⁻ το οποίο σταθεροποιείται από τις υπομονάδες D2-Lys317NZ, D1-Asn-181ND και D1-Glu333N, και φαίνεται να παίζει ενεργό ρόλο κατά τη διαδικασία μεταφοράς πρωτονίων. Ο δομικός πυρήνας της πλειάδας Mn₄Ca μπορεί να περιγραφεί ως μία τριγωνική πυραμίδα με το ιόν Ca²⁺ να κατέχει την αξονική θέση (σχήμα 1.3).

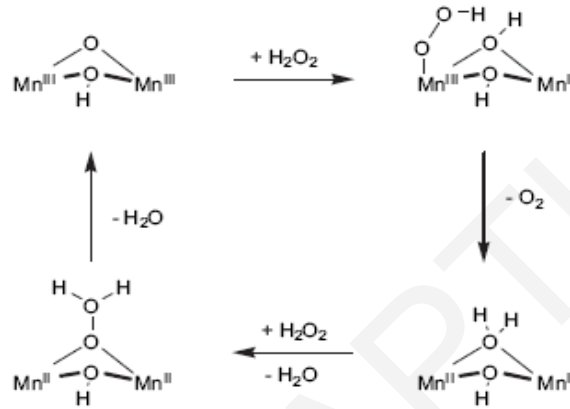


Σχήμα 1.3: Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του φωτοσυστήματος II σε ανάλυση 2.9 Å (αριστερά) και εκτεταμένη σχηματική αναπαράσταση αυτού (δεξιά).^[44, 45]

Οι καταλάσες προστατεύουν τους αερόβιους οργανισμούς από το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) που είναι ένα τοξικό προϊόν μεταβολισμού, μετατρέποντας το σε νερό και οξυγόνο. Σε αντίθεση με τις πολυάριθμες καταλάσες που περιέχουν στο ενεργό τους κέντρο σίδηρο (αίμες), μόνο τρία είδη δι-Mn καταλασών είναι γνωστά.^[46-48] Υπάρχουν τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις οι οποίες πιθανόν εμφανίζονται στις διπυρηνικές καταλάσες μαγγανίου (Mn^{II}₂, Mn^{II}Mn^{III}, Mn^{III}₂ και Mn^{III}Mn^{IV}), όμως στα περισσότερα ένζυμα που έχουν απομονωθεί εμφανίζεται η οξειδωτική κατάσταση

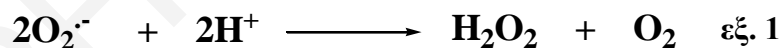
Mn^{III}_2 .^[45, 47, 49] Η δραστηριότητα των ενζύμων εξαρτάται από δύο παράγοντες, το pH και την οξειδωτική βαθμίδα του διπυρηνικού κέντρου μαγγανίου. Κατά την καταλυτική μετατροπή του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) το ένζυμο κινείται ανάμεσα στις οξειδωτικές βαθμίδες Mn^{III}_2 και Mn^{II}_2 .^[47] Ένα μόριο υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) οξειδώνεται σε οξυγόνο (O_2), ενώ ταυτόχρονα ένα δεύτερο μόριο ανάγεται σε νερό (H_2O) (σχήμα 1.4).^{[46, 47, 50,}

51]

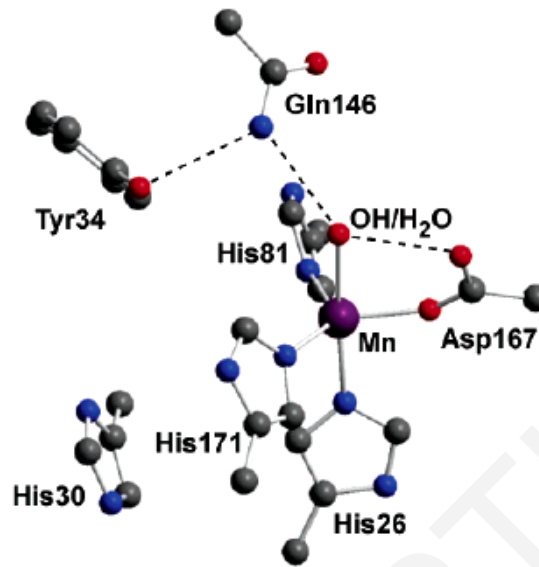


Σχήμα 1.4: Μηχανισμός της ενζυμικής μετατροπής του H_2O_2 από την καταλάση του Mn.^[51]

Οι υπεροξειδικές δισμουτάσες^[52] του Mn είναι ένζυμα που καταλύουν την αυτοοξειδοαναγωγή της υπεροξειδικής ρίζας $O_2^{\cdot-}$ σε υπεροξείδιο του υδρογόνου και οξυγόνο, όπως φαίνεται στην εξίσωση 1



Το ενεργό κέντρο των υπεροξειδικών δισμουτασών περιέχει ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Mn με οξειδωτική βαθμίδα είτε +2 είτε +3. Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται ο πυρήνας του ενεργού κέντρου της MnSOD στο βακτήριο E.Coli.^[52]



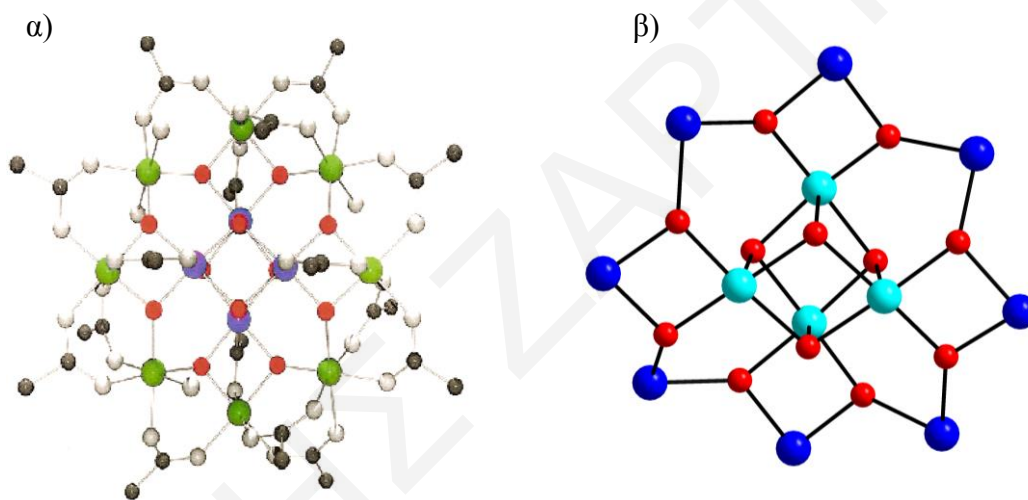
Σχήμα 1.5: Ο δομικός πυρήνας του ενεργού κέντρου της MnSOD στο *E. Coli*^[52]

1.2.2 Βασισμένες σε μόρια Μαγνητικές Ενώσεις Παραμαγνητικών Μεταλλοϊόντων Μετάπτωσης

Οι δυο σημαντικότερες κατηγορίες μοριακών μαγνητικών ενώσεων που βασίζονται σε παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα μετάπτωσης είναι, (i) οι μοριακοί νανομαγνήτες ή όπως έχει επικρατήσει να ονομάζονται μαγνήτες μοναδικού μορίου (MMM) και (ii) τα μαγνητικά πολυμερή ένταξης. Οι MMM είναι ξεχωριστά μόρια τα οποία εμφανίζουν βρόχους υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, μια ιδιότητα η οποία είναι χαρακτηριστική των μαγνητών. Αντίθετα τα πολυμερή ένταξης με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες (από εδώ και στο εξής θα τα ονομάζουμε μαγνητικά πολυμερή ένταξης) περιέχουν επαναλαμβανόμενες μονάδες που ενώνονται μεταξύ τους τόσο μέσω δεσμών ένταξης όσο και μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων. Δύο σημαντικές κατηγορίες μαγνητικών πολυμερών ένταξης είναι (α) οι μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας (MMA) και (β) τα δις- και τρις- διάστατα μαγνητικά πολυμερή ένταξης που εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.^[34, 53]

1.2.2.1 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM)

Οι MMM είναι μόρια που αποτελούνται από παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα και ανόργανους ή/και οργανικούς υποκαταστάτες και εμφανίζουν την κλασική ιδιότητα ενός μαγνήτη που είναι η εμφάνιση βρόγχων υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο μαγνητισμού μοναδικού μορίου ανακαλύφθηκε το 1993 όταν διαπιστώθηκε ότι το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου, $[Mn_{12}O_{12}(MeCO_2)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2MeCO_2H \cdot 4H_2O$ (σχήμα 1.6), εμφάνιζε βρόγχους υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, συμπεριφορά χαρακτηριστική υλικών που συμπεριφέρονται ως μαγνήτες.



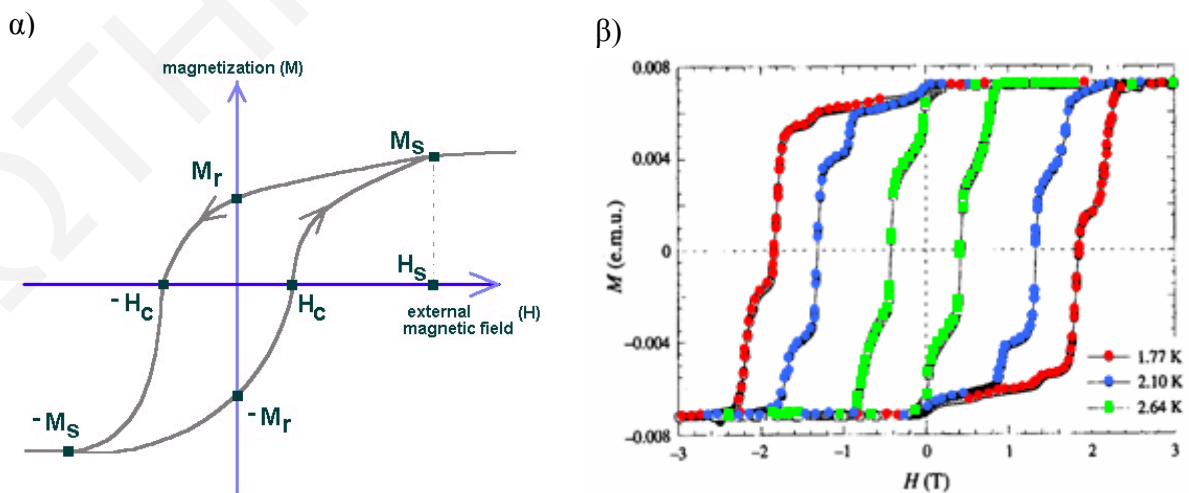
Σχήμα 1.6: α) Η κρυσταλλική δομή και β) ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[Mn_{12}O_{12}(MeCO_2)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2MeCO_2H \cdot 4H_2O$

Το σύμπλοκο αυτό συντέθηκε για πρώτη φορά το 1980,^[54] όμως τότε δεν είχε γίνει λεπτομερής μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του. Το 1993 οι καθηγητές G. Christou, D. N. Hendrickson και D. Gatteschi ανέφεραν ότι το δωδεκαπυρηνικό αυτό σύμπλοκο με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S = 10$ παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες^[34, 55, 56]. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ένα μοναδικό μόριο αποτελεί ένα μικροσκοπικό μαγνήτη, αφού αφαιρώντας το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, το μόριο παραμένει μαγνητισμένο για μέρες. Παράλληλα όμως το $Mn_{12}ac$ είναι ένα αρκετά μικρό μόριο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει και κβαντικά φαινόμενα (θα συζητηθούν στη συνέχεια). Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, το $Mn_{12}ac$, καθώς και μόρια που συντέθηκαν μετά από αυτό και παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες,

χαρακτηρίζονται ως **Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου** (Single Molecule Magnets - MMM) [57-59].

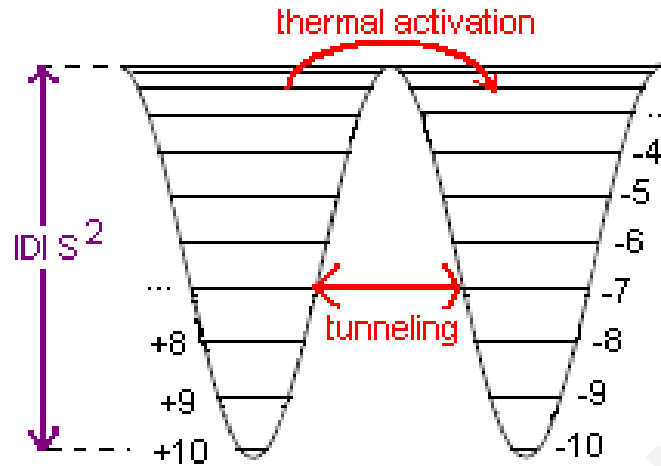
Το $Mn_{12}ac$ αποτελείται από τέσσερα ιόντα Mn^{IV} , οκτώ ιόντα Mn^{III} , δεκαέξι οξικούς υποκαταστάτες, δώδεκα όξο-γέφυρες και τέσσερα μόρια νερού. Παράλληλα υπάρχουν συγκρυσταλλωμένα τέσσερα επιπλέον μόρια νερού και δύο μόρια οξικού οξέος. Τα ιόντα Mn^{III} σχηματίζουν ένα εξωτερικό οκτάγωνο, ενώ τα ιόντα Mn^{IV} σχηματίζουν ένα εσωτερικό τετράεδρο [55, 56].

Μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι το $Mn_{12}ac$ εμφανίζει βρόγχο υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Παρουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, τα σπιν των μονήρων ηλεκτρονίων του $Mn_{12}ac$ προσανατολίζονται παράλληλα με αυτό. Όσο ελαττώνεται η ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου μέχρι να μηδενιστεί, η τιμή της μαγνήτισης παραμένει σταθερή. Όταν αλλάζει η κατεύθυνση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, η τιμή της μαγνήτισης εξακολουθεί να παραμένει σταθερή. Όταν αυξηθεί κι άλλο η ένταση του μαγνητικού πεδίου παρατηρούμε πως τελικά τα σπιν των ηλεκτρονίων προσανατολίζονται παράλληλα προς τη νέα κατεύθυνσή του (σχήμα 1.7β). Αυτή ακριβώς η συμπεριφορά παρατηρείται και στους κλασικούς μαγνήτες (σχήμα 1.7α). Η βασική διαφορά μεταξύ των διαγραμμάτων υστέρησης των MMM και των αντίστοιχων διαγραμμάτων κλασικών μαγνητών είναι τα «βήματα» που εμφανίζονται στα διαγράμματα υστέρησης των πρώτων, τα οποία οφείλονται στο φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (quantum tunneling of the magnetization – ΚΣΜ) που θα συζητηθεί στη συνέχεια.



Σχήμα 1.7: Γραφική παράσταση της μαγνήτισης (μ_B) συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (T) για **α)** ένα κλασικό μαγνήτη και **β)** τον MMM $Mn_{12}ac$ στους 2.1K.^[60]

Επίσης, μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι το σύμπλοκο εμφανίζει τιμή σπιν στη θεμελιώδη του κατάσταση $S=10$ η οποία συνδυάζεται με υψηλή αρνητική τιμή παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting Parameter) $D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$ κάτι που οδηγεί σε ένα σημαντικό ενεργειακό φράγμα αναστροφής της φοράς μαγνήτισης, και τελικά σε συμπεριφορά Μαγνητισμού Μοναδικού Μορίου (MMM). Σημειώνεται ότι το ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης (U) δίνεται από τη σχέση $U = |D| S^2$ για ακέραιες τιμές του S και $U = |D| (S^2 - 1/4)$ για μη ακέραιες τιμές του S . Οι μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου αυτού οφείλονται στην υψηλή τιμή σπιν ($S=10$) που εμφανίζει στην θεμελιώδη κατάσταση και στην υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου D . Η $S=10$ τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση προκύπτει εάν λάβει κανείς υπόψη τις αλληλεπιδράσεις, που παρουσιάζουν μεταξύ τους τα ιόντα μαγγανίου. Συγκεκριμένα μεταξύ των τεσσάρων ιόντων Mn^{IV} της υπομονάδας επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν σε σπιν της κεντρικής υπομονάδας $S_1=4 \times 3/2=6$. Επίσης τα οκτώ Mn^{III} των περιφερειακών υπομονάδων αλληλεπιδρούν με σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε σπιν $S_2=8 \times 4/2=16$. Αυτές οι δύο υπομονάδες παρουσιάζουν αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ τους και συνεπώς η θεμελιώδης κατάσταση του συμπλόκου παρουσιάζει σπιν $S_T=16-6=10$. Η παράμετρος D συνδέεται με τη μαγνητική ανισοτροπία του συμπλόκου, η οποία παρουσιάζεται με τη μορφή σχάσης μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, D) κι έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό της θεμελιώδους κατάστασης $S = 10$ σε 21 καταστάσεις, καθεμία από τις οποίες χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό σπιν, m_s ($-S \leq m_s \leq S$). Η ενέργεια κάθε μικροκατάστασης δίνεται από τον τύπο $E = m_s^2 |D|$ [61]. Η αρνητική τιμή D οδηγεί σε ένα ενεργειακό φράγμα (διπλό φρέαρ δυναμικού) μεταξύ των καταστάσεων με θετικό και αρνητικό σπιν (spin-up and spin-down) κάθε ανεξάρτητου δωδεκαπυρηνικού μορίου (σχήμα 1.8). Ουσιαστικά, για να αντιστραφεί η φορά των σπιν ενός μορίου από $+m_s$ σε $-m_s$ απαιτείται να δαπανηθεί ενέργεια $E = |D| S^2$ (εφόσον το S είναι άρτιος αριθμός) και το σπιν να “περάσει” από τη μικροκατάσταση $m_s = 0$.



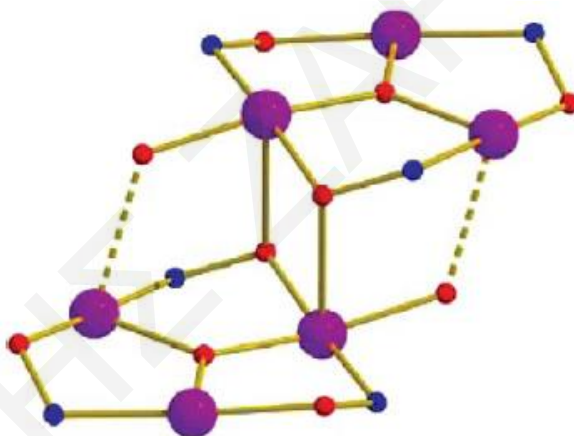
Σχήμα 1.8: Γραφική παράσταση του φρέατος δυναμικού για το $Mn_{12}Ac$, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.^[61]

Αυτή η «χαλάρωση» των σπιν στη βασική τους κατάσταση καλείται θερμική ενεργοποίηση (thermal activation) και ο χρόνος που απαιτείται για να λάβει χώρα είναι εκθετικά ανάλογος του ενεργειακού φράγματος.

Ένα αρκετά αξιοσημείωτο εύρημα που προέκυψε κατά τη μελέτη του $Mn_{12}Ac$ είναι η εμφάνιση «βημάτων» στη γραφική παράσταση της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου και αποδόθηκε στο «φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης» (ΚΣΜ, Quantum Tunneling of the Magnetization, QTM).^[62-64] Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αναστροφή του σπιν από την $+m_s$ στην $-m_s$ κατάσταση, δεν γίνεται μόνο διαμέσου της μικροκατάστασης $m_s = 0$ (θερμική ενεργοποίηση) αλλά και διαμέσου του διπλού φρέατος δυναμικού. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν ενεργειακές καταστάσεις που αντιστοιχούν σε αντίθετες πλευρές του διπλού φρέατος (δηλαδή σε αντίθετες καταστάσεις σπιν) συμπίπτουν. Έτσι λοιπόν, η χαλάρωση της μαγνήτισης γίνεται και διαμέσου του διπλού φρέατος, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται τα «βήματα» στο βρόγχο υστέρησης. Λόγω του συγκεκριμένου φαινομένου, το πραγματικό («δραστικό») ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης σε MMM (U_{eff}) είναι πάντα μικρότερο από το U .

Η έρευνα που πραγματοποιείται με στόχο τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων του Mn και MMM τα τελευταία χρόνια είναι εξαιρετικά έντονη και έχει οδηγήσει σε σημαντικό αριθμό νέων MMM, υψηλού σπιν ενώσεις καθώς και σε νέες δομικές τοπολογίες. Ανάμεσα στα επιτεύγματα που έχουν προκύψει τα τελευταία χρόνια εξέχουσα θέση κατέχει η σύνθεση του γιγάντιου μοριακού δακτυλίου

$[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6]$, που αποτελεί την υψηλότερης πυρηνικότητας ένωση του Mn και MMM.^[65] Ιδιαίτερο ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει η ένωση $[\text{Mn}_{17}\text{O}_8(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_{10}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$, όπου εμφανίζει αξιοθαύμαστα υψηλή τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 37$ και αποτελεί το MMM με την υψηλότερη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση.^[3] Επίσης σημειώνεται, ότι έχει γίνει κατορθωτή η σύνθεση MMM με τιμή U_{eff} (και κρίσιμη θερμοκρασία) σημαντικά υψηλότερη από αυτή του $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{AcO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ που είναι ~ 65 K. Το νέο ρεκόρ για τη U_{eff} είναι ~ 90 K και αναφέρθηκε για την οικογένεια των Mn_6 MMM. Το βασικό τμήμα (πυρήνας) των εξαπυρηνικών συμπλόκων της οικογένειας Mn_6 (πχ $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$), είναι μια μή επίπεδη μονάδα που αποτελείται από δυο συνενωμένες υπομονάδες $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O}^{2-})]^{7+}$, οι οποίες συνδέονται μέσω των οξιμάτο οξυγόνων του υποκαταστάτη sao (σαλικυλική αλδοξίμη) (σχήμα 1.9).^[66]



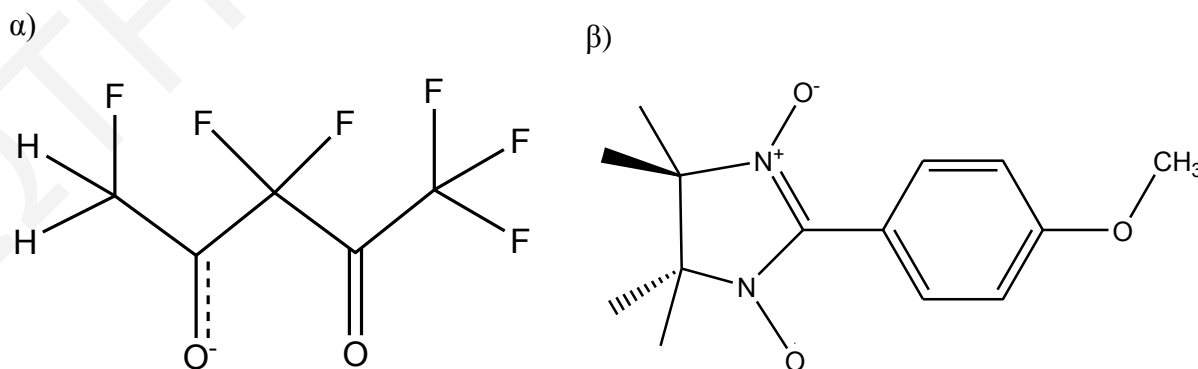
Σχήμα 1.9: Ο πυρήνας των συμπλόκων ενώσεων της οικογένειας Mn_6 ($\text{Mn} = \text{μωβ}$, $\text{O} = \text{κόκκινο}$).^[66]

Τα τέσσερα κεντρικά μεταλλικά κέντρα υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα δυο εξωτερικά υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Ένας εκπρόσωπος της οικογένειας αυτής είναι και εξαπυρηνική πλειάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$, η οποία εμφανίζει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 12$ και τιμή δραστικού ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης $U_{\text{eff}} = 89$ K, 15 K περίπου πιο πάνω από την τιμή U_{eff} που εμφανίζουν τα σύμπλοκα της οικογένειας Mn_{12} .^[66-69]

1.2.2.2 Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (MMA)

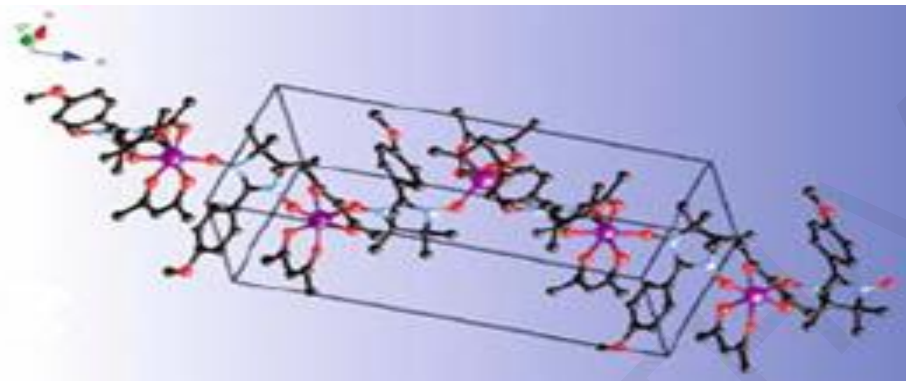
Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (MMA)^[38, 70-72] ονομάζονται τα πολυμερή ένταξης μίας διάστασης που παρουσιάζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Η διαφορά τους από τους MMM είναι ότι η συμπεριφορά τους δεν είναι αποτέλεσμα μόνο της μεγάλης τιμής της ανισοτροπίας και της υψηλής τιμής της βασικής κατάστασης του σπιν, αλλά επιπλέον εξαρτάται και από τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων κατά μήκος της αλυσίδας. Απαραίτητες προϋποθέσεις για να συμπεριφέρεται μία ένωση ως MMA είναι: (α) τα μεταλλικά κέντρα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή και αρνητική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας, (β) οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων πρέπει να είναι σιδηρομαγνητικές ή σιδηριμαγνητικές, έτσι ώστε το συνολικό άθροισμα του σπιν να είναι διαφορετικό από το μηδέν, και (γ) οι αλυσίδες θα πρέπει να είναι μαγνητικά απομονωμένες, και κατά συνέπεια δεν πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (π.χ. δεσμών υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεων) προκειμένου να αποφευχθεί μαγνητική τάξη μακράς εμβέλειας (long range magnetic ordering).

Πρώτος ο Glauber το 1963, βασιζόμενος σε θεωρητικούς υπολογισμούς, πρόβλεψε ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε μονοδιάστατα υλικά. Πέρασαν όμως περίπου σαράντα χρόνια από τότε μέχρι την σύνθεση του πρώτου MMA το 2001 από την ερευνητική ομάδα του D. Gatteschi.^[73, 74] Πρόκειται για την ένωση $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$, όπου hfac^- είναι το εξαφθοροακετυλακετονάτο ιόν (σχήμα **1.10α**) και NITPhOMe είναι η ρίζα του 4'-μεθοξυ-φαινυλ-4,4,5,5-τετραμεθυλιμιδαζολ-1-οξυ-3-οξειδίου (σχήμα **1.10β**).



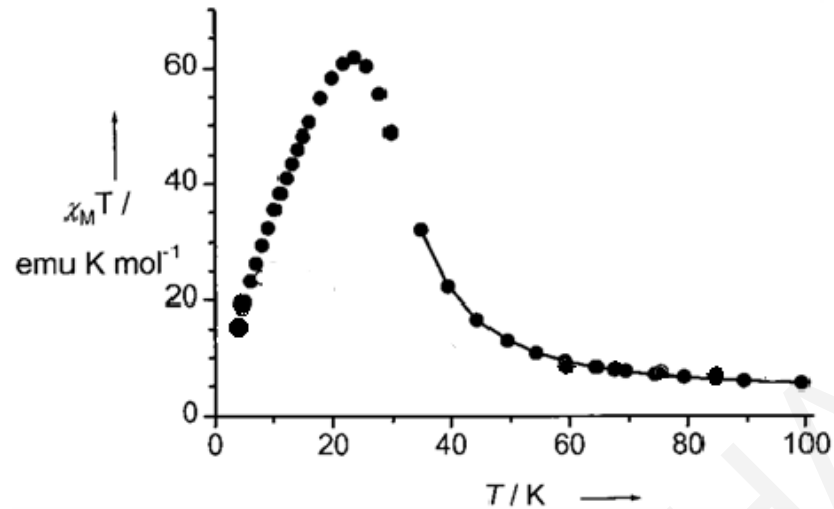
Σχήμα 1.10: α) το εξαφθοροακετυλακετονάτο ιόν (hfac) και β) η ρίζα του 4'-μεθοξυ-φαινυλ-4,4,5,5-τετραμεθυλιμιδαζολ-1-οξυ-3-οξειδίου (NITPhOMe)^[73]

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου αυτού αποτελείται από εναλλασσόμενες μονάδες $\text{Co}(\text{hfac})_2$ και NITPhOMe , οι οποίες διευθετούνται σε μονοδιάστατες αλυσίδες που έχουν σχήμα έλικας (σχήμα 1.11).



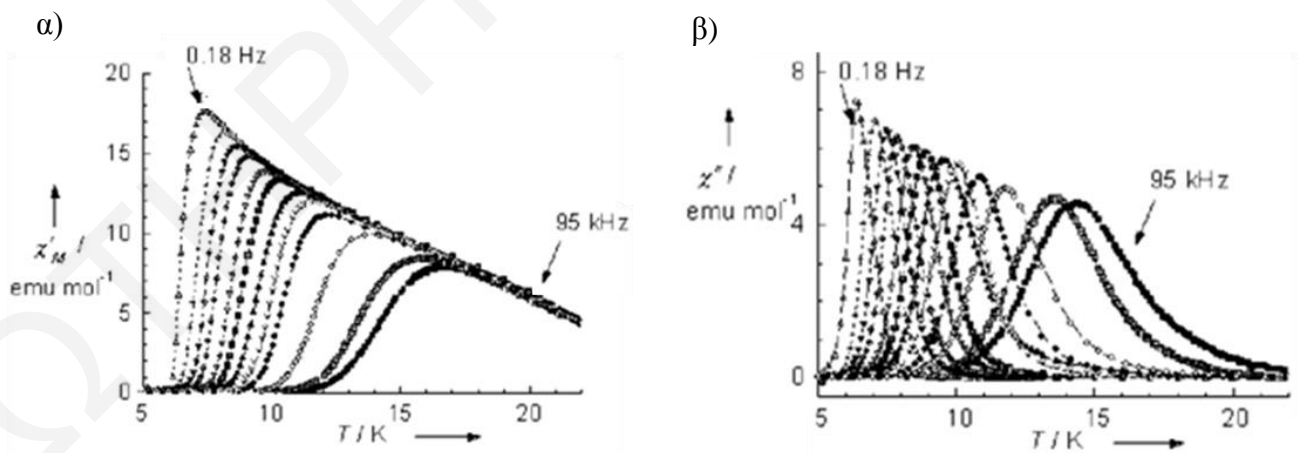
Σχήμα 1.11: Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$. Οι χρώματος μωβ σφαίρες αναπαριστούν τα μεταλλικά κέντρα Co^{II} .^[74]

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_{\text{M}}T$) του πολυμερούς $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$ παρουσιάζεται στο σχήμα 1.12. Η απότομη αύξηση της τιμής $\chi_{\text{M}}T$ σε θερμοκρασία μικρότερη των 100 K υποδηλώνει την ύπαρξη ένδο-αλυσιδικών σιδηριμαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ του Co^{II} και της ρίζας NITPhOMe είναι αντισιδηρομαγνητική όπως είχε προκύψει νωρίτερα από τη μαγνητική μελέτη του μονομερούς συμπλόκου $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})_2]$, στο οποίο η σφαίρα ένταξης του Co^{II} είναι η ίδια όπως και στο πολυμερές.^[75] Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, το σπιν των οκταεδρικά ενταγμένων μεταλλικών κέντρων Co^{II} λαμβάνει την τιμή $S = \frac{1}{2}$ με τις τιμές της παραμέτρου g να είναι πολύ διαφορετικές του 2. Κατά συνέπεια, οι μαγνητικές ροπές των μεταλλικών κέντρων Co^{II} και των ριζών δεν αλλοεξουδετερώνονται και το μονοδιάστατο πολυμερές $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$ μπορεί να συμπεριφέρεται ως MMA.



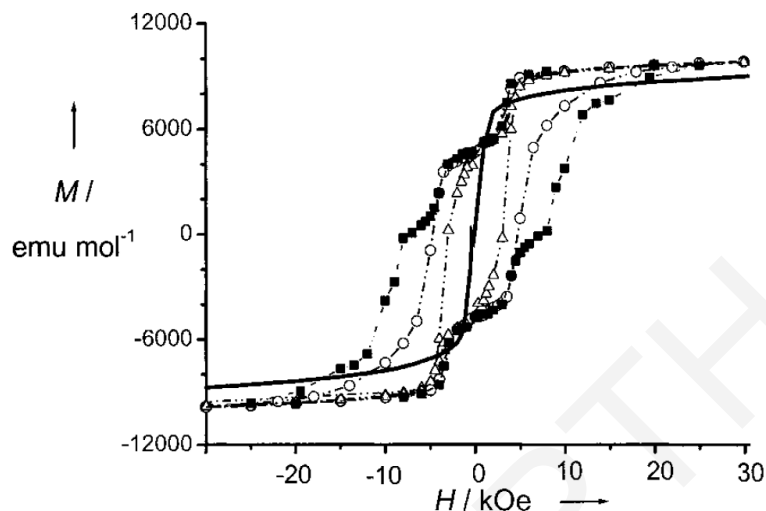
Σχήμα 1.12: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) σε πεδίο ισχύος 1 K Oe . Η συνεχόμενη γραμμή αναφέρεται στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της μαγνήτισης.^[73]

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (αc) στο πολυμερές $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$ οι οποίες παρουσιάζονται στα «εντός φάσεως» (χ' vs T) και «εκτός φάσεως» (χ'' vs T) διαγράμματα στο σχήμα **1.13**. Το «εντός φάσεως» διάγραμμα παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή, η οποία μεταβάλλεται συναρτήσει της μεταβολής της συχνότητας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Παράλληλα παρατηρούνται «εκτός φάσεως» σήματα, των οποίων η μέγιστη τιμή εξαρτάται επίσης από την συχνότητα του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.



Σχήμα 1.13: Γραφικές παραστάσεις **α)** χ' vs T (εντός φάσεως διάγραμμα) και **β)** χ'' vs T (εκτός φάσεως διάγραμμα). Οι μετρήσεις έγιναν σε πεδίο ισχύος από 0.5 – 2.0 Oe και μεταβαλλόμενης συχνότητας από 0.18 – 95 kHz ^[73]

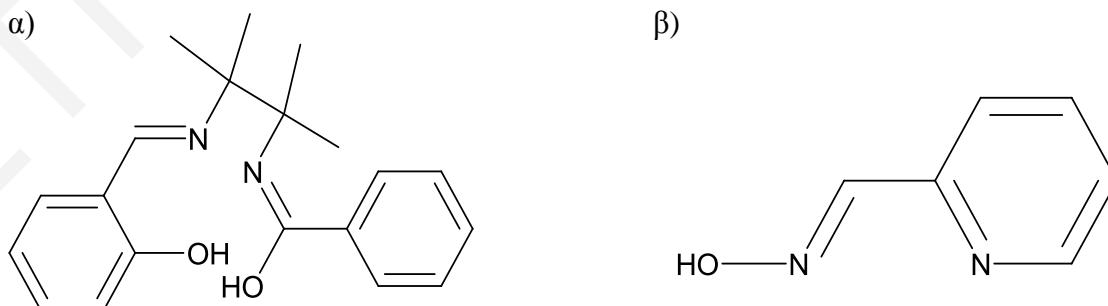
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υστέρησης της μαγνήτισης, από τις οποίες διαπιστώθηκε η ύπαρξη βρόχων υστέρησης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 6 K, κάτι που αποδεικνύει ότι η ένωση συμπεριφέρεται ως μαγνήτης (σχήμα 1.14).



Σχήμα 1.14: Διάγραμμα βρόχων υστέρησης σε μονοκρύσταλλο του πολυμερούς $[Co(hfac)_2(NITPhOMe)]_n$ στους 2 K (■), 3 K (○), 4.5 K (Δ)^[73]

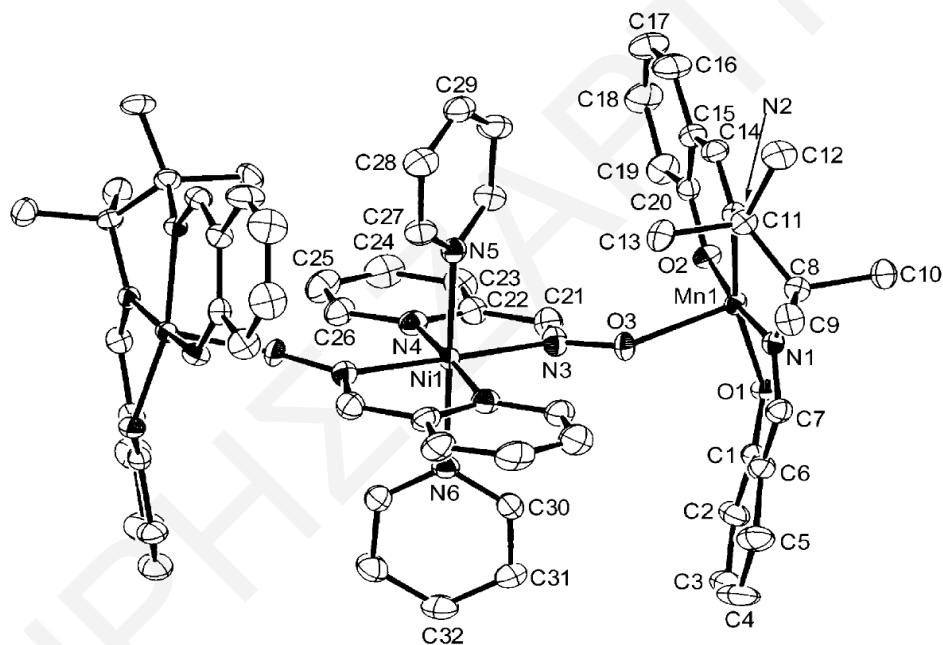
Συνεπώς, το μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης $[Co(hfac)_2(NITPhOMe)]_n$, είναι ο πρώτος MMA που έχει αναφερθεί και επιβεβαίωσε την ύπαρξη του φαινομένου αυτού που είχε προβλεφθεί πολλά χρόνια νωρίτερα από τον Glauber.

Μετά την πρώτη απόδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μονοδιάστατο σύστημα, το 2002 αναφέρθηκε το μονοδιάστατο πολυμερές $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$, όπου $saltmen^{2-}$ = το ιόν *N,N*- (1,1,2,2-τετραμεθυλαιθυλενο) δισ(σαλικυλιδενιμινάτο) και pao^- = το ανιόν της 2-πυρίδυλο αλδοξίμης, py = πυριδίνη (σχήμα 1.15).^[76]

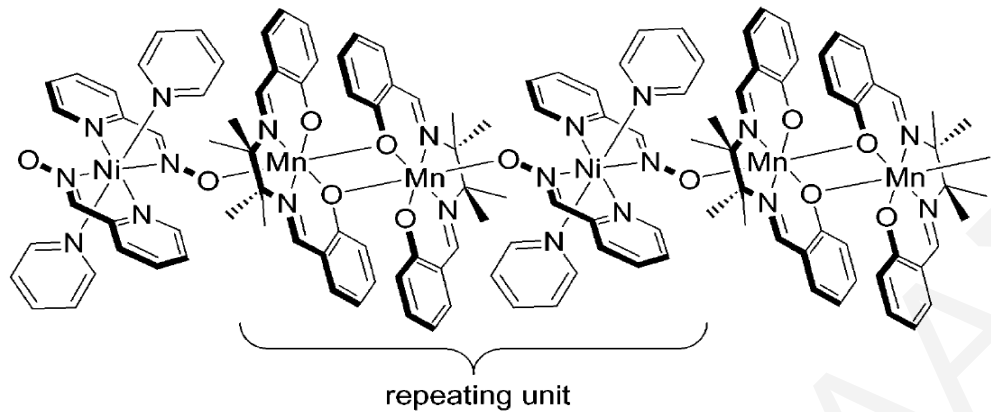


Σχήμα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση των υποκαταστατών **α)** $saltmenH_2$ και **β)** $paoH$ αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα **1.16**, τα άτομα O από τις δύο trans οξιμάτο ομάδες του μονομερούς $[\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]$ γεφυρώνουν τις διμερείς δομικές μονάδες $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ δημιουργώντας έτσι μια 1D αλυσίδα. Η γεωμετρία ένταξης των ιόντων Ni^{II} είναι παραμορφωμένη οκταεδρική. Οι ισημερινές θέσεις καταλαμβάνονται από δυο N,N-διδοντικούς οξιμάτο υποκαταστάτες, ενώ οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από N-πυριδινικούς υποκαταστάτες. Τα κέντρα Mn^{III} υιοθετούν τετραγωνική διπυραμιδική γεωμετρία, όπου οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από ένα φαινολικό άτομο οξυγόνου (O1) από το γειτονικό $[\text{Mn}(\text{saltmen})]^+$ ιόν και από ένα οξιμάτο-οξυγόνο O(3) από το $[\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]$. Στο σχήμα **1.17** φαίνεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα του συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$.

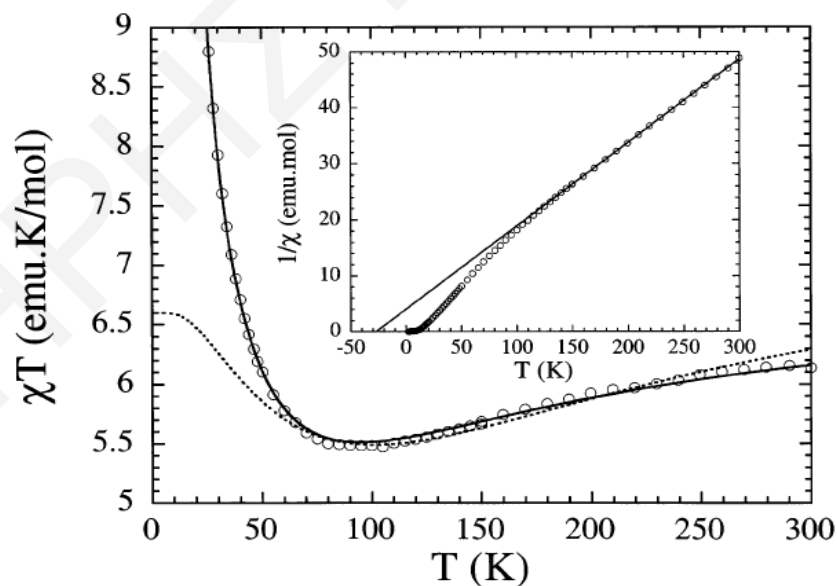


Σχήμα 1.16: Διάγραμμα ORTEP της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$.^[76]



Σχήμα 1.17: Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του συμπλόκου $[Mn_2(\text{saltmen})_2Ni(\text{pao})_2(\text{py})_2](ClO_4)_2$.^[76]

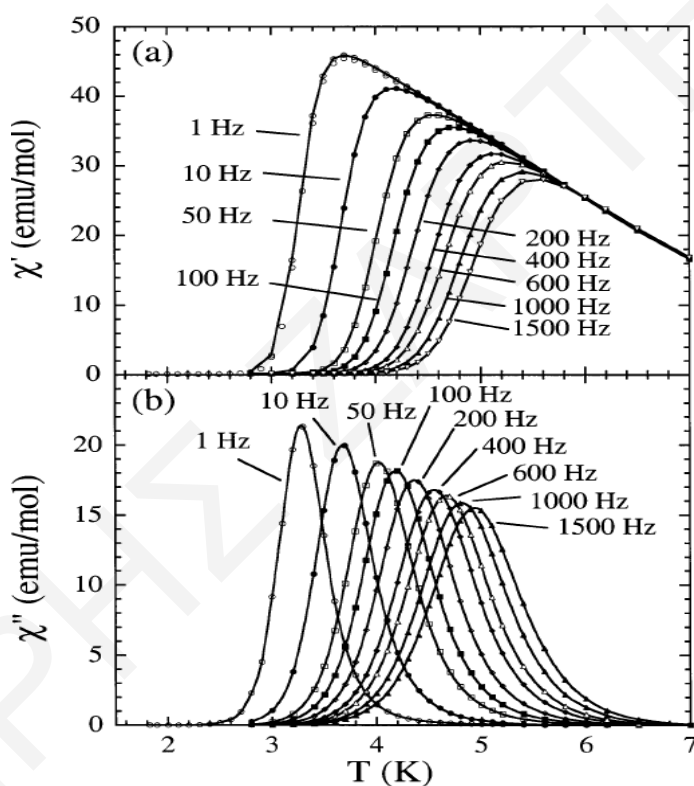
Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε πολυκρυσταλλικό δείγμα του συμπλόκου στο εύρος θερμοκρασιών 300 K- 1.8 K. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18, το αντίστροφο της μαγνητικής επιδεκτικότητας $1/\chi$ μεταβάλλεται γραμμικά με τη μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 120 K ακολουθώντας τον νόμο Curie-Weiss με σταθερά Weiss θ αρνητική. Το πρόσημο της σταθεράς Weiss δείχνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών ιόντων είναι αντισιδηρομαγνητική.



Σχήμα 1.18: Διάγραμμα χT και $1/\chi$ (όπου $\chi = M/H$) συναρτήσει της θερμοκρασίας.^[76]

Ισχυρή ένδειξη ότι η ένωση αυτή είναι MMA προήλθε απο μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στο «εντός φάσης» διάγραμμα παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία μικρότερη των 6.5 K, η τιμή της μαγνητικής

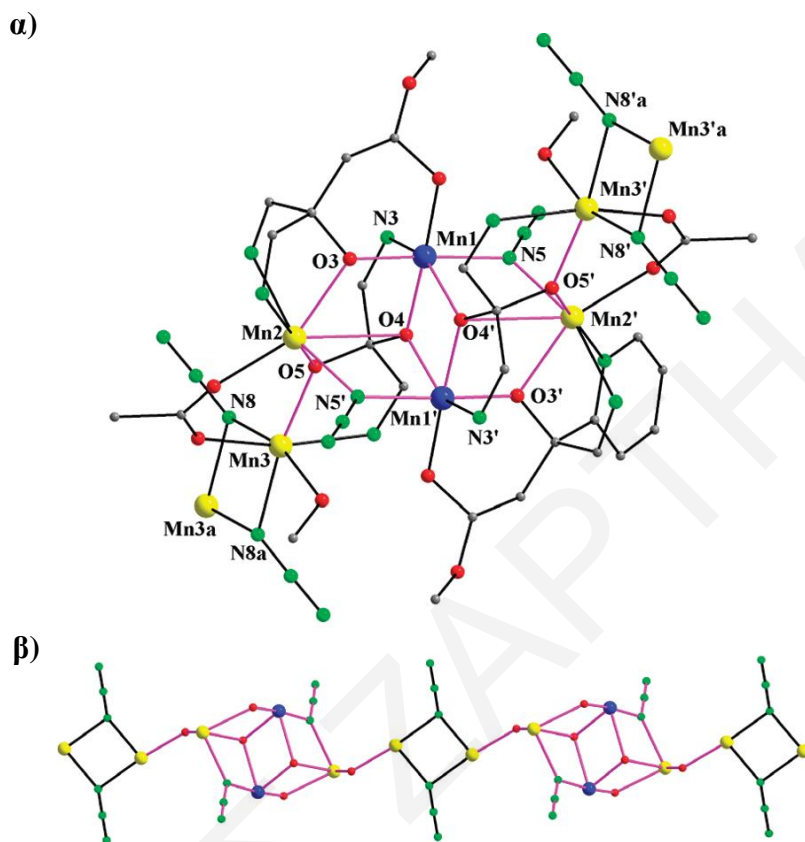
επιδεκτικότητας χ' μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συχνότητας του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Παράλληλα παρατηρούνται «εκτός φάσης» σήματα (σχήμα 1.19). Η φυσική σημασία αυτών των κορυφών είναι ότι σε χαμηλές τιμές συχνότητας το μόριο προλαβαίνει να μαγνητίζεται και να απομαγνητίζεται ικανοποιητικά γρήγορα 'ακολουθώντας' τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος, αλλά σε υψηλότερες τιμές συχνότητας το μόριο εξαιτίας της διατήρησης της μαγνήτησής του (slow relaxation of magnetization) δεν μπορεί να 'ακολουθήσει' τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών «εκτός φάσης». Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ συμπεριφέρεται ως MMA.



Σχήμα 1.19: Διαγράμματα **α)** «εντός φάσης» και **β)** «εκτός φάσης» από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος στο σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[76]

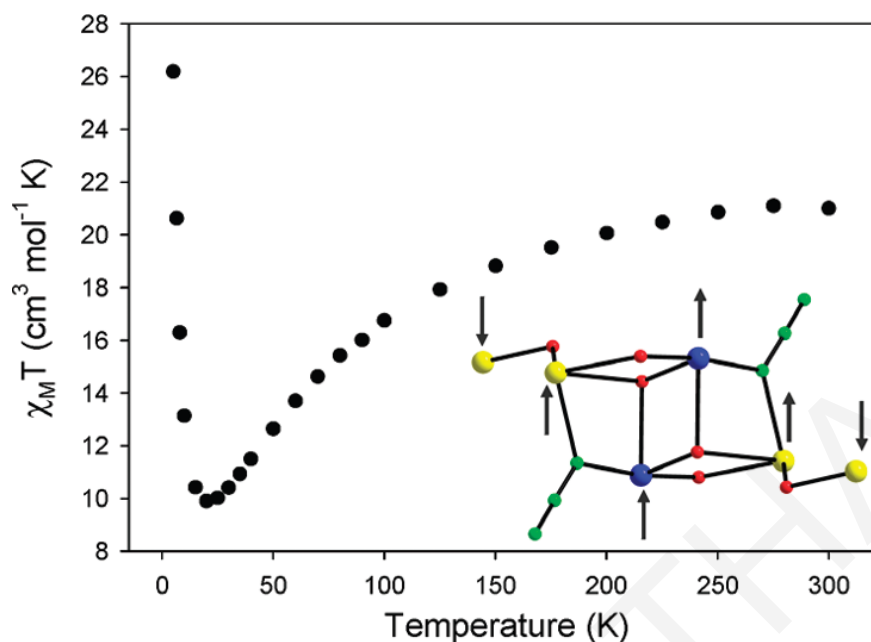
Μία ένωση που έχει ιδιότητες MMA και έχει αναφερθεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία από την ερευνητική ομάδα του G. Christou είναι η $[\text{Mn}_6(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{dpkd})_2(\text{dpkme})_2(\text{MeOH})_2]_n$ ^[77] (σχήμα 1.20) όπου dpkd και dpkme είναι ανιονικά παράγωγα της δι-2-πυρίδυλο κετόνης. Η ένωση παρασκευάζεται κατά την αντίδραση $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaO}_2\text{CMe} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaN_3 και NEt_3 σε διαλύτη MeOH/DMF σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1:2:1:1 και αποτελείται από εξαπυρηνικές μονάδες $\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2$

που ενώνονται μέσω των EO ιόντων N_3^- για να σχηματίσουν μια μονοδιάστατη αλυσίδα.^[77]



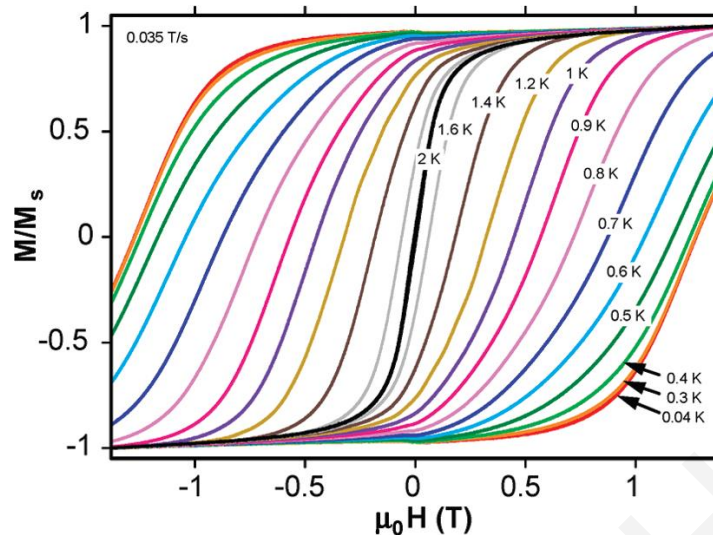
Σχημα 1.20: α) Η εξαπυρηνική δομική μονάδα του πολυμερούς $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$. β) Τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται μέσω των ιόντων N_3^- .^[77]

Το διάγραμμα μεταβολής της τιμής του $\chi_M T$ συναρτήσει της T παρουσιάζεται στο σχήμα 1.21. Όπως φαίνεται η τιμή του $\chi_M T$ μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 20 K και εν συνεχεία αυξάνεται απότομα. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική για την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μέσα στη δομική μονάδα του πολυμερούς και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών δομικών μονάδων Mn_6 . Η τιμή $\chi_M T$ στους 20 K αποκαλύπτει ότι η βασική κατάσταση του σπιν κάθε δομικής μονάδας είναι $S = 4$.



Σχήμα 1.21: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) για την ένωση $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$.^[77]

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος και παρατηρήθηκαν «εκτός φάσεως» κορυφές, που αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι η ένωση είναι MMA, όπως έχουμε εξηγήσει παραπάνω. Για να επιβεβαιωθεί η συμπεριφορά MMA της ένωσης πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνήτισης έναντι σαρώσεων μαγνητικού πεδίου συνεχούς ρεύματος (σχήμα 1.22) σε μονοκρυστάλλους της ένωσης με τη χρήση συσκευής micro-SQUID. Κατά τις μελέτες αυτές, σε $T < 4$ K, παρατηρήθηκαν βρόχοι υστέρησης που είναι η διαγνωστική ιδιότητα των MMM και MMA.



Σχήμα 1.22: Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης (M/M_s) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ($\mu_0 H$), σε διάφορες θερμοκρασίες, σε μονοκρύσταλλο του συμπλόκου $[Mn_6(N_3)_4(O_2CMe)_2(dpkd)_2(dpkme)_2(MeOH)_2]_n$.^[77]

Ύστερα από την ανακάλυψη των MMA το 2001, πολλές ερευνητικές ομάδες έστρεψαν το ενδιαφέρον τους στη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό ενώσεων με αντίστοιχη μαγνητική συμπεριφορά. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι οι MMA μπορούν να βρουν εφαρμογές στην τεχνολογία, όπως για παράδειγμα στη κατασκευή συσκευών αποθήκευσης μνήμης. Για να συμβεί αυτό όμως πρέπει οι ιδιότητές τους να βελτιωθούν έτσι ώστε να συμπεριφέρονται ως μαγνήτες και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί ένας σημαντικός αριθμός ενώσεων με ιδιότητες MMA^[78-85] χωρίς όμως κάποια από αυτές να έχει χρησιμοποιηθεί σε τεχνολογικές εφαρμογές. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητη η σύνθεση περισσότερων ενώσεων με αυτές τις ιδιότητες έτσι ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός αυτού του φαινομένου και να επιτευχθεί πιθανά η παρασκευή ενός MMA που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τεχνολογικές εφαρμογές. Η σημαντικότερη στρατηγική για νέους MMA και MMA είναι η σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων και μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης. Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει αναφορά στις σημαντικότερες συνθετικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών πλειάδων και μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης.

1.2.3 Βασικές Συνθετικές Στρατηγικές για τη Σύνθεση Μεταλλικών Πλειάδων και Πολυμερών Ένταξης του Mn με Ενδιαφέρουσες Μαγνητικές Ιδιότητες

1.2.3.1 Γενικά

Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει αναφορά στις βασικότερες συνθετικές στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση νέων MMM και μαγνητικών πολυμερών ένταξης. Επίσης, θα περιγραφούν και συγκεκριμένα παραδείγματα MMM και μαγνητικών πολυμερών ένταξης που συντέθηκαν με τη χρήση των διαφόρων στρατηγικών σύνθεσης που θα συζητηθούν.

1.2.3.2 Βασικές συνθετικές στρατηγικές για τη σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων

Οι δύο γενικότερες συνθετικές στρατηγικές οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών πλειάδων είναι η «Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση» (Rational Molecular Design – Designed Synthesis)^[86] και η «τυχαία συναρμολόγηση» (serendipitous self assembly).^[86-88] Σε καθεμία από τις παραπάνω γενικές συνθετικές μεθόδους εντάσσονται και διάφορες υποκατηγορίες κάποιες από τις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολύ σημαντικό βαθμό για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών πλειάδων, και MMM. Τα τελευταία χρόνια πάντως έχουν αναφερθεί αρκετές συνθετικές πορείες 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 θα γίνει αναφορά κυρίως στη μέθοδο της «τυχαίας συναρμολόγησης» που είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία. Επίσης, θα γίνει αναφορά σε συγκεκριμένα παραδείγματα ενώσεων που συντέθηκαν με στοχευμένη τροποποίηση των δομών γνωστών ενώσεων με στόχο τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

I) «Σχεδιασμένη Συναρμολόγηση» (Rational Molecular Design)^[86]. Αυτή η στρατηγική περιλαμβάνει (α) τη χρήση άκαμπτων (rigid) υποκαταστατών δηλαδή υποκαταστατών στους οποίους είναι προβλέψιμος και κατά κάποιο τρόπο ελεγχόμενος ο τρόπος ένταξης τους στα μεταλλοϊόντα, και (β) τη χρησιμοποίηση μεταλλοϊόντων που εμφανίζουν καθορισμένες γεωμετρίες ένταξης στις μεταλλικές πλειάδες. Αυτού του είδους η σύνθεση οδηγεί σε ενώσεις με συγκεκριμένη τοπολογία και (σε κάποιο βαθμό) ιδιότητες που μπορούν να προβλεφθούν. Μερικές ενδιαφέρουσες ενώσεις έχουν συντεθεί από διάφορες

ερευνητικές ομάδες ακολουθώντας αυτή τη στρατηγική, «εκμεταλλεόμενοι» τη γραμμικότητα και την ακαμψία του υποκαταστάτη κυανιδίου^[86, 89, 90]. Μια εναλλακτική μέθοδος «σχεδιασμένης συναρμολόγησης» περιλαμβάνει τη χρήση πολύπλοκων υποκαταστατών που επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων με προβλεπόμενες γεωμετρίες.^[91-94]

II) Η «**τυχαία συναρμολόγηση**» (serendipitous self assembly)^[86-88]. Κατά τη μέθοδο αυτή υποκαταστάτες, οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως εύκαμπτοι (flexible) και έχουν την ικανότητα να εντάσσονται με τα μεταλλικά ιόντα με μια ποικιλία τρόπων, αναμιγνύονται με άλατα μετάλλων ή προσχηματισμένων ολιγοπυρηνικών πλειάδων μετάλλων σε διάφορους διαλύτες. Η βασική αρχή της προσέγγισης αυτής στηρίζεται στην απουσία αυστηρού ελέγχου σχεδιασμού λόγω της χρήσης των προαναφερθέντων υποκαταστατών και μεταλλικών κέντρων, που μπορούν να συμπλοκοποιούνται με πολλές γεωμετρίες ένταξης. Αρχικά ο συνδυασμός αυτός οδηγεί σε προϊόντα των οποίων τα δομικά χαρακτηριστικά όπως η πυρηνικότητα, η γεωμετρία, κλπ είναι απίθανο να προβλεφθούν. Στη συνέχεια πραγματοποιούνται νέες προσχεδιασμένες χημικές αντιδράσεις ακολουθώντας λογικές μεθόδους οι οποίες βασίζονται στις παρατηρήσεις που προέκυψαν για το υπό μελέτη σύστημα από την ταυτοποίηση των πρώτων προϊόντων που απομονώθηκαν. Προκειμένου να ελέγχονται οι παράμετροι του χημικού συστήματος για την εφαρμογή αυτής της συνθετικής προσέγγισης, λαμβάνεται υπόψη ότι όλες οι αντιδράσεις πρέπει να γίνονται με τη μεταβολή ενός παράγοντα κάθε φορά (πηγή μεταλλοϊόντος, υποκαταστάτης, βάση, αντισταθμιστικό ιόν, διαλύτης, συγκέντρωση, αναλογίες, θερμοκρασία) με σκοπό να γίνει κατανοητό το πως επιδρά στο τελικό προϊόν κάθε παράγοντας και με ποιο τρόπο κάθε συγκεκριμένη τροποποίηση (αν π.χ. επηρεάζει το είδος της προκύπτουσας ένωσης, την ποιότητα των κρυστάλλων του προϊόντος, κλπ).

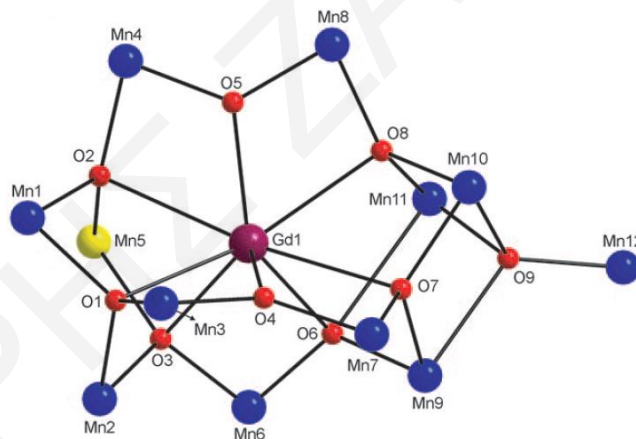
Η πιο πάνω συνθετική στρατηγική έχει εφαρμοσθεί και οδηγήσει στη σύνθεση πολλών μεταλλικών πλειάδων του Mn, σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις, αρκετοί από τους οποίους έχουν αποδειχθεί Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, μέσα από τρεις οδούς. Η πρώτη οδός αφορά τη “συσσωμάτωση” ολιγοπυρηνικών ενώσεων, περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται προσχηματισμένα συμπλόκα ως αρχικά υλικά όπως είναι οι τριπυρηνικές ενώσεις $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{pyr})]^{0/+1}$ και κάποιοι χηλικοί υποκαταστάτες, με άτομα δότες τα οποία να ευνοούν τη γεφυρωση πολλών μεταλλικών κέντρων κάτι που τελικά οδηγεί στη δημιουργία ενός συμπλόκου υψηλής πυρηνικότητας. Η δεύτερη οδός αντιδράσεων περιλαμβάνει αντιδράσεις οξείδωσης ενώσεων του Mn^{2+} με

χρήση διάφορων οξειδωτικών μέσων (KMnO_4 , NBu_4MnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ κ.α.). Τέτοιου είδους αντιδράσεις δεν ακολουθούν ποτέ την “ιδανική” στοιχειομετρική οξειδοαναγωγική αντίδραση, έχουν αποδειχθεί όμως ως η κυριότερη και η πιο συχνά απαντώμενη “στρατηγική σύνθεσης” πολυπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις.^[95, 96] Η τρίτη οδός περιλαμβάνει τη χρήση μη συμβατικών τεχνικών σύνθεσης. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν χρήση πιο έντονων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης. Οι σημαντικότερες μέθοδοι σύνθεσης υπό έντονες συνθήκες είναι η διαλυτοθερμική σύνθεση^[97] καθώς και η σύνθεση με τη χρήση μικροκυμάτων.^[98] Οι διαλυτοθερμικές τεχνικές (υδροθερμικές όταν ο διαλύτης είναι το νερό) περιλαμβάνουν τη θέρμανση του μίγματος της αντίδρασης σε ένα αδιαβατικό δοχείο έτσι ώστε να επιτευχθούν θερμοκρασίες κατά πολύ μεγαλύτερες από το σημείο βρασμού του διαλύτη (συνήθως μεταξύ 100 έως 250 °C στην υδροθερμική χημεία), καθώς και υψηλές πιέσεις.^[99] Οι υπέρθερμοι διαλύτες αποκτούν χαμηλό ιξώδες, διευκολύνοντας τη διάχυση των διαφόρων χημικών ειδών, ευνοώντας την ανάπτυξη κρυστάλλων στο διάλυμα της αντίδρασης, ενώ για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά του νερού μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας, καθιστώντας έτσι διαλυτά είδη χαμηλής πολικότητας, όπως ογκώδεις οργανικούς υποκαταστάτες. Σε πολλές περιπτώσεις στις διαλυτοθερμικές μεθόδους έχει παρατηρηθεί *in situ* μετασχηματισμός (transformation) των υποκαταστατών, παρέχοντας σύμπλοκα τα οποία είναι δύσκολο να συντεθούν με «συμβατικές» μεθόδους.^[100] Τέλος οι αντιδράσεις με χρήση μικροκυμάτων^[101] έχει αποδειχθεί ότι μειώνουν το χρόνο αντίδρασης και αυξάνουν το ποσοστό σχηματισμού ενός συμπλόκου, βελτιώνοντας την απόδοσή του σε σχέση με άλλες μεθόδους.

Με την πάροδο του χρόνου ωρίμασε αρκετά το συγκεκριμένο πεδίο και αναπτύχθηκαν νέες συνθετικές μέθοδοι, οι οποίες στοχεύουν στη σύνθεση ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφορά MMM.

Η μία από αυτές τις μεθόδους περιλαμβάνει τη χρήση ετερομετάλλου το οποίο περιέχει μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων και δύναται να οδηγήσει σε αύξηση της ανισοτροπίας των ενώσεων. Από αυτή την άποψη ιδανικά ετερομέταλλα είναι τα μεταλλοϊόντα των λανθανιδίων. Τα τελευταία χρόνια λοιπόν έχει αναπτυχθεί το ερευνητικό πεδίο που αφορά το σχεδιασμό και τη σύνθεση ετερομεταλλικών 3d-4f MMM, εφόσον η εισαγωγή λανθανιδικού ιόντος, το οποίο φέρει αρκετά ασύζευκτα ηλεκτρόνια ($S = 7/2$ για το Gd^{III}), είναι δυνατό να επιφέρει αύξηση στην τιμή της θεμελιώδους κατάστασης του σπιν της πλειάδας, ενώ επίσης μπορεί να προσδώσει σημαντική αρνητική

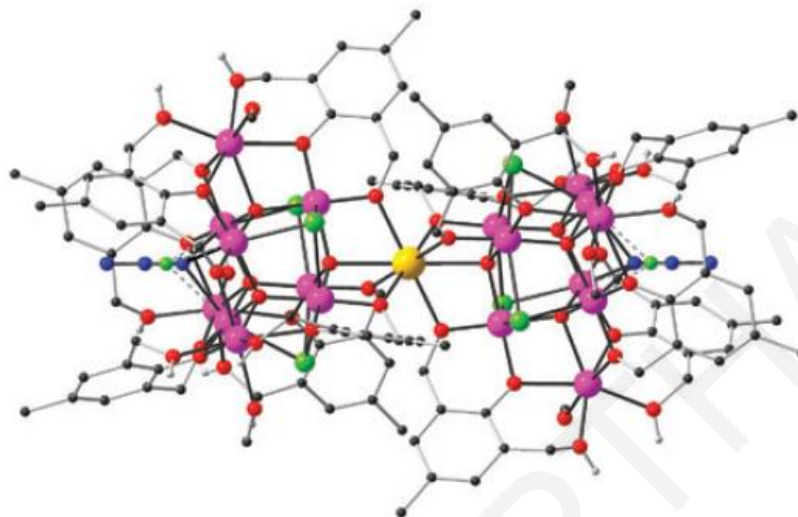
τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας, λόγω του φαινομένου της σύζευξης τροχιακής-σπιν στροφορμής, το οποίο εμφανίζουν τα περισσότερα λανθανίδια^[102-104]. Οι πρώτες προσπάθειες ξεκίνησαν με την σύνθεση του MMM Cu₂Tb₂ από τον Matsumoto και τους συνεργάτες του.^[105] Πιο πολύ ενδιαφέρον παρουσιάζει το πεδίο των ετερομεταλλικών ενώσεων Mn-Ln (όπου Ln = λανθανίδιο).^[104] Παρακάτω θα ακολουθήσουν μερικά παραδείγματα ετερομεταλλικών Mn/4f ενώσεων με συμπεριφορά MMM. Ο G. Christou και οι συνεργάτες^[102] του συνέθεσαν το σύμπλοκο [Mn₁₂GdO₉(O₂CPh)₁₈(O₂CH)(NO₃)(HO₂CPh)] [Mn₁₂Gd], από την αντίδραση των Mn(O₂CPh)₂, nBu₄NMnO₄, Gd(NO₃)₃ και PhCO₂H σε νιτρομεθάνιο σε αναλογία 4:1:4:32 το οποίο αποτελείται από μια μονάδα {Mn^{II}Mn^{III}₁₁}³⁵⁺ η οποία εγκολπώνει ένα ιόν Gd³⁺ (σχήμα 1.23). Από τις μαγνητικές μελέτες που έγιναν για αυτό το σύμπλοκο προκύπτει ότι η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση είναι S_T = 9, έγινε φανερό ότι έχει συμπεριφορά MMM και η τιμή του ενεργειακού φράγματος για αναστροφή της μαγνήτισης είναι U_{eff} = 16 K.



Σχήμα 1.23: Αναπαράσταση του πυρήνα του συμπλόκου Mn₁₂Gd. Mn^{III} = μπλε, Mn^{II} = κίτρινο, O = κόκκινο, Gd = μωβ.^[102]

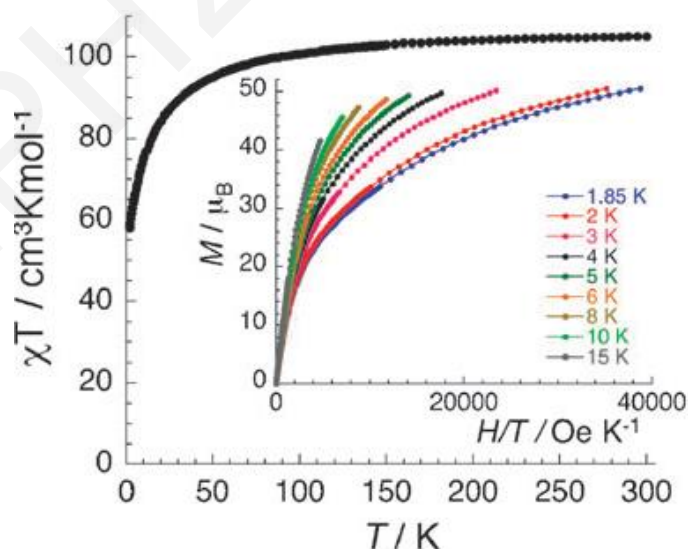
Ένα άλλο παράδειγμα ετερομεταλλικού μορίου Mn-4f με συμπεριφορά MMM, το οποίο συντέθηκε από την ερευνητική ομάδα της A. K. Powell, είναι το [Mn^{III}₁₂Mn^{II}₆Dy^{III}(μ₄-O)₈(μ₃-Cl)_{6.5}(μ₃-N₃)_{1.5}(HL)₁₂(MeOH)₆]Cl₃, (H₃L = 2,6-δις-(υδροξυμέθυλο)-4-μεθυλοφαινόλη).^[106] Το σύμπλοκο αυτό προέκυψε από την αντίδραση του υποκαταστάτη H₃L με MnCl₂·4H₂O, NaN₃, και NaO₂CMe·3H₂O σε μίγμα διαλυτών MeCN/MeOH παρουσία Dy(NO₃)₃·6H₂O. Ο δομικός πυρήνας του αποτελείται από δύο υπομονάδες [Mn^{II}₃Mn^{III}₆] που εγκολπώνουν ένα ιόν Dy³⁺. Το κατιόν αυτού του συμπλόκου είναι ισοδομικό με το κατιόν της ομομεταλλικής πλειάδας [Mn^{III}₁₂Mn^{II}₇(μ₄-O)₈(μ₃-

$N_3)_8(HL)_{12}(MeCN)_6]Cl_2$, (η οποία θα αναφερθεί εκτενώς σε άλλο υποκεφάλαιο) με τη διαφορά ότι στη θέση του κεντρικού Dy^{III} υπάρχει ένα Mn^{II} . Η δομή του ετερομεταλλικού συμπλοκου φαίνεται στο σχήμα 1.24.



Σχήμα 1.24: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn_{18}Dy]$ Mn = μωβ, O = κόκκινο, N = μπλε, C = μαύρο, Cl = πράσινο.^[106]

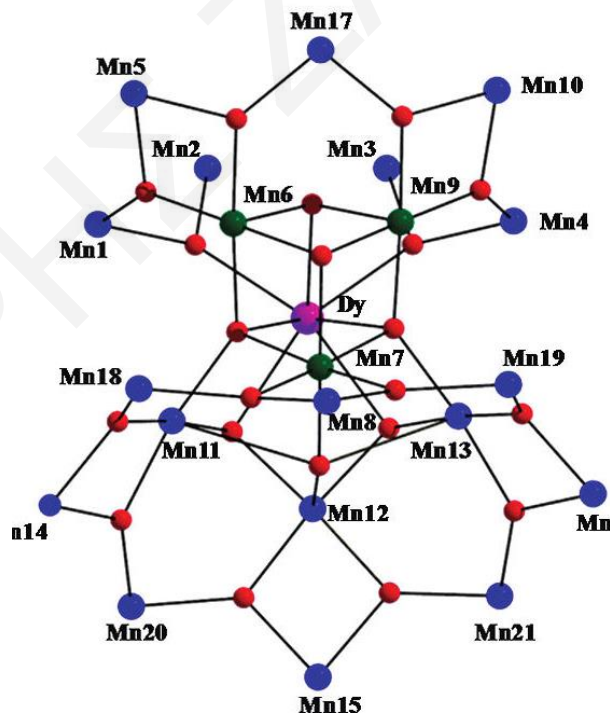
Μετρήσεις της μαγνήτισης συναρτήσει του πηλίκου του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας (σχήμα 1.25-εσωτερικό διάγραμμα) αποκαλύπτουν και την ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων που βρίσκονται πολύ κοντά ενεργειακά στη θεμελιώδη κατάσταση. (σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25: (εξωτερικό διάγραμμα): Διάγραμμα του γινομένου της γραμμομοριακής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία χT ($cm^3 K mol^{-1}$) έναντι της θερμοκρασίας T (K) (εσωτερικό διάγραμμα): Διάγραμμα της μαγνήτισης M/μ_B έναντι του λόγου H/T (Oe/K) σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας (H : το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο, μ_B : η μαγνητόνη Bohr).^[106]

Πέραν των πιο πάνω παραδειγμάτων έχουν συντεθεί και άλλες ετερομεταλλικές ενώσεις του Mn που εμφανίζουν συμπεριφορά MMM, όπως είναι $\text{Mn}_{11}\text{Gd}_2$,^[107] Mn_5Ln_4 ,^[108] και Mn_6Dy_6 .^[109]

Παρά την ανισοτροπική φύση των λανθανικών ιόντων, οι τιμές του ενεργειακού φράγματος της μαγνήτισης που αναφέρθηκαν βιβλιογραφικά για τους 3d/4f MMM βρίσκονται κάτω από το μισό της τιμής του ομομεταλλικού Mn_6 (86.4 K) και της οικογένειας των Mn_{12} συμπλόκων (70-76 K). Το γεγονός αυτό είναι απόρροια της ασθενούς μαγνητικής σύζευξης μεταξύ των 3d και 4f μεταλλοϊόντων, εξαιτίας της εσωτερικής φύσης των 4f τροχιακών. Η παραπάνω τάση φαίνεται να αλλάζει πρόσφατα, όταν η ερευνητική ομάδα του G. Christou συνέθεσε το πολυπυρηνικό ετερομεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{Bu}^t\text{CO}_2)_{20}(\text{HCO}_2)_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ από την αντίδραση των $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NBu}_4^m\text{MnO}_4$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ με $\text{Bu}^t\text{CO}_2\text{H}$ και HCO_2H σε MeNO_2 .^[110] Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι ο $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Dy}(\mu_4\text{-O}^{2-})_2(\mu_3\text{-O}^{2-})_{18}]$ (σχήμα 1.26) και αποτελείται από ένα $[\text{DyMn}^{\text{IV}}_3\text{O}_4]^{7+}$ κυβάνιο το οποίο περιστοιχίζεται από ένα δακτύλιο 7Mn^{III} στην κορυφή του και 11Mn^{III} στη βάση του.



Σχήμα 1.26: Αναπαράσταση του δομικού πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Dy}(\mu_4\text{-O}^{2-})_2(\mu_3\text{-O}^{2-})_{18}]$ του συμπλόκου $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{Bu}^t\text{CO}_2)_{20}(\text{CO}_2\text{H})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7]$.^[110]

Η παρουσία μονοατομικών γεφυρών οξειδίων O^{2-} σε μεγάλη αναλογία, που ενισχύουν τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μαγνητικών κέντρων, η ισχυρή

σύζευξη μεταξύ των Mn^{IV} και Dy^{III} και η μεγάλη τιμή της ανισοτροπίας απλού ιόντος του Dy^{III} ($S=5/2$, $L=5$, ${}^6H_{15/2}$) έχουν ως αποτέλεσμα τη θεαματική αύξηση της τιμής του ενεργειακού φραγματος της μαγνήτισης σε $U_{eff} = 74$ K. Αυτή η τιμή είναι η μέγιστη για 3d-4f ετερομεταλλικό σύμπλοκο και βρίσκεται στην ίδια κλίμακα τιμών με την οικογένεια των Mn_{12} πλειάδων. Χαρακτηριστικό είναι επίσης ότι το ισοδομικό σύμπλοκο $[Mn_{21}Gd(OH)_2(Bu^1CO_2)_{20}(CO_2H)_4(NO_3)_3(H_2O)_7]$, με το ισοτροπικό Gd^{III} στη θέση του ανισοτροπικού Dy^{III} είναι επίσης MMM, αλλά με χαμηλότερη τιμή $U_{eff} = 27.6$ K.

Μια δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει την τροποποίηση της δομής των πλειάδων και MMM, με στόχο τη βελτιστοποίηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Εφόσον η μαγνητική μελέτη των πολυπυρηνικών ενώσεων, οι οποίες απομονώθηκαν με στρατηγικές «τυχαίας συναρμολόγησης», φανερώσουν την ύπαρξη ενδιαφέρουσων μαγνητικών ιδιοτήτων, όπως είναι το φαινόμενο της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, που χαρακτηρίζει τους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, τότε κρίνεται επιβεβλημένη η χημική τροποποίηση των πλειάδων αυτών. Η παρέμβαση πάνω στο «αρχέτυπο» μόριο πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να οδηγεί σε διατήρηση, αν είναι δυνατό, της τοπολογικής διευθέτησης των μεταλλικών ιόντων, αφήνοντας ανέπαφο τον δομικό πυρήνα της πλειάδας. Τροποποιήσεις τέτοιου τύπου αφορούν την υποκατάσταση εύκαμπτων υποκαταστατών (καρβοξυλική υποκατάσταση), την αλλαγή του αριθμού οξειδωσης των παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων, ή την αντικατάσταση κάποιων μεταλλικών ιόντων στο σύμπλοκο από διαφορετικού τύπου μεταλλοϊόντα. Παραδείγματα τέτοιων επιτυχημένων τροποποιήσεων ακολουθούν παρακάτω. Χρονολογικά ο πρώτος MMM που ανακαλύφθηκε, το $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$, παραμένει και σήμερα ο καλύτερα μελετημένος MMM, χάρη σε μια σειρά από λόγους, όπως οι υψηλές τιμές S και D , η καλά καθορισμένη θεμελιώδης κατάσταση του σπιν, η υψηλή μοριακή συμμετρία (S_4) κ.α.^[64] Η ερευνητική ομάδα του G. Christou ανέπτυξε συστηματικά μια σειρά από μεθόδους στοχευμένης και ελεγχόμενης τροποποίησης πάνω στο αρχικό αυτό μόριο, συνθέτοντας μια ολόκληρη οικογένεια Mn_{12} μεταλλικών πλειάδων. Ένα κύριο χαρακτηριστικό της δραστηριότητας του Mn_{12} είναι η ικανότητά του να υπόκειται σε αντιδράσεις υποκατάστασης των περιφερειακών οξεικών υποκαταστατών από άλλα καρβοξυλικά ανιόντα (carboxylate substitution). Αυτή η αντίδραση βρίσκεται σε χημική ισορροπία, η οποία μπορεί να μετατοπισθεί προς την επιθυμητή κατεύθυνση, χρησιμοποιώντας περίσσεια του καρβοξυλικού οξέος RCO_2H , το οποίο πρέπει να είναι πιο όξινο από το $MeCO_2H$. Επίσης η απομάκρυνση του $MeCO_2H$ με τη βοήθεια αζεοτροπικού διαλύματος τολουολίου μετατοπίζει την αντίδραση προς τα

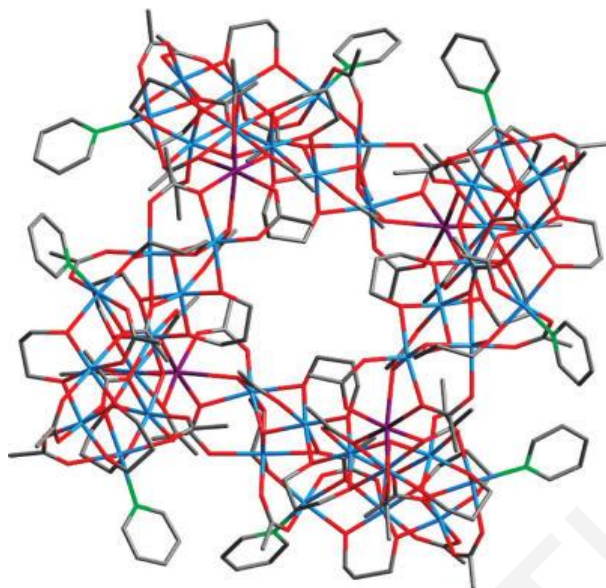
δεξιά. Η μέθοδος αυτή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργου φράγματος αναστροφής της Μαγνήτισης U_{eff} από 60- 64 K για το αρχικό Mn_{12} -ασετάτο σύμπλοκο σε 74.4 K για το ανάλογο $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Br})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Μια ακόμη σειρά αντιδράσεων τροποποίησης της οικογένειας των πλειάδων Mn_{12} περιλαμβάνει την αντίδραση αυτών με αναγωγικά αντιδραστήρια. Έτσι από την ενός ηλεκτρονίου αναγωγή του $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ από PPh_4I απομονώθηκε η ανιονική δωδεκαπυρηνική πλειάδα $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. Στη συνέχεια παρατηρήθηκαν αναγωγές 2 ηλεκτρονίων και 3 ηλεκτρονίων σε ανάλογες Mn_{12} πλειάδες, στις οποίες οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες RCO_2^- φέρουν τις ηλεκτροαρνητικές προσθετικές ομάδες $\text{R} = \text{CHCl}_2$ ή C_6F_5 . Από τις κρυσταλλικές δομές των ανηγμένων ειδών και σε συνδυασμό με ηλεκτροχημικές μελέτες σε διάλυμα προκύπτει ότι τα προστιθέμενα ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα σε μεταλλικά ιόντα που ανήκουν πάνω στον εξωτερικό δακτύλιο του συμπλόκου, τα οποία ανάγονται από Mn^{3+} σε Mn^{2+} .

Η αντίδραση μεταξύ των οξοκεντρικών τριπυρηνικών $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$, ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) πλειάδων και της μέθυλο-2-πυριδυλοκετονοξίμης (mpkoH), από την ερευνητική ομάδα του Σ. Π. Περλεπέ, οδήγησε στη σύνθεση των ισοδομικών $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{mpko})_3](\text{ClO}_4)$, ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) συμπλόκων τα οποία είναι MMM, με θεμελιώδη κατάσταση του σπιν $S=6$.^[111] Τα νέα αυτά σύμπλοκα προκύπτουν από την απομάκρυνση τριών γεφυρωτικών καρβοξυλάτο υποκαταστατών και την αντικατάστασή τους από τρεις αποπρωτονιωμένους γεφυρωτικούς οξιμικούς υποκαταστάτες mpkO^- , ενώ οι πλειάδες διατηρούν το μεταλλικό $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$ πυρήνα. Η παρουσία των πιο ογκωδών σε σχέση με τα καρβοξυλικά ιόντα, οξιμικών υποκαταστατών προκαλεί την ελαφρά δομική παραμόρφωση του μεταλλικού πυρήνα με αποτέλεσμα το κεντρικό $\mu_3\text{-O}^{2-}$ άτομο να μη βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τα τρία Mn^{III} , αλλά να αποκλίνει κατά 0,3 Å από το επίπεδο αυτών. Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι αυτή η μικρή δομική παραμόρφωση, η οποία επάγεται από ογκώδεις υποκαταστάτες σε μια προσχηματισμένη πλειάδα, επιφέρει μεταβολή των αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των Mn^{III} στα Mn_3O καρβοξυλάτο τρίγωνα σε σιδηρομαγνητικές για τα Mn_3O οξιμάτο τρίγωνα. Επίσης από μία προσχηματισμένη πλειάδα, η οποία δεν είναι MMM με μια μικρή περιφερειακή τροποποίηση μπορεί να προκύψουν νέοι MMM.

Η ερευνητική ομάδα του E. Brechin προσπαθώντας να βελτιώσει τις μαγνητικές ιδιότητες του προγενέστερου MMM, $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$, ($\text{sao}^{2-} =$ διανιόν του σαλικυλοαλδοξίμης), ο οποίος συντέθηκε από την ομάδα του Σ. Π. Περλεπέ,^[112] υιοθέτησε

τη χρησιμοποίηση πιο ογκωδών σαλικυλοξιμάτο και υποκατεστημένων βενζοάτο υποκαταστατών. Έτσι με αντίδραση των $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{NaO}_2\text{CPh}(\text{Me})_2$, Et-saoH_2 (αίθυλο-2-σαλικυλοαλδοξίμη) παρουσία βάσης NEt_4OH σε διαλύτη EtOH , απομονώθηκε και προσδιορίστηκε κρυσταλλογραφικά η εξαπυρηνική πλειάδα $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$, η οποία όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.2.2.1 παρουσιάζει το μέγιστο ενεργειακό φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης που έχει εμφανισθεί σε ομομεταλλικό MMM, με τιμή $U_{\text{eff}} = 86.4$.^[69] Από εκτεταμένη μελέτη όλης της οικογένειας των ανάλογων Mn_6 πλειάδων φάνηκε ότι η μετάβαση σε πιο ογκώδεις γεφυρωτικούς υποκαταστάτες προκαλεί αφενός την αναστροφή των κυρίαρχων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Mn^{III} από αντισιδηρομαγνητικές σε σιδηρομαγνητικές, και αφετέρου την αύξηση της τιμής της παραμέτρου ανταλλαγής των σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων αυτών.

Η ερευνητική ομάδα του Α. Τασιόπουλου συνέθεσε και χαρακτήρισε κρυσταλλογραφικά την υψηλής πυρηνικότητας ετερομεταλλική πλειάδα $[\text{Mn}_{10}\text{Na}(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CMe})_{13}(\text{pd})_6(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]_4$ (pd^{2-} = διανιόν της 1,3-προπανοδιόλης) η οποία αποτελείται από τέσσερις διακριτές υπομονάδες $[\text{Mn}_{10}(\mu_3\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CMe})_{13}(\text{pd})_6(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]^-$, που συνδέονται μεταξύ τους διαμέσου 4 ιόντων Na^+ .^[113] Οι βρόχοι υστέρησης που εμφανίζει αυτή η πλειάδα, μετά από πειράματα μέτρησης της μαγνήτισης συναρτήσει της σάρωσης του συνεχούς μαγνητικού πεδίου και έναντι της θερμοκρασίας, δεν έχουν το χαρακτηριστικό σχήμα των MMM γεγονός που οφείλεται στην αλληλεπίδραση των $[\text{Mn}_{10}]^-$ υπομονάδων, μέσω των διαμαγνητικών «γεφυρών» ιόντων Na^+ . Η τροποποίηση που επιχειρήθηκε επιτυχώς σε αυτό το μόριο αφορούσε την αντικατάσταση των διαμαγνητικών ιόντων Na^+ με παραμαγνητικά Mn^{2+} . Έτσι από την αντίδραση των $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]$, pdH_2 και $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 , απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά το πολυπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}_{44}(\mu_3\text{-O})_8(\text{O}_2\text{CMe})_{52}(\text{pd})_{24}(\text{py})_8](\text{ClO}_4)(\text{OH})_3$.^[114] Μελέτες υστέρησης της μαγνήτισης σε μονοκρυστάλλο, έδειξαν ότι το σύμπλοκο αυτό είναι MMM. Η ένωση αυτή αποτελεί το δεύτερο σε μέγεθος και πυρηνικότητα MMM του Mn που έχει αναφερθεί έως σήμερα (σχήμα 1.27).

