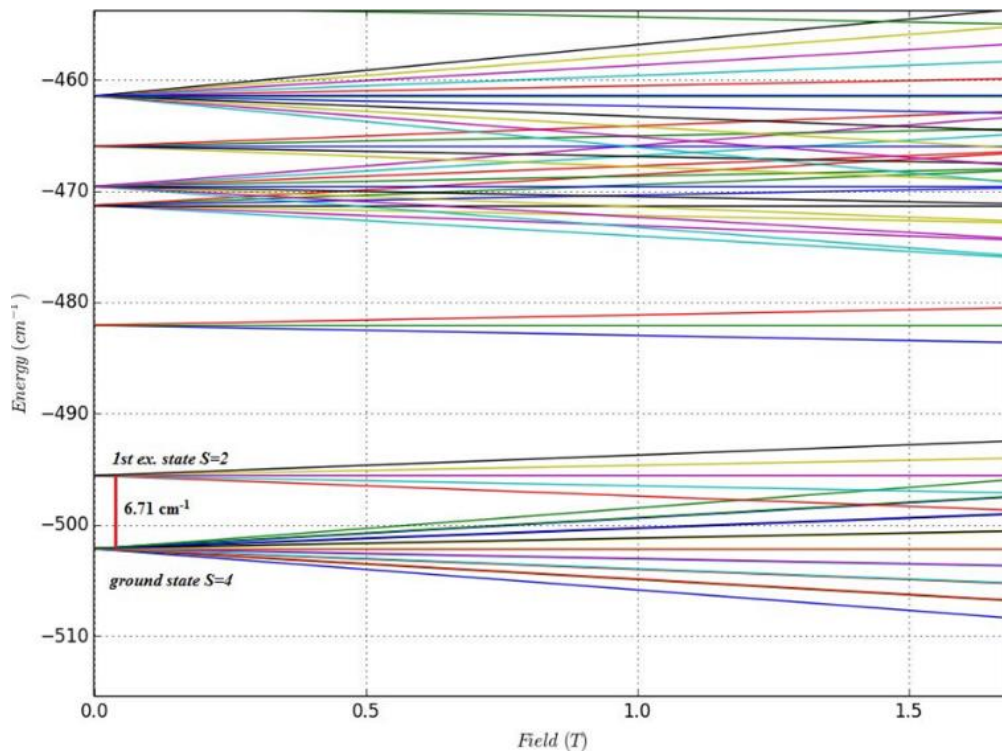


Πανεπιστήμιο Κρήτης
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας

**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Συμπλόκων
του Μαγγανίου (III) με Οξιμάτο Υποκαταστάτες**



Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης
Δημήτρης Καλοφωλιάς
Ηράκλειο 2014

Στην οικογένειά μου...

Περιεχόμενα

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
A.1. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	1
A.2. SMMs ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ	7
A.2.1 [Mn ₁₂ O ₁₂ (RCOO) ₁₆ L ₄] SMMs	7
A.2.2. SMMs του Mn με οξιμικούς υποκαταστάτες	11
B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	22
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	24
Γ.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ.....	25
Γ.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	25
Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	27
Δ.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ	27
Δ.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	31
Δ.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ.....	33
Δ.4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	47
Ε. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68
ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	70

Κατάλογος Εικόνων

- Εικόνα 1 Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{HOAc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1). Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}]^{16+}$ καθώς και η κεντρική υπομονάδα τύπου κυβανίου $[\text{Mn}^{\text{IV}} \mu_3\text{-O}_4]^{8+}$ (με κίτρινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας : Mn^{III} = κόκκινο χρώμα, Mn^{IV} = μωβ χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C = γκρι χρώμα. 2
- Εικόνα 2 Το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεραστεί για την αναστροφή της μαγνήτισης. Με κόκκινο χρώμα υποδεικνύεται η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης, ενώ με διακεκομμένο μπλε βέλος η απομαγνήτιση μέσω του φαινομένου Κβαντικής Σύραγγος (QTM). 4
- Εικόνα 3 Καμπύλες μαγνήτισης (M) συναρτήσεως πεδίου (H), όπου παρατηρούνται βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης για το σύμπλοκο “ Mn_{12}OAc ”. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αφορούν χαρακτηριστικές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο QTM, δημιουργώντας «σκαλοπάτια» στη καμπύλη. 5
- Εικόνα 4 Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ (3). Σκιαγραφούνται οι τριγωνικές μονάδες καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γεφυρώνονται. Από τα μόρια EtOH φαίνονται μόνο τα οξυγόνα. Χρωματικός κώδικας: Mn^{III} = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. 12
- Εικόνα 5 Οι μοριακές δομές των, $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$ (4) (αριστερά), $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{bamen})]^+$ (5) (κέντρο) και $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_3]$ (6) (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Mn^{III} = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. 14
- Εικόνα 6 Οι δομές των οξιμικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν : saoH_2 , Me-saoH_2 , Et-saoH_2 , Ph-saoH_2 (από αριστερά προς δεξιά). 15
- Εικόνα 7 Αριστερά απεικονίζεται η μοριακή δομή του συμπόκου 7 και σκιαγραφείται ο μεταλλικός πυρήνας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η νέα «στρεβλωμένη» διευθέτηση της μονάδας Mn-O-N-Mn. 15
- Εικόνα 8 Βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσεως πεδίου για μονοκρύσταλλο του συμπλόκου 7, στο εύρος θερμοκρασιών που υποδεικνύεται και σε πεδίο με ρυθμό εναλλαγής 0.14 Ts^{-1} . 16
- Εικόνα 9 Η μοριακή δομή του συμπλόκου 8 (αριστερά) και το διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως πεδίου σε μονοκρύσταλλο της ένωσης 8 (δεξιά). 17

Εικόνα 10	Η δομή του υποκαταστάτη Br-saoH ₂ και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα 9 , 10 ·2EtOH και 11 ·3EtOH που απομονώσαμε	23
Εικόνα 11	Ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη σύνθεση του υποκαταστάτη Br-saoH ₂	27
Εικόνα 12	Το φάσμα NMR του υποκαταστάτη Br-saoH ₂ .	28
Εικόνα 13	Η μοριακή δομή του συμπλόκου [Mn ^{III} ₆ (Br-sao) ₆ (OAc) ₂ (O) ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂] (9). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = γκρι.	33
Εικόνα 14	Αριστερά απεικονίζεται το «δαχτυλίδι» [Mn ^{III} ₃ (μ ₃ -O)(μ-N-O) ₃] ⁴⁺ που σχηματίζεται από τα τρία Mn ^{III} , τις οξιμικές γέφυρες (N-O) _{οξιμάτο} και το κεντρικό άτομο μ ₃ -O ²⁻ , για το σύμπλοκο 9 . Δεξιά απεικονίζονται οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του οξιμικού υποκαταστάτη. Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε.	34
Εικόνα 15	Απεικόνιση του δαχτυλιδιού που σχηματίζεται από τα τρία ιόντα Mn ^{III} , όπου σκιαγραφούνται οι άξονες Jahn – Teller των εξαενταγμένων Mn1 και Mn3. Το ίδιο μοτίβο παραμόρφωσης λόγω φαινομένου Jahn – Teller εμφανίζεται και στα τρία σύμπλοκα 9 , 10 ·2EtOH και 11 ·3EtOH.	35
Εικόνα 16	Αριστερά απεικονίζεται το κρυσταλικό πλέγμα του συμπλόκου 9 , ενώ δεξιά απεικονίζεται η διάταξη των φύλλων των μορίων του συμπλόκου 9 . Οι σκιαγραφημένες περιοχές με κόκκινο, κίτρινο και μπλε χρώμα αφορούν τα πολυέδρα συναρμογής των ιόντων Mn ^{III} .	36
Εικόνα 17	Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια συμπλόκου 9 . Οι σκιαγραφημένες περιοχές με χρώματα μπλε και κίτρινο αφορούν τα πολυέδρα συναρμογής. Ο διαφορετικός χρωματισμός των μορίων υποδεικνύει την διαφορετική διευθέτησή τους στο χώρο.	36
Εικόνα 18	Η μοριακή δομή του συμπλόκου [Mn ₆ Na ₂ (Br-sao) ₆ (PhCOO) ₄ (O) ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₄]·2EtOH (10 ·2EtOH). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, Na = κίτρινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = γκρι.	38
Εικόνα 19	Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι συναρμογής του οξιμικού υποκαταστάτη.	39
Εικόνα 20	Αριστερά παρουσιάζεται το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου 10 ·2EtOH όπως διαμορφώνεται κατά μήκος του άξονα c της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η ανάπτυξη του κάθε καναλιού μορίων 10 ·2EtOH όπως αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα b.	40

- Εικόνα 21 Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Br-sao})_6(\text{pin})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]\cdot 3\text{EtOH}$ (**11** 3EtOH). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλέ, C = γκρι. 43
- Εικόνα 22 Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια συμπλόκου **11**. Οι 44 σκιαγραφημένες περιοχές με χρώμα κίτρινο αφορούν τα πολύεδρα συναρμογής.
- Εικόνα 23 Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει T και για τα τρία σύμπλοκα **9**, 47 **10** $\cdot 2\text{EtOH}$, **11** $\cdot 3\text{EtOH}$ που απομονώσαμε. Οι συνεχόμενες γραμμές αφορούν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.
- Εικόνα 24 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **9**. Η τιμή της σταθεράς Weiss, Θ 48 = -63.47 K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.
- Εικόνα 25 Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής J , για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]$ (**9**). 49
- Εικόνα 26 Διάγραμμα $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **9**. Η συνεχόμενη πράσινη 50 γραμμή υποδεικνύει την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με το μοντέλο των $4-J$ σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.
- Εικόνα 27 Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman του συμπλόκου **9** και κάτω 51 παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή που βρίσκεται μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη κατάσταση με σπιν $S=4$ με την πρώτη διεγερμένη με $S=2$ να εντοπίζεται 6.71 cm^{-1} μακριά.
- Εικόνα 28 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **10** 2EtOH . Η τιμή της σταθεράς 52 Weiss, $\Theta = -45,46 \text{ K}$, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.
- Εικόνα 29 Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής J για την τριγωνική μονάδα του 53 συμπλόκου $[\text{Mn}_6\text{Na}_2(\text{Br-sao})_6(\text{PhCOO})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (**10** 2EtOH). Η τριγωνική μονάδα δεν αλληλεπιδρά μαγνητικά με την ομόλογή της, καθώς παρεμβάλλονται δυο διαμαγνητικά κατιόντα Na^+ .
- Εικόνα 30 Διάγραμμα $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **10** $\cdot 2\text{EtOH}$. Η συνεχόμενη 57 κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **17** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

- Εικόνα 31 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **10**·2EtOH. Η συνεχόμενη 58
πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσομοίωση των πειραματικών
δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.
- Εικόνα 32 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **10**·2EtOH. Η συνεχόμενη 59
πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των πειραματικών
δεδομένων με τη χρήση του προγράμματος Phi, ενώ η συνεχόμενη κόκκινη
γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με
τη χρήση της μεθόδου Van Vleck, σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.
- Εικόνα33 Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman της τριγωνικής μονάδας 60
[Mn^{III}₃O(Br-sao)₃(PhCOO)₂]²⁺ και κάτω παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η
περιοχή που βρίσκεται μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη
κατάσταση με σπιν $S = 2$ με την πρώτη διεγερμένη με $S = 1$ να εντοπίζεται
6.35 cm⁻¹ μακριά.
- Εικόνα 34 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **11**·3EtOH. Η τιμή της σταθεράς 61
Weiss $\Theta = -34.92$ K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων
αντισηδηρομαγνητικών συζεύξεων.
- Εικόνα 35 Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J , για το σύμπλοκο **11**·3EtOH. 62
- Εικόνα 36 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **11**·3EtOH. Η συνεχόμενη 63
πράσινη γραμμή υποδικνύει τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων
σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.
- Εικόνα 37 Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman του εξαπυρηνικού συμπλόκου 64
11·3EtOH και κάτω παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή που βρίσκεται
μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη κατάσταση με σπιν $S = 4$ με την
πρώτη διεγερμένη με $S = 3$ να εντοπίζεται 2.44 cm⁻¹ μακριά.
- Εικόνα 38 Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 66
11 όπου φαίνονται τα σήματα εντός φάσης (in-phase) και κάτω
παρουσιάζεται το διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **11** όπου
φαίνονται τα σήματα εκτός φάσης (out of-phase) για τις συχνότητες 1500,
1000, 750, 500 Hz και σε εύρος θερμοκρασιών 2-10 K.
- Εικόνα 39 Διάγραμμα Arrhenius για το σύμπλοκο **11**. 67

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1	Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα της οικογένειας “Mn ₁₂ OAc”.	8
Πίνακας 2	Μέλη της οικογένειας συμπλόκων [Mn ^{III} ₆ O ₂ (O ₂ CR) ₂ (R-sao) ₆ L _x] SMMs.	18
Πίνακας 3	Μέλη της οικογένειας συμπλόκων [Mn ^{III} ₃ O(R-sao) ₃ (X)(sol) ₃₋₄] SMMs.	21
Πίνακας 4	Πίνακας με τις σταθερές σύζευξης, το είδος της σχάσης, την ολοκλήρωση και την ανάθεση των παρατηρούμενων κορυφών του φάσματος ¹ H NMR του υποκαταστάτη Br-saoH ₂ .	30
Πίνακας 5	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 9 .	37
Πίνακας 6	Χαρακτηριστικά μήκη (Å), γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (10 ·2EtOH).	41
Πίνακας 7	Χαρακτηριστικά μήκη (Å), γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 11 3EtOH.	45
Πίνακας 8	Προσδιορισμός της οξειδωτικής βαθμίδας των ιόντων Mn ^{III} και στα τρία σύμπλοκα (9 , 10 ·2EtOH, 11 ·3EtOH) με τη μέθοδο BVS.	45
Πίνακας 9	Πίνακας με τις χαρακτηριστικές διέδρες γωνίες Mn-N-O-Mn (<i>a</i> , °) για τα σύμπλοκα 9-11 .	46
Πίνακας 10	Τιμές του E για κάθε κατάσταση S _T και S _A .	55
Πίνακας 11	Οι θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν καθώς και οι σταθερές σύζευξης για τα σύμπλοκα 9-11 .	69
Πίνακας 12	Οι διέδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, <i>α</i> (°), οι κυρίαρχες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (AF : αντισιδηρομαγνητικές, F : σιδηρομαγνητικές) των συμπλόκων 9-11 καθώς και τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα	69

Πρόλογος

Η παρούσα Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2012 – 2014.

Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ. Χωρίς την παρουσία, την υποστήριξη και την ανεκτικότητα κάποιων ανθρώπων δεν θα ήταν δυνατή η υλοποίηση της παρούσας εργασίας και με το πέρας της θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κ. Ι. ΜΗΛΙΟ για την ευκαιρία που μου έδωσε και με δέχθηκε στο εργαστήριό του και την επιστημονική, πνευματική, ηθική και κυρίως ανθρώπινη υποστήριξη που μου προσέφερε απλόχερα! Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την μεγάλη υπομονή και επιμονή που έδειξε από τη πρώτη στιγμή που γνωριστήκαμε («Άγγελε είχες δίκιο δεν έπρεπε να καλέσουμε τον φίλο σου στο τραπέζι») μέχρι και αρκετό καιρό αργότερα («καθάρισε το πάγκο σου και δώσε μου τα κλειδιά φεύγοντας») καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε σε θέματα Χημείας, μουσικής και κυρίως ζωής, τις οποίες προσπαθώ και θα συνεχίσω να προσπαθώ να εφαρμόζω! Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω τα παιδιά που με πρωτο-δέχτηκαν και με βοήθησαν άμεσα να ενταχθώ και να νοιώσω άνετα στο νέο εργαστήριο, Άγγελο Τσάναϊ, Ανδρέα Φλαμουράκη, Έλενα Νικολαΐδου, Ντίνα Μπιτσάκη και Μαρία Ορφανουδάκη. Επίσης ευχαριστώ όλα τα παιδιά που διαμορφώνουν πλέον το εργαστήριο και στα οποία οφείλεται το άψογο εργαστηριακό – φιλικό κλίμα και οι αμέτρητες στιγμές που μου θυμίζουν πόσο τυχερός είμαι που ανήκω σε αυτή την «οικογένεια» (Άγγελος Τσάναϊ, Αλεξάνδρα Κολλέτ, Ειρήνη Φωτοπούλου, Έλενα Νικολαΐδου, Άκης Βατσάκης, Φωτεινή Κακαρώνη, Θωμαΐς Τζιώτζη, Λυδία Νοδαράκη, Νίκη Σταυγιανουδάκη).

Ως πράξη φιλίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Άγγελο Τσάναϊ γιατί χωρίς αυτόν δεν θα μου είχε δοθεί αυτή η σημαντική ευκαιρία αλλά και για το προνόμιο της φιλίας του σε δυσάρεστες και ευχάριστες στιγμές!

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Κωνσταντίνο Δημάδη και τον κ. Παντελή Τρικαλίτη που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του Πανεπιστημίου Πάτρας για τη χρηματοδότηση της Εργασίας μου, μέσω

του προγράμματος «ΑΡΙΣΤΕΙΑ Ι – Πανεπιστήμιο Πατρών – Εισαγωγή Οπτικών Ιδιοτήτων σε Μαγνητικές Πλειάδες Ένταξης και Τροποποίηση του Μαγνητισμού τους κατά την Ακτινοβολήση με Φως» με Φ.Κ.: D 620 και Κωδικό: 84 που συγχρηματοδοτείται από την **Ε.Ε. & Εθν. Πόρους/ ΓΓΕΤ**.

Ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» οφείλω στον καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σπύρο Π. Περλεπέ που ήταν πάντα πρόθυμος να βοηθήσει κατά τη διάρκεια της παρούσας Εργασίας, καθώς και τους Milosz Siczek και Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland για την επίλυση όλων των κρυσταλλικών δομών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου Αχιλλέα και Θεοδώρα και τον αδερφό μου Κώστα για την ηθική και οικονομική υποστήριξη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια και για όλα αυτά που κατάφερα χάρη σε αυτούς.

Δημήτρης Α. Καλοφωλιάς
Κρήτη, Φεβρουάριος 2014.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χημεία ένταξης του νέου υποκαταστάτη, της 5-βρωμο-σαλικυλαλδοξίμης, Br-saoH₂, στην χημεία του Mn (III). Συνολικά, τρία νέα σύμπλοκα με δομική μονάδα [Mn^{III}₃O(R-sao)₃(sol)₃₋₄] (sol= διαλύτης) απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Αυτά είναι τα: [Mn₆(Br-sao)₆(OAc)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂] (**9**), [Mn₆Na₂(Br-sao)₆(PhCOO)₄O₂(H₂O)₂(EtOH)₄]·2EtOH (**10**·2EtOH), και [Mn₆(Br-sao)₆(piv)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂]·3EtOH (**11**·3EtOH) (piv=pivalate). Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτινών-X, στοιχειακή ανάλυση, dc μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K, και ac μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5 G σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών 500-1500 Hz και 2-10 K, αντίστοιχα. Οι dc μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν ότι σε όλα τα σύμπλοκα κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις, ενώ οι ac μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδιαίου Μορίου (SMM) για το σύμπλοκο **11**·3EtOH.

Οι μαγνητικές μελέτες και ο δομικός χαρακτηρισμός των τριών συμπλόκων **9-11** επιβεβαιώνουν και επεκτείνουν τα βιβλιογραφικά δεδομένα για την μαγνητική – δομική συσχέτιση των τριπυρηνικών και εξαπυρηνικών οξοκεντρικών οξιμικών συμπλόκων Mn(III) με βασική μονάδα [Mn^{III}₃O(R-sao)₃(sol)₃₋₄], με τη χρήση του νέου υποκαταστάτη Br-saoH₂, ο οποίος φέρει για πρώτη φορά υποκατάσταση στον αρωματικό δακτύλιο και όχι στον οξιμικό άνθρακα όπως στη περίπτωση των Me-saoH₂, Et-saoH₂ και Ph-saoH₂.

Abstract

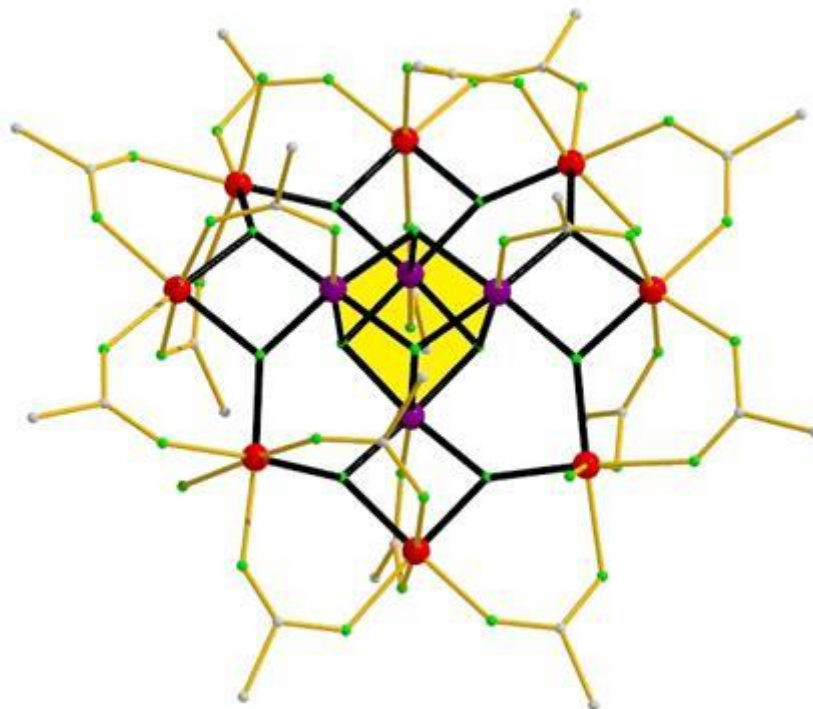
In the present work the employment of the 5-bromo-salicylaldehyde, a new oxime ligand in Mn(III) chemistry was investigated. In total, 3 new hexanuclear manganese complexes with the $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{R-sao})_3(\text{sol})_{3-4}]$ building block were isolated and characterized: $[\text{Mn}_6(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]$ (**9**), $[\text{Mn}_6\text{Na}_2(\text{Br-sao})_6(\text{PhCOO})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (**10** $\cdot 2\text{EtOH}$) and $[\text{Mn}_6(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]\cdot 3\text{EtOH}$ (**11** $\cdot 3\text{EtOH}$). The complexes were characterized by single-crystal X-ray crystallography, elemental analysis and both dc and ac magnetic susceptibility measurements under an applied *dc* field of 1000 G and *ac* magnetic field of 500-1000 Hz frequency range, respectively. The dc magnetic susceptibility studies for all complexes revealed dominant antiferromagnetic interactions within the metallic centers. Furthermore, ac magnetic susceptibility studies revealed the Single-Molecule Magnetism behavior for complex **11** $\cdot 3\text{EtOH}$.

All three new complexes agree with the previously reported magneto-structural correlation regarding trinuclear and hexanuclear oxo-centered oximate $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{R-sao})_3(\text{sol})_{3-4}]$ based Mn(III) complexes, where R-saoH₂ is an oximic analog of the salicylaldehydes, Me-saoH₂, Et-saoH₂ and Ph-saoH₂. These results further establish and extend the reported magnetostructural correlation for the above mentioned species.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A.1. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

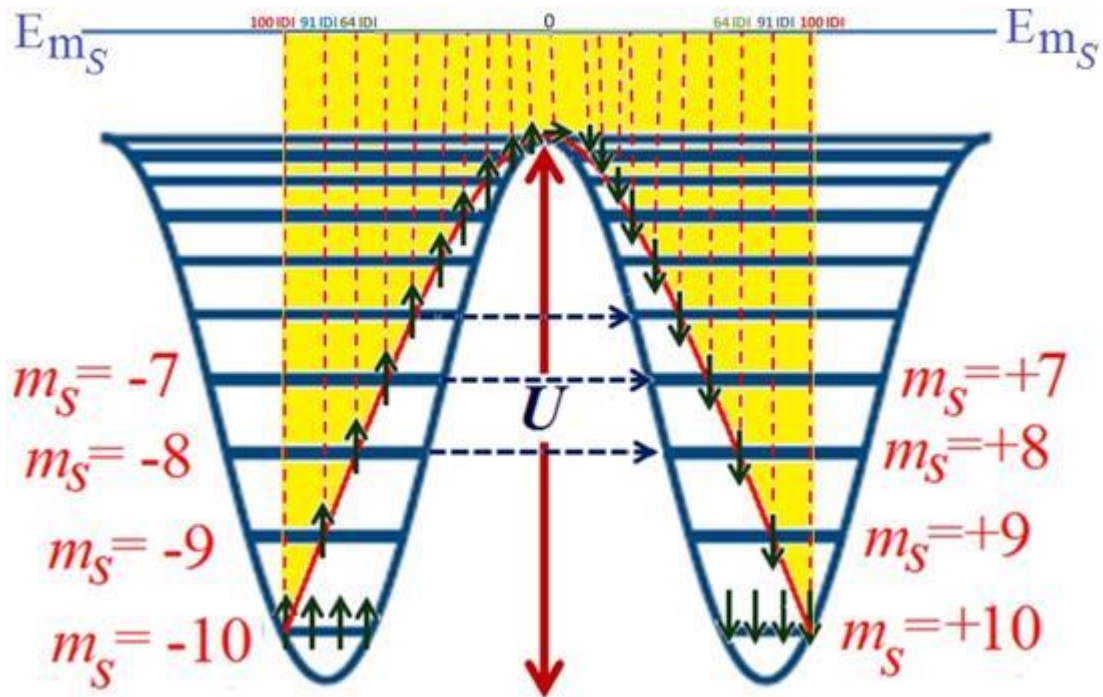
Το 1980 ο Πολωνός κρυσταλλογράφος T. Lis δημοσίευσε τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του συμπλόκου μικτού-σθένους του μαγγανίου^[1], $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{HOAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Εικόνα 1), (το οποίο περιέχει οκτώ Mn^{III} και τέσσερα Mn^{IV}) και προσπαθώντας να μελετήσει και να ερμηνεύσει τις μαγνητικές του ιδιότητες προέβλεψε πως μια τέτοια δωδεκαπυρηνική πολύπλοκη «οντότητα» θα είχε αρκετά ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά. Λόγω της περιορισμένης οργανολογίας, κανείς τότε δεν μπορούσε να φανταστεί πως αυτό το σύμπλοκο θα άλλαζε τον τρόπο με τον οποίο αντιλαμβανόμαστε πλέον την αλληλεπίδραση διακριτών μορίων με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ανοίγοντας νέους δρόμους και ορίζοντας στο πεδίο του *Μοριακού Μαγνητισμού*. Στην πραγματικότητα η ιστορία αυτού του συμπλόκου ξεκινάει πολύ νωρίτερα, το 1921 όταν οι Weinland και Fischer αναφέρουν στο “*Über Manganiacetate und -benzoate*” («Σχετικά με το Οξικό και το Βενζοϊκό Μαγγάνιο»), την ύπαρξη τέτοιων δωδεκαπυρηνικών μονάδων, βασιζόμενοι μόνο σε πειράματα στοιχειακής ανάλυσης^[2]. Αυτό το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου έπρεπε να περιμένει πενήντα εννέα χρόνια για να συντεθεί και να χαρακτηριστεί δομικά από τον καθηγητή T. Lis, σύμφωνα με την αντίδραση οξικού μαγγανίου και υπερμαγγανικού καλίου σε οξικό οξύ. Το προϊόν της αντίδρασης ήταν ένα σύμπλοκο αποτελούμενο από 4 Mn^{IV} και 8 Mn^{III} , 16 ασετάτο υποκαταστάτες, 12 όξο γέφυρες, 4 μόρια H_2O και συγκρυσταλλωμένα 4 μόρια H_2O και 2 μόρια οξικού οξέος. Ο πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από μια μονάδα $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_{12}]^{16+}$, στην οποία 4 Mn^{IV} σχηματίζουν μαζί με 4 όξο γέφυρες ($\mu_3\text{-O}^{2-}$) ένα κεντρικό κυβάνιο $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ (Εικόνα 1). Τα τετρασθενή μαγγάνια γεφυρώνονται με 3 Mn^{III} μέσω 2 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ σχηματίζοντας τέσσερις περιφερειακές υπομονάδες τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})_2]^{7+}$, οι οποίες ανα δύο μοιράζονται κοινή κορυφή 1Mn^{III} , για να διαμορφώσουν ένα «δαχτυλίδι» $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_8]^{24+}$. Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 16 διδοντικούς γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού.



Εικόνα 1. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{HOAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}]^{16+}$ καθώς και η κεντρική υπομονάδα τύπου κυβανίου $[\text{Mn}^{\text{IV}} \mu_3\text{-O}_4]^{8+}$ (με κίτρινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας : Mn^{III} = κόκκινο χρώμα, Mn^{IV} = μωβ χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C = γκρι χρώμα.

