



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΝΕΕΣ ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ 3d/4f ΠΛΕΙΑΔΕΣ
ΒΑΣΙΣΜΕΝΕΣ ΣΕ ΠΟΛΥΟΛΕΣ ΚΑΙ / Η ΠΑΡΑΓΩΓΑ
ΤΗΣ ΔΙ-2-ΠΥΡΙΔΥΛΟ ΚΕΤΟΝΗΣ**

ΜΑΡΙΑ ΣΑΒΒΑ

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

ΜΑΙΟΣ 2019

ΜΑΡΙΑ ΣΑΒΒΑ

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφιος Διδάκτορας: Μαρία Σάββα

Τίτλος Διατριβής: Νέες ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες βασισμένες σε πολυόλες και / ή παράγωγα της δι-2-πυριδυλο κετόνης

"Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις 10 Μαΐου από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής."

Εξεταστική Επιτροπή:

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

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Αναστάσιος Κερμιδάς, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Σπύρος Περλεπές, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Πατρών

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Αχιλλέας Γαρούφης, 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]

MARIA SFBBA

Περίληψη

Η χημεία μεταλλικών πλειάδων έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια την προσοχή της ερευνητικής κοινότητας όχι μόνο για τις εντυπωσιακές κρυσταλλικές δομές που απαντώνται σε αυτή την κατηγορία ενώσεων, αλλά κυρίως για την εμφάνιση πρωτότυπων μαγνητικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, τέτοιες ενώσεις εμφανίζουν συχνά σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, υψηλές τιμές σπιν στη βασική κατάσταση και συμπεριφορά μαγνητισμού μοναδικού μορίου (MMM). Τέτοια υλικά έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω διάφορων ελκυστικών χαρακτηριστικών τους και πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν ως προς άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών. Μια σχετικά νέα στρατηγική που οδηγεί σε MMM, είναι αυτή της σύνθεσης ετερομεταλλικών πλειάδων που περιέχουν ταυτόχρονα παραμαγνητικά 3d και 4f μεταλλοϊόντα μετάπτωσης καθώς αυτά τα ιόντα είναι ικανά να παρέχουν το συνδυασμό υψηλής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση (S) και αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας (D) που απαιτούνται προκειμένου μία ένωση να εμφανίζει συμπεριφορά MMM.

Ο κύριος στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση νέων ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων βασισμένων σε πολυόλες και / ή παράγωγα της δι-2-πυριδυλο κετόνης. Συγκεκριμένα, εκτός από την $(py)_2CO$, που είναι ο βασικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε, στην εργασία αυτή έγινε χρήση των πολυολών βουτυλο-διαιθανολαμίνη ($bdeaH_2$), 1,3-προπανοδιόλη (pdH_2), 2-υδροξυ-μεθυλοπυριδίνη (2-hmpH), 2-(6-μεθυλοπυριдино-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη ($mpypdH_2$) και 2-(πυριдино-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη ($pypdH_2$). Οι υποκαταστάτες $(py)_2CO$, pdH_2 , $bdeaH_2$ και 2-hmpH έχουν πλούσια χημεία ένταξης, η οποία έχει οδηγήσει σε πληθώρα ενώσεων. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν γνωστές ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις με τον υποκαταστάτη pdH_2 καθώς και από το συνδυασμό του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ με διόλες. Επίσης, δεν υπάρχει καμία δημοσιευμένη ένωση ένταξης με τους υποκαταστάτες $mpypdH_2$ και $pypdH_2$ στη βιβλιογραφία.

Απομονώθηκαν 53 νέες ενώσεις οι οποίες ανήκουν σε 17 διαφορετικές οικογένειες και χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα φυσικοχημικών/αναλυτικών μεθόδων όπως κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων, περίθλαση ακτινών X σκόνης, φασματοσκοπίες υπερύθρου και Mössbauer (για ενώσεις που περιέχουν ιόντα Fe^{n+}), θερμοσταθμική ανάλυση, C, H, N στοιχειακή μικροανάλυση και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και μαγνήτισης. Οι ενώσεις αυτές ομαδοποιήθηκαν με βάση τον υποκαταστάτη και το είδος του 3d μεταλλοϊόντος που περιέχουν και συζητούνται σε έξι υποκεφάλαια:

- I. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO ή του pdH₂.
- II. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και αμινοαλκοόλες.
- III. Ετερομεταλλικές Mn/Ln και ομομεταλλικές (Mn) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη pyPdH₂ ή mpyPdH₂.
- IV. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO.
- V. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και τον 2-hmpH.
- VI. Ετερομεταλλικές (Co/Ln) και ομομεταλλικές (Fe ή Ln) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO.

Αρκετές από τις ενώσεις που απομονώθηκαν εμφανίζουν πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά για τη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων που αφορούν: (i) Τους δομικούς τους πυρήνες. Συγκεκριμένα εμφανίζονται για πρώτη φορά οι δομικοί πυρήνες των ενώσεων [Mn^{III}₆Mn^{IV}Gd₃(μ₄-O)(μ₃O)₅((py)₂CO)₃((py)₂CO(OMe))₃(EtCO₂)₇(NO₃)₂(H₂O)(MeOH)] (OH) [4], [Mn₂Ln₂O₂((Me)₃CCO₂)₈((Me)₃CCO₂H)₂(pdH₂)₂] (Ln=Dy, [5]· Gd, [6]· Ho, [7]), [Mn^{III}₄Ln₂O₂((py)₂CO)₄(NO₃)₂(EtCO₂)₂(H₂O)₆](NO₃)₂ (Ln = Gd, [8]· Dy, [9]· Tb, [10]), [Mn^{III}₄Dy₂O₂((py)₂CO)₄(NO₃)₄(EtCO₂)₂(MeOH)₄] [11], [Mn^{III}₄Gd₂O₂((py)₂CO)₄(NO₃)₂(MeCO₂)₂(H₂O)₆](NO₃)₂ [12], [Mn^{III}₄Gd₂O₂((py)₂CO)₄(NO₃)₄(C₆H₄ClCO₂)₂(MeOH)₂(py)₂] [13], [Mn^{II}₂Mn^{IV}Ln₄(μ₄-O)₂(bdea)₂((py)₂CO)₂(HCO₂)₂(MeCO₂)₈(NO₃)₂] (Ln = Gd, [16]· Dy, [17]· Tb, [18]· Ho, [19]), [Co^{III}₆Ln^{III}₁₂Na₆((py)₂CO)₆((py)₂C(OH)O)₆(CO₃)₆(HCO₂)₆(MeCO₂)₁₈Cl₆(MeCN)₆] (Ln = Gd, [48]· Tb, [49]). (ii) Τους υποκαταστάτες που περιέχουν, ή το συνδυασμό αυτών, όπως συζητήθηκε παραπάνω. (iii) Τους τρόπους ένταξης των υποκαταστατών. Για παράδειγμα, τα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO εμφανίζουν δέκα διαφορετικούς τρόπους γεφύρωσης, οι πέντε από τους οποίους απαντώνται για πρώτη φορά στη χημεία 3d/4f ετερομεταλλικών πλειάδων. (iv) Τις πυρηνικότητές τους. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις [48] και [49] Co/Ln/(py)₂CO έχουν τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα σε ετερομεταλλικές 3d/4f/(py)₂CO πλειάδες. Επίσης, σημαντικός αριθμός των ενώσεων που απομονώθηκαν παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις [11], [17], [18], [Ln₄Mn₂(μ₄-

$O)_2((py)_2C(OMe)O)_2$ (bdea) $_2(NO_3)_2$ (HCO $_2$) $_6$] (Ln = Dy, [21], Tb, [22]),
 $[Mn_2Dy_2(OH)_2(mpypd)_2(NO_3)_4(EtCO_2)_2(EtOH)_2]$ [25] και
 $[Fe^{III}_2Dy(PhCO_2)_3((py)_2CO_2)((py)_2C(OMe)O)_2(NO_3)Cl]$ [35] εμφανίζουν φαινόμενα αργής
 χαλάρωσης της μαγνήτισης και πιθανό να αποτελούν παραδείγματα νέων MMM. Τέλος,
 ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μαγνητικές ιδιότητες των ετερομεταλλικών αλυσίδων
 $[Mn^{IV}Ln(pydpd)_2(NO_3)_3]_n$ (Ln=Gd, [31], Tb, [32]) δεδομένου ότι εμφανίζουν
 σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής ενώ το ανάλογο [32] πιθανώς να εμφανίζει
 συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικής αλυσίδας (single – chain magnetism). Η εργασία αυτή ανοίγει
 νέους δρόμους στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων καθώς περιλαμβάνει αρκετές
 πρωτότυπες συνθετικές μεθόδους που αποδεδειγμένα οδηγούν σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες
 δομές και μαγνητικές ιδιότητες. Είναι βέβαιο ότι αυτές οι μέθοδοι θα οδηγήσουν και σε άλλες
 ενώσεις στο άμεσο μέλλον και κατ' επέκταση στην περαιτέρω εξέλιξη του συγκεκριμένου
 ερευνητικού πεδίου.

Abstract

Metal cluster chemistry has attracted significant attention not only for the aesthetically pleasing structures of polynuclear complexes but also for their fascinating magnetic properties. For example, such molecules often exhibit ferromagnetic exchange interactions, high spin ground state values and single - molecule magnet (SMM) behavior. Such materials have attracted significant research interest due to their attractive structural / magnetic features and advantages compared to other types of magnetic materials. A relatively new synthetic strategy to new SMMs involves the synthesis of heteronuclear clusters based on paramagnetic 3d and 4f metal ions since this combination can provide the required ingredients for the isolation of new SMMs which are, a large spin ground state (S) value and a large and negative Ising (or easy-axis) type of magnetoanisotropy, D.

The main goal of this study was the synthesis of new heterometallic 3d/4f clusters based on polyols and / or di(2-pyridyl)ketone derivatives. In particular, apart from (py)₂CO, which is the main ligand employed in this study, various polyol - type ligands such as N-butyl-diethanolamine (bdeaH₂), 1,3-propanediol (pdH₂), 2-(hydroxymethyl)pyridine (2-hmpH), 2-(6-methylpyridine-2-yl)1,3-propanediol (mpypdH₂) and 2-(pyridin-2-yl)propane-1,3-diol (pypdH₂) were also used in our investigations. The ligands (py)₂CO, pdH₂, bdeaH₂ and 2-hmpH exhibit a fruitful coordination chemistry, which has led to many polynuclear complexes. However, there are no reported heterometallic 3d/4f compounds bearing pdH₂ or the combination of ((py)₂CO) with other diol - type ligands. In addition, there is no metal complex reported in the literature containing the ligands mpypdH₂ and pypdH₂.

Our synthetic efforts afforded 17 new families of polynuclear complexes most of which consist of several analogues based on different lanthanide ions (totally 53 new compounds are reported). They were characterized with a series of physicochemical / analytical methods including single - crystal X-ray crystallography, powder X-ray diffraction, IR / Mössbauer (for compounds containing Feⁿ⁺ ions) spectroscopies, thermogravimetric analysis, CHN elemental microanalysis and magnetic susceptibility and magnetization measurements. These complexes were categorized in six groups on the basis of the ligand(s) and 3d metal ion they contain:

- I. Heterometallic Mn/Ln complexes containing pdH₂ or (py)₂CO's derivatives.
- II. Heterometallic Mn/Ln complexes containing aminoalcohols and (py)₂CO's derivatives.

- III. Heterometallic Mn/Ln complexes containing the ligand pypdH₂ or mpypdH₂.
- IV. Heterometallic Fe/Ln complexes containing (py)₂CO's derivatives.
- V. Heterometallic Fe/Ln complexes containing 2-hmpH and (py)₂CO's derivatives.
- VI. Heterometallic (Co/Ln) and homometallic (Fe_x or Ln_x) complexes containing (py)₂CO's derivatives.

Several of these complexes exhibit novel structural features including: (i) Their structural core. In particular, several of the reported compounds exhibit unprecedented in 3d / 4f cluster chemistry cores including: [Mn^{III}₆Mn^{IV}Gd₃(μ₄-O)(μ₃O)₅((py)₂CO₂)₃((py)₂CO(OMe))₃(EtCO₂)₇(NO₃)₂(H₂O)-(MeOH)](OH) [4], [Mn₂Ln₂O₂((Me)₃CCO₂)₈((Me)₃CCO₂H)₂(pdH₂)₂] (Ln=Dy, [5] Gd, [6] Ho, [7]), [Mn^{III}₄Ln₂O₂((py)₂CO₂)₄(NO₃)₂(EtCO₂)₂(H₂O)₆(NO₃)₂ (Ln = Gd, [8] Dy, [9] Tb, [10]), [Mn^{III}₄Dy₂O₂((py)₂CO₂)₄(NO₃)₄(EtCO₂)₂(MeOH)₄][11], [Mn^{III}₄Gd₂O₂((py)₂CO₂)₄(NO₃)₂(MeCO₂)₂(H₂O)₆(NO₃)₂ [12], [Mn^{III}₄Gd₂O₂((py)₂CO₂)₄(NO₃)₄(C₆H₄ClCO₂)₂(MeOH)₂(py)₂] [13], [Mn^{II}₂Mn^{IV}Ln₄(μ₄-O)₂(bdea)₂((py)₂CO₂)₂(HCO₂)₂(MeCO₂)₈(NO₃)₂] (Ln = Gd, [16] Dy, [17] Tb, [18] Ho, [19]), [Co^{III}₆Ln^{III}₁₂Na₆((py)₂CO₂)₆((py)₂C(OH)O)₆(CO₃)₆(HCO₂)₆(MeCO₂)₁₈Cl₆(MeCN)₆] (Ln = Gd, [48] Tb, [49]). (ii) Their ligands or combination of ligands (vide supra) (iii) the ligand's coordination modes. For example, (py)₂CO's derivatives exhibit in the reported compounds ten different bridging modes five of which have not seen previously in heterometallic 3d/4f complexes. (iv) Their nuclearities. In particular, [Co^{III}₆Ln^{III}₁₂] compounds [48] and [49] are the highest nuclearity 3d/4f/(py)₂CO clusters. Furthermore, several of the reported compounds possess interesting magnetic properties. Specifically, complexes [11], [17], [18], [Ln₄Mn₂(μ₄-O)₂((py)₂C(OMe)O)₂ (bdea)₂(NO₃)₂ (HCO₂)₆] (Ln = Dy, [21] Tb, [22]), [Mn₂Dy₂(OH)₂(mpypd)₂(NO₃)₄(EtCO₂)₂(EtOH)₂] [25] and [Fe^{III}₂Dy(PhCO₂)₃((py)₂CO₂)((py)₂C(OMe)O)₂(NO₃)Cl] [35] display slow relaxation of the magnetization phenomena and are possibly new SMMs. Finally, the magnetic properties of the heterometallic chains [Mn^{IV}Ln(pypd)₂(NO₃)₃]_n (Ln=Gd, [31]_n Tb, [32]_n) are of significant interest due to the presence of ferromagnetic exchange interactions between Mn^{IV} and Ln^{III} ions and the appearance of slow relaxation of the magnetization in the Tb^{III} analogue (compound [32]_n) which is indicative of single - chain magnetism behavior. This study opens up new directions in heterometallic 3d/4f cluster chemistry since it provides a series of new powerful methods to mixed metal clusters that exhibit interesting structural features and magnetic

properties. Definitely, more mixed 3d/4f clusters and SMMs will be reported in the future by employing these methods and with this way this study will contribute in the further evolution of this field.

ΜΑΡΙΑ ΣΑΒΒΑ

Ευχαριστίες

Μετά το πέρας της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Αναστάσιο Ι. Τασιόπουλο, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου μεταδίδοντάς μου τον ενθουσιασμό και τις γνώσεις του για το συγκεκριμένο πεδίο της Χημείας ήταν πολύτιμα εφόδια για τη πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Εξεταστική Επιτροπή που αξιολόγησε την παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελούμενη από τους Δρ. Αναστάσιο Κερμιδά (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), Δρ. Σπύρο Περλεπέ, (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Πατρών), Δρ. Αχιλλέα Γαρούφη (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) για τις υποδείξεις και τις συμβουλές τους σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στην Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου (Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας – Galway University, Ireland) για όλες τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθειά της κατά τη διάρκεια αυτής της διατριβής. Για μένα η Νινέττα πέρα από μία λαμπρή επιστήμονα και σύμβουλος, είναι μία πολύ καλή φίλη με μοναδική και εξέχουσα προσωπικότητα.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Γιώργο Χρίστου (Τμήμα Χημείας – University of Florida, USA) και την ερευνητική του ομάδα για τις μελέτες μαγνητικές μελέτες αλλά και τις μελέτες στοιχειακής μικροανάλυσης, τον Δρ. Ιωάννη Σανάκη (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για τις μαγνητικές μελέτες και φασματοσκοπία Mössbauer. Παράλληλα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Κώστα Παρτίκιο (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου) αλλά και στον Δρ. Μάριο Ελλαδίου για την απομόνωση των διόλων mpyrdH_2 και qpyrdH_2 καθώς επίσης και στον Δρ. Βασίλειο Ναστόπουλο (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Πατρών) για τη βοήθεια του στη βελτιστοποίηση της κρυσταλλικής δομής μιας εκ των ενώσεων που περιγράφονται στην παρούσα διατριβή.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου (Δρ. Μαρία Μανώλη, Δρ. Ελένη Μούση, Δρ. Μαρία Χαραλάμπους, Δρ. Ελένη Κυπριανίδου, Ελένη Ανδρεου) στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας για την καλή συνεργασία κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στους συναδέλφους μου Δρ. Ανδρέα Κουρτελλάρη, Κατερίνα Σκορδή, Νικόλα Παναγιώτου, Άντρεα Ευαγγέλου, Κατερίνα Χριστοφή και Δρ. Ντίνο Ευθυμίου, για τις μοναδικές στιγμές που μοιραστήκαμε στο εργαστήριο, σε συνέδρια αλλά κυρίως για

τις σχέσεις ζωής που απέκτησα μαζί τους. Ήταν όλοι πάντοτε δίπλα μου ακόμη και σε κάποιες πιο δύσκολες προσωπικές στιγμές κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου.

Δεν μπορώ να παραλείψω να ευχαριστήσω τους φίλους μου Μιχάλη, Πιερή, Μυρτώ, Γιώργο, Ανδριάννα, Στέφανη, Αλεξία, Μαριάννα, Χριστιάνα, Μάριο και Λευτέρη που ήταν πάντοτε δίπλα μου και με έμπρακτο τρόπο μου έδειχναν την αγάπη τους και με στήριζαν καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνάς μου.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ στην αδελφή μου Πολυξένη και τον σύντροφο της Γιάννη που είναι πάντοτε δίπλα μου αλλά και για το βαφτιστήρι που πρόσφατα μου χάρισαν και δίνει άλλο νόημα στη ζωή μου. Η Πολυξένη ανελλιπώς με στηρίζει σε κάθε φάση της ζωής μου, μοιράζεται τις ανησυχίες μου, είναι πρόθυμη να μου προσφέρει πολύτιμες συμβουλές και αγάπη. Πραγματικά, ό,τι και να πω θα είναι λίγο για να περιγράψω την αγάπη και την εκτίμηση που νιώθω προς το πρόσωπό της.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ, από τα βάθη της καρδιάς μου, θα ήθελα να το αφιερώσω στον σύντροφό μου, Γιάννο, ο οποίος έδειξε την απαραίτητη κατανόηση και αγάπη αλλά και μεγάλη υπομονή κυρίως κατά τη διάρκεια της συγγραφής της διατριβής μου.

Σε μια πράξη ευγνωμοσύνης θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω την απεριόριστη μου αγάπη προς τους γονείς μου, Σάββα και Άντρη που με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια από κάθε άποψη. Δέχτηκαν με μεγάλη χαρά και στήριξαν την επιθυμία μου για να συνεχίσω τις σπουδές μου και πάντα με την αγάπη τους και τις συμβουλές τους, ήταν, είναι και θα είναι τα απαραίτητα εφόδια για να πορεύομαι στη ζωή μου. Χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να φτάσω μέχρι εδώ.

*Στους γονείς μου,
Σάββα και Άντρη*

ΜΑΡΙΑ ΣΑΒΒΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ/ΣΤΟΧΟΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	1
1.1	Στόχος/Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση του κειμένου διατριβής1
1.2	Πολυπυρηνικές Μεταλλικές Πλειάδες των Μετάλλων μετάπτωσης3
1.2.1	Γενικά για τις πολυμεταλλικές πλειάδες3
1.2.2	Μεταλλοένζυμα που περιέχουν μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο τους6
1.3	Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM)9
1.3.1	Γενικά για Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου.....9
1.3.2	Ορισμός MMM 10
1.3.3	Πλεονεκτήματα και πιθανές εφαρμογές των MMM 10
1.3.4	Χαρακτηριστικά παραδείγματα MMM-Μαγνητικές μελέτες 13
1.4	Ετερομεταλλικές Πλειάδες που Περιέχουν 3d και 4f Μεταλλοϊόντα.....26
1.4.1	Γενικά..... 26
1.4.2	Μέθοδοι Σύνθεσης 3d / 4f Ετερομεταλλικών Πλειάδων 27
1.4.3	Βιβλιογραφικά Παραδείγματα ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων 30
1.5	Χημεία ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν35
1.5.1	Γενικά..... 35
1.5.2	Η χημεία ένταξης της δι-2-πυριδυλο κετόνης, (py) ₂ CO 35
1.5.3	Χρήση Πολυολών στη Χημεία Μεταλλικών Πλειάδων 42
1.5.4	Βοηθητικοί υποκαταστάτες..... 50
1.6	Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων- οργάνωση του κειμένου διατριβής57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	59
2.1	Αντιδραστήρια59
2.2	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ενώσεων60
2.2.1	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO ή την p ₂ H ₂ 60
2.2.2	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f, που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και αμινοαλκοόλες..... 65
2.2.3	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f και ομομεταλλικών (Mn) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη p ₂ H ₂ ή mp ₂ H ₂ 68
2.2.4	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO 71
2.2.5	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και τον 2-hmp ₂ H ₂ 73

2.2.6	Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων, που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO	74
2.3	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία	77
2.4	Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ		92
3.1	Σύνθεση	92
3.1.1	Γενικά	92
3.1.2	Σύνθεση νέων Mn/4f ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO ή την p ₂ H ₂	96
3.1.3	Σύνθεση νέων ενώσεων Mn/4f που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και αμινοαλκοόλες	101
3.1.4	Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ln και ομομεταλλικών (Mn) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη py ₂ p ₂ H ₂ ή mp ₂ py ₂ H ₂	103
3.1.5	Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO	105
3.1.6	Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και 2-hmp ₂ H	107
3.1.7	Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO	108
3.2	Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO ή την p ₂ H ₂	111
3.2.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1]·2MeCN- [3]·2MeCN	111
3.2.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]	124
3.2.3	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [5]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O-[7]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	133
3.2.4	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [8]-[13]	141
3.3	Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και αμινοαλκοόλες	152
3.3.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14]·2MeOH-[15]·2MeOH	152
3.3.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16] – [19]	160
3.3.3	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] – [23]	172
3.4	Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f και ομομεταλλικές (Mn) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη py ₂ p ₂ H ₂ ή mp ₂ py ₂ H ₂	184
3.4.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [24]·2EtOH –[26]·2EtOH	184
3.4.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [27]·4H ₂ O-[30]·4H ₂ O	194
3.4.3	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [31] _n και [32] _n	206
3.4.4	Χαρακτηρισμός της ένωσης [33] _n	215

3.5	Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO	223
3.5.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN	223
3.5.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [38] 2MeOH -[39]·MeCN	240
3.5.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης [39]·MeCN	248
3.5.4	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [40]-[43]	255
3.6	Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και τον 2-hmpH ₂	262
3.6.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [44]·2MeCN - [47]·2MeCN	262
3.7	Ετερομεταλλικές (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py) ₂ CO	270
3.7.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [48]·2H ₂ O - [49]·2H ₂ O	271
3.7.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων [50]-[52]	279
3.7.3	Χαρακτηρισμός της ένωσης [53]	286
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ		297
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		306

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.2-1: Η μοριακή δομή του πολυμεταλλικού δακτυλίου
 $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OMe)_{24}(OH)_6(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ Χρωματικές απεικονίσεις: Mn μπλε,
 O κόκκινο, C γκρι ^[29]. **6**
- Σχήμα 1.2-2: Αναπαράσταση του PS II ^[17]. **7**
- Σχήμα 1.2-3: Αναπαραστάσεις του Mn/Ca/O δομικού πυρήνα (αριστερά) και της κρυσταλλικής δομής
 του PS II σε διακριτική ικανότητα 1.9 Å (δεξιά) ^[35]. **8**
- Σχήμα 1.2-4: Η δομή της φερριτίνης στο εσωτερικό της οποίας φαίνεται η αποθηκευμένη πλειάδα
 $FeIII$ ^[20]. **9**
- Σχήμα 1.3-1: Εφαρμογές MMM σε (α) κβαντικούς υπολογιστές και (β) spintronics αντίστοιχα. **12**
- Σχήμα 1.3-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του $Mn-O^{2-}$ δομικού πυρήνα (δεξιά)
 της πλειάδας $Mn_{12}MeCO_2$. Στο σχήμα δεξιά παρέχεται η εκλογίκευση της τιμής του σπιν στη
 βασική κατάσταση της ένωσης $Mn_{12}MeCO_2$. Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{IV} πράσινο, Mn^{III}
 μπλε, O κόκκινο, C γκρι. ^[25]. **14**
- Σχήμα 1.3-3: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ ανάλογα που έχουν συντεθεί: α) μέσω αντιδράσεων
 υποκατάστασης των οξικών υποκαταστατών: α- $CHCl_2CO_2H$, β- $ButCH_2CO_2H$, γ- $PhSO_3H$,
 δ- Ph_2PO_2H β) με ανακρυστάλλωση της β με διαφορετικούς διαλύτες: ε- $MeOH/Et_2O$, στ-
 $CH_2Cl_2/MeNO_2$ (LT), $CH_2Cl_2/MeCN$ (HT), γ) με μερική υποκατάσταση οξικών από
 νιτρικούς υποκαταστάτες: ζ- HNO_3 , δ) Με αναγωγή: η προσθήκη z (z = 1, 2 or 3) ισοδύναμων
 RPh_4I/NR_4I (R = Me, Et, κτλ). ^[25]. **15**
- Σχήμα 1.3-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις
 ανιοντικές ενώσεις $\alpha_1 - \alpha_4$, όπου α_1 : $(NPr^a)_4[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$
 $(Mn^{IV}_4Mn^{III}_7Mn^{II})$, α_2 : $(NPr^a)_2[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ $(Mn^{IV}_4Mn^{III}_6Mn^{II}_2)$, α_3 :
 $(NPr^a)_3[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ $(Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3)$ και α_4 :
 $(NMe_4)_3[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ $(Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3)$ στα 0.1 T.(αριστερά) Απεικόνιση
 του ουδέτερου $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_8]$ και των ανιονικών $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_7Mn^{II}]^-$, $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_6Mn^{II}_2]^{2-}$ και
 $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3]^{3-}$ παραγώγων της ένωσης α. (δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{IV}
 πράσινο, Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κίτρινο O κόκκινο. ^[47]. **17**
- Σχήμα 1.3-5: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T,
 για την ένωση $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ (R= -Me), στα υποδεικνύομενα μαγνητικά πεδία.
 Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων
 (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) στο θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1. ^[2]. **18**
- Σχήμα 1.3-6: Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M T$ (αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων
 $\chi_M T'$ (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης
 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο χαμηλής έντασης. ^[25].
 **20**
- Σχήμα 1.3-7: Βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου του
 $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6F_5)_{16}(H_2O)_4]_3CH_2Cl_2$ στις αναφερόμενες θερμοκρασίες. ^[25]. **21**
- Σχήμα 1.3-8: Αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης (U) για την
 ένωση $Mn_{12}O_2CMe$ (S=10), όπου φαίνεται ο εκφυλισμός των $\pm m_s$ ενεργειακών
 καταστάσεων. ^[25]. **22**

- Σχήμα 1.3-9: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής του $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$, όπου Mn^{III}: Κόκκινο, O: Πράσινο, N: Μπλε (αριστερά) Βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε μονοκρύσταλλο του συμπλόκου (δεξιά). ^[49].....**24**
- Σχήμα 1.3-10: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του κατιονικού συμπλόκου $[\text{Fe}_8^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ με έμφαση στην τοπολογία των σπιν του δομικού πυρήνα του μορίου (βελάκια) .^[56a].....**25**
- Σχήμα 1.4-1: Μία βάση Schiff που χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης και προέρχεται από την ο-βανιλίνη.**29**
- Σχήμα 1.4-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και τοπολογία των σπιν στον δομικό πυρήνα του μορίου (δεξιά) της ένωσης $[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ ^[68].**29**
- Σχήμα 1.4-3: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του δομικού πυρήνα (δεξιά) του ανιόντος της $[\text{Fe}^{\text{III}}_5\text{Gd}_8(\mu_3\text{-OH})_{12}(\text{L})_4(\text{pin})_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{OMeCO}_2)_4]^-$.^[85].....**30**
- Σχήμα 1.4-4: Αναπαραστάσεις του δομικού πυρήνα (αριστερά) και του διαγράμματος μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου στις αναφερόμενες θερμοκρασίες (δεξιά) της ένωσης $[\text{Mn}_{21}\text{DyO}_{20}(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CBut})_{20}(\text{O}_2\text{CH})_4(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ ^[6].**32**
- Σχήμα 1.4-5: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής (αριστερά) και των διαγραμμάτων των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-12K (δεξιά) της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{saO})_6(\text{OMe})_6\text{Tb}_2(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. ^[90].....**33**
- Σχήμα 1.4-6: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής με έμφαση στην τοπολογία των σπιν του δομικού πυρήνα του μορίου (βελάκια)(αριστερά), του υποκαταστάτη L (πάνω δεξιά) και των «εντός φάσεως» $\chi_M T$ και «εκτός φάσεως» χ_M' σημάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας T αλλά και του διαγράμματος χρόνου χαλάρωσης τ συναρτήσει του T^{-1} που προέκυψαν με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων χ_M' στην εξίσωση Arrhenius (κάτω δεξιά) για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. ^[108] Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μωβ, Fe^{II} χρυσό, N μπλε, Cl πράσινο, O κόκκινο, C γκρι.**34**
- Σχήμα 1.5-1: Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.**35**
- Σχήμα 1.5-2: Τρόποι ένταξης της ουδέτερης $(\text{py})_2\text{CO}$. ^[117].....**37**
- Σχήμα 1.5-3: Η εφυδάτωση/προσθήκη αλκοόλης σε κετόνες (R_2CO) και ο σχηματισμός του υδρίτη ($\text{R}' = \text{H}$) ή της ημιακετάλης ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$).**37**
- Σχήμα 1.5-4: Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ και $(\text{py})_2\text{C}(\text{OR})(\text{OH})$ ^[117].**38**
- Σχήμα 1.5-5: Ενδεικτικά παραδείγματα τρόπων ένταξης των μονοανιονικών υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{C}(\text{OR})\text{O}^-$ και $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$. ^[117].....**39**
- Σχήμα 1.5-6: Ενδεικτικά παραδείγματα τρόπων ένταξης του διανιονικού υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$.^[117].**39**
- Σχήμα 1.5-7: Αναπαραστάσεις των κατιόντων των ενώσεων $[\text{Ni}_2\text{Tb}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.3\text{EtOH}$ (αριστερά) και $[\text{Ni}_2\text{Y}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{M}(\text{NO}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.6\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (δεξιά)^[70].**41**

- Σχήμα 1.5-8: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής (αριστερά), του δομικού πυρήνα (κάτω δεξιά) και του βοηθητικού υποκαταστάτη τριεθανολαμίνης (teaH₂) (πάνω δεξιά) της ένωσης [Mn₈Dy₂O₂(OH)₂((py)₂CO₂)₄(teaH)₄(CH₃COO)₆·6CH₃CN·2H₂O. ^[111].....**42**
- Σχήμα 1.5-9: Επιλεγμένα παραδείγματα πολυολών που χρησιμοποιούνται στη χημεία των 3d μεταλλικών πλειάδων (υποδεικνύονται με «●» αυτές που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία).**43**
- Σχήμα 1.5-10: Οι τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη pdH₂ και των παραγώγων του. ^[119].....**44**
- Σχήμα 1.5-11: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [Mn^{III}₂₈Mn^{II}₈Ni₄O₁₂Cl₁₀(O₂CMe)₂₆(pd)₂₄(py)₄(H₂O)₂] Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{III} μπλε, Mn^{II} μωβ, Ni^{II} πορτοκαλί, O κόκκινο, N ανοιχτό πράσινο, Cl πράσινο, C γκρι. ^[10].....**45**
- Σχήμα 1.5-12: Γνωστοί τρόποι ένταξης της H₂dea και των παραγώγων της. ^[119].....**47**
- Σχήμα 1.5-13: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης [Fe₄HO₂(μ₃-OH)₂(bdea)₄(C₆H₅CO₂)₈]. Χρωματικές απεικονίσεις: Fe^{III} πράσινο, Ho^{III} μωβ, O κόκκινο, N μπλε, C γκρι. ^[129].....**48**
- Σχήμα 1.5-14: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του δομικού πυρήνα (δεξιά) της ένωσης [Mn₄La₂O₂(hmp)₇(tBuCO₂)_{2.5}(NO₃)_{4.5}]. ^[138].....**49**
- Σχήμα 1.5-15: (α) Αναπαράσταση της γεωμετρίας του καρβοξυλικού ανιόντος. Τα 4 ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίπεδο της καρβοξυλικής ομάδας και έχουν ορισμένες θέσεις οι οποίες καθορίζουν και τη γεωμετρία δέσμευσης του μεταλλοϊόντος.**50**
- Σχήμα 1.5-16: Επιλεγμένα παραδείγματα τρόπων ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών (ηⁱ: υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O της RCOO⁻, μ_j: υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με την RCOO⁻ ομάδα) (A) Μονοδοντική ένταξη (B) Διδοντική Χηλική ένταξη (C) syn-anti Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (D) anti-anti Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (E) syn-syn Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (F) Δις-Μονοδοντική γεφύρωση.**51**
- Σχήμα 1.5-17: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής της κατιονικής ένωσης Dy₂₄Ni₂ κατά μήκος του άξονα a. (αριστερά), της υπομονάδας [Dy₉Ni(OH)₄(MeCO₂)₆(C₆H₁₀O₆)₃(C₆H₉O₆)₃(H₂O)₁₅]⁴⁺ (κάτω δεξιά) και του υποκαταστάτη μυο-ινοσιτόλη(C₆H₁₂O₆) (πάνω δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μωβ, Ni^{III} πράσινο, Cl γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρι^[145].**52**
- Σχήμα 1.5-18: Αναπαραστάσεις του κυβανίου Dy₈ με το εσωτερικό кубο-οκτάεδρο Cu₁₂ και ενός από τα έξι εξωτερικά διμερή Cu₂ (αριστερά), του кубο-οκταέδρου Cu₁₂ (στη μέση) και του τριφωσφορικού οξέως (Ph₃CPO₃H₂) που χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης (δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μπλέ, Cu^{II} γαλάζιο, P μωβ, O κόκκινο^[146].**53**
- Σχήμα 1.5-19: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής της ένωσης [Co^{II}₁₁Dy^{III}₆(OH)₁₄(chp)₁₄(pin)₈(NO₃)₄(MeCN)₄]·2H₂O (αριστερά) και του υποκαταστάτη 6-χλώρο-2-υδρόξυπυριδίνη (chpH) (πάνω δεξιά). Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} ροζ, Co^{II} κίτρινο, Cl πράσινο, N μπλέ, O κόκκινο, C γκρι^[147].**54**
- Σχήμα 1.5-20: Διάφοροι τύποι ένταξης του ιόντος αζιδίου. Το μ_i υποδηλώνει τον συνολικό αριθμό των μεταλλοϊόντων M που εντάσσονται με το N₃⁻, ενώ οι αριθμοί 1 και 3 δείχνουν το άτομο αζώτου του αζιδίου με το οποίο ενώνεται το M. (A) End-on τρόποι ένταξης (B) End-on και end-to-end τρόποι ένταξης (C) End-to-end τρόπος ένταξης (D) Τερματική υποκατάσταση.**55**
- Σχήμα 1.5-21: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά), του δομικού πυρήνα σε σχήμα 'ανεμόμυλου' (στη μέση) και του υποκαταστάτη 2,6-διακέτυλο-πυριδίνιο διοξίμη (dapdoH₂)

- (πάνω δεξιά) της ένωσης $[\text{Cu}_6\text{Dy}_{12}(\text{OH})_{20}(\text{N}_3)_6(\text{NO}_3)_8(\text{dapdo})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2-}$. Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} κίτρινο, Cu^{II} γαλάζιο, N πράσινο, O κόκκινο, C γκρι^[107].**56**
- Σχήμα 1.5.22: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του υποκαταστάτη teaH_3 (πάνω δεξιά) της ένωσης $[\text{Fe}_4\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{N}_3)_4(\text{Htea})_4]$. Χρωματικές απεικονίσεις: Fe^{III} χρυσό, Tb^{III} πράσινο, N μπλέ, O κόκκινο, C γκρι, N₃ γαλάζιο. ^[103].**57**
- Σχήμα 3.2-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας(δεξιά)της[1]·2MeCN.**112**
- Σχήμα 3.2-2:Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ στηνένωση[1]·2MeCN.**112**
- Σχήμα 3.2-3: Η διευθέτηση των JahnTeller αξόνων των ιόντων Mn^{III} τριών μορίων της ένωσης [1]·2MeCN.**113**
- Σχήμα 3.2-4: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [1]·2MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το b άξονα.**114**
- Σχήμα 3.2-5: Φάσματα υπερύθρου της ένωσης [1]·2MeCN και του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ (πάνω) και των ενώσεων [2]·2MeCN / [3]·2MeCN (κάτω).**117**
- Σχήμα 3.2-6 : Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [1]·2MeCN (■), [2]·2MeCN(●) και [3]·2MeCN(Δ) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.**119**
- Σχήμα 3.2-7 : Αναπαράσταση των μοντέλων, με τέσσερις (4-J μοντέλο) και με μία (1-J μοντέλο) παραμέτρους ανταλλαγής ωςμεταβλητές, που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων dc μαγνητικής επιδεκτικότηταςτης ένωσης [1]·2MeCN. Οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση αναγράφονται στο σχήμα.**120**
- Σχήμα 3.2-8:Γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης M/NμB συναρτήσει του πηλίκου H/T στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία για την [1]·2MeCN. Οι συνεχείς γραμμές είναι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένωνως προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1. Οι παράμετροι προσομοίωσης αναγράφονται στο κυρίως κείμενο.**121**
- Σχήμα 3.2-9:Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [1]·2MeCN σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.**122**
- Σχήμα 3.2-10:Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [2]·2MeCN και [3]·2MeCN σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.**123**
- Σχήμα 3.2-11: Η μοριακή δομή της [4].**125**
- Σχήμα 3.2-12: Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ στην ένωση [4].**126**
- Σχήμα 3.2-13: Αναπαράσταση του πακεταρίσματος από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το b άξονα (αριστερά) και του δομικού πυρήνα με έμφαση στη διευθέτηση των Jahn Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III}(δεξιά) της [4].**127**
- Σχήμα 3.2-14:Φάσματα υπερύθρου της ένωσης [4].**130**
- Σχήμα 3.2-15: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (πάνω) και τα διαγράμματα της «εντός φάσεως» μαγνητικής επιδεκτικότητας χ'_M εκφρασμένης ως $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (κάτω αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M ,

- (κάτω, δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [4].....**132**
- Σχήμα 3.2-16: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο $[Mn^{III}_2Gd^{III}_2(\mu_3-O)_2]^{8+}$ δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$**134**
- Σχήμα 3.2-17: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους οδηγώντας σε 1-D αλυσίδες της $\{[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O\}_n$**135**
- Σχήμα 3.2-18: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ και του υποκαταστάτη pdH_2 (πάνω) και των ενώσεων $[5] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ και $[7] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (κάτω).**138**
- Σχήμα 3.2-19: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[5] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (●), $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (■) και $[7] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (▲) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.**140**
- Σχήμα 3.2-20: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων $[5] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (αριστερά) και $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (δεξιά) σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.**141**
- Σχήμα 3.2-21: Η μοριακή δομή (πάνω), ο $[Mn^{III}_4Ln_2(\mu_3-O)_2(\mu-OR)_4]^{10+}$ δομικός πυρήνας (κάτω αριστερά) και ο δομικός πυρήνας με έμφαση στην επίπεδη διαμόρφωσή (κάτω δεξιά) της ένωσης [8].**142**
- Σχήμα 3.2-22: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $(py)_2CO_2^{2-}$ στις ενώσεις [8] - [13]·2MeOH (Ln = Gd, [8], [12], [13]·Dy, [9], [11]·Tb, [10]).**143**
- Σχήμα 3.2-23: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [8] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το c άξονα.**144**
- Σχήμα 3.2-24: Φάσμα υπερύθρου για τις ενώσεις [8] (πάνω) και [11]- [12] (κάτω).**147**
- Σχήμα 3.2-25: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [8] (●), [9] (○), [10] (▲), [11] (Δ), και [12] (■) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.**149**
- Σχήμα 3.2-26: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [11] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.**151**
- Σχήμα 3.3-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο $[Mn^{III}_2Gd_2(\mu_3-O)_2]^{8+}$ δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$**153**
- Σχήμα 3.3-2: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων με έμφαση στους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου (αριστερά) και η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των οκταεδρικών ιόντων Mn^{III} (δεξιά) της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$**154**
- Σχήμα 3.3-3: Φάσματα υπερύθρου των ενώσεων $[14] \cdot 2MeOH$ - $[15] \cdot 2MeOH$ και του υποκαταστάτη $bdeaH_2$**156**
- Σχήμα 3.3-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 2 παραμέτρους ανταλλαγής

- ως μεταβλητές (2-J μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση [14]·2MeOH. Οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν αναγράφονται στο σχήμα.158
- Σχήμα 3.3-5: Γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N_{\mu B}$ συναρτήσει του πηλίκου H/T στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία για την ένωση [14]·2MeOH. Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσπάθειας προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1.159
- Σχήμα 3.3-6: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2MeOH σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.160
- Σχήμα 3.3-7: Η μοριακή δομή (αριστερά) και οδομικός πυρήνας με βάση τους δύο εναλλακτικούς τρόπους που περιγράφεται στο κείμενο (δεξιά κάτω και πάνω) της ένωσης [16].161
- Σχήμα 3.3-8: Απεικόνιση της διευθέτησης των μορίων της ένωσης [16] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα a162
- Σχήμα 3.3-9: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων [16] (πάνω) και [17]- [19] (κάτω).165
- Σχήμα 3.3-10: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [16]-[19].167
- Σχήμα 3.3-11: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [17].168
- Σχήμα 3.3-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{M}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [17] (■), [18] (○) και [19] (▲), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.170
- Σχήμα 3.3-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [17] (πάνω), [18] (στη μέση) και [19] (κάτω), σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.171
- Σχήμα 3.3-14: Η μοριακή δομή (αριστερά) και οδομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [20].173
- Σχήμα 3.3-15: Απεικόνιση του πακεταρίσματος από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το a άξονα (αριστερά) και η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III} (με κόκκινο χρώμα) και το μέσο επίπεδο που δείχνει την παράλληλη διευθέτησή τους (μαύρο χρώμα) (κάτω δεξιά) της ένωσης [20].174
- Σχήμα 3.3-16: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων [23] (πάνω) και [20] - [22] (κάτω).176
- Σχήμα 3.3-17: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [20] – [23].178
- Σχήμα 3.3-18: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{M}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 3 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές (3-J μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση [20].180
- Σχήμα 3.3-19: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{M}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [21] (■), [22] (●), και [23] (Δ), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.181
- Σχήμα 3.3-20: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ vs T (αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} vs T (δεξιά) για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [21] (πάνω) και [22]

- (κάτω) σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.
.....**182**
- Σχήμα 3.4-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [24]·2MeOH.**185**
- Σχήμα 3.4-2: Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται (αριστερά) και η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III} (πάνω δεξιά) για την ένωση [24]·2EtOH.**186**
- Σχήμα 3.4-3: Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη mpypdH₂ και της ένωσης [24]·2EtOH (πάνω) και των ενώσεων [25]·2EtOH και [26]·2EtOH (κάτω).**189**
- Σχήμα 3.4-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_MT συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 2 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές (2-J μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση [24]·2EtOH.**191**
- Σχήμα 3.4-5: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_MT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [25]·2EtOH (■), [26]·2EtOH(Δ), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.**192**
- Σχήμα 3.4-6: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων χ' _MT (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ'' _M, (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [24]·2EtOH (πάνω), [25]·2EtOH (στη μέση) και [26]·2EtOH (κάτω). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.**193**
- Σχήμα 3.4-7: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας με δύο διαφορετικούς τρόπους 1. τεσσάρων παραμορφωμένων κυβανίων (πάνω δεξιά) και 2. δύο τετράεδρων (κάτω δεξιά) της ένωσης [27]·4H₂O.**195**
- Σχήμα 3.4-8: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους (αριστερά) και η παράλληλη διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των οκταεδρικών ιόντων Mn^{III} (πάνω δεξιά) για την ένωση [27]·4H₂O.**196**
- Σχήμα 3.4-9: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη pypdH₂ και της ένωσης [27]·4H₂O (πάνω) και των ενώσεων [28]·4H₂O και [29]·4H₂O (κάτω).**199**
- Σχήμα 3.4-10: Σύγκριση του προσομοιωμένου με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [27]·4H₂O - [30]·4H₂O.**201**
- Σχήμα 3.4-11: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_MT συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 3 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές (3-J μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση [27]·4H₂O.**202**
- Σχήμα 3.4-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_MT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [28]·4H₂O (■), [29]·4H₂O(●) και [30]·4H₂O (Δ) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.**203**
- Σχήμα 3.4-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» χ' _MT (αριστερά) και «εκτός φάσεως» χ'' _M (δεξιά), σημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [27]·4H₂O, [28]·4H₂O, [29]·4H₂O, [30]·4H₂O (από πάνω προς τα κάτω, αντίστοιχα).**205**
- Σχήμα 3.4-14: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης υπομονάδας του πολυμερούς [31]_n.**207**

Σχήμα 3.4-15: Αναπαράσταση της αλυσίδας του πολυμερούς $[31]_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον α άξονα.	207
Σχήμα 3.4-16: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[31]_n$	209
Σχήμα 3.4-17: Σύγκριση του προσομοιωμένου με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[31]_n$ και $[32]_n$	210
Σχήμα 3.4-18: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[31]_n(\bullet)$ και $[32]_n(\circ)$ υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T.	211
Σχήμα 3.4-19: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» $\chi'_M T$ και «εκτός φάσεως» χ''_M , σημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[31]_n$ (αριστερά) και $[32]_n$ (δεξιά).	212
Σχήμα 3.4-20: Το διάγραμμα Arrhenius της $[32]_n$ που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα των AC μελετών σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-15K σε πεδία 3.5 G σε συχνότητες 1500-50 Hz συναρτήσει του χρόνου, t. Η κόκκινη γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων της θερμικά ενεργοποιημένης περιοχής (που εμφανίζονται ως μαύρα σημεία) ως προς την εξίσωση Arrhenius.	214
Σχήμα 3.4-21: Αναπαραστάσεις της επαναλαμβανόμενης μονάδας (αριστερά) και του δομικού πυρήνα, με έμφαση στην επίπεδη διαμόρφωσή του, (πάνω δεξιά) του πολυμερούς ένταξης $[33]_n$	215
Σχήμα 3.4-22: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης $[33]_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b.	216
Σχήμα 3.4-23: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[33]_n$	218
Σχήμα 3.4-24: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[33]_n$	219
Σχήμα 3.4-25: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση $[33]_n$	220
Σχήμα 3.4-26: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασεως 0.1 T (πάνω) και διαγράμματα «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (κάτω, αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M (κάτω, δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[33]_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.	222
Σχήμα 3.5-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και στριγωνικός δομικός πυρήνας, (δεξιά) της ένωσης $[34] \cdot \text{MeCN}$	224
Σχήμα 3.5-2: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης $[34] \cdot \text{MeCN}$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b.	225
Σχήμα 3.5-3: Φάσματα υπερύθρου των ενώσεων $[34] \cdot \text{MeCN}$ (πάνω) και $[35] \cdot \text{MeCN} - [37] \cdot \text{MeCN}$ (κάτω).	227
Σχήμα 3.5-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[34] \cdot \text{MeCN} - [37] \cdot \text{MeCN}$	229
Σχήμα 3.5-5: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις $[34] \cdot \text{MeCN}$ (αριστερά) και $[35] \cdot \text{MeCN} - [37] \cdot \text{MeCN}$ (δεξιά).	230
Σχήμα 3.5-6: Φάσματα Mössbauer σε σκόνη, απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου των ενώσεων $[34] \cdot \text{MeCN}$ (πάνω, αριστερά), $[35] \cdot \text{MeCN}$ (πάνω, δεξιά), $[36] \cdot \text{MeCN}$ (κάτω, αριστερά) και $[37] \cdot \text{MeCN}$ (κάτω, δεξιά) στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Οι συνεχείς	

γραμμές (η μπλε και η κόκκινη) είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των δεδομένων.	231
Σχήμα 3.5-7: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.5 K (δεξιά) για την ένωση [34]·MeCN.	233
Σχήμα 3.5-8: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.5 K (δεξιά) για την ένωση [35]·MeCN.	234
Σχήμα 3.5-9: Φάσματα Mössbauer από κονιοποιημένο δείγμα Fe ₂ Dy στους 4.2 K απουσία και παρουσία μαγνητικού πεδίου 5 kG εφαρμοζόμενο κάθετα στις ακτίνες-γ. Η μπλε συνεχής γραμμή στο φάσμα που λήφθηκε απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αντιστοιχεί σε ένα θεωρητικό φάσμα που προκύπτει από τη χρήση των πειραματικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν για το Fe ₂ στους 1.5 K και αναφέρονται στον πίνακα 3.5-6	235
Σχήμα 3.5-10: Φάσμα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου για την ένωση [36]·MeCN.....	236
Σχήμα 3.5-11: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία (πάνω αριστερά), ή παρουσία μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται κάθετα στις ακτίνες-γ στους 4.2 K (πάνω δεξιά) και 1.6 K (κάτω αριστερά) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.6 K (κάτω δεξιά) για την ένωση [37]·MeCN.	237
Σχήμα 3.5-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ _M T συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [34]·4H ₂ O (■), [35]·4H ₂ O(○), [36]·4H ₂ O (▲) και [37]·4H ₂ O (Δ) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.	239
Σχήμα 3.5-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων χ' _M T (πάνω) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ' _M , (κάτω) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [35]·MeCN απουσία (αριστερά) ή παρουσία μαγνητικού πεδίου (δεξιά) στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.	240
Σχήμα 3.5-14: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (κάτω δεξιά) της ένωσης [38] 2MeOH.	241
Σχήμα 3.5-15: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [38]·2MeOH με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία πακεταρίσματος παράλληλη ως προς το c άξονα.	243
Σχήμα 3.5-16: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [38] 2MeOH.	246
Σχήμα 3.5-17: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [38] 2MeOH.	247
Σχήμα 3.5-18: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [38] 2MeOH.	248
Σχήμα 3.5-19: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας, (κάτω δεξιά) της ένωσης [39]·MeCN.	249
Σχήμα 3.5-20: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [39]·MeCN με έμφαση στους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία πακεταρίσματος παράλληλη ως προς το b άξονα.	250
Σχήμα 3.5-21: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [39]·MeCN.....	252

Σχήμα 3.5-22: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [39]·MeCN.....	253
Σχήμα 3.5-23: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [39]·MeCN.....	254
Σχήμα 3.5-24: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [40].	255
Σχήμα 3.5-25: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [40] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το a άξονα.	256
Σχήμα 3.5-26: Φάσματα υπερύθρου των ενώσεων [40] (πάνω) και [41] - [43] (κάτω).	258
Σχήμα 3.5-27: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [40]-[43].	260
Σχήμα 3.5-28: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις [40]-[43].....	261
Σχήμα 3.6-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο σχήματος V δομικός πυρήνας, με έμφαση στη γωνία Fe -Fe-Gd, (δεξιά) της ένωσης [44].....	263
Σχήμα 3.6-2: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [44]·2MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το b άξονα.	264
Σχήμα 3.6-3: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη 2-hmpH και των ενώσεων [44]·2MeCN (πάνω) και [45]·2MeCN - [47]·2MeCN (κάτω).....	267
Σχήμα 3.6-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [44]·2MeCN - [47]·2MeCN.	268
Σχήμα 3.6-5: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις [44]·2MeCN και [47]·2MeCN.....	269
Σχήμα 3.7-1: Η μοριακή δομή της [48]·2H ₂ O.	272
Σχήμα 3.7-2: Ο δομικός πυρήνας, δίνοντας έμφαση στα παράλληλα επίπεδα (αριστερά) και στο κυλινδρικό σχήμα του (δεξιά), της ένωσης [48].....	273
Σχήμα 3.7-3: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [48]·2H ₂ O από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το c άξονα.	274
Σχήμα 3.7-4: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [48]·2H ₂ O.	277
Σχήμα 3.7-5: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T (πάνω) και διαγράμματα «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (κάτω, αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M (κάτω, δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [48]·2H ₂ O σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.	279
Σχήμα 3.7-6: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [39]·MeCN.	280
Σχήμα 3.7-7: Φάσματα υπερύθρου των ενώσεων [50]·MeCN (πάνω) και [51]·MeCN και [52]·MeCN (κάτω).	283
Σχήμα 3.7-8: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [50]·MeCN - [52]·MeCN	284
Σχήμα 3.7-9: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [51]·MeCN.....	285
Σχήμα 3.7-10: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [53].	287
Σχήμα 3.7-11: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [53]·MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b.....	288

Σχήμα 3.7-12: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης $[53]\cdot\text{MeCN}$ με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το b άξονα.	288
Σχήμα 3.7-13: Φάσματα υπερύθρου της ένωσης $[53]\cdot\text{MeCN}$	291
Σχήμα 3.7-14: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[53]\cdot\text{MeCN}$	292
Σχήμα 3.7-15: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση $[53]\cdot\text{MeCN}$	293
Σχήμα 3.7-16: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[53]\cdot\text{MeCN}$	294
Σχήμα 3.7-17: Φάσματα Mössbauer σε σκόνη, απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου της ένωσης $[53]\cdot\text{MeCN}$ στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Οι συνεχείς γραμμές (η μπλε και η κόκκινη) είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των δεδομένων.	296
Σχήμα 4.1-1: Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ στις ενώσεις που αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία. (όπου OR = H, Me)	304

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.4-1: Επιλεγμένες παραμέτροι για τα λανθανιδικά ιόντα (III).....	26
Πίνακας 1.4-2: Ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ln με τις αντίστοιχες τιμές U_{eff}	33
Πίνακας 1.5-1: Οι ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες που απομονώθηκαν από τη χρήση του υποκαταστάτη δι-2-πυριδυλο κετόνη.	36
Πίνακας 3.2-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [1]·2MeCN	114
Πίνακας 3.2-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [1]·2MeCN.....	114
Πίνακας 3.2-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [1]·2MeCN.....	114
Πίνακας 3.2-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [1]·2MeCN.....	116
Πίνακας 3.2-5: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [4]	127
Πίνακας 3.2-6: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [4]	128
Πίνακας 3.2-7: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[4]	128
Πίνακας 3.2-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [4].	129
Πίνακας 3.2-9:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [6]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	136
Πίνακας 3.2-10: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [6]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O.....	136
Πίνακας 3.2-11: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[6]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	136
Πίνακας 3.2-12:Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη pdH ₂ και της ένωσης [6]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O.....	137
Πίνακας 3.2-13: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [8]	145
Πίνακας 3.2-14: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [8].....	145
Πίνακας 3.2-15: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [8].....	145
Πίνακας 3.2-16: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [8]	146
Πίνακας 3.3-1:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [14]·2MeOH.	154
Πίνακας 3.3-2:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [14]·2MeOH	155
Πίνακας 3.3-3:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[14]·2MeOH	155
Πίνακας 3.3-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών (py) ₂ CO και bdeaH ₂ και της ένωσης [14]·2MeOH.....	156
Πίνακας 3.3-5:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [16]	163
Πίνακας 3.3-6:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [16]	163
Πίνακας 3.3-7:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [16]	163

Πίνακας 3.3-8:Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστών (py) ₂ CO και bdeaH ₂ της ένωσης [16].....	164
Πίνακας 3.3-9:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [20]	174
Πίνακας 3.3-10:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [20].....	174
Πίνακας 3.3-11:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[20]	175
Πίνακας 3.3-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών(py) ₂ CO και bdeaH ₂ της ένωσης [23].....	175
Πίνακας 3.4-1:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [24]·2EtOH.....	186
Πίνακας 3.4-2:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [24]·2EtOH	186
Πίνακας 3.4-3:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[24]·2EtOH.....	187
Πίνακας 3.4-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη mpyrdH ₂ και της ένωσης [24]·2EtOH	188
Πίνακας 3.4-5:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [27]·4H ₂ O	196
Πίνακας 3.4-6:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [27]·4H ₂ O	197
Πίνακας 3.4-7:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[27]·4H ₂ O	197
Πίνακας 3.4-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη rpyrdH ₂ και της ένωσης [27]·4H ₂ O.....	198
Πίνακας 3.4-9:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [31] _n	207
Πίνακας 3.4-10:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [31] _n	208
Πίνακας 3.4-11:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [31] _n	208
Πίνακας 3.4-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη rpyrdH ₂ και της ένωσης [31] _n	208
Πίνακας 3.4-13:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [33] _n	216
Πίνακας 3.4-14: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [33] _n	217
Πίνακας 3.4-15: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [33] _n	217
Πίνακας 3.4-16: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη rpyrdH ₂ και της ένωσης [33] _n	217
Πίνακας 3.5-1:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [34]·MeCN.....	225
Πίνακας 3.5-2:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [34]·MeCN.....	225
Πίνακας 3.5-3:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [34]·MeCN.....	226
Πίνακας 3.5-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ COκαι της ένωσης [34] MeCN.....	226
Πίνακας 3.5-5: Παράμετροι Mössbauer για τις ενώσεις [34]·MeCN - [37]·MeCN.....	232
Πίνακας 3.5-6:Παράμετροι Mössbauerγια την ένωση [35]·MeCN που προέκυψαν από προσομοίωση του φάσματος που λήφθηκε στους 1.5 K.....	233
Πίνακας 3.5-7:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [38]·2MeOH.....	243

Πίνακας 3.5-8:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [38]·2MeOH.....	243
Πίνακας 3.5-9:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [38]·2MeOH	244
Πίνακας 3.5-10: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [38]·2MeOH.....	244
Πίνακας 3.5-11: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [39]·MeCN	250
Πίνακας 3.5-12: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [39]·MeCN.....	250
Πίνακας 3.5-13: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [39]·MeCN.....	250
Πίνακας 3.5-14:Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [39] MeCN.....	251
Πίνακας 3.5-15: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Feτης ένωσης [40].....	256
Πίνακας 3.5-16: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [40].....	257
Πίνακας 3.5-17:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [40].....	257
Πίνακας 3.5-18: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [40].....	257
Πίνακας 3.6-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mnτης ένωσης [44]·2MeCN.....	264
Πίνακας 3.6-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης[44]·2MeCN.....	265
Πίνακας 3.6-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[44]·2MeCN.....	265
Πίνακας 3.6-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών (py) ₂ CO και 2-hmpH αλλά και της ένωσης [44]·2MeCN.....	266
Πίνακας 3.7-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Co της ένωσης [48]·2H ₂ O.....	274
Πίνακας 3.7-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [48]·2H ₂ O	275
Πίνακας 3.7-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [48]·2H ₂ O	275
Πίνακας 3.7-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [48]·2H ₂ O.....	276
Πίνακας 3.7-5:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [50]	281
Πίνακας 3.7-6:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [50]	281
Πίνακας 3.7-7: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [50]·MeCN.....	282
Πίνακας 3.7-8:Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [53]·MeCN.....	288
Πίνακας 3.7-9:Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [53]·MeCN.....	288
Πίνακας 3.7-10:Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [53]·MeCN.....	289
Πίνακας 3.7-11: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py) ₂ CO και της ένωσης [53]·MeCN.....	290
Πίνακας 3.7-12: Παράμετροι Mössbauer για την ένωση [53]·MeCN.....	296
Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.....	299

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

2-hmpH	2-υδροξυ-μεθυλοπυριδίνη
Å	Ångström (μονάδα μήκους)
Ac μελέτες	Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μεταβαλλόμενης κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (alternative current magnetic susceptibility studies)
Ar	Αρυλομάδα
APT	Τριφωσφορική αδενοσίνη
B	Μαγνητική επαγωγή
bdeaH₂	Βουτυλο-διαιθανολαμίνη
br	ευρεία ταινία (IR)
But ή t-Bu	Tert-βουτυλομάδα
BVS	Υπολογισμοί δεσμού – σθένους (BondValenceSum)
D	Σταθερά σχάσης μηδενικού πεδίου
δ	Ισομερής μετατόπιση (Mössbauer)
δ_d	Δόνηση παραμόρφωσης (IR)
dc μελέτες	Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies)
deaH₂	N,N-διαιθανολαμίνη
ΔE_Q	Τετραπολική διάσχιση (Mössbauer)
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο
Et-	Αιθυλομάδα (CH ₃ CH ₂ -)
FTIR	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
g	Γυρομαγνητικός λόγος
H	Μαγνητικό πεδίο
η'	Τύπος ένταξης υποκαταστάτη, υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O και N
hmpH	Υδροξυμεθυλο πυριδίνη
J	Παράμετρος σύζευξης
K	Kelvin (μονάδα μέτρησης θερμοκρασίας)
k	Σταθερά Boltzmann
M	Μαγνήτιση
Me-	Μεθυλομάδα (CH ₃ -)
μ_{eff}	Δραστική μαγνητική ροπή
μ_j	Τρόπος γεφύρωσης των υποκαταστατών, υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M

MMA	Μαγνήτης Μοναδικής Αλυσίδας
MMM	Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου
Mn₁₂OAc	[Mn ₁₂ O ₁₂ (MeCO ₂) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2CH ₃ CO ₂ H·4H ₂ O
M/Nμ_β	Ανηγμένη μαγνήτιση
mpyPdH₂	2-(6-μεθυλο-πυριδινο-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη
m_s	Κβαντικός αριθμός σπίν
n	Αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων
pdH₂	1,3-προπανοδιόλη
Ph	Φαίνυλο ομάδα
PSII	Φωτοσύστημα II
py	Πυριδίνη
pyPdH₂	2-(πυριδινο-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη
QTM	Φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης
R-	Άλκυλο ομάδα
S	Σπιν
S_t	Θεμελιώδης κατάσταση σπιν
τ	Χρόνος χαλάρωσης
T_κ	Κρίσιμη θερμοκρασία
τ_ο	Προεκθετικός παράγοντας
U	Ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης
U_{eff}	Πραγματικό (δραστικό) ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης
ν_{as}	Αντισυμμετρική δόνηση τάσης (IR)
ν_s	Συμμετρική δόνηση τάσης (IR)
χ_M	Γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα
χ_MT	Γινόμενο μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία
χ'_M	«Εντός φάσης» μαγνητική επιδεκτικότητα
χ''_M	«Εκτός φάσης» μαγνητική επιδεκτικότητα
ZFS	Σγάση μηδενικού πεδίου
[1] - [3]	[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} Ln((py) ₂ CO ₂)((py) ₂ C(OH)O)((py) ₂ C(OMe)O) ₂ (N ₃) ₅ (HCO ₂)]·2MeCN
[4]	[Mn ^{III} ₆ Mn ^{IV} Gd ₃ (μ ₄ -O)(μ ₃ -O) ₅ ((py) ₂ CO ₂) ₃ ((py) ₂ CO(OMe)) ₃ (EtCO ₂) ₇ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)(MeOH)]·OH
[5] - [7]	[Mn ₂ Ln ₂ O ₂ ((Me) ₃ CCO ₂) ₈ ((Me) ₃ CCO ₂ H) ₂ (pdH ₂) ₂]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O
[8] - [10]	[Mn ^{III} ₄ Ln ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₂ (EtCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₆ (NO ₃) ₂
[11]	[Mn ^{III} ₄ Dy ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₄ (EtCO ₂) ₂ (MeOH) ₄]·2MeOH
[12]	[Mn ^{III} ₄ Gd ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₄ (ClC ₆ H ₄ CO ₂) ₂ (MeOH) ₂ (py) ₂]·2MeOH

[13]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$
[14] - [15]	$[\text{Mn}_2\text{Ln}_2(\mu_3\text{-OH})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{bdea})_2(\text{NO}_3)_4(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$
[16] – [19]	$[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{bdea})_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_2(\text{HCO}_2)_2(\text{MeCO}_2)_8(\text{NO}_3)_2]$
[20] – [23]	$[\text{Ln}_4\text{Mn}_2(\mu_4\text{-O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{bdea})_2(\text{NO}_3)_2(\text{HCO}_2)_6] \cdot 2\text{MeOH}$
[24] - [26]	$[\text{Mn}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{mpypd})_2(\text{NO}_3)_4(\text{EtCO}_2)_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH}$
[27] - [30]	$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{pypd})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
[31] – [32]	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ln}(\text{pypd})_2(\text{NO}_3)_3]_n$
[33]	$\{[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pypd})_2(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$
[34] - [37]	$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}(\text{PhCO}_2)_3((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Cl}] \cdot \text{MeCN}$
[38]	$\{[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}(\text{MeOH})][\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}]\} \cdot 2\text{MeOH}$
[39]	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Y}_2(\text{OH})(\text{PhCO}_2)_7((\text{py})_2\text{CO}_2)_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$
[40] – [43]	$[\text{Fe}_3\text{Ln}((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_3]$
[44] - [47]	$[\text{Fe}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)_3(2\text{-hmp})_4\text{Cl}] \cdot 2\text{MeCN}$
[48] - [49]	$[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_{12}\text{Na}_6((\text{py})_2\text{CO}_2)_6((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_6(\text{CO}_3)_6(\text{HCO}_2)_6(\text{MeCO}_2)_{18}\text{Cl}_6(\text{MeCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
[50] - [52]	$[\text{Ln}_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_3(\text{N}_3)_4] \cdot \text{MeCN}$
[53]	$[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Cl}_8((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{OH})_4] \cdot \text{MeCN}$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ/ΣΤΟΧΟΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1 Στόχος/Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση του κειμένου διατριβής

Η παρούσα εργασία έχει στόχο τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό νέων ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων και Μαγνητών Μοναδικού Μορίου (MMM). Οι MMM είναι μόρια που εμφανίζουν τις ιδιότητες ενός μαγνήτη, κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία ^{[1], [2], [3]}. Η συμπεριφορά τους οφείλεται στο συνδυασμό δύο ενδομοριακών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα στην εμφάνιση σε αυτές τις ενώσεις υψηλής τιμής σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση (S) και σημαντικού μεγέθους αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας (D). Ο συνδυασμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακού φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τη σύνθεση νέων MMM, καθώς αυτές οι ενώσεις έχουν προταθεί για χρήση σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στις συσκευές υψηλής πυκνότητας αποθήκευσης μνήμης. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις συσκευές αυτές ένα bit ψηφιακής πληροφορίας μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα μόριο αντί σε ένα μαγνητικό νανοσωματίδιο οδηγώντας έτσι σε 10^4 - 10^5 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα^[4]. Επίσης, οι MMM αποτελούν ιδανικά μοντέλα για τη μελέτη κβαντικών φαινομένων, όπως π.χ. το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (quantum tunneling of magnetization- QTM)^[5].

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθόδων για τη σύνθεση νέων MMM έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όχι μόνο για την απομόνωση μορίων με ενδιαφέρουσες δομές και βελτιωμένες ιδιότητες, αλλά και για τη βαθύτερη κατανόηση αυτού του φαινομένου. Οι περισσότεροι MMM που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία προέρχονται από τη χημεία του μαγγανίου. Μια εναλλακτική μεθοδολογία σύνθεσης MMM, αποτελεί ο συνδυασμός παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων με τρισθενή λανθανίδια (Ln^{III}). Η προσέγγιση αυτή βασίζεται στο συνδυασμό της υψηλής τιμής σπιν σε 3d μεταλλοϊόντα (π.χ. Mn^{n+} , $n = 2 - 4$, Fe^{m+} , $m = 2, 3$ κλπ) που οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλου αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων, με την υψηλή αρνητική τιμή της ανισοτροπίας, που παρουσιάζουν τα περισσότερα ιόντα Ln^{III} ^[6].

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων 3d/4f ιόντων (όπου 3d ιόντα = Mn, Fe, Co και 4f ιόντα = Y, La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) με πρωτότυπες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες με διάφορες διόλες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αντιδράσεις ενώσεων πηγών 3d και 4f ιόντων με υποκαταστάτες όπως η διολική μορφή της $((\text{py})_2\text{CO})$, η pdH_2 , η bdeaH_2 , η 2-hmpH , η mpypdH_2 και η rypdH_2 καθώς και με συνδυασμό

υποκαταστατών και κυρίως της $((py)_2CO)$ με τις υπόλοιπες διόλες. Η ύπαρξη διολών σε μεταλλικές πλειάδες συχνά ευνοεί την εμφάνιση σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και έχουν οδηγήσει σε ενώσεις πολύ υψηλής πυρηνικότητας με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.^{[7],[8],[9]} Η χημεία ένταξης του Mn και Fe με πολυόλες, και κυρίως με διόλες, έχει μελετηθεί σε σημαντική έκταση από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου και έχει οδηγήσει σε σημαντικό αριθμό νέων ενώσεων με πρωτότυπες δομές και μαγνητικές ιδιότητες [10],[11],[12],[13],[14],[15],[16],[17],[18]. Σημειώνεται ότι δεν έχει μελετηθεί στο παρελθόν η χημεία ένταξης των υποκαταστατών $mpyrdH_2$ και $pyrdH_2$, καθώς δεν υπάρχει καμία δημοσιευμένη ένωση τους στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις με τον υποκαταστάτη pdH_2 , ενώ υπάρχουν ελάχιστα παραδείγματα ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων με τους υποκαταστάτες $bdeaH_2$, 2-hmpH και $(py)_2CO$. Επιπλέον, δεν υπάρχει συστηματική μελέτη στη βιβλιογραφία όσον αφορά το συνδυασμό του υποκαταστάτη $((py)_2CO)$ με διάφορες διόλες στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων. Η εργασία αυτή έχει οδηγήσει σε αρκετές νέες οικογένειες 3d/4f ενώσεων καθώς επίσης και κάποιες ομομεταλλικές ενώσεις, με αισθητικά όμορφες δομές και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες.

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι τα εν λόγω συστήματα αντίδρασης είναι πολύ ευαίσθητα σε τροποποιήσεις των παραμέτρων αντίδρασης. Για το λόγο αυτό έχουν μελετηθεί συστηματικά όλες οι παράμετροι και γενικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταυτότητα του προϊόντος της κάθε αντίδρασης, όπως είναι η θερμοκρασία, οι διαλύτες, ο χρόνος αντίδρασης, η αναλογία των αντιδρώντων, καθώς και η πηγή του M^{n+} και των Ln^{III} . Επίσης, έχουν προστεθεί διάφορα οξειδωτικά (π.χ. $(Bu^4N)^+(MnO_4)^-$) στις αντιδράσεις με σκοπό να οξειδωθεί το μεταλλοϊόν σε πιο υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, όπου αυτό ήταν επιθυμητό. Πέραν αυτών, έχουν γίνει αντιδράσεις χρησιμοποιώντας διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα, τα οποία βοήθησαν στην περίπτωση που το προϊόν μας ήταν σε ιοντική μορφή διευκολύνοντας έτσι την καταβύθισή του. Οι ενώσεις που απομονώθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτινών χ σε μονοκρύσταλλο, ενώ οι μαγνητικές τους ιδιότητες μελετήθηκαν με μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού (DC) και εναλλασσόμενου (AC) ρεύματος.

Συνοπτικά, από την παρούσα εργασία έγινε κατορθωτή η απομόνωση πενήντα τριών (53) νέων ενώσεων. Οι περισσότερες ενώσεις είναι ετερομεταλλικές πλειάδες με πρωτότυπες δομές και τοπολογίες που είτε εμφανίστηκαν στο παρελθόν σε ανάλογες ομομεταλλικές πλειάδες είτε

παρουσιάζονται για πρώτη φορά, ενώ κάποιες από αυτές εμφανίζουν συμπεριφορά MMM. Στα στοιχεία πρωτοτυπίας της συγκεκριμένης μελέτης περιλαμβάνονται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός:

- 1) των πρώτων ετερομεταλλικών πλειάδων 3d/4f μεταλλοϊόντων με τον υποκαταστάτη pdH_2 ,
- 2) των πρώτων ετερομεταλλικών πλειάδων Co/4f με τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$
- 3) των πρώτων ενώσεων με τους υποκαταστάτες mpyrdH_2 και pyrdH_2 και
- 4) των πρώτων ετερομεταλλικών πλειάδων με συνδυασμό αυτών των υποκαταστατών.

Το εισαγωγικό μέρος της διατριβής περιλαμβάνει ακόμα τέσσερα υποκεφάλαια. Στο πρώτο από αυτά γίνεται συζήτηση για τις πολυπυρηνικές μεταλλικές πλειάδες των μετάλλων μετάπτωσης δίνοντας έμφαση στα μεταλλοένζυμα που περιέχουν 3d μεταλλοϊόντα στο ενεργό κέντρο τους. Στο δεύτερο γίνεται εκτενής περιγραφή του φαινομένου του μαγνητισμού μοναδικού μορίου (ορισμός, εφαρμογές, μαγνητικά χαρακτηριστικά, επιλεγμένα παραδείγματα MMM, κλπ). Στο τρίτο συζητούνται αναλυτικότερα ετερομεταλλικές ενώσεις 3d/4f μεταλλοϊόντων και συγκεκριμένα οι κυριότερες μέθοδοι σύνθεσης τους και περιγράφονται επιλεγμένα βιβλιογραφικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων. Στο τελευταίο υποκεφάλαιο της εισαγωγής συζητείται η χημεία ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν και γίνεται συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων της διατριβής, καθώς και μια συνοπτική περιγραφή του τρόπου οργάνωσης του κειμένου διατριβής.

1.2 Πολυπυρηνικές Μεταλλικές Πλειάδες των Μετάλλων μετάπτωσης

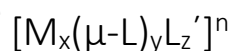
1.2.1 Γενικά για τις πολυμεταλλικές πλειάδες

Η χημεία ένταξης πολυμεταλλικών πλειάδων αποτελεί ερευνητικό πεδίο αιχμής που παρουσιάζει ενδιαφέρον για διάφορες επιστημονικές περιοχές όπως η Ανόργανη και Βιοανόργανη Χημεία, η Επιστήμη Υλικών, η Φυσική Στερεάς Κατάστασης κλπ. Για παράδειγμα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει προσελκύσει η ανακάλυψη μιας πενταπυρηνικής (Mn_4Ca) πλειάδας στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (PSII), η οποία είναι υπεύθυνη για τη φωτοσυνθετική οξείδωση του H_2O σε μοριακό O_2 ^{[19],[20],[21]}.

Άλλα αντίστοιχα παραδείγματα μεταλλοενζύμων είναι η φερριτίνη, που αποτελεί το αντιπροσωπευτικότερο παράδειγμα πρωτεϊνής αποθήκευσης Fe ,^{[21],[22],[23],[24],[25]} η αιμερυθρίνη^[26] και μυοερυθρίνη που αποτελούν τις βασικές πρωτεΐνες μεταφοράς οξυγόνου στο αίμα και στους μυς, αντίστοιχα, διαφόρων θαλάσσιων ασπόνδυλων, η μονοοξυγενάση του μεθανίου (methane monooxygenase), που καταλύει την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου προς μεθανόλη^[26] στα μεθανοτροφικά βακτήρια κ.α.

Η σπουδαιότητα των μεταλλοενζύμων ώθησε την ερευνητική κοινότητα στην προσπάθεια απομόνωσης δομικών και λειτουργικών αναλόγων των ενώσεων που απαντώνται στο ενεργό κέντρο των διαφόρων μεταλλοενζύμων. Στη συνέχεια θα γίνει μια συνοπτική συζήτηση για μεταλλοένζυμα που περιέχουν μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο τους. Συγκεκριμένα, θα γίνει μια συζήτηση για το PSII και τη φερριτίνη που περιέχουν στο ενεργό κέντρο τους πλειάδες που αποτελούνται από όξο και καρβοξυλάτο, γέφυρες που συνδέουν ιόντα Mn και Fe.

Οι εντυπωσιακές δομές και οι πρωτότυπες μεταλλικές τοπολογίες που συχνά απαντώνται στις πολυμεταλλικές πλειάδες, καθώς επίσης και οι ενδιαφέρουσες φυσικές τους ιδιότητες αποτελούν το κίνητρο για τους χημικούς να διερευνήσουν τη σύνθεση αλλά και το χαρακτηρισμό τέτοιων ενώσεων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες μετάλλων και να αναλύσουν τις μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητές τους. Ο γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων (cluster) είναι ο ακόλουθος:



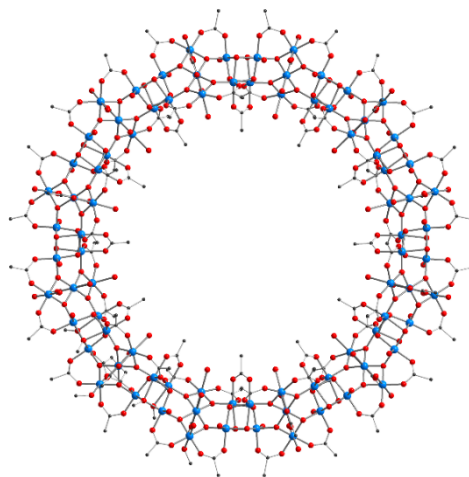
Όπου M = μεταλλικό ιόν, $\mu-L$ = γεφυρωτικός υποκαταστάτης, L' = τερματικός μονοδοντικός ή χηλικός υποκαταστάτης, x = ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός ή θετικός ακέραιος αριθμός ή μηδέν.

Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν απλά άλατα μετάλλων ως μεταλλικές πηγές και απλά οργανικά μόρια, που ονομάζονται υποκαταστάτες, τα οποία δεσμεύονται στα μεταλλικά ιόντα. Οι υποκαταστάτες μπορούν να χωριστούν σε δύο ξεχωριστές κατηγορίες: σε αυτούς που εντάσσονται "γεφυρωτικά" και συμβολίζονται με το L, και σε αυτούς που συνδέονται τερματικά και συμβολίζονται με το L' . Στις πολυπυρηνικές πλειάδες, τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται μεταξύ τους μέσω γεφυρωτικών υποκαταστατών χωρίς τη μεσολάβηση δεσμών μετάλλου-μετάλλου. Αυτοί οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες μπορούν να γεφυρώσουν τουλάχιστον δύο

μεταλλικά ιόντα ενώ πρέπει να περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων, όπως N και O, τα οποία θα σχηματίσουν δεσμούς με τα μεταλλικά ιόντα.

Εκτός από τη σχέση των μεταλλικών πλειάδων με τη βιοανόργανη χημεία, τα τελευταία χρόνια τέτοιες ενώσεις έχουν αποσπάσει σημαντικό ενδιαφέρον και για την Επιστήμη των Υλικών. Έτσι, πλειάδες παραμαγνητικών 3d μεταλλοϊόντων φάνηκε ότι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφέρονται ως μοριακοί μαγνήτες ή, όπως έχει επικρατήσει να ονομάζονται τέτοια υλικά, ως μαγνήτες μοναδικού μορίου (MMM)^[27]. Η ανακάλυψη αυτή αποτελεί ίσως το κυριότερο επίτευγμα του μοριακού μαγνητισμού και της κβαντικής μηχανικής τα τελευταία χρόνια, καθώς και το σημείο τομής μεταξύ της Κλασικής και της Κβαντικής Φυσικής^[2, 28]. Τέτοια υλικά έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον και έχουν πιθανές εφαρμογές στην αποθήκευση πληροφοριών υψηλής πυκνότητας. Σήμερα, είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά MMM επιτυγχάνεται όταν οι ενώσεις εμφανίζουν συνδυασμό υψηλού σπιν βασικής κατάστασης S και υψηλή τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας D.

Μέχρι το 2004 ο αριθμός των πολυπυρηνικών ενώσεων μετάλλων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις ήταν περιορισμένος. Αντίθετα, οι μεγαλύτερες πλειάδες πολυμεταλλικών ενώσεων που έχουν χαρακτηριστεί δομικά είναι υψηλών αλλά και χαμηλών οξειδωτικών βαθμίδων ενώσεις, όπως οι πλειάδες $[\text{HxMo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{SO}_4)_{48}(\text{H}_2\text{O})_{240}]^{48-}$ ^[29] και $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{144}]^{30}$ αντίστοιχα. Οι πολυπυρηνικές ενώσεις ενδιάμεσης οξειδωτικής κατάστασης 3d-μετάλλων εμφανίζονταν κυρίως σε μικρότερες διαστάσεις. Παρόλα αυτά, το 2004 απομονώθηκε μια νέα ένωση μαγγανίου με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$ που ανέτρεψε τα μέχρι τότε δεδομένα^[31]. (**Σχήμα 1.2-1**) Αυτή η πολυμεταλλική πλειάδα εμφανίζει την υψηλότερη πυρηνικότητα που έχει βρεθεί σε ενώσεις του Mn μέχρι σήμερα. Είναι μαγνήτης μοναδικού μορίου και αποτελείται από 84 ιόντα Mn^{III} που γεφυρώνονται μέσω $\mu_3\text{-O}^{2-}$, $\mu_3\text{-OR}^-$ (R=H, Me) και $\mu_2 \text{MeCO}_2^-$ υποκαταστατών. Το μόριο αυτό είναι κυκλικό· είναι δηλαδή ένας πολυμεταλλικός δακτύλιος με εξωτερική διάμετρο 4.2 nm, εσωτερική ~1.9 nm και πάχος ~1.2 nm^[31].



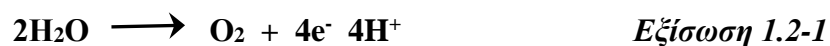
Σχήμα 1.2-1: Η μοριακή δομή του πολυμεταλλικού δακτυλίου $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OMe)_{24}(OH)_6(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ Χρωματικές απεικονίσεις: Mn μπλε, O κόκκινο, C γκρι^[31].

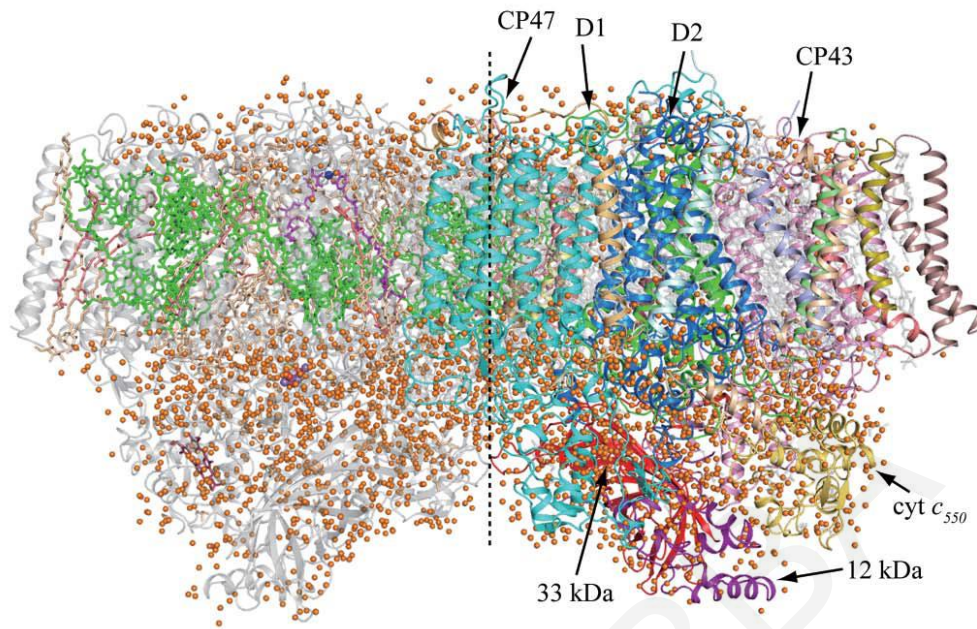
1.2.2 Μεταλλοένζυμα που περιέχουν μεταλλικές πλειάδες 3d μεταλλοϊόντων στο ενεργό κέντρο τους

1.2.2.1 Φωτοσύστημα II (PSII)

Μία από τις σημαντικότερες στιγμές για τη βιοανόργανη χημεία είναι η ανακάλυψη της ύπαρξης ενός τετραπυρηνικού συμπλόκου μικτού-σθένους του Mn στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (PS II), το οποίο είναι υπεύθυνο για τη φωτοσυνθετική οξείδωση του H_2O σε μοριακό O_2 . Η ανακάλυψη αυτή έδωσε τεράστια ώθηση στην πραγματοποίηση ερευνητικών προσπαθειών με στόχο το σχεδιασμό, τη σύνθεση και τη μελέτη ενώσεων που είτε εμφανίζουν παρόμοια δομή με αυτό ή μιμούνται τη λειτουργία του.

Το PS II είναι μια συγκροτημένη διαμεμβρανική πρωτεΐνη πολλών υπομονάδων (*σχήμα 1.2-2*), η οποία απαντάται σε πράσινα φυτά και κυανοβακτήρια, και είναι υπεύθυνη για την παραγωγή του συνόλου του μοριακού οξυγόνου (O_2) στην ατμόσφαιρα μέσω της παρακάτω αντίδρασης οξείδωσης του O^{2-} του H_2O ^[19] (*Εξίσωση 1.2-1*).

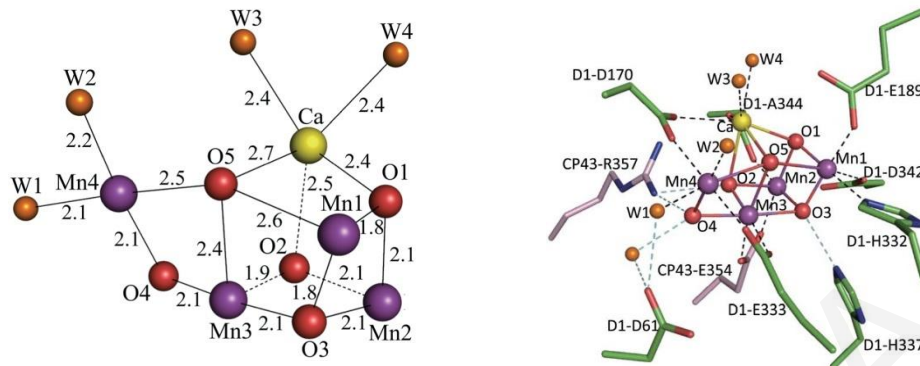




Σχήμα 1.2-2: Αναπαράσταση του PS II ^[19].

Μέχρι σήμερα, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του PS II αλλά το καλύτερο μοντέλο που έχει προταθεί δεν έχει ιδιαίτερα υψηλή διακριτική ικανότητα, γεγονός που οφείλεται στην πολυπλοκότητα αυτής της πρωτεΐνης. Οι περισσότερες πληροφορίες που υπήρχαν για την πρωτεΐνη αυτή γενικότερα, αλλά και για το τετραπυρηνικό σύμπλοκο του Mn στο ενεργό κέντρο της ειδικότερα, βασίστηκαν σε φασματοσκοπικές κυρίως μελέτες (φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού, φασματοσκοπία ακτίνων X, κλπ). Η πρώτη κρυσταλλική δομή του PS II δημοσιεύθηκε το 2001 ^[32] με διακριτική ικανότητα στα 3.8 Å. Το 2003 και 2005 προτάθηκαν καινούργια στοιχεία για την κρυσταλλική δομή του πενταπυρηνικού συμπλόκου με διακριτική ικανότητα στα 3.7 Å ^[33], 3.5 Å ^[34], 3.2 Å ^[35] και 3.0 Å ^[36] αντίστοιχα. Αν και οι πιο πάνω μελέτες έδωσαν τα πρώτα στοιχεία της δομής αυτής, λόγω της χαμηλής διακριτικής τους ικανότητας άφησαν αρκετά αναπάντητα ερωτήματα. Ανάμεσα σε αυτά τα ερωτήματα ήταν και η κρυσταλλική δομή του τετραπυρηνικού συμπλόκου του Mn στο ενεργό κέντρο του μεταλλοενζύμου. Η πιο λεπτομερής κρυσταλλική δομή του PS II μέχρι σήμερα προήλθε από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του θερμοφιλικού κυανοβακτηρίου *Synechococcus vulcanus* το 2011 με διακριτική ικανότητα 1.9 Å ^[37], όπου αποκαλύφθηκε ότι κάθε μονομερές του αποτελείται από δεκαεννιά πρωτεϊνικές υπομονάδες, τριανταπέντε μόρια χλωροφύλλης, δύο μόρια πλαστοκινόνης, έντεκα μόρια β-καροτενίου, περισσότερα από 20 λιπίδια, δυο μόρια φαιοφυτίνης, δύο αιμικά ιόντα σιδήρου, δυο μη αιμικά

ίοντα σιδήρου, τέσσερα άτομα μαγγανίου, τρία ή τέσσερα άτομα ασβεστίου, τρία ίοντα χλωρίου, ένα ανθρακικό ιον και χίλια τρακόσια μόρια νερού. (Σχήμα 1.2-3)



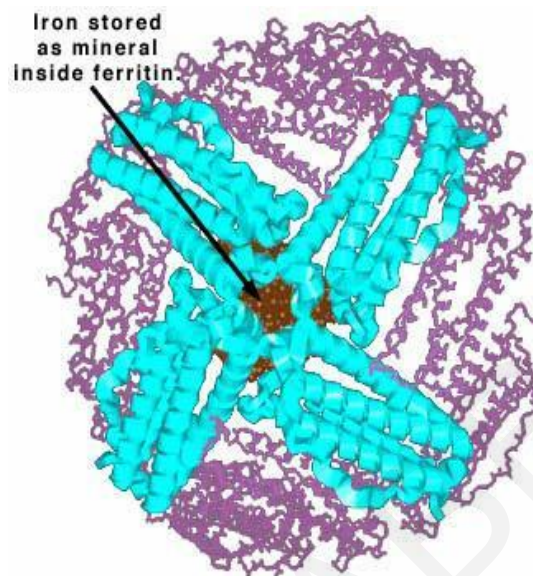
Σχήμα 1.2-3: Αναπαραστάσεις του Mn/Ca/O δομικού πυρήνα (αριστερά) και της κρυσταλλικής δομής του PS II σε διακριτική ικανότητα 1.9 Å (δεξιά) [37].

Ο μηχανισμός οξειδωσης του H₂O στο PS II βασίζεται στον κύκλο του Kok. Ο κύκλος αυτός περιλαμβάνει τις πέντε μεταπτώσεις των ιόντων Mn (S₀ – S₄) στο πενταπυρηνικό σύμπλοκο [Mn₄CaO₅] και η ολοκλήρωση του θεωρείται απαραίτητη για την παραγωγή ενός μορίου O₂ [38]. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η μελέτη του συγκεκριμένου [Mn₄CaO₅] συμπλόκου αποτελεί αντικείμενο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος, αφενός μεν γιατί παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον η πλήρης μελέτη της αντίδρασης που έχει οδηγήσει στην ύπαρξη των ζωικών μορφών του πλανήτη στη σημερινή τους μορφή, αφετέρου δε γιατί η ανακάλυψη ενώσεων λειτουργικών μοντέλων που θα επιτελούν τις αντίστοιχες λειτουργίες πιθανώς να έχει εξαιρετικά επωφελή αποτελέσματα στην επίλυση του ενεργειακού προβλήματος του πλανήτη. [39], [40]

1.2.2.2 Φερριτίνη

Η φερριτίνη (σχήμα 1.2-4) αποτελεί ίσως το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα πρωτεΐνης αποθήκευσης Fe. Το μόριό της αποτελείται από δύο τμήματα: 1) το πρωτεϊνικό τμήμα, γνωστό ως αποφερριτίνη και 2) από μεταλλικές πλειάδες που περιέχουν ίοντα τρισθενούς σιδήρου. Η φερριτίνη σχηματίζει ένα σφαιρίδιο με εξωτερική διάμετρο 124 Å και εσωτερικό χώρο αποθήκευσης διαμέτρου 70 Å. Αυτός ο εσωτερικός χώρος είναι γεμάτος από μικύλια, το καθένα από τα οποία περιέχει πάνω από 4500 άτομα Fe, που γεφυρώνονται από ένα μεγάλο αριθμό όξο, υδροξο και φωσφορικών ιόντων. Η φερριτίνη έχει έξι διόδους διαμέτρου 10 Å που χρησιμεύουν για τη δέσμευση και αποδέσμευση του σιδήρου. Κατά τη δέσμευση έχουμε καταλυτική

οξειδωση του Fe^{II} προς Fe^{III} από την αποφερριτίνη, ενώ κατά την αποδέσμευση έχουμε αναγωγή του Fe^{III} προς Fe^{II} από τις φλαβίνες [21, 23, 24-25].



Σχήμα 1.2-4: Η δομή της φερριτίνης στο εσωτερικό της οποίας φαίνεται η αποθηκευμένη πλειάδα Fe^{III} [22].

Από τα πιο πάνω γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι η μελέτη αλλά και η αναπαραγωγή της καταλυτικής δράσης ενός περίπλοκου μεταλλοενζύμου με ένα μοντέλο του, δηλαδή με ένα σύμπλοκο (μονομερές, διμερές ή/ και μεταλλική πλειάδα) που να αναπαράγει ή αλλιώς να μιμείται τη χημική του δραστηριότητα αλλά να συντίθεται πιο απλά σε καλές αποδόσεις με μεθόδους ανόργανης συνθετικής χημείας, αποτελεί σημαντική πρόκληση για όλους τους βιοανόργανους χημικούς.

1.3 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM)

1.3.1 Γενικά για Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου

Η ανακάλυψη ότι ορισμένες πολυπυρηνικές πλειάδες παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων μπορούν να δράσουν ως μαγνήτες, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη του πεδίου των μοριακών μαγνητών. Γενικότερα, μαγνήτης ονομάζεται κάθε υλικό που διατηρεί την κατεύθυνση της μαγνήτισης του μετά την απομάκρυνση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Νανομαγνήτες βασισμένοι σε μεταλλοϊόντα μπορεί να είναι είτε ξεχωριστά μόρια (μαγνήτες μοναδικού μορίου-MMM) είτε πολυμερή ένταξης (μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας-MMA), που συμπεριφέρονται ως μαγνήτες [27],[41]. Στη συνέχεια θα συζητηθούν με

λεπτομέρεια ο ορισμός, πλεονεκτήματα / βασικές εφαρμογές και επιλεγμένα παραδείγματα MMM.

1.3.2 Ορισμός MMM

MMM είναι ένα μόριο που εμφανίζει τις ιδιότητες ενός μαγνήτη κάτω από μία θερμοκρασία, που ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία^{[1],[2],[3]}. Η ονομασία Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου δόθηκε από τον καθηγητή Γ. Χρίστου στις αρχές της δεκαετίας του 1990 και τονίζει το γεγονός ότι η μαγνητική συμπεριφορά αυτών των υλικών οφείλεται σε ιδιότητες των ξεχωριστών μορίων (ενδομοριακές ιδιότητες) και όχι στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση, όπως συμβαίνει στους κλασσικούς μαγνήτες^[4]. Η συμπεριφορά MMM σε μία ένωση αποδίδεται στην ταυτόχρονη ύπαρξη μιας υψηλής τιμής σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση (S) και μιας σημαντικού μεγέθους αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας (D). Ο συνδυασμός αυτών των δύο ιδιοτήτων σε μία ένωση έχει ως συνέπεια την εμφάνιση ενός ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης, που δίνεται από τις σχέσεις $U=S^2 |D|$ και $U=(S^2-1/4) |D|$ για ακέραια και ημιακέραια τιμή του S αντίστοιχα. Οι περισσότεροι MMM που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία προκύπτουν από τη χημεία των 3d και 4f μεταλλοϊόντων, λόγω του ότι αυτά συχνά συνδυάζουν υψηλή τιμή του σπιν και σημαντική τιμή αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας (D).

1.3.3 Πλεονεκτήματα και πιθανές εφαρμογές των MMM

Οι MMM έχουν προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω διαφόρων ελκυστικών χαρακτηριστικών τους και πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν ως προς άλλες κατηγορίες μαγνητικών υλικών και τις σημαντικές πιθανές τεχνολογικές τους εφαρμογές. Συγκεκριμένα, οι MMM εμφανίζουν όλα τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα μοριακά υλικά. Έτσι, όταν η συνθετική τους μεθοδολογία είναι γνωστή, μπορούν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα, γρήγορα και οικονομικά στον πάγκο ενός εργαστηρίου. Επίσης, η δομή τους είναι δυνατόν να τροποποιηθεί αλλάζοντας τη χημική τους σύνθεση και μπορούν να απομονωθούν σε κρυσταλλική μορφή και να έχουν ομογενή και πολύ καλά καθορισμένα σχήματα και μεγέθη. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η υψηλή διαλυτότητά τους σε πολλούς κοινούς διαλύτες, που έχει ως αποτέλεσμα ύπαρξη της δυνατότητας να υποβάλλονται εύκολα σε διάφορες κατεργασίες.

Πέραν από τα σημαντικά πλεονεκτήματά τους που οφείλονται στη μοριακή φύση τους, οι MMM έχουν και αρκετές πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, όπως είναι για παράδειγμα η χρήση τους (ως bits) στην αποθήκευση ψηφιακών δεδομένων, σε κβαντικούς υπολογιστές (ως κβαντικά bits), στα spintronics, καθώς και στη μαγνητική ψύξη. Πιο συγκεκριμένα, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, οι MMM μπορεί να θεωρηθούν ως το απόλυτο όριο για την αποθήκευση πολύ υψηλής πυκνότητας πληροφοριών, καθώς ένα bit ψηφιακής πληροφορίας να μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα μόριο αντί σε ένα (αρκετά μεγαλύτερο) μαγνητικό νανοσωματίδιο, γεγονός που εξασφαλίζει 10^4 - 10^5 φορές μεγαλύτερη πυκνότητα στην αποθήκευση πληροφοριών.^[42]

Άλλη εφαρμογή που μπορούν να έχουν οι MMM είναι σαν κβαντικά bits (qubits) σε κβαντικούς υπολογιστές. Οι σημερινοί υπολογιστές κάνουν τους υπολογισμούς τους με bits, τα οποία αποθηκεύονται ως ηλεκτρικά φορτία σε κυκλώματα και επεξεργαστές. Ένα bit πληροφορίας έχει μόλις δύο επιλογές (δύο διακριτές τιμές), τις τιμές «1» και «0» και γι' αυτό τα σήματα σε όλους τους σύγχρονους ψηφιακούς υπολογιστές τα ονομάζουμε δυαδικά. Όλοι οι υπολογιστές στηρίζονται στη βασική αυτή λειτουργία των συσχετισμών των bits. Στους κβαντικούς υπολογιστές, μονάδα πληροφορίας είναι το κβαντικό bit (quantum bit) ή αλλιώς qubit. Το qubit είναι ένα κβαντικό σύστημα δύο καταστάσεων. Οι δύο βασικές καταστάσεις του qubit συμβολίζονται με 0 και 1. Στην κβαντομηχανική, ένα σωματίο μπορεί να βρίσκεται οπουδήποτε, ακόμη και σε πολλά σημεία στο χώρο ταυτόχρονα. Από τη στιγμή, όμως, που θα μετρήσουμε ένα φυσικό μέγεθος (δηλαδή μια ιδιοτιμή ενός τελεστή) εντοπίζουμε το σωματίδιο, επηρεάζουμε δηλαδή την κίνησή του, και η περαιτέρω χρονική εξέλιξη αρχίζει από τη στιγμή της μέτρησης. Αυτό εξηγεί και το γεγονός ότι το qubit μπορεί να είναι συγχρόνως 0 και 1 σε αντίθεση με το κλασικό bit. Υπάρχουν αρκετά κβαντικά συστήματα δύο καταστάσεων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως qubits. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι και η κατάσταση του spin ενός σωματιδίου με spin 1/2 που μπορεί να θεωρηθεί ως qubit, όπου η κατάσταση spin +1/2 αντιστοιχεί στη βασική κατάσταση 0 και η κατάσταση spin -1/2 στη βασική κατάσταση 1 ^[43].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε άρθρο της ιστοσελίδας PCWorld, η διεθνούς φήμης εταιρία Microsoft φαίνεται να επιταχύνει τις προσπάθειές της για δημιουργία κβαντικού υπολογιστή βασισμένους σε MMM, με σκοπό την αντικατάσταση των κλασικών υπολογιστών. Η εταιρία αυτή έχει διερευνήσει το πεδίο της κβαντικής πληροφορικής για

περισσότερο από μια δεκαετία και στόχος της τώρα είναι να προχωρήσει στο στάδιο της εφαρμογής αυτής της τεχνολογίας στην ανάπτυξη νέων συσκευών.^[44]



(α)



(β)

Σχήμα 1.3-1: Εφαρμογές MMM σε (α) κβαντικούς υπολογιστές και (β) spintronics αντίστοιχα.

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των μεταλλικών πλειάδων, η οποία εμφανίζεται κυρίως σε ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλές τιμές του σπιν στη βασική κατάσταση και (σχεδόν) μηδενική τιμή της μαγνητοανισοτροπίας, είναι η μαγνητική ψύξη. Μαγνητική ψύξη είναι μια μέθοδος ψύξης που εκμεταλλεύεται μια ιδιότητα των υλικών που ονομάζεται μαγνητοθερμικό φαινόμενο (Magnetocaloric Effect (MCE))^[45]. Η επίδραση αυτή μπορεί να περιγραφεί από την εντροπία του συστήματος (ΔS συστήματος = S πλέγματος + S μαγνητική) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το μαγνητοθερμικό φαινόμενο (magnetocaloric effect), ανακαλύφθηκε το 1881 από τον Warburg. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη θέρμανση ή την ψύξη μαγνητικών υλικών με την παρουσία μαγνητικού πεδίου και δημιουργείται όταν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό τοποθετηθεί αδιαβατικά μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα οι μαγνητικές τους ροπές να τείνουν να ευθυγραμμιστούν μέχρις ότου η μαγνητική του εντροπία να μειωθεί. Για να διατηρηθεί η συνολική εντροπία σταθερή στην αδιαβατική διαδικασία, η εντροπία του κρυσταλλικού πλέγματος (S πλέγματος) αυξάνεται, με αποτέλεσμα το υλικό να θερμαίνεται. Με την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή με απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου, το υλικό ψύχεται.^{[45-46],[47]}

Τα πλεονεκτήματα της μαγνητικής ψύξης είναι πολλά, όπως η καλή απόδοση του ψυκτικού κύκλου σε συστήματα ψύξης, η έλλειψη θορύβου, η φιλικότητα προς το περιβάλλον αλλά και η αποφυγή κατανάλωσης ηλεκτρικού ρεύματος. Συνεπώς, η χρήση τέτοιων ενώσεων ως

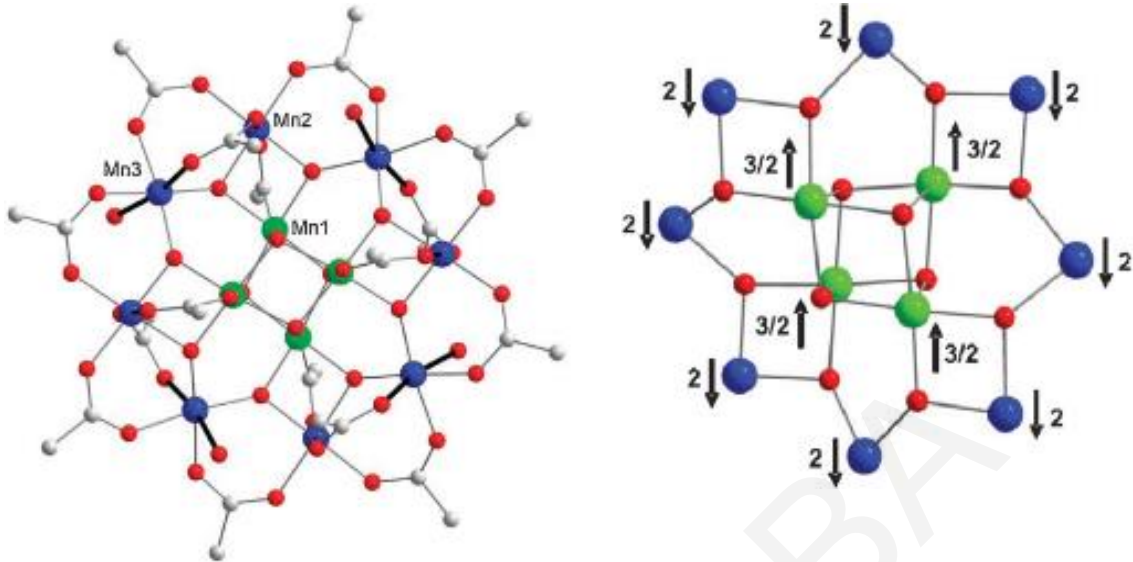
ψυκτικά μέσα είναι πολύ υποσχόμενα γιατί επιπλέον θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το ^3He , το οποίο άρχισε να σπανίζει και κατά συνέπεια είναι πολύ ακριβό. Βασικότερο μειονέκτημα, το οποίο όμως δεν εμποδίζει την εφαρμογή τέτοιων ενώσεων, αποτελεί η χαμηλή πυκνότητα τους με αποτέλεσμα οι συσκευές μαγνητικής ψύξης να καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο ^[46d].

Ο σημαντικότερος περιορισμός για τη χρήση MMM στην τεχνολογία είναι το γεγονός ότι εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Για την υπέρβαση αυτού του εμποδίου, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιείται συνεχής έρευνα στον τομέα αυτό, έτσι ώστε να συντεθούν μοριακοί μαγνήτες που να εμφανίζουν όσο το δυνατό μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης, και κατά συνέπεια να διαθέτουν υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία. Η επίτευξη των πιο πάνω στόχων είναι αρκετά δύσκολη και προϋποθέτει την ανάπτυξη νέων συνθετικών μεθοδολογιών προς νέες ενώσεις με ιδιότητες MMM.

1.3.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα MMM-Μαγνητικές μελέτες

1.3.4.1 Ο Πρώτος Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου - $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

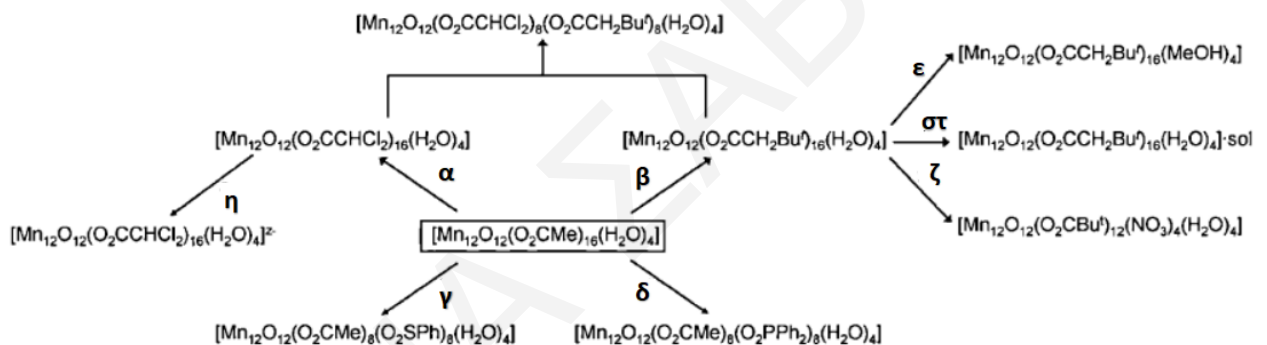
Ο πρώτος MMM ανακαλύφθηκε το 1993 και είναι ένα δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$ ($\text{Mn}_{12}\text{MeCO}_2$)^[48]. Ο κεντρικός δομικός πυρήνας του $\text{Mn}_{12}\text{MeCO}_2$ αποτελείται από ένα κεντρικό κυβάνιο $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$, το οποίο περιλαμβάνει, όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.3-2*, τέσσερα ιόντα Mn^{IV} ($S = 3/2$) και περιβάλλεται από 8 ιόντα Mn^{III} ($S = 2$) που ενώνονται με τον πυρήνα μέσω 8 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ υποκαταστατών^[49]. Η περιφερειακή υποκατάσταση αποτελείται από 16 γεφυρωτικούς οξικούς υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού. Η τιμή σπιν $S_T = 10$ του Mn_{12} προκύπτει όταν θεωρηθεί ότι τα 8 Mn^{III} είναι σιδηρομαγνητικά συζευγμένα μεταξύ τους και αντισιδηρομαγνητικά ως προς τα 4 Mn^{IV} . Έτσι, το σπιν προκύπτει να είναι $S_T = S_2 - S_1 = 16 - 6 = 10$ ^[27].



Σχήμα 1.3-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του $Mn-O^{2-}$ δομικού πυρήνα (δεξιά) της πλειάδας $Mn_{12}MeCO_2$. Στο σχήμα δεξιά παρέχεται η εκλογίκευση της τιμής του σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης $Mn_{12}MeCO_2$. Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{IV} πράσινο, Mn^{III} μπλε, O κόκκινο, C γκρι. ^[27].

Αν και η ένωση αυτή αποτελεί τον πρώτο MMM που μελετήθηκε, υπερτερεί σε σύγκριση με πολλές άλλες που έχουν εμφανιστεί μεταγενέστερα. Στόχος κάθε ερευνητικής ομάδας που ασχολείται με την προσπάθεια απομόνωσης νέων ενώσεων MMM είναι η ταυτόχρονη ύπαρξη μιας υψηλού σπιν θεμελιώδους κατάστασης (S) και μιας σημαντικού μεγέθους αρνητική μαγνητική ανισοτροπία (D), με απώτερο στόχο την εμφάνιση ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης με όσο το δυνατόν μεγαλύτερες τιμές. Η τιμή αυτή για τις πολυμεταλλικές πλειάδες της οικογένειας του Mn_{12} βρέθηκε να ξεπερνά τους $U_{\text{eff}} = 70\text{K}$. Μέχρι πρόσφατα αυτό το ενεργειακό φράγμα αποτελούσε την υψηλότερη τιμή σε MMM ενώ χρειάστηκαν πάνω από 15 χρόνια έρευνας μέχρι να απομονωθεί κάποιος νέος MMM που να έχει υψηλότερο U_{eff} .

Η σταθερότητα του $Mn_{12}MeCO_2$, καθώς και η υψηλή τιμή του σπιν της βασικής κατάστασης, και γενικότερα οι ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες της ένωσης αυτής, οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη μεθόδων για τη στοχευμένη τροποποίηση της δομής του. Αυτές οι μελέτες είχαν ως αποτέλεσμα τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό πληθώρας αναλόγων ενώσεων μεταβάλλοντας το είδος των καρβοξυλικών υποκαταστατών τις οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων Mn, τους τερματικούς υποκαταστάτες, κλπ. Μία από τις αρκετά διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, περιλαμβάνει την υποκατάσταση των οξικών υποκαταστατών από άλλους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν η απομόνωση και ο μαγνητικός χαρακτηρισμός αρκετών αναλόγων του Mn_{12} , έτσι ώστε η συγκεκριμένη πλειάδα να αποτελεί τον πιο καλά μελετημένο MMM μέχρι σήμερα. Ενδεικτικά στο **σχήμα 1.3-3** παρουσιάζονται τα ανάλογα του Mn_{12} που παρασκευάστηκαν μέσω της τελευταίας συνθετικής μεθόδου.



Σχήμα 1.3-3: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ ανάλογα που έχουν συντεθεί: α) μέσω αντιδράσεων υποκατάστασης των οξικών υποκαταστατών: α- $CHCl_2CO_2H$, β- $ButCH_2CO_2H$, γ- $PhSO_3H$, δ- Ph_2PO_2H β) με ανακρυστάλλωση της β με διαφορετικούς διαλύτες: ε- $MeOH/Et_2O$, στ- $CH_2Cl_2/MeNO_2$ (LT), $CH_2Cl_2/MeCN$ (HT), γ) με μερική υποκατάσταση οξικών από νιτρικούς υποκαταστάτες: ζ- HNO_3 , δ) Με αναγωγή: η προσθήκη ζ ($z = 1, 2$ or 3) ισοδύναμων PPh_4I/NR_4I ($R = Me, Et$, κτλ).^[27]

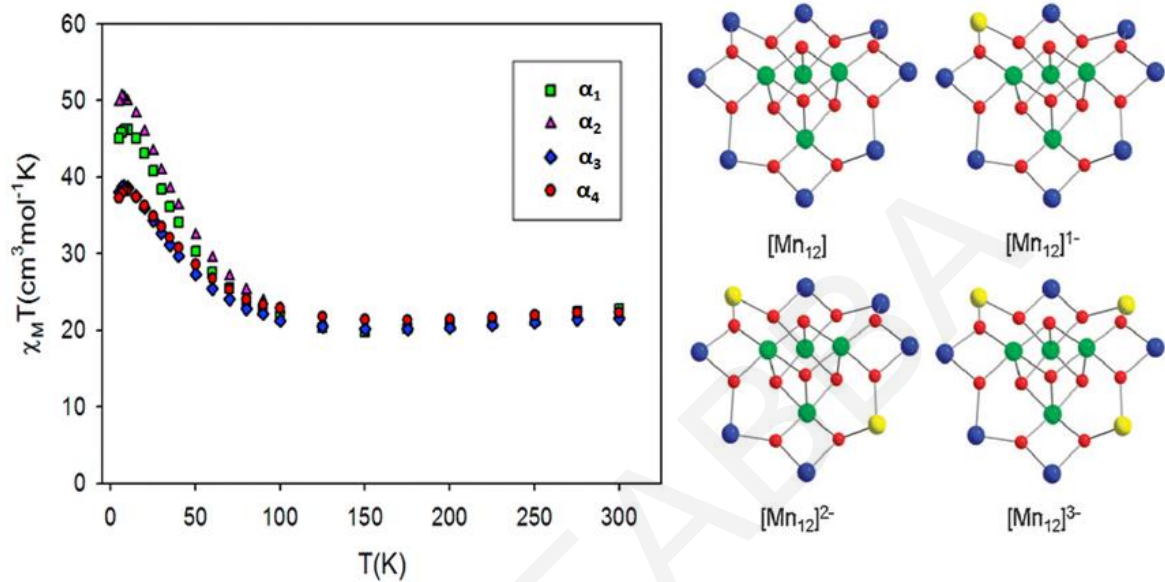
1.3.4.2 Μαγνητικές Μελέτες της $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$

Πειραματικά ένας MMM εμφανίζει όχι μόνο τις κλασικές μαγνητικές ιδιότητες των παραδοσιακών μαγνητών, όπως εκτός φάσεως AC σήματα μαγνητικής επιδεκτικότητας και υστέρηση στη γραφική παράσταση της μαγνήτισης έναντι του εφαρμοζόμενου DC μαγνητικού πεδίου, αλλά επίσης και κβαντικές ιδιότητες όπως το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (QTM). Για καλύτερη κατανόηση της χημείας και των ιδιοτήτων των MMM, θα

χρησιμοποιηθεί ως αντιπροσωπευτικό παράδειγμα η οικογένεια των $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$ ($R = -Me, -CH_2Br, -CHCl_2, -C_6F_5$) για να περιγραφούν οι μετρήσεις που πραγματοποιούνται για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας ένωσης:

1) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος (DC): Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται σε κονιοποιημένο μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης, σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0.1T και σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K. Τα δεδομένα εκφράζονται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας (χ_{MT} vs T). Για ανάλογα της ένωσης $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]^{z-}$ ($z=1-3$) το διάγραμμα χ_{MT} vs T παρουσιάζεται στο **σχήμα 1.3-4**. Όπως φαίνεται από αυτό, η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K για τις ενώσεις **a1-4** (**a1**: $(NPr^n_4)[Mn^{IV}_4Mn^{III}_7Mn^{II}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$, **a2**: $(NPr^n_4)_2[Mn^{IV}_4Mn^{III}_6Mn^{II}_2O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$, **a3**: $(NPr^n_4)_3[Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ και **a4**: $(NMe_4)_3[Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$) είναι 22.7, 21.8, 21.5, και 22.3 $cm^3 K mol^{-1}$ και αυξάνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι ένα μέγιστο στους 10 K με τιμές 46.2, 50.1, 38.8 και 38.1 $cm^3 K mol^{-1}$, αντίστοιχα^[50]. Η αύξηση της τιμής χ_{MT} με τη μείωση της T αποκαλύπτει την ύπαρξη επικρατουσών σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Πληροφορία για τη βασική κατάσταση του σπιν (S) παρέχεται από τη μέγιστη τιμή χ_{MT} σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (<15K) όπου η τιμή του S προσδιορίζεται από την εξίσωση μοναδικού σπιν $\chi_{MT} = S(S+1)/2$ στην οποία θεωρείται ότι $g \approx 2.0$ (όταν το $g \neq 2$ τότε ισχύει ότι $\chi_{MT} = g^2 S(S+1)/8$)^[50]. Ενδεικτικά, για τις ενώσεις **a1** και **a2**, οι τιμές του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι και οι θεωρητικά αναμενόμενες για μη αλληλεπιδρώντα 4 $Mn^{IV}/7 Mn^{III}/1 Mn^{II}$ και 4 $Mn^{IV}/6 Mn^{III}/2 Mn^{II}$, αντίστοιχα. Για τις ίδιες ενώσεις **a1** και **a2**, τα μέγιστα 46.2 και 50.1 $cm^3 K mol^{-1}$ σε θερμοκρασία 10 K υποδεικνύουν τιμές του σπιν της βασικής κατάστασης $S = 19/2$ και $S = 10$ με $g < 2$. Οι μέγιστες τιμές, όπως φαίνονται και στο διάγραμμα, είναι λίγο χαμηλότερες στις ενώσεις με μεγαλύτερο φορτίο (**a3** και **a4**), γεγονός που φανερώνει χαμηλότερες τιμές του σπιν βασικής κατάστασης σε αυτές τις περιπτώσεις. Οι ενώσεις αυτές με τις $Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3$ οξειδωτικές καταστάσεις αναμένεται να έχουν ημιακέραια τιμή του σπιν της βασικής κατάστασης, ενώ από τις μέγιστες τιμές του γινομένου χ_{MT} 38.8 και 38.1 $cm^3 K mol^{-1}$ προκύπτει ότι οι ενώσεις αυτές έχουν τιμές σπιν βασικής κατάστασης $S = 17/2$ με $g < 2$ ^[50] (η τιμή χ_{MT} που προκύπτει για $S=17/2$ εφαρμόζοντας τον τύπο μοναδικού σπιν είναι 40.375 $cm^3 K mol^{-1}$). Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, η τιμή του γινομένου χ_{MT} μειώνεται απότομα και για τις 4 ανιοντικές ενώσεις πιθανότατα λόγω

φαινομένου σχάσης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS) ή/και λόγω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αντισιδηρομαγνητικής φύσεως που εκδηλώνονται παρουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου dc.



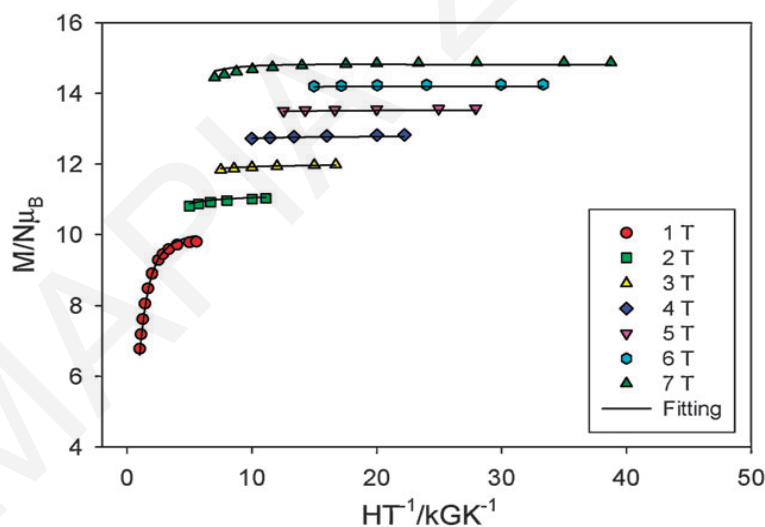
Σχήμα 1.3-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ανιοντικές ενώσεις $\alpha_1 - \alpha_4$, όπου α_1 : $(NPr^n)_4[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn^{IV}_4Mn^{III}_7Mn^{II}$), α_2 : $(NPr^n)_2[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn^{IV}_4Mn^{III}_6Mn^{II}_2$), α_3 : $(NPr^n)_3[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3$) και α_4 : $(NMe_4)_3[Mn_{12}O_{12}(O_2CCHCl_2)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3$) στα 0.1 T. (αριστερά) Απεικόνιση του ουδέτερου $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_8]$ και των ανιονικών $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_7Mn^{II}]^-$, $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_6Mn^{II}_2]^{2-}$ και $[Mn^{IV}_4Mn^{III}_5Mn^{II}_3]^{3-}$ παραγώγων της ένωσης α . (δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{IV} πράσινο, Mn^{III} μπλε, Mn^{II} κίτρινο O κόκκινο. ^[50]

Μετρήσεις μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει μαγνητικού πεδίου (H_0): Η τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν για τις ενώσεις επιβεβαιώθηκε με μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου υπό σταθερή θερμοκρασία κατά την οποία συλλέγονται δεδομένα σε ποικιλία θερμοκρασιών T και εντάσεων μαγνητικού πεδίου H_0 . Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν, με τη χρήση του λογισμικού MAGNET. Το λογισμικό αυτό βασίζεται σε ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο υποθέτει ότι στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία κατοικείται μόνο η βασική κατάσταση. Τα δεδομένα εκφράζονται με τη γραφική παράσταση $M/N\mu_B$ συναρτήσει H/T , όπου M είναι η

μαγνήτιση, N ο αριθμός Avogadro, μ_B η μαγνητόνη Bohr και H το μαγνητικό πεδίο. Ενδεικτικά, περιγράφεται η ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($R = -\text{Me}$), όπως φαίνεται στο **σχήμα 1.3-5**. Από το συγκεκριμένο διάγραμμα, αποκαλύπτεται μη μηδενική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας ($D \neq 0$) λόγω της μη αλληλεπικάλυψης των ισόθερμων^[2]. Εντούτοις, εύρεση των τιμών S_T , D και g γίνεται με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην ακόλουθη μαθηματική χαμιλτονιανή εξίσωση, υποθέτοντας ότι κατοικείται μόνο η βασική κατάσταση, όπου \hat{S}_z είναι το σπιν στη z κατεύθυνση, μ_B η μαγνητόνη του Bohr, g ένας αδιάστατος παράγοντας που ονομάζεται γυρομαγνητικός λόγος ή παράγοντας Lande και H η ένταση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Ο τελευταίος όρος υποδεικνύει την ενέργεια Zeeman, η οποία συνδέεται με το εφαρμοζόμενο πεδίο.

$$\mathbf{H} = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\hat{S}_zH \quad \text{Εξίσωση 1.3-1}$$

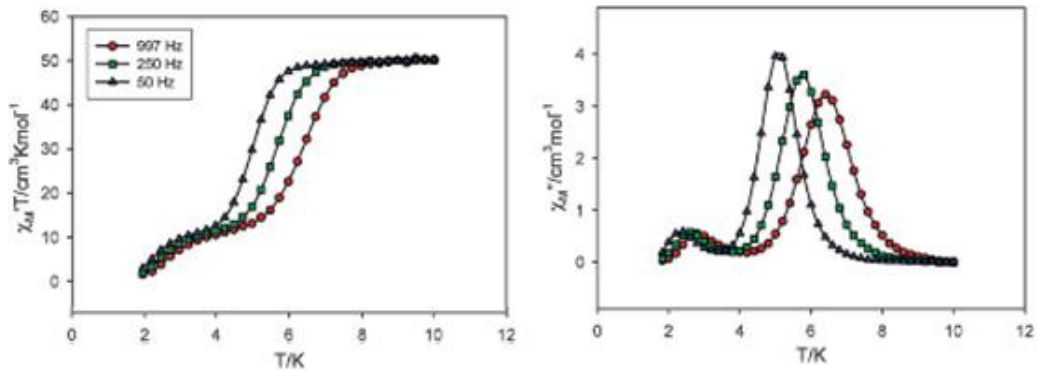
Από την εξίσωση αυτή για την ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($R = -\text{Me}$) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της προσομοίωσης $S=10$, $D = -0.50\text{cm}^{-1}$ και $g \sim 2.0$



Σχήμα 1.3-5: Η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης, $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T , για την ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($R = -\text{Me}$), στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία. Οι συνεχείς γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων (που εμφανίζονται ως κουκκίδες) στο θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1. ^[2].

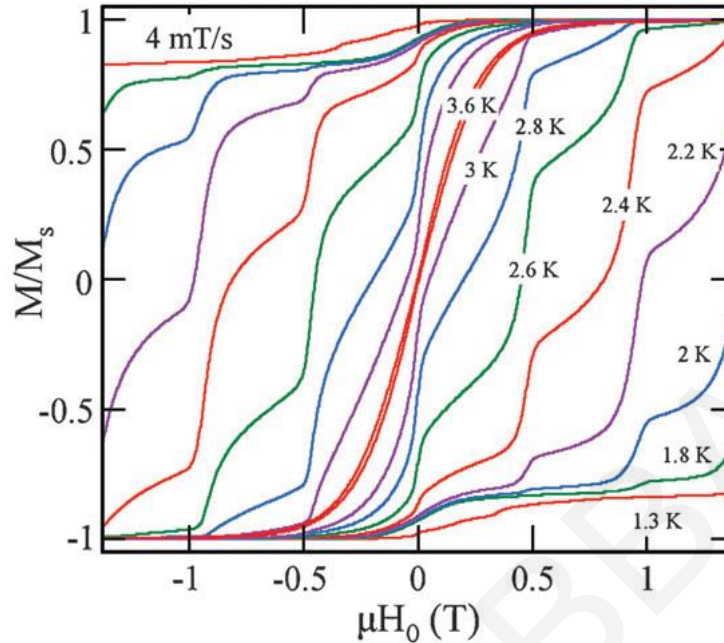
2) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC): οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μικρής έντασης απουσία dc πεδίου σε θερμοκρασίες 0 – 12 K. Τα δεδομένα παρουσιάζονται ως «εντός φάσεως» και «εκτός φάσεως» σήματα της ac επιδεκτικότητας εκφρασμένα ως $\chi_M' T$ και χ_M'' αντίστοιχα συναρτήσει της θερμοκρασίας T. Για την ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (R= -CH₂Br), το διάγραμμα του γινομένου $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T, παρουσιάζεται στο **σχήμα I.3-6**. Από το διάγραμμα, παρατηρείται ότι η τιμή του $\chi_M' T$ που μεταβάλλεται σημαντικά με ελάττωση της T ως θερμοκρασίες ~9K και ακολουθεί απότομη ελάττωση του γινομένου $\chi_M' T$ σε μικρότερες θερμοκρασίες, η οποία μάλιστα εξαρτάται από τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου. Με προέκταση του διαγράμματος $\chi_M' T$ vs T στους 0 K, όπου θεωρείται ότι κατοικείται μόνο η θεμελιώδης κατάσταση, μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν. Στην προκειμένη περίπτωση, η τιμή που προκύπτει από προέκταση του διαγράμματος $\chi_M' T$ vs T από τιμές $\chi_M' T$ που λαμβάνονται σε T > 9 K στους 0 K είναι ~ 50 cm³ K mol⁻¹ και αντιστοιχεί σε τιμή σπιν S =10. Το αποτέλεσμα που βρέθηκε από τις ac μελέτες, όσον αφορά την τιμή σπιν στη βασική κατάσταση της ένωσης S, επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που προέκυψαν τόσο από τις μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάφορες θερμοκρασίες, όσο και από τις μελέτες ανηγμένης μαγνήτισης. Σε θερμοκρασία κάτω από τους 8.0 K παρατηρείται μία ελάττωση στην τιμή του $\chi_M' T$ σήματος, εξαρτώμενη από τη συχνότητα αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ελάττωση στην τιμή του $\chi_M' T$ συνοδεύεται από μία ταυτόχρονη αύξηση που παρατηρείται στην τιμή του χ_M'' στις ίδιες θερμοκρασίες, γεγονότα που είναι ενδεικτικά για την εμφάνιση του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στην ένωση. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά δείχνει λοιπόν ότι η ένωση $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (R= -CH₂Br) πιθανόν να αποτελεί ένα νέο MMM.

Επιπλέον, η ύπαρξη δεύτερης κορυφής στο διάγραμμα χ_M'' vs T για την συγκεκριμένη πλειάδα σε θερμοκρασίες ~2.5 K, , υποδεικνύει την ύπαρξη κάποιου ισομερούς $[\text{Mn}_{12}]$ και στο οποίο η χαλάρωση της μαγνήτισης επιτυγχάνεται με ταχύτερο μηχανισμό χαλάρωσης.



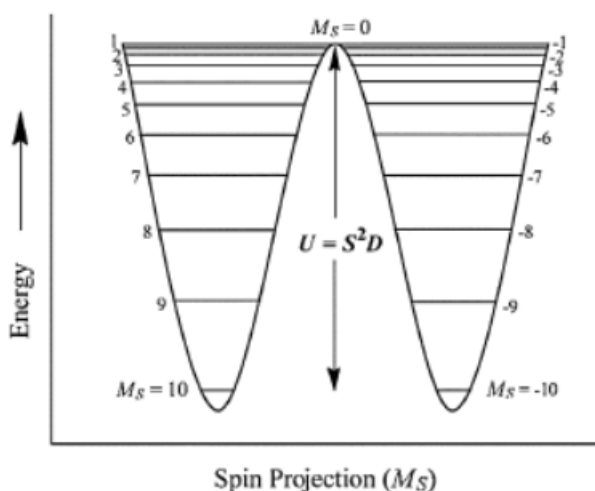
Σχήμα 1.3-6: Διάγραμμα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ (αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο χαμηλής έντασης. ^[27].

3) Μελέτες υστέρησης της μαγνήτισης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου: Χαρακτηριστική ιδιότητα ενός μαγνήτη αποτελεί η ύπαρξη βρόγχου μαγνητικής υστέρησης (magnetic hysteresis loop) σε ένα διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (M/M_s vs μH_0), όπως αυτό φαίνεται στο **σχήμα 1.3-7** για την ένωση $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6F_5)_{16}(H_2O)_4]_3CH_2Cl_2$ ^[27]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η εμφάνιση των βρόγχων αυτών αποτελεί αποτέλεσμα της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε κάθε ξεχωριστό μόριο. Επιπλέον, μεγάλη σημασία έχει η ύπαρξη βημάτων στους βρόγχους υστέρησης καθώς αυτά είναι χαρακτηριστικά του φαινομένου «κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης» (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM).



Σχήμα 1.3-7: Βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου του $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6F_5)_{16}(H_2O)_4]_3CH_2Cl_2$ στις αναφερόμενες θερμοκρασίες. ^[27]

Το φαινόμενο αυτό βασίζεται σε μια κατ' εξοχήν κβαντική διαδικασία, η οποία επιτρέπει να λάβει χώρα αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης μέσω μετάβασης από μια $+m_s$ σε μια $-m_s$ κατάσταση (οι δύο αυτές καταστάσεις είναι ενεργειακά στο ίδιο επίπεδο). Η εμφάνιση αυτού του φαινομένου έχει σαν αποτέλεσμα το σύστημα να περνά διαμέσου του ενεργειακού φράγματος παρακάπτοντας την κορυφή ($m_s=0$) κι έτσι λοιπόν να επιτυγχάνεται η αναστροφή της φοράς του σπιν μέσω φαινομένου σήραγγος. Έτσι, η αναστροφή του σπιν δεν γίνεται μέσω της ομαλής θερμικής ενεργοποίησης (δεν ξεπερνά το ενεργειακό φράγμα) αλλά περνά διαμέσου του φράγματος. ^[51, Barco, 2005 #355, Stamp, 1996 #356] Το τελικό αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι να εμφανίζεται ένα δραστικό ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης ($U_{\text{effective}}$) το οποίο είναι μικρότερο από το θεωρητικό ενεργειακό φράγμα που προκύπτει (U), θεωρώντας ότι το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα μέσω της θερμικής ενεργοποίησης ($U_{\text{eff}} < U$)



Σχήμα 1.3-8: Αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης (U) για την ένωση $Mn_{12}O_2CMe$ ($S=10$), όπου φαίνεται ο εκφυλισμός των $\pm m_s$ ενεργειακών καταστάσεων.^[27]

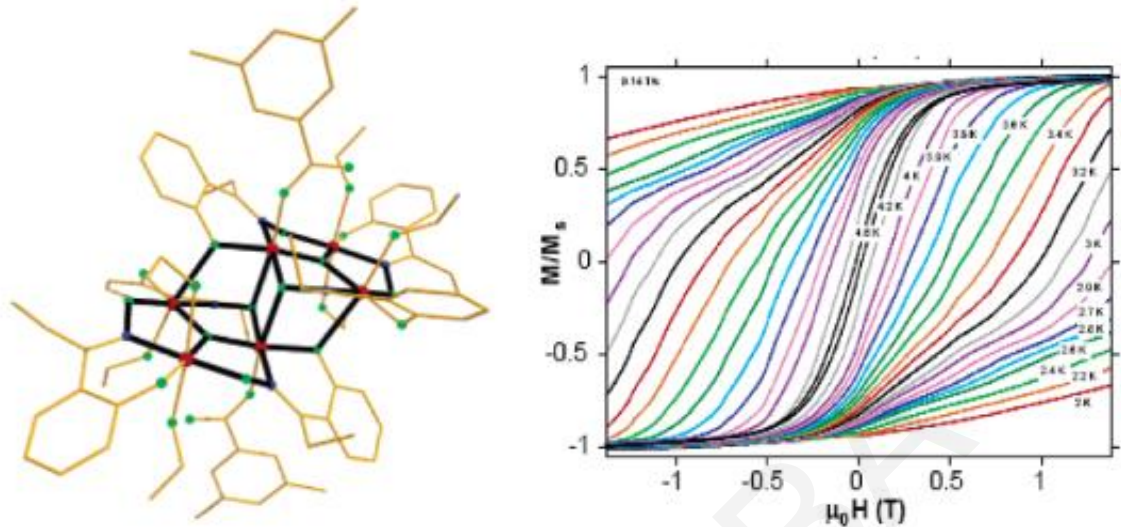
1.3.4.3 Η ένωση $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4]EtOH$ με υψηλή τιμή ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης

Αν και η δωδεκαμεταλλική πλειάδα $Mn_{12}OMeCO_2$ κατείχε την πρωτιά ως ο MMM με την υψηλότερη τιμή του ενεργειακού φράγματος της μαγνήτισης για αρκετά χρόνια, το 2007 έγινε κατορθωτή η απομόνωση αλλά και ο χαρακτηρισμός μιας εξαπυρηνικής ομομεταλλικής πλειάδας του $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$ (όπου $saoH_2 =$ σαλικυλική αλδοξίμη και = 3,5-διμέθυλο-βενζοϊκό οξύ) η οποία παρουσιάζει $S_T=12$, $D=-0.43\text{cm}^{-1}$ και $U_{\text{eff}}=86.4\text{K}$ ^[52].

