

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ομομεταλλικών $4f$ και
Ετερομεταλλικών $3d-4f$ Συμπλόκων**

ΑΓΓΕΛΟΣ ΤΣΑΝΑΪ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2016

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY



Doctoral Thesis

**Synthesis, Characterization and Study of Homometallic
4f and Heterometallic *3d-4f* Complexes**

ANGELOS TSANAI

Thesis Supervisor: CONSTANTINOS J. MILIOS

HERAKLION 2016

Στους γονείς μου και στην αδελφή μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

1.1	ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ-ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs).....	2
1.2.1	3d-ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (3d-SMMs).....	9
	1.2.2. 3d-4d/5d ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ.....	18
	1.2.2. 3d-4f και 4f ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ.....	20
1.3	ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ.....	27
1.4	ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (MAGNETOCALORIC EFFECT).....	29
	1.4.1. ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ.....	30
	1.4.2. 3d, 3d-4f και 4f ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΑΤΑΨΥΚΤΕΣ.....	32
1.5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

2.	ΣΤΟΧΟΣ.....	44
2.1	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	49
3.2	ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	49
	3.2.1. ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	49
	3.2.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΕ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟ..	49
	3.2.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	49
	3.2.4. ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	50

3.2.5. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΗ ΣΚΟΝΗ (PXRD).....	50
3.2.6. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	50
3.2.7. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ	50
3.2.8. ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	50
3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	50
3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ 3d-4f ΚΑΙ 4f ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΕ ΒΑΣΕΙΣ <i>Schiff</i> ΤΗΣ 2-ΥΔΡΟΞΥ-1-ΝΑΦΘΑΛΛΕΪΔΗΣ.....	69
4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ 3d-4f ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΟΞΙΜΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΣ ΙΝΔΕΝΟ-ΚΙΝΟΞΑΛΙΝΗΣ.....	78
4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	84
4.4 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	145
4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	194

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	201
5.1.1 Ni ^{II} /Ln ^{III}	201
5.1.2 Co ^{II/III} /Ln ^{III}	203
5.1.3 Cu ^{II} /Ln ^{III}	203
5.1.4 Ln ^{III}	204
5.2 ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΑΞΟΝΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ.....	206
5.3 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	210
5.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	211

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

6.1	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1-ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ 19	213
6.2	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ.....	215
6.3	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3-ΣΥΜΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	227
6.4	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4-ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ.....	240
6.5	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5-ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕ ΜΗΚΗ ΚΑΙ ΓΩΝΙΕΣ ΔΕΣΜΩΝ.....	250
6.6	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6-SMM ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΑΤΑΨΥΚΤΕΣ.....	291



ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΤΑΣΗ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή της Διδακτορικής Διατριβής του κ. Τσάναϊ Άγγελου, η οποία ορίστηκε στην από 06/10/2016 συνεδρία της Γ.Σ.Ε.Σ., συνεδρίασε σήμερα Τετάρτη 19 Οκτωβρίου 2016 να εξετάσει τη διατριβή του υποψήφιου με τίτλο:

«Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ομομεταλλικών 4f και Ετερομεταλλικών 3d-4f Συμπλόκων»

Τα παρόντα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής εκφράζουν ομόφωνα την πλήρη ικανοποίησή τους για την υψηλή ποιότητα του περιεχομένου και της υποστήριξης της Διατριβής.

Τα Ερευνητικά αποτελέσματα της εργασίας του κ. Τσάναϊ Άγγελου είναι σημαντικά, πρωτότυπα και διευρύνουν το πεδίο της έρευνας στον Τομέα Ανόργανης Χημείας.

Ως εκ τούτου η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή προτείνει ομόφωνα την απονομή του Διδακτορικού Διπλώματος στον κύριο Τσάναϊ Άγγελο.

Τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την Αξιολόγηση της Διδακτορικής Διατριβής του κυρίου Τσάναϊ Άγγελου:

1. **Μήλιος Κωνσταντίνος** (Επιβλέπων)
Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
2. **Δημάδης Κωνσταντίνος**
Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
3. **Τρικαλίτης Παντελής**
Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
4. **Φρουδάκης Γεώργιος**
Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
5. **Κουτσολέλος Αθανάσιος**
Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
6. **Σπύρος Απόστολος**
Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης
7. **Αρματάς Γεράσιμος**
Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών

ΑΚΡΙΒΕΣ ΦΩΤΟΑΝΤΙΓΡ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ
2016
Ο ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ

ANNA PANTELIDAKI

Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Μήλιος (Επιβλέπων)

Αναπληρωτής Καθηγητής

Γεράσιμος Αρματάς

Αναπληρωτής Καθηγητής

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής

Αθανάσιος Κουτσολέλος

Καθηγητής

Απόστολος Σπύρος

Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής

Παντελής Τρικαλίτης

Καθηγητής

Γεώργιος Φρουδάκης

Καθηγητής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά τα Ακαδημαϊκά Έτη 2013-2016 υπό την επίβλεψη του Αναπλ. Καθηγητή ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι. ΜΗΛΙΟΥ.

Στον κ. Κ. Ι. ΜΗΛΙΟ δεν μπορώ παρά να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου και το θαυμασμό μου διότι όλα αυτά τα χρόνια υπήρξε για μένα παράδειγμα όχι μόνο σε θέματα Χημείας, καθώς είναι άριστος γνώστης του αντικειμένου του, αλλά και σε θέματα καθημερινά και ανθρώπινα. Ως φοιτητής, ξεκινώντας την προπτυχιακή μου Εργασία μέχρι και την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης Διατριβής στο Εργαστήριο του κ. ΜΗΛΙΟΥ, υπήρξα τυχερός, καθώς ο ζήλος και η προθυμία του να μεταδώσει όλες του τις γνώσεις, να καθοδηγήσει και να υποστηρίξει με όποιον τρόπο μπορεί όλα τα μέλη της ομάδας του ανεξαιρέτως, με ενέπνευσαν να αγαπήσω τη Χημεία (όχι μόνο την Ανόργανη Χημεία), να είμαι πάντα πρόθυμος να βοηθάω, να έχω υπομονή και θέληση και συνέχεια να προσπαθώ για το καλύτερο. Προσωπικά, θεωρώ τον κ. ΜΗΛΙΟ υπόδειγμα Καθηγητή και τον ευχαριστώ θερμά για όλα όσα απλόχερα μου προσέφερε.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Ι. Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών για την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξή του. Ακόμα, ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» οφείλω και στον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σ. Π. ΠΕΡΛΕΠΕ καθώς και στο μέλος της ομάδας του κα. ΕΥΓΕΝΙΑ ΚΑΤΣΟΥΛΑΚΟΥ, καθώς υπήρξαν παραπάνω από πρόθυμοι να βοηθήσουν και στηρίξουν την ολοκλήρωση της παρούσας Διατριβής.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. EUAN K. BRECHIN του Τμήματος Χημείας του Παν/μίου του Εδιμβούργου στο Ηνωμένο Βασίλειο, καθώς και τον ερευνητή του R. INGLIS, που όχι μόνο με δέχθηκαν στο Εργαστήριο τους για έξι μήνες, αλλά παράλληλα φρόντισαν ώστε η παραμονή μου να είναι άνετη και ευχάριστη. Στον Καθηγητή κ. EUAN K. BRECHIN οφείλω ένα επιπλέον «ευχαριστώ» καθώς προθυμοποιήθηκε να καλύψει όλα μου τα έξοδα. Η συνεργασία μας υπήρξε για μένα μοναδική και πολύτιμη διότι κατά την παραμονή μου εκεί ασχολήθηκα με θέματα Χημείας Συμπλόκων Ενώσεων (τα αποτελέσματα αυτής της συνεργασίας δεν περιλαμβάνονται

στην παρούσα Διατριβή, λόγω του ήδη εκτεταμένου όγκου αποτελεσμάτων) και η εμπειρία που αποκόμισα είναι μοναδική.

Η παρούσα Διατριβή δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την αμέριστη συμβολή και βοήθεια του Καθηγητή κ. TADEUSZ LIS και του Ερευνητή Dr. MILOSZ SICZEK του Πανεπιστημίου του Wroclow στην Πολωνία, τους οποίους ευχαριστώ για την επίλυση όλων των κρυσταλλογραφικών δομών που παρουσιάζονται στην παρούσα Διατριβή.

Οι μαγνητικές μετρήσεις και οι μικροαναλύσεις των συμπλόκων που παρουσιάζονται πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου και στο Πανεπιστήμιο της Γλασκώβης από τους Καθηγητές EUAN K. BRECHIN και MARK MURRIE τους οποίους ευχαριστώ θερμά.

Ακόμη επιθυμώ να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. ΜΙΧΑΗΛ ΟΡΦΑΝΟΠΟΥΛΟ και την Πρόεδρο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης Καθηγήτρια κα. ΜΑΡΙΑ ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ για την εμπιστοσύνη και την υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια της Διατριβής.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του Πανεπιστημίου της Πάτρας για τη χρηματοδότηση της παρούσας Διατριβής, μέσω του προγράμματος «ΘΑΛΗΣ-Πανεπιστήμιο Πατρών – πολυπυρηνικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων: ανάπτυξη συνθετικών στρατηγικών, δραστηκότητα και εφαρμογές σε μαγνητικά και καταλυτικά υλικά» με Φ.Κ.: D.533 και MIS: 377365 που συγχρηματοδοτείται από την Ε.Ε. & Εθν. Πόρους, καθώς και τον Ερευνητή Δρ. ΔΗΜΗΤΡΙΟ ΤΖΙΜΟΠΟΥΛΟ από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για την κατανόηση, την υπομονή και το κλίμα συνεργασίας, αλληλεγγύης και συμπαράστασης. Ιδιαίτερος ωστόσο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτορα ΒΑΣΙΛΕΙΟ ΝΙΚΟΛΑΟΥ (που επιθυμούσε να τον αναφέρω ξεχωριστά) και τους υποψήφιους Διδάκτορες κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟ ΚΑΛΟΦΩΛΙΑ και κ. ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΚΟΛΛΕΤ, όχι μόνο για τη στήριξη τους, αλλά και για όλες τις ευχάριστες και ιδιαίτερες στιγμές μου μοιραστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια.

Επίσης ευχαριστώ τους ανθρώπους από το στενό οικογενειακό μου περιβάλλον (Φ. ΠΑΣΠΑΛΙΑΡΗ, Κ. ΠΑΝΟΠΟΥΛΟΥ, Ρ. ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ, Ν. ΜΠΟΥΜΕΛΗ, Σ. ΓΕΩΡΓΑΣ και Μ. ΜΠΡΟΔΗΜΑ) για την αστείρευτη βοήθεια τους.

Φυσικά δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής που δέχτηκαν να συμμετάσχουν σε αυτή τη “δοκιμασία”.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Μπεσνίκ και Μιμόζα, και την αδελφή μου Μαρία για την ηθική και οικονομική στήριξη που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια για την οποία πάντα θα είμαι ευγνώμων. Η καθοδήγηση και υποστήριξη τους ήταν πολύτιμη, και χωρίς αυτούς τίποτα δεν θα ήταν εφικτό. Σε αυτούς αφιερώνεται η Παρούσα Διατριβή.

ΑΓΓΕΛΟΣ Β. ΤΣΑΝΑΪ
ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΑΓΓΕΛΟΣ Β. ΤΣΑΝΑΪ

(Angelos B. Canaj)

Α. ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Επώνυμο:	Τσαναΐ
Όνομα:	Άγγελος
Πατρώνυμο:	Μπεσνίκ
Μέρος/Ημερομηνία γεννήσεως:	Αυλώνα Αλβανίας, 04/05/1989
Ιθαγένεια:	Ελληνική
Τηλέφωνο:	+30-6972937751
E-mail:	tsanai.angelos@gmail.com

Β. ΣΠΟΥΔΕΣ

- *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης* (Μάρτιος 2012-Σεπτέμβριος 2013) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο (Επιβλέπων: Αναπλ. Καθ. Κ. Ι. Μήλιος).
Τίτλος Εργασίας: “Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Πολυπυρηνικών Συμπλόκων του Νικελίου (II) και του Κοβαλτίου (II/III) με Οξιμάτο Υποκαταστάτες”. Βαθμός Πτυχίου: 8.77 «Άριστα».
- *Πτυχίο Χημείας* στα 3,5 χρόνια (Σεπτέμβριος 2008-Μάρτιος 2012), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο. Βαθμός: 7.81, «Λίαν καλώς».
- *Πτυχίο Ξένης Γλώσσας*, First Certificate in English, University of Cambridge, ESOL Examinations, Grade B.

- *Πτυχίο Ξένης Γλώσσας, Certificate of Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute.*

Γ. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Έρευνα στο εξωτερικό - *Erasmus Placement* - (Ιούλιος 2015- Ιανουάριος 2016)
Επιβλέπων: Professor Euan K. Brechin. School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, UK.
“Πολυπυρηνικά Σύμπλοκα: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μαγνητικές Ιδιότητες”
- Διδακτορική Έρευνα (Οκτώβριος 2013-Οκτώβριος 2016), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, (Βούτες), Ηράκλειο, (Επιβλέπων: Αναπλ. Καθ. Κ. Ι. Μήλιος).
“Χημεία 4f- και 3d-4f: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μαγνητικές Μελέτες”
- *Μεταπτυχιακή Έρευνα* (Μάρτιος 2012 – Σεπτέμβριος 2013) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο (Επιβλέπων: Αναπλ. Καθ. Κ. Ι. Μήλιος).
“Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Πολυπυρηνικών Συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης”.
- *Πρακτική Άσκηση* (Ιούλιος 2011 – Σεπτέμβριος 2011), Επιστημονικός Υπεύθυνος του Προγράμματος *Πρακτική Άσκηση του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης* : Καθηγητή Χ. Ε. Κατερινόπουλος, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, ΙΤΕ-FORTH, Κρήτη, Ηράκλειο (Βούτες).
Τίτλος Πρακτικής : “ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης σε Νανοϋλικά ”
- *Διπλωματική Εργασία* (Ιούνιος 2011 – Φεβρουάριος 2012), Επιβλέπων: Επικ. Καθηγητής Κ. Ι. Μήλιος. Τμήμα Χημείας , Πανεπιστήμιο Κρήτης.
Τίτλος Διατριβής: “Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Ετερομεταλλικών Συμπλόκων Cu(II)/Ln(III) με το 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ. ”

Δ. ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- Υποτροφία Erasmus, School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, UK, Διδακτορική Υποτροφία, 2015-2016.
- «ΘΑΛΗΣ-Πανεπιστήμιο Πατρών», Διδακτορική Υποτροφία, 2013-2015.
- «ΘΑΛΗΣ-Πανεπιστήμιο Πατρών», Μεταπτυχιακή Υποτροφία, 2012-2013.

Ε. ΒΡΑΒΕΙΑ

- 2016: Βραβείο St. Francis-Prof. Thyagarajan (St. Francis-Prof. Thyagarajan Foundation, University of Texas, U.S.A.).
- 2015: Συμμετοχή στο 65th Lindau Nobel Laureates Meeting.

ΣΤ. ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ/ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

6. **A. B. CANAJ**, D. I. TZIMOPOULOS, M. SICZEK, T. LIS, R. INGLIS, and C. J. MILIOS
“Nonanuclear $[\text{Ni}_6\text{Ln}_3]$ Cages: Trapped $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ Triangles inside $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ Trigonal Prisms and a $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3]$ Single Molecule Magnet”,
6th North America - Greece - Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, June 3-6, **2015**, Athens, Greece, Προφορική Παρουσίαση.
5. E. KATSOULAKOU, C. D. POLYZOU, H. NIKOLAOU, C. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C. P. RAPTOPOULOU, A. ESQUER, C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ** and S. P. PERLEPES,
“Employment of 2-pyridyl oximes in Nickel (II) / Lanthanide (III) chemistry: synthetic, structural and magnetic properties”,

- 14th International Conference on Molecule-Based Magnets, Page 650 in the book of Abstracts, July 5-10, **2014**, Saint Petersburg, Russia, Poster presentation.
4. **A. B. CANAJ**, S. P. PERLEPES, A. SPYROS and C. J. MILIOS,
“Heptanuclear lanthanide [Ln₇] clusters: from blue emitting solution-stable complexes to hybrid clusters ”,
5th Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism, May 26-29, **2014**, Larnaca, Cyprus, Προφορική Παρουσίαση.
 3. **A. B. CANAJ**, D. TZIMOPOULOS, A. PHILIPPIDIS, G. E KOSTAKIS, and C. J. MILIOS,
“Employment of a New Tripodal Ligand for the Synthesis of Cobalt (II/III), Nickel(II), and Copper(II) Clusters: Magnetic, Optical, and Thermal Properties”,
5th North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials (NAGC 2013), May 22-26, **2013**, Limassol, Cyprus, Προφορική Παρουσίαση.
 2. C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ**, G. E KOSTAKIS, D. TZIMOPOULOS,
“Multifunctional Metallic Clusters”,
4th Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscopic Magnetism, June 11-14, **2012**, Ouranoupolis, Chalkidiki, Greece.
 1. **A. B. CANAJ**, T. PERISTERAKI, G. KOSTAKIS, C. J. MILIOS,
“Constructing heterometallic NiII-LnIII amino acid based cluster ”,
21st Panhellenic Chemistry Conference, Section 8 in the Book of Abstracts, December 9-12, **2011**, Thessaloniki, Greece, Poster presentation.

Z. ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

(**C**: Communication; **N**: Note; **FP**: Full Paper; **R**: Review)

13. (C) **A. B. Canaj**, M. Siczek, M. Otręba, T. Lis, G. Lorusso, M. Evangelisti, C. J. Milios, “Intercalated $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ and $[\text{Ln}^{\text{III}}_6]$ octahedral cores in a family of tetradecanuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_8]$ complexes: Synthesis, structure and magnetocaloric properties.” **υποβλήθηκε για δημοσίευση.**
12. (FP) **A. B. Canaj**, M. Siczek, M. Otręba, T. Lis, G. Lorusso, M. Evangelisti, C. J. Milios, “Building 1D Lanthanide Chains and non-symmetrical $[\text{Ln}_2]$ “Triple-Decker” Clusters Using Salen-type Ligands: Magnetic Cooling and Relaxation Phenomena” **έγινε δεκτή για δημοσίευση**, Dalton Transaction.
11. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, M. Otręba, T. Lis, R. Inglis, C. J. Milios, “Solvothermal synthesis of enneanuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ clusters” *Dalton Trans.*, 44, 19880-19885, **2015**.
10. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, M. Siczek, T. Lis, R. Inglis, C. J. Milios, “Enneanuclear $[\text{Ni}_6\text{Ln}_3]$ Cages: $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ Triangles Capping $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ Trigonal Prisms Including a $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3]$ Single-Molecule Magnet” *Inorg. Chem.*, 54, 7089–7095, **2015**.
9. (FP) **A. B. Canaj**, L. E. Nodarakı, K. Slepokura, M. Siczek, D. I. Tzimopoulos, T. Lis, C. J. Milios, “A family of polynuclear cobalt complexes upon employment of an indeno-quinoxaline based oxime ligand ” *RSC Adv.*, 4, 23068-23077, **2014**.
8. (FP) **A. B. Canaj**, G. K. Tsikalas, A. Philipidis, A. Spyros, C. J. Milios, “Heptanuclear lanthanide $[\text{Ln}_7]$ clusters: from blue-emitting solution-stable complexes to hybrid clusters” *Dalton Trans.*, 43, 12486-12494, **2014**.

7. (FP) J. Utko, **A. B. Canaj**, C. J. Milios, M. Sobocinska, T. Lis, “New members in the [Mn₁₀] supertetrahedron family” *Inorg. Chem. Commun.*, 45, 71-74, **2014**.
6. (FP) J. Utko, **A. B. Canaj**, C. J. Milios, D. Dobrzyńska, K. Pawlus, A. Mikołajczyk, T. Lis, “Constructing anhydrous halide bridged manganese (II) clusters: synthesis, structures and magnetic properties” *Inorg. Chim. Acta*, 409, 458-464, **2014**.
5. (FP) **A. B. Canaj**, L. E. Nodaraki, A. Philippidis, D. I. Tzimopoulos, E. Fotopoulou, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, “An indeno-quinoxaline based oxime ligand for the synthesis of polynuclear Ni(II) clusters”, *RSC Adv.*, 3, 13214-13224, **2013**.
4. (FP) **A. B. Canaj**, A. P. Douvalis, Th. Bakas, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, “Employment of 2-pyrrole aldoxime in iron cluster chemistry: trinuclear and hexanuclear clusters”, *Polyhedron*, 52, 1411-1415, **2013**.
3. (C) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, “A strongly blue-emitting heptametallic [Dy^{III}₇] centered octahedral single-molecule magnet” *Inorg. Chem.*, 51(14), 7451- 7453, **2012**.
2. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, “Employment of a new tripodal ligand for the synthesis of cobalt (II/III), nickel (II), and copper (II) clusters: Magnetic, optical, and thermal properties” *Inorg. Chem.*, 51, 10461-10470, **2012**.
1. (FP) G. J. Sopasis, **A. B. Canaj**, A. Philippidis, M. Siczek, T. Lis, J. R. O’Brien, M. M. Antonakis, S. A. Pergantis, C. J. Milios, “Heptanuclear heterometallic [Cu₆Ln] clusters: Trapping lanthanides into copper cages with artificial amino acids”, *Inorg. Chem.*, 51, 5911, **2012**.

CURICULUM VITAE
ANGELOS B. TSANAI
(Angelos B. Canaj)

A. PERSONAL DATA

Surname: Tsanai

First name: Angelos

Father's name: Besnik

Place/Date of birth: Vlore, Albania, 04/05/1989

Nationality: Hellenic

Telephone number: +30-6972937751

E-mail: tsanai.angelos@gmail.com

B. EDUCATION

- *M.Sc. in "Inorganic Chemistry"* (March 2012 – September 2013), Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, (Supervisor: Associate Prof. Constantinos J. Milios)
Title of Thesis: *"Synthesis, Characterization and Studies of Polynuclear Ni (II) and Co (II/III) complexes with Oxime ligands"*. Grade: 8.77, "Excellent".
- *B.Sc. in Chemistry* (September 2008 - March 2012), Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes, GR, Less than four years, Grade: 7.81, "Very Good".
- First Certificate in English, University of Cambridge, ESOL Examinations, Grade B.

- Certificate of Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute, Grade B.

C. RESEARCH EXPERIENCE

- *Visiting scientist -Erasmus Placement-* (July 2015 - January 2016), Supervisor: Professor Euan K. Brechin. School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, UK.

“Polynuclear Complexes: Synthesis, Characterization and Magnetic properties”

- *Ph. D. research* (October 2013 – October 2016) Supervisor: Assistant Prof. Constantinos J. Milios, Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes.

“4f and 3d-4f chemistry: Synthesis, Characterization and Magnetism”.

- *M.Sc. research* (March 2012 – September 2013) Supervisor: Assistant Prof. Constantinos J. Milios, Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Voutes.

“Synthesis and Characterization of Polynuclear Complexes with 3d transition metals”.

- *Internship Program* (July 2011 – September 2011), Supervisor: Prof. Katerinopoulos Haralambos, Foundation for Research and Technology-Hellas (FORTH), Crete, Herakleion, Voutes.

Project Title: *“Transmission Electron Microscopy in nanoparticles”*.

- *Diploma research project* (June 2011 – February 2012), Supervisor: Assistant Prof.: Constantinos J. Milios, Department of Chemistry, University of Crete.

Project Title: *“Synthesis and Characterization of Cu(II)/Ln(III) Heteronuclear complexes with the employment of 2-aminoisobutyric acid”*.

D. SCHOLARSHIPS

- Erasmus Placement, School of Chemistry, University of Edinburgh, Edinburgh, UK, PhD Scholarship 2015-2016.
- “THALES”, *University of Patras*, Greece, PhD Scholarship, 2013-2016.
- “THALES”, *University of Patras*, Greece, MSc Scholarship, 2012-2013.

E. AWARDS

- 2015-2016: St. Francis-Prof. Thyagarajan, University of Texas, U.S.A.
- 2015: Young Scientist, 65th Lindau Nobel Laureates Meeting.

F. CONFERENCES

6. **A. B. CANAJ**, D. I. TZIMOPOULOS, M. SICZEK, T. LIS, R. INGLIS, and C. J. MILIOS
“Nonanuclear $[\text{Ni}_6\text{Ln}_3]$ Cages: Trapped $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ Triangles inside $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ Trigonal Prisms and a $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3]$ Single Molecule Magnet”,
6th North America - Greece - Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials, June 3-6, **2015**, Athens, Greece, oral presentation.
5. E. KATSOULAKOU, C. D. POLYZOU, H. NIKOLAOU, C. PAPATRIANTAFYLLOPOULOU, C. P. RAPTOPOULOU, A. ESQUER, C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ** and S. P. PERLEPES,
“Employment of 2-pyridyl oximes in Nickel (II) / Lanthanide (III) chemistry: synthetic, structural and magnetic properties”,
14th International Conference on Molecule-Based Magnets, Page 650 in the book of Abstracts, July 5-10, **2014**, Saint Petersburg, Russia, Poster presentation.

4. **A. B. CANAJ**, S. P. PERLEPES, A. SPYROS and C. J. MILIOS,
“Heptanuclear lanthanide [Ln₇] clusters: from blue emitting solution-stable complexes to hybrid clusters ”,
5th Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism, , May 26-29, **2014**, Larnaca, Cyprus, oral presentation.
3. **A. B. CANAJ**, D. TZIMOPOULOS, A. PHILIPPIDIS, G. E KOSTAKIS, and C. J. MILIOS,
“Employment of a New Tripodal Ligand for the Synthesis of Cobalt (II/III), Nickel(II), and Copper(II) Clusters: Magnetic, Optical, and Thermal Properties”,
5th North America-Greece-Cyprus Workshop on Paramagnetic Materials (NAGC 2013), May 22-26, **2013**, Limassol, Cyprus, oral presentation.
2. C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ**, G. E KOSTAKIS, D. TZIMOPOULOS,
“Multifunctional Metallic Clusters”,
4th Workshop on Current Trends in Molecular and Nanoscopic Magnetism, June 11-14, **2012**, Ouranoupolis, Chalkidiki, Greece.
1. **A. B. CANAJ**, T. PERISTERAKI, G. KOSTAKIS, C. J. MILIOS,
“Constructing heterometallic NiII-LnIII amino acid based cluster ”,
21st Panhellenic Chemistry Conference, Section 8 in the Book of Abstracts, December 9-12, **2011**, Thessaloniki, Greece, Poster presentation.

G. PUBLICATIONS IN PEER REVIEWED JOURNALS

(**C**: Communication; **N**: Note; **FP**: Full Paper; **R**: Review)

13. (C) **A. B. Canaj**, M. Siczek, M. Otręba, T. Lis, G. Lorusso, M. Evangelisti, C. J. Milios, “Intercalated $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ and $[\text{Ln}^{\text{III}}_6]$ octahedral cores in a family of tetradecanuclear $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_8]$ complexes: Synthesis, structure and magnetocaloric properties.” **Submitted** for publication.
12. (FP) **A. B. Canaj**, M. Siczek, M. Otręba, T. Lis, G. Lorusso, M. Evangelisti, C. J. Milios, “Building 1D Lanthanide Chains and non-symmetrical $[\text{Ln}_2]$ “Triple-Decker” Clusters Using Salen-type Ligands: Magnetic Cooling and Relaxation Phenomena” accepted for publication, *Dalton Transaction*.
11. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, M. Otręba, T. Lis, R. Inglis, C. J. Milios, “Solvothermal synthesis of enneanuclear $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ clusters” *Dalton Trans.*, 44, 19880-19885, **2015**.
10. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, M. Siczek, T. Lis, R. Inglis, C. J. Milios, “Enneanuclear $[\text{Ni}_6\text{Ln}_3]$ Cages: $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ Triangles Capping $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ Trigonal Prisms Including a $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3]$ Single-Molecule Magnet” *Inorg. Chem.*, 54, 7089–7095, **2015**.
9. (FP) **A. B. Canaj**, L. E. Nodaraki, K. Slepokura, M. Siczek, D. I. Tzimopoulos, T. Lis, C. J. Milios, “A family of polynuclear cobalt complexes upon employment of an indeno-quinoxaline based oxime ligand ” *RSC Adv.*, 4, 23068-23077, **2014**.
8. (FP) **A. B. Canaj**, G. K. Tsikalas, A. Philipidis, A. Spyros, C. J. Milios, “Heptanuclear lanthanide $[\text{Ln}_7]$ clusters: from blue-emitting solution-stable complexes to hybrid clusters” *Dalton Trans.*, 43, 12486-12494, **2014**.

7. (FP) J. Utko, **A. B. Canaj**, C. J. Milios, M. Sobocinska, T. Lis, “New members in the [Mn₁₀] supertetrahedron family” *Inorg. Chem. Commun.*, 45, 71-74, **2014**.
6. (FP) J. Utko, A. B. Canaj, C. J. Milios, D. Dobrzyńska, K. Pawlus, A. Mikołajczyk, T. Lis, “Constructing anhydrous halide bridged manganese (II) clusters: synthesis, structures and magnetic properties” *Inorg. Chim. Acta*, 409, 458-464, **2014**.
5. (FP) **A. B. Canaj**, L. E. Nodaraki, A. Philippidis, D. I. Tzimopoulos, E. Fotopoulou, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, “An indeno-quinoxaline based oxime ligand for the synthesis of polynuclear Ni(II) clusters”, *RSC Adv.*, 3, 13214-13224, **2013**.
4. (FP) **A. B. Canaj**, A. P. Douvalis, Th. Bakas, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, “Employment of 2-pyrrole aldoxime in iron cluster chemistry: trinuclear and hexanuclear clusters”, *Polyhedron*, 52, 1411-1415, **2013**.
3. (C) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, “A strongly blue-emitting heptametallic [Dy^{III}₇] centered octahedral single-molecule magnet” *Inorg. Chem.*, 51(14), 7451- 7453, **2012**.
2. (FP) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, “Employment of a new tripodal ligand for the synthesis of cobalt (II/III), nickel (II), and copper (II) clusters: Magnetic, optical, and thermal properties” *Inorg. Chem.*, 51, 10461-10470, **2012**.
1. (FP) G. J. Sopasis, **A. B. Canaj**, A. Philippidis, M. Siczek, T. Lis, J. R. O’Brien, M. M. Antonakis, S. A. Pergantis, C. J. Milios, “Heptanuclear heterometallic [Cu₆Ln] clusters: Trapping lanthanides into copper cages with artificial amino acids”, *Inorg. Chem.*, 51, 5911, **2012**.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μαγνητική μελέτη ετερομεταλλικών $3d-4f$ και ομομεταλλικών $4f$ συμπλόκων. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα συστήματα $Ni^{II}/4f$, $Co^{II/III}/4f$, $Cu^{II}/4f$ και $4f$ με τη χρήση κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών (H_3L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 , H_2L^4 και HL^5) με αποτέλεσμα να συντεθούν οι παρακάτω νέες οικογένειες $3d-4f$ και $4f$ συμπλόκων:

1. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_3(OH)_6(HL^1)_6(NO_3)_3](Ln= Gd^{III} (1), Dy^{III} (2), Er^{III}(3)),$
2. $[Cu^{II}_7Ln^{III}_2(L^1)_4(HL^1)_2(OAc)_4](Ln= Gd^{III} (4), Tb^{III} (5), Dy^{III} (6), Y^{III} (7)),$
3. $[Co^{III}_4Ln^{III}_2(HL^1)_4(L^1)_2(MeO)_2(NO_3)_2(MeOH)_2](Ln= Gd^{III} (8), Dy^{III} (9)),$
4. $[Co^{III}_4Co^{II}_2Ce^{IV}(HL^1)_4(L^1)_4] (10),$
5. $[Ln^{III}_7(OH)_2(L^2)_9 (aib)] (Ln= Dy^{III} (11), Gd^{III} (12), Tb^{III} (13), Ho^{III} (14), Er^{III} (15), Tm^{III} (16), Yb^{III} (17), Y^{III}(18)),$
6. $[Ce^{III}_8Ce^{IV}_{13}O_8(OH)_{24}(NO_3)_{12}(L^2)_{12}] (19),$
7. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_8(OH)_{10}(L^2)_6(aib)_4(naphth)_4(NO_3)_4(MeO)_2](Ln= Dy^{III} (20), Gd^{III} (21), Ho^{III} (22)),$
8. $[Ni^{II}_7Ln^{III}_2(HL^1)_2(L^1)_4(aib)_2(NO_3)_2](Ln= Dy^{III} (23), Gd (24), Tb (25), Y (26)),$
9. $[Ln^{III}(L^3)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n (Ln= Gd^{III} (27), Tb^{III} (28), Dy^{III} (29)),$
10. $[Ln^{III}(L^3)(N_3)_{0.75}(MeO)_{0.25}(MeOH)]_n (Ln= Gd^{III} (30), Tb^{III} (31), Dy^{III} (32)),$
11. $[Ln^{III}_2(L^4)_3(MeOH)] (Ln= Dy^{III} (33), Gd^{III} (34)),$
12. $[Co^{II}_6Ln^{III}_2(L^5)_9(OH)_4(aib)_3] (Ln= Gd^{III} (35), Dy^{III} (36)),$
13. $[Co^{II}_7Ln^{III}(L^5)_9(OH)_3(aib)_3](ClO_4)(NO_3) (Ln= Gd^{III} (37), Dy^{III} (38)),$
14. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_2(L^5)_9(OH)_3(aib)_3(MeO)](Ln= Gd^{III} (39), Dy^{III} (40)),$
15. $[Ni^{II}_7Ln^{III}(L^5)_9(OH)_3(aib)_3](Ln= Gd^{III} (41), Dy^{III}(42)),$
16. $[Ni^{II}_6Ln^{III}(L^5)_4(Htea)_4](Ln= Dy^{III}(44), Gd^{III} (45), Y^{III}(46)).$

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των παραπάνω συμπλόκων οδήγησε σε συμπεράσματα σχετικά με φαινόμενα μαγνητικής χαλάρωσης, τις καταστάσεις spin και τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής που εμφανίζονται στα σύμπλοκα, καθώς και τη μαγνητική ανισοτροπία που εκδηλώνεται στα σύμπλοκα Dy^{III} .

Λέξεις κλειδιά: ετερομεταλλικά $3d-4f$ σύμπλοκα, ομομεταλλικά $4f$ σύμπλοκα, μαγνήτες μοναδικού μορίου, μαγνητοθερμικό φαινόμενο, μοριακοί καταψύκτες, σύμπλοκα συναρμογής, πολυπυρηνικά σύμπλοκα, διαλυτοθερμικές συνθήκες, μαγνητικές ιδιότητες, $Ni^{II}/4f$, $Co^{II/III}/4f$, $Cu^{II}/4f$, $4f$.

ABSTRACT

In the present PhD Thesis we describe the synthesis, structures and magnetic properties of heterometallic $3d-4f$ and homometallic $4f$ complexes. The employment of suitable organic ligands (H_3L^1 , H_2L^2 , H_2L^3 , H_2L^4 and HL^5) in $Ni^{II}/4f$, $Co^{II/III}/4f$, $Cu^{II}/4f$ and $4f$ chemistry led to the isolation and characterization of sixteen new $3d-4f$ and $4f$ families with general formulas:

1. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_3(OH)_6(HL^1)_6(NO_3)_3]$ ($Ln = Gd^{III}$ (1), Dy^{III} (2), Er^{III} (3)),
2. $[Cu^{II}_7Ln^{III}_2(L^1)_4(HL^1)_2(OAc)_4]$ ($Ln = Gd^{III}$ (4), Tb^{III} (5), Dy^{III} (6), Y^{III} (7)),
3. $[Co^{III}_4Ln^{III}_2(HL^1)_4(L^1)_2(MeO)_2(NO_3)_2(MeOH)_2]$ ($Ln = Gd^{III}$ (8), Dy^{III} (9)),
4. $[Co^{III}_4Co^{II}_2Ce^{IV}(HL^1)_4(L^1)_4]$ (10),
5. $[Ln^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)]$ ($Ln = Dy^{III}$ (11), Gd^{III} (12), Tb^{III} (13), Ho^{III} (14), Er^{III} (15), Tm^{III} (16), Yb^{III} (17), Y^{III} (18)),
6. $[Ce^{III}_8Ce^{IV}_{13}O_8(OH)_{24}(NO_3)_{12}(L^2)_{12}]$ (19),
7. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_8(OH)_{10}(L^2)_6(aib)_4(naphth)_4(NO_3)_4(MeO)_2]$ ($Ln = Dy^{III}$ (20), Gd^{III} (21), Ho^{III} (22)),
8. $[Ni^{II}_7Ln^{III}_2(HL^1)_2(L^1)_4(aib)_2(NO_3)_2]$ ($Ln = Dy^{III}$ (23), Gd (24), Tb (25), Y (26)),
9. $[Ln^{III}(L^3)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n$ ($Ln = Gd^{III}$ (27), Tb^{III} (28), Dy^{III} (29)),
10. $[Ln^{III}(L^3)(N_3)_{0.75}(MeO)_{0.25}(MeOH)]_n$ ($Ln = Gd^{III}$ (30), Tb^{III} (31), Dy^{III} (32)),
11. $[Ln^{III}_2(L^4)_3(MeOH)]$ ($Ln = Dy^{III}$ (33), Gd^{III} (34)),
12. $[Co^{II}_6Ln^{III}_2(L^5)_9(OH)_4(aib)_3]$ ($Ln = Gd^{III}$ (35), Dy^{III} (36)),
13. $[Co^{II}_7Ln^{III}(L^5)_9(OH)_3(aib)_3](ClO_4)(NO_3)$ ($Ln = Gd^{III}$ (37), Dy^{III} (38)),
14. $[Ni^{II}_6Ln^{III}_2(L^5)_9(OH)_3(aib)_3(MeO)]$ ($Ln = Gd^{III}$ (39), Dy^{III} (40)),
15. $[Ni^{II}_7Ln^{III}(L^5)_9(OH)_3(aib)_3]$ ($Ln = Gd^{III}$ (41), Dy^{III} (42)),
16. $[Ni^{II}_6Ln^{III}(L^5)_4(Htea)_4]$ ($Ln = Dy^{III}$ (44), Gd^{III} (45), Y^{III} (46)).

The magnetic characterization of all complexes gave us insight into slow relaxation phenomena, the ground and excited spin states and the magnetic exchange interactions present in the complexes, as well as the ground state magnetic anisotropy axes for the Dy^{III} centers.

Keywords: heterometallic 3*d*-4*f* complexes, homometallic 4*f* complexes, single molecule magnets, magnetocaloric effect, molecular coolants, coordination complexes, polynuclear complexes, solvothermal conditions, magnetic properties, Ni^{II}/4*f*, Co^{II/III}/4*f*, Cu^{II}/4*f*, 4*f*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

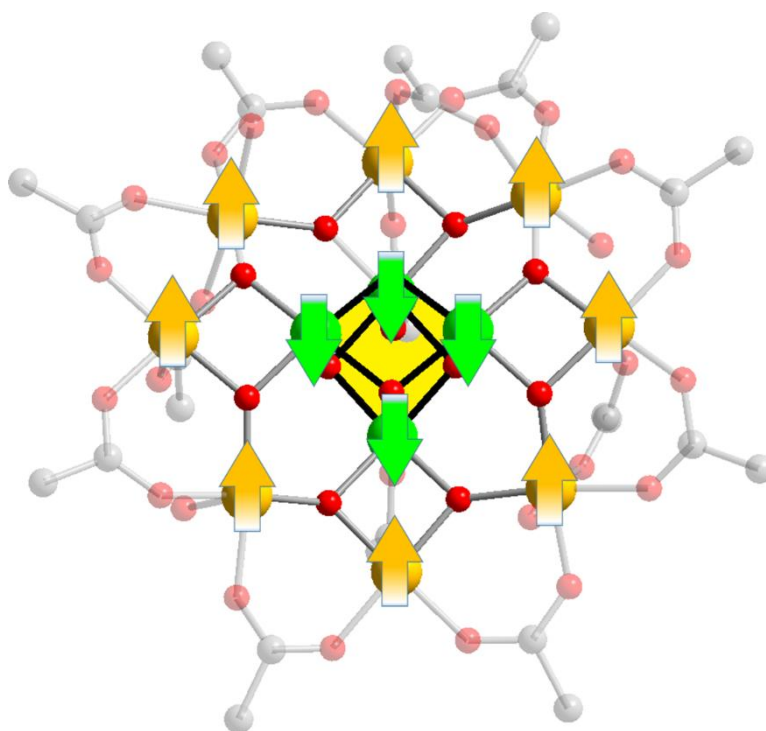
1.1 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ-ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs)

Ο όρος Μοριακός Μαγνητισμός περιγράφει το διεπιστημονικό πεδίο το οποίο έχει ως στόχο τη σύνθεση μοριακών ενώσεων και τη μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.^{1.1} Τα πρώτα βήματα στο Μοριακό Μαγνητισμό πραγματοποιήθηκαν με τη σύνθεση πρωτότυπων για την εποχή τους ενώσεων (οργανικές ρίζες και αργότερα μεταλλικά σύμπλοκα), η μαγνητική συμπεριφορά των οποίων εξηγήθηκε με τις πρωτοποριακές εργασίες των φυσικών J. H. Van Vleck και P. W. Anderson, και τη ραγδαία ανάπτυξη της κβαντομηχανικής.^{1.2} Πλέον, στόχος του πεδίου είναι η σύνθεση μοριακών οντοτήτων και η ερμηνεία των μαγνητικών τους ιδιοτήτων με βάση τα δομικά τους χαρακτηριστικά.

Σύγχρονο υποκεφάλαιο του Μοριακού Μαγνητισμού αποτελεί ο Μονομοριακός Μαγνητισμός με τις ρίζες του να εντοπίζονται στις αρχές του 1990 με την ανακάλυψη ότι απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, το μόριο $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$, διατηρεί τη μαγνήτισή του σε θερμοκρασία $\sim 3\text{ K}$.^{1.3} Η ανακάλυψη των μαγνητικών ιδιοτήτων του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς τέτοιου είδους μαγνητική συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί μόνο σε κοινούς μαγνήτες ή/και σε νανοσωματίδια, αλλά ποτέ σε διακριτά μόρια. Η δομή του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ είχε δημοσιευτεί το 1980 από τον Πολωνό κρυσταλλογράφο T. Lis,^{1.4} ενώ η ύπαρξη του συμπλόκου είχε προβλεφθεί το 1921 από τους Weinland και Fischer.^{1.5} Εντούτοις, χρειάστηκε να μεσολαβήσουν δέκα χρόνια μέχρι η επιστημονική ομάδα του D. Gatteschi να δημοσιεύσει τον πλήρη μαγνητικό χαρακτηρισμό του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$, εδραιώνοντάς το με το όνομα Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnet, SMM).^{1.6}

Το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου, στο οποίο για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν οι ιδιότητες SMM αποτελείται από τέσσερα ιόντα Mn^{IV} και οκτώ κέντρα Mn^{III} , δεκαέξι ασετάτο υποκαταστάτες, δώδεκα όξο-γέφυρες και τέσσερα μόρια H_2O . Επιπλέον, τέσσερα μόρια H_2O και δύο μόρια οξικού οξέος βρίσκονται συγκρυσταλλωμένα. Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τη μονάδα $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_{12}]^{+16}$ διευθετημένη ως εξής: τέσσερα Mn^{IV} σχηματίζουν μαζί με τέσσερις $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ομάδες ένα κεντρικό $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{+8}$ κυβάνιο (Εικόνα 1.1). Κάθε Mn^{IV} περιβάλλεται επιπλέον από δύο $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ομάδες οι οποίες το γεφυρώνουν με τρία Mn^{III} σχηματίζοντας τέσσερις περιφερειακές υπομονάδες τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})^2]^{7+}$,

οι οποίες ανά δύο έχουν κοινή κορυφή ένα Mn^{III} , σχηματίζοντας το $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_8]^{2+}$ με σχήμα “δίσκου”. Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από δεκαέξι διδοντικούς γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και τέσσερα τερματικά μόρια νερού. Σύμφωνα με τη μαγνητική ανάλυση η οποία δημοσιεύτηκε αρκετά χρόνια αργότερα μετά τη σύνθεση του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$,^{1,7} μεταξύ των τεσσάρων ιόντων Mn^{IV} του κεντρικού κυβανίου επικρατούν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις οδηγώντας σε ένα τοπικό σπιν $S_A = 4 \cdot \frac{3}{2} = 6$. Ομοίως, μεταξύ των οκτώ Mn^{III} αναπτύσσονται σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οδηγώντας σε σπιν $S_B = 8 \cdot \frac{4}{2} = 16$. Ωστόσο, μεταξύ των τρισθενών και των τετρασθενών ιόντων μαγγανίου αναπτύσσονται αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις οδηγώντας σε σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S_T = S_B - S_A = 10$.

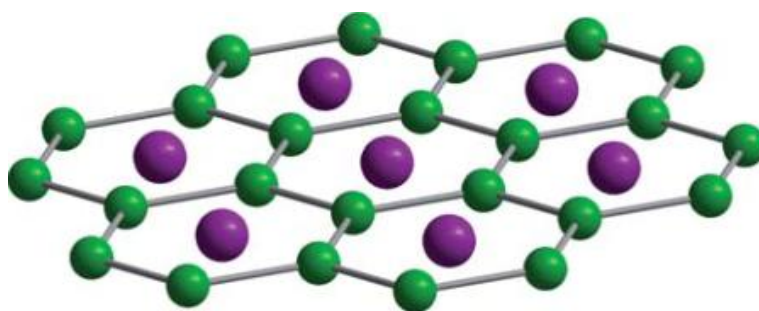


Εικόνα 1.1. Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ όπου τα σπιν των οκτώ ιόντων Mn^{III} και των τεσσάρων μεταλλικών κέντρων Mn^{IV} συζεύγνυνται αντισιδηρομαγνητικά.

Επιπροσθέτως, το μόριο $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ παρουσιάζει μη ομοιόμορφη κατανομή των μαγνητικών του ιδιοτήτων στο χώρο. Η προέλευση της ανομοιόμορφης κατανομής οφείλεται στην ύπαρξη αξονικής παραμόρφωσης λόγω του φαινομένου Jahn-Teller

(στα οκτώ Mn^{III}). Όπως ήδη αναφέρθηκε, στο μόριο αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά η ιδιότητα διατήρησης της μαγνήτισης απουσία μαγνητικού πεδίου, η οποία οφείλεται αποκλειστικά και μόνο σε διακριτά μόρια και όχι σε ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μέσα στο υλικό όπως συμβαίνει στα κοινά μαγνητικά υλικά όπως το $SmCo_5$ (Εικόνα 1.2).

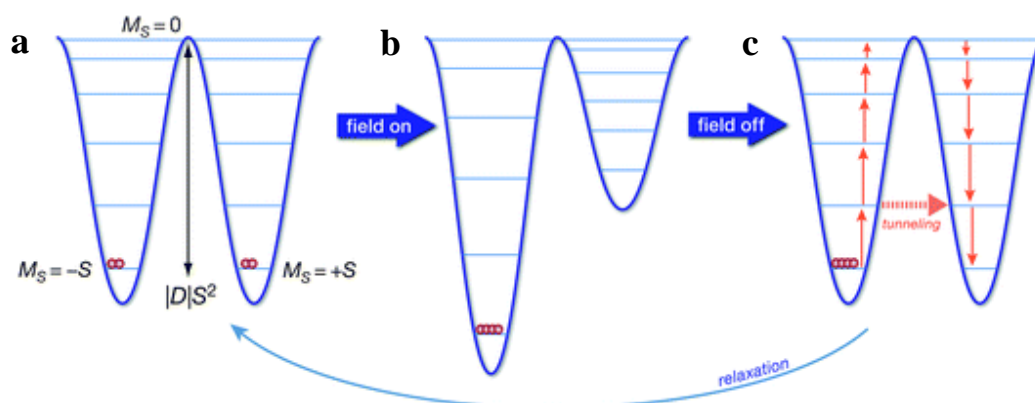
Οι δύο βασικές προϋποθέσεις για να εμφανίσει ένα σύμπλοκο ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (SMM) είναι: i) υψηλή τιμή της θεμελιώδους σπιν κατάστασης, S , (η οποία θα πρέπει κατά προτίμηση να είναι καλά διαχωρισμένη από τις διεγερμένες σπιν καταστάσεις) και ii) υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου της βασικής κατάστασης, D (Zero-Field Splitting, ZFS). Τα δύο αυτά μεγέθη συνιστούν ένα ενεργειακό φράγμα, U , (Εικόνα 1.3)^{1,8} για τη χαλάρωση της μαγνήτισης που ορίζεται ως $U = |D|S^2$ για ακέραιες τιμές S και ως $U = |D|(S^2 - 1/4)$ για ημιακέραιες τιμές S . Στο ενεργειακό φράγμα U οφείλεται η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Συγκεκριμένα, το φράγμα U αποτελείται από τις μικροκαταστάσεις M_s του διανύσματος S , ($M_s = 2S + 1$). Όταν το μόριο είναι απομαγνητισμένο, οι καταστάσεις $M_s = S$ και $M_s = -S$ είναι εξίσου κατειλημμένες. Παρουσία όμως εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα σπιν των μορίων προσανατολίζονται ώστε να βρίσκονται εξ ολοκλήρου είτε στην $M_s = S$ είτε στην $M_s = -S$ (ανάλογα με την κατεύθυνση του μαγνητικού πεδίου) οπότε το σύμπλοκο μαγνητίζεται. Με την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου, τα σπιν των μορίων τείνουν να επανέλθουν στην αρχική κατάσταση ισορροπίας, όμως η ύπαρξη του ενεργειακού φράγματος U εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό τους, με αποτέλεσμα όσο μεγαλύτερο είναι το



Εικόνα 1.2. Η δομή του $SmCo_5$. Χρωματικός κώδικας : Sm^{III} = μωβ χρώμα, Co = πράσινο χρώμα.^{1,9}

μέγεθος του ενεργειακού φράγματος τόσο περισσότερο να δυσκολεύονται τα σπιν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση. Σε υψηλές θερμοκρασίες η θερμική ενέργεια των σπιν είναι αρκετή ώστε να υπερνικήσουν το ενεργειακό φράγμα, συνεπώς ο επαναπροσανατολισμός τους είναι ταχύς. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο επαναπροσανατολισμός των σπιν είναι αργός, οπότε και διατηρείται η μαγνήτιση. Για το σύμπλοκο του $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ το ενεργειακό φράγμα U ισούται με 64 K (44.4 cm^{-1}), ενώ το D έχει βρεθεί -0.5 cm^{-1} .

Πειραματικά, η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης παρατηρείται από μετρήσεις μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου (H) σε διάφορες θερμοκρασίες (T), με την εμφάνιση βρόγχων υστέρησης (Εικόνα 1.4) και αποτελεί αδιαμφισβήτητη απόδειξη για τη συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η χαλάρωση της μαγνήτισης είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, και κατά συνέπεια σε υψηλότερες θερμοκρασίες το μέγεθος του βρόγχου στενεύει, ενώ σε μικρότερες μεγαλώνει με την κρίσιμη θερμοκρασία, T_B , να ορίζεται η θερμοκρασία κάτω από την οποία παρατηρείται η εμφάνιση βρόγχων υστέρησης. Επιπλέον, ισχυρή ένδειξη των ιδιοτήτων Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου αποτελούν και οι μετρήσεις μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (AC susceptibility measurements) όπου μικρής έντασης εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο εφαρμόζεται σε



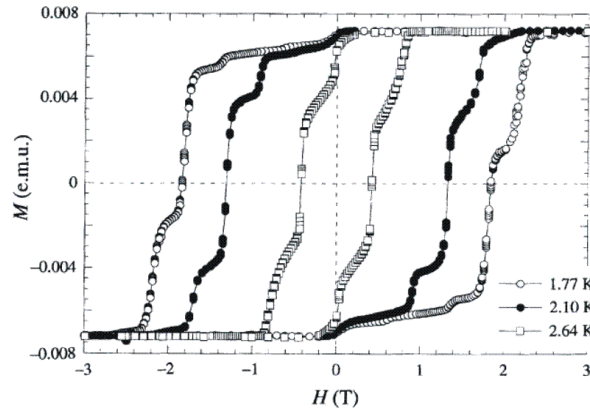
Εικόνα 1.3. Η γραφική αναπαράσταση της χαλάρωσης της μαγνήτισης στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου.^{1,8}

εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών (Εικόνα 1.5). Από τις συγκεκριμένες μετρήσεις και με τη χρήση της εξίσωσης Arrhenius (1.1):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{eff}}{T}\right) \quad (1.1)$$

υπολογίζεται η πειραματική τιμή του ενεργειακού φράγματος, U_{eff} , όπου “ τ_0 ” ο προεκθετικός παράγοντας (pre-exponential factor) και “ τ ” ο χρόνος χαλάρωσης του σπιν.

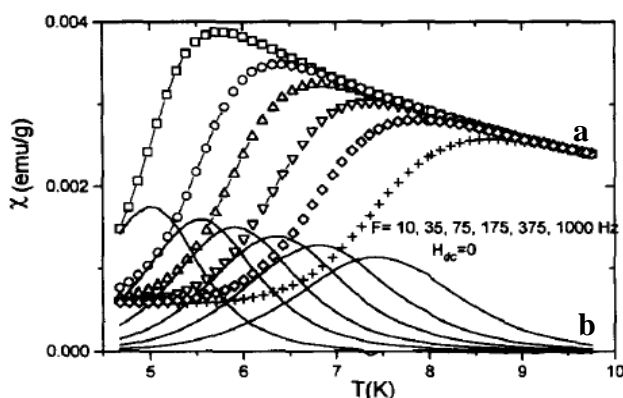
Ακόμη, στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMMs), παρατηρήθηκε για πρώτη φορά πειραματικά το φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunnelling of the Magnetization, QTM), ιδιαίτερα γνωστό στους θεωρητικούς Φυσικούς, το οποίο σε μετρήσεις μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του πεδίου (H), εμφανίζεται με τη μορφή “σκαλοπατιών” στους βρόγχους μαγνητικής υστέρησης (Εικόνα 1.4).^{1,10} Τα “σκαλοπατία” στο βρόγχο υστέρησης της μαγνήτισης ερμηνεύονται ως απότομη απώλεια μαγνήτισης στα συγκεκριμένα πεδία. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια της χαλάρωσης, όπου τα σπιν των μορίων τείνουν να επανέλθουν στην αρχική κατάσταση ισορροπίας, ορισμένα από τα σπιν διαπερνούν το ενεργειακό φράγμα μέσω της Κβαντικής Σήραγγος αντί να το διανύσουν μέχρι την κορυφή (Εικόνα 1.3).



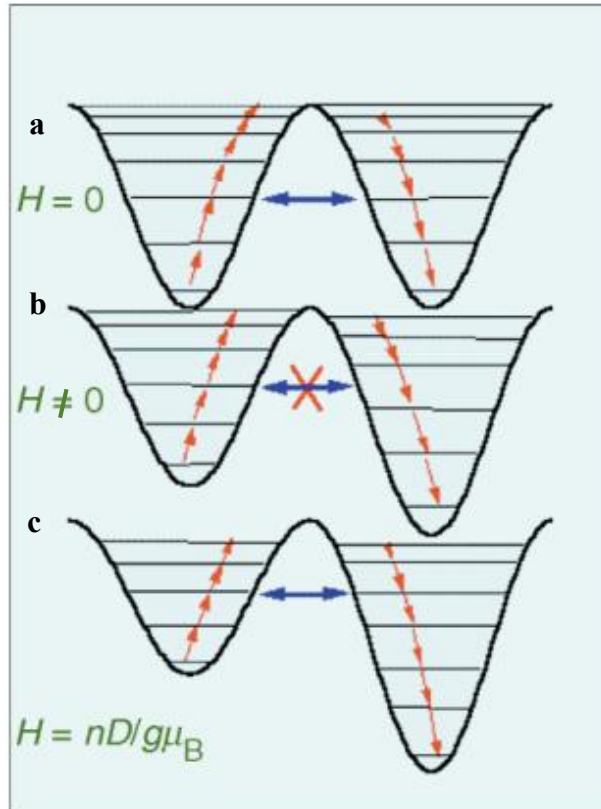
Εικόνα 1.4. Διάγραμμα μαγνήτισης (M) προς πεδίο (H) στο οποίο διακρίνονται οι βρόγχοι υστέρησης για το σύμπλοκο $[Mn_{12}-OAc]$ σε διάφορες θερμοκρασίες καθώς και τα “σκαλοπατία” σε συγκεκριμένα πεδία.^{1,10b}

Το φαινόμενο QTM λαμβάνει χώρα μεταξύ εκφυλισμένων καταστάσεων M_s που βρίσκονται εκατέρωθεν του ενεργειακού φράγματος, U (Εικόνα 1.6, a). Στη περίπτωση εμφάνισης QTM, το σπιν περνάει απευθείας από την κατάσταση $-M_s$ στην ισοενεργειακή κατάσταση $+M_s$, χωρίς να χρειάζεται να διανύσει ολόκληρο το ενεργειακό φράγμα. Η επίδραση του φαινομένου QTM στη διαδικασία χαλάρωσης της μαγνήτισης παρατηρείται κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου η απομαγνήτιση λόγω θερμικής ενέργειας έχει σχεδόν εξαλειφθεί, με αποτέλεσμα η παρατηρούμενη χαλάρωση να οφείλεται αποκλειστικά στο φαινόμενο QTM. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το φαινόμενο QTM πραγματοποιείται μεταξύ εκφυλισμένων $\pm M_s$ καταστάσεων, οπότε εφαρμόζοντας συνεχές εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ο εκφυλισμός των $\pm M_s$ αίρεται, μπλοκάροντας με αυτόν τον τρόπο τη δυνατότητα των σπιν να περάσουν μέσα από το ενεργειακό φράγμα (Εικόνα 1.6, b).

Τέλος, τα πλεονεκτήματα των SMMs (συγκριτικά με τους συμβατικούς μαγνήτες) είναι αρκετά εφόσον: i) είναι μοριακές ενώσεις και συνεπώς όλα τα μόρια έχουν το ίδιο μέγεθος, ii) είναι κρυσταλλικά, iii) διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, iv) η αντικατάσταση των περιφερειακών υποκαταστατών είναι ελεγχόμενη, και v) έχουν τη δυνατότητα να φθάσουν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Παράλληλα, από πλευράς εφαρμογών τέτοιου είδους μόρια είναι υποσχόμενα για την ανάπτυξη μικροσυσκευών μοριακής κλίμακας για τη μοριακή αποθήκευση πληροφοριών,^{1,11} ωστόσο βασική πρόκληση παραμένει το γεγονός ότι οι ιδιότητες των SMM μορίων παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, προς το παρόν.



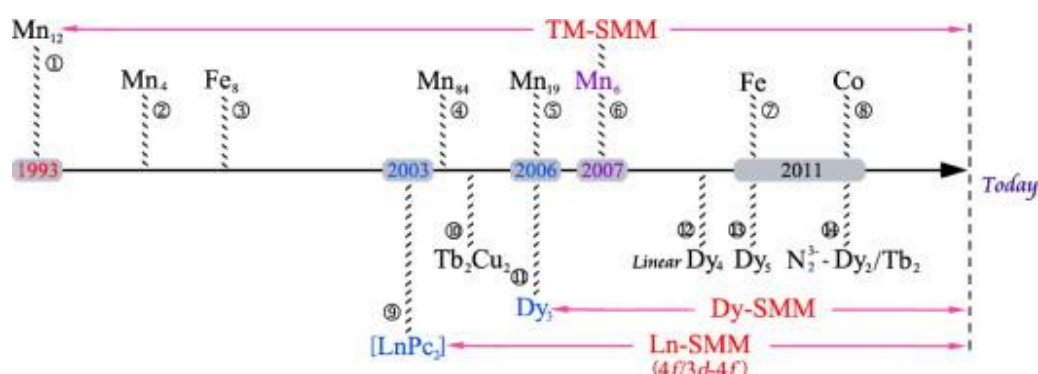
Εικόνα 1.5. (a) Εντός φάσης και (b) εκτός φάσης γραφική παράσταση της μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας υπό εναλλασσόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε διάφορες συχνότητες για το σύμπλοκο $[Mn_{12}-OAc]$.^{1,12}



Εικόνα 1.6. (a) Η χαλάρωση της μαγνήτισης πάνω από το ενεργειακό φράγμα U , αλλά και μέσω QTM, (b) Άρση του εκφυλισμού των $\pm M_s$ καταστάσεων, και (c) σε πεδία τιμών $H = nD/g\mu_B$ επιτυγχάνεται πάλι εκφυλισμός των $\pm M_s$ καταστάσεων.^{1,13}

Σήμερα, Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου έχουν αναφερθεί με τα περισσότερα $3d$ μέταλλα μετάπτωσης, με λανθανίδια, $4f$, και με συνδυασμό των $3d$ με τα $4d$, $5d$ και $4f$ παραμαγνητικά μέταλλα (Εικόνα 1.7),^{1,14} με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα από κάθε οικογένεια να συζητούνται στα επόμενα υποκεφάλαια. Η γνώση όσον αφορά τους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου αυξάνεται ραγδαία καθώς νέες φασματοσκοπικές τεχνικές αναπτύσσονται για τη μελέτη τους.^{1,15} Απόδειξη αυτής της προόδου αποτελεί το γεγονός ότι από το 1993 που για πρώτη φορά αναφέρθηκε το $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ μέχρι και σήμερα έχει πραγματοποιηθεί άνοδος στο ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης, U , κατά $\sim 60\%$ για $3d$ -SMMs και $\sim 1200\%$ για $4f$ -SMMs, ενώ η κρίσιμη θερμοκρασία, T_B , ξεκίνησε από τους ~ 2.1 K και σήμερα εντοπίζεται στους ~ 20 K. Ωστόσο, η ανάγκη για νέες οικογένειες πολυπυρηνικών συμπλόκων, καινούργιες δομές, πρωτότυπες συνθετικές πορείες και σπάνιες τοπολογίες παραμένει, εφόσον

απαιτείται βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων για την αντιμετώπιση τόσο των γνωστικών όσο και των τεχνολογικών δυσκολιών που συναντά το πεδίο.



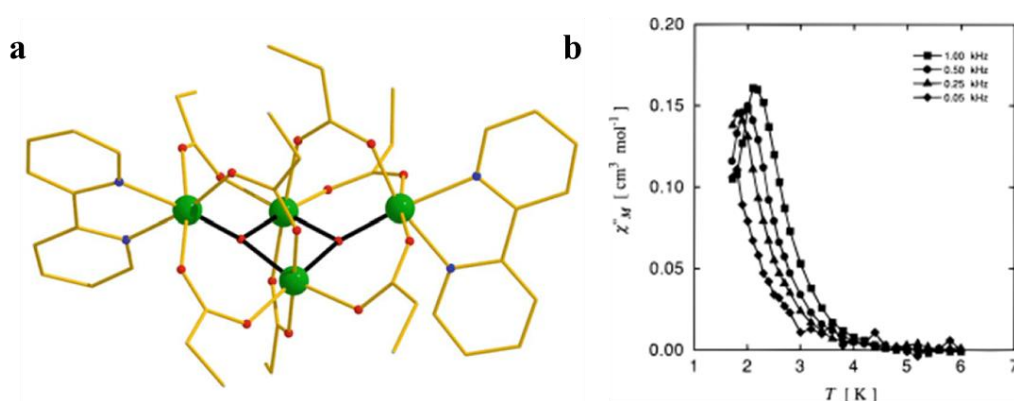
Εικόνα 1.7. Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου.^{1.14c}

1.2.1 3d-ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (3d-SMMs)

Η πρώτη αναφορά σε SMMs στη χημεία του βαναδίου εντοπίζεται το 1995, όταν η ομάδα του Christou συνθέτει μια νέα οικογένεια $[V_4O_2]^{+1,0}$ συμπλόκων με δομή “πεταλούδας” (Εικόνα 1.8, a).^{1.16} Τα σύμπλοκα αυτής της οικογένειας βρέθηκε να εμφανίζουν τυπική συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου κάτι που επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση κορυφών στις εκτός φάσης μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας (Εικόνα 1.8, b). Παρά το γεγονός ότι το ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης, U , για τα $[V_4O_2]^{+1,0}$ ($U_{eff} \approx 13 \text{ cm}^{-1}$) απέχει αρκετά από το ενεργειακό φράγμα του $[Mn_{12}-OAc]$ ($U_{eff} \approx 44 \text{ cm}^{-1}$), η δημοσίευση της παραπάνω οικογένειας συμπλόκων αποτέλεσε σημείο αναφοράς καθώς έθεσε τις βάσεις για τη σύνθεση SMM μορίων με τη χρήση διαφόρων 3d μετάλλων.

Οι Mn-SMMs αποτελούν ίσως τη μεγαλύτερη και πιο διεξοδικά μελετημένη οικογένεια Μαγνητών Μοναδικού Μορίου. Η κατεξοχήν προτίμηση του Mn για τη σύνθεση συμπλόκων με πιθανές μαγνητικές ιδιότητες οφείλεται στο ότι: i) ο πρώτος Μαγνήτης

Μοναδικού Μορίου ήταν το $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$, το οποίο συνήθως αναφέρεται ως το “πρωτότυπο” SMM, ii) τα κέντρα μαγγανίου ανάλογα με το περιβάλλον ένταξης

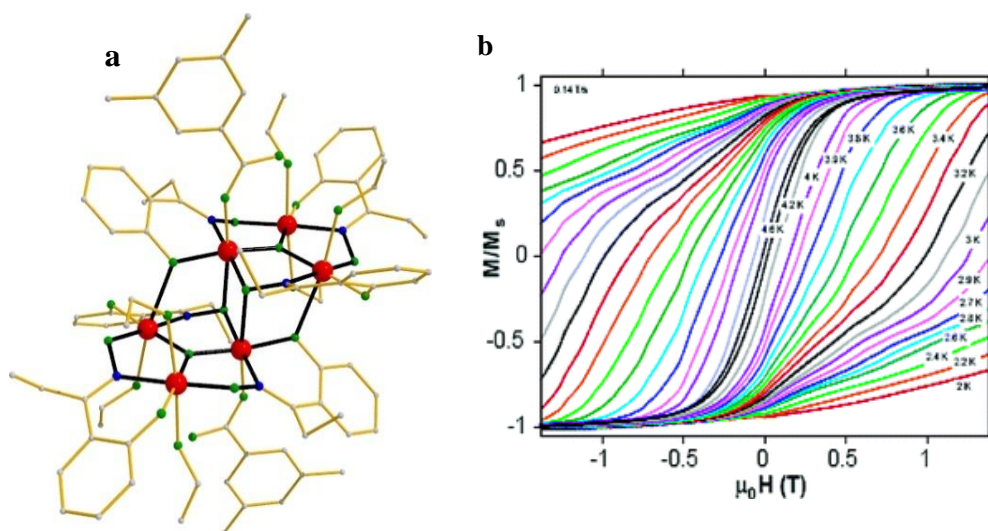


Εικόνα 1.8. (a) Η κρυσταλλική δομή των $[\text{V}_4\text{O}_2]^{+1,0}$ συμπλόκων με δομή “πεταλούδας”,^{1,14a} (b) Εκτός φάσης γραφική παράσταση της μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας (χ_M) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) υπό εναλλασσόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε διάφορες συχνότητες για το σύμπλοκο $[\text{V}_4\text{O}_2]^{+1,0}$.^{1,16b} Χρωματικός κώδικας: V^{III} = πράσινο χρώμα, N= μπλε χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, C= χρυσό χρώμα.

σταθεροποιούν τρεις οξειδωτικές βαθμίδες υιοθετώντας υψηλού σπιν ηλεκτρονιακή διαμόρφωση (Mn^{+2} : $3d^5$, Mn^{+3} : $3d^4$, Mn^{+4} : $3d^3$) και iii) στα περισσότερα σύμπλοκα τα κέντρα Mn εντοπίζονται σε μικτές οξειδωτικές καταστάσεις συνεισφέροντας τόσο στη σταθεροποίηση υψηλού σπιν βασικής κατάστασης, όσο και στη δημιουργία ανισοτροπίας (οι δύο βασικές προϋποθέσεις για την εμφάνιση της SMM συμπεριφοράς).^{1,17}

Ξεχωριστή θέση στην πολυπληθή οικογένεια Mn-SMMs, πέρα από το $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$, κατέχουν εξαπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ με οξιμάτο υποκαταστάτες. Συγκεκριμένα, το 2007 η ομάδα του Brechin καταφέρνει και συνθέτει το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (H_2sao = ethylsalicylaldoxime) (Εικόνα 1.9, a) θέτοντας νέο ρεκόρ στο φράγμα χαλάρωσης της μαγνήτισης ($U_{\text{eff}} \approx 86$ K) και στην κρίσιμη θερμοκρασία ($T_B \approx 5$ K) (Εικόνα 1.9, b) μετά από σχεδόν 15 χρόνια.^{1,18} Η ιστορία των $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{-oxime}]$ SMMs παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς αποτελεί ρηξικέλευθη ανακάλυψη στο πεδίο των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου. Ειδικότερα, η

μελέτη των $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{-oxime}]$ συμπλόκων βοήθησε στην καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των SMMs διότι: i) για πρώτη φορά έδειξε ότι τροποποιώντας τις συνθετικές παραμέτρους και το περιβάλλον συναρμογής των

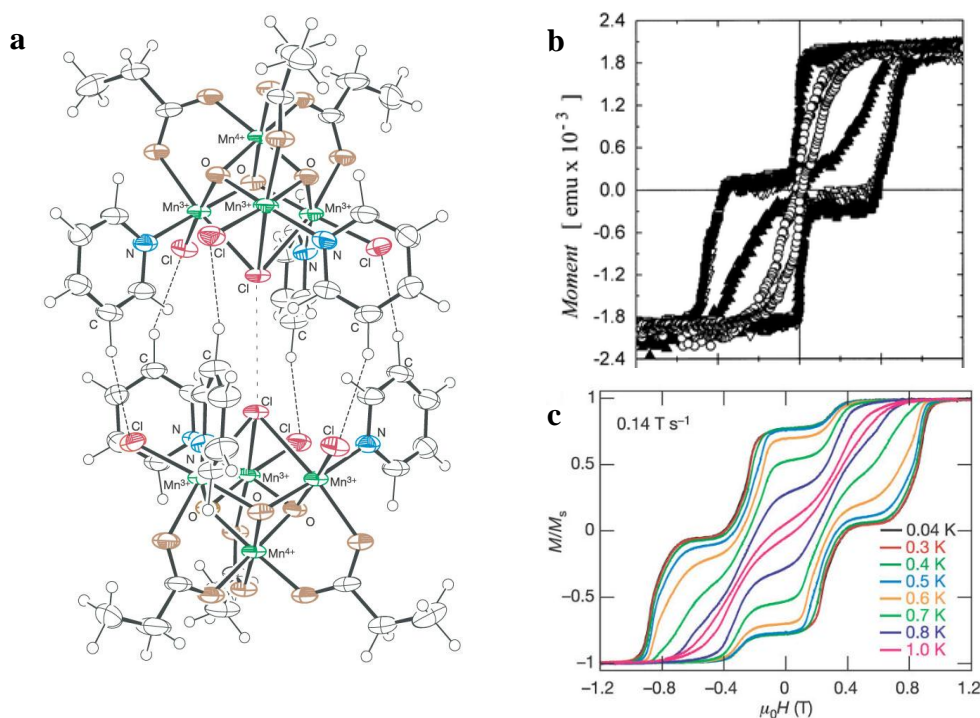


Εικόνα 1.9. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, (b) Διάγραμμα μαγνήτισης (M) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (H) σε διάφορες θερμοκρασίες.^{1,19} Χρωματικός κώδικας: Mn^{III} = κόκκινο χρώμα, N = μπλε χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C = γκρι χρώμα.

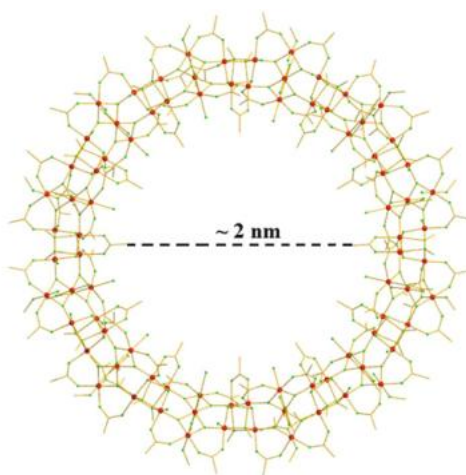
μεταλλικών κέντρων είναι δυνατόν να τροποποιήσεις στοχευμένα τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου (Μαγνητοδομική Συσχέτιση, Magneto-Structural correlation),^{1,20} ii) υπήρξε η αφορμή για αναθεώρηση της Θεωρίας του Γιγαντιαίου Σπιν (Giant Spin Model) η οποία εξηγεί τη χαλάρωση της μαγνήτισης βασισόμενη μόνο στο σπιν της βασικής κατάστασης, ενώ στην πραγματικότητα επηρεάζεται και από την ύπαρξη των διεγερμένων καταστάσεων,^{1,21} iii) αποτέλεσε σημαντικό παράδειγμα για τη βαθύτερη μελέτη του φαινομένου της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης και iv) δημιούργησε στην επιστημονική κοινότητα το ερώτημα κατά πόσο η σχέση $U = |D|S^2$ είναι αξιόπιστη για περίπλοκα συστήματα, και σε τι βαθμό συνδέονται τα μεγέθη D και S .^{1,22}

Επιπλέον, άξια αναφοράς ανάμεσα στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου μαγγανίου αποτελούν οι οικογένειες: i) των συμπλόκων με τύπο $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ ($U_{\text{eff}} \approx 11 \text{ K}$) με

δομή κύβου (Εικόνα 1.10, a), στα οποία για πρώτη φορά παρατηρήθηκε ότι οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ γειτονικών μορίων έχουν σημαντική επιρροή στο φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγας της Μαγνήτισης (QTM), καθώς μεταβάλλονται τα πεδία στα οποία εμφανίζεται το φαινόμενο (Εικόνα 1.10, b και 1.10, c),^{1,23} ii) των συμπλόκων με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_2]$ ($U_{\text{eff}} \approx 17\text{-}42$ K), καθώς ήταν από τα πρώτα σύμπλοκα μετά το $[\text{Mn}_{12}\text{-OAc}]$ που άρχισαν να συντίθενται και να μελετώνται διεξοδικά,^{1,24} και iii) των πολυπυρηνικών συμπλόκων $[\text{Mn}_x]$ ($x > 12$) από τα οποία ξεχωρίζει το $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}]$ με δομή “δαχτυλιδιού” (Εικόνα 1.11), καθώς είναι το μεγαλύτερο μέχρι σήμερα σύμπλοκο στη χημεία του Mn, με διάμετρο ~ 2 nm, που εμφανίζει συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου με ενεργειακό φράγμα $U_{\text{eff}} \approx 18$ K.^{1,25}



Εικόνα 1.10. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ και οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ γειτονικών μορίων, (b) Ο βρόγχος υστέρησης για σύμπλοκα τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ στα οποία δεν παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου, με το φαινόμενο QTM να παρατηρείται σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο, (c) Ο βρόγχος υστέρησης για σύμπλοκα τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3]$ στα οποία εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου, με το φαινόμενο QTM να μην παρατηρείται σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο.^{1,26}

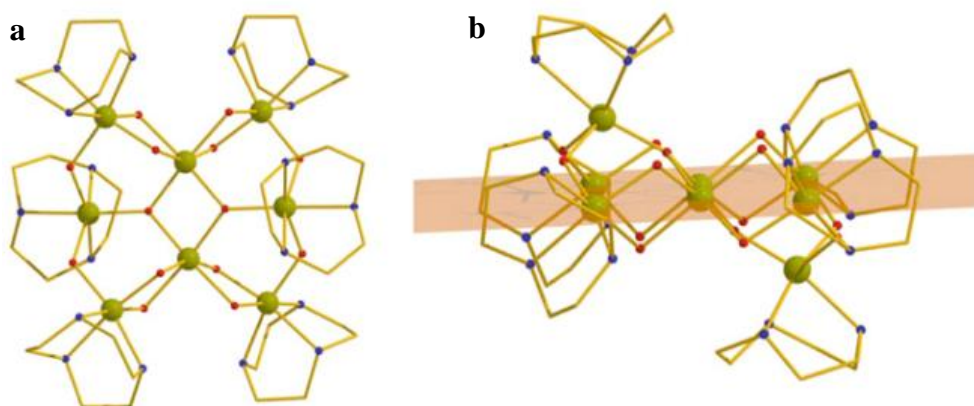


Εικόνα 1.11. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$ με δομή “δαχτυλιδιού”. Χρωματικός κώδικας : Mn^{III} = κόκκινο χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C = χρυσό χρώμα.^{1.14a}

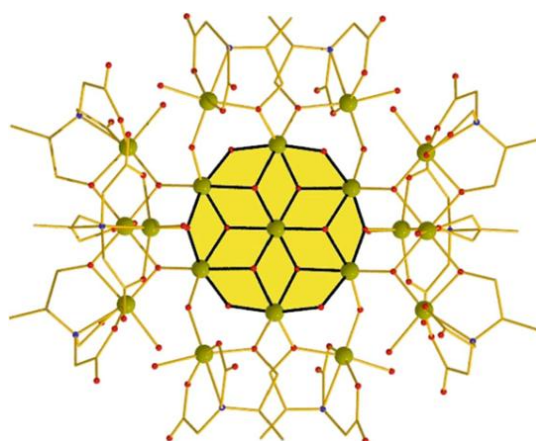
Η δεύτερη μεγαλύτερη οικογένεια SMMs μετά τα *Mn*-SMMs είναι οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου που βασίζονται στο ιόν σιδήρου. Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί έκπληξη, καθώς το ιόν σιδήρου σταθεροποιεί τις οξειδωτικές καταστάσεις +2 ($3d^6$) και +3 ($3d^5$) έχοντας τέσσερα και πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην ηλεκτρονική διαμόρφωση υψηλού σπιν, οδηγώντας σε βασικές καταστάσεις με σπιν $S=2$ και $S=5/2$ για $\text{Fe}(\text{II})$ και $\text{Fe}(\text{III})$, αντίστοιχα, ενώ η μαγνητική ανισοτροπία (D) μπορεί να πάρει τιμές έως και -1 cm^{-1} ανά ιόν. Επομένως, τα άτομα σιδήρου μπορούν να σταθεροποιήσουν υψηλού σπιν βασικές καταστάσεις σε σύμπλοκα, οπότε καλύπτουν τις αναγκαίες προϋποθέσεις για την εμφάνιση του SMM φαινομένου.

Από τα *Fe*-SMMs ξεχωρίζει το σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ (tacn = 1,4,7-triazacyclononane) με δομή “πεταλούδας” (Εικόνα 1.12), εξαιτίας του γεγονότος ότι αποτελεί το πρώτο παράδειγμα *Fe*-SMM ($U_{\text{eff}} \approx 22 \text{ K}$), ενώ επιπλέον η μελέτη του φανέρωσε ενδιαφέροντα κβαντικά φαινόμενα.^{1.27} Από τα υπόλοιπα *Fe*-SMMs τα σύμπλοκα $[\text{Fe}^{\text{II}}_9(\text{N}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$ ($((2\text{-py})_2\text{CO}_2)^{-2}$ = η διπλά αποπρωτονιωμένη μορφή της gem-διόλης, di-2-pyridyl ketone) και $[\text{Fe}^{\text{II}}_9(\text{NCO})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8\{(2\text{-py})_2\text{CO}_2\}_4]$, τα οποία συντέθηκαν από την ομάδα του Περγλεπέ, διαθέτουν τα μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα για την αντιστροφή της μαγνήτισης ($U_{\text{eff}} \approx 41 \text{ K}$ και $\sim 44 \text{ K}$ αντίστοιχα),^{1.28} ενώ το σύμπλοκο

$[\text{Fe}^{\text{III}}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_{14}(\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{NO}_3$ ($\text{H}_3\text{metheidi} = \text{N}$ -(1-hydroxymethylethyl) iminodiacetic acid) (Εικόνα 1.13) αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο *Fe*-SMM σύμπλοκο με ενεργειακό φράγμα $U_{\text{eff}} \approx 16 \text{ K}$.^{1,29}



Εικόνα 1.12. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$, (b) Το επίπεδο στο οποίο βρίσκεται η υπομονάδα $[\text{Fe}_6]$. Η $S=10$ βασική κατάσταση του συμπλόκου $[\text{Fe}^{\text{III}}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ σταθεροποιείται με τα σπιν τις υπομονάδας $[\text{Fe}_6]$ να είναι αντίρροπα των σπιν των κέντρων $\text{Fe}(\text{III})$ που βρίσκονται εκτός του επιπέδου. Χρωματικός κώδικας : $\text{Fe}^{\text{III}} =$ λαδί χρώμα, $\text{N} =$ μπλε χρώμα, $\text{O} =$ κόκκινο χρώμα, $\text{C} =$ χρυσό χρώμα.^{1.14a}

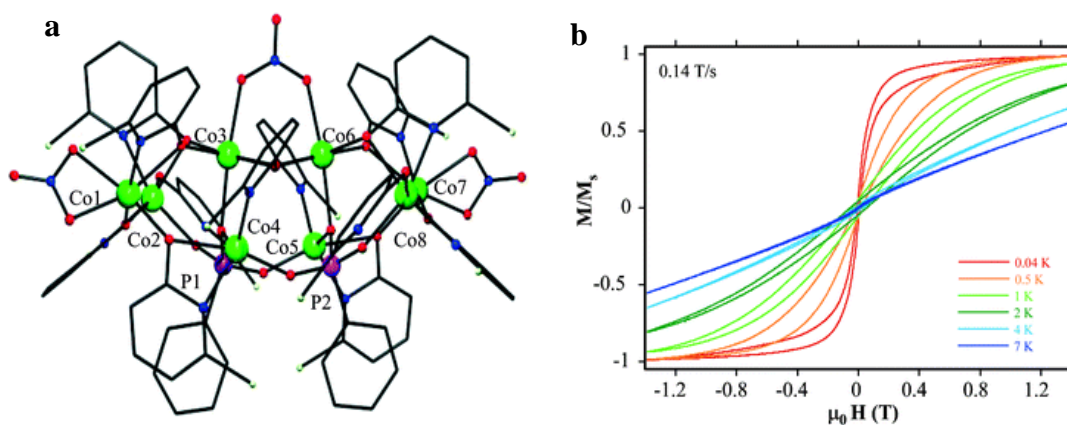


Εικόνα 1.13. Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Fe}^{\text{III}}_{19}(\text{metheidi})_{10}(\text{OH})_{14}(\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{NO}_3$ με δομή “δίσκου”. Χρωματικός κώδικας : $\text{Fe}^{\text{III}} =$ λαδί χρώμα, $\text{N} =$ μπλε χρώμα, $\text{O} =$ κόκκινο χρώμα, $\text{C} =$ χρυσό χρώμα.^{1.14a}

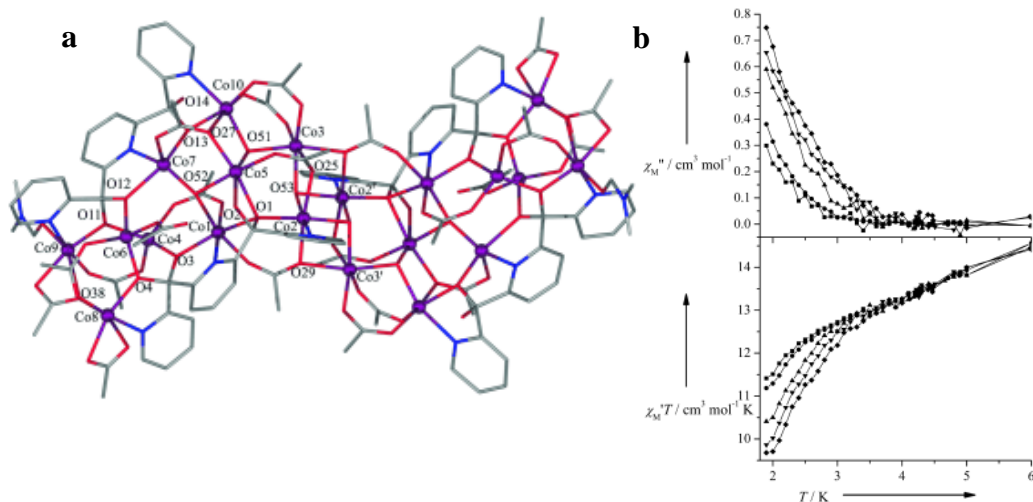
Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου που βασίζονται σε ιόντα κοβαλτίου αναφέρθηκαν πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 2002. Η μαγνητική μελέτη των *Co-SMMs* απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η βασική κατάσταση $^4T_{1g}$ για οκταεδρικό Co^{II} διαχωρίζεται στη διπλά εκφυλισμένη κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω σύζευξης σπιντροχιάς. Επομένως, για υψηλές θερμοκρασίες (>77 K) το οκταεδρικό ιόν Co^{II} έχει βασική κατάσταση σπιν $S= 3/2$ ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες συχνά συμπεριφέρεται ως ιόν με βασική κατάσταση $S= 1/2$.^{1,30}

Από *Co-SMMs*, το σύμπλοκο με το μεγαλύτερο φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης αναφέρθηκε το 2005. Πρόκειται για το σύμπλοκο $[Et_3NH][Co^{II}_8(chp)_{10}(O_3PPh)_2(NO_3)_3(Hchp)_2]$ ($Hchp=$ 6-chloro-2-hydroxygyridine) (Εικόνα 1.14, a) στο οποίο το U_{eff} βρέθηκε ~ 84 K με το βρόγχο υστέρησης να υποδεικνύει ενδιάμεση συμπεριφορά διακριτού και “πολυμερούς” μορίου (Εικόνα 1.14, b).^{1,31}

Ένα χρόνο αργότερα, συντίθεται το μεγαλύτερο σε πυρηνικότητα *Co-SMM* με τύπο $[Co^{II}_{20}(OH)_6(O_2CMe)_{22}(HL)_4(DMF)_2]$ ($HL^{-3}= pyC(O^-)(OH)pyC(O^-)_2py$) (Εικόνα 1.15, a) στο οποίο δεν παρατηρούνται ολοκληρωμένες κορυφές στις εκτός φάσης μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, υποδεικνύοντας πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, χωρίς ωστόσο να είναι δυνατός ο υπολογισμός του U_{eff} (Εικόνα 1.15, b).^{1,32}



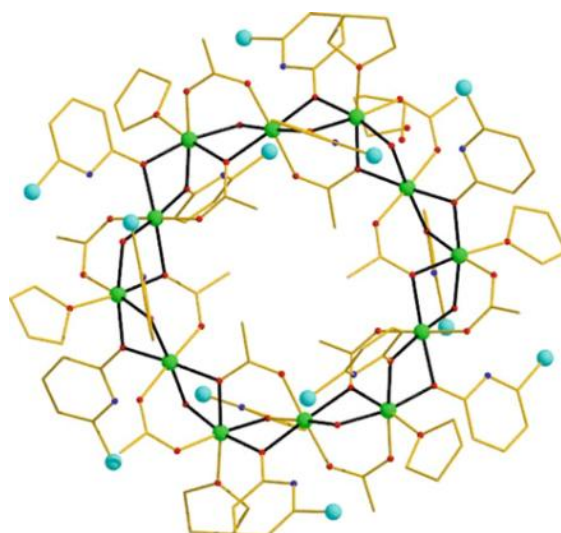
Εικόνα 1.14. (a) Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Et_3NH][Co^{II}_8(chp)_{10}(O_3PPh)_2(NO_3)_3(Hchp)_2]$, (b) Βρόγχοι υστέρησης για το σύμπλοκο $[Et_3NH][Co^{II}_8(chp)_{10}(O_3PPh)_2(NO_3)_3(Hchp)_2]$ σε διάφορες θερμοκρασίες.^{1,33} Χρωματικός κώδικας : $Co^{II}=$ πράσινο χρώμα, N= μπλε χρώμα , O= κόκκινο χρώμα, C= μαύρο χρώμα, P= μωβ χρώμα.