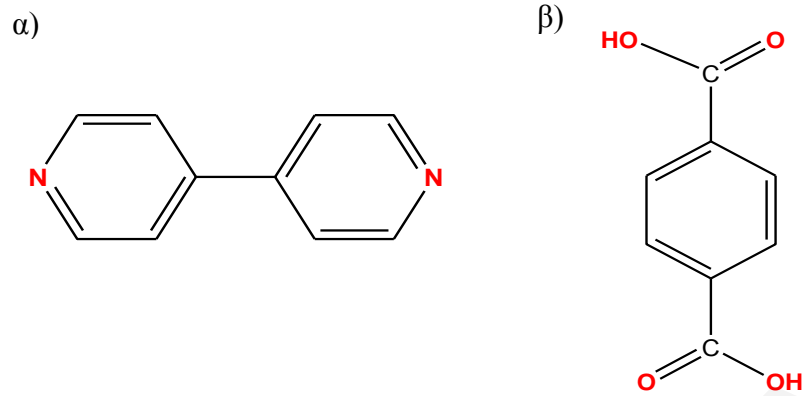


Σχήμα 1.27: Αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn_{10}Na(\mu_3-O)_2(O_2CMe)_{13}(pd)_6(py)(H_2O)]_4$
 Mn μπλε, O κόκκινο, N πράσινο, Na μωβ, C γκρι.^[114]

1.2.3.3 Βασικές συνθετικές στρατηγικές για τη σύνθεση νέων μαγνητικών πολυμερών ένταξης

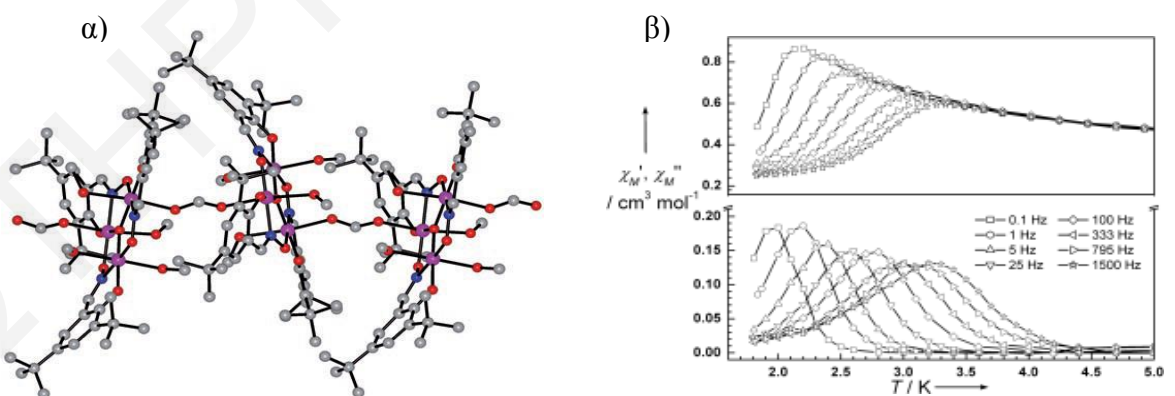
Οι γενικές στρατηγικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες βασίζονται στη «σχεδιασμένη σύνθεση» και στη «τυχαία συναρμολόγηση», κατ'αναλογία με τις στρατηγικές που εφαρμόζονται στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων.

Στα πλαίσια της πρώτης στρατηγικής («σχεδιασμένη σύνθεση») πραγματοποιείται σύνδεση μεταλλικών πλειάδων που έχουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες με τη χρήση γεφυρωτικών υποκαταστατών που περιέχουν άτομα δότες N και/ή O σε αντιδιαμετρικές μεταξύ τους θέσεις, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ο σχηματισμός πολυμερούς ένωσης. Παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών, όπως είναι η 4,4'-διπυριδίνη και το τερεφθαλικό οξύ, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.28. Οι προσχηματισμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό πολυμερών ένταξης με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες είναι συνήθως MMM που διαθέτουν ενταγμένες αποχωρούσες ομάδες οι οποίες μπορούν να δώσουν τη θέση τους στους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Παραδείγματα τέτοιων πλειάδων είναι οι ενώσεις $[M_3(\mu_3-O)(O_2CR)_6(L)_3]$, ($M = Mn$, $R = Me, Et, Ph$, $L = py, H_2O$, $M = Fe$, $R = Me, CH_2Cl, tBu, Ph$, $L = H_2O, MeOH, ClCH_2COO^-$, $tBuCOOH$, $M = Co$, $R = tBu$, $L = py$), $[M_6O_2(O_2CR)_{10}]^{x+}$ ($M = Mn, Co, Ni$), $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_n]$ ($R = Me, Et$, $n = 3, 4$),^[115-117] κλπ



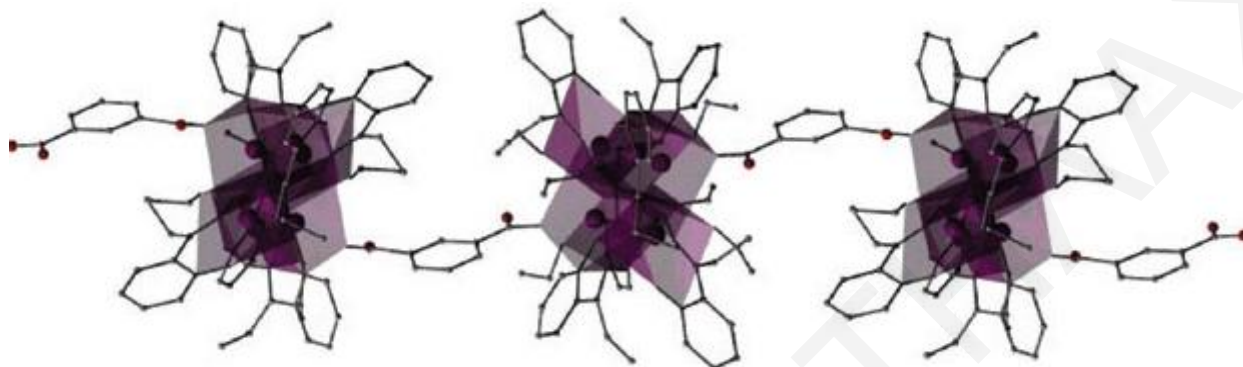
Σχήμα 1.28: Παραδείγματα υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τη γεφύρωση πολυμεταλλικών ενώσεων προς τη σύνθεση πολυμερών ένταξης, **α)** 4,4'-διπυριδίνη και **β)** τερεφθαλικό οξύ.

Ακολουθώντας αυτή τη στρατηγική σύνθεσης, η ερευνητική ομάδα του S. Gao κατάφερε να συνδέσει μέσω γεφυρών HCO_2^- τις τριπυρηνικές πλειάδες $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Busao})_3\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]$ ($\text{BusaoH}_2 = 3,5\text{-δι-τερτ-βουτυλσαλικυλαλδοξίμη}$) και να απομονώσει ένα πολυμερές μιάς διάστασης που έχει ιδιότητες MMA.^[118] Τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας παρουσιάζεται στο σχήμα **1.29α**. Τα τερματικά ιόντα Cl^- της αρχικής τριπυρηνικής πλειάδας απομακρύνθηκαν και αντικαταστάθηκαν από ιόντα HCO_2^- τα οποία έδρασαν γεφυρωτικά και ένωσαν τις δομικές μονάδες Mn^{III}_3 σχηματίζοντας το πολυμερές μιάς διάστασης. Πραγματοποιήθηκε μαγνητική μελέτη της ένωσης αυτής και οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (σχήμα **1.29β**) υπέδειξαν ότι η ένωση συμπεριφέρεται ως MMA.



Σχήμα 1.29: **α)** τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης που σχηματίζεται από την σύνδεση $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Busao})_3\text{Cl}(\text{CH}_3\text{OH})_5]$ μέσω ιόντων HCO_2^- . **β)** «Εντός φάσεως» και «εκτός φάσεως» διαγράμματα από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος.^[118]

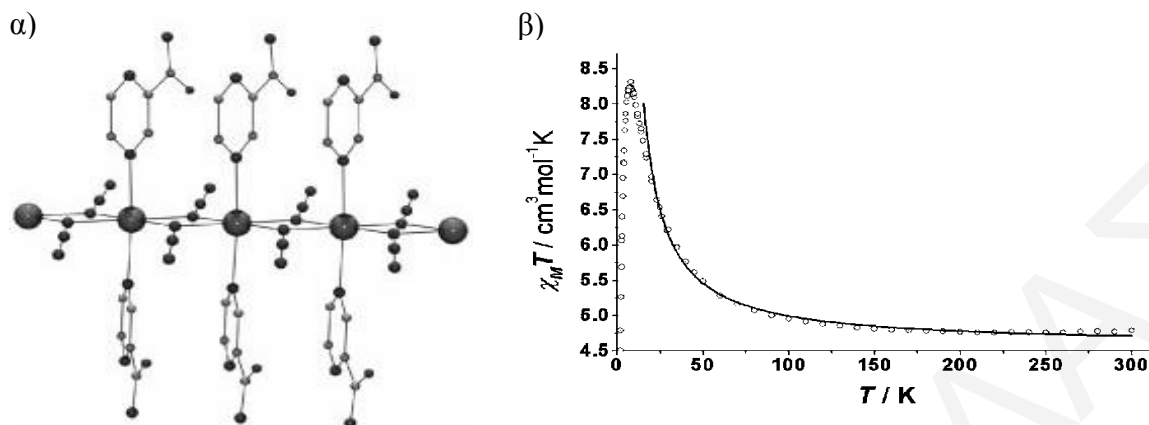
Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν εφαρμόσει επιτυχώς αυτή τη μέθοδο σύνθεσης πολυμερών ενώσεων.^[119-122] Ένα πιο πρόσφατο παράδειγμα προέρχεται από την ερευνητική ομάδα του E. Brechin που κατάφερε να συνδέσει μέσω ιόντων δικαρβοξυλικών οξέων μέλη της οικογένειας πλειάδων του Mn_6 (σχήμα **1.30**).^[67]



Σχήμα 1.30: Δομή του πολυμερούς $[Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(EtOH)_x(H_2O)_y(O_2C-Ph-CO_2)]_n$, όπου φαίνεται η σύνδεση των Mn_6 μονάδων μέσω του δικαρβοξυλικού οξέως $HOOC-Ph-COOH$.^[67]

Η δεύτερη στρατηγική σύνθεσης πολυμερών ένταξης με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες («τυχαία συναρμολόγηση») βασίζεται στη χρήση μικτών συστημάτων που περιέχουν απλά άλατα των μετάλλων καθώς επίσης και εύκαμπτους πολυτοπικούς ή/και χηλικούς υποκαταστάτες παρουσία ή απουσία βάσης. Κύριο χαρακτηριστικό σε αυτά τα συστήματα αντίδρασης είναι ότι μικρές μεταβολές στις συνθετικές παραμέτρους (αναλογία αντιδρώντων, θερμοκρασία, παρουσία/απουσία αντισταθμιστικών ιόντων, χρόνος αντίδρασης, κλπ) είναι δυνατόν να αλλάξουν την ταυτότητα του προϊόντος.

Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο ο A. Escuer και οι συνεργάτες του συνέθεσαν και απομόνωσαν το πολυμερές μίας διάστασης $[Mn(\mu-N_3)_2(pyramid)_2]_n$ ($pyramid = pyrazinamide$).^[123] Η ένωση παρασκευάστηκε κατά την αντίδραση $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, NaN_3 και $pyramid$ σε διαλύτη $H_2O/MeOH$. Όπως φαίνεται στο σχήμα **1.31a**, ο σχηματισμός της αλυσίδας οφείλεται στα end-on ιόντα N_3^- . Οι οργανικοί υποκαταστάτες εντάσσονται τερματικά. Η ένωση αυτή δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMA, όμως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών δομικών μονάδων είναι σιδηρομαγνητικές, όπως προέκυψε από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε μικροκρυσταλλική σκόνη του δείγματος (σχήμα **1.31b**)



Σχήμα 1.31: α) τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης $[Mn(\mu-N_3)_2(pyrazamid)_2]_n$. β) Διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που αποκαλύπτει τη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των γειτονικών δομικών μονάδων στο πολυμερές $[Mn(\mu-N_3)_2(pyrazamid)_2]_n$.^[123]

1.3 Χημεία ένταξης βοηθητικών υποκαταστατών

1.3.1 Γενικά

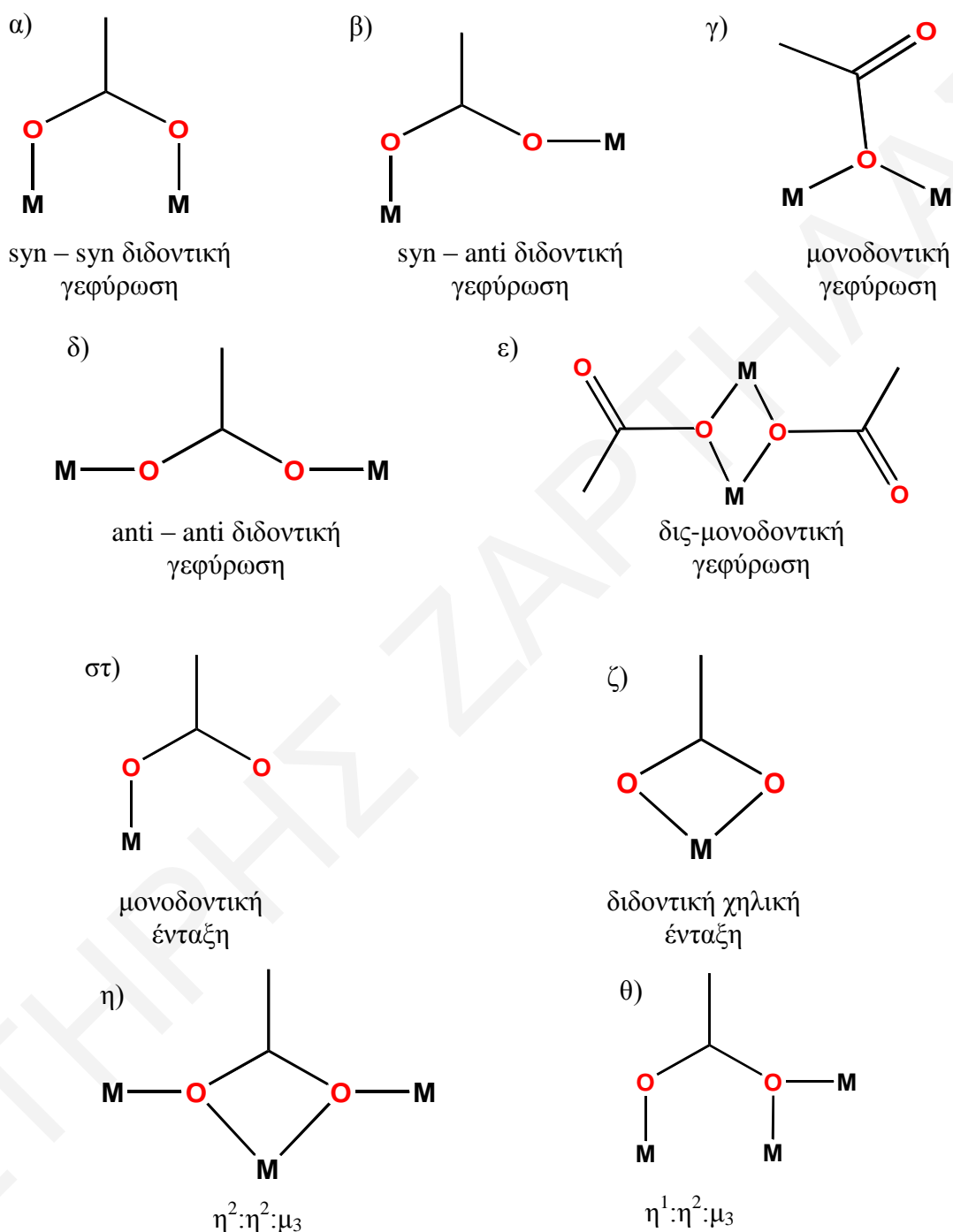
Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τη χημεία ένταξης των βοηθητικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης με έμφαση στους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Συγκεκριμένα, θα αναφερθούμε στη χημεία ένταξης των καρβοξυλάτο, άζιδο, δικυανάμιδο ιόντων και της 4,4'-διπυριδίνης.

1.3.2 Καρβοξυλάτο υποκαταστάτες

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι οργανικά οξέα που χαρακτηρίζονται από τουλάχιστον μια καρβοξυλική ομάδα. Ο γενικός μοριακός τύπος τους είναι $R-COOH$ και όπου R είναι μια προσθετική ομάδα όπως η $-CH_3$, $-C_6H_5$, $-C_2H_5$, κλπ. Τα καρβοξυλικά οξέα είναι οξέα κατά Bronsted-Lowry, αφού είναι δότες πρωτονίων και αποτελούν τον πιο κοινό τύπο οργανικών οξέων.^[124, 125]

Τα καρβοξυλικά οξέα χρησιμοποιούνται ευρέως στη σύνθεση πολυπυρηνικών ενώσεων και πολυμερών ένταξης μεταλλοϊόντων μετάπτωσης λόγω της ποικιλίας στους τρόπους με τους οποίους μπορούν να ενταχθούν με μεταλλοϊόντα. Όπως φαίνεται στο σχήμα **1.32**, οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες μπορούν να ενταχθούν τερματικά ή γεφυρωτικά στα μεταλλικά ιόντα και έχουν τη δυνατότητα να γεφυρώσουν τουλάχιστον μέχρι τέσσερα μεταλλικά κέντρα συμμετέχοντας στον σχηματισμό πολυπυρηνικών

ενώσεων με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.^[126-130]



Σχήμα 1.32: Σχηματική αναπαράσταση μερικών από τους τρόπους ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών^[126, 131]

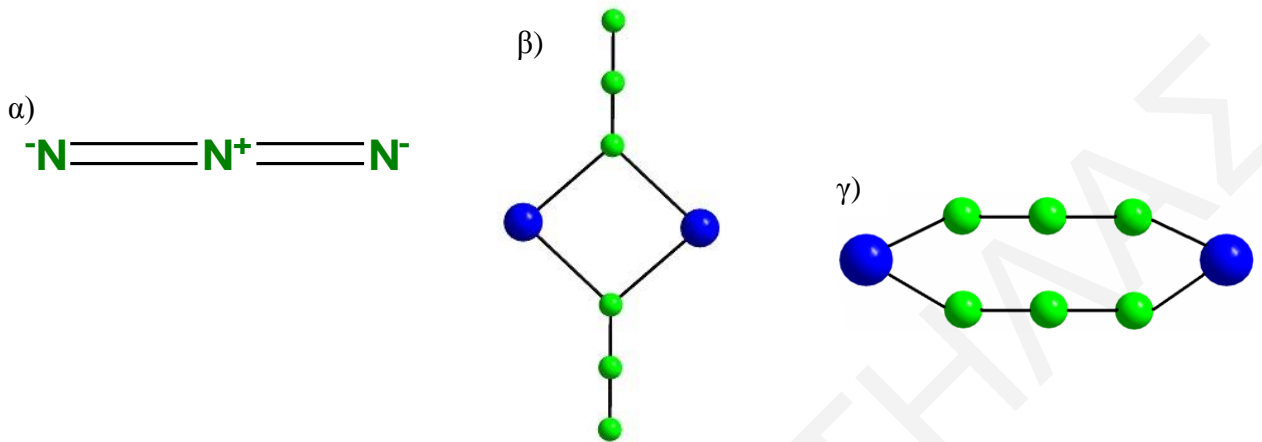
Αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες απο τις ενώσεις με ιδιότητες MMM που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία περιέχουν καρβοξυλικά ιόντα ως βοηθητικούς υποκαταστάτες [39, 86, 132, 133]. Εκτός όμως απο τη συμμετοχή τους σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται συχνά και για τη σύνθεση και μελέτη ενώσεων που μοντελοποιούν τα ενεργά κέντρα ενζύμων. Καρβοξυλικά οξέα, όπως το γλουταμικό και ασπαρτικό οξύ, είναι από τους πιο συχνά απαντώμενους υποκαταστάτες μετάλλων μετάπτωσης που βρίσκονται σε ενεργά κέντρα ενζύμων (μεταλλοπρωτεΐνες), ρυθμίζοντας την δραστικότητα των μεταλλικών κέντρων των μεταλλοπρωτεϊνών. [128, 129, 134, 135]

1.3.3 Άζιδο – υποκαταστάτες

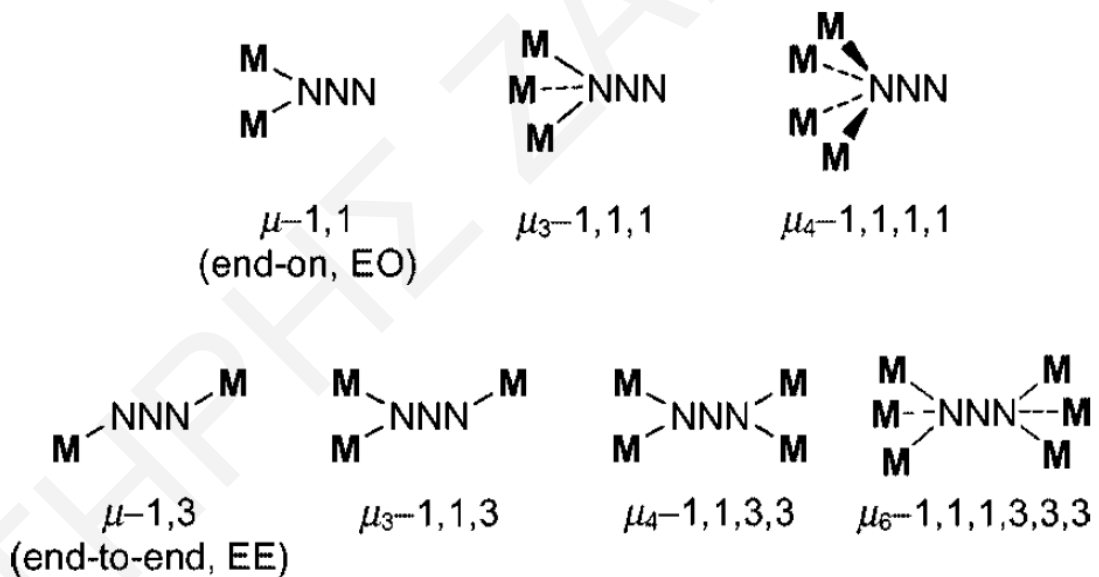
Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα υποκεφάλαια, ένας απο τους στόχους των ερευνητικών ομάδων που ασχολούνται με την μελέτη πολυπυρηνικών ενώσεων είναι η σύνθεση MMM. [61, 136-141]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως εύκαμπτοι υποκαταστάτες που συνήθως οδηγούν σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Μια οικογένεια υποκαταστατών με αυτές τις ιδιότητες είναι τα ψευδο-αλογόνα. [142-144] Μεταξύ αυτών, το ιόν του N_3^- (σχήμα **1.33**) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος υποκαταστάτης λόγω των πολλαπλών γεφυρωτικών του τρόπων ένταξης με τους οποίους διευκολύνει τη δημιουργία πολυπυρηνικών συμπλόκων με διαφορετικές τοπολογίες. [145-148]

Το ιόν αζιδίου μπορεί να γεφυρώσει μεταλλικά ιόντα κατά τρόπο μ -1,1 (end-on, EO), μ -1,3 (end-to-end, EE), μ -1,1,3, ή και με άλλους τρόπους (σχήμα **1.34**) συμμετέχοντας στο σχηματισμό πολυπυρηνικών πλειάδων με πρωτότυπες τοπολογίες, καθώς και σε πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης. [145, 149-153] Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που επιτυγχάνονται μέσω των άζιδο γεφυρών μπορούν να είναι σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές και αυτό εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο είναι ενταγμένος στο μεταλλικό ιόν ο άζιδο υποκαταστάτης, αλλά και από τις δομικές παραμέτρους, δηλαδή από τη γωνία M–N–M (η γωνία εξαρτάται από το είδος του μετάλλου M) και από το μήκος δεσμού M - N. [154, 155] Όταν το ιόν N_3^- είναι ενταγμένο κατά τρόπο EO τότε συνήθως οδηγεί σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σε ένα μεγάλο εύρος γωνιών M–N–M, ενώ όταν είναι ενταγμένο κατά τρόπο EE, τότε συνήθως οδηγεί σε αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. [154, 156] Επίσης, μπορεί σε μια πολυμεταλλική πλειάδα να συνυπάρχουν περισσότεροι του ενός τρόποι ένταξης του άζιδο υποκαταστάτη,

οδηγώντας σε πρωτότυπες τοπολογίες των μεταλλικών κέντρων και σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.^[157-164]



Σχήμα 1.33: Σχηματική αναπαράσταση α) της δομής του αζιδίου, β) ΕΟ τρόπου ένταξης και γ) ΕΕ τρόπου ένταξης του αζιδίου.^[165]

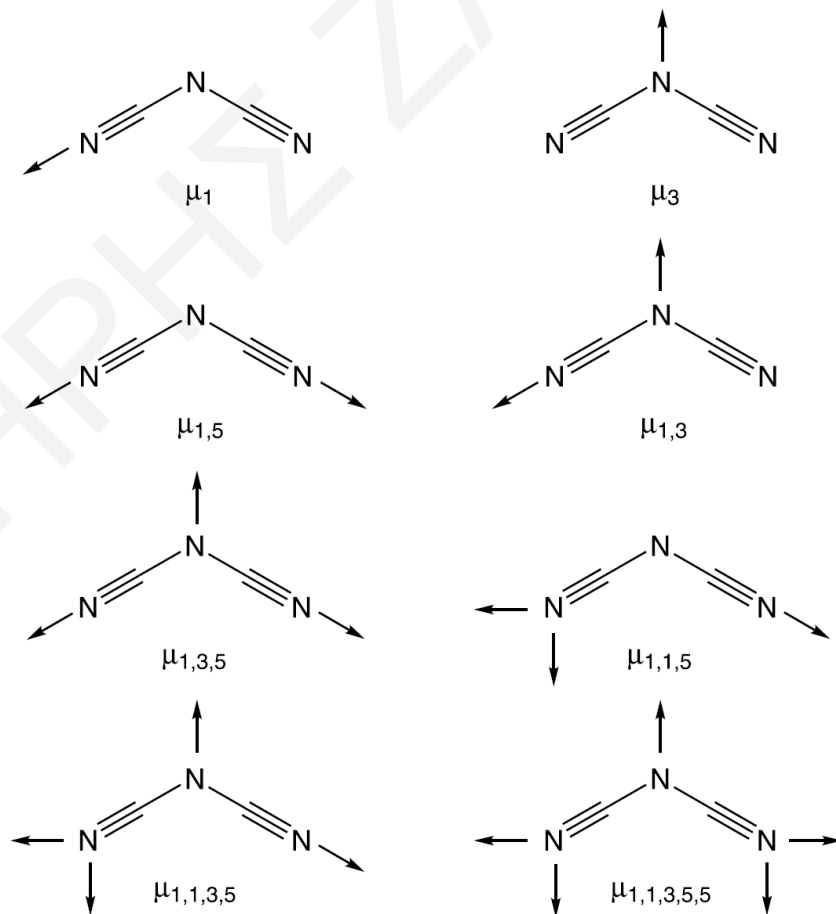


Σχήμα 1.34: Διάφοροι τρόποι ένταξης του αζιδίου^[162]

1.3.4 Δικυανάμιδο - υποκαταστάτης

Ένας υποκαταστάτης που έχει παρόμοιες ιδιότητες με το ιόν του αζιδίου είναι ο δικυανάμιδο υποκαταστάτης. Το ιόν του δικυαναμιδίου έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην σύνθεση πολυπυρηνικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης.^[166-172]

Ο δικουαναμίδιο υποκαταστάτης διαθέτει τρία άτομα N που είναι δότες ηλεκτρονίων και επομένως μπορούν να ενταχθούν στα μεταλλικά ιόντα. Μπορεί να λειτουργήσει ως διδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης γεφυρώνοντας δυο μεταλλικά κέντρα μέσω των δυο τερματικών του ατόμων αζώτου ή ως τριδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης μέσω και του μεσαίου ατόμου αζώτου καθώς και ως τετραδοντικός υποκαταστάτης (σχήμα 1.35).^[166, 173-176] Στις περισσότερες των περιπτώσεων το δικουαναμίδιο γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα κατά τρόπο end-to-end (EE, $\mu_{1,5}$), μέσω των δυο ακραίων ατόμων αζώτου.^[176-178] Όσον αφορά τις πολυδιάστατες δομές που σχηματίζονται από την end-to-end ένταξη του δικουαναμιδίου, τα αποτελέσματα που δημοσιεύτηκαν μέχρι σήμερα δείχνουν ότι όλες σχεδόν οι ενώσεις με ενταγμένο δικουαναμίδιο είναι δισδιάστατες,^[176, 179] ενώ τρισδιάστατες ενώσεις που να έχουν ενταγμένο δικουαναμίδιο κατά τρόπο end-to-end είναι αρκετά σπάνιες.^[174, 180] Όπως είναι αναμενόμενο, λόγω της ομοιότητας που έχει αυτός ο υποκαταστάτης με το N_3^- , συνήθως προάγει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων οδηγώντας σε νέες μαγνητικά ενδιαφέρουσες πολυπυρηνικές ενώσεις και πολυμερή ένταξης.

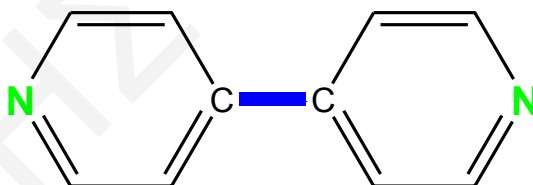


Σχήμα 1.35: Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης του δικουαναμιδίου ^[166, 174, 176]

1.3.5 Υποκαταστάτης 4,4'-Διπυριδίνη

Η 4,4'-διπυριδίνη είναι κατάλληλη για την ένωση δομικών μονάδων προς σχηματισμό πολυμερών ένταξης. Αυτή της η ιδιότητα οφείλεται στα ακόλουθα χαρακτηριστικά: α) έχει δυο άτομα δότες (N) που διευθετούνται αντιδιαμετρικά μεταξύ τους και επομένως δεν σχηματίζει χηλικούς δακτυλίους που θα εμπόδιζαν τον πολυμερισμό, β) το μόριό της παρουσιάζει ακαμψία και αυτό βοηθά στην μερική πρόβλεψη των δομών των ενώσεων που θα σχηματιστούν, γ) το μήκος του υποκαταστάτη αυτού είναι αρκετό ώστε να δημιουργούνται κανάλια σημαντικών διαστάσεων στις προκύπτουσες δομές κατά συνέπεια τα πολυμερή ένταξης που σχηματίζονται έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες.^[181]

Οι πυριδινικοί δακτύλιοι της 4,4'-διπυριδίνης μπορούν να περιστραφούν γύρω από τον κεντρικό δεσμό δεσμού C – C, αλλά αυτό δεν επηρεάζει την κατεύθυνση των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων των ατόμων αζώτου και έτσι ο υποκαταστάτης αυτός μπορεί να θεωρηθεί άκαμπτος (σχήμα 1.36). Γενικά, η 4,4'-διπυριδίνη έχει την ικανότητα να σχηματίζει μια πληθώρα δομών ξεκινώντας από τα μονοδιάστατα πολυμερή και καταλήγοντας στα τρισδιάστατα πολυμερή ένταξης μετά από αντίδραση με άλατα μετάλλων.



Σχήμα 1.36: Δομή του υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνης

Μέχρι σήμερα έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί αρκετά πολυμερή ένταξης του μαγγανίου με την 4,4'-διπυριδίνη έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί, όπως για παράδειγμα τα εξής: $\{[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-p-OH})_2\text{-(C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[182], $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2[\text{Mn}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_8](\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_7\text{S})_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ^[183], $[\text{Mn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ^[184], $[\text{Mn}(1,4\text{-BDOA})(4,4\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1,4-BDOA²⁻ = *p*-phenylenedioxydiacetate dianion (C₁₀H₈O₆))^[185], κλπ.

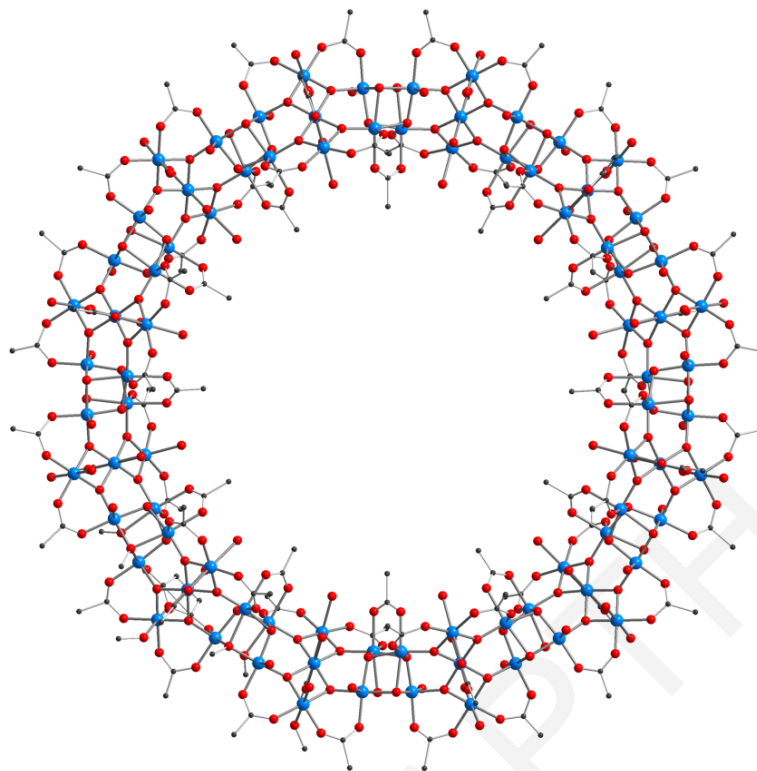
1.4 Υποκαταστάτες που περιέχουν αλκόξο-ομάδες στη χημεία των πολυμεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου

1.4.1 Γενικά

Μια κατηγορία οργανικών υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης είναι οι όλιγο- και πολύ-αλκώλες. Η ιοντική μορφή αυτών των ενώσεων παρουσιάζει ποικιλία στους τρόπους ένταξης που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυπυρηνικών ενώσεων με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές και πρωτότυπες τοπολογίες μετάλλων.^[46, 186]

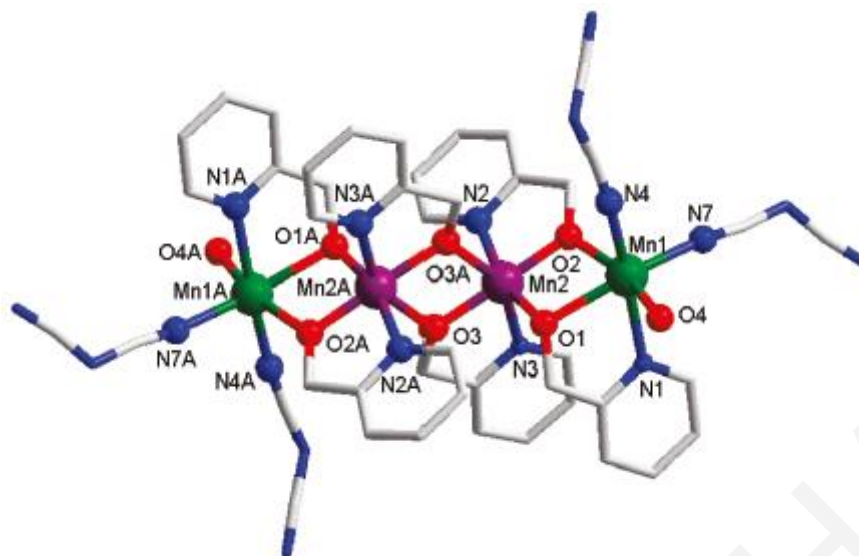
Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της ομάδας των υποκαταστατών είναι ότι περιέχουν δότες άτομα O, τα οποία ως σκληρές βάσεις, σταθεροποιούν υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις μεταλλοϊόντων που συμπεριφέρονται ως σκληρά οξέα. Η ιδιότητά τους αυτή είναι πάρα πολύ χρήσιμη, ιδιαίτερα στη χημεία ένταξης του Mn. Όπως είναι γνωστό, στο Mn(III) υψηλού σπιν παρουσιάζεται το φαινόμενο της παραμόρφωσης «Jahn – Teller» το οποίο προσδίδει μαγνητική ανισοτροπία στο μεταλλοϊόν και κατ' επέκταση στη μεταλλική πλειάδα, ιδιαίτερα όταν οι άξονες Jahn – Teller είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Οι αλκόξο γέφυρες σταθεροποιούν ιόντα Mn^{3+} το οποίο είναι σκληρό οξύ και συχνά οδηγούν σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως είναι ενώσεις με συμπεριφορά MMM και MMA.

Υπάρχουν πάρα πολλά παραδείγματα στη βιβλιογραφία πολυπυρηνικών MMM που περιέχουν αλκόξο υποκαταστάτες ενταγμένους τερματικά ή γεφυρωτικά. Οι υποκαταστάτες αυτοί ποικίλουν ως προς τον αριθμό των αλκόξο ομάδων αλλά και ως προς τη φύση της προσθετικής ομάδας R. Αξίζει να αναφερθεί όμως ότι ακόμα και οι απλές μονοαλκώλες έχουν οδηγήσει σε πολυπυρηνικές ενώσεις με σπουδαίες δομικές και μαγνητικές ιδιότητες. Η πιο αξιοσημείωτη από αυτές τις ενώσεις είναι η πολυμεταλλική πλειάδα του μαγγανίου $[Mn_{84}O_{72}(O_2CMe)_{78}(OMe)_{24}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}(OH)_6] \cdot xH_2O \cdot yCHCl_3$ (Mn_{84}) (σχήμα **1.37**)^[187] που φέρει ενταγμένες ομάδες CH_3OH και CH_3O^- . Το Mn_{84} έχει τοπολογία μοριακού τροχού και μέχρι σήμερα παραμένει ο μεγαλύτερης πυρηνικότητας MMM που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.



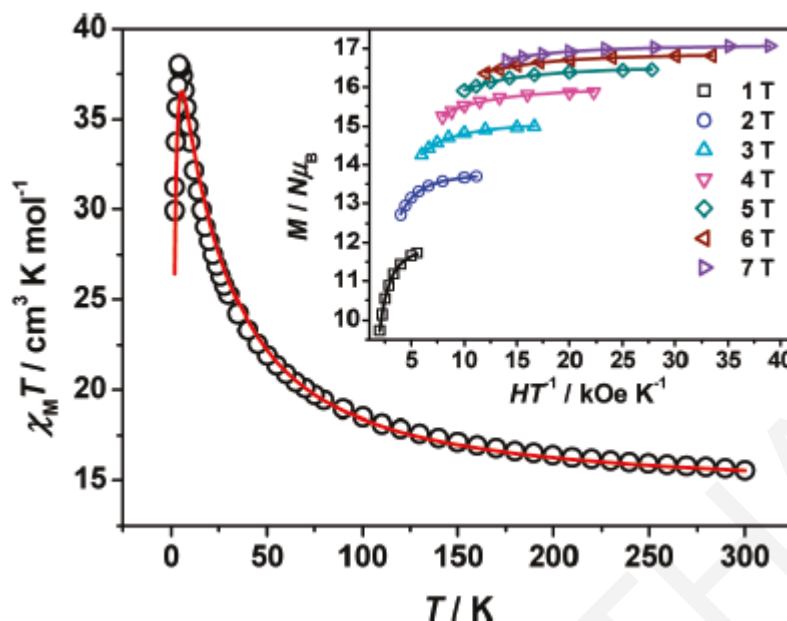
Σχήμα 1.37: Η κρυσταλλική δομή του Mn_{84} ^[65]

Ένα άλλο παράδειγμα ένωσης που περιέχει μονοάλκοξο υποκαταστάτη είναι η ένωση $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$. Η ένωση $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$ (hmp = το ανιόν της 2-υδροξυμεθυλοπυριδίνης)^[188] (σχήμα **1.38**) αποτελείται από 2 Mn^{II} και 2 Mn^{III} ενωμένα μέσω 6 ατόμων O που προέρχονται από τους 6 υποκαταστάτες hmp. Οι τελευταίοι υιοθετούν τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^2:\mu_3$. Το μόριο είναι γραμμικό και στα άκρα του είναι τοποθετημένα τα Mn^{II} ενώ εσωτερικά βρίσκονται τα Mn^{III} . Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 4 τερματικά ιόντα $N(CN)_2^-$ και 2 μόρια H_2O . Όλα τα μεταλλικά κέντρα είναι εξαενταγμένα με γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένη οκταεδρική.



Σχήμα 1.38: Αναπαράσταση της δομής της ένωσης $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2] Mn^{III}$ μωβ, Mn^{II} πρασινο, O κόκκινο, N μπλε^{188]}

DC μαγνητικές μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$ παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 2 kOe στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-300.0 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα $\chi_M T$ vs T που φαίνεται στο σχήμα **1.39**. Όπως παρατηρείται η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $15.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και αυξάνεται σταθερά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι να φτάσει στη τιμή $38.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 4.00 K. Εν συνεχεία μειώνεται απότομα στη τιμή $29.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.80 K. Μια τέτοια μαγνητική συμπεριφορά υποδηλώνει ότι στο μόριο $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$ επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn. Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στη κατάλληλη θεωρητική εξίσωση έδωσε τις τιμές αλληλεπίδρασης $J_1 = 3.94 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 1.36 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.95$, $S = 9$. Η τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν που προσδιορίστηκε επιβεβαιώθηκε με μελέτη των δεδομένων της μαγνήτισης που συλλέχθηκαν σε εύρος πεδίων και θερμοκρασιών 1-7 T και 1.8-5 K, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.39: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο $[Mn_4(hmp)_6(N(CN)_2)_4(H_2O)_2]$. Η συνεχής γραμμή εκφράζει τη προσομοίωση των δεδομένων. Ένθετο: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει του λόγου H/T σε εύρος πεδίων 1-7 T.^[188]

Άλλες ενώσεις που περιέχουν ενταγμένους μονοάλκοξο υποκαταστάτες είναι οι $[Mn_{16}O_{16}(OMe)_6(OAc)_{16}(MeOH)_3(H_2O)_3] \cdot 6H_2O$,^[189]

$[Mn_{21}O_{16}(O_2CMe)_{16}(hmp)_6(hmpH)_2(pic)_2(py)(H_2O)](ClO_4)_4$,^[190]

$(NnBu_4)_2[Mn_{12}O_{12}(OMe)_2(O_2CPh)_{16}(H_2O)_2] \cdot 2H_2O \cdot 4CH_2Cl_2$ και

$(NnBu_4)_2[Mn_{12}O_{12}(OMe)_2(O_2CPh)_{16}(H_2O)_2] \cdot 2H_2O \cdot CH_2Cl_2$.^[191]

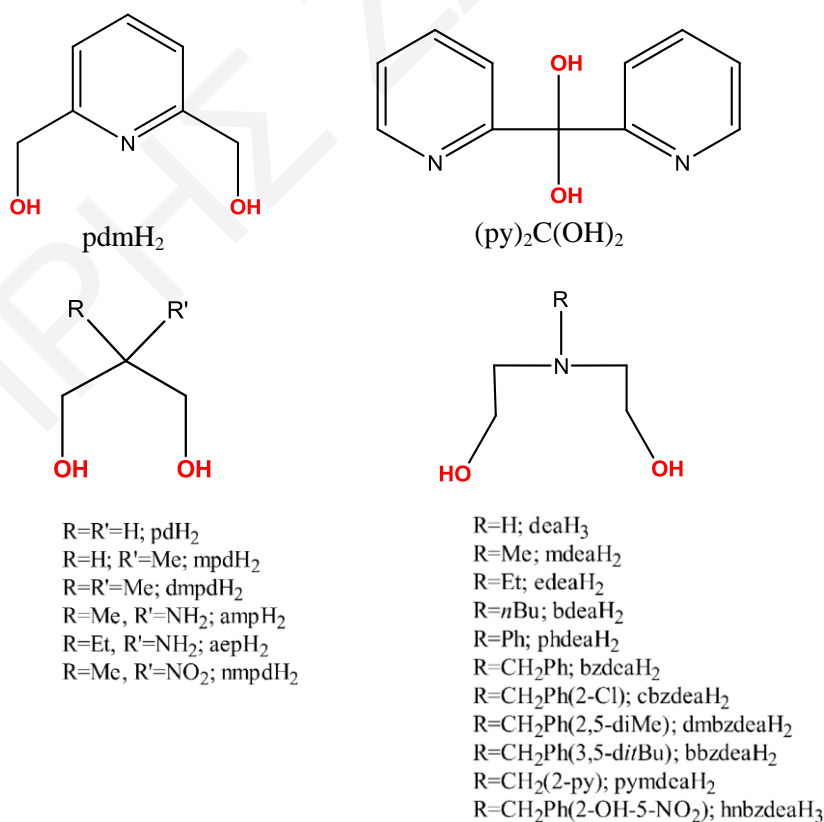
Όπως φαίνεται απο τα παραπάνω παραδείγματα, αλλά και απο πολλά ακόμα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία^[192, 193] οι απλοί μονοαλκόξο υποκαταστάτες μπορούν να οδηγήσουν σε ενώσεις με εξαιρετικά πρωτότυπες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Αυτό αποτέλεσε το έναυσμα για αρκετές ερευνητικές ομάδες να μελετήσουν συστηματικά τη χημεία ένταξης των υποκαταστατών αυτών αλλά και των αναλόγων τους που διαθέτουν μεγαλύτερο αριθμό αλκόξο ομάδων έτσι ώστε να εξασφαλίσουν μεγαλύτερη ποικιλία στους τρόπους ένταξης που θα οδηγήσει στην απομόνωση πολυπυρηνικών ενώσεων. Παρακάτω περιγράφεται η χημεία ένταξης διολικών υποκαταστατών καθώς και αντιπροσωπευτικές ενώσεις που προέρχονται απο την ερευνητική ομάδα του Α. Ι. Τασιόπουλου και στη συνέχεια αναφέρονται παραδείγματα

πολυπυρηνικών ενώσεων του Mn με υποκαταστάτες που ανήκουν στην οικογένεια των τριολών.

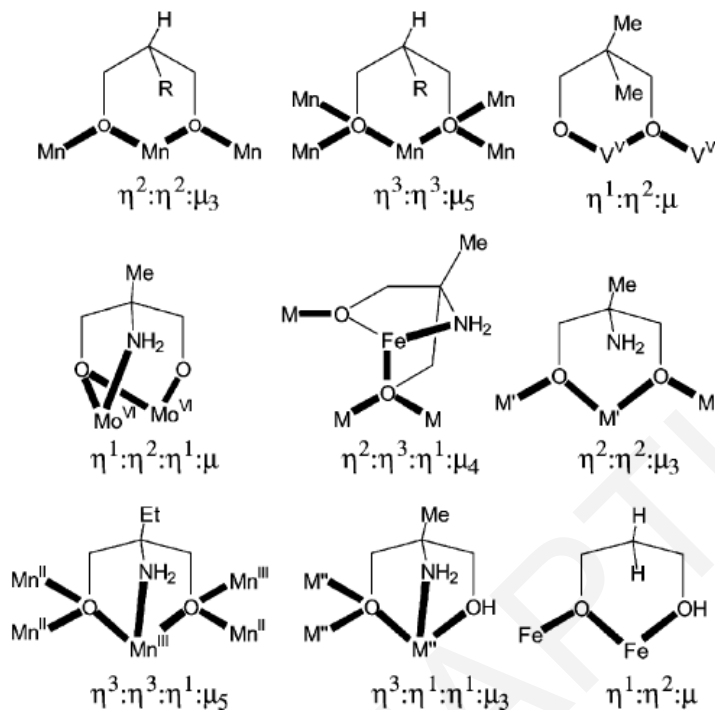
1.4.2 Πολυπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου με διόλες

Οι διόλες περιέχουν δύο ομάδες RO⁻ στο μόριό τους και κατά συνέπεια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποικιλία στους τρόπους ένταξης από τις απλές μονοαλκόολες. Έτσι, έχουν την δυνατότητα να γεφυρώνουν δυο, τρία ή τέσσερα μεταλλικά κέντρα και να οδηγούν σε μεγάλης πυρηνικότητας ενώσεις με ποικιλία αισθητικά όμορφων δομικών πυρήνων.^[194, 195] Οι δομές των ενώσεων που προκύπτουν με τη χρήση των διολών για τη σύνθεση πολυπυρηνικών ενώσεων εξαρτώνται α) από το βαθμό αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, δηλαδή αν πρόκειται να είναι μονοανιοντικός ή διανιοντικός, β) από την παρουσία ή όχι άλλων ομάδων δοτών ηλεκτρονίων στο μόριο του υποκαταστάτη και γ) από την παρουσία άλλων γεφυρωτικών ή/και τερματικών υποκαταστατών όπως είναι τα καρβοξυλικά οξέα ή β-δικετόνες, κλπ. Στο σχήμα **1.40** φαίνονται τέσσερεις τύποι διολών ή οικογενειών διολών οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη σύνθεση ενώσεων 3d μεταλλοϊόντων μετάπτωσης.^[132, 195-199]



Σχήμα 1.40: Μερικά παραδείγματα διολών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλικών ιόντων^[195]

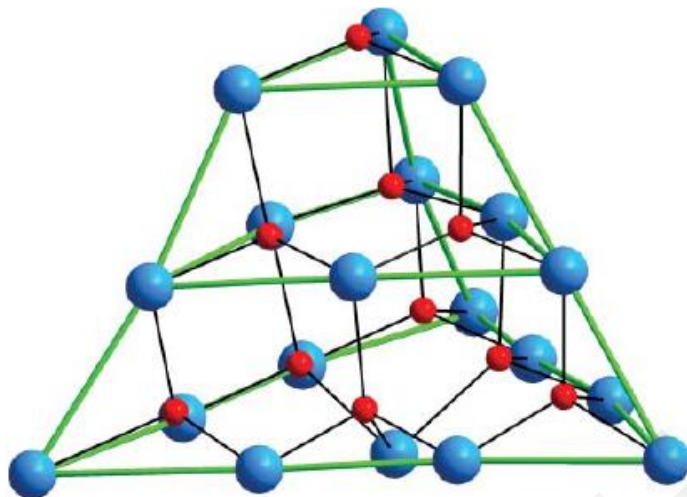
Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών pd^{2-} , pdH , mpd^{2-} , $dmpd^{2-}$, amp^{2-} , $ampH$, και aep^{2-} με τα μεταλλοϊόντα σε διάφορες ενώσεις φαίνονται στο σχήμα 1.41.



Σχήμα 1.41: Τρόποι ένταξης των υποκαταστατών pd^{2-} , pdH , mpd^{2-} , $dmpd^{2-}$, amp^{2-} , $ampH$, και aep^{2-} σε σύμπλοκα 3d παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων μετάπτωσης (όπου: $M = Fe, Co$, $M' = Fe, Mn$, $M'' = Co, Ni$, $R = H, Me$)^[195]

Η πρώτη συστηματική μελέτη της χρήσης της 1,3-προπανοδιόλης και παραγώγων αυτής, όπως πχ 2-βρόμο-2-νίτρο-1,3-προπανοδιόλη, η 2-μέθυλ-1,3-προπανοδιόλη, κλπ για τη σύνθεση νέων πολυμεταλλικών ενώσεων του Mn έγινε από την ομάδα του Α. Ι. Τασιόπουλου. Η συστηματική μελέτη αυτών των υποκαταστατών οδήγησε στην απομόνωση και στον χαρακτηρισμό σημαντικού αριθμού νέων πολυπυρηνικών ενώσεων του μαγγανίου, αρκετές από τις οποίες εμφανίζουν και συμπεριφορά MMM.^[194, 200] Παρακάτω αναφέρονται δύο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα.

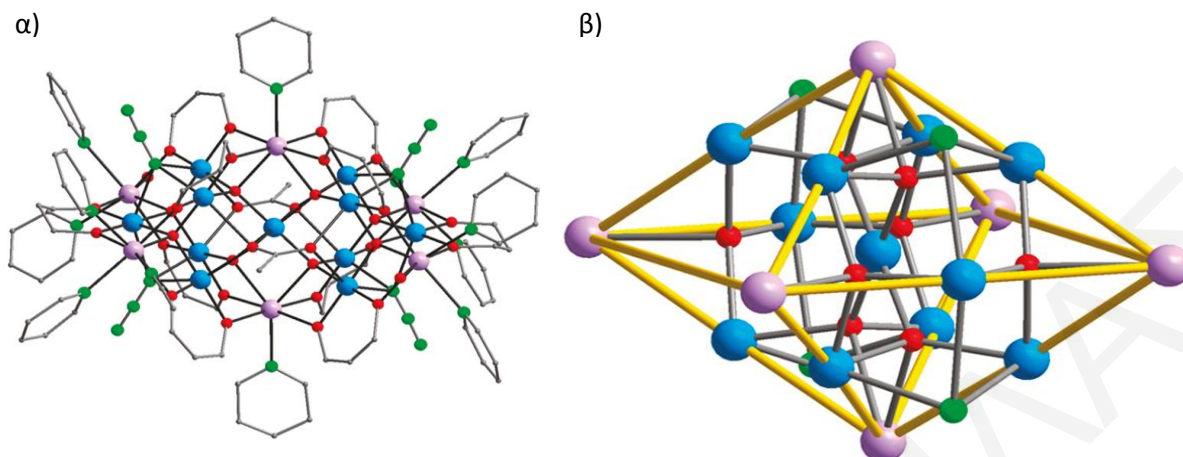
Η πρώτη ένωση που συντέθηκε από τη χρήση του υποκαταστάτη pdH_2 στη χημεία του Mn ήταν η $\{[Mn^{II}_7Mn^{III}_{12}(\mu_3-O)(\mu_4-O)_9(\mu_3-OH)_3(O_2CMe)_9(pd)_9(H_2O)_3](OH)\}_n$.^[195, 200] Η ένωση αυτή είναι ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης που αποτελείται από Mn_{19} επαναλαμβανόμενες μονάδες. Ο δομικός πυρήνας του πολυμερούς αυτού αποτελείται από τρία ισόπλευρα τρίγωνα (σχήμα 1.42) τα οποία τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους. Έξι από τις εννέα ομάδες pd^{2-} εντάσσονται ως υποκαταστάτες με τρόπο ένταξης $\eta^2:\eta^2:\mu_3$ ενώ οι υπόλοιπες υιοθετούν τρόπο ένταξης $\eta^3:\eta^3:\mu_3$.



Σχήμα 1.42: Ο πυρήνας Mn/O του συμπλόκου $\{[Mn^{II}_7Mn^{III}_{12}(\mu_3-O)(\mu_4-O)_9(\mu_3-OH)_3(O_2CMe)_9(pd)_9(H_2O)_3](OH)_n\}$. Οι πράσινες γραμμές που ενώνουν τα μεταλλικά κέντρα Mn μεταξύ τους τονίζουν την τριγωνική πυραμιδική τοπολογία του πυρήνα. Mn κυανό, O κόκκινο.^[200]

Κάθε Mn_{19} επαναλαμβανόμενη μονάδα συνδέεται μέσω $\mu_3-O_2CMe^-$ υποκαταστατών με ένα ιόν Na^+ το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με άλλες γειτονικές Mn_{19} μονάδες μέσω $\mu_3-O_2CMe^-$ υποκαταστατών. Οι Mn_{19} μονάδες ενωνονται με γειτονικές μονάδες και απευθείας μέσω $\mu_3-O_2CMe^-$ υποκαταστατών οδηγώντας έτσι σε ένα 3-D πολυμερές ένταξης το οποίο εμπεριέχει μεγάλα κανάλια διαστάσεων $12 \times 16 \text{ \AA}^2$. Η κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης αυτής εμφανίζει μεγάλη τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 23/2$ καθώς και συμπεριφορά MMM.

Ένα δεύτερο παράδειγμα πολυπυρηνικής ένωσης του Mn με υποκαταστάτη την διανιονική μορφή της pdH_2 είναι η δεκαεπταπυρηνική πλειάδα $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CMe)_2(pd)_{10}(py)_{10}(MeCN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$.^[201] Η κρυσταλλική της δομή παρουσιάζεται στο σχήμα 1.43. Τα 17 άτομα Mn ενώνονται μέσω 8 μ_4-O^{2-} και 4 μ_3-N_3 . Επίσης υπάρχουν ενταγμένα στην ένωση 10 pd^{2-} και 2 καρβοξυλάτο γεφυρωτικοί υποκαταστάτες. Τη σφαίρα ένταξης των ατόμων Mn συμπληρώνουν τερματικά ενταγμένα μόρια py .

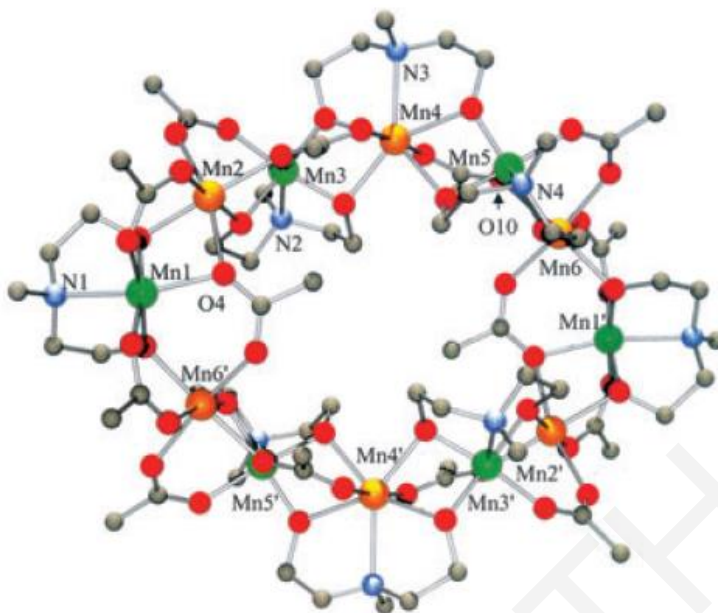


Σχήμα 1.43: α) Η μοριακή δομή (επάνω) και β) ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CMe)_2(pd)_{10}(py)_{10}(MeCN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$. Οι κίτρινες γραμμές που ενώνουν τα μεταλλικά κέντρα Mn μεταξύ τους τονίζουν την οκταεδρική τοπολογία του πυρήνα.^[201]

Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $[Mn_{17}O_8(N_3)_4(O_2CMe)_2(pd)_{10}(py)_{10}(MeCN)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ έχει τοπολογία οκτάεδρου, όπως φαίνεται στο σχήμα **1.43**. Το οκτάεδρο αποτελείται από 5 παράλληλες δομικές υπομονάδες που περιέχουν 1,4,7,4 και 1 ιόντα Mn αντίστοιχα.

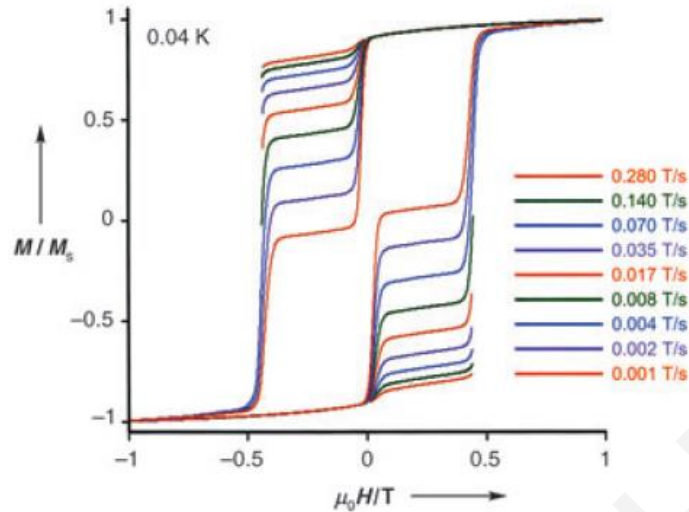
Μαγνητική μελέτη του συμπλόκου αποκάλυψε ότι η βασική κατάσταση του σπιν είναι $S = 37$ και επίσης εμφανίζει συμπεριφορά MMM. Κατά συνέπεια πρόκειται για τον MMM με την υψηλότερη βασική κατάσταση του σπιν που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα.

Μια άλλη κατηγορία διολών που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων είναι η διαιθανολαμίνη καθώς και διάφορα παράγωγα αυτής.^[35, 202-204] Μια από τις ενώσεις αυτές είναι ο μοριακός δακτύλιος $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$ (mda^{2-} ανιόν της N-μέθυλοδιαιθανολαμίνης) (σχήμα **1.44**) ο οποίος εμφανίζει και αρκετά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Η κρυσταλλική της δομή αποτελείται από 6 Mn^{II} και 6 Mn^{III} τοποθετημένα εναλλάξ στην περίμετρο ενός δακτυλίου. Τα 12 ιόντα Mn συνδέονται μέσω 8 ιόντων mda^{2-} και 14 καρβοξυλάτο ομάδων. Οι υποκαταστάτες mda^{2-} καταλαμβάνουν εναλλακτικά αξονική και ισημερινή θέση ως προς το επίπεδο του δακτυλίου. Τα ιόντα $CH_3CO_2^-$ υιοθετούν τους τρόπους ένταξης $\eta^1:\eta^2:\mu_3$ και $\eta^1:\eta^1:\mu$. Όλα τα ιόντα Mn έχουν αριθμό ένταξης 6 με παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία εκτός από τα $Mn4$ και $Mn4'$ που είναι επταενταγμένα με παραμορφωμένη πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία.



Σχήμα 1.44: Η μοριακή δομή της ένωσης $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$. Mn^{II} πορτοκαλί, Mn^{III} πράσινο, O κόκκινο, N μπλε.

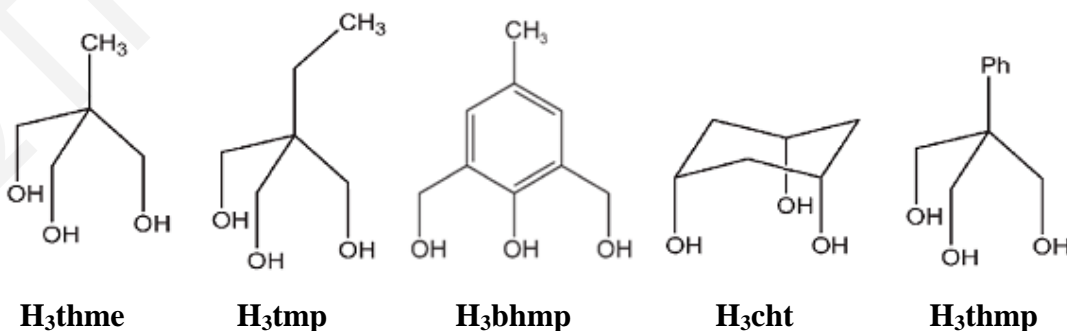
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$ στο εύρος θερμοκρασιών 300 - 1.8 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας (T) και σε T = 5 K ισούται με $34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, γεγονός που υποδεικνύει υψηλή τιμή βασικής κατάστασης του σπιν. Η τιμή αυτή προσδιορίστηκε με προσαρμογή των δεδομένων της μαγνήτισης που συλλέχθηκαν σε εύρος πεδίων και θερμοκρασιών 0.1-3 T και 1.8-10 K, αντίστοιχα, σε κατάλληλη θεωρητική εξίσωση και βρέθηκε να είναι ίση με $S = 7$ ($g = 1.91$, $D = -0.37 \text{ cm}^{-1}$). Ακολούθως, παραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου οπότε και παρατηρήθηκαν «εκτός φάσεως» κορυφές, που αποτελούν ισχυρή ένδειξη ότι η ένωση είναι MMM. Για να επιβεβαιωθεί αυτό πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνήτισης παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (σχήμα 1.45) σε μονοκρυστάλλους της ένωσης $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$ σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά τις μελέτες αυτές, παρατηρήθηκαν βρόγχοι υστέρησης που είναι η διαγνωστική ιδιότητα των MMM. Κατά συνέπεια η ένωση $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$ είναι ένας σπάνιος MMM με τοπολογία δακτυλίου.



Σχήμα 1.45: Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης (M/M_s) συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ($\mu_0 H$), σε $T = 0.04$ K, σε μονοκρυστάλλο του συμπλόκου $[Mn_{12}(mda)_8(CH_3CO_2)_{14}]$.

1.4.3 Πολυπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου με τριόλες

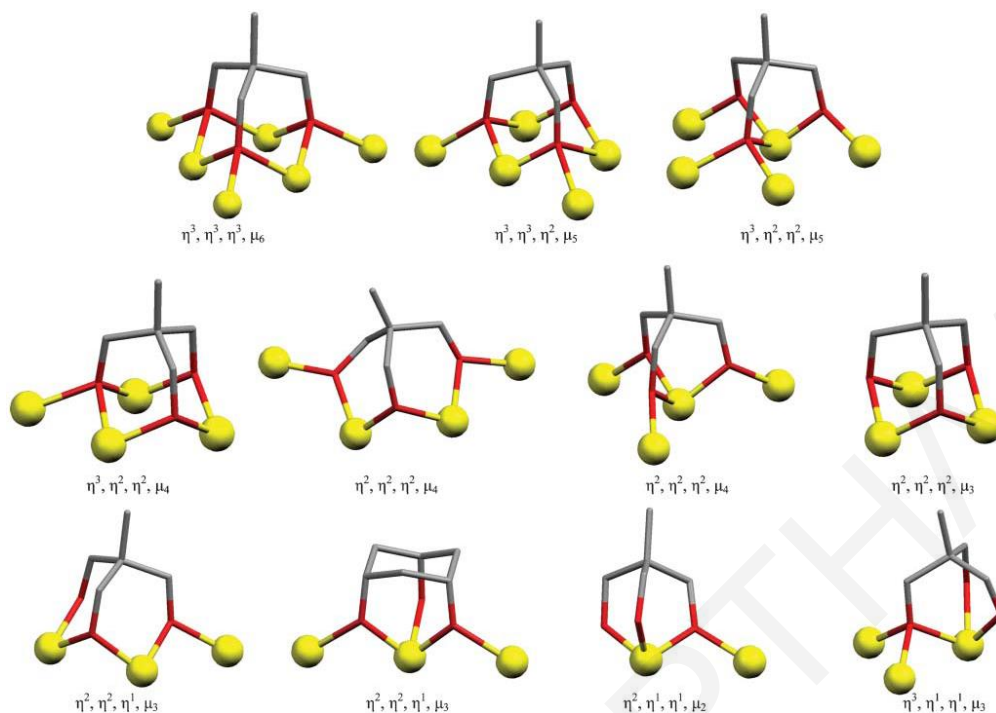
Μια σημαντική κατηγορία υποκαταστατών με αλκοξο-ομάδες που χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση ενώσεων του μαγγανίου αλλά και γενικά στη σύνθεση ενώσεων 3d μετάλλων μετάπτωσης είναι οι τριόλες. Κάποια παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών είναι οι αλειφατικές τριόλες 1,1,1-τρις(υδροξυμέθυλο)αιθάνιο (H_3thme), 1,1,1-τρις(υδροξυμέθυλο)προπάνιο (H_3tmp), *cis,cis*-1,3,5-κυκλοεξανοτριόλη (H_3cht), 1,1,1-τρις(υδροξυμέθυλο)τολουόλιο (H_3thmp)^[205-210] και η αρωματική τριόλη 2,6-δισ(υδροξυμέθυλο)-4-μέθυλ-φαινόλη (H_3bhmp) (σχήμα **1.46**).^[211] Οι τριόλες έχουν τρεις αλκοξο ομάδες και μπορούν να ενωθούν με μεταλλοϊόντα με ποικίλους τρόπους και να οδηγήσουν έτσι σε μεταλλικές πλειάδες με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές.



Σχήμα 1.46: Μερικές τριόλες που χρησιμοποιούνται στη χημεία πολυμεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου^[205-211]

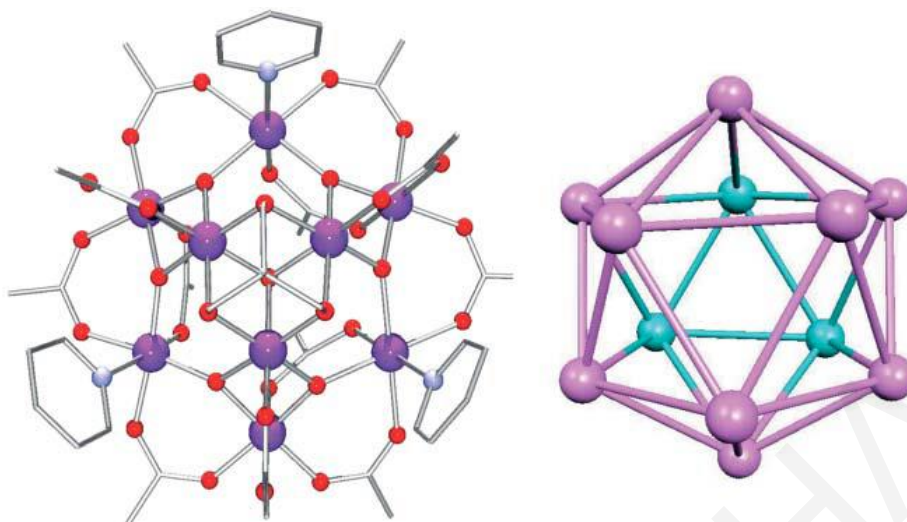
Γενικά η χρήση τριολών στη χημεία μεταλλικών πλειάδων και MMM είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη με αποτέλεσμα να έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί σημαντικός αριθμός ενώσεων με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες. Στη συνέχεια θα γίνει αναφορά στους τρόπους ένταξης των υποκαταστατών αυτών, καθώς και μία συσχέτιση μεταξύ των τρόπων ένταξης που υιοθετούν οι υποκαταστάτες με τη συνολική τοπολογία των μεταλλοϊόντων και θα περιγραφούν χαρακτηριστικές πολυμεταλλικές ενώσεις που έχουν συντεθεί με τέτοιους υποκαταστάτες.

Μερικοί ενδεικτικοί τρόποι ένταξης που υιοθετούν αυτοί οι «τριποδικοί» υποκαταστάτες φαίνονται στο σχήμα **1.47**. Όταν είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι, οδηγούν στο σχηματισμό τοπολογιών, όπως α) ραβδόσχημα πενταμερή που περιέχουν τρεις τριγωνικές διαμορφώσεις όταν ο υποκαταστάτης υιοθετεί μοτίβο ένταξης $\eta^3:\eta^3:\eta^2:\mu_5$ ή $\eta^3:\eta^2:\eta^2:\mu_5$,^[205, 212, 213] β) «ρόμβος» που περιέχει δυο τριγωνικές διαμορφώσεις που μοιράζονται μια πλευρά και ο υποκαταστάτης υιοθετεί μοτίβο ένταξης $\eta^3:\eta^2:\eta^2:\mu_4$ ^[205, 214, 215] γ) ένα κεντρωμένο $[M_4]$ όπου ο υποκαταστάτης υιοθετεί μοτίβο ένταξης $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_4$ ^[216] και δ) ένα απλό τρίγωνο $[M_3]$ όπου ο υποκαταστάτης υιοθετεί μοτίβο ένταξης $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_3$ ^[205, 217-219]. Όταν οι τριποδικοί υποκαταστάτες είναι δι- ή μόνο αποπρωτονιωμένοι, τα μεταλλικά κέντρα στα οποία είναι ενταγμένοι οι υποκαταστάτες διευθετούνται σε γραμμική τοπολογία και οι υποκαταστάτες εντάσσονται κατα τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\mu_3$, $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$, $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_2$ και $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ ^[205, 220].



Σχήμα 1.47: Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων ένταξης διαφόρων τριολών (όπου η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των μεταλλικών κέντρων που εντάσσονται με το κάθε οξυγόνο της τριόλης, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό των μεταλλικών κέντρων που εντάσσονται με την τριόλη). Μέταλλο = κίτρινο, Οξυγόνο = κόκκινο, Άνθρακας = γκριζο.

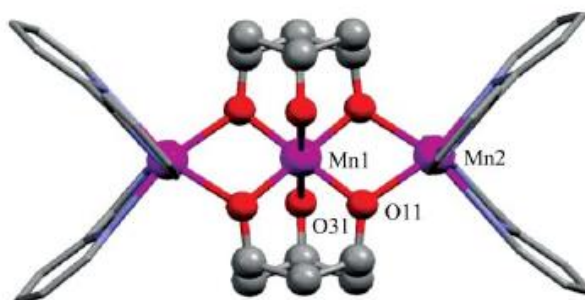
Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ένωσης που περιέχει ενταγμένο υποκαταστάτη τριόλη και συγκεκριμένα την τριόλη H_3thme είναι η $[Mn_9O_7(O_2CMe)_{11}(thme)(py)_3(H_2O)_2]$ η δομή της οποίας φαίνεται στο σχήμα **1.48α**.^[205, 218] Ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης αυτής περιέχει δέκα τριγωνικές δομικές υπομονάδες με κοινές πλευρές και μπορεί να περιγραφεί ως ένα τέλειο ισοοκτάεδρο (σχήμα **1.48β**). Ο κεντρικός $[Mn^{IV}_3Mn^{III}_4Mn^{II}_2O_7]^{14+}$ πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως ένας δακτύλιος $[Mn^{III}_4Mn^{II}_2O_6]^{4+}$ όπου εδράζεται ένας μικρότερος $[Mn^{IV}_3O]^{10+}$ δακτύλιος. Οι κυρίαρχες αντιοξειδωτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn^{IV} του δακτυλίου $[Mn^{IV}_3O]^{10+}$ και των ιόντων Mn^{III} και Mn^{II} του $[Mn^{III}_4Mn^{II}_2O_6]^{4+}$ οδηγούν σε τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 17/2$ και τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας $D = -0,29 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 1.48: **α)** Δομή και **β)** μεταλλικός σκελετός της ένωσης $[Mn_9O_7(O_2CMe)_{11}(thme)(py)_3(H_2O)_2]$.^[218]

Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα ένωσης με υποκαταστάτη τριόλη είναι και η τριπυρηνική ένωση $[Mn_3(Hcht)_2(bpy)_4](ClO_4)_2$ ^[205, 221] με υποκαταστάτη την *cis,cis*-1,3,5-κυκλοεξανετριόλη (H_3cht).

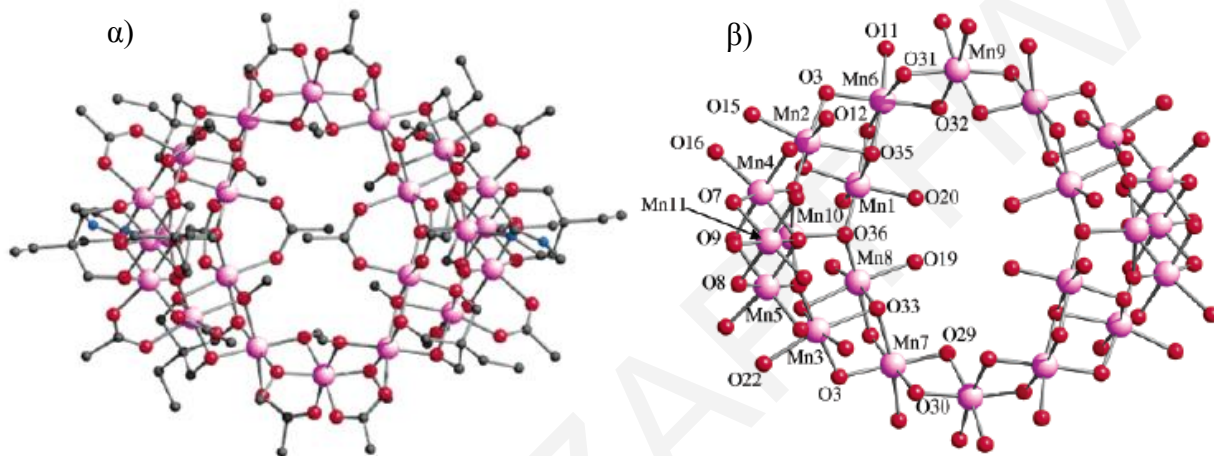
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Mn_3(Hcht)_2(bpy)_4](ClO_4)_2$ φαίνεται στο σχήμα **1.49**. Ο πυρήνας του αποτελείται από μία γραμμική μονάδα $[Mn^{III}Mn^{II}_2O_4]^{3+}$ στην οποία τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων μ_2 -γεφυρών οξυγόνου από τους μερικώς αποπρωτονιωμένους υποκαταστατές $Hcht^{2-}$. Το Mn1 βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +3 ενώ τα O31 και O31' των υποκαταστατών που είναι ενωμένα με αυτό είναι πρωτονιωμένα. Τα Mn^{2+} υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία και η σφαίρα ένταξής τους συμπληρώνεται με δύο χηλικά μόρια 2,2'-διπυριδίνης.



Σχήμα 1.49: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Mn_3(Hcht)_2(bpy)_4](ClO_4)_2$.^[221]

Τα μεταλλικά κέντρα μαγγανίου της ένωσης αυτής αλληλεπιδρούν σιδηρομαγνητικά μεταξύ τους έχοντας ως αποτέλεσμα τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 7$ ενώ η τιμή του D είναι -0.17cm^{-1} .

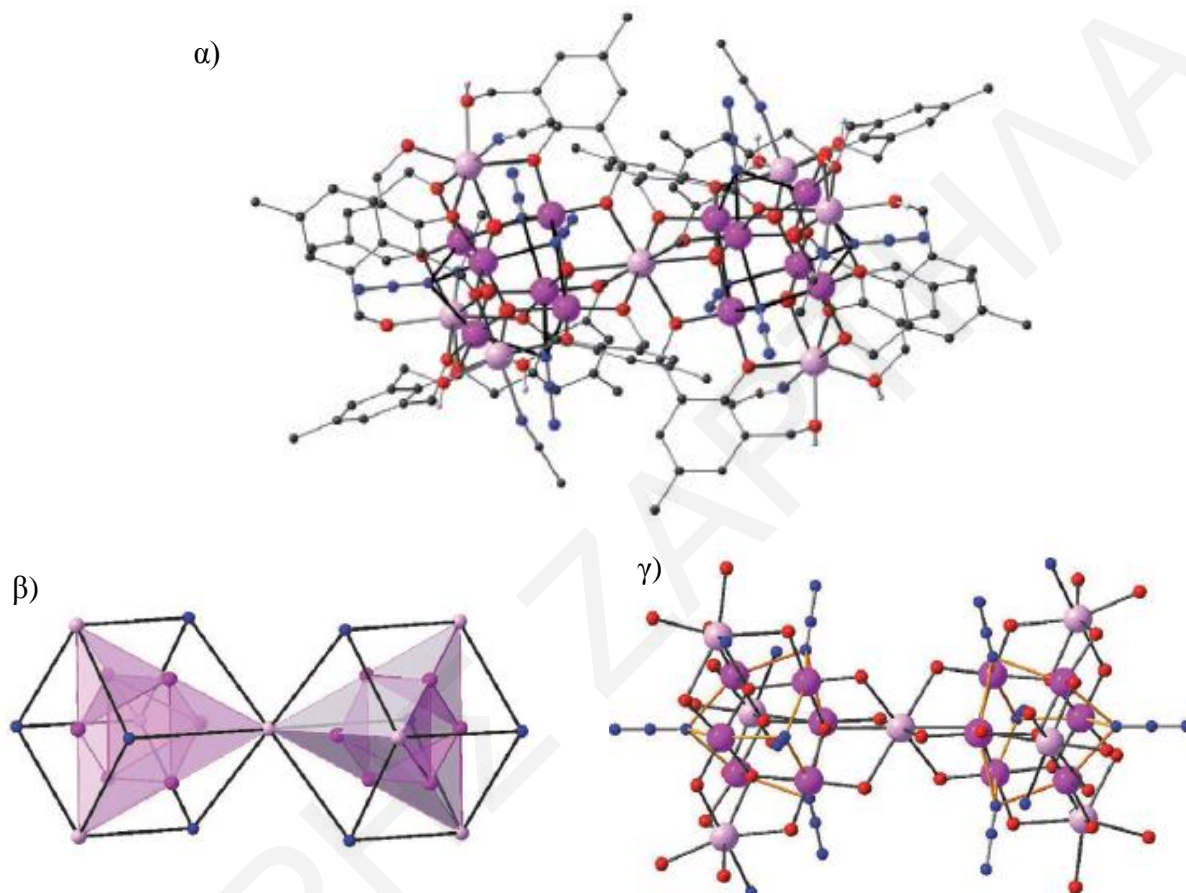
Ένα τρίτο παράδειγμα συμπλόκου με υποκαταστάτη τριόλη είναι και το $[\text{Mn}_{22}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{14}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{tmp})_8(\text{HIm})_2]$ ^[205, 222] του οποίου η κρυσταλλική δομή φαίνεται στο σχήμα **1.50**



Σχήμα 1.50: α) Δομή και β) ο κεντρικός πυρήνας $[\text{Mn}_{16}\text{O}_{30}]$ του συμπλόκου $[\text{Mn}_{22}\text{O}_6(\text{OCH}_3)_{14}(\text{OOCCH}_3)_{16}(\text{tmp})_8(\text{HIm})_2]$.^[222]

Το σύμπλοκο αυτό αποτελείται από ένα κεντρικό πυρήνα $[\text{Mn}_{16}\text{O}_{30}]$ που έχει σχήμα τροχού και από δύο δομικές υπομονάδες $[\text{Mn}_3\text{O}_4]$ που είναι συνδεδεμένες με τον κεντρικό πυρήνα και βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο αυτού (σχήμα **1.50**). Τα ιόντα μαγγανίου του κεντρικού πυρήνα είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία εκτός από το Mn_{10} που βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση +2 και είναι τετραεδρικό. Οι περιφερειακές δομικές μονάδες περιέχουν ένα Mn^{4+} και δύο Mn^{3+} ιόντα. Οκτώ από τα ιόντα MeO^- ενώνουν τα δέκα εσωτερικά άτομα μαγγανίου $[\text{Mn}_{10}]$ δρώντας ως μ_2 -γέφυρες, ενώ τα υπόλοιπα έξι MeO^- δρουν ως μ_3 -γέφυρες. Τα μόρια των τριαλκοολών είναι πλήρως αποπρωτονιωμένα (tmp^{3-}). Έξι απ' αυτά δρουν ως μ_2 -γέφυρες, ενώ τα άλλα δύο προσδένονται τερματικά. Τα 16 ιόντα MeCO_2^- εντάσσονται ως διδοτικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες και τα δύο ιμιδαζόλια εντάσσονται τερματικά. Μετά από μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν για το σύμπλοκο αυτό προέκυψε ότι έχει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 10$ και μαγνητική ανισοτροπία $D = -0.10\text{cm}^{-1}$.

Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{19}\text{O}_8(\text{N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ^[211] όπου HL^{2-} = το διανιόν της 2,6-δισ(υδροξυμεθυλ)-4-μεθυλφαινόλης (H_3bhmpr), έχει τη μεγαλύτερη μέχρι σήμερα τιμή σπιν στη βασική κατάσταση, $S = 83/2$. Στο σχήμα **1.51** φαίνεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου αυτού. Αποτελείται από 7 ιόντα Mn^{2+} και 12 ιόντα Mn^{3+} .



Σχήμα 1.51: α) Η κρυσταλλική δομή, β) ο πυρήνας του συμπλόκου με έμφαση στην γεωμετρία και γ) ο πυρήνας του συμπλόκου με έμφαση στις επιμηκύνσεις δεσμών λόγω Jahn-Teller (κίτρινοι δεσμοί).^[211]

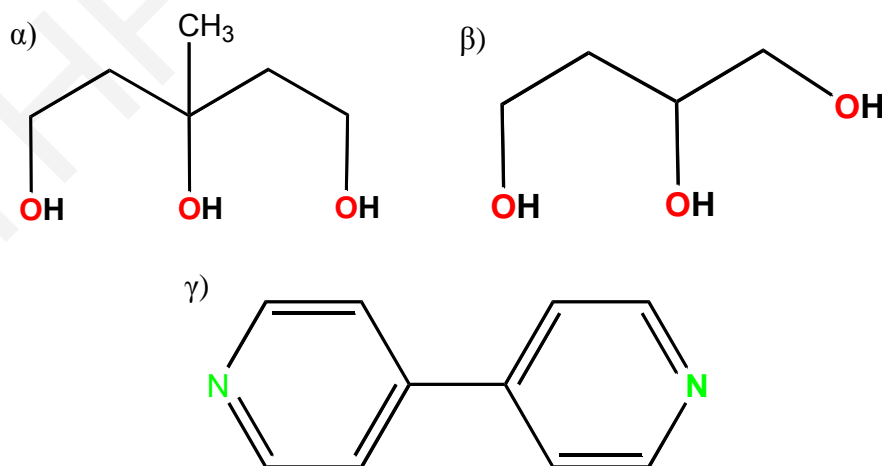
Ο πυρήνας του (σχήμα **1.51β**) συνίσταται από δύο κυβικές υπομονάδες Mn_9 που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός ιόντος Mn^{2+} . Τα μεταλλικά κέντρα ενώνονται μεταξύ τους μέσω οκτώ γεφυρών $\text{m}_4\text{-O}$ και οκτώ $\text{m}_3, \text{n}^1\text{-N}_3$. Τα ιόντα Mn^{3+} παρουσιάζουν το φαινόμενο Jahn-Teller (οι άξονες Jahn-Teller φαίνονται στο σχήμα **1.51α** με κίτρινο χρώμα). Στην πολυμεταλλική αυτή πλειάδα επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις με το σπιν στη βασική κατάσταση να έχει τιμή $S = 83/2$.

1.5 Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των Αποτελεσμάτων

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα υποκεφάλαια της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, η σύνθεση πολυμερικών ενώσεων ένταξης καθώς και πολυμεταλλικών πλειάδων, παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων αποτελεί έναν από τους κυριότερους στόχους πολλών ερευνητικών ομάδων ανα το παγκόσμιο για λόγους που αφορούν τις ιδιότητες που μπορεί να έχουν τέτοιες ενώσεις και τις πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύνθεση πολυμερών ενώσεων ένταξης, αλλά και πολυμεταλλικών πλειάδων που περιέχουν μαγγάνιο στη δομή τους, διότι τέτοιες ενώσεις παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το γεγονός ότι η πλειοψηφία των ενώσεων με συμπεριφορά MMM και MMA προέρχονται από τη χημεία του μαγγανίου. Μια αρκετά διαδεδομένη συνθετική στρατηγική για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης περιλαμβάνει τη χρήση διαφόρων πολυολών.

Στην παρούσα εργασία ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση και μελέτη πολυμεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης με τη χρήση αλειφατικών τριολών, της 3-μέθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλης και της 1,2,4-βουτανοτριόλης. Επίσης, σε αρκετά μικρότερο βαθμό ασχοληθήκαμε με τη σύνδεση προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων με τη χρήση του υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη με στόχο το σχηματισμό πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης.

Πιο κάτω φαίνονται σχηματικά οι δομές των υποκαταστατών αυτών (σχήμα 1.52).



Σχήμα 1.52: Σχηματική αναπαράσταση των δομών των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία: **α)** 1,3,5-πεντανοτριόλη, **β)** 1,2,4-βουτανοτριόλη και **γ)** 4,4'-διπυριδίνη.

Όπως φαίνεται και στο πιο πάνω σχήμα, ο υποκαταστάτης 3-μέθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλη είναι μια αλειφατική τριόλη που περιέχει τρεις –OH ομάδες στους άνθρακες C1, C3, και C5. Στον άνθρακα C3 βρίσκεται και μια μεθυλομάδα. Όταν γεφυρώνει τα μεταλλοϊόντα μέσω και των τριών ατόμων οξυγόνου που διαθέτει σχηματίζονται δυο εξαμελείς χηλικοί δακτύλιοι. Ο υποκαταστάτης 1,2,4-βουτανοτριόλη είναι και αυτός μια αλειφατική τριόλη η οποία διαφέρει από την 1,3,5-πεντανοτριόλη στο ότι στον C3 δεν έχει μεθυλομάδα, ενώ υπολείπεται και ένα άτομο άνθρακα στην κεντρική ανθρακική αλυσίδα της και όταν γεφυρώνει μεταλλοϊόντα μέσω και των τριών ατόμων οξυγόνου που διαθέτει σχηματίζεται ένας εξαμελής και ένας πενταμελής δακτύλιος. Τέλος η 4,4'-διπυριδίνη είναι ένας γεφυρωτικός υποκαταστάτης που έχει άτομα δότες αζώτου τα οποία βρίσκονται σε αντιδιαμετρικές θέσεις μεταξύ τους, και έτσι μπορούν να γεφυρώσουν μεταλλικές πλειάδες και να οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι λοιπόν έχει μεγάλο ενδιαφέρον η χρήση των πιο πάνω υποκαταστατών διότι είναι πιθανόν να οδηγούν σε μονο- ή/και πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης καθώς και σε πολυμεταλλικές πλειάδες ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, που ενδέχεται να έχουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Σημειώνεται ότι ο υποκαταστάτης 3-μέθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλη έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα για τη σύνθεση νέων συμπλόκων ενώσεων καθώς έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μόνο μια δεκαμεταλλική πλειάδα του μαγγανίου $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4(\mu_3-O)_4(HL)_6(\mu_3-N_3)_3(\mu_3-Br)(Br)](N_3)_{0.7}(Br)_{0.3} \cdot 3MeCN \cdot 2MeOH$ που να περιέχει ενταγμένο το συγκεκριμένο υποκαταστάτη.^[223] Η παραπάνω ένωση μάλιστα αναφέρθηκε κατά τη διάρκεια της συγγραφής της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής. Επίσης με τον υποκαταστάτη 1,2,4-βουτανοτριόλη δεν έχει αναφερθεί κάποια ένωση μέχρι σήμερα. Η παρούσα εργασία λοιπόν αποτελεί την πρώτη συστηματική μελέτη της χρήσης των υποκαταστατών 3-μέθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλη και 1,2,4-βουτανοτριόλη. Στη συνέχεια θα συζητηθεί η σύνθεση, ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός και η μελέτη με φασματοσκοπία υπερύθρου των ενώσεων που συντέθηκαν. Επίσης, θα περιγραφούν οι μαγνητικές ιδιότητες των περισσότερων από αυτές τις ενώσεις.

Οι εικοσιπέντε ενώσεις που προέκυψαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, έχουν διαχωριστεί με κριτήριο συγκεκριμένα χαρακτηριστικά της δομής τους, όπως για παράδειγμα αν είναι πολυμερή ένταξης ή μεταλλικές πλειάδες, αν είναι ομομεταλλικές ή ετερομεταλλικές τους υποκαταστάτες που έχουν ενταγμένους, κλπ.

