

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ  
ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΕΤΕΡΟΠΥΡΗΝΙΚΩΝ  
ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΚΑΙ ΝΙΚΕΛΙΟΥ**

**ΜΑΥΡΟΜΑΓΟΥΛΟΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΩΝ. Ι. ΜΗΛΙΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2019**

UNIVERSITY OF CRETE  
SCHOOL OF SCIENCES AND ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

**GENERAL MASTER OF SCIENCE DEGREE**

**MASTER THESIS**

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF  
MAGNETIC PROPERTIES OF HETEROMETALLIC  
NICKEL AND COBALT CLUSTERS**

MAVROMAGOULOS ATHANASIOS

Supervisor: CON. J. MILIOS

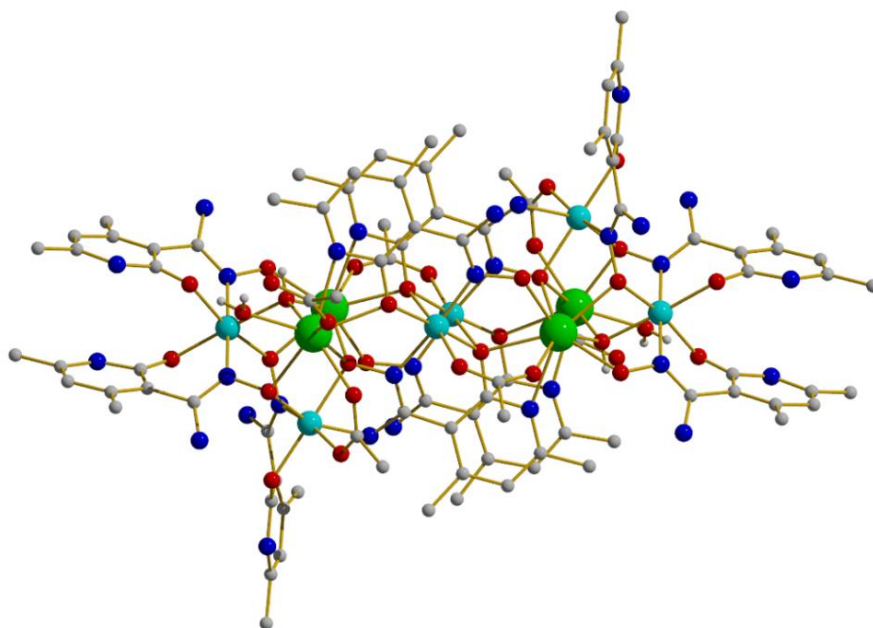
HERAKLION 2019



Πανεπιστήμιο Κρήτης  
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών  
Τμήμα Χημείας  
Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας

# Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων Ετεροπυρηνικών Πλειάδων Κοβαλτίου και Νικελίου

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



Μαυρομάγουλος Αθανάσιος

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νος Ι. Μήλιος

Ηράκλειο 2019



Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μήλιος Κωνσταντίνος  
Αναπληρωτής Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Τρικαλίτης Παντελής  
Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Δημάδης Κωνσταντίνος  
Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2017-2019. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της Εργασίας είχε ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Δεν μπορώ να εκφράσω με λόγια την ευγνωμοσύνη μου για όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου σε αυτό το ταξίδι. Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντά μου Αναπλ. Καθηγητή Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο για την ατέρμονη υποστήριξη του τόσο στα δύσκολα με την εμπύχωσή του, αλλά και στα εύκολα με την ώθηση του να κάνω κάτι ακόμα καλύτερο, ακόμα παραπάνω. Η επιστημονική του βοήθεια και καθοδήγησή ήταν επιτακτικής σημασίας για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και θα είμαι πάντα ευγνώμων που ήταν δίπλα μου σε όλες αυτές τις προκλήσεις.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη και τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής, καθώς και για τη συμβολή τους στην παρούσα Εργασία.

Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς τη συμβολή των ερευνητών που πραγματοποίησαν τόσο τη συλλογή των δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ και την επίλυση των δομών, όσο και τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων των ενώσεων που αναφέρονται στην παρούσα εργασία. Για αυτό το λόγο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Dr. Milosz Siczek και τον Καθηγητή Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, για τη βοήθεια τους αναφορικά με το κρυσταλλογραφικό μέρος της Εργασίας, και τον Dr. Marek Weselski από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, για τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την πολύτιμη και συνεχή βοήθεια τους, καθώς και όλα τα άτομα, φίλους και συγγενείς, για τη συνεχή τους στήριξη, και ιδιαίτερα τους γονείς μου που έκαναν όλο το ταξίδι εφικτό.

Μαυρομάγouλος Αθανάσιος, Ηράκλειο 2019

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	11
<b>A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	13
A.1. Εισαγωγή στην χημεία των συμπλόκων	13
A.2. Σύμπλοκα συναρμογής στο μοριακό μαγνητισμό	14
A.3. Εισαγωγή στην μαγνητική συμπεριφορά	15
A.4 Εισαγωγή ορισμών και θεωρητικού υποβάθρου	21
A.5. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα	39
<b>B. ΣΤΟΧΟΣ</b>	43
<b>Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	44
<b>Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>	47
Δ.1. Σύνθεση των συμπλόκων	47
Δ.2. Περιγραφή δομών	52
Δ.3. Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων	72
<b>Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	88
<b>Ζ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	89

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο οφειλόμενο στην ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (αριστερά), τρισδιάστατη απεικόνιση των ατομικών τροχιακών s και p (δεξιά).	15
Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση της σύζευξης σπιν-τροχιάς.	16
Σχήμα 3. Προσανατολισμός των στιγμιαίων μαγνητικών ροπών ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενός διαμαγνητικού υλικού (αριστερά). Αλληλεπίδραση ενός διαμαγνητικού υλικού με το εφαρμοζόμενο σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (δεξιά).	17
Σχήμα 4. Προσανατολισμός των μόνιμων μαγνητικών ροπών ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενός παραμαγνητικού υλικού (αριστερά). Αλληλεπίδραση ενός παραμαγνητικού υλικού με το εφαρμοζόμενο σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (δεξιά).	18
Σχήμα 5. Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.	18
Σχήμα 6. Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός αντισιδηρομαγνητικού υλικού.	19
Σχήμα 7. Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός σιδηριμαγνητικού υλικού.	19
Σχήμα 8. Μαγνητικές περιοχές εντός ενός υλικού.	20
Σχήμα 9. Μεταβολή των μαγνητικών περιοχών ενός υλικού όταν εφαρμόζεται σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.	20
Σχήμα 10. Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, και αντισιδηρομαγνητικά υλικά.	22
Σχήμα 11. Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου για παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ενώσεις (αριστερά). Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ενώσεις (δεξιά).	23
Σχήμα 12. Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.	28



Σχήμα 13. Διάγραμμα Curie Weiss, αντίστροφη μαγνητική επιδεκτικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας.	29
Σχήμα 14. Σχάση των ενεργειακών επιπέδων των ατομικών τροχιακών παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.	30
Σχήμα 15. Φαινόμενο Zeeman για σπιν S=2.	31
Σχήμα 16. Ενεργειακές καταστάσεις για $S_l=4$ απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και παρουσία μαγνητικού πεδίου (δεξιά).	32
Σχήμα 17. Σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS) για σύστημα $Mn^{III}_2$ .	33
Σχήμα 18. Ενεργειακή διαμόρφωση των καταστάσεων $m_j$ για τις επιδράσεις ηλεκτρονιακών απώσεων, σύζευξης σπιν-τροχιάς και κρυσταλλικού πεδίου (για το μοντέλο $Dy[(Me_3Si)_2N]_3$ ).	36
Σχήμα 19. Γραφική απεικόνιση των f ατομικών τροχιακών.	37
Σχήμα 20. Γραφική απεικόνιση του ηλεκτρονιακού νέφους στα 4f τροχιακά βάση της συνολικής στροφορμής J.	38
Σχήμα 21. Γραφική απεικόνιση της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε κάθε κατάσταση $m_j$ για τα διάφορα ιόντα λανθανιδίων.	39
Σχήμα 22. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ . Κίτρινο: $Tb^{III}$ , φούξια: $Cu^{II}$ , κόκκινο: O, μπλέ: N, Ασπρο: C, Ρωζ: F. Τα υδρογόνα παραλείπονται.	39
Σχήμα 23. Γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί την θερμοκρασία ( $\chi_M T$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας, και της αντίστροφης μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $1/\chi_M$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα σύμπλοκα $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ (με κόκκινο) και $[Ni^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ (με μπλε).	40
Σχήμα 24. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[Gd_{42}Co^{II}_9Co^{III}(\mu_3-OH)_{68}(CO_3)_{12}-(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{70}] \cdot (ClO_4)_{25} \cdot (CH_3CH_2OH)_n \cdot 70H_2O$ (αριστερά), διευθέτηση των 52 μεταλλικών ιόντων στο ίδιο σύμπλοκο (δεξιά).	41
Σχήμα 25. Μοριακή δομή του $[(Cp^{iPr5})Dy(Cp^*)](BH_4)$ .	42
Σχήμα 26. Οι οργανικοί υποκαταστάτες $H_2L^1$ (αριστερά) και $H_2L^2$ (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Εργασίας.	43
Σχήμα 27. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγμα σε σκόνη (pXRD) των συμπλόκων <b>7</b> και <b>8</b> (πάνω), και φάσματα υπερύθρου των συμπλόκων <b>7</b> και <b>8</b> (κάτω).	51
Σχήμα 28. Μοριακή δομή του συμπλόκου $[Ni_2Dy_2(HL^1)_2(L^1_{zw})_2(acac)_4(OMe)_2](1)$	52

	(αριστερά), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (δεξιά).	
Σχήμα 29.	Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy <sup>III</sup> .	53
Σχήμα 30.	Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> στο σύμπλοκο <b>1</b> .	54
Σχήμα 31.	Μοριακή δομή του συμπλόκου [Ni <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> <sub>zw</sub> ) <sub>2</sub> (HL <sup>1</sup> <sub>zw</sub> ) <sub>2</sub> (PhCOO) <sub>4</sub> (OAc) <sub>4</sub> ( <b>4</b> ) (αριστερά), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (δεξιά).	54
Σχήμα 32.	Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου ένταξης που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy <sup>III</sup> .	55
Σχήμα 33.	Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> στο σύμπλοκο <b>4</b> .	55
Σχήμα 34.	Η μοριακή δομή του συμπλόκου <b>5</b> (πάνω), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (κάτω).	57
Σχήμα 35.	Σχηματική αναπαράσταση των πολυέδρων που προκύπτουν από το περιβάλλον συναρμογής του Dy <sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 8 (αριστερά) και του Dy <sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 9 (δεξιά).	58
Σχήμα 36.	Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> στο σύμπλοκο <b>5</b> .	59
Σχήμα 37.	Τρόποι ένταξης του ιόντος aib <sup>-</sup> στο σύμπλοκο <b>5</b> .	59
Σχήμα 38.	Μοριακή δομή του συμπλόκου <b>6</b> , (πάνω), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου <b>6</b> (κάτω).	61
Σχήμα 39.	Σχηματική αναπαράσταση των δύο τετραέδρων {Ni <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> } του συμπλόκου <b>6</b> .	61
Σχήμα 40.	Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου ένταξης που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy <sup>III</sup> , όμοιο για όλα τα Dy <sup>III</sup> .	62
Σχήμα 41.	Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>1</sup> στο σύμπλοκο <b>6</b> .	63
Σχήμα 42.	Μοριακή δομή του συμπλόκου <b>7</b> (πάνω) και ο μεταλλικός πυρήνας (κάτω).	64
Σχήμα 43.	Σχηματική απεικόνιση των επιπέδων που ορίζουν τα τετράγωνα των ιόντων Dy <sup>III</sup> (ροζ) και Co <sup>III</sup> (μπλε) στο σύμπλοκο <b>7</b> .	65
Σχήμα 44.	Σχηματική απεικόνιση της στρεβλωμένης γεωμετρίας ένταξης του ιόντος Co <sup>II</sup> . Η γκρι σφαίρα υποδηλώνει το κέντρο του τέλειου οκταέδρου.	66
Σχήμα 45.	Σχηματική αναπαράσταση των πολυέδρων ένταξης που προκύπτουν από το περιβάλλον συναρμογής των Dy <sup>III</sup> . Πάνω: από αριστερά προς τα δεξιά, πενταγωνική διπυραμίδα για το Dy <sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 7, τετραγωνικό αντίπρισμα για το Dy <sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 8, σφαιρικά επιστεγασμένο	67

τετραγωνικό αντίπρισμα για το Dy<sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 9. Κάτω: άλλες πιθανές γεωμετρίες για το Dy<sup>III</sup> με αριθμό ένταξης 9, από αριστερά προς τα δεξιά, τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα, γεωμετρία τύπου «μάφιν», και τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα J51.

Σχήμα 46. Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> στο σύμπλοκο 7.	68
Σχήμα 47. Διευθέτηση του συμπλόκου 7 στην κρυσταλλική δομή.	69
Σχήμα 48. Μοριακή δομή του συμπλόκου 9 (πάνω), κρυσταλλική διευθέτηση του συμπλόκου 9 (κάτω).	70
Σχήμα 49. Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> L <sup>2</sup> στο σύμπλοκο 9.	71
Σχήμα 50. Διευθέτηση του συμπλόκου 9 στην κρυσταλλική δομή.	72
Σχήμα 51. Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό πεδίο για το σύμπλοκο 7.	73
Σχήμα 52. Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (πάνω) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (κάτω) για το σύμπλοκο 7.	75
Σχήμα 53. Σχηματική αναπαράσταση της ενεργειακής διαφοροποίησης που υφίσταται στα πηγάδια δυναμικού με την εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου σε μετρήσεις εναλλασσόμενου ρεύματος.	76
Σχήμα 54. Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (αριστερά) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (δεξιά) για το σύμπλοκο 7 υπό σταθερό πεδίο 4000 Gauss και εναλλασσόμενο πεδίο έντασης 1 Gauss.	77
Σχήμα 55. Διάγραμμα Argand (Argand plot) για το σύμπλοκο 7.	78
Σχήμα 56. Διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητας συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας για το σύμπλοκο 7.	79
Σχήμα 57. Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία 2 K για το σύμπλοκο 7.	80
Σχήμα 58. Διάγραμμα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της	81

θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **8**.

- Σχήμα 59. Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο για το σύμπλοκο **2**. 82
- Σχήμα 60. Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **2**. 83
- Σχήμα 61. Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για θερμοκρασίες 2-8 K για το σύμπλοκο **2**. 84
- Σχήμα 62. Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **4**. 84
- Σχήμα 63. Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-5 K (πάνω) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-5 K (κάτω) για το σύμπλοκο **4**. 86
- Σχήμα 64. Διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα για το σύμπλοκο **4**. 87

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο τομέας της χημείας συμπλόκων βρίσκεται στο προσκήνιο πολλών ερευνητικών ομάδων τα τελευταία χρόνια λόγω των υποσχόμενων και πολυάριθμων εφαρμογών τους. Ένας πολύ σημαντικός τομέας εφαρμογής της χημείας συμπλόκων, για την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, είναι ο τομέας του μοριακού μαγνητισμού. Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ετεροπυρηνικών 3d-4f συμπλόκων και η μελέτη/διερεύνηση των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Τα συστήματα αντιδράσεων που μελετήθηκαν ήταν τα Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, Co/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> και Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>=(Z)-N',2-dihydroxy-4,6-dimethylnicotinimidamide και H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>=3-(hydroxyamino)quinoxalin-2-ol). Από τα παραπάνω συστήματα, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τα παρακάτω σύμπλοκα: [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>]·MeOH·4H<sub>2</sub>O, (Ln= Dy: 1, Y: 2, Gd: 3), [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (4), [Ni<sub>5</sub>Dy<sub>2</sub>(aib)<sub>9</sub>(HL<sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sub>zw</sub>)(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>MeOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (5), [Ni<sub>6</sub>Dy<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OAc)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2(NaClO<sub>4</sub>)·8MeOH·4H<sub>2</sub>O (6), [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2MeOH (Ln= Dy:7, Ln= Y:8), και [Ni<sub>3</sub>(acac)(OAc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)·3MeCN·4.5H<sub>2</sub>O (9). Τέλος, μελετήθηκαν ως προς τις μαγνητικές του ιδιότητες τα σύμπλοκα 2, 3, 5, 6 και 7, και προέκυψε ότι τα 6 και 7 λειτουργούν ως μαγνήτες μοναδικού μορίου.

## ABSTRACT

The field of coordination chemistry continues to attract the interest of many research groups, due to the numerous and promising applications of such species. A rapidly growing field of science related to clusters is the field of molecular magnetism. The purpose of this work was the synthesis and full characterization of 3d-4f complexes, and the study of their magnetic properties. The reactions' systems we investigated were Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, Co/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> and Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> = (Z)-N',2-dihydroxy-4,6-dimethylnicotinimidamide and H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> = 3-(hydroxyamino)quinoxalin-2-ol). From these systems we managed to isolate and characterize the following complexes: [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>]·MeOH·4H<sub>2</sub>O, (Ln= Dy: **1**, Y: **2**, Gd: **3**), [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni<sub>5</sub>Dy<sub>2</sub>(aib)<sub>9</sub>(HL<sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sub>zw</sub>)(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>MeOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**5**), [Ni<sub>6</sub>Dy<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OAc)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2(NaClO<sub>4</sub>)·8MeOH·4H<sub>2</sub>O (**6**), [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2MeOH (Ln= Dy:**7**, Ln= Y:**8**), and [Ni<sub>3</sub>(acac)(OAc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)·3MeCN·4.5H<sub>2</sub>O (**9**). Furthermore the magnetic properties of complexes **2**, **3**, **5**, **6** and **7**, were investigated, and clusters **6** και **7** were found to display single molecule magnetism behaviour.

# A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## A.1. Εισαγωγή στην χημεία συμπλόκων

Η ανόργανη χημεία, και συγκεκριμένα η χημεία συμπλόκων, βρίσκουν εφαρμογή σε τεράστιο μέρος της καθημερινότητας, αποτελώντας αρωγό στη βελτίωση και στην ανάπτυξη του τρόπου ζωής της ανθρωπότητας. Η πρόταση της θεωρίας των συμπλόκων συναρμογής από τον Άλφρεντ Βέρνερ το 1893, για την οποία βραβεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1913, μπορεί να θεωρηθεί ως η αφετηρία του τομέα αυτού. Εν συνεχεία, η πρόταση των θεωριών του δεσμού σθένους, του κρυσταλλικού πεδίου, των μοριακών τροχιακών, και του πεδίου υποκαταστατών, όπως και η έρευνα της φύσης του χημικού δεσμού από τον Linus Pauling, για την οποία βραβεύτηκε με το Νόμπελ Χημείας το 1954, είναι αυτά που θεμελίωσαν, πλέον, τον τομέα των συμπλόκων συναρμογής. Οι θεωρίες αυτές, μαζί με το θερμό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για το νέο αυτό ερευνητικό πεδίο, αποτέλεσαν τον καταλύτη για την άνθηση του πεδίου, έρευνες του οποίου πολύ σύντομα βραβεύτηκαν με τουλάχιστον άλλα τρία Νόμπελ Χημείας, στους Mulliken, Fukui και Hoffmann, και Lipscomb.<sup>1</sup>

Ο τομέας της χημείας συμπλόκων ενώσεων έχει πλέον επεκταθεί στο να εξετάζει πέραν των καινούργιων συμπλόκων και πρωτοπόρων δομών, και τις ιδιότητες που αυτά παρουσιάζουν ή μπορούν δυνητικά να εμφανίσουν υπό ορισμένες συνθήκες. Έτσι, ο τομέας αυτός έχει αναπτυχθεί στο να περιλαμβάνει εφαρμογές σε διάφορους τομείς της επιστήμης όπως στην τεχνολογία υλικών, στην ιατρική, στην βιολογία και βιοχημεία, στην υπερμοριακή χημεία, στην κατάλυση, στον τομέα της ενέργειας και του περιβάλλοντος, καθώς και στον τομέα της οπτικής ή οπτικοηλεκτρονικής (π.χ. σπιντρονική). Ως αποτέλεσμα, η χημεία των συμπλόκων ενώσεων έχει καταστεί ένας διεπιστημονικός τομέας με απεριόριστη προοπτική.

Ο όρος μεταλλική πλειάδα (metal cluster) είχε οριστεί αρχικά ως οι οντότητες που περιέχουν έναν πεπερασμένο αριθμό μετάλλων τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους αποκλειστικά (ή σε μεγάλο μέρος) από απευθείας δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, ενώ μπορεί να περιέχουν και έναν μικρό αριθμό μη μεταλλικών ατόμων.<sup>2</sup> Ωστόσο, πλέον, ο όρος έχει επεκταθεί ώστε να περιλαμβάνει και οντότητες χωρίς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, επομένως μπορούμε να ορίσουμε την μεταλλική

πλειάδα ως τη μη πολυμερή οντότητα που περιέχει περισσότερα από ένα μεταλλικά ιόντα που συνδέονται μεταξύ τους μέσω υποκαταστατών-γέφυρες. Ο γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι  $[M_x(\mu-L)_yL'_z]^n$  όπου M: μεταλλικό ιόν,  $\mu-L$ : γεφυρωτικός υποκαταστάτης ο οποίος συνδέει 2 ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα,  $L'$ : τερματικός υποκαταστάτης ο οποίος συναρμόζεται μονοδοντικά ή χηλικά σε ένα μεταλλικό ιόν, x,y,z: ακέραιος αριθμός  $\geq 1$ , και n: το συνολικό φορτίο της πλειάδας, είτε θετικό (κατιονικό σύμπλοκο), είτε αρνητικό (ανιονικό σύμπλοκο), είτε μηδενικό (ουδέτερο σύμπλοκο).

## A.2. Σύμπλοκα συναρμογής στο μοριακό μαγνητισμό

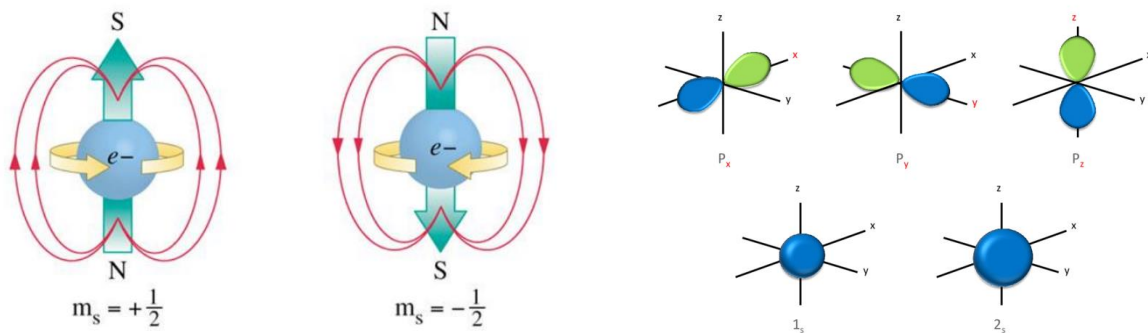
Στις αρχές του 1990, η ανακάλυψη ότι τα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης δύναται να διατηρήσουν τη μαγνήτισή τους προξένησε «έκρηξη» στον τομέα της χημείας συναρμογής. Η πρώτη μεταλλική ένωση η οποία έδειξε να φέρεται ως μοριακός μαγνήτης ήταν το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο μικτού-σθένους  $Mn^{III/IV}$   $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ ,  $Mn_{12}Ac^3$ , το οποίο έφερε ασετάτο ομάδες, όξο-ομάδες και μόρια νερού ως υποκαταστάτες. Μόρια με αυτήν την ιδιότητα μετέπειτα ονομάστηκαν Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, MMM (Single-Molecule Magnets, SMMs). Σύντομα, και άλλα σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης βρέθηκαν να φέρονται ως SMMs, συμπεριλαμβανομένου της εκτεταμένης οικογένειας συμπλόκων  $[Mn_{12}]$  με δομές συγγενικές αυτής του  $Mn_{12}Ac$ . Το  $Mn_{12}Ac$  ήταν το πρώτο SMM που ανακαλύφθηκε και παραμένει να είναι ένα από τα πιο μελετημένα. Τα SMMs είναι από μόνα τους μόρια τεράστιου ενδιαφέροντος με πολύ ιδιαίτερες μαγνητικές ιδιότητες<sup>4</sup>, ενώ η ανακάλυψη τους έφερε στο προσκήνιο την πιθανότητα χρήσης τους σε τεχνολογικές εφαρμογές αντικαθιστώντας συμβατικά σιδηρομαγνητικά υλικά.<sup>5</sup> Η προοπτική της χρήσης των SMMs στην επεξεργασία και αποθήκευση μαγνητικής πληροφορίας δεν βρίσκεται στο να αποτελέσει απλά μια εναλλακτική επιλογή υλικών για τις ίδιες διαδικασίες, αλλά στη δυνατότητα για υπέρ-πυκνες συσκευές αποθήκευσης, ή συσκευές υπερ-γρήγορης επεξεργασίας πληροφοριών βασισμένες σε αυτά.<sup>6</sup> Υπάρχουν ωστόσο, δύο πρωταρχικά προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν προτού όλες οι προαναφερθείσες πιθανές εφαρμογές των SMMs μπορούν να πραγματοποιηθούν. Αρχικά, είναι αναγκαία η βελτίωση των λειτουργικών θερμοκρασιών· μέχρι στιγμής, όλα τα ανακαλυφθέντα 3d-4f SMMs λειτουργούν κοντά στη θερμοκρασία υγρού He, περιορίζοντας σημαντικά τις εφαρμογές τους στην



αποθήκευση και επεξεργασία δεδομένων, η οποία στην παρούσα φάση γίνεται αποτελεσματικά με την χρήση “bulk” φερομαγνητικών υλικών. Επιπλέον, για να κατασκευαστούν συσκευές που οι οποίες θα μπορούν να χρησιμοποιούν SMMs, νέες τεχνολογικές τεχνικές πρέπει να αναπτυχθούν που θα μπορούν να διαβάζουν και να επεξεργάζονται τις μαγνητικές πληροφορίες σε μοριακή κλίμακα, ενώ μέχρι στιγμής υπάρχει μικρός αριθμός SMMs για τα οποία η επιφανειακή εναπόθεση και η επεξεργασία μαγνητικής πληροφορίας έχει εξερευνηθεί.<sup>7</sup>

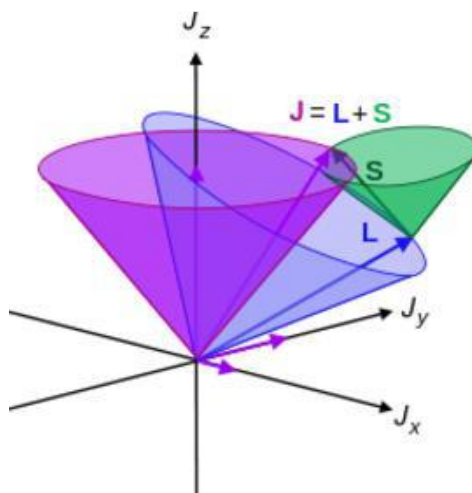
### A.3. Εισαγωγή στην μαγνητική συμπεριφορά

Το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο, επάγει μαγνητικό πεδίο κατά την κίνησή του. Οι κινήσεις που εκτελεί το ηλεκτρόνιο είναι αυτή γύρω από τον εαυτό του, δηλαδή η ιδιοπεριστροφή, και η κίνηση που εκτελεί γύρω από τον πυρήνα του ατόμου εντός των ατομικών τροχιακών. (Σχήμα 1)



Σχήμα 1: Το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο οφειλόμενο στην ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (αριστερά), τρισδιάστατη απεικόνιση των ατομικών τροχιακών s και p (δεξιά).

Η στροφορμή της ιδιοπεριστροφής περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό **S** και αυτή της κίνησης του ηλεκτρονίου στα ατομικά τροχιακά από τον κβαντικό αριθμό **L**. Μεταξύ των δύο αυτών μαγνητικών πεδίων παρουσιάζεται σύζευξη, η σύζευξη σπιν-τροχιάς (Spin-Orbit Coupling), η συνολική στροφορμή της οποίας περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό **J** (Σχήμα 2)



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση της σύζευξης σπιν-τροχιάς.

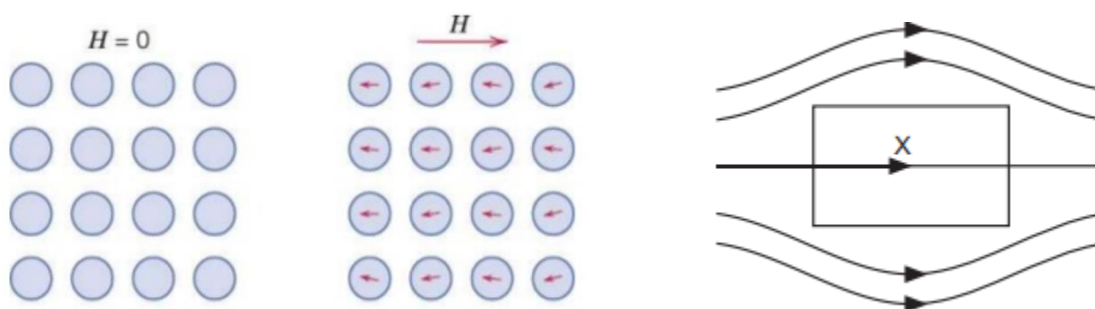
Τα μαγνητικά υλικά και οι μαγνητικές ροπές, ωστόσο, είχαν μελετηθεί προτού οι κβαντικοί αριθμοί και η σύζευξη σπιν-τροχιάς έρθουν στο προσκήνιο του οπλοστασίου των θεωρητικών φυσικών και χημικών που εξήγησαν τη μοριακή μαγνήτιση.

Κάνοντας ένα βήμα πίσω, επίκεντρο θα αποτελέσουν προσωρινά οι μαγνητικές ροπές στα μαγνητικά υλικά και η κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών βάση των ιδιοτήτων τους. Η κατηγοριοποίηση αυτή λαμβάνει υπόψιν δύο κριτήρια: (α) την ύπαρξη ή μη μόνιμων ατομικών μαγνητικών ροπών και (β) τη διάταξη αυτών. Οι δύο κύριες κατηγορίες των μαγνητικών υλικών είναι των **διαμαγνητικών** και των **παραμαγνητικών** υλικών τα οποία διαφοροποιούνται ως προς το πρώτο (α) κριτήριο, ενώ τα παραμαγνητικά υλικά υποκατηγοριοποιούνται σε **σιδηρομαγνητικά**, **αντισιδηρομαγνητικά** και **σιδηριμαγνητικά**. Τέλος, άλλη μια κατηγορία είναι τα **υπερπαραμαγνητικά** υλικά τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

Αξίζει να σημειωθεί ότι όλα τα μέσα παρουσιάζουν κάποιο είδος μαγνητικής δραστηριότητας, επομένως όλα τα μέσα χωρίζονται είτε σε παραμαγνητικά ή διαμαγνητικά, ενώ το μόνο μέσο χωρίς μαγνητική δραστηριότητα είναι το κενό.

## Διαμαγνητισμος

Τα διαμαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από την απουσία μόνιμων ατομικών μαγνητικών ροπών. Η μαγνητική δραστηριότητα οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ατομικών τροχιακών και του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τόσο τα διαμαγνητικά όσο και τα παραμαγνητικά υλικά παρουσιάζουν διαμαγνητισμό, ωστόσο, στα δεύτερα, οι μόνιμες μαγνητικές ροπές που κατέχουν, υπερκαλύπτουν το διαμαγνητισμό. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα των διαμαγνητικών υλικών είναι μικρότερη της μονάδας και επομένως προκαλούν εξασθένιση του επιβαλλόμενου σε αυτά εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με αποτέλεσμα να το απωθούν (και αντίστοιχα να απωθούνται από αυτό). Οι ροπές που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση των ατομικών τροχιακών και του πεδίου είναι προσωρινές και διατάσσονται αντίρροπα ως προς το πεδίο. Με την άρση του εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου, οι ροπές παύουν να υπάρχουν και το υλικό επιστρέφει στην αρχική κατάσταση ηρεμίας (Σχήμα 3).

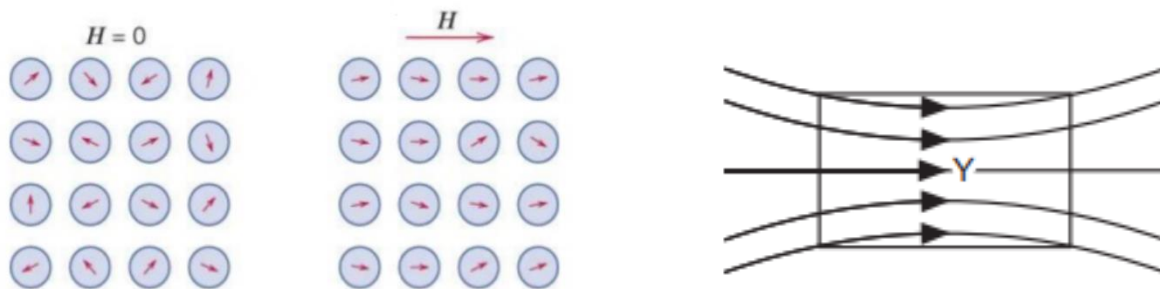


Σχήμα 3: Προσανατολισμός των στιγμιαίων μαγνητικών ροπών ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενός διαμαγνητικού υλικού (αριστερά). Αλληλεπίδραση ενός διαμαγνητικού υλικού με το εφαρμοζόμενο σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (δεξιά).