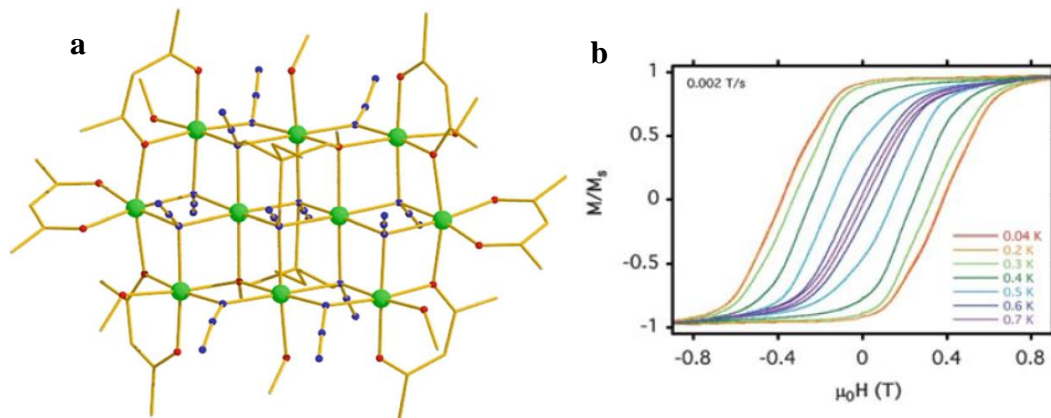
Εικόνα 1.15. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Co}^{\text{II}}_{20}(\text{OH})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{22}(\text{HL})_4(\text{DMF})_2]$, (b) Γραφική παράσταση της εκτός (χ_M'') και εντός ($\chi_M'T$) φάσης μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T) υπό εναλλασσόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε διάφορες συχνότητες.^{1,34} Χρωματικός κώδικας : Co^{II} = μωβ χρώμα, N= μπλε χρώμα , O= κόκκινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Εν συνεχεία, οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου του νικελίου αποτελούν σχετικά μικρή οικογένεια, η οποία όμως τα τελευταία χρόνια εμφανίζει σημαντική πρόοδο. Το Ni^{II} ($3d^8$) πληροί τις προϋποθέσεις για τη σταθεροποίηση SMM συμπλόκων διότι i) αναλόγως τη γεωμετρία ένταξης στην οποία βρίσκεται μπορεί να εμφανίσει μεγάλη ανισοτροπία (βασικό στοιχείο για SMMs),^{1,35} ii) οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων Ni^{II} σε σύμπλοκα εμφανίζονται συνήθως σιδηρομαγνητικές, και iii) οδηγεί συχνά σε σύμπλοκα μεγάλης πυρηνικότητας.

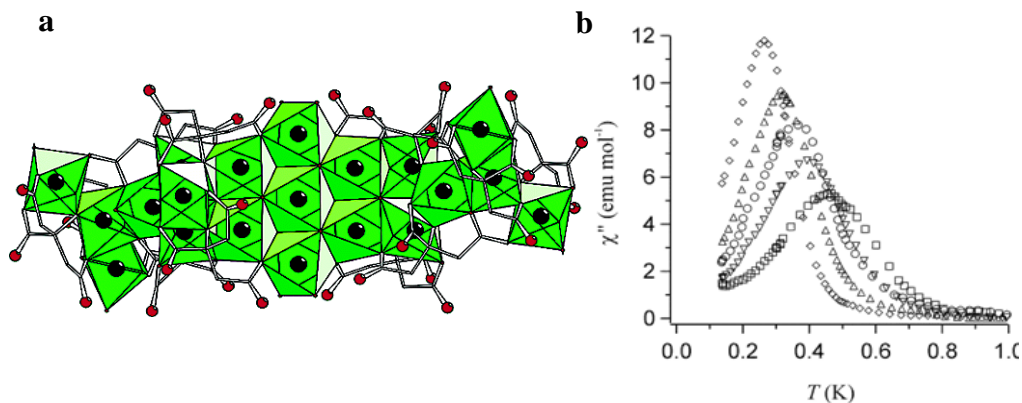
Ο πρώτος Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου του νικελίου (Εικόνα 1.16), δημοσιεύτηκε το 2001 από την ομάδα του Winpenny έχοντας $U_{\text{eff}} \approx 9 \text{ K}$, με τη σύνθεση του να είναι γνωστή από το 1994,^{1,36} ενώ το 2005 δημοσιεύεται το σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6]$ (H_3tmp = 1,1,1-tris (hydroxymethyl) propane) (Εικόνα 1.17) το οποίο διαθέτει το ρεκόρ στο ενεργειακό φράγμα ($U_{\text{eff}} \approx 14 \text{ K}$) των Ni-SMMs μέχρι σήμερα.^{1,37} Τέλος, το μεγαλύτερο Ni-SMM σύμπλοκο είναι το $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_{14}[\text{Ni}^{\text{II}}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ (cit= citric acid) (Εικόνα 1.18) με μόλις 2.9 K ενεργειακό φράγμα.^{1,38}



Εικόνα 1.16. Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}^{\text{II}}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{thf})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (Hchp = 6-chloro-2-hydroxyuridine) με δομή “δαχτυλιδιού”. Χρωματικός κώδικας : Ni^{II} = πράσινο χρώμα, N = μπλε χρώμα , O = κόκκινο χρώμα, C = χρυσό χρώμα, Cl = γαλάζιο χρώμα.^{1.14a}



Εικόνα 1.17. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Ni}^{\text{II}}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6]$, (b) Βρόγχος υστέρησης για το $[\text{Ni}^{\text{II}}_{10}]$ σύμπλοκο σε διάφορες θερμοκρασίες. Χρωματικός κώδικας : Ni^{II} = πράσινο χρώμα, N = μπλε χρώμα , O = κόκκινο χρώμα, C = χρυσό χρώμα.^{1.14a}

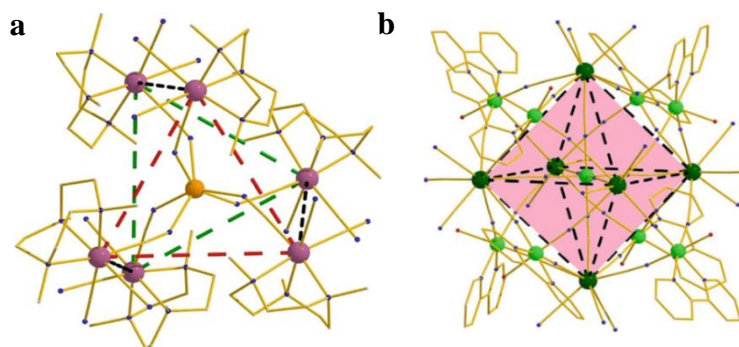


Εικόνα 1.18. (a) Η κρυσταλλική δομή του $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_{14}[\text{Ni}^{\text{II}}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, (b) Γραφική παράσταση της εκτός (χ'') φάσης μαγνητικής μοριακής επιδεικτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T) υπό εναλλασσόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε διάφορες συχνότητες. Ο σχηματισμός ολοκληρωμένων κορυφών επιβεβαιώνει την SMM συμπεριφορά του συμπλόκου.^{1,38} Χρωματικός κώδικας : Ni^{II} = μαύρο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

1.2.2 3d-4d/5d ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ

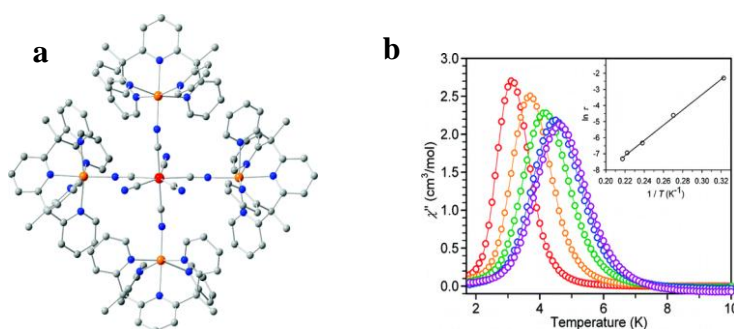
Σύγχρονη συνθετική τακτική για τη σύνθεση μορίων που εμφανίζουν ιδιότητες SMM είναι ο συνδυασμός των 3d μετάλλων μετάπτωσης με 4d, ακόμα και 5d μέταλλα. Η επιλογή των μετάλλων μετάπτωσης της δεύτερης και τρίτης σειράς δεν είναι τυχαία, καθώς τα μεγαλύτερα σε μέγεθος 4d και 5d τροχιακά ($5d > 4d \gg 3d$) μπορούν να οδηγήσουν σε ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ η ανισοτροπία των συγκεκριμένων μετάλλων παράλληλα με την οξειδοαναγωγική τους συμπεριφορά τα καθιστούν κατάλληλα για σταθεροποίηση SMM συμπλόκων.^{1,39} Ωστόσο, τα ακριβώς αρχικά αντιδραστήρια και η πιο σύνθετη χημεία των 4d και 5d μετάλλων έχουν διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στο μικρό αριθμό των 3d-4d/5d-SMMs.

Το πρώτο παράδειγμα 3d-4d SMM εμφανίζεται στη βιβλιογραφία το 2002 από την ομάδα του Long με τη σύνθεση του συμπλόκου $\text{K}[(\text{Me}_3\text{tacn})_6\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{III}}_6(\text{CN})_{18}](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Me}_3\text{tacn} = \text{N}, \text{N}', \text{N}''$ trimethyl-1,4,7-triaza cyclononane) (Εικόνα 1.19, a) ($U_{\text{eff}} \approx 14 \text{ K}$) με δομή παραμορφωμένου τριγωνικού πρίσματος στο κέντρο του οποίου εγκλωβίζεται το ιόν Mn^{II} .^{1,40}



Εικόνα 1.19. (a) Η κρυσταλλική δομή του $K[(Me_3tacn)_6Mn^{II}Mo^{III}_6(CN)_{18}](ClO_4)_3$. Χρωματικός κώδικας : Mo^{III} = μωβ χρώμα, Mn^{II} = πορτοκαλί χρώμα, C=χρυσό χρώμα, N=μπλε χρώμα, (b) Η κρυσταλλική δομή του $[Ni\{Ni(bpy)(H_2O)\}_8\{W(CN)_8\}_6]$. Χρωματικός κώδικας : Ni^{II} = πράσινο χρώμα, W^V = σκούρο πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, C= χρυσό χρώμα, N= μπλε χρώμα.^{1.14a}

Το μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα που έχει επιτευχθεί μέχρι και σήμερα για τα σύμπλοκα της συγκεκριμένης κατηγορίας εντοπίζεται στους ~47 K και παρατηρήθηκε στα σύμπλοκα $[Ni\{Ni(bpy)(H_2O)\}_8\{W(CN)_8\}_6]$ (Εικόνα 1.19, b) και $[(PY5Me_2)_4Mn^{II}_4Re^{IV}(CN)_7](PF_6)$ (Εικόνα 1.20) τα οποία συντέθηκαν το 2006 και 2008 αντίστοιχα.^{1.41}

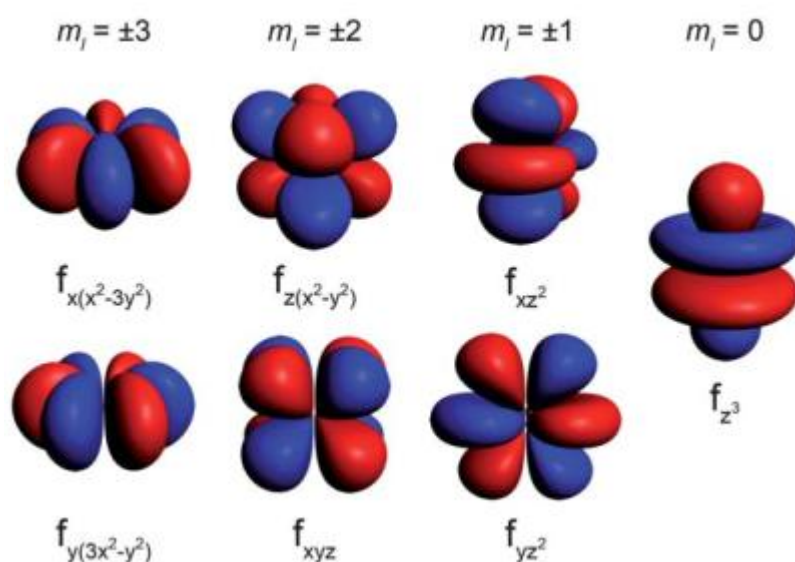


Εικόνα 1.20. (a) Η κρυσταλλική δομή του $[(PY5Me_2)_4Mn^{II}_4Re^{IV}(CN)_7](PF_6)$, (b) Γραφική παράσταση της εκτός (χ'') φάσης γραμμομοριακής επιδεκτικότητας και διάγραμμα Arrhenius ($\ln(\tau)$ συναρτήσεως $1/T$) από το οποίο προκύπτει $U_{eff} \approx 47$ K. Χρωματικός Κώδικας: Mn^{II} = πορτοκαλί χρώμα, Re^{IV} = κόκκινο χρώμα, C= γκρι χρώμα, N= μπλε χρώμα.^{1.41b}

1.2.3 3d-4f και 4f ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ

Ερευνητικά θερμό και σύγχρονο κεφάλαιο των SMM μορίων είναι η σύνθεση και η μελέτη συμπλόκων που περιέχουν συνδυασμό μετάλλων μετάπτωσης, 3d, και λανθανιδών, 4f, ή μόνο 4f κέντρων. Η είσοδος των λανθανιδών στη χημεία των SMMs μπορεί να χαρακτηριστεί ως καταλυτική για το πεδίο καθώς έδωσε τεράστια ώθηση στη σύνθεση πληθώρας SMM συμπλόκων.^{1,42}

Τα λανθανίδια χαρακτηρίζονται ως ιδανικά για τη σύνθεση Μαγνητών Μοναδικού Μορίου διότι διαθέτουν: i) υψηλή τιμή μαγνητικής ροπής, η οποία οφείλεται στο μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων (έως και επτά), και ii) υψηλές τιμές μαγνητικής ανισοτροπίας προερχόμενη από τη σύζευξη σπιν-τροχιάς (εκτός από το Gd^{III} το οποίο είναι ισοτροπικό).^{1,14d} Ωστόσο, η κατανόηση του φαινομένου της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης με χρήση 4f κέντρων γίνεται ακόμα πιο σύνθετη (σε σύγκριση με τα 3d μέταλλα) και απαιτεί διαφορετική αντιμετώπιση, καθώς το σπιν δεν είναι η μόνη πηγή στροφορμής (όπως στα περισσότερα 3d μέταλλα). Ο εκφυλισμός των 4f τροχιακών (Εικόνα 1.21) δημιουργεί μη αμελητέα τροχιακή στροφορμή (L) η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Επομένως, για ένα 4f ιόν που συναντάται συχνά στα 4f-SMMs όπως το $Dy(III)$, η περιγραφή του με τον κβαντικό αριθμό του σπιν, $S=5/2$, δεν είναι ακριβής. Αντιθέτως, ο φασματοσκοπικός όρος $^{2S+1}L_J$ (Πίνακας 1.1) περιγράφει με περισσότερη σαφήνεια τη φύση των 4f ιόντων.

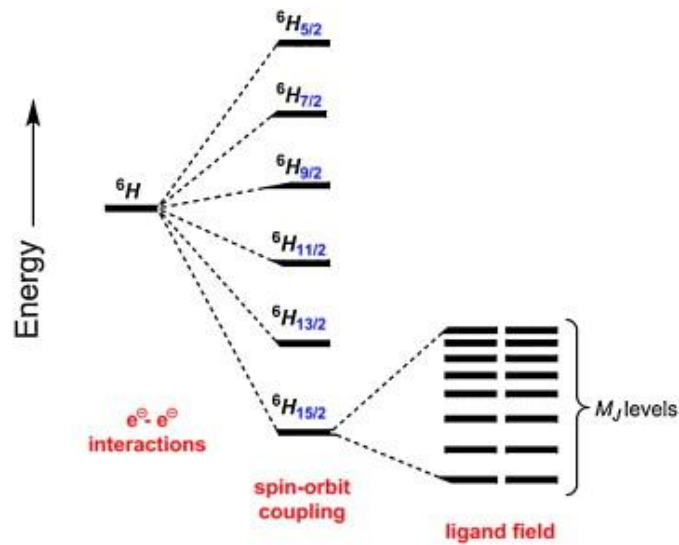


Εικόνα 1.21. Αναπαράσταση των 4f τροχιακών.^{1,43}

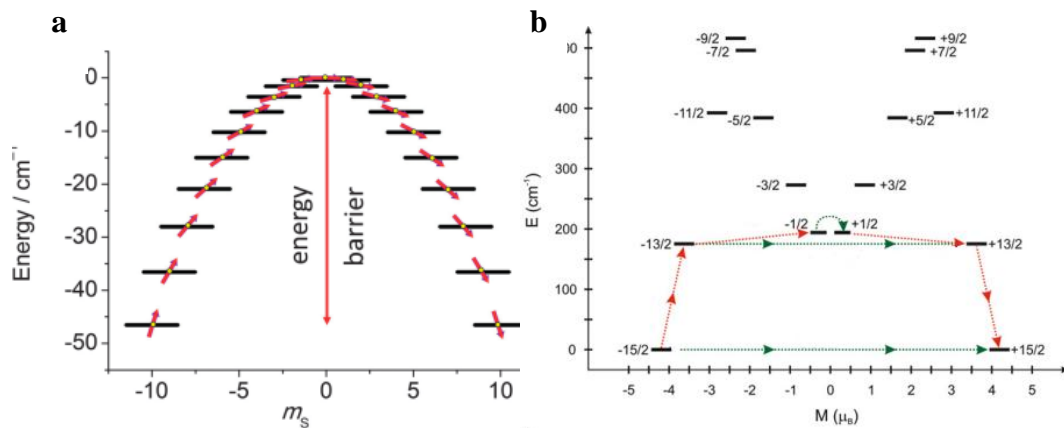
Συνεπώς, το διπλό πηγάδι δυναμικού (Εικόνα 1.3) των Ms καταστάσεων το οποίο αναφέρθηκε για τα 3d μέταλλα δεν αποτελεί ρεαλιστική απεικόνιση του φαινομένου αντιστροφής της μαγνήτισης στα 4f-SMMs. Ακόμη, η σύζευξη σπιν-τροχιάς επιδρά στον όρο $^{2S+1}L_J$ διαχωρίζοντάς τον σε πολλαπλές καταστάσεις, με διαφορετικές τιμές J η καθεμία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι παραπάνω καταστάσεις είναι καλά διαχωρισμένες ενεργειακά, με πληθυσμό να εντοπίζεται μόνο στη βασική κατάσταση σε θερμοκρασίες δωματίου. Ωστόσο, η επίδραση του πεδίου υποκαταστατών διαχωρίζει περαιτέρω τη βασική κατάσταση σε 2J+1 μικροκαταστάσεις (Stark μικροκαταστάσεις), με κάθε μικροκατάσταση να περιγράφεται από τον κβαντικό αριθμό M_J και όχι από τον Ms (Εικόνα 1.22). Η διάσπαση των M_J μικροκαταστάσεων εξαρτάται κάθε φορά από τη φύση του υποκαταστάτη και κυμαίνεται στην τάξη των $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$, πολύ μικρότερη σε ένταση από τη διάσπαση των $^{2S+1}L_J$ καταστάσεων λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς η οποία κυμαίνεται $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Η φύση των μικροκαταστάσεων, M_J , επηρεάζεται επίσης από είδος του λανθανιδίου (Kramers doublets). Επομένως, η μαγνήτιση στα 4f-SMMs χαλαρώνει μέσω των M_J μικροκαταστάσεων και συγκεκριμένα μέσω μόνο ενός ή δύο βημάτων (αντί να περάσει από όλα τα Ms όπως γίνεται στα 3d-SMMs) (Εικόνα 1.23).^{1.44}

Πίνακας 1.1. Φασματοσκοπικοί όροι των 4f ιόντων.^{1.45}

Ion	f electron count	Ground state free ion term symbol ($^{2S+1}L_J$)
La(III)	4f ⁰	¹ S ₀
Ce(III)	4f ¹	² F _{5/2}
Pr(III)	4f ²	³ H ₄
Nd(III)	4f ³	⁴ I _{9/2}
Pm(III)	4f ⁴	⁵ I ₄
Sm(III)	4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Eu(III)	4f ⁶	⁷ F ₀
Gd(III)	4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Tb(III)	4f ⁸	⁷ F ₆
Dy(III)	4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Ho(III)	4f ¹⁰	⁵ H ₈
Er(III)	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tm(III)	4f ¹²	³ H ₆
Yb(III)	4f ¹³	² F _{7/2}
Lu(III)	4f ¹⁴	¹ S ₀

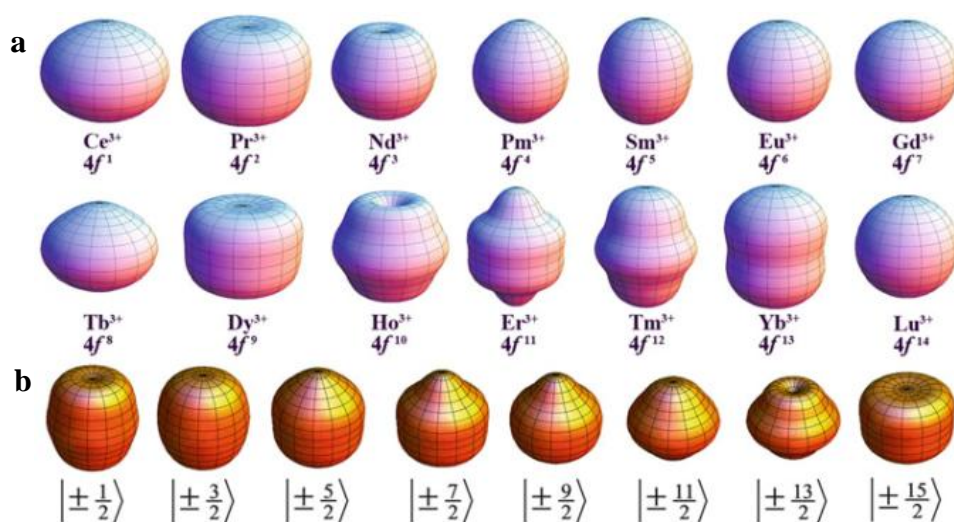


Εικόνα 1.22. Ο διαχωρισμός του όρου $^{2S+1}L_J$ σε διάφορες καταστάσεις λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς, και εν συνεχεία, ο διαχωρισμός της βασικής κατάστασης του όρου $^{2S+1}L_J$ σε μικροκαταστάσεις M_J λόγω της επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου.^{1.14b}



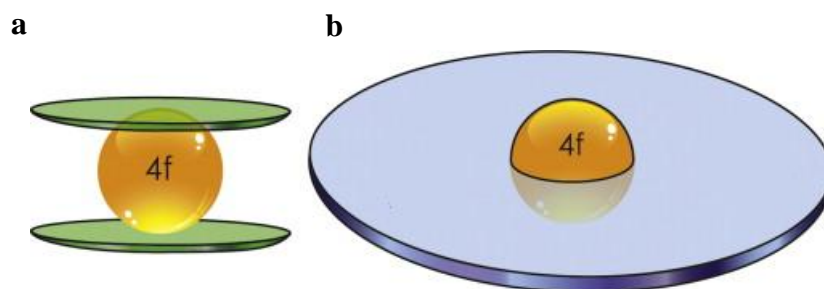
Εικόνα 1.23. (a) Η χαλάρωση της μαγνήτισης στα $3d$ -SMMs μέσω των M_s κατασταστάσεων, (b) Η χαλάρωση της μαγνήτισης στα $4f$ -SMMs μέσω των M_J μικροκαταστάσεων. Κόκκινη γραμμή: αναπαριστά τη χαλάρωση της μαγνήτισης μέσω των M_J μικροκαταστάσεων. Πράσινη γραμμή: αναπαριστά τη χαλάρωση της μαγνήτισης μέσω QTM.^{1.46}

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η SMM συμπεριφορά των συμπλόκων που περιέχουν λανθανίδια εξαρτάται κυρίως από τη διάσπαση των M_J μικροκαταστάσεων και επηρεάζεται από το πεδίο υποκαταστατών. Πολλές ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν σύνθετους θεωρητικούς υπολογισμούς για την εύρεση του τρόπου διαχωρισμού τους,^{1,46} ωστόσο, πρόσφατα η ομάδα του Long συνδύασε γνωστά μοντέλα ηλεκτρονιακής πυκνότητας για $4f$ στοιχεία σε μια σχετικά απλή και εμπειρική θεωρία, κατά την οποία μπορεί να εκτιμηθεί το περιβάλλον ένταξης που θα οδηγήσει στον καλύτερο διαχωρισμό των M_J καταστάσεων και συνεπώς στη βελτίωση της SMM συμπεριφοράς.^{1,47} Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία, η ανισοτροπία του ηλεκτρονιακού νέφους γύρο από κάθε $4f$ στοιχείο έχει συγκεκριμένο σχήμα το οποίο μπορεί να είναι συμπιεσμένο στους πόλους (για τα Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} και Ho^{+3}) ή αξονικά επιμηκυμένο (επιμήκυνση στους πόλους) (για τα Pm^{+3} , Sm^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} και Yb^{+3}) (Εικόνα 1.24, a). Πράγματι, εκμεταλλευόμενοι τη μορφή του ηλεκτρονιακού νέφους η ομάδα του Long πρότεινε ότι: i) για τα λανθανίδια Ce^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} και Ho^{+3} καλύτερες ιδιότητες επιτυγχάνονται όταν αρνητικό φορτίο του πεδίου υποκαταστατών συγκεντρώνεται στους πόλους (αξονικά) (Εικόνα 1.25, a) και ii) για τα Pm^{+3} , Sm^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} και Yb^{+3} το αρνητικό φορτίο είναι προτιμητέο να συγκεντρώνεται στο ισημερινό επίπεδο (Εικόνα 1.25, b).

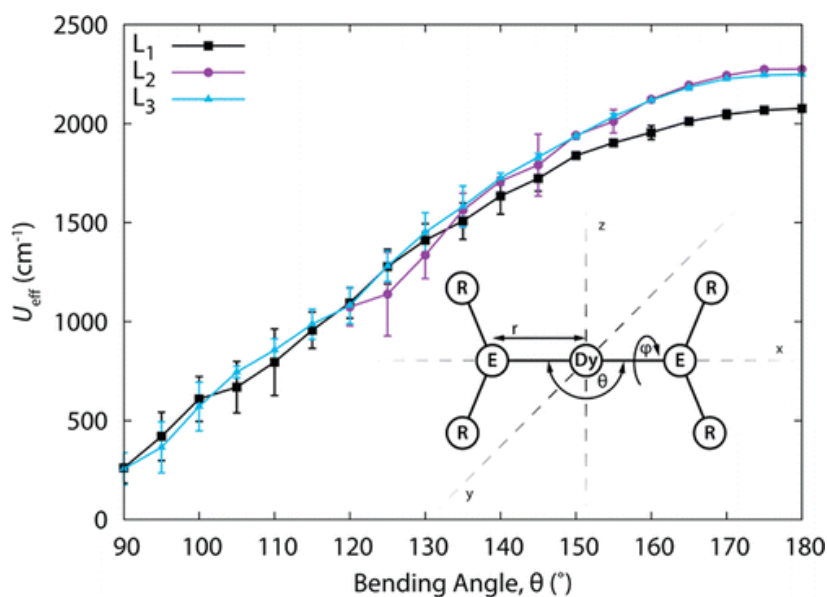


Εικόνα 1.24. (a) Η ανισοτροπία ηλεκτρονιακού νέφους για διάφορα λανθανίδια, (b) Η ανισοτροπία για το Dy^{+3} για διάφορες M_J καταστάσεις.

Προέκταση του μοντέλου της ομάδας του Long αποτελούν οι θεωρητικοί υπολογισμοί της ομάδας του Winrenny, που βασίζονται στα θεωρητικά μοντέλα των Chibotaru και Ungur,^{1.48} και προβλέπουν ότι αν μπορούσε να συντεθεί σύμπλοκο του Dy^{III} στο οποίο το πεδίο των υποκαταστατών θα βρίσκεται στις αξονικές θέσεις (γωνία 180°) (Εικόνα 1.26) τότε το μόριο θα έχει εντυπωσιακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης ($U_{eff} \approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ και $T_B \approx 77 \text{ K}$).^{1.49}



Εικόνα 1.25. (a) Το αρνητικό φορτίο του πεδίου υποκαταστατών συγκεντρώνεται στους πόλους (αξονικά), (b) Το αρνητικό φορτίο συγκεντρώνεται στο ισημερινό επίπεδο.

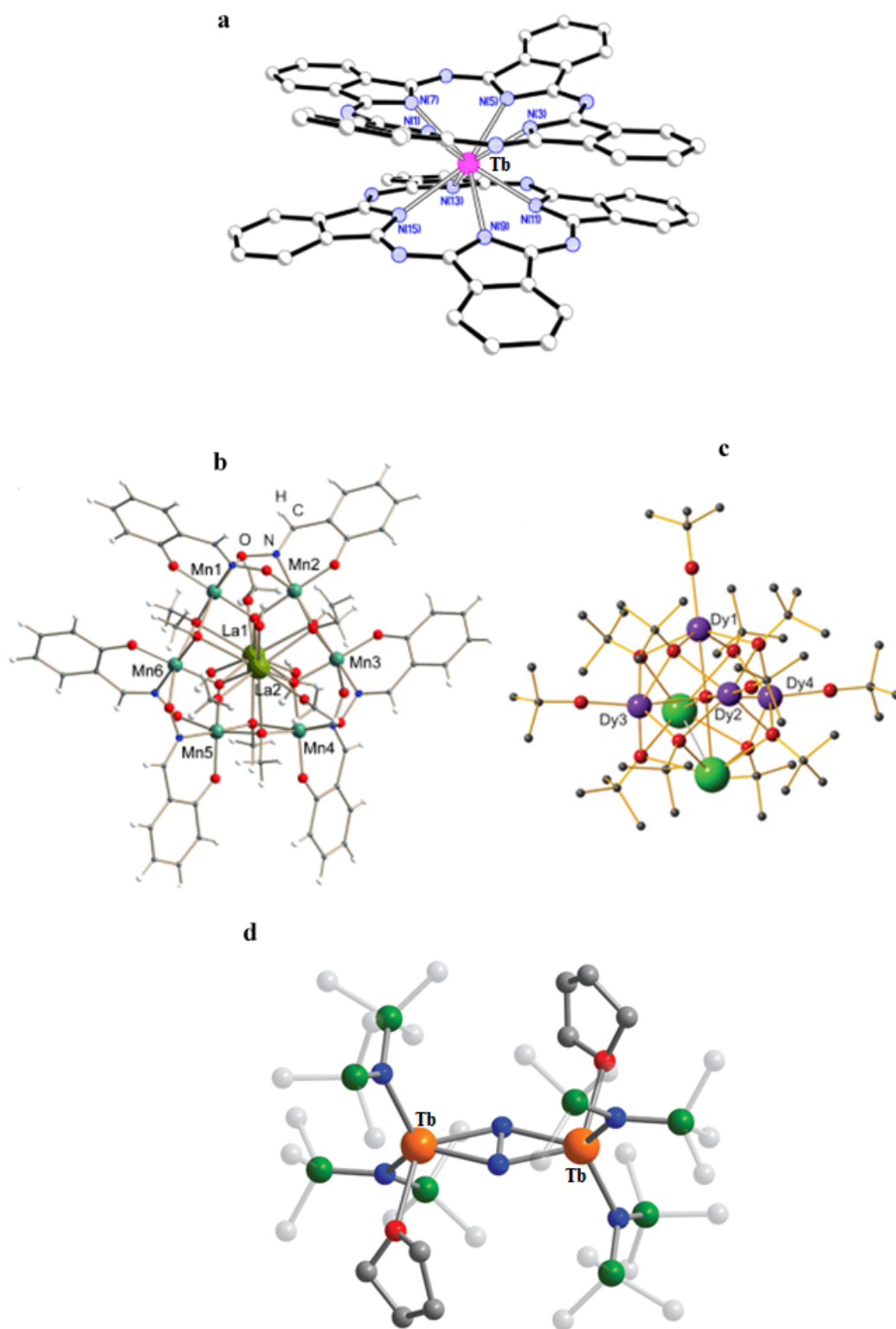


Εικόνα 1.26. Το ενεργειακό φράγμα U_{eff} για σύμπλοκο στο οποίο η γωνία των υποκαταστατών κυμαίνεται από 90°-180°. ^{1.49}

Πειραματικά, το πρώτο παράδειγμα 4*f*-SMM εντοπίζεται το 2003, όταν η ομάδα του Ishikawa συνθέτει το σύμπλοκο [Pc₂Tb]⁻TBA⁺ (Pc= dianion of phthalocyanine, TBA⁺= N(C₄H₉)₄⁺) (Εικόνα 1.27, a) με $U_{eff} \approx 330$ K και θερμοκρασία T_B ≈ 1.7 K.^{1.50} Το μόριο [Pc₂Tb]⁻TBA⁺ έχει χαρακτηριστεί ως το [Mn₁₂-OAc] των 4*f*-SMMs καθώς η μελέτη του σηματοδότησε την εποχή των Ln-SMMs (Ln= λανθανίδια).

Το 2004 αναφέρεται το σύμπλοκο [Cu^{II}Tb^{III}L(hfac)₂]₂ (H₃L= 1-(2-hydroxybenzamido)-2-(2-hydroxy-3-methoxy-benzylideneamino)-ethane) το οποίο εγκαινιάζει την εποχή των 3*d*-4*f* SMMs ($U_{eff} \approx 21$ K).^{1.51}

Έκτοτε, μεγάλος αριθμός 3*d*-4*f* και 4*f* SMMs έχουν συντεθεί με τα κυριότερα παραδείγματα από τις οικογένειες Cr-4*f*, Mn-4*f*, Fe-4*f*, Co-4*f*, Ni-4*f*, Cu-4*f* και -4*f* να συγκεντρώνονται στον Πίνακα 6.6.1 (Κεφάλαιο 6, Παράρτημα 6, Πίνακας 1). Στο σημείο αυτό όμως, στα σύμπλοκα [Mn^{III}₆O₃(sao)₆(CH₃O)₆Tb₂(CH₃OH)₄(H₂O)₂] (H₂sao= salicylaldoxime), [Dy₄K₂(μ₆-O)(O^tBu)₁₂] και [KL₈][Tb₂{N(SiMe₃)₂}₄(thf)₂(N₂)] ([KL₈] = [K(18-crown-6)(thf)₂]⁺) αξίζει ξεχωριστή αναφορά. Το σύμπλοκο [Mn^{III}₆O₃(sao)₆(CH₃O)₆Tb₂(CH₃OH)₄(H₂O)₂] (H₂sao= salicylaldoxime) (Εικόνα 1.27, b) συντέθηκε το 2011 και εμφανίζει ένα από τα μεγαλύτερα φράγματα αντιστροφής της μαγνήτισης ανάμεσα στα 3*d*-4*f* SMMs ($U_{eff} = 103$ K).^{1.52} Αν και πρώτη φορά συντέθηκε από την ομάδα του Brechin με $U_{eff} \approx 46$ K,^{1.53} οι ομάδες των Clerac και Dehnen κατάφεραν να το απομονώσουν σε διαφορετική συμμετρία βελτιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες του. Τέλος, το μόριο [Dy₄K₂(μ₆-O)(O^tBu)₁₂] (Εικόνα 1.27, c) διαθέτει το μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα ανάμεσα στα πολυπυρηνικά 4*f*-SMMs ($U_{eff} \approx 800$ K, T_B ≈ 5 K),^{1.54} ενώ το σύμπλοκο [KL₈][Tb₂{N(SiMe₃)₂}₄(thf)₂(N₂)] ([KL₈] = [K(18-crown-6)(thf)₂]⁺) (Εικόνα 1.27, d) το οποίο χαρακτηρίστηκε το 2011 από την ομάδα του Long, διαθέτει τη δεύτερη μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία ($U_{eff} \approx 227$ K, T_B ≈ 14 K), αποδεικνύοντας ότι η χρήση ριζών ως υποκαταστάτες αποτελεί πετυχημένη τακτική για τη σύνθεση 4*f*-SMMs με εντυπωσιακές ιδιότητες.^{1.55}

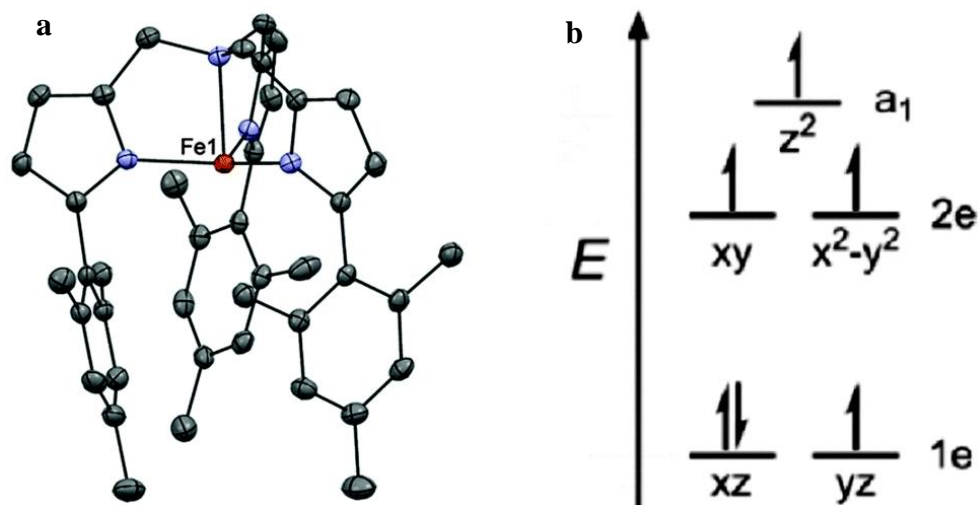


Εικόνα 1.27. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων: (α) $[\text{Pc}_2\text{Tb}]^-\text{TBA}^+$, (β) $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_3(\text{sao})_6(\text{CH}_3\text{O})_6\text{Tb}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, (γ) $[\text{Dy}_4\text{K}_2(\mu_6\text{-O})(\text{O}^t\text{Bu})_{12}]$ και (δ) $[\text{KL}_8][\text{Tb}_2\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4(\text{thf})_2(\text{N}_2)]$.

1.3 ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

“Παρακλάδι” των μαγνητών μοναδικού μορίου, αποτελούν οι μαγνήτες μοναδικού ιόντος (Single Ion Magnets, SIMs). Ειδικότερα, τα SIMs εμφανίζουν την ιδιότητα διατήρησης της μαγνήτισης απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εφόσον πρώτα μαγνητιστούν) όπως και τα SMMs, με τη διαφορά ότι οι μαγνητικές ιδιότητες προέρχονται από ένα μοναδικό ιόν ($3d$ ή $4f$). Ο όρος SIMs μπορεί να έχει καθιερωθεί πλέον στη βιβλιογραφία, αλλά στην ουσία περιγράφει SMMs μονοπυρηνικών συμπλόκων.

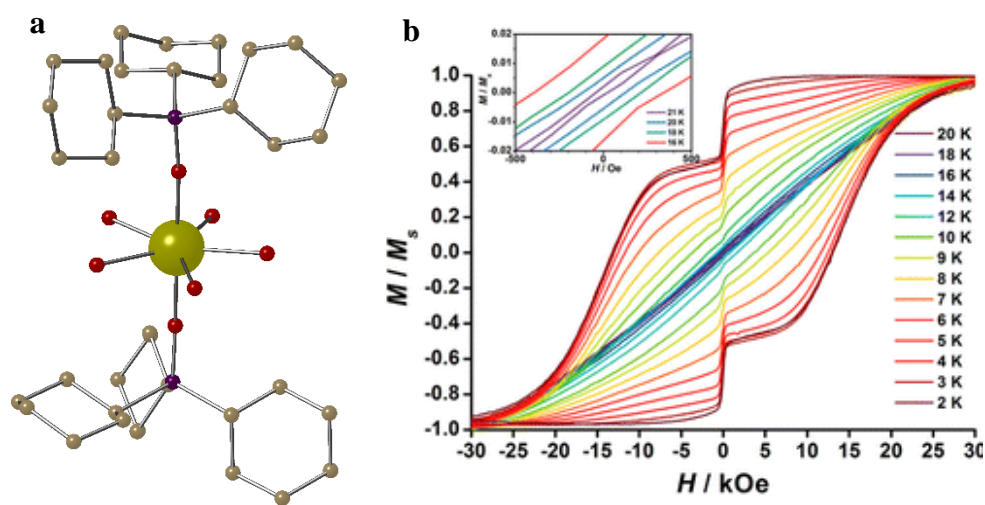
Το πρώτο $4f$ -SIM, μελετήθηκε το 2003 και είναι το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Pc}_2\text{Tb}]^-\text{TBA}^+$ (Pc= dianion of phthalocyanine, $\text{TBA}^+= \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$) (Εικόνα 1.27, a) ενώ το πρώτο $3d$ -SIM αναφέρθηκε το 2010 και είναι το σύμπλοκο $\text{K}[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$ ($\text{H}_3\text{tpa}^{\text{Mes}}= \text{Tris}((5\text{-mesityl-1H-pyrrol-2-yl)methyl)amine)$) (Εικόνα 1.28, a) με $U_{\text{eff}}= 42 \text{ cm}^{-1}$.^{1.56} Το σύμπλοκο $[\text{Pc}_2\text{Tb}]^-\text{TBA}^+$ αποτέλεσε την πηγή έμπνευσης όχι μόνο για τα $4f$ -SMMs αλλά και για τα μονοπυρηνικά SMMs (SIMs).



Εικόνα 1.28. (a) Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\text{K}[(\text{tpaMes})\text{Fe}]$, (b) Η διάσπαση των τροχιακών σε Fe^{II} υψηλού σπιν σε τριγωνική πυραμίδα. Χρωματικός Κώδικας: Fe^{II} = κόκκινο χρώμα, C= μαύρο χρώμα, N= μπλε χρώμα ^{1.57}

Όπως στα SMMs έτσι και στα SIMs βασικός στόχος είναι η κατανόηση των σύνθετων παραγόντων που επηρεάζουν την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης με σκοπό τη σύνθεση μορίων (πολυπυρηνικών ή/και μονοπυρηνικών) στα οποία οι μαγνητικές ιδιότητες θα παρατηρούνται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου (υψηλό T_B και υψηλό U_{eff}). Η έρευνα των τελευταίων χρόνων στα SIMs έχει δείξει ότι σημαντικό ρόλο στις μαγνητικές ιδιότητες διαδραματίζει το περιβάλλον ένταξης, καθώς μπορεί να επηρεάσει: i) τη μαγνητική ανισοτροπία του μορίου, ii) το σπιν της βασικής κατάστασης, και iii) την εμφάνιση QTM.

Επιπλέον, στη βιβλιογραφία εντοπίζονται SIMs με $3d$ μέταλλα όπως το Mn^{III} , Fe^I , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^I , Ni^{II} , Cr^{II} και με τα περισσότερα $4f$ κέντρα.^{1.58} Αξίζει να αναφερθεί ότι η κρίσιμη θερμοκρασία T_B πλέον εντοπίζεται στους 20 K (ξεκίνησε στους ~ 2 K με το $[Mn_{12}-OAc]$) και επιτεύχθηκε εξαιτίας της σύνθεσης και μελέτης του μορίου $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3$ ($Cy_3PO =$ tricyclohexylphosphine oxide) που ανήκει στην οικογένεια των SIMs (Εικόνα 1.29).^{1.59}



Εικόνα 1.29. (a) Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3$, (b) Ο βρόγχος υστέρησης σε διάφορες θερμοκρασίες για το $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3$ στο οποίο διακρίνεται ότι διατηρεί τις μαγνητικές του ιδιότητες μέχρι και τους 20 K.^{1.59a} Χρωματικός Κώδικας: $Dy^{III} =$ χρυσό χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, C= μπεζ χρώμα, P= μωβ χρώμα.

1.4 ΜΑΓΝΗΤΟΘΕΡΜΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (MAGNETOCALORIC EFFECT)

Το Μαγνητοθερμικό Φαινόμενο (Magnetocaloric effect, MCE) περιγράφεται ως η θερμική απόκριση (θέρμανση ή ψύξη) παραμαγνητικών συστημάτων όταν υπόκεινται σε μεταβολές μαγνητικού πεδίου υπό αδιαβατικές συνθήκες.^{1.60} Το MCE φαινόμενο παρατηρήθηκε αρχικά από τον E. Warburg (1881),^{1.61} ενώ ο William F. Giauquen προσπάθησε να εφαρμόσει το φαινόμενο με τη χρήση παραμαγνητικών αλάτων ώστε να φθάσει σε χαμηλές θερμοκρασίες (Νόμπελ Χημείας το 1949).

Η πτώση της θερμοκρασίας κατά την αδιαβατική απομαγνήτιση, έχει προταθεί από πολλούς επιστήμονες ως συμφέρουσα εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση των διαδεδομένων μεθόδων ψύξης που χρησιμοποιούν την αποσυμπίεση αερίων.^{1.62} Η “απλή” ιδέα της ψύξης με τη χρήση παραμαγνητικών υλικών φαίνεται ελκυστική και θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί στη συμπύκνωση αερίων όπως το υδρογόνο, μεθάνιο και προπάνιο, αλλά και σε πολύπλοκες εφαρμογές που απαιτούν πτώση της θερμοκρασίας σε επίπεδα mili-Kelvin.^{1.63} Σήμερα, η πτώση της θερμοκρασίας στους 2 K πραγματοποιείται με χρήση ^4He , ενώ για την πτώση στους 0.5 K απαιτείται ^3He , η προμήθευση του οποίου είναι πολύ δαπανηρή. Για θερμοκρασίες κάτω των 0.5 K χρησιμοποιείται συνδυασμός $^4\text{He}/^3\text{He}$.

Η σύγχρονη εμπορική εφαρμογή του MCE φαινομένου γίνεται με τη χρήση των παραμαγνητικών οξειδίων του γαδολινίου-γαλλίου ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) και διαφόρων παραγώγων του (π.χ. $(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{O}_{12}$) για την πτώση σε χαμηλές θερμοκρασίες (2-20 K). Ωστόσο, μοριακής φύσης ψυκτικά μέσα (3d, 3d-4f και 4f) έχουν αρχίσει τα τελευταία χρόνια να αποδεικνύονται ικανοί αντικαταστάτες των παραμαγνητικών οξειδίων.

1.4.1 ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ

Η συνολική εντροπία ενός παραμαγνητικού συστήματος, S_{total} , είναι το άθροισμα της μαγνητικής εντροπίας (S_M), η οποία επηρεάζεται από τις μεταβολές του μαγνητικού πεδίου (H), και της εντροπίας πλέγματος (S_{Lattice}), η οποία είναι ανεξάρτητη του μαγνητικού πεδίου, όπως φαίνεται και στην εξίσωση **1.2**:

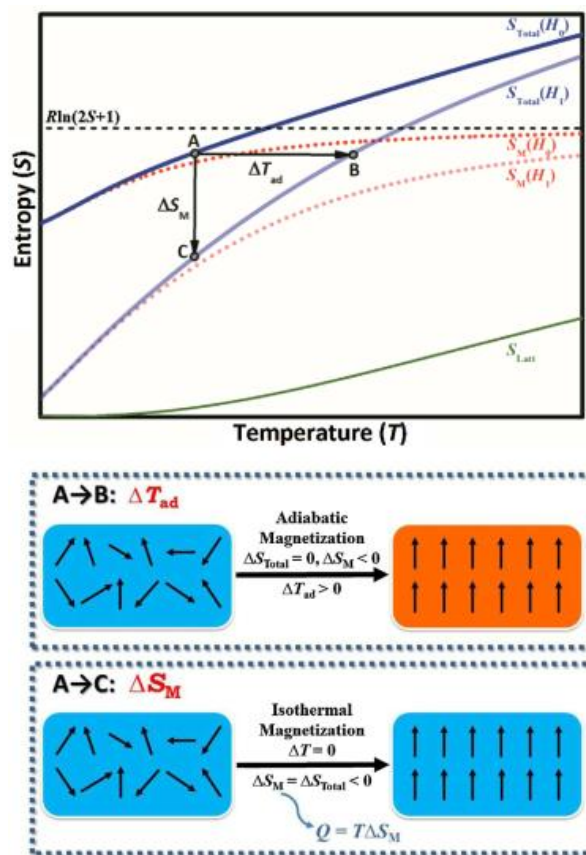
$$S_{\text{total}}(T, H) = S_M(T, H) + S_{\text{Lattice}}(T) \quad (1.2)$$

Για να κατανοήσουμε πώς ένα παραμαγνητικό σύστημα λειτουργεί ως ψυκτικό μέσο θα πρέπει πρώτα να αντιληφθούμε τα φαινόμενα αδιαβατικής μαγνήτισης και ισόθερμης μαγνήτισης. Ας υποθέσουμε ότι ένα παραμαγνητικό μέσο βρίσκεται σε αρχική κατάσταση A (T_i, H_i) η οποία χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία T_i και πεδίο H_i (Εικόνα 1.30). Κατά την αδιαβατική μαγνήτιση (όπου η συνολική εντροπία (S_{total}) του συστήματος παραμένει σταθερή με τη μεταβολή του πεδίου), η μαγνητική εντροπία του μέσου (S_M) μειώνεται, οπότε για να παραμείνει σταθερή η συνολική εντροπία (S_{total}) θα πρέπει η μείωση της μαγνητικής εντροπίας να αντισταθμιστεί από μια ίση αλλά αντίστροφη μεταβολή της εντροπίας του πλέγματος (S_{Lattice}). Αυτή η αδιαβατική μεταβολή του πεδίου ($H_i \rightarrow H_f$) φέρνει το παραμαγνητικό μέσο στην κατάσταση B (T_f, H_f) και έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας ($\Delta T_{\text{ad}} = T_f - T_i$) του παραμαγνητικού μέσου (Εικόνα 1.30, οριζόντια γραμμή). Αν το πεδίο μεταβάλλεται ισόθερμα από H_i σε H_f τότε το σύστημα μεταβαίνει στην κατάσταση C (T_i, H_f) όπου η μαγνητική εντροπία του συστήματος έχει μεταβληθεί ($\Delta S_M < 0$) με αποτέλεσμα να μειωθεί και η συνολική εντροπία (Εικόνα 1.30, κάθετη γραμμή). Κατά συνέπεια, εάν η μεταβολή του μαγνητικού πεδίου (ΔH) μειώνει την εντροπία ($\Delta S_M < 0$) τότε η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι θετική ($\Delta T_{\text{ad}} > 0$), ενώ αν αυξάνει την εντροπία ($\Delta S_M > 0$) η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι αρνητική ($\Delta T_{\text{ad}} < 0$). Επομένως, οι βασικοί παράμετροι για τον προσδιορισμό του MCE φαινομένου σε ένα παραμαγνητικό σύστημα είναι: i) η ΔT_{ad} , αδιαβατική μεταβολή θερμοκρασίας, και ii) η ΔS_M , ισόθερμη μεταβολή μαγνητικής εντροπίας.^{1,64} Για ένα παραμαγνητικό σύστημα με κατάσταση σπιν, S το οποίο διαθέτει $2S + 1$ εκφυλισμένες καταστάσεις σε μηδενικό μαγνητικό

πεδίο, η θεωρητική τιμή της μαγνητικής εντροπίας S_M υπολογίζεται από την εξίσωση 1.3:

$$S_M = nR \ln(2S + 1) \quad (1.3)$$

όπου n είναι ο αριθμός των σπιν S , R είναι η σταθερά των αερίων και S είναι το σπιν του παραμαγνητικού συστήματος.



Εικόνα 1.30. Κατά την ισόθερμη μαγνήτιση ενός παραμαγνητικού συστήματος η θερμοκρασία και η εντροπία πλέγματος παραμένουν σταθερές ($\Delta T=0, \Delta S_{Lattice}=0$), ενώ η μαγνητική εντροπία μειώνεται ($\Delta S_{total} = \Delta S_M < 0$) με αποτέλεσμα η θερμότητα που δημιουργείται να αποβάλλεται στο περιβάλλον. Έπειτα, κατά την αδιαβατική απομαγνήτιση η συνολική εντροπία πρέπει να παραμείνει σταθερή, ενώ η αύξηση της μαγνητικής εντροπίας οδηγεί στη μείωση της εντροπίας πλέγματος με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του παραμαγνητικού συστήματος να μειώνεται ($\Delta T_{ad} < 0$).

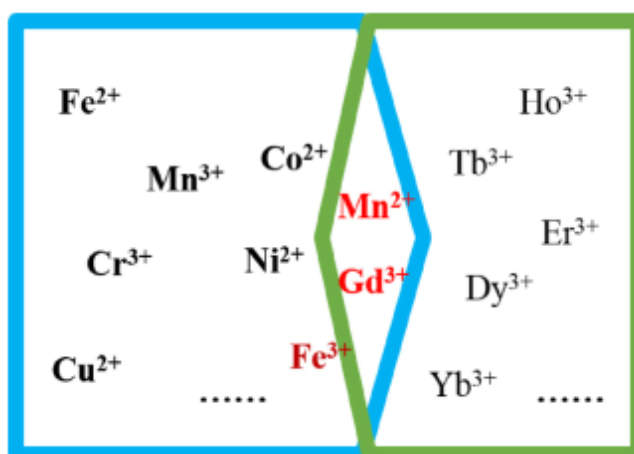
1.4.2 3d, 3d-4f και 4f ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΑΤΑΨΥΚΤΕΣ

Η εμπορική εφαρμογή του MCE φαινομένου για την πτώση της θερμοκρασίας, όπως ήδη έχει αναφερθεί πραγματοποιείται με τη χρήση παραμαγνητικών οξειδίων του Γαδολινίου-Γαλλίου ($[\text{Gd}^{\text{III}}_5\text{Ga}^{\text{III}}_5\text{O}_{12}]$). Αν και έχουν παρασκευασθεί διάφορα παράγωγα με αντικατάσταση του Ga(III) με Fe (III) ή Al (III), πλέον το συγκεκριμένο σύστημα δεν φαίνεται να μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω ($-\Delta S_M = 145 \text{ mJ K}^{-1}\text{cm}^{-3}$, $\sim 30 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$). Αντίθετα, τα μοριακά συστήματα φαίνονται ικανοί και υποσχόμενοι αντικαταστάτες, καθώς επιτρέπουν περισσότερες τροποποιήσεις με στόχο τη βελτίωση της απόδοσής τους στη μείωση της θερμοκρασίας με τη χρήση του MCE φαινομένου. Στο σημείο αυτό προκύπτει το βασικό ερώτημα ποια είναι εκείνα τα στοιχεία που καθορίζουν εάν ένα μοριακό σύστημα μπορεί να εμφανίσει μεγάλο MCE φαινόμενο. Αρχικά, ένας από τους βασικούς παράγοντες που περιγράφουν το MCE φαινόμενο είναι η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας, ΔS_M , η οποία έχει άμεση σχέση με το σπιν του μορίου. Οπότε, για να εμφανίσει ένα μόριο μεγάλο MCE φαινόμενο θα πρέπει να αποτελείται από μεταλλικά κέντρα με μεγάλο σπιν, S , (π.χ. Gd(III), $S=7/2$). Άλλος βασικός παράγοντας είναι φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων η οποία πρέπει να είναι σιδηρομαγνητική ώστε να ευνοεί τη σταθεροποίηση βασικής κατάστασης σπιν με το μεγαλύτερο S . Επιπλέον, η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας, ΔS_M συνήθως υπολογίζεται σε $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ή σε $\text{mJ cm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ή και σε $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, και έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό των μεταλλικών κέντρων συγκριτικά με το διαμαγνητικό τμήμα του μορίου παίζει καθοριστικό ρόλο στο MCE φαινόμενο (μεγάλο MCE φαινόμενο παρατηρείται σε μόρια στα οποία το ποσοστό των μεταλλικών ιόντων είναι μεγάλο). Τέλος, ενώ για τους μαγνήτες μοναδικού μορίου (SMMs) η μαγνητική ανισοτροπία είναι ένα από τα βασικά και απαραίτητα χαρακτηριστικά, για τα μόρια στα οποία μελετάται το MCE φαινόμενο η μαγνητική ανισοτροπία λειτουργεί αρνητικά, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται 3d μεταλλικά κέντρα όπως τα Mn^{II} , Cr^{III} , Fe^{III} ή 4f, όπως το Gd^{III} , τα οποία δεν εμφανίζουν μαγνητική ανισοτροπία (Εικόνα 1.31).

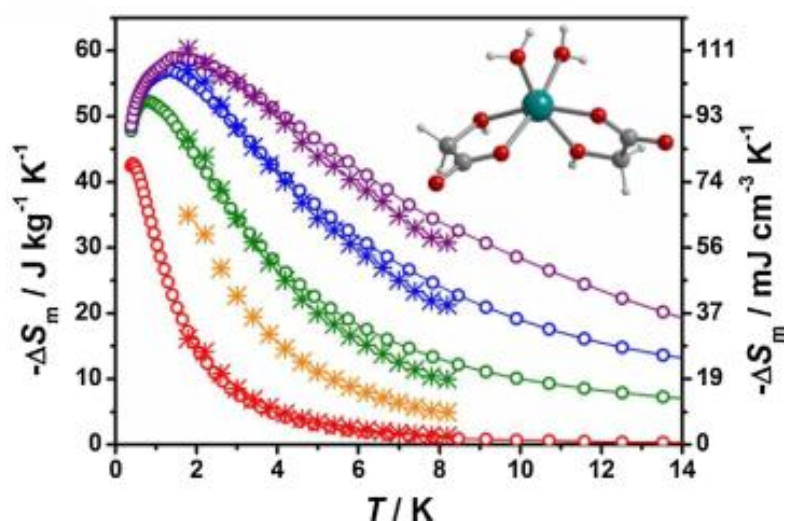
Από τα 3d μόρια, η μεγαλύτερη μεταβολή μαγνητικής εντροπίας, ΔS_M , εντοπίζεται στο σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (glc=glycolate) ($-\Delta S_M = 60.3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Εικόνα 1.32),^{1.65} ενώ στα 3d-4f το 3D πολυμερές $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_n[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}(\text{oda})_3]_{2n}$ (oda=oxodiacetate) κυριαρχεί με $-\Delta S_M = 50.1 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Εικόνα 1.33).^{1.66} Μεγαλύτερη μεταβολή μαγνητικής εντροπίας παρατηρείται στα 4f μόρια, όπου τα 3D πολυμερή

$[\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3]_n$ (Εικόνα 1.34) και $[\text{GdF}_3]_n$ (Εικόνα 1.35) αποτελούν τους καλύτερους σύγχρονους μοριακούς καταψύκτες με τιμές $-\Delta S_M = 66.4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $74.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ αντίστοιχα.^{1.67}

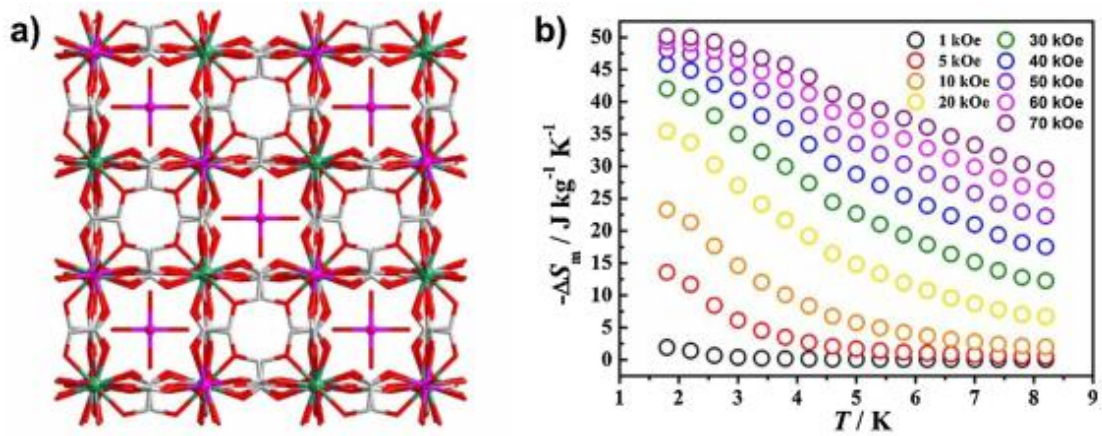
Τέλος στον Πίνακα 6.6.2 συγκεντρώνονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα 3d, 3d-4f και 4f μοριακών καταψυκτών.



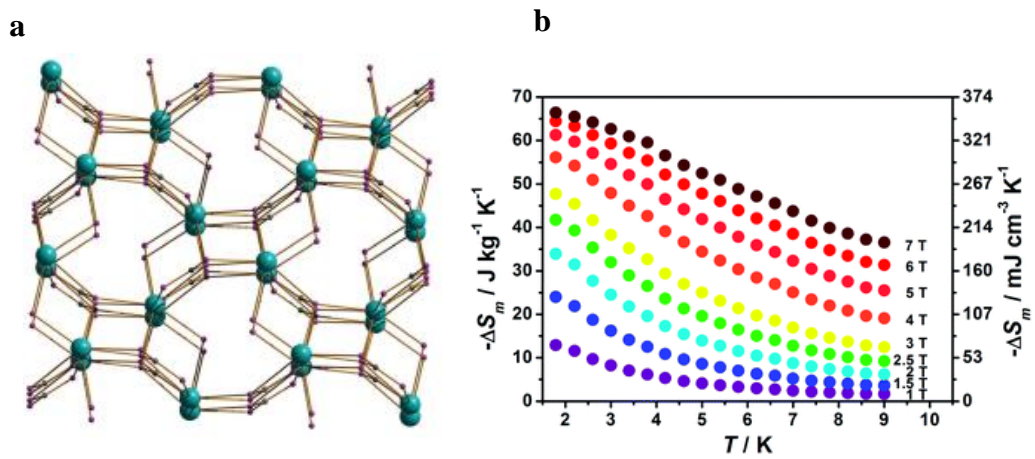
Εικόνα 1.31. Τα πιο υποσχόμενα μεταλλικά 3d και 4f κέντρα για τη σύνθεση μορίων με ιδιότητες μοριακού καταψύκτη.^{1.68}



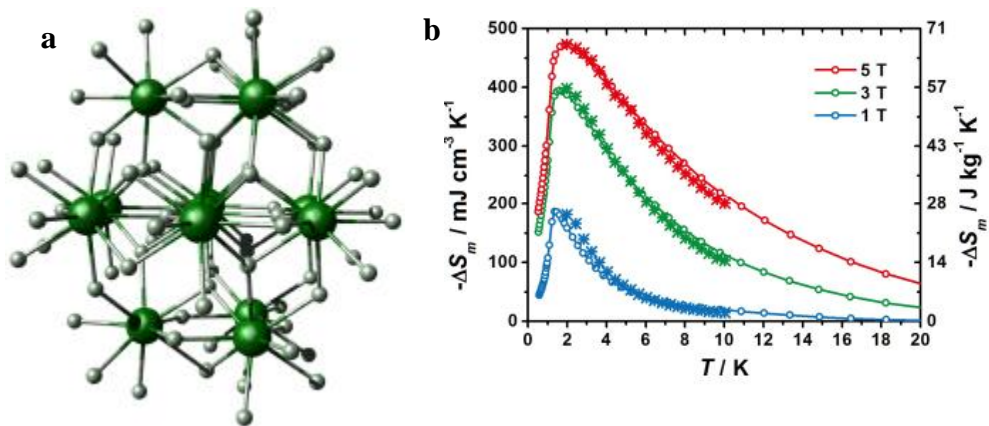
Εικόνα 1.32. Η κρυσταλλική δομή και η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{glc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.^{1.68}



Εικόνα 1.33. (α) Η κρυσταλλική δομή και (β) η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]_n[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}(\text{oda})_3]_{2n}$.^{1.68}



Εικόνα 1.34. (α) Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς $[\text{Gd}(\text{OH})\text{CO}_3]_n$, (β) Η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας στα $66.4 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ για $\Delta H=1-7 \text{ T}$.^{1.69}



Εικόνα 1.35. (α) Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς $[GdF_3]_n$, (β) Η μεταβολή της μαγνητικής του εντροπίας.^{1.70}

1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1.1 Khan, O. *Molecular Magnetism*, **1993**, Wiley-VCH Publisher, New York,
- 1.2 van Vleck J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, **1932** Oxford Press.
- 1.3 Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
- 1.4 Lis, T. *Acta Cryst. B*, **1980**, 36, 2042.
- 1.5 Weinland, R. F.; Fischer, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 120, 161.
- 1.6 Aubin, S. M. J.; Wemple, M. W.; Adams, D. M.; Tsai, H.-L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7746.
- 1.7 (a) Caneschi A.; Gatteschi D.; Sessoli R.; Barra A. L.; Brunel L. C.; Guillot M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873. (b) Sessoli R.; Tsai H.-L.; Schake A. R.; Wang S.; Vincent J. B.; Folting K.; Gatteschi D.; Christou G.; Hendrickson D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993** 115, 1804.
- 1.8 Neese, F.; Pantazis D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229.
- 1.9 Rinehart, J. D.; Long J. R. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078.
- 1.10 (a) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830. (b) Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, 383, 145.
- 1.11 Leuenberger, M. N.; Loss D. *Nature*, **2001**, 410, 789.
- 1.12 Novak, M. A.; Sessoli, R.; Caneschi A.; Gatteschi, D. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, 146, 211.
- 1.13 (a) Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *MRS Bulletin*, **2000**, 25, 66. (b) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Cornia, A. *Chem. Commun.*, **2000**, 725.
- 1.14 (a) Milios, C. J.; Winpenny, R. E. P. *Struct. Bonding* (Berlin), **2015**, 164, 1. (b) Feltham, H. L. C.; Brooker S. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 276, 1. (c) Zhang, P.; Guo, Y.-N.; Tang J. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728. (d) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110.
- 1.15 Baker, M. L.; Blundell, S. J.; Domingo, N.; Hill, S. *Struct. Bond.* **2015**, 164, 231.

- 1.16 (a) Castro S. L.; Sun Z.; Bollinger J. D.; Hendrickson D. N.; Christou G. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 26, 2517. (b) Castro S. L.; Sun Z.; Grant C. M.; Bollinger J. C.; Hendrickson D. N.; Christou G. *J Am Chem Soc* **1998**, 120, 2365.
- 1.17 Aromi, G.; Brechin, E. K. *Struct. Bonding* (Berlin, Ger.) **2006**, 122, 1.
- 1.18 Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8.
- 1.19 Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wood, P. A.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Perlepes, S. P.; Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754.
- 1.20 Milios, C. J.; Inglis, R.; Vinslava, A.; Bagai, R.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12505.
- 1.21 (a) Carretta, S.; Guidi, T.; Santini, P.; Amoretti, G.; Pieper, O.; Lake, B.; Slagereen, J. van; Hallak, F. El; Wernsdorfer, W.; Mutka, H.; Russina, M.; Milios, C. J.; Brechin E. K. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 157203. (b) Bahr, S.; Milios, C. J.; Jones, L. F.; Brechin, E. K.; Mosser, V.; W. Wernsdorfer *Phys. Rev. B*, **2008**, 78, 132401.
- 1.22 (a) Waldmann O. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10035. (b) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus J. *Chem. Commun.* **2008**, 52. (c) Neese, F.; Pantazis D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229.
- 1.23 (a) Wernsdorfer W.; Aliaga-Alcalde N.; Hendrickson D. N.; Christou G. *Nature*, **2002**, 416, 406. (b) Aubin, S. M. J.; Dilley, N. R.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Wemple, M. W.; Brunel, L.-C.; Maple, M. B.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4991.
- 1.24 Yoo J.; Brechin E. K.; Yamaguchi A.; Nakano M.; Huffman J. C.; Maniero A. L.; Brunel L. C.; Awaga K.; Ishimoto H.; Christou G.; Hendrickson D. N. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3615. (b) Yang E. C.; Harden N.; Wernsdorfer W.; Zakharov L.; Brechin E. K.; Rheingold A. L.; Christou G.; Hendrickson D. N. *Polyhedron*, **2003**, 22, 1857. (c) Yoo J.; Yamaguchi A.; Nakano M.; Krzystek J.; Streib W. E.; Brunel L. C.; Ishimoto H.; Christou G.; Hendrickson D. N. *Inorg Chem*, **2001**, 40, 4604. (d) Lecren L.; Wernsdorfer W.; Li Y. -G.; Roubeau O.; Miyasaka H.; Clerac R. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11311. (e) Lecren L.; Roubeau O.; Coulon C.; Li Y-G.; Le Goff X. F.; Wernsdorfer W.; Miyasaka H.; Clerac R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17353. (f) Miyasaka H.; Nakata K.; Lecren L.; Coulon C.; Nakazawa Y.; Fijisaki T.; Sugiura K-I.; Yamashita M.; Clerac R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3770. (g) Lecren L.; Roubeau O.; Li Y-G, Le Goff X. F.; Miyasaka H.; Richard F.; Wernsdorfer W.; Coulon C.; Clerac R. *Dalton Trans.*, **2008**, 755. (h) Lecren L.; Li Y.-G.; Wernsdorfer W.; Roubeau O.; Miyasaka H.; Clerac R. *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, 8, 626. (i) Ako A. M.; Mereacre V.; Hewitt I. J.; Clerac R.; Lecren L.; Anson C. E.; Powell A. K. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2579. (j) Wittick L. M.; Jones L. F.; Jensen P.; Moubaraki B.; Spiccia L.; Berry K. J.; Murray K. S. *Dalton Trans.*, **2006**, 1534. (k) Wittick L. M.; Murray K. S.; Moubaraki B.; Batten S. R.; Spiccia L.; Berry K. J. *Dalton Trans.*, **2004**, 1003. (l) Yang C. -I.; Lee G. -H.; Wur C. -S.; Lin J. G.; Tsai H. -L. *Polyhedron*, **2005**, 24, 2215. (m) Yoo J.; Wernsdorfer W.; Yang E. -C.; Nakano M.; Rheingold A. L.; Hendrickson D. N. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3377. (n) Foguet-Albiol D.; O'Brien T. A.; Wernsdorfer W.; Moulton B.; Zaworotko M. J.; Abboud K. A.; Christou G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 897.
- 1.25 Tasiopoulos A. T.; Vinslava A.; Wernsdorfer W.; Abboud K. A.; Christou G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2117.
- 1.26 (a) Wernsdorfer W.; Aliaga-Alcalde N.; Hendrickson D. N.; Christou G.; *Nature*, **2002**, 146, 406. (b) Aubin, S. M. J.; Dilley, N. R.; Pardi, L.; Krzystek J.; Wemple, M. W.; Brunel, L. -C.; Maple, M. B.; Christou, G.; Hendrickson D. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4991–5004.
- 1.27 (a) Wieghardt K.; Pohl K.; Jibril I.; Huttner G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 77. (b) Delfs C.; Gatteschi D.; Pardi L.; Sessoli R.; Wieghardt K.; Hanke D. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3099. (c) Barra A. L.; Debrunner P.; Gatteschi D.; Schulz C. E; Sessoli R. *Europhys. Lett.*, **1996**, 35, 133. (d) Caciuffo R.; Amoretti G.; Murani A.; Sessoli R.; Caneschi A.; Gatteschi D. *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, 4744. (e) Sangregorio C.; Ohm T.; Paulsen C.; Sessoli R.; Gatteschi D. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 4645. (f) Wernsdorfer W.; Ohm T.; Sangregorio C.; Sessoli R.; Mailly D.; Paulsen C. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 3903.

- 1.28 (a) Boudalis A. K.; Donnadiou B.; Nastopoulos V.; Modesto Clemente-Juan J.; Mari A.; Sanakis Y.; Tuchagues J. -P.; Perlepes S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2266. (b) Boudalis A. K.; Sanakis Y.; Clemente-Juan J. M.; Donnadiou B.; Nastopoulos V.; Mari A.; Coppel Y.; Tuchagues J.-P.; Perlepes S. P. *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2514.
- 1.29 Price D. J.; Lioni F.; Ballou R.; Wood P. T.; Powell A. K. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, **1999**, 357, 3099.
- 1.30 Murrie M. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1986.
- 1.31 Langley S. J.; Helliwell M.; Sessoli R.; Rosa P.; Wernsdorfer W.; Winpenny R. E. P. *Chem. Commun.*, **2005**, 5029.
- 1.32 Boudalis A. K.; Raptopoulou C. P.; Abarca B.; Ballasteros R.; Chadlaoui M.; Tuchagues J. -P.; Terzis A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 432.
- 1.33 Langley S. J.; Helliwell M.; Sessoli R.; Rosa P.; Wernsdorfer W.; Winpenny R. E. P. *Chem. Commun.* **2005**, 5029.
- 1.34 Boudalis A. K.; Raptopoulou C. P.; Abarca B.; Ballasteros R.; Chadlaoui M.; Tuchagues J. -P.; Terzis A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 432.
- 1.35 Boca R. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 757.
- 1.36 Blake A. J.; Grant C. M.; Parsons S.; Rawson J. M.; Winpenny R. E. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2363.
- 1.37 Aromi G.; Parsons S.; Wernsdorfer W.; Brechin E. K.; McInnes E. J. L. *Chem. Commun.*, **2005**, 5038.
- 1.38 Ochsenein S. T.; Murrie M.; Rusanov E.; Stoeckli-Evans H.; Sekine C.; Gudel H. U. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 51331.
- 1.39 (a) Ruiz, E.; Rodriguez-Fortea, A.; Alvarez, S.; Verdaguer, M. *Chem.-Eur. J.*, **2005**, 11, 2135. (b) Wang X. -Y.; Avendano C.; Dunbar K. R.; *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3213.
- 1.40 Sokol J. J.; Hee A. G.; Long J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 7656.
- 1.41 (a) Lim J. H.; Yoon J. H.; Kim H. C.; Hong C. S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7424. (b) Freedman D. E.; Jenkins D. M.; Iavarone A. T.; Long J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2884.
- 1.42 Sessoli R.; Powell A. K. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2328.
- 1.43 Rinehart J. D.; Long J. R. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078.
- 1.44 Liddle, S. T.; Slageren, J. van. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6655.

- 1.45 Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, third ed, **2008**, Pearson Education Ltd, Essex, England.
- 1.46 (a) Liddle, S. T.; Slagereen, J. van. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6655. (b) Chibotaru, L. F. *Struct. Bond*, **2015**, 164, 185.
- 1.47 (a) Sievers J. Z. *Phys. B. Con. Mat.*, **1982**, 45, 289. (b) Skomski R. Simple models of magnetism, **2008**, OUP Oxford, New York. (c) Rinehart J. D.; Long J. R. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078. (d) Chilton N. F.; Collison D.; McInnes E. J. L.; Winpenny R. E. P.; Soncini A. *Nat. Comm.*, **2013**, 4, 3551.
- 1.48 (a) Chibotaru, L. F.; *Advances in Chemical Physics*, ed. Rice S. A.; Dinner A. R.; **2013**, John Wiley & Sons, Inc., 397. (b) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 064112.
- 1.49 Chilton, N. F. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2097.
- 1.50 (a) Ishikawa N.; Sugita M.; Ishikawa T.; Koshihara S.; Kaizu Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694. (b) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2931.
- 1.51 (a) Osa S.; Kido T.; Matsumoto N.; Re N.; Pochaba A.; Mrozinski J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420. (b) Hamamatsu T.; Yabe K.; Towatari M.; Osa S.; Matsumoto N.; Re N.; Pochaba A.; Mrozinski J.; Gallani J. –L.; Barla A.; Imperia P.; Paulsen C.; Kappler J. –P. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4458.
- 1.52 Holynska M.; Premuzic D.; Jeon I. –R.; Wernsdorfer W.; Clerac R; Dehnen S. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 9605.
- 1.53 Rigaux, G.; Inglis, R.; Morrison, S.; Prescimone, A.; Cadiou, C.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4797.
- 1.54 Blagg R. J.; Ungur L.; Tuna F.; Speak J.; Comar P.; Collison D.; Wernsdorfer W.; McInnes E. J. L.; Chibotaru L. F.; Winpenny R. E. P. *Nat. Chem.*, **2013**, 5, 673.
- 1.55 Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Nature Chemistry*, **2011**, 3, 538. (b) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236.
- 1.56 Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1224.
- 1.57 Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem.Soc. Rev.* **2015**, 44, 2135.

- 1.58 (a) Craig, G. A.; Murrie, M. *Chem.Soc. Rev.* **2015**, 44, 2135, (b) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 2470. (c) Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Struct. Bond*, **2015**, 164, 111.
- 1.59 (a) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q.-W.; Wang, L.-F.; Ni, Z.-P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2829. (b) Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Polyhedron*, **2014**, 67, 368.
- 1.60 Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 43.
- 1.61 Warburg, E. *Ann. Phys. Chem.*, **1881**, 13, 141.
- 1.62 Pecharsky, V. K.; Gschneidner, K. A. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 200, 44, 56.
- 1.63 (a) Barclay, J. A.; W. A. Steyert, *Cryogenics*, **1982**, 22, 73. (b) Daudin, B.; Lacaze, A. A.; Salce, B. *Cryogenics*, **1982**, 22, 439; (c) Daudin, B.; Lagnier, R.; Salce, B. *J. Magn. Magn. Mater.*, **1982**, 27, 315. (d) McMichael, R. D.; Ritter, J. J.; Shull, R. D. *J. Appl. Phys.*, **1993**, 73, 6946; (e) Ma, S.; Cui, W. B.; Li, D.; Sun, N. K.; Geng, D. Y.; Jiang, X.; Zhang, Z. D. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 173113
- 1.64 Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4672.
- 1.65 Chen, Y.C.; Guo, F.S.; Liu, J.L.; Leng, J.D.; Vrábel, P.; Orendác, M.; Prokleska, J.; Sechovsky, V.; Tong, M. -L. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 3029.
- 1.66 Guo, F.-S.; Chen, Y. -C.; Liu, J. -L.; Leng, J. -D.; Meng, Z. -S.; Vrábel, P.; Orendác, M.; Tong, M. L. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 12219.
- 1.67 (a) Chen, Y. -C.; Qin, L.; Meng, Z. -S.; Yang, D. -F.; Wu, C.; Fu, Z.; Zheng, J. -Y. -Z.; Liu, L.; Tarasenko, R.; Orendac, M.; Prokleska, J.; Sechovsky, V.; Tong, M. -L. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 9851. (b) DiPirro, M.; Canavan, E.; Shirron, P.; Tuttle, J. *Cryogenics*, **2004**, 44, 559. (c) Chen, Y. -C.; Prokleška, J.; Xu, W. -J.; Liu, J. -L.; Liu, J.; Zhang, W. -X.; Jia, J. -H.; Sechovský, V.; Tong, M. -L. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 12206
- 1.68 Liu, J. L.; Chen, Y. C.; Guo, F. S.; Tong, M. L. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 281, 26.
- 1.69 (a) Chen, Y. -C.; Qin, L.; Meng, Z. -S.; Yang, D. -F.; Wu, C.; Fu, Z.; Zheng, J. -Y. -Z.; Liu, L.; Tarasenko, R.; Orendac, M.; Prokleska, J.; Sechovsky, V.; Tong, M. -L. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 9851. (b) Zheng,

Y. Z.; Zhou, G. J.; Zheng, Z.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1462

1.70 Liu, J. L.; Chen, Y. C.; Tong, M. L. *Chem. Rec.*, **2016**, 16, 825.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

2. ΣΤΟΧΟΣ

Στόχος της παρούσας Διατριβής ήταν η σύνθεση, ο δομικός/φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων (μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, θεμελιώδεις και διηγεμένες καταστάσεις spin, μελέτη μαγνητικής χαλάρωσης και μαγνητοθερμικού φαινομένου) ομομεταλλικών $4f$ και ετερομεταλλικών $3d-4f$ συμπλόκων. Ως υποκαταστάτες επιλέχθηκαν καρβοξυλάτο υποκαταστάτες και βάσεις Schiff με κατάλληλες χηλικές και γεφυρωτικές ομάδες. Ειδικότερα, αποσκοπούσαμε στη σύνθεση μεγάλου αριθμού “συγγενικών” πολυπυρηνικών ενώσεων, με απώτερο στόχο την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με:

- ❖ την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στην πυρηνικότητα και την μεταλλική τοπολογία των συμπλόκων,
- ❖ την εξάρτηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων από τη φύση των μετάλλων, την τοπολογία του μεταλλικού πυρήνα και τα δομικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων,
- ❖ την προέλευση της μαγνητικής ανισοτροπίας, και συγκεκριμένα τη συσχέτιση της μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης των ιόντων Dy^{III} με τη γεωμετρία ένταξής τους σε κάθε οικογένεια συμπλόκων.

Όπως ήδη αναφέραμε στην Εισαγωγή, τα τελευταία χρόνια τα λανθανίδια κατέχουν κυρίαρχη θέση στο μοριακό μαγνητισμό, όπως φαίνεται από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που ως θέμα έχουν τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, ο οποίος παρουσιάζει εκθετική αύξηση τα τελευταία 5-6 χρόνια. Αυτό οφείλεται κυρίως στους παρακάτω λόγους: ^{2,1}

- ❖ σταθεροποιούν υψηλούς αριθμούς ένταξης και ιδιαίτερες γεωμετρίες και συνεπώς μπορούν να οδηγήσουν σε σύμπλοκα υψηλής πυρηνικότητας και σπάνιας τοπολογίας, και
- ❖ διαθέτουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία,^{2,2} η οποία σε συνδυασμό με το υψηλό spin που παρουσιάζουν ευνοεί τη σύνθεση συμπλόκων που δύναται να λειτουργήσουν ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου ή ως Μοριακοί “Καταψύκτες”.