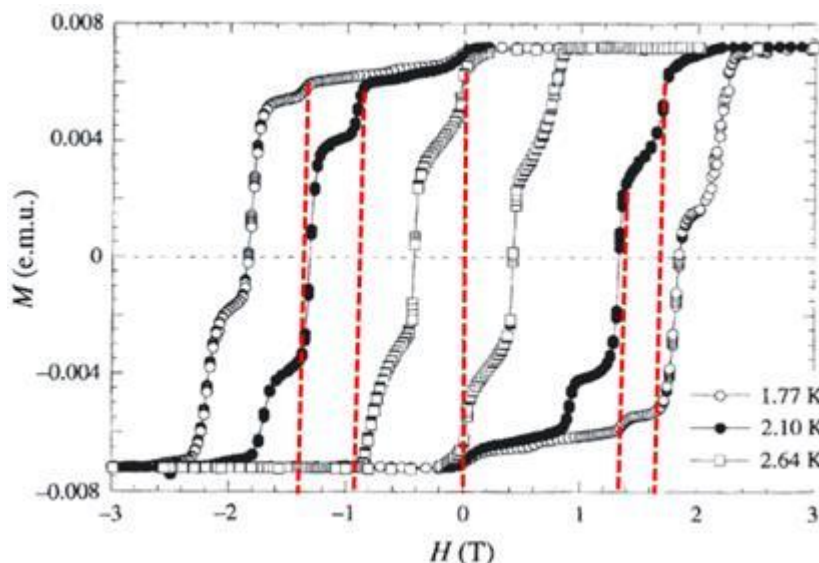
Παρόλα αυτά έπρεπε να περάσουν ακόμα έντεκα χρόνια, μέχρι να δημοσιευτεί από τους *Caneschi et al.* ο πλήρης μαγνητικός χαρακτηρισμός του “ Mn_{12}OAc ”, με το σπιν θεμελιώδους κατάστασης να είναι $S=10$ (το οποίο προκύπτει από την αντισιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ Mn^{III} και Mn^{IV} ιόντων μαγγανίου) και παράμετρο Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (Zero-Field Splitting, ZFS) $D=-0.5 \text{ cm}^{-1}$ ^[3]. Το πιο σημαντικό γεγονός είναι πως στο σύμπλοκο αυτό παρατηρήθηκε η ιδιότητα διατήρησης της μαγνήτισης απουσία μαγνητικού πεδίου, η οποία οφείλεται σε διακριτά μόρια και όχι σε εκτεταμένες περιοχές του υλικού, όπως συμβαίνει στα κοινά μαγνητικά υλικά. Η συγκεκριμένη ιδιότητα παρατηρήθηκε για πρώτη φορά αποτελώντας την αρχή ενός καινούργιου κλάδου στον Μοριακό Μαγνητισμό, που ονομάστηκε *Μονομοριακός Μαγνητισμός*^[4]. Επίσης μόρια τα οποία εμφανίζουν την ίδια μαγνητική συμπεριφορά με το “ Mn_{12}OAc ”, διατηρώντας τη μαγνητισή τους απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου καλούνται *Μαγνήτες Μοναδιαίου Μορίου* (“Single Molecule Magnets”, SMMs)^[5]. Ο συνδυασμός υψηλής τιμής σπιν της θεμελιώδους κατάστασης, αρνητικής τιμής της Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (ZFS),

είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να λειτουργήσει ένα μόριο ως SMM. Όταν οι δύο αυτές προϋποθέσεις πληρούνται, έχουν ως συνέπεια τη δημιουργία ενός ενεργειακού φράγματος, “ U ”, αποτελούμενο από τις M_s μικροκαταστάσεις του διανύσματος S (σπιν του συμπλόκου), το οποίο είναι υπεύθυνο για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης του μορίου (Εικόνα 2). Το ενεργειακό αυτό φράγμα ορίζεται ως $U = S^2|D|$ για ακέραιο S , και $U = (S - \frac{1}{4})^2|D|$ για ημιακέραιο S . Όταν στο σύμπλοκο εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, όλα τα μόρια προσανατολίζονται και βρίσκονται εξ ολοκλήρου είτε στις $+m_s$ μικροκαταστάσεις είτε στις $-m_s$, ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου, και έτσι το σύμπλοκο μαγνητίζεται. Αφαιρώντας το μαγνητικό πεδίο, τα μόρια τείνουν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όμως το ενεργειακό φράγμα εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό των σπιν τους. Σε υψηλές θερμοκρασίες η θερμική κίνηση των μορίων είναι αρκετή για να υπερνικηθεί το ενεργειακό φράγμα, συνεπώς ο επαναπροσανατολισμός είναι ταχύς και ισχύει $kT \gg U$. Αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία όπου ισχύει $kT < U$, ο επαναπροσανατολισμός των σπιν είναι αργός, οπότε και διατηρείται η μαγνήτιση. Πειραματικά, η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρείται με μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, και την εμφάνιση βρόγχων υστέρησης σε περιπτώσεις SMMs (Εικόνα 3). Επίσης, τα μόρια που εμφανίζουν ιδιότητες SMM, αποτέλεσαν την πρώτη ξεκάθαρη πειραματική απόδειξη του φαινομένου της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunnelling of the Magnetization, QTM), το οποίο εμφανίζεται σε μετρήσεις μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), ως «σκαλοπάτια» στους βρόγχους μαγνητικής υστέρησης^[6] (Εικόνα 3). Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο, τα σπινς ξεπερνούν το ενεργειακό φράγμα χωρίς να χρειάζεται να «φτάσουν» στη κορυφή του, αλλά το διαπερνούν μέσω κβαντικής σήραγγος. Το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης λαμβάνει χώρα σε ισοενεργειακά επίπεδα τα οποία βρίσκονται στις αντίθετες μεριές του ενεργειακού φράγματος (ισοενεργειακές μικροκαταστάσεις, για παράδειγμα $m_s = -7$, $m_s = +7$). Στη περίπτωση εμφάνισης QTM, το σπιν στα συγκεκριμένα επίπεδα, περνάει απευθείας από το $+m_s$ στο ισοενεργειακό $-m_s$, χωρίς να χρειάζεται να διανύσει ολόκληρο το ενεργειακό φράγμα και συνεπώς το



Εικόνα 2: Το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεραστεί για την αναστροφή της μαγνήτισης. Με κόκκινο χρώμα υποδεικνύεται η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης, ενώ με διακεκομμένο μπλε βέλος η απομαγνήτιση μέσω του φαινομένου Κβαντικής Σύραγγος (QTM).

πειραματικά παρατηρούμενο ενεργειακό φράγμα $U_{effective}$, είναι διαφορετικό του θεωρητικού U . Η επίδραση του φαινομένου QTM στη διαδικασία της χαλάρωσης της μαγνήτισης, μπορεί να παρατηρηθεί με μετρήσεις μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), σε μονοκρυστάλλους δείγματος, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (<1 K) όπου η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης έχει σχεδόν εξαλειφθεί, με αποτέλεσμα η παρατηρούμενη χαλάρωση να οφείλεται αποκλειστικά στο φαινόμενο QTM.



Εικόνα 3: Καμπύλες μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), όπου παρατηρούνται βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης για το σύμπλοκο “ $Mn_{12}OAc$ ”. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αφορούν χαρακτηριστικές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο QTM, δημιουργώντας «σκαλοπάτια» στη καμπύλη.

Στην εικόνα 3, παρατηρούμε ότι σε μηδενικό πεδίο η μαγνήτιση του μορίου M μπορεί να λάβει είτε θετικές είτε αρνητικές τιμές. Το γεγονός αυτό δείχνει πως το μόριο «θυμάται» το πεδίο που του εφαρμόστηκε, καθιστώντας τα μόρια με αυτή τη μαγνητική ιδιότητα, ιδανικούς υποψηφίους για συσκευές αποθήκευσης πληροφορίας. Όσο μεγαλύτερο είναι το U_{eff} , ενός μορίου SMM, τόσο πιο αργή είναι η χαλάρωση και άρα τόσο καλύτερα μπορεί να «συγκρατήσει» τη πληροφορία. Η χρήση αυτή των μορίων SMMs στις τεχνολογίες αποθήκευσης πληροφορίας μπορεί να μοιάζει αρχικά δύσκολη έως αδύνατη, καθώς το “ $Mn_{12}OAc$ ” εμφάνισε αυτές τις ιδιότητες σε θερμοκρασία ~ 3.5 K (-270 °C), όμως τα τελευταία 6 χρόνια αναφέρθηκαν δύο παραδείγματα μορίων τα οποία διατηρούσαν τη μαγνήτισή τους σε θερμοκρασίες πάνω από αυτή του υγρού He^[7]. Επιπλέον, μόλις δύο χρόνια πριν αναφέρθηκε από τους Long *et. al* ένα μόριο το οποίο εμφανίζει ιδιότητες SMM σε θερμοκρασία ~ 14 K^[8]. Τέλος το 2012 η IBM δημοσίευσε στο *Science* την αποθήκευση πληροφορίας σε επιφάνεια ατόμων σιδήρου^{[9][10]}.

Το φαινόμενο του Μαγνήτη Μοναδιαίου Μορίου – SMM, που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου, προσήλκυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, με αποτέλεσμα την εκθετική αύξηση της γνώσης γύρω από αυτό και έχει ανακαλυφθεί τώρα πια σε σχεδόν όλα τα

παραμαγνητικά μέταλλα και σε αναρίθμητα σύμπλοκα 3d-, 4d-, 5d-, 4f-, και 3d-4f, τα οποία λειτουργούν ως νανομαγνήτες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους : i) στις καλά οργανωμένες συνθετικές μεθοδολογίες πολλών επιστημονικών ομάδων ανα τον κόσμο, και ii) τη συνεισφορά των τομέων της φυσικής, της συνθετικής χημείας, της θεωρητικής χημείας και της φασματοσκοπίας στη βαθύτερη και καλύτερη κατανόηση των παραγόντων που διαμορφώνουν τις ιδιότητες SMM. Καινούργιες φασματοσκοπικές/φασματομετρικές τεχνικές, όπως *HF- EPR* (*High Frequency – and Field- Electron Paramagnetic Resonance*)^[11], *FDMRS* (*Frequency Domain Magnetic Resonance Spectroscopy*)^[12] και *INS* (*Inelastic Neutron Scattering*)^[13], αποτελούν λίγες από τις πολλές μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη μελέτη και τη κατανόηση της δυναμικής τέτοιων πολύπλοκων συστημάτων. Ο κλάδος του *Μονομοριακού Μαγνητισμού*, αυξάνεται ραγδαία με νέα σύμπλοκα, νέες δομές, νέες τοπολογίες και νέες συνθετικές στρατηγικές, με σκοπό την πλήρη κατανόηση του SMM φαινομένου, μέσω συνεχώς εξελισσόμενων και πιο ολοκληρωμένων θεωριών.

A.2. SMMs ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Η οικογένεια συμπλόκων του μαγγανίου που εμφανίζουν ιδιότητες SMM είναι η μεγαλύτερη και η πιο διεξοδικά μελετημένη οικογένεια SMM, καθώς i) περιέχει το πρωτότυπο SMM “Mn₁₂OAc”, ii) είναι σχετικά εύκολη η σύνθεση καρβοξυλικών αναλόγων του πρωτότυπου SMM, καθώς και ανηγμένων αναλόγων του (περίπου εξήντα [Mn₁₂] SMMs έχουν αναφερθεί έως σήμερα), iii) το μεγάλο σπιν του μαγγανίου στις διάφορες οξειδωτικές του καταστάσεις και της αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας λόγω του φαινομένου Jahn - Teller στα εξαενταγμένα Mn^{III}, iv) τα σύμπλοκα του μαγγανίου είναι αρκετά σταθερά σε συνθήκες δωματίου, v) υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα αλάτων ή/και συμπλόκων του μαγγανίου για να χρησιμοποιηθούν ως αρχικά αντιδραστήρια σε διάφορες συνθετικές προσεγγίσεις.

A.2.1 [Mn₁₂O₁₂(RCOO)₁₆L₄] SMMs

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η οικογένεια [Mn₁₂O₁₂(RCOO)₁₆L₄] αποτελεί τη πρώτη και μεγαλύτερη οικογένεια SMMs συμπλόκων του μαγγανίου, με περίπου εξήντα ανάλογα του πρωτότυπου “Mn₁₂OAc” (πίνακας 1), στα οποία ανήκουν κυρίως καρβοξυλικά παράγωγα και ανηγμένα ανάλογα. Η μεγαλύτερη πλειοψηφία των συμπλόκων [Mn₁₂] έχει σπιν θεμελειώδους κατάστασης $S=10$, ως αποτέλεσμα των κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων των τρισθενών με τα τετρασθενή ιόντα μαγγανίου. Η παράμετρος Σχάσης Μηδενικού Πεδίου ZFS, για την $S=10$ κατάσταση, υπολογίστηκε με μετρήσεις EPR^[14] και INS^[15] ως $D=-0.50\text{ cm}^{-1}$. Η μεγάλη και αρνητική τιμή του D , είναι αποτέλεσμα των οχτώ αξόνων Jahn-Teller οι οποίοι είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους και προκαλούν αξονική επιμήκυνση στα εξαενταγμένα ιόντα Mn^{III}. Πράγματι, οι άξονες Jahn-Teller επηρεάζουν τα «εκτός φάσης» σήματα σε μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) των αναλόγων [Mn₁₂], καθώς έχει αποδειχθεί πως διαφορετικά ισομερή λόγω διαφορετικού προσανατολισμού των αξόνων Jahn-Teller, εμφανίζουν διακριτά εκτός φάσης σήματα^[16].

Πίνακας 1: Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα της οικογένειας “Mn₁₂OAc” [17-50].

Τύπος	<i>S</i>	<i>D</i> (cm ⁻¹)	<i>U</i> _{eff} (K)	<i>τ</i> ₀ (sec)
[Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2CH ₃ COOH·4H ₂ O	10	-0.50	70.3	2.1 x 10 ⁻⁷
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CPh) ₁₆ (H ₂ O) ₄]	9	-	37 / 66	3.2 x 10 ⁻¹¹ / 4.7 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCH ₂ Br) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·4CH ₂ Cl ₂	10	-0.38	74.6	3.3 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CMe) ₁₆ (MeOH) ₄]	10	-	76	5.35 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CET) ₁₆ (H ₂ O) ₃]·H ₂ O	9	-	62	-
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCH ₂ ^t Bu) ₁₂ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₄]	10	-0.40	72	5.26 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CMe) ₈ (O ₂ PPh ₂) ₈ (H ₂ O) ₄]·12CH ₂ Cl ₂	10	-0.41	60	-
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CMe) ₈ (O ₃ SPh) ₈ (H ₂ O) ₄]	10	-0.34	67	6.6 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCHCl ₂) ₈ (O ₂ CH ₂ ^t Bu) ₈ (H ₂ O) ₄]	10	-0.45	71	7.7 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCHCl ₂) ₈ (O ₂ CET) ₈ (H ₂ O) ₄]	10	-0.42	72	6.3 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CPh) ₇ (O ₃ PPh ₂) ₉ (H ₂ O) ₄]	10	-0.42	40	5.9 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CPh-4-Me) ₁₆ (H ₂ O) ₃]·(HO ₂ CPh-4-Me)	9-10	-	37	2.2 x 10 ⁻¹⁰
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CPh-4-Me) ₁₆ (H ₂ O) ₃]·3H ₂ O	9-10	-	63	7.7 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCF ₃) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2CF ₃ CO ₂ H·4H ₂ O	10	-0.65	69	7.4 x 10 ⁻⁹
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CCF ₃) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·CF ₃ CO ₂ H·7H ₂ O	10	-0.34	22	1.6 x 10 ⁻¹⁰
[Mn ₁₂ O ₁₂ (O ₂ CC ₄ H ₃ S) ₁₆ (HOCC ₄ H ₃ S)(H ₂ O) ₂]	10	-0.42	52/66	5.3/6.7 x 10 ⁻⁹

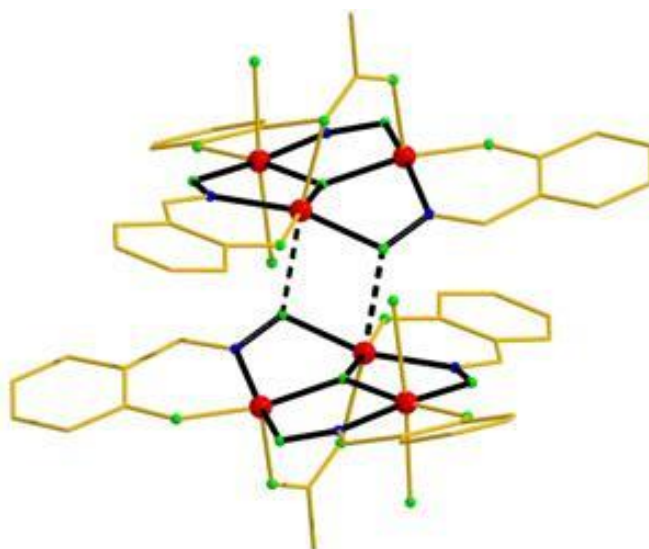
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.45	67	7.6×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCHCHCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	-0.44	65	2.43×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.33	64	1.48×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-	62	1.7×10^{-8}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-	69	3.8×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	9	-0.6	-	-
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-	82/56	$1.33 \times 10^{-9}/5.2 \times 10^{-10}$
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NMe}_3)_{16}(\text{EtOH})_4](\text{PF}_6)_{14}$	11	-0.22	34	-
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	-0.40	59	8.1×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	-	-	66	8.5×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	-0.47	29	-
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{O}_3\text{SMe})_3(\text{O}_3\text{SMe})(\text{H}_2\text{O})_3]$	9	-0.38	34/67	-
$(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	19/2	-0.62	57	1.4×10^{-8}
$(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	19/2	-0.44	57	3.1×10^{-10}
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CH}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$	10	-0.28	-	-
$(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	19/2	-0.42	57	1.9×10^{-9}
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-0.27	32	-
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	-0.17	19	5.26×10^{-8}
$(\text{PPh}_4)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CHCl}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	-0.28	30	3.22×10^{-8}

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{dpp})_4]$	10	-0.42	62	-
$(\text{NBu}^n)_4[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$	19/2	-0.40	55	7.7×10^{-10}
$(\text{NBu}^n)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_2]$	6	-0.37	50	2.77×10^{-9}
$(\text{NMe}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	19/2	-0.34	49 / 22	$3.0 \times 10^{-10} / 1.3 \times 10^{-10}$
$(\text{NMe}_4)_2[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{C}_7\text{H}_8$	10	-0.29	24	9.1×10^{-8}
$(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCF}_2\text{Cl})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	21/2	-	65 / 32	$5.9 \times 10^{-10} / 4.26 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_4](\text{PF}_6)_{14} \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	11	-0.22	37	2.1×10^{-10}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_{13}(\text{OH}) \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$	11	-0.31	36	4.7×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{Bu}^t\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$	10	-0.44	63	9.1×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})_4]$	10	-0.49	71	1.1×10^{-8}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 14\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	-0.425	70	6.8×10^{-9}
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{p-O}_2\text{CBnSMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	-	64 / 30	$1.9 \times 10^{-9} / 2.3 \times 10^{-10}$
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	-0.39	59 / 35	$1.3 \times 10^{-8} / 2 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{MeOH})_4] \cdot \text{MeOH}$	10	-0.42	63	2.8×10^{-8}

A.2.2. SMMs του Mn με οξιμικούς υποκαταστάτες.

Εξαυρηνικά Σύμπλοκα SMMs του Mn, με σαλικυλικοξιμάτο υποκαταστάτες.

Το 2004 αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]\cdot\text{EtOH}$ (**2**·EtOH) (**2**) (saoH₂= salicylaldehyde), το οποίο συντέθηκε σύμφωνα με την αντίδραση βενζοϊκού μαγγανίου και σαλικυλική αλδοξίμη σε EtOH^[51]. Η δομή του συμπλόκου αποτελείται από δύο τριγωνικές μονάδες $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CPh})]$. Η κάθε μονάδα περιέχει τρεις υπομονάδες -Mn-(-N-O)_{οξιμικά}-, σχηματίζοντας ένα δαχτυλίδι τύπου {Mn-N-O-}₃. Τα δύο τρίγωνα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο γεφυρών O_{οξιμικά}, με τη κάθε μια να ανήκει σε μια μονάδα [Mn₃], διαμορφώνοντας τελικά το μεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2]$. Οι οξιμικοί υποκαταστάτες συναρμολογούνται χηλικά στα μέταλλα, μέσω του οξιμικού αζώτου και του αρωματικού οξυγόνου. Τέσσερις από τους έξι οξιμικούς υποκαταστάτες λαμβάνουν τον τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$, ενώ οι υπόλοιποι $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο ένταξης γεφυρώνοντας τα δύο τρίγωνα. Οι δύο βενζοϊκό υποκαταστάτες υιοθετούν $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο ένταξης, ενώ η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από τέσσερα τερματικά μόρια EtOH (Εικόνα 4). Τα τέσσερα Mn^{III} είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους. Αντίθετα, τα υπόλοιπα δύο ιόντα Mn^{III} είναι πενταενταγμένα και υιοθετούν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Το οξικό ανάλογο του συμπλόκου **2**·EtOH, $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]\cdot 4\text{EtOH}$ (**3**·4EtOH) μπορεί εύκολα να παραχθεί αν στο σύστημα της αντίδρασης προστεθεί οξικό μαγγάνιο αντί βενζοϊκού μαγγανίου.

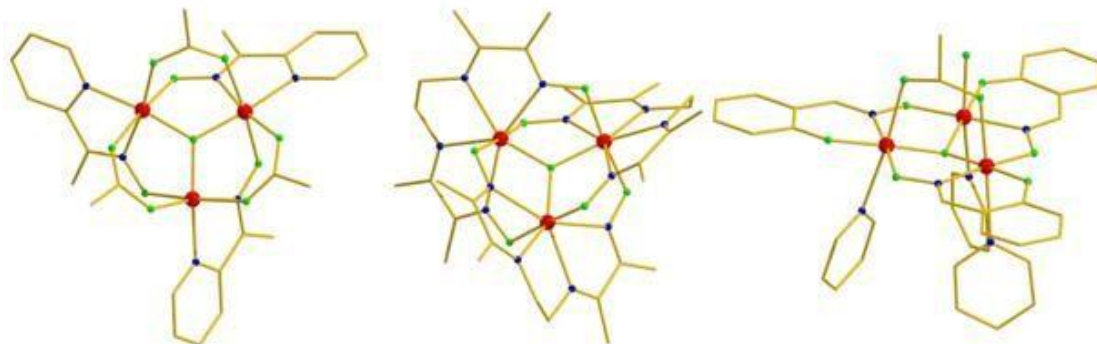


Εικόνα 4: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ (**3**). Σκιαγραφούνται οι τριγωνικές μονάδες καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γεφυρώνονται. Από τα μόρια EtOH φαίνονται μόνο τα οξυγόνα. Χρωματικός κώδικας: Mn^{III} = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και ανηγμένης μαγνήτισης για τα σύμπλοκα **2** EtOH και **3** 4EtOH απέδωσαν σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S = 4$ και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου $D = -1.22 \text{ cm}^{-1}$ και $D = -1.21 \text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες τιμές αιτιολογούνται λαμβάνοντας υπόψη: i) την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός των τριγωνικών μονάδων διαμορφώνοντας ένα τοπικό σπίν $S = 2$, και ii) τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο τριγώνων, αποδίδοντας το τελικό $S = 4$ σπιν. Αντίστοιχα, η μεγάλη και αρνητική τιμή της σχάσης μηδενικού πεδίου D , πιθανόν να οφείλεται στον παράλληλο προσανατολισμό των τεσσάρων αξόνων Jahn-Teller των εξαενταγμένων τρισθενών ιόντων μαγγανίου. Τόσο το βενζοάτο σύμπλοκο όσο και το οξικό του ανάλογο εμφανίζουν σήματα «εκτός-φάσης» σε μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, στη κλίμακα θερμοκρασιών 2 – 3.5 K, ενώ η ανάλυση κατά Arrhenius απέδωσε ενεργειακό φράγμα $U_{\text{eff}} \sim 28 \text{ K}$ για τον επαναπροσανατολισμό της μαγνήτισης και για τα δύο σύμπλοκα^[52]. Ένα χρόνο αργότερα από τη δημοσίευση των συμπλόκων **2** και **3** αναφέρθηκε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$ (**4**) (mpkoH = methyl 2-pyridyl ketone oxime) (εικόνα 5, αριστερά)^[53]. Η δομή του συμπλόκου μοιάζει πολύ με τις αντίστοιχες των **2** και **3** και αποτελείται από ένα τρίγωνο $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]$, το οποίο περιέχει από δύο υπομονάδες $-\text{Mn}-(-\text{N}-\text{O})_{\text{οξιμικά-}}$

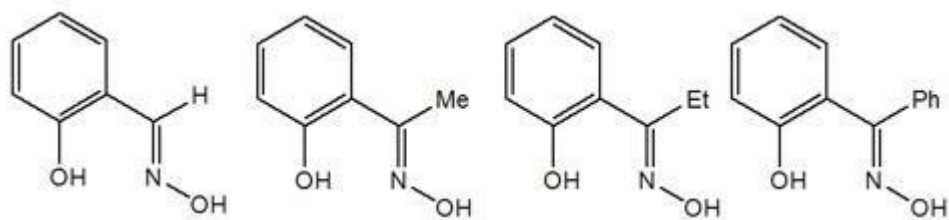
, διαμορφώνοντας ένα δαχτυλίδι τύπου {Mn-N-O-}₃. Στο σύμπλοκο **4** υπάρχουν τρεις καρβοξυλάτο ξέφυρες, έναντι της μιας που υπάρχει στα σύμπλοκα **2** και **3**. Τέλος, ο μεταλλικός πυρήνας του μορίου **4** μπορεί να θεωρηθεί ως ο μισός πυρήνας των **2** και **3**, με τη παρουσία των επιπλέον καρβοξυλάτο ομάδων. Η ένωση **4** έχει σπιν θεμελειώδους κατάστασης $S=6$ και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου $D=-0.34\text{ cm}^{-1}$. Επίσης, εμφανίζει εκτός φάσης σήματα, χ_M'' , αν και όχι πλήρως σχηματισμένα, σε μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο πεδίο. Οι ιδιότητες SMM για το σύμπλοκο **4** βρέθηκαν με μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου, αποδίδοντας ενεργειακό φράγμα $U_{eff}=11\text{ K}$ και προεκθετικό όρο $\tau_0=5.7 \times 10^{-8}\text{ sec}$, καθιστώντας το σύμπλοκο **4** το πρώτο παράδειγμα οξο-κεντρικού τριγωνικού τριπυρηνικού [Mn^{III}₃] συμπλόκου με SMM συμπεριφορά. Επιπροσθέτως το σύμπλοκο **4** είναι μόλις το δεύτερο οξοκεντρικό τριγωνικό σύμπλοκο [Mn^{III}₃] το οποίο εμφανίζει σιδηρομαγνητική σύζευξη, με το πρώτο να είναι το σύμπλοκο [Mn^{III}₃O(bamen)]⁺ (**5**) (bamenH₂ = 1,2-bis(biacetylmonoximeimino)ethane) στο οποίο και τα τρία μεταλλικά κέντρα είναι επταενταγμένα και δημοσιεύτηκε το 2002 (εικόνα 5 κέντρο) ^[54]. Το σύμπλοκο **4** αρχικά θεωρήθηκε ότι οφείλει τις πρωτοφανείς μαγνητικές ιδιότητές του στο γεγονός πως το κεντρικό άτομο μ₃-O²⁻ που γεφυρώνει τα τρία μεταλλικά κέντρα βρίσκεται 0.295 Å πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα την εξασθένηση των ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα όταν η γέφυρα μ₂-O²⁻ βρίσκεται στο επίπεδο του τριγώνου, όπως συμβαίνει σε όλα τα σύμπλοκα τύπου [Mn^{III}₃O(O₂CR)₆L₃] (L : τερματικός υποκαταστάτης) που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα. Η υπόθεση αυτή, δεν μπορεί να εξηγήσει όμως τις σιδηρομαγνητικές συζεύξεις που παρουσιάζει το σύμπλοκο **5**, στο οποίο το γεφυρωτικό οξυγόνο έχει οριακά εκτοπιστεί κατά 0.015 Å από το επίπεδο των τριών μεταλλικών κέντρων. Η παραπάνω συσχέτιση της τοπολογίας της κεντρικής γέφυρας μ₃-O²⁻ με το σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, αμφισβητήθηκε έντονα όταν αλλάζοντας το διαλύτη σε πυριδίνη στην ίδια αντίδραση από την οποία απομονώθηκε το σύμπλοκο **3** και υπό συνθήκες μικροκυμάτων, συντέθηκε το σύμπλοκο [Mn^{III}₃O(sao)₃(O₂CMe)(H₂O)(py)₃ (**6**) (Εικόνα 5, δεξιά) ^[55]. Η μοριακή δομή περιγράφεται ως η «μισή» του **3** με τη κεντρική γέφυρα μ₃-O²⁻ να βρίσκεται 0.35 Å πάνω από το επίπεδο Mn₃, ακόμα πιο μακριά σε σχέση με αυτή του συμπλόκου **4**. Παρόλα αυτά, η θεμελειώδης κατάσταση σταθεροποιείται σε σπιν $S=2$ αντί του αναμενόμενου $S=6$, λόγω αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Συνεπώς ήταν αναμενόμενο να διερευνηθεί περαιτέρω η μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων **4** και **6** μέχρι να βρεθεί ο λόγος

που διαφέρουν τόσο πολύ. Μια πιο προσεκτική σύγκριση των δύο δομών αποκαλύπτει πως η μονάδα {Mn-O-N-Mn} του συμπλόκου **6** βρίσκεται πάνω στο επίπεδο που

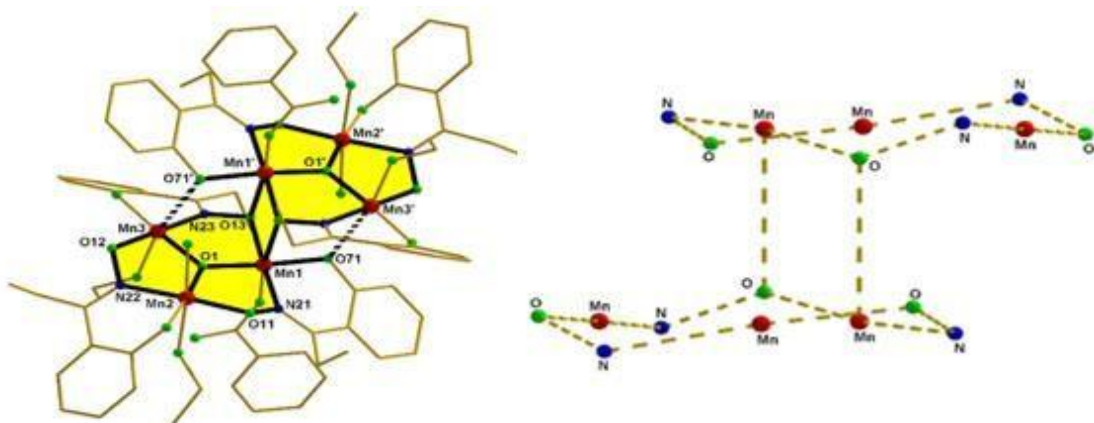


Εικόνα 5: Οι μοριακές δομές των, $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$ (**4**) (αριστερά), $\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{bamen})]^+$ (**5**) (κέντρο) και $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_3]$ (**6**) (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Mn^{III} = κόκκινο, O= πράσινο, N= μπλε, C= χρυσό.