## Παραμαγνητισμός

Τα παραμαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μόνιμων μαγνητικών ροπών. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές έχουν τυχαίο προσανατολισμό και όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο οι ροπές διατάσσονται ομόρροπα ως προς αυτό. Η σχετική μαγνητική διαπερατότητα των παραμαγνητικών υλικών είναι μεγαλύτερη της μονάδας και

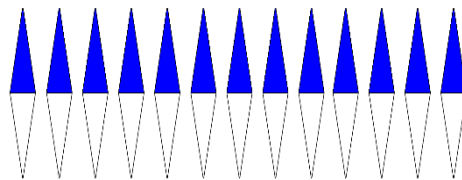
επομένως προκαλείται ενίσχυση του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου με αποτέλεσμα την έλξη αυτού (και αντίστοιχα την έλξη από αυτό). Μετά την άρση του μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές μπορούν είτε να αποπροσανατολίζονται με αποτέλεσμα την απομαγνήτιση, είτε να διατηρούν την διευθέτησή τους (κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία), εντάσσοντας έτσι την έννοια του υπερπαραμαγνητισμού. Τα υλικά που διατηρούν τη μαγνήτισή τους όταν απομακρυνθεί το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζονται ως υπερπαραμαγνητικά, και αποτελούν υποκατηγορία των παραμαγνητικών υλικών (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Προσανατολισμός των μόνιμων μαγνητικών ροπών ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ενός παραμαγνητικού υλικού (αριστερά). Αλληλεπίδραση ενός παραμαγνητικού υλικού με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (δεξιά).

### Σιδηρομαγνητισμός

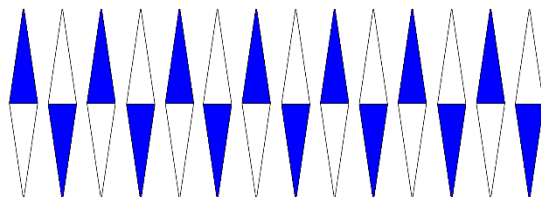
Τα σιδηρομαγνητικά (ferromagnetic) υλικά ως υποκατηγορία των παραμαγνητικών χαρακτηρίζονται από μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές οι οποίες είναι όμοιου μεγέθους και διατάσσονται ομόρροπα μεταξύ τους στις διαστάσεις του υλικού (Σχήμα 5). Εμφανίζουν υψηλή μαγνητική διαπερατότητα και όταν τοποθετούνται σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προκαλούν την ενίσχυση του σε μεγάλο βαθμό. Η διάταξη αυτή των μαγνητικών ροπών προσδίδει στο υλικό συνολική μαγνητική ροπή εκ του αθροίσματος των επιμέρους ροπών.



Σχήμα 5: Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός σιδηρομαγνητικού υλικού.

## Αντισιδηρομαγνητισμός

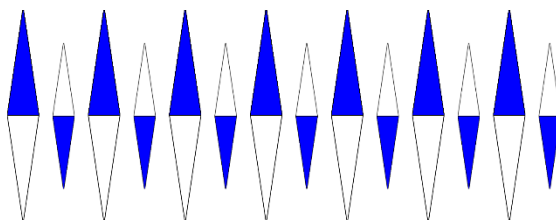
Τα αντισιδηρομαγνητικά (antiferromagnetic) υλικά έχουν επίσης μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές όμοιου μεγέθους, οι οποίες, ωστόσο, προσανατολίζονται αντίρροπα μεταξύ τους στο χώρο του υλικού (Σχήμα 6). Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συνολική μαγνητική ροπή του υλικού να είναι μηδενική.



Σχήμα 6: Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός αντισιδηρομαγνητικού υλικού.

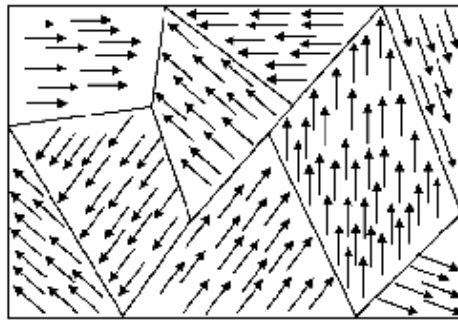
## Σιδηριμαγνητισμός

Τα σιδηριμαγνητικά (ferrimagnetic) υλικά χαρακτηρίζονται από μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές άνισου μεγέθους, οι οποίες, προσανατολίζονται αντίρροπα μεταξύ τους μέσα στο υλικό (Σχήμα 7). Η ανισότητα που χαρακτηρίζει το μέγεθος των ροπών αυτών έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη συνολικής μαγνητικής ροπής στο υλικό μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά.



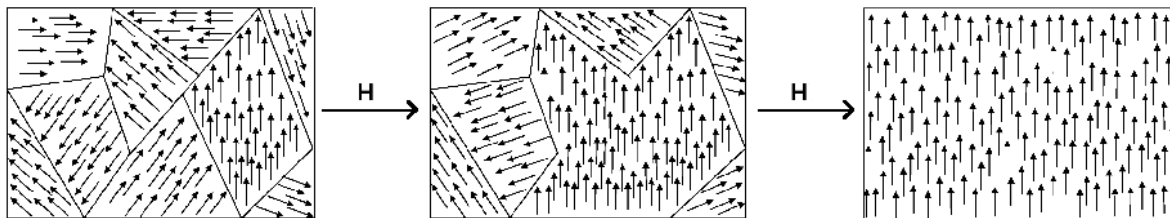
Σχήμα 7: Σχετικός προσανατολισμός μόνιμων μαγνητικών ροπών ενός σιδηριμαγνητικού υλικού.

Ανάγοντας τις μαγνητικές ροπές στο μακροσκοπικό κόσμο, εισάγεται η έννοια των μαγνητικών περιοχών (domains) εντός ενός υλικού. Οι μαγνητικές περιοχές αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μαγνητικών ροπών οι οποίες είναι διαταγμένες ομόρροπα, χωρίς, ωστόσο, το υλικό στο σύνολό του να είναι μαγνητισμένο. Το μέγεθος των μαγνητικών περιοχών μπορεί να κυμαίνεται από 1μm μέχρι μερικά χιλιοστά. Παραδειγματικά, στα σιδηρομαγνητικά υλικά, ενώ απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου η συνολική μαγνήτιση είναι μηδενική, υπάρχουν περιοχές στις οποίες οι μαγνητικές ροπές είναι ομόρροπες. Ο λόγος της απουσίας συνολικής μαγνήτισης είναι ότι οι περιοχές αυτές, δηλαδή οι επιμέρους ομάδες μαγνητικών ροπών, ενώ στο εσωτερικό τους είναι ομόρροπες οι διαφορετικές μαγνητικές περιοχές στο σύνολο του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό και επομένως το διανυσματικό άθροισμα όλων αυτών είναι μηδενικό (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Μαγνητικές περιοχές εντός ενός υλικού

Οι μαγνητικές αυτές περιοχές, όταν το υλικό βρεθεί υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, διατάσσονται ομόρροπα ως προς αυτό και επέρχεται ολικός προσανατολισμός των ροπών. Η κατάσταση αυτή ορίζεται ως **μαγνητικός κορεσμός** (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Μεταβολή των μαγνητικών περιοχών ενός υλικού όταν εφαρμόζεται σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Με την απομάκρυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, μεγάλος αριθμός μαγνητικών ροπών διατηρεί τον προσανατολισμό του με αποτέλεσμα το υλικό να παραμένει μαγνητισμένο, κάτι που ορίζεται ως **μόνιμη μαγνήτιση**. Αυτή είναι και η αρχή λειτουργίας των συμβατικών μόνιμων μαγνητών. Ο προσανατολισμός αυτός ωστόσο, μπορεί να αρθεί με την εφαρμογή ενός μη ομόρροπα προσανατολισμένου μαγνητικού πεδίου ή λόγω θερμικής ενέργειας. Πάνω από μια συγκεκριμένη για κάθε υλικό, τιμή θερμοκρασίας, γνωστή ως θερμοκρασία Curie (η οποία θα αναφερθεί εκτενώς παρακάτω) παύουν να υπάρχουν οι σιδηρομαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού και αυτό μετατρέπεται σε παραμαγνητικό. Επεξηγηματικά, πάνω από ένα συγκεκριμένο μέγεθος θερμικής ενέργειας, αίρεται ο σχετικός προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών και το υλικό συμπεριφέρεται ως παραμαγνητικό, έως ότου επαναμαγνητιστεί και οι μαγνητικές ροπές προσανατολιστούν εκ νέου από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αντίστοιχα, για τα αντιδισηρομαγνητικά υλικά η τιμή αυτή της θερμοκρασίας είναι γνωστή ως θερμοκρασία Néel.

#### A.4. Εισαγωγή ορισμών και θεωρητικού υποβάθρου

Για την καλύτερη κατανόηση των παραπάνω φαινομένων, παρουσιάζονται κάποιοι ορισμοί του μοριακού μαγνητισμού.

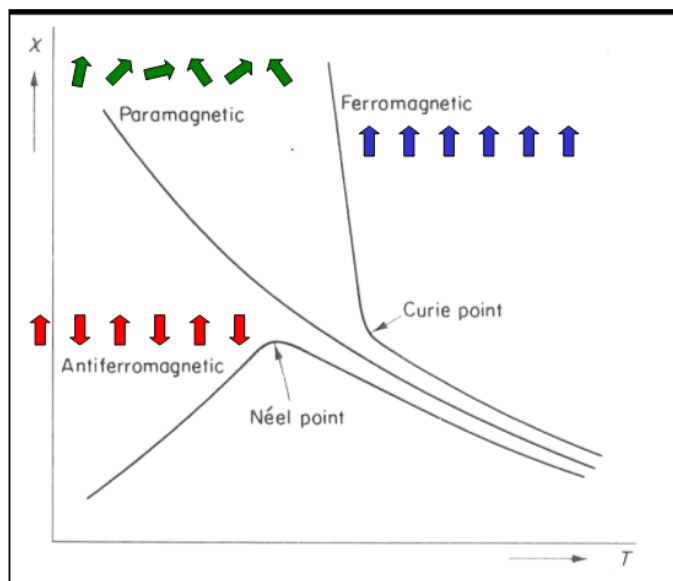
Η **μαγνητική επιδεκτικότητα** (ενός μορίου ή ενός υλικού) είναι το μέγεθος που περιγράφει ποσοτικά το πώς επηρεάζεται το υλικό από κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και ορίζεται ως ο λόγος της μαγνήτισης **M** προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου **H** (εκφράζεται σε cm<sup>3</sup>)

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1)$$

Πιο συνηθισμένη μορφή της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα, ως προς 1 mole της ένωσης εκφραζόμενη σε cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>

$$\chi_M = \frac{M}{H} \quad (2)$$

Έχοντας εισαγάγει την έννοια της μαγνητικής επιδεκτικότητας, η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των παραμαγνητικών υλικών και των υποκατηγοριών τους προβάλλεται καθαρά από το διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 10).

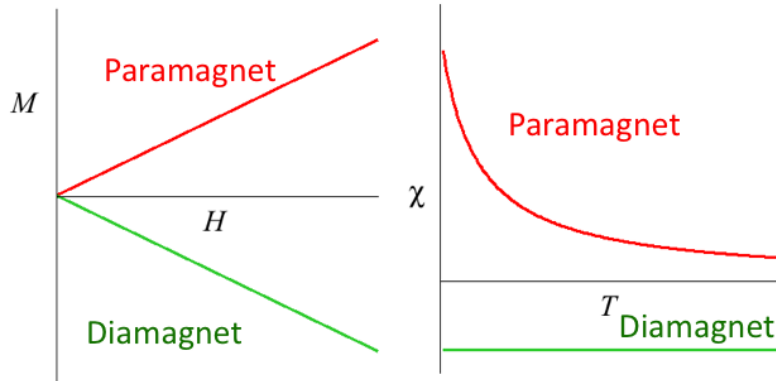


Σχήμα 10: Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, και αντισιδηρομαγνητικά υλικά.

Από το διάγραμμα (Σχήμα 10) είναι εμφανές ότι τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα για τιμές θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία Curie, ενώ αντίστοιχα τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά έχουν χαμηλή μαγνητική επιδεκτικότητα κάτω από την θερμοκρασία Néel. Επίσης, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πάνω από την θερμοκρασία Curie και Néel για σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά αντίστοιχα, αυτά φέρονται ως παραμαγνητικά όπως φαίνεται από την καμπύλη που τα αντιπροσωπεύει η οποία μεταβάλλεται όπως αυτή των παραμαγνητικών. Αντιθέτως, η μαγνητική επιδεκτικότητα των διαμαγνητικών υλικών, δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. (Σχήμα 11, δεξιά)



Τέλος, στις παραμαγνητικές ενώσεις, η μαγνήτισή τους αυξάνεται ανάλογα με την ένταση του μαγνητικού πεδίου, ενώ στις διαμαγνητικές ενώσεις, η τιμή της μαγνήτισης είναι αντιστρόφως ανάλογη της έντασης του μαγνητικού πεδίου (Νόμος Curie, Σχήμα 11, αριστερά).



Σχήμα 11: Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου για παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ενώσεις (αριστερά). Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ενώσεις (δεξιά).

Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όλες οι ενώσεις (παραμαγνητικές ή μη) χαρακτηρίζονται από διαμαγνητισμό. Συνεπώς, η μαγνητική επιδεκτικότητα αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η μία συνιστώσα αντιπροσωπεύει τη μαγνητική επιδεκτικότητα που οφείλεται στις διαμαγνητικές ιδιότητες της ένωσης ( $\chi^D$ ) και η άλλη συνιστώσα στις παραμαγνητικές ιδιότητες της ένωσης ( $\chi^P$ ).

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

Η διαμαγνητική επιδεκτικότητα, όπως αναφέρθηκε, είναι ανεξάρτητη της έντασης του μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας και μια καλή εκτίμηση του μεγέθους της υπολογίζεται με βάση τις θεωρητικές παραμέτρους του Pascal<sup>8</sup>. Στα παραμαγνητικά υλικά ωστόσο, η συνεισφορά της

διαμαγνητικής επιδεκτικότητας στη συνολική μαγνητική επιδεκτικότητα μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ώστε να μην λαμβάνεται υπόψιν στην ανάλυση των μαγνητικών ιδιοτήτων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μαγνητική επιδεκτικότητα δίνεται από την σχέση:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

Αναλύοντας τον παραπάνω τύπο για όλες τις μαγνητικές ροπές εντός του προς εξέταση σώματος, η μαγνητική επιδεκτικότητα σχετίζεται, με τον παρακάτω τύπο, με την μέση μαγνήτιση ανά mole:

$$\chi = \frac{\bar{m}N_A}{\bar{H}} \quad (5)$$

Κάθε μόριο έχει τη δική του μαγνητική ροπή  $\mu$  και επομένως η μέση γραμμομοριακή μαγνήτιση θα σχετίζεται με τη μαγνητική ροπή, το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο  $\vec{H}$  και με τη θερμοκρασία, όπως αποδόθηκε από τον Langevin<sup>9</sup>

$$\bar{m} = \frac{\mu^2 \vec{H}}{3kT} \quad (6)$$

όπου  $k$  η σταθερά Boltzman

Από τις σχέσεις (5) και (6) προκύπτει για τη μαγνητική επιδεκτικότητα ότι ισούται με:

$$\chi = \frac{\mu^2 N_A}{3kT} \quad (7)$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει εύκολα και ο Νόμος Curie ο οποίος θα αναλυθεί παρακάτω:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (8)$$

Μεταβαίνοντας από την κλασική μηχανική στην κβαντομηχανική, οι μαγνητικές ροπές  $\mu$  εκφράζονται σε μαγνητόνες Bohr  $\beta$ , οι οποίες είναι το βασικό κβάντο της μαγνητικής ροπής, σύμφωνα με την σχέση:

$$\mu = \mu_{eff} \beta \quad (9)$$

Όπου:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kT\chi}{N_A\beta^2}} \approx \sqrt{8\chi T} \quad (10)$$

Συσχετίζοντας το  $\mu_{eff}$  με τον κβαντικό αριθμό της στροφορμής σπιν S ή με τον κβαντικό αριθμό της συνολικής στροφορμής (σύζευξης σπιν-τροχιάς) J προκύπτουν, αντίστοιχα, οι σχέσεις:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \quad (11) \quad \text{ή} \quad \mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)} \quad (12)$$

Όπου g ο παράγοντας Landé, χαρακτηριστικός για κάθε ένωση<sup>10</sup>

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)} \quad (13)$$

Η ένταση της μαγνήτισης στην κλασσική μηχανική ορίζεται ως ο (αρνητικός) ρυθμός μεταβολής της ενέργειας του σώματος ως προς το μαγνητικό πεδίο:

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad (14)$$

Για την μετάβαση στην κβαντική μηχανική, ορίζονται μικροσκοπικές μαγνητικές ροπές  $\mu_n$  για κάθε ενεργειακό επίπεδο  $E_n$  ( $n=1,2,3,\dots$ ):

$$M = - \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (15)$$

Μεταβαίνοντας μακροσκοπικά, λαμβάνεται το άθροισμα όλων των μαγνητικών ροπών των ηχημικών οντοτήτων και ταυτόχρονα εισάγεται και όρος ώστε το άθροισμα να προσαρμόζεται στους πληθυσμούς στο εκάστοτε ενεργειακό επίπεδο βάσει της πληθυσμιακής κατανομής κατά Boltzman:

$$M = N_A \frac{\sum_n \left( -\frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (16)$$

Διαιρώντας με την ένταση του μαγνητικού πεδίου  $H$ , προκύπτει η μαγνητική επιδεκτικότητα:

$$\frac{M}{H} = \chi = N_A \frac{\sum_n \left( \frac{E_n}{kT} - 2E_n \right) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (17)$$

Εν συνεχεία, μέσω αρκετών μαθηματικών μετασχηματισμών, από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_n S_t(S_t+1)(2S_t+1)e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n (2S_t+1)e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (18)$$

Η οποία σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Van Vleck.

### Νόμος Currie και Currie-Weiss

Ως αποτέλεσμα της πρώτης συστηματικής μελέτης της μαγνήτισης, ο Pierre Curie το 1895 έδειξε ότι στα απλά παραμαγνητικά υλικά η μαγνήτιση του υλικού είναι ευθέως ανάλογη του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Η σχέση αυτή έγινε γνωστή ως νόμος Curie<sup>11</sup>:

$$M = C \frac{B}{T} \quad (19)$$

όπου  $M$  η μαγνήτιση,  $B$  η πυκνότητα του μαγνητικού πεδίου,  $T$  η θερμοκρασία, και  $C$  η σταθερά Curie, συγκεκριμένη για κάθε υλικό.

Εκφράζοντας την πυκνότητα του μαγνητικού πεδίου σύμφωνα με την σχέση:

$$B = H\mu_0 \quad (20)$$

όπου  $\mu_0$  η διαπερατότητα του ελεύθερου χώρου. Από την σχέση (19) προκύπτει:

$$M = C \frac{H\mu_0}{T} \quad (21)$$

Η διαπερατότητα του ελεύθερου χώρου σε CGS μονάδες θεωρείται ίση με 1.<sup>12</sup>

Από τις σχέσεις (4) και (21) προκύπτει ο νόμος Curie στην μορφή με την οποία αναφέρθηκε προηγουμένως:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (8)$$

Ο νόμος Curie μπορεί να θεωρηθεί ως το μαγνητικό ανάλογο του νόμου των ιδανικών αερίων. Όπως στο νόμο των ιδανικών αερίων οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των αερίων επιφέρουν την απόκλιση τους από την ιδανική συμπεριφορά, έτσι και στο μαγνητισμό, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπινς σε ένα παραμαγνητικό υλικό επιφέρουν την παρέκκλιση από τον παραπάνω νόμο.

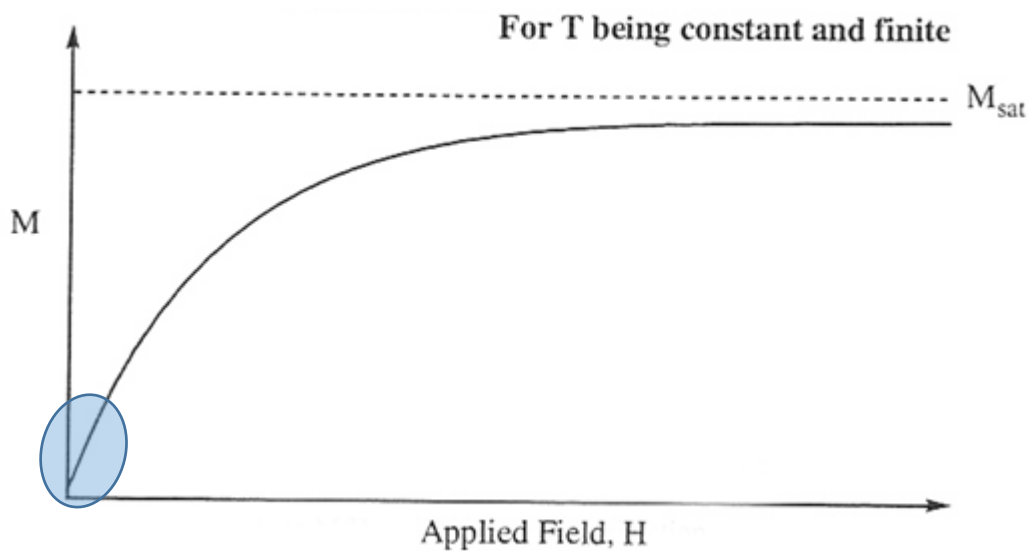
Σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας, το θερμικό περιεχόμενο είναι τόσο υψηλό ώστε ο προσανατολισμός των σπινς (ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) να μεταβάλλεται ραγδαία και ως αποτέλεσμα το σύνολο των σπινς στο υλικό να συμπεριφέρεται ανεξάρτητα και χωρίς συγκεκριμένο προσανατολισμό, είτε ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, είτε μεταξύ τους. Σε χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας το χαμηλό θερμικό περιεχόμενο επιτρέπει στα σπινς να αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους καθώς η μεταβολή του προσανατολισμού τους είναι σημαντικά βραδύτερη. Η αλληλεπίδραση αυτή, είτε σιδηρομαγνητικής είτε αντισιδηρομαγνητικής φύσης, έχει αντίκτυπο στη συνολική μαγνητική συμπεριφορά του υλικού καθιστώντας την μη απόλυτα εκφραζόμενη από τον νόμο Curie στις χαμηλές τιμές θερμοκρασίας.

Η σταθερά Curie προσδιορίζεται πειραματικά μέσω της γραφικής παράστασης της αντίστροφης μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi^{-1}$ ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T), όπου η κλίση της ευθείας ισούται με  $C^{-1}$ . Η σταθερά, όταν η τροχιακή στροφορμή αποσβήνεται, δίνεται από την σχέση:

$$\begin{aligned} C = \chi T &= \frac{N_A \mu_0 \mu_B^2}{3k} g^2 S(S+1) \approx \frac{g^2}{8} S(S+1) \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{4}{g^2} \chi T = \frac{S(S+1)}{2} \quad (20)^{13} \end{aligned}$$

Όπου  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $\mu_B$  η μαγνητόνη Bohr,  $k$  η σταθερά Boltzman,  $g$  ο παράγοντας Lande, και  $S$  ο κβαντικός αριθμός σπιν. Η συγκεκριμένη σχέση (20) ισχύει μόνο όταν ο λόγος της έντασης του μαγνητικού πεδίου προς την θερμοκρασία ( $H/kT$ ) έχει χαμηλές τιμές και η σχέση  $M=\chi H$  είναι μια αποδεκτή προσέγγιση. Αυτή η περιοχή τιμών χαρακτηρίζεται από γραμμικότητα στο διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου (Σκιαγραφημένη περιοχή, Σχήμα 12). Σε μεγάλες τιμές του λόγου  $H/kT$ , δηλαδή σε μεγάλης έντασης μαγνητικό πεδίο, επέρχεται κορεσμός της μαγνήτισης (Magnetic saturation,  $M_{sat}$ ) χαρακτηριζόμενος από το plateau στο διάγραμμα αυτής συναρτήσεως της έντασης του μαγνητικού πεδίου, σε υψηλές τιμές  $H$  (Σχήμα 12). Για αυτή την περιοχή τιμών ισχύει η σχέση:

$$M_{sat} = Ng\mu_B S \quad (21)$$



Σχήμα 12: Διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει της έντασης του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Με σκοπό την προσαρμογή του Νόμου Curie ώστε να περιγράψει καλύτερα την μαγνητική συμπεριφορά των παραμαγνητικών υλικών που εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις σπινς, ο Pierre Weiss διαμόρφωσε τη σχέση του Curie, με αποτέλεσμα το νόμο Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T-T_c} \quad (22)$$

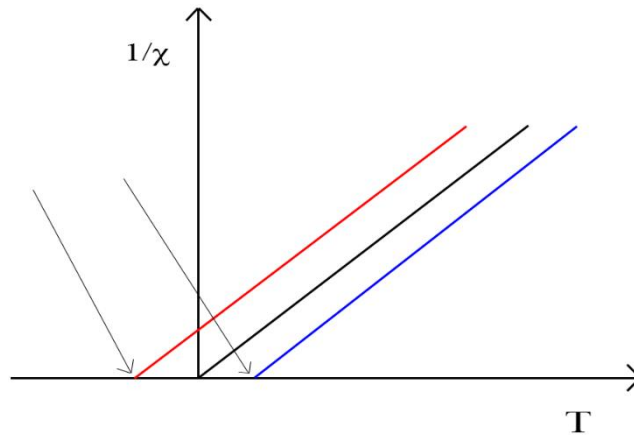
Όπου  $T_c$  η θερμοκρασία Curie η οποία ορίζεται:

$$T_c = \frac{C\lambda}{\mu_0} \quad (23)$$

Όπου  $C$  η σταθερά Curie, συγκεκριμένη για κάθε υλικό,  $\lambda$  η σταθερά μοριακού πεδίου Weiss<sup>10,14</sup>.

Ο νόμος Curie-Weiss πρακτικά αποτελεί ένα ποιοτικό κριτήριο ώστε να προσδιοριστεί η φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων που επικρατούν εντός ενός υλικού.

Σε διάγραμμα της αντίστροφης μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi^{-1}$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $T$ ), η τομή της προέκτασης της καμπύλης στον άξονα των τετημένων ισούται αριθμητικά με την θερμοκρασία Curie. Αν η τιμή αυτή είναι θετική, τότε οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι σιδηρομαγνητικής φύσεως, ενώ αν η τιμή αυτή είναι αρνητική τότε οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως (Σχήμα 13).



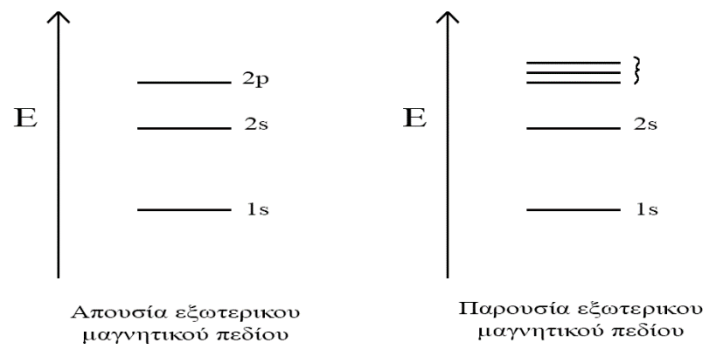
Σχήμα 13: Διάγραμμα Curie Weiss, αντίστροφη μαγνητική επιδεκτικότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Με σκοπό την ποσοτικοποίηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σπινς, η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως, εντάσσεται ο όρος  $J$  ο οποίος αντιπροσωπεύει τη μαγνητική σύζευξη ή μαγνητική «επικοινωνία» μεταξύ δύο μεταλλικών ιόντων και έχει μονάδες μέτρησης ενέργειας ( $\text{cm}^{-1}$ ). Στην περίπτωση της σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης ο όρος  $J$  είναι θετικός ( $J > 0$ ), ενώ στην περίπτωση της αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης, ο όρος  $J$  είναι αρνητικός ( $J < 0$ ).

Όπως προαναφέρθηκε, το ηλεκτρόνιο καθώς περιστρέφεται είτε γύρω από τον εαυτό του (ιδιοπεριστροφή) είτε γύρω από τον πυρήνα (κίνηση στα ατομικά τροχιακά) χαρακτηρίζεται από μαγνητική ροπή  $\mu$  κάθετη στο επίπεδο περιστροφής του. Όταν το ηλεκτρόνιο βρεθεί σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η μαγνητική του ροπή θα διευθετηθεί ομόρροπα προς αυτό. Ο άξονας αυτός του μαγνητικού πεδίου, στον οποίο βρίσκεται πλέον η μαγνητική ροπή (άξονας μαγνήτισης, easy-axis) θεωρείται συμβατικά ο άξονας z και η μαγνητική ροπή θα ισούται με το γινόμενο της μαγνητόνης Bohr  $\mu_B$  και του μαγνητικού κβαντικού αριθμού  $m_l$ :

$$\mu_z = \mu_B m_l \quad (24)$$

Στην περίπτωση των τροχιακών των οποίων η μαγνητική ροπή έχει διαφορετική διεύθυνση, για παράδειγμα τα τροχιακά  $p_x$ , και  $p_y$  των οποίων η μαγνητική ροπή είναι προσανατολισμένη στους άξονες x και y αντίστοιχα, θα απαιτηθεί ενέργεια ώστε να αλλάξει η διεύθυνσή τους και να προσανατολιστούν ομόρροπα ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, δηλαδή ως προς τον άξονα z. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, την άρση του ενεργειακού εκφυλισμού των τροχιακών και την σχάση τους σε 3 ενεργειακά επίπεδα. Η μεταξύ τους απόσταση και η θέση των ενεργειακών επιπέδων εξαρτάται από την ενέργεια που θα χρειαστεί η ροπή του μαγνητικού πεδίου που θα δράσει πάνω στις μαγνητικές ροπές ώστε να τις διευθετήσει ομόρροπα ως προς αυτό (Σχήμα 14).



Σχήμα 14: Σχάση των ενεργειακών επιπέδων των ατομικών τροχιακών παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Ο αριθμός των ενεργειακών επιπέδων στα οποία σχάζεται δίνεται από την σχέση

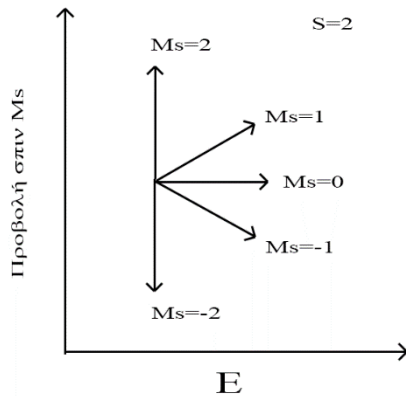
$$2l + 1 \quad (25)$$

Όπου  $l$  ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής.

Η σχάση ενός ενεργειακού επιπέδου ενός τροχιακού σε  $2l + 1$  ενεργειακά επίπεδα όταν εφαρμόζεται σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ονομάζεται φαινόμενο Zeeman (Zeeman effect).

Αντίστοιχα, για μεταλλικά ιόντα με συνολικό σπιν  $S$ , παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, δημιουργούνται  $2S+1$  μικροκαταστάσεις.

Έτσι, ένα τρισθενές ιόν μαγγανίου ( $Mn^{3+}$ ,  $3d^4$ ) έχει σπιν ίσο με 2. Παρουσία μαγνητικού πεδίου αυτό θα «σπάσει» σε  $2S+1$  μικροκαταστάσεις, δηλαδή σε 5 μικροκαταστάσεις. Την μικρότερη ενέργεια θα έχουν οι μικροκαταστάσεις στις οποίες το σπιν προσανατολίζεται ομόρροπα ή αντίρροπα ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (Σχήμα 15).



