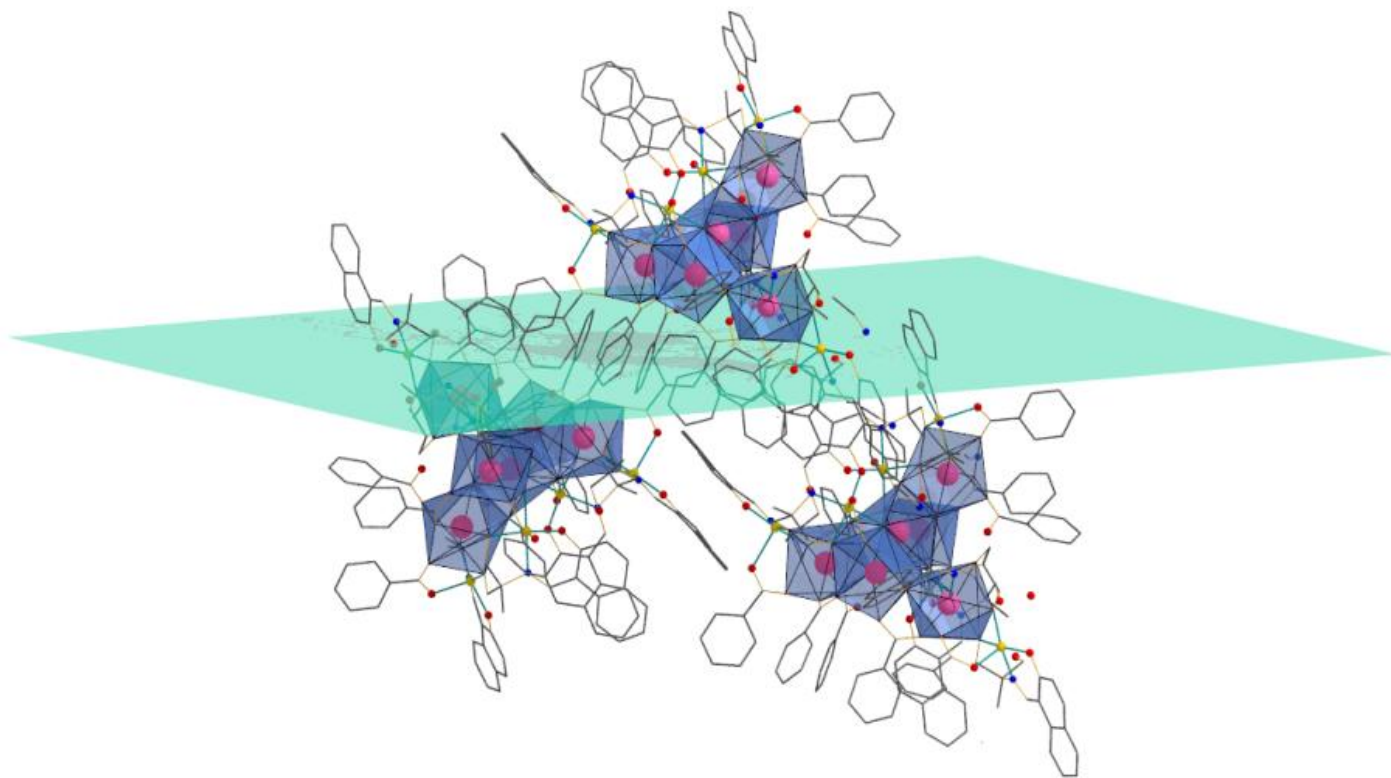




Πανεπιστήμιο Κρήτης
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη
Ετερομεταλλικών Συμπλόκων Μαγγανίου/Λανθανιδίων με
Τριολικούς Υποκαταστάτες

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



Τζιώτζη Θωμαή
Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νος Ι. Μήλιος
Ηράκλειο 2015

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME
LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY



Master Thesis

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY IN
MIXED-METAL Mn/Ln CLUSTER CHEMISTRY UPON
EMPLOYMENT OF TRIOL LIGAND**

THOMAI TZIOTZI

Master Thesis Supervisor: Constantinos I. Milios

Heraklion

2015

...Στο XAS

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μήλιος Κωνσταντίνος
Επίκουρος Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Τρικαλίτης Παντελής
Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Δημάδης Κωνσταντίνος
Καθηγητής Ανόργανης Χημείας



*“I remember discussions with Bohr which went through many hours till very late at night and ended almost in despair; and when at the end of the discussion I went alone for a walk in the neighbouring park I repeated to myself again and again the question: **Can nature possibly be so absurd as it seemed to us in these atomic experiments?**”*
— Werner Heisenberg

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2014 – 2015. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Τα λόγια και οι ευχαριστίες όμως δεν είναι αρκετά για να αποδώσουν αυτά που αξίζει να αποδοθούν σε κάποιους ανθρώπους. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου Επίκουρο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μήλιο, η τύχη και η τιμή της γνωριμίας μου μαζί του δεν μπορεί να αποδοθεί σε μία μόνο παράγραφο. Η ανεκτίμητη επιστημονική του βοήθεια, η συνεχής και υπομονετική καθοδήγησή του, τόσο στα πρώτα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, όσο και σε όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής συνέβαλλαν τα μέγιστα για το τελικό αποτέλεσμα αυτής, το οποίο δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς τη δική του συμβολή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη και τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής, καθώς επίσης και για τις επιστημονικές τους γνώσεις συμβάλλοντας έτσι στην διεκπεραίωση της εργασίας μου.

Η εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμβολή των ερευνητών που πραγματοποίησαν τόσο τη συλλογή των δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ, όσο και των μαγνητικών δεδομένων των κρυσταλλικών δομών που παρουσιάζονται. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Dr. Milosz Siczek και τον καθηγητή Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, για την πολύτιμη βοήθειά τους στο κομμάτι της κρυσταλλογραφικής επίλυσης των δομών, τον ερευνητή Ross Inglis, για τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων, και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής μου έρευνας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα άτομα που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν με το δικό τους τρόπο όλα αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα τους γονείς μου.

Τζιώτζη Θωμαή

Ηράκλειο 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
A1. Χημεία των Πλειάδων των Στοιχείων Μεταπτώσεως Σύντομη Ιστορική Αναδρομή- Η Έννοια της Μεταλλικής Πλειάδας.	9
A2. Εισαγωγή Στη Μαγνητική Συμπεριφορά.	11
A.3 Το Μαγγάνιο.	22
A4. Λανθανίδες «Σπάνιες Γαίες»	23
A4.1. Η Θέση των Λανθανιδίων στον Περιοδικό Πίνακα.	23
A4.2. Ηλεκτρονικά Χαρακτηριστικά των Λανθανιδίων.	24
A4.3. Οξειδωτικές Βαθμίδες και Αριθμοί Ένταξης.	27
A4.4. Φασματοσκοπικές και Μαγνητικές Ιδιότητες των Λανθανιδίων.	28
A4.5. Συνθετικές Στρατηγικές Συνδυασμού 3d-4f Συμπλόκων.	32
A5. Βασικές Αρχές Μοριακού Μαγνητισμού.	34
A5.1. Αλληλεπιδράσεις Διπόλου-Διπόλου(Dipolar Interactions).	35
A5.2. Ανισοτροπία Μοναδικού Ιόντος.(Single Ion Anisotropy).	36
A5.3. Ερμηνεία της συμπεριφοράς ενός Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου.	37
A5.4. Πειραματική Διαδικασία Μαγνητικών Μετρήσεων.	38
A5.5. Από το Mn ₁₂ ...Μέχρι Σήμερα.	40
A5.6. Μοριακός Μαγνητισμός 3d-4f.	55
A5.7. 3d-4f SMMs	56
B. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	64
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	65
Γ1. Αντιδραστήρια	66
Γ2.Φασματοσκοπικές και Φυσικοχημικές Τεχνικές	66

Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	67
Δ1. Συνθετική Προσέγγιση	70
Ε. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ	82
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$	
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	82
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4(\text{O})(\text{OH})_7(\text{HL})_6(\text{OAc})_6(\text{MeO})(\text{H}_2\text{O})]$	
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_4(\text{O})(\text{OH})_7(\text{HL})_6(\text{OAc})_6(\text{MeO})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{MeOH} \cdot (\text{NO}_3)_2$	87
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)]$	
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	93
ΣΤ. ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	97
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$	97
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4]$	108
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$	115
Ζ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	120
Θ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	123
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	127

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός 3d/4f ετερομεταλλικών πλειάδων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες αποτελεί σήμερα έναν από τους κύριους ερευνητικούς στόχους. Οι πλειάδες αυτές περιέχουν πολλές φορές έναν ασυνήθιστα μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον από μαγνητικής απόψεως, εμφανίζοντας ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου (Single-Molecule Magnet). Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το σύστημα αντίδρασης $Mn/Ln^{III}/H_3L$, όπου LH_3 : 2-(β-naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol), κάτω από αερόβιες συνθήκες. Από το συνθετικό αυτό σύστημα οδηγηθήκαμε στην απομόνωση, το δομικό χαρακτηρισμό (μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X σε μονοκρυστάλλους και περιθλασιμετρία ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης), καθώς και το μαγνητικό χαρακτηρισμό τριών οικογενειών: $[Mn^{III}_6Ln^{III}_2]$, $[Mn^{III}_6Ln^{III}_4]$, και $[Mn^{III}_6Ln^{III}_6]$. Η πρώτη ομάδα οκταπυρηνικών συμπλόκων εμφανίζει γενικό μοριακό τύπο: $[Mn^{III}_6Ln^{III}_2O_2(OH)_2(HL)_6(NO_3)_6(H_2O)_2] \cdot 6MeCN \cdot 0.5H_2O$, (Ln: Gd(1), Tb(2), Dy(3) Er(4), Y(5)). Η νέα δεκαμεταλλική οικογένεια ετερομεταλλικών πλειάδων εμφανίζει γενικό μοριακό τύπο: $[Mn^{III}_6Ln^{III}_4(HL)_6(OAc)_6(O)(OH)_7(MeO)(H_2O)_3] \cdot 3MeOH \cdot (NO_3)_2$, (Ln: Gd(1), Tb(2), Dy(3), Ho(4), Y(5)). Τέλος η τρίτη οικογένεια των δωδεκαπυρηνικών συμπλόκων έχει γενικό τύπο $[Mn^{III}_6Ln^{III}_6(OH)_7(O_2CPh)_{11}(L)_3(HL)_4(NO_3)(H_2O)_3] \cdot 6.5MeCN \cdot H_2O$, (Ln: Gd(1), Dy(2)). Τα σύμπλοκα αυτά αποτελούν παραδείγματα υψηλής πυρηνικότητας πλειάδων του Mn^{III} και Ln^{III} , με αισθητικά όμορφες δομές και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of 3d/4f heterometallic clusters in intermediate oxidation states is one of the main research objectives in this field of chemistry. Such clusters often contain an unusually large number of unpaired electrons in the ground state and are of great interest from a magnetic behavior point of view, especially when they display single molecule magnetism properties (SMMs). In this work, we investigated the triad reaction system $\text{Mn/Ln}^{\text{III}}/\text{H}_3\text{L}$, where LH_3 : 2-(β -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, under aerobic conditions. From the above mentioned synthetic system we were able to isolate and fully characterize three closely related families, named: $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2]$, $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4]$, and $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6]$. The first group of octametallc heteronuclear complexes displays the general molecular formula: $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Gd(1), Tb(2), Dy(3), Er(4) and Y(5)), the second decametallc family displays general formula: $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4(\text{O})(\text{OH})_7(\text{HL})_6(\text{OAc})_6(\text{MeO})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{MeOH} \cdot (\text{NO}_3)_2$ (Ln: Gd(1), Tb(2), Dy(3), Ho(4), Y(5)), while finally, the last family of dodecametallc clusters displays the general formula $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Ln: Gd(1) and Dy(2)). All complexes are high nuclearity $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ species, with aesthetically beautiful structures and interesting magnetic properties.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A1. Χημεία των Πλειάδων των Στοιχείων Μεταπτώσεως Σύντομη Ιστορική Αναδρομή–Η Έννοια της Μεταλλικής Πλειάδας.

Η έρευνα στην ανόργανη χημεία και συγκεκριμένα ο κλάδος της χημείας ένταξης (coordination chemistry), συνεχίζει μέχρι σήμερα να ελκύει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητικών ομάδων, όχι μόνο ανόργανων χημικών αλλά και πολλών θεωρητικών επιστημόνων. Αυτό αποδεικνύεται ετησίως από το πλήθος των δημοσιεύσεων, οι οποίες αναφέρονται στη σύνθεση και τις ιδιότητες απλών ή/ και πολύπλοκων πολυπυρηνικών συμπλόκων. Ειδικότερα, από τα μέσα της δεκαετίας του 1990, οι ερευνητικές ομάδες των Christou, Hendrickson και Gatteschi^[1] διαπίστωσαν, την αναγκαιότητα σύνθεσης μέσω διαφόρων χημικών μεθόδων αρκετών πολυπυρηνικών συμπλόκων (μεταλλικών πλειάδων) των μετάλλων μετάπτωσης σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, έτσι ώστε κάποια στιγμή να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για το ρόλο και τη σπουδαιότητα αυτών, στο συνεχώς αναπτυσσόμενο πεδίο του Μονομοριακού Μαγνητισμού.

Με τον όρο «μεταλλικές πλειάδες» εννοούμε μη πολυμερείς ενώσεις με περισσότερα από δύο μεταλλικά ιόντα που συνδέονται μεταξύ τους με υποκαταστάτες γέφυρες χωρίς τη μεσολάβηση δεσμών μετάλλου-μετάλλου^[2]. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία με διάφορα ονόματα όπως oligo/poly- nuclear complexes, pollymetallic compounds, aggregates, cages, και clusters. Ο απλούστερος γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι $[M_x(\mu-L)_yL_z']^n$ όπου, M=μεταλλικό ιόν, $\mu-L$ =υποκαταστάτης-γέφυρα, L'=τερματικός μονοδοντικός ή χηλικός υποκαταστάτης, x=ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός (σύμπλοκο ανιόν) ή θετικός (σύμπλοκο κατιόν) αριθμός ή μηδέν (ουδέτερο σύμπλοκο). Οι πολυπυρηνικές αυτές ενώσεις θα μπορούσαμε να πούμε ουσιαστικά αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ των απλούστερων μονομερών και διμερών συμπλόκων (x=1 και 2, αντίστοιχα) και των πολυμερών συναρμογής (x >> ∞) τα οποία αναπτύσσονται σε άπειρο βαθμό προς μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις (1D, 2D ή 3D, αντίστοιχα) μέσω δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη. Οι πλούσιες ηλεκτρονικές ιδιότητες των μεταλλοϊόντων μετάπτωσης σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες καθιστούν τις πλειάδες τους εξαιρετικά ενδιαφέρουσες από πλευράς εμφάνισης σημαντικών φυσικών ιδιοτήτων (μαγνητικών, οπτικών, καταλυτικών), αλλά και

εφαρμογών σε διάφορα ερευνητικά πεδία. Με τον όρο ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες αναφερόμαστε στις οξειδωτικές καταστάσεις II, III και IV, σε αντίθεση με τις χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες -I, 0, I που απαντώνται κυρίως στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα και τις υψηλές βαθμίδες V, VI και VII που συναντάμε, ως επί το πλείστον, σε πολυξομεταλλικά σύμπλοκα. Τα τελευταία 20 χρόνια, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός πλειάδων του Mn σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, καθώς και σε καταστάσεις μικτού-σθένους, έχει αποτελέσει ερευνητικό αντικείμενο αιχμής πολλών επιστημονικών ομάδων παγκοσμίως, εξαιτίας κυρίως των ασυνήθιστων μαγνητικών τους ιδιοτήτων, της συνεισφοράς τους στο πεδίο του Μονομοριακού Μαγνητισμού, αλλά και των εφαρμογών τους στη Βιοανόργανη Χημεία, καθώς και στην Επιστήμη των Υλικών. Επίσης, τελευταία γίνονται προσπάθειες συνδυασμού τόσο των ξεχωριστών ιδιοτήτων του Μαγγανίου, αλλά και των Λανθανιδών, λόγω της ανισοτροπίας τους, με στόχο την απομόνωση συμπλόκων τα οποία θα φέρουν ένα βέλτιστο συνδυασμό των προαναφερθέντων ιδιοτήτων. Για το σκοπό αυτό κρίθηκε αναγκαία η αναφορά μας σε ορισμένα αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τέτοιων συμπλόκων, τα οποία θα σχολιαστούν εκτενέστερα παρακάτω.

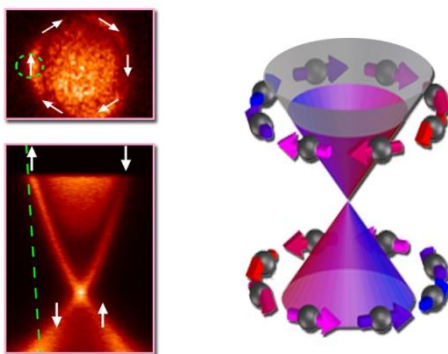
A2. Εισαγωγή Στη Μαγνητική Συμπεριφορά.

Το ηλεκτρόνιο: είναι ένα φορτισμένο κινούμενο σωματίδιο που επάγει ένα μαγνητικό πεδίο κατά την κίνηση του με δύο τρόπους στο χώρο:

- 1) Γύρω από τον άξονα του, προκύπτοντας έτσι ο κβαντικός αριθμός S .
- 2) Γύρω από την τροχιά του πυρήνα, προκύπτοντας ο κβαντικός αριθμός L .

Η σύζευξη μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων καθορίζει μια συνολική στροφορμή J (Σχήμα 1).

$$J = L + S \quad (1)$$

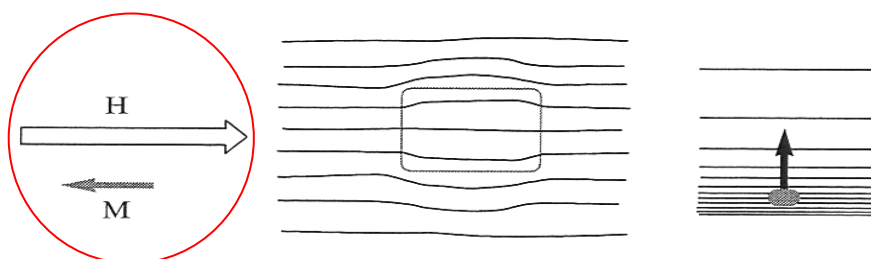


Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση της σύζευξης spin-τροχιάς παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.

Μαγνητικά υλικά

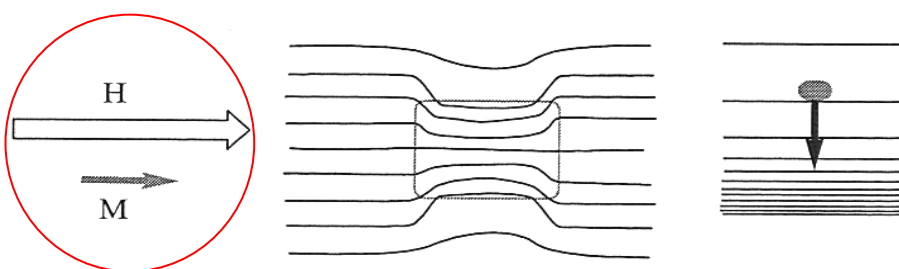
Όλα τα υλικά παρουσιάζουν κάποιο είδος μαγνητικής δραστηριότητας. Σε πολλά υλικά η μαγνητική δραστηριότητα είναι τόσο ασθενής ώστε τα υλικά αυτά να θεωρούνται μη μαγνητικά. Το μόνο μη μαγνητικό μέσο είναι το κενό. Η κατάταξη των υλικών σε κατηγορίες με βάση τη μαγνητική τους συμπεριφορά, καθώς και τα αντίστοιχα είδη μαγνητισμού καθορίζονται: α) από το αν υπάρχουν ή όχι μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές, β) από τη διάταξη των ατομικών μαγνητικών ροπών. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αν η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο γειτονικών ροπών είναι ισχυρή, έχει ως αποτέλεσμα να διατάσσονται γειτονικές ροπές παράλληλα ή αντιπαράλληλα. Ανάλογα με την μαγνητική τους συμπεριφορά τα διάφορα υλικά διακρίνονται σε διαμαγνητικά, παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, αντι-σιδηρομαγνητικά, σιδηριμαγνητικά και υπερπαραμαγνητικά.

Διαμαγνητισμός - μια ιδιότητα των συζευγμένων ηλεκτρονίων



Διαμαγνητικά είναι τα υλικά που δεν έχουν κάποια μαγνητική ροπή ανά άτομο. Ωστόσο, προκαλείται ροπή από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονιακών τροχιακών στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όλα τα υλικά έχουν διαμαγνητισμό, αλλά αν υπάρχει μια μόνιμη μαγνητική ροπή, αυτή υπερκαλύπτει τον διαμαγνητισμό. Στα διαμαγνητικά υλικά η μαγνητική δραστηριότητα είναι ασθενής. Τα υλικά αυτά έχουν σχετική μαγνητική διαπερατότητα ελαφρώς μικρότερη της μονάδας, και έτσι προκαλούν εξασθένιση του επιβαλλόμενου σε αυτά εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τα διαμαγνητικά υλικά απομαγνητίζονται πλήρως μετά την αφαίρεση του εξωτερικού πεδίου. Στα διαμαγνητικά υλικά η συνισταμένη μαγνητική ροπή του ατόμου είναι μηδέν έτσι τα υλικά αυτά δεν έχουν μόνιμες ατομικές ροπές.

Παραμαγνητισμός-μια ιδιότητα των ασύζευκτων ηλεκτρονίων



Όταν δεν υπάρχει κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι μόνιμες μαγνητικές ροπές ενός υλικού είναι τυχαία προσανατολισμένες, με αποτέλεσμα η συνολική μαγνήτιση να μηδενίζεται. Υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολιστούν και δημιουργούν μαγνήτιση. Αν η μαγνήτιση δεν εξαφανιστεί με την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου η ιδιότητα αυτή ονομάζεται υπερπαραμαγνητισμός. Για ένα ελεύθερο σωματίδιο, όπως το ηλεκτρόνιο η μόνιμη μαγνητική ροπή οφείλεται στην ύπαρξη του spin, που προσομοιάζεται με μια εσωτερική στροφορμή. Κατ' αντιστοιχία με την μετάπτωση μιας στροφορμής γύρω

από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, η μαγνητική ροπή των σωματιδίων με spin S , φορτίο e και μάζα m θα είναι ίση προς:

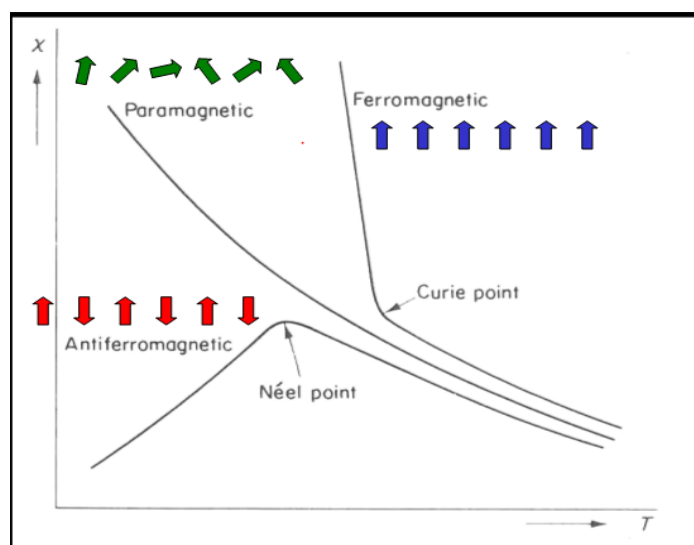
$$\mu = -g \frac{e}{2m} S \quad (2)$$

όπου g είναι ο παράγοντας Landé^[3]. Στην περίπτωση ύπαρξης τροχιακής στροφορμής L και συνολικής J (όπου $J = L+S$) ο παράγοντας g έχει την τιμή:

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3)$$

Για το spin ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου $J = S = 1/2$, οπότε $g = 2$, που συμφωνεί κατά προσέγγιση με την πειραματική τιμή g_e (2.023).

Τα παραμαγνητικά υλικά χωρίζονται σε περαιτέρω κατηγορίες ανάλογα με τη συμπεριφορά της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.

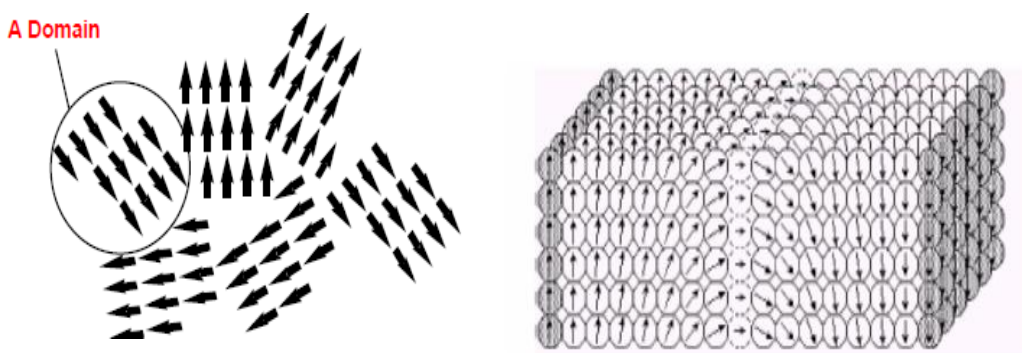


Σχήμα 2. Διαχωρισμός παραμαγνητικών υλικών ανάλογα με τη συμπεριφορά της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σιδηρομαγνητικά υλικά

Τα σιδηρομαγνητικά ή φερρομαγνητικά υλικά έχουν διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες από ότι τα διαμαγνητικά και τα παραμαγνητικά υλικά. Η παρουσία τους σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο προκαλεί την πολύ μεγάλη ενίσχυσή του. Η μαγνητική

διαπερατότητα των σιδηρομαγνητικών υλικών είναι πολύ μεγάλη. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές διατάσσονται παράλληλα, και έτσι τα υλικά αυτά μακροσκοπικά εμφανίζουν μαγνήτιση. Ένα κύριο χαρακτηριστικό των σιδηρομαγνητικών πολυμερών υλικών είναι ότι αποτελούνται από μαγνητικές περιοχές, domains (Σχήμα 3). Κάθε μαγνητική περιοχή συνήθως αποτελείται από δισεκατομμύρια ατομικά δίπολα, τα οποία έχουν κοινό προσανατολισμό. Οι διαστάσεις των περιοχών ποικίλουν από 1μm μέχρι μερικά χιλιοστά. Σε έναν μη μαγνητισμένο κρύσταλλο σιδήρου οι μαγνητικές περιοχές είναι παράλληλες προς την διεύθυνση της «εύκολης» μαγνήτισης, αλλά οι πόλοι των μισών έχουν αντίθετο προσανατολισμό από τους πόλους των υπολοίπων. Έτσι το εξωτερικό πεδίο του κρυστάλλου είναι μηδέν.



Σχήμα 3. Μαγνητικές περιοχές (domains), ενός σιδηρομαγνητικού υλικού με κοινό προσανατολισμό (αριστερά), μαγνητικές περιοχές μέσα σ' έναν κρύσταλλο (δεξιά).

Αν όμως επιβληθεί κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, οι μαγνητικές περιοχές τείνουν να προσανατολισθούν προς τη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Με την αύξηση του πεδίου όλο και περισσότερες μαγνητικές περιοχές μεταστρέφονται. Όταν όλες οι μαγνητικές περιοχές έχουν την ίδια διεύθυνση και φορά, τότε το υλικό έχει φθάσει στην κατάσταση του μαγνητικού κορεσμού. Μετά την αφαίρεση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου πολλές μαγνητικές περιοχές διατηρούν τον προσανατολισμό τους και έτσι το σιδηρομαγνητικό υλικό παραμένει μαγνητισμένο (μόνιμη μαγνήτιση). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από μια κρίσιμη τιμή, γνωστή ως θερμοκρασία Curie, οι σιδηρομαγνητικές ιδιότητες των υλικών εξαφανίζονται και τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε παραμαγνητικά. Η μαγνήτιση η οποία εμφανίζεται μόνο όταν εφαρμόζεται πεδίο, μπορεί να χαρακτηριστεί ως επαγόμενη μαγνήτιση, για να

υπάρχει διαχωρισμός από τη μόνιμη μαγνήτιση, η οποία υπάρχει και χωρίς εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου.

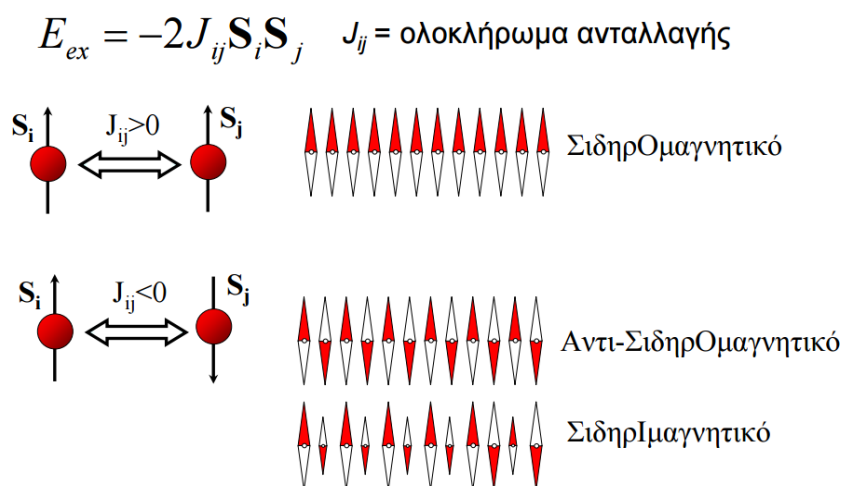
Αντι-σιδηρομαγνητικά υλικά

Στα αντι-σιδηρομαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές γειτονικών ατόμων ευθυγραμμίζονται αντιπαράλληλα και έτσι η καθαρή μαγνητική ροπή του δείγματος είναι μηδέν, ακόμη και όταν εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο.

Σιδηριμαγνητικά υλικά

Στα σιδηριμαγνητικά ή φερριμαγνητικά υλικά άνισες μαγνητικές ροπές γειτονικών ατόμων ευθυγραμμίζονται αντιπαράλληλα, συνεπώς υπάρχει καθαρή μαγνητική ροπή, η οποία όμως είναι μικρότερη από αυτή των σιδηρομαγνητικών υλικών. Έτσι τα σιδηριμαγνητικά υλικά έχουν ασθενέστερες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με τα σιδηρομαγνητικά υλικά.

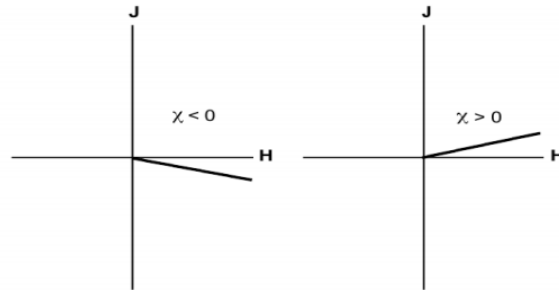
Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μπορούν να οδηγήσουν στην ύπαρξη διαφορετικών ειδών μαγνητικής τάξης, (Σχήμα 4), αλλά και αυθόρμητης μαγνήτισης σε μηδενικό πεδίο. Χωρίς αυτές όλα τα διαμαγνητικά ή παραμαγνητικά υλικά δεν θα μπορούσαν να έχουν καμία εφαρμογή. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία η θερμική ενέργεια υπερικχύει της ενέργειας ανταλλαγής και τα υλικά συμπεριφέρονται σαν παραμαγνητικά.



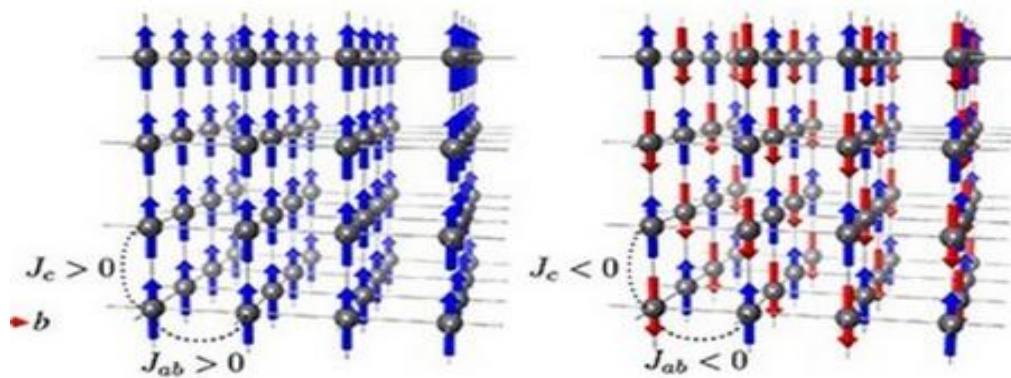
Σχήμα 4. Τα διανύσματα του πεδίου μέσα στα μαγνητικά υλικά.

Για να περιγράψουμε ποσοτικά τις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών, εισάγουμε το διανυσματικό μέγεθος της μαγνήτισης M . Μαγνήτιση είναι η ποσότητα της μαγνητικής ροπής στη μονάδα του όγκου (Σχήματα 5α και β). Η σχέση που συνδέει τα διανύσματα της μαγνητικής επαγωγής B και της έντασης του μαγνητικού πεδίου H στα μαγνητικά υλικά είναι :

$$B = \mu_0(H+M) \quad (4)$$



Σχήμα 5α. Η μαγνήτιση (J) ενός διαμαγνητικού υλικού σε γραμμική συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, H , όπου η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι αρνητική (αριστερά). Αντίστοιχα, η μαγνήτιση, J , ενός παραμαγνητικού υλικού σε γραμμική συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, H , όπου η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι θετική (δεξιά).



Σχήμα 5β. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών για ένα σιδηρομαγνητικό υλικό (αριστερά) και ένα αντισιδηρομαγνητικό υλικό (δεξιά).

Η θερμοκρασία T_c , είναι η κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία εξαφανίζεται η μαγνητική ροπή που εμφανίζει ένα σιδηρομαγνητικό σώμα. Η θερμοκρασία αυτή διαχωρίζει την άτακτη παραμαγνητική φάση για $T > T_c$ από τη σιδηρομαγνητική φάση για $T < T_c$, που χαρακτηρίζεται από μία τάξη στον προσανατολισμό των ηλεκτρονικών spin και των μαγνητικών ροπών.

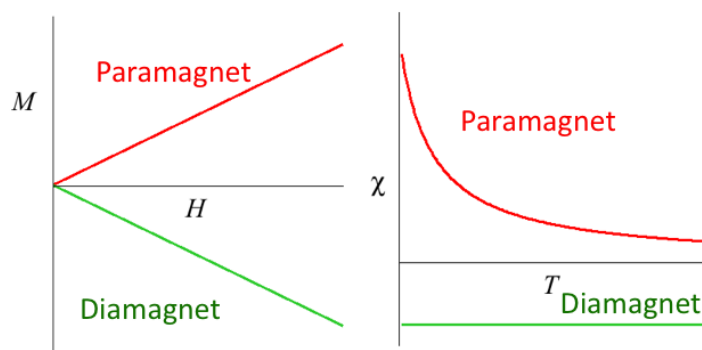
Μαγνητική επιδεκτικότητα

Μαγνητική επιδεκτικότητα χ είναι η ποσοτική μέτρηση της απόκρισης ενός υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο (εξωτερικό) μαγνητικό πεδίο. Οι διαμαγνητικές και παραμαγνητικές ενώσεις εμφανίζουν διαφορετική εξάρτηση τόσο της μαγνητισ, όσο και της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Σχήμα 6). Εάν ένα δείγμα τοποθετείται σε ένα ομοιογενές μαγνητικό πεδίο H , το δείγμα αποκτά μαγνήτιση M , όπου:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (5)$$

Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι ασθενές, τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα χ είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της μεταβολής του H , και η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6)$$



Σχήμα 6. Διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για μία παραμαγνητική και μία διαμαγνητική ένωση (αριστερά). Διάγραμμα εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα δύο είδη ενώσεων (δεξιά).

Η ένταση της μαγνήτισης είναι ο ρυθμός μεταβολής της ενέργειας του σώματος (E) στο μαγνητικό πεδίο:

$$M = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad (7)$$

Συνιστώσες της μαγνητικής επιδεκτικότητας

Η μαγνητική επιδεκτικότητα εμπεριέχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μια συνιστώσα αντιπροσωπεύει τη διαμαγνητική ευαισθησία και η άλλη συνιστώσα αντιπροσωπεύει την παραμαγνητική ευαισθησία.

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (8)$$

Ο διαμαγνητισμός είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία και την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου. Την εκτίμηση του μεγέθους της διαμαγνητικής επιδεκτικότητας μπορούμε να την υπολογίσουμε με βάση τις θεωρητικές παραμέτρους του Pascal^[4]. Η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ εκφράζεται σε $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Νόμος Curie

Οι πρώτες συστηματικές μετρήσεις της μαγνήτισης M, και συνεπώς της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε μεγάλο αριθμό ουσιών και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών έγιναν από τον Curie το 1895. Τα αποτελέσματά έδειξαν ότι η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα, χ_M , είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία για τις διαμαγνητικές ουσίες, ενώ μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα προς τη θερμοκρασία για τις παραμαγνητικές. Εφόσον η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως $\chi=M/T$, προκύπτει:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (9)$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία και C η σταθερά Curie ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), χαρακτηριστική ενός δεδομένου συστήματος.

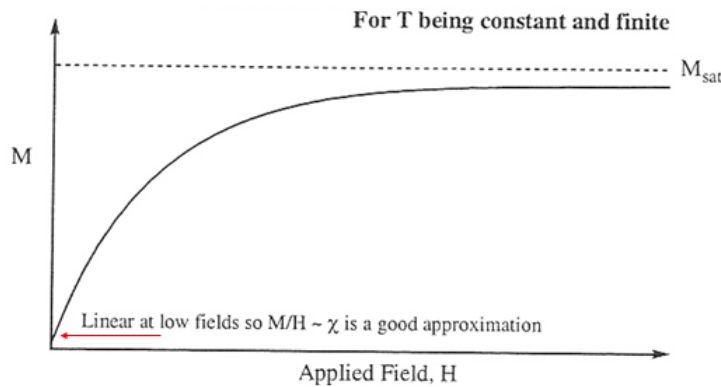
Η σχέση ποιοτικά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η τυχαία θερμική κίνηση αντιτίθεται στην τάση των ατομικών μαγνητικών ροπών να προσανατολιστούν προς

το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Μετά την ευθυγράμμιση όλων των spin, αυξάνοντας το εξωτερικό πεδίο η ολική μαγνήτιση παραμένει σταθερή, καθώς έχει επέλθει κορεσμός της μαγνήτισης. Ο νόμος δεν ισχύει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, εφόσον τα spin μπορούν να επικοινωνούν μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, η μαγνητική επιδεκτικότητα πρέπει να μετράτε σε ασθενή μαγνητικά πεδία και όχι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η σταθερά Curie μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από τη γραφική παράσταση χ^{-1} προς T, όπου η κλίση της ευθείας ισούται με C^{-1} . Η σταθερά Curie είναι μια συλλογή από άλλες σταθερές, όπου όταν η τροχιακή στροφορμή αποσβήνεται τότε ισχύει:

$$C = \chi T = \frac{N\mu\beta^2}{3k} g^2 S(S+1) \approx \frac{g^2}{8} S(S+1) \rightarrow \frac{4}{g^2} \chi T = \frac{S(S+1)}{2} \quad (10)$$

, όπου N ο αριθμός Avogadro, $(6.022140857(74) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$, μ_B η μαγνητόνη Bohr, $(e\hbar/m_e)$, k η σταθερά Boltzman, $(1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} \text{ K}^{-1})$, g = παράγοντας Lande, (χαρακτηριστικό για κάθε δείγμα, συχνά ~ 2) και S = κβαντικός αριθμός spin. Ο συγκεκριμένος νόμος ισχύει μόνο όταν το H/kT είναι πολύ μικρό, δηλαδή όταν $M = \chi H$. Σε μεγάλες τιμές H/kT (μεγάλο H χαμηλή T) η μαγνήτιση φτάνει σε μία κατάσταση κορεσμού, M_{sat} , και δίνεται από τον τύπο:

$$M_{\text{SAT}} = Ng\beta S \quad (11)$$



Σχήμα 7. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H, σε μεγάλες τιμές H/kT η μαγνήτιση φτάνει σε κατάσταση κορεσμού, M_{sat} .

Νόμος των Curie-Weiss

Ο νόμος Curie ουσιαστικά διαχωρίζει τη διαμαγνητική από την παραμαγνητική συμπεριφορά, ωστόσο παύει να ισχύει στην περίπτωση όπου τα spin των παραμαγνητικών κέντρων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτό συμβαίνει διότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο προσανατολισμός των ατομικών μαγνητικών ροπών, επηρεάζεται από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των γειτονικών spin, με αποτέλεσμα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τα spin να επικοινωνούν μεταξύ τους είτε σιδηρομαγνητικά είτε αντισιδηρομαγνητικά. Η ανάγκη εισαγωγής αυτής της μαγνητικής αλληλεπίδρασης στο νόμο Curie για τις παραμαγνητικές ενώσεις, αποτέλεσαν την εξέλιγμένη μορφή του νόμου Curie-Weiss. Ο νόμος αυτός προκύπτει από τον συνδυασμό εξισώσεων που σχετίζονται με τη μαγνήτιση (M), τη σταθερά Curie (C), καθώς και την παράμετρο Weiss (θ):

$$M = C \frac{H}{T-\theta} \quad (12) \quad C = \frac{N\mu_B^2 g^2}{4k} \quad (13) \quad \theta = \frac{zJ}{2k} \quad (14)$$

Συνεπώς, σύμφωνα με το νόμο Curie-Weiss η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως εξής:

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (15)$$

όπου θ η σταθερά Weiss, T η απόλυτη θερμοκρασία, και C η σταθερά Curie.

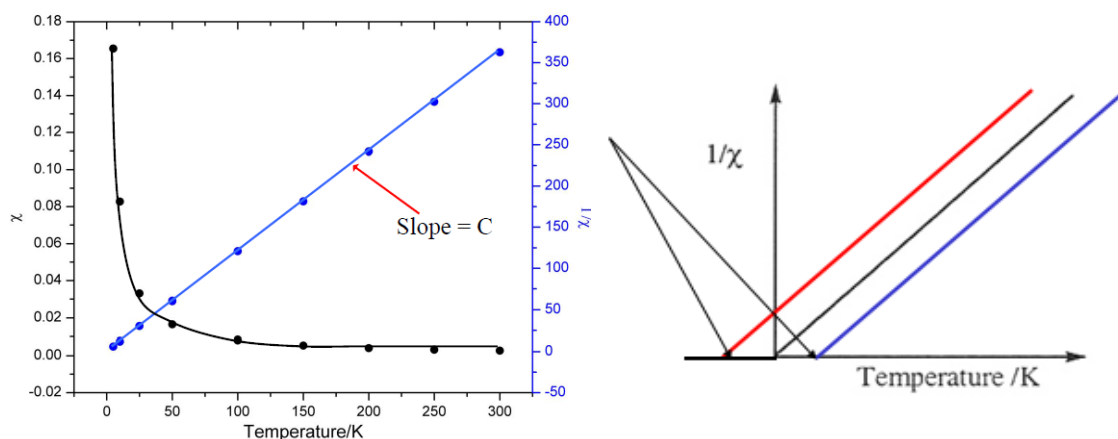
Ο νόμος Curie-Weiss αποτελεί ένα ποιοτικό κριτήριο για τον προσδιορισμό των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων που επικρατούν εντός μιας ένωσης. Συγκεκριμένα η παράμετρος θ είναι αυτή που θα καθορίσει το είδος των επικρατούντων αλληλεπιδράσεων (Σχήμα 8).

Εάν υπάρχουν περισσότερα του ενός κέντρου τότε η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή:

$$\chi T = \frac{g^2 n S(S+1)}{8} \quad (16)$$

Μέσω του διαγράμματος $1/\chi$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε ένα εύρος θερμοκρασιών 50-5 K, μπορεί να εξαχθεί ένα αξιόπιστο συμπέρασμα για το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου.

Η τομή της γραφικής παράστασης στον άξονα των τετμημένων συμπίπτει με τη σταθερά Weiss θ (μονάδες σε K). Η σταθερά θ μπορεί να πάρει είτε θετικές είτε αρνητικές τιμές. Όταν $\theta > 0$ δηλαδή η ευθεία για $y=0$ τέμνει τον άξονα x σε τιμές $x > 0$ τότε οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι σιδηρομαγνητικής φύσης, ενώ για τιμές $\theta < 0$ οι αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσης.



Σχήμα 8. Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) συναρτήσει της θερμοκρασίας (μαύρη καμπύλη), διάγραμμα $1/\chi$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (μπλέ ευθεία), (αριστερά). Διάγραμμα Curie Weiss, η τομή των ευθειών επί τον άξονα x είναι χαρακτηριστική της σταθεράς Weiss (θ), υποδηλώνοντας το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου (δεξιά).

A3. Το Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (Mn) ανακαλύφθηκε το 1774 από τον Σουηδό χημικό, Carl Wilhem Scheele. Την ίδια χρονιά ένας στενός συνεργάτης του, ο Johan Gottlieb Gahn, κατάφερε να το απομονώσει. Αρκετά χρόνια αργότερα, και πιο συγκεκριμένα το 1922, ο Mc Hargue ανακάλυψε ότι το Mn αποτελεί απαραίτητο θρεπτικό στοιχείο για την αύξηση και ανάπτυξη των φυτών (Jones, 1998). Το χημικό στοιχείο Μαγγάνιο (*Manganum*) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54,9380. Έχει θερμοκρασία τήξης 1245 C° και θερμοκρασία βρασμού 1962 C°. Το σύμβολό του είναι Mn. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Ισότοπα

Το φυσικό μαγγάνιο αποτελείται από ένα ισότοπο: Το ⁵⁵Mn. Έχουν βρεθεί 19 ραδιοϊσότοπα μαγγανίου με τα πιο σταθερά από αυτά το ⁵³Mn με διάρκεια ημιζωής 3.7 εκατομμύρια χρόνια, το ⁵⁴Mn με διάρκεια ημιζωής 312.3 μέρες και το ⁵²Mn με διάρκεια ημιζωής 5.591 μέρες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν διάρκειες ημιζωής μικρότερες από 3 ώρες και η πλειοψηφία αυτών έχει διάρκεια ημιζωής μικρότερη από ένα λεπτό.

Ενώσεις

Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου είναι οι +2, +3, +4, +6 και +7, παρόλο που μπορούν να παρατηρηθούν όλοι οι αριθμοί οξείδωσης μεταξύ του 0 και του +7. Η σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση του Mn σε υδατικά διαλύματα είναι η Mn(II). Το Mn²⁺ συνήθως «ανταγωνίζεται» το Mg²⁺ σε βιολογικά συστήματα. Οι ενώσεις του μαγγανίου με αριθμό οξείδωσης +7 απαντώνται στο οξείδιο του μαγγανίου (Mn₂O₇) και στις έντονα μωβ ενώσεις του υπερμαγγανικού ανιόντος MnO₄⁻. Η κατάσταση Mn(III) σταθεροποιείται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων (π.χ. με φωσφορικά ιόντα), ενώ η κατάσταση Mn(VI), υπό τη μορφή μαγγανικών ιόντων, MnO₄²⁻, υφίσταται μόνο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα και δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή. Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις, ως π.χ. η Mn(IV) είναι σταθερές στη μορφή στερεών ενώσεων, ως π.χ. το MnO₂.

A4. Λανθανίδες «Σπάνιες Γαίες»

A4.1. Η Θέση των Λανθανιδίων στον Περιοδικό Πίνακα.