ορίζουν τα τρία μεταλλικά κέντρα, σε αντίθεση με το σύμπλοκο **4**. Κατόπιν τούτου, οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στη σύνθεση αναλόγων συμπλόκων του **6**, τα οποία όμως δεν θα είχαν τη μονάδα {Mn-O-N-Mn} στο ίδιο επίπεδο με το τρίγωνο που ορίζεται από τα τρία ιόντα μαγγανίου. Ο τρόπος για να επιτευχθεί αυτό ήταν μέσω της χρήσης υποκατεστημένων αναλόγων του οξιμικού υποκαταστάτη saoH_2 (Εικόνα 6), ώστε να «στρεβλωθεί» η μονάδα {Mn-O-N-Mn} και να επηρεάσει δραματικά τη μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων. Πράγματι, η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε, καθώς το πρώτο σύμπλοκο που απομονώθηκε ήταν το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{EtOH}$ (**7**·2EtOH) (το οποίο περιέχει τον αίθυλο υποκατεστημένο saoH_2 , Et- saoH_2) και εμφάνισε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις αποδίδοντας σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S=12$ [56]. Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου **7** (Εικόνα 7, αριστερά) έχει τρεις σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα **2** και **3**: i) η απόσταση του πενταενταγμένου ιόντος μαγγανίου και του κοντινού φαινολικού οξυγόνου έχει μειωθεί κατά $\sim 1 \text{ \AA}$, ii) οι δύο καρβοξυλάτο υποκαταστάτες έχουν συναρμοστεί αυτή τη φορά μονοδοντικά (σε αντίθεση με το γεφυρωτικό τους ρόλο στα σύμπλοκα **2** και **3**), με τη κενή θέση συναρμογής του γειτονικού Mn να συμπληρώνεται από ένα επιπλέον μόριο διαλύτη, και iii) οι διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, α , έχουν αυξηθεί σημαντικά από 21.8, 35.4 και 11.4° για το **2** σε 39.9, 38.2, 31.2° στο **7** (Εικόνα 7, δεξιά).



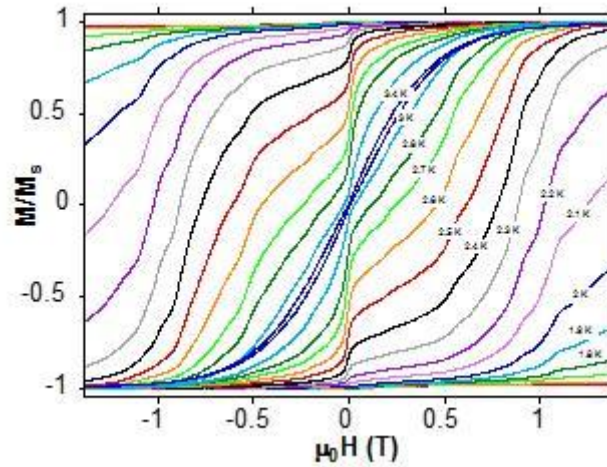
Εικόνα 6: Οι δομές των οξιμικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν : saOH₂, Me-saOH₂, Et-saOH₂, Ph-saOH₂ (από αριστερά προς δεξιά).



Εικόνα 7: Αριστερά απεικονίζεται η μοριακή δομή του συμπόκου **7** και σκιαγραφείται ο μεταλλικός πυρήνας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η νέα «στρεβλωμένη» διευθέτηση της μονάδας Mn-O-N-Mn.

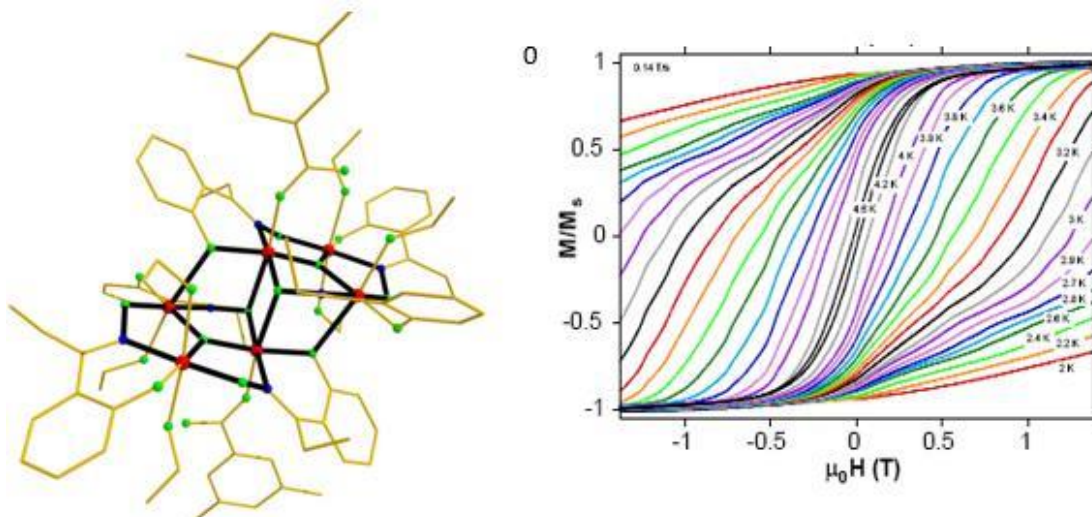
Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεικτικότητα και ανηγμένης μαγνήτισης για το σύμπλοκο **7** απέδωσαν σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S=12$ και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου $D=-0.43 \text{ cm}^{-1}$. Επιπλέον μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσεως πεδίου (Εικόνα 8) απέδωσαν ενεργειακό φράγμα της τάξης $U_{eff}=53.1 \text{ K}$ και προεκθετικό όρο $\tau_0=8 \times 10^{-10} \text{ sec}$. Το σύμπλοκο **7** αποτέλεσε την αρχή μιας συναρπαστικής, πρωτοφανούς και όπως αποδείχθηκε αργότερα, ιδιαίτερα σημαντικής αναζήτησης ανάμεσα σε υποκαταστάτες, διεδρες γωνίες και μαγνητικές ιδιότητες, περιλαμβάνοντας τη σύνθεση περισσότερων από τριάντα συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{II}}_6/\text{R-sao}]$ με ιδιότητες SMM και σπιν θεμελιώδους κατάστασης μεταξύ 4 έως 12 (Πίνακας 2) και ενεργειακά φράγματα μεταξύ 23.8 K έως 86.4 K. Το μεγάλο κέρδος της αναζήτησης αυτής μπορεί να εστιαστεί σε δύο σπουδαία γεγονότα : i) για πρώτη φορά αποδείχθηκε και καθιερώθηκε η συσχέτιση μαγνητικών ιδιοτήτων με τα δομικά χαρακτηριστικά μιας εκτενούς οικογένειας εξαπυρηνικών $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ SMMs^[57-63], και ii) το 2007 αναφέρθηκε το σύμπλοκο $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (**8**) (Εικόνα 9) το

οποίο κατέχει το ρεκορ ενεργειακού φράγματος ανάμεσα σε όλα τα μόρια SMMs των μετάλλων μετάπτωσης, με $U_{eff} = 86.4 \text{ K}$ ^[64].



Εικόνα 8 : Βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου για μονοκρύσταλλο του συμπλόκου **7**, στο εύρος θερμοκρασιών που υποδεικνύεται και σε πεδίο με ρυθμό εναλλαγής 0.14 Ts^{-1} .

Η συσχέτιση των μαγνητικών ιδιοτήτων με τα δομικά χαρακτηριστικά για την οικογένεια $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ οδήγησε στα εξής συμπεράσματα : i) σε όλες τις περιπτώσεις η σύζευξη ανάμεσα στις τριγωνικές μονάδες είχε σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, ii) η σύζευξη ανά ζευγάρι Mn^{III}_2 καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, α : όσο μεγαλύτερη των 30° είναι η διεδρη γωνία τόσο αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της σύζευξης, ενώ αντίστοιχα όσο μικρότερη των 30° είναι η διεδρη τόσο ενισχύεται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη του ζεύγους, iii) για διεδρες γωνίες μεγαλύτερες των 31° η αλληλεπίδραση αλλάζει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική, iv) η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες των γειτονικών ιόντων Mn και όχι από το μέσο όρο των γωνιών, v) η παρουσία καρβοξυλικών υποκαταστατών επηρεάζει ελάχιστα την ισχύ της μαγνητικής σύζευξης, J ^[65], vi) στην περίπτωση που κάθε ζευγάρι Mn^{III}_2 συζεύγνεται σιδηρομαγνητικά (π.χ. σε σύμπλοκο με $S=12$), όσο μεγαλύτερη είναι η διεδρη γωνία Mn-N-O-Mn, α , τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό φράγμα χαλάρωσης της μαγνήτισης, U_{eff} ^[66,67].



Εικόνα 9: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8** (αριστερά) και το διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως πεδίου σε μονοκρύσταλλο της ένωσης **8** (δεξιά)

Παρόλο που το σύμπλοκο **8** παρουσιάζει ίδιο σπιν βασικής κατάστασης και σχάση μηδενικού πεδίου με το σύμπλοκο **7** ($S=12$, $D=-0.43\text{ cm}^{-1}$), το ενεργειακό του φράγμα είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό του **7** ($U_{eff}=86.4\text{ K}$ για το **8**, $U_{eff}=53.1\text{ K}$ για το **7**). Πράγματι, η πειραματική τιμή U_{eff} του **8** είναι πολύ κοντά στην θεωρητική, χρησιμοποιώντας τον τύπο $U=|D|S^2=88.8\text{ K}$, ενώ η αντίστοιχη για το **7** είναι ~40% μικρότερη της θεωρητικής. Η μεγάλη απόσταση των δύο πειραματικών τιμών, όπως μετρήθηκαν από INS, FDMS^[66,68,69] και EPR^[61,70] μετρήσεις, αποδίδεται στη διαφορετική ισχύ των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζουν τα δύο σύμπλοκα. Πιο συγκεκριμένα, στην ένωση **7** η αλληλεπίδραση βρέθηκε να είναι της τάξης $J_{(7)}=+0.93\text{ cm}^{-1}$,^[56] ενώ στο σύμπλοκο **8** ανέρχεται σε $J_{(8)}=+1.6\text{ cm}^{-1}$ ^[64]. Το γεγονός ότι $J_{(7)}<J_{(8)}$ έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία πολλών διεγερμένων καταστάσεων κοντά στη θεμελιώδη κατάσταση για το **7**, συγκριτικά με το **8**. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως μέσα στα όρια σχάσης της θεμελιώδους κατάστασης εντοπίζονται υποεπίπεδα των κοντινών διεγερμένων καταστάσεων τα οποία αναμιγνύονται με τα επίπεδα της θεμελιώδους κατάστασης^[66,68,69,71] καταρρίπτοντας το “Giant Spin” μοντέλο.

Πίνακας 2: Μέλη της οικογένειας συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{R-sao})_6\text{L}_x]$ SMMs^[51,56-59,61,71,72]

Τύπος	$\text{Mn}_{3\text{επίπεδο}} - (\mu_3\text{-})\text{O}$ (Å)	α (°)	S	D (cm^{-1})	τ_0 (sec)	U_{eff} (K)
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$	0.226	21.84, 11.40, 35.38	4	-1.22	2.3×10^{-8}	27.8
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$	0.212	22.83, 16.49, 10.70	4	-1.21	3.6×10^{-8}	27.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4]$	0.226	25.57, 10.42, 18.01	4	-1.39	2.0×10^{-8}	28.0
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CCPh}_3)_2(\text{EtOH})_4]$	0.078	25.50, 42.44, 29.74	4	n.a.	6.8×10^{-10}	31.7
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{ketoacetate})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.211	19.06, 18.89, 11.92	4	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.186	28.18, 16.18, 8.36	4	-1.59	6.57×10^{-8}	23.8
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(1\text{-Me-cyclohex})_2(\text{MeOH})_4]$	0.184/0.182	9.66, 29.83, 15.60 13.53, 23.80, 37.33	4	-1.18	1.70×10^{-8}	28.8
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{C-th})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.025	27.40, 31.10, 36.35	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{17})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.100	27.83, 40.07, 41.46	5 ± 1	n.a.	9.3×10^{-10}	31.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{MeOH})_6]$	0.107	26.93, 34.45, 40.70	5	n.a.	4.52×10^{-11}	59.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{EtOH})_5]$	0.072/0.105	36.92, 23.27, 42.12 32.33, 16.76, 42.24	6	-0.75	3.0×10^{-8}	30.0
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}^2\text{OPh})_2(\text{EtOH})_4]$	0.057	47.56, 31.76, 23.75	7 ± 1	-0.39	1.5×10^{-10}	43.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}^4\text{OPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.057	30.36, 38.38, 43.71	9 ± 1	-0.37	1.2×10^{-10}	56.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CPhBr})_2(\text{MeOH})_6]$	0.080	30.43, 42.94, 31.91	11 ± 1	-0.50	1.7×10^{-10}	50.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_2(\text{MeOH})_6]$	0.042	29.64, 38.51, 44.47	11 ± 1	n.a.	3.58×10^{-10}	57.6

$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.090	31.26, 38.20, 39.92	12	-0.43	8.0×10^{-10}	53.1
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$	0.034	39.10, 43.04, 34.86	12	-0.43	2×10^{-10}	86.4
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{15})_2(\text{EtOH})_6]$	0.053	42.61, 36.73, 34.07	12	-0.43	2.5×10^{-10}	79.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me}))_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.081	47.16, 38.19, 30.37	12	-0.44	7.5×10^{-10}	69.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C-Naph})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.103	41.09, 33.28, 40.50	12	-0.34	4.33×10^{-10}	60.1
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C-Anthra})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.096	42.32, 39.28, 25.60	12	-0.44	3.99×10^{-10}	60.1
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{C}\equiv\text{CH}))_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.074	38.85, 38.67, 32.06	12	n.a.	6.23×10^{-11}	66.8
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{C}\equiv\text{CH}))_2(\text{EtOH})_6]$	0.090	43.61, 33.72, 29.53	12	n.a.	4.37×10^{-10}	60.3
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Cl})_2)_2(\text{MeOH})_6]$	0.081	43.24, 27.61, 30.94	12	-0.39	1.55×10^{-10}	48.5
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{Br})_2(\text{EtOH})_6]$	0.014	33.40, 43.89, 33.00	12	-0.36	5.45×10^{-10}	54.1
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{I})_2(\text{EtOH})_6]$	0.099	33.01, 31.28, 37.16	12	-0.36	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Ph-sao})_6(\text{prop})_2(\text{MeCN})_2]$	0.32	30.4, 1.6, 49.6	4	-0.70	$1.7 \cdot 10^{-8}$	24.6
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Ph-sao})_6(\text{prop})_2(\text{EtOH})_4]$	0.09	48.7, 7.1, 26.0	4	-0.73	$3.8 \cdot 10^{-9}$	28.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Ph-sao})_6(\text{O}_2\text{C-ada})_2(\text{MeOH})_4]$	0.07	26.59, 4.36, 47.79	4	-0.92	$5.6 \cdot 10^{-8}$	25.6
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Ph-sao})_6(\text{piv})_2(\text{EtOH})_4]$	0.10	12.09, 27.87, 49.51	4	-0.92	$7.8 \cdot 10^{-8}$	24.8
$\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{H}_2\text{N-sao})_6(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{ClO}_4)_2$	0.162	30.8, 39.4, 42.0	12	-0.34	5.3×10^{-9}	40

Τριπυρηνικά Σύμπλοκα SMMs του Mn, με σαλικυλοξικάτο υποκαταστάτες.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το έναυσμα για τη σύνθεση «παραμορφωμένων» οξικάτο συμπλόκων $[Mn^{III}_6]$ αποτέλεσε η σύνθεση ενός τριπυρηνικού οξικάτο συμπλόκου $[Mn^{III}_3]$. Οι «νέοι» υποκατεστημένοι οξικάτο υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των εξαπυρηνικών συμπλόκων $[Mn^{III}_6]$, χρησιμοποιήθηκαν και στη σύνθεση τριπυρηνικών $[Mn^{III}_3]$ συμπλόκων. Τα τριγωνικά τριπυρηνικά σύμπλοκα μαγγανίου με σαλικυλοξικάτο υποκαταστάτες τύπου, $[Mn^{III}_3O(R-sao)_3(X)(sol)_{3-4}]$ [όπου R = H, Me, ^tBu, X = -O₂CR (R = H, Me, Ph), sol = πυριδίνη και/ή H₂O} ^[73] περιγράφονται δομικά ως τα «μισά» σύμπλοκα σε σχέση με τους προγόνους τους $[Mn^{III}_6O_2(O_2CR)_2(R-sao)_6L_x]$. Επιπλέον, σύμπλοκα με γενικό τύπο $[Mn^{III}_3O(R-sao)_3(sol)_3(XO_4)]$ (όπου R = H, Et, Ph, naphth; sol = πυριδίνη, MeOH, b-pic, Et-pyridine, ^tBu-pyridine, X = Cl, Re) έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί πλήρως, στα οποία μικροί τύπου «τριπόδου» υποκαταστάτες (ClO₄⁻, ReO₄⁻, κ.α.) εντοπίζονται πάνω από τη τριγωνική μονάδα $[Mn^{III}_3O]$. Η στρατηγική που ακολουθήθηκε αυτή τη φορά για τη παραμόρφωση του μαγνητικού πυρήνα των συμπλόκων περιελάμβανε τρεις διαφορετικούς τρόπους προσέγγισης : i) τη χρήση των R-saoH₂ υποκαταστατών, όπως και στη περίπτωση των συμπλόκων $[Mn^{III}_6]$ ii) τη χρήση τύπου «τριπόδου» υποκαταστατών ως “capping ligands” για τη «άνω» μεριά του τριγώνου $[Mn_3O]$, και iii) τη χρήση στερεοχημικά μεγαλύτερων υποκαταστατών για τη κάτω μεριά του τριγώνου. Τα αποτελέσματα της παραπάνω προσπάθειας ήταν η παρατήρηση πως τα πιο «παραμορφωμένα» τρίγωνα εμφάνισαν μεγαλύτερες και πιο θετικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, *J*, ενώ τα πιο «επίπεδα» τρίγωνα παρουσίασαν πιο αρνητικές αλληλεπιδράσεις. Όλα τα σύμπλοκα $[Mn_3]$ έχουν σπιν θεμελιώδους κατάστασης *S*= 6 και εμφανίζουν ιδιότητες SMM, με ενεργειακό φράγμα *U_{eff}* εύρους 25.7 K έως 57.04 K (πίνακας 3).

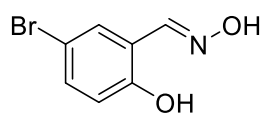
Πίνακας 3 : Μέλη της οικογενείας συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{R-sao})_3(\text{X})(\text{sol})_{3-4}]$ SMMs [73].

Τύπος	$\text{Mn}_{3\text{plane}} - (\mu_3\text{-})\text{O}$ (Å)	α (°)	S	D (cm^{-1})	τ_0 (sec)	U_{eff} (K)
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Cl})_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]$	0.2648	44.60, 38.17, 39.07	6	-0.59	1.27×10^{-9}	43.69
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{MeOH})_3](\text{ClO}_4)$	0.1792	42.12	6	-0.77	1.98×10^{-9}	57.02
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh})(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.2314	44.60, 35.76, 37.18,	6	-0.92	8.40×10^{-9}	25.73
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh}(\text{CF}_3)_2)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{EtOH}$	0.2274	46.66, 38.56, 40.35	6	-0.82	7.40×10^{-9}	42.53
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\beta\text{-pic})_3](\text{ClO}_4)$	0.2776	44.96	6	-0.52	2.97×10^{-8}	42.74
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{Et-py})_3](\text{ClO}_4)$	0.2754	46.78	6	-0.48	1.46×10^{-8}	47.97
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{Bu-py})_3](\text{ClO}_4)$	0.2664 0.2916	45.40, 40.42	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4) \cdot 3\text{EtOH}$	0.0371	41.65, 40.25, 43.53	6	-0.75	5.55×10^{-9}	48.31
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Phsao})_3(\text{O}_2\text{CC}_{14}\text{H}_{19})(\text{MeOH})_4](\text{PhsaoH}_2)$	0.1778	32.98, 34.41, 41.44	6	-0.51	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Phsao})_3(\beta\text{-pic})_3](\text{ClO}_4)$	0.2565	46.22, 39.31, 40.78	6	-0.37	n.a.	n.a.

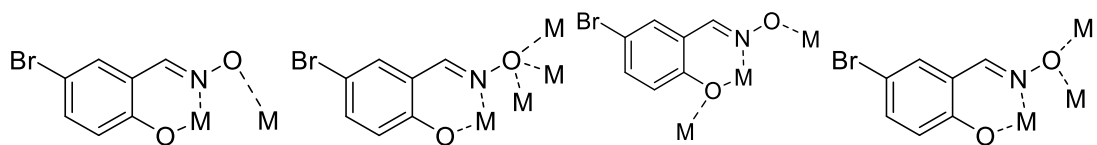
B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Εδώ και αρκετά χρόνια τα οξοκεντρικά τριγωνικά σύμπλοκα του τρισθενούς μαγγανίου, $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$, έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην χημεία συναρμογής τόσο λόγω των ιδιαίτερων μαγνητικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν όσο και για το δομικό τους χαρακτήρα, καθώς αποτελούν τη βασική μονάδα μιας πληθώρας πολυμεταλλικών συμπλόκων με ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες^[74]. Επίσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το 2005 δημοσιεύτηκε μόλις το δεύτερο οξοκεντρικό τριγωνικό σύμπλοκο με οξιμάτο υποκαταστάτη το οποίο εμφάνισε σιδηρομαγνητική σύζευξη^{[53][54]}, γεγονός το οποίο παρακίνησε τις ερευνητικές ομάδες να αναζητήσουν τους λόγους στους οποίους οφείλεται η απόκλιση από την αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά που εμφανίζει η πλειονότητα των τριγωνικών $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ συμπλόκων. Τα δομικά χαρακτηριστικά των οξιμάτο συμπλόκων του μαγγανίου και πιο συγκεκριμένα η υπομονάδα $\{\text{Mn-O-N-Mn}\}$, αποτέλεσαν την αφορμή για τη σύνθεση μιας πληθώρας οξοκεντρικών συμπλόκων του μαγγανίου σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες και τη προσπάθεια «ελέγχου» των μαγνητικών ιδιοτήτων μέσω δομικών αλλαγών^[75]. Ανάμεσα στις προσπάθειες παραμόρφωσης της μονάδας $\{\text{Mn-O-N-Mn}\}$ ξεχώρισε η χρήση υποκατεστημένων αναλόγων του οξιμικού υποκαταστάτη saoH_2 (Me-saoH_2 , Et-saoH_2 , Ph-saoH_2 , η υποκατάσταση εντοπίζεται στον άνθρακα της οξιμικής ομάδας) η οποία οδήγησε στη σύνθεση, δομικό και μαγνητικό χαρακτηρισμό περισσότερων από εξήντα συμπλόκων^[51,56-59,61,71,72,73].

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη νέων εξαπυρηνικών ή/και τριπυρηνικών συμπλόκων του Mn με τη χρήση του νέου οξιμικού υποκαταστάτη Br-saoH_2 (Εικόνα 10). Οι ιδιαίτεροι λόγοι για τους οποίους επιλέξαμε τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη είναι οι εξής : i) η υποκατάσταση του saoH_2 εντοπίζεται για πρώτη φορά στον αρωματικό δακτύλιο, ii) ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης μελετάται για πρώτη φορά στη χημεία του Mn και iii) η φύση της υποκατάστασης στον αρωματικό δακτύλιο αφορά το «ογκώδες» άτομο Br το οποίο προκαλεί –I επαγωγικό φαινόμενο στον αρωματικό δακτύλιο και συνεπώς επιδρά στην ικανότητα ένταξης του υποκαταστάτη.



(*E*)-5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde oxime



Εικόνα 10: Η δομή του υποκαταστάτη Br-saoH₂ και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα **9**, **10**·2EtOH και **11**·3EtOH.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Ιδιαίτερη **προσοχή** δόθηκε στη χρήση υπερχλωρικών αλάτων λόγω της επικινδυνότητας τους όσον αφορά την εκρηκτική τους συμπεριφορά. Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία^[76]. Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK. Η θερμοκή εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (στο Πανεπιστήμιο Κρήτης) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7T. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές του Pascal.

Όλες οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται επιλύθηκαν στο University of Wrocław, Department of Chemistry, Wrocław, Poland με δεδομένα που συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο Xcalibur PX με κάμερα CCD Ruby. Η μέτρηση ¹H NMR του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε σε όργανο Bruker MSL-300 στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Γ.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

Σε διάλυμα EtOH (70 ml) προστέθηκε η αλδεύδη 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (12.06 g, 60 mmol) και η υδροξυλαμίνη $H_2NOH \cdot HCl$ (4.17 g, 60 mmol). Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση και βρασμό με επαναρροή μέχρις ότου τα αντιδρώντα να διαλυθούν πλήρως. Εν συνέχεια προστέθηκε CH_3COONa (4.92 g, 60 mmol) και το σύστημα αφέθηκε σε βρασμό με επαναρροή για δύο ώρες. Εν συνεχεία, το αιώρημα διηθήθηκε και το προκύπτον διάλυμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού, εκπλύθηκε με Et_2O (3 x 20 ml) και ξηράνθηκε υπό κενό βρύσης. Απόδοση 88%.

Γ.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

$[Mn_6(Br-sao)_6(OAc)_2O_2(H_2O)_2(EtOH)_2]$ (9)

Σε διάλυμα EtOH (15 ml) προστέθηκαν $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (245 mg, 1.0 mmol) και $Br-saoH_2$ (216 mg, 1.0 mmol). Στο πράσινο διάλυμα που προέκυψε στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης, προστέθηκε βάση NMe_4OH (0.8 mmol), έως ότου το διάλυμα να αποκτήσει σκούρο πράσινο χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 40' και στη συνέχεια το δείγμα διηθήθηκε και πραγματοποιήθηκε αέρια διάχυση με αιθέρα. Έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι ραβδοειδής κρύσταλλοι $[Mn_6(Br-sao)_6(OAc)_2O_2(H_2O)_2(EtOH)_2]$ σε απόδοση ~40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα : C: 33.08, H: 2.67, N: 4.45 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{52}H_{50}O_{20}N_6Mn_6Br_6$: C: 33.18, H: 2.37, N: 4.57 %.