Η πορεία προς την απομόνωση αυτής της ένωσης ξεκίνησε το 2003 όπου εμφανίστηκε το πρώτο σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4]EtOH$ από την απευθείας αντίδραση βενζοϊκού μαγγανίου με σαλικυλική αλδοξίμη σε $EtOH$, ενώ το οξικό του ανάλογο $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CMe)_2(EtOH)_4]4EtOH$ συντίθεται εύκολα με ανταλλαγή του βενζοϊκού μαγγανίου με οξικό μαγγάνιο^[53]. Από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και ανηγμένης μαγνήτισης για τις δύο τελευταίες ενώσεις, προέκυψε σπιν στη βασική κατάσταση $S=4$ και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου $D= -1.22\text{cm}^{-1}$ και $D= -1.21\text{cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός των τριγωνικών υπομονάδων $[Mn^{III}_3O]^{7+}$ διαμορφώνοντας τοπικό σπιν $S=2$ και τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δυο τριγώνων, κατά συνέπεια τελικό σπιν $S=4$. Και τα δυο σύμπλοκα παρουσίασαν σήματα ‘εκτός φάσης’ σε μετρήσεις μαγνήτισης υπο

εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε θερμοκρασίες 2-3.5K ενώ η τιμή του ενεργειακού φράγματος της μαγνήτισης και για τις δύο ενώσεις είναι $U_{\text{eff}} \sim 28\text{K}$. Η αποκάλυψη αυτή έδωσε το έναυσμα για απομόνωση αρκετών ενώσεων με τον ίδιο δομικό πυρήνα αλλά χρησιμοποιώντας οξίμες με διαφορετική πλευρική υποκατάσταση, με σκοπό κυρίως να μελετήσουν κατά πόσο οι γωνίες Mn-N-O-Mn επηρεάζουν τις μαγνητικές ιδιότητες. Από τις μελέτες αυτές, βρέθηκε ότι η πρώτη ένωση που απομονώθηκε με υποκαταστάτη τον αίθυλο-υποκατεστειμένο saOH_2 $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{EtOH}$ παρουσίαζε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και σπιν στη βασική κατάσταση $S=12$. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου διαφέρει με τις προηγούμενες δομές, αφού η απόσταση του πενταενταγμένου ιόντος μαγγανίου και του κοντινού φαινολικού οξυγόνου έχει μειωθεί κατά $\sim 1\text{\AA}$. Επίσης, οι δύο καρβοξυλάτο υποκαταστάτες έχουν συνδεθεί μονοδοντικά ενώ στις άλλες περιπτώσεις εντάσσονταν γεφυρωτικά με την κενή θέση στο ιόν του μαγγανίου να συμπληρώνεται από ένα μόριο διαλύτη. Τέλος, οι διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn έχουν μεγαλώσει από 21.8° , 35.4° και 11.4° στο πρώτο φαινολικό ανάλογο σε 39.9° , 38.2° και 31.2° στο συγκεκριμένο ανάλογο. Μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει μαγνητικού πεδίου απέδωσαν ενεργειακό φράγμα της τάξης $U_{\text{eff}} \sim 53\text{K}$.^[54]

Έτσι, απομονώθηκε μια πολύ μεγάλη οικογένεια εξαπυρηνικών MMM με δομικό πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{III}}_6/\text{R-sao}]$, σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση να ποικιλεί από 4-12 και τιμές ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης μεταξύ 23.8 K και 86.4 K. Από μαγνητική άποψη, συγκρίνοντας την μαγνητική επιδεκτικότητα των αναλόγων $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$, παρατηρήθηκε ότι η αλληλεπίδραση των τριγωνικών υπομονάδων $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$ είναι σιδηρομαγνητική, η σύζευξη ανα Mn^{III}_2 καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn (όσο μεγαλύτερη των 30° είναι τόσο αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας, ενώ όσο μικρότερη των 30° ενισχύεται ο αντισιδηρομαγνητικός), ενώ η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες των γειτονικών ιόντων Mn και όχι από το μέσο όρο των γωνιών. Αξίζει να σημειωθεί πως με αλλαγή των καρβοξυλικών υποκαταστατών η μαγνητική σύζευξη μεταξύ των μεταλλοϊόντων επηρεάζεται ελάχιστα^{[52], [55], [56], [54, 57], [58], [54]}.



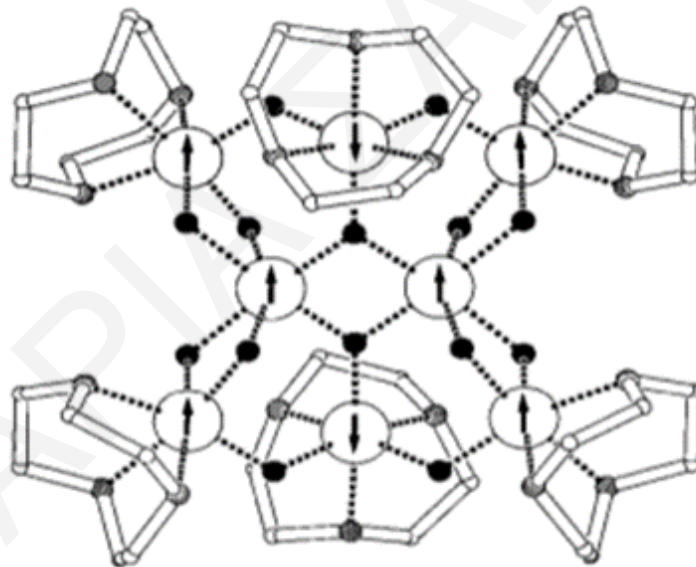
Σχήμα 1.3-9: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής του $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$, όπου Mn^{III} : Κόκκινο, O: Πράσινο, N: Μπλε (αριστερά) Βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσεσι του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε μονοκρύσταλλο του συμπλόκου (δεξιά).^[52]

1.3.4.4 Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων του Fe

Εκτός από τις πολυπυρηνικές πλειάδες του Mn, που αποτελούν τη μεγαλύτερη οικογένεια ενώσεων προς απομόνωση MMM, και οι πλειάδες Fe έχουν απασχολήσει σε μεγάλο βαθμό την ερευνητική κοινότητα. Πιο συγκεκριμένα, το κατιονικό σύμπλοκο $[Fe^{III}_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]^{8+}$ ($tacn = 1,4,7$ -τριαζακυκλοεννεάνιο) που φαίνεται στο **σχήμα 1.3-10** είναι η πρώτη πλειάδα Fe που έχει διαφορετικό δομικό τύπο από αυτούς που μέχρι τότε είχαν μελετηθεί (οικογένειες Mn_{12}). Ως εκ τούτου, η πλειάδα αυτή έχει μελετηθεί συστηματικά ενώ επιπλέον βρέθηκε να εμφανίζει συμπεριφορά MMM, με θεμελιώδη κατάσταση σπιν $S_T = 10$.^[59] Επιπλέον, άλλο ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα MMM του Fe αποτελεί το τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ ($dpmH =$ διπιβαλοΐλο-μεθάνιο),^[60] που επίσης εμφανίζει συμπεριφορά MMM. Η $[Fe_4]$ πλειάδα έχει δομικό πυρήνα σε σχήμα προπέλας ή αστεριού όπου τα τρία εξωτερικά ιόντα Fe^{3+} συνεισφέρουν $S=5/2$ το καθένα και αλληλεπιδρούν σιδηρομαγνητικά ενώ με το εσωτερικό αντισιδηρομαγνητικά, και προκύπτει έτσι τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 5$ και μαγνητική ανισοτροπία $D = -0.2 \text{ cm}^{-1}$. Συνθετικές μελέτες με στόχο ανάλογα της συγκεκριμένης ένωσης πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να απομονωθούν ενώσεις με

βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές τους πρωτότυπου Fe_4 .^[61]

Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα της καθηγήτριας Sessoli το 2009 απομόνωσε την ένωση $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dpm})_6]$ με χρήση του υποκαταστάτη L (=11-(θειακεταμιδιο)-2,2,δι-(υδροξυμεθυλο)εντεκαν-1-όλη). Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης μετά από αποπροστασία διαθέτει ομάδες θειόλης, οι οποίες καθιστούν δυνατή την εναπόθεση του μορίου σε επιφάνειες χρυσού. Επιπλέον, η ένωση που απομονώθηκε είναι αρκετά σταθερή και διατηρεί την κρυσταλλικότητα της και μετά την απομάκρυνση της από το μητρικό διάλυμα. Έτσι, έγινε προσπάθεια εναπόθεσης της ένωσης αυτής σε επιφάνεια χρυσού με σκοπό να διαπιστωθεί εάν διατηρούνται οι μαγνητικές της ιδιότητες. Η μελέτη αυτή οδήγησε σε εναπόθεση της ένωσης σε επιφάνεια χρυσού και στη διαπίστωση της διατήρησης των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης και μετά την εναπόθεσή της. Μέχρι σήμερα η χημεία πλειάδων του Fe έχει οδηγήσει σε πληθώρα ενώσεων διαφορετικών πυρηνικοτήτων με όμορφες δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες όπως $[\text{Fe}_4]$, $[\text{Fe}_5]$, $[\text{Fe}_6]$, $[\text{Fe}_8]$, $[\text{Fe}_{12}]$, $[\text{Fe}_{22}]$ κτλ.^{[62], [63], [64]}



Σχήμα 1.3-10: Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του κατιονικού συμπλόκου $[\text{Fe}_8^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ με έμφαση στην τοπολογία των σπιν του δομικό πυρήνα του μορίου (βελάκια).^[59a].

1.4 Ετερομεταλλικές Πλειάδες που Περιέχουν 3d και 4f Μεταλλοϊόντα

1.4.1 Γενικά

Μια νέα στρατηγική που οδηγεί σε MMM και προσελκύει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, είναι αυτή της σύνθεσης ετερομεταλλικών πλειάδων που περιέχουν ταυτόχρονα 3d και 4f μεταλλοϊόντα μετάπτωσης^[6].

Γενικά, τα τρισθενή λανθανίδια (Ln^{III}) εμφανίζουν υψηλές τιμές spin λόγω του μεγάλου αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων που έχουν στα f τροχιακά τους (για παράδειγμα το Gd^{3+} έχει 7 ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα f τροχιακά του) και ορισμένα μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία (π.χ. Tb^{III} , Dy^{III} , Ho^{III})^[65]. Στον **πίνακα 1.4-1** που ακολουθεί, φαίνεται η μαγνητική συμπεριφορά των λανθανιδικών ιόντων μέσα από επιλεγμένες παραμέτρους. Από την άλλη πλευρά, τα 3d μεταλλοϊόντα εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και σε κάποιες περιπτώσεις υψηλές τιμές spin στη βασική τους κατάσταση και μη μηδενική ανισοτροπία και γι' αυτό το λόγο σε αρκετές περιπτώσεις συμπεριφέρονται ως MMM. Μάλιστα, οι περισσότεροι ομομεταλλικοί 3d MMM προέρχονται από τη χημεία του Mn^{n+} ($n = 2 - 4$)^[66] (λόγω των υψηλών τιμών spin και της σημαντικής μαγνητικής ανισοτροπίας του), Fe^{m+} ($m = 2,3$) (κυρίως λόγω των πολύ ισχυρών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και σχετικά υψηλών τιμών spin στη βασική κατάσταση) και Co^{2+} (κυρίως λόγω της υψηλής ανισοτροπίας του).^[67]

Πίνακας 1.4-1: Επιλεγμένες παραμέτροι για τα λανθανιδικά ιόντα (III).

Ιόν	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $4f^n$	$^{2S+1}L_J$	Τιμή του g^a	Ακτίνα 8- ενταγμένων ιόντων	Τιμή $\chi_M T_{\text{calc}}^b$ ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)
La^{III}	$4f^0$	1S_0	-----	1.16	0
Ce^{III}	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	6/7	1.14	0.80
Pr^{III}	$4f^2$	3H_4	4/5	1.13	1.60
Nd^{III}	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	8/11	1.11	1.64
Pm^{III}	$4f^4$	5I_4	3/5	1.09	0.90
Sm^{III}	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	2/7	1.08	0.09
Eu^{III}	$4f^6$	7F_0	-----	1.07	0
Gd^{III}	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	2	1.05	7.88

Tb^{III}	4f ⁸	⁷ F ₆	3/2	1.04	11.82
Dy^{III}	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	1.03	14.17
Ho^{III}	4f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	1.02	14.07
Er^{III}	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	1.00	11.48
Tm^{III}	4f ¹²	³ H ₆	7/6	0.99	7.15
Yb^{III}	4f ¹³	² F _{7/2}	8/7	0.99	2.57
Lu^{III}	4f ¹⁴	¹ S ₀	-----	0.98	0

^a $g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$ (Landé factor).

^b $\chi_M T_{\text{calc}} = g^2/8 * J(J+1)$.

RT = room temperature (θερμοκρασία δωματίου)

Συνεπώς, είναι καθόλα δικαιολογημένη η προσπάθεια συνδυασμού 3d και 4f μεταλλοϊόντων στοχεύοντας σε ενώσεις με υψηλές τιμές σπιν S στη βασική τους κατάσταση, μεγάλη και αρνητική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας D, που εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, με απώτερο στόχο την απομόνωση MMM με βελτιωμένες ή/και μοναδικές ιδιότητες. [6, 68]

1.4.2 Μέθοδοι Σύνθεσης 3d / 4f Ετερομεταλλικών Πλειάδων

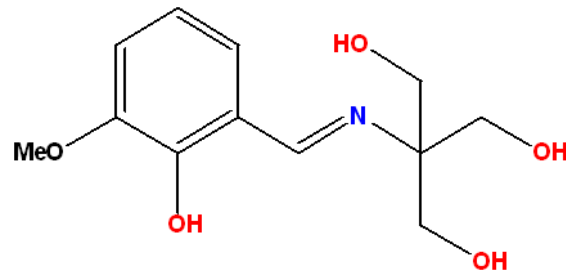
Από συνθετική άποψη, πρέπει να αναπτυχθούν μέθοδοι για τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων που περιέχουν ταυτόχρονα 3d και 4f μεταλλοϊόντα. Αυτό δεν είναι εύκολο, αφού αναμιγνύοντας μεγάλο αριθμό αρχικών αντιδραστηρίων υπάρχουν πολύπλοκες χημικές ισορροπίες μέσα στο διάλυμα που μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό αρκετών διαφορετικών ομομεταλλικών ή/και ετερομεταλλικών πλειάδων. Παράγοντες, όπως σχετικές διαλυτότητες των ενώσεων σε ισορροπία, κινητική κρυστάλλωσης, κλπ είναι αυτοί που τελικά καθορίζουν την ταυτότητα του προϊόντος που καταβυθίζεται. Σε κάθε περίπτωση, οι περισσότερες ενώσεις μικτού μετάλλου 3d/4f που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία έχουν συντεθεί ακολουθώντας δύο συνθετικές στρατηγικές.

Η πρώτη από αυτές βασίζεται σε πειραματική πορεία ενός βήματος (“one-pot” procedure), όπου χρησιμοποιείται κατάλληλος οργανικός υποκαταστάτης με ελεύθερες θέσεις ένταξης, στις οποίες θα προσδεθούν τα διαφορετικά είδη μεταλλικών κέντρων για την αντίδραση αλάτων 3d μεταλλοϊόντων και λανθανιδίων [69]. Σύμφωνα με την αρχή σκληρών/μαλακών οξέων/βάσεων κατά Pearson, οι υποκαταστάτες αυτοί θα πρέπει να έχουν άτομα δότες σκληρές βάσεις όπως είναι τα ιόντα O²⁻/OH⁻/RO⁻, κλπ δεδομένου ότι τα τρισθενή λανθανίδια (Ln^{III}) και τα

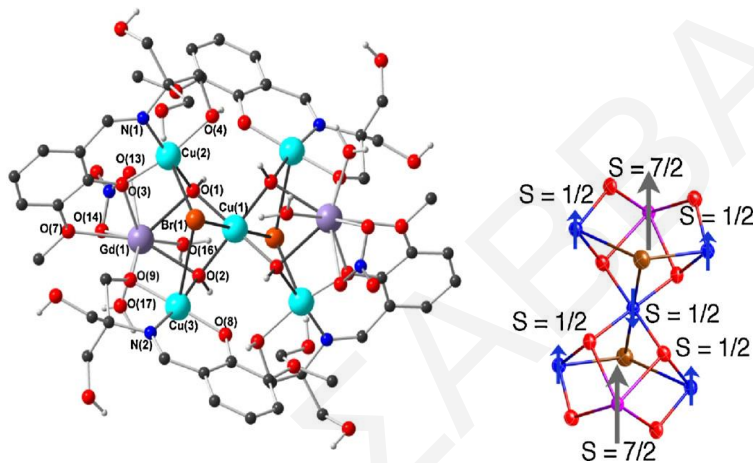
περισσότερα 3d μεταλλοϊόντα που συχνά οδηγούν σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες (π.χ. $\text{Mn}^{3+/4+}$, Fe^{3+} , κλπ) είναι σκληρά οξέα.

Άλλη μια σημαντική παράμετρος που συμβάλλει στην ενίσχυση των ιδιοτήτων MMM είναι η μαγνητική σύζευξη μεταξύ μεταλλικών ιόντων. Μία ιδιαιτερότητα των ιόντων λανθανιδών είναι η εσωτερική φύση των ασύζευκτων (f) ηλεκτρονίων τους, η οποία προάγει συνήθως ασθενείς συζεύξεις μεταξύ των 3d και 4f ή μόνο των 4f μεταλλικών κέντρων λόγω της θωράκισης που παρέχουν τα ηλεκτρόνια 5d και / ή 6s. Συνεπώς, ο ρόλος των υποκαταστατών είναι καθοριστικός για την ενίσχυση της μαγνητικής σύζευξης μεταξύ 3d / 4f ιόντων. [68] Υποκαταστάτες που προάγουν ισχυρές μαγνητικές συζεύξεις (όπως για παράδειγμα τα ιόντα O^{2-}) συνήθως οδηγούν σε καλά απομονωμένη βασική κατάσταση του σπιν ενώ αποφεύγεται και η ανάμειξη της βασικής κατάστασης με χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις του σπιν που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζεται το φαινόμενο QTM^[70] και λόγω των διεγερμένων καταστάσεων, γεγονός που οδηγεί σε μικρές τιμές U_{eff} .

Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιείται σε αυτή τη συνθετική μεθοδολογία είναι οι βάσεις του Schiff, οι οποίες οδήγησαν στη σύνθεση αρκετών ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων λόγω της ευκολίας ένταξής τους. Για παράδειγμα, συνδυάζοντας την ο-βανιλίνη και το τρις-υδροξυμεθυλο-αμινομεθάνιο προκύπτει ο υποκαταστάτης H_4L (*σχήμα 1.4-1*) που συνδέει δύο ιόντα Gd^{III} και πέντε ιόντα Cu^{II} στην ένωση $[\text{Gd}_2\text{Cu}_5(\text{OH})_4(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ όπως φαίνεται στο *σχήμα 1.4-2*^[71]. Μαγνητικές μελέτες για το συγκεκριμένο σύστημα, έδειξαν ότι επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οδηγώντας σε συνολικό σπιν βασικής κατάστασης, $S=17/2$. Η επταπυρηνική πλειάδα είναι κεντροσυμμετρική, με το κέντρο της να καταλαμβάνεται από έναν ιόν Cu . Τα μεταλλικά κέντρα ενώνονται μεταξύ τους μέσω $\mu_3\text{-OH}$ υποκαταστατών που γεφυρώνουν 2 ιόντα Cu το κάθε ένα. Υπάρχουν, επίσης, δύο $\mu_3\text{-Br}$ υποκαταστάτες, οι οποίοι καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις στα ιόντα Cu και γεφυρώνουν τρία άτομα Cu με δεσμούς Cu-Br . Μαγνητικές μελέτες σε αυτή τη πολυμεταλλική πλειάδα έδειξαν ότι στην ένωση επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και η τιμή σπιν στη βασική κατάσταση $S = 17/2$ μπορεί να εκλογικευτεί, εφόσον θεωρηθεί ότι η φορά του σπιν του κεντρικού ιόντος Cu^{II} είναι αντιπαράλληλη προς όλα τα άλλα σπιν ατόμων που βρίσκονται στον πυρήνα ($4*1/2+2*7/2-1/2 = 17/2$).



Σχήμα 1.4-1: Μία βάση Schiff που χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης και προέρχεται από την *ο*-βανιλίνη.

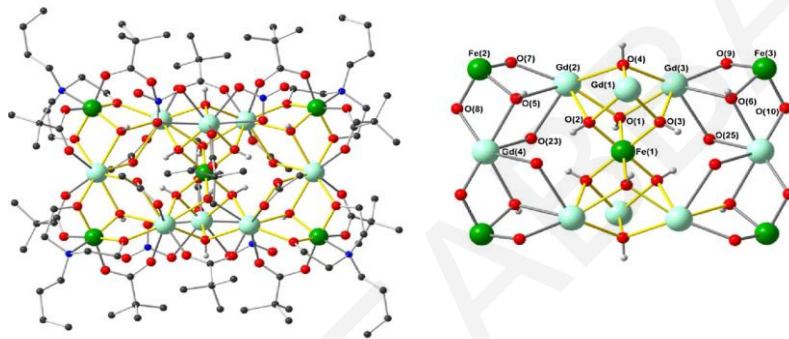


Σχήμα 1.4-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και τοπολογία των σπιν στον δομικό πυρήνα του μορίου (δεξιά) της ένωσης $[Gd_2Cu_5(OH)_4(Br)_2(H_2L)_2(H_3L)_2(NO_3)_2(OH_2)_4]^{2+}$ ^[71].

Με πειραματική πορεία ενός βήματος (“one-pot” procedure) απομονώθηκαν και άλλες ετερομεταλλικές πλειάδες 3d/4f ιόντων όπως για παράδειγμα $[M^II Dy_2]$, όπου ($M^II = Fe^II$ ή Ni^II)^[72], $[Ni_2Ln]$ ^[73], $[CuDy_2]$ ^[74], $[Fe_2Ln]$ ^[75], $[Ni_2Ln_2]$ ^[76], $[Co_2Dy_2]$ ^[77], $[Ni_4Ln_2]$ ^[78], $[Mn^{III}_4Dy_3]$ και $[Mn^{III}_4Dy_5]$ με τοπολογίες που πρώτη φορά εμφανίζονται^[79], $[Dy_{10}Co_2]$ ^[80], $[Mn_5Ln_5]$ ^[81], $[Mn^{III}_6Mn^{II}Ln]$ ^[82], $[Fe^{III}_7Dy_3]$ ^[83] και $[Mn_5Ln_8]$ ^[84].

Μία δεύτερη συνθετική μεθοδολογία για την απομόνωση 3d/4f μεταλλικών πλειάδων, περιλαμβάνει τη χρήση μεταλλικών συμπλόκων ως υποκαταστάτες^[69b],^[85]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση μεταξύ ‘συμπλόκων - υποκαταστατών’ και αλάτων μεταλλικών ιόντων^[86]. Όπως έχει αποδειχθεί, τέτοια σύμπλοκα δρουν ως μεταλλοϋποκαταστάτες και αντιδρούν με τα σκληρά ιόντα Ln^{III} , για αυτό και πρέπει να υπάρχουν ελεύθερα O για να συνδέονται με τα Ln^{III} ^[85, 87]. Παράδειγμα πλειάδας ισοδομικών ανιόντων που έχει συντεθεί με αυτή τη μεθοδολογία είναι η ένωση $[Fe^{III}_5Ln_8(\mu_3-OH)_{12}(L)_4(piv)_{12}(NO_3)_4(OMeCO_2)_4]^-$, όπου $Ln = Pr, Nd$ και Gd και όπου $piv^- = CMe_3CO_2^-$ ^[88] (**σχήμα 1.4-3**). Η ένωση αυτή, συγκεκριμένα,

έχει συντεθεί από την αντίδραση του υποκαταστάτη $bdeaH_2$ (= βουτυλο-διαιθανολαμίνη, δεξ **σχήμα 1.5-12** στην παράγραφο **1.5-3**) με $[Fe_3O(piv)_6(H_2O)_3](piv)$ και $Ln(NO_3)_3 \cdot H_2O$ παρουσία $NaOMeCO_2 \cdot 3H_2O$. Η δομή των ενώσεων αυτών αποτελείται από έναν πυρήνα $[Fe^{III}_5Ln^{III}_8]^{39+}$ που συγκρατείται μέσω δώδεκα ιόντων μ_3-OH^- . Η περιφερειακή υποκατάσταση παρέχεται από 4 γεφυρωτικούς υποκαταστάτες ($\mu_3:\eta^1:\eta^2:\eta^2$) $bdea^{2-}$, δώδεκα γεφυρωτικά πιβαλικά ($\mu_2:\eta^1:\eta^1$) piv^- , τέσσερα γεφυρωτικά ιόντα ($\mu_2:\eta^2:\eta^1$) $MeCO_2$, και τέσσερις χηλικούς υποκαταστάτες ($\mu:\eta^1:\eta^1$) NO_3^- . Από την επεξεργασία των δεδομένων dc μαγνητικών μελετών για την ένωση αυτή, διαπιστώνεται ότι η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $81.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και καθώς μειώνεται η θερμοκρασία φτάνει στην τιμή $80.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K.



Σχήμα 1.4-3: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (**αριστερά**) και του δομικού πυρήνα (**δεξιά**) του ανιόντος της $[Fe^{III}_5Gd_8(\mu_3-OH)_{12}(L)_4(piv)_{12}(NO_3)_4(OMeCO_2)_4]^-$.^[188]

Επιπλέον παραδείγματα 3d/4f μεταλλικών πλειάδων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με τη δεύτερη συνθετική μεθοδολογία, αποτελούν οι πλειάδες $[Mn^{III}_9Mn^{II}_2Gd_2]^{[89]}$, $[Mn^{III}_4Dy_4]^{[90]}$, $[Zn^{II}_2Ln]^{[91]}$, $[Ni_2Ln]^{[73]}$.

Επίσης, λόγω της ανάγκης να αξιολογηθεί ξεχωριστά η συμβολή των 3d και 4f μεταλλοϊόντων στις μαγνητικές ιδιότητες των ετερομεταλλικών 3d / 4f πλειάδων, αναπτύχθηκαν μέθοδοι για τη σύνθεση τέτοιων ενώσεων που περιέχουν διαμαγνητικά 3d ή 4f ιόντα. Για το σκοπό αυτό συντέθηκαν αρκετές 3d/Y και 3d /La ετερομεταλλικές ενώσεις, όπως και πληθώρα $LS Co^{III}$, Ga^{III} και Zn/4f πλειάδων αντίστοιχα.

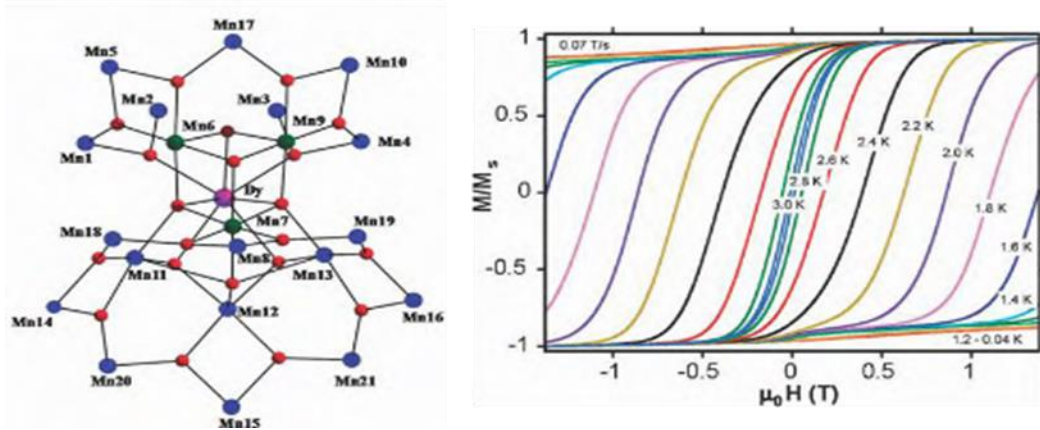
1.4.3 Βιβλιογραφικά Παραδείγματα ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων

Μετά την ανακάλυψη της πρώτης 3d/4f πλειάδας με συμπεριφορά MMM το 2004^[92] αυτή η κατηγορία ενώσεων προσέλκυσε μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Μία έρευνα στην

κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων Cambridge Structural Database (CSD), έδειξε ότι ως σήμερα έχουν αναφερθεί πάνω από 800 3d / 4f πλειάδες (δε συμπεριλαμβάνονται τα πολυμερή ένταξης) κάποιες από τις οποίες εμφανίζουν συμπεριφορά MMM (συνήθως τα ανάλογα με ανισοτροπικά ιόντα λανθανιδών όπως Dy^{III} και Tb^{III}). Όσον αφορά τα 3d μεταλλοϊόντα που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση τέτοιων ετερομεταλλικών ενώσεων, το συνηθέστερα απαντώμενο είναι το Mnⁿ⁺, όμως υπάρχουν και αρκετές ετερομεταλλικές ενώσεις Fe^{m+}/4f, Co^{II}/4f, Ni^{II}/4f, και Cu^{II}/4f. Υπάρχουν, επίσης, περιπτώσεις ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων που περιέχουν και διαμαγνητικά 3d ιόντα, όπως το Co^{III} και Zn^{II}. Σε αυτή την περίπτωση, οι μαγνητικές ιδιότητες της πλειάδας οφείλονται αποκλειστικά στο παραμαγνητικό λανθανιδικό ιόν. Παρακάτω, θα αναφερθούν αντιπροσωπευτικά βιβλιογραφικά παραδείγματα 3d/4f MMM.

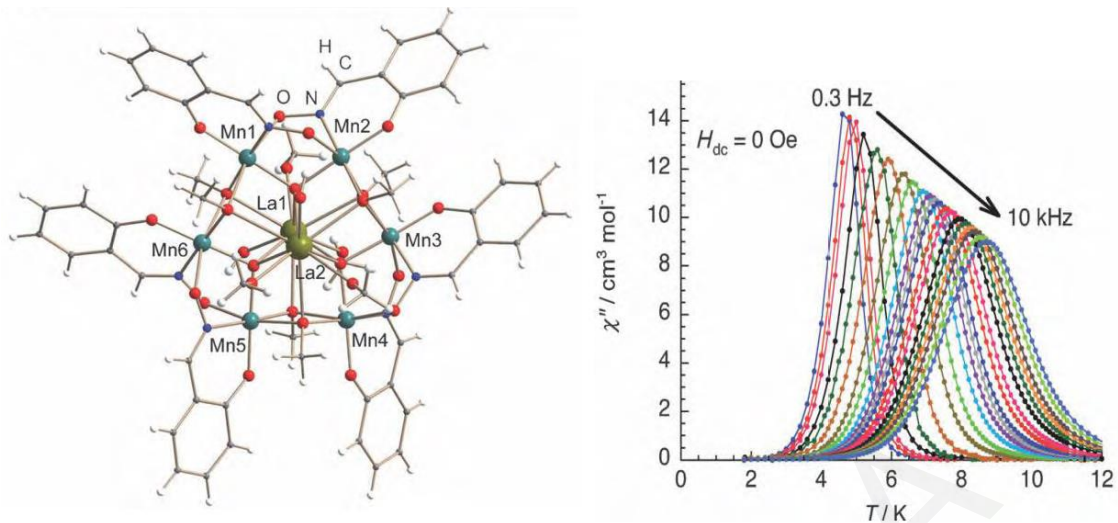
Μια ενδιαφέρουσα ετερομεταλλική πλειάδα δημοσιεύτηκε από την ομάδα του καθηγητή Christou το 2011 με μοριακό τύπο [Mn₂₁DyO₂₀(OH)₂(O₂CBut)₂₀(O₂CH)₄(NO₃)₃(H₂O)₇]^[6] και εκτός από τον σπάνιο δομικό πυρήνα που διαθέτει, εμφάνισε μια ιδιαίτερα υψηλή τιμή U_{eff} = 74 K, συγκρίσιμη με αυτή της οικογένειας του Mn₁₂MeCO₂ (70-76 K).

Η πολυμεταλλική πλειάδα του Mn₂₁Dy προέκυψε από την αντίδραση του Mn(NO₃)₂·6H₂O, με Dy(NO₃)₃·6H₂O, NBuⁿ₄MnO₄, ButCO₂H και HCO₂H σε αναλογία 4:4:1:32:1 αντίστοιχα σε MeNO₂ υπό μορφή σκουρόχρωμων κόκκινων κρυστάλλων με απόδοση 25%. Η δομή της ένωσης αποτελείται από ένα κυβάνιο [DyMn^{IV}₃O₄]⁷⁺, στην πάνω πλευρά του οποίου είναι συνδεδεμένος μέσω ιόντων O²⁻ ένας βρόγχος που αποτελείται από 7 ιόντα Mn^{III}, ενώ στην κάτω πλευρά συνδέεται ένας οκταμελής δακτύλιος από Mn^{III}, καθώς επίσης και τα άτομα Mn (Mn11, Mn12, and Mn13). Η περιφερειακή υποκατάσταση παρέχεται από 3 μ₃-, 17 μ-πιβαλικά, 4 μ₃-HCO₂⁻, 2 μ-OH⁻ ιόντα, 1 μ-NO₃⁻ ομάδα, 2 μονοδοντικούς υποκαταστάτες NO₃⁻ και 7 τερματικά μόρια νερού. Τα άτομα του Mn εξαενταγμένα εκτός των πενταενταγμένων ιόντων Mn11 και Mn13 ενώ το ιόν Dy είναι οκταενταγμένο και δεσμεύεται με επτά ιόντα O²⁻ και ένα τερματικό άτομο O (O3) του μ₃-πιβαλικού^[6]. (Σχήμα 1.4-4)



Σχήμα 1.4-4: Αναπαράστασεις του δομικού πυρήνα (αριστερά) και του διαγράμματος μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου στις αναφερόμενες θερμοκρασίες (δεξιά) της ένωσης $[Mn_{21}DyO_{20}(OH)_2(O_2CBut)_{20}(O_2CH)_4(NO_3)_3(H_2O)_7]$ ^[61].

Το ρεκόρ της υψηλότερης τιμής U_{eff} της συγκεκριμένης ένωσης δεν κράτησε για πολύ καθώς λίγους μήνες αργότερα δημοσιεύτηκε η ένωση $[Mn^{III}_6O_3(saO)_6(OMe)_6Tb_2(MeOH)_4(H_2O)_2]$, η οποία εμφανίζει τιμή $U_{eff}=103\text{ K}$ ^[93]. Η οικογένεια ενώσεων $Mn_6O_3Ln_2$ προέκυψαν με ανάμειξη $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ με υποκαταστάτη σαλικυλαλδοξίμη ($SaOH_2$) και υδρόξυ-τετραμεθυλαμμώνιο (NEt_4OH) σε μεθανόλη ενώ στη συνέχεια προστέθηκε $Ln(NO_3)_3$ ($Ln : La, Tb$) σε αναλογία 1:1:1:2 αντίστοιχα. Η μόνη διαφορά των δύο ισοδομικών ενώσεων είναι η παρουσία διαφορετικού λανθανιδίου στον πυρήνα της ένωσης. Στο δομικό πυρήνα των ενώσεων, κάθε κεντρικό ιόν Mn έχει αξονική παραμόρφωση στην οκταεδρική σφαίρα ένταξης του, επιβεβαιώνοντας έτσι την οξειδωτική κατάσταση 3+ στην οποία βρίσκονται τα ιόντα αυτά. Οι άξονες παραμόρφωσης Jahn–Teller (O9–Mn1–O22, O4–Mn2–O21, O24–Mn3–O5, O6–Mn4–O23, O7–Mn5–O26, O8–Mn6–O25) δεν είναι παράλληλοι. (Σχήμα 1.4-5)



Σχήμα 1.4-5: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής (**αριστερά**) και των διαγραμμάτων των «εκτός φάσεως» σημάτων χ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο στις υποδεικνυόμενες συχνότητες και σε θερμοκρασίες 1.8-12 K (**δεξιά**) της ένωσης $[Mn^{III}_6O_3(saO)_6(OMe)_6Tb_2(MeOH)_4(H_2O)_2]$.^[93]

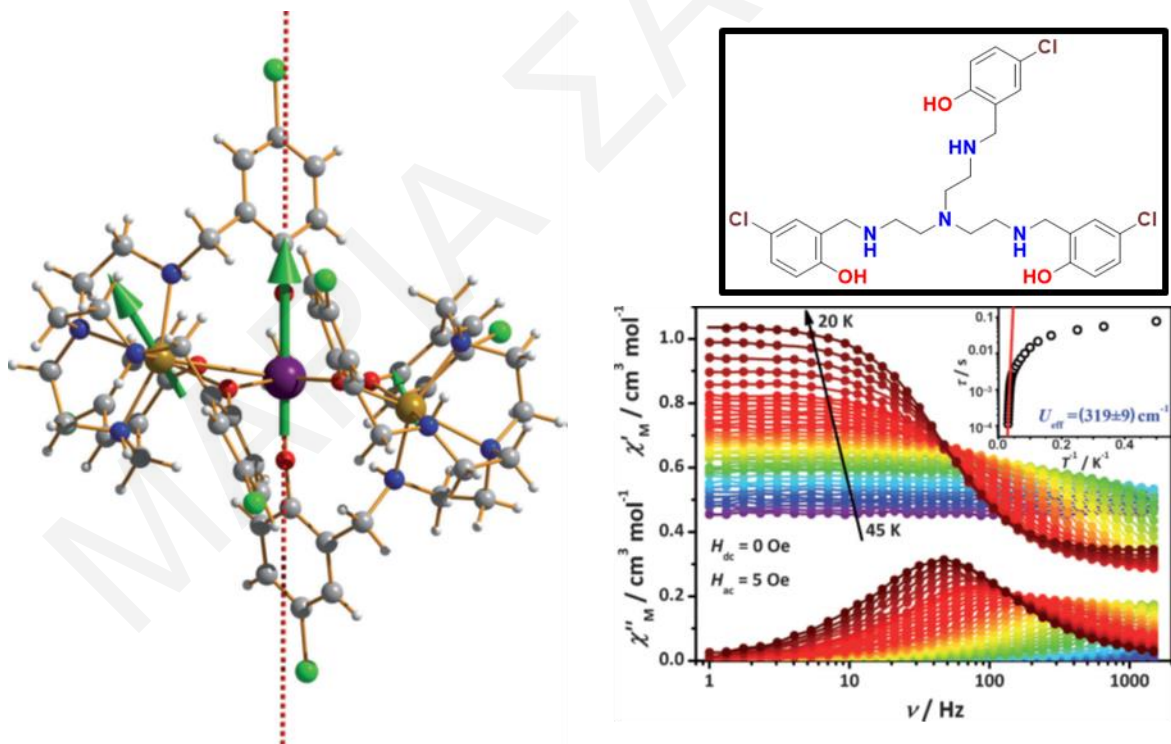
Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν απομονωθεί πληθώρα ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f κάποιες από τις οποίες εμφανίζουν και συμπεριφορά MMM. Επιλεγμένα παραδείγματα Mn/4f πλειάδων συνοψίζονται στον **πίνακα 1.4-2**.

Πίνακας 1.4-2: Ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ln με τις αντίστοιχες τιμές U_{eff}

Δομή	U_{eff} (K)	Αναφορά	Δομή	U_{eff} (K)	Αναφορά
Mn_6Dy_6	-	[94]	Mn_2Dy	60.4	[95]
$Mn_{11}Dy_4$	9.3	[96]	Mn_2Dy_3	13	[97]
$Mn_{11}Gd_2$	18.4	[89]	Mn_2Ln_4	-	[98]
Mn_5Dy_5	-	[81]	Mn_8Ln_4	-	[99]
Mn_6La	6	[100]	$Mn_{21}Dy$	74	[6]
Mn_6Tb	2	[100]	$Mn_{21}Gd$	16	[6]
Mn_6Dy	1.3	[100]	Mn_2Dy_2	15	[101]
Mn_4Dy_4	5	[102]	Mn_6La_2	32.7	[93]
Mn_4Tb_4	3	[102]	Mn_6Tb_2	103	[93]

Εκτός από το μεγάλο αριθμό Mn/Ln ενώσεων,^{[103], [104], [105]}, Fe/Ln^{[87], [83], [106]} έχουν απομονωθεί αρκετές 3d/4f πλειάδες με άλλα 3d μεταλλοϊόντα όπως Co/Ln^[107], Ni/Ln^[108],^[74] και Cu/Ln^{[92], [109], [110]}, κάποιες από τις οποίες εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές U_{eff} . Σε αρκετές περιπτώσεις μάλιστα έχουν αναφερθεί MMM με υψηλές τιμές U_{eff} βασισμένοι σε διαμαγνητικά 3 d μεταλλοϊόντα και κυρίως σε Co^{III} , Zn^{II} , κλπ. Η μεγαλύτερη γνωστή τιμή U_{eff} για ετερομεταλλικές 3d/4f αλλά και γενικότερα d/f ενώσεις είναι 459 K και αναφέρθηκε για την ένωση $[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ο L φαίνεται στο **σχήμα 1.4-6**).^[111]

Η ένωση αυτή δημοσιεύτηκε από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Ming-Liang Tong το 2014 και αποτελείται από δυο ιόντα Fe^{II} μεταξύ των οποίων υπάρχει ένα ιόν Dy^{III} . Τα ιόντα μεταξύ τους συζεύγνυνται σιδηρομαγνητικά. Οι τιμές των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων προσδιορίστηκαν με προσομοίωση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος με τη βοήθεια του προγράμματος ORCA 3.0.0 ως εξής: $J_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{II}}}=0.09\text{cm}^{-1}$, $J_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Dy}^{\text{III}}}=0.38\text{cm}^{-1}$, $J_{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Dy}^{\text{III}}}=0.06\text{cm}^{-1}$. Επίσης, η ετερομεταλλική πλειάδα $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}$ είναι ο πρώτος MMM που περιέχει ιόντα $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Dy}^{\text{III}}$.^[111]



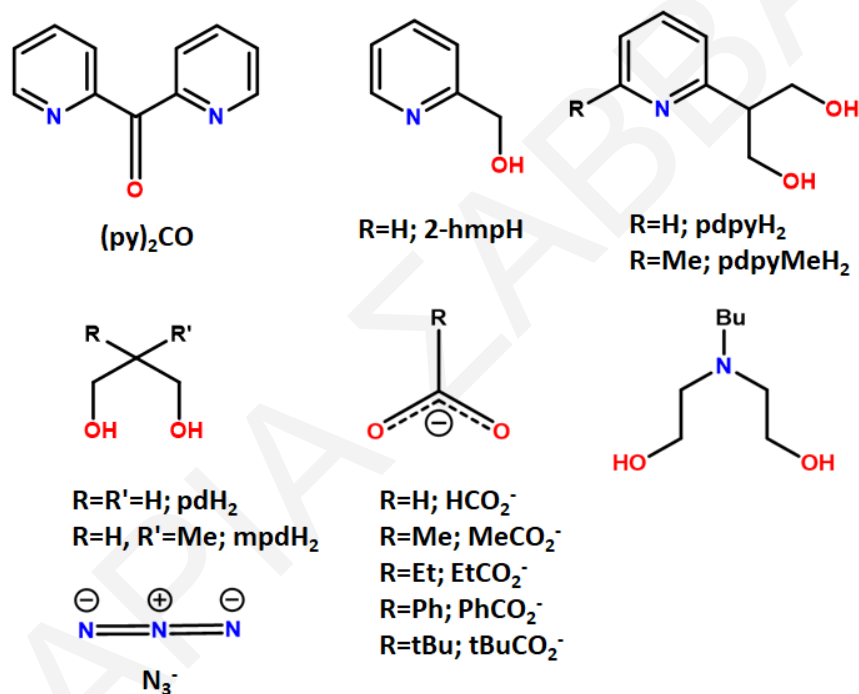
Σχήμα 1.4-6: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής με έμφαση στην τοπολογία των σπιν του δομικού πυρήνα του μορίου (βελάκια)(αριστερά), του υποκαταστάτη L (πάνω δεξιά) και των «εντός φάσεως» $\chi'_M T$ και «εκτός φάσεως» χ''_M σημάτων, συναρτήσεως της θερμοκρασίας T αλλά και του διαγράμματος χρόνου χαλάρωσης τ συναρτήσεως του T^{-1} που προέκυψαν με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων χ''_M στην εξίσωση Arrhenius

(κάτω δεξιά) για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[Fe_2Dy(L)_2(H_2O)]ClO_4 \cdot 2H_2O$.^[111]
Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μωβ, Fe^{II} χρυσό, N μπλε, Cl πράσινο, O κόκκινο, C γκρι.

1.5 Χημεία ένταξης των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν

1.5.1 Γενικά

Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή της χημείας ένταξης των χηλικών (κυρίως διάφορες αμινοαλκοόλες και πολυόλες) και βοηθητικών υποκαταστατών (κυρίως καρβοξυλικοί και άζιδο υποκαταστάτες) (σχήμα 1.5-1) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας.



Σχήμα 1.5-1 Υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

1.5.2 Η χημεία ένταξης της δι-2-πυριδυλο κετόνης, $(py)_2CO$

Ο βασικός χηλικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι η $(py)_2CO$. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει ιδιαίτερα πλούσια χημεία ένταξης, η οποία έχει μελετηθεί σε βάθος και έχει οδηγήσει σε πληθώρα νέων ενώσεων. Μία έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD μας δείχνει ότι υπάρχουν πάνω από 300 ενώσεις ένταξης με αυτό τον υποκαταστάτη οι 198 από τις οποίες είναι με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης (ημερομηνία έρευνας στη βάση δεδομένων 30/01/2019). Ανάμεσα σε αυτές τις ενώσεις οι περισσότερες (67) είναι ενώσεις του Cu, όμως έχουν αναφερθεί και αρκετές ενώσεις του Mn

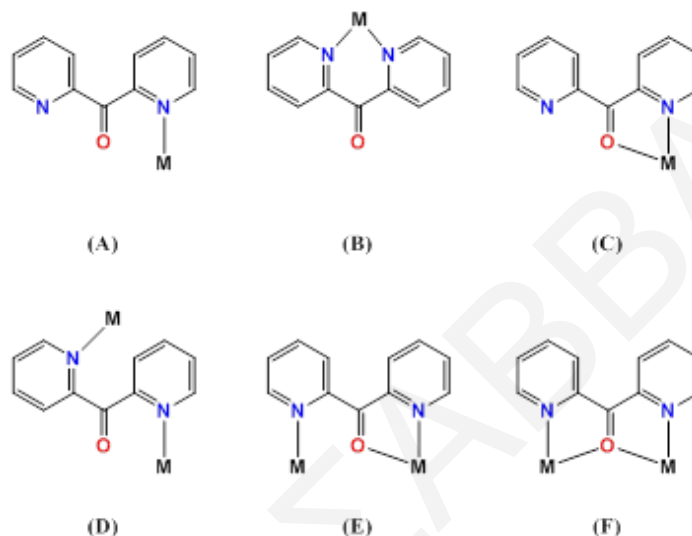
(31) Fe (15), Co (27), και Ni (46) με αυτό τον υποκαταστάτη. Επιπλέον, υπάρχουν και (19) ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις και συγκεκριμένα 4 ενώσεις Ni/4f, 9 Cu/4f, 2 Mn/4f, 4 Cr/4f και μόνο 1 ένωση Fe/4f πλειάδες, οι οποίες συνοψίζονται στον **πίνακα 1.5-1**. Αξιοσημείωτο είναι ότι έχει αναφερθεί μόνο μια Fe/4f –((py)₂CO ένωση στη βιβλιογραφία, καθώς και ότι η μοναδική οικογένεια Mn/4f συντέθηκε πολύ πρόσφατα (2016), ενώ η παρούσα εργασία ήταν σε εξέλιξη και είχαν ήδη συντεθεί σημαντικός αριθμός Mn/4f – (py)₂CO ενώσεων.

Πίνακας 1.5-1: Οι ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες που απομονώθηκαν από τη χρήση του υποκαταστάτη δι-2-πυριδυλο κετόνη.

	Μοριακός Τύπος	MMM ^a	Σπιν στη βασική κατάσταση (S _T) ^b	Αναφορά
1	[Cu ₆ Ln ₂ Cl ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₅ ((py) ₂ CO(OH)) ₂ (OTf) ₂ (H ₂ O) ₄](OTf) ₂ ·11H ₂ O·2C ₂ H ₅ OH (Ln = Eu, Gd)	x	-	[112]
2	[Ni ₂ Ln((py) ₂ C(OEt)O) ₃ ((py) ₂ C(OH)O)(NO ₃)(H ₂ O)](ClO ₄) ₂ ·2.3EtOH (Ln = Gd ^{III} , Tb ^{III})	x	S=11/2	[73]
3	[Ni ₂ M((py) ₂ C(OEt)O) ₄ (NO ₃)(H ₂ O)] ₂ [M(NO ₃) ₅](ClO ₄) ₂ ·2.6EtOH·3H ₂ O (M = Y, Dy)	x	-	[73]
4	[Cr ₄ Ln(CH ₃ COO)(pyCO ₂)((py) ₂ CO ₂) ₄](NO ₃) ₂ ·nH ₂ O (Ln = Gd ^{III} , Tb ^{III} , Dy ^{III} , n = 19 ή 20).	x	S=9/2	[113]
5	[Mn ₈ Ln ₂ O ₂ (OH) ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (teaH) ₄ (CH ₃ COO) ₆](6CH ₃ CN·2H ₂ O) (Ln ^{III} = Dy, Tb)	x	-	[114]
6	[Cu ₆ Ln ₂ (tea) ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₃ Cl ₆](xH ₂ O) (Ln = Dy, Tb, Ho, Er, Gd ; x = 1 για Dy, Ho και Gd, x = 0 για Tb και x = 7 για Er)	x	S=0	[115]
7	[Cu ₄ Ln ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₈ ((py) ₂ CO ₂) ₂ (MeCN) ₄] (Ln = Gd, Tb, Dy)	√	S=9	[116]
8	[Fe ₂ ^{II} Gd ^{III} (pyCO(OEt)py) ₄ (NO ₃)(H ₂ O)] [Gd(NO ₃) ₅](0.5(ClO ₄))	x	-	[117]
9	[Ni ₃ Ln((py) ₂ C(H)O) ₆](ClO ₄) ₃ (Ln = Gd, Dy, Y)	√	S=1/2	[118]

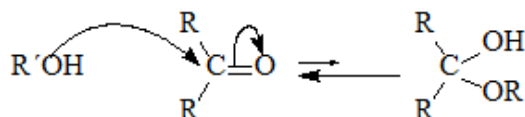
Όπως φαίνεται από την παραπάνω ανάλυση, οι αντιδράσεις της (py)₂CO, με μεταλλοϊόντα (κυρίως 3d μεταλλοϊόντα) έχουν τύχει ιδιαίτερης μελέτης τα τελευταία χρόνια. Η ουδέτερη

$(py)_2CO$ περιέχει τρία δυνητικά άτομα δότες, τα δύο άζωτα των πυριδινικών δακτυλίων, καθώς και το οξυγόνο της καρβονυλομάδας. Μελέτες που περιέχουν την ουδέτερη $(py)_2CO$ ως υποκαταστάτη, έδειξαν ότι μπορεί να δράσει ως τερματικός υποκαταστάτης, μονοδοντικός ή χηλικός αλλά και ως γεφυρωτικός, με ή χωρίς τον σχηματισμό χηλικού δακτυλίου (**σχήμα 1.5-2**). Τα τελικά προϊόντα μπορεί να είναι μονοπυρηνικά, διπυρηνικά, τριπυρηνικά, πολυπυρηνικά ή πολυμερικά αναλόγως του μεταλλοϊόντος και της μορφής ένταξης της $(py)_2CO$ ^{[119], [120]}.



Σχήμα 1.5-2: Τρόποι ένταξης της ουδέτερης $(py)_2CO$. ^[120]

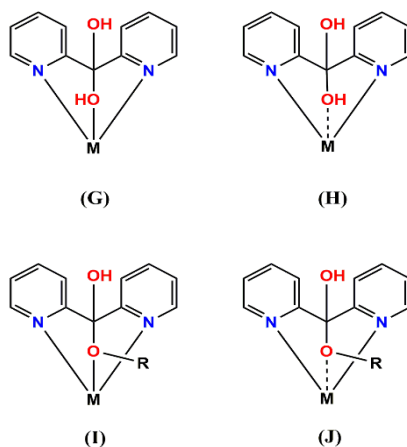
Αυτό που κάνει την $(py)_2CO$ ξεχωριστή είναι η ύπαρξη της καρβονυλομάδας. Οι κετόνες (R_2CO) σε υδατικά διαλύματα υφίστανται εφυδάτωση με αρχικό στάδιο της αντίδρασης την πυρηνόφιλη προσβολή του H_2O στον άνθρακα της καρβονυλομάδας, βήμα που καταλήγει στη μετατροπή της κετόνης σε ασταθή και μη απομονώσιμη gem-διόλη, ή αλλιώς τους λεγόμενους υδρίτες των κετονών. Στην περίπτωση που το πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι μια αλκοόλη, λαμβάνει χώρα παρόμοια αντίδραση προς σχηματισμό ημιακετάλης (hemiacetal) (**σχήμα 1.5-3**). Κατά το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης γίνεται ηλεκτρονιόφιλη προσβολή ενός από τα υδρογόνα του H_2O στο αρνητικά φορτισμένο πλέον άτομο οξυγόνου του «καρβονυλίου».



Σχήμα 1.5-3: Η εφυδάτωση/προσθήκη αλκοόλης σε κετόνες (R_2CO) και ο σχηματισμός του υδρίτη ($R' = H$) ή της ημιακετάλης ($R' = Me, Et$).

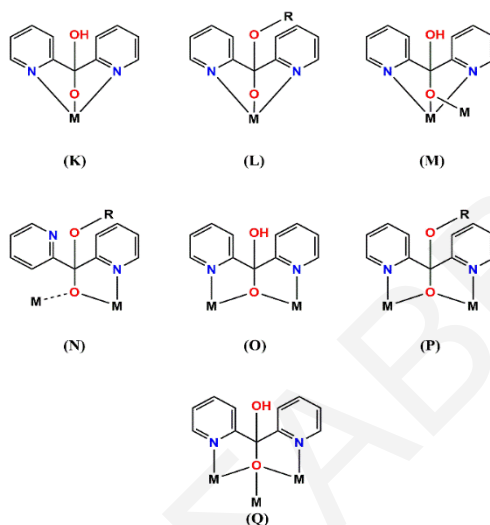
Η χημική ισορροπία μεταξύ των εφυδατωμένων ή ημιακεταλικών μορφών και κετονών σε υδατικό ή αλκοολικό διάλυμα, συνήθως μετατοπίζεται προς την κετονική μορφή. Αυτή η χημική ισορροπία μπορεί να μετατοπιστεί προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή προς την εφυδατωμένη ή ημιακεταλική μορφή της $(py)_2CO$, όταν επιτευχθεί αύξηση του ηλεκτρόφιλου χαρακτήρα του καρβονυλικού άνθρακα. Αυτό μπορεί να γίνει όταν: 1) η μία ή και οι δύο ομάδες R που ενώνονται με τον άνθρακα της κετονομάδας είναι ισχυρώς ηλεκτρονιόφιλες με αποτέλεσμα ο σ δεσμός C-C να πολώνεται, 2) το οξυγόνο της καρβονυλομάδας δεσμεύεται σε μεταλλοϊόν (άμεση πόλωση) καθώς και όταν 3) μια άλλη, πιο απομακρυσμένη, θέση των ομάδων R εντάσσεται σε ένα μεταλλικό κέντρο (επαγόμενη πόλωση) [120].

Η προσβολή ενός μορίου νερού ή αλκοόλης στον άνθρακα της καρβονυλομάδας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των υποκαταστατών $(py)_2C(OH)_2$ ή $(py)_2C(OR)(OH)$ αντίστοιχα. Οι υποκαταστάτες αυτοί είναι δυνατόν να ενταχθούν με μεταλλοϊόντα, τόσο όταν βρίσκονται στην ουδέτερη μορφή τους όσο και στην ανιονική. Στην πρώτη περίπτωση, τα ουδέτερα παράγωγα της $(py)_2CO$ εντάσσονται στα μεταλλικά κέντρα με τρόπο τριδοντικό χηλικό μέσω των δύο ατόμων αζώτου των πυριδινικών δακτυλίων και ενός ατόμου οξυγόνου με τον δεσμό M–O να είναι ασθενέστερος από τους δεσμούς M–N. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα παράγωγα της $(py)_2CO$ δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων, αφού φαίνεται πως οδηγούν στην απομόνωση μονοπυρηνικών, διπυρηνικών και πολυμερών συμπλόκων. Τρόποι ένταξης των νέων ουδέτερων υποκαταστατών παρουσιάζονται στο **σχήμα 1.5-4** [120].

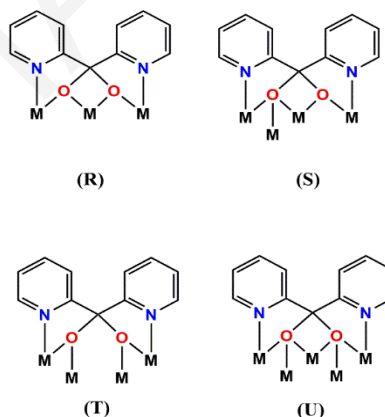


Σχήμα 1.5-4: Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών $(py)_2C(OH)_2$ και $(py)_2C(OR)(OH)$ [120].

Από την άλλη πλευρά τα αποπρωτονιωμένα, ανιονικά παράγωγα της $(py)_2CO$, $(py)_2C(OH)O^-$, $(py)_2CO_2^{2-}$ και $(py)_2C(OR)O^-$ μπορούν να γεφυρώσουν δύο ή περισσότερα μεταλλοϊόντα με αποτέλεσμα η χημεία ένταξης τους να παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον και να οδηγεί τελικά σε ποικιλία τρόπων ένταξης τους (σχήματα 1.5-5 και 1.5-6) ^{[119], [120]}. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής ικανότητας των αρνητικά φορτισμένων ατόμων οξυγόνου (ύδροξυ ή αλκόξυ O) να γεφυρώνουν δύο ή τρία μεταλλοϊόντα.



Σχήμα 1.5-5: Ενδεικτικά παραδείγματα τρόπων ένταξης των μονοανιονικών υποκαταστατών $(py)_2C(OR)O^-$ και $(py)_2C(OH)O^-$. ^[120].



Σχήμα 1.5-6: Ενδεικτικά παραδείγματα τρόπων ένταξης του διανιονικού υποκαταστάτη $(py)_2CO_2^{2-}$. ^[120].

1.5.2.1 Περιγραφή Επιλεγμένων Ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων με τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$

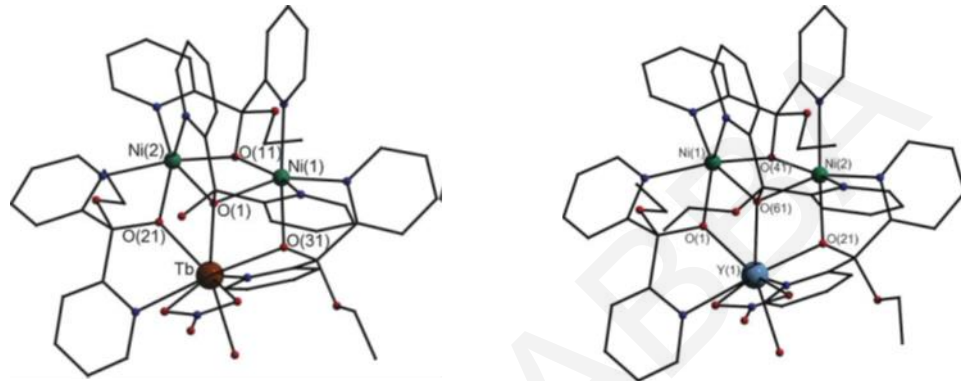
Στη συνέχεια θα συζητηθούν οι συνθέσεις, κρυσταλλικές δομές και ιδιότητες επιλεγμένων παραδειγμάτων Ni/4f- $(py)_2CO$ και Mn/4f- $(py)_2CO$ ενώσεων. Συγκεκριμένα, θα συζητηθούν οι

ενώσεις $[\text{Ni}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.3\text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$, Tb^{III}), $[\text{Ni}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.6\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{\text{III}}$, Dy^{III}) και $[\text{Mn}_8\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{OH})_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{teaH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$, Tb^{III}). Οι δύο οικογένειες $[\text{Ni}_2\text{Ln}]$ ενώσεων απομονώθηκαν από την ομάδα του καθηγητή Σ. Π. Περγλεπέ. Η πρώτη οικογένεια αποτελείται από δυο τριπυρηνικές ισοδομικές ενώσεις, που διαφέρουν μόνο στο είδος του λανθανιδικού ιόντος με μοριακό τύπο $[\text{Ni}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.3\text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$, Tb^{III}). Το κατιόν του αναλόγου $[\text{Ni}_2\text{Tb}]$ αποτελείται από ένα ιόν Tb^{III} και δύο ιόντα Ni^{II} σε τριγωνική διευθέτηση ενώ τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός κεντρικού ιόντος $\mu_3\text{-RO}^-$ από τον μονοανικό υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$. Η τριγωνική μονάδα είναι ένα ισοσκελές τρίγωνο ($\text{Ni1} \cdots \text{Ni2} = 3.133$, $\text{Ni1} \cdots \text{Tb} = 3.443$, $\text{Ni2} \cdots \text{Tb} = 3.412 \text{ \AA}$), στο οποίο το άτομο O1 βρίσκεται σε απόσταση 1.135 \AA έξω από το επίπεδο του τριγώνου Ni_2Tb . Κάθε πλευρά μετάλλου-μετάλλου γεφυρώνεται μέσω ενός αλκόξυ οξυγόνου του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O}$ ενώ το άζωτο του υποκαταστάτη συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του λανθανιδικού ιόντος^[73].

Η δεύτερη οικογένεια ενώσεων αποτελείται από δύο ανάλογα με γενικό μοριακό τύπο $[\text{Ni}_2\text{M}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.6\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Dy). Τα δύο ανάλογα είναι ισοδομικά και γι' αυτό θα συζητηθεί μόνο η ένωση με Y^{III} . Η ένωση περιλαμβάνει το κατιόν $[\text{Ni}_2\text{Y}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))]^{2+}$ και τα αντισταθμιστικά ανιόντα $[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ και ClO_4^- σε αναλογία 2: 1 : 2, καθώς και μόρια διαλυτών (H_2O και EtOH) που υπάρχουν στο πλέγμα της. Το ιόν Y^{III} στην υπομονάδα $[\text{Y}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ ενώνεται με 5 διδοντικούς νιτρικούς υποκαταστάτες, ενώ η ετερομεταλλική πλειάδα είναι παρόμοια με την προηγούμενη ένωση με την διαφορά ότι ένας μονοανιονικός υποκαταστάτης $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ έχει αντικατασταθεί από ένα αίθυλο-υποκατεστημένο $(\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O}^-$ παράγωγο της $(\text{py})_2\text{CO}$ ^[73].

Για τις ενώσεις αυτές έγιναν μαγνητικές μελέτες, όπου από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος φαίνεται ότι επικρατούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Για το ανάλογο του $[\text{Ni}_2\text{Y}]$, δεδομένου ότι το ιόν Y^{III} είναι διαμαγνητικό, έγινε προσδιορισμός της αλληλεπίδρασης των δυο ιόντων Ni , που φανέρωσε τιμή J ίση με $+8.0(2) \text{ cm}^{-1}$. Για το ανάλογο του $[\text{Ni}_2\text{Gd}^{\text{III}}]$, η $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι $12.61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ και αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας φτάνοντας σε τιμή $18.63 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους 2 K . Αυτή η τιμή αντιστοιχεί σε $S = 11/2$ ($17.88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) ως αποτέλεσμα των

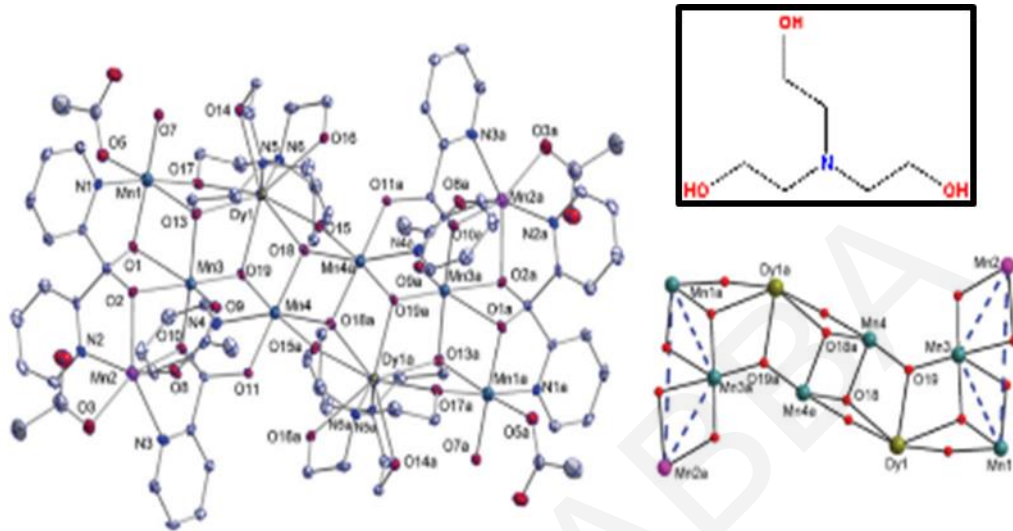
σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής των $\text{Ni}^{\text{II}} \cdots \text{Ni}^{\text{II}}$ και $\text{Ni}^{\text{II}} \cdots \text{Gd}^{\text{III}}$. Τέλος, για την ένωση $[\text{Ni}_2\text{Tb}^{\text{III}}]$, η χ_{MT} σε θερμοκρασία δωματίου είναι $17.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ και αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας μετά από τους 30K (αφού μειώθηκε σε τιμή $16.5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ πιθανό λόγω του αποπληθισμού των υποεπιπέδων Stark [depopulation of the Stark sublevels]) φτάνοντας σε μια τιμή $18.2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ στους 2K. Σε μελέτες εναλλασσόμενου ρεύματος, δεν εμφανίστηκαν εκτός φάσως σήματα. [73].



Σχήμα 1.5-7: Αναπαραστάσεις των κατιόντων των ενώσεων $[\text{Ni}_2\text{Tb}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.3\text{EtOH}$ (αριστερά) και $[\text{Ni}_2\text{Y}((\text{py})_2\text{C}(\text{OEt})\text{O})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{M}(\text{NO}_3)_5](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.6\text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (δεξιά) [73].

Η δεκαμεταλλική οικογένεια $[\text{Mn}_8\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{OH})_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{teaH})_4(\text{MeCO}_2)_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}$) αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα ενώσεων $\text{Mn}/4\text{f}- (\text{py})_2\text{CO}$ με τη διαφορά τους να εντοπίζεται στο είδος του λανθανιδικού ιόντος. Ως εκ τούτου, θα περιγραφεί στη συνέχεια η κρυσταλλική δομή του αναλόγου του Dy. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης αποτελείται από οκτώ ιόντα Mn (δύο Mn^{II} και έξι Mn^{III}) και δυο ιόντα Dy^{III} που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δυο $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γεφυρών, οκτώ ατόμων O από τέσσερις διανιονικούς υποκαταστάτες $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ και δυο άτομα O από τέσσερις υποκαταστάτες teaH^{2-} [114]. Ο υποκαταστάτης $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ γεφυρώνει με δυο τρόπους τα μεταλλικά κέντρα ($\mu_3:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ και $\mu_3:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1$) ενώ η teaH^{2-} με τρόπο $\mu_4:\eta^3:\eta^2:\eta^1:\eta^1$. Για τα δυο ανάλογα έγιναν επιπλέον μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της T. Η τιμή της χ_{MT} στους 300K για τις ενώσεις $[\text{Mn}_8\text{Dy}_2]$ και $[\text{Mn}_8\text{Tb}_2]$ αντίστοιχα είναι $54.49 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ και $46.08 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, ενώ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους 12K περίπου και φτάνει σε τιμές 41.69 και 37.85. Σε ακόμα πιο χαμηλές τιμές T, η τιμή της χ_{MT} μειώνεται απότομα σε $30.72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ και $22.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ μέχρι τους 1.8K. Στην περίπτωση του $[\text{Mn}_8\text{Tb}_2]$, μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος έδειξαν ότι παρατηρείται ελάττωση στην τιμή του χ_{MT} σε χαμηλές T, που συνοδεύεται από μία ταυτόχρονη

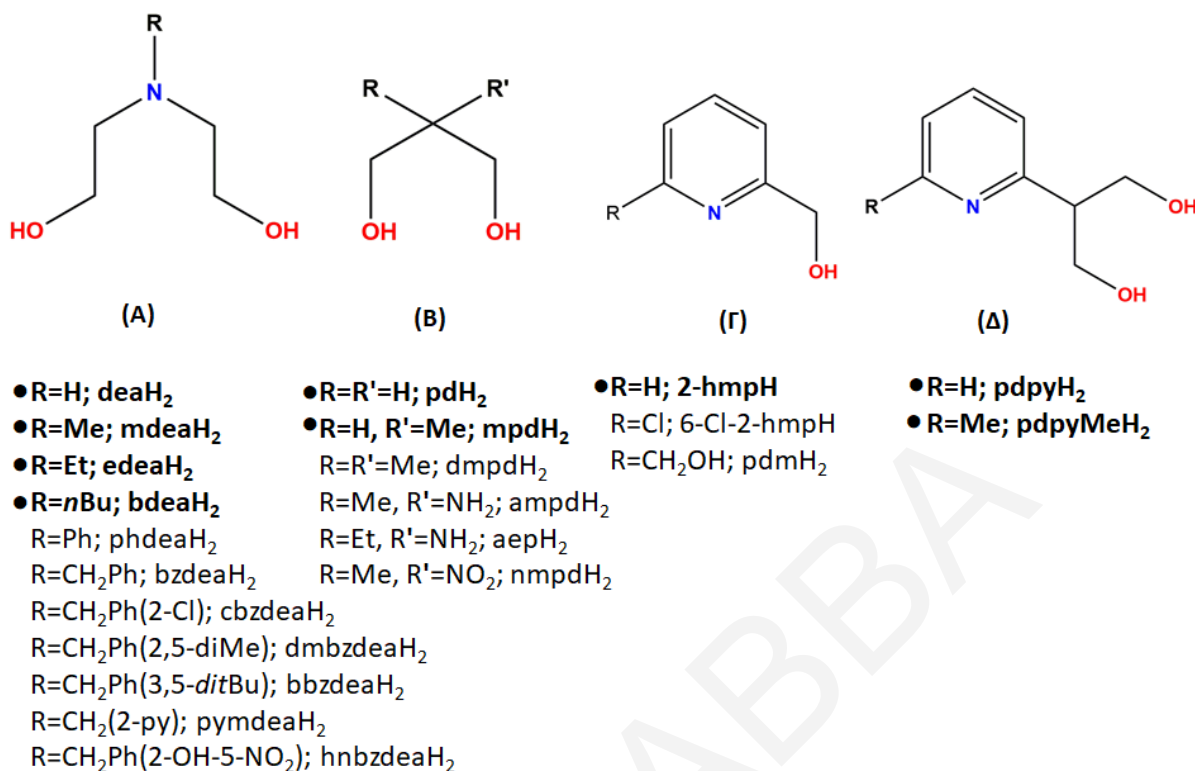
αύξηση στην τιμή του χ_M'' στις ίδιες θερμοκρασίες, ως ένδειξη εμφάνισης του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στην ένωση^[114]. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο Bartolomé^[121], προσδιορίστηκε η τιμή του $U_{\text{eff}}=18.97\text{K}$ για το ανάλογο του $[\text{Mn}_8\text{Tb}_2]$.



Σχήμα 1.5-8: Αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής (αριστερά), του δομικού πυρήνα (κάτω δεξιά) και του βοηθητικού υποκαταστάτη τριεθανολαμίνης (*teaH*₂) (πάνω δεξιά) της ένωσης $[\text{Mn}_8\text{Dy}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{teaH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot 6\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[114]

1.5.3 Χρήση Πολυολών στη Χημεία Μεταλλικών Πλειάδων

Μία δεύτερη κατηγορία χηλικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλη έκταση στην παρούσα διατριβή είναι οι πολυόλες. Τέτοιοι υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια για τη σύνθεση πολυμεταλλικών πλειάδων, αφού μπορούν να γεφυρώσουν δύο ή και περισσότερα μεταλλοϊόντα με ποικίλους τρόπους ένταξης οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό νέων πολυμεταλλικών ενώσεων με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές.^[122] Ωστόσο, οι δομές των προϊόντων που προκύπτουν από τη μελέτη της χημείας ένταξης των πολυολών εξαρτώνται από το βαθμό αποπρωτονίωσής τους και την παρουσία επιπλέον ατόμων δοτών (π.χ. N) στη δομή τους. Στο **σχήμα 1.5-9** φαίνονται κάποιες αντιπροσωπευτικές οικογένειες πολυολών, καθώς και οι συγκεκριμένες πολυόλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.



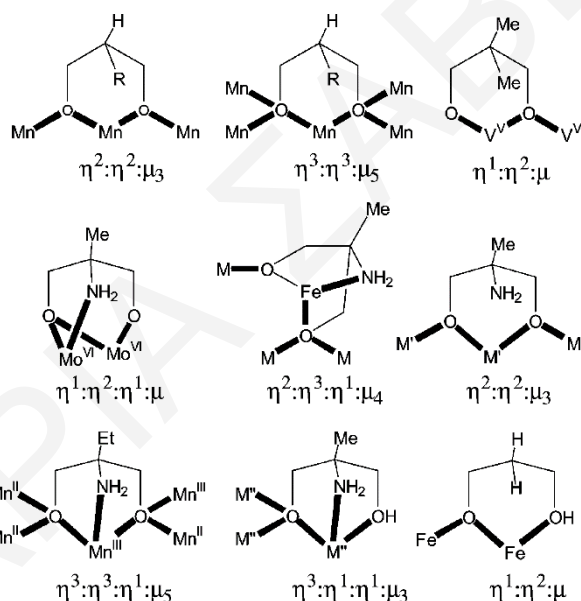
Σχήμα 1.5-9: Επιλεγμένα παραδείγματα πολυολών που χρησιμοποιούνται στη χημεία των 3d μεταλλικών πλειάδων (υποδεικνύονται με «●» αυτές που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία).

Πιο συγκεκριμένα στην εργασία αυτή έγινε χρήση των πολυολών βουτυλο-διαιθανολαμίνη (bdeaH₂), 1,3-προπανοδιόλη (pdH₂), 2-υδροξυ-μεθυλοπυριδίνη (2-hmpH) 2-(6-μεθυλοπυριдино-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη (mpypdH₂) και 2-(πυριдино-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη (pypdH₂).

1.5.3.1 Η χημεία ένταξης της 1,3-προπανοδιόλης (pdH₂) και των παραγώγων της

Η pdH₂ έχει αποδειχτεί ως ένας εξαιρετικός υποκαταστάτης στη χημεία μεταλλικών πλειάδων, καθώς έχει οδηγήσει σε πληθώρα νέων πολυπυρηνικών ενώσεων, αρκετές από τις οποίες διαθέτουν και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Η αποτελεσματικότητα αυτού του υποκαταστάτη (και των παραγώγων του) στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων οφείλεται στις αλκόξυ ομάδες που σχηματίζονται με την αποπρωτονίωση του, οι οποίες είναι σκληρές βάσεις και μπορούν να γεφυρώσουν σημαντικό αριθμό μεταλλοϊόντων (μέχρι τρία η καθεμία) (συνήθως σκληρά οξέα), με ποικιλία τρόπων ένταξης. Επιπλέον, όταν ενώνονται με χηλικό τρόπο σε ένα μεταλλοϊόν, σχηματίζεται ένας σταθερός εξαμελής χηλικός δακτύλιος και γι' αυτό

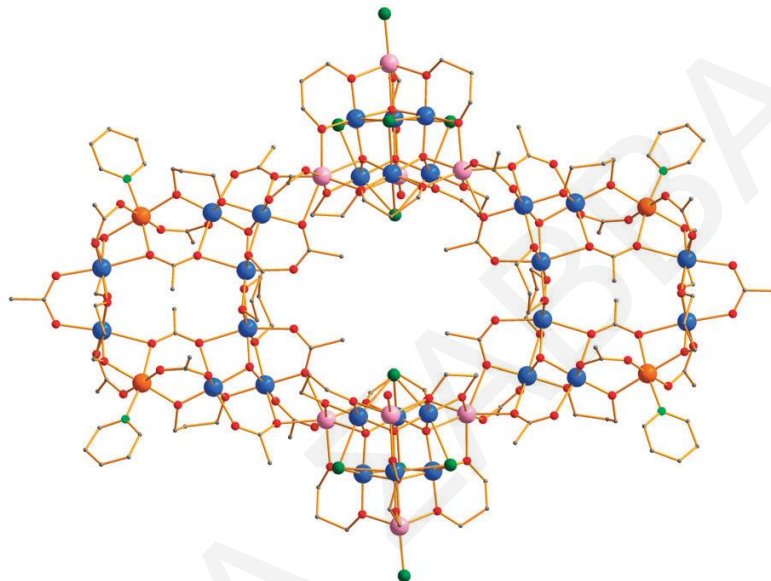
το λόγο ευνοείται η χηλική ένταξη της pdH_2 και των παραγώγων της. Για τους παραπάνω λόγους, η pdH_2 έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στη χημεία των Mn^{n+} και Fe^{3+} (τα ιόντα $Mn^{3+/4+}$ καθώς και Fe^{3+} είναι σκληρά οξέα και οι αλκόξυ ομάδες της pdH_2 είναι εξαιρετικοί υποκαταστάτες γι' αυτά). Ως εκ τούτου, η χρήση της pdH_2 από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου, καθώς και από άλλες ομάδες, έχει οδηγήσει στο παρελθόν σε υψηλής πυρηνικότητας ομομεταλλικές πλειάδες του Mn ^{[12], [11], [14]} και του Fe ^{[123], [124]} καθώς επίσης και ετερομεταλλικές πλειάδες Mn/Ni ^[10], κάποιες από τις οποίες εμφανίζουν συμπεριφορά MMM ^[13, 125]. Εκτός από την pdH_2 , έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημεία πλειάδων και παράγωγα του συγκεκριμένου υποκαταστάτη, που λόγω των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων ή / και διαλυτοτήτων που διαθέτουν, οδήγησαν στην απομόνωση πληθώρας ενώσεων με διαφορετικές πυρηνικότητες και τρόπους ένταξης των διολών, παραδείγματα των οποίων φαίνονται στο **σχήμα 1.5-10**^[122].



Σχήμα 1.5-10: Οι τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη pdH_2 και των παραγώγων του.^[122]

Η ένωση $[Mn^{III}_{28}Mn^{II}_8Ni_4O_{12}Cl_{10}(O_2CMe)_{26}(pd)_{24}(py)_4(H_2O)_2]$ ^[10] αποτελεί ίσως την πιο εντυπωσιακή ετερομεταλλική Mn/Ni πλειάδα με ενταγμένο τον υποκαταστάτη pdH_2 . Αποτελείται από 2 ετερομεταλλικούς δακτυλίους $[Mn^{III}_8Ni_2(\mu_3-O)_2(O_2CMe)_{12}(pd)_6(py)_2]$ και δυο υπερτετραεδρικές υπομονάδες $[Mn^{III}_6Mn^{II}_4(\mu_4-O)_4(\mu_3-Cl)_4(O_2CMe)Cl(pd)_6(H_2O)]$, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω καρβοξυλικών υποκαταστατών, σχηματίζοντας τη σαρανταπυρηνική πλειάδα. Οι υποκαταστάτες pd^{2-} γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα με τρόπο $\mu_3:\eta^2:\eta^2$ ενώ τα ιόντα $MeCO_2^-$ με τρόπο $\mu:\eta^1:\eta^1$, $\mu_3:\eta^1:\eta^2$ και $\mu_4:\eta^2:\eta^2$. Μαγνητικές μελέτες

παρουσία $d\epsilon$ πεδίου για την ένωση αποκαλύπτουν την ύπαρξη επικρατούσων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων και υψηλής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση. Αυτό επιβεβαιώθηκε από μελέτες μαγνήτισης παρουσία διαφόρων μαγνητικών πεδίων σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα δεδομένα από αυτές τις μελέτες προσομοιώθηκαν με τιμές σπιν $S = 25$ ($g = 2.03(1)/D = -0.007(1) \text{ cm}^{-1}$), 26 ($g = 1.96(1)/D = -0.004(1) \text{ cm}^{-1}$), ή 27 ($g = 1.91(1)/D = -0.004(1) \text{ cm}^{-1}$). Από τις ac μελέτες για την ένωση επιβεβαιώθηκε η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση που είναι $S_T = 26 \pm 1$ ^[10].



Σχήμα 1.5-11: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης $[Mn^{III}_{28}Mn^{II}_8Ni_4O_{12}Cl_{10}(O_2CMe)_{26}(pd)_{24}(py)_4(H_2O)_2]$ Χρωματικές απεικονίσεις: Mn^{III} μπλε, Mn^{II} μωβ, Ni^{II} πορτοκαλί, O κόκκινο, N ανοιχτό πράσινο, Cl πράσινο, C γκρι. ^[10].

Σημειώνεται ότι δεν έχει αναφερθεί ετερομεταλλική 3d/4f πλειάδα με τον υποκαταστάτη pdH_2 .

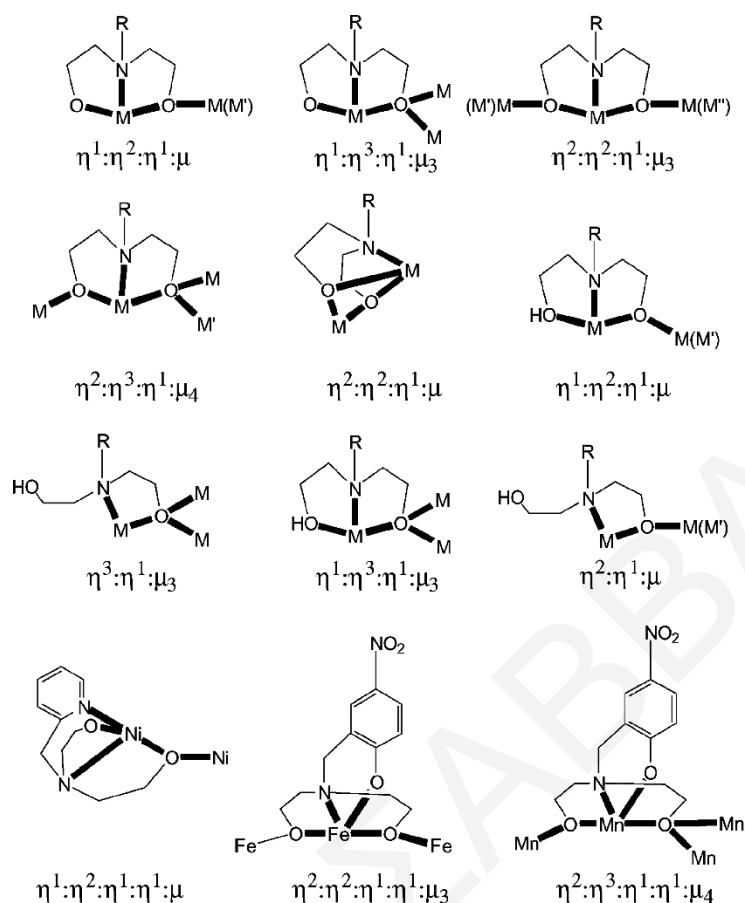
1.5.3.2 Η χημεία ένταξης των αμινοαλκοολών

Πολύολες βέβαια δε θεωρούνται μόνο οι υποκαταστάτες που περιέχουν αποκλειστικά ROH ομάδες αλλά και αυτοί που εκτός των ROH περιέχουν και άλλες λειτουργικές ομάδες. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτού του τύπου υποκαταστατών είναι οι διάφορες αμινοαλκοόλες. Αυτές περιέχουν άτομα δότες N και ROH, τα οποία σταθεροποιούν τα 3d (όταν αυτά βρίσκονται σε ενδιάμεσες οξειδωτικές καταστάσεις) και 4f μεταλλοϊόντα. Αποτελούν μια κατηγορία υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων 3d μεταλλοϊόντων μετάπτωσης ^[126], ^[127], ^[128], ^[129], ^[130] ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί και αρκετές ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις με τέτοιους υποκαταστάτες ^[131], ^[132],

[133], [134], [135], [136], [137]. Οι αμινοαλκοόλες που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία είναι η 2-hmpH, η deaH₂ και τα παράγωγα αυτής, καθώς επίσης και οι υποκαταστάτες mpyrdH₂ και rpyrdH₂. Σημειώνεται, ότι η χημεία ένταξης των δύο τελευταίων πολυολών δεν έχει μελετηθεί και για το λόγο αυτό δεν υπάρχει βιβλιογραφική συζήτηση γι' αυτές. Στη συνέχεια θα γίνει μια συζήτηση για τη χημεία ένταξης των δύο πρώτων υποκαταστατών.

A. Η χημεία ένταξης της διαιθανολαμίνης (H₂dea) και των παραγώγων της

Η H₂dea και τα παράγωγα της περιέχουν τρία άτομα δότες και συγκεκριμένα την αμινο- και τις δύο αλκοολο - ομάδες μέσω των οποίων μπορεί να γεφυρωθούν μέχρι 5 μεταλλοϊόντα. Οι ερευνητικές ομάδες των Christou^{[28a], [138]}, Hendrickson^{[127], [139]}, Saalfrank^{[140], [130]} και Powell^{[126], [188]} έχουν ασχοληθεί ενεργά με τη χρήση της διαιθανολαμίνης και των παραγώγων της στη χημεία μεταλλικών πλειάδων και έχουν απομονώσει πληθώρα ενώσεων, κάποιες από τις οποίες έχουν και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες ^{[131], [132], [133]}. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον δεδομένου ότι τα άτομα δότες που διαθέτει είναι ικανά να ενταχθούν τόσο σε σκληρά μεταλλοϊόντα μέσω των RO⁻ όσο και σε λιγότερο σκληρά μέσω του αζώτου. Επιπρόσθετα, η διευθέτηση των ατόμων δοτών στο μόριο της H₂dea οδηγεί στο σχηματισμό σταθερών πενταμελών χηλικών δακτυλίων, γεγονός που ενισχύει και τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων ενώσεων. Επιπλέον, στο άτομο αζώτου μπορεί να ενωθούν διάφορες οργανικές ομάδες με αποτέλεσμα να υπάρχει μία πληθώρα παραγώγων του υποκαταστάτη αυτού με διαφορετικές διαλυτότητες και βασικότητες των ROH ομάδων. Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες μπορούν να ενταχθούν με ποικίλους τρόπους με τα διάφορα μεταλλοϊόντα και εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ τους. Οι τρόποι ένταξης της H₂dea και των παραγώγων της που έχουν παρατηρηθεί σε πολυμεταλλικές πλειάδες φαίνονται στο *σχήμα 1.5-12*^[122].

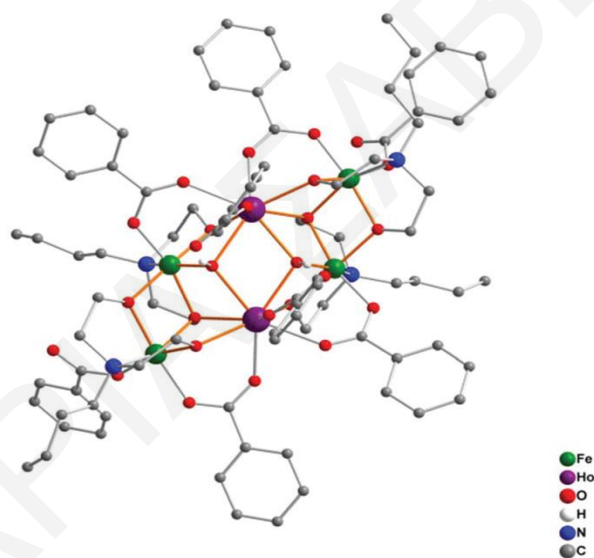


Σχήμα 1.5-12: Γνωστοί τρόποι ένταξης της H₂bdea και των παραγώγων της. ^[122]

Στην παρούσα εργασία έχει χρησιμοποιηθεί μόνο η bdeaH₂. Με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα ομομεταλλικών πλειάδων, ωστόσο η χρήση του υποκαταστάτη σε μικτά συστήματα 3d/4f μεταλλοϊόντων έχει οδηγήσει σε σχετικά περιορισμένο αριθμό ενώσεων (22), οι περισσότερες από τις οποίες είναι σε συνδυασμό με άλλους βοηθητικούς υποκαταστάτες, όπως παράγωγα καρβοξυλικών οξέων^[131], ^[132], ^[133].

Ένα παράδειγμα οικογένειας ετερομεταλλικών ενώσεων με τον υποκαταστάτη bdeaH₂ αποτελούν οι [M₄Ln₂(μ₃-OH)₂(bdea)₄(C₆H₅CO₂)₈]·MeCN (M = Fe, Ln = Er, Ho; M = Ga, Ln = Er, Ho). Ο δομικός πυρήνας του αναλόγου Fe₄Ho₂ αποτελείται από μία κεντρική υπομονάδα Ho₂(μ₃-OH)₂ που πλαισιώνεται από 2 διπυρηνικές Fe₂(bdea)₂ μονάδες. Σε καθεμία από αυτές, τα ιόντα Fe^{III} συνδέονται μεταξύ τους μέσω μίας RO⁻ ομάδας των διπλά αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών (bdea)²⁻ ενώ η δεύτερη RO⁻ ομάδα γεφυρώνει έναν ιόν Fe^{III} και έναν ιόν Ho^{III}. Οι τριπυρηνικές υπομονάδες Fe₂Ho γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω 2 μ₃-OH γεφυρών. Η περιφερειακή υποκατάσταση στην ένωση συμπληρώνεται από 8 βενζοϊκά ιόντα. Και τα δύο

ίοντα Ho^{III} είναι οκταενταγμένα με τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ενώ τα ίοντα Fe^{III} είναι εξαενταγμένα με παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία^[132]. Μαγνητικές μελέτες φανέρωσαν ότι οι αλληλεπιδράσεις $\text{Ho}^{\text{III}}-\text{Ho}^{\text{III}}$ είναι αντισιδηρομαγνητικές, ενώ αυτές μεταξύ $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ho}^{\text{III}}$ είναι πολύ ασθενείς (αμελητέες). Αντίθετα, στο ισοδομικό ανάλογο Fe_4Er_2 , οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $\text{Er}^{\text{III}}-\text{Er}^{\text{III}}$ είναι σιδηρομαγνητικές, ενώ οι αλληλεπιδράσεις $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Er}^{\text{III}}$ ασθενώς αντισιδηρομαγνητικές. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) για τις ενώσεις αυτές αποκαλύπτουν πως και τα δύο ανάλογα του Er^{III} εμφανίζουν συμπεριφορά MMM. Μάλιστα, στην περίπτωση της ένωσης που περιέχει Ga^{III} (αντί για Fe^{III}), η συμπεριφορά MMM διατηρείται και το ενεργειακό φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης αυξάνεται από 12.8 K (για την Fe_4Er_2) σε 53.5 K (για την Ga_4Er_2), υποδεικνύοντας ότι οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Er}^{\text{III}}$ ενισχύουν το QTM οδηγώντας σε χαμηλότερο δραστικό ενεργειακό φράγμα^[132].



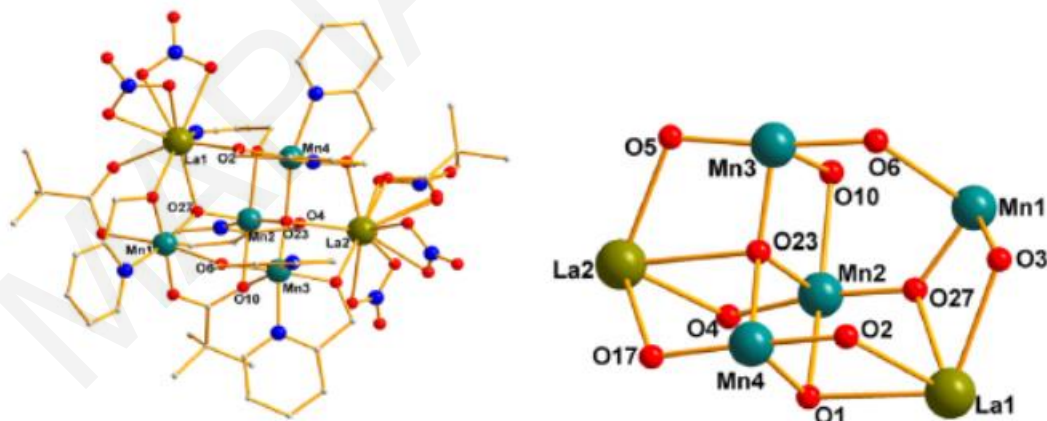
Σχήμα 1.5-13: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης $[\text{Fe}_4\text{Ho}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bdea})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_8]$. Χρωματικές απεικονίσεις: Fe^{III} πράσινο, Ho^{III} μωβ, O κόκκινο, N μπλε, C γκρ.ι^[132].

B. Η χημεία ένταξης της 2-(υδροξυμεθυλ)πυριδίνης (2-hmpH)

Η 2-hmpH αποτελεί έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο υποκαταστάτη στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Στην αποπρωτονιωμένη μορφή της δρα είτε ως γεφυρωτικός είτε ως χηλικός υποκαταστάτης. Έχει διαπιστωθεί ότι στις διάφορες πολυμεταλλικές πλειάδες 3d/4f μετάλλων, ο υποκαταστάτης αυτός αποπρωτονιώνεται εύκολα και έχει οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό δομών και MMM, με χρήση διαφόρων 3d μεταλλοϊόντων όπως Fe, Mn, Ni, Co, Ce Cu. Ενδεικτικά

παραδείγματα 3d/4f πλειάδων με τον υποκαταστάτη 2-hmpH αποτελούν οι ενώσεις $[\text{Ln}_4\text{TM}_8]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$, και $\text{TM} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$)^[134], $[\text{CeMn}_8, \text{Ce}_2\text{Mn}_4, \text{Ce}_6\text{Mn}_4]$ ^[135], $[\text{Mn}_2\text{Ln}_4]$ ^[136] και $[\text{Mn}_2\text{Ln}_2]$ ^[137]. Η πιο πρόσφατη βιβλιογραφική αναφορά σε ετερομεταλλική πλειάδα με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη έγινε από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Changneng Chen το 2017^[141]. Η εξαπυρηνική οικογένεια $[\text{Mn}_4\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{hmp})_7(\text{tBuCO}_2)_{2.5}(\text{NO}_3)_{4.5}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) αποτελείται από ένα δομικό πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-O})_7]^{2-}$, ο οποίος περιλαμβάνει 3 ελλiptική κυβάνια ($\text{Mn}_2\text{Mn}_3\text{La}_2(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-OR})$, $\text{Mn}_2\text{Mn}_4\text{La}_2(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-OR})$ και $\text{Mn}_2\text{Mn}_4\text{La}_1(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-OR})(\mu_2\text{-OR})$). Τα τελευταία συνδέονται με έναν επιπλέον ιόν Mn^{I} μέσω μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γέφυρας και δύο $\mu_2\text{-RO}^-$ ομάδων. Τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μεταξύ τους μέσω RO^- ομάδων του υποκαταστάτη hmp^- που γεφυρώνει με τρόπο $\mu_3:\eta^1:\eta^2$ ή $\mu_2:\eta^1:\eta^3$, του καρβοξυλικού υποκαταστάτη tBuCO_2^- που γεφυρώνει με τρόπο $\mu_3:\eta^1:\eta^2$ καθώς επίσης και μέσω δύο O^{2-} ομάδων. Η περιφερειακή υποκατάσταση στην ένωση συμπληρώνεται με πέντε NO_3^- ιόντα και έναν πιβαλικό ιόν.

Για τις ενώσεις αυτές έχουν γίνει μαγνητικές μελέτες που αποκάλυψαν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, όπου στο $[\text{Mn}_4\text{La}_2]$ ανάλογο οδηγούν σε διαμαγνητική βασική κατάσταση ($S=0$). Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) για τις ενώσεις αυτές φανέρωσαν ότι δεν εμφανίζουν εκτός φάσεως σήματα, ως εκ τούτου οι ενώσεις αυτές δεν είναι MMM^[141].



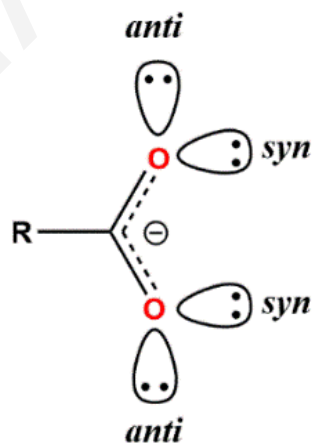
Σχήμα 1.5-14: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του δομικού πυρήνα (δεξιά) της ένωσης $[\text{Mn}_4\text{La}_2\text{O}_2(\text{hmp})_7(\text{tBuCO}_2)_{2.5}(\text{NO}_3)_{4.5}]$.^[141]

1.5.4 Βοηθητικοί υποκαταστάτες

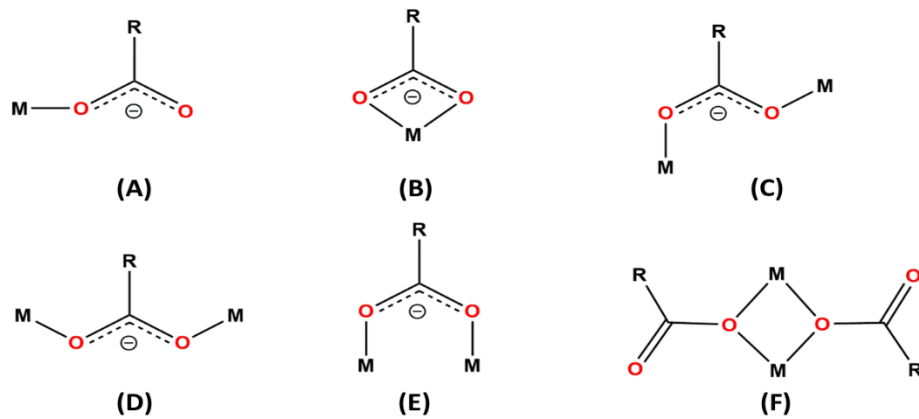
1.5.4.1 Η χημεία ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι οργανικά οξέα με γενικό τύπο RCOOH (όπου R=H, Me, Et, Ph, tBu) και αποτελούν μια από τις πιο συχνά απαντώμενες κατηγορίες οργανικών ενώσεων, με αμέτρητα φυσικά προϊόντα να είναι είτε καρβοξυλικά οξέα είτε παράγωγα αυτών. Στη χημεία μεταλλικών πλειάδων, οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες έχουν τεράστια σημασία, λόγω της δυνατότητας ένταξής τους στα μεταλλοϊόντα με διάφορους τρόπους (τερματικά, χηλικά, γεφυρωτικά). Οι σημαντικότεροι λόγοι είναι η μεγάλη γεφυρωτική τους ικανότητα και η ευκαμψία τους, που τους δίνει τη δυνατότητα να γεφυρώνουν μεγάλο αριθμό μεταλλοϊόντων με διάφορους τρόπους ένταξης, οδηγώντας έτσι σε πληθώρα πολυπυρηνικών ενώσεων.

Οι υποκαταστάτες αυτοί συναντώνται στις μεταλλικές πλειάδες στην ανιοντική τους μορφή (RCOO⁻, όπου R=H, CH₃, CH₂CH₃, C(CH₃)₃, C₆H₅, C₆H₄Cl κλπ) και έχουν το αρνητικό τους φορτίο απεντοπισμένο μεταξύ των δύο οξυγόνων της καρβοξυλικής ομάδας. Πιο συγκεκριμένα, αφού κάθε οξυγόνο διαθέτει δύο ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, ένα στο ίδιο επίπεδο (syn-ζεύγος) και ένα σε επίπεδο 120° (anti-ζεύγος) προς το δεσμό C-O, προκαλείται ευκαμψία των ιόντων αυτών (σχήμα 1.5-15)^{[142],[143]}. Κατά συνέπεια, μπορούν να ενταχθούν με τα μεταλλοϊόντα με διάφορους τρόπους (syn/anti, μονοδοντικά/διδοντικά, γεφυρωτικά/τερματικά). (Σχήμα 1.5-16)^{[144], [119], [145], [146], [147]}



Σχήμα 1.5-15: (α) Αναπαράσταση της γεωμετρίας του καρβοξυλικού ανιόντος. Τα 4 ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων βρίσκονται στο επίπεδο της καρβοξυλικής ομάδας και έχουν ορισμένες θέσεις οι οποίες καθορίζουν και τη γεωμετρία δέσμευσης του μεταλλοϊόντος.

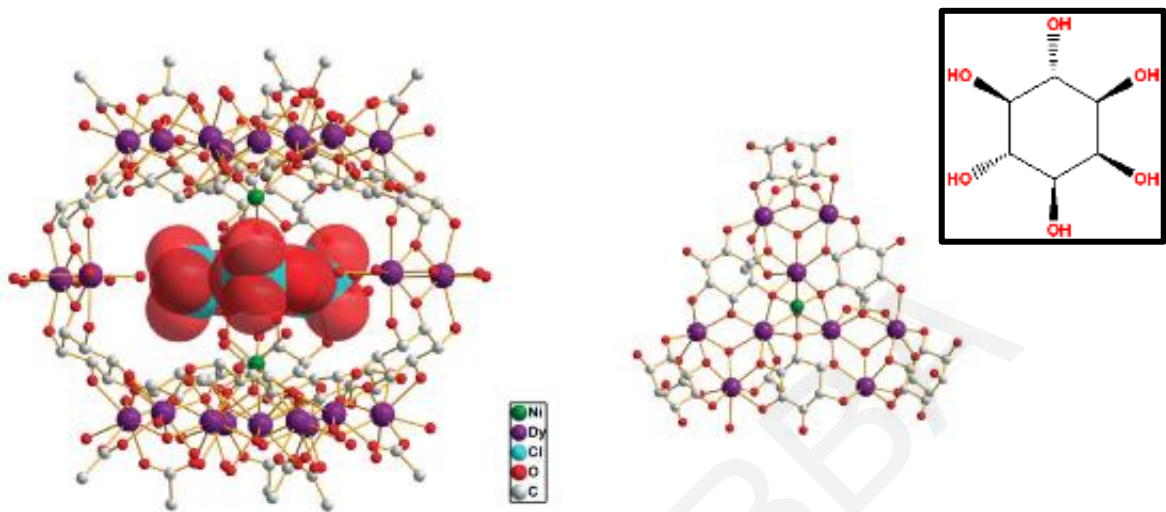


Σχήμα 1.5-16: Επιλεγμένα παραδείγματα τρόπων ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών (η^i : υποδηλώνει τον αριθμό των M που εντάσσονται με το κάθε O της $RCOO^-$, μ_j : υποδηλώνει το συνολικό αριθμό M που εντάσσονται με την $RCOO^-$ ομάδα) (A) Μονοδοντική ένταξη (B) Διδοντική Χηλική ένταξη (C) *syn-anti* Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (D) *anti-anti* Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (E) *syn-syn* Διδοντική Γεφυρωτική ένταξη (F) Δις-Μονοδοντική γεφύρωση.

Τόσο στη χημεία των ομομεταλλικών αλλά και στη χημεία των ετερομεταλλικών πλειάδων, η πλούσια χημεία ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών έχει οδηγήσει σε πληθώρα νέων συμπλόκων. Αξίζει να σημειωθεί πως, στις ετερομεταλλικές πλειάδες, τα καρβοξυλικά δρουν κυρίως ως βοηθητικοί υποκαταστάτες ενώ στη βιβλιογραφία υπάρχουν σήμερα περίπου 250 πλειάδες M/Ln ($M=Ni, Co, Mn, Cu$) με τους υποκαταστάτες αυτούς.

Λόγω του μεγάλου αριθμού των 3d/4f ενώσεων με χρήση καρβοξυλικών υποκαταστατών, επιλέχθηκε να γίνει απλή αναφορά των συμπλόκων $Ni/Ln, Co/Ln, Mn/Ln$ και Cu/Ln με τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα. Η υψηλότερης πυρηνικότητας ετερομεταλλικές πλειάδες τόσο Ni/Ln αλλά και Mn/Ln με οξικούς υποκαταστάτες, έχουν δημοσιευτεί το 2014^[148]. Οι ενώσεις $[Dy_{24}M_2(OH)_8(MeCO_2)_{12}(C_6H_{10}O_6)_6(C_6H_9O_6)_6(H_2O)_{51}][Dy(H_2O)_9](ClO_4)_{29} \cdot (H_2O)_{80} \cdot (C_2H_5OH)_4$ ($M = Ni, Mn$) είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στον τύπο του ενταγμένου 3d μεταλλοϊόντος. Μαγνητικές μελέτες σταθερού ρεύματος για τις δύο ανάλογες ενώσεις παρουσιάζουν μικρότερες τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία σε θερμοκρασία δωματιου ως ένδειξη ύπαρξης ανισοτροπίας ή/και λόγω της ανάμειξης των χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων του σπιν. Επιπλέον, και τα δυο ανάλογα εμφανίζουν ισχυρά εκτός φάσεως σήματα σε μαγνητικές μελέτες εναλλασσόμενου ρεύματος, υποδηλώνοντας την ύπαρξη φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης με τιμές $U_{eff} = 1.24$

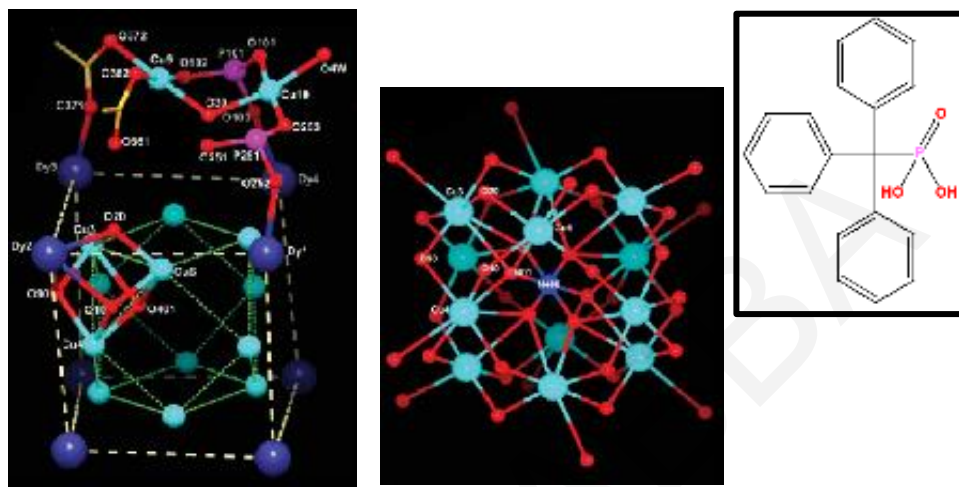
K για $\tau_0 = 5.61 \times 10^{-5}$ s για το ανάλογο του Ni και $U_{\text{eff}} = 0.98$ K για $\tau_0 = 6.67 \times 10^{-5}$ s για το ανάλογο του Mn.



Σχήμα 1.5-17: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής της κατιονικής ένωσης $Dy_{24}Ni_2$ κατά μήκος του άξονα *a*. (αριστερά), της υπομονάδας $[Dy_9Ni(OH)_4(MeCO_2)_6(C_6H_{10}O_6)_3(C_6H_9O_6)_3(H_2O)_{15}]^{4+}$ (κάτω δεξιά) και του υποκαταστάτη μνο-ινοσιτόλη ($C_6H_{12}O_6$) (πάνω δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μωβ, Ni^{III} πράσινο, Cl γαλάζιο, O κόκκινο, C γκρι^[148].

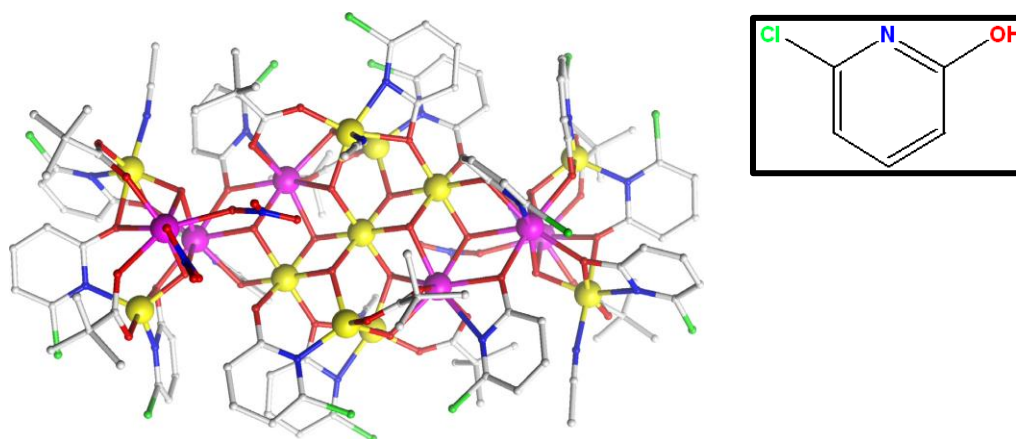
Από τις 37 ετερομεταλλικές πλειάδες Cu/Ln που περιέχουν ως υποκαταστάτη οξικά ιόντα, η πλειάδα $[H_3O][Cu_{24}Dy_8(Ph_3CPO_3)_6(Ph_3CPO_3H)_6(MeCO_2)_{12}(MeCO_2H)_6(OH)_{42}(NO_3)(OH_2)_6]$ έχει τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα. Η ένωση δημοσιεύτηκε το 2010 από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Richard E. P. Winpenney. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.5-18**, ο δομικός πυρήνας της ένωσης αποτελείται από 8 κεντρικά ιόντα Dy^{III} τοποθετημένα στις κορυφές ενός κύβου ενώ μέσα και έξω από το κυβάνιο υπάρχουν δώδεκα ιόντα χαλκού αντίστοιχα.^[149] Έχουν απομονωθεί δυο ενώσεις με τον ίδιο δομικό πυρήνα που διαφέρουν στο είδος του ενταγμένου λανθανιδικού ιόντος $[H_3O][Cu_{24}Dy_8(Ph_3CPO_3)_6(Ph_3CPO_3H)_6(MeCO_2)_{12}(MeCO_2H)_6(OH)_{42}(NO_3)(OH_2)_6]$ και $[(Me_4N)_2K_2][Cu_{24}Gd_8(Ph_3CPO_3)_6(Ph_3CPO_3H)_6(MeCO_2)_{12}(MeCO_2H)_{12}(OH)_{42}(NO_3)][(OH)_3]$. Από μαγνητικές μελέτες για τις ενώσεις αυτές φαίνεται να προκύπτει μια μεγάλη τιμή της βασικής κατάστασης του σπιν, όπου στην περίπτωση του αναλόγου του Gd υπολογίστηκε να ισούται με $S = 34$ και να αντιστοιχεί σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των

μεταλλοϊόντων του κεντρικού δομικού πυρήνα $[\text{Cu}^{\text{II}}_{12}\text{Gd}^{\text{III}}_8]$ και αντισηδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των έξι διμερών του χαλκού. Μαγνητικές μελέτες εναλασσόμενου ρεύματος, εμφανίζουν συμπεριφορά MMM για το ανάλογο του Dy με τιμή ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης $U_{\text{eff}} = 4.6 \text{ K}^{[149]}$.



Σχήμα 1.5-18: Αναπαραστάσεις του κυβανίου Dy_8 με το εσωτερικό κυβο-οκτάεδρο Cu_{12} και ενός από τα έξι εξωτερικά διμερή Cu_2 (αριστερά), του κυβο-οκταέδρου Cu_{12} (στη μέση) και του τριφωσφονικού οξέως ($\text{Ph}_3\text{CPO}_3\text{H}_2$) που χρησιμοποιήθηκε ως υποκαταστάτης (δεξιά) Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} μπλέ, Cu^{II} γαλάζιο, P μωβ, O κόκκινο^[149].

Όσον αφορά τις ετερομεταλλικές πλειάδες του Co/Ln και οξικούς υποκαταστάτες, τα περισσότερα βιβλιογραφικά παραδείγματα αποτελούνται από μικρής πυρηνικότητας ενώσεις. Το 2013 δημοσιεύτηκε η πλειάδα $[\text{Co}^{\text{II}}_{11}\text{Dy}^{\text{III}}_6(\text{OH})_{14}(\text{chp})_{14}(\text{piv})_8(\text{NO}_3)_4(\text{MeCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (όπου $\text{chpH} = 6$ -χλώρο-2-υδρόξυπυριδίνη) από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Keith S. Murray, η οποία έχει τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα σε μια σχετικά μεγάλη οικογένεια ενώσεων Co/Ln/οξικών. DC και AC μαγνητικές μελέτες φανερώνουν ότι η ένωση $[\text{Co}^{\text{II}}_{11}\text{Dy}^{\text{III}}_{16}]$ παρουσιάζει συμπεριφορά MMM, αφού εμφανίζει μικρή αύξηση της τιμής της χ_{MT} σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά και απότομη αύξηση στο εκτός φάσεως διάγραμμα αντίστοιχα^[150].



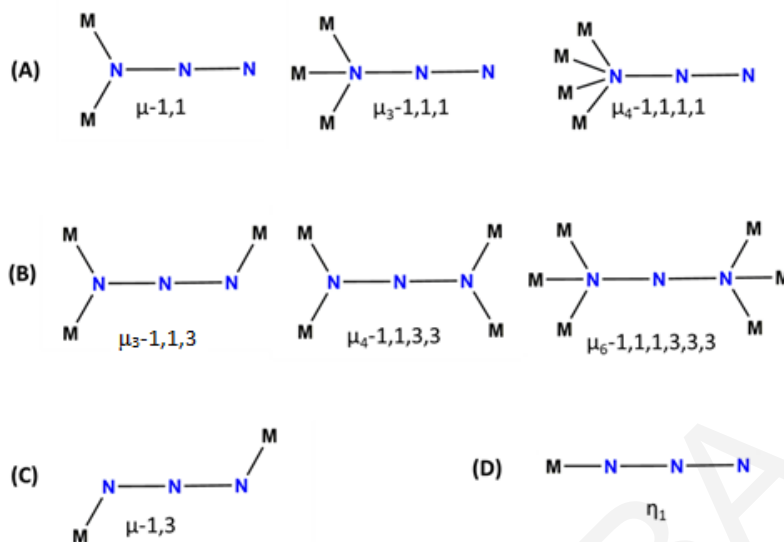
Σχήμα 1.5-19: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής της ένωσης $[Co^{II}_{11}Dy^{III}_6(OH)_{14}(chr)_{14}(pin)_8(NO_3)_4(MeCN)_4] \cdot 2H_2O$ (αριστερά) και του υποκαταστάτη 6-χλώρο-2-υδροξύπυριδίνη ($chrH$) (πάνω δεξιά). Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} ροζ, Co^{II} κίτρινο, Cl πράσινο, N μπλέ, O κόκκινο, C γκρι^[150].

1.5.4.2 Αζίδο Υποκαταστάτες

Όπως είναι γνωστό, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων προάγονται κυρίως από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Ένας από τους στόχους στο μοριακό μαγνητισμό είναι η σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις αφ' ενός μεν γιατί κάτι τέτοιο είναι σχετικά ασυνήθιστο και άρα ενδιαφέρον αφ' ετέρου δε γιατί η ύπαρξη υψηλής τιμής σπιν στη βασική κατάσταση είναι μία από τις προϋποθέσεις για εμφάνιση συμπεριφοράς MMM.

Μία από τις στρατηγικές για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων που να εμφανίζουν υψηλές τιμές σπιν στη βασική τους κατάσταση περιλαμβάνει τη χρήση υποκαταστατών που οδηγούν όταν γεφυρώνουν δύο (ή περισσότερα) μεταλλοϊόντα σε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής σε μεγάλο εύρος γωνιών M-A-M. Μία κατηγορία υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για το σκοπό αυτό είναι τα ιόντα αζιδίου (N_3^-), που προάγουν ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, όταν αυτά γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα υπό τον end-on τρόπο ένταξης για ένα ευρύ φάσμα γωνιών M-N-M.^[151]

Αντίθετα, όταν τα ιόντα αζιδίου γεφυρώσουν με end-to-end τρόπο, οι αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως αντισιδηρομαγνητικές. Οι δύο αυτοί τρόποι ένταξης φαίνονται στο **Σχήμα 1.5-20**^[152].

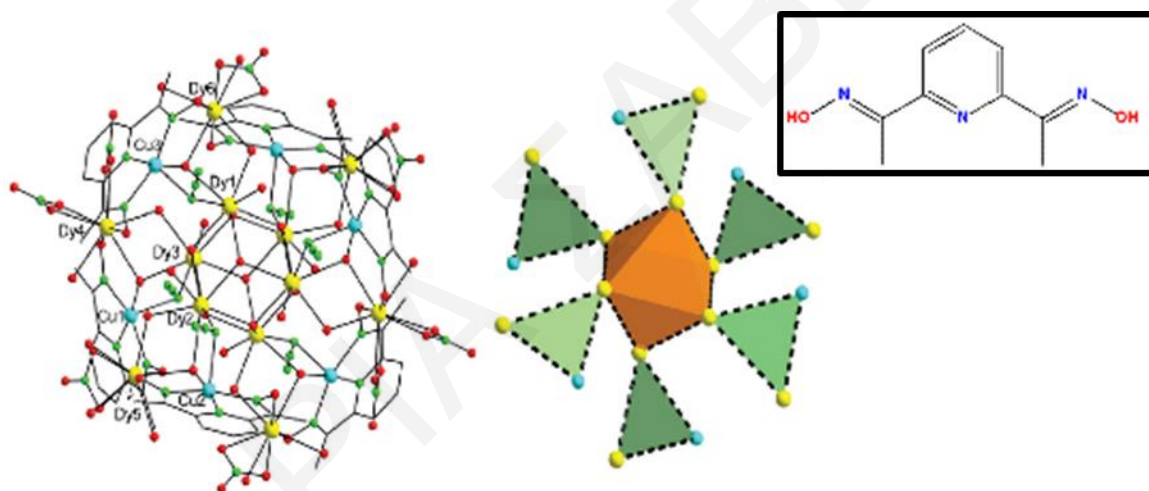


Σχήμα 1.5-20: Διάφοροι τύποι ένταξης του ιόντος αζιδίου. Το μ_i υποδηλώνει τον συνολικό αριθμό των μεταλλοϊόντων M που εντάσσονται με το N_3^- , ενώ οι αριθμοί 1 και 3 δείχνουν το άτομο αζώτου του αζιδίου με το οποίο ενώνεται το M . (A) End-on τρόποι ένταξης (B) End-on και end-to-end τρόποι ένταξης (C) End-to-end τρόπος ένταξης (D) Τερματική υποκατάσταση.

Έτσι, ανάμεσα στους υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη παρούσα εργασία, είναι το ιόν του N_3^- . Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία των end-on $\mu-N_3$ ομάδων στις πολυμεταλλικές πλειάδες, συνήθως υποστηρίζεται από την παρουσία επιπλέον γεφυρωτικών ομάδων όπως όξο, ύδροξο, άλκοξο, οξιμάτο ή καρβοξυλάτο ομάδων. Αυτές οι ομάδες βοηθούν στη διεύθυνση των μεταλλικών ιόντων σε αποστάσεις της τάξης των 3 Å ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό των end-on αζιδο γεφυρών^[153].

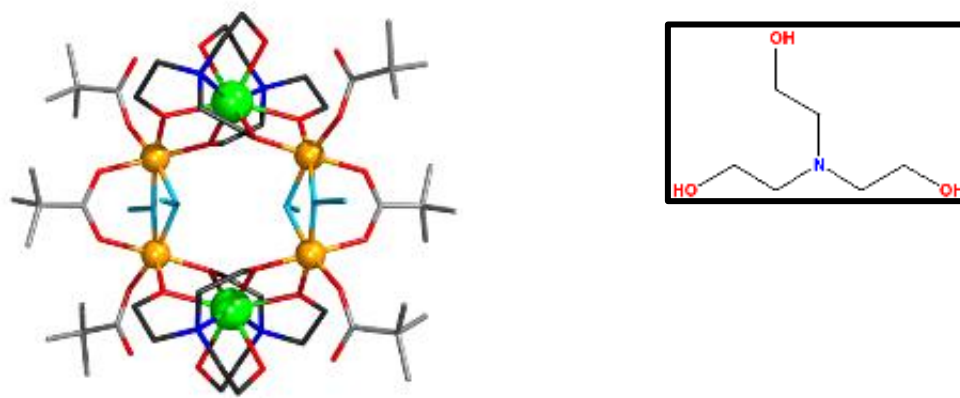
Αξίζει να σημειωθεί ότι, αν και οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες προάγουν ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις όταν αυτοί γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα υπό τον end-on τρόπο ένταξης, στη βιβλιογραφία οι ετερομεταλλικές πλειάδες που περιέχουν αζίδια ως υποκαταστάτες είναι σχετικά λίγες (~30). Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η ένωση $[Cu_6Ln_{12}(OH)_{20}(N_3)_6(NO_3)_8(dapdo)_6(H_2O)_{18}](OH)_2$, (όπου $dapdoH_2=2,6$ -διακέτυλο-πυρίδινο διοξίμη) ($Ln=Gd, Tb, Dy$) με ένα σπάνιο δομικό πυρήνα σε σχήμα ‘ανεμόμυλου’ με χρήση του υποκαταστάτη 2,6-διακέτυλο-πυρίδινο διοξίμη και με χρήση αζιδίων ως βοηθητικό υποκαταστάτη όπως φαίνεται στο **σχήμα 1.5-21**^[110]. Η πλειάδα αυτή εμφανίζει επιπλέον συμπεριφορά MMM και μεγάλη τιμή της μαγνητικής ανισοτροπίας, που οφείλεται στην

παρουσία των λανθανιδικών ιόντων και βρόχους μαγνητικής υστέρησης σε $T < 1.1\text{K}$ με $U_{\text{eff}} = 17\text{ K}$. Μαγνητικές μελέτες σταθερού ρεύματος για τις τρεις ανάλογες ενώσεις φανερώνουν την ύπαρξη μιας υψηλής τιμής της βασικής κατάστασης του σπιν, που προκύπτει από την τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας στους 5 K , που ισούται με 64.55 (Gd) , 97.62 (Tb) και 152.64 (Dy) $\text{cm}^3\text{ K mol}^{-1}$. Ως εκ τούτου, για τα ανισοτροπικά ανάλογα Tb και Dy πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC), οι οποίες έδειξαν ότι το ανάλογο του Tb δεν εμφανίζει εκτός φάσεως σήμα, ενώ του Dy εμφανίζει «εκτός φάσης» σήμα το οποίο είναι ενδεικτικό συμπεριφοράς MMM. Για το τελευταίο, έγινε επιπλέον μελέτη υστέρησης σε διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου M/M_s vs $\mu H_0(T)$, όπου η ύπαρξη βρόγχου σε $T < 1.1\text{K}$ οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ένωση είναι ένας νέος MMM.



Σχήμα 1.5-21: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά), του δομικού πυρήνα σε σχήμα ‘ανεμόμυλου’ (στη μέση) και του υποκαταστάτη 2,6-διακέτυλο-πυρίδινο διοξίμη (*darpdoH*₂) (πάνω δεξιά) της ένωσης $[\text{Cu}_6\text{Dy}_{12}(\text{OH})_{20}(\text{N}_3)_6(\text{NO}_3)_8(\text{darpdo})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{2-}$. Χρωματικές απεικονίσεις: Dy^{III} κίτρινο, Cu^{II} γαλάζιο, N πράσινο, O κόκκινο, C γκρι^[110].

Άλλη μια ετερομεταλλική πλειάδα που περιέχει εκτός από τον υποκαταστάτη τριεθανολαμίνη (*teaH*₂), ως βοηθητικούς υποκαταστάτες ιόντα αζιδίου είναι η εξαπυρηνική πλειάδα $[\text{Fe}_4\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_6(\text{N}_3)_4(\text{Htea})_4]^{106}$. Η ασύμμετρη μονάδα της πλειάδας αυτής αποτελείται από έναν ιόν τερβίου και δυο ιόντα Fe^{III} , δυο μονοδοντικούς και ένα διδοντικό καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, δύο διανιονικούς υποκαταστάτες Htea^{2-} και δύο N_3^- που γεφυρώνουν με τρόπο end-on. Η πλειάδα αυτή σχηματίζει στο τέλος ένα δομικό πυρήνα τροχού, ενώ εμφανίζει και συμπεριφορά MMM με τιμή $U_{\text{eff}} = 26.5\text{ cm}^{-1}$ ^[106].



Σχήμα 1.5.22: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής (αριστερά) και του υποκαταστάτη $teaH_3$ (πάνω δεξιά) της ένωσης $[Fe_4Tb_2(O_2CCMe_3)_6(N_3)_4(Htea)_4]$. Χρωματικές απεικονίσεις: Fe^{III} χρυσό, Tb^{III} πράσινο, N μπλέ, O κόκκινο, C γκρι, N_3 γαλάζια. ^[106].

1.6 Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων- οργάνωση του κειμένου διατριβής

Με βάση τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που προηγήθηκε, η προσπάθεια συνδυασμού 3d/4f μεταλλοίωντων με μια σειρά από υποκαταστάτες, προς απομόνωση νέων πλειάδων αλλά και Μαγνητών Μοναδικού Μορίου (MMM), αποτελεί ένα νέο πεδίο αιχμής που απασχολεί την ερευνητική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Η συγκεκριμένη ερευνητική περιοχή έχει οδηγήσει σε ενώσεις με εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως για παράδειγμα σε MMM με πολύ μεγάλες τιμές U_{eff} και υψηλές κρίσιμες θερμοκρασίες, κάτω από τις οποίες οι ενώσεις συμπεριφέρονται ως MMM. Η ικανότητα τέτοιων ενώσεων να εμφανίζουν υψηλές τιμές U_{eff} προκύπτει κυρίως από το συνδυασμό του υψηλού σπιν 3d ιόντων με τη μεγάλη τιμή ανισοτροπίας και του σπιν των τρισθενών λανθανιδίων Ln^{III} . Οι συνθετικές στρατηγικές που ακολουθήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία για την απομόνωση νέων ενώσεων με πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά και μαγνητικές ιδιότητες περιλαμβάνουν: i) Χρήση υποκαταστατών, η χημεία ένταξης των οποίων δεν έχει μελετηθεί καθόλου (πχ $mrypdH_2$, $rypdH_2$), ii) Χρήση υποκαταστατών, οι οποίοι δεν απαντώνται σε δημοσιευμένες ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες (πχ pdH_2) και iii) Συνδυασμό του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ με διάφορες πολυόλες/αμινοαλκοόλες, μία μέθοδος που δεν έχει μελετηθεί συστηματικά για τη σύνθεση ετερομεταλλικών πλειάδων.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, έγινε απομόνωση και χαρακτηρισμός πενήντα τριών (53) νέων ενώσεων. Με σκοπό την καλύτερη δυνατή περιγραφή των αποτελεσμάτων της παρούσας

διατριβής, έγινε κατηγοριοποίηση των ενώσεων που συντέθηκαν με βάση τα διάφορα χαρακτηριστικά τους, όπως το μεταλλοϊόν που περιέχουν, την πυρηνικότητά τους, το αν είναι ομομεταλλικές ή ετερομεταλλικές κλπ.

Οι ενώσεις που περιγράφονται ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- I. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ ή την $pydH_2$.
- II. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ και αμινοαλκοόλες.
- III. Ετερομεταλλικές Mn/Ln και ομομεταλλικές (Mn) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη $pydH_2$ ή $mpyrdH_2$.
- IV. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$.
- V. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ και τον 2-hmpH.
- VI. Ετερομεταλλικές (Co/Ln) και ομομεταλλικές (Fe ή Ln) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί (δεύτερο κεφάλαιο) θα γίνει περιγραφή των πειραματικών πορειών και μεθόδων που ακολουθήθηκαν για την απομόνωση και το χαρακτηρισμό των νέων αυτών ενώσεων. Στο τρίτο κεφάλαιο θα συζητηθούν αναλυτικά οι αντιδράσεις που οδήγησαν στις ενώσεις αυτές, θα περιγραφούν οι κρυσταλλικές τους δομές, μελέτες περίθλασης ακτινών X σε σκόνη, μελέτες θερμικής σταθερότητας, φάσματα υπερύθρου και οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Στο τελευταίο κεφάλαιο, θα καταγραφούν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη μελέτη και κάποιες σκέψεις αναφορικά με μελλοντική ερευνητική εργασία που προκύπτει μετά την ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**2.1 Αντιδραστήρια**

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση νέων ενώσεων στην πλειοψηφία τους αγοράστηκαν από το εμπόριο (Aldrich, Merck, AlfaAesar), και αυτά ήταν: Οξικό μαγγάνιο (II) ($\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), οξικό μαγγάνιο (III) ($\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), βρωμιούχο μαγγάνιο (II) ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ανθρακικό μαγγάνιο (II) (MnCO_3), χλωριούχο μαγγάνιο (II) (MnCl_2), νιτρικό μαγγάνιο (II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), υπερχλωρικό μαγγάνιο (II) ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), θειικός σίδηρος (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), νιτρικός σίδηρος (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), χλωριούχος σίδηρος (III) (FeCl_3), υπερχλωρικός σίδηρος (III) ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), χλωριούχος χαλκός (II) (CuCl_2), νιτρικός χαλκός (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), υπερχλωρικός χαλκός (II) ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), οξικός χαλκός (II) ($\text{Cu}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), χλωριούχο νικέλιο (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), υπερχλωρικό νικέλιο (II) ($\text{Ni}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), οξικό νικέλιο (II) ($\text{Ni}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), υπερχλωρικό κοβάλτιο (II) ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), οξικό κοβάλτιο (II) ($\text{Co}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), οξικό γαδολίνιο (III) ($\text{Gd}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), νιτρικό γαδολίνιο (III) ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), οξικό δυσπρόσιο (III) ($\text{Dy}(\text{MeCO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), νιτρικό δυσπρόσιο (III) ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), νιτρικό τέρβιο (III) ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), νιτρικό όλμιο (III) ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), άλατα νατρίου [Na^+] - υπερχλωρικό (ClO_4^-), αζίδιο (N_3^-), κυανιούχο (CN^-), κυανικό (OCN^-), δικυαναμίδιο ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), οξικό (MeCO_2^-), ανθρακικό (CO_3^{2-}), θειοκυανιούχο (SCN^-), ιωδιούχο (I), μεθοξείδιο (OMe^-), βενζοϊκό (PhCO_2^-)], άλατα τετραβούτυλο αμμωνίου [$(\text{Bu}^n_4\text{N})^+$] - βρωμιούχο (Br^-), αζίδιο (N_3^-), κυανιούχο (CN^-), κυανικό (OCN^-), ιωδιούχο (I)], τριαιθυλαμίνη (NEt_3), πυριδίνη (py), οξικό οξύ (MeCO_2H), προπιονικό οξύ (EtCO_2H), βενζοϊκό οξύ (PhCO_2H), 1,3-προπανοδιόλη (pdH_2), 2-μέθυλ-1,3-προπανοδιόλη (mpdH_2), 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (2-hmpH), 2-υδροξυμεθυλο-φαινόλη (2-hpH₂), δι-2-πυριδυλο κετόνης ($(\text{py})_2\text{CO}$).