Periodic Table of the Elements																									
GROUP 1												18													
1 H 1.0079	2 He 4.0026											13 B 10.811	14 C 12.011	15 N 14.007	16 O 15.999	17 F 18.998	18 Ne 20.180								
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948								
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948								
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80								
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906*	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29								
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.8	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209.98*	85 At 209.99*	86 Rn 222.02*								
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03*	89 Ac 227.03*	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (262)	108 Hs (269)	109 Mt (266)	110	111	112														
		Lanthanide Series										58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 146.92*	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
		Actinide series										90 Th 232.04*	91 Pa 231.04*	92 U 238.03	93 Np 237.05*	94 Pu 239.05*	95 Am 241.06*	96 Cm 244.06*	97 Bk 249.08*	98 Cf 252.08*	99 Es 252.08*	100 Fm 257.10*	101 Md 258.10*	102 No 259.10*	103 Lr 262.11*

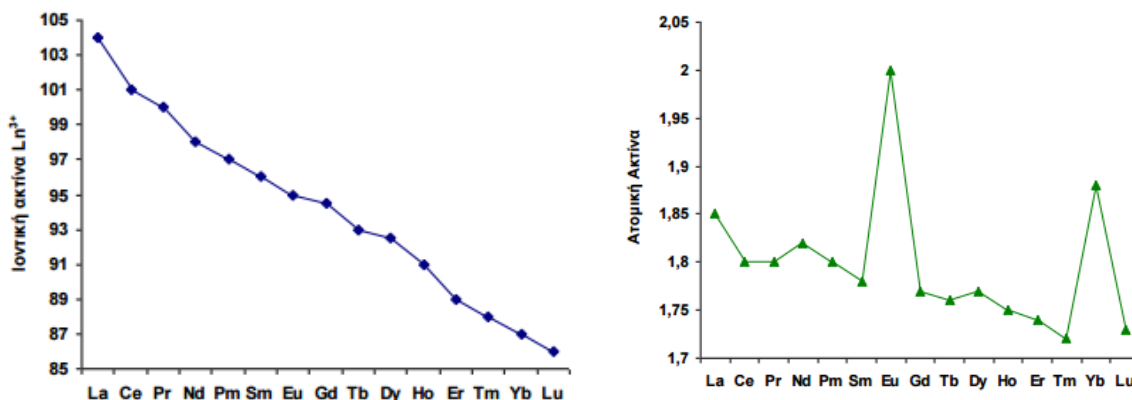
Η ιστορία των λανθανιδίων αρχίζει πριν από 215 χρόνια με την ανακάλυψη ενός μαύρου ορυκτού από τον C.A. Arrhenius. Μετά από μελέτες, ο Johann Gadolin το 1794 κατάφερε να απομονώσει τη «γαία» ύττρια (οξείδιο του υτρίου) από το ορυκτό γαδολινίτης που σήμερα γνωρίζουμε ότι έχει σύσταση $\text{Ln}_2\text{FeBe}_2\text{SiO}_{10}$, όπου $\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}, \dots$. Μερικές δεκαετίες αργότερα οι J.Berzelius και M. H. Klaproth απομόνωσαν την πρώτη ένωση του Δημητρίου (Cerium) ως ένα νέο οξείδιο που ονομάστηκε σέρια. Επειδή η ύττρια και η σέρια ανακαλύφθηκαν ως συστατικά ενός σπάνιου ορυκτού και παρουσίαζαν σημαντική ομοιότητα με άλλες ήδη γνωστές γαίες ονομάστηκαν «Σπάνιες Γαίες». Την περίοδο 1839 - 1843 ο Σουηδός χημικός C.G. Mosander έδειξε ότι η σέρια και η ύττρια, που είναι συστατικά του ορυκτού γαδολινίτης, αποτελούνται από περισσότερα οξείδια.

Από το 1843 μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για να βρεθούν μέθοδοι διαχωρισμού και προσδιορισμού των συστατικών διαφόρων ορυκτών των σπανίων γαιών. Η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας βοήθησε πάρα πολύ στη μελέτη των στοιχείων των λανθανιδίων. Με την εισαγωγή των ακτίνων-X που ανέπτυξε ο Moseley (1913) διαπιστώθηκε ότι τα λανθανίδια αποτελούν μια σειρά από 14 στοιχεία, από τα οποία δεν είχε ανακαλυφθεί μόνο το στοιχείο με ατομικό αριθμό 61. Το όνομα «σπάνια γαία» αρχικά χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει σχεδόν κάθε οξείδιο που υπάρχει στη φύση αλλά ήταν άγνωστη η σύστασή του. Γύρω στο 1920 το όνομα άρχισε να συνδέεται κυρίως με τα ίδια τα στοιχεία παρά με τα οξείδιά τους και περιορίστηκε ιδιαίτερα στα στοιχεία, για τα οποία η απομόνωσή τους παρουσίαζε

αρκετές δυσκολίες εξαιτίας της σταθερής τους οξειδωτικής κατάστασης +3. Σήμερα είναι παραδεκτό ότι στις σπάνιες γαίες συμπεριλαμβάνονται τα 14 στοιχεία από το Ce στο Lu καθώς επίσης μαζί και τα στοιχεία La, Sc και Y. Για την αποφυγή οποιασδήποτε σύγχυσης επειδή πολλά από τα στοιχεία δεν είναι τόσο σπάνια χρησιμοποιήθηκε ο όρος λανθανίδια. Ακόμη και σήμερα δεν υπάρχει συμφωνία για τη θέση του λανθανίου επειδή ορισμένοι υποστηρίζουν ότι στη σειρά ανήκουν τα στοιχεία από το La μέχρι το Lu και άλλοι από το Ce μέχρι το Lu. Γενικά όμως, για τα λανθανίδια χρησιμοποιείται ο συμβολισμός Ln και αναφέρεται στα 14 στοιχεία από το Ce έως το Lu. Τα στοιχεία μπορεί να διαχωριστούν σε δύο ομάδες, στην ομάδα του σερίου ή ελαφρές γαίες (από το La έως το Eu) και στη ομάδα του υτρίου ή βαρύτερες γαίες (από το Gd έως το Lu και το Y).

A4.2. Ηλεκτρονικά Χαρακτηριστικά των Λανθανιδίων.

Λανθανιδική συστολή ονομάζεται η σταθερή μείωση της ακτίνας των ιόντων Ln^{3+} κατά μήκος της σειράς των λανθανιδίων, συνολικά της τάξεως των 0.2 Å. Το ίδιο παρατηρείται και στη μεταλλική ακτίνα (με εξαίρεση τα Ce, Eu και Yb) και αντικατοπτρίζεται στις ιδιότητες των στοιχείων. Από το La καταλήγουμε στο Hf με βαθμιαία πλήρωση των 4f τροχιακών με ένα ηλεκτρόνιο, και συνολικά 14 ηλεκτρόνια από το Ce έως το Lu. Τα ηλεκτρόνια όμως αυτά παρέχουν μη αποτελεσματική προάσπιση εξαιτίας του διαχυτού «ακτινικά» στον χώρο σχηματικού χαρακτήρα των f τροχιακών. Τα εσωτερικά 4f τροχιακά επομένως δεν προστατεύουν επαρκώς τα τροχιακά της επόμενης κβαντικής στοιβάδας (n=5) από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το φορτίο του αλληλεπιδρώντος ατόμου (ιόντος), και να επέρχεται μια εξασθένιση των δυνάμεων Coulomb. Αποτέλεσμα της λανθανιδικής συστολής είναι το γεγονός ότι το Y έχει παραπλήσιο μέγεθος και παρόμοιες ιδιότητες με το Lu (Σχήμα 9).



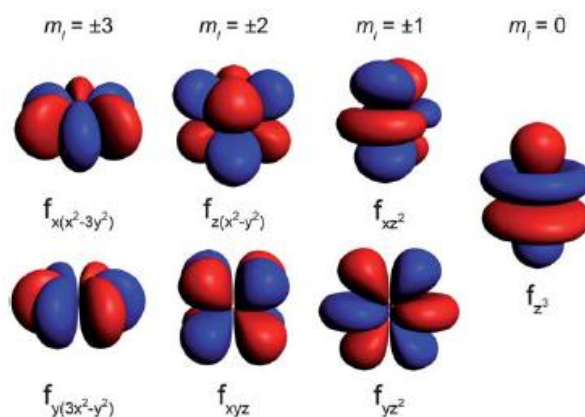
Σχήμα 9. Η μεταβολή της ιοντικής ακτίνας των Ln^{3+} κατά μήκος της σειράς, (αριστερά). Σχηματική παράσταση της μεταβολής της ατομικής ακτίνας των λανθανιδίων κατά μήκος της σειράς (δεξιά).

Στο πρώτο στοιχείο της σειράς των λανθανιδίων, η 5d υποστοιβάδα είναι χαμηλότερης ενέργειας από την 4f και έτσι η διαμόρφωση θεμελιώδους κατάστασης του La είναι $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. Όσον αφορά το Ce οι γνώμες διίστανται για το αν η διαμόρφωση είναι $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$ ή $[\text{Xe}]4f^2 6s^2$ και αυτό γιατί οι ενέργειες των 5d και 4f υποστοιβάδων είναι παραπλήσιες. Κατά την προσθήκη πρωτονίων στον πυρήνα, καθώς προχωρούμε στη σειρά των λανθανιδίων, τα 4f τροχιακά συστέλλονται και σταθεροποιούνται σε σχέση με τα 5d με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική διαμόρφωση του Pr να είναι $[\text{Xe}]4f^3 6s^2$. Με αυτόν τον τρόπο φτάνουμε ως το Eu με διαμόρφωση $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$. Εξαιτίας της σταθερότητας των ημισυμπληρωμένων 4f τροχιακών, στο Gd το επόμενο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το 5d τροχιακό και επομένως έχουμε $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$ (Πίνακας 1). Το φαινόμενο αυτό παύει να ισχύει στα επόμενα στοιχεία της σειράς, το Tb με διαμόρφωση $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$ μέχρι και το Yb, και εμφανίζεται ξανά στο τελευταίο στοιχείο εξαιτίας της σταθερότητας των συμπληρωμένων υποστοιβάδων. Επομένως η ηλεκτρονική διαμόρφωση του Lu είναι $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$.

Πίνακας 1. Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητές τους.

Στοιχείο	Z	Αριθμός ισοτόπων	Ηλεκτρονική απεικόνιση Ln	Ηλεκτρονική απεικόνιση Ln ³⁺	Ατομικό βάρος	Ιοντική ακτίνα Ln ³⁺ (Å)
Ce	58	4	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	140.12	1.15
Pr	59	1	4f ³ 6s ²	4f ²	140.907	1.13
Nd	60	7	4f ⁴ 6s ²	4f ³	144.24	1.12
Pm	61	-	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	-	1.11
Sm	62	7	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	150.36	1.10
Eu	63	2	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	151.96	1.09
Gd	64	7	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	157.25	1.08
Tb	65	1	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	158.925	1.06
Dy	66	7	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	162.50	1.05
Ho	67	1	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	164.304	1.04
Er	68	6	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	167.26	1.03
Tm	69	1	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	168.934	1.02
Yb	70	7	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	173.04	1.01
Lu	70	2	4f ¹⁴ 5d ¹ s ²	4f ¹⁴	174.96	1.00

Το αν τα 4f τροχιακά συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών στις ενώσεις των λανθανιδίων, αποτέλεσε θέμα έρευνας και διαφωνιών. Σήμερα γνωρίζουμε ότι οι περιοχές μεγάλης ηλεκτρονικής πυκνότητας των 4f τροχιακών δεν εκτείνονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια αυτά να μην μπορούν να συμμετάσχουν σε δεσμό. Το σχήμα των επτά 4f ατομικών τροχιακών φαίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση των επτά 4f τροχιακών.

Τα χαρακτηριστικά των λανθανιδίων συνοψίζονται ως εξής:

1. Παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες κατά μήκος της σειράς, με μικρές αλλαγές κατά την αύξηση του ατομικού αριθμού.
2. Εμφανίζουν όλα τα στοιχεία επικρατέστερο αριθμό οξείδωσης +3.
3. Η σφαίρα ένταξης περιλαμβάνει αριθμούς μεγαλύτερους του 6, συνήθως 8 και 9, στις περισσότερες ενώσεις τους.
4. Τα πολύεδρα ένταξης καθορίζονται από στερεοχημικούς παράγοντες και όχι από επιδράσεις κρυσταλλικού πεδίου.
5. Παρατηρείται μείωση του αριθμού ένταξης κατά μήκος της σειράς, δηλαδή με τη μείωση της ιοντικής ακτίνας.
6. Παρουσιάζουν προτίμηση για υποκαταστάτες με «σκληρά» άτομα δότες, π.χ. O, F.
7. Οι επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου είναι μικρές.
8. Οι ταινίες απορρόφησης των συμπλόκων τους είναι οξείες και εξαρτώνται ελάχιστα από τους υποκαταστάτες.
9. Οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι ουσιαστικά ανεξάρτητες του περιβάλλοντος.
10. Τα σύμπλοκά τους υφίστανται γρήγορη ανταλλαγή υποκαταστατών.

A4.3. Οξειδωτικές Βαθμίδες και Αριθμοί Ένταξης.

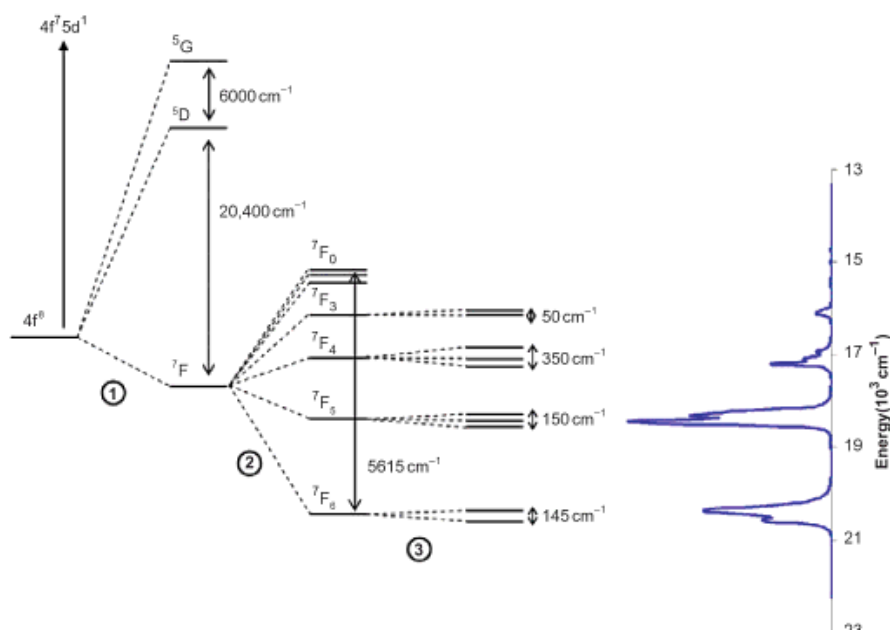
Η κύρια οξειδωτική βαθμίδα των λανθανιδίων σε υδατικό διάλυμα είναι η +3. Οι οξειδωτικές καταστάσεις +4 και +2 των Ce και Eu, αντίστοιχα, είναι σχετικά σταθερές. Ο ιοντισμός του 3ου ηλεκτρονίου για να προκύψει Ln^{+3} έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός 5d ηλεκτρονίου ορισμένες φορές, γεγονός που δείχνει ότι τα 4f τροχιακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα 5d τροχιακά. Συνεπώς για όλα τα Ln^{+3} υπάρχει μια βαθμιαία πλήρωση των f τροχιακών κατά ένα ηλεκτρόνιο καθώς μεταβαίνουμε από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος της 4f σειράς. Μια χαρακτηριστική ιδιότητά τους, να συμπεριφέρονται σαν τυπικά “σκληρά” οξέα σύμφωνα με την ταξινόμηση HSAB^[5], απορρέει από το μεγάλο φορτίο και το

μέγεθος που διαθέτουν. Για το λόγο αυτό προτιμούν να συναρμόζονται με “σκληρές” βάσεις (υποκαταστάτες με δότες άτομα N, O, F, S, και σπανιότερα P, As και Se). Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε ύστερα από μελέτες των σταθερών σχηματισμού. Εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους, τα Ln^{+3} υιοθετούν μεγάλους αριθμούς ένταξης στη σφαίρα συναρμογής τους, με τους 8 και 9 να είναι οι πιο συνήθεις. Σε περιπτώσεις ογκωδών υποκαταστατών υιοθετώνται και μικρότεροι αριθμοί ένταξης όπως 3,4 και 5.

A4.4. Φασματοσκοπικές και Μαγνητικές Ιδιότητες των Λανθανιδίων.

Υπάρχουν τρεις τύποι ηλεκτρονικών μεταπτώσεων όσον αφορά τα ιόντα των λανθανιδίων: ο πρώτος αντιστοιχεί σε μία οξεία και απότομη κορυφή που σχετίζεται με τις μεταβάσεις μεταξύ 4f-4f τροχιακών, ο δεύτερος σε μια ευρεία που εμπεριέχει τις 4f-5d μεταπτώσεις και τέλος ο τρίτος ο οποίος σχετίζεται με τις μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου (μέταλλο-προς-υποκαταστάτη, MLCT ή υποκαταστάτη προς μέταλλο, LMCT). Από τις τρεις παραπάνω δεν είναι όλες οι μεταπτώσεις επιτρεπτές. Συγκεκριμένα ο κανόνας Laporte για μία μετάβαση αναφέρει ότι για να είναι επιτρεπτή θα πρέπει να διατηρείται η συνολική στροφορμή. Ως συνέπεια αυτού οι f-f μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες, παρ’όλα αυτά ένα ιόν λανθανιδίου όταν βρίσκεται κάτω από την επίδραση του πεδίου κάποιου υποκαταστάτη, μη κεντροσυμμετρικές αλληλεπιδράσεις επιτρέπουν την ανάμειξη ηλεκτρονιακών καταστάσεων, καθιστώντας τις απαγορευμένες μεταβάσεις σε επιτρεπτές, τέτοιες μεταβάσεις καλούνται επαγόμενες ηλεκτρικές μεταβάσεις διπόλου. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων είναι η εμφάνιση χαρακτηριστικών κορυφών στα ηλεκτρονικά φάσματα. Η αποτελεσματική προστασία των f τροχιακών των ιόντων των Ln, έχει ως αποτέλεσμα οι επιδράσεις του πεδίου των υποκαταστατών να προκαλούν ελάχιστη διατάραξη στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων αυτών των f τροχιακών. Έτσι όταν συμβαίνουν ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (f-f) από μια κατάσταση J μιας f^n απεικόνισης σε μια άλλη κατάσταση J της ίδιας απεικόνισης, οι ταινίες απορρόφησης που βρίσκονται στο ορατό και στο εγγύς υπεριώδες φάσμα των Ln^{3+} είναι ιδιαίτερα οξείες. Οι ταινίες αυτές μοιάζουν με εκείνες των ελεύθερων ατόμων και διαφέρουν από τις ευρείες ταινίες των d-d μεταπτώσεων. Οι εντάσεις αυτών των ταινιών είναι μικρές εφόσον η εξωτερική οκτάδα $5s^2 5p^6$ προστατεύει σημαντικά τα 4f ηλεκτρόνια από τις αλληλεπιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου.

Τα χρώματα των Ln^{3+} οφείλονται στις f-f μεταπτώσεις και είναι ανεξάρτητα από το περιβάλλον των ιόντων (Πίνακας 2). Τα ιόντα Eu^{3+} και Yb^{3+} δίνουν πολύ ασθενείς απορροφήσεις στην ορατή περιοχή του ηλεκτρονικού φάσματος και για αυτό είναι σχεδόν άχρωμα. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό φαινόμενο που εμφανίζουν τα φάσματα των συμπλόκων των λανθανιδών είναι η σχάση των χαρακτηριστικών κορυφών σε πολλαπλές μικρές αλλά διακριτές κορυφές που οφείλουν την ύπαρξή τους στο ιδιαίτερα ενδιαφέρον φαινόμενο των υποεπιπέδων “Stark”. Ως γνωστόν, κάθε λανθανίδιο διαθέτει ένα φασματοσκοπικό όρο θεμελειώδους κατάστασης ($^{2S+1}L_J$), όπου L είναι το διανυσματικό άθροισμα των στροφορμών λόγω κίνησης του e- γύρω από τον πυρήνα, 2S+1 είναι η πολλαπλότητα του spin και J είναι η σύζευξη spin-τροχιάς, ο οποίος υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου σχάζεται σε 2J+1 μικροκαταστάσεις, η περεταίρω σχάση των οποίων λόγω της επίδρασης του πεδίου των υποκαταστατών οδηγεί στα ενεργειακά επίπεδα “Stark”, τα οποία και επιβεβαιώνονται μέσω φασματοσκοπικών μεθόδων (Σχήμα 11).



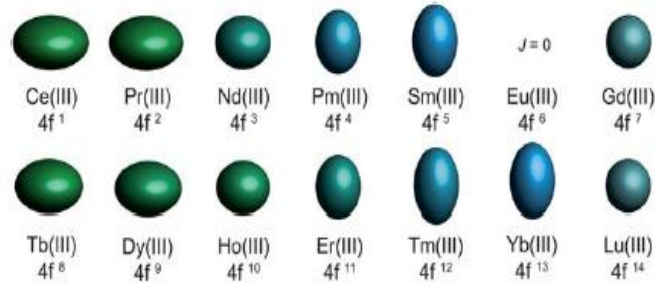
Σχήμα 11. Η σχάση των ενεργειακών επιπέδων των ιόντων των λανθανιδών λόγω της σύζευξης spin-τροχιάς και λόγω της επίδρασης του πεδίου των υποκαταστατών.

Πίνακας 2. Ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και χρώματα των ιόντων των τρισθενών λανθανιδίων.

Ιόν	Ασύζευκτα ηλεκτρόνια	Θεμελιώδης κατάσταση	Χρώμα
La ³⁺	0(4f ⁰)	¹ S ₀	Άχρωμο
Ce ³⁺	1(4f ¹)	² F _{5/2}	Άχρωμο
Pr ³⁺	2(4f ²)	³ H ₄	Πράσινο
Nd ³⁺	3(4f ³)	⁴ I _{9/2}	Βιολετί
Pm ³⁺	4(4f ⁴)	⁵ I ₄	Ρόζ
Sm ³⁺	5(4f ⁵)	⁶ H _{5/2}	Κίτρινο
Eu ³⁺	6(4f ⁶)	⁷ F ₀	Ανοιχτό ρόζ
Gd ³⁺	7(4f ⁷)	⁸ S _{7/2}	Άχρωμο
Tb ³⁺	6(4f ⁸)	⁷ F ₆	Ανοιχτό ρόζ
Dy ³⁺	5(4f ⁹)	⁶ H _{15/2}	Κίτρινο
Ho ³⁺	4(4f ¹⁰)	⁵ I ₈	Κίτρινο
Er ³⁺	3(4f ¹¹)	⁴ I _{15/2}	Ροζ
Tm ³⁺	2(4f ¹²)	³ H ₆	Ανοιχτό πράσινο
Yb ³⁺	1(4f ¹³)	² F _{7/2}	Άχρωμο
Lu ³⁺	0(4f ¹⁴)	¹ S ₀	Άχρωμο

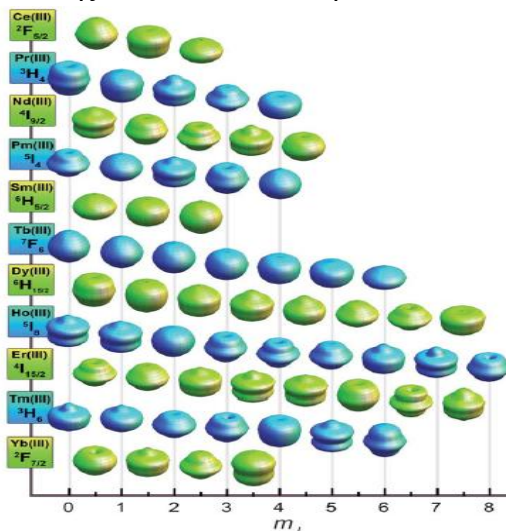
Τα λανθανίδια παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις μαγνητικές ιδιότητες από τα στοιχεία μετάπτωσης του d τομέα. Στα d στοιχεία η συνεισφορά της τροχιακής γωνιακής στροφορμής στη μαγνητική ροπή των ιόντων τους συνήθως εκμηδενίζεται από την αλληλεπίδραση με το πεδίο των ανιόντων και των διπόλων που περιβάλλουν το μεταλλοϊόν. Έτσι, για τα ιόντα μετάπτωσης 3d η μαγνητική ροπή λόγω spin είναι συνήθως αυτή που καθορίζει τον παραμαγνητισμό τους. Αντιθέτως, στα λανθανίδια η κατάσταση είναι πολύ πιο περίπλοκη. Τα 4f τροχιακά είναι τόσο βαθιά «θαμμένα» μέσα στο ιόν που θεωρούνται “εσωτερικά” τροχιακά. Έτσι προστατεύονται αποτελεσματικά από τις εξωτερικές αλληλεπιδράσεις από την οκτάδα 5s² 5p⁶. Για το λόγο αυτό οι ενεργειακές καταστάσεις των 4fⁿ απεικονίσεων επηρεάζονται ελάχιστα από το περιβάλλον των Ln³⁺ και πρακτικά παραμένουν αμετάβλητες για δεδομένο ιόν σχεδόν σε όλες τις ενώσεις τους. Χαρακτηριστική ιδιότητα των Ln³⁺ είναι ο παραμαγνητισμός τους, αφού μόνο το La³⁺ (f⁰) και το Lu³⁺ (f¹⁴) είναι διαμαγνητικά. Οι ενεργειακές καταστάσεις των 4fⁿ απεικονίσεων δίνονται με καλή προσέγγιση από τη σύζευξη Russel-Saunders. Επιπρόσθετα οι σταθερές σύζευξης spin-τροχιάς είναι αρκετά μεγάλες (της τάξης των 1000 cm⁻¹). Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι ότι με ελάχιστες εξαιρέσεις, τα ιόντα των λανθανιδίων έχουν θεμελιώδεις καταστάσεις με καλά καθορισμένη τιμή της ολικής γωνιακής στροφορμής, J=L+S, με την επόμενη χαμηλότερη κατάσταση J να έχει ενέργεια πολύ μεγαλύτερη από αυτή, και άρα μη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια. Θα πρέπει να τονισθεί ότι η μαγνητική συμπεριφορά που εξαρτάται από τις τιμές του J (Σχήμα 12), είναι ποιοτικά διαφορετική από αυτήν

που εξαρτάται μόνο από τις τιμές του S, δηλαδή από τη μαγνητική συμπεριφορά μόνο λόγω του spin, που καθορίζει τις μαγνητικές ιδιότητες στα περισσότερα στοιχεία του d τομέα. Μόνο για τις περιπτώσεις των f^0 , f^7 και f^{14} απεικονίσεων, όπου δεν υπάρχει τροχιακή γωνιακή στροφορμή, και συνεπώς $J=S$, το spin καθορίζει τη μαγνητική συμπεριφορά των αντίστοιχων Ln. Συνεπώς, καθοριστικός παράγοντας στο σχήμα των f τροχιακών είναι η επίδραση λόγω spin-τροχιάς, η οποία εν τέλει θα καθορίσει και το “προφίλ” της ανισοτροπίας για κάθε στοιχείο.



Σχήμα 12. Η κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στο “κέλυφος” των 4f τροχιακών, βάση της υπολογιζόμενης συνολικής στροφορμής J.

Μετά την συναρμογή κάποιου υποκαταστάτη τα λανθανίδια μεταβάλλουν το σχήμα των f τροχιακών τους, με σκοπό να μειώσουν τις ηλεκτρονιακές απώσεις και να χαμηλώσουν την ενέργεια του συστήματός τους, (Σχήμα 13). Το αποτέλεσμα αυτό απορρέει από την αλληλεπίδραση μεταξύ των 4f ηλεκτρονίων και της εκάστοτε θεμελιώδους μικροκατάστασης m_J που θα υιοθετήσει κάθε Ln.

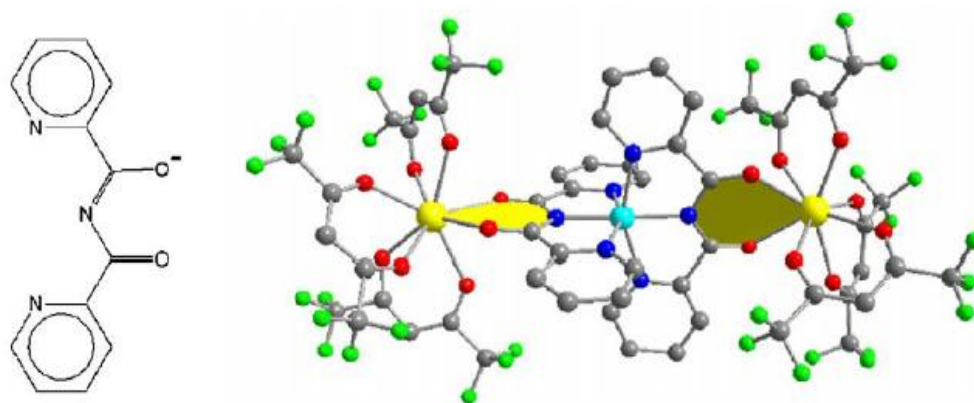


Σχήμα 13. Το “προφίλ” της επαγόμενης ανισοτροπίας για κάθε λανθανίδιο, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των 4f ηλεκτρονίων και των m_J καταστάσεων, οι οποίες συνθέτουν την χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση $J^{[6]}$.

A4.5. Συνθετικές Στρατηγικές Συνδυασμού 3d-4f Συμπλόκων.

Οι κύριες συνθετικές προσεγγίσεις για τη σύνθεση ετερομεταλλικών 3d-4f ετερομεταλλικών ενώσεων είναι δύο:

Η πρώτη είναι η σύνθεση υποκαταστατών οι οποίοι δημιουργούν “τσέπες” ένταξης (coordination pockets), ικανές να συμπλοκοποιούν και να συνδέουν διαφορετικού τύπου μεταλλικά κέντρα. Σε αυτήν την προσέγγιση υποκαταστάτες οι οποίοι χωρίζονται σε τμήματα (compartmentalized ligands) συντίθενται με σκοπό τον εγκλωβισμό και τη σύνδεση διαφορετικών μεταλλικών κέντρων. Έτσι, για παράδειγμα, ένας υποκαταστάτης μπορεί να σχεδιασθεί για να παρέχει ένα περιβάλλον ένταξης το οποίο ευνοείται από ένα 3d μέταλλο όπως Mn^{II} ή Cu^{II} (σχετικά πλούσια σε N) καθώς και μια θέση (σχετικά πλούσια σε O) περισσότερο ευνοούμενη για ένα «σκληρό» μεταλλοϊόν, όπως Fe^{III} ή οποιοδήποτε Ln^{III} . Η επιλογή του υποκαταστάτη καθορίζει εάν το αποτέλεσμα της σύνθεσης μπορεί εύκολα να προβλεφθεί, όπως στην περίπτωση της ένταξης της ανιονικής μορφής του υποκαταστάτη της bis(2-pyridylcarbonyl)amine, pbca-, στο τριμερές $[Dy(hfac)_3]_2M^{II}(pbca)_2$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 14. Με τις δυο «τσέπες» να περιέχουν διαφορετικού τύπου σκληρό-μαλακό χαρακτήρα, ο υποκαταστάτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη απομόνωση ετερομεταλλικών ενώσεων.



Σχήμα 14. Η δομή του υποκαταστάτη (2-pyridylcarbonyl)amine, (pbca⁻) (αριστερά), και η δομή του τριπυρηνικού συμπλόκου $[Dy(hfac)_3]_2M^{II}(pbca)_2$ ^[7], (δεξιά).

Στη δεύτερη προσέγγιση, που ονομάζεται “επιβοηθούμενη αυτοσυναρμολόγηση” (assisted self assembly approach), τα ιόντα λανθανιδίων συνδυάζονται με 3d μεταβατικά μεταλλικά ιόντα τα οποία προέρχονται από πολυπυρηνικά είδη, παρουσία κατάλληλων συν-υποκαταστατών.

Πιο πρόσφατα, η “επιλεκτική αντικατάσταση μεταλλοϊόντων” (site-targeted strategy) προτάθηκε και αναπτύχθηκε. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη μελέτη 3d-4f μορίων, όπου τα 3d-4f μεταλλικά κέντρα μπορούν να αντικατασταθούν από διαφορετικά αντίστοιχα μεταλλοϊόντα με σκοπό να εκτιμήσουμε την επίδρασή τους στις μαγνητικές ιδιότητες του συστήματος που προκύπτει. Η επιλεκτική αντικατάσταση των συστατικών των 3d-4f πλειάδων έχει αναγνωρισθεί ως ένας υποσχόμενος τρόπος, για τη μελέτη του κατά πόσο οι διαφορετικές ηλεκτρονιακές δομές και ιδιότητες των 3d και 4f ιόντων μπορούν να συνεισφέρουν στη μαγνητική συμπεριφορά, καθώς ενώσεις που περιέχουν ιόντα λανθανιδίων συχνά παρουσιάζουν ισοδομικότητα για ολόκληρη την οικογένεια των 4f ιόντων.

A5. Βασικές Αρχές Μοριακού Μαγνητισμού.

Πριν προχωρήσουμε στη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των πολυπυρηνικών ετερομεταλλικών συμπλόκων του Mn θα εισάγουμε ορισμένες βασικές αρχές και ορισμούς του μοριακού μαγνητισμού ώστε να γίνει κατανοητή η περαιτέρω ανάλυση μαγνητικών δεδομένων και εννοιών.

Ως μοριακός μαγνητισμός^[8] ορίζεται το πεδίο της επιστήμης που ασχολείται με τη μελέτη και κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων μεμονωμένων μορίων (isolated molecules) αλλά και εκτεταμένων περιοχών μορίων (assemblies of molecules). Τα μόρια αυτά συνήθως περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται μαγνητικά κέντρα ή φορείς spin (spin carriers). Εκτεταμένες περιοχές μορίων απαντώνται σε μοριακούς κρυστάλλους στους οποίους οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι πολύ ασθενείς, καθώς και σε πολυμερή συστήματα ένταξης τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες.

Μια από τις θεμελιώδεις έννοιες του μοριακού μαγνητισμού είναι η μαγνητική ανισοτροπία ή μαγνητοανισοτροπία (magnetoanisotropy), η οποία ορίζεται ως η μη ομοιόμορφη κατανομή των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός υλικού/μορίου^[9] στο τρισδιάστατο σύστημα του χώρου και οφείλει την προέλευσή της στη μη ομοιόμορφη κατανομή των ασύζευκτων ηλεκτρονίων στις τρεις διαστάσεις του υλικού/μορίου. Σε αυτό το φαινόμενο οφείλεται και η διάσπαση της θεμελιώδους κατάστασης spin ενός συμπλόκου σε διπλό φρέαρ δυναμικού, διαχωρίζοντας τις μικροκαταστάσεις m_{+s} , m_{-s} . Οι κυριότεροι λόγοι εμφάνισης μαγνητικής ανισοτροπίας σε ένα σύστημα είναι:

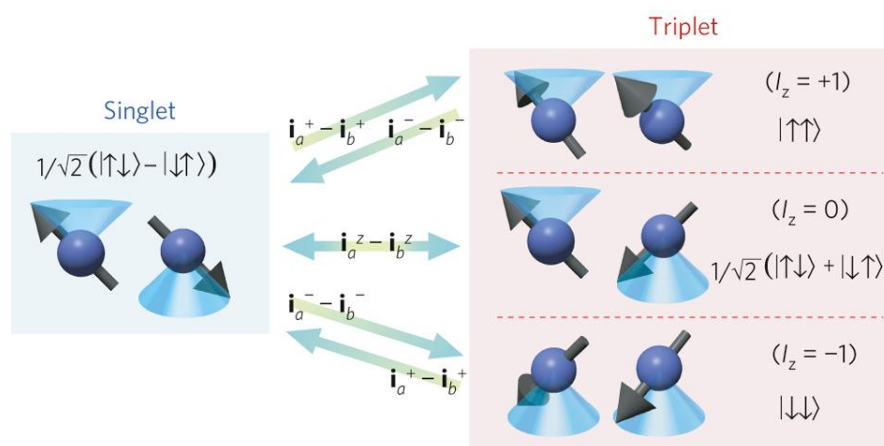
1. Οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου (Dipolar Interactions)
2. Η ανισοτροπία μοναδικού ιόντος (Single-Ion Anisotropy)

Η μαγνητική ανισοτροπία εξαρτάται άμεσα από τη μοριακή γεωμετρία του υλικού/μορίου και συνεισφέρει στο φαινόμενο διάσπασης μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS).

A5.1. Αλληλεπιδράσεις Διπόλου-Διπόλου(Dipolar Interactions).

Ως γνωστόν κάθε ηλεκτρόνιο έχει στροφορμή s που οφείλεται στην περιστροφή του γύρω από άξονα διερχόμενο από το κέντρο του. Η στροφορμή αυτή που ονομάζεται $spin$, παρουσία μαγνητικού πεδίου προσανατολίζεται, έτσι ώστε η συνιστώσα m_s κατά τη διεύθυνση του πεδίου να παίρνει μόνο τις τιμές $+1/2$ ή $-1/2$ (σε μονάδες $h/2\pi$). Η συνιστώσα m_s (ή απλώς s) καλείται κβαντικός αριθμός του $spin$.

Αν υποθέσουμε ότι έχουμε 2 ηλεκτρόνια σε δύο τροχιακά διαφορετικής ενεργειακής στάθμη, τότε υπάρχουν 4 τρόποι αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Αν και τα δύο ηλεκτρόνια κατανεμηθούν στο χαμηλότερο ενεργειακά τροχιακό, η κατάσταση αυτή έχει πολλαπλότητα 1 ($S=0$ SINGLET). Οι υπόλοιποι τρεις συνδυασμοί σχηματίζουν μία τριπλέτα (triplet) με συνολικό $m_s = -1, 0, 1$ για τα δύο ηλεκτρόνια (Σχήμα 15).



Σχήμα 15. Ο σχηματισμός των ηλεκτρονιακών μικροκαταστάσεων singlet και triplet για $2e^-$, και η επίδραση κατά τον άξονα z στην αρχική triplet.

Θεωρητικά όλες οι μικροκαταστάσεις της τριπλέτας είναι εκφυλισμένες ενεργειακά. Αυτό θα ίσχυε στην περίπτωση που τα δύο ηλεκτρόνια ήταν κατανεμημένα σε χώρο σφαιρικής γεωμετρίας, διότι δεν θα υπήρχε διαθέσιμος χώρος στον οποίον τα ηλεκτρόνια θα μπορούσαν να κινηθούν ώστε να μειώσουν τις μεταξύ τους απωστικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου. Αν εισαχθεί μια συμπίεση κατά τον άξονα z τα e^- αισθάνονται μεγαλύτερες απωστικές αλληλεπιδράσεις όταν βρίσκονται στο επίπεδο XZ ή YZ από ότι στο επίπεδο XY . Συνεπώς αίρεται ο ενεργειακός εκφυλισμός των μικροκαταστάσεων και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των T_z και T_x, T_y μικροκαταστάσεων^[10] ονομάζεται διάσπαση μηδενικού πεδίου D (Zero Field Splitting, ZFS) και λαμβάνει μονάδες ενέργειας cm^{-1} . Αν εν συνεχεία, εισαχθεί και

μία επιμήκυνση κατά μήκος του άξονα x , τότε αίρεται ο ενεργειακός εκφυλισμός των T_x , T_y και η μεταξύ τους ενεργειακή διαφορά ορίζεται ως $2E$. Κατά σύμβαση το D θεωρείται θετικός αριθμός όταν υπάρχει συμπίεση κατά μήκος ενός άξονα, ενώ αντίστοιχα, αρνητικός όταν υπάρχει επιμήκυνση κατά μήκος ενός άξονα. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως πολύ ασθενείς στην περίπτωση συστημάτων που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης και θεωρούνται αμελητέες.

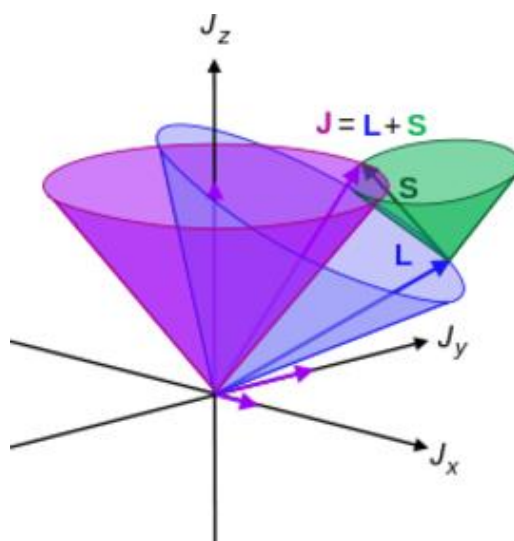
A5.2. Ανισοτροπία Μοναδικού Ιόντος.(Single Ion Anisotropy)

Σε συστήματα που περιέχουν μεταλλοϊόντα μετάπτωσης, η μαγνητική ανισοτροπία οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στην ανισοτροπία μοναδικού ιόντος (single ion anisotropy), η οποία έχει τις ρίζες της στην σύζευξη spin-τροχιάς (Spin Orbit Coupling, J)^[11]. Ως σύζευξη spin-τροχιάς ορίζεται, κατά IUPAC, η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονιακού spin λόγω στροφορμής, S , με τη μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου λόγω της περιστροφής του, L , στο τροχιακό που βρίσκεται, (Σχήμα 16). Οι τιμές που λαμβάνει το J για ένα συγκεκριμένο μεταλλοϊόν δίνονται από την εξίσωση:

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots (L - S)$$

$$L = \text{Το άθροισμα των επιμέρους τιμών } l,$$

$$S = \text{Το άθροισμα των επιμέρους τιμών } s$$



Σχήμα 16. Η αλληλεπίδραση της μαγνητικής ροπής του ηλεκτρονιακού spin λόγω στροφορμής S , με τη μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου λόγω της περιστροφής του, L .

Κατόπιν τούτου, για ένα μεταλλοϊόν με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση np^2 με ηλεκτρονιακές μικροκαταστάσεις 1S , 1D , 3P , εφαρμόζοντας την παραπάνω εξίσωση οι τιμές που λαμβάνει το J είναι 0, 2 και 2,1,0 αντίστοιχα. Εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου θα διαχωρίσει τις εκφυλισμένες ενεργειακά μικροκαταστάσεις J , συνεισφέροντας στην παράμετρο D (ZFS) και συνεπώς στη μαγνητική συμπεριφορά του συστήματος. Ως συμπέρασμα όλων των παραπάνω μπορούμε να θεωρήσουμε ότι τόσο η κίνηση του ασύζευκτου e^- στην τροχιά του, όσο και η κίνηση του γύρω από άξονα διερχόμενο από το κέντρο του, θα συνεισφέρουν στις μαγνητικές ιδιότητες ενός συμπλόκου με τρόπο προσθετικό. Η μαγνητική ανισοτροπία ενός συμπλόκου εξαρτάται από τη μοριακή του γεωμετρία και τη μαγνητική ανισοτροπία των μεταλλοϊόντων του, η οποία εξαρτάται άμεσα και από τη δομική ανισοτροπία αυτών.

A5.3. Ερμηνεία της Συμπεριφοράς ενός Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου.

Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) είναι μεμονωμένα μόρια, τα οποία δρουν ως αυτόνομες μαγνητικές μονάδες νανοκλίμακας, αποτελώντας μοριακή προσέγγιση στο πεδίο του Νανομαγνητισμού. Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου έχουν την ικανότητα να διατηρούν τον προσανατολισμό της μαγνήτισής τους απουσία μαγνητικού πεδίου κάτω από μία κρίσιμη θερμοκρασία (T_B), παρουσιάζοντας χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης της Μαγνήτισης έναντι της Σάρωσης του Μαγνητικού Πεδίου.

Το γεγονός ότι η μαγνήτιση παραμένει στους Μονομοριακούς Μαγνήτες για κάποιο χρονικό διάστημα απουσία μαγνητικού πεδίου σημαίνει ότι οι μαγνητικές ροπές δεν είναι ελεύθερες να αναστρέφονται γρήγορα. Οι μαγνητικές ροπές παρεμποδίζονται ως προς την αντιστροφή τους επειδή πρέπει να ξεπεραστεί ένα ενεργειακό φράγμα. Η υπερπήδηση αυτή υποβοηθείται μέσω ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον. Αν η θερμική ενέργεια kT του συστήματος είναι συγκρίσιμη με το ενεργειακό φράγμα, τότε η υπερπήδηση είναι γρήγορη. Αλλιώς, το σύστημα «παγιδεύεται» στην κατάσταση με τη μεγαλύτερη μαγνήτιση για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η περιγραφή αυτή είναι ανάλογη της εξάρτησης της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία, και εκφράζεται από το νόμο του Arrhenius:

$$(1/\tau) = (1/\tau_0)e^{-E/kT} \quad (17)$$

όπου τ : ο χρόνος που απαιτείται για την αντιστροφή (χρόνος αποκατάστασης), E : η ενέργεια ενεργοποίησης ή το ενεργειακό φράγμα, και τ_0 : ένας προεκθετικός παράγοντας. Στους SMMs το ενεργειακό φράγμα E είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες ο χρόνος αποκατάστασης να είναι μεγάλος.

A5.4. Πειραματική Διαδικασία Μαγνητικών Μετρήσεων.

Στη μελέτη και εξακρίβωση των ιδιοτήτων των Μονομορικών Μαγνητών υπεισέρχονται μια σειρά από τεχνικές, που αποσκοπούν στην καταγραφή και την πληρέστερη ερμηνεία των ασυνήθιστων μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Με “οδηγό” αυτές κυρίως τις τεχνικές προσπαθήσαμε να εξασφαλίσουμε τον καλύτερο δυνατό μαγνητικό χαρακτηρισμό των μεταλλικών πλειάδων που αναφέρονται στην παρούσα Εργασία.

A) Αρχικά πραγματοποιείται η μέτρηση της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο (συνήθως 0.1 T). Από τα δεδομένα που λαμβάνουμε μπορούμε να συμπεράνουμε αν το σύμπλοκο διέπεται από σιδηρομαγνητικές ή αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και να εκτιμήσουμε το spin της θεμελιώδους κατάστασης. Ιδανικά, μπορούμε να υπολογίσουμε προσεγγιστικά τις επιμέρους παραμέτρους ανταλλαγής επιλύοντας τη Χαμιλτονιανή εξίσωση που εκφράζει το εκάστοτε σύστημα με τη μέθοδο της διαγωνοποίησης πίνακα που αποτελείται από τις ιδιοτιμές των ιδιοσυναρτήσεων όλων των πιθανών επιτρεπτών καταστάσεων του spin, η πολλαπλότητα των οποίων είναι $(2S+1)^n$, χρησιμοποιώντας το λογισμικό MAGPACK^[12] ή για ολιγοπυρηνικά σύμπλοκα τη μέθοδο Kambe^[13]:

$$H = -2\sum J_n(S_i S_j) \quad (18)$$

όπου n είναι ο αριθμός των επιμέρους μαγνητικών συζεύξεων J (οι λύσεις με $n > 3$ χάνουν τη φυσική τους σημασία διότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των μεταβλητών

αυξάνει και ο αριθμός λύσεων της Χαμιλτονιανής και αυτό καθιστά το αποτέλεσμα αναξιόπιστο), S_i και S_j είναι τα spin των φορέων spin που συμμετέχουν στην μαγνητική ανταλλαγή.

B) Αν το σύμπλοκο σταθεροποιεί μεγάλη τιμή του S , η οποία έχει προσδιοριστεί κατά προσέγγιση, είτε ποιοτικά από την τιμή του $\chi_M T$ σε χαμηλές θερμοκρασίες, είτε από προσομοίωση (simulation)/προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων, πραγματοποιούνται μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διαφορετικές τιμές μαγνητικού πεδίου για να εντοπίσουμε το σημείο κορεσμού της μαγνήτισης (υπό μορφή ανηγμένης μαγνήτισης, δηλαδή μαγνήτιση κανονικοποιημένη ως προς τον αριθμό Avogadro, N_A , και τη μαγνήτιση του Bohr, μ_B , για διάφορες τιμές έντασης του μαγνητικού πεδίου και της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση:

$$H = D\hat{S}_z^2 + g\mu_B\mu_0\hat{S}H_z \quad (19)$$

όπου D είναι η παράμετρος διάσπασης μηδενικού πεδίου, \hat{S} είναι ο τελεστής του spin στον άξονα της μαγνήτισης (συμβατικά ο άξονας z), g είναι η σταθερά Lande, μ_B είναι η μαγνητόνη Bohr, μ_0 είναι η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό και H_z είναι το μέτρο του πεδίου στον άξονα της μαγνήτισης, μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την θεμελιώδη κατάσταση του spin, S , την παράμετρο σχάσης του μηδενικού πεδίου D , και την τιμή της σταθεράς Lande, g . Η προσομοίωση γίνεται με τη βοήθεια λογισμικού Phi^[14].