Σχήμα 15: Φαινόμενο Zeeman για σπιν  $S=2$

Στην περίπτωση ενός μεταλλικού πυρήνα δύο ιόντων  $Mn^{3+}$  αυτά θα αλληλοεπιδράσουν μαγνητικά είτε μέσω γέφυρας (σειρά δεσμών που περιλαμβάνει 1-4 άτομα) είτε μέσω του χώρου (through-space magnetic coupling) με αποτέλεσμα ένα συνολικό σπιν  $S_t$  (total spin). Δεδομένου, ωστόσο, ότι οι μαγνητικές ροπές είναι ανύσματα, το αποτέλεσμα του συνδυασμού τους είναι το ανυσματικό άθροισμα των μαγνητικών ροπών, ή των σπιν, και όχι το αριθμητικό (ίσο με τέσσερα στην προκειμένη περίπτωση). Επομένως, το συνολικό σπιν  $S_t$  μπορεί να πάρει τιμές από  $|S_1+S_2|$  μέχρι

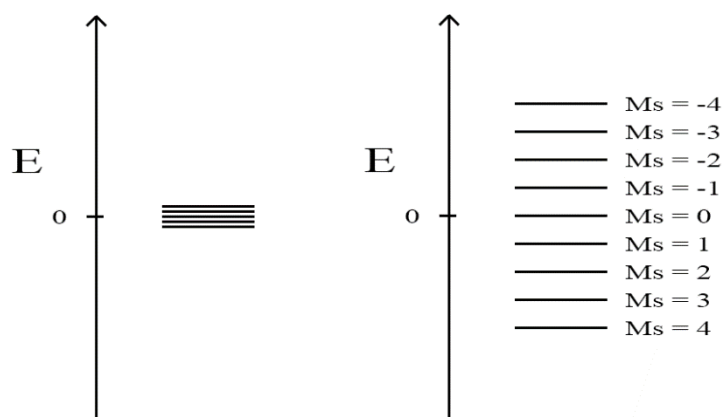
$|S_1 - S_2|$ , όπου  $S_1$  και  $S_2$  οι αριθμητικές τιμές των σπιν των εκάστοτε ιόντων αντίστοιχα. Επομένως, το  $S_t$  παίρνει τιμές:

$$S_t = |S_1 + S_2|, |S_1 + S_2| - 1, \dots, |S_1 - S_2| \quad (26)$$

Οι δύο ακραίες τιμές αντιπροσωπεύουν τις περιπτώσεις στις οποίες τα δύο σπινς είναι διευθετημένα ομόρροπα ( $S_1 + S_2$ ) με αποτέλεσμα να «ενισχύονται», και αντίρροπα ( $S_1 - S_2$ ) με αποτέλεσμα να «αποσβένουν». Στην περίπτωση που  $S_1 = S_2$  η αντίρροπη διευθέτηση δίνει μηδενικό ανυσματικό άθροισμα.

Επομένως, στο συγκεκριμένο παράδειγμα, το  $S_t$  μπορεί να πάρει τιμές  $S_t = 4, 3, 2, 1, 0$ .

Όταν σε αυτό το σύστημα  $[Mn^{III}_2]$  εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, θα λάβει χώρα το φαινόμενο Zeeman και οι καταστάσεις του σπιν θα σπάσουν σε  $2S_t + 1 = 9$  μικροκαταστάσεις, από  $S_t = 4$  έως  $S_t = -4$  (Σχήμα 16).

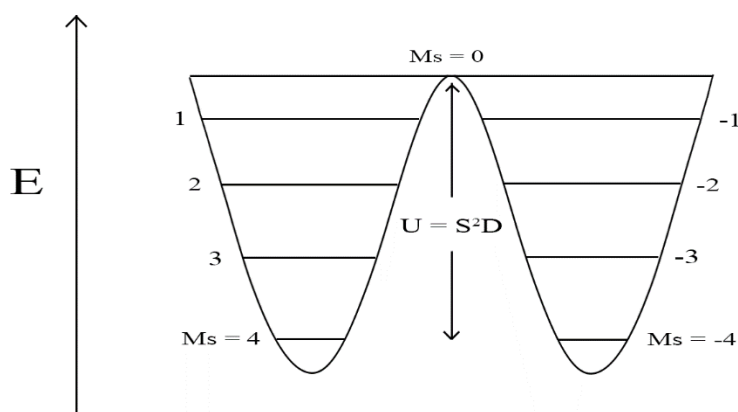


Σχήμα 16: Ενεργειακές καταστάσεις για  $S_t=4$  απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και παρουσία μαγνητικού πεδίου (δεξιά).

Μια ειδική κατηγορία μορίων με μαγνητικές ιδιότητες είναι αυτή των μορίων που εμφανίζουν ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου (SMM). Οι προϋποθέσεις για την εμφάνιση αυτών των ιδιοτήτων σε ένα μόριο είναι η υψηλή θεμελιώδης τιμή σπιν,  $S$ , και η υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού Πεδίου (Zero-Field Splitting, ZFS),  $D$ , η οποία αποτελεί μέτρο της μαγνητικής ανισοτροπίας του μεταλλικού ιόντος ή του συμπλόκου. Η Σχάση Μηδενικού Πεδίου είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζουν τα SMMs κατά το οποίο μετά τη σχάση των καταστάσεων λόγω του φαινομένου Zeeman και την άρση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι

μικροκαταστάσεις δεν εκφυλίζονται εκ νέου, αλλά σχηματίζουν διπλό πηγάδι δυναμικού. Στο ένα πηγάδι δυναμικού εμφανίζονται οι θετικές μικροκαταστάσεις  $M_s$  (1, 2, 3, και 4), στο άλλο πηγάδι δυναμικού εμφανίζονται οι αρνητικές μικροκαταστάσεις  $M_s$  (-1, -2, -3, και -4), με το επίπεδο  $M_s=0$  τη μεγαλύτερη ενεργειακά μικροκατάσταση που καλύπτει και τα δύο πηγάδια δυναμικού (Σχήμα 17). Το ενεργειακό φράγμα μεταξύ των δύο πηγαδιών, αναλόγως αν το σπιν  $S$  είναι ακέραιο ή ημιακέραιο, ισούται αντίστοιχα με :

$$U = S^2 D \quad (27) \quad \text{και} \quad U = (S^2 - \frac{1}{4}) D \quad (28)$$



Σχήμα 17: Σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS) για σύστημα  $Mn^{III}_2$ .

Στην περίπτωση που η παράμετρος  $D$  έχει θετική τιμή, τότε τα πηγάδια αναστρέφονται, με την χαμηλότερη, ενεργειακά, κατάσταση να είναι η  $M_s=0$  και η ένωση συμπεριφέρεται σαν να έχει  $S=0$ .

Η απομαγνήτιση του συστήματος συμβαίνει όταν τα ηλεκτρόνια διαταχθούν ισάριθμα στα δύο πηγάδια δίνοντας μηδενικό ανυσματικό άθροισμα των μαγνητικών ροπών. Αυτό, επίσης γνωστό ως μαγνητική χαλάρωση του συστήματος, μπορεί να γίνει κυρίως με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος οφείλεται στη θερμική ενέργεια του συστήματος ή οποία διεγείρει τα ηλεκτρόνια μετατοπίζοντας τα σε υψηλότερης ενέργειας μικροκαταστάσεις έως ότου η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι αρκετή ώστε να διαπεράσουν το ενεργειακό φράγμα προκαλώντας την απομαγνήτιση του συστήματος. Ο τρόπος αυτός ονομάζεται χαλάρωση «over-the-barrier», διαπερνώντας το ενεργειακό φράγμα. Ο δεύτερος τρόπος χαλάρωσης βασίζεται στις κβαντικές

ιδιότητες των ηλεκτρονίων. Όταν οι κυματοσυναρτήσεις που ορίζουν τις θέσεις των ηλεκτρονίων εμφανίσουν την ίδια λύση σε δύο διαφορετικές καταστάσεις, όπως για παράδειγμα στις  $M_s=3$  και  $M_s=-3$ , τότε το ηλεκτρόνιο μπορεί να περάσει από τη θέση  $M_s=3$ , διαμέσου του φράγματος, στην θέση  $M_s=-3$ . Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως Κβαντική Σήραγγα της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM).

Οι δύο προαναφερθέντες τρόποι χαλάρωσης, είναι αυτοί που αναγνωρίζονται και αξιολογούνται ευκολότερα από τις μαγνητικές μετρήσεις. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι πολυπλοκότεροι τρόποι χαλάρωσης. Παραδειγματικά, ένας συνδυασμός των δύο τρόπων που αναφέρθηκαν κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται θερμικά σε μια υψηλότερη κατάσταση και έπειτα περνάει μέσω του φράγματος στην αντίστοιχη κατάσταση του άλλου πηγαδιού (Thermally activated QTM, TA-QTM), πορείες χαλάρωσης μέσω phonons όπως η χαλάρωση Orbach (διαδικασία δύο phonons), η απευθείας χαλάρωση (διαδικασία ενός phonon), η χαλάρωση Raman  $1^{ηs}$  τάξης (Van-Vleck Raman), και η χαλάρωση Raman  $2^{ηs}$  τάξης (διαδικασία 2 phonons).

Ο μεγάλος χρόνος χαλάρωσης επιτρέπει σε ένα σύστημα να διατηρεί την επαγόμενη μαγνήτισή του για μεγάλο χρονικό διάστημα καθώς περιορίζεται η απομαγνήτιση του. Αυτός είναι και ο κυριότερος στόχος που προσπαθούν να πετύχουν οι ερευνητές που ασχολούνται με τη σύνθεση τέτοιων μορίων η σύνθεση συμπλόκων με το μεγαλύτερο δυνατό φράγμα δυναμικού, δηλαδή με υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου της θεμελιώδους κατάστασης D και με υψηλή τιμή του θεμελιώδους σπιν S.

### **Χρήση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης της $1^{ηs}$ σειράς (3d)**

Η χρήση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης της  $1^{ηs}$  σειράς δύναται να προσφέρει στο σύστημα δύο πλεονεκτήματα. Αρχικά, προσφέρουν μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων το οποίο μεταφράζεται σε μεγάλη τιμή θεμελιώδους σπιν. Παραδειγματικά, το δισθενές ιόν κοβαλτίου  $Co^{2+}$  έχει σπιν  $3/2$ , και συνεπώς ένα πολυπυρηνικό σύμπλοκο δισθενούς κοβαλτίου δύναται να εμφανίσει μεγάλη τιμή του θεμελιώδους σπιν. Επίσης, το  $Co^{2+}$  λόγω της ηλεκτρονιακής κατανομής του,  $3d^7$ , παρουσιάζει μαγνητική ανισοτροπία λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς (SOC, spin-orbit coupling), κάτι που είναι επιθυμητό στην προσπάθεια σύνθεσης μορίων με ιδιότητες SMM.

## Χρήση ιόντων λανθανιδίων, 4f

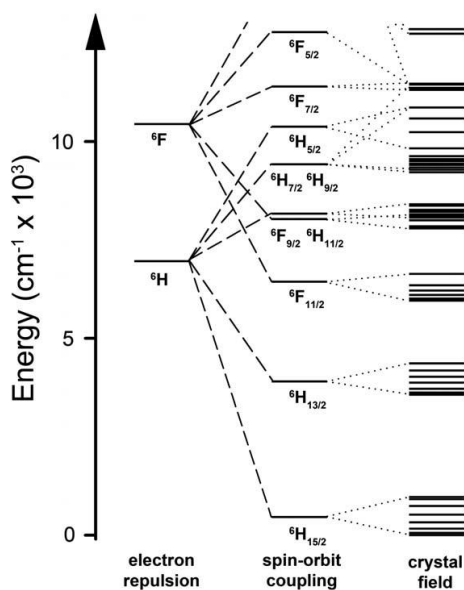
Τα λανθανίδια έχουν πολλές ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικά για χρήση στην σύνθεση μορίων με ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου<sup>15</sup> και μετά το 2003 όπου σύμπλοκα «σάντουιτς» λανθανιδίων ( $[\text{LnPc}_2]^n$ ,  $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ,  $\text{H}_2\text{Pc} = \text{phthalocyanine}$ ,  $n = -1, 0 +1$ ) παρουσίασαν πρωτόγνωρη συμπεριφορά χαλάρωσης, έγινε η αποδοχή τους στον τομέα αυτό<sup>16</sup>.

Ο μεγάλος αριθμός γωνιακών κόμβων των κυματοσυναρτήσεων των 4f τροχιακών τα καθιστά εσωτερικά τροχιακά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι ουσιαστικά δυνατή η αλληλοεπικάλυψή τους με τα τροχιακά των υποκαταστατών και επομένως τα 4f τροχιακά να μη συμμετέχουν στους δεσμούς. Ως συνέπεια της απομόνωσης των τροχιακών από την επιρροή των υποκαταστατών τα φαινόμενα του κρυσταλλικού πεδίου είναι πολύ ασθενή, και επομένως οι μαγνητικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται πρακτικά από το περιβάλλον των λανθανιδίων.<sup>12</sup> Για αυτόν τον λόγο, τα σύμπλοκα λανθανιδίων, έχουν τυπικά πολύ χαμηλό έως καθόλου, ομοιοπολικό χαρακτήρα και δεν επηρεάζονται από τις γεωμετρίες των τροχιακών. Επομένως, οι στερεοχημικοί παράγοντες είναι αυτοί που επικρατούν όσον αφορά το περιβάλλον συναρμογής του 4f κέντρου, με αποτέλεσμα τον μεγάλο αριθμό διαφορετικών γεωμετριών.

Επίσης σημαντική ιδιότητα αρκετών λανθανιδίων είναι ότι εμφανίζουν υψηλή μαγνητική ανισοτροπία εξαιτίας του φαινομένου SOC.

Πολλές από τις απλοποιήσεις και παραδοχές που γίνονται για τα μέταλλα μετάπτωσης για την περιγραφή αυτών των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, είναι ανακριβείς όσον αφορά την εξήγηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των λανθανιδίων. Αυτό συμβαίνει γιατί το ηλεκτρονιακό σπιν παύει να είναι η μόνη σημαντική πηγή δευτερεύοντος μαγνητικού πεδίου και πλέον είναι απαραίτητο να λαμβάνεται υπόψη η σύζευξη σπιν-τροχιάς, SOC. Επομένως, η χρήση του αριθμού ηλεκτρονίων σθένους, για παράδειγμα 4f<sup>9</sup> για το Dy<sup>3+</sup> είναι ανεπαρκής συγκριτικά με τη χρήση του φασματοσκοπικού όρου για την σπιν-τροχιάς συζευγμένης θεμελιώδους κατάστασης  $^6\text{H}_{15/2}$  ( $S=5/2$ ,  $L=5$ ,  $J=15/2$ ) και ο κβαντικός όρος J της σύζευξης σπιν-τροχιάς είναι ο κατάλληλος πλέον τρόπος περιγραφής του συστήματος. Τέλος, η αλληλεπίδραση της θεμελιώδους  $m_j$  κατάστασης με το κρυσταλλικό πεδίο είναι αυτή που παράγει το φράγμα μαγνητικής ανισοτροπίας που χωρίζει τις δύο αντίρροπες καταστάσεις του θεμελιώδους  $m_j$ . Συνεχίζοντας με το παράδειγμα του Dy<sup>III</sup> η θεμελιώδης J κατάσταση του ελεύθερου ιόντος είναι δεκαεξαπλά εκφυλισμένη ( $2J_{\text{Dy}}+1$  μικροκαταστάσεις  $m_j$ ) και αποτελείται από τις μαγνητικές μικροκαταστάσεις  $m_j = \pm 15/2, \pm 13/2,$

$\pm 11/2, \pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$  ( $+J, J-1, \dots, -J$ ), ενώ οι προβολές του κβαντικού αριθμού της συνολικής στροφορμής μπορούν να επηρεαστούν διαφορετικά από το κρυσταλλικό πεδίο αίροντας τον  $2J+1$  εκφυλισμό της θεμελιώδους  $m_j$  κατάστασης. Η σχέση αυτή σε συνδυασμό με την ισχυρή αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς, συνδέει τον προσανατολισμό του “σπιν” με την ισχύ και τη συμμετρία του πεδίου των υποκαταστατών.<sup>17</sup> Αυτό σημαίνει ότι είναι δυνατή η αύξηση της μαγνητικής ανισοτροπίας μοναδικού ιόντος μέσω της επιλογής του περιβάλλοντος συναρμογής του λανθανιδικού ιόντος (Σχήμα 18).

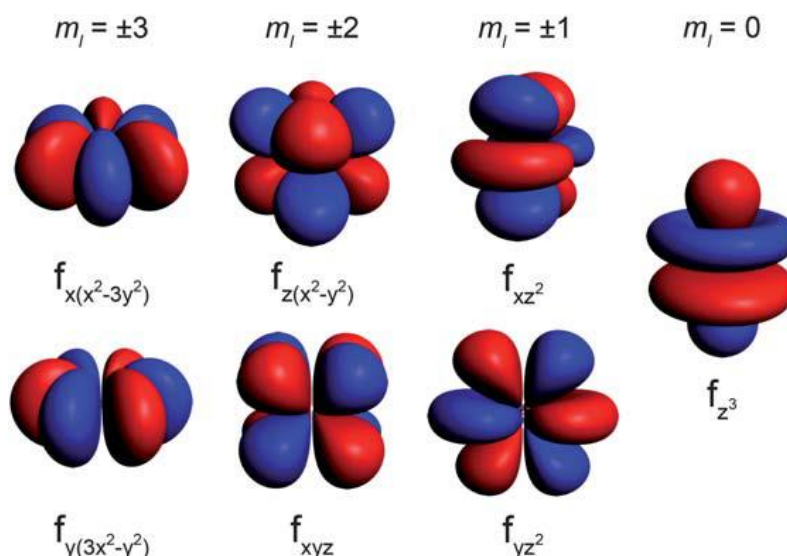


Σχήμα 18: Ενεργειακή διαμόρφωση των καταστάσεων  $m_j$  για τις επιδράσεις ηλεκτρονιακών απώσεων, σύζευξης σπιν-τροχιάς και κρυσταλλικού πεδίου (για το μοντέλο  $\text{Dy}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3$ ).<sup>18</sup>

Η επιλογή του κατάλληλου λανθανιδίου για τη σύνθεση μορίων με ιδιότητα SMM βασίζεται κυρίως σε δύο παράγοντες. Αρχικά, είναι σημαντικό η θεμελιώδης κατάσταση του κβαντικού αριθμού  $\pm m_j$  να είναι διπλά εκφυλισμένη και να έχει αριθμητικά μεγάλη τιμή. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου είναι απαγορευμένη η άρση του εκφυλισμού των  $\pm m_j$  μικροκαταστάσεων για ιόντα τύπου Kramer, δηλαδή για ιόντα που έχουν περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Συνεπώς το ιόν  $\text{Dy}^{\text{III}}$  θα διατηρεί πάντα εκφυλισμένη θεμελιώδης κατάσταση, ενώ δεν ισχύει αυτό για ένα ιόν όπως το  $\text{Tb}^{\text{III}}$  που έχει άρτιο αριθμό ηλεκτρονίων.<sup>19</sup> Ο δεύτερος παράγοντας σχετίζεται με την ύπαρξη μεγάλης ενεργειακής διαφοράς μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης  $\pm m_j$  και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης  $\pm m_j \pm 1$ , καθώς η διαφορά αυτή

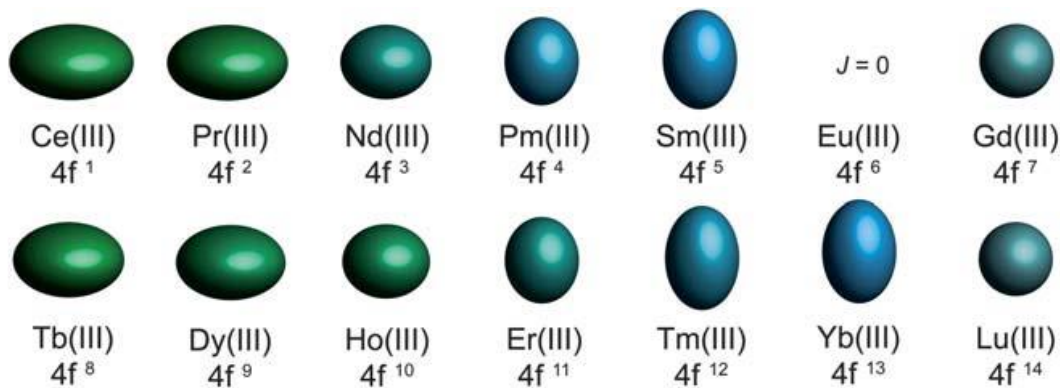
καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ενέργεια που απαιτείται για την χαλάρωση του “σπιν”. Αν τηρούνται αυτές οι δύο προϋποθέσεις, εξασφαλίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό η διατήρηση της μαγνητικής θεμελιώδους κατάστασης και η αργή χαλάρωση του σπιν.<sup>14</sup>

Όσον αφορά την υψηλή μαγνητική ανισοτροπία ελεύθερου ιόντος που εμφανίζουν τα ιόντα λανθανιδίων, αυτή οφείλεται κυρίως στην κατανομή των ηλεκτρονίων στα f ατομικά τροχιακά. Όπως φαίνεται από το σχήμα των f ατομικών τροχιακών (Σχήμα 19), υπάρχει διαχωρισμός ως προς το πόσο σφαιρική είναι η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους σε αυτά.



Σχήμα 19: Γραφική απεικόνιση των f ατομικών τροχιακών.

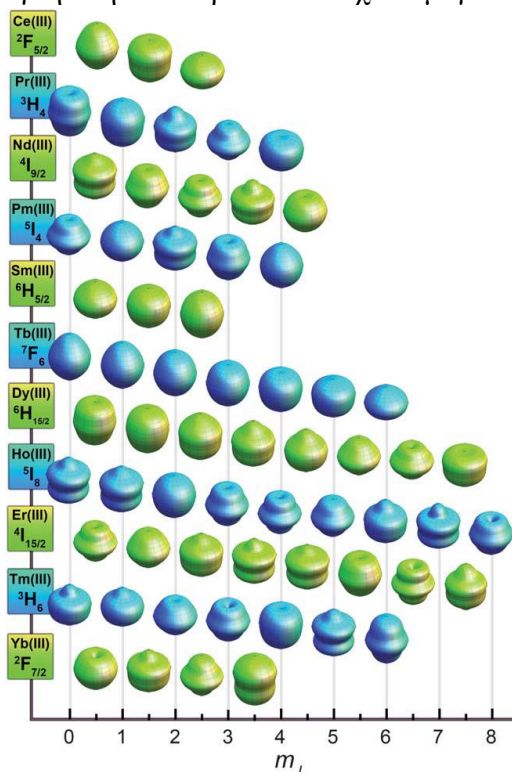
Τα  $m_l = \pm 3$  ατομικά τροχιακά εκτείνονται περισσότερο ισημερινά παρά αξονικά και είναι γνωστά ως πεπλατυσμένα τροχιακά (oblate orbitals), ενώ το τροχιακό  $m_l = 0$  εκτείνεται περισσότερο αξονικά και είναι γνωστό ως ωοειδές τροχιακό (prolate orbital).. Επομένως, αναλόγως τον αριθμό ηλεκτρονίων σε κάθε τροχιακό, διαμορφώνεται και η ομοιομορφία της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε αυτό. Με την αύξηση του ατομικού αριθμού των λανθανιδίων συμπληρώνονται πρώτα τα πιο πεπλατυσμένα τροχιακά και έπειτα τα πιο ωοειδείς τροχιακά μέχρι την τοποθέτηση ενός ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιακό (ημισυμπληρωμένη στοιβάδα) όπου το σχήμα της ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι σφαιρικό. Περαιτέρω συμπλήρωση ηλεκτρονίων έχει αντίστοιχο αποτέλεσμα μεταβάλλοντας το σχήμα σε περισσότερο πεπλατυσμένο και έπειτα πάλι σε σφαιρικό (Σχήμα 20).



Σχήμα 20: Γραφική απεικόνιση του ηλεκτρονιακού νέφους στα 4f τροχιακά βάσει της συνολικής στροφορμής J.

Στην περίπτωση, όμως, όπου στα ιόντα των λανθανιδίων συναρμόζονται υποκαταστάτες οι καταστάσεις  $m_j$  παύουν να είναι εκφυλισμένες, και η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους μεταβάλλεται αναλόγως την εκάστοτε  $m_j$  κατάσταση (Σχήμα 21).

Όσον αφορά την επιλογή του κατάλληλου λανθανιδίου, τα  $Ce^{III}$  και  $Pr^{III}$  έχουν υψηλή μαγνητική ανισοτροπία, αλλά ο μικρός αριθμός ηλεκτρονίων σε αυτά έχει ως αποτέλεσμα την χαμηλή τιμή J και άρα χαμηλή τιμή  $m_j$ . Πιο κατάλληλες επιλογές αποτελούν τα  $Tb^{III}$  και  $Dy^{III}$  τα οποία εμφανίζουν επίσης μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία και έχουν μεγάλες τιμές J.



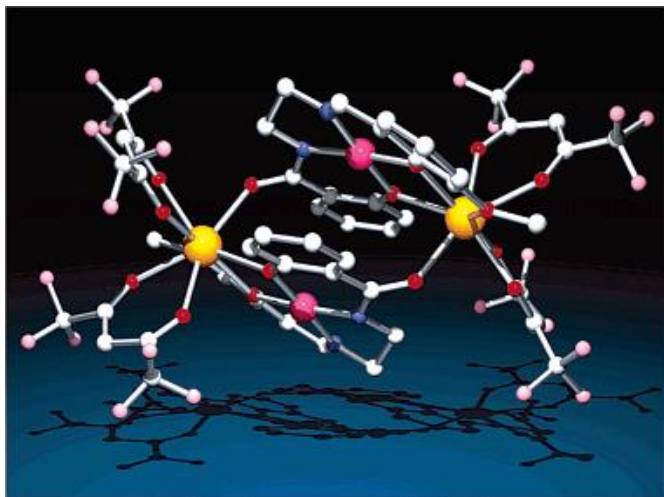


Σχήμα 21: Γραφική απεικόνιση της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε κάθε κατάσταση  $m_j$  για τα ιόντα λανθανιδίων

### A.5. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα

Το πρώτο παράδειγμα 3d-4f συμπλόκου που εμφάνισε ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου ήταν ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο Cu/Tb. Το μόριο με τύπο  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$  ( $\text{H}_3\text{L}$  : 1-(2-hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)ethane και hfac: hexafluoroacetylaceton) είχε συντεθεί και δημοσιευτεί αρχικά, ανάμεσα σε μια μεγάλη οικογένεια 3d-4f συμπλόκων με έμφαση στη μεγάλη μαγνητική ροπή που εμφάνισαν αυτά, καθώς και στην υψηλή μαγνητική ανισοτροπία.<sup>20</sup> Έπειτα από περεταίρω μαγνητικές μετρήσεις και την ανακάλυψη ότι συμπεριφερόταν ως SMM, το τετραπυρηνικό σύμπλοκο χαλκού δημοσιεύτηκε αυτόνομα, ως το πρώτο 3d-4f SMM.<sup>21</sup>

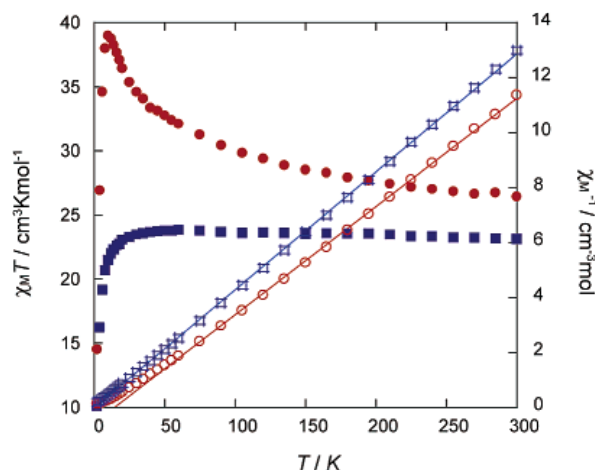
Το σύμπλοκο αποτελείται από δυο οκταενταγμένα ιόντα  $\text{Tb}^{\text{III}}$  και δυο τετραενταγμένα ιόντα  $\text{Cu}^{\text{II}}$  με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Οι υποκαταστάτες hfac συναρμόζονται χηλικά στο  $\text{Tb}^{\text{III}}$ , ενώ οι υποκαταστάτες L γεφυρώνουν τα ιόντα  $\text{Cu}^{\text{II}}$  και  $\text{Tb}^{\text{III}}$  μεταξύ τους και τα δύο ζεύγη Cu-Tb μεταξύ τους (Σχήμα 22).



Σχήμα 22: Μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LTb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]_2$ . Χρωματικός κώδικας:  $\text{Tb}^{\text{III}}$ : κίτρινο,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ : φούξια, O: κόκκινο, N: μπλε, C: άσπρο, F: ροζ

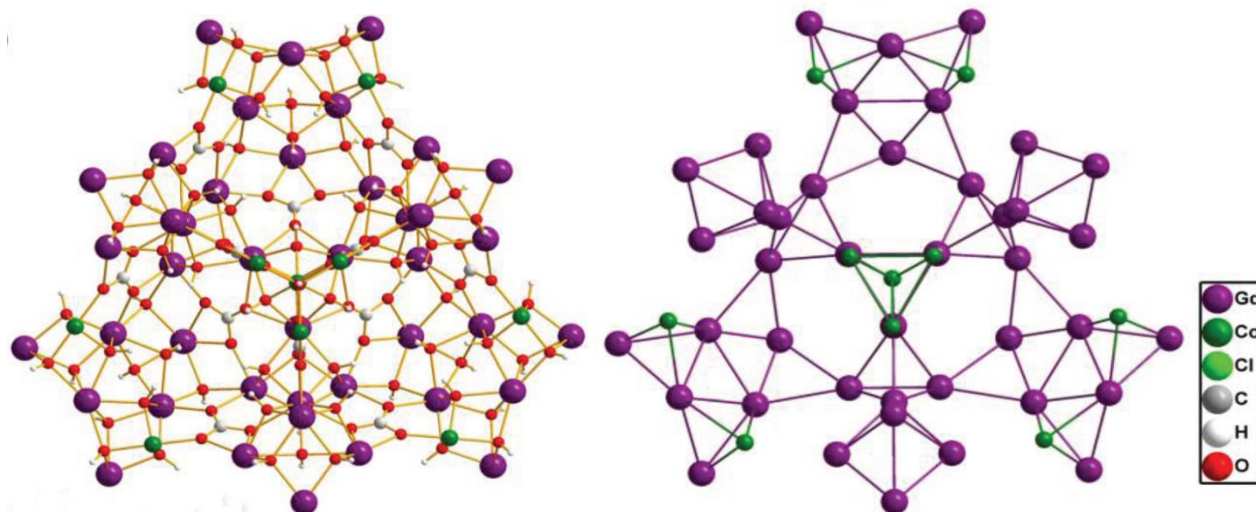
Από τις μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, προέκυψε ότι το σύμπλοκο είχε ιδιότητες SMM. Κύριο στοιχείο για αυτό το συμπέρασμα, ήταν η εμφάνιση σήματος στην εκτός φάσης συνιστώσα της μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M''$ ) καθώς και η εξάρτησή του από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Ωστόσο, οι S. Osa et al. έδειξαν ότι σύμπλοκα με απομονωμένα ιόντα  $Tb^{III}$  μπορούν επίσης να εμφανίσουν ιδιότητες SMM. Επομένως, συντέθηκε το ανάλογο του συμπλόκου  $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$  με διαμαγνητικό  $Ni^{II}$  (εφόσον η γεωμετρία είναι επίπεδη τετραγωνική),  $[Ni^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$ . Οι μαγνητικές μετρήσεις του ανάλογου του Νικελίου δεν παρουσίασαν σήματα στις εντός ή εκτός φάσης συνιστώσες της μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M'$  και  $\chi_M''$  αντίστοιχα) υποδεικνύοντας ότι οι μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου δεν οφείλονται αποκλειστικά στα ιόντα  $Tb^{III}$  (Σχήμα 23).<sup>18</sup>



Σχήμα 23: Γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί την θερμοκρασία ( $\chi_M T$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας, και της αντίστροφης μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $1/\chi_M$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα σύμπλοκα  $[Cu^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$  (με κόκκινο) και  $[Ni^{II}LTb^{III}(hfac)_2]_2$  (με μπλε).

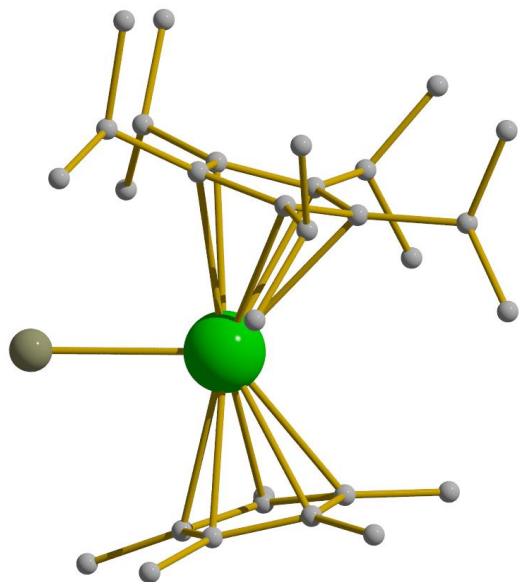
Άλλο εντυπωσιακό παράδειγμα αποτελεί η οικογένεια 3d-4f συμπλόκων  $Ln_4M_{10}$  ( $Ln = Gd^{3+}, Dy^{3+}, M = Co^{2+/3+}, Ni^{2+}$ ) με 52 ιόντα μετάλλων.<sup>22</sup> Η σύνθεση αυτών των συμπλόκων βασίστηκε στην χρήση μικρών γεφυρωτικών υποκαταστατών ( $CH_3COO^-$ ) αντί μεγάλων οργανικών υποκαταστατών (Σχήμα 24).