Οι ενώσεις $(\text{Bu}^n_4\text{N})^+(\text{MnO}_4)^-$, $\text{Mn}(\text{EtCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{PhCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{Mn}(\text{OH})(\text{MeCO}_2)_2) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeCO}_2\text{H}]_n$, $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{MeCO}_2)_6(\text{py})_3] \cdot \text{py}$, $(\text{Mn}_3\text{O}(\text{MeCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{py})_3) \cdot \text{ClO}_4$, $\text{Mn}_3\text{O}((\text{Me})_3\text{CCO}_2)_6(\text{py})_3$, $(\text{Mn}_3\text{O}(\text{MeCO}_2)_6(\text{py})_3) \cdot \text{ClO}_4$, $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{MeCN}$, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ καθώς επίσης και οι υποκαταστάτες 2-(πυριδινο-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη ($(\text{py})\text{pdH}_2$) και 2-(6-μεθυλο-πυριδινο-2-υλ)1,3-προπανοδιόλη ($(\text{mpy})\text{pdH}_2$) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

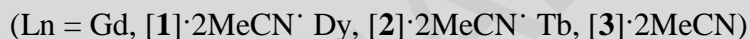
[5] [154] [155]

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες (ακετονιτρίλιο (MeCN), διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂), ακετόνη (MeCOMe), μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), N,N-διμεθυλο-φορμαμίδιο (DMF), νιτρομεθάνιο (MeNO₂), ισοπροπανόλη, αιθέρας (Et₂O), εξάνιο, επτάνιο) ήταν καθαρότητας *pro analysis*, ελήφθησαν από την εταιρεία Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2.2 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ενώσεων

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθετικές πορείες που οδήγησαν στην απομόνωση νέων ετερομεταλλικών και ομομεταλλικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

2.2.1 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO ή την rdH₂



[1]·2MeCN: Σε μείγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10:20mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL διαλύθηκε MnCl₂ (0.10 g, 0.79 mmol) και στο ελαφρώς ροζ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν διαδοχικά υπό μαγνητική ανάδευση Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.30 g, 0.66 mmol), (py)₂CO (0.27 g, 1.47 mmol), και NaOMe (0.04 g, 0.80 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό ήπια θέρμανση για 1 ώρα. Στο σκουρόχρωμο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε NaN₃ (0.04g, 0.62 mmol) και το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία. Μετά από μια εβδομάδα σχηματίστηκαν κοκκινοκαφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν 55% ως προς το N₃. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₉H₄₆N₂₅O₁₀Gd₁Mn₃. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 40.12 (40.09), H 3.16 (3.07), N 23.87 (23.92). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3423(\text{br}), 3056(\text{w}), 2922(\text{w}), 2053(\text{s}), 1586(\text{s}), 1496(\text{m}), 1453(\text{m}), 1352(\text{m}), 1302(\text{m}), 1235(\text{m}), 1135(\text{m}), 1035(\text{s}), 767(\text{s}), 684(\text{m}), 617(\text{m}), 500(\text{m}), 433(\text{m})$.

[2]·2MeCN, [3]·2MeCN: Σε μείγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10:20 mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL διαλύθηκε MnBr₂·4H₂O (0.21 g, 0.73 mmol) και στο ελαφρώς ροζ διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκαν διαδοχικά και υπο μαγνητική ανάδευση Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.75

mmol), (py)₂CO (0.27 g, 1.47 mmol), και NaOMe (0.04 g, 0.80 mmol). Το διάλυμα αναδεύτηκε υπό ήπια θέρμανση για 1 ώρα. Στο σκουρόχρωμο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε NaN₃ (0.04 g, 0.62 mmol) και αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό, το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία και μετά από μία εβδομάδα σχηματίστηκαν κοκκινοκαφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

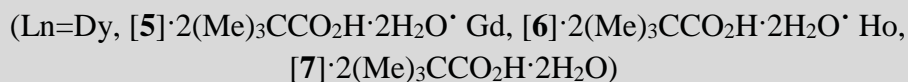
Για την ένωση [2]·2MeCN η απόδοση ήταν 59% ως προς το N₃. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₉H₄₆N₂₅O₁₀Dy₁Mn₃. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 39.97 (40.05), H 3.15 (3.17), N 23.78 (23.72). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3407 (br), 3089 (br), 2855 (w), 2053 (s), 1586 (m), 1453 (m), 1335 (m), 1319 (m), 1235 (m), 1168 (m), 1051 (s), 884 (w), 784 (m), 684 (m), 600 (m), 550 (w), 483 (m), 417 (m).

Για την ένωση [3]·2MeCN η απόδοση ήταν 64% ως προς το N₃. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₉H₄₆N₂₅O₁₀Tb₁Mn₃. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 40.07 (40.12), H 3.16 (3.08), N 23.84 (23.91). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3390(br), 3073(w), 2922(w), 2805(w), 2053(s), 1586(s), 1435(m), 1335(m), 1319(m), 1235(m), 1135(s), 1051(s), 784(m), 701(m), 617(m).

[Mn^{III}₆Mn^{IV}Gd₃(μ₄-O)(μ₃-O)₅((py)₂CO₂)₃((py)₂CO(OMe))₃(EtCO₂)₇(NO₃)₂(H₂O)(MeOH)(OH) [4]

Σε 10mL MeOH σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά [Mn₃O(EtCO₂)₆(py)₃](ClO₄) (0.20 g, 0.21 mmol), (py)₂CO (0.15 g, 0.81mmol) και Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.10 g, 0.22 mmol). Το κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 40 λεπτά. Το αιώρημα που σχηματίστηκε διηθήθηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετούς μήνες σχηματίστηκαν σκουρόχρωμοι, καφέ-μαύροι κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~ 10% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₈₈H₉₉Gd₃Mn₇N₁₄O₄₁. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 37.12 (36.95), H 3.43 (3.27) N 6.89 (6.76) %. *Επιλεγμένα IR δεδ.*

(KBr): $\tilde{\nu} = 3427(\text{br}), 3144(\text{br}), 2832(\text{m}), 2060(\text{w,br}), 1695(\text{m}), 1601(\text{m}), 1383(\text{s}), 1208(\text{m}), 1100(\text{m}), 1032(\text{m}), 978(\text{w}), 761(\text{m}), 599(\text{m}), 396(\text{m})$.



Σε θερμό δ/μα MeNO_2 (30 mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL, διαλύθηκε $(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H}$ (0.94 mL, 0.84 g, 8.18 mmol) και στο διάλυμα που σχηματίστηκε προστέθηκε στερεό $\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 1.0 mmol) και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol). Στο βαθύ κόκκινο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε τμηματικά και υπό ανάδευση στερεό $(\text{Bu}^n_4\text{N})^+(\text{MnO}_4)^-$ (0.10 g, 0.28 mmol). Το αιώρημα που σχηματίστηκε διηθήθηκε και στο διήθημα προστέθηκε pdH_2 (0.72 mL, 0.76 g 10.03 mmol). Το μείγμα αναδεύτηκε για 30 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου, ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου σε κλειστό σωλήνα. Μετά από δύο μέρες σχηματίστηκαν πορτοκαλί χρώματος κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

Για την ένωση $[\mathbf{5}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η απόδοση ήταν 57% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση:* $\text{C}_{66}\text{H}_{132}\text{O}_{32}\text{Dy}_2\text{Mn}_2$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 42.33 (42.28), H 7.11 (7.09). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu} = 3408(\text{m, br}), 2961(\text{m}), 2907(\text{w}), 2872(\text{w}), 1630(\text{w}), 1584(\text{m}), 1564(\text{w}), 1483(\text{m}), 1402(\text{s}), 1358(\text{m}), 1327(\text{w}), 1231(\text{s}), 1055(\text{s}), 1032(\text{m}), 903(\text{m}), 787(\text{m}), 667(\text{w}), 617(\text{s}), 594(\text{m}), 538(\text{m}), 434(\text{w})$.

Για την ένωση $[\mathbf{6}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η απόδοση ήταν 60% ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση:* $\text{C}_{66}\text{H}_{132}\text{O}_{32}\text{Gd}_2\text{Mn}_2$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 42.57 (42.50), H 7.15 (7.10). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu} = 3410(\text{m, br}), 2964(\text{m}), 2902(\text{w}), 2878(\text{w}), 1627(\text{w}), 1581(\text{m}), 1568(\text{w}), 1481(\text{m}), 1405(\text{s}), 1358(\text{m}), 1326(\text{w}), 1233(\text{s}), 1054(\text{s}), 1031(\text{m}), 909(\text{m}), 781(\text{m}), 669(\text{w}), 613(\text{s}), 591(\text{m}), 535(\text{m}), 428(\text{w})$.

Για την ένωση $[\mathbf{7}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η απόδοση ήταν 60% ως προς το Ho. *Στοιχειακή Ανάλυση:* $\text{C}_{66}\text{H}_{132}\text{O}_{32}\text{Ho}_2\text{Mn}_2$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 42.22 (42.19), H 7.09 (7.05). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu} = 3418(\text{m, br}), 2961(\text{m}), 2906(\text{w}), 2873(\text{w}), 1631(\text{w}), 1584(\text{m}),$

1562 (w), 1483 (m), 1401 (s), 1361 (m), 1321 (w), 1232 (s), 1056 (s), 1033 (m), 910 (m), 784 (m), 668 (w), 615 (s), 594 (m), 537 (m), 433 (w)).



(Ln = Gd, [8]· Dy, [9]· Tb, [10])

Σε 20 mL MeCN σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL, προστέθηκαν pdH_2 (0.30 mL, 0.32 g, 4.18 mmol) και NEt_3 (0.28 mL, 0.28 g, 2.74 mmol) υπό μαγνητική ανάδευση. Στο άχρωμο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκαν διαδοχικά στερεό $\text{Mn}(\text{EtCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.30 g, 1.1 mmol) και $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.10 g, 0.54 mmol). Το κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα, ενώ στο τέλος προστέθηκε στερεό $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) και το μείγμα αφέθηκε υπό έντονη μαγνητική ανάδευση και ήπια θέρμανση για ακόμη 15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση του αιωρήματος που προέκυψε με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et_2O (3:1 v/v), που οδήγησε μετά από μία εβδομάδα στον σχηματισμό πορτοκαλί κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

Για την ένωση [8] η απόδοση ήταν 60% ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Gd}_2\text{Mn}_4\text{N}_{12}\text{O}_{32}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 32.13 (32.52), H 2.91 (3.13), N 8.99 (9.24). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3390(\text{br}), 3160(\text{br}), 2967(\text{br}), 2664(\text{s}), 2543(\text{s}), 2459(\text{s}), 2338(\text{m}), 2290(\text{m}), 1903(\text{m,br}), 1685(\text{s}), 1576(\text{s}), 1479(\text{s}), 1407(\text{s}), 1227(\text{s,br}), 1065(\text{s}), 966(\text{s}), 940(\text{s}), 903(\text{s}), 868(\text{s}), 778(\text{s}), 616(\text{s}), 527(\text{s}), 428(\text{s})$.

Για την ένωση [9] η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Dy}_2\text{Mn}_4\text{N}_{10}\text{O}_{26}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 31.95 (32.25), H 2.90 (3.18), N 8.94 (9.26). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3370(\text{m,b}), 3145(\text{w}), 2924(\text{w}), 1580(\text{m}), 1530(\text{m}), 1483(\text{m}), 1393(\text{s}), 1313(\text{m}), 1225(\text{m}), 1211(\text{m}), 1063(\text{s}), 1034(\text{w}), 975(\text{w}), 941(\text{w}), 905(\text{w}), 874(\text{w}), 803(\text{w}), 787(\text{w}), 769(\text{w}), 668(\text{m}), 611(\text{s}), 536(\text{m}), 438(\text{w}), 417(\text{w})$.

Για την ένωση [10] η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{Tb}_2\text{Mn}_4\text{N}_{10}\text{O}_{26}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 32.07 (32.52), H 2.91 (2.88), N 8.98 (8.69). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3372(\text{m,b}), 3144(\text{w}), 2926(\text{w}), 1585(\text{m}), 1525(\text{m}), 1485(\text{m}), 1391(\text{s}), 1314(\text{m}), 1227(\text{m}), 1207(\text{m}), 1065(\text{s}), 1032(\text{w}), 978(\text{w}), 938(\text{w}), 902(\text{w}), 876(\text{w}), 803(\text{w}), 785(\text{w}), 768(\text{w}), 669(\text{m}), 603(\text{s}), 538(\text{m}), 439(\text{w}), 418(\text{w})$.

$$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{EtCO}_2)_2(\text{MeOH})_4][11]$$

Σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH (15:5mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά NEt₃ (0.28 mL, 0.28 g, 2.74 mmol), [Mn₃O(EtCO₂)₆(py)₃](ClO₄) (0.20 g, 0.21 mmol), (py)₂CO (0.15 g, 0.81 mmol) και Dy(NO₃)₃·6H₂O (0.10 g, 0.29 mmol). Το κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 40 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος που σχηματίστηκε με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v), που οδήγησε μετά από μία εβδομάδα στον σχηματισμό πορτοκαλί κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₅₄H₅₀Dy₂Mn₄N₁₂O₃₀. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 34.14 (34.08), H 3.08 (3.27), N 8.85 (9.09). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3421(\text{br}), 3140(\text{br}), 1711(\text{w}), 1655(\text{w}), 1599(\text{m}), 1562(\text{m}), 1468(\text{m}), 1394(\text{s}), 1291(\text{m}), 1207(\text{m}), 1151(\text{w}), 1094(\text{w}), 1010(\text{s}), 814(\text{m}), 777(\text{m}), 693(\text{s}), 627(\text{s}), 553(\text{s}), 412(\text{w})$.

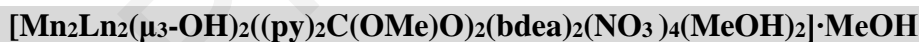
$$[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 [12]$$

Σε 20mL MeCN σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά bdeaH₂ (0.16 mL, 0.16 g 0.98 mmol), (py)₂CO (0.10 g, 0.54 mmol) και Mn(MeCO₂)₂·6H₂O (0.25 g, 1.02 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 15 λεπτά, οπότε σχηματίστηκε διάλυμα σκούρου καφέ χρώματος. Έπειτα, προστέθηκε Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.40 g, 0.89 mmol) και το μείγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 3 ώρες. Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε σταδιακά και χωρίς ανάδευση (Buⁿ₄N)⁺(MnO₄)⁻ (0.1 g, 0.28 mmol) και το μείγμα αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για άλλα 15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v). Μετά από περίπου μία εβδομάδα σχηματίστηκαν πορτοκαλί κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~ 65% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₈H₃₈Gd₂Mn₄N₁₂O₃₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 31.31 (31.64), H 2.74 (3.09), N 9.13 (9.25). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3439(\text{br}), 3196(\text{br}), 1720(\text{w}), 1627(\text{m}), 1589(\text{m}), 1552(\text{m}), 1467(\text{m}), 1383(\text{s}), 1290(\text{m}), 1243(\text{w}), 1197(\text{w}), 1150(\text{w}), 1113(\text{w}), 1066(\text{m}), 1010(\text{s}), 898(\text{w}), 814(\text{m}), 758(\text{m}), 692(\text{s}), 627(\text{s}), 590(\text{m}), 561(\text{s}), 403(\text{m})$.



Σε μείγμα διαλυτών MeOH/py (20:5 mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά και υπό μαγνητική ανάδευση για 15 λεπτά $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.25 g, 1.40 mmol), $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2\text{Na}$ (0.18 g, 1.01 mmol), $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.10 g, 0.54 mmol) και $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.40 g, 0.89 mmol) και το διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 2 ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό του αιωρήματος και αργή διάχυση στο διήθημα Et_2O (3:1 v/v), που οδήγησε μετά από μια εβδομάδα στον σχηματισμό πορτοκαλί κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~ 45% ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. *Στοιχειακή Ανάλυση:* $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Gd}_2\text{Mn}_4\text{N}_{14}\text{O}_{30}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 39.13 (39.61), H 2.72 (2.89), N, 9.13 (8.93). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu} = 3385$ (m, b), 2860 (w), 1582 (m), 1530 (m), 1498 (w), 1435 (m), 1392 (s), 1323 (w), 1215 (w), 1127 (w), 1104 (m), 1078 (m), 1053 (s), 971 (w), 902 (w), 813 (w), 755 (w), 703 (w), 670 (m) 631 (m), 564 (w).

2.2.2 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f, που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ και αμινοαλκοόλες



Σε 20mL MeOH σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση bdeaH_2 (0.16 mL, 0.16 g, 0.98 mmol), $(\text{py})_2\text{CO}$ (0.1 g, 0.54 mmol), $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 g, 0.98 mmol) και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.0 mmol) και το θολό καφέ-κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου 2 ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία σε σφραγισμένο σωλήνα, οπότε καταβυθίστηκαν μετά από μία περίπου εβδομάδα κόκκινοι κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

Για την ένωση $[\mathbf{14}]\cdot \text{MeOH}$ η απόδοση ήταν 59% ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. *Στοιχειακή Ανάλυση:* $\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{O}_{25}\text{N}_{10}\text{C}_{41}\text{H}_{70}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 32.24 (32.20), H 4.26

(4.27), N 9.17 (9.15). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3387(br), 2954(m,br), 2846(m), 2467(w,br), 1614(m), 1465(m), 1383(s), 1330(s), 1235(m), 1167(w), 1059(s), 1222(m), 1167(w), 1059(s), 910(m), 775(s), 694(m), 558(s), 477(m).

Για την ένωση [15]·MeOH η απόδοση ήταν 55% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Eu₂Mn₂O₂₅N₁₀C₄₁H₇₀. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 32.47 (32.41), H 4.65 (4.62), N 9.23(9.20). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3379(br), 2939(m,br), 2862(m), 2467(w,br), 1608(m), 1465(m), 1383(s), 1327(s), 1235(m), 1167(w), 1068(s), 1222(m), 1167(w), 1059(s), 903(m), 770(s), 627(m).



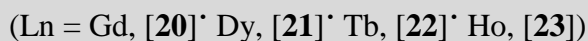
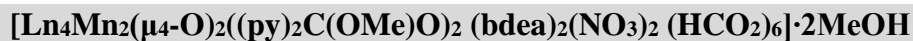
(Ln = Gd, [16]· Dy, [17]· Tb, [18]· Ho, [19])

Σε μείγμα διαλυτών MeCN/DMF (15:5mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση (py)₂CO (0.1 g, 0.54 mmol), bdeaH₂ (0.48 mL, 0.47 g, 2.94 mmol), [Mn₁₂O₁₂(MeCO₂)₁₆(H₂O)₄] (0.25 g, 0.13 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (1 mmol) και το σκουρόχρωμο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου 5 ώρες. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v), που οδήγησε μετά από 4 περίπου βδομάδες στον σχηματισμό σκούρων καφέ κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [16] η απόδοση ήταν 63 % ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Gd₄Mn₄O₃₆N₈C₅₆. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 29.42 (29.18), H 3.35 (3.29), N 4.90 (4.79). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3457(br), 1586(s), 1402(s), 1252(w), 1118(w), 1068(m), 934(w), 784(m), 650(m), 600(m), 567(m), 400(m).

Για την ένωση [17] η απόδοση ήταν 67% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Dy₄Mn₄O₃₆N₈C₅₆. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 29.16 (29.11), H 3.32 (3.28), N 4.86 (4.79). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3423(br), 1620(s), 1385(s), 1235(w), 1118(w), 1051(m), 784(m), 650(m), 567(m), 534(m), 500(m), 400(m).

Για την ένωση [18] η απόδοση ήταν 65% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση:* Tb₄Mn₄O₃₆N₈C₅₆. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 29.34 (29.28), H 3.34 (3.29), N 4.89 (4.81). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3390(br), 2338(br), 1586(br), 1385(br), 1235(w), 1118(w), 1051(m), 951(w), 918(w), 784(m), 650(s), 584(s), 413(s)

Για την ένωση [19] η απόδοση ήταν 65% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{Ho}_4\text{Mn}_4\text{O}_{36}\text{N}_8\text{C}_{56}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 29.03 (28.97), H 3.31 (3.22), N 4.84 (4.78). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3433(\text{br}), 3155(\text{br}), 1592(\text{s}), 1402(\text{s}), 1054(\text{m}), 915(\text{w}), 776(\text{w}), 672(\text{m}), 603(\text{m}), 533(\text{w}), 429(\text{w})$.



Σε μείγμα διαλυτών MeOH/DMF (15:5 mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά bdeaH₂ (0.48 mL, 0.48 g, 2.94 mmol), (py)₂CO (0.10 g, 0.54 mmol), NEt₃ (0.28 mL, 0.28 g, 2.77 mmol), HCO₂Na (0.14 g, 2.06 mmol), Mn(ClO₄)₂·6H₂O (0.13 g, 0.51 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (1.0 mmol). Το καφέ-κόκκινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1.5 ώρα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v). Μετά από μία εβδομάδα σχηματίστηκαν σκουρόχρωμοι βυσσινί κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [20] η απόδοση ήταν ~ 45% ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Gd}_4\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{30}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 28.28 (28.25), H 3.61 (3.62), N 5.73 (5.73). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3450(\text{br}), 2860(\text{m}), 2339(\text{m},\text{br}), 1612(\text{s}), 1464(\text{m}), 1394(\text{s}), 1385(\text{s}), 1290(\text{m}), 1220(\text{w}), 1115(\text{m}), 1098(\text{m}), 1046(\text{m}), 907(\text{w}), 776(\text{m}), 680(\text{m}), 637(\text{s}), 558(\text{m}), 488(\text{m}), 445(\text{m}), 410(\text{m})$

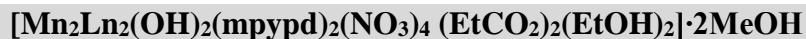
Για την ένωση [21] η απόδοση ήταν 59% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Dy}_4\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{30}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 27.98 (27.93), H 3.57 (3.55), N 5.67 (5.62). *Selected IR data (KBr, cm⁻¹)*: $\tilde{\nu} = 3433(\text{br}), 2964(\text{m}), 2842(\text{m},\text{s}), 1617(\text{s}), 1467(\text{m}), 1382(\text{s}), 1297(\text{m}), 1225(\text{w}), 1154(\text{w}), 1119(\text{m}), 1097(\text{m}), 1040(\text{m}), 983(\text{w}), 912(\text{w}), 784(\text{m}), 684(\text{m}), 642(\text{s}), 563(\text{m}), 485(\text{m}), 442(\text{m})$

Για την ένωση [22] η απόδοση ήταν 53% ως προς το Tb. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Tb}_4\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{30}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 28.18 (28.15), H 3.60 (3.60), N 5.72 (7.70). *Selected IR data (KBr, cm⁻¹)*: $\tilde{\nu} = 3433(\text{br}), 2964(\text{m}), 2842(\text{m},\text{s}), 1614(\text{s}), 1468(\text{m}), 1377(\text{s}), 1285(\text{m}), 1222(\text{w}), 1121(\text{m}), 1103(\text{m}), 1048(\text{m}), 984(\text{w}), 921(\text{w}), 774(\text{m}), 738(\text{m}), 638(\text{s}), 564(\text{m}), 482(\text{m}), 446(\text{m})$

Για την ένωση [23] η απόδοση ήταν 60% ως προς το Ho. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{46}\text{H}_{70}\text{Ho}_4\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{30}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 27.84 (27.81), H 3.56 (3.53), N 5.65 (5.64).

Selected IR data (KBr, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3398(\text{br}), 3190(\text{br}), 2946(\text{m}), 2860(\text{m}), 1623(\text{m}), 1461(\text{m}), 1445(\text{m}), 1379(\text{s}), 1298(\text{m}), 1249(\text{w}), 1233(\text{w}), 1144(\text{w}), 1119(\text{m}), 1046(\text{m}), 973(\text{w}), 916(\text{w}), 778(\text{m}), 754(\text{m}), 681(\text{m}), 624(\text{s}), 608(\text{m}), 551(\text{m}), 486(\text{m}), 445(\text{m})$.

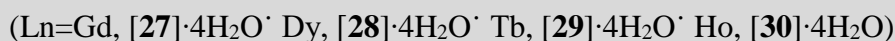
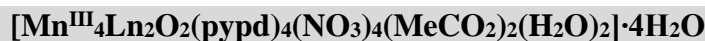
2.2.3 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/4f και ομομεταλλικών (Mn) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη mpyrdH_2 ή mrypdH_2



Σε μείγμα διαλυτών EtOH/MeOH (15:5mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά mrypdH_2 (0.16 g, 0.96 mmol), $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{EtCO}_2)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ (0.32 g, 0.33 mmol) και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol). Το κιτρινοκαφέ διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1.5 ώρα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ήθμο και αργή διάχυση στο διήθημα Et_2O (3:1 v/v). Μετά από δυο βδομάδες προέκυψαν πορτοκαλί κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{MeOH}$ η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Gd}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{26}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.91 (26.90), H 4.06 (4.00), N 6.28 (6.26). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3495(\text{s,b}), 2918(\text{s}), 2879(\text{w}), 2497(\text{w}), 1602(\text{w}), 1575(\text{s}), 1462(\text{s}), 1373(\text{w}), 1298(\text{s}), 1165(\text{s}), 1109(\text{s}), 1033(\text{s}), 937(\text{s}), 823(\text{s}), 742(\text{m}), 642(\text{s}), 594(\text{m}), 513(\text{m})$.

Για την ένωση $[\mathbf{25}] \cdot 2\text{MeOH}$ η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Dy}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{26}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.70 (26.65), H 4.03 (4.00), N 6.23 (6.20). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} =$

Για την ένωση $[\mathbf{26}] \cdot 2\text{MeOH}$ η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Ho. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{26}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.60 (26.55), H 4.02 (3.98), N 6.20 (6.18). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} =$



Σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH (15:5mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση pyrdH₂ (0.15 g, 0.98 mmol) και NEt₃ (0.14 mL, 0.14 g, 1.37 mmol) και το μείγμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για μία ώρα. Στη συνέχεια, προστέθηκαν διαδοχικά [Mn₁₂O₁₂(MeCO₂)₁₆(H₂O)₄] (0.25 g, 0.13 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (1 mmol) και το πράσινο-καφέ μείγμα που προέκυψε συνέχισε να αναδεύεται για περίπου 1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 2 περίπου εβδομάδες σχηματίστηκαν πορτοκαλί - κόκκινοι κρύσταλλοι, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [27]·4H₂O η απόδοση ήταν 59% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Gd₂Mn₄O₃₀N₁₀C₃₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.22 (26.15), H 3.54 (3.49), N 6.79 (6.75). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3466(s, br), 3111(w), 3075(w), 3031(w), 2915(w), 2852(m), 1598(s), 1473(s), 1446(s), 1384(s), 1348(m), 1295(s), 1224(w), 1152(w), 1099(m), 1010(s), 939(w), 903(w), 814(w), 752(m), 672(m), 609(s), 511(m), 458(w), 378(w)

Για την ένωση [28]·4H₂O η απόδοση ήταν ~ 63% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Dy₂Mn₄O₃₀ N₁₀C₃₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.05 (26.97), H 3.52 (3.48), N 6.75 (6.62). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3448(s, br), 3024(w), 2857(m), 1604(s), 1447(s,br), 1372(s), 1336(s), 1280(s), 1215(w), 1159(w), 1122(w), 1076(s), 1011(s), 946(w), 899(w), 807(m), 751(s), 658(s), 603(s), 556(m), 519(s), 463(w), 389(w)

Για την ένωση [29]·4H₂O η απόδοση ήταν ~ 67% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Tb₂Mn₄O₃₀ N₁₀C₃₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 26.17 (26.09), H 3.54 (3.31), N 6.78 (6.69). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3432(s, br), 2847(s), 2504(br), 1994(w), 1595(br), 1456(br), 1326(s), 1289(s), 1206(m), 1150(m), 1113(m), 1076(s), 992(s), 955(m), 909(m), 816(s), 751(s), 677(s), 612(s,br), 556(s), 510(s), 454(m), 389(m)

Για την ένωση [30]·4H₂O η απόδοση ήταν ~ 65% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: Ho₂Mn₄O₃₀ N₁₀C₃₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 25.98 (25.90), H 3.51 (3.46), N 6.73 (6.78).

[Mn^{IV}Ln(pyrd)₂(NO₃)₃]_n (Ln=Gd, [31]_n: Tb, [32]_n)

Σε 15mL MeOH σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL διαλύθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση διαδοχικά pyrdH₂ (0.15 g, 0.98 mmol) και ΤΜΑΟΗ (0.28 g, 1.56 mmol). Στη συνέχεια, προστέθηκαν διαδοχικά Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.26 g, 1.45 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (1 mmol).

Το καφέ-κίτρινο μείγμα που προέκυψε συνέχισε να αναδεύεται για περίπου 1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από μία εβδομάδα σχηματίστηκαν σκούροι κόκκινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

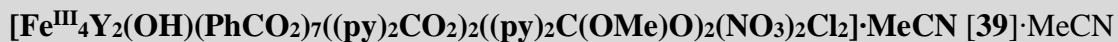
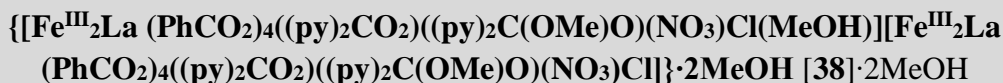
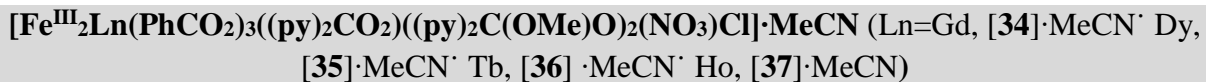
Για την ένωση **[31]_n** η απόδοση ήταν ~ 42% ως προς τον υποκαταστάτη pyrdH_2 . *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Gd}_1\text{Mn}_1\text{N}_5\text{O}_{13}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 27.35 (27.29), H 2.87 (2.88), N 9.97 (9.91). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3414(\text{s,br}), 3215(\text{w,br}), 3118(\text{m}), 3089(\text{m}), 2960(\text{m}), 2852(\text{m}), 2513(\text{m}), 1610(\text{s}), 1483(\text{s}), 1321(\text{s}), 1280(\text{s}), 1161(\text{s}), 1085(\text{s}), 1004(\text{s}), 920(\text{s}), 823(\text{s}), 780(\text{s}), 605(\text{s})$

Για την ένωση **[32]_n** η απόδοση ήταν ~ 54% ως προς τον υποκαταστάτη pyrdH_2 . *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Tb}_1\text{Mn}_1\text{N}_5\text{O}_{13}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 27.29 (27.29), H 2.86 (2.84), N 9.94 (9.99). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3400(\text{s,br}), 3080(\text{s}), 2950(\text{s}), 2867(\text{s}), 2479(\text{w}), 2299(\text{w}), 1717(\text{w}), 1606(\text{s}), 1486(\text{s}), 1274(\text{s}), 1098(\text{s}), 1006(\text{s}), 913(\text{m}), 812(\text{s}), 744(\text{s})$.

{[Mn^{IV}Mn^{II}(pyrd)₂(DMF)₂](ClO₄)₂]_n [33]_n

Σε 15mL MeCN σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν υπό μαγνητική ανάδευση pyrdH_2 (0.15 g, 0.98 mmol), NEt_3 (0.14 mL, 0.14 g, 1.37 mmol) και $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{EtCO}_2)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ (0.32 g, 0.33 mmol). Το κίτρινο - καφέ μείγμα που προέκυψε αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για ακόμη 1.5 ώρα. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5mL DMF και το καφέ διάλυμα που προέκυψε συνέχισε να αναδεύεται για ακόμη 15 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et_2O (3:1 v/v). Μετά από περίπου μία εβδομάδα σχηματίστηκαν σκούροι καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών Χ μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση **[33]_n** η απόδοση ήταν ~ 48% ως προς το Mn. *Στοιχειακή Ανάλυση*: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_{14}$. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 34.99 (35.07), H 4.00 (4.02), N 7.42 (7.51). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu} = 3420(\text{m,br}), 2928(\text{s}), 2850(\text{s}), 1650(\text{s}), 1480(\text{s}), 1440(\text{s}), 1385(\text{s}), 1345(\text{m}), 1292(\text{s}), 1083(\text{s}), 1012(\text{s}), 918(\text{s}), 796(\text{s}), 764(\text{s}), 665(\text{s}), 624(\text{s}), 588(\text{s}), 545(\text{m}), 414(\text{m})$.

2.2.4 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO



Μέθοδος A: Σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH (10:5 mL) σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν υπό θέρμανση και μαγνητική ανάδευση FeCl₃ (0.27 g, 1.66 mmol) και PhCO₂Na (0.29 g, 2.01 mmol). Ακολούθησε διαδοχική προσθήκη στο θολό κιτρινο-καφέ διάλυμα που προέκυψε (py)₂CO (0.18 g, 0.98 mmol), NaOMe (0.03 g, 0.60 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (1.0 mmol). Το θερμό διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για άλλες 2 ώρες και στη συνέχεια σε ηρεμία σε σφραγισμένο δοκιμαστικό σωλήνα, οπότε καταβυθίστηκαν μετά από 3 ημέρες υποκίτρινοι κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [34]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση:* C₅₆H₄₈ClGdFe₂N₈O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 48.83 (48.75), H 3.51 (3.39), N 8.13 (8.10). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3417(w,br), 3406(w,br), 3116(w,br), 2779(w), 1726(w), 1610(w), 1564(m), 1481(w), 1400(m), 1301(m), 1226(m), 1155(s), 1113(m), 1051(s), 875(m), 771(m), 719(s), 669(s), 605(m), 514(s), 460(m).

Για την ένωση [35]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση:* C₅₆H₄₈ClDyFe₂N₈O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 48.65 (48.75), H 3.50 (3.42), N 8.10 (8.10). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3466(w,br), 3410(w,br), 3354(w,br), 3155(w,br), 2779(w), 1726(w), 1597(w), 1556(w), 1481(w), 1406(m), 1300(m), 1226(m), 1155(s), 1110(m), 1047(s), 875(m), 769(m), 719(s), 667(s), 603(m), 534(s), 459(m).

Για την ένωση [36]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση:* C₅₆H₄₈ClTbFe₂N₈O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 48.77 (48.72), H 3.51 (3.49), N 8.13 (8.09). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr):* $\tilde{\nu}$ = 3466(w,br), 3410(w,br), 3358(w,br), 3147(w,br), 2779(w), 1726(w), 1604(w), 1560(w), 1481(w), 1404(m), 1298(m), 1230(m), 1153(w), 1110(m), 1045(s), 875(m), 769(m), 723(s), 669(s), 603(m), 534(s), 462(m).

Για την ένωση [37] ·MeCN η απόδοση ήταν ~ 65% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₅₆H₄₈ClHoFe₂N₈O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 48.57 (48.66), H 3.49 (3.42), N 8.09 (8.10). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3468(w,br), 3415(w,br), 3359(w,br), 3155(w,br), 2789(w), 1726(w), 1604(w), 1566(w), 1481(w), 1402(m), 1300(w), 1224(m), 1153(w), 1107(m), 1045(s), 875(m), 769(m), 723(s), 669(s), 605(m), 534(s), 462(m).

Μέθοδος B: Στη μέθοδο αυτή επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία της μεθόδου A, αλλά με χρήση διαφορετικών λανθανιδικών ιόντων και έγινε εφικτή η απομόνωση δυο διαφορετικών πλειάδων [38]·2MeOH (Ln=La) και [39] ·MeCN (Ln=Y). Στην περίπτωση της ένωσης [38]·2MeOH καταβυθίστηκαν μετά από περίπου τρεις εβδομάδες κίτρινο-καφέ κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Ενώ η ένωση [39] ·MeCN κρυστάλλωσε μετά από μία εβδομάδα και οι υποκίτρινοι κρύσταλλοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων.

Για την ένωση [38]·2MeOH η απόδοση ήταν ~ 79% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₁₀₃H₉₀Cl₂La₂Fe₄N₁₀O₃₃. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 50.93 (50.79), H 3.73 (3.49), N 5.77 (5.47). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3422(w,br), 3064(m), 2938(w), 1601(s), 1558(s), 1384(s), 1294(m), 1119(w), 1046(s), 957(w), 869(w), 778(m), 725(s), 681(s), 614(w), 467(s).

Για την ένωση [39] ·MeCN η απόδοση ήταν ~ 69% ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₉₅H₇₇Cl₂Y₂Fe₄N₁₁O₂₉. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 51.40 (51.31), H 3.50 (3.38), N 6.94 (6.83). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3434(br), 3069(w), 1625(m), 1598(m), 1561(m), 1534(m), 1384(s), 1313(m), 1230(m), 1119(w), 1053(s), 777(w), 722(s), 674(m), 468(m).

[Fe₃Ln((py)₂CO₂)₃(N₃)₆(DMF)₃]

(Ln=Gd, [40]· Dy, [41]· Tb, [42]· Ho, [43])

Σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL που περιείχε 15mL DMF προστέθηκαν διαδοχικά στερεά NaN₃ (0.08 g, 1.23 mmol), (py)₂CO (0.09 g, 0.49 mmol), Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.14 mmol) και FeCl₂ (0.10 g, 0.50 mmol). Το θολό σκουρόχρωμο μίγμα που προέκυψε, αναδεύτηκε υπό θέρμανση για περίπου 30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 ημέρες σχηματίστηκαν πορτοκαλί κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την

κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [40] η απόδοση ήταν ~ 49 % ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₂H₃Fe₃Gd₁N₂₇O₉. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 36.27(36.19), H 2.83(2.85), N 27.19 (27.11). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3428(m,br), 3144(s, br), 2982(m, br), 2059(s), 1664(s), 1593(m), 1400(s), 1339(m), 1227(w), 1155(w), 1073(w), 1032(s), 971(w), 789(m).

Για την ένωση [41] η απόδοση ήταν ~ 57% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₂H₃Fe₃Dy₁N₂₇O₉. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 36.14(36.05), H 2.82 (2.61), N 27.09 (27.29). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3426(m,br), 3144(s, br), 3019(m, br), 2046(s), 1666(s), 1592(m), 1478(m), 1404(s), 1332(m), 1227(w), 1118(w), 1074(w), 1029(s), 970(w), 779(m).

Για την ένωση [42] η απόδοση ήταν ~ 55% ως προς το Tb. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₂H₃Fe₃Tb₁N₂₇O₉. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 36.23(36.29), H 2.82 (2.61), N 27.16 (26.91). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3455(w,br), 3364(w, br), 3134(s, br), 2924(m, br), 2063(s), 1667(s), 1606(m), 1474(m), 1403(s), 1322 (m), 1231(w), 1170(w), 1079(w), 1029(s), 962(w), 770(m).

Για την ένωση [43] η απόδοση ήταν ~ 43% ως προς το Ho. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₄₂H₃Fe₃Ho₁N₂₇O₉. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 36.07 (36.36), H 2.81 (2.93), N 27.04 (27.34). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3375(w, br), 3142(s, br), 2935(m, br), 2053(s), 1667(s), 1606(m), 1474(m), 1393(s), 1332(m), 1292(w), 1231(w), 1160(w), 1079(w), 1038(s), 968(w), 887(m), 785(s).

2.2.5 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και τον 2-hmpH₂



(Ln=Gd, [44]·2MeCN· Dy, [45]·2MeCN· Tb, [46]·2MeCN· Ho, [47]·2MeCN)

Σε 15mL MeCN σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL προστέθηκαν διαδοχικά (py)₂CO (0.11 g, 0.60 mmol), 2-hmpH (0.48 mL, 0.54 g, 4.97 mmol), FeCl₃ (0.05 g, 0.31 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.14 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση και θέρμανση για 15 λεπτά.

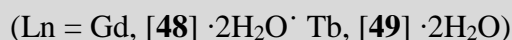
Ακολούθησε διήθηση με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v). Μετά από μία εβδομάδα σχηματίστηκαν πορτοκαλί κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [44]·2MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₃₃H₃₆ClGdFe₂N₁₀O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 35.48 (35.45), H 3.25 (3.22), N 12.54 (12.45). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3076(w,br), 2843(w,br), 2198(s), 1438(s), 1314(w), 1284(s), 1250(m), 1155(m), 1035(s), 885(w), 819(s), 763(s).

Για την ένωση [45]·2MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₃₃H₃₆ClDyFe₂N₁₀O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 35.32 (35.60), H 3.23 (3.02), N 12.48 (12.14). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3600(w,br), 3515(w,br), 3030(w,br), 2830(w,br), 1600(s), 1440(s), 1300(m), 1280(s), 1295(s), 1165(s), 1030(s), 890(s), 815(s), 750(s).

Για την ένωση [46]·2MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Tb. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₃₃H₃₆ClTbFe₂N₁₀O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 35.43 (35.70), H 3.24 (3.02), N 12.52 (12.17). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3732(w,br), 3060(w,br), 2945(w,br), 1608(s), 1460(w), 1433(s), 1312(s), 1284(s), 1226(m), 1157(m), 1035(s), 887(w), 817(s), 716(s).

Για την ένωση [47]·2MeCN η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς το Ho. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₃₃H₃₆ClHoFe₂N₁₀O₁₅. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 35.24 (35.10), H 3.43 (3.22), N 12.05 (12.41). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3604(w,br), 3510(w,br), 3030(w,br), 2837(w,br), 1604(s), 1442(s), 1309(m), 1282(s), 1291(s), 1157(s), 1031(s), 889(s), 819(s), 759(s).

2.2.6 Πειραματικές πορείες που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ετερομεταλλικών (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων, που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO



Σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL που περιείχε 15mL MeCN προστέθηκαν (py)₂CO (0.11 g, 0.60 mmol) και pdH₂ (0.36 mL, 0.38 g, 5.02 mmol). Το θολό άχρωμο μείγμα αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για περίπου 15 λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκαν διαδοχικά NaOMe (0.08 g, 1.60 mmol), CoCl₂·6H₂O (0.07 g, 0.29 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.06 g, 0.13 mmol) και

MeCOONa·3H₂O (0.04 g, 0.49 mmol). Το κόκκινο διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε υπό ανάδευση για 15 λεπτά, ακολούθησε διήθηση του αιωρήματος που σχηματίστηκε και το διήθημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από αρκετές εβδομάδες σχηματίστηκαν πορτοκαλί κρύσταλλοι, κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Για την ένωση [48]·2H₂O η απόδοση ήταν ~ 26%. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₁₉₂H₁₈₄Cl₆Co₆Gd₁₂N₃₀Na₆O₉₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 33.06 (32.97), H 2.66 (2.47), N 6.02 (5.86). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3100-3400(s, br), 3000(m), 2828(m), 2434(w), 2345(w), 2247(m), 1657(w), 1610(s), 1444(s), 1384(m), 1279(s), 1231(s), 1162(m), 1093(m), 1026(s), 852(m), 771(s), 653(s), 560(m), 481(w).

Για την ένωση [49]·2H₂O η απόδοση ήταν ~ 22%. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₁₉₂H₁₈₄Cl₆Co₆Tb₁₂N₃₀Na₆O₉₂. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 32.97 (32.82), H 2.65 (2.59), N 6.01 (5.83). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3271(br), 2941(m), 2865(m), 1597(m), 1432(m), 1368(s), 1292(s), 1229(s), 1153(m), 1064(m), 1013(s), 899(w), 810(m), 772(s), 658(s), 594(w), 544(m).

[Ln₃((py)₂C(OMe)O)₂((py)₂C(OH)O)₃(N₃)₄]·MeCN

(Ln=Gd, [50]·MeCN·Dy, [51]·MeCN·Tb, [52]·MeCN)

Σε θερμαινόμενη (~50 °C) κωνική φιάλη όγκου 250 mL που περιείχε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH (10:5 mL) προστέθηκαν διαδοχικά pdH₂ (0.36 mL, 0.38 g, 5.02 mmol), NaN₃ (0.08 g, 1.23 mmol), (py)₂CO (0.11 g, 0.60 mmol) και Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.3 mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση και θέρμανση για 30 λεπτά. Το υποκίτρινο διαυγές διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου για μία ώρα, υπό μαγνητική ανάδευση. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος που σχηματίστηκε με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v). Μετά από μία εβδομάδα σχηματίστηκαν πορτοκαλί κρύσταλλοι οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος.

Για την ένωση [50]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 65% ως προς το Gd. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₅₇H₅₂Gd₃N₂₃O₁₀. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 40.49 (40.21), H 3.10 (3.36), N 19.05 (19.40). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3405(m,br), 3151(br), 2922(s), 2858(m), 2769(m), 2083(s),

1714(m), 1587(s), 1434(s), 1383(s), 1331(s), 1256(m), 1218(m), 1115(s), 1027(s), 938(m), 887(w), 823(m), 760(s), 670(s), 632(s), 518(w), 416(s).

Για την ένωση [51]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 68% ως προς το Dy. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₅₇H₅₂Dy₃N₂₃O₁₀. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 40.11 (40.51), H 3.07 (2.87), N 18.88 (18.61). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3416(m,br), 3140(br), 2916(s), 2837(m), 2759(m), 2087(s), 1705(m), 1600(s), 1442(s), 1402(s), 1350(s), 1297(m), 1205(m), 1100(s), 1034(s), 942(m), 889(w), 810(m), 744(s), 678(s), 612(s), 522(w), 415(s).

Για την ένωση [52]·MeCN η απόδοση ήταν ~ 65% ως προς το Tb. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₅₇H₅₂Tb₃N₂₃O₁₀. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 40.37(40.12), H 3.09 (2.79), N 19.00 (18.63). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3416(m,br), 3140(br), 2824(m), 2785(m), 2443(w), 2074(s), 1784(w), 1718(m), 1587(s), 1428(s), 1390(s,br), 1205(m), 1165(s), 1113(s), 1034(s), 942(m), 889(w), 810(m), 758(s), 678(s), 625(s), 534(w), 415(s).

[Fe^{III}₆Cl₈((py)₂CO₂)₃(OH)₄]·MeCN [53]·MeCN

Σε κωνική φιάλη όγκου 250 mL που περιείχε 15mL MeCN προστέθηκε FeCl₂ (0.2 g, 1.01 mmol) και το κίτρινο-καφέ διάλυμα που προέκυψε, αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 20 λεπτά υπό ήπια θέρμανση. Η θέρμανση διακόπηκε, στο διάλυμα προστέθηκε (py)₂CO (0.10 g, 0.54 mmol) και το μείγμα αντίδρασης αφέθηκε υπό μαγνητική ανάδευση για 1 ώρα. Ακολούθησε διήθηση του διαλύματος που προέκυψε με πτυχωτό ηθμό και αργή διάχυση στο διήθημα Et₂O (3:1 v/v). Μετά από δέκα μέρες σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι, οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Για την κρυσταλλογραφική μελέτη, μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό διάλυμα για την αποφυγή απώλειας διαλυτών πλέγματος. Η απόδοση ήταν ~ 60% ως προς τον Fe. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C₃₅H₃₁Fe₄₆N₇O₁₀Cl₈. Υπολογίστηκε (βρέθηκε): C 31.65 (31.58), H 2.35 (2.45), N 7.38 (7.29). *Επιλεγμένα IR δεδ. (KBr)*: $\tilde{\nu}$ = 3401(br), 3130(br), 2765(m,s), 2033(w), 1709(s), 1601(s), 1465(s), 1303(m), 1222(m), 1126(m), 1073(m), 937(w), 761(m), 694(s), 612(s), 477(s), 409(s)

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους: Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα SuperNova A – Oxford Diffraction περιθλασίμετρο ακτινών X μονοκρυστάλλων σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου). Το περιθλασίμετρο αυτό περιέχει CCD ανιχνευτή περιοχής και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) ή CuK α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Οι μονοκρυστάλλοι αφαιρέθηκαν από τη μητρικό διάλυμα με τη βοήθεια paratone-N ελαίου και μεταφέρθηκαν στο γωνιόμετρο για συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Η αρχική αξιολόγηση της ποιότητας των κρυστάλλων, ο υπολογισμός της μοναδιαίας κυψελίδας και ο προσδιορισμός της κατάλληλης στρατηγικής συλλογής των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, έγιναν με τη βοήθεια του λογισμικού CrysAlis^{pro} της Oxford Diffraction^[156]. Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό CrysAlisRED της Oxford Diffraction^[156]. Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας τα προγράμματα SIR 92^[157], SHELXT, SHELXS-97^[158], ενώ η βελτιστοποίηση των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τα προγράμματα SHELXL-97 και SHELXL-2014^[159] με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου WINGX^[160]. Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond^[161] και Mercury.

Περίθλαση ακτινών X σε σκόνη: Οι μελέτες περίθλασης ακτινών X σε σκόνη έγιναν σε περιθλασίμετρο Shimadzu 6000 Series XRD (με ακτινοβολία CuK α , $\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Η μελέτη αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας της μικροκρυσταλλικής σκόνης που απομονώθηκε. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε, με το θεωρητικά αναμενόμενο με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης.

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

Θερμοσταθμική ανάλυση: Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν με θερμοσταθμικό αναλυτή Shimadzu TGA 50. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διαδακτορική διατριβή για τη μελέτη της σταθερότητας των ενώσεων σε διάφορες θερμοκρασίες, την εύρεση της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία διατηρείται αναλλοίωτη η

δομή τους, καθώς και του αριθμού και του είδους των μορίων διαλύτη στο πλέγμα τους και τέλος για τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου της ένωσης.

Μαγνητικές μετρήσεις: Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε

- I) Μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID (MPMS-XL) στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8 -300K, από την ομάδα του Καθηγητή George Christou (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο της Φλόριδα, Αμερική). Η προσομοίωση της εξάρτησης της μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο και από τη θερμοκρασία έγινε με το υπολογιστικό πακέτο MAGNET^[162]. Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας διορθώθηκαν, όσον αφορά τις διαμαγνητικές συνεισφορές στον παραμαγνητισμό των ενώσεων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές Pascal.
- II) Μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS SQUID (DC) και μαγνητόμετρο Quantum Design PPMS (AC) του εργαστηρίου Μαγνητικών Μετρήσεων του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Η διόρθωση λόγω διαμαγνητικών επιδεκτικότητων έγινε με βάση τις σταθερές Pascal. Οι προσομοιώσεις των καμπυλών M vs H έγιναν με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος MAGPACK^[163], ^[164]

Φασματοσκοπία Mössbauer: Η λήψη των φασμάτων ⁵⁷Fe Mössbauer πραγματοποιήθηκε σε ένα συμβατικό φασματοόμετρο σταθερής επιταχύνσεως σε θερμοκρασίες που ελέγχονταν από κρυστάτη τύπου Janis (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»). Οι ισομερείς μετατοπίσεις (δ) δίνονται ως προς φύλλο μεταλλικού Fe στους 293 K. Η προσομοίωση των φασμάτων Mössbauer έγινε με τη χρήση του υπολογιστικού πακέτου WMOSS.

Άλλες μετρήσεις: Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H και N πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή Perkin-Elmer Series II CHN Analyser στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλοίωντων Mn, Co, Fe καθώς και των οξυγόνων των διάφορων υποκαταστατών επιβεβαιώθηκαν με υπολογισμούς δεσμού σθένους (Bond Valence Sum Calculations - BVS) ^[165], ^[166], ^[167].

2.4 Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα

Στους πίνακες που ακολουθούν περιλαμβάνονται πληροφορίες για τις πειραματικές συνθήκες υπό τις οποίες έλαβε χώρα η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις ενώσεις που απομονώθηκαν στην παρούσα εργασία.

ΜΑΡΙΑ ΣΑΒΒΑ

Παράμετρος	Ένωση [1]·2MeCN	Ένωση [2]·2MeCN	Ένωση [3]·2MeCN
Εμπειρικός Τύπος	C ₅₁ H ₄₆ GdMn ₃ N ₂₅ O ₁₀	C ₄₉ H ₄₂ DyMn ₃ N ₂₄ O ₁₀	C ₄₉ H ₄₃ Mn ₃ N ₂₄ O ₁₀ Tb
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1491.20	1454.39	1451.83
Θερμοκρασία (K)	100.1 K	101.1 K	100.8 K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71073 Å	0.7107 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 12.1433(5) Å, b = 13.9761(8) Å c = 20.5942(11) Å α = 99.478(5)° β = 90.377(4)° γ = 114.026(4)°	a = 18.6602(15) Å b = 12.2317(10) Å, c = 24.198(3) Å β = 94.736(9)°	a = 18.6436(8) Å b = 12.2251(7) Å, c = 24.2169(13) Å β = 94.816(5)°
Όγκος (Å ³)	3138.2(3) Å ³	5504.2(9) Å ³	5500.0(5) Å ³
Z	2	4	4
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.578 g/cm ³	1.755 g/cm ³	4.809 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.707 mm ⁻¹	2.096 mm ⁻¹	23.091 mm ⁻¹
F(000)	1492	2900	6944
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06x0.04 x 0.02mm ³	0.2 x 0.07 x 0.02 mm ³	0.2 x 0.09 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.218 - 25.000°	3.032 - 24.999°	3.133 - 24.997°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-14<=h<=14, -16<=k<=16, -22<=l<=24	-22<=h<=22, -14<=k<=14, -28<=l<=28	-22<=h<=22, -14<=k<=13, -28<=l<=28
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	25140	41090	30494
R _{int}	0.0467	0.1212	0.0613
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6%	99.8%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11016 / 0 / 813	9684 / 0 / 785	9676 / 0 / 786
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.041	1.079	1.081
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0531, wR _{obs} = 0.1377	R _{obs} = 0.0582, wR _{obs} = 0.1430	R _{obs} = 0.0418, wR _{obs} = 0.1134
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0655, wR _{all} = 0.1461	R _{all} = 0.0993, wR _{all} = 0.1905	R _{all} = 0.0597, wR _{all} = 0.1532
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	3.050 και -1.345 e·Å ⁻³	1.185 και -1.195 e·Å ⁻³	1.024 και -0.909 e·Å ⁻³

^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_o - |F_c||)/Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Παράμετρος	Ένωση [4]	Ένωση [5]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	Ένωση [6]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O
	Εμπειρικός Τύπος	C ₁₈₂ H ₁₉₈ Gd ₆ Mn ₁₄ N ₂₈ O ₈₂	C ₆₆ H ₁₃₂ Gd ₂ Mn ₂ O ₃₂
Μοριακό Βάρος (g/mol)	5750.17	1862.10	1872.60
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /c	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 18.4065(11) Å b = 29.3782(18) Å c = 44.382(2) Å β ≈ 90°	a = 24.0794(11) Å b = 18.8872(8) Å, c = 19.0371(9) Å β = 96.996(4)°	a = 24.033(5) Å b = 18.901(5) Å c = 19.038(5) Å β = 96.990(5)°
Όγκος (Å ³)	24000(2) Å ³	8593.5(7) Å ³	8584(4) Å ³
Z	4	4	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.591 g/cm ³	1.439 g/cm ³	1.449 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	17.001 mm ⁻¹	1.886 mm ⁻¹	2.084 mm ⁻¹
F(000)	11360	3848	3864
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³	0.21 x 0.07 x 0.05 mm ³	0.11 x 0.06 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.345 - 66.998°	3.32 - 25.00°	2.88 - 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=21, -34<=k<=35, -52<=l<=29	-23<=h<=28, -22<=k<=22, -22<=l<=17	-28<=h<=28, -20<=k<=22, -22<=l<=22
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	58271	18878	22544
R _{int}	0.0600	0.0367	0.0445
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	84%	99.7%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	35922 / 0 / 2792	7560 / 1 / 484	7551 / 0 / 484
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.100	1.073	1.114
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.1101, wR _{obs} = 0.2863	R _{obs} = 0.0333, wR _{obs} = 0.0776	R _{obs} = 0.0346, wR _{obs} = 0.0690
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1353, wR _{all} = 0.3187	R _{all} = 0.0445, wR _{all} = 0.0837	R _{all} = 0.0467, wR _{all} = 0.0727
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.847 και -2.536 e·Å ⁻³	0.919 και -1.095 e·Å ⁻³	0.647 και -0.718 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [7]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	Ένωση [8]	Ένωση [9]
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₆ H ₁₃₂ Ho ₂ Mn ₂ O ₃₂	C ₅₀ H ₄₂ Gd ₂ Mn ₄ N ₁₂ O ₃₂	C ₅₀ H ₅₄ Dy ₂ Mn ₄ N ₁₀ O ₂₆
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1877.46	1857.19	1755.79
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τριγωνικό	Τριγωνικό
Ομάδα Χώρου	C 2/c	R 3	R $\bar{3}$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 24.0613(11) Å b = 18.8766(8) Å c = 19.0161(8) Å β = 96.920(4)°	a = 37.2321(12) Å b = 37.2321(12) Å c = 24.4488(9) Å	a = 37.581(5) Å b = 37.581(5) Å c = 24.268(5) Å
Όγκος (Å ³)	8574.1(6) Å ³	29351.0(17) Å ³	29683(8) Å ³
Z	4	9	9
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.454 g/cm ³	0.946 g/cm ³	0.884 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.189 mm ⁻¹	1.428 mm ⁻¹	1.532 mm ⁻¹
F(000)	3872	8188	7776
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.16 x 0.09 x 0.07 mm ³	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	0.16 x 0.08 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.05 - 25.00°	2.89 - 25.00°	2.87 - 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-28<=h<=28, - 19<=k<=22, - 22<=l<=18	-44<=h<=23, - 43<=k<=44, -29<=l<=28	-43<=h<=44, - 44<=k<=34, -28<=l<=28
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	19822	20094	62897
R _{int}	0.0375	0.0350	0.0466
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.8%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7538 / 0 / 484	17199 / 25 / 882	11604 / 3 / 439
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.094	0.999	1.096
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0297, wR _{obs} = 0.0748	R _{obs} = 0.0727, wR _{obs} = 0.1887	R _{obs} = 0.0448, wR _{obs} = 0.1356
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0352, wR _{all} = 0.0774	R _{all} = 0.0825, wR _{all} = 0.2033	R _{all} = 0.0562, wR _{all} = 0.1428
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	0.736 και -1.044 e·Å ⁻³	2.206 και -0.611 e·Å ⁻³	1.007 και -0.581 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [10]	Ένωση [11]	Ένωση [12]
Εμπειρικός Τύπος	C ₅₀ H ₄₂ Mn ₄ N ₁₀ O ₂₆ Tb ₂	C ₅₄ H ₅₀ Dy ₂ Mn ₄ N ₁₂ O ₃₀	C ₄₈ H ₃₈ Gd ₂ Mn ₄ N ₁₂ O ₃₂
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1736.54	1891.82	1829.16
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	293(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	R $\bar{3}$	P 2 ₁ /n	P 2 1/n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 37.293(5) Å b = 37.293(5) Å c = 24.475(5) Å	a = 16.7857(16) Å b = 20.4275(19) Å c = 22.1167(18) Å β = 99.130(9)°	a = 10.743(5) Å b = 23.668(5) Å c = 14.565(5) Å β = 94.123(5)°
Όγκος (Å ³)	29479(8) Å ³	7487.5(12) Å ³	3694(2) Å ³
Z	9	4	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	0.880 g/cm ³	1.678 g/cm ³	1.645 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.481 mm ⁻¹	2.711 mm ⁻¹	2.519 mm ⁻¹
F(000)	7650	3720	1788
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³	0.12x 0.09 x 0.04 mm ³	0.09 x 0.08 x 0.04 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.02 - 25.00°	2.840 - 25.000°	2.93 - 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-30<=h<=44, -34<=k<=42, -16<=l<=29	-15<=h<=19, -24<=k<=24, -25<=l<=26	-12<=h<=12, -27<=k<=28, -17<=l<=17
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	21356	58548	19567
R _{int}	0.1522	0.0503	0.0588
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	98.5%	99.8%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11374 / 0 / 415	13151 / 90 / 947	6483 / 0 / 442
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.003	1.042	1.059
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0936, wR _{obs} = 0.2403	R _{obs} = 0.0363, wR _{obs} = 0.0863	R _{obs} = 0.0400, wR _{obs} = 0.0965
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1285, wR _{all} = 0.2853	R _{all} = 0.0468, wR _{all} = 0.0922	R _{all} = 0.0525, wR _{all} = 0.1020
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	2.318 και -2.872 e·Å ⁻³	1.870 και -1.421 e·Å ⁻³	1.183 και -0.704 e·Å ⁻³

^α 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(|F₀ - |F_c||)/Σ |F₀ |, ^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

Παράμετρος	Ένωση [13]·2MeOH	Ένωση [14]·2MeOH	Ένωση [15]·2MeOH
Εμπειρικός Τύπος	C ₇₂ H ₅₆ C ₁₂ Gd ₂ Mn ₄ N ₁₄ O ₃₀	C ₄₆ H ₆₈ Gd ₂ Mn ₂ N ₈ O ₂₆	C ₄₄ H ₆₈ Eu ₂ Mn ₂ N ₁₀ O ₂₆
Μοριακό Βάρος (g/mol)	2202.47	1573.46	1566.88
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Ορθορομβικό	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P n a 21	Pī	Pī
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 24.0267(9) Å b = 17.1784(4) Å c = 20.7235(6) Å	a = 10.438(2) Å b = 12.097(2) Å c = 13.302(3) Å α = 90.08(3)° β = 106.69(3)° γ = 109.33(3)°	a = 10.4542(9) Å b = 12.1286(10) Å c = 13.3543(6) Å α = 90.559(5)° β = 73.458(6)° γ = 70.503(8)°
Όγκος (Å ³)	8553.4(5) Å ³	1509.4(6) Å ³	1519.8(2) Å ³
Z	4	1	1
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.710 g/cm ³	1.731 g/cm ³	1.712 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.252 mm ⁻¹	2.664 mm ⁻¹	18.610 mm ⁻¹
F(000)	4352	786	786
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.07 x 0.04 mm ³	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³	0.07 x 0.04 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.18 - 25.00°	3.056 - 25.000°	3.476 - 66.980°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-27<=h<=28, -20<=k<=14, -16<=l<=24	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -15<=l<=15	-12<=h<=12, -13<=k<=14, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	32767	10121	9281
R _{int}	0.0521	0.0361	0.0383
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	96.6%	99.6%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	12354 / 13 / 1118	5148 / 0 / 380	5405 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.046	1.031	1.140
Τελικές ενδείξεις R	R _{obs} = 0.0538, wR _{obs} = 0.1470	R _{obs} = 0.0326, wR _{obs} = 0.0816	R _{obs} = 0.0633, wR _{obs} = 0.1938
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0609, wR _{all} = 0.1529	R _{all} = 0.0398, wR _{all} = 0.1057	R _{all} = 0.0725, wR _{all} = 0.1982
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	2.991 και -1.172 e·Å ⁻³	0.779 και -0.712 e·Å ⁻³	1.831 και -0.644 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [19]	Ένωση [20]	Ένωση [24]·2EtOH
Εμπειρικός Τύπος	C ₅₆ H ₇₆ Ho ₄ Mn ₄ N ₈ O ₃₆	C ₄₈ H ₆₂ Gd ₄ Mn ₂ N ₈ O ₃₀	C ₃₂ H ₅₂ Gd ₂ Mn ₂ N ₆ O ₂₆
Μοριακό Βάρος (g/mol)	2316.73	1969.93	1361.17
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	Pī	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 12.4387(7) Å b = 12.7338(7) Å c = 14.5879(9) Å α = 74.482(5)° β = 71.058(5)° γ = 62.836(5)°	a = 12.0691(7) Å b = 11.7228(6) Å c = 22.4104(18) Å β = 100.350(6)°	a = 16.2354(6) Å b = 13.7496(6) Å c = 21.9086(9) Å β = 100.732(3)°
Όγκος (Å ³)	1924.8(2) Å ³	3119.1(4) Å ³	4805.1(3) Å ³
Z	1	2	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.999 g/cm ³	2.097 g/cm ³	1.882 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	13.228 mm ⁻¹	4.678 mm ⁻¹	3.330 mm ⁻¹
F(000)	1124	1904	2688
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³	0.110 x 0.08 x 0.05 mm ³	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.942 - 66.995°	2.870 - 25.000°	2.882 - 24.999°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=14, -15<=k<=15, -17<=l<=17	-12<=h<=14, -10<=k<=13, -22<=l<=26	-19<=h<=18, -16<=k<=16, -23<=l<=26
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	12552	14424	28618
R _{int}	0.0407	0.0521	0.0658
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	99.9%	99.9%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	6853 / 0 / 491	5481 / 0 / 411	8452 / 0 / 615
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.990	1.043	1.085
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^β , γ	R _{obs} = 0.0444, wR _{obs} = 0.1135	R _{obs} = 0.0421, wR _{obs} = 0.0898	R _{obs} = 0.0538, wR _{obs} = 0.1344
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0539, wR _{all} = 0.1201	R _{all} = 0.0620, wR _{all} = 0.0966	R _{all} = 0.0698, wR _{all} = 0.1456
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.852 και -0.808 e·Å ⁻³	1.125 και -0.973 e·Å ⁻³	7.469 και -0.830 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [27]·4H ₂ O	Ένωση [33] _n	Ένωση [31] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₆ H ₂₂ Gd ₂ Mn ₄ N ₈ O ₂₈ ,8(O)	C ₁₁ H ₁₄ MnN ₂ O ₃ ,ClO ₄	C ₁₆ H ₁₈ GdMnN ₅ O ₁₃
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1676.88	376.63	700.54
Θερμοκρασία (K)	102.2(3) K	100.4 K	101.3(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71069 Å	0.71073 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /n	P n n m	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 11.687(5) Å b = 21.313(5) Å c = 11.966(5) Å β = 103.720(5)°	a = 16.885(2) Å b = 12.9824(15) Å c = 6.3895(7) Å	a = 11.3138(10) Å b = 15.170(3) Å c = 12.6724(13) Å β = 98.881(11)°
Όγκος (Å ³)	2895.5(19) Å ³	1400.6(3) Å ³	2148.9(5) Å ³
Z	2	4	4
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.923 g/cm ³	1.786 g/cm ³	2.165 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	3.207 mm ⁻¹	1.171 mm ⁻¹	25.290 mm ⁻¹
F(000)	1620	768	1368
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.05 x 0.02 x 0.01 mm ³	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	1.911 - 24.997°	3.138 - 24.977°	4.914 - 66.973°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-13<=h<=10, -25<=k<=21, -14<=l<=14	-20<=h<=17, -15<=k<=14, -7<=l<=7	-13<=h<=9, -16<=k<=18, -15<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	18618	4961	3763
R _{int}	0.0538	0.0391	0.0705
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	99.8%	99.9%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5097 / 0 / 389	1358 / 0 / 126	1916 / 0 / 166
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.117	1.070	1.010
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0514, wR _{obs} = 0.1424	R _{obs} = 0.0573, wR _{obs} = 0.1570	R _{obs} = 0.0488, wR _{obs} = 0.1142
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0573, wR _{all} = 0.1460	R _{all} = 0.0658, wR _{all} = 0.1637	R _{all} = 0.0585, wR _{all} = 0.1200
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.051 και -1.685 e·Å ⁻³	1.314 και -0.553 e·Å ⁻³	0.969 και -1.284 e·Å ⁻³

^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 = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

Παράμετρος	Ένωση [34]	Ένωση [35]	Ένωση [36]
Εμπειρικός Τύπος	C ₄₀ H ₅₀ ClFe ₂ GdN ₂₀ O ₅₀	C ₁₁₆ H ₉₆ C ₁₂ Dy ₂ Fe ₄ N ₁₆ O ₃₀	C ₅₈ H ₄₈ ClFe ₂ N ₈ O ₁₅ Tb
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1915.40	2813.39	1403.13
Θερμοκρασία (K)	100 K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 36.2025(13) Å b = 13.6502(5) Å c = 23.4533(7) Å β = 94.603(3)°	a = 36.119(7) Å b = 13.612(3) Å c = 23.398(5) Å β = 94.64(3)°	a = 36.2532(8) Å b = 13.6224(3) Å c = 23.4474(4) Å β = 94.717(2)°
Όγκος (Å ³)	11552.6(7) Å ³	11466(4) Å ³	11540.4(4) Å ³
Z	4	4	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.101 g/cm ³	1.630 g/cm ³	1.615 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	6.562 mm ⁻¹	11.940 mm ⁻¹	10.962 mm ⁻¹
F(000)	3852	5656	5648
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.06 x 0.02 mm ³	0.09 x 0.08 x 0.06 mm ³	0.11 x 0.09 x 0.07 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.462 - 74.128°	3.471 - 66.997°	3.783 - 66.999°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-28<=h<=44, -14<=k<=16, -29<=l<=27	-37<=h<=43, -16<=k<=16, -27<=l<=27	-43<=h<=43, -16<=k<=16, -22<=l<=27
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	22561	22200	21097
R _{int}	0.0435	0.0321	0.0317
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.8%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11377 / 0 / 767	10181 / 0 / 767	10258 / 0 / 767
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.050	1.038	0.979
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0510, wR _{obs} = 0.1404	R _{obs} = 0.0389, wR _{obs} = 0.1030	R _{obs} = 0.0395, wR _{obs} = 0.1119
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0638, wR _{all} = 0.1563	R _{all} = 0.0482, wR _{all} = 0.1083	R _{all} = 0.0457, wR _{all} = 0.1174
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.357 και -1.180 e·Å ⁻³	0.913 και -0.886 e·Å ⁻³	0.889 και -1.217 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [37]	Ένωση [39]	Ένωση [38]
Εμπειρικός Τύπος	C ₅₈ H ₄₈ ClFe ₂ HoN ₈ O ₁₅	C ₉₉ H ₇₉ Cl ₂ Fe ₄ N ₁₂ O ₂₉ Y ₂	C ₁₀₅ H ₈₇ Cl ₂ Fe ₄ La ₂ N ₁₀ O ₃₃
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1409.13	2372.86	2588.96
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	1.54184 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 36.1620(12) Å b = 13.6340(5) Å c = 23.3820(6) Å β = 94.710(3)°	a = 11.5622(3) Å b = 40.4908(17) Å c = 21.2561(5) Å β = 102.148(3)°	a = 18.7989(4) Å° b = 24.4609(5) Å c = 46.4992(11) Å β = 93.444(2)°
Όγκος (Å ³)	11489.2(6) Å ³	9728.5(5) Å ³	21343.5(8) Å ³
Z	8	4	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.629 g/cm ³	1.621 g/cm ³	1.611 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	7.529 mm ⁻¹	7.439 mm ⁻¹	1.449 mm ⁻¹
F(000)	5664	4824	10424
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.06 x 0.04 mm ³	0.09 x 0.06 x 0.05 mm ³	0.14 x 0.13 x 0.05 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.466 - 66.997°	3.905 - 67.000°	3.205 - 25.000°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-42<=h<=43, - 16<=k<=15, - 27<=l<=19	-13<=h<=13, - 48<=k<=45, - 23<=l<=25	-22<=h<=22, - 29<=k<=28, - 32<=l<=55
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	20926	36528	125720
R _{int}	0.0377	0.0453	0.0731
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.7%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	10214 / 0 / 767	17313 / 0 / 1339	37519 / 0 / 2813
Goodness-of-fit on F ² ^α	0.978	0.985	1.023
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0467, wR _{obs} = 0.1237	R _{obs} = 0.0536, wR _{obs} = 0.1361	R _{obs} = 0.1116, wR _{obs} = 0.2870
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0620, wR _{all} = 0.1325	R _{all} = 0.0719, wR _{all} = 0.1468	R _{all} = 0.1470, wR _{all} = 0.3184
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	0.828 και -1.091 e·Å ⁻³	0.966 και -1.434 e·Å ⁻³	9.701 και -3.121 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [40]	Ένωση [42]	Ένωση [44]-2MeCN
Εμπειρικός Τύπος	C ₄₂ H ₄₅ Fe ₃ GdN ₂₇ O ₉	C ₄₂ H ₄₅ Fe ₃ N ₂₇ O ₉ Tb	C ₃₉ H ₃₈ ClFe ₂ GdN ₁₁ O ₁₅
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1315.54	1398.52	1205.21
Θερμοκρασία (K)	105.5(8) K	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	0.71073 Å	1.54184 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Κυβικό	Κυβικό	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	I -4 3 d	I -4 3 d	Pī
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 30.2384(3) Å	a = 30.2672(3) Å	a = 11.9686(6) Å b = 13.3203(5) Å c = 17.3786(6) Å α = 71.589(3)° β = 70.138(4)° γ = 63.423(4)°
Όγκος (Å ³)	27648.8(8) Å ³	27727.9(8) Å ³	2285.81(19) Å ³
Z	16	16	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.106 g/cm ³	1.340 g/cm ³	1.751 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.427 mm ⁻¹	10.382 mm ⁻¹	2.199 mm ⁻¹
F(000)	9128	11216	1204
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.03 x 0.02 mm ³	0.10 x 0.08 x 0.03 mm ³	0.09 x 0.07 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.301 - 24.988°	3.577 - 66.995°	3.084 - 24.999°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-33<=h<=35, -35<=k<=30, -35<=l<=20	-32<=h<=33, -10<=k<=32, -22<=l<=35	-12<=h<=14, -14<=k<=15, -20<=l<=18
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	50696	8432	9010
R _{int}	0.0724	0.0560	0.0265
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	97.2%	75.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4049 / 0 / 247	3248 / 6 / 247	6104 / 0 / 624
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.033	1.665	1.028
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0295, wR _{obs} = 0.0699	R _{obs} = 0.1125, wR _{obs} = 0.3060	R _{obs} = 0.0410, wR _{obs} = 0.1159
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0332, wR _{all} = 0.0712	R _{all} = 0.1584, wR _{all} = 0.3915	R _{all} = 0.0431, wR _{all} = 0.1181
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	0.276 και -0.281 e ⁻ Å ⁻³	1.802 και -2.204 e ⁻ Å ⁻³	2.146 και -1.393 e ⁻ Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [48]·2H ₂ O	Ένωση [50]·MeCN	Ένωση [51]·MeCN
Εμπειρικός Τύπος	C ₁₉₂ H ₁₇₄ C ₁₆ Co ₆ Gd ₁₂ N ₃₀ Na ₆ O ₉₄	C ₅₉ H ₄₆ Gd ₃ N ₂₃ O ₁₀	C ₅₇ H ₄₆ Dy ₃ N ₂₂ O ₁₃
Μοριακό Βάρος (g/mol)	6996.82	1734.66	1734.66
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	99.9(2) K	100.2(3) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /n	Pī	Pī
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 23.2896(4) Å b = 24.3320(4) Å c = 23.7823(6) Å β = 99.940(2)°	a = 11.8878(4) Å b = 15.5711(6) Å c = 18.6361(6) Å α = 96.058(3)° β = 97.614(3)° γ = 105.571(3)°	a = 11.8828(4) Å b = 15.7389(9) Å c = 18.6733(8) Å α = 95.121(4)° β = 98.107(3)° γ = 105.449(4)°
Όγκος (Å ³)	13274.7(5) Å ³	3257.6(2) Å ³	3302.9(3) Å ³
Z	2	2	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.750 g/cm ³	1.742 g/cm ³	1.745 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	23.260 mm ⁻¹	20.098 mm ⁻¹	18.530 mm ⁻¹
F(000)	6772	1666	1690
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.12 x 0.09 x 0.06 mm ³	0.06 x 0.05 x 0.02 mm ³	0.08 x 0.05 x 0.04 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.439 - 67.000°	3.550 - 67.000°	3.546 - 67.000°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-26<=h<=27, -29<=k<=12, -28<=l<=27	-14<=h<=9, -17<=k<=18, -22<=l<=21	-11<=h<=14, -18<=k<=18, -22<=l<=22
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	51955	21820	21777
R _{int}	0.0686	0.0335	0.0531
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	99.9%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	23643 / 134 / 1550	11608 / 0 / 856	11769 / 0 / 851
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.966	1.063	0.957
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0751, wR _{obs} = 0.1911	R _{obs} = 0.0583, wR _{obs} = 0.1718	R _{obs} = 0.0654, wR _{obs} = 0.1852
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0957, wR _{all} = 0.2063	R _{all} = 0.0718, wR _{all} = 0.1806	R _{all} = 0.0983, wR _{all} = 0.2087
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	2.585 και -1.828 e·Å ⁻³	2.716 και -1.357 e·Å ⁻³	2.566 και -1.658 e·Å ⁻³

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

Παράμετρος	Ένωση [52]·MeCN	Ένωση [53]·MeCN
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₁ H ₄₆ N ₂₄ O ₁₀ Tb ₃	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₈ Fe ₆ N ₇ O ₁₀
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1752.01	1321.31
Θερμοκρασία (K)	100.05(10) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 11.8867(5) Å b = 15.6036(11) Å c = 18.7260(10) Å α = 95.866(5)° β = 98.050(4)° γ = 105.351(5)°	a = 11.1970(4) Å b = 32.5190(15) Å c = 15.4361(7) Å β = 108.849(4)°
Όγκος (Å ³)	3280.8(3) Å ³	5319.1(4) Å ³
Z	2	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.293 g/cm ³	1.650 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	16.001 mm ⁻¹	2.049 mm ⁻¹
F(000)	1210	2620
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.04 x 0.04 x 0.04 mm ³	0.08 x 0.05 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.540 - 66.998°	3.302 -t 25.000°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-14<=h<=9, -18<=k<=18, -22<=l<=22	-12<=h<=13, -37<=k<=38, -17<=l<=18
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	20963	24912
R _{int}	0.0843	0.0365
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11682 / 18 / 883	9344 / 0 / 580
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.931	1.043
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0647, wR _{obs} = 0.1648	R _{obs} = 0.0778, wR _{obs} = 0.2240
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1174, wR _{all} = 0.1961	R _{all} = 0.0885, wR _{all} = 0.2320
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	2.897 και -1.101 e·Å ⁻³	6.379 και -1.052 e·Å ⁻³

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση

3.1.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, βασικός στόχος της συγκεκριμένης διατριβής είναι η σύνθεση και χαρακτηρισμός ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων που βασίζονται σε πολυόλες και/ή παράγωγα της δι-2-πυριδυλο κετόνης (*Σχήμα 1.5-9*). Η στόχευση σε ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες έγινε προκειμένου να επιτευχθεί ο συνδυασμός των υψηλών τιμών σπιν που εμφανίζονται σε ενώσεις συγκεκριμένων 3d και 4f μεταλλοϊόντων με τις υψηλές τιμές αρνητικής μαγνητοανισοτροπίας που εμφανίζονται σε ενώσεις κυρίως κάποιων ιόντων λανθανιδών. Αυτός ο συνδυασμός αποτελεί βασική προϋπόθεση ώστε μία ένωση να συμπεριφέρεται ως μαγνήτης μοναδικού μορίου. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκαν αντιδράσεις ενώσεων πηγών 3d και 4f ιόντων με υποκαταστάτες όπως η $(py)_2CO$, οι διόλες pdH_2 και $bdeaH_2$, οι πυριδινο-αλκοόλες 2-hmpH, $mpyrdH_2$ και $pyrdH_2$ καθώς και με συνδυασμό υποκαταστατών. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός υποκαταστατών στο μείγμα αντίδρασης, αυτός περιλάμβανε τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$ μαζί με διάφορες πολυόλες.

Ο βασικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι η $(py)_2CO$, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως κυρίως για την απομόνωση ομομεταλλικών 3d πλειάδων κι έχει οδηγήσει σε πληθώρα νέων ενώσεων. Παρόλα αυτά, υπάρχουν μόλις 19 παραδείγματα ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων με ενταγμένο τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$ (*πίνακας 1.5-1*). Από την άλλη πλευρά, οι πολυόλες έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων κι έχουν οδηγήσει σε πολλές νέες ενώσεις, κάποιες από τις οποίες εμφανίζουν υψηλή πυρηνικότητα και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Μάλιστα, έχει διαπιστωθεί η ικανότητά τους να συνδυάζονται με ιδιαίτερη επιτυχία με άλλους χηλικούς υποκαταστάτες οδηγώντας σε ενώσεις με πρωτότυπες δομές και ιδιότητες.^{[7], [8], [9]} Εντούτοις, δεν υπάρχουν ετερομεταλλικές πλειάδες με κάποιους από αυτούς τους υποκαταστάτες, ενώ με κάποιους άλλους υπάρχουν μόλις ελάχιστα παραδείγματα. Συνεπώς, παρότι μελετήθηκαν αντιδράσεις υποκαταστατών με πλούσια χημεία ένταξης, στη συγκεκριμένη περιοχή η έκταση της υφιστάμενης βιβλιογραφίας είναι σχετικά περιορισμένη.

Για την απομόνωση των νέων ενώσεων, γενικά ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία ενός βήματος (“one-pot” procedure) που περιγράφηκε αναλυτικά στην εισαγωγή (**παράγραφος 1.4.2**) και συνοπτικά περιλαμβάνει αυτο-οργάνωση (self-assembly) των 3d και 4f μεταλλοϊόντων μέσω ένταξής τους με τους χηλικούς υποκαταστάτες που βρίσκονται στο μείγμα αντίδρασης οδηγώντας έτσι σε ετερομεταλλικές πλειάδες. Παρόλα αυτά, οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των νέων ενώσεων έχουν αρκετά πρωτότυπα στοιχεία. Ανάμεσα σε αυτά περιλαμβάνεται η χρήση υποκαταστατών, των οποίων η χημεία ένταξης είναι τελείως άγνωστη, όπως για παράδειγμα οι διόλες mpyrdH_2 και pyrdH_2 , καθώς και νέων συνθετικών μεθόδων, όπως είναι η χρήση του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ σε συνδυασμό με πολυόλες. Σημειώνεται ότι αντιδράσεις που περιλαμβάνουν συνδυασμό χηλικών υποκαταστατών χρησιμοποιούνται αρκετά τα τελευταία χρόνια κι έχουν οδηγήσει σε εντυπωσιακές ενώσεις, όπως είναι για παράδειγμα η $[\text{Ni}_{64}\text{RE}_{96}(\mu_3\text{-OH})_{156}(\text{IDA})_{66}(\text{DMPA})_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{48}(\text{NO}_3)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{64}]\text{Cl}_{24} \cdot x\text{CH}_3\text{OH} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (RE= Gd, $x=35, y=120$; Dy, $x=30, y=80$; Y, $x=8, y=90$) όπου IDA=ιμινοδιοξικό οξύ και DMPA= 2,2 διμεθυλο προπιονικό οξύ.^[168] Οι διαφορετικοί τρόποι ένταξης του κάθε υποκαταστάτη που περιέχει περισσότερα από ένα άτομα δότες, μπορούν να οδηγήσουν σε πληθώρα νέων ενώσεων. Αυτή η ποικιλία διαφορετικών τρόπων ένταξης οφείλεται στο γεγονός ότι οι χηλικοί υποκαταστάτες της συγκεκριμένης εργασίας και, ποιο συγκεκριμένα, οι άλκοξυ ομάδες τους έχουν σημαντική γεφυρωτική ικανότητα με αποτέλεσμα να συνδέουν μεγάλο αριθμό μεταλλοϊόντων και να εντάσσονται με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους. Επιπρόσθετα, έχουν και διαφορετικά άτομα δότες (N και άλκοξυ O) κι έτσι είναι ικανοί να σταθεροποιήσουν μεταλλοϊόντα με διαφορετικές σκληρότητες. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, μελετήθηκαν συνδυασμοί υποκαταστατών, οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ελάχιστα ή καθόλου στο παρελθόν για τη σύνθεση ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών πλειάδων. Για παράδειγμα, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση ένωσης από το συνδυασμό των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}/\text{pdH}_2$ και $(\text{py})_2\text{CO}/\text{bdeaH}_2$, ενώ υπάρχουν μόλις τέσσερα παραδείγματα ομομεταλλικών ενώσεων που έχουν προκύψει από το συνδυασμό $(\text{py})_2\text{CO}/2\text{-hmpH}$ (3 ενώσεις Mn και 1 ένωση Ni) και καμία ετερομεταλλική ένωση. Ως εκ τούτου, οι ενώσεις που απομονώθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της διατριβής συμβάλλουν σημαντικά στην καλύτερη κατανόηση της χημείας ένταξης τόσο των μικτών συστημάτων 3d/4f με ένα συγκεκριμένο υποκαταστάτη όσο και με συνδυασμό υποκαταστατών.

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι λόγω της πολυπλοκότητας των συγκεκριμένων αντιδράσεων, αυτές οδηγούν σε χημικές ισορροπίες που περιλαμβάνουν μείγματα προϊόντων. Η απομόνωση ενός από τα προϊόντα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η σχετική σταθερότητα των προϊόντων, η κινητική κρυστάλλωσης τους, οι σχετικές διαλυτότητες τους, κλπ. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρές μεταβολές στις συνθήκες αντίδρασης στα εν λόγω συστήματα, να οδηγούν σε μετατόπιση της ισορροπίας προς το ένα ή το άλλο προϊόν και τελικά στην απομόνωση διαφορετικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, μελετήθηκαν συστηματικά όλες οι συνθετικές παράμετροι και γενικά οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταυτότητα του προϊόντος, όπως η θερμοκρασία, οι διαλύτες, οι βάσεις, ο χρόνος αντίδρασης, η χρήση βοηθητικών υποκαταστατών (καρβοξυλικοί, N_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, κλπ), η αναλογία των αντιδρώντων, καθώς και η πηγή των 3d και 4f ιόντων. Αναφορικά με τις ενώσεις πηγές μεταλλοϊόντων χρησιμοποιήθηκαν διάφορα άλατα μεταλλοϊόντων M^{n+}X_n (π.χ. MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{PhCO}_2)_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, CoCl_2 , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, LnCl_3 , $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$), καθώς επίσης και διάφορες προσχηματισμένες πλειάδες (κυρίως του Mn^{n+} και του Fe^{n+}). Επίσης, προστέθηκαν διάφορα οξειδωτικά (π.χ. MnO_4^- , H_2O_2) στις αντιδράσεις, με σκοπό να οξειδωθούν τα μεταλλικά κέντρα σε πιο υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες, όπου αυτό είναι επιθυμητό (π.χ. στην περίπτωση του μαγγανίου και συγκεκριμένα κυρίως μαζί με ενώσεις πηγές Mn^{II}). Η απομόνωση κάθε νέας πλειάδας, συνοδεύεται από επιπρόσθετες ελεγχόμενες τροποποιήσεις του μείγματος αντίδρασης που περιλάμβανε μεταβολή ενός και μόνο παράγοντα κάθε φορά έτσι ώστε να μελετηθεί πλήρως το κάθε σύστημα αντιδράσεων. Έτσι, ακολουθώντας αυτή τη στρατηγική πραγματοποιήθηκε μία πληθώρα αντιδράσεων με στόχο τη συστηματική μελέτη των παραπάνω συνθετικών παραμέτρων που οδήγησαν σε πενήντα τρεις (53) ενώσεις οι οποίες θα συζητηθούν αναλυτικά στη συνέχεια. Επιπρόσθετα, σε κάθε πειραματική διαδικασία που οδήγησε στη σύνθεση μιας νέας ετερομεταλλικής 3d/4f ή ομομεταλλικής 4f ένωσης, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια σύνθεσης των ανάλογων ενώσεων με διαφορετικό λανθανιδικό ιόν.

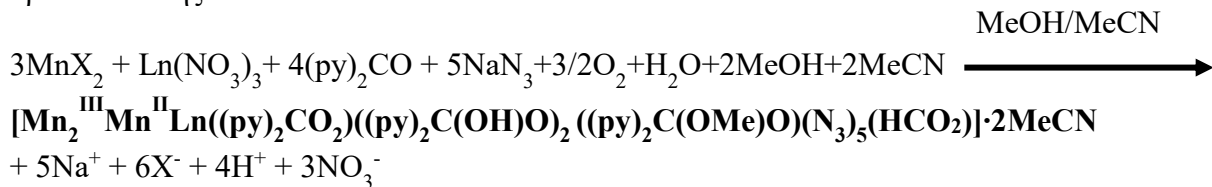
Μία από τις πρώτες συνθετικές μεθόδους που ακολουθήθηκε, περιλαμβάνει τη μελέτη αντιδράσεων αλάτων ή προσχηματισμένων ενώσεων του Mn^{n+} με άλατα Ln^{3+} παρουσία ενός μόνο υποκαταστάτη και συγκεκριμένα $(\text{py})_2\text{CO}$ ή pdH_2 . Απομονώθηκαν 13 νέες ενώσεις (ενώσεις **[1]**·2MeCN - **[13]**) κάποιες από τις οποίες έχουν ανάλογες δομές που διαφέρουν κυρίως στο είδος του λανθανιδικού ιόντος. Παρότι από τη μέθοδο αυτή απομονώθηκαν νέες ενώσεις, υπήρξε δυστοκία στην απομόνωση άλλων ενώσεων, καθώς οι αντιδράσεις αυτές συχνά

οδηγούσαν σε γνωστές ομομεταλλικές ενώσεις του Mn με κάποιον από τους δύο παραπάνω υποκαταστάτες. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος αυτή τροποποιήθηκε προς την κατεύθυνση της μελέτης αντιδράσεων πρόδρομων ενώσεων Mn^{n+} και Ln^{3+} με συνδυασμό των υποκαταστατών $(py)_2CO$ και αμινοαλκοολών. Από την προσπάθεια αυτή απομονώθηκαν άλλες 4 οικογένειες ετερομεταλλικών πλειάδων δηλαδή συνολικά 10 νέες ενώσεις, συμπεριλαμβανόμενων και των ανάλογων ενώσεων που περιέχουν διαφορετικά ιόντα λανθανιδών (ενώσεις [14]·2MeOH - [23]). Πέραν όμως από τη χρήση συνδυασμού υποκαταστατών, επιλέχθηκε να μελετηθεί και η χρήση νέων διολών, με άγνωστη χημεία ένταξης, και συγκεκριμένα των $pyrdH_2$ και $mipyrdH_2$ στη χημεία ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν 3 οικογένειες ετερομεταλλικών ενώσεων και μία ομομεταλλική (Mn) αλυσίδα (ενώσεις [24]·2EtOH - [33]_n). Η εργασία αυτή επεκτάθηκε και σε άλλα 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης και συγκεκριμένα μελετήθηκαν αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Fe^{n+} και Ln^{3+} με τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$. Σημειώνεται ότι, με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (Cambridge Structural Database), διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μόνο μία ένωση $Fe/Ln-(py)_2CO$ στη βιβλιογραφία και συγκεκριμένα η $[Fe_2^{II}Gd^{III}((py)_2CO(OEt))_4(NO_3)(H_2O)][Gd(NO_3)_5]_{0.5}(ClO_4)$.^[117] Από τις αντιδράσεις αυτές προέκυψαν ακόμη 10 νέες ετερομεταλλικές πλειάδες Fe/Ln με τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$ (ενώσεις [34]·MeCN - [43]). Η αναμενόμενη επέκταση των παραπάνω αντιδράσεων περιλάμβανε και χρήση συνδυασμού υποκαταστατών στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων. Σε αυτό το πλαίσιο μελετήθηκαν αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Fe^{n+} και Ln^{3+} με το συνδυασμό υποκαταστατών $(py)_2CO/2-hmpH$, οι οποίες οδήγησαν στην απομόνωση 4 νέων ανάλογων δομών (ενώσεις [44]·2MeCN - [47]·2MeCN). Τέλος, η χρήση του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων επεκτάθηκε και στη μελέτη αντιδράσεων Co/4f πρόδρομων ενώσεων με αυτό τον υποκαταστάτη από τις οποίες προέκυψε μία ακόμη οικογένεια ετερομεταλλικών ενώσεων (ενώσεις [48]·2H₂O - [49]·2H₂O). Επιπλέον, απομονώθηκαν και 4 νέες ομομεταλλικές Fe^{3+} ή Ln^{3+} ενώσεις, που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ (ενώσεις [50]·MeCN - [53]·MeCN). Στη συνέχεια θα συζητηθεί λεπτομερώς η σύνθεση των παραπάνω ενώσεων.

3.1.2 Σύνθεση νέων Mn/4f ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO ή την rdH₂

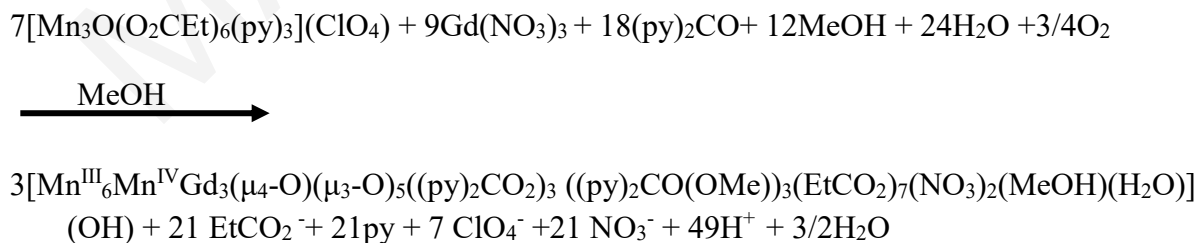
Αυτή η γενική μέθοδος σύνθεσης ετερομεταλλικών Mn/Ln ενώσεων βασίζεται σε αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων 3d και 4f μεταλλοϊόντων, παρουσία ενός μόνο χηλικού υποκαταστάτη και συγκεκριμένα του (py)₂CO ή της rdH₂. Αν και η χημεία ένταξης της rdH₂ έχει μελετηθεί συστηματικά και έχουν απομονωθεί πολλές ομομεταλλικές 3d αλλά και ετερομεταλλικές Mn/3d ενώσεις, δεν υπάρχουν καθόλου 3d/4f ενώσεις με αυτό τον υποκαταστάτη. Η πρώτη ένωση που απομονώθηκε από αυτή τη μελέτη είναι η **[Mn^{III}₂Mn^{II}Gd((py)₂CO₂)((py)₂C(OH)O)((py)₂C(OCH₃)O)₂(N₃)₅(HCO₂)]·2MeCN** [1]·2MeCN, η οποία προέκυψε από την αντίδραση MnCl₂·4H₂O με Gd(NO₃)₃·6H₂O, (py)₂CO, παρουσία NaOMe και NaN₃ σε αναλογία ~1.2 : 1 : 2.2 : 1.2 : 0.9 σε μείγμα διαλυτών MeOH/MeCN σε απόδοση 55%. Η ένωση NaOMe χρησιμοποιήθηκε ως βάση για να υποβοηθήσει την οξείδωση του Mn^{II} και το άλας NaN₃ ήταν η πηγή των ιόντων N₃⁻, που εντάσσονται στην [1]·2MeCN. Τα αντίστοιχα ανάλογα της ένωσης [1]·2MeCN με χρήση διαφορετικών λανθανιδικών ιόντων, δεν ήταν κατορθωτό να απομονωθούν με την ίδια πειραματική διαδικασία· για το λόγο αυτό έγιναν ελεγχόμενες τροποποιήσεις στην πειραματική πορεία. Τελικώς, έγινε εφικτή η απομόνωση των αναλόγων της [1]·2MeCN αλλάζοντας την πρόδρομη ένωση Mn, και, συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας MnBr₂·4H₂O αντί MnCl₂·4H₂O, και ελαφρώς την αναλογία των αντιδρώντων. Έτσι, η αντίδραση MnBr₂·4H₂O με Gd(NO₃)₃·6H₂O, (py)₂CO, NaOMe και NaN₃ σε αναλογία ~1 : 1 : 2 : 1.1 : 0.8 σε μείγμα διαλυτών MeOH/MeCN οδήγησε στις ενώσεις **[Mn^{III}₂Mn^{II}Ln((py)₂CO₂)((py)₂C(OH)O)((py)₂C(OCH₃)O)₂(N₃)₅(HCO₂)]·2MeCN** (Ln=Dy, [2]·2MeCN·Tb, [3]·2MeCN) σε απόδοση 59% και 64% αντίστοιχα. Η σύνθεση των ενώσεων [1]·2MeCN-[3]·2MeCN περιγράφεται από τη στοιχειομετρική **εξίσωση 3.1** όπου MnX₂= MnCl₂·4H₂O [1]·2MeCN και MnBr₂·4H₂O για τις [2]·2MeCN και [3]·2MeCN. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις που αναγράφονται στο κεφάλαιο αυτό είναι στοιχειομετρικές εξισώσεις των αντιδράσεων σύνθεσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι αντιδράσεις αυτές είναι πολύπλοκες και συνήθως οδηγούν στο σχηματισμό αρκετών προϊόντων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία στο διάλυμα. Συνεπώς, τα προϊόντα που αναγράφονται στις στοιχειομετρικές εξισώσεις δεν σχετίζονται με τα προϊόντα που παράγονται στην πραγματικότητα από τις διάφορες αντιδράσεις και είναι ενδεικτικά, χωρίς να υπονοούν τη γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης ή των προϊόντων που σχηματίζονται από αυτήν. Η

ένωση που τελικά θα καταβυθιστεί και θα απομονωθεί εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων που σχετίζονται με τις σχετικές διαλυτότητες των διαφόρων προϊόντων, κινητικές κρυστάλλωσης κτλ.



Εξίσωση 3.1

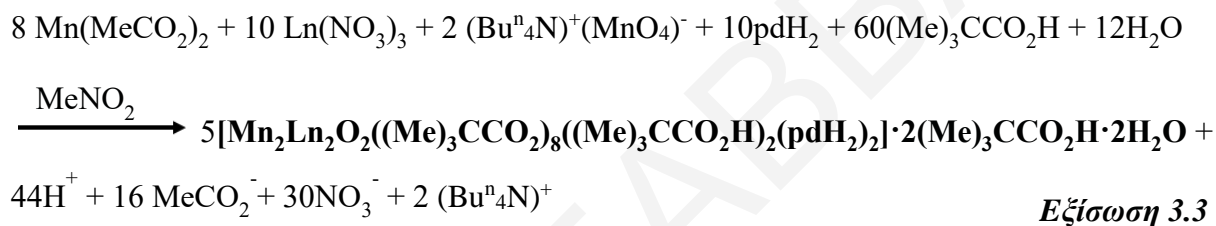
Περαιτέρω διερεύνηση της συγκεκριμένης συνθετικής μεθόδου περιλάμβανε χρήση της προσχηματισμένης πλειάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ ως πρόδρομη ένωση Mn και την απουσία βάσης από το μείγμα αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο, έγινε κατορθωτή η απομόνωση μιας ακόμη πρωτότυπης ετερομεταλλικής πλειάδας με μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Gd}_3(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})_5((\text{py})_2\text{CO}_2)_3((\text{py})_2\text{CO}(\text{OMe}))_3(\text{EtCO}_2)_7(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OH})$ [4]. Συγκεκριμένα, η αντίδραση της πλειάδας $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CEt})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$ με $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ και $(\text{py})_2\text{CO}$ σε διαλύτη MeOH και αναλογία 1 : 1 : 3.7 οδήγησε στην ένωση [4] σε μικρή απόδοση, ~10% ως προς το Mn. Παρότι έγινε μεγάλη προσπάθεια προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης, αυτό δεν υπήρξε εφικτόν. Σημειώνεται, όμως, ότι παρά τη μικρή απόδοση της αντίδρασης η σύνθεση της ένωσης [4] από αυτή την αντίδραση ήταν επαναλήψιμη. Επίσης, έγιναν προσπάθειες απομόνωσης των ανάλογων δομών με άλλα λανθανιδικά ιόντα, όμως δεν ήταν δυνατή η απομόνωσή τους, καθώς η αντίδραση αυτή και άλλες που περιλάμβαναν ελεγχόμενες τροποποιήσεις της οδήγησαν σε μικροκρυσταλλικές σκόρες που δεν έγινε εφικτή η περαιτέρω μελέτη τους. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδήγησε στην ένωση [4] περιγράφεται από την *εξίσωση 3.2*.



Εξίσωση 3.2

Παράλληλα, έγιναν προσπάθειες απομόνωσης ετερομεταλλικών Mn/4f πλειάδων και με τον υποκαταστάτη H_2pd , ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως από την ερευνητική ομάδα του Δρ.

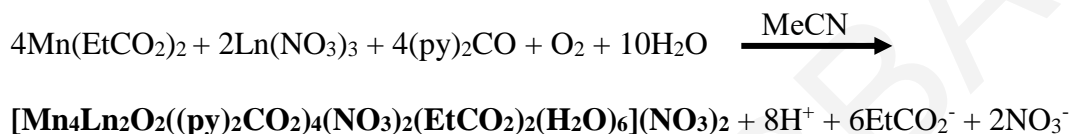
Τασιόπουλου για τη σύνθεση ομομεταλλικών πλειάδων Mn και ετερομεταλλικών Mn/3d ενώσεων. Η χρήση αυτού του υποκαταστάτη στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων οδήγησε στη σύνθεση μίας νέας οικογένειας ενώσεων με γενικό τύπο $[Mn_2Ln_2O_2((Me)_3CCO_2)_8((Me)_3CCO_2H)_2(pdH_2)_2] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ (Ln=Dy, [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O· Gd, [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O· Ho, [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O). Έτσι, η αντίδραση του [Mn(MeCO₂)₂·4H₂O] με [Ln(NO₃)₃·6H₂O] (όπου Ln = Dy, Gd, Ho), pdH₂, (Me)₃CCO₂H και (Buⁿ₄N)⁺(MnO₄)⁻ σε αναλογία ~1 : 1 : 10 : 8.2 : 0.3 σε διαλύτη MeNO₂, οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O - [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O σε αποδόσεις 57% - 60% ως προς το ιόν Ln³⁺. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων αυτών συνοψίζεται στην **εξίσωση 3.3**.



Μετά την απομόνωση των ενώσεων [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O - [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O μελετήθηκαν λεπτομερώς όλες οι συνθετικές παράμετροι που επηρεάζουν την ταυτότητα του προϊόντος. Παρά τη μεγάλη προσπάθεια που έγινε, δεν κατέστη εφικτή η σύνθεση νέων ενώσεων, καθώς απομονώθηκαν είτε μικροκρυσταλλικές σκόνες που δεν ήταν δυνατόν να χαρακτηριστούν περαιτέρω είτε κρυστάλλωναν γνωστές ομομεταλλικές ενώσεις του Mn.

Επέκταση αυτής της συνθετικής μεθόδου που οδήγησε είτε σε ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f-pdH₂ και Mn/4f- παράγωγα του (py)₂CO περιλάμβανε τη χρήση συνδυασμού pdH₂ και (py)₂CO σε αντιδράσεις με πρόδρομες ενώσεις Mn και 4f ιόντων. Γενικά, ο συνδυασμός της pdH₂ με άλλους χηλικούς υποκαταστάτες με πλούσια χημεία ένταξης, όπως διάφορες φαινολικές οξίμες σε αντιδράσεις με πρόδρομες ενώσεις Mn, έχουν μελετηθεί από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου κι έχουν οδηγήσει σε ομομεταλλικές ενώσεις με πρωτότυπες δομές και μαγνητικές ιδιότητες.^{[7], [8], [9]} Για το λόγο αυτό, θεωρήθηκε ότι ο συνδυασμός της pdH₂ με τον (py)₂CO στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων θα μπορούσε να οδηγήσει σε πρωτότυπες ετερομεταλλικές ενώσεις. Από τη συνθετική αυτή μέθοδο απομονώθηκε μία νέα οικογένεια Mn/Ln ενώσεων (ενώσεις [8]-[13]) με δομικό πυρήνα τύπου «σταυρού» που εμφανίζεται πρώτη φορά στη βιβλιογραφία των ετερομεταλλικών πλειάδων.^[169] Συγκεκριμένα, η αντίδραση Ln(NO₃)₃·6H₂O, Mn(EtCO₂)₂·2H₂O, (py)₂CO και NEt₃ παρουσία pdH₂ σε αναλογία ~1 : 1.1 :

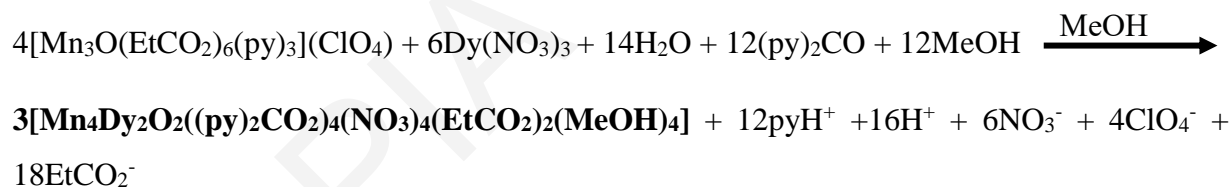
0.5 : 2.7 : 4.2 σε διαλύτη MeCN οδήγησε στην απομόνωση σκούρων πορτοκαλί κρυστάλλων της οικογένειας ενώσεων με γενικό τύπο $[\text{Mn}_4\text{Ln}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{EtCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ (Ln = Gd, [8]· Dy, [9]· Tb, [10]). Σημειώνεται ότι, παρότι η H_2pd δεν εμφανίζεται στο τελικό προϊόν, η παρουσία της στο μείγμα αντίδρασης είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των [8] - [10], αφού αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την χρήση της δεν οδήγησαν στην απομόνωση των [8] - [10] αλλά σε ένα άμορφο στερεό που δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστεί περαιτέρω. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [8] - [10] συνοψίζεται στην εξίσωση 3.4.



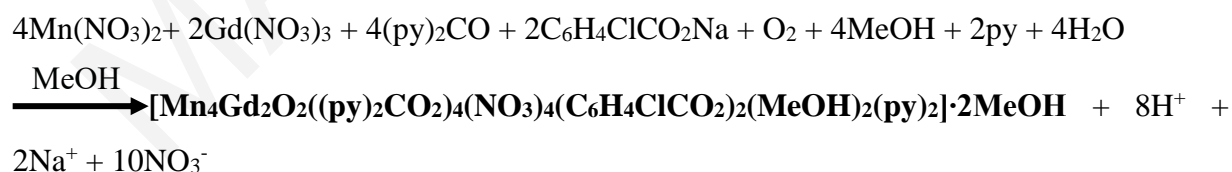
Εξίσωση 3.4

Μετά από την αρχική απομόνωση και χαρακτηρισμό των ενώσεων [8] – [10], το συγκεκριμένο σύστημα αντίδρασης μελετήθηκε σε βάθος. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αντιδράσεις με διαφορετικές πηγές μεταλλοϊόντων Mn, καθώς επίσης και με μια σειρά καρβοξυλικών υποκαταστατών RCOOH (R = CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, κλπ). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν και άλλες διόλες αντί της pdH_2 . Παρότι αυτές οι ενώσεις με μία αυστηρή προσέγγιση δε θα έπρεπε να συμπεριληφθούν σε αυτή την παράγραφο, τελικά κρίθηκε σκόπιμο να γίνει κάτι τέτοιο, καθώς οι ενώσεις που προέκυψαν έχουν τον ίδιο δομικό πυρήνα με αυτό των [8] – [10] και, επιπλέον, δεν εντάσσεται σε καμία περίπτωση η διόλη στο προϊόν. Αυτή η μελέτη οδήγησε στις ενώσεις $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{EtCO}_2)_2(\text{MeOH})_4]$ [11], $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2)_2(\text{MeOH})_2(\text{py})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ [12]·2MeOH και $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ [13], που όπως προαναφέρθηκε έχουν τον ίδιο δομικό πυρήνα με τις [8] – [10]. Συγκεκριμένα, η αντίδραση $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{EtCO}_2)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$, $(\text{py})_2\text{CO}$ παρουσία NEt_3 σε αναλογία ~1 : 0.7 : 2.8 : 9.4 σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης [11] σε απόδοση ~ 60% ως προς το Mn. Η τροποποίηση αυτής της αντίδρασης που περιλάμβανε χρήση διαφορετικών: α) πρόδρομης ένωσης Mn ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αντί για $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{EtCO}_2)_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$), β) καρβοξυλικό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2\text{H}$ αντί για EtCO_2H), γ) διόλη (σε αυτή την περίπτωση δε χρησιμοποιήθηκε διόλη στο μείγμα αντίδρασης) δ) διαλύτη (MeOH/py (4 :1 v/v) αντί για MeOH) και ε) αναλογία αντιδρόντων είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση μίας νέας ένωσης με

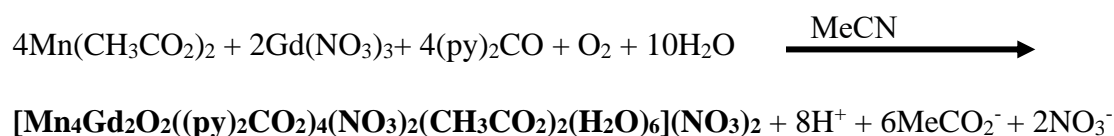
ίδιο δομικό πυρήνα (σταυρού) με την [11]. Συγκεκριμένα, η αντίδραση του $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, με $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{py})_2\text{CO}$ και $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2\text{Na}$ σε αναλογία $\sim 1 : 0.6 : 0.4 : 0.7$ και μείγμα διαλυτών MeOH/py (4 : 1 v/v) οδήγησε σε ένα σκουρόχρωμο κόκκινο διάλυμα από το οποίο προέκυψαν κρυστάλλοι της ένωσης [12]·2MeOH σε απόδοση $\sim 45\%$ ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Περαιτέρω τροποποιήσεις στο μείγμα αντίδρασης, που περιλαμβάνουν χρήση α) διαφορετικής πρόδρομης ένωσης Mn ($\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αντί για $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), β) της διόλης bdeaH₂, γ) οξειδωτικού και δ) άλλου διαλύτη (MeCN αντί για MeOH) οδήγησαν σε μία ακόμη ένωση με την ίδια δομική τοπολογία. Συγκεκριμένα, η αντίδραση $\text{Mn}(\text{MeCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, με $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{py})_2\text{CO}$, bdeaH₂ και $(\text{Bu}^n_4\text{N})^+(\text{MnO}_4)^-$ σε αναλογία $\sim 1 : 0.9 : 0.5 : 1 : 0.3$ και διαλύτη MeCN οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης [13] σε απόδοση $\sim 65\%$ ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Σημειώνεται ότι η ένωση [13] μπορεί επίσης να απομονωθεί απουσία τόσο του $(\text{Bu}^n_4\text{N})^+(\text{MnO}_4)^-$ όσο και του υποκαταστάτη bdeaH₂, ο οποίος δεν εντάσσεται. Παρόλα αυτά, όταν δε χρησιμοποιούνται αυτά τα αντιδραστήρια στο μείγμα της αντίδρασης, η απόδοση είναι αρκετά χαμηλότερη ($\sim 34 - 41\%$). Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [11] - [13] συνοψίζεται στις εξίσώσεις 3.5-3.7.



Εξίσωση 3.5



Εξίσωση 3.6

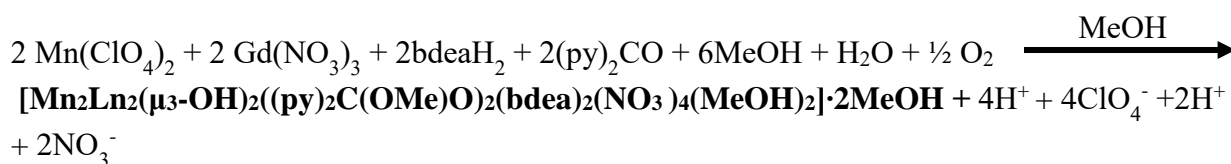


Εξίσωση 3.7

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η απομόνωση των ενώσεων [8] - [13] με το δομικό πυρήνα σταυρού έγινε κατορθωτή ακολουθώντας διάφορες πειραματικές πορείες, οι οποίες περιλαμβάνουν χρήση διαφορετικών συνθετικών παραμέτρων. Αυτό αποδίδεται πιθανώς στο γεγονός ότι αυτή η τοπολογία σταυρού που εμφανίζεται στις πλειάδες ευνοείται θερμοδυναμικά. Από αυτή την άποψη, η σπανιότητα αυτού του δομικού πυρήνα στη χημεία μεταλλικών πλειάδων είναι αξιοθαύμαστη, καθώς με βάση τα παραπάνω θα αναμενόταν να απαντάται σε αρκετές γνωστές από τη βιβλιογραφία ενώσεις.

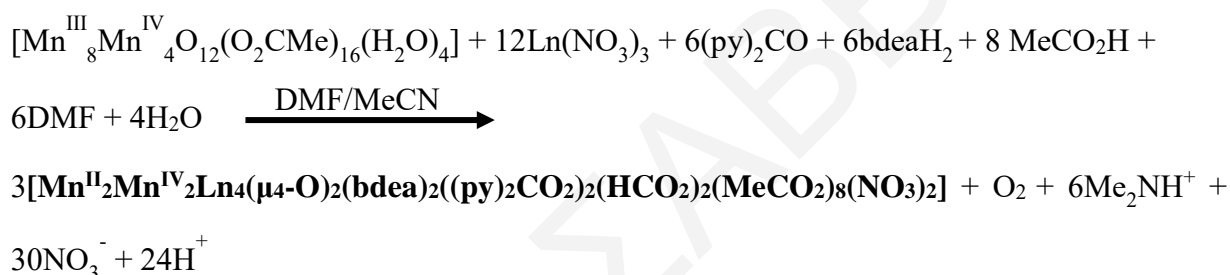
3.1.3 Σύνθεση νέων ενώσεων Mn/4f που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και αμινοαλκοόλες

Η δεύτερη κατηγορία ενώσεων, που απομονώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αποτελείται από ενώσεις Mn/Ln, που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και αμινοαλκοόλες. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αντιδράσεις παρουσία των υποκαταστατών bdeaH₂ και (py)₂CO. Σημειώνεται ότι βιβλιογραφική αναζήτηση στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CCDC για ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη bdeaH₂ αποκάλυψε την ύπαρξη αρκετών ομομεταλλικών πλειάδων, αλλά σχετικά μικρό αριθμό ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων (22), οι περισσότερες από τις οποίες προέκυψαν με χρήση επιπρόσθετων βοηθητικών υποκαταστατών (συνήθως RCOOH όπου R=H, Me, Et, Ph, tBu κτλ) ^{[131], [132], [133]}. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης έγινε εφικτή η σύνθεση τριών νέων οικογενειών 3d/4f ενώσεων με τη χρήση του συνδυασμού bdeaH₂ και (py)₂CO. Η πρώτη από αυτές έχει τον γενικό τύπο $[Mn_2Ln_2(\mu_3-OH)_2((py)_2C(OMe)O)_2(bdea)_2(NO_3)_4(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ (Ln=Gd, [14]·2MeOH, Eu, [15]·2MeOH) και τα δύο ανάλογα που απομονώθηκαν προέκυψαν από την αντίδραση της bdeaH₂ και (py)₂CO με Mn(ClO₄)₂·6H₂O και Ln(NO₃)₃·6H₂O σε αναλογία ~1 : 0.5 : 1 : 1 σε διαλύτη MeOH. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στις [14]·MeOH και [15]·MeOH ήταν 59% και 55 % αντίστοιχα ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [14]·2MeOH και [15]·2MeOH συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.8*.



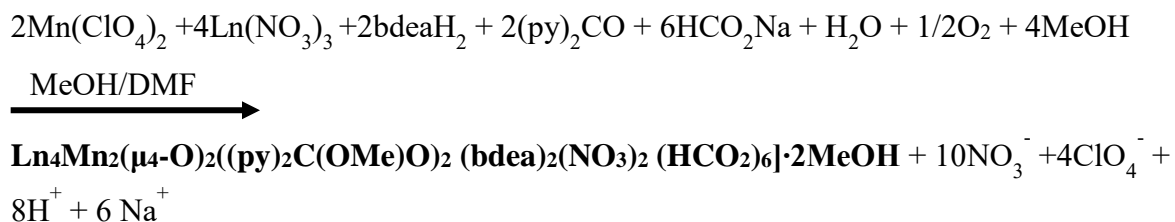
Εξίσωση 3.8

Πραγματοποιήθηκε σειρά τροποποιήσεων στην αντίδραση που οδήγησε στις ενώσεις [14]·2MeOH και [15]·2MeOH, αλλά διατηρώντας την αναλογία των μεταλλοϊόντων σε ~ 1:1 έγινε εφικτή η απομόνωση μίας ακόμη οικογένειας ενώσεων με τον γενικό τύπο $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{bdea})_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_2(\text{HCO}_2)_2(\text{MeCO}_2)_8(\text{NO}_3)_2]$ (Ln = Gd, [16]·Dy, [17]·Tb, [18]·Ho, [19]). Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από την αντίδραση $(\text{py})_2\text{CO}$ και bdeaH_2 με $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 0.5 : 2.9 : 0.1 : 1 και σε μείγμα διαλυτών MeCN/DMF. Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν σε υψηλή απόδοση και, συγκεκριμένα, μεταξύ 63% και 67% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [16] - [19] συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.9*.



Εξίσωση 3.9

Ακολουθώντας την ίδια γενική συνθετική μεθοδολογία και αλλάζοντας σε αυτή την περίπτωση και την αναλογία μεταξύ των μεταλλοϊόντων έγινε εφικτή η απομόνωση και μίας τρίτης οικογένειας ενώσεων με τον γενικό τύπο $\text{Ln}_4\text{Mn}_2(\mu_4\text{-O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{bdea})_2(\text{NO}_3)_2(\text{HCO}_2)_6 \cdot 2\text{MeOH}$ (Ln = Gd, [20]·Dy, [21]·Tb, [22]·Ho, [23]). Οι ενώσεις [20] - [23] απομονώθηκαν από την αντίδραση των bdeaH_2 , $(\text{py})_2\text{CO}$ και HCO_2Na με $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία ~2.9 : 0.5 : 2.1 : 0.5 : 1 παρουσία περίσσειας NEt_3 σε μείγμα διαλυτών MeOH/DMF. Οι ενώσεις [20], [21], [22] και [23] απομονώθηκαν σε απόδοση ~45%, 59%, 53% και 60% ως προς το Ln, αντίστοιχα. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [20] - [23] συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.10*.

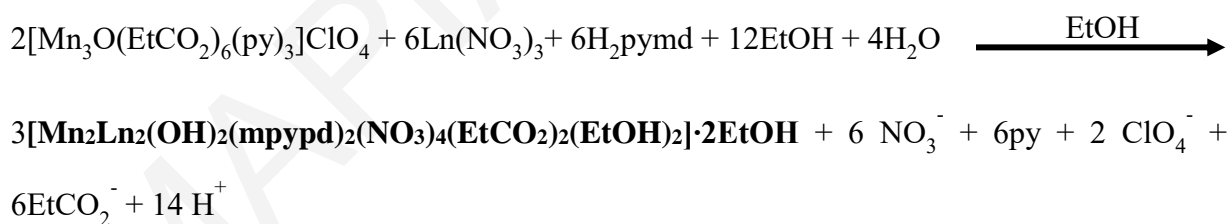


Εξίσωση 3.10

3.1.4 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ln και ομομεταλλικών (Mn) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη pyrdH₂ ή mpyrdH₂.

Οι υποκαταστάτες mpyrdH₂ και pyrdH₂ είναι παράγωγα της rdH₂ και η διερεύνηση της χημείας ένταξης τους αποτελεί λογική επέκταση της μελέτης που αφορά τη χρήση της rdH₂ στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων και συζητήθηκε στην **παράγραφο 3.1.2**. Οι υποκαταστάτες mpyrdH₂ και pyrdH₂ συντέθηκαν για πρώτη φορά από την ομάδα του καθηγητή Κ. Πατρίκιου για χρήση στη χημεία πολυμερών και αποτελούν το πυριδινικό και μεθυλοπυριδινικό παράγωγο της rdH₂.^[155] Τα συγκεκριμένα οργανικά μόρια δεν έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν στη χημεία μεταλλικών πλειάδων και με βάση τη δομή τους αναμένεται να διαθέτουν πλούσια χημεία ένταξης με ευρύ φάσμα μεταλλοϊόντων.

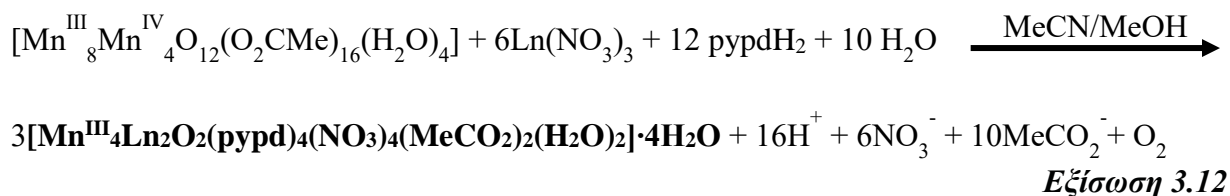
Η χρήση των υποκαταστατών αυτών στη συγκεκριμένη εργασία οδήγησε σε τέσσερις νέες οικογένειες ενώσεων. Η πρώτη από αυτές, με γενικό τύπο **[Mn₂Ln₂(OH)₂(mpypd)₂(NO₃)₄(EtCO₂)₂(EtOH)₂]·2EtOH** (Ln=Gd, **[24]**·2EtOH, Dy, **[25]**·2EtOH, Ho, **[26]**·2EtOH), συντέθηκε από την αντίδραση του υποκαταστάτη mpyrdH₂ με **[Mn₃O(EtCO₂)₆(py)₃](ClO₄)** και Ln(NO₃)₃·6H₂O σε αναλογία ~1 : 0.3 : 1 σε διαλύτη EtOH. Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν με αποδόσεις ~60% ως προς το Mn. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων **[24]**·2EtOH - **[26]**·2EtOH συνοψίζεται στην **εξίσωση 3.11**.



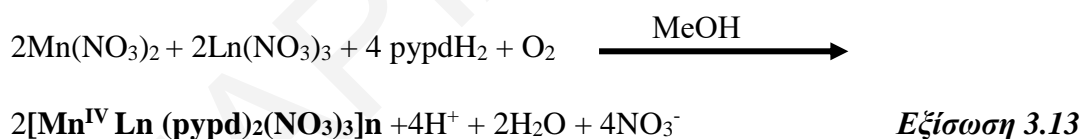
Εξίσωση 3.11

Ο υποκαταστάτης pyrdH₂ επίσης οδήγησε με επιτυχία σε νέες πλειάδες. Συγκεκριμένα, η αντίδραση του pyrdH₂ με **[Mn₁₂O₁₂(MeCO₂)₁₆(H₂O)₄]** και Ln(NO₃)₃·6H₂O σε αναλογία ~1 : 0.1 : 1 παρουσία περίσσειας NEt₃ σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH οδήγησε στην απομόνωση μίας οικογένειας ετερομεταλλικών πλειάδων με γενικό τύπο **[Mn^{III}₄Ln₂O₂(pyrd)₄(NO₃)₄(MeCO₂)₂(H₂O)₂]·4H₂O** (Ln=Gd, **[27]**·4H₂O, Dy, **[28]**·4H₂O, Tb, **[29]**·4H₂O, Ho, **[30]**·4H₂O) σε απόδοση 59% , ~ 63%, ~ 67% , ~ 65%, αντίστοιχα ως προς το

Mn. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [27]·4H₂O - [30]·4H₂O συνοψίζεται στην **εξίσωση 3.12**.

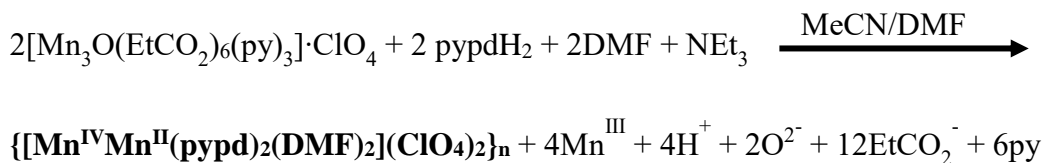


Πέραν όμως από την απομόνωση μεταλλικών πλειάδων, η χρήση του υποκαταστάτη pypdH₂ οδήγησε και σε 1-D αλυσίδες. Η πρώτη από αυτές είναι η ετερομεταλλική 3d/4f οικογένεια ενώσεων με γενικό τύπο [Mn^{IV}Ln(pypd)₂(NO₃)₃]_n (Ln=Gd, [31]_n; Tb, [32]_n), οι οποίες απομονώθηκαν από την αντίδραση του pypdH₂ και TMAOH με Mn(NO₃)₂ και Ln(NO₃)₃·6H₂O σε αναλογία ~0.7 : 1.1 : 1 : 0.7 σε διαλύτη MeOH. Οι δύο ενώσεις είναι ισοδομικές και διαφέρουν κυρίως στο είδος του ενταγμένου λανθανιδικού ιόντος. Σημειώνεται ότι δεν έγινε επιτυχής η απομόνωση άλλων ανάλογων δομών με διαφορετικά ιόντα λανθανιδών παρά τις επίμονες προσπάθειες που έγιναν κυρίως του ανάλογου με Dy³⁺ που στοχεύθηκε με προτεραιότητα λόγω της υψηλής ανισοτροπίας του και της δυνατότητας να οδηγήσει σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Οι ενώσεις [31]_n και [32]_n απομονώθηκαν με αποδόσεις ~42% και ~54% ως προς τον υποκαταστάτη pypdH₂, αντίστοιχα. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό των ενώσεων [31]_n και [32]_n συνοψίζεται στην **εξίσωση 3.13**.



Η δεύτερη 1-D αλυσίδα που απομονώθηκε από τη χρήση του υποκαταστάτη pypdH₂ είναι η ομομεταλλική ένωση {[Mn^{IV}Mn^{II}(pypd)₂(DMF)₂](ClO₄)₂]_n [33]_n, η οποία σχηματίστηκε από την αντίδραση του pypdH₂ με [Mn₃O(EtCO₂)₆(py)₃](ClO₄) και Gd(NO₃)₃ σε αναλογία ~3 : 1 : 3 παρουσία περίσσειας NEt₃ σε μείγμα διαλυτών MeCN/DMF. Το λανθανιδικό ιόν δεν εντάχθηκε στην ένωση και, ως εκ τούτου, η αντίδραση επαναλήφθηκε χωρίς αυτό διαπιστώνοντας ότι δεν συμβάλλει στην απομόνωση/κρυστάλλωση της ένωσης, αφού αυτή απομονώθηκε εκ νέου σε υψηλή απόδοση. Συγκεκριμένα, η απόδοση της αντίδρασης είναι ~48% ως προς το Mn, ανεξάρτητα με το αν χρησιμοποιείται ή όχι Gd(NO₃)₃ στο μείγμα της

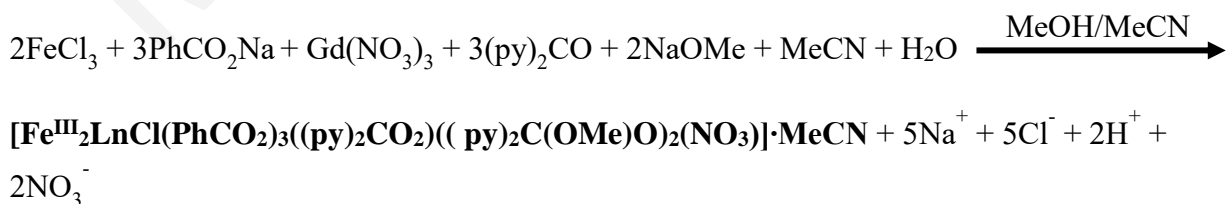
αντίδρασης. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τον σχηματισμό της ένωσης [33]_n συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.14*.



Εξίσωση 3.14

3.1.5 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO

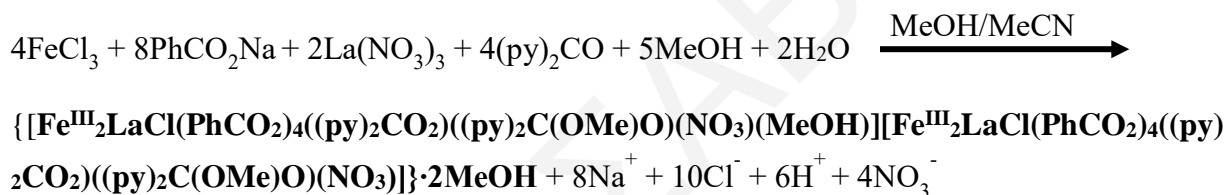
Μετά από την επιτυχή απομόνωση των πιο πάνω Mn/Ln ενώσεων με τη χρήση του υποκαταστάτη (py)₂CO στη χημεία ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων, στοχεύθηκε η επέκταση αυτών των αντιδράσεων και σε άλλα 3d ιόντα όπως ο Fe. Από την προσπάθεια αυτή έγινε κατορθωτή η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός τεσσάρων ετερομεταλλικών Fe/Ln οικογενειών. Η μία από αυτές είναι η οικογένεια τριπυρηνικών ενώσεων με γενικό τύπο [Fe^{III}₂LnCl(PhCO₂)₃((py)₂CO₂)((py)₂C(OMe)O)₂(NO₃)]·MeCN (Ln=Gd, [34]· Dy, [35]· Tb, [36]· Ho, [37]). Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από την αντίδραση του FeCl₃ και Ln(NO₃)₃·6H₂O με PhCO₂Na, (py)₂CO και NaOMe, σε αναλογία ~ 1.7 : 1 : 2 : 1 : 0.6 σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στις ενώσεις [34], [35], [36] και [37] ήταν ~60%, ~60%, ~60% και ~65% αντίστοιχα ως προς τον υποκαταστάτη (py)₂CO. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τον σχηματισμό των ενώσεων [34] - [37] συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.15*.



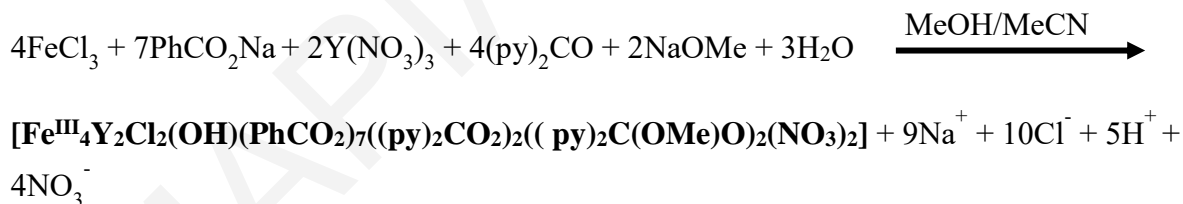
Εξίσωση 3.15

Μετά την απομόνωση των πιο πάνω ενώσεων, έγιναν μαγνητικές μελέτες από τα αποτελέσματα των οποίων κρίθηκε σκόπιμη η απομόνωση κάποιου αναλόγου με διαμαγνητικά λανθανιδικά ιόντα (La και Y) ώστε να διευκρινιστεί ο ρόλος των παραμαγνητικών μεταλλοϊόντων (Ln και

Fe) στη μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης. Η επανάληψη όμως της παραπάνω αντίδρασης με τη χρήση $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) οδήγησε προς έκπληξή μας στην απομόνωση δύο νέων ενώσεων, που δεν αποτελούν τα ισοδομικά ανάλογα των ενώσεων [34] - [37] αλλά δύο νέες ετερομεταλλικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, η αντίδραση FeCl_3 και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) με PhCO_2Na , $(\text{py})_2\text{CO}$ και NaOMe , σε αναλογία $\sim 1.7 : 1 : 2 : 1 : 0.6$ σε μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH οδήγησε στις ενώσεις $\{[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{LaCl}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)(\text{MeOH})][\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{LaCl}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)]\} \cdot 2\text{MeOH}$ [38]·2MeOH και $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Y}_2\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{PhCO}_2)_7((\text{py})_2\text{CO}_2)_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)_2]$ [39] σε απόδοση 79% και 69%, αντίστοιχα ως προς τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που περιγράφουν τον σχηματισμό των δύο ενώσεων συνοψίζονται στις εξισώσεις 3.16 και 3.17.

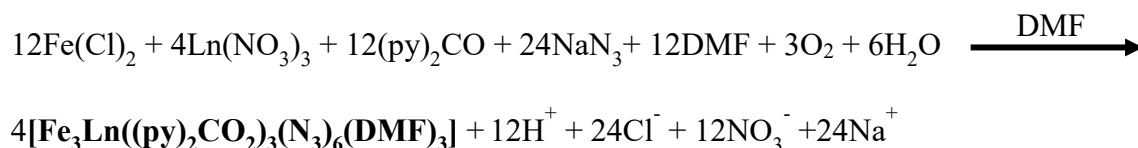


Εξίσωση 3.16



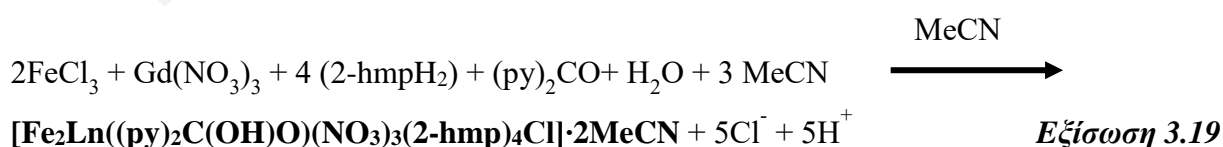
Εξίσωση 3.17

Η τελευταία οικογένεια ετερομεταλλικών Fe/Ln ενώσεων που απομονώθηκε από αυτή τη μέθοδο έχει το γενικό τύπο $[\text{Fe}_3\text{Ln}((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, [40]· Dy, [41]· Tb, [42]· Ho, [43]). Οι ενώσεις αυτές προέκυψαν από την αντίδραση του $(\text{py})_2\text{CO}$ και NaN_3 με $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και FeCl_2 σε αναλογία $\sim 1 : 1.2 : 0.3 : 1$ σε διαλύτη DMF. Οι αποδόσεις των αναλόγων δομών των ενώσεων [40], [41], [42] και [43] προσδιορίστηκαν ως προς το λανθανιδικό ιόν και βρέθηκαν να είναι $\sim 49\%$, $\sim 57\%$, $\sim 55\%$ και $\sim 43\%$, αντίστοιχα. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει τον σχηματισμό των ενώσεων [40] - [43] συνοψίζεται στην εξίσωση 3.18.

**Εξίσωση 3.18**

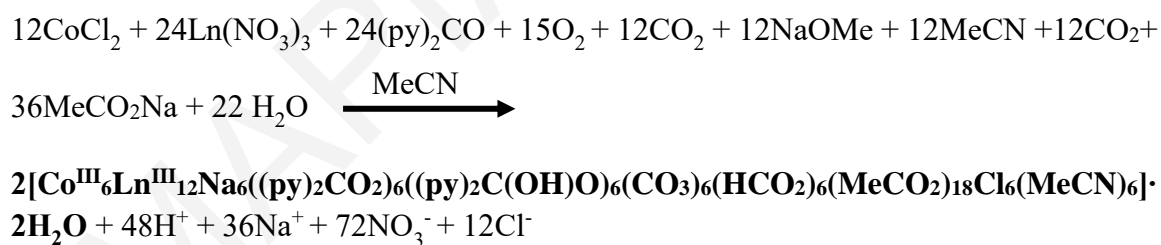
3.1.6 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών ενώσεων Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και 2-hmpH

Η επέκταση των μελετών σύνθεσης ετερομεταλλικών Fe/4f ενώσεων με (py)₂CO περιλαμβάνει και αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Fe και 4f ιόντων με συνδυασμό υποκαταστατών και συγκεκριμένα του (py)₂CO και 2-hmpH. Οι αντιδράσεις αυτές οδήγησαν σε μία νέα οικογένεια ετερομεταλλικών ενώσεων με γενικό τύπο $[\text{Fe}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)_3(2\text{-hmp})_4\text{Cl}]\cdot 2\text{MeCN}$ (Ln=Gd, [44]·2MeCN· Dy, [45]·2MeCN· Tb, [46]·2MeCN· Ho, [47]·2MeCN). Οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από την αντίδραση του (py)₂CO και 2-hmpH με FeCl₃ και Ln(NO₃)₃·6H₂O σε διαλύτη MeCN σε αναλογία ~4.3 : 35.5 : 2.2 : 1. Σημειώνεται ότι αρχικά η ένωση αυτή (και συγκεκριμένα το ανάλογο με Gd) απομονώθηκε από αντίδραση που περιείχε επιπλέον NaN₃ και MeCO₂Na, τα οποία όμως δεν εντάχθηκαν στην ένωση και διαπιστώθηκε πως δεν έχουν κάποιο ρόλο στην απομόνωση της. Αυτό έγινε με επανάληψη της πειραματικής πορείας χωρίς τη χρήση των συγκεκριμένων αλάτων όπου έγινε και πάλι κατορθωτή η σύνθεση της πλειάδας [44]·2MeCN σε υψηλή απόδοση. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων που οδήγησαν στις ενώσεις [44]·2MeCN - [47]·2MeCN ήταν ~60% ως προς το αντίστοιχο Ln και για τις τέσσερις ανάλογες δομές. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει την σύνθεση των ενώσεων [44]·2MeCN - [47]·2MeCN συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.19*.