$[Mn_6Na_2(Br-sao)_6(PhCOO)_4O_2(H_2O)_2(EtOH)_4] \cdot 2EtOH$ (10·2EtOH)

Σε διάλυμα EtOH (15 ml) προστέθηκαν $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (361 mg, 1.0 mmol), $Br-saoH_2$ (216 mg, 1.0 mmol) και $PhCOONa$ (288 mg, 2.0 mmol). Έπειτα από λίγα λεπτά ανάδευσης, προστέθηκε βάση $N(Me)_4OH$ (2.4 mmol), διαμορφώνοντας το χρώμα του διαλύματος σε σκούρο πράσινο. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 40'. Εν συνεχεία το δείγμα διηθήθηκε σε αργή εξάτμιση. Έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι $[Mn_6Na_2(Br-sao)_6(PhCOO)_4O_2(H_2O)_2(EtOH)_4] \cdot 2EtOH$ σε απόδοση ~55%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα Et_2O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που

στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα : C: 40.99, H: 3.45, N: 3.42 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{82}H_{84}O_{28}N_6Mn_6Br_6Na_2$: C: 40.89, H: 3.78, N: 3.30 %.

$[Mn_6(Br-sao)_6(piv)_2O_2(H_2O)_2(EtOH)_2] \cdot 3EtOH$ (11·3EtOH)

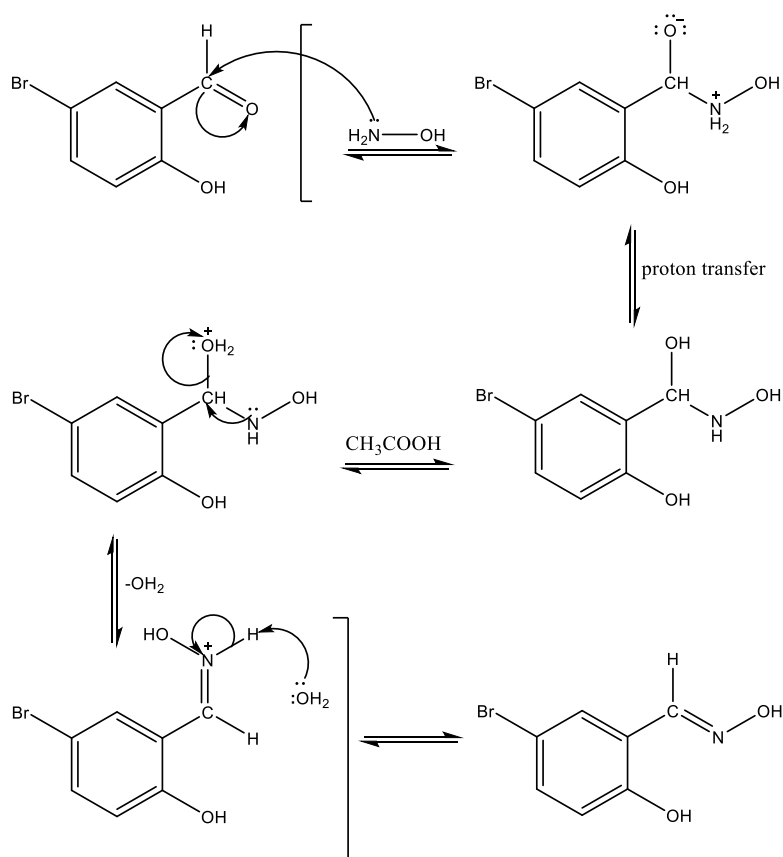
Σε διάλυμα EtOH (15 ml) προστέθηκαν $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (361 mg, 1.0 mmol), Br-saoH₂ (216 mg, 1.0 mmol), pivH (204 mg, 2.0 mmol) και CH₃ONa (108 mg, 2.0 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 40'. Το δείγμα διηθήθηκε και πραγματοποιήθηκε αέρια διάχυση με αιθέρα όπου μετά από μια μέρα σχηματίστηκαν ακιδωτοί μαύροι κρύσταλλοι $[Mn_6(Br-sao)_6(piv)_2O_2(H_2O)_2(EtOH)_2] \cdot 3EtOH$ σε απόδοση ~42%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό και αφέθηκαν για ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα : C: 34.04%, H: 2.96%, N: 4.25%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{56}H_{58}O_{22}N_6Mn_6Br_6$: C: 34.14, H: 2.66, N: 4.37%.

Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δ.1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

Ο υποκαταστάτης Br-saoH₂ ((E)-5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde oxime), συντέθηκε όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία^[76] και χαρακτηρίστηκε με τη μέθοδο του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance – NMR).

Η σύνθεση του υποκαταστάτη έγινε σύμφωνα με τον μηχανισμό που παρουσιάζεται (Εικόνα 11):

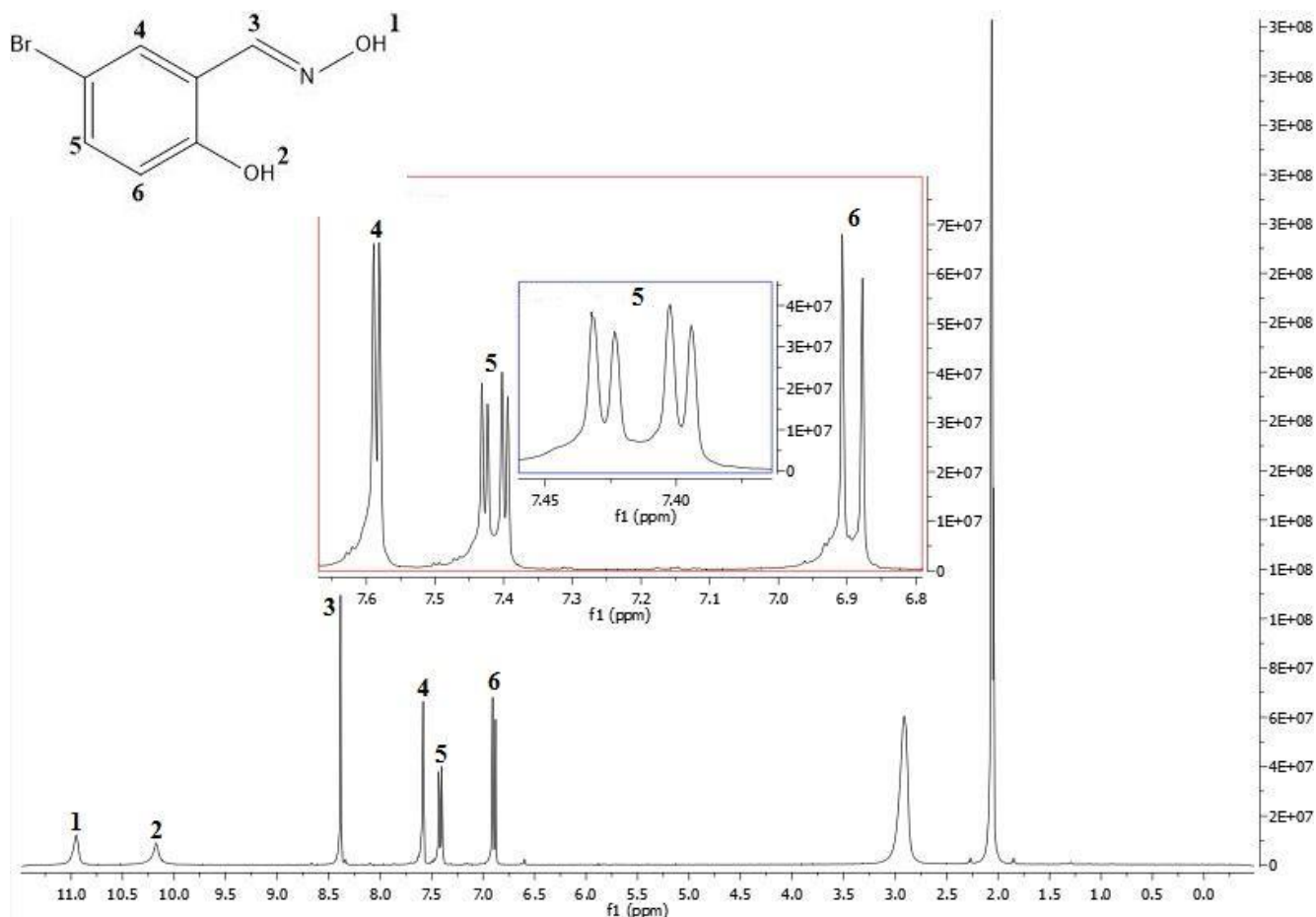


Εικόνα 11: Ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη σύνθεση του υποκαταστάτη Br-saoH₂.

Στο πρώτο στάδιο της αντίδρασης η πυρηνόφιλη προσβολή της αλδεϋδης από το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων της αμίνης σχηματίζει ένα διπολικό τετραεδρικό ενδιάμεσο. Στη συνέχεια, σχηματίζεται η ουδέτερη καρβινολαμίνη από τη μεταφορά πρωτονίου από το άζωτο στο οξυγόνο. Το CH₃COOH που υπάρχει στην αντίδραση λειτουργεί ως όξινος καταλύτης και πρωτονιώνει το οξυγόνο της υδροξυλομάδας μετατρέποντάς το σε καλή αποχωρούσα ομάδα. Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου συντελεί στην αποβολή ενός μορίου νερού, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός

κατιόντος ιμινίου, το οποίο με απόσπαση ενός H⁺ από το άζωτο καταλήγει στο τελικό προϊόν, την ουδέτερη οξίμη.

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα NMR του υποκαταστάτη Br-saoH₂ (Εικόνα 12) καθώς και η προσπάθεια ερμηνείας του φάσματος και ανάθεσης των παρατηρούμενων κορυφών.



Εικόνα 12: Το φάσμα NMR του υποκαταστάτη Br-saoH₂. Ο δευτεριωμένος διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν acetone-d₆ (ποσοστό δευτερίωσης 99,8%, ARMA Chemicals) και σε θερμοκρασία 300 K.

Παρατηρώντας το φάσμα διαπιστώνουμε πως το προϊόν μας είναι καθαρό. Οι σημαντικές κορυφές είναι αυτές που οφείλονται στα υδρογόνα 1 και 2, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη υδροξυλικών και οξιμικών υδρογόνων συνεπώς και την σύνθεση του επιθυμητού προϊόντος. Στα 10.95 ppm παρατηρούμε μια μονή κορυφή με ολοκλήρωση 1.00, η οποία αποδίδεται στην οξιμική υδροξυλομάδα. Αντίθετα η μονή κορυφή στα 10.17 ppm αποδίδεται στην υδροξυλομάδα του αρωματικού μέρους της ένωσης. Η ανάθεση αυτή βασίζεται στο γεγονός πως το πρωτόνιο 1 έχει στο άμεσο περιβάλλον δύο ηλεκτροαρνητικά άτομα (ένα οξυγόνο και ένα άζωτο) με αποτέλεσμα τον αποθωρακισμό του πρωτονίου. Επίσης το πρωτόνιο 1 αποθωρακίζεται επιπλέον

από το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο των π-ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού της οξιμικής ομάδας με συνέπεια την εμφάνιση της κορυφής σε χαμηλότερα πεδία. Το πρωτόνιο 2 έχει στο άμεσο περιβάλλον του ένα ηλεκτροαρνητικό άτομο οξυγόνο και το επαγόμενο μαγνητικό πεδίο των π-ηλεκτρονίων του δακτυλίου. Συνεπώς, η αποθωράκιση που υφίσταται το πρωτόνιο 2 είναι μικρότερη από αυτή του πρωτονίου 1 και εμφανίζει κορυφή στα 10.17 ppm. Το πρωτόνιο 3 αναμένεται να εμφανίσει μια απλή κορυφή καθώς δεν σχάζεται από κανένα γειτονικό πρωτόνιο. Επίσης, η κορυφή του αναμένεται να εμφανιστεί πάνω από την περιοχή των αρωματικών κορυφών λόγω της παρουσίας επαγόμενου μαγνητικού πεδίου από τον γειτονικό διπλό δεσμό καθώς και του μαγνητικού πεδίου του δακτυλίου. Συνεπώς η μονή κορυφή στα 8.36 ppm οφείλεται στο πρωτόνιο 3. Η διπλή κορυφή στα 7.59 ppm (αρωματική περιοχή) οφείλεται στο πρωτόνιο 4 το οποίο σχάζεται από το πρωτόνιο 3 μέσω σύζευξης μακράς εμβέλειας (με πλήθος δεσμών $n = 4$) με σταθερά σύζευξης $J = 2.5$ Hz. Στα 7.41 ppm εμφανίζεται μια πολλαπλή κορυφή, η οποία είναι διπλή της διπλής και αποδίδεται στο πρωτόνιο 5. Το πρωτόνιο 5 σχάζεται λόγω γειτονικής σύζευξης από το πρωτόνιο 6 αποδίδοντας διπλή κορυφή (με $J = 8.8$ Hz) και σχάζεται περαιτέρω από το πρωτόνιο 4 μέσω μακράς εμβέλειας σύζευξης τύπου W (με $J = 2.5$ Hz), διαμορφώνοντας την κορυφή σε διπλή της διπλής. Τέλος, η κορυφή στα 6.89 ppm αποδίδεται στο πρωτόνιο 6 και είναι διπλή λόγω γειτονικής σύζευξης από το πρωτόνιο 5 (με $J = 8.8$ Hz).

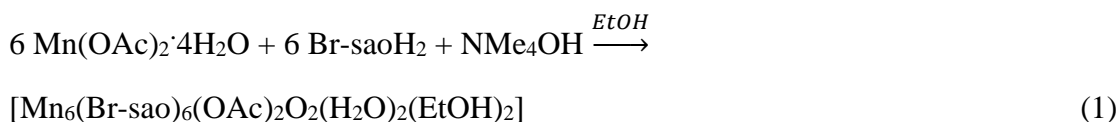
Η κορυφή στα 2.05 ppm είναι μια πενταπλή κορυφή η οποία πιθανά να οφείλεται στη μερική πρωτονίωση του δευτεριωμένου διαλύτη^[77]. Αν ένα από τα δύο μεθύλια της δευτεριωμένης ακετόνης έχει ένα πρωτόνιο, τότε αυτό το πρωτόνιο θα σχάζεται από τα δύο δευτέρια και η σχάση του θα φανεί ως σήμα στο φάσμα ^1H . Ο τύπος που δείχνει τη σχάση του σήματος ενός ενεργού πυρήνα NMR είναι $2N + 1$, με N τον αριθμό των ισοδύναμων πυρήνων που προκαλούν τη σχάση και I ο κβαντικός αριθμός του σπιν των πυρήνων που προκαλεί τη σχάση. Συνεπώς για ένα πρωτόνιο το οποίο σχάζεται από δύο δευτέρια με $I = 2$ το αποτέλεσμα θα είναι : $2 \times 2 + 1 = 5$. Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τα χαρακτηριστικά (είδος σχάσης, σταθερά σύζευξης, ολοκλήρωση, ανάθεση) των παρατηρούμενων κορυφών στο φάσμα ^1H NMR του υποκαταστάτη (Πίνακας 4).

Πίνακας 4: Πίνακας με τις σταθερές σύζευξης, το είδος της σχάσης, την ολοκλήρωση και την ανάθεση των παρατηρούμενων κορυφών του φάσματος ^1H NMR του υποκαταστάτη Br-saoH₂.

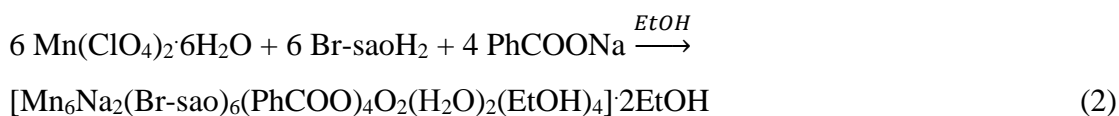
δ (ppm) ^1H	J	Πολλαπλότητα	Ολοκλήρωση	Ανάθεση
10.95	-	<i>s</i>	1.00	-C=N-OH 1
10.17		<i>s</i>	1.00	<i>R</i> -OH 2
8.36		<i>s</i>	1.00	-CH=N- 3
7.59	2.5	<i>d</i>	1.00	Br-phenyl-H 4
7.41	8.8 / 2.5	<i>m</i> (doublet of doublets)	1.00	Br-phenyl-H 5
6.89	8.8	<i>d</i>	1.00	Br-phenyl-H 6
2.05	4.4 / 2.2	<i>m</i>	1.00	Acetone-d ₆

Δ.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

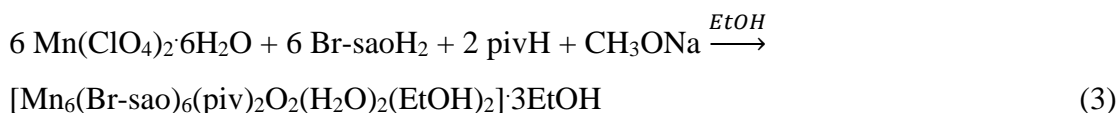
Η αντίδραση μεταξύ $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και Br-saoH_2 παρουσία βάσης NMe_4OH σε διαλύτη EtOH σε αερόβιες συνθήκες υπό συνεχή ανάδευση, οδήγησε στην απομόνωση του εξαπυρηνικού συμπλόκου $[\text{Mn}_6(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]$ (**9**) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με τη μη-στοιχειομετρική εξίσωση (1).



Γνωρίζοντας πλέον τη δομή του συμπλόκου **9** αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε την ίδια συνθετική πορεία με μόνη διαφορά την αλλαγή της πηγής του μετάλλου σε $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, για να απομακρύνουμε τα καρβοξυλικά ιόντα από το σύστημα της αντίδρασης, χωρίς όμως να καταφέρουμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Παρόμοια κατάληξη είχε και η προσπάθεια αλλαγής του διαλύτη σε MeOH και MeCN παρουσία/απουσία καρβοξυλάτο υποκαταστατών. Εν συνεχεία, παρατηρώντας στη δομή του συμπλόκου τη παρουσία των ασετάτο υποκαταστατών, προσθέσαμε στο σύστημα της αντίδρασης το βενζοϊκό άλας $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, ώστε να απομονώσουμε το βενζοάτο ανάλογο του συμπλόκου **9**. Με αυτόν τον τρόπο καταφέραμε να απομονώσουμε το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}_6\text{Na}_2(\text{Br-sao})_6(\text{PhCOO})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4] \cdot 2\text{EtOH}$ (**10**· 2EtOH), σύμφωνα με την μη στοιχειομετρική εξίσωση (2).



Στο σύμπλοκο **10**· 2EtOH παρατηρούμε ότι: i) επιτεύχθηκε η «αντικατάσταση» των ασετάτο υποκαταστατών του συμπλόκου **9** από βενζοάτο υποκαταστάτες, όπως αναμέναμε, ii) την παρουσία τεσσάρων καρβοξυλάτο υποκαταστατών, έναντι των δύο που υπάρχουν στο σύμπλοκο **9**, και iii) την παρουσία δύο ατόμων Na^+ στη κρυσταλλική δομή. Στη συνέχεια αλλάζοντας τον καρβοξυλάτο υποκαταστάτη σε τριμέθυλο οξικό (pivH) οξύ, καταφέραμε να απομονώσουμε το εξαπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}_6(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 3\text{EtOH}$ (**11**· 3EtOH) σύμφωνα με την εξίσωση (3).

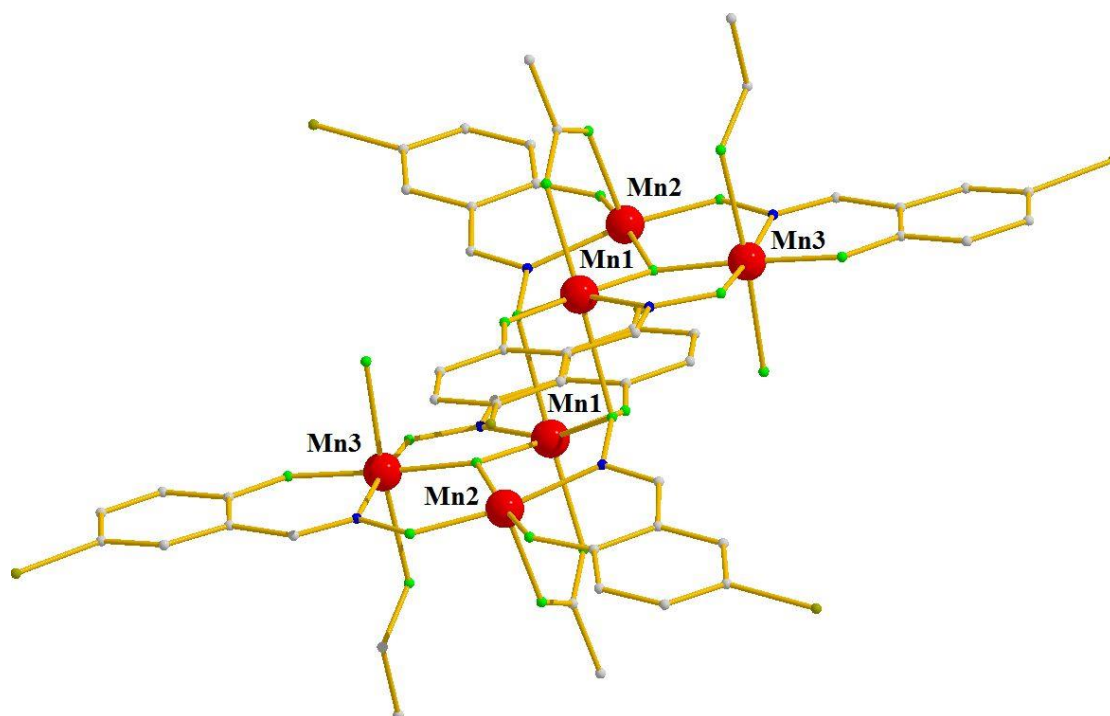


Σε αντίθεση με το σύμπλοκο **10**, αυτή τη φορά δεν εμφανίζονται στη δομή κατιόντα νατρίου, παρόλο που στο σύστημα της αντίδρασης υπήρχαν ιόντα Na^+ . Επιπλέον, στο σύμπλοκο **11** οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες μειώθηκαν κατά δύο, συγκριτικά με το **10**.

Δ.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

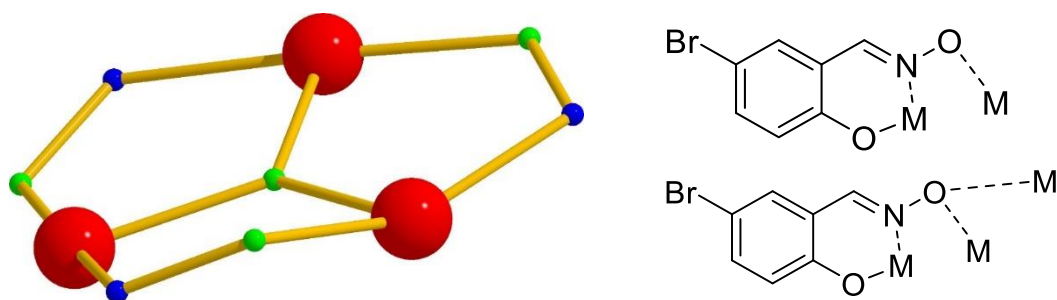
[Mn₆(Br-sao)₆(OAc)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂] (9)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **9** (Εικόνα 13) αφορά ένα εξαπυρηνικό σύμπλοκο τρισθενών ιόντων μαγγανίου, το οποίο αποτελείται από μόρια [Mn₆(Br-sao)₆(OAc)₂(O)₂(H₂O)₂(EtOH)₂] που κρυσταλλώνουν σε τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Ο μεταλλικός πυρήνας περιγράφεται από δύο τρίγωνα τρισθενών μαγγανίων [Mn^{III}₃(μ₃-O)]⁷⁺, στα οποία τα ιόντα μαγγανίου γεφυρώνονται από τρεις (N-O)_{οξιμάτο} γέφυρες σχηματίζοντας δύο «δαχτυλίδια» τύπου [Mn^{III}₃(μ₃-O)(μ-NO)₃]⁴⁺ (Εικόνα 14, αριστερά). Η κάθε τριγωνική μονάδα αποτελείται από τρεις οξιμάτο και έναν ασετάτο υποκαταστάτες, καθώς και ένα μόριο H₂O και ένα μόριο EtOH διαμορφώνοντας δύο υπομονάδες [Mn^{III}₃(Br-sao)₃(OAc)O(H₂O)(EtOH)]³⁺. Οι δύο υπομονάδες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο οξιμάτο οξυγόνων, ολοκληρώνοντας τη κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Mn^{III}₆(Br-sao)₆(OAc)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂].

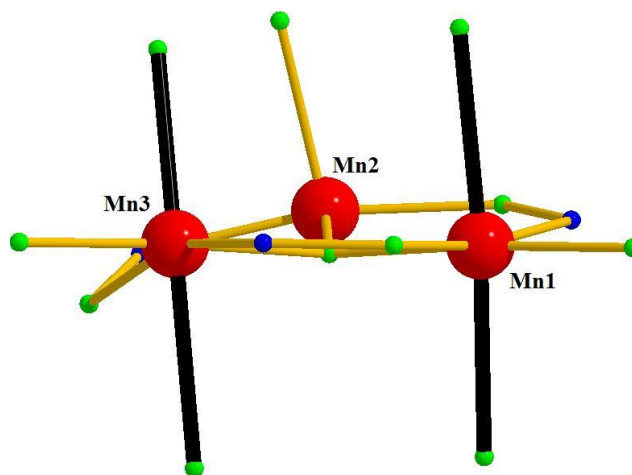


Εικόνα 13: Η μοριακή δομή του συμπλόκου [Mn^{III}₆(Br-sao)₆(OAc)₂(O)₂(H₂O)₂(EtOH)₂] (**9**). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = γκρι.

Οι οξιμάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται χηλικά μέσω του αρωματικού οξυγόνου και του οξιμικού αζώτου σχηματίζοντας εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν. Τέσσερις από τους έξι οξιμικούς υποκαταστάτες συναρμόζονται με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$, ενώ οι υπόλοιποι συναρμόζονται με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ (Εικόνα 14, δεξιά) και γεφυρώνουν τις δύο τριγωνικές μονάδες. Οι ασετάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$, ενώ η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από τερματικά μόρια H_2O και $EtOH$. Τα έξι ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS) (Πίνακας 8). Τέσσερα εξ αυτών λαμβάνουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, με σφαίρα συναρμογής O_5N . Επιπροσθέτως το φαινομένου Jahn – Teller προκαλεί αξονική επιμήκυνση στα εξαενταγμένα μαγγάνια ενώ οι άξονες Jahn – Teller είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους (Εικόνα 15). Τα υπόλοιπα δύο μεταλλικά ιόντα υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ένταξης με παράγοντα $\tau = 0.9$ (σε κλίμακα 0-100) και σφαίρα συναρμογής O_4N . Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^\circ$) δεσμών για τη σφαίρα συναρμογής των ιόντων Mn^{III} παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

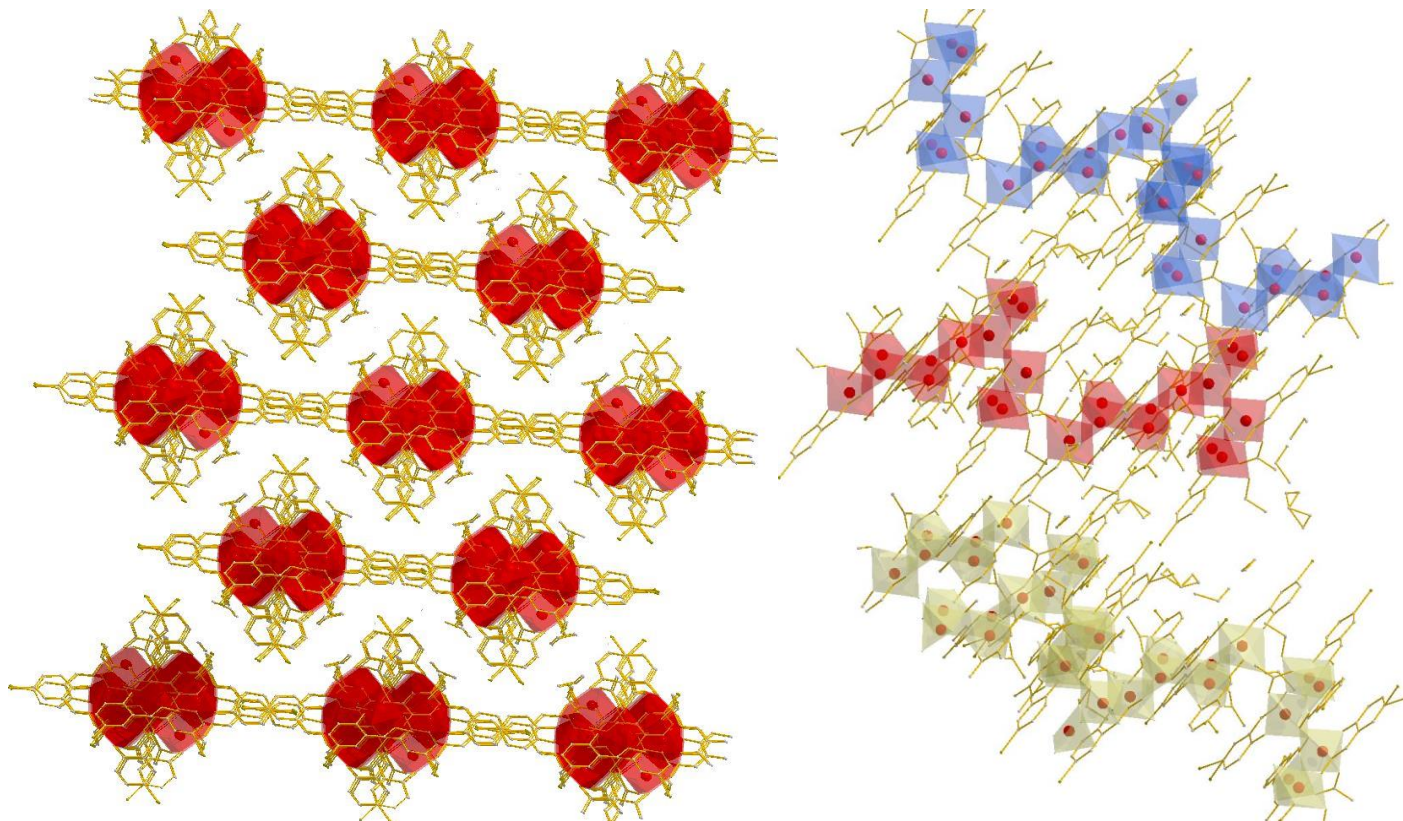


Εικόνα 14: Αριστερά απεικονίζεται το «δακτυλίδι» $[Mn^{III}_3(\mu_3-O)(\mu-N-O)_3]^{4+}$ που σχηματίζεται από τα τρία Mn^{III} , τις οξιμικές γέφυρες $(N-O)_{\text{οξιμάτο}}$ και το κεντρικό άτομο μ_3-O^{2-} , για το σύμπλοκο **9**. Δεξιά απεικονίζονται οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του οξιμικού υποκαταστάτη. Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε.