Οι ενώσεις που περιγράφονται ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες: **α)** μεταλλικές πλειάδες του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H_3mptl , **β)** μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης του μαγγανίου που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}_2$ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, **γ)** μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}$ γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, **δ)** ετερομεταλλικά μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης Mn/Ln που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Ln^{III}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, **ε)** Ετερομεταλλικές Mn/Cu ενώσεις με τους υποκαταστάτες H_3mptl και H_3btl και **στ)** άλλα πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης που δεν περιλαμβάνονται στις παραπάνω κατηγορίες. Η τελευταία ομάδα ενώσεων περιλαμβάνει ένα μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης που αποτελείται από $[Mn_3O(PhCO_2)_7]$ μονάδες που ενώνονται μέσω 4,4'-bpy και ένα δισδιάστατο πολυμερές ένταξης που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες με χημικό τύπο $[Mn_3^{III}Mn^{II}(O_2CEt)_4(N(CN)_2)_2(mptl)_2(MeOH)_4]_n$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή των πειραματικών πορειών που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των νέων ενώσεων καθώς και των πειραματικών συνθηκών για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό τους.

2.1 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

Οι ενώσεις $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Οξικό μαγγάνιο (II)), KMnO_4 (υπερμαγγανικό κάλιο), $[\text{MnBr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (βρωμιούχο μαγγάνιο (II)), MnCO_3 (ανθρακικό μαγγάνιο (II)), MnCl_2 (χλωριούχο μαγγάνιο (II)), $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό μαγγάνιο (II)), $[\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (υπερχλωρικό μαγγάνιο (II)), $[\text{MnSO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (θειικό μαγγάνιο (II)), $[\text{FeSO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (θειικός σίδηρος (II)), $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικός σίδηρος (III)), FeCl_3 (χλωριούχος σίδηρος (III)), $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (υπερχλωρικός σίδηρος (III)), CuCl_2 (χλωριούχος χαλκός (II)), $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικός χαλκός (II)), $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (υπερχλωρικός χαλκός (II)), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (οξικός χαλκός (II)), $[\text{NiCl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (χλωριούχο νικέλιο (II)), $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (υπερχλωρικό νικέλιο (II)), $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (οξικό νικέλιο (II)), $[\text{Co}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (υπερχλωρικό κοβάλτιο (II)), $[\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (οξικό κοβάλτιο (II)), $[\text{Sm}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (οξικό σαμάριο (III)), $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό σαμάριο (III)), $[\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (θειικό σαμάριο (III)), $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό όλμιο (III)), $[\text{Gd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (οξικό γαδολίνιο (III)), $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό γαδολίνιο (III)), $[\text{Dy}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (οξικό δυσπρόσιο (III)), $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό δυσπρόσιο (III)), $[\text{Nd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (οξικό νεοδύμιο (III)), $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό νεοδύμιο (III)), $[\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (οξικό υτέρβιο (III)), $[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό υτέρβιο (III)), $[\text{YbCl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (χλωριούχο υτέρβιο (III)), $[\text{La}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (νιτρικό λανθάνιο (III)), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (θειικό δημήτριο (III)), $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο (IV)), άλατα νατρίου όπως $[(\text{Na}^+) - \text{υπερχλωρικό} (\text{ClO}_4^-), \text{αζίδιο} (\text{N}_3^-), \text{κβανιούχο} (\text{CN}^-), \text{κβανικό} (\text{OCN}^-), \text{δικβαναμίδιο} ([\text{N}(\text{CN})_2]^-), \text{οξικό} (\text{O}_2\text{CCH}_3^-), \text{ανθρακικό} (\text{CO}_3^{2-}), \text{θειοκβανιούχο} (\text{SCN}^-), \text{ιωδιούχο} (\text{I}^-), \text{μεθοξειδίο} (\text{OCH}_3^-), \text{βενζοϊκό} (\text{PhCOO}^-)]$, άλατα καλίου $[(\text{K}^+) - \text{υπερχλωρικό} (\text{ClO}_4^-), \text{κβανιούχο} (\text{CN}^-), \text{κβανικό} (\text{OCN}^-), \text{όξινο ανθρακικό} (\text{HCO}_3^-), \text{θειοκβανιούχο} (\text{SCN}^-), \text{ιωδιούχο} (\text{I}^-)]$, Et_3N (τριαιθυλαμίνη), *py* (πυριδίνη), *πιπεριδίνη*, CH_3COOH (οξικό οξύ), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (προπιονικό οξύ), PhCOOH (βενζοϊκό οξύ), 2,2'-*bipy* (2,2'-διπυριδίνη), H_3mptl (3-μεθυλ-1,3,5-πεντανοτριόλη), 4,4'-*bipy* (4,4'-διπυριδίνη), H_3btl (1,2,4-

βουτανοτριόλη) και 1,2,3-προπανοτριόλη (H_3ptl) αγοράστηκαν από το εμπόριο (Aldrich, Merck, Sigma) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Οι ενώσεις $(Bu^n_4N)MnO_4$, $Mn(O_2CCH_2CH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(O_2CPh)_2 \cdot 4H_2O$, $\{[(Mn(OH)(O_2CCH_3)_2) \cdot (H_2O) \cdot (CH_3CO_2H)]_n\}$, $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot py$, $[Mn_3O(O_2CCH_2CH_3)_6(py)_3] \cdot ClO_4$, $[Mn_3O(O_2CC(CH_3)_3)_6(py)_3]$, $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(py)_3] \cdot ClO_4$, $[Mn_3O(O_2CCH_3)_6(HIm)_3] \cdot O_2CMe \cdot DMF$, $[Mn_3O(O_2CPh)_6(py)_2(H_2O)] \cdot 0.5CH_3CN$, $[Mn_4O_2(O_2CCH_3)_7(bipy)_2] \cdot ClO_4 \cdot H_2O$, $(Bu^n_4N)[Mn_4O_2(O_2CPh)_9(H_2O)]$, $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$ παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας συνθετικές μεθόδους γνωστές από τη βιβλιογραφία.^[6, 224-230]

Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, όπως CH_3CN (ακετονιτρίλιο), CH_2Cl_2 (διχλωρομεθάνιο), CH_3COCH_3 (ακετόνη), CH_3OH (μεθανόλη), CH_3CH_2OH (αιθανόλη), ισοπροπανόλη, Et_2O (αιθέρας), εξάνιο, επάνιο ήταν καθαρότητας pro analysis, αγοράστηκαν από τις εταιρείες Aldrich και Merck και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων

2.2.1 Σύνθεση μεταλλικών πλειάδων του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H_3mptl



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[Mn_3O(O_2CCMe_3)_6(py)_3]$ (0.200 g, 0.195 mmol) σε 15 ml μίγματος MeCN/py (3:1, 15/5 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.052 g, 0.390 mmol) σε 5 ml μίγματος MeCN/py (3:1, 15/5 ml). Στη συνέχεια, προστέθηκε υπό ανάδευση Me_4NOH (0.071 g, 0.390 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα. Το βαθύ κόκκινο διάλυμα που προέκυψε διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές εβδομάδες σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης $1 \cdot 2py \cdot 3.6MeCN$ κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 40%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $Mn_{15}C_{104}H_{195}O_{51}N_4 \cdot 1 \cdot 2py \cdot H_2O$. Υπολογίστηκε: C 38.02, H 6.02, N 1.85 Βρέθηκε: C

38.11, H 6.31, N 1.69. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2926 (mw), 2912 (mw), 2857 (w), 1543 (s), 1475 (sm), 1406 (sm), 1358 (sm), 1213 (s), 1119 (s), 1069 (s), 928 (sm), 866 (sm), 694 (s), 608 (mw), 553 (sm).

$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{py})_6]$ [2]

Άχρωμο διάλυμα του υποκαταστάτη H_3mptl (0.042 g, 0.32 mmol) σε MeCN/py (v/v 20/3; 10 mL) προστέθηκε σε ένα πορτοκαλί διάλυμα του $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.200 g, 0.82 mmol) σε MeCN/py (v/v 20/3; 10 mL). Το κοκκίνο-πορτοκαλί διάλυμα που προέκυψε αναδεύτηκε για 30 λεπτά περίπου σε θερμοκρασία δωματίου. Μικρή ποσότητα αδιάλυτου υλικού απομακρύνθηκε με διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε κλειστή φιάλη. Μετά από 10 μέρες περίπου, προέκυψαν κόκκινο-καφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης $2 \cdot 3\text{MeCN}$ κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Η απόδοση ήταν 55%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_{12}\text{C}_{90}\text{H}_{134}\text{N}_6\text{O}_{43} \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Υπολογίστηκε: C 40.84, H 5.10, N 3.17. Βρέθηκε: C 41.05, H 4.86, N 3.30. Επιλεγμένα IR δεδομένα (cm^{-1}): 2920 (sm), 2847 (m), 1558 (s), 1408 (s), 1286 (w), 1182 (mw), 1124 (s), 1074 (s), 933 (s), 874 (s), 743 (w), 662 (s), 581 (s), 449 (w).

2.2.2 Σύνθεση νέων Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4]_n$ [3]_n

Στο υπό ανάδευση διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml) προστέθηκαν διαυγές διάλυμα του υποκαταστάτη H_3mptl (0.189 g, 1.409 mmol) σε MeOH (5 ml) και στερεό NaN_3 (0.275 g, 4.230 mmol) και το κοκκίνο-καφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για ~ 25 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές μέρες προέκυψαν κρύσταλλοι της ένωσης [3]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeOH και Et₂O και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν ~30%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_4\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{14}$, [3]_n Υπολογίστηκε: C 29.57, H 5.46, N 10.35,

Βρέθηκε: C 29.58, H 5.52, N 10.27. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2985$ (w), 2936 (w), 2864 (w), 2075 (s), 1559 (sm), 1425 (m), 1339 (w), 1184 (w), 1122 (sm), 1071 (sm), 1014 (w), 933 (m), 874 (m), 744 (w), 667 (w), 590 (m), 527 (mw) 453 (w).

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{Cl})_2(\text{MeOH})_4]_n$ [**4**]_n

Στο υπό ανάδευση διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml) προστέθηκαν διαυγές διάλυμα του υποκαταστάτη H_3mptl (0.063 g, 0.470 mmol) σε MeOH (5 ml) και στερεό $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.047 g, 0.237 mmol) και το κοκκινοκαφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για ~ 20 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές μέρες προέκυψαν κρύσταλλοι της ένωσης [**4**]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeOH και Et₂O και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν 30%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_4\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_{14}\text{Cl}_2$, [**4**]_n Υπολογίστηκε: C 30.06, H 5.55 Βρέθηκε: C 29.80, H, 5.50, Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2989 (w), 2944 (w), 2865 (w), 1567(s), 1430 (sm), 1369 (w), 1294 (w), 1188 (w), 1124 (m), 1073 (m), 1058 (w), 938 (m), 877 (m), 746 (w), 667 (w), 665 (m), 567 (m) 531 (w).

$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4]_n$ [**5**]_n

Στο διαυγές διάλυμα του MnCl_2 (0.130 g, 1.00 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση EtCO₂H (0.151 ml, 2.00 mmol). Στο απαλό κίτρινου χρώματος διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε ένα άχρωμο διάλυμα H_3mptl (0.800 g, 6.00 mmol) σε MeOH (5 ml) και NaN_3 (0.260 g, 4.00 mmol). Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 24 ώρες, διήθηση του πορτοκαλοκαφέ διαλύματος που προέκυψε και αργή διάχυση Et₂O σε θερμοκρασία δωματίου. Σε επτά μέρες σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης [**5**]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν ~ 42%. *Στοιχειακή Ανάλυση %*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_4\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_{15}$ [**5**·H₂O]_n Υπολογίστηκε: C 30.78, H 5.87, N 9.79 Βρέθηκε: C 30.95, H 5.75, N 9.92 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953 (w), 2907 (mw), 2857 (mw), 2066 (s), 1547 (s), 1435 (sm), 1418 (s), 1371 (sm), 1294 (sm), 1182 (mw), 1121 (s), 1070 (s), 930 (s), 872 (s), 741 (mw), 669 (s), 586 (s), 525 (sm) 449 (sm).

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{OCN})_2(\text{MeOH})_4]_n \text{ [6]}_n$$

Σε διάλυμα $\text{Mn}(\text{EtCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.230 g, 0.97 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση διάλυμα του υποκαταστάτη H_3mptl (0.130 g, 0.97 mmol) σε MeOH (5 ml) και στερεό KOCN (0.160 g, 1.97 mmol). Το κοκκινο-καφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Το διάλυμα που έπειτα διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετές μέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι της ένωσης $[\mathbf{6}]_n$ κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο, οι οποίοι εκπλύθηκαν με MeOH και Et_2O και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν ~ 35 %. (Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_4\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{16}$ $[\mathbf{6}]_n$: Υπολογίστηκε: C 34.30, H 5.76, N 3.33 Βρέθηκε: C 34.15, H 5.90, N 3.45 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2988 (w), 2943 (w), 2866 (w), 2193 (s), 1557(s), 1470 (m), 1429 (sm), 1406 (m), 1330 (w), 1186 (sm), 1124 (sm), 1074 (sm), 1017 (m), 935 (m), 874 (m), 746 (w), 662 (w), 592 (m), 531 (w), 458 (w).

2.2.3 Σύνθεση Μονοδιάστατων πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{MeOH})_2]_n \text{ [7]}_n$$

Μέθοδος A: Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (0.200 g, 0.180 mmol) σε MeCN/py (10:2 ml) (12 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.146 g, 1.086 mmol) σε MeCN/py (10:2 ml) (12 ml). Στο καφέ μίγμα που προέκυψε, προστέθηκε NaClO_4 (0.102 g, 0.724 mmol) υπό ανάδευση. Μετά την προσθήκη του NaClO_4 , η ανάδευση συνεχίστηκε για 20 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και στο διήθημα διαχύθηκε αργά MeOH σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές εβδομάδες σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης $[\mathbf{7}]_n$ οι οποίοι ήταν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν ~ 44%. (Στοιχειακή Ανάλυση(%): Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_3\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_{13}$ $[\mathbf{7} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ Υπολογίστηκε: C 44.75, H 5.63 Βρέθηκε: C 44.98, H 5.32, Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2934 (w), 2901 (w), 2855 (mw), 1595 (s), 1545 (s), 1395 (s), 1184 (w), 1121 (s), 1071 (s), 1024 (w), 926 (sm), 872 (sm), 829 (w), 719 (sm), 667 (s), 582 (sm), 525 (mw), 453 (w). Μέθοδος B: Στο πορτοκαλοκαφέ διάλυμα του $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2$ (0.200 g, 0.600

mmol) σε MeOH (5 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.160 g, 1.192 mmol). Το κιτρινοκαφέ διάλυμα που προέκυψε θόλωσε ελαφρά. Το διάλυμα που προέκυψε μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο 23ml το οποίο αφού σφραγίστηκε, τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια το αυτόκλειστο δοχείο αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου με αργό ρυθμό, οπότε διαπιστώθηκε η ύπαρξη κόκκινου χρώματος μονοκρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 53 %.

[Mn^{III}₂Mn^{II}(mptl)₂(HO₂CET)Br(H₂O)₃]_n [8]_n

Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του [Mn₃O(O₂CET)₆(py)₃](ClO₄) (0.200 g, 0.195 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.157 g, 1.17 mmol) σε MeOH (5 ml) και στερεό Bu₄NBr (0.500 g, 1.56 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ~ 20 λεπτά, οπότε σχηματίστηκε ένα θολό κόκκινο διάλυμα, το οποίο διηθήθηκε και στο διήθημα διαχύθηκε αργά μίγμα διαλυτών Et₂O-Hexane (1:1) σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου δεκαπέντε μέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι της ένωσης [8·H₂O]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 27 %. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₃C₁₅H₃₅O₁₂Br [8·H₂O]_n Υπολογίστηκε: C 27.63, H 5.41 Βρέθηκε: C 27.37, H 5.55, Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2981 (w), 2937 (w), 2858 (w), 1562 (sm), 1425 (m), 1377 (w), 1188 (w), 1128 (sm), 1082 (sm), 1055 (w), 937 (m), 873 (m), 746 (w), 662 (w), 582 (m), 532 (mw) 459 (w).

[Mn^{III}₂Mn^{II}(mptl)₂(O₂CPh)₂(H₂O)₂]_n [9]_n

Στο πορτοκαλοκαφέ διάλυμα του Mn(O₂CPh)₂ (0.100 g, 0.300 mmol) σε MeOH (5 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.080 g, 0.600 mmol) σε MeOH (10 ml) και στερεό NaClO₄ (0.040 g, 0.300 mmol). Μετά την προσθήκη του NaClO₄, η ανάδευση συνεχίστηκε για 1 ώρα και 30 λεπτά. Το διάλυμα που προέκυψε διηθήθηκε και σε αυτό διαχύθηκε αργά MeCN σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετές μέρες προέκυψαν κρύσταλλοι της ένωσης [9]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 35 %. *(Στοιχειακή Ανάλυση (%))*: Αναλύθηκε ως Mn₃C₂₆H₃₈O₁₃ [9·H₂O]_n Υπολογίστηκε: C 43.17, H 5.29

Βρέθηκε: C 42.78, H 5.02, Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2909 (mw), 2903 (mw), 2855 (sm), 1593 (s), 1541 (s), 1391 (s), 1182 (mw), 1121 (s), 1072 (s), 922 (sm), 876 (sm), 719 (s), 675 (sm), 579 (s), 527 (sm), 446 (mw).

[Mn^{III}₂Mn^{II}(mptl)₂(O₂C₂H₅)(NO₃)(MeOH)₂]_n [10]_n

Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του [Mn₃O(O₂C₂H₅)₆(py)₃](ClO₄) (0.200 g, 0.209 mmol) σε MeOH (10 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.378 g, 2.820 mmol) σε MeOH (10 ml) και στερεό NaNO₃ (0.719 g, 8.460 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 18 ώρες. Το βαθύ κόκκινο διάλυμα που σχηματίστηκε διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές εβδομάδες σχηματίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι της ένωσης [10·0.9MeOH]_n κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 38 %. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₃C₁₇H₃₅O₁₃N [10]_n Υπολογίστηκε: C 32.60, H 5.63 N 2.24 Βρέθηκε: C 32.42, H 5.62, N 2.18. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2984 (w), 2941 (w), 2864 (w), 1559 (sm), 1427 (m), 1383 (sm), 1186 (mw), 1121 (s), 1072 (sm), 995 (w), 930 (s), 878 (s), 739 (mw), 667 (w), 579 (m), 532 (sm) 459 (w).

[Mn^{III}₂Mn^{II}(mptl)₂(O₂C₂H₅)₂(MeOH)₂]_n [11]_n

Στο διαυγές πορτοκαλί διάλυμα του Mn(O₂C₂H₅)₂·2H₂O (0.200 g, 0.738 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.220 g, 1.63 mmol) σε MeOH (5 ml). Το πορτοκαλί χρώματος διάλυμα που προέκυψε μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο 23ml το οποίο αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 24 ώρες. Μετά την πάροδο μιας ημέρας, το αυτόκλειστο δοχείο αφέθηκε να ψυχθεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησε διήθηση, οπότε και λήφθηκαν κρύσταλλοι κόκκινου χρώματος κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν ~ 35%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₃C₂₀H₄₀O₁₂ [11]_n Υπολογίστηκε: C 37.69, H 6.33 Βρέθηκε: C 37.82, H 6.01. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2986 (w), 2938 (w), 2860 (w), 1561 (sm), 1430 (m), 1382 (sm), 1190 (mw), 1119 (s), 1071 (sm), 993 (w), 932 (s), 874 (s), 740 (mw), 671 (w), 580 (m), 530 (sm) 456 (w).



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\text{py}$ (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.378 g, 2.82 mmol) σε MeOH (5 ml). Στο σκούρο κόκκινο διάλυμα που προέκυψε, προστέθηκε υπό ανάδευση NaClO_4 (1.19 g, 8.46 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ακόμη 20 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για μερικές εβδομάδες, οπότε και σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 46%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_6\text{Na}_2\text{C}_{38}\text{H}_{98}\text{O}_{43}\text{Cl}_2 \cdot [\mathbf{12} \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ Υπολογίστηκε: C 27.01, H 5.85 Βρέθηκε: C 26.76, H 5.62 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2941 (w), 2914 (w), 2870 (sm), 2851 (w), 1558 (s), 1425 (s), 1289 (w), 1255 (w), 1124 (s), 1077 (s), 933 (s), 870 (m), 747 (w), 665 (m), 583 (m), 529 (w), 453 (w)



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ (0.200 g, 0.209 mmol) σε MeOH (10 ml) προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.340 g, 2.508 mmol) σε MeOH (5 ml). Στη συνέχεια, προστέθηκε NaClO_4 (1.056 g, 7.524 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ~ 20 λεπτά. Το βαθύ κόκκινο διάλυμα που προέκυψε διηθήθηκε και στο διήθημα διαχύθηκε αργά Et_2O σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές εβδομάδες σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 44%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_9\text{Na}_2\text{C}_{60}\text{H}_{136}\text{O}_{52}\text{Cl}_2 \cdot [\mathbf{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$: Υπολογίστηκε: C 31.32, H 5.96 Βρέθηκε: C 31.00, H 5.77 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2978 (w), 2938 (w), 2916 (w), 2859 (sm), 1628 (m), 1560 (sm), 1425 (m), 1373 (sm), 1300 (w), 1123 (vs), 1076 (s), 934 (w), 874 (s), 743 (sm), 579 (w), 527 (w), 455 (w).

2.2.4 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης Μικτού Μετάλλου Mn/Ln που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Ln^{III}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]py$ (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.189 g, 1.41 mmol) σε MeOH (5 ml) και $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.030 g, 0.235 mmol). Το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά, στη συνέχεια διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια εβδομάδα σχηματίστηκαν κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 52%. (Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως $Mn_2SmC_{16}H_{39}O_{19}N_2 [14 \cdot 3H_2O]_n$ Υπολογίστηκε: C 23.33, H 4.77, N 3.40 Βρέθηκε: C 23.28, H 4.52, N 3.64. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})= 2963 (mw), 2934 (w), 2876 (sm), 1724 (m), 1549 (sm), 1485 (sm), 1429 (sm), 1377 (sm), 1286 (s), 1119 (s), 1072 (s), 1022 (w), 929 (sm), 873 (m), 741 (mw), 656 (s), 577 (s), 525 (w).



Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης $[15]_n$ είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε προηγουμένως για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης $[14 \cdot 3H_2O]_n$, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.824 g, 1.880 mmol) αντί $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Η απόδοση ήταν 53%. (Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως $Mn_2NdC_{16}H_{37}O_{18}N_2 [15 \cdot 2H_2O]_n$ Υπολογίστηκε: C 24.03, H 4.66, N 3.50 Βρέθηκε: C 24.42, H 4.40, N 3.12 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})= 2933 (mw), 2868 (mw), 1549 (s), 1483 (sm), 1429 (sm), 1379 (sm), 1285 (s), 1119 (s), 1072 (s), 1022 (sm), 914 (sm), 874 (s), 739 (sm), 656 (s), 575 (s), 523 (mw), 451 (w).



Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης $[16]_n$ είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε προηγουμένως για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης

[14·3H₂O]_n, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.209 g, 0.470 mmol) αντί Sm(NO₃)₃·6H₂O. Η απόδοση ήταν 53%. (Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως Mn₂DyC₁₆H₄₁O₂₀N₂ **[16·4H₂O]_n** Υπολογίστηκε: C 22.51, H 4.84, N 3.28 Βρέθηκε: C 22.39, H 4.65, N 3.11. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2963 (w), 2936 (w), 2874 (w), 1551 (sm), 1497 (sm), 1495 (m), 1421 (m), 1381 (sm), 1290 (s), 1119 (s), 1072 (sm), 1022 (sm), 916 (m), 873 (s), 743 (s), 658 (s), 581 (s), 527 (mw), 451 (w).

[Mn^{III}₂Nd^{III}(mptl)₂(O₂CEt)(NO₃)₂(MeOH)₂]_n **[17]_n**

Στο θολό καφέ διάλυμα του [Mn₃O(O₂CEt)₆(py)₃]ClO₄ (0.200 g, 0.209 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H₃mptl (0.168 g, 1.25 mmol) σε MeOH (5 ml). Στο διαυγές καφέ διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε Nd(NO₃)₃·6H₂O (0.183 g, 0.418 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά, διηθήθηκε και το κόκκινου χρώματος διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μερικές μέρες σχηματίστηκαν κόκκινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 52%. Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως Mn₂NdC₁₇H₃₇O₁₇N₂ **[17·H₂O]_n** Υπολογίστηκε: C 25.66, H 4.69, N 3.52 Βρέθηκε: C 25.48, H 4.37, N 3.58. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961 (w), 2939 (sm), 2870 (sm), 1547 (s), 1493 (s), 1425 (w), 1377 (sm), 1287 (s), 1119 (w), 1080 (s), 1074 (s), 1024 (s), 922 (s), 912 (s), 874 (s), 740 (sm), 656 (s), 577 (s), 523 (sm), 459 (sm).

[Mn^{III}₂Sm^{III}(mptl)₂(O₂CEt)(NO₃)₂(MeOH)₂]_n **[18]_n**

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης **[18]_n** είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης **[17]_n**, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε Sm(NO₃)₃·6H₂O (0.190 g, 0.418 mmol) αντί Nd(NO₃)₃·6H₂O. Η απόδοση ήταν 48%. Στοιχειακή Ανάλυση (%): Αναλύθηκε ως Mn₂SmC₁₇H₃₇O₁₇N₂ **[18·H₂O]_n** Υπολογίστηκε: C 25.47, H 4.65, N 3.49 Βρέθηκε: C 25.25, H 4.39, N 3.54 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2961 (w), 2939 (sm), 2872 (sm), 1546 (sm), 1468 (m), 1422 (w), 1375 (mw), 1283 (s), 1118 (s), 1071 (s), 1022 (s), 957 (s), 910 (s), 874 (m), 816 (s), 741 (s), 667 (s), 658 (m), 575 (s), 523 (mw), 455 (mw).

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n \text{ [19]}_n$$

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης **[19]_n** είναι ίδια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω για τη σύνθεση της πολυμερούς ένωσης **[17]_n**, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.190 g, 0.418 mmol) αντί $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Η απόδοση ήταν 51%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_2\text{GdC}_{17}\text{H}_{37}\text{O}_{17}\text{N}_2 \text{ [19} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ Υπολογίστηκε: C 25.25, H 4.61, N 3.46 Βρέθηκε: C 24.90, H 4.24, N 3.52 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2934 (sm), 2872 (sm), 1545 (sm), 1427 (w), 1391 (w), 1379 (sm), 1290 (sm), 1182 (sm), 1119 (s), 1070 (s), 928 (s), 916 (s), 874 (s), 816 (sm), 743 (sm), 656 (s), 577 (s), 525 (mw), 451 (sm).

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{La}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_3]_n \text{ [20]}_n$$

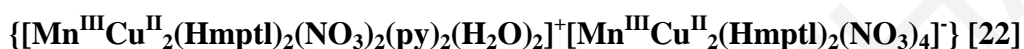
Στο θολό καφέ διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ (0.200 g, 0.209 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.060 g, 0.418 mmol) σε MeOH (5 ml). Στο διαυγές καφέ διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.090 g, 0.209 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά. Το θολό κόκκινο διάλυμα που προέκυψε διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετές μέρες σχηματίστηκαν καφέ-πράσινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **[20]·MeOH_n** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 47%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως $\text{Mn}_2\text{LaC}_{21}\text{H}_{56}\text{O}_{22}\text{N} \text{ [20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ Υπολογίστηκε: C 27.31, H 6.11, N 1.52 Βρέθηκε: C 27.55, H 5.95, N 1.68. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2959 (w), 2942 (sm), 2869 (sm), 1540 (s), 1483 (s), 1418 (w), 1370 (sm), 1280 (s), 1122 (w), 1078 (s), 1069 (s), 1032 (s), 920 (s), 911 (s), 868 (s), 745 (sm), 649 (s), 572 (s), 518 (sm).

2.2.5 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών Mn/Cu ενώσεων με τους υποκαταστάτες H_3mptl και H_3btl

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Hmptl})_4(\text{Cl})_6(\text{MeOH})_2]_n \text{ [21]}_n$$

Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\text{py}$ (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H_3mptl (0.190 g, 1.410 mmol) σε

MeOH (5 ml) και CuCl₂ (0.380 g, 2.820 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και αργή διάχυση στο διήθημα μίγματος Et₂O/Hexanes σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια εβδομάδα σχηματίστηκαν πρασινοκαφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **[21]_n** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 37%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₂Cu₄C₂₆H₅₆O₁₄Cl₆ **[21]_n** Υπολογίστηκε: C 26.70, H 4.83 Βρέθηκε: C 26.78, H 4.82. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2909 (w), 2903 (w), 2864 (w), 1695 (m, br), 1466 (mw), 1383 (mw), 1369 (m), 1288 (sm), 1126 (s), 1080 (s), 1032 (s), 939 (s), 874 (s), 741 (mw), 658 (s), 611 (mw), 534 (sm), 442 (m).



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του [Mn₃O(O₂CMe)₆(py)₃]py (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση άχρωμο διάλυμα του H₃mp_l (0.190 g, 1.410 mmol) σε MeOH (5 ml) και τέλος στερεό Cu(NO₃)₂ (0.218 g, 0.940 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 40 min. Ακολούθησε διήθηση και αργή διάχυση Et₂O στο διήθημα σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από δεκαπέντε μέρες σχηματίστηκαν πρασινοκαφέ χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **22** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 33%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₂Cu₄C₃₄H₇₀O₃₆N₈ **22**·2H₂O Υπολογίστηκε: C 27.32, H 4.45, N 7.50 Βρέθηκε: C 26.97, H 4.39, N 7.26. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2959 (w), 2943 (w), 2912 (mw), 2864 (sm), 1608 (s), 1481 (sm), 1449 (sm), 1377 (w), 1283 (w), 1134 (sm), 1121 (s), 1078 (s), 1014 (s), 935 (s), 876 (s), 806 (mw), 681 (sm), 667 (s), 611 (sm), 534 (sm), 446 (w).



Στο καφέ-κόκκινο διάλυμα του [Mn₃O(O₂CMe)₆(py)₃]·py (0.200 g, 0.235 mmol) σε MeOH (10 ml), προστέθηκε υπό ανάδευση το άχρωμο διάλυμα του H₃B_{tl} (0.15 g, 1.41 mmol) σε MeOH (5 ml) και τέλος στερεό CuCl₂ (0.380 g, 2.82 mmol). Μετά την προσθήκη του CuCl₂, σχηματίστηκε πράσινο ίζημα και η ανάδευση συνεχίστηκε για 25 min. Το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για 15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση αργή διάχυση Et₂O στο διήθημα. Μετά από αρκετές μέρες σχηματίστηκαν καφέ-κίτρινοι κρύσταλλοι της ένωσης **23**·MeOH, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 34%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₂Cu₈C₂₈H₅₀O₁₇N₂Cl₁₀ **23**·H₂O Υπολογίστηκε: C 20.27, H 3.04, N 1.69 Βρέθηκε: C

20.48, H 2.84, N 1.89 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w), 3042 (w), 1603 (s), 1481 (sm), 1445 (s), 1350 (w), 1213 (s), 1148 (sm), 1067 (s), 1043 (sm), 1009 (mw), 939 (w) 851 (w), 754 (s), 691 (s), 644 (sm), 572 (s), 426 (mw).

2.2.6 Σύνθεση άλλων πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης.

[Mn^{III}₃O(O₂CPh)₇(4,4'-bpy)]_n [24]_n

Σε MeOH (15 ml) διαλύθηκε βενζοϊκό οξύ (5 g, 41 mmol) και στη συνέχεια προστέθηκε στερεό Bu₄NMnO₄ (1.00 g, 2.80 mmol) υπό ανάδευση, οπότε και προέκυψε ένα διάλυμα χρώματος βυσσινί. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε 4,4'-bipy (0.44 g, 2.80 mmol). Η ανάδευση συνεχίστηκε για ~ 20 λεπτά, οπότε και σχηματίστηκε ίζημα χρώματος κόκκινου. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μια εβδομάδα περίπου σχηματίστηκαν καφέ-κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι της ένωσης **[24·3H₂O]_n** κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 30%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₃C₅₉H₅₅O₂₁N₂ **[24·6H₂O]_n** Υπολογίστηκε: C 54.81, H 4.29, N 2.17 Βρέθηκε: C 54.51, H 4.02, N 2.08 Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 (m, br), 3062 (w), 1602 (s), 1568 (s), 1490 (w), 1448 (w), 1392 (s), 1220 (w), 1175 (w), 1070 (w), 1024 (w), 810 (w), 717 (s), 677 (m), 624 (w), 482 (w).

[Mn^{III}₃Mn^{II}(mptl)₂(O₂CEt)₄(N(CN)₂)_n [25]_n

Μέθοδος Α: Στο άχρωμο διαυγές διάλυμα του MnCl₂ (0.200 g, 1.00 mmol) σε MeOH (10 ml)/ EtCO₂H (2 ml), προστέθηκε άχρωμο διάλυμα H₃mptl (0.800 g, 6.00 mmol) σε MeOH (5 ml), NaN(CN)₂ (0.360 g, 4.00 mmol) και NBu₄MnO₄ (0.360 g, 1.00 mmol). Το διαυγές σκούρο κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 18 h. Ακολούθησε διήθηση και αργή διάχυση Et₂O σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά από δέκα μέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Η απόδοση ήταν 36%. *Στοιχειακή Ανάλυση (%)*: Αναλύθηκε ως Mn₄C₂₆H₄₄O₁₅N₃ **[25·H₂O]_n** Υπολογίστηκε: C 36.38, H 5.17, N 4.90 Βρέθηκε: C 36.59, H 4.85, N 5.07. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2980 (w), 2937 (w), 2862 (w), 2085 (s), 2070 (sm), 1560 (sm), 1426 (m), 1340 (w), 1186 (w), 1120 (sm), 1072 (sm), 1014 (w), 939 (m), 873 (m), 750 (w), 670 (w), 590 (m), 524 (mw) 459 (w). *Μέθοδος Β και Γ*: Ακολουθήθηκε πειραματική διαδικασία ανάλογη με αυτή που

περιγράφηκε παραπάνω με τη διαφορά ότι χρησιμοποιήθηκε $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα αντί για MnCl_2 που χρησιμοποιήθηκε στη μέθοδο Α.

2.3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Φασματοσκοπία Υπερύθρου: Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR- Fourier Transform Infra Red) στερεών δισκίων KBr των ενώσεων καταγράφηκαν στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ με φασματοφωτόμετρα τύπου JASCO-460 και Shimadzu IR Prestige – 21 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους: Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις των οποίων επιλύθηκε η κρυσταλλική τους δομή συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρα ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων, Xcalibur III και SuperNova A της Oxford Diffraction σε θερμοκρασία 100 K στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Τα περιθλασίμετρα αυτά περιέχουν ανιχνευτή περιοχής CCD και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Επιπλέον το περιθλασίμετρο SuperNova χρησιμοποιεί και ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό Crys Alis της Oxford Diffraction.^[231] Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-97.^[232] Οι αναπαραγωγές των εικόνων των δομών έγιναν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond και Mercury.^[233]

Μαγνητικές μετρήσεις: Η θερμική εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας των ενώσεων μετρήθηκε σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID το οποίο διαθέτει μαγνήτη 7 T (70 kG) σε θερμοκρασίες 2 - 300 K. Η προσομοίωση των δεδομένων μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου και της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος MAGNET^[234]. Οι μαγνητικές μελέτες έγιναν στα εργαστήρια των George Christou στις Η.Π.Α, στο Πανεπιστήμιο της Φλόριδα, Dr. Rodolphe Clerac στο Κέντρο Ερευνών Paul Pascal στη Γαλλία και του Δρ. Μιχάλη Πίσσα στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος» στην Ελλάδα. Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας διορθώθηκαν, όσον αφορά τις διαμαγνητικές συνεισφορές στον παραμαγνητισμό των ενώσεων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές Pascal.

Άλλες μετρήσεις: Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H και N πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα καθώς και στο Κέντρο Ερευνών Paul Pascal. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλοϊόντων Mn, Cu, Sm, Gd, Nd, Dy καθώς και των ατόμων οξυγόνου των διαφόρων υποκαταστατών επιβεβαιώθηκαν με υπολογιστικές μελέτες δεσμού σθένους (BVS-Bond Valence Sum)^[235, 236].

2.4. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώσεων

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

Πίνακας 2.4-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [1·2py·3.6MeCN] και [2·3MeCN]

Παράμετρος	[1·2py·3.6MeCN]	[2·3MeCN]
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₁₅ C _{121.20} H _{213.8} O ₅₀ N _{9.60}	Mn ₁₂ C ₉₆ H ₁₄₁ O ₄₂ N ₉
Μοριακό Βάρος	3429.72	2752.46
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τριγωνικό
Ομάδα Χώρου	<i>P</i> -1	<i>R</i> 3 <i>c</i>
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.678 (2) Å b = 15.935(2) Å c = 18.107(2) Å α = 72.527(2)° β = 86.197(2)° γ = 84.174(2)°	a = 33.735 (2) Å b = 33.735 (2) Å c = 17.895(2) Å α = 90° β = 90° γ = 120°
Όγκος (Å ³)	4016 (2)	17637.3(2)
Z	1	6
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.418	1.555

Συντελεστής Απορρόφησης (mm^{-1})	1.211	1.326
F(000)	1783	8496
θ περιοχή συλλογής δεδομένων ($^\circ$)	2.99 έως 27.50	3.2 έως 24.99
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-19 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 23	-40 \leq h \leq 40, -40 \leq k \leq 40 -20 \leq l \leq 21
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	18343/9067	6867/5090
R_{int}	0.0534	0.1037
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.3% ($\theta=27.50^\circ$)	99.8% ($\theta=24.99^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.000 / 0.948	0.902/ 0.791
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	18343/137/1003	6867/13/485
Goodness-of-fit on F^2 ^a	0.913	1.087
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$] ^{b, γ}	R1 = 0.0484/ wR2 = 0.1212	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0639
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{b, δ}	R1 = 0.1089/ wR2 = 0.1323	R1 = 0.0663, wR2 = 0.792
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.770 / -0.474	0.473 / -0.364

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

Πίνακας 2.4-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [3]_n και [4]_n

Παράμετρος	[3] _n	[4] _n
Εμπειρικός Τύπος	$\text{Mn}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{N}_3$	$\text{Mn}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{Cl}$
Μοριακό Βάρος	406.19	399.61
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (\AA) (Mo K α)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1

Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 8.785 (2) Å	a = 9.427 (2) Å
	b = 9.646 (2) Å	b = 9.737(2) Å
	c = 10.598 (2) Å	c = 10.630 (2) Å
	$\alpha = 72.840(2)^\circ$	$\alpha = 62.933(8)^\circ$
	$\beta = 82.560(2)^\circ$	$\beta = 74.367(9)^\circ$
	$\gamma = 72.640(2)^\circ$	$\gamma = 67.333(8)^\circ$
Όγκος (Å ³)	818.2 (2)	796.5 (3)
Z	2	2
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.649	1.666
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.578	1.776
F(000)	418	410
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.04 έως 28.00	3.01 έως 27.49
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h, k, l</i>)	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	3935 / 2555	3645 / 2475
R_{int}	0.0267	0.0371
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.5 % ($\theta = 28.00^\circ$)	99.5 % ($\theta = 27.49^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	0.888/0.774	0.8700 and 0.8021
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	3935 / 26 / 235	3645 / 20 / 217
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.970	0.993
Τελικές ενδείξεις R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^{β, γ}	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0506	R1 = 0.0284/ wR2 = 0.0505
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0522	R1 = 0.0486/ wR2 = 0.0526
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.465/ -0.260	0.529 / -0.328

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου *n* και *p* σταθερές, ^β *I* > 2σ(*I*), ^γ R1 = 100Σ(|*F*₀ - |*F*_c||) / Σ |*F*₀ |,
^δ wR2 = 100[Σ[w(F₀²-F_c²)² / Σ [w (F₀²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F₀²) + [(*ap*)² + *bP*] όπου P = [max (F₀², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [5]_n και [6]_n

Παράμετρος	[5] _n	[6] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₄ C ₂₂ H ₄₄ O ₁₄ N ₆	Mn ₂ C ₁₂ H ₂₄ O ₈ N
Μοριακό Βάρος	836.04	420.20
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 9.074 (5) Å b = 10.073 (5) Å c = 10.516 (5) Å α = 71.572(5)° β = 80.893(5)° γ = 68.769(5)°	a = 9.011 (3) Å b = 10.180 (2) Å c = 10.540 (2) Å α = 70.950(2)° β = 80.930(2)° γ = 69.210(2)°
Όγκος (Å ³)	849.0 (7)	852.9 (2)
Z	1	2
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.635	1.636
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.523	1.518
F(000)	430	434
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.24 έως 24.99	2.90 έως 26.00
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	2989 / 1896	2246 / 2486
R_{int}	0.0724	0.0384
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8% ($\theta = 24.99^\circ$)	99.8% ($\theta = 26.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000/0.92165	1.00000 / 0.91775

Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	2989/0/206	3346/26/249
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.124	0.920
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1823	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0784
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1143, wR2 = 0.1926	R1 = 0.0616, wR2 = 0.0830
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	2.289/-1.209	0.429/-0.350

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ 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 2.4-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [7]_n και [8]_n

Παράμετρος	[7] _n	[8] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn _{1.5} C ₁₄ H ₂₀ O ₆	Mn ₃ C ₁₅ H ₂₇ O ₁₁ Br
Μοριακό Βάρος	366.71	612.07
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C2/c	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 19.823 (2) Å b = 9.023(2) Å c = 17.799 (2) Å α = 90° β = 102.62 (3)° γ = 90°	a = 18.975 (2) Å b = 10.200 (2) Å c = 16.724 (2) Å α = 90° β = 122.105 (4)° γ = 90°
Όγκος (Å ³)	3106.5 (3)	2741.8 (2)
Z	8	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.568	1.488
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.261	1.602
F(000)	1516	1236

θ περιοχή συλλογής δεδομένων ($^{\circ}$)	3.26 έως 28.50	3.87 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	$-27 \leq h \leq 21,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-24 \leq l \leq 25$	$-21 \leq h \leq 22,$ $-10 \leq k \leq 12,$ $-19 \leq l \leq 17$
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4383/2601	2394/1715
R_{int}	0.0421	0.1111
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	92.0% ($\theta=30.51^{\circ}$)	99.3% ($\theta = 25.00^{\circ}$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	0.9011 / 0.8347	1.00000 / 0.87036
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4383 /0/ 243	2394/0/136
Goodness-of-fit on F^2 ^a	1.015	1.414
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$] ^{β, γ}	R1 = 0.0680/ wR2 = 0.2007	R1 = 0.1111, wR2 = 0.3400
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1030/ wR2 = 0.2110	R1 = 0.1281, wR2 = 0.3570
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης ($e\text{\AA}^{-3}$)	3.679/-1.537	2.083/-1.231

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

Πίνακας 2.4-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $[10 \cdot 0.9 \text{ MeOH}]_n$ και $[11]_n$

Παράμετρος	$[10 \cdot 0.9 \text{ MeOH}]_n$	$[11]_n$
Εμπειρικός Τύπος	$\text{Mn}_3\text{C}_{17.9}\text{H}_{38.6} \text{O}_{13.9}\text{N}$	$\text{Mn}_3\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_{12}$
Μοριακό Βάρος	655.12	637.35
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (\AA) (Mo K α)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	$P2_1/c$	$P-1$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 17.484 (4)\text{\AA}$ $b = 10.108 (2) \text{\AA}$	$a = 9.023 (2)\text{\AA}$ $b = 9.185 (2) \text{\AA}$

	$c = 16.911(1) \text{ \AA}$	$c = 17.290 (2) \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 102.839(6)^\circ$
	$\beta = 112.949(3)^\circ$	$\beta = 91.266(6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 111.435(7)^\circ$
Όγκος (\AA^3)	2752.2 (2)	1291.7 (2)
Z	4	2
ρ_{calc} (Mg/m^3)	1.581	1.632
Συντελεστής Απορρόφησης (mm^{-1})	1.419	2.224
F(000)	1357	1060
θ περιοχή συλλογής δεδομένων ($^\circ$)	3.10 έως 25.00	3.00 έως 28.64
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	$-20 \leq h \leq 18,$ $-11 \leq k \leq 12,$ $-16 \leq l \leq 20$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-22 \leq l \leq 22$
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4789/3689	18347/12297
R_{int}	0.0260	0.0932
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	98.9% ($\theta=25.00^\circ$)	99.4% ($\theta=25.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	0.8201 / 0.6710	1.00000 / 0.96966
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4789/18/349	18343/0/317
Goodness-of-fit on F^2 ^a	1.034	1.041
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$] ^{β, γ}	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0933	R1 = 0.0932, wR2 = 0.2624
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0977	R1 = 0.1306, wR2 = 0.2878
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e\AA^{-3})	0.951 / -0.310	1.713/-1.658

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

Πίνακας 2.4-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [12]_n και [13]_n

Παράμετρος	[12] _n	[13] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₃ NaC ₁₉ H ₄₀ O ₁₇ Cl	Mn ₉ Na ₂ C ₆₀ H ₁₂₀ O ₄₄ Cl ₂
Μοριακό Βάρος	763.77	2156.90
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 8.808 (2) Å b = 12.988(2) Å c = 13.711 (2) Å α = 95.289(7)° β = 96.101(8)° γ = 95.241(8)°	A = 10.863(2) Å b = 25.656 (2) Å c = 16.440(2) Å α = 90° β = 99.898(4)° γ = 90°
Όγκος (Å ³)	1544.8 (2)	4513.9(3)
Z	2	2
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.642	1.587
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.379	1.372
F(000)	786	2226
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.03 έως 27.50	3.05 έως 26.00
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	7065/3937	8831/4487
R _{int}	0.1848	0.0514
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.3% (θ=27.50°)	99.4% (θ=26.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	0.9322 / 0.7319	0.900 / 0.845

Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7065/4/389	8831/44/585
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.964	0.995
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0317/ wR2 = 0.0721	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0954
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0717/ wR2 = 0.0649	R1 = 0.0996, wR2 = 0.1017
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.765 / -0.383	0.867 / -0.471

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ 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 [14]_n και [15]_n

Παράμετρος	[14] _n	[15] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂ SmC ₁₆ H ₃₁ O ₁₆ N ₂	Mn ₂ NdC ₁₇ H ₃₃ O ₁₅ N ₂
Μοριακό Βάρος	767.66	773.58
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /a	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 15.040(2) Å b = 11.022(2) Å c = 16.111(2) Å α = 90° β = 113.280(2)° γ = 90°	a = 16.066(2) Å b = 11.007(2) Å c = 15.070(2) Å α = 90° β = 92.1170(10)° γ = 90°
Όγκος (Å ³)	2668.0 (2)	2663.23(6\2)
Z	4	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.911	1.929
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.179	2.929
F(000)	1524	1544

θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.04 έως 25.00	3.030 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-10 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4673/3360	4649/4009
R _{int}	0.0345	0.0441
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6% (θ=25.00°)	99.4% (θ=25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.03315/0.97060	1.00000/ 0.85442
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4673/0/334	4649/0/338
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.926	1.084
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0345, wR2 =0.0829	R1 =0.0441, wR2 =0.1178
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0513, wR2 =0.0853	R1 =0.0512, wR2 =0.1202
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e ^Å ⁻³)	3.064/-0.516	3.294/-1.021

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100($||F_o| - |F_c||$)/ $\sum |F_o|$, ^δ wR2 = 100 $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2]]^{1/2}$, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [16]_n και [17]_n

Παράμετρος	[16] _n	[17] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂ DyC ₁₆ H ₂₉ O ₁₆ N ₂	Mn ₂ NdC ₁₇ H ₂₈ O ₁₆ N ₂
Μοριακό Βάρος	777.79	770.53
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ /a	P2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.952(2) Å b = 10.971(2) Å	a = 18.382(12) Å b = 10.695(2) Å

	$c = 16.058(2)\text{\AA}$	$c = 15.132(2)\text{\AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 92.984(2)^\circ$	$\beta = 113.410(6)^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Όγκος (\AA^3)	2630.62(2)	2730.1(2)
Z	4	4
ρ_{calc} (Mg/m^3)	1.964	1.875
Συντελεστής Απορρόφησης (mm^{-1})	3.832	2.859
F(000)	15.32	15.28
θ περιοχή συλλογής δεδομένων ($^\circ$)	3.07 έως 25.00	3.30 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	$-16 \leq h \leq 17,$ $-12 \leq k \leq 13$ $-17 \leq l \leq 19$	$-21 \leq h \leq 20,$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 17$
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4617/3545	4766/3290
R_{int}	0.0735	0.0371
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8% ($\theta=25.00^\circ$)	99.4% ($\theta=25.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	1.09011/0.89835	1.00000/ 0.95776
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4617/0/335	4766/0/343
Goodness-of-fit on F^2 ^a	1.014	0.892
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$] ^{β, γ}	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1784	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0770
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0844, wR2 = 0.1823	R1 = 0.0684, wR2 = 0.0830
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	13.312/-1293	0.761/-0.838

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

Πίνακας 2.4-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [18]_n και [19]_n

Παράμετρος	[18] _n	[19] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂ SmC ₁₇ H ₃₀ O ₁₆ N ₂	Mn ₂ GdC ₁₇ H ₃₃ O ₁₆ N ₂
Μοριακό Βάρος	778.66	788.58
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 18.249(2) Å b = 10.723(2) Å c = 15.076(3) Å α = 90° β = 113.480(3)° γ = 90°	a = 18.240(2) Å b = 10.723(2) Å c = 15.051(2) Å α = 90° β = 113.411(2)° γ = 90°
Όγκος (Å ³)	2705.83(2)	2701.45(3)
Z	4	4
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.567	1.939
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.102	3.423
F(000)	1224	1564
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.30 έως 24.00	3.09 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (<i>h, k, l</i>)	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4737/3988	4738/3664
R_{int}	0.0230	0.0335
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6 ($\theta = 25.00^\circ$)	99.8 ($\theta = 25.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission		1.00000/ 0.92810

Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4737/0/343	4738/0/343
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.039	0.959
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 =0.0327, wR2 = 0.0874	R1 =0.0335, wR2 =0.0870
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0901	R1 =0.0482, wR2 =0.0906
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.076/-0.594	1.005/-0.706

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ 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 2.4-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [20·MeOH]_n και [21]_n

Παράμετρος	[20·MeOH] _n	[21] _n
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂ LaC ₂₂ H ₄₄ O ₁₇ N	MnCu ₂ C ₁₃ H ₂₅ O ₇ Cl ₃
Μοριακό Βάρος	815.37	581.70
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P3 ₁	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a =10.375(5)Å b = 10.375(5) Å c = 26.840(2) Å α = 90° β = 90° γ = 120°	a=13.531(3) Å b = 9.044(2) Å c = 17.496(2)Å α = 90° β = 96.638(2)° γ = 90°
Όγκος (Å ³)	2502.0(2)	2126.81(3)
Z	3	4
ρ _{calcd} (Mg/m ³)	1.679	1.817
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.073	2.973
F(000)	1278	1172

θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.79 έως 25.00	3.25 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 6, -12 ≤ k ≤ 11 -28 ≤ l ≤ 27	16 ≤ h ≤ 15, -8 ≤ k ≤ 10 -20 ≤ l ≤ 20
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	4651/4301	3732/3045
R _{int}	0.0267	0.0457
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	89.8% (θ = 25.00°)	99.9% (θ=25.00°)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	4651/1/390	1.00000 / 0.75679
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4651/1/390	3734/0/233
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.006	1.103
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0599	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1294
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0606	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1329
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	1.116/-0.980	3.000/-1.851

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$,
^δ 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 2.4-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [22] και [23·MeOH]

Παράμετρος	[22]	[23·MeOH]
Εμπειρικός Τύπος	Mn ₂ Cu ₄ C ₃₄ H ₆₂ O ₃₂ N ₈	Mn ₂ Cu ₈ C ₃₀ H ₅₀ O ₂₀ N ₂ Cl ₁₀
Μοριακό Βάρος	1458.94	1731.42
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P-1	P2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 9.612(2) Å b = 10.952(2) Å	a = 10.279(2) Å b = 19.291(2) Å

	$c = 13.388(2)\text{\AA}$	$c = 15.203(2)\text{\AA}$
	$\alpha = 91.302(3)^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 100.065(3)^\circ$	$\beta = 95.816(4)^\circ$
	$\gamma = 105.390(3)^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Όγκος (\AA^3)	1334.31(2)	2999.2(2)
Z	1	2
ρ_{calc} (Mg/m^3)	1.816	1.917
Συντελεστής Απορρόφησης (mm^{-1})	2.127	3.689
F(000)	744	1712
θ περιοχή συλλογής δεδομένων ($^\circ$)	3.10 έως 28.50	3.66 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	$-12 \leq h \leq 12,$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 17$	$-8 \leq h \leq 12,$ $-22 \leq k \leq 22$ $-18 \leq l \leq 17$
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	6703/5120	5254/3653
R_{int}	0.0235	0.0646
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.2% ($\theta=28.50^\circ$)	99.5% ($\theta = 25.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	0.790 / 0.579	1.10633/0.79833
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6703/75/434	5254/0/311
Goodness-of-fit on F^2 ^a	1.049	1.149
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$] ^{β, γ}	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0679	R1 = 0.0646, wR2 = 0.2024
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0695	R1 = 0.0927, wR2 = 0.2183
Μέγιστο/ ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης ($\text{e}\text{\AA}^{-3}$)	0.642 / -0.445	2.430/-1.153

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

Πίνακας 2.4-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $[24 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ και $[25]_n$

Παράμετρος	$[24 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$	$[25]_n$
Εμπειρικός Τύπος	$\text{Mn}_3\text{C}_{59}\text{H}_{49}\text{O}_{18}\text{N}_2$	$\text{Mn}_4\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_{14}\text{N}_2$
Μοριακό Βάρος	1238.86	838.39
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo K α)	0.71073	0.71073
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	$I2/a$	$C2/c$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 27.402(3) \text{ \AA}$ $b = 16.1293(9) \text{ \AA}$ $c = 29.864(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 106.916(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 20.785(5) \text{ \AA}$ $b = 10.6170(5) \text{ \AA}$ $c = 17.1521(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 108.380(5)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Όγκος (Å ³)	12628.1(11)	3592.1 (2)
Z	8	4
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.297	1.550
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.658	1.438
F(000)	5040	1720
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.9876 έως 30.2754	3.52 έως 25.00
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	$-25 \leq h \leq 32,$ $-19 \leq k \leq 16$ $-35 \leq l \leq 33$	$-23 \leq h \leq 24,$ $-12 \leq k \leq 9,$ $-19 \leq l \leq 20$
Αριθμός ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11050/4170	3463/1915
R_{int}	0.1456	0.0578
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.3% ($\theta = 30.28^\circ$)	99.7% ($\theta = 25.00^\circ$)
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Max. and min. transmission	30.2754/2.9876	1.00000 / 0.84867

Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	11050/264/775	3163/0/216
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.963	0.893
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1491	R1 = 0.0578, wR2 = 0.1542
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R1 = 0.1550, wR2 = 0.1690	R1 = 0.0890, wR2 = 0.1644
Μέγιστο/ ελάχιστο Δρ ανάκλασης (eÅ ⁻³)	0.982/-0.713	1.186/-0.541

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

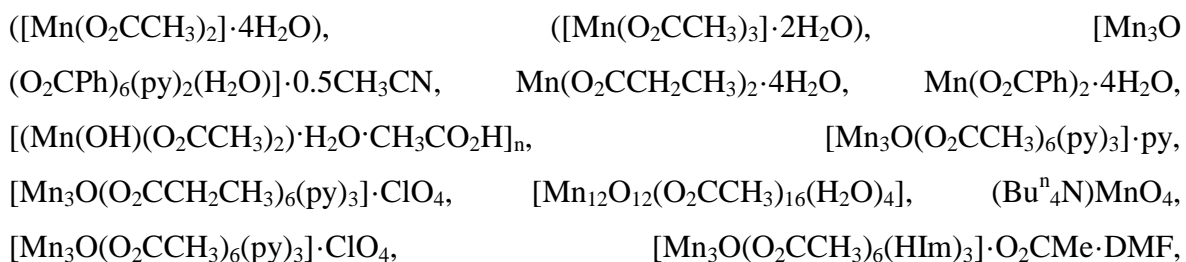
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3-1 Σύνθεση

3.1.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, κύριος στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός πολυμερών ένταξης και πολυμεταλλικών πλειάδων με τη χρήση των αλειφατικών τριολών 3-μέθυλ-1,3,5-πενταντριόλη (**H₃mptl**) και 1,2,4-βουταντριόλη (**H₃btl**). Η χημεία ένταξης των υποκαταστατών αυτών έχει μελετηθεί ελάχιστα έως καθόλου για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων ή πολυμερών ένταξης 3d ή 4f μεταλλοϊόντων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι η ύπαρξη των ομάδων RO⁻ προσδίδει στους υποκαταστάτες αυτούς τα κατάλληλα χημικά χαρακτηριστικά για τη σύνθεση τέτοιων ενώσεων, αποτέλεσαν το κίνητρο για την έναρξη αυτής της ερευνητικής εργασίας. Επίσης, ένας από τους επιμέρους στόχους της Διδακτορικής Διατριβής αποτελεί η σύνδεση προσχηματισμένων πολυμεταλλικών πλειάδων προς το σχηματισμό πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστατής **4,4'-bipy** ο οποίος έχει άτομα δότες αζώτου σε αντιδιαμετρικές θέσεις μεταξύ τους κατά συνέπεια μπορεί να οδηγήσει σε πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης. Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων μελετήθηκαν αντιδράσεις των υποκαταστατών αυτών με προσχηματισμένες ενώσεις ή άλατα του Mn και εξερευνήθηκαν διάφορες πειραματικές παραμέτροι. Οι διάφορες πειραματικές παράμετροι που εξερευνήθηκαν περιλαμβάνουν τη χρήση διαφόρων ενώσεων ως «πηγή» των μεταλλοϊόντων, διαλυτών (ή συστήματα διαλυτών), βάσεων, αλάτων (ως αντισταθμιστικά ιόντα) κι ευκίνητων υποκαταστατών (π.χ. διάφοροι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες, N₃⁻, OCN, κλπ).

Αναλυτικότερα, τα αρχικά αντιδραστήρια του μαγγανίου που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτή την εργασία είναι είτε απλά άλατα του Mn^{II}, είτε διάφορες όλιγο- και πολυπυρηνικές ενώσεις:



$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_6(\text{py})_3]$, $(\text{Bu}^n_4\text{N})[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_9(\text{H}_2\text{O})]$ και $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_7(\text{bipy})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.^[227, 229] Ακόμα έγινε χρήση και αλάτων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), οργανικών αλάτων ($\text{NBu}^n_4^+$), αλλά και αλάτων 3d και 4f μεταλλοϊόντων (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} , κλπ). Η χρήση ποικιλίας αλάτων μελετήθηκε καθώς εκτιμήσαμε ότι θα μπορούσε να οδηγήσει σε ποικιλία νέων ενώσεων με ενδιαφέρουσες δομές και μαγνητικές ιδιότητες.

Η χρησιμοποίηση διαφόρων συμπλόκων «πηγών» του μαγγανίου με διαφορετικούς υποκαταστάτες είναι μια πολύ σημαντική συνθετική παράμετρος. Συγκεκριμένα αλλάζοντας την R- ομάδα του καρβοξυλικού υποκαταστάτη μεταβάλλεται ταυτόχρονα και η διαλυτότητα τόσο των αρχικών αντιδραστηρίων όσο και του τελικού προϊόντος στους διάφορους διαλύτες όπου διεξάγονται οι αντιδράσεις με αποτέλεσμα συχνά να επηρεάζεται η ταυτότητα του προϊόντος που απομονώνεται.

Στις περισσότερες αντιδράσεις οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η MeOH, το CH_2Cl_2 , και το MeCN. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεκριμένοι διαλύτες είναι ότι σε αυτούς είναι διαλυτές οι ενώσεις πηγές του μαγγανίου. Επιπλέον, σε αυτούς τους διαλύτες τα αναμενόμενα προϊόντα των αντιδράσεων είναι συνήθως σταθερά.

Άλλες σημαντικές συνθετικές παράμετροι που εξετάστηκαν είναι η προσθήκη βάσεων, οργανικών αλλά και ανόργανων όπως Et_3N , Bu_4NOH , py, NaOMe, NaOH, αντισταθμιστικών ιόντων (NaClO_4 , NaNO_3 , κλπ) καθώς και ενώσεων πηγών ανόργανων υποκαταστατών (NaN_3 , NaSCN, NaCN, KOCN, NaOCN, KCN κλπ). Οι βάσεις χρησιμοποιήθηκαν για να αποπρωτονιώσουν τους οργανικούς υποκαταστάτες καθιστώντας τους ικανούς να γεφυρώσουν μεγάλο αριθμό μεταλλοϊόντων και να οδηγήσουν σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις. Τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι απαραίτητα για τη σταθεροποίηση και απομόνωση θετικά ή αρνητικά φορτισμένων ενώσεων που πιθανόν να προκύψουν.

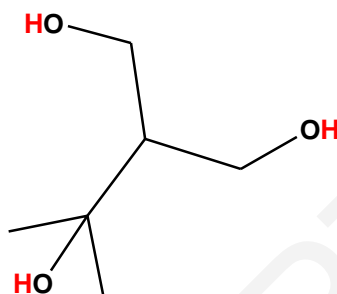
Μία ακόμη σημαντική παράμετρος είναι οι τεχνικές κρυστάλλωσης που χρησιμοποιήθηκαν για να απομονωθούν οι ενώσεις σε κρυσταλλική μορφή και να γίνει εφικτός ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός τους. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα αργής διάχυσης σε πυκνά διαλύματα των υπό κρυστάλλωση ενώσεων ήταν ο διαίθυλαιθέρας και το εξάνιο.

Στη συγκεκριμένη διδακτορική εργασία, έγινε κατορθωτή η απομόνωση σε κρυσταλλική μορφή και χαρακτηρισμός εικοσιπέντε νέων ενώσεων, οι περισσότερες (είκοσι τρεις) από τις οποίες περιέχουν τον υποκαταστάτη **H₃mptl** ενταγμένο με το μεταλλοϊόν, μια έχει ενταγμένο τον υποκαταστάτη **H₃btl** και μια τον υποκαταστάτη **4,4'-bipy**. Από τις 23 ενώσεις που συντέθηκαν με τον υποκαταστάτη H₃mptl οι 20 αποτελούνται από μια γραμμική Mn_x ή Mn_xM_ψ (όπου M = 3d ή 4f μεταλλοϊόν) επαναλαμβανόμενη μονάδα η οποία συνήθως ενώνεται με τις γειτονικές τις οδηγώντας έτσι σε πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης αποτελούμενα από γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Γενικά οι γραμμικές Mn_x ή Mn_xM_ψ πλειάδες είναι σχετικά σπάνιες, ενώ τα πολυμερή ένταξης που αποτελούνται από γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι ιδιαίτερα σπάνια. Η χρήση του υποκαταστάτη H₃mptl στη χημεία του Mn προσέφερε μια στρατηγική για τη σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων και πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης αποτελούμενων από γραμμικές υπομονάδες, δηλαδή κατηγοριών ενώσεων οι οποίες είναι ιδιαίτερα σπάνιες και παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον για την περιοχή του μοριακού μαγνητισμού. Όλες οι ενώσεις που απομονώθηκαν μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους και φασματοσκοπία υπερύθρου. Επίσης για τις πιο πολλές από αυτές έγινε μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Στις επόμενες παραγράφους αυτού του κεφαλαίου συζητούνται οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των ενώσεων αυτών.

3.1.2 Σύνθεση μεταλλικών πλειάδων του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H₃mptl

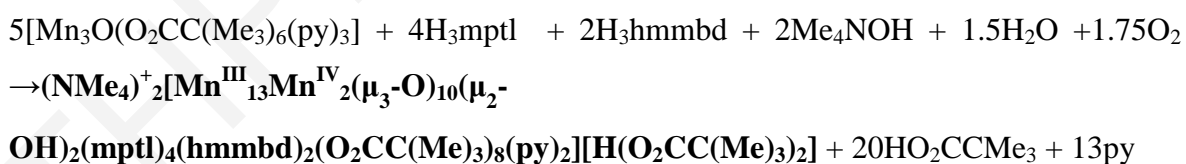
Μια επιτυχημένη συνθετική μεθοδολογία που έχει χρησιμοποιηθεί από την ομάδα του Α. Τασιόπουλου και από άλλες ομάδες^[47, 57, 86, 118, 120, 237] για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης και πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων περιλαμβάνει αντιδράσεις μεταξύ οξοκεντρωμένων πλειάδων του τύπου [M₃O(O₂CR)₆]^{0/+} με έναν ευκίνητο οργανικό υποκαταστάτη. Κατά τις αντιδράσεις αυτές, η τριπυρηνική μονάδα [M₃O]^{6+/7+} δρα ως δομική μονάδα για το σχηματισμό υψηλής πυρηνικότητας ενώσεων. Εφαρμόζοντας αυτή τη συνθετική πορεία και συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση της πλειάδας του Mn, [Mn₃O(O₂CC(CH₃)₃)₆(py)₃], του υποκαταστάτη H₃mptl, παρουσία Me₄NOH σε αναλογία 1:2:2 σε μίγμα διαλυτών MeCN/py (3:1) οδήγησε στο σχηματισμό και απομόνωση της ένωσης (NMe₄)⁺₂[Mn^{III}₁₃Mn^{IV}₂(μ₃-O)₁₀(μ₂-OH)₂(mptl)₄(hmmbd)₂(O₂CC(CH₃)₃)₈(py)₂]⁻

$[\text{H}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2]^-$ [1] σε απόδοση 40%. Σημειώνεται ότι ο υποκαταστάτης hmmbd (σχήμα 3.1) (2-hydroxymethyl-3-methyl-butan-1,3-diol) εμφανίστηκε στην ένωση παρά το γεγονός ότι δεν χρησιμοποιήθηκε στο μίγμα της αντίδρασης. Θεωρούμε ότι το συγκεκριμένο οργανικό μόριο υπάρχει ως πρόσμιξη στο σκεύασμα του υποκαταστάτη H_3mptl που πωλείται από την εταιρεία Aldrich το οποίο μάλιστα είναι σχετικά μικρής καθαρότητας (~ 80%) κάτι που σημαίνει ότι περιέχει διάφορες προσμίξεις.



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του υποκαταστάτη hmmbd που εμφανίστηκε στην κρυσταλλική δομή της ένωσης [1].

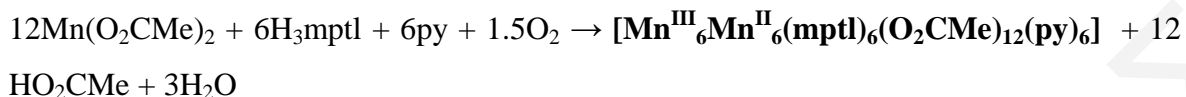
Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε την ένωση [1] φαίνεται πιο κάτω:



Εξίσωση 3.1.2-1

Έπειτα από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής της πολυμεταλλικής πλειάδας [1] και τη διαπίστωση ότι διαθέτει ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά, στοχεύσαμε στη συστηματική μελέτη αυτού του συστήματος αντίδρασης και συγκεκριμένα μελετήσαμε πως επηρεάζει ο τύπος του καρβοξυλικού υποκαταστάτη, την ταυτότητα του προϊόντος. Επίσης μελετήσαμε και τη χρήση και άλλων ενώσεων πηγών Mn. Έτσι κατά την αντίδραση του $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl σε μίγμα διαλυτών

MeCN/py (20:3) προέκυψε η ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_6(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{py})_6]$ [2]. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην ένωση **2** φαίνεται πιο κάτω:

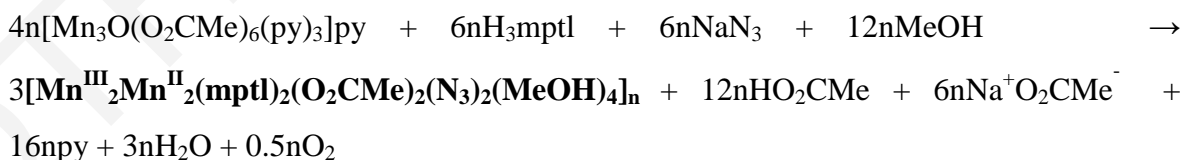


Εξίσωση 3.1.2-2

Όπως φαίνεται από την εξίσωση 3.1.2-2, ως βάση για την αποπρωτονίωση του οργανικού υποκαταστάτη, δρα η py που είχε χρησιμοποιηθεί στο μίγμα διαλυτών. Να σημειωθεί επίσης ότι κατά τη μελέτη αυτού του συστήματος αντίδρασης πραγματοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων διερευνώντας όλες τις συνθετικές παραμέτρους, χωρίς όμως να γίνει δυνατή η απομόνωση κάποιας ακόμα μεταλλικής πλειάδας.

3.1.3 Σύνθεση νέων Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2$ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

Η αντίδραση του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\text{py}$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία NaN_3 σε MeOH σε αναλογία 1:6:18 οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{N}_3)_2(\text{MeOH})_4]_n$ [3]_n, όπως φαίνεται στην πιο κάτω στοιχειομετρική χημική εξίσωση:



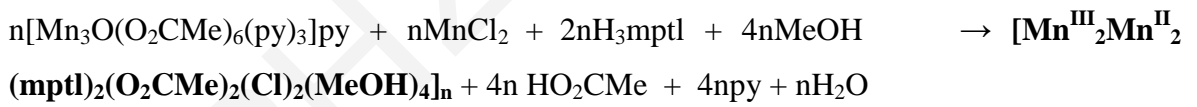
Εξίσωση 3.1.3-1

Μετά την απομόνωση της ένωσης [3]_n πραγματοποιήθηκε σειρά αντιδράσεων οι οποίες περιλάμβαναν σε κάθε περίπτωση μια τροποποίηση στην αντίδραση σύνθεσης της ένωσης [3]_n. Οι συγκεκριμένες τροποποιήσεις περιλάμβαναν κυρίως τη χρήση διαφόρων άλλων υποκαταστατών στη θέση του N_3^- όπως για παράδειγμα OCN^- , Cl^- , κλπ καθώς και άλλων καρβοξυλικών υποκαταστατών αντί για O_2CMe . Αυτές οι αντιδράσεις οδήγησαν

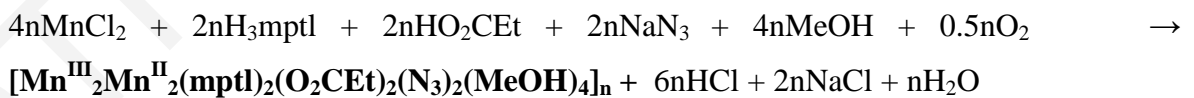
στην απομόνωση άλλων τεσσάρων πολυμερών ένταξης που αποτελούνται από γραμμικές επαναλαμβανόμενες Mn_4 μονάδες. Έτσι η αντίδραση των $[Mn_3O(O_2CMe)_6(py)_3]py$, $MnCl_2$ με τον υποκαταστάτη H_3mptl σε $MeOH$ σε αναλογία 1:1:2 οδήγησε στην απομόνωση του $[Mn^{III}_2Mn^{II}_2(mptl)_2(O_2CMe)_2(Cl)_2(MeOH)_4]_n$ [4]_n, η οποία έχει μ_2-Cl γέφυρες αντί end-on γέφυρες αζιδίου, όπως συμβαίνει στην ένωση [3]_n. Επίσης, αντίδραση του $MnCl_2$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία $EtCO_2H$ και NaN_3 σε $MeOH$ σε αναλογία 1:6:2:4 οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $[Mn^{III}_2Mn^{II}_2(mptl)_2(O_2CEt)_2(N_3)_2(MeOH)_4]_n$ [5]_n, της οποίας η διαφορά με την ένωση (3)_n έγκειται στο ότι διαθέτει προπιονικούς υποκαταστάτες αντί οξικούς.

Τέλος η αντίδραση του $Mn(EtCO_2)_2 \cdot xH_2O$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία του $KOCN$ σε $MeOH$ σε αναλογία 1:1:2 οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $[Mn^{III}_2Mn^{II}_2(mptl)_2(O_2CEt)_2(OCN)_2(MeOH)_4]_n$ [6]_n, η οποία διαφέρει από την ένωση [3]_n στο ότι διαθέτει ενταγμένους προπιονικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και end-on γέφυρες OCN^- αντί οξικούς υποκαταστάτες και end-on γέφυρες αζιδίου.

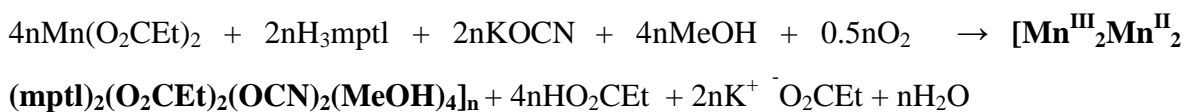
Οι στοιχειομετρικές εξισώσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στο σχηματισμό των ενώσεων [4]_n – [6]_n φαίνονται αντίστοιχα παρακάτω:



Εξίσωση 3.1.3-2



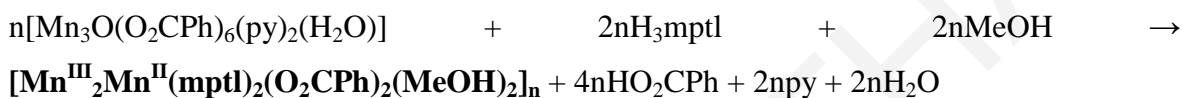
Εξίσωση 3.1.3-3



Εξίσωση 3.1.3-4

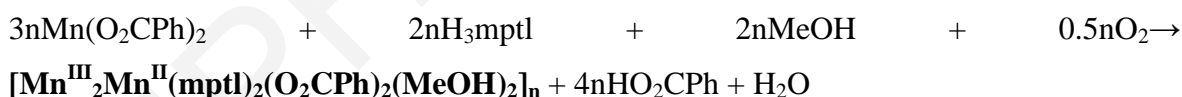
3.1.4 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$ γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

Η αντίδραση της μεταλλικής πλειάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})]$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία NaClO_4 σε αναλογία 1:6:4 σε μίγμα διαλυτών MeCN/py (10:2) και αργή διάχυση του διαλύματος της αντίδρασης αυτής σε διαλύτη MeOH οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{MeOH})_2]_n$ [7]_n. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης [7]_n, παρουσιάζεται στην εξίσωση 3.1.4-1:



Εξίσωση 3.1.4-1

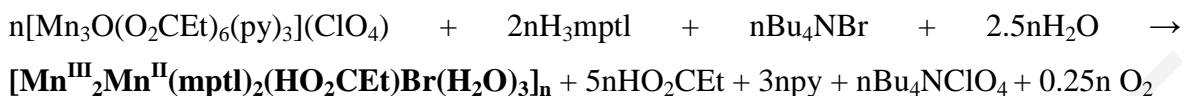
Μετά την απομόνωση της ένωσης [7]_n πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης της αντίδρασης καθώς και ενδεχομένως την απομόνωση κάποιου νέου προϊόντος. Έτσι, η ένωση αυτή απομονώθηκε και από την αντίδραση του $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2$ με τον υποκαταστάτη H_3mptl σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας 100 °C (διαλυτοθερμική μέθοδος) σε MeOH . Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τη σύνθεση της ένωσης [7]_n με τη διαλυτοθερμική μέθοδο, παρουσιάζεται στην εξίσωση 3.1.3-2:



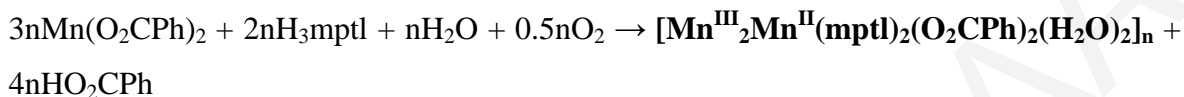
Εξίσωση 3.1.4-2

Μετά την απομόνωση της ένωσης [7]_n, ακολουθώντας αντίστοιχα σχήματα αντίδρασης με αυτό που οδήγησε στην ένωση [7]_n, δηλαδή αντίδραση αλάτων ή προσχηματισμένων πολυμεταλλικών πλειάδων του μαγγανίου με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία απλών οργανικών αλλά και ανόργανων αλάτων, απομονώθηκαν ακόμα έξι ενώσεις του μαγγανίου, οι ενώσεις [8]_n – [13]_n. Το κοινό χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι ότι όλες έχουν την ευθύγραμμη επαναλαμβανόμενη μονάδα $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$ στις αλυσίδες τους και διαφέρουν κυρίως στον αριθμό των γραμμικών τριπυρηνικών επαναλαμβανόμενων μονάδων που περιέχουν στην ασύμμετρη μονάδα τους. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις

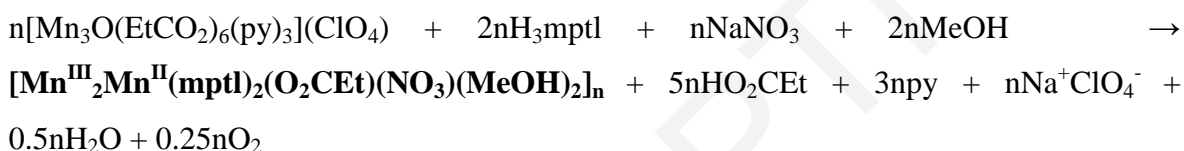
που περιγράφουν τη σύνθεση των ενώσεων **[8]_n** – **[13]_n** παρουσιάζονται στις εξισώσεις 3.1.4-3 ως 3.1.4-8 αντίστοιχα.



Εξίσωση 3.1.4-3



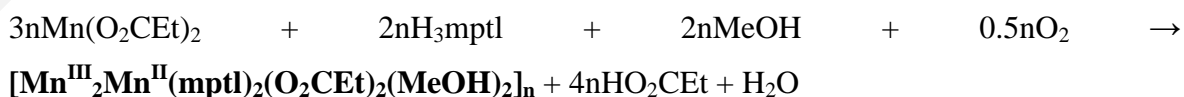
Εξίσωση 3.1.4-4



Εξίσωση 3.1.4-5

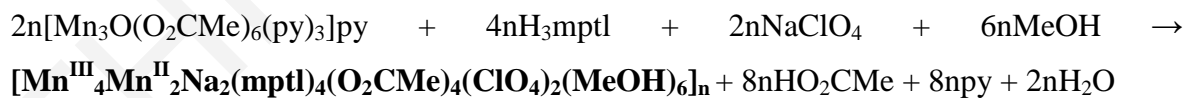
Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εξισώσεις, κατά τη σύνθεση των ενώσεων μελετήθηκε συστηματικά πως επιδρά ο τύπος του καρβοξυλικού υποκαταστάτη, των αντισταθμιστικών ιόντων, ο διαλύτης και η γραμμομοριακή αναλογία ιόντων $\text{Mn}^{\text{n+}}/\text{H}_3\text{mptl}$ στην ταυτότητα του προϊόντος.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν και κάποιες ακόμα διαλυτοθερμικές αντιδράσεις προκειμένου να εξακριβωθεί αν η χρήση έντονων συνθηκών κατά τη πραγματοποίηση των αντιδράσεων θα μπορούσε να οδηγήσει σε νέες ενώσεις. Έτσι η διαλυτοθερμική αντίδραση $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CEt})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl σε αναλογία ~ 1:2.2 οδήγησε στην ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{MeOH})_2]_n$ **[11]_n**. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στην **[11]_n** είναι:

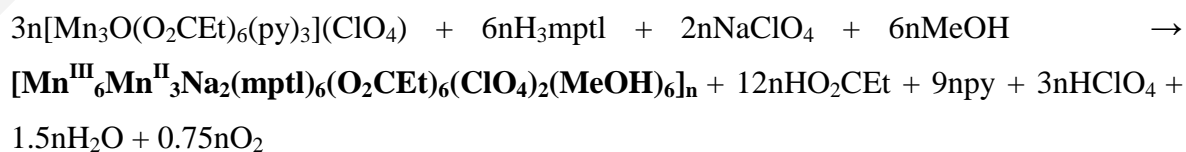


Εξίσωση 3.1.4-6

Επίσης, αντίδραση της πολυμεταλλικής πλειάδας του μαγγανίου $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\text{py}$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl , παρουσία NaClO_4 σε αναλογία 1:12:36 σε διαλύτη MeOH οδήγησε στην ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Na}_2(\text{mptl})_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$ **[12]_n**. Η κύρια διαφορά αυτής της ένωσης με τις προαναφερθείσες είναι ότι έχει στην ασύμμετρη της μονάδα δυο γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$, έναντι μιας των άλλων ενώσεων. Επίσης εμφανίζει στη δομή της και δυο μόρια NaClO_4 . Εφόσον η χρήση NaClO_4 στο μίγμα της αντίδρασης οδήγησε σε ένωση που περιέχει περισσότερες από μία $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$ μονάδες και NaClO_4 στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε διάφορες τροποποιήσεις στη συγκεκριμένη αντίδραση. Μια από αυτές τις τροποποιήσεις περιλαμβάνουν τη χρήση διαφορετικών καρβοξυλικών υποκαταστατών. Έτσι αντίδραση του $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$, με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία NaClO_4 σε αναλογία 1:12:36 οδήγησε στο πολυμερές ένταξης $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Na}_2(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$ **[13]_n** το οποίο διαθέτει τρεις γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$, έναντι μιας των ενώσεων **[7]_n** – **[11]_n** και δυο της ένωσης **[12]_n**. Επίσης περιέχει δυο μόρια NaClO_4 στην επαναλαμβανόμενη της μονάδα, όπως και η ένωση **[12]_n**. Έτσι λοιπόν η χρήση NaClO_4 στις αντιδράσεις που οδήγησαν στο σχηματισμό των ενώσεων **[12]_n** και **[13]_n** οδήγησε σε νέες ενώσεις που περιέχουν NaClO_4 και περισσότερες από μια $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}$ μονάδες στην ασύμμετρη μονάδα τους (δύο για την ένωση **[12]_n** και τρεις για την ένωση **[13]_n**. Οι στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στις ενώσεις **[12]_n** και **[13]_n** αντίστοιχα φαίνονται πιο κάτω:



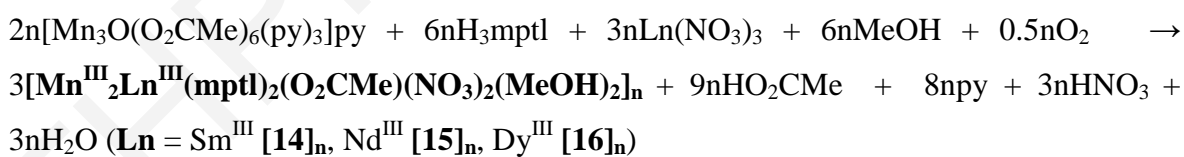
Εξίσωση 3.1.4-7



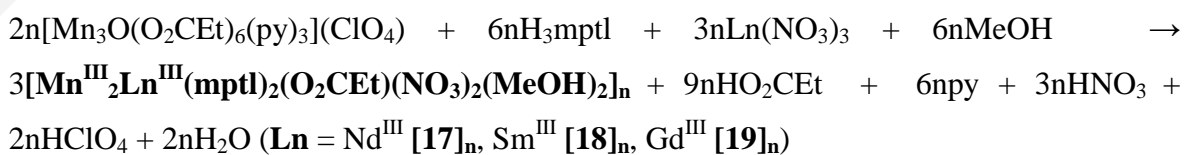
Εξίσωση 3.1.4-8

3.1.5 Σύνθεση Μονοδιάστατων Πολυμερών Ένταξης Μικτού Μετάλλου Mn/Ln που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Ln^{III}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

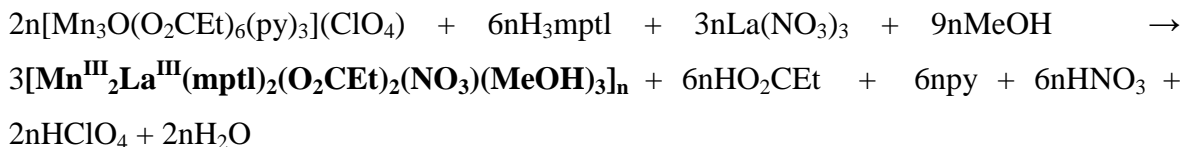
Η αποκάλυψη ότι ο υποκαταστάτης H_3mptl μπορεί να οδηγήσει σε νέα πολυμερή ένταξης και πολυπυρηνικές ενώσεις, μας ώθησε στην περαιτέρω διερεύνηση αντιδράσεων που περιέχουν το συγκεκριμένο υποκαταστάτη. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήσαμε πειράματα παρουσία διαφόρων ιόντων λανθανιδών. Οι λόγοι για τους οποίους στοχεύσαμε στη σύνθεση νέων ενώσεων που να περιέχουν ιόντα Ln^{3+} (Ln = λανθανίδα) είναι ο μεγάλος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων που κάποιες από τις λανθανίδες διαθέτουν και το γεγονός ότι κάποιες από αυτές είναι ανισοτροπικές και συχνά οδηγούν σε ενώσεις με υψηλές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση και μεγάλη ανισοτροπία και τελικά σε μόρια με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες^[238-243]. Η γενική συνθετική πορεία που οδήγησε στη σύνθεση μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης βασισμένων στη γραμμική $Mn_2^{III}Ln$ επαναλαμβανόμενη μονάδα περιλαμβάνει αντίδραση $[Mn_3O(O_2CR)_6(py)_3]py$ ($R = Me, Et$) με τον υποκαταστάτη H_3mptl παρουσία $Ln(NO_3)_3$ ($Ln = La, Gd, Sm, Dy, Nd$) σε αναλογία 1:6:1 (ένωση **[14]_n**), 1:6:2 (ενώσεις **[16]_n**, **[17]_n**, **[18]_n** και **[19]_n**), 1:6:8 (ένωση **[15]_n**) και 1:2:1 (ένωση **[20]_n**) σε διαλύτη $MeOH$. Οι αντιδράσεις αυτές οδήγησαν στην απομόνωση επτά νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ln. Οι στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων από τις οποίες προέκυψαν τα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης **[14]_n** ως **[20]_n** αναγράφονται παρακάτω:



Εξισώσεις 3.1.5-1 ως 3.1.5-3



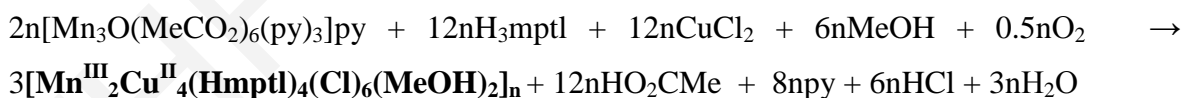
Εξισώσεις 3.1.5-4 ως 3.1.5-6

**Εξίσωση 3.1.5-7**

Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη αντίδραση μελετήθηκε εξαντλητικά δεν έγινε εφικτή η απομόνωση και άλλων ενώσεων. Επίσης και άλλες αντιδράσεις που περιλάμβαναν τη χρήση αλάτων του Mn και λανθανιδών τελικά δεν οδήγησαν σε κάποια άλλη μικτού μετάλλου Mn/4f μεταλλική πλειάδα ή πολυμερές ένταξης.

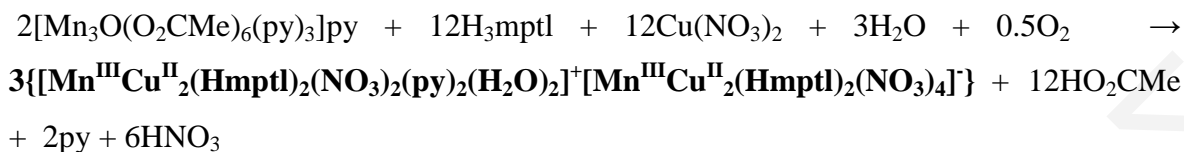
3.1.6 Σύνθεση νέων Ετερομεταλλικών Mn/Cu ενώσεων με τους υποκαταστάτες H_3mptl και H_3btl

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στόχο την απομόνωση Mn/3d ετερομεταλλικών ενώσεων με τον υποκαταστάτη H_3mptl . Η προσπάθεια εισαγωγής 3d ετερομετάλλου έγινε στα πλαίσια της πληρέστερης δυνατής μελέτης της χημείας ένταξης του υποκαταστάτη H_3mptl και της τριόλης H_3btl (1,2,4-butanetriol). Έτσι κατά την αντίδραση της μεταλλικής πλειάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3]\text{py}$ με τον υποκαταστάτη H_3mptl , παρουσία του άλατος CuCl_2 απομονώθηκε η ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Hmptl})_4(\text{Cl})_6(\text{MeOH})_2]_n$ **[21]_n**. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση σύνθεσης της ετερομεταλλικής ένωσης **[21]_n** φαίνεται πιο κάτω:

**Εξίσωση 3.1.6-1**

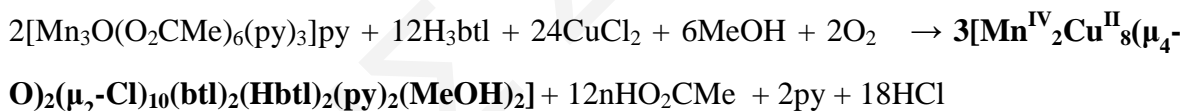
Η απομόνωση της ένωσης **[21]_n** μας ενθάρρυνε στο να επιμείνουμε στη μελέτη αντιδράσεων μικτού μετάλλου Mn/Cu με τον υποκαταστάτη H_3mptl και στην πληρέστερη δυνατή μελέτη της αντίδρασης που οδήγησε σε αυτήν. Έτσι λοιπόν πραγματοποιήθηκαν σειρά παρόμοιων αντιδράσεων με αυτή που οδήγησε στην ένωση **[21]_n**. Μια από αυτές τις αντιδράσεις η οποία περιλάμβανε χρήση $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, αντί για CuCl_2 που έχει χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση απομόνωσης της ένωσης **[21]_n**, οδήγησε στην ένωση $\{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_4]^- \}$ **[22]**.

Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση σύνθεσης της ένωσης **22** φαίνεται πιο κάτω:



Εξίσωση 3.1.6-2

Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν πειράματα που περιλάμβαναν χρήση του υποκαταστάτη H_3btl αντί του H_3mptl . Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης παρουσιάζει ομοιότητες με τον H_3mptl δεδομένου ότι και οι δυο είναι αλειφατικές τριόλες. Έτσι, αντίδραση της πολυμεταλλικής πλειάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$ με τον υποκαταστάτη H_3btl παρουσία CuCl_2 σε διαλύτη MeOH , οδήγησε στην απομόνωση της πολυμεταλλικής πλειάδας $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-Cl})_{10}(\text{btl})_2(\text{Hbtl})_2(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ **23**. Η πολυμεταλλική αυτή πλειάδα Mn/Cu περιέχει τον υποκαταστάτη H_3btl στην δι-αποπρωτονιωμένη του μορφή. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση σχηματισμού της ένωσης **23** παρουσιάζεται πιο κάτω:



Εξίσωση 3.1.6-3

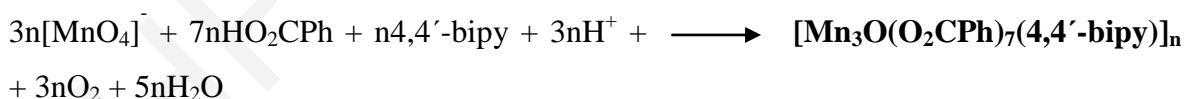
3.1.7 Σύνθεση Άλλων πολυδιάστατων Πολυμερών Ένταξης

Οι δυο ενώσεις που συζητούνται στη συγκεκριμένη παράγραφο παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές με αυτές των προηγούμενων κατηγοριών και για αυτό δεν ήταν δυνατόν να συμπεριληφθούν στις κατηγορίες που συζητήθηκαν προηγούμενα. Συγκεκριμένα η ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_4(\text{N}(\text{CN})_2)]_n$ **[25]_n** αποτελεί το μοναδικό δισδιάστατο πολυμερές ένταξης που απομονώθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας και περιέχει επαναλαμβανόμενη μονάδα με σημαντικά διαφορετική δομή από αυτές που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Επίσης, η ένωση $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_7(4,4'\text{-bpy})]$ **[24]_n** είναι η μοναδική που συντέθηκε με τη χρήση

του υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη και όπως και στην περίπτωση της **[25]_n** η επαναλαμβανόμενη μονάδα της είναι διαφορετική από αυτές των υπολοίπων ενώσεων.

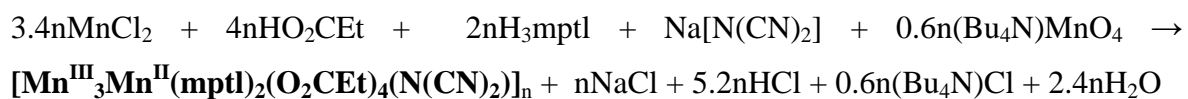
Συγκεκριμένα, η ένωση **[24]_n** αποτελείται από τριγωνικές οξοκεντρωμένες μονάδες $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-O})]^{7+}$ που ενώνονται μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη. Η τοπολογία αυτή είναι ίσως η σημαντικότερη που έχει εμφανιστεί στη χημεία του Mn καθώς εμφανίζει σε αρκετές περιπτώσεις ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες^[227, 237, 244-246] και χρησιμοποιείται ως δομικός λίθος για τη σύνθεση μεγάλων σε πυρηνικότητα πλειάδων ή πολυμερών ένταξης.^[111, 118, 120, 247] Η συγκεκριμένη ένωση απομονώθηκε από τη χρήση μιας συνθετικής μεθόδου που έχει ξαναακολουθηθεί στο παρελθόν στη χημεία πλειάδων του Mn με σημαντική επιτυχία. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται αναγωγική συσσωμάτωση και περιλαμβάνει την προσθήκη ενός χηλικού ή γεφυρωτικού υποκαταστάτη στο μίγμα της αντίδρασης $\text{MnO}_4^-/\text{RCOOH}$ όπως είναι η 4,4'-διπυριδίνη, η οποία είναι ένας πολυτοπικός υποκαταστάτης που έχει την ικανότητα να ενώνει διαφορετικές πολυμεταλλικές πλειάδες οδηγώντας στο σχηματισμό πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης. Για την ακρίβεια, ο υποκαταστάτης 4,4'-διπυριδίνη χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία στην καρβοξυλική χημεία του Mn για τη σύνθεση διμερών και πολυμερών ενώσεων που αποτελούνται από ολιγοπυρηνικές πλειάδες.

Στην προκειμένη περίπτωση η ένωση **[24]_n** προέκυψε από την αντίδραση του $\text{NBu}^n_4\text{MnO}_4$ με 4,4'-bipy σε μεθανολικό διάλυμα βενζοϊκού οξέως. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση αυτή φαίνεται πιο κάτω:



Εξίσωση 3.1.7-1

Το δισδιάστατο πολυμερές ένταξης **[25]_n** συντέθηκε από αντίδραση MnCl_2 με τον υποκαταστάτη H_3mptl , παρουσία $\text{NaN}(\text{CN})_2$, προπιονικού οξέος (HO_2CEt) και NBu_4MnO_4 το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση ως οξειδωτικό. Στόχος της συγκεκριμένης αντίδρασης ήταν η σύνδεση των μονοδιάστατων αλυσίδων που είχαμε διαπιστώσει ότι σχηματίζονται με τη χρήση του υποκαταστάτη H_3mptl με το $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ προς σχηματισμό δι- και τρισδιάστατων πολυμερών ένταξης. Η στοιχειομετρική χημική εξίσωση της αντίδρασης που οδήγησε στο σχηματισμό της πολυμερικής ένωσης **[25]_n** φαίνεται πιο κάτω:

**Εξίσωση 3.1.7-2**

Στα επόμενα υποκεφάλαια περιγράφονται με λεπτομέρεια οι κρυσταλλικές δομές των πιο πάνω ενώσεων καθώς και οι μαγνητικές ιδιότητες κάποιων από αυτές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2

Μεταλλικές Πλειάδες του Μαγγανίου που περιέχουν τον υποκαταστάτη H_3mptl

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μιας δεκαπενταπυρηνικής και μιας δωδεκαπυρηνικής πολυμεταλλικής πλειάδας του μαγγανίου με τον υποκαταστάτη H_3mptl . Έπειτα ακολουθεί η περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών. Εώς σήμερα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μόλις μια ένωση με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη.^[248] Πρόκειται για την Mn_{10} ένωση $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-N)_3(\mu_3-Br)(Hmpt)_6(Br)]Br_{0.7}(N_3)_{0.3} \cdot 2MeOH \cdot 3MeCN$, όπου $Hmpt = 3$ -μέθυλπενταν-1,3,5-τριόλη. Ο μεταλλικός πυρήνας της ένωσης αυτής μπορεί να περιγραφεί ως ένα οκτάεδρο αποτελούμενο από έξι ιόντα Mn^{III} , του οποίου κάθε έδρα επιστεγάζεται από ένα ιόν Mn^{II} . Συνεπώς οι ενώσεις συζητούνται παρακάτω αποτελούν σπάνια παραδείγματα μορίων με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη.

3.2.1 Χαρακτηρισμός της μεταλλικής πλειάδας [1]

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της πολυμεταλλικής πλειάδας $(NMe_4)^+_2[Mn^{III}_{13}Mn^{IV}_2(\mu_3-O)_{10}(\mu_2-OH)_2(mptl)_4(hmmbd)_2(O_2CC(Me)_3)_8(py)_2]^- [H(O_2CC(Me)_3)_2]^-$ [1] φανερώνει ότι κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου $P-1$. Η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης περιλαμβάνει δύο ιόντα NMe_4^+ , 3.6 μόρια $MeCN$, δύο μόρια πυριδίνης, δύο μόρια πιβαλικού οξέως (τα οποία «μοιράζονται» ένα πρωτόνιο) καθώς και το ανιονικό σύμπλοκο $[Mn^{III}_{13}Mn^{IV}_2(\mu_3-O)_{10}(\mu_2-OH)_2(mptl)_4(hmmbd)_2(O_2CC(Me)_3)_8(py)_2]^-$. Η πολυμεταλλική αυτή ένωση είναι μικτού σθένους αφού περιέχει 13 μεταλλικά κέντρα μαγγανίου στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ και δυο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου στην οξειδωτική βαθμίδα 4+, όπως συμπεραίνεται από τους υπολογισμούς BVS ^[249, 250] (πίνακας 3.2-1), την ισοστάθμιση φορτίου και από την παρατήρηση των διαφόρων μετρικών παραμέτρων, όπως είναι τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-2).

Πίνακας 3.2-1: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [1]

	Ένωση [1]		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	3.21	<u>2.93</u>	3.08
Mn2	4.14	3.78	<u>3.97</u>
Mn3	3.25	<u>2.97</u>	3.12
Mn4	3.17	<u>2.92</u>	3.04
Mn5	3.26	<u>2.98</u>	3.13
Mn6	3.28	<u>3.20</u>	3.29
Mn7	3.17	<u>2.92</u>	3.04
Mn8	3.26	<u>3.01</u>	3.12

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.2-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [1]

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)···Mn(7)	2.877(6)	Mn(3)-O(3)	1.920(3)
Mn(1)···Mn(2)	2.999(5)	Mn(3)-O(19)	1.934(2)
Mn(1)···Mn(6)	3.119(6)	Mn(3)-O(10)	2.143(3)
Mn(2)···Mn(7)	3.046(8)	Mn(3)-O(7)	2.363(2)
Mn(2)···Mn(6)	3.049(8)	Mn(4)-O(1)	1.825(3)
Mn(2)···Mn(8)	3.058(8)	Mn(4)-O(20)	1.937(2)
Mn(2)···Mn(5)	3.061(8)	Mn(4)-O(2)	1.946(3)
Mn(2)···Mn(3)	3.065(7)	Mn(4)-O(12)	2.001(3)
Mn(3)···Mn(8)	2.886(9)	Mn(4)-O(4)	2.227(3)
Mn(3)···Mn(4)	2.940(9)	Mn(4)-N(1)	2.322(3)
Mn(3)···Mn(5)	3.137(8)	Mn(5)-O(4)	1.879(3)
Mn(4)···Mn(5)	2.931(8)	Mn(5)-O(20)	1.901(2)
Mn(5)···Mn(6)	2.899(7)	Mn(5)-O(5)	1.923(2)

Mn(6)···Mn(7)	2.911(7)	Mn(5)-O(21)	1.973(2)
Mn(7)···Mn(2)	3.047(8)	Mn(5)-O(13)	2.174(3)
Mn(1)-O(22)	1.887(2)	Mn(5)-O(7)	2.287(3)
Mn(1)-O(18)	1.925(2)	Mn(6)-O(22)	1.895(2)
Mn(1)-O(9)	2.268(2)	Mn(6)-O(6)	1.899(2)
Mn(2)-O(19)	1.873(2)	Mn(6)-O(5)	1.906(3)
Mn(2)-O(18)	1.885(2)	Mn(6)-O(21)	1.924(2)
Mn(2)-O(7)	1.901(3)	Mn(6)-O(14)	2.174(3)
Mn(2)-O(9)	1.916(2)	Mn(6)-O(9)	2.318(3)
Mn(2)-O(21)	1.918(2)	Mn(7)-O(22)	1.885(2)
Mn(2)-O(8)	1.923(2)	Mn(7)-O(18)	1.923(2)
Mn(3)-O(20)	1.893(3)	Mn(7)-O(23)	1.937(2)
Mn(3)-O(2)	1.898(3)	Mn(7)-O(15)	1.957(3)
Mn(7)-O(6)	2.216(3)	Mn(8)-O(23)	1.926(3)
Mn(7)-O(8)	2.345(3)	Mn(8)-O(3)	1.956(3)
Mn(8)-O(16)	1.903(3)	Mn(8)-O(11)	2.115(2)
Mn(8)-O(19)	1.914(2)	Mn(8)-O(8)	2.400(2)

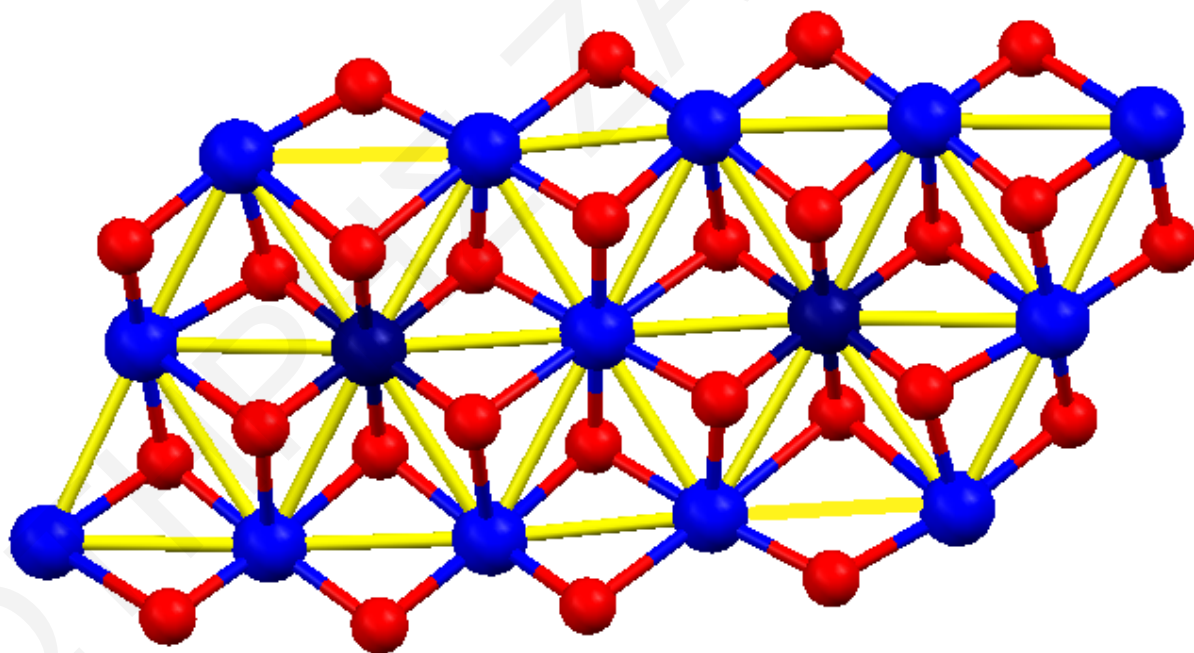
Γωνίες Δεσμών

O(22)-Mn(1)-O(22)	179.9(2)	O(4)-Mn(4)-N(1)	160.3(11)
O(22)-Mn(1)-O(18)	98.1(9)	O(4)-Mn(5)-O(20)	88.7(11)
O(22)-Mn(1)-O(18)	81.9(9)	O(4)-Mn(5)-O(5)	94.3(11)
O(18)-Mn(1)-O(18)	180.0(14)	O(20)-Mn(5)-O(5)	176.9(11)
O(22)-Mn(1)-O(9)	97.6(9)	O(4)-Mn(5)-O(21)	160.2(11)
O(22)-Mn(1)-O(9)	82.4(9)	O(20)-Mn(5)-O(21)	95.7(10)
O(18)-Mn(1)-O(9)	103.1(9)	O(5)-Mn(5)-O(21)	81.5(10)
O(18)-Mn(1)-O(9)	76.9(9)	O(4)-Mn(5)-O(13)	92.1(11)
O(19)-Mn(2)-O(18)	91.8(10)	O(20)-Mn(5)-O(13)	85.4(10)
O(19)-Mn(2)-O(7)	87.0(10)	O(5)-Mn(5)-O(13)	94.3(10)
O(18)-Mn(2)-O(7)	178.5(10)	O(21)-Mn(5)-O(13)	107.5(10)
O(19)-Mn(2)-O(9)	178.5(11)	O(4)-Mn(5)-O(7)	86.1(11)
O(18)-Mn(2)-O(9)	87.2(10)	O(20)-Mn(5)-O(7)	82.7(9)
O(7)-Mn(2)-O(9)	93.9(10)	O(5)-Mn(5)-O(7)	97.7(10)
O(19)-Mn(2)-O(21)	94.4(10)	O(22)-Mn(6)-O(6)	87.7(10)

O(18)-Mn(2)-O(21)	95.4(10)	O(22)-Mn(6)-O(5)	176.7(10)
O(7)-Mn(2)-O(21)	85.8(10)	O(6)-Mn(6)-O(5)	95.3(11)
O(9)-Mn(2)-O(21)	86.9(10)	O(22)-Mn(6)-O(21)	96.4(10)
O(19)-Mn(2)-O(8)	88.2(10)	O(6)-Mn(6)-O(21)	162.9(11)
O(18)-Mn(2)-O(8)	87.6(11)	O(5)-Mn(6)-O(21)	82.3(10)
O(7)-Mn(2)-O(8)	91.4(11)	O(22)-Mn(6)-O(14)	85.8(10)
O(9)-Mn(2)-O(8)	90.6(10)	O(6)-Mn(6)-O(14)	90.4(10)
O(21)-Mn(2)-O(8)	175.9(11)	O(5)-Mn(6)-O(14)	95.5(11)
O(20)-Mn(3)-O(2)	81.1(11)	O(21)-Mn(6)-O(14)	106.7(10)
O(20)-Mn(3)-O(3)	167.1(11)	O(22)-Mn(6)-O(9)	81.1(9)
O(2)-Mn(3)-O(3)	94.5(11)	O(6)-Mn(6)-O(9)	87.3(10)
O(20)-Mn(3)-O(19)	100.6 (10)	O(22)-Mn(7)-O(6)	79.3(10)
O(2)-Mn(3)-O(19)	170.7 (10)	O(5)-Mn(6)-O(9)	97.7(10)
O(20)-Mn(3)-O(10)	101.8(10)	O(21)-Mn(6)-O(9)	76.23(9)
O(2)-Mn(3)-O(10)	99.7(10)	O(22)-Mn(7)-O(18)	82.3(10)
O(3)-Mn(3)-O(10)	90.9(10)	O(22)-Mn(7)-O(23)	175.5(11)
O(19)-Mn(3)-O(10)	88.9(10)	O(18)-Mn(7)-O(6)	101.8(10)
O(20)-Mn(3)-O(7)	80.9(9)	O(23)-Mn(7)-O(6)	101.8(10)
O(2)-Mn(3)-O(7)	97.8(10)	O(15)-Mn(7)-O(6)	87.1(10)
O(3)-Mn(3)-O(7)	87.7(9)	O(22)-Mn(7)-O(8)	99.4(10)
O(19)-Mn(3)-O(7)	73.6(9)	O(18)-Mn(7)-O(8)	75.5(9)
O(10)-Mn(3)-O(7)	162.6(9)	O(23)-Mn(7)-O(8)	79.4(10)
O(1)-Mn(4)-O(20)	171.2(13)	O(15)-Mn(7)-O(8)	95.5(10)
O(1)-Mn(4)-O(2)	94.3(13)	O(6)-Mn(7)-O(8)	177.2(9)
O(20)-Mn(4)-O(2)	78.8(11)	O(16)-Mn(8)-O(19)	169.7(12)
O(1)-Mn(4)-O(12)	92.9(13)	O(16)-Mn(8)-O(23)	94.2(12)
O(20)-Mn(4)-O(12)	94.4(11)	O(19)-Mn(8)-O(23)	94.4(10)
O(2)-Mn(4)-O(12)	171.9(11)	O(16)-Mn(8)-O(3)	89.2(12)
O(1)-Mn(4)-O(4)	97.3(12)	O(19)-Mn(8)-O(3)	81.4(10)
O(20)-Mn(4)-O(4)	78.7(10)	O(23)-Mn(8)-O(3)	169.6(10)
O(2)-Mn(4)-O(4)	99.3(10)	O(16)-Mn(8)-O(11)	93.8(11)
O(12)-Mn(4)-O(4)	83.3(10)	O(19)-Mn(8)-O(11)	90.6(10)
O(20)-Mn(4)-N(1)	93.0(12)	O(23)-Mn(8)-O(11)	98.7(10)

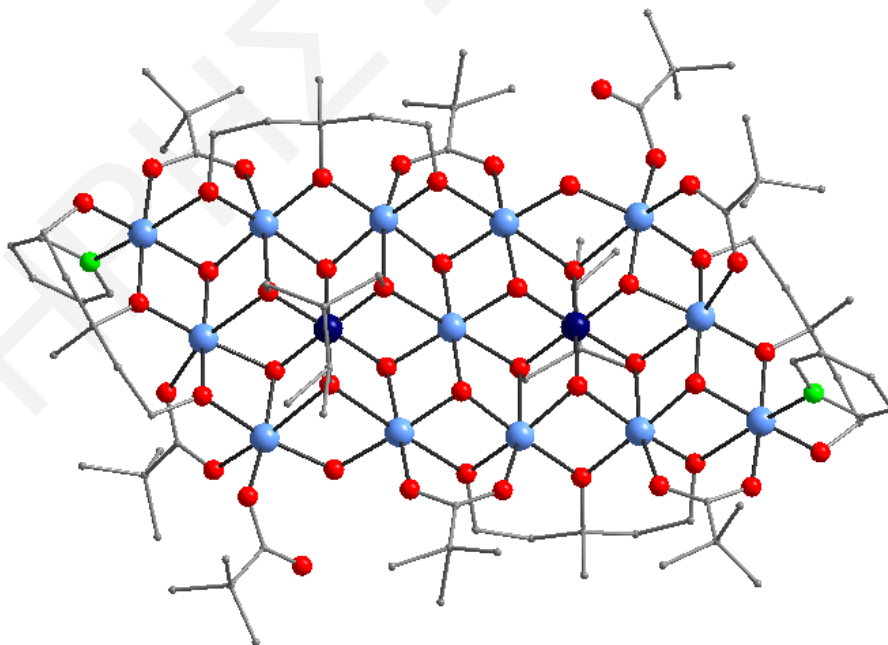
O(2)-Mn(4)-N(1)	96.5(12)	O(3)-Mn(8)-O(11)	90.9(10)
O(12)-Mn(4)-N(1)	79.5(12)	O(16)-Mn(8)-O(8)	101.6(10)
O(18)-Mn(7)-O(23)	93.2(10)	O(19)-Mn(8)-O(8)	74.6(9)
O(22)-Mn(7)-O(15)	93.1(10)	O(23)-Mn(8)-O(8)	78.2(10)
O(18)-Mn(7)-O(15)	168.9(11)	O(3)-Mn(8)-O(8)	91.5(10)
O(23)-Mn(7)-O(15)	91.4(10)	O(11)-Mn(8)-O(8)	164.5(9)

Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [1] μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δεκαέξι οξοκεντρωμένες Mn_3O τριγωνικές υπομονάδες που μοιράζονται τις πλευρές τους. Οι ομάδες μ_3-O^2 βρίσκονται πάνω ή κάτω από το επίπεδο που ορίζεται από τα 15 μεταλλικά κέντρα Mn (σχήμα 3.2-1). Είναι αξιοσημείωτο ότι ο δομικός πυρήνας Mn/O της ένωσης [1] μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέρος ενός στρώματος με δομή τύπου CdI_2 .^[251, 252]

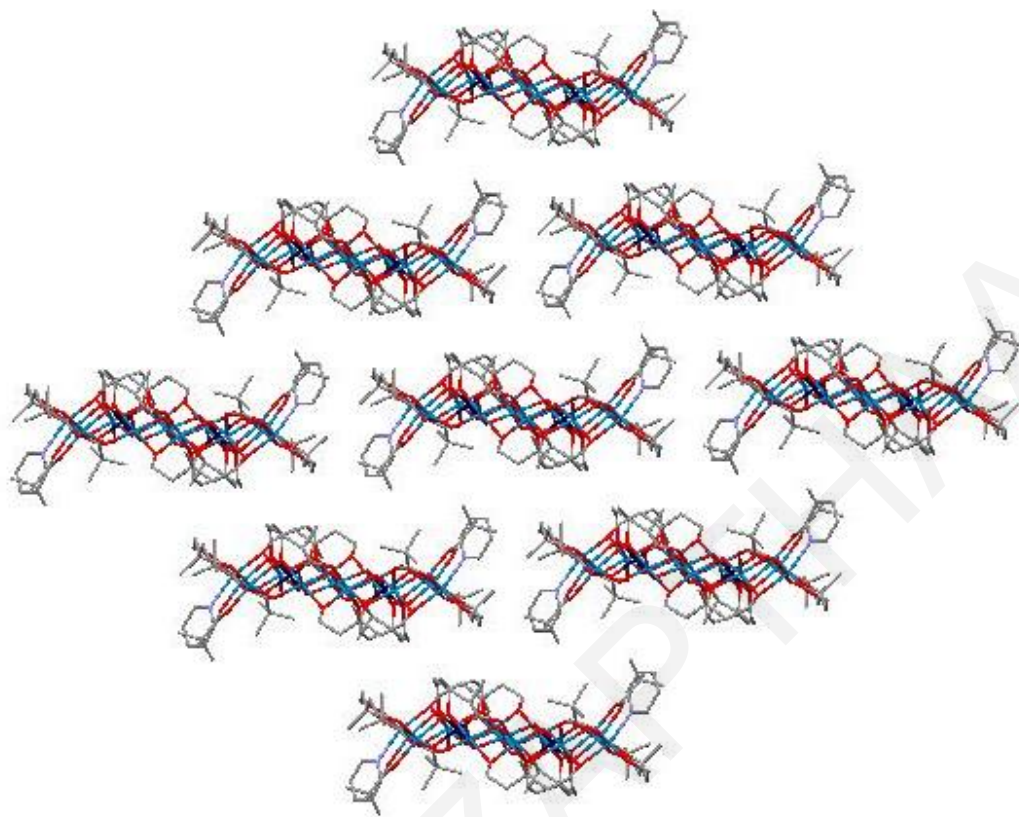


Σχήμα 3.2-1: Σχηματική αναπαράσταση του δομικού πυρήνα της ένωσης [1], όπου τονίζονται τα Mn_3O τρίγωνα που μοιράζονται τις πλευρές τους. Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} σκούρο μπλε, O κόκκινο. Οι πλευρές των τριγώνων τονίζονται με κίτρινο χρώμα για καλύτερη ευκρίνεια.

Τα δεκαπέντε μεταλλικά κέντρα συνδέονται μέσω mptl^{3-} υποκαταστατών οι οποίοι υιοθετούν δυο διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Συγκεκριμένα, δυο από τα τέσσερα μόρια υποκαταστάτη mptl^{3-} που βρίσκονται στις άκρες του επίπεδου του μορίου γεφυρώνουν τρία μεταλλικά κέντρα Mn^{3+} κατά τρόπο $\eta^2: \eta^2: \eta^1: \mu_3$, τα άλλα δυο μόρια υποκαταστάτη mptl^{3-} γεφυρώνουν τέσσερα μεταλλικά κέντρα Mn^{3+} κατά τρόπο $\eta^2: \eta^2: \eta^2: \mu_4$ και τα δύο μόρια υποκαταστάτη hmmbd^{3-} που βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο γεφυρώνουν επτά μεταλλικά κέντρα Mn^{3+} κατά τρόπο $\eta^3: \eta^3: \eta^3: \mu_7$ (σχήμα 3.2-2). Η περιφεριακή υποκατάσταση των μεταλλικών κέντρων στην ένωση [1] συμπληρώνεται από οκτώ πιβαλάτο υποκαταστάτες, οι δυο από τους οποίους είναι μονοδοντικά ενταγμένοι, ενώ οι υπόλοιποι υιοθετούν τρόπο ένταξης $\eta^1: \eta^1: \mu_2$, καθώς και από δυο τερματικά μόρια πυριδίνης. Όλα τα μεταλλικά κέντρα Mn έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα μεταλλικά κέντρα Mn^{4+} βρίσκονται στο κέντρο δυο εξαπυρηνικών μονάδων Mn_6O_{12} που είναι εντός του Mn/O πυρήνα της ένωσης. Τέλος μια προσεκτική εξέταση στο πακετάρισμα των μορίων της πολυμεταλλικής πλειάδας [1] στο χώρο καταδεικνύει ότι τοποθετούνται παράλληλα μεταξύ τους, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.2-3.



Σχήμα 3.2-2: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [1]. Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} μωβ, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.



Σχήμα 3.2-3: Σχηματική αναπαράσταση του πακεταρίσματος των μορίων της ένωσης [1] στο χώρο.

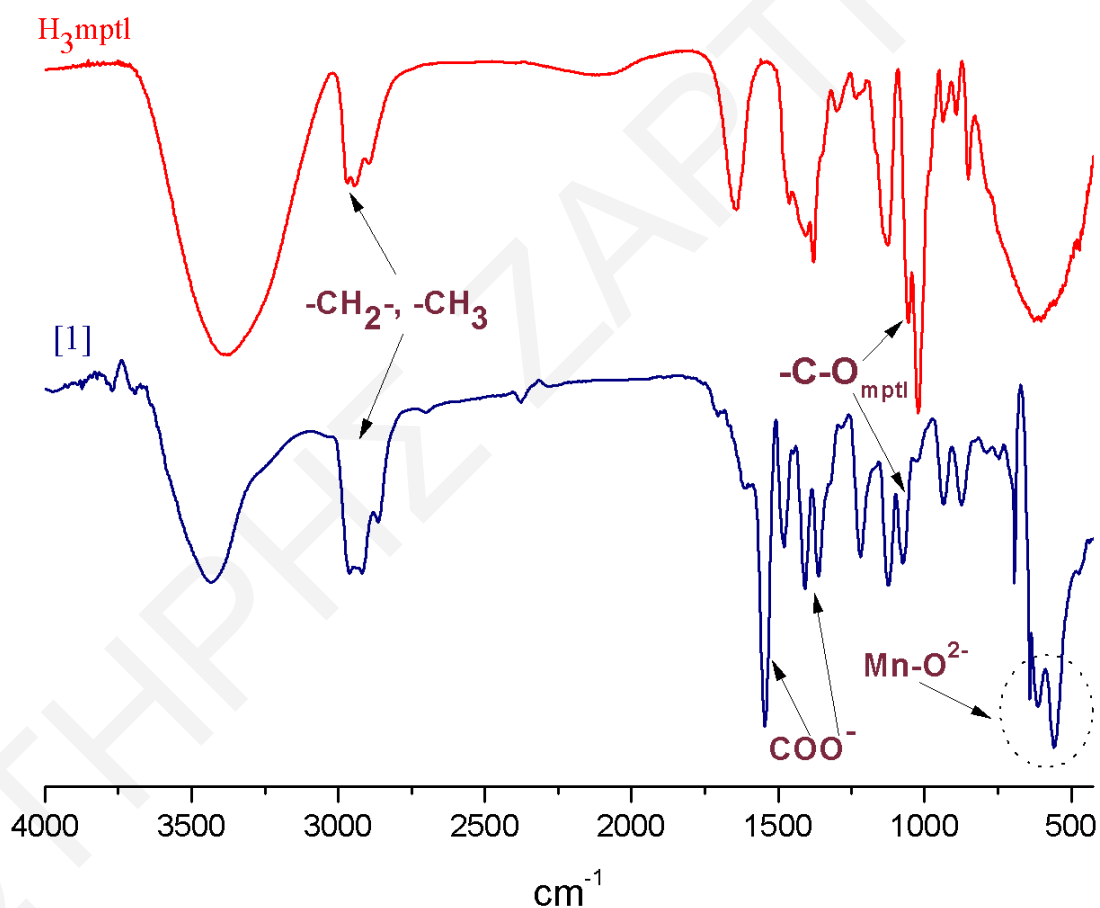
Mn^{III} μπλε, Mn^{IV} μωβ, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση φανερώνει ότι η πολυμεταλλική πλειάδα [1] αποτελεί ένα σπάνιο παράδειγμα δεκαπενταπυρηνικής πλειάδας του μαγγανίου δεδομένου ότι μια έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge έδειξε μόνο πέντε δεκαπενταπυρηνικές ενώσεις του μαγγανίου. Οι δύο έχουν μοριακό τύπο $[Mn^{III}_9Mn^{IV}_6(O_2CR_1)_{12}(\mu_3-O)_{13}(\mu-O)_4(\mu-OMe)_5(HOR_2)_9]$ (όπου $R_1 =$ φαινύλιο ή κυκλοεξάνιο, $R_2 = H$ ή Me)^[253], οι άλλες δύο έχουν μοριακό τύπο $[Mn_{15}K(\mu_4-O)_4(O_2CEt)_{11}(pd)_{12}(py)_2]$ $[Mn_{15}K(\mu_4-O)_4(O_2CEt)_{11}(mpd)_{12}(py)_2]$ (όπου $pd = 1,3$ προπανοδιόλη $mpd = 2$ -μεθυλ-1,3 προπανοδιόλη)^[194] και η τελευταία έχει μοριακό τύπο $[Mn_{15}(\mu_4-O)_6(\mu_3-O)_2(\mu_2-CH_3O)_4(CH_3O)_2(C_4H_9PO_3)_{10}(4-dmbpy)_2] \cdot 6MeOH$ ($C_4H_9PO_3H_2 =$ τερτ βούτυλοφωσφονικό οξύ, $4-dmbpy = 4,4'$ -διμέθυλ-2,2'-διπυριδύλιο).^[254] Ο πυρήνας της ένωσης [1], σε αντίθεση πιο πάνω δεκαπενταπυρηνικές ενώσεις που βρέθηκαν στη

βιβλιογραφία, μπορεί να περιγραφεί ως ένα πλέγμα $[3 \times 5]^{[255, 256]}$ και εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων.

Φάσμα Υπερύθρου

Στο σχήμα 3.2-4, παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [1] σε αντιπαραβολή με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl . Στα δυο φάσματα παρουσιάζονται οι κυριότερες ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη και της πολυμεταλλικής πλειάδας [1].



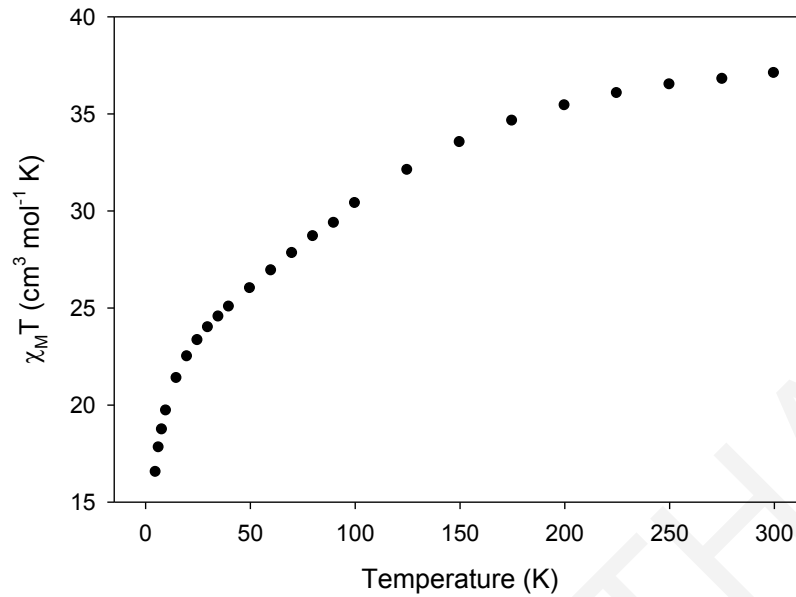
Σχήμα 3.2-4: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της ένωσης [1]

Οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $2970\text{ cm}^{-1} - 2895\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-H των ομάδων $-CH_3$ και $-CH_2$ ^[257] του υποκαταστάτη, ενώ στο φάσμα της πολυμεταλλικής πλειάδας [1] εμφανίζεται μια ευρεία ταινία στην περιοχή από 2964 cm^{-1} ως 2865 cm^{-1} . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη $-CH_3$ και

-CH₂- στην πλειάδα που προέρχονται και από άλλα οργανικά μόρια εκτός από αυτές που υπάρχουν στον υποκαταστάτη mptl³⁻, πχ από ενταγμένα πιβαλικά ανιόντα και πιβαλικό οξύ πλέγματος, από τον υποκαταστάτη hmmbd³⁻, κλπ. Η ταινία απορρόφησης στους 1061 cm⁻¹ στο φάσμα του υποκαταστάτη αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C-OH. Η συγκεκριμένη ταινία απορρόφησης στο φάσμα της πολυμεταλλικής πλειάδας εμφανίζεται στους 1068 cm⁻¹. Τέλος, η εμφάνιση στο φάσμα της πολυμεταλλικής πλειάδας [1] συμμετρικής και της αντισυμμετρικής δόνησης τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των πιβαλάτο υποκαταστατών (1546 cm⁻¹ και 1409 cm⁻¹ αντίστοιχα) καταδεικνύουν την ύπαρξη τους στην πολυμεταλλική πλειάδα. Η ύπαρξη πιβαλάτο υποκαταστατών που εντάσσονται μονοδοντικά, γεφυρωτικά ή βρίσκονται στην πρωτονιωμένη ή αποπρωτονιωμένη τους μορφή στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης, καθώς και άλλων κορυφών στη συγκεκριμένη περιοχή καθιστούν αδύνατη την εφαρμογή του φασματοσκοπικού κριτηρίου των Deacon και Philips.^[258] Τέλος, οι κορυφές στα 638 cm⁻¹, 611 cm⁻¹ και 570 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών Mn-O⁻² και Mn-OR⁻.

Μαγνητικές Ιδιότητες

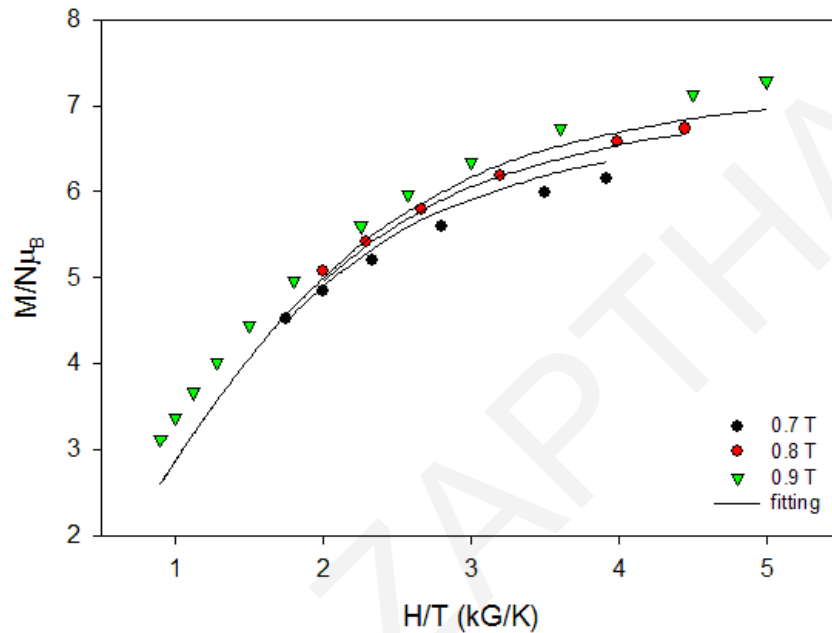
Μαγνητικές μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου σταθερής κατεύθυνσης (direct current - dc) σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης 1·2py·H₂O έγιναν σε περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300.0 K παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα $\chi_m T$ vs T (σχήμα 3.2-5). Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300.0 K είναι 37.07 cm³ mol⁻¹ K και μειώνεται με σταθερό ρυθμό μειούμενης της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή 16.52 cm³ mol⁻¹ K στους 5.0 K. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300 K είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη για 13 Mn^{III} και 2 Mn^{IV} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (42.75 cm³ mol⁻¹ K για $g = 2$) γεγονός που αποκαλύπτει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στην ένωση 1·2py·H₂O. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη συνεχή μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_m T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η τιμή $\chi_m T$ στους 5 K υποδεικνύει μια βασική κατάσταση spin $S = 5$ ή 6. Να σημειωθεί ότι για $g = 2$, η θεωρητική τιμή $\chi_m T$ για $S = 5$ ή 6 είναι 15 και 21 cm³ mol⁻¹ K αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2-5: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $1 \cdot 2py \cdot H_2O$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$

Προκειμένου να προσδιοριστεί με ακρίβεια η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση $1 \cdot 2py \cdot H_2O$ πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνήτισης παρουσία μαγνητικού πεδίου σταθερής έντασης (dc) και μεταβαλλόμενης έντασης (από $0.1 - 1T$) σε διάφορες θερμοκρασίες (από $2-10 K$). Εγιναν μετρήσεις παρουσία dc πεδίου διαφόρων εντάσεων ακόμα και ιδιαίτερα χαμηλών για τέτοιου τύπου μετρήσεις εντάσεων ($0.1 - 1T$). Η χρήση μαγνητικών πεδίων χαμηλής έντασης έγινε προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα που προκύπτουν από χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις σπιν, οι οποίες «κατοικούνται» ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν σε χαμηλής έντασης μαγνητικό πεδίο ($0.7-0.9 T$) καθώς και η προσομοίωση τους στην εξίσωση $H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\mu_0\hat{S} \cdot H$, (όπου: H = ένταση μαγνητικού πεδίου, μ_B = μαγνητόνη Bohr, μ_0 = διαπερατότητα του κενού, g = γυρομαγνητικός λόγος, D = αξονική παράμετρος σχάσης σε μηδενικό πεδίο, S = τελεστής του σπιν) παρουσιάζονται στο σχήμα **3.2-6** υπό τη μορφή του διαγράμματος της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) συναρτήσει του πηλίκου H/T . Από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προσδιορίστηκαν οι παράμετροι $S = 6$, $g = 1.87 \pm 0.02$ και $D = -0.29 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$, όπου D είναι η παράμετρος σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS). Να σημειωθεί ότι κατά την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της μαγνήτισης δεν λαμβάνεται υπ'όψιν η ύπαρξη

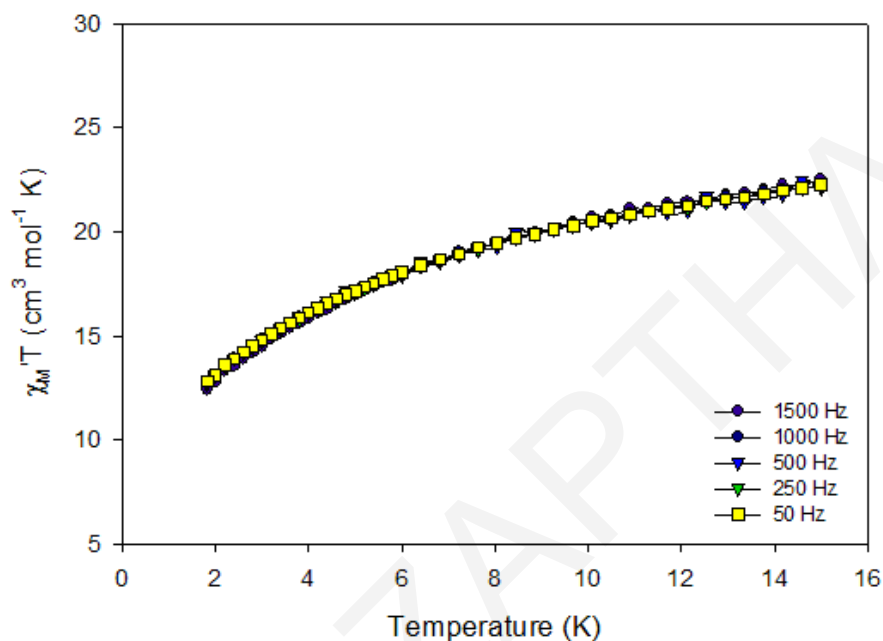
«κατοικημένων» διεγερμένων καταστάσεων χαμηλής ενέργειας γεγονός που συχνά έχει σαν αποτέλεσμα μία μικρή απόκλιση μεταξύ των πειραματικά προσδιοριζόμενων και των πραγματικών τιμών (σχήμα 3.2-6).



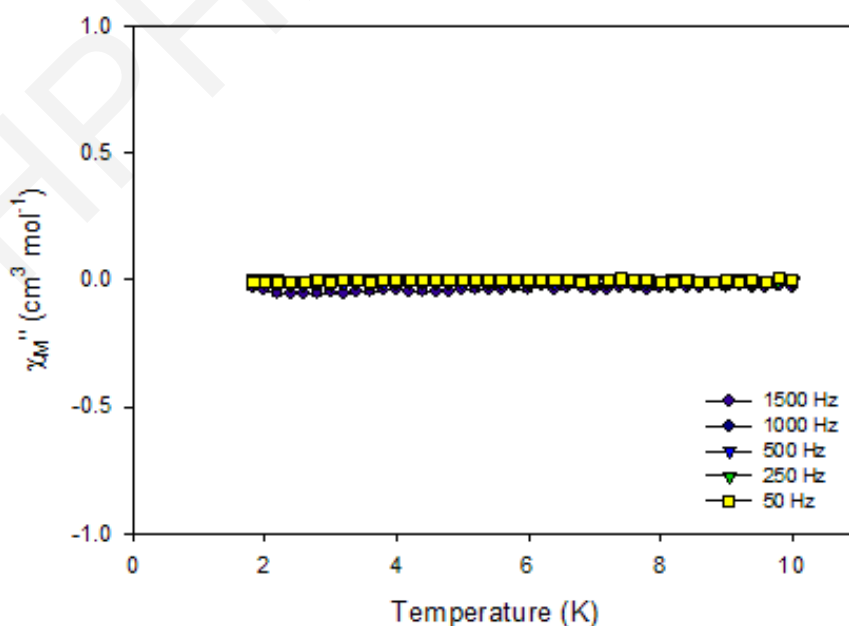
Σχήμα 3.2-6: Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) ως προς H/T για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$ σε πεδία έντασης $0.7\ T - 0.9\ T$. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιπροσωπεύουν τη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (ac μελέτες) σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες από 50 – 1500 Hz. Στις ac μελέτες, το μαγνητικό πεδίο ταλαντώνεται σε μια συγκεκριμένη συχνότητα και παρατηρείται κορυφή στο «εκτός φάσεως διάγραμμα» (χ_m'' ως προς T), όταν η μαγνητική ροπή δεν μπορεί να χαλαρώσει (επαναπροανατολιστεί) αρκετά γρήγορα. Στο σχήμα 3.2-7 φαίνεται το διάγραμμα του γινομένου $\chi_m' T$ ως προς T (εντός φάσεως διάγραμμα) και στο σχήμα 3.2-8 το διάγραμμα του χ_m'' ως προς T (εκτός φάσεως διάγραμμα) που προκύπτουν από τις ac μελέτες για την ένωση $1\cdot 2py\cdot H_2O$. Όπως φαίνεται η τιμή του γινομένου $\chi_m' T$ μειώνεται απότομα με ελάττωση της θερμοκρασίας κάτω από τους 15 K γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη διεγερμένων «κατοικημένων» καταστάσεων χαμηλής ενέργειας και δικαιολογεί την χαμηλής ποιότητας προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στις μετρήσεις της μαγνήτισης. Προέκταση του

διάγραμματος $\chi_m' T$ ως προς T στους 0 K δίνει τιμή γινομένου $\chi_m' T \approx 17-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Αυτή η τιμή υποδεικνύει τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 6$ και $g \approx 1.80 - 1.85$ και είναι σε απόλυτη συμφωνία με τις dc μελέτες. Σημειώνεται επίσης ότι δεν παρατηρούνται «εκτός φάσεως» σήματα στις ac μελέτες στο εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 15.0 K.



Σχήμα 3.2-7. «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο στις συχνότητες 50 – 1500 Hz για την ένωση $1.2\gamma\text{-H}_2\text{O}$



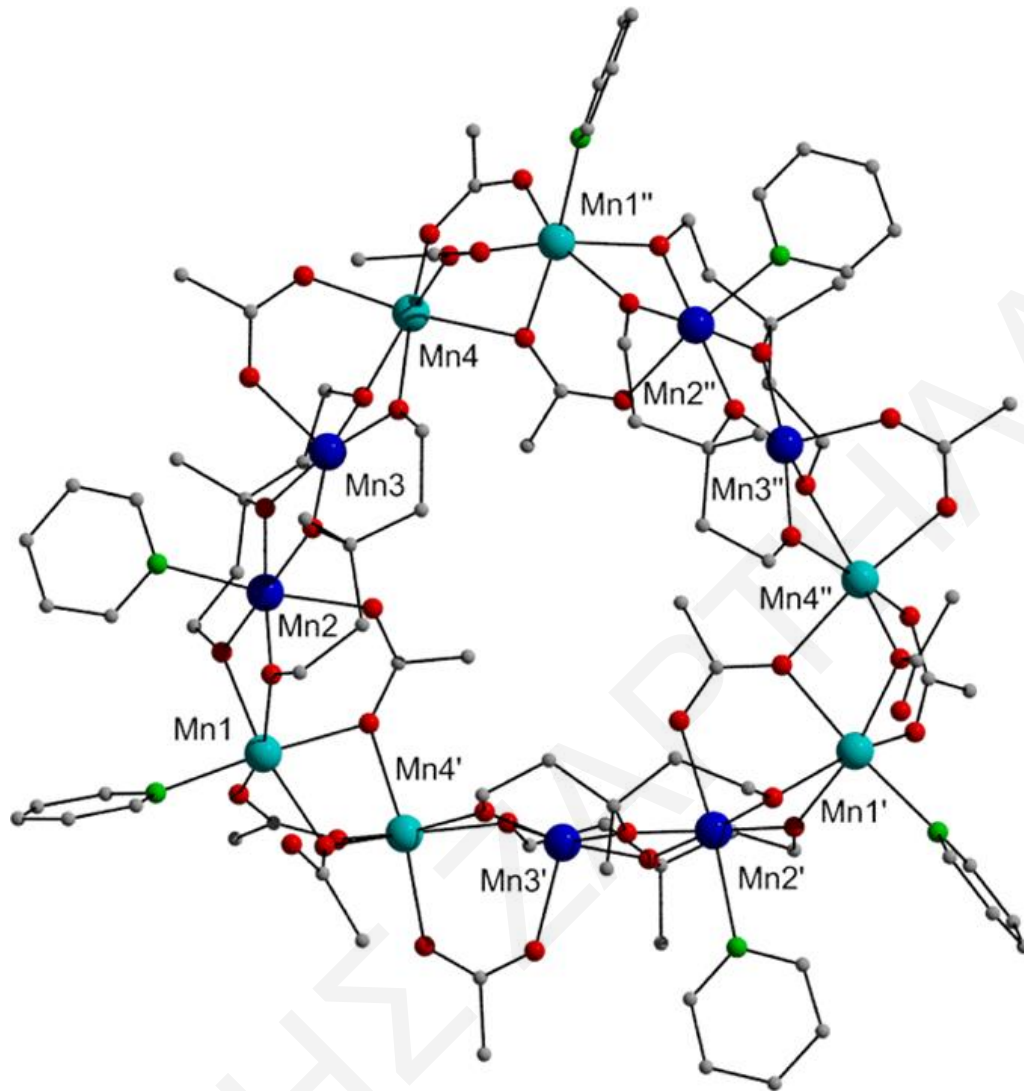
Σχήμα 3.2-8. «Εκτός φάσεως» διάγραμμα χ_m'' ως προς T σε πεδίο 3.5 G για την ένωση $1.2\gamma\text{-H}_2\text{O}$

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, υπάρχουν στη βιβλιογραφία ακόμα δύο παραδείγματα δεκαπενταπυρηνικών ενώσεων του Mn με αντίστοιχη τοπολογία με την ένωση $1 \cdot 2\text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Οι ενώσεις αυτές έχουν γενικό τύπο $[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{Mn}_6^{\text{IV}} (\text{O}_2\text{CR}_1)_{12}(\mu_3\text{-O})_{13}(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OMe})_5(\text{HOR}_2)_9]$,^[253] ($\text{R}_1 =$ φαίνυλο ή κυκλοέξανο, $\text{R}_2 = \text{H}$ ή Me) και παρουσιάζουν βασική κατάσταση του σπιν $S = 2$. Η διαφορετική τιμή του σπιν της ένωσης $1 \cdot 2\text{py} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($S = 6$) από τις πιο πάνω ενώσεις αποδίδεται στη διαφορετική οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλοϊόντων, καθώς και στους διαφορετικούς ενταγμένους υποκαταστάτες που επηρεάζουν τη φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων και κατά συνέπεια καθορίζουν τη βασική κατάσταση του σπιν της ένωσης.

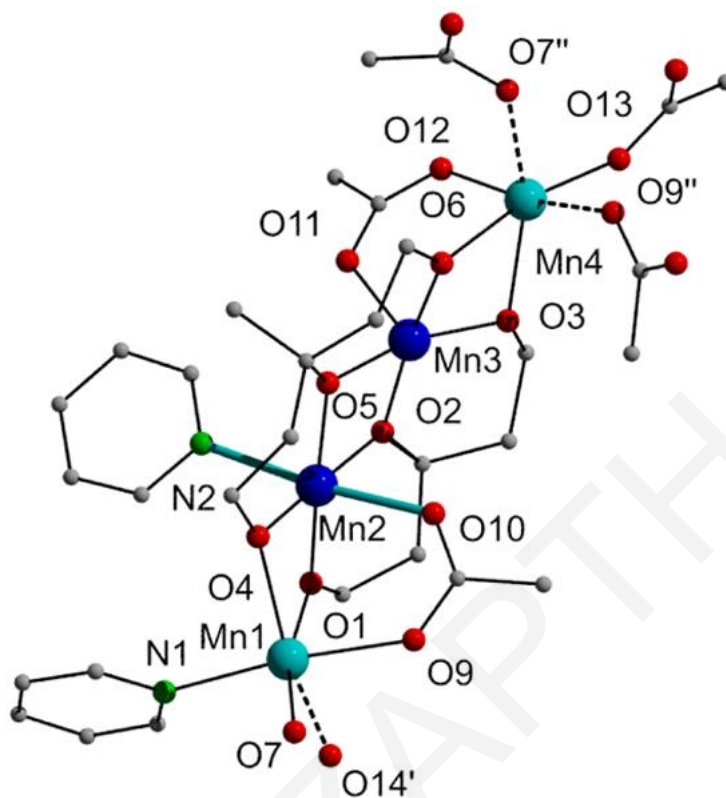
3.2.2 Χαρακτηρισμός της μεταλλικής πλειάδας [2]

Κρυσταλλική δομή

Η δομή της ένωσης [2] αποτελείται από έξι ιόντα Mn^{II} και έξι ιόντα Mn^{III} , τα οποία συνδέονται μέσω CH_3CO_2^- και mptl^{3-} γεφυρών σχηματίζοντας ένα μεταλλικό «τροχό», (σχήμα 3.2-9) ο οποίος εμφανίζει C_3 συμμετρία. Η δομή της ένωσης [2] μπορεί εύκολα να περιγραφεί ως ένα τρίγωνο που αποτελείται από μονάδες του τύπου $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{py})_2]^{2+}$ (σχήμα 3.2-10) οι οποίες ενώνονται σε κάθε άκρο τους με τρεις CH_3CO_2^- ομάδες. Οι υποκαταστάτες mptl^{3-} εντάσσονται κατά τρόπο $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_4$ γεφυρώνοντας τέσσερα ιόντα Mn κάθε μονάδας. Τα ιόντα $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}$ κάθε μονάδας γεφυρώνονται επιπλέον μέσω ενός ιόντος CH_3CO_2^- όπου στην περίπτωση των Mn3-Mn4 (και των αντίστοιχων συμμετρικά ισοδύναμων ατόμων τους) υιοθετούν το γνωστό τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\mu$ (syn, syn) στην έξω πλευρά του δακτυλίου, καθώς στην περίπτωση των Mn1-Mn2 το γεφυρωτικό ιόν CH_3CO_2^- προσανατολίζεται προς το κέντρο του δακτυλίου υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης.



Σχήμα 3.2-9: Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [2]. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.

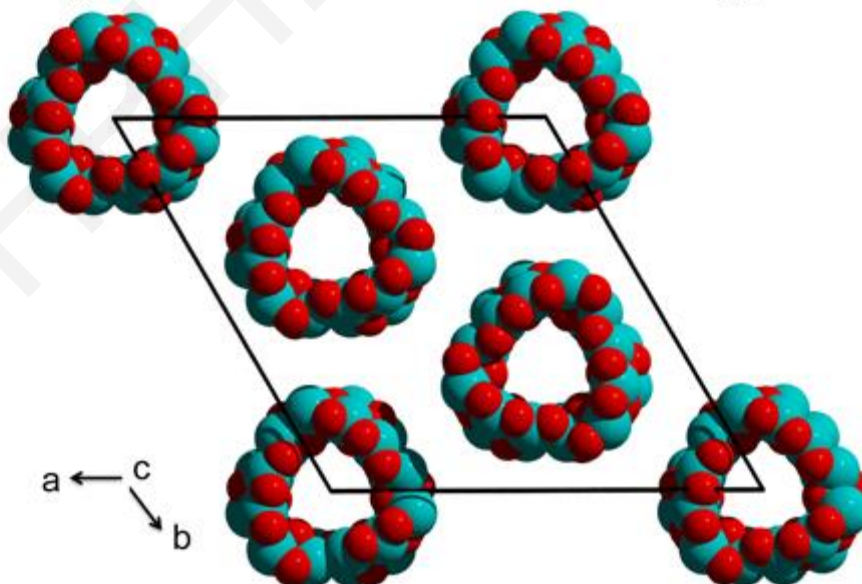


Σχήμα 3.2-10: Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης (ασύμμετρης) $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2(mpt)_2(py)_2(CH_3CO_2)_2]^{2+}$ μονάδας της ένωσης [2]. Οι διακεκομμένοι δεσμοί δηλώνουν τις συνδέσεις με τη γειτονική επαναλαμβανόμενη μονάδα. Οι έντονοι γαλάζιοι δεσμοί δηλώνουν τους άξονες Jahn – Teller στα εξαενταγμένα ιόντα Mn^{III} . Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.

Το προαναφερθέν γεφυρωτικό ιόν $CH_3CO_2^-$ γεφυρώνει τα ιόντα Mn1 και Mn2 με ένα ιόν Mn (Mn4) μιας γειτονικής Mn_4 υπομονάδας. Έτσι το ιόν αυτό καθώς και τα ιόντα $\eta^2:\mu$ και $\eta^1:\eta^1:\mu$ $CH_3CO_2^-$ τα οποία εντοπίζονται στο έξω μέρος του δακτυλίου, λειτουργούν ως σύνδεσμοι δύο γειτονικών δομικών υπομονάδων. Εναλλακτικά η δομή της ένωσης [2] μπορεί να περιγραφεί ως αποτελούμενη από εναλασσόμενες μονάδες $[Mn^{II}_2(O_2CCH_3)_3(py)]^+$ και $[Mn^{III}_2(\mu-OR)_2(O_2CCH_3)(py)]^{3+}$ οι οποίες συνδέονται σε κάθε άκρο τους μέσω δυο αλκοξο και μιας οξικών γεφυρών. Τα ιόντα Mn^{II} (Mn1, Mn4 και τα συμμετρικώς ισοδύναμα τους) και ένα από τα δύο ιόντα Mn^{III} κάθε μονάδας (Mn2 και τα συμμετρικώς ισοδύναμα του) είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Τα εναπομείνοντα ιόντα Mn^{III} (Mn3 και τα συμμετρικώς ισοδύναμα του) είναι

πενταεταγμένα υιοθετώντας τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία, με ένα άτομο O11, προερχόμενο από ένα ιόν $\eta^1:\eta^1:\mu$ CH_3CO_2^- , να καταλαμβάνει την αξονική θέση. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων Mn επαληθεύτηκαν λαμβάνοντας υπόψη την ισοστάθμιση φορτίου, τους υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.2-3) και τους άξονες παραμόρφωσης Jahn-Teller των εξαεταγμένων ιόντων Mn^{III} οι οποίοι λαμβάνουν τη μορφή της αξονικής επιμήκυνσης των N2-Mn2-O10 και των συμμετρικώς σχετιζόμενων αξόνων. Στον πίνακα 3.2-4 φαίνονται οι τιμές επιλεγμένων δεσμών και γωνιών της ένωσης [2]. Έτσι οι δεσμοί Mn2-O10 [2.246 Å] και Mn2-N2 [2.322 Å] είναι εμφανώς μεγαλύτεροι από τους άλλους τέσσερεις δεσμούς [1.856 Å – 1.937 Å]. Σημειώνεται ότι η γωνία μεταξύ του άξονα Jahn-Teller και του επιπέδου που ορίζεται από τα ιόντα Mn είναι 68°, ενώ η γωνία μεταξύ δυο διαφορετικών αξόνων Jahn-Teller είναι περίπου 73.2°.

Ο Mn_{12} δακτύλιος αποκλείει από την επιπεδότητα. Έτσι, τα ιόντα Mn1, Mn2 και τα συμμετρικώς ισοδύναμα τους βρίσκονται 0.3093 και 0.3947 Å κάτω από το μέσο επίπεδο που ορίζεται από τα δώδεκα ιόντα Mn αντίστοιχα, ενώ τα ιόντα Mn3, Mn4 και τα συμμετρικώς ισοδύναμα τους βρίσκονται 0.0039 και 0.5888 Å πάνω από το συγκεκριμένο επίπεδο αντίστοιχα. Στο σχήμα 3.2-11 φαίνεται ο τρόπος «πακεταρίσματος» της ένωσης [2]. Τα μόρια της «πακετάρονται» κατά κιονοειδή τρόπο με τις κατευθύνσεις «πακεταρίσματος» να είναι παράλληλες με τον κρυσταλλογραφικό άξονα c.



Σχήμα 3.2-11: Σχηματική αναπαράσταση του «πακεταρίσματος» των μορίων της ένωσης [2] κατά τον κρυσταλλογραφικό άξονα c. Mn τirkουάζ, O κόκκινο.

Η απόσταση μεταξύ των γειτονικών Mn_{12} μορίων είναι 8.39 Å. Παρά το γεγονός ότι η μέση διάμετρος κάθε δακτυλίου Mn_{12} είναι 11.4 Å, τα αλκοξείδια και οι καρβοξυλικές γέφυρες που κατευθύνονται προς το κέντρο του δακτυλίου αφήνουν πολύ λίγο ελεύθερο χώρο και γι' αυτό οι κοιλότητες δεν περιέχουν μόρια «επισκέπτες» (είναι άδειες).

Η ένωση [2] είναι ένας δακτύλιος Mn_{12} . Σχετίζεται με την υποκατηγορία των Mn_{12} δακτυλίων με γενικό τύπο $[Mn_{12}(L)_6(O_2CR)_{14}]$ (όπου L είναι διάφορα παράγωγα τις διαιθανολαμίνης)^[35, 204, 259, 260], καθώς τόσο η ένωση [2] όσο και αυτές οι ενώσεις είναι μικτού σθένους Mn_{12} δακτύλιοι που περιέχουν έξι ιόντα Mn^{3+} και έξι ιόντα Mn^{2+} . Οι βασικές διαφορές μεταξύ της [2] και της οικογένειας των ενώσεων που είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία περιλαμβάνουν τη διευθέτηση των ιόντων Mn^{2+} και Mn^{3+} στις ενώσεις και το σχήμα/γεωμετρία του μεταλλικού τους σκελετού. Συγκεκριμένα οι γνωστές Mn_{12} ενώσεις αποτελούνται από εναλασσόμενα Mn^{2+} και Mn^{3+} ιόντα ενώ η [2] περιλαμβάνει εναλασσόμενες $(Mn^{II})_2$ και $(Mn^{III})_2$ διμεταλλικές υπομονάδες. Επίσης, η ένωση [2] εμφανίζει ένα τριγωνικό σχήμα ενώ αντίθετα το σχήμα των γνωστών πλειάδων είναι ελλειψοειδές. Συνεπώς η [2] αποτελεί α) το δεύτερο παράδειγμα ένωσης με τον υποκαταστάτη $mptl^{3-}$, β) το πρώτο παράδειγμα μικτού σθένους Mn_{12} δακτυλίου που περιέχει ομοσθενή διμερή και γ) το πρώτο παράδειγμα Mn_{12} δακτυλίου με τριγωνική συμμετρία.

Πίνακας 3.2-3: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [2]

	Ένωση [2]		
	Mn^{II}	Mn^{III}	Mn^{IV}
Mn1	<u>1.93</u>	1.75	1.84
Mn2	3.31	<u>3.03</u>	3.18
Mn3	3.30	<u>3.01</u>	3.17
Mn4	<u>2.02</u>	1.85	1.94

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

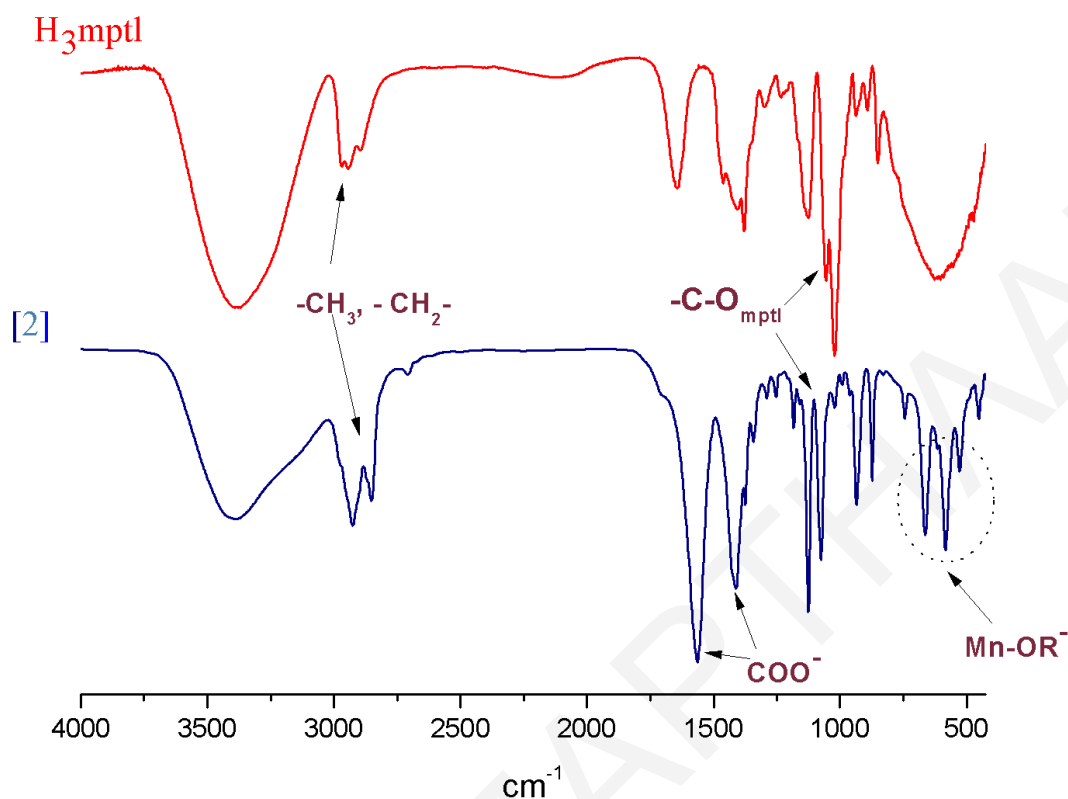
Πίνακας 3.2-4: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [2]

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(2)	3.084(11)	Mn(2)-O(5)	1.937(3)
Mn(2)-Mn(3)	2.913(10)	Mn(3)-O(6)	1.845(3)
Mn(3)-Mn(4)	3.069(11)	Mn(4)-O(6)	2.188(4)
Mn(1) -N(1)	2.265(4)	Mn(1)-O(7)	2.148(3)
Mn(2)-N(2)	2.322(4)	Mn(4)-O(7)	2.166(4)
Mn(2)-O(1)	1.856(3)	Mn(4)-O(9)	2.209(3)
Mn(1)-O(1)	2.188(3)	Mn(1)-O(9)	2.244(3)
Mn(3)-O(2)	1.911(3)	Mn(2)-O(10)	2.246(4)
Mn(2)-O(2)	1.927(3)	Mn(3)-O(11)	2.114(3)
Mn(3)-O(3)	1.867(3)	Mn(4)-O(12)	2.167(4)
Mn(4)-O(3)	2.181(3)	Mn(4)-O(13)	2.102(4)
Mn(2)-O(4)	1.845(3)	Mn(1)-O(14)	2.132(3)
Mn(1)-O(4)	2.165(3)	Mn(4)-O(7)	2.166(4)
Mn(3)-O(5)	1.913(3)	Mn(4)-O(9)	2.209(3)
Γωνίες Δεσμών			
O(14)-Mn(1)-O(7)	90.1(13)	O(3)-Mn(3)-O(2)	96.7(15)
O(14)-Mn(1)-O(4)	156.6(13)	O(6)-Mn(3)-O(5)	95.5(15)
O(7)-Mn(1)-O(4)	112.5(14)	O(3)-Mn(3)-O(5)	162.3(15)
O(14)-Mn(1)-O(1)	86.9(13)	O(2)-Mn(3)-O(5)	80.9(14)
O(7)-Mn(1)-O(1)	166.7(13)	O(6)-Mn(3)-O(11)	95.4(15)
O(4)-Mn(1)-O(1)	69.7(13)	O(3)-Mn(3)-O(11)	93.9(15)
O(14)-Mn(1)-O(9)	87.5(13)	O(2)-Mn(3)-O(11)	93.9(14)
O(7)-Mn(1)-O(9)	77.9(12)	O(5)-Mn(2)-N(2)	90.8(15)
O(4)-Mn(1)-O(9)	91.1(13)	O(10)-Mn(2)-N(2)	174.1(14)
O(1)-Mn(1)-O(9)	88.9(12)	O(6)-Mn(3)-O(3)	84.0(15)
O(14)-Mn(1)-N(1)	86.9(15)	O(6)-Mn(3)-O(2)	170.6(16)
O(7)-Mn(1)-N(1)	99.5(14)	O(5)-Mn(3)-O(11)	103.7(14)
O(4)-Mn(1)-N(1)	95.0(14)	O(13)-Mn(4)-O(7)	97.6(14)
O(1)-Mn(1)-N(1)	93.2(14)	O(13)-Mn(4)-O(12)	89.8(14)
O(9)-Mn(1)-N(1)	173.9(14)	O(7)-Mn(4)-O(12)	94.5(10)
O(1)-Mn(2)-O(4)	83.9(14)	O(13)-Mn(4)-O(3)	102.4(14)

O(1)-Mn(2)-O(2)	97.8(14)	O(7)-Mn(4)-O(3)	159.9(13)
O(4)-Mn(2)-O(2)	176.5(15)	O(12)-Mn(4)-O(3)	84.1(13)
O(1)-Mn(2)-O(5)	177.3(15)	O(13)-Mn(4)-O(6)	168.9(14)
O(4)-Mn(2)-O(5)	98.3(15)	O(7)-Mn(4)-O(6)	91.2(13)
O(2)-Mn(2)-O(5)	79.9(14)	O(12)-Mn(4)-O(6)	96.8(14)
O(1)-Mn(2)-O(10)	93.6(14)	O(3)-Mn(4)-O(6)	69.3(13)
O(4)-Mn(2)-O(10)	93.2(14)	O(13)-Mn(4)-O(9)	88.3(13)
O(2)-Mn(2)-O(10)	83.7(14)	O(7)-Mn(4)-O(9)	78.4(13)
O(5)-Mn(2)-O(10)	84.8(13)	O(12)-Mn(4)-O(9)	171.8(13)
O(1)-Mn(2)-N(2)	90.7(15)	O(3)-Mn(4)-O(9)	104.1(13)
O(4)-Mn(2)-N(2)	91.4 (15)	O(6)-Mn(4)-O(9)	86.8(13)
O(2)-Mn(2)-N(2)	91.7 (15)		

Φάσμα Υπερύθρου

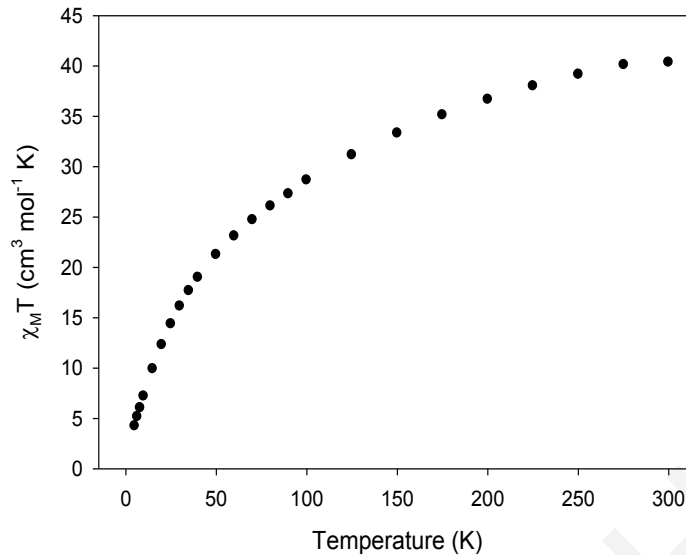
Στο **σχήμα 3.2-12** παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου της πολυμεταλλικής πλειάδας [2] σε σύγκριση με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H₃mptl. Στο φάσμα υπερύθρου της πολυμεταλλικής πλειάδας [2] φαίνονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 2938 cm⁻¹ και στους 2849 cm⁻¹ που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών -CH₂ και -CH₃ τόσο του υποκαταστάτη H₃mptl, όσο και των οξικών υποκαταστατών. Οι ταινίες απορρόφησης στους 1560 cm⁻¹ και 1408 cm⁻¹ στο φάσμα της πολυμεταλλικής πλειάδας [2] αποδίδονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των οξικών υποκαταστατών που υπάρχουν στο μόριο της ένωσης [2]. Η ταινία απορρόφησης στους 1060 cm⁻¹ στο φάσμα του υποκαταστάτη H₃mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O ενώ στο φάσμα της ένωσης [2] εμφανίζεται μετατοπισμένη στον 1067 cm⁻¹. Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 662 cm⁻¹, 581 cm⁻¹ και 525 cm⁻¹, αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών Mnⁿ⁺-OR⁻ (n=2,3).



Σχήμα 3.2-12: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της πολυμεταλλικής πλειάδας [2].

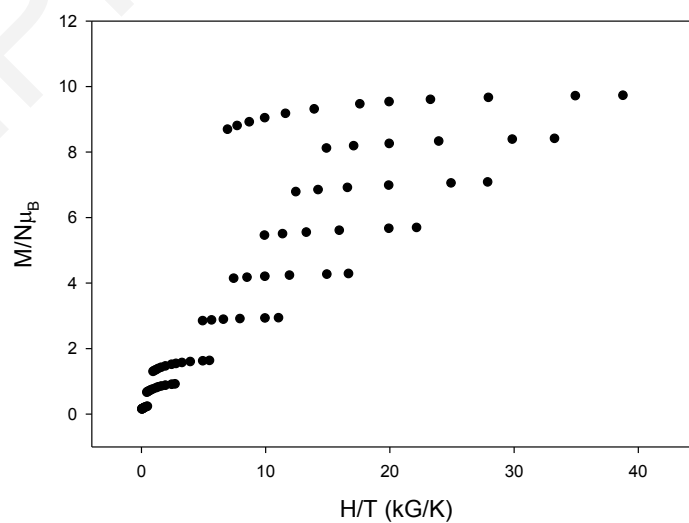
Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι μαγνητικές μετρήσεις σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $2 \cdot H_2O$ έγιναν σε περιοχή θερμοκρασιών από 5.0 – 300.0 K παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1 T. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα $\chi_m T$ ως προς T , που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2-13. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300 K είναι $40.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, μειώνεται με σταθερό ρυθμό μειούμενης της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή $4.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5.0 K. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300 K είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη για $6 \text{ Mn}^{\text{III}}$ και 6 Mn^{II} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ($44.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για $g = 2$). Το γεγονός αυτό καθώς και η συνεχής μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_m T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας φανερώνουν την ύπαρξη κυρίαρχων αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στην ένωση $2 \cdot H_2O$. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 5 K υποδεικνύει μια πολύ χαμηλή ή διαμαγνητική βασική κατάσταση σπιν.



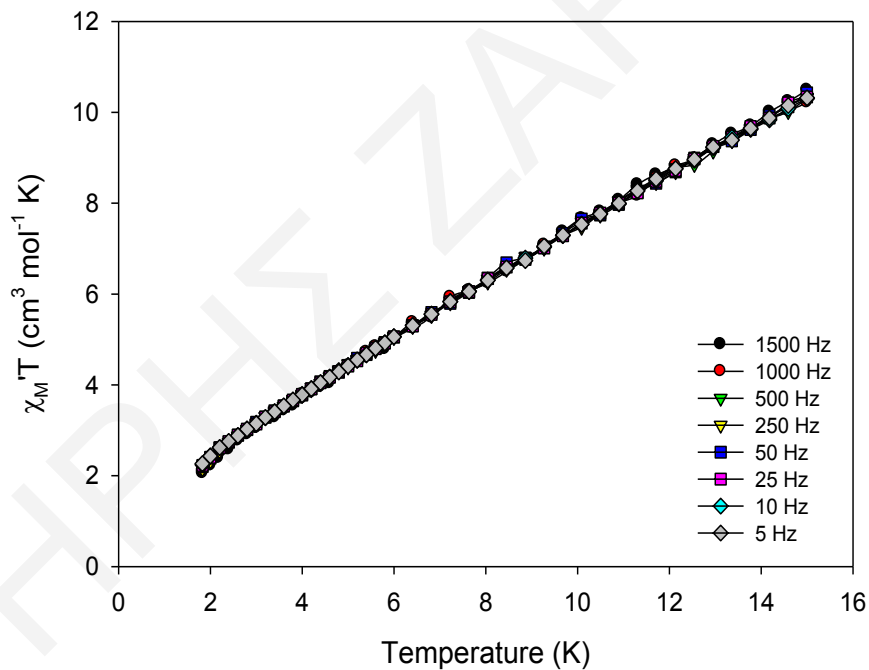
Σχήμα 3.2-13: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εντάσεως 0.1 T .

Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης (σχήμα 3.2-14) σε διάφορες θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία διαφόρων εντάσεων από όπου δεν κατέστη δυνατό να γίνει μια ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητική εξίσωση γεγονός που ενισχύει την υπόθεση ότι η ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ έχει διαμαγνητική βασική κατάσταση του σπιν ($S = 0$). Παρόλα αυτά, η αδυναμία προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων της μαγνήτισης θα μπορούσε επίσης να οφείλεται στην ύπαρξη διεγερμένων «κατοικημένων» καταστάσεων χαμηλής ενέργειας.

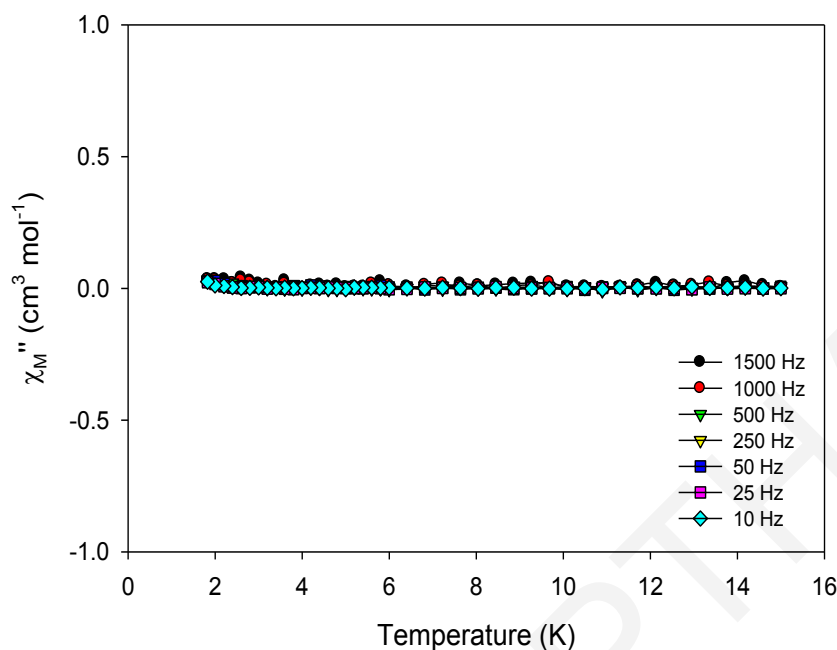


Σχήμα 3.2-14: Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) ως προς H/T για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Επίσης έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (ac μελέτες) σε πεδίο 3.5G ταλαντούμενο σε συχνότητες από 5 – 1500 Hz. Στο σχήμα **3.2-15** φαίνεται το διάγραμμα του γινομένου $\chi_m' T$ ως προς T (εντός φάσεως διάγραμμα) και στο σχήμα **3.2-16** το διάγραμμα χ_m'' ως προς T (εκτός φάσεως διάγραμμα) που προκύπτουν από τις ac μελέτες για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Η τιμή $\chi_m' T$ μειώνεται σταθερά με τη μείωση της θερμοκρασίας, τείνοντας στην τιμή $\chi_m' T \approx 1.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 0 K. Αυτή η τιμή υποδεικνύει μηδενική βασική κατάσταση σπιν σε συμφωνία με τις dc μελέτες. Να σημειωθεί ότι η μη μηδενική τιμή $\chi_m' T$ σε χαμηλή θερμοκρασία αποδίδεται στην ύπαρξη μικρού ποσοστού παραμαγνητικών προσμίξεων στο δείγμα που μετρήθηκε καθώς και στην ύπαρξη χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων με τιμή σπιν διαφορετική του μηδενός. Όπως αναμένεται για ενώσεις με $S = 0$, δεν παρατηρείται «εκτός φάσεως» σήμα στις ac μελέτες.



Σχήμα 3.2-15: «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο ταλαντούμενο στις συχνότητες 5 – 1500 Hz για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 3.2-16: «Εκτός φάσεως» διάγραμμα χ_m'' ως προς T για την ένωση $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Επίσης έγινε θεωρητική μελέτη για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των παραμέτρων μαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της ένωσης $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, οι οποίες οδήγησαν σε διαμαγνητική βασική κατάσταση ($S = 0$). Γενικά η εμφάνιση διαμαγνητικής βασικής κατάστασης σε μια ένωση η οποία αποτελείται από επαναλαμβανόμενες διμεταλλικές μονάδες Mn^{III}_2 και Mn^{II}_2 που γεφυρώνονται με καρβοξυλικούς και αλκόξυ υποκαταστάτες είναι κάτι αναμενόμενο. Παρόλα αυτά, ο προσδιορισμός των διαφόρων αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής που οδηγούν στη διαμαγνητική βασική κατάσταση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Για ένα τόσο πολύπλοκο μαγνητικό σύστημα αποτελούμενο από 12 παραμαγνητικά κέντρα που ενώνονται μεταξύ τους με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστεί η μέθοδος Kambe^[261] για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ανταλλαγής. Έτσι για το σκοπό αυτό καταφύγαμε σε θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT).

Μια προσεκτική εξέταση της δομής της ένωσης $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αποκαλύπτει ότι υφίστανται τέσσερις διαφορετικές τιμές μαγνητικής αλληλεπίδρασης J (σχήμα 3.2-17 αριστερά): η J_1 σχετίζεται με την μαγνητική αλληλεπίδραση $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ (αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων $\text{Mn}2 \cdots \text{Mn}3$ και των συμμετρικών αυτών) μέσω δυο αλκοξο-

γεφυρών, η J_2 σχετίζεται με την μαγνητική αλληλεπίδραση $Mn^{II} \cdots Mn^{II}$ (αλληλεπίδραση του μεταλλικού κέντρου $Mn2$ με τα γειτονικά $Mn4$ και των συμμετρικών αυτών) διαμέσου δυο μονοατομικών και μιας τριατομικής γεφυρών προερχόμενες από τρία διαφορετικά ιόντα $CH_3CO_2^-$, η J_3 σχετίζεται με την μαγνητική αλληλεπίδραση $Mn1 \cdots Mn2$ (και των συμμετρικά ισοδύναμων αυτών) διαμέσου δυο αλκόξο-γεφυρών και ενός ιόντος $\mu_3 - CH_3CO_2^-$ και η J_4 σχετίζεται με την μαγνητική αλληλεπίδραση των μεταλλικών κέντρων $Mn3 \cdots Mn4$ (και των συμμετρικά ισοδύναμων αυτών) μέσω δυο αλκόξο –γεφυρών και ενός μ καρβοξυλικού ιόντος. Οι αλληλεπιδράσεις J_3 και J_4 αναφέρονται σε μαγνητικές αλληλεπιδράσεις $Mn^{II} \cdots Mn^{III}$, όμως τα μονοπάτια υπερανταλλαγής στα οποία αποδίδονται οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις εμφανίζουν δομικές διαφορές οι οποίες περιλαμβάνουν διαφορετικούς i) αριθμούς και γεωμετρίες ένταξης των ιόντων Mn^{III} (το $Mn2$ είναι εξαενταγμένο ενώ το $Mn3$ είναι πενταενταγμένο), ii) τρόπους γεφύρωσης των καρβοξυλικών υποκαταστατών που συνδέουν τα ιόντα $Mn^{III} - Mn^{II}$ ($\eta^1:\eta^2:\mu_3$ ως προς $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόποι ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών που συνδέουν τα ιόντα $Mn1 \cdots Mn2$ και $Mn3 \cdots Mn4$ αντίστοιχα) και iii) διαφορετικά μήκη δεσμών. Σχετικά με το τελευταίο σημείο, είναι αξιοσημείωτο ότι η αξονική $Mn^{III}-O_{ac}$ απόσταση είναι $\sim 0.1 \text{ \AA}$ μικρότερη στην περίπτωση του πενταενταγμένου ιόντος Mn (2.114 ως προς 2.246 \AA για τα ιόντα $Mn3$ και $Mn2$ αντίστοιχα – **πίνακας 3.2-5**). Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και με τα μήκη δεσμών $Mn^{II}-O_{ac}$ (2.244 \AA ως προς 2.167 \AA για τα ιόντα $Mn1$ και $Mn4$ αντίστοιχα – **πίνακας 3.2-5**). Οι τιμές αλληλεπίδρασης J που προσδιορίστηκαν με τη συνάρτηση B3LYP^[262] σε συνδυασμό με τις δομικές παραμέτρους της ένωσης $2 \cdot H_2O$ παρουσιάζονται στον πίνακα **3.2-5**.

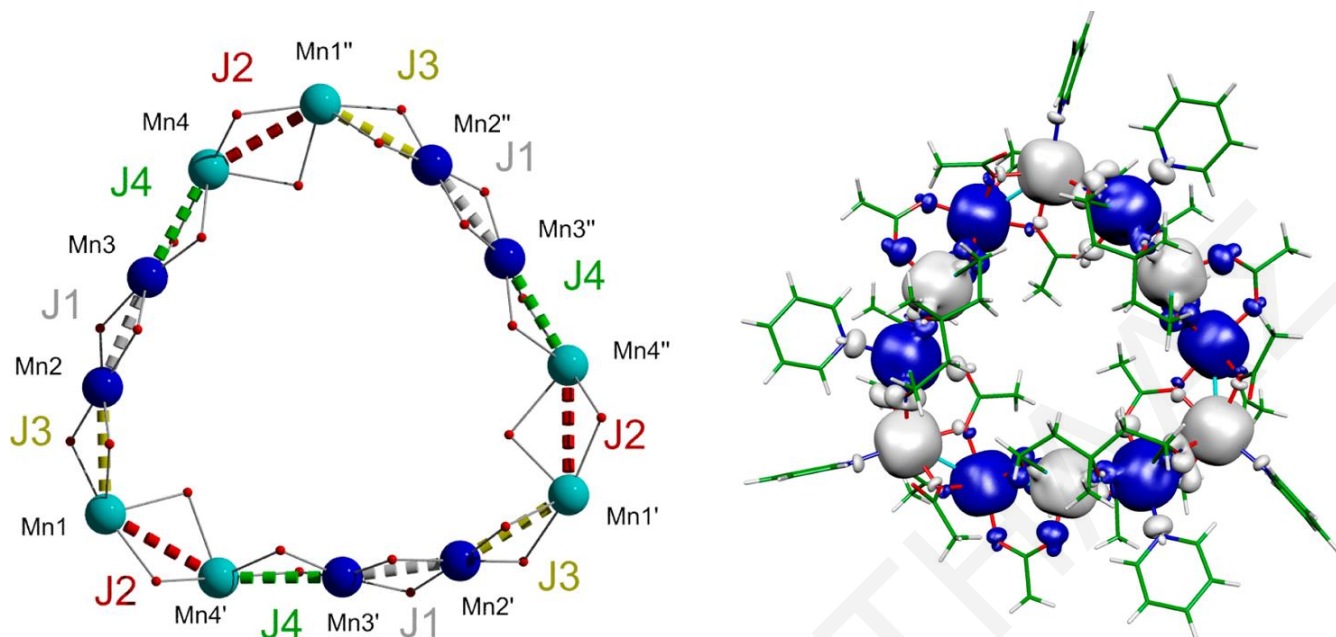
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων επιτρέπει την εξαγωγή των πιο κάτω συμπερασμάτων: 1) η παράμετρος μαγνητικής αλληλεπίδρασης J_1 ($Mn^{III} \cdots Mn^{III}$) είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως και πιο ισχυρή από την μαγνητική αλληλεπίδραση J_2 ($Mn^{II} \cdots Mn^{II}$) γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με αυτά που θα αναμέναμε με βάση τη βιβλιογραφία για τις προαναφερθείσες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις $Mn^{III} \cdots Mn^{III}$ και $Mn^{II} \cdots Mn^{II}$ ^[263], 2) η παράμετρος μαγνητικής αλληλεπίδρασης J_3 ($Mn^{II} \cdots Mn^{III}$) είναι η μόνη η οποία είναι σιδηρομαγνητική. Η φύση και η τιμή της J_3 ταιριάζουν απόλυτα με αντίστοιχης φύσεως αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων $Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ με παρόμοιο τρόπο γεφύρωσης που απαντώνται σε Mn_{12} ενώσεις^[264] και 3) η μαγνητική αλληλεπίδραση J_4 παρόλο που αντιστοιχεί σε αλληλεπιδράσεις ιόντων $Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ που γεφυρώνονται με παρόμοιο τρόπο όπως τα ιόντα για τα οποία προέκυψε η σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση

J_3 , είναι αντισιδηρομαγνητική. Η ύπαρξη ασθενών σιδηρομαγνητικών (J_3) ή αντισιδηρομαγνητικών (J_4) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn^{II} και Mn^{III} βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα σε αρκετές διμεταλλικές ενώσεις μεικτού σθένους $Mn^{II}Mn^{III}$ όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι είτε σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές, ανάλογα με τις δομικές παραμέτρους, αλλάσε κάθε περίπτωση πολύ ασθενείς. Το διαφορετικό πρόσημο στις αλληλεπιδράσεις J_3 και J_4 πιθανώς οφείλεται στα σημαντικά μικρότερα μήκη δεσμών $Mn^{III}-O_{ac}$ και $Mn^{II}-O_{ac}$ που εμφανίζονται στο μονοπάτι υπερανταλλαγής που αντιστοιχεί στην αντισιδηρομαγνητική σύζευξη (J_4).^[265]

Πίνακας 3.2-5: Επιλεγμένες δομικές παράμετροι της ένωσης **2** που χρησιμοποιήθηκαν στους θεωρητικούς υπολογισμούς και οι παράμετροι ανταλλαγής που υπολογίστηκαν από τη χρήση της συνάρτησης B3LYP.