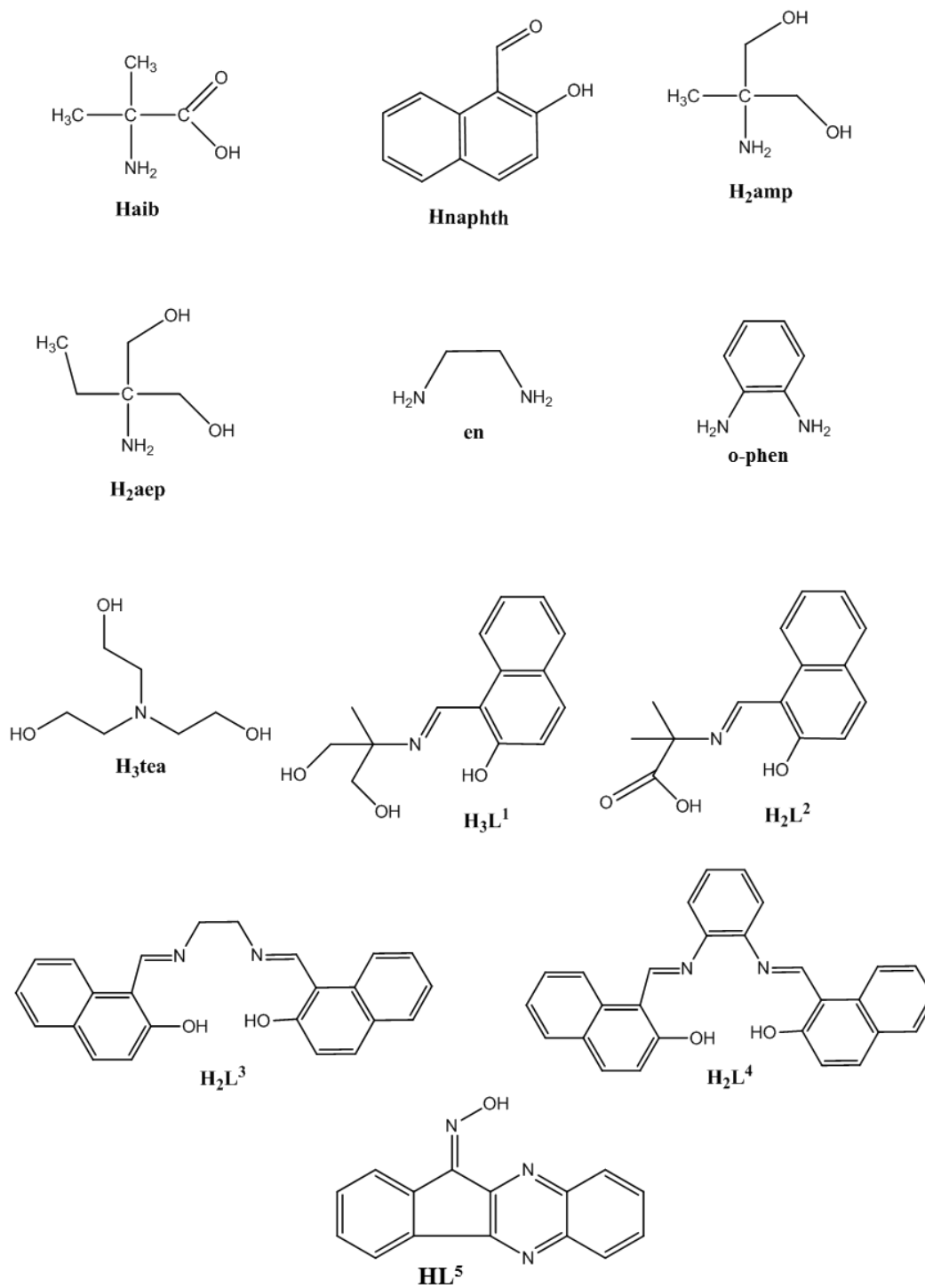
Τα μέταλλα μετάπτωσης που μελετήθηκαν κατά την παρούσα Διατριβή ήταν τα $\text{Co}^{\text{II/III}}$, Ni^{II} και Cu^{II} , καθώς:

- ❖ αλληλεπιδρούν ισχυρά με τους υποκαταστάτες συνεισφέροντας στη σταθερότητα των συμπλόκων,
- ❖ συνεισφέρουν στο σπιν και στη μαγνητική ανισοτροπία των ενώσεων, και
- ❖ έχουν βρεθεί σε ορισμένες περιπτώσεις να παρουσιάζουν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις ανταλλαγής με λανθανίδια.

Στη μελέτη μας επιλέξαμε υποκαταστάτες (Εικόνα 2.1) οι οποίοι:

- ❖ έχουν εκτεταμένο αρωματικό νέφος ηλεκτρονίων για να μπορούν δυνητικά σταθεροποιήσουν το σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων μέσω π-π αρωματικών αλληλεπιδράσεων,
- ❖ μπορούν να συναρμοστούν σχηματίζοντας εξαμελείς ή/και πενταμελείς δακτυλίους προσδίδοντας θερμοδυναμική σταθερότητα στο σύστημα,
- ❖ φέρουν κατάλληλες ομάδες ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHNOH}$, $-\text{CHN}-$) ικανές να συναρμόσουν και να γεφυρώσουν $4f$ και $3d$ μέταλλα,
- ❖ εμφανίζουν αρκετές θέσεις συναρμογής, και
- ❖ αναφέρονται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.

Στο σημείο αυτό, θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι κατά την έναρξη της παρούσας Διατριβής, η μελέτη της χημείας και των μαγνητικών ιδιοτήτων των $4f$ και $3d-4f$ συμπλόκων δεν ήταν αρκετά διαδεδομένη, εξαιτίας της δυσκολίας στην ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων των $4f$ κέντρων. Πλέον, η χρήση $4f$ κέντρων είναι ευρύτατη στο μοριακό μαγνητισμό, δικαιώνοντας απόλυτα την επιλογή του στόχου της Διατριβής, καθιστώντας τη σύγχρονη και επίκαιρη.



Εικόνα 2.1. Οι υποκαταστάτες που μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας Διατριβής.

2.1 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 2.1 (a) Milios, C. J.; Winpenny, R. E. P. *Struct. Bonding* (Berlin), **2015**, 164, 1.
(b) Feltham, H. L. C.; Brooker S. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 276, 1. (c) Zhang, P.; Guo, Y.-N.; Tang J. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728. (d) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110.
- 2.2 Chibotaru, L. F. *Struct. Bond*, **2015**, 164, 185.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν υπό αερόβιες συνθήκες. **Ιδιαίτερη προσοχή** δόθηκε στη χρήση των υπερχλωρικών ιόντων (ClO_4^-) και των ιόντων αζιδίου (N_3^-) λόγω της επικινδυνότητάς τους όσον αφορά τη δυνητικά εκρηκτική τους συμπεριφορά. Παρά το γεγονός ότι τέτοιου είδους συμπεριφορά δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα Διατριβή, συνιστάται η χρήση τους σε μικρές ποσότητες. Τα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια και οι διαλύτες, αναλυτικής καθαρότητας (96-99%), προμηθεύτηκαν από εξουσιοδοτημένους προμηθευτές (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι υποκαταστάτες, όσοι δεν ήταν εμπορικά διαθέσιμοι, παρασκευάστηκαν ακολουθώντας ή τροποποιώντας δημοσιευμένες πορείες.^{3,1}

3.2 ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

3.2.1 ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Τα FTIR-ATR (Fourier-transform infrared attenuated total reflectance) φάσματα λήφθηκαν με τη χρήση φασματόμετρου Perkin Elmer FTIR Spectrum BX στην περιοχή $4000 \text{ cm}^{-1} - 550 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X ΣΕ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟ

Τα δεδομένα για όλες τις κρυσταλλικές δομές συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρα Xcalibur PX με κάμερα CCD Ruby, KM4 με κάμερα CCD Sapphire και Kuma με CCD κάμερα και επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Wrocław από τον Καθηγητή Tadeusz Lis και τον Δρ. Milosz Siczek.

3.2.3 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Όλες οι μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σύμπλοκα με τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης. Η θερμική εξάρτηση (300-2K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας, οι μετρήσεις μαγνήτισης, καθώς και όλες οι μαγνητικές μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο (ac) πεδίο πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK,

Πανεπιστήμιο Κρήτης και School of Chemistry, the University of Glasgow, UK) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7 T. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές του Pascal.

3.2.4 ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) όλων των συμπλόκων πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK. Οι στοιχειακές αναλύσεις EDS πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Κρήτης με τη χρήση οργάνου JEOL JSM-6390LV.

3.2.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X ΣΕ ΜΙΚΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΗ ΣΚΟΝΗ (PXRD)

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτινών-X σε μικροκρυσταλλική σκόνη (Powder X-Ray Diagrams) πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert Pro MPD στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.

3.2.6 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Όλα τα διαλυτοθερμικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αυτόκλειστων δοχείων (Parr) αποτελούμενα από τεφλόν σε ειδικό φούρνο Memmert GmbH μοντέλο UN30.

3.2.7 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ

Η επεξεργασία των κρυσταλλικών δομών, ο έλεγχος και η εξαγωγή των εικόνων έγινε με τη χρήση των προγραμμάτων Mercury, Diamond και Crystal Maker.

3.2.8 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Οι μαγνητικές μετρήσεις επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος PHI.^{3.2}

3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

1. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 5.75\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Σε 10 mL MeCN προστέθηκαν $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (110 mg, 0.3 mmol), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol), H_3L^1 (78 mg, 0.3 mmol), NEt_3 (σε

περίσσεια) και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο στους 95 °C για 20 ώρες. Ακολούθησε αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου (5 °C/h). Αέρια διάχυση με Et₂O (~10 mL) του προκύπτοντος πράσινου διαλύματος οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων με χημικό τύπο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 5.75\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O) μετά την πάροδο ~3 ημερών. Οι μονοκρυσταλλοί συλλέχθηκαν προσεχτικά με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL), ενώ το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε καθ' όλη τη διάρκεια μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση: ~40 % (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για 1·2MeCN·H₂O: C 40.73 (40.57), H 3.78 (3.50), N 5.56 (5.51) %.

2. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2.7\text{Et}_2\text{O} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$

Σε MeCN (10 mL) προστέθηκαν Ni(ClO₄)₂·6H₂O (110 mg, 0.3 mmol), Dy(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol), H₃L¹ (78 mg, 0.3 mmol), παρουσία περίσσειας NEt₃ και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο στους 95 °C για 20 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου (5-10°C/h) πραγματοποιήθηκε αέρια διάχυση με Et₂O (~10 mL) στο προκύπτον πράσινο διάλυμα οδηγώντας στην απομόνωση μονοκρυστάλλων πράσινου χρώματος με χημικό τύπο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2.7\text{Et}_2\text{O} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ (2·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O) μετά την πάροδο ~3 ημερών. Οι μονοκρυσταλλοί συλλέχθηκαν προσεχτικά με διήθηση και εκπλύθηκαν με 5 mL Et₂O. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε σε όλη τη διάρκεια μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση: ~45 % (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για 2·MeCN·H₂O: C 40.23 (40.37), H 3.71 (3.43), N 5.10 (4.96) %.

3. $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Er}_3^{\text{III}}(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 5.75\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Ni(ClO₄)₂·6H₂O (110 mg, 0.3 mmol), Er(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol), H₃L¹ (78 mg, 0.3 mmol) και NEt₃ (σε περίσσεια) προστέθηκαν σε 10 mL MeCN και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε ειδικό φούρνο στους 95 °C για 20 ώρες. Μετά την

αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου (5-10°C/h) ακολούθησε αέρια διάχυση με Et₂O (~10 mL) του προκύπτοντος πράσινου διαλύματος. Με την πάροδο ~3 ημερών, μονοκρυστάλλοι πράσινου χρώματος με χημικό τύπο [Ni^{II}Er^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃]·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O (3·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O) σχηματίζονται στην αέρια διάχυση. Η συλλογή των μονοκρυστάλλων πραγματοποιήθηκε προσεχτικά με διήθηση αφού ακολούθησαν πρώτα εκπλύσεις με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL). Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Απόδοση: ~40 % (με βάση το μέταλλο). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για 3·2MeCN·H₂O: C 40.30 (40.43), H 3.74 (3.48), N 5.50 (5.65) %.

4. [Cu^{II}₇Gd^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄]·2MeCN

Σε 15 mL MeCN προστέθηκαν Cu₂(OAc)₄·2H₂O (68 mg, 0.15 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (45 mg, 0.1 mmol) παρουσία H₃L¹ (78 mg, 0.3 mmol) και περίσσεια NEt₃. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 24 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρυστάλλοι [Cu^{II}₇Gd^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄]·2MeCN (4·2MeCN) μπλε χρώματος και τετράγωνου σχήματος απομονώθηκαν από τα τοιχώματα του δοχείου σε ~30 % απόδοση. Οι κρυστάλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeCN (5 mL) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για 4·2MeCN: C 46.80 (46.93), H 4.00 (3.77), N 4.28 (4.18) %.

5. [Cu^{II}₇Tb^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄]·2MeCN

Σε MeCN (15 mL) προστέθηκαν Cu₂(OAc)₄·2H₂O (68 mg, 0.15 mmol), Tb(NO₃)₃·6H₂O (45 mg, 0.1 mmol), H₃L¹ (78 mg, 0.3 mmol) παρουσία NEt₃ (σε περίσσεια). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 24 ώρες. Η αργή πτώση της θερμοκρασίας σε συνθήκες δωματίου οδήγησε στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων [Cu^{II}₇Tb^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄]·2MeCN (5·2MeCN) μπλε χρώματος σε ~25 % απόδοση. Οι κρυστάλλοι συλλέχθηκαν από τα τοιχώματα του τεφλόν δοχείου με διήθηση και εκπλύθηκαν με 5 mL MeCN. Αναλυτικά

δεδομένα (υπολογισμένα) για $5 \cdot 2\text{MeCN}$: C 46.75 (46.87), H 4.00 (3.83), N 4.28 (4.15) %.

6. $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$

$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (68 mg, 0.15 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 mg, 0.1 mmol), H_3L^1 (78 mg, 0.3 mmol) και περίσσεια NEt_3 προστέθηκαν σε 15 mL MeCN. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 24 ώρες με σκοπό να πραγματοποιηθεί αντίδραση σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Μετά την αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρυστάλλοι $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (6·2MeCN) μπλε χρώματος απομονώθηκαν με ~25 % απόδοση. Η συλλογή των μονοκρυστάλλων επιτυγχάνθηκε με διήθηση ενώ οι εκπλύσεις έγιναν με μικρή ποσότητα MeCN (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $6 \cdot 2\text{MeCN}$: C 46.62 (46.49), H 3.98 (4.22), N 4.26 (4.16) %.

7. $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Y}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$

Σε μπλε διαυγές διάλυμα MeCN (15 mL) το οποίο περιείχε $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (68 mg, 0.15 mmol), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (38 mg, 0.1 mmol) και H_3L^1 (78 mg, 0.3 mmol) προστέθηκε περίσσεια NEt_3 . Θέρμανση στους 95 °C για 24 ώρες σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν και αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Y}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (7·2MeCN) μπλε χρώματος και τετράγωνου σχήματος με ~25 % απόδοση. Οι κρυστάλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeCN (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $7 \cdot 2\text{MeCN}$: C 49.39 (49.52), H 4.23 (4.42), N 4.52 (4.39) %.

8. $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_2(\text{MeO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$

$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (75 mg, 0.3 mmol), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol), H_3L^1 (78 mg, 0.3 mmol) και περίσσεια NEt_3 προστέθηκαν σε 10 mL MeOH. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Μετά την αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου κρυσταλλικό προϊόν απομονώθηκε και διαλύθηκε σε 10 mL CH_2Cl_2 . Στο προκύψαν διάλυμα πραγματοποιήθηκε αέρια διάχυση με Et_2O (~10 mL). Μετά την πάροδο ~7 ημερών κόκκινου χρώματος

- κρύσταλλοι $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Gd}^{\text{III}}(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_2(\text{MeO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($8\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$) απομονώθηκαν με ~15 % απόδοση. Η συλλογή των μονοκρυστάλλων επιτυγχάνθηκε με διήθηση ενώ οι εκπλύσεις έγιναν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL). Το δείγμα που μελετήθηκε με κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $8\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 44.45 (44.59), H 4.46 (4.23), N 4.27 (4.13) %.
- 9. $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_2(\text{MeO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$**
- Το σύμπλοκο $9\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ απομονώθηκε ακολουθώντας τον τρόπο σύνθεσης του συμπλόκου $8\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ με αντικατάσταση του Gd(NO₃)₃·6H₂O με Dy(NO₃)₃·6H₂O. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $9\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 44.27 (44.41), H 4.44 (4.21), N 4.26 (4.12) %.
- 10. $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_4]$**
- Σε MeOH (10 mL) το οποίο περιείχε Co(OAc)₂·4H₂O (75 mg, 0.3 mmol), Ce(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol), H₃L¹ (78 mg, 0.3 mmol) προστέθηκε περίσσεια NEt₃. Θέρμανση στους 95 °C για 12 ώρες σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν και αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στην απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος το οποίο διηθήθηκε και επαναδιαλύθηκε σε 10 mL CH₂Cl₂. Μετά την πάροδο ~7 ημερών μονοκρύσταλλοι $[\text{Co}_4^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_4]$ (**10**) κόκκινου χρώματος και τετράγωνου σχήματος απομονώθηκαν από αέρια διάχυση με Et₂O (~10 mL) σε ~15 % απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL), ενώ το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $10\cdot\text{MeOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 54.82 (54.69), H 4.90 (5.4), N 4.19 (4.33) %.
- 11. $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]\cdot 4\text{MeOH}$**
- Dy(NO₃)₃·6H₂O (456 mg, 1 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol), και NEt₃ (3.0 mmol) παρουσία MeOH (10 mL) τοποθετήθηκαν σε δοχείο τύπου Parr χωρητικότητας 23 mL και θερμάνθηκαν στους 120 °C για 14 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρύσταλλοι $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]\cdot 4\text{MeOH}$ (**11**·4MeOH) χρυσού χρώματος ελήφθησαν κατευθείαν από τα τοιχώματα του δοχείου έχοντας

- απόδοση ~35 %. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **11**: C 46.98 (46.89), H 3.12 (3.37), N 3.94 (3.78) %.
- 12. [Gd^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH**
 Σε MeOH (10 mL) τοποθετήθηκε Gd(NO₃)₃·6H₂O (456 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol), και NEt₃ (3.0 mmol) και το αιώρημα μεταφέρθηκε σε δοχείο τύπου Parr χωρητικότητας 23 mL και θερμάνθηκε στους 120 °C για 14 ώρες. Μονοκρύσταλλοι [Gd^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**12**·4MeOH) χρυσού χρώματος με απόδοση ~25 % απομονώθηκαν με την επαναφορά του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με 5 mL Et₂O και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **12**: C 47.47 (47.55), H 3.15 (3.41), N 3.98 (3.89) %.
- 13. [Tb^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH**
 Σε 10 mL MeOH προστέθηκαν Tb(NO₃)₃·6H₂O (453 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol) και NEt₃ (3.0 mmol) και το προκύψαν αιώρημα τοποθετήθηκε σε δοχείο τύπου Parr χωρητικότητας 23 mL στους 120 °C για 14 ώρες. Αργή πτώση της θερμοκρασίας σε συνθήκες περιβάλλοντος επέτρεψε τον σχηματισμό μονοκρυστάλλων [Tb^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**13**·4MeOH) με απόδοση ~25 %. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με Et₂O (5 mL) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **13**: C 47.31 (47.18), H 3.14 (3.45), N 3.97 (4.11) %.
- 14. [Ho^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH**
 Χρυσού χρώματος κρύσταλλοι [Ho^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**14**·4MeOH) ελήφθησαν σε ~35% απόδοση από διάλυμα MeOH (10 mL) στο οποίο προστέθηκαν Ho(NO₃)₃·5H₂O (441 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol) και NEt₃ (3.0 mmol). Οι κρύσταλλοι προέκυψαν μετά από θέρμανση του μίγματος στους 120 °C για 14 ώρες μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr). Η συλλογή των κρυστάλλων πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ακολούθησαν εκπλύσεις με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL), και

τέλος οι κρύσταλλοι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **14**: C 46.75 (46.61), H 3.10 (3.35), N 3.92 (4.07) %.

15. [Er^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH

Διάλυμα Er(NO₃)₃·5H₂O (443 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol), και NEt₃ (3.0 mmol) σε MeOH (10 mL) μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 14 ώρες. Χρυσού χρώματος κρύσταλλοι [Er^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**15**·4MeOH) ελήφθησαν σε ~40% απόδοση μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **15**: C 46.54 (46.65), H 3.09 (3.32), N 3.90 (3.73) %.

16. [Tm^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH

Σε μεθανολικό διάλυμα (10 mL) το οποίο περιείχε Tm(NO₃)₃·5H₂O (445 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol) προστέθηκε NEt₃ (3.0 mmol). Το προκύψαν μείγμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 14 ώρες. Αφού ολοκληρώθηκε η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου, χρυσού χρώματος κρύσταλλοι [Tm^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**16**·4MeOH) ελήφθησαν σε ~30% απόδοση. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και μετά από εκπλύσεις με Et₂O (5 mL) αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **16**: C 46.39 (46.23), H 3.08 (3.27), N 3.89 (4.05) %.

17. [Yb^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH

Σε 10 mL MeOH προστέθηκαν Yb(NO₃)₃·5H₂O (449 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol) και περίσσεια NEt₃. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr αποτελούμενο από τεφλόν (ειδικά κατασκευασμένο για συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας) και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 14 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρύσταλλοι [Yb^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH (**17**·4MeOH) χρυσού χρώματος και ορθογώνιου σχήματος απομονώθηκαν από τα τοιχώματα του δοχείου σε ~30 % απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά

- δεδομένα (υπολογισμένα) για **17**: C 46.02 (46.15), H 3.06 (3.29), N 3.86 (3.71) %.
- 18. [Y^{III}₇(OH)₂(L²)₉(aib)]·4MeOH**
 Το σύμπλοκο **18**·4MeOH απομονώθηκε ακολουθώντας τον τρόπο σύνθεσης του συμπλόκου **11**·4MeOH αντικαθιστώντας το Dy(NO₃)₃·6H₂O με Y(NO₃)₃·6H₂O. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **18**: C 54.94 (54.83), H 3.65 (3.90), N 4.61 (4.76) %.
- 19. [Ce^{III}₈Ce^{IV}₁₃O₈(OH)₂₄(NO₃)₁₂(L²)₁₂]**
 Διάλυμα MeOH (10 mL) στο οποίο προστέθηκαν Ce(NO₃)₃·6H₂O (434 mg, 1.0 mmol), Hnaphth (172 mg, 1.0 mmol), Haib (103 mg, 1.0 mmol) και NEt₃ (4.0 mmol) μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο. Καφέ χρώματος κρύσταλλοι [Ce^{III}₈Ce^{IV}₁₃O₈(OH)₂₄(NO₃)₁₂(L²)₁₂] (**19**) ελήφθησαν σε ~10 % απόδοση μετά από θέρμανση του μίγματος στους 95 °C για 72 ώρες. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ακολούθησαν εκπλύσεις με μικρή ποσότητα Et₂O (5 mL) και MeOH (5 mL). Τέλος το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **19**: C 29.62 (29.75), H 2.65 (2.41), N 4.61 (4.49) %.
- 20. [Ni^{II}₆Dy^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂]·MeCN·0.5H₂O**
 Σε μίγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10 mL με αναλογία 1:1) προστέθηκαν Ni(ClO₄)₂·6H₂O (37 mg, 0.1 mmol), Dy(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol), Hnaphth (52 mg, 0.3 mmol), Haib (31 mg, 0.3 mmol) και NEt₃ (0.5 mmol, ~0.10 mL) οδηγώντας στο σχηματισμό καφέ αιωρήματος. Το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρθηκε σε δοχείο τεφλόν για να πραγματοποιηθεί διαλυτοθερμική αντίδραση στους 95 °C για 12 ώρες. Η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων πορτοκαλί χρώματος και τετράγωνου σχήματος κατευθείαν από τα τοιχώματα του δοχείου Parr. Οι μονοκρύσταλλοι [Ni^{II}₆Dy^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂]·MeCN·0.5H₂O (**20**·MeCN·0.5H₂O), με απόδοση ~15 %, συλλέχθηκαν με απλή διήθηση και ακολούθησαν εκπλύσεις με 5 mL MeCN. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **20**·MeCN: C 38.81 (38.89), H 3.32 (3.91), N 4.41 (4.33) %.

21. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]\cdot\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Στερεά $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37 mg, 0.1 mmol), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol), Hnaphth (52 mg, 0.3 mmol), Haib (31 mg, 0.3 mmol) διαλύθηκαν σε μίγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10 mL με αναλογία 1:1) παρουσία ~0.10 mL NEt_3 και η αντίδραση σφραγίστηκε σε ειδικό δοχείο τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρυσταλλοί $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]\cdot\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**21**· $\text{MeCN}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), παρατηρήθηκαν στα τοιχώματα του δοχείου με απόδοση ~15 %, συλλέχθηκαν με απλή διήθηση και εκπλύθηκαν με 5 mL MeCN . Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **21**· H_2O : C 38.83 (38.70), H 3.34 (3.57), N 4.17 (4.31) %.

22. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ho}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]\cdot\text{MeCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Σε μίγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10 mL με αναλογία 1:1) το οποίο περιείχε $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37mg, 0.1 mmol), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (133 mg, 0.3 mmol), Hnaphth (52 mg, 0.3 mmol) και Haib (31 mg, 0.3 mmol) προστέθηκαν στάγδην 0.10 mL NEt_3 . Στη συνέχεια, ακολούθησε μεταφορά του μίγματος της αντίδρασης σε αυτόκλειστο δοχείο Parr και θέρμανση στους 95 °C για 12 ώρες. Αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στην απομόνωση μονοκρυστάλλων $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ho}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2]\cdot\text{MeCN}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**22**· $\text{MeCN}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) με ~15 % απόδοση. Το μονοκρυσταλλικό προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα MeCN (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **22**· H_2O : C 38.33 (38.44), H 3.30 (3.15), N 4.11 (4.27) %.

23. $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_4(\text{aib})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 4\text{MeCN}$

Το σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_4(\text{HL}^1)_3(\text{OMe})(\text{MeOH})_3](\text{SO}_4)_{0.5}\cdot 2\text{MeOH}$ (30 mg, 0.01 mmol)^{3,3} παρουσία Haib (31 mg, 0.3 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol) και NEt_3 (0.5 mmol) τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr μαζί με MeCN (15 mL) και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή πτώση της θερμοκρασίας σε συνθήκες περιβάλλοντος καφέ χρώματος κρυσταλλοί $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_4(\text{aib})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 4\text{MeCN}$ (**23**· 4MeCN) απομονώθηκαν κατευθείαν από το κάτω μέρος του τεφλόν δοχείου.

Ακολούθησαν εκπλύσεις με 5 mL ακετονιτρίλιο ενώ το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **23**·2MeCN: C 45.61 (45.47), H 4.05 (3.29), N 6.26 (6.41) %.

24. [Ni^{II}₇Gd^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN

Σε MeCN (15 mL) προστέθηκαν το σύμπλοκο [Ni^{II}₄(HL¹)₃(OMe)(MeOH)₃](SO₄)_{0.5}·2MeOH (30 mg, 0.01 mmol)^{3.3} Haib (31 mg, 0.3 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol) και NEt₃ (0.5 mmol) και το αιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Ακολούθησε αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου και σχηματισμός του νέου συμπλόκου [Ni^{II}₇Gd^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN (**24**·4MeCN). Το μονοκρυσταλλικό προϊόν συλλέχθηκε με διήθηση ενώ για τις εκπλύσεις χρησιμοποιήθηκαν 5 mL διαλύματος MeCN. Το δείγμα το οποίο στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **24**·2MeCN: C 45.79 (45.93), H 4.07 (3.85), N 6.28 (6.14) %.

25. [Ni^{II}₇Tb^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN

Το σύμπλοκο [Ni^{II}₄(HL¹)₃(OMe)(MeOH)₃](SO₄)_{0.5}·2MeOH (30 mg, 0.01 mmol)^{3.3} παρουσία Haib (31 mg, 0.3 mmol), Tb(NO₃)₃·6H₂O (135 mg, 0.3 mmol) και NEt₃ (0.5 mmol) μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr παρουσία MeCN (15 mL) και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή πτώση της θερμοκρασίας καφέ χρώματος κρύσταλλοι [Ni^{II}₇Tb^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN (**25**·4MeCN) απομονώθηκαν κατευθείαν από το τεφλόν δοχείο. Ακολούθησαν εκπλύσεις με 5 mL MeCN ενώ το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **25**·2MeCN: C 45.73 (45.81), H 4.06 (3.89), N 6.27 (6.13) %.

26. [Ni^{II}₇Y^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN

Ακολουθώντας τη συνθετική πορεία που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση του συμπλόκου **23**·4MeCN και αλλάζοντας το Dy(NO₃)₃·6H₂O με Y(NO₃)₃·6H₂O απομονώθηκε το σύμπλοκο [Ni^{II}₇Y^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN (**26**·4MeCN). Αναλυτικά δεδομένα

- (υπολογισμένα) για **26**·2MeCN: C 48.26 (48.11), H 4.29 (4.52), N 6.62 (6.71) %.
- 27. [Gd^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH**
- Για τη σύνθεση του προϊόντος **27**·MeOH χρησιμοποιήθηκαν Gd(NO₃)₃·6H₂O (149 mg, 0.33 mmol), Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), en (20 mg, 0.33 mmol) και NEt₃ (2.0 mmol) παρουσία MeOH (10 mL). Το τελικό αιώρημα μεταφέρθηκε σε διαλυτοθερμικό δοχείο Parr και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου μονοκρυστάλλοι [Gd^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**27**·MeOH) κίτρινου χρώματος και βελονοειδούς σχήματος απομονώθηκαν κατευθείαν από το δοχείο, εκπλύθηκαν με Et₂O και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Η απόδοση υπολογίστηκε ~25 %, ενώ το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **27**: C 53.66 (53.52), H 4.06 (4.29), N 4.91 (5.01) %.
- 28. [Tb^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH**
- Με αντικατάσταση του Gd(NO₃)₃·6H₂O με Tb(NO₃)₃·6H₂O (149 mg, 0.33 mmol) παρουσία Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), en (20 mg, 0.33 mmol), NEt₃ (2.0 mmol) σε διαλύτη MeOH (10 mL) και θέρμανση στους 120 °C για 12 ώρες απομονώθηκε το σύμπλοκο [Tb^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**28**·MeOH) σε απόδοση ~25 %. Οι απαραίτητες εκπλύσεις έγιναν με χρήση Et₂O. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **28**: C 53.51 (53.37), H 4.05 (4.30), N 4.90 (5.04) %.
- 29. [Dy^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n**
- Η χρήση Dy(NO₃)₃·6H₂O (149 mg, 0.33 mmol) καθώς και Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), en (20 mg, 0.33 mmol), NEt₃ (2.0 mmol) σε διαλύτη MeOH (10 mL) και θέρμανση στους 120 °C για 12 ώρες οδήγησε στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων με χημικό τύπο [Dy^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**29**·MeOH). Το μονοκρυσταλλικό προϊόν εκπλύθηκε με Et₂O ενώ η απόδοση υπολογίστηκε ~25 %. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **29**: C 53.18 (53.31), H 4.03 (3.78), N 4.86 (4.71) %.

30. $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$

Σε διαλύτη MeOH (10 mL) προστέθηκε $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (149 mg, 0.33 mmol), Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), en (20 mg, 0.33 mmol), NaN_3 (33 mg, 0.5 mmol) παρουσία περίσσειας NEt_3 και το προκύψαν διάλυμα μεταφέρθηκε σε δοχείο Parr, θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες και αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Η αργή πτώση της θερμοκρασίας οδήγησε σε σχηματισμό μονοκρυστάλλων $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (**30**) με απόδοση ~25 %. Οι εκπλύσεις πραγματοποιήθηκαν με 5 mL Et_2O και το δείγμα ξεράθηκε στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **30**: C 50.97 (51.11), H 3.85 (3.61), N 10.00 (10.15) %.

31. $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$

Η ένωση **31** απομονώθηκε ακολουθώντας τον τρόπο σύνθεσης του συμπλόκου **29** με αντικατάσταση του $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **31**: C 50.83 (50.95), H 3.84 (3.60), N 9.98 (9.85) %.

32. $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$

Σε διάλυμα που περιέχει $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (149 mg, 0.33 mmol), Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), en (20 mg, 0.33 mmol), NEt_3 (2.0 mmol) και MeOH (10 mL) προστέθηκε NaN_3 (33 mg, 0.5 mmol) και το προκύπτον αιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (**32**) με απόδοση ~25 %. Το κρυσταλλικό προϊόν εκπλύθηκε με Et_2O και ξεράθηκε στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **32**: C 50.53 (50.62), H 3.82 (3.59), N 9.90 (9.75) %.

33. $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$

$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (149 mg, 0.33 mmol), Hnaphth (113 mg, 0.66 mmol), o-phen (36 mg, 0.33 mmol) και NEt_3 (2.0 mmol) μεταφέρθηκαν σε δοχείο Parr και θερμάνθηκαν στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου πορτοκαλί κρύσταλλοι $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ (**33**·2MeOH) απομονώθηκαν από τα τοιχώματα του τεφλόν δοχείου σε απόδοση ~20 % και εκπλύθηκαν με Et_2O . Το δείγμα που προοριζόταν για

κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **33**·MeOH: C 63.31 (63.18), H 3.77 (4.01), N 5.15 (5.29) %.

34. [Gd^{III}₂(L⁴)₃(MeOH)]·2MeOH

Το σύμπλοκο **34** συντέθηκε κατά παρόμοιο τρόπο με το **33** με αντικατάσταση του Dy(NO₃)₃·6H₂O με Gd(NO₃)₃·6H₂O. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **34**·MeOH: C 63.72 (63.59), H 3.79 (4.03), N 5.18 (5.33) %.

35. [Co^{II}₆Gd^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH

Σε 10 mL MeOH ακολούθησε προσθήκη Co(ClO₄)₂·4H₂O (92 mg, 0.25 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (55 mg, 0.125 mmol), Haib, (26 mg, 0.25 mmol), HL⁵ (68 mg, 0.25 mmol) και NEt₃ (2.0 mmol). Εν συνεχεία το διάλυμα θερμάνθηκε στους 95 °C για 12 ώρες μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο. Η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό κόκκινου χρώματος κρυστάλλων [Co^{II}₆Gd^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH (**35**·5.85H₂O·1.55MeOH). Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε ~30 %. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH (5 mL), και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **35**·5H₂O·MeOH: C 52.83 (52.97), H 3.41 (3.17), N 12.49 (12.33) %.

36. [Co^{II}₆Dy^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH

Διάλυμα MeOH (10 mL) και Co(ClO₄)₂·4H₂O (92 mg, 0.25 mmol), Dy(NO₃)₃·6H₂O (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol), HL⁵ (68 mg, 0.25 mmol), περίσσειας NEt₃ μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Ερυθρού χρώματος κρύσταλλοι [Co^{II}₆Dy^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH (**36**·5.85H₂O·1.55MeOH) ελήφθησαν σε ~30 % απόδοση μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **36**·5H₂O·1MeOH: C 52.66 (52.75), H 3.40 (3.23), N 12.45 (12.35) %.

37. [Co^{II}₇Gd^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O

Κόκκινου χρώματος μονοκρύσταλλοι [Co^{II}₇Gd^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)(NO₃)·2MeOH·4.5H₂O (**37**·2MeOH·4.5H₂O) ελήφθησαν σε ~25 % απόδοση από MeOH (10 mL) στο οποίο προστέθηκαν Co(ClO₄)₂·4H₂O (92 mg, 0.25 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol), HL⁵ (68 mg, 0.25 mmol), περίσσεια NEt₃ και NH₄PF₆ (10 mg). Οι κρύσταλλοι προέκυψαν μετά από θέρμανση του μίγματος στους 95 °C για 12 ώρες. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ακολούθησαν εκπλύσεις με μικρή ποσότητα MeOH (5 mL), και τέλος οι βελονοειδείς κρύσταλλοι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **37**·2MeOH·4.5H₂O: C 50.15 (50.01), H 3.53 (3.75), N 11.77 (11.91) %.

38. [Co^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O

Κατά ανάλογη διαδικασία με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για το σύμπλοκο **37**·2MeOH·4.5H₂O, αλλάζοντας το Gd(NO₃)₃·6H₂O με Dy(NO₃)₃·6H₂O, απομονώθηκε το σύμπλοκο [Co^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂ (**38**) με ~25 % απόδοση. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **38**·2MeOH·4.5H₂O: C 50.08 (49.99), H 3.53 (3.71), N 11.76 (11.85) %.

39. [Ni^{II}₆Gd^{III}₂(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃(MeO)](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr όγκου ~23 mL προστέθηκαν Ni(ClO₄)₂·6H₂O (92 mg, 0.25 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol) και HL⁵ (68 mg, 0.25 mmol). Στη συνέχεια, τα αντιδραστήρια διαλύθηκαν σε MeOH (10 mL) στο οποίο προστέθηκε περίσσεια NEt₃. Τέλος, το δοχείο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων



(**39**·5.85H₂O·1.55MeOH) κόκκινου χρώματος κατευθείαν από τα τοιχώματα του δοχείου με απόδοση ~30 %. Το μονοκρυσταλλικό προϊόν συλλέχθηκε με απλή διήθηση και εκπλύθηκε με 5 mL MeOH. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό.

- Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $39 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{MeOH}$: C 52.60 (52.47), H 3.40 (3.63), N 12.43 (12.56) %.
- 40. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$**
 Σε MeOH (10 mL) το οποίο περιείχε $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (92 mg, 0.25 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol) και HL^5 (68 mg, 0.25 mmol) προστέθηκε περίσσεια NEt_3 . Το προκύψαν αιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Αφού ολοκληρώθηκε η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου κόκκινου χρώματος μονοκρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$ ($40 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$) ελήφθησαν σε απόδοση ~30 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με 5 mL MeOH. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $40 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{MeOH}$: C 52.44 (52.59), H 3.39 (3.17), N 12.40 (12.25) %.
- 41. $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$**
 Διάλυμα MeOH (10 mL) και $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (92 mg, 0.25 mmol), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol), HL^5 (68 mg, 0.25 mmol), περίσσειας NEt_3 παρουσία NH_4PF_6 (10 mg) μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95 °C για 12 ώρες. Ερυθρού χρώματος κρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ($41 \cdot 2\text{MeOH}$) ελήφθησαν σε ~25 % απόδοση μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH (5 mL). Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $41 \cdot 2\text{MeOH}$: C 50.17 (50.01), H 3.53 (3.75), N 11.78 (11.91) %.
- 42. $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$**
 Κόκκινου χρώματος μονοκρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$ ($42 \cdot 2\text{MeOH}$) ελήφθησαν σε ~25 % απόδοση από διάλυμα MeOH (10 mL) στο οποίο προστέθηκαν $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (92 mg, 0.25 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (55 mg, 0.125 mmol), Haib (26 mg, 0.25 mmol), HL^5 (68 mg, 0.25 mmol), περίσσεια NEt_3 και NH_4PF_6 (10 mg). Οι κρύσταλλοι προέκυψαν μετά από θέρμανση του μίγματος στους 95 °C για 12 ώρες. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε με διήθηση,

ακολούθησαν εκπλύσεις με μικρή ποσότητα MeOH (5 mL), και τέλος οι κρύσταλλοι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για $42 \cdot 2\text{MeOH}$: C 50.10 (50.24), H 3.52 (3.29), N 11.76 (11.63) %.

43. $[\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{L}^5)_6(\text{Haep})(\text{H}_2\text{aep})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)$

Σε MeCN (10 mL) προστέθηκε $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (184 mg, 0.5 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol) HL^5 (82 mg, 0.3 mmol), H_2aep (36 mg, 0.3 mmol), NEt_3 (2.5 mmol) και το αιώρημα σφραγίστηκε σε αυτόκλειστο δοχείο και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου, μονοκρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_5(\text{L}^5)_6(\text{Haep})(\text{H}_2\text{aep})(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)$ (**43**) ελήφθησαν σε ~15% απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN (2 mL), και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Η ταυτότητα του προϊόντος επιβεβαιώθηκε με κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλων. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **43**: C 56.13 (55.98), H 3.44 (3.67), N 13.09 (13.24) %.

44. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 5.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Σε διάλυμα $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (184 mg, 0.5 mmol), $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol) HL^5 (82 mg, 0.3 mmol) και H_3tea (0.3 mmol) σε MeCN (10 mL) προστέθηκε NEt_3 (2.5 mmol) και το αιώρημα σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου, μονοκρύσταλλοι $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot 5.5\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**44**·5.5MeCN·H₂O) ελήφθησαν σε ~15 % απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με MeCN (2 mL), και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **44**·3MeCN·H₂O: C 45.29 (45.15), H 4.19 (4.41), N 11.67 (11.81) %.

45. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5} \cdot \text{MeOH} \cdot 2\text{MeCN}$

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (184 mg, 0.5 mmol), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (135 mg, 0.3 mmol), HL^5 (82 mg, 0.3 mmol), H_3tea (0.3 mmol) και NEt_3 (2.5 mmol) προστέθηκαν σε 10 mL MeCN. Το προκύψαν αιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο

και θερμάνθηκε στους 120 °C για 12 ώρες. Η αργή επαναφορά στη θερμοκρασία δωματίου οδήγησε στον σχηματισμό μονοκρυστάλλων $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 2\text{MeCN}$ (**45**·2MeCN) με απόδοση ~15 %. Εφόσον έγιναν οι απαραίτητες εκπλύσεις με διαλύτη MeCN (2 mL) το δείγμα αφέθηκε προς ξήρανση στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **45**·2MeCN: C 42.99 (43.15), H 3.61 (3.37), N 10.20 (10.05) %.

46. $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Y}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 2\text{MeCN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Η ένωση $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Y}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}\cdot 2\text{MeCN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**46**·2MeCN·3H₂O) απομονώθηκε ακολουθώντας ανάλογη διαδικασία με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή και απομόνωση της ένωσης **44**·2MeCN·3H₂O με την αντικατάσταση του Dy(NO₃)₃·6H₂O με Y(NO₃)₃·6H₂O. Αναλυτικά δεδομένα (υπολογισμένα) για **46**·MeCN·3H₂O: C 43.61 (43.49), H 3.77 (4.01), N 10.17 (10.31) %.

3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 3.1 (a) Pearson, B. D.; Mitsch, R. A.; Cromwell, N. H. *J. Org.Chem.*, **1962**, 27, 1674. (b) Rao, P. V.; Rao, C. P.; Wegelius, E. K.; Rissanen, K. *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, 33, 39. (c) Rao, C. P.; Sreedhara, A.; Rao, P. V.; Verghese, B. M.; Kolehmainen, E.; Lokanath, N. K.; Sridhar, M. A.; Prasad, J. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2383.
- 3.2 Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34, 1164.
- 3.3 Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Philippidis, A.; Kostakis, G. E.; Milios, C. *J. Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10461.

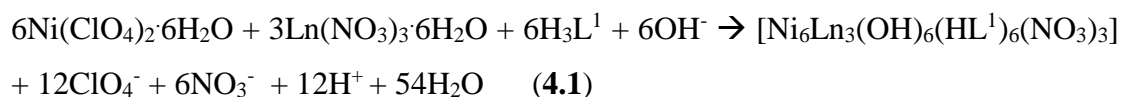
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ 3d-4f ΚΑΙ 4f ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΕ ΒΑΣΕΙΣ Schiff ΤΗΣ 2-ΥΔΡΟΞΥ-1-ΝΑΦΘΑΛΔΕΥΔΗΣ

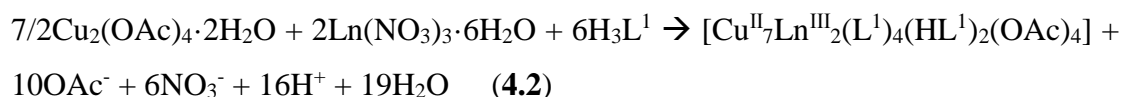
Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας Διατριβής, στόχος μας ήταν η σύνθεση ο χαρακτηρισμός και η μελέτη ομομεταλλικών 4f και ετερομεταλλικών 3d-4f συμπλόκων. Αρχικά, μελετήθηκε το σύστημα αντίδρασης Ni^{II}/Ln^{III}/H₃L¹, όπου H₃L¹ (Εικόνα 2.1) είναι η βάση Schiff μεταξύ της 2-υδροξυ-1-ναφθαλδεΐδης, Hnaphth, και της 2-άμινο-2-μέθυλ-1,3-προπανοδιόλης, H₂amp. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση Ni(ClO₄)₂·6H₂O, Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd^{III}, Dy^{III}, Er^{III}) και H₃L¹ σε αναλογία 1: 1: 1 παρουσία περίσσειας βάσης σε MeCN κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας οδήγησε στην απομόνωση τριών εννεαπυρηνικών συμπλόκων με τύπο [Ni^{II}₆Ln^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃]·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O (1·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O) [Ni^{II}₆Dy^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃]·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O (2·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O) και [Ni^{II}₆Er^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃]·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O (3·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική χημική εξίσωση **4.1**:



Στην παραπάνω οικογένεια συμπλόκων με γενικό τύπο [Ni^{II}₆Ln^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃] (Ln= Gd^{III} (1·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O, Dy^{III} (2·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O), Er^{III} (3·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O)) (Εικόνα 4.3.1) παρατηρήθηκε η παρουσία έξι συναρμοσμένων υποκαταστατών καθώς και έξι μ₃-OH⁻ ομάδων. Η αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη καθώς και η δημιουργία των γεφυρωτικών υδρόξο ομάδων δικαιολογούν το σημαντικό ρόλο της NEt₃ στο σχηματισμό των συμπλόκων 1·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O, 2·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O και 3·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O, καθώς απουσία βάσης οι ίδιες αντιδράσεις δεν οδηγούν σε κρυσταλλικό προϊόν. Επιπλέον, ο υποκαταστάτης H₃L¹ στα σύμπλοκα **1-3** δεν είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος, όπως θα αναμέναμε εξαιτίας της περίσσειας NEt₃, αλλά βρίσκεται στη διανιονική HL¹ μορφή. Το γεγονός αυτό μας έκανε να αναρωτηθούμε αν

η χρήση διαφορετικής βάσης (NaOH, NMe₄OH) στις παραπάνω αντιδράσεις θα μπορούσε να επηρεάσει τη φύση του προϊόντος, ωστόσο με τη χρήση Περίθλασης Ακτίνων-X σε κρυσταλλική σκόνη και Φασματοσκοπίας IR διαπιστώθηκε ότι η ταυτότητα των ενώσεων παρέμενε ίδια παρά τη χρήση διαφορετικής βάσης. Η επόμενη σκέψη ήταν να εξετάσουμε κατά πόσο μπορεί να επηρεαστεί η ταυτότητα των **1**·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O, **2**·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O και **3**·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O χρησιμοποιώντας διαφορετικό διαλύτη (MeOH, EtOH) και διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης (πίεση και θερμοκρασία). Ωστόσο, καμία από τις δύο τροποποιήσεις δεν οδήγησε στην απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος. Οπότε, συμπεραίνουμε ότι ο σχηματισμός των **1-3** επιτυγχάνεται μόνο σε διαλυτοθερμικές συνθήκες παρουσία MeCN. Τα σύμπλοκα [Ni^{II}₆Gd^{III}₃] (**1**·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O), [Ni^{II}₆Dy^{III}₃] (**2**·2MeCN·2.7Et₂O·2.4H₂O) και [Ni^{II}₆Er^{III}₃] (**3**·5.75MeCN·2Et₂O·1.5H₂O) χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X σε μονοκρύσταλλο, ενώ επιπλέον πραγματοποιήθηκαν Φασματοσκοπία IR, Περίθλαση Ακτίνων-X σε κρυσταλλική σκόνη και στοιχειακή ανάλυση με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων-X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDXS) ως επιπλέον μέθοδοι επιβεβαίωσης της καθαρότητας των παραπάνω προϊόντων (Κεφάλαιο 6, Παράρτημα 3, Εικόνα 6.3.1, 6.3.2, 6.3.3).

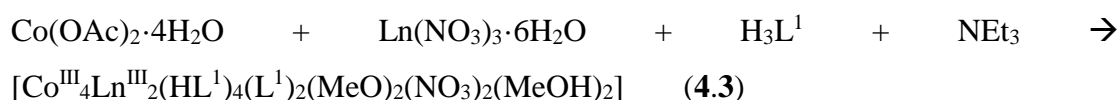
Στη συνέχεια, έχοντας απομονώσει την οικογένεια εννεαπυρηνικών συμπλόκων στο σύστημα Ni^{II}/Ln^{III}/H₃L¹,^{4,1} επιδιώξαμε να συνθέσουμε σύμπλοκα αντίστοιχης πυρηνικότητας στη χημεία του Cu^{II} και του Co^{II}. Πρώτη μας κίνηση στο σύστημα Cu^{II}/Ln^{III}/H₃L¹ ήταν να επαναλάβουμε την ίδια αντίδραση αντικαθιστώντας το άλας του Ni(ClO₄)₂·6H₂O με το άλας του Cu(ClO₄)₂·6H₂O. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ο σχηματισμός άμορφου ιζήματος όπως επιβεβαιώθηκε από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-X σε σκόνη. Συνεπώς, αποφασίσαμε να τροποποιήσουμε την αρχική αντίδραση αντικαθιστώντας το άλας του Cu(ClO₄)₂·6H₂O με Cu₂(OAc)₄·2H₂O. Συγκεκριμένα, από την αντίδραση Cu₂(OAc)₄·2H₂O, Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, Y^{III}) του υποκαταστάτη H₃L¹ παρουσία περίσσειας βάσης και διαλύτη MeCN σε διαλυτοθερμικές συνθήκες καταφέραμε και απομονώσαμε τέσσερα νέα εννεαπυρηνικά σύμπλοκα με γενικό τύπο [Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄]·2CH₃CN (Ln= Gd^{III} (**4**·2CH₃CN), Tb^{III} (**5**·2CH₃CN), Dy^{III} (**6**·2CH₃CN), Y^{III} (**7**·2CH₃CN)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.2**:



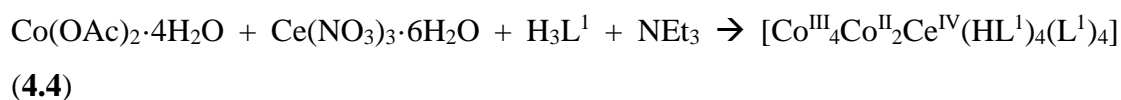
Τα συμπλόκα **4-7** χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ σε μονοκρύσταλλο, Περίθλαση Ακτίνων-Χ σε σκόνη, Φασματοσκοπία IR και EDXS (Εικόνα 6.3.4, Εικόνα 6.3.5, Εικόνα 6.3.6). Στην κρυσταλλική δομή των συμπλόκων $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (**4**·2CH₃CN), Tb^{III} (**5**·2CH₃CN), Dy^{III} (**6**·2CH₃CN), Y^{III} (**7**·2CH₃CN)) (Εικόνα 4.3.7) συναντάμε έξι συναρμοσμένους υποκαταστάτες, εκ των οποίων τέσσερις είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι, ενώ οι υπόλοιποι δύο βρίσκονται στη διπλά αποπρωτονιωμένη HL¹ μορφή, καθώς και τέσσερις ασετάτο υποκαταστάτες. Εξετάζοντας περαιτέρω την ταυτότητα των παραπάνω συμπλόκων (**4-7**) διαπιστώσαμε ότι η αναλογία Cu: Ln: H₃L¹ είναι 3.5: 1: 3 πολύ κοντά στην 3: 1: 3 που χρησιμοποιήθηκε (βλέπε υποκεφάλαιο 3.3). Αυτό μας έκανε να αναρωτηθούμε αν η αλλαγή της αναλογίας Cu: Ln: H₃L¹ σε 1: 1: 1 ή ακόμα και σε 1: 2: 2 μπορούσε να επηρεάσει την πορεία της αντίδρασης και να οδηγήσει στην απομόνωση νέου προϊόντος. Ωστόσο, διαπιστώσαμε ότι κάτι τέτοιο δεν στάθηκε δυνατόν καθώς η φύση του προϊόντος παρέμενε ίδια, όπως έδειξαν οι μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε μικροκρυσταλλική σκόνη. Ακόμη, στην προσπάθειά μας να μελετήσουμε τους πιθανούς παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το τελικό προϊόν, εξετάσαμε την αντίδραση απουσία βάσης, παρουσία διαφορετικού διαλύτη και στο μισό χρόνο αντίδρασης. Προς έκπληξη μας, ο σχηματισμός των $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_2]$ εννεαπυρηνικών συμπλόκων δεν επηρεάστηκε από την απουσία βάσης, παρά το γεγονός ότι τέσσερις από τους έξι υποκαταστάτες είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι. Με τη χρήση MeOH ως διαλύτη της αντίδρασης (αντί MeCN), οδηγηθήκαμε σε προϊόν που είχε προηγουμένως δημοσιευτεί από την ερευνητική μας ομάδα,^{4,2} ενώ ο μειωμένος χρόνος αντίδρασης επηρέασε μόνο την απόδοση και όχι τη φύση του τελικού προϊόντος.

Ύστερα, έχοντας ήδη απομονώσει τα σύμπλοκα **1-3** και **4-7**^{4,3} με τη χρήση του H₃L¹, προχωρήσαμε στη μελέτη του συστήματος Co^{II}/Ln^{III}. Στο σύστημα Co^{II}/Ln^{III}/H₃L¹ επιλέξαμε να ξεκινήσουμε με το άλας του Co(OAc)₂·4H₂O. Από την αντίδραση Co(OAc)₂·4H₂O, Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd^{III}, Dy^{III}) του υποκαταστάτη H₃L¹ παρουσία περίσσειας βάσης σε MeOH υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες καταφέραμε και απομονώσαμε προϊόν κρυσταλλικής φύσης όπως επιβεβαιώθηκε από την Περίθλαση

Ακτίνων-X. Μελετώντας περαιτέρω το σύστημα διαπιστώσαμε ότι το κρυσταλλικό προϊόν της παραπάνω αντίδρασης διαλύεται σε CH₂Cl₂. Από την αέρια διάχυση με Et₂O στο διάλυμα CH₂Cl₂ καταφέραμε και απομονώσαμε δύο εξαπυρηνικά σύμπλοκα με γενικό τύπο [Co^{III}₄Ln^{III}₂(HL¹)₄(L¹)₂(MeO)₂(NO₃)₂(MeOH)₂]·H₂O·4.5CH₂Cl₂ (Ln= Gd^{III} (**8**·H₂O·4.5CH₂Cl₂), Dy^{III} (**9**·H₂O·4.5CH₂Cl₂)) σύμφωνα με τη μη-στοιχειομετρική εξίσωση **4.3**:



Επαναλαμβάνοντας την αντίδραση παρουσία του Ce(NO₃)₃·6H₂O αντί των Gd(NO₃)₃·6H₂O/Dy(NO₃)₃·6H₂O απομονώσαμε την επταπυρηνική πλειάδα [Co^{III}₄Co^{II}₂Ce^{IV}(HL¹)₄(L¹)₄] (**10**) σύμφωνα με τη μη-στοιχειομετρική εξίσωση **4.4**:



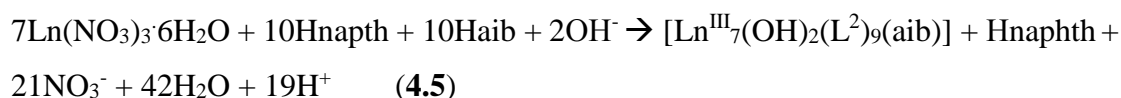
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **10**^{4.4} (Εικόνα 4.3.15) διαφέρει από εκείνη των **8-9**^{4.4} (Εικόνα 4.3.11).

Εν συνεχεία, έχοντας υπόψιν μας τα αποτελέσματα στη χημεία 3*d*-4*f* από τη χρήση της βάσης *Schiff* H₃L¹, επιδιώξαμε να μελετήσουμε τον υποκαταστάτη H₃L¹ στη χημεία των λανθανίδων, 4*f*, απουσία κέντρων 3*d*. Ξεκινώντας με τη χημεία των Ln^{III}, το σύστημα αντίδρασης Ln^{III}/H₃L¹ τόσο σε συνθήκες περιβάλλοντος όσο και σε υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας δεν φάνηκε ενθαρρυντικό, καθώς το μόνο προϊόν που μπορούσαμε να απομονώσουμε ήταν άμορφο ίζημα, όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-X σε σκόνη.

Στο σημείο αυτό, παρατηρώντας ότι η βάση *Schiff* H₃L¹ ευνοεί το σχηματισμό πολυπυρηνικών ενώσεων στη χημεία Ni^{II}/Ln^{III}, Cu^{II}/Ln^{III} και Co^{II/III}/Ln^{III} χωρίς ωστόσο

να δίνει αποτελέσματα στη χημεία των λανθανίδων, απουσία κέντρων 3d, αποφασίσαμε να τροποποιήσουμε τον H_3L^1 σε H_2L^2 , όπου H_2L^2 είναι η βάση *Schiff* μεταξύ Hnaphth και Haib (Εικόνα 2.1). Η επιλογή του Haib στη σύνθεση του νέου υποκαταστάτη H_2L^2 οφείλεται στην εμπειρία της ερευνητικής μας ομάδας αναφορικά με το Haib και την ικανότητα του να οδηγήσει σε σύμπλοκα αυξημένης πυρηνικότητας.^{4,5}

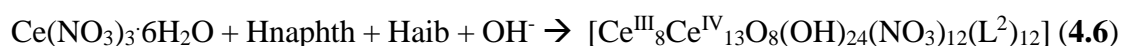
Ξεκινώντας με τη χημεία του Dy^{III} , στο σύστημα αντίδρασης Dy^{III}/H_2L^2 καταφέραμε και απομονώσαμε το σύμπλοκο $[Dy^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)] \cdot 4MeOH$ (Εικόνα 4.3.19). Ειδικότερα, η αντίδραση $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Hnaphth και Haib (για “in-situ” σχηματισμό του υποκαταστάτη H_2L^2), παρουσία περίσσειας βάσης σε MeOH υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες οδήγησε στο σχηματισμό μονοκρυστάλλων $[Dy^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)] \cdot 4MeOH$ (**11**·4MeOH) χρυσού χρώματος. Ομοίως, απομονώσαμε και τα υπόλοιπα μέλη της οικογένειας με γενικό τύπο $[Ln^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)] \cdot 4MeOH$ ($Ln = Gd^{III}$ (**12**·4MeOH), Tb^{III} (**13**·4MeOH), Ho^{III} (**14**·4MeOH), Er^{III} (**15**·4MeOH), Tm^{III} (**16**·4MeOH) Yb^{III} (**17**·4MeOH) και Y^{III} (**18**·4MeOH)) όπως φαίνεται και στη στοιχειομετρική εξίσωση **4.5**:



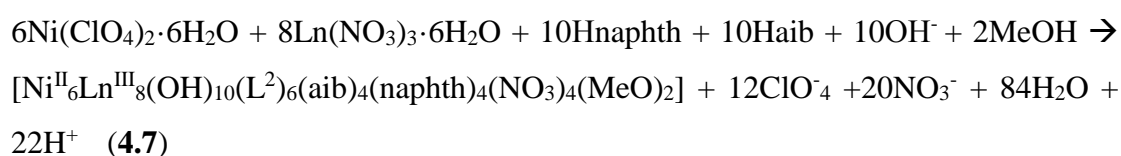
Επιπλέον, μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους της αρχικής αντίδρασης, όπως για παράδειγμα, το διαλύτη, την ποσότητα της βάσης και τις συνθήκες αντίδρασης συμπεράναμε ότι: i) τα σύμπλοκα **11-18** συντίθενται μόνο υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, και ii) η χρήση EtOH ή/και MeCN δεν ευνοεί το σχηματισμό κρυσταλλικού προϊόντος.

Στην προσπάθεια μας να απομονώσουμε και τα υπόλοιπα ανάλογα της οικογένειας $[Ln^{III}_7]$ πέρα από τα “μεσαία προς μικρά” μέλη (Dy^{III} (**11**·4MeOH), Gd^{III} (**12**·4MeOH), Tb^{III} (**13**·4MeOH), Ho^{III} (**14**·4MeOH), Er^{III} (**15**·4MeOH), Tm^{III} (**16**·4MeOH) Yb^{III} (**17**·4MeOH) και Y^{III} (**18**·4MeOH)), που είχαμε ήδη χαρακτηρίσει (Εικόνα 6.3.8, 6.3.9, 6.3.10)^{4,6} πραγματοποιήσαμε ποικίλες αντιδράσεις οι οποίες όμως ήταν ανεπιτυχείς. Γνωρίζοντας ότι οι ενώσεις **11-18** σχηματίζονται μόνο σε διαλυτοθερμικές συνθήκες

αποφασίσαμε να προχωρήσουμε μεταβάλλοντας το χρόνο αντίδρασης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιώντας την αντίδραση $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hnaphth και Haib παρουσία NEt_3 σε MeOH σε υψηλές συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας για 70 ώρες (3 ημέρες) καταφέραμε και απομονώσαμε το σύμπλοκο $[\text{Ce}^{\text{III}}_8\text{Ce}^{\text{IV}}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_{24}(\text{NO}_3)_{12}(\text{L}^2)_{12}]$ (**19**) (Εικόνα 4.3.25) όπως φαίνεται στη μη-στοιχειομετρική εξίσωση **4.6**:

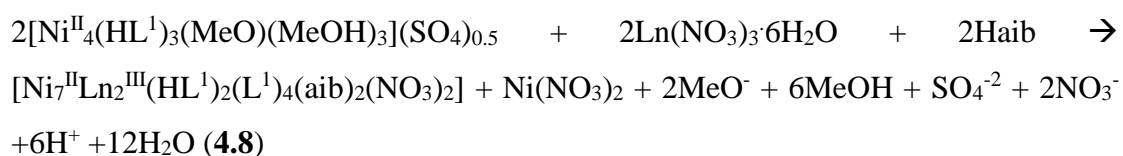


Τα εντυπωσιακά σύμπλοκα **11-18** και **19**^{4.4} με μεταλλικούς πυρήνες $[\text{Ln}^{\text{III}}_7]$ και $[\text{Ce}_{21}]$ επιβεβαίωσαν τις αρχικές μας υποθέσεις για την τροποποίηση του H_3L^1 σε H_2L^2 , όπου αντί του H_2amp χρησιμοποιήθηκε το Haib. Έχοντας εδραιώσει μια νέα συνθετική τακτική για την απομόνωση 4f συμπλόκων, αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το συνδυασμό Hnaphth/Haib στη χημεία $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-4f}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-4f}$ και $\text{Co}^{\text{II}}\text{-4f}$. Αρχικά, ξεκινήσαμε τις προσπάθειες μας στο σύστημα $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-4f}$ απομονώνοντας την οικογένεια με γενικό τύπο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Συγκεκριμένα, από την αντίδραση μεταξύ $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hnaphth, Haib παρουσία βάσης σε μίγμα διαλυτών MeOH/MeCN (1:1) υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες απομονώθηκε η οικογένεια συμπλόκων $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_8(\text{OH})_{10}(\text{L}^2)_6(\text{aib})_4(\text{naphth})_4(\text{NO}_3)_4(\text{MeO})_2] \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**20**·MeCN·0.5H₂O), Gd^{III} (**21**·MeCN·H₂O), Ho^{III} (**22**·MeCN·H₂O)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.7**:



Δυστυχώς, στα συστήματα $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-4f}$ και $\text{Co}^{\text{II}}\text{-4f}$ δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν παρά μόνο άμορφο ίζημα, όπως επιβεβαιώθηκε από

μελέτες Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε σκόνη. Από τα παραπάνω, γίνεται φανερό ότι ο συνδυασμός ενός κατάλληλου χηλικού υποκαταστάτη, Hnaphth, με έναν πολυδοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη, H₂amp ή Haib οδήγησε στην απομόνωση εντυπωσιακών πλειάδων 3*d*-4*f* και συμπλόκων 4*f*. Το επόμενο βήμα ήταν να διερευνήσουμε τη χημεία που θα προέκυπτε παρουσία του Hnaphth και δύο γεφυρωτικών υποκαταστατών H₂amp και Haib, ταυτόχρονα στο μίγμα της αντίδρασης. Πραγματοποιώντας αντιδράσεις στα συστήματα Ni^{II}/Ln^{III}/Hnaphth/Haib/H₂amp και Cu^{II}/Ln^{III}/Hnaphth/Haib/H₂amp γρήγορα αντιληφθήκαμε ότι τα προϊόντα κρυστάλλωσης [Cu^{II}₆Ln^{III}(aib)₆(OH)₃(OAc)₃(NO₃)₃] (Ln= Ce^{III}, Pr^{III}, Nd^{III}, Sm^{III}, Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}) και [Ni^{II}₆La^{III}(aib)₁₂](NO₃)₃ ήταν σύμπλοκα ήδη δημοσιευμένα σε παλαιότερες εργασίες της ομάδας μας.^{4,5} Προκειμένου να αποφύγουμε το σχηματισμό των ήδη δημοσιευμένων ενώσεων σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε ως πηγή μετάλλου/υποκαταστάτη τις ήδη χαρακτηρισμένες ενώσεις [Ni^{II}₄(HL¹)₃(OMe)(MeOH)₃](SO₄)_{0.5}·2MeOH και [Cu^{II}₄(HL¹)₄]·3.5MeOH·2.25H₂O τα οποία συντίθενται σε πολύ καλές αποδόσεις.^{4,2} Από την αντίδραση του [Cu^{II}₄(HL¹)₄]·3.5MeOH·2.25H₂O παρουσία Ln(NO₃)₃·6H₂O, Haib και βάσης δεν είμασταν σε θέση να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν πέραν του ήδη δημοσιευμένου [Cu^{II}₄(HL¹)₄].^{4,2} Αντιθέτως, από τις αντιδράσεις του [Ni^{II}₄(HL¹)₃(OMe)(MeOH)₃](SO₄)_{0.5}·2MeOH παρουσία Haib, Ln(NO₃)₃·6H₂O, και βάσης σε διαλυτοθερμικές συνθήκες (υποκεφάλαιο 3.3) καταφέραμε και χαρακτηρίσαμε μια νέα οικογένεια ετεροπυρηνικών 3*d*-4*f* συμπλόκων με γενικό τύπο [Ni^{II}₇Ln^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·4MeCN (Ln = Dy^{III} (**23**·4MeCN), Gd^{III} (**24**·4MeCN), Tb^{III} (**25**·4MeCN), Y^{III} (**26**·4MeCN) (Εικόνα 4.3.35) σύμφωνα με την εξίσωση **4.8**:



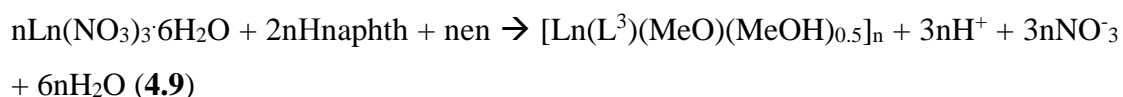
Από την επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων **23-26** (Εικόνα 4.3.35) παρατηρούμε ότι ο μεταλλικός τους πυρήνας παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τον

μεταλλικό πυρήνα των συμπλόκων **4-7** (Εικόνα 4.3.7). Περαιτέρω αλλαγές στις αναλογίες της αντίδρασης δεν οδηγούν σε σχηματισμό νέων συμπλόκων, παρά μόνο επηρεάζουν την απόδοση σχηματισμού των **23-26**.

Συνοψίζοντας, χρησιμοποιώντας την αλδεύδη Hnaphth παρουσία πολυδοντικών υποκαταστατών (H_3L^1 και H_2L^2) πετύχαμε τη σύνθεση επτά διαφορετικών οικογενειών πυρηνικότητας 6, 7, 9, 14 και 21 στη χημεία των $3d-4f$ και $4f$ μετάλλων.

Προχωρώντας παρακάτω, θελήσαμε να μελετήσουμε το σύστημα $Ln^{III}/Hnaphth$ παρουσία πλέον χηλικών ομάδων (αντί πολυδοντικών ομάδων) επιθυμώντας να “κλειδώσουμε” θέσεις ένταξης στα λανθανίδια, καθώς είναι γνωστό ότι εντοπίζονται με αριθμούς συναρμογής από 6 μέχρι και 12.^{4,7}

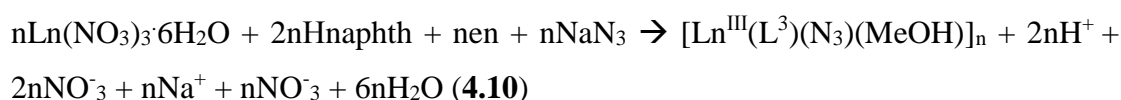
Έχοντας υπόψη από τα παραπάνω ότι ο υποκαταστάτης Hnaphth μπορεί να συμμετάσχει σε “in-situ” αντιδράσεις προς σχηματισμό νέων βάσεων Schiff (H_3L^1 και H_2L^2), αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε ως χηλικό υποκαταστάτη την αιθυλενοδιαμίνη, en. Από την αντίδραση Hnaphth, en, $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}$), παρουσία βάσης σε MeOH υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, καταφέραμε και απομονώσαμε τα πολυμερή συναρμογής μιας διάστασης (1-D coordination polymers) με γενικό τύπο $[Ln^{III}(L^3)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n$ ($Ln = Gd^{III}$ (**27**), Tb^{III} (**28**), Dy^{III} (**29**)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.9**:



Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής, στα σύμπλοκα **27-29** (Εικόνα 4.3.39) φαίνεται ο σχηματισμός της νέας βάσης Schiff H_2L^3 μεταξύ δύο μορίων Hnaphth και ενός μορίου en. Επιπρόσθετα, ο νέος υποκαταστάτης H_2L^3 σχηματίζει τρεις χηλικούς δακτυλίους “κλειδώνοντας” τέσσερις θέσεις συναρμογής (Εικόνα 2.1). Έχοντας κλείσει τις τέσσερις θέσεις συναρμογής με τον ογκώδη H_2L^3 τα πολυμερή αναπτύσσονται με τη βοήθεια ομάδων OMe^- προερχόμενα από τη MeOH που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης. Κάτι τέτοιο δεν αποτέλεσε έκπληξη για εμάς καθώς οι βασικές συνθήκες της αντίδρασης σε συνδυασμό με την παρουσία των μεταλλικών ιόντων οδηγούν στην αποπρωτονίωση του διαλύτη. Επιπλέον, στην κρυσταλλική δομή **27-29** μπορούμε να παρατηρήσουμε πως οι ναφθαλενικοί δακτύλιοι του H_2L^3 δεν

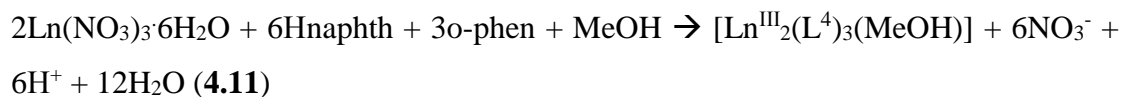
βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αλλά σχηματίζουν μικρή γωνία μεταξύ τους λόγω της “εύκαμπτης” αιθυλενοδιαμίνης, en.

Στη συνέχεια, αποφασίσαμε να εισάγουμε στην αρχική αντίδραση NaN_3 με στόχο να αντικαταστήσουμε τα γεφυρωτικά OMe^- με ιόντα N_3^- , καθώς έχει παρατηρηθεί ότι το γεφυρωτικό “end-on” N_3^- σταθεροποιεί σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων.^{4,8} Πράγματι, κατά την αντίδραση που παρουσιάζεται στην εξίσωση **4.10**, καταφέραμε να απομονώσουμε την οικογένεια 1-D πολυμερών συναρμογής με γενικό τύπο $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (**30**), Tb^{III} (**31**), Dy^{III} (**32**)):



Τα πολυμερή **30-32** (Εικόνα 4.3.42) είναι ανάλογα των **27-29** (Εικόνα 4.3.39) με κύρια διαφορά την ύπαρξη γεφυρωτικών N_3^- αντί OMe^- .

Εν συνεχεία, επιχειρήσαμε να “συνδέσουμε” τους δύο ναφθαλενικούς δακτυλίους με ένα “άκαμπτο” υποκαταστάτη, οπότε επιλέξαμε την ο-φαινυλοδιαμίνη, o-phen. Κατά την αντίδραση Hnaphth , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$, Dy^{III}), o-phen, σε MeOH υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες καταφέραμε και απομονώσαμε τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (**33**·2MeOH), Gd^{III} (**34**·2MeOH)) σύμφωνα με τη στοιχειομερική εξίσωση **4.11**:



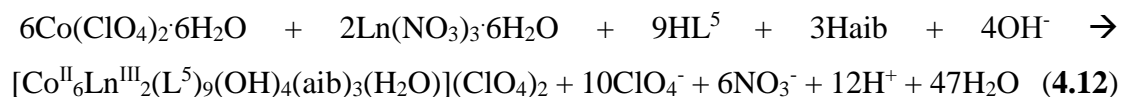
Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **33** (Εικόνα 4.3.44) βλέπουμε ότι στο σχηματιζόμενο H_2L^4 (βάση *Schiff* μεταξύ δύο μορίων Hnaphth και ενός μορίου o-phen) οι ναφθαλενικοί δακτύλιοι βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο λόγω του αρωματικού χαρακτήρα της o-phen. Η παρατήρηση της μικρής γωνίας που σχηματίζουν οι ναφθαλενικοί δακτύλιοι λόγω του “εύκαμπτου” en στα 1-D πολυμερή **27-32** μας βοήθησε στο να σταματήσουμε τον πολυμερισμό και να απομονώσουμε τα

σύμπλοκα $[Ln^{III}_2]$ ($Ln = Dy^{III}$ (**33**·2MeOH), Gd^{III} (**34**·2MeOH)) με απλή αντικατάσταση του en με τον “άκαμπτο” o-phen. Όλες οι κρυσταλλικές δομές από τα σύστημα H_3L^1 , H_3L^2 , H_2L^3 και H_2L^4 συγκεντρώνονται στην Εικόνα 4.1.1.

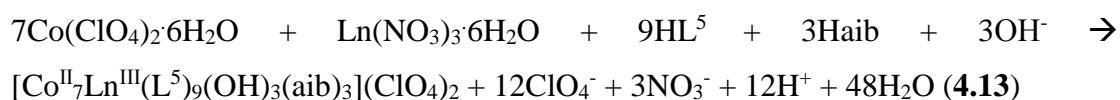
4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ 3d-4f ΠΛΕΙΑΔΩΝ ΠΟΥ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΣΤΟΝ ΟΞΙΜΙΚΟ ΥΠΟΑΚΤΑΣΤΑΤΗ ΤΗΣ ΙΝΔΕΝΟ-ΚΙΝΟΞΑΛΙΝΗΣ

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας Διατριβής ασχοληθήκαμε με τη μελέτη της χημείας ένταξης του ινδένο-κινόξαλινικού οξιμικού υποκαταστάτη HL^5 (Εικόνα 2.1), καθώς γνωρίζουμε ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης μπορεί να σταθεροποιήσει σύμπλοκα μεγάλης πυρηνικότητας, τόσο στη χημεία του Co^{II} όσο και στη χημεία του Ni^{II} .^{4,9} Στα πλαίσια της συγκεκριμένης Διατριβής θελήσαμε να επεκτείνουμε τη μελέτη μας στη χημεία των Co^{II} -4f και Ni^{II} -4f συμπλόκων. Οι αρχικές μας προσπάθειες επικεντρώθηκαν στα συστήματα $Co^{II}/4f/HL^5$ και $Ni^{II}/4f/HL^5$ απομονώνοντας όμως προϊόντα ήδη χαρακτηρισμένα από την ερευνητική μας ομάδα, όπως επιβεβαιώθηκε από κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X σε μικροκρυσταλλική σκόνη.^{4,9} Ωστόσο, γνωρίζοντας ότι τα λανθανίδια εμφανίζουν μεγαλύτερη συγγένεια ως προς το οξυγόνο, υποθέσαμε ότι το οξυγόνο της οξιμικής ομάδας δεν είναι αρκετό ώστε να σταθεροποιήσει ετερομεταλλικά 3d-4f σύμπλοκα. Επιπλέον, η παραπάνω υπόθεση πιθανόν αιτιολογεί την ικανότητα του HL^5 να συναρμόζεται σε 3d μέταλλα και να οδηγεί σε πολυπυρηνικά σύμπλοκα, καθώς διαθέτει δύο ομάδες αζώτου σε κατάλληλες θέσεις ικανές να σχηματίσουν σταθερούς πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους. Θέλοντας να εισάγουμε φορείς οξυγόνου στο σύστημα αντίδρασης, αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το $Haib$ ως συνυποκαταστάτη, καθώς η χρήση του $Haib$ στη χημεία 4f ιόντων οδήγησε στην απομόνωση συμπλόκων $[Ln^{III}_7]$ ($Ln = (Dy$ (**11**·4MeOH), Gd (**12**·4MeOH), Tb (**13**·4MeOH), Ho (**14**·4MeOH), Er (**15**·4MeOH), Tm (**16**·4MeOH) Yb (**17**·4MeOH), Y (**18**·4MeOH)) και $[Ce_{21}]$ (**19**) (βλέπε υποκεφάλαιο 4.2). Πράγματι, από τα συστήματα $Co^{II}/4f/HL^5/Haib$ και $Ni^{II}/4f/HL^5/Haib$ καταφέραμε να απομονώσουμε τέσσερις διαφορετικές οικογένειες ετερομεταλλικών 3d-4f συμπλόκων με μεταλλικούς πυρήνες $[Co^{II}_6Ln^{III}_2]$, $[Co^{II}_7Ln^{III}]$, $[Ni^{II}_6Ln^{III}_2]$ και $[Ni^{II}_7Ln^{III}]$. Συγκεκριμένα, από την αντίδραση $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ($Ln = Dy^{III}$, Gd^{III}), $HL^5/Haib$ παρουσία βάσης, σε MeOH σε διαλυτοθερμικές συνθήκες απομονώσαμε τα σύμπλοκα με γενικό

τύπο $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_4(\text{aib})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (**35**), Dy^{III} (**36**)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.12**:

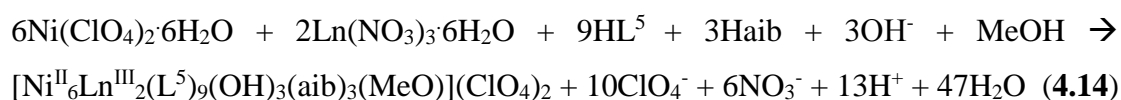


Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων **35-36** (Εικόνα 4.3.48) αποκαλύπτει ότι πρόκειται για οκταπυρηνικές ενώσεις στις οποίες το Haib συναρμόζεται μέσω της καρβοξυλάτο ομάδας σε 4f ιόντα, ενώ ταυτόχρονα γεφυρώνει και μεταλλικά κέντρα Co^{II} . Στην προσπάθεια μας να αντικαταστήσουμε τα αντισταθμιστικά των ενώσεων **35-36** με το PF_6^- , προς μεγάλη μας έκπληξη οδηγηθήκαμε στην απομόνωση νέων προϊόντων με γενικό τύπο $[\text{Co}_7^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (**37**·2MeOH·4.5H₂O), Dy^{III} (**38**·2MeOH·4.5H₂O)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.13**:

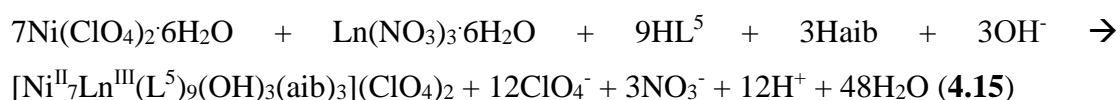


Από την κρυσταλλική δομή των συμπλόκων διαπιστώσαμε ότι τα σύμπλοκα **37-38** (Εικόνα 4.3.53) εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα με τα σύμπλοκα **35-36**.

Εφαρμόζοντας την ίδια μέθοδο και στη χημεία του Ni^{II} , απομονώσαμε την οικογένεια συμπλόκων $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (**39**), Dy^{III} (**40**)) (Εικόνα 4.3.56) από την αντίδραση $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$, Gd^{III}) παρουσία βάσης, σε MeOH και παρουσία των υποκαταστατών HL^5/Haib σε διαλυτοθερμικές συνθήκες όπως φαίνεται και στη στοιχειομετρική εξίσωση **4.14**:



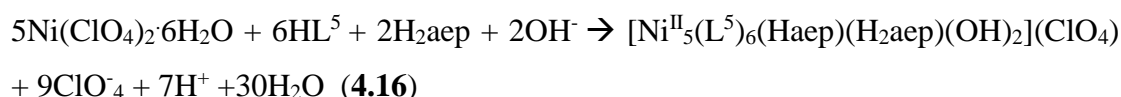
Αντίστοιχα, αντικαθιστώντας τα αντισταθμιστικά των ενώσεων **39-40**^{4.4} με το PF₆⁻ οδηγηθήκαμε στην απομόνωση των προϊόντων με γενικό τύπο [Ni^{II}Ln^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH (Ln= Gd^{III} (**41**·2MeOH), Dy^{III} (**42**·2MeOH)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.15**:



Από την κρυσταλλική δομή των συμπλόκων διαπιστώσαμε ότι τα σύμπλοκα **41-42**^{4.4} (Εικόνα 4.3.60) εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα με τα σύμπλοκα **39-40**.

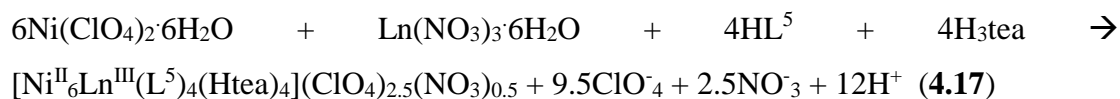
Εφόσον διαπιστώσαμε ότι ο ρόλος των επιπλέον ομάδων οξυγόνου είναι καθοριστικής σημασίας για το σύστημα HL⁵/4f, καθώς παρουσία του άμινο-καρβοξυλικού υποκαταστάτη Haib καταφέραμε και απομονώσαμε τα σύμπλοκα [Co^{II}₆Ln^{III}₂](Ln = Gd^{III} (**35**), Dy^{III} (**36**)), [Co^{II}₇Ln^{III}](Ln = Gd^{III} (**37**), Dy^{III} (**38**)), [Ni^{II}₆Ln^{III}₂](Ln = Gd^{III} (**39**), Dy^{III} (**40**)) και [Ni^{II}₇Ln^{III}](Ln = Gd^{III} (**41**), Dy^{III} (**42**)), αποφασίσαμε να επιμείνουμε στη μελέτη μας αντικαθιστώντας το Haib : i) με τον άμινο-διολικό H₂aep (H₂aep= 2-Amino-2-ethyl-1,3-propanediol) υποκαταστάτη και ii) με τον τριολικό υποκαταστάτη H₃tea (H₃tea= Triethanolamine), Εικόνα 2.1.