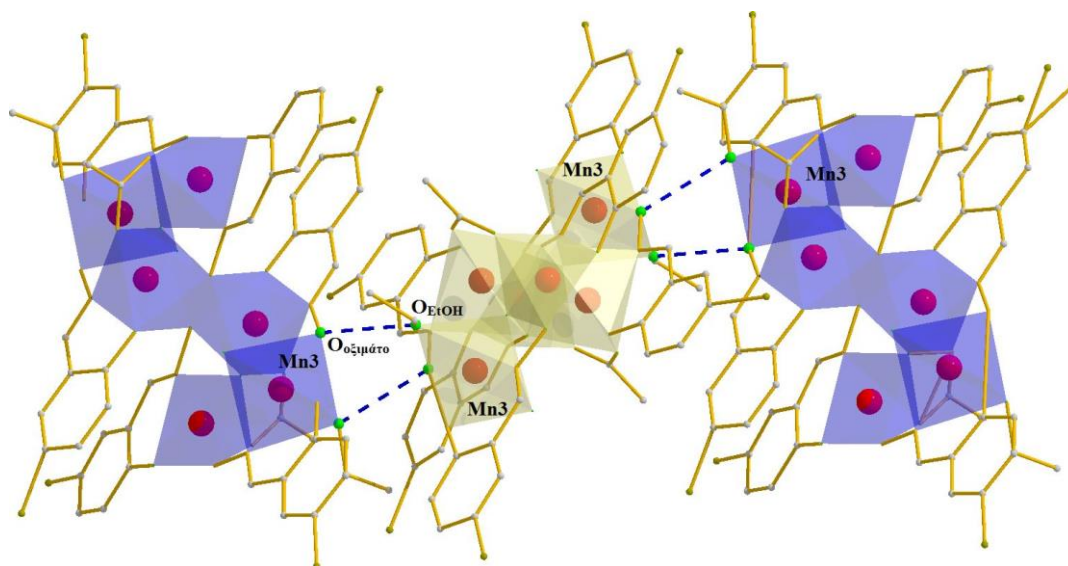


Εικόνα 15: Απεικόνιση του δαχτυλιδιού που σχηματίζεται από τα τρία ιόντα Mn^{III} , όπου σκιαγραφούνται οι άξονες Jahn – Teller των εξαενταγμένων Mn1 και Mn3. Το ίδιο μοτίβο παραμόρφωσης λόγω φαινομένου Jahn – Teller εμφανίζεται και στα τρία σύμπλοκα **9**, **10**·2EtOH και **11**·3EtOH.

Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **9** αποτελείται από «φύλλα» μορίων τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και δεν συνδέονται με κανένα δεσμό μεταξύ τους (Εικόνα 16). Στο κάθε φύλλο υπάρχουν ασθενείς διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο συναρμοσμένο μόριο EtOH στο Mn3 και στο άτομο $O_{\text{οξιμάτο}}$ στο Mn3 του επόμενου μορίου $O_{\text{EtOH}} - \hat{H} - O_{\text{οξιμάτο}} \approx 122.14^\circ$, $O_{\text{EtOH}} - O_{\text{οξιμάτο}} = \sim 2.898 \text{ \AA}$, $H \cdots O_{\text{οξιμάτο}} = \sim 2.053 \text{ \AA}$, Εικόνα 17).



Εικόνα 16: Αριστερά απεικονίζεται το κρυσταλικό πλέγμα του συμπλόκου **9**, ενώ δεξιά απεικονίζεται η διάταξη των φύλλων των μορίων του συμπλόκου **9**. Οι σκιαγραφημένες περιοχές με κόκκινο, κίτρινο και μπλε χρώμα αφορούν τα πολύεδρα συναρμογής των ιόντων Mn^{III} .



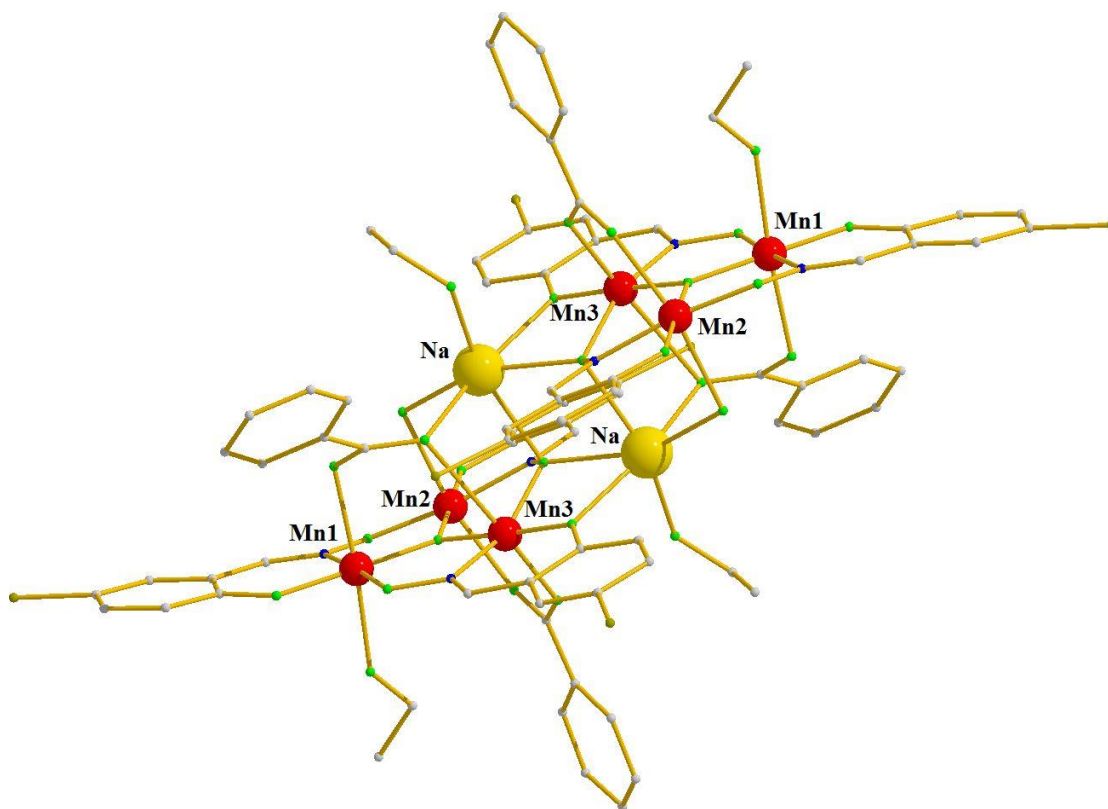
Εικόνα 17: Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια συμπλόκου **9**. Οι σκιαγραφημένες περιοχές με χρώματα μπλε και κίτρινο αφορούν τα πολύεδρα συναρμογής. Ο διαφορετικός χρωματισμός των μορίων υποδεικνύει την διαφορετική διευθέτησή τους στο χώρο.

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **9**.

Mn1 – O1B	2.392	Mn3 – O1W	2.243
Mn1 – O1D	2.145	Mn3 – O1A	1.925
Mn1 – N18	1.994	Mn3 – O2C	1.851
Mn1 – O1	1.852	Mn3 – N1C	1.986
Mn1 – O2A	1.842	Mn3 – O1E	2.317
Mn1 – O1B	1.943	Mn3 – O1	1.866
Mn2 – O2B	1.845	Mn2 – O1C	1.870
Mn2 – O2D	2.085	Mn2 – N1B	1.996
Mn2 – O1	1.868		
O1B – Mn1 – O1	85.76	O1B – Mn1 – O2A	91.84
O1B – Mn1 – N18	82.05	O1B – Mn1 – O1B	79.20
O1B – Mn1 – O1D	170.35	O1W – Mn3 – O2C	91.45
O1W – Mn3 – O1A	96.05	O1W – Mn3 – N1C	91.72
O1W – Mn3 – O1	84.93	O1W – Mn3 – OE	175.54
O2D – Mn2 – O1	95.35	O2D – Mn2 – O1C	101.52
O2D – Mn2 – O2B	95.43	O2D – Mn2 – N18	89.80

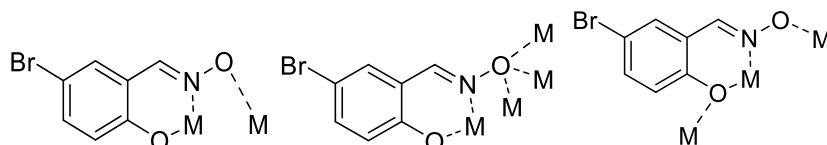
[Mn₆Na₂(Br-sao)₆(PhCOO)₄O₂(H₂O)₂(EtOH)₄·2EtOH (10·2EtOH)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **10**·2EtOH (Εικόνα 18) περιγράφει ένα «ετεροπυρηνικό» σύμπλοκο [Mn^{III}₆Na₂], το οποίο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Ο μεταλλικός του πυρήνας μπορεί να περιγραφεί με ανάλογο τρόπο όπως το σύμπλοκο **9** η κρυσταλλική δομή αποτελείται από δύο «δαχτυλίδια» τύπου [Mn^{III}₃(μ₃-O)(μ-N-O)₃]⁴⁺, με την επιπλέον παρουσία δύο ιόντων Na⁺. Το κάθε «δαχτυλίδι» ενώνεται με τα δύο κατιόντα Na⁺ μέσω : i) μιας βενζοάτο γέφυρας, ii) μέσω μιας αλκόξο, και iii) μιας (N-O)_{οξιμάτο} γέφυρας καθώς και από ένα γεφυρωτικό μόριο νερού. Σημαντική διαφορά επίσης ανάμεσα στα σύμπλοκα **9** και **10**, αποτελεί η παρουσία δύο καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο μόριο **10** έναντι ενός στο σύμπλοκο **9**. Συνεπώς, η τριγωνική μονάδα μαγγανίων του συμπλόκου **10** έχει τύπο [Mn^{III}₃O(Br-sao)₃(PhCOO)₂(H₂O)(EtOH)]¹⁻ ενώ για το σύμπλοκο **9** [Mn^{III}₃O(Br-sao)₃(OAc)(H₂O)(EtOH)].



Εικόνα 18: Η μοριακή δομή του συμπλόκου [Mn₆Na₂(Br-sao)₆(PhCOO)₄(O)₂(H₂O)₂(EtOH)₄·2EtOH (**10**·2EtOH). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, Na = κίτρινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = γρι.

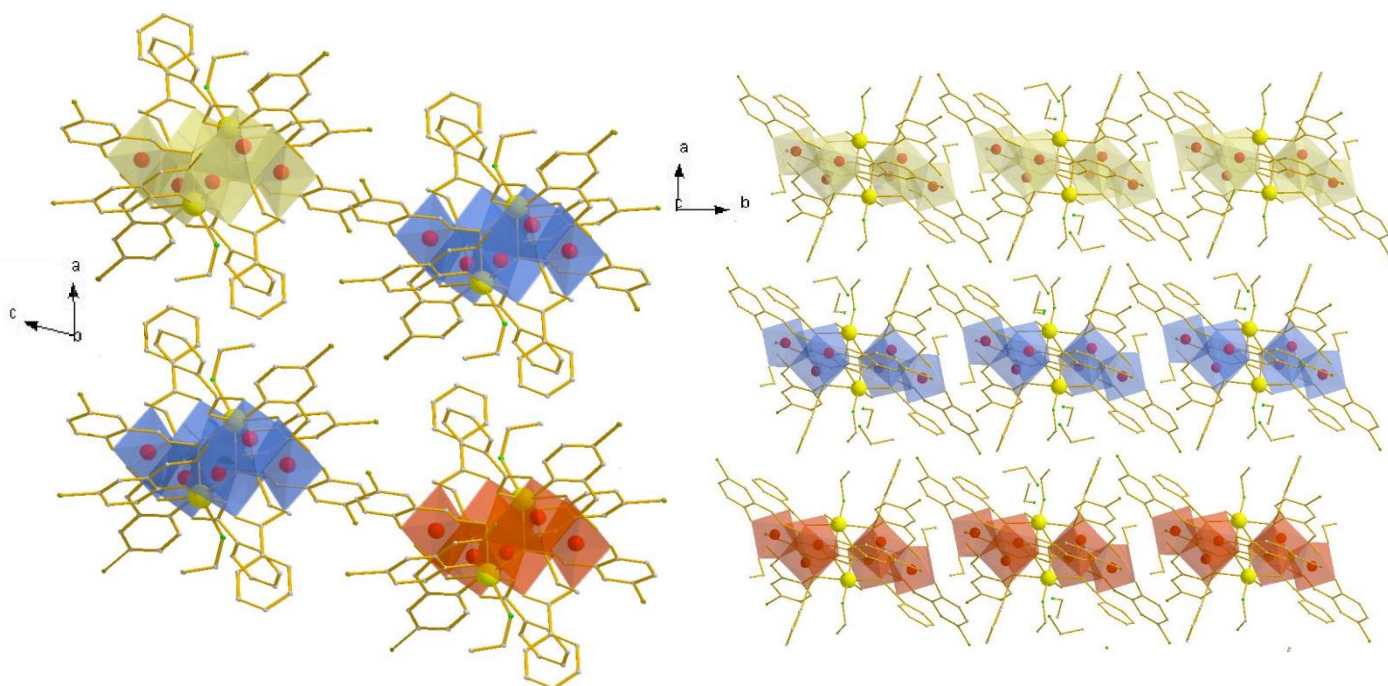
Οι οξιμικοί υποκαταστάτες υιοθετούν δύο διαφορετικούς τρόπους ένταξης (Εικόνα 19): i) δύο λαμβάνουν τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$, ακριβώς όπως και στο σύμπλοκο **9**, ii) δύο λαμβάνουν τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^3:\mu_4$, και iii) δύο λαμβάνουν τρόπο ένταξης $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ και γεφυρώνουν τα δύο δακτυλίδια με τα κατιόντα Na^+ . Οι βενζοάτο υποκαταστάτες συναρμολύονται με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\mu$, ενώ δύο γεφυρωτικά μόρια H_2O και τέσσερα τερματικά μόρια EtOH ολοκληρώνουν το περιβάλλον ένταξης των μαγγανίων. Η κρυσταλλική δομή ολοκληρώνεται με δύο συγκρυσταλλωμένα μόρια EtOH .



Εικόνα 19: Οι δύο διαφορετικοί τρόποι συναρμογής του οξιμικού υποκαταστάτη.

Όλα τα μαγγάνια βρίσκονται στη 3+ οξειδωτική βαθμίδα. Τέσσερα μαγγάνια υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, με σφαίρα συναρμογής O_5N και έχουν τους άξονες Jahn – Teller σχεδόν παράλληλους μεταξύ τους (Εικόνα 15). Τα υπόλοιπα δύο ιόντα μαγγανίου υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία με παράμετρο $\tau = 0.8$ (σε κλίμακα 0-100) και σφαίρα συναρμογής τέσσερα άτομα οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου. Χαρακτηριστικά μήκη (\AA) και γωνίες ($^\circ$) δεσμών για τη σφαίρα συναρμογής των ιόντων Mn^{III} παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **10**·2EtOH αποτελείται από κανάλια μορίων **10** τα οποία διατρέχουν τον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας (Εικόνα 20). Τα κανάλια μεταξύ τους δεν αναπτύσσουν κανέναν δεσμό, ενώ διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου διαμορφώνονται ανάμεσα στα μόρια κάθε καναλιού με παρόμοιο τρόπο όμως στο σύμπλοκο **9**, ανάμεσα στο συναρμοσμένο μόριο EtOH στο Mn1 και στο άτομο $\text{O}_{\text{οξιμάτο}}$ στο Mn1 του επόμενου μορίου ($\text{O}_{\text{EtOH}} - \text{H} - \text{O}_{\text{οξιμάτο}} \approx 157.14^\circ$, $\text{O}_{\text{EtOH}} - \text{O}_{\text{οξιμάτο}} = \sim 2,712 \text{ \AA}$, $\text{H} \cdots \text{O}_{\text{οξιμάτο}} = \sim 1,898 \text{ \AA}$, Εικόνα 17).



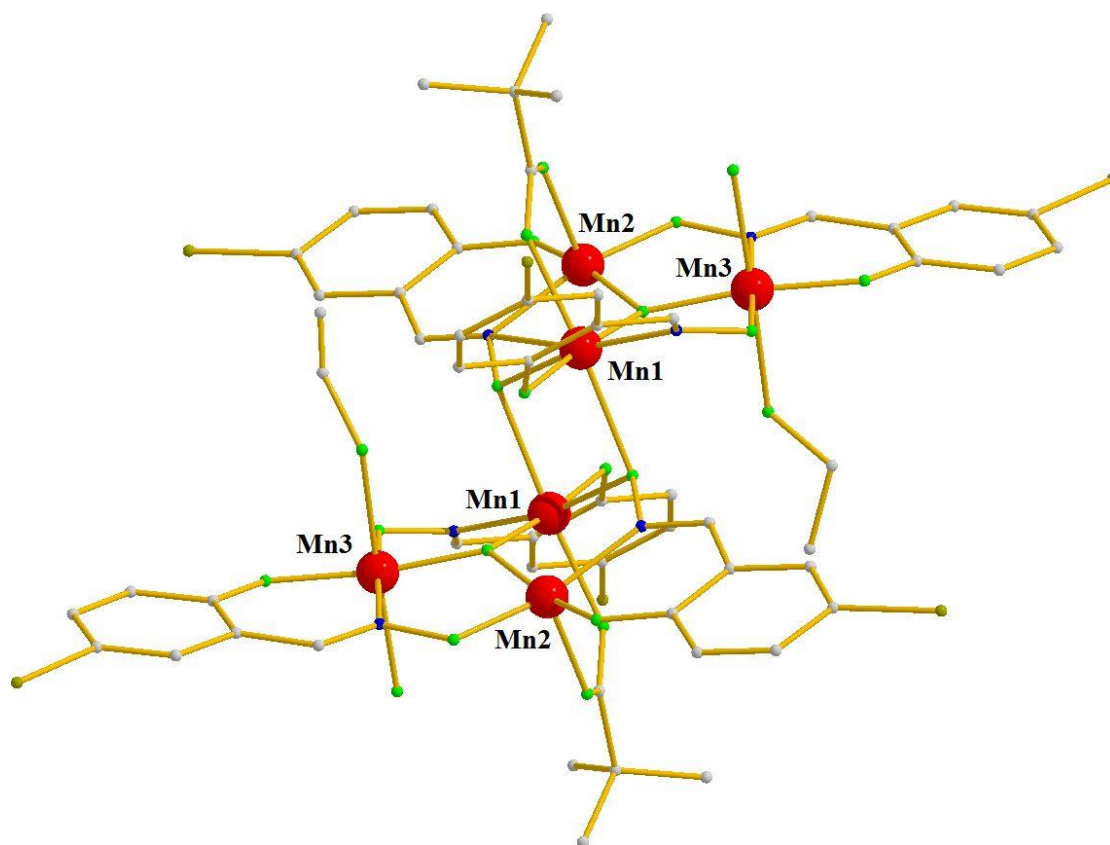
Εικόνα 20: Αριστερά παρουσιάζεται το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου $10 \cdot 2\text{EtOH}$ όπως διαμορφώνεται κατά μήκος του άξονα c της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η ανάπτυξη του κάθε καναλιού μορίων $10 \cdot 2\text{EtOH}$ όπως αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα b . Οι σκιαγραφημένες περιοχές με κόκκινο, κίτρινο και μπλε χρώμα αφορούν τα πολύεδρα συναρμογής των ιόντων Mn^{III} .

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å), γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (10·2EtOH).

Mn1—O15	2.251 (4)	Mn2—O14	2.207 (4)
Mn1—O16	2.241 (4)	Mn2—O1W	2.364 (4)
Mn1—O11	1.844 (4)	Mn2—N12	2.007 (5)
Mn1—O1	1.868 (4)	Mn3—O1	1.834 (4)
Mn1—O23	1.913 (4)	Mn3—O13	1.870 (4)
Mn1—N11	1.986 (5)	Mn3—O22	1.932 (4)
Mn2—O12	1.868 (4)	Mn3—O24	2.120 (4)
Mn2—O1	1.877 (4)	Mn3—N13	2.001 (5)
Mn2—O21	1.921 (4)		
O11—Mn1—O15	90.68 (18)	O12—Mn2—O1W	94.19 (18)
O1—Mn1—O15	88.00 (17)	O1—Mn2—O1W	84.17 (17)
O23—Mn1—O15	91.47 (17)	O21—Mn2—O1W	91.72 (17)
N11—Mn1—O15	92.36 (18)	O14—Mn2—O1W	163.21 (14)
O16—Mn1—O15	175.64 (16)	O1—Mn3—O24	88.61 (18)
N12—Mn2—O14	84.69 (19)	O13—Mn3—O24	93.81 (18)
N13—Mn3—O24	112.19 (19)	O22—Mn3—O24	90.30 (17)

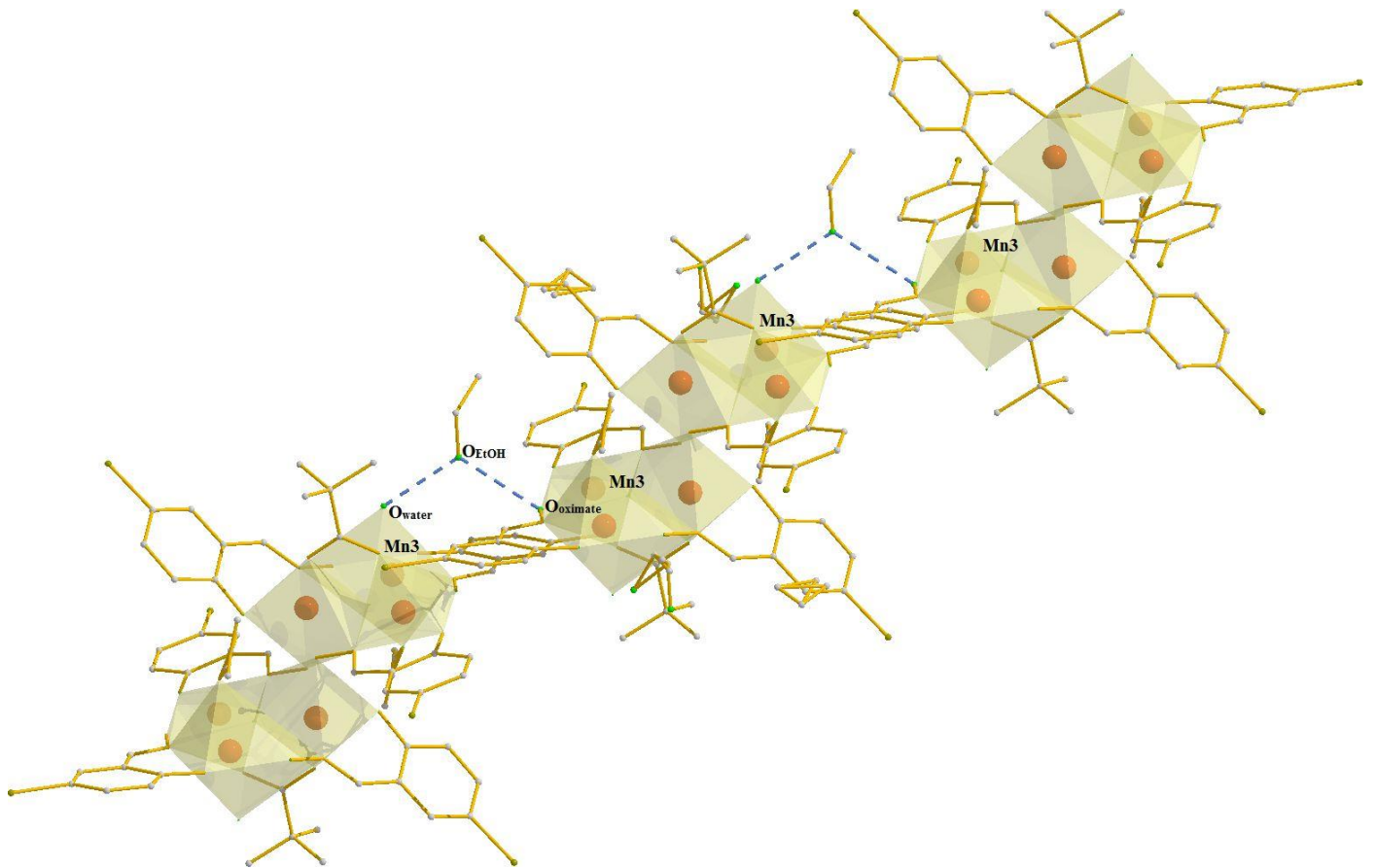
Mn₆(Br-sao)₆(piv)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂·3EtOH (11·3EtOH)

Το σύμπλοκο **11** 3EtOH (εικόνα 21) είναι ισοδομικό του συμπλόκου **9**, με τη διαφορά ότι την θέση των ασετάτο υποκαταστατών έχουν πάρει τριμέθυλο ασετάτο (πιβαλάτο) υποκαταστάτες. Ο μεταλλικός πυρήνας του μορίου αποτελείται από δύο τριγωνικές μονάδες [Mn^{III}₃O(Br-sao)₃(piv)(H₂O)(EtOH)], οι οποίες γεφυρώνονται από δύο οξιμάτο οξυγόνα διαμορφώνοντας το τελικό μόριο. Οι οξιμικοί υποκαταστάτες είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι, και συναρμόζονται με δύο διαφορετικούς τρόπους : τέσσερεις λαμβάνουν τρόπο ένταξης η¹:η¹:η¹:μ, ενώ οι υπόλοιποι δύο λαμβάνουν τρόπο ένταξης η¹:η¹:η²:μ₃ και γεφυρώνουν τις δύο τριγωνικές μονάδες μεταξύ τους. Οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται με τρόπο η¹:η¹:μ και η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο EtOH και ένα μόριο H₂O, όπως ακριβώς και στο σύμπλοκο **9**. Τα έξι ιόντα μαγγανίου είναι τρισθενή· τέσσερα Mn^{III} είναι εξαενταγμένα, με σφαίρα συναρμογής O₅N υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης με τους άξονες Jahn – Teller σχεδόν παράλληλους μεταξύ τους (Εικόνα 15), ενώ τα υπόλοιπα δύο μεταλλικά κέντρα είναι πενταενταγμένα με σφαίρα συναρμογής O₄N και υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ένταξης με παράγοντα τ = 0.7 (σε κλίμακα 0-100). Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για τη σφαίρα συναρμογής των ιόντων Mn^{III} παρουσιάζονται στον Πίνακα 7, ενώ στον Πίνακα 9 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές διεδρες γωνίες Mn-N-O-Mn (a) και των τριών συμπλόκων **9**, **10**·2EtOH και **11**·3EtOH.



Εικόνα 21: Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]\cdot 3\text{EtOH}$ (**11**·3EtOH). Χρωματικός κώδικας : Mn = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλέ, C = γκρι.