Σχήμα 24: Μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Gd}_{42}\text{Co}^{\text{II}}_9\text{Co}^{\text{III}}(\mu_3\text{-OH})_{68}(\text{CO}_3)_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{70}] \cdot (\text{ClO}_4)_{25} \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_n \cdot 70\text{H}_2\text{O}$  (αριστερά), διευθέτηση των 52 μεταλλικών ιόντων στο ίδιο σύμπλοκο (δεξιά).

Το ανάλογο του  $\text{Dy}^{3+}$  αυτού του συμπλόκου εμφάνισε αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, ωστόσο, το γεγονός ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως, όπως προέκυψε από προσαρμογή των δεδομένων με τον νόμο Curie-Weiss, δεν το καθιστούν ως ιδανικό SMM σύμπλοκο.

Τέλος, το σύμπλοκο με τη μεγαλύτερη τιμή  $U_{\text{eff}}$  και την υψηλότερη θερμοκρασία υστέρησης της μαγνήτισης μέχρι στιγμής είναι το μεταλλοκένιο δυσπροσίου  $[(\text{Cp}^{\text{iPr5}})\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$  ( $\text{Cp}^{\text{iPr5}}$  = penta-iso-propylcyclopentadienyl,  $\text{Cp}^*$  = pentamethylcyclopentadienyl) (Σχήμα 25).

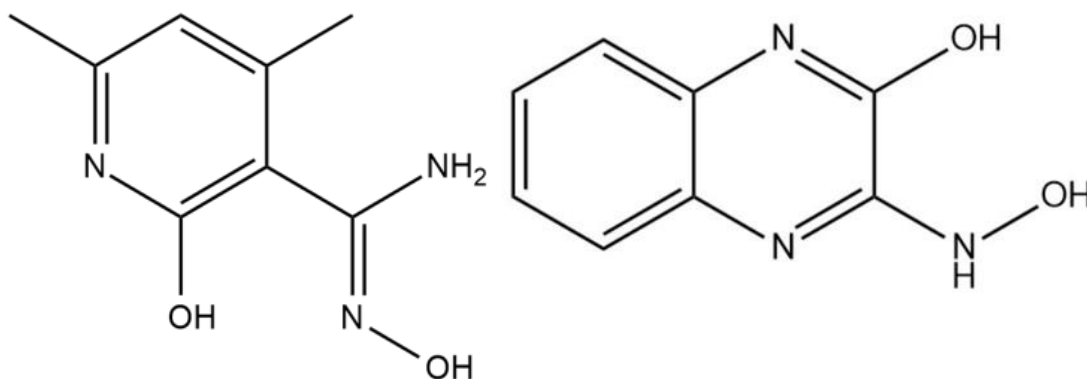


Σχήμα 25: Μοριακή δομή του  $[(\text{Cp}^{\text{iPr}5})\text{Dy}(\text{Cp}^*)](\text{BH}_4)$

όπου εκμεταλλεύοντας τις αλληλεπιδράσεις των υποκαταστατών με τα τροχιακά του Dy οι Layfield et al. κατάφεραν να συνθέσουν ένα σύμπλοκο με  $U_{\text{eff}} = 1541 \text{ cm}^{-1}$  και θερμοκρασία υστέρησης  $T_B = 80\text{K}$ .<sup>23</sup> Στο παράδειγμα αυτό, όπως και σε άλλα<sup>24</sup>, είναι εμφανής ο σημαντικός ρόλος που παίζει η έμφυτη μαγνητική ανισοτροπία του Dy.

## B. ΣΤΟΧΟΣ

Στόχος της παρούσας Εργασίας ήταν η σύνθεση πολυπυρηνικών 3d-4f συμπλόκων και η μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Για την επίτευξη αυτού του στόχου χρησιμοποιήθηκαν 4f μεταλλικά κέντρα, όπως το  $Dy^{III}$  λόγω της έμφυτης μαγνητικής ανισοτροπίας του, και το Gd καθώς λόγω της απουσίας του φαινομένου SOC έχει μεγάλη τιμή σπίν  $S=7/2$  και θεωρείται πολύ καλό “spin carrier”, ενώ επίσης πραγματοποιήθηκε σύνθεση ανάλογων συμπλόκων με Y για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς των 3d μετάλλων στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Επιπλέον, τα ιόντα μετάλλων μετάπτωσης έχουν σχεδόν αποκλειστικά οκταεδρική γεωμετρία αποτελώντας ένα «σταθερό» δομικό λίθο για την σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων, σε αντίθεση με τα ιόντα λανθανιδίων τα οποία μπορούν να έχουν αριθμούς ένταξης έως 12 σε παρόμοια συστήματα και εμφανίζουν τεράστιο αριθμό γεωμετριών.<sup>25</sup> Ένας ακόμα λόγος της χρήσης 3d μετάλλων είναι η προσφορά σπιν στο συνολικό σύμπλοκο. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ιόντα  $Ni^{II}$  με  $S=1$  και  $Co^{II}$  με  $S=3/2$ . Τέλος, ως οργανικοί υποκαταστάτες επιλέχθηκαν μόρια τα οποία κατέχουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες που δρουν ως βάσεις κατά Lewis και έχουν την ικανότητα γεφύρωσης και σχηματισμού πενταμελών και εξαμελών δακτυλίων με τα ιόντα μετάλλων. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο οξιμικός υποκαταστάτης  $H_2L^1$  και ο υδροξαμικός υποκαταστάτης  $H_2L^2$  (Σχήμα 26).



Σχήμα 26: Οι οργανικοί υποκαταστάτες  $H_2L^1$  (αριστερά) και  $H_2L^2$  (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Εργασίας.

## Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλα τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες, πέραν των οργανικών υποκαταστατών, είναι εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η συλλογή των δεδομένων των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο ακτίνων X για μονοκρυσταλλους Bruker Venture D8 του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, και περιθλασίμετρο Xcalibur PX του Εργαστηρίου Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων X του Καθηγητή Tadeusz Lis

$[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{acac})_4(\text{OMe})_2] \cdot \text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Ln= Dy: **1**·MeOH·4H<sub>2</sub>O, Ln=Y: **2**·MeOH·4H<sub>2</sub>O, Ln=Gd, **3**·MeOH·4H<sub>2</sub>O)

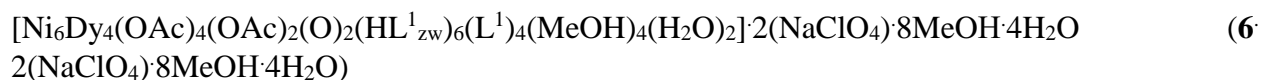
H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (1 mmol, 180 mg), acacH (1 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2 mmol) προστέθηκαν σε 20 ml MeOH και έπειτα από ανάδευση δέκα λεπτών προστέθηκε στο διάλυμα Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.5 mmol, 145 mg) και 0.5 mmol Ln(OAc)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για ~45 λεπτά και έπειτα διηθήθηκε και αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 5 μέρες, σχηματίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι σε ~30% απόδοση. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>C<sub>50</sub>N<sub>12</sub>O<sub>24</sub>H<sub>74</sub> (βρέθηκαν): C 35.97 (36.85), N 10.07 (9.96), H 4.47 (4.31) %.

$[\text{Ni}_2\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{HL}^1_{\text{zw}})_2(\text{PhCOO})_4(\text{OAc})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4**·H<sub>2</sub>O)

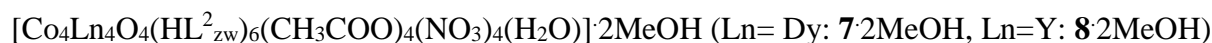
H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (1 mmol, 180 mg) και PhCOONa (1 mmol, 144 mg) προστέθηκαν σε 20 ml MeOH παρουσία NEt<sub>3</sub> (2 mmol) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για 10 λεπτά. Έπειτα προστέθηκαν Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.5 mmol, 124 mg) και Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.5 mmol, 219 mg) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για ~45 λεπτά προτού διηθηθεί. Έπειτα από 10 μέρες σχηματίστηκαν μέσω αέριας διάχυσης με Et<sub>2</sub>O πράσινοι κρύσταλλοι σε ~25% απόδοση. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>C<sub>70</sub>O<sub>24</sub>N<sub>10</sub>H<sub>76</sub> (βρέθηκαν): C 44.63 (44.53), N 7.44 (7.35), H 4.07 (3.91) %.

$[\text{Ni}_5\text{Dy}_2(\text{aib})_9(\text{HL}_{\text{zw}})_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{zw}})(\text{OH})_2\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**5**·4H<sub>2</sub>O)

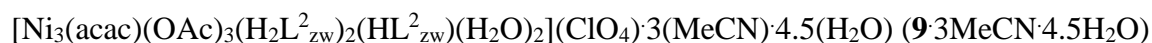
$H_2L^1$  (1 mmol, 180 mg) και aibH (1 mmol, 104 mg) προστέθηκαν σε 20 ml MeOH παρουσία  $NEt_3$  (2 mmol) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για περίπου 10 λεπτά. Έπειτα, προστέθηκαν  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0.5 mmol, 119 mg) και  $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (0.5 mmol, 219 mg) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 45 λεπτά προτού διηθηθεί. Έπειτα από 30 μέρες σχηματίστηκαν μέσω αέριας διάχυσης με διαιθυλαιθέρα γαλάζιοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για χαρακτηρισμό μέσω sc-XRD σε απόδοση ~ 20%. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο  $Ni_5Dy_2C_{60}O_{39}N_{21}H_{105}$  (βρέθηκαν): C 30.5 (30.6), N 14.01 (14.09), H 4.48 (4.61) %.



$H_2L^1$  (1 mmol, 180 mg) και  $CH_3COONa$  (1 mmol, 82 mg) προστέθηκαν σε 20 ml MeOH παρουσία  $NEt_3$  (2 mmol) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για ~ 10'. Έπειτα προστέθηκαν  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.5 mmol, 183 mg) και  $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (0.5 mmol, 219 mg) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 45 λεπτά προτού διηθηθεί και αφεθεί για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από επαναλαμβανόμενες διηθήσεις και όταν το διάλυμα έφτασε σε όγκο ~1-2 ml, το φιαλίδιο σφραγίστηκε, και με το πέρασ 6 ημερών, σχηματίστηκαν πράσινοι κρυστάλλοι σε ~25% απόδοση. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο  $Ni_6Dy_4Na_2Cl_2C_{106}O_{74}N_{30}H_{190}$  (βρέθηκαν): C 29.89 (29.80), N 9.87 (9.76), H 4.50 (4.35) %.



$H_2L^2$  (0.5 mmol, 89 mg) και  $CH_3COONa$  (1 mmol, 82 mg) προστέθηκαν σε 20 ml MeOH παρουσία  $NEt_3$  (1 mmol) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για περίπου 10 λεπτά. Εν συνεχεία έγινε προσθήκη  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0.5 mmol, 146 mg) και  $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (0.5 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 45 λεπτά προτού διηθηθεί και αφεθεί για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από 2 μέρες σχηματίστηκαν σκούροι-καφέ κρύσταλλοι σε ~40% απόδοση. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο  $Co_4Dy_4C_{71}O_{55}N_{24}H_{44}$  (βρέθηκαν): C 28.44 (28.53), N 11.21 (11.31), H 1.48 (1.62) %.



$H_2L^2$  (0.5 mmol, 89 mg) και acacH (0.6 mmol) προστέθηκαν σε 20 ml MeCN και 5 ml MeOH παρουσία  $NEt_3$  (1 mmol) και αφέθηκαν υπό ανάδευση για περίπου 10 λεπτά. Ακολούθησε προσθήκη  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0.5 mmol, 183 mg) και  $Dy(OAc)_3 \cdot 4H_2O$  (0.5 mmol, 206 mg) και το

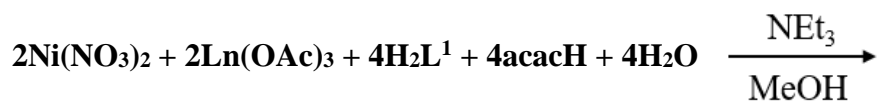
διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περίπου 45 λεπτά προτού διηθηθεί και αφηθεί για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από 7 μέρες σχηματίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι σε ~35% απόδοση. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο  $\text{Ni}_3\text{ClC}_{32.5}\text{O}_{17.5}\text{N}_{10}\text{H}_{43}$  (βρέθηκαν): C 9.90 (9.81), N 18.04 (17.92), H 27.91 (27.75) %.



# Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

## Δ.1. Σύνθεση των συμπλόκων

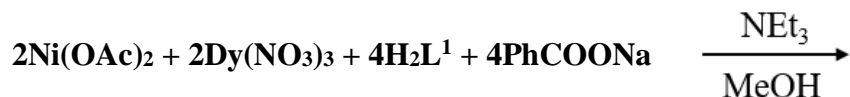
Αρχικά μελετήθηκε το σύστημα αντιδράσεων Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> παρουσία ακετυλακετόνης καθώς επιθυμούσαμε την παρουσία χηλικών υποκαταστατών ώστε να μελετήσουμε τις γεφυρωτικές ικανότητες του H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>. Έτσι κατά την αντίδραση νιτρικού νικελίου και οξικών αλάτων λανθανιδίων παρουσία H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, ακετυλακετόνης και βάσης, καταφέραμε να συνθέσουμε και να χαρακτηρίσουμε την οικογένεια ετερομεταλλικών τετραπυρηνικών συμπλόκων [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>] (Ln= Dy: **1**, Y: **2**, Gd: **3**) σύμφωνα με την παρακάτω στοιχειομετρική αντίδραση (1)



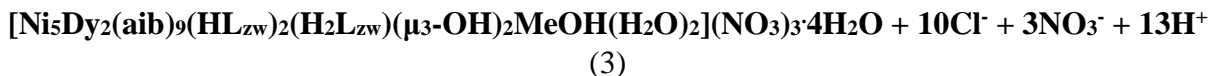
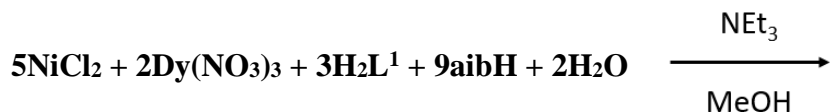
Τα σύμπλοκα 1-3 βρέθηκαν ισοδομικά όπως διαπιστώθηκε από τις παραμέτρους της κυψελίδας που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό με sc-XRD (a=12.15 Å, b=12.47 Å, c=14.12 Å, α=108.86°, β=109.13°, γ= 98.39°).

Παρατηρούμε ότι ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> υιοθετεί δύο μορφές, την μονο-απρωτονιωμένη HL<sup>1-</sup> και την zwitterion L<sup>1</sup><sub>zw</sub>, συνεπώς το επόμενο βήμα μας ήταν να αυξήσουμε την ποσότητα της βάσης που χρησιμοποιήσαμε ώστε να λάβουμε την πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή του υποκαταστάτη, L<sup>2-</sup>. Παρά τις προσπάθειές μας, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν διαφορετικό από τα σύμπλοκα **1-3**, όπως έδειξαν μετρήσεις περίθλασης p-XRD σε κρυσταλλικές σκόνες. Εν συνεχεία, επαναλάβαμε τις αντιδράσεις υπό διαλυτοθερμικές αντιδράσεις για να μεταβάλλουμε την ταυτότητα των προϊόντων, όμως κάτι τέτοιο δεν κατέστη εφικτό, καθώς σε όλες τις απόπειρές μας λάβαμε ένα υποπράσινο άμορφο-κolloειδές στερεό, το οποίο δεν καταφέραμε να χαρακτηρίσουμε.

Το επόμενο βήμα μας αφορούσε στην αύξηση της πυρηνικότητας και για αυτό το λόγο εισάγαμε στο σύστημα αντιδράσεων καρβοξυλάτο υποκαταστάτες, καθώς είναι γνωστόν ότι τέτοιοι υποκαταστάτες μπορούν να οδηγήσουν στη γεφύρωση μεταλλικών κέντρων και συνεπώς στην αύξηση της πυρηνικότητας των προϊόντων. Έτσι, αντικαθιστώντας την acacH με PhCOOH, καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Dy}_2(\text{H}_2\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{HL}^1_{\text{zw}})_2(\text{PhCOO})_4(\text{OAc})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $4\text{H}_2\text{O}$ ) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (2):

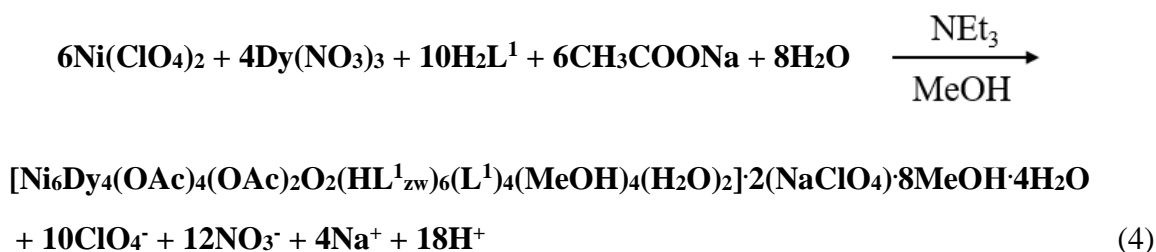


Στο παραπάνω σύμπλοκο **4** παρατηρούμε ότι τα βενζοάτο ιόντα αντικατέστησαν τα χηλικά ιόντα acac<sup>-</sup> των συμπλόκων **1-3**, χωρίς όμως να οδηγήσουν στην αύξηση της πυρηνικότητας του συμπλόκου, και συνεπώς λάβαμε το «καρβοξυλάτο» ανάλογο του συμπλόκου **1**. Κατόπιν τούτου, στραφήκαμε στη χρήση του τεχνητού αμινοξέος 2-αμινοϊσοβουτυρικού οξέος, aibH, καθώς προηγούμενη εκτεταμένη εμπειρία του Εργαστηρίου μας έχει δείξει ότι το aibH μπορεί να γεφυρώσει μεταλλικά κέντρα και να οδηγήσει σε σύμπλοκα μεγάλης πυρηνικότητας.<sup>26</sup> Όντως, οι προσδοκίες μας επαληθεύτηκαν, και κατά την αντίδραση χλωριούχου νικελίου, νιτρικού δυσπροσίου,  $\text{H}_2\text{L}^1$  και aibH παρουσία βάσης, σε MeOH, καταφέραμε να απομονώσουμε το επταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}_5\text{Dy}_2(\text{aib})_9(\text{HL}_{\text{zw}})_2(\text{H}_2\text{L}_{\text{zw}})(\text{OH})_2\text{MeOH}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (3):



Εάν παρατηρούμε την ύπαρξη μη-πλήρως αποπρωτιωμένων μορίων υποκαταστάτη παρά τη χρήση περίσσειας βάσης στο σύστημα αντίδρασης, ενώ μείζονος σημασίας κρίνεται ο ρόλος του

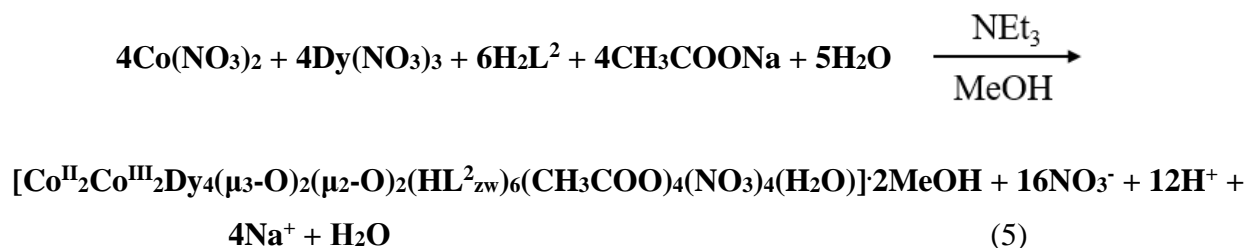
aibH, ο οποίος οδήγησε σχεδόν σε διπλασιασμό της πυρηνικότητας των συμπλοκών **1-4**, από τέσσερα σε επτά για το σύμπλοκο **5**. Θέλοντας να «ωθήσουμε» επιπλέον το σύστημα προς σύμπλοκα μεγαλύτερης πυρηνικότητας, επαναλάβαμε την αντίδραση παρουσία μόνο ασετάτο υποκαταστατών για τρεις κυρίως λόγους: 1) εξαιτίας της γεφυρωτικής τους ικανότητας, 2) της μεγαλύτερης βασικότητας που παρουσιάζουν έναντι τόσο των βενζοάτο όσο και των 2-αμινοϊσοβουτυράτο ιόντων, και 3) λόγω του μικρότερου μεγέθους τους. Πράγματι, με αυτόν τον τρόπο οδηγηθήκαμε στην απομόνωση και χαρακτηρισμό του δεκαπυρηνικού ετερομεταλλικού συμπλόκου  $[\text{Ni}_6\text{Dy}_4(\text{OAc})_4(\text{OAc})_2\text{O}_2(\text{HL}^1_{\text{zw}})_6(\text{L}^1)_4(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2(\text{NaClO}_4)\cdot 8\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $6\cdot 2\text{NaClO}_4\cdot 8\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (4):



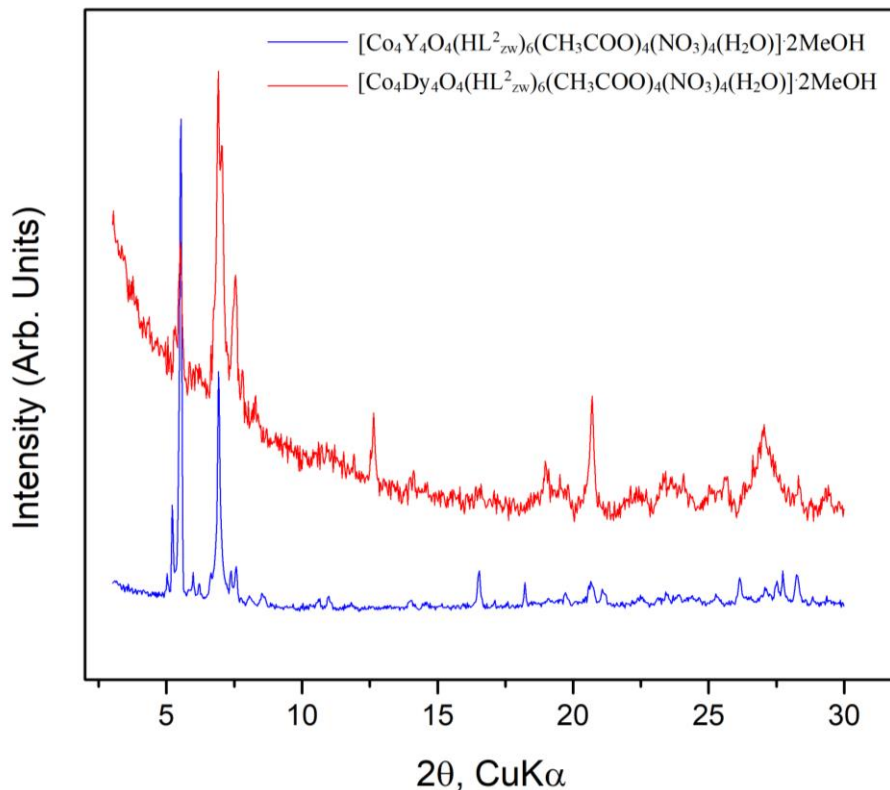
Ταυτόχρονα με τα παραπάνω συστήματα, μελετήσαμε και τον υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{L}^1$  στη χημεία ένταξης Co/Ln, αλλά προς μεγάλη μας έκπληξη δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν, παρά τις ομοιότητες που παρουσιάζουν η χημεία των  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}$  σε πολλές περιπτώσεις. Η μοναδική πιθανή εξήγηση που σκεφτήκαμε είναι η ιδιότητα του  $\text{Co}^{\text{II}}$  να οξειδώνεται σε αερόβιες συνθήκες προς  $\text{Co}^{\text{III}}$ , το οποίο να μην σταθεροποιεί σύμπλοκα με  $\text{H}_2\text{L}^1$ , τουλάχιστον στη στερεά κατάσταση. Η πιθανή αυτή αιτιολόγηση στηρίζεται στο γεγονός ότι σε όλες τις αντιδράσεις που μελετήσαμε, παρατηρήθηκε χρωματική αλλαγή από ανοιχτά ροζ διαλύματα προς σκουρόχρωμα κόκκινα διαλύματα που μαρτυρούν μερική ή ακόμα και ολική οξείδωση των δισθενών ιόντων κοβαλτίου. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι στραφήκαμε και σε διαλυτοθερμικές αντιδράσεις για τη διερεύνηση του συστήματος Co/Ln/ $\text{H}_2\text{L}^1$ , καθώς οι συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίες θεωρούνται από πολλούς πειραματικούς χημικούς ως «ήπια αναγωγικές», αν και αυτή η παρατήρηση είναι κυρίως εμπειρική.

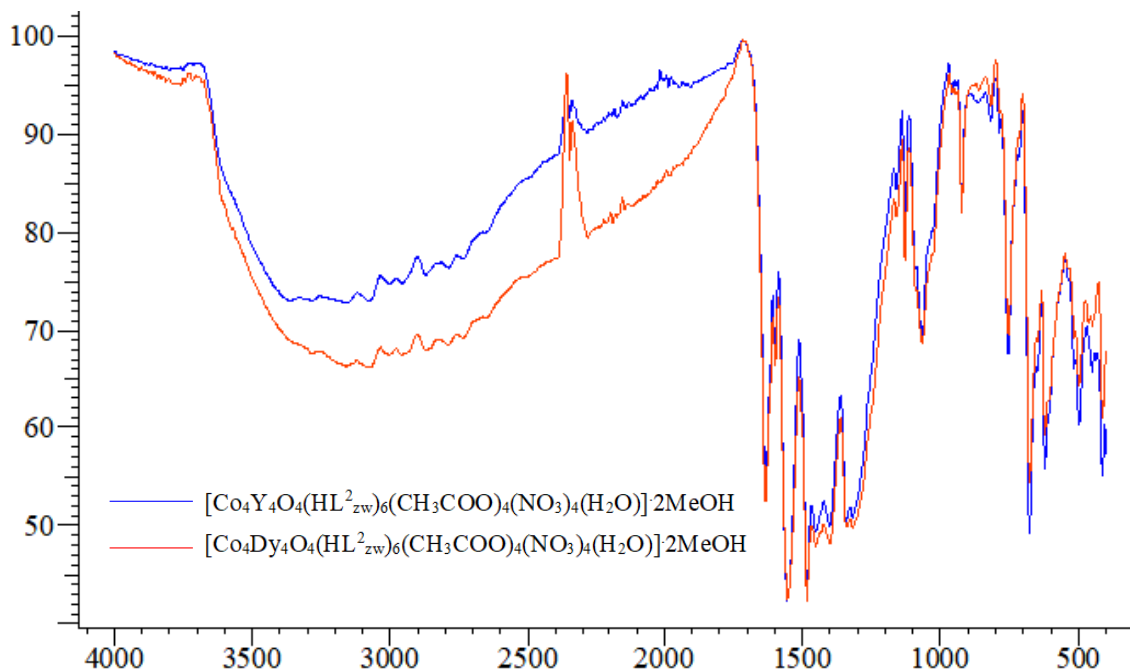
Συνεπώς, στραφήκαμε στο νέο υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{L}^2$ , ο οποίος ανήκει στην οικογένεια των υδροξαμικών οξέων και δεν έχει χρησιμοποιηθεί ως τώρα για τη σύνθεση πολυπυρηνικών 3d και

3d-4f συμπλόκων. Κατά την αντίδραση νιτρικού κοβαλτίου, νιτρικού δυσπροσίου και  $\text{H}_2\text{L}^2$  παρουσία βάσης και ασετάτο υποκαταστατών, καταφέραμε να απομονώσουμε και να χαρακτηρίσουμε το οκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_4\text{O}_4(\text{HL}^2_{\text{zw}})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeOH}$  (**7**·2MeOH) καθώς και το ανάλογο του  $\text{Y}^{\text{III}}$  ( $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Y}_4\text{O}_4(\text{HL}^2_{\text{zw}})_6(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeOH}$ , **8**·2MeOH) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (5):



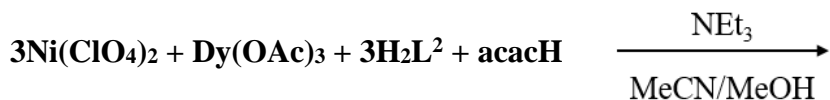
Τα σύμπλοκα **7** και **8** βρέθηκαν ισοδομικά όπως διαπιστώθηκε από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για δείγματα σε σκόνη (powder-XRD) και φασματοσκοπίας υπερέθρου τύπου ATR-IR (Σχήμα 27)





Σχήμα 27: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για δείγμα σε σκόνη (pXRD) των συμπλόκων **7** και **8** (πάνω), και φάσματα υπερέυθρου των συμπλόκων **7** και **8** (κάτω).

Τέλος, μελετώντας τη χημεία ένταξης του υποκαταστάτη  $H_2L^2$  στο σύστημα Ni/Ln/ $H_2L^2$  συντέθηκε το τριπυρηνικό ομοπυρηνικό σύμπλοκο  $[Ni_3(acac)(OAc)_3(H_2L^2_{zw})_2(HL^2_{zw})(H_2O)_2](ClO_4) \cdot 3MeCN \cdot 4.5H_2O$  (**9**· $3MeCN \cdot 4.5H_2O$ ) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (6):

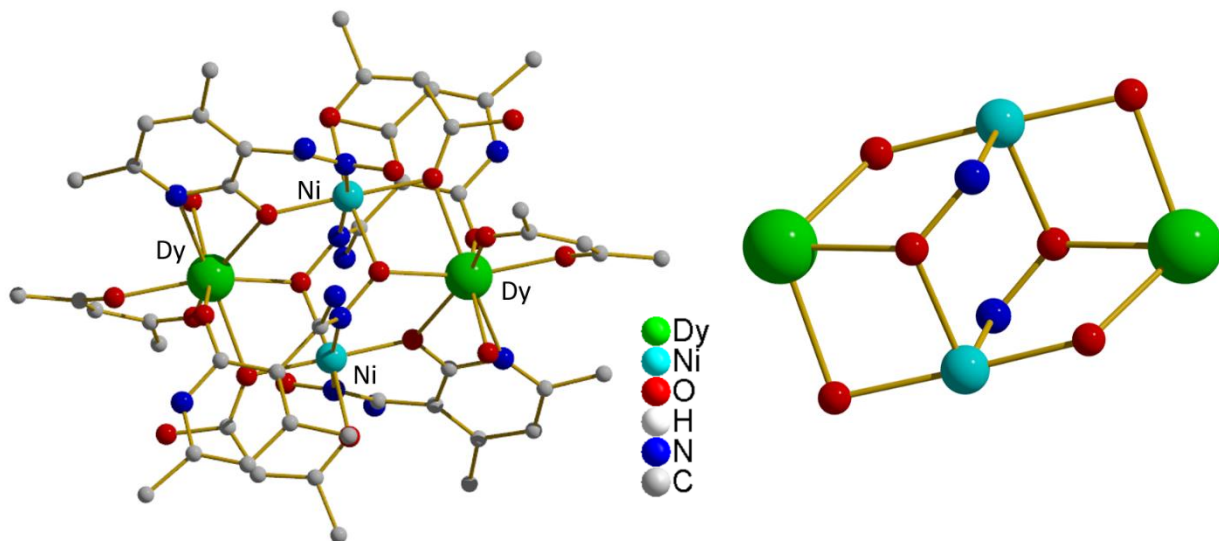


## Δ.2. Περιγραφή δομών

$[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{acac})_4(\text{OMe})_2]\cdot\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy: 1, Y: 2, Gd: 3}$ )

Δεδομένου της ισοδομικότητας των συμπλόκων **1-3**, θα γίνει περιγραφή μόνο του συμπλόκου **1**.

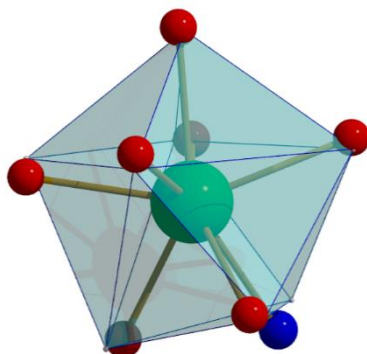
Το σύμπλοκο **1** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P\bar{1}$ , και φέρει 2 ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , 2 ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , 4 μόρια υποκαταστάτη, 4 ιόντα acac και 2 τερματικές μεθόξυ ομάδες (Σχήμα 28). Τα ιόντα acac<sup>-</sup> συναρμολογούνται χηλικά στα ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  και  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , δημιουργώντας τέσσερις εξαμελής χηλικούς δακτυλίους. Ο μεταλλικός πυρήνας υιοθετεί τη γνωστή διαμόρφωση «πεταλούδας» (butterfly) όπου δύο μεταλλικά ιόντα αντιπροσωπεύουν το σώμα (body) και τα υπόλοιπα δύο τα φτερά (wings) της πεταλούδας (Σχήμα 28, δεξιά), με τα δυο  $\text{Ni}^{\text{II}}$  να αποτελούν το body και τα  $2\text{Dy}^{\text{III}}$  τα wings της πεταλούδας. Η απόσταση  $\text{Ni}_b\text{-Ni}_b$  είναι  $\sim 4.0 \text{ \AA}$ , ενώ οι αποστάσεις  $\text{Ni}_b\text{-Dy}_w$  είναι  $\sim 3.9$  και  $3.4 \text{ \AA}$ . Τέλος, η απόσταση  $\text{Dy}_w\text{-Dy}_w$  είναι  $\sim 6.1 \text{ \AA}$ . Εναλλακτικά ο μεταλλικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραλληλόγραμμο  $\{\text{Ni}_2\text{Dy}_2\}$ , με διαστάσεις  $\sim 3.9 \times 3.4 \text{ \AA}$  (Σχήμα 28).