	Γεφυρωτικοί Υποκαταστάτες	Mn...Mn (Å)	Mn-O (Å)	Mn-O-Mn (°)	Τιμή J (cm ⁻¹)
J_1	2 μ -OR	2.913	1.911, 1.913 1.927, 1.937	98.7; 98.3	-34.3
J_2	2 μ -OCOMe, μ -O ₂ CMe	3.274	2.132, 2.148, 2.244 2.102, 2.166, 2.209	98.7; 94.6	-4.5
J_3	2 μ -OR, μ -O ₂ CMe	3.084	2.165, 2.188, 2.244 1.856, 1.865, 2.246	99.6; 99.1	+1.2
J_4	2 μ -OR, μ -O ₂ Cme	3.069	2.181, 2.188, 2.167 1.845, 1.867, 2.114	98.7; 98.3	-4.3

R = αλκόξυ μπράτσο του υποκαταστάτη $mptl^{3-}$. Οι τιμές με πλάγια γραφή αντιστοιχούν στις δομικές παραμέτρους των ιόντων Mn^{II} .



Σχήμα 3.2-17: Σχηματική απεικόνιση του Mn/O δομικού πυρήνα της ένωσης **2** στον οποίο απεικονίζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (J) που χρησιμοποιήθηκαν στους θεωρητικούς υπολογισμούς (αριστερά) και της κατανομής του σπιν (δεξιά). Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{II} γαλάζιο, Mn^{III} μπλε (αριστερά σχήμα), μπλε και γκρίζες περιοχές αντιστοιχούν σε καταστάσεις σπιν «πάνω» και «κάτω» (δεξιά σχήμα).

Η απεικόνιση της κατανομής του σπιν που αντιστοιχεί στην περισσότερο σταθερή απλή – βασική κατάσταση της ένωσης $2 \cdot H_2O$ φαίνεται στο σχήμα **3.2-17** δεξιά. Ο αντίθετος προσανατολισμός των σπιν στα ζευγη $Mn^{III} \cdots Mn^{III}$ και $Mn^{II} \cdots Mn^{II}$ οφείλεται στις αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις (J_1 και J_2), μεταξύ των ιόντων που αποτελούν τις Mn^{II}_2 και Mn^{III}_2 διπυρηνικές υπομονάδες. Αντίθετα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών Mn^{II}_2 και Mn^{III}_2 υπομονάδων είναι είτε σιδηρομαγνητικές (J_3) είτε αντισιδηρομαγνητικές (J_4). Προφανώς είναι αδύνατο να εκπληρωθούν ταυτόχρονα όλες οι παραπάνω συνθήκες. Για το λόγο αυτό αναμένεται μια ή περισσότερες από αυτές τις αλληλεπιδράσεις να είναι «frustrated». Η περισσότερο σταθερή διαμόρφωση σπιν $S = 0$ προκύπτει στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση (J_3) είναι «frustrated». Έτσι, οι θεωρητικές μελέτες προβλέπουν διαμαγνητική βασική κατάσταση ($S = 0$) για την ένωση $2 \cdot H_2O$ ενισχύοντας το συμπέρασμα που εξάγεται από τις dc και τις ac μαγνητικές μελέτες.

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε την ύπαρξη μιας μικρής οικογένειας Mn_{12} ενώσεων με τοπολογία τροχού οι οποίες όπως και η $2 \cdot H_2O$ αποτελούνται από έξι ιόντα

Mn^{III} και έξι Mn^{II} . Οι ενώσεις αυτές έχουν το γενικό μοριακό τύπο $[Mn_{12}(L)_6(RCO_2)_{14}]$ (όπου $L = N$ -υποκατεστημένα διανιόντα διαιθανολαμίνης, συμπεριλαμβανόμενων των διανιόντων N -μεθυλ-δαιθανολαμίνης- mda^{2-} , N -άλλυλ-δαιθανολαμίνης- ada^{2-} , N -αιθυλ-δαιθανολαμίνης- eda^{2-} και N -βουτυλ-δαιθανολαμίνης- bda^{2-})^[259, 266-268]. Οι βασικές διαφορές των ενώσεων αυτών με την $2 \cdot H_2O$ έγκεινται στη σχετική διευθέτηση των ιόντων Mn^{II} και Mn^{III} όπου στην περίπτωση της $2 \cdot H_2O$ εναλλάσσονται τα ζεύγη Mn^{II}_2 και Mn^{III}_2 ενώ στην περίπτωση των γνωστών από τη βιβλιογραφία ενώσεων εναλλάσσονται τα ιόντα Mn^{II} και Mn^{III} . Επίσης οι δυο αυτοί τύποι $Mn^{II}_6Mn^{III}_6$ τροχών έχουν διαφορετικό σχήμα. Συγκεκριμένα ο τροχός της $2 \cdot H_2O$ έχει τριγωνικό σχήμα ενώ στις γνωστές από τη βιβλιογραφία ενώσεις έχει ελλειψοειδές σχήμα. Τέλος οι μαγνητικές ιδιότητες ως αποτέλεσμα των δομικών διαφορών είναι πολύ διαφορετικές καθώς η $2 \cdot H_2O$ εμφανίζει επικρατούσες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και διαμαγνητική βασική κατάσταση του σπιν, ενώ οι γνωστές ενώσεις εμφανίζουν τόσο σιδηρομαγνητικές όσο και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και βασική κατάσταση σπιν $S = 7$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.3

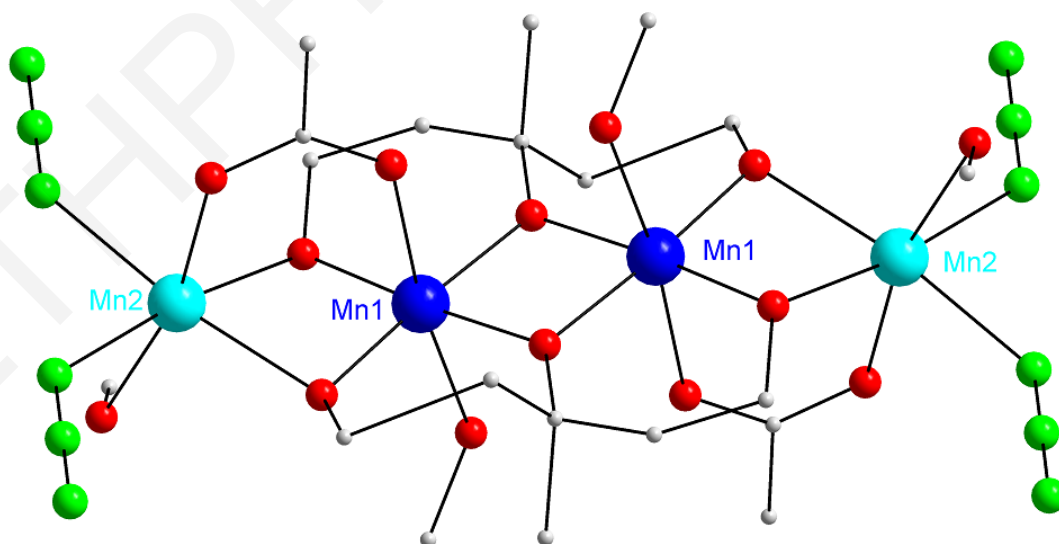
Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}_2$ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τεσσάρων νέων μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης του μαγγανίου με τον υποκαταστάτη H_3mptl . Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου $[Mn^{III}_2Mn^{II}_2(mptl)_2(O_2CR)_2(L)_2(MeOH)_4]_n$ ($R = Me$, $L = N_3^-$ [3]_n, $R = Me$, $L = Cl$ [4]_n, $R = Et$, $L = N_3^-$ [5]_n, $R = Et$, $L = OCN^-$ [6]_n). Επειδή οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων [3]_n- [6]_n παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους, πραγματοποιείται αναλυτική περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του πολυμερούς ένταξης [3]_n και στη συνέχεια επισημαίνονται οι διαφορές που παρουσιάζει η τελευταία από αυτές των υπολοίπων ενώσεων. Ακολουθεί η περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των πολυμερών ένταξης [3]_n, [4]_n και [6]_n.

3.3.1 Χαρακτηρισμός των πολυμερών ένταξης [3]_n – [6]_n

Κρυσταλλική δομή

Η μοριακή δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [3]_n αποτελείται από δύο Mn^{II} και δύο Mn^{III} που ενώνονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών CH₃CO₂⁻ και mprl³⁻ και εμφανίζουν μια γραμμική διάταξη, όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.3-1**. Το πολυμερές αυτό κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου *P* -1. Τα ανιόντα του υποκαταστάτη (mprl³⁻) είναι ενταγμένα κατά τρόπο η²:η²:η²:μ₄ γεφυρώνοντας έτσι τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα Mn σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα. Τα μεταλλικά κέντρα Mn^{II} -Mn^{III} κάθε τετραπυρηνικής επαναλαμβανόμενης μονάδας συνδέονται επιπρόσθετα με μία γέφυρα CH₃CO₂⁻ η οποία υιοθετεί τον γνωστό τρόπο ένταξης η¹:η¹:μ (*syn, syn*), όπου το άτομο οξυγόνου που είναι ενταγμένο στο Mn^{III} κατέχει αξονική θέση. Επίσης σε κάθε ένα από τα ιόντα Mn της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [3]_n είναι ενταγμένο και ένα τερματικό μόριο μεθανόλης και όταν αυτό είναι ενταγμένο σε μεταλλικό κέντρο Mn^{III} βρίσκεται πάνω στον άξονα Jahn-Teller. Η περιφεριακή υποκαταστάση των μεταλλικών κέντρων συμπληρώνεται από δυο ιόντα N₃⁻ που εντάσσονται κατά τρόπο end-on. Οι υποκατάστες N₃⁻ γεφυρώνουν δύο μεταλλικά κέντρα Mn^{II} γειτονικών τετραπυρηνικών επαναλαμβανόμενων μονάδων και έτσι σχηματίζονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες του πολυμερούς ένταξης [3]_n (**σχήμα 3.3-2**).



Σχήμα 3.3-1: Η Mn₄ επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης [3]_n. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.

Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλικών κέντρων Mn^{II/III} βρέθηκαν μετά από ισοστάθμιση φορτίου, υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.3-1) και από σύγκριση μετρικών παραμέτρων (πίνακας 3.3-2).

Πίνακας 3.3-1: Αποτελέσματα BVS Mn για τις ενώσεις [3]_n – [6]_n

	Ένωση [3] _n			Ένωση [4] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	3.32	<u>3.04</u>	3.19	3.36	<u>3.07</u>	3.23
Mn2	<u>2.04</u>	1.91	1.94	<u>1.96</u>	1.86	1.90
	Ένωση [5] _n			Ένωση [6] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	<u>2.05</u>	1.92	1.95	3.10	<u>2.84</u>	2.98
Mn2	<u>2.04</u>	1.93	1.95	<u>2.03</u>	1.89	1.93
Mn3	3.57	<u>3.27</u>	3.43	-	-	-
Mn4	3.14	<u>2.88</u>	3.02	-	-	-

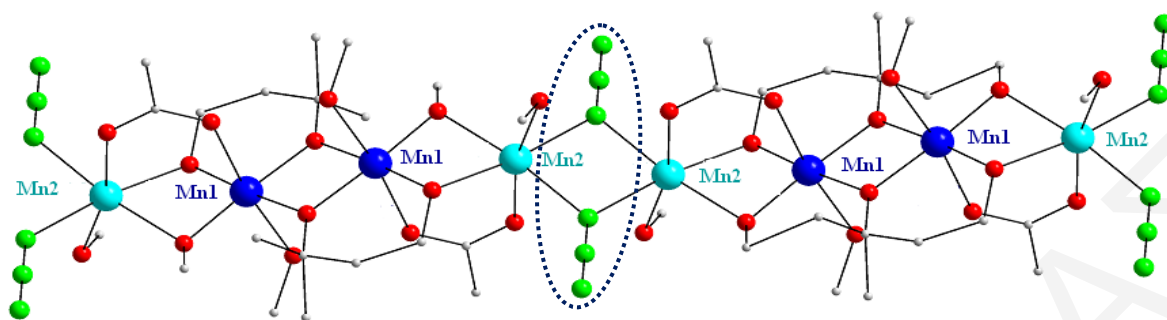
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.3-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [3]_n

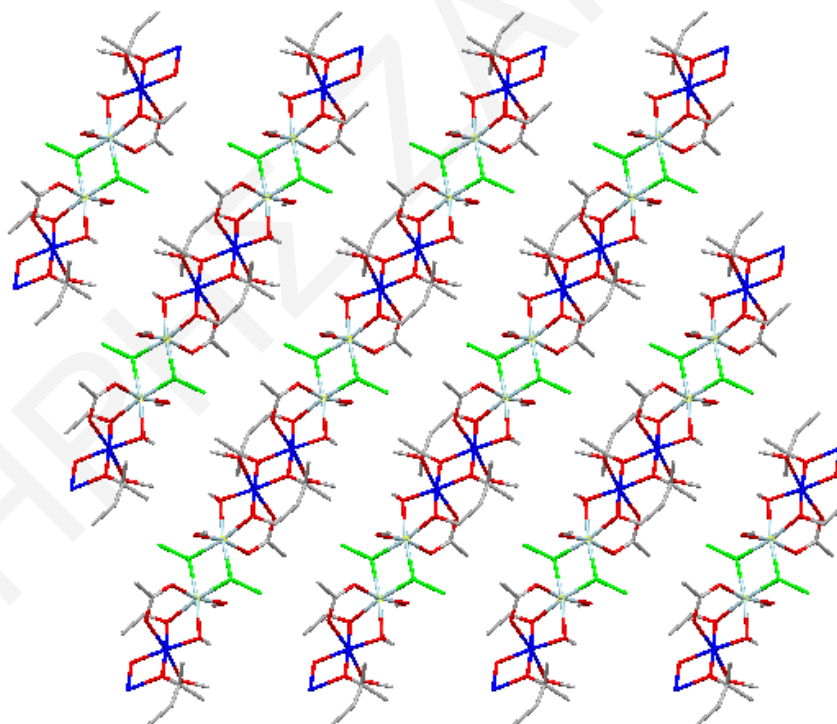
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(1)	2.944(2)	Mn(1)-O(4)	2.305(12)
Mn(1)-Mn(2)	3.002(6)	Mn(2)-O(1)	2.136(13)
Mn(1)-O(3)	1.872(13)	Mn(2)-O(3)	2.174(12)
Mn(1)-O(1)	1.871(12)	Mn(2)-O(5)	2.202(13)
Mn(1)-O(2)	1.906(13)	Mn(2)-O(6)	2.260(14)
Mn(1)-O(2)	1.911(12)	Mn(2)-N(1)	2.184(17)

Mn(1)-O(7)	2.291(12)	Mn(2)-N(1)	2.232(16)
Γωνίες Δεσμών			
O(3)-Mn(1)-O(1)	87.5(6)	N(1)-Mn(2)-O(6)	84.5(6)
O(3)-Mn(1)-O(2)	175.4(5)	O(7)-Mn(1)-O(4)	173.2(5)
O(1)-Mn(1)-O(2)	97.1(6)	O(1)-Mn(2)-O(3)	73.8(5)
O(3)-Mn(1)-O(2)	96.3(5)	O(1)-Mn(2)-N(1)	171.8(5)
O(1)-Mn(1)-O(2)	175.8(6)	O(3)-Mn(2)-N(1)	100.3(5)
O(2)-Mn(1)-O(2)	79.1(6)	O(1)-Mn(2)-O(5)	95.8(5)
O(3)-Mn(1)-O(7)	94.9(5)	O(3)-Mn(2)-O(5)	90.7(5)
O(1)-Mn(1)-O(7)	92.8(5)	N(1)-Mn(2)-O(5)	89.8(6)
O(2)-Mn(1)-O(7)	87.1(5)	O(1)-Mn(2)-N(1)	101.6(6)
O(2)-Mn(1)-O(7)	88.4(5)	O(3)-Mn(2)-N(1)	172.8(6)
O(3)-Mn(1)-O(4)	91.2(5)	N(1)-Mn(2)-N(1)	84.8(7)
O(1)-Mn(1)-O(4)	90.1(6)	O(5)-Mn(2)-N(1)	84.2(5)
O(2)-Mn(1)-O(4)	88.5(5)	O(1)-Mn(2)-O(6)	92.4(5)
O(2)-Mn(1)-O(4)	87.9(5)	O(3)-Mn(2)-O(6)	101.1(5)
O(5)-Mn(2)-O(6)	167.1(4)	N(1)-Mn(2)-O(6)	83.2(6)

Οι Mn₄ μονάδες στην ίδια αλυσίδα βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση Mn···Mn μεταξύ γειτονικών Mn₄ μονάδων να είναι ~ 3.261 Å. Όλα τα μεταλλικά κέντρα Mn είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με τα δυο μεταλλικά κέντρα Mn^{III} να παρουσιάζουν αξονική παραμόρφωση Jahn-Teller. Εξέταση του «πακεταρίσματος» των αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης [3]_n αποκαλύπτει ότι διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.3-3) και δεν παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Οι γειτονικές αλυσίδες βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση Mn···Mn μεταξύ γειτονικών αλυσίδων να είναι ~ 7.5 Å.



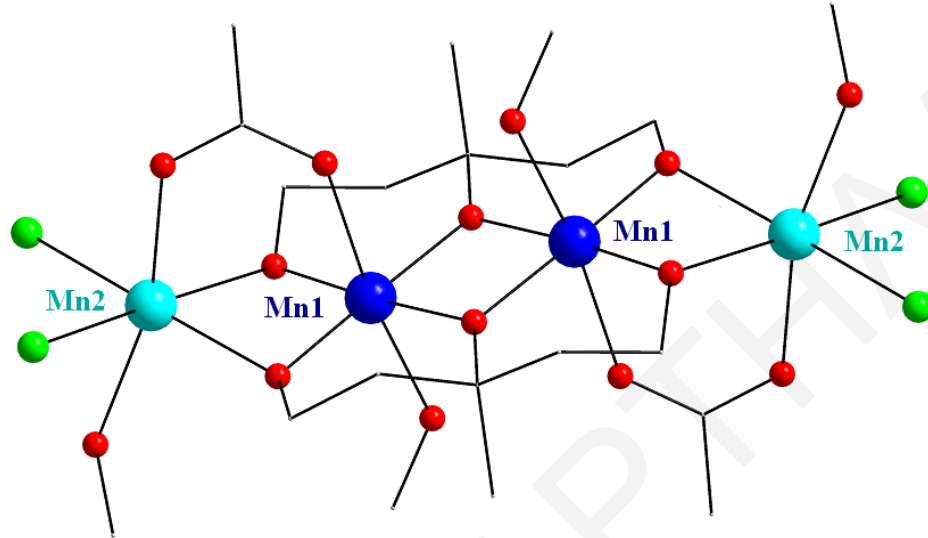
Σχήμα 3.3-2: Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[3]_n$, όπου τονίζεται ο τρόπος σύνδεσης των γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων του. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.



Σχήμα 3.3-3: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των ευθύγραμμων αλυσίδων του πολυμερούς $[3]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

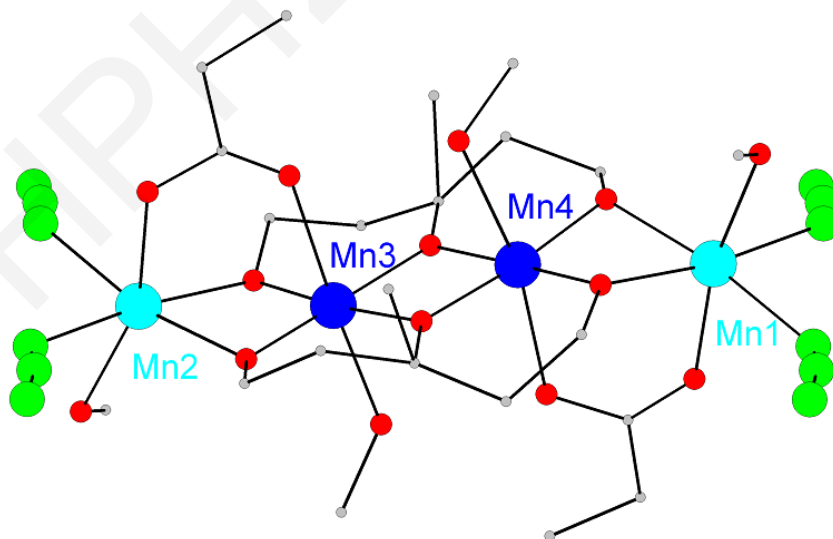
Οι κρυσταλλικές δομές των πολυμερών ένταξης $[3]_n$, $[4]_n$, $[5]_n$, $[6]_n$ μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους, αλλά παρουσιάζουν και κάποιες διαφορές οι οποίες παρουσιάζονται

πιο κάτω: α) Το πολυμερές $[4]_n$ διαθέτει μ_2 -Cl υποκαταστάτες μέσω των οποίων ενώνονται οι επαναλαμβανόμενες μονάδες προς σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων αντί των end-on γεφυρών αζιδίου (σχήμα 3.3-4),



Σχήμα 3.3-4: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[4]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, Cl πράσινο.

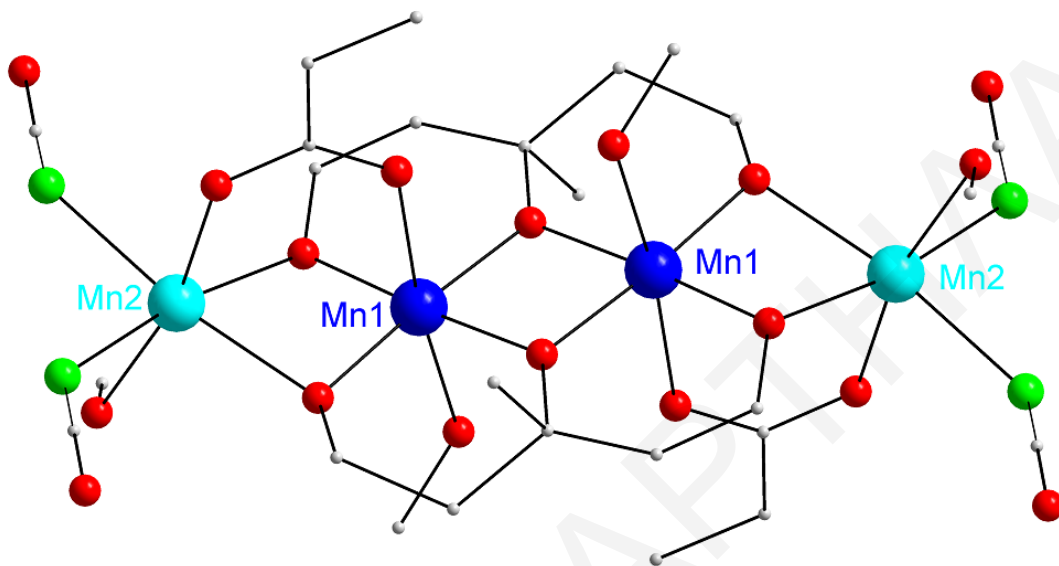
β) το πολυμερές $[5]_n$ διαθέτει προπιονικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες αντί οξικών (σχήμα 3.3-5),



Σχήμα 3.3-5: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[5]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

γ) το πολυμερές $[6]_n$ διαθέτει προπιονικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και γέφυρες end-on κυανικών ιόντων (εντάσσονται από το άτομο του αζώτου με τα μεταλλικά

Mn^{II}) μέσω των οποίων γεφυρώνονται οι επαναλαμβανόμενες μονάδες αυτού του πολυμερούς ένταξης προς σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων (σχήμα 3.3-6).

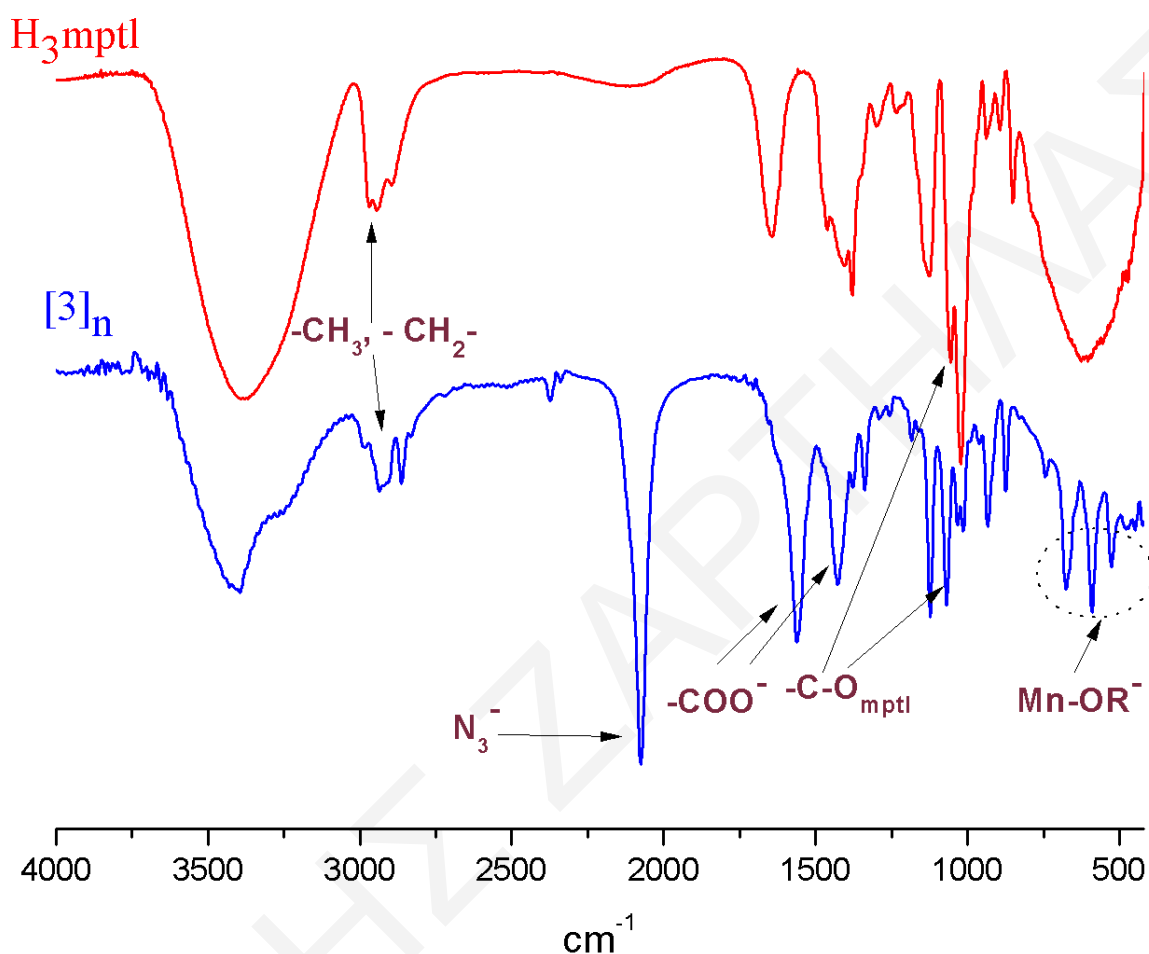


Σχήμα 3.3-6: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης [6]_n. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, Ο κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

Φάσματα Υπερύθρου

Στο **σχήμα 3.3-7** παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης [3]_n σε σύγκριση με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H₃mptl. Στο φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης [3]_n εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 2940 cm⁻¹ και στους 2862 cm⁻¹ που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών -CH₂ και -CH₃ του υποκαταστάτη H₃mptl, και του -CH₃ των οξικών υποκαταστατών. Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στους 1562 cm⁻¹ και 1431 cm⁻¹ στο φάσμα της [3]_n αποδίδονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των οξικών υποκαταστατών που υπάρχουν στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς. Την ύπαρξη των αζιδο υποκαταστατών στην ένωση φανερώνει η ταινία απορρόφησης στους 2072 cm⁻¹ στο φάσμα του πολυμερούς. Η ταινία απορρόφησης στους 1060 cm⁻¹ στο φάσμα του υποκαταστάτη H₃mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O ενώ στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης [3]_n εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1065

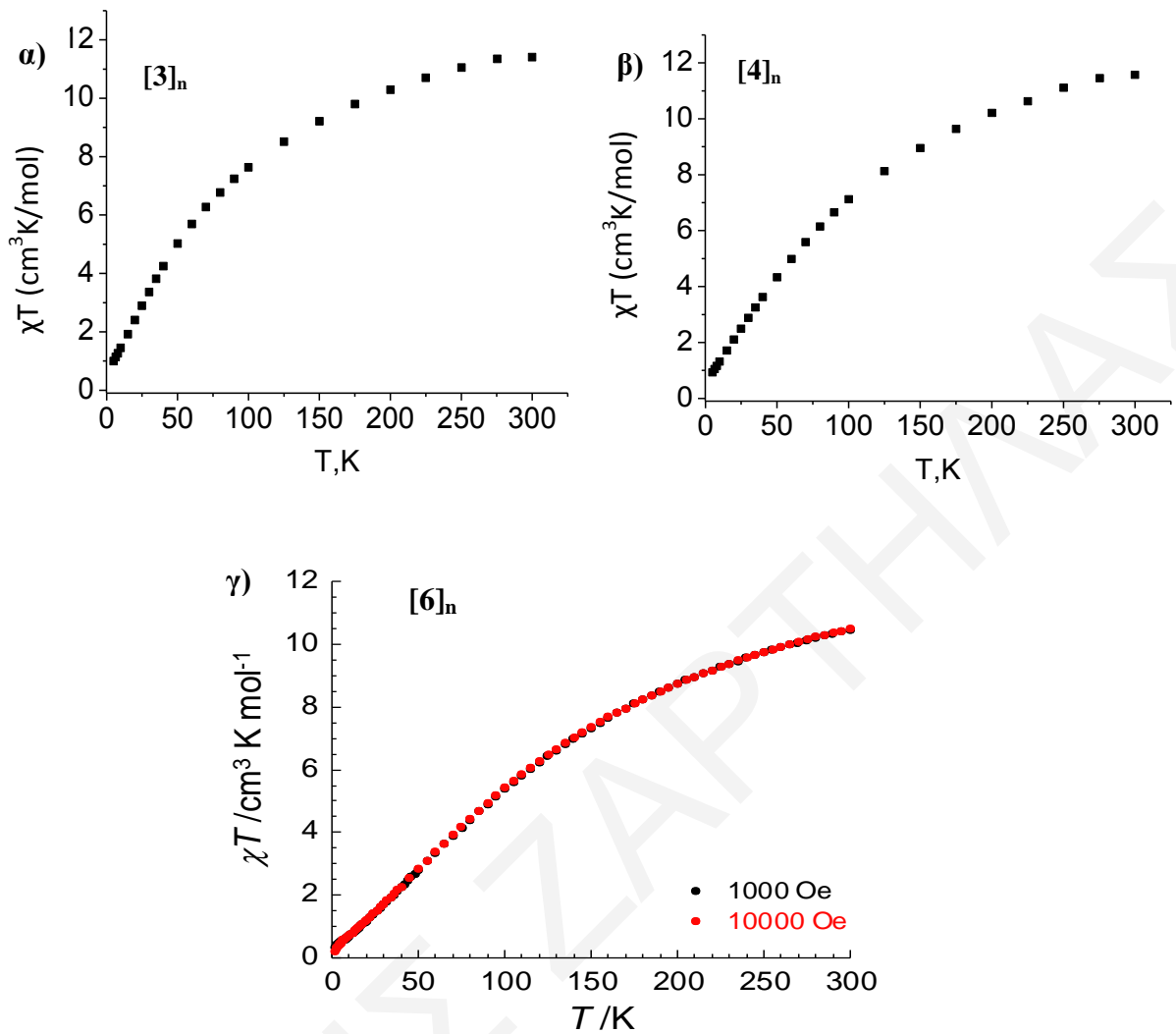
cm^{-1} . Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 675 cm^{-1} , 580 cm^{-1} και 516 cm^{-1} , αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών $\text{Mn}^{\text{n}+}\text{-OR}^-$ ($n=2,3$).



Σχήμα 3.3-7: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της ένωσης $[\text{3}]_n$.

Μαγνητικές Ιδιότητες

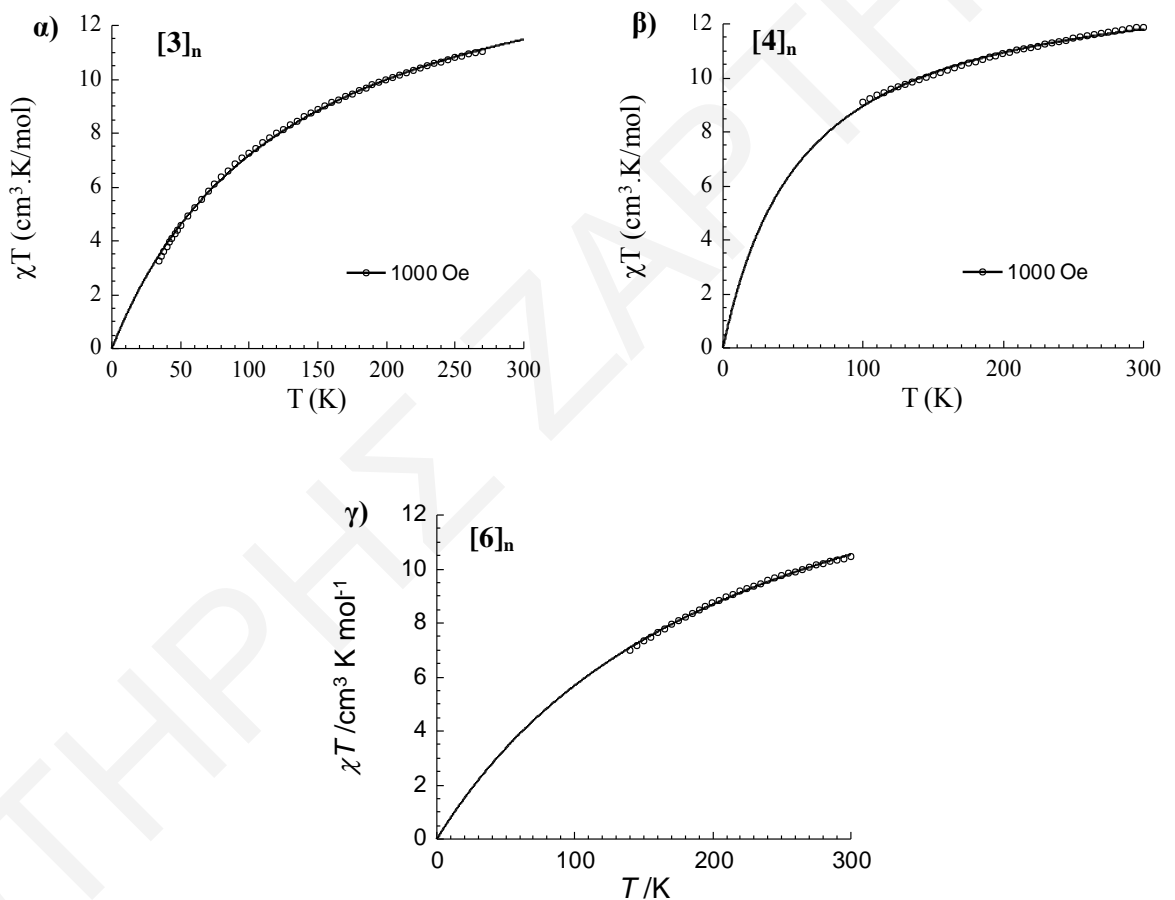
Οι μαγνητικές μελέτες έγιναν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων $[\text{3}]_n$, $[\text{4}]_n$ και $[\text{6}]_n$ σε περιοχή θερμοκρασιών $1.8 - 300.0 \text{ K}$ παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T . Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν τα διαγράμματα $\chi_m T$ ως προς T , όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 3.3-8.



Σχήμα 3.3-8: Οι γραφικές παραστάσεις του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300 K είναι 11.40, 10.16 και 10.49 cm³ mol⁻¹ K αντίστοιχα για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$ αντίστοιχα και μειώνεται με σταθερό ρυθμό με ελάττωση της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή 0.97, 0.8 και 0.4 cm³ mol⁻¹ K στους 5.0 K αντίστοιχα. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300 K είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη για 2 Mn^{III} και 2 Mn^{II} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (14.75 cm³ mol⁻¹ K για $g=2$). Το τελευταίο, καθώς και η συνεχής μείωση του γινομένου $\chi_m T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας φανερώνουν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$. Η τιμή $\chi_m T$ στους 5 K για κάθε μια από τις ενώσεις υποδεικνύει μηδενική βασική κατάσταση του σπιν και στις τρεις ενώσεις.

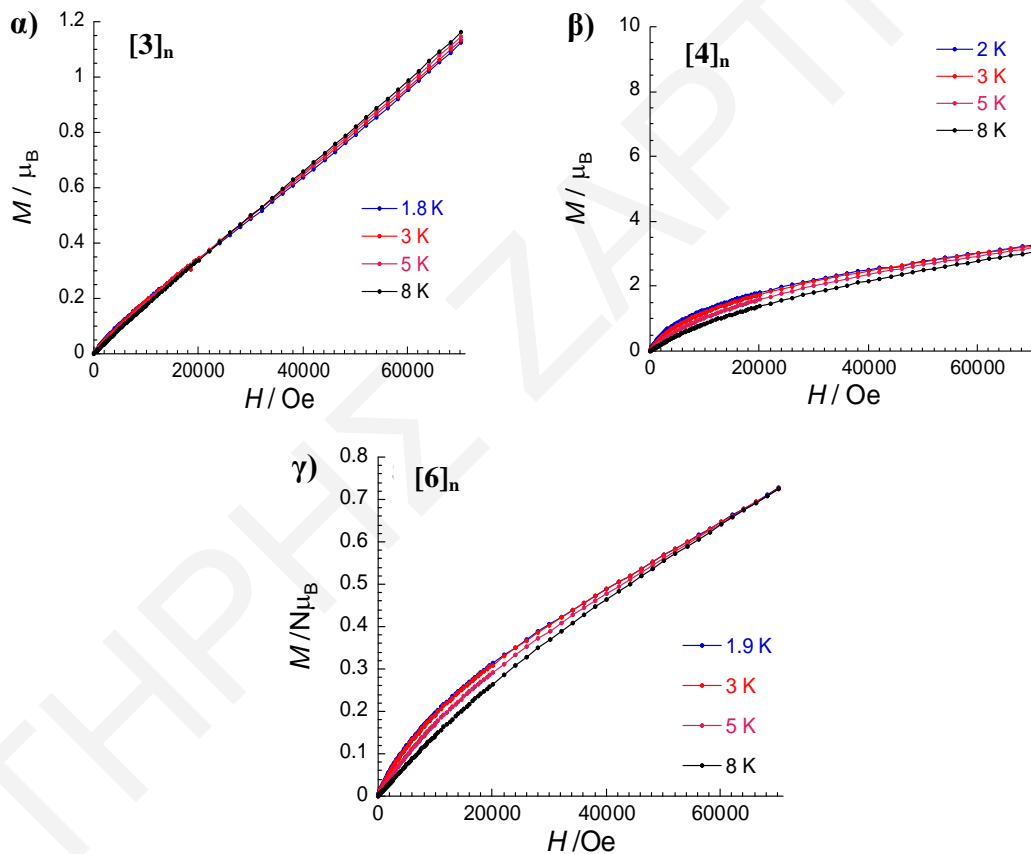
Επίσης, έγινε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στον νόμο Curie-Weiss πάνω από 100 K περιοχή στην οποία οι ενώσεις εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά (σχήμα 3.3-9). Οι ληφθείσες σταθερές Curie και Weiss είναι 16.4, 14.0, 18.3, $\text{cm}^3\text{K/mol}$ και, -57, -128 και, -248 K για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$ αντίστοιχα. Οι ληφθείσες σταθερές Curie είναι σε συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή $14.75 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ για δυο $S = 5/2 \text{ Mn(II)}$ ($C = 4.375 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) και δυο $S = 2 \text{ Mn(III)}$ ($C = 3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$) με $g = 2.0$. Το πρόσημο της σταθεράς Weiss επιβεβαιώνει την παρουσία κυρίαρχων αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$.



Σχήμα 3.3-9: Γραφικές παραστάσεις στις οποίες φαίνεται η προσομοίωση πειραματικών δεδομένων $\chi_m T$ ως προς T στο νόμο Curie – Weiss για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$.

Ακόμα ελήφθησαν μαγνητικά δεδομένα σε περιοχή θερμοκρασιών από 1.8 – 8 K και σε περιοχή έντασης μαγνητικού πεδίου από 1000 – 70000 Oe (0.1 – 7 T). Από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται ότι δεν εμφανίζεται κορεσμός της μαγνήτισης ακόμα και

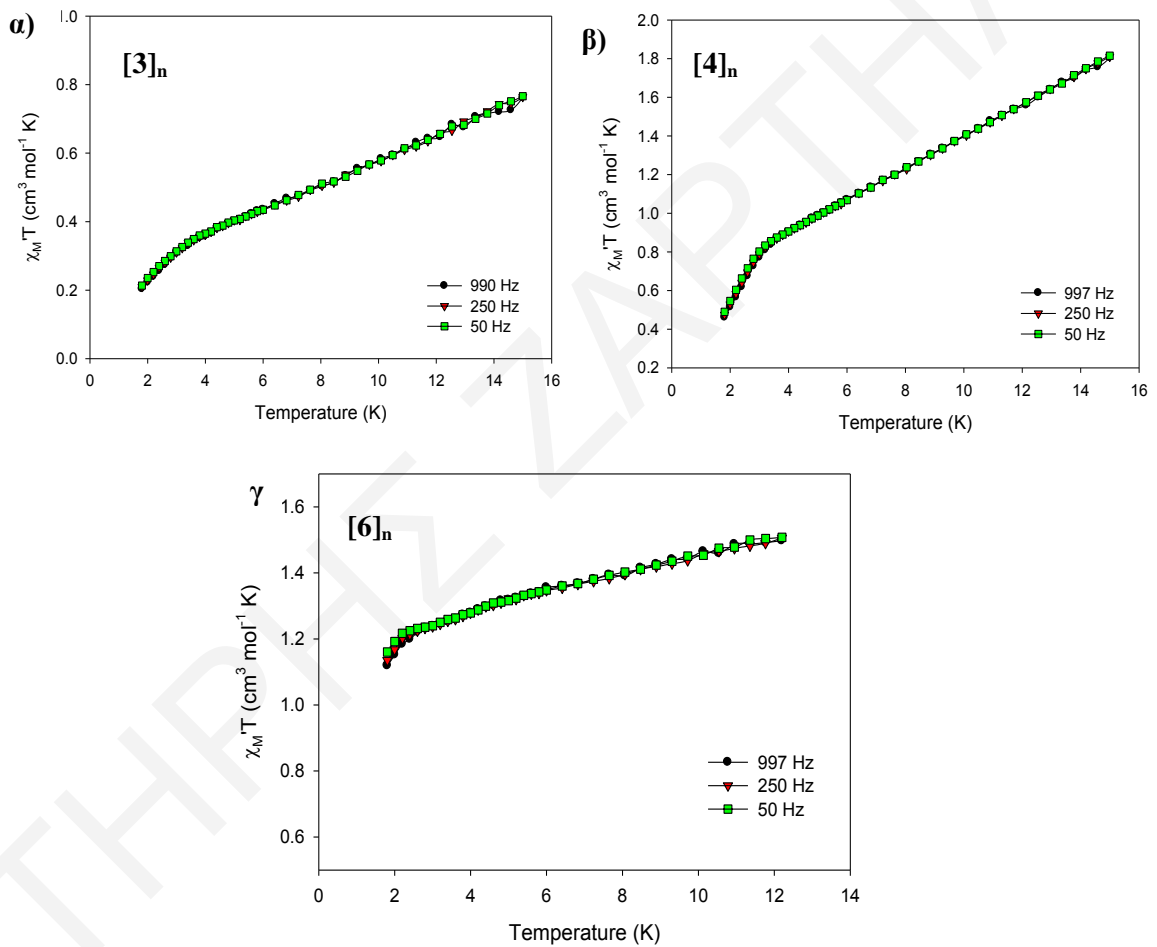
σε πεδίο ισχύος 7 T και σε θερμοκρασία 1.8 K, όπου οι μέγιστες τιμές του $M/N\mu_B$ είναι 1.2, 3.2 και 0.7 μ_B για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$ αντίστοιχα. Παρόλη όμως τη συνεχόμενη αύξηση της τιμής της μαγνήτισης και την απουσία εμφάνισης κορεσμού, η τιμή του $M/N\mu_B$ σε κάθε περίπτωση είναι πολύ χαμηλή, κάτι που είναι ενδεικτικό της διαμαγνητικής βασικής κατάστασης του σπιν των ενώσεων $[3]_n - [6]_n$. Η απουσία κορεσμού της μαγνήτισης (σχήμα 3.3-10) πιθανά οφείλεται στην παρουσία μαγνητικής ανισοτροπίας σε τέτοιου είδους συστήματα λόγω της ύπαρξης Mn(III) ιόντων όπως αναμένεται ή/και σε χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις με σπιν μεγαλύτερο από αυτό της βασικής κατάστασης.



Σχήμα 3.3-10: Διαγράμματα μαγνήτισης (M/μ_B) ως προς μαγνητικό πεδίο (H) για τις ενώσεις $[3]_n$, και $[4]_n$ και ανηγμένης μαγνήτισης προς μαγνητικό πεδίο (H) για την ένωση $[6]_n$ σε πεδίο έντασης 0.1 T – 7 T.

Τέλος, έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (ac μελέτες), έντασης 3.5 G ταλαντούμενου σε συχνότητες 5, 250 και 997 Hz. Στο σχήμα 3.3-11 φαίνονται τα διαγράμματα του γινομένου $\chi_m' T$ ως προς T

(εντός φάσεως διάγραμμα) για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$ όπου φαίνεται η σταθερή μείωση του σήματος $\chi_m' T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας. Τα δεδομένα από τις ac μελέτες (σχήμα 3.3-11) συμφωνούν με τα δεδομένα από τις dc μελέτες για τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S \approx 0$, εφόσον προέκταση των διαγραμμάτων $\chi_m' T$ vs T στους μηδέν K δίνει τις τιμές 0.15, 0.4 και 1.02 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ αντίστοιχα. Σημειώνεται επίσης ότι δεν παρατηρείται «εκτός φάσεως» σήμα στις ac μελέτες κάτι που αναμένεται για ενώσεις με διαμαγνητική βασική κατάσταση.

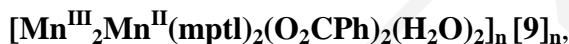
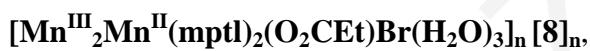


Σχήμα 3.3-11: «Εντός φάσεως» διαγράμματα $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες 5, 250, 997 Hz για τις ενώσεις $[3]_n$, $[4]_n$ και $[6]_n$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.4

Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης του Μαγγανίου που αποτελούνται από $Mn^{III}_2Mn^{II}$ γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

Εφόσον διαπιστώσαμε ότι η χρήση του υποκαταστάτη H_3mptl στη χημεία του μαγγανίου μπορεί να οδηγήσει σε μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης όπου στις επαναλαμβανόμενες μονάδες τους περιλαμβάνονται μεταλλικά κέντρα μαγγανίου στην οξειδωτική κατάσταση +2 και +3, (όπως φαίνεται στο **κεφάλαιο 3.3**), αποφασίσαμε να διερευνήσουμε περισσότερο αυτό το σύστημα αντίδρασης με στόχο την απομόνωση νέων πολυμερών ένταξης ή μεταλλικών πλειάδων. Αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν η σύνθεση, η απομόνωση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός επτά νέων μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης του μαγγανίου με τον υποκαταστάτη H_3mptl των:



των οποίων οι μονοδιάστατες αλυσίδες αποτελούνται από την γραμμική τριπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα $Mn^{III}_2Mn^{II}$. Οι κρυσταλλικές δομές των $[7]_n$ - $[13]_n$ έχουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους και γι'αυτό γίνεται αναλυτική περιγραφή των κρυσταλλικών δομών αντιπροσωπευτικών μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης με επαναλαμβανόμενες $Mn^{III}_2Mn^{II}$ μονάδες. Τα ανάλογα που έχουν επιλεγεί να συζητηθούν είναι το $[7]_n$ και $[11]_n$. Το τελευταίο επελέγη για να συζητηθεί αναλυτικά λόγω του γεγονότος ότι εμφανίζει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες (συμπεριφέρεται ως Μαγνήτης Μοναδικής Αλυσίδας). Επίσης, θα συζητηθούν αναλυτικά οι διαφορές που εμφανίζουν οι δομές των υπολοίπων ενώσεων από αυτή της $[11]_n$. Τέλος θα περιγραφούν οι μαγνητικές ιδιότητες των πολυμερών $[7]_n$, $[10]_n$, $[11]_n$, $[12]_n$ και $[13]_n$.

3.4.1 Χαρακτηρισμός των πολυμερών ένταξης [7]_n - [13]_n

Κρυσταλλική δομή της ένωσης [7]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [7]_n φανερώνει ότι πρόκειται για πολυμερές ένταξης μιας διάστασης το οποίο κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου C2/c. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων μαγγανίου προκύπτουν από την ισοστάθμιση φορτίου, τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.4-1) και τους υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.4-2).

Πίνακας 3.4-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [7]_n

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)···Mn(1)	2.960(6)	Mn(1) - O(2)	1.915(14)
Mn(1)···Mn(2)	3.079(3)	Mn(1) - O(4)	2.311(15)
Mn(2)···Mn(1)	3.079(3)	Mn(1) - O(6)	2.369(17)
Mn(1) - O(3)	1.861(14)	Mn(2) - O(5)	2.128(14)
Mn(1) - O(1)	1.863(14)	Mn(2) - O(1)	2.195(14)
Mn(1) - O(2)	1.909(14)	Mn(2) - O(3)	2.233(14)
Γωνίες Δεσμών			
O(3)-Mn(1)-O(1)	86.8(6)	O(4)-Mn(1)-O(6)	173.6(5)
O(3)-Mn(1)-O(2)	97.4(6)	O(5)-Mn(2)-O(5)	99.5(8)
O(1)-Mn(1)-O(2)	175.7(6)	O(5)-Mn(2)-O(1)	152.2(6)
O(3)-Mn(1)-O(2)	175.5(6)	O(5)-Mn(2)-O(1)	91.0(6)
O(1)-Mn(1)-O(2)	97.3(6)	O(5)-Mn(2)-O(1)	152.2(6)
O(2)-Mn(1)-O(2)	78.5(7)	O(1)-Mn(2)-O(1)	91.5(7)
O(3)-Mn(1)-O(4)	94.0(6)	O(5)-Mn(2)-O(3)	83.9(5)
O(1)-Mn(1)-O(4)	91.8(6)	O(5)-Mn(2)-O(3)	89.0(5)
O(2)-Mn(1)-O(4)	89.2(6)	O(1)-Mn(2)-O(3)	70.5(5)
O(2)-Mn(1)-O(4)	89.6(6)	O(1)-Mn(2)-O(3)	117.8(5)
O(3)-Mn(1)-O(6)	89.5(6)	O(3)-Mn(2)-O(3)	169.0(8)

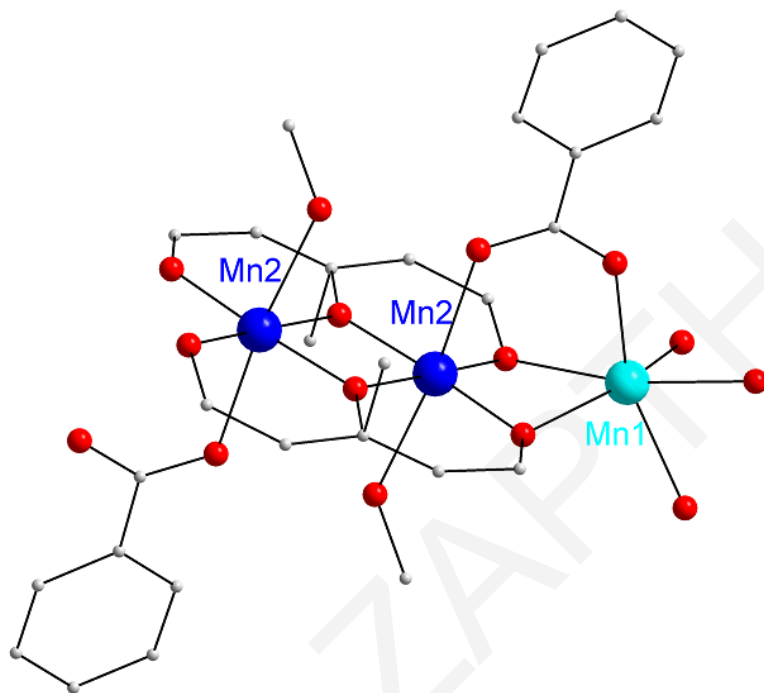
Πίνακας 3.4-2: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [7]_n

	Ένωση [7] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	<u>1.91</u>	1.75	1.48
Mn2	3.25	<u>2.97</u>	3.12

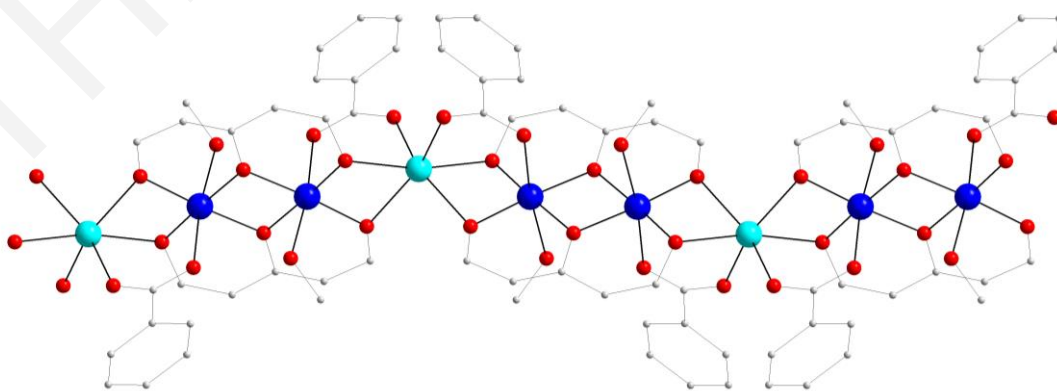
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης [7]_n αποτελείται από δύο μεταλλικά κέντρα Mn^{III} (Mn2) και ένα Mn^{II} (Mn1) τα οποία συνδέονται μέσω γεφυρών mptl^{3-} σχηματίζοντας μια γραμμική Mn₃ πλειάδα, όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-1**. Επίσης ένα εκ των μεταλλικών κέντρων Mn^{III} γεφυρώνεται με το μεταλλικό κέντρο Mn^{II} μέσω μιας γέφυρας PhCO_2^- η οποία είναι ενταγμένη κατά τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$ (*syn, syn*), με το άτομο οξυγόνου που είναι ενταγμένο σε μεταλλικό κέντρο Mn^{III} να κατέχει αξονική θέση (βρίσκεται σε άξονα Jahn-Teller). Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από δυο ενταγμένα μόρια MeOH και ένα βενζοϊκό υποκαταστάτη ενταγμένα στα μεταλλικά κέντρα Mn^{III}. Όλα τα μεταλλικά κέντρα Mn υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με τα δυο μεταλλικά κέντρα Mn^{III} να παρουσιάζουν αξονική παραμόρφωση Jahn-Teller. Εντός της κάθε επαναλαμβανόμενης μονάδας αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του ατόμου οξυγόνου του βενζοϊκού υποκαταστάτη και του ατόμου υδρογόνου της ενταγμένης MeOH με μήκος 2.704 Å και γωνία $\text{O}_{(\text{MeOH})} - \text{H}_{(\text{MeOH})} \cdots \text{O}_{(\text{βενζ.υποκ})} 107^\circ$. Η απόσταση μεταξύ των δυο συμμετρικών μεταλλικών κέντρων Mn^{III} είναι 2.960 Å και είναι παρόμοια με την απόσταση Mn^{III} - Mn^{II} (3.079 Å). Κάθε τριπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα συνδέεται με τις γειτονικές τις μέσω μίας γέφυρας PhCO_2^- που εντάσσεται κατά τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$ (*syn, syn*) και δυο ατόμων οξυγόνου από δυο αλκόξυ ομάδες δύο υποκαταστατών mptl^{3-} , (**σχήμα 3.4-2**). Έτσι σχηματίζονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες του πολυμερούς ένταξης [7]_n. Οι αλυσίδες της ένωσης [7]_n είναι σχετικά καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση Mn···Mn μεταξύ δύο αλυσίδων να είναι 9.023 Å (μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Mn^{II} (Mn1)). Επίσης, δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών

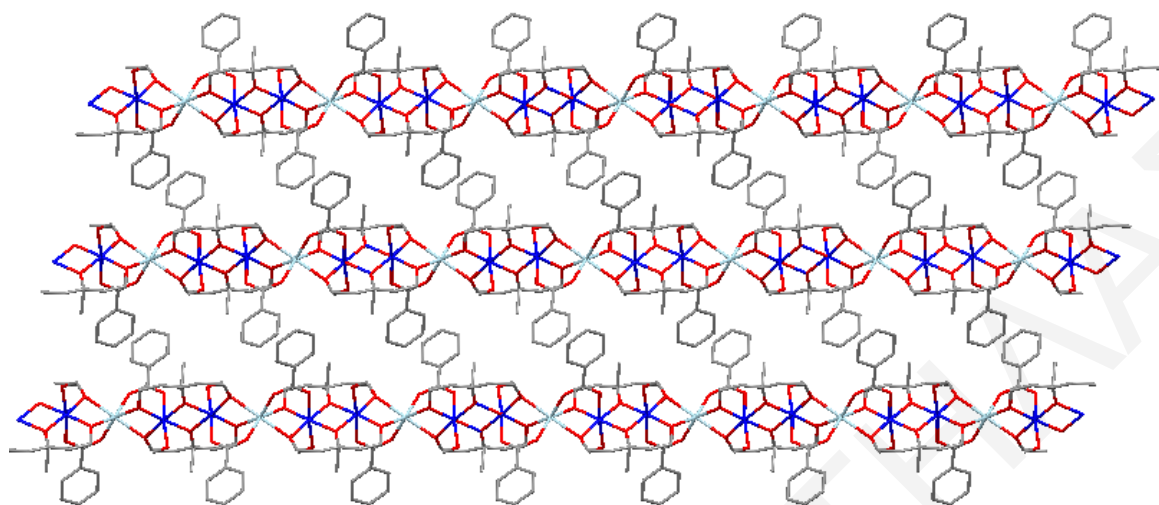
αλυσίδων. Μια προσεκτική εξέταση της διεύθεσης των αλυσίδων του πολυμερούς αυτού στο χώρο φανερώνει ότι διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.4-3).



Σχήμα 3.4-1: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς $[7]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.



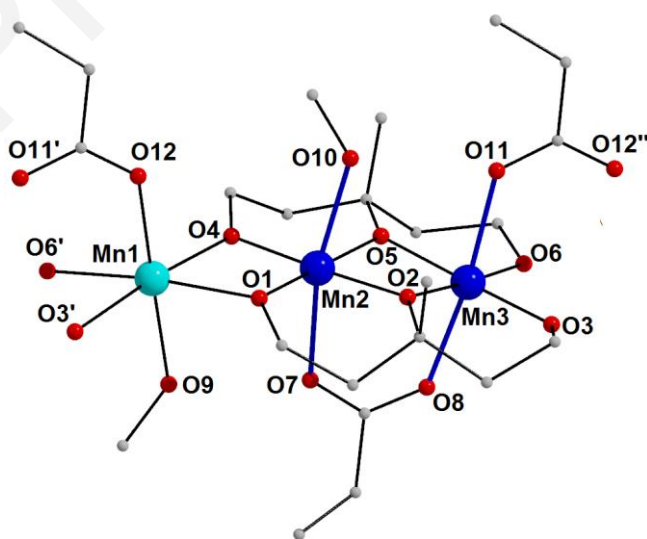
Σχήμα 3.4-2: Τμήμα μιας μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς $[7]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.



Σχήμα 3.4-3: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των ευθύγραμμων αλυσίδων του πολυμερούς $[7]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.

Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[11]_n$

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[11]_n$ περιέχει μια μονοδιάστατη αλυσίδα η οποία αποτελείται από μια τριπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα του τύπου $[Mn^{III}_2 Mn^{II}(mptl)_2(O_2CEt)_2(MeOH)_2]_n$ (σχήμα 3.4-4).



Σχήμα 3.4-4: Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς $[11]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο.

Η Mn_3 επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι μικτού σθένους και περιλαμβάνει δυο ιόντα Mn^{III} και ένα ιόν Mn^{II} (Mn1). Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων μαγγανίου προσδιορίστηκαν λαμβάνοντας υπόψιν τους υπολογισμούς BVS,^[249, 250] την ισοστάθμιση φορτίου και διάφορες μετρικές παραμέτρους (πίνακες 3.4-3 και 3.4-4).

Πίνακας 3.4-3: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [11]_n

	Ένωση [11] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	<u>1.976</u>	1.808	1.898
Mn2	3.303	<u>3.021</u>	3.172
Mn3	3.320	<u>3.036</u>	3.188

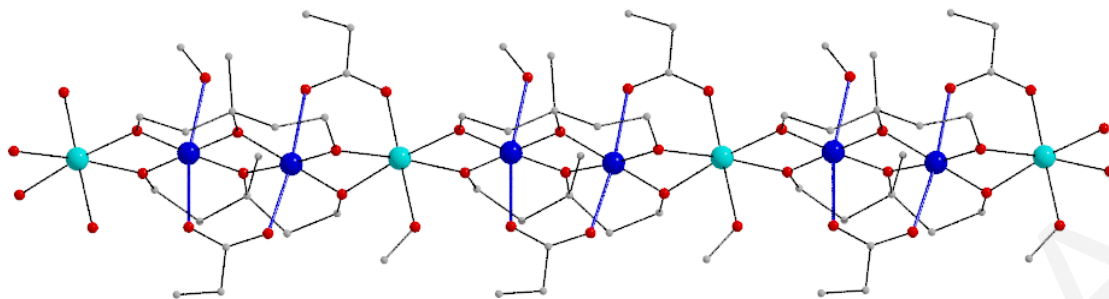
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.4-4: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [11]_n

Μήκη Δεσμών			
Mn1...Mn2	3.118(2)	Mn2 – O5	1.913(3)
Mn1...Mn3	3.032(2)	Mn2 – O2	1.919(4)
Mn2...Mn3	2.905(2)	Mn2 – O7	2.288(3)
Mn1 - O12	2.132(3)	Mn2 – O10	2.319(4)
Mn1 - O6	2.165(4)	Mn3 – O6	1.874(3)
Mn1 – O3	2.183(3)	Mn3 – O3	1.877(3)
Mn1 – O1	2.180(4)	Mn3 – O5	1.919(4)
Mn1 – O4	2.175(3)	Mn3 – O2	1.928(3)
Mn1 – O8	2.228(4)	Mn3 – O8	2.215(3)
Mn2 – O1	1.865(3)	Mn3 - O11	2.320(3)
Mn2 – O4	1.869(4)		
Γωνίες Δεσμών			
O12 - Mn1 – O6	91.28(14)	O5 - Mn2 – O7	89.43(13)

O12 - Mn1 – O3	92.46(13)	O2 - Mn2 – O7	88.55(13)
O6 - Mn1 – O3	72.72(13)	O1 - Mn2 – O10	94.78(14)
O12 - Mn1 – O1	95.96(14)	O4 - Mn2 – O10	96.69(15)
O6 - Mn1 – O1	172.76(13)	O5 - Mn2 – O10	83.02(14)
O3 - Mn1 – O1	106.91(14)	O2 - Mn2 – O10	81.66(14)
O12 - Mn1 – O4	93.95(13)	O7 - Mn2 – O10	168.46(13)
O6 - Mn1 – O4	107.74(14)	O6 - Mn3 – O3	86.82(15)
O3 - Mn1 – O4	173.56(13)	O6 - Mn3 – O5	96.80(15)
O1 - Mn1 – O4	71.78(13)	O3 - Mn3 – O5	175.50(15)
O12 - Mn1 – O8	179.34(14)	O6 - Mn3 – O2	177.03(15)
O6 - Mn1 – O8	88.96(14)	O3 - Mn3 – O2	95.83(15)
O3 - Mn1 – O8	88.20(14)	O5 - Mn3 – O2	80.49(15)
O1 - Mn1 – O8	83.80(14)	O6 - Mn3 – O8	92.50(14)
O4 - Mn1 – O8	85.39(14)	O3 - Mn3 – O8	93.14(14)
O1 - Mn2 – O4	86.30(16)	O5 - Mn3 – O8	89.38(14)
O1 - Mn2 – O5	176.64(15)	O2 - Mn3 – O8	88.72(13)
O4 - Mn2 – O5	96.46(15)	O6 - Mn3 – O11	92.93(14)
O1 - Mn2 – O2	96.31(15)	O3 - Mn3 – O11	91.87(14)
O4 - Mn2 – O2	177.01(15)	O5 - Mn3 – O11	85.28(13)
O5 - Mn2 – O2	80.89(15)	O2 - Mn3 – O11	85.63(13)
O1 - Mn2 – O7	92.35(14)	O8 - Mn3 – O11	172.80(12)
O4 - Mn2 – O7	92.81(14)		

Τα τρία άτομα Mn ενώνονται μέσω ενός EtCO_2^- υποκαταστάτη ο οποίος γεφυρώνει τα ιόντα Mn^{III} κατά τρόπο syn, syn - $\eta^1: \eta^1: \mu$ και επίσης μέσω δύο mptl^{3-} υποκαταστατών ενταγμένων κατά τρόπο $\eta^2: \eta^2: \eta^2: \mu_4$. Δύο βραχίονες $\mu\text{-OR}^-$ του υποκαταστάτη mptl^{3-} μαζί με έναν επιπρόσθετο syn, syn - $\eta^1: \eta^1: \mu$ EtCO_2^- υποκαταστάτη ενώνουν τις γειτονικές Mn_3 μονάδες με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της μονοδιάστατης αλυσίδας της ένωσης $[\text{11}]_n$ (σχήμα 3.4-5). Οι γωνίες $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$ και $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{II}}$ της ένωσης $[\text{11}]_n$ είναι $\sim 98.4(2)^\circ$ και $97.1(2)^\circ$ αντίστοιχα ενώ η γωνία $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{II}}$ μεταξύ των γειτονικών μονάδων της $[\text{11}]_n$ είναι $\sim 100.5(2)^\circ$.



Σχήμα 3.4-5: Αναπαράσταση τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας της ένωσης $[11]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο.

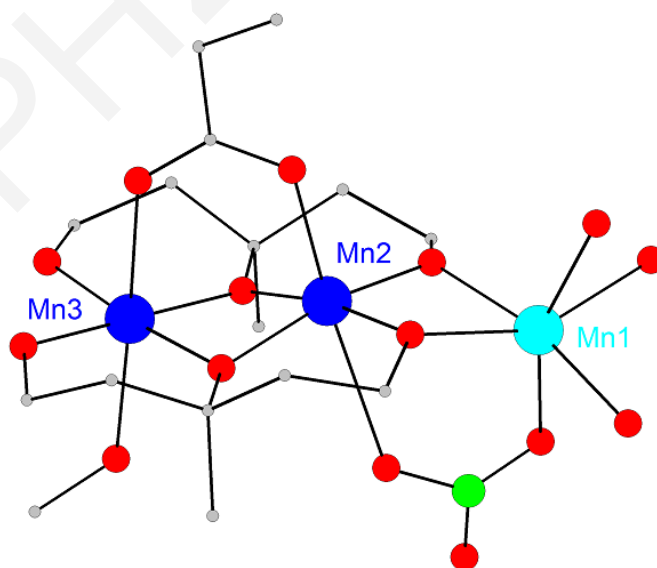
Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από δυο τερματικά ενταγμένα μόρια MeOH που ενώνονται με το κεντρικό ιόν Mn^{III} και το ιόν Mn^{II} . Οι μονάδες Mn_3 της ίδιας αλυσίδας βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους με την απόσταση $Mn \cdots Mn$ μεταξύ γειτονικών Mn_3 να είναι 3.038 (2) Å. Όλα τα ιόντα Mn είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία με τα δυό ιόντα Mn^{III} να παρουσιάζουν άξονες παραμόρφωσης Jahn-Teller (O7-Mn2-O10 και O8-Mn3-O11) οι οποίοι είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους (η γωνία μεταξύ των αξόνων Jahn-Teller είναι $\sim 7.6(1)^\circ$). Οι άξονες JT περιλαμβάνουν άτομα δότες είτε από ενταγμένα μόρια μεθανόλης, είτε από προπιονάτο υποκαταστάτες και έτσι όλες οι ισημερινές θέσεις ένταξης των ιόντων Mn καταλαμβάνονται από τους δυο $mp\text{tl}^{3-}$ υποκαταστάτες. Είναι επίσης αξιοσημείωτο ότι τα ιόντα Mn μέσα στην ίδια αλυσίδα της ένωσης $[11]_n$ τοποθετούνται σχεδόν ευθύγραμμα μεταξύ τους με όλες τις δυνατές ενδοαλυσιδικές γωνίες Mn-Mn-Mn να έχουν τιμές που κυμαίνονται στο εύρος 170 - 180°. Μια προσεκτική εξέταση του «πακεταρίσματος» των αλυσίδων της ένωσης $[11]_n$ αποκαλύπτει ότι οι τελευταίες είναι παράλληλες μεταξύ τους στον κρύσταλο και δεν υπάρχουν σημαντικοί διααλυσιδικοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο, όπως αναμένεται, οι γειτονικές αλυσίδες είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους με την μικρότερη απόσταση $Mn \cdots Mn$ δυο διαφορετικών αλυσίδων να είναι ~ 8.7 Å.

Οι ενώσεις $[7]_n$ - $[13]_n$ έχουν αρκετές ομοιότητες αλλά και διαφορές στη μοριακή τους δομή. Παρακάτω ακολουθεί σύγκριση των ενώσεων $[8]_n$ ως $[13]_n$ με την ένωση $[11]_n$. Η ένωση $[11]_n$ επελέγη να συγκριθεί με τις $[8]_n$ ως $[13]_n$ διότι εμφανίζει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες όπως θα διαπιστωθεί και από τη συζήτηση που θα

ακολουθήσει. Έτσι, η ένωση **[8]_n** διαφέρει από την ένωση **[11]_n** στο γεγονός ότι υπάρχουν τρία μόρια νερού ενταγμένα ένα σε κάθε μεταλλικό κέντρο Mn (Mn^{II} και $2Mn^{III}$) της ένωσης, ενώ στην ένωση **[11]_n**, στο Mn2 (Mn^{III}) και στο Mn1 (Mn^{II}) υπάρχει ενταγμένο ένα μόριο MeOH. Επίσης υπάρχει ενταγμένο ένα ιόν Br^- στο ιόν Mn^{II} (Mn1) στην ένωση **[8]_n**. Τέλος οι επαναλαμβανόμενες μονάδες της ένωσης **[8]_n** συνδέονται με τις γειτονικές τους μέσω δύο μ_2 -OR γεφυρών από δυο υποκαταστάτες $mp1^{3-}$ οι οποίες γεφυρώνουν το Mn1 με το Mn2 γειτονικών μονάδων προς τον σχηματισμό των μονοδιάστατων αλυσίδων, σε αντίθεση με την ένωση **[11]_n** όπου οι επαναλαμβανόμενες μονάδες συνδέονται μέσω ενός επιπλέον *syn, syn* - $\eta^1: \eta^1: \mu$ EtCO₂⁻ υποκαταστάτη.

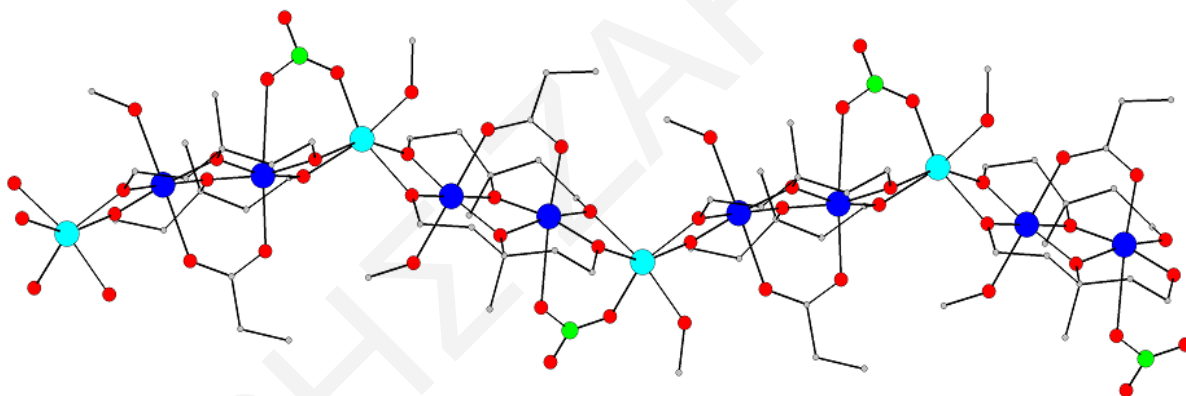
Η ένωση **[9]_n** διαφέρει από την ένωση **[11]_n** στο ότι διαθέτει δυο βενζοάτο υποκαταστάτες σε αντίθεση με την ένωση **[11]_n** η οποία διαθέτει δυο προπιονάτο υποκαταστάτες. Επίσης, η ένωση **[9]_n** έχει ενταγμένα δυο μόρια νερού αντί δυο μορίων MeOH όπως στην ένωση **[11]_n**.

Συγκρίνοντας τις ενώσεις **[10]_n** και **[11]_n** συμπεραίνουμε ότι η πρώτη διαφέρει από την δεύτερη στο γεγονός ότι το ένα από τα δυο ιόντα Mn^{III} της (Mn2) γεφυρώνεται με το ιόν Mn^{II} (Mn1) (εκτός από τους μ -OR βραχίονες του υποκαταστάτη $mp1^{3-}$), μέσω ενός νιτράτο υποκαταστάτη (σχήμα 3.4-6) ενώ τα αντίστοιχα ιόντα στην ένωση **[11]_n** (σχήμα 3.4-4) γεφυρώνονται μέσω ενός EtCO₂⁻ υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.4-6: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς **[10]_n**. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο.

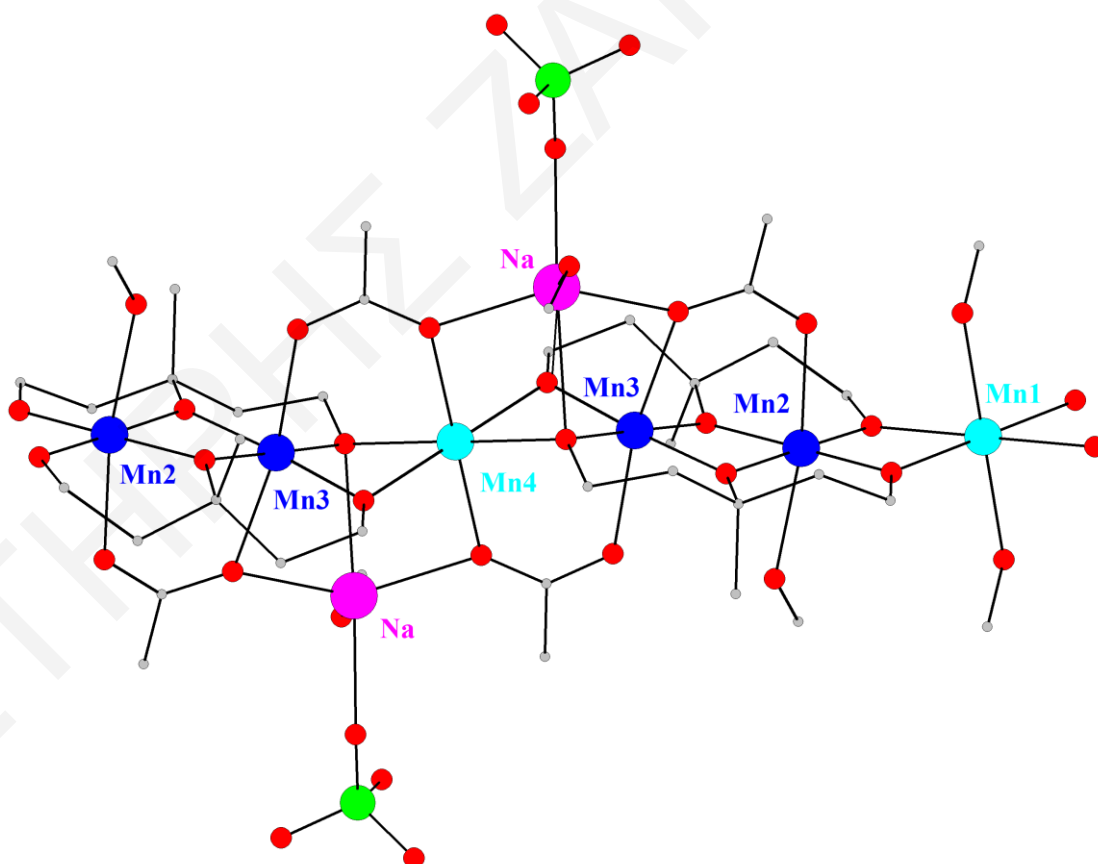
Επίσης, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις μετρικές παραμέτρους (μήκη δεσμών, γωνίες δεσμών, αποστάσεις $Mn \cdots Mn$, γωνίες $Mn_x - Mn_\psi - Mn_\omega$, κλπ) των δύο ενώσεων. Έτσι, η απόσταση $Mn2 (Mn^{III}) - Mn1 (Mn^{II})$ στην ένωση $[10]_n$ είναι 3.065 Å και είναι μικρότερη από την αντίστοιχη απόσταση στην ένωση $[11]_n$ (3.117 Å). Επίσης, η απόσταση μεταξύ των ιόντων Mn^{III} ($Mn2, Mn3$) στην ένωση $[10]_n$ είναι ίση με 2.891 Å και είναι μικρότερη από την αντίστοιχη απόσταση μεταξύ των ιόντων Mn^{III} στην ένωση $[11]_n$ ($Mn2 - Mn3 = 2.905$ Å) και η γωνία $Mn - Mn - Mn$ στην ένωση $[10]_n$ είναι 130.28° ενώ στην ένωση $[11]_n$ είναι σημαντικά μεγαλύτερη (170.20°). Το γεγονός αυτό είναι εμφανές καθώς η ένωση $[11]_n$ είναι ένα σχεδόν γραμμικό πολυμερές (σχήμα 3.4-5), ενώ το πολυμερές $[10]_n$ εμφανίζει zig-zag διευθέτηση (σχήμα 3.4-7). Η συγκεκριμένη διαφορά, είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς ενδέχεται να επηρεάζει σημαντικά και τις μαγνητικές ιδιότητες των δυο ενώσεων.



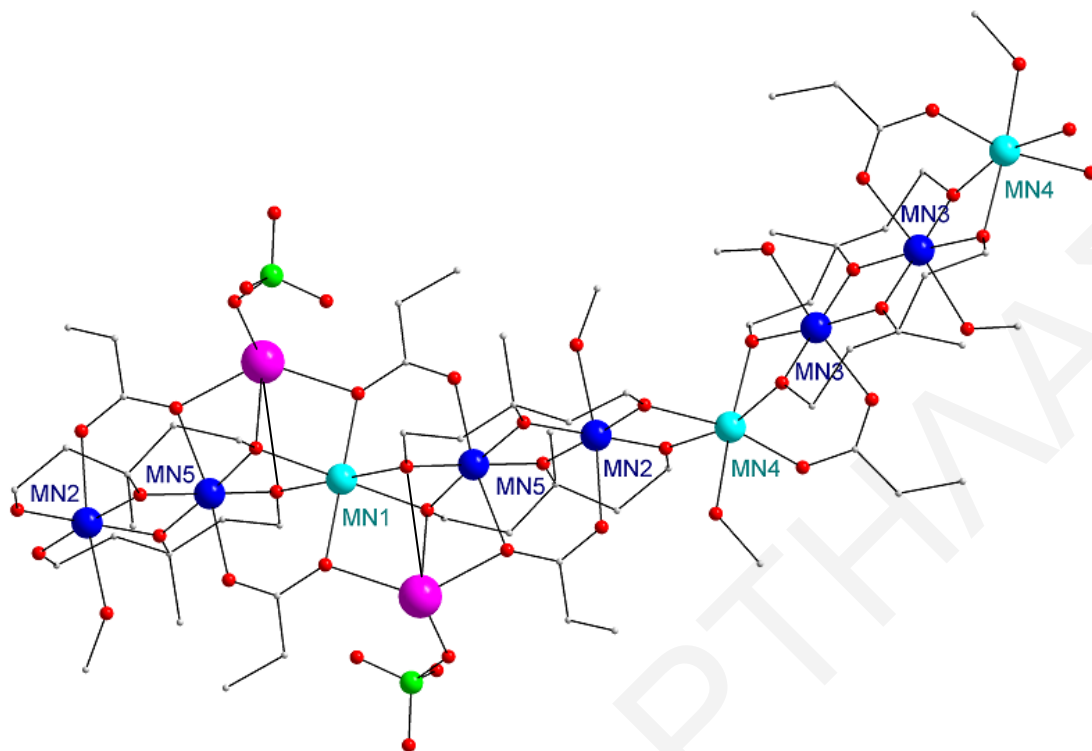
Σχήμα 3.4-7: Αναπαράσταση τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας της ένωσης $[10]_n$ στην οποία είναι εμφανής η zig-zag διευθέτηση της αλυσίδας. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο N πράσινο.

Οι ενώσεις $[12]_n$ και $[13]_n$ διαθέτουν δυο και τρεις $Mn^{III}_2Mn^{II}$ μονάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα τους αντίστοιχα (σχήματα 3.4-8 και 3.4-9 αντίστοιχα) σε αντίθεση με την $[11]_n$ και όλες τις υπόλοιπες που έχουμε συζητήσει ως τώρα σε αυτό το κεφάλαιο που περιέχουν μια. Αυτό φαίνεται και από τα σχήματα 3.4-4, 3.4-8 και 3.4-9 όπου αναπαριστώνται οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των ενώσεων $[11]_n$, $[12]_n$ και $[13]_n$. Ένα δεύτερο κοινό χαρακτηριστικό των επαναλαμβανόμενων μονάδων των ενώσεων $[12]_n$ και $[13]_n$ είναι ότι περιέχουν και δυο ιόντα Na^+ τοποθετημένα ένα κάτω και ένα πάνω από

τις $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2$ και $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_3$ μονάδες. Τα ιόντα Na^+ και στις δυο περιπτώσεις έχουν ένα οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης και ενώνονται με δυο μόρια O , OR^- ομάδων του $\text{mp}t\text{l}^{3-}$ υποκαταστάτη, δυο άτομα O καρβοξυλικών υποκαταστατών και στην περίπτωση της ένωσης $[\mathbf{12}]_n$ με ένα O ClO_4^- υποκαταστάτη και ένα άτομο O τερματικού μορίου CH_3OH . Στην περίπτωση της $[\mathbf{13}]_n$ το περιβάλλον ένταξης του Na^+ συμπληρώνεται από δυο άτομα O δυο ClO_4^- υποκαταστατών τα οποία γεφυρώνουν την κάθε αλυσίδα με τη γειτονική της οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό ενός δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης. Αντίθετα στην περίπτωση του $[\mathbf{12}]_n$ οι αλυσίδες είναι σχετικά καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους (μικρότερη απόσταση $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ μεταξύ γειτονικών αλυσίδων = 8.807 Å). Αυτά φαίνονται στα σχήματα 3.4-10 και 3.4-11 όπου αναπαρίστανται οι τρόποι πακεταρίσματος των ενώσεων $[\mathbf{12}]_n$ και $[\mathbf{13}]_n$ αντίστοιχα. Επίσης, οι ενώσεις $[\mathbf{11}]_n$ και η $[\mathbf{13}]_n$ διαθέτουν προπιονικούς υποκαταστάτες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα τους ενώ η ένωση $[\mathbf{12}]_n$ διαθέτει οξικούς υποκαταστάτες.

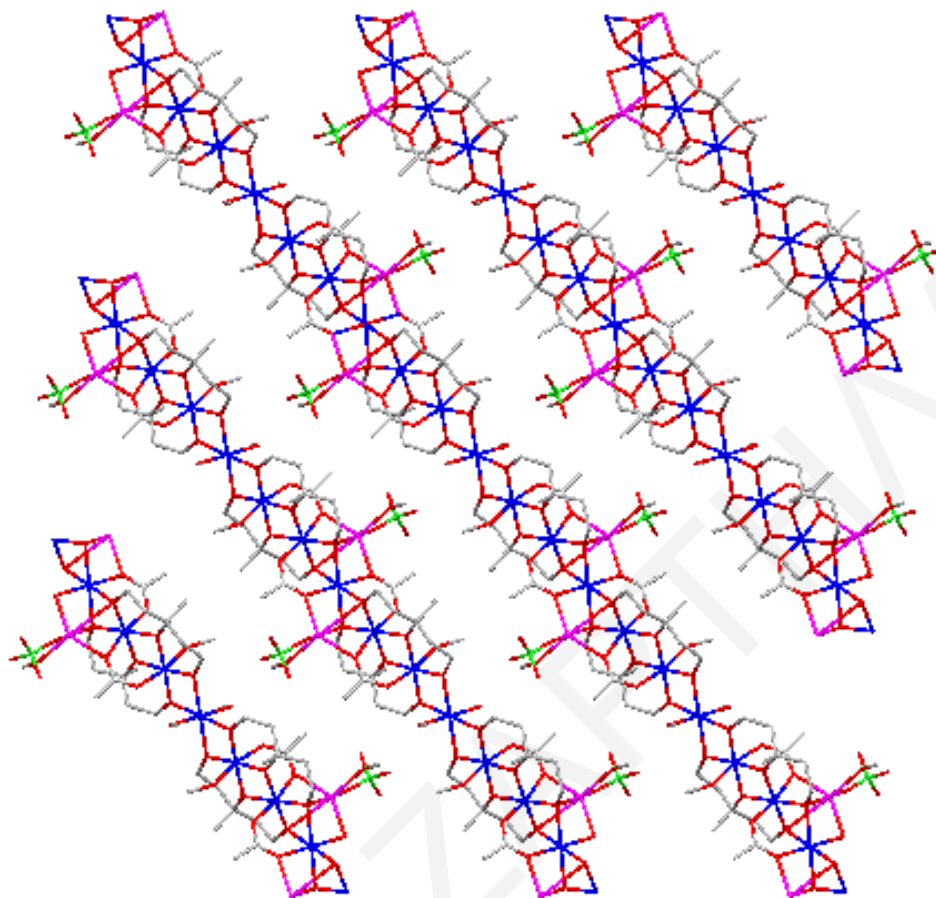


Σχήμα 3.4-8: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς $[\mathbf{12}]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Na μωβ.

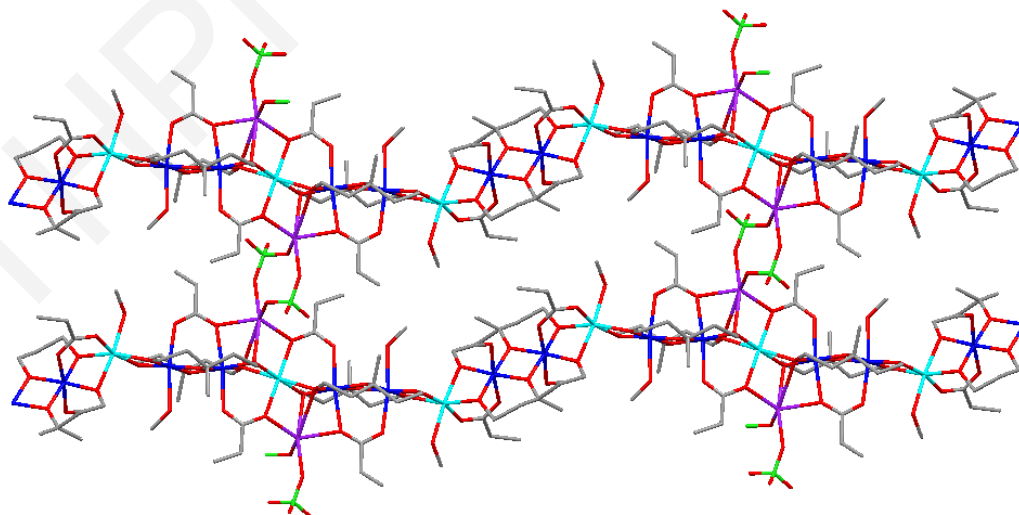


Σχήμα 3.4-9: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς $[13]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Na μωβ.