Γ) Εάν το σύμπλοκο διαθέτει μεγάλη τιμή S και μεγάλη και αρνητική τιμή D πραγματοποιούνται μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Η μεταβολή της φοράς του μαγνητικού πεδίου υπό ορισμένη συχνότητα αναλύει το διάνυσμα της μαγνήτισης σε δύο συνιστώσες: i) την εντός-φάσης συνιστώσα η οποία ακολουθεί την φορά του μαγνητικού πεδίου και ii) την εκτός-φάσης συνιστώσα η οποία δεν ακολουθεί την κίνηση του μαγνητικού πεδίου. Εάν υπάρχει ενεργειακό φράγμα για τη χαλάρωση της μαγνήτισης στο σύμπλοκο, τότε η εκτός φάσης συνιστώσα ενισχύεται (αναλόγως της συχνότητας) και εμφανίζεται ως κορυφή στη γραφική παράσταση της δεύτερης παραγώγου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' , ως προς T και ταυτόχρονα, η

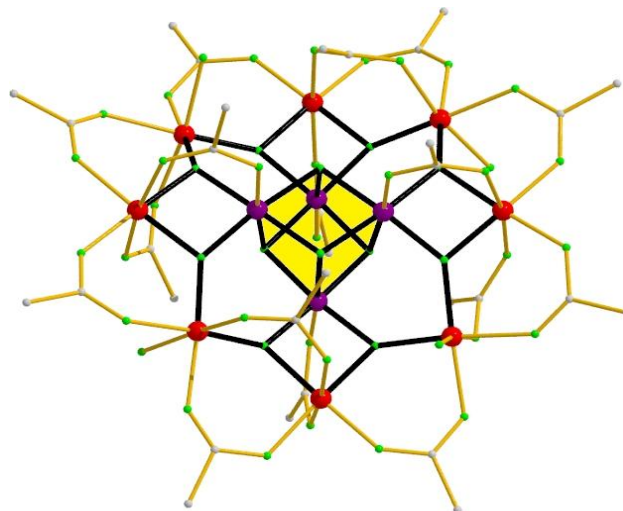
εντός φάσης συνιστώσα συρρικνώνεται και εμφανίζεται ως πτώση της $\chi_M T$ στη γραφική παράσταση της πρώτης παραγώγου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi_M T$, ως προς T .

Φυσικά, εάν δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα η μαγνήτιση δεν αναλύεται ή καλύτερα, το μέτρο της εκτός φάσης συνιστώσας είναι μηδενικό. Η μέτρηση αυτή αποτελεί ισχυρή ένδειξη για το εάν το σύμπλοκο συμπεριφέρεται ως Μονομοριακός Μαγνήτης.

A5.5. Από το Mn_{12} ...Μέχρι Σήμερα.

Ο Μοριακός Μαγνητισμός έχει ως σημείο αναφοράς την πρωτοποριακή εργασία του Van Vleck^[15], ο οποίος ανέπτυξε το θεωρητικό μοντέλο που επέτρεψε την καλύτερη κατανόηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας των ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης. Ο στόχος είναι ο σχεδιασμός και η σύνθεση πρωτότυπων μοριακών οντοτήτων (μεταλλικών συμπλόκων, οργανικών ριζών ή εκτεταμένων πολυμερών ένταξης) και η ερμηνεία των μαγνητικών τους ιδιοτήτων, βασιζόμενοι σε θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που επικρατούν στα χημικά είδη. Κατ' επέκταση, μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να εξαχθούν οι Μαγνητοδομικές Σχέσεις, στις οποίες η μαγνητική συμπεριφορά των μορίων μπορεί να προβλεφθεί εκ των προτέρων με βάση συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά για συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων^[16]. Ένας κλάδος του Μοριακού Μαγνητισμού, ο οποίος γνωρίζει τεράστια άνθηση τις τελευταίες δεκαετίες, ασχολείται με τη σύνθεση συμπλόκων ενώσεων που παρουσιάζουν ιδιότητες μαγνήτη.

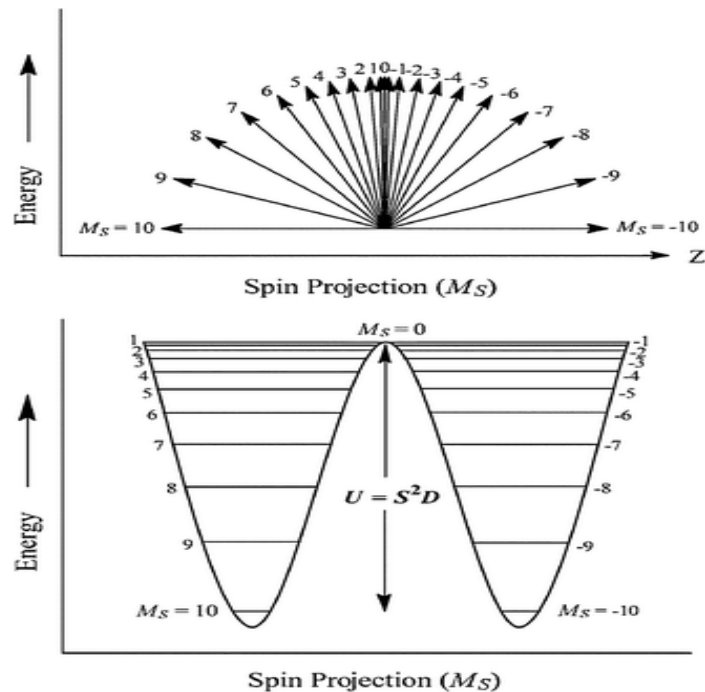
Το έναυσμα δόθηκε το 1993 από την ερευνητική ομάδα του Dante Gatteschi^[17], ο οποίος μελετώντας τη μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου $[Mn_{12}O_{12}(MeCO_2)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2MeCO_2H \cdot 4H_2O$ (Σχήμα 17) το οποίο είχε απομονωθεί αρκετά χρόνια νωρίτερα^[18], κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το μόριο αυτό μπορούσε να παραμείνει μαγνητισμένο ακόμα και μετά την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία, ουσιαστικά ανακαλύπτοντας τον πρώτο νανομαγνήτη ($Mn_{12}OAc$).



Σχήμα 17. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Με τον μεταλλικό κεντρικό πυρήνα κυβανίου να εμφανίζεται εντονότερα σκιασμένος γύρω από ένα δημιουργούμενο στέμα από έξι τρισθενή μαγγάνια.

Η ένωση Mn_{12}OAc αποτελείται από 8 ιόντα Mn^{3+} τα οποία σχηματίζουν ένα δαχτυλίδι στο κέντρο του οποίου βρίσκονται 4 ιόντα Mn^{4+} σε τοπολογική διευθέτηση κυβανίου και συγκρατούνται μεταξύ τους από 12 όξο γέφυρες. Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 16 διδοντικούς γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια H_2O . Η θεμελιώδης κατάσταση spin του μορίου βρέθηκε να είναι $S=10$, η οποία προκύπτει από την αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των 8 σιδηρομαγνητικώς συζευγμένων Mn^{3+} ($S=2$) και των 4 επίσης σιδηρομαγνητικώς συζευγμένων Mn^{4+} ($S=3/2$), ενώ η τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου είναι $D=-0.05 \text{ cm}^{-1}$. Στην πρωτοποριακή αυτή εργασία αποδείχθηκε ότι η ιδιότητα αυτή οφείλεται αποκλειστικά στη μοριακή σύμπλοκη ένωση και όχι στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μέσα στο στερεό, όπως συνέβαινε με όλα τα γνωστά έως τότε μαγνητικά υλικά, θέτοντας παράλληλα τις προϋποθέσεις κάτω από τις οποίες μια ένωση μπορεί να εμφανίσει αυτήν την ιδιότητα. Οι δύο αυτές προϋποθέσεις για να εμφανίσει ένα μόριο ιδιότητες Μονομοριακού Μαγνήτη είναι: α) μια υψηλή θεμελιώδης τιμή του spin, S , και β) μια υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (Zero-Field Splitting, ZFS), D , η οποία αποτελεί μέτρο της μαγνητικής ανισοτροπίας του συμπλόκου. Τα δύο αυτά μεγέθη προκύπτουν από το διανυσματικό άθροισμα των επιμέρους διανυσμάτων των D και S για κάθε φορέα spin. Τα μόρια αυτά καθιερώθηκαν ως «Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου» (Single Molecule Magnets, SMMs), για να τονιστεί ότι η διατήρηση της

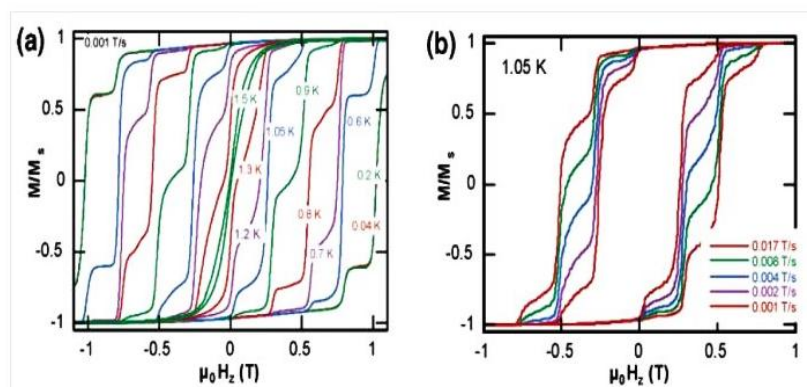
μαγνήτησης είναι μια καθαρά μοριακή ιδιότητα. Τα δύο αυτά μεγέθη συνιστούν ένα ενεργειακό φράγμα, U , για τη χαλάρωση της μαγνήτισης που ορίζεται ως $U = S^2 D$ για ακέραιο S και ως $(S^2 - 1/4)D$ για ημιακέραιο S . Το ενεργειακό αυτό φράγμα είναι υπεύθυνο για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σχηματίζοντας ένα διπλό φρέαρ δυναμικού, αποτελούμενο από τις m_s μικροκαταστάσεις του διανύσματος S (Σχήμα 18). Όταν το μόριο είναι απομαγνητισμένο, οι καταστάσεις $M_s = 10$ και $M_s = -10$ είναι εξίσου κατειλημμένες σε όλο το υλικό. Η παρουσία του εξωτερικού μαγνήτη προσανατολίζει όλα τα μόρια έτσι ώστε να βρίσκονται εξ'ολοκλήρου είτε στην $M_s = 10$ είτε στην $M_s = -10$ (ανάλογα με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου), οπότε το υλικό μαγνητίζεται.



Σχήμα 18. (Πάνω) Οι επιτρεπτοί κβαντισμένοι προσανατολισμοί των M_s μικροκαταστάσεων του διανύσματος του spin για ένα μόριο με $S=10$ και $D < 0$ σύμφωνα με την εξίσωση $E_{(M_s)} = M_s^2 D$. (Κάτω) Ισοδύναμη γραφική αναπαράσταση των M_s μικροκαταστάσεων, δίνοντας έμφαση στη σχέση του ενεργειακού φράγματος U με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των M_s μικροκαταστάσεων.

Με την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου, τα spin των μορίων τείνουν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όμως εξαιτίας του ενεργειακού φράγματος αυτό επιβραδύνεται. Σε υψηλές θερμοκρασίες ($kT \gg U$), ο επαναπροσανατολισμός επιτυγχάνεται μέσω της αναδιάταξης λόγω θερμικής κίνησης και ο ρυθμός

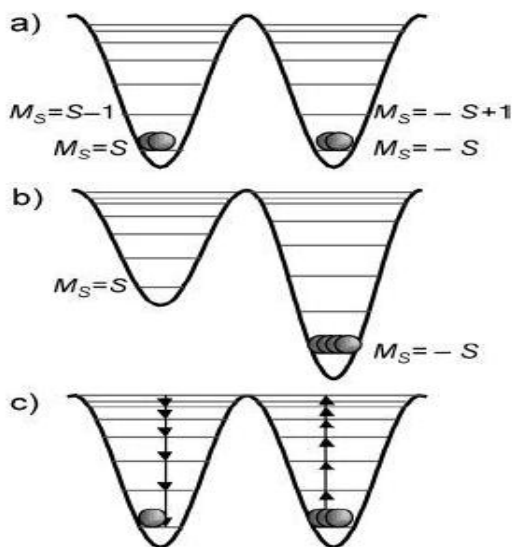
χαλάρωσης της μαγνήτισης είναι πολύ γρήγορος για να παρατηρηθεί. Όταν τα μόρια βρεθούν κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία ($kT < U$), ο επαναπροσανατολισμός των spin είναι πολύ αργός, οπότε η μαγνήτιση μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα (της τάξης των μηνών). Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται πειραματικά από μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου, οπότε κατά την αντιστροφή της φοράς του πεδίου εμφανίζεται ένας βρόχος (μαγνητικής) υστέρησης, γεγονός που αποτελεί αδιαμφισβήτητη απόδειξη ότι το μόριο είναι Μονομοριακός Μαγνήτης (Σχήμα 19).



Σχήμα 19. Βρόχοι υστέρησης του συμπλόκου $[Mn_{12}OAc]$ υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης του πεδίου για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας (αριστερά), και υπό σταθερή θερμοκρασία για διαφορετικές τιμές σάρωσης πεδίου (δεξιά).

Οι βρόχοι υστέρησης είναι κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των μαγνητικών υλικών, όμως οι βρόχοι υστέρησης των Μονομοριακών Μαγνητών έχουν τρία επιπλέον κοινά χαρακτηριστικά: α) την εξάρτηση από την θερμοκρασία, β) την εξάρτηση από τη συχνότητα σάρωσης του πεδίου και γ) την απότομη μεταβολή της μαγνήτισης υπό σταθερό πεδίο (Σχήμα 19). Το τελευταίο φαινόμενο αυτό δεν μπορεί να ερμηνευθεί με βάση την κλασσική θεωρία, διότι οι μεταβολές αυτές βασίζονται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγος της μαγνήτισης. Λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους τους οι Μονομοριακοί Μαγνήτες υιοθετούν έναν εναλλακτικό τρόπο χαλάρωσης της μαγνήτισης κατά τον οποίο ο επαναπροσανατολισμός του spin δεν πραγματοποιείται ξεπερνώντας κλιμακωτά το ενεργειακό φράγμα, αλλά διαμέσου αυτού. Αυτό είναι δυνατόν να συμβεί όταν η κυματοσυνάρτηση μιας m_s , μικροκατάστασης είναι ενεργειακά εκφυλισμένη ως προς μια μικροκατάσταση $-m_s$, οπότε παρατηρείται ακαριαίος αναπροσανατολισμός του spin.

Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε Κβαντική Σήραγγα της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM)^[19].



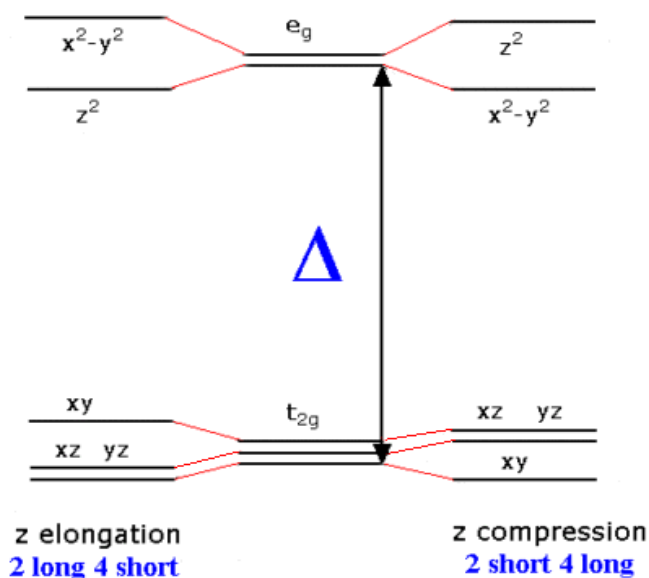
Σχήμα 20. Ενεργειακά επίπεδα ανισοτροπικού συμπλόκου α) απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (ενεργειακός εκφυλισμός μικροκαταστάσεων M_S), β) παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (άρση του εκφυλισμού), γ) απενεργοποίηση του μαγνητικού πεδίου και επαναπροσανατολισμός των spin στη θεμελιώδη κατάσταση.

Με την παρατήρηση αυτή είναι δυνατόν να ερμηνευθεί το γεγονός ότι η πειραματικά μετρούμενη τιμή του ενεργειακού φράγματος είναι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων μικρότερη από την θεωρητικά υπολογιζόμενη, ακριβώς επειδή ένα ποσοστό της μαγνήτισης αντιστρέφεται μέσω του μηχανισμού της κβαντικής σήραγγας.

Εώς το 1993 η σύνθεση συμπλόκων ενώσεων του Mn αποσκοπούσε κυρίως στην απομόνωση συνθετικών μοντέλων για το Φωτοσύστημα II^[20] με τις μαγνητικές μελέτες να αποτελούν εργαλείο για τη μελέτη του OEC^[21]. Από αυτό το χρονικό σημείο κι έπειτα η σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων και ιδιαίτερα πολυπυρηνικών συμπλόκων του Mn απέκτησε δική της ξεχωριστή υπόσταση, με στόχο την ανακάλυψη νέων Μονομοριακών Μαγνητών βασισμένων σε πολυπυρηνικά συμπλόκα του Mn. Από το 1993 το ποσοστό των Μονομοριακών Μαγνητών έχει αυξηθεί εντυπωσιακά ωστόσο το 80% αυτών είναι πολυπυρηνικά σύμπλοκα του Mn. Το Mn αποτελεί το κατεξοχήν προτιμώμενο μεταλλικό ιόν για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων που πιθανώς να εμφανίζουν χαρακτηριστικά SMM για δύο βασικούς λόγους:

α) στα σύμπλοκα του με υποκαταστάτες που φέρουν N και O άτομα δότες μπορεί να σταθεροποιηθεί σε τρεις οξειδωτικές βαθμίδες υιοθετώντας σε όλες υψηλού spin ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: στην 2+ οξειδωτική βαθμίδα έχοντας $3d^5$ ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, στην 3+ έχοντας $3d^4$ ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και στην 4+ έχοντας $3d^3$ ηλεκτρονιακή διαμόρφωση. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα σύμπλοκα εμφανίζονται σε καταστάσεις μικτού σθένους, όπου τα μεταλλικά ιόντα βρίσκονται σε δυο ή και τρεις οξειδωτικές βαθμίδες, όπως είναι για παράδειγμα στο $Mn_{12}OAc$. Κάθε μία από τις οξειδωτικές βαθμίδες προσδίδει στο σύμπλοκο κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά: η 2+ οξειδωτική βαθμίδα διαθέτει 5 ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτοντας με αυτόν τον τρόπο το υπόβαθρο για μια υψηλή κατάσταση spin (η μαγνητική σύζευξη όμως μεταξύ των μετάλλων είναι πολύ ασθενής δημιουργώντας προβλήματα στην απομόνωση μορίων με καλώς ορισμένη θεμελιώδη κατάσταση του spin, καθώς η ασθενής αυτή αλληλεπίδραση προκαλεί ανεπαρκή διαχωρισμό των διεγερμένων καταστάσεων ως προς την θεμελιώδη), η 3+ οξειδωτική βαθμίδα είναι σαφώς προτιμότερη καθώς η αλληλεπίδραση των μετάλλων που βρίσκονται σε αυτή είναι σαφώς ισχυρότερη, ενώ διαθέτει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τέλος, η σπανιότερα απαντώμενη 4+ οξειδωτική βαθμίδα είναι επίσης επιθυμητή καθώς είναι ικανή να προάγει ισχυρές αλληλεπιδράσεις παρά το γεγονός ότι διαθέτει μόνο 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Το γεγονός ότι υπάρχει ανισοκατανομή ασύζευκτων ηλεκτρονίων στις τρεις οξειδωτικές βαθμίδες μπορεί να θεωρηθεί ως ένα επιπλέον πλεονέκτημα του Mn καθώς είναι σχετικά εύκολο να σταθεροποιηθούν σύμπλοκα με μη-μηδενική κατάσταση spin σε περιπτώσεις συμπλόκων μικτού σθένους,

β) Ο δεύτερος και σημαντικότερος λόγος της προτίμησης του Mn είναι ότι στην 3+ οξειδωτική του βαθμίδα και σε οκταεδρική γεωμετρία εμφανίζει το φαινόμενο Jahn-Teller, JT, σύμφωνα με το οποίο οποιοδήποτε μη γραμμικό μοριακό σύστημα, όταν βρεθεί σε εκφυλισμένη ηλεκτρονική κατάσταση θα είναι ασταθές και θα υποστεί παραμόρφωση ώστε να σχηματιστεί ένα σύστημα χαμηλότερης συμμετρίας και χαμηλότερης ενέργειας αίροντας τον «εκφυλισμό»^[22], το οποίο εμφανίζεται κρυσταλλογραφικά με την επιμήκυνση ή τη συμπίεση ενός άξονα του οκταέδρου (Σχήμα 21).



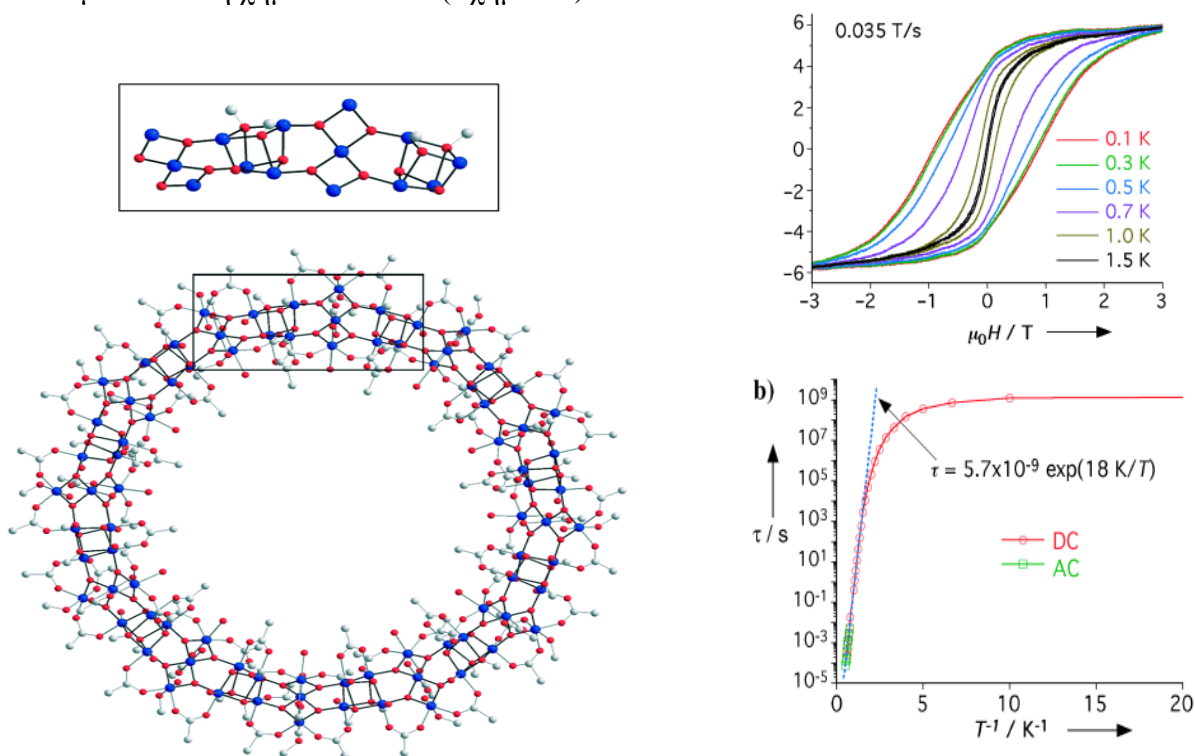
Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση της αναδιάταξης των 3d τροχιακών που υπόκεινται στο φαινόμενο Jahn-Teller παρουσία οκταεδρικού πεδίου.

Η ελάττωση της συμμετρίας είναι σημαντική καθώς προσδίδει ανισοτροπία στο σύστημα και ακριβώς επειδή η μαγνητική ανισοτροπία του συμπλόκου εξαρτάται από την ανισοτροπία μοναδικού-ιόντος, το Mn^{+3} εισάγει τη μη-μηδενική τιμή D (το «μέτρο» της ανισοτροπίας) στο μοριακό σύστημα, καθιστώντας το απολύτως απαραίτητο μεταλλοϊόν στην αναζήτηση Μονομοριακών Μαγνητών.

Στο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε (1993-2015) έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί πολλοί Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του Mn. Η αρχική αντίληψη που κυριάρχησε ήταν ότι η αύξηση της πυρηνικότητας του συμπλόκου και συνεπώς η παρουσία πολλών ασύζευκτων ηλεκτρονίων θα οδηγούσε σε σύμπλοκα με μεγάλη τιμή του S . Οι πρώτες προσπάθειες να απομονωθούν τέτοια σύμπλοκα περιελάμβαναν τη χρησιμοποίηση καρβοξυλάτο υποκαταστατών και ισχυρών οξειδωτικών μέσων ώστε να επιτευχθεί η οξείδωση του Mn και παράλληλα να δημιουργηθούν όξο γέφυρες ικανές να γεφυρώσουν δύο η περισσότερα μεταλλικά κέντρα, κατά τρόπο αντίστοιχο με τη σύνθεση του πρωτότυπου $Mn_{12}OAc$. Προκειμένου να περιοριστεί ο πολυμερισμός των ενώσεων, συχνά χρησιμοποιήθηκαν τυπικοί διδοντικοί χηλικοί υποκαταστάτες όπως οι β-δικετόνες ή οι αρωματικές διαμίνες ή ακόμα και καρβοξυλάτο υποκαταστάτες ικανοί να σχηματίσουν χηλικό δακτύλιο, όπως το πικολινικό και το σαλικυλικό οξύ. Με τη μέθοδο αυτή

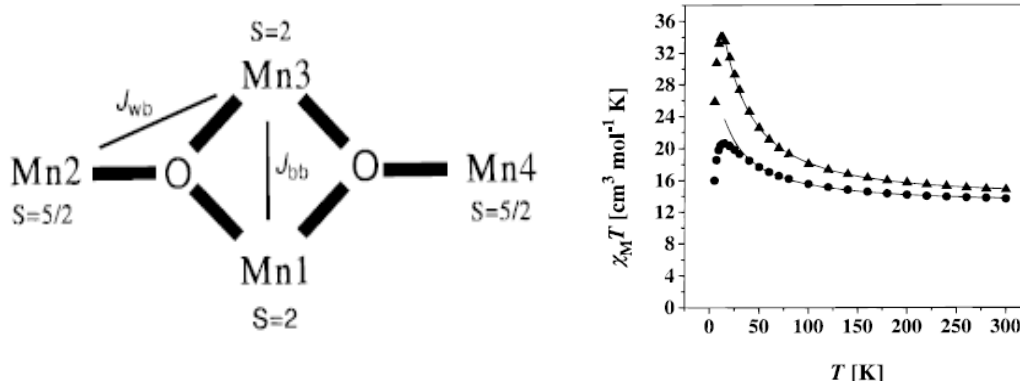
αναπτύχθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό η καρβοξυλάτο χημεία των πλειάδων του Mn, με κύριο εκφραστή της τον καθηγητή George Christou.

Παρόλο που ο αριθμός και η ποικιλία των συμπλόκων που απομονώθηκαν είναι εντυπωσιακά μεγάλος, μόνο ελάχιστα σύμπλοκα διαπιστώθηκε ότι εμφανίζουν την επιθυμητή μαγνητική συμπεριφορά. Κάποια από αυτά λειτουργούσαν ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου αλλά με πολύ μικρότερο ενεργειακό φράγμα για την αναστροφή της μαγνήτισης σε σχέση με το πρωτότυπο μόριο. Ο κυριότερος λόγος της αποτυχίας αυτής της προσέγγισης οφειλόταν όπως αποδείχθηκε πειραματικά στο γεγονός ότι οι όξο/υδρόξο/καρβοξυλάτο υποκαταστάτες προάγουν ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση χαμηλών τιμών spin. Παρ'όλα αυτά οι πυρηνικότητες που επιτεύχθηκαν με τη μέθοδο αυτή είναι πραγματικά εντυπωσιακές π.χ δωδεκαπυρηνικά ή δεκαεξαπυρηνικά σύμπλοκα που αποτελούνται από ένα δαχτυλίδι Mn^{3+} ιόντων που περικλείει έναν $\{Mn^{IV}_xO_y\}$ πυρήνα τύπου οξειδίου ή το κυκλικό σύμπλοκο $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OAc)_{78}(OMe)_{24}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$, το μεγαλύτερο σύμπλοκο στη χημεία του Mn (Σχήμα 22).



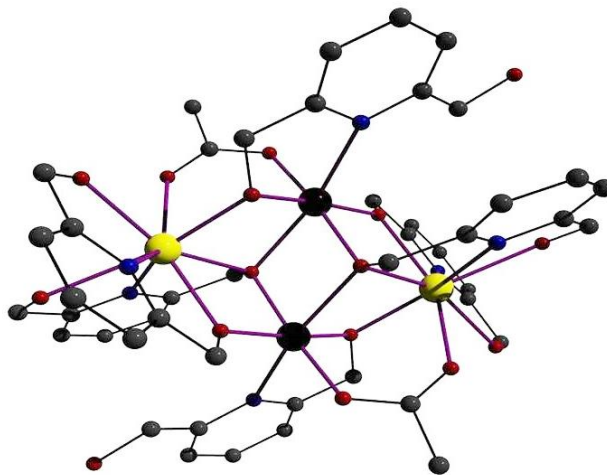
Σχήμα 22. Σχηματική αναπαράσταση του συμπλόκου $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OAc)_{78}(OMe)_{24}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$. Πάνω δεξιά ο βρόγχος υστέρησης για το σύμπλοκο, κάτω δεξιά το διάγραμμα Arrhenius.

Το επόμενο βήμα έγινε με την προσθήκη μικρών εύκαμπτων υποκαταστατών στα καρβοξυλάτο συστήματα αντίδρασης, οι οποίοι θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε νέες μεταλλικές τοπολογίες, μεγάλες πυρηνικότητες και πιθανώς θα ήταν ικανοί να προάγουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η εισαγωγή των 2-πυριδύλο αλκοολών στη χημεία του Mn υπήρξε το «κλειδί» για την ανακάλυψη νέων Μονομοριακών Μαγνητών. Αρχικά, απομονώθηκε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2$, (Σχήμα 23α,β), το οποίο βρέθηκε να έχει τιμή ολικού spin θεμελιώδης κατάστασης $S=9$ η οποία προκύπτει από την αποκλειστικά σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μετάλλων και αποτέλεσε το πρώτο παράδειγμα ενός σιδηρομαγνητικού Μονομοριακού Μαγνήτη.



Σχήμα 23α. Σχηματική αναπαράσταση της μεταλλικής τοπολογίας τύπου ρόμβου του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2$ (αριστερά), διάγραμμα μαγνητικής επιδεικτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήση της θερμοκρασίας (δεξιά).

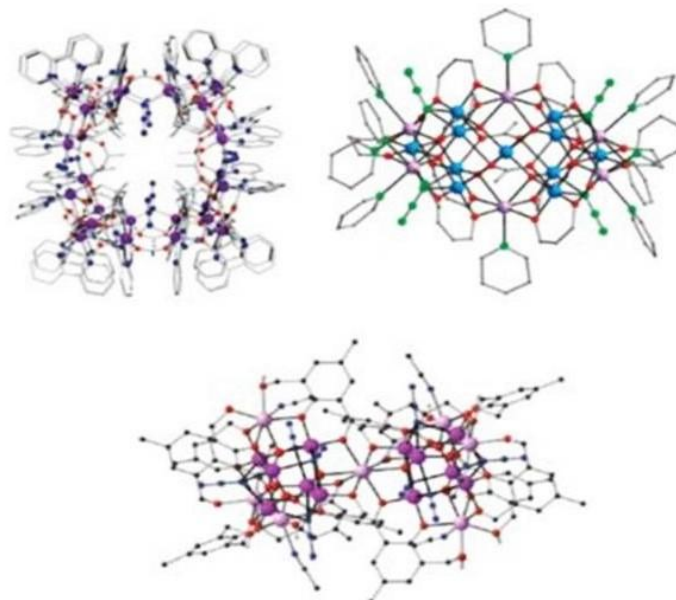
Η μεταλλική τοπολογία τύπου «ρόμβου» ή «πεταλούδας» ήταν ήδη ένας γνωστός δομικός τύπος στη χημεία του Mn^{II} βασισμένος σε ένα δομικό πυρήνα $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O})_2\}^{+6}$ στο σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bpy})_2]$. Το συγκεκριμένο σύμπλοκο εμφανίζει ένα ολικό spin $S=2$ το οποίο σταθεροποιείται μέσω ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.



Σχήμα 23β. Σχηματική αναπαράσταση του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2$.

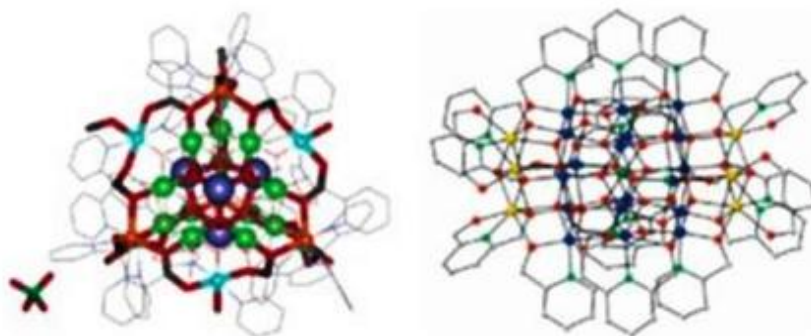
Στο σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2$, ο δομικός πυρήνας $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-OR})_2\}^{+2}$ διαφέρει ως προς τον αντισιδηρομαγνητικό πυρήνα $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2(\mu_3\text{-O})_2\}^{+6}$ του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_6(\text{bpy})_2]$ μόνο ως προς την παρουσία αλκόξο, ή τριπλά γεφυρωτικών υποκαταστατών που προέρχονται από τον αποπροτωνιομένο αλκόξο βραχίονα της πυρίδυλο αλκοόλης, αντί των σύνθητων τριπλά γεφυρωτικών όξο υποκαταστατών. Αυτή η φαινομενικά ασήμαντη διαφορά σε δομικό επίπεδο επιφέρει δραματική αλλαγή στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Μετά από αυτήν την παρατήρηση το ερευνητικό ενδιαφέρον στράφηκε εντατικά προς την απομόνωση συμπλόκων που θα βασίζονται σε αλκόξο υποκαταστάτες. Πράγματι, πολλά από τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν εμφάνισαν ιδιότητες SMM, ενώ το ζήτημα της χαμηλής πυρηνικότητας διευθετήθηκε με την εισαγωγή πολύ-αλκοολών όπου κάθε αλκόξο βραχίονας έχει τη δυνατότητα να γεφυρώσει μέχρι τρία ιόντα Mn.

Καρπός αυτών των προσπαθειών ήταν η απομόνωση μορίων πολύ υψηλού spin και πολύ υψηλής συμμετρίας, όπως για παράδειγμα τα σύμπλοκα $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]_{1.5}$, $[\text{Mn}_{24}^{\text{II}}\text{Mn}_8^{\text{IV}}(\text{thme})_{16}(\text{bpy})_{24}(\text{N}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}](\text{ClO}_4)_{11}$ ^[23] με τοπολογία κύβου, $[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Mn}_{11}^{\text{III}}(\text{py})_{10}(\text{pd})_{10}(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ ^[24] τοπολογίας υπεροκταέδρου και το σύμπλοκο με το μέχρι τώρα μεγαλύτερο spin $[\text{Mn}_7^{\text{II}}\text{Mn}_{12}^{\text{III}}\text{O}_8(\text{N}_3)_8(\text{bhmp})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2$ ^[25] με τοπολογία κλεψύθρας και $S=83/2$ (Σχήμα 24).



Σχήμα 24. Σχηματική αναπαράσταση των κατιόντων των συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]_{1.5}[\text{Mn}^{\text{II}}_{24}\text{Mn}^{\text{IV}}_8(\text{thme})_{16}(\text{bpy})_{24}(\text{N}_3)_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}](\text{ClO}_4)_{11}$, $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{11}(\text{N}_3)_4(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pd})_{10}(\text{py})_{10}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ και $[\text{Mn}^{\text{II}}_7\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{O}_8(\text{N}_3)_8(\text{bhmp})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2$.

Ο μεγαλύτερος σε πυρηνικότητα Μονομοριακός Μαγνήτης που απομονώθηκε από τη σύνθεση συμπλόκων με αλκοόξο υποκαταστάτες είναι το σύμπλοκο $[\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_{22}^{\text{III}}\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{OMe})_{15}(\text{pdol})_{12}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$, με τοπολογία υπερτετραέδρου, ενώ αυτός με το μεγαλύτερο spin, $S=61/2$, είναι το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{25}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_6$ με τοπολογία “βαρελιού” (Σχήμα 25).

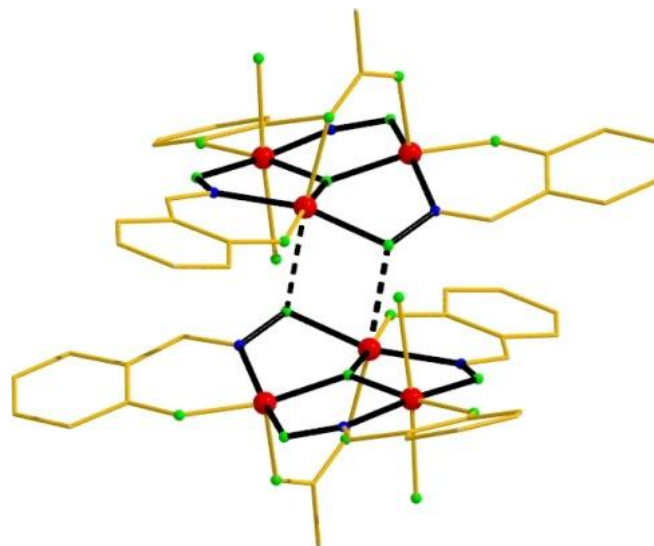


Σχήμα 25. Σχηματική αναπαράσταση των κατιόντων των συμπλόκων: $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_{22}\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{OMe})_{15}(\text{pdol})_{12}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$, (αριστερά), και $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{18}(\text{OH})(\text{OMe})(\text{hmp})_6(\text{pdm})_6(\text{pdmH})_6](\text{N}_3)_2(\text{ClO}_4)_6$, (δεξιά).

Επίσης, θα πρέπει οπωσδήποτε να αναφερθεί ένα εναλλακτικό μονοπάτι που ακολουθήθηκε ως προς την αναζήτηση SMMs με υψηλό ενεργειακό φράγμα. Η σύνθεση και η μαγνητική μελέτη συμπλόκων με υποκαταστάτες που φέρουν την οξιμική ομάδα (R-C=N-OH), έδειξε ότι η μαγνητική αλληλεπίδραση των ιόντων Mn μέσω της οξιμικής γέφυρας μπορεί να είναι σιδηρομαγνητική.

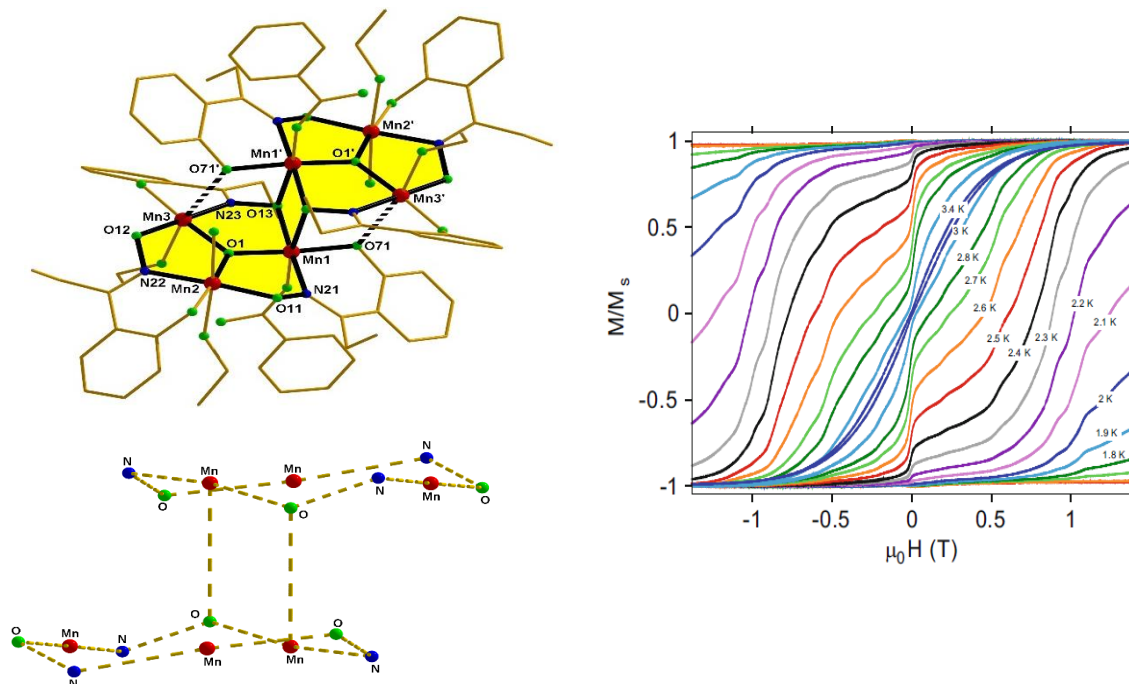
Αυτό έγινε αντιληπτό από τη μελέτη του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{bamen})_3](\text{ClO}_4)^{[26]}$ αρχικά, και των συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]^{[27]}$ και $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3](\text{ClO}_4)^{[28]}$ εν συνεχεία, με τα δύο τελευταία να εμφανίζουν ιδιότητες Μονομοριακού Μαγνήτη με $S=4$ και $S=6$ αντίστοιχα. Το αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό του πρώτου είναι η παράλληλη διευθέτηση των αξόνων JT η οποία αντικατοπτρίζεται στη μαγνητική μελέτη και αρνητική τιμή του D, και συνοδεύεται με τη χαρακτηριστική συμπεριφορά ενός SMM. Η σημαντική αρνητική ανισοτροπία του συγκεκριμένου συμπλόκου αποτέλεσε τη μεγαλύτερη τιμή ανισοτροπίας που είχε αναφερθεί σε πολυπυρηνικό σύμπλοκο μέχρι εκείνη τη στιγμή, ενώ σήμερα έχει ξεπεραστεί από το σύμπλοκο $[\text{Cu}_3\text{Fe}_2]$ με τιμή $D=-5.7 \text{ cm}^{-1[29]}$. Ωστόσο όλα τα σύμπλοκα που βασίζονται στο δομικό πυρήνα $\{\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}\}^{7+}$, με την εξαίρεση του συμπλόκου $\{\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{bamen})\}^+$, είχαν βρεθεί να διέπονται από αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις^[30].

Το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ αποτελείται από δύο $\{\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{sao})_3(\text{EtOH})_2\}$ τριγωνικές δομικές υπομονάδες οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο οξιμικών, τριπλά γεφυρωτικών υποκαταστατών, (Σχήμα 26). Οι δύο αυτοί υποκαταστάτες προάγουν σιδηρομαγνητική σύζευξη, ενώ οι υπόλοιποι τέσσερις αντισιδηρομαγνητική σύζευξη οδηγώντας στην $S=4$ θεμελειώδη κατάσταση του spin. Το ερώτημα που τέθηκε ήταν εάν είναι δυνατόν, αλλάζοντας τις συνθετικές παραμέτρους, οι έξι οξιμικοί υποκαταστάτες να μετατραπούν σε φορείς σιδηρομαγνητικής σύζευξης σταθεροποιώντας την $S=12$ κατάσταση του spin, ώστε δεδομένου ότι η μαγνητική ανισοτροπία δεν θα αλλάξει σημαντικά, θα μπορούσε να απομονωθεί ένας Μονομοριακός Μαγνήτης με πολύ υψηλό φράγμα. Η συλλογιστική αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι η μαγνητική σύζευξη μέσω της οξιμάτο γέφυρας $[\text{Mn}^{\text{III}}-\text{N}-\text{O}-\text{Mn}^{\text{III}}]$ είναι σχετικά ασθενής, και συνεπώς μικρές δομικές παραμορφώσεις θα μπορούσαν να αντιστρέψουν τη φύση της σταθεράς σύζευξης.



Σχήμα 26. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ επισημαίνοντας τις τριγωνικές μονάδες, καθώς και τη μεταξύ τριγωνική σύνδεση.

Η σκέψη αυτή υλοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή Euan Brechin με τη σύνθεση παραγώγων του οξιμικού υποκαταστάτη R-saoH₂, υποκατεστημένων στο οξιμικό άτομο άνθρακα, υποθέτοντας ότι η στεreoχημική παρεμπόδιση της ομάδας αυτής θα μπορούσε να επιφέρει την επιθυμητή παραμόρφωση. Η υπόθεση αυτή επαληθεύτηκε με την απομόνωση του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{[31]}$ (Σχήμα 27) το οποίο σταθεροποιούσε την S=12 κατάσταση, όμως η τιμή $D=-0.43 \text{ cm}^{-1}$ υποτριπλασιάστηκε. Το θεωρητικά αναμενόμενο φράγμα για αυτές τις παραμέτρους είναι $U=88.5\text{K}$, όμως η πειραματικά μετρούμενη τιμή βρέθηκε να είναι, $U_{\text{eff}}=53.1\text{K}$ κατά πολύ μικρότερη λόγω του μεγάλου ποσοστού της μαγνήτισης το οποίο χαλάρωνε μέσω του μηχανισμού της Κβαντικής Σήραγγας της Μαγνήτισης. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα εντοπίστηκε με τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2\{\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2\}_2(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_6]^{[32]}$, το οποίο κρυσταλλώνει σε ομάδα χωρου με υψηλότερη συμμετρία, που επίσης έχει S=12 και $D=-0.43 \text{ cm}^{-1}$.

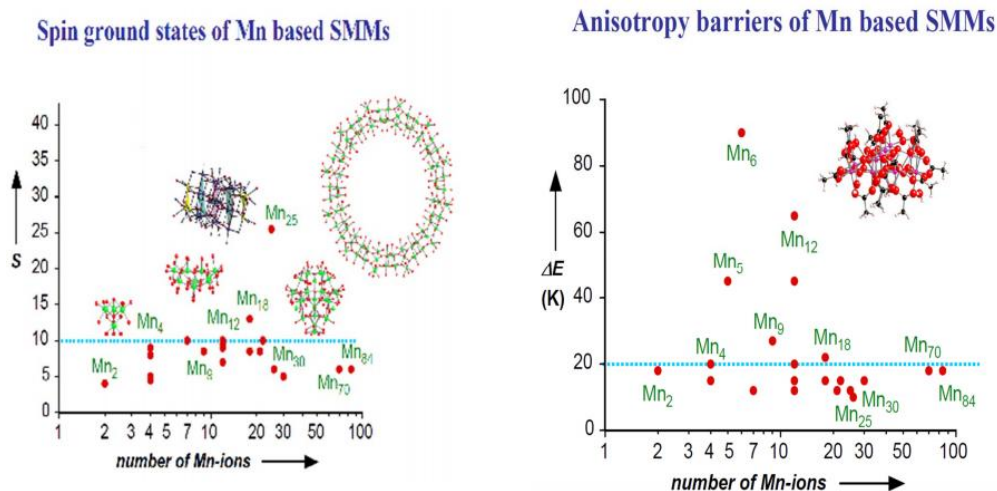


Σχήμα 27. (Αριστερά) η μοριακή δομή του συμπλόκου $[Mn^{III}_6O_2(O_2CPh)_2(Et-sao)_6(EtOH)_4(H_2O)_2]$ και η διευθέτηση των οξυμικών γεφυρών ως προς τα ιόντα Mn^{III} . (Δεξιά), οι βρόχοι υστέρησης του συμπλόκου $[Mn^{III}_6O_2\{O_2CPh(Me)_2\}_2(Et-sao)_6(EtOH)_6]$.

Η πειραματικά μετρούμενη τιμή βρέθηκε να είναι $U_{eff}=86.4K$, πολύ κοντά στη θεωρητικά αναμενόμενη, εμποδίζοντας ουσιαστικά την απομαγνήτιση μέσω Κβαντικής Σήραγγας. Αυτή η τιμή είναι η μεγαλύτερη που έχει παρατηρηθεί σε οποιοδήποτε Μονομοριακό Μαγνήτη μετάλλων μετάπτωσης με το χρόνο απομαγνήτισης να είναι της τάξης χρόνων, ενώ η κρίσιμη θερμοκρασία του $T=5.2 K$, τον καθιστά τον πρώτο Μονομοριακό Μαγνήτη μετάλλων μετάπτωσης που λειτουργεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη του υγρού He ανοίγοντας τον δρόμο για μελλοντικές εφαρμογές. Το σημαντικότερο αποτέλεσμα, που προέκυψε από αυτή την οικογένεια συμπλόκων είναι η επίτευξη της Μαγνητοδομικής Συσχέτισης (Magneto-Structural Correlation) για τα σύμπλοκα^[33] $\{Mn_6\}$. Σύμφωνα με αυτή μπορεί να προβλεφθεί εκ των προτέρων το πρόσημο της σταθεράς σύζευξης συναρτήσει της γωνίας στρέψης της μαγνητικής γέφυρας Mn-N-O-Mn για κάθε ανεξάρτητο ζεύγος Mn μέσα στο σύμπλοκο. Η πρωτοποριακή αυτή εργασία ανοίγει το δρόμο για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των Μονομοριακών Μαγνητών, καθώς και των συνθετικών μεθοδολογιών που απαιτείται να ακολουθηθούν για τη σχεδιασμένη απομόνωση τους, η οποία μέχρι τότε βασιζόταν κυρίως σε εμπειρικές προσεγγίσεις. Η μελέτη αυτή υπήρξε η αφορμή για μια σειρά από ανακατατάξεις σε θεωρητικό

επίπεδο, όπως για το κατά πόσο είναι αξιόπιστη η προσέγγιση του Μοντέλου του Γιγάντιου Spin (Giant-Spin Model) ή η επίδραση της αντισυμμετρικής ανταλλαγής στην Κβαντική Σήραγγα της Μαγνητισής^[34], ή ακόμη για το κατά πόσο ισχύει η σχέση $U = |D|S^{2[35]}$ και κατά πόσο τα μεγέθη D και S είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους^[36].