Σχήμα 28: Μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_2\text{Dy}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{acac})_4(\text{OMe})_2](\mathbf{1})$  (αριστερά), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (δεξιά).

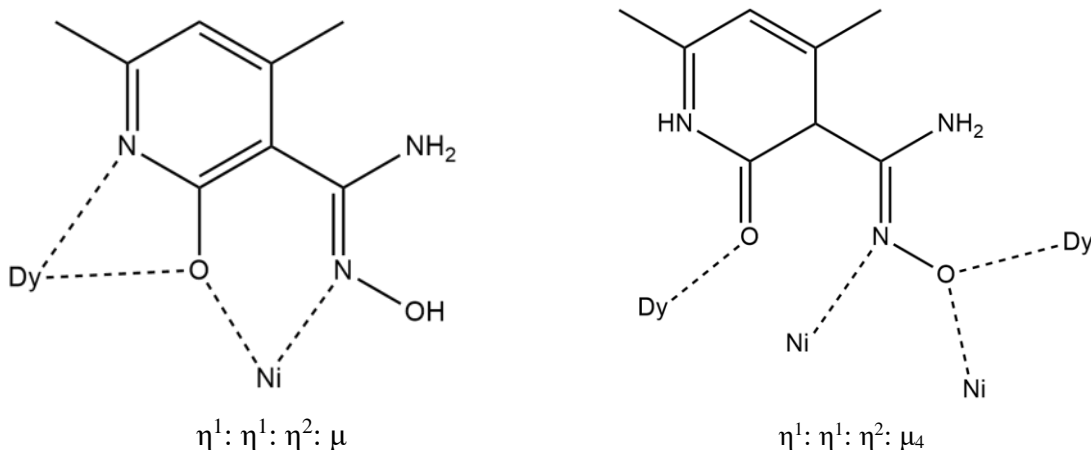
Η γεφύρωση  $\text{Ni}_b\text{-Dy}_w$  επιτυγχάνεται μέσω της οξιμικής ομάδας  $-\text{N-O}-$ , με κλειστή γωνία στρέψης  $\text{Ni}_b\text{-N-O-Dy}_w = 48.5^\circ$ , και μέσω της αποπρωτονιωμένης φαινόξυ ομάδας με γωνία  $\text{Ni}_b\text{-O}_R\text{-Dy}_w = 128.0^\circ$ . Η επιβεβαίωση της οξειδωτικής βαθμίδας του νικελίου έγινε μέσω ανάλυσης Bond Valence Sum (BVS).<sup>27</sup> Τα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  βρέθηκαν οκταενταγμένα με επτά άτομα οξυγόνου και ένα άτομο

αζώτου να αποτελούν τις σφαίρες ένταξης, ενώ τα ιόντα νικελίου είναι εξα-ενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία και trans-O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> σφαίρα ένταξης. Πραγματοποιήθηκε Continuous Symmetry Measurement (CSM) ανάλυση μέσω του λογισμικού SHAPE<sup>28</sup> για τον προσδιορισμό της γεωμετρίας του Dy<sup>III</sup>, η οποία βρέθηκε να είναι γεωμετρία τριγωνικού δωδεκαέδρου (Σχήμα 29). Λόγω της συμμετρίας του μορίου, τα δυο Dy<sup>III</sup> έχουν πανομοιότυπες γεωμετρίες ένταξης.



Σχήμα 29: Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy<sup>III</sup>.

Τα μόρια του οξιμικού υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> συναρμόζονται με δύο διαφορετικούς τρόπους γεφυρώνοντας δύο και τέσσερα μεταλλικά ιόντα, αντίστοιχα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 30. Τέλος, στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, παρά μόνον με τα συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη.

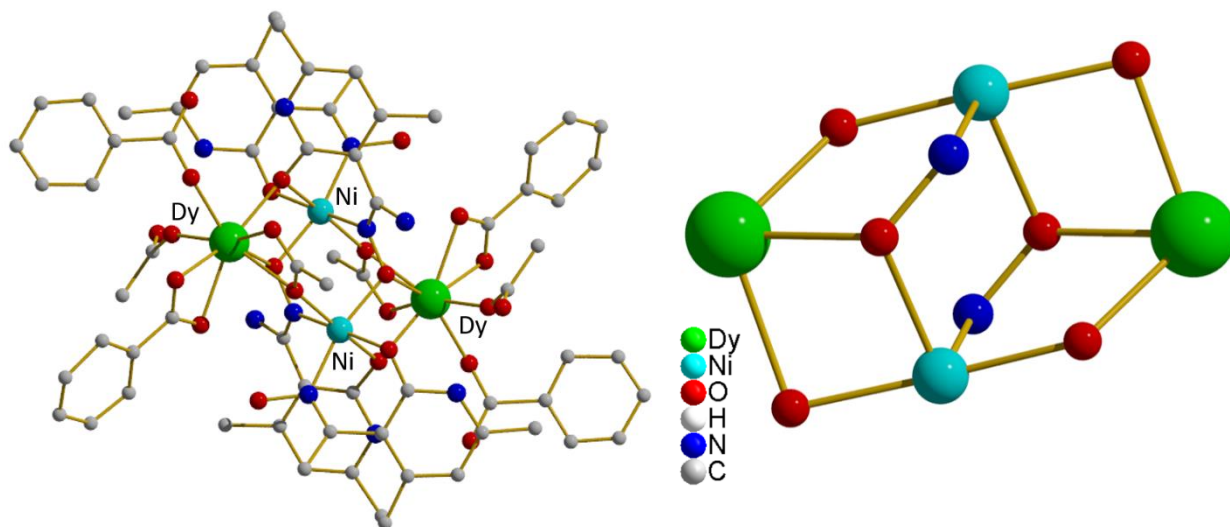


Σχήμα 30: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> στο σύμπλοκο **1**.

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι έχουν αναφερθεί πολυάριθμα παραδείγματα συμπλόκων  $\{Ni_2Dy_2\}$  με τη διευθέτηση πεταλούδας στη βιβλιογραφία.<sup>29</sup>



Το τετραπυρηνικό σύμπλοκο **4** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2(1)/c$ . Όπως και στα σύμπλοκα **1-3**, ο δομικός του πυρήνας περιγράφεται από μια μονάδα πεταλούδας με διαστάσεις  $Ni_b-Ni_b$  είναι  $\sim 3.9$  Å, αποστάσεις  $Ni_b-Dy_w$   $\sim 3.9$  και  $3.5$  Å, και  $Dy_w-Dy_w$   $\sim 6.4$  Å. Και στο σύμπλοκο **4** η γεφύρωση  $Ni_b-Dy_w$  επιτυγχάνεται μέσω της οξμικής ομάδας  $-N-O-$ , με γωνία στρέψης  $Ni_b-N-O-Dy_w = 61.0^\circ$  (συγκριτικά με την αντίστοιχη γωνία  $48.5^\circ$  για τα **1-3**), και μέσω της αποπρωτονιωμένης φαινόξυ ομάδας με γωνία  $Ni_b-O_R-Dy_w = 102.4^\circ$  (συγκριτικά με τη αντίστοιχη γωνία  $128^\circ$  στα **1-3**) υποδηλώνοντας την επίδραση των ογκώδων βενζοάτο υποκαταστατών στις γωνίες του συμπλόκου (Σχήμα31).

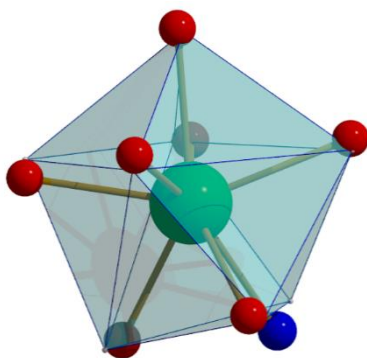


Σχήμα 31: Μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Ni_2Dy_2(H_2L^1_{zw})_2(HL^1_{zw})_2(PhCOO)_4(OAc)_4]$  (**4**) (αριστερά), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (δεξιά).

Δυο από τους τέσσερις βενζοάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται χηλικά στα δυο  $Dy^{III}$ , ενώ οι υπόλοιποι δυο εντάσσονται μονοδοντικά στα δυο  $Dy^{III}$ . Ομοίως, δυο από τους τέσσερις ασετάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται μονοδοντικά στα  $Dy^{III}$ , ενώ οι υπόλοιποι δυο συναρμόζονται με τρόπο  $\eta^2:\eta^1$ :μ γεφυρώνοντας κέντρα  $Dy^{III}$  με κέντρα  $Ni^{II}$ . Η οξειδωτική βαθμίδα του  $Ni^{II}$

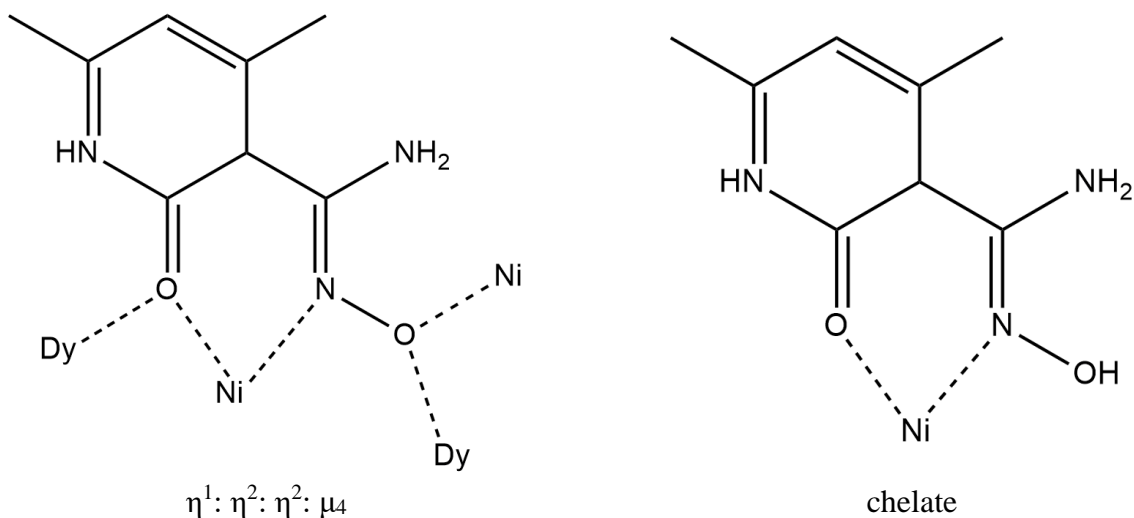


επιβεβαιώθηκε και πάλι με BVS, ενώ τα ιόντα Dy<sup>III</sup> βρέθηκαν οκταενταγμένα με 8 άτομα οξυγόνου στη σφαίρα ένταξης. Ανάλυση SHAPE έδειξε ότι τα Dy<sup>III</sup> υιοθετούν πάλι γεωμετρία τριγωνικού δωδεκαέδρου (Σχήμα 32), ενώ τα Ni<sup>II</sup> βρίσκονται σε οκταεδρική γεωμετρία με cis-O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> σφαίρα συναρμογής.



Σχήμα 32: Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου ένταξης που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy<sup>III</sup>.

Τα μόρια των οργανικών υποκαταστατών έχουν δύο τρόπους συναρμογής: 1) γεφυρώνοντας 4 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>:μ<sub>4</sub> και 2) χηλικά, δημιουργώντας εξαμελή χηλικό δακτύλιο γύρω από τα ιόντα Ni<sup>II</sup> (Σχήμα 33).

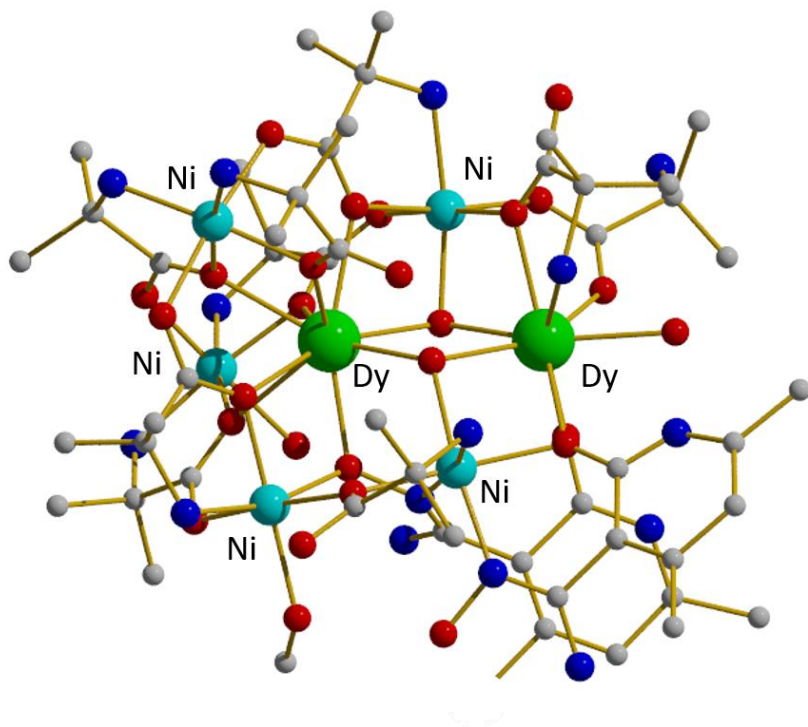


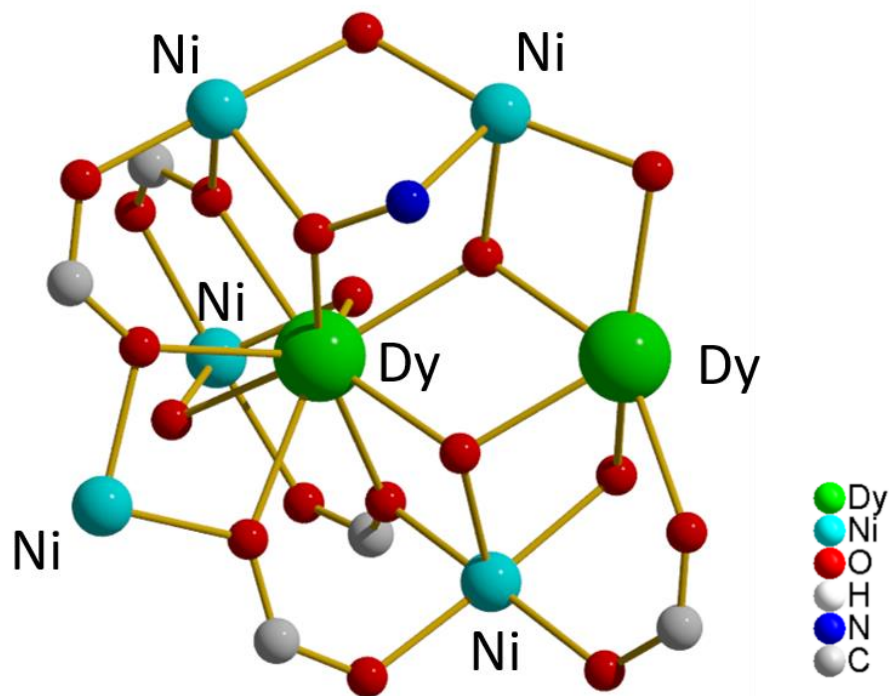
Σχήμα 33: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> στο σύμπλοκο 4.

Δύο από τα τέσσερα μόρια υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{L}^1$  που απαντώνται στο σύμπλοκο βρίσκονται στην πλήρως πρωτονιομένη μορφή,  $\text{H}_2\text{L}^1$ , ενώ τα υπόλοιπα δυο βρίσκονται στην μονοανιονική τους μορφή.



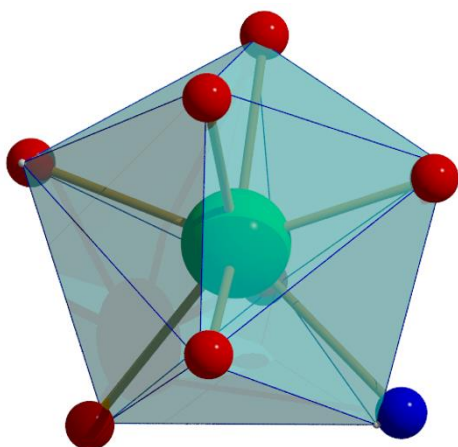
Το σύμπλοκο **5** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $\text{P}2(1)/n$ . Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου περιγράφει ένα παραμορφωμένο  $\{\text{Ni}^{\text{II}}_5\text{Dy}^{\text{III}}\}$  οκτάεδρο το οποίο περικλείει ένα κεντρικό ιόν  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Πιο συγκεκριμένα, οι δυο γειτονικές γωνίες του επιπέδου της βάσης του οκταέδρου που αποτελούνται από τα Ni4 και Dy έχουν παραμορφωθεί πάνω και κάτω από το επίπεδο βάσης, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός έντονα παραμορφωμένου οκταέδρου, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το Dy1. Οι διαστάσεις του παραμορφωμένου οκταέδρου είναι:  $5.3 \text{ \AA} \times 6.3 \text{ \AA} \times 3.4 \text{ \AA} \times 6.7 \text{ \AA}$  αναφορικά με το επίπεδο βάσης, ενώ τα αξονικά μεταλλικά κέντρα απέχουν  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  από το παραμορφωμένο επίπεδο βάσης (Σχήμα 34).



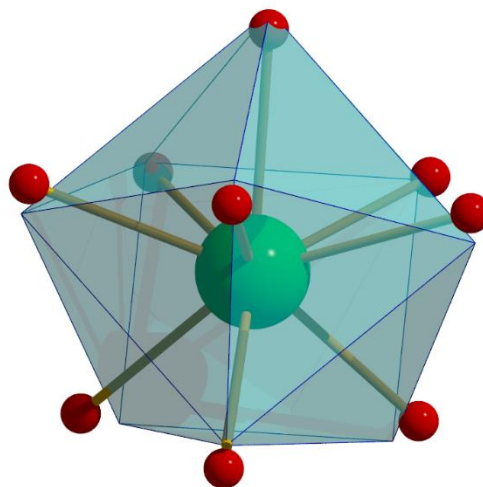


Σχήμα 34: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **5** (πάνω), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (κάτω).

Η γεφύρωση του κεντρικού  $Dy^{III}$  με τα μεταλλικά κέντρα της βάσης γίνεται μέσω: 1) τριών καρβοξυλομάδων από τρία αμινοξέα, και 2) τεσσάρων καρβοξυλομάδων από τέσσερα αμινοξέα, ενώ η γεφύρωσή του με τα αξονικά μεταλλικά κέντρα γίνεται μέσω δύο καρβοξυλομάδων από δύο αμινοξέα και μιας γεφυρωτικής υδρόξο ομάδας  $\mu_3-OH$ , και μέσω δύο καρβοξυλομάδων από δύο αμινοξέα και μιας οξιμικής ομάδας  $-O-N-$  από έναν υποκαταστάτη. Τα δισθενή ιόντα νικελίου είναι εξα-ενταγμένα υιοθετώντας ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με σφαίρες ένταξης:  $O_6N$ ,  $mer-O_3N_3$ ,  $cis-O_4N_2$ ,  $O_5N$  και  $cis-O_4N_2$ , για τα  $Ni_3-Ni_7$ , αντίστοιχα. Τα δυο  $Dy^{III}$  βρεθηκαν να είναι οκταενταγμένα και εννεαενταγμένα, αντίστοιχα. Ανάλυση SHAPE έδειξε ότι οι γεωμετρίες των  $Dy^{III}$  είναι τριγωνική δωδεκαεδρική και σφαιρικός επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα, αντίστοιχα (Σχήμα 35).



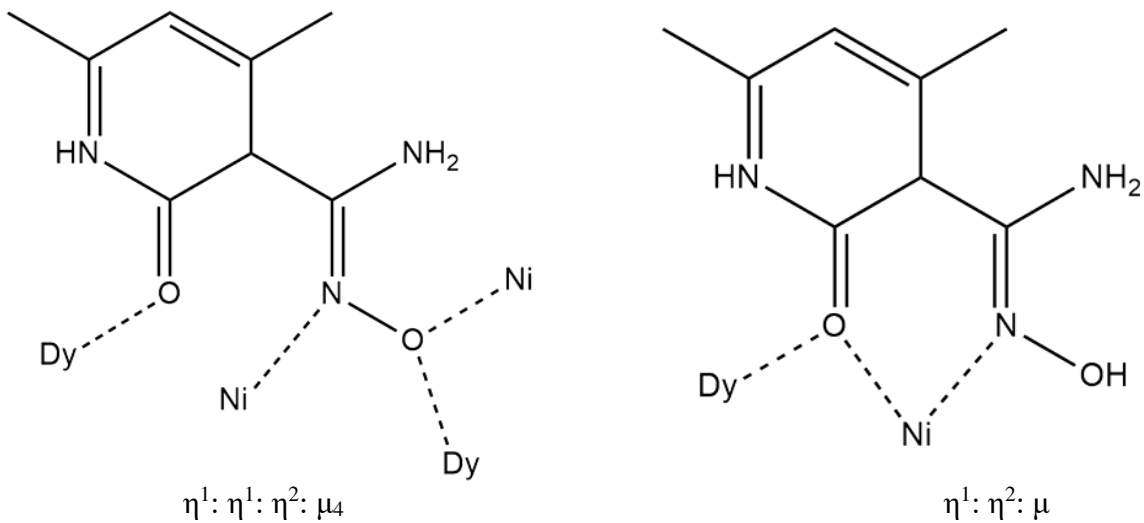
Τριγωνικό δωδεκάεδρο



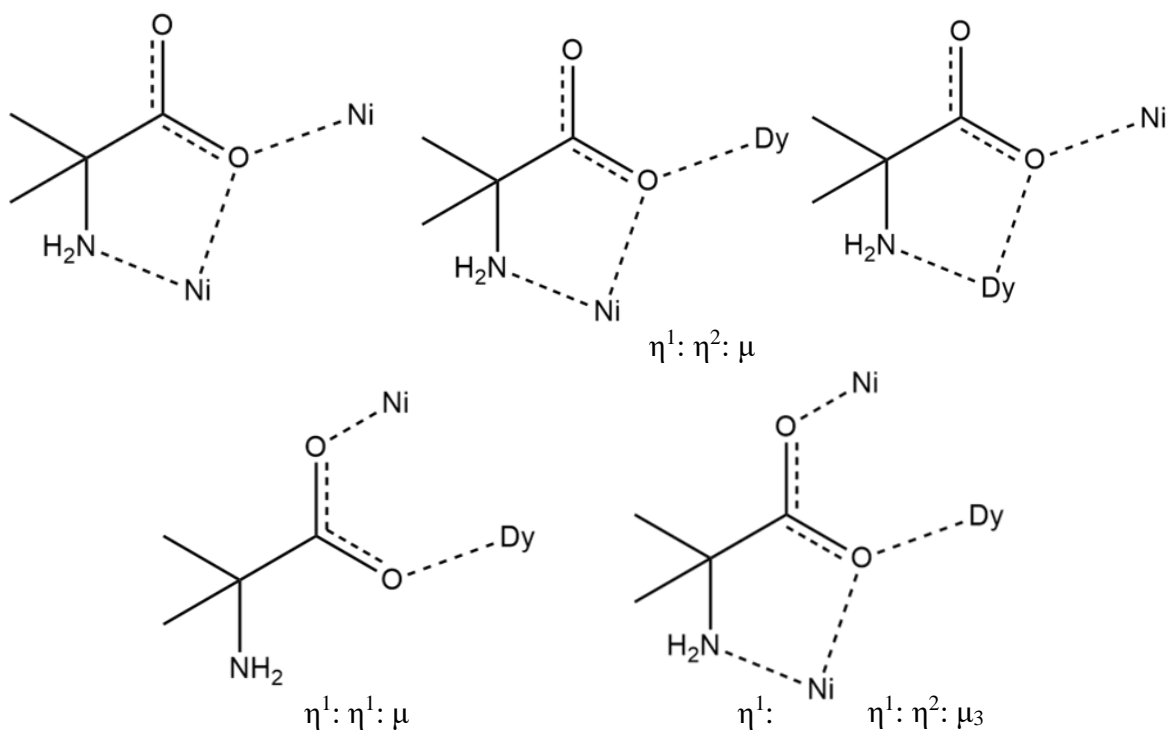
Σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα

Σχήμα 35: Σχηματική αναπαράσταση των πολύεδρων που προκύπτουν από το περιβάλλον συναρμογής του  $Dy^{III}$  με αριθμό συναρμογής 8 (αριστερά) και του  $Dy^{III}$  με αριθμό συναρμογής 9 (δεξιά).

Τα μόρια του οξιμικού υποκαταστάτη υιοθετούν δύο τρόπους συναρμογής, γεφυρώνοντας 4 μεταλλικά κέντρα με τρόπο  $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu_4$ , και 2 μεταλλικά ιόντα με τρόπο ένταξης  $\eta^2: \eta^1: \mu$  (Σχήμα 36). Τέλος, όλα τα μόρια του αμινοξέος, βρίσκονται στη μονοανιονική τους μορφή, υιοθετώντας τρεις τρόπους ένταξης (Σχήμα 37): 1) με τρόπο  $\eta^2: \eta^1: \mu$ , γεφυρώνοντας δυο μεταλλικά κέντρα, 2)  $\eta^1: \eta^1: \mu$  γεφυρώνοντας πάλι δυο μεταλλικά κέντρα, και 3) με τρόπο  $\eta^2: \eta^1: \mu_3$  γεφυρώνοντας τρία μεταλλικά κέντρα.

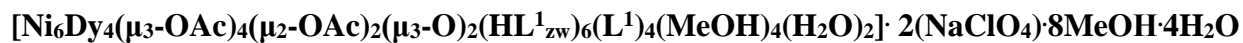


Σχήμα 36: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη  $H_2L^1$  στο σύμπλοκο **5**.

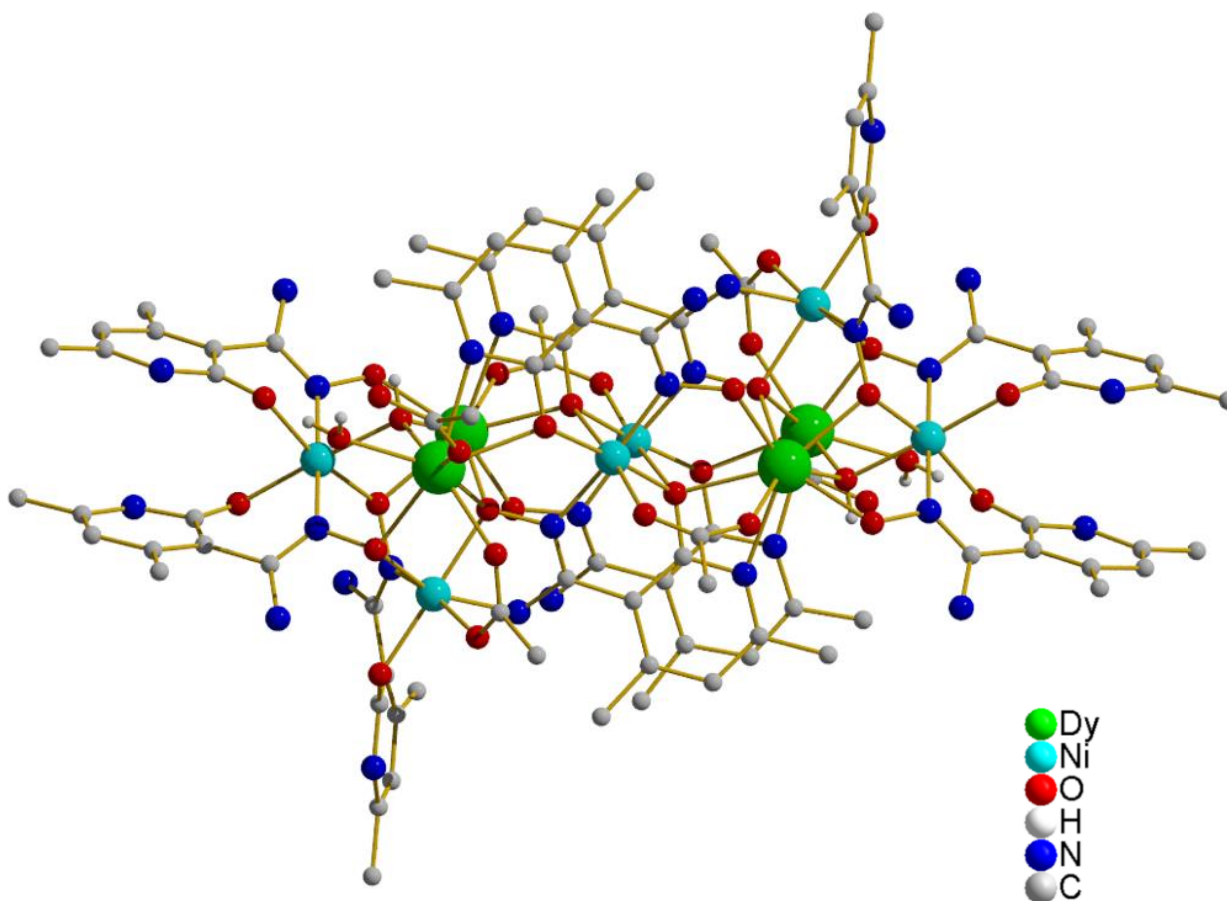


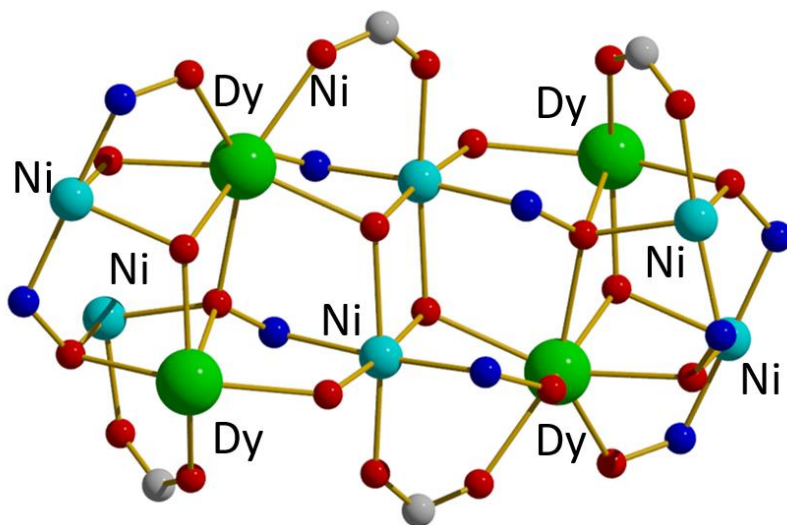
Σχήμα 37: Τρόποι ένταξης του ιόντος  $aib^-$  στο σύμπλοκο **5**.

Το σύμπλοκο **5** αποτελεί το πρώτο σύμπλοκο  $\{Ni_5Dy_2\}$  που χαρακτηρίζεται, όπως εξακριβώθηκε από έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge (CCDC).