Τέλος σημαντικές διαφορές εμφανίζονται και στις μετρικές παραμέτρους των ενώσεων $[11]_n$ και $[12]_n$, $[13]_n$. Συγκεκριμένα, οι γωνίες Mn – Mn – Mn στην ένωση $[12]_n$ είναι $Mn4 - Mn3 - Mn2 = 169.28^\circ$ και $Mn3 - Mn2 - Mn1 = 168.87^\circ$, στην ένωση $[13]_n$ οι γωνίες αυτές είναι $Mn2 - Mn5 - Mn1 = 172.09^\circ$, $Mn5 - Mn2 - Mn4 = 169.51^\circ$ και $Mn2 - Mn4 - Mn3 = 134.51^\circ$, ενώ στην ένωση $[11]_n$ η αντίστοιχη γωνία Mn – Mn – Mn είναι ίση με 170.20° . Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι τα πολυμερή ένταξης $[11]_n$ και $[12]_n$ είναι σχεδόν γραμμικά ενώ το $[13]_n$ παρουσιάζει μια zig-zag διευθέτηση λόγω της γωνίας μεταξύ των ιόντων Mn2 – Mn4 – Mn3. Αυτά όλα μπορούν να διαπιστωθούν εύκολα στα διαγράμματα που δείχνουν τμήματα των αλυσίδων των $[11]_n$, $[12]_n$ και $[13]_n$ (βλέπε σχήματα 3.4-5, 3.4-10 και 3.4-11 αντίστοιχα). Οι αποστάσεις Mn – Mn στις ενώσεις $[12]_n$ και $[13]_n$ κυμαίνονται από $2.883 \text{ \AA} - 3.095 \text{ \AA}$ και από $2.883 \text{ \AA} - 3.103 \text{ \AA}$ αντίστοιχα, ενώ στην ένωση $[11]_n$ οι αποστάσεις αυτές κυμαίνονται από $2.905 \text{ \AA} - 3.118 \text{ \AA}$. Και στις τρεις ενώσεις λοιπόν τα ιόντα Mn βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους κάτι που σημαίνει ότι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ενδέχεται να είναι σχετικά ισχυρές.



Σχήμα 3.4-10: Αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των αλυσίδων της ένωσης [12]_n. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Na μωβ.



Σχήμα 3.4-11: Τμήμα της δισδιάστατης δομής του πολυμερούς [13]_n. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Na μωβ.

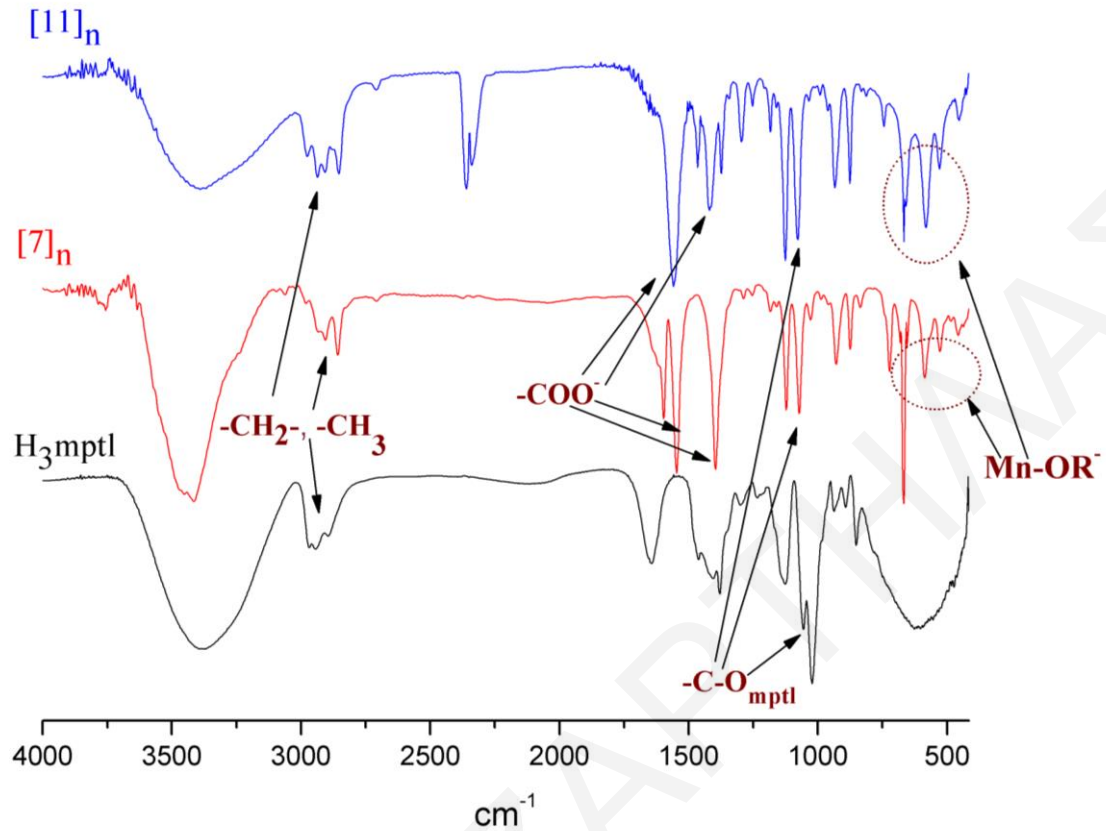
Η πολυμερική αλυσίδα της ένωσης **[11]_n** παρουσιάζει αρκετά ελκυστικά δομικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, το δομικό μοτίβο της ένωσης **[11]_n** το οποίο μπορεί να περιγραφεί ως μια γραμμική διάταξη ιόντων Mn^{2+} and Mn^{3+} συμπαγώς ενωμένων μέσω μόνο- και πολυατομικών γεφυρών (RO^- και $EtCO_2^-$ αντίστοιχα) δεν έχει εμφανιστεί ξανά στη χημεία των καρβοξυλικών ενώσεων του Mn, παρόλο που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία κάποιες Mn^{3+} -καρβοξυλάτο αλυσίδες που αποτελούνται από μονοπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες.^[186, 269, 270] Τέτοιες ενώσεις, ειδικότερα αυτές που περιέχουν ένα ή περισσότερα ιόντα Mn^{3+} όπως η ένωση **[11]_n**, είναι ιδιαίτερες ελκυστικές για την περιοχή του μοριακού μαγνητισμού μιας και είναι πιθανόν να παρουσιάζουν συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας.

Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι δεν έχουν συντεθεί μέχρι σήμερα πολυμερή ένταξης του μαγγανίου των οποίων οι επαναλαμβανόμενες μονάδες να αποτελούνται από τριπυρηνικές γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες με τον υποκαταστάτη **H₃mp_{tl}**. Συγκεκριμένα, στη βιβλιογραφία υπάρχουν τριπυρηνικές ενώσεις των οποίων ο βασικός τους πυρήνας αποτελείται από γραμμικές τριπυρηνικές μονάδες, οι περισσότερες με άλλο μοτίβο αλλά και άλλους υποκαταστάτες οι οποίες είναι: α) η ένωση $[Mn(HB(3,5-iPr_2pz)_3)](OH)(OAc)_2Mn(OH)(OAc)_2[Mn(HB(3,5-iPr_2pz)_2)] \cdot 3,5-iPr_2pzH \cdot 3(MeCN)$, όπου $HB(3,5-iPr_2pz)_3 =$ υδροτρις(3,5-δι-ισοπρόπυλ-1-πυραζολύλ)βορικό και $OAc =$ οξικό.^[271] Η τριπυρηνική αυτή ένωση περιλαμβάνει γραμμικό τριμεταλλικό πυρήνα με μοτίβο $Mn^{III} - Mn^{II} - Mn^{III}$, β) οι τριπυρηνικές ενώσεις με μοριακό τύπο $[Mn_3(O_2CCH(CH_3)_2)_6(N-N)_2]$, όπου $N-N =$ 1,10-φαινανθρολίνη για την ένωση i και 2,2'-διπυριδίνη για την ένωση ii οι οποίες περιλαμβάνουν τον γραμμικό τριμεταλλικό πυρήνα $Mn^{II} - Mn^{II} - Mn^{II}$.^[272] γ) η γραμμική τριπυρηνική μονομερής ένωση $[Mn_3(Hcht)_2(bpy)_4](ClO_4)_3 \cdot Et_2O \cdot 2MeCN$, όπου $Hcht =$ δι-αποπρωτονιωμένη *cis,cis*-1,3,5-κυκλοεξανοτριόλη και $bpy =$ 2,2'-διπυριδίνη.^[273] Η τριπυρηνική αυτή ένωση περιλαμβάνει τον τριμεταλλικό γραμμικό πυρήνα $Mn^{II} - Mn^{III} - Mn^{II}$, όπως και οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των πολυμερών ένταξης **[7]_n – [13]_n**, δ) η ένωση $[Mn_3(OMe)_2(mpko)_4Br_2]$, όπου $mpko =$ αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης μέθυλ 2-πυριδύλο κετονοξίμη^[274], ε) η ένωση $Mn_3Na(^tBuSao)_6(n-PrOH)_4 \cdot (n-PrOH)_4$, όπου $^tBuSaoH_2 =$ 3,5-δι-tert-βούτυλ-σαλκυλαλδοξίμη και $n-PrOH =$ ισοπροπανόλη, η οποία περιλαμβάνει τον γραμμικό τριμεταλλικό πυρήνα $Mn^{IV} - Mn^{III} - Mn^{IV}$ ^[275] και στ) οι ενώσεις $[Mn_3(dpko)_4(ed)Cl_2] \cdot 2CH_3CN \cdot H_2O$ (1), $[Mn_3(dpko)_4(pd)Cl_2] \cdot CH_3CN \cdot H_2O \cdot 0.5H_2pd$ (2), και $[Mn_3(dpko)_4(H_2per)Cl_2] \cdot 4H_2O$ (3), όπου $dpko =$ δι-2-πυριδιλοκετονοξίμη, $H_2ed =$

αιθανοδιόλη, H_4per = πενταερυθρυτόλη, H_2pd = προπανοδιόλη^[276] καθώς και η ένωση $Mn_3(rko)_4(CH_3O)_2(SCN)_2 \cdot CH_3OH$ ^[277], όπου rko = 2,2'-διπυριδιλοκετονοξίμη οι οποίες περιλαμβάνουν τον γραμμικό τριμεταλλικό πυρήνα Mn^{II} - Mn^{IV} - Mn^{II} .

Φάσματα Υπερύθρου

Στο **σχήμα 3.4-12** φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου των πολυμερών ένταξης $[7]_n$, $[11]_n$ και του υποκαταστάτη H_3mptl . Στο φάσμα υπερύθρου των πολυμερών ένταξης $[7]_n$ και $[11]_n$ εμφανίζονται ταινίες απορρόφησης μέτριας έντασης, στην περιοχή 2980 – 2850 cm^{-1} που αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών $-CH_2-$ και $-CH_3$ των διαφόρων υποκαταστατών στις ενώσεις αυτές ($mptl^3-$, καρβοξυλικοί, CH_3OH). Οι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζονται στους 1554 cm^{-1} και 1404 cm^{-1} στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[7]_n$ αποδίδονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των βενζοϊκών υποκαταστατών που υπάρχουν στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς αυτού, ενώ στο αντίστοιχο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[11]_n$, οι αντίστοιχες δονήσεις των προπιονάτο υποκαταστατών εμφανίζονται στους 1555 cm^{-1} και 1418 cm^{-1} . Η ταινία απορρόφησης στους 1060 cm^{-1} που στο φάσμα του υποκαταστάτη H_3mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O, στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[7]_n$ εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1067 cm^{-1} και στο φάσμα του πολυμερούς $[11]_n$ εμφανίζεται στους 1061 cm^{-1} . Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 668 cm^{-1} , 589 cm^{-1} και 524 cm^{-1} , αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών $Mn^{n+}-OR^-$ ($n=2,3$), όσον αφορά το πολυμερές $[7]_n$, ενώ στο πολυμερές $[11]_n$ οι δονήσεις τάσεως των αντίστοιχων δεσμών εμφανίζονται στους 671, 581 και 513 cm^{-1} .

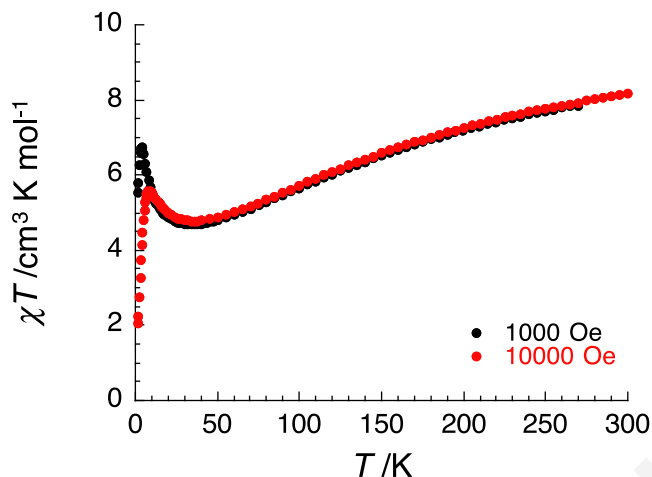


Σχήμα 3.4-12: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και των πολυμερών ένταξης $[7]_n$ και $[11]_n$.

Μαγνητικές Ιδιότητες

Dc και ac μαγνητικές μετρήσεις έγιναν σε κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των πολυμερών ένταξης $[7 \cdot H_2O]_n$, $[10]_n$, $[11]_n$, $[12 \cdot 9H_2O]_n$, και $[13 \cdot 8H_2O]_n$ σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8 – 300.0 K. Δεδομένου ότι η ένωση $[11]_n$ εμφανίζει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφορά MMA, επιλέγουμε να ξεκινήσουμε τη συζήτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών από την $[11]_n$. Θα ακολουθήσει η περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων της $[10]_n$ που παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με την $[11]_n$ (αλλά δεν είναι νέος MMA) και στη συνέχεια των $[7 \cdot H_2O]_n$, $[12 \cdot 9H_2O]_n$ και $[13 \cdot 8H_2O]_n$.

Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων από τις dc μαγνητικές μελέτες για το πολυμερές ένταξης $[11]_n$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_m T$ ως προς τη θερμοκρασία T (σχήμα 3.4-13).

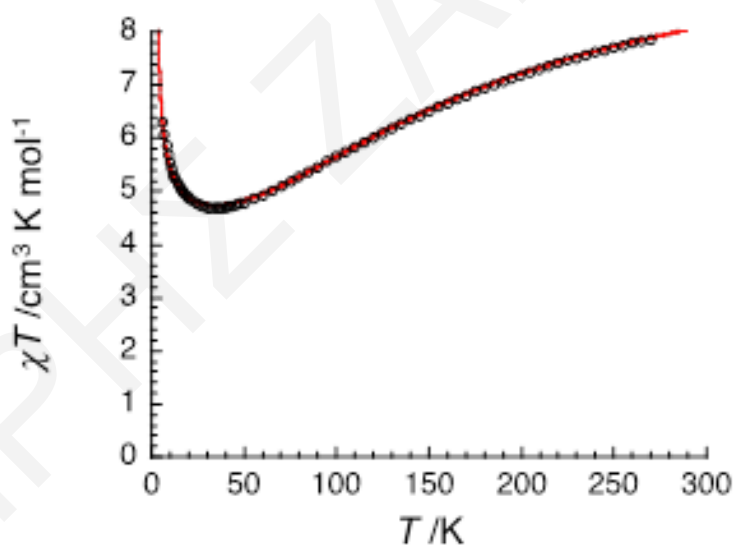


Σχήμα 3.4-13: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[11]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T).

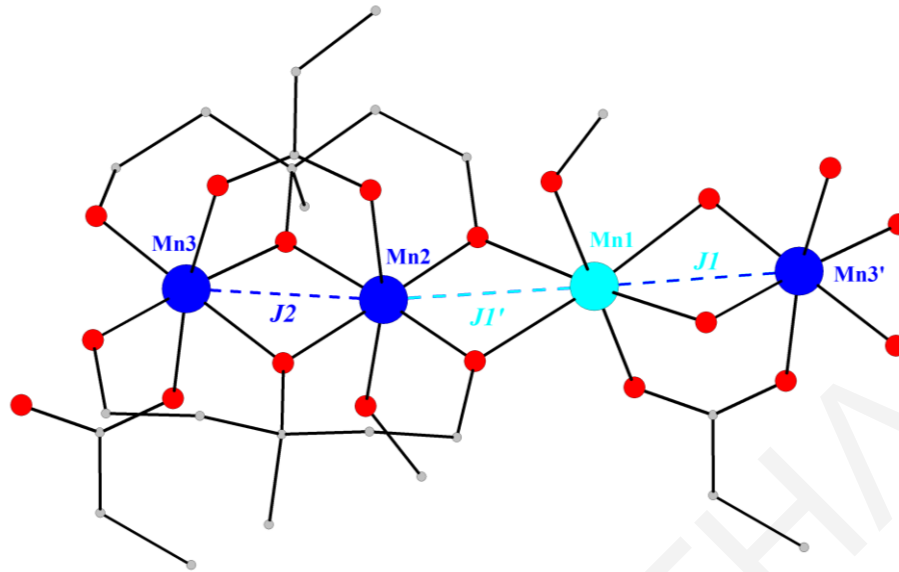
Όπως φαίνεται από το πιο πάνω σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ για το πολυμερές $[11]_n$ σε πεδίο έντασης 10000 Oe (1.0 T) μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία από $8.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 300 K σε $4.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 35.0 K, στη συνέχεια αυξάνεται στην τιμή $5.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 10 K και μειώνεται απότομα στην τιμή $2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2.8 K. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και σε πεδίο 1000 Oe, όπου στους 3.3 K το γινόμενο $\chi_m T$ λαμβάνει την τιμή $7.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και στους 2.8 K μειώνεται στα $5.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300 K και στις δυο περιπτώσεις (1000 και 10000 Oe) ($8.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή μοναδικού σπιν για δύο μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Mn^{III} και ένα Mn^{II} ($10.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$).

Το συνολικό προφίλ του γραφήματος του γινομένου $\chi_m T$ ως προς τη θερμοκρασία T για την ένωση $[11]_n$ αποκαλύπτει την παρουσία ανταγωνιστικών σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής εντός της αλυσίδας. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στις χαμηλές θερμοκρασίες φανερώνει ότι η $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]$ επαναλαμβανόμενη μονάδα έχει σπιν στη βασική $S_T = 5/2$. Για να ποσοτικοποιηθεί η ισχύς των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός της αλυσίδας της ένωσης $[11]_n$ έγινε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων εφαρμόζοντας την εξίσωση Fisher^[278] για σύστημα με $S_1 = 5/2$, $S_2 = S_3 = 2$ όπου J_1 , J_1' είναι οι $\text{Mn}^{\text{II}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ και J_2 οι $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Έγινε κατορθωτή μια πολύ καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων (συνεχής κόκκινη γραμμή – σχήμα 3.4-14) σε εύρος

θερμοκρασιών 6 – 270 K η οποία έδωσε $J_1 = +0.25(1)$ K, $J_2 = -19.6(5)$ K, $J_1' = -10.6(5)$ K και $g = 2.01(5)$ (σχήμα 3.4-15). Η παρουσία μετρίως ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην υπομονάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})_2(\text{O}_2\text{CEt})\text{Mn}^{\text{III}}]$ με τις δύο γέφυρες ($\mu\text{-OR}$) σε ισημερινή θέση και τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, βρίσκεται σε συμφωνία με αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για ανάλογα συστήματα.^[279, 280] Από την άλλη πλευρά είναι πολύ δύσκολη η αντιστοίχιση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής J_1 και J_1' στις υπομονάδες $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})_2(\text{O}_2\text{CEt})\text{Mn}^{\text{II}}]$ ή $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})_2\text{Mn}^{\text{II}}]$ της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[\mathbf{11}]_n$. Αν και εκ πρώτης όψεως φαίνεται λογικό να υποθέσουμε ότι η μαγνητική αλληλεπίδραση J_1 είναι σιδηρομαγνητικής φύσεως λόγω των πιο οξείων γωνιών $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O-Mn}^{\text{II}}$ (97.1° έναντι 100.5°) το γεγονός ότι οι δυο υπομονάδες είναι διαφορετικές και επίσης δεν υπάρχουν μαγνητοχημικές μελέτες που να πραγματοποιούνται τέτοιες μονάδες με παραπλήσιες μετρικές παραμέτρους όπως αυτές που υπάρχουν στην ένωση $[\mathbf{11}]_n$, δεν μας επιτρέπει να καταλήξουμε σε κάποιο ασφαλές συμπέρασμα.^[265, 281-283]

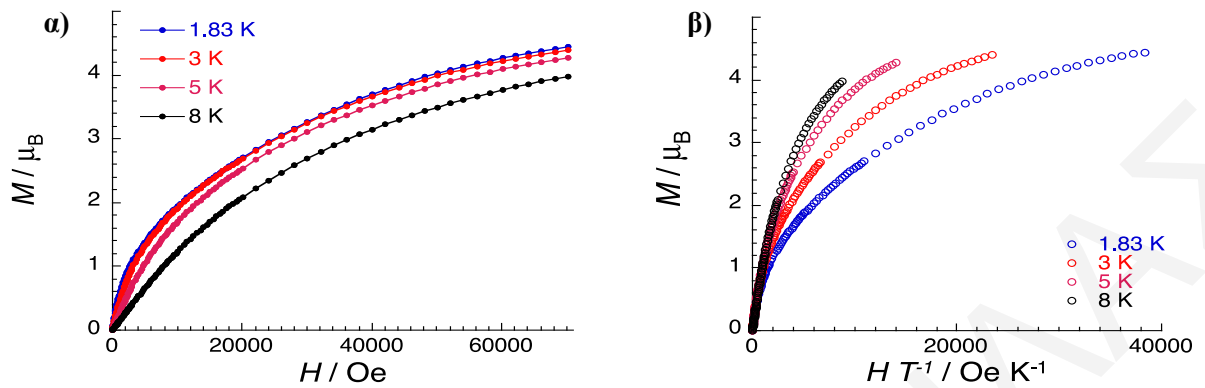


Σχήμα 3.4-14: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_m T$ vs T για το πολυμερές ένταξης $[\mathbf{11}]_n$. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο (λεπτομέρειες για την προσομοίωση συζητούνται στο κείμενο).



Σχήμα 3.4-15: Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn στην ένωση $[II]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κυανό, O κόκκινο, C γκριζο.

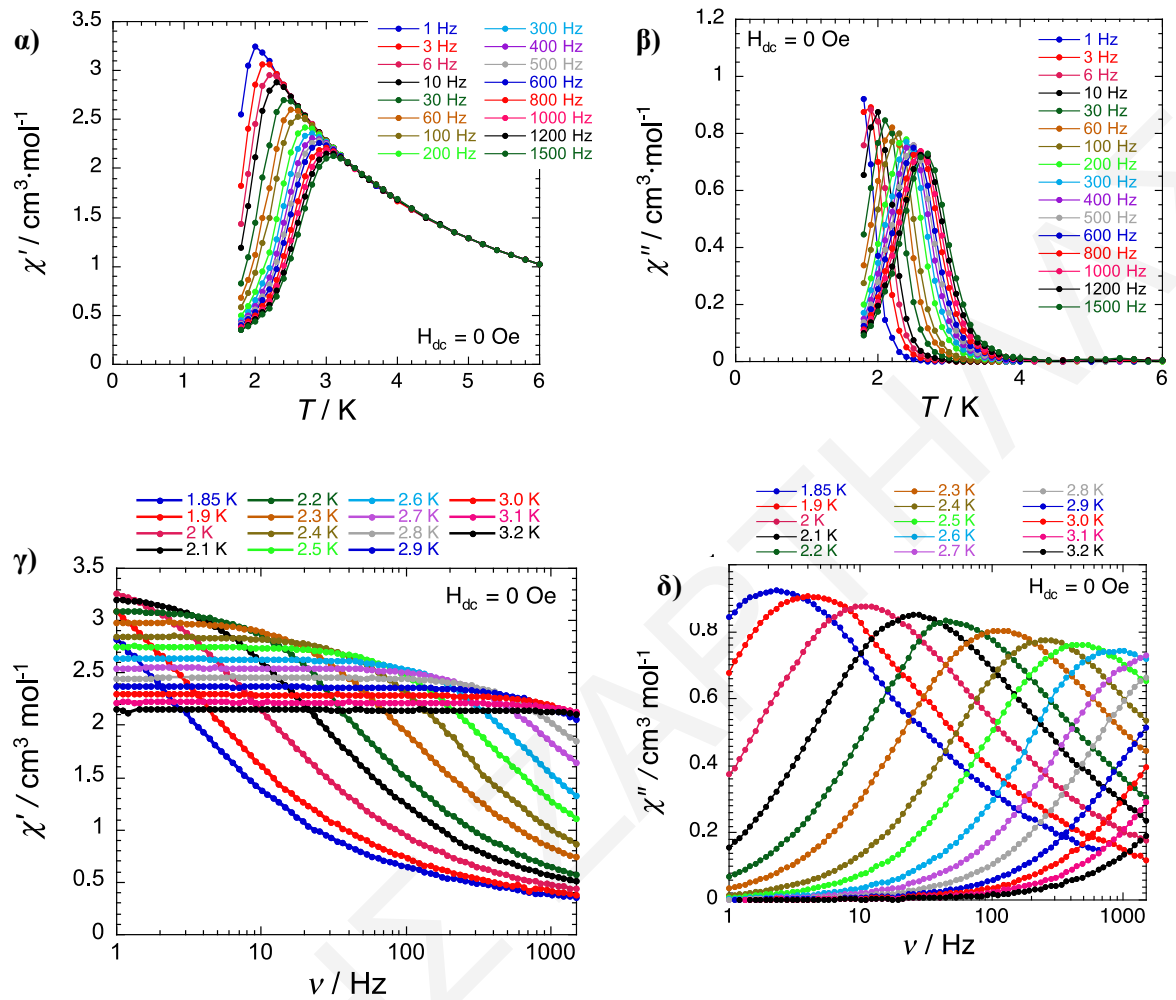
Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (H) σε θερμοκρασίες 1.83, 3.0, 5.0 και 8.0 K. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο σχήμα **3.4-16**, υπό τη μορφή της γραφικής παράστασης της μαγνήτισης, M/μ_B συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H . Όπως φαίνεται στο σχήμα οι καμπύλες παρουσιάζουν μια συνεχή αύξηση της μαγνήτισης (M/μ_B) με την αύξηση της τιμής του μαγνητικού πεδίου και δεν φτάνουν σε κατάσταση κορεσμού ακόμα και πέρα από τα 60000 Oe και θερμοκρασία 1.83 K. Αυτό συμβαίνει λόγω της υψηλής μαγνητικής ανισοτροπίας (που οφείλεται στην παρουσία των μεταλλικών κέντρων Mn^{III}) και/ή λόγω της ύπαρξης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων.



Σχήμα 3.4-16: Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης M συναρτήσει α) της έντασης του μαγνητικού πεδίου H και β) του πηλίκου H/T για το πολυμερές $[11]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K.

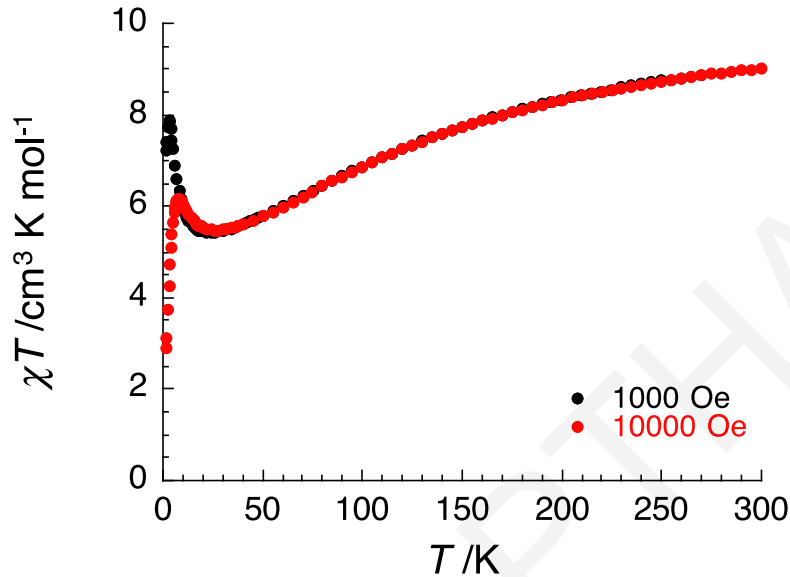
Τέλος πραγματοποιήθηκαν ac μελέτες για το πολυμερές ένταξης $[11]_n$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 10 K σε μαγνητικό πεδίο μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης έντασης με συχνότητα 1 – 1500 Hz και έντασης 4 Oe. Η μελέτη του πολυμερούς ένταξης σε πεδίο εναλλασσόμενης κατεύθυνσης πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της πιθανότητας να εμφανίσει η ένωση αργή χαλάρωση της μαγνήτισης κάτι που αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των MMA.

Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις ac μελέτες, τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 3.4-17 (α-β) ως χ' και χ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες συχνότητες του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και στο σχήμα 3.4-17 (γ-δ) ως χ' και χ'' συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες είναι χαρακτηριστικά της μαγνητικής συμπεριφοράς Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας.^[284-290]



Σχήμα 3.4-17: Διαγράμματα α) χ' και β) χ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες συχνότητες του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, γ) χ' και δ) χ'' συναρτήσει της συχνότητας του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες για το πολυμερές ένταξης $[11]_n$.

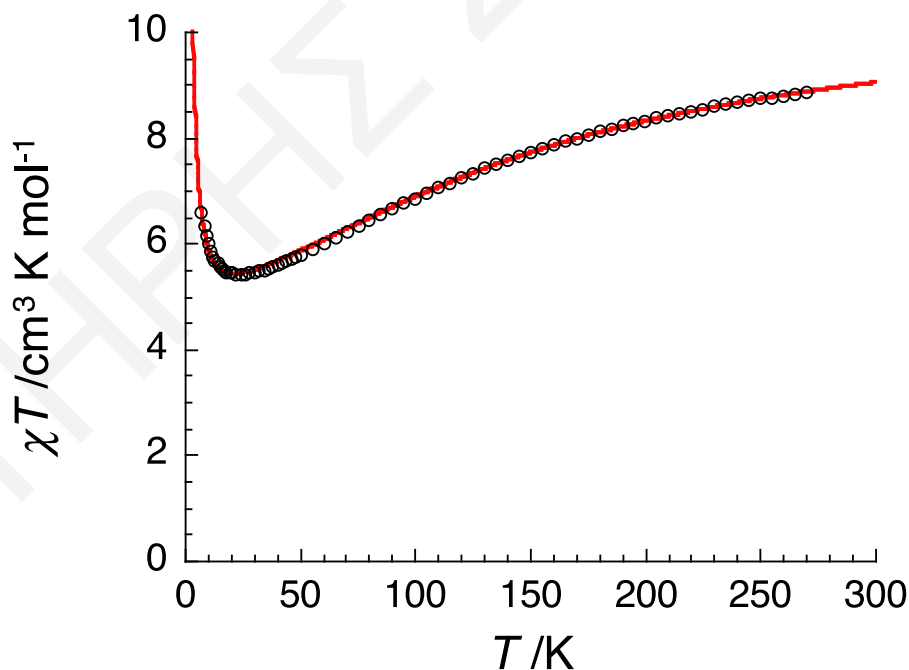
Παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά με το πολυμερές ένταξης $[11]_n$ εμφανίζει και το πολυμερές $[10]_n$ όπως προαναφέρθηκε προηγουμένως (σχήμα 3.4-18).



Σχήμα 3.4-18: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[10]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T).

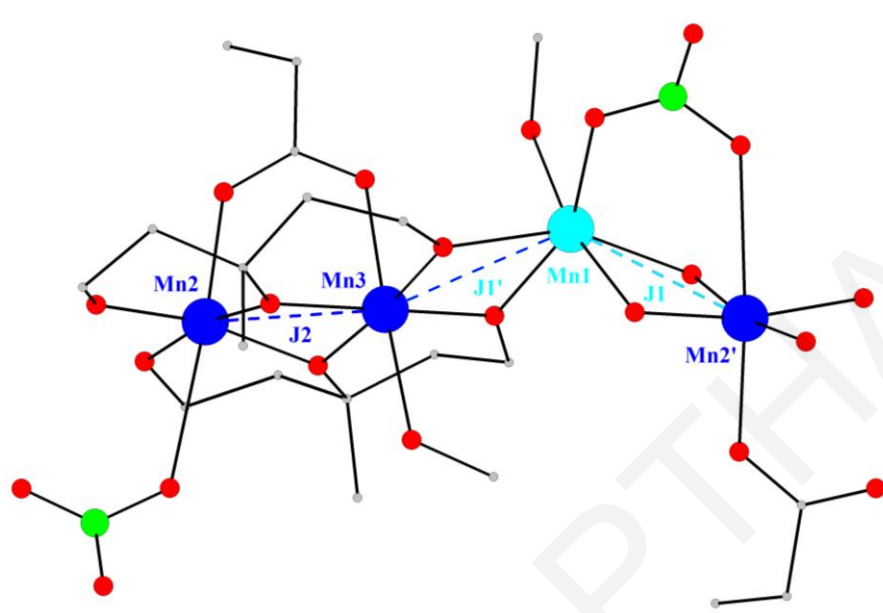
Όπως φαίνεται η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ για το πολυμερές $[10]_n$ σε πεδίο έντασης 10000 Oe (1.0 T) μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία από $9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 300 K σε $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 25.0 K, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται στα $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 10 K και τέλος μειώνεται απότομα λαμβάνοντας την τιμή $3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2.9 K. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και σε πεδίο 1000 Oe, όπου στους 5.1 K και 2.9 K, γινόμενο $\chi_m T$ λαμβάνει την τιμή $8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $7.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, αντίστοιχα. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300 K και στις δυο περιπτώσεις (1000 και 10000 Oe) ($9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι ελαφρώς χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή μοναδικού σπιν για δύο μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Mn^{III} και ένα Mn^{II} ($10.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$). Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι στο μόριο επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn^{III} και Mn^{II} κάθε δομικής μονάδας. Όμως το γεγονός ότι η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ μειώνεται σταδιακά, στη συνέχεια αυξάνεται και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες πάλι μειώνεται φανερώνει την ύπαρξη και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn.^[291, 292] Αυτό επιβεβαιώθηκε και από την προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων στο μοντέλο Fisher^[278] (σχήμα

3.4-19) με J_1 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}$), J_2 ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{III}}$) και J_1' ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Mn}^{\text{II}}$) από την οποία προέκυψαν οι τιμές $J_1 = +1.6(1)$ K, $J_2 = -23.5(7)$ K και $J_1' = -0.4(1)$ K για $g = 2.03$. Όπως και στην ένωση **[11]_n**, η παρουσία μετρίως ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην υπομονάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})_2(\text{O}_2\text{CEt})\text{Mn}^{\text{III}}]$ με τις δυο γέφυρες ($\mu\text{-OR}$) σε ισημερινή θέση και τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους βρίσκεται σε συμφωνία με άλλα αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για ανάλογα συστήματα.^[279, 280] Η αντιστοιχισή όμως των αλληλεπιδράσεων J_1 και J_1' είναι πολύ δύσκολη στις υπομονάδες $[\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OR})_2(\text{NO}_3)\text{Mn}^{\text{II}}]$ ή $[\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-OR})_2\text{Mn}^{\text{III}}]$ της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης **[10]_n**. Αν και με μια πρώτη ματιά φαίνεται να είναι λογικό να πούμε ότι η μαγνητική αλληλεπίδραση J_1 είναι σιδηρομαγνητικής φύσεως λόγω πιο οξείων γωνιών $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O-Mn}^{\text{III}}$ (99.22° έναντι 101.07°), το γεγονός ότι οι δυο υπομονάδες είναι μεταξύ τους διαφορετικές και ακόμα επειδή δεν υπάρχουν μαγνητοχημικές μελέτες που να αφορούν τέτοιες μονάδες με παραπλήσιες μετρικές παραμέτρους (όπως συμβαίνει στην ένωση **[10]_n**), είναι δύσκολο να καταλήξουμε σε ασφαλές συμπέρασμα για αυτές τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις.^[265]



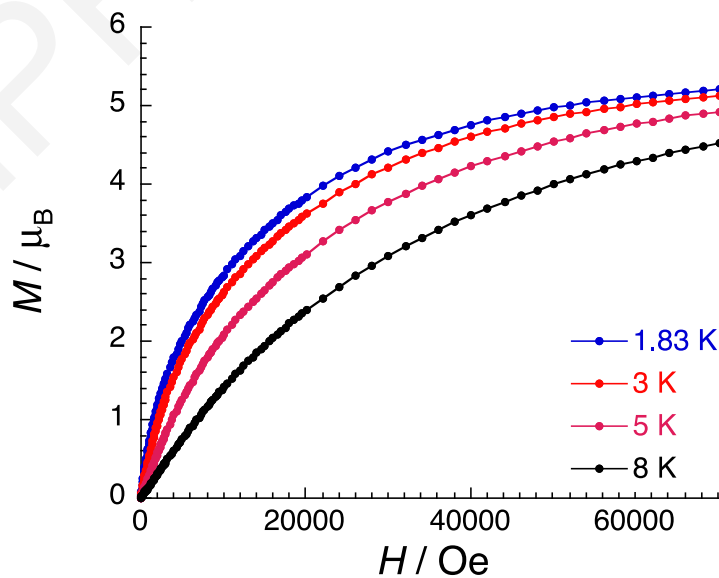
Σχήμα 3.4-19: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_m T$ vs T για το πολυμερές ένταξης **[10]_n**. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο (λεπτομέρειες για την προσομοίωση συζητούνται στο κείμενο).

Στο σχήμα 3.4-20 φαίνονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J μεταξύ των ιόντων Mn στην ένωση $[10]_n$.



Σχήμα 3.4-20: Σχηματική αναπαράσταση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση $[10]_n$ Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κυανό, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

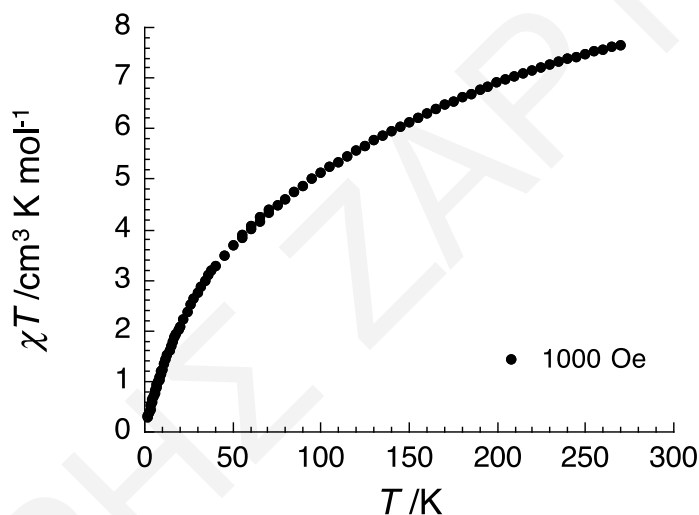
Τέλος έγιναν μελέτες της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4-21.



Σχήμα 3.4-21: Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H για το πολυμερές $[10]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K.

Από το πιο πάνω σχήμα γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχει κορεσμός της μαγνήτισης και αυτό οφείλεται είτε σε υψηλή τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας ή στην ύπαρξη χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων. Επισημαίνεται ότι πραγματοποιήθηκαν μελέτες ac μαγνητικής επιδεκτικότητας στην ένωση $[10]_n$ κατά τις οποίες δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της τιμής $\chi_m T$ από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η ένωση $[10]_n$ δεν έχει συμπεριφορά MMA στις θερμοκρασίες που έγινε αυτή η μελέτη (ως 1.8 K).

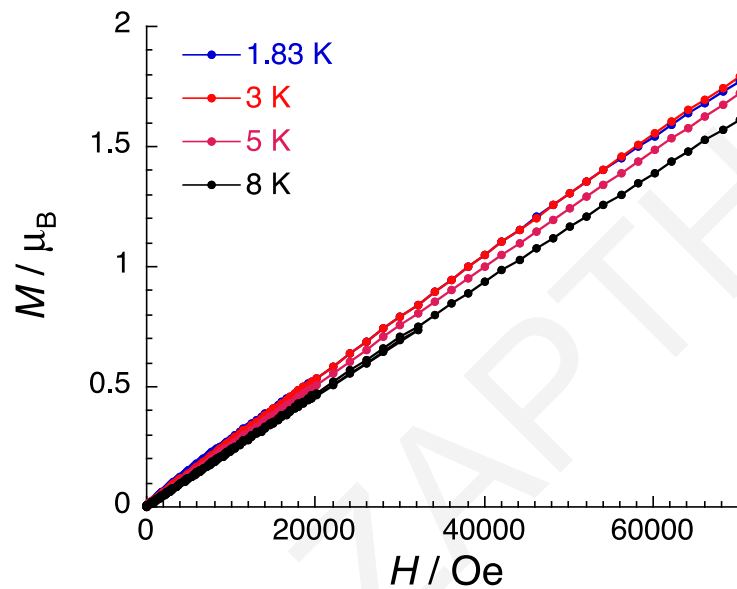
Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων από τη dc μαγνητική μελέτη για την ένωση $[7 \cdot H_2O]_n$ προέκυψε το διάγραμμα $\chi_m T$ vs T όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4-22.



Σχήμα 3.4-22: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την $[7 \cdot H_2O]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T).

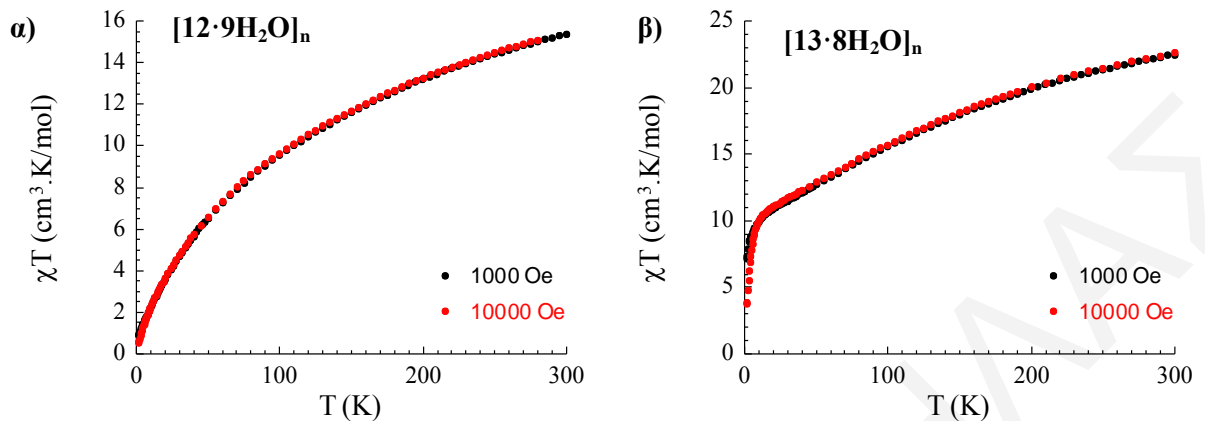
Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ για το πολυμερές $[7 \cdot H_2O]_n$ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία από $7.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 300 K σε $0.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5.0 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 300 K ($7.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι χαμηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή μοναδικού σπιν για δύο μη αλληλεπιδρώντα μεταλλοϊόντα Mn^{III} και ένα Mn^{II} ($10.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι επικρατούν αντισιδερομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Mn^{III} και Mn^{II} της κάθε αλυσίδας της ένωσης $[7 \cdot H_2O]_n$ οδηγώντας σε διαμαγνητική θεμελιώδη κατάσταση ($S_T = 0$).

Η διαμαγνητική βασική κατάσταση ($S_T = 0$) στην πολυμερική ένωση $[7 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες, όπου παρά τη μη εμφάνιση κορεσμού της μαγνήτισης, η τιμή του M/μ_B δεν ξεπερνά την τιμή ~ 1.7 (σχήμα 3.4-23).



Σχήμα 3.4-23: Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H για το πολυμερές $[7 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ σε θερμοκρασίες 1.83, 3, 5 και 8 K.

Τέλος, dc μαγνητικές μελέτες έγιναν και για τα πολυμερή ένταξης $[12 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ και $[13 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$. Από την επεξεργασία των δεδομένων από τις dc μαγνητικές μελέτες για τα πιο πάνω πολυμερή ένταξης προκύπτουν τα διαγράμματα $\chi_m T$ vs T που φαίνονται στο σχήμα 3.4-24.

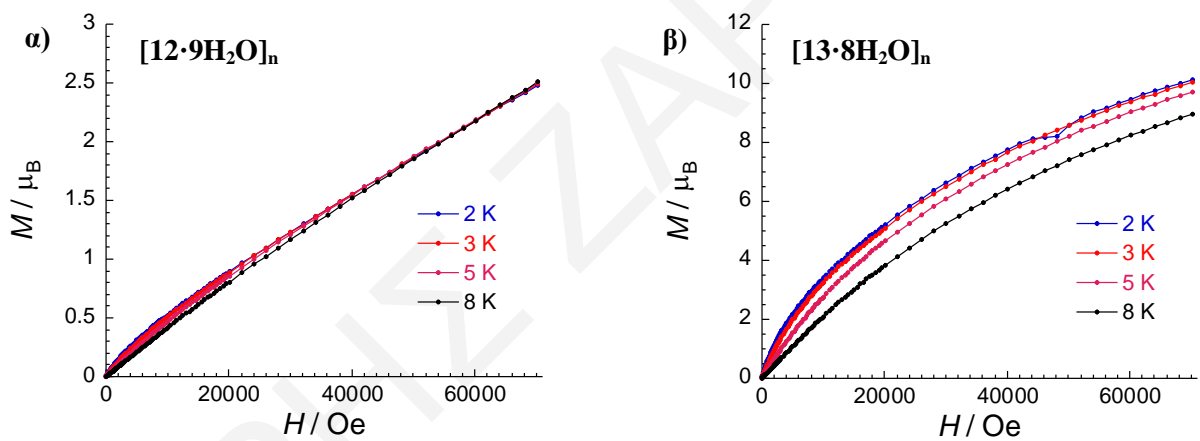


Σχήμα 3.4-24: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα πολυμερή α) $[12 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ και β) $[13 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 1000 Oe (0.1 T) και 10000 Oe (1.0 T).

Στους 300 K η τιμή του $\chi_m T$ είναι 15.4 και 22.6 $\text{cm}^3\text{K/mol}$ για τα πολυμερή ένταξης $[12 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ και $[13 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ αντίστοιχα. Η τιμή του $\chi_m T$ μειώνεται σταθερά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία σε μαγνητικό πεδίο 1000 Oe και φτάνει στην τιμή 0.94 και 7.14 $\text{cm}^3\text{K/mol}$ αντίστοιχα σε θερμοκρασία 1.8 K. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300.0 K είναι μικρότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη για 4 Mn^{III} και 2 Mn^{II} μη αλληλεπιδρόντα ιόντα μεταξύ τους όσον αφορά το πολυμερές ένταξης $[12 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ (20.75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ για $g = 2$). Επίσης, η τιμή $\chi_m T$ είναι μικρότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη και για το πολυμερές ένταξης $[13 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ (31.13 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ για $g = 2$) για 6 Mn^{III} και 3 Mn^{II} μη αλληλεπιδρόντα ιόντα μεταξύ τους. Η μείωση του γινομένου $\chi_m T$ καθώς μειώνεται η θερμοκρασία σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι τιμές $\chi_m T$ στους 300 K είναι χαμηλότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες και για τα δυο πολυμερή ένταξης μαρτυρούν την επικράτηση αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Από την τιμή του $\chi_m T$ σε χαμηλή θερμοκρασία προκύπτει ότι η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση για την ένωση $[12 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]_n$ είναι $S_T = 0$. Για την ένωση $[13 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ διαπιστώνεται η ύπαρξη κάποιου παραμαγνητισμού ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο παραμαγνητισμός πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη στο δείγμα κάποιας μικρής ποσότητας παραμαγνητικών ακαθαρσιών. Η πιθανότητα ύπαρξης τέτοιων

παραμαγνητικών ακαθαρσιών στο δείγμα καθιστά παρακινδυνευμένη την όποια προσπάθεια εξαγωγής συμπερασμάτων για την τιμή του σπιν στην ένωση.

Επίσης μελετήθηκε και η μεταβολή της μαγνήτισης σε εύρος θερμοκρασιών από 1.8 – 8 K. Τα δεδομένα που προέκυψαν από αυτές τις μελέτες παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων της μαγνήτισης (M/μ_B) ως προς το μαγνητικό πεδίο στο σχήμα 3.4-25. Τα δυο αυτά διαγράμματα δείχνουν ότι η μαγνήτιση δεν φτάνει σε κορεσμό ακόμα και σε μαγνητικό πεδίο ισχύος 7 T και θερμοκρασία 1.8 K όπου η μαγνήτιση (M/μ_B) λαμβάνει την τιμή 2.5 και 10.2 μ_B για τα πολυμερή ένταξης $[12 \cdot 9H_2O]_n$ και $[13 \cdot 8H_2O]_n$ αντίστοιχα. Η απουσία κορεσμού της μαγνήτισης υποδεικνύει την παρουσία μαγνητικής ανισοτροπίας λόγω της ύπαρξης των μεταλλικών κέντρων Mn^{III} και επίσης την ύπαρξη χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων (σχήμα 3.4-25).



Σχήμα 3.4-25: Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης M συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H α) για το πολυμερές $[12 \cdot 9H_2O]_n$ και β) για το πολυμερές ένταξης $[13 \cdot 8H_2O]_n$, σε θερμοκρασίες 2.0, 3.0, 5.0 και 8.0 K.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.5

Ετερομεταλλικά Mn/4f Μονοδιάστατα Πολυμερή Ένταξης αποτελούμενα από Mn^{III}_2Ln γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός επτά νέων μονοδιάστατων ετερομεταλλικών πολυμερών ένταξης Mn/4f με τον υποκαταστάτη H_3mptl . Οι ενώσεις $[14]_n$, - $[20]_n$ αποτελούνται από γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου $[Mn_2^{III}Ln^{III}(mptl)_2(O_2CR)_x(NO_3)_y(MeOH)_z]_n$ ($Ln = Sm, Nd, Dy, R = Me, x = 1, y = 2, z = 2$ $[14]_n, [15]_n, [16]_n, Ln = Nd, Sm, Gd, R = Et, x = 1, y = 2, z = 2$ $[17]_n, [18]_n, [19]_n, Ln = La, R = Et, x = 2, y = 1, z = 3$ $[20]_n$). Κίνητρο για τη μελέτη αυτού του χημικού συστήματος αποτέλεσαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν και περιγράφηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η ενσωμάτωση λανθανιδικών ιόντων (Ln^{III}) σε μια ένωση μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις μαγνητικές της ιδιότητες^[293, 294]. Πράγματι, αυτή η προσέγγιση έχει οδηγήσει στη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων 4f ή μικτού μετάλλου 3d-4f με ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου και Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας.^[295-299]

Επειδή οι κρυσταλλικές δομές των πολυμερών ένταξης, τα οποία θα παρουσιαστούν σ' αυτό το κεφάλαιο έχουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους θα γίνει περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$ και έπειτα θα επισημανθούν οι διαφορές που παρουσιάζουν οι υπόλοιπες ενώσεις με τη $[14]_n$. Τέλος θα γίνει περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των πολυμερών ένταξης $[14]_n, [17]_n, [18]_n$ και $[19]_n$.

3.5.1 Χαρακτηρισμός των μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης $[14]_n$ - $[20]_n$

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[14]_n$ φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα πολυμερές ένταξης μιας διάστασης το οποίο κρυσταλλώνει στη ομάδα χώρου P 21/a και αποτελείται από τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες οι οποίες περιλαμβάνουν δυο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου και ένα μεταλλικό κέντρο σαμαρίου, όλα στην

οξειδωτική βαθμίδα 3+. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων μαγγανίου και σαμαρίου προκύπτουν από υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.5-1), ισοστάθμιση φορτίου και σύγκριση μετρικών παραμέτρων. Στον πίνακα 3.5-2, παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες για το πολυμερές αυτό.

Τα μεταλλικά κέντρα Mn^{III} και το μεταλλικό κέντρο Sm^{III} γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο μορίων υποκαταστατών mptl³⁻ τα οποία είναι ενταγμένα κατά τρόπο η²:η²:η²:μ₄ σχηματίζοντας έτσι μια γραμμική διάταξη. Επίσης τα δυο μεταλλικά κέντρα Mn^{III} γεφυρώνονται και μέσω μιας γέφυρας CH₃CO₂⁻, η οποία είναι ενταγμένη κατά τρόπο η¹:η¹:μ (*syn-syn*). Η σφαίρα ένταξης συμπληρώνεται από δυο νιτρικά ιόντα που εντάσσονται χηλικά στο μεταλλικό κέντρο Sm^{III} και δυο μόρια μεθανόλης, το ένα ενταγμένο σε ένα ιόν Mn³⁺ και το άλλο στο Sm^{III}, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5-1. Το Mn2 είναι πενταενταγμένο και υιοθετεί τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ενώ το Mn3 είναι εξαενταγμένο και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με την αξονική παραμόρφωση Jahn-Teller να ορίζεται από τους δεσμούς O3(MeOH) – Mn3 και O4 (CH₃CO₂⁻) – Mn3 με μήκη 2.255 Å και 2.274 Å αντίστοιχα. Το Sm^{III} είναι εννεαενταγμένο και υιοθετεί τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία.^[300, 301] Η απόσταση Mn2...Mn3 είναι 2.904 Å και είναι μικρότερη από την απόσταση Mn2...Sm1 (3.420 Å). Δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται εντός των επαναλαμβανόμενων μονάδων μεταξύ του ατόμου O4 του οξικού υποκαταστάτη και του ατόμου υδρογόνου του O21 (O21...O4 = 2.617 Å) που ανήκει στο μόριο της μεθανόλης ενταγμένης στο μεταλλικό κέντρο Sm^{III}.

Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες του πολυμερούς αυτού ενώνονται με τις γειτονικές τους μέσω ατόμων οξυγόνου δυο διαφορετικών mptl³⁻ υποκαταστατών σχηματίζοντας έτσι μονοδιάστατες αλυσίδες του πολυμερούς ένταξης [14]_n (σχήμα 3.5-2). Οι τελευταίες εμφανίζουν zig-zag διαμόρφωση που οφείλεται στη γωνία Sm1-Mn2-Mn3 (160.36°). Μια προσεκτική εξέταση της διευθέτησης των αλυσίδων του πολυμερούς αυτού στο χώρο φανερώνει το σχηματισμό παράλληλων αλυσίδων όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5-3.

Πίνακας 3.5-1: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση [14]_n

	Ένωση [14] _n			
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}	Sm ^{III}
Mn2	3.27	<u>2.99</u>	3.14	
Mn3	3.33	<u>3.05</u>	3.20	
Sm1				<u>3.36</u>

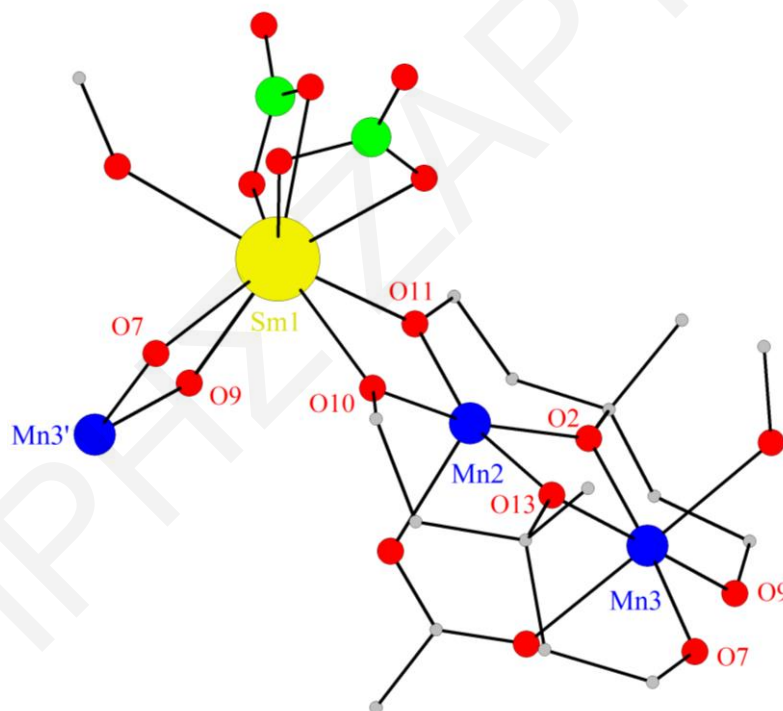
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.5-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [14]_n

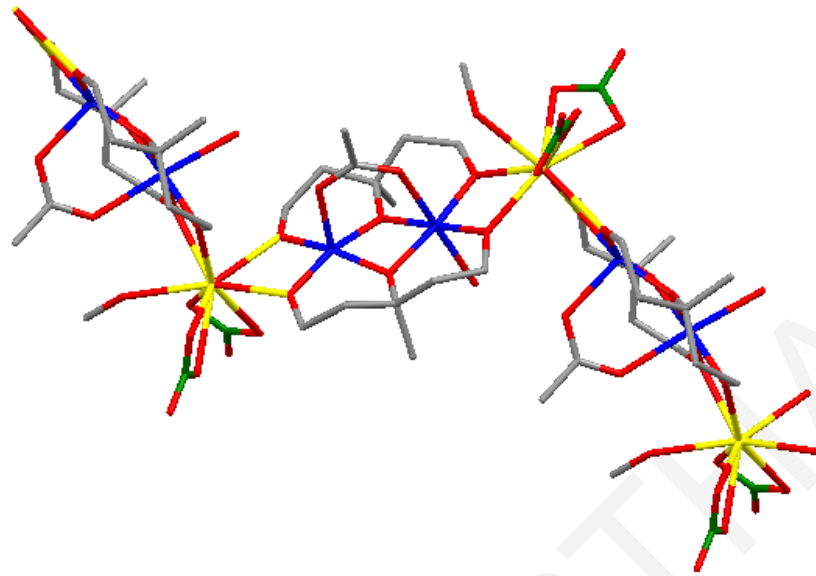
Μήκη Δεσμών			
Sm(1) - O(9)	2.374(4)	Mn(2)···Mn(3)	2.904 (4)
Sm(1) - O(10)	2.403(4)	Mn(2) - O(11)	1.869(4)
Sm(1) - O(11)	2.411(3)	Mn(2) - O(10)	1.874(4)
Sm(1) - O(7)	2.422(4)	Mn(2) - O(2)	1.909(3)
Sm(1) - O(13)	2.481(4)	Mn(2) - O(13)	1.916(4)
Sm(1) - O(4)	2.491(4)	Mn(2) - O(1)	2.150(4)
Sm(1) - O(9)	2.492(4)	Mn(3) - O(9)	1.871(4)
Sm(1) - O(14)	2.545(4)	Mn(3) - O(7)	1.873(4)
Sm(1) - O(8)	2.563(4)	Mn(3)-O(13)	1.925(4)
Sm(1) - N(9)	2.939(5)	Mn(3) - O(2)	1.933(4)
Sm(1) - N(5)	2.951(5)	Mn(3) - O(15)	2.269(4)
Sm(1)···Mn(3)	3.407(9)	Mn(3) - O(14)	2.281(4)
Γωνίες Δεσμών			
O(9) - Sm(1) - O(10)	88.9(13)	O(9) - Sm(1) - O(14)	124.4(14)
O(9) - Sm(1) - O(11)	81.9(12)	O(9) - Sm(1) - O(8)	157.7(13)
O(10) - Sm(1) - O(11)	61.1(12)	O(10) - Sm(1) - O(8)	71.8(13)
O(9) - Sm(1) - O(7)	63.9(12)	O(11) - Sm(1) - O(8)	79.5(13)
O(10) - Sm(1) - O(7)	75.7(12)	O(7) - Sm(1) - O(8)	119.5(13)
O(11) - Sm(1) - O(7)	127.2(13)	O(13) - Sm(1) - O(8)	67.7(14)

O(9) - Sm(1) - O(13)	125.6(13)	O(4) - Sm(1) - O(8)	117.9(14)
O(10) - Sm(1) - O(13)	135.9(13)	O(9) - Sm(1) - O(8)	50.5(13)
O(11) - Sm(1) - O(13)	91.8(6)	O(14) - Sm(1) - O(8)	111.9(13)
O(7) - Sm(1) - O(13)	140.6(13)	O(9) - Sm(1) - N(9)	100.3(13)
O(9) - Sm(1) - O(4)	84.5(13)	O(10) - Sm(1) - N(9)	146.9(12)
O(10) - Sm(1) - O(4)	146.8(14)	O(11) - Sm(1) - N(9)	85.6(12)
O(11) - Sm(1) - O(4)	145.9(14)	O(7) - Sm(1) - N(9)	136.9(12)
O(7) - Sm(1) - O(4)	72.2(13)	O(13) - Sm(1) - N(9)	25.4(13)
O(13) - Sm(1) - O(4)	71.2(14)	O(4) - Sm(1) - N(9)	66.3(13)
O(9) - Sm(1) - O(9)	143.7(12)	O(9) - Sm(1) - N(9)	99.9(15)
O(10) - Sm(1) - O(9)	90.3(14)	O(14) - Sm(1) - N(9)	25.7(12)
O(11) - Sm(1) - O(9)	129.4(12)	O(8) - Sm(1) - N(9)	90.7(14)
O(7) - Sm(1) - O(9)	80.8(13)	O(9) - Sm(1) - N(5)	164.8(13)
O(13) - Sm(1) - O(9)	77.1(14)	O(10) - Sm(1) - N(5)	81.9(14)
O(4) - Sm(1) - O(9)	76.6(14)	O(11) - Sm(1) - N(5)	104.6(13)
O(9) - Sm(1) - O(14)	75.4(13)	O(7) - Sm(1) - N(5)	101.9(13)
O(10) - Sm(1) - O(14)	139.2 (12)	O(13) - Sm(1) - N(5)	68.5(14)
O(11) - Sm(1) - O(14)	76.4(12)	O(4) - Sm(1) - N(5)	96.5(14)
O(7) - Sm(1) - O(14)	125.9(12)	O(9) - Sm(1) - N(5)	25.4(12)
O(13) - Sm(1) - O(14)	50.9(13)	O(14) - Sm(1) - N(5)	119.3(14)
O(4) - Sm(1) - O(14)	69.9(14)	O(8) - Sm(1) - N(5)	25.1(12)
N(9) - Sm(1) - N(5)	93.9(15)	O(13) - Mn(2) - O(1)	95.5(16)
O(11) - Mn(2) - O(10)	86.0(16)	O(11) - Mn(2) - O(1)	100.5(16)
O(11) - Mn(2) - O(2)	95.5(15)	O(10) - Mn(2) - O(1)	94.4(16)
O(10) - Mn(2) - O(10)	166.3(16)	O(2) - Mn(2) - O(1)	98.6(15)
O(4) - Sm(1) - N(5)	96.5(14)	O(9) - Mn(3) - O(7)	85.3(16)
O(9) - Sm(1) - N(5)	25.4(12)	O(9) - Mn(3) - O(13)	176.2(16)
O(14) - Sm(1) - N(5)	119.3(14)	O(7) - Mn(3) - O(13)	97.6(16)
O(8) - Sm(1) - N(5)	25.1(12)	O(9) - Mn(3) - O(2)	98.4(15)
N(9) - Sm(1) - N(5)	93.9(15)	O(7) - Mn(3) - O(2)	175.5(15)
O(11) - Mn(2) - O(10)	86.0(16)	O(13) - Mn(3) - O(2)	78.6(15)
O(11) - Mn(2) - O(2)	95.5(15)	O(9) - Mn(3) - O(15)	87.8(15)
O(10) - Mn(2) - O(10)	166.3(16)	O(7) - Mn(3) - O(15)	92.8(15)

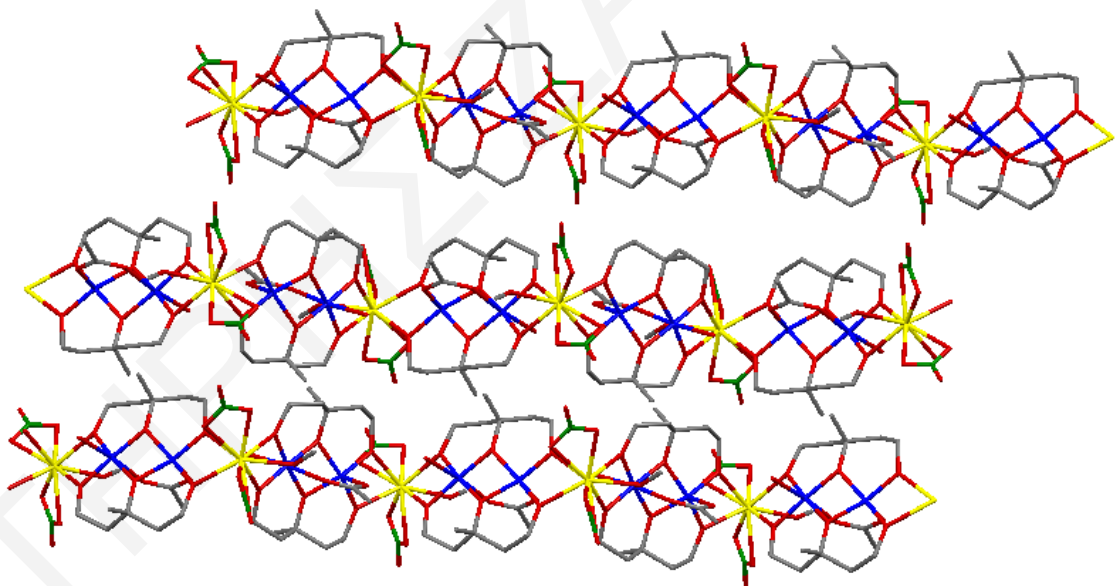
O(4) - Sm(1) - N(5)	96.5(14)	O(13) - Mn(3) - O(15)	94.5(15)
O(9) - Sm(1) - N(5)	25.4(12)	O(2) - Mn(3) - O(15)	89.9(15)
O(14) - Sm(1) - N(5)	119.3(14)	O(9) - Mn(3) - O(14)	88.4(15)
O(8) - Sm(1) - N(5)	25.1(12)	O(7) - Mn(3) - O(14)	91.4(15)
N(9) - Sm(1) - N(5)	93.9(15)	O(13) - Mn(3) - O(14)	89.1(14)
O(11) - Mn(2) - O(10)	86.0(16)	O(2) - Mn(3) - O(14)	86.2(15)
O(11) - Mn(2) - O(2)	95.5(15)	O(15) - Mn(3) - O(14)	174.2(15)
O(10) - Mn(2) - O(10)	166.3(16)	O(7) - Mn(3) - O(15)	92.8(15)
O(11) - Mn(2) - O(13)	163.7(16)	O(13) - Mn(3) - O(15)	94.5(15)
O(10) - Mn(2) - O(13)	95.4(15)	O(2) - Mn(3) - O(15)	89.9(15)
O(2) - Mn(2) - O(13)	79.4(15)		



Σχήμα 3.5-1: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [14]_n. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρίζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο.



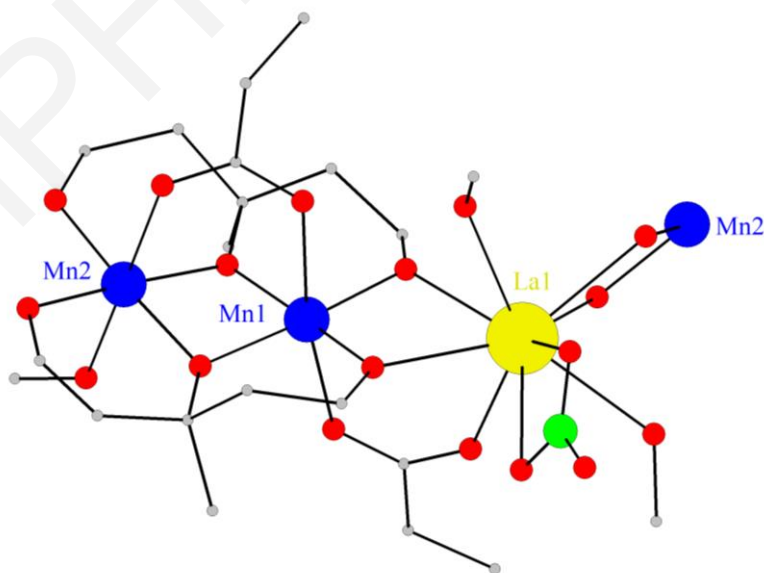
Σχήμα 3.5-2: Τμήμα της μονοδιάστατης zig - zag αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο.



Σχήμα 3.5-3: Αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μονοδιάστατων αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, Sm^{III} κίτρινο.

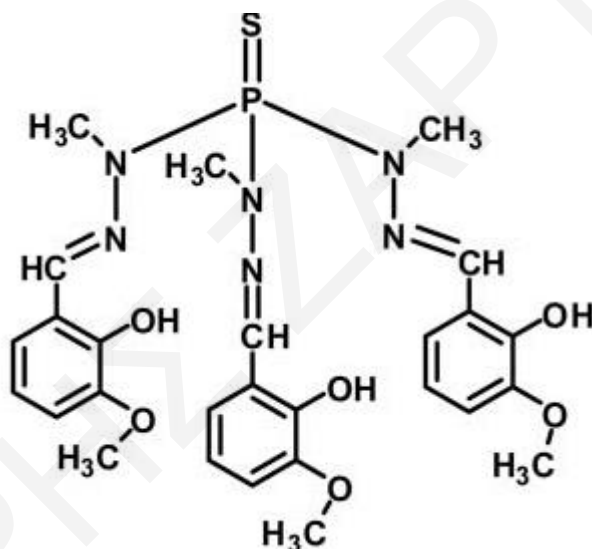
Τα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης $[14]_n$, $[15]_n$, $[16]_n$, $[17]_n$, $[18]_n$, $[19]_n$, και $[20]_n$ παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους και γι' αυτό δεν περιγράφονται αναλυτικά οι κρυσταλλικές τους δομές. Ακολούθως επισημαίνονται οι δομικές διαφορές που έχουν τα πολυμερή ένταξης $[14]_n - [20]_n$: α) Οι ενώσεις $[14]_n$ και $[18]_n$ περιέχουν το ιόν Sm^{3+} , οι ενώσεις $[15]_n$ και $[17]_n$ περιέχουν το ιόν Nd^{III} και τέλος οι ενώσεις $[16]_n$, $[19]_n$

και $[20]_n$ περιέχουν τα ιόντα Dy^{III} , Gd^{III} και La^{III} αντίστοιχα, β) το ένα μεταλλικό κέντρο μαγγανίου είναι πενταενταγμένο και το άλλο μεταλλικό κέντρο μαγγανίου εξαενταγμένο στις πολυμερικές ενώσεις $[14]_n$ έως $[19]_n$, ενώ στην πολυμερική ένωση $[20]_n$ και τα δυο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου είναι εξαενταγμένα, γ) οι πολυμερικές ενώσεις $[14]_n$ έως $[16]_n$ έχουν ενταγμένους οξικούς υποκαταστάτες ενώ οι πολυμερικές ενώσεις $[17]_n$ έως $[20]_n$ έχουν ενταγμένους προπιονικούς υποκαταστάτες και δ) στο πολυμερές ένταξης $[20]_n$ το λανθανιδικό μεταλλικό κέντρο γεφυρώνεται με το γειτονικό του μεταλλικό κέντρο Mn^{III} (στην ίδια επαναλαμβανόμενη μονάδα) και μέσω μιας προπιονικής γέφυρας ενταγμένης κατα τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$ (*syn-syn*) εκτός από τους υποκαταστάτες $mptl^{3-}$. Επίσης το ιόν La^{III} ε) ενώνεται με ένα χηλικό NO_3^- υποκαταστάτη (και όχι με δυο όπως στις άλλες ενώσεις) και με δυο τερματικά μόρια $MeOH$ (σε όλες τις υπόλοιπες ενώσεις το ιόν λανθανιδίου ενώνεται με ένα μόριο $MeOH$). Οι συγκεκριμένες διαφορές πάντως δεν οδήγησαν σε αλλαγές του συνολικού φορτίου της ένωσης (η οποία είναι ουδέτερη), ούτε του αριθμού και γεωμετρίας ένταξης του ιόντος λανθανιδίου (είναι εννεαενταγμένο σε όλες τις ενώσεις). Ουσιαστικά οι ενώσεις $[14]_n$ - $[19]_n$ δομικά δεν έχουν σημαντικές διαφορές και για αυτό δεν περιλαμβάνονται στο κείμενο της διατριβής σχήματα των δομών των επαναλαμβανόμενων μονάδων τους. Παρουσιάζεται μόνο η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης $[20]_n$ η οποία έχει κάποιες ουσιαστικές δομικές διαφορές με αυτές των ενώσεων $[14]_n$ - $[19]_n$ (σχήμα 3.5-4).



Σχήμα 3.5-4: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[20]_n$. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο, La^{III} κίτρινο.

Οι ενώσεις $[14]_n - [20]_n$ αποτελούν πρωτότυπα παραδείγματα ετερομεταλλικών Mn/Ln μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης. Βέβαια, ετερομεταλλικές Mn/Ln αλυσίδες έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία,^[73, 74] όμως αυτές εμφανίζουν διαφορετική i) πυρηνικότητα της επαναλαμβανόμενης μονάδας, ii) οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων Mn και iii) διαφορετικές θέσεις των ιόντων Mn και Ln. Στη συνέχεια θα συζητηθούν κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερομεταλλικών μονοδιάστατων πολυμερών ένταξης Mn/Ln που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Ο Vadaralli Chandrasekhar^[302] και οι συνεργάτες του συνέθεσαν τρεις τριπυρηνικές ετερομεταλλικές ενώσεις μαγγανίου/λανθανιδίου όπου ο μεταλλικός πυρήνας του μορίου τους έχει το μοτίβο $L_2MnLnMn$ (όπου ο L φαίνεται στο σχήμα 3.5-5 και Ln = Eu, Gd, Dy για κάθε ένα σύμπλοκο αντίστοιχα).



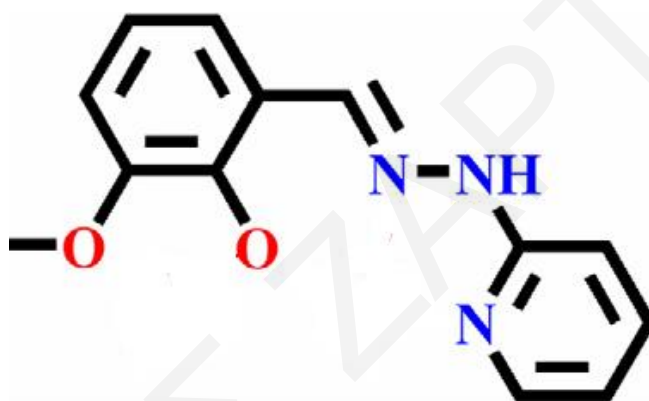
Σχήμα 3.5-5: Σχηματική αναπαράσταση του υποκατάστατη L.^[302]

Τα τριπυρηνικά σύμπλοκα που συνέθεσαν ο Vadaralli Chandrasekhar^[302] και οι συνεργάτες του περιλαμβάνουν στο μόριο τους μεταλλικά κέντρα μαγγανίου στην οξειδωτική βαθμίδα 2+ και όχι στην οξειδωτική βαθμίδα 3+, όπως είναι στα πολυμερή ένταξης $[14]_n$, $[15]_n$, $[16]_n$, $[17]_n$, $[18]_n$, $[19]_n$, και $[20]_n$ που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο αυτό και επίσης υιοθετούν το μοτίβο Mn-Ln-Mn αντί του Mn-Mn-Ln, όπως στα πιο πάνω πολυμερή που περιγράφηκαν σ' αυτό το κεφάλαιο.

Επίσης ο Tomoka Yamaguchi και οι συνεργάτες του^[303] συνέθεσαν και χαρακτήρισαν δεκατρία σύμπλοκα που ο πυρήνας του μορίου τους υιοθετεί το μοτίβο M^{II} -

$\text{Ln}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{II}}$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), (αντί του $\text{M}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ όπως τα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο αυτό), με τον υποκαταστάτη $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ -τρις(2-υδροξύ-3-μεθοξύβενζιλιδένιο)-2-(άμινομεθυλ)2-2μέθυλ-1,3 προπανοδιαμίνη.

Τέλος ο Zhao-Sha Meng και οι συνεργάτες του^[293] συνέθεσαν δυο διδιάστατες πολυμερείς ενώσεις, τις $[\text{TbMn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{EtOH}$ (1) και $[\text{DyMn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{EtOH}$ (2) (όπου $\text{L} =$ σχήμα 3.5-6) με το μοτίβο $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Ln}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{II}}$ (όπου $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) αντί του $\text{M}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{III}}-\text{Ln}^{\text{III}}$ που υιοθετείται στα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης που περιγράφονται σ' αυτό το κεφάλαιο.

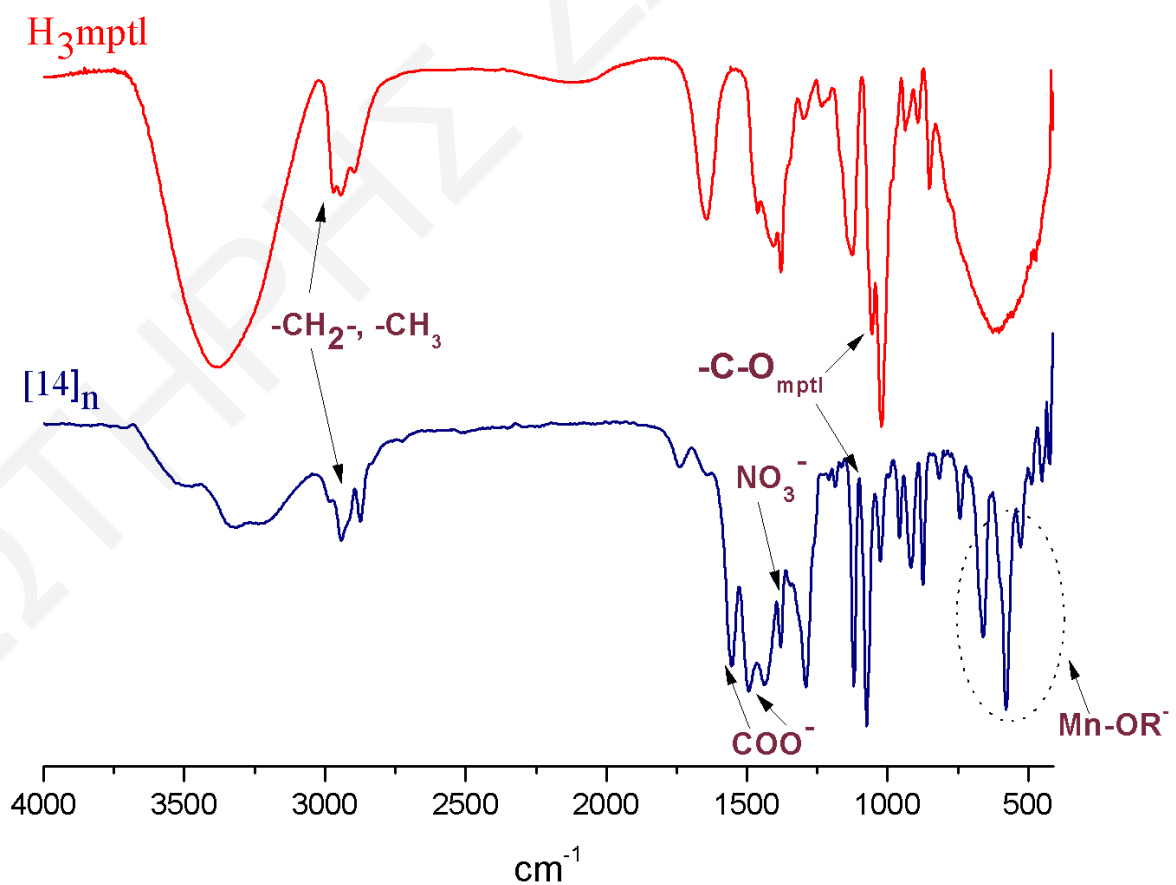


Σχήμα 3.5-6: Σχηματική αναπαράσταση του υποκαταστάτη L .^[293]

Επίσης σε σύγκριση με τα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης που συντέθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της διδακτορικής διατριβής όπου οι επαναλαμβανόμενες μονάδες τους συνδέονται με τις γειτονικές τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών, οι επαναλαμβανόμενες μονάδες των πολυμερών ένταξης $[\text{TbMn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{EtOH}$ (1) και $[\text{DyMn}_2(\text{L})_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 2\text{EtOH}$ (2)^[293] συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου για να σχηματίσουν τις μονοδιάστατες αλυσίδες τους, ενώ αυτές συνδέονται με τις γειτονικές τους μέσω διααλυσιδικών π-π αλληλεπιδράσεων προς σχηματισμό δισδιάστατης δομής.

Φάσματα Υπερύθρου

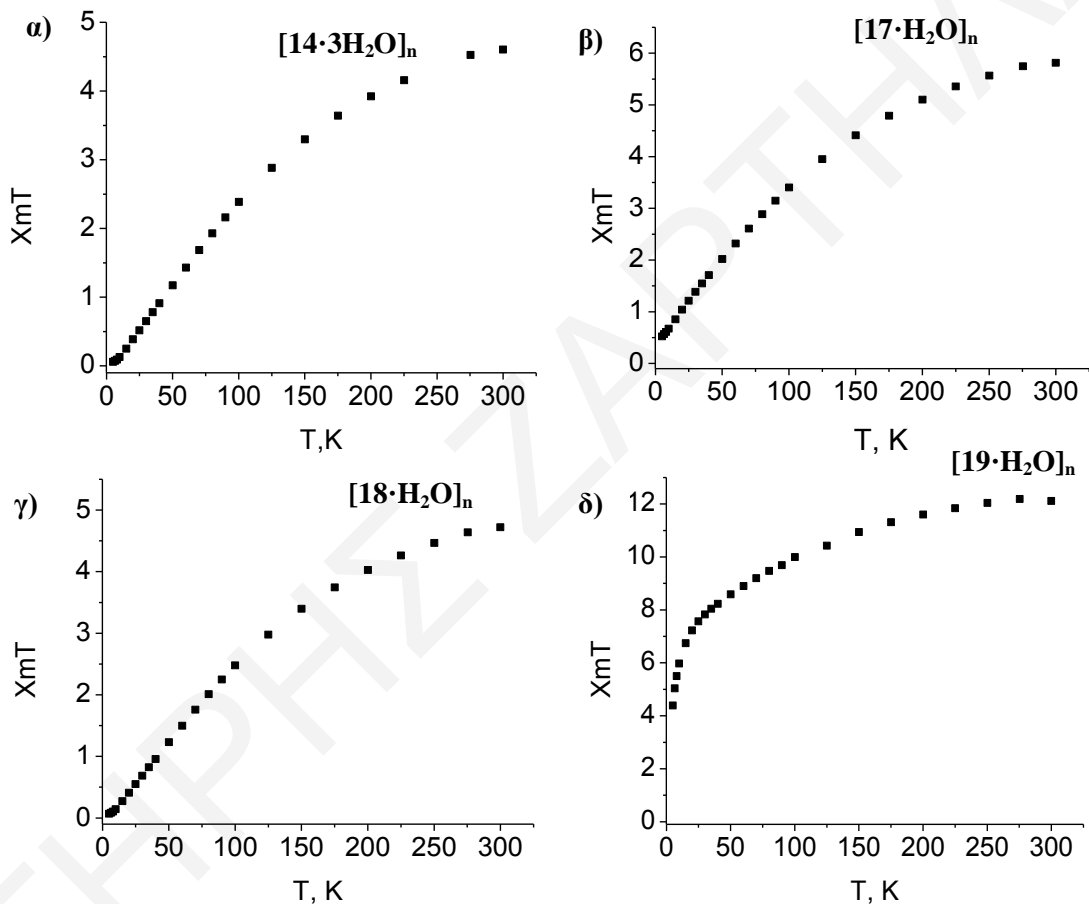
Στο **σχήμα 3.5-7** παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$ και του υποκαταστάτη H_3mptl , όπου διακρίνονται συγκριτικά οι πιο χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης. Στο φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$ εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 2942 cm^{-1} και στους 2873 cm^{-1} που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $-CH_2$ και $-CH_3$ του υποκαταστάτη H_3mptl και $-CH_3$ της οξικής ομάδας και της CH_3OH . Οι ταινίες απορρόφησης στους 1556 cm^{-1} και 1493 cm^{-1} στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$ αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του οξικού υποκαταστάτη που υπάρχει στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς. Η ταινία απορρόφησης στους 1381 cm^{-1} αποδίδεται στους νιτράτο υποκαταστάτες. Η ταινία απορρόφησης στους 1056 cm^{-1} στο φάσμα του υποκαταστάτη H_3mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O ενώ στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$ εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1075 cm^{-1} . Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 660 cm^{-1} , 580 cm^{-1} και 527 cm^{-1} , αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών $Mn^{n+} - OR^-$ ($n=2, 3$).



Σχήμα 3.5-7: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και του πολυμερούς ένταξης $[14]_n$.

Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι μαγνητικές μελέτες έγιναν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων $[14 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, $[17 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, $[18 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και $[19 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8 – 300.0 K παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T. Από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν τα διαγράμματα $\chi_m T$ vs T , όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 3.5-8.

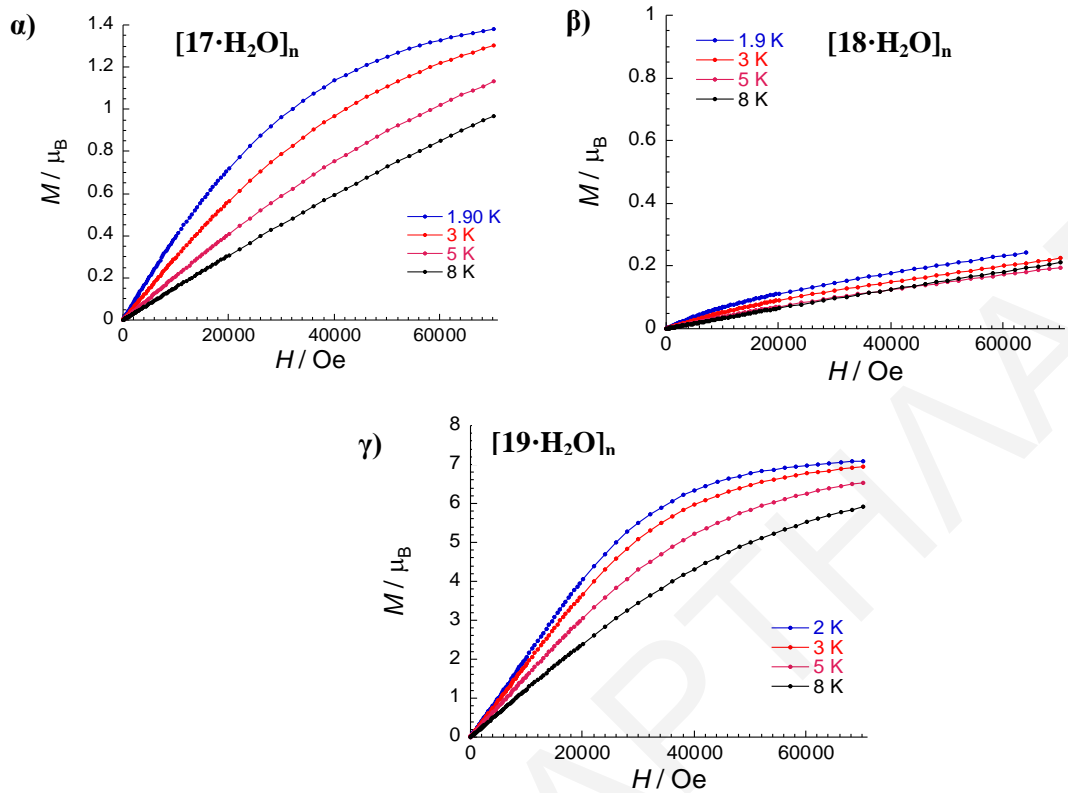


Σχήμα 3.5-8: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα πολυμερή ένταξης α) $[14 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, β) $[17 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, γ) $[18 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και δ) $[19 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.