3.1.7 Σύνθεση νέων ετερομεταλλικών (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO

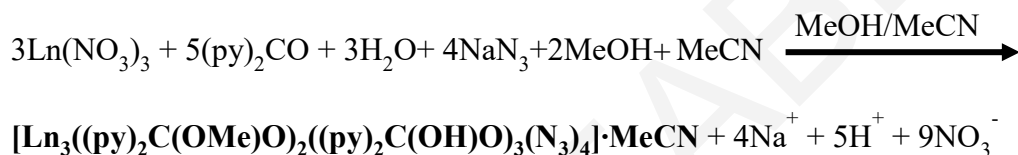
Η επιτυχής σύνθεση ετερομεταλλικών ενώσεων από τις αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Mn / Ln καθώς και Fe / Ln με τον υποκαταστάτη (py)₂CO οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση αντίστοιχων αντιδράσεων και με άλλα 3d ιόντα όπως το Co. Από την προσπάθεια αυτή, έγινε κατορθωτή η απομόνωση μίας νέας ετερομεταλλικής Co/Ln οικογένειας με τον υποκαταστάτη (py)₂CO με τον γενικό τύπο $[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_{12}\text{Na}_6((\text{py})_2\text{CO}_2)_6((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_6(\text{CO}_3)_6(\text{HCO}_2)_6(\text{MeCO}_2)_{18}\text{Cl}_6(\text{MeCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd, [48]· Tb, [49]). Συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν από την αντίδραση $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με (py)₂CO, pdH₂, NaOMe και MeCO₂Na·3H₂O με αναλογία ~1 : 0.4 : 2.1 : 17.3 : 5.5 : 1.7 σε διαλύτη MeCN. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων σύνθεσης των ενώσεων [48] και [49] προσδιορίστηκαν ως προς το λανθανιδικό ιόν ~26% και ~22%, αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι ο υποκαταστάτης pdH₂ δεν εμφανίζεται στις ενώσεις αυτές, όμως παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των δύο ενώσεων, καθώς αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την συμπερίληψή του στο μείγμα αντίδρασης οδήγησαν σε μείγμα άμορφων στερεών που δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστούν περαιτέρω. Η στοιχειομετρική αντίδραση που πιθανώς να περιγράφει τη σύνθεση των ενώσεων [48] και [49] συνοψίζεται στην εξίσωση 3.20.



Εξίσωση 3.20

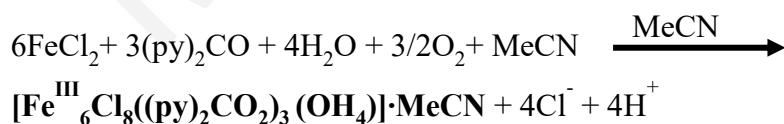
Σημειώνεται ότι κατά τη μελέτη του συστήματος Co/Ln-(py)₂CO αρκετές από τις αντιδράσεις που μελετήθηκαν οδήγησαν σε γνωστές από τη βιβλιογραφία ενώσεις. Επιπλέον, από τη μελέτη αντιδράσεων πρόδρομων 3d/4f ενώσεων με τον (py)₂CO απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν άλλες δυο νέες οικογένειες ομομεταλλικών ενώσεων Fe και Ln. Παρά το γεγονός δηλαδή ότι δεν έγινε εφικτή η απομόνωση ενώσεων που περιέχουν τόσο το 3d όσο και το 4f μεταλλοϊόν, και στις δύο περιπτώσεις το προϊόν της αντίδρασης ήταν μία νέα ένωση. Έτσι, η αντίδραση $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ με pdH₂, NaN₃ και (py)₂CO σε αναλογία 1 : 0.5 : 16.7 : 4.1 : 2 σε

μείγμα διαλυτών MeCN/MeOH οδήγησε σε μία οικογένεια ομομεταλλικών ενώσεων με γενικό τύπο $[\text{Ln}_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_3(\text{N}_3)_4)] \cdot \text{MeCN}$ (Ln=Gd, [50]·MeCN· Dy, [51]·MeCN· Tb, [52]·MeCN). Ο υποκαταστάτης pdH₂ δεν εντάχθηκε στην ένωση αυτή, όμως είναι απαραίτητος για την απομόνωσή της, καθώς αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν χωρίς να χρησιμοποιηθεί αυτός στο μείγμα αντίδρασης δεν οδήγησαν στην απομόνωσή της. Αντίθετα, ο Fe(NO₃)₃ δεν φαίνεται να έχει κάποιο ουσιαστικό ρόλο στην αντίδραση σύνθεσης των [50]·MeCN - [52]·MeCN, καθώς οι ενώσεις αυτές απομονώθηκαν σε υψηλή απόδοση ακόμη και όταν η πρόδρομη ένωση του Fe^{III} δεν χρησιμοποιήθηκε στο μείγμα αντίδρασης. Οι αποδόσεις των αντιδράσεων σύνθεσης των [50]·MeCN, [51]·MeCN και [52]·MeCN προσδιορίστηκαν ως προς το λανθανιδικό ιόν ~65% ~68% και ~65%, αντίστοιχα. Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει την σύνθεση των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.21*.













Εξίσωση 3.21

Εκτός από ομομεταλλικές πλειάδες λανθανιδών, συντέθηκε και μία νέα πλειάδα του Fe^{III} με μοριακό τύπο $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Cl}_8((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{OH})_4] \cdot \text{MeCN}$ [53]·MeCN. Η ένωση αυτή προέκυψε από την αντίδραση FeCl₂ και GdCl₃·6H₂O με (py)₂CO σε αναλογία 1 : 1 : 0.5 σε διαλύτη MeCN. Μετά την απομόνωση αυτής της ένωσης διαπιστώθηκε πως η ύπαρξη του GdCl₃·6H₂O στο μείγμα αντίδρασης δεν έχει κάποιο ρόλο στην απομόνωση της ένωσης, αφού με επανάληψη της πειραματικής πορείας χωρίς τη χρήση του συγκεκριμένου άλατος η [53]·MeCN απομονώθηκε σε υψηλή απόδοση (~60% ως προς τον Fe). Η στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφει την σύνθεση της πλειάδας [53]·MeCN συνοψίζεται στην *εξίσωση 3.22*.



Εξίσωση 3.22

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

Όνομα	Σύμβολο	Χρώμα
Γαδολίο (III)	Gd ^{III}	Ροζ 
Δυσπρόσιο (III)	Dy ^{III}	Ανοιχτό ροζ 
Ύτριο (III)	Y ^{III}	Ανοιχτό μωβ 
Λανθάνιο(III)	La ^{III}	μωβ 
Μαγγάνιο (IV)	Mn ^{IV}	Μπλε 
Μαγγάνιο (III)	Mn ^{III}	Γκρίζο-μπλε 
Μαγγάνιο (II)	Mn ^{II}	Γαλάζιο 
Σίδηρος (III)	Fe ^{III}	Χρυσό 
Κοβάλτιο (II)	Co ^{II}	Σκούρο Κίτρινο 
Νάτριο (I)	Na ⁺	Κίτρινο 
Χλώριο	Cl ⁻	Σκούρο κίτρινο 
Οξυγόνο	O	Κόκκινο 
Άζωτο	N	Πράσινο 
Ανθρακας	C	Γκρίζο 

Επίσης σε όλες τις εικόνες έχουν αφαιρεθεί τα υδρογόνα για μεγαλύτερη σαφήνεια των σχημάτων.

3.2 Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO ή την pdH₂

Στο παρόν κεφάλαιο συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των νέων πλειάδων που απομονώθηκαν (ενώσεις [1]·2MeCN- [13]) από το συνδυασμό πρόδρομων ενώσεων Mn^{II} και Ln^{III} παρουσία ενός μόνο χηλικού υποκαταστάτη και συγκεκριμένα του (py)₂CO ή του pdH₂.

3.2.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1]·2MeCN- [3]·2MeCN

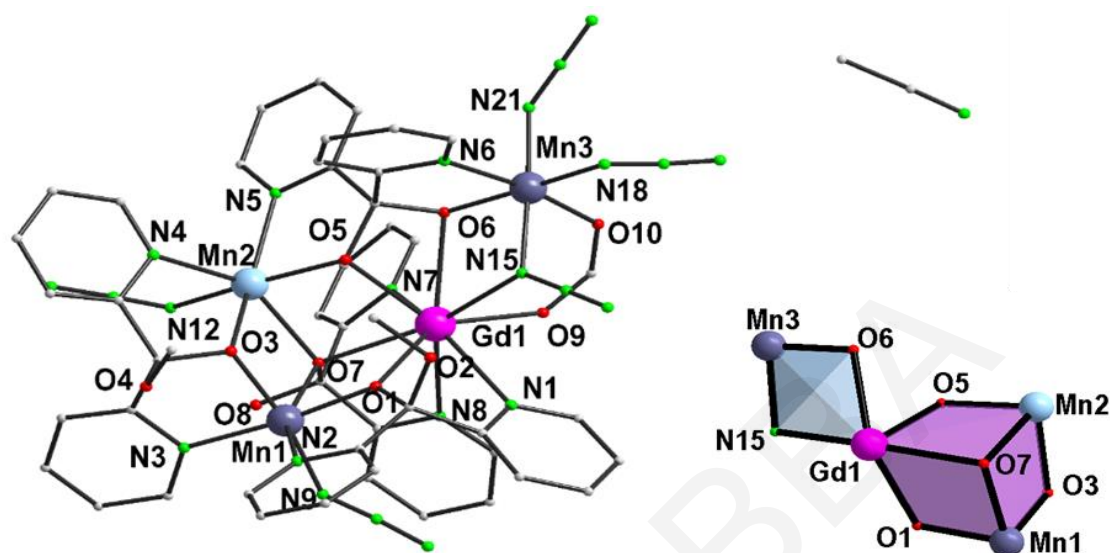
3.2.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [1]·2MeCN- [3]·2MeCN

Οι ενώσεις [1]·2MeCN, [2]·2MeCN και [3]·2MeCN είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III} (Ln=Gd, [1]·2MeCN·Dy, [2]·2MeCN·Tb, [3]·2MeCN). Γι αυτό το λόγο, περιγράφεται παρακάτω αναλυτικά η δομή μόνο της [1]·2MeCN. Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης

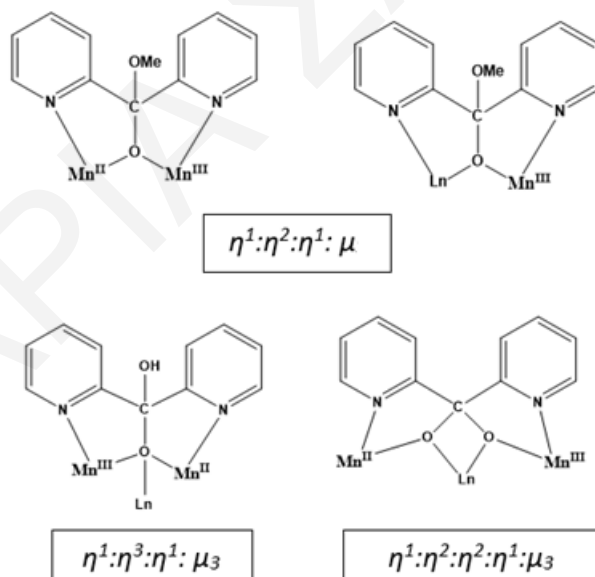


αποκάλυψε ότι κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P1*. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [1]·2MeCN αποτελείται από ένα ελλειπές κυβάνιο σχηματισμένο από 3 μεταλλικά κέντρα (ένα ιόν Mn^{III}, ένα Mn^{II} και ένα ιόν Gd^{III}) που συνδέονται μέσω γεφυρωτικών οξυγόνων (O1, O3, O5, O7) των (py)₂CO παραγώγων και άλλο ένα ιόν Mn^{III} που συνδέεται μέσω του N15 ενός end-on αζιδίου και του O6 της (py)₂CO₂²⁻ με το κυβάνιο (Gd1) όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2-1**. Πιο συγκεκριμένα τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται μέσω 2 μονοανιονικών (py)₂C(OMe)O⁻, ενός μονοανιονικού (py)₂C(OH)O⁻ κι ενός διανιονικού (py)₂CO₂²⁻ παραγώγων της (py)₂CO καθώς και ενός γεφυρωτικού end-οπιόντος αζιδίου (N₃⁻). Τα δύο μονοανιονικά (py)₂C(OMe)O⁻ παράγωγα γεφυρώνουν δύο ιόντα Mn^{III} -Mn^{II} ή Gd^{III} - Mn^{III} με τρόπο ένταξης η¹: η²: η¹: μ, το μονοανιονικό (py)₂C(OH)O⁻ συνδέει τα τρία ιόντα του ελλειπούς κυβανίου (Gd1, Mn1, Mn2) με τρόπο η¹: η³: η¹: μ₃ και το διανιονικό (py)₂CO₂²⁻ ανάλογο γεφυρώνει τρία μεταλλοϊόντα (Mn2, Mn3 και Gd1) με τρόπο η¹: η²: η²: η¹: μ₃. Οι διάφοροι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη (py)₂CO στην ένωση [1]·2MeCN αναπαρίστανται στο **σχήμα 3.2-2**. Το γεφυρωτικό end-on ιόν N₃⁻ συνδέει τα ιόντα Mn3 – Gd1, τα οποία επίσης γεφυρώνονται και από ένα φορμικό ιόν (HCO₂⁻) που γεφυρώνει με το συνηθισμένο *syn, syn*-η¹: η¹: μ τρόπο ένταξης. Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από τέσσερα τερματικά ιόντα N₃⁻ τα

οποία εντάσσονται αποκλειστικά με τα τρία ιόντα Mn. Στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης, απαντώνται δύο μόρια διαλυτών MeCN.



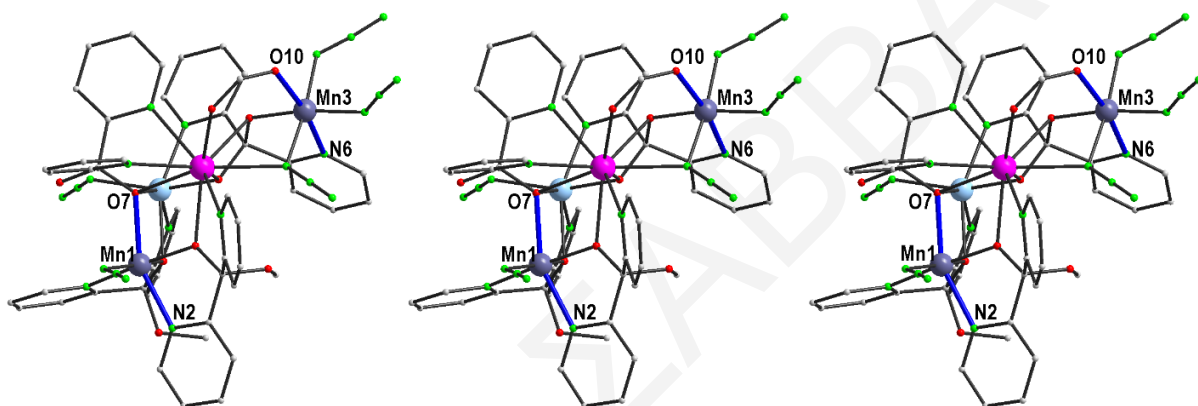
Σχήμα 3.2-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας(δεξιά) της $[1] \cdot 2\text{MeCN}$.



Σχήμα 3.2-2: Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ στην ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$.

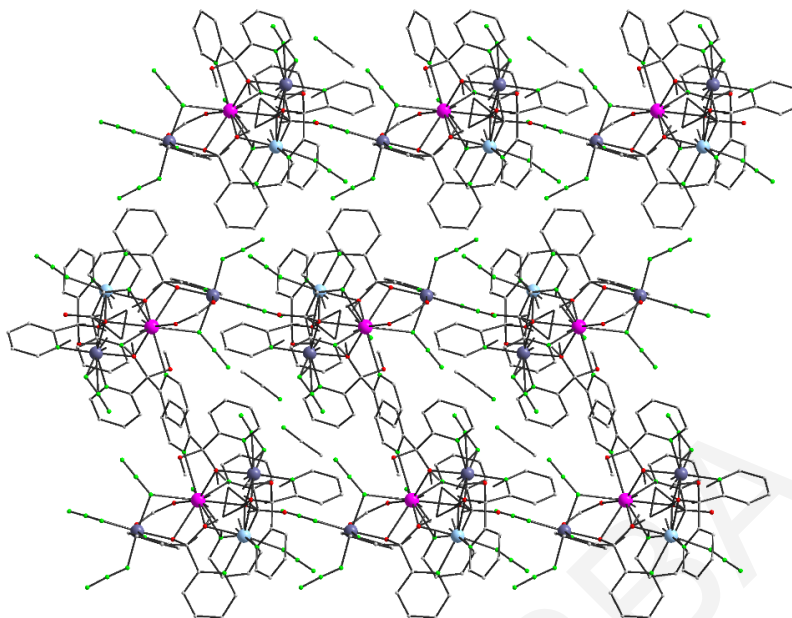
Τα Mn1, Mn2 και Mn3 είναι εξαενταγμένα και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ το ιόν Gd είναι εννεαενταγμένο με σφαιρικά επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών

προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (οι υπολογισμοί BVS για τα Mn και τα άτομα O έδωσαν τιμές 3.07-3.18 για Mn^{III}, 1.59 για Mn^{II}, 1.74-1.86 για O²⁻/RO⁻ και ~ 1.00 για ROH) (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Mn και O της ένωσης φαίνονται στους **πίνακες 3.2-1** και **3.2-2**), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.2-3**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση. Τα Mn1 και Mn3 εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης των N2 – Mn1 – O7 και N6 – Mn3 – O10 αξόνων. Τα επίπεδα που σχηματίζονται από τους άξονες JT σχηματίζουν δίεδρη γωνιά ~65° μεταξύ τους.



Σχήμα 3.2-3: Η διεύθετηση των JahnTeller αξόνων των ιόντων Mn^{III} τριών μορίων της ένωσης [1]·2MeCN.

Μια προσεκτική ματιά στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο (**σχήμα 3.2-4**), αποκαλύπτει ότι τα μόρια της ένωσης [1]·2MeCN είναι σχετικά απομονωμένα με τη μικρότερη απόσταση μετάλλου-μέταλλο μεταξύ γειτονικών πλειάδων Mn₃Gd να είναι ~8.78(1) Å (Mn2...Mn2) ενώ σχηματίζονται αντιπαράλληλες αλυσίδες κατά μήκος του άξονα b.



Σχήμα 3.2-4: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το b άξονα.

Πίνακας 3.2-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Μητης ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	2.553	<u>3.073</u>	3.079
Mn2	<u>1.593</u>	1.906	1.911
Mn3	2.361	<u>3.185</u>	3.139

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.2-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$

	BVS		BVS
O1	1.850	O6	1.736
O2	1.742	O7	1.748
O3	1.823	O8	0.999
O4	1.756	O9	1.833
O5	1.787	O10	1.860

Πίνακας 3.2-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$

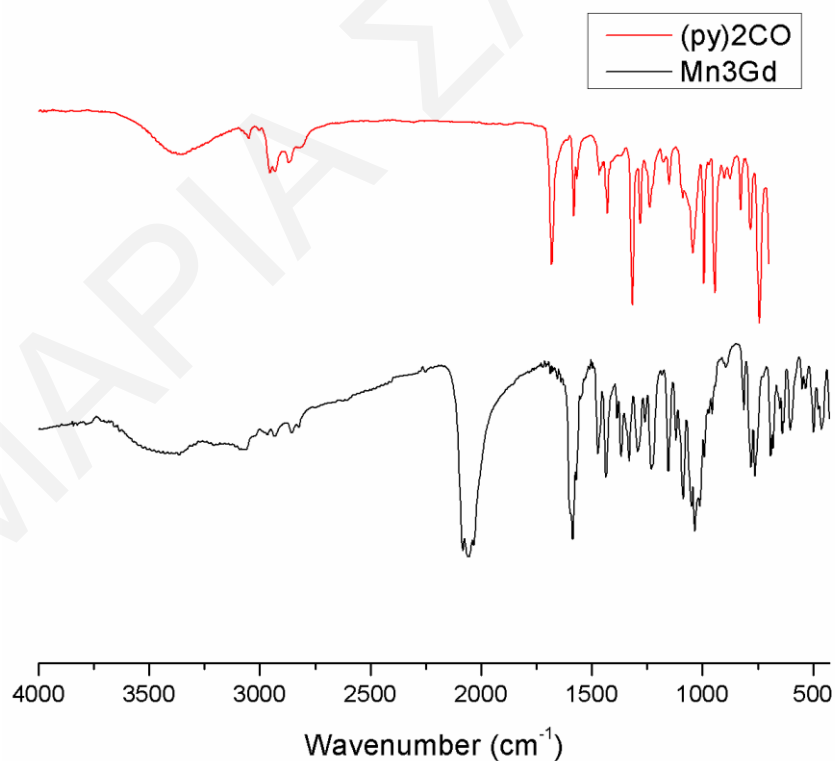
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [1]·2MeCN</i>			
Mn(1)-N(2)	2.239(5)	Mn(2)-O(7)	2.241(4)
Mn(1)-N(3)	2.072(5)	Mn(3)-O(10)	2.214(6)
Mn(2)-N(4)	2.233(5)	Mn(3)-O(6)	1.906(4)
Mn(2)-N(5)	2.234(5)	Mn(1)-O(7)	2.186(4)
Mn(3)-N(6)	2.231(6)	Gd(1)-O(9)	2.356(5)
Mn(1)-N(9)	1.930(5)	Gd(1)-O(7)	2.464(4)
Mn(2)-N(12)	2.261(5)	Gd(1)-N(1)	2.619(5)
Mn(3)-N(15)	2.039(6)	Gd(1)-N(7)	2.583(5)
Mn(3)-N(18)	1.955(6)	Gd(1)-N(8)	2.651(5)
Mn(3)-N(21)	2.005(7)	Gd(1)-N(15)	2.593(5)
Mn(1)-O(1)	1.976(4)	Gd(1)-O(1)	2.390(4)
Mn(1)-O(3)	1.911(4)	Gd(1)-O(5)	2.331(4)
Mn(2)-O(3)	2.226(4)	Gd(1)-O(6)	2.474(4)
Mn(2)-O(5)	2.084(4)		
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [1]·2MeCN</i>			
Mn(3)-N(15)-Gd(1)	101.0(2)	Mn(3)-O(6)-Gd(1)	109.4(2)
Mn(1)-O(1)-Gd(1)	113.0(2)	Mn(1)-O(7)-Mn(2)	95.4(2)
Mn(1)-O(3)-Mn(2)	104.3(2)	Mn(1)-O(7)-Gd(1)	103.2(2)
Mn(2)-O(5)-Gd(1)	109.0(2)	Mn(2)-O(7)-Gd(1)	99.6(2)

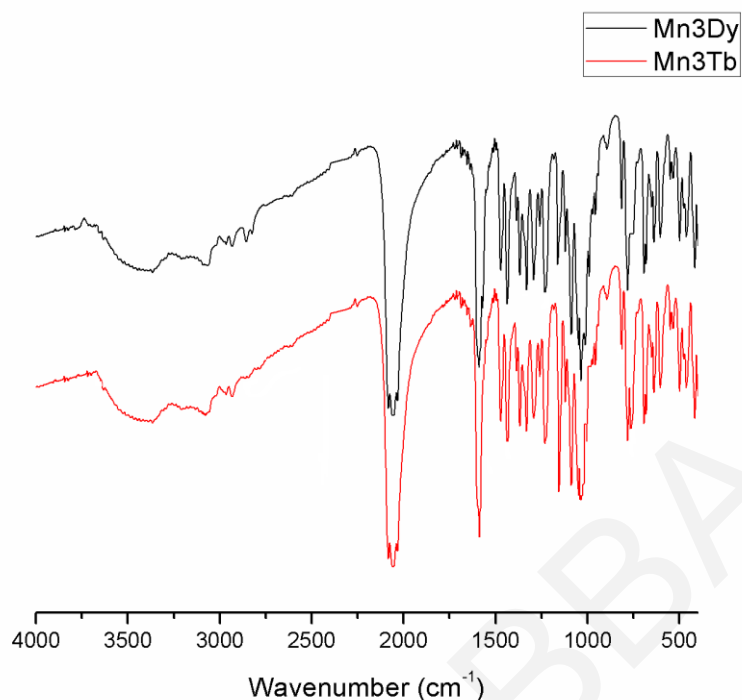
3.2.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [1]·2MeCN - [3]·2MeCN με φασματοσκοπία υπερύθρου

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη (py)₂CO, καθώς και της ένωσης [1]·2MeCN παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.2-4**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη (py)₂CO παρουσιάζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στην περιοχή των 2800-3050cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση των δεσμών =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Η ταινία απορρόφησης στους 1680 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C=O. Τέλος, οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών C=C, C=N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των 1420-1580cm⁻¹ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. (Σχήμα 3.2-5)

Πίνακας 3.2-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [1]·2MeCN

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[1]·2MeCN
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3200-3600
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2920-3200
$\nu(\text{N}_3^-), \text{cm}^{-1}$		2050
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	-
$\nu(\text{CO}_2^-), \nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1450-1590
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1040-1130
$\nu(\text{Mn}^{n+}-\text{O}(n=2,3)), \text{cm}^{-1}$		600-690
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		430-500





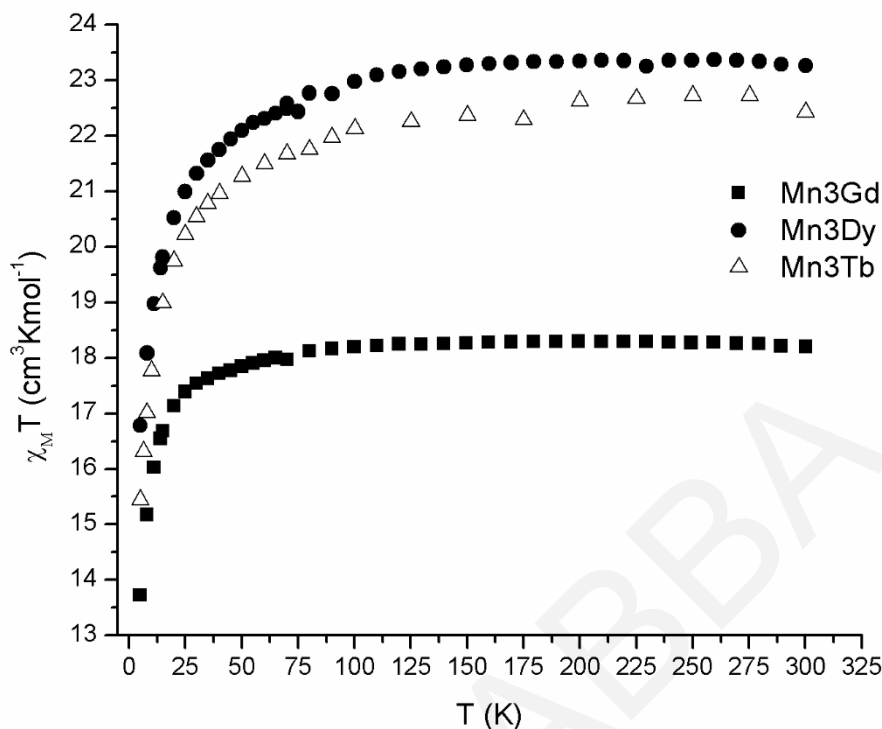
Σχήμα 3.2-5: Φάσματα υπερύθρου της ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ και του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ (πάνω) και των ενώσεων $[2] \cdot 2\text{MeCN}$ / $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ (κάτω).

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των φασμάτων υπερύθρου των ενώσεων $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ - $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ (σχήμα 3.2-5) περιγράφεται μόνο το φάσμα της ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$. Το φάσμα υπερύθρου της $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ εμφανίζει στην περιοχή $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ μια ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O – H των μορίων H_2O πλέγματος (υγρασία που πιθανώς να υπάρχει στην ένωση) και του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$. Στην περιοχή $2920-3200 \text{ cm}^{-1}$ οι κορυφές που παρουσιάζονται είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων των δεσμών C–H των αρωματικών ομάδων CH=CH των πυριδινικών δακτυλίων αλλά και της –CH₃ του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ καθώς και των μορίων MeCN που απαντώνται στο πλέγμα της ένωσης. Η ισχυρή ταινία στους 2050 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης των N_3^- ενώ φαίνεται να σχάζεται λόγω του διαφορετικού τρόπου ένταξης των ιόντων αζιδίου στην ένωση. Η ένωση εμφανίζει στην περιοχή $1450-1590 \text{ cm}^{-1}$ κορυφές που αποδίδονται στη δόνηση τάσης της CO_2^- ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) ενώ στην ίδια περιοχή αναμένεται να εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων οπότε είναι δύσκολο να αποδοθεί η κάθε κορυφή του φάσματος σε δόνηση συγκεκριμένης ομάδας. Οι κορυφές μεταξύ $1040-1130 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις C–O των αναλόγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ που απαντώνται στις

[1]·2MeCN- [3]·2MeCN. Τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 600-690cm⁻¹ αλλά και στην περιοχή 430-520 cm⁻¹ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών Mnⁿ⁺ – O(n=2,3) και Gd^{III} – O, αντίστοιχα.

3.2.1.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις [1]·2MeCN - [3]·2MeCN

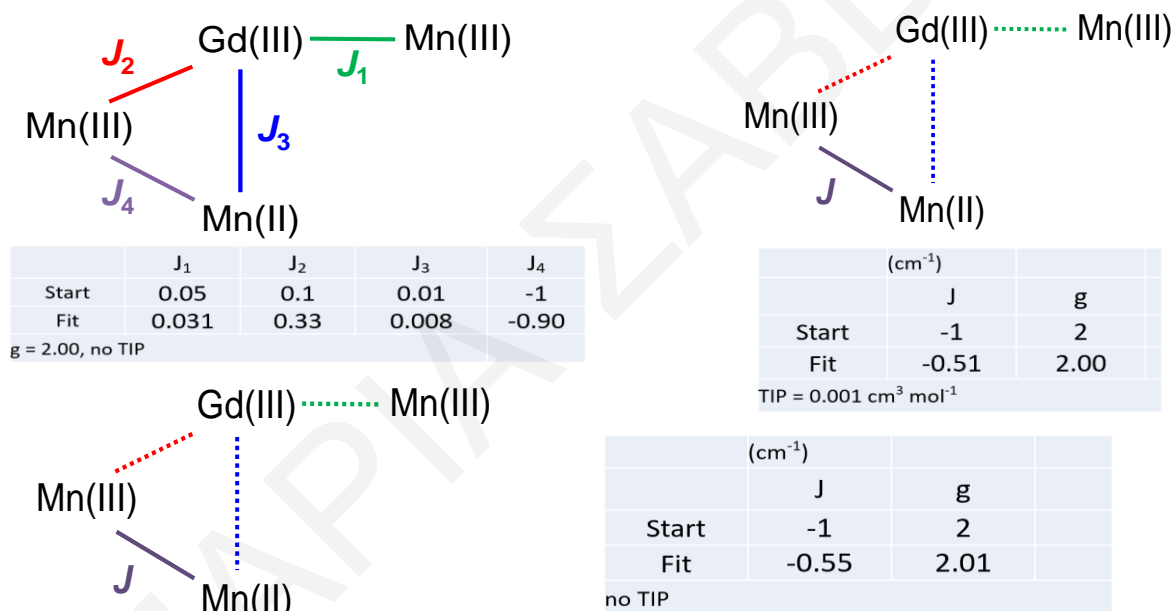
Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος (DC) πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων [1]·2MeCN- [3]·2MeCN σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0.1T και εύρος θερμοκρασιών 5.00 - 300.00 K. Τα δεδομένα εκφράζονται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας ($\chi_M T$ vs T) όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του *σχήματος 3.2-6*. Για την ένωση [1]·2MeCN η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 18.20 cm³mol⁻¹K και παραμένει σταθερή μέχρι τους ~30K όπου μειώνεται ελαφρώς. Η τιμή στους 300 K είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή για δυο ιόντα Mn^{III} (S=2), ένα ιόν Mn^{II} (S=5/2) και ένα ιόν Gd^{III} (S=7/2, L=0, g_J=2) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 30 K η μαγνητική επιδεκτικότητα $\chi_M T$ μειώνεται απότομα λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή της 13.60 cm³mol⁻¹K στους 5 K. Η $\chi_M T$ στους 5 K υποδηλώνει ότι η ένωση εμφανίζει σπιν στη βασική κατάσταση $S_T \approx 5$. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος (DC) για τις ενώσεις [2]·2MeCN και [3]·2MeCN (*σχήμα 3.2-6*) έδειξαν ότι αυτές εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της ένωσης [1]·2MeCN. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K για την ένωση [2]·2MeCN είναι 23.27 cm³mol⁻¹K που βρίσκεται σε συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή (24.55 cm³Kmol⁻¹) για δυο ιόντα Mn^{III} (S=2), ένα ιόν Mn^{II} (S=5/2) και ένα ιόν Dy^{III} (S=5/2, L=, g_J=4/3) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αντίστοιχα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K για την ένωση [3]·2MeCN είναι 22.43 cm³mol⁻¹K και βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή (22.20 cm³Kmol⁻¹) για δυο ιόντα Mn^{III} (S=2), ένα ιόν Mn^{II} (S=5/2) και ένα ιόν Tb^{III} (S=3, L=3, g_J=3/2) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.



Σχήμα 3.2-6 : Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[1] \cdot 2MeCN$ (■), $[2] \cdot 2MeCN$ (●) και $[3] \cdot 2MeCN$ (△) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$.

Προκειμένου να προσδιορίσουμε τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στην ένωση $[1] \cdot 2MeCN$, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των δεδομένων χρησιμοποιώντας το λογισμικό PHI.^[172] Αρχικά, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των δεδομένων χρησιμοποιώντας μοντέλο με τέσσερις μεταβλητές παραμέτρους ανταλλαγής (4- J μοντέλο) στο οποίο θεωρήθηκε ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων είναι διαφορετικές, δεδομένου ότι θα αναμέναμε ότι αλληλεπιδρούν όλα τα M^{n+} μεταξύ τους με σταθερή παράμετρο $g=2.00$. Αν και η προσομοίωση αυτή θα μπορούσε να θεωρηθεί ικανοποιητική και οι τιμές J λογικές, το μοντέλο ήταν ευαίσθητο στις αρχικές τιμές J που χρησιμοποιήθηκαν. Επομένως, σε μια δεύτερη προσπάθεια που έγινε λήφθηκε υπόψη η σχετική ισχύς των αλληλεπιδράσεων. Κάνοντας λοιπόν τη παραδοχή ότι, οι αλληλεπιδράσεις Mn–Gd είναι ασθενέστερες από τις αλληλεπιδράσεις Mn(II) – Mn(III), έγινε προσομοίωση των δεδομένων θεωρώντας ότι η μόνη επαρκής παράμετρος ανταλλαγής είναι αυτή μεταξύ των ιόντων Mn(II) – Mn(III) (οι παράμετροι που αντιστοιχούν σε αλληλεπιδράσεις Mn-Gd θεωρήθηκαν αμελητέες). Χρησιμοποιώντας δηλαδή μοντέλο με μία παράμετρο ανταλλαγής ως

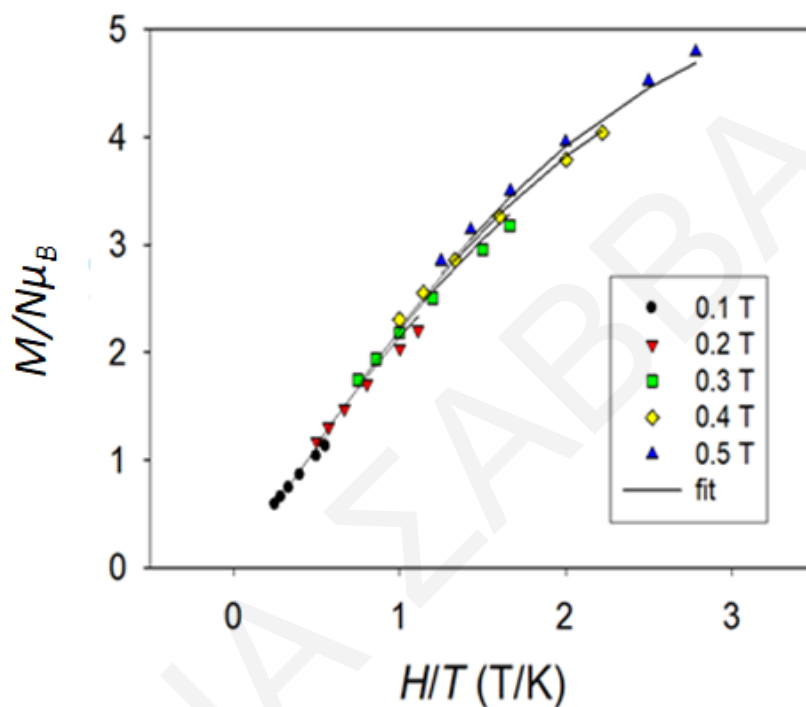
μεταβλητή (1- J μοντέλο). Επιπλέον, με τον τρόπο αυτό αποφεύχθηκε η χρήση πολλών παραμέτρων στην προσομοίωση που καθιστούν το μοντέλο ασταθές. Συνεπώς, έγιναν εφικτές οι προσομοιώσεις των δεδομένων τόσο χρησιμοποιώντας 4- J μοντέλο όσο και με 1- J μοντέλο. Παρόλα αυτά, η προσομοίωση με το 1- J μοντέλο αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής οδήγησε σε πιο λογικές παραμέτρους προσομοίωσης $J = -0.55 \text{ cm}^{-1}$, $g=2.01$ από το 4- J μοντέλο (οι παράμετροι προσομοίωσης συνοψίζονται στο **σχήμα 3.2-7**). Σημειώνεται ότι όταν χρησιμοποιήθηκε και μία παράμετρος TIP (temperature independent paramagnetism) = $0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ η καλύτερη προσομοίωση που έγινε με $J = -0.51 \text{ cm}^{-1}$ και $g=2.00$ ήταν χαμηλής ποιότητας και δεν κρίθηκε αποδεκτή. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων καθώς και οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση φαίνονται στο **σχήμα 3.2-7**.



Σχήμα 3.2-7 : Αναπαράσταση των μοντέλων, με τέσσερις (4- J μοντέλο) και με μία (1- J μοντέλο) παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές, που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων dc μαγνητικής επιδεκτικότητας της ένωσης [1]·2MeCN. Οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν σε κάθε περίπτωση αναγράφονται στο σχήμα.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση αλλά και οι τιμές των D και g , έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) και συναρτήσει της θερμοκρασίας σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10.0 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1.0-70.00

kG. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο **σχήμα 3.2-8**, υπο τη μορφή γραφικής παράστασης της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίου H/T , όπου M είναι η μαγνήτιση, N ο αριθμός Avogadro, μ_B η μαγνητόνη Bohr και H το μαγνητικό πεδίο. Για το διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης της ένωσης αυτής χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα σε χαμηλά πεδία ($\leq 1.0T$), για να αποφευχθούν προβλήματα λόγω της εμφάνισης χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων, παραπλήσιας ενέργειας με τη βασικής κατάστασης.



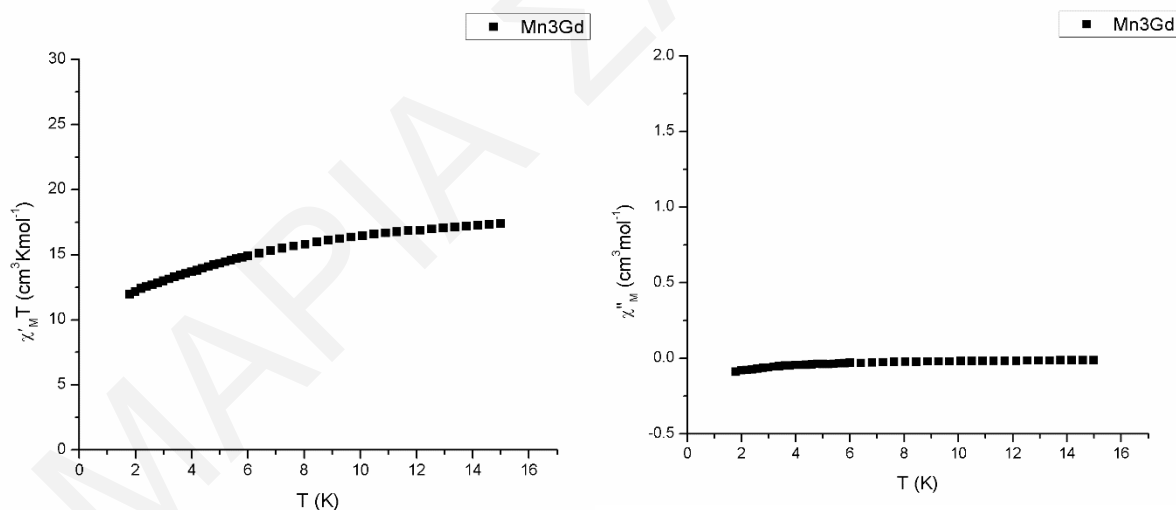
Σχήμα 3.2-8: Γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίου H/T στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία για την $[1] \cdot 2MeCN$. Οι συνεχείς γραμμές είναι η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1. Οι παράμετροι προσομοίωσης αναγράφονται στο κυρίως κείμενο.

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της $M/N\mu_B$ συναρτήσει του H/T έγινε με τη χρήση του λογισμικού προγράμματος MAGNET. Το λογισμικό αυτό βασίζεται σε ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο υποθέτει ότι μόνο η θεμελιώδης κατάσταση είναι κατοικημένη σ' αυτές τις θερμοκρασίες και μαγνητικά πεδία και λαμβάνει υπόψη το φαινόμενο Zeeman και την σχάση μηδενικού πεδίου ($D\hat{S}_z^2$). Η σχετική χαμιλτονιανή εξίσωση περιγράφεται από την **εξίσωση 1.3-1**.

Για την ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ ο προσδιορισμός των παραμέτρων D και g δεν ήταν ικανοποιητικός ενώ η καλύτερη δυνατή προσομοίωση των δεδομένων έδωσε $S_T = 5$, $D = -0.21(1) \text{ cm}^{-1}$ και $g=1.86(1)$. Η τελευταία είναι αρκετά μικρή για ισοτροπικές ενώσεις όπως η $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ όπου αναμένεται $g \approx 2$ (σχήμα 3.2-8).

Για τις ενώσεις $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ - $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ έγιναν επιπλέον μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου εναλλασσόμενης κατεύθυνσης (AC μελέτες) σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας για να επιβεβαιωθεί η θεμελιώδης κατάσταση σπιν αλλά και να διαπιστωθεί η εμφάνιση ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

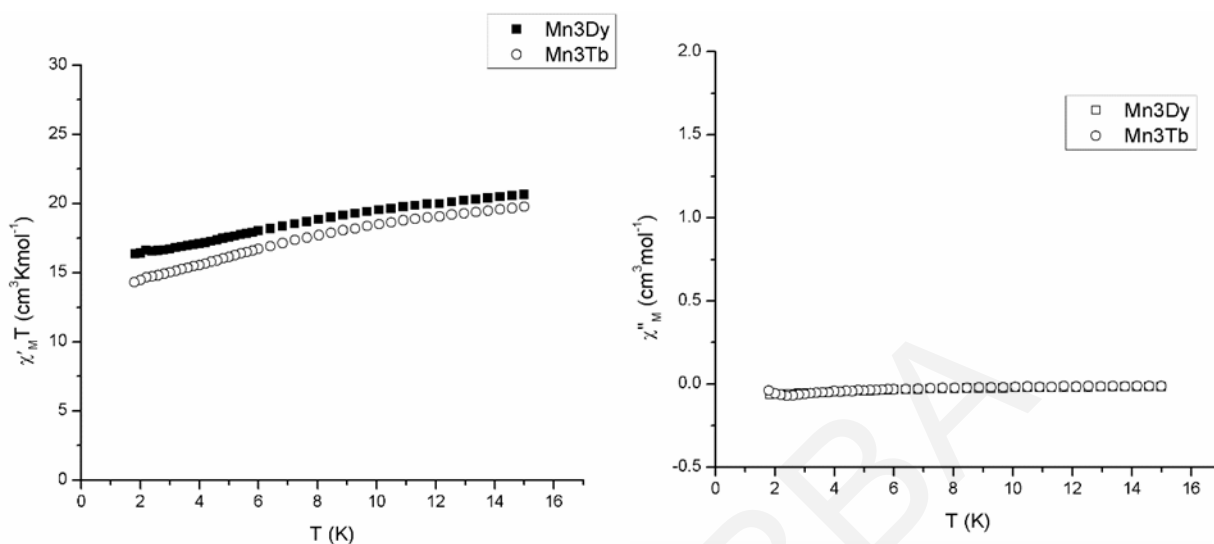
Για την ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ επιβεβαιώθηκε η τιμή της του σπιν στη βασική κατάσταση που έχει προσδιοριστεί από τις dc μελέτες. Από το «εντός φάσεως» διάγραμμα (σχήμα 3.2-9) του γινομένου $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , παρατηρείται ελάχιστη μείωση της τιμής του $\chi'_M T$ με μείωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλατό από τη θερμοκρασία $T=8 \text{ K}$ στους 0 K , λαμβάνεται μια τιμή $\sim 15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ η οποία αντιστοιχεί σε τιμή $S_T = 5$. Η ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ δεν παρουσιάζει «εκτός φάσεως» σήματα στο διάγραμμα χ''_M συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2-9.



Σχήμα 3.2-9: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G .

Για τις ενώσεις $[2] \cdot 2\text{MeCN}$ και $[3] \cdot 2\text{MeCN}$, AC μελέτες σε διάφορες συχνότητες εμφανίζουν πολύ παρόμοια συμπεριφορά με την ένωση $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ καθώς δεν διαπιστώνεται η ύπαρξη

«εκτός φάσεως» σημάτων στα διαγράμματα χ''_M συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) (σχήμα 3.2-10). Συνεπώς, οι ενώσεις $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ - $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ δεν είναι MMM.



Σχήμα 3.2-10: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[2] \cdot 2\text{MeCN}$ και $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.

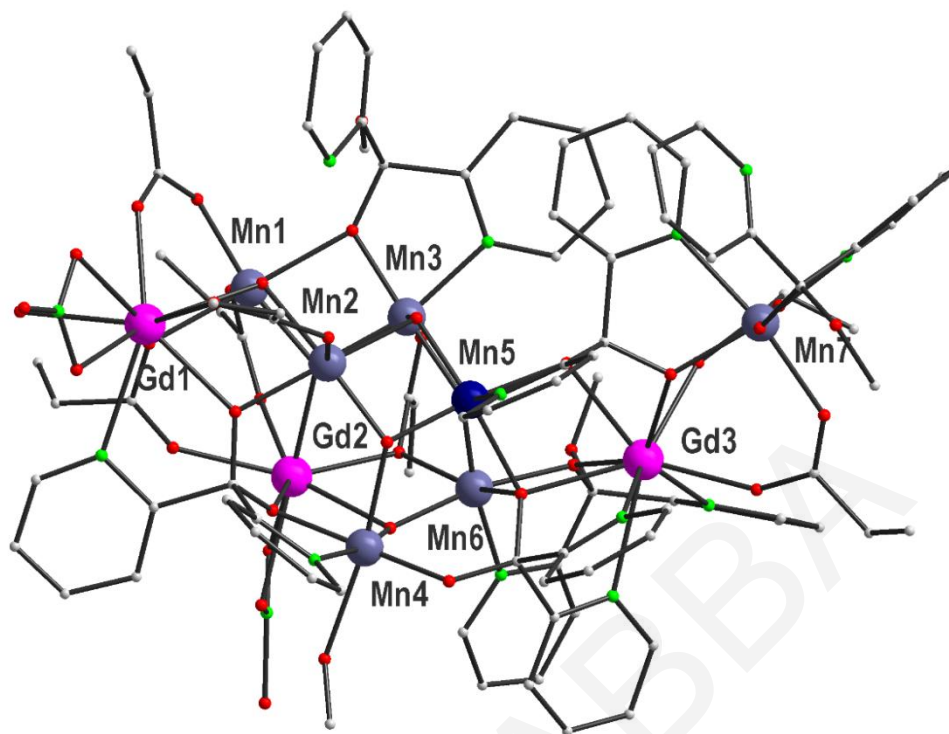
Οι ενώσεις $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ - $[3] \cdot 2\text{MeCN}$ διαθέτουν ένα σπάνιο δομικό πυρήνα ελλειπούς κυβανίου που συνδέεται μέσω μίας από τις κορυφές του με ένα τέταρτο μεταλλοϊόν ο οποίος απαντάται για πρώτη φορά στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/Ln. Παρόλα αυτά υπάρχει ακόμη ένα βιβλιογραφικό παράδειγμα με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα ο οποίος όμως σε αυτή την περίπτωση εμφανίζεται σε Fe/Ln πλειάδα. Σημειώνεται ότι στην τελευταία, ο συγκεκριμένος δομικός πυρήνας επαναλαμβάνεται 2 φορές και στην ένωση υπάρχουν επιπλέον 2 ιόντα Na^+ συνθέτοντας έτσι την $[\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ πλειάδα. Παρά το γεγονός ότι οι ενώσεις παρουσιάζουν παρόμοιο δομικό πυρήνα, η διευθέτηση των 3d και 4f μεταλλοϊόντων είναι διαφορετική στις δύο ενώσεις. Συγκεκριμένα, το ελλειπές κυβάνιο αποτελείται από 3 μεταλλικά κέντρα (τρία ιόντα Fe^{III} στη βιβλιογραφικά γνωστή ένωση αντί για ένα Mn^{III} , ένα Mn^{II} και ένα Gd^{III} στις $[1] \cdot 2\text{MeCN}$ - $[3] \cdot 2\text{MeCN}$) και άλλο ένα Na^+ (αντί Mn^{III}) που δεν συνδέεται με το κυβάνιο μέσω RO^- ομάδων του υποκαταστάτη αλλά απ' ευθείας μέσω $\mu_3\text{-O}$ γέφυρας του κυβανίου. Επίσης, τα ιόντα Ln^{III} της ένωσης αποτελούν τη διπυρηνική ομάδα που γεφυρώνει τα 2 $[\text{NaFe}^{\text{III}}_3]$ ελλειπή κυβάνια. ^[173] Συνεπώς, παρότι οι δύο ενώσεις εμφανίζουν, εκ' πρώτης

όψεως, κάποια ομοιότητα αυτή τελικά είναι σχετικά περιορισμένη καθώς έχουν και αρκετές σημαντικές διαφορές.

3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]

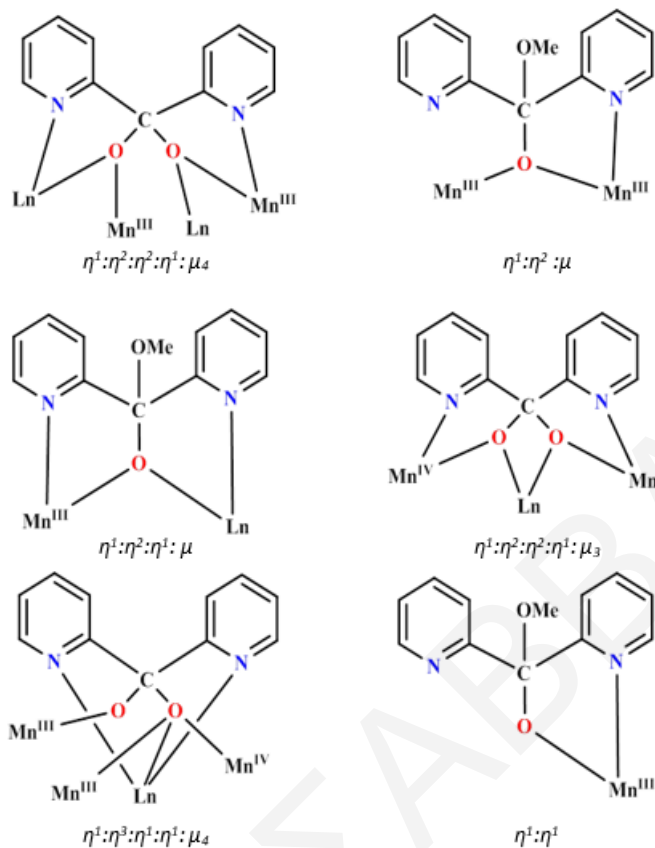
3.2.2.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης [4]

Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Gd}_3(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})_5(\text{py})_2\text{CO}_2)_3((\text{py})_2\text{CO}(\text{OMe}))_3(\text{EtCO}_2)_7(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OH})$ [4] αποκάλυψε ότι η ένωση κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P 2_1/c$ (σχήμα 3.2-11). Ο δομικός πυρήνας της αποτελείται από τρία ελλιπή κυβάνια σε σειρά, όπου το κεντρικό κυβάνιο μοιράζεται τις δύο ακμές του με τα δύο γειτονικά κυβάνια όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2-13, δεξιά. Το πρώτο ελλιπές κυβάνιο στη σειρά αποτελείται από δύο ιόντα Mn^{III} (Mn1 και Mn2) και ένα ιόν Gd^{III} (Gd1) που συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O78) γέφυρας. Το Mn1 συνδέεται με το Gd1 μέσω ενός γεφυρωτικού οξυγόνου (O9) που προέρχεται από έναν προπιονικό υποκαταστάτη, ενώ το Mn2 συνδέεται με το Gd1 μέσω ενός γεφυρωτικού οξυγόνου (O11) του $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ υποκαταστάτη. Επιπλέον, το Mn1 και Mn2 του πρώτου ελλιπούς κυβανίου συνδέονται μέσω μιας $\mu_4\text{-O}^{2-}$ (O77) γέφυρας με το Mn3 του δεύτερου ελλιπούς κυβανίου καθώς και με ένα ιόν Gd^{III} (Gd2) το οποίο δεν ανήκει σε κάποιο από τα τρία κυβάνια. Το Mn3 συνδέεται μέσω μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O15) γέφυρας με ένα ιόν Mn^{III} (Mn2) και ένα ιόν Mn^{IV} (Mn5). Τα δύο τελευταία ενώνονται μέσω μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O14) γέφυρας με ένα ιόν Mn^{III} (Mn4) το οποίο δεν ανήκει σε κάποιο από τα ελλιπή κυβάνια. Άλλη μια $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O18) γέφυρα ενώνει το Mn4 με το Gd2 και το Mn6 το οποίο ανήκει στο τρίτο κατά σειρά ελλιπές κυβάνιο. Το τελευταίο αυτό κυβάνιο αποτελείται από ένα ιόν Mn^{IV} (Mn5), που ανήκει σε δύο κυβάνια (κυβάνιο 1 και 2) και γεφυρώνεται με ένα ιόν Gd^{III} (Gd3) και ένα ακόμα ιόν Mn^{III} (Mn6) μέσω τριών γεφυρωτικών RO^- ομάδων (O20, O24, O26) των $(\text{py})_2\text{CO}$ παραγώγων και μιας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O23) γέφυρας που ενώνει το Mn6 του τρίτου κυβανίου με το Mn3 του δεύτερου κυβανίου και το Mn5 που ανήκει και στα δύο κυβάνια. Τέλος το Gd3 συνδέεται με ένα ιόν Mn^{III} (Mn7) μέσω ενός γεφυρωτικού οξυγόνου (O27) του $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ υποκαταστάτη.



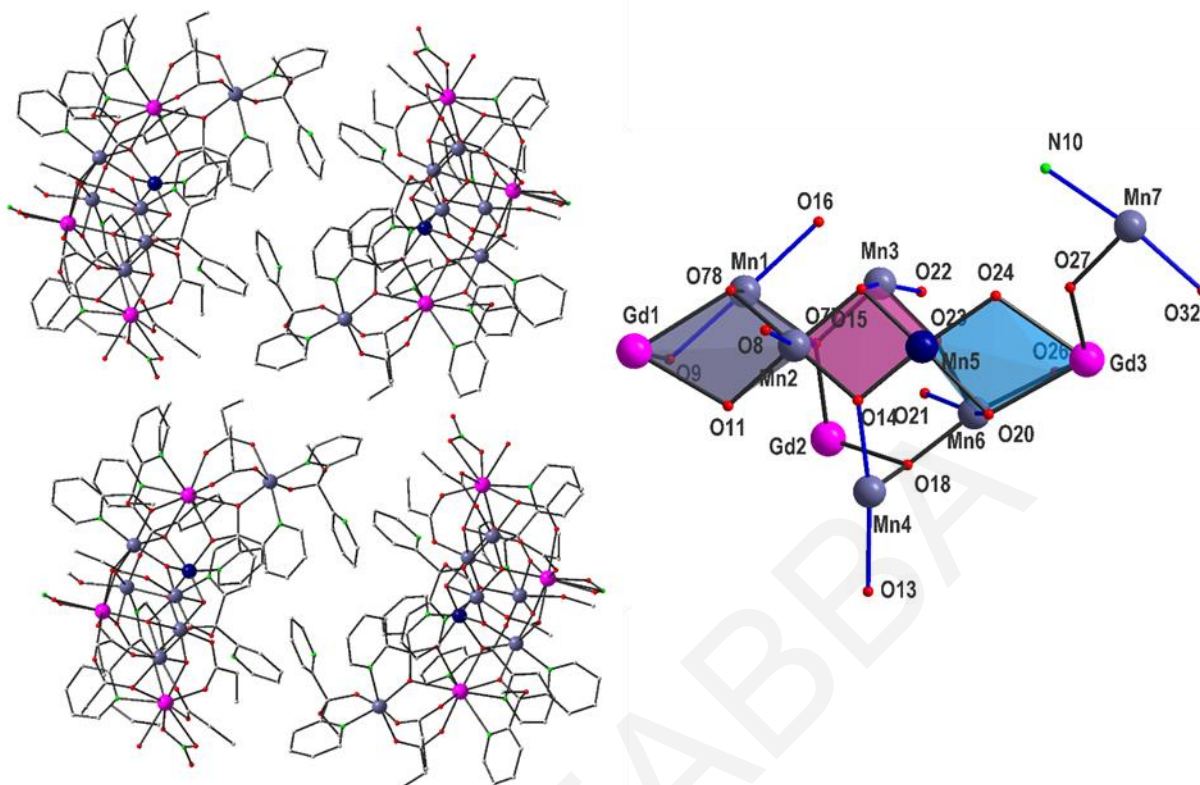
Σχήμα 3.2-11: Η μοριακή δομή της [4].

Σημειώνεται ότι τα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ γεφυρώνουν με έξι διαφορετικούς τρόπους τα μεταλλοϊόντα στην ένωση [4] όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2-12**. Συγκεκριμένα, (i) τα Mn6-Gd3 γεφυρώνονται μέσω μιας μονοανιονικής $(py)_2CO(OMe)^-$ με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu$, (ii) η περιφερειακή υποκατάσταση του Mn7 συμπληρώνεται από μια χηλικά ενταγμένη $(py)_2CO(OMe)^-$, (iii) τα ιόντα Mn5-Gd3-Mn7 γεφυρώνονται μέσω μίας διανιονικής $(py)_2CO_2^{2-}$ με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3$, (iv) τα ιόντα Gd1-Mn2-Gd2-Mn4 γεφυρώνονται μέσω μίας διανιονικής $(py)_2CO_2^{2-}$ με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$, (v) τα ιόντα Mn1-Mn3 γεφυρώνονται μέσω μιας μονοανιονικής $(py)_2CO(OMe)^-$ με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu$, και (vi) τα ιόντα Mn4-Mn6-Mn5-Gd3 γεφυρώνονται μέσω μιας διανιονικής $(py)_2CO_2^{2-}$ με τρόπο $\eta^1:\eta^3:\eta^1:\eta^1:\mu_4$. Η γεφύρωση των μεταλλοϊόντων στην ένωση συμπληρώνεται μέσω επτά $EtCO_2^-$ ιόντων. Συγκεκριμένα 5 $EtCO_2^-$ ομάδες γεφυρώνουν με το συνηθισμένο $syn, syn-\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο τα ζεύγη Mn1-Gd1, Mn1-Gd2, Mn2-Gd1, Mn7-Gd3 (γεφυρώνονται από δύο $EtCO_2^-$ ομάδες) ενώ οι υπόλοιπες δύο γεφυρώνουν με τρόπο $\eta^2:\eta^1:\mu_3$ τα ιόντα Gd2-Mn1-Gd1 και Mn3-Gd2-Mn6. Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από δύο χηλικά ενταγμένα NO_3^- ιόντα, ένα τερματικό μόριο H_2O και ένα τερματικό μόριο $MeOH$. Το θετικό φορτίο της ένωσης ισοσταθμίζεται από ένα ανιόν OH^- που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα της.



Σχήμα 3.2-12: Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ στην ένωση [4].

Τα ιόντα Mn είναι εξαενταγμένα και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ τα ιόντα Gd είναι εννεαενταγμένα με τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία (Gd1 και Gd3) και τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία (Gd2) όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Mn και O της ένωσης φαίνονται στους **πίνακες 3.2-5** και **3.2-6**), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.2-7**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση. Τα οκταεδρικά ιόντα Mn^{III} (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn6 και Mn7) εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης των O16 – Mn1 – O9, O77 – Mn2 – O8, O22 – Mn3 – O15, O13 – Mn4 – O14, O20 – Mn6 – O21 και N10 – Mn7 – O32 αξόνων όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2-13**. Οι άξονες JT δεν είναι παράλληλοι μεταξύ τους.



Σχήμα 3.2-13: Αναπαράσταση του πακεταρίσματος από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το *b* άξονα (αριστερά) και του δομικού πυρήνα με έμφαση στη διευθέτηση των Jahn Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III} (δεξιά) της [4].

Μια προσεκτική ματιά στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο (σχήμα 3.2-13), αποκαλύπτει ότι τα μόρια της ένωσης [4] είναι σχετικά απομονωμένα με τη μικρότερη απόσταση μετάλλου-μέταλλου μεταξύ γειτονικών πλειάδων Mn_7Gd_3 να είναι $\sim 8.47(1)$ Å ($Mn_7 \cdot Mn_8$) ενώ σχηματίζονται αντιπαράλληλες αλυσίδες κατά μήκος του άξονα *b*.

Πίνακας 3.2-5: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [4]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.000	2.744	3.244
Mn2	3.076	2.813	2.953
Mn3	2.918	2.908	3.005
Mn4	3.045	3.024	3.127
Mn5	3.885	3.819	3.957
Mn6	2.975	2.980	3.077
Mn7	2.848	2.973	3.048

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.2-6: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [4]

	BVS		BVS		BVS		BVS
O3	0.314	O15	1.553	O23	1.957	O44	1.848
O11	1.400	O16	1.858	O24	1.909	O45	1.0378
O12	1.524	O17	2.288	O27	1.795	O77	1.650
O13	1.390	O19	1.720	O28	1.884	O78	1.196
O14	1.765	O20	1.791	O29	1.732		

Πίνακας 3.2-7: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[4]

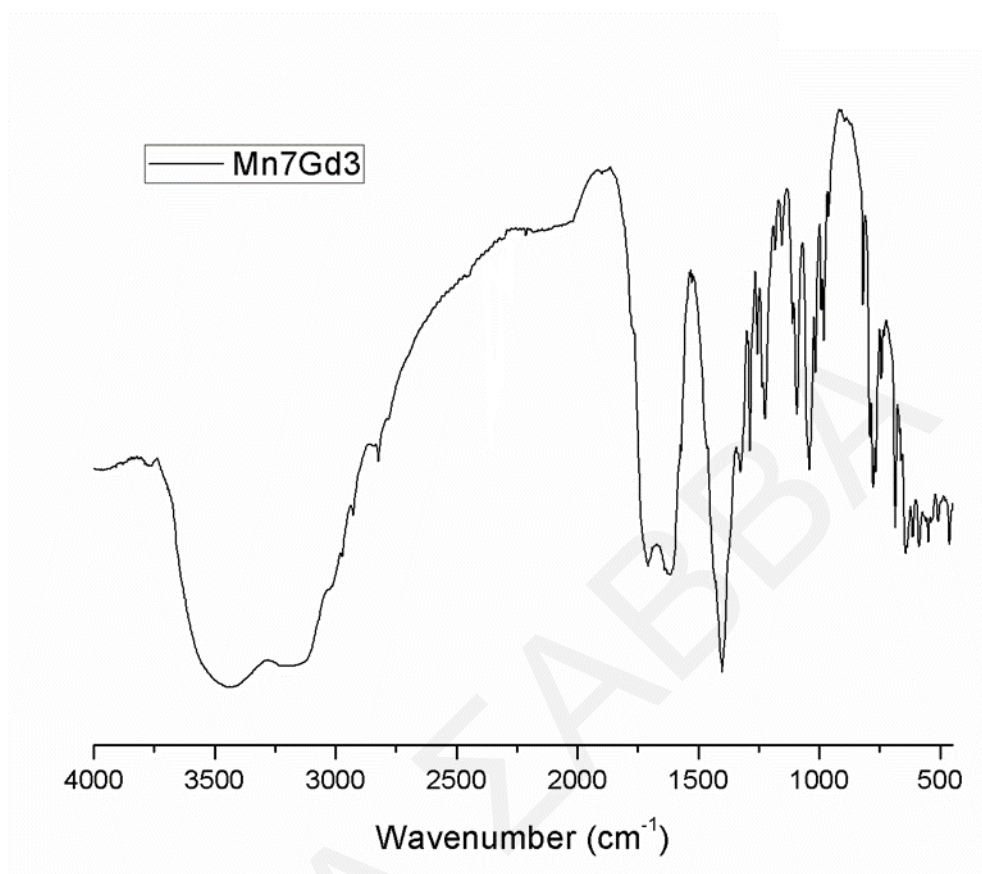
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [4]</i>			
Gd(1)-N(2)	2.609(17)	Gd(3)-O(27)	2.431(11)
Gd(1)-O(1)	2.609(16)	Gd(3)-O(31)	2.389(11)
Gd(1)-O(11)	2.369(11)	Gd(3)-O(33)	2.278(12)
Gd(1)-O(2)	2.426(15)	Gd(4)-N(19)	2.645(16)
Gd(1)-O(3)	2.479(14)	Mn(1)-O(16)	2.219(12)
Gd(1)-O(5)	2.363(15)	Mn(1)-O(6)	1.933(13)
Gd(1)-O(7)	2.323(15)	Mn(1)-O(77)	1.935(11)
Gd(1)-O(78)	2.485(13)	Mn(1)-O(78)	1.974(11)
Gd(1)-O(9)	2.411(15)	Mn(1)-O(79)	1.976(15)
Gd(2)-N(4)	2.90(2)	Mn(1)-O(9)	2.200(14)
Gd(2)-O(10)	2.312(13)	Mn(2)-O(11)	1.967(11)
Gd(2)-O(12)	2.422(13)	Mn(2)-O(14)	1.871(10)
Gd(2)-O(18)	2.298(12)	Mn(2)-O(15)	1.905(12)
Gd(2)-O(21)	2.418(15)	Mn(2)-O(77)	2.478(12)
Gd(2)-O(75)	2.464(15)	Mn(2)-O(78)	1.990(10)
Gd(2)-O(76)	2.480(15)	Mn(2)-O(8)	2.123(13)
Gd(2)-O(77)	2.288(10)	Mn(3)-N(6)	2.073(14)
Gd(2)-O(80)	2.391(13)	Mn(3)-O(15)	2.279(11)
Gd(3)-N(12)	2.625(17)	Mn(3)-O(16)	1.916(10)
Gd(3)-N(7)	2.632(16)	Mn(3)-O(22)	2.187(13)
Gd(3)-N(8)	2.576(14)	Mn(3)-O(23)	1.883(10)
Gd(3)-O(20)	2.440(12)	Mn(3)-O(77)	1.932(12)
Gd(3)-O(24)	2.434(11)	Mn(4)-N(3)	2.071(14)
Gd(3)-O(26)	2.460(11)	Mn(4)-O(12)	1.915(12)
Mn(4)-O(13)	2.318(13)	Mn(6)-O(18)	1.840(12)

Mn(4)-O(14)	2.128(9)	Mn(6)-O(20)	2.265(12)
Mn(4)-O(18)	1.903(13)	Mn(6)-O(21)	2.275(13)
Mn(4)-O(19)	1.858(11)	Mn(6)-O(23)	1.884(11)
Mn(5)-N(9)	2.030(13)	Mn(6)-O(26)	1.976(13)
Mn(5)-O(14)	1.812(11)	Mn(7)-N(10)	2.283(15)
Mn(5)-O(15)	1.834(10)	Mn(7)-N(14)	2.078(15)
Mn(5)-O(20)	2.073(11)	Mn(7)-O(27)	1.957(11)
Mn(5)-O(23)	1.857(12)	Mn(7)-O(28)	1.855(13)
Mn(5)-O(24)	1.957(12)	Mn(7)-O(30)	1.966(13)
Mn(6)-N(11)	2.036(16)	Mn(7)-O(32)	2.114(12)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [4]</i>			
Mn(1)-O(9)-Gd(1)	99.3(6)	Mn(4)-O(18)-Gd(2)	106.1(5)
Mn(2)-O(11)-Gd(1)	107.9(5)	Mn(5)-O(20)-Mn(6)	90.5(4)
Mn(4)-O(12)-Gd(2)	101.2(6)	Mn(5)-O(20)-Gd(3)	105.1(5)
Mn(5)-O(14)-Mn(2)	98.6(5)	Mn(6)-O(20)-Gd(3)	98.9(4)
Mn(5)-O(14)-Mn(4)	120.1(6)	Mn(6)-O(21)-Gd(2)	94.9(5)
Mn(2)-O(14)-Mn(4)	127.1(5)	Mn(5)-O(23)-Mn(3)	107.4(6)
Mn(5)-O(15)-Mn(2)	96.7(5)	Mn(5)-O(23)-Mn(6)	111.1(5)
Mn(5)-O(15)-Mn(3)	93.6(5)	Mn(3)-O(23)-Mn(6)	134.8(6)
Mn(2)-O(15)-Mn(3)	97.0(4)	Mn(5)-O(24)-Gd(3)	109.2(5)
Mn(3)-O(16)-Mn(1)	92.8(4)	Mn(6)-O(26)-Gd(3)	107.0(6)
Mn(6)-O(18)-Mn(4)	126.4(7)	Mn(7)-O(27)-Gd(3)	125.1(6)
Mn(6)-O(18)-Gd(2)	112.9(6)		

3.2.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [4] με φασματοσκοπία υπέρυθρου

Πίνακας 3.2-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [4].

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[4]
$\nu(\text{O}-\text{H}), \text{cm}^{-1}$		3000-3600
$\nu(\text{C}-\text{H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2750-3050
$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	1680	
$\nu(\text{CO}_2^-), \nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N}), \nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1380-1650
$\nu(\text{C}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		1030
$\nu(\text{Mn}^{n+}-\text{O}(n=2,3)), \text{cm}^{-1}$		600-700
$\nu(\text{Gd}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		~450-530



Σχήμα 3.2-14: Φάσματα υπερόθρου της ένωσης [4].

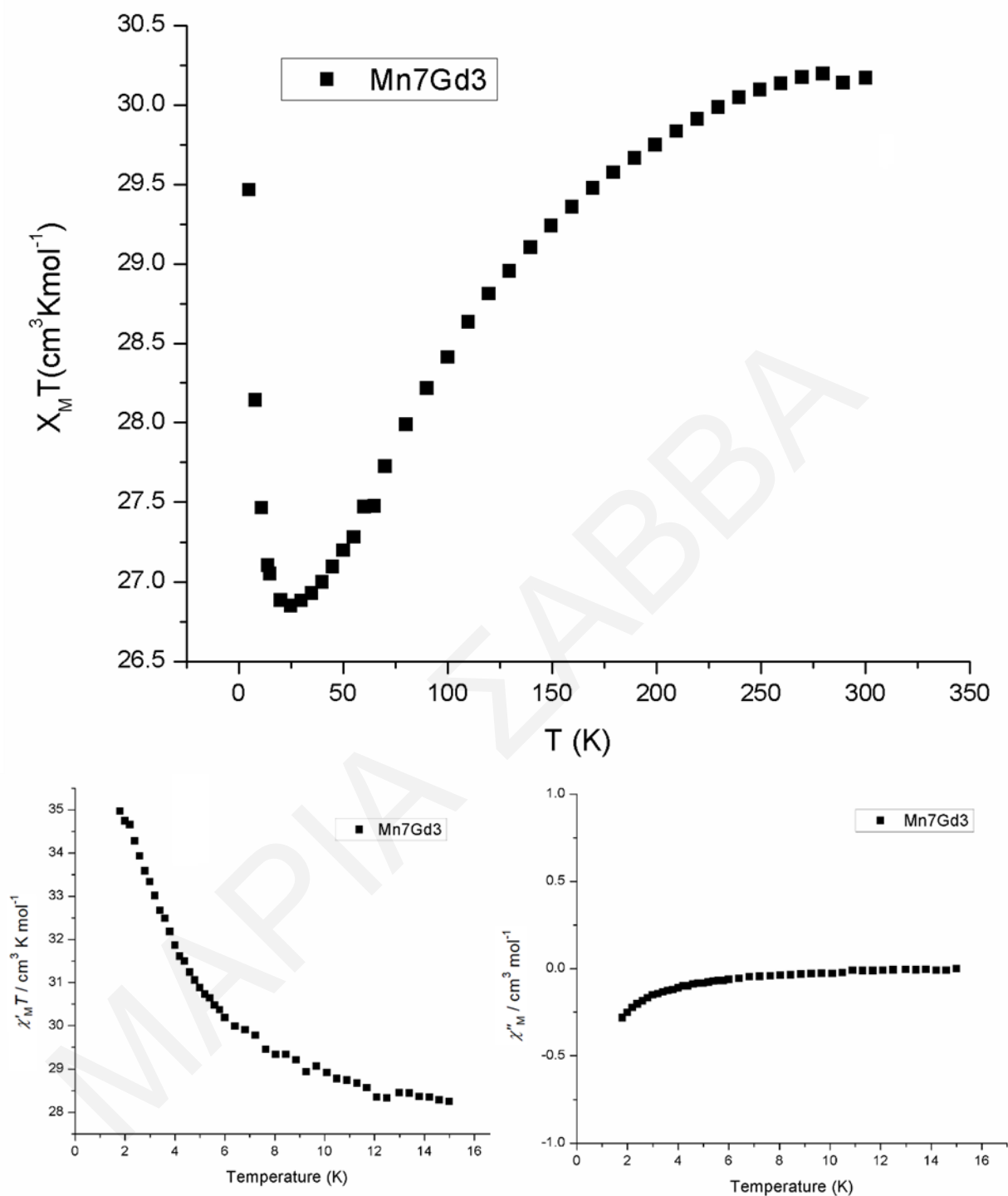
Το φάσμα υπερόθρου της [4] εμφανίζει στην περιοχή $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ μια ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των ενταγμένων μορίων $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ και πλεγματικών μορίων $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$. Οι ασθενείς κορυφές στην περιοχή $2750\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων των δεσμών C–H των παράγωγων υποκαταστατώντης $(\text{py})_2\text{CO}$, EtCO_2^- και MeOH της ένωσης. Η ένωση εμφανίζει στην περιοχή $1380\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ αρκετές κορυφές, οι περισσότερες από τις οποίες αλληλοεπικαλύπτονται μεταξύ τους, όπως αναμένεται, δεδομένου ότι σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται οι δονήσεις της CO_2^- ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης) και των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων αλλά και των NO_3^- ιόντων. Λόγω της πληθώρας κορυφών και των αλληλοεπικαλύψεων είναι δύσκολο να αποδοθεί η κάθε κορυφή του φάσματος σε δόνηση συγκεκριμένης ομάδας. Η σχετικά έντονη κορυφή στους 1030 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις C–O των αναλόγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ και της MeOH ομάδας που απαντώνται στην [4]. Τέλος οι κορυφές

που εμφανίζονται στην περιοχή $600-700 \text{ cm}^{-1}$ αλλά και στους $\sim 450-530 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{n+} - \text{O}$ ($n=3,4$) και $\text{Gd}^{\text{III}} - \text{O}$, αντίστοιχα.

3.2.2.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για την ένωση [4]

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συνεχούς ρεύματος στην περιοχή θερμοκρασιών $5.00 - 300.00 \text{ K}$ σε μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [4]. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T στο **σχήμα 3.2-15, πάνω**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $30.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 25 K ($26.85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) ενώ με περαιτέρω ελάττωση της T η τιμή του γινομένου αυξάνεται απότομα σε $29.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K . Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για $6 \text{ Mn}^{\text{III}}$ ($S=2$), 1 Mn^{IV} ($S=3/2$) και $3 \text{ Gd}^{\text{III}}$ ($S=7/2, L=0, g_J=2$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι $43.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η συνολική μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης φανερώνει την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Από την τιμή του $\chi_M T$ στους 5 K για την ένωση [4] προκύπτει τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 7$.

Για την ένωση [4] πραγματοποιήθηκαν επιπλέον AC μελέτες σε εύρος θερμοκρασιών $1.8 - 15 \text{ K}$ σε εναλασσόμενο πεδίο 3.5 G και σε συχνότητα 1000 Hz . Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις AC μελέτες τα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του γινομένου $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στο **σχήμα 3.2- 15, κάτω**. Από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται η συνεχής αύξηση της τιμής του γινομένου $\chi'_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας από $28.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 15 K σε $34.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.8 K . Για την ένωση [4] δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη «εκτός φάσεως» σημάτων στο διάγραμμα $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) και ως εκ τούτου η ένωση δεν εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



Σχήμα 3.2-15: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (πάνω) και τα διαγράμματα της «εντός φάσεως» μαγνητικής επιδεκτικότητας χ'_M εκφρασμένης ως $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (κάτω αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (κάτω, δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [4].

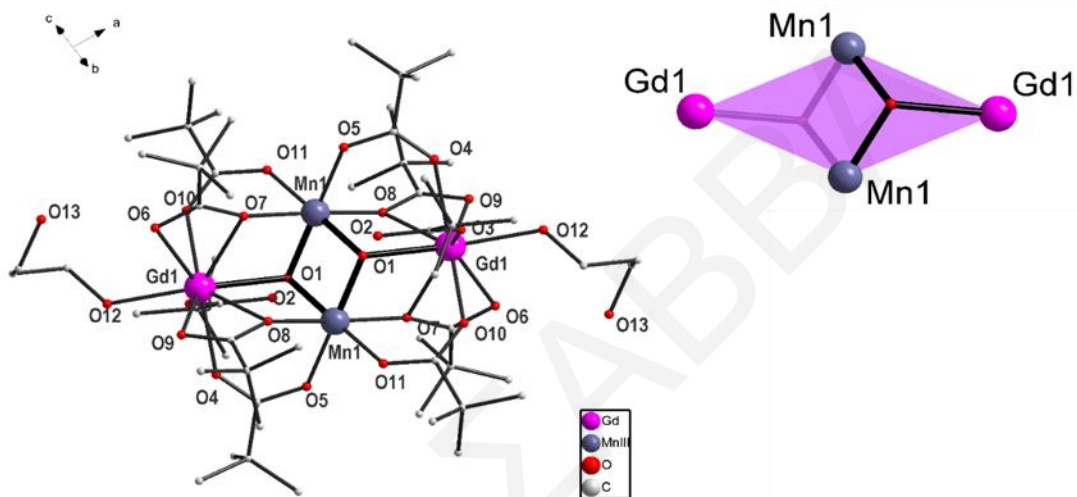
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην **παράγραφο 1.5-2**, έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD δείχνει ότι υπάρχουν πάνω από 300 ενώσεις ένταξης με τον υποκαταστάτη $(py)_2CO$, 198 από τις οποίες είναι ομομεταλλικές πλειάδες με 3d μεταλλοϊόντα μετάπτωσης ενώ υπάρχουν μόλις 19 οικογένειες ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η ένωση [4] αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα μεταλλικών πλειάδων (ομο- και ετερομεταλλικών) στις οποίες εμφανίζονται έξι διαφορετικά παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$. Περαιτέρω μελέτη των ενώσεων του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ στη χημεία ένταξης αποκάλυψε ότι υπάρχουν 8 ενώσεις που διαθέτουν ταυτόχρονα τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης του υποκαταστάτη αυτού. Επιπλέον, ο δομικός πυρήνας της ένωσης [4] παρουσιάζεται για πρώτη φορά στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων γεγονός που προκάλεσε το ενδιαφέρον μας όσον αφορά τη λεπτομερή μελέτη του συνθετικού σχήματος που οδήγησε σε αυτή. Παρά το γεγονός αυτό, η συγκεκριμένη ένωση δεν κατέστη δυνατόν να απομονωθεί με άλλα ιόντα Ln^{III} .

3.2.3 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O-[7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O

3.2.3.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O-[7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O

Οι ενώσεις [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O, [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O και [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III} ($Ln=Dy$, [5]·Gd, [6]·Ho, [7]) που βασίζονται. Για το λόγο αυτό παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η δομή μόνο της [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής, αποκάλυψε ότι η ένωση αυτή κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $C2/c$ και αποτελείται από μια τετραπυρηνική πλειάδα $[Mn_2Gd_2O_2((Me)_3CCO_2)_8((Me)_3CCO_2H)_2(pdH_2)_2]$ και δύο μόρια διαλυτών στο πλέγμα (ένα μόριο $(Me)_3CCO_2H$ και ένα μόριο H_2O). Ο δομικός πυρήνας $[Mn^{III}_2Gd^{III}_2(\mu_3-O)_2]^{8+}$ της ένωσης έχει ρομβική διευθέτηση τύπου «πεταλούδας». Στα «φτερά» της «πεταλούδας» βρίσκονται τα ιόντα Gd^{III} ενώ ο «κορμός» της ορίζεται από τα δύο ιόντα Mn^{III} . Κάθε τριπυρηνική υπομονάδα Mn_2Gd γεφυρώνεται μέσω μιας μ_3-O^{2-} γέφυρας (O1) και δύο ατόμων O (O7 και O8) από $(Me)_3CCO_2^-$ υποκαταστάτες που συνδέουν με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu$ τα ιόντα Mn^{III} με τα ιόντα Gd^{III} . Η κρυσταλλική δομή της ένωσης αλλά και ο δομικός της πυρήνας φαίνονται στο **σχήμα 3.2-16**. Εναλλακτικά, ο δομικός πυρήνας της [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O μπορεί να περιγραφεί ως δύο ελλiptή κυβάνια που μοιράζονται τη μία πλευρά τους. Η περιφερειακή υποκατάσταση των ιόντων Gd^{III} συμπληρώνεται από δύο ιόντα $(Me)_3CCO_2^-$ που

γεφυρώνουν το κάθε ιόν Gd^{III} με τα δύο ιόντα Mn^{III} με το συνηθισμένο τρόπο *syn, syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu$, ένα τερματικό μόριο $(Me)_3CCO_2H$ και ένα τερματικώς ενταγμένο υποκαταστάτη pdH_2 . Αξίζει να σημειωθεί πως οι πιβαλικοί υποκαταστάτες στην ένωση $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$ υιοθετούν τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης (γεφυρωτικοί με τρόπους ένταξης $\eta^1:\eta^2:\mu$ και $\eta^1:\eta^1:\mu$ και τερματικοί). Τα δύο ιόντα Mn είναι έξαενταγμένα και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ τα ιόντα Gd είναι εννεαενταγμένα με επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170].

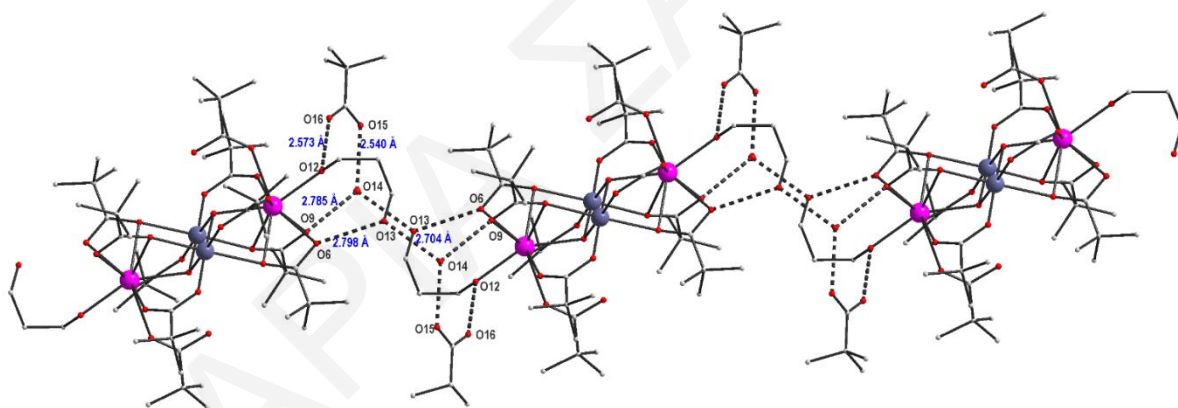


Σχήμα 3.2-16: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο $[Mn^{III}_2Gd^{III}_2(\mu_3-O)_2]^{8+}$ δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης $[6] \cdot 2(Me)_3CCO_2H \cdot 2H_2O$.

Η οξειδωτική βαθμίδα τόσο των ιόντων Mn όσο και των O προσδιορίστηκε με BVS υπολογισμούς^[165, 171] (πίνακες 3.2-9 και 3.2-10). Οι σχετικά χαμηλές τιμές BVS που προέκυψαν για τα ιόντα Mn^{III} και O που αντιστοιχούν σε 2.93 και 1.66 αντίστοιχα, οφείλονται στην ύπαρξη εκτεταμένων δεσμών υδρογόνου (σχήμα 3.2-17). Από τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.2-11) διαπιστώθηκε ότι τα ιόντα Mn^{III} εμφανίζουν τη συνηθισμένη παραμόρφωση Jahn-Teller υπό μορφή αξονικής επιμήκυνσης που ορίζεται από τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων O7–Mn1–O8. Μάλιστα οι δύο άξονες JT στην ένωση είναι παράλληλοι μεταξύ τους όπως αναμένεται και από το γεγονός ότι τα δύο ιόντα Mn είναι συμμετρικώς σχετιζόμενα.

Μια προσεκτική εξέταση στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο, αποκαλύπτει την ύπαρξη ενδο- και δια-μοριακών αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών υδρογόνου. Συγκεκριμένα, οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου είναι αρκετά ισχυροί και εμπλέκουν τα άτομα O τόσο τερματικών (pdH_2 , $(Me)_3CCO_2H$) όσο και γεφυρωτικών ($(Me)_3CCO_2^-$ και O^{2-}) υποκαταστατών

[O2...O1 = 2.539(2) Å, H(O2) ...O1 = 1.631(2)Å, O2-H(O2)...O1 = 167.32(2)⁰, O13 ...O6 = 2.792(2) Å, H(O13) ...O6 = 1.888(2) Å, O13 -H(O13)...O6 = 161.27(2)⁰]. Οι εκτεταμένοι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου εμπλέκουν μόρια H₂O και (Me)₃CCO₂H που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης και των ενταγμένων rdH₂ υποκαταστατών [O9...O14 = 2.785(2) Å, H(O14)...O9 = 2.003(2) Å, O14-H(O14)...O9 = 176.30(2)⁰, O13...O14 = 2.704(2) Å, H(O14)...O13 = 1.909(2) Å, O14-H(O14)...O13 = 167.61(2)⁰, O15...O14 = 2.540(2) Å, H(O15)...O14 = 1.755(2) Å, O15-H(O15)...O14 = 169.98(2)⁰, O12...O18 = 2.589 (2) Å, H(O18)...O12 = 1.914(2) Å, O18-H(O18)...O12 = 168.48(2)⁰] δημιουργώντας μια αλυσίδα μιας διάστασης (1-Dchain) της [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2-17**. Παρότι υπάρχουν εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου στην ένωση [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O, δεν υπάρχουν απ' ευθείας δεσμοί που να γεφυρώνουν τις γειτονικές υπομονάδες Mn^{III}₂Gd^{III}₂ με αποτέλεσμα οι ετερομεταλλικές πλειάδες να είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση M...M μεταξύ γειτονικών υπομονάδων της ένωσης [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O να είναι 9.863 Å (Gd1...Gd1').



Σχήμα 3.2-17: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους οδηγώντας σε 1-D αλυσίδες της {[6]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O}_n.

Μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε την ύπαρξη αρκετών τόσο ομο- αλλά και ετερομεταλλικών M₄ πλειάδων με την συγκεκριμένη τοπολογία που συχνά διαθέτουν και κρυσταλλογραφικό κέντρο συμμετρίας.^{[137], [101], [87], [49], [174], [175].}

Σημειώνεται ότι, οι ενώσεις [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O - [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O αποτελούνται πρώτα παραδείγματα πλειάδων Ln (ετερομεταλλικών 3d/4f ή ομομεταλλικών 4f) με τον υποκαταστάτη 1,3 προπανοδιόλη. Επιπλέον, οι ενώσεις αυτές είναι νέα μέλη της σχετικά μικρής οικογένειας των Mn₂Ln₂ πλειάδων με ρομβική διευθέτηση των μεταλλικών κέντρων^{[137], [101], [87].}

[49], [174]. Μάλιστα οι ενώσεις $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[7] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι σπάνια παραδείγματα στα οποία ο ουδέτερος υποκαταστάτης H_2pd υιοθετεί μονοδοντικό τρόπο ένταξης, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις εντάσσεται είτε χηλικά ή γεφυρωτικά. [176], [177], [33a]

Πίνακας 3.2-9: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.141	<u>2.873</u>	3.016

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.2-10: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	BVS		BVS
O1	1.659	O6	1.779
O2	1.274	O7	1.913
O3	2.023	O8	2.024
O4	1.846	O9	1.866
O5	1.994	O10	1.836

Πίνακας 3.2-11: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>			
Mn(1)-O(1)	1.892(2)	Gd(1)-O(4)	2.312(3)
Mn(1)-O(7)	2.327(3)	Gd(1)-O(6)	2.417(3)
Mn(1)-O(11)	1.951(3)	Gd(1)-O(7)	2.465(3)
Mn(1)-O(5)	1.956(3)	Gd(1)-O(8)	2.495(3)
Mn(1)-O(8)	2.201(3)	Gd(1)-O(9)	2.451(3)
Gd(1)-O(1)	2.309(2)	Gd(1)-O(10)	2.327(3)
Gd(1)-O(3)	2.452(3)	Gd(1)-O(12)	2.324(3)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</i>			
Gd(1)-O(1)-Mn(1)	108.1(1)	Gd(1)-O(7)-Mn(1)	90.98(9)
Mn(1)-O(1)-Mn(1)	98.2(1)	Gd(1)-O(8)-Mn(1)	92.93(9)

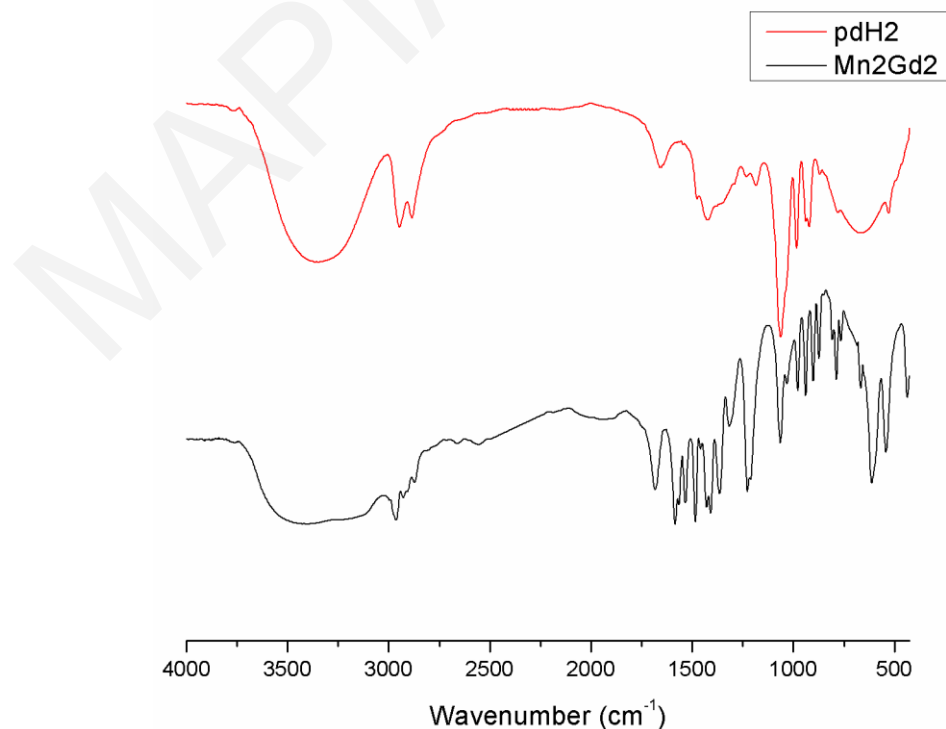
3.2.3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[7] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ με φασματοσκοπία υπερύθρου

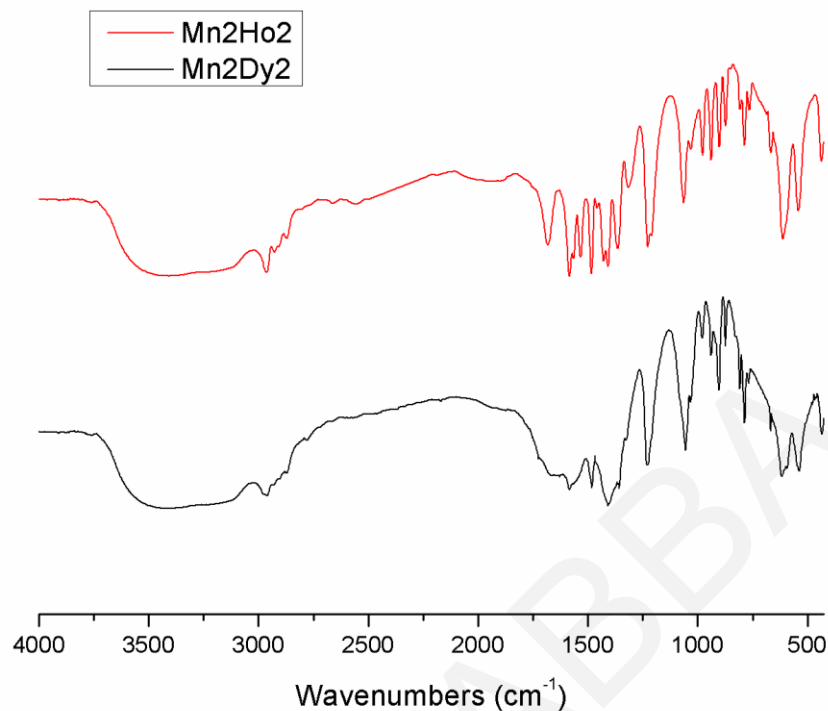
Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη pdH_2 , και της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.2-12**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη pdH_2 παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση στην

περιοχή $3150\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ που αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού O – H. Επίσης υπάρχουν δύο ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $2870\text{-}2940\text{cm}^{-1}$ που αποδίδονται στη δόνηση των δεσμών C – H των ομάδων $\text{-CH}_2\text{-}$ της διόλης. Η εντονότερη ταινία απορρόφησης στο συγκεκριμένο φάσμα υπερύθρου παρατηρείται στους 1060cm^{-1} και αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C–OH. (Σχήμα 3.2-18)

Πίνακας 3.2-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη pdH_2 και της ένωσης $[\mathbf{6}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	pdH_2	$[\mathbf{6}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3150-3600	3000-3400
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2870-2940	2830-3010
$\nu(\text{CO}_2\text{H}), \text{cm}^{-1}$		1627
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$		1568
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1405
$\nu(\text{C-OH}), \text{cm}^{-1}$	1060	1031, 1054
$\nu(\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}), \text{cm}^{-1}$		610-670
$\nu(\text{Gd-O}), \text{cm}^{-1}$		425 - 535





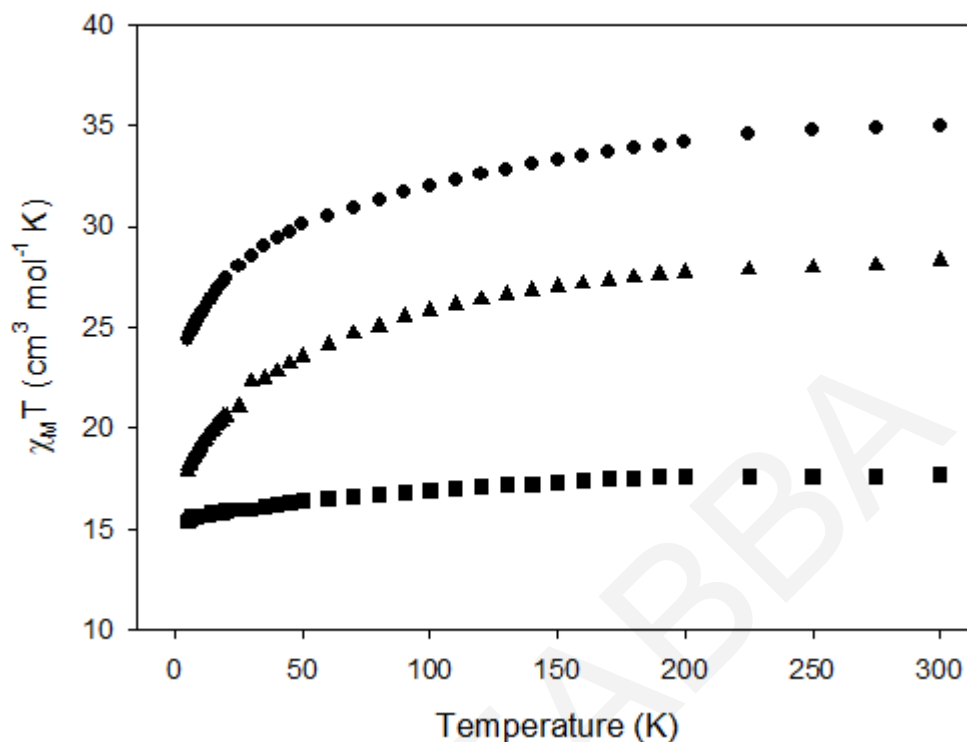
Σχήμα 3.2-18: Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και του υποκαταστάτη pdH_2 (πάνω) και των ενώσεων $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[7] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (κάτω).

Όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.2-18** τα φάσματα υπέρυθρου των $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[7] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα μεταξύ τους και για το λόγο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά το φάσμα της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ευρεία ταινία στους $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στη δόνηση τάσης δεσμών O-H των υποκαταστατών $(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H}$, pdH_2 και των μορίων H_2O και $(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H}$ του κρυσταλλικού πλέγματος της ένωσης. Η κορυφή στους 1627 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης των δεσμών C-O των τερματικώς ενταγμένων / πλεγματικών $(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H}$ μορίων. Επίσης, παρατηρούνται δύο κορυφές στους 1568 και 1405 cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στις αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης των δεσμών των CO_2^- ομάδων των $(\text{Me})_3\text{CCO}_2^-$ υποκαταστατών, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη τους στην ένωση. Επίσης, στο φάσμα παρατηρούνται αρκετές κορυφές στην περιοχή $2830 - 3010\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των $-\text{CH}_2-$ ομάδων της διόλης και των $-\text{CH}_3$ ομάδων του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1031 και 1054 cm^{-1}

αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των C–OH ομάδων του υποκαταστάτη pdH_2 . Οι ισχυρές εντάσεως ταινίες που εμφανίζονται στην περιοχή $610 - 670 \text{ cm}^{-1}$, αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{Mn}^{\text{III}}\text{--O}$. Τέλος οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $\sim 425 - 535 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στους δεσμούς $\text{Gd}^{\text{III}}\text{--O}$.

3.2.3.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις $[\mathbf{5}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[\mathbf{7}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού ρεύματος (DC) πραγματοποιήθηκαν σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων $[\mathbf{5}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[\mathbf{7}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0.1T και εύρος θερμοκρασιών $5-300 \text{ K}$. Τα δεδομένα εκφράζονται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας (χ_{MT} vs T) όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του σχήματος 3.2-19. Για την ένωση $[\mathbf{5}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι $34.98 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ενώ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $28.50 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 30 K ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα στην τιμή $24.40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 5 K . Η τιμή στους 300 K είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή για $2 \text{ Mn}^{\text{III}}$ ($S=2$) και $2 \text{ Dy}^{\text{III}}$ ($S=5/2, L=5, g_J=4/3$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που είναι $34.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Για την ένωση $[\mathbf{6}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι $17.70 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή (για $g=2$) που είναι $21.75 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ για $2 \text{ Mn}^{\text{III}}$ και $2 \text{ Gd}^{\text{III}}$ που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ενώ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $15.40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 5.0 K . Η τιμή του χ_{MT} στους 5 K αποτελεί ένδειξη ότι η τιμή σπιν στη βασική κατάσταση είναι $S_T=5$ για την ένωση $[\mathbf{6}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Από το διάγραμμα χ_{MT} vs T για την ένωση $[\mathbf{7}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι $28.32 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ και μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $22.29 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 30 K ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα στους $17.91 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ σε θερμοκρασία 5.0 K . Η τιμή στους 300 K είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για $2 \text{ Mn}^{\text{III}}$ ($S=2$) και $2 \text{ Ho}^{\text{III}}$ ($S=2, L=6, g_J=5/4$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ($34.14 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$). Τα 3 γραφήματα έχουν παρόμοια μορφή και είναι ενδεικτικά της ύπαρξης ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών ιόντων των ενώσεων $[\mathbf{5}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $[\mathbf{7}] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



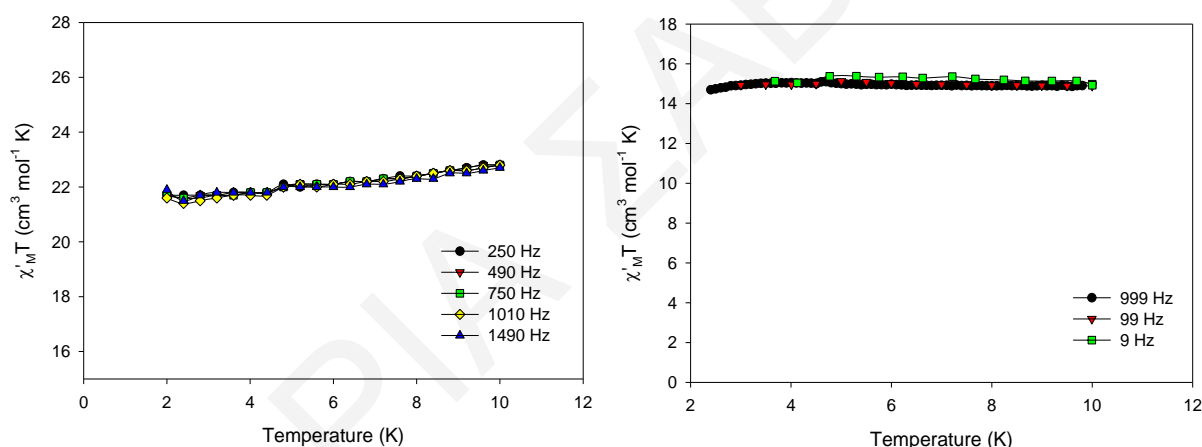
Σχήμα 3.2-19: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (●), $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (■) και $[7] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (▲) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$.

Έγιναν προσπάθειες προσομοίωσης των δεδομένων από τις DC μετρήσεις σε θεωρητική εξίσωση για την ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η χαμιλτονιανή εξίσωση Heisenberg που χρησιμοποιήθηκε είναι η **εξίσωση 3.2-1** όπου το J_1 αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση $\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$ και το J_2 στην αλληλεπίδραση $\text{Mn} \cdots \text{Gd}$. Η αλληλεπίδραση $\text{Gd} \cdots \text{Gd}$ είναι πολύ ασθενής και για το λόγο αυτό παραλήφθηκε από την **εξίσωση 3.2-1**.

$$H = -2J_1 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) \quad \text{Εξίσωση 3.2-1}$$

Τελικώς δεν επιτεύχθηκε η ικανοποιητική προσομοίωση των DC δεδομένων της ένωσης $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Πιθανώς αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής στην ένωση $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι πολύ ασθενείς κάτι που είναι αναμενόμενο για $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Gd}$ και όχι ασυνήθιστο για $\text{Mn}^{\text{III}} \cdots \text{Mn}^{\text{III}}$ αλληλεπιδράσεις [96],[101],[87],[49],[174].

Οι μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ μελετήθηκαν και με μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) απουσία μαγνητικού πεδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (10 – 2.0 K). Για την ένωση $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, η τιμή της $\chi'_M T$ μειώνεται ελαφρώς με μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τους 10K, ενώ για την $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η τιμή του $\chi'_M T$ παραμένει σταθερή. Για την τελευταία ένωση, με προέκταση της τιμής $\chi'_M T$ στους 0 K, όπου μόνο η βασική κατάσταση του σπιν είναι κατειλημμένη προέκυψε τιμή $\sim 15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ενδεικτική για $S_T = 5$. Το συμπέρασμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις DC μετρήσεις. Και για τις 2 ενώσεις δεν υπάρχουν «εκτός φάσεως» σήματα της AC επιδεκτικότητας έως τους 1.8 K, που είναι το χαμηλότερο όριο του μαγνητόμετρου SQUID στο οποίο έγινε αυτή η μελέτη. Συνεπώς οι ενώσεις αυτές δεν εμφανίζουν συμπεριφορά MMM.



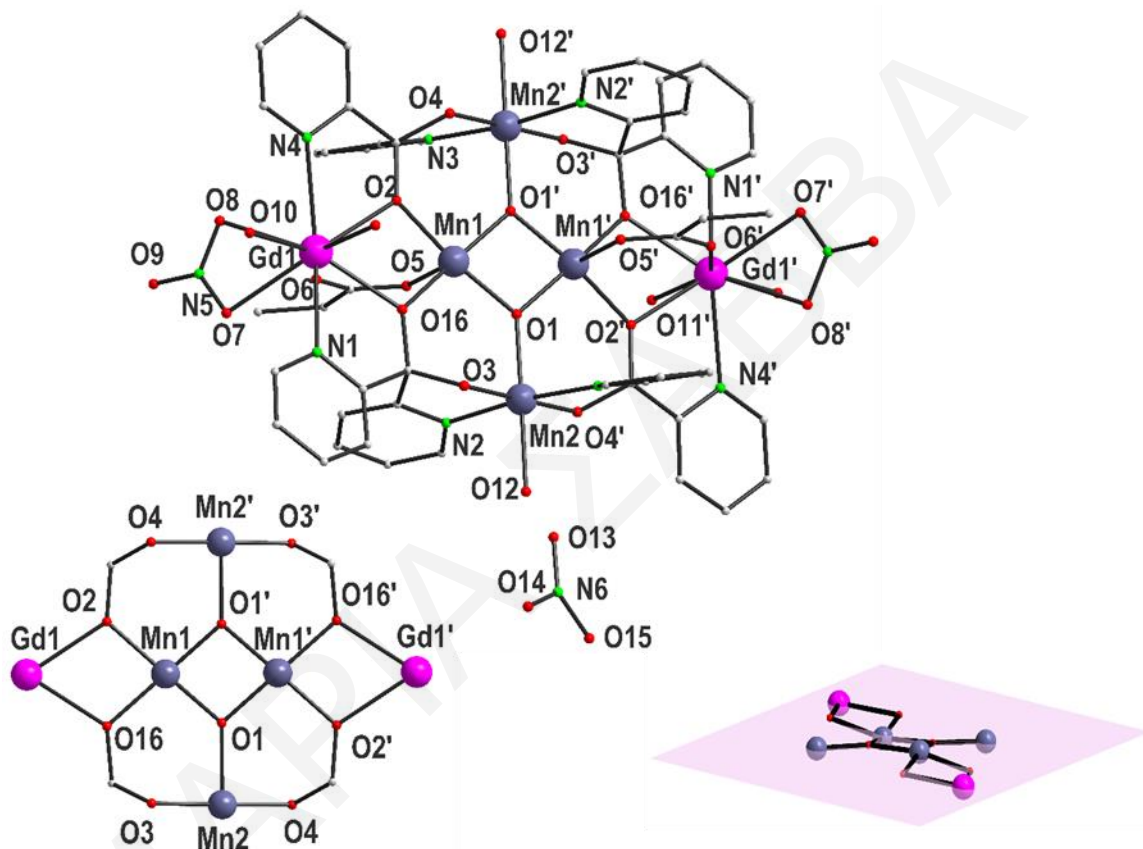
Σχήμα 3.2.-20: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων $[5] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (αριστερά) και $[6] \cdot 2(\text{Me})_3\text{CCO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (δεξιά) σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

3.2.4 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [8]-[13]

3.2.4.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [8]-[13]

Οι ενώσεις [8] - [13] παρουσιάζουν παρόμοια δομικά χαρακτηριστικά αφού όλες αποτελούνται από τον ίδιο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_4]^{10+}$ πυρήνα (Ln = Gd, [8], [12], [13]·Dy, [9], [11]·Tb, [10]) όμως διαφέρουν στην περιφερειακή υποκατάστασή τους. Οι μοριακοί τύποι των ενώσεων

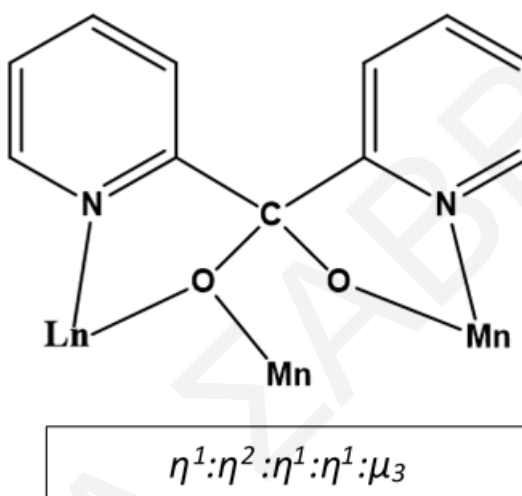
της συγκεκριμένης οικογένειας είναι οι $[\text{Mn}_4\text{Ln}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{RCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, [8], [12]·Dy, [9]·Tb, [10]·R = Et, [8]-[10]·Me, [12]), $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{EtCO}_2)_2(\text{MeOH})_4]$ [11] και $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2)_2(\text{MeOH})_2(\text{py})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ [13]·2MeOH. Λόγω της ομοιότητας των ενώσεων αυτών, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η [8] και θα γίνει σύγκριση της δομής της με αυτές των ενώσεων [9]–[13]. Αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής και του δομικού πυρήνα της ένωσης [8] παρουσιάζεται στο *σχήμα 3.2-21*.



Σχήμα 3.2-21: Η μοριακή δομή (πάνω), ο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_4]^{10+}$ δομικός πυρήνας (κάτω αριστερά) και ο δομικός πυρήνας με έμφαση στην επίπεδη διαμόρφωσή (κάτω δεξιά) της ένωσης [8].

Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [8] αποκαλύπτει ότι κρυσταλλώνει στην τριγωνική ομάδα χώρου $R\bar{3}$. Η δομή αποτελείται από ένα κατιόν $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2\text{O}_2\{(\text{py})_2\text{CO}_2\}_4(\text{NO}_3)_2(\text{EtCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ και NO_3^- αντισταθμιστικά ιόντα. Το κατιόν της ένωσης [8] αποτελείται από ένα σπάνιο δομικό πυρήνα $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_4]^{10+}$ σε σχήμα σταυρού. Μάλιστα ο συγκεκριμένος δομικός πυρήνας εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία των 3d/4f μεταλλικών πλειάδων ενώ έχει εμφανιστεί μια μόνο ακόμη φορά σε

ομομεταλλική Mn_6 πλειάδα.^[169] Εναλλακτικά, ο δομικός πυρήνας της ένωσης **[8]** μπορεί να περιγραφεί ως ένας πυρήνας δομικού τύπου «πεταλούδας», αποτελούμενος από 4 ιόντα Mn^{III} τα οποία γεφυρώνονται μέσω τεσσάρων $(py)_2CO_2^{2-}$ υποκαταστατών (σχήμα 3.2-22) με δύο ιόντα Gd^{III} , ένα σε κάθε πλευρά. Συγκεκριμένα, κάθε υποκαταστάτης $(py)_2CO_2^{2-}$ γεφυρώνει με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ δύο ιόντα Mn^{III} και ένα ιόν Gd^{III} . Όλα τα μεταλλοϊόντα στην πλειάδα είναι διαταγμένα σε επίπεδη διαμόρφωση ενώ η μεγαλύτερη απόκλιση από το μέσο επίπεδο που ορίζεται από τα μεταλλοϊόντα της ένωσης είναι σχεδόν αμελητέα ($\sim 0.15 \text{ \AA}$) (σχήμα 3.2-21, κάτω δεξιά).

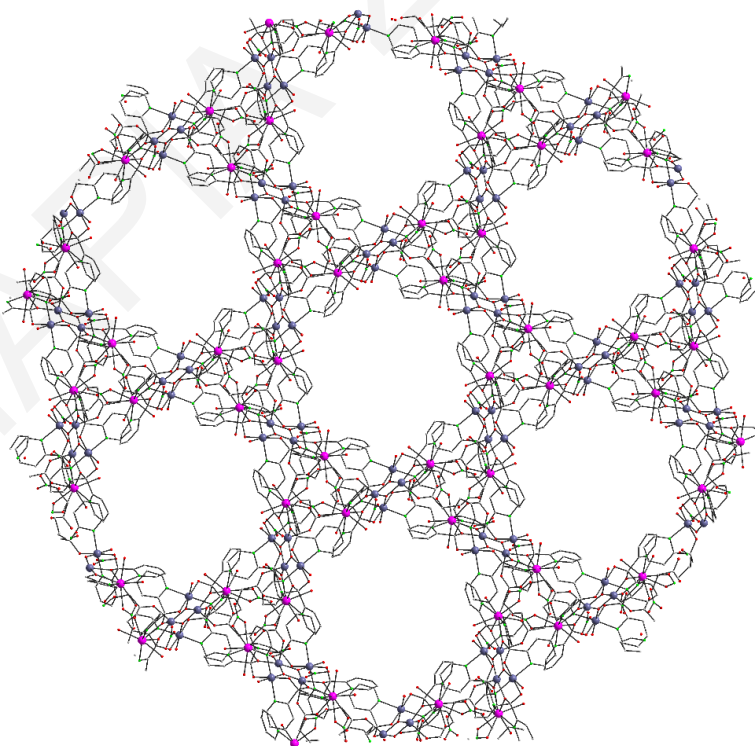


Σχήμα 3.2-22: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $(py)_2CO_2^{2-}$ στις ενώσεις **[8]** - **[13]**·2MeOH ($Ln = Gd$, **[8]**, **[12]**, **[13]**·Dy, **[9]**, **[11]**·Tb, **[10]**).

Τα ιόντα Mn^{III} της $[Mn^{III}_4]$ «πεταλούδας» ενώνονται μεταξύ τους μέσω 2 μ_3-O^{2-} γεφυρών και συνδέονται με τα ιόντα Gd^{III} μέσω των RO^- ομάδων των διανιονικών $(py)_2CO_2^{2-}$ υποκαταστατών όπως προαναφέρθηκε και 2 προπιονικών ιόντων που γεφυρώνουν με το συνηθισμένο *syn,syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο ένα ιόν Mn^{III} με ένα Gd^{III} . Η περιφερειακή υποκατάσταση των μεταλλικών κέντρων συμπληρώνεται από 2 χηλικά ενταγμένα νιτρικά ιόντα, 2 τερματικά μόρια νερού ενταγμένα σε κάθε ιόν Gd και 1 τερματικό μόριο νερού σε κάθε ιόν Mn που βρίσκεται στα φτερά της «πεταλούδας». Τα $Mn1$ και $Mn1'$ είναι πενταενταγμένα και υιοθετούν ελαφρώς παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία με τα O11 και O14 να καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις. Τα δύο ιόντα Gd^{III} στην ένωση είναι εννεαενταγμένα και υιοθετούν γεωμετρία ένταξης τριεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170].

Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171], (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Mn και O της ένωσης φαίνονται στους πίνακες 3.2-13 και 3.2-14), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον πίνακα 3.2-15) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση. Τα οκταεδρικά Mn^{III} (Mn2 και Mn2') εμφανίζουν Jahn-Teller παραμόρφωση υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης. Οι JT άξονας ορίζονται από τα άτομα N2 – Mn2 – N3 και λόγω της συμμετρίας της ένωσης είναι παράλληλοι μεταξύ τους.

Στην ένωση [8] υπάρχουν ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ατόμων O των τερματικών ενταγμένων μορίων H₂O (O12), τα οποία δρουν σαν δότες, και των ατόμων O των NO₃⁻ αντισταθμιστικών ιόντων (O14), που δρουν σαν δέκτες [O12...O14 = 2.86(2) Å]. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου και τα γειτονικά μόρια της [8] είναι καλά απομονωμένα μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση μετάλλου...μετάλλου μεταξύ γειτονικών πλειάδων να είναι 9.38(2) Å (Mn2...Gd1). Μια προσεκτική εξέταση στον τρόπο που διευθετείται η ένωση στο χώρο δείχνει το σχηματισμό εντυπωσιακών μεσοποροδών καναλιών κατά μήκος του άξονα c στα οποία το μέγεθος των πόρων είναι ~ 30 Å (Σχήμα 3.2-23).



Σχήμα 3.2-23: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [8] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το c άξονα.

Οι δομές των ενώσεων [9] – [13]·2MeOH είναι παρόμοιες με την [8], με τις κυριότερες διαφορές τους να εντοπίζονται: 1) στον τύπο του Ln^{III} ιόντος ([9], Dy^{III}·[10], Tb^{III}), 2) στο φορτίο της ένωσης: η [11] και η [13]·2MeOH είναι ουδέτερες και όχι κατιοντικές. Η ισοστάθμιση του φορτίου σε αυτές τις ενώσεις επιτυγχάνεται με την ένταξη δύο επιπλέον ιόντων NO₃⁻. 3) Στην ύπαρξη ή μη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: στις ενώσεις [11] και [13]·2MeOH ως αποτέλεσμα της απουσίας των αντισταθμιστικών NO₃⁻ ιόντων, δεν υπάρχουν ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου. 4) Στην τερματική υποκατάσταση: MeOH στην ένωση [11], 2 MeOH και 2 py στην ένωση [13]·2MeOH, αντί για 6 μόρια H₂O στην [8] και 5) στον τύπο του καρβοξυλικού υποκαταστάτη: MeCO₂⁻ στην ένωση [12] και ClPhCO₂⁻ στην [13]·2MeOH, αντί για EtCO₂⁻ που υπάρχουν στην [8].

Πίνακας 3.2-13: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [8]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.183	<u>2.912</u>	3.057
Mn2	3.252	<u>3.028</u>	3.092

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.2-14: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [8]

	BVS		BVS
O1	1.834	O4	1.612
O2	1.987	O16	1.970
O3	1.653		

Πίνακας 3.2-15: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [8]

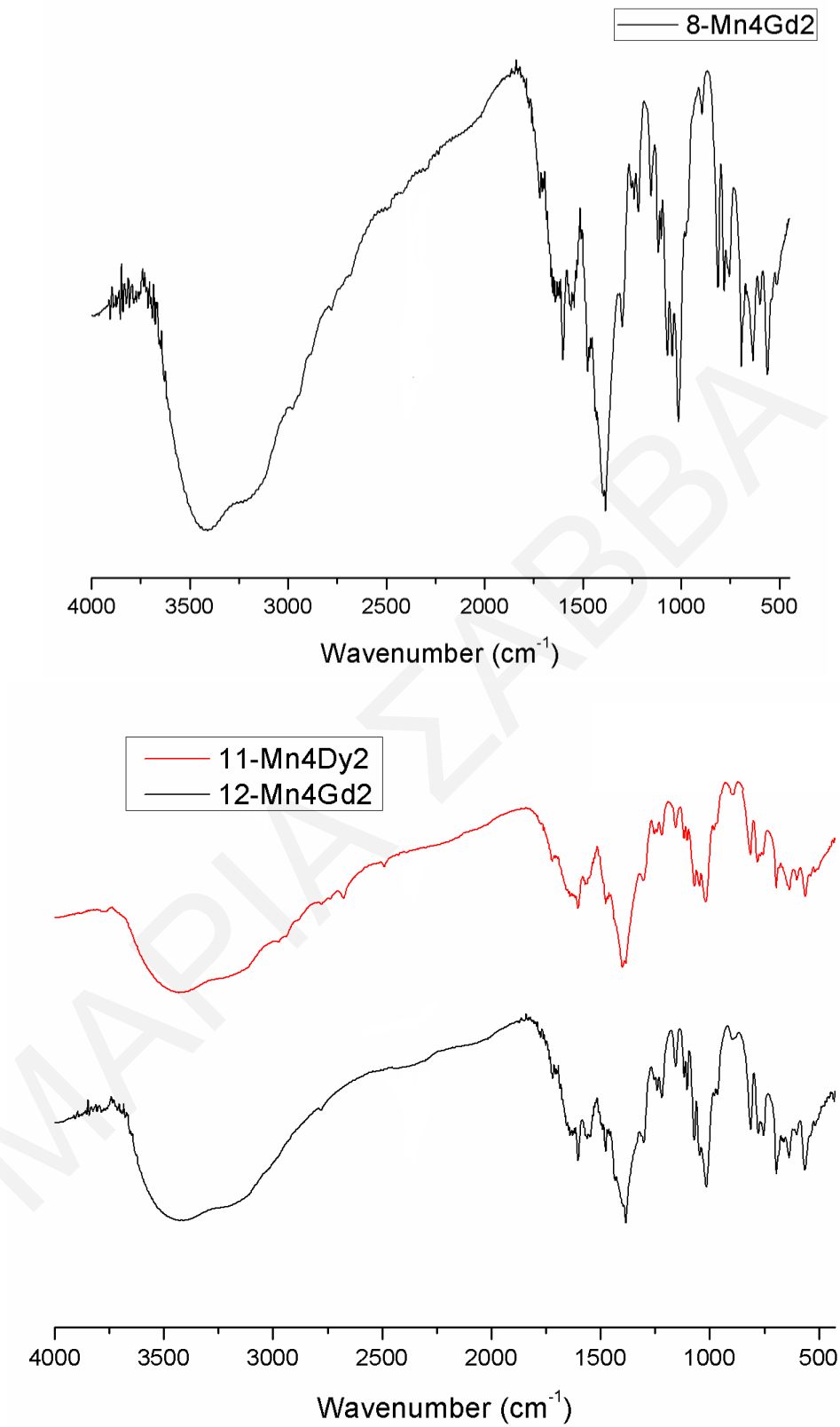
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [8]</i>			
Mn(1)-O(1)	1.86(2)	Gd(1)-O(6)	2.39(2)
Mn(1)-O(1')	1.86(2)	Gd(1)-O(7)	2.50(2)
Mn(1)-O(2')	1.97(2)	Gd(1)-O(2')	2.37(2)
Mn(1)-O(5)	2.16(2)	Gd(1)-O(10)	2.39(2)
Mn(1)-O(16)	1.95(2)	Gd(1)-O(11)	2.43(2)
Mn(2)-O(1')	2.00(2)	Gd(1)-N(1)	2.57(2)
Mn(2)-O(3)	1.87(2)	Gd(1)-N(4')	2.59(2)
Mn(2)-O(4)	1.86(2)	Mn(1) ... Mn(1')	2.80(2)
Mn(2)-O(12)	2.19(2)	Mn(1) ... Gd(1)	3.42(2)

Mn(2)-N(2)	2.09(2)	Gd(1) ⋯ Gd(1')	9.61(2)
Mn(2)-N(3)	2.09(2)	Mn(2) ⋯ Mn(2')	6.43(2)
Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [8]			
Mn(1)-O(16)-Gd(1)	104.66(2)	Mn(1)-O(1)-Mn(1')	98.19(2)
Mn(1)-O(2')-Gd(1)	104.65(2)	Mn(1')-O(1)-Mn(2')	131.06(2)
Mn(1)-O(1)-Mn(2')	130.74(2)		

3.2.4.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων[8] – [13] με φασματοσκοπία υπερόθρου

Πίνακας 3.2-16: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [8]

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[8]
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3000-3400
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2800 - 3200
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	-
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{anti}}, \text{cm}^{-1}$		1580
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1410
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1400 - 1600
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1065
$\nu(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		650-690
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		430 - 530



Σχήμα 3.2-24: Φάσμα υπέρυθρου για τις ενώσεις [8] (πάνω) και [11]- [12](κάτω).

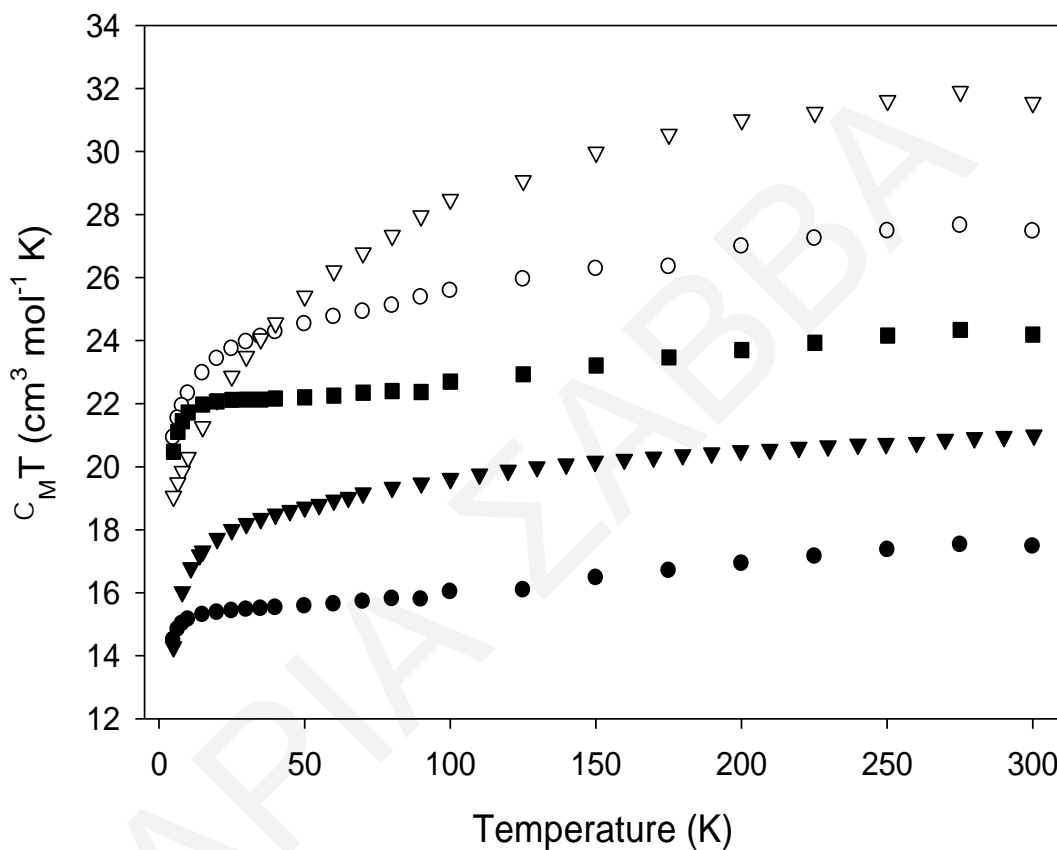
Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των φασμάτων υπερύθρου των ενώσεων [8] – [13] περιγράφεται μόνο το φάσμα της ένωσης [8]. Γενικά, το φάσμα της ένωσης είναι πολύ συνωστισμένο όσον αφορά την εμφάνιση κορυφών γεγονός που είναι αναμενόμενο λόγω της ύπαρξης πληθώρας υποκαταστατών. Συνεπώς, είναι δύσκολο να αποδοθεί με βεβαιότητα η κάθε κορυφή σε συγκεκριμένες ομάδες καθώς και η απόδοση ομάδων σε συγκεκριμένες κορυφές. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.2-24**, η ένωση εμφανίζει στους $\sim 3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ μια ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H των τερματικά ενταγμένων και πλεγματικών μορίων H_2O . Σε αυτή την ευρεία ταινία απορρόφησης παρατηρούνται κάποιες μικρότερες κορυφές που απαντώνται στην περιοχή $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης τόσο αλειφατικών $-\text{CH}_3 / -\text{CH}_2-$ ομάδων των καρβοξυλικών υποκαταστατών EtCO_2^- αλλά και των αρωματικών $=\text{C}-\text{H}$ των πυριδινικών δακτυλίων του $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$. Οι κορυφές στους ~ 1580 και 1410 cm^{-1} πιθανώς οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης της CO_2^- ομάδας. Στην ίδια περιοχή και συγκεκριμένα από $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται αρκετές οξείες κορυφές γεγονός που είναι αναμενόμενο με βάση τη δομή της ένωσης δεδομένου ότι σε αυτή την περιοχή αναμένεται να εμφανίζονται πέρα από τις δονήσεις τάσης των καρβοξυλομάδων και οι κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις $\text{C}=\text{C}$, και $\text{C}=\text{N}$ των πυριδινικών δακτυλίων της $(\text{py})_2\text{CO}_2$ αλλά και η κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις τάσης των NO_3^- ανιόντων. Αρκετά «συνωστισμένη» όσον αφορά την ύπαρξη κορυφών είναι και η περιοχή $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Σε αυτή την περιοχή εμφανίζεται και η δόνηση $\text{C}-\text{O}$ των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ η οποία αποδίδεται η κορυφή στους 1065 cm^{-1} . Τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $650-690 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}$ ενώ οι κορυφές στους $430 - 530 \text{ cm}^{-1}$ πιθανόν να οφείλονται στις δονήσεις δεσμών $\text{Gd}-\text{O}$.

3.2.4.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις [8] - [12]

Για τις ενώσεις [8] - [12] πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεικτικότητας (χ_M) συνεχούς ρεύματος συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T , για την περιοχή θερμοκρασιών 5 - 300 K. Το διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας αναπαρίσταται στο **σχήμα 3.2- 25**. Όπως φαίνεται από αυτό το σχήμα η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 17.47, 27.46, 21.00, 31.55 και $24.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ αντίστοιχα για τις [8] -[12] και μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας ως τις τιμές 14.50, 20.91, 14.29, 19.06 και $20.47 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K.

Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K για όλες τις ενώσεις είναι πολύ χαμηλότερη από τις αναμενόμενες τιμές για 4 Mn^{III} και 2 Ln^{III} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι 27.75

για τις $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_2$ ενώσεις [8],[12] (Gd^{III} : $^8\text{S}_{7/2}$ ελεύθερο ιόν, $S=7/2$, $L=0$), 40.34 για τις $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2$ ενώσεις [9], [11] (Dy^{III} : $^6\text{H}_{15/2}$ ελεύθερο ιόν, $S=5/2$, $L=5$, $g_J=4/3$) και $35.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για την $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Tb}^{\text{III}}_2$ ένωση [10] (Tb^{III} : $^7\text{F}_6$ ελεύθερο ιόν, $S=3$, $L=3$, $g_J=3/2$). Αυτό το γεγονός αποτελεί ένδειξη για ύπαρξη επικρατούσων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Οι τιμές του γινομένου $\chi_M T$ στους 5 K για τις [8] και [12] φανερώνουν τιμές σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 5$ και $S_T = 6$, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.2-25: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [8] (●), [9] (○), [10] (▲), [11] (△), και [12] (■) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση έγιναν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) και συναρτήσει της θερμοκρασίας σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8 - 10 K και περιοχή μαγνητικού πεδίου 1 - 70 kG. Δυστυχώς δεν επιτεύχθηκαν ικανοποιητικές προσομοιώσεις των δεδομένων για τις ενώσεις [8] - [12].