Οι σύγχρονες μελέτες στο πεδίο των Μονομοριακών Μαγνητών δεν εστιάζονται μόνο στη σύνθεση συμπλόκων με όσο το δυνατόν υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία, αλλά παράλληλα γίνονται εκτεταμένες μελέτες για την αξιοποίηση τους σε νανοσκοπικές συσκευές που θα βασίζονται σε μερικές δεκάδες μόρια ή ιδανικά σε ένα μόριο^[37] ενώ ακόμα ανοίγονται πεδία όπως η Κβαντική Υπολογιστική (Quantum Computing)^[38] για την οποία έχει προταθεί ότι μπορεί να αξιοποιηθεί το φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγγας της Μαγνήτισης ώστε οι Μονομοριακοί Μαγνήτες να λειτουργήσουν ως κβαντικά bits (qubits) μεταπίπτοντας από τη μια κατάσταση spin στην άλλη μέσω της σήραγγας. Τα qubits μπορούν να αυξήσουν την υπολογιστική ισχύ σε σχέση με τα κλασσικά bits κατά πολλές τάξεις μεγέθους λόγω της κβαντικής υπέρθεσης δύο ή περισσότερων καταστάσεων. Οι προοπτικές που ανοίγονται είναι πολυδιάστατες και είναι βέβαιο ότι όσο οι μελέτες παρόμοιων συστημάτων εξελίσσονται θα ανακαλύπτονται πιο ενδιαφέροντα νέα φαινόμενα του κβαντικού μικρόκοσμου! Τέλος, η μεταβολή της μαγνητικής ανισοτροπίας φαίνεται να είναι αντιστρόφως ανάλογη με το spin S του συμπλόκου, καθώς όπως προκύπτει αύξηση του S έχει ως αποτέλεσμα μείωση του Zero Field Splitting, και συνεπώς, μείωση της μαγνητικής ανισοτροπίας D ή του U_{eff} . (Σχήμα 28)



Σχήμα 28. “Σχέση” S και D για γνωστούς SMMs

A5.6. Μοριακός Μαγνητισμός 3d-4f.

Γιατί 3d-4f μεταλλικές πλειάδες...

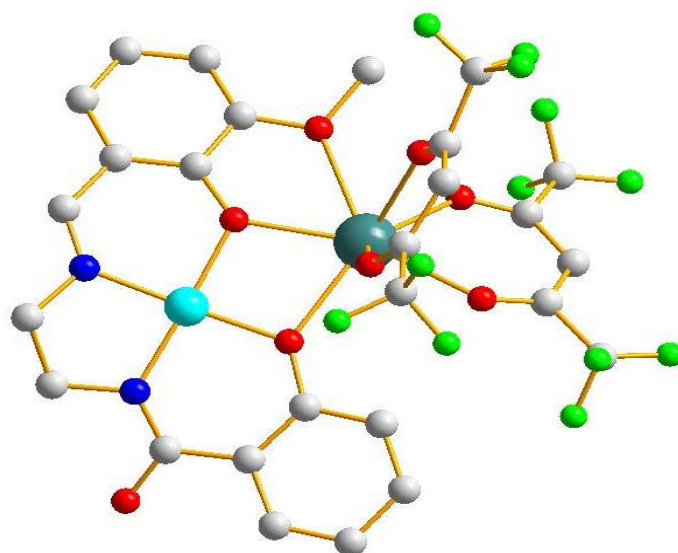
Η εισαγωγή των 4f κέντρων στον τομέα του Μονομοριακού Μαγνητισμού βασίστηκε κυρίως σε δύο θεμελιώδεις ιδιότητες των λανθανιδίων: i) τη μεγάλη μαγνητική τους ροπή, εφόσον μπορούν να παρέχουν έως και επτά ασύζευκτα ηλεκτρόνια στο μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου, και ii) τη μεγάλη σύζευξη spin-τροχιάς που επάγει τη μαγνητική ανισοτροπία. Και οι δύο αυτές ιδιότητες παρέχουν ένα στερεό θεμέλιο για την κατασκευή μαγνητικών συμπλόκων, ενώ τα τελευταία χρόνια πολλές λεπτομερείς αναφορές έχουν επικεντρωθεί στη χρήση των λανθανιδίων για την δημιουργία SMMs^[39]. Τα λανθανίδια όμως, παρουσιάζουν το μειονέκτημα της πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων, ως αποτέλεσμα της αποτελεσματικής προάσπισης των ασύζευκτων ηλεκτρονίων των 4f τροχιακών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το περιορισμένο ενδιαφέρον ως προς την σύνθεση μοριακών μαγνητών χρησιμοποιώντας αποκλειστικά 4f ιόντα, ενώ παράλληλα οδηγεί στην εξερεύνηση συστημάτων που συνδυάζουν 4f ιόντα με άλλα παραμαγνητικά είδη, όπως οργανικές ρίζες ή 3d ιόντα.

Η σύνθεση ετερομεταλλικών 3d/4f συμπλόκων ενώσεων συνήθως στοχεύει στην ικανοποίηση των παραπάνω συνθηκών, όχι μόνο λόγω του υψηλού spin και της μεγάλης μαγνητικής ανισοτροπίας του λανθανιδίου, αλλά και λόγω της ανισοτροπίας που προέρχεται από το 3d μεταλλοϊόν και της μη πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης που προέρχεται από τη σύζευξη των 3d-4f μεταλλικών κέντρων

Πρακτικά στο ξεκίνημα της έρευνας στο πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού είχε προβλεφθεί ότι ο συνδυασμός 3d και 4f ιόντων θα οδηγούσε σε συστήματα με ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά, όπως παρατηρείται στους κλασικούς μαγνήτες, συνδυάζοντας μεταλλικά ιόντα από αυτές τις περιοχές του Περιοδικού Πίνακα. Ωστόσο, πρόσφατες προσπάθειες αποδείχθηκαν άκαρπες, αφού από τη μια πλευρά οι αλληλεπιδράσεις ήταν πολύ ασθενείς και από την άλλη η σύνθεση τέτοιων ετερομεταλλικών ενώσεων ήταν περισσότερο πολύπλοκη απ' ό,τι φαινόταν. Πολλές προσπάθειες για το συνδυασμό 3d και 4f ιόντων κατέληξαν στον σχηματισμό αποκλειστικά 3d ή 4f ομομεταλλικών συμπλοκών ενώσεων, με μόνο λίγες περιπτώσεις ετερομεταλλικών ενώσεων ένταξης.

A5.7. 3d-4f SMMs

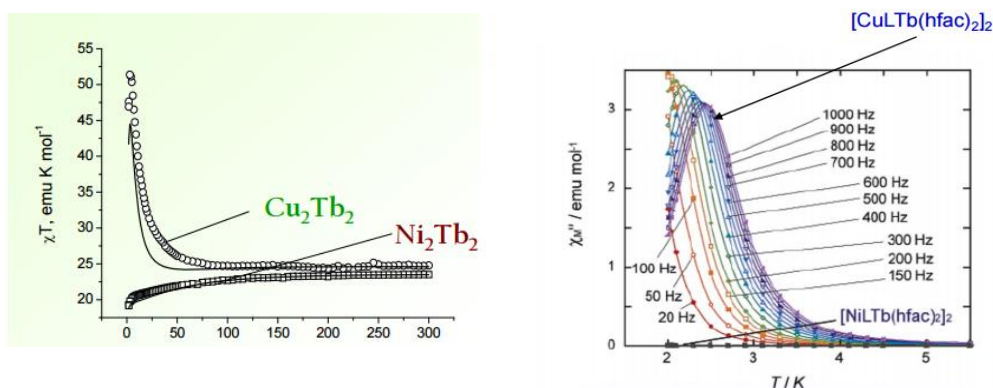
Το πρώτο SMM που βασίστηκε σε συνδυασμό 3d-4f μετάλλων χαρακτηρίστηκε το 2004^[40] και ήταν το σύμπλοκο $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$ ^[41], όπου ($\text{H}_3\text{L} = 1$ -((2-hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-benzylideneamino)-ethane), (Σχήμα 29). Η δομή του συγκεκριμένου συμπλόκου περιγράφεται ως κυκλική με τα κέντρα Cu^{II} να εντοπίζονται στις κορυφές μίας επίπεδης τετραγωνικής δομής τα οποία γεφυρώνονται με τα ιόντα του Tb^{III} μέσω του τριανιόντος του υποκαταστάτη L^{3-} . Το σύμπλοκο εμφανίζει σήματα εκτός φάσης χ_M'' , εξαρτώμενα από τη συχνότητα σε εύρος θερμοκρασιών 2.0-2.8 K, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο το χαρακτηριστικό γνώρισμα των Μονομοριακών Μαγνητών. Το σύμπλοκο βρέθηκε να έχει πειραματική τιμή $U_{\text{eff}} = 21$ K και $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-8}$ s.



Σχήμα 29. Η δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$.

Στην συνέχεια για να διαπιστωθεί εάν η ιδιότητα αυτή του μαγνήτη μοναδικού μορίου οφείλονταν κατ' αποκλειστικότητα ή όχι στην παρουσία του λανθανιδίου συντέθηκε το ανάλογο σύμπλοκο Ni^{II} , $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$, όπου στη συγκεκριμένη περίπτωση το διαμαγνητικό Ni^{II} αντικατέστησε τα αντίστοιχα κέντρα του Cu^{II} στην επίπεδη τετραγωνική διευσθέτηση. Το ισοδομικό αυτό σύμπλοκο ωστόσο δεν εμφάνιζε σήματα εκτός φάσης χ_M'' , συνεπώς δεν παρουσίαζε συμπεριφορά SMM. Το αποτέλεσμα αυτό εισήγαγε την πολύτιμη συνεισφορά του 3d μεταλλικού κέντρου στην επαλήθευση του συμπλόκου ως μαγνήτης μοναδικού μορίου.

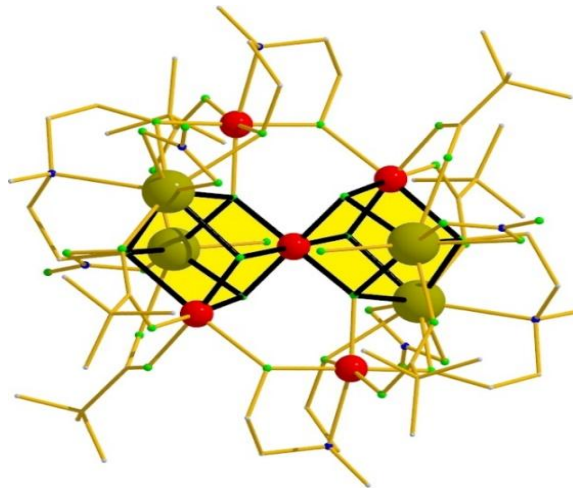
Κατά το επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του αντίστοιχου συμπλόκου με το ιόν Dy αυτή τη φορά να διαδραματίζει τον ρόλο του 4f κέντρου. Το σύμπλοκο $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$ εμφάνιζε εξίσου σήματα χ_M'' , εξαρτώμενα από τη συχνότητα, σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 30, δεξιά).



Σχήμα: 30. Γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα σύμπλοκα $[\text{Cu}_2\text{Tb}_2]$, $[\text{Cu}_2\text{Dy}_2]$ και $[\text{Ni}_2\text{Tb}]$, (αριστερά). Εκτός φάσης σήματα για τα δύο ισοδομικά σύμπλοκα σε διαφορετικές συχνότητες και εύρος θερμοκρασιών 10-2 K (δεξιά).

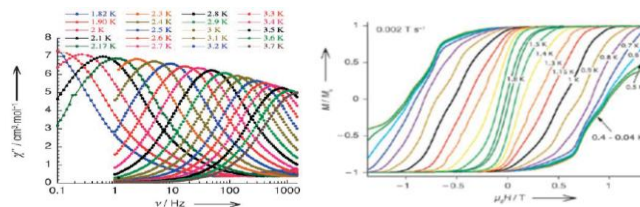
Η συγκεκριμένη εργασία εισήγαγε τρία βασικά πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα εν δυνάμει SMMs με βάση τα 3d-4f μεταλλικά κέντρα (i) ένα d-f πολυμεταλλικό σύμπλοκο μπορεί να συντεθεί εύκολα με τη χρήση του 3d-μετάλλου να διαθέτει μια ικανότητα δότη ενώ η ιδιότητα του 4f κέντρου συνδέεται με την ικανότητα του δέκτη προς συναρμογή, (ii) η υψηλή τιμή spin της θεμελιώδης κατάστασης μπορεί να δημιουργηθεί με την εισαγωγή λιγότερων μεταλλικών κέντρων σε αντίθεση με ένα αντίστοιχο σύμπλοκο που θα έχει ως βάση μόνο d χαρακτήρα, (iii) η εμφάνιση μαγνητικής ανισοτροπίας επιτυγχάνεται πολύ πιο εύκολα με τη συμμετοχή f-στοιχείων.

Μετά την κατανόηση της σπουδαιότητας των 4f μεταλλικών κέντρων σε σύμπλοκες ενώσεις μικτού μεταλλικού χαρακτήρα, έγιναν επανειλημμένες προσπάθειες σύνθεσης τέτοιων μορίων. Μία τέτοια προσπάθεια οδήγησε στην απομόνωση μιας αρκετά ενδιαφέρουσας οικογένειας συμπλόκων με γενικό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Ln}^{\text{III}}_4]$. Ο συνολικός τύπος της ένωσης είναι $[\text{Mn}_5\text{Ln}_4\text{O}_6(\text{mdea})_2(\text{mdeaH})_2(\text{piv})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) με όλα τα ισοδομικά ανάλογα να εμφανίζουν συμπεριφορά SMM.^[42] (Σχήμα 31).



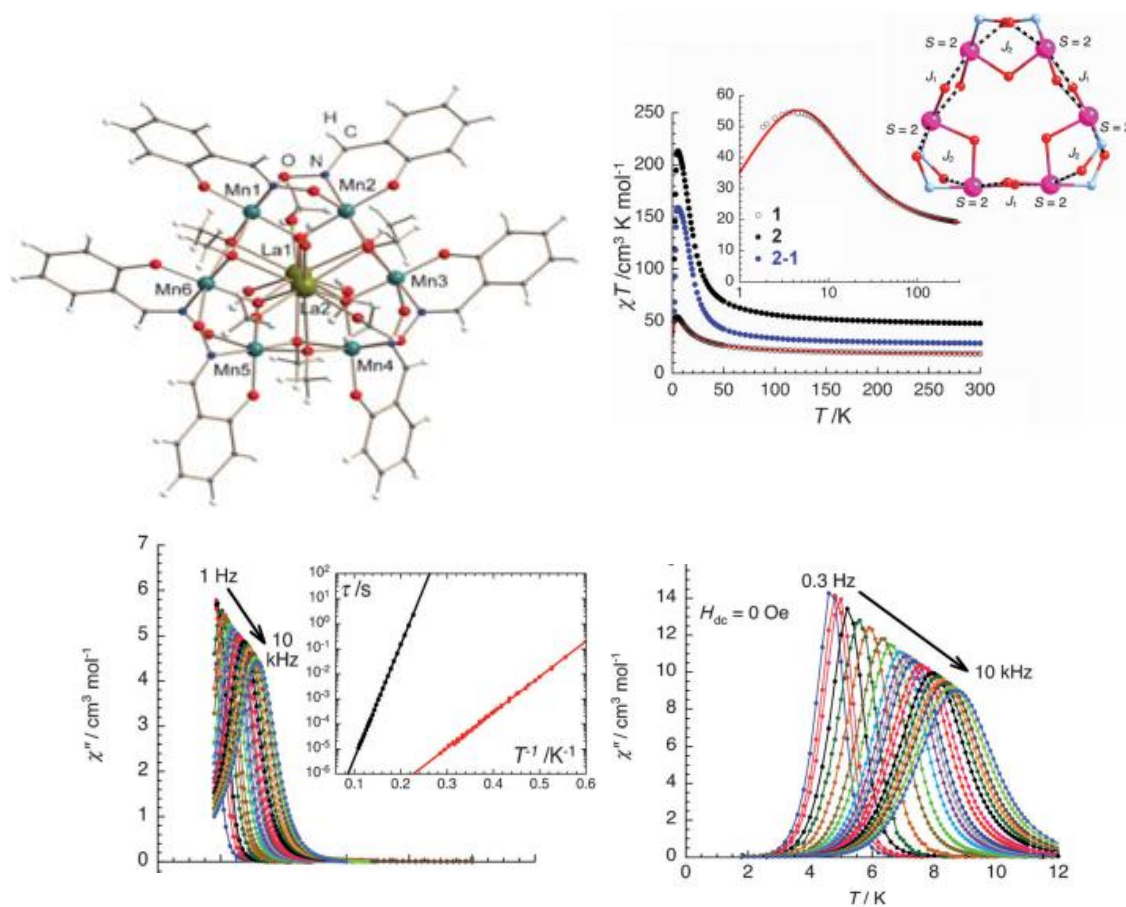
Σχήμα 31. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_5\text{Dy}_4\text{O}_6(\text{mdea})_2(\text{mdeaH})_2(\text{piv})_6(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{MeCN}$, με σκιασμένα τα δύο παραμορφωμένα κυβάνια τα οποία μοιράζονται μία κοινή κορυφή μέσω του ιόντος του Mn. Dy^{III} = σκούρο κίτρινο, Mn = κόκκινο, N = μπλε, O = πράσινο, C = χρυσό.

Όλα τα σύμπλοκα είναι ισοδομικά αποτελούμενα από δύο παραμορφωμένα κυβάνια $\{\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_4\}$ τα οποία μοιράζονται μια κοινή κορυφή, αυτήν του Mn^{IV} . Οι μαγνητικές ιδιότητες όλων των μορίων ερευνήθηκαν λεπτομερώς, ενώ για το ισοδομικό ανάλογο του Y^{III} βρέθηκε τιμή ολικού spin θεμελιώδης κατάστασης $S = 3/2$, ως αποτέλεσμα της αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των κέντρων των τρισθενών μαγγανίων. Επιπλέον όλα τα ισοδομικά ανάλογα εμφανίζουν σήματα εκτός φάσης χ'' εξαρτώμενα από τη συχνότητα, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τη χαρακτηριστική τους συμπεριφορά ως SMMs. Συγκεκριμένα, μεταξύ αυτών, το ανάλογο του Dy^{III} εμφανίζει ένα αρκετά υψηλό ενεργειακό φράγμα για τον επαναπροσανατολισμό της μαγνήτισης, με μια χαρακτηριστική τιμή $U_{\text{eff}} = 38.6 \text{ K}$ και χαρακτηριστικό χρόνο $\tau_0 = 3.0 \times 10^{-9} \text{ s}$ σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2-4 K, και διαφορετικών συχνοτήτων. (Σχήμα 32 αριστερά).



Σχήμα 32. Η γραφική παράσταση των εκτός φάσεων σημάτων χ'' υπό εναλλασσόμενο πεδίο, συναρτήσει των συχνοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Dy}^{\text{III}}_4]$, (αριστερά). Οι βρόγχοι υστέρησης σε μονοκρύσταλο του συμπλόκου (δεξιά).

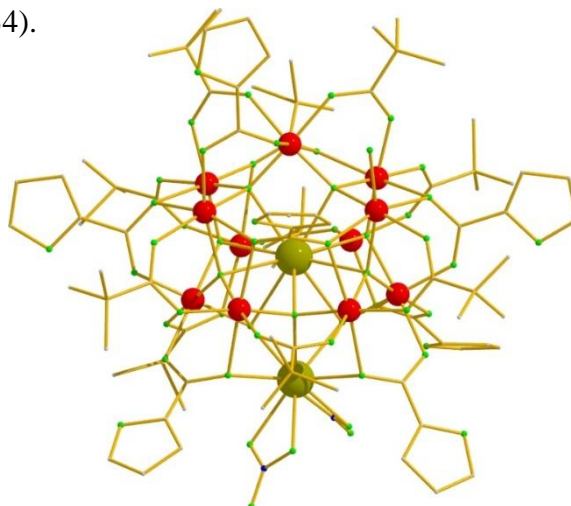
Ένα παράδειγμα που εμπλούτισε την βιβλιογραφία των μονομοριακών μαγνητών, αποτέλεσε η παρακάτω ένωση $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Tb}^{\text{III}}_2]$ ^[43], (Σχήμα 33) με χαρακτηριστική τιμή U_{eff} πάνω από 100 K! Το 2011 αναφέρθηκαν στην διεθνή βιβλιογραφία τα ισοδομικά εξαπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{sao})_6(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Ln}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, (saoH₂= salicylaldehyde, Ln= La, Tb), από την αντίδραση του $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, saoH₂ και την παρουσία $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε MeOH, και βάση NEt_4OH . Το μοτίβο της δομής περιλαμβάνει τα έξι Mn^{III} σε μία συνεπίπεδη διαμόρφωση με τα δύο ιόντα Ln^{III} να συνυπάρχουν εντός της δομής σε syn θέση ως προς το επίπεδο των ιόντων του μαγγανίου.



Σχήμα 33α. Η μοριακή δομή της ένωσης $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{La}^{\text{III}}_2]$, (πάνω αριστερά), το διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας των συμπλόκων 1 και 2 (πάνω δεξιά). Γραφική παράσταση των εκτός φάσεων σημάτων χ'' υπό εναλλασσόμενο πεδίο, συναρτήσει των συχνοτήτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για το σύμπλοκο 1 (κάτω αριστερά) και το σύμπλοκο 2 (κάτω δεξιά).

Στη συνέχεια μετά από προσομοίωση των μαγνητικών δεδομένων βρέθηκε για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{La}^{\text{III}}_2]$ μια τιμή spin θεμελειώδους κατάστασης $S=11$, ενώ μετά από σύγκριση των δεδομένων με το αντίστοιχο ισοδομικό σύμπλοκο του Tb^{III} ουσιαστικά επιβεβαίωσε την σιδηρομαγνητική φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ Mn^{III} - Tb^{III} . Και τα δύο σύμπλοκα με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου εμφανίζουν σήματα χ_M'' με τιμή «blocking temperature» ~ 3 K για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{La}^{\text{III}}_2]$, και ~ 9 K για το ισοδομικό ανάλογο του Tb. Για τα δύο σύμπλοκα βρέθηκαν $U_{\text{eff}} = 32.8$ K, $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-10}$ s και $U_{\text{eff}} = 103$ K, $\tau_0 = 1.6 \times 10^{-10}$ s αντίστοιχα.

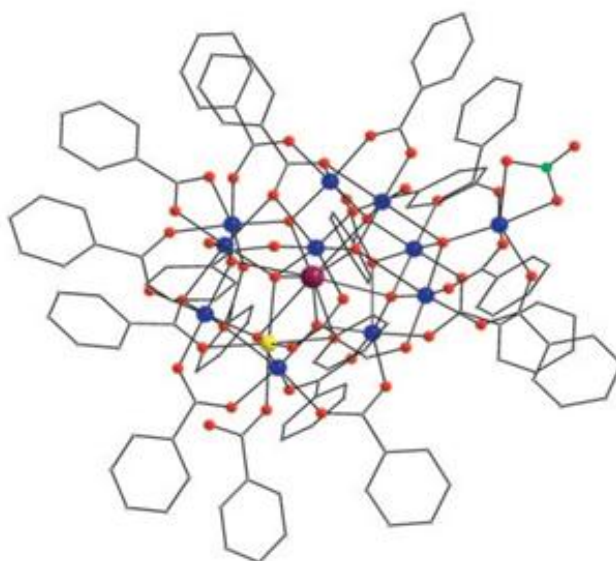
Μπορεί ωστόσο οι περισσότερες προσπάθειες να στοχεύουν σε όσο το δυνατόν γίνεται μεγαλύτερα U_{eff} , παρ'όλα αυτά όμως η ιδιαιτερότητα του «design» του κάθε συμπλόκου κρύβει από μόνο του μια ιδιαιτερότητα καθιστώντας το ξεχωριστό. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτέλεσε και το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Gd}_2\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{piv})_{10.6}(\text{fca})_{6.4}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 13\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fcaH= 2-furan-carboxylic acid), που αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 2007 στη βιβλιογραφία^[44]. Το σύμπλοκο αυτό απομονώθηκε από την αντίδραση $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ παρουσία του υποκαταστάτη fcaH σε διαλύτη MeCN. Η δομή του συγκεκριμένου συμπλόκου θα μπορούσε κανείς να πει ότι μοιάζει με σχήμα καμπάνας (bell-shaped) στο οποίο πέντε μαγγάνια αποτελούν το κέλυφος της καμπάνας, ενώ τα υπόλοιπα έξι άτομα μαγγανίου σχηματίζουν το χείλος της καμπάνας, και τα δύο κέντρα του Gd αποτελούν την “κουδούνα”, (Σχήμα 34).



Σχήμα 34. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_9\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Gd}_2\text{O}_8(\text{OH})_2(\text{piv})_{10.6}(\text{fca})_{6.4}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$.

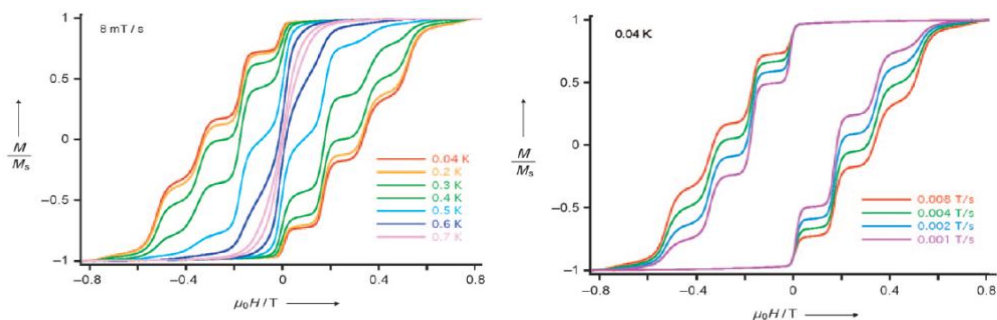
Το συγκεκριμένο σύμπλοκο μετά από μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο πεδίο, εμφάνισε σήματα εκτός φάσης χ_M'' με όμως όχι πλήρως σχηματισμένες κορυφές, μία ένδειξη που αφήνε κάποια ερωτηματικά για το αν το συγκεκριμένο σύμπλοκο θα μπορούσε να συμπεριφέρεται ως μαγνήτης μοναδικού μορίου. Οι ενδιαασμοί αυτοί αναιρέθηκαν επιβάλλοντας τον χαρακτήρα SMM μετά από μετρήσεις μαγνήτισης σε δείγμα μονοκρυστάλλου, με εμφάνιση των χαρακτηριστικών βρόγχων υστέρησης σε θερμοκρασίες κάτω από τους 4.0K, και την ικανότητα απομαγνήτισης να αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικά για αυτή την ένωση βρέθηκε μια πειραματική τιμή $U_{\text{eff}} = 18.4 \text{ K}$ και $\tau_0 = 2 \times 10^{-12} \text{ sec}$.

Ένα αρκετά αξιοσημείωτο γεγονός είναι η παρουσία «βημάτων» (steps) στη γραφική παράσταση της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Το πρώτο 3d-4f στο οποίο παρατηρήθηκε αυτό το φαινόμενο είναι το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}]$, (Σχήμα 35).



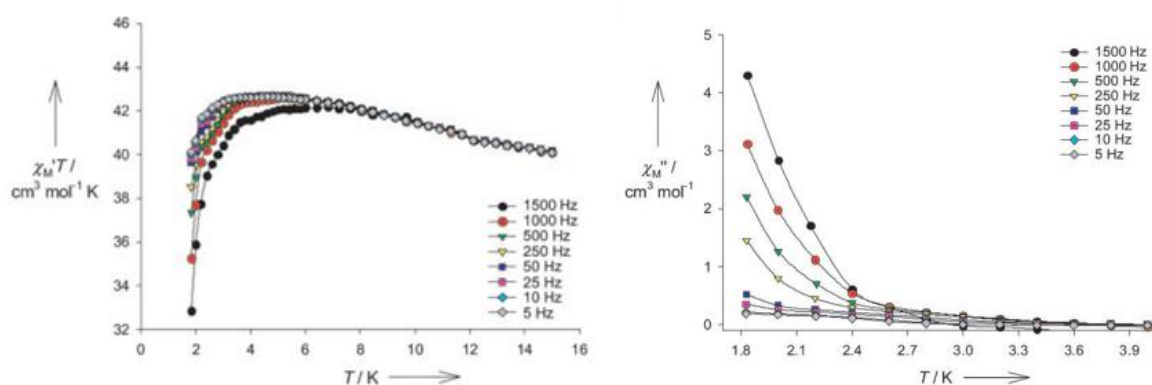
Σχήμα 35. Η μοριακή δομή της ένωσης $[\text{Mn}_{12}\text{GdO}_9]$

Τα παρατηρούμενα αυτά βήματα στο βρόγχο υστέρησης οφείλονται σε απότομη αύξηση του ρυθμού αντιστροφής των spin (ρυθμός αναστροφής της μαγνήτισης) σε συγκεκριμένες τιμές του εξωτερικού πεδίου (Σχήμα 36). Το φαινόμενο αυτό που ονομάστηκε “φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης” (quantum tunneling of magnetization, QTM) αποδίδεται στη χαλάρωση της μαγνήτισης διαμέσου του διπλού φρέατος δυναμικού, λόγω εκφυλισμού των ενεργειακών καταστάσεων.



Σχήμα 36. Μετρήσεις μαγνήτισης του συμπλόκου $[\text{Mn}_{12}\text{GdO}_9(\text{O}_2\text{CPh})_{18}(\text{O}_2\text{CH})(\text{NO}_3)(\text{HO}_2\text{CPh})]$ συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου, στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες (αριστερά) και ταχύτητας σαρώσεως του πεδίου (δεξιά).

Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{12}\text{Gd}]$ απομονώθηκε από την αντίδραση $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2$, ${}^n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και PhCO_2H σε CH_3NO_2 .^[45] Ο πυρήνας του αποτελείται από ένα κεντρικό εννέα-ενταγμένο άτομο $\text{Gd}^{\text{III}} \{\text{O}_9\}$, το οποίο περιβάλλεται από ένα κέλυφος $\{\text{Mn}_{12}\}$. Μετά την προσομοίωση των μαγνητικών δεδομένων βρέθηκε ότι το spin (S) της θεμελιώδης κατάστασης του συγκεκριμένου συμπλόκου είναι $S=9$, ενώ η τιμή της μαγνητικής ανισοτροπίας, D , της κατάστασης αυτής λόγω διάσπασης μηδενικού πεδίου υπολογίστηκε να είναι $D = -0.163 \text{ cm}^{-1}$. Το σύμπλοκο, εμφάνισε σήματα εκτός φάσης χ_M'' στους $\sim 3\text{K}$, (Σχήμα 37). Κατόπιν, έπειτα από ανάλυση Arrhenius στο διάγραμμα της μαγνήτισης βρέθηκε τιμή ενεργειακού φράγματος $U_{\text{eff}} = 15.9 \text{ K}$, και τιμή προεκθετικού παράγοντα $\tau_0 = 2.4 \times 10^{-12} \text{ s}$.



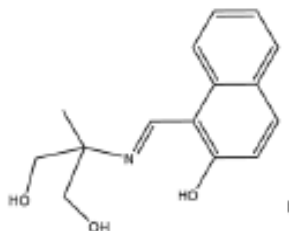
Σχήμα 37. Συνιστώσες της μαγνήτισης που ακολουθούν την εναλλαγή του πεδίου (inphase), (αριστερά). Συνιστώσες της μαγνήτισης που δεν ακολουθούν πλήρως την εναλλαγή του πεδίου (outphase), (δεξιά).

Πίνακας 3. Τα κυριότερα 3d-4f SMMs^[46]

Τύπος	τ_0 (sec)	U_{eff} (K)
[Cu ^{II} Tb ^{III} L(hfac) ₂] ₂	2.7 x 10 ⁻⁸	21
[Dy ^{III} Mn ₆ (H ₂ shi) ₄ (Hshi) ₂ (shi) ₁₀ (CH ₃ OH) ₁₀ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ₅ Tb ^{III} O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ₅ Dy ^{III} O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	3.0 x 10 ⁻⁹	38.6
[Mn ₅ Ho ^{III} O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ₅ Y ^{III} O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ^{III} ₉ Mn ^{II} ₂ Gd ^{III} ₂ O ₈ (OH) ₂ (piv) _{10.6} (fca) _{6.4} (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]	2 x 10 ⁻¹²	18.4
[Mn ₅ Tb ^{III} O ₄ (OH) ₄ (OMe) ₂ (bemp) ₂ (OAc) ₁₀ (NO ₃) ₄]	4.76 x 10 ⁻⁸	17.8
[Mn ^{III} ₁₂ Mn ^{II} ₆ Dy ^{III} O ₈ Cl _{6.5} (N ₃) _{1.5} (HL) ₁₂ (MeOH) ₆]Cl ₃	-	-
[Mn ₁₂ Gd ^{III} O ₉ (O ₂ CPh) ₁₈ (O ₂ CH)(NO ₃)(HO ₂ CPh)]	2.4 x 10 ⁻¹²	15.9
[Mn ^{III} ₄ Sm ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ CET) ₄ (O ₂ CET) ₄ (MeOH) ₄]	-	-
[Mn ^{III} ₄ Tb ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ CET) ₄ (O ₂ CET) ₄ (MeOH) ₄]	-	-
[Mn ^{III} ₄ Dy ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ CET) ₄ (O ₂ CET) ₄ (MeOH) ₄]	3.5 x 10 ⁻⁷	12
[Mn ^{III} ₆ O ₃ (sao) ₆ (CH ₃ O) ₆ La ^{III} ₂ (CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O) ₂]	5.8 x 10 ⁻¹⁰	32.8
[Mn ^{III} ₆ O ₃ (sao) ₆ (CH ₃ O) ₆ Tb ^{III} ₂ (CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O) ₂]	1.6 x 10 ⁻¹⁰	103
[Mn ₄ Tb ^{III} O ₂ (O ₂ CBu ^t) ₆ (edteH ₂) ₂ (NO ₃) ₂]	1.4 x 10 ⁻¹¹	20.3
[Mn ^{III} ₂ Nd ^{III} ₂ (bdea) ₂ (bdeaH) ₂ (piv) ₆]	1.4 x 10 ⁻⁶	10
[Mn ^{III} ₂ Dy ^{III} ₂ (LH) ₄ (OAc) ₂](NO ₃) ₂	8.3 x 10 ⁻⁹	24
[Mn ^{III} ₂ Tb ^{III} ₂ (LH) ₄ (OAc) ₂](NO ₃) ₂	1.63 x 10 ⁻⁸	48.5

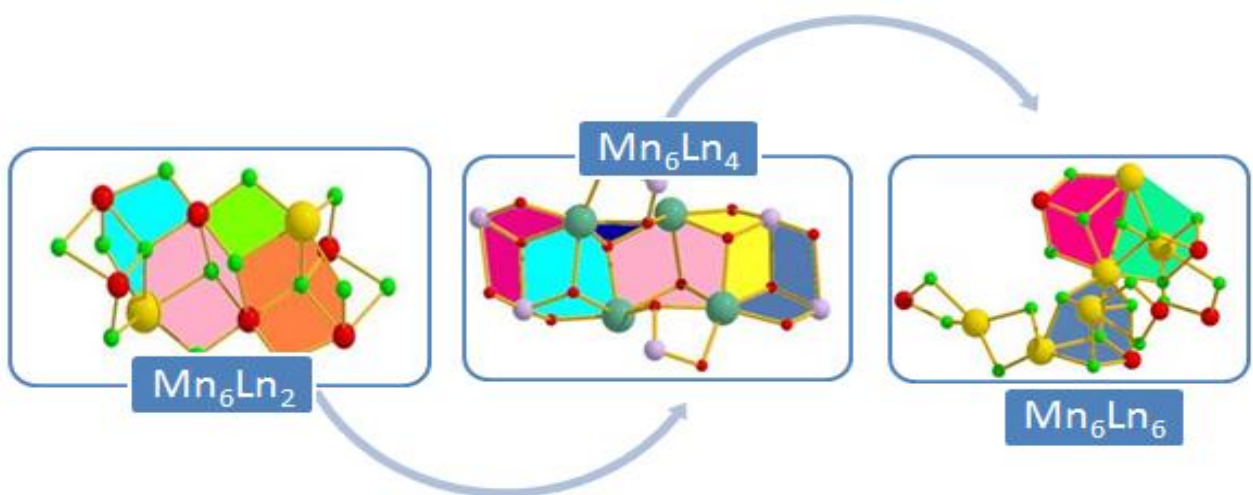
B. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο στόχος της παρούσης Εργασίας ήταν η σύνθεση, ο δομικός, μαγνητικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός πολυπυρηνικών ετερομεταλλικών πλειάδων Mn/Ln^{III}. Όπως ήδη αναφέρθηκε στα προηγούμενα εισαγωγικά υποκεφάλαια, η χημεία των πολυπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες (καθώς και σε καταστάσεις μικτού-σθένους) παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον, εξαιτίας των ιδιοτήτων που φέρουν τα σύμπλοκα αυτά. Το ιόν Mn^{III} επιφέρει συχνά ενίσχυση των συζεύξεων μεταξύ των 3d και 4f ιόντων και χαρακτηρίζεται συνήθως στις ενώσεις του από ένα μέτριο spin (S=2) και μια σχετικά καλή μαγνητική ανισοτροπία. Δεδομένης της μεγάλης τάσης των βάσεων Schiff ως υποκαταστατών να εντάσσονται μέσω του N με το Mn^{III} και των «ελεύθερων» O με τα οξοφιλικά ιόντα Ln^{III}, η σύνθεση 3d/4f ετερομεταλλικών συμπλόκων-πλειάδων με υποκαταστάτες που διαθέτουν άτομα N και O είναι εφικτή. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν οι βάσεις Schiff, που αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες υποκαταστατών στην χημεία ενώσεων συναρμογής. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορούν να είναι μονο-, δι-, τετρα- ή πολυδοντικοί έχοντας μεγάλο αριθμό ατόμων δοτών. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθώντας την συνθετική προσέγγιση της απλής ανάμιξης των συστατικών («one-pot» procedure) με αναφορά το γενικό σύστημα αντίδρασης: άλας του Mn^{II}/ άλας του Ln^{III}/ υποκαταστάτης – βάση Schiff MeLH₃ (2-(((3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylene)amino)-2-methylpropane-1,3-diol), σε διάφορους διαλύτες, εξετάσαμε τη χημική συμπεριφορά των πολυ-αλκοολών στη χημεία ένταξης των ετερομεταλλικών πλειάδων. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης επιλέχθηκε λόγω του ότι i) πρόκειται για υποκαταστάτη με τέσσερις θέσεις συναρμογής, βοηθώντας στην αύξηση της πυρηνικότητας του συμπλόκου, και ii) ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης μελετάται για πρώτη φορά στη χημεία του Mn/Ln.



Σχήμα 38. Ο υποκαταστάτης MeLH₃, (2-(((3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylene)amino)-2-methylpropane-1,3-diol).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γ1. Αντιδραστήρια.

Οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ήταν οι εξής:

Άλατα του Mn και Νιτρικά Άλατα των Ln⁺³:

Τα περισσότερα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα, εκτός από το άλας του $Mn(O_2CPh)_2 \cdot 2H_2O$ του οποίου η παρασκευή έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^[47]. Επίσης εμπορικά διαθέσιμα ήταν και τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα των λανθανιδίων.

Διαλύτες:

Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρότητας pro alalysis ελήφθησαν από την εταιρία Sigma-Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Γ2. Φασματοσκοπικές και Φυσικοχημικές Τεχνικές.

-Τα ATR-FTIR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ καταγράφηκαν με Φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FTIR με ανιχνευτή φασματοσκοπικής καθαρότητας DTGS KBr, στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης.

- Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το Department of Chemistry, University of Edinburgh.

-Η θερμική εξάρτηση (300-2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης, καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο τύπου Quantum Design MPMS-XL SQUID σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία στην περιοχή 10.000 – 50.000 G.

-Μετρήσεις EDS εκτελέστηκαν σε JEOL ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

-Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτινών X ελήφθησαν στο περιθλασίμετρο STOE IPDS, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Οι κρυσταλλικές δομές που παρατίθενται στο πειραματικό μέρος επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας στο

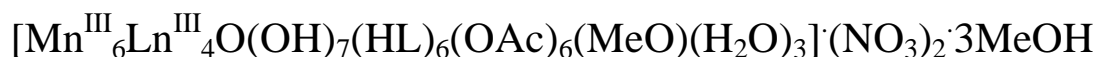
Πανεπιστήμιο του Wrocław, στην Πολωνία. Την επίλυση των δομών επιλήφθηκε η ερευνητική ομάδα στο Εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας Ακτινών Χ υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Tadeusz Lis. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Xcalibur PX diffractometer, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα.

Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



(Ln: Gd, 1·6MeCN·0.5H₂O, Tb, 2·6MeCN·0.5H₂O, Dy, 3·6MeCN·0.5H₂O, Er, 4·6MeCN·0.5H₂O, Y, 5·6MeCN·0.5H₂O).

Μετά από ανάμειξη Mn(ClO₄)₂·6H₂O (120.33 mg, 0.33 mmol), Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.25 mmol), και H₃L (86 mg, 0.33 mmol), παρουσία βάσεως NEt₃ (~1 mmol) σε MeCN (~30 ml), το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση σχηματίζοντας αρχικά ένα κίτρινο αιώρημα το οποίο μετά από ένα διάστημα ~25' πήρε ένα χαρακτηριστικό σκούρο καφέ χρώμα. Το διάλυμα στη συνέχεια διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν μετά από ~ 2 ημέρες σε απόδοση 35-40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₁₀₂H₁₁₅N₁₂O_{42.5} (βρέθηκαν): 1·2MeCN: C 40.88 (40.99), H 3.72 (3.53), N 7.10 (7.23), 2·4MeCN: C 41.39 (41.23), H 3.82(3.65), N 7.88 (7.76), 3·2MeCN·0.5H₂O: C 40.75 (40.89), H 3.74(3.51), N 7.07 (6.98), 4·3MeCN: C 41.14 (41.01), H 3.77 (3.20), N 7.49 (7.32), 5·MeCN: C 40.61 (40.53), H 3.66 (3.49), N 6.69(6.58) %.



(Ln: Tb, **1**·3 MeOH·(NO₃)₂, Gd, **2**·MeOH·(NO₃)₂, Dy, **3**·(NO₃)₂, Ho, **4**·MeOH·(NO₃)₂,
Y, **5**·3 MeOH·(NO₃)₂)

Για τη σύνθεση της συγκεκριμένης οικογένειας συμπλόκων πραγματοποιήθηκε ανάμειξη Mn(OAc)₂·6H₂O (81.66 mg, 0.33 mmol), Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.33 mmol) και H₃L (86 mg, 0.33 mmol), παρουσία βάσεως NEt₃ (~1 mmol) σε MeOH (~30 ml). Το διάλυμα αρχικά αφέθηκε προς ανάδευση σχηματίζοντας αρχικά ένα κίτρινο διαυγές διάλυμα το οποίο μετά από ένα διάστημα ~15' πήρε ένα ελαφρώς καφέ-κόκκινο χρώμα, ενώ με περαιτέρω προσθήκη διαλύματος NEt₃ το διάλυμα απέκτησε χαρακτηριστικό καφέ σκούρο χρώμα. Στη συνέχεια διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Καφέ μικροσκοπικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου εμφανίστηκαν μετά από ~3 ημέρες, ενώ το δείγμα στη συνέχεια παρέμεινε κλειστό με σκοπό να περιοριστεί η εξάτμιση του διαλύτη και να βελτιωθεί το μέγεθος των προσχηματισμένων κρυστάλλων. Μετά από διάστημα ~7 ημερών καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν σε απόδοση ~25%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση διατηρήθηκε μέσα στο μητρικό διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₁₀₃H₁₂₄N₈O₄₅ (βρέθηκαν): **1**·3(MeOH): C 38.51 (39.25), H 4.14 (3.85), N 3.38 (3.2), **2**·(MeOH): C 38.59 (39.46), H 4.072 (3.89), N 3.42 (3.1), **3**·(2NO₃): C 38.37 (38.93), H 3.87 (3.72), N 3.47 (3.14), **4**·(MeOH): C 38.24 (38.33), H 3.95 (3.35), N 3.43 (3.17), **5**·3(MeOH): C 42.22 (42.85), H 4.26 (3.97), N 3.82 (3.44) %.

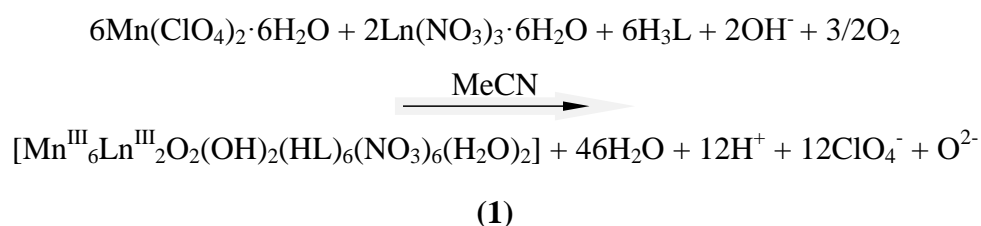


(Ln: Gd, 1·6.5MeCN·H₂O, Dy, 2·6.5MeCN·H₂O).

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την απομόνωση της δωδεκαπυρηνικής πλειάδας περιλαμβάνει την ανάμειξη Mn(O₂CPh)₂·6H₂O (90.00 mg, 0.33 mmol), Ln(NO₃)₃·6H₂O (0.25 mmol), H₃L (86 mg, 0.33 mmol), παρουσία βάσεως NEt₃ (~1 mmol) σε MeCN (~30 ml). Αρχικά σχηματίστηκε ένα κίτρινο αιώρημα το οποίο μετά από ένα διάστημα ~10' πήρε ένα χαρακτηριστικό σκούρο καφέ χρώμα, με έντονο θόλωμα, λόγω της μικρής διαλυτότητας τόσο του H₃L όσο και του Mn(O₂CPh)₂·6H₂O. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε προς απομάκρυνση του ιζήματος και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος του συμπλόκου κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν μετά από αρκετές ημέρες σε απόδοση 20-30%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml), και εν συνεχεία αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο αρχικό διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₁₈₂H₁₄₉N₈O₅₆·6.5MeCN·H₂O (βρέθηκαν): 1·6.5MeCN·H₂O: C 45.00 (45.99), H 3.12 (3.07), N 2.33 (2.13), 2·6.5MeCN·H₂O: C 46.03 (46.11), H 3.16 (3.05), N 2.35 (2.21) %

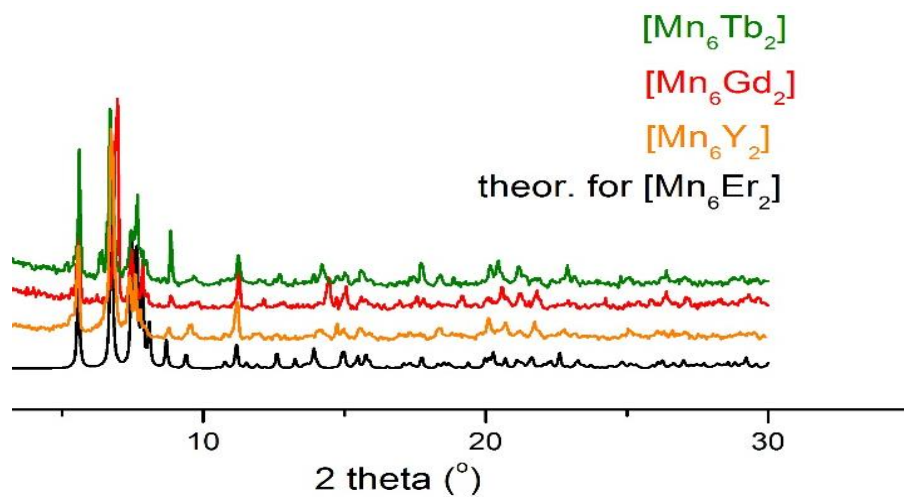
Δ.1 Συνθετική Προσέγγιση.