Η τιμή του $\chi_m T$ στους 300.0 K είναι $4.61 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $5.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $4.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ αντίστοιχα για τα πολυμερή ένταξης $[14 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, $[17 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, και $[18 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ και μειώνεται με σταθερό ρυθμό μειούμενης της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $0.53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $0.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ αντίστοιχα στους 5.0 K. Η τιμή του

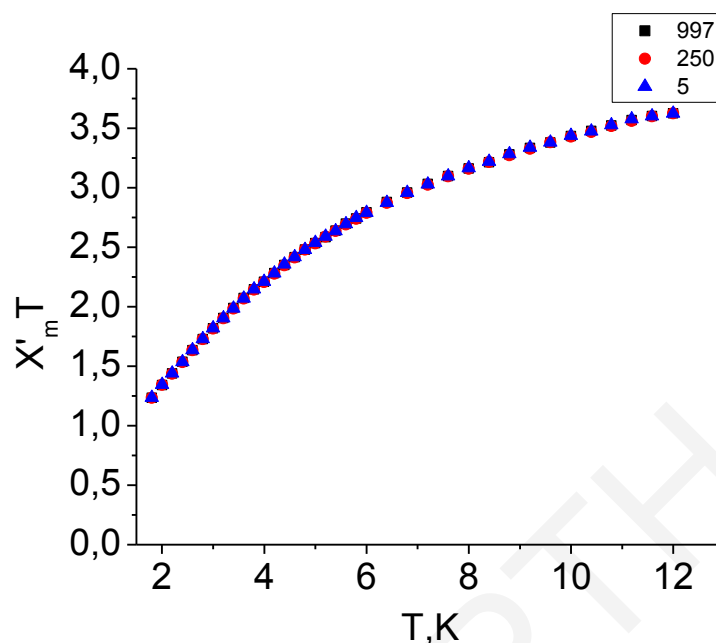
$\chi_m T$ για το πολυμερές ένταξης $[\mathbf{19}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ στους 300.0 K είναι $12.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται σταθερά μειουμένης της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή $7.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 30 K και στη συνέχεια μειώνεται απότομα με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή $4.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5.0 K. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300 K είναι μικρότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη α) για 2 Mn^{III} και 1 Sm^{III} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ($6.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για $g=2$ (Mn^{III}) και $g=2/7$ (Sm^{III})) για τα πολυμερή ένταξης $[\mathbf{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ και $[\mathbf{18}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, β) για 2 Mn^{III} και 1 Nd^{III} ($6.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ $g=2$ (Mn^{III}) και $g=8/11$ (Nd^{III})) και γ) για 2 Mn^{III} και 1 Gd^{III} ($7.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ $g=2$ (Mn^{III} , Gd^{III})). Η συνεχής μείωση του $\chi_m T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας φανερώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στα πιο πάνω πολυμερή ένταξης. Η μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_m T$ καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για τα πιο πάνω πολυμερή ένταξης μπορεί επίσης να αποδοθεί και στη θερμική ελάττωση του πληθυσμού των υποεπιπέδων Σταρκ (Stark Levels) της βασικής κατάστασης τα οποία προκύπτουν από την σύζευξη σπιν – τροχιακής στροφορμής και από τη χαμηλή συμμετρία κρυσταλλικού πεδίου.^[304, 305]

Επίσης, έγιναν μετρήσεις μαγνήτισης για τα πολυμερή ένταξης $[\mathbf{17}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\mathbf{18}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ και $[\mathbf{19}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ σε περιοχή θερμοκρασιών από 1.9 – 8 K και σε περιοχή ένταξης μαγνητικού πεδίου από 1000 – 70000 Oe (0.1 – 7 T). Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο διάγραμμα μαγνήτισης (M/μ_B) ως προς το μαγνητικό πεδίο στο σχήμα 3.5-9. Από τα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι η μαγνήτιση δεν είναι κορεσμένη ακόμα και σε πεδίο ισχύος 7 T και σε θερμοκρασία 1.9 K, όπου λαμβάνει τιμές 1.37, 0.26 και 7.03 μ_B αντίστοιχα. Η απουσία κορεσμού της μαγνήτισης (σχήμα 3.5-9) οφείλεται στη μαγνητική ανισοτροπία που έχουν τέτοιου είδους συστήματα λόγω της παρουσίας $\text{Mn}(\text{III})$ και $\text{Ln}(\text{III})$ ιόντων και την ύπαρξη χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων.



Σχήμα 3.5-9: Διαγράμματα της μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H για τις ενώσεις α) $[17\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, β) $[18\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ και γ) $[19\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ σε μαγνητικά πεδία έντασης $0.1\text{ T} - 7\text{ T}$.

Τέλος, έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (ac μελέτες) σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες 5 , 250 και 997 Hz για το πολυμερές ένταξης $[19\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$. Στο σχήμα **3.5-10** φαίνεται το διάγραμμα του γινομένου $\chi_m' T$ ως προς T (εντός φάσεως διάγραμμα) όπου φαίνεται η ομαλή μείωση του γινομένου $\chi_m' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα δεδομένα από τις ac μελέτες συμφωνούν με τα δεδομένα από τις dc μελέτες καθώς υποδεικνύουν την ύπαρξη διεγερμένων «κατοικημένων» καταστάσεων χαμηλής ενέργειας. Σημειώνεται επίσης ότι δεν παρατηρείται «εκτός φάσεως» σήμα στις ac μελέτες.



Σχήμα 3.5-10: «Εντός φάσεως» διάγραμμα $\chi'_m T$ vs. T σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο στις συχνότητες 5, 250, 997 Hz για το πολυμερές ένταξης $[19\text{-H}_2\text{O}]_n$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.6

Ετερομεταλλικές Mn/Cu ενώσεις με τους υποκαταστάτες H_3mptl και H_3btl

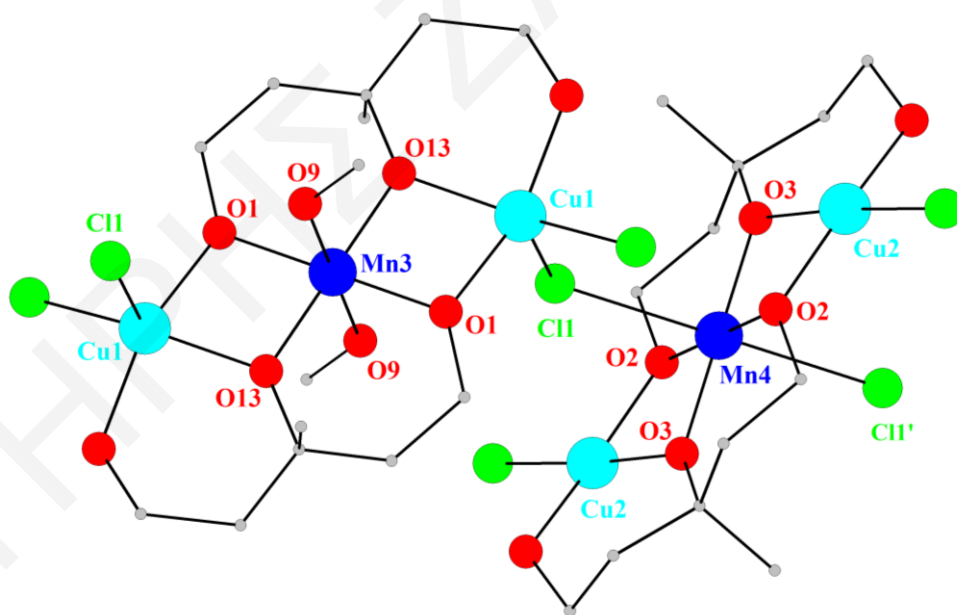
Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των ενώσεων που προέκυψαν από τη συστηματική διερεύνηση της χημείας του συστήματος Mn/Cu με τους υποκαταστάτες 2-μέθυλο 1,3,5-πεντανοτριόλη (H_3mptl) και 1,2,4-βουτανοτριόλη (H_3btl). Οι εν λόγω υποκαταστάτες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ξανά στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων καθώς και πολυμερών ένταξης μικτού μετάλλου d/d ή και d/f (όπως είδαμε και στο προηγούμενα κεφάλαια) και συνεπώς οι ενώσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα τέτοιων ενώσεων. Αρχικά περιγράφεται ένα νέο πολυμερές Mn/Cu και συγκεκριμένα ένα μονοδιάστατο $[\text{Mn}_2\text{Cu}_4(\text{Hmptl})_4(\text{Cl})_6(\text{MeOH})_2]_n$ [21]_n καθώς και δύο πολυμεταλλικές πλειάδες η $[\text{MnCu}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{MnCu}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_4]$ [22] και η $[\text{Mn}_2\text{Cu}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-Cl})_{10}(\text{Btl})_2(\text{HBtl})_2(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$ [23] με τους υποκαταστάτες H_3mptl και H_3btl

αντίστοιχα. Τέλος θα παρουσιαστούν οι μαγνητικές ιδιότητες της πολυμεταλικής πλειάδας [23].

3.6.1 Χαρακτηρισμός του πολυμερούς ένταξης [21]_n

Κρυσταλλική δομή

Το πολυμερές ένταξης [21]_n κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου P2₁/n. Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης φαίνεται στο σχήμα 3.6-1. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων μαγγανίου και χαλκού προκύπτουν από υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.6-1), σύγκριση μετρικών παραμέτρων και ισοστάθμιση φορτίου. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμού (°) παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6-2. Η ένωση [21]_n είναι ένα νέο πολυμερές ένταξης Mn/Cu, με μοριακό τύπο [Mn₂Cu₄(Hmpptl)₄(Cl)₆(MeOH)₂]_n.



Σχήμα 3.6-1: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης [21]_n. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο.

Πίνακας 3.6-1: Αποτελέσματα BVS Mn για το πολυμερές ένταξης [21]_n

	Ένωση [21] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn3	3.47	<u>3.18</u>	3.33
Mn4	3.30	<u>3.06</u>	3.18
	Cu ^I	Cu ^{II}	
Cu1	1.37	<u>2.04</u>	
Cu2	1.28	<u>1.91</u>	

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.6-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το πολυμερές ένταξης [21]_n

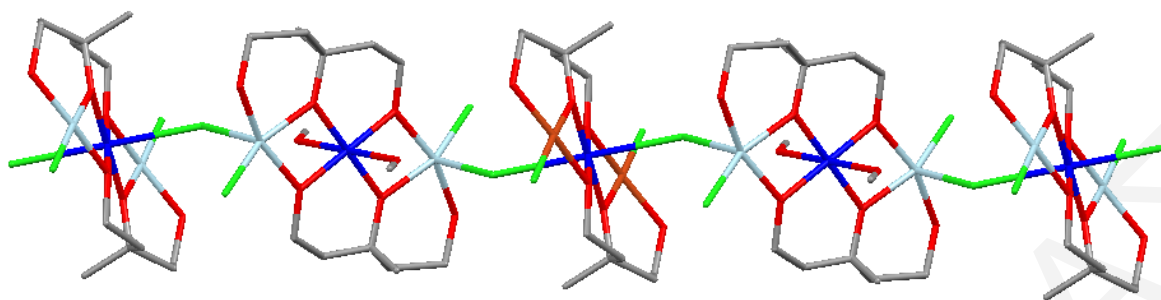
Μήκη Δεσμών			
Cu(2)···Mn(4)			2.877(6)
Cu(1)···Mn(3)			2.939(6)
Mn(3) - O(13)			1.875(3)
Mn(3) - O(1)			1.875(3)
Mn(3) - O(9)			2.292(4)
Mn(4) - O(3)			1.884(3)
Mn(4) - O(2)			1.885(3)
Γωνίες Δεσμών			
O(2) - Cu(2) - O(4)	166.8(15)	O(13) - Mn(3) - O(9)	89.3(15)
O(2) - Cu(2) - O(3)	78.4(14)	O(13) - Mn(3) - O(9)	90.7(15)
O(4) - Cu(2) - O(3)	91.8(14)	O(1) - Mn(3) - O(9)	93.2(16)
O(1) - Cu(1) - O(13)	77.6(14)	O(1) - Mn(3) - O(9)	86.8(16)
O(1) - Cu(1) - O(10)	161.7(16)	O(3) - Mn(4) - O(3)	179.9(1)
O(13) - Cu(1) - O(10)	89.1(15)	O(3) - Mn(4) - O(2)	98.8(14)
O(13) - Mn(3) - O(13)	179.99(1)	O(3) - Mn(4) - O(2)	81.2(14)
O(13) - Mn(3) - O(1)	98.3(14)	O(2) - Mn(4) - O(2)	179.9(2)
O(13) - Mn(3) - O(1)	81.7(14)		

Το πολυμερές ένταξης $[21]_n$ περιέχει δύο ιόντα Mn^{III} και τέσσερα Cu^{II} . Η γεωμετρία ένταξης γύρω από όλα τα ιόντα Mn είναι παραμορφωμένη οκταεδρική και εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller, υπό τη μορφή αξονικής επιμήκυνσης, όπως άλλωστε αναμένεται να συμβαίνει για υψηλού σπιν d^4 μεταλλοϊόντα με οκταεδρική γεωμετρία.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα **3.6-1**, η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ αποτελείται από δυο υπομονάδες τις $[Mn^{III}Cu^{II}_2(Hmptl)_2Cl_3(MeOH)_2]$ (υπομονάδα 1) και $[Mn^{III}Cu^{II}_2(Hmptl)_2Cl_3]$ (υπομονάδα 2) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_2 -Cl γέφυρας (C11), γεφυρώνοντας τα μεταλλικά κέντρα Cu1 και Mn4 των δυο επιμέρους υπομονάδων. Η απόσταση Cu1 – C11 είναι 2.579 Å και η απόσταση Mn4 – C11 είναι 2.730 Å ενώ η γωνία Cu1 – C11 – Mn4 είναι 126.28°.

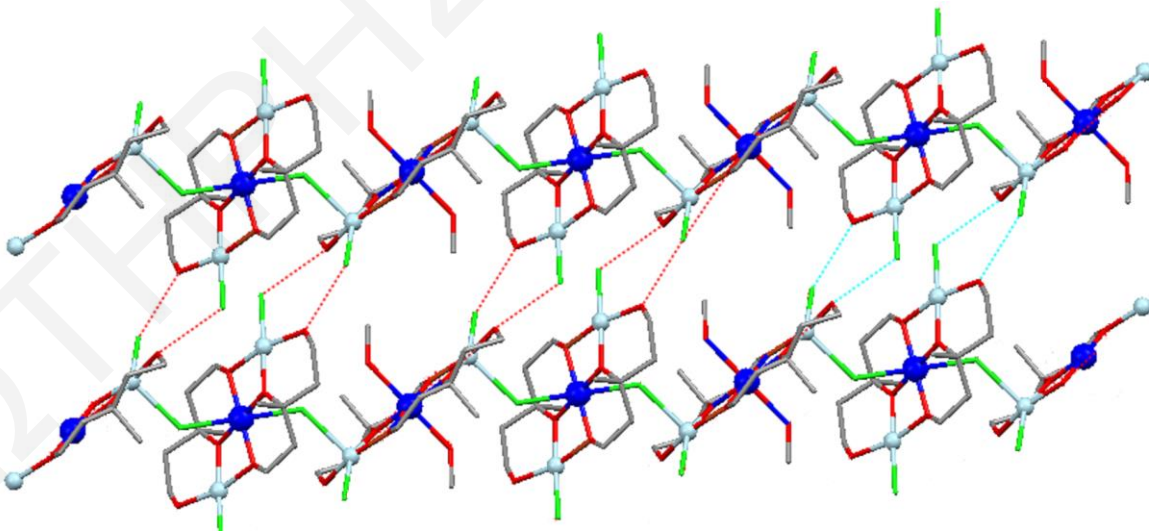
Ο υποκαταστάτης και στις δυο υπομονάδες της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης είναι ενταγμένος κατά τρόπο $\eta^2:\eta^2:\eta^1-\mu_3$ γεφυρώνοντας έτσι τα μεταλλικά κέντρα Cu1··Mn3··Cu1 και τα μεταλλικά κέντρα Cu2··Mn4··Cu2 μεταξύ τους. Η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου Mn3 στην πρώτη υπομονάδα συμπληρώνεται από δυο άτομα οξυγόνου δυο ενταγμένων μορίων MeOH τα οποία και κατέχουν τις αξονικές θέσεις παραμόρφωσης Jahn-Teller στο μεταλλικό αυτό κέντρο, με την απόσταση Mn3 – O9 να είναι 2.292 Å. Η σφαίρα ένταξης των δυο ανεξάρτητων ιόντων Cu (Cu1 και Cu2) συμπληρώνεται από δυο τερματικά ιόντα Cl^- (εντάσσεται από ένα τερματικό Cl^- σε κάθε ιόν Cu^{2+}). Επίσης, το ιόν Cu1 υιοθετεί παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία, ενώ το ιόν Cu2 είναι τετραενταγμένο και υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες συνδέονται με τις γειτονικές τους μέσω των μ_2 -Cl (C11) υποκαταστατών οι οποίοι γεφυρώνουν το μεταλλικό κέντρο Cu1 και Mn4 κάθε γειτονικής επαναλαμβανόμενης μονάδας και έτσι σχηματίζονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$, όπως φαίνεται και στο σχήμα **3.6-2**.



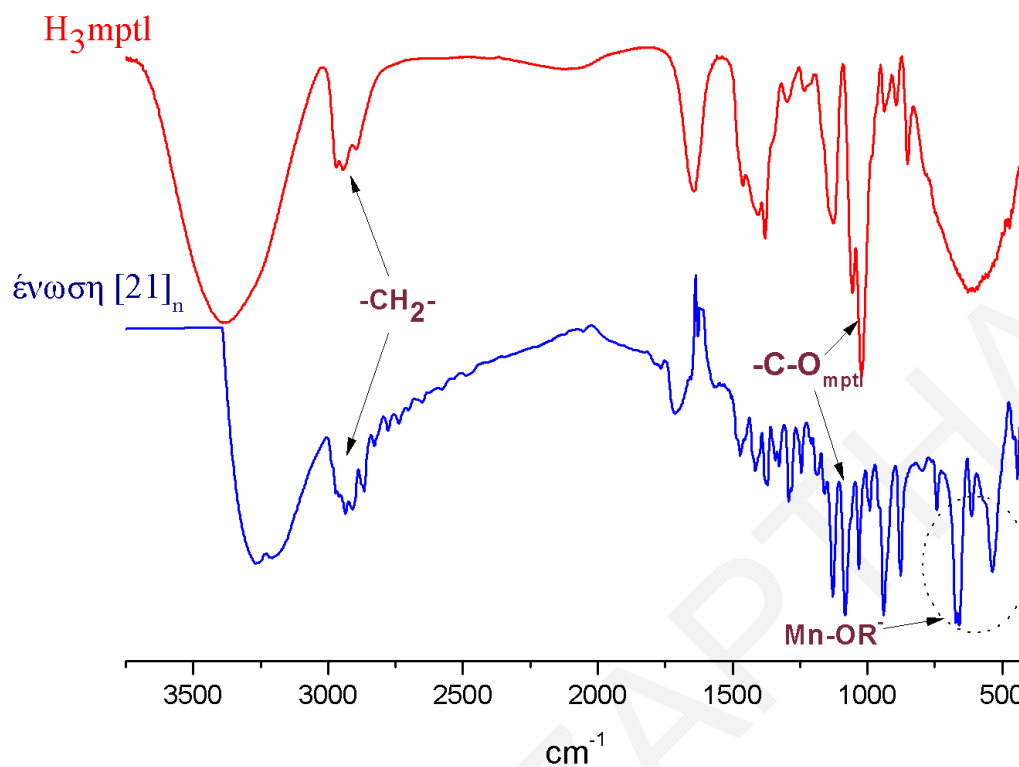
Σχήμα 3.6-2: Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$, όπου φαίνεται ο τρόπος σύνδεσης των γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων του. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο.

Μια προσεκτική εξέταση της διευθέτησης των αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ φανερώνει ότι αυτές διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους. Οι γειτονικές αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων Cl2 και Cl3 και των πρωτονιωμένων ατόμων O των $Hmptl$ υποκαταστατών των O4 και O10 ($O4 \cdots Cl2 = 2.971 \text{ \AA}$, $O10 \cdots Cl3 = 3.054 \text{ \AA}$) γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων διαφορετικών αλυσίδων, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.6-3.



Σχήμα 3.6-3: Σχηματική αναπαράσταση του πακεταρίσματος των αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ στο χώρο, στην οποία τονίζονται με διακεκομμένες γραμμές οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, Cl πράσινο, C γκριζο.

Φάσμα Υπερύθρου



Σχήμα 3.6-4: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$.

Οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $2975 - 2885 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στη δόνηση τάσης των ομάδων $-CH_3$ και $-CH_2-$ ^[257] του υποκαταστάτη και της $-CH_3$ της CH_3OH . Η ταινία απορρόφησης στους 1061 cm^{-1} στο φάσμα υπερύθρου της H_3mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O του υποκαταστάτη. Στο φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ η κορυφή αυτή εμφανίζεται στους 1080 cm^{-1} . Τέλος, οι κορυφές 660 cm^{-1} και 538 cm^{-1} στο φάσμα της ένωσης αποδίδονται στη δόνηση τάσης των δεσμών Mn-OR⁻.

3.6.2 Χαρακτηρισμός της πολυμεταλλικής πλειάδας [22]

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [22] φανερώνει ότι πρόκειται για δυο πολυμεταλλικές πλειάδες, μια κατιονική και μια ανιονική, που κρυσταλλώνουν στην ομάδα χώρου *P* -1. Στους πίνακες που ακολουθούν παρατίθενται οι υπολογισμοί BVS^[249, 250] (πίνακας 3.6-3) καθώς και επιλεγμένες τιμές μήκους και γωνιών δεσμών που αφορούν τις δυο αυτές πολυμεταλλικές πλειάδες (πίνακας 3.6-4).

Πίνακας 3.6-3: Αποτελέσματα BVS Mn για τις δυο ετερομεταλλικές πλειάδες της ένωσης [22]

	Ένωση [22]		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn3	3.36	<u>3.07</u>	3.23
Mn4	3.39	<u>3.10</u>	3.26
	Cu ^I	Cu ^{II}	
Cu1	1.36	<u>2.02</u>	
Cu2	1.29	<u>2.01</u>	

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.6-4: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [22]

Μήκη Δεσμών			
Cu(1) - O(2)	1.938(13)	Cu(2) - O(14)	2.309(14)
Cu(1) - O(3)	1.964(14)	Cu(2)···Mn(2)	2.865(3)
Cu(1) - O(1)	1.968(15)	Mn(1) - O(3)	1.873(13)
Cu(1) - N(1)	1.973(16)	Mn(1) - O(2)	1.875(13)
Cu(1) - O(7)	2.329(16)	Mn(1) - O(4)	2.358(13)

Cu(1)···Mn(1)	2.917(3)	Mn(1) - Cu(1)	2.917(3)
Cu(2) - O(9)	1.936(13)	Mn(2) - O(10)	1.872(13)
Cu(2) - O(8)	1.938(15)	Mn(2) - O(9)	1.883(13)
Cu(2) - O(10)	1.947(13)	Mn(2) - O(15)	2.354(14)
Cu(2) - O(11)	1.953(15)	Mn(2) - Cu(2)	2.865(3)
Γωνίες Δεσμών			
O(2)-Cu(1)-O(3)	78.4(5)	O(10)-Cu(2)-O(14)	92.8(6)
O(2)-Cu(1)-O(1)	92.2(6)	O(2)-Mn(1)-O(4)	87.4(5)
O(3)-Cu(1)-O(1)	167.0(6)	O(2)-Mn(1)-O(4)	92.7(5)
O(2)-Cu(1)-N(1)	173.6(6)	O(10)-Mn(2)-O(10)	179.9(2)
O(3)-Cu(1)-N(1)	96.5(6)	O(10)-Mn(2)-O(9)	81.7 (6)
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.2(7)	O(10)-Mn(2)-O(9)	98.3(6)
O(2)-Cu(1)-O(7)	86.7(6)	O(9)-Mn(2)-O(9)	180.0(1)
O(3)-Cu(1)-O(7)	85.5(6)	O(10)-Mn(2)-O(15)	90.6(6)
O(1)-Cu(1)-O(7)	103.1(6)	O(9)-Mn(2)-O(15)	90.5(5)
N(1)-Cu(1)-O(7)	96.8(7)	O(11)-Cu(2)-O(14)	84.2(6)
O(9)-Cu(2)-O(8)	92.2(6)	O(3)-Mn(1)-O(3)	180.0(9)
O(9)-Cu(2)-O(10)	78.4(6)	O(3)-Mn(1)-O(2)	82.2(6)
O(8)-Cu(2)-O(10)	167.7(6)	O(3)-Mn(1)-O(2)	97.8(6)
O(9)-Cu(2)-O(11)	176.0(6)	O(3)-Mn(1)-O(4)	90.0(5)
O(8)-Cu(2)-O(11)	91.7(6)	O(9)-Mn(2)-O(15)	89.5(5)
O(10)-Cu(2)-O(11)	97.6(6)	O(10)-Mn(2)-O(15)	89.4(6)
O(9)-Cu(2)-O(14)	96.2(5)	O(10)-Mn(2)-O(15)	90.6(6)
O(8)-Cu(2)-O(14)	96.3(6)	O(15)-Mn(2)-O(15)	179.9(1)

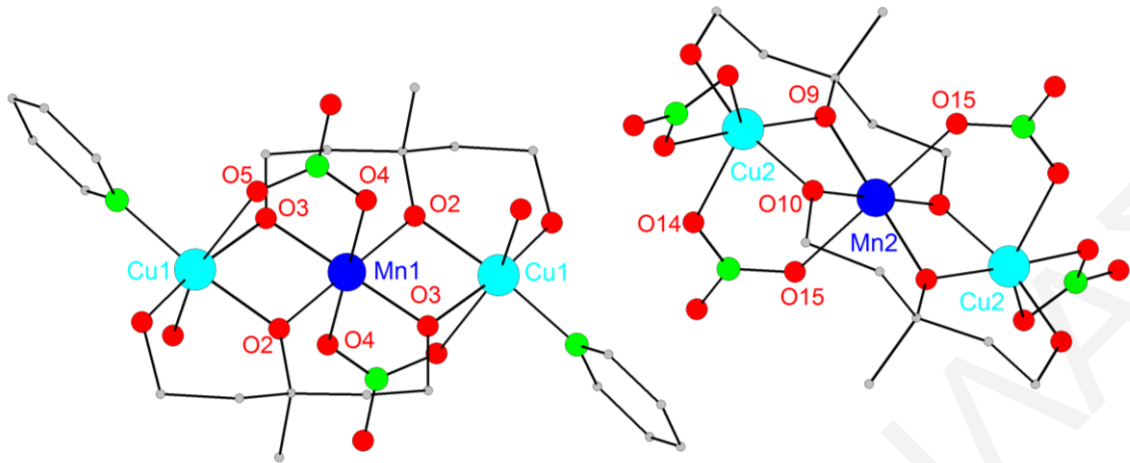
Εξετάζοντας προσεκτικά την ένωση [22] γίνεται φανερό ότι αυτή αποτελείται από δυο τριπυρηνικές πλειάδες, μια κατιοντική, την $[\text{MnCu}_2(\text{Hmpptl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ και μια ανιοντική, την $[\text{MnCu}_2(\text{Hmpptl})_2(\text{NO}_3)_4]^-$ (σχήμα 3.6-5). Τόσο η κατιοντική όσο και η ανιοντική πλειάδα περιέχουν ένα μεταλλικό κέντρο Mn^{III} και δυο μεταλλικά κέντρα Cu^{II} (Cu1) εκατέροθεν κάθε Mn^{III} σχηματίζοντας γωνία 180° (σχήμα 3.6-6) μεταξύ τους, δηλαδή και οι δυο αυτές πλειάδες είναι γραμμικές. Τα μεταλλικά κέντρα και των δυο τριμεταλλικών πλειάδων έχουν αριθμό ένταξης έξι και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Και στις δυο περιπτώσεις ο υποκαταστάτης είναι ενταγμένος κατά

τρόπο $\eta^2:\eta^2:\eta^1-\mu_3$ γεφυρώνοντας τα τρία μεταλλικά κέντρα μεταξύ τους, σχηματίζοντας γωνίες Cu1-O3-Mn1 = 98.95° και Cu1-O2-Mn1 = 99.77° στο κατιοντικό τμήμα και Cu2-O9-Mn2 = Cu2-O10-Mn2 = 97.17° στο ανιοντικό τμήμα. Οι αποστάσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι Mn1...Cu1 = 2.917Å και Mn2...Cu2 = 2.865Å στο κατιοντικό και ανιοντικό τμήμα αντίστοιχα.

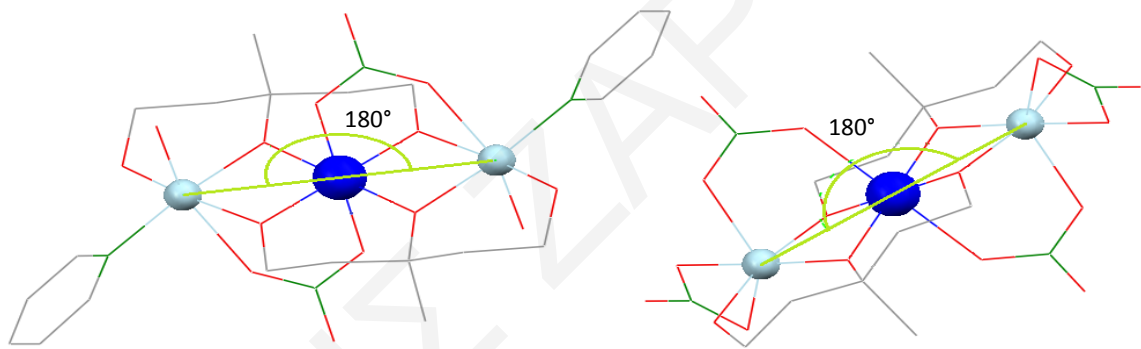
Στην κατιοντική πλειάδα (σχήμα 3.6-5), η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου Mn^{III} συμπληρώνεται από δυο άτομα οξυγόνου από δυο διαφορετικούς νιτράτο υποκαταστάτες που βρίσκονται στον άξονα παραμόρφωσης Jahn-Teller με μήκος δεσμού Mn1-O4 = 2.358(5) Å. Οι νιτράτο αυτοί υποκαταστάτες είναι ενταγμένοι κατά τρόπο $\eta^1:\eta^1-\mu_2$ γεφυρώνοντας το μεταλλικό κέντρο Mn^{III} με ένα μεταλλικό κέντρο Cu^{II}. Η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων Cu^{II} συμπληρώνεται από ένα άτομο αζώτου μιας πυριδίνης και ένα άτομο οξυγόνου από ένα ενταγμένο μόριο νερού.

Αντίστοιχα στην ανιοντική πλειάδα, η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού κέντρου Mn^{III} συμπληρώνεται από δυο άτομα οξυγόνου από δυο διαφορετικούς γεφυρωτικούς νιτράτο υποκαταστάτες που βρίσκονται στον άξονα παραμόρφωσης Jahn-Teller με μήκος δεσμού Mn2-O15 = 2.354(3) Å οι οποίοι όπως και στην κατιοντική πλειάδα είναι ενταγμένοι κατά τρόπο $\eta^1:\eta^1-\mu_2$ γεφυρώνοντας τα μεταλλικά κέντρα Mn2 και Cu2. Υπάρχουν ακόμα δύο επιπλέον νιτράτο υποκαταστάτες που εντάσσονται χηλικά, ένας σε κάθε μεταλλικό κέντρο Cu^{II} (Cu2), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6-5.

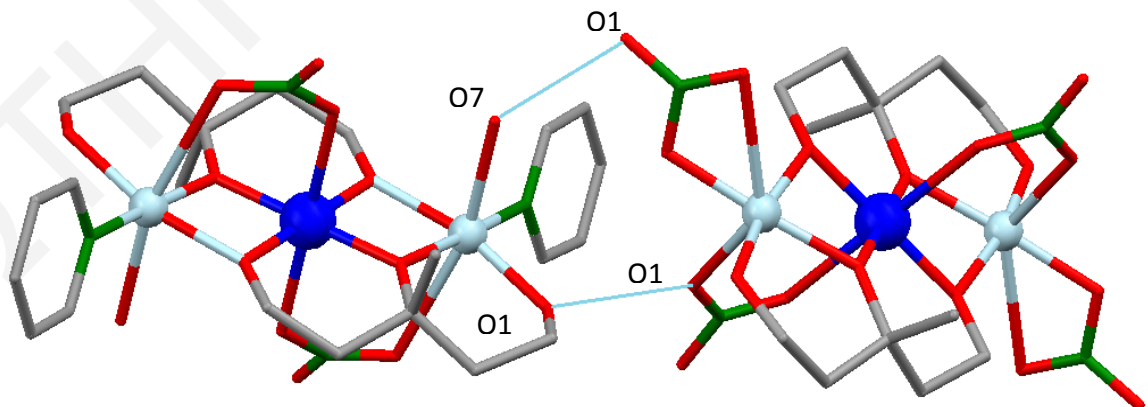
Οι δυο πλειάδες της ένωσης [22] συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου οι οποίοι έχουν μήκος H(O13) - O7 = 2.881 Å και (H1)O1-O14 = 2.660 Å, όπως φαίνεται το σχήμα 3.6-7.



Σχήμα 3.6-5: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [22] η οποία αποτελείται από μια κατιονική (αριστερά) και μια ανιονική (δεξιά) πλειάδες. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.



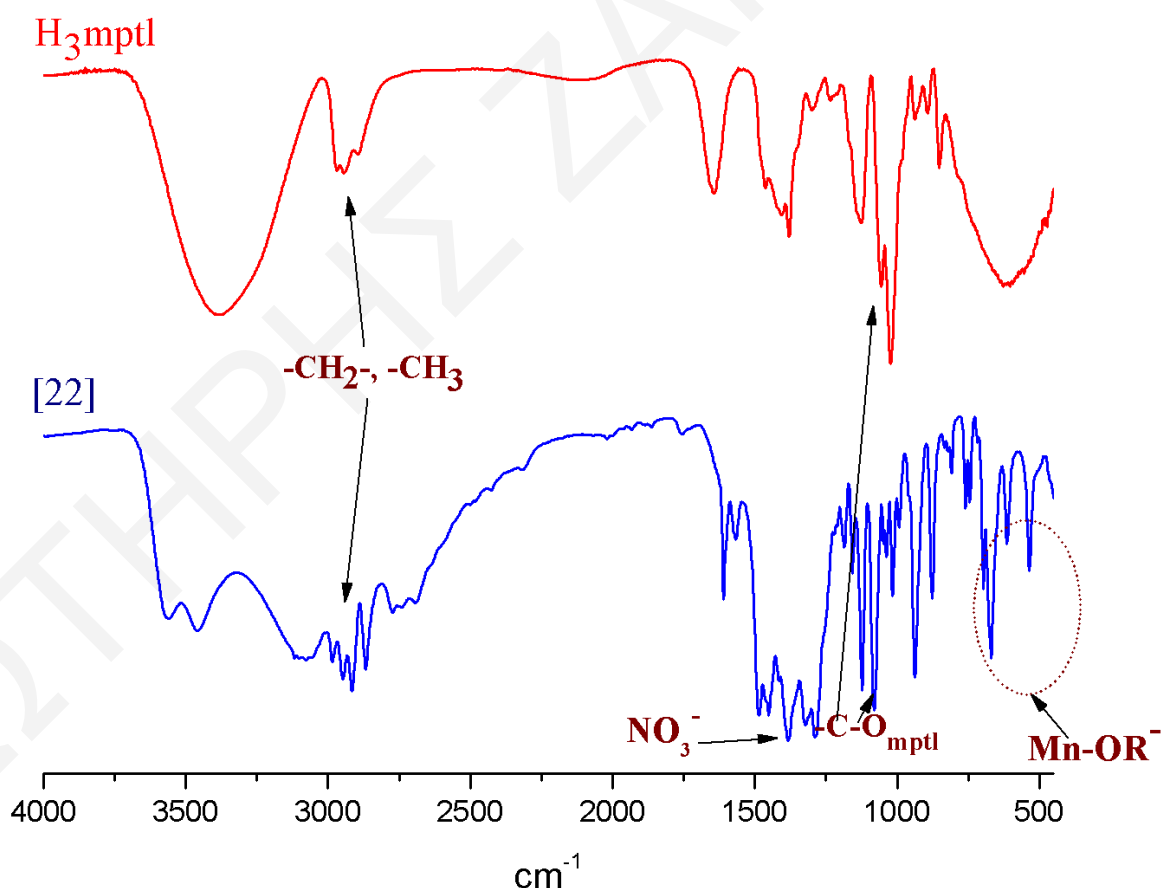
Σχήμα 3.6-6: Αναπαράσταση της κατιονικής και της ανιονικής πλειάδων της ένωσης [22] στην οποία τονίζεται η γραμμικότητα των μεταλλικών κέντρων τους. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.



Σχήμα 3.6-7: Αναπαράσταση της ένωσης [22] στην οποία τονίζονται οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της κατιονικής και της ανιονικής πλειάδας. Mn^{III} μπλε, Cu^{II} κυανό, O κόκκινο, N πράσινο, C γκριζο.

Φάσμα Υπερύθρου

Στο **σχήμα 3.6-8** φαίνεται το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [22] σε αντιπαραβολή με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl . Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης [22] εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 2911 cm^{-1} και στους 2864 cm^{-1} που αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $-CH_2$ και $-CH_3$ του υποκαταστάτη H_3mptl . Στο φάσμα του υποκαταστάτη αυτές οι ταινίες απορρόφησης εντοπίζονται στους 2946 cm^{-1} και 2884 cm^{-1} γεγονός που αποκαλύπτει την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση [22]. Την ύπαρξη των νιτράτο υποκαταστατών φανερώνει η ύπαρξη της ταινίας απορρόφησης στους 1380 cm^{-1} στο φάσμα της ένωσης [22]. Η ταινία απορρόφησης στους 1061 cm^{-1} στο φάσμα του υποκαταστάτη H_3mptl αποδίδεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O ενώ στο φάσμα του συμπλόκου [22] εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1081 cm^{-1} . Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 668 cm^{-1} και 600 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών $Mn^{n+} - OR^-$ ($n=2,3$).



Σχήμα 3.6-8: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της ένωσης [22].

3.6.3 Χαρακτηρισμός του συμπλόκου [23]

Κρυσταλλική δομή

Η μοριακή δομή του συμπλόκου [23] αναπαριστάται στο σχήμα 3.6-9 ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6-5. Η ένωση [23] κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου $P2_1/n$. Η οξειδωτική κατάσταση των μεταλλικών κέντρων Mn και Cu προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS^[249, 250], προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού και την ισοστάθμιση των φορτίων (πίνακας 3.6-6).

Πίνακας 3.6-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για το σύμπλοκο [23]

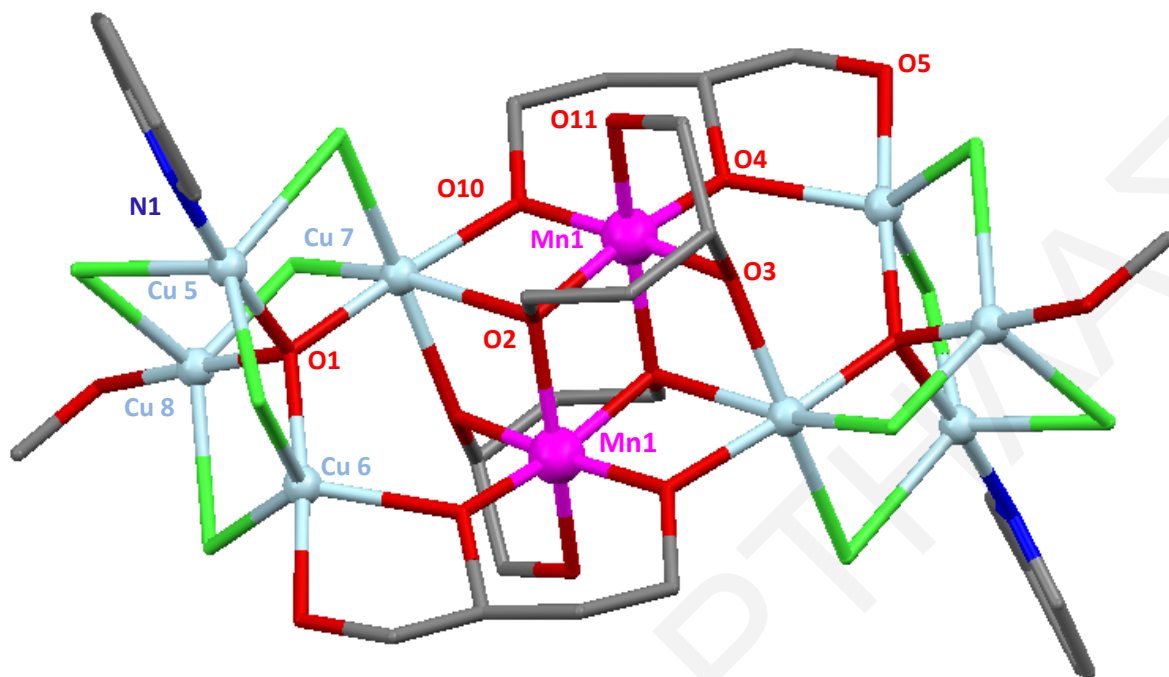
Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(1)	3.007(2)	Cu(6)-O(1)	1.910(5)
Mn(1)-Cu(7)	3.136(2)	Cu(7)-O(10)	1.958(5)
Mn(1)-O(2)	1.989(5)	Cu(7)-Cl(6)	2.354(2)
Mn(1)-O(3)	1.870(5)	Cu(7)-O(2)	2.397(5)
Mn(1)-O(10)	1.880(5)	Cu(7)-Cl(7)	2.515(2)
Mn(1)-O(4)	1.850(5)	Cu(7)-Cu(8)	3.035(2)
Mn(1)-O(11)	1.872(6)	Cu(7)-Mn(1)	3.136(2)
Cu(5)-Cl(3)	2.338(3)	Cu(7)-O(10)	1.958(5)
Cu(5)-O(1)	1.908(5)	Cu(7)-O(2)	2.397(5)
Cu(5)-N(1)	1.932(2)	Cu(8)-Cl(2)	2.386(2)
Cu(5)-Cu(6)	3.050(2)	Cu(8)-O(1)	1.931(5)
Cu(6)-Cl(2)	2.328(3)	Cu(8)-O(8)	2.007(6)
Cu(6)-Cl(3)	2.377(3)	Cu(8)-Cl(7)	2.515(2)
Cu(6)-O(4)	2.164(5)	Cu(8)-Cl(8)	2.417(3)
Γωνίες Δεσμών			
O(4)-Mn(1)-O(11)	96.9(2)	O(10)-Mn(1)-O(2)	95.2(2)
O(4)-Mn(1)-O(3)	91.1(2)	O(2)-Mn(1)-O(2)	80.7(2)
O(11)-Mn(1)-O(3)	85.4(2)	O(1)-Cu(7)-O(10)	174.2(2)
O(4)-Mn(1)-O(10)	94.5(2)	O(1)-Cu(7)-O(3)	85.2(2)
O(11)-Mn(1)-O(10)	93.9(2)	O(10)-Cu(7)-O(3)	92.6(2)
O(3)-Mn(1)-O(10)	174.4(2)	O(1)-Cu(7)-O(2)	101.3(2)
O(4)-Mn(1)-O(2)	171.0(2)	O(10)-Cu(7)-O(2)	72.9(19)

O(11)-Mn(1)-O(2)	92.1(2)	O(3)-Cu(7)-O(2)	71.3(18)
O(3)-Mn(1)-O(2)	88.6(2)	O(1)-Cu(6)-O(5)	173.7(2)
O(10)-Mn(1)-O(2)	85.9(2)	O(1)-Cu(6)-O(4)	106.7(2)
O(11)-Mn(1)-O(2)	167.9(2)	O(1)-Cu(8)-O(8)	178.7(3)
O(4)-Mn(1)-O(2)	90.3(2)	O(5)-Cu(6)-O(4)	79.1(2)
O(3)-Mn(1)-O(2)	84.8(2)	O(1)-Cu(5)-N(1)	176.0(4)

Πίνακας 3.6-6: Αποτελέσματα BVS Mn για το πολυμερές ένταξης [23]

	Ένωση [23]		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	4.09	3.74	<u>3.93</u>
	Cu ^I	Cu ^{II}	
Cu5	1.32	<u>2.06</u>	
Cu6	1.32	<u>1.94</u>	
Cu7	1.37	<u>2.03</u>	
Cu8	1.31	<u>1.94</u>	

^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή



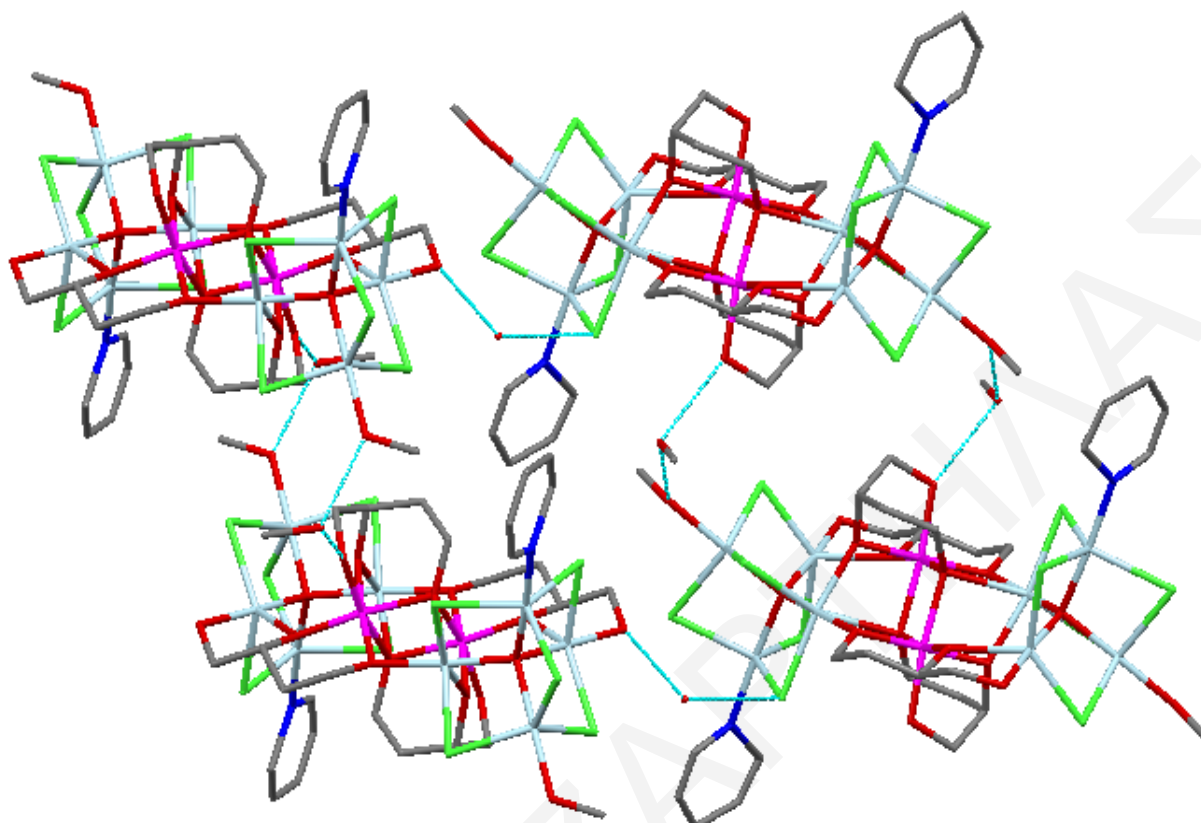
Σχήμα 3.6-9: Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [23]. Mn^{IV} μωβ, Cu^{II} κυανό, N μπλε, O κόκκινο, Cl πράσινο.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.6-9 η ένωση [23] διαθέτει οκτώ μεταλλικά κέντρα χαλκού και δυο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου. Τα μεταλλικά κέντρα Cu και Mn βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα 2+ και 4+ αντίστοιχα. Τα κέντρα $Mn1$ βρίσκονται στο κέντρο του μορίου, στις κορυφές ενός ρομβικού σχηματισμού, ο οποίος απαρτίζεται από τα δυο μεταλλικά κέντρα $Mn1$ και τα δυο άτομα $O2$ τα οποία προέρχονται από δυο ιόντα ενταγμένου υποκαταστάτη Btl^{3-} . Τα δυο ιόντα Btl^{3-} είναι ενταγμένα κατά τρόπο $\eta^3:\eta^2:\eta^1-\mu_4$ γεφυρώνοντας τα μεταλλικά κέντρα $Mn1$ και $Cu7$. Η απόσταση $Mn1 \cdots Mn1$ είναι 3.007 Å και η γωνία $Mn1 - O2 - Mn1$ είναι 99.31°. Τα μεταλλικά κέντρα $Cu7$ και $Mn1$ είναι εξαενταγμένα και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Οι δυο $Hbtl^{2-}$ υποκαταστάτες, οι οποίοι διατηρούν ένα πρωτόνιο (ένα από τα ROH μπράτσα τους δεν είναι αποπρωτονιωμένο) γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα $Mn1$, $Cu7$ και $Cu6$ κατά τρόπο $\eta^2:\eta^2:\eta^1-\mu_3$. Ο υποκαταστάτης H_3Btl σχηματίζει έναν εξαμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο με τα μεταλλικά κέντρα με τα οποία εντάσσεται σε αντίθεση με τον υποκαταστάτη H_3mp1 ο οποίος σχηματίζει δυο εξαμελείς δακτυλίους με τα μεταλλικά κέντρα όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα υποκεφάλαια. Τα ιόντα Cu ($Cu5$ ως $Cu8$) βρίσκονται στις κορυφές ενός

τετραέδρου, στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένα $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ιόν που γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα. Η γεφύρωση των μεταλλικών αυτών κέντρων επιτυγχάνεται επίσης και μέσω πέντε $\mu_2\text{-Cl}$ γεφυρών. Η σφαίρα ένταξης των ιόντων Cu5 και Cu8 τα οποία μαζί με το Cu6 είναι πενταενταγμένα και υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο πυριδίνης και ένα μεθανόλης αντίστοιχα.

Μια προσεκτική εξέταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων της συμπλόκου ένωσης [23] φανερώνει ότι αυτά συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου οι οποίοι εμπλέκουν συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη. Συνεπώς δεν εμφανίζονται στην ένωση αυτή δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας (χωρίς δηλαδή την παρέμβαση συγκρυσταλλωμένων μορίων διαλύτη) γειτονικές πολυμεταλλικές πλειάδες. Σχηματική αναπαράσταση της σύνδεσης γειτονικών μορίων της [23] μέσω δεσμών υδρογόνου που εμπλέκουν συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη παρουσιάζεται στο σχήμα σχήμα 3.6-10

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε δεν αποκάλυψε αρχικά καμία άλλη ένωση μικτού μετάλλου Mn/Cu ή ακόμα και Cu με τους υποκαταστάτες H_3mptl ή H_3Btl . Επίσης, η τοπολογία της ένωσης [23] που περιλαμβάνει ένα M_2O_2 ρόμβο που ενώνεται με δυο $[\text{M}_4(\mu_4 - \text{O})]$ τετράεδρα εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία του Mn και ετερομεταλλικών Mn/M ενώσεων. Φυσικά, η συγκεκριμένη ένωση δεν αποτελεί πρώτο παράδειγμα ετερομεταλλικής Mn/Cu πλειάδας (υπάρχουν αρκετά τέτοια).^[306-310] Όμως η σύνθεση της [23] μας δείχνει ότι η χρήση αλειφατικών πολυολών στη χημεία Mn/Cu μπορεί να οδηγήσει σε νέες πλειάδες με αισθητικά όμορφες δομές και ενδεχομένως ενδιαφέρουσες ιδιότητες.



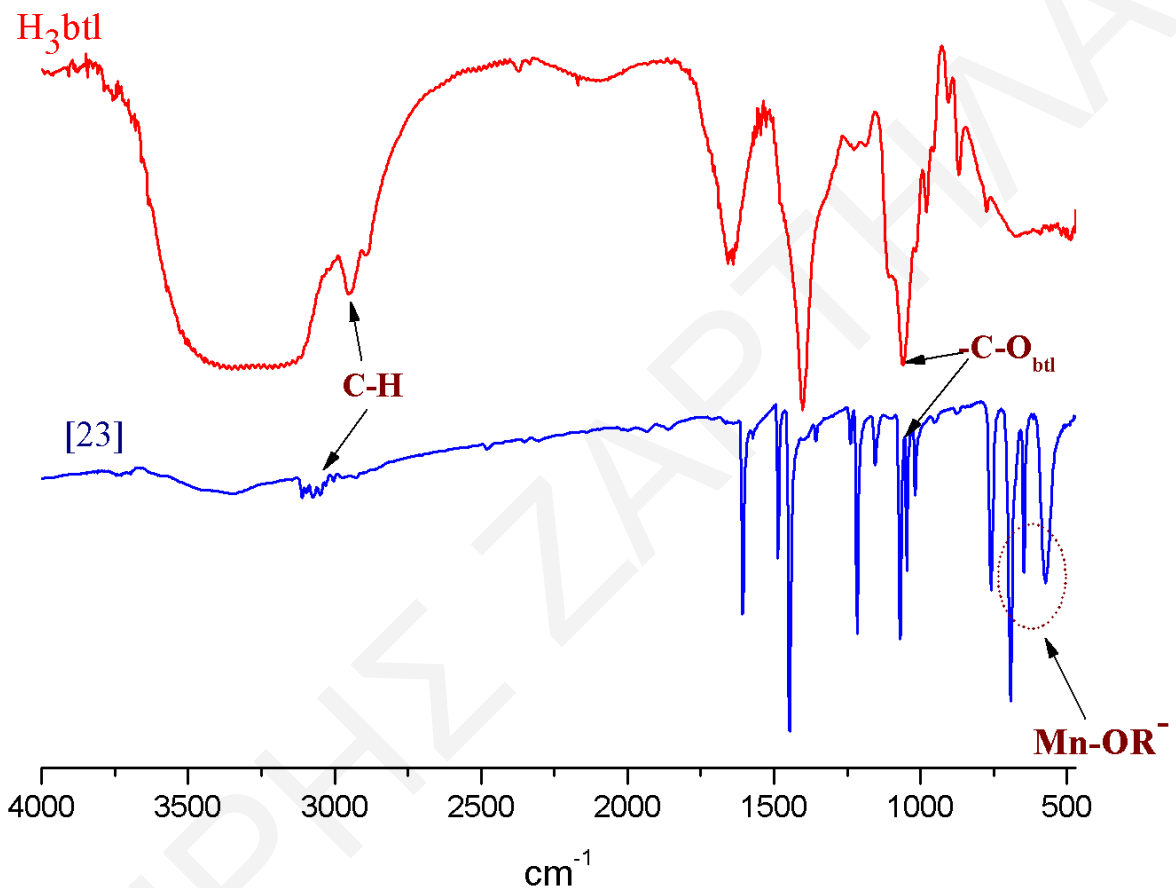
Σχήμα 3.6-10: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου πακεταρίσματος των μορίων της ένωσης [23] μέσω δεσμών υδρογόνου (γαλάζιες γραμμές) δια μέσου συγκρυσταλλωμένων μορίων MeOH και H₂O. Mn^{IV} μωβ, Cu^{II} κυανό, N μπλε, O κόκκινο, Cl πράσινο.

Φάσμα Υπερύθρου

Στο σχήμα **3.6-11** φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H₃Btl και της συμπλόκου ένωσης [23]. Η ταινία απορρόφησης στο φάσμα του υποκαταστάτη στους 2900 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C – H των ομάδων – CH₂ – του H₃btl. Στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης υπάρχουν σε αυτή την περιοχή κάποιες ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στους δεσμούς C – H του btl³⁺, Hbtl²⁺ CH₃OH και της py. Επίσης, η ισχυρή ταινία που εμφανίζεται στο φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη στα 1040 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση των ομάδων C – OH. Στο φάσμα της ένωσης [23] εμφανίζονται οξείες κορυφές στην περιοχή 1047 – 1070 cm⁻¹ που οφείλονται στη δόνηση C – O και C – OH του υποκαταστάτη. Το γεγονός ότι υπάρχουν περισσότερες από μία οξείες κορυφές σε αυτή την περιοχή στο φάσμα της ένωσης [23] πιθανά να οφείλεται

στους διαφορετικούς τρόπους ένταξης των πρωτονιωμένων και αποπρωτονιωμένων ROH ομάδων

Τέλος, οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στους 688, 641 και 560 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσεως των δεσμών $\text{Mn}^{\text{n}+} - \text{OR}^-$ ($n=2,3$).

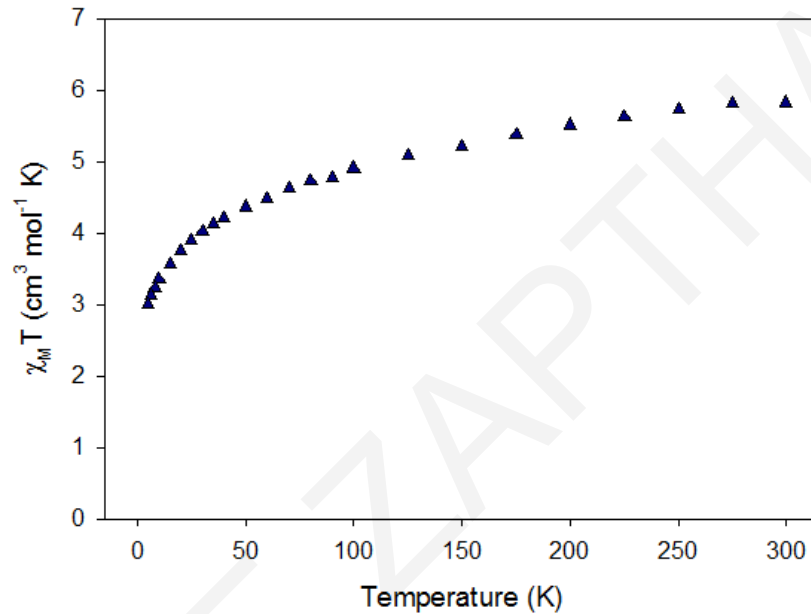


Σχήμα 3.6-11: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3btI και του συμπλόκου [23].

Μαγνητικές Ιδιότητες

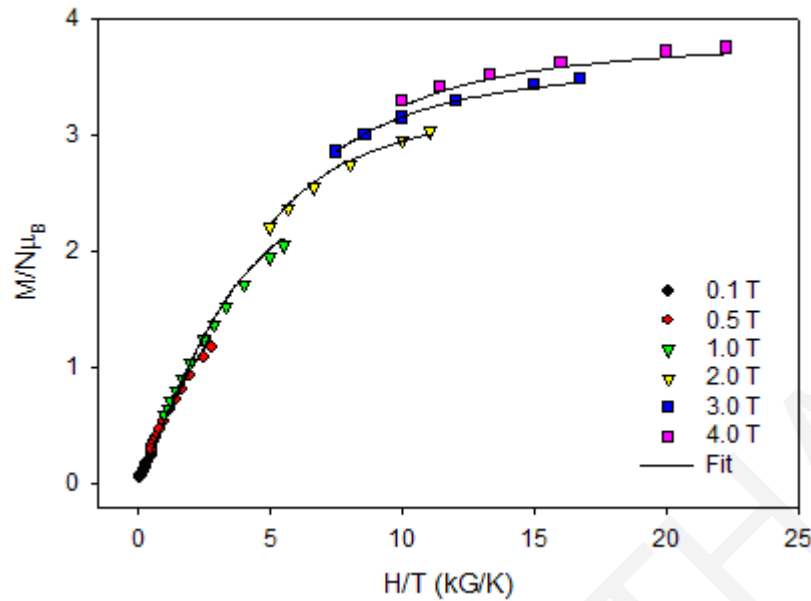
DC μαγνητικές μετρήσεις έγιναν σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $23 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε περιοχή θερμοκρασιών από 5.0 – 300.0 K παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης 0.1 T. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται υπό τη μορφή διαγράμματος $\chi_m T$ vs T (σχήμα 3.6-12). Η τιμή του $\chi_m T$ μειώνεται με σταθερό ρυθμό από 5.83 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 300.0 K σε 4.37 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 50.0 K και έπειτα πιο απότομα σε 3.00 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 5.0 K. Η τιμή του $\chi_m T$ στους 300.0 K είναι χαμηλότερη από την θεωρητικά αναμενόμενη για δυο Mn^{IV} και οκτώ Cu^{II} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους

($6.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$). Το γεγονός αυτό φανερώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στην ένωση $\mathbf{23} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_m T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας. Η τιμή του γινομένου $\chi_m T$ στους 5.0 K υποδεικνύει σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 2$.



Σχήμα 3.6-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση $\mathbf{23} \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T.

Μετρήσεις μαγνήτισης σε περιοχή θερμοκρασιών από 1.8 – 10.0 K και έντασης μαγνητικού πεδίου από 1 – 70 KG (0.1 – 7 T) πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή σπιν στη βασική κατάσταση καθώς και να προσδιοριστεί η τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας D της ένωσης $\mathbf{23} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3.6-13 όπου φαίνεται το διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης ($M/N\mu_B$) ως προς το πηλίκο H/T .



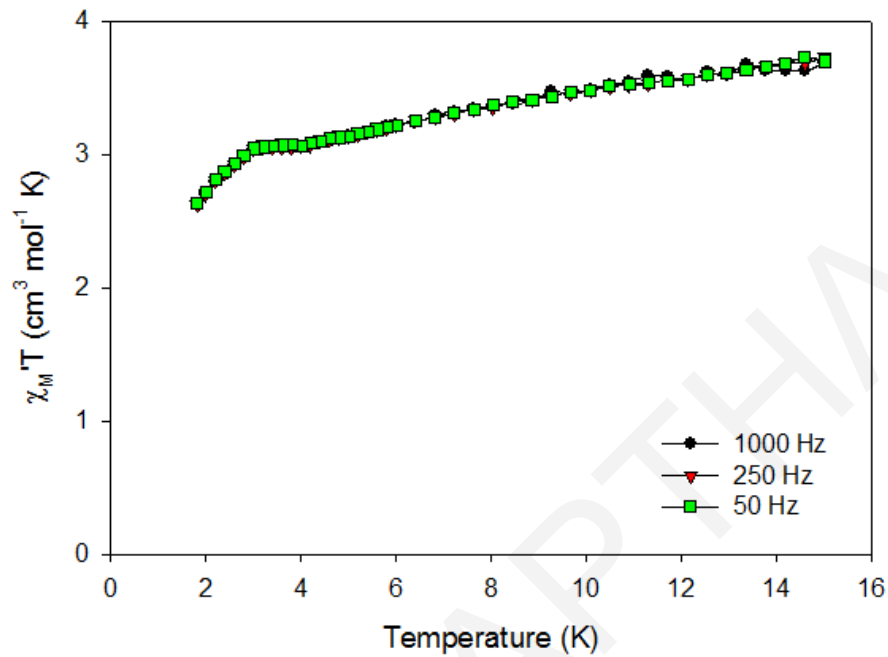
Σχήμα 3.6-13: Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ ως προς H/T για την ένωση $23\cdot H_2O$ σε πεδίο έντασης 0.1 – 4.0 T. Οι συνεχόμενες γραμμές αντιπροσωπεύουν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων.

Τα δεδομένα της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ προσομοιώθηκαν με βάση ένα μοντέλο με το οποίο λαμβάνεται υπόψιν ότι μόνο η βασική κατάσταση είναι κατειλημμένη στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία. Η σχετική χαμιλτονιανή δίνεται από την πιο κάτω εξίσωση: $H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\mu_0\hat{S}\cdot H$ (όπου: D = αξονική παράμετρος σχάσης σε μηδενικό πεδίο, g = γυρομαγνητικός λόγος, \hat{S}_z = τελεστής του σπιν, μ_0 = μαγνητική διαπερατότητα του κενού, μ_B = μαγνητόνη του Bohr, \hat{S} = τελεστής σπιν). Η καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων αναπαρίσταται από τις συνεχόμενες γραμμές (σχήμα 3.6-13) και επετεύχθηκε με $S = 2$, $g = 2.03$ και $D = -1.1439 \text{ cm}^{-1}$.

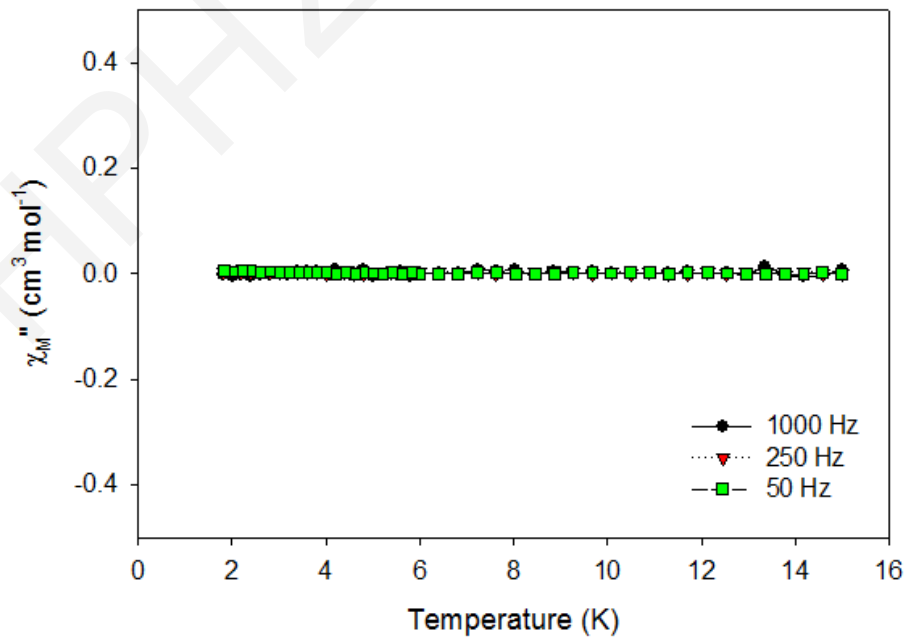
Τέλος έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (ac μελέτες) σε πεδίο 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες από 50 – 1000 Hz. Στο σχήμα 3.6-14 φαίνεται το «εντός φάσεως» διάγραμμα ($\chi_m' T$ vs T) και στο σχήμα 3.6-15 φαίνεται το «εκτός φάσεως» διάγραμμα (χ_m'' vs T) τα οποία προκύπτουν από τις ac μελέτες.

Το $\chi_m' T$ μειώνεται σταθερά με τη μείωση της θερμοκρασίας από τους 15 K στους 5 K, μετά μένει σταθερό (3 -5 K) και στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Με προέκταση του διαγράμματος από το «πλατώ» στους 0 K, όπου «κατοικείται» μόνο η βασική κατάσταση, το $\chi_m' T$ λαμβάνεται η τιμή $\sim 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αντιστοιχεί σε τιμή σπιν στη βασική

κατάσταση $S = 2$. Τέλος η ένωση $23 \cdot \text{H}_2\text{O}$ δεν παρουσιάζει «εκτός φάσεως» σήμα μέχρι και τους 1.8 K (σχήμα 3.6-15).



Σχήμα 3.6-14: Διάγραμμα «εντός φάσεως» σήματος (χ_m') ως $\chi_m' T$ ως προς T σε πεδίο εντάσεως 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες από 50 – 1000 Hz σε εύρος θερμοκρασιών από 1.8 – 15 K για την ένωση $23 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 3.6-15: Διάγραμμα «εκτός φάσεως» σήματος (χ_m'') ως χ_m'' ως προς T σε πεδίο εντάσεως 3.5 G ταλαντούμενο σε συχνότητες από 50 – 1000 Hz σε εύρος θερμοκρασιών από 1.8 – 15 K για την ένωση $23 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.7

ΑΛΛΑ ΠΟΛΥΔΙΑΣΤΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ Mn

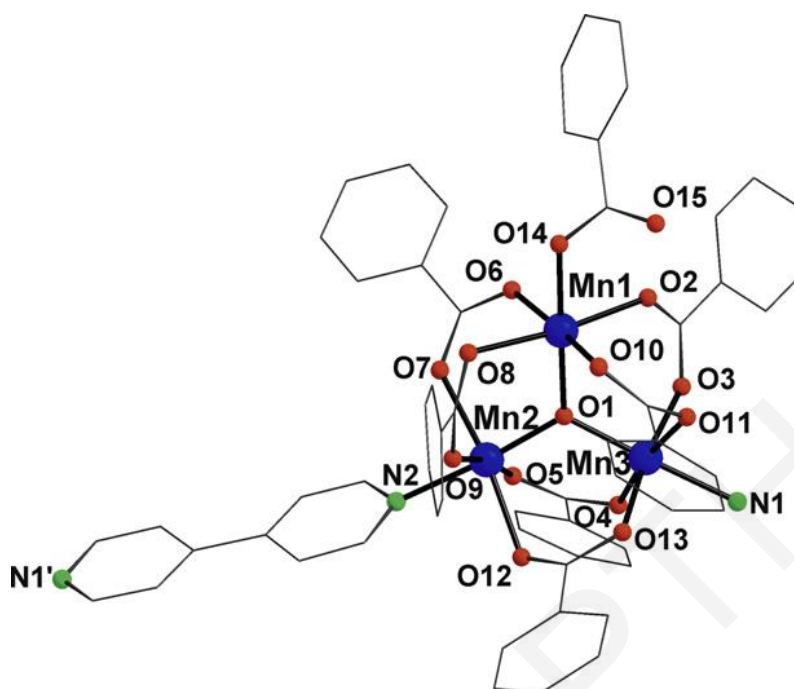
Στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφονται οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενός μονοδιάστατου και ενός δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης του Mn με τους υποκαταστάτες 4,4'-bipy και H₃mptl, το $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_7(4,4'\text{-bpy})]_n$ [24]_n και $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_4(\text{N}(\text{CN})_2)]_n$ [25]_n αντίστοιχα, καθώς και η περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων του πολυμερούς ένταξης [24]_n. Ο υποκαταστάτης 4,4'-bipy χρησιμοποιήθηκε διότι όπως έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία, μπορεί να οδηγήσει στη γεφύρωση μεταλλικών πλειάδων και στο σχηματισμό πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης.^[237, 244, 311]

Τέλος, ο λόγος για τον οποίο οι ενώσεις αυτές αναφέρονται σε ξεχωριστό κεφάλαιο είναι ότι τα δομικά χαρακτηριστικά τους ή/και οι υποκαταστάτες που περιέχουν δεν παρουσιάζουν κάποια ομοιότητα με αυτά των ενώσεων που προαναφέρθηκαν και γι' αυτό δεν ήταν δυνατή η ομαδοποίηση τους με κάποιες από τις ενώσεις που περιγράφηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια.

3.7.1 Χαρακτηρισμός του πολυμερούς [24]_n

Κρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της πολυμερούς ένωσης [24]_n καταδεικνύει ότι κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου I 2/a. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς αυτού είναι η τριπυρηνική πλειάδα $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_7]$ (σχήμα 3.7-1). Τα μεταλλικά κέντρα Mn του πολυμερούς [24]_n βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ όπως προκύπτει από υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.7-1), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.7-2) και ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης. Όλα τα μεταλλικά κέντρα Mn έχουν αριθμό ένταξης έξι και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης.



Σχήμα 3.7-1: Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[24]_n$ Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

Πίνακας 3.7-1: Αποτελέσματα BVS Mn για την ένωση $[24]_n$

	Ένωση $[24]_n$		
	Mn^{II}	Mn^{III}	Mn^{IV}
Mn1	3.10	<u>2.83</u>	2.98
Mn2	3.26	<u>3.01</u>	3.11
Mn3	3.21	<u>2.96</u>	3.07

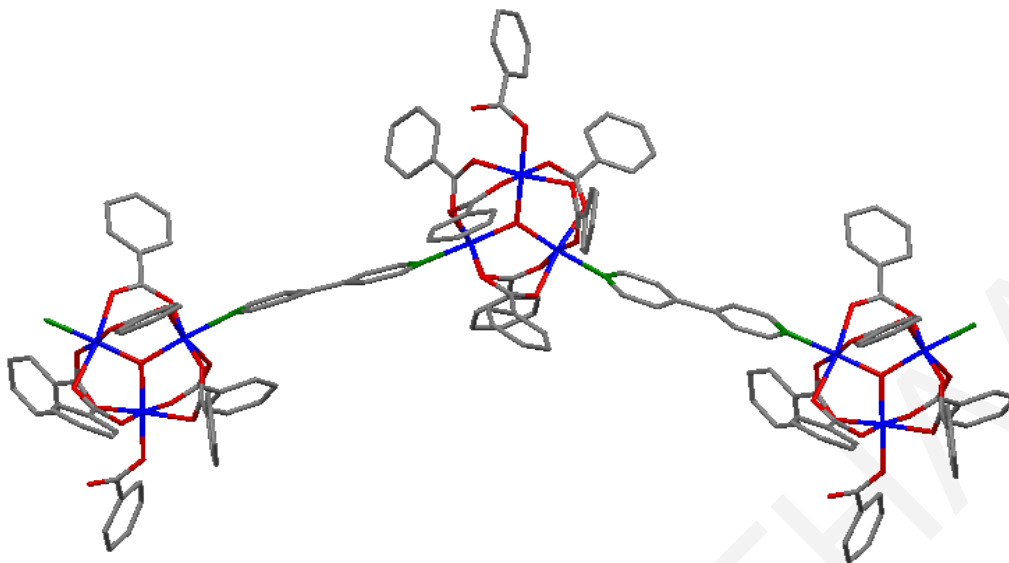
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.7-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [24]_n

Μήκη Δεσμών			
Mn1····Mn2	3.314(3)	Mn2 – O7	2.149(5)
Mn2····Mn3	3.241(3)	Mn2 – O1	1.871(4)
Mn3····Mn1	3.285(3)	Mn2– O12	2.183(5)
Mn1 – O14	1.918(5)	Mn2 – O9	1.905(4)
Mn1 – O10	1.936(5)	Mn3 – O1	1.874(4)
Mn1 – O1	1.938(4)	Mn3 – O13	1.920(4)
Mn1 – O6	2.007(5)	Mn3 – O3	1.959(4)
Mn1 – O2	2.164(4)	Mn3 – N1	2.081(5)
Mn1 – O8	2.185(4)	Mn3 – O4	2.158(4)
Mn2 – O5	1.940(4)	Mn3 – O11	2.169(4)
Mn2 – N2	2.091(5)		
Γωνίες Δεσμών			
O14–Mn1–O10	91.2(2)	O1–Mn1–O8	92.87(16)
N2–Mn2–O7	83.03(19)	O1–Mn3–O4	94.19(17)
O14–Mn1–O1	176.7(2)	O6–Mn1–O8	90.57(17)
O1–Mn2–O12	95.08(17)	O13–Mn3–O4	94.30(17)
O10–Mn1–O1	91.43(19)	O2–Mn1–O8	173.59(18)
O9–Mn2–O12	83.05(18)	O3–Mn3–O4	86.84(17)
O14–Mn1–O6	85.6(2)	O1–Mn2–O9	93.29(18)
O5–Mn2–O12	90.65(17)	N1–Mn3–O4	86.8(2)
O10–Mn1–O6	172.80(18)	O1–Mn2–O5	95.44(17)
N2–Mn2–O12	89.23(19)	O1–Mn3–O11	94.13(17)
O1–Mn1–O6	92.04(18)	O9–Mn2–O5	169.66(18)

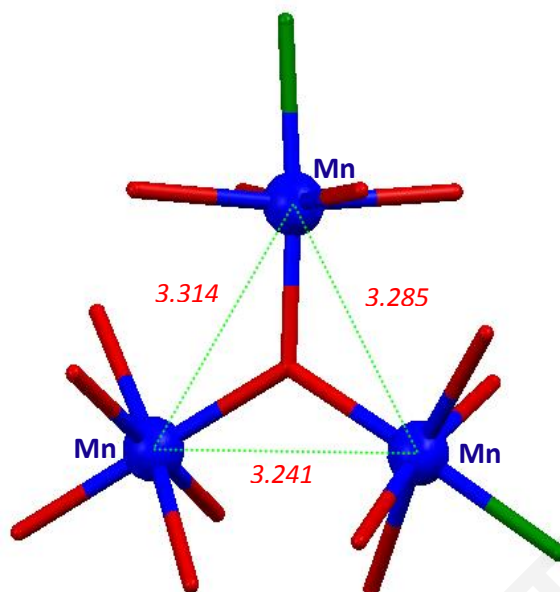
O7–Mn2–O12	172.25(16)	O13–Mn3–O11	85.29(17)
O14–Mn1–O2	85.99(18)	O1–Mn2–N2	175.4(2)
O1–Mn3–O13	94.34(17)	O3–Mn3–O11	92.43(17)
O10–Mn1–O2	101.61(19)	O9–Mn2–N2	85.7(2)
O1–Mn3–O3	93.56(17)	N1–Mn3–O11	84.87(19)
O1–Mn1–O2	91.52(15)	O5–Mn2–N2	86.00(19)
O13–Mn3–O3	171.91(18)	O4–Mn3–O11	171.67(17)
O6–Mn1–O2	84.61(17)	O1–Mn2–O7	92.65(18)
O1–Mn3–N1	178.36(19)	Mn2–O1–Mn3	119.85(19)
O14–Mn1–O8	89.43(18)	O9–Mn2–O7	96.05(19)
O13–Mn3–N1	86.9(2)	Mn2–O1–Mn1	120.9(2)
O10–Mn1–O	82.95(18)	O5–Mn2–O7	89.09(18)
O3–Mn3–N1	85.18(19)	Mn3–O1–Mn1	119.0(2)

Τα μεταλλικά κέντρα μαγγανίου της τριγωνικής οξοκεντρομένης επαναλαμβανόμενης μονάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_7]$ γεφυρώνονται από έξι βενζοϊκούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι ενταγμένοι κατά τρόπο *syn-syn* $\eta^1:\eta^1-\mu_2$. Τα μεταλλικά κέντρα Mn2 και Mn3 εντάσσονται με άτομα αζώτου που προέρχονται από δυο διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες 4,4'-bipy οι οποίοι ενώνουν τις τριπυρηνικές μονάδες μαγγανίου με τις γειτονικές τους οδηγώντας στο σχηματισμό πολυμερικής αλυσίδας (σχήμα 3.7-2). Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από έναν τερματικό βενζοϊκό υποκαταστάτη (ενταγμένος μονοδοντικά), ο οποίος εντάσσεται στο μεταλλικό κέντρο Mn1.



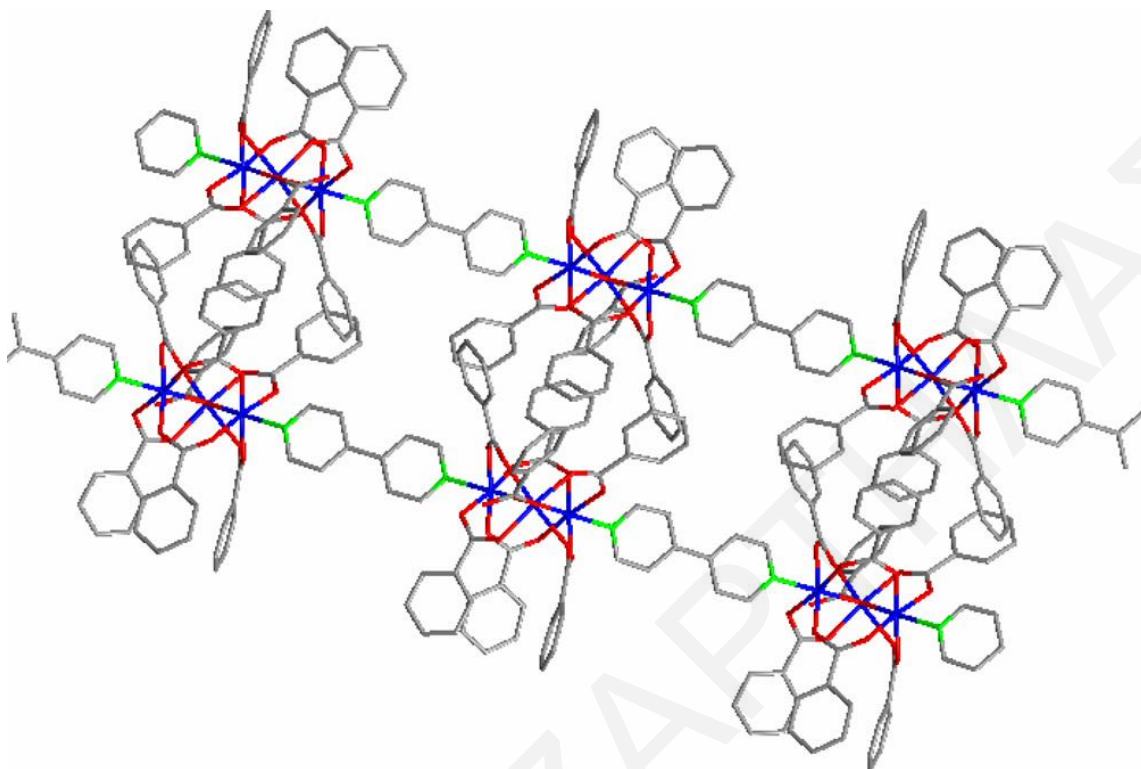
Σχήμα 3.7-2: Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος μιας μονοδιάστατης αλυσίδας του πολυμερούς ένταξης $[24]_n$ Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

Οι αποστάσεις Mn1···· Mn2, Mn1···· Mn3 και Mn2···· Mn3 είναι 3.314, 3.285 και 3.241Å αντίστοιχα υποδεικνύοντας ότι η επαναλαμβανόμενη μονάδα $[Mn_3O(PhCO_2)_7]$ είναι σκαλινό τρίγωνο όπως φαίνεται στο σχήμα **3.7-3**.



Σχήμα 3.7-3: Αναπαράσταση της γεωμετρίας του πυρήνα της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[24]_n$ όπου τονίζονται οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων Mn και ο σχηματισμός σκαλινού τριγώνου. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

Η κεντρική μ_3 -O γέφυρα βρίσκεται 0.054 Å πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία μεταλλικά κέντρα Mn. Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία είναι η μεγαλύτερη απόκλιση από το επίπεδο που έχει εμφανιστεί σε πυρήνα $[Mn_3O]^{7+}$, που έχει αναφερθεί για ένωση που περιέχει τη μονάδα $[Mn_3O(O_2CR)_6]^+$ και $[Mn_3O(O_2CR)_7]$ αν και είναι σημαντικά μικρότερη από την απόκλιση από το επίπεδο που παρατηρήθηκε στην ένωση $[Mn_3O(O_2CR)_3(mrko)_3]^+$ (όπου $mrkoH$ = μέθυλο 2-πυρίδυλο κετονοξίμη και $R = Me, Et, Ph$), όπου το O^{2-} είναι 0.29 Å πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία μεταλλικά κέντρα μαγγανίου.^[111, 247] Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7-4 οι μονοδιάστατες αλυσίδες της πολυμερούς ένωσης $[24]_n$ πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους και παρόλο που υπάρχει ένας αριθμός συγκρυσταλλομένων μορίων νερού δεν υπάρχουν σημαντικές διααλυσιδικές αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου. Οι αλυσίδες της πολυμερικής αυτής ένωσης συνδέονται σχηματίζοντας διδιάστατα δίκτυα μέσω π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των βενζοϊκών υποκαταστατών (η μικρότερη διααλυσιδική απόσταση $Mn \cdots Mn$ γειτονικών αλυσίδων είναι 7.589 Å).



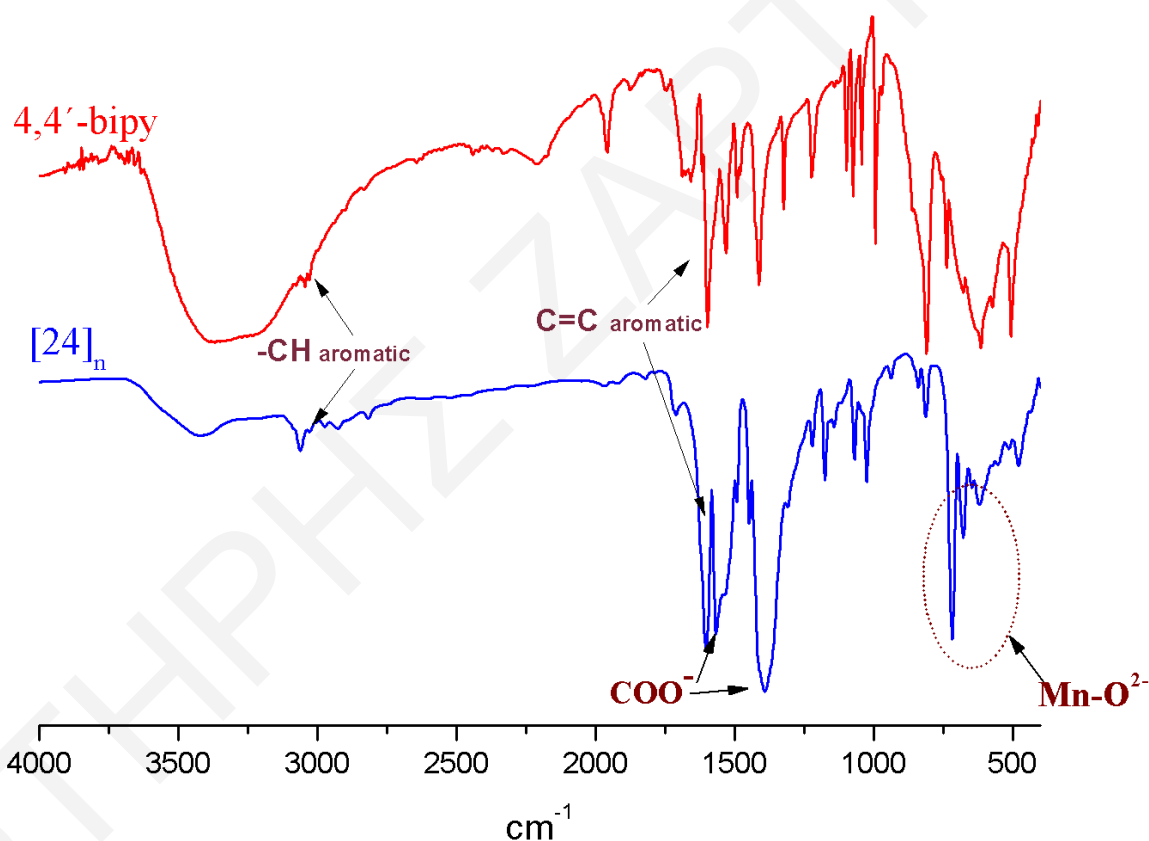
Σχήμα 3.7-4: Σχηματική αναπαράσταση δυο γειτονικών αλυσίδων της ένωσης $[24]_n$ στην οποία τονίζεται η ύπαρξη π...π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φαινυλομάδων των βενζοϊκών υποκαταστατών. Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

Παρά το γεγονός ότι οι $[Mn^{III}_3O(O_2CR)_7]$ είναι αρκετά συνηθισμένες ενώσεις στη χημεία του Mn δεν έχουν ξαναεμφανιστεί σε πολυμερή ένταξης. Από όσο γνωρίζουμε τη στιγμή της σύνθεσης και δημοσίευσης της συγκεκριμένης ένωσης υπήρχε στη βιβλιογραφία μόνο ένα παράδειγμα ένωσης που είχε τη $[Mn_3O(O_2CR)_6]$ επαναλαμβανόμενη μονάδα.^[122] Συνεπώς, η ένωση αυτή είναι πρωτότυπη και η απομόνωσή της αποδεικνύει ότι η μονάδα $[Mn_3O(O_2CR)_7]$ μπορεί να αποτελέσει ένα πολύτιμο δομικό λίθο για την απομόνωσή πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης.

Φάσμα Υπερύθρου

Στο σχήμα 3.7-5 φαίνεται το φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης $[24]_n$ σε αντιπαραβολή με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη 4,4'-bipy.

Στην περιοχή $3044\text{ cm}^{-1} - 3017\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι πολύ ασθενείς δονήσεις τάσης που απιδίδονται στους δεσμούς $-\text{CH}$ του υποκαταστάτη 4,4'-bipy. Στο φάσμα της ένωσης $[\mathbf{24}]_n$ εμφανίζονται στην ίδια περίπου περιοχή ($3058 - 3017\text{ cm}^{-1}$) και αποδίδονται στις ομάδες $\text{C} - \text{H}$ της 4,4'-bipy και των βενζοϊκών υποκαταστατών. Επίσης, στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 1564 και 1393 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των ενταγμένων βενζοϊκών υποκαταστατών. Τέλος, στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[\mathbf{24}]_n$ υπάρχουν ταινίες απορρόφησης στους $712, 668, 615\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στους δεσμούς $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}$.

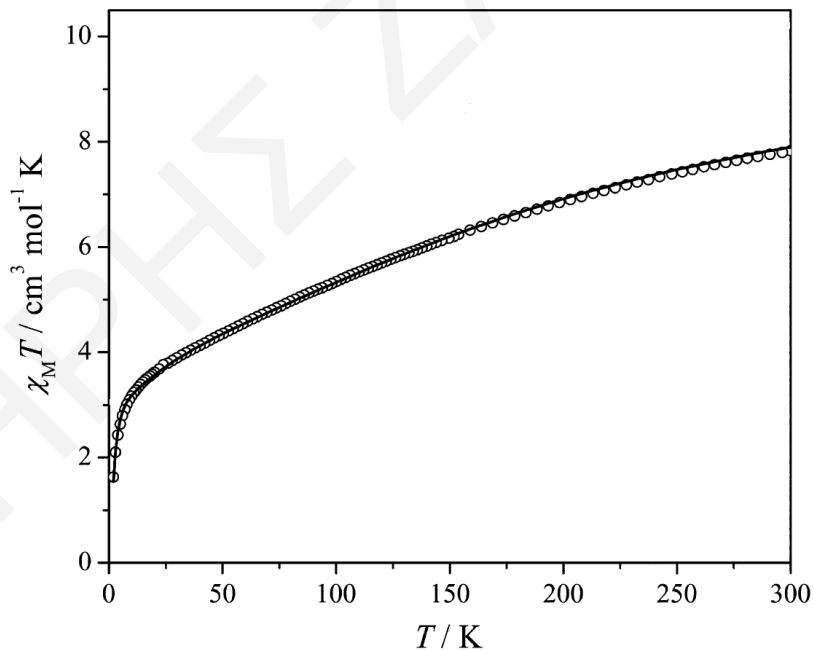


Σχήμα 3.7-5: Φάσματα υπέρυθρου του υποκαταστάτη 4,4'-bipy και του συμπλόκου $[\mathbf{24}]_n$.