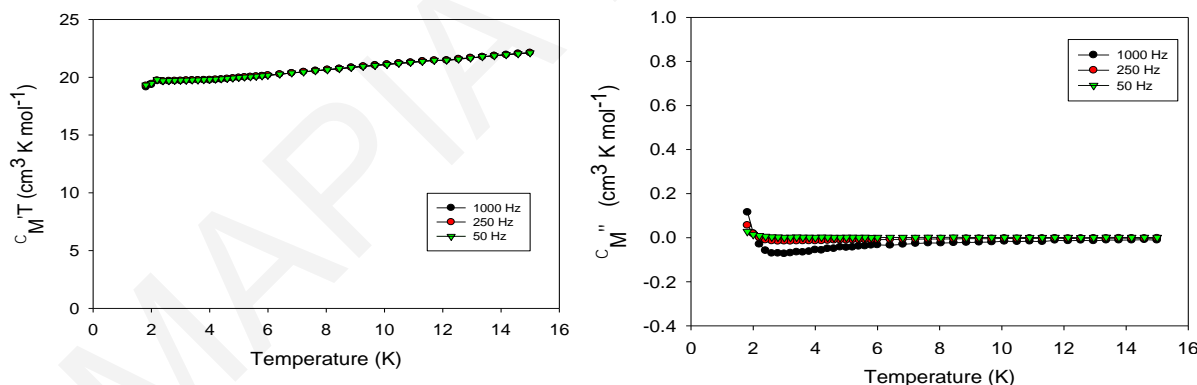
Ωστόσο, εξαιτίας της ύπαρξης μια σημαντικής τιμής της ανισοτροπίας των ιόντων Dy(III) και Tb(III), έγιναν επιπλέον μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας παρουσία μαγνητικού πεδίου

εναλλασσόμενη κατεύθυνσης (AC μελέτες) σε διάφορες συχνότητες, συναρτήσει της θερμοκρασίας για να επιβεβαιωθεί η θεμελιώδης κατάσταση σπιν αλλά και να διαπιστωθεί η εμφάνιση ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

Έτσι, για τις ενώσεις [8] – [12] πραγματοποιήθηκαν μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδία 3.5 G και σε εύρος συχνοτήτων 10-1000 Hz. Οι τιμές σε υψηλές θερμοκρασίες συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Από τη γραφική παράσταση του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , («εντός φάσης» διαγράμματα) παρατηρείται μείωση της τιμής του χ'_{MT} με μείωση της θερμοκρασίας. Για τις ενώσεις [8] – [10] και [12] διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα ενώ τα εντός φάσης διαγράμματα όλων των ενώσεων συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Συνεπώς, διαπιστώνεται ότι οι ενώσεις [8] – [10] και [12] δεν εμφανίζουν συμπεριφορά MMM. Αντίθετα για την ένωση [11] παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 3$ K) μία ελάττωση στην τιμή του χ'_{MT} σήματος, εξαρτώμενης από τη συχνότητα αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου και μία ταυτόχρονη αύξηση στην τιμή του χ''_{MT} στις ίδιες θερμοκρασίες (Σχήμα 3.2-26). Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική για εμφάνιση φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στην ένωση [11] και πιθανά η συγκεκριμένη ένωση να αποτελεί ένα νέο παράδειγμα ασθενούς MMM. Επιπλέον, προέκταση στους 0 K του εντός φάσης διαγράμματος για τις ενώσεις [8] και [12] έδωσε τιμές ~ 15 και $21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ οι οποίες αντιστοιχούν σε τιμές σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 5$ και $S_T = 6$ αντίστοιχα σε συμφωνία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις DC μελέτες. Η διαφορετική τιμή σπιν που εμφανίζουν οι [8] και [12] ερμηνεύεται με βάση τη δομή τους. Αρχικά, και οι δύο ενώσεις αποτελούνται από ένα δομικό πυρήνα «πεταλούδας» $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ που ενώνεται με 2 τερματικά ιόντα Gd^{III} , ένα σε κάθε πλευρά. Η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Gd^{III} και του κεντρικού πυρήνα Mn^{III}_4 αναμένεται να είναι πολύ ασθενής, έτσι κάθε ιόν Gd^{III} θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μαγνητικά απομονωμένο ιόν που συνεισφέρει $S = 7/2$ (δηλαδή συνολικά $S=7$ και για τα δύο ιόντα Gd^{III}) στο σπιν των ενώσεων. Οι προκύπτουσες τιμές S_T για τις ενώσεις [8] ($S_T = 5$) και [12] ($S_T = 6$) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο κεντρικός δομικός πυρήνας «πεταλούδας» των ενώσεων αυτών $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ συνεισφέρει με σπιν στη βασική κατάσταση $S = 2$ και 1, αντίστοιχα. Πράγματι, αυτό θα μπορούσε να ισχύει αφού οι επίπεδες ενώσεις με δομικό πυρήνα «πεταλούδας» $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ συχνά εμφανίζουν φαινόμενο *spin frustration*.

Ο όρος *spin frustration* (αβεβαιότητα του σπιν) χρησιμοποιείται γενικά για μαγνητικά συστήματα που εμφανίζουν ανταγωνιζόμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής συγκρίσιμου μέτρου που αποτρέπουν τον προσανατολισμό του σπιν προς την κατεύθυνση που αυτό θα προτιμούσε.^[178] Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ασυνήθιστων και εκ πρώτης όψεως απρόβλεπτων τιμών σπιν στη βασική κατάσταση S_T για τις ενώσεις που εμφανίζουν αυτό το φαινόμενο.

Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται σε ενώσεις με δομικό πυρήνα «πεταλούδας» $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ κι έτσι μικρές αλλαγές στις δομές τους, επηρεάζουν τις J_{bb} και J_{wb} αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων Mn και τελικά την τιμή σπιν στη βασική τους κατάσταση S_T . Μια τέτοια αλλαγή, αποτελεί για παράδειγμα η παρουσία διαφορετικών γεφυρωτικών καρβοξυλικών υποκαταστατών που παρατηρείται στις ενώσεις [8] (EtCO₂) και [12] η οποία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την βασική κατάσταση του σπιν μίας Mn^{III}_4 ένωσης με τοπολογία «πεταλούδας», που βιβλιογραφικά βρέθηκε να κυμαίνεται από $S_T = 0$ έως $S_T = 8$.^[179] Έτσι, η μεταβλητότητα του σπιν που παρατηρήθηκε στις $\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2$ ενώσεις αποδίδεται στην παρουσία του επίπεδου κεντρικού δομικού πυρήνα «πεταλούδας» $\{\text{Mn}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2\}^{8+}$ στη δομή τους, ο οποίος εμφανίζει διάφορες τιμές S_T λόγω του φαινομένου *spin frustration*.



Σχήμα 3.2.-26: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [11] σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Οι πλειάδες [8] – [13] διαθέτουν ένα επίπεδο δομικό πυρήνα σε σχήμα σταυρού, ο οποίος δεν παρουσιάστηκε ποτέ ξανά στην χημεία ένταξης ετερομεταλλικών πλειάδων^[169]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθερότητα αυτού του δομικού πυρήνα καθώς σταθεροποιήθηκε

και απομονώθηκε από πολλές διαφορετικές συνθετικές πορείες και είναι αξιοθαύμαστο το γεγονός ότι δεν είχε ξαναπαρατηρηθεί στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων.

3.3 Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f που βασίζονται σε παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και αμινοαλκοόλες

Στο κεφάλαιο αυτό συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των νέων ετερομεταλλικών πλειάδων που απομονώθηκαν (ενώσεις [14]·2MeOH- [23]) από αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Mnⁿ⁺ και Ln^{III} με συνδυασμό των υποκαταστατών (py)₂CO και της αμινοαλκοόλης bdeaH₂.

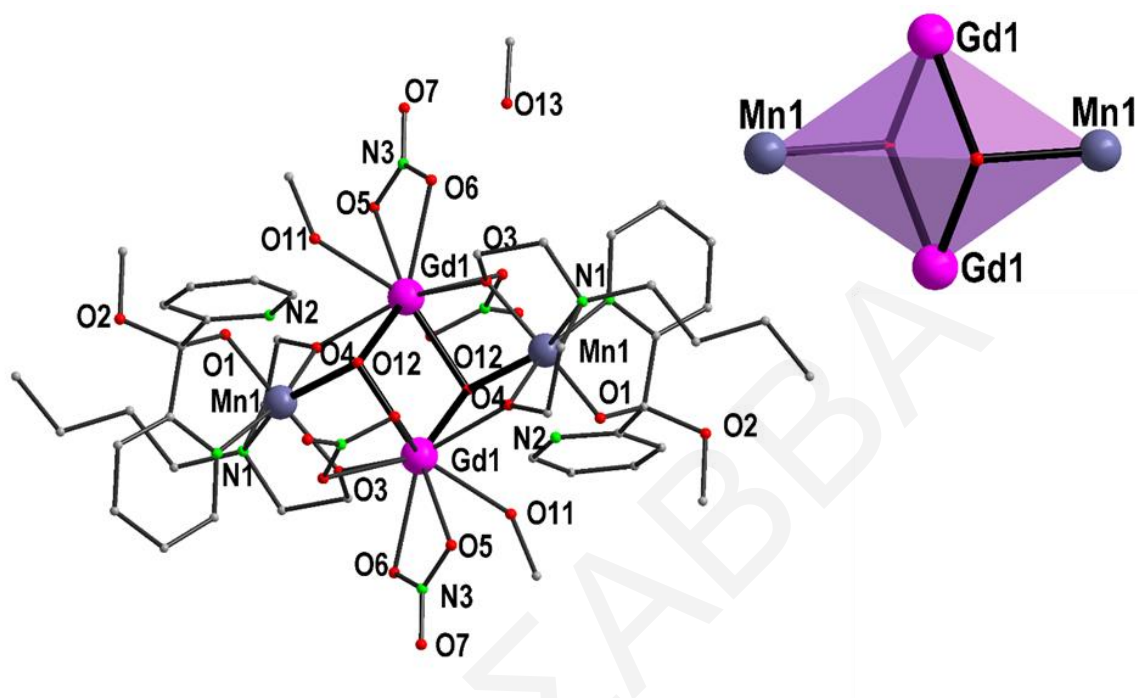
3.3.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14]·2MeOH-[15]·2MeOH

3.3.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [14]·2MeOH- [15]·2MeOH

Η συγκεκριμένη οικογένεια ενώσεων έχει το γενικό μοριακό τύπο [Mn₂Ln₂(μ₃-OH)₂(py)₂C(OMe)O)₂(NO₃)₄(MeOH)₂(bdea)₂]2MeOH (Ln = Gd, [14]·MeOH·Eu, [15]·MeOH). Έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί δύο ισοδομικές ετερομεταλλικές πλειάδες οι οποίες διαφέρουν στο είδος του ιόντος Ln^{III}. Οι ενώσεις [14]·2MeOH και [15]·2MeOH είναι ισοδομικές και ως εκ τούτου θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η ένωση [14]·2MeOH.

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [14]·2MeOH (*σχήμα 3.3-1*), αποκάλυψε ότι κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P*₁ και αποτελείται από μια τετραπυρηνική πλειάδα με δομικό πυρήνα [Mn₂Gd₂(μ₃-OH)₂]¹⁰⁺ ενώ στο πλέγμα της ένωσης βρέθηκε και ένα μόριο διαλύτη MeOH. Συγκεκριμένα, ο δομικός πυρήνας της [14]·2MeOH αποτελείται από δύο ιόντα Mn^{III} και δύο ιόντα Gd^{III} που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο μ₃-OH γεφυρών και τεσσάρων RO⁻ ομάδων από τους η²:η¹:η²:μ₃ bdea²⁻ υποκαταστάτες. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης έχει ρομβική διευθέτηση σε σχήμα «πεταλούδας» όπως φαίνεται στο *σχήμα 3.3-1*. Τη σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Mn^{III} συμπληρώνει ένας μονοανιονικός υποκαταστάτης (py)₂C(OMe)O⁻ που εντάσσεται χηλικά ενώ η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Gd^{III} συμπληρώνεται από δύο χηλικά ενταγμένα NO₃⁻ ιόντα και δύο τερματικώς ενταγμένα μόρια MeOH. Το MnI είναι εξαενταγμένο και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα δύο ιόντα Gd^{III} στην ένωση είναι εννεαενταγμένα και υιοθετούν γεωμετρία ένταξης σφαιρικού τριεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE.^[170] Ο αριθμός οξειδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των

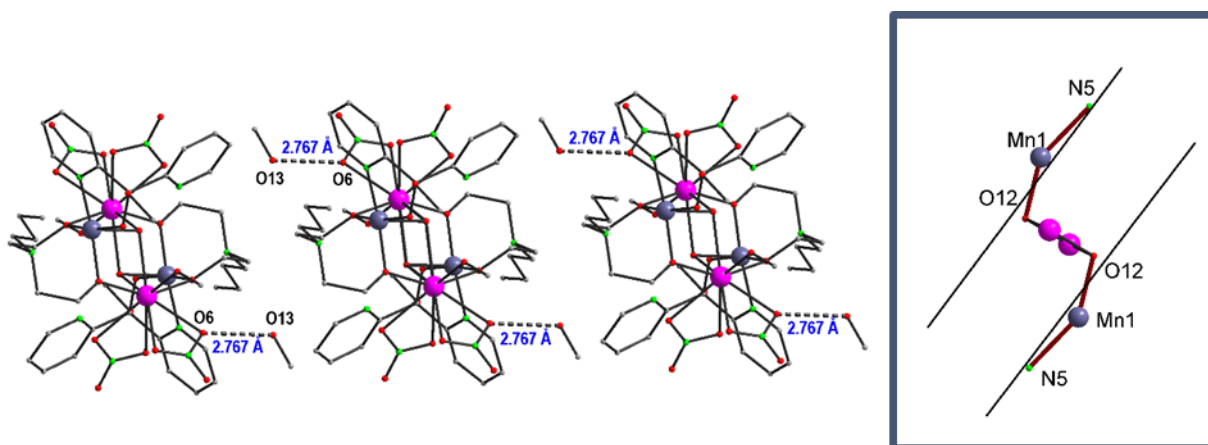
υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένες BVS τιμές για τα ιόντα Mn και O της ένωσης φαίνονται στους πίνακες 3.3-1 και 3.3-2), τα μήκη δεσμών (πίνακας 3.3-1) και την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.



Σχήμα 3.3-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο $[Mn^{III}_2Gd_2(\mu_3-O)_2]^{8+}$ δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$.

Το ιόν Mn1 εμφανίζει παραμόρφωση Jahn-Teller υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης κατά μήκος του άξονα N5 – Mn1 – O12. Οι άξονες JT είναι παράλληλοι μεταξύ τους ως αποτέλεσμα της συμμετρίας του μορίου (σχήμα 3.3-2).

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους (σχήμα 3.3-2, αριστερά). Στην ένωση αναπτύσσονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των πλεγματικών μορίων MeOH και των τερματικά ενταγμένων ιόντων NO_3^- με απόσταση $O13 \cdots O6 = 2.767(2) \text{ \AA}$ όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-2, δεξιά. Παρά την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου, αυτοί είναι ενδομοριακοί και τα μόρια στον κρύσταλλο απέχουν σημαντικά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων είναι 9.05 \AA και παρατηρείται μεταξύ των ιόντων $Mn1 \cdots Gd1$ που βρίσκονται διαγώνια διευθετημένα.



Σχήμα 3.3-2: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων με έμφαση στους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου (αριστερά) και η διευθέτηση των Jahn-Teller αξόνων των οκταεδρικών ιόντων Mn^{III} (δεξιά) της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$.

Σημειώνεται επίσης ότι αν και υπάρχουν πολλά βιβλιογραφικά παραδείγματα στα οποία απαντάται ο δομικός πυρήνας «πεταλούδας»,^{[137], [101], [87], [49], [174], [175]} οι περιπτώσεις όπου τα λανθανιδικά ιόντα βρίσκονται στον «κορμό» ενώ τα 3d μεταλλοϊόντα στα «φτερά» της είναι πολύ λιγότερες.^[180] Σημειώνεται ότι από τις 30 περιπτώσεις, στις οποίες ο δομικός πυρήνας «πεταλούδας» παρουσιάζει αυτή την ιδιαιτερότητα, οι 19 περιέχουν στο μόριό τους κάποιο παράγωγο διαιθανολαμίνης που γεφυρώνει τα 3d ιόντα με τα 4f.^{[181], [180d]} Επίσης, η οικογένεια των ενώσεων $[14] \cdot 2MeOH$ - $[15] \cdot 2MeOH$ αποτελεί μόλις το τρίτο παράδειγμα ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/Ln με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα.^[180b, 180c] Τέλος, για την συγκεκριμένη οικογένεια δεν κατέστη δυνατή η απομόνωση άλλων ανάλογων δομών, αφού όσες προσπάθειες έγιναν χρησιμοποιώντας τα λανθανιδικά ιόντα που βρίσκονται σε σειρά στον Π.Π. μετά το Gd (Tb, Dy, Ho) δεν οδήγησαν σε οποιοδήποτε κρυσταλλικό προϊόν, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην λανθανιδική συστολή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για να επιβεβαιωθεί η υπόθεση αυτή με τη σειρά των στοιχείων στον Π.Π., το πείραμα επαναλήφθηκε και με Sm όπου σχηματίστηκαν κρυστάλλοι με την ίδια κυψελίδα με αυτή της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$ παρόλα αυτά δεν έγινε περαιτέρω μελέτη του ανάλογου αυτού.

Πίνακας 3.3-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$.

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	2.885	<u>2.987</u>	3.066

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.3-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [14]·2MeOH

	BVS		BVS
O1	1.630	O11	1.232
O2	1.781	O12	0.963
O3	1.802	O13	0.937
O4	1.894		

Πίνακας 3.3-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [14]·2MeOH

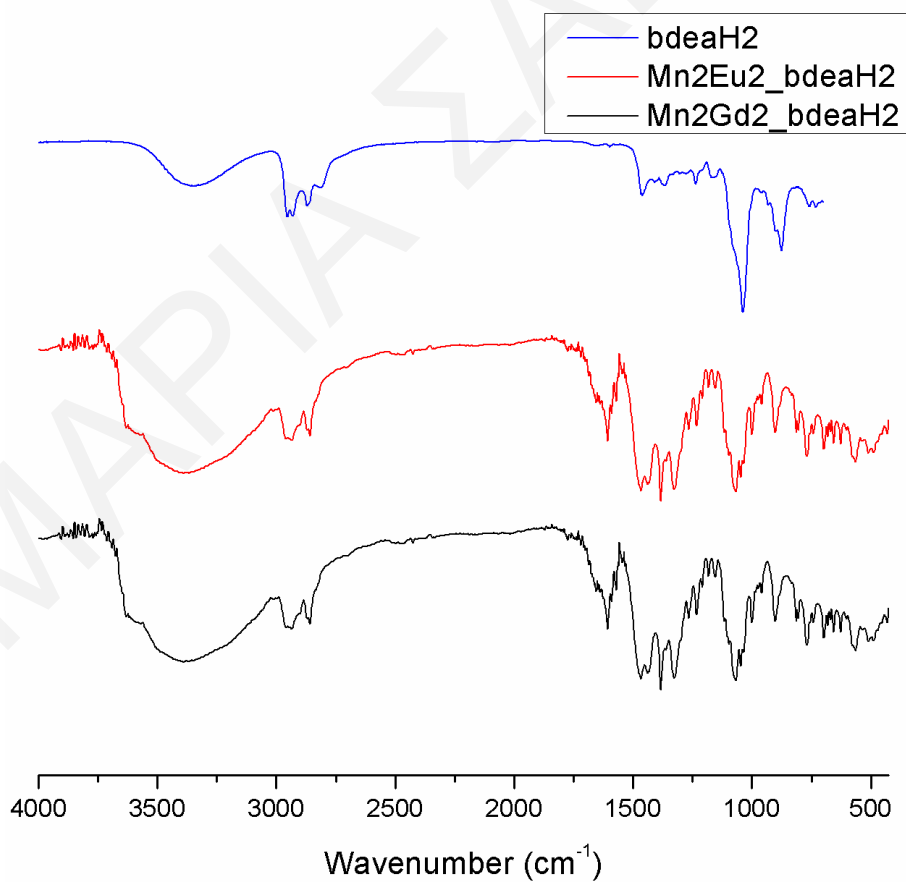
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [14]·2MeOH</i>			
Mn(1)-N(5)	2.427(6)	Gd(1)-O(3)	2.399(4)
Mn(1)-N(1)	2.043(4)	Gd(1)-O(4)	2.305(5)
Mn(1)-O(1)	1.894(3)	Gd(1)-O(5)	2.557(4)
Mn(1)-O(3)	1.895(3)	Gd(1)-O(6)	2.485(4)
Mn(1)-O(4)	1.910(4)	Gd(1)-O(8)	2.510(4)
Mn(1)-O(12)	2.173(5)	Gd(1)-O(9)	2.506(4)
Gd(1)-O(12)	2.335(3)	Gd(1)-O(11)	2.482(3)
		Gd(1)-O(12)	2.393(4)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [14]·2MeOH</i>			
Mn(1)-O(3)-Gd(1)	106.6(2)	Mn(1)-O(12)-Gd(1)	97.9(2)
Mn(1)-O(4)-Gd(1)	109.4(2)	Gd(1)#1-O(12)-Gd(1)	110.3(2)
Mn(1)-O(12)-Gd(1)	100.0(2)		

3.3.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [14]·2MeOH- [15]·2MeOH με φασματοσκοπία υπερύθρου

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου των υποκαταστατών (py)₂CO και bdeaH₂, καθώς και της ένωσης [14]·2MeOH παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.3-4**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη bdeaH₂ παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ευρεία ταινία στην περιοχή ~ 3150– 3400cm⁻¹ που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού O-H. Επίσης, οι κορυφές στην περιοχή 2800-2950cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των ομάδων -CH₃ και -CH₂- του υποκαταστάτη. Τέλος, η ισχυρή έντασης κορυφή στους 1045cm⁻¹ εμφανίζεται λόγω των δονήσεων τάσης του δεσμού C-O του υποκαταστάτη. (**Σχήμα 3.3-3**)

Πίνακας 3.3-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών $(py)_2CO$ και $bdeaH_2$ και της ένωσης $[14] \cdot 2MeOH$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης		
	$(py)_2CO$	$bdeaH_2$	$[14] \cdot 2MeOH$
$\nu(O-H), cm^{-1}$		3150 -3400	3000 - 3500
$\nu(C-H), cm^{-1}$	2800-3050	2800-2950	2850-2960
$\nu(C=O), cm^{-1}$	1680		-
$\nu(C=C), \nu(C=N), cm^{-1}$	1420-1580		1380-1600
$\nu(C-O), cm^{-1}$		1045	1065
$\nu(NO_3^-), cm^{-1}$			1383
$\nu(Mn^{III}-O), cm^{-1}$			600-670
$\nu(Gd^{III}-O)$			450-530



Σχήμα 3.3-3: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων $[14] \cdot 2MeOH$ - $[15] \cdot 2MeOH$ και του υποκαταστάτη $bdeaH_2$.

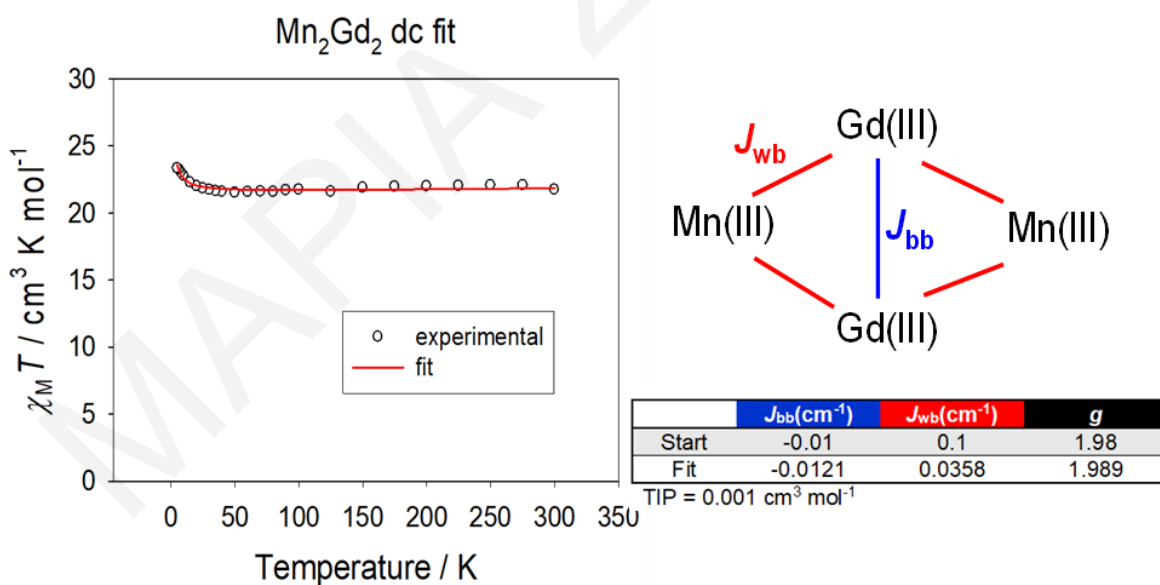
Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των ενώσεων [14]·2MeOH και [15]·2MeOH και τα φάσματα υπερύθρου τους είναι πανομοιότυπα όπως αναμενόταν. Ως εκ τούτου, αναλυτικά θα περιγραφεί μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [14]·2MeOH. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.3-3** η ένωση [14]·2MeOH παρουσιάζει μια ισχυρή ευρεία κορυφή στην περιοχή 3000 - 3500 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O–H τόσο των γεφυρωτικών ιόντων $\mu_3\text{-OH}$, όσο και των ενταγμένων / πλεγματικών μορίων MeOH και πλεγματικών μορίων H_2O . Επίσης, οι μεσαίες έντασης κορυφές στην περιοχή 2850-2960 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C–H των ομάδων $-\text{CH}_3$ και $-\text{CH}_2-$ της $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$, της MeOH και του υποκαταστάτη bdea^{2-} καθώς και των δεσμών $=\text{C}-\text{H}$ του πυριδινικού δακτύλιου της $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$. Οι δονήσεις C=C και C=N των πυριδινικών δακτυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 1380 - 1600 cm^{-1} . Η οξεία κορυφή στους 1383 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών N – O των χηλικώς ενταγμένων NO_3^- υποκαταστατών. Η έντονη κορυφή στους 1065 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις C–O των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ και bdea^{2-} αλλά και των μορίων MeOH. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 600-670 cm^{-1} οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}$ ενώ οι ταινίες στην περιοχή 450 -530 cm^{-1} αποδίδονται στους δεσμούς $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}$.

3.3.1.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για την ένωση [14]·2MeOH

Σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2MeOH πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T στην περιοχή θερμοκρασιών 5 – 300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-4, αριστερά**. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 21.73 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ και παραμένει σταθερή μέχρι τους ~30 K όπου παρατηρείται μια αύξηση στην τιμή γινομένου $\chi_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας που φτάνει τα 23.55 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 5 K. Σημειώνεται ότι η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ σχεδόν ταυτίζεται με τη θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή για 2Mn^{III} ($S=2$, $g=2$) και 2Gd^{III} ($S=7/2$, $L=0$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν ($g = 2.00$) και είναι 21.75 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Επίσης, το γινόμενο του $\chi_M T$ στους 5 K για την [14]·2MeOH είναι ενδεικτικό τιμής σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 6$.

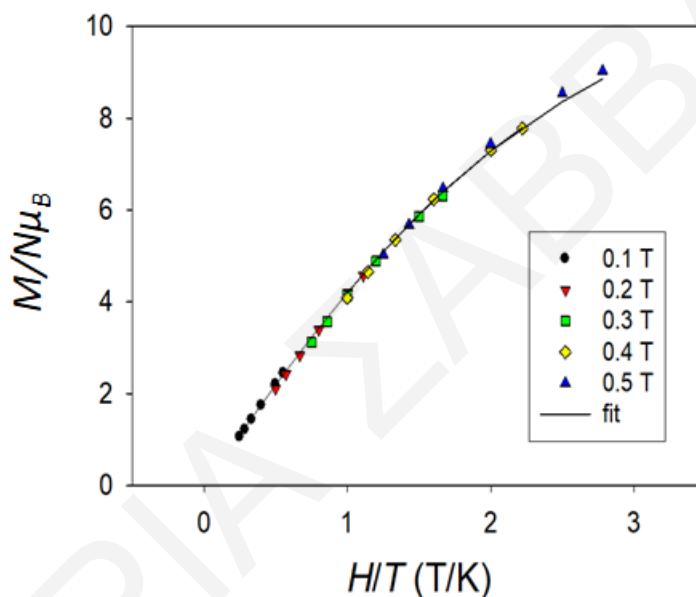
Προκειμένου να προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων για την ένωση [14]·2MeOH έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού PHI^[172]. Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των δεδομένων με το μοντέλο που συνήθως χρησιμοποιείται για ενώσεις με δομικό πυρήνα «πεταλούδας» στο οποίο

θεωρήθηκε ότι υπάρχουν δυο αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής. Συγκεκριμένα, η μια αλληλεπίδραση θεωρήθηκε αυτή μεταξύ των ιόντων Gd - Gd, δηλαδή των ιόντων που ορίζουν τον «κορμό» της «πεταλούδας» και γι αυτό συμβολίζεται ως $J_{\text{body-body}}$ (J_{bb}) και η άλλη μεταξύ Gd-Mn δηλαδή η αντίστοιχη αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ιόντος που βρίσκεται στον «κορμό» της «πεταλούδας» με ένα ιόν που βρίσκεται στο «φτερό» της και γι αυτό συμβολίζεται ως $J_{\text{wing-body}}$ (J_{wb}). Η καλύτερη προσομοίωση που προέκυψε χρησιμοποιώντας αυτό το μοντέλο έδωσε τιμές $J_{\text{bb}} = -0.012 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{wb}} = 0.036 \text{ cm}^{-1}$, $g=1.99$ και $\text{TIP}=0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Η προσομοίωση είναι ικανοποιητική όσον αφορά την ποιότητά της (αναπαρίσταται ως η κόκκινη συνεχής γραμμή στο **σχήμα 3.3-4, αριστερά**) δεδομένου ότι αναπαριστά πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, οι παράμετροι προσομοίωσης είναι λογικές αφού η τιμή του g είναι κοντά στο 2.00 και οι παράμετροι ανταλλαγής είναι πολύ μικρές όπως αναμένεται. Επιπρόσθετα η αλληλεπίδραση J_{wb} είναι ισχυρότερη από την αλληλεπίδραση J_{bb} όπως αναμένεται δεδομένου ότι οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ 4f-4f ιόντων είναι συνήθως είναι πολύ πιο ασθενείς από τις αλληλεπιδράσεις 3d-4f. Οι τιμές των παραμέτρων ανταλλαγής που προέκυψαν από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων καθώς και μία σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε φαίνονται στο **σχήμα 3.3-4, δεξιά**.



Σχήμα 3.3.-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T . Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (**αριστερά**) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 2 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές ($2-J$ μοντέλο) (**δεξιά**) για την ένωση $[\text{14}] \cdot 2\text{MeOH}$. Οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν αναγράφονται στο σχήμα.

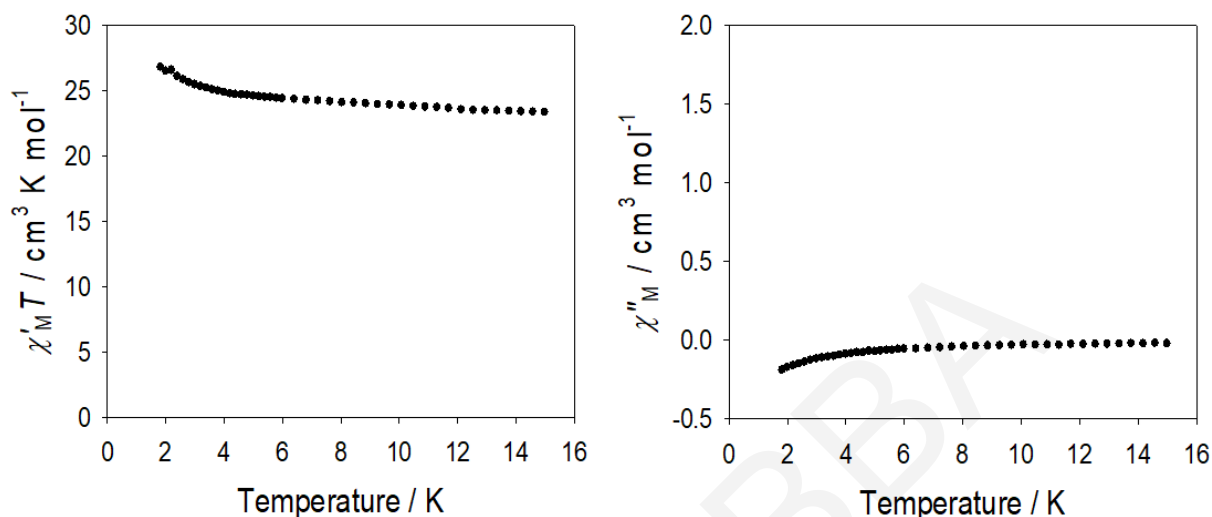
Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) και συναρτήσει της θερμοκρασίας σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8 - 10 K και μαγνητικού πεδίου 1 - 70 kG. Παρόλα αυτά, δεν επιτεύχθηκε ικανοποιητική προσομοίωση των δεδομένων για την ένωση [14]·2MeOH πιθανώς λόγω των πολύ ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Η προσπάθεια προσομοίωσης φαίνεται στο **σχήμα 3.3-5**. Παρά το γεγονός ότι εκ πρώτης όψεως η προσομοίωση φαίνεται σχετικά ικανοποιητική παρόλα αυτά, αυτή έδωσε τιμή $D = 0.000$ κάτι που δεν είναι λογικό για μία ένωση που περιέχει δύο ιόντα Mn^{III} και για το λόγο αυτό απορρίφθηκε.



Σχήμα 3.3-5: Γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης $M/N\mu_B$ συναρτήσει του πηλίκου H/T στα υποδεικνυόμενα μαγνητικά πεδία για την ένωση [14]·2MeOH. Οι συνεχείς γραμμές είναι αποτέλεσμα της προσπάθειας προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων προς το θεωρητικό μοντέλο της εξίσωσης 1.3-1.

Επίσης, έγιναν μετρήσεις AC μαγνητικής επιδεκτικότητας σε εναλλασσόμενο πεδίο 3.5 G και σε εύρος συχνοτήτων 10-1000 Hz για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης αλλά και να επιβεβαιωθεί η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Οι τιμές του χ'_{MT} συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις αντίστοιχες τιμές από τις μελέτες DC μαγνητικής επιδεκτικότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Από τη γραφική παράσταση του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , παρατηρείται μικρή αύξηση της τιμής του χ'_{MT} με μείωση της θερμοκρασίας. Με προέκταση του πλατο στους 0K προκύπτει μια τιμή του γινομένου χ'_{MT} ίση περίπου με

$\sim 27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αντιστοιχεί σε πιθανές τιμές του σπιν είτε $S_T=6$ ή $S_T=7$ κάτι που βρίσκεται σε αντιστοιχία με τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις DC μετρήσεις. Τέλος, η ένωση δεν παρουσιάζει «εκτός φάσεως» σήματα στο διάγραμμα χ''_M συναρτήσει της θερμοκρασίας (T).



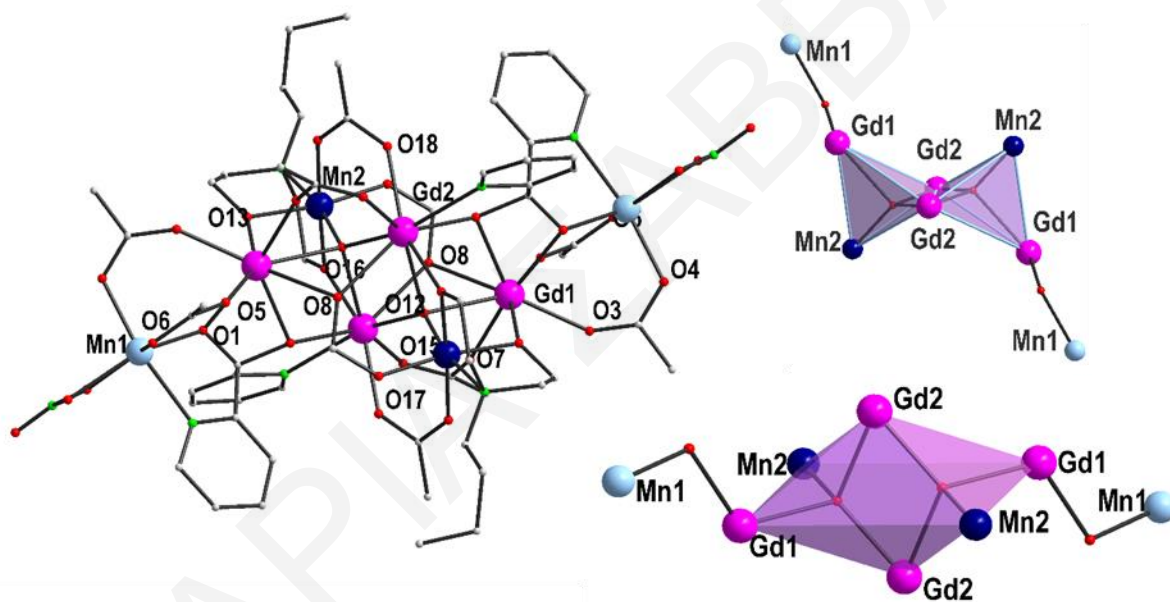
Σχήμα 3.3-6: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [14]·2MeOH σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

3.3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16] – [19]

3.3.2.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [16] – [19]

Η οικογένεια ενώσεων [16] – [19] έχουν το γενικό τύπο $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})_2(\text{bdea})_2(\text{py})_2\text{CO}_2)_2(\text{HCO}_2)_2(\text{MeCO}_2)_8(\text{NO}_3)_2]\text{Ln} = \text{Gd}[16] \cdot \text{Dy}[17] \cdot \text{Tb}[18] \cdot \text{Ho}[19]$ και όλα τα μέλη της είναι ισοδομικά. Για το λόγο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά η κρυσταλλική δομή μόνο του αναλόγου με Gd (ένωση [16]). Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [16] φανέρωσε ότι αυτή αποτελεί ένα νέο οκταπυρηνικό σύμπλοκο Mn/4f (σχήμα 3.3-7) που κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου P1. Ο δομικός πυρήνας της νέας αυτής πλειάδας έχει διπλή ρομβική διευθέτηση τύπου «πεταλούδας με δύο φτερά» δεξιά και αριστερά από τον οποίο βρίσκονται άλλα δύο ιόντα Mn^{II} . Εναλλακτικά, ο δομικός πυρήνας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τετράεδρα που μοιράζονται μία πλευρά, δεξιά και αριστερά των οποίων ενώνονται δύο ιόντα Mn^{II} . Οι δύο αυτές περιγραφές του $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{20+}$ δομικού πυρήνα αναπαρίστανται στο σχήμα 3.3-7, δεξιά. Τα μεταλλικά κέντρα στον πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{16+}$ γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δυο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ γεφυρών (O12). Ο κεντρικός

δομικός πυρήνας ενώνεται με τα άλλα δύο ιόντα Mn^{II} μέσω δύο οξεικών υποκαταστατών οι οποίοι γεφυρώνουν με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$ (O3, O4, O5, O6) τα ιόντα Mn1 και Gd1. Επίσης, συνδέονται και μέσω μίας RO^- ομάδας (άτομο O1) από τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ που γεφυρώνει με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ τα ιόντα Gd2-Mn1-Gd1. Η γεφύρωση των ιόντων του κεντρικού δομικού πυρήνα συμπληρώνεται 2 διανιονικούς υποκαταστάτες bdea^{2-} που γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα Gd1-Mn2-Gd2 με τρόπο $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ και ακόμη δύο HCO_2^- ιόντα που συνδέουν τα μεταλλοϊόντα Gd1-Gd2-Mn2 με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu_3$. Η περιφερειακή υποκατάσταση στην ένωση [16] συμπληρώνεται μέσω ακόμη τεσσάρων MeCO_2^- υποκαταστατών που γεφυρώνουν είτε δύο ιόντα Gd (Gd1, Gd2) ή ένα ιόν Gd (Gd2) με ένα ιόν Mn^{IV} (Mn2) και δυο NO_3^- ιόντων που εντάσσονται χηλικά στα εξωτερικά ιόντα Mn^{II} (Mn1).

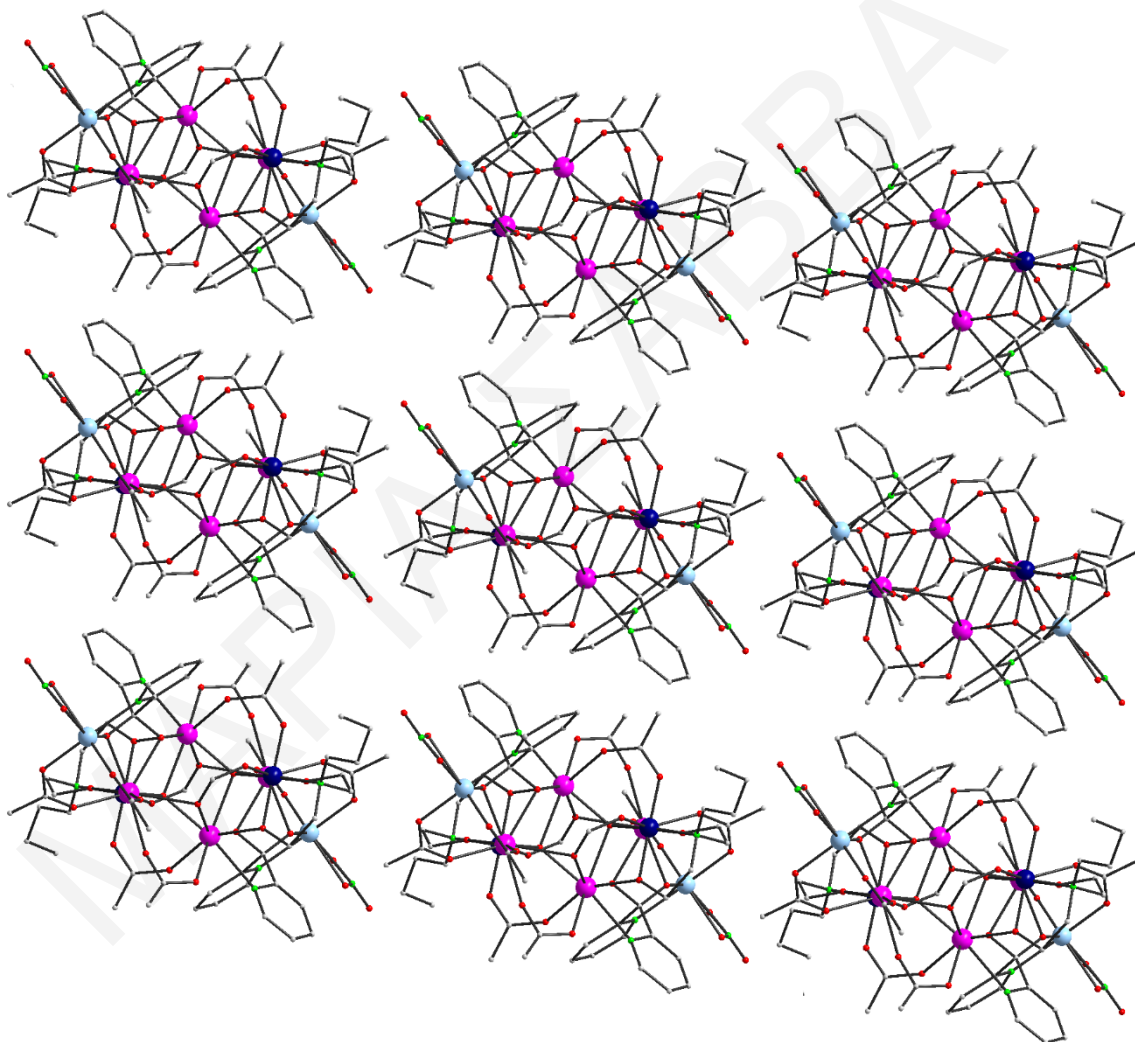


Σχήμα 3.3-7: Η μοριακή δομή (αριστερά) και οδομικός πυρήνας με βάση τους δύο εναλλακτικούς τρόπους που περιγράφεται στο κείμενο (δεξιά κάτω και πάνω) της ένωσης [16].

Τα Mn1 και Mn2 είναι εξαενταγμένα με παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα τέσσερα ιόντα Gd^{III} στην ένωση είναι οκταενταγμένα και η γεωμετρία ένταξης τους είναι οκταγωνική για τα ιόντα Gd1 και διεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική για τα Gd2 όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Mn και O της ένωσης φαίνονται στους πίνακες 3.3-5 και 3.3-6), τα

μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.3-7**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια στο χώρο φανερώνει ότι αυτά πακετάρονται παράλληλα μεταξύ τους κατά μήκος του άξονα *a*. (**Σχήμα 3.3-8**) Παρά το γεγονός ότι οι γειτονικές πλειάδες βρίσκονται σχετικά κοντά μεταξύ τους όπως φανερώνεται από την μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων που υπολογίστηκε στα 7.12Å μεταξύ Mn2...Mn1 γειτονικών μορίων, δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των γειτονικών πλειάδων.



Σχήμα 3.3-8: Απεικόνιση της διευθέτησης των μορίων της ένωσης [16] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα *a*.

Πίνακας 3.3-5: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [16]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	<u>1.812</u>	1.814	1.873
Mn2	3.940	3.818	<u>3.965</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.3-6: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [16]

	BVS		BVS
O1	2.132	O5	2.085
O2	1.554	O6	1.787
O3	1.960	O7	1.531
O4	1.801	O8	1.400
O20	2.114	O13	1.974902
O12	1.645	O16	1.800
O15	1.748	O17	1.646
O18	1.558		

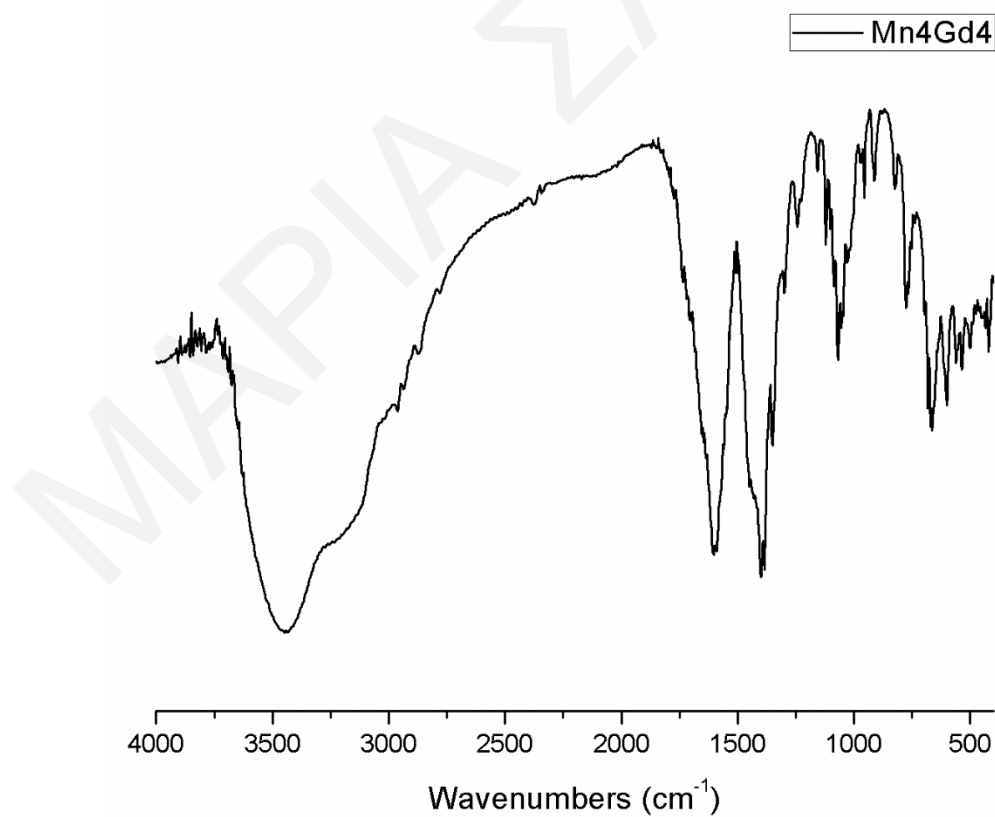
Πίνακας 3.3-7: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [16]

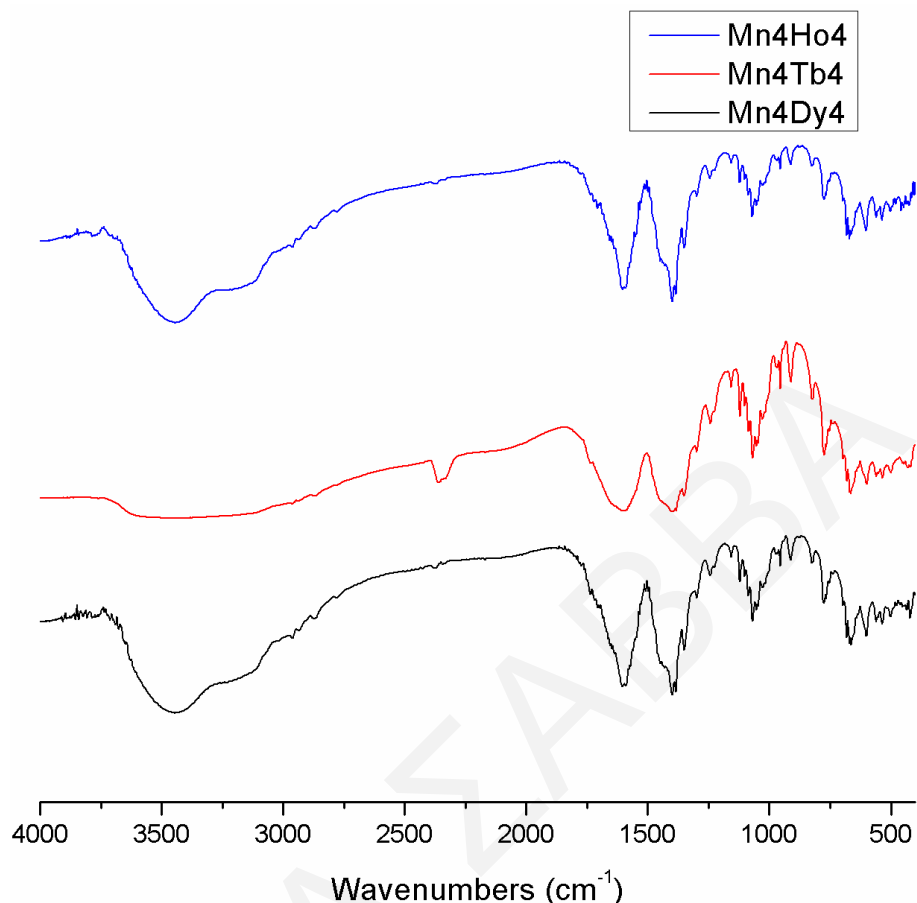
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [16]</i>			
Gd(1)-O(1)	2.33(3)	Gd(2)-N(2)	2.61(4)
Gd(1)-O(2)	2.36(2)	Gd(2)-O(2)	2.27(3)
Gd(1)-O(5)	2.33(4)	Gd(2)-O(8)	2.48(4)
Gd(1)-O(7)	2.33(4)	Gd(2)-O(12)	2.44(2)
Gd(1)-O(8)	2.57(3)	Gd(2)-O(15)	2.42(3)
Gd(1)-O(13)	2.35(2)	Gd(2)-O(16)	2.30(3)
Gd(1)-O(3)	2.24(4)	Gd(2)-O(18)	2.32(2)
Gd(1)-O(12)	2.46(3)	Gd(2)-O(12)	2.25(2)
Mn(1)-N(1)	2.26(4)	Mn(1)-O(6)	2.08(3)
Mn(1)-O(1)	2.12(4)	Mn(1)-O(9)	2.35(3)
Mn(1)-O(4)	2.10(3)	Mn(1)-O(10)	2.24(6)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [16]</i>			
Mn(1)-O(1)-Gd(1)	112(1)	Gd(1)-O(12)-Gd(2)	110(1)
Gd(1)-O(8)-Gd(2)	99(1)	Mn(2)-O(13)-Gd(1)	103(1)
Mn(2)-O(12)-Gd(1)	100(1)	Mn(2)-O(16)-Gd(2)	102(2)
Mn(2)-O(12)-Gd(2)	99(1)	Gd(1)-O(2)-Gd(2)	113.1(9)
Mn(2)-O(12)-Gd(2)	131(1)	Mn(2)-O(12)-Gd(1)	100(1)
Gd(1)-O(12)-Gd(2)	104.0(9)		

3.3.2.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [16] – [19] με φασματοσκοπία υπερόθρου

Πίνακας 3.3-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστών $(py)_2CO$ και $bdeaH_2$ της ένωσης [16]

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης		
	$(py)_2CO$	$bdeaH_2$	[16]
$\nu(O-H), cm^{-1}$		3150-3400	3000 - 3500
$\nu(C-H)cm^{-1}$	2800-3050	2800-2950	2750-3000
$\nu(C=O), cm^{-1}$	1680		
$\nu(C=C), \nu(C=N), \nu(CO_2^-)_{ant},$ $\nu(CO_2^-)_{sym}, cm^{-1}$ $\nu(NO_3^-), cm^{-1}$	1420-1580		1380-1590 1402
$\nu(C-O), cm^{-1}$		1045	1000-1150
$\nu(Mn^{n+}-O), cm^{-1}$			600-680
$\nu(Gd^{III}-O), cm^{-1}$			430 - 550





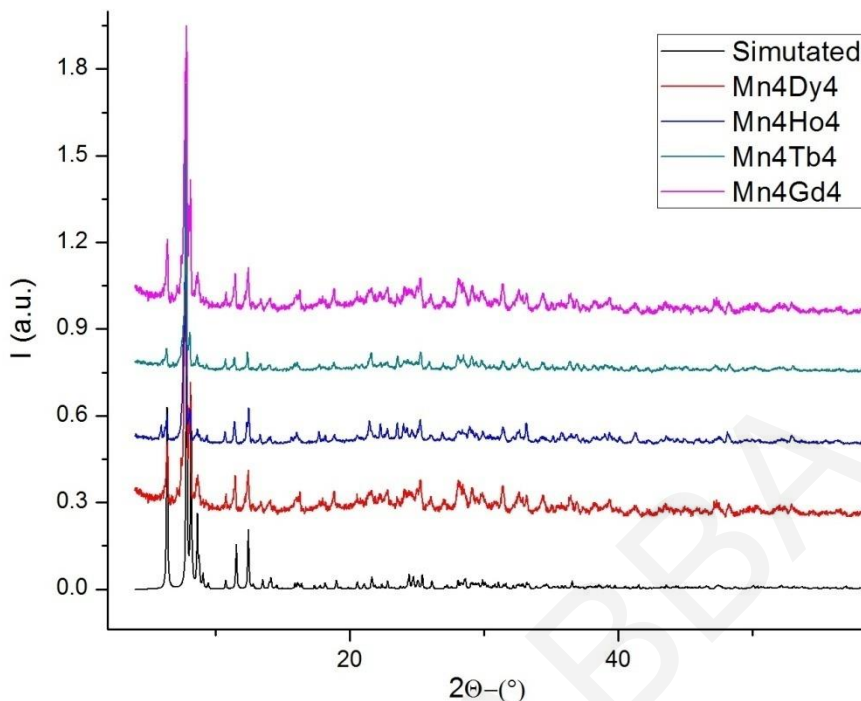
Σχήμα 3.3-9: Φάσματα υπερόθρου των ενώσεων [16] (πάνω) και [17]- [19](κάτω).

Τα φάσματα υπερόθρου των ενώσεων [16] – [19] εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα όπως αναμενόταν συνεπώς, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο το φάσμα υπερόθρου της ένωσης [16]. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.3-9** η ένωση [16] παρουσιάζει μια ισχυρή ευρεία κορυφή στην περιοχή $\sim 3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O-H πιθανώς λόγω κάποιων πλεγματικών μορίων H_2O . Επίσης, στην περιοχή $\sim 2750-3000 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται μικρής έντασης κορυφές οι οποίες αποδίδονται οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης τόσο αλειφατικών $-\text{CH}_3/ -\text{CH}_2-$ ομάδων των καρβοξυλικών υποκαταστατών MeCO_2^- αλλά και των αρωματικών $=\text{C}-\text{H}$ των πυριδινικών δακτυλίων του $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ καθώς και του υποκαταστάτη bdea^{2-} . Στην περιοχή $1380 - 1590 \text{ cm}^{-1}$ απαντώνται ισχυρές έντασης κορυφές οι οποίες αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση των CO_2^- που προέρχονται από τους υποκαταστάτες HCO_2^- , MeCO_2^- αλλά και στις δονήσεις $\text{C}=\text{C}$ και $\text{C}=\text{N}$ των πυριδινικών δακτυλίων της $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ καθώς και σε αυτές των ιόντων NO_3^- . Επίσης, στην περιοχή $1000 -$

1150 cm^{-1} υπάρχουν αρκετές κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών C-O των αλκοολικών υποκαταστατών και των ιόντων NO_3^- . Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $600\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{n+}\text{-O}(n=2,4)$. Τέλος, οι κορυφές στην περιοχή $430\text{ - }550\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως σε δονήσεις δεσμών $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-O}$.

3.3.2.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων [16] – [19]

Η τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λαμβανόταν σε κάθε περίπτωση με το θεωρητικά αναμενόμενο, με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Σημειώνεται ότι, το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα προκύπτει από το αρχείο κρυσταλλογραφικών πληροφοριών (cif file) της ένωσης με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού (π.χ. με το πρόγραμμα MERCURY). Έτσι, μετά από τη σύγκριση του πειραματικού με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα διαπιστώνεται αν το πολυκρυσταλλικό δείγμα που απομονώνεται αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή, ενώ προκύπτουν και συμπεράσματα για διατήρηση της κρυσταλλικότητας και την καθαρότητα του δείγματος. Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.3-10* διαπιστώνεται ότι, οι ενώσεις [16] – [19] των οποίων θα περιγραφούν αναλυτικά και οι μαγνητικές τους ιδιότητες, διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στα περιθλασιγράμματα γεγονός που είναι ενδεικτικό δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, τα περιθλασιγράμματα των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής. Τέλος, τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι ισοδομικά ανάλογα και ότι είναι υψηλής καθαρότητας.

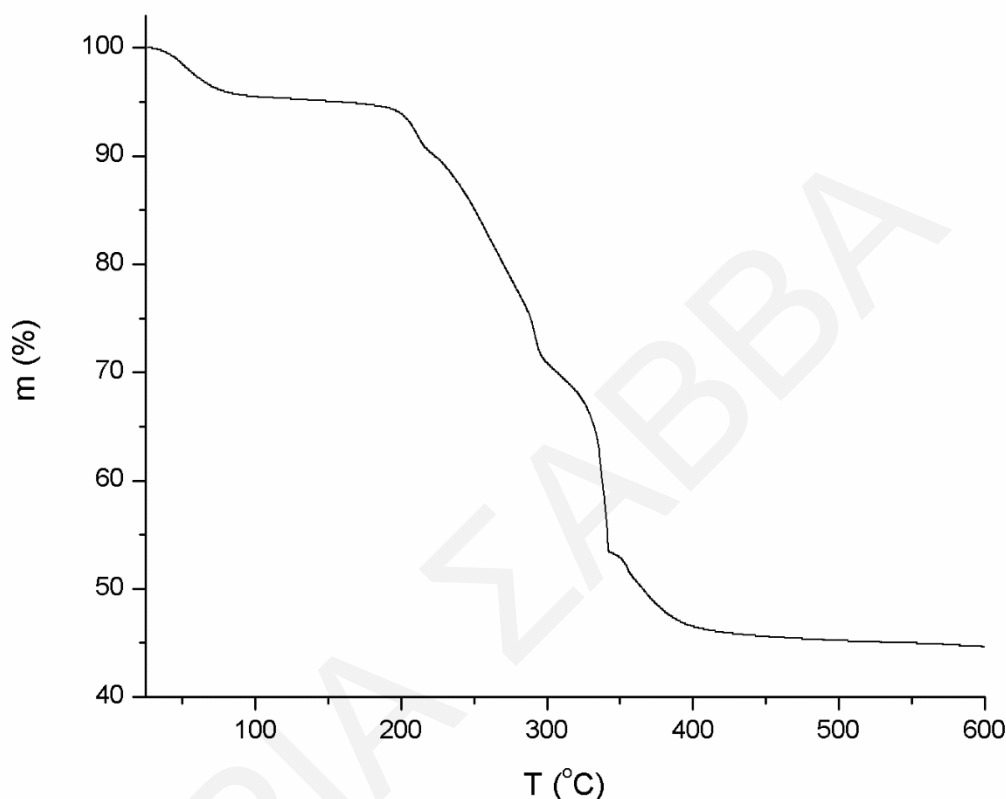


Σχήμα 3.3-10: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [16]-[19].

3.3.2.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [17]

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή για τη διαπίστωση της θερμικής σταθερότητας και την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανώς να υπάρχουν στους πόρους των ενώσεων. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή έγινε και ένας δεύτερος έλεγχος της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση [17] φαίνεται στο **σχήμα 3.3-11**. Μετά από μία πρώτη απώλεια μάζας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία η μάζα της ένωσης σταθεροποιείται ως τους ~ 210 °C και στη συνέχεια ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 400 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 120 °C αποδίδονται σε 7 μόρια H_2O των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 5.6% της μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην εξάτμιση 7 μόρια $H_2O \sim 5.2$ %). Στη συνέχεια και ως τους ~ 400 °C καίγεται το οργανικό μέρος της ένωσης με τη συνολική απώλεια να υπολογίζεται στο 49.4 % της ένωσης (% θεωρητική απώλεια για την καύση των υποκαταστατών της ένωσης = 52.9 %). Μετά το τέλος της

θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξείδια του Mn και Dy ($2\text{MnO}_2=86.94\text{X}2$, $2\text{MnO}=70.94\text{X}2$, $2\text{Dy}_2\text{O}_3=373.0\text{X}2$) και υπολογίζεται στο $\sim 44.9\%$ της μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 45.5% της αρχικής μάζας της ένωσης).



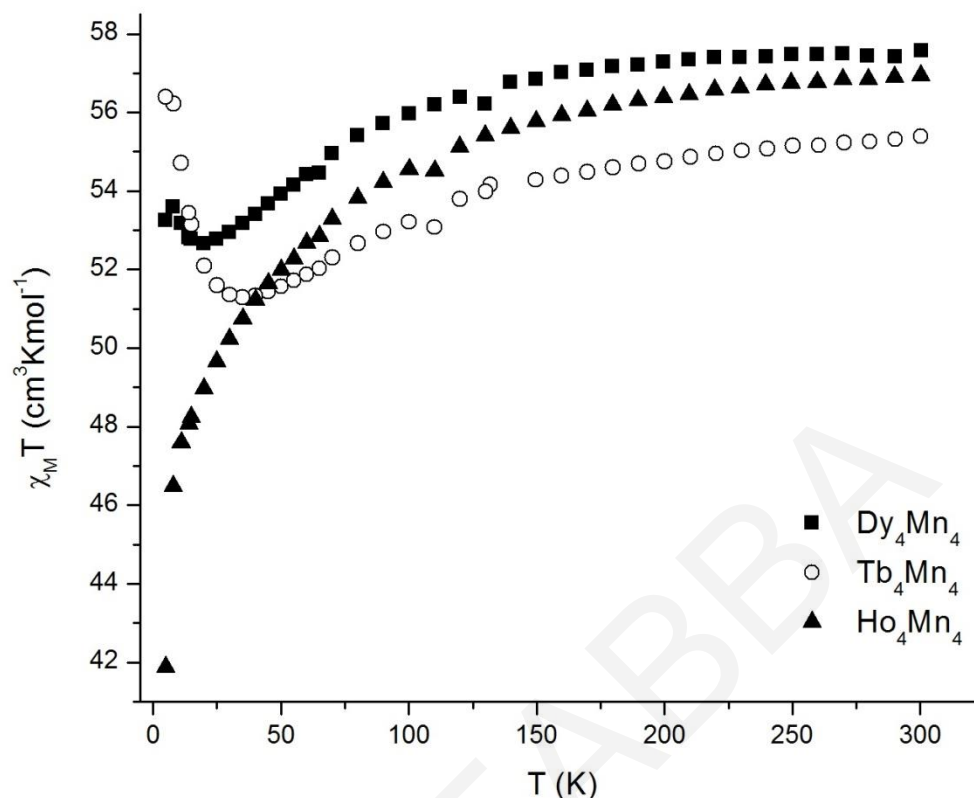
Σχήμα 3.3-11: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [17].

3.3.2.5 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις [17] – [19]

Σε κονιοποιημένα μικροκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [17] – [19] πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψαν τα διαγράμματα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T που φαίνονται στο **σχήμα 3.3-12**. Τα διαγράμματα για τις ενώσεις [17] και [18] είναι παρόμοια μεταξύ τους και θα συζητηθούν παράλληλα ενώ αυτή της [19] είναι διαφορετικό. Έτσι για τις ενώσεις [17] και [18] η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 57.57 και 55.39 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και μειώνεται ελαφρώς μέχρι τους ~ 20 (52.66 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) και ~ 25 K (51.60 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) ενώ ακολουθεί μια μικρή αύξηση του με περαιτέρω ελάττωση της

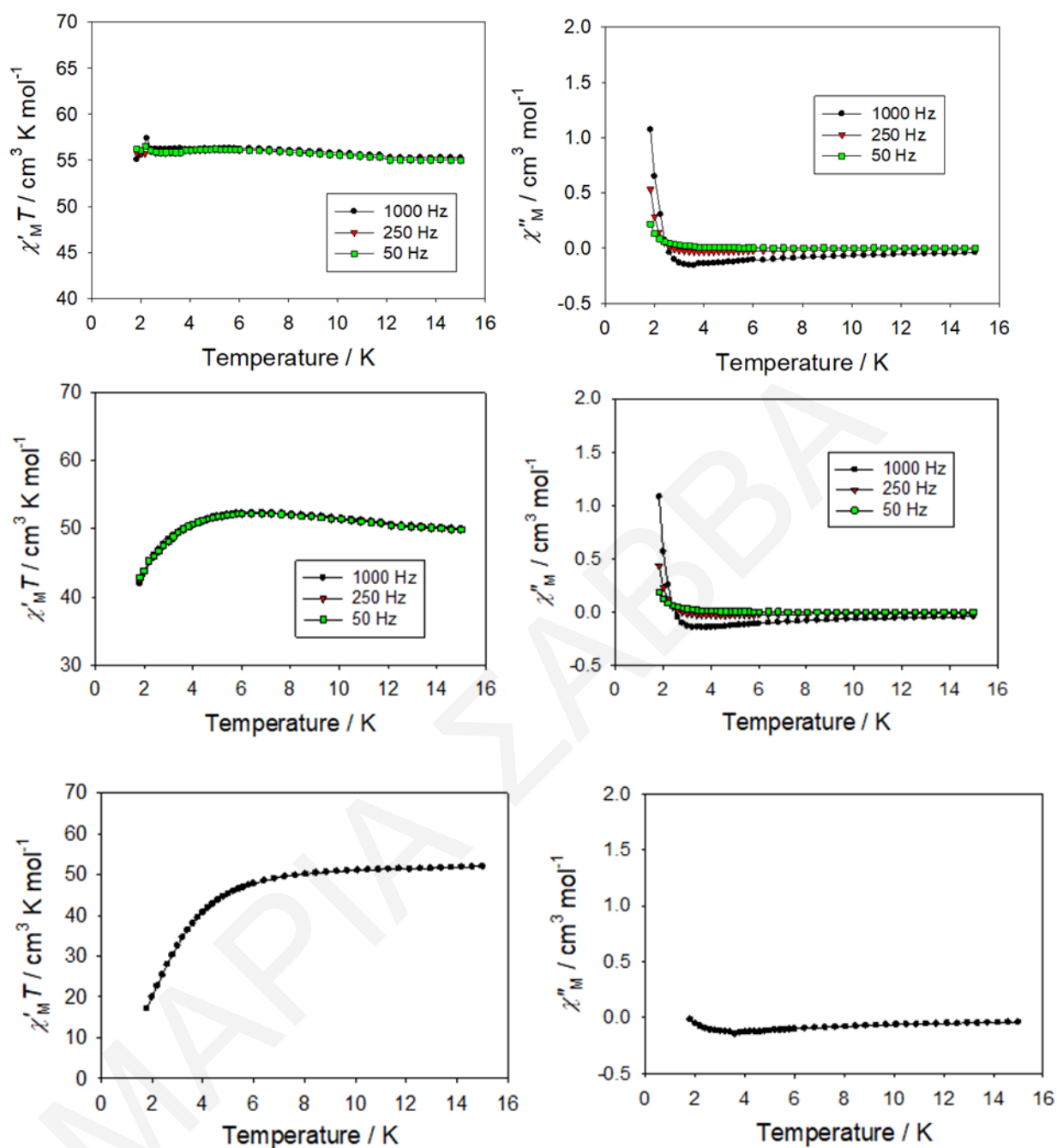
θερμοκρασίας στους 5 K σε 53.60 και 56.40 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, αντίστοιχα. Για την ένωση [19] η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι 56.95 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας, αρχικά ελαφρώς ως τους 40 K ($\sim 51.22 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) και στη συνέχεια απότομα σε 41.88 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 5 K. Οι τιμές του γινομένου χ_{MT} στους 300 K για τις ενώσεις [17] - [19] είναι αρκετά μικρότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες για 2 Mn^{IV} ($S=3/2$), 2 Mn^{II} ($S=5/2$) και 4 Ln^{III} (Dy^{III} : ${}^6\text{H}_{15/2}$, $S=5/2$, $L=5$, $g_J=4/3$; Tb^{III} : ${}^7\text{F}_6$, $S=3$, $L=3$, $g_J=3/2$; Ho^{III} : ${}^5\text{I}_8$, $S=2$, $L=5$, $g_J=5/4$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που είναι 69.17, 59.75 και 68.75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό όπως και η μείωση της τιμής του γινομένου χ_{MT} με ελάττωση της θερμοκρασίας οφείλεται στην προοδευτική αποπληθυσμοποίηση των υποεπιπέδων Stark των ιόντων λανθανιδών και στην εμφάνιση αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Η μικρή αύξηση της τιμής του γινομένου χ_{MT} στις ενώσεις [17] και [18] και η αντίστοιχη μείωση για την ένωση [19] σε χαμηλές θερμοκρασίες πιθανώς να οφείλονται σε ανταγωνιστικές σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Στην περίπτωση των [17] και [18] επικρατούν οι σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ενώ αντίθετα στη [19] οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) για τις ενώσεις [17] - [19] σε πεδία 3.5 G και σε εύρος συχνοτήτων 10-1000 Hz σε θερμοκρασίες 5 - 15 K συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε αντίστοιχες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, από τη γραφική παράσταση του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , για τις [17] και [18] η τιμή του χ'_{MT} είναι 55.27 και 50.01 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ αυξάνεται ελάχιστα ως λίγο με ελάττωση της T ως τους 6 K σε 56.25 και 52.32 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ενώ στη συνέχεια αυτή μένει είτε σχεδόν σταθερή ή μειώνεται ως τους 1.8 K σε 55.07 και 41.99, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, αντίστοιχα. Για την περίπτωση της [19] η τιμή του χ'_{MT} στους 15 K είναι 51.96 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και μειώνεται ελαφρώς ως τους 5 K σε 45.27 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και στη συνέχεια απότομα σε 17.15 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 1.8 K.



Σχήμα 3.3-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [17] (■), [18] (○) και [19] (▲), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Για τις ενώσεις [17] και [18] διαπιστώθηκε η ύπαρξη «εκτός φάσεως» σημάτων στα διαγράμματα χ'_M συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<3.5\text{K}$) όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.3-13**. Αυτή η συμπεριφορά είναι ενδεικτική της εμφάνισης φαινομένων αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και πιθανώς αυτές οι ενώσεις να αποτελούν νέα παραδείγματα MMM. Αντίθετα για την ένωση [19] δεν παρουσιάζεται ουσιαστική αύξηση στο «εκτός φάσεως» διάγραμμα στις ίδιες θερμοκρασίες (**Σχήμα 3.3-13 , κάτω**) και συνεπώς δεν εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης ως τη θερμοκρασία που έγινε η μαγνητική μελέτη.



Σχήμα 3.3-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [17] (πάνω), [18] (στη μέση) και [19] (κάτω), σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Συνοψίζοντας οι ενώσεις [16] – [19] αποτελούν άλλο ένα παράδειγμα οικογένειας ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ln με συνδυασμό υποκαταστατών $(py)_2CO$ και $bdeaH_2$. Ο

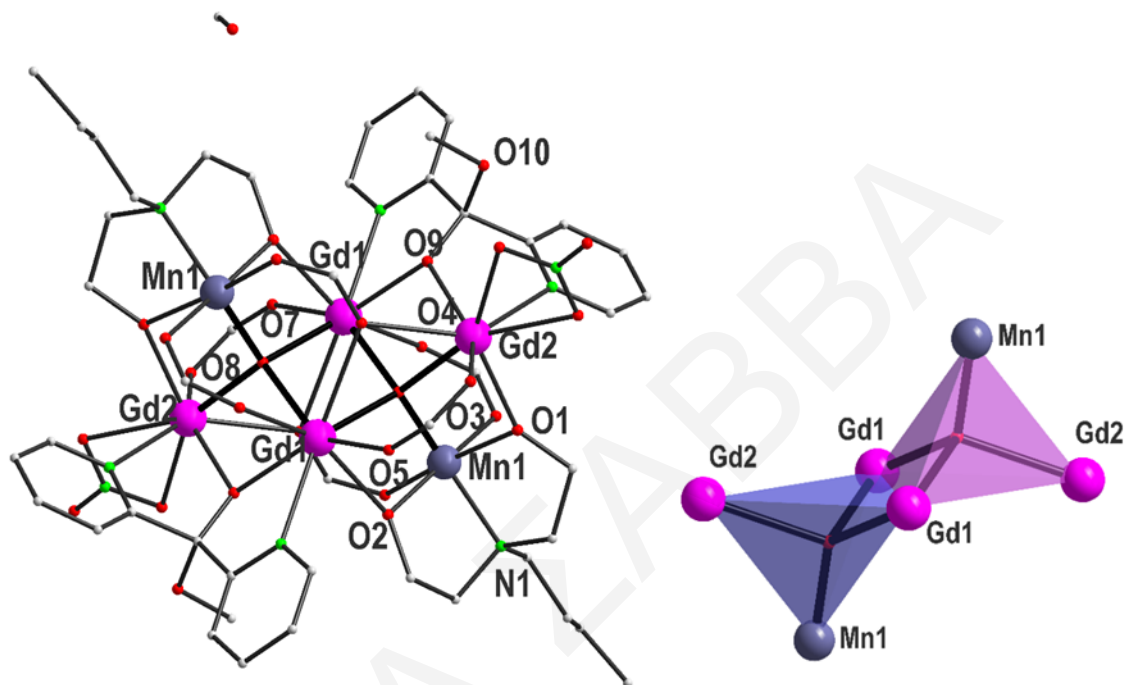
$[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{20+}$ δομικός πυρήνας της οικογένειας των ενώσεων [16] – [19] εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων. Επιπλέον, οι ενώσεις [17], [18] πιθανώς να είναι δυο νέα παραδείγματα ασθενών MMM αφού εμφανίζουν «εκτός φάσεως» σήματα σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC).

3.3.3 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] – [23]

3.3.3.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [20] - [23]

Οι ενώσεις [20]-[23] αποτελούν άλλη μία οικογένεια ετερομεταλλικών πλειάδων που προέκυψε από αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Mn και λανθανιδών με συνδυασμό υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}$ και bdeaH_2 . Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων [20] - [23] φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα οικογένεια πλειάδων με γενικό τύπο $[\text{Ln}_4\text{Mn}_2(\mu_4\text{-O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{bdea})_2(\text{NO}_3)_2(\text{HCO}_2)_6)\cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, [20]·Dy, [21]·Tb, [22]·Ho, [23]) (σχήμα 3.3-14). Οι ενώσεις αυτές είναι ισοδομικές και η κύρια διαφορά τους είναι το ιόν Ln^{III} που περιέχουν. Για το λόγο αυτό, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η ένωση [20]. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [20] αποκάλυψε πως αυτή κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P 2_1/n$ και αποτελείται από ένα εξαπυρηνικό δομικό πυρήνα $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{14+}$. Πιο συγκεκριμένα, ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης σχηματίζει ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο που στις κορυφές του τοποθετούνται τα ιόντα Mn και Gd. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{14+}$ δομικός πυρήνας της ένωσης αποτελείται από δύο τετράεδρα τα οποία μοιράζονται μια ακμή όπου τα μεταλλικά κέντρα καθενός από αυτά γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω μίας $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ομάδας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-14, δεξιά. Τα τρία ιόντα κάθε τετραέδρου (Gd1, Mn1 και Gd2) γεφυρώνονται από τις δύο RO^- ομάδες του διανιονικού υποκαταστάτη bdea^{2-} ο οποίος εντάσσεται με τρόπο $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$. Τα λανθανιδικά ιόντα Gd1 και Gd2 κάθε τετραέδρου γεφυρώνονται μέσω της RO^- ομάδας του μονοανιονικού υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}^-$ ο οποίος εντάσσεται με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu$. Τα δύο τετράεδρα της ένωσης [20] συνδέονται μέσω δύο HCO_2^- υποκαταστατών οι οποίοι γεφυρώνουν με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τα ιόντα Mn1 και Gd1 του ενός τετραέδρου με το ιόν Gd2 του άλλου τετραέδρου. Οι υπόλοιποι τέσσερις HCO_2^- υποκαταστάτες γεφυρώνουν με το συνηθισμένο τρόπο syn , $\text{syn} - \eta^1:\eta^1:\mu$ τα ιόντα Gd1/Gd2 και Gd1/Mn1 του ίδιου τετραέδρου. Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης συμπληρώνεται από NO_3^- ιόντα που εντάσσονται χηλικά κάθε ιόν Gd1 (συνολικά 2 NO_3^-). Στο πλέγμα της ένωσης βρέθηκαν και δύο μόρια

MeOH. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων Mn και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS στα άτομα Mn και O (πίνακες 3.3-9 και 3.3-10)^[165, 171] προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού (πίνακας 3.3-11), και από την ισοστάθμιση των φορτίων της ένωσης.

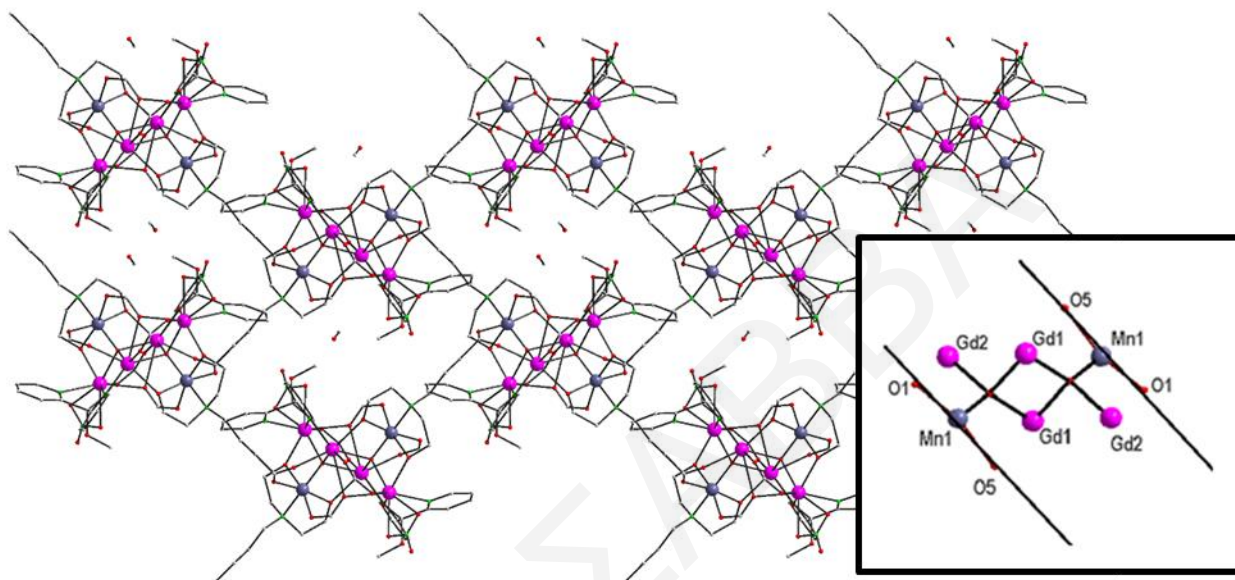


Σχήμα 3.3-14: Η μοριακή δομή (αριστερά) και οδομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [20].

Τα ιόντα Mn1 βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα ιόντα Gd1 και Gd2 βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση κι έχουν αριθμό ένταξης 8. Το Mn1 εμφανίζει παραμόρφωση Jahn-Teller υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης κατά μήκος του άξονα O5 – Mn1 – O1. Οι άξονες JT είναι παράλληλοι μεταξύ τους όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3-15 ως αποτέλεσμα της συμμετρίας του μορίου.

Λόγω του μεγάλου αριθμού ένταξης των λανθανιδικών ιόντων και κατά συνέπεια της πληθώρας πιθανών γεωμετριών ένταξης, η γεωμετρία ένταξης των ιόντων Gd1 και Gd2 της ένωσης υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος SHAPE από το οποίο προέκυψαν οι γεωμετρίες διεπιστεγασμένης τριγωνικής πρισματικής και τριγωνικής δωδεκαεδρικής γεωμετρίας για τα Gd1 και Gd2, αντίστοιχα.^[170]

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα μόρια πακετάρονται στο χώρο φανερώνει ζικ-ζακ διεύθυνση κατά μήκος του άξονα a . (σχήμα 3.3-16) Οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους δεδομένου ότι η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων γειτονικών μορίων είναι 9.68\AA μεταξύ $\text{Gd1}\cdots\text{Mn1}$. Επιπλέον, δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας τις γειτονικές πλειάδες.



Σχήμα 3.3-15: Απεικόνιση του πακεταρίσματος από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το a άξονα (αριστερά) και η διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III} (με κόκκινο χρώμα) και το μέσο επίπεδο που δείχνει την παράλληλη διεύθεσή τους (μαύρο χρώμα) (κάτω δεξιά) της ένωσης [20].

Πίνακας 3.3-9: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης [20]

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	2.938	<u>2.910</u>	3.011

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν

Πίνακας 3.3-10: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [20]

	BVS		BVS
O1	1.778	O6	1.737

O2	1.875	O7	2.017
O3	1.946	O9	1.778
O4	1.898	O10	1.763
O5	1.850	O11	1.806

Πίνακας 3.3-11: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [20]

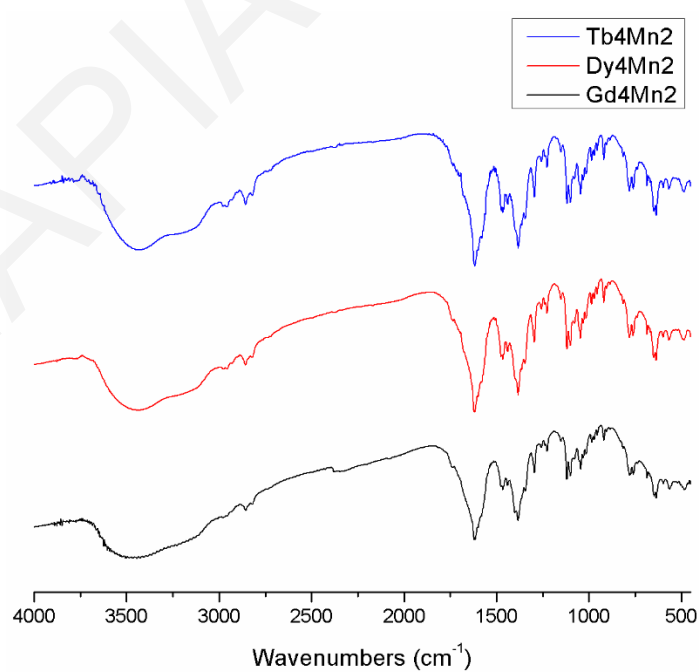
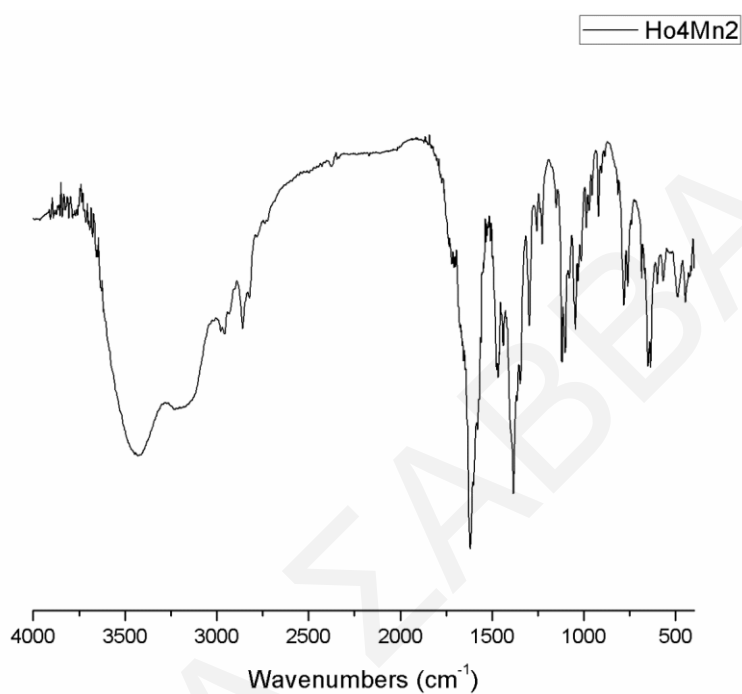
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [20]</i>			
N(1)-Mn(1)	2.096(7)	O(7)-Gd(1)	2.335(6)
N(2)-Gd(1)	2.575(6)	O(8)-Gd(2)	2.396(6)
N(3)-Gd(2)	2.539(6)	O(9)-Gd(1)	2.347(5)
O(1)-Mn(1)	2.107(5)	O(9)-Gd(2)	2.367(5)
O(1)-Gd(2)	2.242(5)	O(11)-Mn(1)	1.838(5)
O(2)-Mn(1)	1.913(4)	O(11)-Gd(1)	2.358(4)
O(2)-Gd(1)	2.344(5)	O(11)-Gd(2)	2.351(5)
O(3)-Mn(1)	2.023(4)	O(11)-Gd(1)	2.310(5)
O(4)-Gd(1)	2.351(4)	O(12)-Gd(2)	2.505(7)
O(5)-Mn(1)	2.275(5)	O(13)-Gd(2)	2.461(5)
O(6)-Gd(1)	2.630(5)	O(6)-Gd(2)	2.446(5)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [20]</i>			
Mn(1)-O(1)-Gd(1)	99.3(2)	Mn(1)-O(11)-Gd(2)	104.0(2)
Mn(1)-O(2)-Gd(1)	102.7(2)	Mn(1)-O(11)-Gd(1)	126.1(2)
Gd(1)-O(6)-Gd(2)	98.3(2)	Gd(1)-O(11)-Gd(2)	109.3(2)
Gd(1)-O(9)-Gd(2)	106.5(2)	Gd(1)-O(11)-Gd(1)	103.8(2)
Mn(1)-O(11)-Gd(1)	104.7(2)	Gd(1)-O(11)-Gd(1)	108.2(2)

3.3.3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [20] - [23] με φασματοσκοπία υπεράυθρου

Πίνακας 3.3-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών (py)₂CO και bdeaH₂ της ένωσης [23]

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης		
	(py) ₂ CO	bdeaH ₂	[23]
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3150-3400	2900-3400
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2800-2950	2800-3000
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680		
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2)_{\text{ant}}, \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580		1380-1620

$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	1045	1000-1150
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1379
$\nu(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		570-680
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		430 - 550

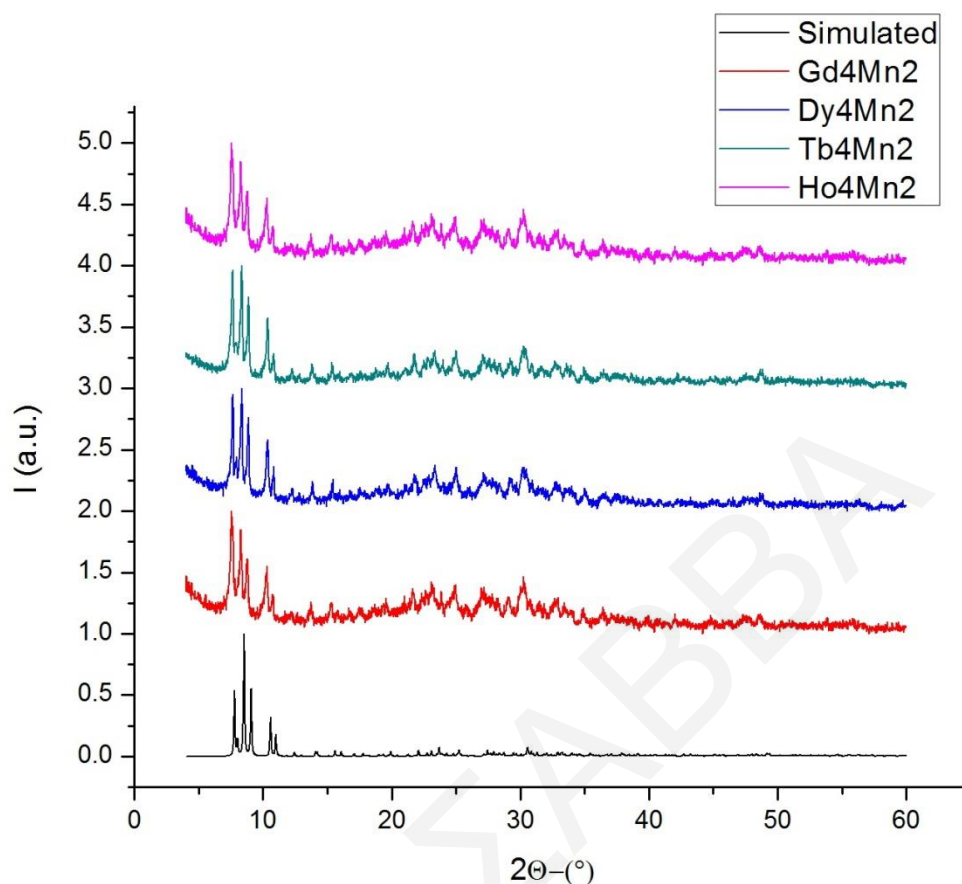


Σχήμα 3.3-16: Φάσματα υπερόθρου των ενώσεων [23] (πάνω) και [20] - [22] (κάτω).

Τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων [20] - [23] εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα όπως αναμένεται αφού αυτές είναι ισοδομικές. Στη συνέχεια θα συζητηθεί αναλυτικά μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [23]. Όπως παρατηρείται στο *σχήμα 3.3-16* η ένωση [23] παρουσιάζει μια ισχυρή ευρεία κορυφή στην περιοχή $2900-3400\text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O–H των πλεγματικών μορίων MeOH και σε μόρια H₂O που πιθανώς υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης. Επίσης, παρατηρούνται και διάφορες κορυφές στην περιοχή $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες αποδίδονται στη δόνηση των δεσμών C–H των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών (py)₂C(OCH₃)O καθώς και των ομάδων –CH₃ και –CH₂– των υποκαταστατών (py)₂C(OMe)O, MeOH, HCO²⁻ και bdea²⁻. Οι κορυφές μεταξύ $1380-1620\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στη συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση των CO²⁻ των HCO²⁻ υποκαταστατών, σε δονήσεις των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη (py)₂C(OMe)O καθώς και σε δονήσεις των δεσμών N–O των NO³⁻ υποκαταστατών (στους οποίους αποδίδεται η κορυφή στα 1379 cm^{-1}). Στην περιοχή $1000 - 1150\text{ cm}^{-1}$ υπάρχουν αρκετές ταινίες οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C–O των υποκαταστατών (py)₂C(OCH₃)O⁻ και bdea²⁻. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $570-680\text{ cm}^{-1}$ και $430-550\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών Mn^{III}–O και Gd^{III}–O, αντίστοιχα.

3.3.3.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων [20] - [23]

Με σκοπό την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων των ενώσεων [20] - [23] που απομονώθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης. Συγκρίνοντας το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα του μικροκρυσταλλικού δείγματος, με βάση την κρυσταλλική δομή των ενώσεων (π.χ. με το πρόγραμμα MERCURY) συμπεραίνουμε ότι τα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [20] - [23] αντιστοιχούν στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή. Επίσης, τα δείγματα [20] - [23] διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα όπως συμπαιρένεται λόγω των οξείων κορυφών που υπάρχουν στα περιθλασιγράμματά τους. Επίσης, επιβεβαιώνεται ότι οι τέσσερις ενώσεις είναι ισοδομικές δεδομένου ότι τα περιθλασιγράμματά τους είναι ίδια μεταξύ τους αφού οι κορυφές που εμφανίζονται ταυτίζονται.



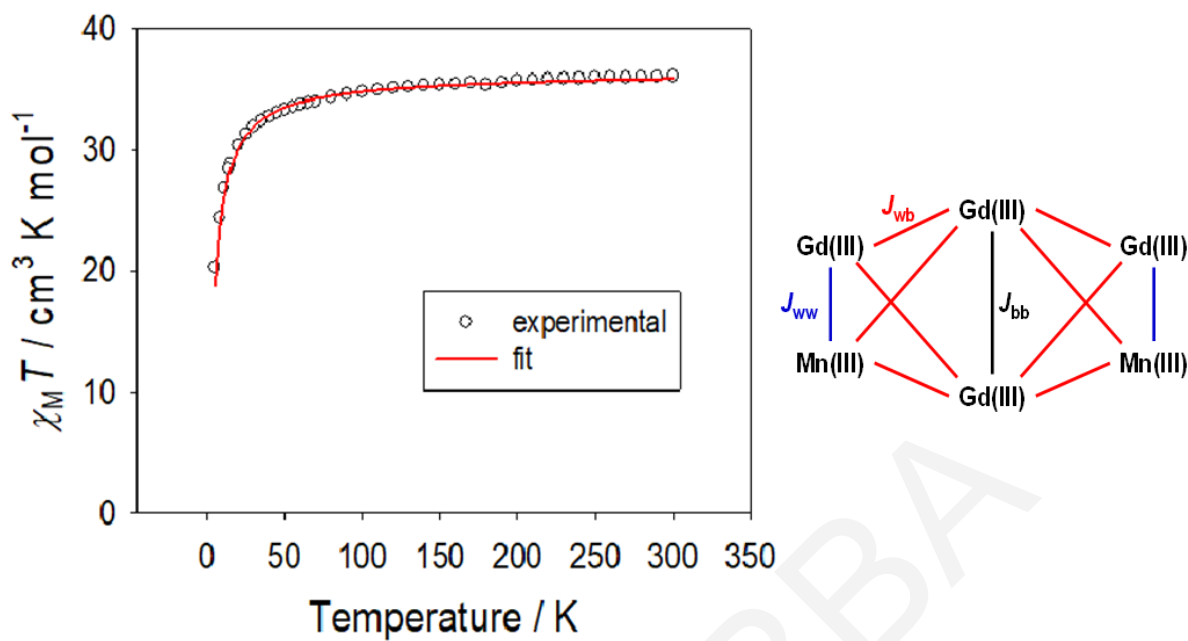
Σχήμα 3.3-17: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [20] – [23].

3.3.3.4 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις [20] - [23]

Σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων [20] - [23] πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T στην περιοχή θερμοκρασιών 5 – 300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων για την ένωση [20] προέκυψε το διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T που φαίνεται στο **σχήμα 3.3-18 (αριστερά)**. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $35.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται αργά με ελάττωση της θερμοκρασίας σε $31.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 30 K και στη συνέχεια απότομα σε $18.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή φανερώνει την ύπαρξη κυρίως αντισιδερομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Η πειραματική τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι αρκετά μικρότερη από τη θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή του γινομένου $\chi_M T$ που υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο μοναδικού σπιν για $2 \text{ Mn}^{\text{III}}$ ($S=2$, $g=2$) και $4 \text{ Gd}^{\text{III}}$ ($S=7/2$, $L=0$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι

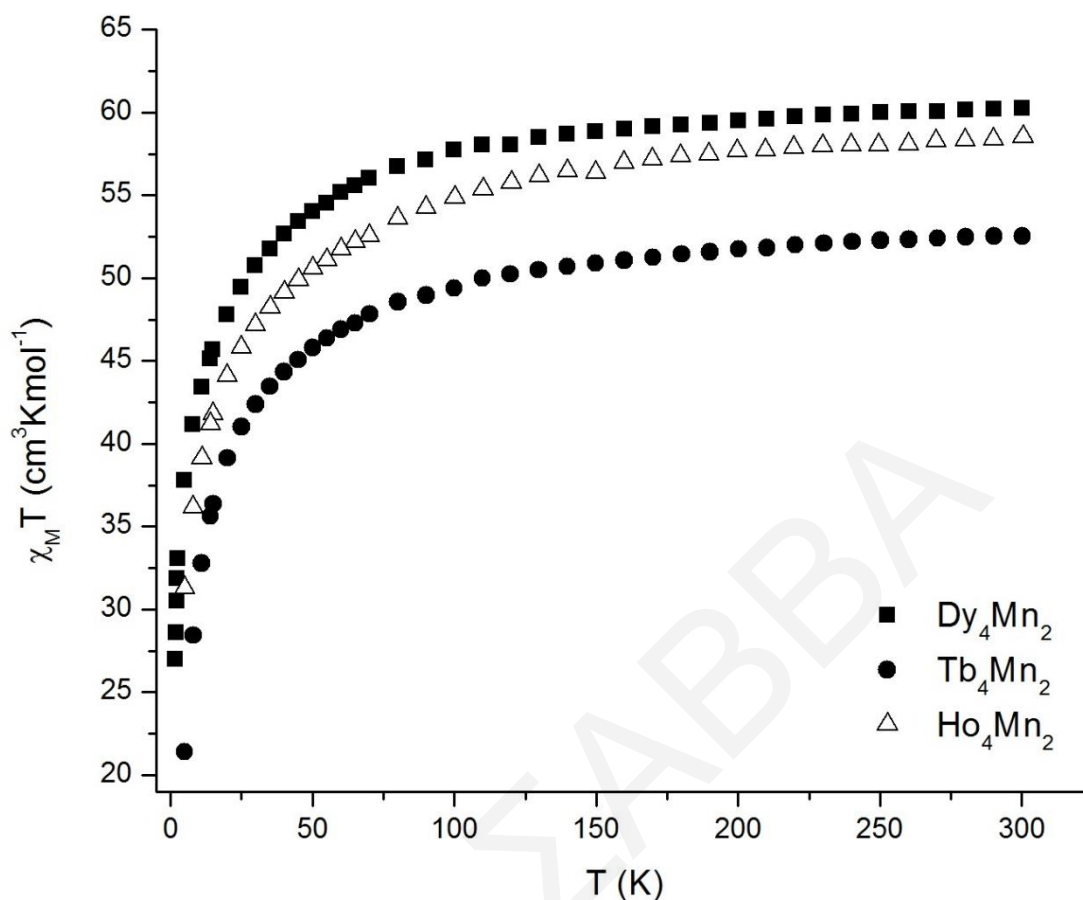
$43.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 5 K για την [20] φανερώνει τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση $S_T \approx 6$.

Με σκοπό να προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της ένωσης [20], έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του λογισμικού PH1^[172]. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο που περιλαμβάνει τη χρήση τριών παραμέτρων ανταλλαγής J ως μεταβλητές αφού θεωρήθηκε ότι υπάρχουν τρία ανεξάρτητα μονοπάτια αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων της ένωσης. Η μια αλληλεπίδραση είναι αυτή μεταξύ των ιόντων Gd1-Gd1 που βρίσκονται στο «σώμα» της «πεταλούδας» και αναπαρίσταται με το σύμβολο $J_{\text{body-body}}$ (J_{bb}). Η δεύτερη αλληλεπίδραση είναι μεταξύ των ιόντων Gd1-Mn1 ή Gd1-Gd2 δηλαδή των ιόντων που βρίσκονται στο «σώμα» και στα «φτερά» του δομικού πυρήνα «πεταλούδας» και αναπαρίσταται με το σύμβολο $J_{\text{wing-body}}$ (J_{wb}). Η τρίτη αλληλεπίδραση είναι μεταξύ των ιόντων Gd2-Mn1 δηλαδή μεταξύ των ιόντων που βρίσκονται στα «φτερά» της «πεταλούδας» και αναπαρίσταται με το σύμβολο $J_{\text{wing-wing}}$ (J_{ww}). Χρησιμοποιώντας αυτό το μοντέλο (σχήμα 3.3-18, δεξιά) επιτεύχθηκε μία ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με παραμέτρους προσομοίωσης $J_{\text{bb}} = -0.011 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{wb}} = -0.091 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{ww}} = -0.102 \text{ cm}^{-1}$, $g=1.96$ και $\text{TIP}=0.001 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Η προσομοίωση αυτή κρίνεται ως ικανοποιητική δεδομένου ότι αναπαριστά πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα (συνεχής κόκκινη γραμμή στο σχήμα 3.3-18, αριστερά) και επίσης οι παράμετροι προσομοίωσης είναι λογικές. Συγκεκριμένα, είναι λογικό οι αλληλεπιδράσεις J_{wb} και J_{ww} να είναι ισχυρότερες από την αλληλεπίδραση J_{bb} δεδομένου ότι οι πρώτες είναι μεταξύ ιόντων Mn^{III} και Gd^{III} ενώ η δεύτερη είναι μεταξύ δύο ιόντων Gd^{III} . Αυτό διαπιστώθηκε και από την προσομοίωση των δεδομένων όπου η J_{bb} αλληλεπίδραση είναι πολύ μικρή και σημαντικά μικρότερη από τις άλλες δύο.



Σχήμα 3.3-18: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 3 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές (3- J μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση [20].

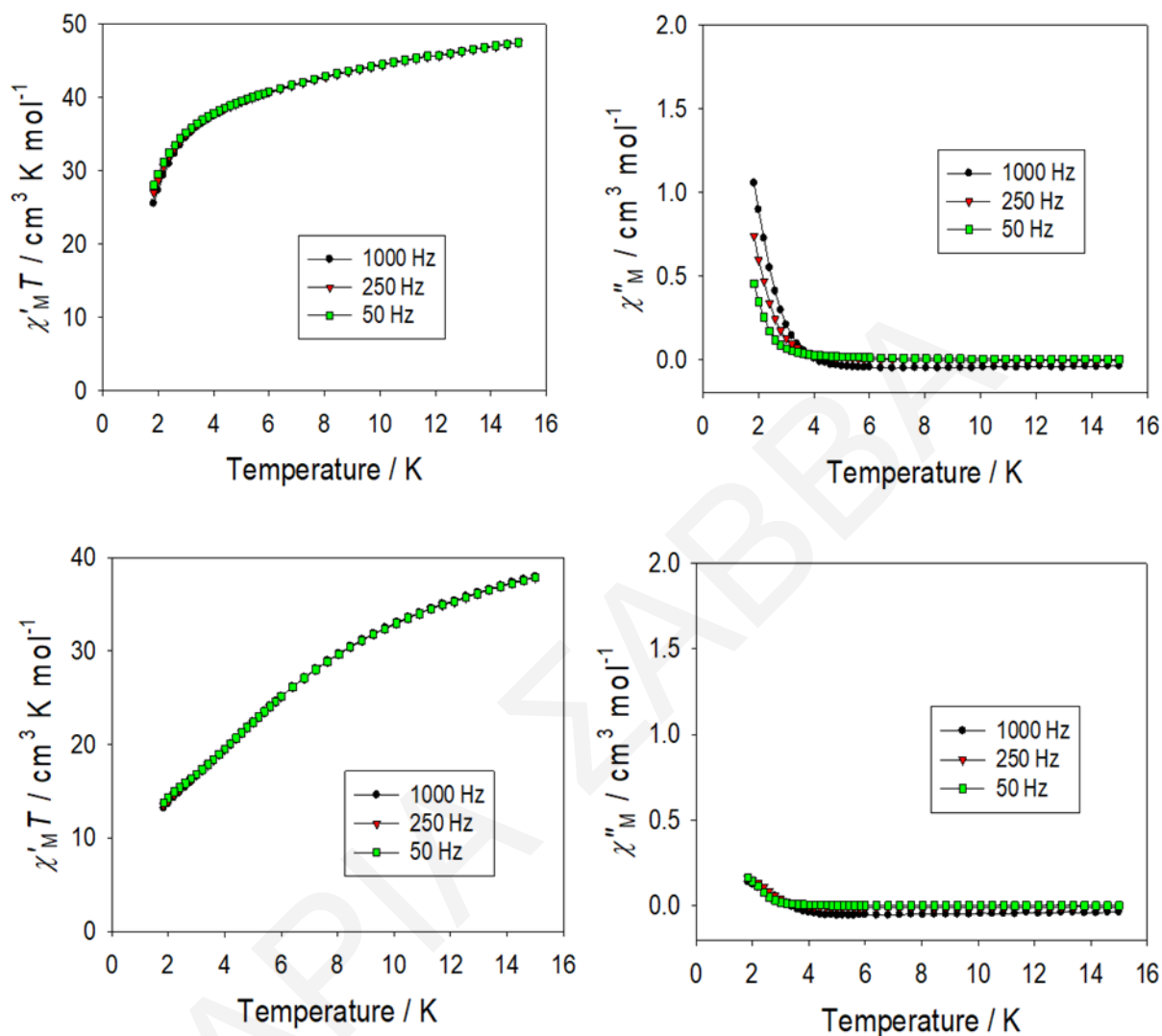
Τα δεδομένα των DC μελετών για τις ενώσεις [21] - [23] αναπαρίστανται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας ($\chi_M T$ vs T) στα διαγράμματα του σχήματος 3.3-19. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 60.23, 52.53 και 58.52 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και μειώνεται αργά σε 54.03, 45.79 και 50.58 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 50 K και στη συνέχεια απότομα σε 37.77, 21.41 και 31.29 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 5 K για τις ενώσεις [21], [22] και [23], αντίστοιχα. Οι τιμές του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι σχετικά κοντά στις αναμενόμενες τιμές για 2 Mn^{III} ($S=2$) και 4 Ln^{III} (Dy^{III} : ${}^6H_{15/2}$, $S=5/2$, $L=5$, $g_J=4/3$; Tb^{III} : 7F_6 , $S=3$, $L=3$, $g_J=3/2$; Ho^{III} : 5I_8 , $S=2$, $L=5$, $g_J=5/4$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που είναι 62.68, 53.28 και 62.28 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Η ελάττωση στην τιμή του γινομένου $\chi_M T$ οφείλεται στην αποπληθυσμοποίηση των υποεπιπέδων Stark και πιθανώς στην ύπαρξη ασθενών αντισηδρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, τα διαγράμματα $\chi_M T$ vs T έχουν παρόμοια μορφή ενδεικτικό της παρόμοιας μαγνητικής συμπεριφοράς των ενώσεων [21] - [23].



Σχήμα 3.3-19: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις [21] (■), [22] (●), και [23] (△), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Για τις ενώσεις [20] - [23] πραγματοποιήθηκαν μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδία 3.5 G και σε εύρος συχνοτήτων 50-1000Hz. Οι τιμές σε θερμοκρασίες 5 - 15 K συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Από τη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , («εντός φάσης» διαγράμματα) για τις ενώσεις [20] - [23] παρατηρείται μείωση της τιμής του $\chi'_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 4K$) για τις ενώσεις [21] και [22] παρατηρείται μία απότομη ελάττωση στην τιμή του $\chi'_M T$ σήματος, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ελάττωση στο «εντός φάσης» σήμα συνοδεύεται από μία ταυτόχρονη αύξηση στην τιμή του χ''_M στις ίδιες θερμοκρασίες (Σχήμα 3.3-20). Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική της εμφάνισης του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στις [21] και [22]. Συνεπώς, πιθανώς οι δύο αυτές ενώσεις να αποτελούν νέα παραδείγματα MMM. Για τις ενώσεις [20] και [23]

διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα ως την ελάχιστη θερμοκρασία της μαγνητικής μελέτης και ως εκ τούτου δεν είναι MMM.



Σχήμα 3.3-20: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T\nu sT$ (αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων $\chi''_{M}\nu sT$ (δεξιά) για πολυκρυσταλλικά δείγματα τωνενώσεων [21] (πάνω) και [22] (κάτω) σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

Οι ενώσεις [20] - [23] αποτελούν μια ακόμη οικογένεια ετερομεταλλικών πλειάδων με ενταγμένους τους υποκαταστάτες bdeaH_2 και παράγωγα της $(\text{py})_2\text{CO}$. Επιπλέον, τα ανάλογα [21] και [22] εμφανίζουν συμπεριφορά MMM αφού σε εκτός φάσης σήματα παρατηρείται μια αύξηση της του χ'_{M} . Κάνοντας μια ανασκόπηση στη βιβλιογραφία, συμπεραίνεται ότι εκτός του γεγονότος ότι δεν υπάρχουν ετερομεταλλικές πλειάδες με τους συγκεκριμένους

υποκαταστάτες, ο δομικός πυρήνας της ένωσης παρουσιάζεται αρκετές φορές στη βιβλιογραφία σε ομομεταλλικές πλειάδες και σχετικά λίγες φορές σε ετερομεταλλικές πλειάδες 3d/4f (20 παραδείγματα). Ενδεικτικά συζητούνται παραδείγματα ομομεταλλικών πλειάδων μικτού σθένους Mn με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα όπου το «σώμα της πεταλούδας» αποτελείται από δύο ιόντα Mn^{II} ενώ τα «φτερά» από 4 ιόντα Mn^{III} ^[182] ή το αντίστροφο^{[183], [184]}. DC μελέτες για το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[Mn^{II}_2Mn^{III}_4(\mu_4-O)_2]^{12+}$ όπου τα ιόντα Mn^{II} βρίσκονται στο «σώμα της πεταλούδας» φανέρωσαν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων $Mn^{III}\cdots Mn^{III}$ και $Mn^{III}\cdots Mn^{II}$ παρά μεταξύ των $Mn^{II}\cdots Mn^{II}$ ιόντων προκαλώντας το φαινόμενο *spin frustration* στα τελευταία.^[182] Το σπιν στη βασική κατάσταση για το συγκεκριμένο σύμπλοκο υπολογίστηκε να είναι $S_T = 5$ μια σχετικά ασυνήθιστη τιμή για τέτοια συστήματα. Για την συγκεκριμένη ένωση πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας όπου διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα ως την ελάχιστη θερμοκρασία της μαγνητικής μελέτης και ως εκ τούτου δεν είναι MMM.^[182] Επίσης, στην περίπτωση ακόμη δυο εξαπυρηνικών συμπλόκων $[Mn^{II}_4Mn^{III}_2O_2]^{10+}$ όπου τα ιόντα Mn^{III} βρίσκονται στο «σώμα της πεταλούδας», έγιναν DC μαγνητικές μελέτες από τις οποίες προσδιορίστηκε η τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση $S_T=0$ που προκύπτει από κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων.^{[183], [184]} Και στις δύο τελευταίες περιπτώσεις δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα σε μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας ως εκ τούτου ούτε αυτές οι ενώσεις αποτελούν παραδείγματα MMM.

Όσον αφορά τις ετερομεταλλικές πλειάδες, από τις 20 ενώσεις που βρέθηκαν με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (Cambridge Structural Database) διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν μόλις 3 οικογένειες ενώσεων με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα όπου το «σώμα της πεταλούδας» αποτελείται από δύο ιόντα Ln^{III} ενώ τα «φτερά» από Mn^{III} και Ln^{III} . Συγκεκριμένα, DC μαγνητικές μελέτες για την οικογένεια ενώσεων με γενικό τύπο $[Mn^{III}_2Ln^{III}_4(\mu_4-O)_2(hmp)_4(pic)_2(piv)_6(\mu-N_3)_2] \cdot nMeCN$ ($n=2$ για Sm, Eu, Gd $n=4$ για Tb, Dy και Ho) όπου picH = α -πικολινικό οξύ, αποκάλυψε την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ενώ από AC μελέτες για τα ίδια δείγματα φαίνεται ότι δεν παρουσιάζουν συμπεριφορά MMM.^[136] Από την άλλη, στην οικογένεια ενώσεων $[Mn^{III}_2M^{III}_4L_2(\mu_4-O)_2(N_3)_2(MeO)_2(MeOH)_4(NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ ($M = Y, Gd, Tb, Dy$) όπου $H_4L = N,N'$ -dihydroxyethyl-N,N'-(2-hydroxy-4,5-dimethylbenzyl)ethylenediamine, τα ιόντα Mn^{III} υιοθετούν τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης αφού είναι πένταενταγμένα και τα

ανάλογα του Tb και Dy εμφανίζουν φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μετρήσεις μαγνήτισης AC εναλασσόμενου ρεύματος.^[185]

Συνεπώς, η χρήση του συνδυασμού υποκαταστατών (py)₂CO και bdeaH₂ στη χημεία ετερομεταλλικών 3d / 4f πλειάδων αποτελεί μία νέα αποτελεσματική στρατηγική σύνθεσης όχι μόνο νέων ετερομεταλλικών πλειάδων αλλά και MMM.

3.4 Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/4f και ομομεταλλικές (Mn) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη pyrdH₂ ή mpyrdH₂

Οι πλειάδες που θα περιγραφούν στο παρόν υποκεφάλαιο αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα στη χημεία σύνθεσης πλειάδων που περιέχουν ενταγμένους τους υποκαταστάτες pyrdH₂ και mpyrdH₂ (πυριδινικό και μεθυλοπυριδινικό παράγωγο της 1,3-προπανοδιόλης). Οι υποκαταστάτες αυτοί όπως έχει ήδη αναφερθεί στην **παράγραφο 3.1.4**, συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα σύνθεσης πολυμερών του Παν. Κύπρου με επιβλέπων καθηγητή τον Δρ. Κώστα Πατρίκιο.^[155]

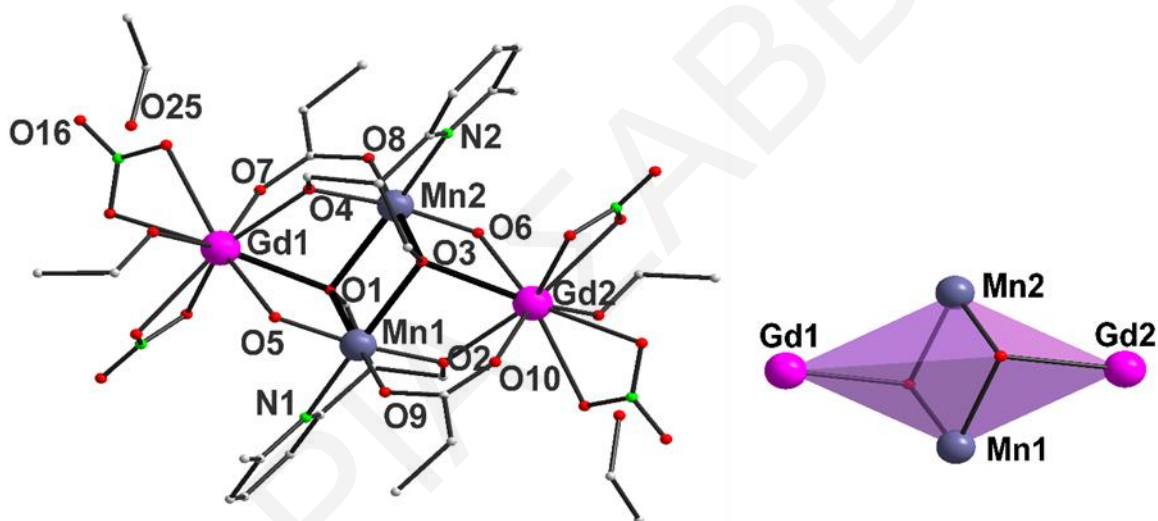
3.4.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [24]·2EtOH – [26]·2EtOH

3.4.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [24]·2 EtOH – [26]·2 EtOH

Οι ενώσεις [24]·2EtOH - [26]·2EtOH είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III}(Gd, [24]·2EtOH· Dy, [25]·2EtOH· Ho, [26]·2EtOH). Για το λόγο αυτό παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά η μοριακή δομή της [24]·2EtOH. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της [24]·2EtOH, αποκάλυψε ότι η ένωση κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου *P2₁/c* και αποτελείται από μια τετραπυρηνική πλειάδα [Mn₂Gd₂(OH)₂(mpyrd)₂(NO₃)₄(EtCO₂)₂(EtOH)₂] (**σχήμα 3.4-1, αριστερά**) και δύο μόρια EtOH στο πλέγμα. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης (**σχήμα 3.4-1, δεξιά**) αποτελείται από δύο ιόντα Mn^{III} και δύο ιόντα Gd^{III} που ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο RO⁻ ατόμων O (O1 και O3) από τους υποκαταστάτες mpyrd²⁻. Οι υποκαταστάτες αυτοί, συκρατούν τον κεντρικό ρομβικό δομικό πυρήνα τύπου «πεταλούδας» καθώς γεφυρώνουν και με τη δεύτερη RO⁻ ομάδα τους (άτομα O2 και O4) ενώ επίσης εντάσσονται και τά άτομα N τους (N1 και N2) γεφυρώνοντας και τα τέσσερα μεταλλοϊόντα με τρόπο η³:η¹:η²:μ₄. Κάθε διπυρηνική υπομονάδα [MnGd] γεφυρώνεται επιπλέον μέσω μίας μ-OH⁻ ομάδας (άτομα O5, O6) και δύο EtCO₂⁻

υποκαταστατών που συνδέουν τα ιόντα Mn^{III} με τα ιόντα Gd^{III} με το συνηθισμένο τρόπο *syn, syn-η¹:η¹:μ*. Η περιφερειακή υποκατάσταση κάθε Gd^{III} συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο EtOH και δύο χηλικώς ενταγμένα NO_3^- ιόντα. Τα δύο ιόντα Mn είναι έξαενταγμένα και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Τα ιόντα Gd στην ένωση είναι εννεαενταγμένα με σφαιρικός επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170].

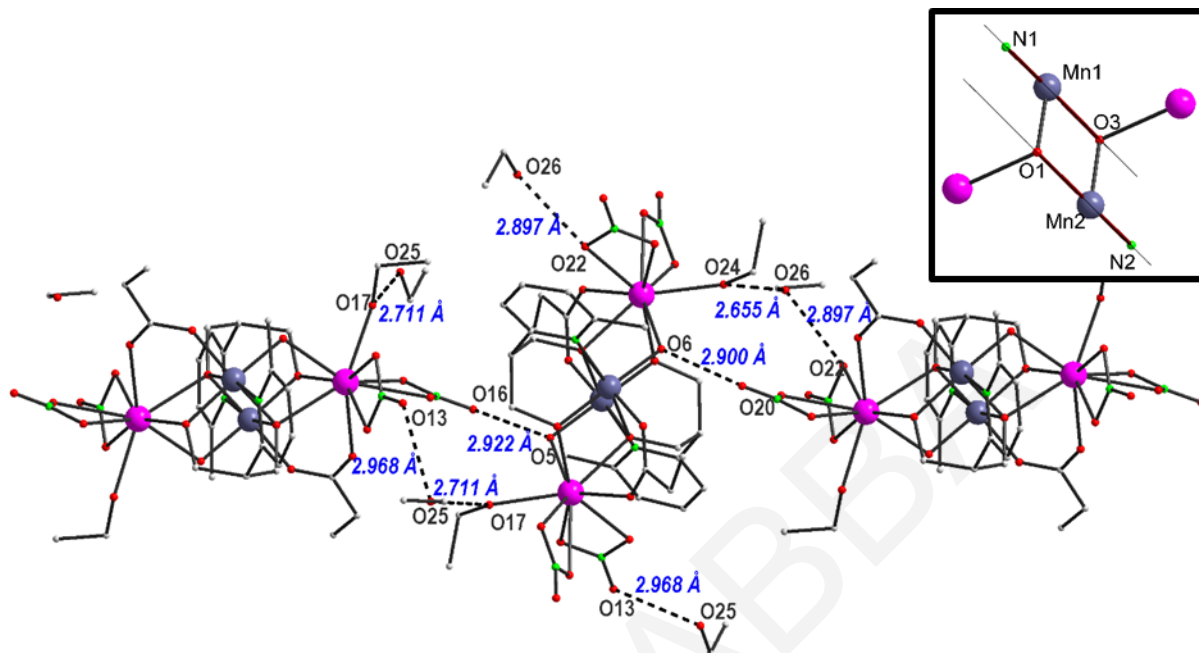
Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων Mn και ο βαθμός πρωτονίωσης των O προσδιορίστηκαν με BVS^[165, 171] υπολογισμούς (πίνακες 3.4-1 και 3.4-2), προσεκτική εξέταση των μηκών δεσμού (πίνακας 3.4-3) και ισοστάθμιση των φορτίων. Τα οκταεδρικά ιόντα Mn^{III} εμφανίζουν JT παραμόρφωση υπό μορφή επιμύκνησης οι άξονες των οποίων ορίζονται από τα άτομα O1–Mn2–N2 και O3–Mn1–N1 και είναι παράλληλοι μεταξύ τους.



Σχήμα 3.4-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Μια προσεκτική ματιά στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο, αποκαλύπτει την ύπαρξη τόσο ενδο- όσο και δια- μοριακών δεσμών υδρογόνου. Οι εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στην $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{EtOH}$ γεφυρώνουν γειτονικά $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ μόρια και περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις τόσο μέσω των διαλυτών πλέγματος όσο και απευθείας μεταξύ γειτονικών πλειάδων (σχήμα 3.4-2). Οι αλληλεπιδράσεις μέσω διαλύτη πλέγματος εμπλέκουν μόρια EtOH που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης τα οποία σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με ενταγμένα μόρια EtOH/ NO_3^- . Επίσης, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου μεταξύ ενταγμένων NO_3^- και OH^- ομάδων που γεφυρώνουν απ' ευθείας τα γειτονικά μόρια της $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{EtOH}$. Αποτέλεσμα των εκτεταμένων δεσμών υδρογόνου είναι τα μόρια της $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{EtOH}$

να βρίσκονται κοντά μεταξύ τους όπως φαίνεται και από τη μικρότερη απόσταση $M \cdots M$ μεταξύ γειτονικών μορίων της ένωσης που είναι 7.42 \AA ($Gd2 \cdots Gd2$).



Σχήμα 3.4-2: Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται (αριστερά) και η διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των ιόντων Mn^{III} (πάνω δεξιά) για την ένωση $[24] \cdot 2EtOH$.

Πίνακας 3.4-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[24] \cdot 2EtOH$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.033	<u>2.922</u>	3.038
Mn2	3.039	<u>2.926</u>	3.043

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.4-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης $[24] \cdot 2EtOH$

	BVS		BVS
O1	1.952765	O9	2.022688
O2	1.931599	O10	1.851522
O3	1.905063	O12	1.807014
O4	1.916301	O13	1.822894
O5	1.00057	O24	1.174762

O6	1.005149	O25	0.837923
O7	1.832732	O26	0.866432
O8	2.021137		

Πίνακας 3.4-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [24]·2EtOH

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [24]·2EtOH</i>			
Mn(1)-N(1)	2.247(6)	Mn(2)-O(8)	1.948(5)
Mn(2)-N(2)	2.251(5)	Mn(1)-O(9)	1.939(4)
Mn(1)-O(1)	1.942(4)	Gd(2)-O(10)	2.378(5)
Mn(2)-O(1)	2.417(4)	Gd(1)-O(11)	2.515(4)
Gd(1)-O(1)	2.420(5)	Gd(1)-O(12)	2.490(5)
Mn(1)-O(2)	1.896(5)	Gd(1)-O(14)	2.498(5)
Gd(2)-O(2)	2.359(4)	Gd(1)-O(15)	2.531(5)
Mn(1)-O(3)	2.381(4)	Gd(1)-O(17)	2.394(5)
Mn(2)-O(3)	1.927(4)	Gd(2)-O(18)	2.508(5)
Gd(2)-O(3)	2.446(5)	Gd(2)-O(19)	2.510(5)
Mn(2)-O(4)	1.891(5)	Gd(2)-O(21)	2.515(4)
Gd(1)-O(4)	2.345(4)	Gd(2)-O(22)	2.489(5)
Mn(2)-O(6)	1.896(5)	Gd(2)-O(24)	2.405(5)
Gd(2)-O(6)	2.372(5)	Mn(1)-O(5)	1.898(5)
Gd(1)-O(7)	2.386(5)	Gd(1)-O(5)	2.372(5)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [24]·2EtOH</i>			
Mn(1)-O(1)-Mn(2)	95.7(2)	Mn(1)-O(3)-Gd(2)	91.9(2)
Mn(1)-O(1)-Gd(1)	105.0(2)	Mn(2)-O(3)-Gd(2)	104.4(2)
Mn(2)-O(1)-Gd(1)	92.1(2)	Mn(2)-O(4)-Gd(1)	110.0(2)
Mn(1)-O(2)-Gd(2)	108.8(2)	Mn(2)-O(6)-Gd(2)	108.3(2)
Mn(1)-O(3)-Mn(2)	97.3(2)	Mn(1)-O(5)-Gd(1)	108.3(2)

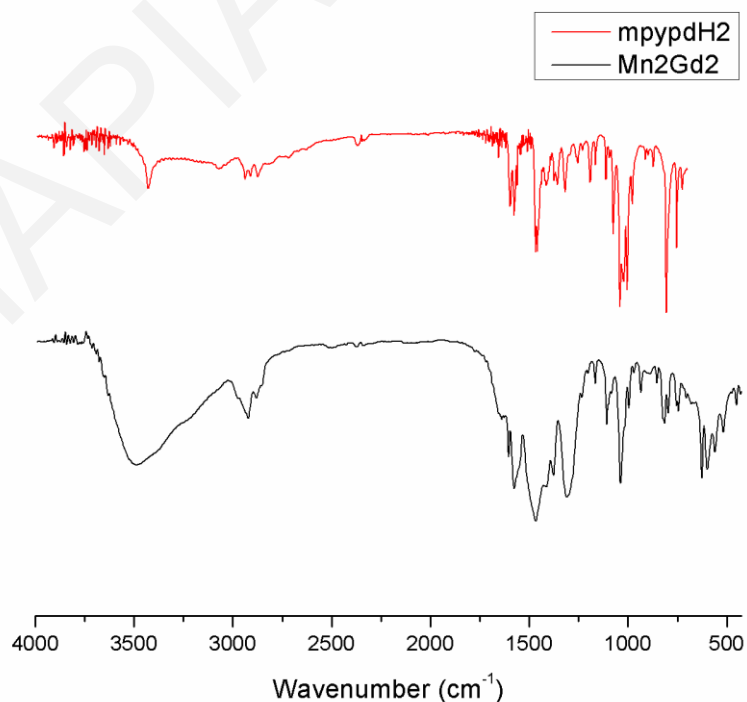
3.4.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [24]·2 EtOH – [26]·2EtOH με φασματοσκοπία υπερύθρου

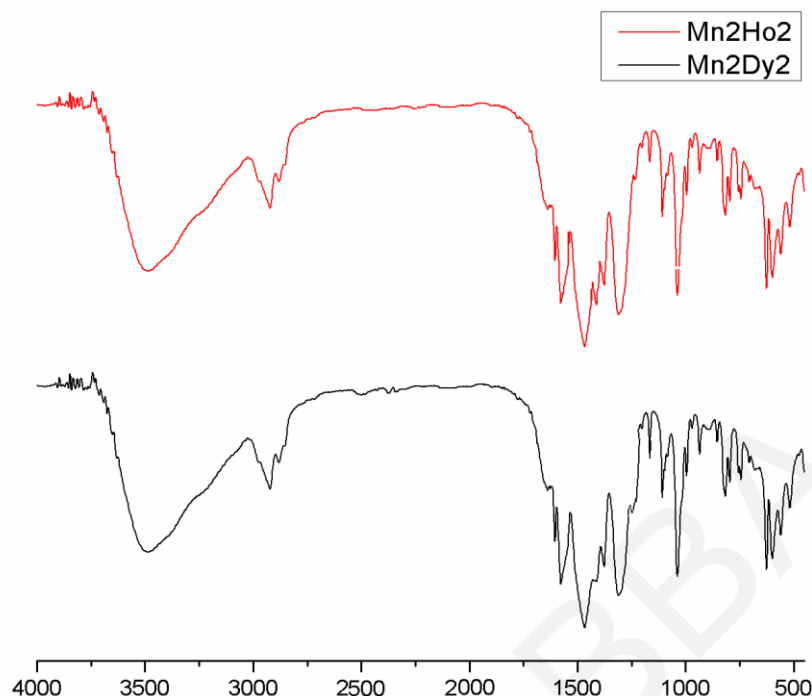
Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη mpyrpdH_2 , καθώς και της ένωσης [24]·2EtOH παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.4-4**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη mpyrpdH_2 παρουσιάζει μια χαρακτηριστική απορρόφηση στους $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O–H. Οι κορυφές στην περιοχή $2865\text{--}3075 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C–H του πυριδινικού δακτυλίου και

των CH, -CH₂-, -CH₃ ομάδων του υποκαταστάτη. Επίσης, οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών -C=C, -C=N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των 1400 - 1590 cm⁻¹ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Τέλος, η ισχυρή έντασης κορυφή στους ~1040 cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C-O του υποκαταστάτη. (Σχήμα 3.2-5)

Πίνακας 3.4-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη mpyrdH₂ και της ένωσης [24]·2EtOH

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	mpyrdH ₂	[24]·2 EtOH
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	~3400	3200-3500
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2865-3075	2800-3000
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}, \nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$	1400 - 1590	1370-1600
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	~1040	1035
$\nu(\text{Mn}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		594-642
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		450 - 540





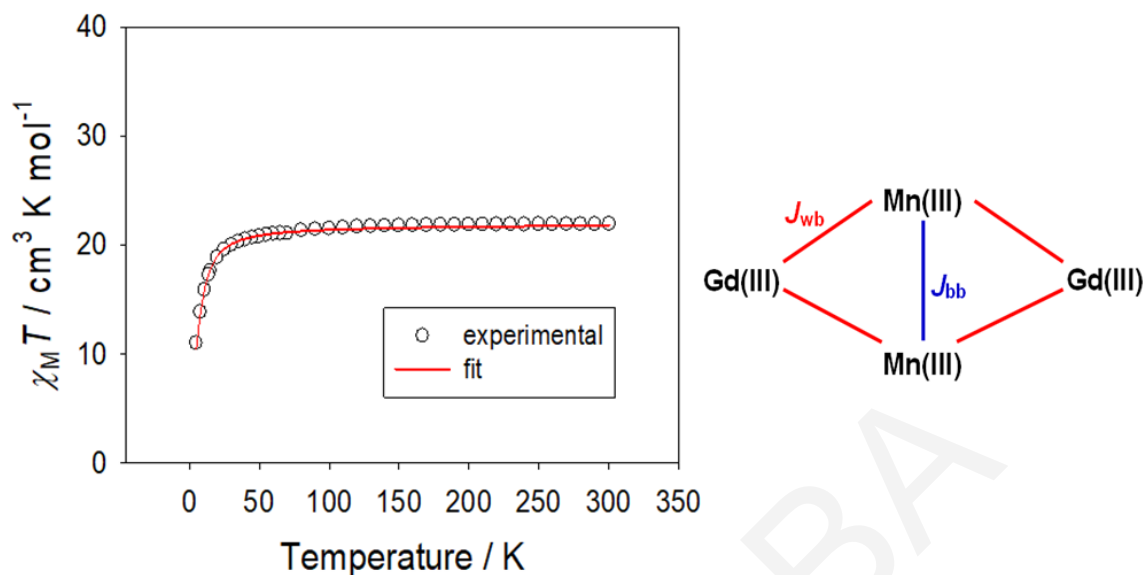
Σχήμα 3.4-3: Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη mpyrpdH_2 και της ένωσης [24] $\cdot 2\text{EtOH}$ (πάνω) και των ενώσεων [25] $\cdot 2\text{EtOH}$ και [26] $\cdot 2\text{EtOH}$ (κάτω).

Οι ενώσεις [24] $\cdot 2\text{EtOH}$ – [26] $\cdot 2\text{EtOH}$ εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα στα φάσματα υπερύθρου τους λόγω του γεγονότος ότι είναι ισοδομικές. Συνεπώς, αναλυτικά θα περιγραφεί μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [24] $\cdot 2\text{EtOH}$. Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.4-3** η ένωση [24] $\cdot 2\text{EtOH}$ παρουσιάζει μια ισχυρή ευρεία κορυφή στην περιοχή $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O–H που απαντώνται στα ενταγμένα/πλεγματικά μόρια EtOH, ιόντα OH^- και πλεγματικά μόρια H_2O . Οι κορυφές στην περιοχή $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C–H των υποκαταστατών EtOH, EtCO_2^- και mpyrpd^{2-} . Στην περιοχή $1370\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ απαντώνται όπως αναμένεται αρκετές κορυφές οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις των CO_2^- ομάδων (συμμετρική και αντισυμμετρική) των EtCO_2^- υποκαταστατών, καθώς και των C=C, και C=N δεσμών των πυριδινικών δακτυλίων. Στην ίδια περιοχή (και συγκεκριμένα στους $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$) αναμένεται και η κορυφή λόγω των δονήσεων των ιόντων NO_3^- . Η ισχυρής έντασης κορυφή στους 1035 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C–O των EtOH, mpyrpd^{2-} . Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $594\text{-}642\text{ cm}^{-1}$ και $450\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-O}$, αντίστοιχα.

3.4.1.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις [24]·2EtOH - [26]·2EtOH

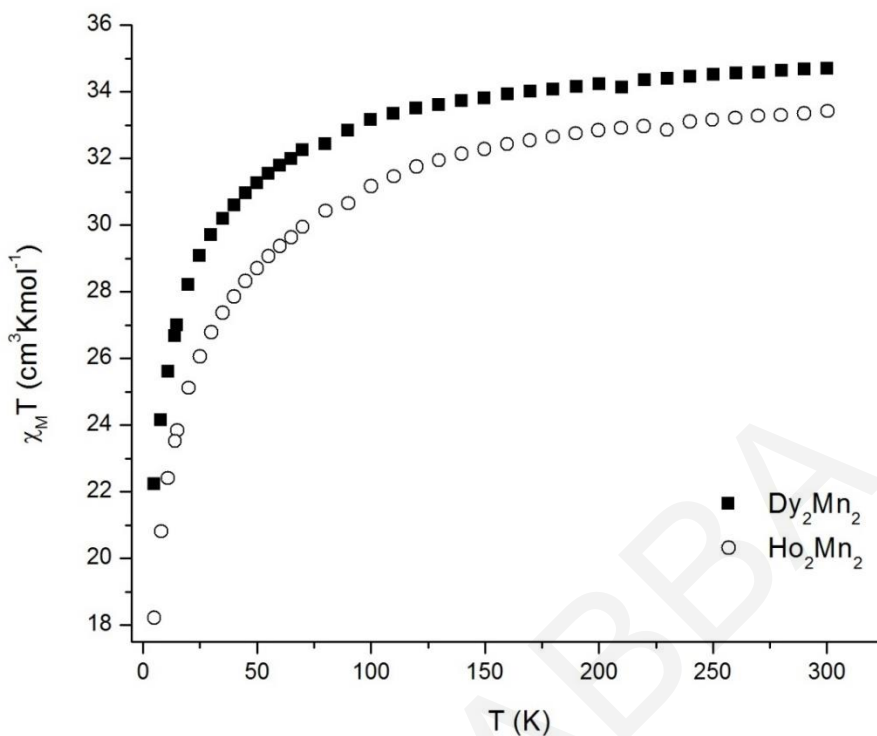
Σε κονιοποιημένο μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [24]·2EtOH πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T στην περιοχή θερμοκρασιών 5 – 300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T που φαίνεται στο **σχήμα 3.4-4**. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $21.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και παραμένει σταθερή μέχρι τους ~40 K ($20.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) και στη συνέχεια ελαττώνεται απότομα σε $10.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300K είναι πολύ κοντά στη θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή για 2 Mn^{III} ($S=2, g=2$) και 2 Gd^{III} ($S=7/2, L=0$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που είναι $21.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η τιμή του $\chi_M T$ στους 5 K υποδεικνύει τιμή του spin στη βασική κατάσταση $S_T = 4$.

Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων της εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\chi_M T$ από τη θερμοκρασία, T με τη χρήση του προγράμματος PH1^[172] για την ένωση [24]·2EtOH με σκοπό να προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της. Σε ενώσεις με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα «πεταλούδας» θεωρείται ότι υπάρχουν δυο αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (**σχήμα 3.4-4, δεξιά**). Η πρώτη είναι μεταξύ των ιόντων του «σώματος της πεταλούδας», δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση των δύο ιόντων Mn^{III} η οποία συμβολίζεται ως $J_{\text{body-body}}$ (J_{bb}). Η δεύτερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ «σώματος» και «φτερών» του δομικού πυρήνα «πεταλούδας», δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση μεταξύ Gd^{III} - Mn^{III} η οποία συμβολίζεται ως $J_{\text{wing-body}}$ (J_{wb}). Η προσπάθεια αυτή οδήγησε σε μία ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με παραμέτρους $J_{\text{bb}} = 1.17 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{wb}} = -0.22 \text{ cm}^{-1}$, $g=2$ και $\text{TIP} = 0.0005 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Η προσομοίωση αυτή η οποία αναπαρίσταται ως η κόκκινη συνεχής γραμμή στο **σχήμα 3.4-4 (αριστερά)** και κρίνεται ικανοποιητική ως προς την ποιότητά της δεδομένου ότι αναπαριστά πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα και οι παράμετροι στις οποίες οδήγησε είναι λογικές καθώς είναι αναμενόμενο η αλληλεπίδραση J_{bb} να είναι ισχυρότερη από την αλληλεπίδραση J_{wb} (οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ $4f$ - Mn^{III} ιόντων συνήθως είναι πολύ πιο ασθενείς από τις αλληλεπιδράσεις Mn^{III} - Mn^{III}).



Σχήμα 3.4-4: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$. Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (αριστερά) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 2 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές ($2-J$ μοντέλο) (δεξιά) για την ένωση $[24] \cdot 2EtOH$.

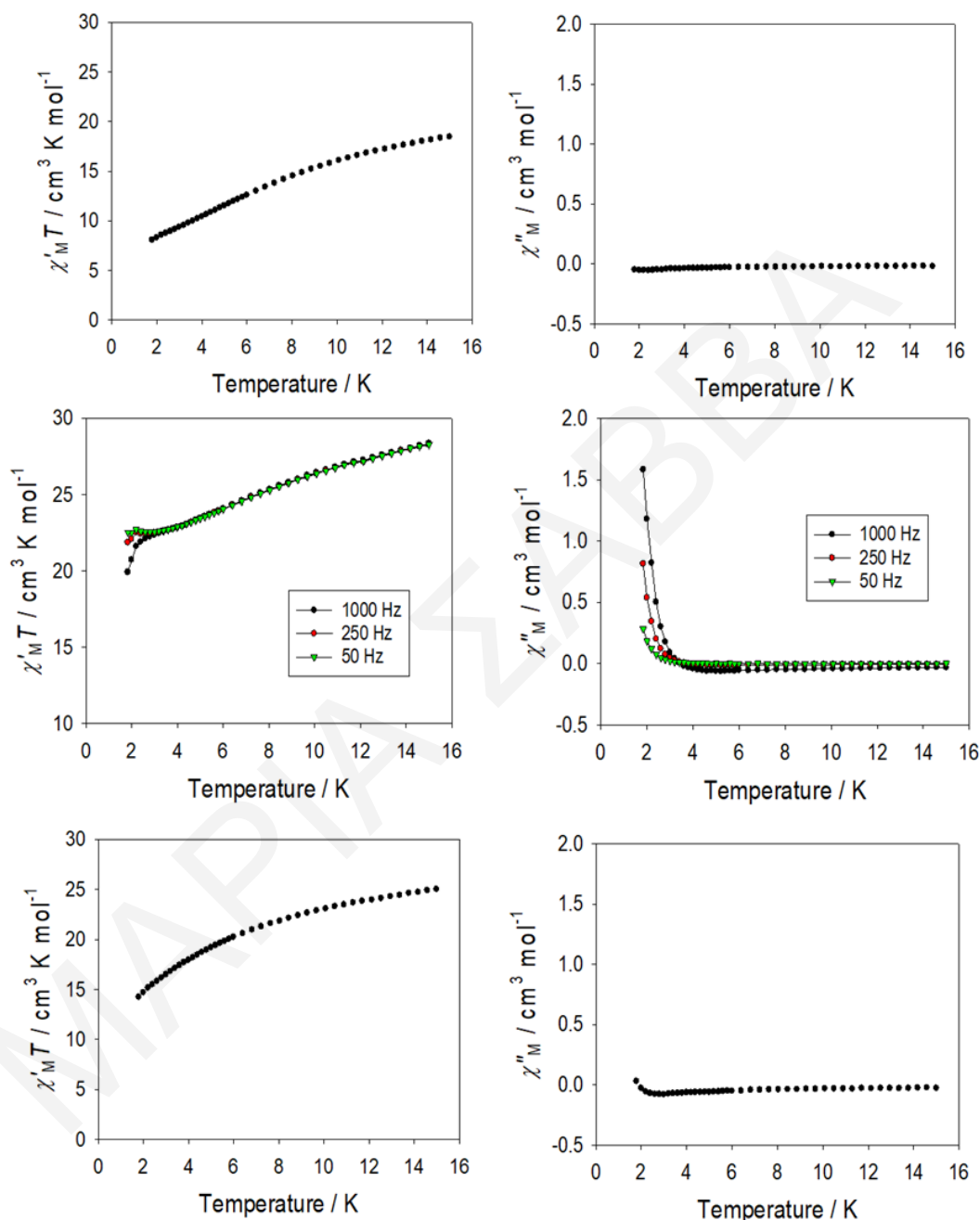
Τα DC μαγνητικά δεδομένα για τις ενώσεις $[25] \cdot 2EtOH$ και $[26] \cdot 2EtOH$ αναπαρίστανται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας ($\chi_M T$ vs T) στο διάγραμμα του **σχήματος 3.4-5**. Για την ένωση $[25] \cdot 2EtOH$ η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $34.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ενώ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $22.23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή στους 300 K είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή για 2 Mn^{III} ($S=2$) και 2 Dy^{III} ($S=5/2$, $L=5$, $g_J=4/3$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που αντιστοιχεί σε $34.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η ένωση $[26] \cdot 2EtOH$ όπου τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $33.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ελαφρώς χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή που είναι $34.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για 2 Mn^{III} ($S=2$) και 2 Ho^{III} ($S=2$, $L=6$, $g_J=5/4$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ενώ μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει στην τιμή $18.22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Τα 2 γραφήματα έχουν παρόμοια μορφή και είναι ενδεικτικά της ύπαρξης επικρατούσων ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών ιόντων των ενώσεων $[25] \cdot 2EtOH$ και $[26] \cdot 2EtOH$.



Σχήμα 3.4-5: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[25] \cdot 2EtOH$ (■), $[26] \cdot 2EtOH$ (Δ), υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως $0.1 T$.

Για τις ενώσεις $[24] \cdot 2EtOH$ - $[26] \cdot 2EtOH$ πραγματοποιήθηκαν μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδία 3.5 G και σε εύρος συχνοτήτων 50 - 1000 Hz. Οι τιμές σε υψηλές θερμοκρασίες συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, από τη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , για τις $[24] \cdot 2EtOH$ - $[26] \cdot 2EtOH$ η τιμή του $\chi_M T$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5 G σε συχνότητα 1000 Hz είναι 18.45, 28.34 και 25.00 cm³ mol⁻¹ K και μειώνεται συνεχώς με ελάττωση της T ως τους 1.8 K σε 8.05, 19.90 και 14.22, cm³ mol⁻¹ K, αντίστοιχα. Για την ένωση $[25] \cdot 2EtOH$ διαπιστώθηκε ότι η ελάττωση του $\chi_M T$ σε $T < 4$ K εξαρτάται από τη συχνότητα μεταβολής του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η παρατήρηση συνδιάζεται με την ύπαρξη «εκτός φάσεως» σημάτων στο διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) σε αντίστοιχες θερμοκρασίες (< 4 K) όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-6**. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική για εμφάνιση φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στην ένωση $[25] \cdot 2EtOH$ και πιθανά η συγκεκριμένη ένωση να αποτελεί ένα νέο παράδειγμα ασθενούς MMM. Αντίθετα, στις ενώσεις $[24] \cdot 2EtOH$ και $[26] \cdot 2EtOH$ δεν εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά (**Σχήμα 3.4-6, κάτω**) ως τη θερμοκρασία που έγινε η

μαγνητική μελέτη. Για το λόγο αυτό δεν έγιναν περαιτέρω μετρήσεις σε άλλες συχνότητες αφού οι ενώσεις $[24] \cdot 2\text{EtOH}$ και $[26] \cdot 2\text{EtOH}$ δεν έδωσαν κάποια ένδειξη ότι συμπεριφέρονται ως MMM.



Σχήμα 3.4-6: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_{M}T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_{M} , (δεξιά) συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[24] \cdot 2\text{EtOH}$ (πάνω), $[25] \cdot 2\text{EtOH}$ (στη μέση) και $[26] \cdot 2\text{EtOH}$ (κάτω). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

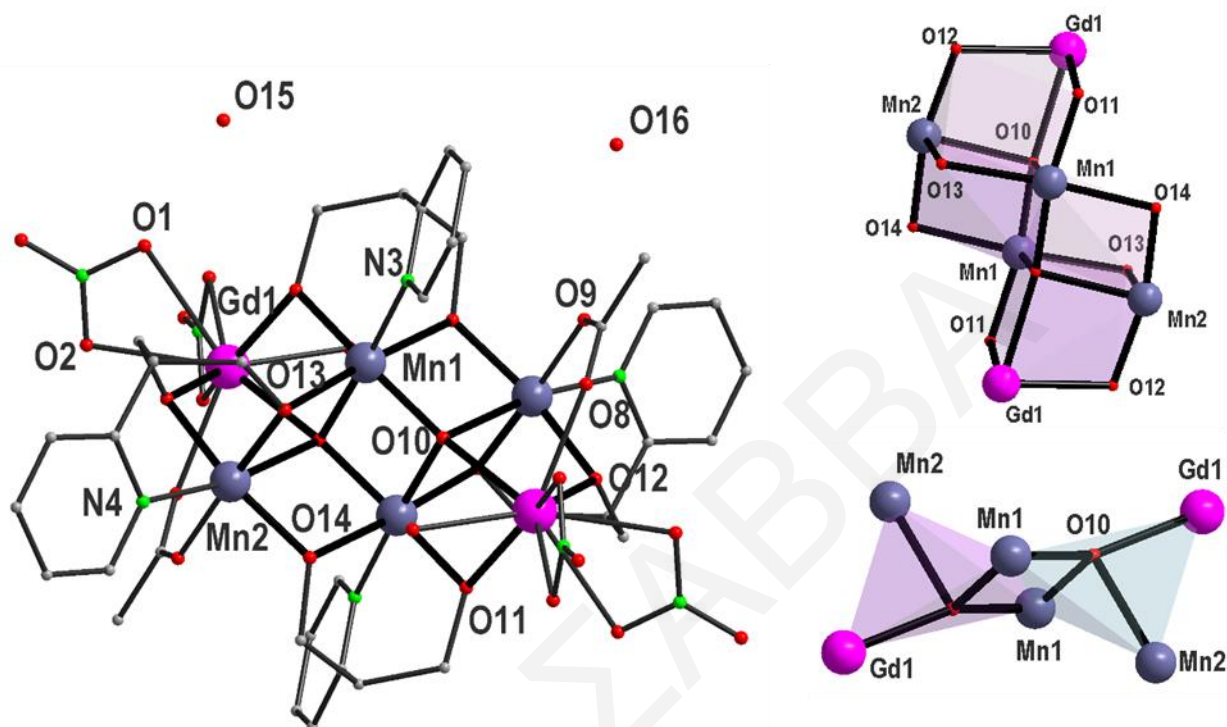
Οι ενώσεις [24]·2EtOH- [26]·2EtOH αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη. Η απομόνωσή τους δείχνει την ικανότητά του να οδηγεί σε ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις. Παρόλα αυτά η δυσκολία απομόνωσης του οργανικού υποκαταστάτη σε υψηλή απόδοση δυσχέρανε την προσπάθεια λεπτομερούς μελέτης της χημείας ένταξής του. Λαμβάνοντας υπόψη τα πιο πάνω, στοχεύθηκε και επιτεύχθηκε η απομόνωση σε μεγαλύτερη απόδοση ενός απλούστερου αναλόγου του συγκεκριμένου υποκαταστάτη, ο pyrdH_2 . Ο υποκαταστάτης αυτός, χρησιμοποιήθηκε περισσότερο στη συγκεκριμένη εργασία και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

3.4.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [27]·4H₂O-[30]·4H₂O

3.4.2.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [27]·4H₂O -[30]·4H₂O

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων [27]·4H₂O - [30]·4H₂O φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα οικογένεια πλειάδων με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Ln}_2\text{O}_2(\text{pyrd})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln=Gd, [27]·4H₂O· Dy, [28]·4H₂O· Tb, [29]·4H₂O· Ho, [30]·4H₂O) (σχήμα 3.4-7). Έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί 4 ανάλογες ισοδομικές ετερομεταλλικές πλειάδες οι οποίες διαφέρουν στο ενταγμένο λανθανιδικό ιόν. Για το λόγο αυτό, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η ένωση [27]·4H₂O. Η ένωση κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P 2_1/n$ και αποτελείται από ένα εξαπυρηνικό δομικό πυρήνα $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2(\mu_4\text{-O})_2]^{14+}$. Πιο συγκεκριμένα, ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης σχηματίζει τέσσερα παραμορφωμένα κυβάνια που στις κορυφές του τοποθετούνται τα ιόντα Mn, Gd και κάποια O. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ο $[\text{Mn}_2\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{14+}$ δομικός πυρήνας της ένωσης συγκροτείται από δύο τετράεδρα τα οποία μοιράζονται μια πλευρά (σχήμα 3.4-7). Τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω των δύο $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ομάδων σχηματίζοντας έτσι το $[\text{Mn}_2\text{Gd}_4(\mu_4\text{-O})_2]^{14+}$ δομικό πυρήνα της ένωσης ο οποίος σταθεροποιείται μέσω οκτώ επιπλέον ατόμων O (O11, O12, O13, O14) από τους υποκαταστάτες pyrd^{2-} . Τα άζωτα (N4, N3) των υποκαταστατών αυτών συνδέονται μονοδοντικά με τα ιόντα Mn1 και Mn2 και οι υποκαταστάτες pyrd^{2-} γεφυρώνουν δύο ιόντα Mn^{III} κι ένα ιόν Gd^{III} με τρόπο ένταξης $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$. Τα ιόντα Gd1 και Mn2 συνδέονται επίσης μέσω ενός MeCO_2^- υποκαταστάτη ο οποίος γεφυρώνει με το συνηθισμένο τρόπο $\text{syn}, \text{syn}-\eta^1:\eta^1:\mu$. Η σφαίρα ένταξης του κάθε ιόντος Gd^{III} συμπληρώνεται μέσω δύο οχηλικώς ενταγμένων NO_3^- ιόντων, και ενός τερματικού μορίου H_2O . Στο πλέγμα της ένωσης βρέθηκαν και τέσσερα μόρια H_2O . Ο βαθμός πρωτονίωσης των

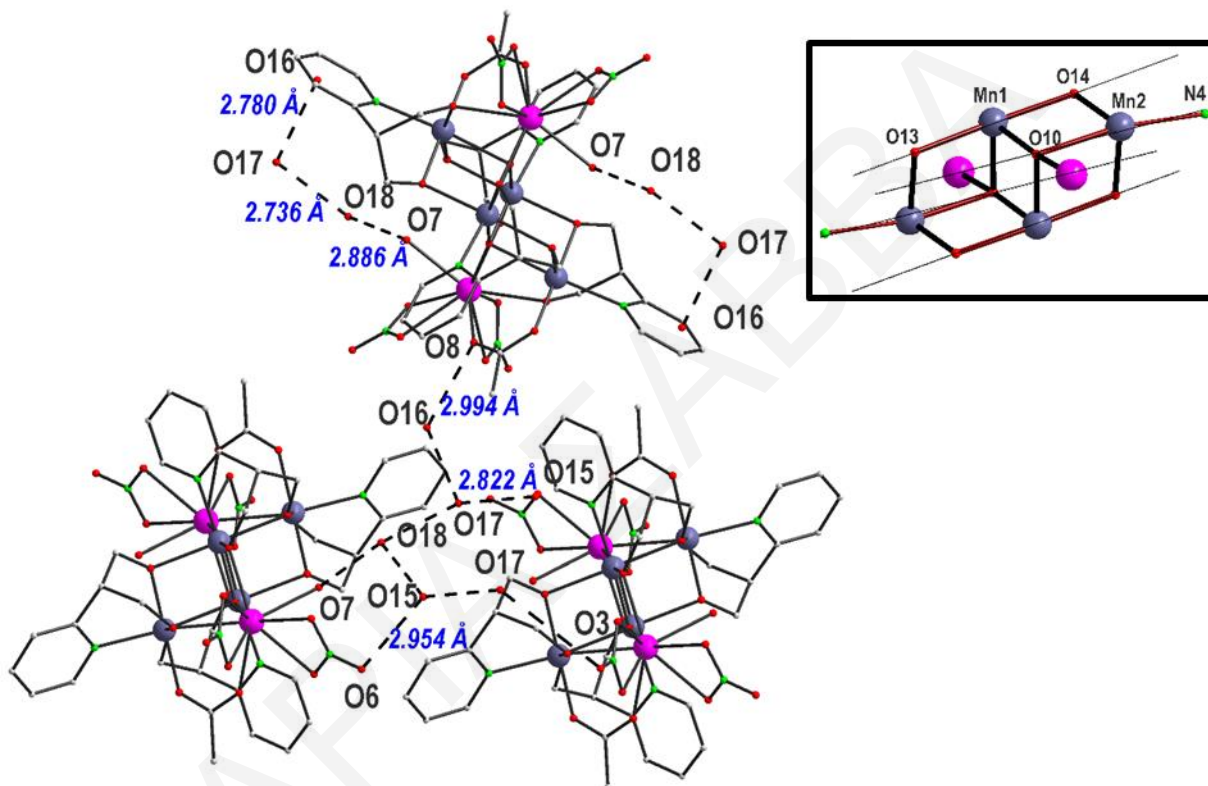
περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκε από προσεκτική εξέταση στα άτομα Mn και O (πίνακες 3.4-5 και 3.4-6), στα μήκη δεσμού(πίνακας 3.4-7), υπολογισμούς BVS^[165, 171] και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.



Σχήμα 3.4-7: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας με δύο διαφορετικούς τρόπους 1. τεσσάρων παραμορφωμένων κυβανίων (πάνω δεξιά) και 2. δύο τετράεδρων (κάτω δεξιά) της ένωσης[27]·4H₂O.

Τα ιόντα Mn1 και Mn2 βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το ιόν Gd1 είναι εννεαενταγμένο με επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE.^[170] Τα Mn1 και Mn2 εμφανίζουν παραμόρφωση Jahn-Teller υπό την μορφή αξονικής επιμήκυνσης και οι άξονες JT οι οποίοι ορίζονται από τους δεσμούς O13 – Mn1 – O14 και N4 – Mn2 – O10 είναι παράλληλοι μεταξύ τους (σχήμα 3.4-8). Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο διευθετείται η ένωση στο χώρο φανερώνει ότι τα μόρια πακετάρονται σχηματίζοντας αντιπαράλληλες αλυσίδες κατά μήκος του άξονα c ενώ κατά μήκος του άξονα a είναι ζικ ζακ διευθετημένα όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-8**. Τα μόρια στον κρύσταλλο απέχουν σημαντικά μεταξύ τους όπως φανερώνει η ελάχιστη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων γειτονικών μορίων που είναι 8.77Å (μεταξύ Mn2...Gd1). Επίσης, αναπτύσσονται εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου που συνδέουν τις γειτονικές [Mn₂Gd₄] πλειάδες.

Αυτοί αναπτύσσονται είτε μεταξύ πλεγματικών μορίων H_2O ($\text{O15}\cdots\text{O18}=2.817 \text{ \AA}$), είτε μεταξύ των τερματικών και πλεγματικών μορίων νερού ($\text{O7}\cdots\text{O18}=2.886 \text{ \AA}$) είτε μεταξύ των $\text{NO}_3^-/\text{MeCO}_2^-$ ανιόντων που βρίσκονται ενταγμένα στο μόριο με τα πλεγματικά μόρια νερού ($\text{O8}\cdots\text{O16}=2.994 \text{ \AA}$, $\text{O6}\cdots\text{O15}=2.954 \text{ \AA}$, $\text{O16}\cdots\text{O3}=2.907 \text{ \AA}$), όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-8**. Παρά την ύπαρξη αρκετών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου οι τελευταίοι δε συνδέουν απευθείας $[\text{Mn}_2\text{Gd}_4]$ πλειάδες και για το λόγο αυτό οι γειτονικές πλειάδες είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους.



Σχήμα 3.4-8: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ τους (**αριστερά**) και η παράλληλη διεύθυνση των Jahn-Teller αξόνων των οκταεδρικών ιόντων Mn^{III} (**πάνω δεξιά**) για την ένωση $[\mathbf{27}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 3.4-5: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[\mathbf{27}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	2.994	<u>3.001</u>	3.098
Mn2	3.059	<u>2.962</u>	3.077

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.4-6: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [27]·4H₂O

	BVS		BVS
O7	0.276263	O11	1.884328
O8	1.87522	O12	1.807014
O9	2.032836	O13	1.822894
O10	1.892488	O14	1.780141

Πίνακας 3.4-7: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [27]·4H₂O

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [27]·4H₂O</i>			
Gd(1)-N(1)	2.950(6)	Gd(1)-O(10)	2.367(4)
Gd(1)-N(2)	2.954(6)	Mn(1)-O(11)	1.902(5)
Mn(1)-N(3)	2.035(6)	Gd(1)-O(11)	2.347(5)
N(4)-Mn(2)	2.211(6)	Mn(2)-O(12)	1.918(5)
Gd(1)-O(1)	2.571(5)	Gd(1)-O(12)	2.402(5)
Gd(1)-O(2)	2.484(5)	Mn(2)-O(13)	1.906(5)
Gd(1)-O(4)	2.551(6)	Mn(1)-O(13)	2.228(5)
Gd(1)-O(5)	2.522(5)	Mn(2)-O(14)	1.924(4)
Gd(1)-O(7)	2.437(5)	Mn(1)-O(14)	2.229(5)
Gd(1)-O(8)	2.374(5)	Mn(1)-O(10)	1.908(4)
Mn(2)-O(9)	1.950(5)	Mn(2)-O(10)	2.291(5)
Mn(1)-O(10)	1.899(4)		
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [27]·4H₂O</i>			
Mn(1)-O(10)-Mn(1)	93.61(2)	Mn(2)-O(10)-Gd(1)	93.77(2)
Mn(1)-O(10)-Mn(2)	96.59(2)	Mn(1)-O(11)-Gd(1)	102.90(2)
Mn(1)-O(10)-Mn(2)	96.10(2)	Mn(2)-O(12)-Gd(1)	103.3(2)
Mn(1)-O(10)-Gd(1)	160.3(2)	Mn(2)-O(13)-Mn(1)	98.3(2)
Mn(1)-O(10)-Gd(1)	102.0(2)	Mn(2)-O(14)-Mn(1)	97.9(2)

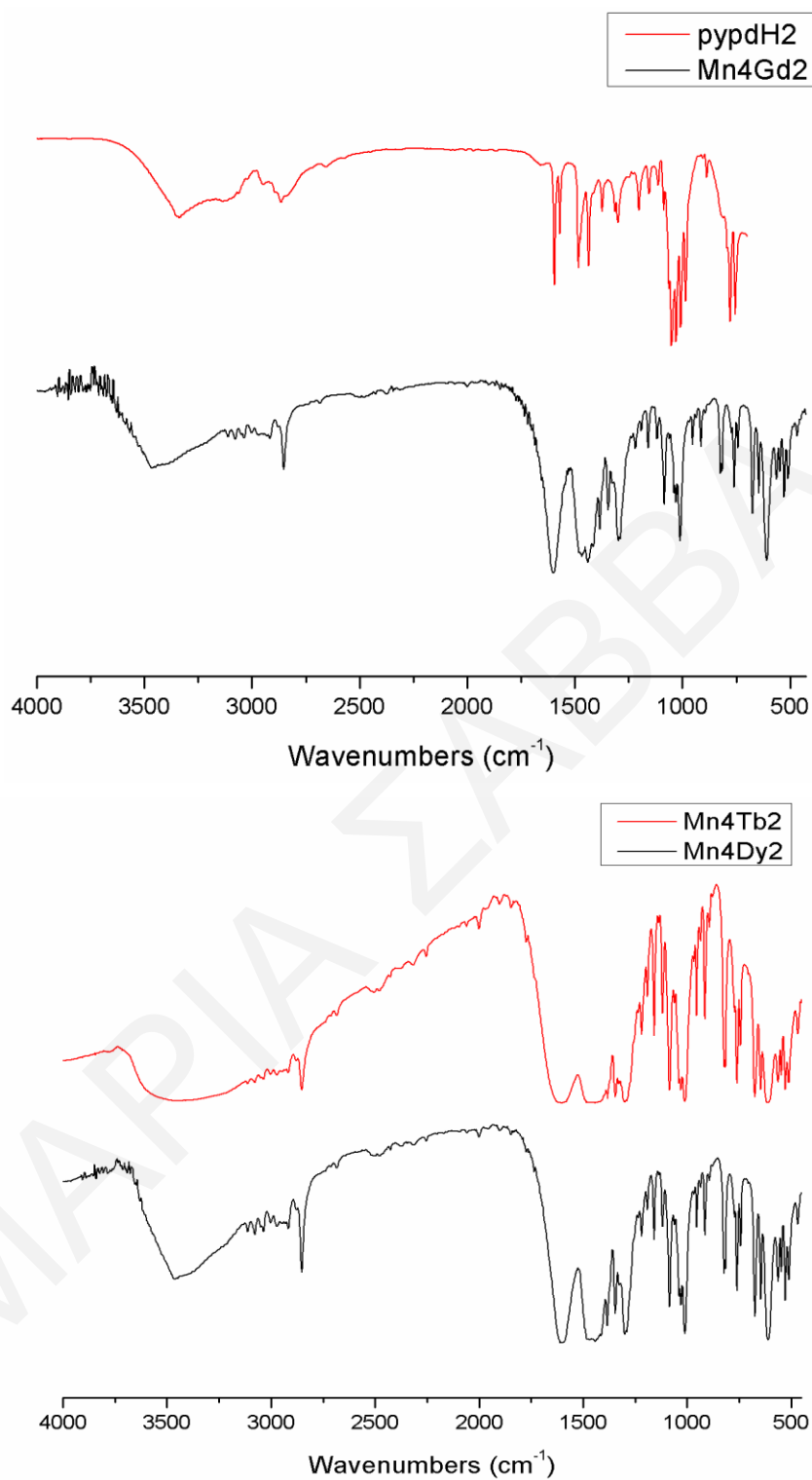
3.4.2.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [27]·4H₂O - [30]·4H₂O με φασματοσκοπία υπερύθρου

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του υποκαταστάτη pyrdH₂, καθώς και της ένωσης [27]·4H₂O παρουσιάζονται στον **πίνακα 3.4-8**. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη pyrdH₂ παρουσιάζει μια χαρακτηριστική ευρεία ταινία απορρόφησης στους ~3200 - 3400cm⁻¹ η οποία αποδίδεται στη δόνηση των δεσμών O-H του

του υποκαταστάτη και πιθανώς σε κάποια ποσότητα πλεγματικού H₂O (υγρασίας). Οι κορυφές στην περιοχή 2850-3120 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C–H του πυριδινικού δακτυλίου και των ομάδων C–H και –CH₂– του προπανοδιολικού τμήματος του υποκαταστάτη. Επίσης, οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών –C=C, –C=N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των 1400 -1610cm⁻¹ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Τέλος, η ταινία απορρόφησης στους ~1035cm⁻¹ οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C–O του υποκαταστάτη. (Σχήμα 3.4-9)

Πίνακας 3.4-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη pyrdH₂ και της ένωσης [27]·4H₂O

Δόνηση Συχνότητα δόνησης	Δόνηση Συχνότητα δόνησης	
	pyrdH ₂	[27]·4H ₂ O
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	~3200-3400	3200-3450
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2850-3120	2800-3130
$\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}$	1400 -1610	1400-1600
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1384
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	~1035	1010-1080
$\nu(\text{Mn}^{3+}\text{-O}), \text{cm}^{-1}$		600-680
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}\text{-O}), \text{cm}^{-1}$		450-540

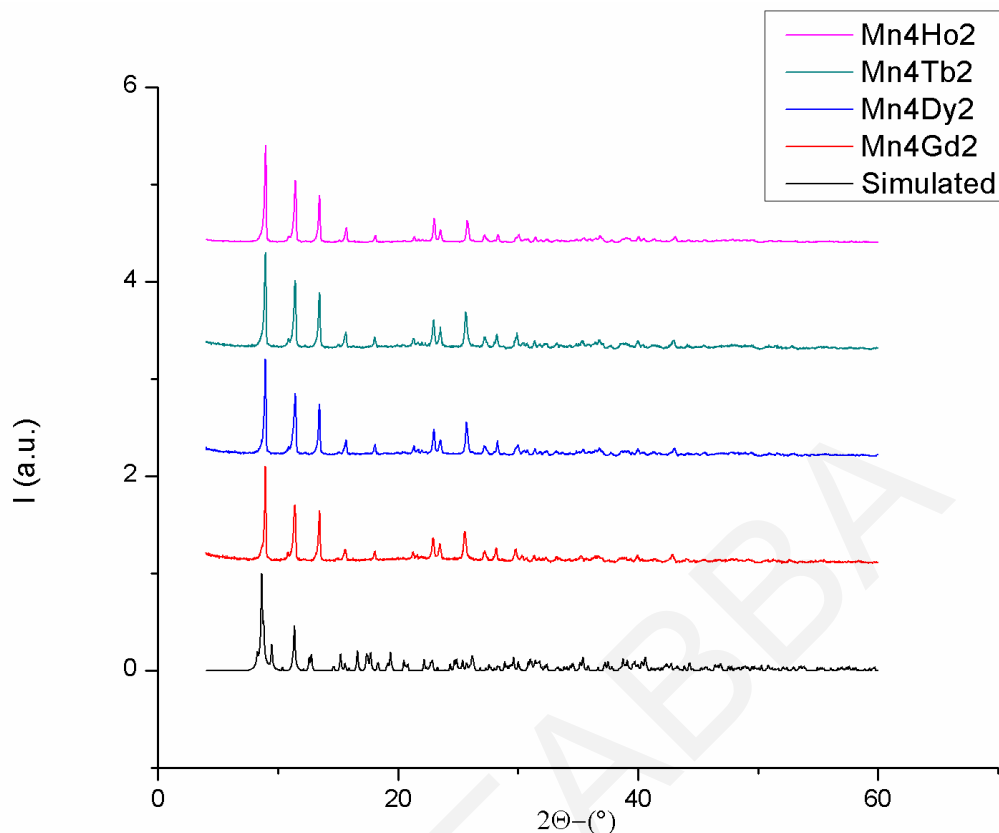


Σχήμα 3.4-9: Φάσματα υπέρθρου του υποκαταστάτη $\text{ryp}d\text{H}_2$ και της ένωσης $[\text{27}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (πάνω) και των ενώσεων $[\text{28}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{29}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (κάτω).

Οι ενώσεις $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα στα φάσματα υπερέθρου τους ως συνέπεια της ομοιότητας των δομών τους. Συνεπώς, αναλυτικά θα περιγραφεί μόνο το φάσμα υπερέθρου της ένωσης $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Όπως παρατηρείται στο φάσμα του *σχήματος 3.4-9* η ένωση $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στην περιοχή $3200\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O–H των ενταγμένων και πλεγματικών μορίων H_2O . Οι ασθενούς έντασης κορυφές στην περιοχή $2800\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C–H των υποκαταστατών pyrd^2 και MeCO_2^- . Στην περιοχή $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ αναμένεται η συμμετρική και αντισυμμετρική δόνηση της CO_2^- ομάδας των MeCO_2^- υποκαταστατών και οι δονήσεις των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων, όμως είναι δύσκολο να αποδοθεί με βεβαιότητα η κάθε κορυφή στη συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος υπερέθρου καθώς υπάρχουν πλήθος κορυφών οι οποίες αλληλοεπικαλύπτονται. Η χαρακτηριστική οξεία κορυφή στους 1384 cm^{-1} αποδίδεται στα ιόντα NO_3^- . Οι κορυφές στην περιοχή $1010\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις C–O των αλκοολικών υποκαταστατών pyrd^2 . Τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές $600\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ και $450\text{-}540\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}$ και $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-O}$, αντίστοιχα.

3.4.2.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Με σκοπό την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων των ενώσεων $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ που απομονώθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης (*Σχήμα 3.4-10*). Συγκρίνοντας το προσομοιωμένο (από το πρόγραμμα MERCURY) περιθλασίγραμμα με βάση την κρυσταλλική δομή των ενώσεων συμπεραίνουμε ότι τα πολυκρυσταλλικά δείγματα που απομονώθηκαν αντιστοιχούν στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή. Επίσης, φαίνεται ότι τα δείγματα $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα. Επιπλέον διαπιστώθηκε η καθαρότητα των δειγμάτων καθώς και ότι τα περιθλασιγράμματα των ισοδομικών αναλόγων, όπως αναμένεται ταυτίζονται μεταξύ τους.



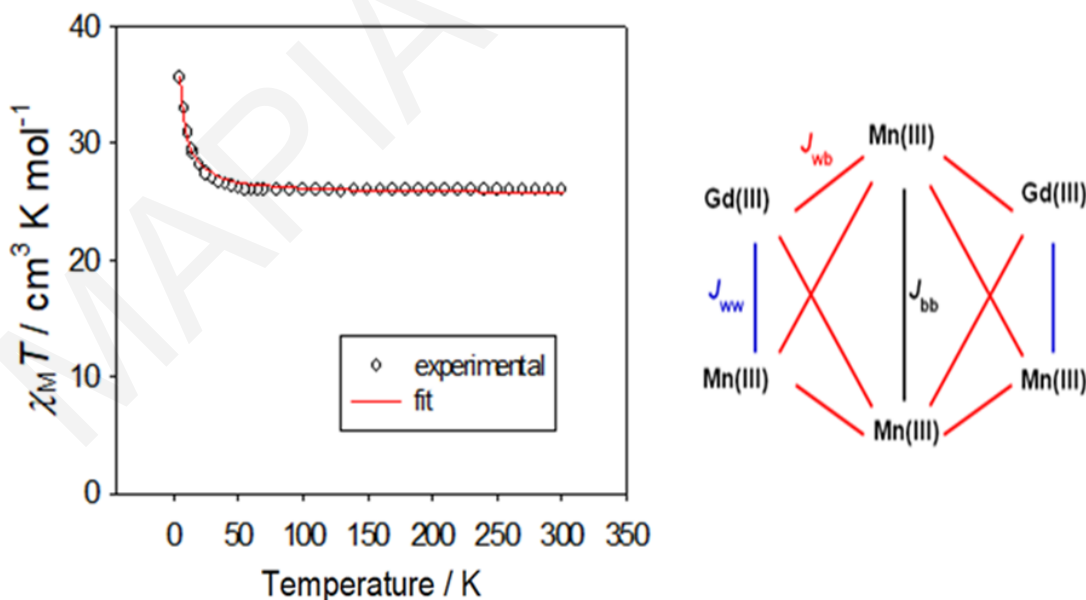
Σχήμα 3.4-10: Σύγκριση του προσομοιωμένου με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.4.2.4 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Σε κωνιοποιημένα κρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $[30] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T στην περιοχή θερμοκρασιών 5 – 300K. Από την επεξεργασία των δεδομένων για την ένωση $[27] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ προέκυψε το διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T που φαίνεται στο **σχήμα 3.4-11**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $25.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και παραμένει σταθερή μέχρι τους $\sim 30\text{K}$ ($27.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) και στη συνέχεια αυξάνεται απότομα σε $35.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι κοντά στη θεωρητική τιμή που υπολογίστηκε με τον τύπο μοναδικού σπιν για 4Mn^{III} ($S=2$, $g=2$) και 2Gd^{III} ($S=7/2$, $L=0$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι $27.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ γεγονός που φανερώνει ότι την ύπαρξη ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων. Η αύξηση της τιμής της μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi_M T$ σε θερμοκρασίες $< 30 \text{ K}$ φανερώνει την ύπαρξη κυρίαρχων

σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοίωντων. Η $\chi_M T$ στους 5 K ($= 35.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι ενδεικτική τιμής του σπιν στη βασική κατάσταση $S_T = 8$.

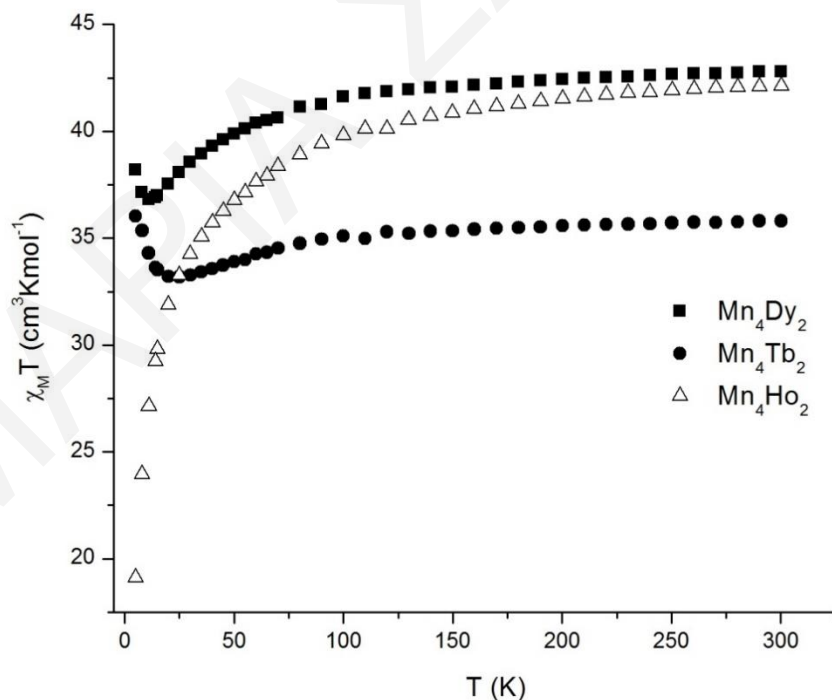
Με σκοπό να προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της ένωσης $[\text{27}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των δεδομένων χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHI.^[172] Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε με τη χρήση μοντέλου 3- J δηλαδή θεωρώντας ότι υπάρχουν τρεις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής στην ένωση (**Σχήμα 3.4-11, δεξιά**). Η πρώτη αλληλεπίδραση είναι αυτή μεταξύ των ιόντων Mn1-Mn1, δηλαδή μεταξύ των ιόντων που αποτελούν το «σώμα» της «πεταλούδας», για την οποία χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $J_{\text{body-body}}$ (J_{bb}) η δεύτερη μεταξύ Gd1-Mn1 δηλαδή η αντίστοιχη αλληλεπίδραση μεταξύ «σώματος» και «φτερών» του δομικού πυρήνα «πεταλούδας» $J_{\text{wing-body}}$ (J_{wb}) και η τελευταία αλληλεπίδραση αυτή μεταξύ των «φτερών» του δομικού πυρήνα και συμβολίζεται ως $J_{\text{wing-wing}}$ (J_{ww}). Επιτεύχθηκε μία άριστη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με τιμές $J_{\text{bb}} = -0.275 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{wb}} = -0.060 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{ww}} = 0.195 \text{ cm}^{-1}$ και $g=1.92$ η οποία αναπαρίσταται με την κόκκινη συνεχόμενη γραμμή στο **σχήμα 3.4-11 (αριστερά)**. Οι τιμές των παραμέτρων ανταλλαγής που προέκυψαν από την προσομοίωση είναι λογικές αφού ήταν αναμενόμενο η αλληλεπίδραση J_{bb} (μεταξύ δύο ιόντων Mn^{III}) να είναι ισχυρότερη από τις αλληλεπιδράσεις J_{wb} και J_{ww} (μεταξύ ενός ιόντος Mn^{III} κι ενός Gd^{III}).



Σχήμα 3.4-11: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T . Η συνεχής κόκκινη γραμμή αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων (**αριστερά**) με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιεί 3 παραμέτρους ανταλλαγής ως μεταβλητές (3- J μοντέλο) (**δεξιά**) για την ένωση $[\text{27}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Τα αποτελέσματα από τις DC μετρήσεις για τις ενώσεις $[28] \cdot 4H_2O$ - $[30] \cdot 4H_2O$ αναπαρίστανται από τα διαγράμματα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T που φαίνονται στο **σχήμα 3.4-12**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι 42.78, 35.81 και 42.14 $cm^3 mol^{-1} K$ για τις $[28] \cdot 4H_2O$, $[29] \cdot 4H_2O$ και $[30] \cdot 4H_2O$, αντίστοιχα. Η τιμή αυτή μειώνεται ελαφρώς με ελάττωση της θερμοκρασίας ως τις τιμές 36.81 και 33.20 $cm^3 mol^{-1} K$ στους 10 και 20 K, αντίστοιχα για τις $[28] \cdot 4H_2O$ και $[29] \cdot 4H_2O$ και στη συνέχεια αυξάνεται σε 38.19 και 36.03 $cm^3 mol^{-1} K$ στους 5 K. Αντίθετα, για την ένωση $[30] \cdot 4H_2O$ η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται συνεχώς ως τους 5 K αρχικά αργά ($\chi_M T = 36.77 cm^3 mol^{-1} K$ στους 50 K) και στη συνέχεια απότομα σε 19.11 $cm^3 mol^{-1} K$ στους 5 K.

Οι πειραματικές τιμές του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K για τις ενώσεις $[28] \cdot 4H_2O$ - $[30] \cdot 4H_2O$ είναι πολύ κοντά στις θεωρητικές τιμές για 4 Mn^{III} και 2 Ln^{III} που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι 40.34 (Dy^{III} : ${}^6H_{15/2}$ ελεύθερο ιόν, $S=5/2$, $L=5$, $g_J=4/3$), 35.64 $cm^3 mol^{-1} K$ (Tb^{III} : 7F_6 ελεύθερο ιόν, $S=3$, $L=3$, $g_J=3/2$) και 40.14 $cm^3 mol^{-1} K$ (Ho^{III} : 5I_8 ελεύθερο ιόν, $S=2$, $L=6$, $g_J=5/4$), αντίστοιχα γεγονός που είναι ενδεικτικό της ύπαρξης ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων των ενώσεων.

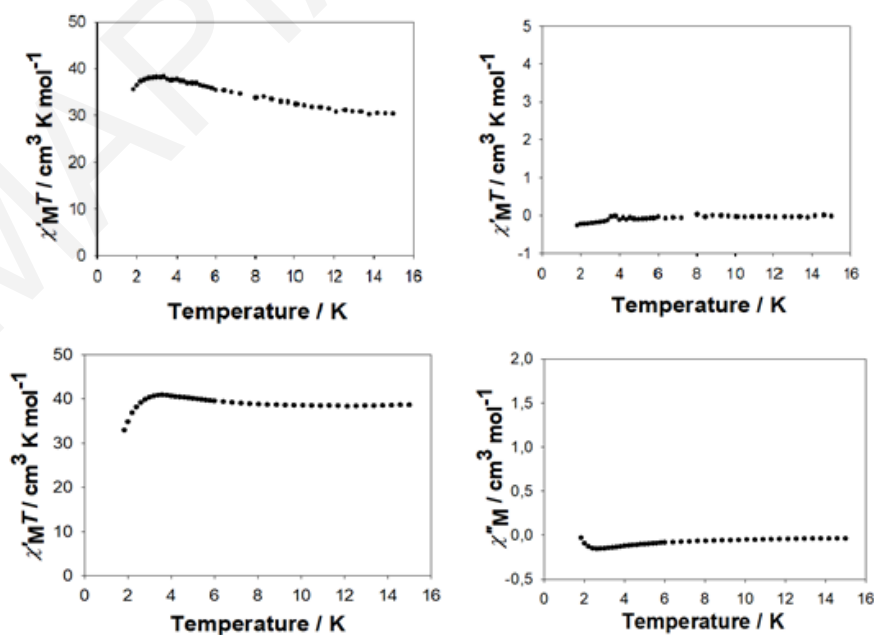


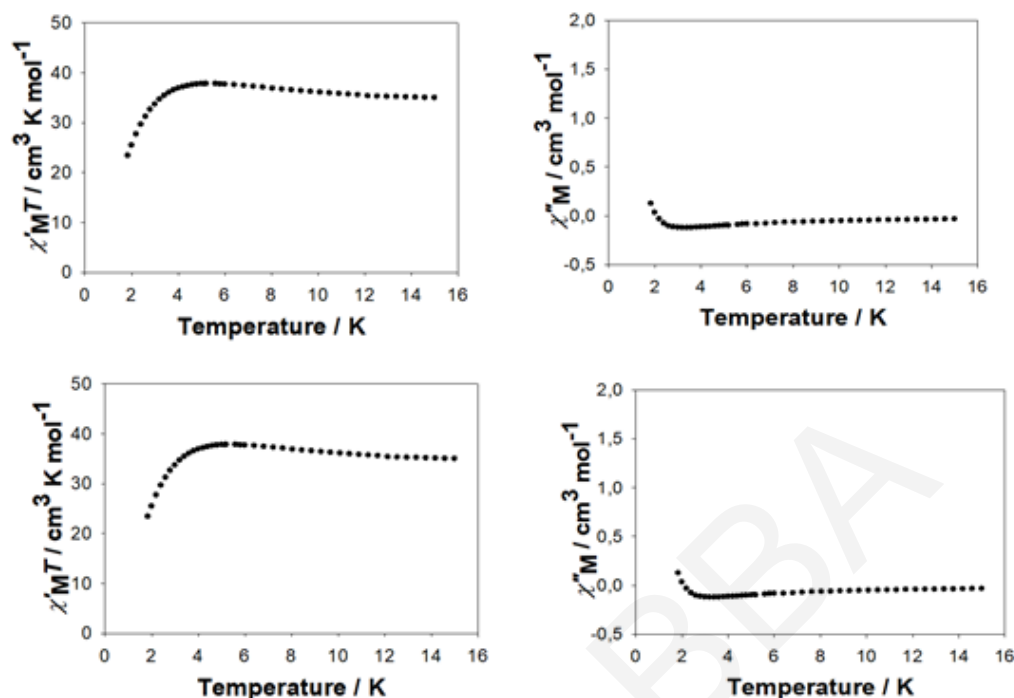
Σχήμα 3.4-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[28] \cdot 4H_2O$ (■), $[29] \cdot 4H_2O$ (●) και $[30] \cdot 4H_2O$ (Δ) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) για τις ενώσεις [27]·4H₂O– [30]·4H₂O σε πεδία 3.5 G και σε συχνότητες 1000Hz σε θερμοκρασίες 5 – 15 K συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις DC μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε αντίστοιχες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα από τη γραφική παράσταση του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , η τιμή του χ'_{MT} είναι 30.27, 38.59, 34.94 και 31.26 cm³ mol⁻¹ K για τις [27]·4H₂O– [30]·4H₂O, αντίστοιχα. Ακολούθως, παρατηρείται μια μικρή αύξηση στις τιμές του γινομένου χ'_{MT} για τις [27]·4H₂O– [29]·4H₂O στους 38.18, 40.31 και 37.43 cm³ mol⁻¹ K μέχρι τους ~3 K, που ελαττώνεται με περαιτέρω μείωση της T ως τους 1.8 K σε 35.49, 32.86 και 23.44 cm³ mol⁻¹ K, αντίστοιχα ενώ για την [30]·4H₂O παρατηρείται συνεχής και απότομη μείωση της τιμής του γινομένου χ'_{MT} σε 12.75 cm³ mol⁻¹ K στους 1.8 K.

Από τη γραφική παράσταση του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , για την ένωση [27]·4H₂O έγινε μια επιπλέον εκτίμηση για την τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση. Με προέκταση του πλατό στους 0 K προκύπτει μια τιμή του γινομένου χ'_{MT} ίση περίπου με ~39 cm³ mol⁻¹ K που αντιστοιχεί σε πιθανές τιμές του σπιν είτε $S_T=8$ ή $S_T=9$ που συμφωνεί με την τιμή που προέκυψε από τις DC μετρήσεις.

Τέλος, σε καμία από τις 4 ανάλογες δομές δεν εμφανίζονται «εκτός φάσεως» σήματα στο διάγραμμα χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-13**. Οι συμπεριφορές αυτές δεν θεωρούνται ενδεικτικές για εμφάνιση φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για τις ενώσεις [27]·4H₂O - [30]·4H₂O.





Σχήμα 3.4-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» χ'_{MT} (αριστερά) και «εκτός φάσεως» χ''_M (δεξιά), σημάτων συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[27] \cdot 4H_2O$, $[28] \cdot 4H_2O$, $[29] \cdot 4H_2O$, $[30] \cdot 4H_2O$ (από πάνω προς τα κάτω, αντίστοιχα).

Οι ενώσεις $[27] \cdot 4H_2O$ - $[30] \cdot 4H_2O$ αποτελούν την πρώτη οικογένεια ετερομεταλλικών πλειάδων που έχει ενταγμένο τον υποκαταστάτη $pyrdH_2$ αφού όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της παραγράφου 3.4 δεν έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν στη χημεία ένταξης. Επιπλέον, η τοπολογία των ενώσεων $[27] \cdot 4H_2O$ - $[30] \cdot 4H_2O$ δεν συναντάται για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία, την έχουμε δει και στις ενώσεις $[20]$ - $[23]$ όπου έγινε συζήτηση με αναφορά σε άλλες ενώσεις από τη βιβλιογραφία με αυτό το δομικό πυρήνα. Σημειώνεται επίσης πως η διαφορά μεταξύ του δομικού πυρήνα των ενώσεων $[20]$ - $[23]$ και των $[27] \cdot 4H_2O$ - $[30] \cdot 4H_2O$ εντοπίζεται τόσο στην διεύθετη των μεταλλικών κέντρων (στην πρώτη περίπτωση στο «σώμα της πεταλούδας» τοποθετούνται λανθανιδικά ιόντα ενώ στη δεύτερη ιόντα Mn^{III}) όσο και στην αναλογία τους αφού η πρώτη οικογένεια αποτελείται από 4 ιόντα Ln^{III} και 2 ιόντα Mn^{III} ενώ η δεύτερη από 4 ιόντα Mn^{III} και 2 ιόντα Ln^{III} . Αυτές οι δομικές τροποποιήσεις μάλιστα οδήγησαν και σε διαφορετική μαγνητική συμπεριφορά καθώς οι ανάλογες ενώσεις $[21]$ και $[22]$ εμφανίζουν φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης που είναι ενδεικτικά της συμπεριφοράς MMM ενώ οι $[28] \cdot 4H_2O$ και $[29] \cdot 4H_2O$ δεν εμφανίζουν αντίστοιχα φαινόμενα.

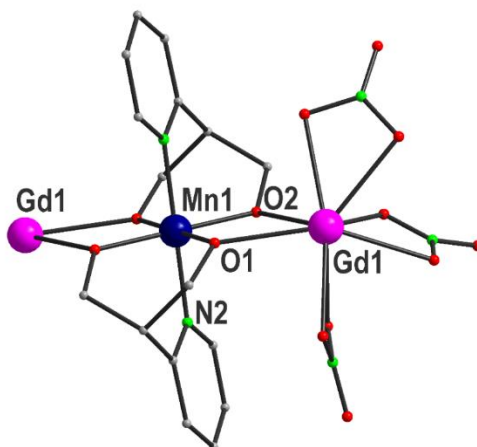
Επεκτείνοντας το σύστημα με χρήση των δύο νέων παραγώγων της 1,3-προπανοδιόλης (pyrdH_2 και mpyrdH_2), εκτός από τις πλειάδες $[\mathbf{24}] \cdot 2\text{EtOH} - [\mathbf{30}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, απομονώθηκαν και κάποια πολυμερή ένταξης τα οποία θα περιγραφούν στη συνέχεια.

3.4.3 Χαρακτηρισμός των ενώσεων $[\mathbf{31}]_n$ και $[\mathbf{32}]_n$

Στις δύο επόμενες παραγράφους, πρόκειται να περιγραφούν οι κρυσταλλικές δομές και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τριών νέων πολυμερών ένταξης (δύο ετερομεταλλικών πολυμερών Mn/Ln και ενός ομομεταλλικού πολυμερούς του Mn) με τον υποκαταστάτη pyrdH_2 . Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από γραμμικές δυπυρηνικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ln}(\text{pyrd})_2(\text{NO}_3)_3]_n$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, [\mathbf{31}]_n$; $\text{Tb}, [\mathbf{32}]_n$) και $\{[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pyrd})_2(\text{DMF})_2(\text{ClO}_4)_2]_n[\mathbf{33}]_n$. Επειδή οι ενώσεις $[\mathbf{31}]_n$ και $[\mathbf{32}]_n$ είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III} , θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς ένταξης $[\mathbf{31}]_n$.

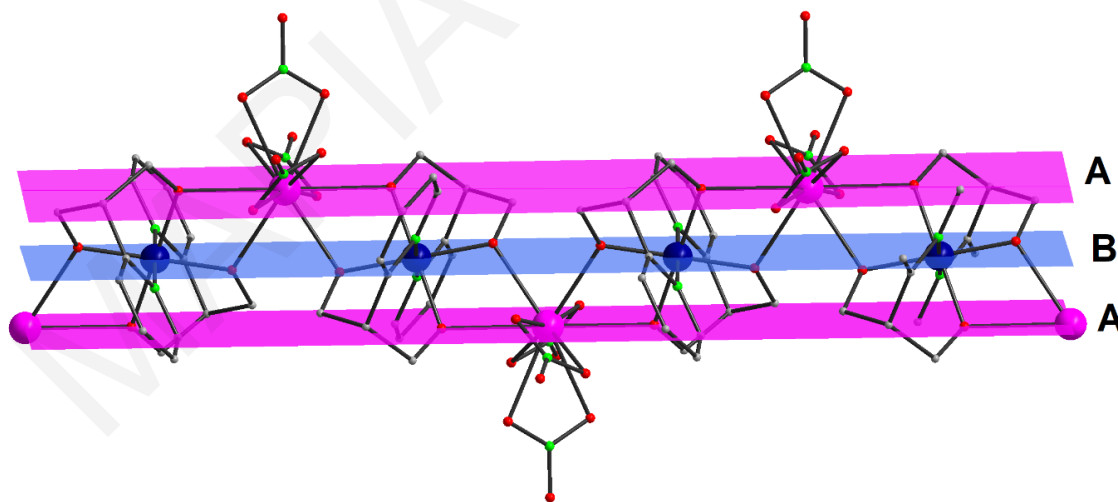
3.4.3.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων $[\mathbf{31}]_n$ και $[\mathbf{32}]_n$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[\mathbf{31}]_n$ φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα πολυμερές ένταξης μίας διάστασης το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $C 2/c$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Gd}(\text{pyrd})_2(\text{NO}_3)_3]_n$ του πολυμερούς ένταξης $[\mathbf{31}]_n$ αποτελείται από ένα ιόν Mn^{IV} και ένα ιόν Gd^{III} που συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο υποκαταστατών pyrd^{2-} **σχήμα 3.4-14**. Η σφαίρα ένταξης της ένωσης συμπληρώνεται από τρία NO_3^- ιόντατα οποία εντλασσονται χηλικά με το Gd^{III} . Το ιόν του μαγγανίου βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +4 και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία. Συγκεκριμένα, εντάσσεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο πυριδινικά άτομα αζώτου από δύο pyrd^{2-} υποκαταστάτες. Τα άτομα οξυγόνου (O1 και O2) που προέρχονται από τις RO^- ομάδες των pyrd^{2-} υποκαταστατών οι οποίοι γεφυρώνουν το Mn^{IV} με τα γειτονικά ιόντα Gd και εντάσσονται με τρόπο $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ γεφυρώνοντας έτσι τρία μεταλλικά κέντρα οδηγώντας έτσι στη μονοδιάστατη αλυσίδα $[\mathbf{31}]_n$. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλικών κέντρων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκαν μετά από ισοστάθμιση των φορτίων της ένωσης, υπολογισμούς BVS ^[165, 171] (πίνακες 3.4-9 και 3.4-10) και σύγκριση μετρικών παραμέτρων (πίνακας 3.4-11 μηκη δεσμών). Το ιόν Gd^{III} στην ένωση είναι δεκαενταγμένο.



Σχήμα 3.4-14: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης υπομονάδας του πολυμερούς $[31]_n$.

Τα ιόντα Mn^{IV} και Gd^{III} είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους ως αποτέλεσμα της γεφύρωσης μέσω των RO^- όπως διαπιστώνεται από την απόσταση $Mn1 \cdots Gd1$ (3.57 Å). Οι αλυσίδες έχουν ζικ-ζακ διεύθυνση με 3 επαναλαμβανόμενα επίπεδα τύπου **ABA** κατά μήκος του άξονα *a* όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-15**. Δεν παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών αλυσίδων ενώ η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλοϊόντων γειτονικών αλυσίδων είναι 8.46 Å και εμφανίζεται μεταξύ ιόντων $Mn1 \cdots Gd1$.



Σχήμα 3.4-15: Αναπαράσταση της αλυσίδας του πολυμερούς $[31]_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον *a* άξονα.

Πίνακας 3.4-9: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[31]_n$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)

Mn1	3.721	3.966	<u>3.945</u>
------------	-------	-------	--------------

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.4-10: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [31]_n

	BVS		BVS
O1	1.906	O2	1.855

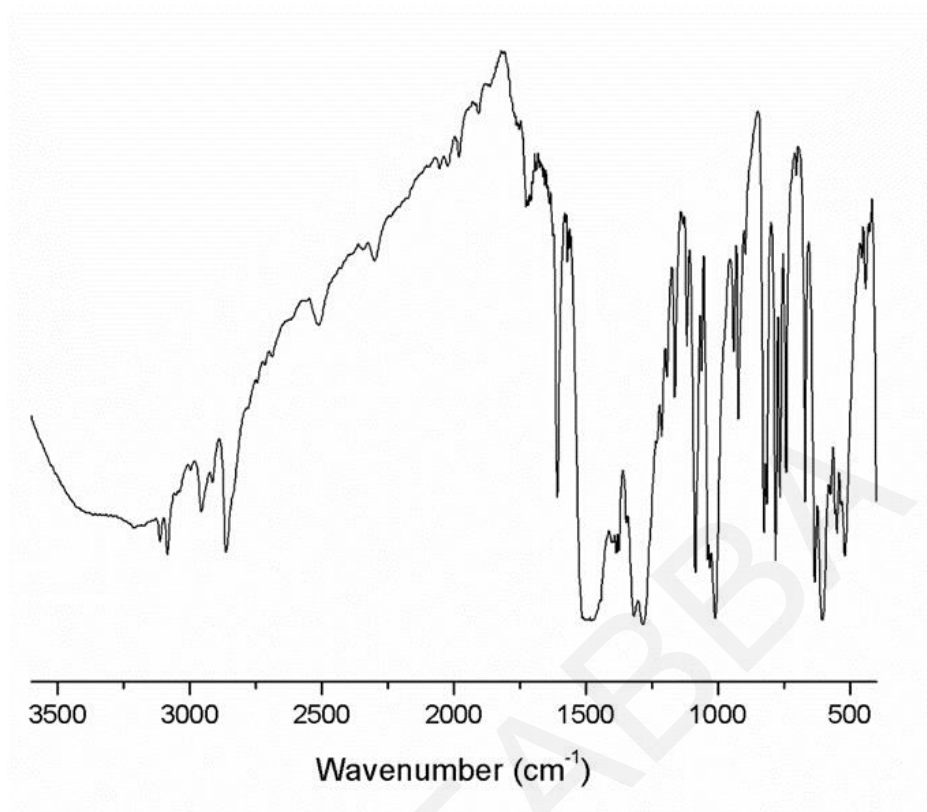
Πίνακας 3.4-11: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [31]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [31]_n</i>			
Mn(1)-N(2)	2.010(5)	Gd(1)-O(2)	2.561(5)
Gd(1)-N(3)	2.893(9)	Gd(1)-O(3)	2.505(5)
Gd(1)-N(4)	2.935(5)	Gd(1)-O(5)	2.498(5)
Mn(1)-O(1)	1.881(4)	Gd(1)-O(6)	2.509(5)
Gd(1)-O(1)	2.432(4)	Mn(1)-O(2)	1.870(4)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [32]_n</i>			
Mn(1)-O(1)-Gd(1)	111.28(19)	Mn(1)-O(2)-Gd(1)	106.5(2)

3.4.3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [31]_n και [32]_n με φασματοσκοπία υπεράυθρου

Πίνακας 3.4-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη pyrdH₂ και της ένωσης [31]_n

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	pyrdH ₂	[31] _n
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	~3200-3400	3200-3500
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2850-3120	2850-3120
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}$	1400 -1610	1400-1610
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1360
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	~1035	1010
$\nu(\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		600-680
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		440-540



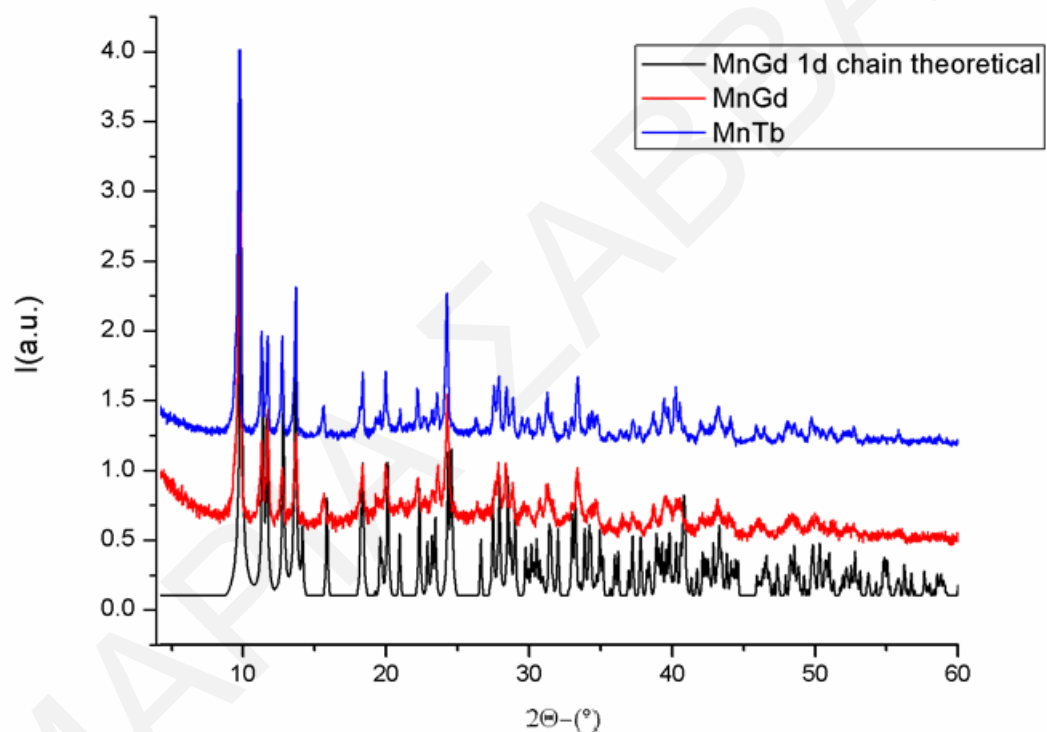
Σχήμα 3.4-16: Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[31]_n$

Τα φάσματα υπερύθρου για τα πολυμερή $[31]_n$ και $[32]_n$ παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα, για το λόγο αυτό, θα περιγραφεί το φάσμα υπερύθρου του ενός αναλόγου. Το φάσμα υπερύθρου του πολυμερούς $[31]_n$ (σχήμα 3.4-16) παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στην περιχή $3200 - 3500\text{cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O–H των πλεγματικών μορίων H_2O που πιθανώς να υπάρχουν στην ένωση. Οι κορυφές μεταξύ $3120 - 2850\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των αρωματικών και αλειφατικών C–H δεσμών του υποκαταστάτη pyrd^{2-} . Οι κορυφές μεταξύ $1610-1400\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Η κορυφή στους 1360cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των NO_3^- ιόντων. Η οξεία κορυφή στους 1010cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C–O των RO^- ομάδων του pyrd^{2-} υποκαταστάτη. Τέλος οι κορυφές στις περιοχές $600-680$ και $440-540\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{\text{IV}}-\text{OR}$ και $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{OR}$.

3.4.3.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων $[31]_n$ και $[32]_n$

Με σκοπό την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων των ενώσεων $[31]_n$ και $[32]_n$ που απομονώθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική

περίθλασης ακτινών X σκόνης. (Σχήμα 3.4-17) Συγκρίνοντας το προσομοιωμένο περιθλασίγραμμα του μικροκρυσταλλικού δείγματος, με βάση την κρυσταλλική δομή των ενώσεων (με το πρόγραμμα MERCURY) συμπεραίνουμε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στα κονιοποιημένα πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[31]_n$ και $[32]_n$ συμπίπτουν. Επιπλέον, όπως αναμένεται συμπίπτουν μεταξύ τους και οι κορυφές των πειραματικών περιθλασιγραμμάτων των ισοδομικών ενώσεων $[31]_n$ και $[32]_n$. Επίσης, τα δείγματα αυτά διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα όπως φαίνεται από τις οξείες κορυφές που έχουν τα δύο πειραματικά περιθλασιγράμματα.



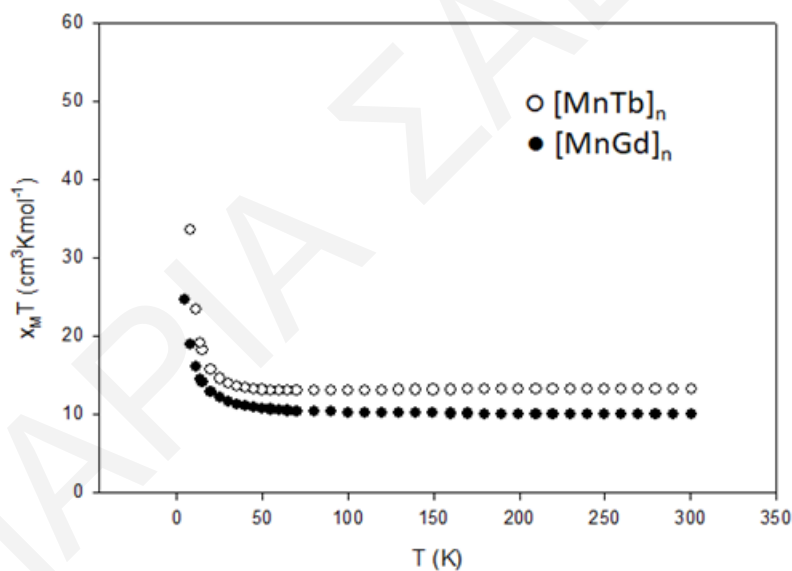
Σχήμα 3.4-17: Σύγκριση του προσομοιωμένου με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[31]_n$ και $[32]_n$.

3.4.3.4 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για τις ενώσεις $[31]_n$ και $[32]_n$

DC και AC μαγνητικές μετρήσεις έγιναν σε κονιοποιημένα μικροκρυσταλλικά δείγματα των πολυμερών ένταξης $[31]_n$ και $[32]_n$ σε περιοχή θερμοκρασιών 1.8 – 300 K.

Από την επεξεργασία των δεδομένων για τα πολυμερή ένταξης $[31]_n$ και $[32]_n$ προέκυψαν τα διαγράμματα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T που φαίνονται στο **σχήμα 3.4-18**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για τα $[31]_n$ και $[32]_n$ είναι 9.98 και 13.16 cm³ mol⁻¹ K στους

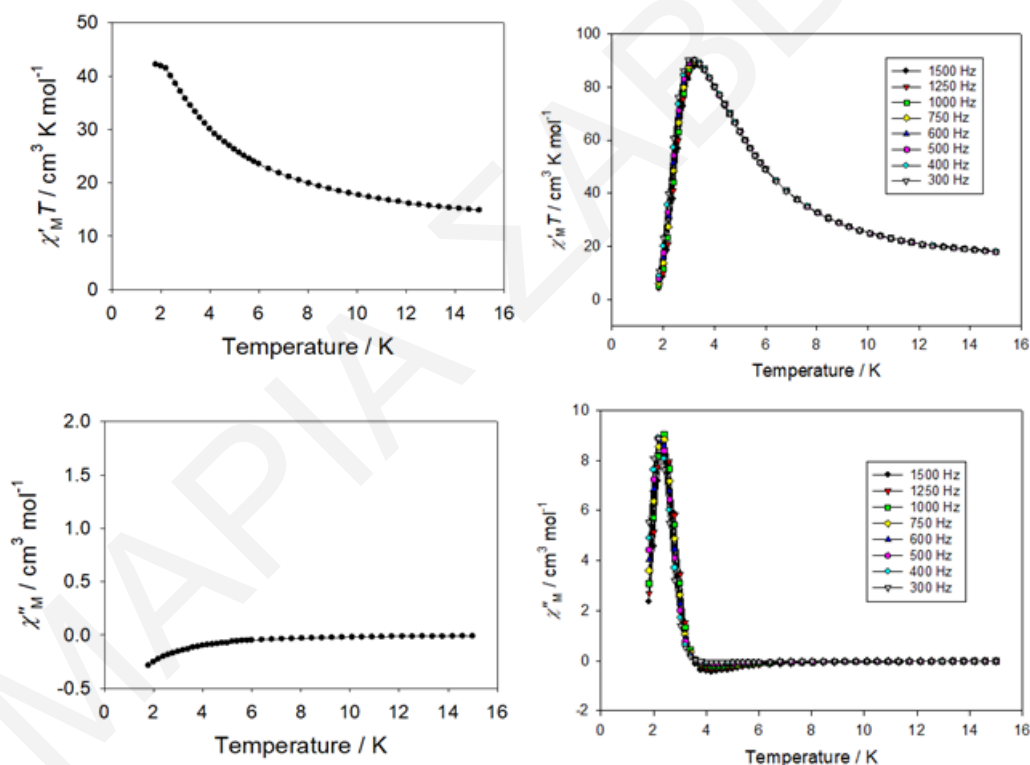
300 K και αυξάνεται ελάχιστα ως τους 40 K σε 10.85 και 13.19 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ και στη συνέχεια απότομα σε 24.59 και 36.84 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 5 K. Οι πειραματικώς προσδιορισμένες τιμές του γινομένου $\chi_M T$ στους 300K είναι πολύ κοντά στις αναμενόμενες τιμές για ένα ιόν Mn^{IV} ($S=3/2$, $g=2$) κι ένα Gd^{III} ($S=7/2$, $L=0$) ή Tb^{III} ($S=3$, $L=3$, $g_J=3/2$) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι 9.76 και 13.69 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, αντίστοιχα γεγονός που είναι ενδεικτικό στην ύπαρξη ασθενών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην ένωση. Η συνεχής αύξηση του $\chi_M T$ καθώς μειώνεται η θερμοκρασία φανερώνει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στις δύο μονοδιάστατες αλυσίδες. Η συνολική μαγνητική συμπεριφορά στην ένωση $[\mathbf{31}]_n$ καθώς και η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι ενδεικτικές της ύπαρξης σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων Mn^{IV} και Gd^{III} της επαναλαμβανόμενης μονάδας (αλλά και γειτονικών μονάδων της ίδιας αλυσίδας) που οδηγούν στη μέγιστη δυνατή σπιν στη βασική κατάσταση για την $[\text{MnGd}]$ επαναλαμβανόμενη μονάδα $S_T=5$.



Σχήμα 3.4-18: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[\mathbf{31}]_n$ (●) και $[\mathbf{32}]_n$ (○) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T.

Η ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι κάποια από τις ενώσεις ενδεχομένως να εμφανίζει συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας (MMA). Προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη αυτής της συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) για τα πολυμερή ένταξης $[\mathbf{31}]_n$ και $[\mathbf{32}]_n$ σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-15 K σε εναλλασσόμενο πεδίο 3.5 G. Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις AC μελέτες παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.4-19** ως γραφικές παραστάσεις

του γινομένου $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T και χ''_M συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα «εντός φάσης» διαγράμματα διαπιστώνεται η συνεχής αύξηση της τιμής του $\chi'_M T$ από 14.82 και 18.04 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 15 K σε 42.14 και 87.82 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 1.8 και 3.4 K για τις $[31]_n$ και $[32]_n$, αντίστοιχα. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 3.4 K για την $[32]_n$ παρατηρείται μία απότομη ελάττωση της $\chi'_M T$ η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα. Αυτή η ελάττωση συνοδεύεται από μία αύξηση των εκτός φάσης χ''_M στις ίδιες θερμοκρασίες όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.4-19**. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική της εμφάνισης φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για την $[32]_n$ γεγονός που υποδηλώνει ότι η ένωση πιθανώς να συμπεριφέρεται ως MMA. Αντίθετα για την $[31]_n$ δεν παρατηρήθηκε ούτε εξαρτώμενη της συχνότητας ελάττωση της τιμής του $\chi'_M T$ ούτε «εκτός φάσης» σήματα. Συνεπώς αυτή δεν αποτελεί νέο MMA.



Σχήμα 3.4-19: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» $\chi'_M T$ και «εκτός φάσεως» χ''_M , σημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων $[31]_n$ (αριστερά) και $[32]_n$ (δεξιά).

Για την ένωση $[32]_n$ μετετίθηκε περαιτέρω η κινητική του φαινομένου της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Γενικά, η διατήρηση της μαγνήτισης που παρατηρείται στους MMM και MMA απουσία μαγνητικού πεδίου, υποδηλώνει ότι οι μαγνητικές ροπές δεν αναστρέφονται γρήγορα μιας και είναι απαραίτητη η υπερπήδηση του ενεργειακού φράγματος. Το γεγονός αυτό

εξαρτάται και από τη θερμοκρασία. Αν η θερμική ενέργεια kT του συστήματος είναι συγκρίσιμη με το ενεργειακό φράγμα, τότε η αναστροφή της φοράς της μαγνήτισης γίνεται σχετικά γρήγορα. Αντιθέτως, αν η θερμική ενέργεια είναι αρκετά μικρότερη από το ενεργειακό φράγμα, τότε το σύστημα «εγκλωβίζεται» για αρκετό χρονικό διάστημα στην κατάσταση με τη μεγαλύτερη μαγνήτιση. Η αναστροφή λοιπόν της φοράς της μαγνήτισης θεωρείται ότι επιτυγχάνεται μέσω θερμικής ενεργοποίησης και ο χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση της δίνεται από το νόμο του Arrhenius (εξισώσεις 3.4-1 και 2.4-2):

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT) \quad \text{Εξίσωση 3.4-1}$$

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + (U_{\text{eff}}/k)(1/T) \quad \text{Εξίσωση 3.4-2}$$

όπου

τ : ο χρόνος της μαγνήτισης (χρόνος χαλάρωσης).

U_{eff} : δραστικό ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης,

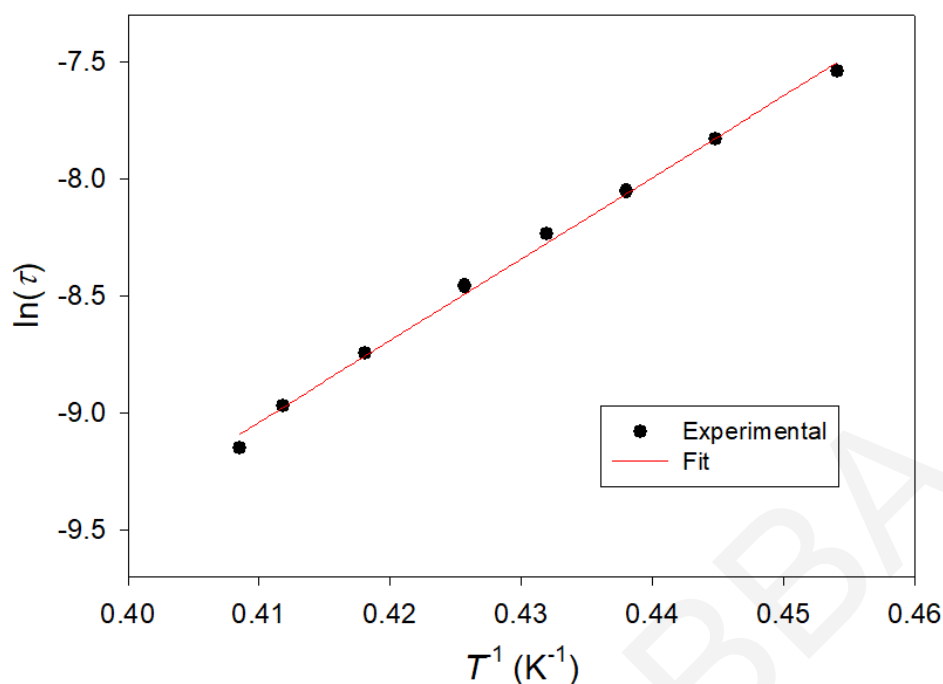
τ_0 : ένας προεκθετικός παράγοντας και

k : η σταθερά Boltzmann

Συνεπώς, για την ένωση $[32]_n$ και αφού έγιναν AC μελέτες σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-15 K σε πεδία 3.5 G σε διάφορες συχνότητες (1500, 1250, 1000, 750, 600, 500, 400 και 300 Hz), στη συνέχεια οι τιμές των T από τις κορυφές των γραφημάτων που προέκυψαν (2.448 K για 1500 Hz, 2.428 K για 1250 Hz, 2.392 K για 1000 Hz, 2.349 K για 750 Hz, 2.315 K για 600 Hz, 2.283 K για 500 Hz, 2.248 K για 400 Hz και 2.202 K για 300 Hz) αναλύθηκαν με αποτέλεσμα να προκύψει ο ρυθμός ($1/\tau$) καθώς και ο χρόνος (τ) χαλάρωσης της μαγνήτισης. Αυτά τα δεδομένα που προέκυψαν για το χρόνο χαλάρωσης της μαγνήτισης (τ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (T) φαίνονται στο διάγραμμα του *σχήματος 3.4-20* το οποίο βασίζεται στο νόμο του Arrhenius, που αποτυπώνεται στις *εξισώσεις 3.4-1* και *3.4-2*.

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων αναπαρίσταται από τη κόκκινη γραμμή στο *σχήμα 3.4-20* κι έδωσε τις εξής παραμέτρους:

$$U_{\text{eff}} = 24.22 \text{ cm}^{-1} \text{ και } \tau_0 = 7.38 \times 10^{-11} \text{ s}$$



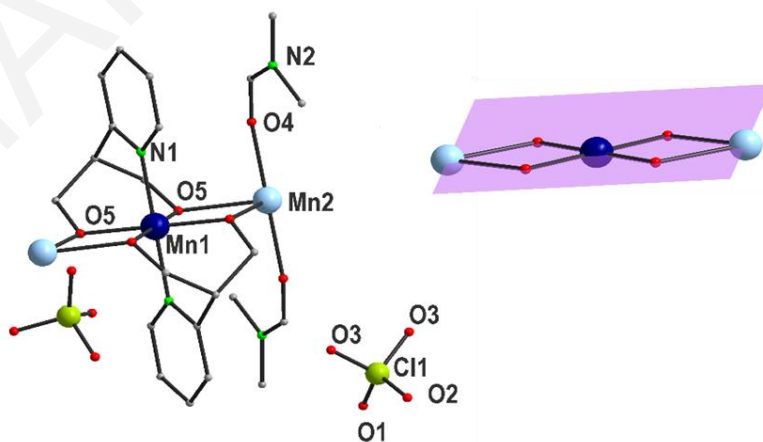
Σχήμα 3.4-20: Το διάγραμμα Arrhenius της $[32]_n$ που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα των AC μελετών σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-15K σε πεδία 3.5 G σε συχνότητες 1500-300 Hz συναρτήσει του χρόνου, t . Η κόκκινη γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων της θερμικά ενεργοποιημένης περιοχής (που εμφανίζονται ως μαύρα σημεία) ως προς την εξίσωση Arrhenius.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι ενώσεις $[31]_n$ και $[32]_n$ αποτελούν σπάνια παραδείγματα ετερομεταλλικών 1D αλυσίδων ενώ επιπλέον η $[32]_n$ εμφανίζει συμπεριφορά MMA λόγω της ύπαρξης έντονων σημάτων στο «εκτός φάσεως» διάγραμμα συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (Cambridge Structural Database) διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν μόλις 23 πολυμερή ένταξης Mn/Ln εκ των οποίων μόλις ένα από αυτά έχει δομή 1D αλυσίδα. Πρόκειται για μία ένωση με τύπο $[\text{Ce}_{22}\text{Mn}_{12}\text{O}_{34}(\text{MePO}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{33}(\text{OMe})_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{12}]_n$ όπου η γεφύρωση μεταξύ των $[\text{Ce}^{\text{IV}}_9\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{Mn}_6]$ υπομονάδων επιτυγχάνεται μέσω των ιόντων Ce^{III} γειτονικών υπομονάδων με ένα NO_3^- ιόν από τη μία και ένα MeCO_2^- ιόν από την άλλη επιτυγχάνοντας έτσι τον πολυμερισμό της ένωσης. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση αυτή φανέρωσαν την ύπαρξη αντισιδερομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην $[\text{Ce}^{\text{IV}}_9\text{Ce}^{\text{III}}_2\text{Mn}_6]$ υπομονάδα με $S_T=6$. AC μαγνητικές μελέτες αποκαλύπτουν την εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων σε θερμοκρασίες $< 3\text{K}$ χωρίς όμως να εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές. ^[186]

3.4.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης [33]_n

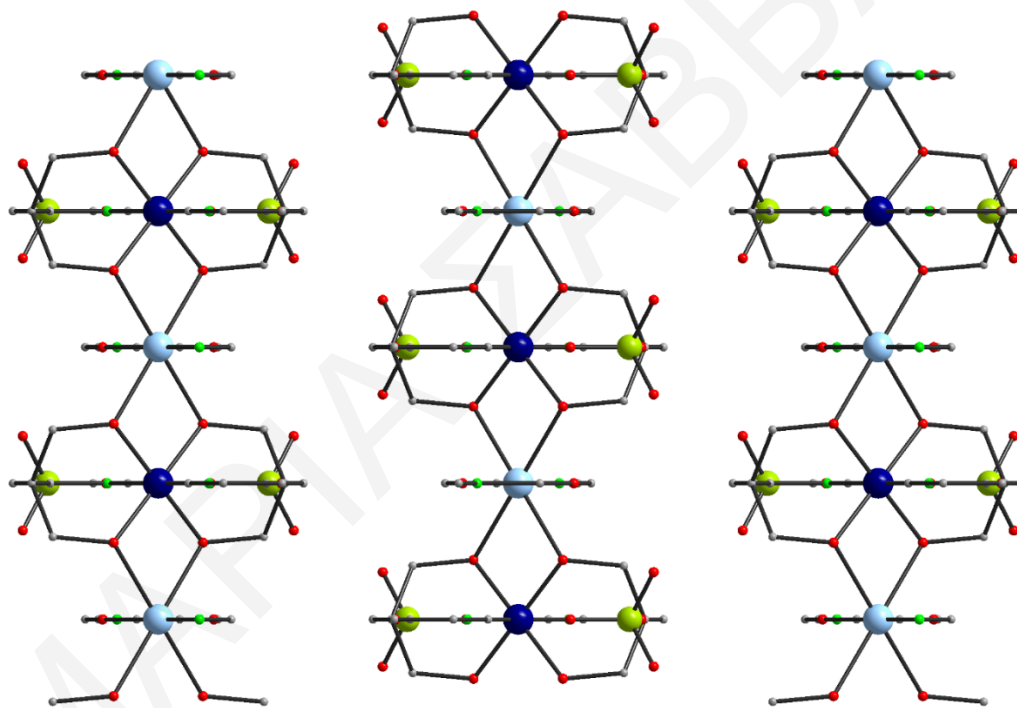
3.4.4.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης [33]_n

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ένταξης [33]_n αποτελείται από ένα ιόν Mn^{IV} και ένα Mn^{II} που συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο υποκαταστατών pyrd²⁻. Η ένωση κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα του χώρου *Rnnm*. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης μίας διάστασης με χημικό τύπο {[Mn^{IV}Mn^{II}(pyrd)₂(DMF)₂](ClO₄)₂]_n. Τα ιόντα μαγγανίου στην επαναλαμβανόμενη μονάδα της βρίσκονται στις οξειδωτικές καταστάσεις +2 και +4, και υιοθετούν την οκταεδρική γεωμετρία (Σχήμα 3.4-21). Συγκεκριμένα, το ιόν Mn^{II} είναι ενταγμένο με έξι άτομα οξυγόνου, τα τέσσερα προερχόμενα από RO⁻ομάδες δύο διαφορετικών pyrd²⁻ υποκαταστατών, και τα υπόλοιπα από δύο τερματικά μόρια DMF. Το ιόν Mn^{IV} είναι ενταγμένο με τέσσερα RO⁻ οξυγόνα και δύο πυριδινικά άτομα αζώτου από δύο διαφορετικούς pyrd²⁻ υποκαταστάτες. Ο υποκαταστάτης pyrd²⁻ εντάσσεται με τρόπο η²:η¹:η²:μ₃ γεφυρώνοντας τρία μεταλλικά κέντρα Mn επιτυγχάνοντας έτσι τον πολυμερισμό της ένωσης. Η ισοστάθμιση των φορτίων της ένωσης επιτυγχάνεται με την παρουσία δύο ιόντων ClO₄⁻ στο πλέγμα της επαναλαμβανόμενης μονάδας. Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλικών κέντρων βρέθηκαν μετά από ισοστάθμιση του φορτίου, υπολογισμούς BVS^[165, 171] (πίνακας 3.4-13 και πίνακας 3.4-14) και σύγκριση μετρικών παραμέτρων (πίνακας 3.4-15, μήκη δεσμών). Σημειώνεται ότι τα μεταλλικά κέντρα καθώς και τα άτομα O των γεφυρωτικών RO⁻ομάδων βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (Σχήμα 3.4-21, δεξιά).



Σχήμα 3.4-21: Αναπαραστάσεις της επαναλαμβανόμενης μονάδας (αριστερά) και του δομικού πυρήνα, με έμφαση στην επίπεδη διαμόρφωσή του, (πάνω δεξιά) του πολυμερούς ένταξης [33]_n.

Οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων Mn είναι σχετικά μικρές μεταξύ τους ($Mn1 \cdots Mn2 \sim 3.19 \text{ \AA}$) καθώς αυτά είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω των γεφυρωτικών RO⁻ομάδων. Εξέταση του πακεταρίσματος των αλυσίδων του πολυμερούς αποκαλύπτει ότι αυτές διευθετούνται αντιπαράλληλα μεταξύ τους τύπου **ABA** κατά μήκος του άξονα b (**Σχήμα 3.4-22**) και δεν παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Οι αντιπαράλληλες αλυσίδες είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλοϊόντων γειτονικών αλυσίδων να είναι $\sim 10.65 \text{ \AA}$ (παρατηρείται μεταξύ μεταλλικών κέντρων $Mn1 \cdots Mn2$ γειτονικών αλυσίδων). Ο διαχωρισμός των αλυσίδων προκύπτει λόγω της ύπαρξης υπερχλωρικών ιόντων ανάμεσά τους τα οποία τις κρατάνε σε σχετικά σημαντική απόσταση.



Σχήμα 3.4-22: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης $[33]_n$ από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b.

Πίνακας 3.4-13: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Mn της ένωσης $[33]_n$

	Mn(II)	Mn(III)	Mn(IV)
Mn1	3.474	3.582	<u>3.679</u>
Mn2	<u>2.026</u>	1.853	1.945

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.4-14: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [33]_n

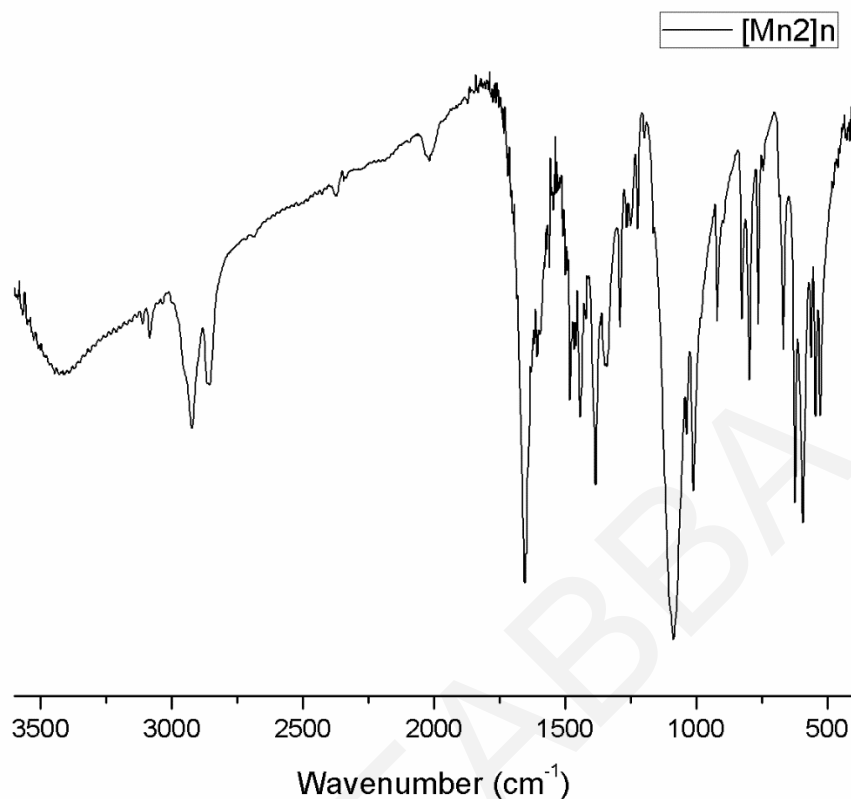
	BVS		BVS
O4	2.013528	O5	1.89092

Πίνακας 3.4-15: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [33]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [33]_n</i>			
Mn(1)-N(1)	2.007(5)	Mn(2)-O(5)	2.200(3)
Mn(2)-O(4)	2.108(4)	Mn(1)···Mn(2)	3.1948(4)
Mn(1)-O(5)	1.880(3)	Mn(1)···Mn(2)	3.1948(4)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [33]_n</i>			
Mn(1)-O(5)-Mn(2)	102.80(12)		

3.4.4.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [33]_n με φασματοσκοπία υπεράυθρου**Πίνακας 3.4-16:** Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη pyrdH₂ και της ένωσης [33]_n

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	pyrdH ₂	[33] _n
ν(O-H), cm ⁻¹	~3200-3400	~3200-3500
ν(C-H), cm ⁻¹	2850-3120	2850-3120
ν(C=O), cm ⁻¹		1650
ν(C=C), ν(C=N), cm ⁻¹	1400 -1610	1385-1600
ν(C-O), cm ⁻¹	~1035	980-1080
ν(ClO ₄), cm ⁻¹		600 - 630, 980-1080
ν(Mn ⁿ⁺ -O ²⁻ (n=2,4)), cm ⁻¹		600-665

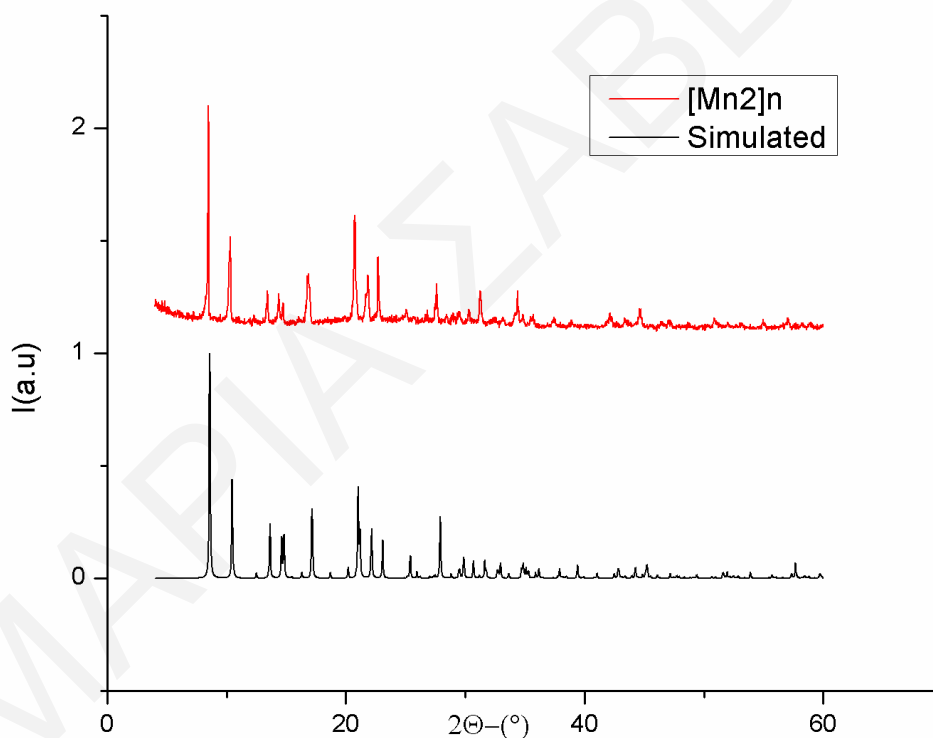


Σχήμα 3.4-23: Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[33]_n$.

Όπως παρατηρείται στο **σχήμα 3.4-23** το φάσμα υπερόθρου του πολυμερούς $[33]_n$ παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στην περιοχή $\sim 3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται στην δόνηση των δεσμών O-H των πλεγματικών μορίων H_2O που πιθανό να υπάρχουν στην ένωση. Οι κορυφές στην περιοχή $2850-3120 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H του υποκαταστάτη pyrd^{2-} και των τερματικών ενταγμένων μορίων DMF. Η ισχυρή έντασης κορυφή στα 1650 cm^{-1} αποδίδεται στο δεσμό C=O των ενταγμένων μορίων DMF. Στην περιοχή $1385-1600 \text{ cm}^{-1}$ αναμένονται οι κορυφές λόγω των δονήσεων τάσης των C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη pyrd^{2-} και πράγματι υπάρχουν αρκετές κορυφές στο φάσμα υπερόθρου οι οποίες όμως δεν είναι εύκολο να ταυτοποιηθούν πλήρως. Οι έντονες κορυφές στην περιοχή $980 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C-O και Cl-O του υποκαταστάτη pyrd^{2-} και των πλεγματικών ClO_4^- ιόντων (οι κορυφές τους επικαλύπτονται). Οι κορυφές στην περιοχή $600-665 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις δεσμών $\text{Mn}^{n+}-\text{OR}$ ($n=2,4$), καθώς και των Cl-O των ClO_4^- ανιόντων η οποία συνήθως εμφανίζεται μεταξύ 600 και 630 cm^{-1} (συνήθως κοντά στους 620 cm^{-1}).

3.4.4.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [33]_n

Με σκοπό την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας του μικροκρυσταλλικού δείγματος του πολυμερούς [33]_n που απομονώθηκε, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης ακτινών Χ σκόνης. Συγκρίνοντας το πειραματικό περιθλασίγραμμα του μικροκρυσταλλικού δείγματος με το προσομοιωμένο (Σχήμα 3.4-24) με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης (με το πρόγραμμα MERCURY) συμπεραίνεται ότι τοπολυκρυσταλλικό δείγμα που απομονώθηκε αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή. Επιπλέον, διατηρεί την κρυσταλλικότητά του ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα όπως καθίσταται εμφανές από την ύπαρξη αρκετών οξειών κορυφών στο πειραματικό περιθλασίγραμμα ακτινών Χ.

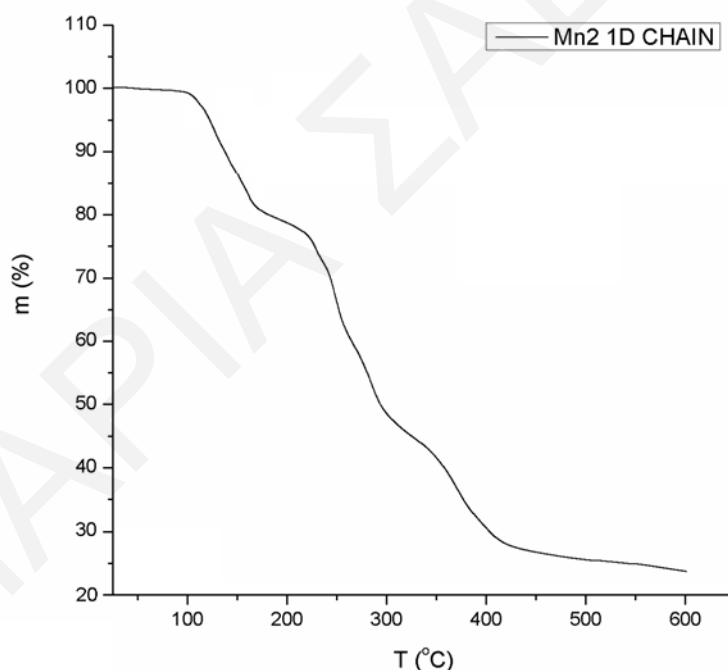


Σχήμα 3.4-24: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ για την ένωση [33]_n.

3.4.4.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [33]_n

Με σκοπό την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανόν να υπάρχουν στους πόρους του πολυμερούς [33]_n, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή έγινε και ένας δεύτερος έλεγχος της καθαρότητας των

μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυμερές, φαίνεται στο **σχήμα 3.4-25**. Μετά από μία πρώτη μικρή απώλεια μάζας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία η μάζα της ένωσης σταθεροποιείται ως τους ~ 200 °C και στη συνέχεια ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 400 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας ολοκληρώνεται στους ~ 200 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση 2 τερματικών μορίων DMF των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 19.3% της μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην εξάτμιση 2 μορίων DMF ~ 19.3 %). Στη συνέχεια από τους 210 °C ως τους ~ 400 °C καίγεται το οργανικό μέρος της ένωσης με τη συνολική απώλεια να αντιστοιχεί στο 57 % της ένωσης (% θεωρητικό για τους υποκαταστάτες της ένωσης = 57 %). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξείδια των μετάλλων ($1\text{MnO}_2=86.94$, $1\text{MnO}=70.94$) που αντιστοιχεί στο ~ 23% της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 22.85% της αρχικής μάζας της ένωσης).



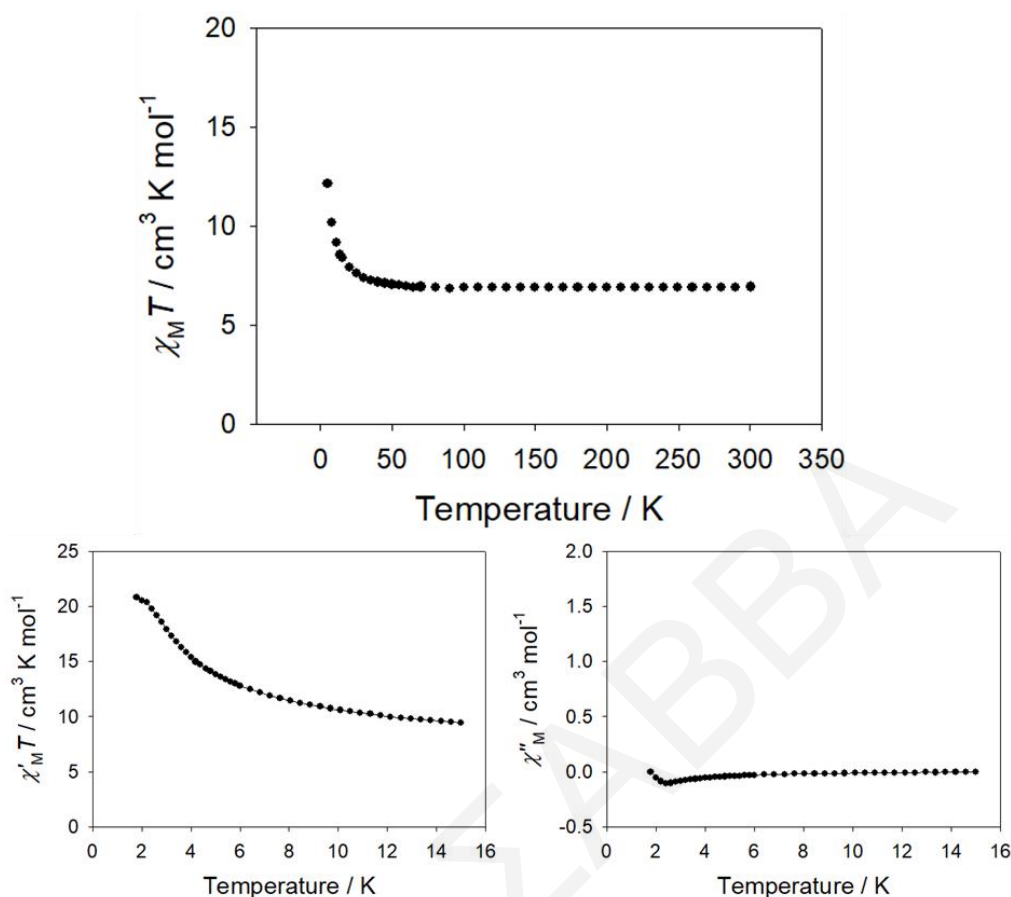
Σχήμα 3.4-25: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση $[\mathbf{33}]_n$.

3.4.4.5 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων της ένωσης $[\mathbf{33}]_n$

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συνεχούς ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στην περιοχή θερμοκρασιών 5 - 300 K σε μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[\mathbf{33}]_n$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T στο **σχήμα 3.4-26**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $6.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

¹ K και παραμένει σταθερή με ελάττωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 50 K ($7.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) ενώ με περαιτέρω ελάττωση της T η τιμή του γινομένου αυξάνεται σε $12.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K. Η τιμή του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αναμενόμενη τιμή για 1 Mn^{II} (S=5/2) και 1 Mn^{IV} (S=3/2), που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι $6.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η συνεχής αύξηση της τιμής του χ_{MT} καθώς και η υψηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη για μη αλληλεπιδρώντα κέντρα τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας υποδεικνύουν την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση. Με βάση αυτή την υπόθεση η τιμή του spin στη βασική κατάσταση για τη [Mn^{II}Mn^{IV}] επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι $S_T = 4$. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την τιμή του χ_{MT} στους 5 K η οποία πάντως είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αναμενόμενη για μία ένωση με $S_T = 4$ γεγονός που είναι λογικό καθώς υπάρχουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και μεταξύ των γειτονικών επαναλαμβανόμενων μονάδων της αλυσίδας της [33]_n.

Για την ένωση [33]_n πραγματοποιήθηκαν επιπλέον AC μελέτες σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-15 K σε πεδία 3.5 G και σε συχνότητα 1500 Hz. Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις AC μελέτες τα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του γινομένου χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας, T, στο **σχήμα 3.4-26**. Από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται η συνεχής αύξηση της τιμής του γινομένου χ'_{MT} με ελάττωση της θερμοκρασίας από $9.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 15 K σε $20.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.8 K. Αυτή αποδίδεται στην ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων τόσο μεταξύ των ιόντων της [Mn^{II}Mn^{IV}] επαναλαμβανόμενης μονάδας όσο και μεταξύ των ιόντων Μηγειτονικών [Mn^{II}Mn^{IV}] μονάδων. Για την ένωση [33]_n δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη «εκτός φάσεως» σημάτων στο διάγραμμα χ'_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) και ως εκ τούτου η ένωση δεν εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



Σχήμα 3.4-26: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης $0.1 T$ (πάνω) και διαγράμματα «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (κάτω, αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M (κάτω, δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[33]_n$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης $3.5 G$.

Η ένωση $[33]_n$ αποτελεί σπάνιο παράδειγμα Mn-1D αλυσίδας με περισσότερα από ένα με μικτό σθένος ιόντα Mn στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, βάση έρευνας που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (CSD) όπου διαπιστώθηκε ότι από τα 609 πολυμερή ένταξης Mnτα ~ 15 βασίζονται σε 1D αλυσίδες.^{[187], [188], [189], [190], [191], [192]} Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η γεφύρωση των επαναλαμβανόμενων μονάδων επιτυγχάνεται μέσω εκτεταμένων υποκαταστατών όπως 4,4'-διπυριδίνη^[192], δικουαναμίδιο^[189], 1,2,4-τριαζόλη-3,5-δικαρβοξυλικό οξύ^[188], 4-υδροξυπυριδίνη-2,6-δικαρβοξυλικό οξύ^[186] και αζιδίων^[187] που έχουν ως αποτέλεσμα οι αλυσίδες να συμπεριφέρονται ως μόρια αφού οι υπομονάδες τους είναι πολύ καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους. Αντίθετα, η ένωση $[\text{Mn}_3(\text{mpt})_2(\text{EtCO}_2)_2(\text{MeOH})_2]_n$ (όπου $\text{H}_3\text{mpt} = 3\text{-μεθυλο-1,3,5-πεντανοτριόλη}$) παρουσιάζει ομοιότητες με την $[33]_n$ όσον αφορά τη γεφύρωση των $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}]$ υπομονάδων αφού και σε

αυτή την περίπτωση επιτυγχάνεται μέσω RO^- οξυγόνων των υποκαταστατών αλλά και στην γραμμική τελική μορφή των πολυμερών ένταξης. Βασική διαφορά των δυο αλυσιδών αποτελεί η ύπαρξη ιόντος Mn^{III} (που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το μοριακό μαγνητισμό) στο βιβλιογραφικό παράδειγμα αντί Mn^{IV} στην [33]_n. Μαγνητικές μελέτες για την ένωση $[Mn_3(mpt)_2(EtCO_2)_2(MeOH)_2]_n$ αποδुकνύουν ότι πρόκειται για ένα MMA με τιμή ενεργειακού φράγματος αναστροφής της μαγνήτισης ίσο με 38 K γεγονός που αποδίδεται κυρίως στην ύπαρξη των RO^- γεφυρών που προάγουν την παράλληλη διεύθετηση των αξόνων JT κατά μήκος της αλυσίδας.

3.5 Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/4f που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO

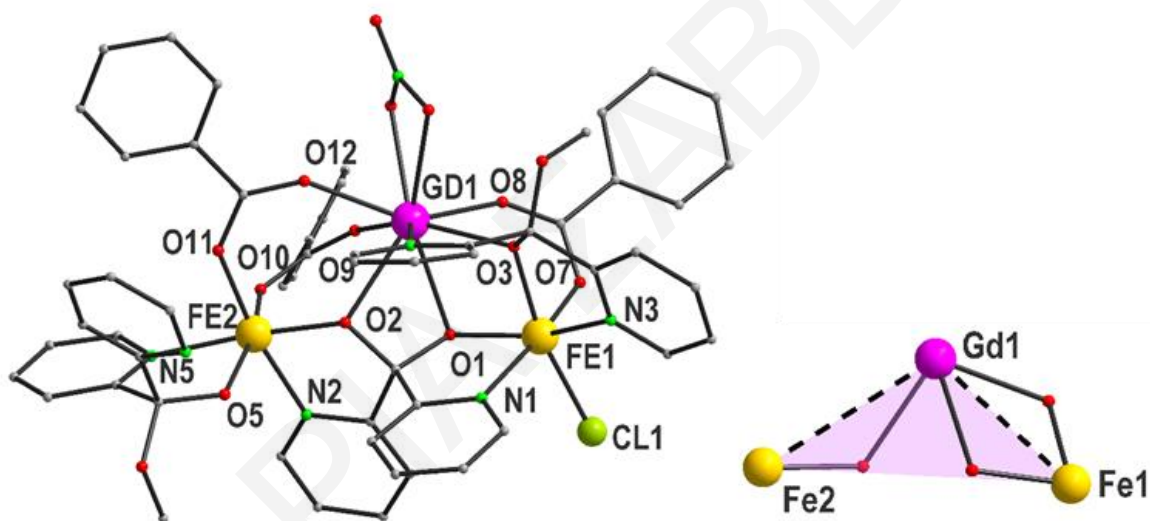
Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητηθούν αναλυτικά οι ετερομεταλλικές Fe/4f ενώσεις που προέκυψαν από τη μελέτη αντιδράσεων πρόδρομων ενώσεων Fe^{n+} και Ln^{III} με τον υποκαταστάτη (py)₂CO. Από την προσπάθεια αυτή προέκυψαν ακόμη 10 νέες ετερομεταλλικές πλειάδες Fe/Ln με τον υποκαταστάτη (py)₂CO και συγκεκριμένα οι ενώσεις [34]·MeCN - [43] οι οποίες συζητώνται στις επόμενες παραγράφους.

3.5.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN

3.5.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα οικογένεια πλειάδων με γενικό τύπο $[Fe^{III}_2Ln((py)_2CO_2)((py)_2C(OMe)O)_2(PhCO_2)_3(NO_3)Cl] \cdot MeCN$ (Ln=Gd, [34]·MeCN· Dy, [35]·MeCN· Tb, [36]·MeCN· Ho, [37]·MeCN) (σχήμα 3.5-1). Έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί 4 ανάλογες ισοδομικές ετερομεταλλικές πλειάδες οι οποίες διαφέρουν στο είδος του ιόντος Ln^{III} . Για το λόγο αυτό, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης [34]·MeCN. Η ένωση αυτή, κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C 2/c και αποτελείται από ένα τριπυρηνικό δομικό πυρήνα Fe-Gd-Fe. Πιο συγκεκριμένα, ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης σχηματίζει ένα τρίγωνο στις κορυφές του οποίου βρίσκονται τα τρία μεταλλικά κέντρα και οι δύο μικρότερες πλευρές του ορίζονται από ένα ιόν Fe^{III} κι ένα Gd^{III} με αποστάσεις $Fe \cdots Gd$ 3.865(1) και 3.458(1) Å και η τρίτη ορίζεται από δύο ιόντα Fe^{III} με απόσταση $Fe \cdots Fe$ 5.737(1) Å ενώ η γωνία Fe-Gd-Fe 103.00(1)°. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5-1, δεξιά, τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω των τριών OR^-

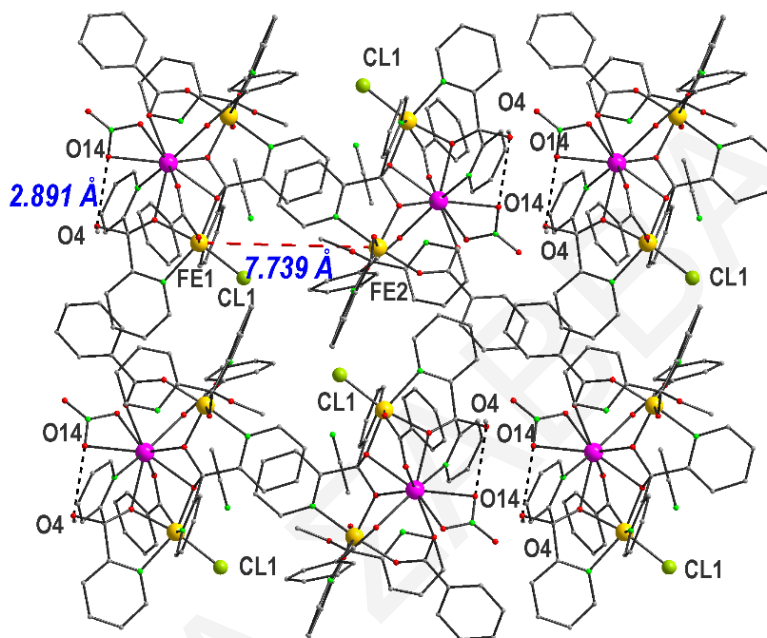
ομάδων, δύο από την $(py)_2CO_2^{2-}$ (O1 και O2) που γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ και ένα από την $(py)_2C(OMe)O^-$ (O3) που γεφυρώνει ένα ιόν Gd^{III} με ένα ιόν Fe^{III} με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu$. Τα ιόντα Gd1 και Fe2 συνδέονται επιπλέον μέσω δύο $PhCO_2^-$ υποκαταστατών και τα ιόντα Gd1 και Fe1 με μία ακόμη $PhCO_2^-$ ομάδα. Οι $PhCO_2^-$ υποκαταστάτες γεφυρώνουν με το συνηθισμένο τρόπο *syn,syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu$. Η σφαίρα ένταξης του Gd1 συμπληρώνεται με ένα χηλικό NO_3^- ιόν, του Fe1 με ένα ιόν Cl^- ενώ του Fe2 με μια μονοανιονική χηλική $(py)_2C(OMe)O^-$ η οποία εντάσσεται μόνο μέσω του πυριδινικού N και του RO⁻ οξυγόνου της. Στο πλέγμα της ένωσης βρέθηκε και ένα μόριο MeCN. Η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] στα άτομα Fe και O (πίνακες 3.5-1 και 3.5-2), προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμών (πίνακας 3.5-3), και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.



Σχήμα 3.5-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και στριγωνικόςδομικός πυρήνας, (δεξιά) της ένωσης [34]·MeCN.

Τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και παρουσιάζουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το ιόν Gd1 βρίσκεται στην +3 οξειδωτική κατάσταση με αριθμό ένταξης 9. Λόγω του μεγάλου αριθμού ένταξης των λανθανιδικών ιόντων και κατά συνέπεια της πληθώρας πιθανών γεωμετριών ένταξης, η γεωμετρία ένταξης του Gd1 της ένωσης υπολογίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος SHAPE^[170] από το οποίο προέκυψε να διαθέτει επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα μόρια πακετάρονται στο χώρο φανερώνει τον σχηματισμό αντιπαράλληλων αλυσίδων κατά μήκος του άξονα b (σχήμα 3.5-2). Η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων των γειτονικών πλειάδων είναι 7.74 Å και εμφανίζεται μεταξύ Fe1...Fe2 γειτονικών μορίων. Δεν αναπτύσσονται σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου στην ένωση.



Σχήμα 3.5-2: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [34]·MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα b.

Πίνακας 3.5-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [34]·MeCN

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.283	<u>2.968</u>
Fe2	2.595	<u>3.051</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.5-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [34]·MeCN

	BVS		BVS
O1	1.777	O7	1.915
O2	1.833	O8	1.899
O3	1.854	O9	1.905
O4	1.762	O10	1.914

O5	1.705	O11	1.940
O6	1.883	O12	1.883

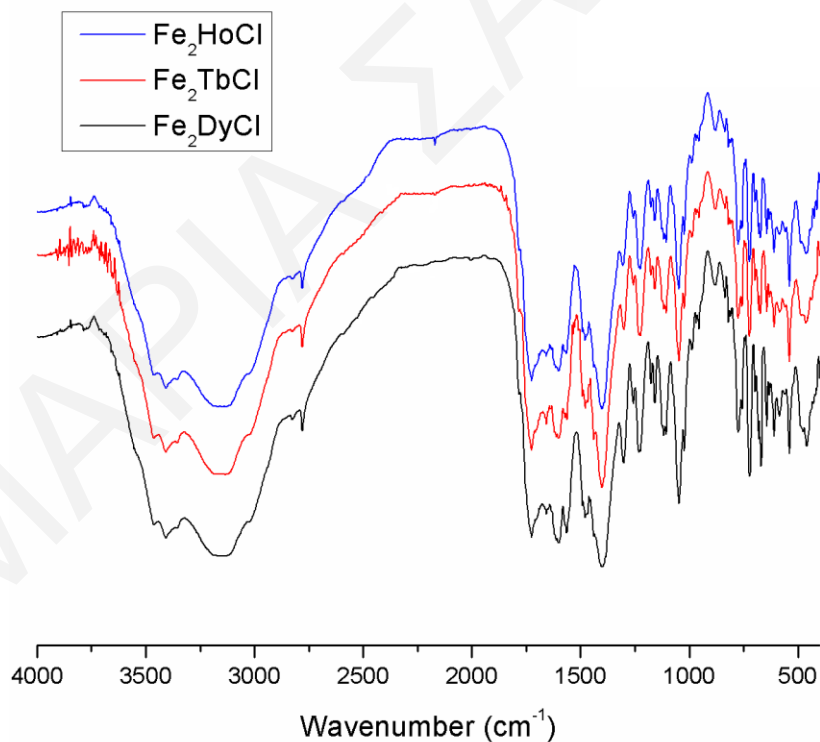
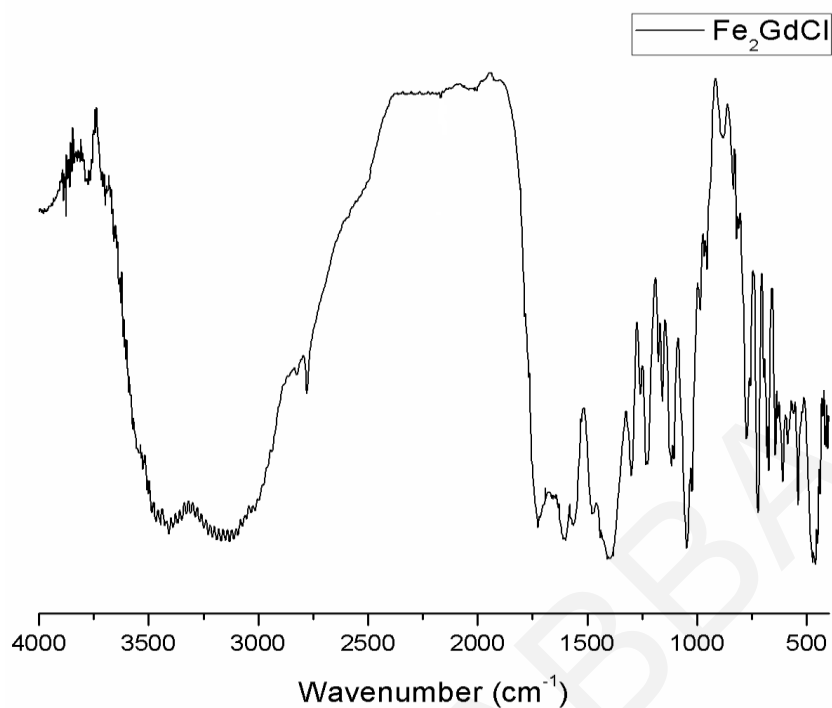
Πίνακας 3.5-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [34]·MeCN

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [34]·MeCN</i>			
Gd(1)-O(1)	2.459(3)	Fe(1)-O(3)	2.018(3)
Gd(1)-O(2)	2.418(3)	Fe(1)-O(7)	1.978(3)
Gd(1)-O(3)	2.371(3)	Fe(1)-N(1)	2.191(4)
Gd(1)-O(8)	2.397(3)	Fe(1)-N(3)	2.164(4)
Gd(1)-O(9)	2.334(4)	Fe(2)-O(2)	1.958(3)
Gd(1)-O(12)	2.383(3)	Fe(2)-O(5)	1.928(4)
Gd(1)-O(13)	2.520(4)	Fe(2)-O(10)	2.051(4)
Gd(1)-O(14)	2.485(4)	Fe(2)-O(11)	1.977(4)
Gd(1)-N(4)	2.651(4)	Fe(2)-N(2)	2.144(4)
Fe(1)-Cl(1)	2.299(1)	Fe(2)-N(5)	2.167(4)
Fe(1)-O(1)	1.957(3)		
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [34]·MeCN</i>			
Gd(1)-O(1)-Fe(1)	102.5(1)	Gd(1)-O(3)-Fe(1)	103.7(1)
Gd(1)-O(2)-Fe(2)	123.8(1)		

3.5.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN με φασματοσκοπία υπερύθρου

Πίνακας 3.5-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [34] MeCN

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[34] MeCN
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3000-3500
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2750-3000
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1300-1600
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1406
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1050
$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		600-680
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		450-540



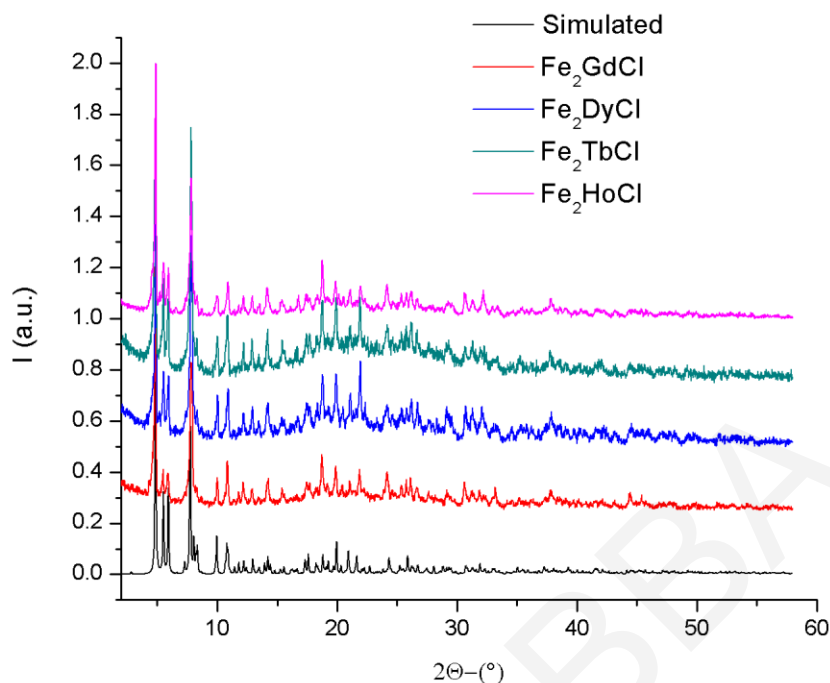
Σχήμα 3.5-3: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ (πάνω) και $[\mathbf{35}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$ (κάτω).

Τα φάσματα υπέρυθρου για τις ενώσεις $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$ παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα όπως ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι οι ενώσεις είναι ισοδομικά ανάλογα που

βασίζονται σε διαφορετικά ιόντα λανθανιδών και ως εκ τούτου θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο το φάσμα της ένωσης [34]·MeCN (σχήμα 3.5-3, πάνω). Η ευρεία και ισχυρή έντασης κορυφή στους 3000-3600 cm⁻¹ αποδίδεται στην δόνηση των δεσμών O-H μορίων νερού που πιθανό να υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης. Οι χαμηλής έντασης κορυφές στην περιοχή 2750-3000 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των υποκαταστατών (py)₂CO₂²⁻, (py)₂C(OMe)O⁻ και PhCO₂⁻. Οι κορυφές μεταξύ 1300-1600 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων των παραγώγων της (py)₂CO και του PhCO₂⁻, ενώ στην περιοχή αυτή εμφανίζονται και η συμμετρική και αντισυμμετρική δονήσεις των CO₂⁻ των PhCO₂⁻ υποκαταστατών. Στην ίδια περιοχή αναμένεται και η κορυφή λόγω του ενταγμένου NO₃⁻ ιόντος η οποία πιθανώς εμφανίζεται στους 1406 cm⁻¹. Γενικά στη συγκεκριμένη περιοχή απαντώνται πληθώρα κορυφών αρκετές από τις οποίες αλληλοεπικαλύπτονται κάτι που κάνει δύσκολη την προσπάθεια απόδοσης των συγκεκριμένων κορυφών σε ομάδες που απαντώνται στην ένωση. Η ισχυρή έντασης κορυφή στους 1050 cm⁻¹ αποδίδεται στους C-O δεσμούς των ενταγμένων παραγώγων της (py)₂CO. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές 600-680 cm⁻¹ και 450-540 cm⁻¹ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών Fe^{III}-O και Gd^{III}-O, αντίστοιχα.

3.5.1.3 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN

Μετά από τη σύγκριση των πειραματικών (για τις ενώσεις [34]·MeCN- [37]·MeCN) με το προσομοιωμένο περιθλασίγραμμα το οποίο προέκυψε από το πρόγραμμα Mercury βάση της δομής του [Fe₂Gd] αναλόγου (της ένωσης [34]·MeCN) (σχήμα 3.5-4), διαπιστώνεται ότι τα μικροκρυσταλλικά δείγματα που μελετήθηκαν αντιστοιχούν στην ίδια ή ανάλογη ένωση με το μονοκρυστάλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή. Επιπλέον, τα δείγματα αυτά είναι υψηλής καθαρότητας αφού οι κορυφές τους συμπίπτουν με το προσομοιωμένο περιθλασίγραμμα ακτινών X. Επιπρόσθετα, οι τέσσερις ανάλογες δομές όπως αναμενόταν εμφανίζουν πανομοιότυπες κορυφές. Τέλος, τα δείγματα των ενώσεων [34]·MeCN- [37]·MeCN διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα όπως καθίσταται εμφανές από την ύπαρξη αρκετών οξειών κορυφών στα πειραματικά περιθλασιγράμματα ακτινών X.

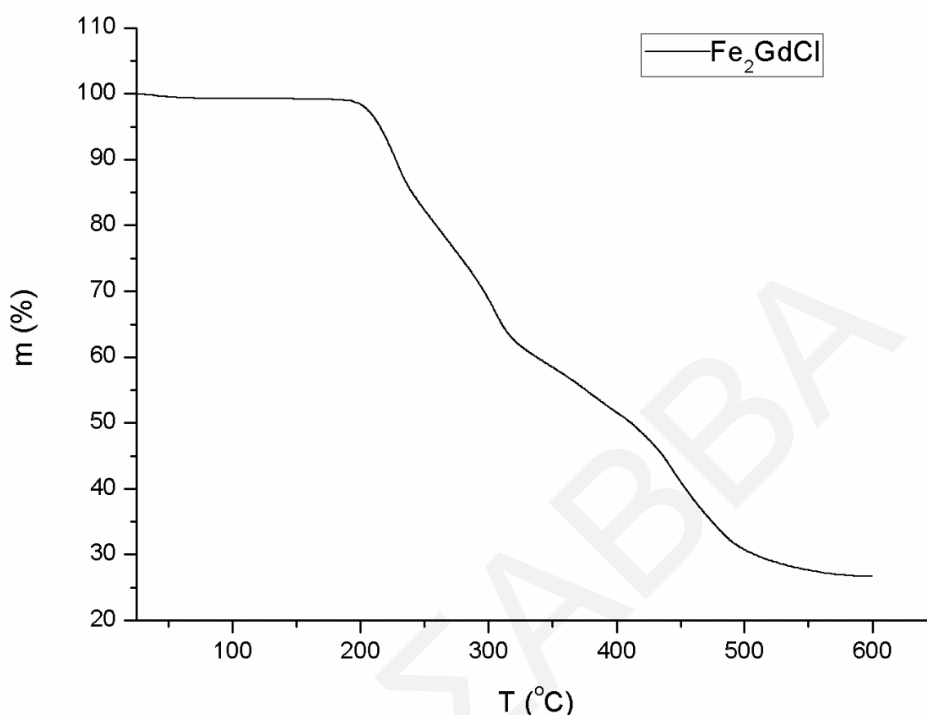


Σχήμα 3.5-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[34] \cdot \text{MeCN}$ - $[37] \cdot \text{MeCN}$.

3.5.1.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[34] \cdot \text{MeCN}$

Για την ένωση $[34] \cdot \text{MeCN}$ πραγματοποιήθηκαν μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης το διάγραμμα της οποίας φαίνεται στο **σχήμα 3.5-5** σκοπό την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανόν να υπάρχουν στους πόρους της ένωσης. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή έγινε και ένας δεύτερος έλεγχος της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φανερώνει την ύπαρξη μιας μικρής απώλειας μέχρι ~ 200 °C η οποία ακολουθείται από διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 500 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας ολοκληρώνεται στους ~ 200 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση 1 πλεγματικού μορίου MeCN των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο $\sim 2\text{-}3\%$ της μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην εξάτμιση 1μορίου MeCN $\sim 2.93\%$). Στη συνέχεια από τους 200 °C ως τους ~ 500 °C καίγεται το οργανικό μέρος της ένωσης με τη συνολική απώλεια να αντιστοιχεί στο 75% της ένωσης (% θεωρητικό για τους υποκαταστάτες της ένωσης = 73.4%). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξείδια των μετάλλων ($\text{Fe}_2\text{GdO}_{7.5}$) που αντιστοιχεί στο $\sim 26\%$ της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα

των οξειδίων αντιστοιχεί στο 27.7% της αρχικής μάζας της ένωσης) γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η ένωση διαθέτει 1 μόριο MeCN στο πλέγμα της.

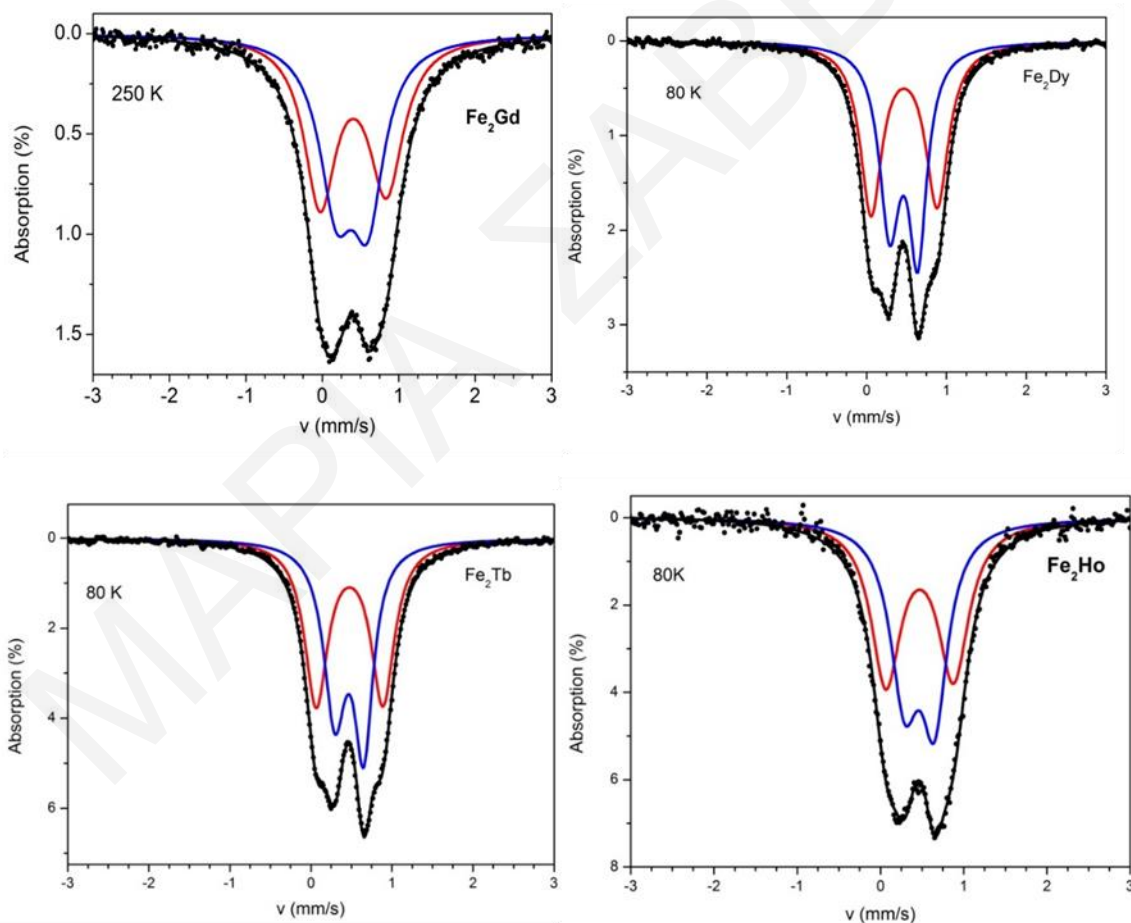


Σχήμα 3.5-5: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις [34]·MeCN (αριστερά) και [35]·MeCN - [37]·MeCN (δεξιά).