Ξεκινώντας με το σύστημα HL⁵/H₂aep καταφέραμε και απομονώσαμε το σύμπλοκο [Ni^{II}₅(L⁵)₆(Haep)(H₂aep)(OH)₂](ClO₄) (**43**)^{4.4} (Εικόνα 4.3.62) από την αντίδραση μεταξύ Ni(ClO₄)₂·6H₂O, Dy(NO₃)₃·6H₂O, HL⁵, H₂aep παρουσία βάσης, σε MeCN υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.16**:



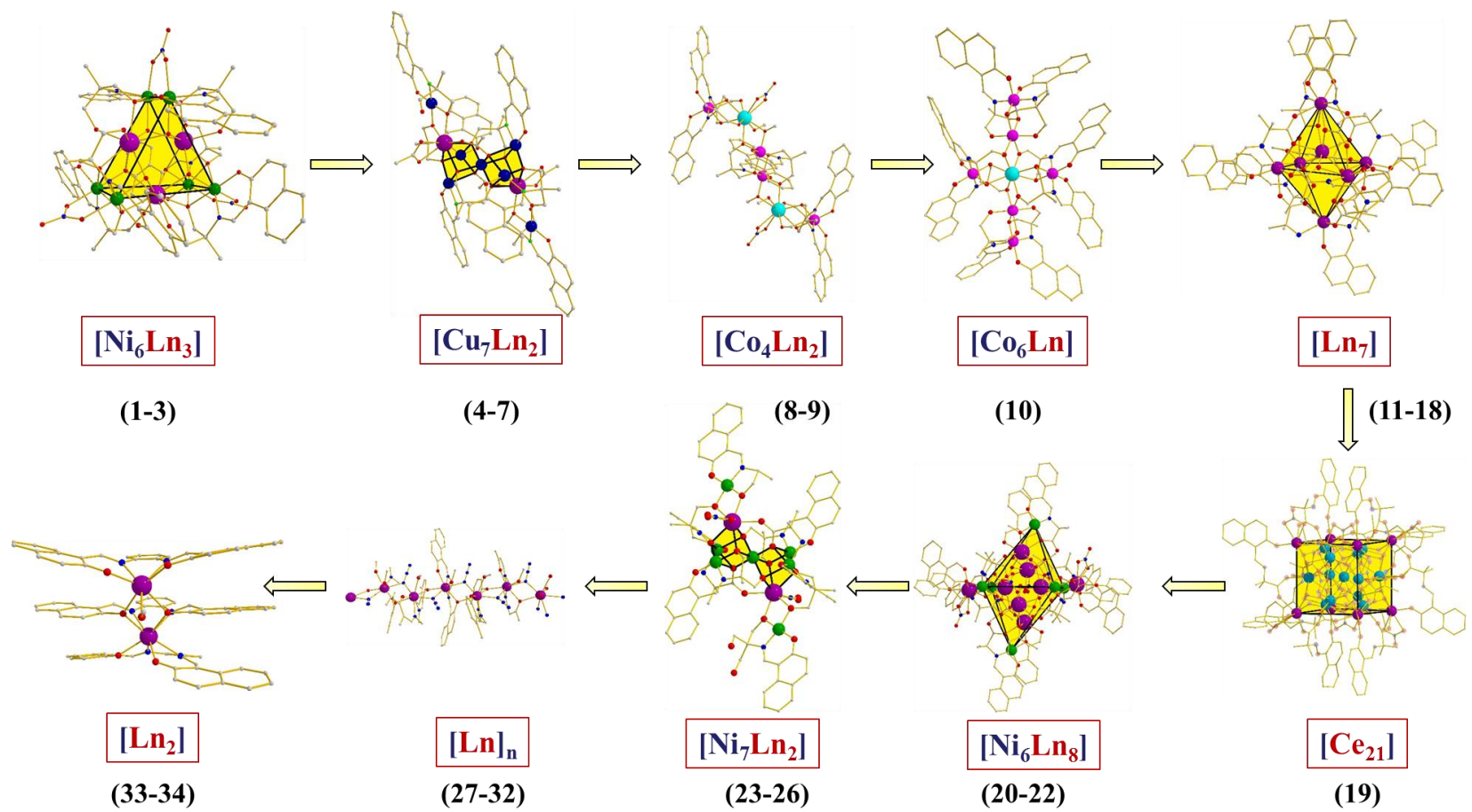
Αντικαθιστώντας τον άμινο-διολικό H₂aep με τον με τον H₃tea και πραγματοποιώντας την αντίδραση Ni(ClO₄)₂·6H₂O, Ln(NO₃)₃·6H₂O, HL⁵, H₃tea παρουσία βάσης, σε MeCN καταφέραμε και απομονώσαμε την οικογένεια συμπλόκων με γενικό τύπο

$[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4](\text{ClO}_4)_{2.5}(\text{NO}_3)_{0.5}$ (Ln= Dy^{III} (**44**·5.5MeCN·H₂O), Gd^{III} (**45**·MeOH·2MeCN), Y^{III} (**46**·2MeCN·3H₂O)) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση **4.17**:

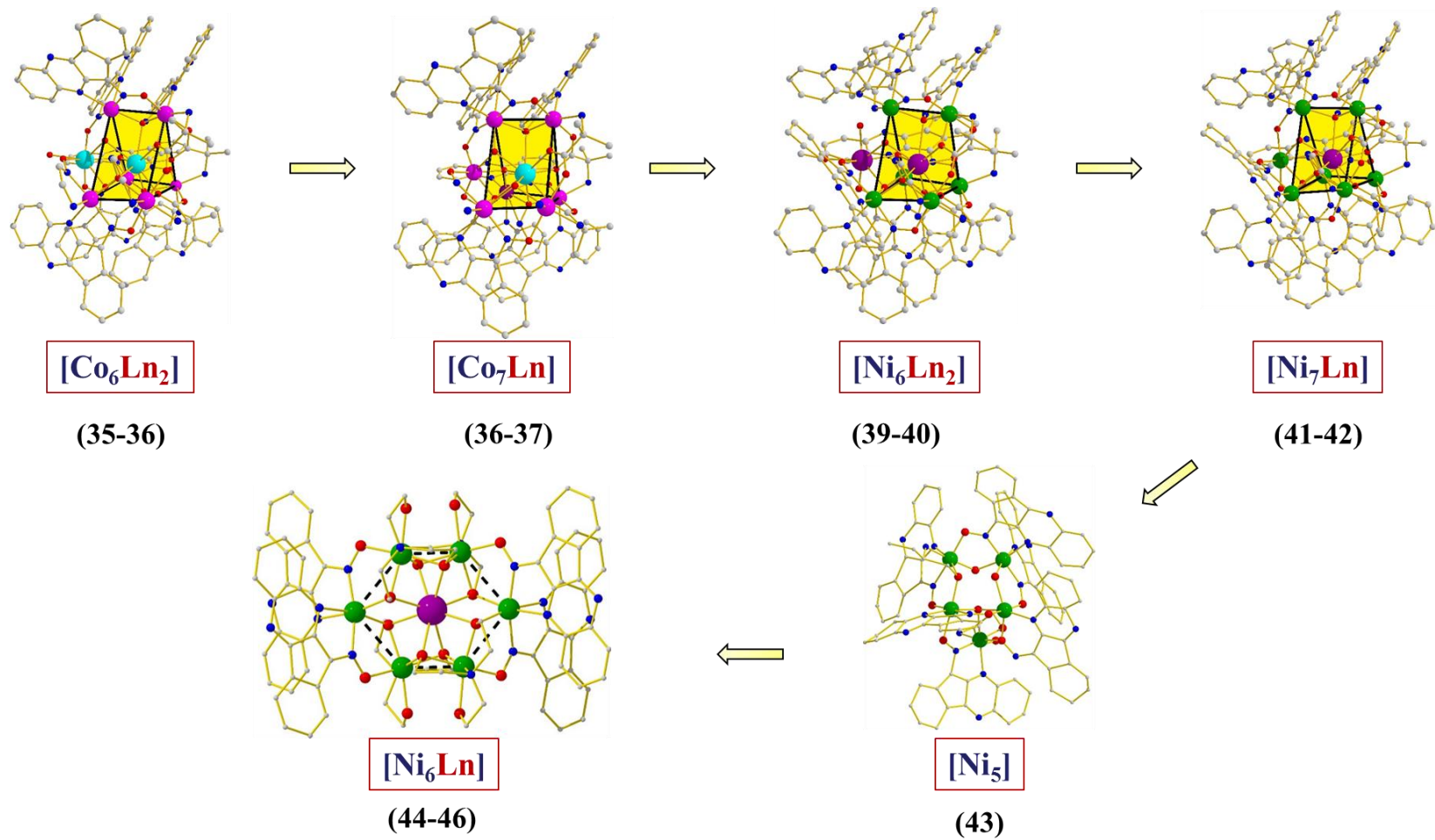


Η κρυσταλλική δομή των **44-46** (Εικόνα 4.3.65) αποκαλύπτει ότι ο H₃tea συναρμόζεται σε 4*f* ιόντα καθώς και σε 3*d* μέταλλα, ενώ ο HL⁵ μόνο σε 3*d* μεταλλικά κέντρα. Συγκρίνοντας τους μεταλλικούς πυρήνες που απομονώσαμε από τα συστήματα HL⁵/H₂aep, HL⁵/H₃tea και HL⁵/Haib (Εικόνα 4.2.1) διαπιστώνουμε ότι το Haib οδηγεί σε δομές όπου ο μεταλλικός πυρήνας έχει τοπολογία πρίσματος, ενώ τα H₂aep και H₃tea σε δομές όπου τα μεταλλικά κέντρα του πυρήνα είναι όλα σχεδόν στο ίδιο επίπεδο.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι κανένα από τα παραπάνω συστήματα (HL⁵/H₂aep και HL⁵/H₃tea) δεν οδήγησε στην απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος στη χημεία Co^{II}-4*f* και Cu^{II}-4*f*.



Εικόνα 4.1.1. Οι οικογένειες συμπλόκων που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 4.1.

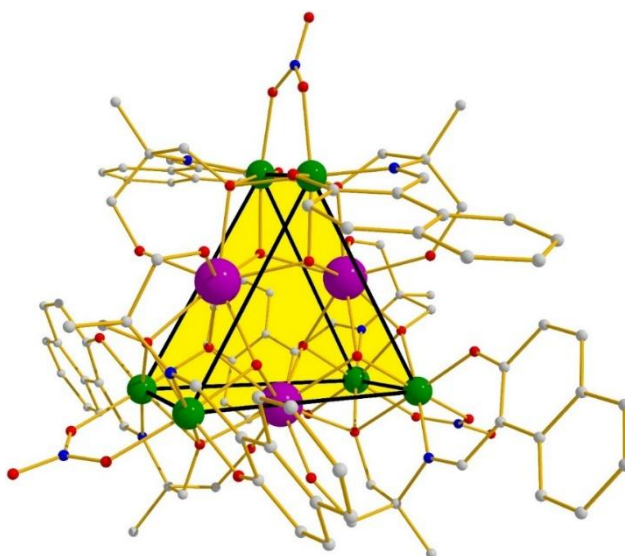


Εικόνα 4.2.1 Οι οικογένειες συμπλόκων που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 4.2

4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

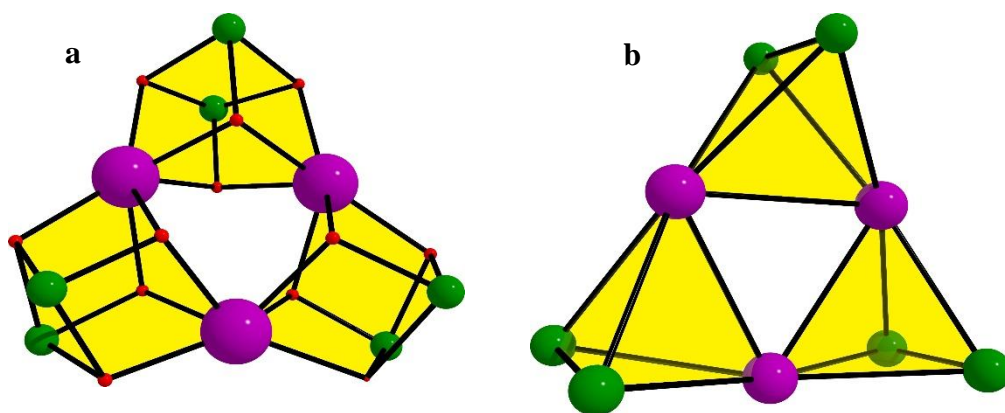
$[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ (**1-3**)

Επιλεγμένες αποστάσεις, γωνίες δεσμών καθώς και κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1-3** παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.5.1-3 και 6.4.1 αντίστοιχα (Κεφάλαιο 6, Παράρτημα 5/Πίνακες 1-3, Παράρτημα 4/Πίνακας 1). Τα σύμπλοκα **1** και **3** με γενικό τύπο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**1**), Er (**3**)) είναι ισοδομικά, ενώ το σύμπλοκο **2** με τύπο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ συγκριτικά με τα $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ (**1**) και $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Er}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ (**3**) διαθέτει διαφορετικό αριθμό συγκρυσταλλωμένων μορίων διαλύτη. Συγκεκριμένα, στα **1** και **3** εντοπίζονται $5.75\text{MeCN}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ μόρια διαλύτη, ενώ στο **2** συγκρυσταλλώνουν $2\text{MeCN}\cdot 2.7\text{Et}_2\text{O}\cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$. Επομένως, για λόγους απλούστευσης θα προχωρήσουμε στην περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Er}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ (**3**) χωρίς ωστόσο να παραλείψουμε τυχόν διαφορές μεταξύ των **1**, **3** και του **2**, όπου αυτές εντοπίζονται. Το σύμπλοκο **3** (Εικόνα 4.3.1) κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1 με το μεταλλικό του πυρήνα να αποτελείται από ένα ισόπλευρο $[\text{Er}^{\text{III}}_3]$ τρίγωνο ($\text{Er}^{\text{III}}\cdots\text{Er}^{\text{III}} \approx 3.6 \text{ \AA}$) εντοπισμένο εντός τριγωνικού πρίσματος έξι ατόμων Ni^{II} .

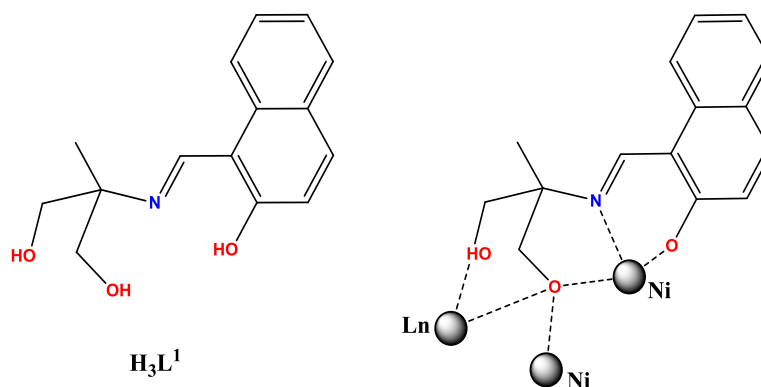


Εικόνα 4.3.1. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Er}^{\text{III}}_3(\text{OH})_6(\text{HL}^1)_6(\text{NO}_3)_3]$ (**3**). Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, Ni = πράσινο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, C = γκρι χρώμα.

Οι διαστάσεις του $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ τριγωνικού πρίσματος κυμαίνονται μεταξύ 2.84-6.40 Å. Εναλλακτικά, ο δομικός πυρήνας του μορίου **3** μπορεί να περιγραφεί ως τρία $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Er}^{\text{III}}_2]$ τετράεδρα ή ως τρία $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Er}^{\text{III}}_2(\text{HL}^1)_2(\text{OH})_2]$ κυβάνια (Εικόνα 4.3.2). Τα έξι μεταλλικά κέντρα Ni^{II} και τα τρία ιόντα Er^{III} γεφυρώνονται: i) από έξι $\mu_3\text{-OH}^-$ ομάδες (κάθε ομάδα OH^- γεφυρώνει δύο άτομα Er^{III} και ένα ιόν Ni^{II}), ii) από έξι $\mu_3\text{-O}_R$ αλκόξο γέφυρες προερχόμενες από έξι διπλά αποπρωτονιωμένους HL^1 υποκαταστάτες οι οποίοι συναρμολύονται με τρόπο 3.3111 (σύμφωνα με τη γραφή κατά Harris) (Εικόνα 4.3.3),^{4,10} και iii) από τρεις NO_3^- ομάδες οι οποίες υιοθετούν $\eta^1:\eta^1:\mu$ τρόπο ένταξης.

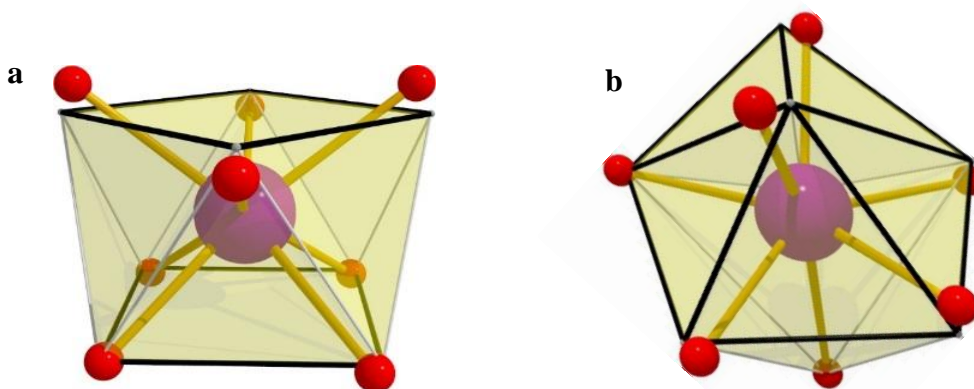


Εικόνα 4.3.2. Ο μεταλλικός πυρήνας των συμπλόκων **1-3** ο οποίος μπορεί να περιγραφεί ως (a) $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2]$ κυβάνια ή ως (b) $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2]$ τετράεδρα. Χρωματικός Κώδικας: Ln^{III} = μωβ χρώμα, Ni = πράσινο χρώμα.



Εικόνα 4.3.3. Η δομή του υποκαταστάτη H_3L^1 και ο τρόπος συναρμολόγησης του στα **1-3**.

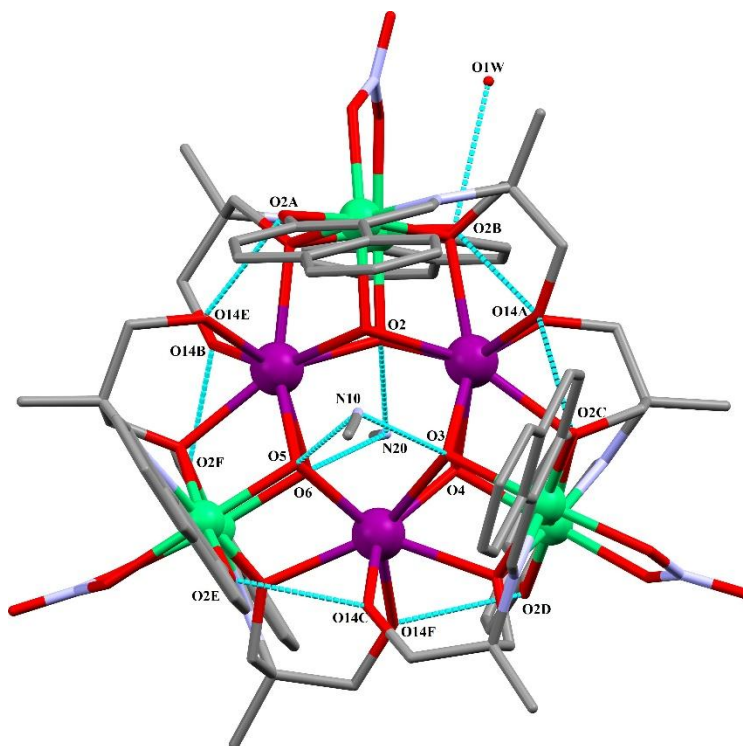
Όλα τα μεταλλικά ιόντα Ni^{II} είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία με σφαίρα ένταξης O_5N , ενώ τα τρία ιόντα Er^{III} είναι οκταενταγμένα με τη σφαίρα ένταξης να αποτελείται αποκλειστικά από ομάδες οξυγόνου. Για την εύρεση της γεωμετρίας ένταξης των ιόντων Er^{III} χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα *SHAPE*.^{4,11} Από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ότι η γεωμετρία του $\text{Er}(1)$ είναι παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα, ενώ των $\text{Er}(2)$ και $\text{Er}(3)$ βρέθηκε να είναι παραμορφωμένη τριγωνική δωδεκαεδρική (Εικόνα 4.3.4). Επιπλέον, τα μήκη δεσμών $\text{Ni}\cdots\text{O}$, $\text{Ni}\cdots\text{N}$, και $\text{Ln}\cdots\text{O}$ κυμαίνονται μεταξύ $\sim 1.99\text{--}2.17$ Å, $\sim 1.98\text{--}1.98$ Å, και $\sim 2.29\text{--}2.36$ Å αντίστοιχα, ενώ οι γωνίες $\text{Ni}\cdots\text{O}\cdots\text{Ni}$, $\text{Ln}\cdots\text{O}\cdots\text{Ln}$ και $\text{Ni}\cdots\text{O}\cdots\text{Ln}$ εντοπίζονται σε εύρος $\sim 86.10^\circ\text{--}86.60^\circ$, $102.10^\circ\text{--}103.46^\circ$ και $104.55^\circ\text{--}106.28^\circ$ αντίστοιχα.



Εικόνα 4.3.4. (a) Η γεωμετρία ένταξης για το $\text{Er}1$ και (b) για το $\text{Er}2$ και $\text{Er}3$.

Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου παρατηρούνται στο **3** και αναπτύσσονται μεταξύ i) των δύο συγκρυσταλλομένων μορίων MeCN και των $\mu_3\text{-OH}$ ομάδων ($\text{O}3\text{-H}\cdots\text{N}10$ 2.197 Å, $\text{O}3\cdots\text{N}10$ 3.051 Å, \angle $\text{O}3\text{-H}\cdots\text{N}10$ 171.88° , $\text{O}5\text{-H}\cdots\text{N}10$ 2.173 Å, $\text{O}5\cdots\text{N}10$ 3.028 Å, \angle $\text{O}5\text{-H}\cdots\text{N}10$ 172.91° , $\text{O}6\text{-H}\cdots\text{N}20$ 2.176 Å, $\text{O}3\cdots\text{N}10$ 3.032 Å, \angle $\text{O}6\text{-H}\cdots\text{N}20$ 174.54° , $\text{O}2\text{-H}\cdots\text{N}20$ 2.159 Å, $\text{O}2\cdots\text{N}20$ 3.013 Å, \angle $\text{O}2\text{-H}\cdots\text{N}20$ 171.96°), ii) των ατόμων $\text{O}2$ του διπλά απορωτιωμένου HL^1 υποκαταστάτη με τα άτομα $\text{O}14$ των γειτονικών HL^1 ($\text{O}14\text{C-H}\cdots\text{O}2\text{E}$ 1.873 Å, $\text{O}14\text{C}\cdots\text{O}2\text{E}$ 2.714 Å, \angle $\text{O}14\text{C-H}\cdots\text{O}2\text{E}$ 165.71° , $\text{O}14\text{A-H}\cdots\text{O}2\text{C}$ 1.786 Å, $\text{O}14\text{A}\cdots\text{O}2\text{C}$ 2.630 Å, \angle $\text{O}14\text{A-H}\cdots\text{O}2\text{C}$ 166.28° , $\text{O}14\text{E-H}\cdots\text{O}2\text{A}$ 1.816 Å, $\text{O}14\text{E}\cdots\text{O}2\text{A}$ 2.656 Å, \angle $\text{O}14\text{E-H}\cdots\text{O}2\text{A}$ 165.71° , $\text{O}14\text{D-H}\cdots\text{O}2\text{B}$ 1.875 Å, $\text{O}14\text{D}\cdots\text{O}2\text{B}$ 2.713 Å, \angle $\text{O}14\text{D-H}\cdots\text{O}2\text{B}$ 164.39° , $\text{O}14\text{B-H}\cdots\text{O}2\text{F}$

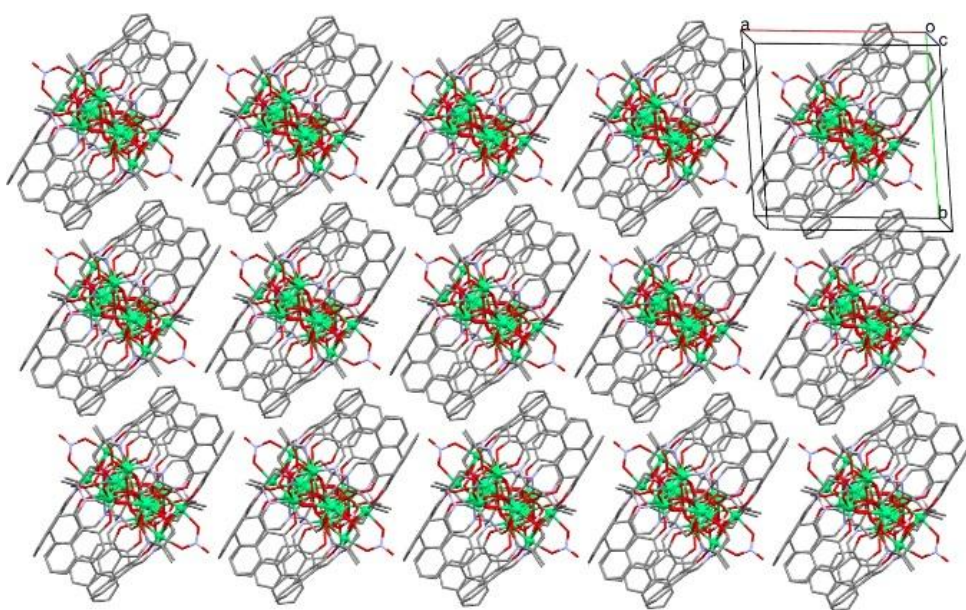
1.827 Å, O14B···O2F 2.659 Å, ∠ O14E-H···O2A 162.18°, O14F-H···O2B 1.852 Å, O14F···O2B 2.689 Å, ∠ O14F-H···O2B 164.25°, και iii) των ατόμων O2 του HL¹ με συγκρυσταλλωμένα μόρια νερού (O1W-H···O2B 1.992 Å, O1W···O2B 2.845 Å, ∠ O1W-H···O2B 174.68°) (Εικόνα 4.3.5).



Εικόνα 4.3.5. Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο **3**. Χρωματικός Κώδικας: Er^{III}= μωβ χρώμα, Ni= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N= μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= μπλε διακεκομμένη γραμμή.

Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **3** αποτελείται από μόρια [Ni^{II}₆Er^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃] διατεταγμένα με κατάλληλο τρόπο ώστε να σχηματίζουν παράλληλους “κυλίνδρους” (Εικόνα 4.3.6). Μεταξύ των γειτονικών [Ni^{II}₆Er^{III}₃] “κυλίνδρων” παρατηρούνται π-π αλληλεπιδράσεις τύπου “T”, οι οποίες οφείλονται στους αρωματικούς δακτυλίους του διπλά αποπρωτονιωμένου HL¹, ενώ τέλος δεν εντοπίζονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Οι πιο κοντινές αποστάσεις Er^{III}···Ni^{II}, Ni^{II}···Ni^{II}, και Er^{III}···Er^{III} μεταξύ γειτονικών [Ni^{II}₆Er^{III}₃] μορίων είναι 8.411 Å, 8.008 Å και 9.609 Å, αντίστοιχα. Ομοίως, το σύμπλοκο **2** παρουσιάζει το ίδιο

κρυσταλλικό πλέγμα με τα **1** και **3**. Πραγματοποιώντας λεπτομερή αναζήτηση στη βάση CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) βρέθηκε ότι μόλις τέσσερις άλλες ενώσεις έχουν δημοσιευτεί με το γενικό τύπο $[M^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ ($M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$, $\text{Ln} =$ λανθανίδια): i) το σύμπλοκο $[\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{L})_6]$ ($\text{H}_2\text{L} = 1,1,1\text{-trifluoro-7-hydroxy-4-methyl-5-aza-hept-3-en-2-one}$) με δομή πρίσματος,^{4,12} (ii) το σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3(\mu_4\text{-tea})_2(\mu_3\text{-teaH})_4]$ ($\text{H}_3\text{tea} = \text{triethanolamine}$) με δομή κώνου,^{4,13} (iii) το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{II}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_3(\text{L})_6]$ [$\text{HL} = (\text{S,E})\text{-4-(2-hydroxybenzylideneamino)-2-hydroxybutanoic acid}$] ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$)^{4,14} και (iv) το σύμπλοκο $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{La}^{\text{III}}_3(\text{IDA})_6]$ ($\text{IDA} = \text{iminodiacetate}$) με δομή εξαγώνου.^{4,15}

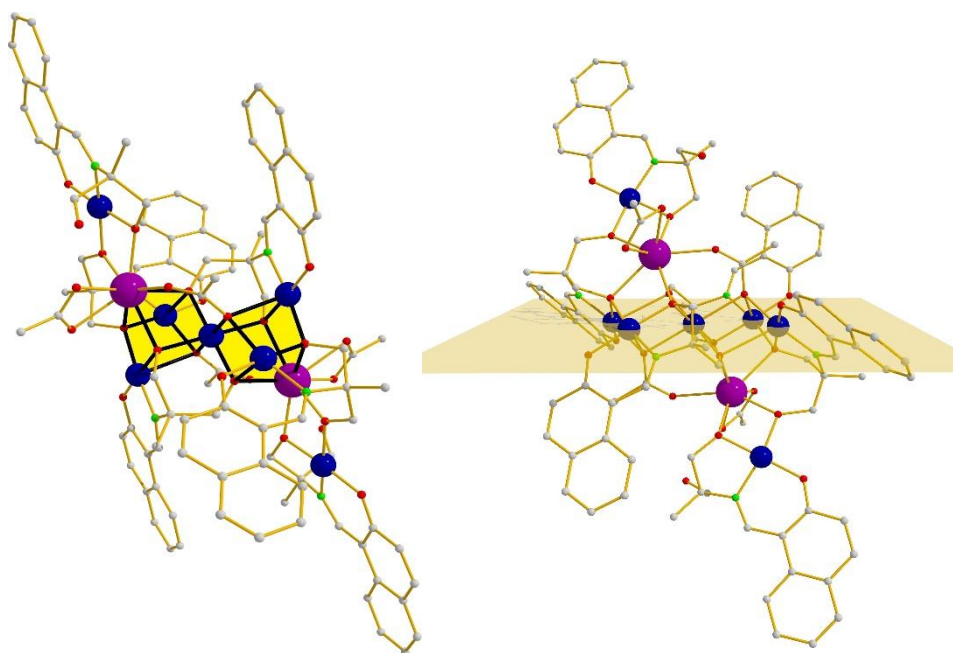


Εικόνα 4.3.6. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **3**.

$[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**4-7**)

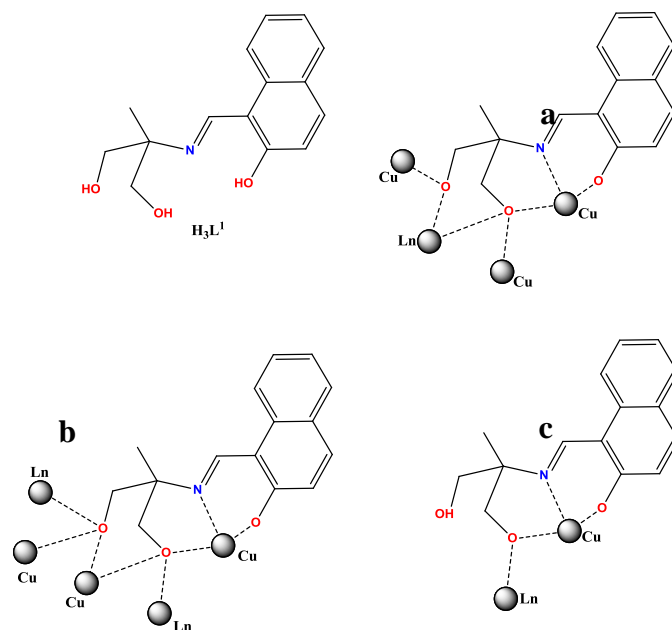
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**4**·2MeCN) φαίνεται στην Εικόνα 4.3.7. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, καθώς και όλες οι αποστάσεις και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **4**·2MeCN παρατίθενται στους Πίνακες 6.4.2 και 6.5.4. Τα σύμπλοκα $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Tb}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**5**·2MeCN), $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**6**·2MeCN) και $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Y}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**7**·2MeCN) είναι ισοδομικά με το σύμπλοκο

4:2MeCN, όπως προκύπτει από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-X σε μικροκρυσταλλική σκόνη (Εικόνα 6.3.4). Το σύμπλοκο 4:2MeCN βρέθηκε να κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1 με την ασύμμετρη μονάδα του να αποτελείται από τα άτομα Cu1, Cu2, Cu3, Cu4 και Gd. Ο μεταλλικός πυρήνας του 4:2MeCN περιγράφεται από δύο $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Gd}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ παραμορφωμένα κυβάνια τα οποία έχουν κοινή κορυφή το Cu1.



Εικόνα 4.3.7. Η κρυσταλλική δομή για το σύμπλοκο 4. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III}= μωβ χρώμα, Cu= μπλε χρώμα O= κόκκινο χρώμα, N= πράσινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Σε κάθε $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Gd}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ κυβάνιο εντοπίζεται ένα επιπλέον τετραεναγμένο άτομο Cu^{II} (Cu4 και Cu4') στο οποίο συναρμολύονται ένας διπλά αποπρωτονιωμένος HL¹ υποκαταστάτης με τρόπο ένταξης 2.2101 (Εικόνα 4.3.8, c) και ένας τριπλά αποπρωτονιωμένος L¹ υποκαταστάτης με τρόπο συναρμογής 4.3211 (Εικόνα 4.3.8, a). Επιπλέον, καθεμία από τις υπομονάδες $[\text{Cu}^{\text{II}}_3\text{Gd}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ διαθέτει έναν τριπλά αποπρωτονιωμένο L¹ υποκαταστάτη, ο οποίος συναρμολύεται με 5.3311 (Εικόνα 4.3.8, b) τρόπο, καθώς και μια ασετάτο ομάδα συναρμοσμένη με 4.31 τρόπο.

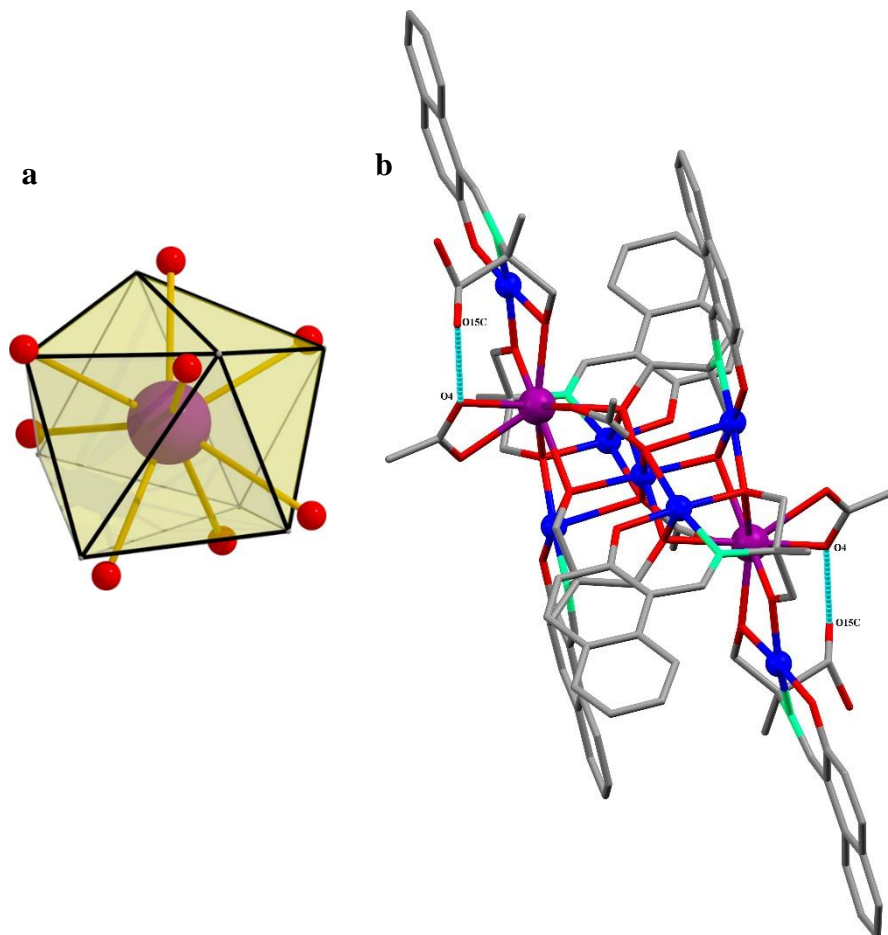


Εικόνα 4.3.8. Η δομή του υποκαταστάτη H_3L^1 και οι τρεις διαφορετικοί τρόποι ένταξης στα 4-7.

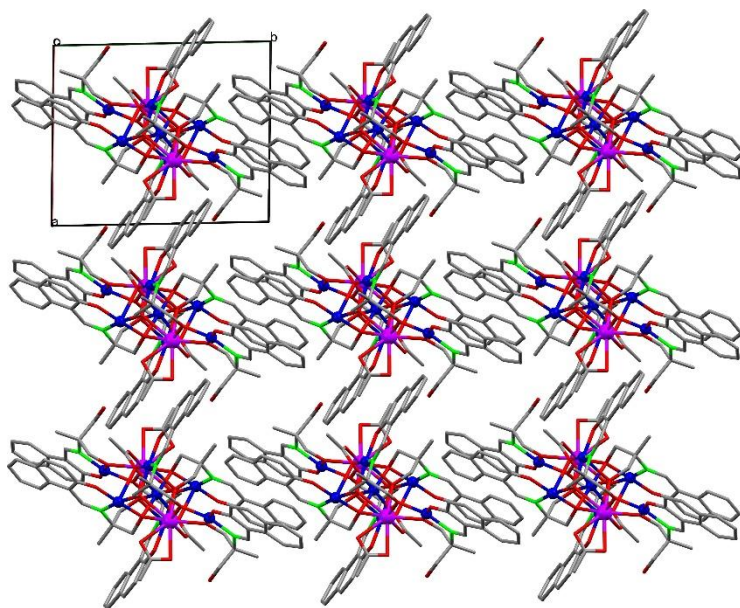
Από τα επτά άτομα Cu^{II} , τέσσερα ($Cu2$, $Cu2'$, $Cu3$ και $Cu3'$) είναι πέντε ενταγμένα, δύο ($Cu4$ και $Cu4'$) τετραενταγμένα και ένα ($Cu1$) εξαενταγμένο με τις σφαίρες συναρμογής να είναι O_4N , O_3N και O_6 αντίστοιχα. Οι γεωμετρίες ένταξης είναι: i) παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα για τα άτομα $Cu2$, $Cu2'$, $Cu3$ και $Cu3'$, ii) επίπεδη τετραγωνική για $Cu4$ και $Cu4'$ και iii) παραμορφωμένο οκτάεδρο για το $Cu1$. Τα λανθανίδια (Gd και Gd') είναι οκταενταγμένα με τις σφαίρες συναρμογής να αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου, ενώ η χρήση του προγράμματος *SHAPE*^{4.11} έδειξε ότι σταθεροποιούνται σε παραμορφωμένη τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία (Εικόνα 4.3.9, a).

Στο σύμπλοκο $42MeCN$ παρατηρούνται επίσης ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ του ατόμου $O15C$ του διπλά αποπρωτονιωμένου HL^1 και του $O4$ του ασετάτο υποκαταστάτη ($O15C-H \cdots O4$ 2.000 Å, $O15C \cdots O4$ 2.787 Å, $\angle O15C-H \cdots O4$ 155.69° (1-x,1-y,1-z)), (Εικόνα 4.3.9, b). Από τη μελέτη του κρυσταλλικού πλέγματος (Εικόνα 4.3.10) παρατηρούνται π - π αλληλεπιδράσεις (ακριβής ευθυγράμμισης και κάθετης διάταξης) μεταξύ αρωματικών δακτυλίων H_3L^1 γειτονικών συμπλόκων, ενώ δεν εντοπίζονται διαμοριακές δυνάμεις υδρογόνου. Τα

μόρια $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{L}^1)_4(\text{HL}^1)_2(\text{OAc})_4]\cdot 2\text{MeCN}$ ($\mathbf{4}\cdot 2\text{MeCN}$) διευθετούνται με τέτοιον τρόπο ώστε να σχηματίζουν “φύλλα” στο επίπεδο ab των αξόνων (Εικόνα 4.3.10).



Εικόνα 4.3.9. (a) Η γεωμετρία ένταξης του ιόντος Gd^{III} στο σύμπλοκο $\mathbf{4}$, (b) Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο $\mathbf{4}$. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III} = μωβ χρώμα, Cu = μπλε χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, N =πράσινο χρώμα, C = γκρι χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= μπλε διακεκομμένη γραμμή.

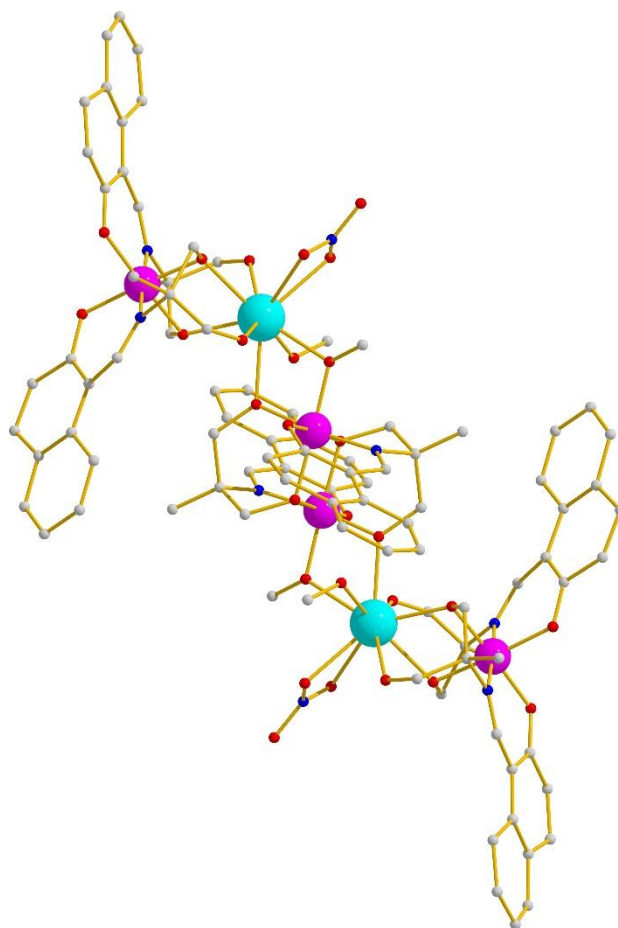


Εικόνα 4.3.10. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **4** όπως διαμορφώνεται στο επίπεδο *ab* των αξόνων. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III}= μωβ χρώμα, Cu= μπλε χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=πράσινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Η αναζήτηση στη βάση δεδομένων CCDC έδειξε ότι εκτός από τα σύμπλοκα **4-7**, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μόλις τέσσερα άλλα παραδείγματα με γενικό τύπο $[\text{Cu}^{\text{II}}_x\text{Ln}^{\text{III}}_y]$ ($x + y = 9$, Ln= λανθανίδια): i) το σύμπλοκο $[\text{Cu}^{\text{II}}_5\text{Ln}^{\text{III}}_4\text{-teaH}_4]$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho) (H_3tea = triethanolamine), όπου τα πέντε άτομα Cu^{II} σχηματίζουν σχήμα “παπιγιόν”, ενώ τα τέσσερα λανθανίδια σχηματίζουν παραλληλόγραμμο ορθογώνιο,^{4,16} (ii) η ένωση $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Gd}^{\text{II}}_2(\text{L}^2)_2(\text{L}^3)_2]$ (H_2L^2 = gem-διόλη της picolinaldehyde, H_2L^3 = ημιακετάλη του picolinaldehyde) με δύο υπομονάδες $[\text{Dy}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}_4]$ με διευθέτηση σε σχήμα “πεταλούδας”,^{4,17} (iii) το σύμπλοκο $[\text{Gd}^{\text{III}}_6\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{pdm})_3]$ (H_2pdm = pyridine-2,6-dimethanol) με δομή εικοσαέδρου,^{4,18} και (iv) η ένωση $[\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{Cu}^{\text{II}}_6(\text{L})_6]$ (Ln = Y^{III}, Gd^{III}, Dy^{III}) (H_2L = 1,1,1-trifluoro-7-hydroxy-4-methyl-5-azahept-3-en-2-one) με δομή τριγωνικού πρίσματος.^{4,12}

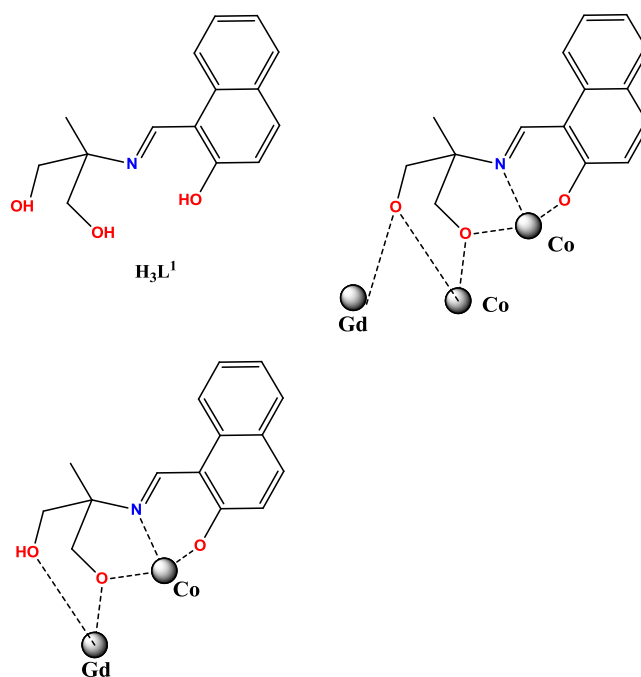
[Co^{III}₄Ln^{III}₂(HL¹)₄(L¹)₂(MeO)₂(NO₃)₂(MeOH)₂]·H₂O·4.5CH₂Cl₂ (8-9**)**

Το σύμπλοκο [Co^{III}₄Gd^{III}₂(HL¹)₄(L¹)₂(MeO)₂(NO₃)₂(MeOH)₂] (**8**·H₂O·4.5CH₂Cl₂) είναι ισοδομικό με το [Co^{III}₄Dy^{III}₂(HL¹)₄(L¹)₂(MeO)₂(NO₃)₂(MeOH)₂] (**9**·H₂O·4.5CH₂Cl₂), όπως επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε σκόνη (Εικόνα 6.3.7). Το μόριο **8**·H₂O·4.5CH₂Cl₂ κρυσταλλώνει στη μονοκλινή P2₁/c ομάδα χώρου συμμετρίας με την ασύμμετρη μονάδα να αποτελείται από τα Co1, Co2 και Gd. Ο μεταλλικός πυρήνας του **8**·H₂O·4.5CH₂Cl₂ (Εικόνα 4.3.11) έχει “zig-zag” διεύθυνση και αποτελείται από τέσσερα άτομα Co^{III} (Co1, Co1' BVS=3.3, Co2, Co2' BVS= 3.4) και δύο άτομα Gd^{III} (Gd και Gd').



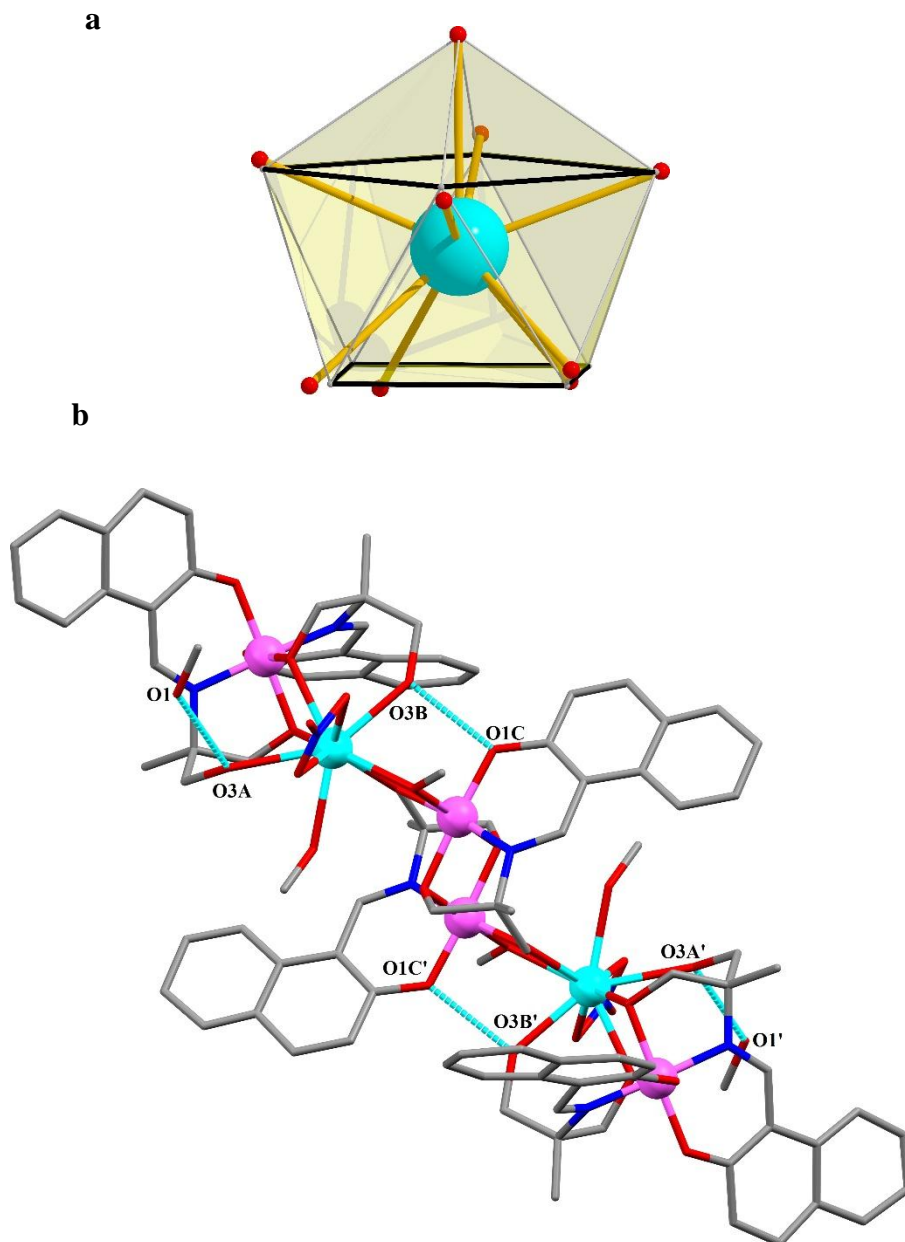
Εικόνα 4.3.11. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **8**. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III}=γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N= μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Στο $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ μεταλλικό πυρήνα συναρμόζονται τέσσερις διπλά αποπρωτονιωμένοι HL^1 υποκαταστάτες με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^2\text{O}'\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ γεφυρώνοντας τα Co1-Gd και $\text{Co1}'\text{-Gd}'$, δύο πλήρως αποπρωτονιωμένοι L^1 υποκαταστάτες με $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^2\text{O}'\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ τρόπο γεφυρώνοντας τα Co2-Gd , $\text{Co2}'\text{-Gd}'$ και $\text{Co2-Co2}'$, δύο $\mu\text{-MeO}^-$ ομάδες οι οποίες γεφυρώνουν τα Co2-Gd και $\text{Co2}'\text{-Gd}'$, δύο χηλικές NO_3^- ομάδες και δύο τερματικές μεθανόλες (στα άτομα Gd και Gd') (Εικόνα 4.3.12).



Εικόνα 4.3.12. Οι τρόποι συναρμογής του H_3L^1 στα σύμπλοκα **8-9**.

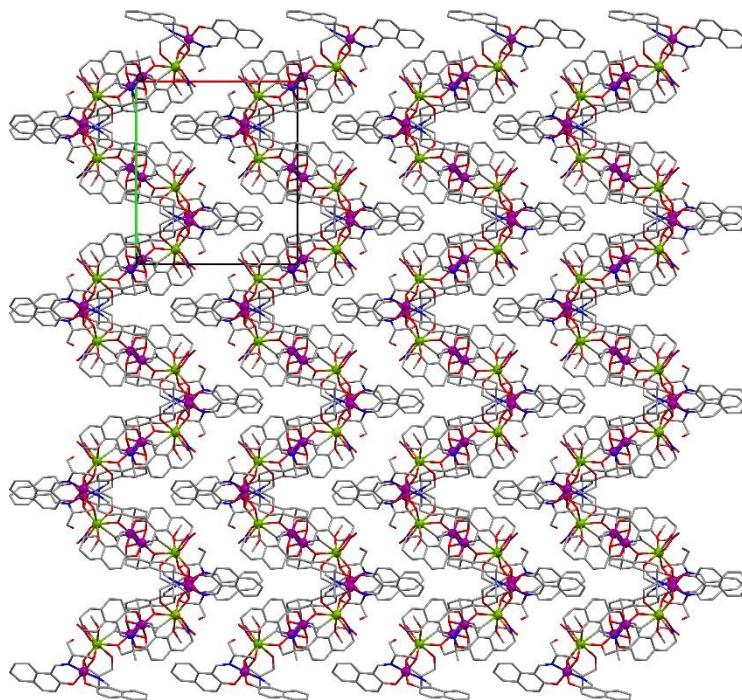
Το περιβάλλον συναρμογής είναι *trans*- O_4N_2 για Co1 και $\text{Co1}'$, O_5N για τα Co2 , $\text{Co2}'$ και O_9 για τα άτομα Gd^{III} (Gd και Gd'). Επιπλέον, τα άτομα Co^{III} υιοθετούν γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένου οκταέδρου, ενώ τα ιόντα Gd^{III} βρέθηκαν να σταθεροποιούν γεωμετρία σφαιρικά επιστεγασμένου τετραγωνικού αντιπρίσματος (Εικόνα 4.3.13, a). Ακόμη, στο σύμπλοκο $\mathbf{8}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 4.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ εμφανίζονται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ: i) της O_R (O3B , $\text{O3B}'$) ομάδας ενός διπλά αποπρωτονιωμένου HL^1 υποκαταστάτη και της O_R ομάδας (O1C , $\text{O1C}'$) ενός πλήρως αποπρωτονιωμένου L^1 και ii) του οξυγόνου ενός συγκρυσταλλωμένου μορίου μεθανόλης (O1 , $\text{O1}'$) και της O_R ομάδας ενός διπλά αποπρωτονιωμένου HL^1 υποκαταστάτη (O3A , $\text{O3A}'$) (Εικόνα 4.3.13, b).



Εικόνα 4.3.13. (a) Η γεωμετρία σφαιρικά επιστεγασμένου τετραγωνικού αντιπρίσματος για τα ιόντα Gd^{III} στο σύμπλοκο **8**, (b) Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο **8**. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III} = γαλάζιο χρώμα, Co = ροζ χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, N = μπλε χρώμα, C = γκρι χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= γαλάζια διακεκομμένη γραμμή.

Τέλος, στο κρυσταλλικό πλέγμα τα μόρια $[Co^{III}_4Gd^{III}_2(HL^1)_4(L^1)_2(MeO)_2(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (**8**· H_2O · $4.5CH_2Cl_2$) διευθετούνται σχηματίζοντας “zig-zag” αλυσίδες (Εικόνα 4.3.14), ενώ μεταξύ των ναφθαλενικών

δακτυλίων του H_3L^1 γειτονικών μορίων $8 \cdot H_2O \cdot 4.5CH_2Cl_2$ παρατηρούνται π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης διάταξης). Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μόλις δύο παραδείγματα με τον γενικό τύπο $[Co_4Ln^{III}]_2$ (Ln= λανθανίδια).^{4,19}

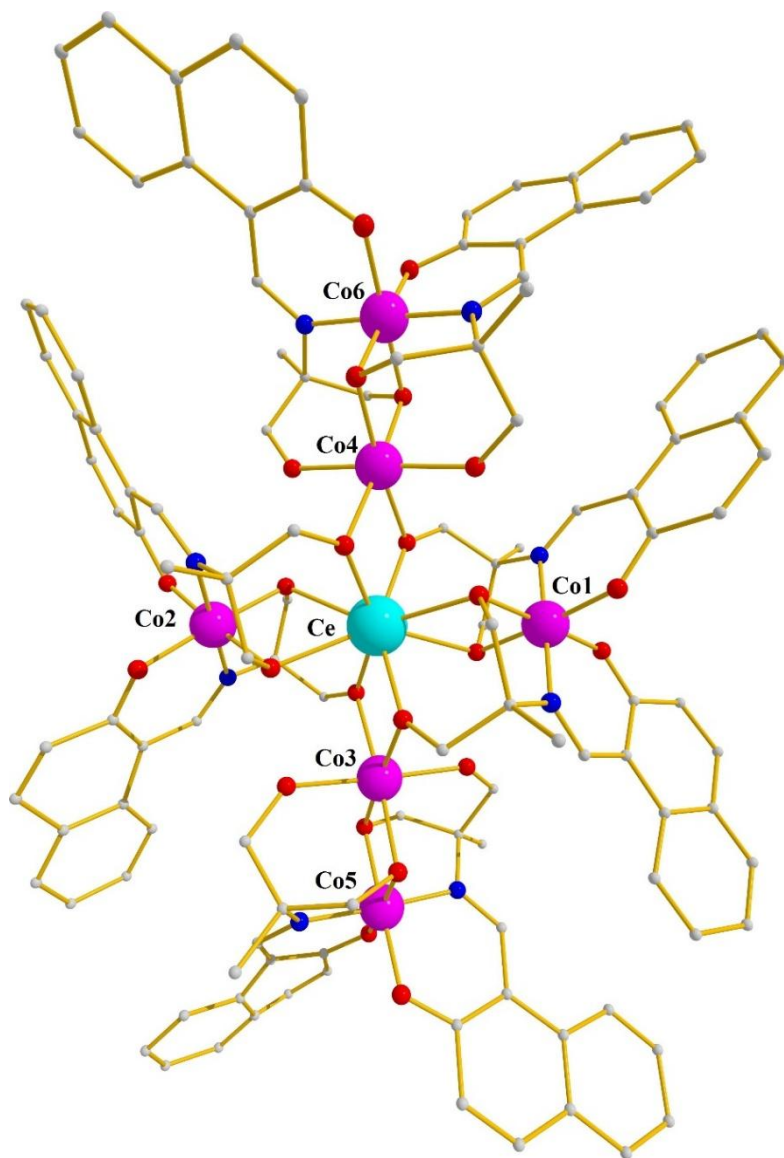


Εικόνα 4.3.14. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **8** ως προς τον άξονα c. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III} = πράσινο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

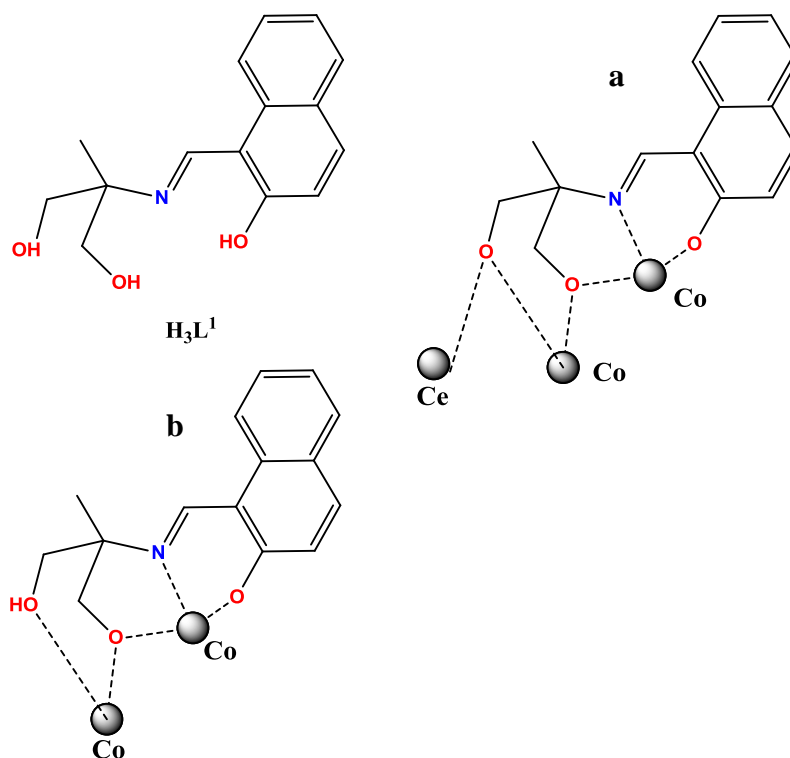
$[Co^{III}_4Co^{II}_2Ce^{IV}(HL^1)_4(L^1)_4]$ (**10**)

Το σύμπλοκο **10** (Εικόνα 4.3.15) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή $P2_1/c$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Ο μεταλλικός πυρήνας του **10** μπορεί να θεωρηθεί ως ένας “σταυρός” $[Co_7Ce]$ στο κέντρο του οποίου εντοπίζεται το Ce^{IV} (BVS=4.03). Τα κέντρα Κοβαλτίου βρέθηκαν να σταθεροποιούν τις 2+ και 3+ οξειδωτικές καταστάσεις (Co1 BVS= 3.02, Co2 BVS= 2.99, Co3 BVS= 2.08, Co4 BVS= 2.09, Co5 BVS= 3.01, Co6 BVS= 3.02), ενώ η σφαίρα συναρμογής του $[Co^{III}_4Co^{II}_2Ce^{IV}]$ μεταλλικού κόρου ολοκληρώνεται με την ένταξη τεσσάρων διπλά αποπρωτονιωμένων HL^1 $\mu\text{-}\kappa^1O:\kappa^2O'\kappa^1N:\kappa^1O''$ υποκαταστατών (Εικόνα 4.3.16, b) οι οποίοι γεφυρώνουν τα Co3-Co5, Co4-Co6 και

τεσσάρων πλήρως αποπροτονιομένων $L^1 \mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^2\text{O}'\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ υποκαταστατών (Εικόνα 4.3.16, a) οι οποίοι γεφυρώνουν τα Co1-Ce, Co4-Ce, Co2-Ce, Co3-Ce. Το περιβάλλον συναρμογής είναι *trans*-O₄N₂ για τα Co1, Co2, Co5 και Co6, O₆ για τα Co3, Co4 και O₈ για το ιόν Ce^{IV}, με τις γεωμετρίες ένταξης να είναι παραμορφωμένο οκτάεδρο για τα κέντρα κοβαλτίου και τετραγωνικό αντίπρισμα για το άτομο Ce^{IV} (Εικόνα 4.3.17, a).



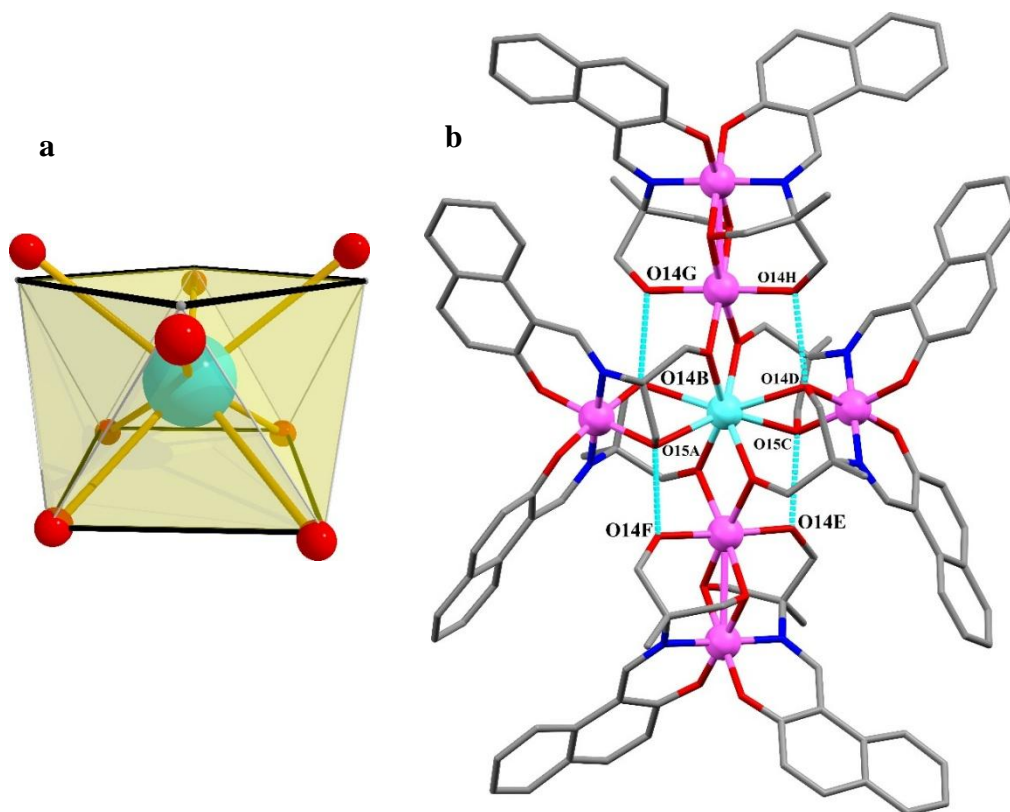
Εικόνα 4.3.15. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **10**. Χρωματικός Κώδικας: O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.



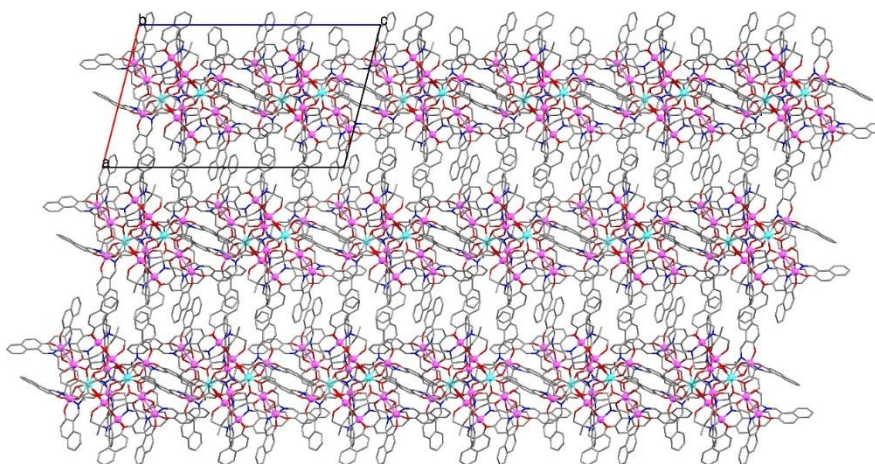
Εικόνα 4.3.16. Η συναρμογή του υποκαταστάτη H_3L^1 στο σύμπλοκο **10** (a) με $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^2\text{O}'\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ τρόπο και (b) με $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^2\text{O}'\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ τρόπο.

Ενδομοριακές $\pi\text{-}\pi$ αλληλεπιδράσεις δεν παρατηρούνται στο μόριο **10**, ωστόσο αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των O_R (O14F, O14E, O14H, O14G) ομάδων των διπλά αποπρωτονιωμένων HL^1 υποκαταστατών και των O_R (O15A, O15C, O14B, O14D) ομάδων των πλήρως αποπρωτονιωμένων L^1 (Εικόνα 4.3.17, b).

Στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 4.3.18) εντοπίζονται διαμοριακές $\pi\text{-}\pi$ αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μορίων **10** (κάθετης διάταξης) χωρίς την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου. Τέλος, στη βιβλιογραφία δεν έχει γίνει αναφορά συμπλόκων με γενικό τύπο $[\text{Co}_6\text{Ln}](\text{Ln} = \text{λανθανίδια})$ με αποτέλεσμα το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{HL}^1)_4(\text{L}^1)_4]$ (**10**) να αποτελεί το πρώτο παράδειγμα.



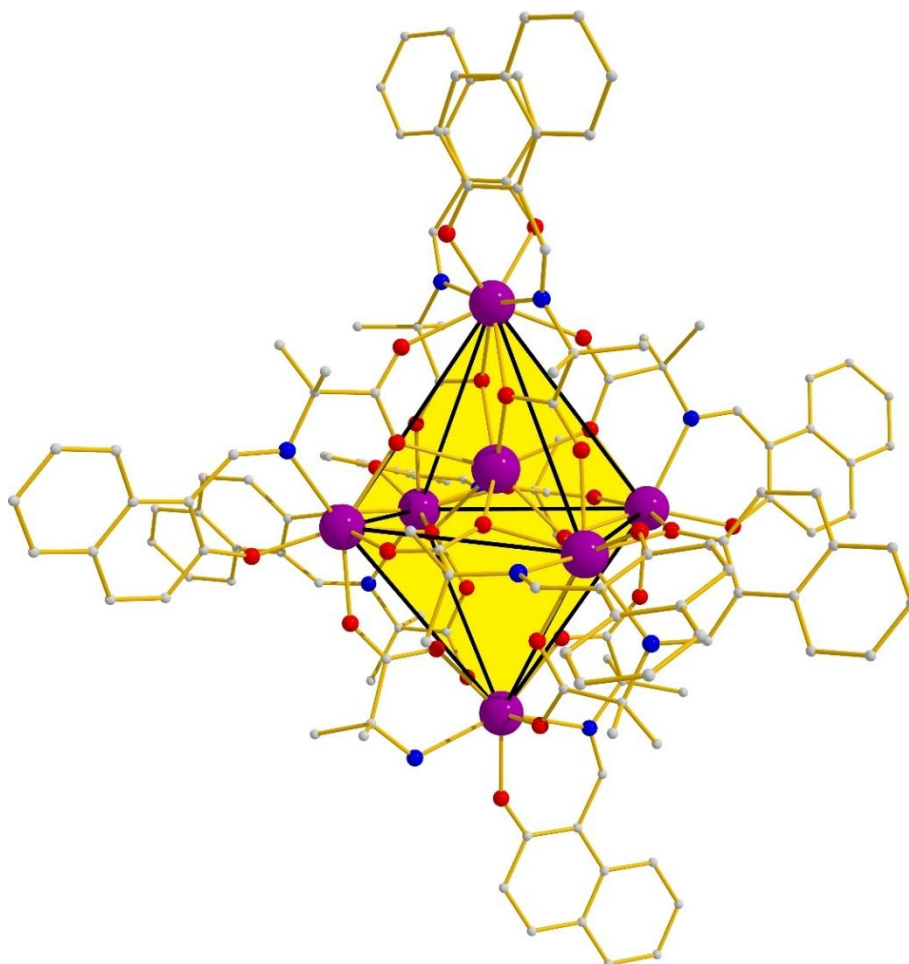
Εικόνα 4.3.17. (a) Η γεωμετρία ένταξης του ιόντος Ce^{IV} στο σύμπλοκο **10**, (b) οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Χρωματικός Κώδικας: Ce= γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.



Εικόνα 4.3.18. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **10** ως προς τον άξονα b όπου διακρίνεται ο σχηματισμός διαμοριακών π-π αλληλεπιδράσεων. Χρωματικός Κώδικας: Ce^{IV} = γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

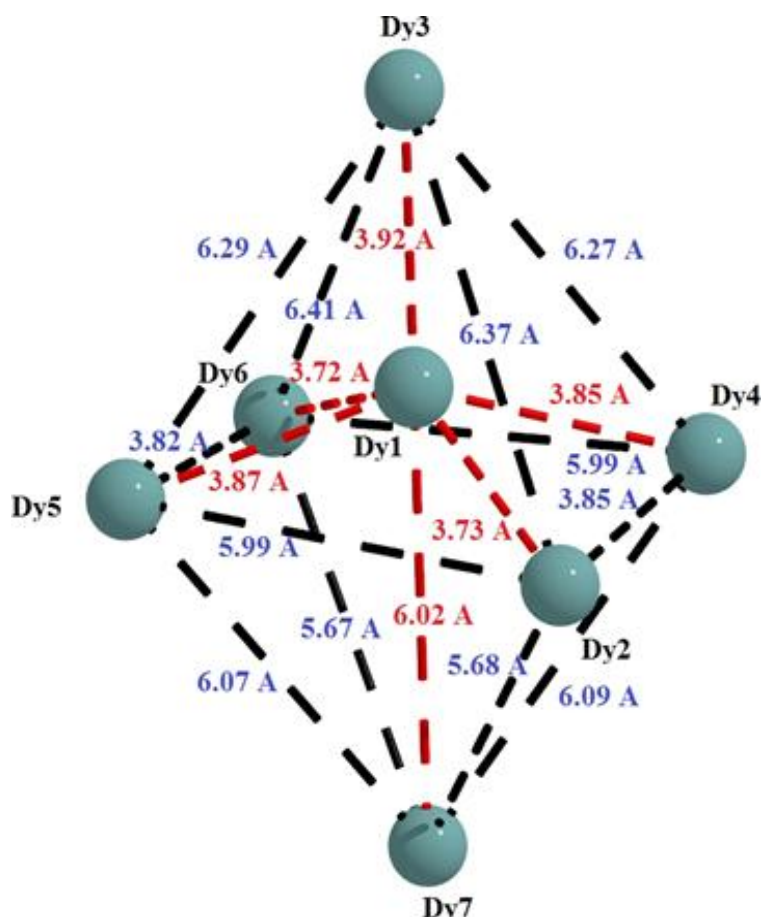
$[\text{Ln}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]\cdot 4\text{MeOH}$ (**11-18**)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]\cdot 4\text{MeOH}$ (**11**·4MeOH) φαίνεται στην Εικόνα 4.3.19. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών συγκεντρώνονται στους Πίνακες 6.4.3 και 6.5.5. Τα σύμπλοκα $[\text{Ln}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ (**12**·4MeOH), Tb (**13**·4MeOH), Ho (**14**·4MeOH), Er (**15**·4MeOH), Tm (**16**·4MeOH), Yb (**17**·4MeOH) και Y (**18**·4MeOH)) είναι ισοδομικά με το σύμπλοκο **11**·4MeOH, όπως προκύπτει από τα διαγράμματα περίθλασης Ακτίνων-Χ σε μικροκρυσταλλική σκόνη (Εικόνα 6.3.8, Εικόνα 6.3.9). Το σύμπλοκο **11**·4MeOH κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Ο μεταλλικός πυρήνας του **11**·4MeOH μπορεί να θεωρηθεί ως παραμορφωμένη $[\text{Dy}^{\text{III}}_6]$ τετραγωνική διπυραμίδα (οκτάεδρο) στο εσωτερικό της οποίας περιέχεται το έβδομο Dy^{III} (Dy1).



Εικόνα 4.3.19. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **11**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

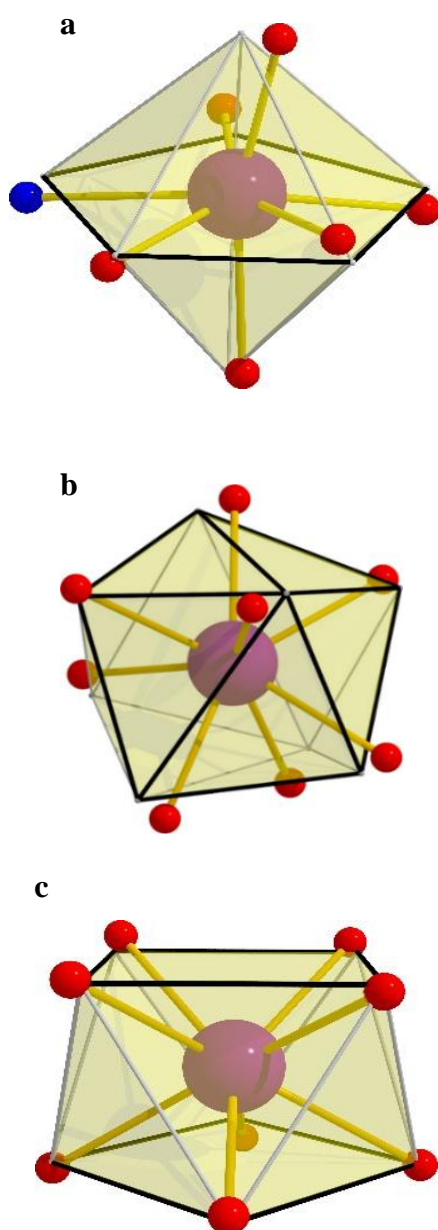
Το Dy1 “εγκλωβισμένο” στο εσωτερικό του [Dy^{III}₆] απέχει από το επίπεδο που ορίζουν τα Dy2, Dy4, Dy5 και Dy6 κατά 1.3 Å. Οι διαστάσεις του επιπέδου της τετραγωνικής διπυραμίδας είναι ~3.8 και 6.0 Å ενώ τα Dy3 και Dy7 απέχουν από το επίπεδο κατά ~4.7 και 5.2 Å αντίστοιχα (Εικόνα 4.3.20).



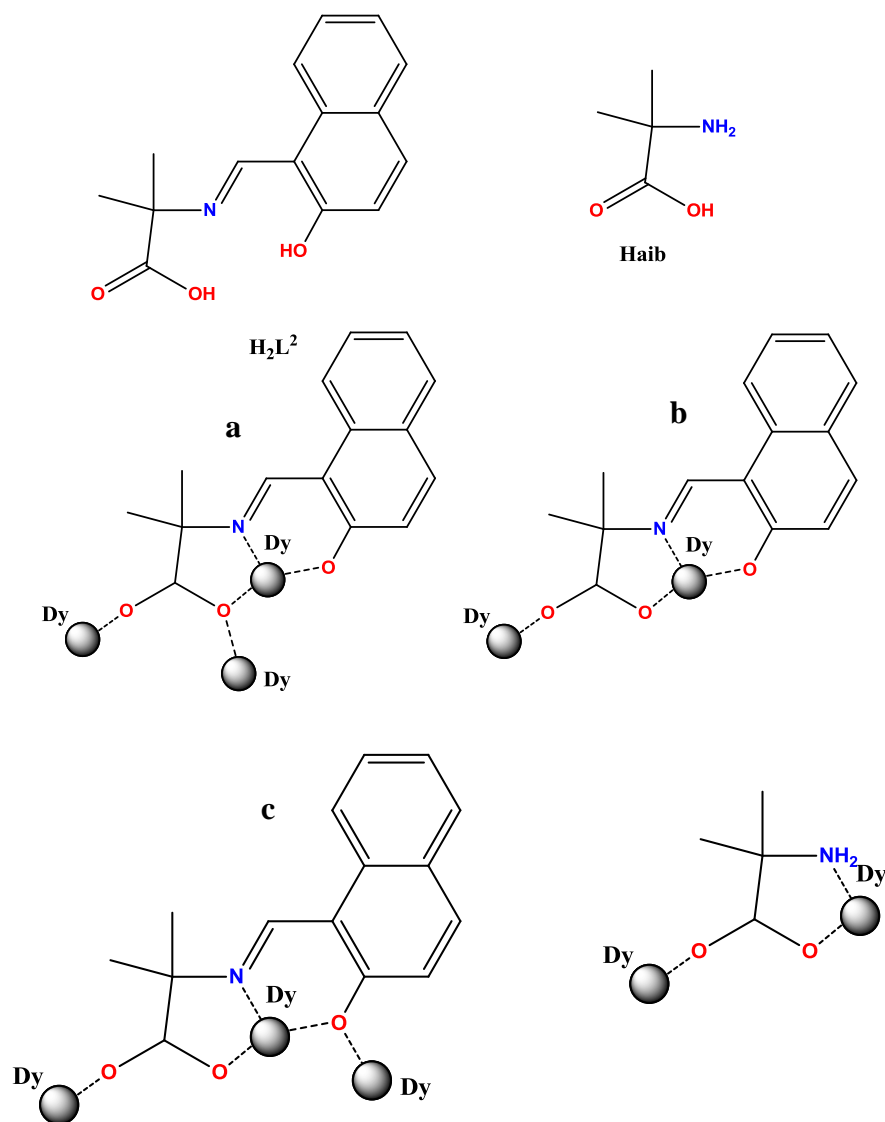
Εικόνα 4.3.20. Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων Dy^{III} στο σύμπλοκο **11**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= πετρόλ χρώμα.

Οι σφαίρες ένταξης είναι: i) O₈ για το Dy1, ii) O₆N₂ για τα Dy2, Dy3, Dy6 και iii) O₆N για το Dy7, Dy4, Dy5, ενώ η χρήση του υπολογιστικού προγράμματος *SHAPE* έδειξε ότι οι γεωμετρίες ένταξης είναι πενταγωνική διπυραμειδική για τα Dy4, Dy5 και Dy7 (Εικόνα 4.3.21, a), τριγωνική δωδεκαεδρική για τα Dy2 και Dy6 (Εικόνα 4.3.21, b) και παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική για τα Dy1 και Dy3 (Εικόνα 4.3.21, c). Το περιβάλλον συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από: i) εννέα πλήρως αποπρωτονιωμένους L² υποκαταστάτες, έξι από τους οποίους συναρμόζονται

με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^2\text{O}'_{\text{carboxylate}}:\kappa^1\text{O}''$ (Εικόνα 4.3.22, a) γεφυρώνοντας τα Dy3-Dy1, Dy3-Dy4, Dy1-Dy4, Dy5-Dy1, Dy5-Dy3, Dy6-Dy1, Dy6-Dy3, Dy2-Dy1, Dy2-Dy3, Dy5-Dy2, Dy6-Dy4, δύο συναρμόζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}_{\text{hydroxy}}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}':\kappa^1\text{O}''$ (Εικόνα 4.3.22, c) γεφυρώνοντας τα Dy2-Dy4, Dy2-Dy7, Dy5-Dy6, Dy6-Dy7 και ένας L^2 εντάσσεται με $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}':\kappa^1\text{O}''$ (Εικόνα 4.3.22, b) τρόπο γεφυρώνοντας τα Dy4-Dy7, ii) ένα μόριο αποπρωτονιωμένου αιθ το οποίο γεφυρώνει τα Dy5-Dy7 με $\mu\text{-}\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}'$ τρόπο και iii) δύο $\mu_3\text{-OH}$ ομάδες οι οποίες γεφυρώνουν τα Dy1-Dy2, Dy1-Dy4, Dy2-Dy4, Dy1-Dy5, Dy1-Dy6 και Dy5-Dy6.



Εικόνα 4.3.21. Οι γεωμετρίες ένταξης των ιόντων Dy^{III} στο σύμπλοκο **11**.



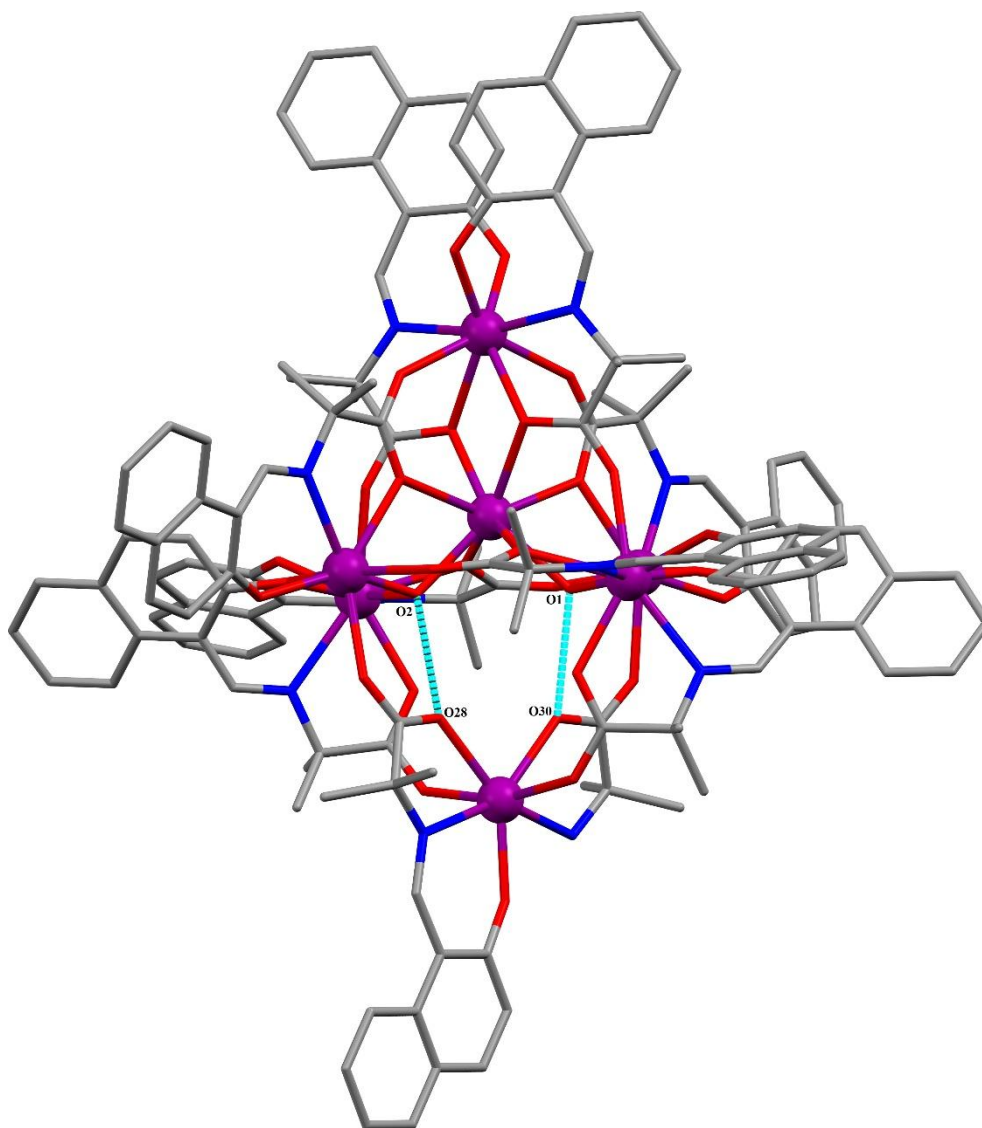
Εικόνα 4.3.22. Οι δομές των H_2L^2 και $Haib$ και οι τρόποι συναρμογής τους στα σύμπλοκα **11-18**.