Μαγνητικές Ιδιότητες

DC μαγνητικές μελέτες έγιναν σε πολυκρυσταλλικό δείγμα του πολυμερούς ένταξης $[24 \cdot 6H_2O]_n$ σε πεδίο έντασης 0.5 T και σε εύρος θερμοκρασιών 2.0 – 300 K. Τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν αναπαριστούνται στο διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (σχήμα 3.7-6).^[237]

Η τιμή του $\chi_m T$ στους 300 K είναι $7.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και είναι αρκετά χαμηλή σε σύγκριση με την τιμή του $\chi_m T$ που προβλέπεται για τρία μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($S = 2$) ($9.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2$). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, η οποία επιβεβαιώνεται και από τη συνεχή μείωση της τιμής του $\chi_m T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 30 K. Σε θερμοκρασίες πιο κάτω από 30 K η μείωση της τιμής του $\chi_m T$ είναι πιο απότομη φθάνοντας τα $1.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Αυτή η απότομη πτώση αποδίδεται στα φαινόμενα σχάσης σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο (ZFS) των ιόντων Mn^{III} , καθώς και σε αντισιδηρομαγνητικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 3.7-6: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_m T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το πολυμερές $[24 \cdot 6H_2O]_n$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.5 T.

Η ερμηνεία της μαγνητικής συμπεριφοράς της τριγωνικής επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς ένταξης $[24 \cdot 6H_2O]_n$ απαιτεί την θεώρηση τριγωνικής τοπολογίας

σπιν και πιο συγκεκριμένα ενός ισοσκελούς τριγώνου ($J = J_{12} = J_{13}$, $J' = J_{23}$). Επιπρόσθετα, πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι παράμετροι σχάσης μοναδικού ιόντος σε μηδενικό πεδίο για τα τρία μεταλλικά κέντρα Mn^{III} εφόσον είναι γνωστό ότι τα ιόντα Mn^{III} παρουσιάζουν σημαντική ανισοτροπία. Επιπλέον, την πολυπλοκότητα της μαγνητικής μελέτης του συστήματος αυτού αυξάνουν οι αλληλεπιδράσεις των $[Mn_3O]^{7+}$ μονάδων στην ίδια αλυσίδα αλλά και οι αλληλεπιδράσεις των μονάδων αυτών μεταξύ γειτονικών αλυσίδων οι οποίες σχηματίζουν δισδιάστατα φύλλα μέσω π-π αλληλεπιδράσεων.^[237] Για αυτούς τους λόγους υιοθετήθηκε ένα απλούστερο μοντέλο αποτελούμενο από τρία $S = 2$ σπινς σε τριγωνική τοπολογία. Έτσι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων απέδωσε δυο σύνολα λύσεων (J, J'), ένα με $J > J'$ και ένα με $J < J'$. Αυτού του είδους η συμπεριφορά είναι παρόμοια με άλλες σειρές τριπυρηνικών ενώσεων Fe^{III} , Cr^{III} ^[312-315] και Mn^{III} ^[316] των οποίων τα μαγνητικά δεδομένα μπορούν να περιγραφούν από δυο σύνολα J και J' . Σε κάθε περίπτωση η συμπερίληψη της παραμέτρου D , σύνηθες για ιόντα Mn^{III} , ήταν αναγκαία για την αναπαραγωγή της συμπεριφοράς τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Χωρίς να συμπεριληφθεί αυτή η παράμετρος, η μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης $[24 \cdot 6H_2O]_n$ δύσκολα αναπαραγόταν κάτω από τους 20 K.

Οι προσομοιώσεις που ελήφθησαν με $D > 0$ ήταν καλύτερες από αυτές με $D < 0$. Λαμβάνοντας υπόψιν την διαμοριακή αλληλεπίδραση συσχέτισης zJ μεταξύ των Mn , οδήγησε σε σημαντική καλυτέρευση της ποιότητας των προσομοιώσεων. Παρόλα αυτά, οι προκύπτουσες τιμές g είναι ασυνήθιστα υψηλές πιθανόν λόγω της συσχέτισης των δυο παραμέτρων. Το γεγονός αυτό και επιπρόσθετα το μικρό μέγεθος της παραμέτρου zJ οδήγησε στο να αγνοούμε τελικά αυτή την παράμετρο (τη zJ). Έτσι, η αντίστοιχη χαμιλτονιανή για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων είναι η $\hat{H} = -2[J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) + J'\hat{S}_1\hat{S}_3] + D(\hat{S}_{z1}^2 + \hat{S}_{z2}^2 + \hat{S}_{z3}^2)$ η οποία οδήγησε σε δυο λύσεις: Α) $J = 2.8 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -22.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.16$, $D = 5.8 \text{ cm}^{-1}$ και Β) $J = -22.2 \text{ cm}^{-1}$, $J' = 2.6 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.16$, $D = 5.8 \text{ cm}^{-1}$ όπου και οι δυο λύσεις οδηγούν σε τιμή σπιν $S = 2$ στη βασική κατάσταση των επαναλαμβανόμενων τριπυρηνικών μονάδων της ένωσης $[24 \cdot 6H_2O]_n$.

3.7.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [25]_nΚρυσταλλική δομή

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [25]_n φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα πολυμερές το οποίο κρυσταλλώνει στην ομάδα χώρου C2/c. Οι οξειδωτικές βαθμίδες των μεταλλικών κέντρων προκύπτουν από υπολογισμούς BVS^[249, 250] (πίνακας 3.7-3), την ισοστάθμιση φορτίου και από άλλες μετρικές παραμέτρους. Στον πίνακα 3.7-4 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών που αφορούν το πολυμερές ένταξης [25]_n.

Πίνακας 3.7-3: Αποτελέσματα BVS Mn για το δισδιάστατο πολυμερές [25]_n

	Ένωση [25] _n		
	Mn ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{IV}
Mn1	3.43	<u>3.14</u>	3.29
Mn2	<u>1.99</u>	1.83	1.92
Mn3	3.27	<u>3.01</u>	3.13

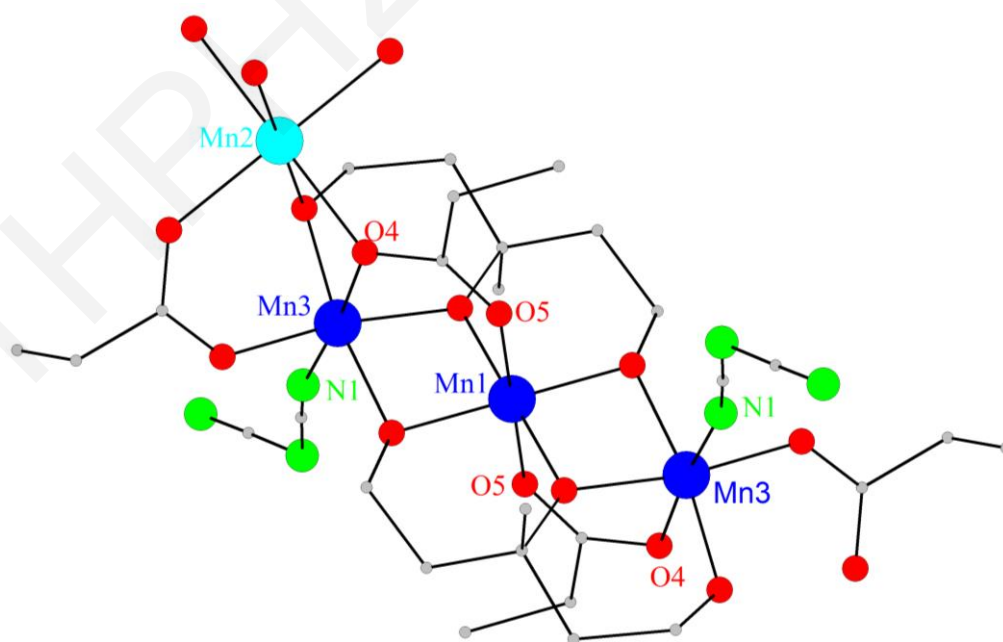
^aΗ υπογραμμισμένη τιμή είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στο φορτίο για το οποίο υπολογίστηκε. Η οξειδωτική κατάσταση είναι αυτή που βρίσκεται πιο κοντά στην υπογραμμισμένη τιμή

Πίνακας 3.7-4 : Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [25]_n

Μήκη Δεσμών			
Mn(1)-Mn(3)	2.898(13)	Mn(2)-O(4)	2.192(4)
Mn(2)-Mn(3)	3.199(15)	Mn(3)-O(6)	1.873(4)
Mn(1)-O(1)	1.888(3)	Mn(3)-O(10)	1.929(4)
Mn(1) -O(8)	1.890(3)	Mn(3)-O(8)	1.952(4)
Mn(1)-O(5)	2.227(4)	Mn(3)-N(1)	2.189(5)
Mn(2)-O(9)	2.160(4)	Mn(3)-O(4)	2.275(4)
Mn(2)-O(6)	2.188(4)		
Γωνίες Δεσμών			
O(1)-Mn(1)-O(1)	179.9(1)	O(6)-Mn(2)-O(4)	103.1(13)

O(1)-Mn(1)-O(8)	81.4(14)	O(9)-Mn(2)-O(4)	87.5(14)
O(1)-Mn(1)-O(8)	98.6(14)	O(9)-Mn(2)-O(4)	92.5(14)
O(1)-Mn(1)-O(8)	81.4(14)	O(6)-Mn(2)-O(4)	103.1(13)
O(8)-Mn(1)-O(8)	180.0(8)	O(6)-Mn(2)-O(4)	76.9(13)
O(1)-Mn(1)-O(5)	90.8(14)	O(4)-Mn(2)-O(4)	180.0
O(1)-Mn(1)-O(5)	89.2(14)	O(10)-Mn(3)-O(8)	91.9(16)
O(8)-Mn(1)-O(5)	91.2(15)	O(1)-Mn(3)-O(8)	78.8(14)
O(5)-Mn(1)-O(5)	179.9(1)	O(6)-Mn(3)-N(1)	95.2(17)
O(9)-Mn(2)-O(9)	180.0(18)	O(10)-Mn(3)-N(1)	89.4(18)
O(9)-Mn(2)-O(6)	95.9(15)	O(1)-Mn(3)-N(1)	91.2(17)
O(9)-Mn(2)-O(6)	84.0(14)	O(8)-Mn(3)-N(1)	92.3(17)
O(9)-Mn(2)-O(6)	95.9(15)	O(6)-Mn(3)-O(4)	81.5(15)
O(6)-Mn(2)-O(6)	95.9(15)	O(10)-Mn(3)-O(4)	88.6(15)
O(9)-Mn(2)-O(4)	92.5(14)	O(1)-Mn(3)-O(4)	91.3(14)
O(9)-Mn(2)-O(4)	87.5(14)	O(8)-Mn(3)-O(4)	91.3(14)
O(6)-Mn(2)-O(4)	76.9(13)	N(1)-Mn(3)-O(4)	175.9(18)

Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς ένταξης $[25]_n$ φαίνεται στο σχήμα 3.7-7.

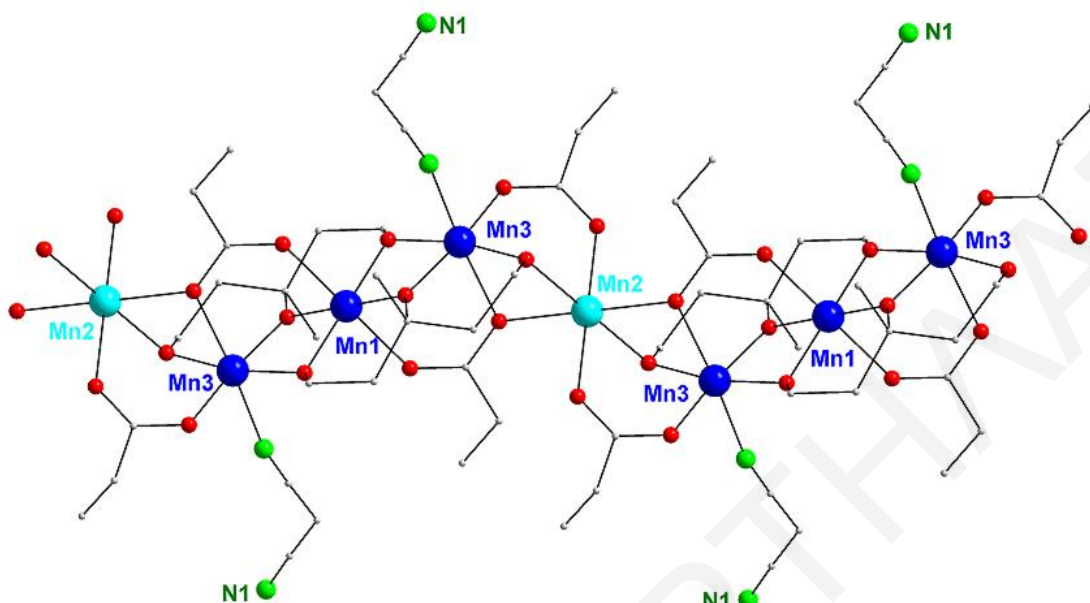


Σχήμα 3.7-7: Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς $[25]_n$.

Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

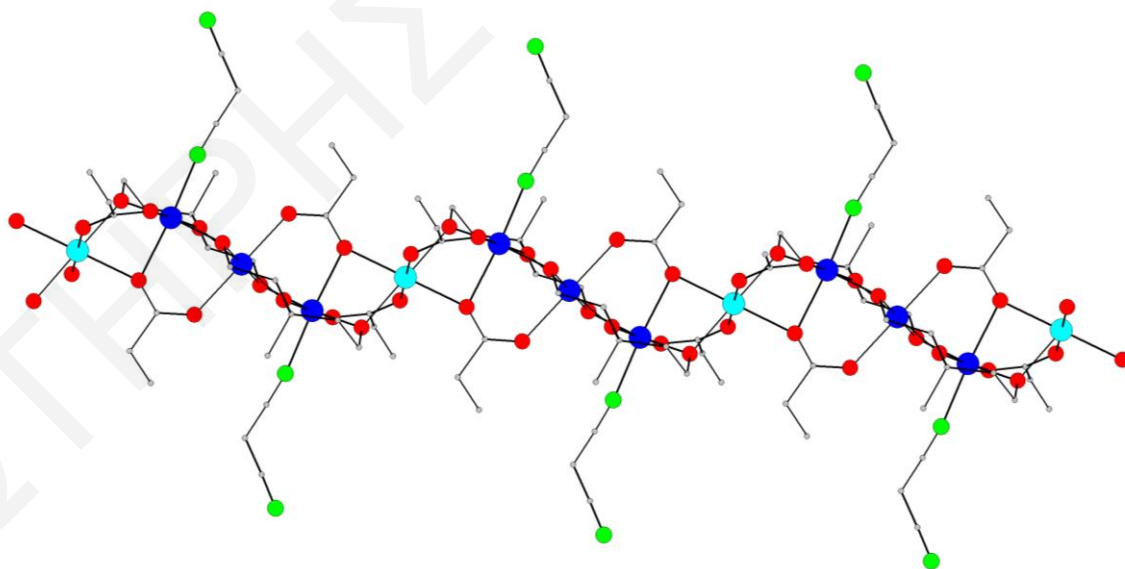
Όπως φαίνεται από το πιο πάνω σχήμα η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[25]_n$ διαθέτει τέσσερα μεταλλικά κέντρα Mn, τρία στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ και ένα στην οξειδωτική βαθμίδα 2+. Τα μεταλλικά κέντρα μαγγανίου γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δυο μορίων υποκαταστάτη H_3mptl τα οποία εντάσσονται κατά τρόπο $\eta^2:\eta^2:\eta^2-\mu_4$. Επίσης, υπάρχουν ενταγμένοι και τέσσερις προπιονικοί υποκαταστάτες οι οποίοι συμβάλουν στη γεφύρωση των τεσσάρων μεταλλικών κέντρων μεταξύ τους. Οι δυο $mptl^{3-}$ υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα ιόντα Mn2, Mn3 και Mn1, όπου βρίσκονται είτε στην ίδια (ο ένας υποκαταστάτης), είτε σε γειτονικές Mn₄ μονάδες (ο δεύτερος υποκαταστάτης). Οι δυο από τους προπιονικούς υποκαταστάτες γεφυρώνουν δυο ιόντα Mn με το συνήθη τρόπο $\eta^1:\eta^1-\mu_2$ ενώ οι άλλοι δυο γεφυρώνουν τρία ιόντα Mn ($\eta^2:\eta^1-\mu_3$). Συγκεκριμένα οι δυο πρώτοι προπιονικοί υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα ιόντα Mn2 και Mn3 της ίδιας Mn₄ μονάδας καθώς και γειτονικών Mn₄ μονάδων. Οι άλλοι δυο προπιονικοί υποκαταστάτες γεφυρώνουν ιόντα Mn2, Mn3, και Mn1 τόσο της ίδιας (ο ένας υποκαταστάτης), όσο και γειτονικών Mn₄ μονάδων (ο δεύτερος). Έτσι λοιπόν οι γειτονικές Mn₄ μονάδες γεφυρώνονται μέσω μιας μ -OR ομάδας ενός $mptl^{3-}$ υποκαταστάτη και δυο καρβοξυλικών υποκαταστατών (ενός $\eta^1:\eta^1-\mu_2$ και ενός $\eta^2:\eta^1-\mu_3$) οδηγώντας στον πολυμερισμό της ένωσης προς μια κατεύθυνση (σχήμα 3.7-8). Όλα τα μεταλλικά κέντρα Mn έχουν αριθμό ένταξης έξι και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Ο πολυμερισμός της ένωσης στη δεύτερη κατεύθυνση προς σχηματισμό του 2-D πολυμερούς ένταξης επιτυγχάνεται μέσω ενός ιόντος $[N(CN)_2]^-$ το οποίο γεφυρώνει τα δυο ιόντα Mn3 κάθε Mn₄ μονάδας με τα συμμετρικά ισοδύναμα ιόντα. Τα τρία ιόντα Mn³⁺ (Mn3 και Mn1) της Mn₄ επαναλαμβανόμενης μονάδας είναι γραμμικά μεταξύ τους (η γωνία Mn3 – Mn1 – Mn3 είναι 180 °) και αυτό πιθανά να συμβαίνει διότι αυτά τα τρία ιόντα γεφυρώνονται από δυο $mptl^{3-}$ οι οποίοι ευνοούν γραμμικές διευθετήσεις των μεταλλοϊόντων. Οι άξονες Jahn – Teller παραμόρφωσης είναι παράλληλοι μεταξύ τους και είναι κάθετοι στο επίπεδο που ορίζεται από τις τέσσερις RO⁻ ομάδες του $mptl^{3-}$ υποκαταστάτη.

Μια προσεκτική εξέταση στο χώρο φανερώνει ότι το 2-D πολυμερές της $[25]_n$ αποτελείται από zig-zag αλυσίδες (σχήμα 3.7-9) οι οποίες ενώνονται με ιόντα $[N(CN)_2]^-$ και οδηγούν στο διδιάστατο πολυμερές ένταξης (σχήμα 3.7-10). Η εξέταση αυτή έδειξε παρά το γεγονός ότι υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου εντός της κάθε αλυσίδας, αυτοί δεν επεκτείνονται στη δεύτερη ή στην τρίτη διάσταση.

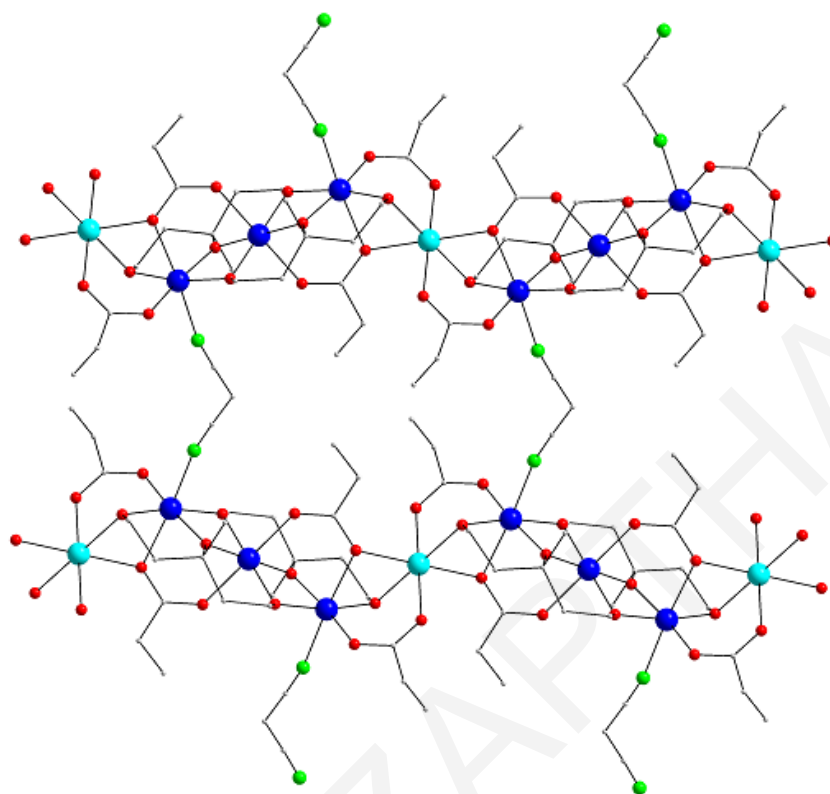


Σχήμα 3.7-8: Σχηματική αναπαράσταση τμήματος της αλυσίδας του πολυμερούς [25]_n.

Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.



Σχήμα 3.7-9 Αναπαράσταση τμήματος μιας αλυσίδας του πολυμερούς [25]_n στην οποία τονίζεται η zig – zag διεύθυνση των ιόντων Mn. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.



Σχήμα 3.7-10: Τμήμα του δισδιάστατου πλέγματος της πολυμερούς ένωσης $[25]_n$. Mn^{III} μπλε, Mn^{II} γαλάζιο, O κόκκινο, C γκριζο, N πράσινο.

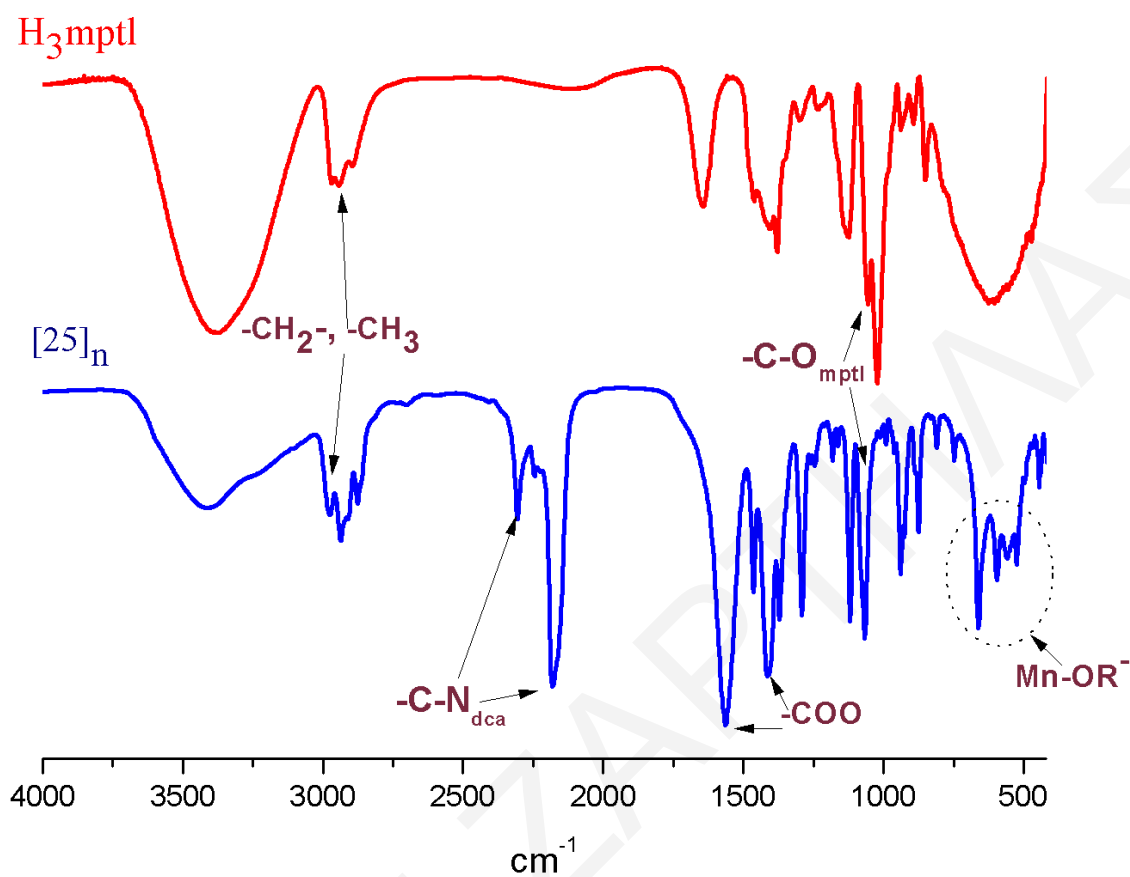
Εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση αποκάλυψε ότι δεν έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα πολυμερή ένταξης τα οποία να αποτελούνται από γραμμικές Mn_3^{III} μονάδες που να συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός τέταρτου ιόντος Mn^{II} . Κατά συνέπεια, η ένωση $[25]_n$ είναι το πρώτο παράδειγμα που παρουσιάζει τέτοια μεταλλική τοπολογία γεγονός που το καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρον. Να σημειωθεί ότι έχουν δημοσιευθεί ενώσεις που να αποτελούνται από τριγωνικές Mn_3^{III} μονάδες γεφυρωμένες μέσω Mn^{II} ιόντων ^[237], ενώ υπήρχε βιβλιογραφικό κενό για αντίστοιχες που να περιέχουν γραμμικές τριπυρηνικές μονάδες. Γενικά, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενώσεων και ιδιαίτερα πολυμερών ένταξης που περιέχουν μεγάλο αριθμό ιόντων Mn^{III} και πρωτότυπη τοπολογία των μεταλλικών κέντρων, όπως η $[25]_n$, αποτελεί ερευνητική θεματολογία αιχμής στην Ανόργανη Χημεία. Τέτοιες ενώσεις που περιέχουν μεγάλο αριθμό ανισοτροπικών ιόντων (όπως τα ιόντα Mn^{III}) είναι πιθανόν να εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και να συμπεριφέρονται ως μαγνήτες μοναδικού μορίου ή μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας.

Φάσμα Υπερύθρου

Στο σχήμα **3.7-11** φαίνεται το φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς ένταξης $[25]_n$ σε αντιπαραβολή με το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_3mptl .

Στην περιοχή $2966\text{ cm}^{-1} - 2891\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσης που αποδίδονται στους δεσμούς $-CH_3$, $-CH_2-$ ομάδων του υποκαταστάτη H_3mptl , ενώ στο φάσμα της ένωσης $[25]_n$ οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στην περιοχή $2989 - 2865\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδονται στις ομάδες $-CH_3$, $-CH_2-$ του υποκαταστάτη $mptl^{3-}$ αλλά και των προπιονικών υποκαταστατών. Επίσης, στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης εμφανίζονται δυο ταινίες απορρόφησης, στους 1559 και 1408 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στη αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης των καρβοξυλικών ομάδων των ενταγμένων προπιονικών υποκαταστατών. Οι ταινίες στους 2184 cm^{-1} και 2304 cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση τάσης των δεσμών $-C-N^{[317, 318]}$ των ανιόντων δικυαναμιδίου της ένωσης. Στο φάσμα του υποκαταστάτη H_3mptl εμφανίζεται μια κορυφή στους 1058 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού $-C-OR^-$, ενώ στο φάσμα του πολυμερούς η κορυφή αυτού του δεσμού βρίσκεται στους 1075 cm^{-1} .

Τέλος στο φάσμα του πολυμερούς ένταξης $[25]_n$ υπάρχουν ταινίες απορρόφησης στους $661, 593, 518\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στους δεσμούς $Mn^{n+}-OR^-$. ($n=2,3$).



Σχήμα 3.7-11: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη H_3mptl και της ένωσης $[25]_n$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή περιγράφεται η σύνθεση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός μιας σειράς ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών ενώσεων Mn και Mn/M (M = 3d ή 4f μεταλλοϊόν) αντίστοιχα από τη χρήση των υποκαταστατών 3-μεθυλ-1,3,5-πενταντριόλη (**H₃mp₃tl**), 1,2,4-βουταντριόλη (**H₃bt₁l**) και 4,4'-διπυριδίνη (**4,4'-bipy**). Από αυτή τη μελέτη, έγινε δυνατή η σύνθεση 25 νέων ενώσεων (πίνακας **4-1**) με διάφορες τοπολογίες (αρκετές από αυτές είναι πρωτότυπες) και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Οι αλειφατικές τριόλες που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή αυτή παρουσιάζουν ομοιότητες με τριόλες που χρησιμοποιήθηκαν στη χημεία μεταλλικών πλειάδων, αλλά και κάποιες πολύ σημαντικές διαφορές. Η αλειφατική τριόλη H₃mp₃tl έχει χρησιμοποιηθεί ελάχιστα στη σύνθεση νέων συμπλόκων. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μόνο μια Mn₁₀-πλειάδα [Mn^{III}₆Mn^{II}₄(μ₃-O)₄(Hmp₃tl)₆(μ₃-N₃)₃(μ₃-Br)(Br)](N₃)_{0.7}(Br)_{0.3}·3MeCN·2MeOH η οποία τονίζεται ότι δημοσιεύθηκε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διδακτορικής αυτής διατριβής (όταν ξεκίνησε η εργασία αυτή δεν υπήρχε καμία ένωση με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη). Επίσης, μέχρι σήμερα δεν έχει δημοσιευθεί καμία ένωση με τον υποκαταστάτη H₃bt₁l και αυτό το γεγονός καθιστά την παρούσα διατριβή ως την πρώτη συστηματική μελέτη της Χημείας ένταξης των υποκαταστατών αυτών. Τέλος πραγματοποιήθηκε χρήση του υποκαταστάτη 4,4'-bipy, ο οποίος έχει τη δυνατότητα γεφύρωσης πολυμεταλλικών πλειάδων προς σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων.

Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες αποδείχθηκε ότι έχουν μια ιδιαίτερα πλούσια χημεία ένταξης με 3d και 3d/4f μεταλλοϊόντα μετάπτωσης. Συγκεκριμένα, οδήγησαν σε μόνο- ή δισδιάστατα πολυμερή ένταξης και νέες υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις με ενδιαφέρουσες δομικές τοπολογίες (τροχού, πλέγματος, κλπ), αρκετές από τις οποίες είναι πρωτότυπες. Η ικανότητα των υποκαταστατών αυτών να οδηγούν σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις ή/και πολυμερή ένταξης οφείλεται κυρίως στην ύπαρξη του αλκόξυ ατόμου O το οποίο είναι άριστος γεφυρωτικός υποκαταστάτης ικανός να συνδέει δύο ή περισσότερα μεταλλοϊόντα. Επιπλέον, είναι σκληρή βάση και μπορεί να σταθεροποιήσει μεταλλοϊόντα σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες όπως το Mn³⁺ και τα ιόντα λανθανιδίων, κάτι που είναι επιθυμητό για τη σύνθεση ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Οι ενώσεις που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ταξινομήθηκαν σε έξι κατηγορίες με βάση τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- I. Μεταλλικές πλειάδες του Mn που περιέχουν τον υποκαταστάτη H₃mptl
- II. Μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης του Mn που αποτελούνται από Mn^{III}₂Mn^{II}₂ γραμμικές τετραπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες
- III. Μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης του Mn που αποτελούνται από Mn^{III}₂Mn^{II} γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες
- IV. Ετερομεταλλικά Mn/4f μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης αποτελούμενα από Mn^{III}₂Ln γραμμικές τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες
- V. Ετερομεταλλικές Mn/Cu ενώσεις με τους υποκαταστάτες H₃mptl και H₃btl
- VI. Άλλα πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης του Mn

Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.

Τύπος Ένωσης	A/A
(NMe ₄) ⁺ ₂ [Mn ^{III} ₁₃ Mn ^{IV} ₂ (μ ₃ -O) ₁₀ (μ ₂ -OH) ₂ (mptl) ₄ (hmmbd) ₂ (O ₂ CC(Me) ₃) ₈ (py) ₂] ⁻ [H(O ₂ CC(Me) ₃) ₂] ⁻	[1]
[Mn ^{III} ₆ Mn ^{II} ₆ (mptl) ₆ (O ₂ CMe) ₁₂ (py) ₆]	[2]
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CMe) ₂ (N ₃) ₂ (MeOH) ₄] _n	[3] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CMe) ₂ (Cl) ₂ (MeOH) ₄] _n	[4] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CEt) ₂ (N ₃) ₂ (MeOH) ₄] _n	[5] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CEt) ₂ (OCN) ₂ (MeOH) ₄] _n	[6] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CPh) ₂ (MeOH) ₂] _n	[7] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CEt)Br(H ₂ O) ₃] _n	[8] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CPh) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	[9] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CEt)(NO ₃)(MeOH) ₂] _n	[10] _n
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} ₂ (mptl) ₂ (O ₂ CEt) ₂ (MeOH) ₂] _n	[11] _n

$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Na}_2(\text{mptl})_4(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$	[12] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Na}_2(\text{mptl})_6(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{ClO}_4)_2(\text{MeOH})_6]_n$	[13] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[14] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Nd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[15] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[16] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Nd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[17] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Sm}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[18] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]_n$	[19] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{La}^{\text{III}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_2(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_3]_n$	[20] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{Hmptl})_4(\text{Cl})_6(\text{MeOH})_2]_n$	[21] _n
$\{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Hmptl})_2(\text{NO}_3)_4]^- \}$	[22]
$[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-Cl})_{10}(\text{btl})_2(\text{Hbtl})_2(\text{py})_2(\text{MeOH})_2]$	[23]
$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CPh})_7(4,4'\text{-bpy})]_n$	[24] _n
$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CEt})_4(\text{N}(\text{CN})_2)]_n$	[25] _n

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει 2 νέες πλειάδες του Mn με τον υποκαταστάτη H₃mptl. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [1] μπορεί να θεωρηθεί ως μέρος ενός στρώματος με δομή τύπου CdI₂ και αποτελείται από δεκαέξι οξοκεντρωμένες τριγωνικές Mn₃O υπομονάδες οι οποίες μοιράζονται τις πλευρές τους. Η ένωση [1] αποτελεί σπάνιο παράδειγμα πολυμεταλλικής πλειάδας η οποία περιέχει υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας Mn^{III/IV} –O²⁻ δομικό πυρήνα τύπου πλέγματος και επιδεικνύει μια νέα τοπολογία για δεκαπενταπυρηνικές πλειάδες. Η ένωση [2] αποτελεί το πρώτο παράδειγμα δωδεκαπυρηνικής πλειάδας του Mn με τοπολογία τροχού αποτελούμενου από εναλλασσόμενες δομικές μονάδες Mn^{II}₂ και Mn^{III}₂. Η μαγνητική μελέτη της ένωσης [1] φανέρωσε θεμελιώδη κατάσταση σπιν, S_T = 6 και μαγνητική συμπεριφορά που υποδηλώνει ότι στο μόριο επικρατούν ανταγωνιζόμενες σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η μαγνητική μελέτη για την ένωση [2] φανέρωσε

ότι στο μόριο επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων και διαμαγνητική κατάσταση σπιν.

Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τέσσερα νέα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης με γενικό μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{mptl})_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{L})_2(\text{MeOH})_4]_n$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{N}_3^-$ [3]_n, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{L} = \text{Cl}$ [4]_n, $\text{R} = \text{Et}$, $\text{L} = \text{N}_3^-$ [5]_n, $\text{R} = \text{Et}$, $\text{L} = \text{OCN}^-$ [6]_n). Τα πολυμερή [3]_n - [6]_n αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες Mn₄ μονάδες που ενώνονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών N₃⁻, Cl⁻ ή OCN⁻ προς σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων που διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους. Οι Mn₄ επαναλαμβανόμενες μονάδες παρουσιάζουν γραμμική διευθέτηση των ιόντων Mn, με τα δυο εξωτερικά και τα δυο εσωτερικά ιόντα Mn να βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα +2 και +3 αντίστοιχα. Τα πολυμερή [3]_n - [6]_n αντιπροσωπεύουν τα αρχικά παραδείγματα πολυμερών ενώσεων που βασίζονται σε γραμμικές τετραπυρηνικές μονάδες. Dc μαγνητικές μελέτες αποκάλυψαν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων σε αυτή την κατηγορία ενώσεων που οδηγούν σε διαμαγνητική κατάσταση σπιν S_T = 0.

Στην τρίτη κατηγορία περιλαμβάνονται τα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης [7]_n - [13]_n τα οποία αποτελούνται από τριπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου Mn^{III}₂Mn^{II}. Τα πολυμερή ένταξης [7]_n - [11]_n, [12]_n και [13]_n περιλαμβάνουν μια, δυο και τρεις, αντίστοιχα, τριπυρηνικές Mn^{III}₂Mn^{II} μονάδες στην επαναλαμβανόμενη μονάδα τους. Επίσης, τα πολυμερή ένταξης [12]_n και [13]_n περιέχουν δυο ιόντα Na⁺ τοποθετημένα ένα πάνω και ένα κάτω από τις Mn^{III}₄Mn^{II}₂ και Mn^{III}₆Mn^{II}₃ μονάδες. Οι αλυσίδες του πολυμερούς ένταξης [13]_n γεφυρώνονται μέσω δυο ατόμων O δυο ClO₄⁻ υποκαταστατών μέσω δυο ιόντων Na⁺ προς το σχηματισμό δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης. Dc μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν για το πολυμερές ένταξης [11]_n έδειξαν την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών - σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και επίσης ότι η επαναλαμβανόμενη μονάδα του [Mn^{III}₂Mn^{II}] έχει σπιν στη βασική κατάσταση S_T = 5/2. Μετρήσεις της μαγνήτισης M/N_{μB} ως προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου έδειξαν συνεχή αύξηση της ανηγμένης μαγνήτισης και αυτό οφείλεται είτε στην ύπαρξη υψηλής μαγνητικής ανισοτροπίας (λόγω των ιόντων Mn^{III}) ή/και στην ύπαρξη χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων. Τέλος, ac μελέτες που έγιναν για το πολυμερές ένταξης [11]_n έδειξαν ac σήματα εξαρτώμενα από τη συχνότητα του πεδίου στα «εντός» και «εκτός φάσεως» διαγράμματα και άρα αργή χαλάρωση της μαγνήτισης κάτι που αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας. Το πολυμερές ένταξης [11]_n είναι ο πρώτος MMA που αποτελείται από γραμμικές Mn_x (x>2)

επαναλαμβανόμενες μονάδες και η διαπίστωση ότι ένα τόσο απλό σύστημα εμφανίζει συμπεριφορά MMA έδωσε την ευκαιρία να μελετηθούν σε βάθος οι μαγνητικές του ιδιότητες κάτι που είναι αρκετά σπάνιο για MMA του Mn που περιλαμβάνει εύκαμπτους υποκαταστάτες. Dc μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι και το πολυμερές ένταξης $[10]_n$ εμφανίζει παρόμοια μαγνητική συμπεριφορά με το $[11]_n$ και συγκεκριμένα συνυπάρχουν και σε αυτή την ένωση ανταγωνιστικές σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που οδηγούν σε παραμαγνητική βασική κατάσταση, όμως ac μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν ότι δεν υπάρχουν «εκτός φάσης σήματα» σε θερμοκρασίες ως 1.8 K και άρα η ένωση αυτή δεν συμπεριφέρεται ως MMA. Dc μαγνητικές μελέτες για τα πολυμερή ένταξης $[7 \cdot H_2O]_n$ και $[12 \cdot 9H_2O]_n$ έδειξαν διαμαγνητική κατάσταση σπιν.

Στην τέταρτη κατηγορία περιλαμβάνονται μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης μικτού μετάλλου Mn/4f αποτελούμενα από $Mn^{III}_2Ln^{III}$ γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες. Συγκεκριμένα, τα πολυμερή ένταξης $[14]_n - [20]_n$ αποτελούνται από γραμμικές επαναλαμβανόμενες μονάδες που έχουν το γενικό μοριακό τύπο $[Mn^{III}_2Ln^{III}(mptl)_2(O_2CR)_x(NO_3)_y(MeOH)_z]_n$. Τα μεταλλικά κέντρα Mn^{III} γεφυρώνονται με το μεταλλικό ιόν Ln^{III} μέσω δυο ατόμων O από δυο διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη $mptl^{3-}$ ενώ στο πολυμερές ένταξης $[20]_n$ τα ιόντα Mn^{III} γεφυρώνονται με το La^{III} μέσω ενός επιπλέον νιτράτο υποκαταστάτη. Τα πολυμερή $[14 \cdot 3H_2O]_n$, $[17 \cdot H_2O]_n$, $[18 \cdot H_2O]_n$ και $[19 \cdot H_2O]_n$ έχουν βασική κατάσταση $S_T = 0$.

Στην πέμπτη κατηγορία περιλαμβάνονται οι ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Cu καθώς και μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης που προέκυψαν από τη μελέτη αντιδράσεων ενώσεων πηγών Mn και Cu με τους υποκαταστάτες 3-μεθυλο-1,3,5-πεντανοτριόλη (H_3mptl) και 1,2,4-βουτανοτριόλη. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης $[21]_n$ αποτελείται από δύο υπομονάδες $[Mn^{III}Cu^{II}_2]$ οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_2 -Cl γέφυρας που ενώνει ένα ιόν Cu με ένα ιόν Mn. Επίσης, η πλειάδα $[22]$ αποτελείται και αυτή από τριπυρηνικές $[Mn^{III}Cu^{II}_2]$ υπομονάδες, μια ανιοντική $[MnCu_2(Hmptl)_2(NO_3)_4]^-$ και μια κατιοντική $[MnCu_2(Hmptl)_2(NO_3)_2(py)_2(H_2O)_2]^+$. Οι δυο υπομονάδες συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου. Η ένωση $[23]$ είναι μία ετερομεταλλική πλειάδα που αποτελείται από δυο μεταλλικά κέντρα Mn^{IV} και οκτώ μεταλλικά κέντρα Cu^{II} . Dc μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν στην πλειάδα $[23]$ έδειξαν τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 2$ η οποία και επιβεβαιώθηκε από μελέτες μαγνήτισης ως προς την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Από τις ac μαγνητικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην πολυμεταλλική πλειάδα $[23]$ διαπιστώθηκε ότι

αυτή δεν παρουσιάζει εκτός φάσεως σήματα, ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (1.8 K).

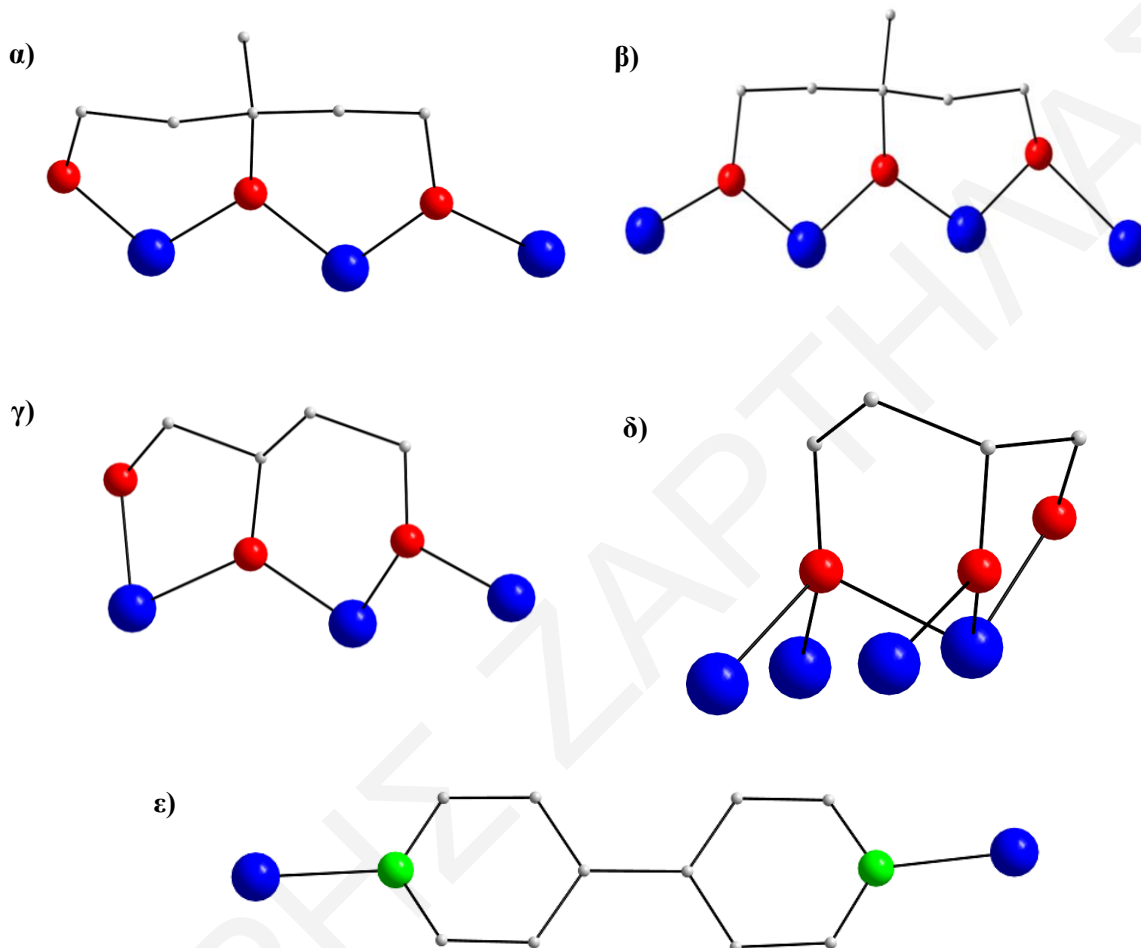
Στην τελευταία κατηγορία ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής περιλαμβάνονται ένα μονοδιάστατο και ένα δισδιάστατο πολυμερή ένταξης με τους υποκαταστάτες 4,4'-bipy και H₃mptl, τα [24]_n και [25]_n αντίστοιχα. Ο υποκαταστάτης 4,4'-bipy χρησιμοποιήθηκε καθώς μπορεί να οδηγήσει στη γεφύρωση μεταλλικών πλειάδων προς σχηματισμό πολυμερών ένταξης. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης [24]_n είναι η τριπυρηνική πλειάδα [Mn^{III}₃O(O₂CPh)₇] και συνδέεται με τις γειτονικές της μονάδες μέσω του υποκαταστάτη 4,4'-bipy οδηγώντας στο σχηματισμό των μονοδιάστατων αλυσίδων του πολυμερούς ένταξης [24]_n οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους προς σχηματισμό δισδιάστατων πλεγμάτων μέσω π-π αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των βενζοϊκών υποκαταστατών. Στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης [25]_n περιέχονται τρία μεταλλικά κέντρα Mn^{III} και ένα Mn^{II}. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες συνδέονται μέσω μιας γέφυρας μ-OR ενός mptl³⁻ και δυο καρβοξυλικών υποκαταστατών. Οι αλυσίδες αυτές συνδέονται με τις γειτονικές τους μέσω των ιόντων [N(CN)₂]⁻. Το πολυμερές ένταξης [25]_n αποτελεί το πρώτο παράδειγμα όπου οι επαναλαμβανόμενες μονάδες αποτελούνται από γραμμικές Mn^{III}₃ μονάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός ιόντος Mn^{II}. Dc μαγνητικές μελέτες που έγιναν για το πολυμερές ένταξης [24]_n έδειξαν την ύπαρξη επικρατούντων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

Η μελέτη αυτή φανερώνει ότι οι υποκαταστάτες H₃mptl, H₃btl και 4,4'-bipy, και κυρίως ο πρώτος από αυτούς, είναι εξαιρετικοί για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης αλλά και πολυμεταλλικών πλειάδων.

Ο υποκαταστάτης 4,4'-bipy, έχοντας δύο άτομα - δότες αζώτου σε αντιδιαμετρικές θέσεις μεταξύ τους έδρασε ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης γεφυρώνοντας τις [Mn₃O(O₂CPh)₇] με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων (ένωση [24]_n).

Ο υποκαταστάτης H₃mptl στις ενώσεις που περιγράφηκαν στη συγκεκριμένη εργασία εντάσσεται κατά τρόπους η²: η²: η¹-μ₃, η²: η²: η²-μ₄ (mptl) και η²: η²: η¹-μ₃ (Hmptl) και εμφανίστηκε τόσο στην πλήρως όσο και σε μερικώς αποπρωτονιωμένες μορφές mptl³⁻ και Hmptl²⁻. Τέλος ο υποκαταστάτης H₃btl, ο οποίος απαντάται στην πολυμεταλλική πλειάδα [23], εντάσσεται κατά τους τρόπους η³: η²: η¹-μ₄ (πλήρως

αποπρωτονιωμένος btI^{3-}) και $\eta^2: \eta^2: \eta^1-\mu_3$ (δισ-αποπρωτονιωμένος HbtI^{2-}). Στο σχήμα 4-1 φαίνεται οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και παρατηρήθηκαν στις 25 νέες ενώσεις.



Σχήμα 4-1: Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών που διαπιστώθηκαν στις ενώσεις που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή. α) $\eta^2: \eta^2: \eta^1-\mu_3$, β) $\eta^2: \eta^2: \eta^2-\mu_4$ (H_3mptI), γ) $\eta^2: \eta^2: \eta^1-\mu_3$, δ) $\eta^3: \eta^2: \eta^1-\mu_4$ (H_3btI), ε) $\eta^1: \eta^1-\mu$ ($4,4'$ -bipy). Μεταλλοϊόν μπλε, Οξυγόνο κόκκινο, Άζωτο πράσινο, Άνθρακας γκριζο.

Οι υποκαταστάτες H_3mptI και H_3btI μοιάζουν αρκετά, καθώς είναι αλειφατικές τριόλες όμως διαφέρουν ως προς τον αριθμό των ατόμων C στην κύρια ανθρακική τους αλυσίδα, με τον υποκαταστάτη H_3btI να έχει έναν C λιγότερο από τον υποκαταστάτη H_3mptI . Αυτή τους η διαφορά έχει σαν αποτέλεσμα ο H_3mptI να σχηματίζει εξαμελείς δακτυλίους στις ενώσεις όπου είναι ενταγμένος με μεταλλοϊόντα και ο H_3btI να σχηματίζει έναν πενταμελή και έναν εξαμελή δακτύλιο. Επίσης, ο υποκαταστάτης H_3mptI έχει και μια $-\text{CH}_3$ ομάδα στη θέση C3 της ανθρακικής του αλυσίδας σε αντίθεση με τον H_3btI ο οποίος

δεν είναι υποκατεστημένος σε καμία θέση στην ανθρακική του αλυσίδα. Πάντως από τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε ότι ο υποκαταστάτης H_3mptl είναι πολύ πιο χρήσιμος από τον H_3btl για τη σύνθεση ενώσεων ένταξης, καθώς ο τελευταίος αν και χρησιμοποιήθηκε σε πληθώρα αντιδράσεων με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης οδήγησε στην απομόνωση μόλις μίας ένωσης. Αντίθετα, ο υποκαταστάτης H_3mptl οδήγησε στην απομόνωση 23 νέων ενώσεων αποδεικνύοντας έτσι ότι είναι εξαιρετικός για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης. Μάλιστα κάποιες από αυτές τις ενώσεις εμφανίζουν ιδιαίτερα πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφορά MMM και MMA. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής διαπιστώθηκε η σημαντική ικανότητα του υποκαταστάτη H_3mptl να οδηγεί σε γραμμικές διατάξεις των μεταλλικών ιόντων κάτι που μπορεί να αποδοθεί στη γεωμετρία του. Σε αυτή την ικανότητα του οφείλεται και ο σχηματισμός πολυμερικών αλυσίδων καθώς ο υποκαταστάτης H_3mptl οδηγεί σε γραμμικές ενώσεις οι οποίες στη συνέχεια πολυμερίζονται τόσο μέσω των άλκοξυ οξυγόνων του όσο και μέσω άλλων γεφυρωτικών υποκαταστατών που ενδεχομένως να υπάρχουν στην ένωση (πχ O_2CR , N_3^- , OCN^- , $(N(CN)_2)^-$, Cl^- , κλπ). Έτσι λοιπόν η χρήση του υποκαταστάτη H_3mptl στη χημεία του Mn αποτελεί μια εξαιρετική στρατηγική για τη σύνθεση νέων πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης $(Mn_x)_n$ και $(Mn_xM_y)_n$ ($M = 3d$ ή $4f$ μεταλλοϊόν). Επιπλέον, λόγω των σκληρών ατόμων O που περιέχει ο υποκαταστάτης αυτός είναι βέβαιο ότι οι ενώσεις θα έχουν και κάποια ιόντα Mn^{3+} κάτι που είναι πολύ σημαντικό όταν στοχεύεται η σύνθεση ενώσεων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες (πχ MMM και MMA), δεδομένου ότι το ιόν Mn^{3+} είναι ιδιαίτερα ανισοτροπικό. Μάλιστα δεδομένου ότι τα ιόντα Mn στις περισσότερες περιπτώσεις γεφυρώνονται από ζεύγη υποκαταστατών $mptl$ με τρόπο ένταξης $\eta^2: \eta^2: \eta^2-\mu_4$, τα γεφυρωτικά άτομα O τους καταλαμβάνουν τις τέσσερις ισημερινές θέσεις ένταξης ωθώντας τα τερματικά μόρια διαλύτη στις αξονικές θέσεις. Δεδομένου μάλιστα ότι τερματικά μόρια διαλύτη σπάνια απαντώνται σε αποπρωτονιωμένη μορφή, συνήθως βρίσκονται σε Jahn – Teller άξονες. Με απλά λόγια οι υποκαταστάτες $mptl$ ωθούν τα ενταγμένα μόρια διαλυτών σε αξονικές θέσεις στις οποίες εντοπίζονται οι άξονες Jahn-Teller επιμήκυνσης, οι οποίοι για το λόγο αυτό θα είναι παράλληλοι μεταξύ τους (δεδομένου ότι οι άξονες Jahn-Teller όλων των ιόντων Mn^{3+} θα βρίσκονται σε αξονικές θέσεις) κάτι που είναι πολύ σημαντικό εφόσον στοχεύεται η σύνθεση νέων MMM και MMA. Αν οι παράλληλοι άξονες Jahn – Teller συνοδεύονται από παραμαγνητική τιμή σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης είναι πολύ πιθανό ότι η τελευταία θα εμφανίζει συμπεριφορά MMM ή MMA. Αυτό διαπιστώθηκε στην περίπτωση της ένωσης $(11)_n$ η οποία εμφανίζει συμπεριφορά MMA με ένα σημαντικό ενεργειακό

φράγμα για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης. Αντίθετα, η ένωση $[10]_n$ παρότι έχει παραμαγνητική βασική κατάσταση και οι άξονες Jahn-Teller επιμήκυνσης είναι παράλληλοι μεταξύ τους, δεν εμφανίζει συμπεριφορά MMA, τουλάχιστο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1.8 K. Αυτή η συμπεριφορά πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες της $[10]_n$ έχουν zig-zag διεύθυνση σε αντίθεση με αυτές της $[11]_n$ που είναι γραμμικές, με αποτέλεσμα τελικά η μαγνητική ανισοτροπία να εξουδετερώνεται κατά μήκος της αλυσίδας και η $[10]_n$ να μην εμφανίζει συμπεριφορά MMA. Η παρούσα μελέτη αποδεικνύει ότι η αλειφατική τριόλη H_3mptl είναι εξαιρετικός υποκαταστάτης για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων και πολυμερικών αλυσίδων. Ιδιαίτερα για το τελευταίο να σημειωθεί ότι αποτελεί πολύ σπάνιο παράδειγμα υποκαταστάτη που οδηγεί με τέτοια συνέπεια σε πολυμερικές αλυσίδες παρέχοντας μία πολύτιμη συνθετική στρατηγική για την απομόνωση τέτοιων ενώσεων, οι οποίες μάλιστα έχουν ιδιαίτερη σημασία για την περιοχή του μοριακού μαγνητισμού. Έχουμε δε κάθε λόγο να πιστεύουμε ότι περαιτέρω μελέτη της χημείας ένταξης του H_3mptl με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης θα οδηγήσει και σε άλλα πολυμερή ένταξης αλλά και πλειάδες με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και φυσικοχημικές ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής θα μπορούσαν να αποτελέσουν το έναυσμα για την πραγματοποίηση μελλοντικών εργασιών. Συγκεκριμένα, ορισμένα νέα πεδία μελλοντικής ερευνητικής μελέτης βασισμένα στη συγκεκριμένη μελέτη θα μπορούσαν να είναι:

1. Περαιτέρω διερεύνηση της Χημείας του Mn, Cu, Ln ή ακόμα και άλλων 3d, 4d μετάλλων με τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, τόσο υπό ήπιες (θερμοκρασία δωματίου, ατμοσφαιρική πίεση) όσο και υπό περισσότερο δραστικές συνθήκες (όπως θερμοκρασία στο σημείο ζέσεως του διαλύτη, συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας ή ακόμη και συνθήκες ακτινοβολήσης με μικροκύματα). Σημειώνεται, ότι στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση) ή (σε μικρότερο βαθμό) συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας για τη σύνθεση των ενώσεων. Πιστεύουμε ότι χρήση πιο έντονων συνθετικών συνθηκών (διαλυτοθερμική σύνθεση, σύνθεση υποβοηθούμενη από τη χρήση μικροκυμάτων) ενδεχομένως να οδηγήσει σε ποικιλία νέων ενώσεων.
2. Περαιτέρω διερεύνηση ετερομεταλλικών αντιδράσεων με τους υπο μελέτη υποκαταστάτες. Ήδη έχουν συντεθεί κάποιες ενώσεις μικτού μετάλλου στα πλαίσια της

παρούσας εργασίας όπως ενώσεις Mn/Cu και Mn/Ln και η περαιτέρω μελέτη τέτοιων αντιδράσεων είναι πολύ πιθανό να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα.

3. Χρήση των νέων πολυμεταλλικών ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ως αρχικά αντιδραστήρια για τη σύνθεση άλλων ενώσεων. Πιθανότατα, μελέτη αντιδράσεων των ενώσεων που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής με τριόλες ή άλλου τύπου υποκαταστάτες να οδηγήσει σε νέες ενώσεις με διάφορες δομικές τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Οι ενώσεις που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη διατριβή είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για χρήση ως αρχικά αντιδραστήρια καθώς στην πλειοψηφία τους απομονώνονται σε μεγάλες αποδόσεις με χρήση σχετικά απλών συνθετικών μεθόδων και χαμηλού κόστους αντιδραστηρίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Γ. Ε. Μανουσάκη, *Γενική και Ανόργανη Χημεία*, Β' Έκδοση ed., Θεσσαλονίκη, **1994**.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Sixth Edition ed., New York, **1999**.
- [3] E. E. Moushi, PhD thesis, Cyprus (Nicosia), **2008**.
- [4] 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.
- [5] J. Li, S. Yang, F. Zhang, Z. Tang, S. Ma, Q. Shi, Q. Wu, Z. Huang, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 109.
- [6] J. Ribas, B. Albela, H. Stoeckli-Evans, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2352.
- [7] M. I. Zaki, M. A. Hasan, L. Pasupulety, K. Kumari, *Thermochim. Acta* **1998**, *311*, 311.
- [8] O. Nilsen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *Thin Solid Films* **2003**, *444*, 44.
- [9] J. B. Macstre, E. F. López, J. M. Gallardo-Amores, R. R. Casero, V. S. Escribano, E. P. Bernal, *J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 889.
- [10] A. A. Dakhel, *Thin Solid Films* **2006**, *496*, 353.
- [11] J. Wang, J. Yang, Y. Bao, J. Sun, *Powder Technology* **2004**, *145*, 172.
- [12] W. He, Y. Zhang, X. Zhang, H. Wang, H. Yan, *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 285.
- [13] X. Hong, G. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1695.
- [14] S. Lei, K. Tang, Z. Fang, H. Zheng, *Cryst. Growth & Design* **2006**, *6*, 1757.
- [15] S. Lei, K. Tang, Z. Fang, Q. Liu, H. Zheng, *Mater. Lett.* **2006**, *389*, 53.
- [16] Z. Yuan, T. Ren, G. Du, B. Su, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 83.
- [17] W. Weimin, Y. Yongnian, Z. Jiayu, *Appl. Catal. A: General* **1995**, *133*, 81.
- [18] E. R. Stobbe, B. A. d. Boer, J. W. Geus, *Catal. Today* **1999**, *47*, 161.
- [19] Z. Yang, Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Y. Qian, X. Wen, S. Yang, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 679.
- [20] P. Gibot, L. Laffont, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*.
- [21] Q. Zhao, W. Shih, *Mesopor. Mater.* **2002**, *53*, 81.
- [22] I. A. Kursina, L. N. Kurina, A. I. Galanov, S. I. Galanov, *Catal. Today* **1998**, *42*, 263.

- [23] V. G. Kumar, J. S. Gnanaraj, S. Ben-David, D. M. Pickup, E. R. H. van-Beck, A. Gedanken, D. Aurbach, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4211.
- [24] Z. Weixin, W. Cheng, Z. Xiaoming, X. Yi, Q. Yitai, *Solid State Ionics* **1999**, *117*, 331.
- [25] L. Yang, Y. Zhu, H. Tong, W. Wang, G. Cheng, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1225.
- [26] Y. Zhang, T. Qiao, X. Y. Hu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4093.
- [27] N. Suzuki, H. Sasaki, Y. Morinaga, Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 1498.
- [28] S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage, *J. Solid State Chem.* **1990**, *88*, 325.
- [29] Y. J. Park, M. M. Doeff, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 573.
- [30] S. B. Park, S. M. Lee, H. C. Shin, W. I. Cho, H. Jang, *J. Power Sources* **2007**, *166*, 219.
- [31] J. J. Xu, H. Ye, G. Jain, J. Yang, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 892.
- [32] J. W. Long, L. R. Qadir, R. M. Stroud, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8712.
- [33] A. Machefaux, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Power Sources* **2006**, *157*, 443.
- [34] R. Sessoli, H. Tsai, A. R. Schanke, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 1804.
- [35] D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 897.
- [36] M. S. Shongwe, M. Mikuriya, R. Nukada, E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. M. Waters, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 228.
- [37] C. Coulon, R. Clérac, W. Wernsdorfer, T. Colin, A. Saitoh, N. Motokawa, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 214422.
- [38] M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 3090.
- [39] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [40] J. W. Wittaker, in *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 37* (Eds.: A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, p. 587.
- [41] L. Que, M. F. Reynolds, in *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 37* (Eds.: A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker Inc., New York, **2000**, p. 505.
- [42] M. Kloskowski, D. Pursche, R. Hoffmann, R. Pöttgen, M. Läge, A. Hammerschmidt, T. Glaser, B. Krebs, *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 106.
- [43] D. Pursche, U. M. Triller, N. Reddig, A. Rompel, B. Krebs, *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 24.

- [44] A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, *Nature Structural & Molecular Biology* **2009**, *16*, 334.
- [45] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040.
- [46] A. J. Tasiopoulos, W. Wernstorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6338.
- [47] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065.
- [48] S. Ritter, *Chem. & Eng. News* **2004**, *82*, 29.
- [49] K. Ferreira, T. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831.
- [50] J. E. Sarneski, L. J. Brzezinski, B. Anderson, M. Didiuk, R. Manchandra, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, G. K. Schuttle, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3265.
- [51] J. W. Boer, W. R. Browne, B. L. Feringa, R. Hage, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 341.
- [52] T. A. Jackson, A. Karapetian, A.-F. Miller, T. C. Brunold, *Biochemistry* **2005**, *44*, 1504.
- [53] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [54] T. Lis, *Acta Cryst. B36* **1980**, 2042.
- [55] S. M. J. Aubin, S. Spanga, H. J. Eppley, R. E. Sager, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun* **1998**, 803.
- [56] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *3*, 42.
- [57] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 269.
- [58] J. N. Reilly, T. Mallah, *Struct. Bond* **2006**, *122*, 103.
- [59] C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun* **2001**, 467.
- [60] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272 - 276*, 1030.
- [61] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [62] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145.
- [63] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 383.
- [64] R. Bagai, G. Christou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1011.
- [65] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [66] C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 1809.
- [67] L. F. Jones, A. Prescimone, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2009**, 2023.

- [68] S. Zhang, L. Zhen, B. Xu, R. Inglis, K. Li, W. Chen, Y. Zhang, K. F. Konidaris, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, Y. Li, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3563.
- [69] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernstorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- [70] H. Miyasaka, R. Clerac, K. Mizushima, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8203.
- [71] H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clerac, *Chem. Eur. J* **2005**, 11, 1592.
- [72] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. L. Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, 124, 12837.
- [73] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760.
- [74] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clerac, *Struct. Bond* **2006**, 122, 163.
- [75] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, A. Vindigri, *unpublished results*.
- [76] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 12837.
- [77] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 807.
- [78] T. Liu, D. Fu, S. Gau, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, 125, 13976.
- [79] N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, P. Vojtisek, Y.-Z. Zhang, G. Su, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 849.
- [80] N. E. Charkov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5919.
- [81] R. Lescouezec, J. Vaissermamm, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdajuer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1483.
- [82] L. M. Toma, S. S. Deljado, C. Ruiz-Perez, R. Carrasco, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2004**, 2836.
- [83] E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1597.
- [84] T. Kajiwarra, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Ijashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, 127, 10150.

- [85] T. Kajiwara, T. Ito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 335, 73.
- [86] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond* **2006**, 122, 1.
- [87] R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1.
- [88] R. E. P. Winpenny, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, 7, 125.
- [89] T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Chem. Soc-Chem. Commun* **1995**, 61.
- [90] V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyeras, C. Guyardduhayon, J. Vaissermann, M. Marrot, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem-Eur J* **2003**, 9, 1692.
- [91] E. Breuning, M. Ruben, J. M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gutlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504.
- [92] S. M. Peng, C. C. Wang, Y. L. Jang, Y. H. Chen, F. Y. Li, C. Y. Mou, M. K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 209, 80.
- [93] L. Zhao, Z. Q. Xu, H. Grove, V. A. Milway, L. N. Dawe, T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, T. L. Kelly, R. G. Harvey, D. O. Miller, L. Weeks, J. G. Shapter, K. J. Pope, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3812.
- [94] E. Pardo, I. Morales-Osorio, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, R. Ruiz-García, J. Pasán, C. Ruiz-Perez, X. Ottenwaelder, Y. Jurneaux, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7594.
- [95] J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L.-C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4604.
- [96] N. A.-. Alcalde, R. S. Edwards, S. O. Hill, W. Wernsdorfer, K. Folting, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12503.
- [97] R. H. Laye, E. J. L. McInnes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2811.
- [98] C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 5272.
- [99] R. H. Lay, E. J. McInnes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2811.
- [100] X.-M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1201.
- [101] C. J. Milios, A. G. Whittaker, E. K. Brechin, *Polyhedron* **2006**, 26, 1927.
- [102] T. C. Stamatatos, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 529.
- [103] S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5066.
- [104] C. Papatriantafyllopoulou, T. C. Stamatatos, C. G. Efthymiou, L. C. Silva, F. A. A. Paz, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9743.
- [105] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420.

- [106] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2009**, 544.
- [107] V. M. Mereacre, A. M. Ako, R. Clerac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolome, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9248.
- [108] V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clerac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J* **2008**, *14*, 3577.
- [109] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 4002.
- [110] C. Papatrantafyllopoulou, W. Wernstorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 421.
- [111] T. C. Stamatatos, D. Foguet-Abiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernstorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15380.
- [112] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *43*, 210.
- [113] E. E. Moushi, C. Lambropoulos, W. Wernstorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3795.
- [114] E. E. Moushi, C. Lambropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16146.
- [115] J. Overgaard, F. K. Larsen, B. Schiott, B. B. Iversen, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 11088.
- [116] K. S. Gavrilenko, S. V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5903.
- [117] G. Aromi, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J* **2003**, *9*, 5142.
- [118] H.-B. Xu, B.-W. Wang, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7388.
- [119] Z. Wen, Z. Fei, L. Tao, G. Song, *Sci China Ser B-Chem* **2007**, *50*, 308.
- [120] Y.-L. Bai, J. Tao, W. Wernsdorfer, O. Sato, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16428.
- [121] F. Karadas, C. Avendano, M. G. Hilfger, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4968.
- [122] J. Kim, J. M. Lim, Y. Do, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2563.
- [123] M. A. M. Abu-Youssef, A. Escuer, V. Langer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3177.
- [124] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., J. Wiley and Sons, New York, **1992**.

- [125] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th ed., **1992**.
- [126] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J. P. Mahy, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8072.
- [127] G. Christou, *Acc. Chem. Res* **1989**, *22*, 328.
- [128] R. L. Rardin, W. B. Tolman, S. J. Lippard, *New. J. Chem* **1991**, *15*, 417.
- [129] K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.
- [130] Y. Akhriff, J. Server-Carrio, A. Sancho, J. Garcia-Lozano, E. Escriva, J. V. Folgado, L. Soto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1174.
- [131] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, *Comm. Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 249.
- [132] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Clust. Sci.* **2010**.
- [133] A. Cornia, A. F. Costantino, L. Zobbi, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Mannini, R. Sessoli, *Struct. Bond.* **2006**, 133.
- [134] R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Lu, S. J. Lippard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 812.
- [135] R. L. Rardin, P. Poganiuch, A. Bino, D. P. Goldberg, W. B. Tolman, S. Lu, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 5240.
- [136] A. K. Ghosh, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1786.
- [137] J. S. Miller, M. Drilon, *Magnetism: Molecules to Materials, Vol. 3*, Wiley-VCH, Weinheim - Germany, **2002**.
- [138] J. S. Miller, A. J. Epestein, W. M. Reiff, *Science* **1988**, *240*, 40.
- [139] D. Gatteschi, *Adv. Mater* **1994**, *6*, 653.
- [140] J. J. Girerd, M. Verdauger, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 274.
- [141] H. O. Stump, L. Ouahab, Y. Pei, D. Gradjen, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447.
- [142] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, M.-F. Bardia, X. Solans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 884.
- [143] T. K. Maji, G. Mostafa, J. M. Clemente-Juan, J. Ribas, F. Lloret, K.-I. Okamoto, N. R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1005.
- [144] S. Kanegawa, S. Karasawa, M. Nakano, N. Koga, *Chem. Commun* **2004**, 1750.
- [145] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev* **1999**, *193*, 1027.
- [146] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1793.
- [147] A. Escuer, R. Vicente, M.-F. Bardia, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6007.
- [148] R. Cortes, J. I. R. Larramendi, T. Rojo, K. Urriaga, M. I. J. Arriortua, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2723.

- [149] A. Escuer, G. Aromi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4721.
- [150] Z. E. Serna, L. Lezama, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, M. G. B. Barandika, R. Cortes, T. Rojo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 344.
- [151] M. A. S. Goher, J. Cano, Y. Journaux, M. A. M. Abu-Youssef, F. A. Mautner, A. Escuer, R. Vicente, *Chem. Eur. J* **2000**, *6*, 778.
- [152] F. Meyer, P. Kircher, H. Pritzkow, *Chem. Commun* **2003**, 774.
- [153] G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3286.
- [154] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc* **1998**, *120*, 11122.
- [155] L. K. Thompson, S. S. Tandon, M. E. Manuel, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2356.
- [156] Y.-F. Zeng, X. Hu, F.-C. Liu, X.-H. Bu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 496.
- [157] E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Y.-F. Yue, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3642.
- [158] R. Cortes, M. Drillon, X. Solans, L. Lezama, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 677.
- [159] M. Abu-Youssef, A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 687.
- [160] M. Villanueva, J. L. Mesa, M. K. Urriaga, R. Cortes, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1581.
- [161] E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, Z.-M. Wang, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 4984.
- [162] E.-Q. Gao, S.-Q. Bai, C.-F. Wang, Y.-F. Yue, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8456.
- [163] J. Ribas, M. Monfort, I. Resino, X. Solans, P. Rabu, F. Maingot, M. Drillon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2520.
- [164] A. Escuer, R. Vicente, M. S. E. Fallah, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4466.
- [165] 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.
- [166] S. Dalai, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, N. R. Chaudhuri, *New. J. Chem* **2002**, *26*, 1185.
- [167] I. Dasna, S. Golhen, L. Ouahab, N. Daro, J. P. Sutter, *New. J. Chem* **2001**, *25*, 1572.
- [168] S. R. Batten, P. Jensen, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *Chem. Commun* **1998**, 439.
- [169] M. Kurmoo, C. J. Kepert, *New. J. Chem* **1998**, *22*, 1515.
- [170] P. Jensen, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun* **2000**, 793.
- [171] H.-H. Lin, S. Mohanta, C.-J. Lee, H.-H. Wei, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1584.

- [172] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [173] J. L. Manson, C. R. Kmety, Q. Haung, J. W. Lynn, G. Bendele, S. Pagola, P. W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. Epstein, J. S. Miller, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2552.
- [174] S. Martin, M. G. Baradika, J. I. R. Larramendi, R. Cortes, M. F. Bardia, L. Lezama, Z. E. Serna, X. Solans, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3687.
- [175] J. Mrozinski, M. Hvastijova, J. Kohout, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2867.
- [176] S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 103.
- [177] B. Vangdal, J. Carranza, F. Lloret, M. Julve, J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 566.
- [178] I. Dasna, S. Golhen, L. Ouahab, O. Pena, J. Guillevic, M. Fettouhi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 129.
- [179] J. W. Raebiger, J. L. Manson, R. D. Sommer, U. Geiser, A. L. Rheingold, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2578.
- [180] B.-W. Sun, S. Gao, B.-Q. Ma, D.-Z. Niu, Z.-M. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4187.
- [181] K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 2006, 4169.
- [182] Q.-H. Zhao, L. Zhao, K.-M. Wang, H. Zhou, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, 358.
- [183] B.-Y. Zhang, J.-J. Nie, D.-J. Xu, *Acta Cryst. E* **2009**, *65*, 975.
- [184] L.-L. Kong, S. Gao, L.-H. Huo, S. W. Ng, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, 2851.
- [185] S. Gao, J.-W. Liu, L.-H. Huo, H. Zhao, J.-G. Zhao, *Acta Cryst. C* **2004**, *60*, 537.
- [186] A. J. Tasiopoulos, N. C. Harden, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 133.
- [187] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117.
- [188] D. C. Li, H. S. Wang, S. N. Wang, Y. P. Pan, C. J. Li, J. M. Dou, Y. Song, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3688.
- [189] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2002**, 762.
- [190] E. C. Sanudo, E. K. Brechin, C. Boskovic, W. Wernsdorfer, J. Yoo, A. Yamaguchi, T. R. Concolino, K. A. Abboud, A. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, 2267.
- [191] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 6498.
- [192] C. Lampropoulos, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1958.

- [193] J. T. Brockman, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2506.
- [194] E. E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4978.
- [195] A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, *Dalton Transactions* **2008**, 5537.
- [196] T. C. Stamatatos, K. M. Poole, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5006.
- [197] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [198] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [199] E. K. Brechin, J. Yoo, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun* **1999**, 783.
- [200] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, G. V. Nastopoulos, Christou, A. J. Tasiopoulos, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7722.
- [201] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049.
- [202] E. M. Rumberger, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6531.
- [203] E. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2742.
- [204] 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.
- [205] E. K. Brechin, *Chem. Commun* **2005**, 5141.
- [206] M. I. Kahn, J. Zubieta, *Prog. Inorg. Chem* **1995**, *43*, 1.
- [207] R. C. Fin, J. Zubieta, *J. Clust. Sci.* **2000**, *11*, 4.
- [208] K. Hegetschweiler, H. Schmalke, H. M. Steit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625.
- [209] K. Hegetschweiler, D. Gatteschi, A. Cornia, L. Hausher-Primo, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 4414.
- [210] L. M. Wittig, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Butten, L. Spiccia, K. J. Berry, *Dalton Trans.* **2004**, 1003.
- [211] 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.
- [212] E. K. Brechin, M. Soler, G. Christou, M. Helliwell, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, *Chem. Commun* **2003**, 1276.

- [213] G. Rajaraman, M. Murugesu, M. Soler, W. Wernsdorfer, M. Helliwell, S. J. Teat, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc* **2004**, *126*, 15445.
- [214] L. F. Jones, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, S. Piligkos, G. Rajaraman, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6601.
- [215] L. F. Jones, D. M. Low, M. Helliwell, J. Raftery, D. Collison, G. Aroni, J. Cano, T. Mallah, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Polyhedron* **2006**, *25*, 325.
- [216] M. Moragues-Canovas, E. Riviere, L. Ricard, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, E. K. Brechin, T. Mallah, *Adv. Mater* **2004**, 1101.
- [217] E. K. Brechin, M. Soler, G. Christou, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons, W. Wernsdorfer, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1771.
- [218] E. K. Brechin, M. Soler, J. Davidson, D. N. Hendrickson, S. Parsons, G. Christou, *Chem. Commun* **2002**, 2252.
- [219] S. Piligkos, G. Rajaraman, M. Soler, N. Kirchner, J. v. Slageren, R. Bircher, S. Parsons, H.-U. Gudel, J. Kortus, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc* **2005**, *127*, 5572.
- [220] R. Shaw, I. S. Tidmarsh, R. H. Laye, B. Breeze, M. Helliwell, E. K. Brechin, S. L. Heath, M. Murrie, S. Ochsenein, H.-U. Gudel, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun* **2004**, 1418.
- [221] R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun* **2005**, 2083.
- [222] M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4203.
- [223] S. Nayak, M. Evangelisti, A. K. Powell, J. Reedijk, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12865.
- [224] M. W. Wemple, H.-L. Tsai, S. Wang, J. P. Claude, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6437.
- [225] V. Tangoulis, G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7655.
- [226] T. Sala, M. V. Sargent, *J. C. S. Chem. Comm.* **1978**, 253.
- [227] J. B. Vincent, H.-R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5703.
- [228] P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537.
- [229] J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2086.

- [230] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
- [231] Oxford, Diffraction, p171.29.2 ed., Oxford Diffraction Ltd, O. Abingdon, England, 2006, p. CrysAlis CCD and CrysAlis RED.
- [232] G. M. Sheldrich, SHELXS-97: Program for the Refinement of Crystal Structure. ed., University of Gottingen, Germany, 1997.
- [233] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 389.
- [234] E. R. Davidson, Magnet, Indiana, University.
- [235] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102.
- [236] G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4888.
- [237] S. Zartilas, E. E. Moushi, V. Nastopoulos, A. K. Boudalis, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 4100.
- [238] A. Mishra, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, E. E. Moushi, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4832.
- [239] A. J. Tasiopoulos, J. P. L. Milligan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9678.
- [240] A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 2086.
- [241] M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2006**, *25*, 613.
- [242] X.-Q. Zhao, Y. Lan, B. Zhao, P. Cheng, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4911.
- [243] V. Mereacre, M. N. Akhtar, Y. Lan, A. M. Ako, R. Clerac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4918.
- [244] H. J. Eppley, N. d. Vries, S. Wang, S. M. Aubin, H.-L. Tsai, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 323.
- [245] G. Pourroy, E. Coronado, M. Drillon, *Chem. Phys.* **1986**, *104*, 73.
- [246] C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 5992.
- [247] T. C. Stamatatos, D. F.-Albiol, S.-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9484.
- [248] S. Stuibler, G. Wu, J. Nehr Korn, J. Dreiser, Y. Lan, G. Novitchi, C. E. Anson, T. Unruh, A. K. Powell, O. Waldmann, *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 9094.
- [249] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4102.
- [250] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1985**, *41*, 244.

- [251] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 2232.
- [252] G. Meyer, N. Gerlitzki, S. Hammerich, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *380*, 71.
- [253] Y.-Z. Zheng, W. Xue, W.-X. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6437.
- [254] F. A. Mautner, R. C. Fischer, M. S. E. Fallah, S. Speed, R. Vicente, *Polyhedron* **2012**, *36*, 92.
- [255] L. N. Dawe, K. V. Shuvaev, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3323.
- [256] O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2550.
- [257] M. Hesse, H. Meier, B. Zeen, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1997**.
- [258] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [259] A. M. Rumberger, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6531.
- [260] A. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2742.
- [261] K. J. Kambe, *Phys. Soc. Jpn.* **1950**, *5*, 48.
- [262] A. D. Becke, *J. Chern. Phys* **1993**, *98*, 5648.
- [263] E. Cremades, T. Cauchy, J. Cano, E. Ruiz, *Dalton Trans.* **2009**, 5873.
- [264] J. Cano, R. Costa, S. Alvarez, E. J. Ruiz, *Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 782.
- [265] D. Manda, P. B. Chatterjee, S. Bhattacharya, K.-Y. Choi, R. Clerac, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1826.
- [266] D. Foguet-Albiol, O. B. T. A. W. W., B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem., Int. Ed* **2005**, *44*, 897.
- [267] A. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2772.
- [268] S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, A. G. DiPasquale, N. S. Dalal, A. L. Rheingold, E. d. Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9569.
- [269] A. V. Prosvirin, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *389*, 118.
- [270] D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2161.
- [271] N. Kitajima, M. Osawa, S. Imai, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Heerwegh, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4613.
- [272] S. G. Baca, Y. Sevryugina, R. Clerac, I. Malaestean, N. Gerbeleu, M. A. Petrukhina, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 474.

- [273] R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 2083.
- [274] C. C. Stoumpos, T. C. Stamatatos, H. Sartzi, O. Roubeau, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, S. J. Teat, G. Christou, S. P. Perlepes, *Dalton Trans.* **2009**, 1004.
- [275] C.-L. Zhou, Z.-M. Wang, B.-W. Wang, S. Gao, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 13620.
- [276] A. Audhya, M. Maity, S. M. T. Abtab, C. Mathonière, M. Kalisz, R. Clérac, *Polyhedron* **2012**, 33, 353.
- [277] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, A. Karagianni, S. Biswas, C. M. Zaleski, J. Kampf, D. Yoder, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2185.
- [278] M. E. Fisher, *J. Phys. (Paris)* **1964**, 32, 343.
- [279] C. Palopoli, M. G. Sierra, G. Robles, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, S. Signorella, *Dalton Trans.* **2002**, 3813.
- [280] N. Berg, T. Rajeshkumar, S. M. Taylor, E. K. Brechin, G. Rajaraman, L. F. Jones, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5906.
- [281] A. Prescimone, J. Wolowska, G. Rajaraman, S. Parsons, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, G. Christou, S. Piligkos, E. J. L. McInnes, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2007**, 5282.
- [282] A. R. Schake, E. A. Schmitt, A. J. Conti, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3192.
- [283] S. Gou, Q. Zeng, Z. Yu, M. Qian, J. Zhu, C. Duan, X. You, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 303, 175.
- [284] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12837.
- [285] J.-P. Costes, J. M. C.-Juan, F. Dahan, J. Milon, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8200.
- [286] M. Atanasov, P. Comba, S. Forster, G. Linti, T. Malcherek, R. Miletich, A. I. Prikhod'ko, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7722.
- [287] T. Kajiwara, M. Nakano, S. Takaishi, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8604.
- [288] S. Nayak, O. Roubeau, S. J. Teat, C. M. Beavers, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 216.
- [289] A. Escuer, G. Vlahopoulou, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2717.
- [290] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11948.
- [291] R. Wang, E. Gao, M. Hong, S. Gao, J. Luo, Z. Lin, L. Han, R. Cao, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5486.

- [292] H.-J. Chen, Z.-W. Mao, S. Gao, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2001**, 2320.
- [293] Z.-S. Meng, J.-L. Liu, J.-D. Leng, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Polyhedron* **2011**, *30*, 3095.
- [294] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.
- [295] F. He, M.-L. Tong, X.-L. Yu, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 559 and references therein.
- [296] F. Mori, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2588 and references therein.
- [297] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal, R. Clerac, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5140 and references therein.
- [298] J.-P. Costes, S. Shovab, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.* **2008**, 1843 and references therein.
- [299] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Houry, R. Clerac, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918 and references therein.
- [300] R. D. Rogers, R. D. Etzenhouser, J. S. Murdoch, E. Reyes, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1445.
- [301] S. O. Sommerer, B. L. Westcott, T. R. Cundari, J. A. Krause, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *209*, 101.
- [302] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, R. Clerac, *Dalton Trans.* **2008**, 5143.
- [303] T. Yamaguchi, J.-P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Brefuel, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2010** *49*, 9125.
- [304] C. Papatriantafyllopoulou, M. Estrader, C. G. Efthymiou, D. Dermitzaki, K. Gkotsis, A. Terzis, C. Diaz, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1652.
- [305] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
- [306] M. Yu, R.-f. Li, G.-f. Xu, Q.-l. Wang, Y. Song, G.-m. Yang, D.-z. Liao, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1015.
- [307] L. Zhang, Y.-Q. Sun, G.-M. Yang, S.-P. Yan, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 1441.
- [308] Y.-H. Zhang, G.-R. Deng, Q.-L. Wang, R.-H. Zhang, F. Yang, G.-M. Yang, D.-Z. Liao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 1254.
- [309] V. G. Makhankova, O. V. Khavryuchenko, V. V. Lisnyak, V. N. Kokozay, V. V. Dyakonenko, O. V. Shishkin, B. W. Skelton, J. Jezierska, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2695.
- [310] X.-Q. Jia, G.-M. Yang, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m2653.

- [311] S. Wang, H.-L. Tsai, K. Folting, J. D. Martin, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Chem. Commun.* **1994**, 671.
- [312] C. P. Raptopoulou, Y. Sanakis, A. K. Boudalis, V. Psycharis, *Polyhedron* **2005**, *24*, 711.
- [313] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1540.
- [314] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, F. Dahan, M. Hendrich, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 443.
- [315] V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, A. K. Boudalis, Y. Sanakis, M. Fardis, G. Diamantopoulos, G. Papavassiliou, E. J. I. C. 3710., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3710.
- [316] C. C-Vilalta, J. C. Fuman, W. E. Streib, E. R. Davidson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1375.
- [317] J. Zhang, A.-H. Li, B.-L. Liu, R.-J. Tao, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 333.
- [318] S. R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2987.
- [319] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1010.
- [320] G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, 122.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I

Υπολογισμοί δεσμού – σθένους (BVS)

Οι υπολογισμοί δεσμού-σθένους (Bond Valence Sum - BVS), είναι υπολογισμοί οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την επιβεβαίωση της οξειδωτικής κατάστασης ενός ιόντος. Οι υπολογισμοί αυτοί αποτελούν ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τον προσδιορισμό των οξειδωτικών βαθμίδων μεταλλοϊόντων μονοπυρηνικών αλλά και πολυπυρηνικών ενώσεων.

Το 1921, ο Pauling^[319] διαπίστωσε ότι το άθροισμα των σθένων δεσμού γύρω από ένα άτομο ή ιόν j , είναι ίσο με την οξειδωτική του κατάσταση όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις^[236, 249]:

$$z_j = \sum_i s_{ij} \quad \text{Εξίσωση I.1}$$

$$s_{ij} = \exp[(R_o - r_{ij})/b] \quad \text{Εξίσωση I.2}$$

$$s_{ij} = (r_{ij}/R_o)^{-N} \quad \text{Εξίσωση I.3}$$

όπου: z_j = η οξειδωτική κατάσταση του ιόντος j

s_{ij} = το σθένος δεσμού μεταξύ των ιόντων j και i

r_{ij} = το παρατηρούμενο μήκος δεσμού μεταξύ των ιόντων j και i (M.M.= Å). Το μέγεθος αυτό υπολογίζεται κυρίως από φυσικοχημικές μεθόδους χαρακτηρισμού όπως η κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους.

b = σταθερά = 0.37

N = σταθερά η οποία εξαρτάται από τη φύση του ζεύγους i - j (M.M.= Å)

R_o = παράμετρος BVS = σταθερά η οποία εξαρτάται από τη φύση του ζεύγους i - j (M.M.= Å), οι τιμές της οποίας λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία (π.χ. πίνακας I.1).

Η πιο συνήθης διαδικασία που ακολουθείται για τον υπολογισμό του z_j είναι να θεωρηθεί ότι το ιόν j έχει μια συγκεκριμένη οξειδωτική βαθμίδα και να εφαρμοστούν οι εξισώσεις I.1 και I.2. Αρχικά υπολογίζονται τα s_{ij} για κάθε μήκος δεσμού του μεταλλοϊόντος (τα οποία προκύπτουν από κρυσταλλογραφικά δεδομένα ή άλλες

φασματοσκοπικές μεθόδους) μέσω της εξίσωσης I.2, όπου χρησιμοποιούνται καθορισμένες βιβλιογραφικές τιμές R_o της συγκεκριμένης οξειδωτικής κατάστασης του ιόντος j . Αθροίζοντας όλα τα υπολογιζόμενα s_{ij} λαμβάνεται το τελικό z_j . Εάν αυτό είναι σύμφωνο με την υποθετική οξειδωτική κατάσταση τότε το ιόν έχει το συγκεκριμένο αριθμό οξείδωσης. Οι υπολογισμοί αυτοί πρέπει να γίνουν για όλες τις πιθανές οξειδωτικές βαθμίδες που μπορεί να λάβει ένα ιόν. Η ορθότερη θα είναι αυτή που η τιμή του z_j βρίσκεται κοντά στην υποθετική οξειδωτική κατάσταση.

Πίνακας I.1: Τιμές R_o από διαδικασίες ελαχιστοποίησης τετραγώνων^[249, 320]

Δεσμός	R_o (Å)	Δεσμός	R_o (Å)
Mn ²⁺ - O	1.765	Mn ⁴⁺ - Cl	2.13
Mn ²⁺ - N	1.849	Mn ⁴⁺ - Br	2.26
Mn ²⁺ - Cl	2.133	Co ²⁺ - O	1.68
Mn ²⁺ - Br	2.26	Co ²⁺ - N	1.79
Mn ³⁺ - O	1.732	Ni ²⁺ - O	1.670
Mn ³⁺ - N	1.837	Ni ²⁺ - N	1.647
Mn ³⁺ - Cl	2.14	Ni ²⁺ - Cl	2.02
Mn ³⁺ - Br	2.26	Ni ³⁺ - O	1.67
Mn ⁴⁺ - O	1.750	Ni ³⁺ - N	1.731
Mn ⁴⁺ - N	1.822	Ni ³⁺ - Cl	2.02