Το σύμπλοκο **11** διαμορφώνει το κρυσταλλικό του πλέγμα σχηματίζοντας κανάλια μορίων **11** όπως ακριβώς και το σύμπλοκο **10** (Εικόνα 20). Η διαφορά του μορίου **11**·3EtOH με τις δύο προηγούμενες δομές εντοπίζεται στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται στα κανάλια. Τα σύμπλοκα **9** και **10** αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στο συναρμοσμένο μόριο EtOH και στο άτομο $\text{O}_{\text{οξίματο}}$ του επόμενου μορίου. Αντίθετα, το σύμπλοκο **11** αναπτύσει δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στο συναρμοσμένο μόριο H_2O στο Mn3 και στο άτομο O ενός συγκρυσταλλωμένου μορίου EtOH, το οποίο ενώνεται μέσω νέου δεσμού υδρογόνου με το άτομο $\text{O}_{\text{οξίματο}}$ του Mn3 του επόμενου μορίου ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \hat{\text{H}} - \text{O}_{\text{EtOH}} \approx 169.81^\circ$, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O}_{\text{EtOH}} = \sim 2.712 \text{ \AA}$, $\text{H} - \text{O}_{\text{EtOH}} = \sim 1.812 \text{ \AA}$, $\text{O}_{\text{EtOH}} - \hat{\text{H}} \cdots \text{O}_{\text{οξίματο}} \approx 147.78^\circ$, $\text{O}_{\text{EtOH}} - \text{O}_{\text{οξίματο}} = \sim 2.931 \text{ \AA}$, $\text{H} - \text{O}_{\text{οξίματο}} = \sim 2.032 \text{ \AA}$, Εικόνα 22).



Εικόνα 22: Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια συμπλόκου **11**. Οι σκιαγραφημένες περιοχές με χρώμα κίτρινο αφορούν τα πολύεδρα συναρμογής.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å), γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **11** 3EtOH.

Mn1 – O1D	2.243	Mn1 – O2B	2.327
Mn1 – N1A	1.993	Mn1 – O1A	1.882
Mn1 – O2B	1.967	Mn1 – O1A	1.878
Mn3 – O1W	2.215	Mn3 – O1C	1.874
Mn3 – O1	1.872	Mn3 – N1C	2.020
Mn3 – O1E	2.303	Mn3 – O2A	1.947
Mn2 – O2D	2.096	Mn2 – N1B	2.017
Mn2 – O1B	1.867	Mn2 – O2C	1.888
Mn2 – O1	1.860		
O1D – Mn1 – O1A	92.50	O1D – Mn1 – O1	92.36
O1D – Mn1 – O2B	93.73	O1D – Mn1 – O2B	174.81
O1D – Mn1 – N1A	97.87	O2D – Mn2 – O2C	101.76
O2D – Mn2 – O1B	100.57	O2D – Mn2 – N1B	93.96
O2D – Mn2 – O1	94.97	O1W – Mn3 – O2A	85.46
O1W – Mn3 – O1	95.03	O1W – Mn3 – O1C	93.23
O1W – Mn3 – N1C	89.84	O1W – Mn3 – OE	177.28

Πίνακας 8: Προσδιορισμός της οξειδωτικής βαθμίδας των ιόντων Mn^{III} και στα τρία σύμπλοκα (**9**, **10**·2EtOH, **11**·3EtOH) με τη μέθοδο BVS.

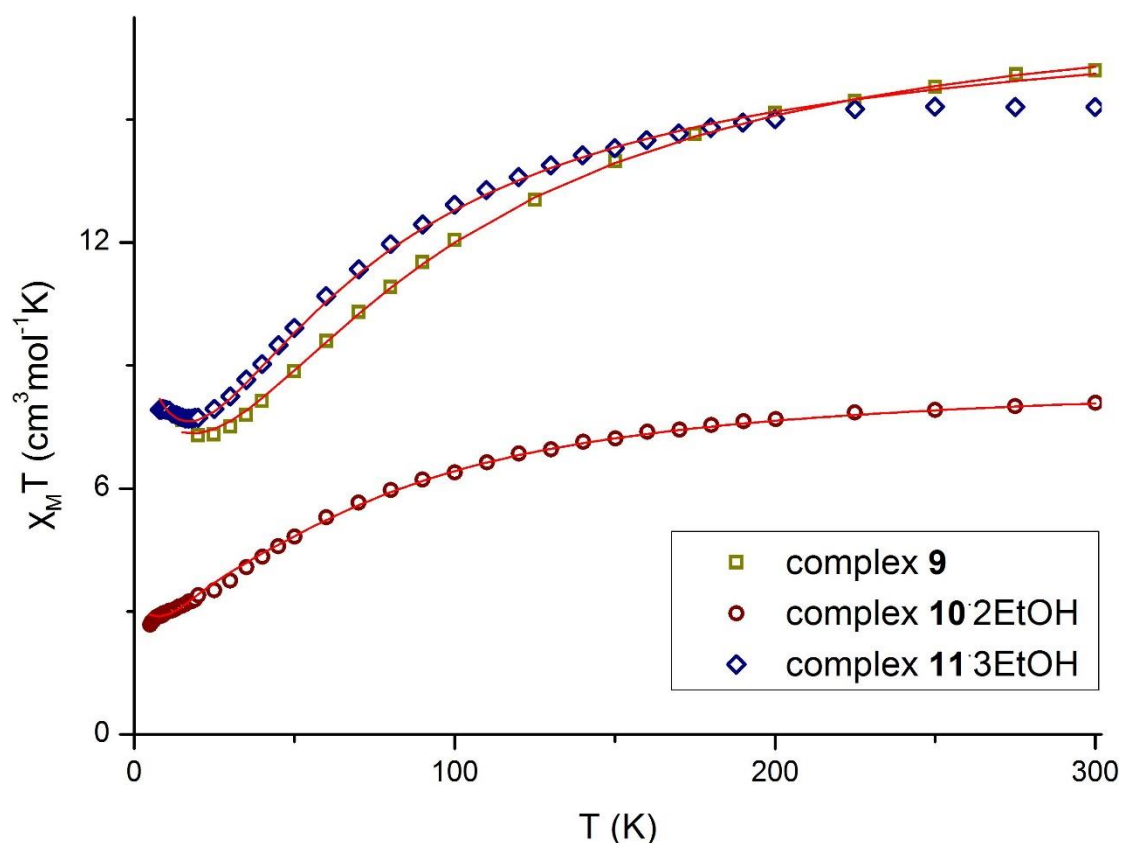
Αρ. Οξείδωσης	Σύμπλοκο 9		Σύμπλοκο 10 ·2EtOH		Σύμπλοκο 11 ·3EtOH	
	+2	+3	+2	+3	+2	+3
Mn1	3.655486	<u>3.370793</u>	3.722611	<u>3.43269</u>	3.56023	<u>3.282955</u>
Mn2	3.624075	<u>3.341828</u>	3.513962	<u>3.292921</u>	3.502164	<u>3.229412</u>
Mn3	3.606485	<u>3.325608</u>	3.471424	<u>3.201066</u>	3.471792	<u>3.201405</u>

Πίνακας 9: Πίνακας με τις χαρακτηριστικές διεδρες γωνίες Mn-N-O-Mn (α , °) για τα σύμπλοκα **9-11**.

9	30.11	1.36	1.18
10 ·2EtOH	25.94	19.21	6.29
11 ·3EtOH	32.79	23.66	10.06

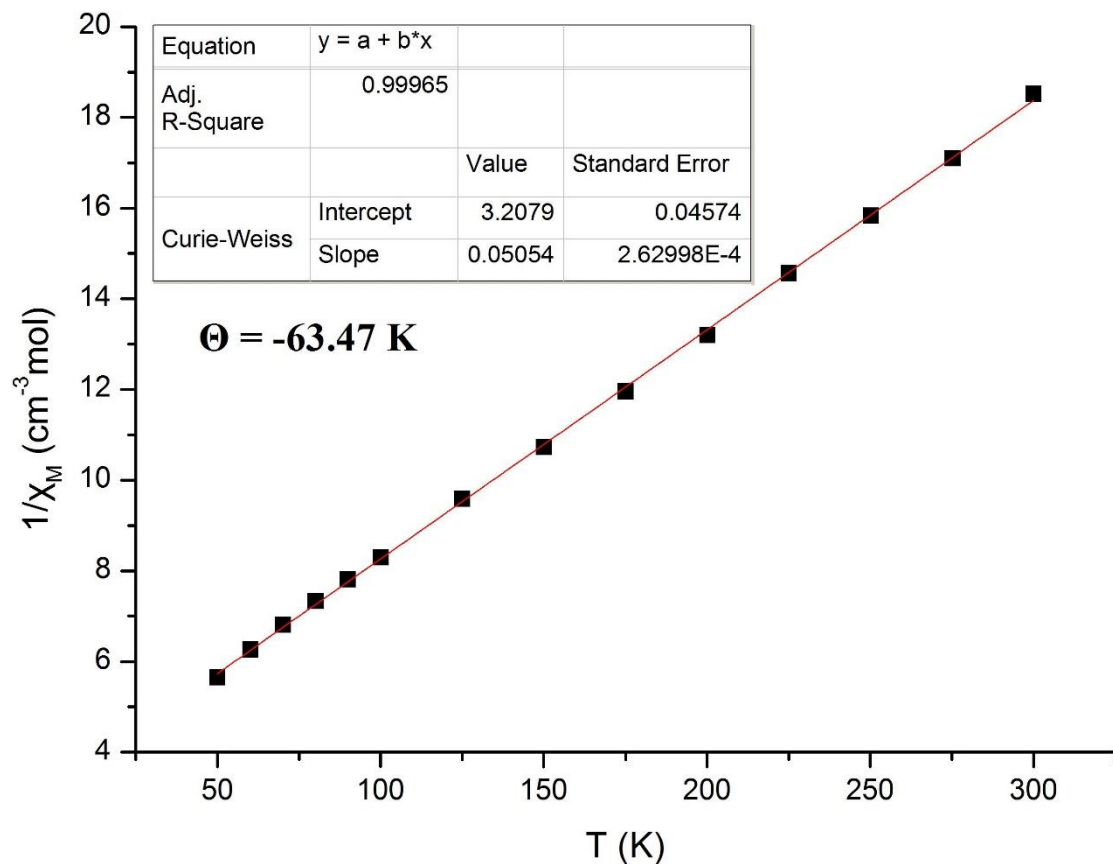
Δ.4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **9-11** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 5 – 300 K. Στην εικόνα 23 παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα διαγράμματα $\chi_M T$ συναρτήσει T και για τα τρία σύμπλοκα. Επίσης πραγματοποιήθηκε ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, υπολογίστηκαν οι σταθερές σύζευξης, J , μεταξύ των μαγνητικών κέντρων και έγινε προσπάθεια συσχέτισης των αποτελεσμάτων με δομικά χαρακτηριστικά. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi^[78], ενώ η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων βάσει θεωρητικών μοντέλων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου Kambe Vector^[79] και της εξίσωσης Van Vleck.

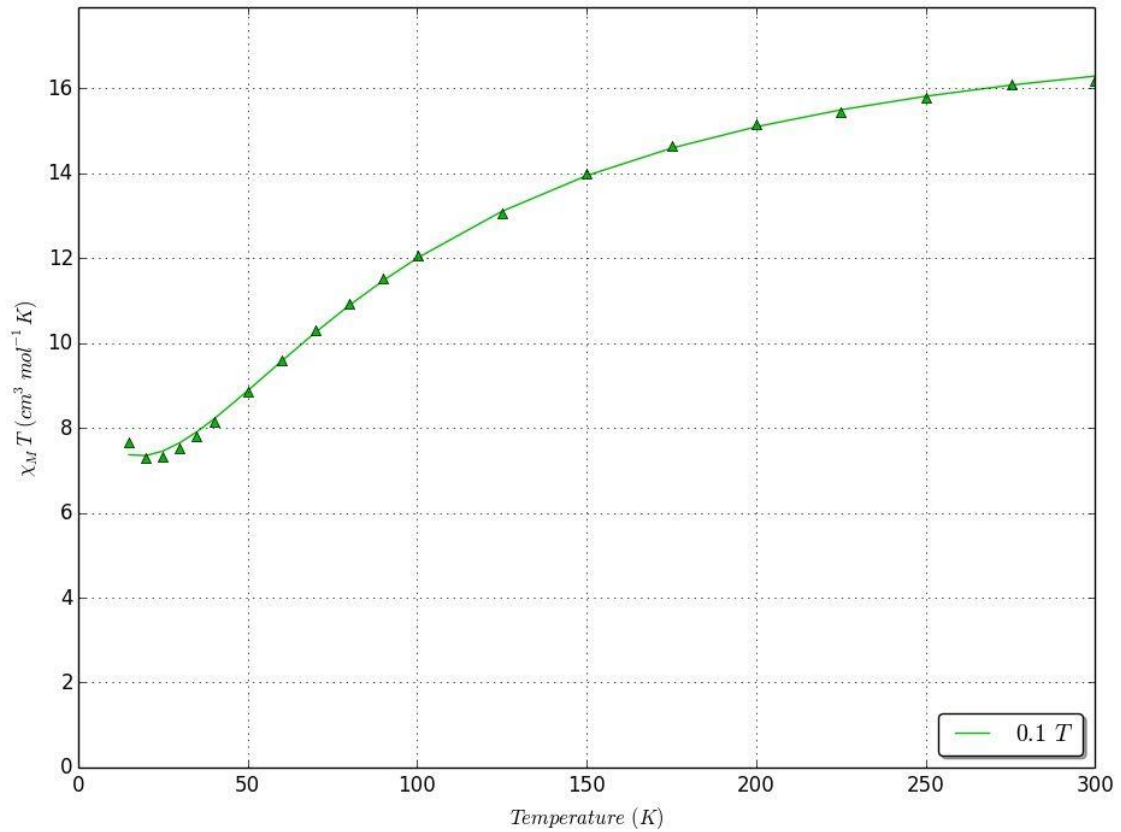


Εικόνα 23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T και για τα τρία σύμπλοκα **9**, **10·2EtOH**, **11·3EtOH** που απομονώσαμε. Οι συνεχόμενες γραμμές αφορούν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2]$ (**9**) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M , στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K κάτω από συνεχές (dc) μαγνητικό πεδίο 0.1 T. Η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K είναι $16.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ σχετικά μικρότερη από την spin only τιμή $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αναμένεται για έξι ιόντα Mn^{III} ($g = 2.00$). Η τιμή $\chi_M T$ μειώνεται καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία για να φτάσει την ελάχιστη τιμή $7.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K (Εικόνες 23 και 26), με την τιμή $\chi_M T$ στην ελάχιστη θερμοκρασία να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης $S \approx 4$. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών κέντρων και επιβεβαιώνεται από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss, $\theta = -63.47 \text{ K}$ (Εικόνα 24).

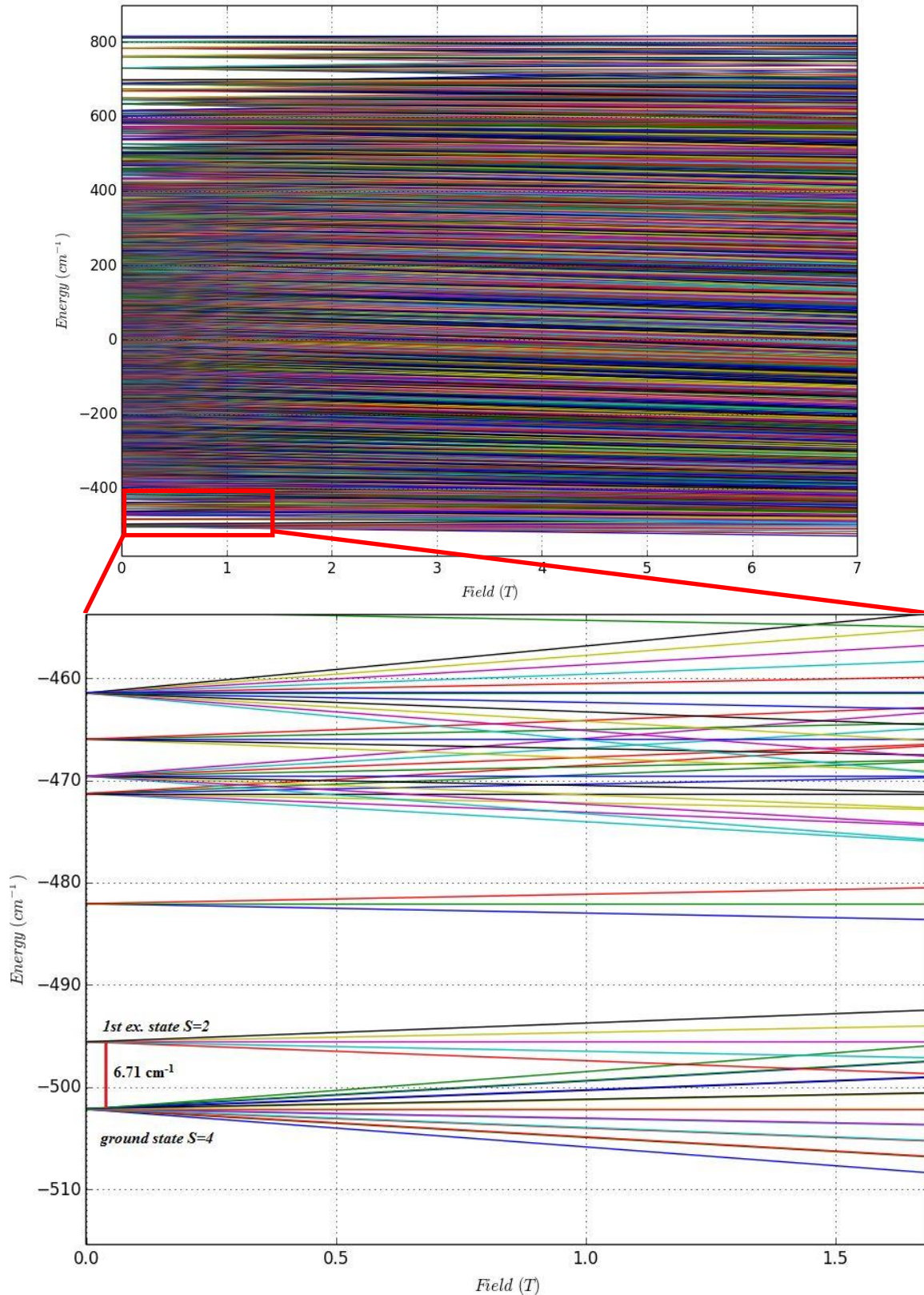


Εικόνα 24: Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **9**. Η τιμή της σταθεράς Weiss, $\theta = -63.47 \text{ K}$, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.



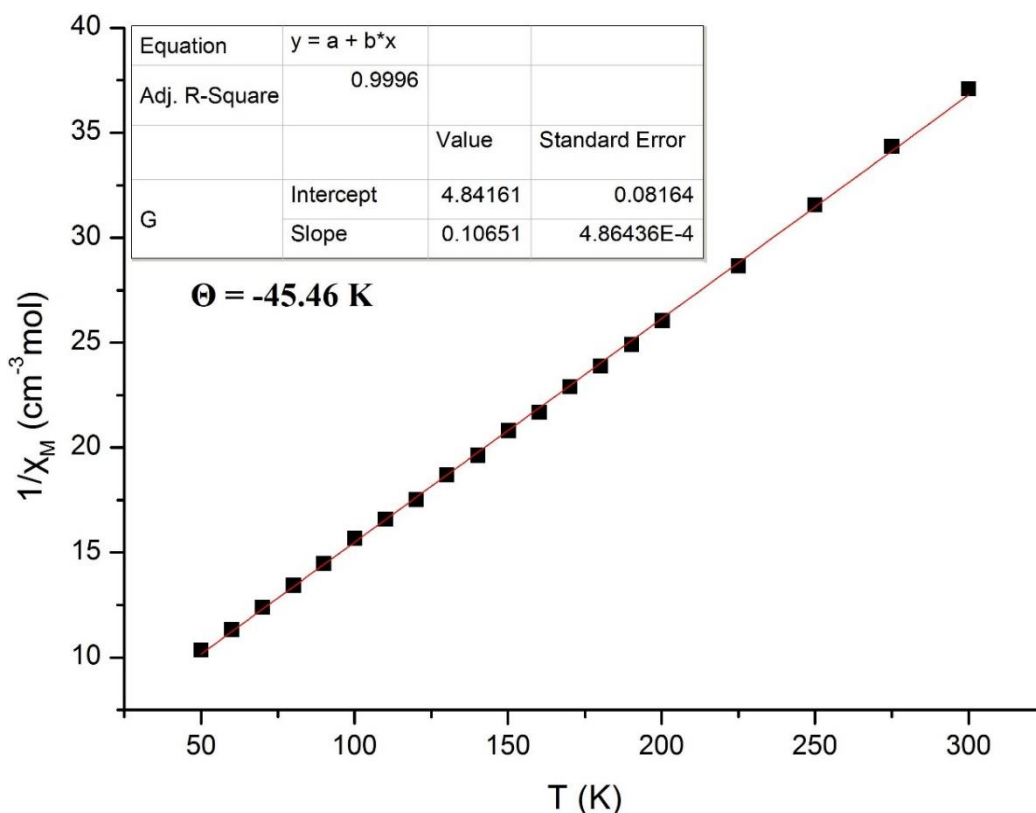
Εικόνα 26: Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **9**. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή υποδεικνύει την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με το μοντέλο των $4-J$ σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των αλληλεπιδράσεων J καταφέραμε να κατασκευάσουμε διάγραμμα Zeeman (Εικόνα 27) για τον προσδιορισμό της τιμής σπιν για τη θεμελιώδη κατάσταση και τη πρώτη διεγερμένη. Η τιμή σπιν για τη θεμελιώδη κατάσταση βρέθηκε να είναι $S= 4$ ενώ η πρώτη διεγερμένη είναι $S= 2$ και εντοπίζεται 6.71 cm^{-1} μακριά.



Εικόνα 27: Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman του συμπλόκου **9** και κάτω παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή που βρίσκεται μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη κατάσταση με σπιν $S=4$ με την πρώτη διεγερμένη με $S=2$ να εντοπίζεται 6.71 cm^{-1} μακριά.

Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_6\text{Na}_2(\text{Br-sao})_6(\text{PhCOO})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4]\cdot 2\text{EtOH}$ (**10**·2 EtOH) έχει τιμή $\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K είναι $8.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ενώ η spin-only τιμή ($g = 2.00$) που αναμένεται για τρία ιόντα Mn^{III} είναι $9.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ παραμένει σχεδόν σταθερή καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται μέχρι τους $\sim 170 \text{ K}$, όπου αρχίζει να μειώνεται για να φτάσει την ελάχιστη τιμή $2.67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K (Εικόνα 23 και 30). Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την παρουσία ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, με την τιμή $\chi_{\text{M}}T$ στους 5 K να υποδηλώνει τιμή spin θεμελειώδους κατάστασης $S \approx 2$. Οι κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων επιβεβαιώνονται και από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss, $\theta = -45.46 \text{ K}$ (Εικόνα 28).

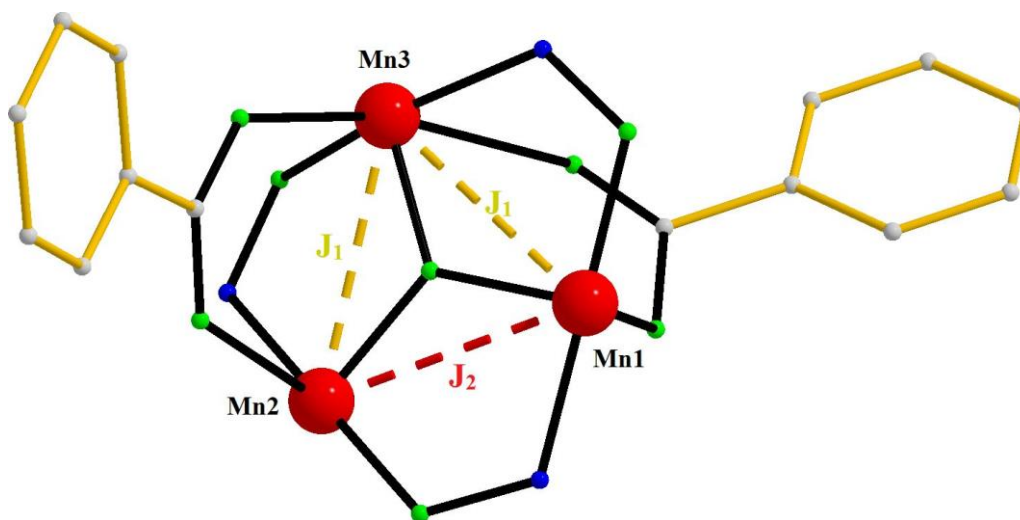


Εικόνα 28: Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **10**·2EtOH. Η τιμή της σταθεράς Weiss, $\theta = -45,46 \text{ K}$, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.

Έχοντας υπόψιν την μοριακή δομή του συμπλόκου **10** 2EtOH έγινε χρήση της μεθόδου Kambe Vector για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck. Στην συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκε ένα τρίγωνο τριών ιόντων Mn^{III} με $S = 2$ το καθένα (Εικόνα 29), τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους σύμφωνα με την Χαμιλτονιανή εξίσωση (4):

$$\hat{H} = -2J_1[\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3] - 2J_2[\hat{S}_2\hat{S}_3] \quad (4)$$

Στην χαμιλτονιανή εξίσωση θεωρούμε δύο διαφορετικές J αλληλεπιδράσεις : i) μια αλληλεπίδραση, J_1 , μεταξύ Mn₁ – Mn₃ και Mn₃ – Mn₂ τα οποία συνδέονται από δύο *syn, syn*- $\eta^1:\eta^1:\mu$ βενζοάτο υποκαταστάτες και δύο αποπρωτονιωμένους Br-sao²⁻ υποκαταστάτες με $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπους συναρμογής από τα οξυμικά άτομα οξυγόνου και αζώτου, και ii) μια αλληλεπίδραση, J_2 , μεταξύ των Mn1 και Mn2 τα οποία γεφυρώνονται από ένα μόριο οξιμάτο υποκαταστάτη με τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$.



Εικόνα 29: Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής J για την τριγωνική μονάδα του συμπλόκου $[\text{Mn}_6\text{Na}_2(\text{Br-sao})_6(\text{PhCOO})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4] \cdot 2\text{EtOH}$ (**10** 2EtOH). Η τριγωνική μονάδα δεν αλληλεπιδρά μαγνητικά με την ομόλογή της, καθώς παρεμβάλλονται δυο διαμαγνητικά κατιόντα Na^+ .

Για να επιλύσουμε την χαμιλτονιανή εξίσωση 4 :

$$\text{Ορίζουμε ως } \widehat{S}_T = \widehat{S}_1 + \widehat{S}_2 + \widehat{S}_3 \text{ με } S_T = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0. \quad (5)$$

$$\text{Θέτουμε ως } \widehat{S}_A = \widehat{S}_2 + \widehat{S}_3, \text{ με } S_A = 4, 3, 2, 1, 0. \quad (6)$$

$$\text{Οπότε από } \mathbf{5, 6} \text{ έχουμε } \widehat{S}_T = \widehat{S}_1 + \widehat{S}_A \quad (7)$$

$$\widehat{S}_T^2 = (\widehat{S}_1 + \widehat{S}_A)^2 \quad (8)$$

$$\widehat{S}_T^2 = \widehat{S}_1^2 + \widehat{S}_A^2 + 2\widehat{S}_1\widehat{S}_A \quad (9)$$

Εφαρμόζοντας την ιδιότητα $\hat{a}^2 = a(a+1)$ στην ισότητα **9**

$$S_T(S_T + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2\widehat{S}_1\widehat{S}_A$$

$$S_T(S_T + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2\widehat{S}_1(\widehat{S}_2 + \widehat{S}_3)$$

$$S_T(S_T + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2(\widehat{S}_1\widehat{S}_2 + \widehat{S}_1\widehat{S}_3)$$

$$2(\widehat{S}_1\widehat{S}_2 + \widehat{S}_1\widehat{S}_3) = S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1) \quad (10)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο $2(\widehat{S}_1\widehat{S}_2 + \widehat{S}_1\widehat{S}_3)$ στην εξίσωση **4**:

$$\widehat{H} = -J_1[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1)] - 2J_2[\widehat{S}_2\widehat{S}_3] \quad (11)$$

$$\widehat{S}_A = \widehat{S}_2 + \widehat{S}_3$$

$$\widehat{S}_A^2 = (\widehat{S}_2 + \widehat{S}_3)^2$$

$$S_A(S_A + 1) = S_2(S_2 + 1) + S_3(S_3 + 1) + 2\widehat{S}_2\widehat{S}_3$$

$$2\widehat{S}_2\widehat{S}_3 = S_A(S_A + 1) - S_2(S_2 + 1) - S_3(S_3 + 1) \quad (12)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο $2\widehat{S}_2\widehat{S}_3$ στην εξίσωση **11** οπότε προκύπτει η χαμιλτονιανή εξίσωση:

$$\widehat{H} = -J_1[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1)] - J_2[S_A(S_A + 1) - S_2(S_2 + 1) - S_3(S_3 + 1)] \quad (13)$$

Από την εξίσωση **13** βρίσκουμε την ενέργεια E_{S_T} για κάθε κατάσταση S_T και για κάθε κατάσταση S_A σύμφωνα με τον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Τιμές του E για κάθε κατάσταση S_T και S_A .