Ο τρόπος ένταξης των υποκαταστατών στο σύμπλοκο $[Dy^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)] \cdot 4MeOH$ (**11**·4MeOH) οδηγεί στο σχηματισμό εννέα εξαμελών και δέκα πενταμελών χηλικών δακτυλίων, ενώ ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των $O_{carboxylate}$ του H_2L^2 και του $Haib$ με τις μ_3-OH^- ομάδες ($O2-H \cdots O28$ 1.983 Å, $O2 \cdots O28$ 2.804 Å, $\angle O2-H \cdots O28$ 164.39°, $O1-H \cdots O30$ 2.132 Å, $O1 \cdots O30$ 2.796 Å, $\angle O1-H \cdots O30$ 129.34°) (Εικόνα 4.3.23).

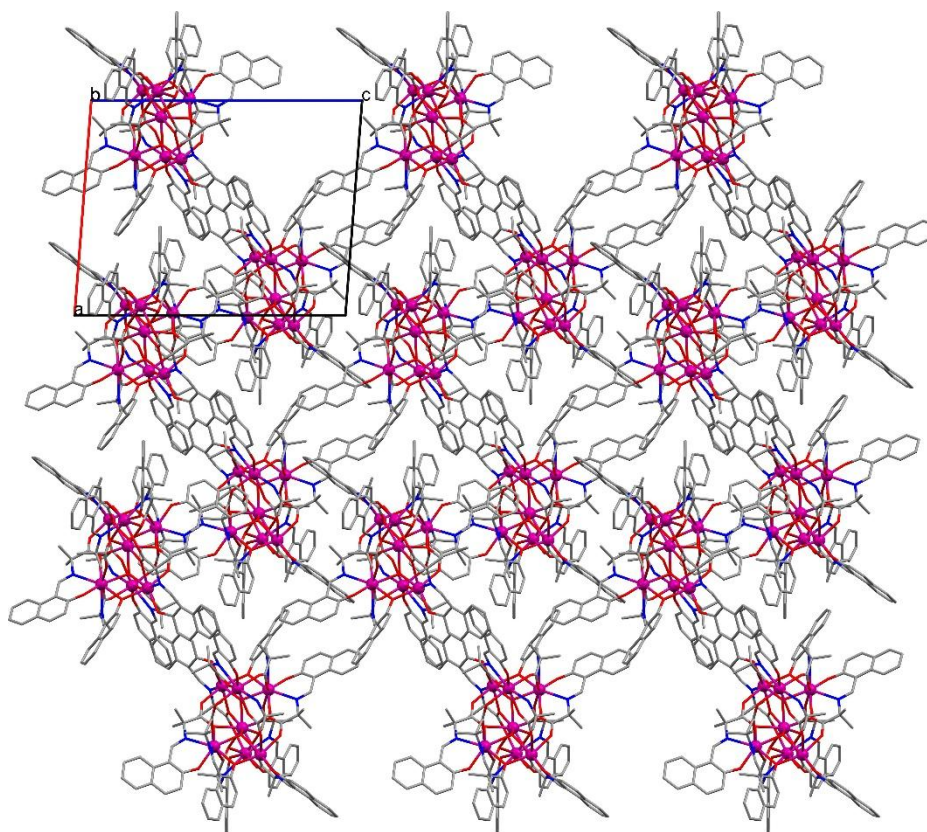
Στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **11**·4MeOH (Εικόνα 4.3.24) διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης διάταξης) αναπτύσσονται μεταξύ των ναφθαλενικών

δακτυλίων του H_2L^2 , ενώ η μικρότερη απόσταση $Dy \cdots Dy$ γειτονικών μορίων $11 \cdot 4MeOH$ είναι 11.005 \AA .

Η αναζήτηση στη βάση δεδομένων (Cambridge Crystallographic Data Centre) έδειξε ότι εκτός από τα σύμπλοκα **11-18** στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί άλλα οκτώ σύμπλοκα με γενικό τύπο $[Ln^{III}_7](Ln = \text{λανθανίδια})$,^{4,20} ωστόσο σε κανένα δεν παρατηρείται ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου $11 \cdot 4MeOH$.



Εικόνα 4.3.23. Ενομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο **11**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= γαλάζια διακεκομμένη γραμμή.

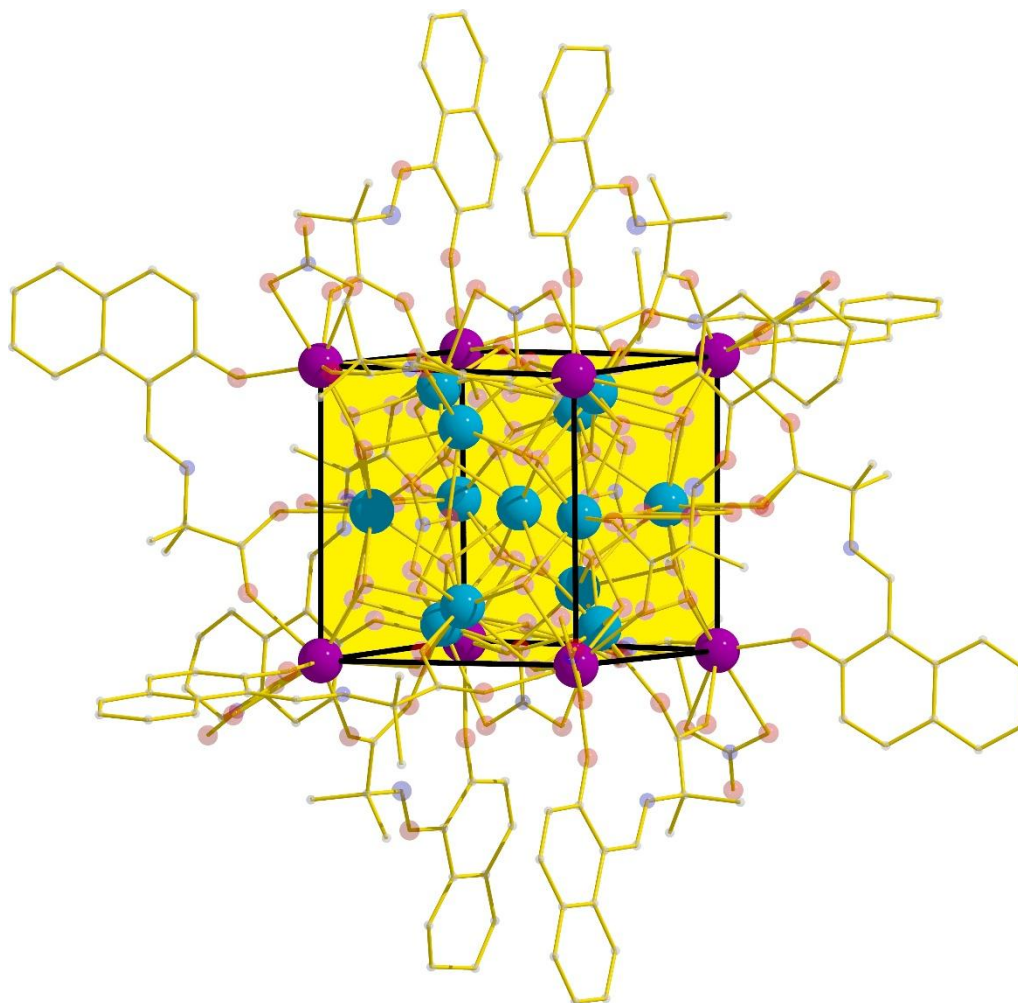


Εικόνα 4.3.24. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **11** όπως διαμορφώνεται στον άξονα b. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ce^{III}₈Ce^{IV}₁₃O₈(OH)₂₄(NO₃)₁₂(L²)₁₂] (19)

Το σύμπλοκο **19** (Εικόνα 4.3.25) κρυσταλλώνει στην τριγωνική R-3 ομάδα χώρου συμμετρίας. Η ασύμμετρη μονάδα του [Ce^{III}₈Ce^{IV}₁₃O₈(OH)₂₄(NO₃)₁₂(L²)₁₂] (**19**) αποτελείται από τα κέντρα Ce1 (BVS= 3.98), Ce2 (BVS= 4.08), Ce3 (BVS= 3.94), Ce4 (BVS= 3.2) και Ce5 (BVS= 2.8), ενώ ο μεταλλικός πυρήνας του μπορεί να θεωρηθεί ως [Ce^{III}₈] κύβος όγκου 408.3 Å³ στον οποίο “εγκλωβίζεται” το [Ce^{IV}₁₂] κυβοκτάεδρο (Εικόνα 4.3.25). Στο κέντρο του [Ce^{III}₈Ce^{IV}₁₂] βρίσκεται η υπομονάδα [Ce^{IV}O₈]⁻¹², γύρω από την οποία οργανώνεται η υπόλοιπη δομή. Οι γωνίες των οκτώ τριγώνων του [Ce^{IV}₁₂] κυβοκτάεδρου (“Αρχιμήδειο” στερεό) κυμαίνονται από 53.49-72.80°, ενώ οι γωνίες των έξι ορθογωνίων από 72.61° ως 103.37°. Τα μήκη των ακμών του κυβοκτάεδρου κυμαίνονται μεταξύ 3.810-3.838 Å. Εστιάζοντας στον “εξωτερικό”

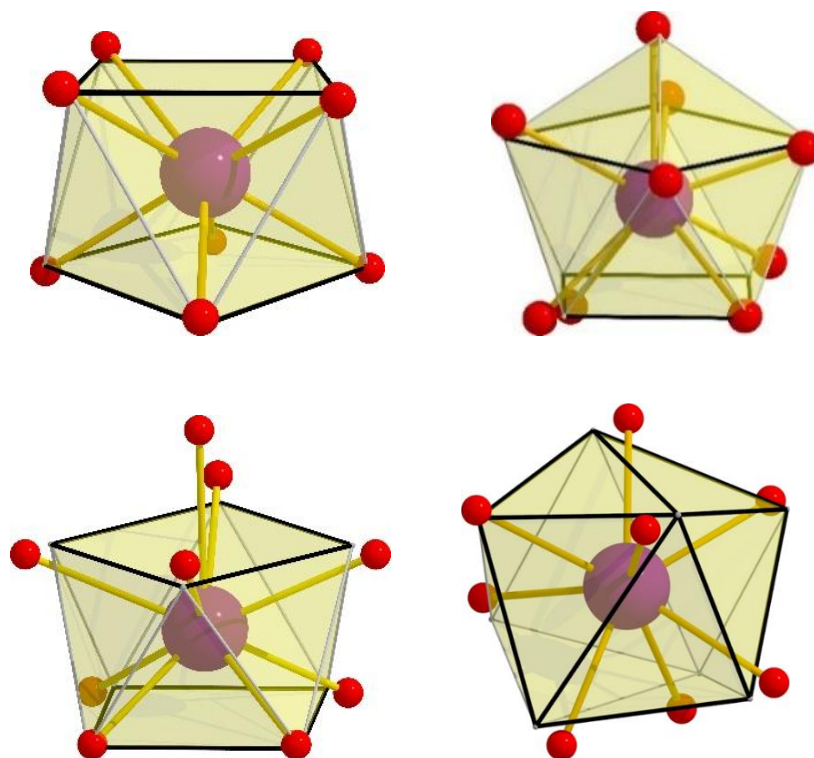
κύβο $[\text{Ce}^{\text{III}}_8]$ (“Πλατωνικό” στερεό) οι αποστάσεις $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$ είναι 7.314-7.472 Å.



Εικόνα 4.3.25. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **19**. Χρωματικός Κώδικας: Ce^{III} = μωβ χρώμα, Ce^{IV} = πετρόλ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= χρυσό χρώμα.

Επιπρόσθετα, οι σφαίρες ένταξης των ατόμων Ce συμπληρώνονται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου με το περιβάλλον συναρμογής να είναι O_9 για τα Ce4, Ce41, Ce42, Ce43, Ce44, Ce45, Ce2, Ce21, Ce22, Ce23, Ce24, Ce25, Ce3, Ce31, Ce32, Ce33, Ce34 και Ce35, O_6 για τα Ce5, Ce51, και O_8 για το Ce1. Οι γεωμετρίες ένταξης βρέθηκαν τετραγωνική αντιπρισματική για το άτομο Ce1, σφαιρικά επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική για τα Ce2, Ce21, Ce22, Ce23, Ce24, Ce25, επιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική J_{10} για τα Ce3, Ce31, Ce32, Ce33, Ce34 και Ce35,

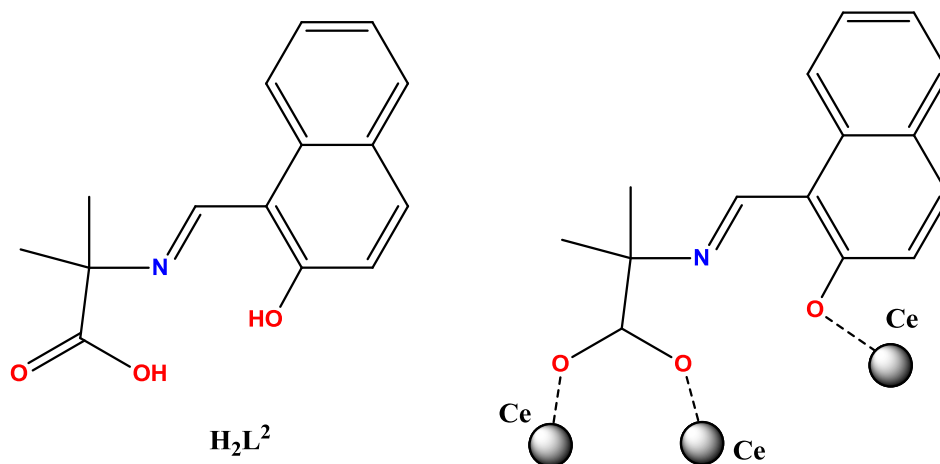
τριγωνική δωδεκαεδρική για τα Ce4, Ce41, Ce42, Ce43, Ce44, Ce45 και τριγωνική πρισματική για το Ce5 και Ce51 (Εικόνα 4.3.26).



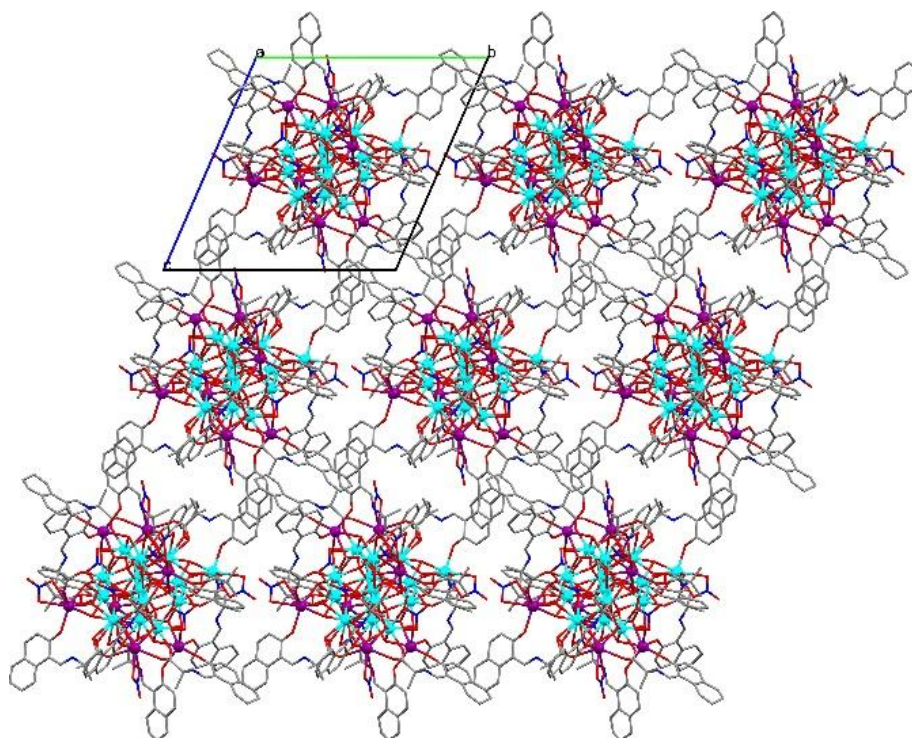
Εικόνα 4.3.26. Οι γεωμετρίες ένταξης των ατόμων Ce στο σύμπλοκο **12**.

Οι σφαίρες συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνονται από: i) δώδεκα μόρια πλήρως αποπρωτονιωμένων L^2 υποκαταστατών συναρμοσμένων με $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{O}':\kappa^1\text{O}''$ τρόπο (Εικόνα 4.3.27), ii) εικοσιτέσσερα μόρια $\mu_3\text{-OH}$, iii) οκτώ άτομα $\mu_4\text{-O}^{2-}$ και iv) δώδεκα NO_3^- ομάδες, έξι από τις οποίες συναρμόζονται χηλικά στα Ce4, Ce41, Ce42, Ce43, C44, Ce45, ενώ οι υπόλοιπες έξι συναρμόζονται με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^2\text{O}':\kappa^1\text{O}''$ γεφυρώνοντας τα Ce2-Ce3, Ce21-Ce31, Ce22-Ce32, Ce23-Ce33, Ce24-Ce34, Ce25-Ce35. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **19** (Εικόνα 4.3.28) οι $[\text{Ce}_{21}]$ πλειάδες διευθετούνται κατάλληλα ώστε να σχηματίσουν ένα περίτεχνο “ψηφιδωτό”. Σε γειτονικά μόρια $[\text{Ce}^{\text{III}}_8\text{Ce}^{\text{IV}}_{13}\text{O}_8(\text{OH})_{24}(\text{NO}_3)_{12}(\text{L}^2)_{12}]$ (**19**) δεν εντοπίζονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου, ωστόσο παρατηρούνται π-π αλληλεπιδράσεις σχήματος “T” μεταξύ των αρωματικών ναφθαλενικών δακτυλίων των υποκαταστατών H_2L^2 . Οι μικρότερη απόσταση $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$ γειτονικών πλειάδων

παρατηρείται στα 10.768 Å. Η αναζήτηση στη βάση δεδομένων CCDC φανέρωσε ότι μέχρι τώρα δεν έχει γίνει αναφορά συμπλόκων με γενικό τύπο $[Ln_2]$ ($Ln =$ λανθανίδα).



Εικόνα 4.3.27. Ο τρόπος συναρμογής του H_2L^2 στο σύμπλοκο **19**.



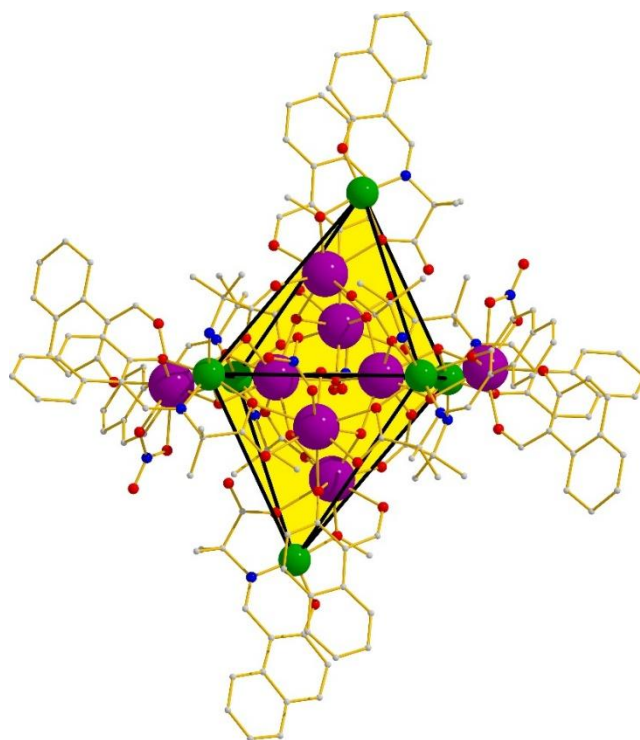
Εικόνα 4.3.28. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **12**. Χρωματικός Κώδικας: Ce^{III} = μωβ χρώμα, Ce^{IV} = γαλάζιο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ni^{II}₆Ln^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂] (20-22)

Τα σύμπλοκα **20-22** είναι ισοδομικά (Εικόνα 6.3.12), ως εκ τούτου θα πραγματοποιηθεί η περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **20**·MeCN·0.5H₂O. Όλα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών για τα **20**·MeCN·0.5H₂O και **21**·MeCN·H₂O συγκεντρώνονται στους Πίνακες 6.4.4, 6.5.6 και 6.5.7, ενώ το σύμπλοκο **22**·MeCN·H₂O είναι ισοδομικό με το **21**·MeCN·H₂O (Εικόνα 6.3.12). Το σύμπλοκο

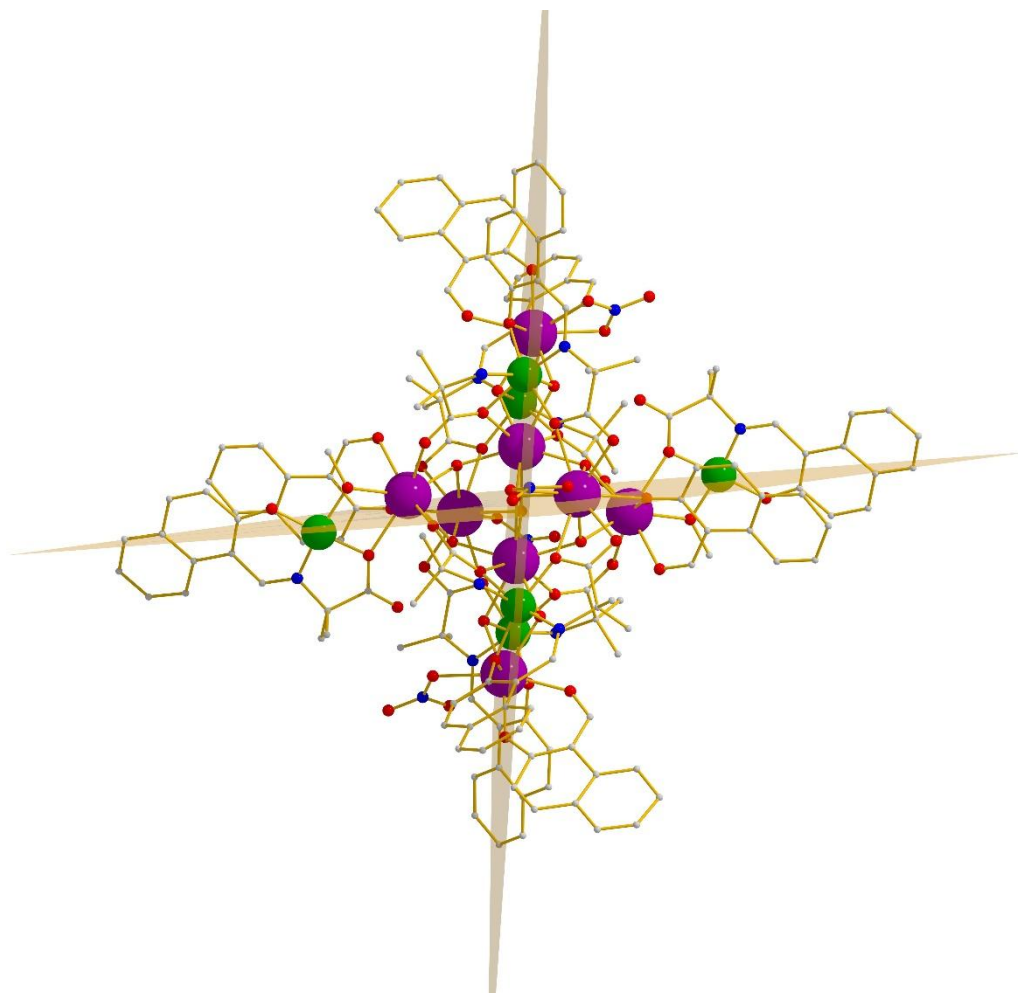
[Ni^{II}₆Dy^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂]·MeCN·0.5H₂O

(**20**·MeCN·0.5H₂O) κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου P-1 με την ασύμμετρη μονάδα να περιέχει τα άτομα Ni1, Ni2, Ni3, Dy1, Dy2, Dy3, και Dy4. Ο μεταλλικός πυρήνας του **20**·MeCN·0.5H₂O (Εικόνα 4.3.29) αποτελείται από έξι άτομα Ni^{II} εντοπισμένα στις κορυφές ενός [Ni^{II}₆] παραμορφωμένου οκταέδρου και από οκτώ άτομα Dy^{III}. Έξι από τα οκτώ άτομα Dy^{III} καταλαμβάνουν τις κορυφές ενός μικρότερου παραμορφωμένου οκταέδρου με το έβδομο και όγδοο Dy^{III} (Dy1 και Dy1') να είναι “εγκλωβισμένα” στο εσωτερικό του [Dy^{III}₆] οκταέδρου.



Εικόνα 4.3.29. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **20**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

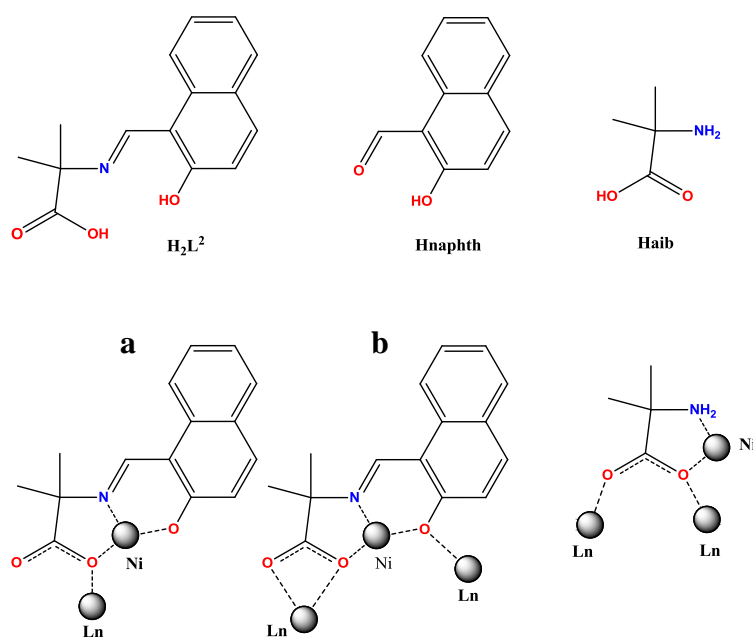
Ακόμη, στο μεταλλικό πυρήνα του $20 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ διακρίνονται δύο επίπεδα τα οποία ορίζονται από την οκταμεταλλική $[\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4]$ υπομονάδα και την εξαμεταλλική $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_4]$ υπομονάδα (Εικόνα 4.3.30).



Εικόνα 4.3.30. Τα επίπεδα στο σύμπλοκο **20** που ορίζονται από την οκταμεταλλική $[\text{Ni}^{\text{II}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4]$ υπομονάδα και την εξαμεταλλική $[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_4]$ υπομονάδα. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, Ni^{II} = πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Στον πυρήνα $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_8]$ του μορίου $20 \cdot \text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ συναρμόζονται δέκα γεφυρωτικές $\mu_3\text{-OH}^-$ ομάδες, έξι πλήρως αποπρωτονιωμένοι L^2 υποκαταστάτες, τέσσερις αποπρωτονιωμένοι aib υποκαταστάτες, τέσσερις αποπρωτονιωμένοι parth υποκαταστάτες, τρία NO_3^- ιόντα και δύο $\mu\text{-OMe}^-$ ομάδες. Συγκεκριμένα, τέσσερις από τους H_2L^2 υποκαταστάτες συναρμόζονται με $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^2\text{O}':\kappa^1\text{O}''$ τρόπο ένταξης

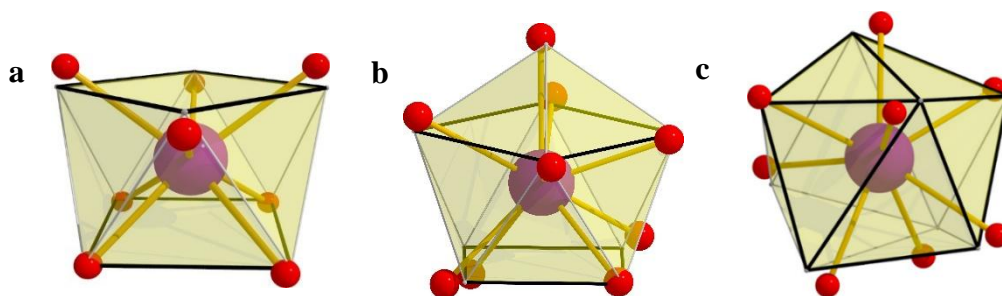
(Εικόνα 4.3.31, b) γεφυρώνοντας τα Ni1-Dy4, Ni1'-Dy4', Ni1-Dy3, Ni1'-Dy3', Ni2-Dy4, Ni2'-Dy4' και Ni2-Dy3, Ni2'-Dy3' κέντρα, ενώ οι υπόλοιποι δύο H₂L² εντάσσονται με τρόπο μ-κ¹O':κ¹N:κ²O'' (Εικόνα 4.3.31, a) γεφυρώνοντας τα Ni1-Dy4, Ni1'-Dy4', Ni3-Dy2 και Ni3'-Dy2'. Όλα τα μόρια του Haib υποκαταστάτη υιοθετούν τρόπο ένταξης μ₃-κ¹N:κ²O:κ¹O' γεφυρώνοντας τα Ni1-Dy1, Ni1'-Dy1', Ni1-Dy2, Ni1'-Dy2', Dy1-Dy2, Dy1'-Dy2', Ni2-Dy1, Ni2'-Dy1' και Ni2-Dy2, Ni2'-Dy2' κέντρα. Από τον μονο-ανιονικό Hnaphth, δύο μόρια (naphth⁻) συναρμόζονται με τρόπο μ-κ²O':κ¹O'' γεφυρώνοντας τα Dy2-Dy3, Dy2'-Dy3' ενώ τα εναπομείναντα ιόντα naphth⁻ συναρμόζονται χηλικά στα Dy4, Dy4'. Το περιβάλλον συναρμογής των μεταλλικών κέντρων του **20**·MeCN·0.5H₂O ολοκληρώνεται από δύο μόρια μεθοξειδίου τα οποία γεφυρώνουν τα Ni3-Dy2, Ni3'-Dy2' και από τέσσερα χηλικά μόρια NO₃⁻ συναρμοσμένα στα Dy3, Dy3' και Dy4, Dy4'.



Εικόνα 4.3.31. Οι δομές των υποκαταστατών και οι τρόποι συναρμογής τους στα σύμπλοκα **20-22**.

Η σφαίρα συναρμογής των Ni1, Ni1', Ni2, Ni2' είναι *cis*-O₄N₂, παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ των Ni3, Ni3' είναι O₃N επίπεδη τετραγωνική. Παράλληλα, οι σφαίρες ένταξης των Dy1, Dy1', Dy2, Dy2', Dy4, Dy4' και Dy3, Dy3'

είναι O_8 και O_9 αντίστοιχα. Οι γεωμετρίες ένταξης των ιόντων Dy^{III} βρέθηκαν με τη χρήση του προγράμματος *SHAPE* να είναι: i) παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα για τα $Dy1$, $Dy1'$ και $Dy2$, $Dy2'$ (Εικόνα 4.3.32, a), ii) σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα για τα $Dy3$, $Dy3'$ (Εικόνα 4.3.32, b) και iii) παραμορφωμένο τριγωνικό δωδεκάεδρο για τα $Dy4$, $Dy4'$ (Εικόνα 4.3.32, c).

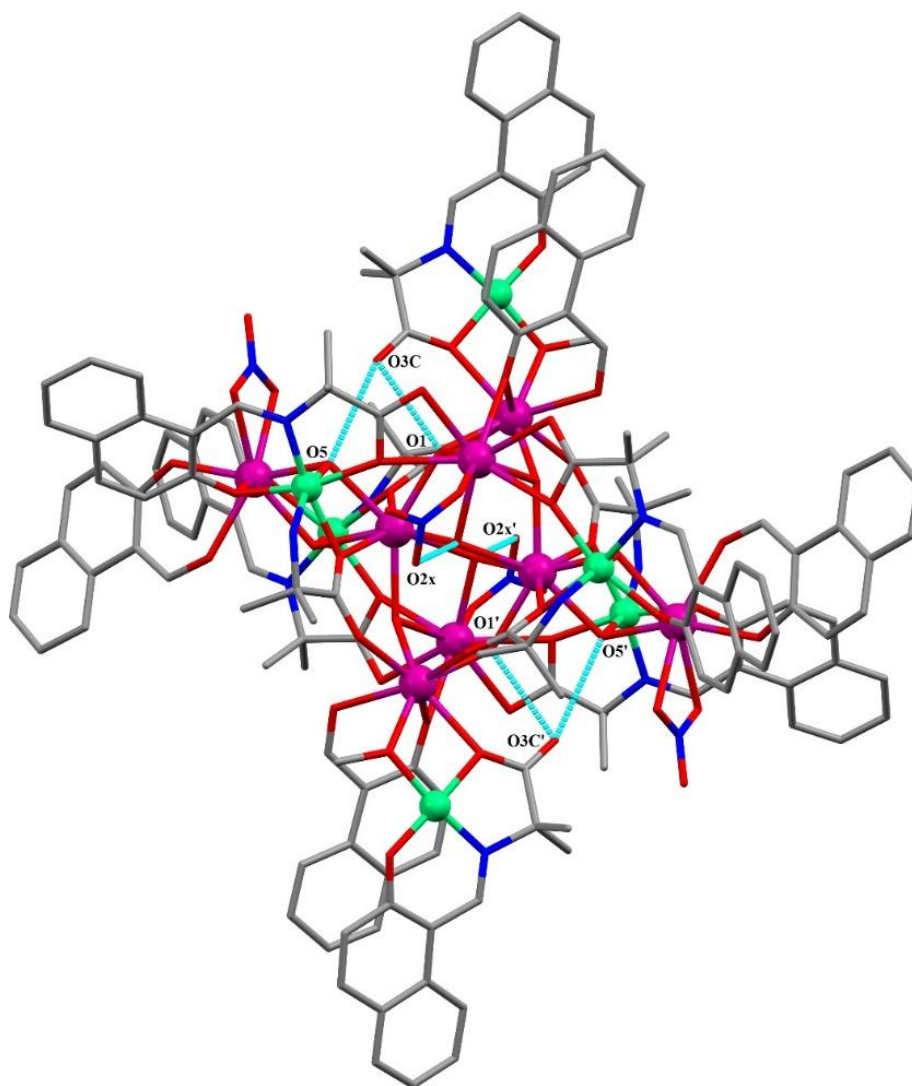


Εικόνα 4.3.32. Οι γεωμετρίες ένταξης των μεταλλικών κέντρων Dy^{III} ύμπλοκα **20-22**.

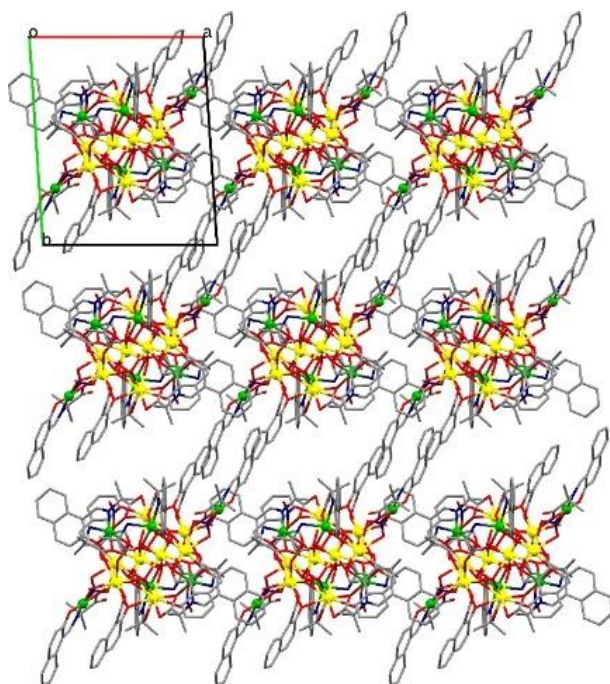
Συμπληρωματικά, στο $20 \cdot MeCN \cdot 0.5H_2O$ αναπτύσσονται ενδομοριακές π-π αλληλεπιδράσεις τύπου παράλληλης διάταξης ανάμεσα στους ναφθαλενικούς δακτυλίους γειτονικών H_2L^2 υποκαταστατών, καθώς και δεσμοί υδρογόνου μεταξύ: i) των O_R ομάδων του διπλά αποπρωτονιωμένου HL^2 με τις μ_3-OH ομάδες ($O5-H \cdots O3C$ 2.095 Å, $O5 \cdots O3C$ 2.948 Å, $\angle O5-H \cdots O3C$ 170.53° (x, y, z), $O1-H \cdots O3C$ 2.042 Å, $O1 \cdots O3C$ 2.873 Å, $\angle O1-H \cdots O3C$ 162.35° (x, y, z)) και ii) των $O2x$ ατόμων των NO_3^- με τα μ_3-OH ιόντα ($O3-H \cdots O2x$ 2.185 Å, $O3 \cdots O2x$ 2.884 Å, $\angle O3-H \cdots O2x$ 138.30° (x,y,z)) (Εικόνα 4.3.33). Στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 4.3.34) τα μόρια $[Ni^{II}_6Dy^{III}_8(OH)_{10}(L^2)_6(aib)_4(naphth)_4(NO_3)_4(MeO)_2]$ ($20 \cdot MeCN \cdot 0.5H_2O$) διευθετούνται με τρόπο ώστε μεταξύ γειτονικών αλυσίδων να σχηματίζονται π-π διαμοριακές αλληλεπιδράσεις χωρίς ωστόσο να παρατηρείται η ύπαρξη διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Μεταξύ γειτονικών μορίων $20 \cdot MeCN \cdot 0.5H_2O$ οι μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των $Ni^{II} \cdots Ni^{II}$, $Dy^{III} \cdots Dy^{III}$ και $Ni^{II} \cdots Dy^{III}$ είναι 6.291 Å, 9.611 Å και 8.395 Å αντίστοιχα.

Τα σύμπλοκα **20-22** είναι τα πρώτα σύμπλοκα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία με γενικό τύπο $[Ni^{II}_6Ln^{III}_8]$ ($Ln =$ λανθανίδια), ενώ η αναζήτηση με γενικό τύπο $[M^{II}_6Ln^{III}_8]$ ($M =$ μέταλλα μετάπτωσης και $Ln =$ λανθανίδια) έδειξε ως μοναδικά

αποτελέσματα τα σύμπλοκα με μεταλλικό πυρήνα $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}_8]$ με τη χρήση φωσφονικών υποκαταστατών.^{4,21}



Εικόνα 4.3.33. Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο σύμπλοκο **20**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα, δεσμός υδρογόνου= γαλάζια διακεκομμένη γραμμή.

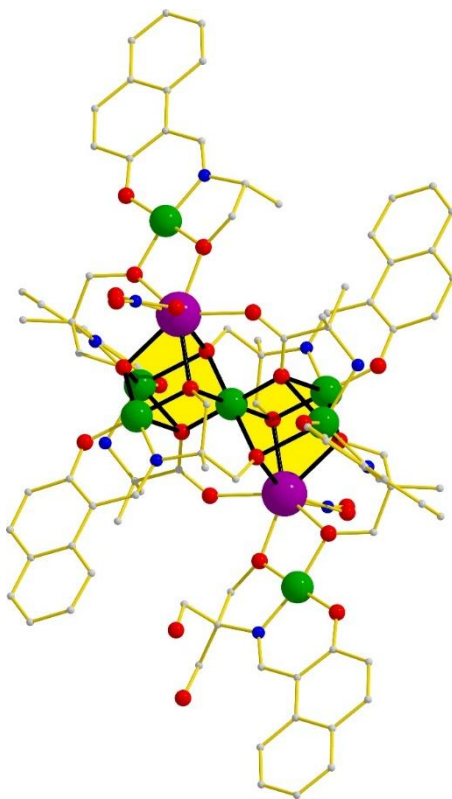


Εικόνα 4.3.34. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **20** ως προς τον άξονα *c*. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= κίτρινο χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ni^{II}₇Ln^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]·**4MeCN (**23-26**)**

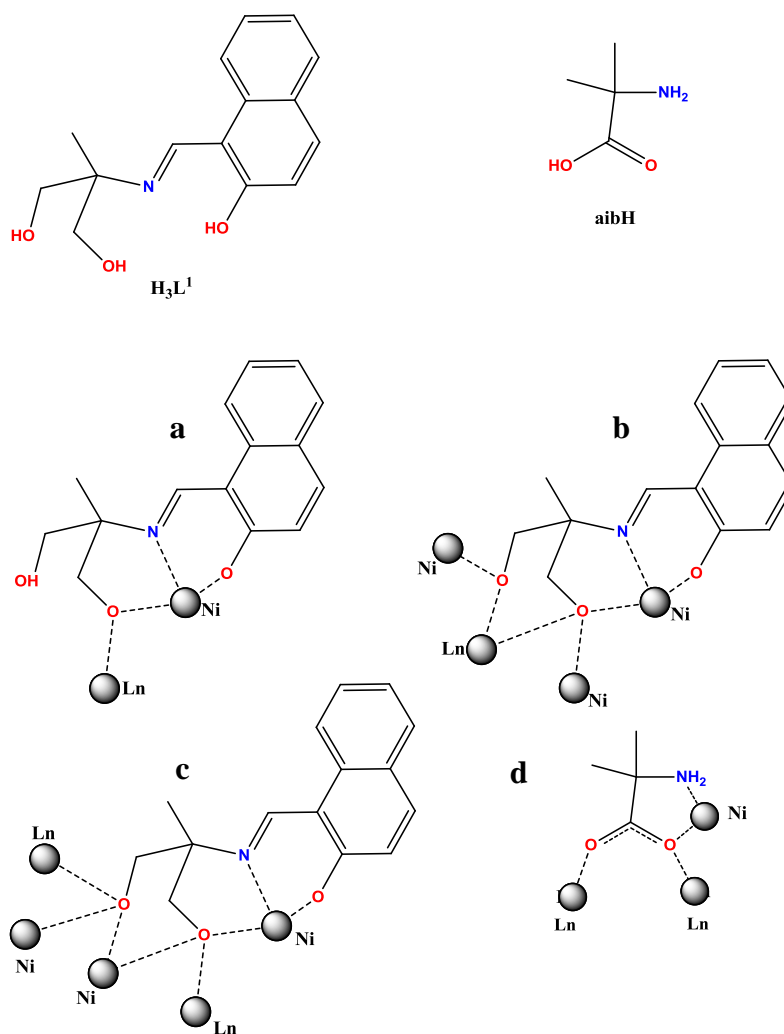
Τα σύμπλοκα **23-26** με γενικό τύπο [Ni^{II}₇Ln^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (Ln= Dy (**23·4MeCN**), Gd (**24·4MeCN**), Tb (**25·4MeCN**), Y (**26·4MeCN**)) κρυσταλλώνουν στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1 με την ασύμμετρη μονάδα να αποτελείται από τα άτομα Ni1, Ni2, Ni3, Ni4 και Dy. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, γωνίες και μήκη δεσμών για τα **23-25** παρατίθενται στους Πίνακες 6.4.5 και 6.5.8-6.5.10 αντίστοιχα. Τα σύμπλοκα [Ni^{II}₇Dy^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (**23·4MeCN**), [Ni^{II}₇Gd^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (**24·4MeCN**), [Ni^{II}₇Tb^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (**25·4MeCN**) και [Ni^{II}₇Y^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (**26·4MeCN**) είναι ισοδομικά όπως προκύπτει από την κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X σε μονοκρύσταλλο, επομένως για λόγους απλούστευσης θα εστιάσουμε στην περιγραφή της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου [Ni^{II}₇Dy^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂]**·**4MeCN (**23·4MeCN**). Ο μεταλλικός

πυρήνας της πλειάδας **23**·4MeCN (Εικόνα 4.3.35) αποτελείται από δύο $[\text{Ni}^{\text{II}}_3\text{Dy}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ υπομονάδες με κοινή κορυφή το Ni1.



Εικόνα 4.3.35. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **23**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

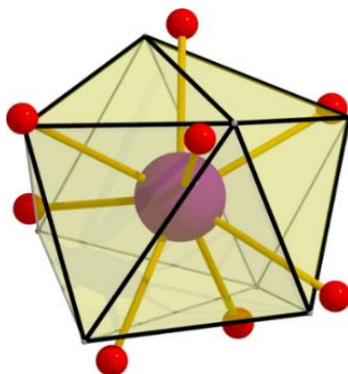
Η κάθε $[\text{Ni}^{\text{II}}_3\text{Dy}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ υπομονάδα διαθέτει ένα επιπλέον τετραενταγμένο άτομο Ni^{II} (Ni4 και Ni4') στο οποίο εντάσσονται ένας διπλά αποπρωτονιωμένος HL¹ υποκαταστάτης με τρόπο ένταξης $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}'$ (Εικόνα 4.3.36, a) και ένας τριπλά αποπρωτονιωμένος L¹ υποκαταστάτης με $\mu_4\text{-}\kappa^3\text{O}:\kappa^2\text{O}':\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ τρόπο (Εικόνα 4.3.36, b). Ακόμη, σε καθεμία από τις υπομονάδες $[\text{Ni}^{\text{II}}_3\text{Dy}^{\text{III}}(\text{O}_R)_4]^{5+}$ εντοπίζονται ένας τριπλά αποπρωτονιωμένος L¹ υποκαταστάτης με τρόπο συναρμογής $\mu_5\text{-}\kappa^3\text{O}:\kappa^3\text{O}':\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{O}''$ (Εικόνα 4.3.36, c) ένας αποπρωτονιωμένος $\mu_3\text{-}\kappa^2\text{O}:\kappa^1\text{O}':\kappa^1\text{N}$ aib υποκαταστάτης (Εικόνα 4.3.36, d) και μια NO₃⁻ ομάδα συναρμοσμένη χηλικά στα άτομα Dy^{III} (Dy και Dy').



Εικόνα 4.3.36. Οι δομές των υποκαταστατών και οι τρόποι συναρμογής τους στα σύμπλοκα 23-26.

Από τα επτά άτομα Ni^{II} , τέσσερα ($Ni4$, $Ni4'$, $Ni3$ και $Ni3'$) είναι τετραενταγμένα και τρία ($Ni2$, $Ni2'$ και $Ni1$) εξαενταγμένα με τις σφαίρες συναρμογής να είναι O_3N , O_4 , O_4N_2 και O_6 . Οι γεωμετρίες ένταξης βρέθηκαν επίπεδη τετραγωνική για $Ni4$, $Ni4'$, $Ni3$ και $Ni3'$, ενώ για τα $Ni2$, $Ni2'$ και $Ni1$ παραμορφωμένη οκταεδρική. Τα λανθανίδια (Dy και Dy') είναι οκταενταγμένα με τη σφαίρα συναρμογής τους να αποτελείται αποκλειστικά από άτομα οξυγόνου, ενώ η χρήση του προγράμματος *SHAPE* έδειξε ότι σταθεροποιούνται σε παραμορφωμένη τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία (Εικόνα 4.3.37).

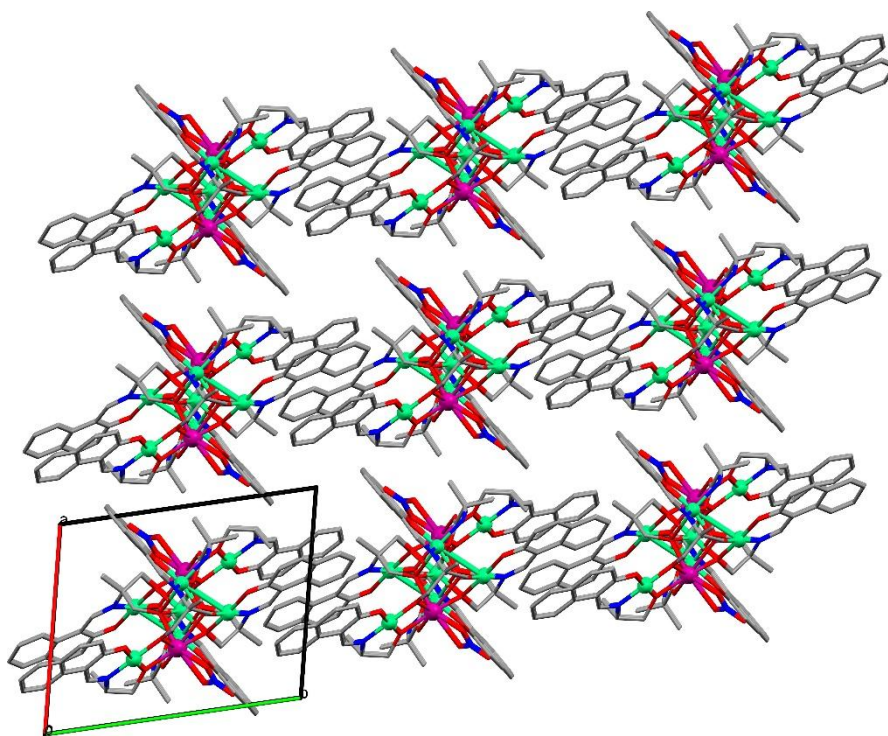
Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ του ατόμου O4C του διπλά αποπρωτονιωμένου HL¹ και του N2 που ανήκει σε μόριο διαλύτη MeCN (O4C...N2 2.8 Å, ∠ O4C-H...N2 161.52° (1-x,1-y,1-z)).



Εικόνα 4.3.37. Η παραμορφωμένη τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία του ιόντος Dy^{III} στο σύμπλοκο **23**.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **23**·4MeCN (Εικόνα 4.3.38) παρατηρούνται π-π αλληλεπιδράσεις (ακριβής ευθυγράμμισης και κάθετης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του H₃L¹ γειτονικών συμπλόκων, χωρίς ωστόσο να εντοπίζονται διαμοριακές δυνάμεις υδρογόνου.

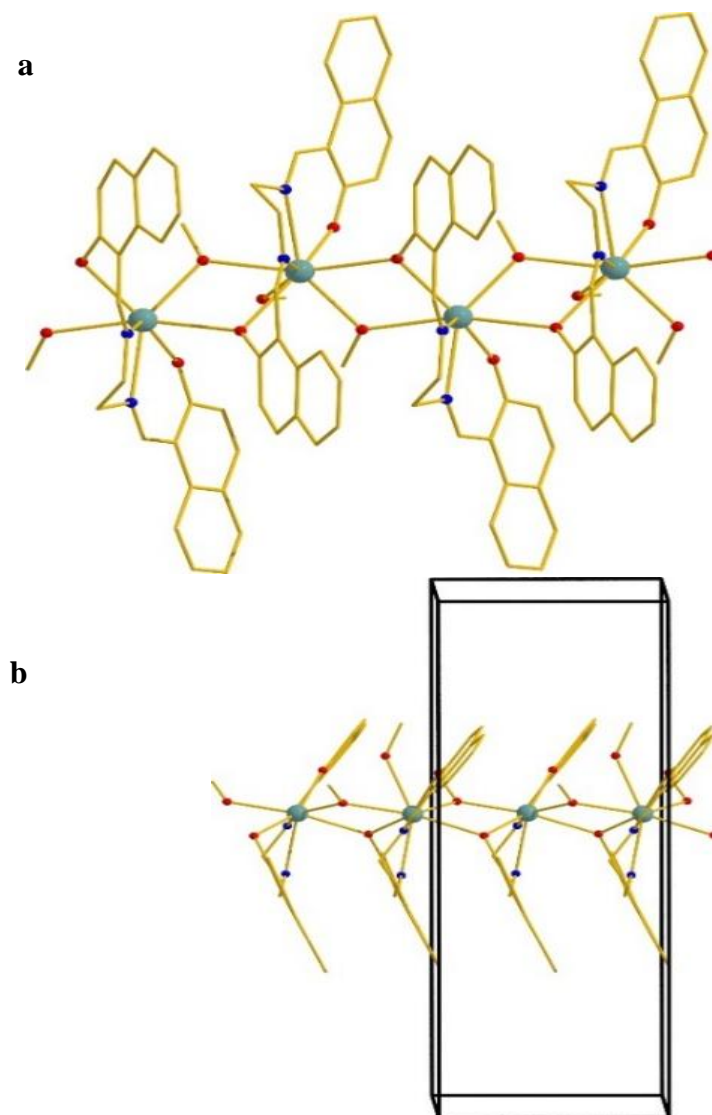
Στη βάση δεδομένων CCDC δεν βρέθηκε κάποιο αποτέλεσμα με γενικό τύπο [Ni^{II}₇Ln^{III}₂](Ln= λανθανίδια) με επακόλουθο τα σύμπλοκα **23-26** να αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα της βιβλιογραφίας.



Εικόνα 4.3.38. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **23** όπως διαμορφώνεται στο επίπεδο *ab*. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}=μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ln^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (27-29)

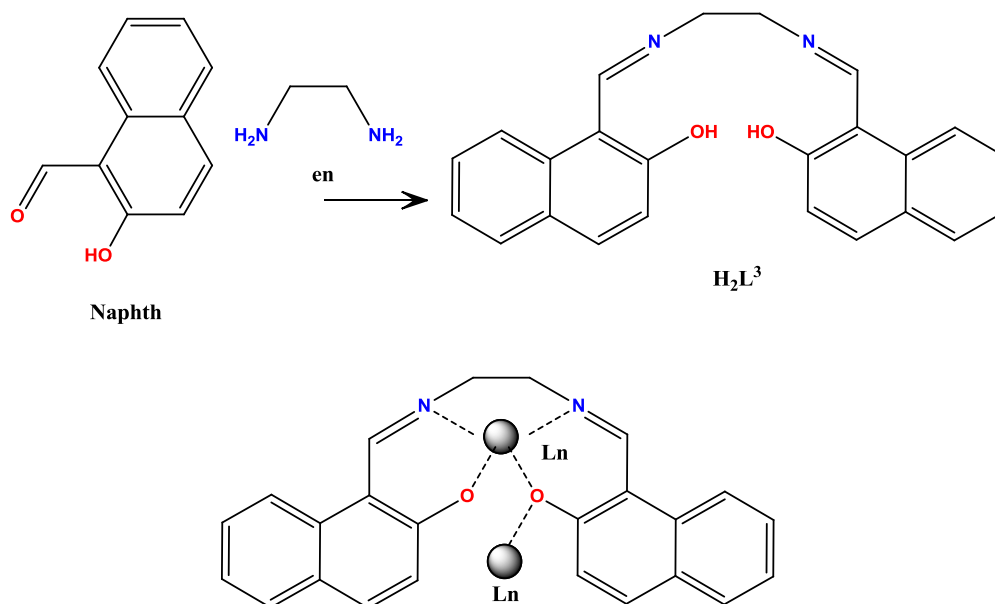
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Gd^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**27**·MeOH) φαίνεται στην Εικόνα 4.3.39, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών συγκεντρώνονται στους Πίνακες 6.4.6 και 6.5.11-6.5.13. Τα σύμπλοκα [Dy^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**28**·MeOH) και [Tb^{III}(L³)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (**29**·MeOH) είναι ισοδομικά με το σύμπλοκο **27**·MeOH, όπως αποδεικνύεται από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε κρυσταλλική σκόνη (Εικόνα 6.3.13). Το σύμπλοκο **27**·MeOH κρυσταλλώνει στην ορθορομβική *Rcscn* ομάδα χώρου συμμετρίας με το μεταλλικό πυρήνα να αποτελείται από εναλλασσόμενες [Gd^{III}(L³)(MeO)(MeOH)] και [Gd^{III}(L³)(MeO)] υπομονάδες σχηματίζοντας 1D πολυμερικές αλυσίδες κάθετες στο επίπεδο *ab*. Οι παραπάνω υπομονάδες γεφυρώνονται μέσω δύο μ-OCH₃⁻ και δύο μ-OR⁻ ομάδων, με την μ-OR⁻ ομάδα να προέρχεται από δύο H₂L³ υποκαταστάτες (Εικόνα 4.3.40).



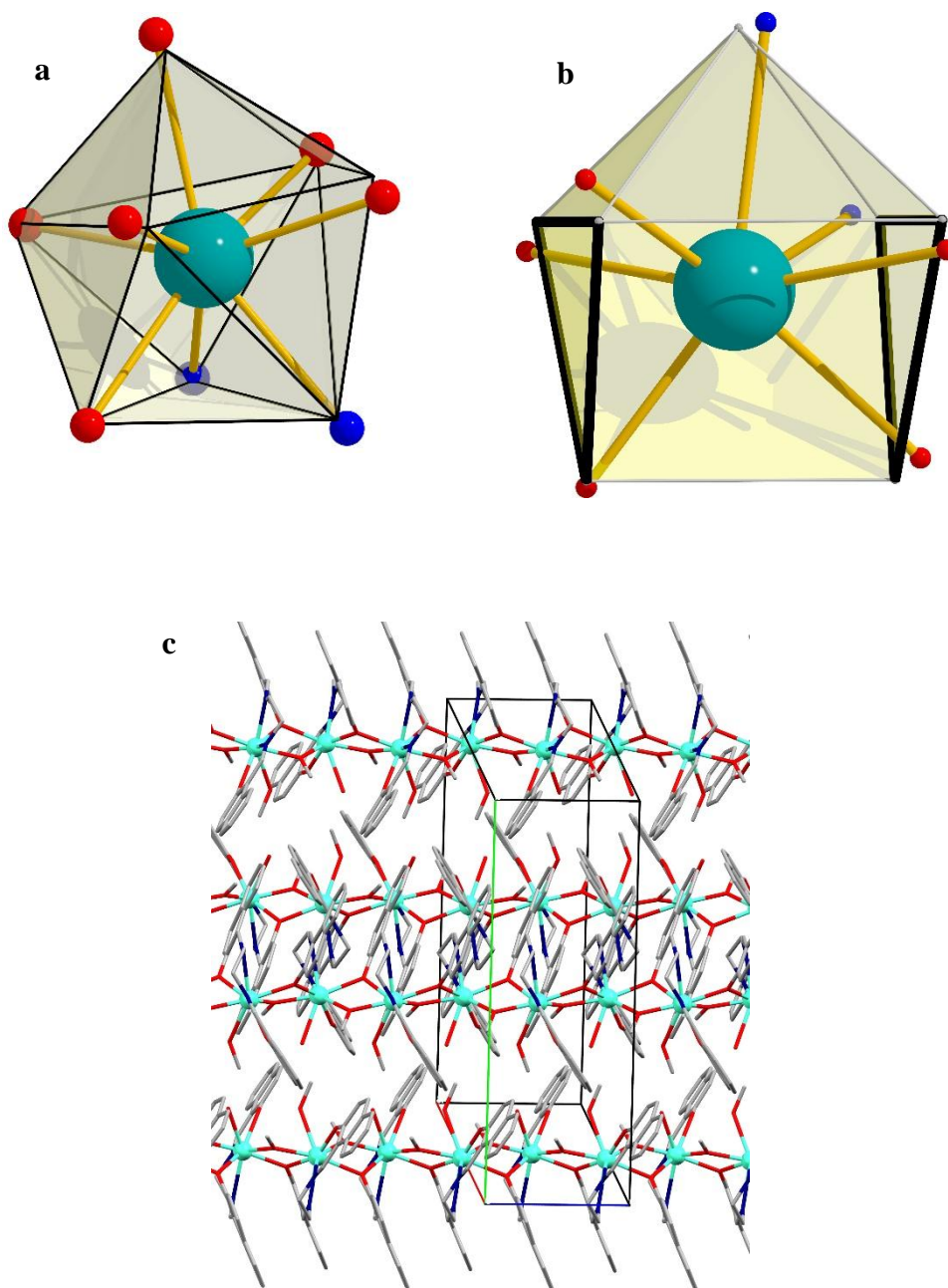
Εικόνα 4.3.39. Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς **27** όπως αναπτύσσεται (a) στον άξονα b, και (b) στον άξονα a. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= πετρώλ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= χρυσό χρώμα.

Οι υποκαταστάστες βρίσκονται στην πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή και συναρμόζονται με 2.211 τρόπο (σύμφωνα με τη γραφή Harris),^{4,11} σχηματίζοντας τρεις χηλικούς δακτυλίους γύρω από κάθε λανθανίδιο. Τα κέντρα Gd^{III} είναι επτά-και οκτώ-ενταγμένα σταθεροποιώντας επιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα και τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία, αντίστοιχα (Εικόνα 4.3.41, a και b). Σημειώνεται ότι οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών κέντρων Gd^{III} στην ίδια αλυσίδα είναι ~3.95 Å. Στο κρυσταλλικό πλέγμα (Εικόνα 4.3.41, c) οι αλυσίδες διευθετούνται παράλληλα, με την απόσταση Gd^{III}...Gd^{III} γειτονικών αλυσίδων να είναι ~8.21 Å, ενώ δεν παρατηρούνται

ενδομοριακές π-π αλληλεπιδράσεις ή δεσμοί υδρογόνου. Ωστόσο διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης διάταξης) αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των H_2L^3 γειτονικών αλυσίδων.



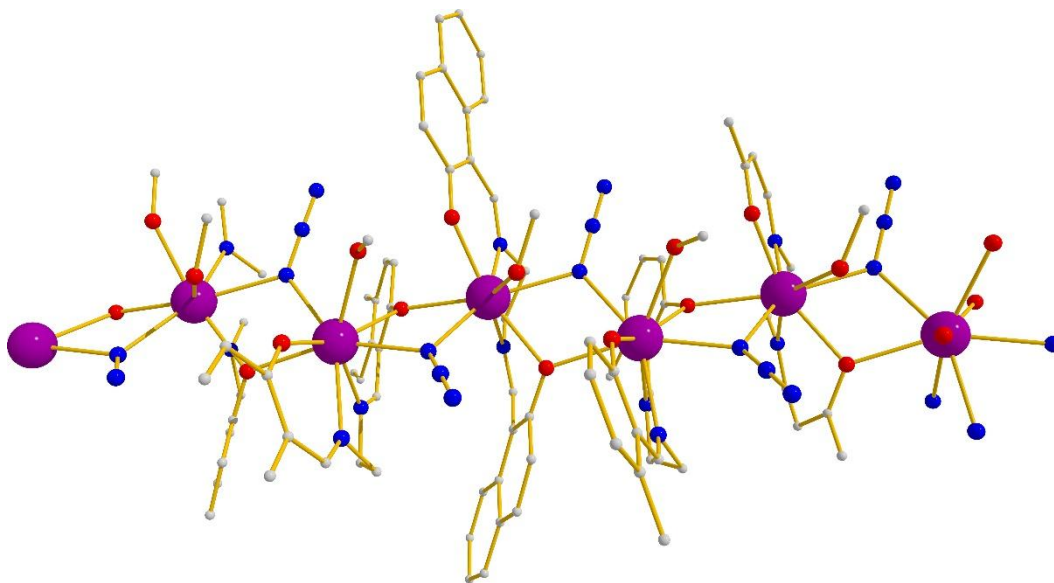
Εικόνα 4.3.40. Η δομή του H_2L^3 και ο τρόπος συναρμογής του στα πολυμερή 27-29.



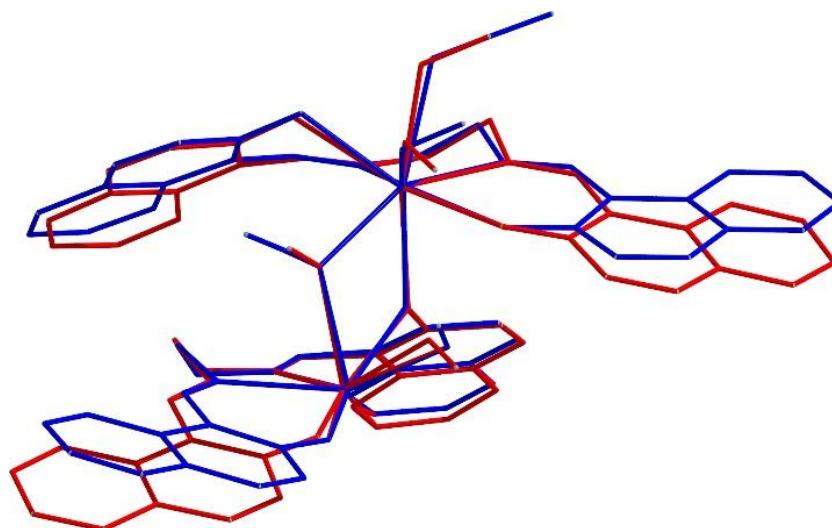
Εικόνα 4.3.41. Οι γεωμετρίες (a) τριγωνικής δωδεκαεδρικής και (b) επιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος στο σύμπλοκο **27**, (c) Το κρυσταλλικό πλέγμα του πολυμερούς **29** στον άξονα a. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= πετρόλ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (30-32)

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (**30**) (Εικόνα 4.3.42) δίδονται στους Πίνακες 6.4.6 και 6.5.12. Τα σύμπλοκα $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (**31**) και $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ (**32**) είναι ισοδομικά με το σύμπλοκο **30** (Εικόνα 6.3.14). Η πλειάδα **30** κρυσταλλώνει στην ορθορομβική $Pbca$ ομάδα χώρου συμμετρίας και διαθέτει κρυσταλλική δομή παρόμοια με το σύμπλοκο **27**·MeOH, με τη σημαντικότερη διαφορά να εντοπίζεται στην αντικατάσταση των δύο $\mu\text{-OCH}_3^-$ ομάδων με δύο $\mu\text{-end-on}$ ομάδες N_3^- . Οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή και συναρμόζονται με 2.2111 τρόπο. Τα κέντρα Dy^{III} είναι οκταενταγμένα σταθεροποιώντας τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία. Η ομοιότητα μεταξύ των συμπλόκων **27**·MeOH και **30** παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.43.



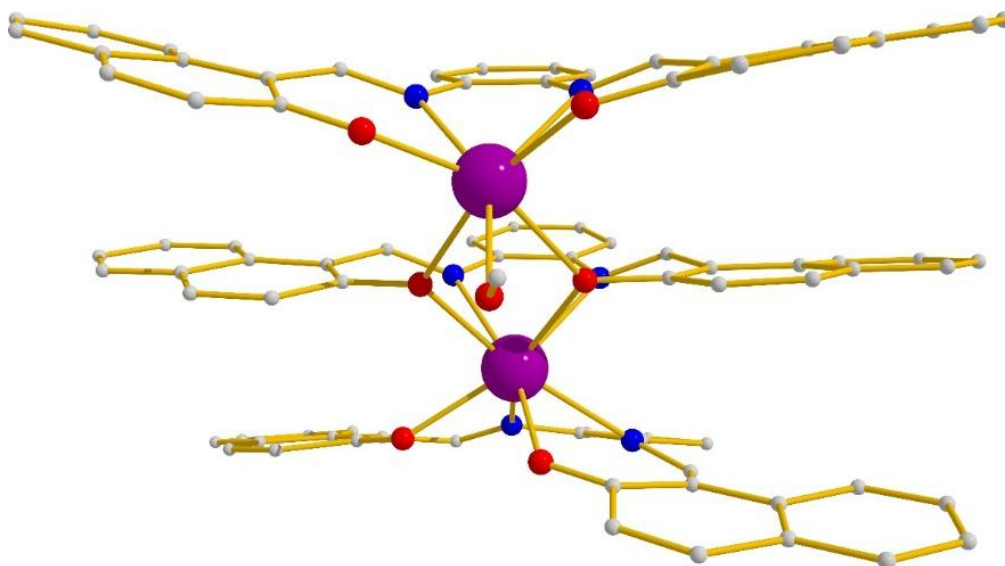
Εικόνα 4.3.42. Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς **30**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.



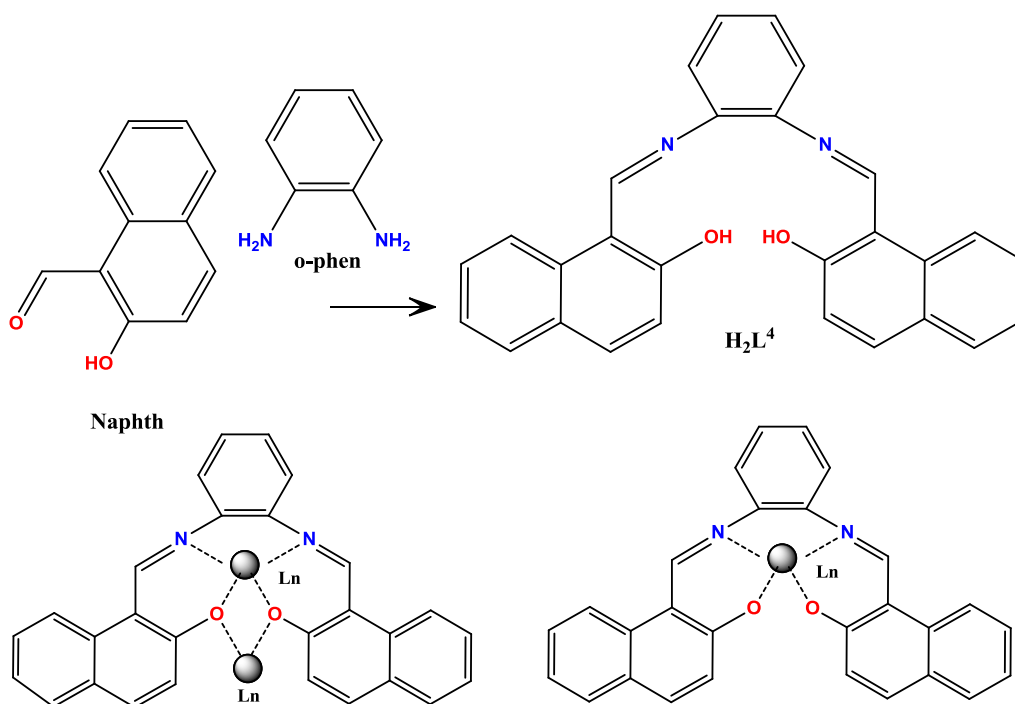
Εικόνα 4.3.43. Ταυτόχρονη αναπαράσταση των πολυμερών **27** και **30**.

$[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ (**33-34**)

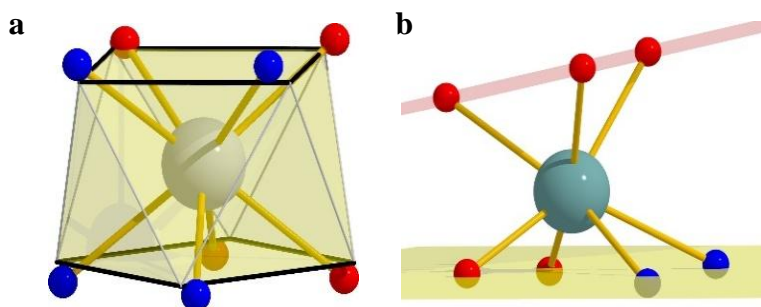
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ (**33**·2MeOH) φαίνεται στην Εικόνα 4.3.44. Το σύμπλοκο $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ (**34**·2MeOH) είναι ισοδομικό με το **33**·2MeOH (Εικόνα 6.3.15). Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών συγκεντρώνονται στους Πίνακες 31-32. Το σύμπλοκο **33**·2MeOH κρυσταλλώνει στην τρικλινή P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας με το μεταλλικό του πυρήνα να αποτελείται από την υπομονάδα $[\text{Dy}_2(\mu\text{-OR})_2]$. Η σφαίρες ένταξης των ατόμων Dy^{III} ολοκληρώνονται από την ένταξη τριών πλήρως αποπρωτονιωμένων L^4 υποκαταστατών, εκ των οποίων δύο συναρμόζονται χηλικά με τρόπο 1.1111 σχηματίζοντας τρεις χηλικούς δακτυλίους γύρω από τα κέντρα Dy^{III} , ενώ ένας συναρμόζεται με τρόπο 2.2211 γεφυρώνοντας τα Dy1-Dy2 (Εικόνα 4.3.45). Οι γωνίες Dy1-OR-Dy2 είναι 111.45° και 110.83° , ενώ η απόσταση $\text{Dy1} \cdots \text{Dy2}$ είναι 3.872 \AA . Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα δύο μεταλλικά κέντρα δεν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με τους H_2L^4 υποκαταστάτες αλλά εντοπίζονται ενδιάμεσα των υποκαταστατών σχηματίζοντας δομή τύπου “σάντουιτς”. Τα ιόντα Dy^{III} είναι επτά-(Dy2) και οκτώ-ενταγμένα (Dy1) σταθεροποιώντας γεωμετρίες τετραγωνικού αντιπρίσματος και επιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος, αντίστοιχα (Εικόνα 4.3.46).



Εικόνα 4.3.44. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **33**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα



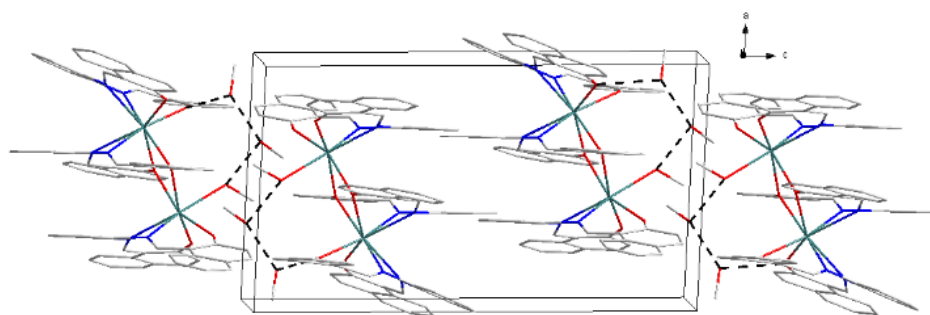
Εικόνα 4.3.45. Η δομή του H_2L^4 και ο τρόπος συναρμογής του στα σύμπλοκα **33-34**.



Εικόνα 4.3.46. Οι γεωμετρίες (a) τετραγωνικού αντιπρίσματος και (b) επιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος στο σύμπλοκο **33**.

Επιπλέον, αναπτύσσονται ενδομοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του H_2L^4 , καθώς και τρεις ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του συναρμοσμένου μορίου $MeOH$, των δύο συγκρυσταλλωμένων μορίων $MeOH$ και της αποπρωτονιωμένης αλκόξο ομάδας ($O2I$) συναρμοσμένη στο $Dy1$ (Εικόνα 4.3.47).

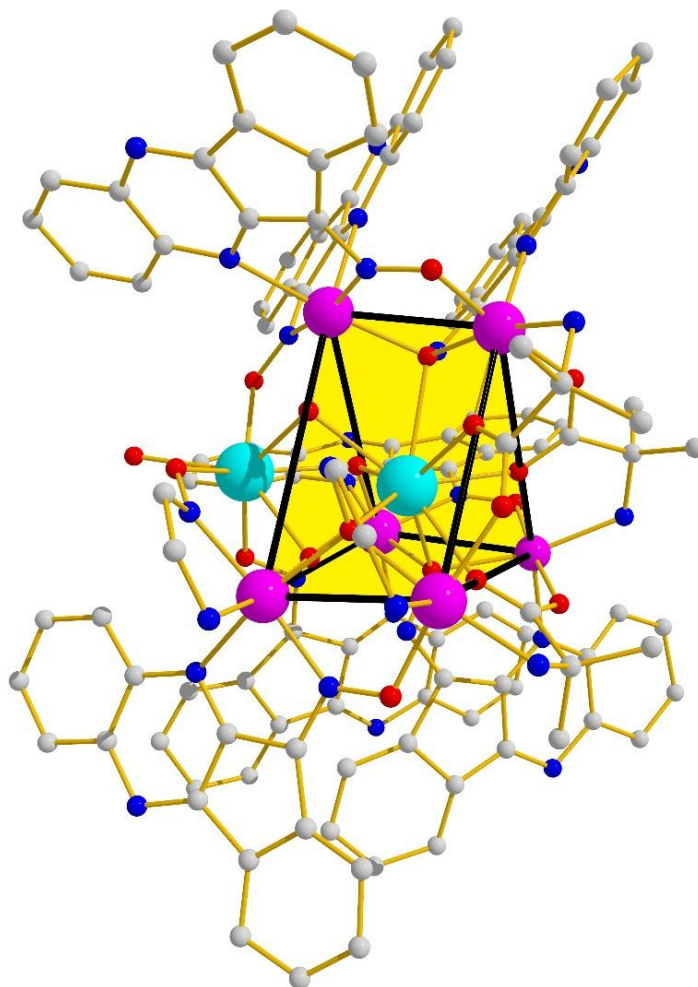
Τέλος, στο κρυσταλλικό πλέγμα του **33**·2 $MeOH$ (Εικόνα 4.3.47) παρατηρούνται και διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των H_2L^4 γειτονικών διμερών.



Εικόνα 4.3.47. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **33** όπου διακρίνονται οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = πετρόλ χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, N =μπλε χρώμα, C = γκρι χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= μαύρη διακεκομμένη γραμμή.

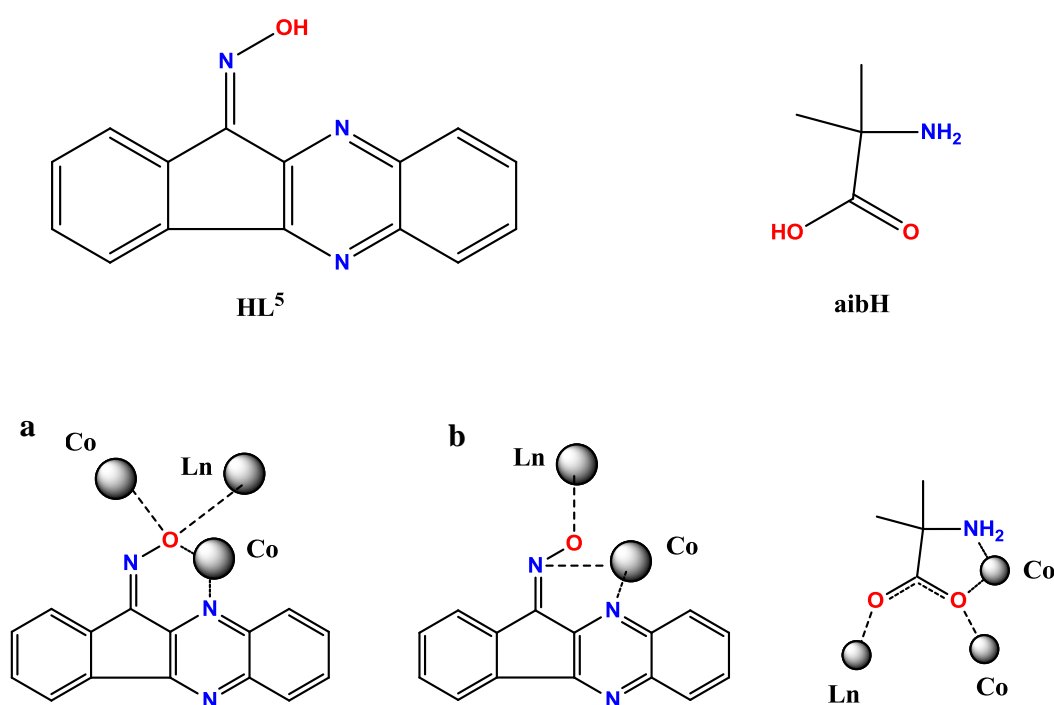


Το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_4(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$ (**35**·5.85H₂O·1.55MeOH) (Εικόνα 4.3.48) κρυσταλλώνει στην P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών να δίδονται στους Πίνακες 6.4.7 και 6.5.14. Από μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-X σε κρυσταλλική σκόνη (Εικόνα 6.3.26) προκύπτει ότι η πλειάδα $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_4(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$ (**36**·5.85H₂O·1.55MeOH) είναι ισοδομική με το σύμπλοκο **35**·5.85H₂O·1.55MeOH. Ο μεταλλικός $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ πυρήνας του συμπλόκου **35**·5.85H₂O·1.55MeOH μπορεί να θεωρηθεί ως $[\text{Co}^{\text{II}}_6]$ τριγωνικό πρίσμα στο εσωτερικό του οποίου εγκλωβίζεται το Gd₂, ενώ το Gd1 εντοπίζεται 1.77 Å “έξω” από το πρίσμα (Εικόνα 4.3.48).



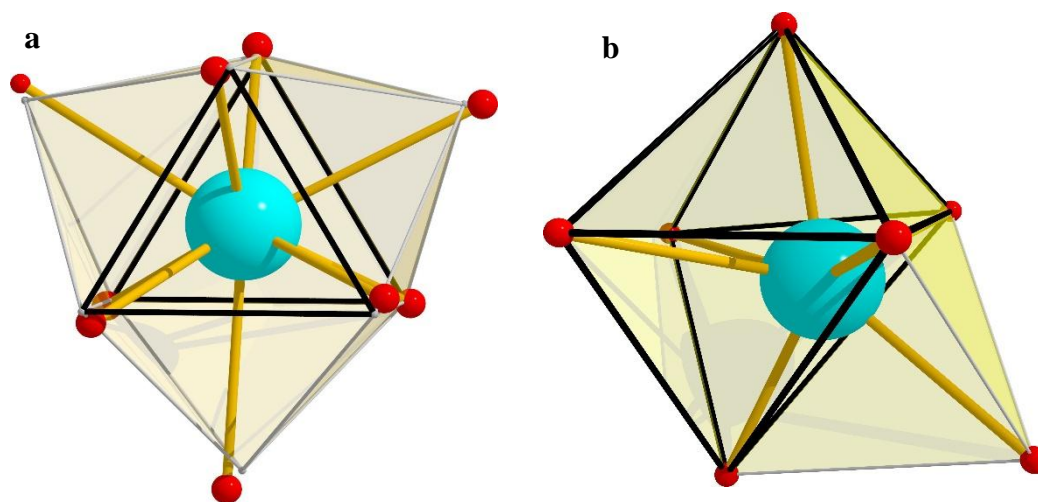
Εικόνα 4.3.48. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **35**. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III}=γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Συγκεκριμένα, οι ακμές του τριγωνικού πρίσματος κυμαίνονται από ~3.46 έως 5.84 Å. Ο μεταλλικός πυρήνας ολοκληρώνεται με την ένταξη: i) εννέα πλήρως αποπρωτονιωμένων HL⁵ υποκαταστατών, από τους οποίους τρεις συναρμόζονται με τρόπο μ₃-κ³O:κ¹N (Εικόνα 4.3.49, a) γεφυρώνοντας τα Co2-Gd2, Co1-Gd2, Co1-Co2, Co3-Gd2, Co4-Gd2, Co3-Co4 και έξι συναρμόζονται με τρόπο μ-κ¹O:κ¹N:κ¹N (Εικόνα 4.3.49, b) γεφυρώνοντας τα Co1-Co2, Co3-Co4, Co5-Co6, Co1-Gd1, Co3-Gd1 και Co5-Gd1, ii) τριών αποπρωτονιωμένων aib υποκαταστατών οι οποίοι συναρμόζονται με τρόπο μ₃-κ¹O:κ²O':κ¹N γεφυρώνοντας τα Co2-Co4, Co2-Co6, Co4-Co6, Co2-Gd2, Co4-Gd2, Co6-Gd2, και iii) τεσσάρων υδρόξυ ομάδων από τις οποίες τρεις συναρμόζονται με τρόπο μ₃-OH⁻ γεφυρώνοντας τα Co1-Gd2, Co1-Gd1, Gd1-Gd2, Co3-Gd1, Co3-Gd2, Co5-Gd1 και Co5-Gd2, ενώ η τέταρτη συναρμόζεται τερματικά στο Gd1. Το συνολικό φορτίο του κατιόντος [Co^{II}₆Gd^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃]⁺² αντισταθμίζεται από τη συγκρυστάλλωση δύο ιόντων ClO₄⁻, ενώ ανά μόριο [Co^{II}₆Gd^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃](ClO₄)₂ (35·5.85H₂O·1.55MeOH) συγκρυσταλλώνουν επίσης 5.85 μόρια H₂O και 1.55 MeOH.



Εικόνα 4.3.49. Η δομή του HL⁵ και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα 35-36.