Από τη διερεύνηση του συστήματος $Mn^{II}/Ln^{III}/H_3L/NEt_3$ σε αερόβιες συνθήκες αρχικά απομονώσαμε την ετερομεταλλική οικογένεια συμπλόκων $[Mn^{III}_6Ln^{III}_2O_2(OH)_2(HL)_6(NO_3)_6(H_2O)_2] \cdot 6MeCN \cdot 0.5H_2O$, (Ln: Gd, **1**·6MeCN·0.5H₂O, Tb, **2**·6MeCN·0.5H₂O, Dy, **3**·6MeCN·0.5H₂O, Er, **4**·6MeCN·0.5H₂O, Y, **5**·6MeCN·0.5H₂O), σε πολύ καλή απόδοση σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφεται στη χημική εξίσωση (1):

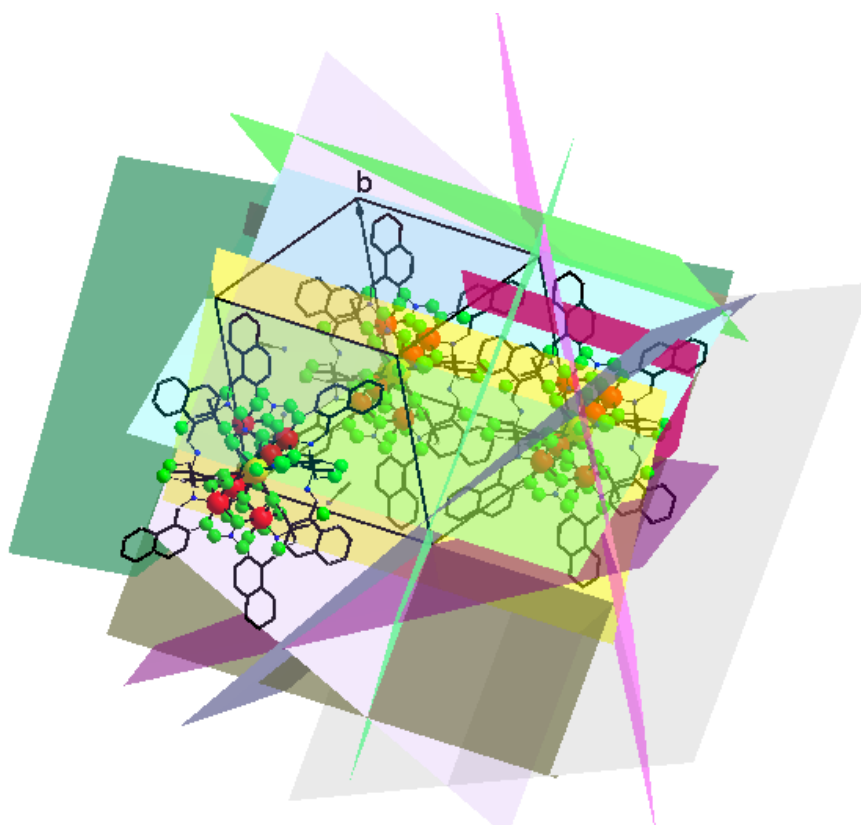


Στην παραπάνω οικογένεια συμπλόκων οι έξι υποκαταστάτες βρέθηκαν μερικώς αποπρωτονιωμένοι παρά τη χρήση περίσσειας βάσης στο μίγμα της αντίδρασης, ενώ και τα έξι ιόντα Mn βρίσκονται στη +3 οξειδωτική κατάσταση παρά το γεγονός ότι τα αρχικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονταν σε +2 οξειδωτική κατάσταση. Επιπροσθέτως τα ιόντα των Ln διατηρούν την +3 οξειδωτική βαθμίδα πριν και μετά το σχηματισμό του συμπλόκου. Η απομόνωση της συγκεκριμένης οικογένειας συμπλόκων δεν ήταν εφικτή για ολόκληρη την 4f σειρά των λανθανιδίων. Συγκεκριμένα καταφέραμε να απομονώσουμε και να χαρακτηρίσουμε τα ισοδομικά ανάλογα σύμπλοκα με Ln: Gd, Tb, Dy, Er, και το διαμαγνητικό Y.

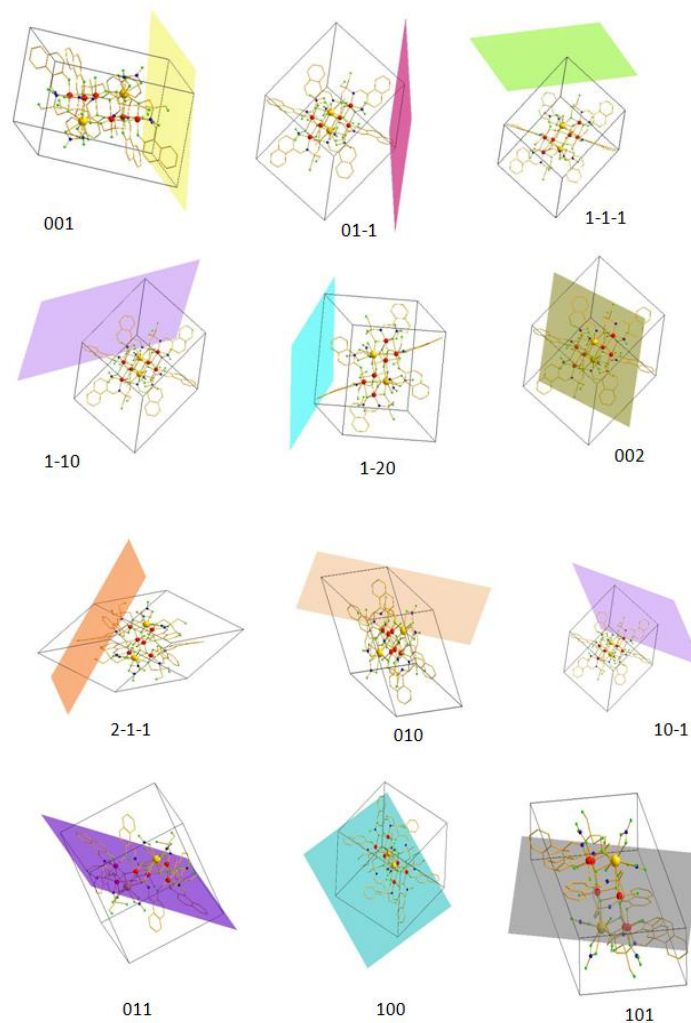
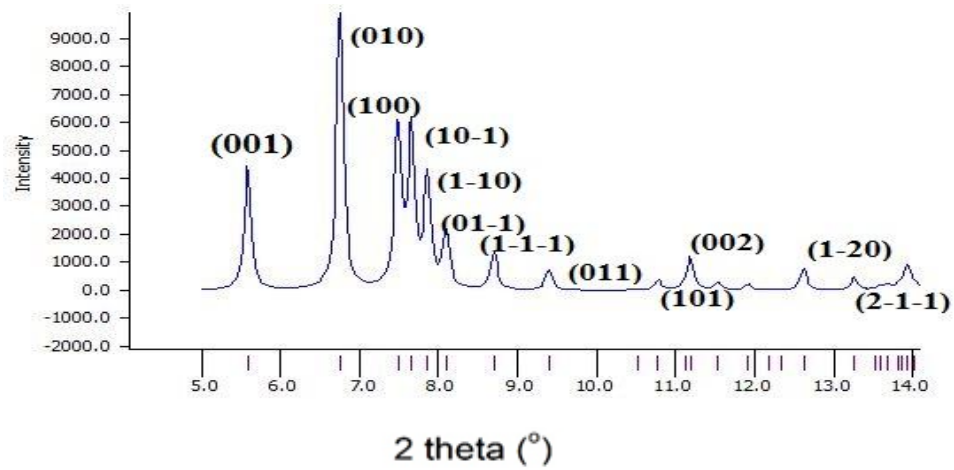
Τα ισοδομικά ανάλογα σύμπλοκα της οικογένειας $[Mn_6Ln_2]$, ταυτοποιήθηκαν με βάση το θεωρητικό διάγραμμα περίθλασης που προέκυψε από την επίλυση της δομής του συμπλόκου **3**, ενώ η δομή των συμπλόκων **1**, **2**, **4**, **5** επιβεβαιώθηκε με Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγμα σκόνης του δείγματος (Σχήμα 39). Επιπλέον, οι πληροφορίες για το είδος των χαρακτηριστικών δονήσεων που επικρατούν εντός των ισοδομικών μορίων ταυτίζονται, όπως προέκυψε μέσω της φασματοσκοπίας IR (Σχήμα 42).



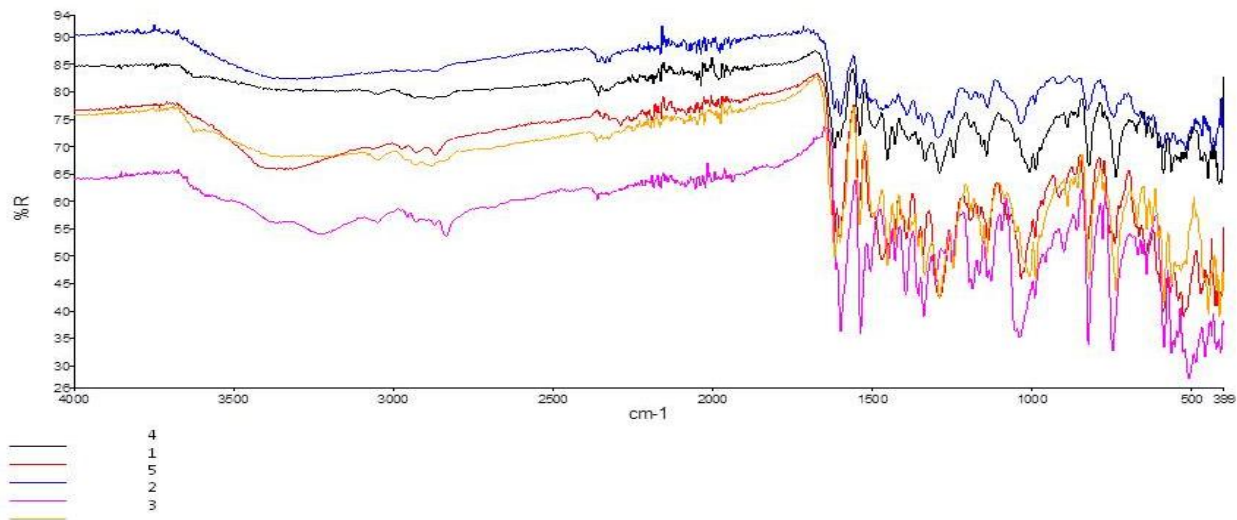
Σχήμα 39. Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **3** με τα σύμπλοκα **1**, **2** και **5**.



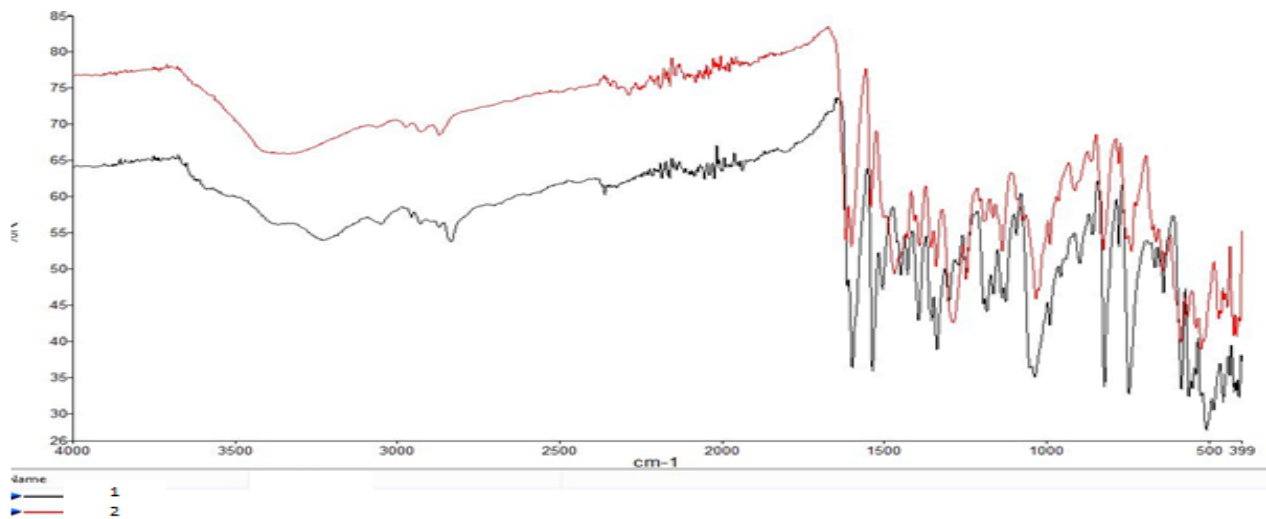
Σχήμα 40. Συγκεντρωτικά οι οικογένειες των πλεγματικών επιπέδων (hkl) για χαρακτηριστικές κορυφές, που προέκυψαν από το θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **4** (αριστερά), ($h = -18 \rightarrow 17$, $k = -18 \rightarrow 18$, $l = -22 \rightarrow 18$).



Σχήμα 41. Οι οικογένειες πλεγματικών επιπέδων (hkl) για τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές που προέκυψαν μέσω του διαγράμματος p-XRD σε εύρος 2θ : $5\sim 15^\circ$ για το σύμπλοκο **4**.



Σχήμα 42. Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων 1-5.

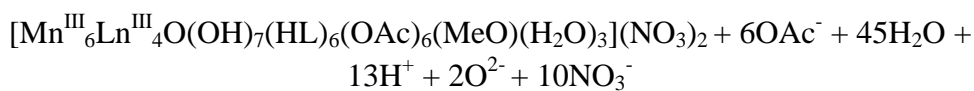
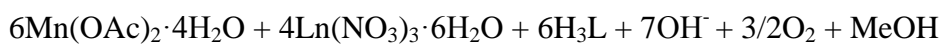


Σχήμα 43. Συγκριτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων 1 και 2.

Αξίζει να σημειωθεί ότι καταφέραμε να απομονώσουμε και το ανάλογο σύμπλοκο $[\text{Mn}_6\text{Ho}_2]$, ωστόσο η απόδοση της συγκεκριμένης αντίδρασης ήταν πάρα πολύ μικρή, και η απομόνωση του συμπλόκου ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς οι ελάχιστοι μονοκρύσταλλοι που σχηματίζονταν καταστρέφονταν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα κατά την παραμονή τους στο διάλυμα της αντίδρασης. Αξιοσημείωτο ήταν το γεγονός της μη απομόνωσης των υπολοίπων ισοδομικών συμπλόκων, εξαιτίας μη σχηματισμού κρυσταλλικού προϊόντος. Παρά τις επανειλημμένες προσπάθειες που πραγματοποιήσαμε δεν ήταν εφικτή η απομόνωση ανάλογων συμπλόκων με τα μεγαλύτερα ιόντα λανθανιδίων (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, και Yb). Κατά την προσπάθεια απομόνωσης και χαρακτηρισμού και των υπολοίπων αναλόγων, μεταβάλλαμε αρκετές συνθετικές παραμέτρους όπως τη γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου:υποκαταστάτη, την πολικότητα του διαλύτη (MeOH, EtOH, MeCN, DMF, CH_2Cl_2), τις συνθήκες θερμοκρασίας καθώς και τη μέθοδο κρυστάλλωσης, αλλά οι προσπάθειές μας δεν ήταν επιτυχημένες.

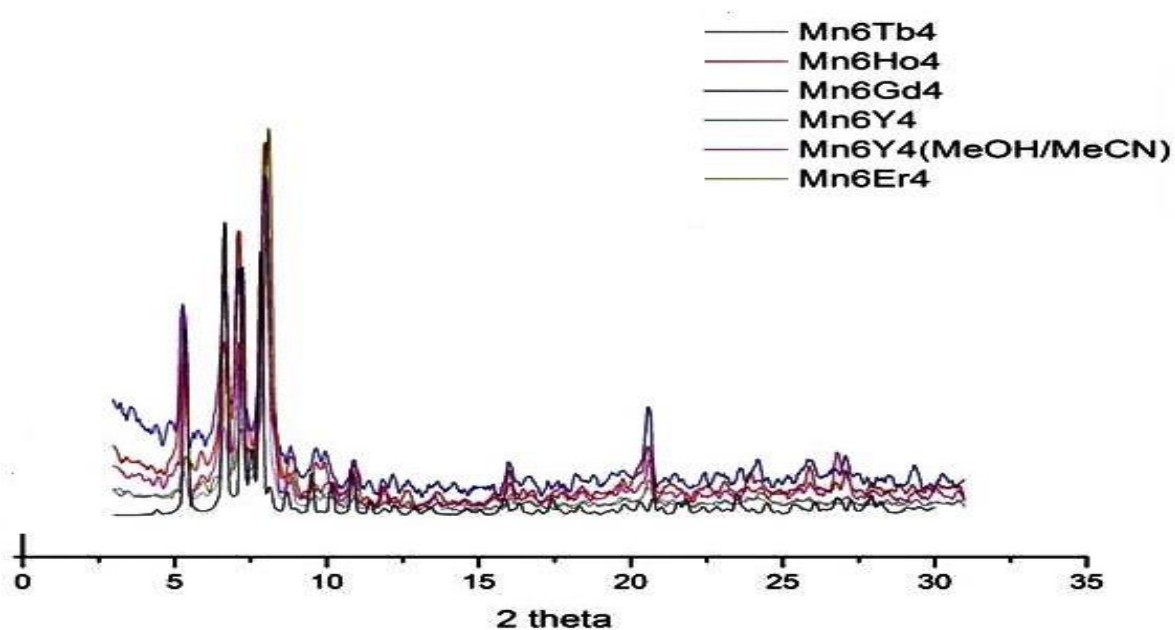
Μια πιθανή ερμηνεία του συγκεκριμένου αποτελέσματος, ίσως αποδίδεται στο φαινόμενο της λανθανιδικής συστολής, σύμφωνα με το οποίο κατά μήκος της 4f σειράς έχουμε μείωση του μεγέθους της ιοντικής ακτίνας. Φαίνεται λοιπόν ότι τα μεγαλύτερα λανθανίδια δεν είναι εφικτό να σχηματίσουν τη συγκεκριμένη "οικογένεια" συμπλόκων, πιθανόν λόγω του αυξημένου μεγέθους τους.

Στη συνέχεια, προκειμένου να αυξήσουμε την πυρηνικότητα των συμπλόκων, σκεφτήκαμε να συμπεριλάβουμε στο σύστημα της αντίδρασης επιπλέον γεφυρωτικούς υποκαταστάτες που θα μπορούσαν εν δυνάμει να συμβάλλουν στο στόχο αυτό. Έτσι, στο ίδιο σύστημα αντιδράσεων και αντικαθιστώντας το $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και αλλάζοντας το διαλύτη σε MeOH οδήγησε στην απομόνωση μιας μεγαλύτερης ετερομεταλλικής πλειάδας όπως αρχικά είχαμε προβλέψει. Απομονώσαμε λοιπόν τη δεκαπυρηνική ετερομεταλλική οικογένεια συμπλόκων με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4\text{O}(\text{OH})_7(\text{HL})_6(\text{OAc})_6(\text{MeO})(\text{H}_2\text{O})_3]$, (Ln: Tb, **1**·3 MeOH·(NO₃)₂, Gd, **2**·MeOH·(NO₃)₂, Dy, **3**·(NO₃)₂, Ho, **4**·MeOH·(NO₃)₂, Y, **5**·3 MeOH·(NO₃)₂), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (2):

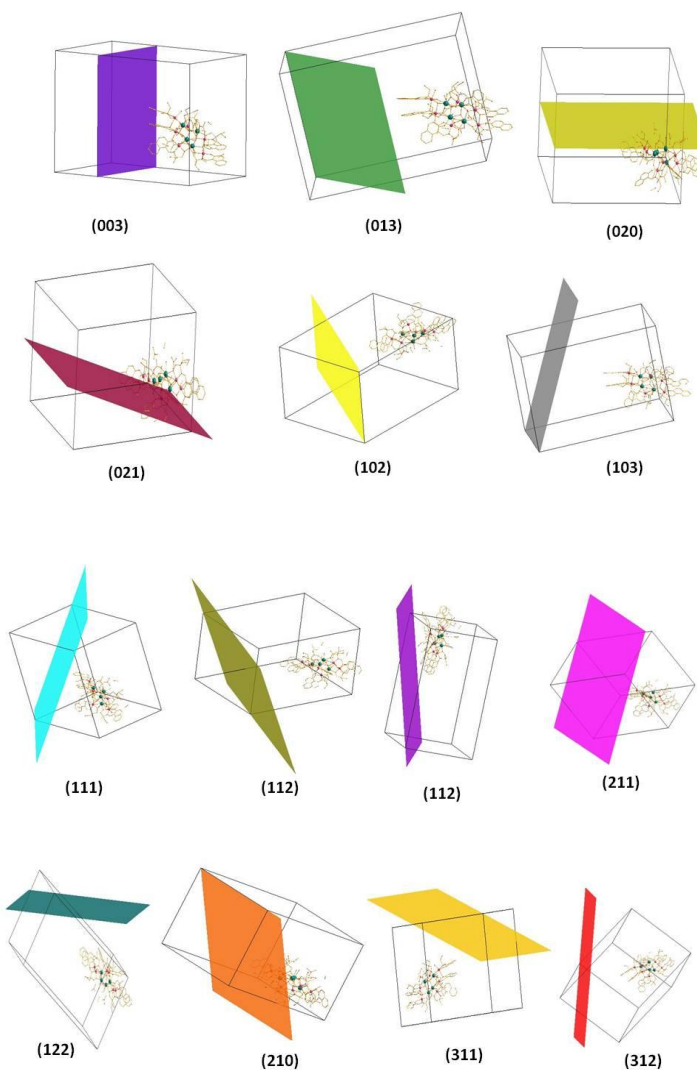
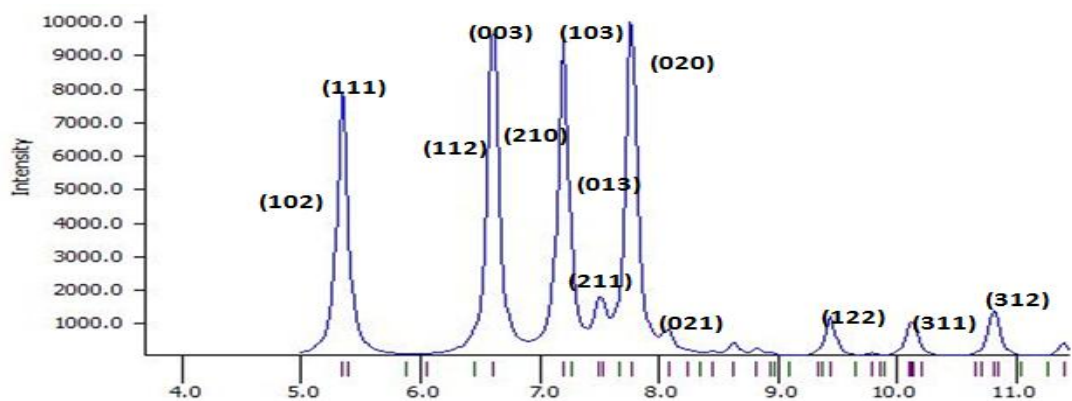


(2)

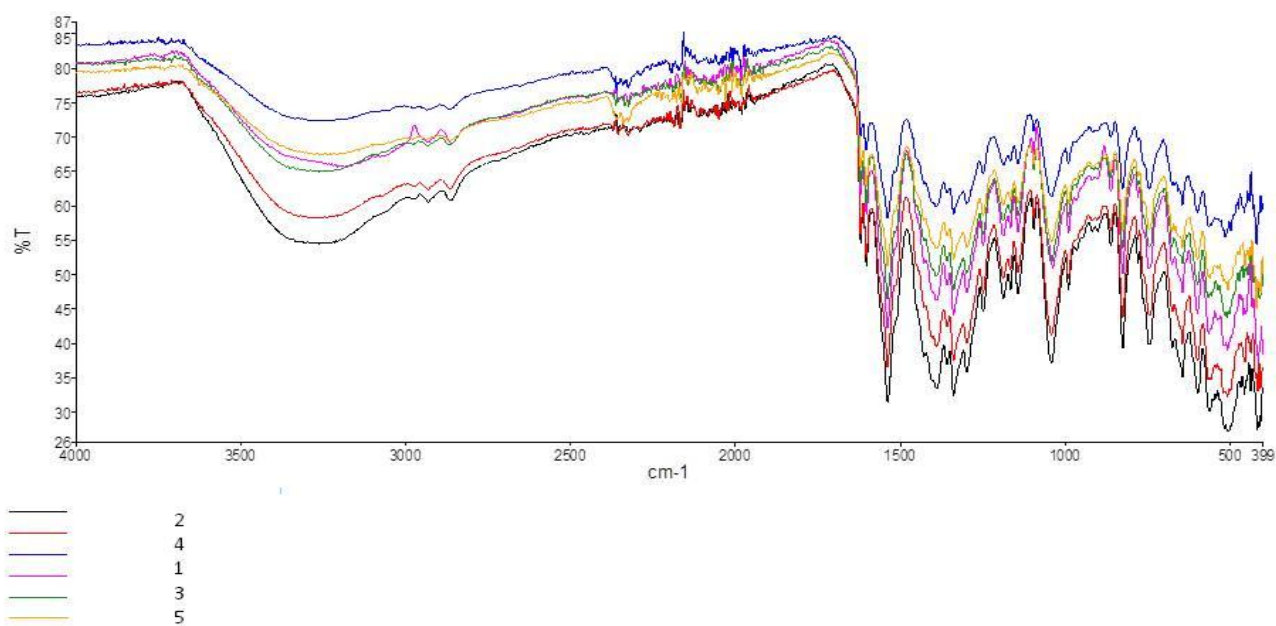
Από τη συγκεκριμένη οικογένεια συμπλόκων το εντυπωσιακό ήταν ότι καταφέραμε να απομονώσουμε οκτώ ισοδομικά ανάλογα του τύπου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_4]$, (Ln: La, Ce, Gd, Tb, Dy, Er, Ho και Y), όπως διαπιστώθηκε από μετρήσεις p-XRD, σε δείγματα κρυσταλλικής σκόνης (Σχήμα 44) και τη φασματοσκοπία IR (Σχήματα 46 και 47). Για τα υπόλοιπα λανθανίδια (Ln: Pr, Nd, Sm, Tm, Yb, Lu) η απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος δεν ήταν εφικτή.



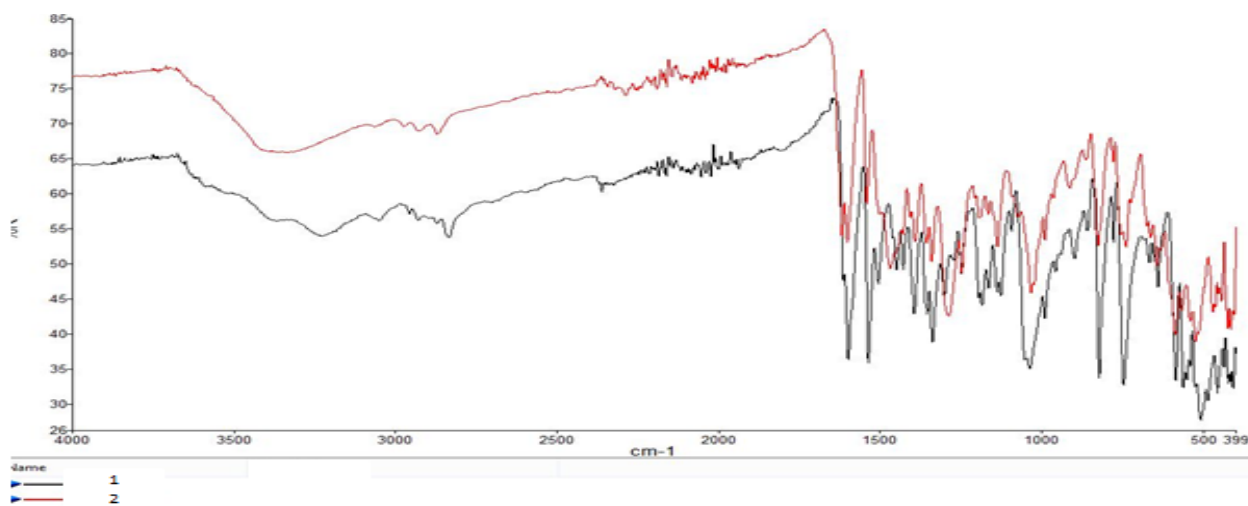
Σχήμα 44. Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου 2 με τα σύμπλοκα 1, 3, 4 και 5.



Σχήμα 45. Διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **2**, αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 12^\circ$, ($h = -38 \rightarrow 28$, $k = -30 \rightarrow 21$, $l = -52 \rightarrow 42$). .

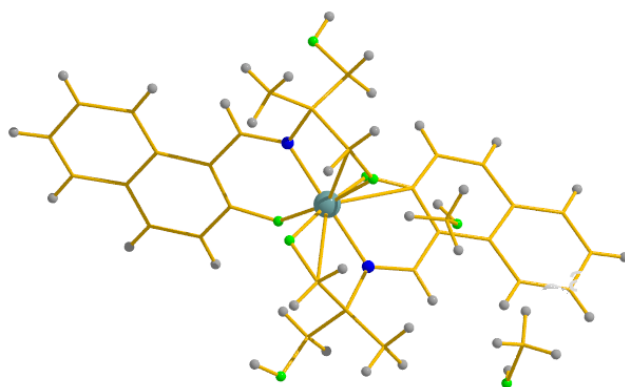


Σχήμα 46. Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων **1-5**.



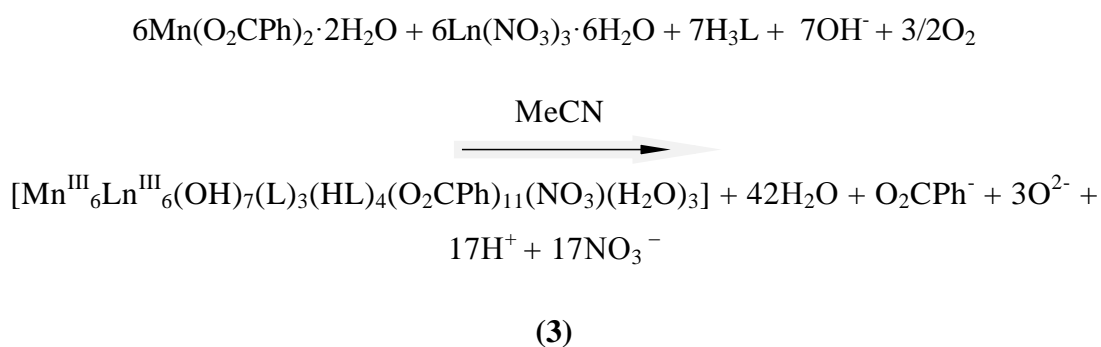
Σχήμα 47. Συγκριτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων **1** και **2**.

Η παρουσία των αντισταθμιστικών νιτράτο ιόντων στη δεκαπυρηνική οικογένεια συμπλόκων, μας ώθησε στην πραγματοποίηση αντιδράσεων με $\text{Ln}(\text{OAc})_3$ έναντι των $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ με στόχο την επιπλέον “χορήγηση” καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο σύστημα, ούτως ώστε να επηρεάσουμε/μεταβάλουμε περαιτέρω την ταυτότητα των προϊόντων. Τα αποτελέσματα ωστόσο ήταν απογοητευτικά, καθώς η χρησιμοποίηση των καρβοξυλάτο αλάτων των λανθανιδίων οδήγησε στο σχηματισμό του γνωστού μονοπυρηνικού συμπλόκου του μαγγανίου $[\text{Mn}(\text{LH})_2] \cdot 3\text{MeOH}$, όπως διαπιστώθηκε από πειράματα περίθλασης σε δείγματα σκόνης.

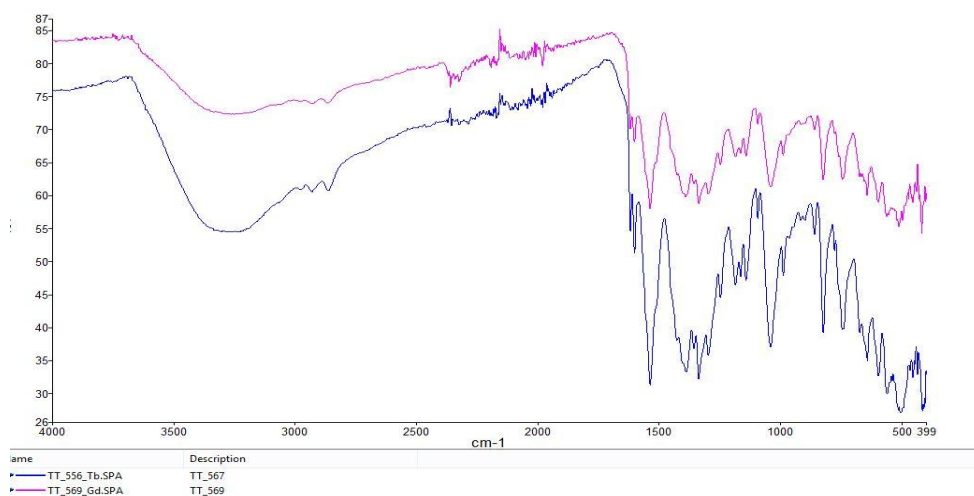
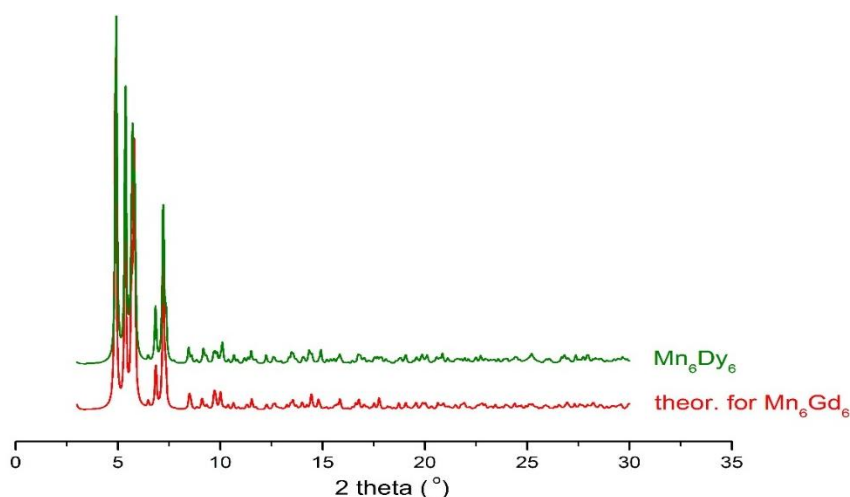


Σχήμα 48. Η δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{LH})_2] \cdot 3\text{MeOH}$ ^[48].

Επόμενο βήμα ήταν η διερεύνηση της στερεοχημικής επίδρασης της αντικατάστασης των ασετάτο υποκαταστατών από τους ογκωδέστερους βενζοάτο υποκαταστάτες. Έτσι, επαναλάβαμε την αντίδραση (2) με $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CPh})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αντί $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, και το αποτέλεσμα ήταν εντυπωσιακό, καθώς αυτή η αλλαγή οδήγησε στην απομόνωση ετερομεταλλικών δωδεκαπυρηνικών συμπλόκων με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln}:\text{Gd}$, **1**·6.5MeCN·H₂O, Dy , **2**·6.5MeCN·H₂O). όπως φαίνεται στη στοιχειομετρική εξίσωση (3):



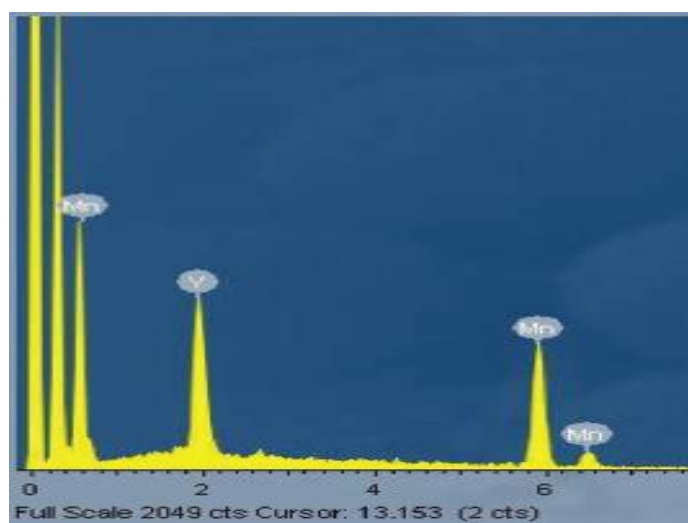
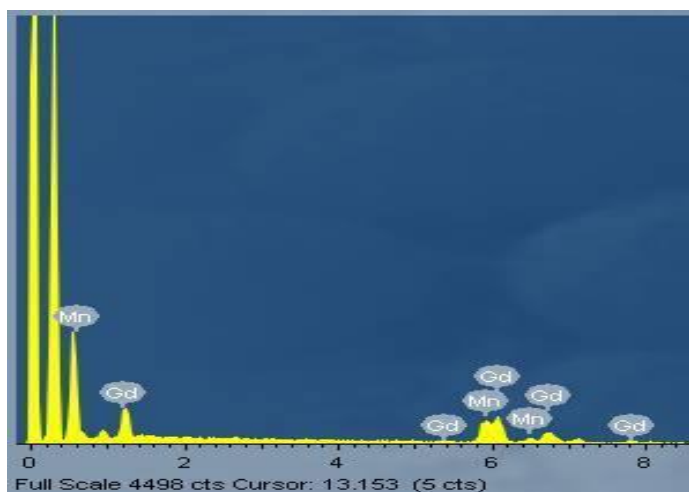
Από τη συγκεκριμένη αντίδραση καταφέραμε να απομονώσουμε μόνο δύο ισοδομικά ανάλογα, $[\text{Mn}_6\text{Gd}_6]$ και $[\text{Mn}_6\text{Dy}_6]$ (Σχήμα 49). Παρά τις προσπάθειες που πραγματοποιήσαμε τόσο με μεταβολές στην αναλογία μετάλλου:υποκαταστάτη, όσο και στη φύση του διαλύτη δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο επιπλέον ισοδομικό ανάλογο σύμπλοκο, πιθανόν εξαιτίας στερεοχημικών παραγόντων.



Σχήμα 49. Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD και IR του συμπλόκου **1** με το σύμπλοκο **2**.

Τέλος η ύπαρξη επτά γεφυρωτικών υδρόξο ομάδων στην παραπάνω οικογένεια συμπλόκων, μας ώθησε στην προσπάθεια αντικατάστασης τους από άζιδο ομάδες, με σκοπό τη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Παρ'όλα αυτά δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο σχετικό προϊόν.

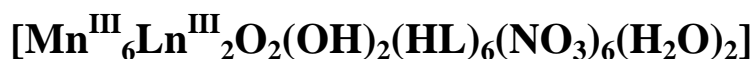
Η καθαρότητα όλων των δειγμάτων ελέγχθηκε με φασματοσκοπία Electron Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, η οποία έδειξε τις αναμενόμενες τιμές των λόγων $Mn^{III}:Ln^{III}$ για κάθε δείγμα. Ενδεικτικά παρατίθενται οι αναλύσεις EDS των συμπλόκων $[Mn_6Gd_2]$ και $[Mn_6Y_6]$:



Σχήμα 50. Ανάλυση EDS για το σύμπλοκο Mn_6Gd_2 (πάνω), και Mn_6Y_6 (κάτω).

Mn:Ln Atomic %	Mn_6Gd_2	Mn_6Y_6
	72.8: 27.2	48.0:51.9
	75.0: 25.0	50.0:50.0

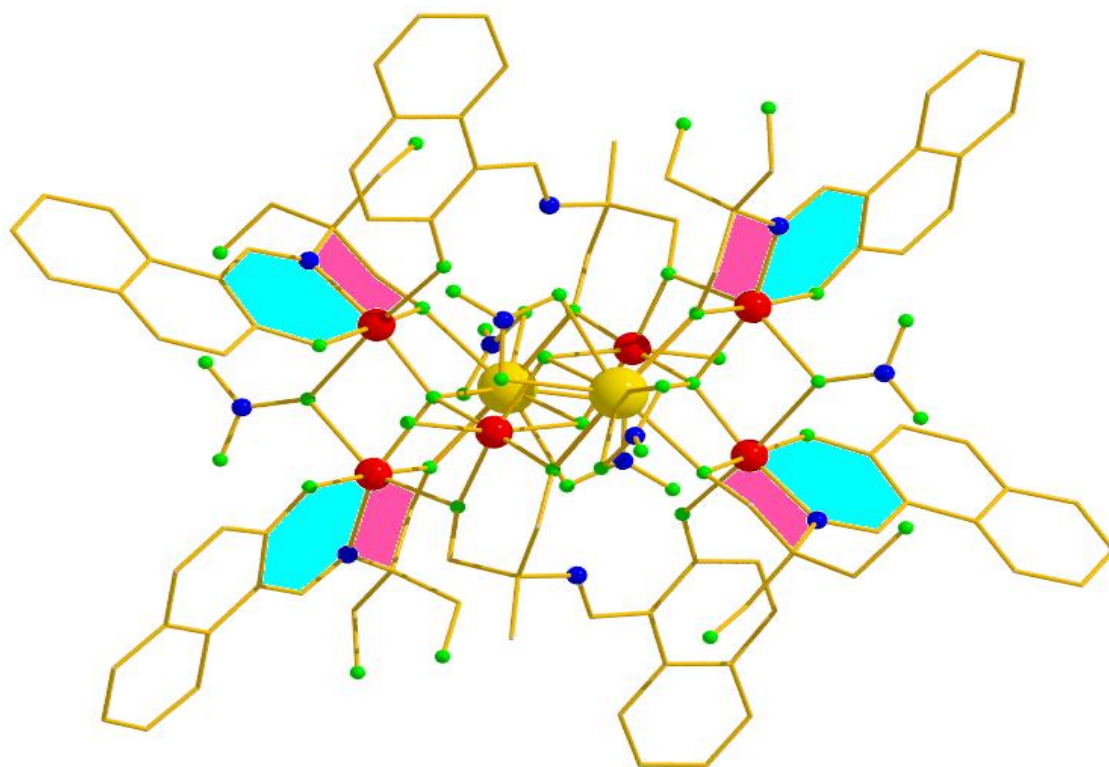
Ε. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ



(Ln: Gd, 1·6MeCN·0.5H₂O, Tb, 2·6MeCN·0.5H₂O, Dy, 3·6MeCN·0.5H₂O

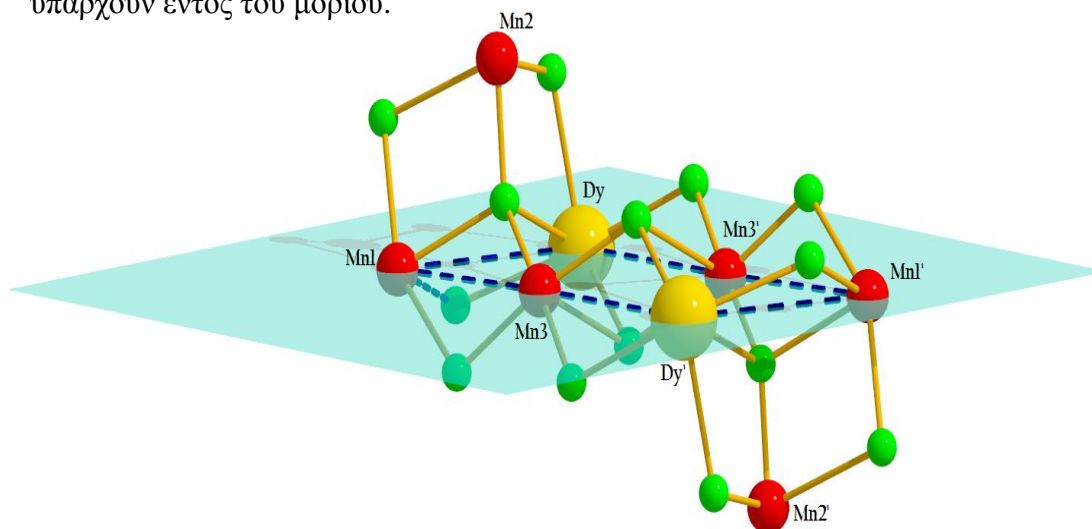
Er, 4·6MeCN·0.5H₂O, Y, 5·6MeCN·0.5H₂O)

Δεδομένου ότι όλα τα σύμπλοκα της οικογένειας [Mn^{III}₆Ln^{III}₂] είναι ισοδομικά, θα γίνει εκτενής σχολιασμός της δομής του συμπλόκου **3**. Η μοριακή δομή του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 51, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση **3** δίνονται στον Πίνακα 4. Το σύμπλοκο **3** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Η δομή της ένωσης αποτελείται από έξι μεταλλικά κέντρα, 4Mn^{III} και 2Dy^{III}, τα οποία διατάσσονται σε ένα κεντρικό επίπεδο, ενώ δύο Mn^{III} τα οποία βρίσκονται εκατέρωθεν του μεταλλικού πυρήνα συμπληρώνουν το μεταλλικό κορμό της ένωσης (Σχήμα 51).



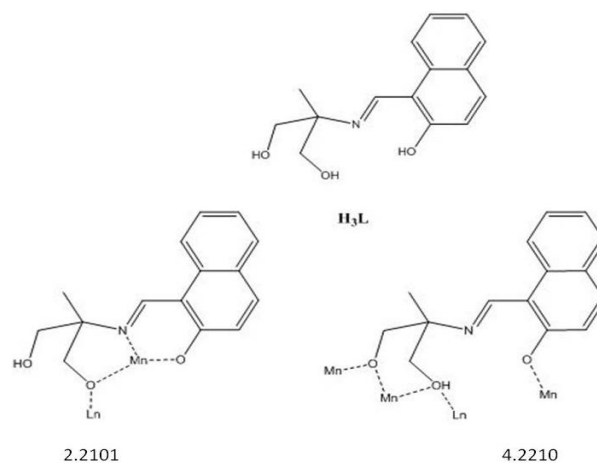
Σχήμα 51. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3**, με σκιασμένους τους εξαμελείς (σιέλ), και πενταμελείς (ρόζ) χηλικούς δακτύλιους. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Mn = κόκκινο, Dy= κίτρινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

Πιο συγκεκριμένα τα Mn1, Mn3, Dy και αντιστοίχως τα συμμετρικά τους είναι αυτά τα οποία συμμετέχουν στον σχηματισμό της επίπεδης κεντρικής μονάδας $\{Mn^{III}_4Dy^{III}_2O_2(OH)_2\}^{12+}$, ενώ τα Mn2, Mn2' συμπληρώνουν το μεταλλικό πυρήνα (Σχήμα 52). Η συγκεκριμένη μονάδα σταθεροποιείται από ένα συνδυασμό αλκόξο-ομάδων, οι οποίες προέρχονται από τους έξι αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες που υπάρχουν εντός του μορίου.



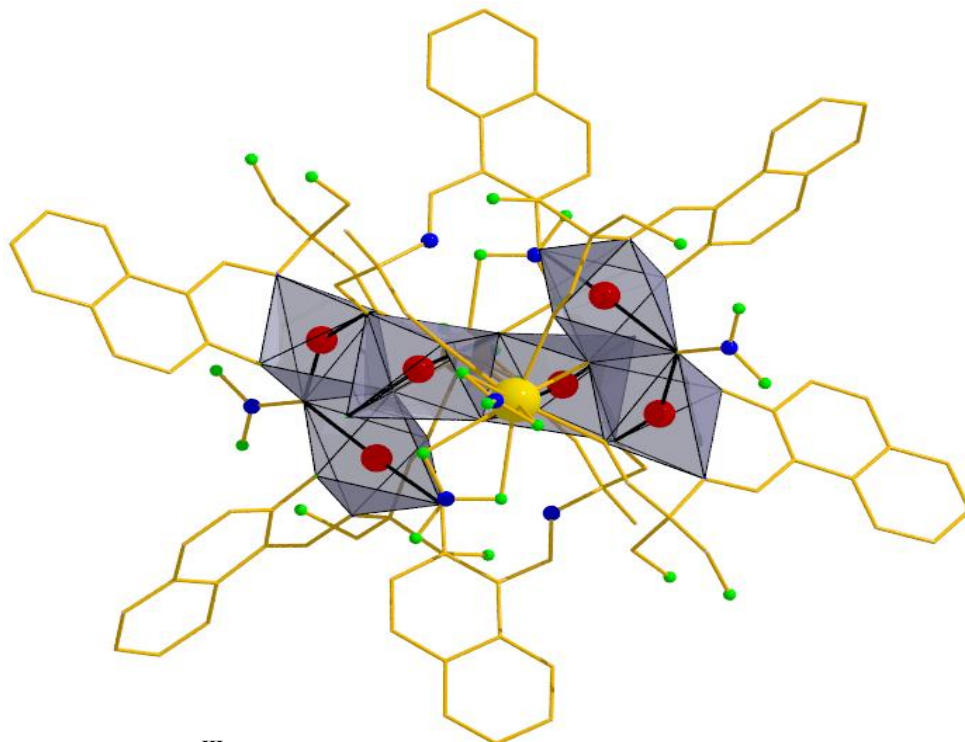
Σχήμα 52. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **3**.