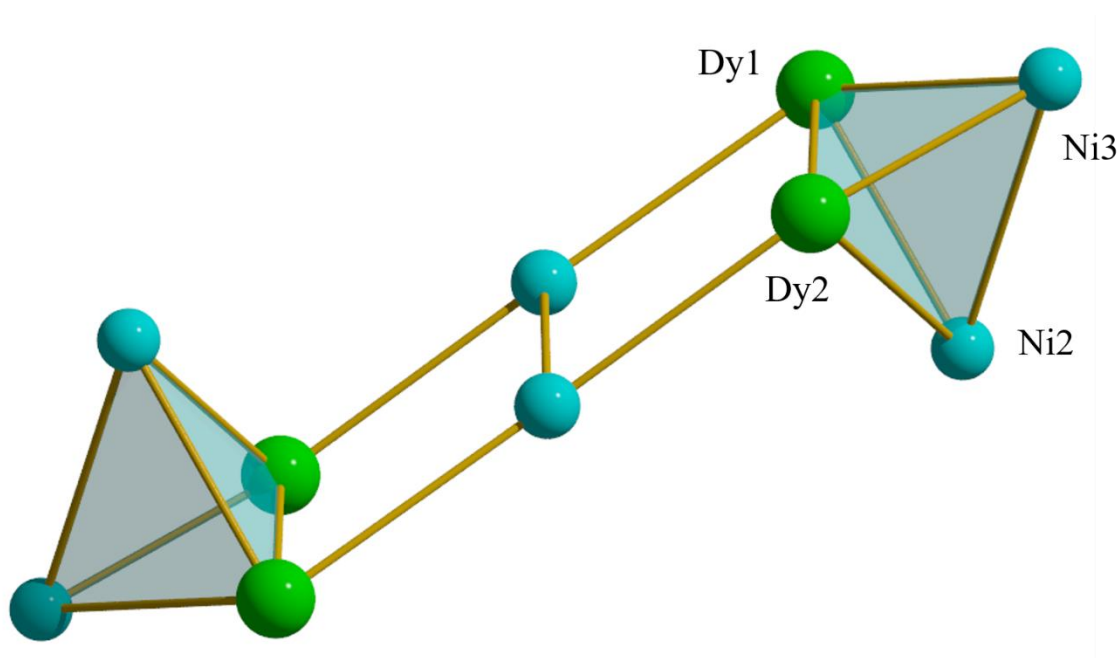


Το σύμπλοκο **6** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P $\bar{1}$ . Η διαμόρφωση του μεταλλικού πυρήνα του συμπλόκου μπορεί να περιγραφεί ως δύο τετράεδρα αποτελούμενα από δύο ιόντα Ni<sup>II</sup> και δύο ιόντα Dy<sup>III</sup> με διαστάσεις 3.96 Å x 3.40 Å x 3.70 Å x 3.88 Å x 3.30 Å x 3.77 Å (αποστάσεις Dy<sub>1</sub>-Dy<sub>2</sub>, Dy<sub>1</sub>-Ni<sub>1</sub>, Dy<sub>1</sub>-Ni<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>-Ni<sub>1</sub>, Dy<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub> Ni<sub>1</sub>-Ni<sub>3</sub> αντίστοιχα) ενωμένα μέσω δύο ιόντων Ni<sup>II</sup> σε απόσταση 3.30 Å μεταξύ τους και σε απόσταση 3.69 Å από τα τετράεδρα (Σχήμα 38, Σχήμα 39).





Σχήμα 38: Μοριακή δομή του συμπλόκου **6**, (πάνω), και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **6** (κάτω).

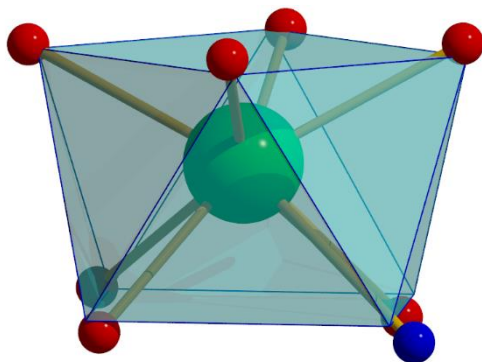


Σχήμα 39: Σχηματική αναπαράσταση των δύο τετραέδρων  $\{Ni_2Dy_2\}$  του συμπλόκου **6**.

Τα δύο ιόντα  $Ni_2$  και  $Ni_3$  γεφυρώνονται μεταξύ τους από δύο οξιμικές ομάδες  $-O-N-$  δύο υποκαταστατών, το  $Ni_2$  γεφυρώνεται με τα ιόντα  $Dy^{III}$  του επιπέδου μέσω τριών οξιμικών ομάδων  $-O-N-$  τριών υποκαταστατών και το  $Ni_3$  γεφυρώνεται με τα ιόντα  $Dy^{III}$  μέσω δύο οξιμικών ομάδων  $-O-N-$  δύο υποκαταστατών και μέσω μιας γεφυρωτικής όξο ομάδας  $\mu_3-O$ . Τα δύο ιόντα  $Dy_1$  και

Dy<sub>2</sub> γεφυρώνονται μεταξύ τους από μια οξυμική ομάδα –O-N- ενός υποκαταστάτη και από μια γεφυρωτική όξο ομάδα μ<sub>3</sub>-O. Τα δύο τετράεδρα γεφυρώνονται με τα δυο κεντρικά ιόντα Ni<sup>II</sup> μέσω δύο οξυμικών ομάδων –O-N- και δύο αλκόξυ ομάδων -O<sub>R</sub> από δύο μόρια υποκαταστάτη ενώ το Dy<sub>2</sub> γεφυρώνεται με το γειτονικό Ni<sup>II</sup> και μέσω μιας διδοντικής καρβοξυλομάδας από ένα οξικό ανιόν.

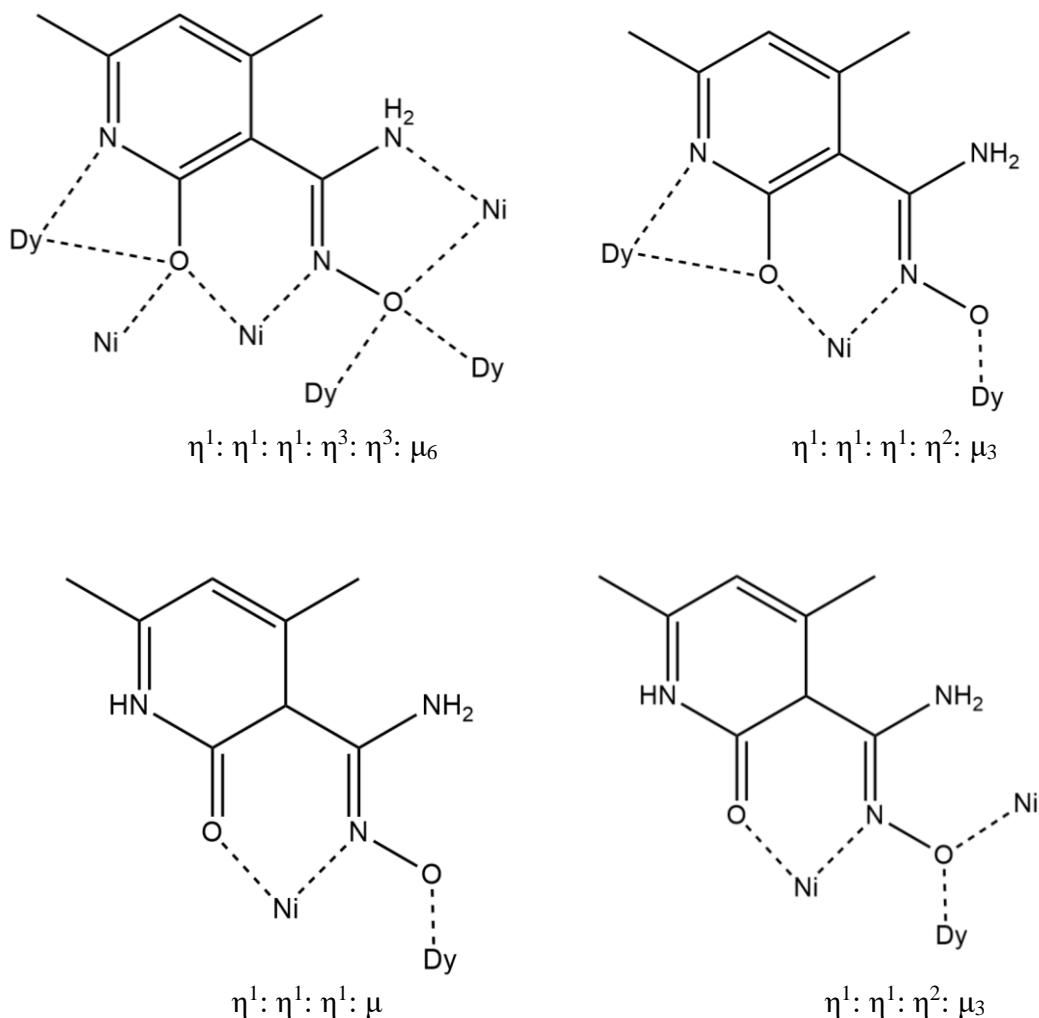
Τα Dy<sup>III</sup> βρέθηκαν οκταενταγμένα με O<sub>7</sub>N σφαίρες ένταξης, ενώ τα ιόντα νικελίου είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Τα ιόντα Ni<sup>II</sup> που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο έχουν όλα σφαίρα ένταξης trans-O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> και τα ιόντα Ni<sup>II</sup> που βρίσκονται εκτός του επιπέδου έχουν σφαίρα ένταξης cis-O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ανάλυση SHAPE έδειξε ότι η γεωμετρία ένταξης των ιόντων Dy<sup>III</sup> είναι γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος (Σχήμα 40).



Σχήμα 40: Σχηματική αναπαράσταση του πολυέδρου ένταξης που προκύπτει από το περιβάλλον συναρμογής του Dy<sup>III</sup>, όμοιο για όλα τα Dy<sup>III</sup>.

Τα μόρια των οργανικών υποκαταστατών έχουν τέσσερις τρόπους συναρμογής: 1) γεφυρώνοντας 6 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>3</sup>: η<sup>3</sup>: μ, 2) γεφυρώνοντας 3 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>2</sup>: μ<sub>3</sub>, 3) γεφυρώνοντας 3 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>2</sup>: μ<sub>3</sub>, και 4) γεφυρώνοντας 2 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: μ (Σχήμα 41). Τα μόρια των υποκαταστατών με τον πρώτο τρόπο συναρμογής είναι αυτά που συναρμόζονται στα ιόντα Dy<sup>III</sup> των δύο τετραέδρων αλλά και στα ενδιάμεσα ιόντα Ni<sup>II</sup> αποτελώντας μια μεγάλη γέφυρα μεταξύ των δύο τετραέδρων.





Σχήμα 41: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη  $H_2L^1$  στο σύμπλοκο **6**.

Έξι από τα δέκα μόρια υποκαταστάτη  $H_2L^1$  που απαντώνται στο σύμπλοκο βρίσκονται στη μονοανιονική μορφή  $(HL^1)^{-1}$ , και τα υπόλοιπα τέσσερα βρίσκονται στη διανιονική μορφή  $(L^1)^{2-}$ .

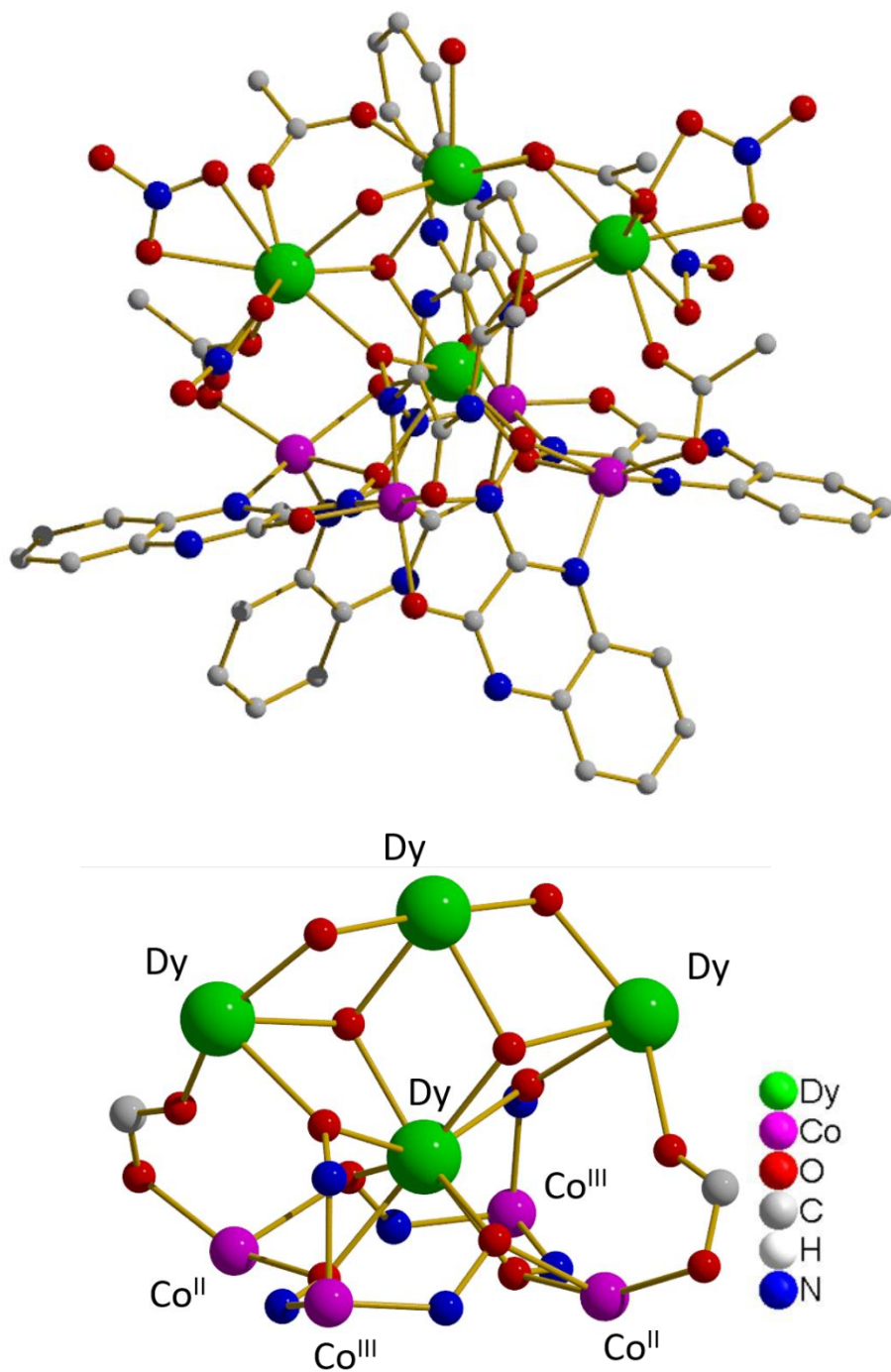
Τέλος, στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, παρά μόνον με τα συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη.

Μέχρι σήμερα, έχει αναφερθεί μόνο ένα παράδειγμα συμπλόκου  $\{Ni_6Dy_4\}$  στη βιβλιογραφία,<sup>30</sup> καθιστώντας έτσι το σύμπλοκο **6** μόλις το δεύτερο σε αυτήν την κατηγορία.



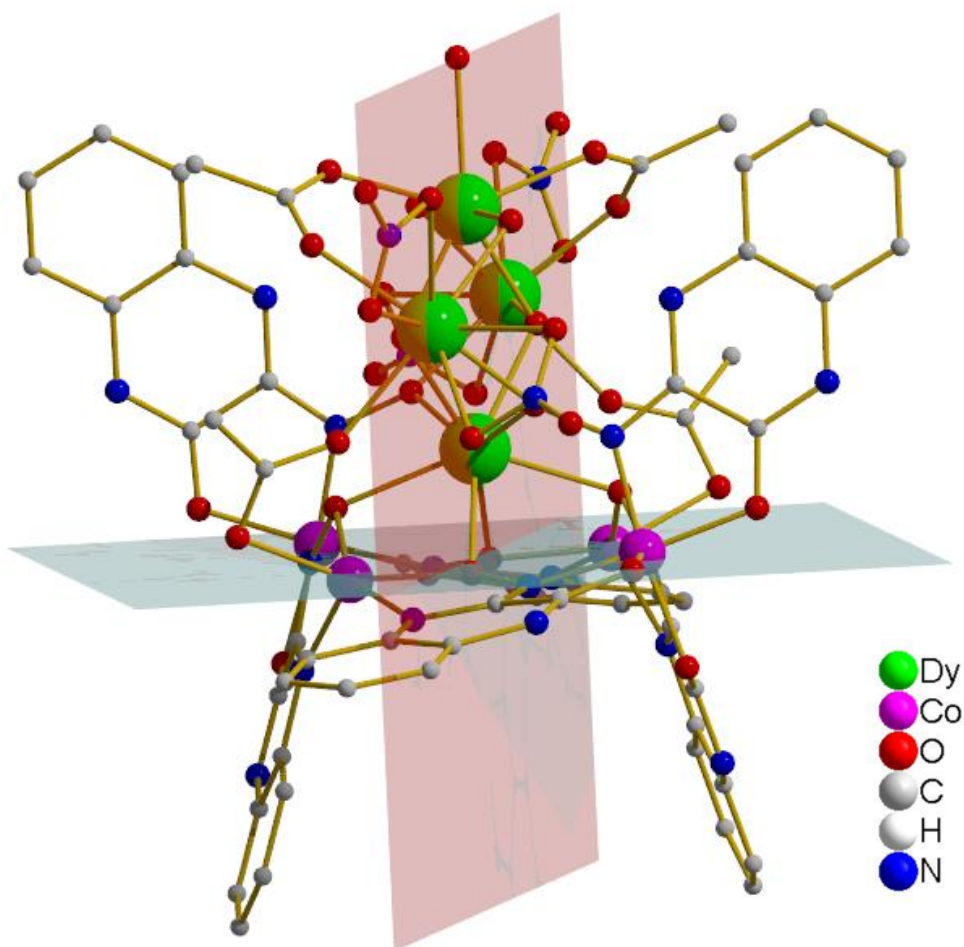
Καθώς τα σύμπλοκα **7** και **8** είναι ισοδομικά, θα γίνει περιγραφή μόνο του συμπλόκου **7**.

Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας C2/c. Ο μεταλλικός του πυρήνας περιγράφεται ως ένα παραμορφωμένο τετράγωνο κοβαλτίου {Co<sub>4</sub>} με διαστάσεις 4.64 Å x 4,75 Å και διαγώνιους 7.19 Å και 6.03 Å, και ένα παραμορφωμένο τετράγωνο δυσπροσίου {Dy<sub>4</sub>} με διαστάσεις 3.94 Å x 3.66 Å και διαγώνιους 6.56 Å και 3.79 Å (Σχήμα 42).



Σχήμα 42: Μοριακή δομή του συμπλόκου 7 (πάνω) και ο μεταλλικός του πυρήνας (κάτω).

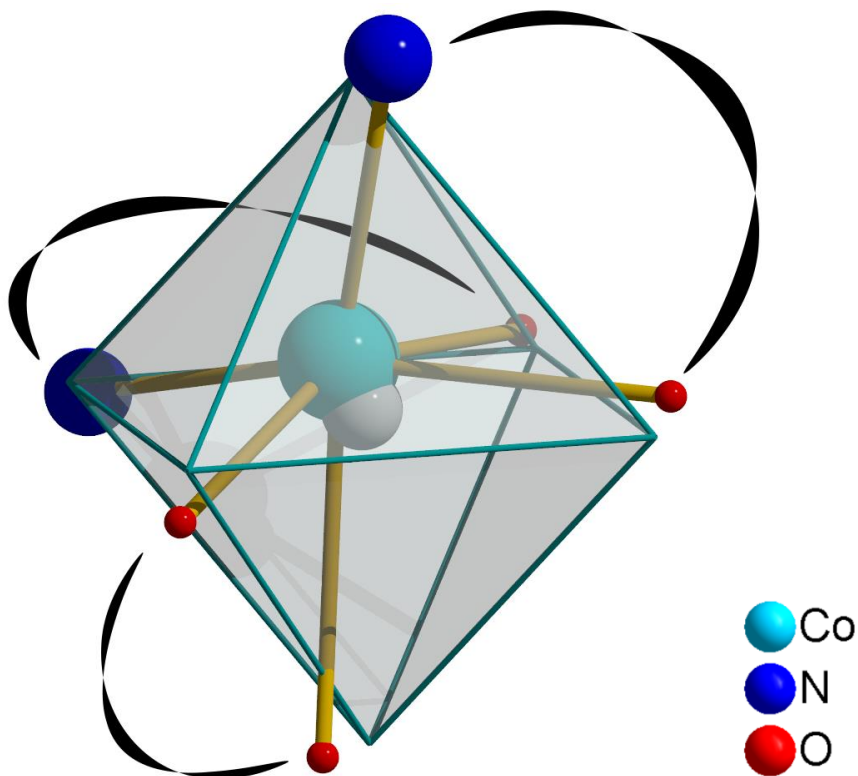
Ο προσδιορισμός της οξειδωτικής βαθμίδας των ιόντων του κοβαλτίου μέσω ανάλυσης BVS έδειξε ότι το σύμπλοκο φέρει δύο ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  και δύο ιόντα  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Τα 4 ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  είναι συνεπίεδα, όπως ισχύει και για τα 4 ιόντα  $\text{Co}^{\text{II/III}}$ , ενώ η γωνία μεταξύ του επιπέδου των  $\text{Dy}^{\text{III}}$  και του επιπέδου των ιόντων  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  στις είναι  $90.0^\circ$  (Σχήμα 43).



Σχήμα 43: Σχηματική απεικόνιση των επιπέδων που ορίζουν τα τετράγωνα των ιόντων  $\text{Dy}^{\text{III}}$  (ροζ) και  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  (μπλε) στο σύμπλοκο 7.

Στις γωνίες του τετραγώνου των ιόντων  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  βρίσκονται εναλλάξ ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  και ιόντα  $\text{Co}^{\text{III}}$ , ενώ το πλησιέστερο ιόν  $\text{Dy}^{\text{III}}$  στο επίπεδο των ιόντων  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  βρίσκεται σε απόσταση  $1.68 \text{ \AA}$  από αυτό. Τα δύο τετράγωνα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω έξι οξιμικών ομάδων  $-\text{O}-\text{N}-$  από έξι υποκαταστάτες οι οποίοι γεφυρώνουν το ιόν  $\text{Dy}^{\text{III}}$  που βρίσκεται πλησιέστερα στο τετράγωνο των  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  με τα τέσσερα ιόντα κοβαλτίου, καθώς και μέσω δυο καρβοξυλομάδων από δύο οξικά ανιόντα που γεφυρώνουν τα δύο επόμενα ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  με τα γειτονικά ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II/III}}$

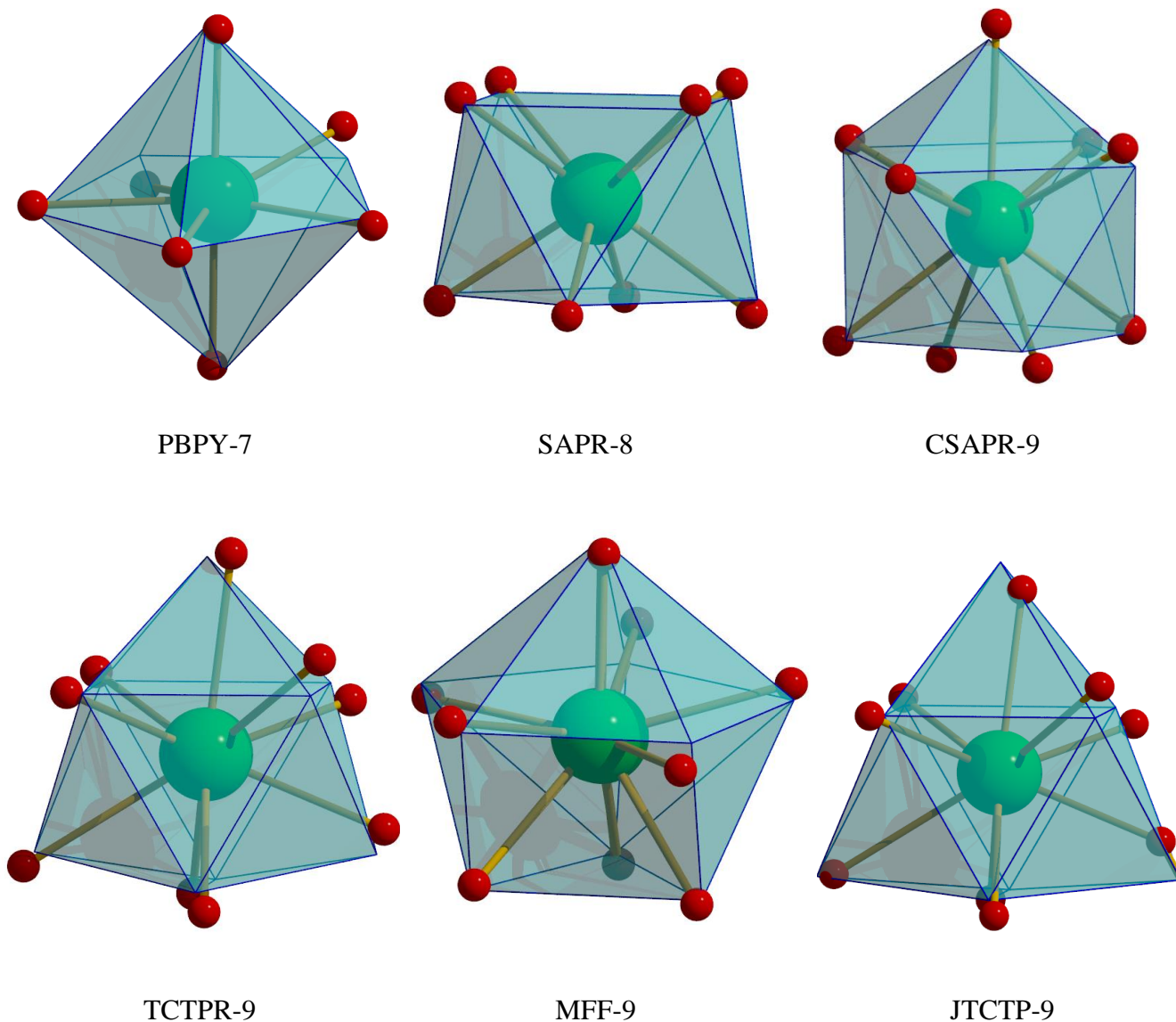
υιοθετούν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ στα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  παρατηρείται εμφανής στρέβλωση του οκταέδρου (Σχήμα 44), εξαιτίας της χηλικής συναρμογής των ασετάτο υποκαταστατών.



Σχήμα 44: Σχηματική απεικόνιση της στρεβλωμένης γεωμετρίας ένταξης του ιόντος  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Η γκρι σφαίρα υποδηλώνει το κέντρο του τέλειου οκταέδρου.

Όσον αφορά τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  και  $\text{Co}^{\text{III}}$  στη μονάδα  $\{\text{Co}_4\}$ , η μεταξύ τους γεφύρωση γίνεται με ένα μόριο υποκαταστάτη μέσω της οξιμικής ομάδας  $-\text{O}-\text{N}-$ , μιας αλκόξυ  $\text{O}_R$  ομάδας και του αρωματικού N. Τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  έχουν σφαίρα ένταξης  $\text{cis}-\text{O}_2\text{N}_4$ , ενώ τα ιόντα  $\text{Co}^{\text{III}}$  έχουν σφαίρα ένταξης  $\text{fac}-\text{O}_3\text{N}_3$ . Τα ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  έχουν τρεις διαφορετικούς αριθμούς συναρμογής: το Dy1 έχει αριθμό συναρμογής 7, το Dy2 έχει αριθμό συναρμογής 8, ενώ τα Dy3 και Dy4 έχουν αριθμό συναρμογής 9. Τ. Ανάλυση SHAPE έδειξε ότι το Dy1 έχει γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας (pentagonal bipyramid, PBPY-7) και το Dy2 υιοθετεί γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος (square antiprism, SAPR-8). Για τα εννεα-ενταγμένα ιόντα δυσπροσίου η γεωμετρία, σύμφωνα με την ανάλυση του προγράμματος SHAPE, με την υψηλότερη «συμφωνία» βρέθηκε να είναι σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα (CSAPR-9), αλλά πρέπει να αναφερθεί ότι

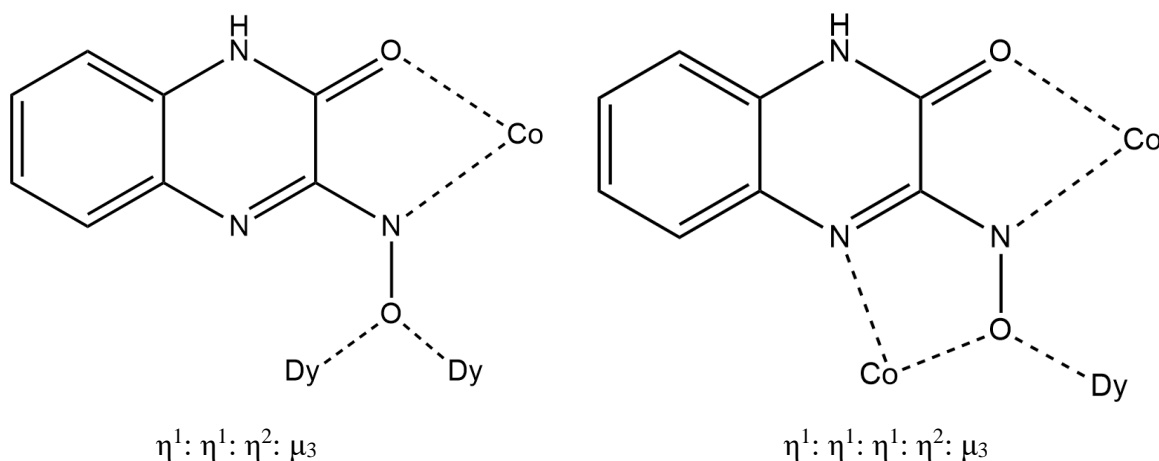
άλλες τρεις γεωμετρίες εμφάνισαν υψηλή «συμφωνία» με την γεωμετρία ένταξης του  $Dy^{III}$  και με μικρή διαφορά από την προαναφερθείσα. Αυτές είναι η γεωμετρία του σφαιρικός τρισεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος (Spherical tricapped trigonal prism, TCTPR-9), η γεωμετρία τύπου «μάφιν» (Muffin, MFF-9), και η γεωμετρία του τρισεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος J51 (Tricapped trigonal prism J51, JTCTPR-9) (Σχήμα 45).



Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση των πολυέδρων ένταξης που προκύπτουν από το περιβάλλον συναρμογής των  $Dy^{III}$ . Πάνω: από αριστερά προς τα δεξιά, πενταγωνική διπυραμίδα για το  $Dy^{III}$  με αριθμό συναρμογής 7, τετραγωνικό αντίπρισμα για το  $Dy^{III}$  με αριθμό συναρμογής 8,

σφαιρικός επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα για το Dy<sup>III</sup> με αριθμό συναρμογής 9. Κάτω: άλλες πιθανές γεωμετρίες για το Dy<sup>III</sup> με αριθμό ένταξης 9, από αριστερά προς τα δεξιά, τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα, γεωμετρία τύπου «μάφιν», και τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα J51.

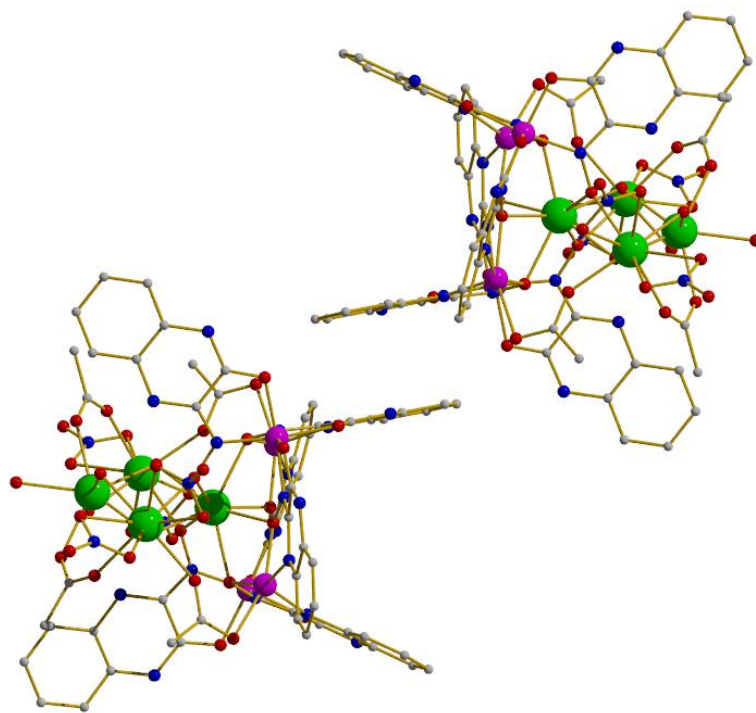
Τα μόρια των οργανικών υποκαταστατών έχουν δύο τρόπους συναρμογής: 1) γεφυρώνοντας 3 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>2</sup>: μ<sub>3</sub>, και 2) γεφυρώνοντας 3 μεταλλικά ιόντα με τρόπο η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>2</sup>: μ<sub>3</sub> (Σχήμα 46).



Σχήμα 46: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> στο σύμπλοκο 7.

Όλα τα μόρια υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> βρέθηκαν στην μονοανιονική τους μορφή HL<sup>2,-1</sup>.

Τέλος, στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου παρατηρήθηκαν αλληλεπιδράσεις τύπου π-π μεταξύ των δακτυλίων του υποκαταστάτη. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων που αλληλεπιδρούν μετρήθηκε στα 3.462 Å (Σχήμα 47).