3.5.1.5 Μελέτες Mössbauerγια τις ενώσεις[34]·MeCN - [37]·MeCN

Οι μελέτες Mössbauer πραγματοποιήθηκαν σε μικροκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων [34]·MeCN - [37]·MeCN σε θερμοκρασίες από 250 K – 1.5 K τόσο απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου όσο και παρουσία μαγνητικού πεδίου έντασης ως και 5.8 kG. Αρχικά έγιναν μετρήσεις σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Συγκεκριμένα, για την ένωση [34]·MeCN καταγράφηκε Mössbauer φάσμα στους 250 K ενώ για τις [35]·MeCN - [37]·MeCN στους 80K (Σχήματα 3.5-6). Η ανάλυση των φασμάτων πραγματοποιήθηκε υποθέτωντας την ύπαρξη δύο ασύμμετρων τετραπολικά σχασμένων κορυφών σε αναλογία 1:1. Η προσομοίωση του φάσματος Mössbauer για τις ενώσεις [Fe₂Ln] υποδεικνύει την ύπαρξη δύο οκταεδρικών κέντρων Fe^{III} υψηλού σπιν με διαφορετικό περιβάλλον ένταξης. Συγκεκριμένα, για το ανάλογο [Fe₂Gd] ([34]·MeCN) η μία ταινία (αναπαρίσταται με συνεχή μπλε γραμμή στο σχήμα 3.5-6, πάνω αριστερά), χαρακτηρίζεται

από $\Delta E_{Q,1A} = 0.41(1)$ mm/s και $\delta_{1A} = 0.39(1)$ mm/s ενώ η δεύτερη (αναπαρίσταται με συνεχή κόκκινη γραμμή στο **σχήμα 3.5-6, πάνω αριστερά**), από $\Delta E_{Q,1B} = 0.87(1)$ mm/s και $\delta_{1B} = 0.40(1)$ mm/s. Οι τιμές των ισομερικών μετατοπίσεων (isomer shift values) βρίσκονται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες για υψηλού σπιν ιόντα Fe^{III} σε περιβάλλον O/N.^[193] Δεδομένου ότι το περιβάλλον ένταξης του Fe1 (FeO_3N_2Cl) είναι πιο ασύμμετρο από αυτό του Fe2 (FeO_4N_2), ο Fe1 αναμένεται να εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές τετραπολικής διάσχισης ΔE_Q . Για το λόγο αυτό η κόκκινη ταινία με τη μεγαλύτερη τιμή ΔE_Q αποδίδεται στο Fe1 και η μπλε ταινία στο Fe2 της ένωσης $[34] \cdot MeCN$ (**σχήμα 3.5-6, πάνω αριστερά**). Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται και από τα φάσματα Mössbauer (**σχήματα 3.5-6**) των ενώσεων $[35] \cdot MeCN - [37] \cdot MeCN$ και οι τιμές των ισομερικών μετατοπίσεων και τετραπολικής διάσχισης που προσδιορίστηκαν για όλες τις ενώσεις συνοψίζονται στον **πίνακα 3.5-5**.



Σχήμα 3.5-6: Φάσματα Mössbauer σε σκόνη, απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου των ενώσεων $[34] \cdot MeCN$ (πάνω, αριστερά), $[35] \cdot MeCN$ (πάνω, δεξιά), $[36] \cdot MeCN$ (κάτω, αριστερά) και $[37] \cdot MeCN$ (κάτω, δεξιά) στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Οι συνεχείς γραμμές (η μπλε και η κόκκινη) είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των δεδομένων.

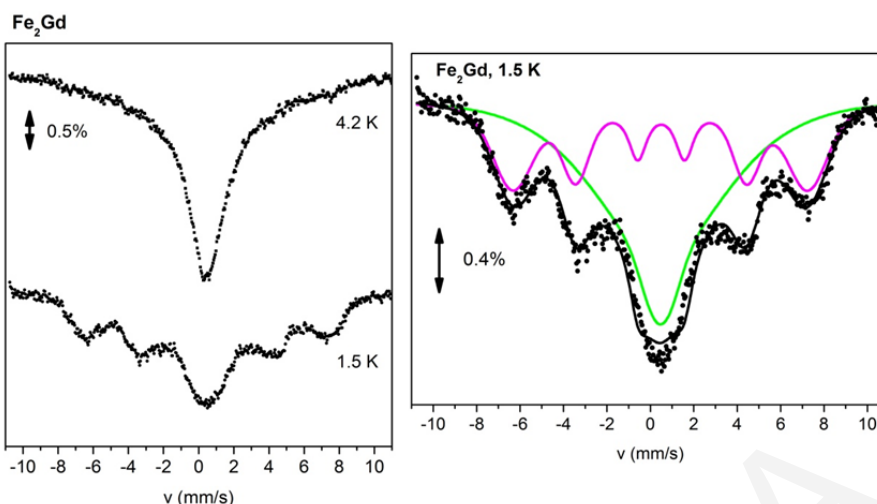
Πίνακας 3.5-5: Παράμετροι Mössbauer για τις ενώσεις [34]·MeCN - [37]·MeCN

Ένωση	Μεταλλικό Κέντρο ^a	δ (mm/s) ^b	$ \Delta E_Q $ (mm/s) ^b	Γ_L (mm/s) ^b	Γ_R (mm/s) ^b	Περιβάλλον Ένταξης στο οποίο αποδίδεται
Fe ₂ Gd ^c	Fe1	0.40	0.87	0.51	0.55	O3N2Cl
	Fe2	0.39	0.41	0.54	0.51	O4N2
Fe ₂ Dy ^d	Fe1	0.47	0.83	0.33	0.35	O3N2Cl
	Fe2	0.47	0.35	0.31	0.28	O4N2
Fe ₂ Tb ^d	Fe1	0.48	0.82	0.35	0.35	O3N2Cl
	Fe2	0.47	0.36	0.33	0.28	O4N2
Fe ₂ Ho ^d	Fe1	0.47	0.81	0.43	0.45	O3N2Cl
	Fe2	0.47	0.36	0.42	0.38	O4N2

^aΜε βάση την κρυσταλλική δομή (βλέπε **παράγραφο 3.5.1.1**). ^bΑβεβαιότητα: ± 0.1 mm/s. ^cΤο φάσμα καταγράφηκε στους 250 K. ^dΤο φάσμα καταγράφηκε στους 80 K.

Επίσης, φάσματα Mössbauer για τις ενώσεις [34]·MeCN - [37]·MeCN καταγράφηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα από 4.2 – 1.5 K προκειμένου να διαπιστωθεί η εμφάνιση του φαινομένου της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

Για την ένωση [34]·MeCN η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του φάσματος Mössbauer φαίνεται στο **σχήμα 3.5-7, αριστερά**. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (4.2 και 1.5 K) το φάσμα εμφανίζει μία διαπλάτυνση των κορυφών του. Στους 1.5 K εμφανίζεται μία εξαπλή ταινία η οποία αλληλοεπικαλύπτεται μεένα ευρύ υπόβαθρο. Στο **σχήμα 3.5-7, δεξιά**, παρουσιάζεται η προσομοίωση του φάσματος που καταγράφηκε στους 1.5 K. Με βάση αυτή την προσομοίωση διαπιστώνεται η ύπαρξη μίας εξαπλής ταινίας (ροζ συνεχόμενη γραμμή) η οποία χαρακτηρίζεται από ένα εσωτερικό/υπέρλεπτο πεδίο που ανέρχεται στα 420 kG με ισομερική μετατόπισή 0.48 mm/s και αντιστοιχεί στο 40% του συνολικού εμβαδού του φάσματος. Το υπόλοιπο φάσμα (πράσινη γραμμή) αποτελείται από μία ευρεία κορυφή η οποία αποδίδεται σε ένα ευρύ υπόβαθρο. Η συμπεριφορά αυτή στους 1.5 K υποδηλώνει ότι η ένωση δεν εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



Σχήμα 3.5-7: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.5 K (δεξιά) για την ένωση [34]·MeCN.

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία των φασμάτων Mössbauer για την ένωση [35]·MeCN (σχήμα 3.5-8, αριστερά) διαφέρει αρκετά από αυτή της ένωσης [34]·MeCN. Συγκεκριμένα, παρατηρείται άμβλυνση της βασικής κορυφής του φάσματος ακόμη και στους 40K η οποία γίνεται ακόμη πιο αισθητή στους 10.3K. Μάλιστα η χαρακτηριστική εξαπλή ταινία που οφείλεται σε φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης εμφανίζεται ξεκάθαρα στους 4.2 K ενώ στους 1.5K το φάσμα αποτελείται από πλήρως αναλύσιμη εξαπλή ταινία που περιέχει οξείες κορυφές. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδίδεται στην αργή χαλάρωση της μαγνήτισης της ένωσης [35]·MeCN σε θερμοκρασία υγρού ηλίου. Το φάσμα Mössbauer στους 1.5K προσομοιώθηκε (σχήμα 3.5-8, δεξιά) υποθέτωντας την ύπαρξη δύο μαγνητικών εξαπλών ταινιών σε αναλογία 1:1. Οι παράμετροι προσομοίωσης που προέκυψαν συνοψίζονται στον πίνακα 3.5-6.

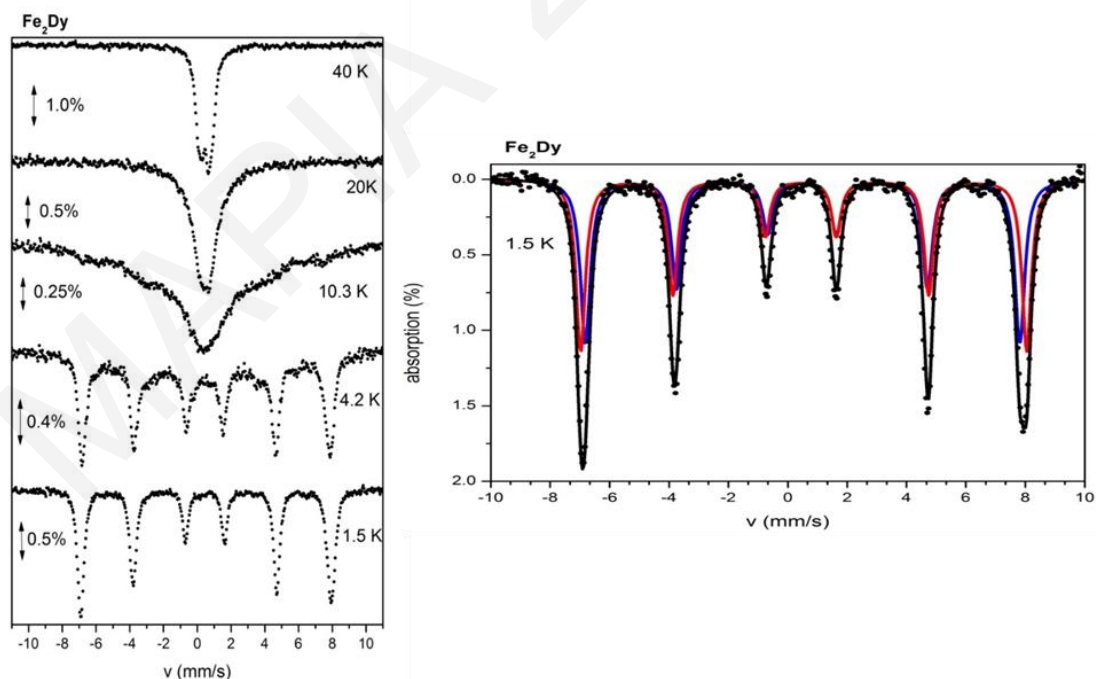
Πίνακας 3.5-6: Παράμετροι Mössbauer για την ένωση [35]·MeCN που προέκυψαν από προσομοίωση του φάσματος που λήφθηκε στους 1.5 K.

Μεταλλικό Κέντρο ^a	δ (mm/s) ^b	ΔE_Q (mm/s) ^c	Γ (mm/s) ^b	H (kG) ^c	Περιβάλλον Ένταξης στο οποίο αποδίδεται
Fe1	0.49	-0.83	0.38	465	O3N2Cl
Fe2	0.49	-0.36	0.40	455	O4N2

^aΜε βάση την κρυσταλλική δομή (βλέπε παράγραφο 3.5.1.1). ^b ± 0.01 mm/s; ^cΗ απόλυτη τιμή του ΔE_Q λήφθηκε από τα δεδομένα τις υψηλότερης θερμοκρασίας (Πίνακας 3.5-5)

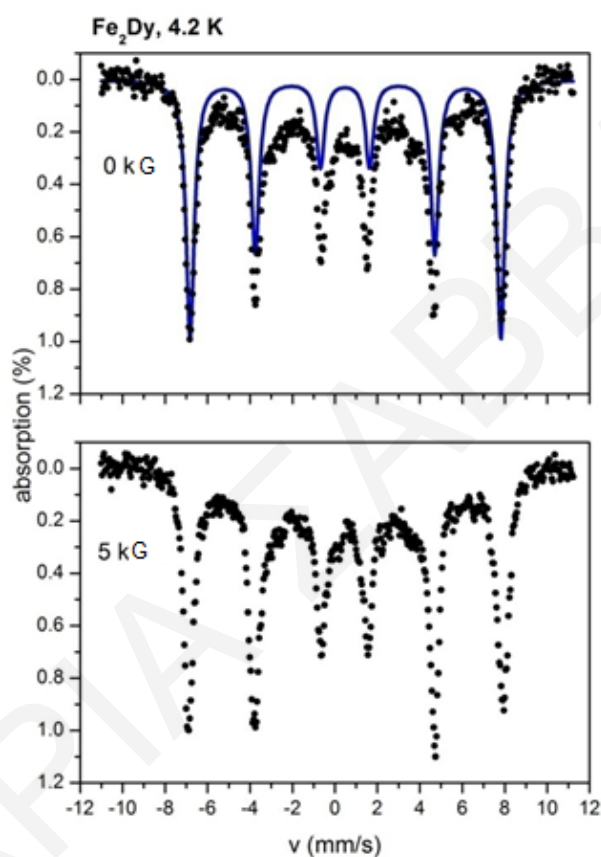
Στους 4.2K παρατηρείται η ύπαρξη της μαγνητικά σχασμένης εξαπλής κορυφής η οποία αλληλοεπικαλύπτεται με ένα ευρύ υπόβαθρο. Η ύπαρξη της εξαπλής κορυφής είναι ενδεικτική για αργή χαλάρωση της μαγνήτισης ($\tau > 10^{-7}$ sec) ενώ το ευρύ υπόβαθρο είναι ενδεικτικό για ενδιάμεσους χρόνους χαλάρωσης της μαγνήτισης ($\tau \sim 10^{-7}$ sec).

Μια προσεκτική μελέτη του φάσματος στους 4.2K απουσία μαγνητικού πεδίου φανερώνει ότι η σχάση της μαγνητικής κορυφής συμπίπτει με αυτή του ιόντος Fe2 από το φάσμα που λήφθηκε στους 1.5 K (βλέπε **πίνακα 3.5-6**). Αυτό γίνεται εμφανές καθώς το θεωρητικό φάσμα που προκύπτει χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που εξήχθησαν από το φάσμα στους 1.5 K για το μεταλλικό κέντρο Fe2 με περιβάλλον ένταξης FeO₄N₂ επικαλύπτεται πλήρως με την εξαπλή κορυφή του φάσματος στους 4.2K. Επιπρόσθετα, η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στο ~50% του συνολικού εμβαδού της κορυφής. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα δύο διαφορετικά κέντρα σιδήρου έχουν διαφορετική συμπεριφορά όσον αφορά την εμφάνιση του φαινομένου μαγνητικής χαλάρωσης και συγκεκριμένα ο Fe2 εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης στους 4.2 K ενώ δε συμβαίνει το ίδιο και με το Fe1. Παρόλα αυτά, δε συμβαίνει το ίδιο και στους 1.5 K όπου και τα δύο μεταλλικά κέντρα της ένωσης εμφανίζουν ξεκάθαρα φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



Σχήμα 3.5-8: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου (**αριστερά**) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.5 K (**δεξιά**) για την ένωση [35]·MeCN.

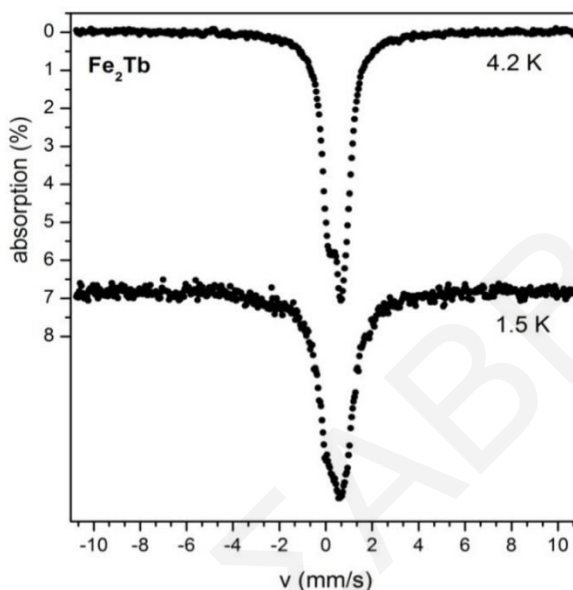
Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η εμφάνιση του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στους 4.2 K καταγράφηκε ένα φάσμα παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου έντασης 5kG το οποίο εφαρμόστηκε κάθετα στις ακτίνες-γ. Το φάσμα που λήφθηκε είναι πολύ παρόμοιο με εκείνο που καταγράφηκε απουσία εξωτερικού πεδίου (*σχήμα 3.5-9*) γεγονός που υποδηλώνει ότι η χαλάρωση της μαγνήτισης των ιόντων σιδήρου στους 4.2K δεν επηρεάζεται από το μαγνητικό πεδίο.



Σχήμα 3.5-9: Φάσματα Mössbauer από κονιοποιημένο δείγμα Fe_2Dy στους 4.2 K απουσία και παρουσία μαγνητικού πεδίου 5 kG εφαρμοζόμενο κάθετα στις ακτίνες-γ. Η μπλε συνεχής γραμμή στο φάσμα που λήφθηκε απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αντιστοιχεί σε ένα θεωρητικό φάσμα που προκύπτει από τη χρήση των πειραματικών παραμέτρων που προσδιορίστηκαν για το Fe_2 στους 1.5 K και αναφέρονται στον *πίνακα 3.5-6*.

Για την ένωση $[36] \cdot MeCN$ η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του φάσματος Mössbauer φαίνεται στο *σχήμα 3.5-10*. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας από τους 80K στους 4.2K παρατηρείται διαπλάτυνση των κορυφών ενώ στους 1.5K παρατηρείται περαιτέρω διαπλάτυνση των κορυφών αυτών. Η διαπλάτυνση των κορυφών είναι ενδεικτική φαινομένων αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης ωστόσο δεν παρατηρείται ξεκάθαρη εξαπλή κορυφή γεγονός που υποδηλώνει

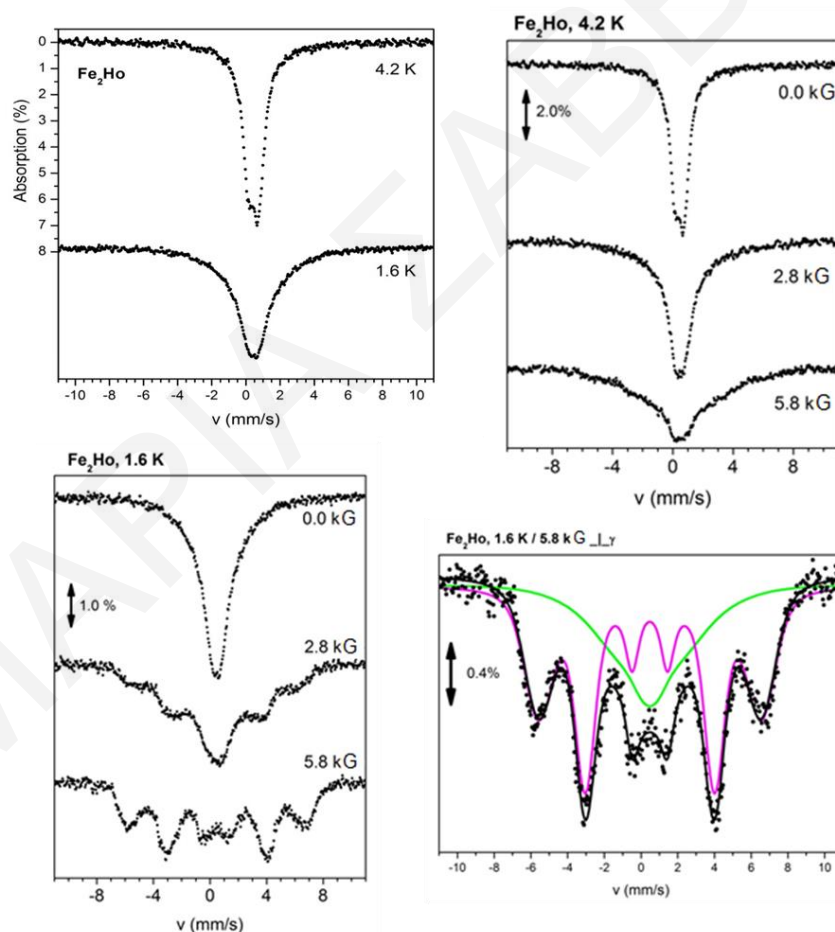
ότι ο ρυθμός χαλάρωσης (αναστροφής του σπιν) είναι συγκρίσιμος με την χρονική κλίμακα της φασματοσκοπίας Mössbauer ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (10^{-7} sec). Συνεπώς με βάση τη φασματοσκοπία Mössbauer δεν είναι δυνατή η διαπίστωση φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για την ένωση [36]·MeCN.



Σχήμα 3.5-10: Φάσμα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία μαγνητικού πεδίου για την ένωση [36]·MeCN.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο φάσμα Mossbauer της ένωσης [37]·MeCN σε χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται στο **σχήμα 3.5-11 (πάνω αριστερά)**. Το φάσμα Mössbauer της ένωσης [37]·MeCN εμφανίζει διαπλάτυνση στην κορυφή του στις χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός που υποδεικνύει την εμφάνιση του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Παρόλα αυτά, ακόμη και στους 1.6K ο ρυθμός χαλάρωσης είναι σχετικά γρήγορος για τη κλίμακα χρόνων της φασματοσκοπίας Mossbauer ($\sim 10^{-7}$ sec). Έτσι δεδομένου ότι τα φαινόμενα αργής χαλάρωσης επηρεάζονται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο λήφθηκαν φάσματα Mossbauer παρουσία ασθενούς μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται κάθετα στις ακτίνες-γ στους 4.2 (**σχήμα 3.5-11, πάνω δεξιά**) και 1.6K (**σχήμα 3.5-11, κάτω αριστερά**). Παρατηρήθηκε η αισθητή διαπλάτυνση της κορυφής του φάσματος παρουσία μαγνητικού πεδίου. Εντούτοις η μαγνητικά σχασμένη εξαπλή ταινία παρατηρείται μόνο στα φάσματα που λήφθηκαν στους 1.6 K και μάλιστα η κορυφή αυτή διακρίνεται καλύτερα παρουσία του ισχυρότερου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου που χρησιμοποιήθηκε. Στο διάγραμμα του **σχήματος 3.5-11, κάτω δεξιά** παρουσιάζεται η προσομοίωση για το φάσμα στους 1.6 K και 5.8 kG. Η αποσυνέλιξη του φάσματος

πραγματοποιήθηκε υποθέτοντας την ύπαρξη δύο ανεξάρτητων ιόντων Fe. Το ένα από αυτά (το προσομοιωμένο φάσμα του αναπαρίσταται από τη ροζ συνεχή γραμμή στο **σχήμα 3.5-11, κάτω δεξιά** εμφανίζει μία εξαπλή ταινία που χαρακτηρίζεται από ένα εσωτερικό πεδίο 379 kG με ισομερική μετατόπισή ίση με 0.48 mm/s και αντιστοιχεί στο 69% του συνολικού εμβαδού του φάσματος. Το υπόλοιπο φάσμα (πράσινη γραμμή) αποτελείται από μία ευρεία κορυφή. Αν και παρατηρείται η εξαπλή ταινία η οποία είναι ενδεικτική για την αύξηση του χρόνου χαλάρωσης στο φάσμα παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου 5.8 kG σε σχέση με τα φάσματα που λήφθηκαν απουσία μαγνητικού πεδίου οι κορυφές της παραμένουν αρκετά ευρείες γεγονός που υποδηλώνει ότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι αρκετά μικρός κι έτσι δεν θεωρείται, με βάση τη φασματοσκοπία Mössbauer, ότι η ένωση εμφανίζει φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.



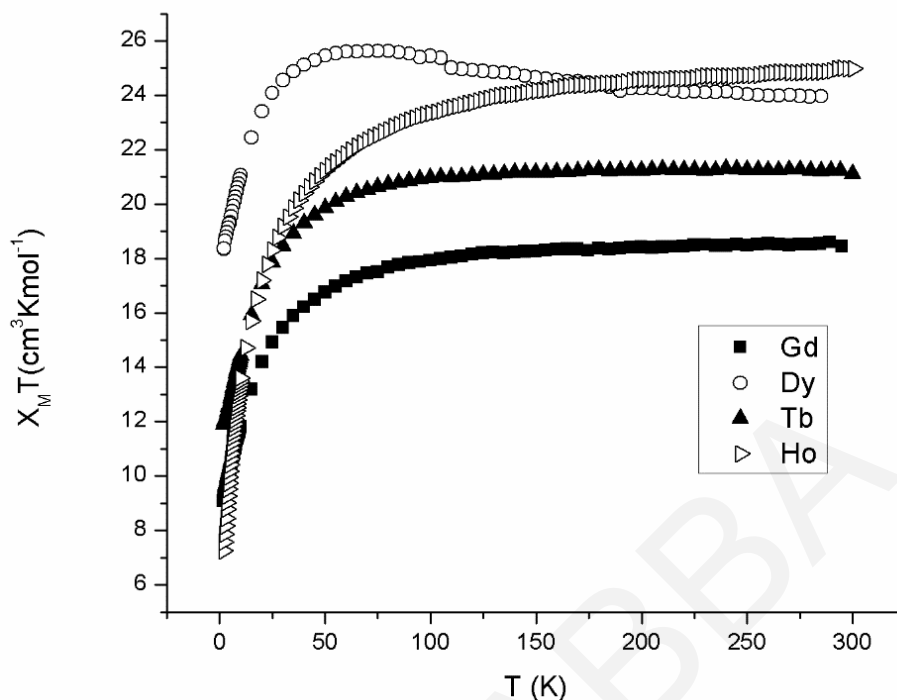
Σχήμα 3.5-11: Φάσματα Mössbauer στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, απουσία (πάνω αριστερά), ή παρουσία μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται κάθετα στις ακτίνες-γ στους 4.2 K (πάνω δεξιά) και 1.6 K (κάτω αριστερά) και προσομοίωση του φάσματος στους 1.6 K (κάτω δεξιά) για την ένωση [37]·MeCN.

Συνοψίζοντας, οι μελέτες Mössbauer σε υψηλές θερμοκρασίες για τις ενώσεις [34]·MeCN-[37]·MeCN φανερώουν την ύπαρξη δύο οκταεδρικών κέντρων Fe^{III} με διαφορετικό περιβάλλον ένταξης σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή των ενώσεων. Οι μελέτες σε χαμηλές θερμοκρασίες για την ένωση [35]·MeCN είναι ενδεικτικές της εμφάνισης φαινομένων αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης καθώς υπάρχουν στα φάσματά Mössbauer σε χαμηλές θερμοκρασίες οι χαρακτηριστικές εξαπλές ταινίες οι οποίες μάλιστα έχουν οξείες κορυφές. Αντίθετα, στις υπόλοιπες ενώσεις παρότι σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται κάποια διαπλάτυνση των κορυφών στα φάσματα Mössbauer και σε κάποιες περιπτώσεις και η χαρακτηριστική εξαπλή ταινία (πχ στο Fe₂Gd) εντούτοις ο χρόνος χαλάρωσης είναι αρκετά υψηλός για την κλίμακα χρόνου της μεθόδου και συνεπώς δεν προκύπτουν σε αυτές τις περιπτώσεις ξεκάθαρες ενδείξεις για εμφάνιση του φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

3.5.1.6 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων των ενώσεων [34]·MeCN-[37]·MeCN

Σε κονιοποιημένο μικροκρυσταλλικό δείγμα των ενώσεων [34]·MeCN - [37]·MeCN πραγματοποιήθηκαν DC μελέτες παρουσία μαγνητικού πεδίου 0.1T στην περιοχή θερμοκρασιών 5 – 300 K.

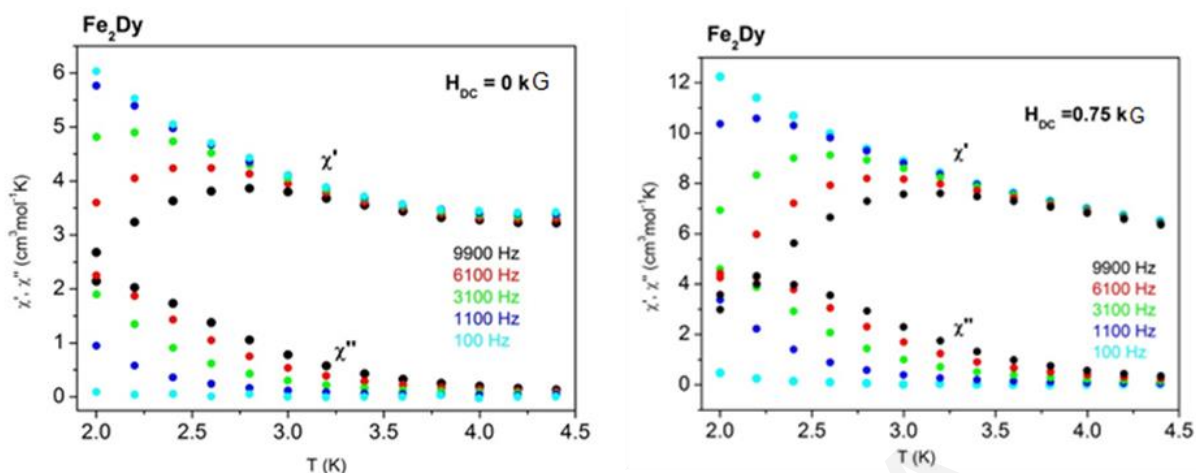
Τα δεδομένα των DC μελετών για τις ενώσεις [34]·MeCN - [37]·MeCN αναπαρίστανται ως γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας (χ_{MT} vs T) στα διαγράμματα του *σχήματος 3.5-12*. Η τιμή του χ_{MT} στους 300 K είναι 18.44, 23.96, 21.10 και 24.98 cm³ mol⁻¹ K για τις ενώσεις [34]·MeCN - [37]·MeCN, αντίστοιχα. Για τις ενώσεις [34] και [36] η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους 60K (17.15 και 20.26 cm³ mol⁻¹ K) και μειώνεται απότομα σε 9.08 και 11.89 cm³ mol⁻¹ K στους 2 K, αντίστοιχα. Για την ένωση [37] η τιμή του γινομένου χ_{MT} μειώνεται συνεχώς σε 7.25 cm³ mol⁻¹ K στους 2 K ενώ για την ένωση [35] παρουσιάζει μια αύξηση σε 25.62 cm³ mol⁻¹ K στους 75 K και στη συνέχεια μειώνεται απότομα σε 18.36 cm³ mol⁻¹ K στους 2 K. Οι τιμές του γινομένου χ_{MT} στους 300 K είναι ελαφρώς υψηλότερες από τις αναμενόμενες τιμές για 2 Fe^{III} (S=5/2) και 1 Ln^{III} (Gd^{III}: ⁸S_{7/2}, S=7/2, L=0·Dy^{III}: ⁶H_{15/2}, S= 5/2, L= 5, g_J= 4/3· Tb^{III}: ⁷F₆, S= 3, L= 3, g_J= 3/2· Ho^{III}: ⁵I₈, S= 2, L= 5, g_J= 5/4) που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους που είναι 16,62, 22.95, 20.60 και 22.84 cm³ mol⁻¹ K, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.5-12: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τις ενώσεις $[34] \cdot 4H_2O$ (■), $[35] \cdot 4H_2O$ (○), $[36] \cdot 4H_2O$ (▲) και $[37] \cdot 4H_2O$ (Δ) υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Για τις ενώσεις $[35] \cdot MeCN$ και $[37] \cdot MeCN$ πραγματοποιήθηκαν μελέτες AC μαγνητικής επιδεκτικότητας απουσία ή παρουσία εφαρμοζόμενου πεδίου μέχρι 5 kG και σε εύρος συχνοτήτων 100 - 9900 Hz. Για την ανάλογη ένωση $[37] \cdot MeCN$ διαπιστώνεται ότι σε καμία περίπτωση δεν υπάρχουν εκτός φάσης σήματα ως την ελάχιστη θερμοκρασία της μαγνητικής μελέτης και ως εκ τούτου δεν εμφανίζει φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης ως τη θερμοκρασία που έγινε η μέτρηση. Αντίθετα, στην περίπτωση της ένωσης $[35] \cdot MeCN$ τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι ενδεικτικά της εμφάνισης φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες ~ 4.0 K παρατηρείται ελάττωση στην τιμή του $\chi'_M T$, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η ελάττωση στο «εντός φάσης» σήμα συνοδεύεται από μία ταυτόχρονη αύξηση στην τιμή του χ''_M στις ίδιες θερμοκρασίες (Σχήμα 3.5-13).



Σχήμα 3.5.-13: Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων χ'_{MT} (πάνω) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M , (κάτω) συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[35] \cdot \text{MeCN}$ παρουσία (αριστερά) ή απουσία μαγνητικού πεδίου (δεξιά) στις υποδεικνυόμενες συχνότητες.

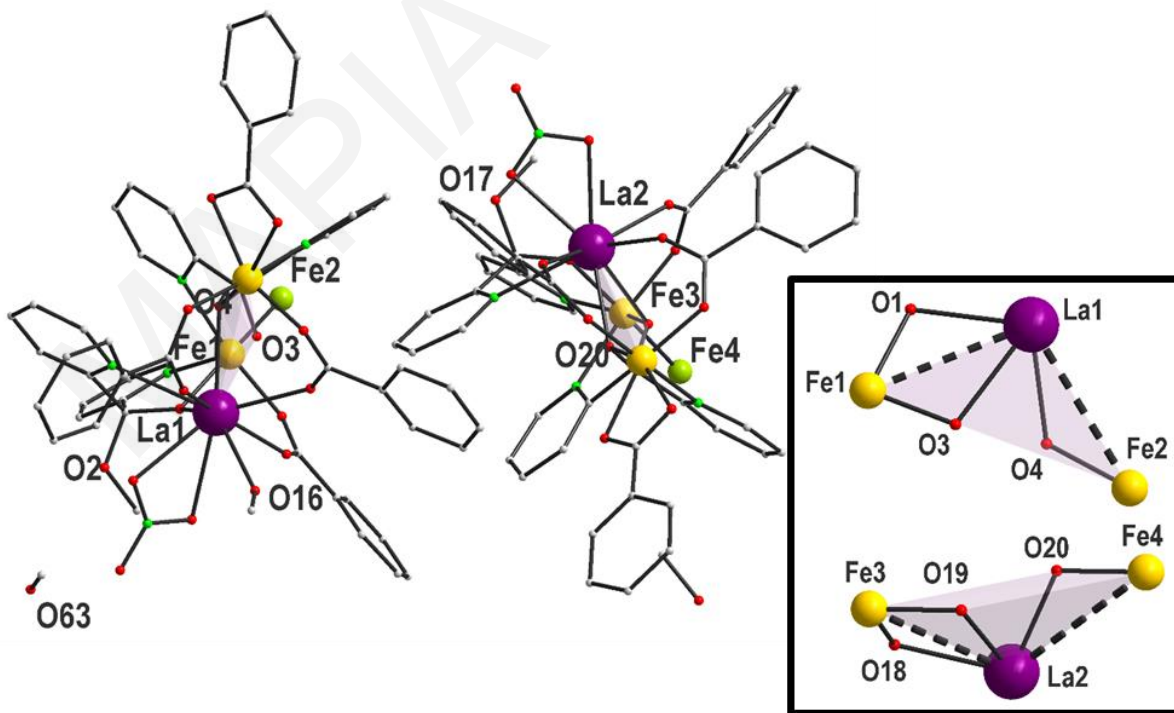
3.5.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων $[38] \cdot 2\text{MeOH}$ - $[39] \cdot \text{MeCN}$

Με σκοπό να μελετηθούν εκτενέστερα οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Fe, έγινε προσπάθεια απομόνωσης των ανάλογων δομών των ενώσεων $[34] \cdot \text{MeCN}$ - $[37] \cdot \text{MeCN}$ με διαμαγνητικά ιόντα σπάνιων γαιών όπως το La^{III} και το Y^{III} . Έτσι, από την αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε $\text{La}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ως πηγή λανθανιδικού ιόντος στο μίγμα αντίδρασης απομονώθηκε ένα νέο $[\text{Fe}_2\text{Ln}]$ ανάλογο (ένωση $[38] \cdot 2\text{MeOH}$) με τον ίδιο δομικό πυρήνα με αυτό των ενώσεων $[34] \cdot \text{MeCN}$ - $[37] \cdot \text{MeCN}$ αλλά με διαφορετική περιφερειακή υποκατάσταση. Επίσης, η χρήση $\text{Y}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ στο μίγμα αντίδρασης οδήγησε στην απομόνωση μίας Fe_4Y_2 ένωσης (ένωση $[39] \cdot \text{MeCN}$) η οποία αποτελείται από δύο γεφυρωμένες $[\text{Fe}_2\text{Y}]$ υπομονάδες καθεμία από τις οποίες εμφανίζει ανάλογο δομικό πυρήνα με αυτό των ενώσεων $[34] \cdot \text{MeCN}$ - $[37] \cdot \text{MeCN}$.

3.5.2.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[38] \cdot 2\text{MeOH}$

Το ανάλογο αυτό αποτελείται από 2 ανεξάρτητες τριπυρηνικές ενώσεις που κρυσταλλώνουν σε αναλογία 1:1 στην κυψελίδα με μοριακό τύπο $\{[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}(\text{MeOH})][\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)\text{O}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}]\} \cdot 2\text{MeOH}$ $[38] \cdot 2\text{MeOH}$. Η βασική διαφορά μεταξύ των δύο τριπυρηνικών πλειάδων εντοπίζεται στην ύπαρξη ενός τερματικού μορίου MeOH ενταγμένου

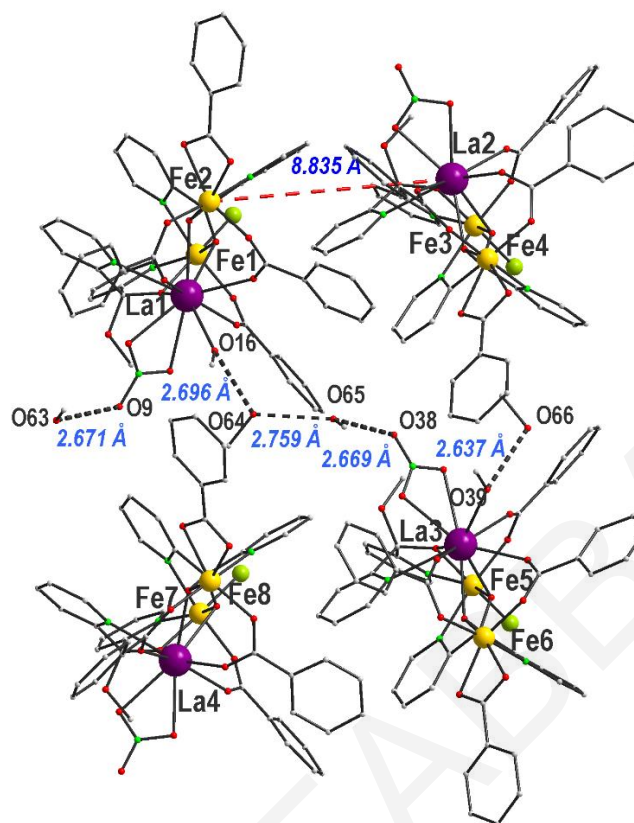
με το ιόν La^{III} στη μία από αυτές που έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση του αριθμού/γεωμετρίας ένταξης του συγκεκριμένου ιόντος στις δύο αυτές υπομονάδες. Η κάθε τριπυρηνική υπομονάδα εμφανίζει ανάλογη δομή με την τριπυρηνική ένωση που συζητήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο (ενώσεις $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$) με την υπομονάδα που δεν έχει το επιπλέον μόριο MeOH να είναι περισσότερο σχετιζόμενη με τη δομή των $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$. Για το λόγο αυτό η δομή της $[\mathbf{38}] \cdot 2\text{MeOH}$ δε θα συζητηθεί αναλυτικά αλλά θα περιγραφούν οι διαφορές της υπομονάδας που δεν περιέχει ενταγμένη MeOH με την τριπυρηνική πλειάδα των $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$. Η βασική διαφορά μεταξύ της υπομονάδας $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}]$ της $[\mathbf{38}] \cdot 2\text{MeOH}$ με τις πλειάδες των $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$ εντοπίζεται στην ύπαρξη ενός χηλικώς ενταγμένου υποκαταστάτη PhCO_2^- που συμπληρώνει τη σφαίρα ένταξης του Fe_2 αντί μία χηλικώς ενταγμένης (μέσω του πυριδινικού N και της RO^- ομάδας) $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ στην $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$. Επιπλέον, στο πλέγμα της $[\mathbf{38}] \cdot 2\text{MeOH}$ υπάρχουν δυο μόρια MeOH ενώ σε αυτό των $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$ υπάρχει ένα μόριο MeCN . Μάλιστα, αυτές οι μικρές τροποποιήσεις στην $[\mathbf{38}] \cdot 2\text{MeOH}$ σε σχέση με τις ενώσεις $[\mathbf{34}] \cdot \text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}] \cdot \text{MeCN}$ οδήγησαν και σε μικρή διαφοροποίηση των γωνιών Fe-Ln-Fe καθώς η μέση γωνία στην πρώτη είναι $\sim 99^\circ$ (σχήμα 3.5-14) ενώ στη δεύτερη $\sim 103^\circ$.



Σχήμα 3.5-14: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (κάτω δεξιά) της ένωσης $[\mathbf{38}] \cdot 2\text{MeOH}$.

Τα ιόντα Fe βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και παρουσιάζουν οκταεδρική γεωμετρία. Το ιόν La1 στην ένωση είναι δεκαενταγμένο με γεωμετρία ένταξης σφηνοκορώνας ενώ το ιόν La2 είναι εννεαενταγμένο με γεωμετρία ένταξης τριεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος όπως προσδιορίστηκαν από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλικών ιόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα La και O της ένωσης φαίνονται στους **πίνακες 3.5-7** και **3.5-8**), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.5-9**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.

Μια προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα μόρια πακετάρονται στο χώρο φανερώνει τον σχηματισμό αντιπαράλληλων αλυσίδων κατά μήκος του άξονα c (**σχήμα 3.5-15**). Η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων των γειτονικών πλειάδων είναι 8.835 Å μεταξύ Fe₂⋯La₂ γειτονικών [Fe₂La] πλειάδων. Δεν αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου που να συνδέουν απευθείας τις γειτονικές πλειάδες αλλά υπάρχουν ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί που εμπλέκονται άτομα O της ενταγμένης και των πλεγματικών μορίων MeOH και του χηλικώς ενταγμένου NO₃⁻ ιόντος όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.5-15**. Μάλιστα, οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται μόνο μεταξύ των τριπυρηνικών πλειάδων που έχουν το τερματικώς ενταγμένο μόριο MeOH.



Σχήμα 3.5-15: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [38]·2MeOH με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία πακεταρίσματος παράλληλη ως προς το *c* άξονα.

Πίνακας 3.5-7: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [38]·2MeOH

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.367	<u>3.050</u>
Fe2	2.560	<u>3.030</u>
Fe3	2.376	<u>3.077</u>
Fe4	2.572	<u>3.044</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.5-8: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [38]·2MeOH

	BVS		BVS
O1	1.787585	O17	1.812880832
O2	1.693795	O18	1.849764344
O3	1.762743	O19	1.811687391

O4	1.726961	O20	1.759316159
O16	1		

Πίνακας 3.5-9: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [38]·2MeOH

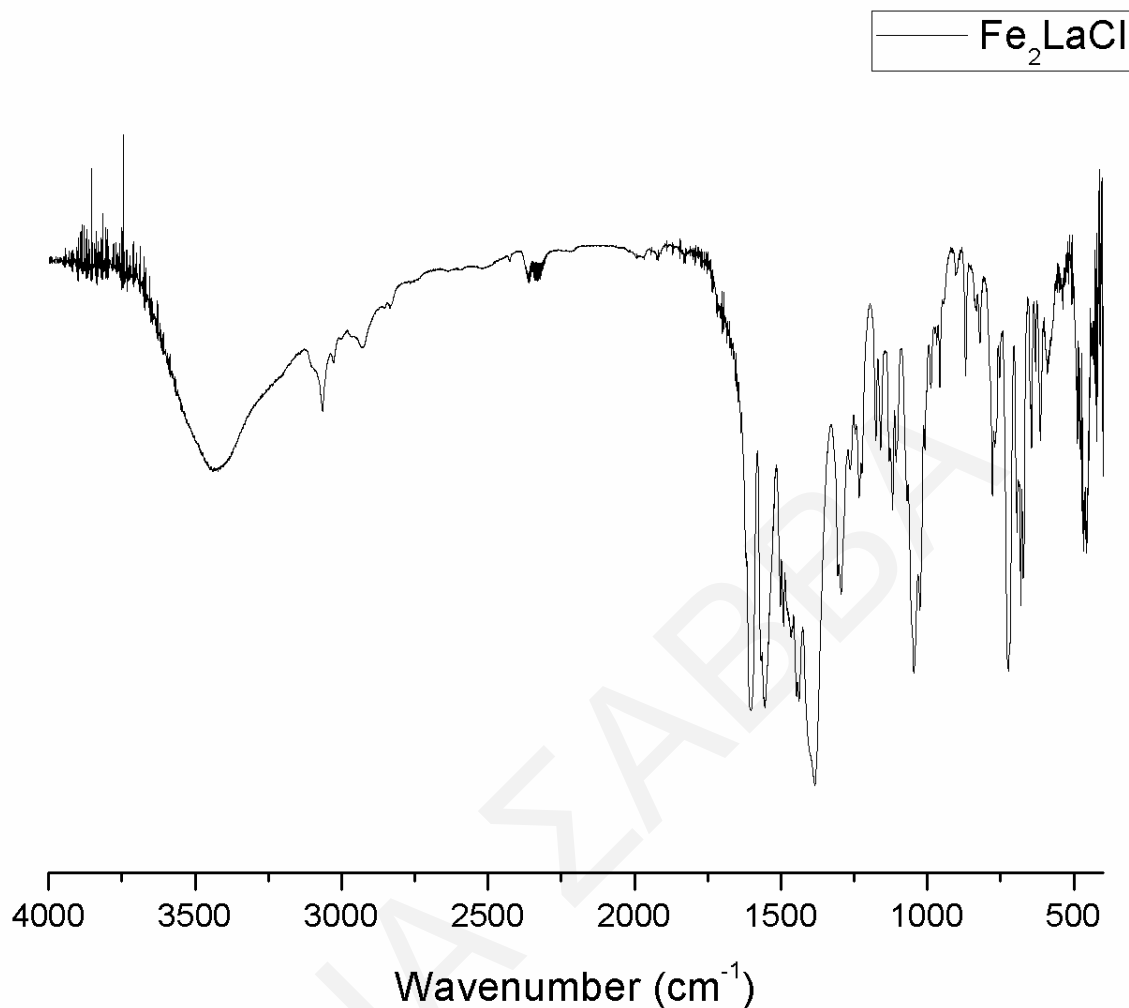
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [38]·2MeOH</i>			
N(1)-Fe(1)	2.151(8)	O(20)-Fe(4)	1.930(7)
N(3)-Fe(1)	2.194(8)	O(21)-Fe(4)	2.062(8)
O(1)-Fe(1)	1.991(6)	O(22)-Fe(4)	2.099(8)
O(3)-Fe(1)	1.926(6)	O(26)-Fe(4)	1.994(7)
O(13)-Fe(1)	1.979(6)	O(31)-Fe(4)	1.957(8)
Cl(1)-Fe(1)	2.320(3)	N(8)-Fe(4)	2.139(9)
N(4)-Fe(2)	2.154(9)	N(2)-La(1)	2.829(9)
O(4)-Fe(2)	1.926(7)	O(1)-La(1)	2.535(6)
O(5)-Fe(2)	2.132(8)	O(3)-La(1)	2.567(7)
O(6)-Fe(2)	2.098(8)	O(4)-La(1)	2.602(6)
O(11)-Fe(2)	1.930(8)	O(7)-La(1)	2.718(10)
O(14)-Fe(2)	1.976(7)	O(8)-La(1)	2.650(9)
N(7)-Fe(3)	2.190(9)	O(10)-La(1)	2.560(7)
N(9)-Fe(3)	2.201(8)	O(12)-La(1)	2.507(7)
O(18)-Fe(3)	1.971(7)	O(15)-La(1)	2.480(7)
O(19)-Fe(3)	1.920(6)	O(16)-La(1)	2.576(8)
O(23)-Fe(3)	1.975(6)	O(20)-La(2)	2.549(6)
Cl(2)-Fe(3)	2.302(3)	O(24)-La(2)	2.549(7)
N(6)-La(2)	2.746(8)	O(25)-La(2)	2.399(7)
O(18)-La(2)	2.444(6)	O(27)-La(2)	2.609(9)
O(19)-La(2)	2.615(6)	O(28)-La(2)	2.573(10)
		O(30)-La(2)	2.442(7)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [38]·2MeOH</i>			
Fe(1)-O(1)-La(1)	103.6(2)	Fe(5)-O(33)-La(3)	104.3(3)
Fe(1)-O(3)-La(1)	104.4(3)	Fe(5)-O(34)-La(3)	104.6(3)
Fe(2)-O(4)-La(1)	119.9(3)	Fe(6)-O(35)-La(3)	120.2(3)
Fe(3)-O(18)-La(2)	106.1(3)	Fe(7)-O(49)-La(4)	106.0(3)
Fe(3)-O(19)-La(2)	101.6(2)	Fe(7)-O(50)-La(4)	101.3(3)
Fe(4)-O(20)-La(2)	119.4(3)	Fe(8)-O(51)-La(4)	119.4(3)

3.5.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [38] 2MeOH με φασματοσκοπία υπεράυρου

Πίνακας 3.5-10: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [38]·2MeOH

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[38] 2MeOH
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3200-3600
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2750-3050
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}},$ $\nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1300-1610
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1384
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1030 - 1070
$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		600-680
$\nu(\text{La}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		460-510

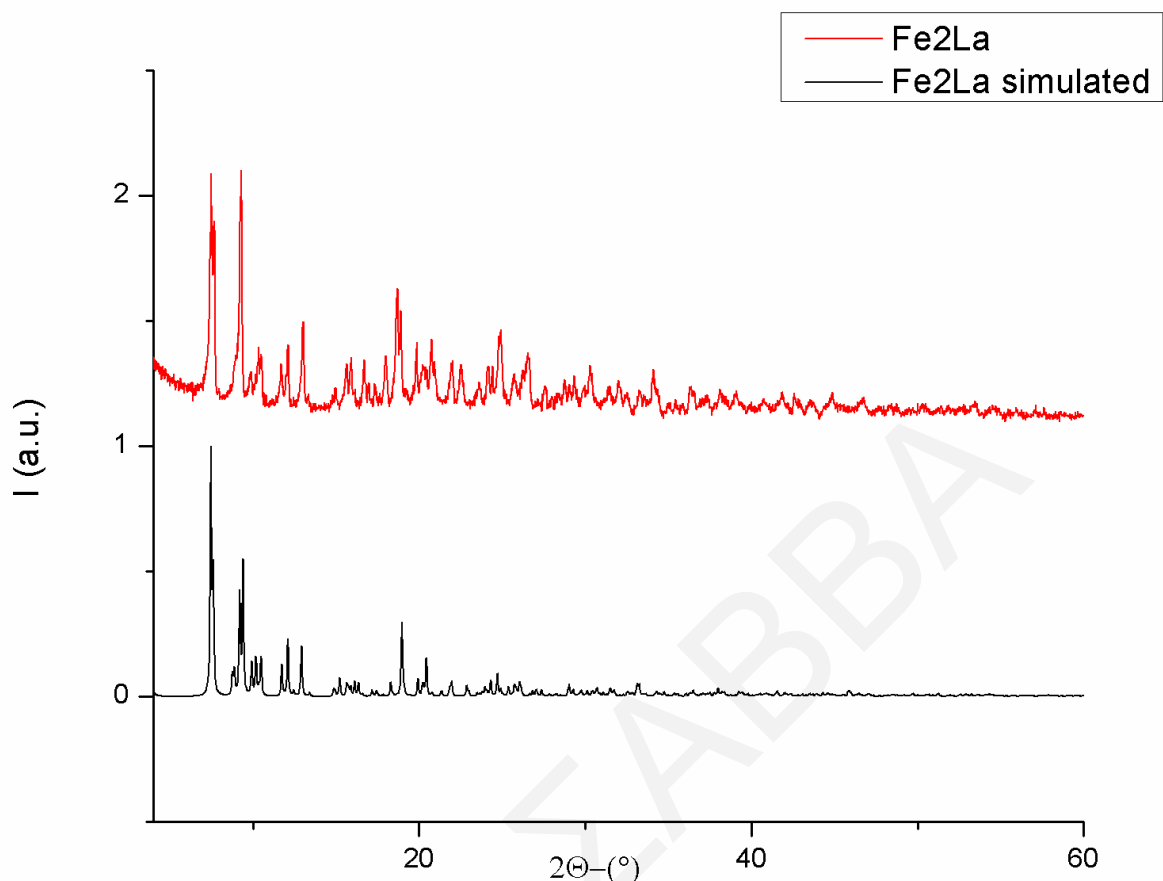
Το φάσμα υπερέθρου της ένωσης [38] 2MeOH φαίνεται στο *σχήμα 3.5-16*. Η ευρεία και ισχυρή έντασης κορυφή στους 3200-3600 cm^{-1} αποδίδεται στην δόνηση των δεσμών O-H των πλεγματικών και ενταγμένων μορίων MeOH και μορίων νερού που πιθανό να υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης. Οι χαμηλής έντασης κορυφές στην περιοχή 2750-3050 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$, PhCO_2^- και των ενταγμένων / πλεγματικών μορίων MeOH. Στην περιοχή 1300-1610 cm^{-1} υπάρχει πλήθος κορυφών οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις αλληλοεπικαλύπτονται μεταξύ τους και για το λόγο αυτό είναι πολύ δύσκολο να γίνει η ακριβής απόδοσή του. Αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι στην περιοχή αυτή αναμένεται η εμφάνιση κορυφών λόγω δονήσεων των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων των παραγώγων της $(\text{py})_2\text{CO}$ και του PhCO_2^- , ενώ στην περιοχή αυτή εμφανίζονται και η συμμετρική και αντισυμμετρική δονήσεις των CO_2^- των PhCO_2^- υποκαταστατών. Στην ίδια περιοχή αναμένεται και η κορυφή λόγω του ενταγμένου NO_3^- ιόντος η οποία συνήθως εμφανίζεται στους ~ 1380 cm^{-1} (στο φάσμα υπάρχει μία έντονη ταινία στους 1384 cm^{-1}). Η ισχυρή έντασης ταινία στους 1030 - 1070 cm^{-1} αποδίδεται στους C-O δεσμούς των ενταγμένων παραγώγων της $(\text{py})_2\text{CO}$. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές 600-680 cm^{-1} και 460-510 cm^{-1} αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ και $\text{La}^{\text{III}}-\text{O}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.5-16: Φάσμα υπέρυθρου της ένωσης[38] 2MeOH .

3.5.2.3 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [38]· 2MeOH

Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.3-17* διαπιστώνεται ότι, η ένωση [38], διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στο περιθλασίγραμμα γεγονός που είναι ενδεικτικό δείγματος υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, το περιθλασίγραμμα της ένωσης σχεδόν ταυτίζεται με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή της [38]· 2MeOH γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής. Επιπρόσθετα, υποδεικνύει και ότι το συνολικό δείγμα είναι υψηλής καθαρότητας καθώς στο πειραματικό περιθλασίγραμμα δεν υπάρχουν άλλες, πέρα από τις αναμενόμενες κορυφές.



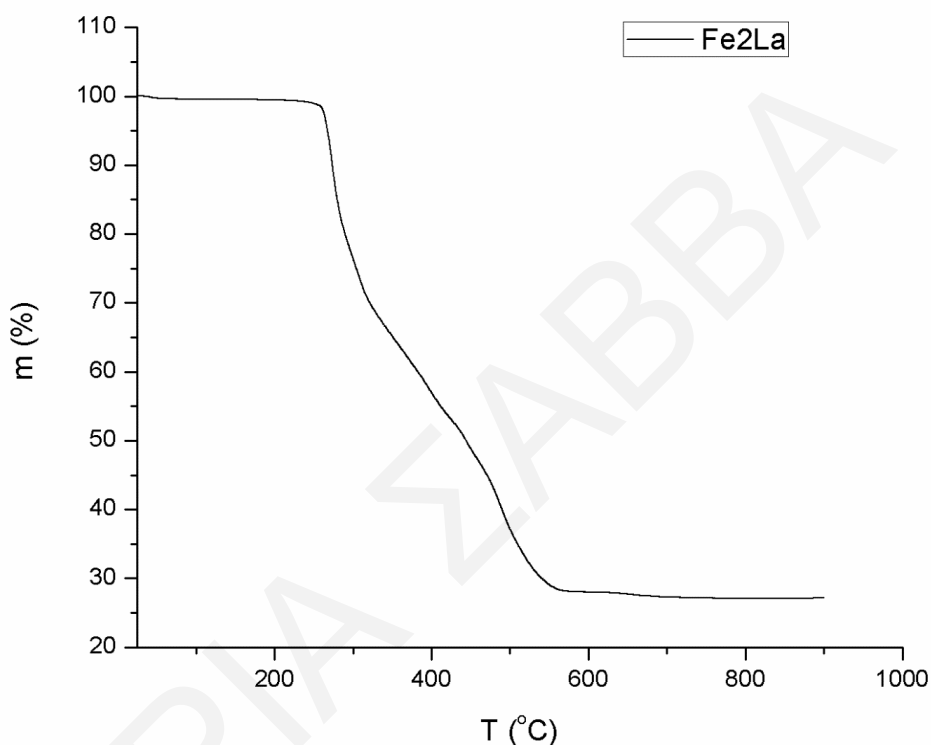
Σχήμα 3.5-17: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση [38] 2MeOH.

3.5.2.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [38] 2MeOH

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε για την ένωση [38] 2MeOH ούτως ώστε να διαπιστωθεί η θερμική της σταθερότητα και να ταυτοποιηθεί ο ακριβής αριθμός των διαλυτών πλέγματος που πιθανώς να υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση [38] 2MeOH φαίνεται στο **σχήμα 3.5-18**.

Η ένωση μέχρι τους 225°C σταθεροποιείται και διατηρεί την αρχική της μάζα ενώ ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία, ως τους ~ 580 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, οι απώλειες μάζας ξεκινούν από τους ~ 225 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 580 °C και αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης των οποίων

η μάζα υπολογίζεται στο 75% της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί καύση των οργανικών υποκαταστατών 73.90 %). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξειδία του Fe και La ($(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2 + \text{La}_2\text{O}_3$) που αντιστοιχεί στο ~ 25 % της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 26.10 % της αρχικής μάζας της ένωσης).



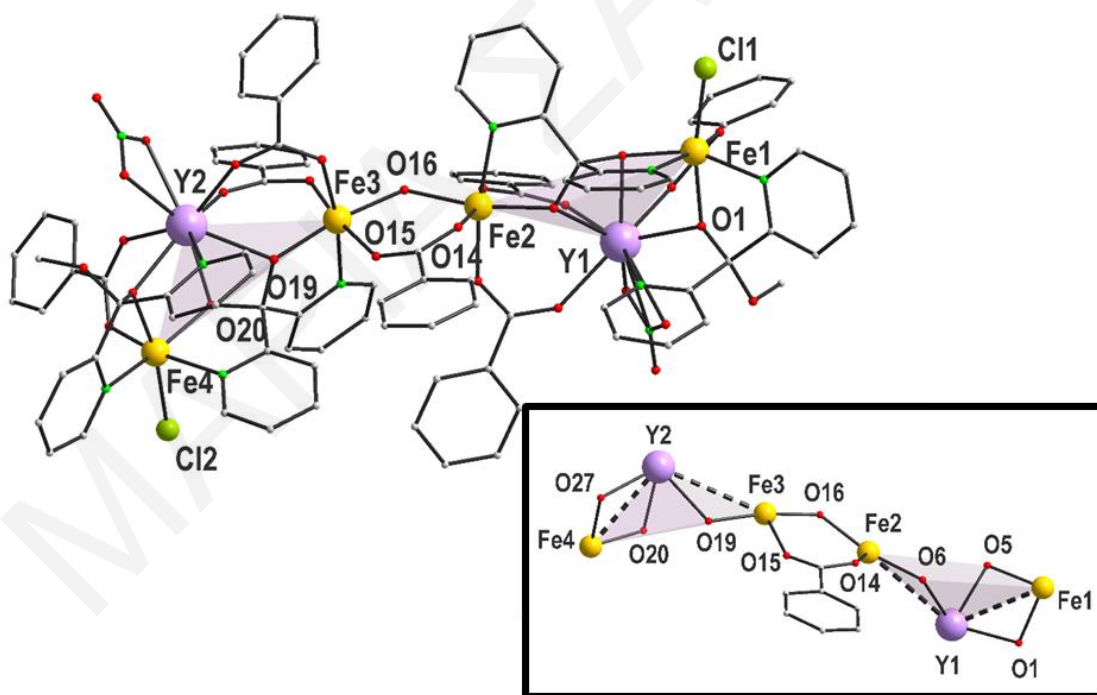
Σχήμα 3.5-18: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [38]·2MeOH.

3.5.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [39]·MeCN

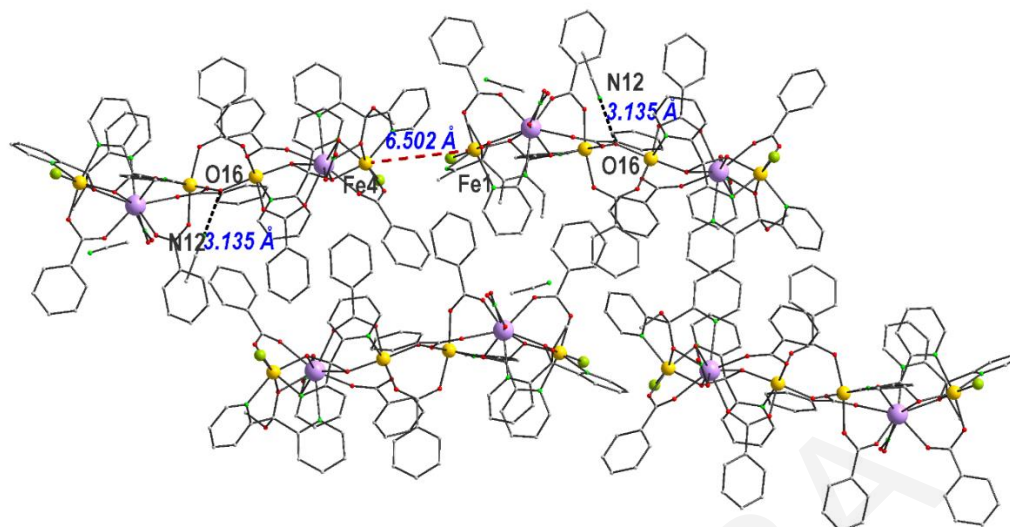
3.5.3.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης [39]·MeCN

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [39]·MeCN φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα πλειάδα με μοριακό τύπο $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Y}_2(\text{OH})(\text{PhCO}_2)_7((\text{py})_2\text{CO}_2)_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot \text{MeCN}$. Η ένωση [39]·MeCN, κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P 2_1/n$ και αποτελείται από δύο τριπυρηνικές μονάδες Fe-Gd-Fe οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω μίας μονοατομικής (OH^-) και μίας τριατομικής (PhCO_2^-) γεφυρών. Πιο συγκεκριμένα, ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης σχηματίζει δύο τρίγωνα στις κορυφές των οποίων βρίσκονται τα έξι μεταλλικά κέντρα.

Οι δύο μικρότερες πλευρές του κάθε τριγώνου ορίζονται από ένα ιόν Fe^{III} κι ένα Y^{III} με αποστάσεις $\text{Fe1}\cdots\text{Y1}$ 3.403(1), $\text{Fe2}\cdots\text{Y1}$ 3.870(1), $\text{Fe2}\cdots\text{Y2}$ 3.381(1) και $\text{Fe3}\cdots\text{Y2}$ 3.877(1) Å ενώ η μεγαλύτερη πλευρά του κάθε σκαλινού τριγώνου ορίζεται από δύο ιόντα Fe^{III} με αποστάσεις $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ 5.757(1) και $\text{Fe3}\cdots\text{Fe4}$ 5.770(1) Å. Οι γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι $105.10(1)^\circ$ για τα ιόντα $\text{Fe1}-\text{Y1}-\text{Fe2}$ και $104.47(1)^\circ$ μεταξύ των ιόντων $\text{Fe3}-\text{Y2}-\text{Fe4}$ όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.5-19, δεξιά**. Η ένωση $[\mathbf{39}]\cdot\text{MeCN}$ παρουσιάζει παρόμοια υποκατάσταση με τις $[\mathbf{34}]\cdot\text{MeCN}$ - $[\mathbf{37}]\cdot\text{MeCN}$ με τη βασικότερη διαφορά να εντοπίζεται στην μονοανιονική χηλική $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ η οποία συμπλήρωνε τη σφαίρα ένταξης του Fe2 στην ένωση $[\mathbf{34}]\cdot\text{MeCN}$ η οποία αντικαταστάθηκε από ένα $\mu\text{-OH}^-$ και ένα γεφυρωτικό *syn, syn* - $\eta^1: \eta^1: \mu$ PhCO_2^- ιόν στην $[\mathbf{39}]\cdot\text{MeCN}$ επιτυγχάνοντας έτσι το διμερισμό της. Η οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] στα άτομα Fe και O (**πίνακες 3.5-11** και **3.5-12**), προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμών (**πίνακας 3.5-13**), και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.



Σχήμα 3.5-19: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας, (κάτω δεξιά) της ένωσης $[\mathbf{39}]\cdot\text{MeCN}$.



Σχήμα 3.5-20: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [39]·MeCN με έμφαση στους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία πακεταρίσματος παράλληλη ως προς το *b* άξονα.

Πίνακας 3.5-11: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [39]·MeCN

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.281	<u>2.978</u>
Fe2	2.584	<u>3.059</u>
Fe3	2.588	<u>3.065</u>
Fe4	2.294	<u>2.967</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.5-12: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [39]·MeCN

	BVS		BVS
O1	1.841044	O26	1.839129
O5	1.817973	O27	1.894033
O6	1.797473		

Πίνακας 3.5-13: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [39]·MeCN

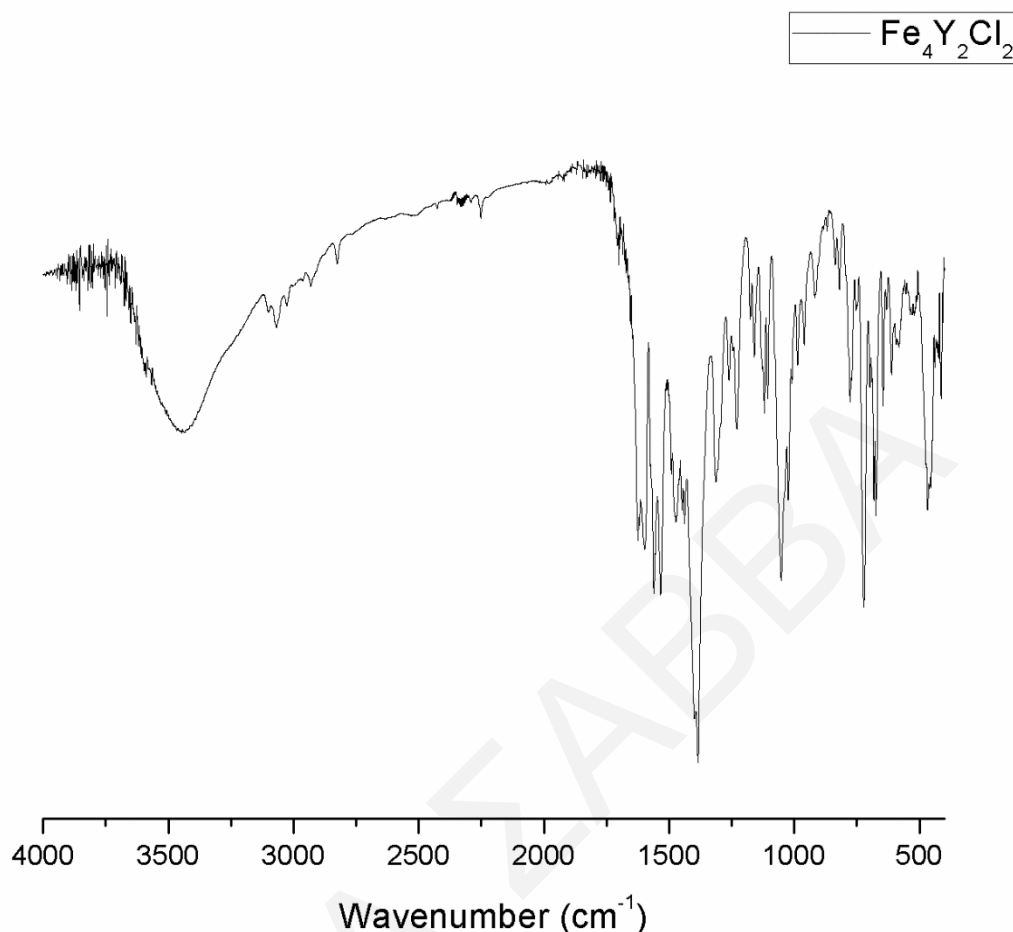
Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [39]·MeCN			
N(1)-Fe(1)	2.173(4)	N(6)-Fe(3)	2.174(5)
N(4)-Fe(1)	2.193(4)	O(15)-Fe(3)	2.039(4)
O(1)-Fe(1)	2.029(4)	O(16)-Fe(3)	1.951(4)

O(3)-Fe(1)	1.979(3)	O(17)-Fe(3)	2.018(4)
O(5)-Fe(1)	1.960(3)	O(19)-Fe(3)	1.966(4)
Cl(1)-Fe(1)	2.2808(15)	O(28)-Fe(3)	2.008(4)
N(5)-Fe(2)	2.157(4)	N(7)-Fe(4)	2.196(5)
O(6)-Fe(2)	1.976(3)	N(9)-Fe(4)	2.153(5)
O(11)-Fe(2)	1.964(4)	O(20)-Fe(4)	1.962(4)
O(13)-Fe(2)	2.047(4)	O(25)-Fe(4)	1.968(4)
O(14)-Fe(2)	2.029(4)	O(27)-Fe(4)	2.022(4)
O(16)-Fe(2)	1.982(4)	Cl(2)-Fe(4)	2.3150(17)
N(2)-Y(1)	2.637(4)	N(8)-Y(2)	2.677(5)
N(3)-Y(1)	2.874(5)	N(10)-Y(2)	2.891(6)
O(1)-Y(1)	2.332(4)	O(18)-Y(2)	2.310(4)
O(4)-Y(1)	2.383(3)	O(19)-Y(2)	2.399(4)
O(5)-Y(1)	2.415(3)	O(20)-Y(2)	2.369(4)
O(6)-Y(1)	2.386(3)	O(21)-Y(2)	2.469(5)
O(7)-Y(1)	2.456(4)	O(22)-Y(2)	2.456(5)
O(8)-Y(1)	2.450(4)	O(24)-Y(2)	2.349(4)
O(10)-Y(1)	2.347(4)	O(27)-Y(2)	2.347(4)
O(12)-Y(1)	2.277(4)	O(29)-Y(2)	2.265(4)
Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [39]·MeCN			
Fe(1)-O(1)-Y(1)	102.35(15)	Fe(3)-O(19)-Y(2)	125.04(19)
Fe(1)-O(5)-Y(1)	101.63(14)	Fe(4)-O(20)-Y(2)	102.24(16)
Fe(2)-O(6)-Y(1)	124.78(15)	Fe(4)-O(27)-Y(2)	101.17(15)
Fe(3)-O(16)-Fe(2)	135.6(2)		

3.5.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [39]·MeCN με φασματοσκοπία υπερώρου

Πίνακας 3.5-14: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [39] MeCN

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[39] MeCN
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3200-3600
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2750-3050
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2)_{\text{ant}}, \nu(\text{CO}_2)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1300-1610
$\nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$		1384
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1030 - 1060
$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		600-680
$\nu(\text{Y}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		450-530



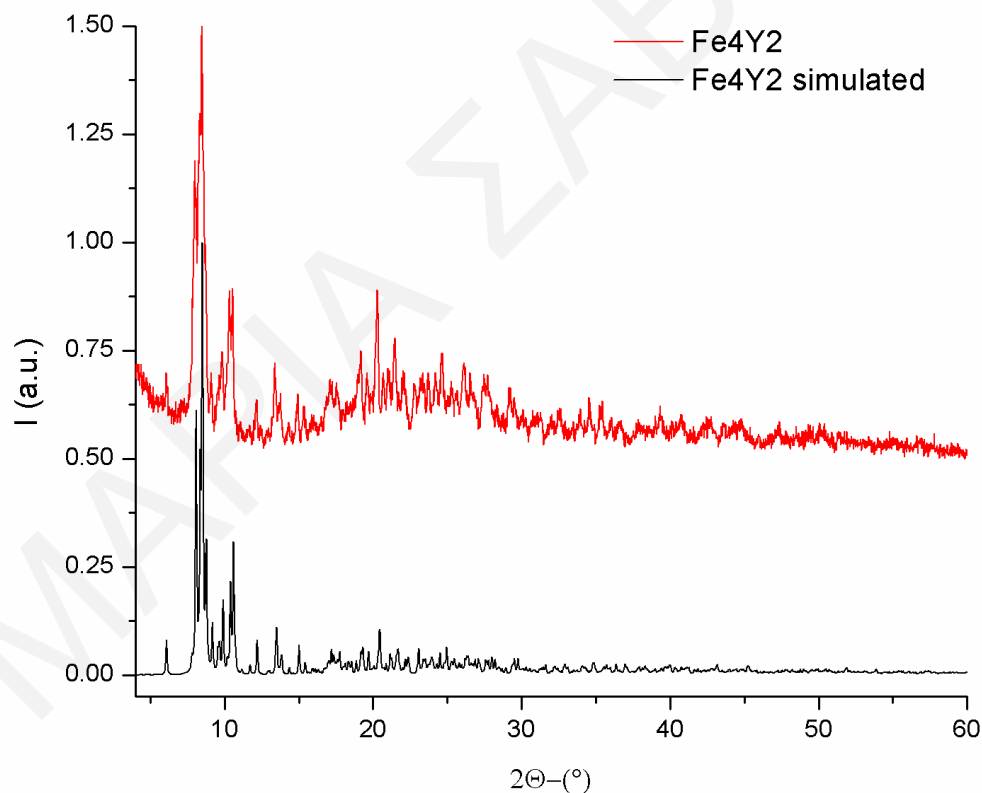
Σχήμα 3.5-21: Φάσμα υπερώθρου της ένωσης $[39] \cdot \text{MeCN}$.

Το φάσμα υπερώθρου της ένωσης $[39] \cdot \text{MeCN}$ φαίνεται στο **σχήμα 3.5-21**. Η ευρεία και ισχυρή έντασης κορυφή στους $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ η οποία αποδίδεται στην δόνηση των δεσμών O-H μορίων νερού που πιθανό να υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης αλλά και στο ιόν OH^- . Οι κορυφές στην περιοχή $2750\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$, $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-\text{PhCO}_2^-$ και πλεγματικών μορίων MeCN. Στην περιοχή $1300\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ υπάρχει πλήθος κορυφών και είναι πολύ δύσκολο να γίνει η ακριβής απόδοσή του. Αυτό είναι λογικό δεδομένου ότι στην περιοχή αυτή αναμένεται η εμφάνιση κορυφών λόγω δονήσεων των δεσμών $\text{C}=\text{C}$, και $\text{C}=\text{N}$ των πυριδινικών δακτυλίων των παραγώγων της $(\text{py})_2\text{CO}$ και του PhCO_2^- , ενώ στην περιοχή αυτή εμφανίζονται και η συμμετρική και αντισυμμετρική δονήσεις των CO_2^- των PhCO_2^- υποκαταστατών. Στην ίδια περιοχή αναμένεται και η κορυφή λόγω των ενταγμένων NO_3^- ιόντων η οποία συνήθως εμφανίζεται στους $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ (στο φάσμα υπάρχει μία έντονη ταινία στους 1384 cm^{-1}). Η ισχυρή έντασης ταινία στους $1030\text{ - }1060\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στους C-O δεσμούς των ενταγμένων

παραγώγων της $(py)_2CO$. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές $600-680\text{ cm}^{-1}$ και $450-530\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $Fe^{III}-O$ και $Y^{III}-O$, αντίστοιχα.

3.5.3.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [39]·MeCN

Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.5-22* διαπιστώνεται ότι, η ένωση [39] διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στο περιθλασίγραμμα γεγονός που είναι ενδεικτικό δείγματος υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, το περιθλασίγραμμα της ένωσης σχεδόν ταυτίζεται με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής καθώς και ότι είναι υψηλής καθαρότητας.



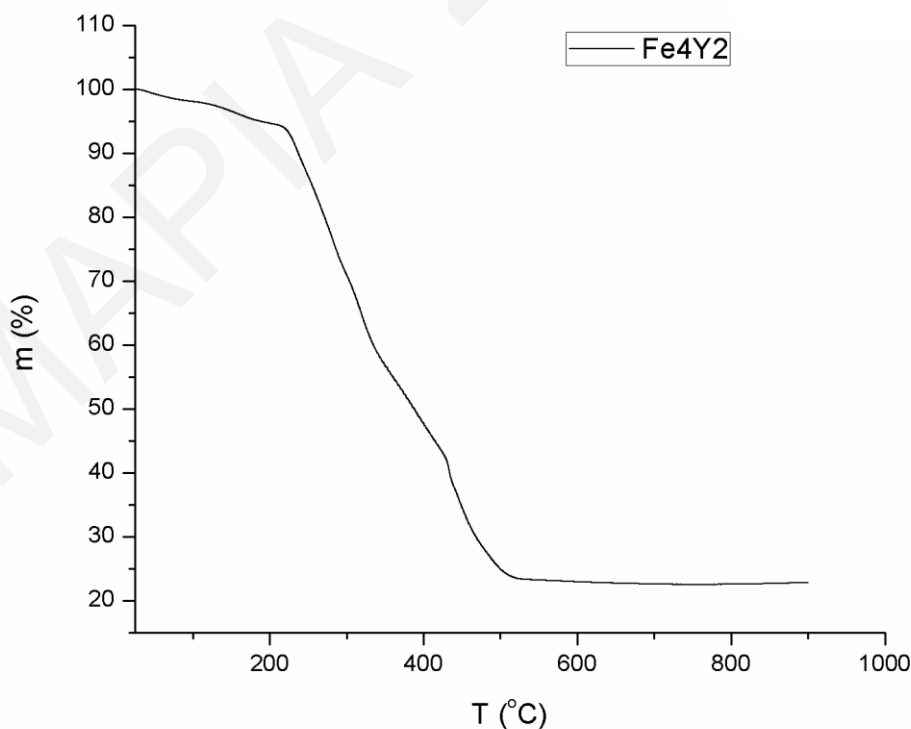
Σχήμα 3.5-22: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ για την ένωση [39]·MeCN.

3.5.3.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [39]·MeCN

Μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν για την ένωση [39]·MeCN προκειμένου να διαπιστωθεί η θερμική της σταθερότητα και να ταυτοποιηθεί ο

ακριβής αριθμός και το είδος των διαλυτών που πιθανώς να υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[39] \cdot \text{MeCN}$ φαίνεται στο **σχήμα 3.5-23**.

Μετά από μία πρώτη απώλεια μάζας σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 550 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 80 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 220 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση 1 μορίου MeCN και 4.5 μόριων H_2O των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 5% της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 1 μορίου MeCN και 4.5 μόριων H_2O ~ 5.1 %). Οι επόμενες απώλειες μάζας ξεκινούν από τους ~ 220 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 550 °C και αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης και ακόμη ενός μορίου MeCN των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 70% της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί καύση των οργανικών υποκαταστατών 72.3 %). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξειδία του Fe και Y ($(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) που αντιστοιχούν στο ~ 25 % της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 22.6 % της αρχικής μάζας της ένωσης).

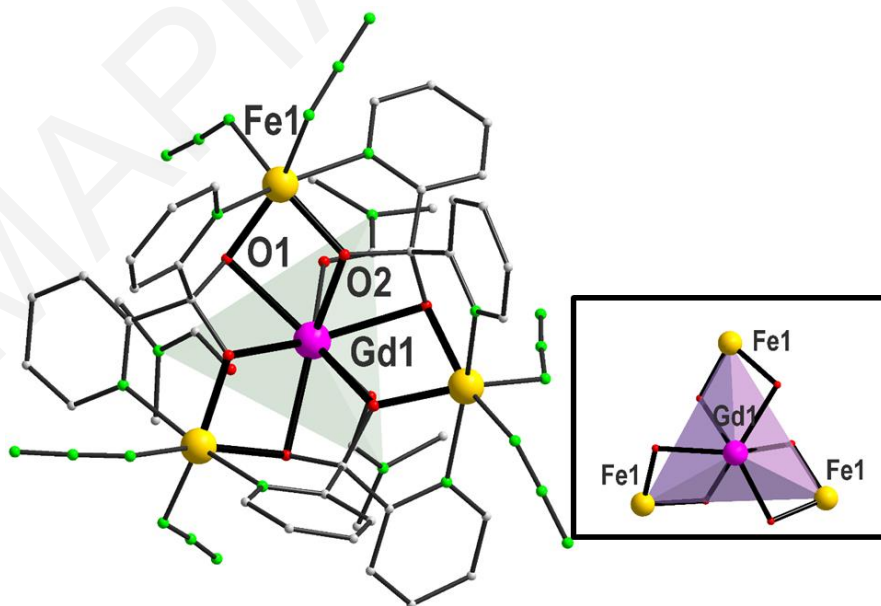


Σχήμα 3.5-23: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση $[39] \cdot \text{MeCN}$.

3.5.4 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [40] - [43]

3.5.4.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [40] - [43]

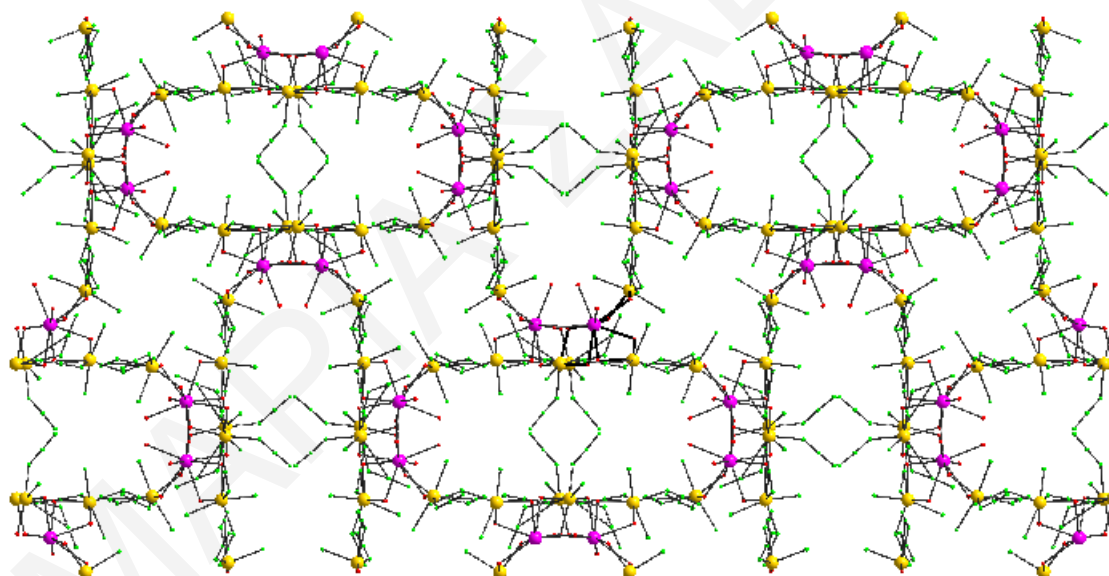
Οι ενώσεις [40]-[43] είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III} ($\text{Ln}=\text{Gd}$, [40]·Dy, [41]·Tb, [42]·Ho, [43]). Γι αυτό το λόγο, περιγράφεται παρακάτω αναλυτικά η δομή μόνο της [40]. Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[\text{Fe}_3\text{Ln}((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_3]$ αποκάλυψε ότι κρυσταλλώνει στην κυβική ομάδα χώρου $I-43d$. Η ένωση [40] περιέχει ένα δομικό πυρήνα σε σχήμα «αστεριού» που αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν Gd^{III} στο κέντρο και τρία περιφερειακά ιόντα Fe^{III} . Τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μέσω έξι γεφυρωτικών οξυγόνων (O1, O2) που προέρχονται από τις RO^- ομάδες τριών διανιονικών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ υποκαταστατών που γεφυρώνουν με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ τα μεταλλικά κέντρα $\text{Fe1-Gd1-Fe1}'$. Η περιφερειακή υποκατάσταση στο ιόν Gd^{III} συμπληρώνεται μέσω τριών μονοδοντικά ενταγμένων μορίων DMF ενώ η σφαίρα ένταξης του κάθε ιόντος Fe^{III} συμπληρώνεται με δύο τερματικά ενταγμένα ιόντα N_3^- (Σχήμα 3.5-24). Τα μεταλλικά κέντρα της ένωσης δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Συγκεκριμένα, τα τρία ιόντα Fe βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ το ιόν Gd^{III} βρίσκεται εκτός του επιπέδου που ορίζουν τα ιόντα Fe με την απόσταση του Gd από το επίπεδο που ορίζουν τα ιόντα Fe^{III} να είναι 1.293(6) Å.



Σχήμα 3.5-24: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [40].

Το μεταλλικό κέντρο Fe1 είναι εξαενταγμένο και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ενώ το ιόν Gd1 είναι εννεαενταγμένο με σφαιρικός τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171], (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Fe και O της ένωσης φαίνονται στους **πίνακες 3.5-15** και **3.5-16**), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.5-17**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.

Μια προσεκτική ματιά στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο (**σχήμα 3.5-25**), αποκαλύπτει ότι τα μόρια της ένωσης [40] είναι καλά απομονωμένα με τη μικρότερη απόσταση μετάλλου...μετάλλου μεταξύ γειτονικών πλειάδων Fe₃Gd να είναι ~9.33(1) Å (Fe1...Fe1) ενώ σχηματίζονται εντυπωσιακές οβάλ κοιλότητες κατά μήκος του άξονα *a*.



Σχήμα 3.5-25: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [40] από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το *a* άξονα.

Πίνακας 3.5-15: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [40]

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.489	<u>2.873</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.5-16: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [40]

	BVS		BVS
O1	1.712599	O3	1.82993
O2	1.791962		

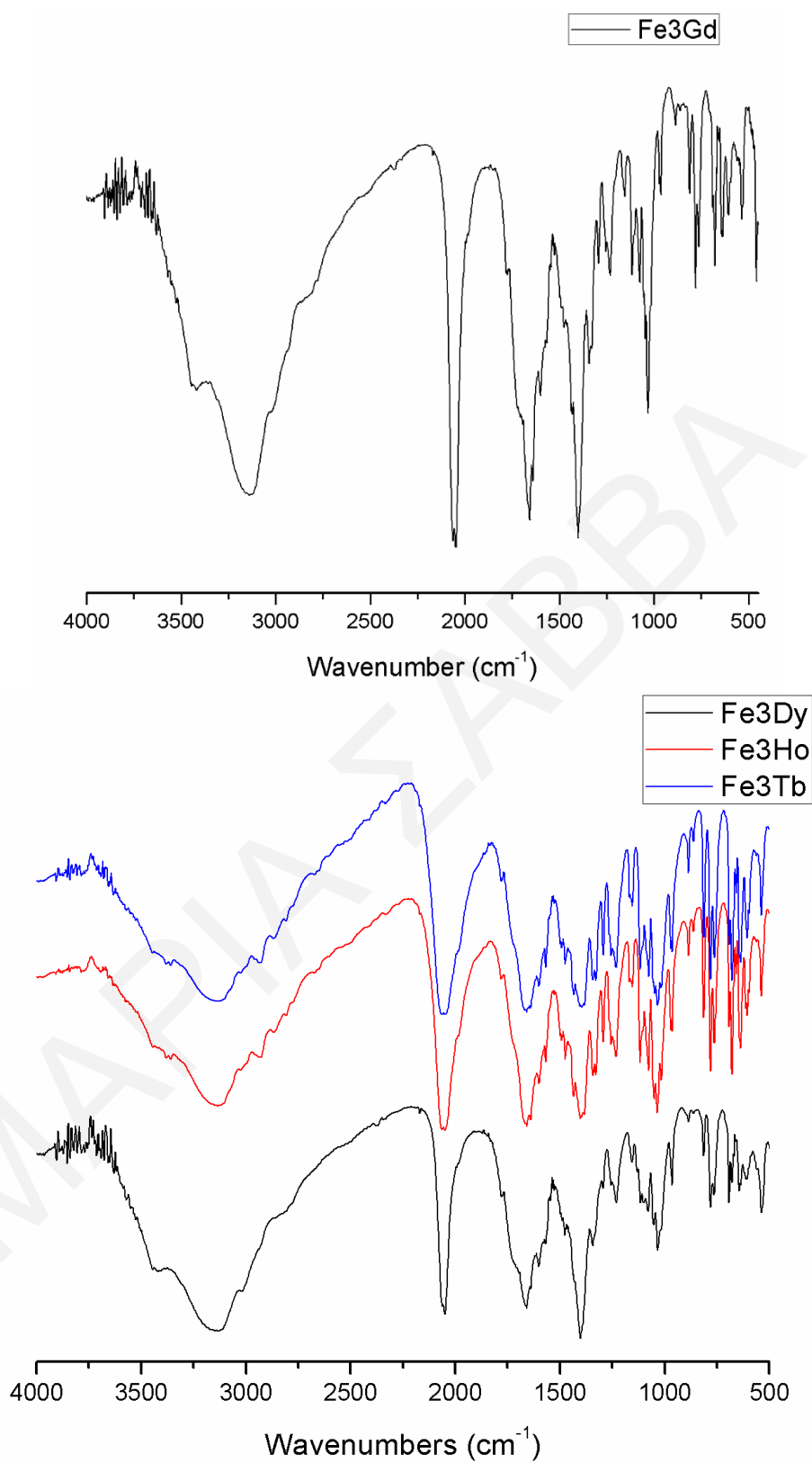
Πίνακας 3.5-17: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [40]

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση[40]</i>			
Fe(1)-N(1)	2.238(5)	Fe(1)-O(2)	1.962(4)
Fe(1)-N(2)	2.196(5)	Gd(1)-O(1)	2.462(4)
Fe(1)-N(3)	2.025(5)	Gd(1)-O(2)	2.393(3)
Fe(1)-N(6)	2.041(5)	Gd(1)-O(3)	2.399(4)
Fe(1)-O(1)	2.022(4)		
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση[40]</i>			
Gd(1)-O(1)-Fe(1)	101.7(1)	Gd(1)-O(2)-Fe(1)	106.1(1)

3.5.4.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [40]-[43] με φασματοσκοπία υπερέυθρου

Πίνακας 3.5-18: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [40]

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[40]
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		2800-3600
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2800-3050
$\nu(\text{N}_3^-), \text{cm}^{-1}$		2060
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	1665
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1350-1600
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1030
$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		620-690
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		460-550

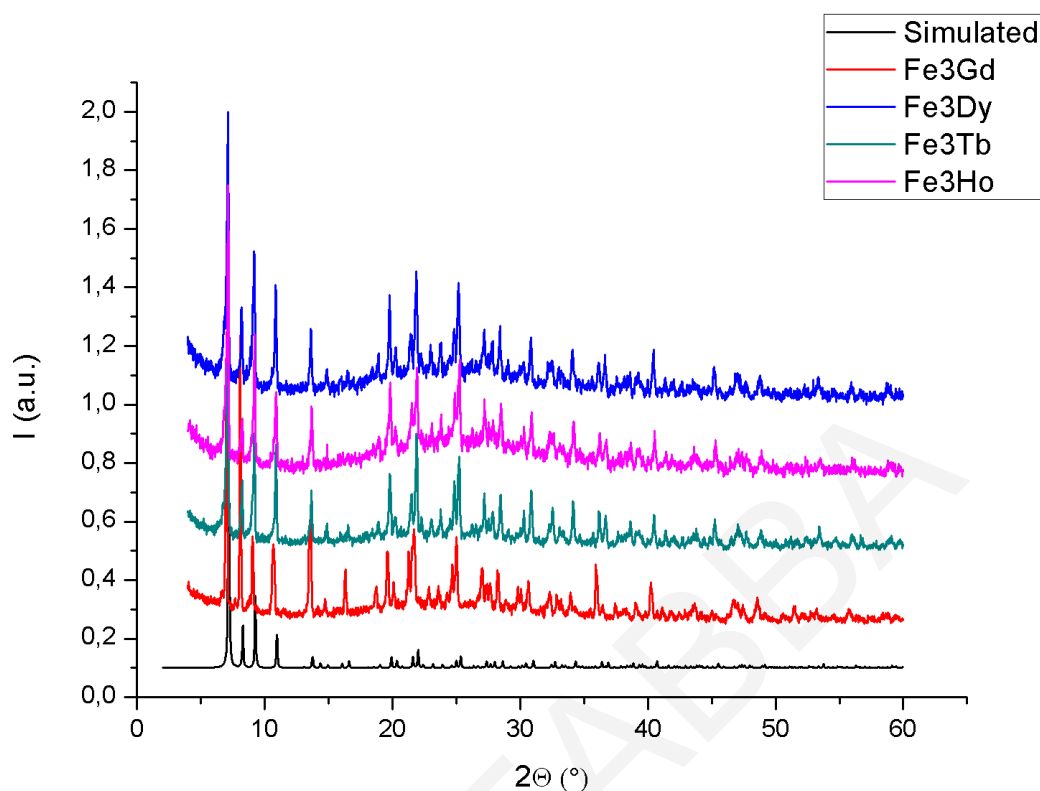


Σχήμα 3.5-26: Φάσματα υπερόθρου των ενώσεων [40] (πάνω) και [41] - [43] (κάτω).

Τα φάσματα υπερύθρουτων ενώσεων [40]-[43] είναι παρόμοια μεταξύ τους όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.5-26** και αναμένεται με βάση το γεγονός ότι αυτές είναι ισοδομικά ανάλογα. Για το λόγο αυτό θα περιγραφεί μόνο το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [40]. Το συγκεκριμένο φάσμα παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στην περιοχή $2800-3600\text{cm}^{-1}$ η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O-H μορίων νερού που πιθανώς να απαντώνται στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης. Οι μικρής έντασης κορυφές στην περιοχή $2800-3050\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$ και των τερματικώς ενταγμένων μορίων DMF. Οι ισχυρές έντασης κορυφές στους 2059cm^{-1} και 1664cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές των δονήσεων των ιόντων N_3^- και του δεσμού C=O των ενταγμένων μορίων DMF. Οι έντονες κορυφές στην περιοχή $1350-1600\text{cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Η κορυφή στους 1030cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις των δεσμών C-O των διολικών υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}_2^{2-}$. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές $620-690\text{cm}^{-1}$ και $460-550\text{cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}$ και $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}$, αντίστοιχα.

3.5.4.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων [40] – [43]

Συγκρίνοντας τα γραφήματα του **σχήματος 3.5-27** διαπιστώνεται ότι, οι ενώσεις [40] – [43] διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στα περιθλασιγράμματα γεγονός που είναι ενδεικτικό δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, τα περιθλασιγράμματα των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής. Τέλος τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων [40] – [43] σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι ισοδομικά ανάλογα και ότι είναι υψηλής καθαρότητας.



Σχήμα 3.5-27: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις [40]-[43].

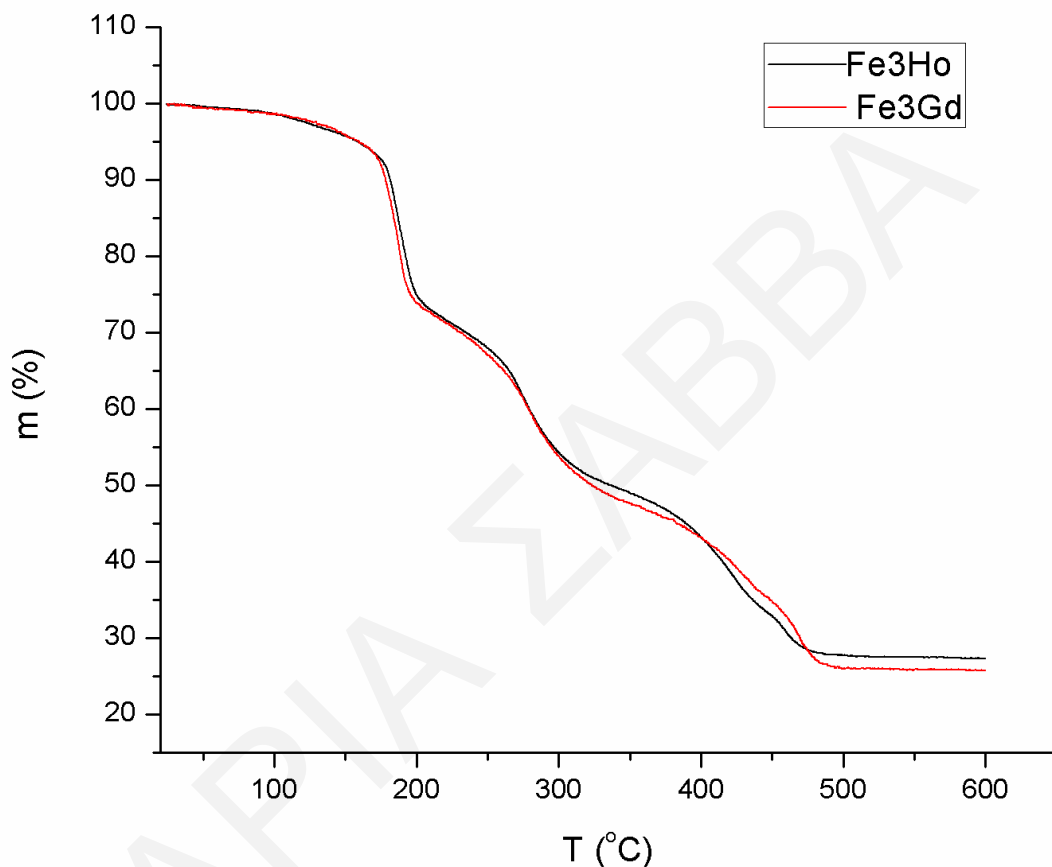
3.5.4.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων [40] και [43]

Η μέθοδος της θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε και για τις ενώσεις [40] και [43] με σκοπό να διαπιστωθεί η θερμική της σταθερότητα και να ταυτοποιηθεί ο ακριβής αριθμός των διαλυτών πλέγματος που πιθανώς να υπάρχουν στους πόρους των ενώσεων. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τις ενώσεις [40] και [43] φαίνεται στο **σχήμα 3.5-28**.

Για τα ανάλογα του Gd και Ho φαίνεται ότι η μάζα τους παραμένει σχετικά σταθερή μέχρι τους 180 °C ενώ ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 500 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους ~ 220 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση 4 μορίων H₂O των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 5% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 4 μορίων H₂O ~ 4.9 %).

Οι επόμενες απώλειες μάζας ξεκινούν από τους ~ 180 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 500 °C και αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης των οποίων η μάζα

υπολογίζεται στο 65 % της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί καύση των οργανικών υποκαταστατών 63.1 %). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξείδια του Fe και Gd ή Ho ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / 0.5 \text{Gd}_2\text{O}_3$ ή $\text{Fe}_2\text{O}_3 / 0.5\text{Ho}_2\text{O}_3$) που αντιστοιχούν στο ~ 30 % της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 28.62 % της αρχικής μάζας της ένωσης).



Σχήμα 3.5-28: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις [40]-[43].

Συνοπτικά, οι ενώσεις [40]-[43] αποτελούν παραδείγματα ενός δομικού πυρήνα που αν και έχει εμφανιστεί ξανά σε ετερομεταλλικές πλειάδες (20 βιβλιογραφικά παραδείγματα οικογενειών TR_3Ln με έρευνα που έγινε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD) είναι η τρίτη φορά που εμφανίζεται στη χημεία Fe/Ln. Σημειώνεται ότι τετραπυρηνικές Fe^{III}_4 πλειάδες βασισμένες σε δομικό πυρήνα σχήματος προπέλας (ή αστεριού) έχουν μελετηθεί με μεγάλη λεπτομέρεια καθώς αρκετές από αυτές εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και συμπεριφορά MMM. Οι ενώσεις [40]-[43] περιέχουν παρόμοιο δομικό πυρήνα με τις ομομεταλλικές πλειάδες με τη διαφορά ότι στη θέση του κεντρικού ιόντος Fe^{III} απαντάται το ιόν λανθανίδας. Η απομόνωση ενώσεων με αυτό το δομικό πυρήνα έχει στοχευθεί και έχει γίνει κατορθωτή η

απομόνωση κάποιων αναλόγων. Παρόλα αυτά, έχουν αναφερθεί μόνο δύο βιβλιογραφικά παραδείγματα ^{[194], [195]} πλειάδων με τον συγκεκριμένο δομικό πυρήνα $[\text{Fe}_3\text{Ln}]$ όπου όλα τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Σε αντίθεση, οι ενώσεις **[40]**-**[43]** είναι οι μοναδικές ενώσεις Fe/Ln στις οποίες τα 4 μεταλλικά κέντρα δεν είναι στο ίδιο επίπεδο λόγω της ύπαρξης των τριών μορίων DMF στο κεντρικό ιόν Gd^{III} . Σημειώνεται επίσης, ότι οι **[40]**-**[43]** αποτελούν σπάνιο παράδειγμα ετερομεταλλικών TR_3Ln (TR = ένα μεταλλοϊόν μετάπτωσης, Ln = ιόν λανθανίδας) πλειάδων με τοπολογία «αστεριού» που απομονώθηκε από τη χρήση του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Συγκεκριμένα, υπάρχει μόλις μία ακόμη οικογένεια ενώσεων στη βιβλιογραφία με αυτό το δομικό πυρήνα και το συγκεκριμένο υποκαταστάτη, η Ni_3Ln .^[118] Άρα οι **[40]**-**[43]** αποτελούν τη δεύτερη οικογένεια ετερομεταλλικών TR_3Ln πλειάδων με τοπολογία «αστεριού» που έχει συντεθεί και χαρακτηριστεί.

3.6 Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ και τον 2-hmpH₂

Στο παρόν κεφάλαιο συζητούνται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από επέκταση των μελετών σύνθεσης ετερομεταλλικών Fe/4fενώσεων η οποία περιλαμβάνει τη χρήση συνδυασμού υποκαταστατών και συγκεκριμένα των $(\text{py})_2\text{CO}$ και 2-hmpH. Οι αντιδράσεις αυτές οδήγησαν σε μία νέα οικογένεια ετερομεταλλικών ενώσεων με γενικό τύπο $[\text{Fe}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)_3(2\text{-hmp})_4\text{Cl}]\cdot 2\text{MeCN}$ (Ln=Gd, **[44]**·2MeCN' Dy, **[45]**·2MeCN' Tb, **[46]**·2MeCN' Ho, **[47]**·2MeCN).

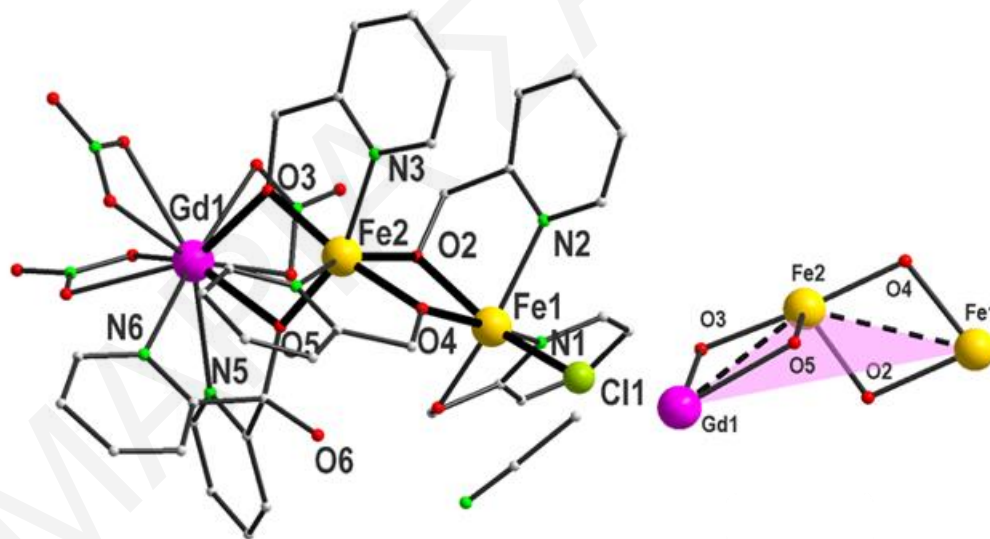
3.6.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων **[44]**·2MeCN - **[47]**·2MeCN

3.6.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων **[44]**·2MeCN - **[47]**·2MeCN

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων **[44]**·2MeCN- **[47]**·2MeCN φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα οικογένεια πλειάδων με γενικό τύπο $[\text{Fe}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)_3(2\text{-hmp})_4\text{Cl}]\cdot 2\text{MeCN}$ (Ln=Gd, **[44]**·2MeCN' Dy, **[45]**·2MeCN' Tb, **[46]**·2MeCN' Ho, **[47]**·2MeCN) (σχήμα 3.6-1). Έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί 4 ανάλογες ισοδομικές ετερομεταλλικές πλειάδες οι οποίες διαφέρουν στο είδος του ιόντος Ln^{III} . Για το λόγο αυτό, θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η κρυσταλλική δομή της ένωσης **[44]**·2MeCN. Η ένωση αυτή, κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου $P\bar{1}$ και αποτελείται από ένα τριπυρηνικό δομικό

πυρήνα Fe-Fe-Gd. Πιο συγκεκριμένα, ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης σχηματίζει ένα τρίγωνο στις κορυφές του οποίου βρίσκονται τα τρία μεταλλικά κέντρα και οι δύο μικρότερες πλευρές του ορίζονται από τα ιόντα $\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}$ 3.107(1) και $\text{Gd1}\cdots\text{Fe2}$ 3.448(8) Å και η τρίτη ορίζεται από δύο ιόντα $\text{Fe1}\cdots\text{Gd1}$ 5.825(9) Å ενώ η γωνία Fe-Fe-Gd είναι 125.444(1)° φανερόντας ότι τα μεταλλοϊόντα απέχουν αρκετά από τη γραμμικότητα και διευθετούνται σε V-σχήμα (σχήμα 3.6-1, δεξιά).

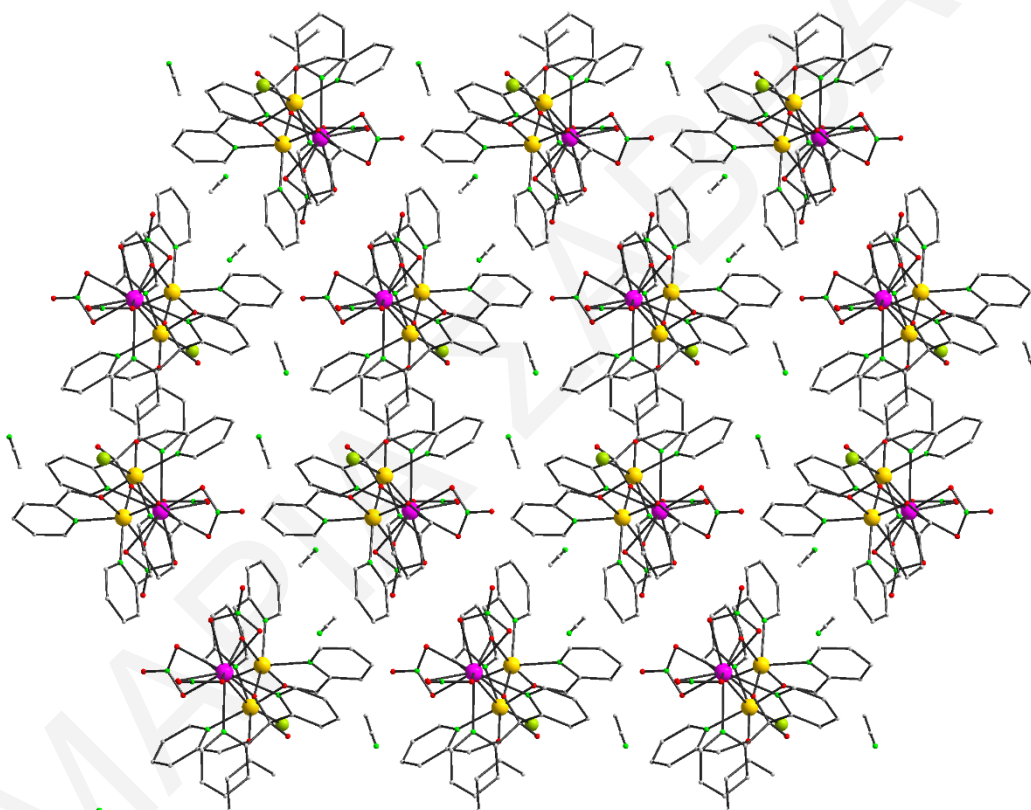
Τα τρία μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω των τεσσάρων RO^- ομάδων, ενός από την $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ (O5) που γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα Gd1-Fe2 με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu$ και τριών από τρεις διαφορετικούς 2-hmp⁻ υποκαταστάτες που γεφυρώνουν με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu$ τα ιόντα Fe1-Fe2 (O2 και O4), Gd1-Fe2 (O3). Η σφαίρα ένταξης του Gd1 συμπληρώνεται από 3 NO_3^- ιόντα ενώ η σφαίρα ένταξης του Fe1 από ένα χηλικώς ενταγμένο 2-hmp⁻ υποκαταστάτη και ένα μονοδοντικά ενταγμένο ιόν Cl^- . Οι οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS^[165, 171] στα άτομα Fe και O (πίνακες 3.6-1 και 3.6-2), προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμών (πίνακας 3.6-3), και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.



Σχήμα 3.6-1: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο σχήματος V δομικός πυρήνας, με έμφαση στη γωνία Fe -Fe-Gd, (δεξιά) της ένωσης [44].

Τα ιόντα Fe βρίσκονται στη +3 οξειδωτική κατάσταση, έχουν αριθμό ένταξης 6 και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το ιόν Gd1 βρίσκεται στην +3 οξειδωτική κατάσταση με αριθμό ένταξης 10. Το ιόν Gd1 υιοθετεί γεωμετρία ένταξης διεπιστεγασμένου τετραγωνικού αντιπρίσματος όπως προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του προγράμματος SHAPE^[170].

Μία προσεκτική μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα μόρια πακετάρονται στο χώρο φανερώνει τον σχηματισμό αντιπαράλληλων αλυσίδων κατά μήκος του άξονα *b* (σχήμα 3.6-2). Η μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων των γειτονικών πλειάδων είναι 6.241(1) Å και εμφανίζεται μεταξύ Fe1...Fe1 γειτονικών μορίων. Παρά την αρκετά μικρή απόσταση μεταξύ των μεταλλοϊόντων γειτονικών μορίων δε διαπιστώθηκε η ύπαρξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στην [44]·2MeCN. Αντίθετα, υπάρχουν ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των O1...O6 (2.620 Å) που προέρχονται από τους υποκαταστάτες 2-hmp⁻ και (py)₂C(OH)O⁻ αντίστοιχα.



Σχήμα 3.6-2: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [44]·2MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το *b* άξονα.

Πίνακας 3.6-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Μητης ένωσης [44]·2MeCN

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.344	<u>3.045</u>
Fe2	2.689	<u>3.163</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.6-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης[44]·2MeCN

	BVS		BVS
O1	1.597	O4	1.990
O2	1.908	O5	1.966
O3	1.878	O6	0.996

Πίνακας 3.6-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση[44]·2MeCN

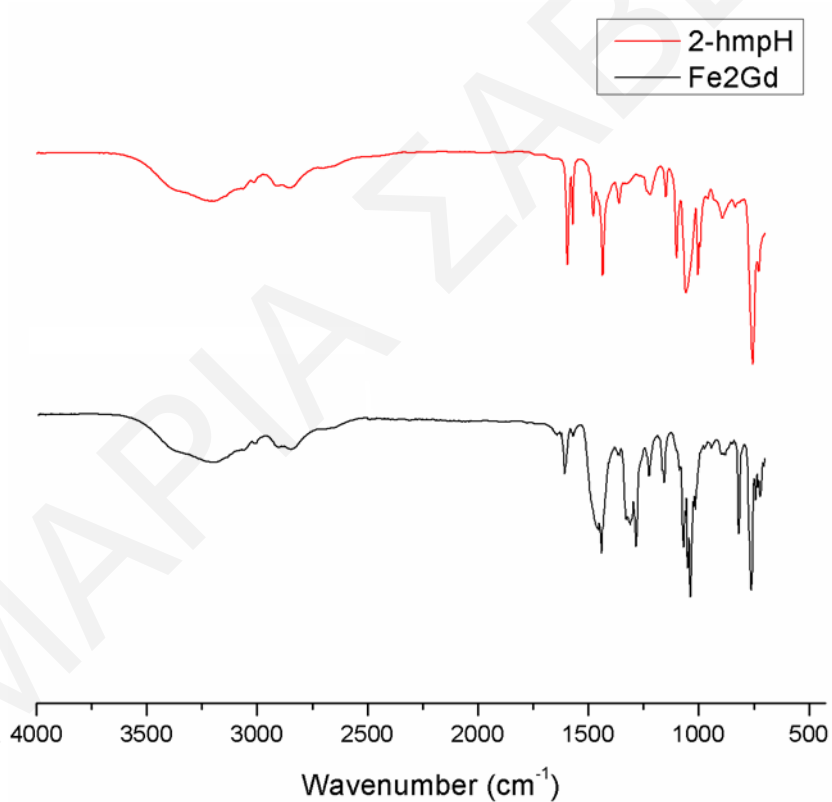
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση[44]·2MeCN</i>			
Fe(1)-O(1)	1.906(4)	Fe(2)-O(2)	1.982(4)
Fe(1)-O(2)	2.060(4)	Fe(2)-O(3)	1.948(3)
Fe(1)-O(4)	1.988(4)	Fe(2)-O(4)	1.973(3)
Fe(1)-N(1)	2.150(5)	Fe(2)-O(5)	1.949(4)
Fe(1)-N(2)	2.179(8)	Fe(2)-N(3)	2.146(6)
Fe(1)-Cl(1)	2.288(1)	Fe(2)-N(4)	2.145(5)
Gd(1)-O(3)	2.350(4)	Gd(1)-O(11)	2.486(3)
Gd(1)-O(5)	2.321(3)	Gd(1)-O(13)	2.564(6)
Gd(1)-O(7)	2.583(5)	Gd(1)-O(14)	2.506(5)
Gd(1)-O(8)	2.537(4)	Gd(1)-N(5)	2.567(5)
Gd(1)-O(10)	2.488(6)	Gd(1)-N(6)	2.645(6)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση[44]·2MeCN</i>			
Fe(1)-O(2)-Fe(2)	100.5(2)	Fe(2)-O(3)-Gd(1)	106.2(2)
Fe(1)-O(4)-Fe(2)	103.3(2)	Fe(2)-O(5)-Gd(1)	107.2(2)

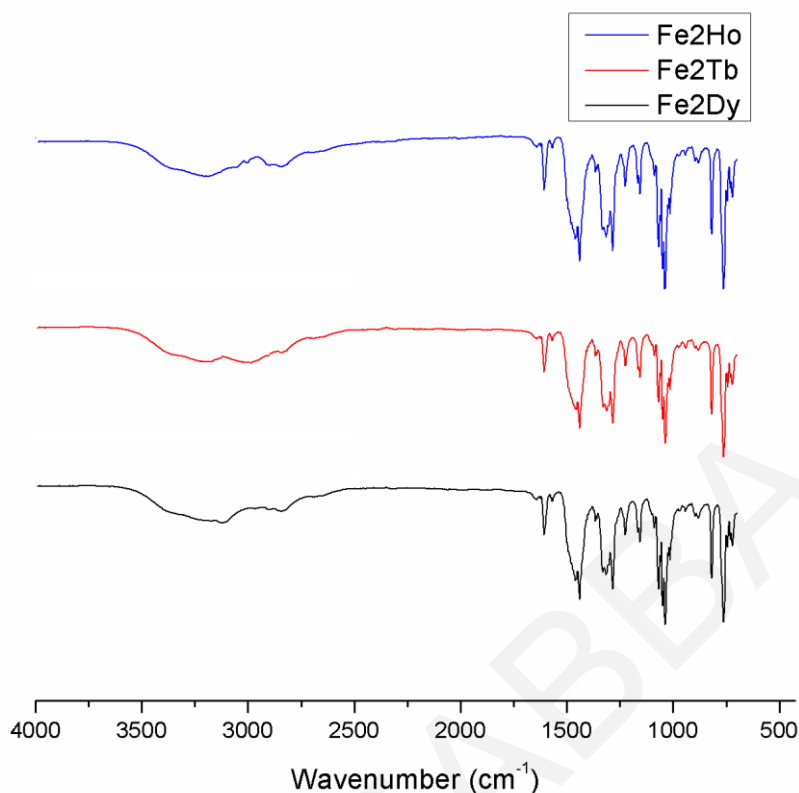
3.6.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [44]·2MeCN- [47]·2MeCN με φασματοσκοπία υπερύθρου

Το φάσμα υπερύθρου της πυριδινο-αλκοόλης 2-hmpH παρουσιάζει μία ευρεία ταινία απορρόφησης στην περιοχή 3100 - 3500cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού O-H. Επίσης, οι χαμηλής έντασης κορυφές στην περιοχή 2750-3050 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C-H των -CH₂- ομάδων και των αρωματικών δακτυλίων της πυριδίνης της 2-hmpH. Στην περιοχή των 1410-1590 cm⁻¹ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές δονήσεις που οφείλονται στους δεσμούς C=C και C=N της πυριδίνης. Τέλος, η ταινία στους 1010 - 1050 cm⁻¹ αποδίδεται στον δεσμό C-OH της 2-hmpH.

Πίνακας 3.6-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης των υποκαταστατών $(py)_2CO$ και 2-hmpH αλλά και της ένωσης $[44] \cdot 2MeCN$

Δόνηση	$(py)_2CO$	2-hmpH	$[44] \cdot 2MeCN$
$\nu(O-H), cm^{-1}$		3100 - 3500	2700-3600
$\nu(=C-H, N-H), cm^{-1}$	2800-3050	2750-3050	2700-3050
$\nu(C=O), cm^{-1}$	1680	-	1660
$\nu(C=C), \nu(C=N), \nu(NO_3^-)cm^{-1}$	1420-1580	1410-1590	1360-1590
$\nu(C-O), cm^{-1}$	-	1050	1000-1040
$\nu(Fe^{III}-O), cm^{-1}$			600-690
$\nu(Gd^{III}-O), cm^{-1}$			460-550



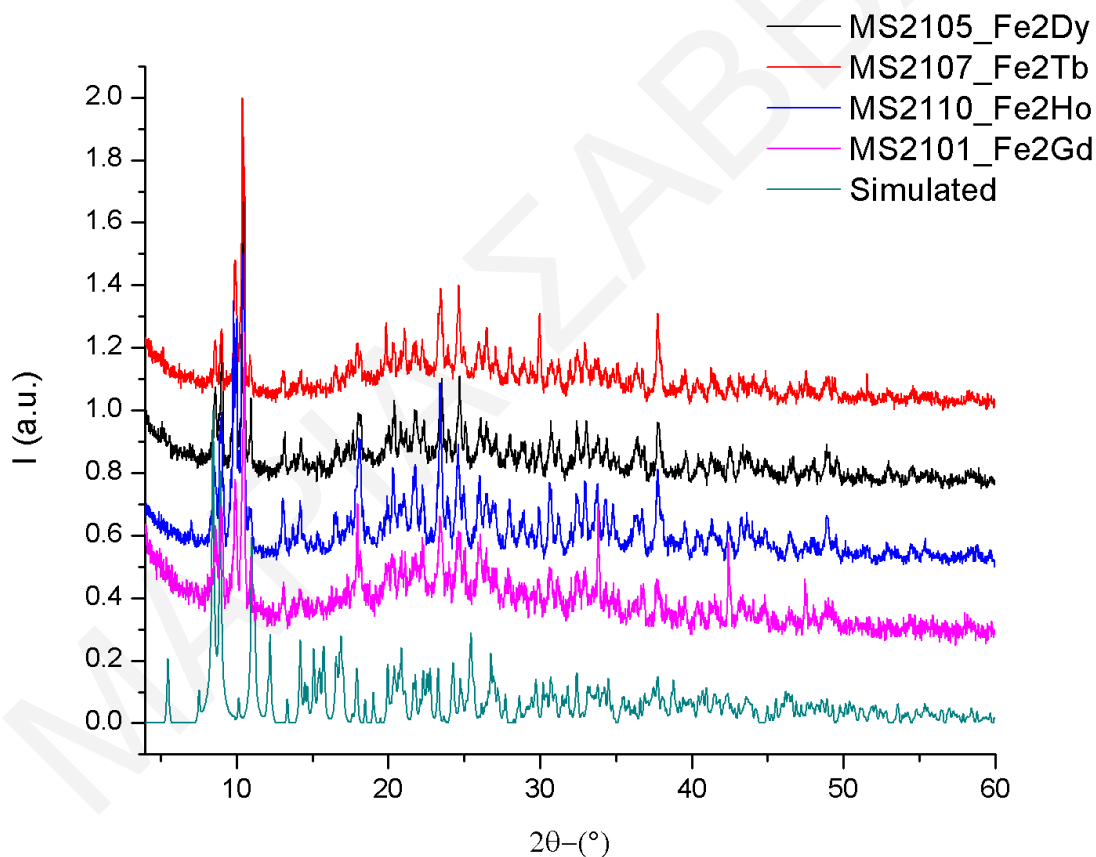


Σχήμα 3.6-3: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη 2-hmpH και των ενώσεων [44]·2MeCN (πάνω) και [45]·2MeCN - [47]·2MeCN (κάτω).

Τα φάσματα υπερόθρου για τις ενώσεις [44]·2MeCN- [47]·2MeCN (σχήμα 3.6-3) παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα όπως είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι πρόκειται για ισοδομικά ανάλογα που βασίζονται σε διαφορετικά ιόντα λανθανιδών. Για το λόγο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο το φάσμα της ένωσης [44]·2MeCN. Η πολύ ευρεία ταινία στους $2700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στη δόνηση των δεσμών O-H του υποκαταστάτη $(py)_2C(OH)O^-$ καθώς και μορίων νερού που πιθανώς να υπάρχουν στο πλέγμα της ένωσης. Οι χαμηλής έντασης κορυφές στην περιοχή $2700-3050 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-H των μορίων $(py)_2C(OH)O^-$, 2-hmp⁻ και MeCN. Οι κορυφές στην περιοχή $1360-1590 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις των δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων της $(py)_2C(OH)O^-$ και 2-hmp⁻ και N-O των NO_3^- ανιόντων. Η ισχυρής έντασης κορυφές στους $995-1030 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στους C-O δεσμούς των υποκαταστατών $(py)_2CO_2$ και 2-hmp⁻. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές $600-690 \text{ cm}^{-1}$ και $460-550 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών $Fe^{III}-O$ και $Gd^{III}-O$, αντίστοιχα.

3.6.1.3 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης των ενώσεων [44]·2MeCN – [47]·2MeCN

Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.6-4* διαπιστώνεται ότι, οι ενώσεις [44]·2MeCN – [47]·2MeCN, διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στα περιθλασιγράμματα γεγονός που είναι ενδεικτικό δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, τα περιθλασιγράμματα των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής. Τέλος τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι ισοδομικά ανάλογα.

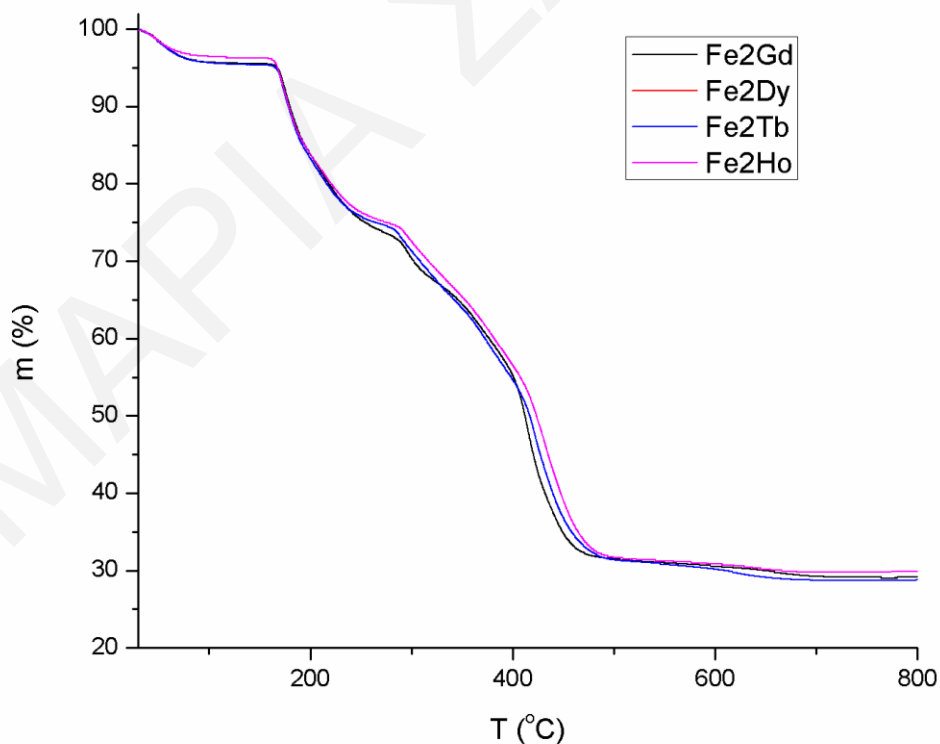


Σχήμα 3.6-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών Χ για τις ενώσεις [44]·2MeCN – [47]·2MeCN.

3.6.1.4 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων [44]·2MeCN – [47]·2MeCN

Μελέτες θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν για τις ενώσεις [44]·2MeCN – [47]·2MeCN με σκοπό να διαπιστωθεί η θερμική τους σταθερότητα και να ταυτοποιηθεί ο

ακριβής αριθμός των διαλυτών πλέγματός τους. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τις ενώσεις $[44] \cdot 2\text{MeCN}$ – $[47] \cdot 2\text{MeCN}$ φαίνεται στο **σχήμα 3.6-5**. Και για τα τέσσερα ανάλογα τα διαγράμματα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία είναι τα ίδια ως εκ τούτου θα περιγραφεί μόνο το διάγραμμα της ένωσης $[44] \cdot 2\text{MeCN}$. Η πρώτη απώλεια μάζας ολοκληρώνεται ως τους ~ 165 °C, αντιστοιχεί στο ~ 5 % της της αρχικής μάζας της ένωσης και αποδίδεται στην εξάτμιση ενός πλεγματικού μορίου MeCN (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός πλεγματικού μορίου MeCN ~ 4.5 %). Στη συνέχεια ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας οι οποίες ολοκληρώνονται στους ~ 600 °C και αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης καθώς κι ενός ακόμη πλεγματικού μορίου MeCN των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο 67.8% της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην καύση των οργανικών υποκαταστατών κι ενός MeCN $\sim 68.3\%$). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε οξειδία του Fe και Gd (**Fe_2O_3 και $1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$**) που αντιστοιχούν στο ~ 27.76 % της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των οξειδίων αντιστοιχεί στο 28.18 % της αρχικής μάζας της ένωσης).



Σχήμα 3.6-5: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τις ενώσεις $[44] \cdot 2\text{MeCN}$ και $[47] \cdot 2\text{MeCN}$.

Οι ενώσεις [34]·MeCN - [39]·MeCN και [44]·2MeCN – [47]·2MeCN παρουσιάζουν σχήματος V δομικό πυρήνα στον οποίο τα μεταλλοϊόντα απέχουν αρκετά από τη γραμμικότητα. Η κύρια διαφορά των ενώσεων αυτών εντοπίζεται στη διαφορετική διάταξη των ιόντων Fe και Ln. Συγκεκριμένα, ο δομικός πυρήνας των ενώσεων [34]·MeCN - [39]·MeCN εμφανίζει αλληλουχία Fe-Ln-Fe ενώ των [44]·2MeCN – [47]·2MeCN Fe-Fe-Ln γεγονός που συμβάλλει στην καλύτερη και λεπτομερέστερη κατανόηση τέτοιων συστημάτων. Έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων Cambridge Structural Database αποκάλυψε ότι υπάρχουν ακόμη επτά (7) οικογένειες ενώσεων [Fe₂Ln]. Σε όλα τα βιβλιογραφικά παραδείγματα, η αλληλουχία των μεταλλοϊόντων στις [Fe₂Ln] πλειάδες είναι Fe-Ln-Fe ως εκ τούτου η αλληλουχία μεταλλοϊόντων Fe-Fe-Ln εμφανίζεται για πρώτη φορά σε τριπυρηνικά [Fe₂Ln] σύμπλοκα στις [44]·2MeCN – [47]·2MeCN. Μάλιστα, στις τέσσερις από τις επτά οικογένειες που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, τα μεταλλοϊόντα διευθετούνται σχεδόν γραμμικά με το εύρος των γωνιών Fe-Ln-Fe να κυμαίνεται από 176.58 - 178.19°.^{[196], [197], [198], [199]} Οι υπόλοιπες τρεις ενώσεις διευθετούνται σε V- σχήμα με εύρος γωνιών Fe-Ln-Fe 138.01 - 142.65°^{[111],[75],[200]}. Οι γωνίες αυτές είναι αρκετά μεγαλύτερες από αυτές των ενώσεων [44]·2MeCN – [47]·2MeCN όπου οι γωνίες Fe-Fe-Gd είναι ~125.44(1)° αλλά και από εκείνες των [34]·MeCN - [39]·MeCN όπου οι γωνίες Fe-Gd-Fe είναι ~99-105.10(1)°. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην **παράγραφο 1.4.3**, μία από τις βιβλιογραφικά γνωστές [Fe₂Ln] ενώσεις και συγκεκριμένα η [Fe₂Dy(L)₂(H₂O)]ClO₄·2H₂O (ο L φαίνεται στο **σχήμα 1.4-6**) έχει τη μεγαλύτερη γνωστή τιμή U_{eff} για ετερομεταλλικές 3d/4f αλλά και γενικότερα d/f ενώσεις που είναι 459 K.^[111]

3.7 Ετερομεταλλικές (Co/Ln) και ομομεταλλικών (Fe ή Ln) ενώσεων που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO

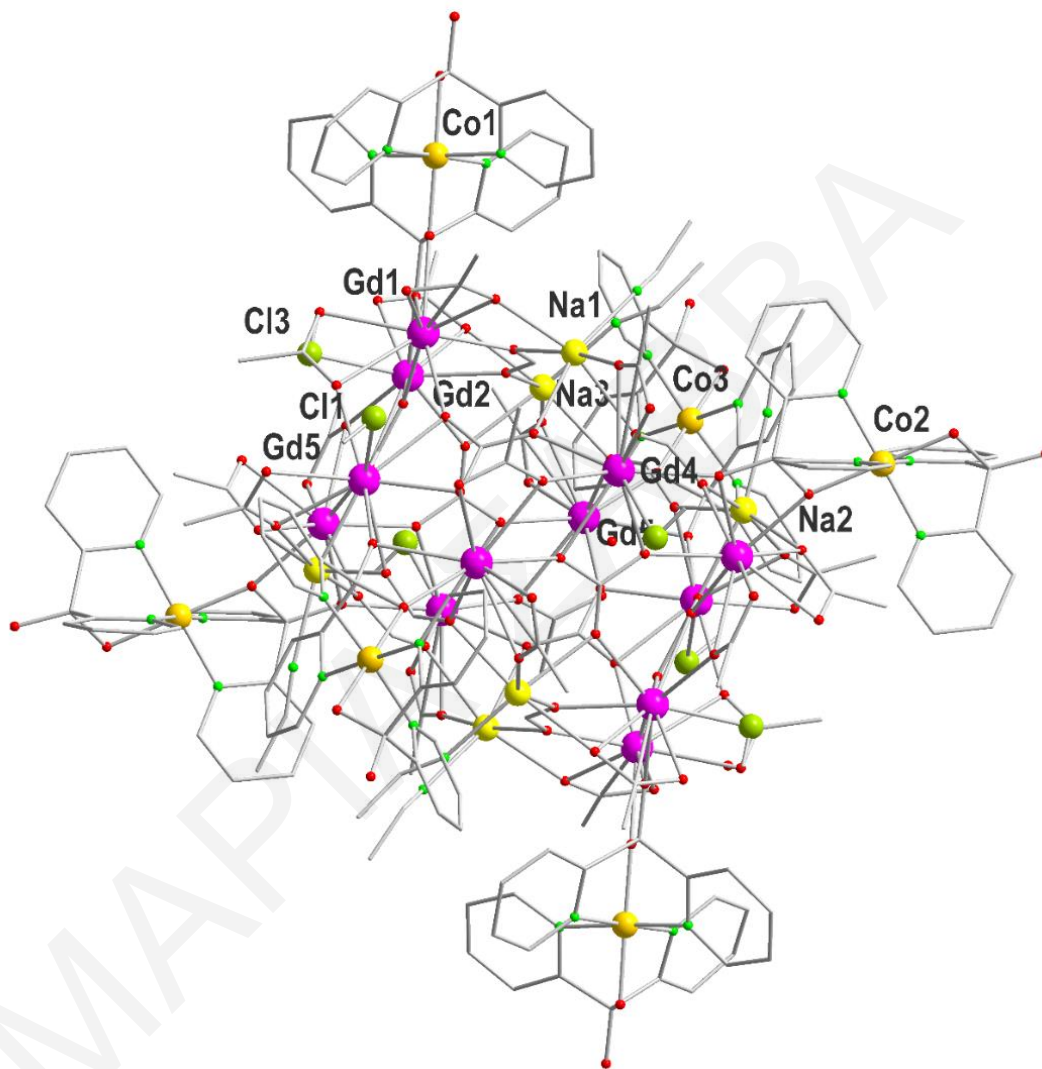
Στο παρόν κεφάλαιο ενώσεις που για διάφορους λόγους δεν ήταν δυνατό να συμπεριληφθούν στις προηγούμενες παραγράφους. Συγκεκριμένα, συζητούνται οι ενώσεις που προέκυψαν από τη χρήση του υποκαταστάτη (py)₂CO σε αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Coⁿ⁺ και λανθανιδών. Από αυτή τη μελέτη προέκυψε μία ακόμη οικογένεια ετερομεταλλικών ενώσεων (ενώσεις [48]·2H₂O - [49]·2H₂O). Επιπλέον, θα συζητηθούν και 4 νέες ομομεταλλικές Fe^{III} ή Ln^{III} ενώσεις που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO (ενώσεις [50]·MeCN - [53]·MeCN) και προέκυψαν από τη προσπάθεια απομόνωσης ετερομεταλλικών πλειάδων.