Επιπροσθέτως, όλα τα ιόντα κοβαλτίου βρίσκονται στην 2+ οξειδωτική κατάσταση (Co1 BVS= 1.85, Co2 BVS= 2.01, Co3 BVS= 1.88, Co4 BVS= 1.89, Co5 BVS= 1.95, Co6 BVS= 1.90), ενώ οι σφαίρες συναρμογής είναι O₄N₂ για τα Co₄, Co₆, Co₂, O₂N₄ για τα Co₁, Co₃, Co₅, O₉ για το Gd₂ και O₇ για το Gd₁. Η γεωμετρία ένταξης για τα κέντρα Co^{II} είναι παραμορφωμένο οκτάεδρο, για το Gd₂ σφαιρικά τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα (Εικόνα 4.3.50, a) και για το Gd₁ επιστεγασμένο οκτάεδρο (Εικόνα 4.3.50, b).

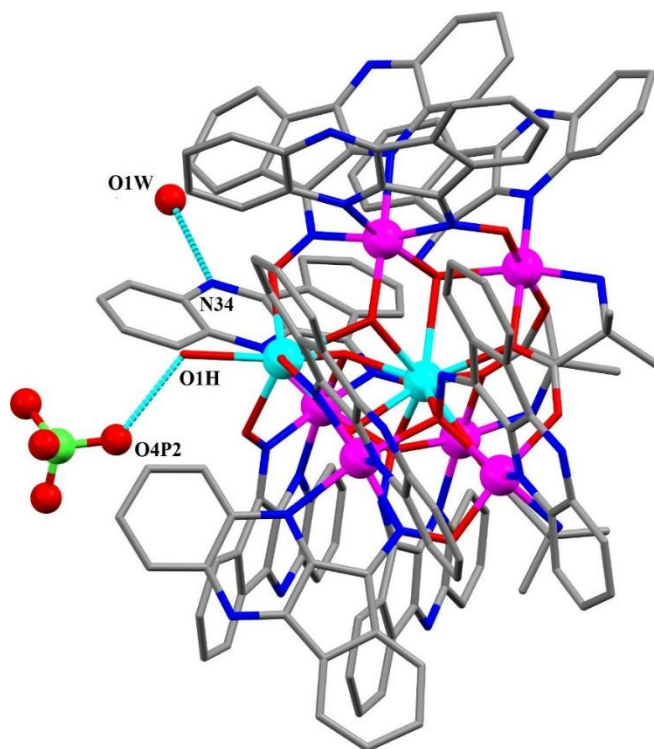


Εικόνα 4.3.50. Οι γεωμετρίες (a) σφαιρικά τρισεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος και (b) επιστεγασμένου οκταέδρου στο σύμπλοκο **35**.

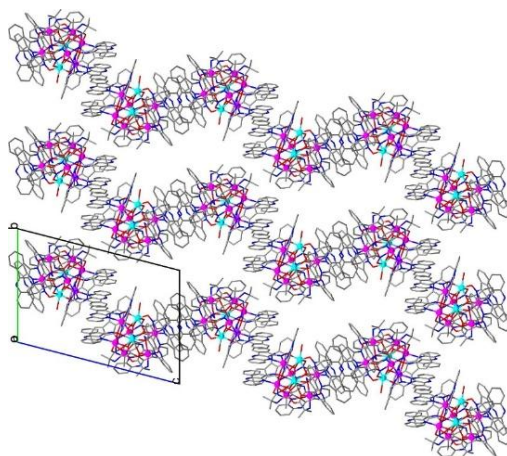
Στο σύμπλοκο **35**·5.85H₂O·1.55MeOH παρατηρούνται ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π (παράλληλης διάταξης) και δεσμοί υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου (Εικόνα 4.3.51) αναπτύσσονται μεταξύ: i) της τερματικής OH⁻ ομάδας (O1H) και του ατόμου οξυγόνου (O4P2) του συγκρυσταλλωμένου ClO₄⁻ μορίου, και ii) μεταξύ του ατόμου N34 του υποκαταστάτη HL⁵ και του ατόμου O1W που ανήκει σε συγκρυσταλλωμένο μόριο H₂O.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του **35**·5.85H₂O·1.55MeOH (Εικόνα 4.3.52) εντοπίζονται διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης και παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του HL⁵ γειτονικών μορίων, ενώ δεν παρατηρούνται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Τέλος, από την αναζήτηση στη CCDC βάση προέκυψε ότι τα σύμπλοκα **35-36** αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα στη βιβλιογραφία με γενικό

τύπο $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]_2$ (Ln= λανθανίδια).



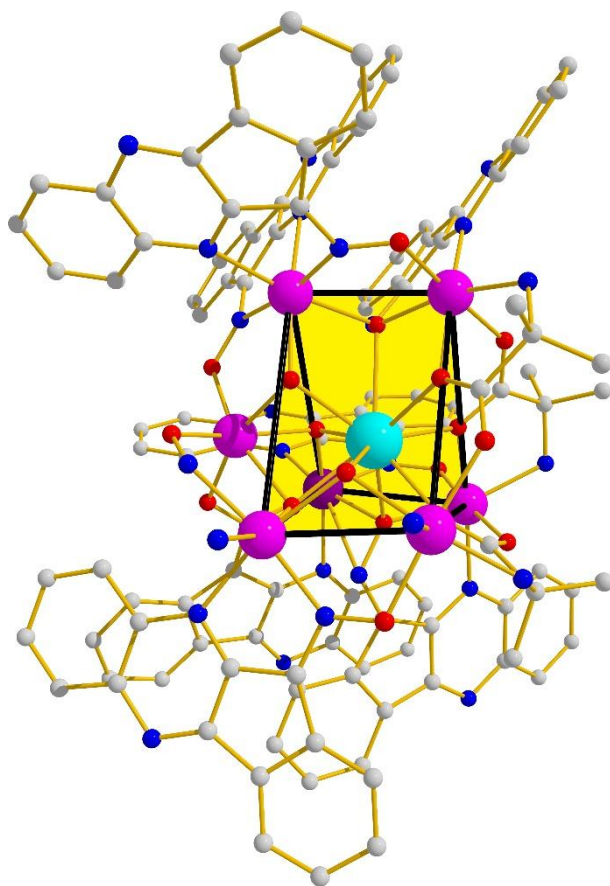
Εικόνα 4.3.51. Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου για το σύμπλοκο **35**. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III} = γαλάζιο χρώμα, Co = ροζ χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, N =μπλε χρώμα, C = γκρι χρώμα, Cl = πράσινο χρώμα, δεσμοί υδρογόνου= μπλε διακεκομμένη γραμμή.



Εικόνα 4.3.52. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **35** όπως διαμορφώνεται στον άξονα a. Χρωματικός Κώδικας: Gd^{III} = γαλάζιο χρώμα, O = κόκκινο χρώμα, N =μπλε χρώμα, C = γκρι χρώμα.

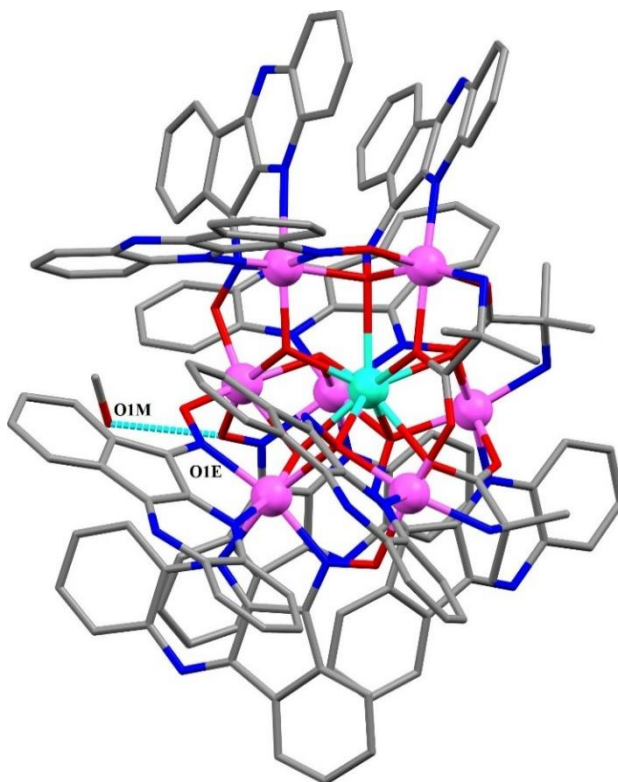
[Co^{II}₇Ln^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃]·2MeOH·4.5H₂O (37-38)

Οι πλειάδες [Co^{II}₇Gd^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O (**37**·2MeOH·4.5H₂O) και [Co^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O (**38**·2MeOH·4.5H₂O) κρυσταλλώνουν στην τρικλινή P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας, με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών να συγκεντρώνονται στους Πίνακες 6.4.8 και 6.5.15. Τα σύμπλοκα [Co^{II}₇Gd^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O (**37**·2MeOH·4.5H₂O) και [Co^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH·4.5H₂O (**38**·2MeOH·4.5H₂O) είναι ισοδομικά όπως επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-X (Εικόνα 6.3.27). Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **38**·2MeOH·4.5H₂O (Εικόνα 4.3.53) είναι παρόμοιος με εκείνο του **35**·5.85H₂O·1.55MeOH. Συγκεκριμένα, τα ιόντα Co^{II} εντοπίζονται στις κορυφές [Co^{II}₆] τριγωνικού πρίσματος στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται παγιδευμένο το ιόν Dy^{III}.



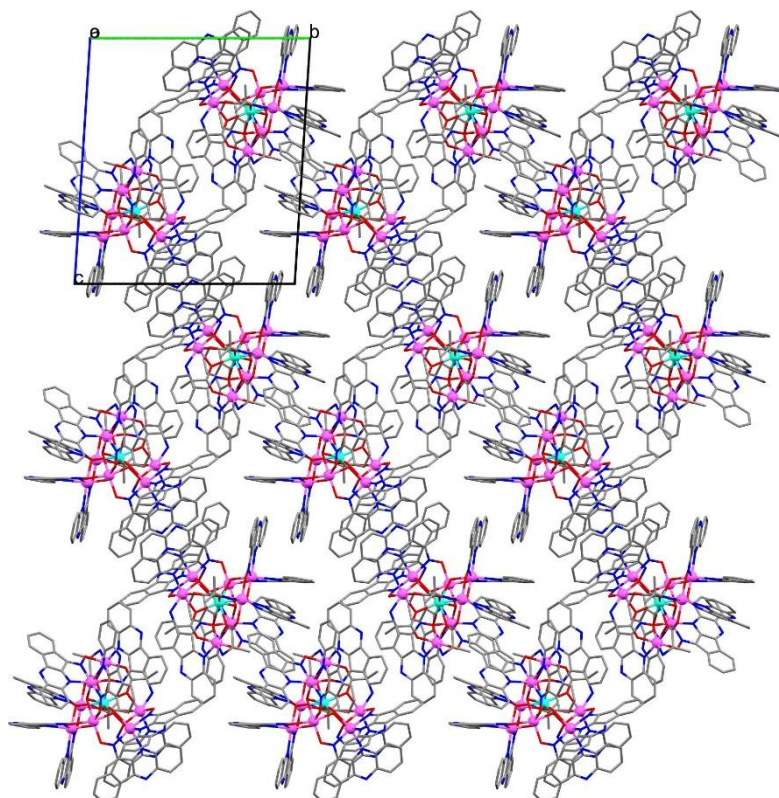
Εικόνα 4.3.53. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **38**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}=γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Έξω από το “κλουβί” $[Co^II_6]$ συναντάμε το Co1 (σε αντίθεση με το $35 \cdot 5.85H_2O \cdot 1.55MeOH$ όπου έξω από το τριγωνικό πρίσμα εντοπίζεται το Gd1) σε απόσταση $\sim 1.36 \text{ \AA}$. Το περιβάλλον ένταξης του μεταλλικού πυρήνα ολοκληρώνεται από τη συναρμογή i) εννέα πλήρως αποπρωτονιωμένων HL^5 υποκαταστατών, από τους οποίους τρεις συναρμόζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^3O:\kappa^1N$ (Εικόνα 4.3.49, a) και έξι συναρμόζονται με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1O:\kappa^1N:\kappa^1N$ (Εικόνα 4.3.49, b), ii) τριών αποπρωτονιωμένων aib υποκαταστατών οι οποίοι συναρμόζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^3O':\kappa^1N$ και iii) τριών $\mu_3\text{-OH}^-$ ομάδων. Οι γεωμετρίες ένταξης είναι: οκτάεδρο για τα ιόντα Co^II και σφαιρικά τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα για το Dy^{III} (Εικόνα 4.3.50, a). Επιπλέον, το περιβάλλον ένταξης είναι O_4N_2 για τα Co6, Co5 και Co7, O_2N_4 για τα Co3, Co4 και Co2, O_6 για το Co1 και O_9 για το Dy. Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου $\pi\text{-}\pi$ (παράλληλης διάταξης) παρατηρούνται στο $38 \cdot 2MeOH \cdot 4.5H_2O$, ενώ δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ του ατόμου O1M που ανήκει σε συγκρυσταλλωμένη MeOH και του ατόμου O1E που ανήκει στον HL^5 υποκαταστάτη.



Εικόνα 4.3.54. Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου για το σύμπλοκο **38**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = γαλάζιο χρώμα, Co= ροζ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα, δεσμός υδρογόνου= μπλε διακεκομμένη γραμμή.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του **38**·2MeOH·4.5H₂O (Εικόνα 4.3.55) εντοπίζονται διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης διάταξης και παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του HL⁵ γειτονικών μορίων, ενώ δεν δημιουργούνται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Όπως και τα σύμπλοκα **35-36**, οι πλειάδες **37-38** αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα της βιβλιογραφίας.



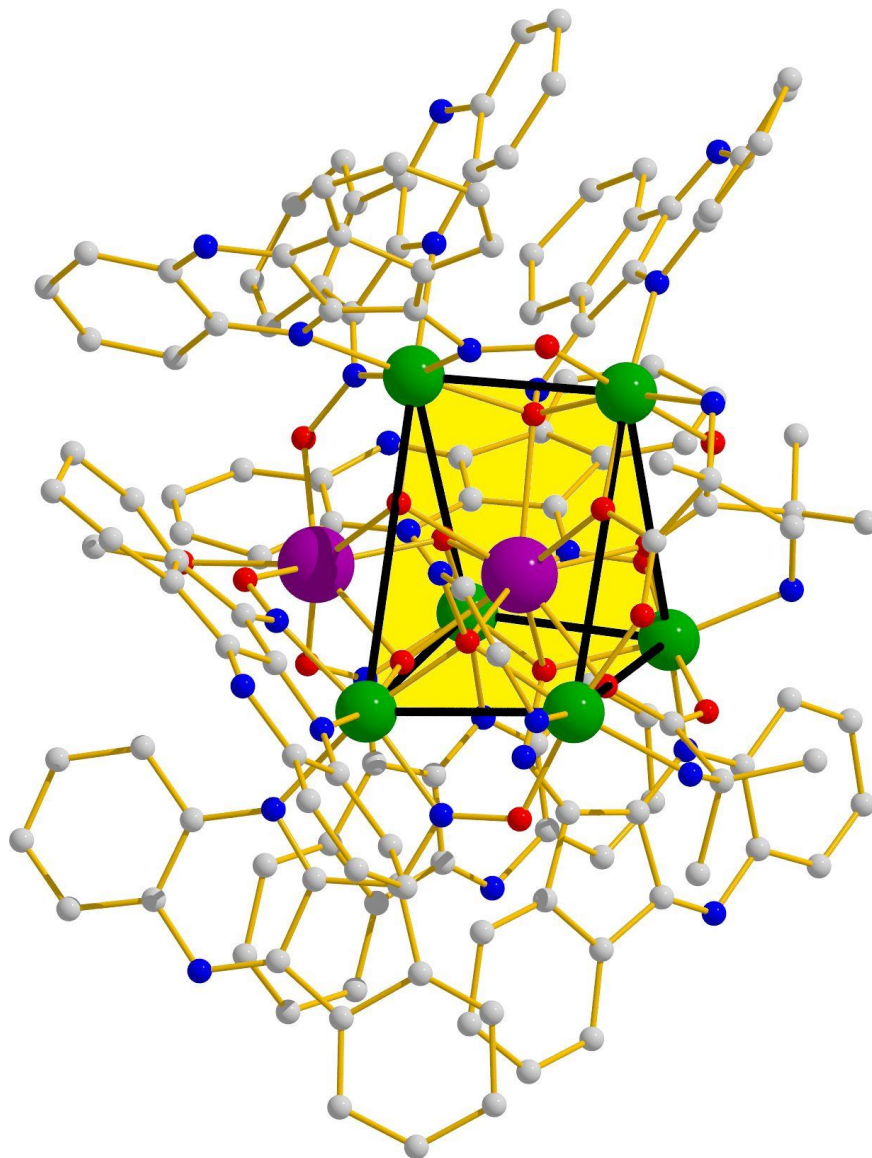
Εικόνα 4.3.55. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **38** ως προς τον άξονα a όπου διακρίνονται οι διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}=γαλάζιο χρώμα, Co^{II}=ροζ χρώμα, O=κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C=γκρι χρώμα.



Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **[Ni^{II}₆Dy^{III}₂(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃(MeO)](ClO₄)₂·5.85H₂O·1.55MeOH (39·5.85H₂O·1.55MeOH)** παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.56. Το μόριο



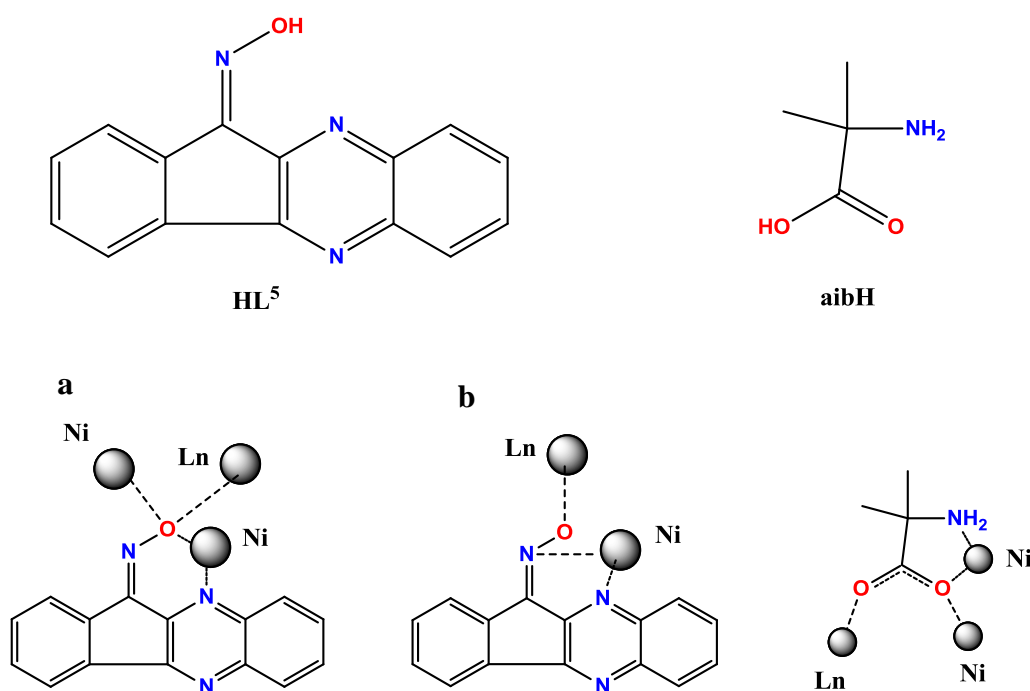
(**40**·5.85H₂O·1.55MeOH) είναι ισοδομικό με το **39**·5.85H₂O·1.55MeOH (Εικόνα 6.3.28).



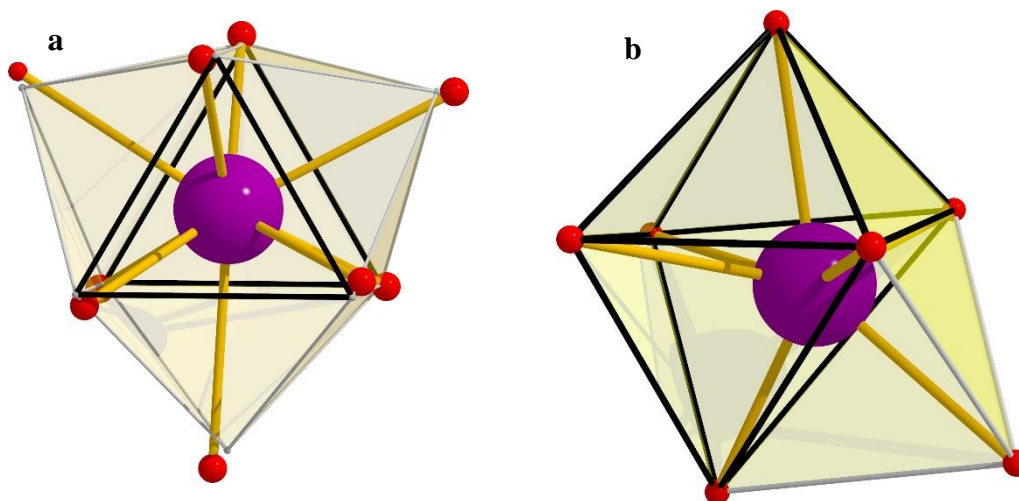
Εικόνα 4.3.56. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **39**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Ο μεταλλικός πυρήνας των πλειάδων **39-40** είναι παρόμοιος με τα μόρια **35-36**. Στην περίπτωση του $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^5)_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3(\text{MeO})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.85\text{H}_2\text{O} \cdot 1.55\text{MeOH}$ (**39**·5.85H₂O·1.55MeOH) το [Ni^{II}₆] τριγωνικό πρίσμα με διαστάσεις ακμών ~3.45-5.74 Å εμπεριέχει στο εσωτερικό του το Dy1, ενώ το Dy2 εντοπίζεται έξω από το πρίσμα

σε απόσταση $\sim 1.26 \text{ \AA}$. Το περιβάλλον ένταξης των μετάλλων ολοκληρώνεται από τη συναρμογή: i) εννέα πλήρως αποπρωτονιωμένων HL^5 υποκαταστατών, από τους οποίους τρεις συναρμόζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}:\kappa^1\text{N}$ (Εικόνα 4.3.57, a) και έξι με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{N}$ (Εικόνα 4.3.57, b), ii) τριών αποπρωτονιωμένων aib υποκαταστατών οι οποίοι συναρμόζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^2\text{O}':\kappa^1\text{N}$, iii) τριών $\mu_3\text{-OH}^-$ ομάδων και iv) μιας τερματικής MeO^- ομάδας συναρμοσμένη στο Dy_2 . Όλα τα ιόντα Ni^{II} είναι εξαενταγμένα σε οκταεδρική γεωμετρία με τις σφαίρες συναρμογής να είναι O_4N_2 για τα Ni_5 , Ni_3 , Ni_1 και O_2N_4 για τα Ni_6 , Ni_2 , Ni_4 , ενώ τα ιόντα Dy^{III} είναι επτά- (Dy_2) και οκτώ-ενταγμένα (Dy_1) σταθεροποιώντας επιστεγασμένη οκταεδρική γεωμετρία (Εικόνα 4.3.58, b) και σφαιρικά τρισεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα (Εικόνα 4.3.58, a) αντίστοιχα.



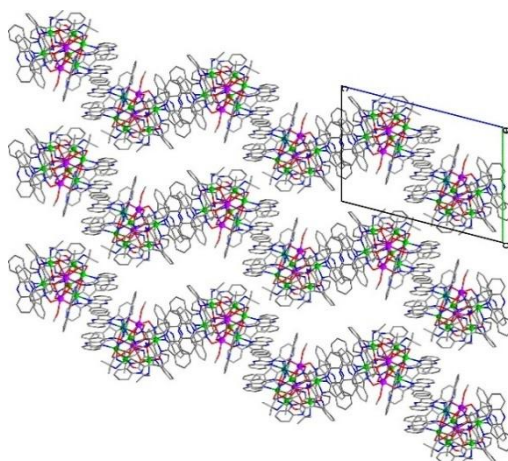
Εικόνα 4.3.57. Η δομή του HL^5 και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα **39-40**.



Εικόνα 4.3.58. Οι γεωμετρίες (a) σφαιρικά τρισεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος και (b) επιστεγασμένου οκταέδρου στο σύμπλοκο **39**.

Επιπλέον, στο κρυσταλλικό πλέγμα του **39**·5.85H₂O·1.55MeOH (Εικόνα 4.3.59) εντοπίζονται διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης και παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του HL⁵ γειτονικών μορίων.

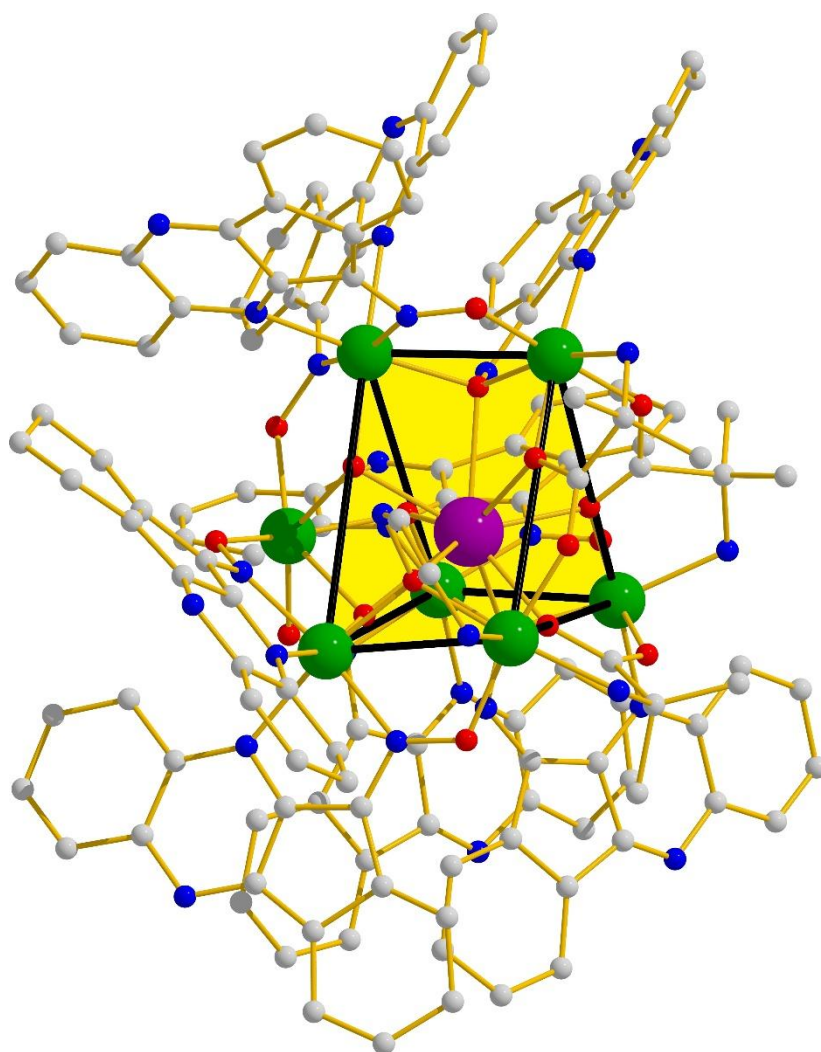
Τέλος, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί δύο μόνο παραδείγματα συμπλόκων με γενικό τύπο [Ni^{II}₆Ln^{III}₂].^{4,22}



Εικόνα 4.3.59. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **39** ως προς τον άξονα a. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ni^{II}₇Ln^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH (41-42)

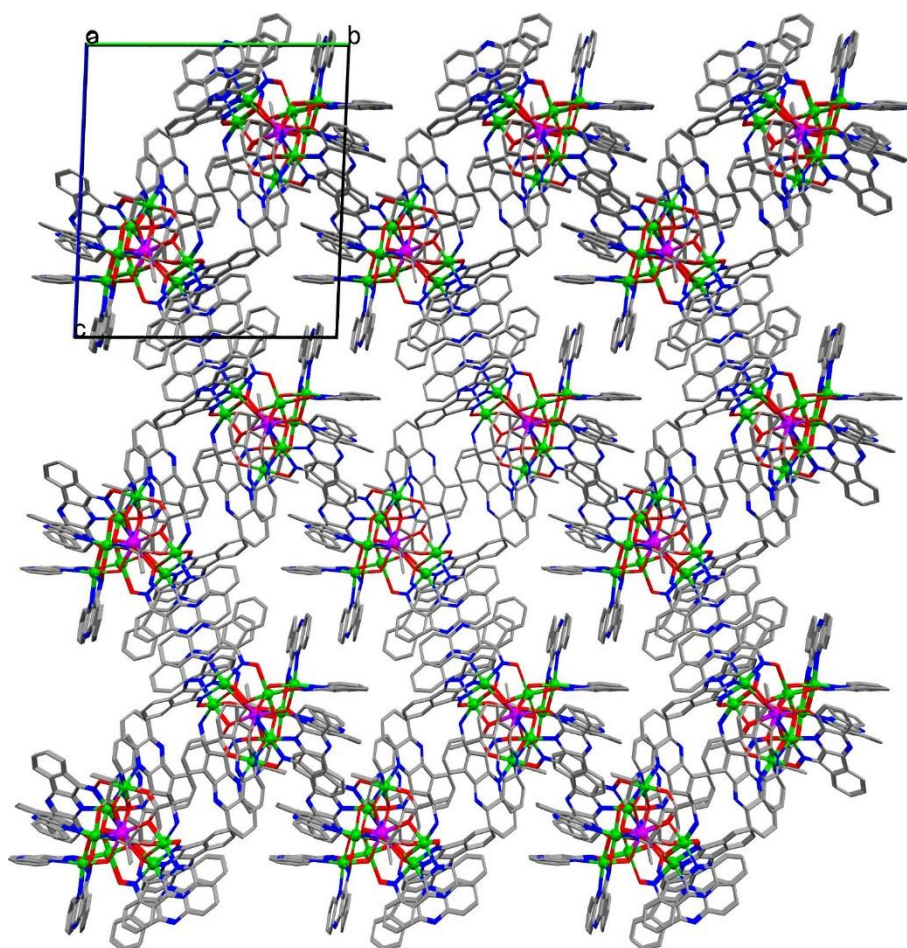
Το σύμπλοκο [Ni^{II}₇Gd^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH (**41**·2MeOH) είναι ισοδομικό με το [Ni^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH (**42**·2MeOH) όπως προκύπτει από μετρήσεις περίθλασης Ακτίνων-Χ σε σκόνη (Εικόνα 6.3.29). Η ομάδα χώρου συμμετρίας του **42**·2MeOH είναι P-1 με το δομικό του πυρήνα να παρουσιάζει ομοιότητες με τα σύμπλοκα **37-38**. Στην πλειάδα [Ni^{II}₇Dy^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)₂·2MeOH (**42**·2MeOH) (Εικόνα 4.3.60) το Ni^{II} βρίσκεται σε απόσταση ~1.33 Å έξω από το πρίσμα [Ni^{II}₆] ενώ οι διαστάσεις του πρίσματος είναι ~3.53-5.70 Å.



Εικόνα 4.3.60. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **42**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Ο πυρήνας $[\text{Ni}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}]$ συγκρατείται από τη συναρμογή: i) εννέα πλήρως αποπρωτονιωμένων HL^5 υποκαταστατών, από τους οποίους τρεις συναρμίζονται με τρόπο $\mu_3\text{-}\kappa^3\text{O}:\kappa^1\text{N}$ (Εικόνα 4.3.57, a) και έξι με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{N}$ (Εικόνα 4.3.57, b), ii) τριών αποπρωτονιωμένων $\mu_3\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^2\text{O}':\kappa^1\text{N}$ aib υποκαταστατών και iii) τριών $\mu_3\text{-OH}^-$ ομάδων. Όλα τα ιόντα Ni^{II} είναι σε οκταεδρική γεωμετρία ενώ το κέντρο Dy^{III} είναι εννέα-ενταγμένο με σφαιρικά τρισεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία (Εικόνα 4.3.58, a).

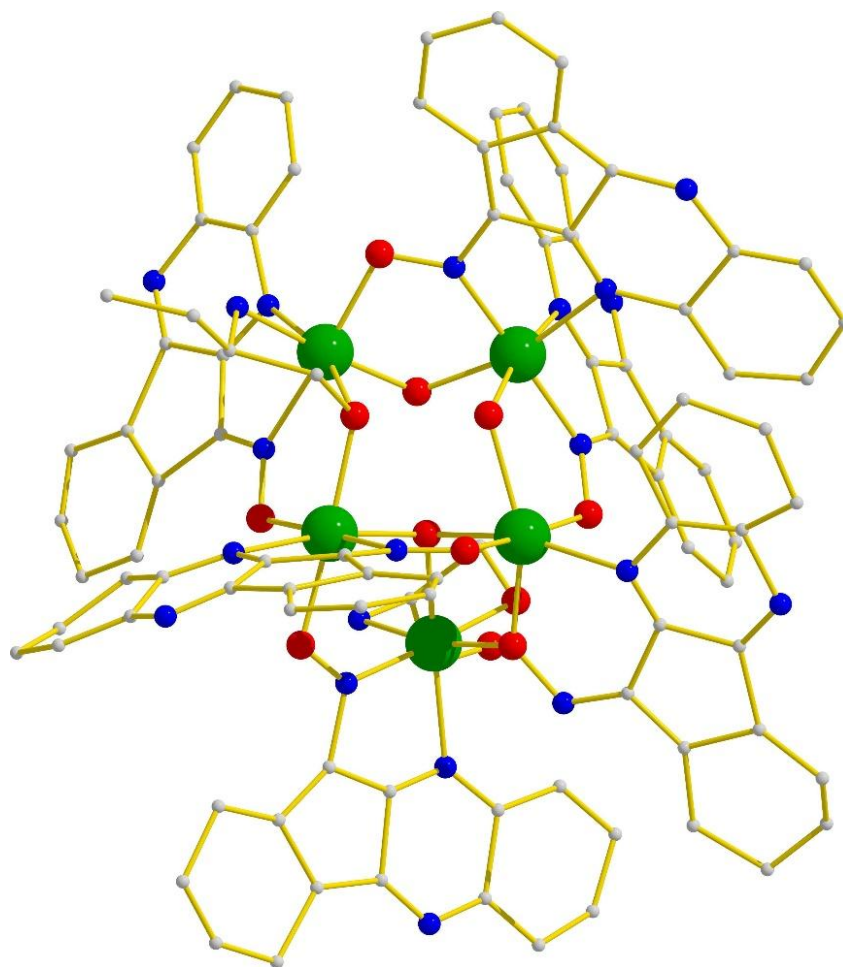
Ολοκληρώνοντας, στο κρυσταλλικό πλέγμα του **42**·2MeOH (Εικόνα 4.3.61) εντοπίζονται διαμοριακές $\pi\text{-}\pi$ αλληλεπιδράσεις (κάθετης και παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του HL^5 γειτονικών μορίων.



Εικόνα 4.3.61. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **42** ως προς τον άξονα a. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, Ni^{II} = πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ni^{II}₅(L⁵)₆(Haep)(H₂aep)(OH)₂](ClO₄) (43)

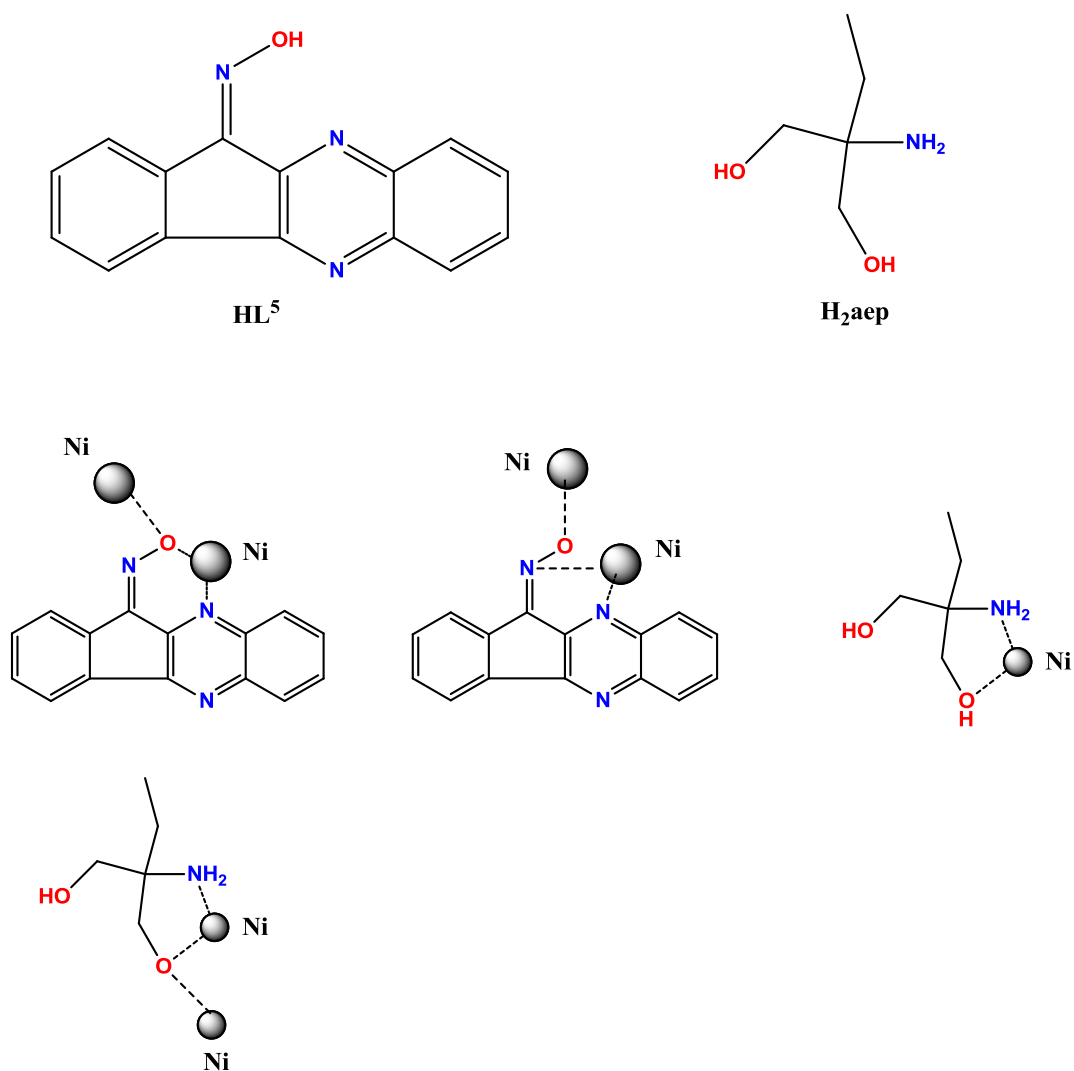
Η ένωση **43** κρυσταλλώνει στην τρικλίνη P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας. Το σύμπλοκο [Ni^{II}₅(L⁵)₆(Haep)(H₂aep)(OH)₂](ClO₄) (**43**) διαθέτει μεταλλικό πυρήνα [Ni^{II}₅] με τα κέντρα Ni^{II} να είναι όλα εξαιεταγμένα σε παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (Εικόνα 4.3.62).



4.3.62. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **43**. Χρωματικός Κώδικας: Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

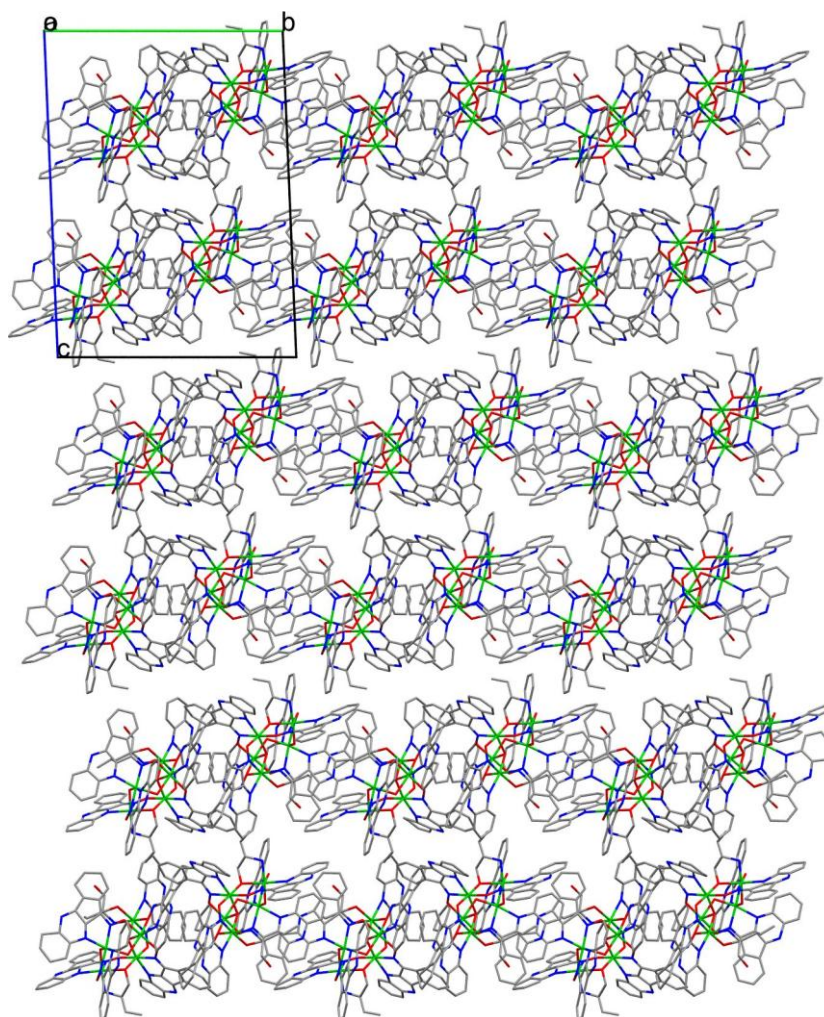
Το περιβάλλον των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από τη συναρμογή: i) έξι πλήρως αποπρωτονιωμένων L⁵ υποκαταστατών από τους οποίους πέντε συναρμόζονται με τρόπο μ-κ¹O:κ¹N:κ¹N' και ένας με τρόπο μ-κ²O:κ¹N (Εικόνα 4.3.63), ii) δύο H₂aep εκ των οποίων το ένα εντάσσεται με τρόπο μ-κ²O:κ¹N και το

δεύτερο με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}$ (Εικόνα 4.3.63) και iii) δύο OH^- ομάδες οι οποίες γεφυρώνουν δύο και τρία Ni^{II} αντίστοιχα.



Εικόνα 4.3.63. Η δομή των HL^5 και H_2aep και οι τρόποι συναρμογής τους στο σύμπλοκο **43**.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα παρατηρούνται $\pi\text{-}\pi$ αλληλεπιδράσεις (παράλληλης διάταξης) με τα μόρια του **43** να σχηματίζουν “φύλλα” στο bc επίπεδο αξόνων (Εικόνα 4.3.64).

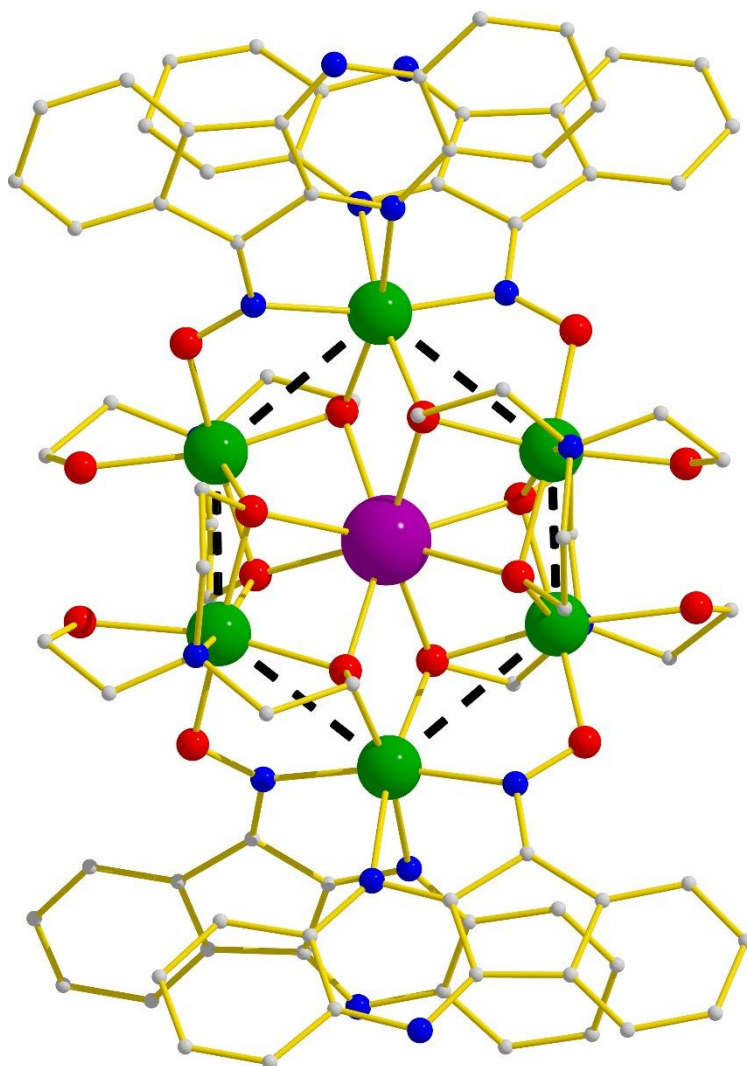


Εικόνα 4.3.64. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **43** ως προς τον άξονα *a*. Χρωματικός Κώδικας: Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.



Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, μήκη και γωνίες δεσμών για τα σύμπλοκα **44-46** παρατίθενται στους Πίνακες 6.4.9 και 6.5.16-6.5.18. Οι πλειάδες [Ni^{II}₆Dy^{III}(L⁵)₄(Htea)₄](ClO₄)_{2.5}(NO₃)_{0.5}·5.5MeCN·H₂O (**44**·5.5MeCN·H₂O), [Ni^{II}₆Gd^{III}(L⁵)₄(Htea)₄](ClO₄)_{2.5}(NO₃)_{0.5}·2MeCN·MeOH (**45**·2MeCN·MeOH), και [Ni^{II}₆Y^{III}(L⁵)₄(Htea)₄](ClO₄)_{2.5}(NO₃)_{0.5}·2MeCN·3H₂O (**46**·2MeCN·3H₂O) είναι

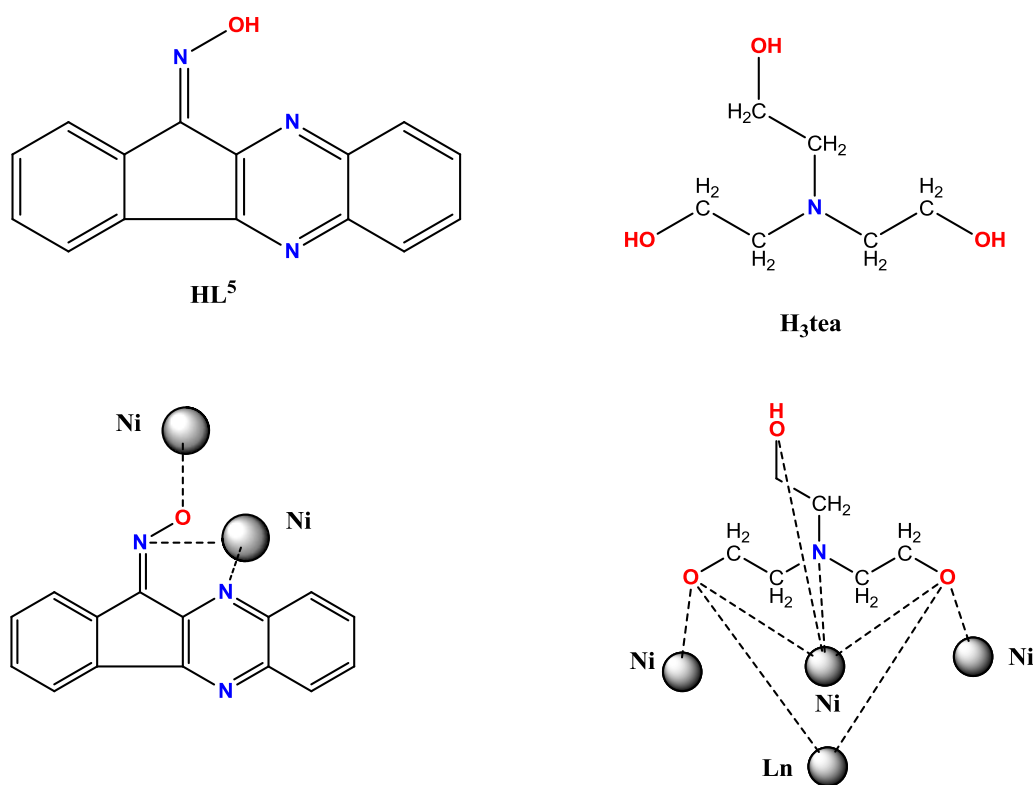
ισοδομικές, με την κρυσταλλική δομή για το **44**·5.5MeCN·H₂O να παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.65.



Εικόνα 4.3.65. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **44**. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Η ένωση [Ni^{II}₆Dy^{III}(L⁵)₄(Htea)₄](ClO₄)_{2.5}(NO₃)_{0.5}·5.5MeCN·H₂O (**44**·5.5MeCN·H₂O) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή P2₁/n ομάδα χώρου συμμετρίας με το μεταλλικό πυρήνα να αναπαριστά ένα [Ni^{II}₆] εξάγωνο στο εσωτερικό του οποίου εγκλωβίζεται το ιόν Dy^{III} (Εικόνα 4.3.65) το οποίο απέχει από τα κέντρα Ni^{II} ~3.02-3.53 Å. Επιπλέον, ο [Ni^{II}₆Dy^{III}] πυρήνας ολοκληρώνεται από την ένταξη τεσσάρων πλήρως αποπρωτονιωμένων HL⁵ και τεσσάρων διπλά αποπρωτονιωμένων Htea⁻², ενώ το

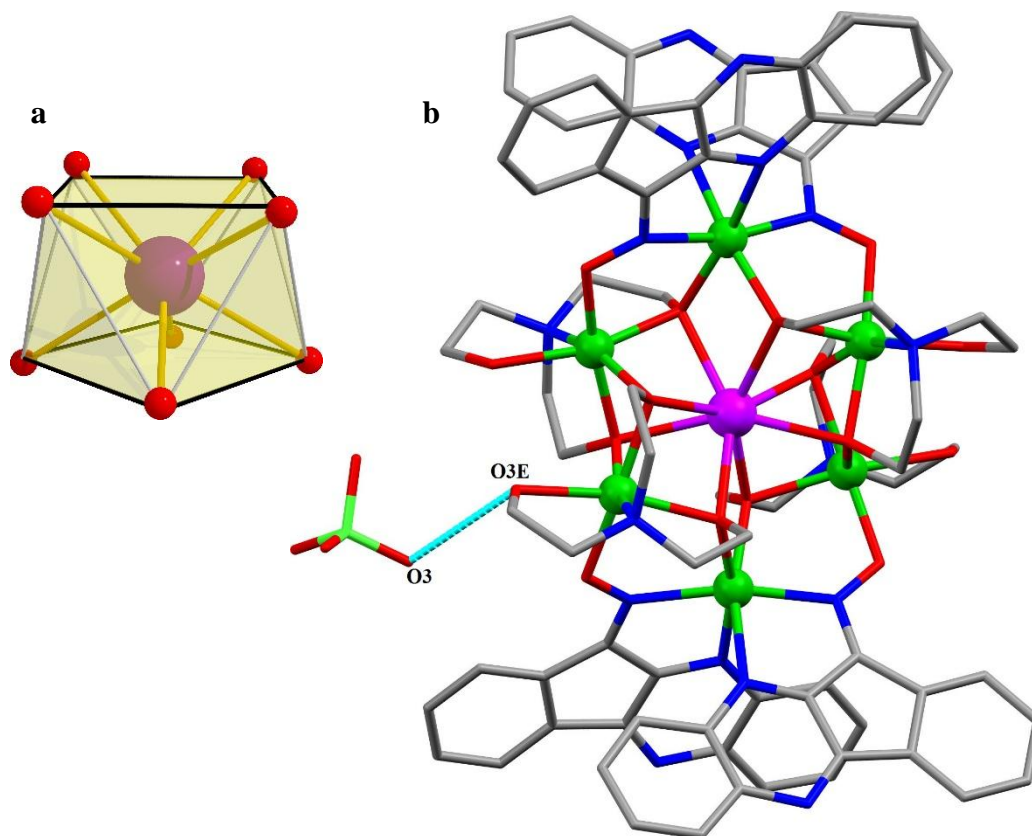
φορτίο του $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^5)_4(\text{Htea})_4]^{+3}$ κατιόντος αντισταθμίζεται από την παρουσία ClO_4^- και NO_3^- ανιόντων. Πιο συγκεκριμένα, οι τέσσερις HL^5 υποκαταστάτες εντάσσονται με τρόπο $\mu\text{-}\kappa^1\text{O}:\kappa^1\text{N}:\kappa^1\text{N}'$ (Εικόνα 4.3.66) γεφυρώνοντας τα Ni1-Ni2, Ni1-Ni6, Ni2-Ni3, Ni3-Ni4, Ni4-Ni5 και Ni5-Ni6, ενώ τα τέσσερα διπλά αποπρωτονιωμένα Htea συναρμόζονται με τρόπο $\mu_4\text{-}\kappa^3\text{O}:\kappa^3\text{O}:\kappa^1\text{O}':\kappa^1\text{N}$ γεφυρώνοντας τα Ni1-Ni2, Ni2-Ni3, Ni1-Dy, Ni2-Dy, Ni3-Dy, Ni4-Ni5, Ni5-Ni6, Ni4-Dy, Ni5-Dy, Ni6-Dy, Ni3-Ni4 και Ni1-Ni6.



Εικόνα 4.3.66. Η δομή του HL^5 και του H_3tea και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα **44-46**.

Όλα τα κέντρα Ni^{II} είναι εξαενταγμένα σε οκταεδρική γεωμετρία, με τις σφαίρες συναρμογής να είναι O_2N_4 για τα Ni3, Ni6 και O_5N για τα Ni1, Ni2, Ni4, Ni5, ενώ το ιόν Dy^{III} έχει σφαίρα O_8 σταθεροποιώντας γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος (Εικόνα 4.3.67, a) σύμφωνα με το *SHAPE*.^{4,11} Παράλληλα, ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου παρατηρούνται μεταξύ του ατόμου O3 ενός συγκρυσταλλωμένου ClO_4^-

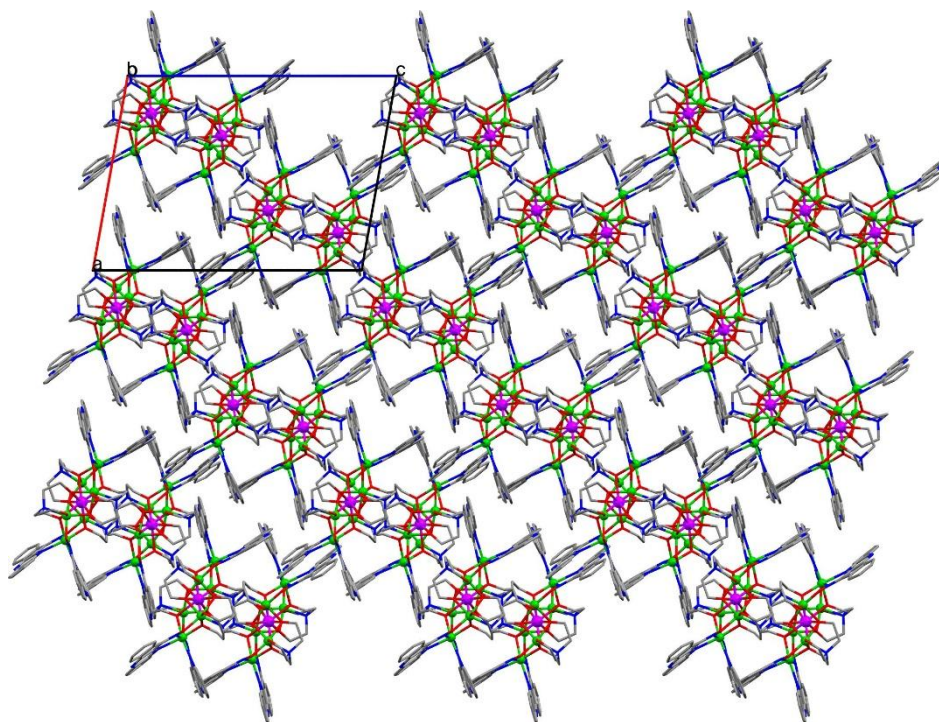
ιόντος και του ατόμου O3E ενός διπλά αποπρωτονιωμένου Ηtea υποκαταστάτη (Εικόνα 4.3.67, b).



Εικόνα 4.3.67. (a) Η γεωμετρία ένταξης του ιόντος Dy^{III} στο σύμπλοκο **44**, (b) Οι ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Χρωματικός Κώδικας: Dy^{III} = γαλάζιο χρώμα, Ni^{II} = πράσινο χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, Cl= ανοιχτό πράσινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του $44 \cdot 5.5MeCN \cdot H_2O$ (Εικόνα 4.3.68) αναπτύσσονται διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (κάθετης και παράλληλης διάταξης) μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του HL^5 γειτονικών μορίων, χωρίς την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου.

Τέλος, στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν παραδείγματα συμπλόκων τύπου $[Ni_6Ln^{III}]$ (Ln = λανθανίδια) με δομή δίσκου.



Εικόνα 4.3.68. Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **44** ως προς τον άξονα b. Χρωματικός Κώδικας: Ni^{II}= πράσινο χρώμα, Dy^{III}= μωβ χρώμα, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

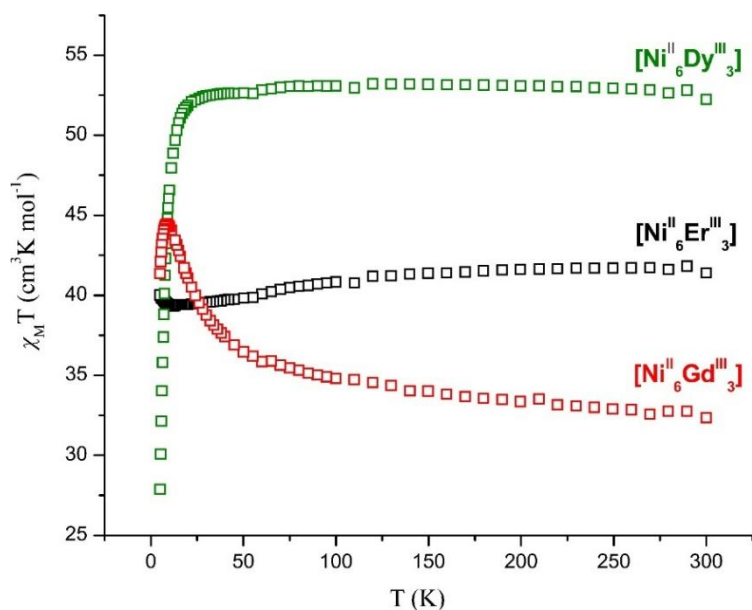
4.4 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

[Ni^{II}₆Ln^{III}₃(OH)₆(HL^I)₆(NO₃)₃](Ln= Gd (1), Dy (2), Er (3))

Στα σύμπλοκα **1-3** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M , σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T οι οποίες συγκεντρώνονται σε διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T (Εικόνα 4.4.1). Για το σύμπλοκο **1**, [Ni^{II}₆Gd^{III}₃], η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ σε θερμοκρασία 300 K βρέθηκε 32.14 cm³ K mol⁻¹ πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 30.55 cm³ K mol⁻¹ που αναμένεται για έξι μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni^{II} ($S=1$, $g=2.13$) και τρία μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Gd^{III} ($S=7/2$, $L=0$, $J=7/2$, $g_J=2$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας το γινόμενο $\chi_M T$ αυξάνεται για να πάρει τη μέγιστη τιμή 44.80 cm³ K mol⁻¹ στους 9 K, ενώ κατόπιν μειώνεται στην τιμή 7.66 cm³ K mol⁻¹ στους 5 K, υποδεικνύοντας την ταυτόχρονη παρουσία σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Στο σύμπλοκο **2**, [Ni^{II}₆Dy^{III}₃], η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου (300 K) είναι 48.50 cm³ K mol⁻¹, ελαφρώς μικρότερη της θεωρητικής τιμής 49.42 cm³ K mol⁻¹ για έξι μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni^{II} ($S=1$, $g=2.13$) και τρία μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Dy^{III} ($S=5/2$, $L=5$, $J=15/2$, $g_J=4/3$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~50 K, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα μέχρι να φθάσει την τιμή 25.89 cm³ K mol⁻¹ στους 5 K. Η συμπεριφορά του γινομένου $\chi_M T$ για το σύμπλοκο **2** στο εύρος θερμοκρασιών 300-5 K υποδεικνύει πιθανές κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, με ταυτόχρονη αποπληθυσμοποίηση των Stark μικροκαταστάσεων.

Στο σύμπλοκο **3**, [Ni^{II}₆Er^{III}₃], η τιμή του $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 40.28 cm³ K mol⁻¹, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 41.35 cm³ K mol⁻¹ για έξι μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Ni^{II} ($S=1$, $g=2.13$) και τρία μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Er^{III} ($S=3/2$, $L=6$, $J=15/2$, $g_J=6/5$). Κατά την ψύξη η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους ~15 K λαμβάνοντας την τιμή 38.03 cm³ K mol⁻¹, πριν αυξηθεί στην τιμή 38.96 cm³ K mol⁻¹ στους 5 K.



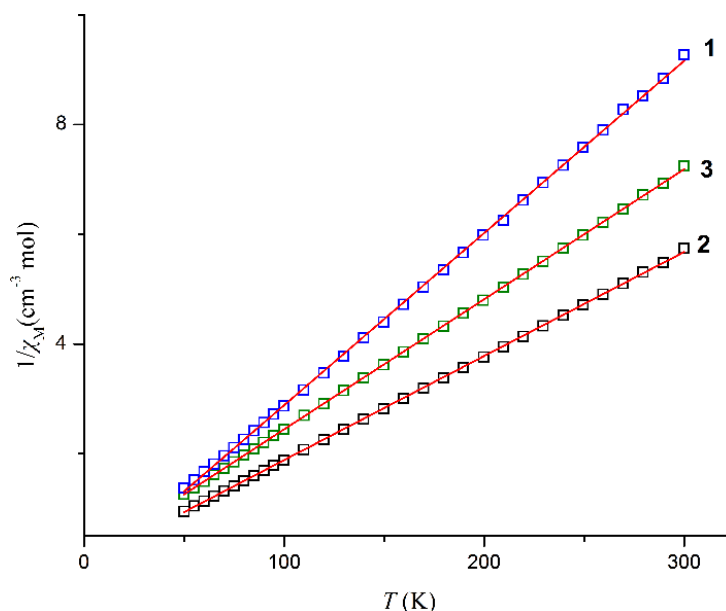
Εικόνα 4.4.1. Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για τα σύμπλοκα **1-3** στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K.

Επιπλέον, στα σύμπλοκα **1-3** πραγματοποιήθηκε ανάλυση Curie-Weiss στις θερμοκρασίες 50-300 K (Εικόνα 4.4.2), φανερώνοντας τιμές θ 8.18, 0.74, και -3.03 K για τα **1**, **2** και **3** αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, μελετώντας την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **1** πραγματοποιήθηκε προσαρμογή (fit) της θεωρητικής καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας μαγνητικό μοντέλο που υποθέτει την ύπαρξη τριών ειδών αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (3- J model) (Εικόνα 4.4.3): i) μια J_1 αλληλεπίδραση, μεταξύ γειτονικών ατόμων $Gd^{III}\cdots Gd^{III}$ τα οποία γεφυρώνονται από δύο μ_3-OH^- ομάδες, ii) μια J_2 αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων $Gd^{III}\cdots Ni^{II}$ τα οποία γεφυρώνονται από δύο μ_3-OR αλκόξυ ομάδες, και iii) μια J_3 αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών ατόμων $Ni^{II}\cdots Ni^{II}$ τα οποία γεφυρώνονται από δύο μ_3-OR αλκόξυ ομάδες ($Ni-O_R-Ni=86.1^\circ$) και μια $\eta^1:\eta^1:\mu$ νιτρική ομάδα. Κάνοντας χρήση του προγράμματος PHI^{4,23} και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (4.4.1):

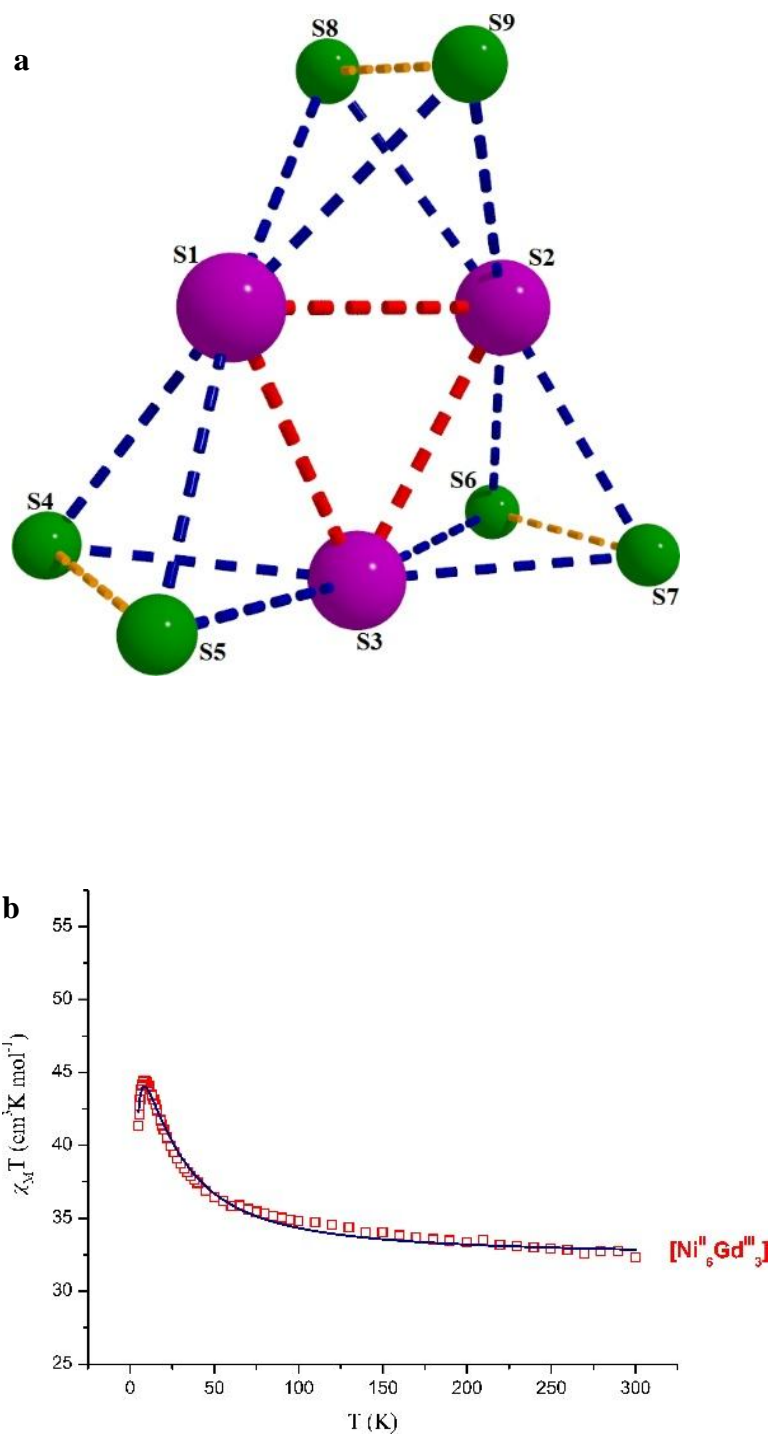
$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \hat{S}_8 + \hat{S}_1 \hat{S}_9 + \hat{S}_3 \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \hat{S}_7 + \hat{S}_3 \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \hat{S}_7 + \hat{S}_2 \hat{S}_8 + \hat{S}_2 \hat{S}_9) - 2J_3 (\hat{S}_4 \hat{S}_5 + \hat{S}_6 \hat{S}_7 + \hat{S}_8 \hat{S}_9) \quad (4.4.1)$$

υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J_1 = -0.42 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0.80 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 13.13 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.13$ και $g_{\text{Gd}} = 2.00$ με τις καταστάσεις $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2, 17/2$, και $19/2$ να εντοπίζονται σε απόσταση λιγότερη των 2 cm^{-1} και να είναι κατειλημμένες ακόμα και στους 2 K . Οι τιμές που προέκυψαν από το παραπάνω μαγνητικό μοντέλο βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, καθώς: i) αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών ατόμων $\text{Gd}^{\text{III}} \cdots \text{Gd}^{\text{III}}$ συνηθίζεται να είναι ασθενείς σιδηρομαγνητικής ή αντισιδηρομαγνητικής φύσης,^{4,24} ii) αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων $\text{Gd}^{\text{III}} \cdots \text{Ni}^{\text{II}}$ συνήθως είναι ασθενείς και σιδηρομαγνητικής φύσεως,^{4,25} και iii) αλληλεπιδράσεις μεταξύ κέντρων $\text{Ni}^{\text{II}} \cdots \text{Ni}^{\text{II}}$ τα οποία γεφυρώνονται υπό γωνία $\text{Ni}-\text{O}_R-\text{Ni}$ μικρότερη των 99° είναι συνήθως σιδηρομαγνητικής φύσεως.^{4,26}



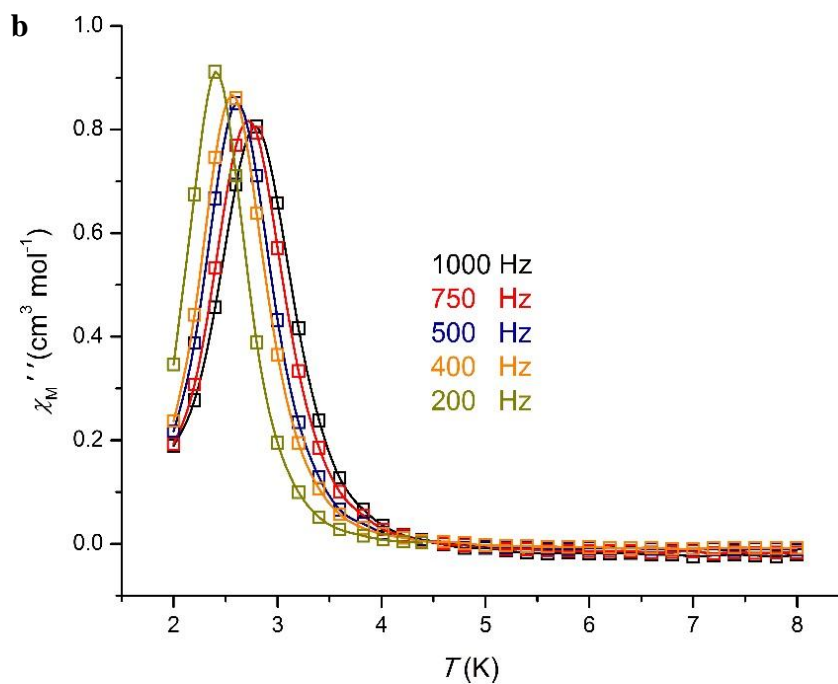
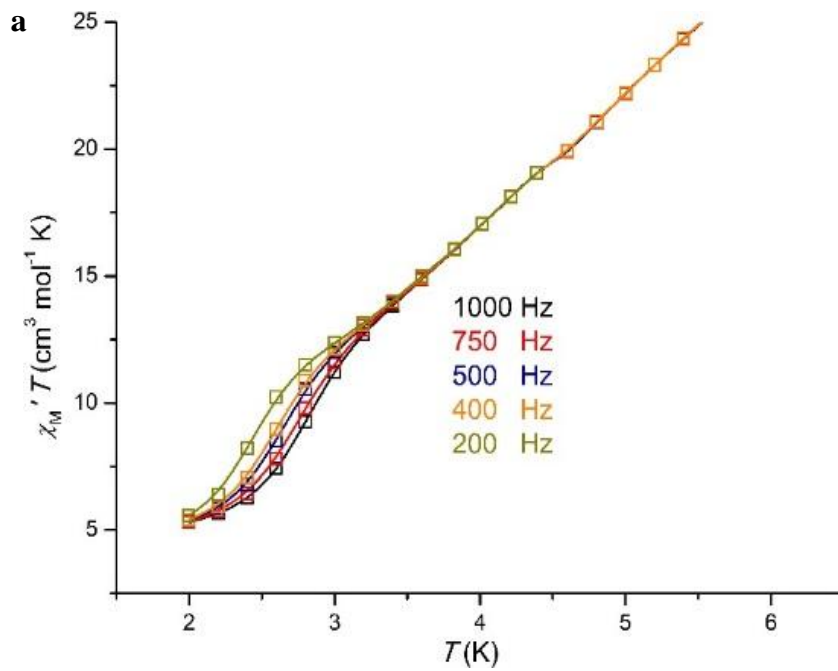
Εικόνα 4.4.2. Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **1-3**.

Επιπροσθέτως, στα σύμπλοκα **1-3** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στην περιοχή θερμοκρασιών $1.8 - 10 \text{ K}$, και στην περιοχή συχνοτήτων $200-1000 \text{ Hz}$, με στόχο να διερευνηθεί η πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου. Από τα τρία σύμπλοκα, μόνο το σύμπλοκο **2**, $[\text{Ni}^{\text{III}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3]$, συμπεριφέρεται ως πιθανός Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου (SMM). Συγκεκριμένα, στο μόριο **2** παρατηρείται εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' , από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού

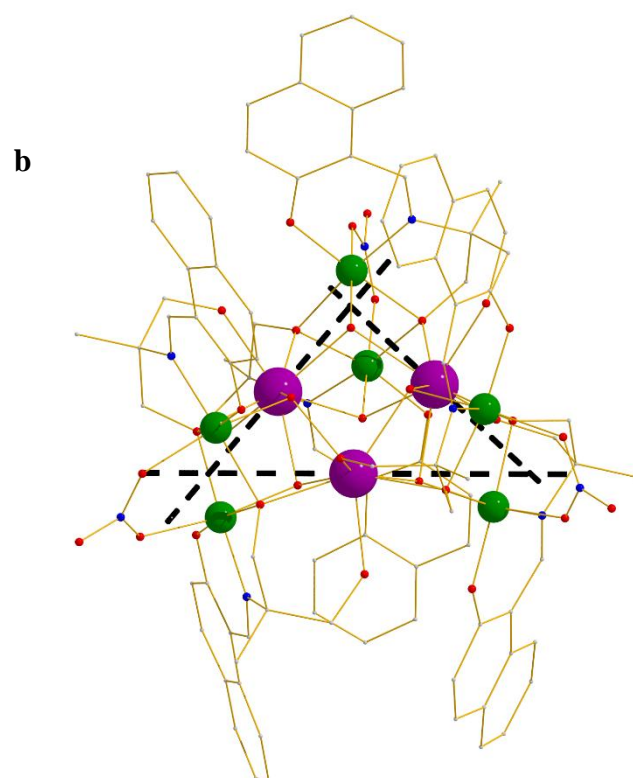
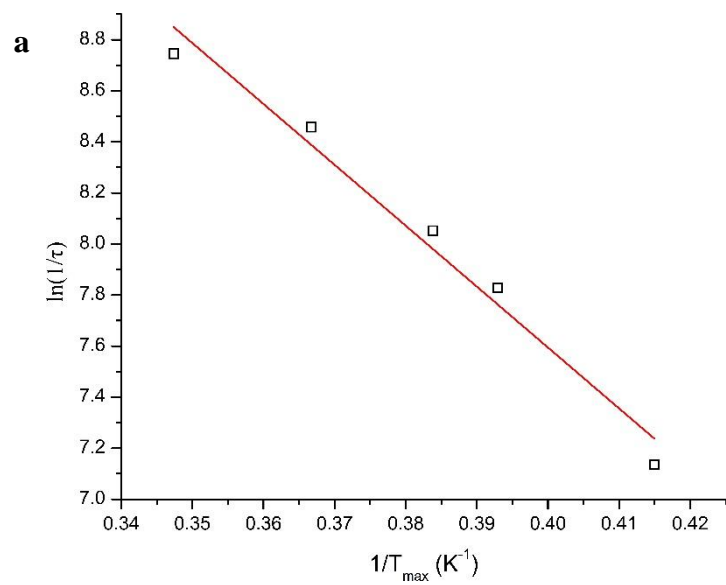


Εικόνα 4.4.3. (α) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων J για το σύμπλοκο **1** που χρησιμοποιήθηκαν στη Χαμιλτονιανή εξίσωση **20**. Χρωματικός κώδικας: Gd^{III} = μωβ χρώμα, Ni^{II} = πράσινο χρώμα, J_1 = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, J_2 =μπλε διακεκομμένη γραμμή, J_3 = πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή, (β) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ vs T για το σύμπλοκο **1** και η προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου (μπλε γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα στο εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, υποδεικνύοντας τη συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (Εικόνα 4.4.4, b). Ακόμη, από την “πτώση” των σημάτων “εντός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M' (in-phase), με ελάττωση της θερμοκρασίας, προκύπτει ότι στο σύμπλοκο **2** η βασική κατάσταση σπιν έχει τιμή μικρότερη των διεγερμένων S καταστάσεων (Εικόνα 4.4.4, a). Από την εφαρμογή της εξίσωσης Arrhenius στις “εκτός φάσης” πειραματικές μετρήσεις βρέθηκε ότι το $[\text{Ni}^{\text{III}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3]$ (**2**) διαθέτει ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης, $U_{\text{eff}} = 23.84$ K και προεκθετικό παράγοντα, $\tau_0 = 3.63 \times 10^{-8}$ s (Εικόνα 4.4.5, a). Τέλος, με τη χρήση του προγράμματος MAGELLAN,^{4,27} υπολογίστηκαν οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης κάθε ιόντος Dy^{III} για το σύμπλοκο **2**. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4.5, b, οι άξονες προσανατολίζονται στις κορυφές του τριγωνικού πρίσματος, κατευθυνόμενοι προς τις συναρμοσμένες νιτρικές ομάδες.



Εικόνα 4.4.4. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **2**, (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **2** για τις συχνότητες 1000, 750, 500, 400, 200 Hz, σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-10 K.



Εικόνα 4.4.5. (a) Διάγραμμα Arrhenius για το σύμπλοκο **1**, (b) Άξονες ανισotropίας των ιόντων Dy της ένωσης **2**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III}= μωβ χρώμα, Ni^{II}= πράσινο χρώμα, άξονας ανισotropίας= μαύρη διακεκομμένη γραμμή.

[Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄](Ln= Gd^{III} (4), Tb^{III} (5), Dy^{III} (6), Y^{III} (7))

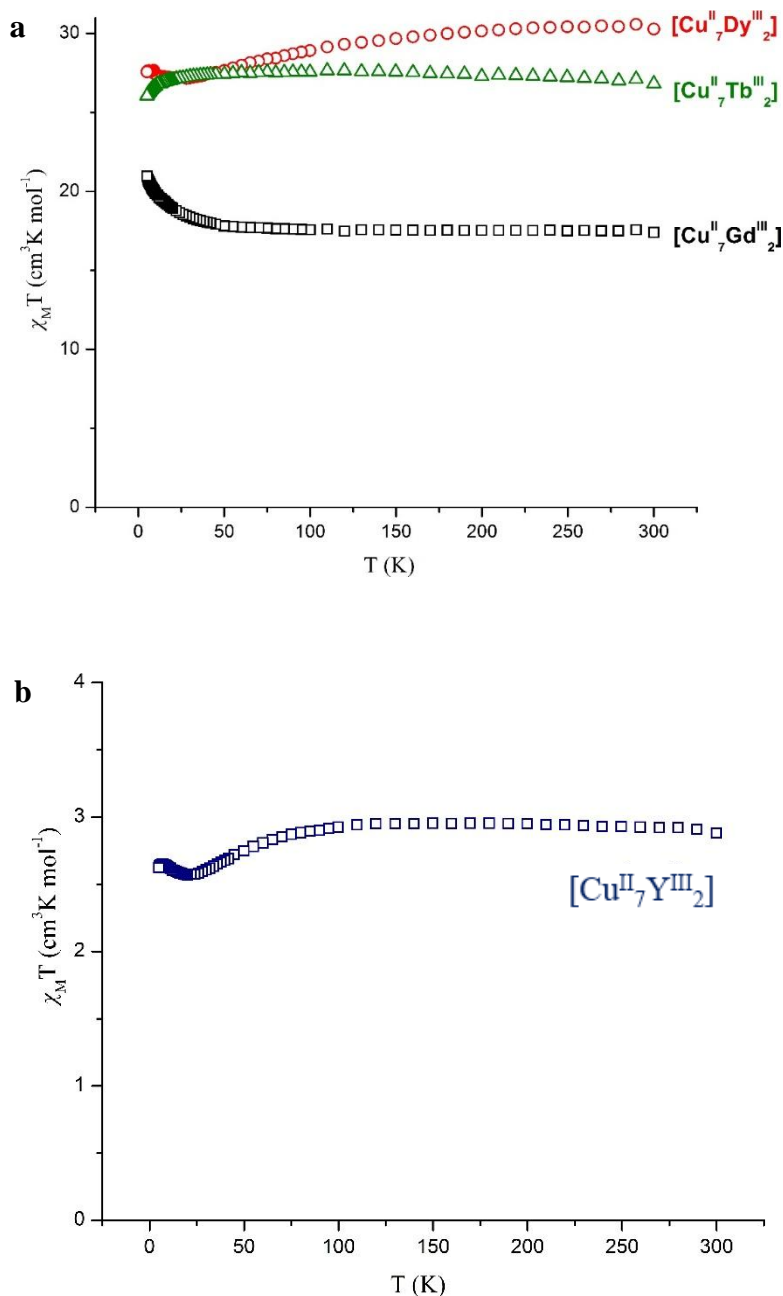
Τα δεδομένα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M , ως προς τη θερμοκρασία, T , για τα σύμπλοκα **4-7** συλλέχθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T. Από τις γραφικές παραστάσεις του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, έναντι της θερμοκρασίας, T , (Εικόνα 4.4.6) προκύπτει ότι : i) για το σύμπλοκο **4** η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ αυξάνεται με πτώση της θερμοκρασίας, ii) στα σύμπλοκα **6-7** η τιμή του $\chi_M T$ αρχικά μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας και στη συνέχεια αυξάνεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ iii) για το σύμπλοκο **5** η ελάττωση της θερμοκρασίας ακολουθείται από πτώση της τιμής του $\chi_M T$.

Ειδικότερα, για το σύμπλοκο **4**, [Cu^{II}₇Gd^{III}₂], η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου 18.49 cm³ mol⁻¹ K είναι ελαφρώς μικρότερη της αναμενόμενης τιμής 18.64 cm³ mol⁻¹ K για επτά μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Cu^{II} ($S= 1/2$, $g= 2.1$) και δύο μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Gd^{III} ($S= 7/2$, $L=0$, $J=7/2$, $g_J=2$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~50 K, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αυξάνεται για να πάρει την μέγιστη τιμή 22.27 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K. Για το σύμπλοκο **6**, [Cu^{II}₇Dy^{III}₂], το γινόμενο $\chi_M T$ σε θερμοκρασία 300 K λαμβάνει τιμή 30.56 cm³ mol⁻¹ K, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 31.22 cm³ mol⁻¹ K (για επτά μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Cu^{II} με $S= 1/2$ και $g= 2.1$ και δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Dy^{III} με $S= 5/2$, $L= 5$, $J= 15/2$ και $g_J= 4/3$). Καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται, η τιμή του $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά μέχρι την ελάχιστη τιμή 27.12 cm³ mol⁻¹ K στους 26 K, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται σε 27.69 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K.

Στο σύμπλοκο **5**, [Cu^{II}₇Tb^{III}₂], η θεωρητική τιμή 26.51 cm³ mol⁻¹ K για επτά μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Cu^{II} ($S= 1/2$, $g= 2.1$) και δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Tb^{III} ($S= 3$, $L= 3$, $J= 6$, $g_J= 1.5$) δεν απέχει πολύ από την πειραματική τιμή 26.62 cm³ mol⁻¹ K, η οποία με πτώση της θερμοκρασίας αυξάνεται ανεπαίσθητα στην τιμή 27.51 cm³ mol⁻¹ K στους ~60 K, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή 25.90 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K.