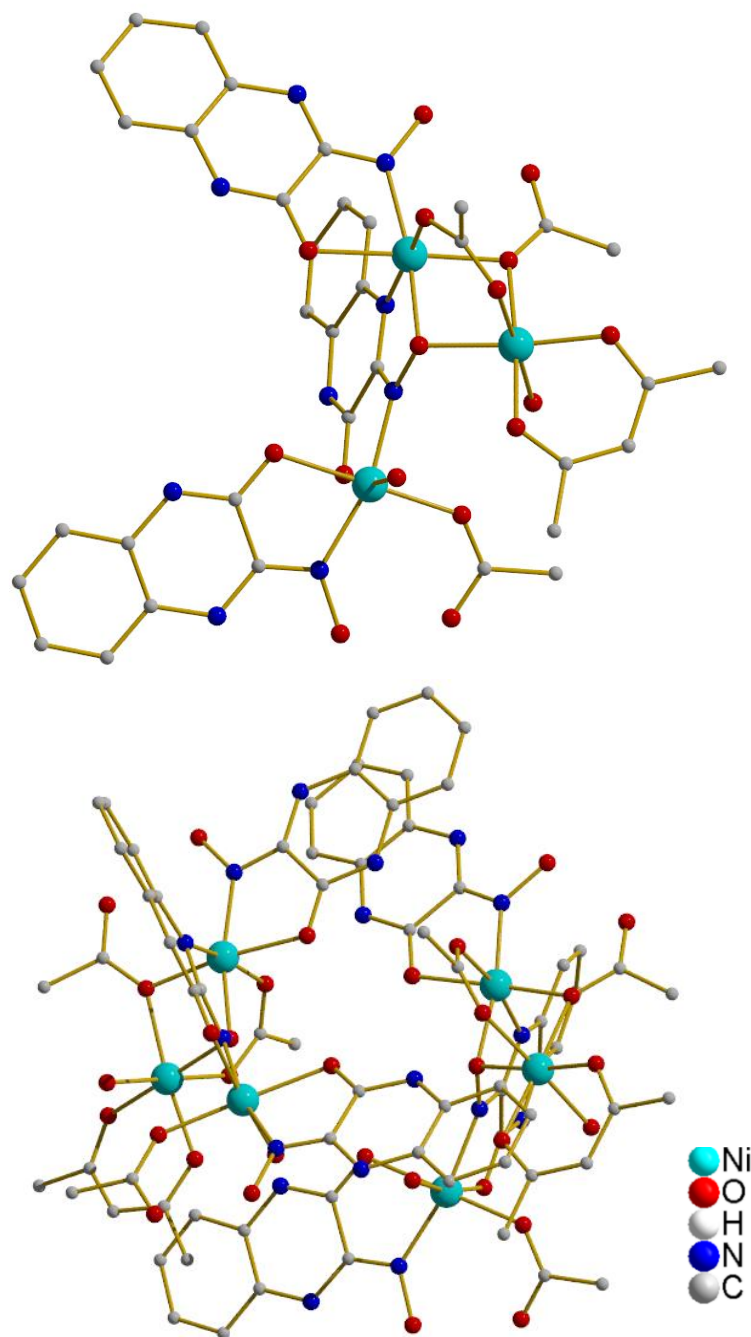


Σχήμα 47: Διευθέτηση του συμπλόκου **7** στην κρυσταλλική δομή.

Από αναζήτηση στη βάση δεδομένων CCDC για σύμπλοκα  $\{Co_4Dy_4\}$  προέκυψαν τρεις ακόμα αναφορές.<sup>30</sup>



Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $C2/c$ . Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τρία ιόντα  $Ni^{II}$  με αποστάσεις:  $Ni_1-Ni_2$  : 3.05 Å,  $Ni_2-Ni_3$  : 4.26 Å και  $Ni_1-Ni_3$  : 4.82 Å (Σχήμα 48).



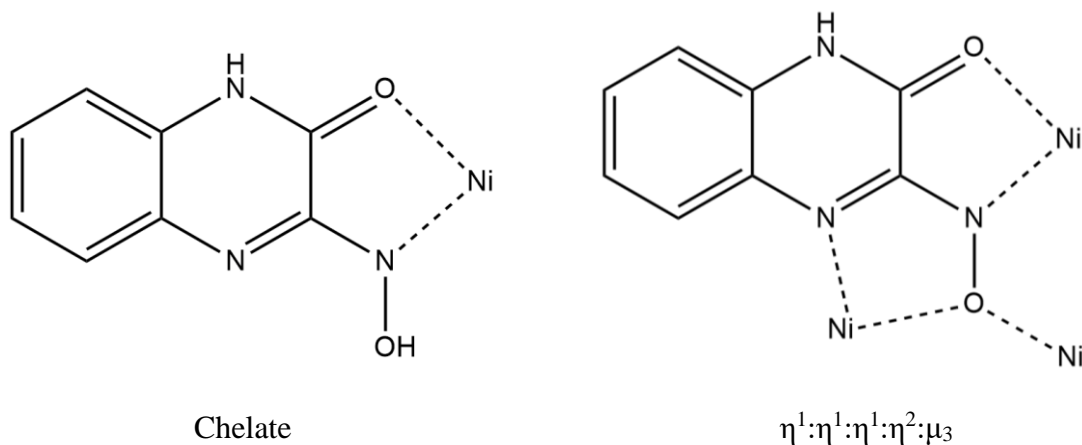
Σχήμα 48: Μοριακή δομή του συμπλόκου **9** (πάνω), κρυσταλλική διεύθετηση του συμπλόκου **9** (κάτω).

Τα Ni<sub>1</sub> και Ni<sub>2</sub> γεφυρώνονται μέσω μιας οξιμικής ομάδας –O-N- ενός υποκαταστάτη, και δύο καρβοξυλομάδες από δυο οξικά ανιόντα, γεφυρωτικά μονοδοντικά και διδοντικά αντίστοιχα, τα Ni<sub>2</sub> και Ni<sub>3</sub> γεφυρώνονται μέσω μιας οξιμικής ομάδας –O-N- ενός υποκαταστάτη, και τα Ni<sub>1</sub> και Ni<sub>3</sub> γεφυρώνονται από ένα μόριο υποκαταστάτη μέσω της οξιμική ομάδας –O-N-, της αλκόξυ



ομάδας –O-R, και του ατόμου του αζώτου πάνω στον δακτύλιο. Επίσης, το σύμπλοκο φέρει ένα ιόν  $acac^-$  συναρμοσμένο χηλικά στο  $Ni_1$ . Οι σφαίρες ένταξης των εξα-ενταγμένων ιόντων  $Ni^{II}$  είναι:  $Ni_1$  : cis- $O_4N_2$ ,  $Ni_2$ :  $O_6$ , και  $Ni_3$ : trans- $O_4N_2$ , και όλα υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Η αντιστάθμιση του συμπλόκου επιτυγχάνεται με την παρουσία ενός υπερχλωρικού ιόντος συγκρυσταλλωμένου στο εξωτερικό του συμπλόκου. Το σύμπλοκο εμφανίζεται σε ζευγάρια των δύο εντός της κρυσταλλικής δομής σχηματίζοντας έναν κενό χώρο ανάμεσα τους στον οποίο βρίσκεται ένα μόριο νερού. Τα δύο σύμπλοκα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεων. Η απόσταση του μορίου του νερού από το κοντινότερο σε αυτό άτομο του συμπλόκου, το οποίο είναι ένα τερματικό μόριο νερού συναρμοσμένο στο  $Ni_3$  είναι 3.02 Å, ενώ το μόριο νερού απέχει 3.79 Å από το  $Ni_3$ . Ο κενός χώρος έχει διαστάσεις περίπου 5.55 Å x 8.16 Å x 7.28 Å. Οι αποστάσεις μεταξύ των αντίστοιχων ιόντων  $Ni^{II}$  των δύο συμπλόκων είναι:  $Ni_1-Ni_1'$ : 6.25 Å,  $Ni_2-Ni_2'$ : 8.79 Å, και  $Ni_3-Ni_3'$ : 6.40 Å.

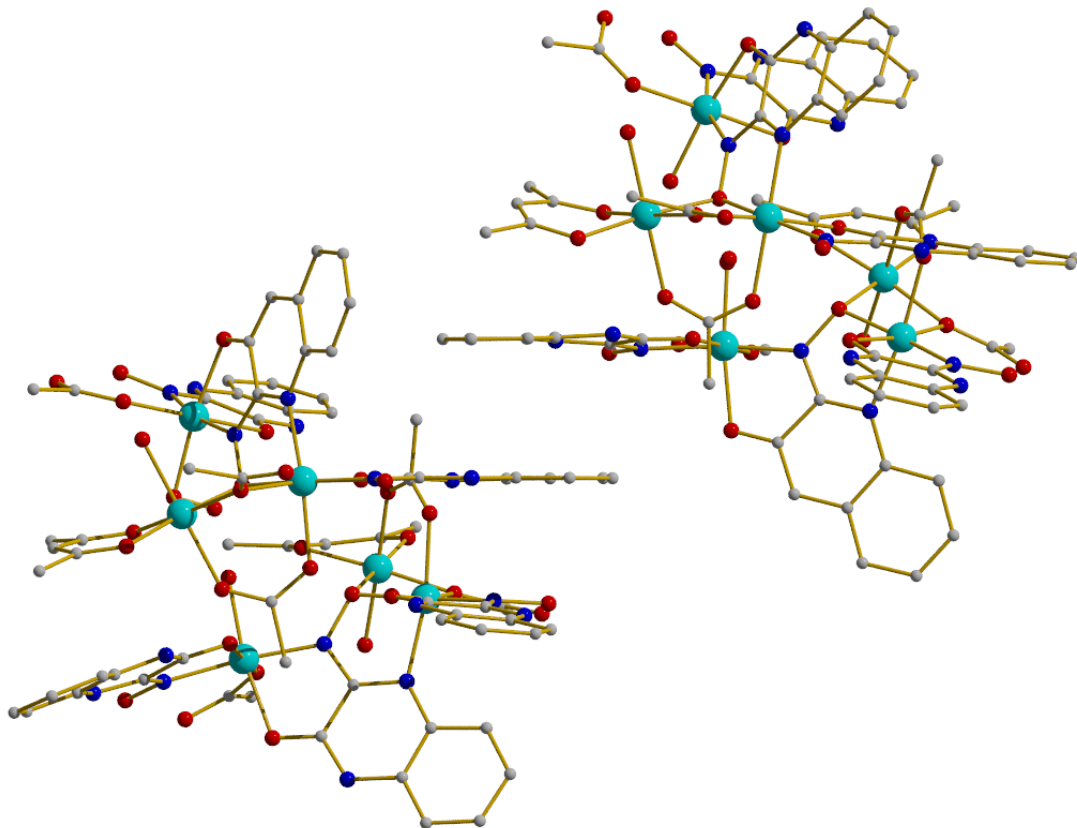
Τα μόρια των υποκαταστατών έχουν 2 τρόπους συναρμογής: 1) γεφυρώνοντας 3 μεταλλικά ιόντα με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$  και 2) χηλικά, δημιουργώντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο (σχήμα 49).



Σχήμα 49: Τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη  $H_2L^2$  στο σύμπλοκο **9**.

Από τα τρία μόρια υποκαταστάτη  $H_2L^2$ , τα 2 βρίσκονται στην πλήρως πρωτονιομένη μορφή,  $H_2L^2$  και το άλλο βρίσκεται στην μονοανιονική του μορφή  $HL^2$ .

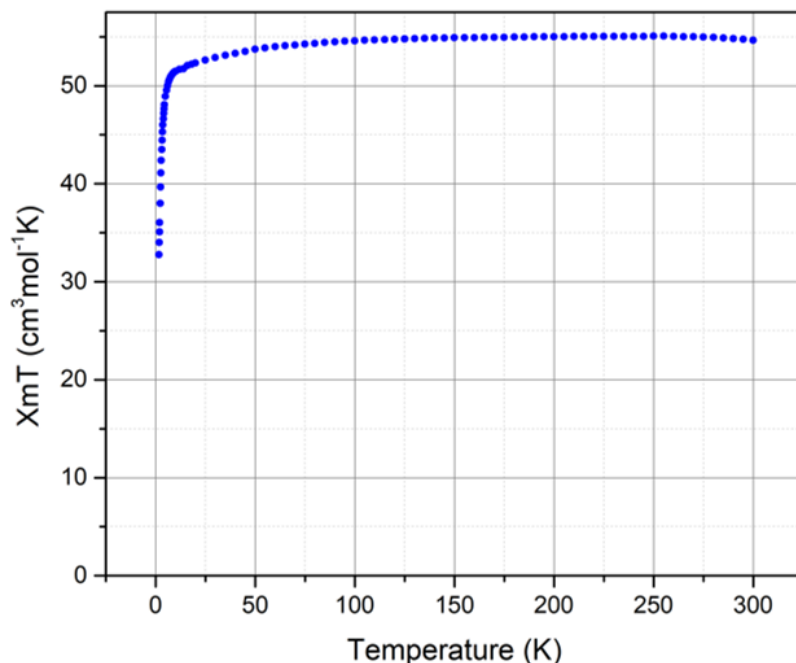
Τέλος, στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου, παρατηρήθηκαν  $\pi$ - $\pi$  αλληλεπιδράσεις μεταξύ δακτυλίων υποκαταστατών γειτονικών συμπλόκων. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων που αλληλεπιδρούν μετρήθηκε στα 3.251 Å (Σχήμα 50).



Σχήμα 50: Διευθέτηση του συμπλόκου **9** στην κρυσταλλική δομή.

### Δ.3. Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **7** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.5 T και σε εύρος θερμοκρασιών 5 – 300 K. Το διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας από τις μετρήσεις υπό σταθερό πεδίο (DC) φαίνεται στο Σχήμα 51.



Σχήμα 51: Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό πεδίο για το σύμπλοκο **7**.

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι κατά την ψύξη το γινόμενο  $XmT$  παραμένει σταθερό μέχρι περίπου τους 50 K, και εν συνεχεία μειώνεται υποδηλώνοντας την ύπαρξη κυρίαρχων αντισηδρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, καθώς και τον πιθανό depopulation των υπο-επιπέδων Stark του  $Dy^{III}$ . Η θεωρητική τιμή του γινομένου  $XmT$  στους 300 K υπολογίζεται από τον τύπο:

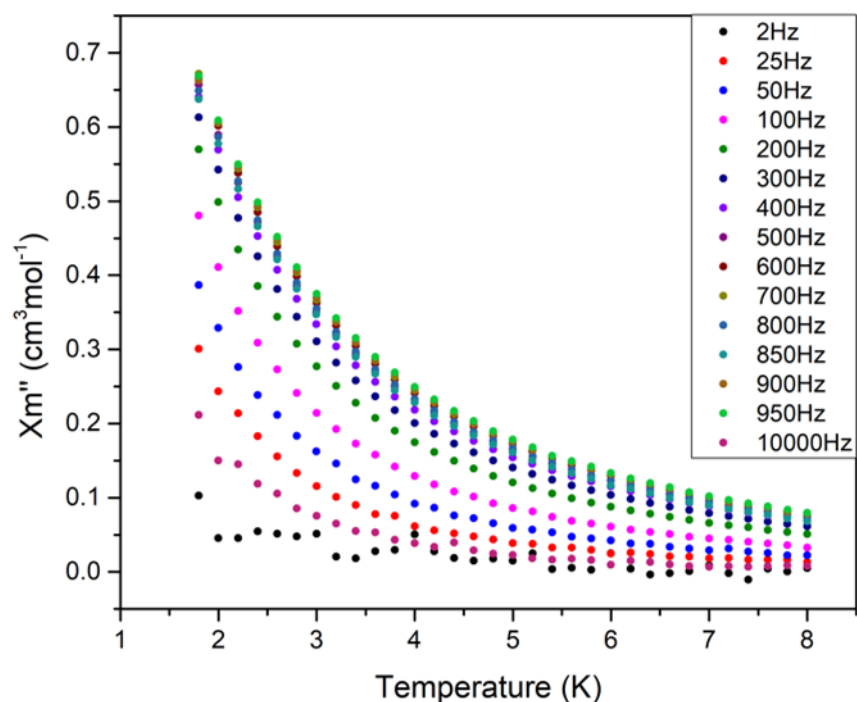
$$XmT = \frac{gCo^2}{8}NS(S + 1) + \frac{gDy^2}{8}NJ(J + 1) \quad (29)$$

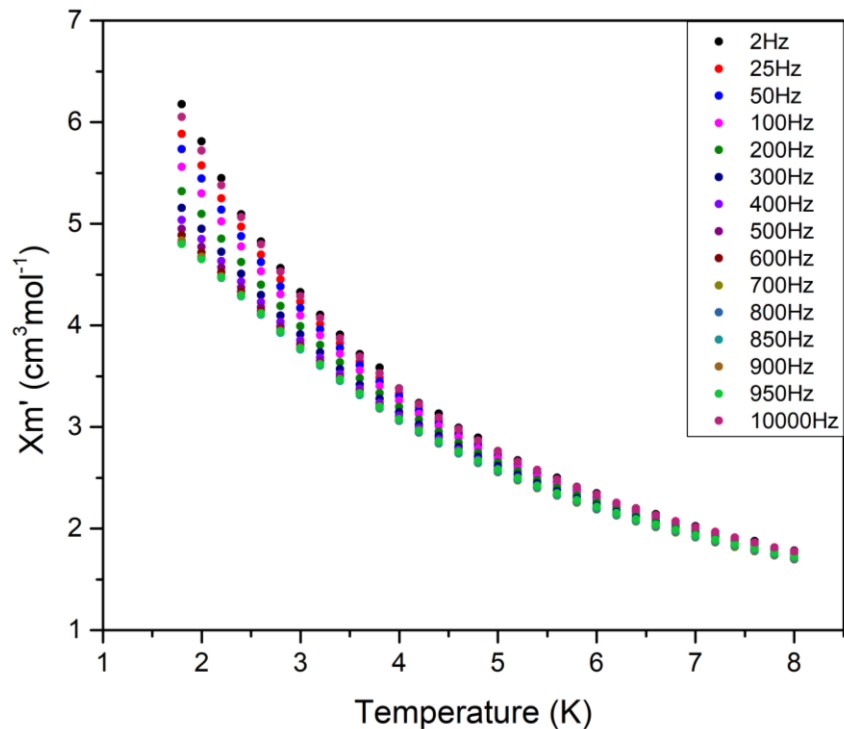
όπου  $g$ : ο παράγοντας Landé,  $N$ : ο αριθμός των εκάστοτε μεταλλικών ιόντων,  $S$ : ο κβαντικός αριθμός θεμελιώδους σπιν, και  $J$ : ο κβαντικός αριθμός της συνολικής στροφορμής (σύζευξης σπιν-τροχιάς).

Η θεωρητική τιμή  $XmT$  υπολογίζεται για 4 ιόντα  $Dy^{III}$  και μόνο 2 ιόντα  $Co^{II}$ , καθώς τα αλλά 2 είναι στην 3+ οξειδωτική βαθμίδα, και συνεπώς διαμαγνητικά, μη-συνεισφέροντας στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου **7**. Σημειώνεται επίσης ότι τα 2 παραμαγνητικά  $Co^{II}$  δεν επικοινωνούν μαγνητικά μέσω κάποια γέφυρας, καθώς βρίσκονται το ένα απέναντι από το άλλο στο «τετράγωνο» του κοβαλτίου του συμπλόκου **7** (Σχήμα 42). Η πειραματική τιμή  $XmT$  στους 300 K είναι  $54.48 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , χωρίς όμως να μπορούμε να τη συγκρίνουμε με αντίστοιχη

θεωρητική τιμή  $\chi_{MT}$ . Αυτό οφείλεται στο ότι δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της θεωρητικής τιμής του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία σε σύμπλοκα που περιέχουν  $\text{Co}^{\text{II}}$ , καθώς ο παράγοντας Landé για το  $\text{Co}^{\text{II}}$  δεν είναι σταθερός ή ορθότερα «προβλέψιμος» λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς και ανισοτροπίας του μεταλλικού ιόντος. Αυτός είναι και ο λόγος που ιόντα  $\text{Co}^{\text{II}}$  σε οκταεδρικό πεδίο υποκαταστατών εμφανίζουν τιμή  $S=3/2$  σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ καθώς παγώνουν φαίνεται να εμφανίζουν pseudo-spin  $S=1/2$ . Συνεπώς, αυτή η εναλλαγή του σπιν της θεμελιώδους κατάστασης του δισθενούς κοβαλτίου, οδηγεί σε τιμές  $g$  που κυμαίνονται από 2.12-4.20.

Τα διαγράμματα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας (out-of-phase magnetic susceptibility) και της εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας (in-phase magnetic susceptibility) αντίστοιχα, συναρτήσει της θερμοκρασίας από τις μετρήσεις εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου (AC) φαίνονται στο Σχήμα 52.





Σχήμα 52: Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (πάνω) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (κάτω) για το σύμπλοκο **7**.

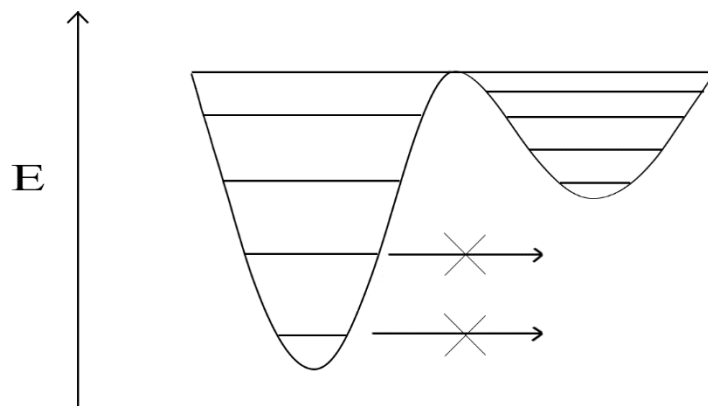
Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου και σε χαμηλές θερμοκρασίες η μαγνητική ροπή του συμπλόκου χωρίζεται σε δύο συνιστώσες, την εντός φάσης και την εκτός φάσης συνιστώσα. Η εντός φάσης συνιστώσα «ακολουθεί» τον προσανατολισμό του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, ενώ η εκτός φάσης συνιστώσα δεν «ακολουθεί» τον προσανατολισμό του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αλλά ωστόσο επηρεάζεται από αυτόν. Η εκτός φάσης συνιστώσα αντιπροσωπεύει την «αντίσταση» της μαγνητικής ροπής του συμπλόκου να «συμμορφώνεται» με τον προσανατολισμό του εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου και αποτελεί στοιχείο της μαγνητικής «αυτονομίας» του συμπλόκου. Για αυτόν το λόγο, η εκτός φάσης συνιστώσα αποτελεί το σημαντικότερο μετρούμενο μέγεθος που μελετάται στο μοριακό μαγνητισμό, υποδεικνύοντας αν το σύμπλοκο παρουσιάζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου (SMM).

Στο διάγραμμα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας του συμπλόκου **7** παρατηρείται ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας εμφανίζονται, εξαρτώμενα από την συχνότητα, σήματα (frequency dependent out-of phase signals) υποδηλώνοντας ότι σύμπλοκο **7** φέρεται ως μαγνήτης

μοναδικού μορίου (SMM). Ωστόσο η απουσία πλήρως σχηματισμένων κορυφών και η ύπαρξη των λεγόμενων «ουρών» υποδεικνύει χαμηλό ενεργειακό φράγμα.

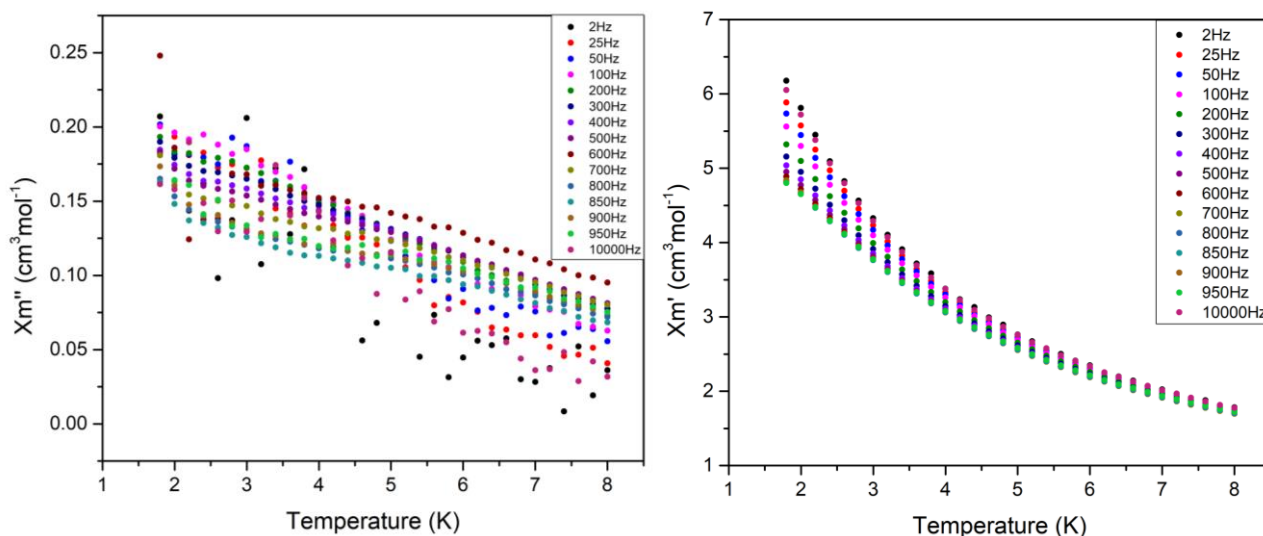
Παρατηρείται, επίσης, ότι η τιμή της εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι περίπου δεκαπλάσια από αυτήν της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας. Δεδομένου της διανυσματικής συσχέτισης των δύο συνιστωσών, η περίπτωση στην οποία η πρώτη τιμή είναι περίπου 20 φορές ή ακόμα μεγαλύτερη από τη δεύτερη, είναι ισχυρή ένδειξη ότι υπάρχουν παραπάνω από ένας τρόποι μαγνητικής χαλάρωσης και συνεπώς δεν θα ήταν ορθό το σύμπλοκο να χαρακτηριστεί ως μαγνήτης μοναδικού μορίου με την αυστηρή έννοια του όρου.

Η εφαρμογή ενός σταθερού μαγνητικού πεδίου στις μετρήσεις εναλλασσόμενου πεδίου αποσκοπεί στη μείωση του φαινομένου QTM. Εφαρμόζοντας ένα σταθερό πεδίο, μειώνεται η ενέργεια των καταστάσεων στις οποίες οι ροπές βρίσκονται ομόρροπα προς αυτό και αυξάνεται η ενέργεια των καταστάσεων στις οποίες οι ροπές βρίσκονται αντίρροπα προς αυτό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του «σχήματος» των ενεργειακών πηγαδιών καθιστώντας αδύνατους μερικούς τρόπους χαλάρωσης της μαγνήτισης μέσω QTM (Σχήμα 53).



Σχήμα 53: Σχηματική αναπαράσταση της ενεργειακής διαφοροποίησης που υφίσταται στα πηγάδια δυναμικού με την εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου σε μετρήσεις εναλλασσόμενου ρεύματος.

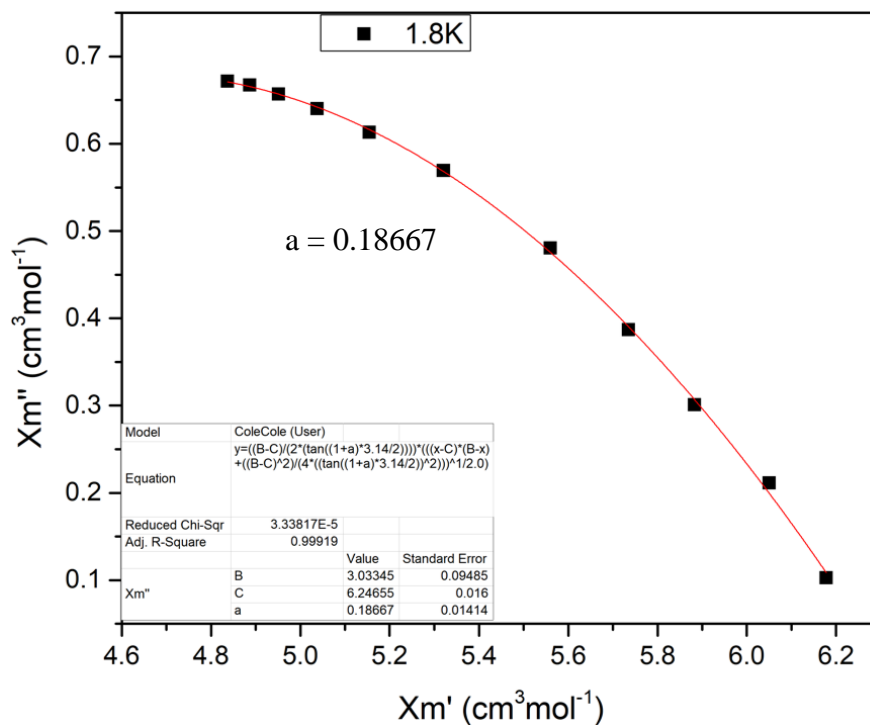
Τα αντίστοιχα διαγράμματα εκτός και εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας με ταυτόχρονη εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου (4000 Gauss) και εναλλασσόμενου (1 Gauss) φαίνονται στο Σχήμα 54.



Σχήμα 54: Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (αριστερά) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-8 K (δεξιά) για το σύμπλοκο **7** υπό σταθερό πεδίο 4000 Gauss και εναλλασσόμενο πεδίο έντασης 1 Gauss.

Από τα διαγράμματα αυτά παρατηρείται ότι δεν υπήρχε βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων με την εφαρμογή σταθερού πεδίου, υποδηλώνοντας ότι το φαινόμενο QTM δεν έχει σημαντικό ρόλο στην απομαγνήτιση του **7**.

Το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος υπολογίζεται από το μέγιστο των καμπυλών στο διάγραμμα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας, ωστόσο, δεδομένου του ότι στην περίπτωση του συμπλόκου **7** δεν εμφανίζονται πλήρως σχηματισμένες κορυφές, το ενεργειακό φράγμα μπορεί να υπολογιστεί, σε αυτή την περίπτωση με προσαρμογή των δεδομένων της γραμμικής περιοχής στην ψευδο-Arrhenius καμπύλη, υποθέτοντας την ύπαρξη μόνο ενός τρόπου χαλάρωσης της μαγνήτισης. Για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή όχι ενός τρόπου απομαγνήτισης, έγινε ανάλυση τύπου Cole-Cole (Σχήμα 55).

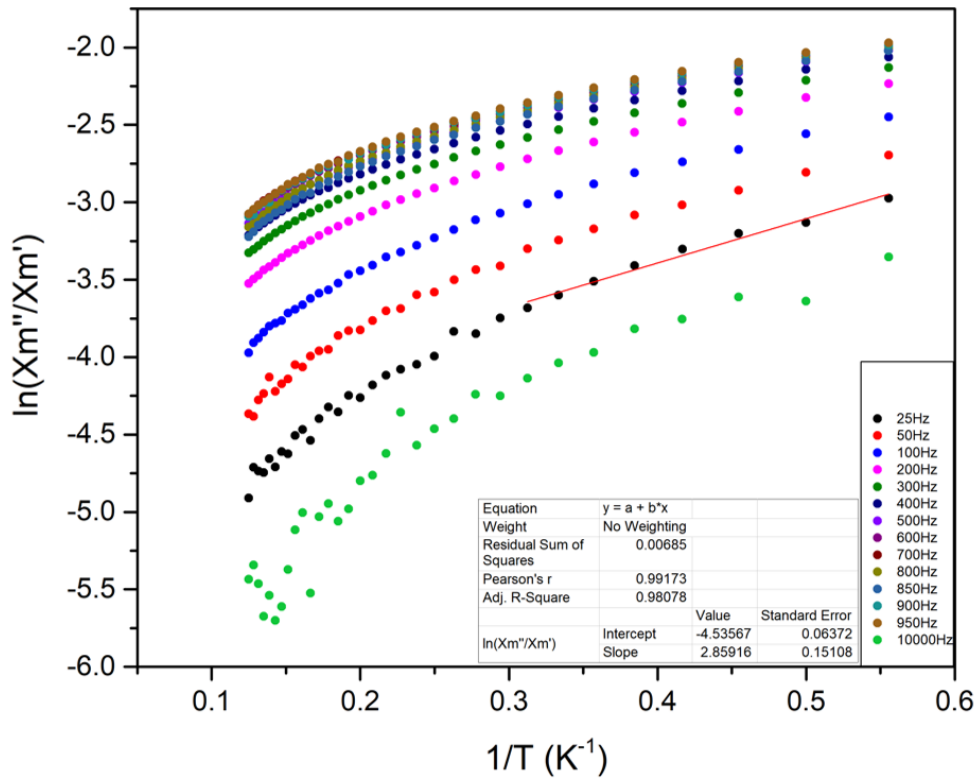


Σχήμα 55: Διάγραμμα Argand (Argand plot) για το σύμπλοκο 7.

Η καμπύλη προσαρμόζεται με την εξίσωση Cole-Cole από την οποία προκύπτει παράγοντας  $a = 0.18667$ . Η τιμή είναι αρκετά μικρότερη της μονάδας υποδηλώνοντας την ύπαρξη μόνο ενός τρόπου χαλάρωσης.

Εν συνεχεία το ύψος του ενεργειακού φράγματος μπορεί να υπολογιστεί από το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας (Σχήμα 56).