S_A	S_T	$E(S_T, S_A)$
4	6	$-16J_1 - 8J_2$
	5	$-4J_1 - 8J_2$
	4	$6J_1 - 8J_2$
	3	$11J_1 - 8J_2$
	2	$20J_1 - 8J_2$
3	5	$-12J_1 - 18J_2$
	4	$-2J_1 - 18J_2$
	3	$6J_1 - 18J_2$
	2	$12J_1 - 18J_2$
	1	$16J_1 - 18J_2$
2	4	$-8J_1 + 6J_2$
	3	$6J_2$
	2	$6J_1 + 6J_2$
	1	$10J_1 + 6J_2$
	0	$12J_1 + 6J_2$
1	3	$-4J_1 + 10J_2$
	2	$2J_1 + 10J_2$
	1	$6J_1 + 10J_2$
0	2	$12J_2$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για την τριγωνική μονάδα του συμπλόκου $10 \cdot 2\text{EtOH}$:

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2 \sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A}}{kT}}}{3KT \sum (2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A}}{kT}}} \quad (14)$$

και θέτουμε τον όρο $\frac{N\beta^2 g^2}{3KT} = C$ (15)

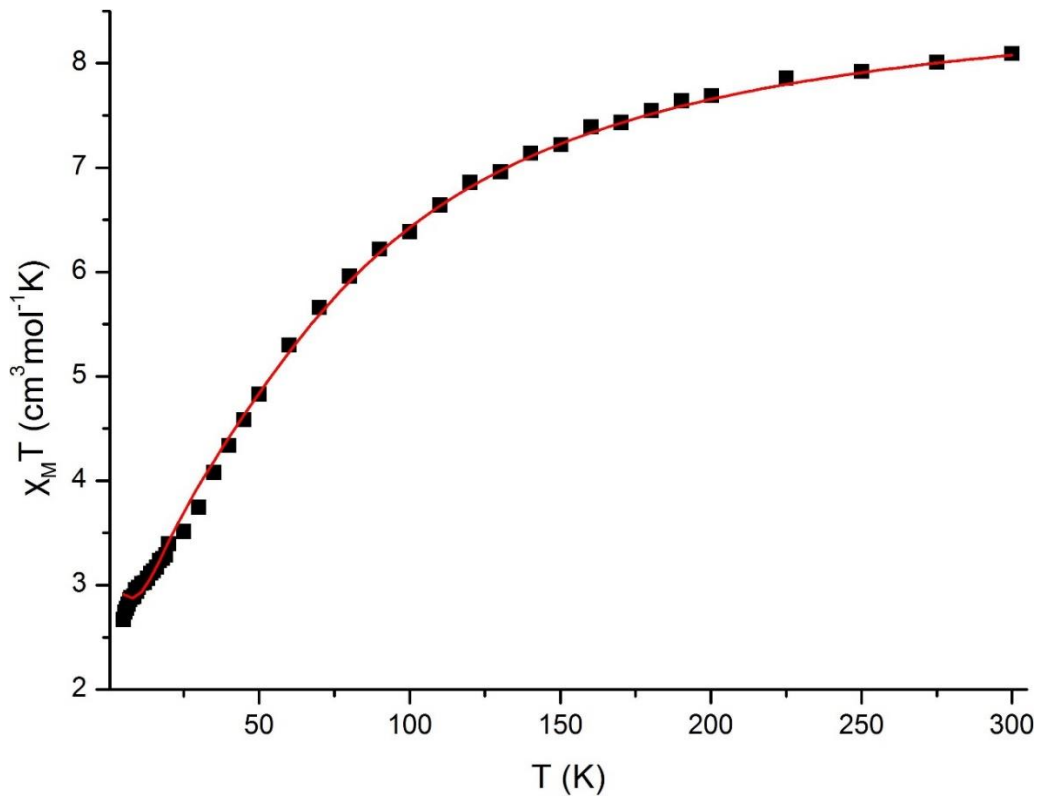
οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\chi = C \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A}}{kT}}}{\sum (2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A}}{kT}}} \quad (16)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση **16** τις τιμές S_T και τις αντίστοιχες τιμές E_{S_T,S_A} που υπολογίσαμε προηγουμένως, προκύπτει:

$$\begin{aligned} \chi = C & (546e^{\frac{16J_1+8J_2}{kT}} + 330e^{\frac{4J_1+8J_2}{kT}} + 330e^{\frac{12J_1+18J_2}{kT}} + 180e^{\frac{-6J_1-8J_2}{kT}} + 180e^{\frac{2J_1+18J_2}{kt}} + \\ & 180e^{\frac{-8J_1-6J_2}{kT}} + 84e^{\frac{-11J_1+8J_2}{kT}} + 84e^{\frac{-6J_1+18J_2}{kT}} + 84e^{\frac{-6J_2}{kT}} + 84e^{\frac{4J_1-10J_2}{kT}} + \\ & 30e^{\frac{-20J_1+8J_2}{kT}} + 30e^{\frac{-12J_1+18J_2}{kT}} 30e^{\frac{-6J_1-6J_2}{kT}} + 30e^{\frac{-2J_1-10J_2}{kT}} + 30e^{-12J_2} + 6e^{\frac{-16J_1+18J_2}{kT}} + \\ & 6e^{\frac{-10J_1-6J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-6J_1-10J_2}{kT}}) / (13e^{\frac{16J_1+8J_2}{kT}} + 11e^{\frac{4J_1+8J_2}{kT}} + 11e^{\frac{12J_1+18J_2}{kT}} + 9e^{\frac{-6J_1+8J_2}{kT}} + \\ & 9e^{\frac{2J_1+18J_2}{kT}} + 9e^{\frac{8J_1-6J_2}{kT}} + 7e^{\frac{-11J_1+8J_2}{kT}} + 7e^{\frac{-6J_1+18J_2}{kT}} + 7e^{\frac{-6J_2}{kT}} + 7e^{\frac{4J_1-10J_2}{kT}} + \\ & 5e^{\frac{-20J_1+8J_2}{kT}} + 5e^{\frac{-12J_1+18J_2}{kT}} + 5e^{\frac{-6J_1-6J_2}{kT}} + 5e^{\frac{-2J_1-10J_2}{kT}} + 5e^{\frac{-12J_2}{kT}} + 3e^{\frac{-16J_1+18J_2}{kT}} + \\ & 3e^{\frac{-10J_1-6J_2}{kT}} + 3e^{\frac{-6J_1-10J_2}{kT}}) \end{aligned} \quad (17)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση **17** στις πειραματικές τιμές προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 30. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίστηκε η παράμετρος ανταλλαγής, J , με τιμές $J_1 = -1.096 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -6.300 \text{ cm}^{-1}$ και την τιμή $g = 1.97$. Η τιμή σπιν της θεμελιώδους κατάστασης βρέθηκε $S = 2$, με τη πρώτη διεγερμένη κατάσταση για $S = 4$, να εντοπίζεται 6.35 cm^{-1} υψηλότερα από τη θεμελιώδη κατάσταση.

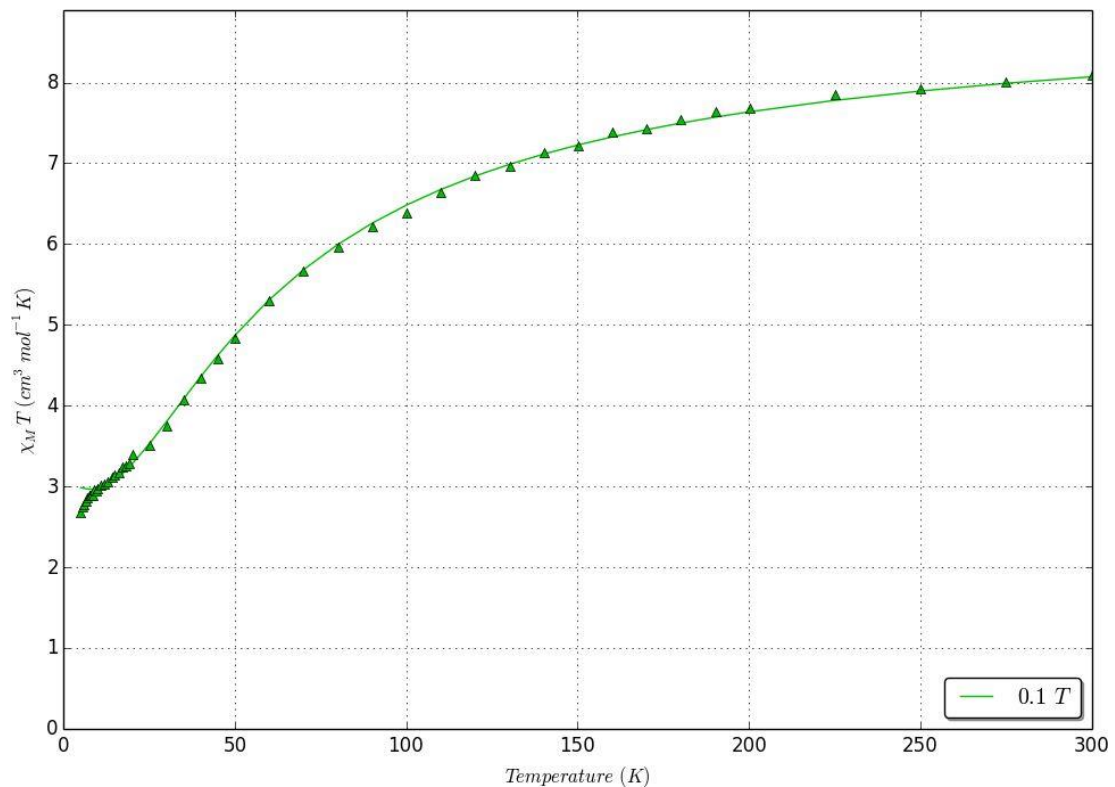


Εικόνα 30: Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **10**·2EtOH. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **17** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

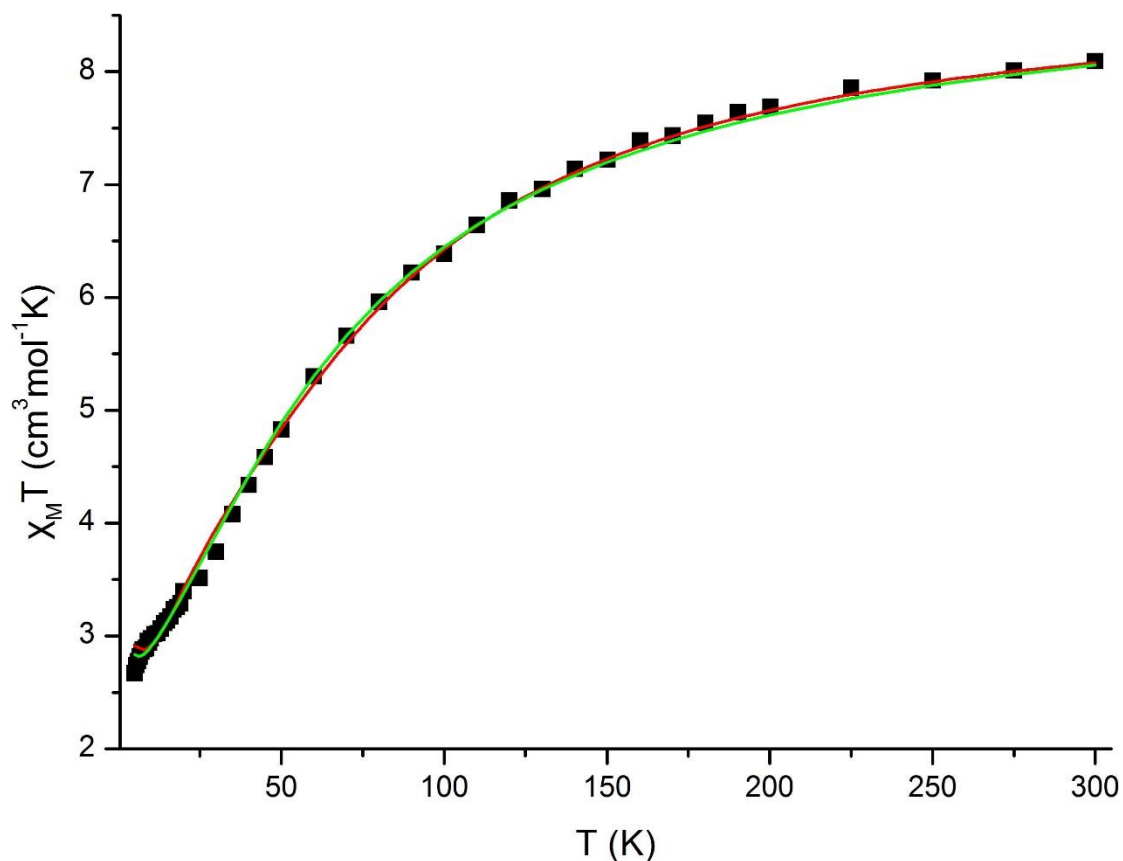
Για το σύμπλοκο **10**·2EtOH, ακολουθήθηκε και μια διαφορετική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi τόσο για την προσαρμογή όσο και για την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Επίσης με το συγκεκριμένο πρόγραμμα κατασκευάστηκε διάγραμμα Zeeman για την εύρεση της τιμής σπίν για τη θεμελιώδη κατάσταση και τη πρώτη διεγερμένη.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για την τριγωνική μονάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Br-sao})_3(\text{PhCOO})_2]^{2+}$ (Εικόνα 31) μας επέτρεψε να υπολογίσουμε την παράμετρο ανταλλαγής, J , με τιμές $J_1 = -5.172 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 4.848 \text{ cm}^{-1}$ και την τιμή $g = 1.97$. Τα αποτελέσματα αυτά διαφέρουν κατά πολύ από τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από την επίλυση της εξίσωσης Van Vleck ($J_1 = -1.096 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -6.300 \text{ cm}^{-1}$). Η απόκλιση των τιμών πιθανών να οφείλεται στους διαφορετικούς τρόπους επίλυσης του συστήματος. Το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi επιλύει τα συστήματα με την μέθοδο διαγωνιοποίησης πίνακα, ενώ με τη μέθοδο επίλυσης της εξίσωσης Van Vleck η προσαρμογή των πειραματικών τιμών γίνεται με βάση μια εξίσωση η οποία έχει δημιουργηθεί για το συγκεκριμένο πειραματικό σύστημα. Επίσης η ακρίβεια των δύο

μεθόδων, για το συγκεκριμένο σύστημα, διαφέρει αρκετά · η προσαρμογή με τη μέθοδο Van Vleck έχει $R^2 = 0.998$ έναντι του 0.942 που προκύπτει από το πρόγραμμα Phi. Δεδομένου της διαφοράς μεταξύ των τιμών R^2 για τις δύο μεθόδους θα θέλαμε να σχολιάσουμε τα εξής: i) και οι δύο μέθοδοι οδηγούν σε ικανοποιητικές προσαρμογές (fittings) των πειραματικών δεδομένων, ii) η μέθοδος Van Vleck φαίνεται να οδηγεί σε fit καλύτερης ποιότητας, και iii) πιθανόν η απόκλιση του Phi να οφείλεται στην ύπαρξη τοπικού και όχι ολικού ελάχιστου, με αποτέλεσμα το μικρότερο R^2 στον τπολογισμό της μαγνητικής παραμέτρου ανταλλαγής. Στην εικόνα 32 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δύο διαγράμματα.

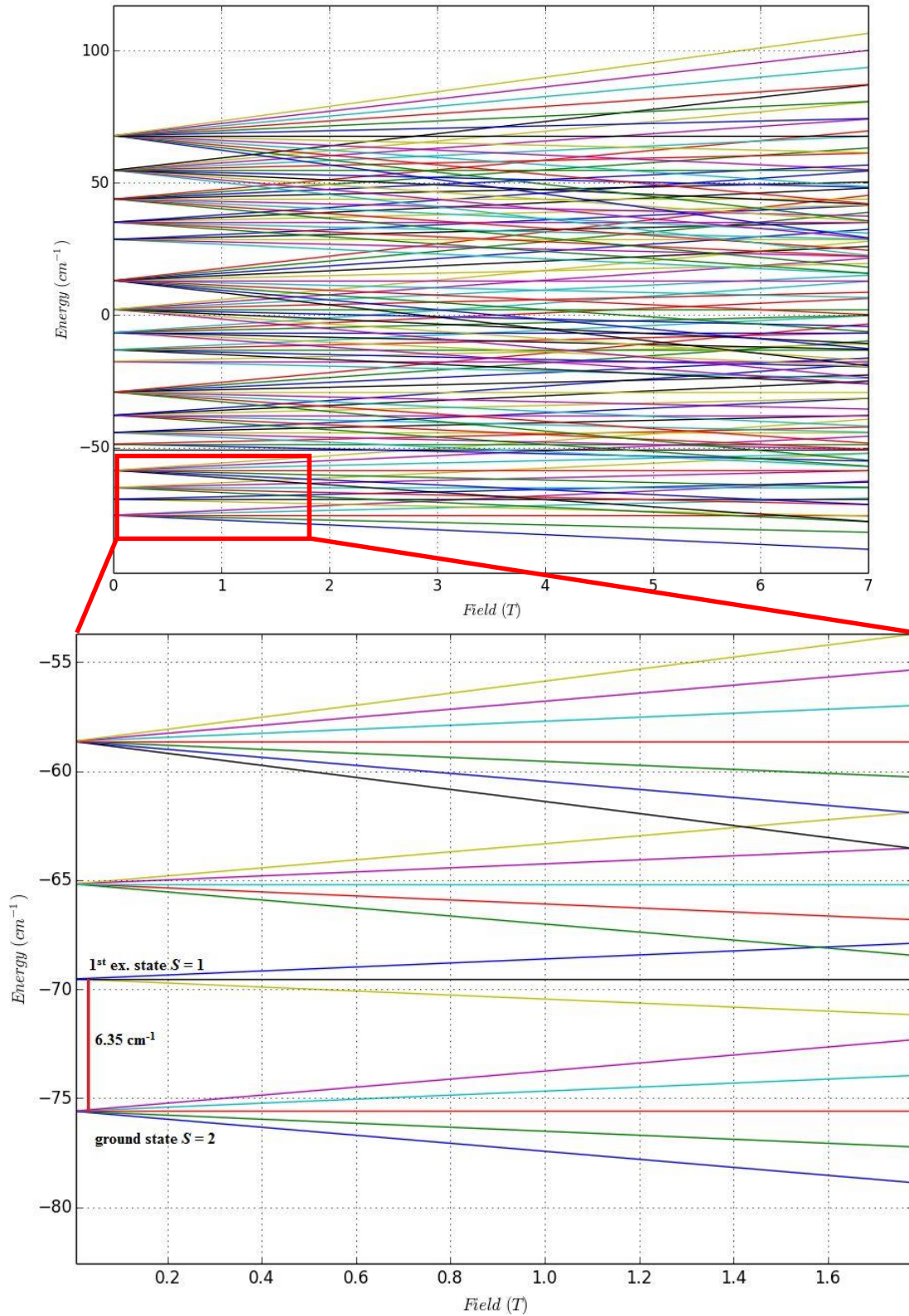


Εικόνα 31: Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο $10 \cdot 2\text{EtOH}$. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.



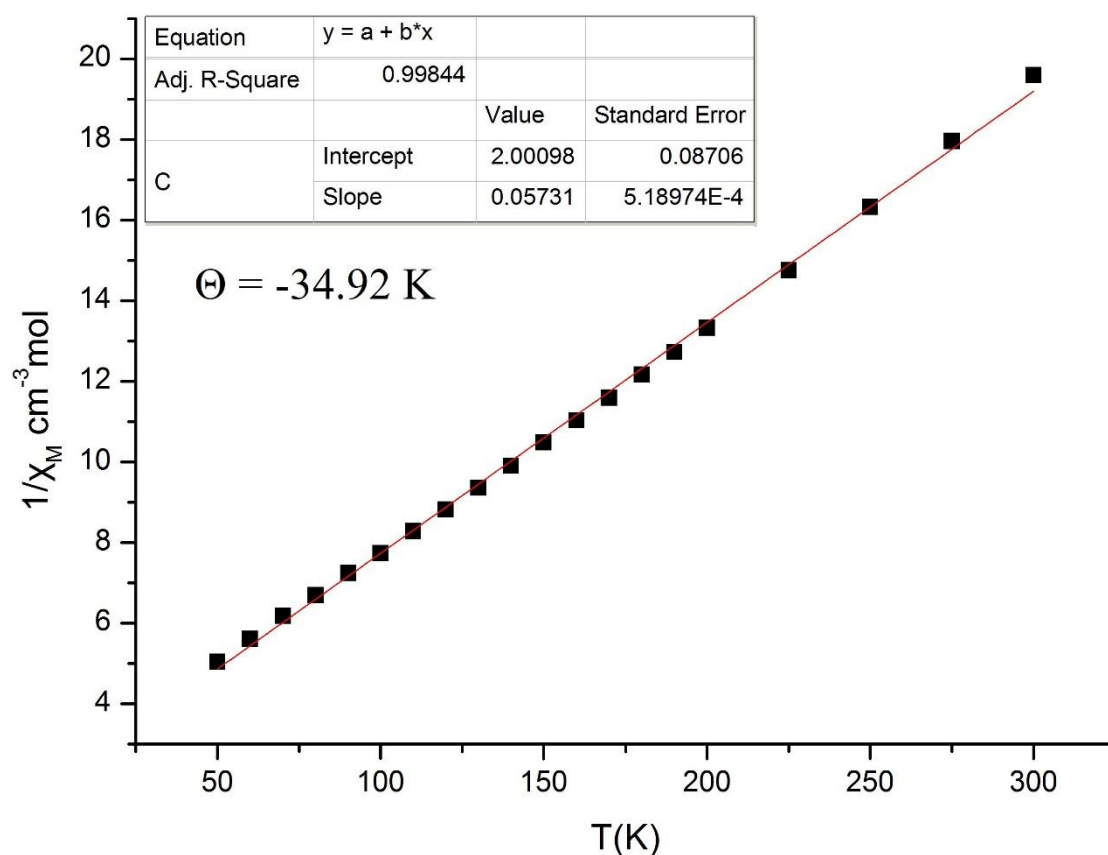
Εικόνα 32: Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **10**·2EtOH. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση του προγράμματος Phi, ενώ η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της μεθόδου Van Vleck, σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

Χρησιμοποιώντας τις τιμές $J_1 = -1.096 \text{ cm}^{-1}$ και $J_2 = -6.300 \text{ cm}^{-1}$ για τον παράγοντα μαγνητικής αλληλεπίδρασης, J , και τα στοιχεία του πίνακα 10, προσδιορίσαμε αριθμητικά τις ενέργειες E_{S_T} και κατασκευάσαμε το διάγραμμα Zeeman για την τριγωνική μονάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Br-sao})_3(\text{PhCOO})_2]^{2+}$ (Εικόνα 33).



Εικόνα 33: Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman της τριγωνικής μονάδας $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Br-sao})_3(\text{PhCOO})_2]^{2+}$ και κάτω παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή που βρίσκεται μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη κατάσταση με σπιν $S = 2$ με την πρώτη διεγερμένη με $S = 1$ να εντοπίζεται 6.35 cm^{-1} μακριά.

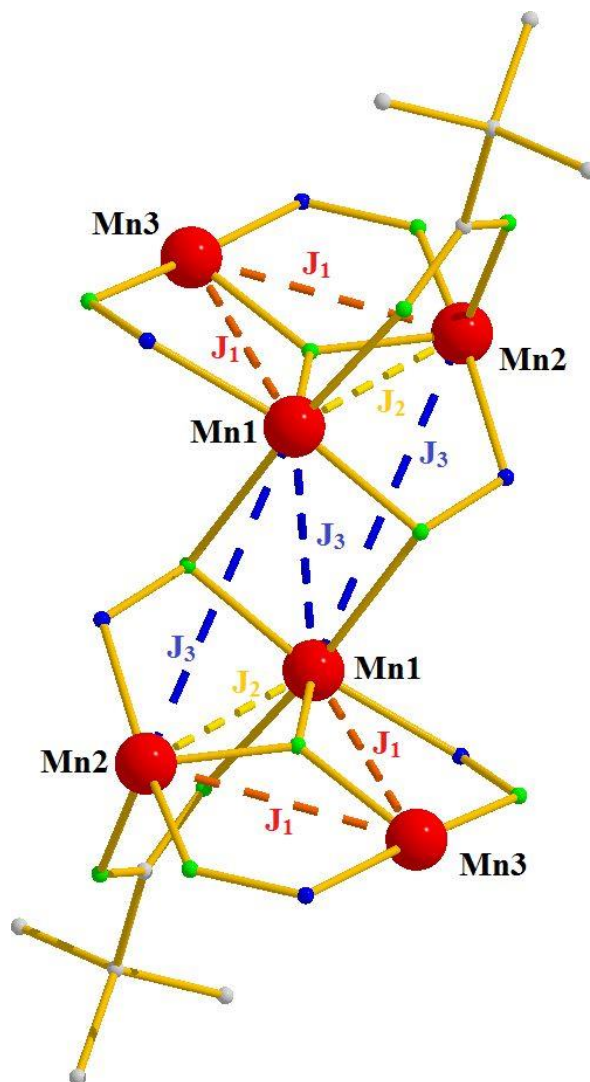
Για το σύμπλοκο **11**, $[\text{Mn}_6(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 3\text{EtOH}$, η τιμή $\chi_{\text{MT}} = 15.31 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ στους 300 K, αποκλίνει από την spin only τιμή ($g = 2.00$) των $18.00 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ που αναμένεται για έξι ιόντα Mn^{III} με spin $S=2$. Η τιμή χ_{MT} παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους $\sim 180\text{K}$, όπου εν συνεχεία μειώνεται για να φθάσει στην ελάχιστη τιμή των $7.63 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ (Εικόνες 23 και 36) στους 5 K, με την τιμή στη χαμηλότερη θερμοκρασία να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης $S \approx 4$. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων και επιβεβαιώνονται από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss, $\theta = -34.92 \text{ K}$ (Εικόνα 34).



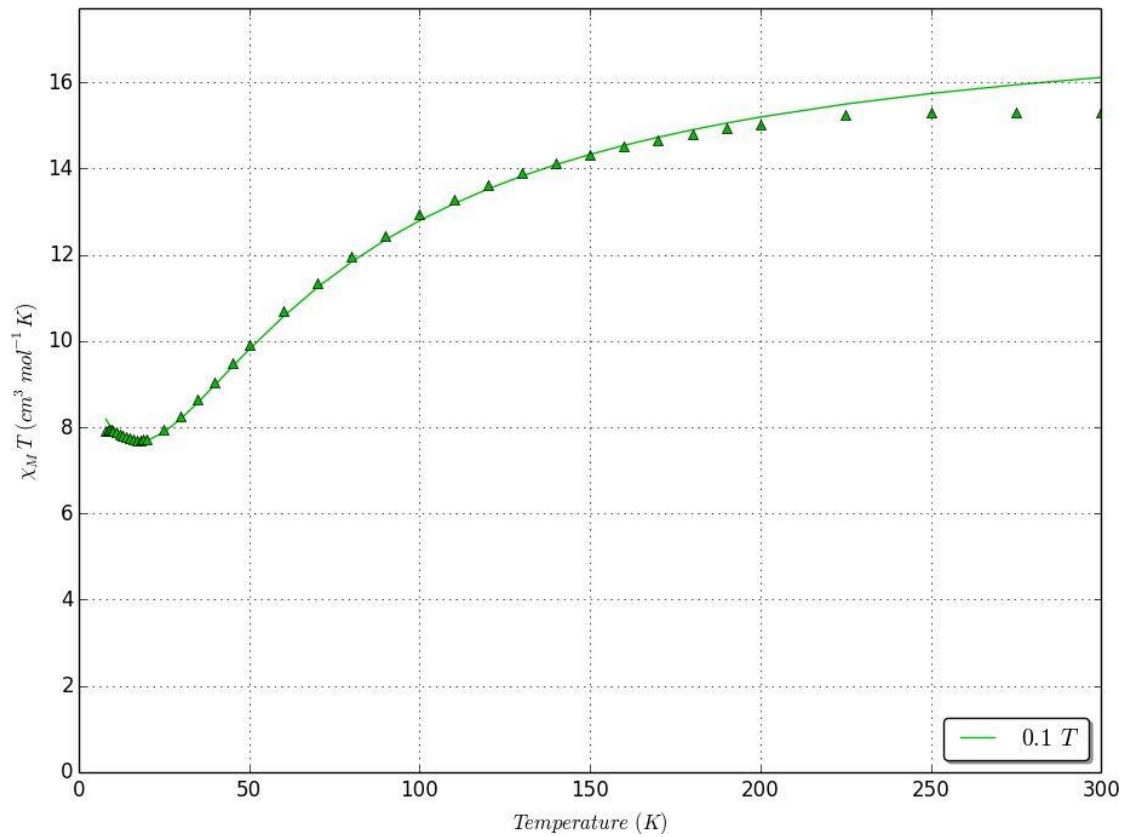
Εικόνα 34: Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **11**·3EtOH. Η τιμή της σταθεράς Weiss $\theta = -34.92 \text{ K}$, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.