Τέλος, στο σύμπλοκο **7**, [Cu^{II}₇Y^{III}₂], η τιμή 2.86 cm³ mol⁻¹ K του $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 2.89 cm³ mol⁻¹ K, για επτά μη-αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα Cu^{II} ($S= 1/2$, $g= 2.1$), και με πτώση της θερμοκρασίας αυξάνεται ελαφρώς στην τιμή 2.93 cm³ mol⁻¹ K στους ~110 K. Έπειτα, μειώνεται για να πάρει την ελάχιστη τιμή 2.56 cm³ mol⁻¹ K στους 20 K, μετά αυξάνεται

στην τιμή $2.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 6.6 K , ενώ κάτω από τους $\sim 6.6 \text{ K}$ παρατηρείται μικρή πτώση στην τιμή του γινομένου $\chi_M T$. Από την ανάλυση Curie-Weiss της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις θερμοκρασίες $50\text{-}300 \text{ K}$, (Εικόνα 4.4.7), για τα **4-7** προκύπτουν οι τιμές θ $1.14, 1.32, -6.41$ και -2.54 K , αντίστοιχα.



Εικόνα 4.4.6. (a) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για τα σύμπλοκα **4-6** στην περιοχή θερμοκρασιών $5.0 - 300 \text{ K}$, (b) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **7**.

Η διερεύνηση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **7**, [Cu^{II}₇Y^{III}₂], μας επέτρεψε την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιώντας θεωρητικό μοντέλο 2-*J* αλληλεπιδράσεων (Εικόνα 4.4.8): i) μια *J*₁ αλληλεπίδραση, μεταξύ των ατόμων Cu₂–Cu₃ (και Cu₂'–Cu₃') τα οποία γεφυρώνονται από δύο μ₃-O_R αλκόξυ ομάδες, με τις γωνίες Cu₂–O_R–Cu₃ να έχουν τιμές ~103.5° και ~86.0° και την απόσταση Cu₂···Cu₃ να παίρνει την τιμή ~3.1 Å, και ii) μια *J*₂ αλληλεπίδραση μεταξύ των κέντρων Cu₁–Cu₂ (Cu₁–Cu₂') και Cu₁–Cu₃ (Cu₁–Cu₃') τα οποία γεφυρώνονται από τέσσερις μ₃-O_R αλκόξυ ομάδες, με τις γωνίες Cu₁–O_R–Cu₂ και Cu₁–O_R–Cu₃ να είναι ~106.4°, 80.8° και 105.0°, 98.8°, αντίστοιχα, και τις αποστάσεις Cu₁···Cu₂ και Cu₁···Cu₃ να εντοπίζονται στα ~3.2 Å και ~3.5 Å, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα PHI^{4,23} και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (4.4.2):

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2' \cdot \hat{S}_3') - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1' \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2' + \hat{S}_1' \cdot \hat{S}_3') \quad (4.4.2)$$

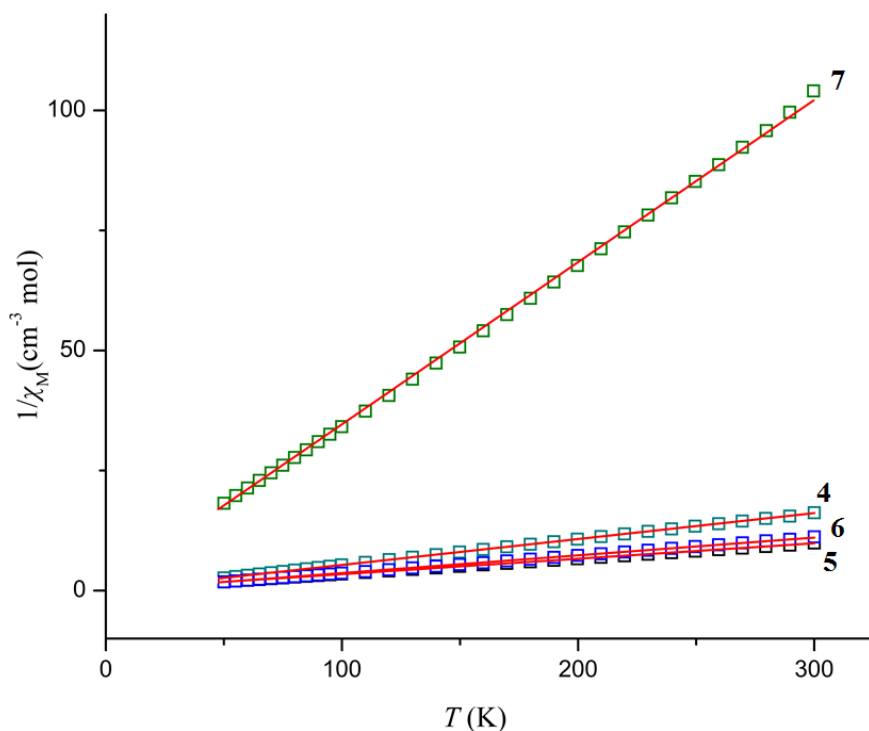
υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J_1 = +4.82 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -6.53 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.13$ με τις καταστάσεις $S = 1/2$, $S = 3/2$ και $S = 5/2$ να βρίσκονται κατειλημμένες ακόμα και στους 5 K και με τις τιμές των J_1 και J_2 να είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία.^{4,28}

Επιπρόσθετα, γνωρίζοντας ότι τα σύμπλοκα **4**, [Cu^{II}₇Gd^{III}₂] και **7**, [Cu^{II}₇Y^{III}₂] είναι ισοδομικά, είμασταν σε θέση να προσαρμόσουμε (fit) τα πειραματικά δεδομένα του συμπλόκου **4** χρησιμοποιώντας τις τιμές των παραμέτρων J_1 και J_2 του συμπλόκου **7**, εισάγοντας μια επιπλέον αλληλεπίδραση J_3 μεταξύ των κέντρων Cu^{II}-Gd^{III}. Επομένως, υιοθετώντας το θεωρητικό μοντέλο 3-*J* αλληλεπιδράσεων (Εικόνα 4.4.9) και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (4.4.3):

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2' \cdot \hat{S}_3') - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1' \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2' + \hat{S}_1' \cdot \hat{S}_3') - 2J_3 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_1' \cdot \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_2' \cdot \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_3' \cdot \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_2' \cdot \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_{Gd'} + \hat{S}_3' \cdot \hat{S}_{Gd} + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_{Gd'}) \quad (4.4.3)$$

καταφέραμε να υπολογίσουμε τις παραμέτρους $J_3 = +0.17 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Gd}} = 2.00$ and $g_{\text{Cu}} = 2.03$ κάνοντας χρήση του προγράμματος PHI. Σύμφωνα με αυτές τις παραμέτρους οι καταστάσεις $S = 19/2, 17/2, 15/2, 13/2, 11/2$ και $9/2$ βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά μεταξύ τους ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$). Εναλλακτικά, υπολογίστηκαν και οι τρεις J αλληλεπιδράσεις (αντί να γίνει χρήση των J_1 και J_2 του συμπλόκου **7**) με $J_1 = +10.4 \text{ cm}^{-1}$ (αντί για $+4.82 \text{ cm}^{-1}$ στο σύμπλοκο **4**), $J_2 = -1.26 \text{ cm}^{-1}$ (αντί για -6.53 cm^{-1}) και $J_3 = +0.14 \text{ cm}^{-1}$ οδηγώντας σε παρόμοιας ποιότητας προσαρμογή της πειραματικής καμπύλης στο θεωρητικό μοντέλο. Στην περίπτωση χρήσης μοντέλου 2- J αλληλεπιδράσεων (εφόσον και η τιμή του $J_3 = +0.17 \text{ cm}^{-1}$ είναι μικρή) για το σύμπλοκο **4**, η προσαρμογή της θεωρητικής καμπύλης εμφανίζει χαμηλή ποιότητα, όποτε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η παρουσία της αλληλεπίδρασης J_3 είναι σημαντική για τη θεωρητική μελέτη του συμπλόκου.

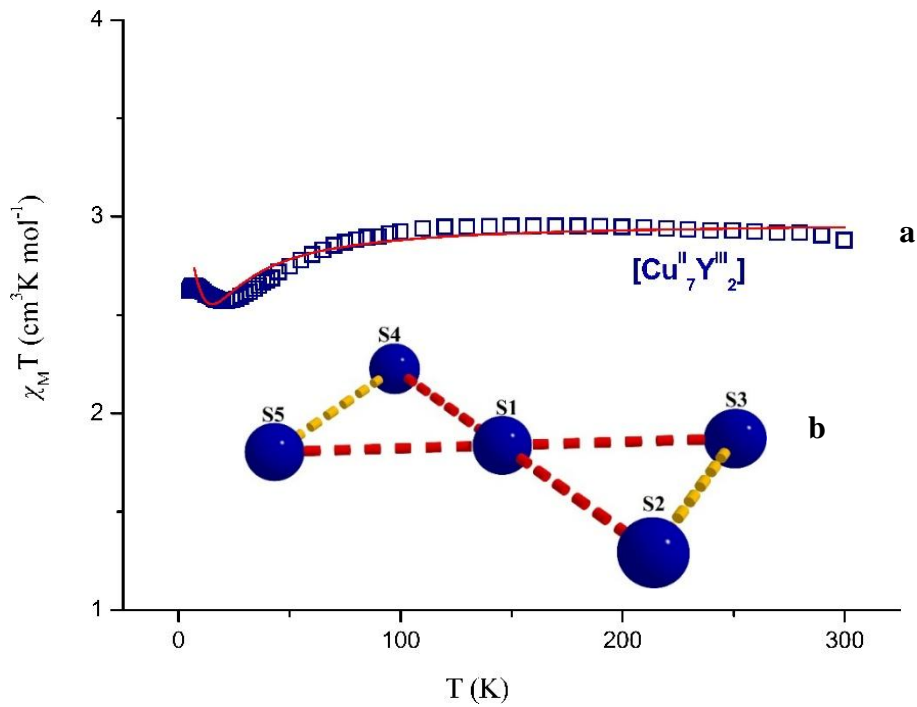
Παράλληλα, μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν για τα σύμπλοκα **4-7** σε εύρος μαγνητικών πεδίων 1-5 T και σε εύρος θερμοκρασιών 2.0 -7.0 K, χωρίς να είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί προσαρμογή θεωρητικής καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα υποθέτοντας ότι μόνο η βασική κατάσταση σπιν είναι κατειλημμένη. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από τη θεωρητική μελέτη του συμπλόκου **7**, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών μετρήσεων της μαγνήτισης (M) προς το πεδίο (H) (Εικόνα 4.4.10), επιβεβαιώνοντας την εγκυρότητα του μοντέλου 2- J αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε.



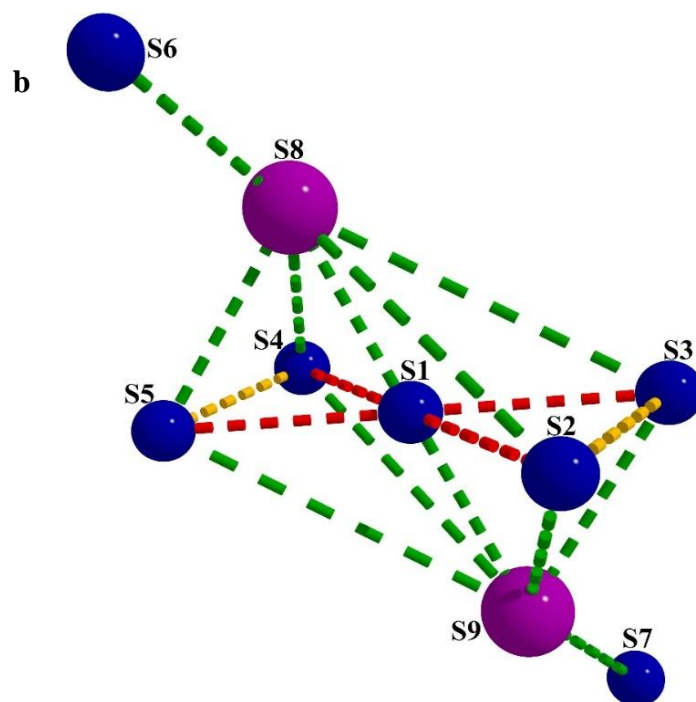
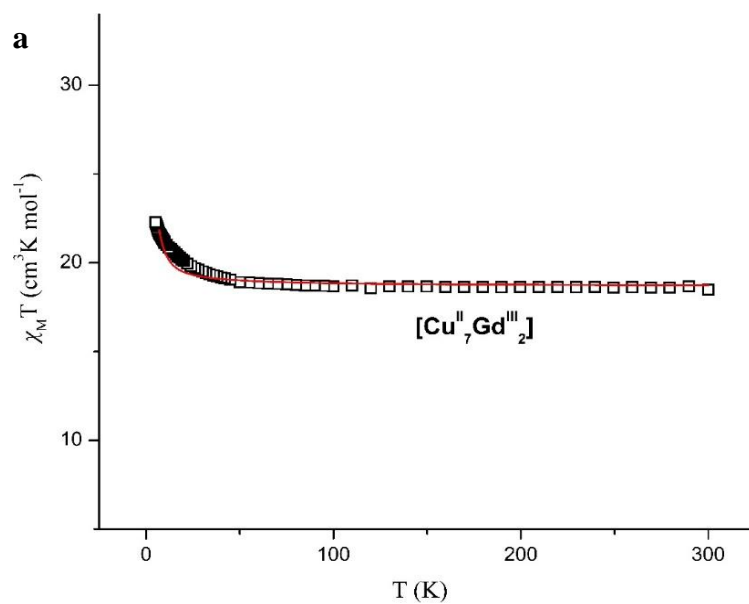
Εικόνα 4.4.7. Διάγραμμα $1/\chi_M$ προς T (Curie-Weiss) για τα σύμπλοκα **4-7**.

Ακόμη, για το σύμπλοκο **6** υπολογίστηκαν οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης κάθε ιόντος Dy^{III} με τη χρήση του προγράμματος MAGELLAN.^{4,27} Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.4.11, οι άξονες κατευθύνονται προς τα άτομα O4 και O15B (O4' και O15B'), ενός συναρμοσμένου ασετάτο υποκαταστάτη και της αποπρωτονιωμένης O_R ομάδας του H_3L^1 .

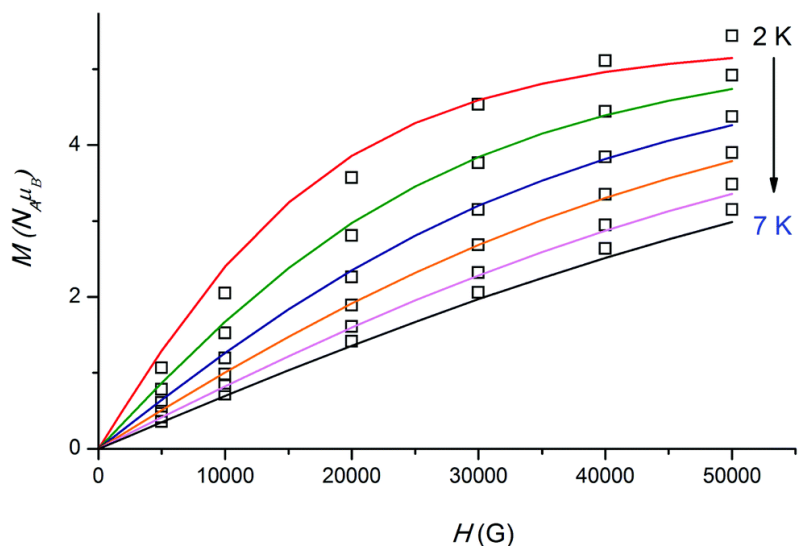
Τέλος, τα σύμπλοκα **4-7** δεν εμφανίζουν συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου καθώς στις μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (ac susceptibility measurements) δεν παρατηρούνται εκτός φάσης σήματα (out-of-phase signals).



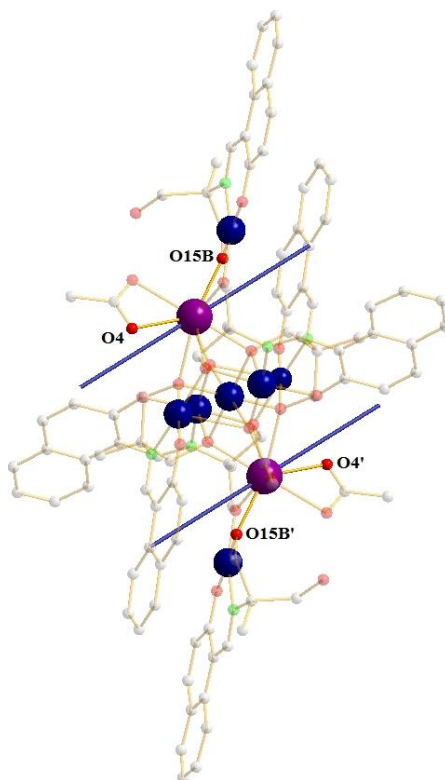
Εικόνα 4.4.8. (a) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **7** και προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου (κόκκινη γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα στο εύρος θερμοκρασιών 5-300K, (b) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων J που χρησιμοποιήθηκαν για το σύμπλοκο **7**. Χρωματικός κώδικας: Cu^{II} = μπλε χρώμα, J_1 = πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή, J_2 = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή.



Εικόνα 4.4.9. (a) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **4** και προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου (κόκκινη γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα στο εύρος θερμοκρασιών 5-300K, (b) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων J που χρησιμοποιήθηκαν για το σύμπλοκο **4**. Χρωματικός κώδικας: Cu^{II} = μπλε χρώμα, Gd^{III} = μωβ χρώμα, J_1 = πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή, J_2 = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, J_3 = πράσινη διακεκομμένη γραμμή.



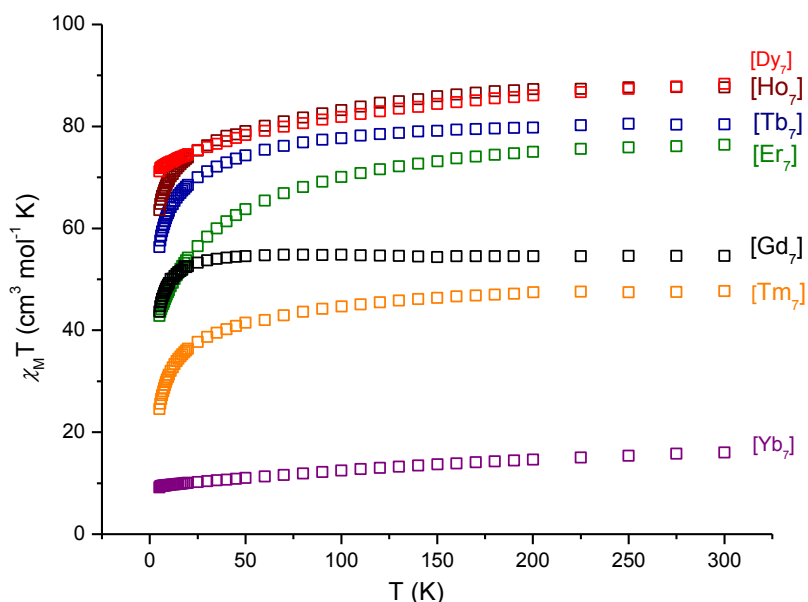
Εικόνα 4.4.10. Διάγραμμα μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H) για το σύμπλοκο **4** σε εύρος πεδίων 1–5 T και εύρος θερμοκρασιών 2.0–7.0 K. Οι γραμμές αναπαριστούν την προσομοίωση στα πειραματικά δεδομένα της μαγνήτισης χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους από την προσαρμογή της μαγνητικής επιδεκτικότητας.



Εικόνα 4.4.11. Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy^{III} της ένωσης **6**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, Cu^{II} = μπλε χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= μπλε γραμμή, O= κόκκινο χρώμα, N=πράσινο χρώμα, C= γκρι χρώμα.

$[\text{Ln}^{\text{III}}_7(\text{OH})_2(\text{L}^2)_9(\text{aib})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (11), Gd^{III} (12), Tb^{III} (13), Ho^{III} (14), Er^{III} (15), Tm^{III} (16), Yb^{III} (17))

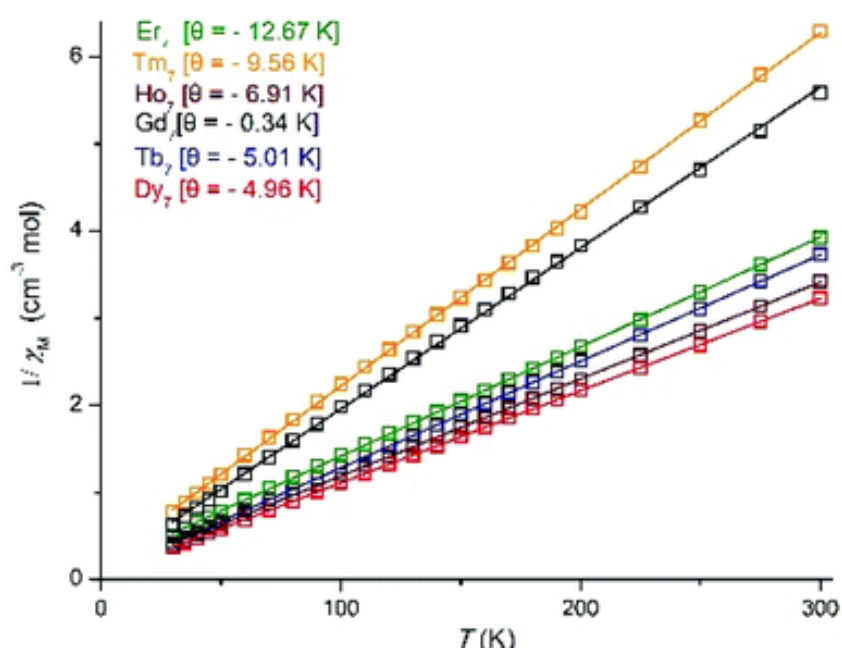
Οι μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα σύμπλοκα **11-17** πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T, και τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στο διάγραμμα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$ έναντι της θερμοκρασίας T (Εικόνα 4.4.12), ενώ οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές του $\chi_M T$ φαίνονται στον Πίνακα 4.4.1. Από το διάγραμμα $\chi_M T$ προς T προκύπτει ότι η τιμή του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_M T$) για τα σύμπλοκα **11-17** ελαττώνεται με πτώση της θερμοκρασίας υποδηλώνοντας την παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή/και την αποπληθυσμοποίηση των επιπέδων Stark. Επιπλέον, η μορφή της καμπύλης για το σύμπλοκο **12**, $[\text{Gd}^{\text{III}}_7]$, υποδεικνύει ότι οι κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικής φύσης αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς, καθώς η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~40 K. Επίσης, οι αρνητικές τιμές της σταθεράς θ από την ανάλυση Curie-Weiss (Εικόνα 4.4.13) επιβεβαιώνουν την αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων στα **11-17**. Στο σημείο αυτό ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι η ανάλυση Curie-Weiss δεν αποκλείει την αποπληθυσμοποίηση των Stark καταστάσεων.



Εικόνα 4.4.12. Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ έναντι T για τα σύμπλοκα **11-17** στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K.

Πίνακας 4.4.1. Οι θεωρητικές και πειραματικές τιμές του γινομένου $\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$)¹⁾ για τα σύμπλοκα **11-17** σε θερμοκρασία 300 K.

Complex	g_j	$\chi_M T_{\text{theor.}}$	$\chi_M T_{\text{exper.}}$
[Gd ₇]	2.00	55.12	53.71
[Tb ₇]	1.50	82.68	80.36
[Dy ₇]	1.33	99.16	86.41
[Ho ₇]	1.25	98.43	87.66
[Er ₇]	1.20	80.32	76.42
[Tm ₇]	1.17	50.02	47.67
[Yb ₇]	1.14	18.00	16.01



Εικόνα 4.4.13. Ανάλυση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **11-17**.

Χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο 3-*J* αλληλεπιδράσεων της Εικόνας 4.4.14 πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων $\chi_M T$ για το σύμπλοκο

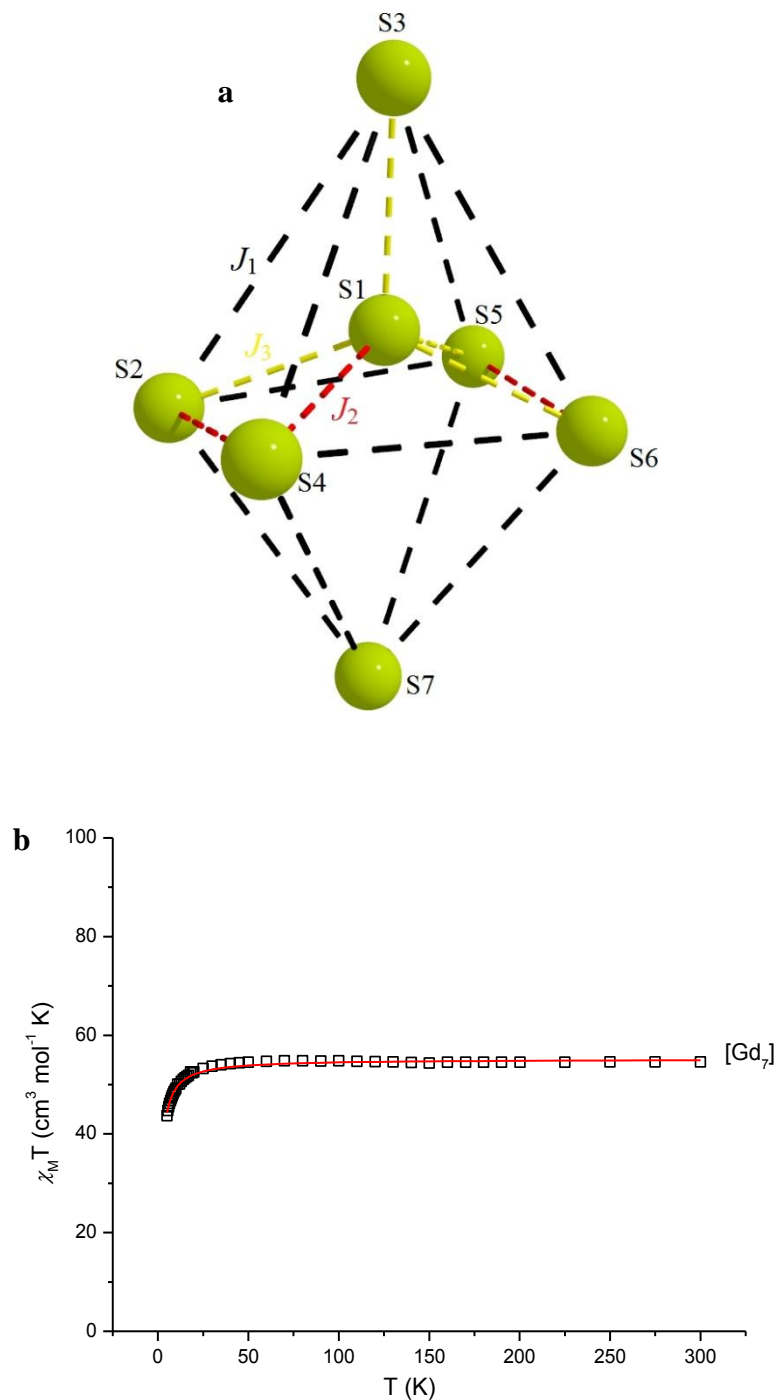
12 υποθέτοντας τις εξής αλληλεπιδράσεις : i) μια J_1 αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων Gd3–Gd2, Gd3–Gd4, Gd3–Gd5, Gd3–Gd6, Gd7–Gd4, Gd7–Gd2, Gd7–Gd5, Gd7–Gd6, Gd4–Gd6 και Gd2–Gd5 η οποία πραγματοποιείται μέσω *syn,anti*-καρβοξυλάτο υποκαταστατών, ii) μια J_2 αλληλεπίδραση μεταξύ των κέντρων Gd2–Gd4, Gd6–Gd5 και Gd1–Gd4 η οποία πραγματοποιείται μέσω αλκόξυ γεφυρωτικών ομάδων, και iii) μια J_3 αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Gd1–Gd2, Gd1–Gd5, Gd1–Gd6, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω δύο αλκόξυ γεφυρών και μιας *syn,syn*-καρβοξυλάτο ομάδας, και μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Gd1–Gd3 η οποία επιτυγχάνεται μέσω δυο αλκόξυ γεφυρών και δυο *syn,syn*-καρβοξυλάτο ομάδων. Κάνοντας χρήση του προγράμματος PHI και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (4.4.4):

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_7 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_7 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_7 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_7 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5) - 2J_2 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_6 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4) - 2J_3 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) \quad (4.4.4)$$

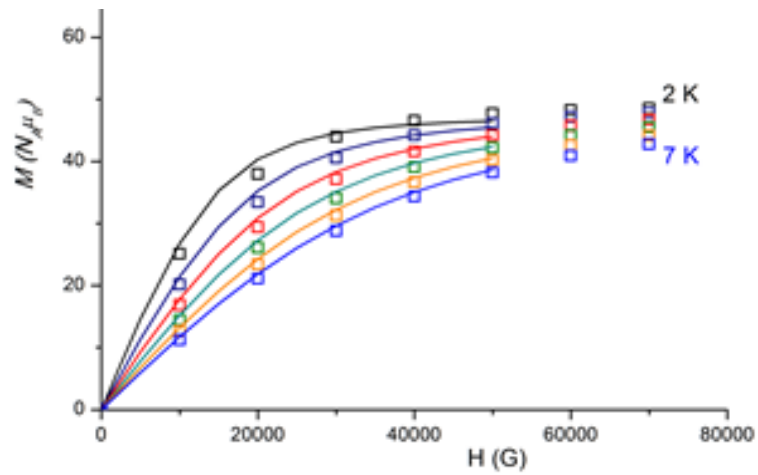
υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J_1 = -0.011 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0.030 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -0.020 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.00$ με τις καταστάσεις $S = 1/2, 3/2, 5/2$ και $7/2$ να απέχουν μεταξύ τους $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$ με την κατάσταση $S = 3/2$ να εντοπίζεται σε ελαφρώς μικρότερη ενέργεια. Τα αποτελέσματα του παραπάνω θεωρητικού μοντέλου 3- J αλληλεπιδράσεων βρίσκονται σε συμφωνία με προηγουμένως αναφερθέντα σύμπλοκα Gd^{III} .^{4,29} Τα δεδομένα από τις μετρήσεις της μαγνήτισης (M) έναντι του πεδίου (H) για το σύμπλοκο **12** πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 2.0-7.0 K και σε πεδία 1-7 T, ωστόσο η προσαρμογή (fit) με τη χρήση ενός μαγνητικού μοντέλου που βασίζεται στην υπόθεση ότι μόνο η βασική κατάσταση είναι κατειλημμένη δεν ήταν εφικτή. Παρόλα αυτά, η προσομοίωση των δεδομένων M έναντι H ήταν επιτυχής επιβεβαιώνοντας τους παραμέτρους που προέκυψαν από την προσομοίωση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία (Εικόνα 4.4.15).

Εν συνεχεία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 2.5 G (ac susceptibility measurements) για τα σύμπλοκα **11**, [Dy^{III}_7], **13**, [Tb^{III}_7] και **15**, [Er^{III}_7] στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K και σε εύρος συχνοτήτων 100-1500 Hz, με στόχο να διερευνηθεί η συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου. Οι τιμές των “εντός φάσης” σημάτων της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M' (in-phase), στο

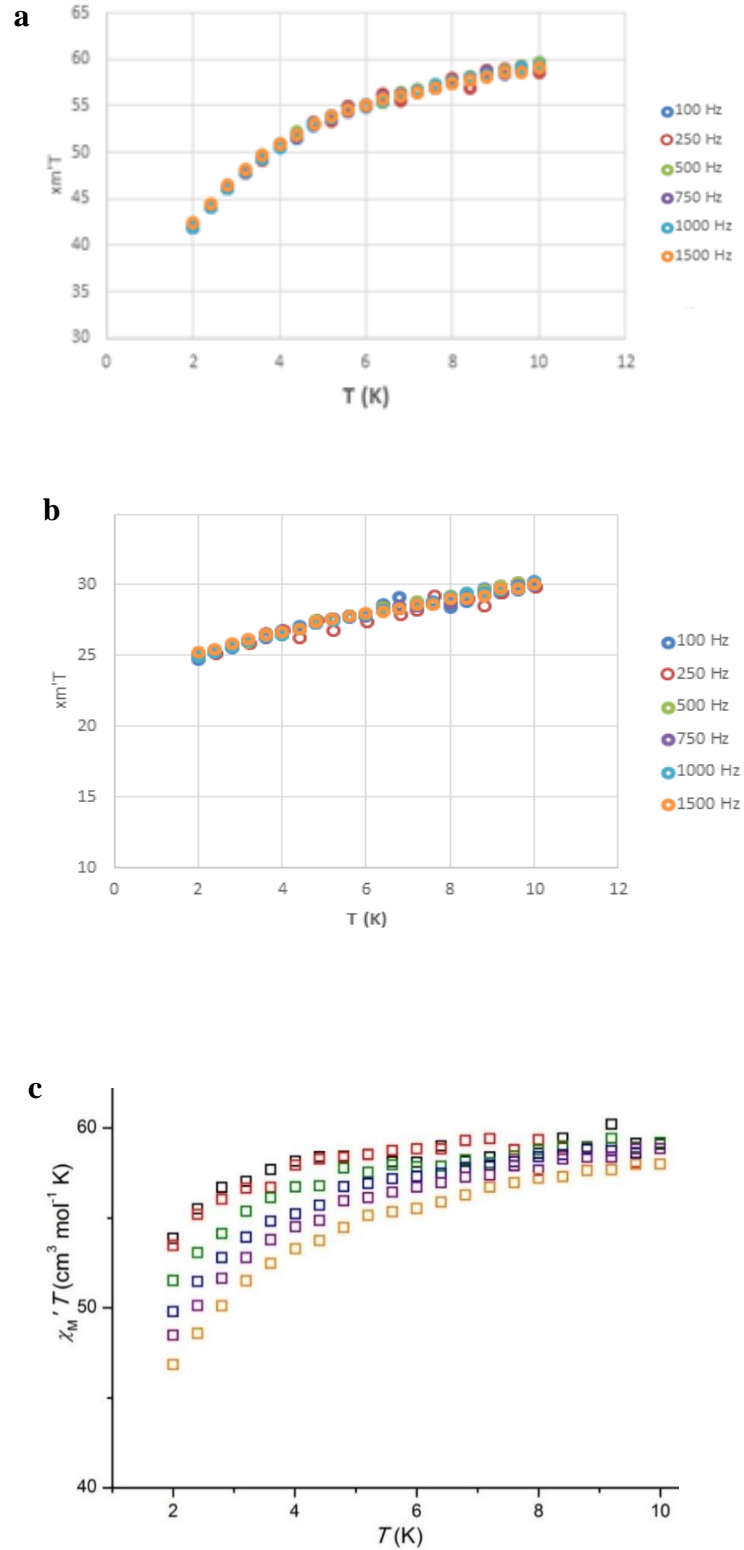
διάγραμμα $\chi_M T$ έναντι της θερμοκρασίας T (Εικόνα 4.4.16,) και για τα τρία σύμπλοκα μειώνονται επισημαίνοντας την ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων “ S ” με τιμές μεγαλύτερες από τη “βασική” κατάσταση. Παράλληλα, μόνο στο σύμπλοκο **11**, [Dy^{III}₇], κάτω των ~ 3 K, παρατηρείται εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' (out-of-phase), από τη θερμοκρασία (Εικόνα 4.4.17, a) και τη συχνότητα (Εικόνα 6.3.11) του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, χωρίς ωστόσο να σχηματίζονται ολοκληρωμένες κορυφές, υποδεικνύοντας τη πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου με χαμηλό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης, U_{eff} (Εικόνα 4.4.17, a). Το χαμηλό U_{eff} που παρατηρείται στο σύμπλοκο **11** οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη QTM (Quantum Tunneling of Magnetization) μέσω του οποίου η μαγνήτιση του μορίου χαλαρώνει απότομα. Η παραπάνω υπόθεση επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις ac παρουσία dc πεδίου, όπου το πεδίο dc αίρει τον εκφυλισμό των M_J καταστάσεων “απαγορεύοντας” στη μαγνήτιση να χαλαρώσει μέσω QTM, φανερώνοντας ολοκληρωμένες πλέον κορυφές στο διάγραμμα χ_M'' έναντι της θερμοκρασίας, T , (Εικόνα 4.4.17, b). Τέλος για το σύμπλοκο **11** υπολογίστηκαν με τη χρήση του προγράμματος MAGELLAN οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης κάθε Dy^{III} (Εικόνα 4.4.18).



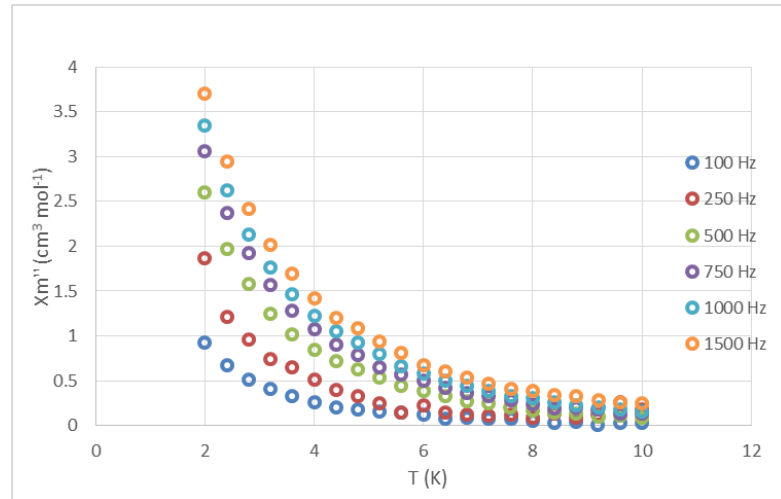
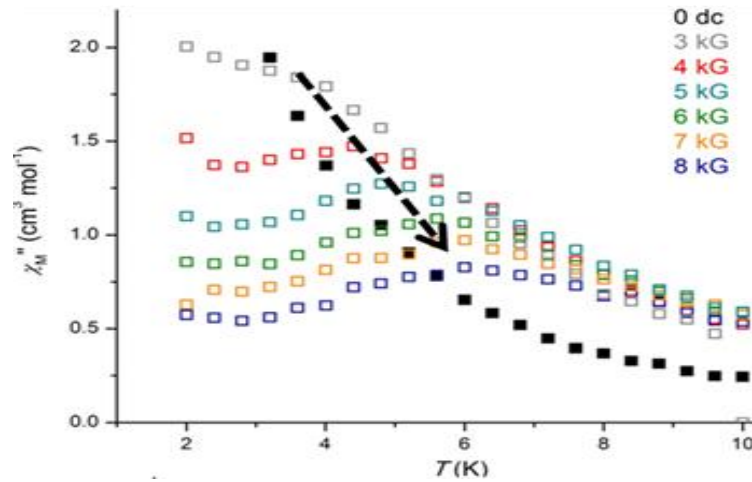
Εικόνα 4.4.14. (α) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων J για το σύμπλοκο **12**. Χρωματικός κώδικας: Gd^{III}= πράσινο χρώμα, J_1 = μαύρη διακεκομμένη γραμμή, J_2 = κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, J_3 = πορτοκαλί διακεκομμένη γραμμή, (β) Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ vs T για το σύμπλοκο **12** και η προσαρμογή του θεωρητικού μοντέλου (κόκκινη γραμμή) στα πειραματικά δεδομένα στο εύρος θερμοκρασιών 5-300K.



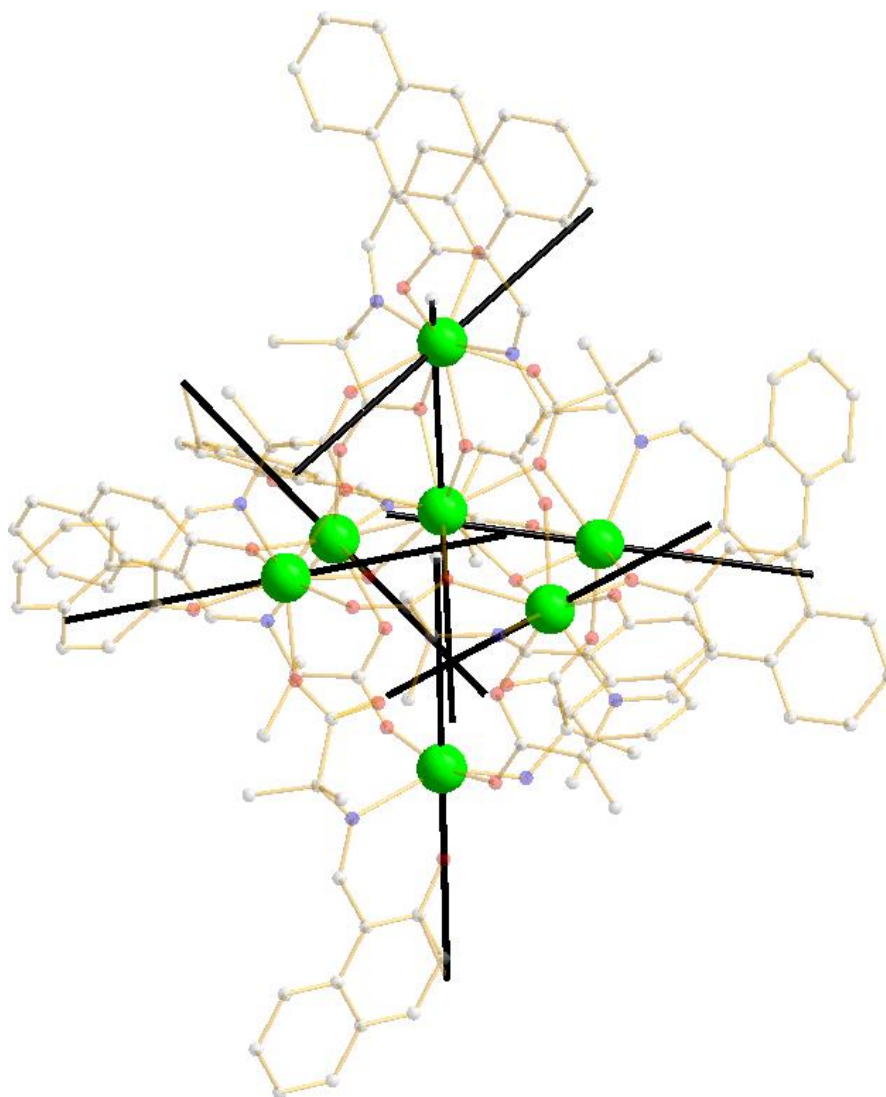
Εικόνα 4.4.15. Διάγραμμα μαγνήτισης (M) έναντι του πεδίου (H) για το σύμπλοκο **12** σε εύρος πεδίων 1–7 T και εύρος θερμοκρασιών 2.0–7.0 K. Οι γραμμές αναπαριστούν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της μαγνήτισης χρησιμοποιώντας τους παραμέτρους από την προσομοίωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας.



Εικόνα 4.4.16. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για τα σύμπλοκα (a) **13**, (b) **15** και (c) **11** όπου φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase) σε εύρος συχνοτήτων 100-1500 Hz.

a**b**

Εικόνα 4.4.17. (a) 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, 250, 100 Hz σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-10 K, (b) Διάγραμμα χ_M'' έναντι της θερμοκρασίας, T για το σύμπλοκο **11** σε εναλλασσόμενο πεδίο 2.5 G και συχνότητα 1500 Hz με την εφαρμογή συνεχούς μαγνητικού πεδίου 3, 4, 5, 6, 7 και 8 kG όπου φαίνονται πλέον ολοκληρωμένες κορυφές.



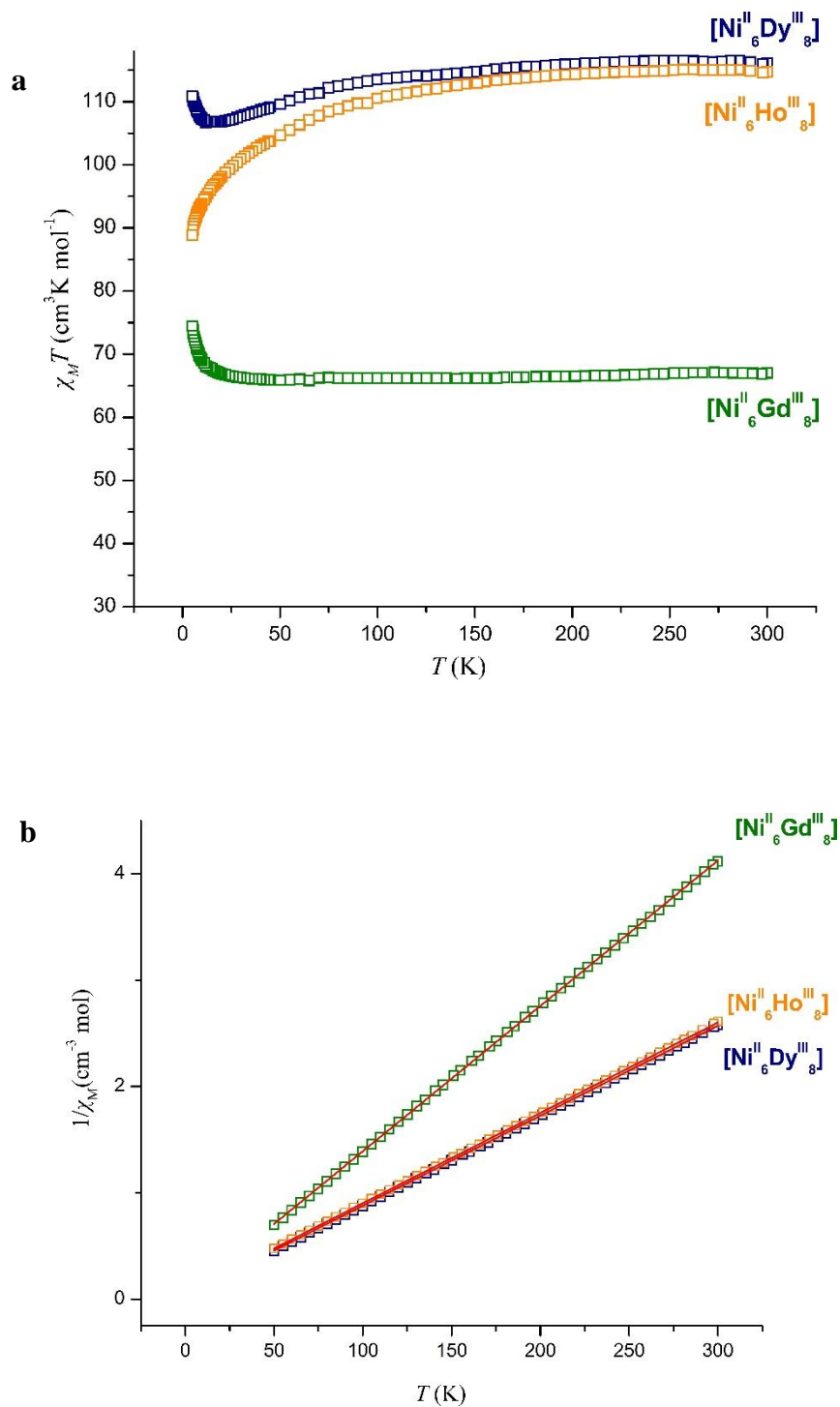
Εικόνα 4.4.18. Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy της ένωσης **11**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III}= πράσινο χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= μαύρη γραμμή, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

[Ni^{II}Ln^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂] (Ln= Dy^{III} (20**), Gd^{III} (**21**), Ho^{III} (**22**))**

Για τα σύμπλοκα **20-22** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής γραμμομοριακής επιδεκτικότητας, χ_M , στην περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K, υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T, και παρουσιάζονται στο διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, έναντι της θερμοκρασίας, T στην Εικόνα 4.4.19, α. Για το σύμπλοκο **20**, [Ni^{II}Dy^{III}₈], η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 116.16 cm³

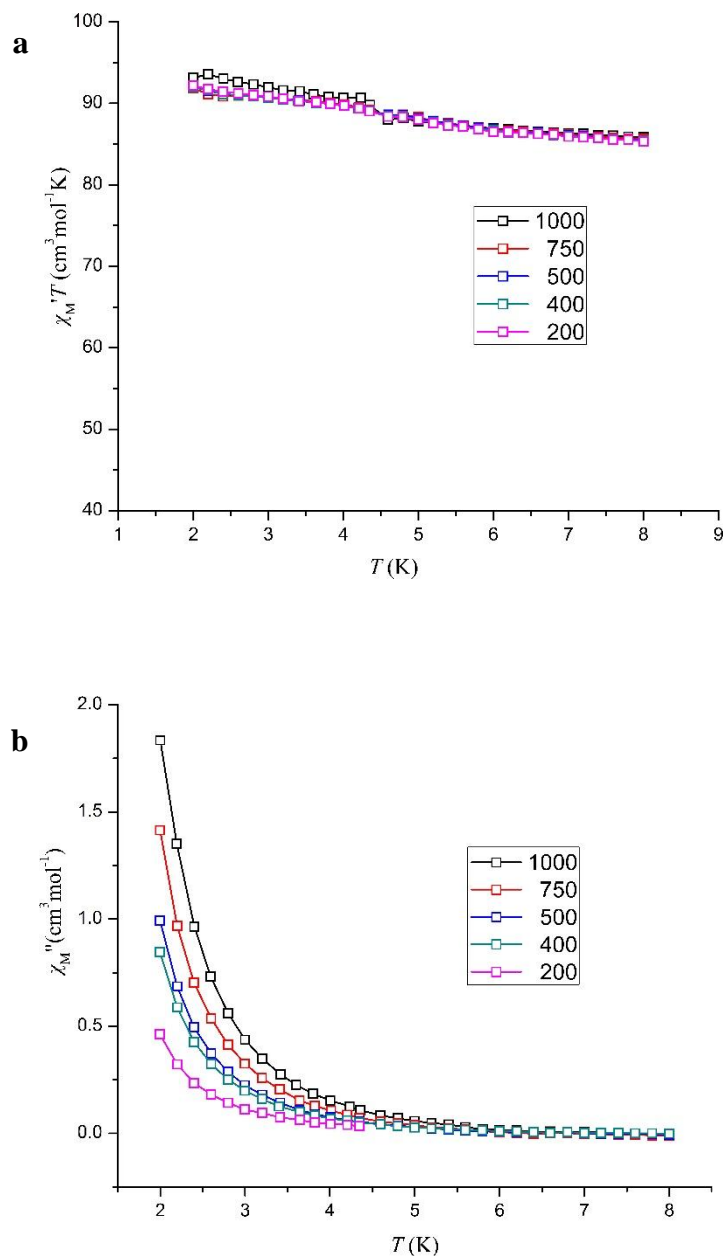
K mol^{-1} , πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $117.87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ για τέσσερα μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Ni^{II} ($S=1, g=2.13$) και οκτώ μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Dy^{III} ($S=5/2, L=5, J=15/2, g_J=4/3$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους $\sim 15 \text{ K}$ λαμβάνοντας την τιμή $106.80 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ πριν αυξηθεί στην τιμή $110.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους 5 K . Για το σύμπλοκο **21**, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_8]$, η τιμή $67.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή $67.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για τέσσερα μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni^{II} ($S=1, g=2.13$) και οκτώ μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Gd^{III} ($S=7/2, L=0, J=7/2, g_J=2$). Η τιμή του $\chi_{\text{M}}T$ για το σύμπλοκο **21** παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους $\sim 50 \text{ K}$ ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αυξάνεται για να πάρει τη μέγιστη τιμή $74.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K . Τέλος, η τιμή $115.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για το σύμπλοκο **22**, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Ho}^{\text{III}}_8]$, σε θερμοκρασία δωματίου είναι ελαφρώς μικρότερη της θεωρητικής τιμής $116.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για τέσσερα μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Ni^{II} ($S=1, g=2.13$) και οκτώ μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Ho^{III} ($S=2, L=6, J=8, g_J=1.25$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ μειώνεται για να φθάσει την τιμή $88.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K , συμπεριφορά ενδεικτική κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων αντισιδηρομαγνητικής φύσης ή/και αποπληθυσμοποίησης των καταστάσεων Stark. Επιπλέον, στα σύμπλοκα **20-22** πραγματοποιήθηκε ανάλυση Curie-Weiss της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις θερμοκρασίες $50-300 \text{ K}$, (Εικόνα 4.4.19, b) με τιμές $\theta = -4, -1$ και -6.3 K αντίστοιχα.

Από τις μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στην περιοχή θερμοκρασιών $2-8 \text{ K}$ και στην περιοχή συχνοτήτων $200-1000 \text{ Hz}$, που πραγματοποιήθηκαν για τα σύμπλοκα **20-22**, προκύπτει ότι μόνο το σύμπλοκο **20**, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_8]$, εμφανίζει εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_{M}'' (out-of-phase), από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, χωρίς ωστόσο να σχηματίζονται ολοκληρωμένες κορυφές,



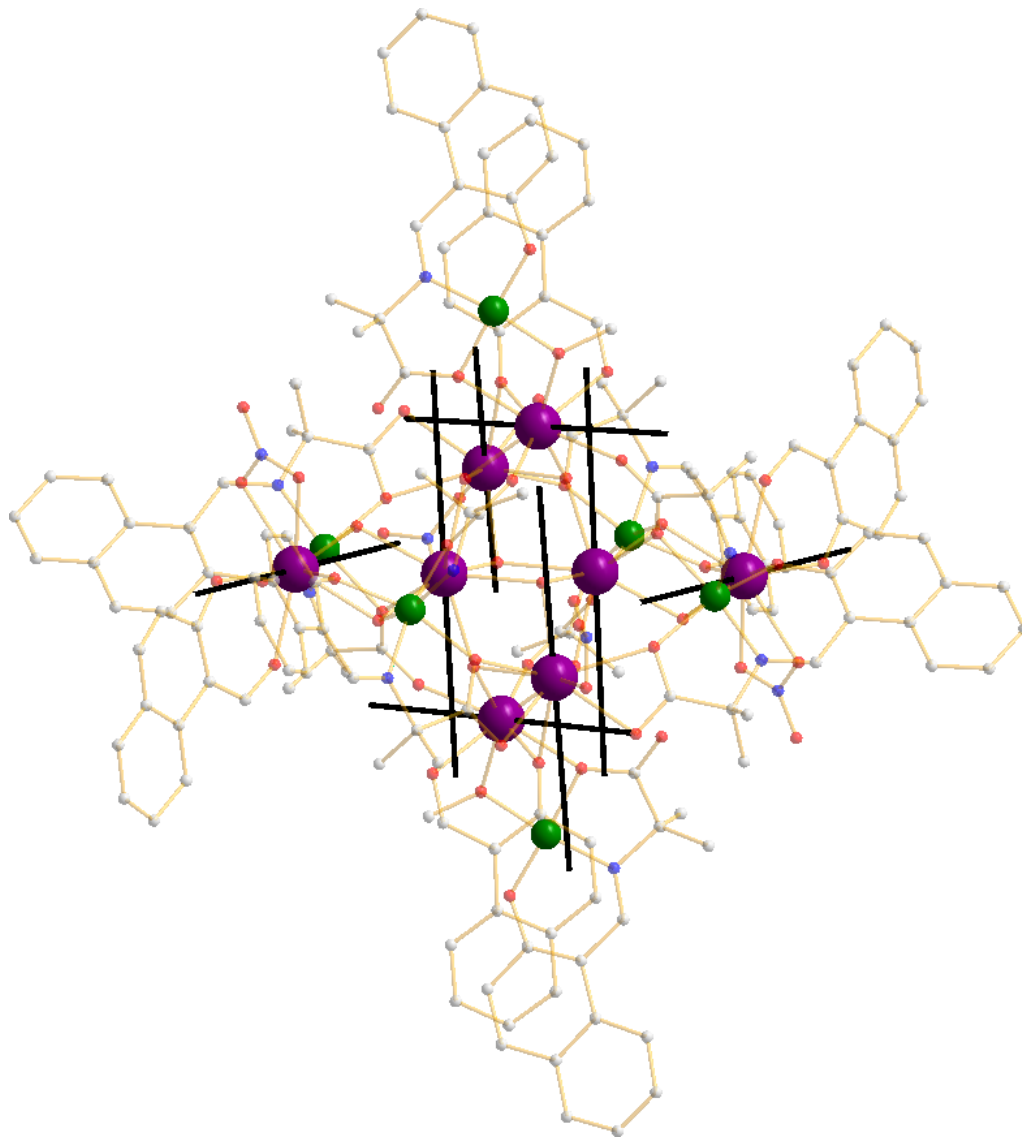
Εικόνα 4.4.19. (a) Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ έναντι T για τα σύμπλοκα **20-22** στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K, (b) Ανάλυση Curie-Weiss.

συνοδευόμενα από ταυτόχρονη αύξηση των “εντός φάσης” σημάτων (in-phase) στη γραφική παράσταση του $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , υποδεικνύοντας πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (Εικόνα 4.4.20, b).



Εικόνα 4.4.20. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **20**, στο οποίο φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase), (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **20**, στο οποίο φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase).

Επιπλέον, για το σύμπλοκο **20**, $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_8]$, υπολογίστηκαν οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης και των οκτώ ιόντων Dy^{III} με τη χρήση του προγράμματος MAGELLAN (Εικόνα 4.4.21).^{4,27}



Εικόνα 4.4.21. Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy^{III} της ένωσης **20**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III} = μωβ χρώμα, Ni^{II} = πράσινο χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= μαύρη γραμμή, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{MeO})(\text{MeOH})_{0.5}]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (27), Tb^{III} (28), Dy^{III} (29))

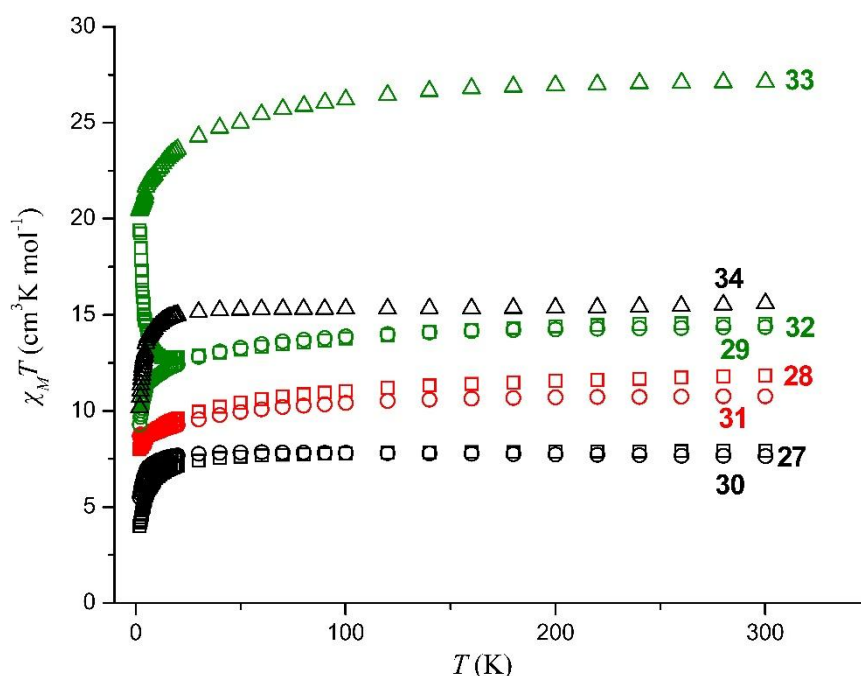
$[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}^3)(\text{N}_3)(\text{MeOH})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$ (30), Tb^{III} (31), Dy^{III} (32))

$[\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}^{\text{III}}$ (33), Gd^{III} (34))

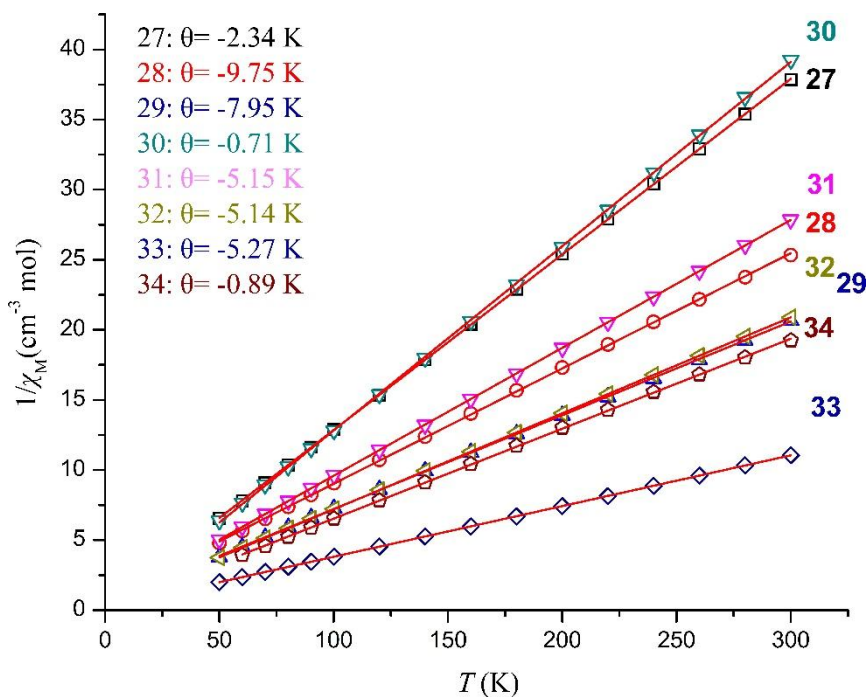
Μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M , πραγματοποιήθηκαν για τα σύμπλοκα **27-34** σε εύρος θερμοκρασιών 2-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T. Τα πειραματικά δεδομένα συγκεντρώνονται σε διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T (Εικόνα 4.4.22), από το οποίο προκύπτει ότι: i) η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ για τα σύμπλοκα **27**, $[\text{Gd}^{\text{III}}]_n$, **28**, $[\text{Tb}^{\text{III}}]_n$, **30**, $[\text{Gd}^{\text{III}}-\text{N}_3]_n$, **31**, $[\text{Tb}^{\text{III}}-\text{N}_3]_n$, **32**, $[\text{Dy}^{\text{III}}-\text{N}_3]_n$, **33**, $[\text{Dy}^{\text{III}}_2]$ και **34**, $[\text{Gd}^{\text{III}}_2]$ μειώνεται με ελάττωση της θερμοκρασίας, ii) για το σύμπλοκο **29**, $[\text{Dy}^{\text{III}}]_n$ η πτώση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση στην τιμή του γινομένου $\chi_M T$, και iii) η αλλαγή της γεφυρωτικής ομάδας OH^- με την ομάδα N_3^- φαίνεται να επηρεάζει τη μαγνητική συμπεριφορά μόνο του συμπλόκου **29**, όπου παρατηρείται αλλαγή από “σιδηρομαγνητικής φύσης” (με γέφυρα OH^-) σε “αντισιδηρομαγνητικής φύσης” συμπεριφορά (με γέφυρα N_3^-). Συγκεκριμένα, για τα 1D πολυμερή του Gd^{III} , **27** και **30**, οι τιμές $7.92 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $7.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ του γινομένου $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή $7.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για ένα ιόν Gd^{III} ($S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2$, $g_J = 2$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας, οι τιμές του γινομένου $\chi_M T$ παραμένουν σταθερές μέχρι τους ~ 40 K πριν φθάσουν στις ελάχιστες τιμές $4.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $5.49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Για τα σύμπλοκα **28** και **31** οι τιμές του $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι $11.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $10.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ αντίστοιχα, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $11.80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αναμένεται για ένα κέντρο Tb^{III} ($S = 3$, $L = 3$, $J = 6$, $g_J = 1.5$). Με την ελάττωση της θερμοκρασίας η τιμή του $\chi_M T$ μεταβάλλεται ελάχιστα μέχρι τους ~ 100 K και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά για να φθάσει στην ελάχιστη τιμή $7.99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $8.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, αντίστοιχα, στους 2 K. Για τα 1D πολυμερή Dy^{III} , **29** και **32**, οι τιμές $14.57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $14.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ του $\chi_M T$ σε θερμοκρασία 300 K είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $14.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για ένα κέντρο Dy^{III} ($S = 5/2$, $L = 5$, $J = 15/2$, $g_J = 4/3$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας το γινόμενο $\chi_M T$ για το σύμπλοκο **29** μειώνεται ελαφρώς μέχρι τους ~ 10 K στην τιμή $12.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πριν αυξηθεί στην μέγιστη τιμή $19.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K, ενώ για το σύμπλοκο **32** το $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά μέχρι τους ~ 30 K στην τιμή $12.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πριν μειωθεί στην ελάχιστη τιμή $9.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Αναφορικά με τα διπυρηνικά σύμπλοκα: i) για το σύμπλοκο **33**, $[\text{Dy}^{\text{III}}_2]$, η τιμή $27.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ του $\chi_M T$ σε

θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $28.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για δύο μη-αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα Dy^{III} , μειώνεται ελαφρώς στην τιμή $26.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους $\sim 100 \text{ K}$ πριν φθάσει στην ελάχιστη τιμή $20.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2.0 K , ii) για το ανάλογο του Gd^{III} , **34**, η τιμή $15.59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ του $\chi_{\text{M}}T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή $15.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Gd^{III} . Με την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του $\chi_{\text{M}}T$ παραμένει σχεδόν σταθερό μέχρι τους $\sim 40 \text{ K}$ πριν φθάσει στην ελάχιστη τιμή $9.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2.0 K .

Επιπλέον, από τη μορφή του διαγράμματος $\chi_{\text{M}}T$ έναντι της θερμοκρασίας, T , για τα σύμπλοκα **27**, **30** και **34**, και την ανάλυση Curie-Weiss (Εικόνα 4.4.23) μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων Gd^{III} είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως, ενώ για τα σύμπλοκα **28**, **29**, **31**, **32** και **33**, η μορφή της καμπύλης του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ έναντι της θερμοκρασίας, T , καθώς και η ανάλυση Curie-Weiss (Εικόνα 4.4.23) επηρεάζονται από την αποπληθυσμοποίηση των μικροκαταστάσεων Stark, και συνεπώς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με τη φύση των αλληλεπιδράσεων.



Εικόνα 4.4.22. Διάγραμμα του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ έναντι T για τα σύμπλοκα **27-32** στην περιοχή θερμοκρασιών $2.0 - 300 \text{ K}$.

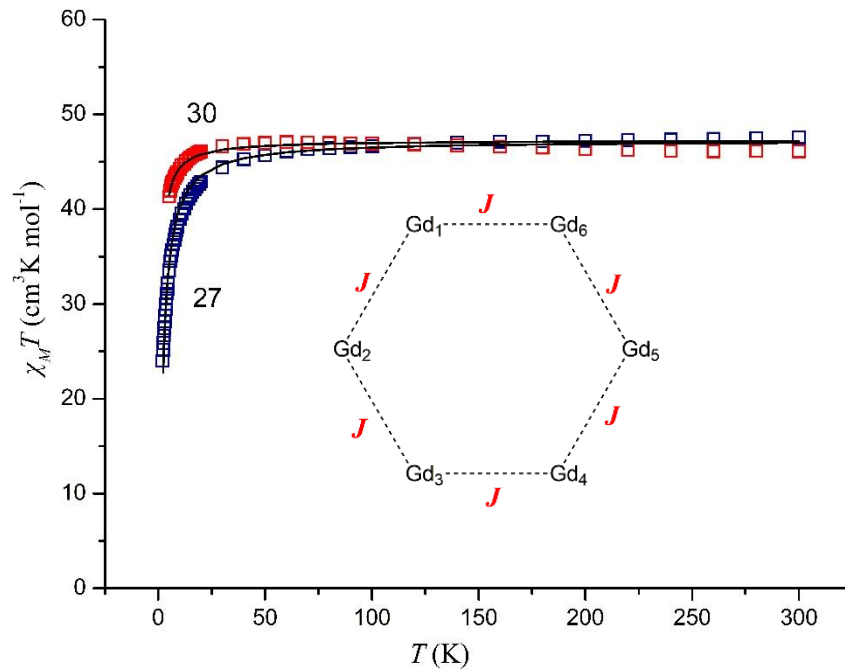


Εικόνα 4.4.23. Ανάλυση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **27-34** σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K.

Στη συνέχεια, στα σύμπλοκα **27** και **30** πραγματοποιήθηκε προσαρμογή (fit) των πειραματικών δεδομένων της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χρησιμοποιώντας ένα μαγνητικό μοντέλο το οποίο θεωρεί ότι η δομή των συμπλόκων αναπαριστάται από έξι κέντρα Gd^{III} με τοπολογία “δαχτυλιδιού” στο οποίο τα κέντρα Gd^{III} επικοινωνούν μέσω μιας J αλληλεπίδρασης (οι ενδομοριακές αποστάσεις $Gd \cdots Gd$ είναι όλες $3.955(1)$ Å στο **27** και $3.974(1)$ Å στο **30**) (Εικόνα 4.4.24).^{4,30} Κάνοντας χρήση του προγράμματος PHI και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (4.4.5):

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_6\hat{S}_1) \quad (4.4.5)$$

υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J = -0.05$ cm⁻¹, $g = 2.00$ και $J = -0.02$ cm⁻¹, $g = 2.00$ για τα σύμπλοκα **27** και **30**, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι αναμενόμενα για συστήματα Gd^{III} και βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τη βιβλιογραφία.^{4,31}



Εικόνα 4.4.24. Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για τα σύμπλοκα **27** και **30** στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0 – 300 K και προσαρμογή (μαύρη γραμμή) των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση μοντέλου που θεωρεί ότι η δομή των συμπλόκων αποτελείται από έξι κέντρα Gd^{III} σε τοπολογία “δαχτυλιδιού”. Χρωματικός κώδικας: J = μαύρη διακεκομμένη γραμμή.

Για το σύμπλοκο **34** η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (Εικόνα 4.4.25) έγινε με τη χρήση της μεθόδου Kambe για την εξαγωγή της εξίσωσης Van-Vleck. Συγκεκριμένα, από τη χρήση της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (4.4.6):

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \hat{S}_2) \quad (4.4.6)$$

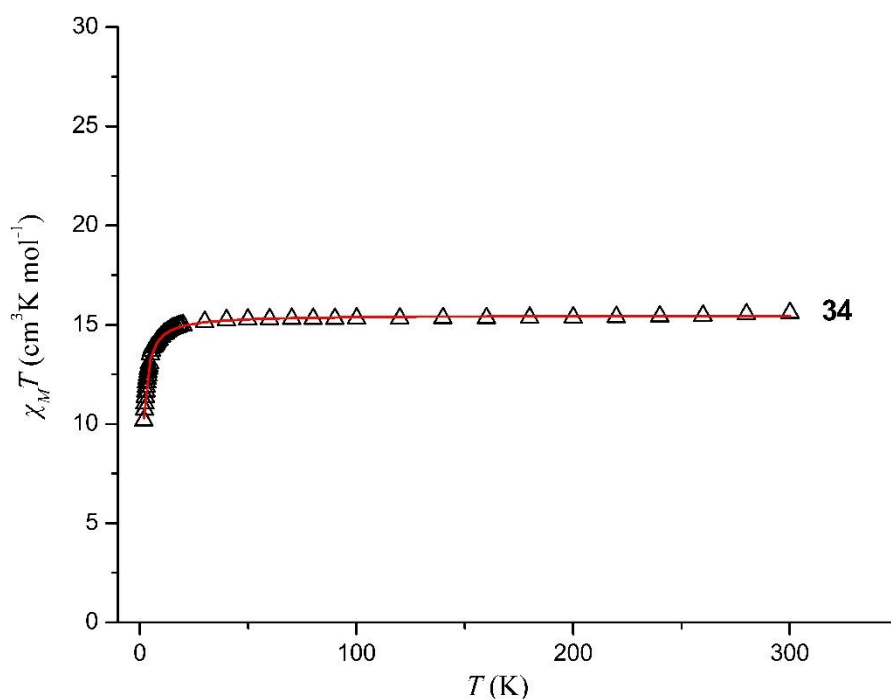
και της εξίσωσης (4.4.7)^{4.32}

$$\chi_M = (2N_A \beta^2 g^2) / (kT) F(J) \quad (4.4.7)$$

όπου:

$$F(J) = (e^{2x} + 5e^{6x} + 14e^{12x} + 30e^{20x} + 55e^{30x} + 91e^{42x} + 140e^{56x}) / (1 + 3e^{2x} + 5e^{6x} + 7e^{12x} + 9e^{20x} + 11e^{30x} + 13e^{42x} + 15e^{56x})$$

με $\chi = J/kT$ και N_A η σταθερά Avogadro, β η μαγνητόνη Bohr, g ο παράγοντας Lande, k η σταθερά Boltzman και T η απόλυτη θερμοκρασία, υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J = -0.04 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 1.99$ σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.^{4.32}



Εικόνα 4.4.25. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας σε διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ έναντι T για το σύμπλοκο **34**, στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0 – 300 K. Χρωματικός κώδικας: προσαρμογή= κόκκινη γραμμή.

Για τη μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς του συμπλόκου **29**, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (4.4.8):^{4.33}

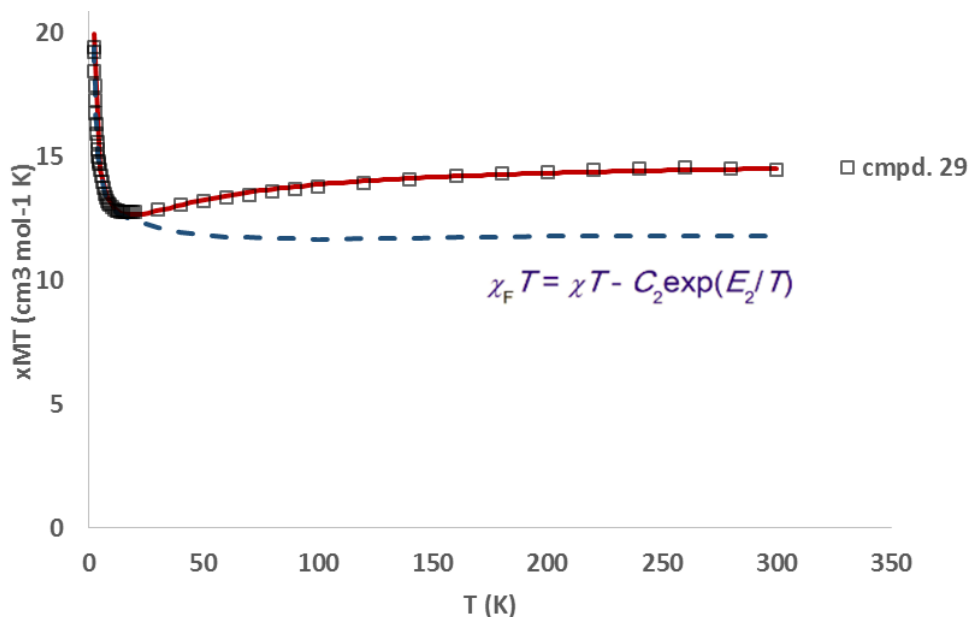
$$\chi T = C_1 \exp(E_1/T) + C_2 \exp(E_2/T) \quad (4.4.8)$$

όπου το άθροισμα $C_1 + C_2$ ορίζεται ως η σταθερά Curie σε υψηλές θερμοκρασίες, το E_1 αναφέρεται στη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της ίδιας αλυσίδας σε χαμηλές θερμοκρασίες, και E_2 δηλώνει την επίδραση του κρυσταλλικού πεδίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την προσαρμογή της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε εύρος θερμοκρασιών 2-300 K (Εικόνα 4.4.26) υπολογίστηκαν οι τιμές $C_1 = 11.44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $C_2 = 3.16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $E_1 = 1.08 \text{ K}$ και $E_2 = -44.32 \text{ K}$ οι οποίες υποδεικνύουν σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Dy^{III} στην ίδια αλυσίδα.^{4.34} Η σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, $\chi_{\text{F}}T$, υποστηρίζεται επίσης από την αφαίρεση του δεύτερου όρου ($C_2 \exp(E_2/T)$) από τα πειραματικά δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας (Εικόνα 4.4.26), σύμφωνα με την εξίσωση (4.4.9):^{4.34}

$$\chi_{\text{F}}T = \chi T - C_2 \exp(E_2/T) \quad (4.4.9)$$

Παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία εντοπίζονται αρκετά 1D πολυμερή Dy^{III} ,^{4.35} λίγα είναι τα παραδείγματα στα οποία οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι σιδηρομαγνητικής φύσης.^{4.36}

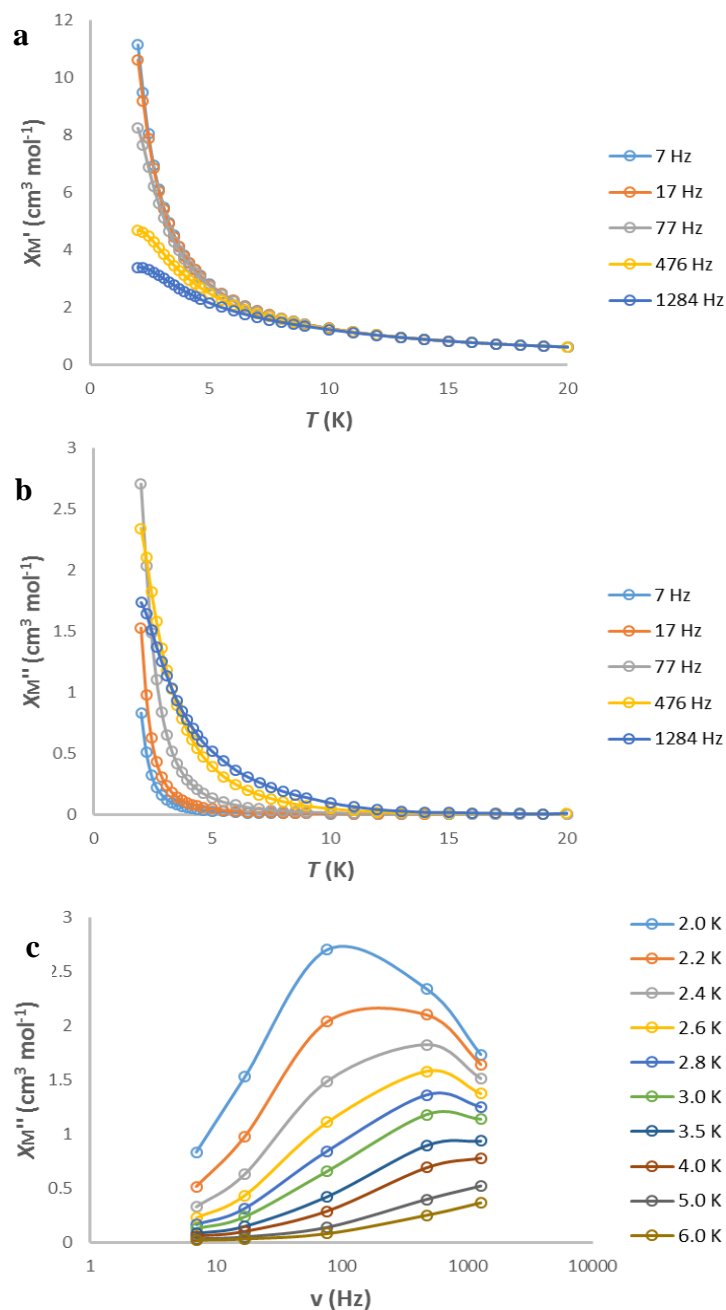
Από μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 4.0 G στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-20 K και σε περιοχή συχνοτήτων 7-1285 Hz, που πραγματοποιήθηκαν για τα σύμπλοκα **28**, **29**, **31**, **32** και **33** προκύπτει ότι: i) τα σύμπλοκα **28** και **31** δεν εμφανίζουν χαλάρωση της μαγνήτισης, καθώς δεν παρατηρείται εξάρτηση των σημάτων “εντός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_{M} , από τη συχνότητα, και δεν εμφανίζονται σήματα “εκτός φάσης”, και ii) σε όλα τα σύμπλοκα του Dy^{III} παρατηρείται πιθανή χαλάρωση της μαγνήτισης. Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο **29**, η εξάρτηση των σημάτων “εντός φάσης” και “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_{M} και χ_{M} από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα είναι ενδεικτικές για φαινόμενα χαλάρωσης της μαγνήτισης (Εικόνα 4.4.27).



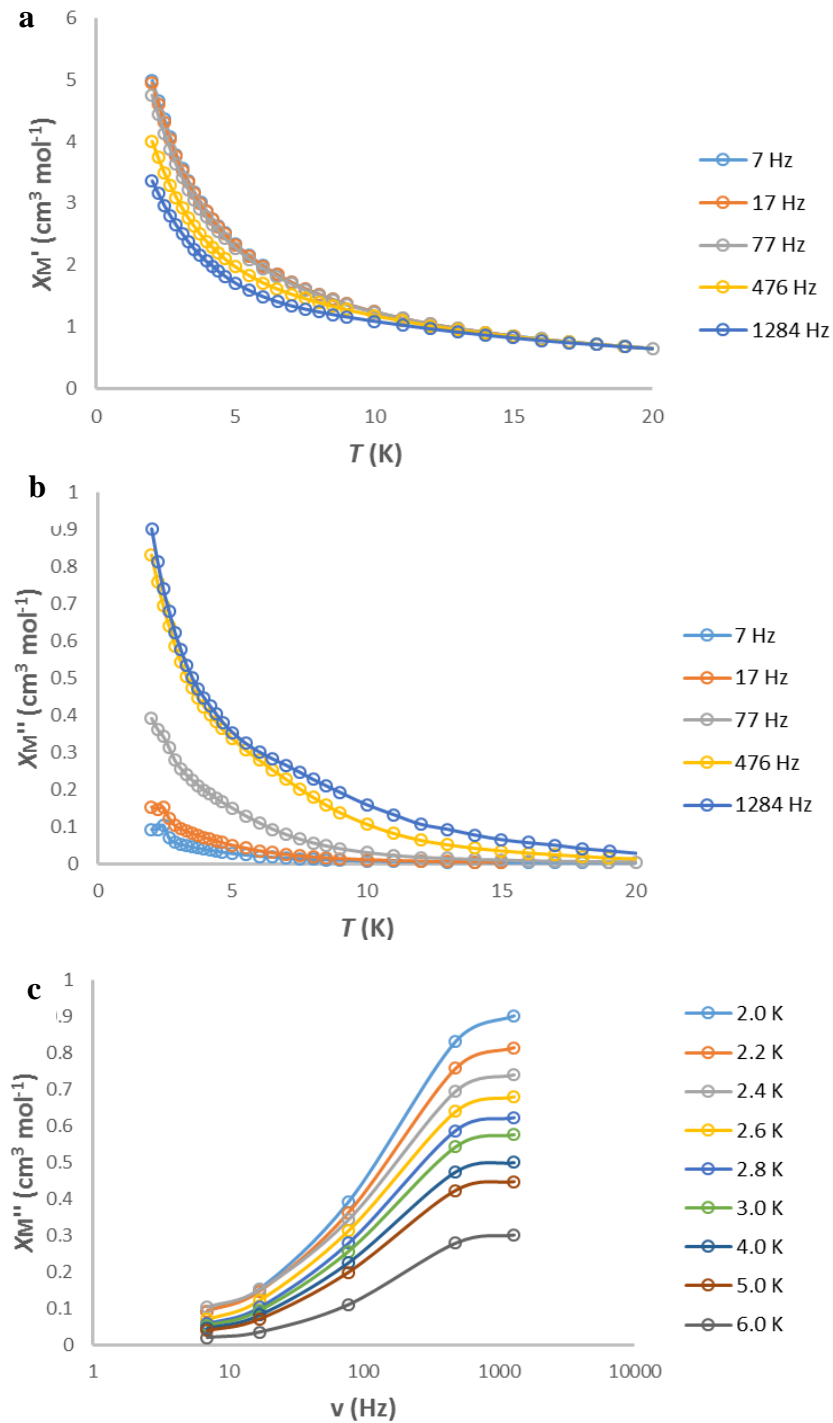
Εικόνα 4.4.26. Προσαρμογή (κόκκινη γραμμή) των πειραματικών δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας (μαύρα τετράγωνα) σε διάγραμμα του γινομένου χ_{MT} έναντι T για το σύμπλοκο **29**, στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0 – 300 K χρησιμοποιώντας την εξίσωση **27**. Η μπλε διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά το αποτέλεσμα της εξίσωσης **28**.