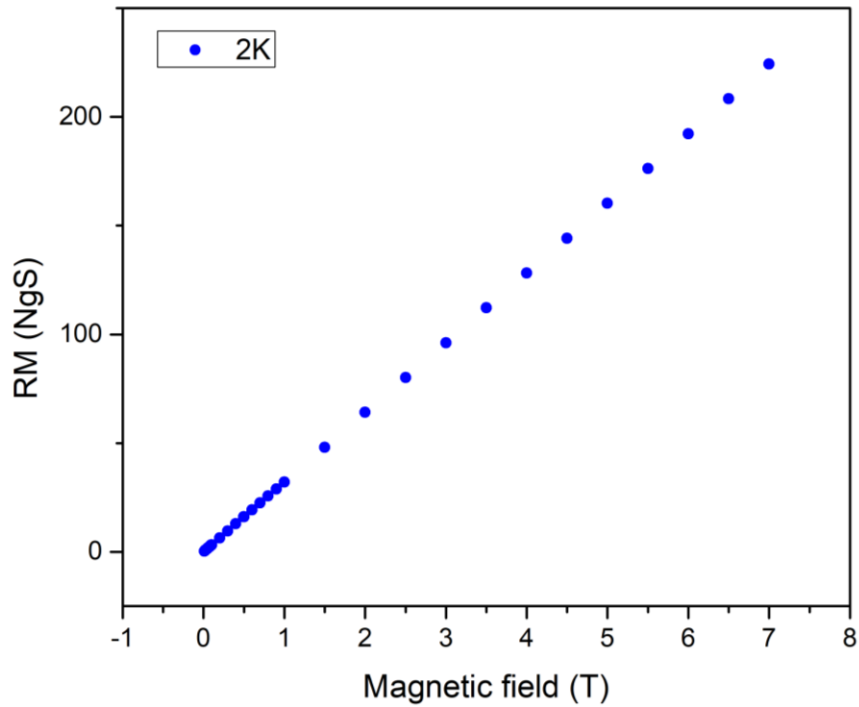




Σχήμα 56: Διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας για το σύμπλοκο 7.

Προσαρμογή των δεδομένων στο γραμμικό μέρος (χαμηλή θερμοκρασία) στην ψευδο-Arrhenius καμπύλη έδωσε  $U_{\text{eff}} = 2.9\text{K}$ .

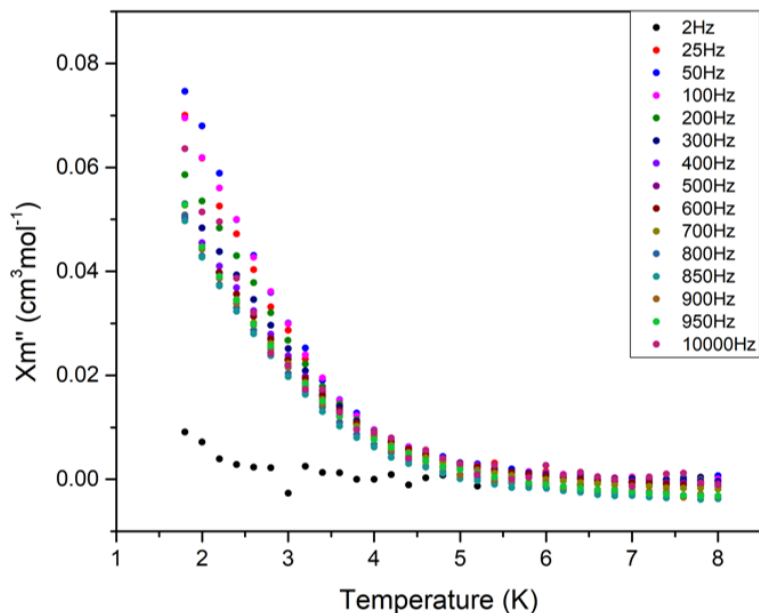
Το διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία 2 K φαίνεται στο σχήμα 57.



Σχήμα 57: Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία 2 K για το σύμπλοκο **7**.

Η έλλειψη ύπαρξης πλατώ στην καμπύλη της ανηγμένης μαγνήτισης υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

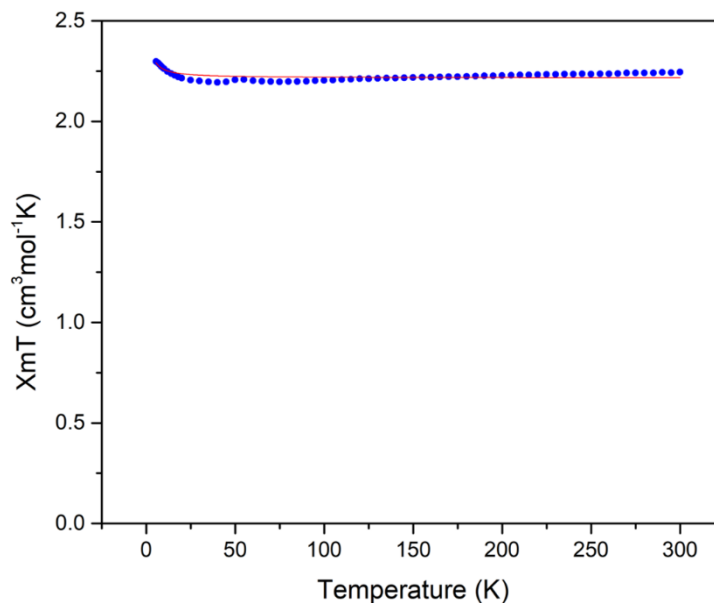
Τέλος, με σκοπό τον προσδιορισμό της συνεισφοράς των ιόντων  $\text{Co}^{\text{II}}$  στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου **7**, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου στο ανάλογο σύμπλοκο του Y, σύμπλοκο **8**. Το διάγραμμα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνονται στο σχήμα 58.



Σχήμα 58: Διάγραμμα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **8**.

Στο διάγραμμα παρατηρείται ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας εμφανίζονται, εξαρτούμενα από την συχνότητα, σήματα της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας (frequency dependent out-of-phase signals). Αυτό υποδεικνύει ότι όντως το  $\text{Co}^{\text{II}}$  συνεισφέρει στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου **7**. Ωστόσο, η μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη τιμή της έντασης των εκτός φάσεως σημάτων, πιθανότατα υποδηλώνει ότι η συνεισφορά αυτή είναι σε μικρό βαθμό, αν και μια τέτοια δήλωση είναι αρκετά ριψοκίνδυνη, καθώς δεν υπάρχει ακόμα μέθοδος εύρεσης του ποσοστού της συνεισφοράς των μεταλλικών κέντρων στη συνολική μαγνητική συμπεριφορά ενός μεταλλικού συμπλόκου (εκτός φυσικά αν πρόκειται για μονοπυρηνικό σύμπλοκο).

Ομοίως, μελετήθηκε ως προς τις μαγνητικές ιδιότητες το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Y}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1_{\text{zw}})_2(\text{acac})_4(\text{OMe})_2]\cdot\text{MeOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**2**), το οποίο αποτελεί το «διαμαγνητικό» ανάλογο του συμπλόκου **1** (που περιέχει Dy αντί Y). Το διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό μαγνητικό πεδίου φαίνεται στο Σχήμα 59.



Σχήμα 59: Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο για το σύμπλοκο **2**.

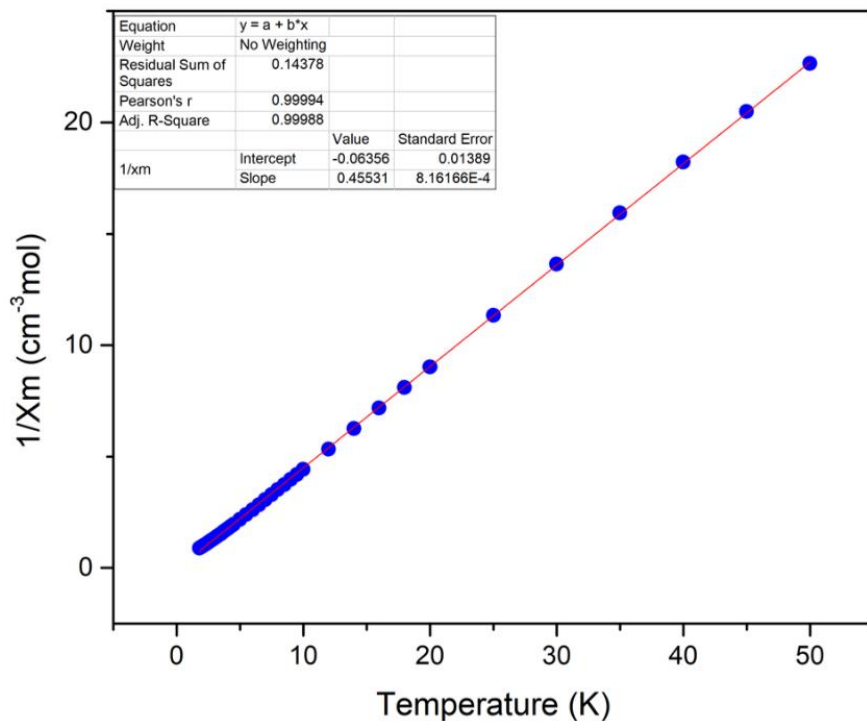
Παρατηρείται ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας το γινόμενο  $\chi_M T$  παραμένει σταθερό μέχρι τους  $\sim 50$  K, και εν συνεχεία με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται ελαφρά έως τη μέγιστη τιμή των  $2.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K, με αυτήν τη συμπεριφορά να υποδηλώνει την ύπαρξη ασθενών κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο σύμπλοκο. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των δεδομένων με την εξίσωση Van-Vleck (εξίσωση 31) προερχόμενη από την Χαμιλτονιανή για δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (εξίσωση 30).

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2) \quad (30)$$

$$H = C \frac{30e^{\frac{2J}{kT}} + 6e^{\frac{-2J}{kT}}}{5e^{\frac{2J}{kT}} + 3e^{\frac{-2J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}}} \quad (31)$$

και από την προσαρμογή των δεδομένων προέκυψε ότι η αλληλεπίδραση χαρακτηρίζεται από σύζευξη  $J = 0.101 \text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνοντας έτσι την όντως ασθενή και σιδηρομαγνητική φύση της αλληλεπίδρασης.

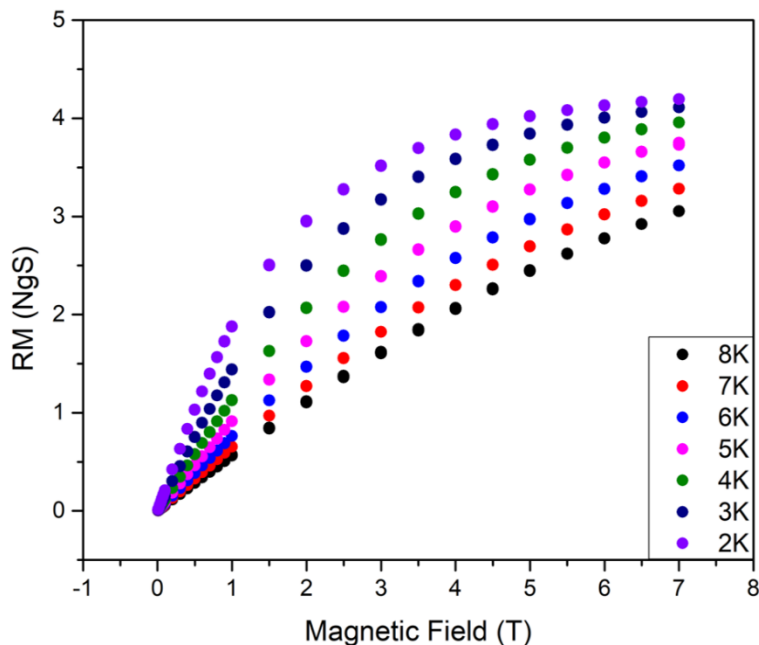
Επίσης, έγινε ανάλυση Curie-Weiss από το διάγραμμα της αντίστροφης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 60), και



Σχήμα 60: Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο 2.

προέκυψε ότι η παράμετρος Curie-Weiss λαμβάνει τη θετική τιμή  $\theta = 0.14$  K, υποδηλώνοντας πάλι κυρίαρχες (ασθενής) σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Τέλος το διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για θερμοκρασίες 2-8 K απο τις μετρήσεις μαγνήτισης φαίνεται στο σχήμα 61.

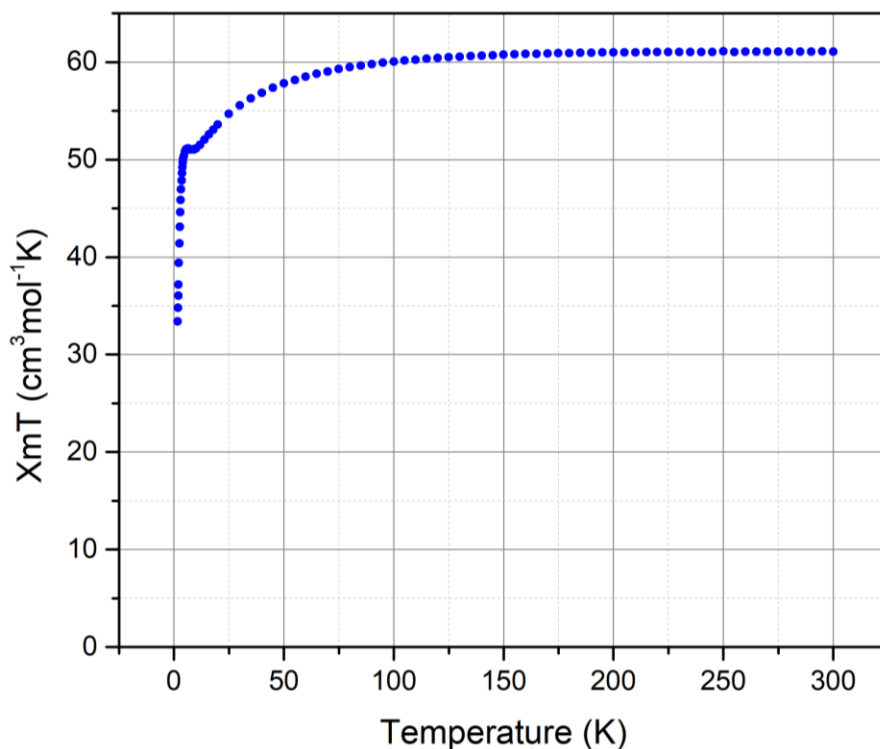


Σχήμα 61: Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για θερμοκρασίες 2-8 K για το σύμπλοκο 2.

Παρατηρείται ότι κατά την αύξηση του μαγνητικού πεδίου η ανηγμένη μαγνήτιση στους 2 K αυξάνεται απότομα και έπειτα παραμένει σταθερή. Το πλατό της καμπύλης εμφανίζεται σε  $gS \sim 4$ , το οποίο αποδίδει θεμελιώδη κατάσταση  $S=2$  για το σύμπλοκο, σε πλήρη συμφωνία με την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που σταθεροποιούν την  $S=2$  spin ground-state.

Το τελευταίο σύμπλοκο του οποίου μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες ήταν το  $[\text{Ni}_6\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OAc})_4(\mu_2\text{-OAc})_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{HL}^1_{zw})_6(\text{L}^1)_4(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{NaClO}_4) \cdot 8\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4).

Το διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας από τις μετρήσεις υπό σταθερό μαγνητικό πεδίου φαίνεται στο Σχήμα 62.

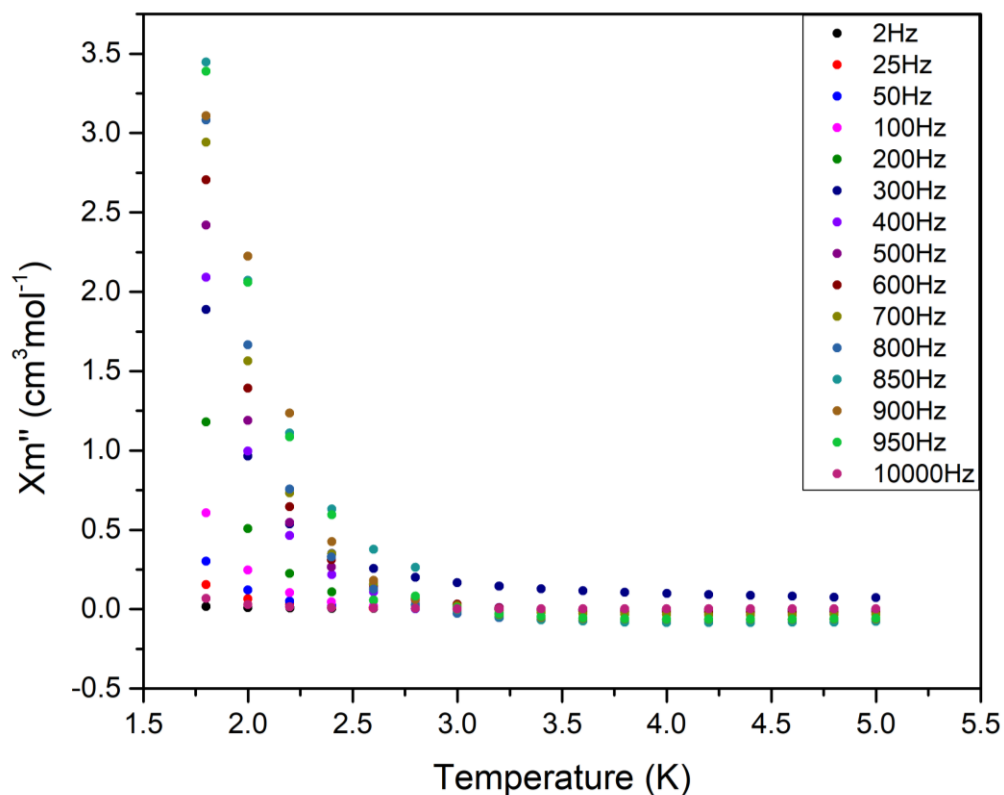


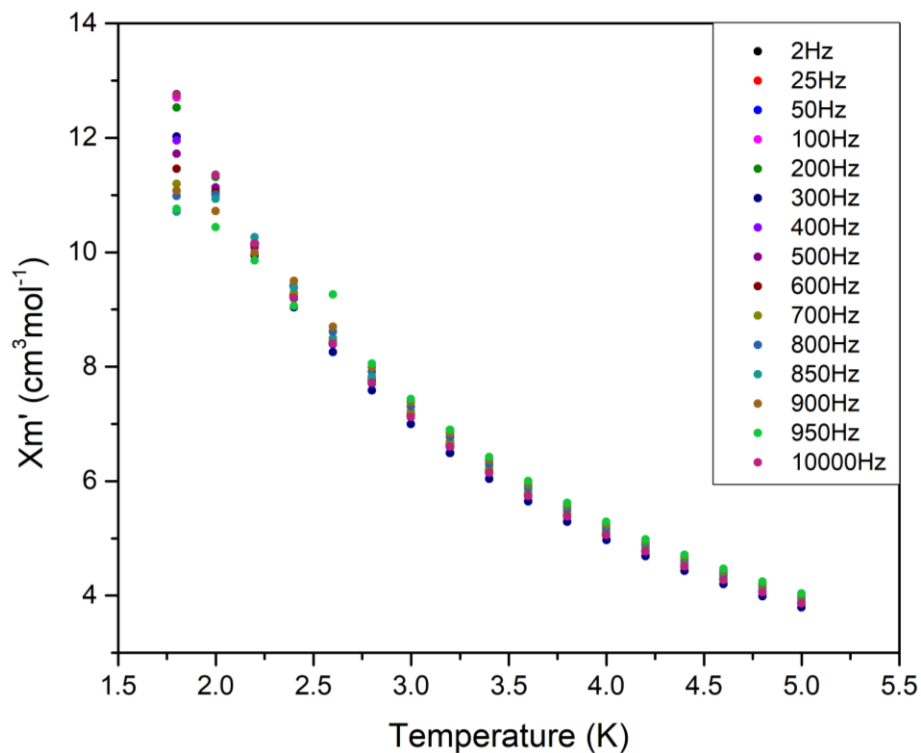
Σχήμα 62: Διάγραμμα γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο 4.

Παρατηρείται ότι το γινόμενο  $\chi_m T$  παραμένει σταθερό κατά την μείωση της θερμοκρασίας μέχρι τους  $\sim 150$  K, εν συνεχεία μειώνεται στην τιμή  $52.40 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους  $\sim 10$  K, ενώ περαιτέρω

μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ελάχιστη τιμή  $33.43 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  στους 5 K (με την εμφάνιση ενός «πλατό» στους 10-7 K. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή/και την ύπαρξη ανταγωνιστικών σιδηρο – αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων . Η θεωρητική τιμή  $\chi_{\text{mT}}$  στους 300 K είναι  $62.4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  ( $g_{\text{Ni}} = 2$ ,  $g_{\text{Dy}} = 1.33$ ), και βρίσκεται πολύ κοντά στην πειραματική τιμή των  $61 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ .

Τα διαγράμματα εκτός και εντός φάσης μαγνητικής επιδεικτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-5 K από τις μετρήσεις εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου παρουσιάζονται στο σχήμα 63.

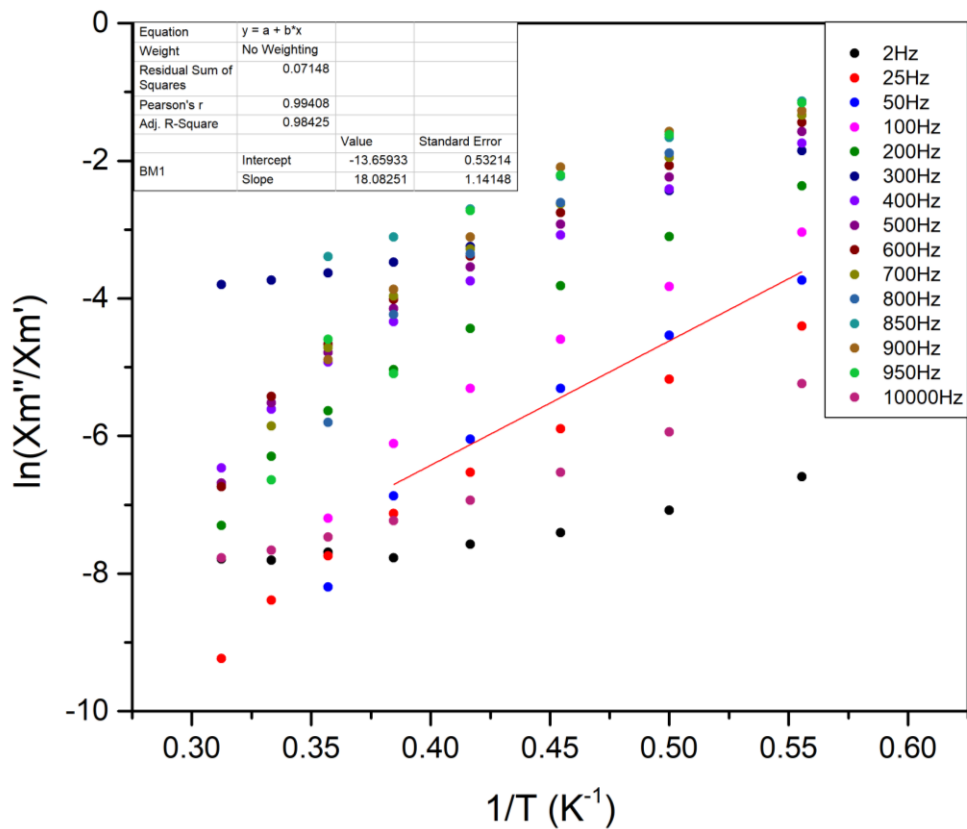




Σχήμα 63: Διάγραμμα εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-5 K (πάνω) και διάγραμμα εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για θερμοκρασίες 1.8-5 K (κάτω) για το σύμπλοκο **4**.

Από τα παραπάνω διαγράμματα γίνεται εμφανής η ύπαρξη εξαρτώμενων από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος σημάτων στην εκτός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα, υποδηλώνοντας ότι το σύμπλοκο **4** συμπεριφέρεται ως μαγνήτης μοναδικού μορίου. Το διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα φαίνεται στο Σχήμα 64.





Σχήμα 64: Διάγραμμα του φυσικού λογαρίθμου του γινομένου της εκτός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας προς την εντός φάσης μαγνητική επιδεκτικότητα για το σύμπλοκο **4**.

Προσαρμογή των δεδομένων στην γραμμική περιοχή της καμπύλης ψευδο-Arrhenius έδωσε το ύψος του ενεργειακού φράγματος  $U_{\text{eff}} = 18 \text{ K}$ .

## Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετήθηκαν τα συστήματα αντιδράσεων Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>, Co/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> και Ni/Ln/H<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>=(Z)-N',2-dihydroxy-4,6-dimethylnicotinimidamide και H<sub>2</sub>L<sup>2</sup>=3-(hydroxyamino)quinoxalin-2-ol) και πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός εννέα συμπλόκων. Τα σύμπλοκα που συντέθηκαν τα παρακάτω: [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>]·MeOH·4H<sub>2</sub>O, (Ln= Dy: **1**, Y: **2**, Gd: **3**), [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(PhCOO)<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni<sub>5</sub>Dy<sub>2</sub>(aib)<sub>9</sub>(HL<sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sub>zw</sub>)(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>2</sub>MeOH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (**5**), [Ni<sub>6</sub>Dy<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OAc)<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-OAc)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>1</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2(NaClO<sub>4</sub>)·8MeOH·4H<sub>2</sub>O (**6**), [Co<sup>II</sup><sub>2</sub>Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2MeOH (Ln= Dy: **7**, Ln= Y: **8**), και [Ni<sub>3</sub>(acac)(OAc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2</sup><sub>zw</sub>)<sub>2</sub>(HL<sup>2</sup><sub>zw</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ClO<sub>4</sub>·3MeCN·4.5H<sub>2</sub>O (**9**). Από τη μελέτη των συστημάτων αυτών παρατηρήθηκε ότι η χρήση οργανικών υποκαταστατών που κατέχουν κατάλληλες λειτουργικές ομάδες που δρουν ως βάσεις κατά Lewis και με πολλούς και ποικίλους τρόπους συναρμογής ή/και γεφύρωσης, είχε ως αποτέλεσμα την σύνθεση συμπλόκων ποικίλης πυρηνικότητας. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η χρήση επιπρόσθετων μορίων ως συνυποκαταστάτες παίζουν σημαντικό ρόλο στην σύνθεση του συμπλόκου και μεταβάλλοντας την φύση αυτών δύναται να ρυθμιστεί έως ένα βαθμό η πυρηνικότητα τους. Τέλος, μελετήθηκαν ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες τα σύμπλοκα **2**, **3**, **4**, **7** και **8** και προέκυψε ότι τα σύμπλοκα **4** και **7** λειτουργούν ως μαγνήτες μοναδικού μορίου ενώ βρέθηκαν για αυτά οι τιμές των ενεργειακών φραγμάτων στα U<sub>eff</sub> = 2.9 K και U<sub>eff</sub> = 18 K αντίστοιχα.

## Z. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <sup>1</sup> Vivian Wing-Wah Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8304.
- <sup>2</sup> B. G. Kuznetsov and P. A. Koz'min, *Zhur. sirukt. Khim.*, **1963**, 4, 55; F. A. Cotton and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 330; F. A. Cotton and W. R. Robinson, unpublished studies.
- <sup>3</sup> R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 1804–1816.
- <sup>4</sup> Για αντιπροσωπευτικά reviews πάνω στα SMMs βλέπε: G. Aromi and E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 1; R. Bircher, G. Chaboussant, C. Dobe, H. U. Güdel, S. T. Ochsenbein, A. Sieber and O. Waldman, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 209; D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268; G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, *MRS Bull.*, **2000**, 25, 66; C. J. Milios and R. E. P. Winpenny, *Struct. Bond.*, **2015**, 164, 1; L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3092; X.-Y. Wang, C. Avendañoa and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3213; L. R. Piquer and E. C. Sañudo, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8771; R. A. Layfield, *Organometallics*, 2014, **33**, 1084; L. K. Thompson and L. N. Dawe, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289**, 13; S. Demir, I.-R. Jeon, J. R. Long and T. D. Harris, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289, 149; P. Happ, C. Plenk and E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289, 238; G. A. Craig and M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 2135.
- <sup>5</sup> O.Khan, “Molecular Magnetism”, VCH, **1993**.
- <sup>6</sup> L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Materials*, **2008**, 7, 179; M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789; J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nature Nanotech*, **2007**, 2, 312.
- <sup>7</sup> Rosado Piquer, Lidia, and E. Carolina Sañudo. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8771.
- <sup>8</sup> G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, **2008**, 85, 532.
- <sup>9</sup> David C. Jiles, Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Second Edition, **1998**.
- <sup>10</sup> P. Quinet, E. Biémont, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **2004**, 87, 207.
- <sup>11</sup> Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics, 8<sup>th</sup> Edition. Wiley. P. 304.
- <sup>12</sup> Kittel, Charles. Introduction to Solid State Physics, 7<sup>th</sup> Edition. **1996**, Wiley. P.444.
- <sup>13</sup> Levy, Robert A. Principles of Solid State Physics. **1968** Academic Press.
- <sup>14</sup> Myerrs. H. P. Introductory Solid State Physics. **1997** 2<sup>nd</sup> Edition. London: Taylor & Francis.

---

<sup>15</sup> Για παραδείγματα βλέπε: R. A. Sessoli, K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2328; J. D. Rinehard, J. Long, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078; D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110; J.; Y. -N. Guo, G. -F. Xu, Y. Guo and J. Tang, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9953; P. Zhang, Y.-N. Guo and J. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728; Y.-N. Guo, G.-F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S.-Y. Lin, R. Deng, J. Tang and H.-J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8538; Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru and A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11948; B. M. Day, F.-S. Guo and R. A. Layfield, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, 1880; S. T. Liddle and J. van Slageren, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6655; A. F. R. Kilpatrick, F.-S. Guo, B. M. Day, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield and F. G. N. Cloke, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 7085; M. Feng and M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 7574.

<sup>16</sup> N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694–8695.

<sup>17</sup> J. D. Rinehart, J. Long. *Chem Sci.*, **2011**, 2, 2078.

<sup>18</sup> S. Jank, H. Reddmann and H.-D. Amberger. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 2154.

<sup>19</sup> A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, **1970**, Clarendon Press, Oxford.

<sup>20</sup> T. Kido, Y. Ikuta, Y. Sunatsuki, Y. Ogawa, N. Matsumoto, N. Re, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 398

<sup>21</sup> S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochada and J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 420

<sup>22</sup> J. Peng, Q. Zhang, X. Kong, Y. Zheng, Y. Ren, L. Long, R. Huang, L. Zheng, and Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 3314

<sup>23</sup> F. -S. Guo, B. M. Day, Y. -C. Chen, M. -L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science*, **2018**, 362, 6421, 1400

<sup>24</sup> Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny and Y. -Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 16071; D. S. Krylov, F. Liu, S. M. Avdoshenko, L. Spree, B. Weise, A. Waske, A. U. B. Wolter, B. Buechner and A. A. Popov, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 7901; Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L. Ungur, J. Liu, Q.-W. Li, L.-F. Wang, Z.-P. Ni, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen and M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2829; S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman and R. Murugavel, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5181; Y.-S. Meng, L. Xu, J. Xiong, Q. Yuan, T. Liu, B.-W. Wang and S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1; A. B. Canaj, M. K. Singh, C. Wilson, G. Rajaraman and M. Murrie,

---

*Chem. Commun.*, **2018**, 54, 8273; F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamaeki and R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11445; C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, **2017**, 548, 439.

<sup>25</sup> Cotton, Simon. Lanthanide and Actinide Chemistry. (2006) John Wiley & Sons Ltd.

<sup>26</sup> G. J. Sopasis, M. Orfanoudaki, P. Zampas, A. Philippidis, M. Siczek, T. Lis, J. R. O'Brien, and C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 1170; T. Peristeraki, M. Samios, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5175; M. Orfanoudaki, I. Tamiolakis, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5175.

<sup>27</sup> I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B*, **1985**, 41, 244; H. H. Thorpe, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1585.

<sup>28</sup> M. Llunell, D. Casanova, J. Girera, P. Alemany and S. Alvarez, SHAPE, version 2.0, Barcelona Spain **2010**.

<sup>29</sup> K. Griffiths, V. N. Dokorou, J. Spencer, A. Abdul-Sada, A. Vargas, G. E. Kostakis, *CrystEngComm*, **2016**, 18, 704; H. -H. Zou, L. -B. Sheng, F. -P. Liang, Z. -L. Chen, Y. -Q. Zhang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18544; K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 11604; K. Griffiths, C. W. D. Gallop, A. Abdul-Sada, A. Vargas, O. Navarro, G. E. Kostakis, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 6358; E. M. Pineda, N. F. Chilton, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 5930.

<sup>30</sup> S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron*, **2013**, 66, 48; B. Berkoff, K. Griffiths, A. Abdul-Saba, G. J. Tizzard, S. J. Coles, A. Escuer, G. E. Kostakis, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 12788; K.R. Vignesh, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 1654.