Οι τέσσερις από τους έξι υποκαταστάτες βρέθηκαν να υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 (Harris notation),^[49] μέσω των ατόμων N της βάσης Schiff και των O των αποπρωτονιωμένων υδροξυλίων, σχηματίζοντας έναν εξαμελή κι ένα πενταμελή χηλικό δακτύλιο, ενώ δύο υποκαταστάτες υιοθετούν έναν ασυνήθιστο τρόπο ένταξης 4.2210 (Σχήμα 53). Δύο από τα νιράτο ιόντα δρουν ως γέφυρες μεταξύ του κεντρικού επιπέδου και των δύο Mn που βρίσκονται έξω από αυτό, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα δεσμεύονται χηλικά στα κέντρα Dy.

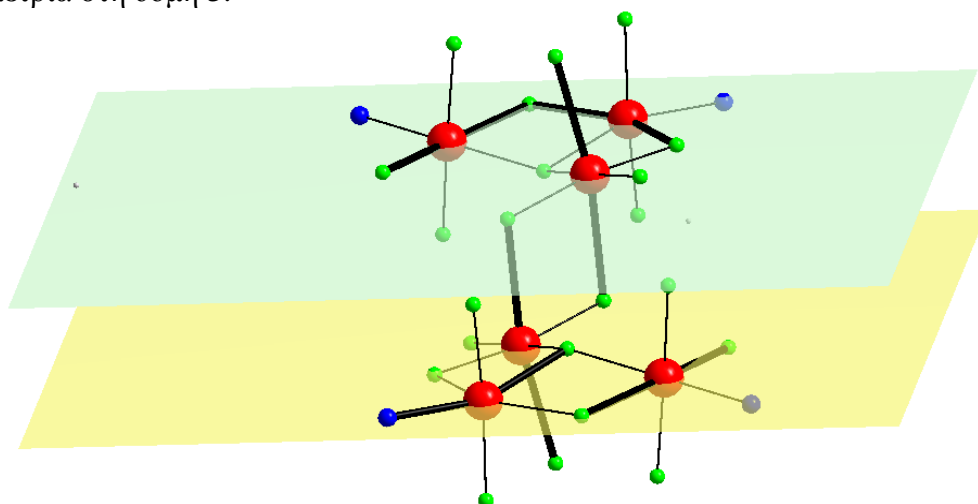


Σχήμα 53. Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη H₃L στο σύμπλοκο **3**

Οι σφαίρες ένταξης των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνονται με την παρουσία δύο τετραμοριακών μορίων H_2O τα οποία συναρμολογούνται στα $Mn3$ και $Mn3'$. Όλα τα ιόντα Mn είναι εξαενταγμένα και βρίσκονται στη +3 οξειδωτική κατάσταση όπως αποδεικνύεται από τις αποστάσεις δεσμών και υπολογισμούς BVS (*Bond Valence Sum*)^[50] (BVS: 3.08, 3.10 και 3.14 για το $Mn1$, $Mn2$ και $Mn3$, αντίστοιχα), υιοθετώντας Jahn-Teller παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (Σχήματα 54 και 55).

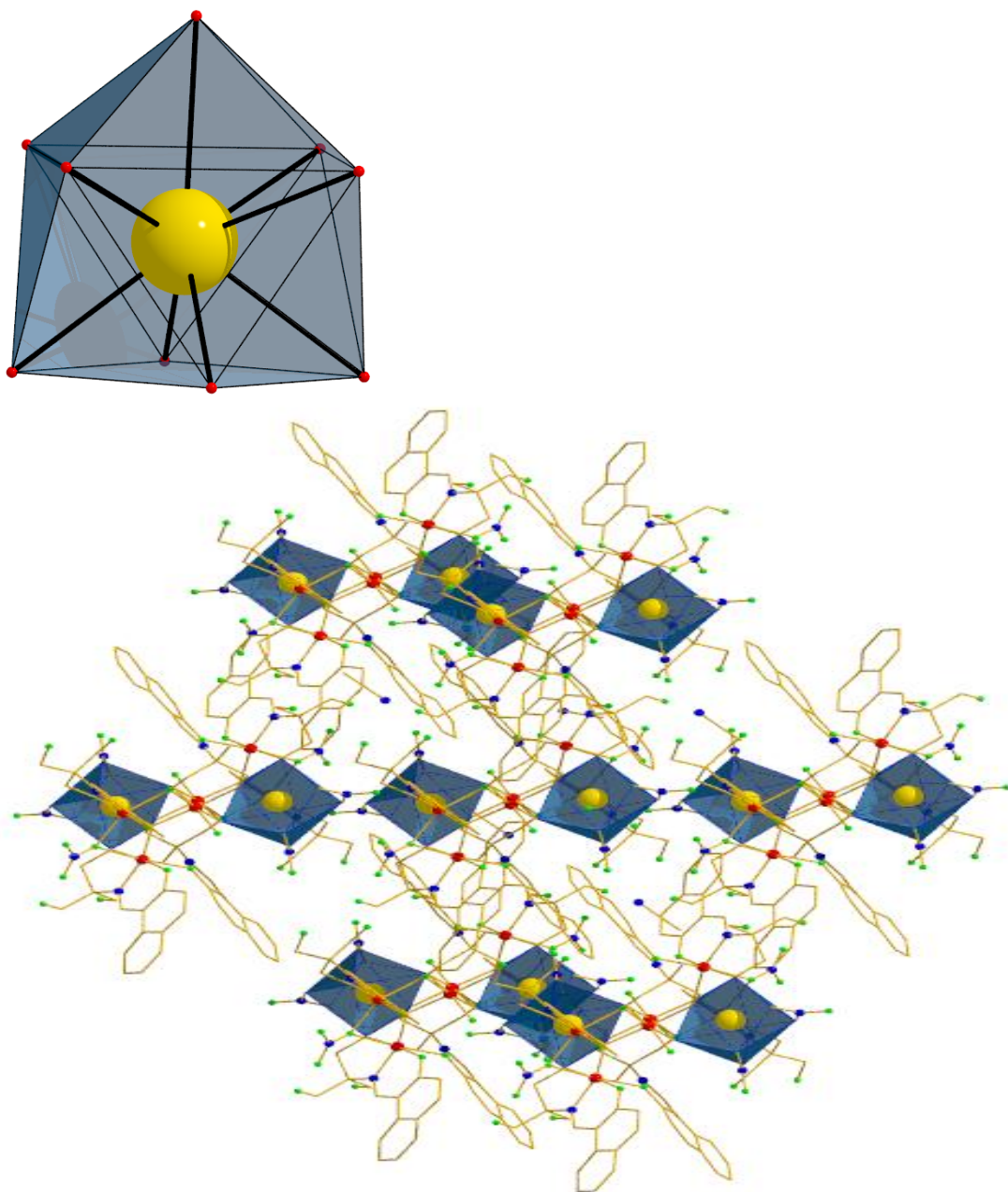


Σχήμα 54. Τα έξι Mn^{III} τα οποία υιοθετούν Jahn-Teller παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία στη δομή **3**.



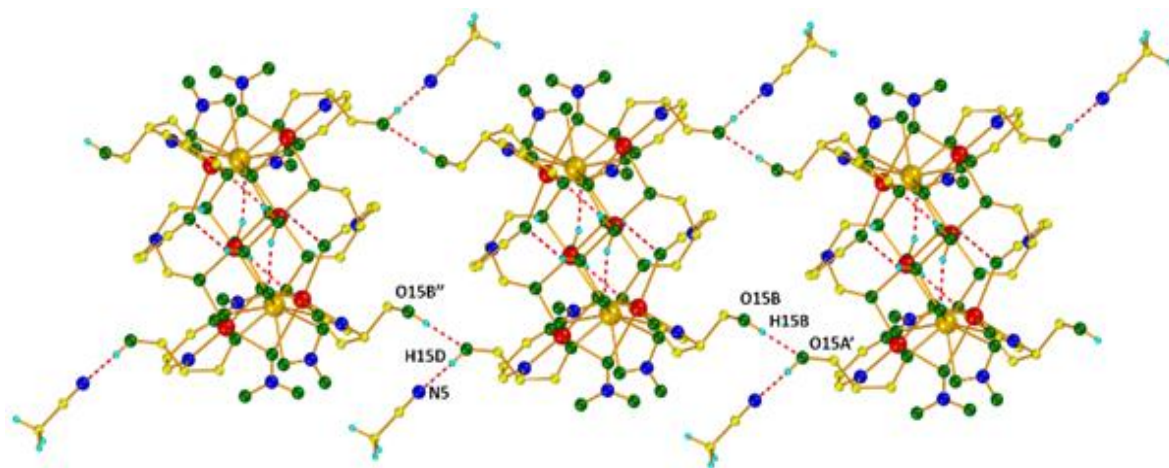
Σχήμα 55. Η διεύθετηση των αξόνων Jahn-Teller στην οικογένεια των συμπλόκων $[Mn_6Ln_2]$.

Τα ιόντα Dy^{III} διατηρώντας την οξειδωτική τους βαθμίδα βρέθηκαν να έχουν αριθμό ένταξης εννέα, υιοθετώντας γεωμετρία "spherical capped square antiprismatic" όπως υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος SHAPE^[51] (Σχήμα 56)



Σχήμα 56. Η γεωμετρία spherical capped square antiprismatic που υιοθετούν τα εννεαενταγμένα ιόντα Dy (πάνω), η τρισδιάστατη ανάπτυξη των πολυέδρων συναρμογής των λανθανιδικών κέντρων στη μοριακή δομή του συμπλόκου **3**, (κάτω).

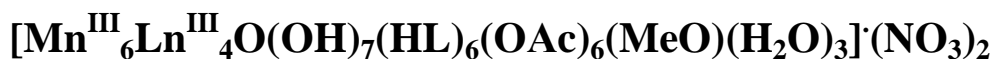
Χαρακτηριστικό της δομής αποτελεί το πλήθος των ένδο- και δια-μοριακών δεσμών υδρογόνου που φαίνεται να σταθεροποιούν τη δομή του συμπλόκου (Σχήμα 57). Αυτοί οι δεσμοί περιλαμβάνουν την ομάδα $\mu_3\text{-OH}$ (O2-H2), η οποία είναι συνδεδεμένη με το αλκόξυ-οξυγόνο (O1C) και ένα συναρμοσμένο μόριο H_2O , (OW1) το οποίο είναι συνδεδεμένο με το φαινολικό άτομο του οξυγόνου, (O1B) και το νιτρικό άτομο οξυγόνου (O12).



Σχήμα 57. Ανάπτυξη αλυσίδας μέσω δεσμών υδρογόνου για το σύμπλοκο **3** κατά μήκος του άξονα *a*. Διακεκομμένες κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν δεσμούς υδρογόνου.

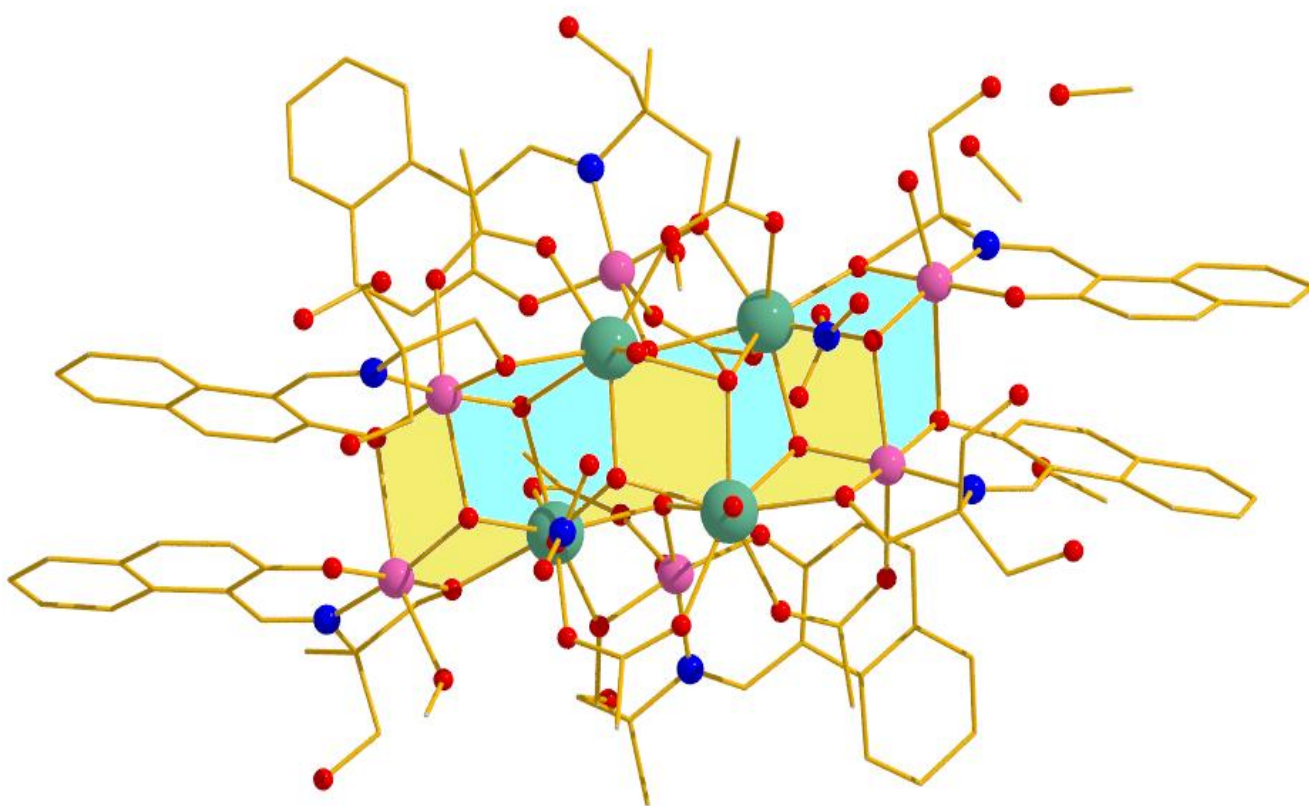
Στο κρυσταλλικό πλέγμα, τα μόρια του συμπλόκου συνδέονται επίσης με δεσμούς υδρογόνου μέσω των ομάδων $-\text{CH}_2\text{-OH}$ του εκάστοτε υποκαταστάτη σχηματίζοντας μια αλυσίδα παράλληλη προς τον άξονα *a*. Σε αυτή την διάταξη, κάθε μόριο συμμετέχει σε τέσσερις H-δεσμούς, ενώ η ομάδα $-\text{CH}_2\text{-OH}$ συνδέεται με ένα μόριο CH_3CN .

Τέλος, σημαντική είναι και η παρουσία αρκετών, ωστόσο ασθενέστερων ενδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων $\text{C-H} \cdots \text{O}$, ενώ εντυπωσιακό αποτελεί το γεγονός της απουσίας $\pi \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεων, παρά την παρουσία πλήθωρας ομάδων φαινυλίου.



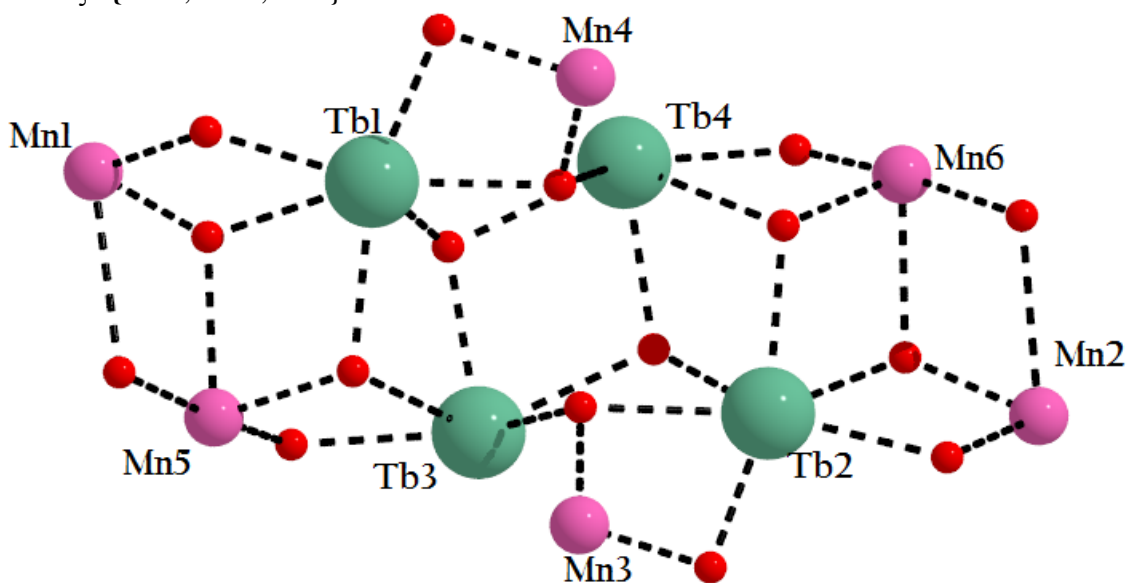
(Ln: Gd, 1 MeOH·(NO₃)₂, Tb, 2 3 MeOH·(NO₃)₂, Dy, 3·(NO₃)₂, Ho, 4 MeOH·(NO₃)₂, Y, 5 3 MeOH·(NO₃)₂)

Τα παραπάνω σύμπλοκα είναι ισοδομικά όπως αποδείχθηκε από μετρήσεις p-XRD σε δείγματα σκόνης, και έτσι στην παρακάτω περιγραφή δομών θα γίνει εκτενέστερος σχολιασμός για το σύμπλοκο **2**. Η μοριακή δομή του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 58, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις δίνονται στον πίνακα 5. Το σύμπλοκο **2** κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας P_{abc}.



Σχήμα 58. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **2** [Mn^{III}₆Ln^{III}₄(HL)₆(OAc)₆(O)(H₂O)₃(OH)₇(MeO)]·3(MeOH)·(NO₃)₂, και ο μεταλλικός πυρήνας. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Mn = μώβ, Tb= πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

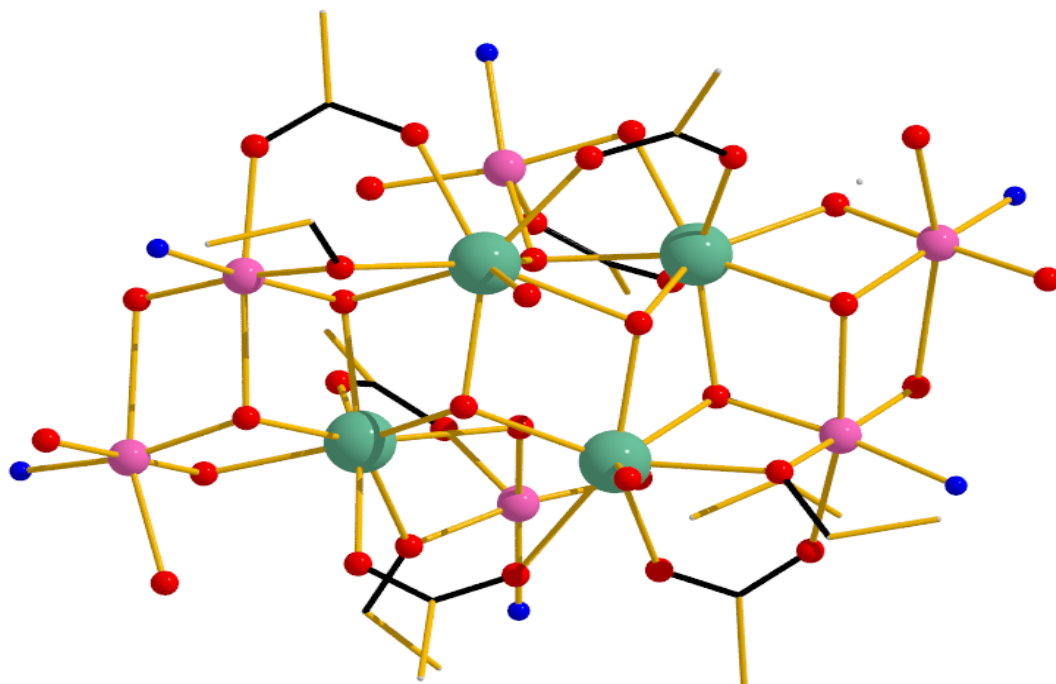
Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου $\{Mn_4Ln_4\}^{24+}$ αποτελείται από δέκα ετερομεταλλικά κέντρα, τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους μια διάταξη από έξι στρεβλωμένα κυβάνια, που εναλλάξ μοιράζονται μεταξύ τους μία έδρα (Σχήμα 59). Ο μαγνητικός πυρήνας συμπληρώνεται με την παρουσία δύο εκατέρωθεν Mn^{III} (Mn3, Mn4). Πιο συγκεκριμένα τα μεταλλικά κέντρα τα οποία συμμετέχουν στα έξι κυβάνια της δομής είναι τα Mn1, Mn2, Mn5 και Mn6, καθώς και τα Tb1, Tb2, Tb3, Tb4. Κάθε κυβάνιο περιλαμβάνει τα εξής μεταλλικά κέντρα **1**{Mn5, Mn1, Tb1}, **2**{Mn5, Tb1, Tb3}, **3**{Tb3, Tb4, Tb1}, **4**{Tb4, Tb2, Tb3} και **5**{Mn6, Tb2, Tb4} και τέλος **6**{Mn6, Mn2, Tb2}.



Σχήμα 59. Ο μεταλλικός πυρήνας της ένωσης **2** αποτελούμενος από έξι επαναλαμβανόμενες μονάδες κυβανίων.

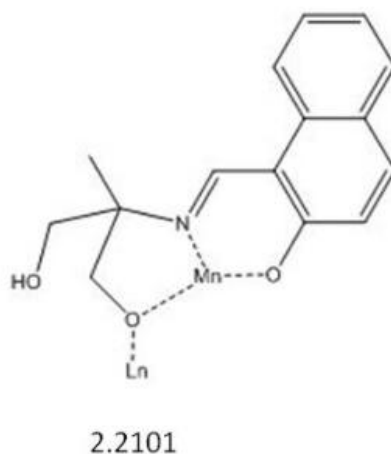
Το κυβάνιο **1** σχηματίζεται μέσω δύο μ_2 -OR, καθώς και μέσω δύο μ_3 -OH γεφυρών, τα κυβάνια **2** και **5** σταθεροποιούνται μέσω μιας μ_2 -OR γέφυρας, και τριών μ_3 -OH γεφυρών. Το κυβάνιο **3** συγκρατείται μέσω τριών μ_3 -OH γεφυρών και μιας μ_3 -όξο γέφυρας. Όσον αφορά το κυβάνιο **4** παρατηρούμε ότι διαμορφώνεται παρουσία τεσσάρων μ_3 -OH, ενώ το κυβάνιο **6** απαρτίζεται από μια μ_2 -OR και δύο μ_3 -OH γεφυρωτικές μονάδες. Η μονάδα των επαναλαμβανόμενων κυβανίων εμφανίζει γενικό τύπο $\{Mn^{III}_4Ln^{III}_4(OH)_7(O)\}^{+15}$, ενώ ο μεταλλικός αυτός πυρήνας σταθεροποιείται περαιτέρω από ένα συνδυασμό αλκόξο-ομάδων, οι οποίες προέρχονται από τους έξι αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες του μορίου, καθώς και από μια όξο γέφυρα η οποία συγκρατεί τα Tb2, Tb3 και Mn3 που βρίσκεται εκτός του επιπέδου που ορίζουν αυτά τα κέντρα.

Τέλος η σταθεροποίηση ολοκληρώνεται από την παρουσία δύο Mn^{III} , ($Mn3$, $Mn4$), τα οποία δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό κυβανίων, αλλά αποτελούν κέντρα του μεταλλικού κορμού, καθώς και από την ύπαρξη γεφυρωτικών καρβοξυλάτο συνυποκαταστατών (Σχήμα 60).



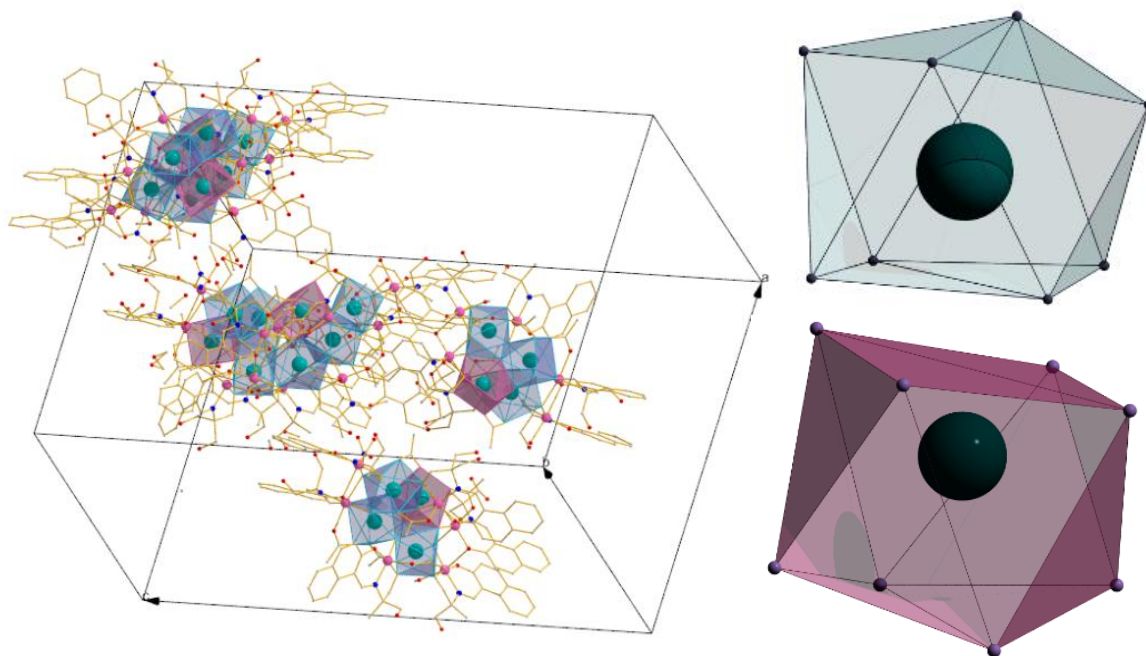
Σχήμα 60. Οι έξι syn-syn η¹:η¹:μ καρβοξυλάτο γεφυρωτικοί υποκαταστάτες της ένωσης 2.

Οι έξι υποκαταστάτες βρέθηκαν να υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 μέσω του N της βάσης Schiff και των O των αποπρωτονιωμένων υδροξυλίων, σχηματίζοντας έναν εξαμελή κι ένα πενταμελή χηλικό δακτύλιο (Σχήμα 61).

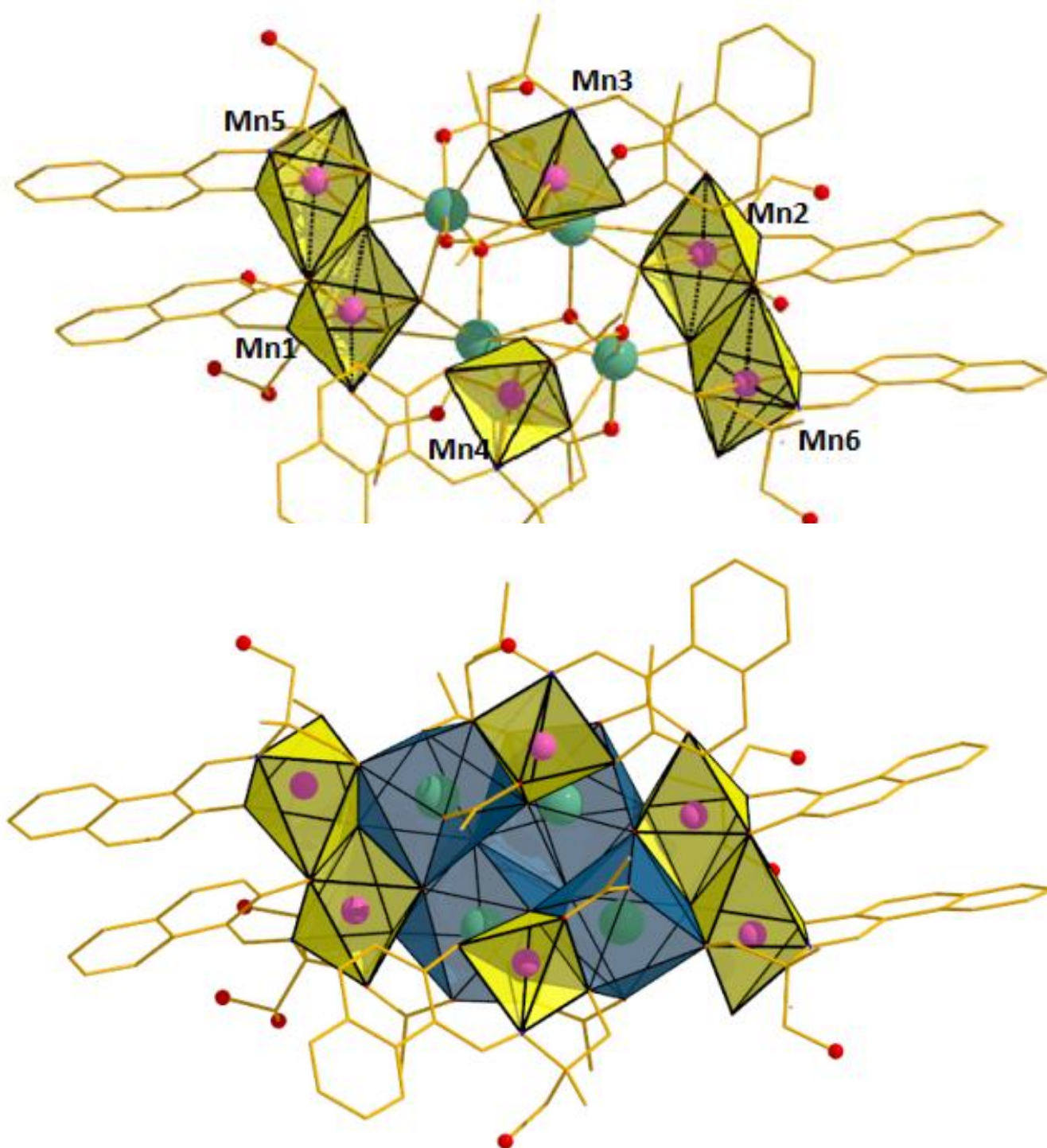


Σχήμα 61. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη HL^{2-} στο σύμπλοκο 3.

Η σφαίρα ένταξης του συμπλόκου ολοκληρώνεται με την παρουσία τριών τερματικών μορίων H₂O, τα οποία συναρμόζονται στα Mn6, Tb1 και Tb2. Η οξειδωτική βαθμίδα για τα έξι ιόντα του Mn βρέθηκε +3, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς λαμβάνοντας υπόψιν τα μήκη των εκάστοτε δεσμών (Bond Valence Sum: 3.17, 3.19, 3.09, 3.08, 3.05 και 2.99 για Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5 και Mn6 αντίστοιχα). Δύο από τα ιόντα Mn^{III} τα {Mn1, Mn2} είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα υπόλοιπα {Mn3, Mn4, Mn5, Mn6} βρέθηκαν πενταενταγμένα, υιοθετώντας τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία (παράμετρος τ: 0.14, 0.2, 0.16 και 0.22 για τα Mn3, Mn4, Mn5 και Mn6, αντίστοιχα), (Σχήμα 63). Τα ιόντα Tb^{III} διατηρώντας την αρχική οξειδωτική τους βαθμίδα +3 στη δομή του συμπλόκου βρέθηκαν να έχουν αριθμό ένταξης 8, υιοθετώντας όμως διαφορετική γεωμετρία, ανάλογα με το περιβάλλον συναρμογής. Μέσω του υπολογιστικού προγράμματος SHAPE προσδιορίστηκε η γεωμετρία των τεσσάρων λανθανιδικών κέντρων. Συγκεκριμένα για το Tb1 η γεωμετρία που υπολογίστηκε είναι: biaugmented trigonal prism J50, ενώ αντίστοιχα για τα Tb2, Tb3 και Tb4 η υπολογιζόμενη γεωμετρία βρέθηκε να είναι triangular dodecahedron, (Σχήμα 62).

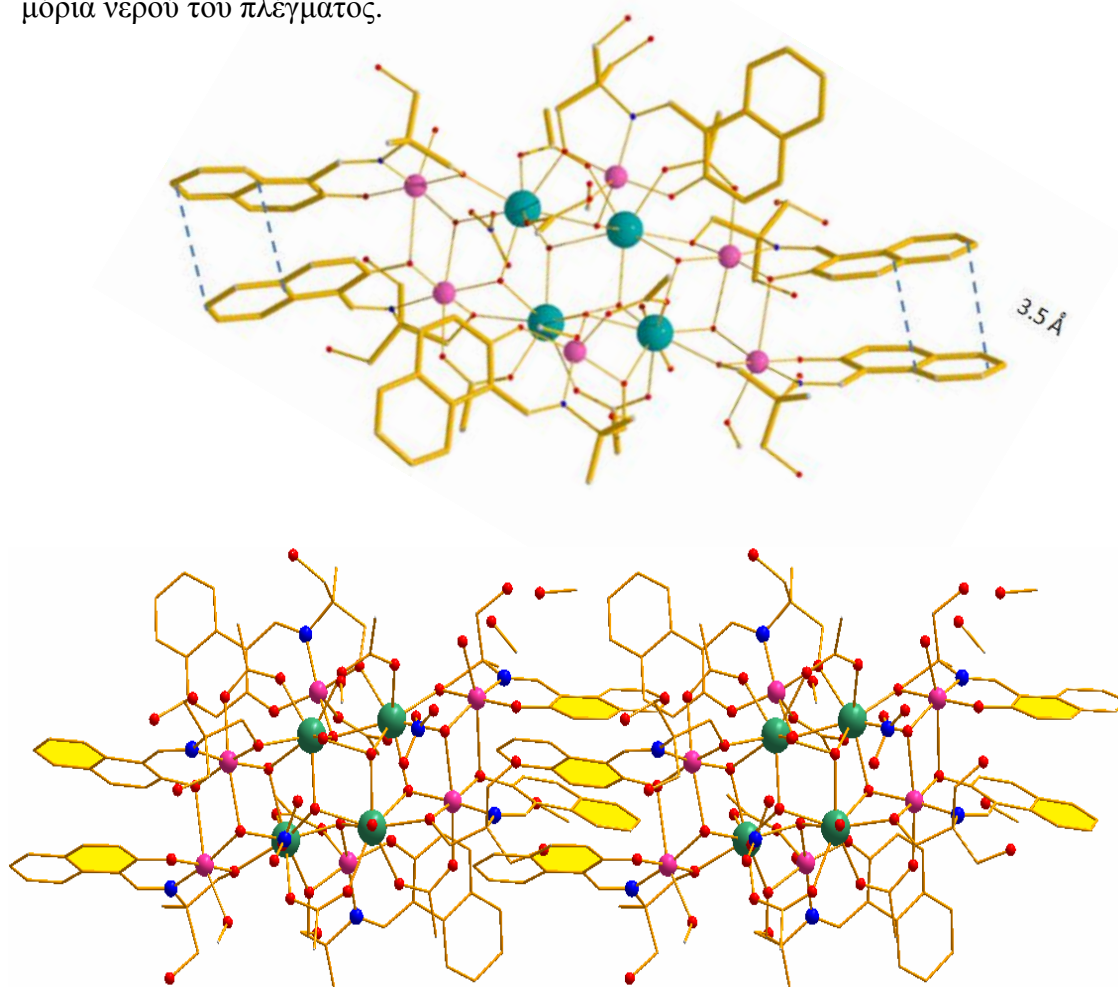


Σχήμα 62. (Αριστερά), ανάπτυξη των πολυέδρων συναρμογής της ένωσης **3**. (Δεξιά), τα πολυέδρα συναρμογής των λανθανιδικών κέντρων για το Tb1 (μώβ) και Tb2, Tb3 και Tb4 (μπλέ).



Σχήμα 63. Τα πολύεδρα συναρμογής για τα έξι ιόντα Mn^{III} , οι διακεκομμένες γραμμές εντός των πολυέδρων αντικατοπτρίζουν την επιμήκυνση των αξόνων λόγω του φαινομένου Jahn-Teller, (πάνω). Τα πολύεδρα που διαμορφώνονται εντός της ένωσης **3**.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης δομής αποτελεί το πλήθος των ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται προς όλες τις διαστάσεις, και η παρουσία πολυάριθμων δεσμών υδρογόνου και $\pi \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεων που σταθεροποιούν τη συγκεκριμένη ένωση. Οι $\pi \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεις οφείλονται σε ασθενείς ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των ηλεκτρονικών νεφών των αρωματικών δακτυλίων (Σχήμα 64). Αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά τις ενδο/διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, παρατηρούνται πολυάριθμοι δεσμοί υδρογόνου να αναπτύσσονται προς όλες τις διαστάσεις του πλέγματος. Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται τόσο από τα συγκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης που επικρατούν εντός του πλέγματος, όσο και από τις πρωτονιωμένες υδρόξο ομάδες του υποκαταστάτη. Ωστόσο λιγότεροι είναι οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μέσω των νιτρικών ανιόντων, και τα συναρμοσμένα μόρια νερού του πλέγματος.

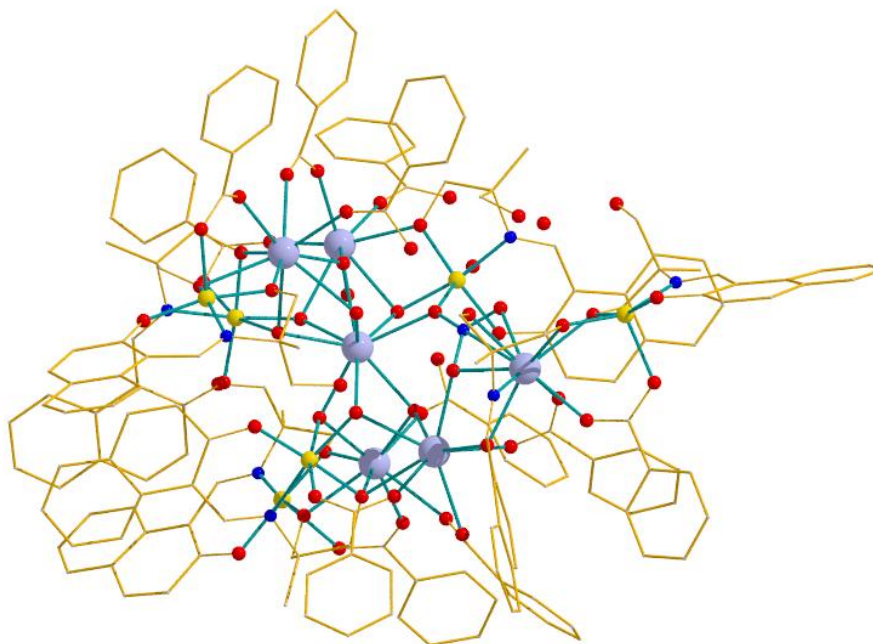


Σχήμα 63. Σχηματική απεικόνιση αλληλεπιδράσεων τύπου $\pi \cdots \pi$ με απόσταση των κεντροειδών των αρωματικών δακτυλίων στα 3.5 (Å), (πάνω). Η ανάπτυξη των $\pi \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεων στη μοριακή δομή **2** (κάτω).

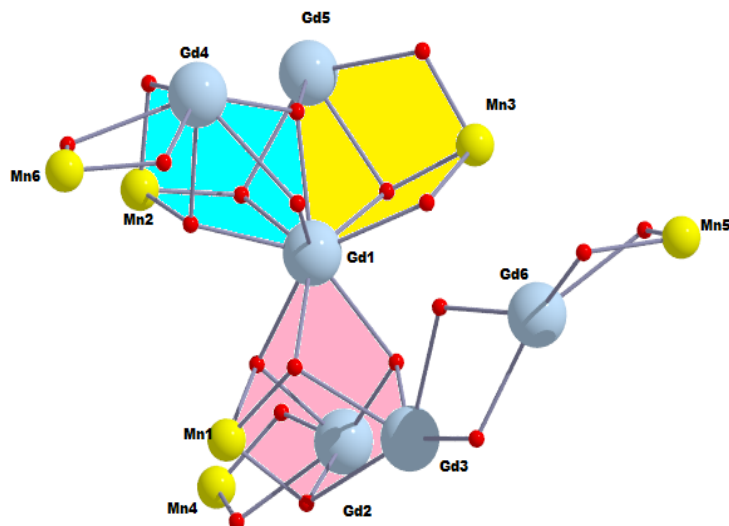


(Ln: Gd, 1·6.5MeCNH₂O, Dy, 2·6.5MeCNH₂O)

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι τα παραπάνω σύμπλοκα είναι ισοδομικά, στην περιγραφή δομών θα γίνει σχολιασμός αναφορικά με το σύμπλοκο **1**. Η μοριακή δομή του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 65, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις δίνονται στον πίνακα 6. Το σύμπλοκο **1** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Ο μαγνητικός πυρήνας του συμπλόκου απαρτίζεται από ένα κεντρικό ιόν Gd^{III} (Gd1), που “μοιράζεται” μεταξύ τριών κυβανίων [Gd₃Mn(OH)₃(OR)], εκ των οποίων το ένα αποτελείται από τα ιόντα Gd3, Gd2 και Mn, τα οποία συγκρατούνται μέσω τριών μ₃-OH και μιας μ₃-OR⁻ ομάδας. Επιπροσθέτως το ιόν Gd1 συμμετέχει στο σχηματισμό δύο παραμορφωμένων κυβανίων, ένα μεταξύ των Gd1, Gd5 και Mn3 μέσω δύο μ₃-OH γεφυρών, μιας μονοατομικής μ-ON₃ καθώς και μιας μ-OR⁻ γέφυρας, ενώ το δεύτερο κυβάνιο περιλαμβάνει τα μεταλλικά κέντρα Gd1, Gd4 και Mn2, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω τριών μ₃-OH γεφυρών, μιας μ-OR ομάδας, καθώς και ενός μορίου νερού μ-OH₂, (Σχήμα 66).

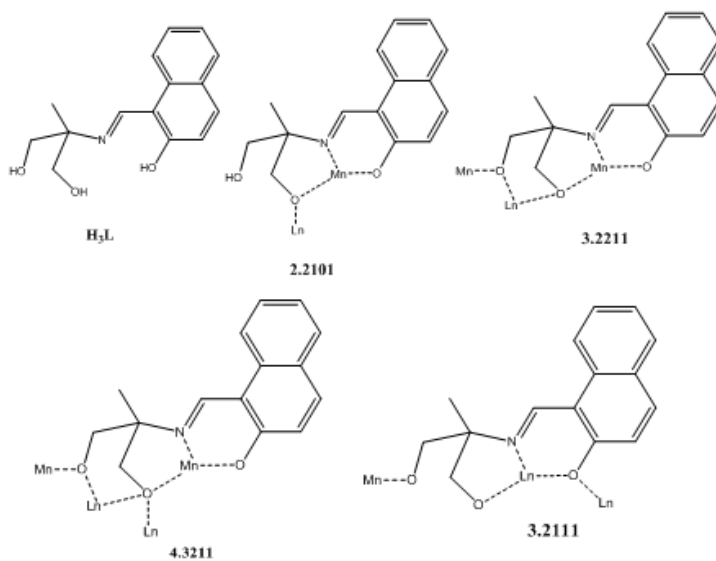


Σχήμα 65. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_3(\text{O}_2\text{CPh})_{11}(\text{L})_3(\text{HL})_4(\text{NO}_3)] \cdot 6.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Mn = κίτρινο, Dy= γαλάζιο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = κίτρινο.



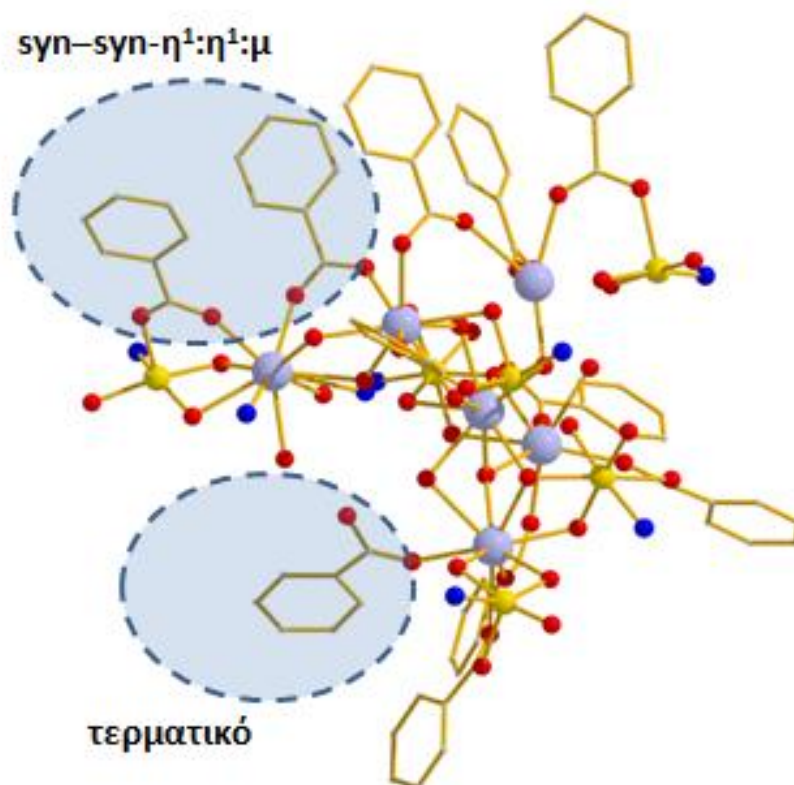
Σχήμα 66. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**.

Σε κάθε μια από τις τρεις μονάδες κυβανίου τα ιόντα Gd2 και Gd4 συνδέονται το καθένα με ένα τρισθενές ιόν Mn μέσω δύο μ -OR γεφυρών, ενώ ένα αρκετά σπάνιο νιτρικό ανιόν με τρόπο συναρμογής 4.221 είναι υπεύθυνο για τη γεφύρωση μεταξύ των διμεταλλικών μονάδων $\{MnGd(O_R)_2\}$ που περιλαμβάνει αντίστοιχα τα μεταλλικά κέντρα Mn5, Gd6 και Gd3, Mn3. Από τους επτά υποκαταστάτες που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή, οι τρεις βρίσκονται πλήρως αποπρωτονιομένοι, L^{3-} , ενώ οι υπόλοιποι τέσσερις υποκαταστάτες βρίσκονται διπλά αποπρωτονιωμένοι, HL^{2-} . Αναφορικά με τους τρεις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες, ο ένας υιοθετεί διαμόρφωση 3.2211, ο δεύτερος βρίσκεται σε μορφή 4.3211, ενώ ο τρίτος υιοθετεί τρόπο ένταξης 3.2111.



Σχήμα 67. Η δομή του υποκαταστάτη H_3L , οι τρόποι ένταξης και η αναγραφόμενη σημειογραφία που χαρακτηρίζει τον εκάστοτε τρόπο δέσμευσης του υποκαταστάτη.