Καταφέραμε να προσαρμόσουμε με επιτυχία τα πειραματικά σημεία χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο 3-J (Εικόνα 35), μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιήσαμε στο σύμπλοκο **9**. Οι τρεις αλληλεπιδράσεις, J , ανάμεσα στα γειτονικά μεταλλικά ιόντα αφορούν: i) μια J_1 αλληλεπίδραση, μεταξύ των Mn1-Mn3 και Mn2-Mn3 (και των συμμετρικών τους), τα οποία γεφυρώνονται από τους οξιμικούς

υποκαταστάτες με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$, ii) μια J_2 , αλληλεπίδραση, μεταξύ των Mn1-Mn2 (και των συμμετρικών τους), τα οποία γεφυρώνονται από μια οξιμάτο γέφυρα με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ και μια *syn, syn-* $\eta^1:\eta^1:\mu$ πιβαλάτο γέφυρα, και iii) μια J_3 , αλληλεπίδραση μεταξύ του Mn1 της μιας τριγωνικής μονάδας $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{Br-sao})_3(\text{pin})\text{O}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})]^{3+}$ και του Mn1 της άλλης τριγωνικής μονάδας, τα οποία γεφυρώνονται από δύο $\text{O}_{\text{oxi}}\mu\alpha\tau\omicron$ άτομα, και μεταξύ των Mn2 της μιας τριγωνικής μονάδας και του Mn1 της άλλης, τα οποία γεφυρώνονται από έναν οξιμάτο υποκαταστάτη με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$.

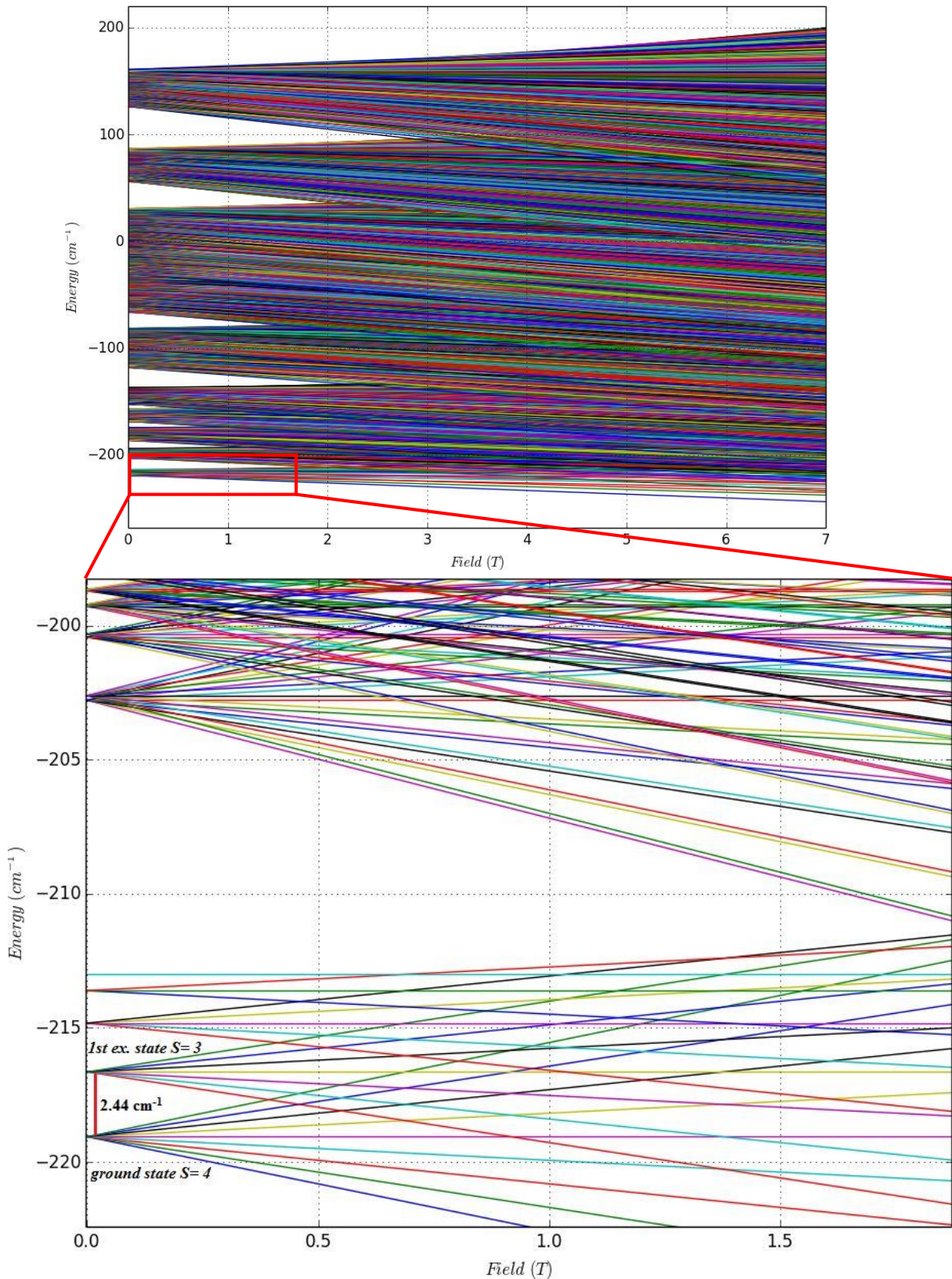


Εικόνα 35: Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις J , για το σύμπλοκο **11**·3EtOH.



Εικόνα 36: Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **11**·3EtOH. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή υποδικνεύει τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

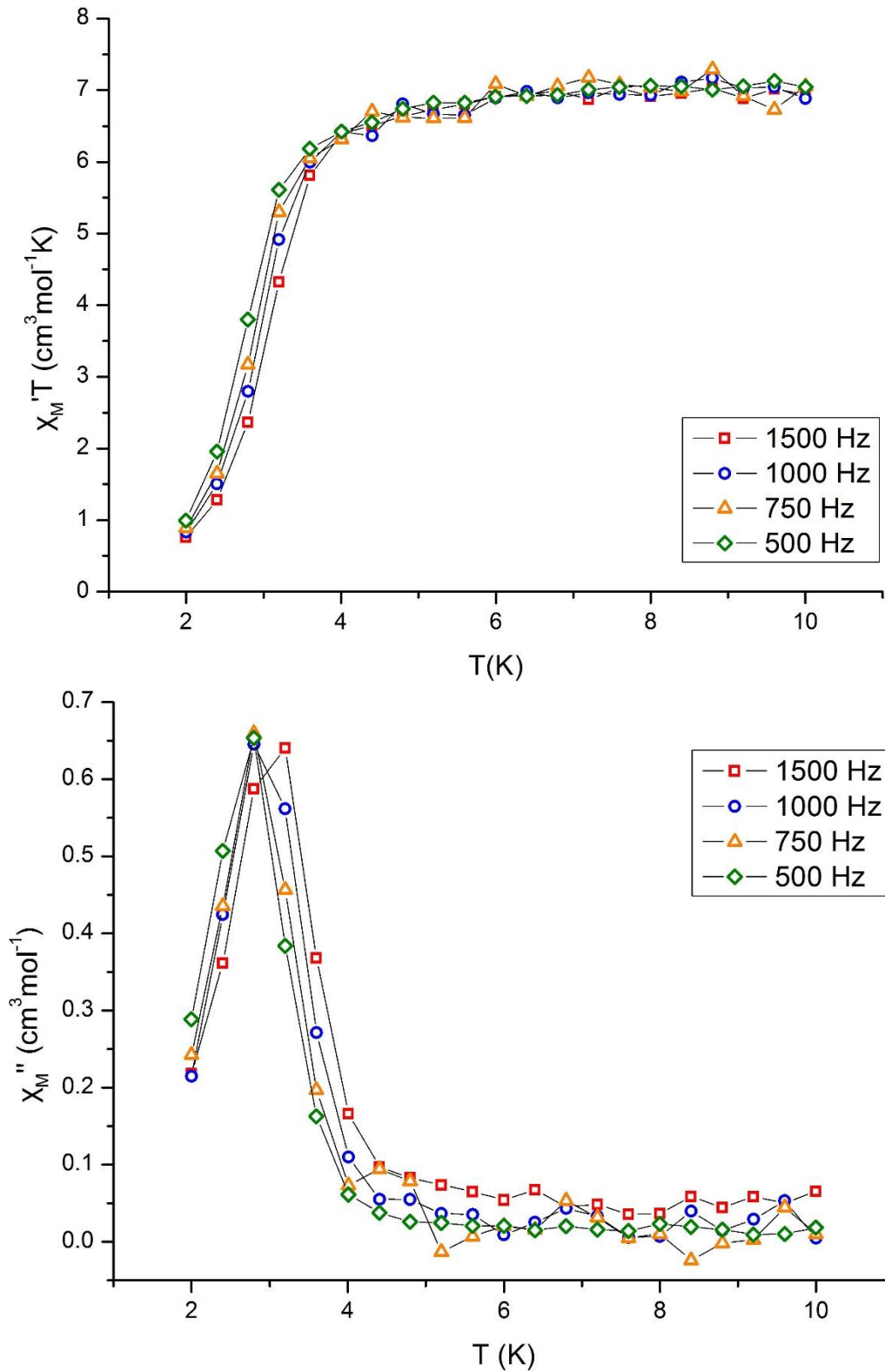
Χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi, υπολογίστηκαν οι παράμετροι ανταλλαγής, J , $J_1 = -4.83 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -3.17 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = +3.16 \text{ cm}^{-1}$, $J_4 = +3.16 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.97$. Σύμφωνα με τις τιμές των J , κατασκευάστηκε το διάγραμμα Zeeman (Εικόνα 37) με σκοπό τον προσδιορισμό του σπιν της θεμελιώδους κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης. Οι τιμές σπιν για τη θεμελιώδη κατάσταση και τη πρώτη διεγερμένη βρέθηκαν $S= 4$ και $S= 3$ αντίστοιχα, με τη δεύτερη να εντοπίζεται cm^{-1} μακριά.



Εικόνα 37: Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα Zeeman του εξαπυρηνικού συμπλόκου 11:3EtOH και κάτω παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή που βρίσκεται μέσα σε πλαίσιο και αφορά την θεμελιώδη κατάσταση με σπιν $S=4$ με την πρώτη διεγερμένη με $S=3$ να εντοπίζεται 2.44 cm^{-1} μακριά.

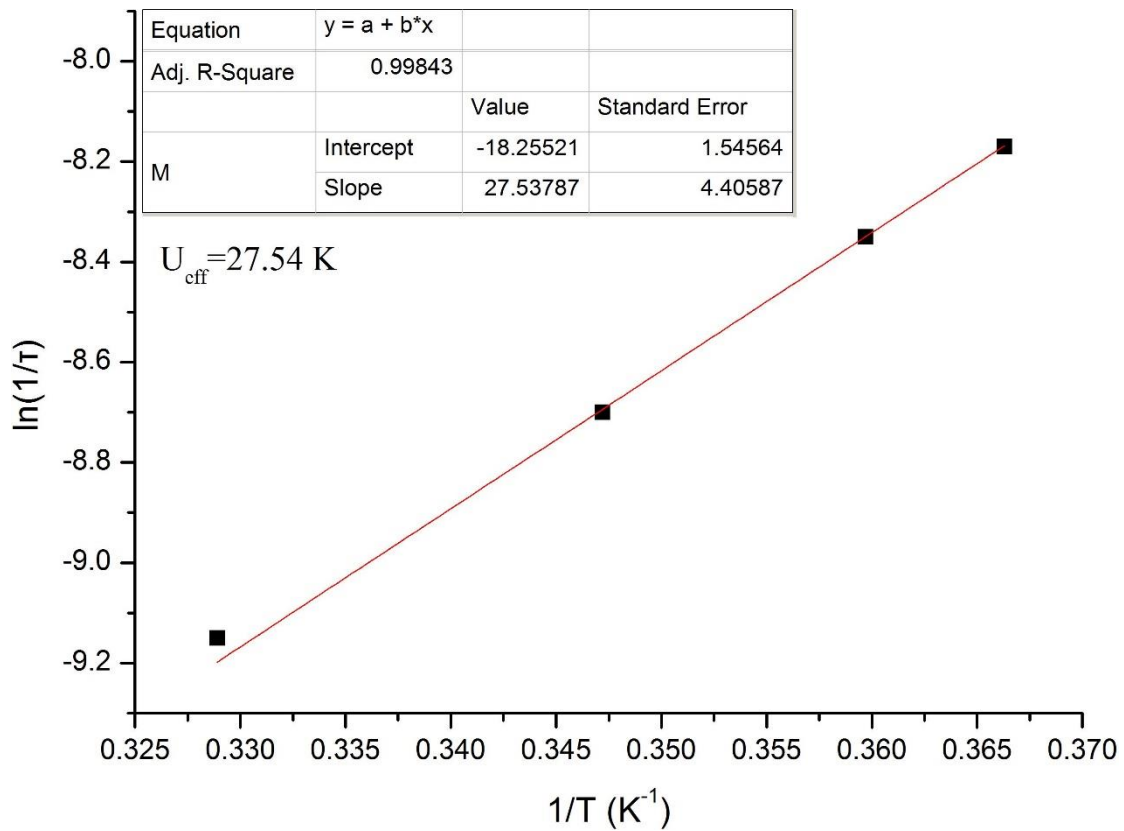
ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Στο σύμπλοκο **11** πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις εντός φάσης (in-phase χ_M' , Εικόνα 38, επάνω) και εκτός φάσης (out of phase, χ_M'' , Εικόνα 38, κάτω) γραμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασόμενο μαγνητικό πεδίο (*ac*) στην περιοχή θερμοκρασιών 2-10 K και σε μαγνητικό πεδίο 3.5 G με εύρος συχνοτήτων 500-1500 Hz (500, 750, 1000 και 1500 Hz).



Εικόνα 38: Επάνω παρουσιάζεται το διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **11** όπου φαίνονται τα σήματα εντός φάσης (in-phase) και κάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **11** όπου φαίνονται τα σήματα εκτός φάσης (out of-phase) για τις συχνότητες 1500, 1000, 750, 500 Hz και σε εύρος θερμοκρασιών 2-10 K.

Το σύμπλοκο **11**·3EtOH εμφανίζει συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδιαίου Μορίου (SMM) καθώς παρουσιάζει σήματα εκτός φάσης σε μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδέκτηκότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο και όσο αυξάνεται η συχνότητα εναλλαγής του πεδίου τόσο αυξάνεται η «αντίσταση» του μορίου να αναστρέψει τη μαγνήτισή του. Επίσης κατασκευάστηκε διάγραμμα Arrhenius (Εικόνα 39), σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius: $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}} / kT)$, ώστε να προσδιοριστεί το U_{eff} και ο προεκθετικός παράγοντας τ_0 του συμπλόκου. Το σύμπλοκο **11** παρουσιάζει ενεργειακό φράγμα $U_{\text{eff}} = 27.54 \text{ K}$, $D = -1.20 \text{ cm}^{-1}$ και προεκθετικό παράγοντα $\tau_0 = 1.17 \times 10^{-8} \text{ s}$, τιμές οι οποίες έρχονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία (βλ. Πίνακα 2).



Εικόνα 39: Διάγραμμα Arrhenius για το σύμπλοκο **11**.

Ε. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση του νέου οξιμικού υποκαταστάτη Br-saoH₂ στη χημεία του μαγγανίου μας οδήγησε στη σύνθεση και τη μελέτη τριών νέων συμπλόκων. Στη διάρκεια της παρούσης εργασίας μελετήθηκαν: η συνθετική πορεία, τα δομικά χαρακτηριστικά και οι μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Η μελέτη της δομής των συμπλόκων **9-11** ([Mn₆(Br-sao)₆(OAc)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂] (**9**), [Mn₆Na₂(Br-sao)₆(PhCOO)₄O₂(H₂O)₂(EtOH)₄]·2EtOH (**10**·2EtOH), [Mn₆(Br-sao)₆(piv)₂O₂(H₂O)₂(EtOH)₂]·3EtOH (**11**·3EtOH)) φανερώνει ότι ο υποκαταστάτης είναι κατάλληλος για την σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων και χρησιμοποιεί και τις τρεις δυναμικά θέσεις ένταξης, υιοθετώντας τέσσερις διαφορετικούς τρόπους ένταξης (Εικόνα 10). Επίσης, η μαγνητική μελέτη των συμπλόκων, σε συνδυασμό με τα δομικά χαρακτηριστικά μας οδήγησε στα εξής συμπεράσματα: i) το «ογκώδες» άτομο βρωμίου του αρωματικού δακτυλίου του Br-saoH₂ βρίσκεται μακριά από τις πιθανές θέσεις ένταξης (5 δεσμούς μακριά από τις ομάδες -Ph-OH και -C=N- και 6 δεσμούς μακριά από την ομάδα -OH_{οξιμικό}) και δεν διαφοροποίησε την ικανότητα ένταξης του υποκαταστάτη γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις τιμές των διεδρων γωνιών της υπομονάδας {Mn-N-O-Mn} (Πίνακας 9), ii) ο άνθρακας της οξιμικής ομάδας δεν είναι υποκατεστημένος όπως στις περιπτώσεις των υποκαταστατών Me-saoH₂, Et-saoH₂ και Ph-saoH₂ και συνεπώς οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των συμπλόκων έρχονται σε συμφωνία με τις προβλεπόμενες από τη βιβλιογραφία, και iii) η χρήση του υποκαταστάτη Br-saoH₂ επιβεβαιώνει τα βιβλιογραφικά δεδομένα όσων αφορά την μαγνητική - δομική συσχέτιση στη χημεία του μαγγανίου και πιο συγκεκριμένα στα τριπυρηνικά και εξαπυρηνικά οξοκεντρικά οξιμικά σύμπλοκα του Mn^{III} με βασική δομική μονάδα [Mn^{III}₃O(R-sao)₃(sol)₃₋₄].

Στον Πίνακα 11, παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης Εργασίας, οι θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν καθώς και οι σταθερές σύζευξης *J*. Επίσης στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, α° , των συμπλόκων που απομονώσαμε, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των συμπλόκων και η σύγκρισή των δεδομένων αυτών με τις προβλεπόμενες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις των συμπλόκων μας σύμφωνα με το βιβλιογραφικό συμπέρασμα πως η σύζευξη ανά ζευγάρι Mn^{III}₂ καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, α° , όσο μεγαλύτερη των ~31.3° είναι η διεδρη γωνία τόσο αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της

σύζευξης, ενώ αντίστοιχα όσο μικρότερη των $\sim 30.4^\circ$ είναι η διέδρη τόσο ενισχύεται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη του ζεύγους.

Πίνακας 11: Οι θεμελιώδης καταστάσεις σπιν καθώς και οι σταθερές σύζευξης για τα σύμπλοκα **9-11**.

Σύμπλοκο	S	J(cm ⁻¹)
[Mn ₆ (Br-sao) ₆ (OAc) ₂ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂] (9)	4	-7.82, -9.05, +14.8, +14.8
[Mn ₆ Na ₂ (Br-sao) ₆ (PhCOO) ₄ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₄]·2EtOH (10 ·2EtOH)	2	-1.09, -6.30
[Mn ₆ (Br-sao) ₆ (piv) ₂ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂]·3EtOH (11 ·3EtOH)	4	-4.83, -3.17, +3.16, +3.16

Πίνακας 12: Οι διέδρες γωνίες Mn-O-N-Mn, α ($^\circ$), οι κυρίαρχες μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (**AF**: αντισιδηρομαγνητικές, **F**: σιδηρομαγνητικές) των συμπλόκων **9-11** καθώς και τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Σύμπλοκο	α ($^\circ$)	Αλληλεπίδραση	Βιβλιογραφία
[Mn ₆ (Br-sao) ₆ (OAc) ₂ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂] (9)	30.11	AF	AF
	1.18	AF	AF
	1.36	AF	AF
[Mn ₆ Na ₂ (Br-sao) ₆ (PhCOO) ₄ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₄]·2EtOH (10 ·2EtOH)	19.21	AF	AF
	25.94	AF	AF
	6.29	AF	AF
[Mn ₆ (Br-sao) ₆ (piv) ₂ O ₂ (H ₂ O) ₂ (EtOH) ₂]·3EtOH (11 ·3EtOH)	23.66	AF	AF
	10.06	AF	AF
	32.79	AF	F

ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2042.
- [2] R. F. Weinland, G. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 120, 161.
- [3] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- [4] J. T. Richardson, W. D. Milligan, *Phys. Rev. B* **1956**, 102, 1289.
- [5] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746.
- [6] a: J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830; b:) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145.
- [7] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746.
- [8] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236.
- [9] S. Loth, S. Baumann, C.P. Lutz, D.M. Eigler, A.J. Heinrich, *Science* **2012**, 335, 196.
- [10] T. Li, A. Patz, L. Mouchliadis, J. Yan, T. A. Lograsso, I. E. Perakis, J. Wang, *Nature* **2013**, 496, 69.
- [11] (a) S. Datta, C. J. Milios, E. K. Brechin, S. Hill, *J. App. Phys.* **2008**, 103, 07B913; (b) A. Bouwen, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Goovaerts, D. Schoemaker, L. Sorace, M. Stefan, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2658; (c) C. Lampropoulos, G. Redler, S. Data, K. A. Abboud, S. Hill, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1325; (d) S. Hill, M. Murugesu, G. Christou, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 174416; (e) A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8855.
- [12] (a) N. Kirchner, J. van Slageren, E. K. Brechin, M. Dressel, *Polyhedron* **2005**, 24, 2400; (b) J. van Slageren, S. Vongtragool, B. Gorshunov, A.A. Mukhin, N. Karl, J. Krzystek, J. Telsler, A. Muller, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Dressel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3837; (c) O. Pieper, T. Guidi, S. Caretta, J. van Slageren, F. El Hallak, B. Lake, P. Santini, G. Amoretti, H. Mutka, M. Koza, M. Russina, A. Schnegg, C.J. Milios, E.K. Brechin, A. Julià, J. Tejada, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 174420; (d) J. van Slageren, S. Vongtragool, B. P. Gorshunov, A. A. Mukhin, M. Dressel, *Phys. Rev.*

- B*, **2009**, 79, 224406; (e) F. El Hallak, J. van Slageren, J. Gómez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Dressel, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 104403.
- [13] (a) H. Andres, R. Basler, H. U. Güdel, G. Aromi, G. Christou, H. Buttner, B. Ruffle, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12469; (b) Y. Zhong, M. P. Sarachik, J. R. Friedman, R. A. Robinson, T. M. Kelley, H. Nakotte, A. C. Christianson, F. Trouw, S. M. J. Aubin, D. N. Hendrickson, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 5636; (c) M. Hennion, L. Pardi, I. Mirebeau, E. Suard, R. Sessoli, A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 8819.
- [14] A.L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 8192.
- [15] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H.-U Güdel, A. V. Irodova, A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 628.
- [16] S. M. J. Aubin, Z. M. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2127.
- [17] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Y. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804.
- [18] H.-L. Tsai, D.-M. Chin, C.-I. Yang, T.-Y. Jwo, C.-S. Wur, G.-H. Lee, Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 511.
- [19] H.-L. Tsai, D.-M. Chin, C.-I. Yang, T.-Y. Jwo, C.-S. Wur, G.-H. Lee, Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 511.
- [20] N. E. Chakov, S.-C. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6975.
- [21] G.-Q. Bian, T. Kuroda-Sowa, N. Gunjima, M. Maekawa, M. Munakata, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 208.
- [22] H. J. Eppley, H. -L. Tsai, N. De Vries, K. Folting, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
- [23] C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Amer. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9914.
- [24] N. E. Chankov, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Dalton Trans.* **2003**, 2243.
- [25] M. Soler, P. Artus, K. Folting, J.C. Huffman, D.N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4902.
- [26] J. T. Brockman, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, 22, 1765.

- [27] H. Zhao, C. P. Berlinguette, J. Bacsá, A. V. Prosvirin, J. K. Bera, S. E. Tichy, E. J. Schelter, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1359.
- [28] J. M. Lim, Y. Do, J. Kim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 711.
- [29] D. Ruiz-Molina, R. Gerbier, E. Rumberger, D. B. Amabilino, I. A. Guzei, K. Folting, J. C. Huffman, A. Rheingold, G. Christou, J. Veciana, D. N. Hendrickson, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1152.
- [30] J. Gómez-Segura, E. Lhotel, C. Paulsen, D. Luneau, K. Wurst, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, P. Gerbier, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 499.
- [31] T. Kuroda-Sowa, T. Nogami, H. Konaka, M. Maekawa, M. Munekata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1795.
- [32] H.-L. Tsai, H. J. Eppley, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *274*, 167.
- [33] H.-L. Tsai, H.-A. Shiao, T.-Y. Jwo, C.-I. Yang, C.-S. Wur, G.-H. Lee, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2205.
- [34] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6152.
- [35] N. E. Chakov, M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5304.
- [36] S. Willemin, B. Donnadieu, L. Lecren, B. Henner, R. Clérac, C. Guérin, A. Meyer, A. V. Pokrovskii, J. Larionova, *New J. Chem.* **2004**, 919.
- [37] E. M. Rumberger, E. del Barco, J. Lawrence, S. Hill, A. D. Kent, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2557.
- [38] T. Kuroda-Sowa, T. Handa, T. Kotera, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 540.
- [39] S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5329.
- [40] M. Soler, S. K. Chandra, D. Ruiz, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1279.
- [41] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, J. C. Huffman, E. R. Davidson, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3576.
- [42] M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1777.
- [43] G.-Q. Bian, T. Kuroda-Sowa, H. Konaka, M. Hatano, M. Maekawa, M. Munakata, H. Miyasaka, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4790.

- [44] A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6324.
- [45] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, R. Biagi, V. Corradini, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 386.
- [46] C. Lampropoulos, G. Redler, S. Data, K. A. Abboud, S. Hill, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1325.
- [47] S. M. George, S. I. Mamun, J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13*, 429.
- [48] F. Pineider, M. Mannini, C. Sangregorio, L. Gorini, R. Sessoli, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3944.
- [49] L. A. Kushch, V. D. Sasnovskaya, A. I. Dmitriev, E. B. Yagubskii, O. V. Koplak, L. V. Zorina and D. W. Boukhvalov, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13747.
- [50] C. Lampropoulos, M. Murugesu, A. G. Harter, W. Wernsdorfer, S. Hill, N. S. Dalal, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 258.
- [51] C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 210.
- [52] P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 143.
- [53] 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.* **2005**, *127*, 15380.
- [54] S. G. Sreerama, S. Pal, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4843.
- [55] C. J. Milios, A. Gavin Whittaker, E. K. Brechin, *Polyhedron* **2006**, *26*, 1927.
- [56] C. J. Milios, A. Vinslava, P. A. Wood, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8.
- [57] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, A. Prescimone, P. A. Wood, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6547.
- [58] C. J. Milios, R. Inglis, R. Bagai, W. Wernsdorfer, A. Collins, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Comm.* **2007**, 3476.
- [59] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505.
- [60] C. J. Milios, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 1809.
- [61] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2009**, 3403.

- [62] V. Kotzabasaki, R. Inglis, M. Siczek, T. Lis, E. K. Brechin, C. J. Milios, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1693.
- [63] R. Inglis, C. J. Milios, L. F. Jones, E. K. Brechin, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 181.
- [64] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- [65] L. F. Jones, R. Inglis, M. E. Cochrane, K. Mason, A. Collins, S. Parsons, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2008**, 6205.
- [66] S. Carretta, T. Guidi, P. Santini, G. Amoretti, O. Pieper, B. Lake, J. Van Slageren, H. Mutka, M. Russina, C. J. Milios, E. K. Brechin. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 157203.
- [67] S. Bahr, C. J. Milios, E. K. Brechin, V. Mosser, W. Wernsdorfer, *Phys. Rev. B*, **2008**, 78, 132401.
- [68] O. Pieper, T. Guidi, S. Carretta, J. van Slageren, F. El Hallak, B. Lake, P. Santini, G. Amoretti, H. Mutka, M. Koza, M. Russina, A. Schnegg, C. J. Milios, E. K. Brechin, A. Julià, J. Tejada, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 174420.
- [69] 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, *Polyhedron* **2009**, 28, 1940.
- [70] S. Datta, E. Bolin, R. Inglis, C. J. Milios, E. K. Brechin, S. Hill, *Polyhedron* **2009**, 28, 1788.
- [71] C. J. Milios, A. Vinslava, A. G. Whittaker, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5272.
- [72] J. Martínez-Lillo, N. Dolan, E. K. Brechin, *Dalton Trans* **2013**, DOI: 10.1039/c3dt51512e.
- [73] R. Inglis, S. M. Taylor, L. F. Jones, G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, S. Datta, S. Hill, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2009**, 9157.
- [74] G. Christou, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2065.
- [75] G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bond.*, **2006**, 122, 1-69.
- [76] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, New York, **1992**, pp. 906, 907.
- [77] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512-7515.
- [78] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34, 1164-1175.
- [79] K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1950**, 5, 48.