3.7.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [48]·2H₂O - [49]·2H₂O

3.7.1.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [48]·2H₂O - [49]·2H₂O

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων [48]·2H₂O και [49]·2H₂O φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα ανεξάρτητη οικογένεια πλειάδων με γενικό τύπο [Co^{III}₆Ln^{III}₁₂Na₆((py)₂CO₂)₆((py)₂C(OH)O)₆(CO₃)₆(HCO₂)₆(MeCO₂)₁₈Cl₆(MeCN)₆]·2H₂O Ln^{III} (Ln=Gd, [48]·2H₂O· Tb, [49]·2H₂O) (σχήμα 3.7-1). Οι ενώσεις [48]·2H₂O και [49]·2H₂O είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος λανθανιδίου στο οποίο βασίζεται η ένωση. Για το λόγο αυτό, περιγράφεται παρακάτω αναλυτικά η δομή μόνο της [48]·2H₂O. Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [Co^{III}₆Gd^{III}₁₂Na₆((py)₂CO₂)₆((py)₂C(OH)O)₆(CO₃)₆(HCO₂)₆(MeCO₂)₁₈Cl₆(MeCN)₆]·2H₂O αποκάλυψε ότι κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου *P* 2 1/*c*. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης αποτελείται από έξι ιόντα Co^{III}, δώδεκα Gd^{III} και έξι Na⁺ που σχηματίζουν έξι παράλληλα επίπεδα (**ABC**CB**A**) τα οποία συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα κύλινδρο (σχήμα 3.7-2). Συγκεκριμένα το πρώτο επίπεδο (**A**) σχηματίζεται από τρία ιόντα Co^{III} που τοποθετούνται στις κορυφές ενός ισοπλεύρου τριγώνου (οι αποστάσεις μεταξύ των συγκεκριμένων ιόντων Co είναι: Co1...Co2 = 13.062, Co1...Co3 = 12.745 και Co2...Co3 12.691 Å). Το δεύτερο επίπεδο (**B**) αποτελείται από τρία ιόντα Na⁺ τα οποία βρίσκονται στις κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου (οι αποστάσεις μεταξύ των συγκεκριμένων ιόντων Na είναι: Na1...Na2 = 6.451, Na1...Na3 = 6.428 και Na2...Na3 6.274 Å). Το τρίτο επίπεδο (**C**) περιλαμβάνει έξι ιόντα Gd^{III} τα οποία τοποθετούνται στις κορυφές ενός παραμορφωμένου εξάγωνου. Τα επίπεδα αυτά εναλλάσσονται με τρόπο **ABC**CB**A**, όπως προαναφέρθηκε ως συνέπεια της συμμετρίας της δομής (υπάρχει κέντρο συμμετρίας). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ιόντα Co^{III} και Na⁺ να τοποθετούνται στο εξωτερικό μέρος του κυλινδρικού δομικού πυρήνα, και τα ιόντα Gd^{III} να σχηματίζουν το κυρίως μέρος του κυλίνδρου. Τα δώδεκα ιόντα Gd^{III} και τα έξι Na⁺ γεφυρώνονται μέσω έξι η²:η²:η²:μ₅ ανθρακικών ιόντων καθένα από τα οποία συνδέει τέσσερα ιόντα Gd^{III} και ένα ιόν Na⁺. Επιπλέον, γεφυρώνονται και μέσω έξι η²:η²:μ₄ φορμικών ιόντων τα οποία συνδέουν δύο ιόντα Gd^{III} και δύο ιόντα Na⁺ καθώς και δώδεκα η²:η¹:μ οξικών ιόντων τα οποία ενώνουν ένα ιόν Gd^{III} με ένα ιόν Na⁺. Πέρα από τα καρβοξυλικά ιόντα που συνδέουν τα ιόντα Gd^{III} με Na⁺ υπάρχουν και έξι ακόμη οξικά ιόντα που γεφυρώνουν δύο ιόντα Gd^{III} με τρόπο ένταξης η²:η¹:μ. Τέλος, τα δώδεκα ιόντα Gd^{III} συνδέονται με έξι ιόντα Co^{III} μέσω έξι διανιονικών (py)₂CO₂²⁻ κάθε μία από τις οποίες γεφυρώνει με τρόπο η¹:η²:η²:η¹:μ₃ δύο

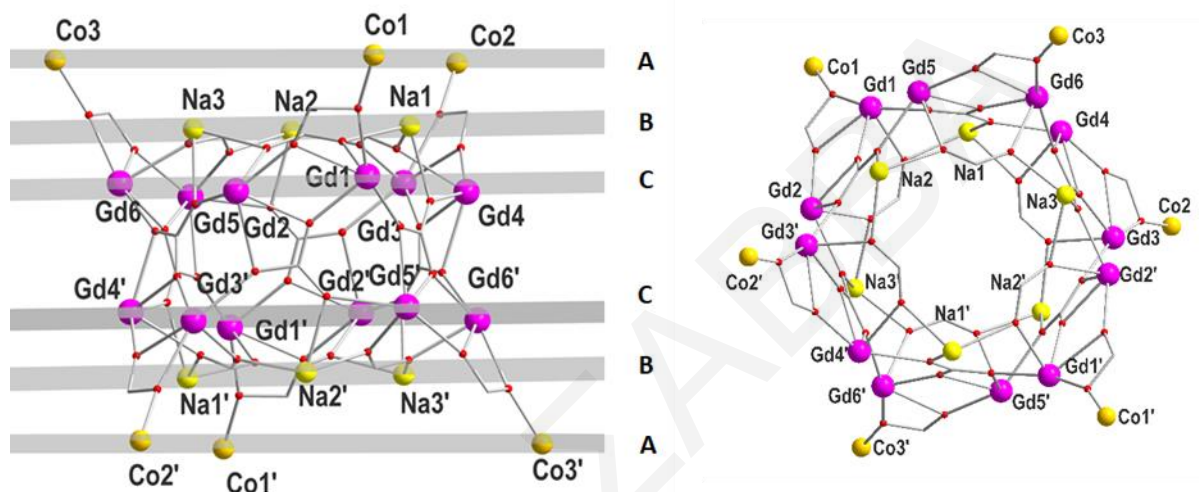
ίοντα Gd^{III} με ένα ιόν Co^{III} . Η περιφερειακή υποκατάσταση της ένωσης $[48] \cdot 2H_2O$ συμπληρώνεται από έξι μονοανιονικά παράγωγα $(py)_2C(OH)O^-$ που εντάσσονται χηλικά με ιόντα Co^{III} , έξι τερματικώς ενταγμένα ιόντα Cl^- που εντάσσονται με τα ιόντα Gd_2 , Gd_4 , Gd_5 , Gd_2' , Gd_4' και Gd_5' , και έξι τερματικώς ενταγμένα μόρια $MeCN$ που συμπληρώνουν τη σφαίρα ένταξης των έξι ιόντων Na^+ .



Σχήμα 3.7-1: Η μοριακή δομή της $[48] \cdot 2H_2O$.

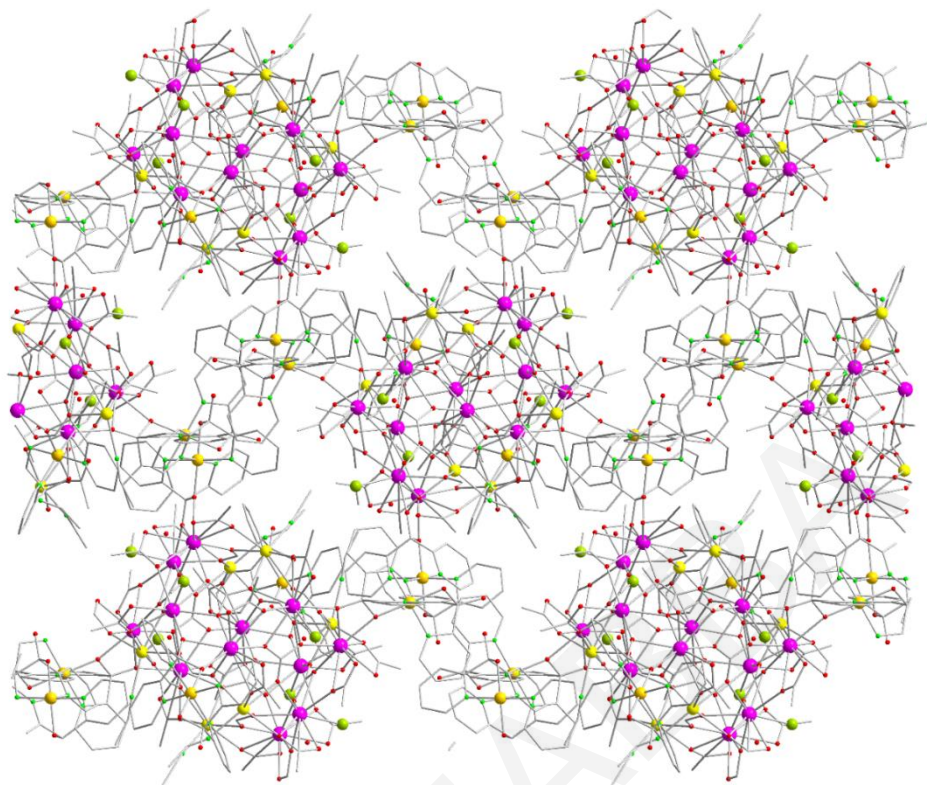
Η σφαίρα ένταξης τριών κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητων ιόντων Gd^{III} (Gd_1 , Gd_3 , Gd_6 , συνολικά έξι ιόντα Gd^{III} στην ένωση) συμπληρώνεται από εννέα άτομα οξυγόνου και υιοθετούν επιστεγασμένη κυβική γεωμετρία ένταξης. Τα υπόλοιπα τρία ανεξάρτητα ιόντα Gd^{III} (Gd_2 , Gd_4 , Gd_5) είναι εννεαενταγμένα (εντάσσονται με οκτώ άτομα οξυγόνου και ένα ιόν Cl^-) και έχουν διαφορετικές μεταξύ τους γεωμετρίες ένταξης καθώς τα Gd_2 , και Gd_5 υιοθετούν επιστεγασμένη κυβική γεωμετρία ένταξης ενώ το Gd_4 επιστεγασμένη τετραγωνική

αντιπρισματική γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Τα ιόντα Co^{III} αλλά και τα ιόντα Na^+ στην ένωση $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι εξαενταγμένα και υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Ο αριθμός οξείδωσης των μεταλλοϊόντων και ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα Co^{III} και O της ένωσης φαίνονται στους **πίνακες 3.7-1** και **3.7-2**), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον **πίνακα 3.7-3**) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.



Σχήμα 3.7-2: Ο δομικός πυρήνας, δίνοντας έμφαση στα παράλληλα επίπεδα (**αριστερά**) και στο κυλινδρικό σχήμα του (**δεξιά**), της ένωσης $[\mathbf{48}]$.

Μια προσεκτική ματιά στο πακετάρισμα της ένωσης στο χώρο (**σχήμα 3.7-3**), αποκαλύπτει ότι τα μόρια της ένωσης $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι σχετικά απομονωμένα με τη μικρότερη απόσταση μετάλλου...μετάλλου μεταξύ γειτονικών πλειάδων $[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_{12}]^{54+}$ να είναι $\sim 9.36(1)$ Å ($\text{Co1} \cdots \text{Co2}$) και όπως αναμένεται δεν υπάρχουν σημαντικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή. Τέλος, τα μόρια της $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά μήκος του άξονα c σχηματίζουν ζικ-ζακ αντιπαράλληλες αλυσίδες.



Σχήμα 3.7-3: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [48]·2H₂O από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το *c* άξονα.

Σημειώνεται ότι η οικογένεια των ενώσεων [48]·2H₂O - [49] αποτελεί σημαντικές προσθήκες στη σχετικά μικρή οικογένεια πλειάδων Co/Ln (με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (Cambridge Structural Database) διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν ~100 ενώσεις Co/Ln με εξαίρεση τα ανάλογα των δομών αυτών). Επίσης, η τοπολογία των ενώσεων [48]·2H₂O - [49] δεν έχει εμφανιστεί ξανά στη βιβλιογραφία των μεταλλικών πλειάδων. Επιπλέον, οι ενώσεις αυτές είναι μεταξύ των μεγαλύτερων σε πυρηνικότητα ετερομεταλλικών πλειάδων Co/Ln και οι υψηλότερης πυρηνικότητας ετερομεταλλικές πλειάδες με ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO.^{[201], [202]}

Πίνακας 3.7-1: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Co της ένωσης [48]·2H₂O

	Co(II)	Co(III)
Co1	3.017	<u>3.549</u>
Co2	3.019	<u>3.546</u>
Co3	3.231	<u>3.813</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.7-2: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [48]·2H₂O

	BVS		BVS
O1	1.006	O7	1.678
O2	1.410	O8	1.689
O3	1.671	O9	0.952
O4	1.707	O10	1.486
O5	1.061	O11	1.758
O6	1.341	O12	1.331

Πίνακας 3.7-3: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [48]·2H₂O

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [48]·2H₂O</i>			
GD(1)-O(3)	2.375(7)	GD(3)-O(7)	2.464(7)
GD(1)-O(4)	2.472(7)	GD(3)-O(8)	2.365(7)
GD(1)-O(13)	2.510(7)	GD(3)-O(19)	2.521(7)
GD(1)-O(14)	2.611(8)	GD(3)-O(21)	2.486(8)
GD(1)-O(15)	2.47(1)	GD(3)-O(20)	2.540(7)
GD(1)-O(16)	2.482(7)	GD(3)-O(22)	2.51(1)
GD(1)-O(31)	2.284(7)	GD(3)-O(32)	2.344(7)
GD(1)-O(37)	2.379(7)	GD(3)-O(35)	2.289(7)
GD(1)-O(41)	2.347(8)	GD(3)-O(40)	2.393(7)
GD(2)-O(4)	2.393(7)	GD(4)-O(7)	2.405(7)
GD(2)-O(17)	2.462(7)	GD(4)-O(23)	2.492(7)
GD(2)-O(20)	2.427(7)	GD(4)-O(24)	2.486(7)
GD(2)-O(31)	2.398(7)	GD(4)-O(25)	2.426(8)
GD(2)-O(32)	2.510(7)	GD(4)-O(35)	2.387(7)
GD(2)-O(18)	2.481(8)	GD(4)-O(36)	2.511(7)
GD(2)-O(34)	2.430(8)	GD(4)-O(39)	2.416(7)
GD(2)-O(46)	2.422(7)	GD(4)-O(44)	2.448(7)
GD(2)-Cl(3)	2.47(1)	GD(4)-Cl(2)	2.498(9)
GD(5)-O(12)	2.413(7)	GD(6)-O(11)	2.369(9)
GD(5)-O(27)	2.51(1)	GD(6)-O(12)	2.510(7)
GD(5)-O(48)	2.451(7)	GD(6)-O(25)	2.577(7)
GD(5)-O(33)	2.404(7)	GD(6)-O(26)	2.50(1)
GD(5)-O(37)	2.494(7)	GD(6)-O(29)	2.486(7)
GD(5)-O(28)	2.488(7)	GD(6)-O(30)	2.467(8)

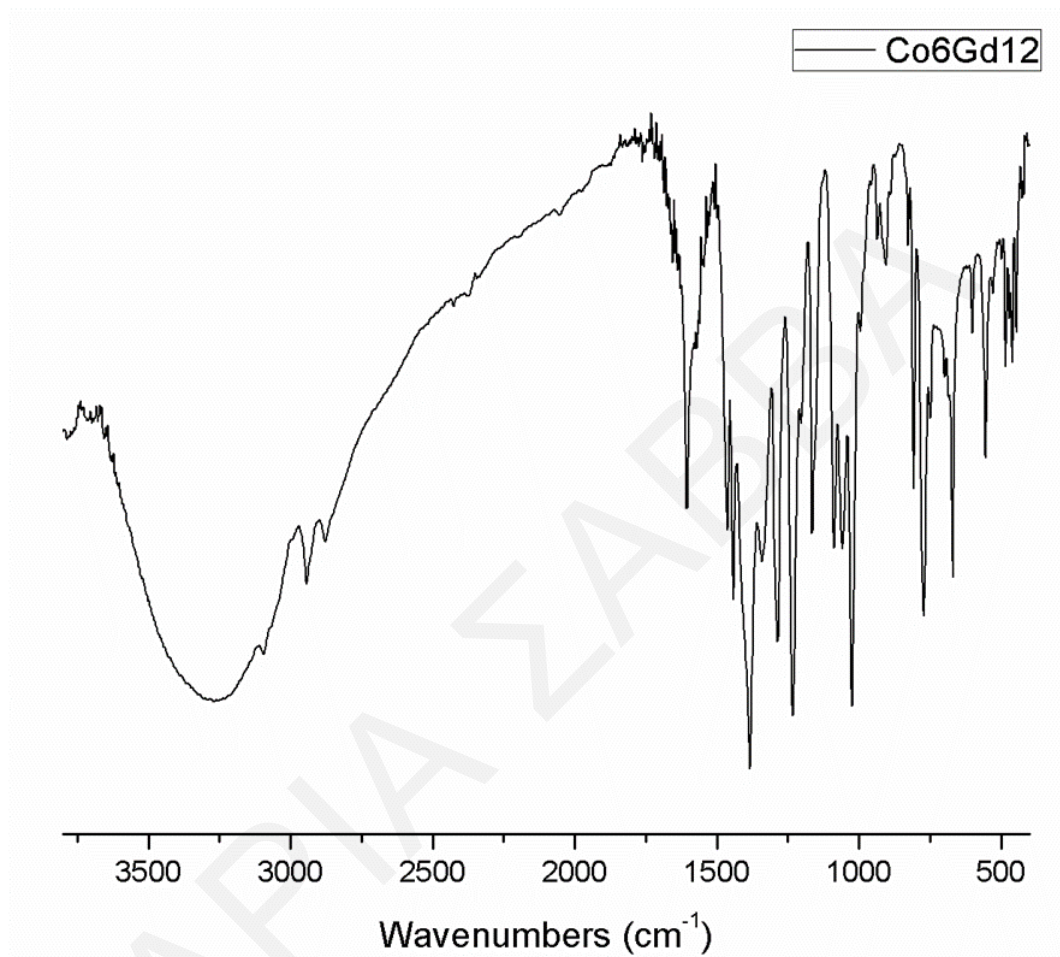
GD(5)-O(14)	2.442(7)	GD(6)-O(36)	2.347(8)
GD(5)-O(38)	2.365(7)	GD(6)-O(38)	2.308(7)
GD(5)-Cl(1)	2.47(1)	GD(6)-O(43)	2.377(7)
CO(1)-N(1)	1.91(1)	CO(2)-N(8)	1.922(8)
CO(1)-N(2)	1.93(1)	CO(2)-O(6)	1.883(7)
CO(1)-N(3)	1.94(1)	CO(2)-O(8)	1.891(7)
CO(1)-N(4)	1.907(9)	CO(3)-N(9)	1.88(1)
CO(1)-O(1)	1.899(8)	CO(3)-N(10)	1.90(2)
CO(1)-O(3)	1.917(7)	CO(3)-N(11)	1.90(1)
CO(2)-N(5)	1.95(1)	CO(3)-N(12)	1.89(1)
CO(2)-N(6)	1.94(1)	CO(3)-O(10)	1.87(1)
CO(2)-N(7)	1.93(1)	CO(3)-O(11)	1.924(9)
Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [48]·2H₂O			
CO(1)-O(3)-GD(1)	159.3(4)	GD(4)-O(23)-NA(1)	95.6(3)
GD(1)-O(4)-GD(2)	107.9(3)	GD(4)-O(25)-GD(6)	110.3(3)
CO(2)-O(8)-GD(3)	159.3(4)	NA(2)-O(28)-GD(5)	95.9(3)
CO(3)-O(11)-GD(6)	157.1(4)	NA(3)-O(29)-GD(6)	101.3(3)
GD(6)-O(12)-DG(5)	106.3(3)	GD(1)-O(31)-GD(2)	114.3(3)
GD(1)-O(14)-GD(5)	110.0(3)	GD(2)-O(32)-GD(3)	114.3(3)
NA(1)-O(16)-GD(1)	101.8(3)	NA(2)-O(33)-GD(5)	97.7(3)
GD(2)-O(20)-GD(3)	110.4(3)	NA(3)-O(34)-GD(2)	96.3(3)
NA(3)-O(18)-GD(2)	95.8(3)	GD(3)-O(35)-GD(4)	114.7(3)
NA(2)-O(21)-GD(3)	101.2(3)	GD(4)-O(36)-GD(6)	115.4(3)
GD(1)-O(37)-GD(5)	116.3(3)	NA(3)-O(43)-GD(6)	105.1(3)
GD(5)-O(38)-GD(6)	114.9(3)	GD(4)-O(44)-NA(1)	94.5(3)
NA(1)-O(39)-GD(4)	97.3(3)	NA(3)-O(46)-GD(2)	94.2(3)
NA(2)-O(40)-GD(3)	102.0(3)	NA(2)-O(48)-GD(5)	95.9(3)
NA(1)-O(41)-GD(1)	104.4(3)		

3.7.1.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [48]·2H₂O - [49]·2H₂O με φασματοσκοπία υπερύθρου

Πίνακας 3.7-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [48]·2H₂O

Δόνηση	(py) ₂ CO	[48]·2H ₂ O
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		3000-3500
$\nu(\text{C-H}, \text{N-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2800-3050
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	
$\nu(\text{C-O}) (\text{CO}_3^{2-}), \text{cm}^{-1}$		1660
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{ant}}, \nu(\text{CO}_2^-)_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1380-1550

$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$	-	1030 - 1080
$\nu(\text{Co}^{3+}\text{-O}), \text{cm}^{-1}$		605-680
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}\text{-O}), \text{cm}^{-1}$		480-550



Σχήμα 3.7-4: Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Το φάσμα υπερόθρου της $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ φαίνεται στο **σχήμα 3.7-4** και εμφανίζει στην περιοχή $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ μία ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O-H των μορίων H_2O πλέγματος και του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$. Οι κορυφές στην περιοχή $2800\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στους δεσμούς C-H των αρωματικών ομάδων των πυριδινικών δακτυλίων και της $-\text{CH}_3$ ομάδας του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ και των μορίων MeCN. Η κορυφή στους 1657 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση των δεσμών C-O των CO_3^{2-} ιόντων.

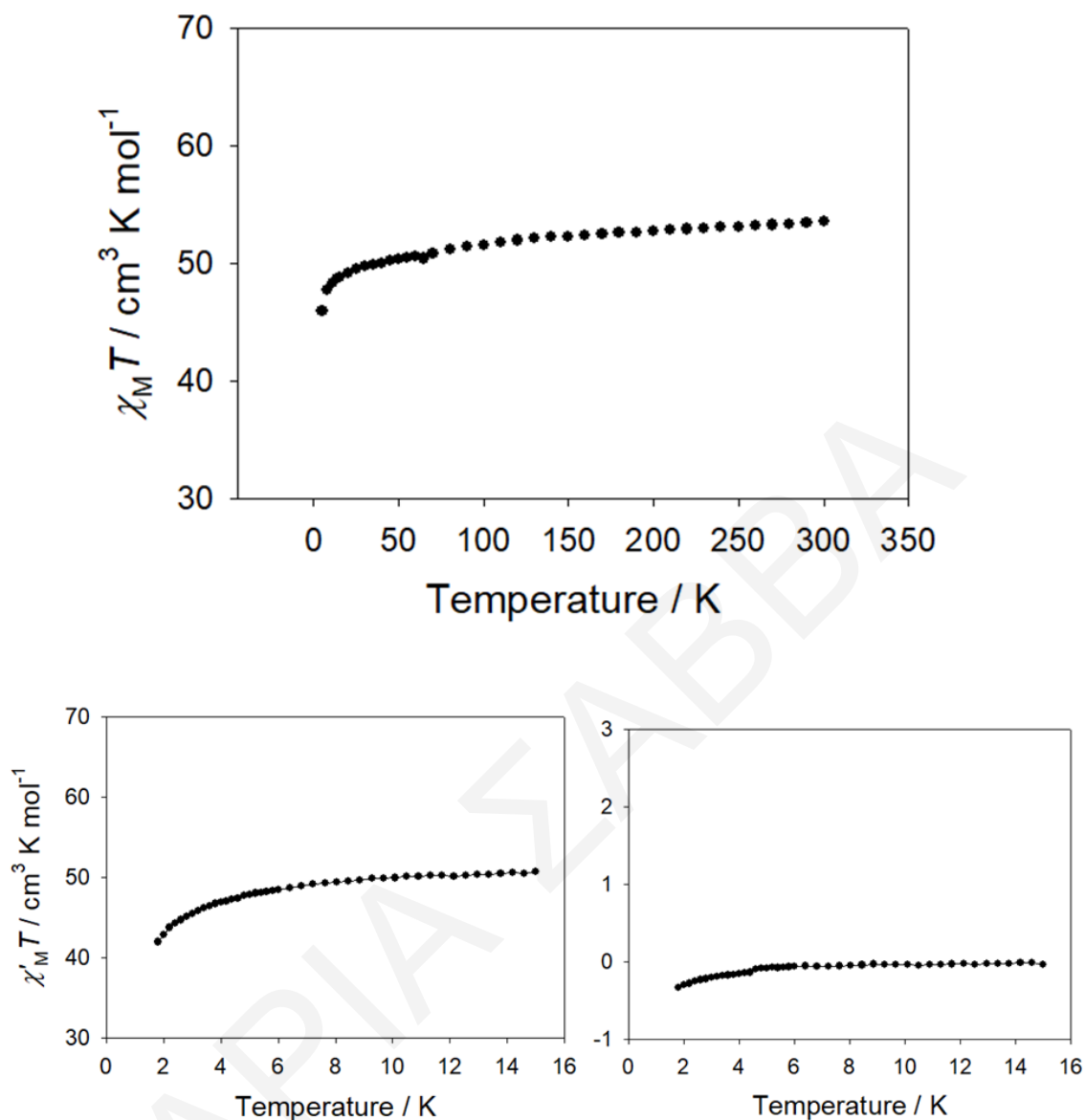
Στην περιοχή $1380\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ αναμένονται αρκετές κορυφές που οφείλονται στη δόνηση τάσης της CO_2^- ομάδας (αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης), δονήσεις δεσμών C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων, κλπ. Πράγματι, σε αυτή την περιοχή εμφανίζεται μία έντονη

ταινία απορρόφησης η οποία οφείλεται στην αλληλεπικάλυψη αυτών των κορυφών οπότε είναι δύσκολο να αποδοθεί η κάθε κορυφή του φάσματος σε δόνηση συγκεκριμένης ομάδας. Οι οξείες κορυφές στην περιοχή $1030 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις C-O των αναλόγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Τέλος οι κορυφές που εμφανίζονται στις περιοχές $605-680 \text{ cm}^{-1}$ και $480-550 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{Co}^{\text{III}}-\text{O}$ και των $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}$, αντίστοιχα.

3.7.1.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για την ένωση $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συνεχούς ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στην περιοχή θερμοκρασιών $5 - 300 \text{ K}$ σε μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T στο **σχήμα 3.7- 5, πάνω**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $53.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται αργά με ελάττωση της θερμοκρασίας μέχρι τους 20 K ($49.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) ενώ με περαιτέρω ελάττωση της T η τιμή του γινομένου μειώνεται περαιτέρω σε $45.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K . Η συνεχής ελάττωση της τιμής του $\chi_M T$ υποδεικνύουν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση.

Για την ένωση $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιήθηκαν επιπλέον AC μελέτες σε εύρος θερμοκρασιών $1.8 - 15 \text{ K}$ σε πεδία 3.5 G και σε συχνότητα 1000 Hz . Τα πειραματικά αποτελέσματα από τις AC μελέτες τα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του γινομένου $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στο **σχήμα 3.7- 5, κάτω**. Από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται η ελάττωση της τιμής του γινομένου $\chi'_M T$ με ελάττωση της θερμοκρασίας από $50.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 15 K σε $41.93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.8 K . Για την ένωση $[\mathbf{48}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ δεν διαπιστώθηκε η ύπαρξη «εκτός φάσεως» σημάτων στο διάγραμμα χ'_M συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) και ως εκ τούτου η ένωση δεν είναι MMM.



Σχήμα 3.7-5: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T (πάνω) και διαγράμματα «εντός φάσεως» σημάτων $\chi'_M T$ (κάτω, αριστερά) και «εκτός φάσεως» σημάτων χ''_M (κάτω, δεξιά) συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[48] \cdot 2H_2O$ σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G.

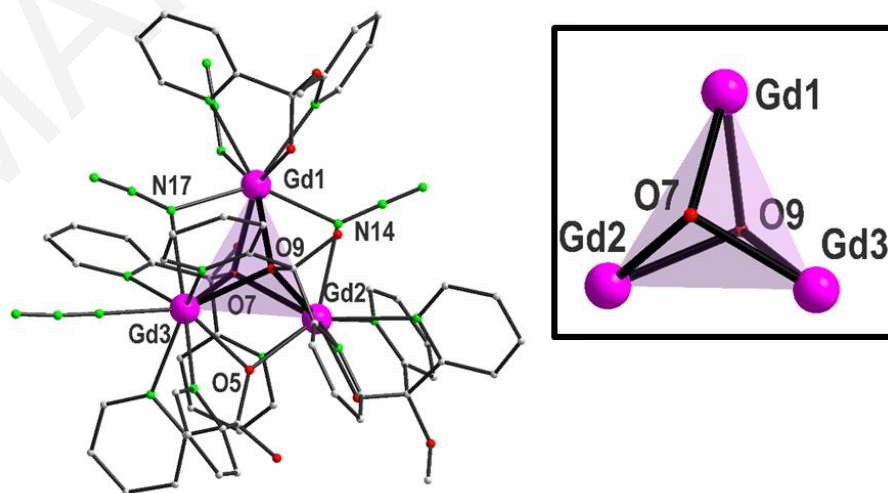
3.7.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [50]-[52]

3.7.2.1 Κρυσταλλική δομή των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα ανεξάρτητη οικογένεια πλειάδων με τύπο $[Ln_3((py)_2C(OMe)O)_2((py)_2C(OH)O)_3(N_3)_4] \cdot MeCN$.

Οι ενώσεις [50]·MeCN, [51]·MeCN και [52]·MeCN είναι ισοδομικές και διαφέρουν μόνο στο είδος του ιόντος Ln^{III} ($\text{Ln}=\text{Gd}$, [50]·MeCN·Dy, [51]·MeCN·Tb, [52]·MeCN). Γι' αυτό το λόγο, περιγράφεται παρακάτω αναλυτικά η δομή μόνο της [50]·MeCN. Επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[\text{Gd}_3(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_3(\text{N}_3)_4]\cdot\text{MeCN}$ αποκάλυψε ότι κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου $P\bar{1}$. Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [50]·MeCN αποτελείται από μία τριπυρηνική πλειάδα τα μεταλλικά κέντρα της οποίας συνδέονται μέσω δύο $\mu_3\text{-RO}^-$ ομάδων (O7, O9) δύο μονοανιονικών $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ παραγώγων. Τα μεταλλοϊόντα της [50] συνδέονται και από μονοατομικές γέφυρες που ενώνουν δύο μεταλλοϊόντα οι οποίες παρέχονται από δύο end on ενταγμένα ιόντα αζιδίου (N14, N17) και μία $\mu\text{-RO}^-$ ομάδα (O5) ενός ακόμη μονοανιονικού $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ παραγώγου, όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.7-6**.

Τα δύο μονοανιονικά $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ παράγωγα γεφυρώνουν τρία ιόντα Gd^{III} με τρόπο ένταξης $\eta^1: \eta^3: \eta^1: \mu_3$, το ένα μονοανιονικό $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ συνδέει τα δύο ιόντα της πλειάδας με τρόπο ένταξης $\eta^1: \eta^2: \eta^1: \mu$ (Gd2, Gd3). Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από τα δύο χηλικά ενταγμένα μονοανιονικά παράγωγα $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ και δύο τερματικώς ενταγμένα ιόντα αζιδίου. Τα ιόντα Gd1 και Gd2 είναι οκταενταγμένα ενώ το Gd3 εννεαενταγμένο υιοθετούν τριγωνική δωδεκαεδρική (Gd1), "gyrobifastigium" (πολύεδρο Johnson J26) (Gd2) και σφαιρικός τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική (Gd3) γεωμετρία όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα SHAPE^[170]. Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών προσδιορίστηκε από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (επιλεγμένα αποτελέσματα για τα ιόντα O της ένωσης φαίνονται στους πίνακες 3.7-5), τα μήκη δεσμών (επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών φαίνονται στον πίνακα 3.7-6) και από την ισοστάθμιση των φορτίων στην ένωση.



Σχήμα 3.7-6: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [39]·MeCN.

Πίνακας 3.7-5: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [50]

	BVS		BVS
O1	1.504	O6	1.077
O2	1.804	O7	1.747
O3	1.466	O8	0.877
O4	1.852	O9	1.655
O5	1.673	O10	0.914

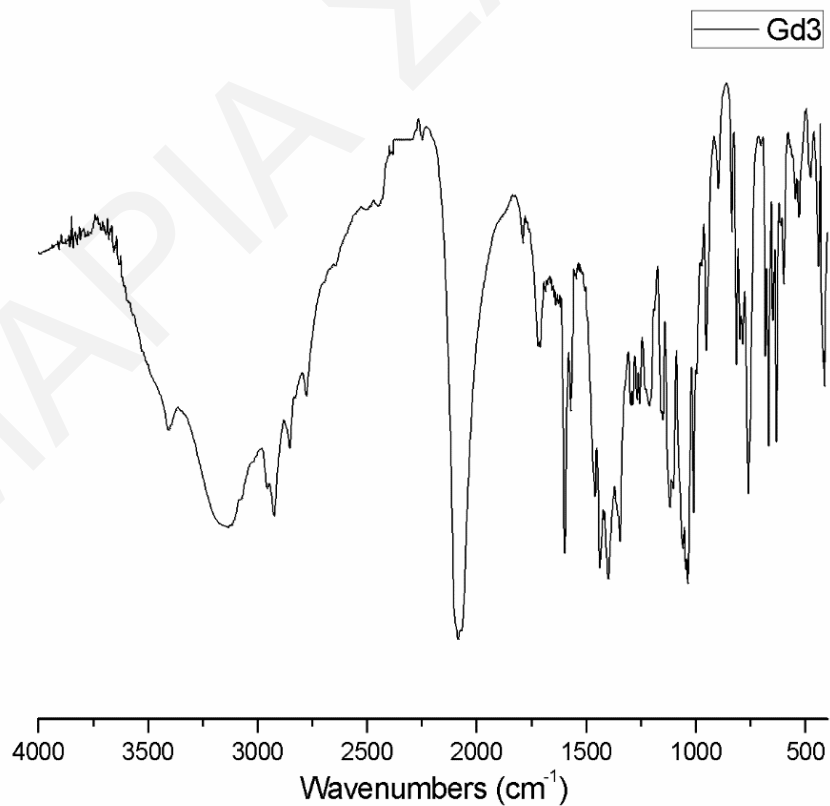
Πίνακας 3.7-6: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [50]

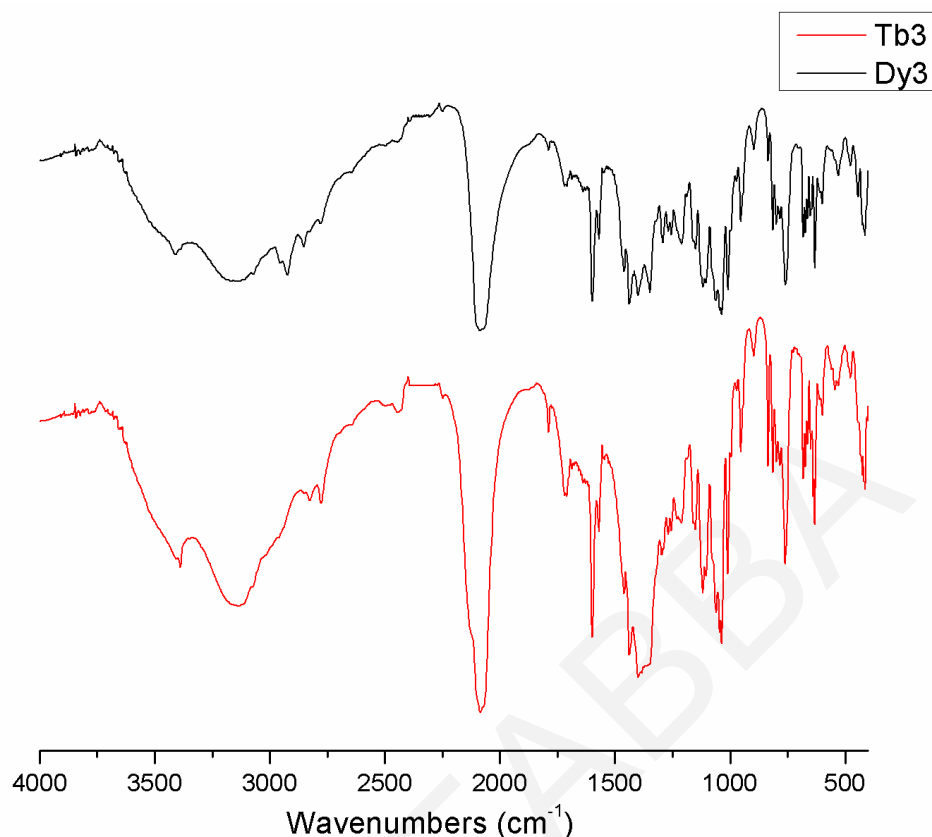
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [16]</i>			
Gd(1)-N(1)	2.560(8)	Gd(3)-N(20)	2.369(7)
Gd(1)-N(2)	2.574(8)	Gd(1)-O(1)	2.268(6)
Gd(2)-N(3)	2.601(7)	Gd(2)-O(3)	2.273(6)
Gd(2)-N(4)	2.593(7)	Gd(2)-O(5)	2.307(5)
Gd(3)-N(5)	2.603(6)	Gd(3)-O(5)	2.334(5)
Gd(3)-N(6)	2.611(7)	Gd(2)-O(7)	2.470(5)
Gd(2)-N(7)	2.611(7)	Gd(3)-O(7)	2.472(5)
Gd(3)-N(8)	2.613(7)	Gd(1)-O(7)	2.530(6)
Gd(2)-N(9)	2.604(7)	Gd(3)-O(9)	2.451(5)
Gd(3)-N(10)	2.630(6)	Gd(2)-O(9)	2.487(5)
Gd(1)-N(11)	2.389(8)	Gd(1)-O(9)	2.499(5)
Gd(1)-N(14)	2.454(7)	Gd(1)⋯Gd(3)	3.7262(6)
Gd(2)-N(14)	2.489(7)	Gd(1)⋯Gd(2)	3.7646(7)
Gd(1)-N(17)	2.433(7)	Gd(2)⋯Gd(3)	3.6554(6)
Gd(3)-N(17)	2.519(8)		
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [4-Gd3_ms1717]n</i>			
Gd(1)-N(14)-Gd(2)	99.2(3)	Gd(3)-O(9)-Gd(2)	95.51(18)
Gd(1)-N(17)-Gd(3)	97.6(3)	Gd(3)-O(9)-Gd(1)	97.67(17)
Gd(2)-O(5)-Gd(3)	103.9(2)	Gd(2)-O(9)-Gd(1)	98.06(17)
Gd(2)-O(7)-Gd(3)	95.41(18)	Gd(3)-O(7)-Gd(1)	96.29(18)
Gd(2)-O(7)-Gd(1)	97.67(19)		

3.3.3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων [50] - [52] με φασματοσκοπία υπερόθρου

Πίνακας 3.7-7: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [50]·MeCN

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[50]·MeCN
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		2800-3500
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2750 - 3100
$\nu(\text{N}_3^-), \text{cm}^{-1}$		2060 - 2090
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	-
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1400 - 1560
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1040 - 1080
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		420 - 520





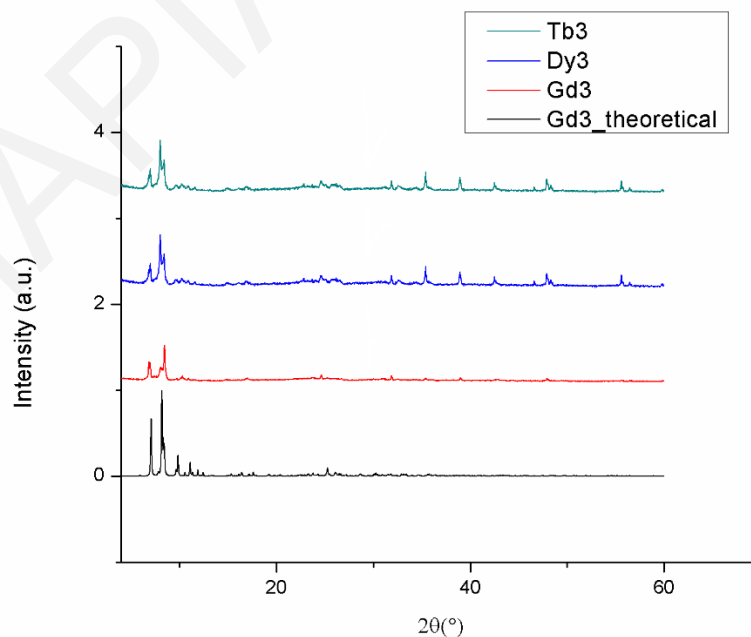
Σχήμα 3.7-7: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων [50]·MeCN (πάνω) και [51]·MeCN και [52]·MeCN (κάτω).

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των φασμάτων υπέρυθρου των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN (σχήμα 3.7-7), γεγονός που είναι αναμενόμενο καθώς πρόκειται για ισοδομικές ενώσεις, περιγράφεται μόνο το φάσμα της ένωσης [50]·MeCN. Το φάσμα υπέρυθρου της [50]·MeCN εμφανίζει στους 2800-3500 cm^{-1} μία αρκετά ευρεία κορυφή, που οφείλεται στη δόνηση τάσης των δεσμών O–H του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ και μορίων H_2O που πιθανώς να υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 2750 – 3100 cm^{-1} αποδίδονται στους δεσμούς C–H των πυριδινικών δακτυλίων και της $-\text{CH}_3$ ομάδας των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ και $(\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O}^-$ καθώς και των μορίων MeCN που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης. Η ισχυρής έντασης ταινία στους 2060 - 2090 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της δόνησης τάσης των ιόντων N_3^- και το γεγονός ότι σχάζεται οφείλεται στους διαφορετικούς τρόπους ένταξης τους (υπάρχουν δύο τερματικά και δύο γεφυρωτικά N_3^- ιόντα στην ένωση. Στην περιοχή 1400 – 1560 cm^{-1} υπάρχει μία ευρεία και έντονη ταινία η οποία αποδίδεται στην αλληλεπικάλυψη διάφορων κορυφών που οφείλονται για παράδειγμα στους δεσμούς C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων των υποκαταστατών.

Οι ισχυρές έντασης κορυφές στους $1040 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις C–O των αναλόγων του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$. Υπάρχουν περισσότερες από μία κορυφές που αποδίδονται στο συγκεκριμένο δεσμό λόγω των διάφορων αναλόγων του $(\text{py})_2\text{CO}$ που απαντώνται στην $[\text{50}]\cdot\text{MeCN}$. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή $420 - 520 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται κυρίως στις δονήσεις των δεσμών $\text{Gd}^{\text{III}} - \text{O}$.

3.7.2.2 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων $[\text{50}]\cdot\text{MeCN} - [\text{52}]\cdot\text{MeCN}$

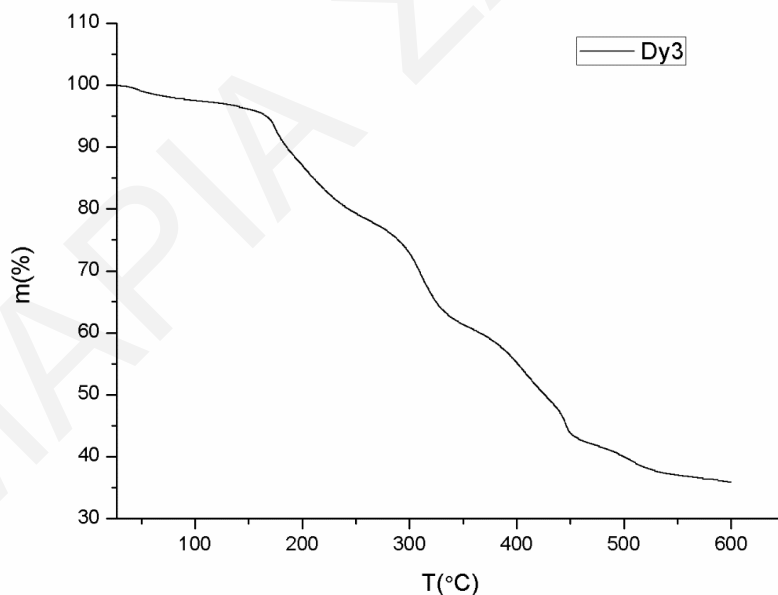
Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.7-8* διαπιστώνεται ότι οι ενώσεις $[\text{50}]\cdot\text{MeCN} - [\text{52}]\cdot\text{MeCN}$, διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα καθώς παρατηρούνται οξείες κορυφές στα περιθλασιγράμματα γεγονός που είναι ενδεικτικό δειγμάτων υψηλής κρυσταλλικότητας. Επιπλέον, τα περιθλασιγράμματα των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται με το προσομοιωμένο περιθλασίγραμμα με βάση την κρυσταλλική δομή γεγονός που δείχνει ότι το πολυκρυσταλλικό δείγμα αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο έγινε ο προσδιορισμός της δομής και ότι είναι υψηλής καθαρότητας. Τέλος, τα διαγράμματα περιθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι ισοδομικά ανάλογα.



Σχήμα 3.7-8: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περιθλασης ακτινών X για τις ενώσεις $[\text{50}]\cdot\text{MeCN} - [\text{52}]\cdot\text{MeCN}$

3.2.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN

Η θερμική σταθερότητα των ενώσεων [50]·MeCN - [52]·MeCN μελετήθηκε με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Με τη μελέτη αυτή διαπιστώθηκε επίσης και ο ακριβής αριθμός των διαλυτών που υπάρχουν στο πλέγμα των ενώσεων. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση [51]·MeCN φαίνεται στο **σχήμα 3.7-9**. Η πρώτη απώλεια μάζας ξεκινά από την αρχή μέχρι τους ~160 °C και αποδίδεται στην εξάτμιση 1 μορίου MeCN και 2 μορίων H₂O. Η συγκεκριμένη απώλεια μάζας αντιστοιχεί στο 4.1 % της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 1 μορίου MeCN και 2 μορίων H₂O είναι ~ 4.14 %). Μετά από τους ~ 160°C ακολουθούν διαδοχικές απώλειες μάζας οι οποίες ολοκληρώνονται στους ~ 600 °C και αντιστοιχούν στην καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης. Οι συγκεκριμένες απώλειες μάζας αντιστοιχούν στο 60 % της της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί καύση των οργανικών υποκαταστατών της ένωσης ~ 61%). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα στερεού αποδίδεται σε οξείδια του Dy^{III} (Dy₂O₃).



Σχήμα 3.7-9: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [51]·MeCN.

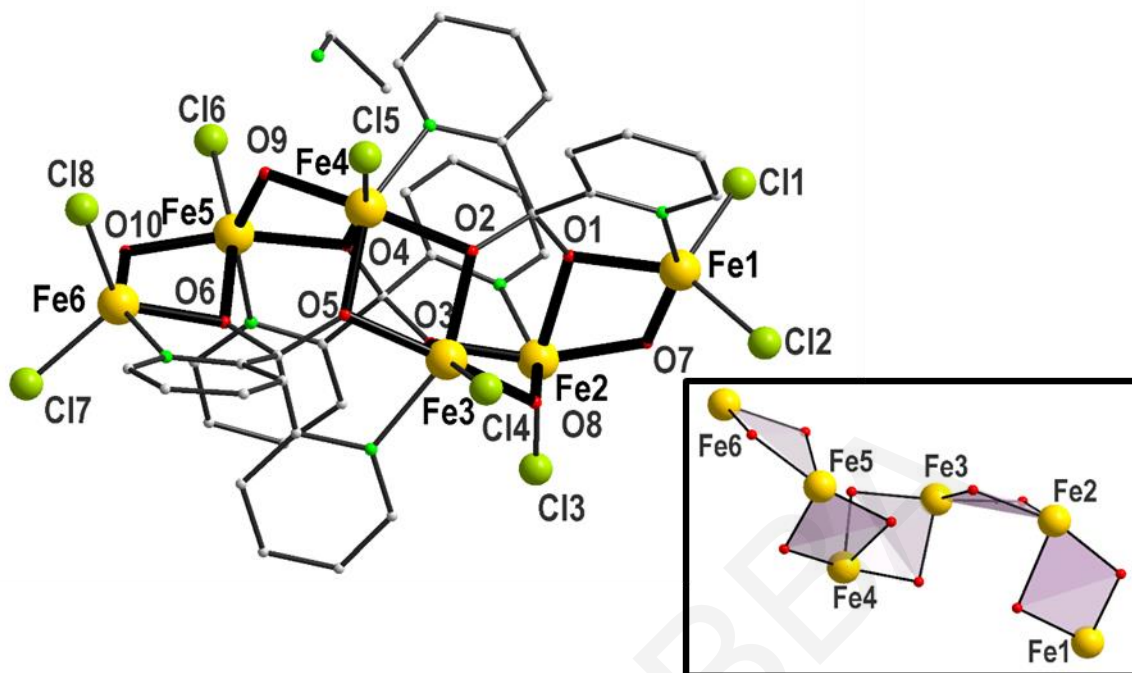
Με βάση έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων (Cambridge Structural Database) διαπιστώθηκε ότι υπάρχουν αρκετές ενώσεις (~90) με δομικό πυρήνα [Ln₃] (συμπεριλαμβάνοντας και τις ανάλογες δομές τους). Όπως αναφέρθηκε στην **παράγραφο 1.5.4.2** τα ιόντα αζιδίου προάγουν ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις όταν

γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα με end-on τρόπο ένταξης. Μια πιο προσεκτική μελέτη των ενώσεων με δομικό πυρήνα $[Ln_3]$ αποκάλυψε ότι υπάρχουν μόλις 2 οικογένειες που περιέχουν ενταγμένα ιόντα αζιδίου, οι οποίες όμως είναι ετερομεταλλικές ενώσεις $[Zn_2Ln_3]$ και όχι ομομεταλλικές τριπυρηνικές Ln_3 πλειάδες. Επιπλέον, στη μια οικογένεια τα ιόντα N_3 εντάσσονται τερματικώς^[203] ενώ μόνο σε μια εμφανίζεται ο γεφυρωτικός end-on τρόπος ένταξης τους^[204]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλογη ένωση της τελευταίας με ιόντα Tb^{III} εμφανίζει σήματα σε «εκτός φάσης» διαγράμματα μαγνήτισης ενδεικτικά της ύπαρξης φαινομένου αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

3.7.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [53]

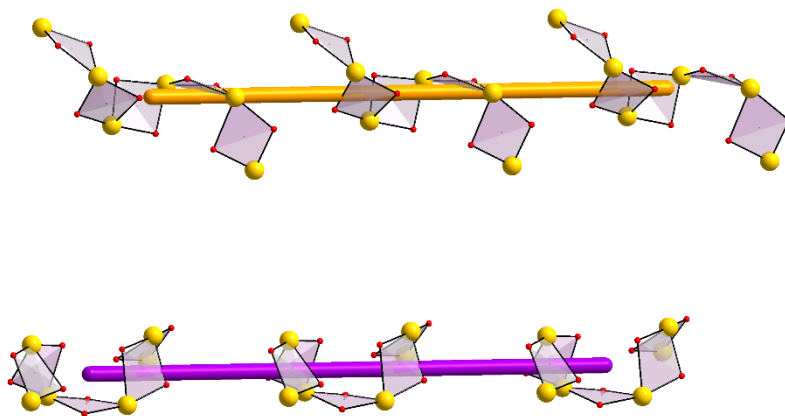
3.7.3.1 Κρυσταλλική δομή της ένωσης [53]

Η ένωση [53] αποτελεί το πρώτο παράδειγμα εξαπυρηνικής ομομεταλλικής πλειάδας Fe με παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [53] φανέρωσε ότι πρόκειται για μια νέα ξεχωριστή πλειάδα με τύπο $[Fe^{III}_6(OH)_4((py)_2CO_2)_3Cl_8] \cdot MeCN$ (σχήμα 3.7-10). Ο μεταλλικός σκελετός της ένωσης αποτελείται από έξι ιόντα Fe σε οξειδωτική βαθμίδα +3 και δέκα άτομα οξυγόνου που γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα, τέσσερα από τα οποία προέρχονται από υδροξυλιόντα (μ_2-OH) ενώ τα άλλα έξι από τους τρεις διανιονικούς υποκαταστάτες $(py)_2CO_2^{2-}$ σχηματίζοντας ένα σπειροειδή δομικό πυρήνα όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7-10, δεξιά. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι ο δομικός πυρήνας της ένωσης συγκροτείται από δύο τριγωνικές $[Fe_3]$ υπομονάδες οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο $\mu-RO^-$ ομάδων των $(py)_2CO_2^{2-}$ υποκαταστατών. Όλοι οι υποκαταστάτες στην ένωση αυτή είναι διανιονικοί ενώ κάθε $(py)_2CO_2^{2-}$ υποκαταστάτης γεφυρώνει 4 μεταλλικά κέντρα με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$. Οι Fe1 και Fe6 είναι πενταενταγμένοι με γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας ενώ οι Fe2, Fe3, Fe4 εξαενταγμένοι και υθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η περιφερειακή υποκατάσταση στην ένωση [53] συμπληρώνεται μέσω οκτώ ιόντων Cl^- , δύο από τα οποία συμπληρώνουν τη σφαίρα ένταξης κάθε τερματικού ιόντος Fe (Fe1 και Fe6) ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα εντάσσονται στα άλλα τέσσερα ιόντα Fe, από ένα σε κάθε ιόν. Ο αριθμός οξείδωσης των ιόντων Fe αλλά και ο βαθμός πρωτονίωσης των περιφερειακών υποκαταστατών προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS^[165, 171] (πίνακες 3.7-8 και 3.7-9), προσεκτική εξέταση στα μήκη δεσμού (πίνακας 3.7-10) και από την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων της ένωσης.

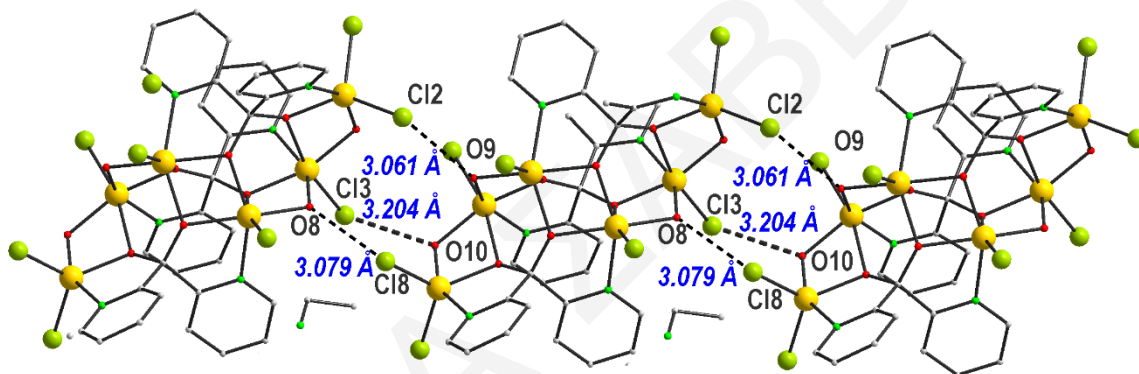


Σχήμα 3.7-10: Η μοριακή δομή (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας (δεξιά) της ένωσης [53].

Μια προσεκτική ματιά στον τρόπο που πακετάρονται τα μόρια Fe_6 στο χώρο καταδεικνύει τον σχηματισμό αντιπαράλληλων σπειροειδών αλυσίδων κατά μήκος του άξονα b όπως φαίνεται στο **σχήμα 3.7-11**. Τα μόρια που βρίσκονται στη ίδια αλυσίδα κατά μήκος του άξονα b είναι σχετικά κοντά, όπως αποδεικνύεται από τη μικρότερη απόσταση μεταξύ μεταλλικών κέντρων γειτονικών Fe_6 πλειάδων που είναι 5.497\AA μεταξύ $\text{Fe5}\cdots\text{Fe3}$. Μεταξύ των πλειάδων που ανήκουν σε αντιπαράλληλες αλυσίδες η μικρότερη απόσταση είναι 6.6247\AA και εμφανίζεται μεταξύ των μεταλλοϊόντων $\text{Fe5}\cdots\text{Fe6}$. Οι γειτονικές $[\text{Fe}_6]$ πλειάδες είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους καθώς αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου οι οποίοι γεφυρώνουν απευθείας τις γειτονικές πλειάδες οδηγώντας έτσι σε μονοδιάστατες 1-D αλυσίδες. Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται τονίζονται στο **σχήμα 3.7-12** και εμπλέκουν ιόντα Cl^- και γεφυρωτικές $\mu\text{-OH}^-$ ομάδες με τις αποστάσεις μεταξύ τους να είναι $\text{Cl3}\cdots\text{O10}$, $\text{Cl2}\cdots\text{O9}$ και $\text{Cl8}\cdots\text{O8}$ 3.204\AA , 3.061\AA και 3.079\AA , αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7-11: Απεικόνιση του πακεταρίσματος της ένωσης [53]·MeCN από οπτική γωνία παράλληλη ως προς τον άξονα *b*.



Σχήμα 3.7-12: Αναπαράσταση επιλεγμένων γειτονικών μορίων της ένωσης [53]·MeCN με έμφαση στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ένωση από οπτική γωνία παράλληλη ως προς το *b* άξονα.

Πίνακας 3.7-8: Αποτελέσματα BVS για τα ιόντα Fe της ένωσης [53]·MeCN

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.697	<u>3.052</u>
Fe2	2.668	<u>3.096</u>
Fe3	2.653	<u>3.081</u>
Fe4	2.668	<u>3.096</u>
Fe5	2.667	<u>3.098</u>
Fe6	2.658	<u>3.009</u>

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

Πίνακας 3.7-9: Αποτελέσματα BVS για τα O της ένωσης [53]·MeCN

	BVS		BVS
O1	1.836494	O6	1.815414
O2	1.891793	O7	1.126539
O3	1.811792	O8	1.153895
O4	1.854291	O9	1.15986
O5	1.918327	O10	1.137031

Πίνακας 3.7-10: Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [53]·MeCN

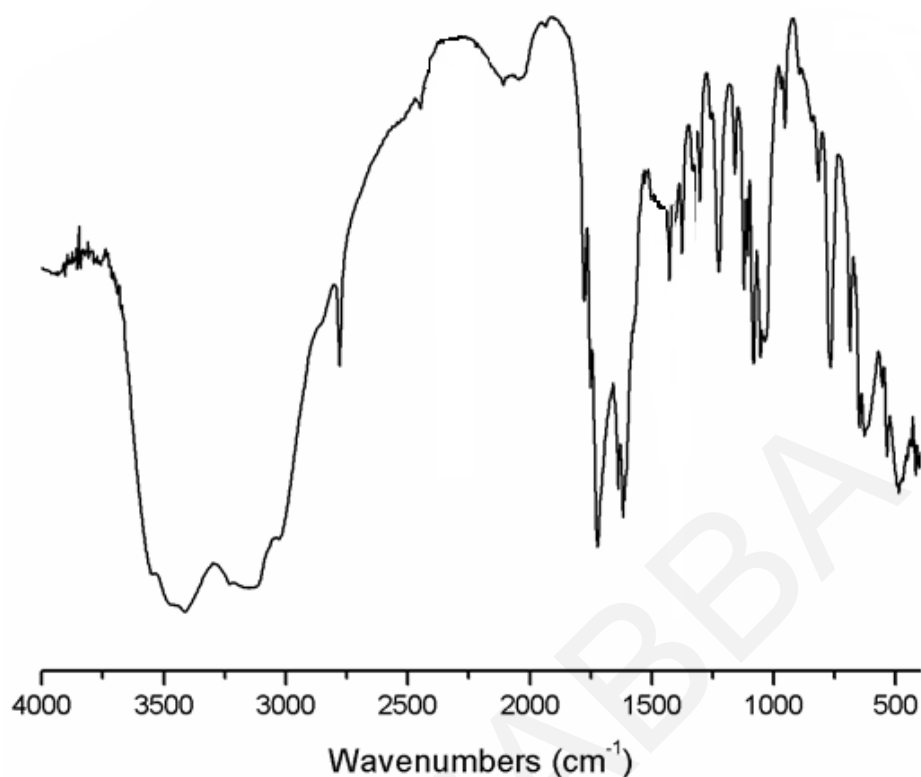
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [53]·MeCN</i>			
N(1)-Fe(1)	2.115(5)	O(3)-Fe(2)	1.980(3)
N(2)-Fe(4)	2.108(4)	O(3)-Fe(3)	2.144(3)
N(3)-Fe(2)	2.117(4)	O(4)-Fe(5)	1.989(3)
N(4)-Fe(5)	2.110(4)	O(4)-Fe(4)	2.146(3)
N(5)-Fe(3)	2.120(4)	O(5)-Fe(3)	2.010(3)
N(6)-Fe(6)	2.123(4)	O(5)-Fe(4)	2.012(3)
O(1)-Fe(1)	1.957(3)	O(6)-Fe(6)	1.968(3)
O(1)-Fe(2)	2.226(3)	O(6)-Fe(5)	2.190(3)
O(2)-Fe(3)	1.994(3)	O(7)-Fe(1)	1.949(4)
O(2)-Fe(4)	2.019(3)	O(7)-Fe(2)	1.954(4)
N(1)-Fe(1)	2.115(5)	O(3)-Fe(2)	1.980(3)
N(2)-Fe(4)	2.108(4)	O(3)-Fe(3)	2.144(3)
O(8)-Fe(3)	1.932(3)	O(10)-Fe(5)	1.955(4)
O(8)-Fe(2)	1.956(4)	Cl(1)-Fe(1)	2.2092(1)
O(9)-Fe(4)	1.934(3)	Cl(2)-Fe(1)	2.2324(1)
O(9)-Fe(5)	1.952(4)	Cl(3)-Fe(2)	2.2739(1)
O(10)-Fe(6)	1.943(4)	Cl(4)-Fe(3)	2.2839(1)
Cl(5)-Fe(4)	2.2475(1)	Cl(7)-Fe(6)	2.205(2)
Cl(6)-Fe(5)	2.2898(1)	Cl(8)-Fe(6)	2.253(2)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [53]·MeCN</i>			
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	97.86(1)	Fe(6)-O(6)-Fe(5)	98.21(1)
Fe(3)-O(2)-Fe(4)	100.02(1)	Fe(1)-O(7)-Fe(2)	108.07(1)
Fe(2)-O(3)-Fe(3)	96.89(1)	Fe(3)-O(8)-Fe(2)	105.17(1)
Fe(5)-O(4)-Fe(4)	97.02(1)	Fe(4)-O(9)-Fe(5)	105.82(1)
Fe(3)-O(5)-Fe(4)	99.73(1)	Fe(6)-O(10)-Fe(5)	107.69(1)

3.3.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [53]·MeCN με φασματοσκοπία υπερόθρου

Πίνακας 3.7-11: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη (py)₂CO και της ένωσης [53]·MeCN

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	(py) ₂ CO	[53]·MeCN
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$		2800 -3600
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2800-3050	2765 - 3130
$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	1680	-
$\nu(\text{C=C}), \nu(\text{C=N}), \nu(\text{NO}_3^-), \text{cm}^{-1}$	1420-1580	1465 - 1600
$\nu(\text{C-O}), \text{cm}^{-1}$		1073
$\nu(\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		610-700
$\nu(\text{Gd}^{\text{III}}-\text{O}), \text{cm}^{-1}$		409 - 477

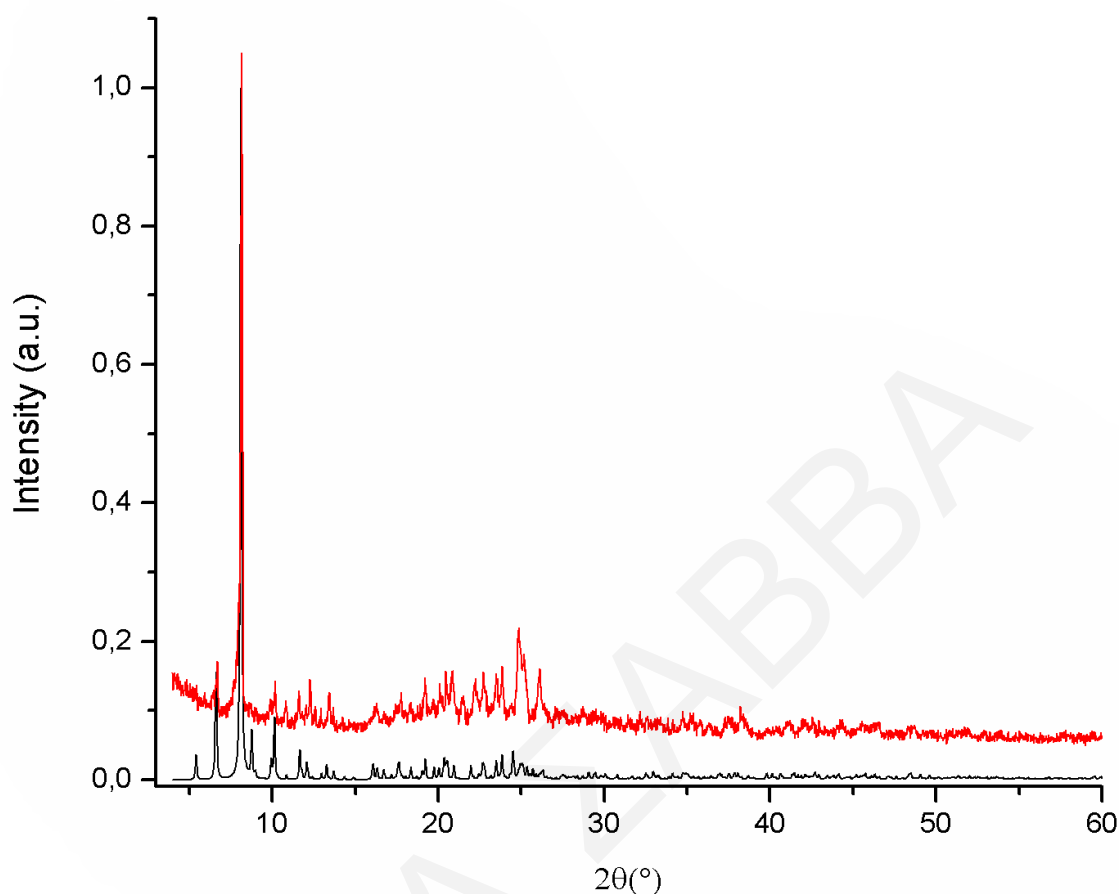
Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση [53]·MeCN (σχήμα 3.7-13) παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή στους 2800 -3600 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση των δεσμών O-H των ενταγένων υδροξυλίων της ένωσης. Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 2765 - 3130 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης των αρωματικών δεσμών C-H των υποκαταστατών (py)₂CO₂²⁻. Οι έντονες κορυφές μεταξύ 1465 – 1600 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των C=C, και C=N των πυριδινικών δακτυλίων του υποκαταστάτη. Η οξεία κορυφή στους 1073 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις C-O των διολικών υποκαταστατών (py)₂CO₂²⁻. Τέλος, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 610–700 cm^{-1} και 409 – 477 cm^{-1} οφείλονται κυρίως στις δονήσεις δεσμών Fe^{III}-O και Gd^{III}-O, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.7-13: Φάσματα υπέρυθρου της ένωσης [53]·MeCN.

3.7.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [53]·MeCN

Με σκοπό την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν, για την ένωση [53]·MeCN έγιναν μελέτες περίθλασης ακτινών Χ σκόνης όπου έγινε σύγκριση του πειραματικού με το προσομοιωμένο με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης περιθλασίγραμμα. Συγκρίνοντας τα γραφήματα του *σχήματος 3.7-14* διαπιστώνεται ότι αυτά ταυτίζονται γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μικροκρυσταλλικό δείγμα από το οποίο μετρήθηκε το pXRD αντιστοιχεί στο μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η δομή της ένωσης. Επιπλέον διαπιστώνεται ότι το μικροκρυσταλλικό δείγμα είναι σχετικά καλής καθαρότητας. Τέλος, η ύπαρξη οξειών κορυφών στο πειραματικό περιθλασίγραμμα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η πλειάδα [53]·MeCN διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα.

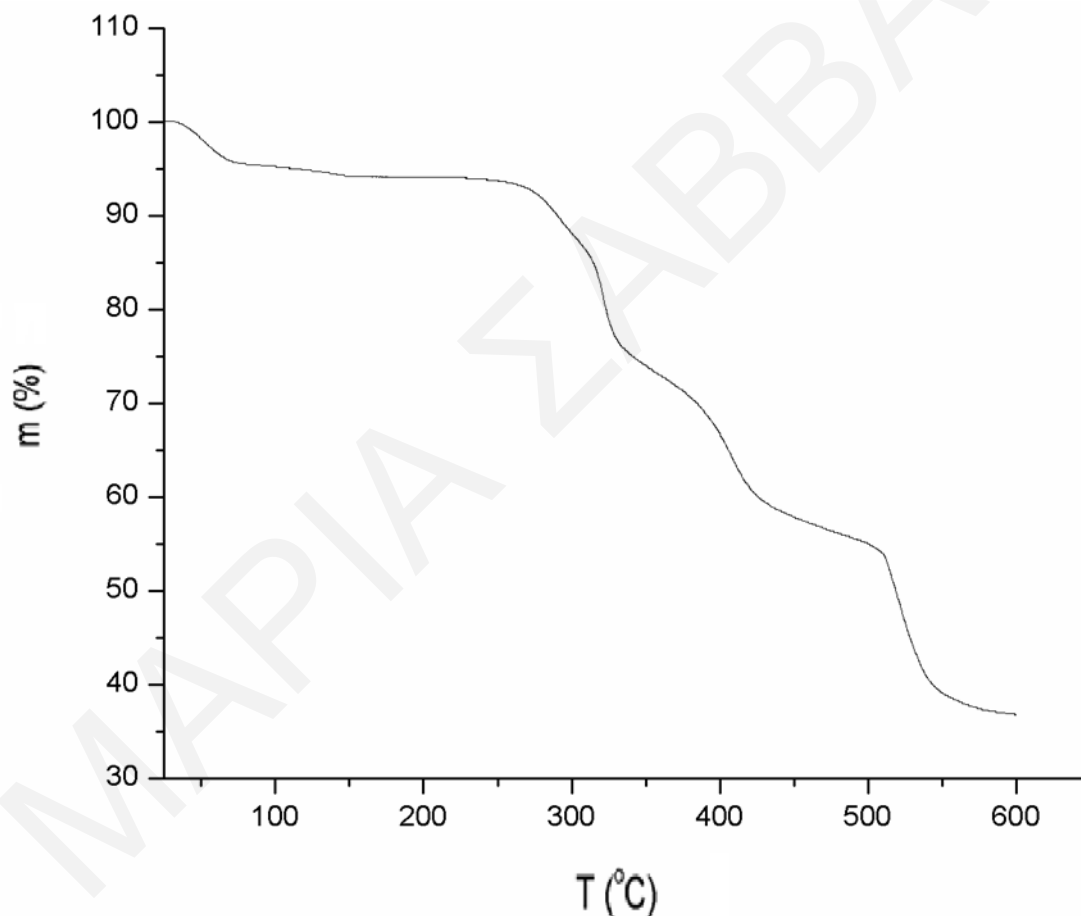


Σχήμα 3.7-14: Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση [53]·MeCN

3.7.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [53]·MeCN

Για την ένωση [53]·MeCN πραγματοποιήθηκε μελέτη θερμοσταθμικής ανάλυσης το διάγραμμα της οποίας φαίνεται στο *σχήμα 3.7-15* με σκοπό τη διαπίστωση της θερμικής σταθερότητας της ένωσης και την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών που πιθανόν να υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φανερώνει την ύπαρξη μιας απώλειας μάζας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (< 100 °C) μετά από την οποία σταθεροποιείται η μάζα της ένωσης μέχρι τους ~ 300 °C. Στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα διαδοχικές απώλειες μάζας ως τους ~ 600 °C οπότε όλο το οργανικό μέρος της ένωσης έχει καεί σχεδόν πλήρως. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας ολοκληρώνεται στους ~ 300 °C αποδίδεται στην απομάκρυνση 1 πλεγματικού μορίου MeCN και 3 πλεγματικών μορίων H₂O των οποίων η μάζα υπολογίζεται στο ~ 5% της μάζας της

ένωσης (θεωρητική απώλεια που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 1 πλεγματικού μορίου MeCN και 3 πλεγματικών μορίων H₂O ~ 4.53%). Στη συνέχεια, από τους 300 °C ως τους ~ 500 °C καίγεται το οργανικό μέρος της ένωσης με τη συνολική απώλεια να αντιστοιχεί στο ~ 60 % της ένωσης (% θεωρητικό για τους υποκαταστάτες της ένωσης = 61.9 %). Μετά το τέλος της θερμοσταθμικής ανάλυσης, η εναπομένουσα ποσότητα αποδίδεται σε άλατα των μετάλλων με O και ιόντα Cl⁻ (Fe₆Cl₆O₆) που αντιστοιχεί στο ~ 35 % της αρχικής μάζας της ένωσης (η θεωρητική % μάζα των αλάτων αντιστοιχεί στο 35.8% της αρχικής μάζας της ένωσης) γεγονός που υποδηλώνει ότι η ένωση αντί του ενός μορίου MeCN που προσδιορίστηκε από την κρυσταλλογραφία πιθανόν να υπάρχει ακόμη ένα μόριο στο πλέγμα της.

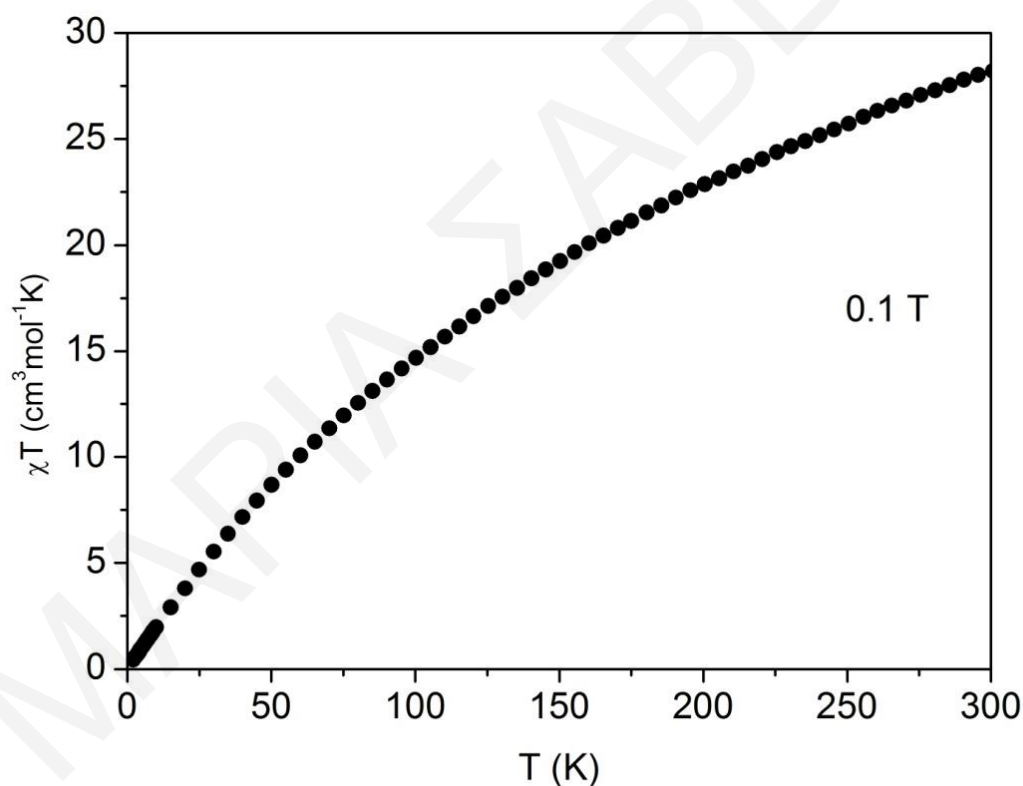


Σχήμα 3.7-15: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για την ένωση [53]·MeCN.

3.7.3.4 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων για την ένωση [53]·MeCN

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συνεχούς ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στην περιοχή θερμοκρασιών 2 - 300 K σε μικροκρυσταλλικό

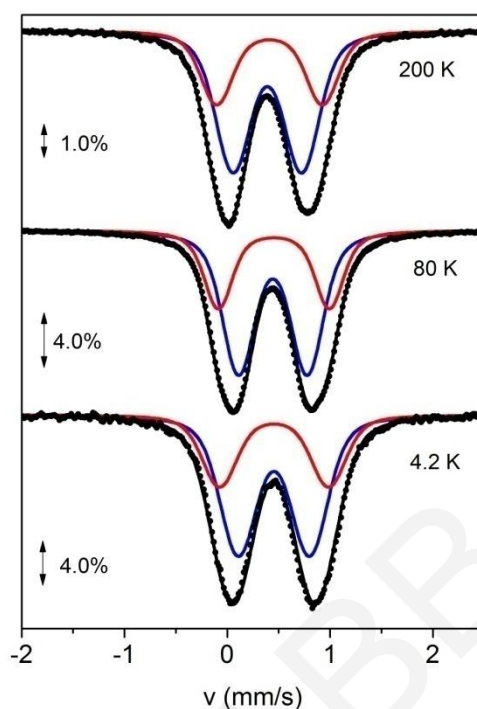
δείγμα της ένωσης [53] MeCN. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T στο **σχήμα 3.7-16**. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι $28.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας σε $0.43 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 300 K είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή για 6 Fe^{III} ($S=5/2$), που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και είναι $26.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η συνεχής ελάττωση της τιμής του $\chi_M T$, η τιμή στους 2 K που είναι πολύ μικρή καθώς και το γεγονός ότι οι τιμές του $\chi_M T$ σε χαμηλές θερμοκρασίες κατευθύνονται προς το μηδέν υποδεικνύουν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση που οδηγούν σε διαμαγνητική βασική κατάσταση, $S_T = 0$. Το γεγονός αυτό μπορεί να εκλογικευθεί θεωρώντας ότι οι δύο $[\text{Fe}_3]$ υπομονάδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αντισιδηρομαγνητικά ακυρώνοντας η μία το σπιν της άλλης.



Σχήμα 3.7-16: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T συναρτήσει της θερμοκρασίας T για πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [53]·MeCN.

3.7.3.5 Μελέτες Mössbauer για την έωση [53]·MeCN

Μετρήθηκαν φάσματα Mössbauer σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στους 4.2, 80, 200K (*Σχήμα 3.7-17*). Σε όλες τις περιπτώσεις τα φάσματα αποτελούνται μια σχετικά ευρεία διπλή κορυφή. Από την κρυσταλλική δομή διαπιστώνεται η ύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών ιόντων σιδήρου. Το ένα από αυτά είναι πενταενταγμένο με παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης (περιβάλλον ένταξης O_2NCl_2) και απαντάται σε δύο από τα συνολικά έξι ιόντα Fe και το δεύτερο είδος περιλαμβάνει τέσσερα εξαενταγμένα ιόντα σιδήρου με οκταεδρική γεωμετρία (περιβάλλον ένταξης O_4NCl). Αυτή η διαφοροποίηση μεταξύ των ιόντων σιδήρου αναμένεται να αντανακλάται στις παραμέτρους των κορυφών του φάσματος και είναι υπεύθυνη για τις διευρυμένες κορυφές των φασμάτων. Έγινε η προσομοίωση των δεδομένων με βάση την κρυσταλλική δομή (δηλαδή θεωρώντας την ύπαρξη δύο ειδών ιόντων σιδήρου σε αναλογία 1:2). Οι παράμετροι που προέκυψαν από την προσομοίωση των δεδομένων φαίνονται στον *πίνακα 3.7-12*. Η τιμή της ισομερικής μετατόπισης είναι η ίδια και για τα δύο είδη σιδήρου (0.45 mm/s) και είναι ενδεικτική για υψηλού σπιν ιόντα σιδήρου στην +3 οξειδωτική κατάσταση σε οκταεδρικό περιβάλλον. Γενικά αναμένεται τα πενταενταγμένα ιόντα σιδήρου να έχουν πιο χαμηλή ισομερική μετατόπιση σε σχέση με τα εξαενταγμένα ιόντα σιδήρου γεγονός που δεν ισχύει σε αυτή την περίπτωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σφαίρα ένταξης των πενταενταγμένων ιόντων σιδήρου είναι αρκετά ασύμμετρη (O_2NCl_2) και μάλιστα συμπληρώνεται από δύο ιόντα χλωρίου τα οποία τείνουν να μεγαλώνουν την ισομερική μετατόπιση. Επιπρόσθετα τα δύο ιόντα σιδήρου χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές τετραπολικής διάσχισης ΔE_Q γεγονός που επίσης σχετίζεται με το ότι τα πενταγμένα ιόντα είναι λιγότερο συμμετρικά σε σχέση με τα οκταεδρικά ιόντα σιδήρου.



Σχήμα 3.7-17: Φάσματα Mössbauer σε σκόνη, απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου της ένωσης $[53] \cdot \text{MeCN}$ στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες. Οι συνεχείς γραμμές (η μπλε και η κόκκινη) είναι το αποτέλεσμα της θεωρητικής προσομοίωσης των δεδομένων.

Πίνακας 3.7-12: Παράμετροι Mössbauer για την ένωση $[53] \cdot \text{MeCN}$

Θερμοκρασία	Μεταλλικό Κέντρο ^a	δ^b (mm/s)	ΔE_Q^b (mm/s)	Γ^c (mm/s)	Περιβάλλον Ένταξης στο οποίο αποδίδεται
200	I (Fe1, Fe6)	0.41	1.03	0.31	O2NC12
	II (Fe2-Fe5)	0.39	0.67	0.35	O4NC1
80	I (Fe1, Fe6)	0.45	1.08	0.25	O2NC12
	II (Fe2-Fe5)	0.44	0.67	0.31	O4NC1
4.2	I (Fe1, Fe6)	0.46	1.06	0.35	O2NC12
	II (Fe2-Fe5)	0.45	0.70	0.38	O4NC1

^aΓια την προσομοίωση των δεδομένων ο λόγος μεταξύ των ιόντων σιδήρου I και II παρέμεινε σταθερός και ίσος με 1:2. ^b ± 0.01 mm/s ^cΧρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση το προφίλ Voigt.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων που περιέχουν ενταγμένες πολυόλες και / ή παράγωγα του υποκαταστάτη δι-2-πυριδυλο κετόνη. Επιπλέον συντέθηκε και ένας μικρός αριθμός ομομεταλλικών Fe^{III} ή Ln^{III} πλειάδων οι οποίες προέκυψαν σε περιπτώσεις που δεν έγινε εφικτή η παρουσία στα προϊόντα είτε του 3d ή του 4f μεταλλοϊόντος.

Συγκεκριμένα, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν 53 (πενήντα τρείς) νέες πολυμεταλλικές πλειάδες οι οποίες αντιστοιχούν σε 17 νέες οικογένειες, η πλειοψηφία των οποίων εμφανίζουν πρωτότυπες δομικές τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Οι μοριακοί τύποι των ενώσεων αυτών συνοψίζονται στον **πίνακα 4-1**. Οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή μικροανάλυση και κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων. Επιπλέον, για τις περισσότερες από αυτές μελετήθηκαν λεπτομερώς οι μαγνητικές τους ιδιότητες ενώ σε κάποιες από αυτές έγιναν μελέτες περίθλασης ακτινών X σε σκόνη, θερμοσταθμικής ανάλυσης καθώς και φασματοσκοπίας Mössbauer (ενώσεις που περιέχουν ιόντα Fe). Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν διαπιστώθηκε η ύπαρξη σημαντικών στοιχείων πρωτοτυπίας που αφορούν τη σύνθεση, τις κρυσταλλικές δομές καθώς και τις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν.

Στοχεύθηκε η σύνθεση ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων καθώς κρίθηκε ότι η μελέτη αυτής της χημείας είναι δυνατό να οδηγήσει σε ενώσεις με νέες τοπολογίες και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητες των ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων σημειώνεται ότι το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι συνδυάζουν τόσο την παρουσία τρισθενών λανθανιδίων (Ln^{III}) τα οποία όπως είναι γνωστό εμφανίζουν υψηλές τιμές spin λόγω του μεγάλου αριθμού ασύζευκτων ηλεκτρονίων που έχουν στα f τροχιακά τους (για παράδειγμα το Gd³⁺ έχει 7 ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα f τροχιακά του) όσο και μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία (π.χ. Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}) όσο και 3d μεταλλοϊόντων. Τα τελευταία είναι γνωστό ότι εμφανίζουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και σε κάποιες περιπτώσεις υψηλές τιμές spin στη βασική τους κατάσταση και μη μηδενική ανισοτροπία και γι' αυτό το λόγο σε αρκετές περιπτώσεις συμπεριφέρονται ως MMM. Ο συνδυασμός των 3d με τα 4f μεταλλοϊόντα μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με υψηλές τιμές spin και μαγνητικής ανισοτροπίας και ενδιαφέρουσες

μαγνητικές ιδιότητες. Σημειώνεται ότι, οι περισσότεροι ομομεταλλικοί 3d MMM προέρχονται από τη χημεία του Mn^{n+} ($n = 2 - 4$) (λόγω των υψηλών τιμών σπιν και της σημαντικής μαγνητικής ανισοτροπίας του), Fe^{m+} ($m = 2,3$) (κυρίως λόγω των πολύ ισχυρών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής και σχετικά υψηλών τιμών σπιν στη βασική κατάσταση) και Co^{2+} (κυρίως λόγω της υψηλής ανισοτροπίας του). Αυτά είναι και τα 3 d μεταλλοϊόντα στα οποία εστίασε η συγκεκριμένη εργασία.

Για την απομόνωση των νέων ενώσεων, γενικά ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία ενός βήματος (“one-pot” procedure) που περιλαμβάνει αυτο-οργάνωση (self-assembly) των 3d και 4f μεταλλοϊόντων μέσω ένταξης τους με τους χηλικούς υποκαταστάτες που βρίσκονται στο μείγμα αντίδρασης οδηγώντας έτσι σε ετερομεταλλικές πλειάδες. Παρόλα αυτά, οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση των νέων ενώσεων έχουν αρκετά πρωτότυπα στοιχεία. Ανάμεσα σε αυτά περιλαμβάνεται η χρήση υποκαταστατών, των οποίων η χημεία ένταξης είναι τελείως άγνωστη, όπως για παράδειγμα οι διόλες $mpyrdH_2$ και $pyrdH_2$, καθώς και νέων συνθετικών μεθόδων, όπως είναι η χρήση του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ σε συνδυασμό με πολυόλες. Μάλιστα, στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν υποκαταστάτες με πλούσια χημεία ένταξης όπως οι $(py)_2CO$, pdH_2 , $bdeaH_2$ και $2-hmpH$ των οποίων όμως ο συνδυασμός έχει μελετηθεί από ελάχιστα ως καθόλου στο παρελθόν. Για παράδειγμα, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση ένωσης από το συνδυασμό των υποκαταστατών $(py)_2CO/pdH_2$ και $(py)_2CO/bdeaH_2$, ενώ υπάρχουν μόλις τέσσερα παραδείγματα ομομεταλλικών ενώσεων που έχουν προκύψει από το συνδυασμό $(py)_2CO/2-hmpH$ (3 ενώσεις Mn και 1 ένωση Ni) που αναφέρθηκαν όταν η συγκεκριμένη εργασία ήταν σε εξέλιξη και καμία ετερομεταλλική ένωση. Ως εκ τούτου, η παρούσα μελέτη ανοίγει νέους δρόμους όσον αφορά τη σύνθεση ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων με πρωτότυπες δομές και μαγνητικές ιδιότητες.

Οι ενώσεις που συντέθηκαν ταξινομήθηκαν σε έξι ομάδες με βάση τόσο το είδος του 3d μεταλλοϊόντος που διαθέτουν όσο και τους υποκαταστάτες τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- I. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ ή του pdH_2 .
- II. Ετερομεταλλικές ενώσεις Mn/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(py)_2CO$ και αμινοαλκοόλες.
- III. Ετερομεταλλικές Mn/Ln και ομομεταλλικές (Mn) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένο τον υποκαταστάτη $pyrdH_2$ ή $mpyrdH_2$.

- IV. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO.
- V. Ετερομεταλλικές ενώσεις Fe/Ln που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO και τον 2-hmpH.
- VI. Ετερομεταλλικές (Co/Ln) και ομομεταλλικές (Fe ή Ln) ενώσεις που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη (py)₂CO.

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

Τύπος Ένωσης	A/A
[Mn ^{III} ₂ Mn ^{II} Ln((py) ₂ CO ₂)((py) ₂ C(OH)O)((py) ₂ C(OMe)O) ₂ (N ₃) ₅ (HCO ₂)]·2 MeCN	Ln=Gd, [1]· Dy, [2]· Tb, [3]
[Mn ^{III} ₆ Mn ^{IV} Gd ₃ (μ ₄ O)(μ ₃ O) ₅ ((py) ₂ CO ₂) ₃ ((py) ₂ CO(OMe)) ₃ (EtCO ₂) ₇ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)(MeOH)](OH)	[4]
[Mn ₂ Ln ₂ O ₂ ((Me) ₃ CCO ₂) ₈ ((Me) ₃ CCO ₂ H) ₂ (pdH ₂) ₂]·2(Me) ₃ CCO ₂ H·2H ₂ O	Ln=Dy, [5]· Gd, [6]· Ho, [7]
[Mn ^{III} ₄ Ln ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₂ (EtCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₆](NO ₃) ₂	Ln = Gd, [8]· Dy, [9]· Tb, [10]
[Mn ^{III} ₄ Dy ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₄ (EtCO ₂) ₂ (MeOH) ₄]	[11]
[Mn ^{III} ₄ Gd ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₂ (MeCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₆](NO ₃) ₂	[12]
[Mn ^{III} ₄ Gd ₂ O ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₄ (NO ₃) ₄ (C ₆ H ₄ ClCO ₂) ₂ (MeOH) ₂ (py) ₂]·2MeOH	[13]
[Mn ₂ Ln ₂ (μ ₃ -OH) ₂ ((py) ₂ C(OMe)O) ₂ (bdea) ₂ (NO ₃) ₄ (MeOH) ₂]·MeOH	Ln=Gd, [14]· Eu, [15]
[Mn ^{II} ₂ Mn ^{IV} ₂ Ln ₄ (μ ₄ O) ₂ (bdea) ₂ ((py) ₂ CO ₂) ₂ (HCO ₂) ₂ (MeCO ₂) ₈ (NO ₃) ₂]·H ₂ O	Ln = Gd, [16]· Dy, [17]· Tb, [18]· Ho, [19]
[Ln ₄ Mn ₂ (μ ₄ -O) ₂ ((py) ₂ C(OMe)O) ₂ (bdea) ₂ (NO ₃) ₂ (HCO ₂) ₆]·2MeOH	Ln = Gd, [20]· Dy, [21]· Tb, [22]· Ho, [23]
[Mn ₂ Ln ₂ (OH) ₂ (mpypd) ₂ (NO ₃) ₄ (EtCO ₂) ₂ (EtOH) ₂]·2MeOH	Ln=Gd, [24]· Dy, [25]· Ho, [26]
[Mn ^{III} ₄ Ln ₂ O ₂ (pypd) ₄ (NO ₃) ₄ (MeCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	Ln=Gd, [27]· Dy, [28]· Tb, [29]· Ho, [30]
[Mn ^{IV} Ln(pydpd) ₂ (NO ₃) ₃] _n	Ln=Gd, [31] _n · Tb, [32] _n
{[Mn ^{IV} Mn ^{II} (pydpd) ₂ (DMF) ₂](ClO ₄) ₂] _n	[33] _n

$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Ln}(\text{PhCO}_2)_3((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Cl}]\cdot\text{MeCN}$	Ln=Gd, [34]· Dy, [35]· Tb, [36]· Ho, [37]
$\{[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}(\text{MeOH})][\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{La}(\text{PhCO}_2)_4((\text{py})_2\text{CO}_2)((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})(\text{NO}_3)\text{Cl}]\}\cdot 2\text{MeOH}$	[38]
$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Y}_2(\text{OH})(\text{PhCO}_2)_7((\text{py})_2\text{CO}_2)_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]\cdot\text{MeCN}$	[39]
$[\text{Fe}_3\text{Ln}((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{N}_3)_6(\text{DMF})_3]$	Ln=Gd, [40]· Dy, [41]· Tb, [42]· Ho, [43]
$[\text{Fe}_2\text{Ln}((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})(\text{NO}_3)_3(2\text{-hmp})_4\text{Cl}]\cdot\text{MeCN}$	Ln=Gd, [44]· Dy, [45]· Tb, [46]· Ho, [47]
$[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_{12}\text{Na}_6((\text{py})_2\text{CO}_2)_6((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_6(\text{CO}_3)_6(\text{HCO}_2)_6(\text{MeCO}_2)_{18}\text{Cl}_6(\text{MeCN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Gd, [48]· Tb, [49]
$[\text{Ln}_3((\text{py})_2\text{C}(\text{OMe})\text{O})_2((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})\text{O})_3(\text{N}_3)_4]\cdot\text{MeCN}$	Ln=Gd, [50]· Dy, [51]· Tb, [52]
$[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{Cl}_8((\text{py})_2\text{CO}_2)_3(\text{OH})_4]\cdot\text{MeCN}$	[53]

Οι ενώσεις που συμπεριλήφθηκαν στην πρώτη κατηγορία προέκυψαν από μελέτη αντιδράσεων αλάτων ή προσχηματισμένων πλειάδων του $\text{Mn}^{\text{n+}}$ με άλατα Ln^{3+} παρουσία ενός μόνο υποκαταστάτη και συγκεκριμένα $(\text{py})_2\text{CO}$ ή pdH_2 . Από τη μελέτη αυτή απομονώθηκαν 13 νέες ενώσεις (ενώσεις [1]·2MeCN - [13]) κάποιες από τις οποίες έχουν ανάλογες δομές που διαφέρουν κυρίως στο είδος του λανθανιδικού ιόντος. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις [1]·2MeCN - [3]·2MeCN έχουν δομικό πυρήνα ελλιπούς κυβανίου που συνδέεται μέσω μίας από τις κορυφές του με ένα τέταρτο μεταλλοϊόν, ο οποίος απαντάται για δεύτερη φορά στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων και πρώτη φορά στη χημεία Mn/Ln ενώ η ένωση [4] είναι η μοναδική πλειάδα που απομονώθηκε με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη στην οποία τα παράγωγα της $(\text{py})_2\text{CO}$ εμφανίζουν έξι διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Επίσης, οι ενώσεις [5]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O - [7]·2(Me)₃CCO₂H·2H₂O αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα πλειάδων που περιέχουν 4f ιόντα (ετερομεταλλικών 3d/4f ή ομομεταλλικών 4f) με τον υποκαταστάτη 1,3 προπανοδιόλη. Η μεγάλη οικογένεια ενώσεων που αποτελείται από τις ενώσεις με γενικούς τύπους $[\text{Mn}_4\text{Ln}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{RCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ (Ln = Gd, [8], [12]· Dy, [9]· Tb, [10]· R = Et, [8]-[10]· Me, [12]), $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{EtCO}_2)_2(\text{MeOH})_4]$ [11] και $[\text{Mn}_4\text{Gd}_2\text{O}_2((\text{py})_2\text{CO}_2)_4(\text{NO}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCO}_2)_2(\text{MeOH})_2(\text{py})_2]\cdot 2\text{MeOH}$ [13]·2MeOH εμφανίζει

τον ίδιο σπάνιο δομικό πυρήνα σταυρού ο οποίος αναφέρθηκε ακόμη μια φορά στη βιβλιογραφία σε ομομεταλλική πλειάδα του Mn. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι αυτός ο δομικός πυρήνας σταθεροποιήθηκε με τους ίδιους υποκαταστάτες τόσο σε 3d ομομεταλλικές όσο και σε 3d/4f ετερομεταλλικές πλειάδες γεγονός που υποδηλώνει τη μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα του. Συνεπώς, είναι άξιο απορίας το γεγονός ότι παρά την εξαντλητική μελέτη της χημείας ένταξης του υποκαταστάτη (py)₂CO δεν είχε απομονωθεί ως τώρα κάποια παρόμοια ένωση. Μαγνητικές μελέτες αποκάλυψαν ότι η ένωση **[11]** εμφανίζει συμπεριφορά MMM.

Επέκταση της προαναφερθείσας συνθετικής μεθόδου περιλάμβανε μελέτη αντιδράσεων πρόδρομων ενώσεων Mnⁿ⁺ και Ln³⁺ με συνδυασμό των υποκαταστατών (py)₂CO και αμινοαλκοολών. Από αυτή την εργασία απομονώθηκαν άλλες 4 οικογένειες ετερομεταλλικών πλειάδων δηλαδή συνολικά 10 νέες ενώσεις (ενώσεις **[14]**·2MeOH - **[23]**). Οι ενώσεις **[14]**·2MeOH και **[15]**·2MeOH έχουν ανάλογες δομές και βασίζονται σε ένα δομικό πυρήνα «πεταλούδας» ο οποίος είναι κοινός στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων. Η πρωτοτυπία στη δομή τους αφορά το γεγονός ότι τα 4f ιόντα βρίσκονται στον «κορμό» της «πεταλούδας» και τα ιόντα Mn στα «φτερά της» κάτι που έχει παρατηρηθεί σε μόλις δύο άλλες ενώσεις Mn/Ln. Επιπλέον, ο [Mn^{II}₂Mn^{IV}₂Gd^{III}₄(μ₄-O)₂]²⁰⁺ δομικός πυρήνας της οικογένειας των ενώσεων **[16]** – **[19]** εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία ετερομεταλλικών πλειάδων. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν επίσης στοιχεία πρωτοτυπίας στη συνθετική μέθοδο που οδήγησε στην απομόνωσή τους και στις μαγνητικές ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα οι ενώσεις **[14]** - **[23]** αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ετερομεταλλικών πλειάδων με ενταγμένους τους υποκαταστάτες bdeaH₂ και παράγωγα της (py)₂CO ενώ οι **[17]**, **[18]**, **[21]** και **[22]** εμφανίζουν το φαινόμενο της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης γεγονός που υποδεικνύει ότι συμπεριφέρονται ως MMM.

Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει ετερομεταλλικές 3d/4f ενώσεις που απομονώθηκαν από τη μελέτη αντιδράσεων με τους υποκαταστάτες pyrdH₂ και mpyrdH₂ που δεν έχουν γνωστή χημεία ένταξης. Από αυτή την εργασία προέκυψαν ακόμη 3 οικογένειες ετερομεταλλικών ενώσεων και μία ομομεταλλική (Mn) αλυσίδα (ενώσεις **[24]**·2EtOH - **[33]**_n). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μαγνητικές ιδιότητες της ετερομεταλλικής αλυσίδας (ενώσεις **[31]**_n και **[32]**_n) δεδομένου ότι εμφανίζει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής ενώ το ανάλογο με Tb (**[32]**_n) εμφανίζει συμπεριφορά MMA. Μάλιστα αυτό αποκτά ιδιαίτερη σημασία κυρίως γιατί πρόκειται για μία απλή αλυσίδα με επαναλαμβανόμενα ιόντα Mn^{IV} και Tb^{III} που γεφυρώνονται μέσω δύο RO⁻ ομάδων και αποτελεί τον πρώτο διμεταλλικό Mn^{IV}/Ln^{III} MMA.

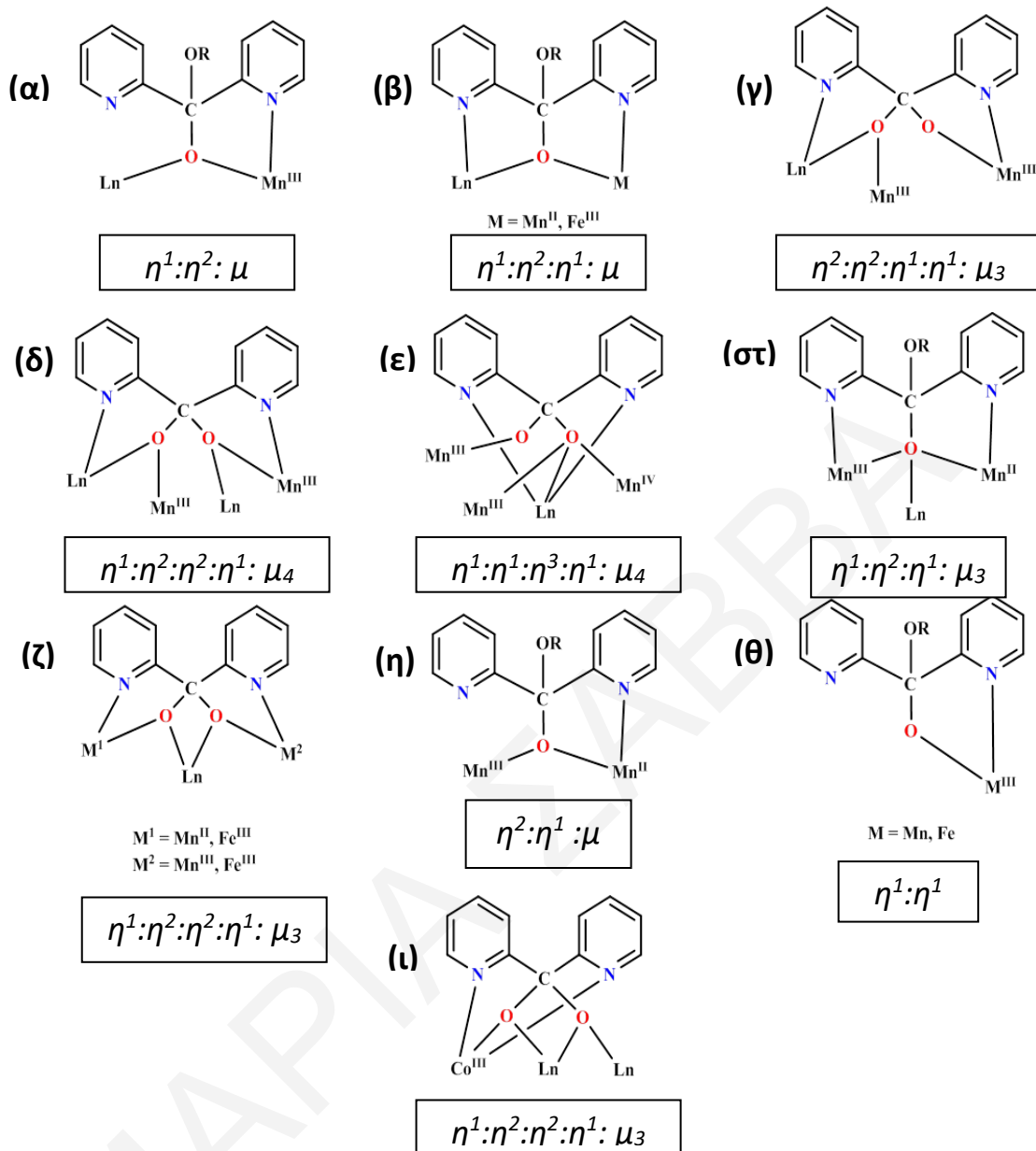
Η χρήση άλλων 3d μεταλλοϊόντων μετάπτωσης (εκτός του Mn) και συγκεκριμένα πρόδρομων ενώσεων Fe^{n+} σε αντιδράσεις με Ln^{3+} και τον υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$, οδήγησε στην απομόνωση ακόμη 10 νέων ετερομεταλλικών πλειάδων Fe/Ln (ενώσεις [34]·MeCN - [43]). Οι ενώσεις [34] MeCN - [38]·MeCN έχουν ένα τριπυρηνικό $[\text{Fe}_2\text{Ln}]$ σχήματος V δομικό πυρήνα και αλληλουχία μεταλλοϊόντων Fe-Ln-Fe. Μάλιστα το $[\text{Fe}_2\text{Dy}]$ ανάλογο ([35]·MeCN) εμφανίζει φαινόμενο αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης όπως διαπιστώθηκε τόσο με φασματοσκοπία Mössbauer όσο και από ac μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας. Σχετιζόμενη με αυτές είναι και η ένωση [39]·MeCN στην οποία επαναλαμβάνεται 2 φορές ο σχήματος V Fe-Fe-Ln δομικός πυρήνας.

Η αναμενόμενη επέκταση της χημείας ετερομεταλλικών πλειάδων Fe/Ln περιλάμβανε και χρήση συνδυασμού υποκαταστατών. Σε αυτό το πλαίσιο μελετήθηκαν αντιδράσεις πρόδρομων ενώσεων Fe^{n+} και Ln^{3+} με το συνδυασμό υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}/2\text{-hmpH}$, οι οποίες οδήγησαν στην απομόνωση 4 νέων ανάλογων δομών (ενώσεις [44]·2MeCN - [47]·2MeCN). Οι ενώσεις [44]·2MeCN - [47]·2MeCN παρουσιάζουν τριγωνικό δομικό πυρήνα όπως και οι [34]·MeCN - [39]·MeCN με διαφορετική διάταξη των ιόντων Fe και Ln γεγονός που συμβάλλει στην καλύτερη και λεπτομερέστερη κατανόηση τέτοιων συστημάτων. Μάλιστα, η αλληλουχία Fe-Fe-Ln εμφανίζεται για πρώτη φορά σε τριπυρηνικά $[\text{Fe}_2\text{Ln}]$ σύμπλοκα.

Τέλος, η χρήση του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ στη χημεία Co/4f οδήγησε σε μία ακόμη οικογένεια ετερομεταλλικών ενώσεων (ενώσεις [48]·2H₂O - [49]·2H₂O). Επιπλέον, απομονώθηκαν και 4 νέες ομομεταλλικές Fe^{3+} ή Ln^{3+} ενώσεις, που περιέχουν ενταγμένα παράγωγα του υποκαταστάτη $(\text{py})_2\text{CO}$ (ενώσεις [50]·MeCN - [53]·MeCN). Οι ενώσεις [48]·2H₂O και [49] διαθέτουν ένα κυλινδρικό δομικό πυρήνα που εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία μεταλλικών πλειάδων. Επίσης, αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων Co/Ln/ $(\text{py})_2\text{CO}$ και έχουν τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα σε ετερομεταλλικές 3d/4f/ $(\text{py})_2\text{CO}$ πλειάδες. Τέλος, η ένωση [53] αποτελεί το μοναδικό παράδειγμα $[\text{Fe}_6]$ πλειάδας όπου τα ιόντα Fe διευθετούνται σε ανοικτή ελικοειδή αλυσίδα.

Η απομόνωση των ενώσεων [1] - [53] αποδεικνύει την ικανότητα των υποκαταστατών $(\text{py})_2\text{CO}$, bdeaH₂, pdH₂, 2-hmpH, mpyrdH₂ και pyrdH₂ να οδηγούν σε νέες ετερομεταλλικές 3d/4f πλειάδες. Στην παρούσα εργασία διαπιστώθηκε ότι οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες εντάσσονται ποικίλους τρόπους, τερματικά ή γεφυρωτικά συνδέοντας από 2 μέχρι 4 μεταλλοϊόντα M^{n+} (M= Mn, Ln, Fe, Co), σταθεροποιώντας έτσι πλειάδες με πρωτότυπους και καλαίσθητους δομικούς πυρήνες.

Συγκεκριμένα, ο υποκαταστάτης $(py)_2CO$, ο οποίος έτσι κι αλλιώς έχει μία πλούσια χημεία ένταξης (η οποία συζητείται αναλυτικά στην **παράγραφο 1.5.2**), εμφανίζεται με τρία διαφορετικά παράγωγα, το διανιονικό, διολικό $(py)_2CO_2^{2-}$ και τα μονοανιονικά $(py)_2C(OMe)O^-$ και $(py)_2C(OH)O^-$, τα οποία υιοθετούν δέκα διαφορετικούς τρόπους ένταξης (**σχήμα 4.1**) κάποιοι από τους οποίους εμφανίζουν στοιχεία πρωτοτυπίας. Μία έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων Cambridge Crystallographic Database, ημερομηνίας 08/04/2019, φανέρωσε ότι οι τρόποι γεφύρωσης των παραγώγων της $(py)_2CO$ (**α**) – (**ε**) (**σχήμα 4.1**), αναφέρονται για πρώτη φορά στη χημεία των ετερομεταλλικών 3d/4f πλειάδων ενώ οι (**στ**) και (**ζ**) είναι αρκετά σπάνιοι. Μάλιστα, ο (**ζ**) και ο (**ι**) έχουν εμφανιστεί σε μία μόλις οικογένεια Cu_6Eu_2 και Cu_6Eu_2 , αντίστοιχα, ο (**στ**) σε δύο οικογένειες ενώσεων Ni_2Ln (όπου $R=H, Et$) και μία Fe_2Ln (όπου $R=Me$).



Σχήμα 4.1-1: Οι τρόποι ένταξης των παραγώγων του υποκαταστάτη (py)₂CO στις ενώσεις που αναφέρθηκαν στην παρούσα εργασία. (όπου OR = H, Me)

Αναφορικά με τους τρόπους ένταξης των πολυολών της παρούσας εργασίας σημειώνεται ότι: (i) ο υποκαταστάτης H₂pd εμφανίζεται σε μόλις μία οικογένεια ενώσεων σε ουδέτερη μορφή και υιοθετεί μονοδοντικό τρόπο ένταξης, (ii) ο bdeaH₂ βρίσκεται σε διανιονική μορφή και γεφυρώνει με το συνηθισμένο τρόπο $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ ένα ιόν Mn^{III} και δύο ιόντα Gd^{III} και (iii) ο 2-hmpH βρίσκεται σε αποπρωτονιωμένη μορφή και γεφυρώνει με τρόπο $\eta^1:\eta^2:\mu$ τα ιόντα Fe^{III}-Fe^{III} ή Gd^{III}-Fe^{III}.

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

1. Χρήση επιλεγμένων ολιγοπυρηνικών ενώσεων, με σχετικά απλή κρυσταλλική δομή και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες που απομονώθηκαν σε υψηλή απόδοση, ως δομικές μονάδες σε υψηλής πυρηνικότητας ενώσεις ή πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης. Τέτοιες ενώσεις που ικανοποιούν τις παραπάνω προϋποθέσεις είναι οι [11], [17], [18], [21] και [22].
2. Περαιτέρω διερεύνηση της χημείας ένταξης των υποκαταστατών pyrdH_2 και mpyrdH_2 που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής για πρώτη φορά στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων. Αυτή η μελέτη μπορεί να περιλαμβάνει τη σύνθεση τόσο ομομεταλλικών πλειάδων με διάφορα 3d ή 4f μεταλλοϊόντα όσο και ετερομεταλλικών 3d/4f ενώσεων με άλλα 3d μεταλλοϊόντα (εκτός του Mn^{n+}) καθώς οι μόνες ετερομεταλλικές ενώσεις που αναφέρθηκαν στην παρούσα διατριβή με αυτούς τους υποκαταστάτες είναι Mn/4f πλειάδες και πολυμερή ένταξης.
3. Επέκταση της μελέτης αντιδράσεων παρουσία συνδυασμού υποκαταστατών και σε επιπρόσθετους συνδυασμούς που δε χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας (πχ pyrdH_2 ή mpyrdH_2 με άλλες πολυόλες, bdeaH_2 και pdH_2 , κλπ).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 66-71.
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [3] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 5873-5874.
- [4] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7746-7754.
- [5] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1804-1816.
- [6] C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 421-423.
- [7] M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4441-4444.
- [8] M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, G. S. Papaefstathiou, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 1061-1063.
- [9] M. Manoli, R. Inglis, S. Piligkos, L. Yanhua, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 12829-12832.
- [10] M. Charalambous, E. E. Moushi, C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5410-5412.
- [11] E. E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4978-4985.
- [12] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3203-3208.
- [13] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 7722-7725.
- [14] E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 5049-5051.
- [15] C. M. Kizas, C. Papatriantafyllopoulou, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2013**, *52*, 346-354.
- [16] C. Papatriantafyllopoulou, C. M. Kizas, M. J. Manos, A. Boudalis, Y. Sanakis, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2013**, *64*, 218-230.
- [17] M. Charalambous, E. E. Moushi, T. N. Nguyen, C. Papatriantafyllopoulou, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*.
- [18] M. Charalambous, E. E. Moushi, T. N. Nguyen, A. M. Mowson, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018*, 3905-3912.
- [19] R. M. Cinco, K. L. McFarlane Holman, J. H. Robblee, J. Yano, S. A. Pizarro, E. Bellacchio, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Biochemistry* **2002**, *41*, 12928-12933.
- [20] J. Barber, J. W. Murray, *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **2008**, *363*, 1129-1138.
- [21] Μ. Γ. κ. Κεσίσογλου, *Βιοανόργανη Χημεία*, Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη Α. Ε., Θεσσαλονίκη, **1999**.
- [22] R. F. R. Casidey, (Ed.: W. U. Department of Chemistry), **2000**.
- [23] E. C. Theil, *Annual Review of Biochemistry* **1987**, *56*, 289-315.
- [24] G. Jutz, P. van Rijn, B. Santos Miranda, A. Böker, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 1653-1701.
- [25] K. Honarmand Ebrahimi, P.-L. Hagedoorn, W. R. Hagen, *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 295-326.
- [26] R. E. Stenkamp, *Chemical Reviews* **1994**, *94*, 715-726.
- [27] R. Bagai, G. Christou, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1011-1026.
- [28] a) D. Foguet-Albiol, A. O'Brien Ted, W. Wernsdorfer, B. Moulton, J. Zaworotko Michael, A. Abboud Khalil, G. Christou, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 897-901;

- b) M. S. Shongwe, M. Mikuriya, R. Nukada, E. W. Ainscough, A. M. Brodie, J. M. Waters, *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *290*, 228-236.
- [29] Y. Cui, R. Evans Owen, L. Ngo Helen, S. White Peter, W. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1159-1162.
- [30] E. Anson Christopher, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevilano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1326-1331.
- [31] J. Tasiopoulos Anastasios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Abboud Khalil, G. Christou, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117-2121.
- [32] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739.
- [33] a) A. Kamiyama, T. Noguchi, T. Kajiwara, T. Ito, *CrystEngComm* **2003**, *5*, 231-237;
b) N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2003**, *100*, 98-103.
- [34] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831-1838.
- [35] J. Biesiadka, B. Loll, J. Kern, K.-D. Irrgang, A. Zouni, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 4733-4736.
- [36] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040.
- [37] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55.
- [38] S. Iwata, J. Barber, *Current Opinion in Structural Biology* **2004**, *14*, 447-453.
- [39] S. Mukherjee, J. A. Stull, J. Yano, T. C. Stamatatos, K. Pringouri, T. A. Stich, K. A. Abboud, R. D. Britt, V. K. Yachandra, G. Christou, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 2257.
- [40] a) B. Gerey, E. Gouré, J. Fortage, J. Pécaut, M.-N. Collomb, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *319*, 1-24;
b) J. Yano, V. Yachandra, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 4175-4205.
- [41] D. Maniaki, E. Pilichos, S. P. Perlepes, *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*.
- [42] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chemical Science* **2016**, *7*, 2470-2491.
- [43] a) L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Materials* **2008**, *7*, 179;
b) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [44] A. Shah, PCWorld, **2016**.
- [45] H.-L. Gao, N.-N. Wang, W.-M. Wang, H.-Y. Shen, X.-P. Zhou, Y.-X. Chang, R.-X. Zhang, J.-Z. Cui, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2017**, *4*, 860-870.
- [46] a) M. Manoli, A. Collins, S. Parsons, A. Candini, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 11129-11139;
b) R. Sessoli, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *51*, 43-45;
c) S. Nayak, M. Evangelisti, K. Powell Annie, J. Reedijk, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 12865-12872;
d) M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4672-4676.
- [47] D. I., in *Refrigeration Systems and Applications* (Ed.: L. A John Wiley and Sons), **2010**.
- [48] T. Lis, *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*, 2042-2046.
- [49] S. Mukherjee, M. R. Daniels, R. Bagai, K. A. Abboud, G. Christou, C. Lampropoulos, *Polyhedron* **2010**, *29*, 54-65.
- [50] R. Bagai, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10810-10818.
- [51] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268-297.
- [52] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754-2755.
- [53] J. Milios Constantinos, P. Raptopoulou Catherine, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, P. Perlepes Spyros, A. Escuer, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *43*, 210-212.
- [54] R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 181-190.
- [55] C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8-9.
- [56] C. J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Chemical Communications* **2007**, 3476-3478.
- [57] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12505-12511.
- [58] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Transactions* **2009**, 3403-3412.
- [59] a) A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, E. S. Ch, R. Sessoli, *EPL (Europhysics Letters)* **1996**, *35*, 133;

- b) Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5342-5343;
- c) G. Aromí, E. K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena* (Ed.: R. Winpenny), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 1-67.
- [60] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5302-5310.
- [61] a) G. Amoretti, R. Caciuffo, S. Carretta, A. Cornia, D. Gatteschi, J. Kulda, E. Liviotti, *Applied Physics A* **2002**, *74*, s929-s931;
- b) M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavitt, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nature Materials* **2009**, *8*, 194.
- [62] L. Rigamonti, M. Piccioli, L. Malavolti, L. Poggini, M. Mannini, F. Totti, B. Cortigiani, A. Magnani, R. Sessoli, A. Cornia, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 5897-5905.
- [63] K. J. Mitchell, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 6597-6608.
- [64] O. Botezat, J. van Leusen, P. Kögerler, S. G. Baca, *Inorganic Chemistry* **2018**, *57*, 7904-7913.
- [65] a) A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford University Press, **2012**;
- b) J. W. Sharples, D. Collison, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *260*, 1-20;
- c) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 5110-5148.
- [66] C.-I. Yang, Z.-Z. Zhang, S.-B. Lin, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289-290*, 289-314.
- [67] D. Maniaki, E. Pilichos, S. P. Perlepes, *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*.
- [68] a) A. Chakraborty, J. Goura, P. Kalita, A. Swain, G. Rajaraman, V. Chandrasekhar, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 8841-8864;
- b) K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289-290*, 74-122;
- c) H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *276*, 1-33.
- [69] a) M. Andruh, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3025-3042;
- b) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2328-2341.
- [70] L. Rosado Piquer, E. C. Sañudo, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 8771-8780.
- [71] G. Wu, I. J. Hewitt, S. Mameri, Y. Lan, R. Clérac, C. E. Anson, S. Qiu, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7229-7231.
- [72] F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 1602-1609.
- [73] C. G. Efthymiou, A. N. Georgopoulou, C. Papatriantafyllopoulou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 8603-8605.
- [74] F. Mori, T. Ishida, T. Nogami, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2588-2592.
- [75] I. Nemeč, M. Machata, R. Herchel, R. Boča, Z. Trávníček, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 14603-14610.
- [76] K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11604-11611.
- [77] K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 7550-7554.
- [78] H. Ke, L. Zhao, Y. Guo, J. Tang, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 2699-2705.
- [79] D. I. Alexandropoulos, T. N. Nguyen, L. Cunha-Silva, T. F. Zafiroopoulos, A. Escuer, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 1179-1181.
- [80] L.-F. Zou, L. Zhao, Y.-N. Guo, G.-M. Yu, Y. Guo, J. Tang, Y.-H. Li, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8659-8661.
- [81] K. Hallier, M. Hołyńska, M. Rouzières, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3929-3931.
- [82] H. Chen, C.-B. Ma, M.-Q. Hu, H.-M. Wen, H.-H. Cui, J.-Y. Liu, X.-W. Song, C.-N. Chen, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 4908-4914.
- [83] G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, R. Clérac, G. Buth, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 9345-9355.
- [84] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, I. J. Hewitt, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 6713-6723.
- [85] C. J. Milios, P. A. Wood, S. Parsons, D. Foguet-Albiol, C. Lampropoulos, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 3932-3940.
- [86] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065-2075.
- [87] M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2006**, *25*, 613-625.

- [88] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, I. J. Hewitt, Y. Lan, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Transactions* **2007**, 5245-5247.
- [89] V. M. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolomé, C. E. Anson, A. K. Powell, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9248-9249.
- [90] S. Mameri, V. Mereacre, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *451*, 52-58.
- [91] X.-Y. Dong, Q. Zhao, Q.-P. Kang, X.-Y. Li, W.-K. Dong, *Crystals* **2018**, *8*.
- [92] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 420-421.
- [93] M. Holyńska, D. Premužić, I.-R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clérac, S. Dehnen, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 9605-9610.
- [94] M. Zaleski Curtis, C. Depperman Ezra, W. Kampf Jeff, L. Kirk Martin, L. Pecoraro Vincent, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 3912-3914.
- [95] A. Bhunia, M. T. Gamer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, Y. Lan, P. W. Roesky, F. Menges, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 9589-9597.
- [96] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15648-15649.
- [97] P. Bag, A. Chakraborty, G. Rogez, V. Chandrasekhar, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 6524-6533.
- [98] A. Chakraborty, P. Bag, J. Goura, A. K. Bar, J.-P. Sutter, V. Chandrasekhar, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 848-857.
- [99] F. Cao, S. Wang, D. Li, S. Zeng, M. Niu, Y. Song, J. Dou, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 10747-10755.
- [100] M. Ledezma-Gairaud, L. Grangel, G. Aromí, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, E. C. Sañudo, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 5878-5880.
- [101] A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Chemical Communications* **2005**, 2086-2088.
- [102] G. Karotsis, S. Kennedy, S. J. Teat, C. M. Beavers, D. A. Fowler, J. J. Morales, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12983-12990.
- [103] C. Stamatatos Theocharis, J. Teat Simon, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *48*, 521-524.
- [104] C. Papatriantafyllopoulou, T. C. Stamatatos, C. G. Efthymiou, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9743-9745.
- [105] S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 5066-5069.
- [106] O. Botezat, J. van Leusen, V. C. Kravtsov, P. Kögerler, S. G. Baca, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 1814-1822.
- [107] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 5140-5142.
- [108] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Hourri, R. Clérac, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 4918-4929.
- [109] J.-P. Costes, S. Shova, W. Wernsdorfer, *Dalton Transactions* **2008**, 1843-1849.
- [110] D. I. Alexandropoulos, K. M. Poole, L. Cunha-Silva, J. Ahmad Sheikh, W. Wernsdorfer, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 4266-4269.
- [111] J.-L. Liu, J.-Y. Wu, Y.-C. Chen, V. Mereacre, A. K. Powell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12966-12970.
- [112] E. Sheng, W. Yu, X. Li, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 418-422.
- [113] O. Blacque, A. Amjad, A. Caneschi, L. Sorace, P.-E. Car, *New Journal of Chemistry* **2016**, *40*, 3571-3577.
- [114] H.-S. Wang, F.-J. Yang, Q.-Q. Long, Z.-Y. Huang, W. Chen, Z.-Q. Pan, Y. Song, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 18221-18228.
- [115] H.-S. Wang, F.-J. Yang, Q.-Q. Long, Z.-Y. Huang, W. Chen, Z.-Q. Pan, *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 5884-5892.
- [116] D. I. Alexandropoulos, L. Cunha-Silva, J. Tang, T. C. Stamatatos, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 11934-11941.
- [117] A. N. Georgopoulou, R. Adam, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, R. Ballesteros, B. Abarca, A. K. Boudalis, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 8199-8205.
- [118] C. G. Efthymiou, T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9737-9739.
- [119] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, *Comments on Inorganic Chemistry* **2002**, *23*, 249-274.

- [120] C. Stamatatos Theocharis, G. Efthymiou Constantinos, C. Stoumpos Constantinos, P. Perlepes Spyros, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2009, 3361-3391.
- [121] J. Bartolomé, G. Filoti, V. Kuncser, G. Schinteie, V. Mereacre, C. E. Anson, A. K. Powell, D. Prodius, C. Turta, *Physical Review B* **2009**, 80, 014430.
- [122] A. J. Tasiopoulos, S. P. Perlepes, *Dalton Transactions* **2008**, 5537-5555.
- [123] P. King, T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 7379-7383.
- [124] T. C. Stamatatos, A. G. Christou, C. M. Jones, B. J. O'Callaghan, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 9840-9841.
- [125] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 16146-16155.
- [126] A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klöwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 756-766.
- [127] E. M. Rumberger, S. J. Shah, C. C. Beedle, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 2742-2752.
- [128] D. Foguet-Albiol, T. A. O'Brien, W. Wernsdorfer, B. Moulton, M. J. Zaworotko, K. A. Abboud, G. Christou, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 897-901.
- [129] A. F. Takács, M. Neumann, A. V. Postnikov, K. Kuepper, A. Scheurer, S. Sperner, R. W. Saalfrank, K. C. Prince, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 044503.
- [130] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F. W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa, H. Rupp, P. Müller, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 1586-1592.
- [131] S. Schmitz, J. van Leusen, N. V. Izarova, Y. Lan, W. Wernsdorfer, P. Kögerler, K. Y. Monakhov, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 16148-16152.
- [132] S. Chen, V. Mereacre, G. E. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2017**, 4, 927-934.
- [133] S. G. Baca, J. van Leusen, M. Speldrich, P. Kögerler, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, 3, 1071-1075.
- [134] T. N. Hooper, R. Inglis, G. Lorusso, J. Ujma, P. E. Barran, D. Uhrin, J. Schnack, S. Piligkos, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 10535-10546.
- [135] C. Lampropoulos, A. E. Thuijs, K. J. Mitchell, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 6805-6816.
- [136] J. Feuersenger, D. Prodius, V. Mereacre, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry Communications* **2011**, 14, 1851-1854.
- [137] C. Papatriantafyllopoulou, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 8959-8966.
- [138] D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chemical Communications* **2005**, 4282-4284.
- [139] E. M. Rumberger, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 6531-6533.
- [140] W. Saalfrank Rolf, I. Bernt, M. Chowdhry Mubarik, F. Hampel, B. M. Vaughan Gavin, *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7, 2765-2769.
- [141] L. Sun, H. Chen, C. Ma, C. Chen, *Inorganic Chemistry Communications* **2017**, 77, 77-79.
- [142] C. J. Carrell, H. L. Carrell, J. Erlebacher, J. P. Glusker, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 8651-8656.
- [143] U. P. Singh, R. Singh, S. Hikichi, M. Akita, Y. Moro-oka, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 310, 273-278.
- [144] S. Durot, C. Policar, G. Pelosi, F. Bisceglie, T. Mallah, J.-P. Mahy, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 8072-8080.
- [145] V. Gomez, M. Corbella, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 11664-11674.
- [146] H. Iikura, T. Nagata, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 4702-4711.
- [147] Y.-Q. Wang, X.-M. Zhang, X.-B. Li, B.-W. Wang, E.-Q. Gao, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 6314-6322.
- [148] D.-P. Liu, J.-B. Peng, X.-P. Lin, Q. Huang, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2014**, 16, 5527-5530.
- [149] V. Baskar, K. Gopal, M. Helliwell, F. Tuna, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 4747-4750.
- [150] S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron* **2013**, 66, 48-55.
- [151] A. Escuer, J. Esteban, S. P. Perlepes, T. C. Stamatatos, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, 275, 87-129.
- [152] S. Goswami, A. K. Mondal, S. Konar, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2015**, 2, 687-712.
- [153] A. Escuer, G. Aromí, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2006, 4721-4736.

- [154] a) 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, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1913-1921;
b) S. G. Baca, H. Stoeckli-Evans, C. Ambrus, S. T. Malinovskii, I. Malaestean, N. Gerbeleu, S. Decurtins, *Polyhedron* **2006**, *25*, 3617-3627;
c) J. B. Vincent, H. R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5703-5711.
- [155] M. Elladiou, C. S. Patrickios, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 3135-3138.
- [156] *Oxford Diffraction*, in *CrysAlis CCD and CrysAlis RED*, version p171.38.46; **Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxford, England., 2017.**
- [157] G. C. A. Altomare, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [158] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [159] G. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.
- [160] L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **2012**, *45*, 849-854.
- [161] Diamond, *Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.*
- [162] E. R. Davidson, Indiana Univeristy, Bloomington, IN, **1999.**
- [163] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 6081-6088.
- [164] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22*, 985-991.
- [165] W. Liu, H. H. Thorp, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 4102-4105.
- [166] G. J. Palenik, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 4888-4890.
- [167] R. M. Wood, G. J. Palenik, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 4149-4151.
- [168] W.-P. Chen, P.-Q. Liao, Y. Yu, Z. Zheng, X.-M. Chen, Y.-Z. Zheng, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 9375-9379.
- [169] R. Bhula, S. Collier, W. T. Robinson, D. C. Weatherburn, *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 4027-4032.
- [170] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *SHAPE*, version 2.0, Barcelona, Spain **2010.**
- [171] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallographica Section B* **1985**, *41*, 244-247.
- [172] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34*, 1164-1175.
- [173] Q. Zhou, F. Yang, D. Liu, Y. Peng, G. Li, Z. Shi, S. Feng, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 1039-1046.
- [174] C. Benelli, M. Murrie, S. Parsons, R. E. P. Winpenny, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 4125-4126.
- [175] O. Roubeau, R. Clérac, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 4325-4342.
- [176] Z. Duan, Y. Zhang, B. Zhang, D. Zhu, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 9152-9154.
- [177] T. Hatanpää, J. Kansikas, I. Mutikainen, M. Leskelä, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 788-794.
- [178] E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 3486-3495.
- [179] T. C. Stamatatos, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3308-3322.
- [180] a) A. V. Funes, L. Carrella, Y. Rechkemmer, J. van Slageren, E. Rentschler, P. Alborés, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 3400-3409;
b) M. A. Palacios, R. McLellan, C. M. Beavers, S. J. Teat, H. Weihe, S. Piligkos, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 11212-11218;
c) C. Papatriantafyllopoulou, K. A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2013**, *52*, 196-206;
d) K. R. Vignesh, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, *Inorganic Chemistry* **2017**, *56*, 2518-2532.
- [181] J. Rinck, Y. Lan, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 3107-3117.
- [182] T. C. Stamatatos, B. S. Luisi, B. Moulton, G. Christou, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1134-1144.
- [183] T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, C. S. Patrickios, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1737-1746.
- [184] T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, G. Christou, *Journal of Molecular Structure* **2008**, *890*, 263-271.
- [185] Q.-W. Xie, A.-L. Cui, J. Tao, H.-Z. Kou, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 10589-10595.
- [186] M. Wang, D.-Q. Yuan, C.-B. Ma, M.-J. Yuan, M.-Q. Hu, N. Li, H. Chen, C.-N. Chen, Q.-T. Liu, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 7276-7285.
- [187] L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y.-G. Li, X. F. Le Goff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clérac, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17353-17363.

- [188] Q. Ma, M. Zhu, L. Lu, S. Feng, T. Wang, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 5877-5884.
- [189] J. Cirera, Y. Jiang, L. Qin, Y.-Z. Zheng, G. Li, G. Wu, E. Ruiz, *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, 3, 1272-1279.
- [190] C. Papatriantafyllopoulou, S. Zartilas, M. J. Manos, C. Pichon, R. Clérac, A. J. Tasiopoulos, *Chemical Communications* **2014**, 50, 14873-14876.
- [191] A. S. R. Chesman, D. R. Turner, B. Moubaraki, K. S. Murray, G. B. Deacon, S. R. Batten, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 2010, 59-73.
- [192] S. Wang, H.-L. Tsai, K. Folting, J. D. Martin, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 671-673.
- [193] N. N. Greenwood, *Mossbauer spectroscopy [by] N. N. Greenwood, T. C. Gibb*, Chapman and Hall, London, **1971**.
- [194] N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chemical Communications* **2010**, 46, 7787-7789.
- [195] L. Rigamonti, A. Nava, M.-E. Boulon, J. Luzon, R. Sessoli, A. Cornia, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 12171-12180.
- [196] R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *European Journal of Inorganic Chemistry* **1998**, 1998, 1313-1317.
- [197] Y. Zhu, F. Luo, Y.-m. Song, X.-f. Feng, M.-b. Luo, Z.-w. Liao, G.-m. Sun, X.-z. Tian, Z.-J. Yuan, *Crystal Growth & Design* **2012**, 12, 2158-2161.
- [198] T. Yamaguchi, J.-P. Costes, Y. Kishima, M. Kojima, Y. Sunatsuki, N. Bréfuel, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 9125-9135.
- [199] R. W. Saalfrank, V. Seitz, F. W. Heinemann, C. Göbel, R. Herbst-Irmer, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 599-603.
- [200] W.-W. Kuang, C.-Y. Shao, P.-P. Yang, *Journal of Coordination Chemistry* **2015**, 68, 1412-1422.
- [201] J.-B. Peng, Q.-C. Zhang, X.-J. Kong, Y.-Z. Zheng, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 3314-3317.
- [202] Z.-M. Zhang, L.-Y. Pan, W.-Q. Lin, J.-D. Leng, F.-S. Guo, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Chemical Communications* **2013**, 49, 8081-8083.
- [203] H. Feng, Z. Zhang, W. Feng, P. Su, X. Lü, D. Fan, W.-K. Wong, R. A. Jones, C. Su, *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, 43, 151-154.
- [204] C. E. Burrow, T. J. Burchell, P.-H. Lin, F. Habib, W. Wernsdorfer, R. Clérac, M. Murugesu, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 8051-8053.