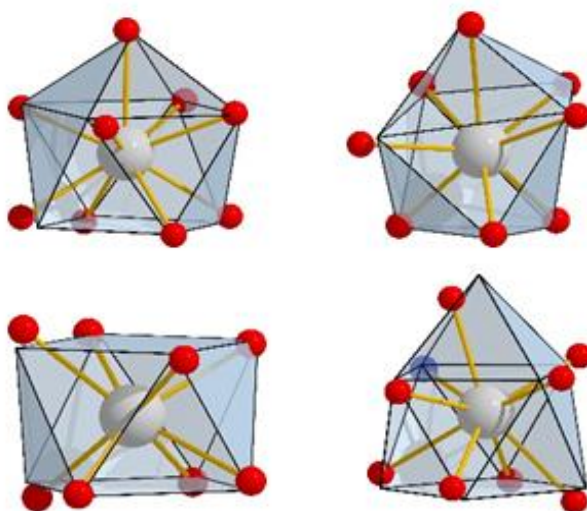
Σε αντίθεση, οι τέσσερις διπλά αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101. Από τα έντεκα βενζοάτο μόρια που υπάρχουν στη δομή, οκτώ βρίσκονται με τη συνήθη μορφή $\text{syn-syn-}\eta^1:\eta^1:\mu$, ενώ τα υπόλοιπα τρία συναρμόζονται με έναν ασυνήθιστο μονοδοντικό τερματικό τρόπο (Σχήμα 68). Τέλος, η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται με την παρουσία δύο τερματικών μορίων νερού τα οποία βρίσκονται συναρμοσμένα σε δύο ετερομεταλλικά κέντρα



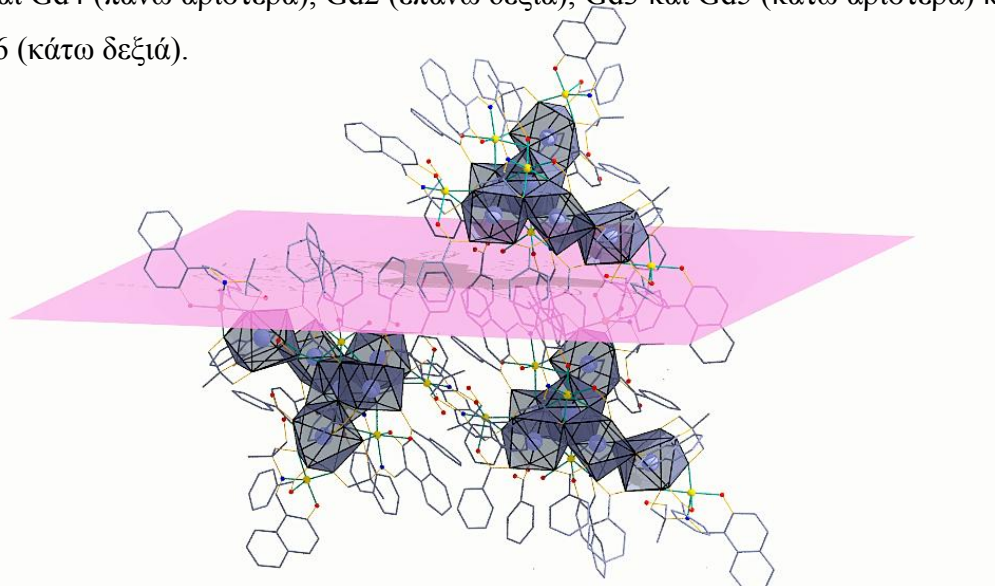
Σχήμα 68. Οι τρόποι συναρμογής των βενζοάτο υποκαταστατών στο σύμπλοκο **1**, Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Mn = κίτρινο, Dy= γαλάζιο, O = κόκκινο N=μπλέ.

Όσον αφορά την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών κέντρων, τα ιόντα των λανθανιδών διατηρούν την αρχική οξειδωτική τους βαθμίδα +3, ενώ τα ιόντα μαγγανίου βρέθηκαν επίσης στην +3 οξειδωτική τους βαθμίδα, γεγονός το οποίο επιβεβαιώθηκε από θεωρητικούς υπολογισμούς λαμβάνοντας υπόψιν τα μήκη των εκάστοτε δεσμών (Bond Valence Sum: 3.10, 3.02, 3.17, 3.00, 3.15 και 3,22 για Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5 και Mn6 αντίστοιχα). Τα Mn1, Mn2 και Mn3 είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα Mn4, Mn5 και Mn6 είναι πενταενταγμένα υιοθετώντας τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. (παράμετρος $\tau^{[52]}$: 3.53, 2.40 και 1.32 για τα Mn4, Mn5 και Mn6, αντίστοιχα).

Μέσω του υπολογιστικού προγράμματος SHAPE καταφέραμε να προσδιορίσουμε τη γεωμετρία των έξι λανθανιδικών κέντρων, και να τις κατηγοριοποιήσουμε σε τέσσερις ομάδες με βάση τη γεωμετρία τους. Πιο συγκεκριμένα: i) τα Gd1 και Gd4 βρέθηκαν εννεαενταγμένα υιοθετώντας σφαιρική τετραγωνικά επιστεγασμένη αντιπρισματική γεωμετρία, ii) το Gd2 είναι οκταενταγμένο με τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία, iii) τα Gd3 και Gd5 βρέθηκαν οκταενταγμένα υιοθετώντας τετραγωνική, αντιπρισματική γεωμετρία, και τέλος iv) το Gd6 είναι εννεαενταγμένο με επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία, (Σχήμα 69).



Σχήμα 69α. Τα πολύεδρα συναρμογής των λανθανιδικών κέντρων του συμπλόκου **1**, Gd1 και Gd4 (πάνω αριστερά), Gd2 (επάνω δεξιά), Gd3 και Gd5 (κάτω αριστερά) και το Gd6 (κάτω δεξιά).



Σχήμα 69β. Τα πολύεδρα συναρμογής όπως αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις.

ΣΤ. ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

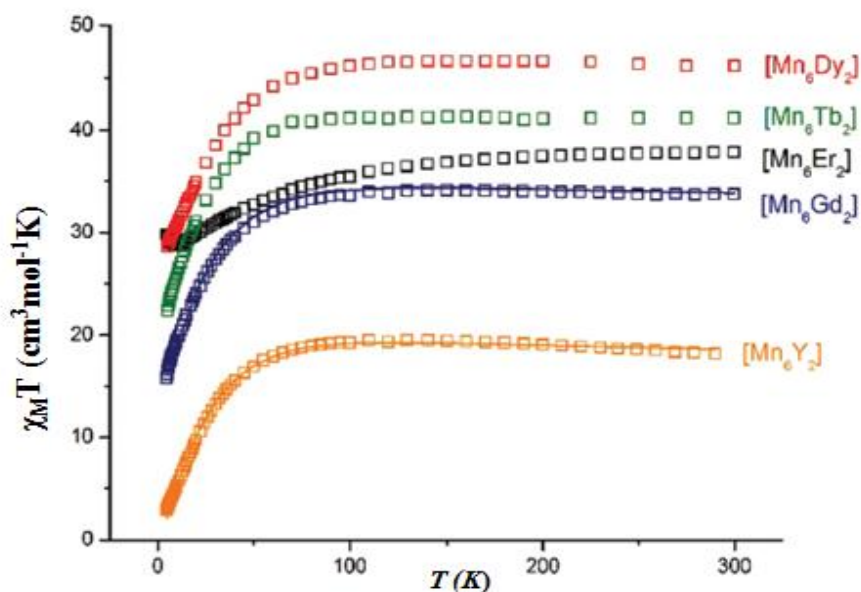
Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των οικογενειών: $[\text{Mn}_6\text{Ln}_2]$, $[\text{Mn}_6\text{Ln}_4]$ και $[\text{Mn}_6\text{Ln}_6]$, πραγματοποιήθηκε κυρίως, με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_{\text{M}}T$) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T). Σε ορισμένες περιπτώσεις κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μέτρηση της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) (magnetization measurement), καθώς και μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (ac magnetic susceptibility measurement), συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στα σύμπλοκα τα οποία ήταν εφικτό έγινε εκτός από ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και υπολογισμός των σταθερών σύζευξης (παραμέτρων ανταλλαγής) J μεταξύ των μαγνητικών κέντρων, και συσχετισμός αυτών με τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Η ποσοτική αυτή μελέτη, η οποία αποσκοπούσε στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi.

$[\text{Mn}_6\text{Ln}_2]$

(Ln: 1·Gd, 2·Tb, 3·Dy, 4·Er, 5·Y)

Για τη συγκεκριμένη οικογένεια συμπλόκων, με γενικό μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_2]$, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (dc) μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο. Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_{\text{M}}T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , των συμπλόκων **1-5** παρουσιάζεται στο Σχήμα 70. Από μια γρήγορη ματιά στο Σχήμα 70, μπορούμε να δούμε ξεκάθαρα ότι όλα τα ισοδομικά ανάλογα εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, με το γινόμενο $\chi_{\text{M}}T$ να μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου. Ωστόσο αυτή η διαπίστωση μπορεί να θεωρηθεί λίγο παρακινδυνευμένη, καθώς τέτοια συμπεριφορά δεν θα μπορούσε να αποδοθεί ξεκάθαρα στα σύμπλοκα 2, 3 και 4 εξαιτίας της ταυτόχρονης μείωσης του πληθυσμού των υποεπιπέδων Stark.

Για τα πέντε σύμπλοκα της οικογένειας $[\text{Mn}_6\text{Ln}_2]$ οι πειραματικές τιμές $\chi_{\text{M}}T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά με τις θεωρητικές τιμές $\chi_{\text{M}}T$ που αναμενόταν για έξι μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($g = 2.00$) και δύο ιόντα Ln^{III} με τις αντίστοιχες τιμές τους g_{i} , $g_{\text{Gd}} = 2.00$, $g_{\text{Tb}} = 1.50$ (${}^7\text{F}_6$, $S=3$, $L=3$, $J=6$), $g_{\text{Dy}} = 1.33$ (${}^6\text{H}_{15/2}$, $S=5/2$, $L=5$, $J=15/2$) και $g_{\text{Er}} = 1.20$ (${}^4\text{I}_{15/2}$, $S=2$, $L=11/2$, $J=15/2$).



Σχήμα 70. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για τα σύμπλοκα **1-5**.

Αναλυτικότερα, η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ του συμπλόκου **1** στους 300 K βρέθηκε $33.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $33.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, για δύο ιόντα Gd^{III} και έξι ιόντα Mn^{III} . Η τιμή αυτή παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι $\sim 100 \text{ K}$, έπειτα μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $15.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, στους 5.0 K , το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

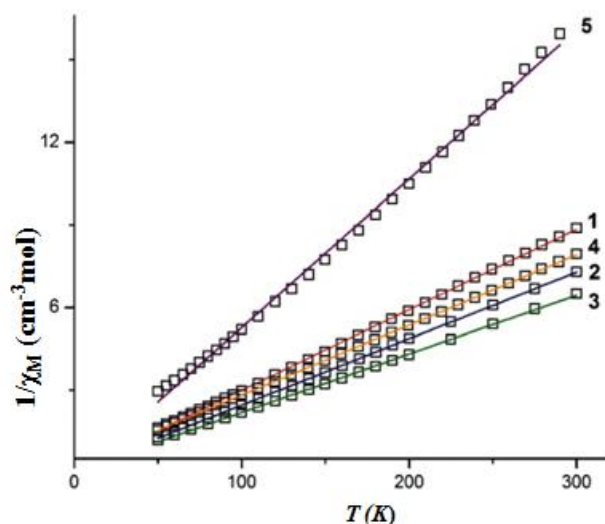
Αντίστοιχα, για το σύμπλοκο **2** η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K είναι $41.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, κοντά στη θεωρητική τιμή $41.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, η οποία διατηρείται σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται έως τους $\sim 90 \text{ K}$ και στη συνέχεια μειώνεται σημαντικά μέχρι να λάβει την τελική τιμή $22.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, υποδεικνύοντας αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Το σύμπλοκο **3** εμφανίζει ανάλογη συμπεριφορά καθώς η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K είναι $46.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (θεωρητική τιμή $46.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), η οποία παραμένει σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 100 K, ενώ περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ελάχιστη τιμή $28.62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

Το ισοδομικό σύμπλοκο **4** [Mn_6Er_2] εμφανίζει ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά. Η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι $38.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (θεωρητική τιμή $40.95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), η οποία παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~ 150 K, στη συνέχεια μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας έως ότου λάβει την ελάχιστη τιμή $28.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 10 K, ενώ στη συνέχεια με επιπλέον μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει ελαφρώς για να πάρει την τελική τιμή $29.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ σε θερμοκρασία 5 K.

Τέλος, για το "διαμαγνητικό" ανάλογο **5** η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K βρέθηκε $18.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $18.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, όπως αναμένεται εξάλλου για έξι ιόντα Mn^{III} ($g=2.00$). Αρχικά με μείωση της θερμοκρασίας η $\chi_M T$ αυξάνεται ελαφρώς μέχρι να φτάσει τη μέγιστη τιμή $9.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 110 K, κάτω από την οποία μειώνεται εκ νέου λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $2.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K.

Στη συνέχεια για να αποκτήσουμε μια "ποιοτική" άποψη για το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων που επικρατούν σε κάθε σύμπλοκο πραγματοποιήσαμε ανάλυση Curie-Weiss ($\chi_M = C/(T-\theta)$), για τα δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας που προέκυψαν, στο εύρος θερμοκρασιών 50-300 K. Από την ανάλυση αυτή υπολογίστηκε η σταθερά Weiss, θ , για τα σύμπλοκα **1-5**, επιβεβαιώνοντας τις αρχικές μας υποψίες για την αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων. Η γραφική παράσταση του $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στο Σχήμα 71.



Σχήμα 71. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **1-5** σε ένα εύρος θερμοκρασιών 50-300 K.

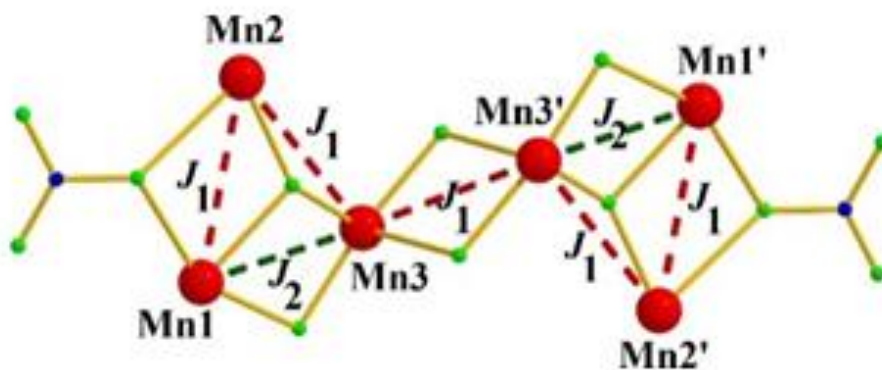
Για το σύμπλοκο **1** η σταθερά θ παίρνει τιμή -2.06 K, η αρνητική τιμή της οποίας επιβεβαιώνει την κυρίαρχη αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Για το σύμπλοκο **2** παρατηρείται επίσης αρνητική τιμή της σταθεράς θ ίση με -0.95 K, υποδηλώνοντας ξανά κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του συμπλόκου. Όσον αφορά τα σύμπλοκα **3** και **4** η τιμή της σταθεράς θ εξακολουθεί να διατηρεί το αρνητικό της πρόσημο, με τιμές θ : -1.71 K και -10.04 K αντίστοιχα, γεγονός το οποίο υποδηλώνει επίσης κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, για τα ισοδομικά ανάλογα **3** και **4**. Συμπερασματικά προκύπτει ότι η εναλλαγή των λανθανιδικών κέντρων δεν επηρέασε τη φύση των αλληλεπιδράσεων που επικρατούν εντός των συμπλόκων. Παρ' όλα αυτά για το σύμπλοκο **5** η τιμή της σταθεράς θ προέκυψε 2.60 K, γεγονός που επιβεβαιώνει κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων των Mn^{III} .

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **5** προσομοιώθηκαν προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα σε ένα θεωρητικό μοντέλο με τη μέθοδο Kambe χρησιμοποιώντας δύο παραμέτρους ανταλλαγής 2J-model.

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_3\hat{S}_2 + \hat{S}_3'\hat{S}_2' + \hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1'\hat{S}_2' + \hat{S}_3\hat{S}_3') - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1'\hat{S}_3') \quad (1)$$

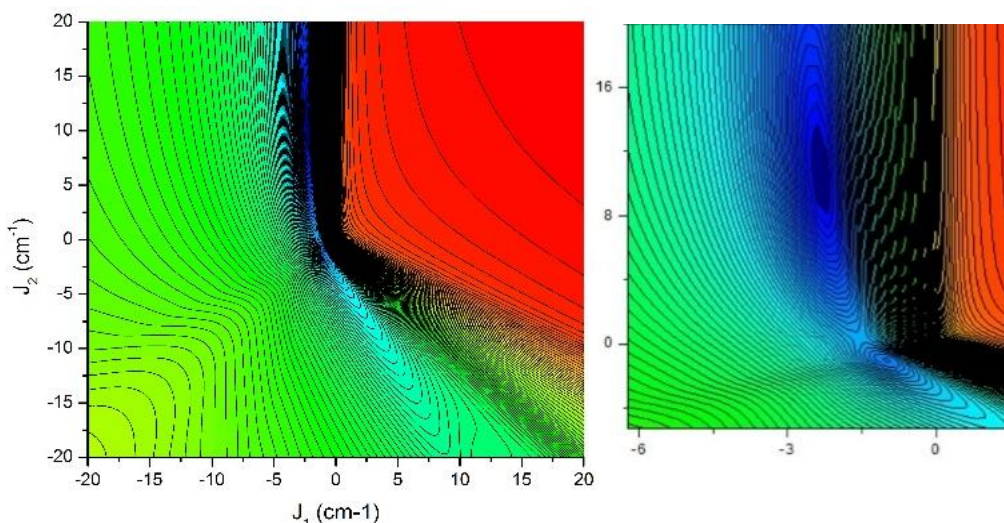
Θεωρούμε μια αλληλεπίδραση J_1 , μεταξύ (i) Mn2–Mn3 (και Mn2'–Mn3') η οποία πραγματοποιείται μέσω όξο γέφυρας μεταξύ των ατόμων Mn–O–Mn με γωνία $\sim 132^\circ$, (ii) Mn1–Mn2 (και Mn1'–Mn2'), μέσω μιας όξο γέφυρας (Mn–O–Mn: 109.6°) καθώς και μιας μονοατομικής νιτράτο γέφυρας (Mn–O_{NO3}–Mn: 90.3°), και

τέλος (iii) μεταξύ Mn3–Mn3', η οποία πραγματοποιείται μέσω δύο γεφυρών υδροξειδίου (Mn–O(H)–Mn: 102.8°). Επιπροσθέτως θεωρήσαμε μια J_2 αλληλεπίδραση μεταξύ των Mn1–Mn3 (και Mn1'–Mn3') που πραγματοποιείται μέσω μιας όξο γέφυρας (Mn–O–Mn: 101.3°) και μιας μονοατομικής αλκόξο γέφυρας (Mn–O(R)–Mn: 100.8°), (Σχήμα 72).



Σχήμα 72 . Αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής για το σύμπλοκο 5.

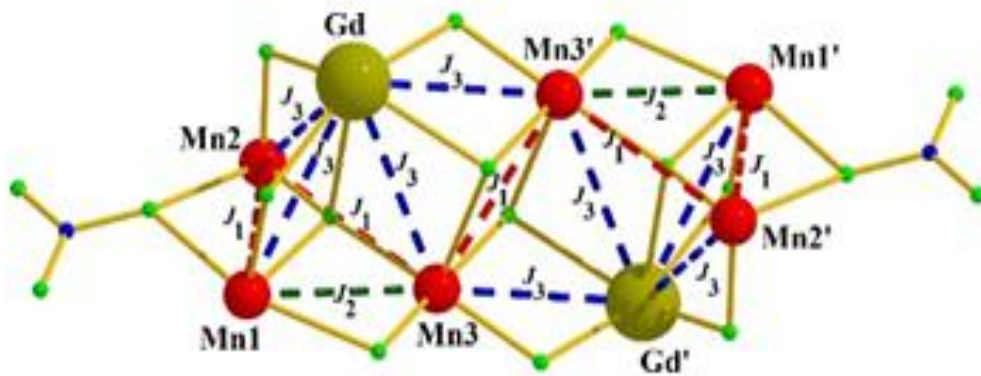
Μέσω του προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (1) προέκυψαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης: $J_1 = -1.46 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 11.09 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.97$. Οι παράμετροι αυτοί καθόρισαν το spin της θεμελιώδους κατάστασης με τιμή $S=0$, με τη πρώτη διεγερμένη κατάσταση $S=1$ να απέχει μόλις 1.2 cm^{-1} από τη βασική. Όσον αφορά τη σιδηρομαγνητική φύση της αλληλεπίδρασης J_2 , παρατηρούμε ότι παίρνει μια μεγάλη και θετική τιμή σε σχέση με τη μικρή και αρνητική αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση J_1 , με το γεγονός αυτό να μην αποτελεί έκπληξη καθώς από βιβλιογραφικά δεδομένα έχει αιτιολογηθεί ότι μια τέτοια σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση J_2 σχετίζεται με την τοπολογία της γωνίας $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OR})_2]^{4+[\text{53}]}$ η οποία βρίσκεται εκτός του επίπεδου των δύο τριγώνων. Το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως συνδυασμός δύο αντισιδηρομαγνητικώς συζευγμένων τριγώνων τα οποία διαθέτουν ένα ολικό spin, $S=2$. Τέλος προκειμένου να διαπιστώσουμε αν όντως οι παράμετροι J_1 και J_2 εκφράζουν ολικά το σύστημά μας ή εάν πρόκειται για περιπτώσεις “τοπικού” ελαχίστου, κατασκευάσαμε το διάγραμμα Contour, (Σχήμα 73).



Σχήμα 72. 2D-Contour plot του σχετικού σφάλματος των παραμέτρων J_1 και J_2 για το σύμπλοκο **5** (αριστερά). Εστίαση στην περιοχή του 2D-contour plot όπου βρίσκονται οι τιμές των J_1 και J_2 , περιοχή (σκούρο μπλε) που βρέθηκαν από την προσομοίωση των δεδομένων (δεξιά).

Από το παραπάνω διάγραμμα προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες περιοχές στις οποίες οι αλληλεπιδράσεις J_1 και J_2 λαμβάνουν χώρα. Έτσι για την αλληλεπίδραση J_1 προέκυψε ένα εύρος τιμών $\{-2.5, -1.6 \text{ cm}^{-1}\}$, ενώ για την αλληλεπίδραση J_2 $\{8.4, 13.5 \text{ cm}^{-1}\}$. Παρατηρούμε λοιπόν ότι η θεωρητικά υπολογιζόμενη αλληλεπίδραση J_1 (-1.46 cm^{-1}) που προέκυψε μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Phi αποκλίνει μόνο 0.14 cm^{-1} , ενώ η αλληλεπίδραση J_2 βρίσκεται μέσα στα όρια της βέλτιστης περιοχής.

Στη συνέχεια λαμβάνοντας υπόψιν μας τις αλληλεπιδράσεις που προέκυψαν μεταξύ των δύο τριγωνικών μονάδων του μαγγανίου για το σύμπλοκο **5**, προβήκαμε σε προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων για το σύμπλοκο **1** [Mn_6Gd_2], το οποίο περιλαμβάνει το ισοτροπικό κέντρο Gd ($S=7/2$). Το σύμπλοκο αυτό εισάγει μια νέα αλληλεπίδραση J_3 μεταξύ των ιόντων $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Gd}^{\text{III}}$ (Σχήμα 73). Κατά την προσομοίωση των δεδομένων χ_{MT} οι παράμετροι J_1 και J_2 διατηρήθηκαν ακριβώς όπως προέκυψαν από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων του συμπλόκου **5**, [Mn_6Y_2].

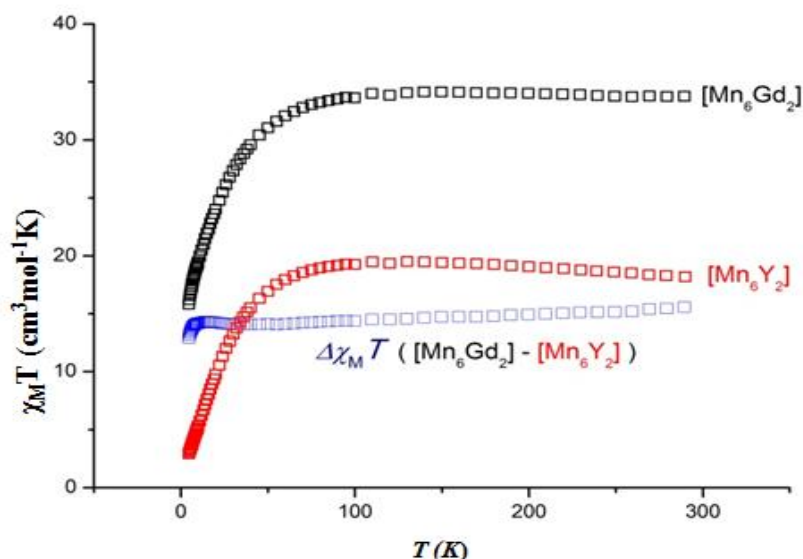


Σχήμα 73. Αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής για το σύμπλοκο **1**.

Ως εκ τούτου, υιοθετήσαμε ένα μοντέλο τριών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων (3-J), και τη Χαμιλτωνιανή εξίσωση (2).

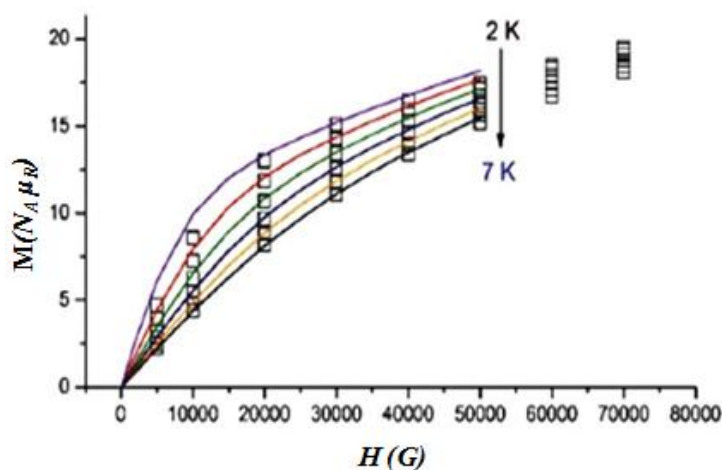
$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_3 \hat{S}_2 + \hat{S}_3' \hat{S}_2' + \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1' \hat{S}_2' + \hat{S}_3 \hat{S}_3') - 2J_2(\hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_1' \hat{S}_3') - 2J_3(\hat{S}_1 \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_2 \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_3 \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_1' \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_2' \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_3' \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_3 \hat{S}_{Gd'}) \quad (2)$$

“Κλειδώνοντας” τις παραμέτρους J_1 και J_2 στις τιμές τις οποίες προέκυψαν στο σύμπλοκο **5**, η αλληλεπίδραση J_3 βρέθηκε ίση με -0.07 cm^{-1} , $g_{Mn} = 1.97$ και $g_{Gd} = 2.00$. Οι καταστάσεις spin που προέκυψαν είναι $S = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ και 7 , οι οποίες απέχουν μεταξύ τους λιγότερο από 0.1 cm^{-1} . Στη συνέχεια θέλοντας να επαληθεύσουμε την εγκυρότητα της προσαρμογής των δεδομένων πραγματοποιήσαμε ένα “ελεύθερο” fit, αφήνοντας δηλαδή ελεύθερες τις παραμέτρους J_1 και J_2 . Το αποτέλεσμα ήταν να παρατηρήσουμε τις ίδιες ακριβώς τιμές για τις τρεις παραμέτρους, γεγονός που επιβεβαίωσε την ορθότητα της αρχικής μεθόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αδύναμη φύση της αλληλεπίδρασης $J_3 = -0.07 \text{ cm}^{-1}$ ($Mn^{III}-Gd^{III}$) σχετίζεται με τη φύση των εσωτερικών 4f τροχιακών, και όπως έχει αναφερθεί και σε άλλα συστήματα τέτοιες αλληλεπιδράσεις είναι σχετικά μικρές είτε πρόκειται για σιδηρομαγνητική είτε για αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ ενός 3d-4f. Παρ’ όλα αυτά όμως η επίδραση της αλληλεπίδρασης J_3 αν και μικρή είναι σημαντική όπως φαίνεται και από το διάγραμμα διαφοράς μεταξύ $\chi_M T[Mn_6Gd_2] - \chi_M T[Mn_6Y_2]$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , (Σχήμα 74).



Σχήμα 74. Διάγραμμα διαφοράς μεταξύ $\chi_M T[\text{Mn}_6\text{Gd}_2] - \chi_M T[\text{Mn}_6\text{Y}_2]$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , στο οποίο φαίνεται ποιοτικά η σημασία της αλληλεπίδρασης J_3 στο σύμπλοκο 1 σε σχέση με το σύμπλοκο 5.

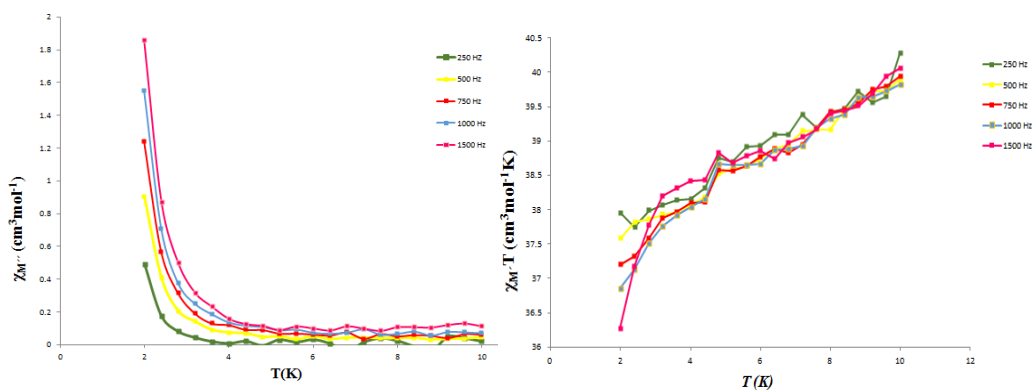
Για να επιβεβαιωθούν οι παράμετροι J_1 , J_2 και J_3 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις “ανοιγμένης” μαγνήτισης για το σύμπλοκο 1 σε πεδίο 1-7 T και σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2-7 K (Σχήμα 75). Προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε μικρά μαγνητικά πεδία έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 75.



Σχήμα 75. Η γραφική παράσταση της “ανοιγμένης” μαγνήτισης έναντι του πεδίου για το σύμπλοκο 1 σε τιμές πεδίου 1–7 T, και εύρος θερμοκρασιών 2.0–7.0 K. Οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων των ισόθερων καμπυλών της μαγνήτισης σε θερμοκρασίες 2.0–5.0 K και πεδία 1-5 T, θεωρώντας τις τιμές J_1 , J_2 και J_3 που υπολογίστηκαν από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι αναγκαίες προϋποθέσεις εκδήλωσης του φαινομένου μαγνήτισης μοναδικού μορίου είναι δύο: η ύπαρξη μιας σχετικά υψηλής θεμελιώδους κατάστασης spin, S, και η ύπαρξη σχετικά μεγάλης και αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας, D. Όπως επίσης αναφέραμε η μαγνητική ανισοτροπία ενός συμπλόκου εξαρτάται άμεσα από τη μαγνητική ανισοτροπία των μεταλλοϊόντων του. Συνδυετικός κρίκος αυτών των δύο αποτελεί η συνολική γεωμετρία του μορίου, η οποία θα οδηγήσει στην απόσβεση ή στην εκδήλωση της συνολικής μαγνητικής ανισοτροπίας του συμπλόκου. Συγκεκριμένα, για ένα σύστημα στο οποίο η εκδήλωση της μαγνητικής ανισοτροπίας σε ένα μεταλλικό ιόν έχει τη μορφή της παραμόρφωσης λόγω φαινομένου Jahn-Teller, η συνολική μαγνητική ανισοτροπία θα εξαρτάται από τη συνολική παραμόρφωση λόγω φαινομένου Jahn-Teller στο σύμπλοκο, δηλαδή από τη σχετική διευθέτηση των αξόνων Jahn-Teller στο σύμπλοκο.

Μια επιπλέον πηγή ανισοτροπίας είναι τα λανθανιδικά κέντρα, λόγω της μεγάλης σύζευξης spin-τροχιάς που διαθέτουν. Η τελική ανισοτροπία που προκύπτει για ένα μόριο λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις παραπάνω παραμέτρους μπορεί να είναι είτε “ενισχυτική” είτε “αποσβεστική”. Κατόπιν τούτων, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος σε διάφορες συχνότητες εναλλασσόμενου ρεύματος (ac magnetic susceptibility measurements) συναρτήσει της θερμοκρασίας για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, για τα σύμπλοκα **2**, **3** και **4**. Τα σύμπλοκα **1** και **5** δεν μελετήθηκαν εξαιτίας της S=0 θεμελιώδους κατάστασής τους. Ωστόσο μόνο για το σύμπλοκο **3**, [Mn₆Dy₂] παρατηρήθηκαν “εντός φάσεως” κορυφές στη γραφική παράσταση του γινομένου χ_MΤ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T οι οποίες δείχνουν μείωση της εξάρτησής τους από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος σε περιοχή θερμοκρασιών <6 K, γεγονός το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για το σύμπλοκο **3**, (Σχήμα 76).

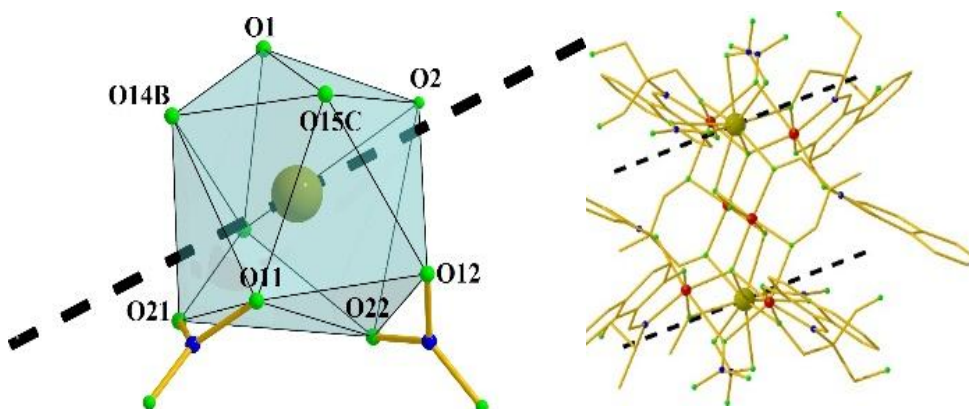


Σχήμα 76. (Αριστερά) η γραφική παράσταση του $\chi_{M''}$ έναντι της θερμοκρασίας στις υποδεικνυόμενες συχνότητες, (δεξιά) η γραφική παράσταση του $\chi_{M'}T$ έναντι της θερμοκρασίας στις υποδεικνυόμενες συχνότητες για το σύμπλοκο **3**.

Για να επιβεβαιώσουμε την ύπαρξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης στο σύμπλοκο **3**, $[\text{Mn}_6\text{Dy}_2]$ μελετήσαμε την ύπαρξη “εκτός φάσεως” κορυφών στη γραφική παράσταση $\chi_{M''}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάφορες τιμές συχνότητων εναλλασσόμενου ρεύματος και σε ένα εύρος θερμοκρασιών 1.8–10 K, η οποία αποτελεί το “δακτυλικό αποτύπωμα” των SMM. Η φυσική σημασία αυτών των κορυφών είναι ότι σε χαμηλές τιμές συχνότητας το μόριο προλαβαίνει να μαγνητίζεται και να απομαγνητίζεται ικανοποιητικά γρήγορα “ακολουθώντας” το ρυθμό (συχνότητα) του εναλλασσόμενου ρεύματος, αλλά σε υψηλότερες τιμές συχνότητας το μόριο εξαιτίας της διατήρησης της μαγνήτισης του (slow relaxation of magnetization) δεν μπορεί να “ακολουθήσει” το ρυθμό του εναλλασσόμενου ρεύματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφών “εκτός φάσεως”. Το σύμπλοκο **3** εμφανίζει εξάρτηση από τη συχνότητα όπως φαίνεται από το διάγραμμα $\chi_{M''}$ συναρτήσει T, σε θερμοκρασίες <4 K, γεγονός που αποτέλεσε την πιο ισχυρή απόδειξη ότι το σύμπλοκο είναι μαγνήτης μοναδικού-μορίου (SMM). Ωστόσο δεν σχηματίζονται πλήρως σχηματισμένες κορυφές όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, ένδειξη που μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι το συγκεκριμένο μόριο διαθέτει μικρό ενεργειακό φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης.

Τέλος, γνωρίζοντας ότι το διαμαγνητικό ανάλογο **5** διέπεται από αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και δεν αποτελεί SMM, μπορούμε να καταλήξουμε στο ασφαλές συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **3** εμφανίζει χαρακτήρα SMM εξαιτίας του ιόντος Dy^{III} , το οποίο είναι αυτό που αυξάνει την μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος.

Στη συνέχεια δεδομένης της απουσίας υψηλής συμμετρίας στο κέντρο των Dy^{III} η θεμελιώδης κατάσταση του ιόντος είναι η $m_J = \pm 15/2$, (διπλή κατά μήκος του άξονα ανισοτροπίας)^[54]. Χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροστατικό μοντέλο (MAGELLAN), που βασίζεται στην ελαχιστοποίηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με στόχο την εύρεση του κύριου άξονα μαγνητικής ανισοτροπίας^[55] υπολογίσαμε την ανισοτροπία για κάθε ιόν Dy^{III} . Βρέθηκε λοιπόν ότι ο άξονας διέρχεται από το O2 της υδρόξο ομάδας που είναι συναρμοσμένη με το λανθανιδικό κέντρο και από το O21 του διδοντικού NO_3^- ανιόντος. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 77, οι δύο άξονες βρέθηκαν να είναι παράλληλοι, εφόσον τα δύο ιόντα συνδέονται μέσω κέντρου συμμετρίας.

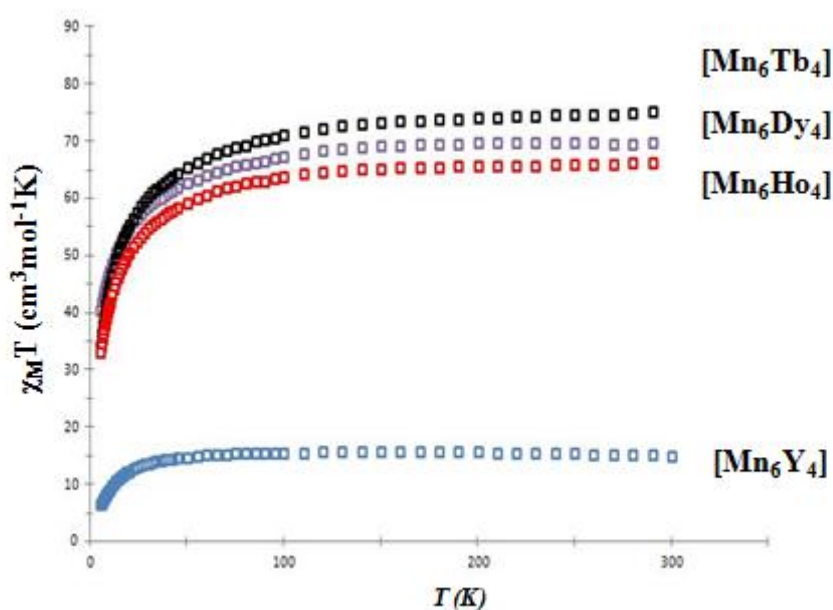


Σχήμα 77. Ο κύριος άξονας μαγνητικής ανισοτροπίας για το ιόν Dy^{III} στο σύμπλοκο **3** (αριστερά). Ο παράλληλος προσανατολισμός των δύο αξόνων μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy^{III} (δεξιά).



(Ln: 1:Gd, 2:Tb, 3:Dy, 4:Ho, 5:Y)

Για τα τέσσερα ισοδομικά ανάλογα σύμπλοκα αυτής της οικογένειας παρατηρούμε παρόμοια μαγνητική απόκριση με την προηγούμενη οικογένεια συμπλόκων. Συγκεκριμένα το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , μειώνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 78.



Σχήμα 78. Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα σύμπλοκα 2-5.

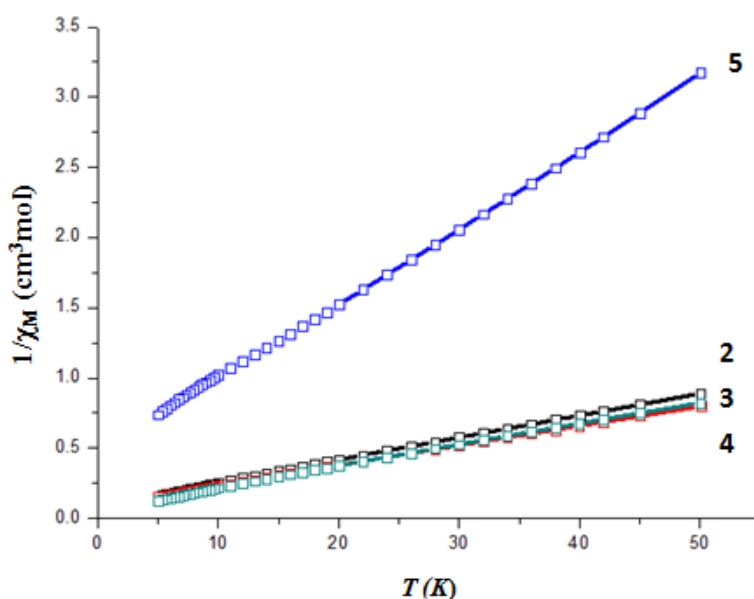
Η τιμή $\chi_M T$ του συμπλόκου 2 στους 300 K είναι $65.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $65.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για τέσσερα ιόντα Tb^{III} και έξι ιόντα Mn^{III} . Η τιμή αυτή παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι $\sim 100 \text{ K}$, έπειτα μειώνεται σταδιακά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $33.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, στους 5.0 K, υποδηλώνοντας την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Αντίστοιχα, για το σύμπλοκο 3 η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K είναι $69.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, κοντά στη θεωρητική τιμή $74.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, η οποία παραμένει σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται έως τους $\sim 150 \text{ K}$ και στη συνέχεια μειώνεται σημαντικά μέχρι

να λάβει την τελική τιμή $40.35 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, υποδεικνύοντας ξανά αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των ιόντων $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Dy}^{\text{III}}$.

Το σύμπλοκο **4** εμφανίζει ανάλογη συμπεριφορά: η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K είναι $74.32 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ (θεωρητική τιμή $74.25 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), η οποία δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά μέχρι περίπου τους $\sim 100 \text{ K}$, ενώ με επιπλέον μείωση της θερμοκρασίας λαμβάνει την ελάχιστη τιμή $34.12 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, σε θερμοκρασία 5 K . Τέλος το διαμαγνητικό ανάλογο **5**, εμφανίζει κι αυτό αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά, όπως φαίνεται κι από την παραπάνω γραφική παράσταση, καθώς η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K είναι $16.24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, λίγο χαμηλότερα σχετικά από την αναμενόμενη θεωρητική τιμή $18 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, για έξι Mn^{III} ($g=2.00$). Στη συνέχεια το γινόμενο $\chi_{\text{M}}T$ παραμένει αμετάβλητο καθώς η θερμοκρασία μειώνεται έως τους $\sim 80 \text{ K}$, ενώ τέλος μειώνεται σημαντικά μέχρι να λάβει την τιμή $6.31 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 5 K .

Για να επιβεβαιώσουμε την αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά από τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μελέτη της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, πραγματοποιήσαμε ανάλυση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **2-5** σε εύρος θερμοκρασιών $50\text{-}300 \text{ K}$ (Σχήμα 79). Από την κλίση των ευθειών του διαγράμματος $1/\chi_{\text{M}}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας (T), υπολογίστηκε η σταθερά Weiss, θ , για τα σύμπλοκα **2-5**, επιβεβαιώνοντας τις αρχικές μας υποθέσεις.

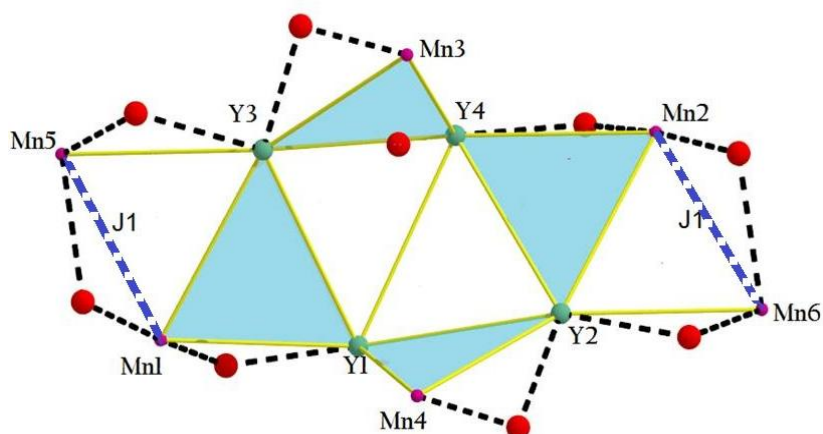


Σχήμα 79. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **2-5** σε ένα εύρος θερμοκρασιών $50\text{-}300 \text{ K}$.

Παρατηρούμε ότι και τα τέσσερα ισοδομικά ανάλογα διέπονται από κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις μεταξύ Mn^{III} - Mn^{III} , Mn^{III} - Ln^{III} καθώς και Ln^{III} - Ln^{III} . Για τα ισοδομικά ανάλογα **2**, **3** και **4** η σταθερά θ παίρνει τιμές: -5.32 K, -3.85 K και -5.97 K, αντίστοιχα, το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων εντός των συμπλόκων. Ενώ για το σύμπλοκο **5** η τιμή της σταθεράς θ βρέθηκε -9.07 K, γεγονός που επιβεβαιώνει τον έντονο αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα μεταξύ των Mn^{III} .

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **5** προσομοιώθηκαν προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα με βάση το θεωρητικό μοντέλο της μεθόδου Kambe χρησιμοποιώντας μια παράμετρο ανταλλαγής (1J-model) για ένα διμερές του Mn^{III} . Αυτή η παραδοχή έγινε στο διαμαγνητικό σύμπλοκο $[Mn_6Y_4]$ διότι τα μόνα είδη αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα αφορούν τα ζεύγη των δυπηρηνικών υπομονάδων Mn1-Mn5 και Mn2-Mn6 του συμπλόκου **5**. Έτσι στην παρακάτω εξίσωση (3):

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2) \quad (3)$$



Σχήμα 80. Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των Mn1-Mn5 και Mn2-Mn6 στο σύμπλοκο **5**.

θεωρούμε ότι τα δύο ιόντα Mn^{III} ($S_{Mn1}=S_{Mn5}=2$) επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω της αλληλεπίδρασης J η οποία λαμβάνει χώρα μέσω μιας γέφυρας υδροξειδίου.

Ορίζουμε ως:

$$S_{Mn1} = S_1 \text{ και } S_{Mn5} = S_2$$

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 = 4, 3, 2, 1, 0$$

$$(\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 \quad (4)$$

Εφαρμόζοντας την ιδιότητα $\hat{a}^2 = a(a+1)$ στην εξίσωση (4) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση (5):

$$\hat{S}_T(\hat{S}_T + 1) = \hat{S}_1(\hat{S}_1 + 1) + \hat{S}_2(\hat{S}_2 + 1) + 2 \hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (5)$$

Επειδή $S_1 = S_2 = S = 2$, από (3) και (5) προκύπτει η εξίσωση (6):

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_T(\hat{S}_T + 1) - 2\hat{S}(\hat{S} + 1)) \quad (6)$$

Από την εξίσωση (6) βρίσκουμε την ενέργεια E_{S_T} για κάθε κατάσταση και για κάθε S_T κατάσταση:

S_T	E_{S_T}
4	-8J
3	0J
2	+6J
1	+10J
0	+12J

Έπειτα εφαρμόζοντας την κατανομή Maxwell- Boltzmann για το διμερές του μαγγανίου προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης Van Vleck:

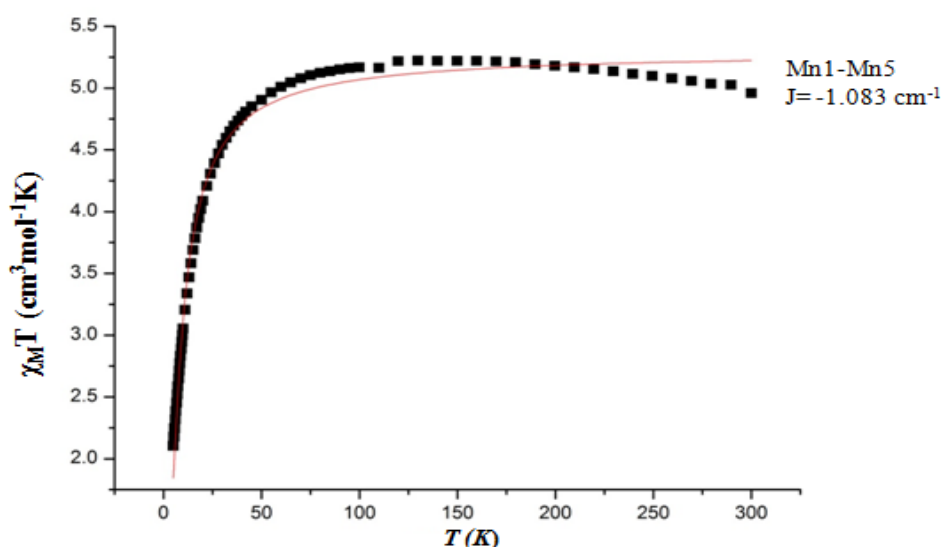
$$\chi = (N\beta^2 g^2) / 3kT * \frac{\sum S_T(S_T + 1)(2S_T + 1) \exp(-\frac{ES_T}{kT})}{\sum (2S_T + 1) \exp(-\frac{ES_T}{kT})} \quad (7)$$

$$C = (N\beta^2 g^2) / 3kT \quad (8)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές S_T και τις αντίστοιχες E_{S_T} τις οποίες υπολογίσαμε παραπάνω, στην εξίσωση (6) προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης Van Vleck:

$$\chi = C * \frac{(180 * \exp(8 * J / T)) + (84) + (30 * \exp(-6 * J / T)) + (6 * \exp(-10 * J / T))}{((9 * \exp(8 * J / T)) + (7) + (5 * \exp(-6 * J / T)) + (3 * \exp(-10 * J / T)) + (\exp(-12 * J / T)))} \quad (9)$$

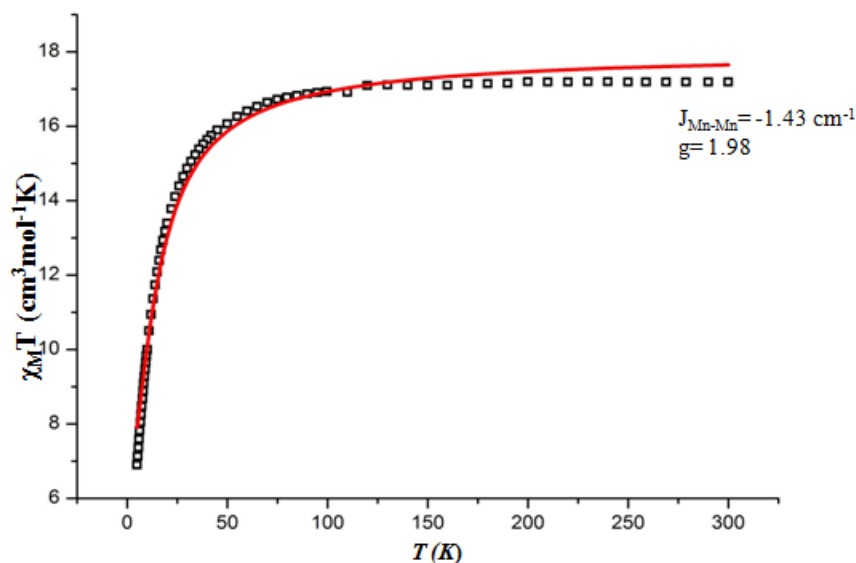
Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου μας, ελέγξαμε το άθροισμα $ES_T(2S+1)$ το οποίο πρέπει να είναι ίσο με μηδέν. Όντως, το άθροισμα είναι ίσο με μηδέν, και εν συνεχεία εφαρμόζοντας την εξίσωση (9) στις πειραματικές μας μετρήσεις προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 81, και οι παράμετροι $J = -1.083 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.87$.



Σχήμα 81. Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το “δυπηρηνικό” τμήμα του συμπλόκου **5** με τη χρήση της κατάλληλης εξίσωσης Van Vleck.

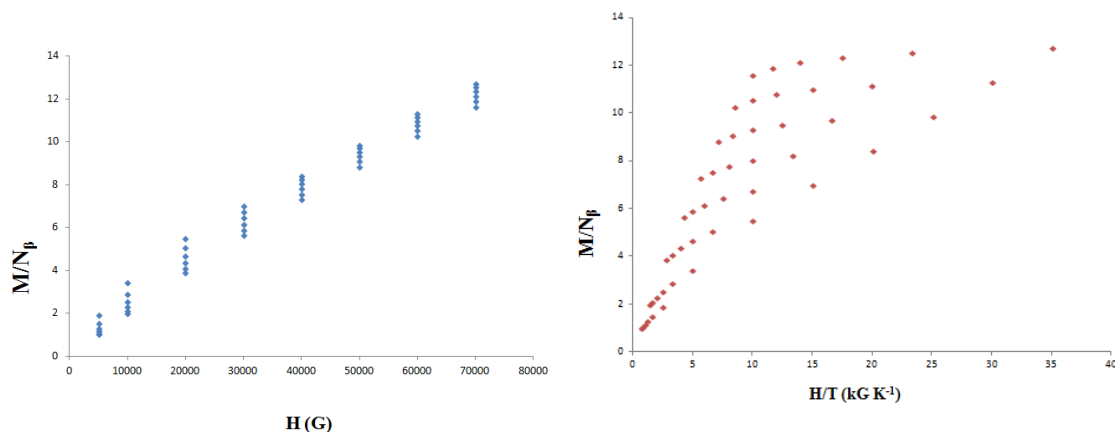
Όπως παρατηρούμε στην Σχήμα 81, με τη μέθοδο Van Vleck δεν οδηγούμαστε σε ικανοποιητική προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι το απλό μοντέλο Van Vleck δεν εφαρμόζεται ικανοποιητικά πιθανόν λόγω εισαγωγής σφαλμάτων από τη διαίρεση της εξαμεταλλικής μονάδας του μαγγανίου σε τρία τμήματα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών μας δεδομένων με το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi (Σχήμα 82).

Μέσω του προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (6) προέκυψαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης: $J = -1.43 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.98$.



Σχήμα 82. Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το διαμαγνητικό σύμπλοκο **5**, μέσω του προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (6).

Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανοιγμένης μαγνήτισης για το σύμπλοκο **3** [Mn_6Dy_4], σε πεδίο 0.5-7 T και σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K (Σχήμα 83), για να διαπιστωθεί η ύπαρξη μαγνητικής ανισοτροπίας D.

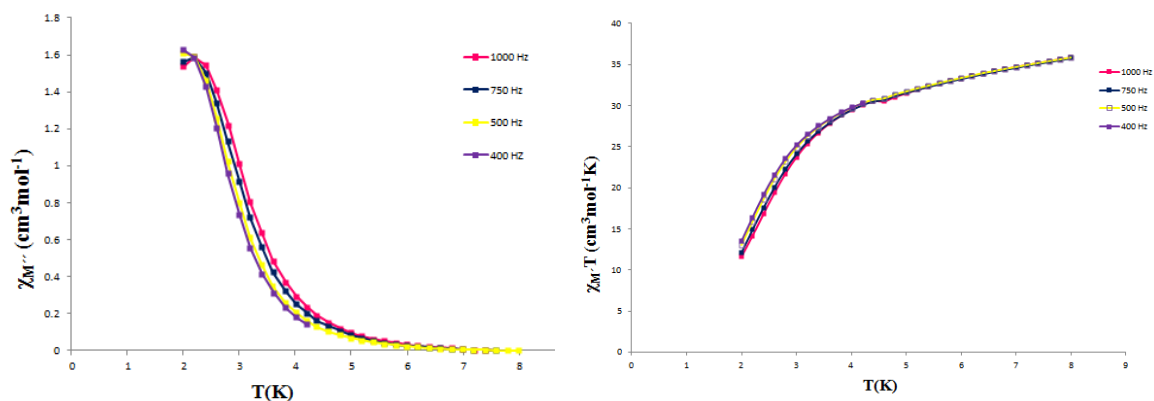


Σχήμα 83. Διάγραμμα της ανοιγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του H (αριστερά), διάγραμμα της ανοιγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του H/T (δεξιά), για το σύμπλοκο **3**.

Από το διάγραμμα της ανοιγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου προς τη θερμοκρασία (Σχήμα 83, αριστερά), μπορούμε να πούμε ότι το σύμπλοκο έχει αξιοσημείωτη μαγνητική ανισοτροπία D, ενώ από το διάγραμμα της ανοιγμένης

μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου (δεξιά), επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ισχυρών αντιφερρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων.

Εν συνεχεία για τα σύμπλοκα **2-5** πραγματοποιήσαμε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος σε διάφορες συχνότητες εναλλασσόμενου ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, εφόσον στη χαμηλότερη θερμοκρασία υπάρχει αξιόλογη μαγνητική ροπή. Ωστόσο, μόνο για το σύμπλοκο **3** [Mn_6Dy_4] παρατηρήθηκαν “εντός φάσεως” κορυφές στη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M \cdot T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T οι οποίες υποδηλώνουν μια μείωση της εξάρτησής τους από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος σε μια περιοχή θερμοκρασιών < 3 K. Κατά αντιστοιχία η συνιστώσα της μαγνήτισης που δεν ακολουθεί πλήρως την εναλλαγή του πεδίου (“εκτός φάσεως”), εμφανίζεται στο διάγραμμα του γινομένου $\chi_M \cdot T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας ως κορυφή σε θερμοκρασίες < 2.5 K, γεγονός το οποίο αποτελεί μια πρώτη ισχυρή ένδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για το σύμπλοκο αυτό. Τα υπολοιπα ισοδομικά ανάλογα δεν παρουσίασαν αντίστοιχη μαγνητική συμπεριφορά και για τον λόγο αυτό δεν σχολιάζονται περαιτέρω.

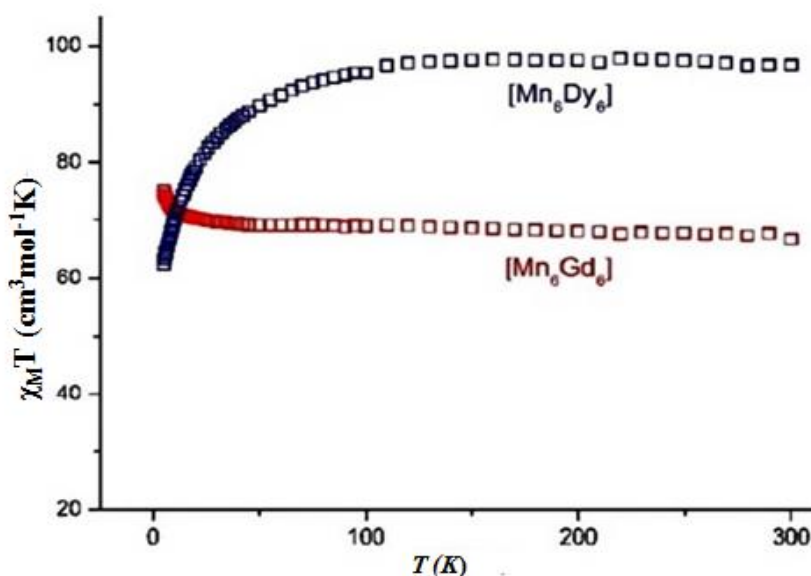


Σχήμα 84. Γραφική παράσταση του χ_M'' έναντι της θερμοκρασίας στις υποδεικνυόμενες συχνότητες (αριστερά), γραφική παράσταση του $\chi_M' T$ έναντι της θερμοκρασίας στις υποδεικνυόμενες συχνότητες για το σύμπλοκο **3**, (δεξιά).

[Mn₆Ln₆]

(Ln: 1·Gd, 2·Dy)

Για τις συγκεκριμένες δωδεκαμεταλλικές πλειάδες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (dc) μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού πεδίου. Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , των συμπλόκων **1** και **2** παρουσιάζονται στο Σχήμα 85. Παρατηρούμε ότι τα δύο ισοδομικά ανάλογα εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά, με το γινόμενο $\chi_M T$ να μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **2** σε $T < 100$ K ενώ το σύμπλοκο **1** εμφανίζει μια μικρή αλλά παρατηρήσιμη αύξηση του γινομένου $\chi_M T$ καθώς η θερμοκρασία μειώνεται για $T < 25$ K.



Σχήμα 85. Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα σύμπλοκα **1** και **2**.

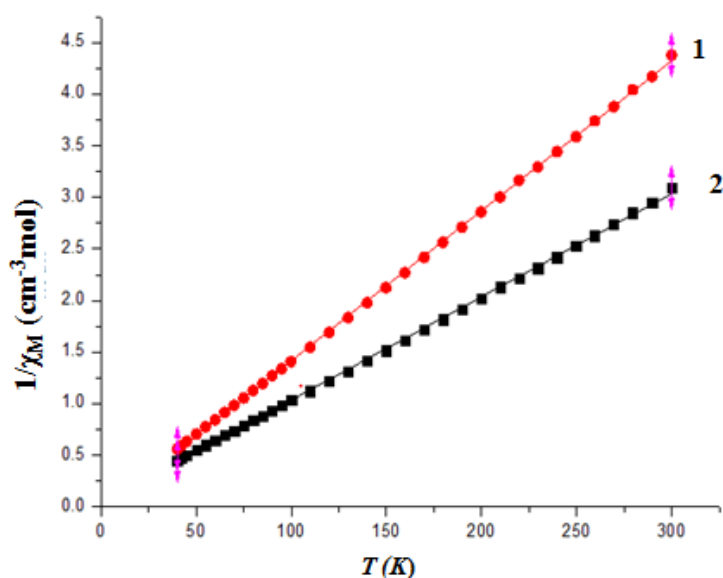
Συγκεκριμένα για το σύμπλοκο **1** η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K βρέθηκε 66.65 cm³ mol⁻¹ K, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 65.25 cm³ mol⁻¹ K, η οποία αποδίδεται σε έξι ιόντα Gd^{III} ($g=2.00$) και έξι ιόντα Mn^{III} ($g=2.00$), που δεν επικοινωνούν μεταξύ τους. Η τιμή $\chi_M T$ αυξάνεται ελάχιστα μέχρι τους ~15 K, ενώ λαμβάνει την τελική μέγιστη τιμή 76.81 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K.

Το ισοδομικό σύμπλοκο **2** [Mn₆Dy₆] εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά: η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K είναι 96.72 cm³ mol⁻¹ K, ελαφρώς χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή των 102.57 cm³ mol⁻¹ K, για έξι ιόντα Dy^{III} (${}^6I_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$, $g = 4/3$) και

έξι ιόντα Mn^{III} ($g=2.00$), που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται η τιμή $\chi_M T$ παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι ~ 100 K, κάτω από την οποία μειώνεται μέχρι να λάβει την τελική τιμή των $62.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K.

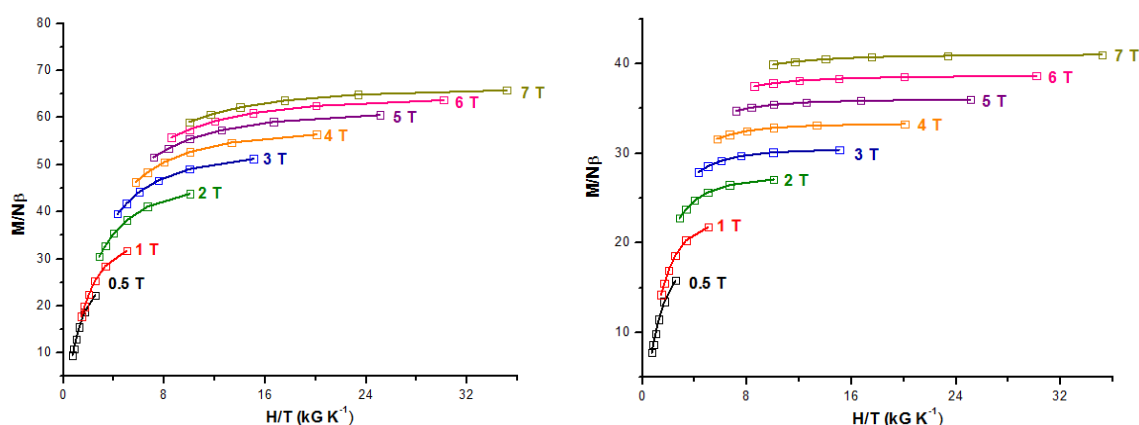
Με μια πιο προσεκτική εξέταση των δύο δομών παρατηρούμε τα ιόντα Mn πιθανόν δεν επικοινωνούν μεταξύ τους εξαιτίας της μεσολάβησης περισσότερων των τριών γεφυρωτικών ατόμων. Επομένως η μαγνητική συμπεριφορά για το σύμπλοκο **1** προκύπτει μόνο από τις αλληλεπιδράσεις $Mn^{III}-Gd^{III}$ και $Gd^{III}-Gd^{III}$. Ωστόσο λόγω της πολυπλοκότητας και της ασυμμετρίας της συγκεκριμένης δομής κατέστη αδύνατη η προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο για την εξακρίβωση των παραμέτρων ανταλλαγής.

Στην συνέχεια για να εξακριβώσουμε το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων των δύο συμπλόκων εφαρμόσαμε την ανάλυση Curie-Weiss για τα δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας που προέκυψαν, σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K, και υπολογίστηκαν οι σταθερές Weiss, θ , για τα σύμπλοκα **1** και **2**. Η γραφική παράσταση $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , δίνεται στο Σχήμα 86. Για το σύμπλοκο **1** η σταθερά Weiss θ , βρέθηκε $+2.56$ υποδηλώνοντας κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ζευγών $Mn^{III}-Gd^{III}$ και $Gd^{III}-Gd^{III}$. Για το σύμπλοκο **2** η σταθερά Weiss προέκυψε $\theta = -3.35$ K.



Σχήμα 86. Γραφική παράσταση $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , για τα σύμπλοκα **1** και **2**.

Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης spin S του συμπλόκου **1** πραγματοποιήσαμε μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει της θερμοκρασίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2–7 K και τιμές πεδίου 0.5–7 T. Παρ’όλα αυτά όμως, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων δεν ήταν εφικτή διότι πιθανώς η θεμελιώδης κατάσταση δεν είναι η μόνη κατειλημμένη κατάσταση για το συγκεκριμένο μόριο. Η ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων πολύ κοντά στη θεμελιώδη πιθανόν να οφείλεται στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ιόντων Gd^{III} .

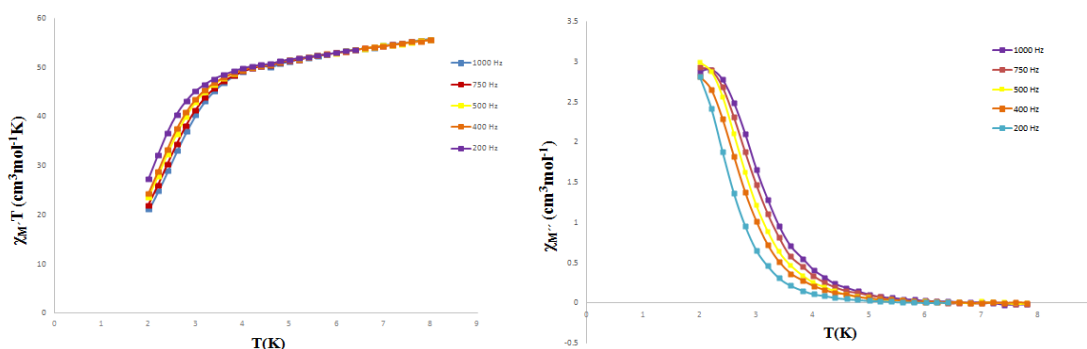


Σχήμα 87. (Αριστερά), η γραφική παράσταση της ανηγμένης μαγνήτισης (M/N_{β}) έναντι πεδίου προς θερμοκρασία (H/T) για το σύμπλοκο **1** [Mn_6Gd_6], (δεξιά) για το σύμπλοκο **2** [Mn_6Dy_6]. Οι συνεχείς γραμμές αποτελούν “οδηγό για το μάτι”.

Τα παραπάνω δεδομένα υποδηλώνουν την ύπαρξη μαγνητικής ανισοτροπίας για τα ισοδομικά ανάλογα **1** και **2**, και για τον λόγο αυτό πραγματοποιήσαμε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (ac magnetic susceptibility measurement) συναρτήσει της θερμοκρασίας, με σκοπό να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης.

Για το σύμπλοκο **2** οι “εντός” φάσεως κορυφές στη γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , δείχνουν μείωση της εξάρτησης τους από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος (Σχήμα 88, αριστερά), γεγονός το οποίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και επίσης υποδυκνύει την ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων με τιμές “ S ” μεγαλύτερες από εκείνη της θεμελιώδους κατάστασης.

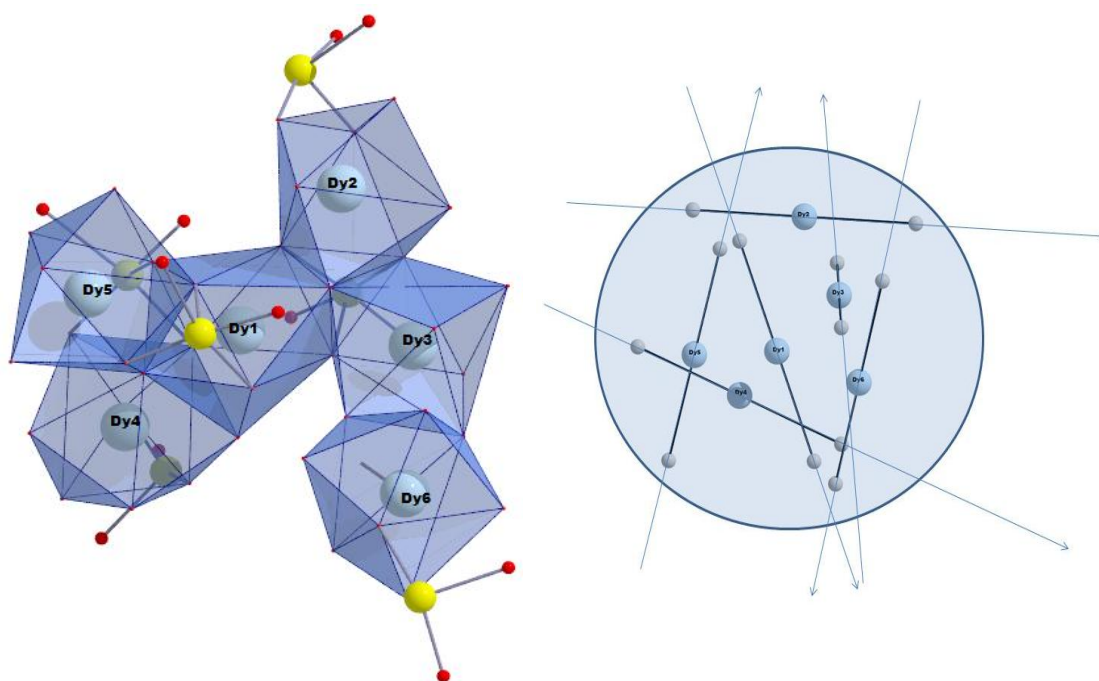
Επίσης, “εκτός” φάσεως σήματα στη γραφική παράσταση $\chi_M'' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , (Σχήμα 88, δεξιά), παρατηρούνται σε θερμοκρασίες <4.5 K, αλλά οι κορυφές δεν είναι πλήρως σχηματισμένες, κάτι το οποίο μας εμπόδισε στον περαιτέρω προσδιορισμό της τιμής του ενεργειακού φράγματος U_{eff} .



Σχήμα 88. Γραφική παράσταση των “εντός” φάσεως σημάτων $\chi_M' T$ (αριστερά) και των “εκτός” φάσεως σημάτων χ_M'' σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος για το σύμπλοκο **2**, σε συχνότητες 200–1000 Hz, (δεξιά).

Μια πιθανή ερμηνεία που θα μπορούσε να αιτιολογήσει αυτή τη συμπεριφορά των ημισυμπληρωμένων “εκτός” φάσεως σημάτων, είναι η εξής: α) Η ύπαρξη πιθανόν μικρού ενεργειακού φράγματος για το συγκεκριμένο σύμπλοκο, και β) η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης πραγματοποιείται επιπλέον μέσω της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM).

Η παρουσία των “εκτός” φάσεως σημάτων χ_M'' στο σύμπλοκο **2** είναι αναμφίβολα συνδεδεμένη με την ανισοτροπία των έξι κέντρων των Dy^{III} (Σχήμα 89). Η συνεισφορά των έξι αξόνων στην συνολική ανισοτροπία της συγκεκριμένης ένωσης μπορεί να διαπιστωθεί συγκρίνοντας το σύμπλοκο **2** με το ανάλογο σύμπλοκο **1**, όπου το λανθανιδικό κέντρο είναι το ιστροπικό Gd^{III}. Η ένωση **1** δεν εμφανίζει “εκτός” φάσεως σήματα, γεγονός που υποδηλώνει τόσο την απουσία μεγάλης και αρνητικής ανισοτροπίας D, όσο και την ύπαρξη μικρού ενεργειακού φράγματος U_{eff} για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης.

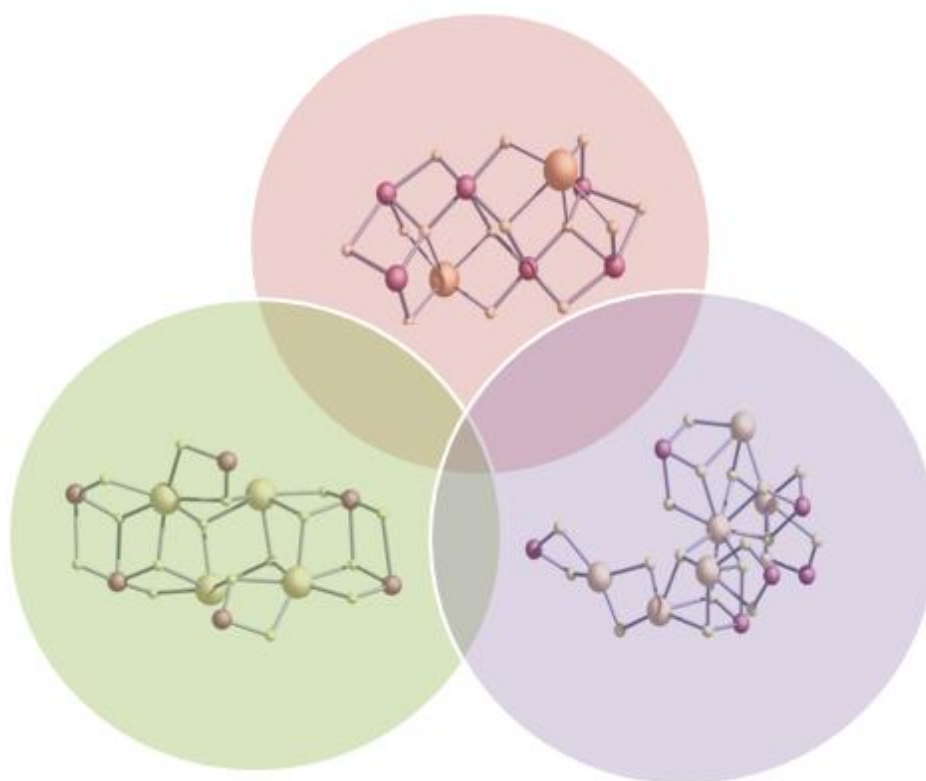


Σχήμα 89. Ο προσανατολισμός των αξόνων ανισοτροπίας των έξι λανθανιδικών κέντρων εντός του συμπλόκου, υπολογιζόμενες από το πρόγραμμα Magellan.












ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τριών ετερομεταλλικών οικογενειών Mn^{III}/Ln^{III} με τη χρήση του οργανικού υποκαταστάτη H_3L , (2-(((3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylene)amino)-2-methylpropane-1,3-diol). Αναφορικά με τον υποκαταστάτη, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των πολύ-αλκοολών, διαπιστώσαμε ότι: α) λόγω των πολλών θέσεων συναρμογής που διαθέτει είναι ικανός να συμβάλει στην δημιουργία πολυμεταλλικών πλειάδων, και β) τα άτομα δότες που διαθέτει (N,O) αφενός συμβάλουν στην απομόνωση συμπλόκων μικτού σθένους, με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, και αφετέρου λειτουργούν ως κινητήρια δύναμη για την εισαγωγή 4f κέντρων προς σχηματισμό ετερομεταλλικών ενώσεων. Οι αρχικοί μας στόχοι θεωρούμε ότι εκπληρώθηκαν σε μέγιστο βαθμό, καθώς καταφέραμε να απομονώσουμε τρεις οικογένειες ετερομεταλλικών συμπλόκων. Αρχικά η πρώτη οικογένεια που απομονώσαμε έχει γενικό τύπο $[Mn^{III}_6Ln^{III}_2O_2(OH)_2(HL)_6(NO_3)_6(H_2O)_2] \cdot 6MeCN \cdot 0.5H_2O$, (Ln:Gd, Dy, Tb, Er, Y). Στη συνέχεια οδηγηθήκαμε στην απομόνωση της δεύτερης οικογένειας συμπλόκων με τύπο: $[Mn^{III}_6Ln^{III}_4(O)(OH)_7(HL)_6(OAC)_6(MeO)(H_2O)_3] \cdot 3MeOH \cdot 2NO_3$, (Ln: Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) με την παρουσία των καρβοξυλάτο ανιόντων στο συγκεκριμένο σύστημα να είναι καθοριστικός παράγοντας για την απομόνωση αυτής της δεκαμεταλλικής ετεροπυρηνικής οικογένειας. Επόμενος στόχος ήταν η παρουσία μιας πιο ογκώδους ομάδας, με σκοπό να μεταβάλλουμε τη στερεοχημική παρεμπόδιση στο σύστημα μας. Για το λόγο αυτό συμπεριλάβαμε στο σύστημα της αντίδρασης βενζοάτο ανιόντα και καταφέραμε να απομονώσουμε μια νέα πολυμεταλλική ομάδα συμπλόκων με τύπο $[Mn^{III}_6Ln^{III}_6(OH)_7(L)_3(HL)_4(O_2CPh)_{11}(NO_3)(H_2O)_3] \cdot 6.5MeCN \cdot H_2O$, (Ln: Gd, Dy,). Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T, έδειξαν για όλη την οικογένεια των ισοδομικών συμπλόκων $[Mn_6Ln_2]$ κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Ωστόσο για το σύμπλοκο **3** $[Mn_6Dy_2]$, η παράλληλη διεύθυνση των αξόνων ανισοτροπίας των λανθανιδικών ιόντων πιθανόν συνέβαλλε στη εμφάνιση χαρακτηριστικών “εκτός φάσεως” σημάτων στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, σε $T < 4$ K, γεγονός που αποτέλεσε ισχυρή απόδειξη ότι το σύμπλοκο είναι μαγνήτης μοναδικού-μορίου (SMM). Για την δεύτερη οικογένεια συμπλόκων με τύπο $[Mn^{III}_6Ln^{III}_4]$, η φύση των μαγνητικών συζεύξεων μεταξύ των μεταλλικών

κέντρων προέκυψε αντισιδηρομαγνητική. Για το ισοδομικό ανάλογο **3** [Mn₆Dy₄], παρατηρήθηκαν “εκτός φάσεως” κορυφές στη γραφική παράσταση του γινομένου χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε περιοχή θερμοκρασιών <3 K, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Τέλος όσον αφορά τη δωδεκαμεταλλική πλειάδα [Mn₆Ln₆], το σύμπλοκο [Mn^{III}₆Gd^{III}₆(OH)₇(L)₃(HL)₄(O₂CPh)₁₁(NO₃)(H₂O)₃]·6.5MeCN·H₂O βρέθηκε να διακατέχεται από κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ το ισοδομικό σύμπλοκο **2** [Mn^{III}₆Dy^{III}₆] δείχνει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού-μορίου (SMM) σε T<4.5 K. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται όλα τα μαγνητικά δεδομένα των συμπλόκων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Σύνοψη Μαγνητικών Παραμέτρων.

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΣΤΑΘΕΡΑ WEISS θ	ΚΥΡΙΑΡΧΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ	"Out of phase"	SMM	J (cm ⁻¹)
[Mn₆Ln₂]					
[Mn ₆ Gd ₂]	-2.06	A.F	-		J1 = -1.46 J2 = 11.09
[Mn ₆ Tb ₂]	-0.95	A.F	-		
[Mn ₆ Dy ₂]	-1.71	A.F	<4 K		
[Mn ₆ Er ₂]	-10.04	A.F	-		
[Mn ₆ Y ₂]	+2.60	F	-		J1 = -1.46 J2 = 11.09 J3 = -0.07
[Mn₆Ln₄]					
[Mn ₆ Gd ₄]	-	-	-	-	
[Mn ₆ Tb ₄]	-5.32	A.F			
[Mn ₆ Dy ₄]	-3.85	A.F	<3.5K		
[Mn ₆ Ho ₄]	-5.97	A.F			
[Mn ₆ Y ₄]	-9.07	A.F			J1 = -1.43
[Mn₆Ln₆]					
[Mn ₆ Gd ₆]	+2.56	F	-		
[Mn ₆ Dy ₆]	-3.35	A.F	<4.5 K		

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin*, 25, 66, 2000.
2. M. H. Chisholm, *Polyhedron*, 17, 2773, 1998.
3. P. Quinet, E. Biémont, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 87, 207, 2004.
4. G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 85, 532, 2008.
5. D. S. Lemons, A. Gythiel, *Am. J. Phys.*, 65, 1079, 1997.
6. J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2, 2078, 2011.
7. A. M. Madalan, K. Bernot, F. Pointillart, M. Andruh, A. Caneschi, 10, 1002, 2007.
8. L. Bogani, W. Wernsdorfer *Nature Mater*, 7, 179, 2008.
9. **a)** M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 410, 789, 2001. **b)** J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nature Nanotech*, 2, 312, 2007.
10. **a)** Y. N. Guo, G. F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans*, 40, 9957, 2011. **b)** R. Sessoli, A. K. Powell. *Coord Chem Rev.*, 253,2328,2009. **c)** J. D. Rinehart, J. Long *Chem Sci.*, 2, 2078, 2011. **d)** D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem Rev.*, 113, 5110, 2013.
11. S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 420, 2004.
12. **a)** J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 38, 6081, 1999. **b)** J. M. Clemente, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, 22, 985, 2001.
13. K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 5, 48, 1950.
14. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 34, 1164, 2013.
15. J. H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Oxford Press, 1932.
16. O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH, 1993.
17. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 365, 141, 1993.
18. T. Lis, *Acta Crystallogr.*, B36, 2042, 1980.
19. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, 383, 145, 1996.

20. M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4985, 1990.
21. G. Christou, *Acc. Chem. Res.*, 22, 328, 1989.
22. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London A*, 161, 220, 1937.
23. R. T. W. Scott, S. Parsons, M. Murugesu, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 44, 2, 2005.
24. E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.*, 48, 5049, 2009.
25. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4926, 2006.
26. S. G. Sreerama, S. Pal, *Inorg. Chem.*, 41, 4843, 2002.
27. C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 210, 2004.
28. T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 15380, 2005.
29. C. F. Wang, J. L. Zuo, B. M. Bartlett, Y. Song, J. R. Long, X. Z. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7162, 2006.
30. J. B. Vincent, H. R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N.
31. C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 8, 2007.
32. C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2754, 2007.
33. C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 12505, 2007.
34. **a)** S. Carretta, T. Guidi, P. Santini, G. Amoretti, O. Pieper, B. Lake, J. Van Slageren, F. El Hallak, W. Wernsdorfer, H. Mutka, M. Russina, C. J. Milios, E. K. Brechin, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 157203, 2008. **b)** S. Bahr, C. J. Milios, L. F. Jones, E. K. Brechin, V. Mosser, W. Wernsdorfer, *Phys. Rev. B.*, 78, 132401, 2008.
35. O. Waldman, *Inorg. Chem.*, 46, 10035, 2007.
36. E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose, J. Kortus *Chem. Commun.*, 52, 2008.
37. L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Mater.*, 7, 179, 2008.

38. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 410, 789, 2001.
39. a) R. A. Sessoli, K. Powell, *Coord Chem Rev.*, 253, 2328, 2009. b) J. D. Rinehard, J. Long, *Chem Sci.*, 2, 2078, 2001.
40. D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem Rev.*, 113, 5110, 2013.
41. T. Hamamatsu, K. Yabe, M. Towatari, S. Osa, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, J-L. Gallani, A. Barla, P. Imperia, C. Paulsen, J. P. Kappler, *Inorg Chem.*, 46, 4458, 2007.
42. V. Mereacre, A.M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem Eur J.*, 14, 3577, 2008.
43. M. Hołynska, D. Premuzic, I. R. Jeon, W. Wernsdorfer, R. Clerac, S. Dehnen, *Chem Eur J.*, 17, 9605, 2011.
44. V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolome', C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am Chem Soc.*, 129, 9248, 2007.
45. T. C. Stamatatos, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew Chem.* 121, 521, 2009.
46. C. J. Milios, R. E. P. Winpenny, *Cluster-Based Single-Molecule Magnets, "Molecular Nanomagnets and Related Phenomena"*.
47. M. W. Wemple, H. L. Tsai, S. Wang, J. P. Claude, W. E. Streib, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 35, 6437, 1996.
48. Θ. Τζιώτζη, *Επιβλέπων: Επίκ. Καθηγητής Κ. Ι. Μήλιος, «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συμπλόκων του Μαγγανίου με Τετραολικούς Υποκαταστάτες»*, (Διπλωματική εργασία), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ιούνιος 2013.
49. R. A. Coxall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2349.
50. a) I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, B, 41, 244, 1985. b) H.H. Thorpe, *Inorg. Chem.*, 31, 1585, 1992.
51. M. Llunell, D. Casanova, J. Girera, P. Alemany, S. Alvarez, *SHAPE*, version 2.0, Barcelona, Spain 2010.
52. a) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa and M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1528, 2002. b) Y. Sato, H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta.*, 247, 57, 1996. c)

- H. L. Shyu, H. H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta.*, 290, 8, 1999. d. C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 210, 2004.
53. a) S K. Langley, N. F. Chilton, L. Ungur, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 51, 11873, 2012. b) G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 1606, 2012. c) Y.N. Guo, G.F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H. J. Zhang, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11948, 2011. d) N. F. Chilton, S. K. Langley, B. Moubaraki, A. Soncini, S. R. Batten, K. S. Murray, *Chem. Sci.*, 4, 1719, 2013. e) F. Tuna, C. A. Smith, M. Bodensteiner, L. Ungur, L. F. Chibotaru, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, D. Collison, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6976, 2012.
54. N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E.P. Winpenny, A. Soncini, *Nature Commun.*, 4, 2551, 2013.
55. A. W. Addison, T. N, Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349, 1984.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 3, 2 και 1.

	3·6MeCN·0.5H ₂ O	2·3 MeOH)·2(NO ₃)	1·6.5MeCN·H ₂ O
Formula	C ₁₀₂ H ₁₁₅ Dy ₂ Mn ₆ N ₁₈ O _{42.5}	C ₁₀₃ H ₁₂₄ Mn ₆ N ₆ O ₄₂ Tb ₄	C ₁₈₂ H _{149.5} Gd ₆ Mn ₆ N ₈ O ₅₆
M _w	2927.75	3479.77	4922.25
Crystal System	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P-1	Pbca	P-1
a/Å	13.533(3)	29.143 (5)	18.252 (6)
b/Å	14.266(3)	22.740 (4)	19.702 (7)
c/Å	16.867(4)	40.073 (8)	31.519 (10)
α/°	91.18(2)	82.74 (4)°	82.74 (4)°
β/°	108.18(2)	78.67 (4)°	78.67 (4)°
γ/°	111.57(2)	65.87 (4)°	65.87 (4)°
V/Å ³	2843.2(12)	26557 (8)	10129 (7)
Z	1	8	2
T/K	100	90	80
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073
D _c /g cm ⁻³	1.710	1.741	1.614
μ(Mo-Kα)/mm ⁻¹	2.04	2.74	2.38
Meas./indep. (R _{int}) refl.	30039 / 15646 (0.036)	95270 / 31032 (0.070)	67341 / 41988 (0.082)
Obs. refl. [I>2σ(I)]	12214	17955	18007
wR2	0.110	0.1261	<u>0.110</u>
R1	0.046	0.0493	<u>0.046</u>
Goodness of fit on F ²	1.04	0.261	1.04
Δρ _{max,min} /eÅ ⁻³	2.26, -1.12	3.73, -3.14	2.26, -1.12

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

Dy—O14A	2.277(3)	Mn2—O1B	1.889(3)
Dy—O15C	2.315(3)	Mn2—O14B	1.890(3)
Dy—O14B	2.390(2)	Mn2—O1	1.906(3)
Dy—O2	2.395(2)	Mn2—N1B	1.974(3)
Dy—O21	2.428(3)	Mn2—O1C	2.244(3)
Dy—O12	2.510(3)	Mn2—O13	2.436(3)
Dy—O1	2.519(3)	Mn3—O14C ⁱ	1.882(3)
Dy—O11	2.535(3)	Mn3—O15C ⁱ	1.902(3)
Dy—O22	2.547(3)	Mn3—O1	1.917(2)
Dy—N1	2.909(4)	Mn3—O2 ⁱ	1.959(2)
Dy—Mn3 ⁱ	3.4141(11)	Mn3—O1W	2.248(3)
Dy—Mn2	3.530(9)	Mn3—O2	2.336(3)
Mn1—O1A	1.873(3)	Mn1—O14C ⁱ	2.162(2)
Mn1—O14A	1.874(3)	Mn1—O13	2.198(3)
Mn1—N1A	1.982(3)	Mn1—Mn3	3.1187(11)
Mn1—Mn3—Dy ⁱ	174.95(2)	O14A—Dy—O15C	154.68(9)
Dy ⁱ —Mn3—Dy	122.43(3)	O14A—Dy—O14B	96.96(9)
Mn2—O1—Mn3	133.90(14)	O15C—Dy—O14B	77.09(8)
Mn2—O1—Mn1	109.81(11)	O14A—Dy—O2	98.00(9)
Mn3—O1—Mn1	101.63(11)	O15C—Dy—O2	65.98(9)
Mn2—O1—Dy	101.70(11)	O14B—Dy—O2	121.07(9)
Mn3—O1—Dy	106.46(10)	O14A—Dy—O21	73.97(10)
Mn1—O1—Dy	97.94(10)	O15C—Dy—O21	129.41(10)
Mn3 ⁱ —O2—Mn3	102.88(11)	O14B—Dy—O21	87.30(9)
Mn3 ⁱ —O2—Dy	102.82(11)	O2—Dy—O21	151.50(9)
Mn3—O2—Dy	98.03(9)	O14A—Dy—O12	118.32(9)
O14A—Dy—O1	65.74(9)	O15C—Dy—O12	78.69(9)
O15C—Dy—O1	89.88(10)	O14B—Dy—O12	138.54(9)
O14B—Dy—O1	64.27(8)	O2—Dy—O12	77.22(9)
O2—Dy—O1	71.21(8)	O21—Dy—O12	82.71(9)

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.

Tb1—O2	2.317 (8)	Tb3—O14C	2.307 (9)	Mn6—O3W	2.196 (9)
Tb1—O1H	2.328 (9)	Tb3—O2	2.336 (8)	Mn2—O2B	1.890 (9)
Tb1—O7	2.332 (9)	Tb3—O4	2.341 (8)	Mn2—O3	1.920 (8)
Tb1—O1G	2.333 (9)	Tb3—O2I	2.346 (9)	Mn2—N1B	1.975 (11)
Tb1—O14A	2.338 (8)	Tb3—O1K	2.352 (9)	Mn2—O2J	2.157 (9)
Tb1—O1W	2.355 (10)	Tb3—O6	2.471 (9)	Mn2—O5	2.300 (9)
Tb1—O1	2.388 (8)	Tb3—Mn3	3.203 (2)	Mn3—O8	1.853 (9)
Tb1—Mn1	3.359 (2)	Tb3—Mn1	3.563 (2)	Mn3—O2C	1.916 (8)
Tb1—Tb4	3.7283 (10)	Tb4—O14F	2.300 (8)	Mn3—N1C	1.974 (12)
Tb1—Tb2	3.7544 (10)	Tb4—O14D	2.307 (8)	Mn3—O2K	2.115 (10)
Tb1—Tb3	3.8069 (10)	Tb4—O3	2.313 (8)	Mn4—O2D	1.854 (9)
Tb2—O8	2.256 (9)	Tb4—O1L	2.319 (9)	Mn4—O14D	1.882 (8)
Tb2—O1	2.342 (9)	Tb4—O1	2.330 (9)	Mn4—O7	1.952 (9)
Tb2—O1I	2.347 (9)	Tb4—O2G	2.336 (9)	Mn4—N1D	1.961 (10)
Tb2—O14B	2.351 (8)	Tb4—O7	2.368 (8)	Mn4—O2L	2.086 (9)
Tb2—O2	2.366 (8)	Tb4—O5	2.433 (8)	Mn5—O2E	1.856 (9)
Tb2—O1J	2.368 (9)	Tb4—Mn4	3.324 (2)	Mn5—O14E	1.875 (8)
Tb2—O2W	2.388 (10)	Tb4—Mn6	3.381 (2)	Mn5—O6	1.926 (9)
Tb2—O3	2.474 (8)	Tb4—Mn2	3.545 (2)	Mn5—N1E	1.942 (11)
Tb2—Mn2	3.364 (2)	Mn1—O14A	1.874 (9)	Mn5—O3I	2.199 (9)
Tb2—Mn3	3.547 (2)	Mn1—O2A	1.907 (9)	Mn6—O2F	1.861 (8)
Tb2—Tb3	3.6260 (9)	Mn1—O4	1.939 (8)		

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών (Å) για το σύμπλοκο **1**.

Gd1—O5	2.370 (10)	Gd5—O14C	2.515 (9)
Gd1—O2	2.379 (12)	Gd5—O10O	2.58 (3)
Gd1—O3	2.421 (8)	Gd5—Mn3	3.503 (3)
Gd1—O11	2.425 (10)	Gd6—O2J	2.328 (13)
Gd1—O4	2.427 (10)	Gd6—O1N	2.359 (13)
Gd1—O1	2.451 (11)	Gd6—O2G	2.385 (10)
Gd1—O7	2.460 (10)	Gd6—O14G	2.436 (10)
Gd1—O1W	2.507 (9)	Gd6—O31	2.436 (12)
Gd1—O6	2.536 (12)	Gd6—O14E	2.456 (9)
Gd1—Mn1	3.552 (3)	Gd6—O15G	2.479 (10)
Gd1—Mn2	3.658 (3)	Gd6—O21	2.493 (11)
Gd1—Gd5	3.714 (3)	Gd6—N1G	2.538 (12)
Gd2—O1PP	2.08 (2)	Gd6—N1	2.88 (2)
Gd2—O14D	2.161 (15)	Gd6—Mn5	3.417 (3)
Gd2—O1H	2.205 (16)	Mn1—O2A	1.875 (9)
Gd2—O3	2.338 (10)	Mn1—O14A	1.927 (10)
Gd2—O1KK	2.375 (19)	Mn1—O4	1.961 (8)
Gd2—O1	2.409 (9)	Mn1—N1A	1.971 (11)
Gd2—O15A	2.462 (10)	Mn1—O2L	2.196 (13)
Gd2—O1K	2.489 (19)	Mn1—O3	2.230 (11)
Gd2—O1HH	2.523 (19)	Mn2—O2B	1.881 (10)
Gd2—O14A	2.547 (11)	Mn2—O14B	1.895 (11)
Gd2—O1P	2.65 (3)	Mn2—O6	1.973 (11)
Gd2—O14Z	2.743 (16)	Mn2—N1B	1.984 (12)
Gd3—O2PP	2.32 (2)	Mn2—O2OO	2.14 (2)
Gd3—O1	2.344 (12)	Mn2—O5	2.177 (11)
Gd3—O1L	2.357 (10)	Mn2—O2O	2.41 (3)
Gd3—O1J	2.376 (10)	Mn3—O14C	1.858 (12)
Gd3—O21	2.387 (10)	Mn3—O2C	1.890 (12)
Gd3—O2G	2.426 (12)	Mn3—O7	1.931 (9)
Gd3—O4	2.457 (11)	Mn3—N1C	1.968 (11)
Gd3—O2P	2.50 (2)	Mn3—O3W	2.248 (11)
Gd3—O14A	2.658 (10)	Mn3—O11	2.293 (11)
Gd3—Mn1	3.524 (3)	Mn4—N1D	1.663 (19)
Gd4—O14F	2.358 (10)	Mn4—O14D	1.821 (15)
Gd4—O2	2.373 (10)	Mn4—O15A	1.851 (13)
Gd4—O1I	2.375 (10)	Mn4—O2Z	1.917 (14)
Gd4—O1R	2.394 (12)	Mn4—O2D	1.936 (15)
Gd4—O1M	2.416 (12)	Mn4—O2KK	1.94 (2)
Gd4—O5	2.417 (10)	Mn4—O14Z	2.005 (16)
Gd4—O14B	2.458 (12)	Mn4—O2K	2.31 (2)
Gd4—O15B	2.575 (10)	Mn4—N1Z	2.349 (19)
Gd4—O1W	2.718 (11)		