Επιπλέον, στο σύμπλοκο **32** παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, με τα σήματα “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\chi_{M''}$ να εμφανίζονται σε θερμοκρασίες κάτω των ~15 K (Εικόνα 4.4.28). Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι η εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” από τη θερμοκρασία εμφανίζεται για $T < 10$ K για το σύμπλοκο **29** και $T < 15$ K για το **32**, φανερώνοντας ότι η αλλαγή του περιβάλλοντος ένταξης των λανθανιδών (από OH^- σε N_3^-) είναι ικανή να επηρεάσει τα φαινόμενα χαλάρωσης.^{4,37} Για το σύμπλοκο **32** υπολογίστηκαν επίσης οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAGELLAN. Οι άξονες είναι προσανατολισμένοι προς τα άτομα O2 (O2A και O2B) της ομάδας αλκοξειδίου του συναρμοσμένου H_2L^3 υποκαταστάτη (Εικόνα 4.4.32, a και b). Στο σύμπλοκο **32** η σφαίρα ένταξης των ιόντων Dy^{III} είναι ίδια, εντούτοις εμφανίζονται άξονες με διαφορετικό προσανατολισμό εξαιτίας του σχήματος “zig-zag” της αλυσίδας, με γωνία μεταξύ των αξόνων ~110°. Για το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L}^4)_3(\text{MeOH})] \cdot 2\text{MeOH}$ (**33**·2MeOH) η εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, $\chi_{M''}$,

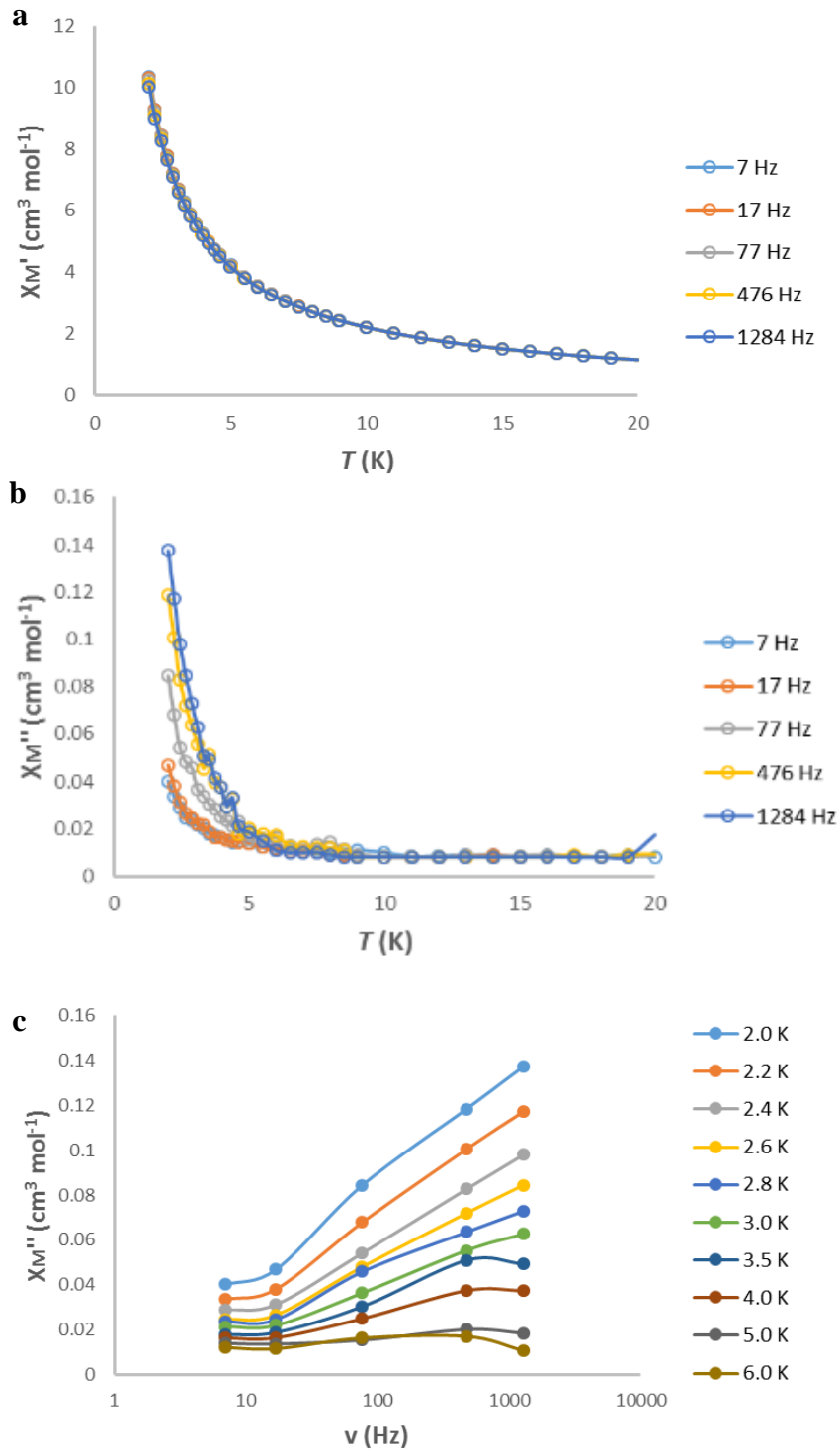
παρατηρείται για $T < 10$ K (Εικόνα 4.4.29), ενώ οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας για το Dy1 προσανατολίζονται προς το άτομο O21 και για το Dy2 προς τα άτομα O2F και O2A (Εικόνα 4.4.30).



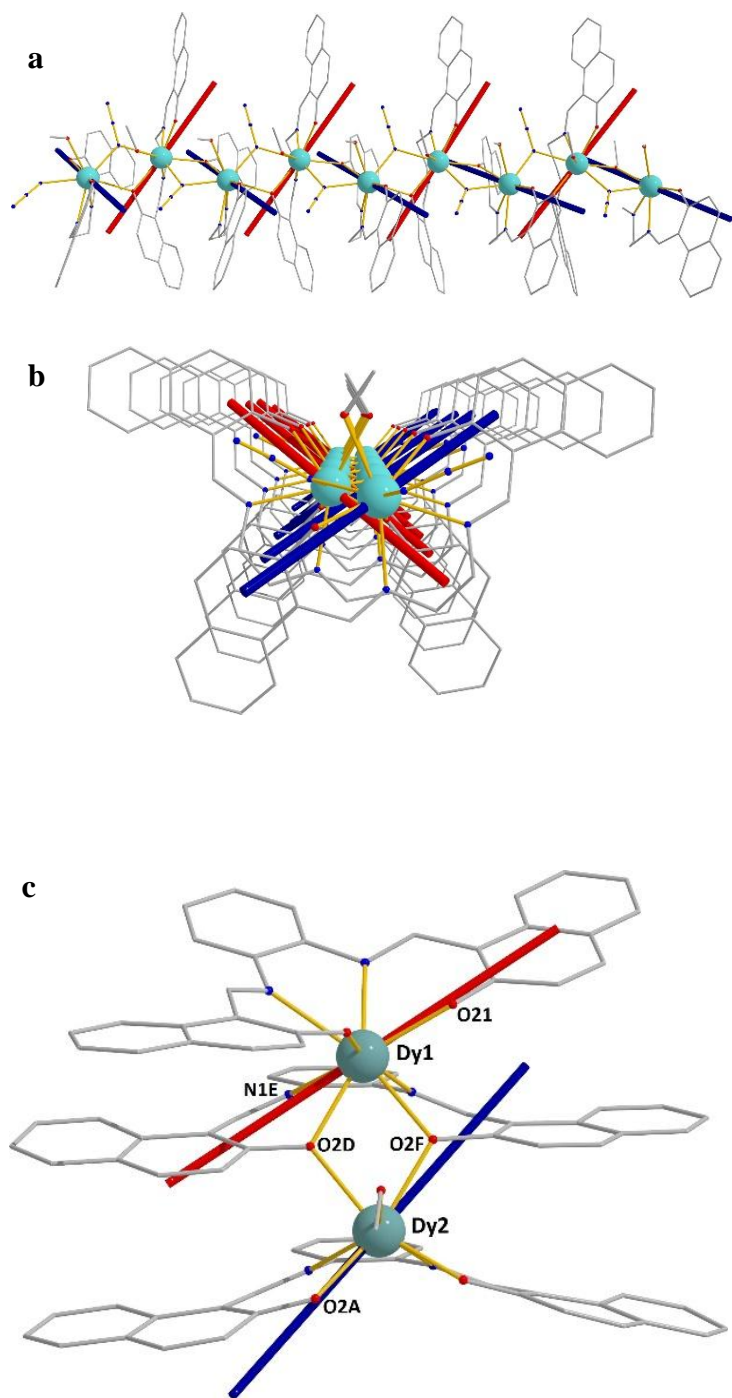
Εικόνα 4.4.27. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **29** όπου φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase), (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **29**, όπου φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase), (c) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει ν για το σύμπλοκο **29**.



Εικόνα 4.4.28. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **32** όπου φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase), (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **32**, όπου φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase), (c) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει ν για το σύμπλοκο **32**.



Εικόνα 4.4.29. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **33** όπου φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase), (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **33**, όπου φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase), (c) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει ν .

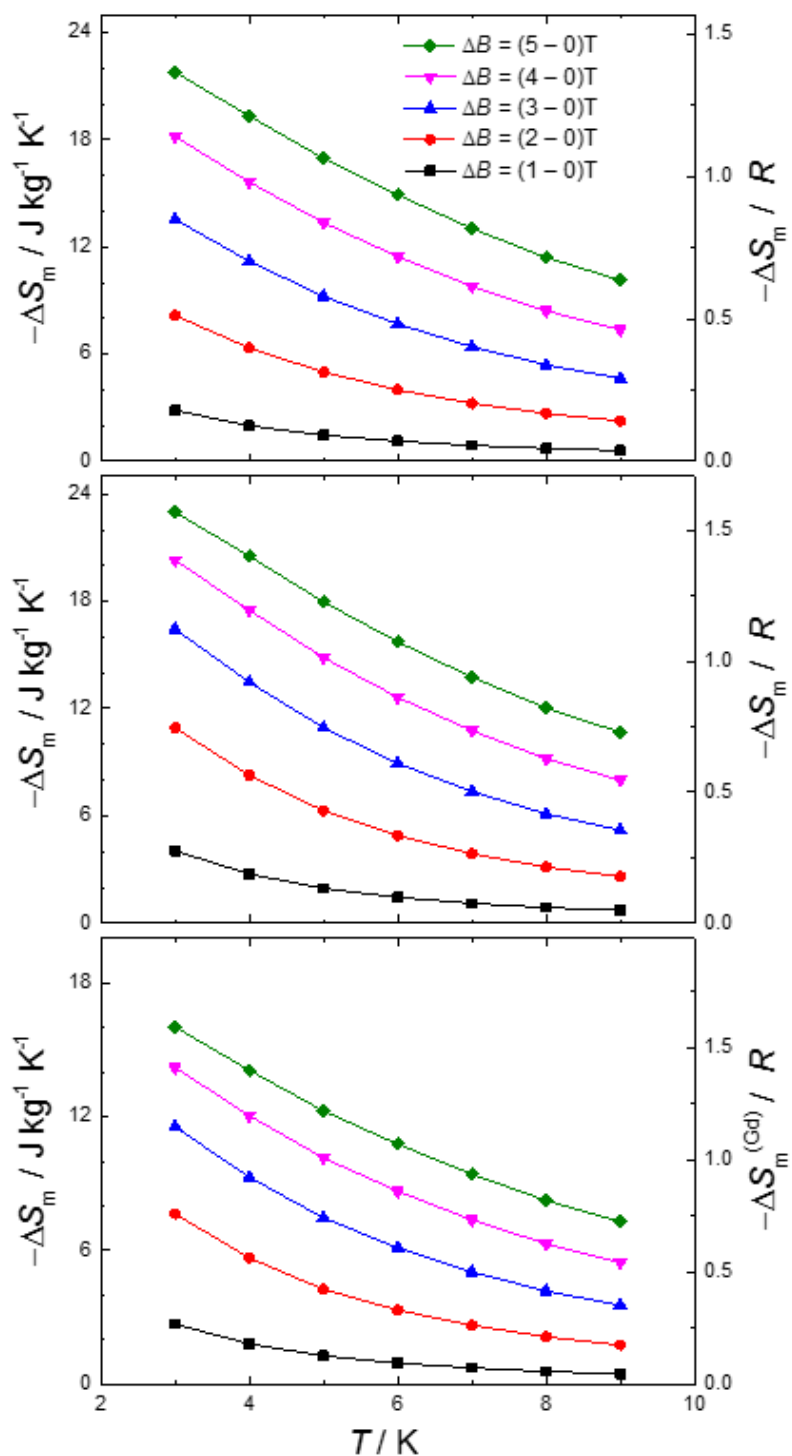


Εικόνα 4.4.30. Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy^{III} της ένωσης **32**, (a) αναφορικά προς τον άξονα c, και (b) προς τον άξονα b, (c) Άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης για το σύμπλοκο **33**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III}= γαλάζιο χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= μαύρη γραμμή και κόκκινη γραμμή, O= κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

Τέλος, για τα σύμπλοκα του Gd^{III} , **27**, **30** και **34** μελετήθηκε το μαγνητοθερμικό φαινόμενο (MCE). Με τη χρήση της εξίσωσης (4.4.10):

$$\Delta S_m(T, \Delta B) = \int [\partial M(T, B) / \partial T]_B dB \quad (4.4.10)$$

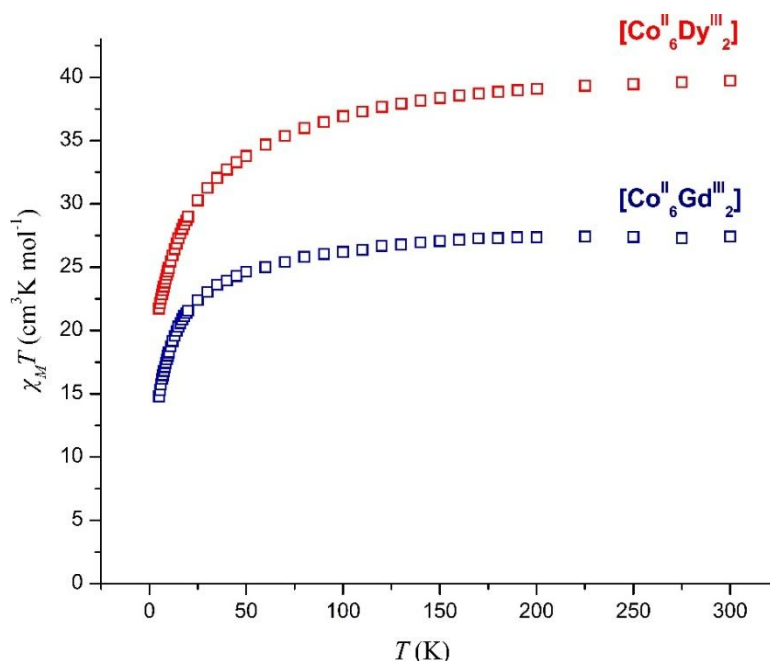
υπολογίστηκαν οι μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας, ΔS_M από μετρήσεις μαγνήτισης, M (Εικόνα 6.3.18-6.3.25). Για το σύμπλοκο **27** η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας, ΔS_M , βρέθηκε ίση με $21.8 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($1.4 R$) για μεταβολές πεδίου $\Delta B = 5 \text{ T}$ και θερμοκρασία $T = 3 \text{ K}$, ενώ για τα σύμπλοκα **30** και **34** οι μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας βρέθηκαν $\Delta S_M = 23.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.6 R$ και $\Delta S_M = 16.0 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.6 R$ αντίστοιχα (Εικόνα 4.4.31). Οι παραπάνω τιμές απέχουν από την αναμενόμενη τιμή $2.08 R$, η οποία προκύπτει από τη σχέση $R \ln(2S_{Gd} + 1)$, όπου $S_{Gd} = 7/2$ και είναι μικρότερες συγκριτικά με τιμές ΔS_M σε αντίστοιχα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας.^{4.38} Η μικρότερη τιμή του ΔS_M παρατηρείται για το σύμπλοκο **27** (σε σύγκριση με το **30**) και οφείλεται στην παρουσία ισχυρότερων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων (βλέπε υποκεφάλαιο 1.4.2). Συγκρίνοντας τις τιμές της ΔS_M στα τρία σύμπλοκα φαίνεται ότι τα **27** και **30** παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβολή σε σύγκριση με το **34**, με την κυριότερη αιτία να είναι η αναλογία μάζας μετάλλων προς υποκαταστάτη.^{4.39} Ειδικότερα, το σύμπλοκο **34** διαθέτει δύο άτομα Gd που συνεισφέρουν στο φαινόμενο MCE, ενώ τα **27** και **30** μόνο ένα, ωστόσο, τα πολυμερή έχουν περίπου τρεις φορές μικρότερη μάζα από ότι το διπυρηνικό σύμπλοκο. Πρακτικά, αν τα σύμπλοκα **27**, **30** και **34** χρησιμοποιούνταν ως μοριακοί καταψύκτες, τότε για την ίδια απόδοση θα χρειαζόνταν περίπου 40-50 % παραπάνω ποσότητα από το σύμπλοκο **34**.



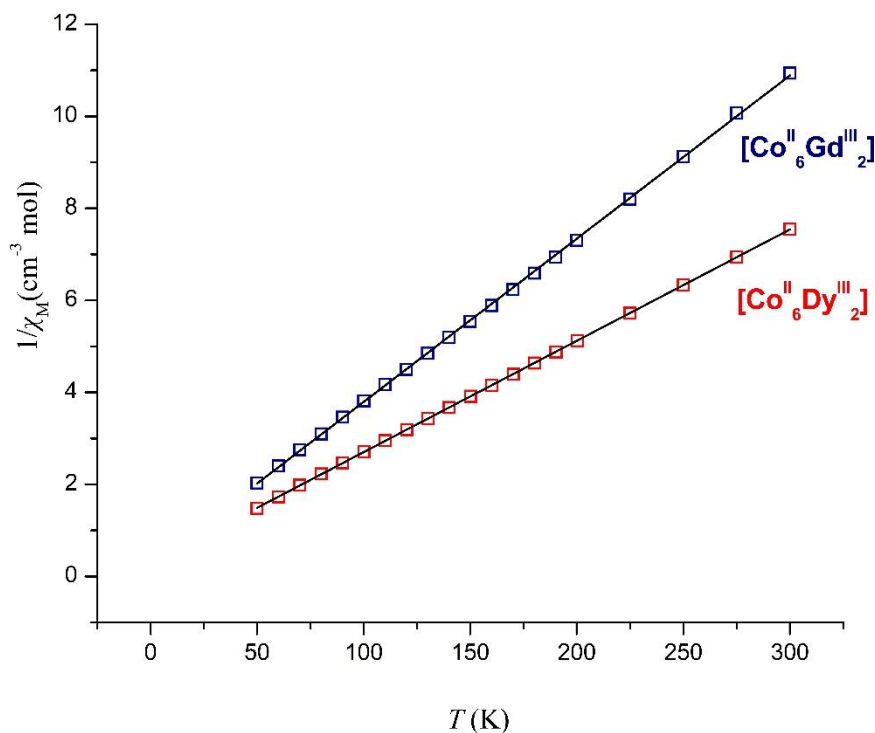
Εικόνα 4.4.31. Από πάνω προς τα κάτω παρουσιάζεται η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας, ΔS_m , για μεταβολές πεδίου $\Delta B = (1-0)$, $(2-0)$, $(3-0)$, $(4-0)$ και $(5-0)$ για τα σύμπλοκα **27**, **30** και **34** αντίστοιχα. Οι μεταβολές της μαγνητικής εντροπίας αναφέρονται σε μονάδες μάζας (αριστερός άξονας) και σε μονάδες ανά mol Gd^{III} (δεξιός άξονας).

[Co^{II}₆Ln^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃] (Ln= Gd^{III} (35), Dy^{III} (36))

Για τα σύμπλοκα **35-36** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής γραμμομοριακής επιδεκτικότητας, χ_M , στην περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K, υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T, και τα δεδομένα συγκεντρώνονται σε διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, έναντι της θερμοκρασίας, T (Εικόνα 4.4.32). Για το σύμπλοκο **35**, [Co^{II}₆Gd^{III}₂], η τιμή 27.43 cm³ mol⁻¹ K του γινομένου $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 27.47 cm³ mol⁻¹ K για έξι μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Co^{II} ($S=3/2$, $g=2.5$) και δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Gd^{III} ($S=7/2$, $L=0$, $J=7/2$, $g_J=2$). Με την πτώση της θερμοκρασίας το $\chi_M T$ μειώνεται ελαφρώς μέχρι ~100 K στην τιμή 26.22 cm³ mol⁻¹ K, πριν φθάσει στην ελάχιστη τιμή 14.79 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K. Για το σύμπλοκο **36**, [Co^{II}₆Dy^{III}₂], η θεωρητική τιμή 40.05 cm³ mol⁻¹ K για έξι μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Co^{II} ($S=3/2$, $g=2.5$) και δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Dy^{III} ($S=5/2$, $L=5$, $J=15/2$, $g_J=4/3$) είναι πολύ κοντά με την πειραματική τιμή 39.74 cm³ mol⁻¹ K σε θερμοκρασία δωματίου. Με την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά για να πάρει την ελάχιστη τιμή 21.73 cm³ mol⁻¹ K στους 5 K. Επιπλέον, από την ανάλυση Curie-Weiss προέκυψαν οι τιμές $\theta = -6.9$ και -11.67 K, για τα σύμπλοκα **35** και **36**, αντίστοιχα (Εικόνα 4.4.33).



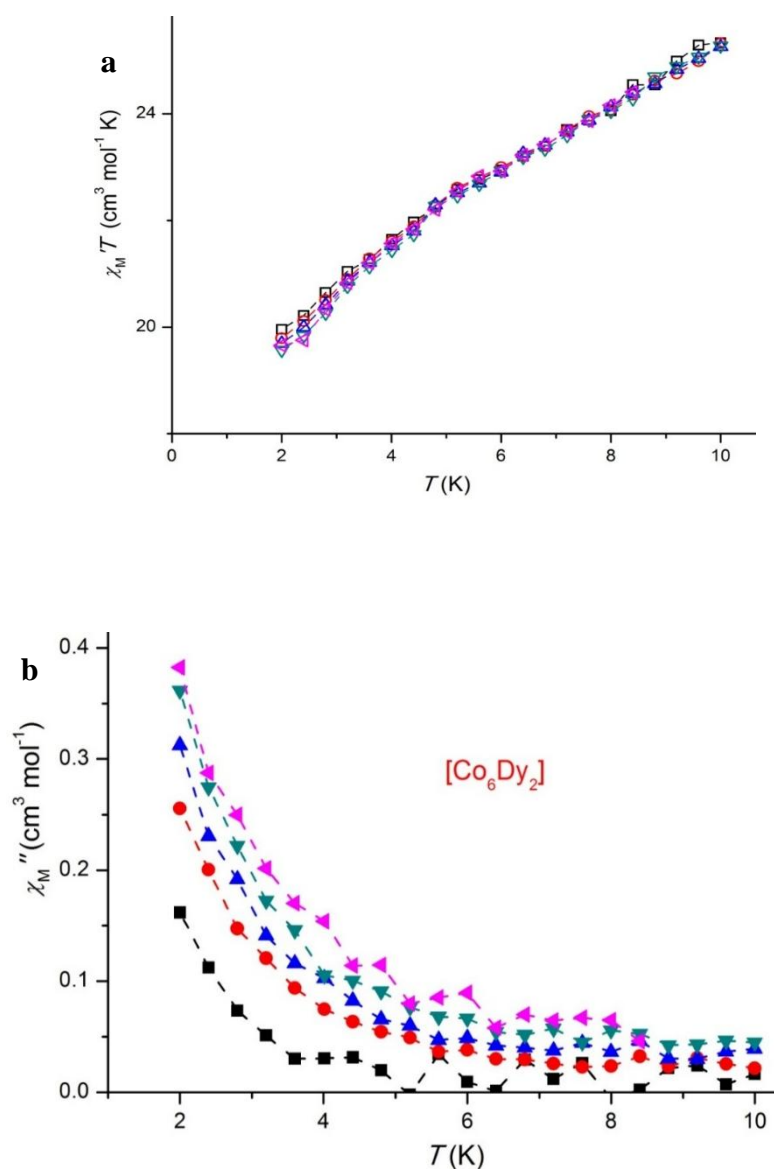
Εικόνα 4.4.32. Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ έναντι T για τα σύμπλοκα **35-36** στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K.



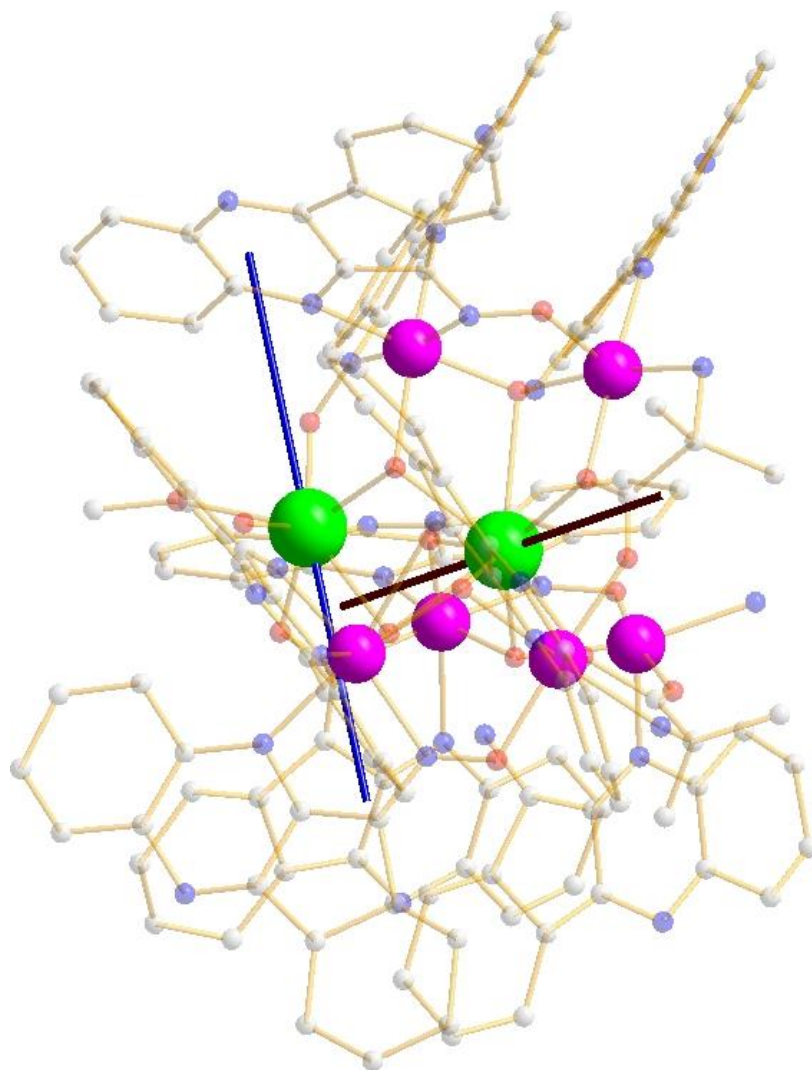
Εικόνα 4.4.33. Ανάλυση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **35-36** σε εύρος θερμοκρασιών 50–300 K.

Ακόμη, από τις μετρήσεις *ac* μαγνητικής επιδεκτικότητας που πραγματοποιήθηκαν και για τα δύο σύμπλοκα, υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο στην περιοχή συχνοτήτων 100-1500 Hz, προκύπτει ότι το σύμπλοκο **35** δεν εμφανίζει συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (SMM), εφόσον παρατηρήθηκε απουσία σημάτων “εκτός-φάσης”, η ύπαρξη των οποίων συνιστά δυνατή ένδειξη για το φαινόμενο SMM. Αντιθέτως, για το σύμπλοκο **36** η μαγνητική μελέτη υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο φανέρωσε ότι το σύμπλοκο δύναται να λειτουργήσει ως SMM. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 4.4.34 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της “εκτός-φάσης” μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας, χ_M'' , συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5 G, σε διάφορες συχνότητες που κυμαίνονται από 100 – 1500 Hz. Παρατηρούμε ότι $T < \sim 6$ K υπάρχει εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας, χ_M'' , από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, υποδεικνύοντας τη συμπεριφορά SMM. Επίσης, παρατηρούμε ότι τα σήματα “εντός-φάσης” στο διάγραμμα μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας, χ_M' , συναρτήσει της θερμοκρασίας μειώνονται με την πτώση της θερμοκρασίας, υποδηλώνοντας την ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων “S” με τιμές

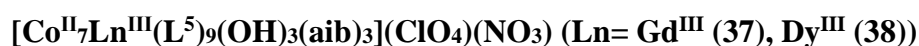
μεγαλύτερες από τη “βασική” κατάσταση. Ωστόσο, μια τέτοια ανάλυση απαιτεί προσοχή, καθώς δεν αποκλείει το φαινόμενο αποπληθυσμοποίησης των καταστάσεων Stark. Τέλος, με τη χρήση του προγράμματος MAGELLAN βρέθηκαν οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης για το σύμπλοκο **36**, Εικόνα 4.4.35.



Εικόνα 4.4.34. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **36** όπου φαίνονται τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase), (b) Διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **36**, όπου φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase).

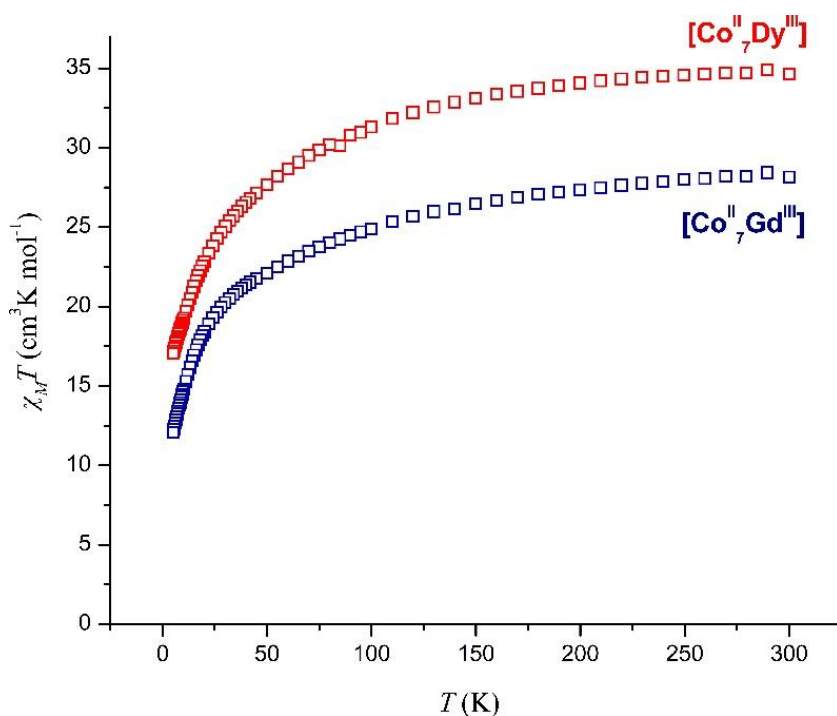


Εικόνα 4.4.35. Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας των ιόντων Dy^{III} της ένωσης **36**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III} = πράσινο χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= κόκκινη και μπλε γραμμή, Co^{II} = ροζ χρώμα, O=κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

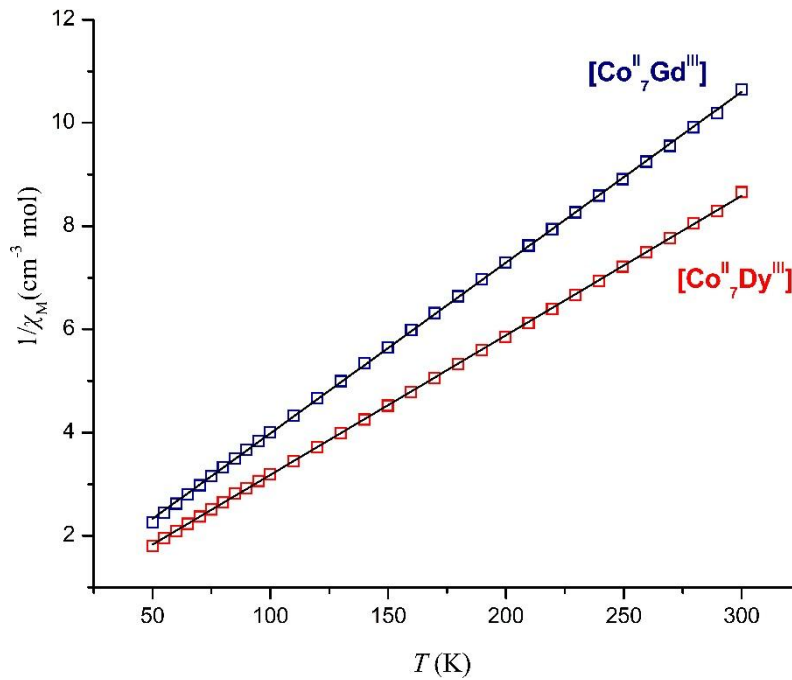


Για τα σύμπλοκα **37-38** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M , σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T, τα οποία συγκεντρώνονται σε διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, έναντι της θερμοκρασίας, T (Εικόνα 4.4.36). Για το σύμπλοκο **37**, [Co^{II}₇Gd^{III}], η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ σε θερμοκρασία 300 K βρέθηκε 28.16 cm³ K mol⁻¹ πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή 28.39 cm³ K mol⁻¹ που αναμένεται για επτά μη-

αλληλεπιδρώντα ιόντα Co^{II} ($S= 3/2$, $g= 2.5$) και ένα κέντρο Gd^{III} ($S= 7/2$, $L=0$, $J=7/2$, $g_j=2$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας το γινόμενο $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά για να πάρει την ελάχιστη τιμή $12.09 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους 5 K. Για το σύμπλοκο **38**, $[\text{Co}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}]$, η τιμή $34.64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ του $\chi_M T$, σε θερμοκρασία δωματίου είναι ελαφρώς μικρότερη της θεωρητικής τιμής $34.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για επτά μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Co^{II} ($S= 3/2$, $g= 2.5$) και ένα ιόν Dy^{III} ($S= 5/2$, $L= 5$, $J= 15/2$, $g_j= 4/3$). Κατά την πτώση της θερμοκρασίας η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται για να φθάσει την τιμή $17.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K, συμπεριφορά ενδεικτική των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων αντισιδηρομαγνητικής φύσης ή/και αποπληθυσμοποίησης των καταστάσεων Stark. Επιπλέον, στα σύμπλοκα **37-38** πραγματοποιήθηκε ανάλυση Curie-Weiss της μαγνητικής επιδεκτικότητας στις θερμοκρασίες 50-300 K, (Εικόνα 4.4.37) με τιμές $\theta= -20$, και -17.6 K , αντίστοιχα.

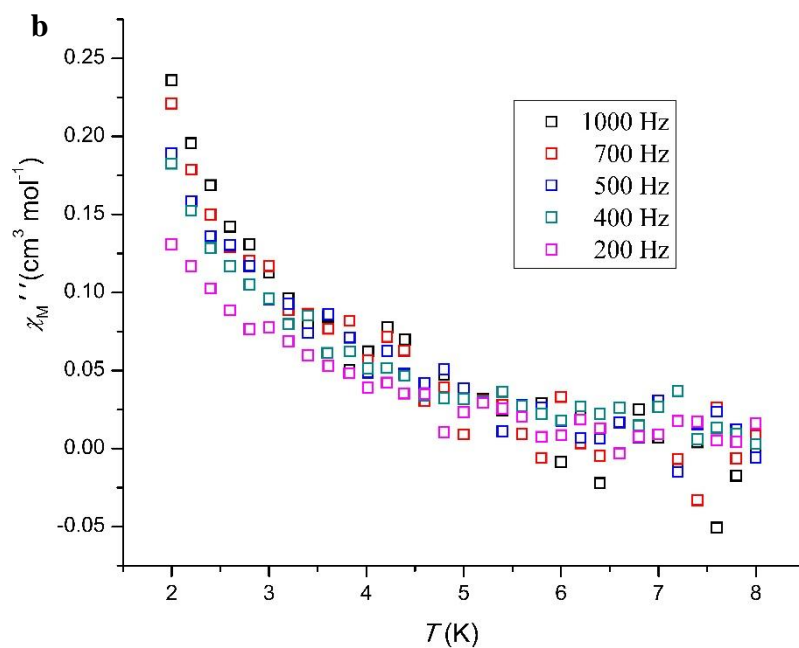
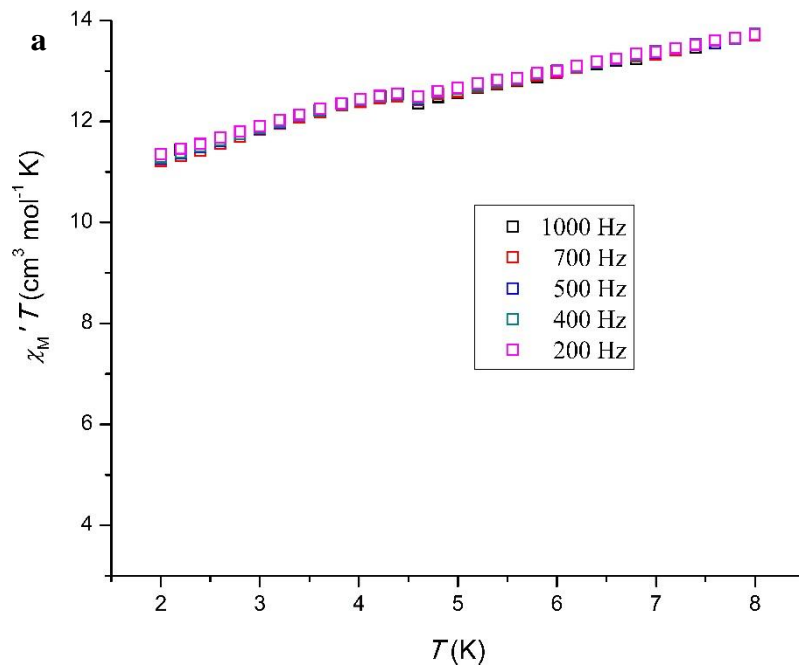


Εικόνα 4.4.36 Δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας για τα σύμπλοκα **37-38** συγκεντρωμένα σε διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ προς T στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K.

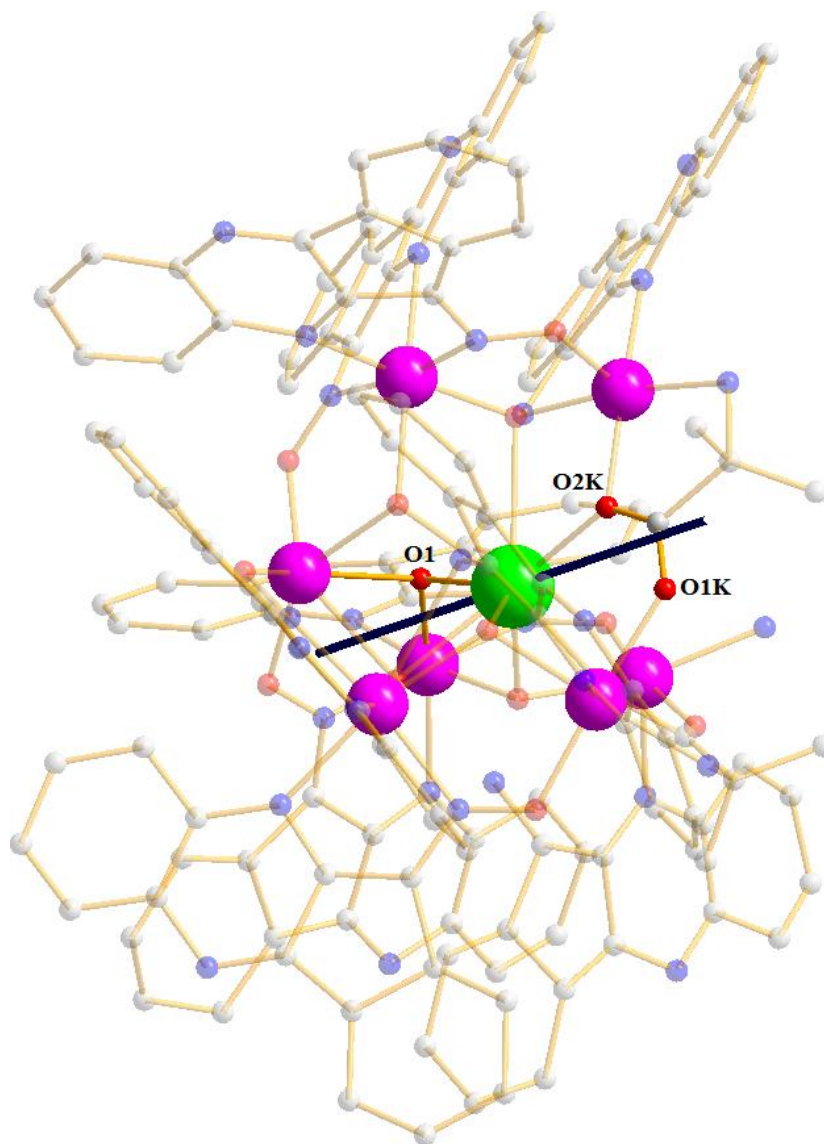


Εικόνα 4.4.37. Διάγραμμα $1/\chi_M$ έναντι της θερμοκρασίας T , στην περιοχή θερμοκρασιών 50-300 K για τα σύμπλοκα **37-38**. Η μαύρη γραμμή είναι η ανάλυση Curie-Weiss για τον προσδιορισμό της σταθεράς θ .

Από τις μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-8 K και στην περιοχή συχνοτήτων 200-1000 Hz, απουσία συνεχούς πεδίου που πραγματοποιήθηκαν στα σύμπλοκα **37-38** με στόχο να διερευνηθεί η πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου προέκυψε ότι μόνο το σύμπλοκο **38**, $[\text{Co}^{\text{II}}_7\text{Dy}^{\text{III}}]$, συμπεριφέρεται ως πιθανός Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου (SMM). Ειδικότερα, στο μόριο **38** παρατηρείται εξάρτηση των σημάτων “εκτός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' (out-of-phase), από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, υποδεικνύοντας τη συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (Εικόνα 4.4.38, b). Ακόμη, από την πτώση των σημάτων “εντός φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M' , με ελάττωση της θερμοκρασίας, προκύπτει ότι στο σύμπλοκο **38** η βασική κατάσταση “σπιν” έχει τιμή μικρότερη των διεγερμένων “S” καταστάσεων (Εικόνα 4.4.38, a). Τέλος, ο άξονας ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης στο σύμπλοκο **38**, προσανατολίζονται προς τα άτομα O1K, O2K και O1 (Εικόνα 4.4.39).



Εικόνα 4.4.38. (a) Διάγραμμα $\chi_M' T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **38** με τα σήματα “εντός φάσης” (in-phase) να μειώνονται καθώς η θερμοκρασία πέφτει. (b) Παρουσιάζεται το διάγραμμα χ_M'' συναρτήσει T για το σύμπλοκο **38** όπου φαίνονται τα σήματα “εκτός φάσης” (out of-phase) για τις συχνότητες 1000, 700, 500, 400, 200 Hz σε εύρος θερμοκρασιών 1.8-10 K χωρίς ωστόσο τον σχηματισμό ολοκληρωμένων κορυφών.



Εικόνα 4.4.39. Ο άξονας μαγνητικής ανισοτροπίας του ιόντος Dy^{III} της ένωσης **38**. Χρωματικός κώδικας: Dy^{III} = πράσινο χρώμα, άξονας ανισοτροπίας= μπλε γραμμή, Co^{II} = ροζ χρώμα, O=κόκκινο χρώμα, N=μπλε χρώμα, C= γκρι χρώμα.

4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 4.1 Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Siczek, M.; Lis, T.; Inglis, R.; Milios C. J. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 7089.
- 4.2 Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Philippidis, A.; Kostakis, G. E.; Milios, C. *J. Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10461.
- 4.3 Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Otręba, M.; Lis, T.; Inglis, R.; Milios, C. J.” *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 19880.
- 4.4 Προκαταρκτικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα.
- 4.5 (a) Sopasis, G. J.; Canaj, A. B.; Philippidis, A.; Siczek, M.; Lis, T.; O’Brien, J. R.; Antonakis, M. M.; Pergantis, S. A.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 5911. (b) Sopasis, G. J.; Orfanoudaki, M.; Zarmpas, P.; Philippidis, A.; Siczek, M.; Lis, T.; O’Brien, J. R.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1170. (c) Peristeraki, T.; Samios, M.; Siczek, M.; Lis, T.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5175.
- 4.6 (a) Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Philippidis, A.; Kostakis, G. E.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 7451. (b) Canaj, A. B.; Tsikalas, G. K.; Philipidis, A.; Spyros, A.; Milios, C. J. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 12486.
- 4.7 (a) Milios, C. J.; Winpenny, R. E. P. *Struct. Bonding* (Berlin), **2015**, 164, 1. (b) Feltham, H. L. C.; Brooker S. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 276, 1. (c) Zhang, P.; Guo, Y.-N.; Tang J. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728. (d) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110.
- 4.8 (a) Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortes, R.; Lezama, L.; Rojo, T. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193, 1027. (b) Escuer, A.; Aromi, G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4721. (c) Zeng, Y. -F.; Hu, X.; Liu, F. -C.; Bu, X. -H. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 469. (d) Escuer, A.; Esteban, J.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 275, 87. (e) Randell, N. M.; Anwar, M. U.; Drover, M. W.; Dawe, L. N.; Thompson, L. K. *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 6731. (f) Anwar, M. U.; Thompson, L. K.; Dawe, L. N.; Habib, F.; Murugesu, M. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4576.
- 4.9 (a) Canaj, A. B.; Nodaraki, L. E.; Philippidis, A.; Tzimopoulos, D. I.; Fotopoulou, E.; Siczek, M.; Lis, T.; Milios, C. J.; *RSC Ad.*, **2013**, 3, 13214.

- (b) Canaj, A. B.; Nodaraki, L. E.; Slepokura, K.; Siczek, M.; Tzimopoulos, D. I.; Lis, T.; Milios, C. J. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 23068.
- 4.10 Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2349.
- 4.11 Llunell, M.; Casanova, D.; Girera, J.; Alemany, P.; Alvarez, S. *SHAPE*, **2010**, version 2.0, Barcelona, Spain.
- 4.12 a) Aronica, C.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Jacquot, J. F.; Luneau, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4659. (b) Aronica, C.; Chastanet, G.; Pilet, G.; Guennic, B. L.; Robert, V.; Wernsdorfer, W.; Luneau, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6108.
- 4.13 Schmidt, S.; Prodius, D.; Mereacre, V.; Kostakis, G. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1696.
- 4.14 Zheng, Y.; Kong, X.-J.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4035.
- 4.15 Zhuang, G.-L.; Sun, X.-J.; Long, L.-S.; Huang, R. B.; Zheng, L.-S. *Dalton Trans.* **2009**, 4640.
- 4.16 (a) Langley, S. K.; Ungur, L.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Chibotaru, L. F.; Murray, K. S. *Chem. – Eur. J.*, **2011**, 17, 9209. (b) Langley, K.; Ungur, L.; Chilton, N.; F.; Moubaraki, B.; Hooper, T.; Brechin, E. K.; Evangelisti, M.; Murray, K. S. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1166.
- 4.17 Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Li, Q. -W.; Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Ruiz, E.; Lin, W.-Q.; Leng, J.-D.; Tong, M.-L. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6549
- 4.18 Hooper, T. N.; Inglis, R.; Palacios, M. A.; Nichol, G. S.; Pitak, M. B.; Coles, S. J.; Lorusso, G.; Evangelisti, M.; Brechin, E. K. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 3498.
- 4.19 (a) Zheng, Y.-Z.; Evangelisti, M.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 1057. (b) Yi, X.-Y.; Wang, G.-C.; Ip, H. -F.; Wong, W.-Y.; Chen, L.; Sung, H. H.-Y.; Williams, I. D.; Leung, W. -H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 6097. (c)
- 4.20 (a) Fleming, S.; Gutsche, C. D.; Harrowfield, J. M.; Ogden, M. I.; Skelton, B. W.; Stewart, D. F.; White, A. H. *Dalton Trans.*, **2003**, 3319. (b) Freedman, D.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11112. (c) Guo, F.-S.; Guo, P.-H.; Meng, Z.-S.; Tong, M.-L. *Polyhedron*, **2011**, 30, 3079. (d)

- Bretonniere, Y.; Mazzanti, M.; Pecaut, J.; Olmstead, M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9012. (e) Tang, X.-L.; Wang, W.-H.; Dou, W.; Jiang, J.; Liu, W.-S.; Qin, W.-W.; Zhang, G.-L.; Zhang, H.-R.; Yu, K.-B.; Zheng, L.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3499. (f) Sharples, J. W.; Zheng, Y.-Z.; Tuna, F.; McInnes, E. J. L.; Collison, D.; *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7650. (g) Chen, X.-Y.; Bretonniere, Y.; Pecaut, J.; Imbert, D.; Bunzli, J.-C.; Mazzanti, M. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 625. (h) Taylor, S. M.; Sanz, S.; McIntosh, R. D.; Beavers, C. M.; Teat, S. J.; Brechin, E. K.; Dalgarno, S. J. *Chem. – Eur. J.*, **2012**, 18, 16014.
- 4.21 Zheng, Y.-Z.; Evangelisti, M.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 1057.
- 4.22 (a) Hosoi, A.; Yukawa, Y.; Igarashi, S.; Teat, S.J.; Roubeau, O.; Evangelisti, M.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Barrios, L.A.; Aromi, G.; *Chem.-Eur.J.*, **2011**, 17, 8264. (b) Sun, Y.-Q.; Wu, L.; Fan, L.-L.; Zhang, G.-Y.; Xu, Y.-Y.; Gao, D.-Z; *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2012**, 638, 427.
- 4.23 Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.*, **2013**, 34, 1164.
- 4.24 (a) Black, C. A.; Costa, J. S.; Fu, W. T.; Massera, C.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromi, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1062. (b) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2011**, 3, 538. (c) Panagiotopoulos, A.; Zafiropoulos, T. F.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E.; Massonramade, I.; Kahn, O.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4918. (d) Roy, L. E.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 568.
- 4.25 (a) Yukawa, Y.; Aromi, G.; Igarashi, S.; Ribas, J.; Svyagin, S. A.; Krzystek, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1997. (b) Yamaguchi, T.; Sunatsuki, Y.; Ishida, H.; Kojima, M.; Akashi, H.; Re, N.; Matsumoto, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 598. (c) Barta, C. A.; Balyl, S. R.; Read, P. W.; Patrick, B. O.; Thompson, R. C.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2280. (d) Shiga, T.; Ito, N.; Hidaka, A.; Okama, H.; Kitagawa, S.; Ohba, M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3492. (e) Efthymiou, C. G.; Georgopoulou, A. N.; Papatriantafyllopoulou, C.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8603. (f) Georgopoulou, A. N.;

- Efthymiou, C. G.; Papatriantafyllopoulou, C.; Psycharis, V.; Raptopoulou, C. P.; Manos, M.; Tasiopoulos, A. J.; Escuer, A. *Polyhedron* **2011**, 30, 2978. (g) Yamaguchi, T.; Sunatsuki, Y.; Ishida, H.; Kojima, M.; Akashi, H.; Re, N.; Matsumoto, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5736. (h) Sutter, J.-P.; Dhers, S.; Rajamani, R.; Ramasesha, S.; Costes, J.-P.; Duhayon, C.; Vendier, L. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5820. (i) Pasatoiu, T. D.; Sutter, J. P.; Madalan, A. M.; Fellah, F. Z. C.; Duhayon, C.; Andruh, M. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5890. (h) Kahn, M. L.; Lecante, P.; Verelst, M.; Mathoniere, C.; Kahn, O. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3073. (j) Bayly, S. R.; Xu, Z.; Patrick, B. O.; Rettig, S. J.; Pink, M.; Thompson, R. C.; Orvig, C. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1576.
- 4.26 Halcrow, M. A.; Sun, J.-S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4167.
- 4.27 Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E.P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2551.
- 4.28 (a) Canaj, A. B.; Tzimopoulos, D. I.; Philippidis, A.; Kostakis, G. E.; Milios, C. J. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 10461. (b) Halcrow, M. A.; Sun, J. -S.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4167. (c) Merz, L.; Haase, W. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 875.
- 4.29 (a) Black, C. A.; Costa, J. S.; Fu, W. T.; Massera, C.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aromi, G.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 1062. (b) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Nat. Chem.*, **2011**, 3, 538. (c) Panagiotopoulos, A.; Zafiropoulos, T. F.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E.; Massonramade, I.; Kahn, O.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4918. (d) Roy, L. E.; Hughbanks, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 568.
- 4.30 Escuer, A.; El Fallah, M. S.; Vicente, R.; Sanz, N.; Font-Bardia, M.; Solans, X.; Mautner, F. A. *Dalton Trans.* 2004, 1867.
- 4.31 (a) Rohde, A.; Urland, W. *Dalton Trans.*, **2006**, 2974. (b) Rohde, A.; Hatscher, S. T.; Urland, W.; *J. Alloys Compd.*, **2004**, 374, 137. (c) Rohde, A.; Urland, W. *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408, 618. (d) Rohde, A.; Urland, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 417. (e) Rohde, A.; Urland, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.*,

- 2004, 630, 2434. (f) Hatscher, S. T.; Urland, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 2862. (g) Hernández-Molina, M.; Ruiz-Pérez, C.; López, T.; Lloret, F.; Julve, M. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5456. (h) Hou, H.; Li, G.; Li, L.; Zhu, Y.; Meng, X.; Fan, Y. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 428; (i) Lam, A. W. -H.; Wong, W. -T.; Gao, S.; Wen, G.; Zhang, X. -X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 149. (j) John, D.; Urland, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 4489.
- 4.32 Panagiotopoulos, A.; Zafiropoulos, T. F.; Perlepes, S. P.; Bakalbassis, E.; Massonramade, I.; Kahn, O.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4918.
- 4.33 (a) Souletie, J.; Rabu, P.; Drillon, M. *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 214427. (b) Drillon, M.; Panissod, P.; Rabu, P.; Souletie, J.; Ksenofontov, V.; Güttlich, P. *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 104404.
- 4.34 Zheng, Y. -Z.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 12566.
- 4.35 (a) Tian, J. M.; Li, B.; Zhang, X. Y.; Li, X. L.; Li, X. L.; Zhang, J. P. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 8504. (b) Zhu, Y.; Luo, F.; Song, Y. M.; Huang, H. X.; Sun, G. M.; Tian, X. Z.; Yuan, Z. Z.; Liao, Z. W.; Luo, M. B.; Liu, W. S. J.; Xu Y.; Feng, X. F. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 6749. (c) Alexandropoulos, D.; Li, C.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Wernsdorfer, W.; Christou, G.; Stamatatos, T. C. *Curr. Inorg. Chem.*, **2013**, 3, 161. (d) Luo, F.; Liao, Z. W.; Song, Y. M.; Huang, H. X.; Tian, X. Z.; Sun, G. M.; Zhu, Y.; Yuan, Z. Z.; Luo, M. B.; Liu, S. J.; Xu, W. Y.; Feng, X. F. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12651. (e) Bogani, L.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 5817. (f) Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7947. (g) Han, C. -B.; Wang, Y. -L.; Li, Y. -L.; Liu, C. -M.; Liu, Q. -Y. *Inorg. Chem. Commun.*, **2015**, 58, 91. (h) Han, T.; Leng, J.-D.; Ding, Y. -S.; Wang, Y.; Zhenga, Z.; Zheng, Y. -Z. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 13480. (i) Jung, J.; Natur, F. L.; Cador, O.; Pointillart, F.; Calvez, G.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Guizouarn, T.; Guennic, B. L.; Bernot, K. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 13346. (j) Chen, Q.; Meng, Y. S.; Zhang, Y. Q.; Jiang, S. D.; Sun, H. L.; Gao, S. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10434.
- 4.36 (a) Wang, Y.; Wang, T. W.; Song, Y.; You, X. Z. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 969. (b) Hou, Y. L.; Xiong, G.; Shen, B.; Zhao, B.; Chen, Z.; Cui, J. Z. *Dalton*

- Trans.*, **2013**, 42, 3587. (c) Girginova, P. I.; Pereira, L. C. J.; Coutinho, J. T.; Santos, I. C.; Almeida, M. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 1897. (d) Jia, L.; Chen, Q.; Meng, Y. S.; Sun, H. L.; Gao, S. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6052. (e) Zhu, W.-H.; Zhang, Y.; Guo, Z.; Wang, S.; Wang, J.; Huang, Y.-L.; Liu, L.; Fan, Y.-Q.; Cao, F.; Xiang, S.-W. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 49934. (f) Luo, Y. D.; Sun, G. M.; Li, D. M.; Luo, F.; *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 778.
- 4.37 Bi, Y.; Guo, Y.-N.; Zhao, L.; Guo, Y.; Lin, S.-Y.; Jiang, S.-D.; Tang, J.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 12476. (b) Mei, X. -L.; Ma, Y.; Li, L.-C.; Liao, D. -Z. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 505. (c) Chen, G. J.; Guo, Y.-N.; Tian, J. L.; Tang, J.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S. P.; Cheng, P.; Liao, D. Z. *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2484. (d) Bartolomé, E.; Bartolomé, J.; Melnic, S.; Prodius, D.; Shova, S.; Arauzo, A.; Luzón, J.; Luis, F.; Turtac, C. *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10153. (e) Long, J.; Habib, F.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5319. (f) Li, D. P.; Wang, T. W.; Li, C. H.; Liu, D. S.; Li, Y. Z.; You, X. Z. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2929. (g) Wang, W. -M.; Zhang, H.- X.; Wang, S.-Y.; Shen, H.-Y.; Gao, H.-L.; Cui, J. -Z.; Zhao, B. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 10610.
- 4.38 (a) Lorusso, G.; Palacios, M. A.; Nichol, G. S.; Brechin, E. K.; Roubeau, O.; Evangelisti, M. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7592. (b) Guo, F.-S.; Leng, J.-D.; Liu, J.-L.; Meng, Z.-S.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 405.
- 4.39 Evangelisti, M.; Roubeau, O.; Palacios, E.; Camón, A.; Hooper, T. N.; Brechin, E. K.; Alonso, J. J. *Angew. Chem. Int.-Ed.*, **2011**, 50, 6606.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ/ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

5.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής πραγματοποιήθηκε σύνθεση ομομεταλλικών 4f και ετερομεταλλικών 3d-4f συμπλόκων. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν “συγγενικές” οικογένειες συμπλόκων πυρηνικότητας 2, 5, 6, 7, 8, 9, 14 και 21 με τη χρήση υποκαταστατών με κατάλληλες χηλικές και γεφυρωτικές ομάδες. Για κάθε οικογένεια μελετήθηκαν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, οι θεμελιώδεις και διηγεργμένες καταστάσεις σπιν, καθώς και φαινόμενα μαγνητικής χαλάρωσης.

Πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της Διατριβής εκπληρώνουν απόλυτα τους στόχους που θέσαμε στην έναρξή της. Στα επόμενα υποκεφάλαια παρουσιάζονται συνοπτικά τα επιμέρους συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη της χημείας των συστημάτων Ni^{II}/Ln^{III}, Co^{III}/Ln^{III}, Cu^{II}/Ln^{III}, Ln^{III} και των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

5.1.1 Ni^{II}/Ln^{III}

Κατά τη μελέτη του συστήματος Ni^{II}/Ln^{III} συντέθηκαν συνολικά οι έξι νέες οικογένειες 3d-4f συμπλόκων που παρουσιάζονται παρακάτω:

- i. [Ni^{II}₆Ln^{III}₃(OH)₆(HL¹)₆(NO₃)₃](Ln= Gd^{III} (**1**), Dy^{III} (**2**), Er^{III}(**3**)),
- ii. [Ni^{II}₆Ln^{III}₈(OH)₁₀(L²)₆(aib)₄(naphth)₄(NO₃)₄(MeO)₂](Ln= Dy^{III} (**20**), Gd^{III} (**21**), Ho^{III} (**22**)),
- iii. [Ni^{II}₇Ln^{III}₂(HL¹)₂(L¹)₄(aib)₂(NO₃)₂](Ln= Dy^{III} (**23**), Gd (**24**), Tb (**25**), Y (**26**)),
- iv. [Ni^{II}₆Ln^{III}₂(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃(MeO)](Ln= Gd^{III} (**39**), Dy^{III} (**40**)),
- v. [Ni^{II}₇Ln^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](Ln= Gd^{III} (**41**), Dy^{III}(**42**)),
- vi. [Ni^{II}₆Ln^{III}(L⁵)₄(Htea)₄](Ln= Dy^{III}(**44**), Gd^{III} (**45**), Y^{III}(**46**)),

με τη χρήση των υποκαταστατών H₃L¹, H₃L², Haib, H₃L⁵ και H₃tea (Εικόνα 2.1). Αναφορικά με τη χημεία ένταξης των υποκαταστατών στο σύστημα Ni^{II}/Ln^{III}, συμπεραίνουμε ότι όλοι τους μπορούν να γεφυρώσουν από δύο μέχρι και πέντε μεταλλικά κέντρα οδηγώντας σε πολυπυρηνικά σύμπλοκα πυρηνικότητας 7, 8, 9, και 14, επιβεβαιώνοντας τις συνθετικές μας τακτικές. Επιπλέον, στα παραπάνω σύμπλοκα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας στην

περιοχή 5-300 K και μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο έντασης 3.5 G στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K, και στην περιοχή συχνοτήτων 200-1000 Hz. Για τα σύμπλοκο **1**, με τη χρήση ενός μαγνητικού μοντέλου 3-*J* αλληλεπιδράσεων συμπεραίνουμε ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων $Gd^{III}\cdots Gd^{III}$ είναι ασθενής και αντισιδηρομαγνητικής φύσης, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ $Gd^{III}\cdots Ni^{II}$ και $Ni^{II}\cdots Ni^{II}$ είναι σιδηρομαγνητικής φύσης. Επιπροσθέτως, από τη μαγνητική μελέτη καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το σύμπλοκο **1** δεν διαθέτει μια τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, καθώς οι καταστάσεις $S= 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2, 17/2,$ και $19/2$ είναι πολύ κοντά μεταξύ τους και κατειλημμένες ακόμα και τους 2 K. Για το σύμπλοκο **2**, η εμφάνιση σημάτων “εκτός-φάσης” στις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο επιβεβαιώνει τη συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, ενώ υπολογίστηκε το ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης $U_{eff} \approx 20$ K. Ακόμη, συμπεραίνουμε ότι στο σύμπλοκο **2** η βασική κατάσταση σπιν έχει τιμή μικρότερη των διεγερμένων καταστάσεων.

Για το σύμπλοκο **20**, η εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' (out-of-phase), από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εμφανίζει πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, ωστόσο η έλλειψη ολοκληρωμένων κορυφών δεν μας επέτρεψε τον υπολογισμό του ενεργειακού φράγματος. Τέλος, η αύξηση των “εντός-φάσης” σημάτων στη γραφική παράσταση του $\chi_M' T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , για το **20** υποδεικνύει την ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων με τιμή μικρότερη της βασικής κατάστασης.

Τέλος, στο σύμπλοκο **21** επιχειρήθηκε η χρήση μαγνητικών μοντέλων για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ωστόσο δεν ήταν δυνατή η ολοκλήρωση των υπολογισμών, γεγονός που οφείλεται στην περιορισμένη υπολογιστική δύναμη και στην πολυπλοκότητα του συστήματος.

5.1.2 Co^{II/III}/Ln^{III}

Κατά τη μελέτη του συστήματος Co^{II/III}/Ln^{III} συντέθηκαν συνολικά οι τέσσερις νέες οικογένειες 3*d*-4*f* συμπλόκων που παρουσιάζονται παρακάτω:

- i. [Co^{III}₄Ln^{III}₂(HL¹)₄(L¹)₂(MeO)₂(NO₃)₂(MeOH)₂](Ln= Gd^{III} (**8**), Dy^{III} (**9**)),
- ii. [Co^{III}₄Co^{II}₂Ce^{IV}(HL¹)₄(L¹)₄] (**10**),
- iii. [Co^{II}₆Ln^{III}₂(L⁵)₉(OH)₄(aib)₃] (Ln= Gd^{III} (**35**), Dy^{III} (**36**)),
- iv. [Co^{II}₇Ln^{III}(L⁵)₉(OH)₃(aib)₃](ClO₄)(NO₃) (Ln= Gd^{III} (**37**), Dy^{III} (**38**)),

με τη χρήση των υποκαταστατών H₃L¹, Haib, και H₃L⁵ (Εικόνα 2.1). Από τα αποτελέσματα που λάβαμε συμπεραίνουμε ότι οι παραπάνω υποκαταστάτες, στη χημεία ένταξης Co^{II/III}/Ln^{III}, μπορούν να γεφυρώσουν από δύο μέχρι και τρία μεταλλικά κέντρα οδηγώντας σε πυρηνικότητες 6, 7 και 8.

Στα σύμπλοκα **35**, **36**, **37** και **38** προκύπτει ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως, καθώς από την ανάλυση Curie-Weiss υπολογίστηκαν αρνητικές τιμές της σταθεράς *θ*. Επιπλέον, η βασική κατάσταση σπιν, για τα **36** και **38** φαίνεται να έχει τιμή μικρότερη των διεγερμένων καταστάσεων, ενώ από την εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” της μαγνητικής μοριακής επιδεκτικότητας, χ_M’, από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου προκύπτει ότι τα σύμπλοκα **36** και **38** εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης χωρίς όμως να είμαστε σε θέση να αποφανθούμε για την εκδήλωση του φαινομένου Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου.

5.1.3 Cu^{II}/Ln^{III}

Κατά τη μελέτη του συστήματος Cu^{II}/Ln^{III} καταφέραμε να συνθέσουμε μια νέα τετραμελή οικογένεια 3*d*-4*f* συμπλόκων με τα παρακάτω μέλη:

- i. [Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄](Ln= Gd^{III} (**4**)),
- ii. [Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄](Ln= Tb^{III} (**5**)),
- iii. [Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄](Ln= Dy^{III} (**6**)),
- iv. [Cu^{II}₇Ln^{III}₂(L¹)₄(HL¹)₂(OAc)₄](Ln= Y^{III} (**7**)),

με τη χρήση του υποκαταστάτη H_3L^1 (Εικόνα 2.1), ο οποίος στη χημεία Cu^{II}/Ln^{III} μπορεί να γεφυρώσει από δύο ως και πέντε μεταλλικά κέντρα. Από τη μαγνητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την παραπάνω οικογένεια και με τη χρήση ενός μαγνητικού μοντέλου 2- J αλληλεπιδράσεων, βρέθηκε ότι στο σύμπλοκο **7** τα κέντρα $Cu^{II}\cdots Cu^{II}$ αλληλεπιδρούν i) σιδηρομαγνητικά όταν γεφυρώνονται από δύο μ_3-O_R αλκόξυ ομάδες, με γωνίες $\sim 103.5^\circ$ και $\sim 86.0^\circ$ σε απόσταση $Cu\cdots Cu \sim 3.1 \text{ \AA}$, και ii) αντισιδηρομαγνητικά όταν γεφυρώνονται από τέσσερις μ_3-O_R αλκόξυ ομάδες, με γωνίες $\sim 106.4^\circ$, 80.8° και 105.0° , 98.8° , και αποστάσεις $Cu\cdots Cu \sim 3.2 \text{ \AA} - \sim 3.5 \text{ \AA}$. Στη συνέχεια, στο σύμπλοκο **4**, γνωρίζοντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων $Cu\cdots Cu$, υπολογίστηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ των κέντρων $Cu^{II}\cdots Gd^{III}$ με τη χρήση ενός θεωρητικού μοντέλου 3- J αλληλεπιδράσεων. Από τη μελέτη μας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση $Cu^{II}\cdots Gd^{III}$ είναι ασθενής και σιδηρομαγνητικής φύσης. Επιπρόσθετα, το σύμπλοκο **4** δεν διαθέτει μια τιμή σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση καθώς οι καταστάσεις $S= 19/2, 17/2, 15/2, 13/2, 11/2$ και $9/2$ βρέθηκε να είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Τέλος, από τις μελέτες μαγνητικής χαλάρωσης που πραγματοποιήθηκαν για τα **4-7** συμπεραίνουμε ότι κανένα από τα παραπάνω σύμπλοκα δεν εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου.

5.1.4 Ln^{III}

Κατά τη μελέτη των 4f ομομεταλλικών συμπλόκων συντέθηκαν συνολικά πέντε νέες οικογένειες, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

- i. $[Ln^{III}_7(OH)_2(L^2)_9(aib)]$ ($Ln= Dy^{III}$ (**11**), Gd^{III} (**12**), Tb^{III} (**13**), Ho^{III} (**14**), Er^{III} (**15**), Tm^{III} (**16**), Yb^{III} (**17**), Y^{III} (**18**)),
- ii. $[Ce^{III}_8Ce^{IV}_{13}O_8(OH)_{24}(NO_3)_{12}(L^2)_{12}]$ (**19**),
- iii. $[Ln^{III}(L^3)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n$ ($Ln= Gd^{III}$ (**27**), Tb^{III} (**28**), Dy^{III} (**29**)),
- iv. $[Ln^{III}(L^3)(N_3)(MeO)(MeOH)]_n$ ($Ln= Gd^{III}$ (**30**), Tb^{III} (**31**), Dy^{III} (**32**)),
- v. $[Ln^{III}_2(L^4)_3(MeOH)]$ ($Ln= Dy^{III}$ (**33**), Gd^{III} (**34**)),

με τη χρήση των υποκαταστατών H_2L^2 , $Haib$, H_2L^3 και H_2L^4 (Εικόνα 2.1), οι οποίοι βρέθηκαν να γεφυρώνουν από δύο έως τρία μεταλλικά κέντρα σταθεροποιώντας σύμπλοκα πυρηνικότητας 2, 7, 21 και $n \cdot 4f$ κέντρων.

Στο σύμπλοκο **11**, η χρήση θεωρητικού μοντέλου 3- J αλληλεπιδράσεων μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα κέντρα $4f$ αλληλεπιδρούν ασθενώς αντισιδηρομαγνητικά. Επιπλέον, βρήκαμε ότι οι καταστάσεις $S= 1/2, 3/2, 5/2$ και $7/2$ απέχουν μεταξύ τους μόλις $\sim 0.1 \text{ cm}^{-1}$, με την κατάσταση $S= 3/2$ να εντοπίζεται σε ελαφρώς μικρότερη ενέργεια. Για τα σύμπλοκα **11**, **13** και **15** βρέθηκε επίσης η ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων “ S ” με τιμές μεγαλύτερες από τη “βασική” κατάσταση. Παράλληλα, το σύμπλοκο **11**, εμφανίζει εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' (out-of-phase), από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα του εξωτερικού εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου, χωρίς ωστόσο να παρατηρούνται ολοκληρωμένες κορυφές, υποδεικνύοντας πιθανή συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου με χαμηλό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης, U_{eff} . Πραγματοποιώντας μετρήσεις ac παρουσία dc πεδίου συμπεράναμε ότι η αιτία του χαμηλού U_{eff} στο **11** οφείλεται στην ύπαρξη QTM (Quantum Tunneling of Magnetization), μέσω του οποίου η μαγνήτιση του μορίου χαλαρώνει απότομα.

Για τα σύμπλοκα **27**, **30** και **34** από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας βρέθηκε ότι τα κέντρα $Gd^{III}\cdots Gd^{III}$ αλληλεπιδρούν ασθενώς αντισιδηρομαγνητικά, ενώ για το **29** οι $Dy^{III}\cdots Dy^{III}$ αλληλεπιδράσεις είναι σιδηρομαγνητικής φύσης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η αλλαγή της γεφυρωτικής ομάδας OH^- με την ομάδα N_3^- φαίνεται να επηρεάζει τη μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου **29**, όπου παρατηρείται αλλαγή από “σιδηρομαγνητικής φύσης” (γέφυρα OH^-) σε “αντισιδηρομαγνητικής φύσης” (γέφυρα N_3^-) αλληλεπιδράσεις.

Από μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο οδηγηθήκαμε στα εξής συμπεράσματα: i) τα σύμπλοκα **28** και **31** δεν εμφανίζουν χαλάρωση της μαγνήτισης, ii) στο σύμπλοκο **29**, η εξάρτηση των σημάτων “εντός-φάσης” και “εκτός-φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M' και χ_M'' από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα είναι ενδεικτικές για φαινόμενα χαλάρωσης της μαγνήτισης, iii) στο σύμπλοκο **32** παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, με τα σήματα “εκτός-φάσης” της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' να εμφανίζονται σε θερμοκρασίες κάτω των $\sim 15 \text{ K}$ και iv) στο σύμπλοκο **33** η εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” της γραμμομοριακής

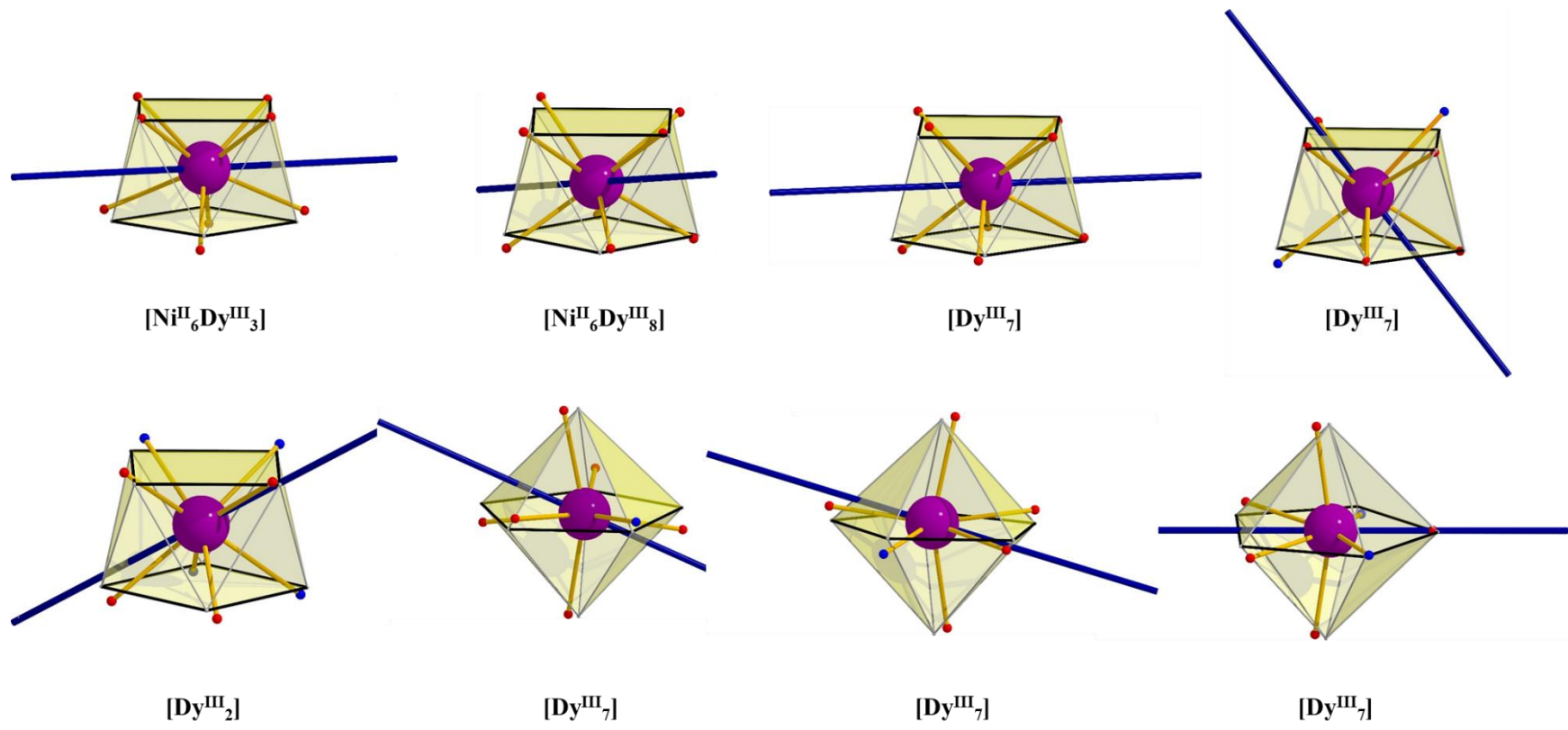
μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M'' , παρατηρείται για $T < 10$ K. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί επίσης το γεγονός ότι το φαινόμενο χαλάρωσης επηρεάζεται από την αλλαγή του περιβάλλοντος ένταξης των λανθανιδών (από OH^- σε N_3^-), καθώς για το σύμπλοκο **29** η εξάρτηση των σημάτων “εκτός-φάσης” από τη θερμοκρασία εμφανίζεται για $T < 10$ K ενώ για το **32** εμφανίζεται για $T < 15$ K.

Τέλος, για τα σύμπλοκα του Gd^{III} , **27**, **30** και **34** μελετήθηκε το μαγνητοθερμικό φαινόμενο (MCE) και βρέθηκε ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως μοριακοί “καταψύκτες”, με τα **27** και **30** να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά από το **34**.

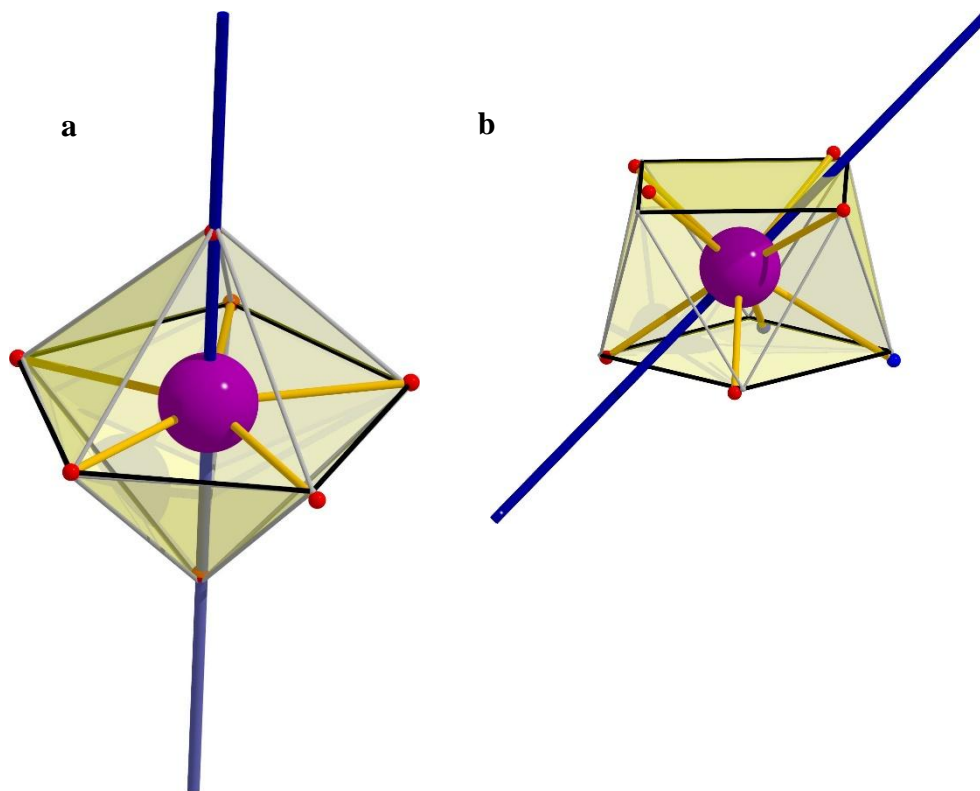
5.2 ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΑΞΟΝΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΑΝΙΣΟΤΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, προσφάτως αναφέρθηκαν θεωρητικές μελέτες οι οποίες επιχειρούν να συσχετίσουν τη μαγνητική ανισοτροπία που προέρχεται από τα $4f$ κέντρα με το πεδίο υποκαταστάσεων,^{5.1} και συνεπώς, τη γεωμετρία ένταξης στην οποία βρίσκονται τα λανθανίδια. Από τις μελέτες αυτές έχει προκύψει ότι οι ιδανικές γεωμετρίες οι οποίες ευνοούν τα φαινόμενα μαγνητικής χαλάρωσης είναι: i) η γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος, και ii) η γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας στην οποία εντοπίζεται και ο καλύτερος (μέχρι σήμερα) Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου. Συγκεκριμένα, για τα ιόντα Dy^{III} έχει βρεθεί ότι οι βέλτιστες ιδιότητες μαγνητικής χαλάρωσης επιτυγχάνονται όταν το ηλεκτρονιακό νέφος του πεδίου υποκαταστάσεων συγκεντρώνεται σε αξονικές θέσεις.^{5.2} Στην παρούσα Διατριβή, έχοντας συνθέσει πάνω από σαράντα νέα σύμπλοκα και έχοντας υπολογίσει τους άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας της βασικής κατάστασης για κάθε ιόν Dy^{III} , στο τελευταίο αυτό υποκεφάλαιο θελήσαμε να συγκεντρώσουμε όλους τους άξονες ανισοτροπίας και τη γεωμετρία ένταξης του κάθε ιόντος Dy^{III} (Εικόνα 5.2.1), με σκοπό να τους συγκρίνουμε με τα καλύτερα παραδείγματα της βιβλιογραφίας. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.2.2, α ο άξονας μαγνητικής ανισοτροπίας για το σύμπλοκο $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ ($\text{C}_3\text{PO} = \text{tricyclohexylphosphine oxide}$) το οποίο εμφανίζει τη μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία ανάμεσα στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, $T_B = 20\text{K}$,^{5.3} κατευθύνεται στις κορυφές της πενταγωνικής διπυραμίδας ενώ για το σύμπλοκο $[\text{Dy}(\text{dppz})(\text{acac})_3]$ ($\text{acac} = \text{acetylacetonate}$, $\text{dppz} = \text{dipyridophenazine}$)^{5.4} που διαθέτει μεγάλο U_{eff} ο άξονας της μαγνητικής ανισοτροπίας διαπερνά τις δύο απέναντι

τετράγωνες έδρες στη γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος (Εικόνα 5.2.2, b). Στο σημείο αυτό είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι τα σύμπλοκα της βιβλιογραφίας τα οποία χρησιμοποιούνται ως σημείο αναφοράς είναι μονοπυρηνικά, ενώ τα σύμπλοκα της παρούσας Διατριβής διαθέτουν συνδυασμό πολλών μεταλλικών κέντρων. Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι στα σύμπλοκα **2**, **11**, **20** και **33** οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας κατευθύνονται στις ισημερινές και όχι στις επιθυμητές αξονικές θέσεις. Η κατεύθυνση των αξόνων ανισοτροπίας σε θέσεις που απέχουν από τις αξονικές οφείλεται στην ύπαρξη υψηλών αρνητικών φορτίων στις ισημερινές θέσεις.



Εικόνα 5.2.1 Οι άξονες μαγνητικής ανισοτροπίας για κάθε ιόν Dy^{III} στα σύμπλοκα **2**, **20**, **11** και **33**.



Εικόνα 5.2.2 (a) Η κατεύθυνση του άξονα μαγνητικής ανισοτροπίας για το ιόν Dy^{III} στο μόριο $[\text{Dy}(\text{C}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ σε γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας, (b) Η κατεύθυνση του άξονα μαγνητικής ανισοτροπίας του ιόντος Dy^{III} στο μόριο $[\text{Dy}(\text{dppz})(\text{acac})_3]$ σε γεωμετρία τετραγωνικού αντιπρίσματος.

5.3 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.1, στο πεδίο του Μονομοριακού Μαγνητισμού υπάρχει η ανάγκη για νέες οικογένειες συμπλόκων, καινούργιες δομές, πρωτότυπες συνθετικές πορείες και σπάνιες τοπολογίες, ώστε μέσα από την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων να προκύψουν νέες προοπτικές οι οποίες θα δώσουν τις απαντήσεις στις τεχνολογικές δυσκολίες που συναντά το πεδίο.

Η χημεία που μελετήθηκε στην παρούσα Διατριβή είχε τη δυναμική να οδηγήσει στην απομόνωση σαράντα νέων ομομεταλλικών $4f$ και ετερομεταλλικών $3d-4f$ συμπλόκων. Αναλύοντας αυτά τα αποτελέσματα, θεωρούμε ότι μεγάλο ενδιαφέρον θα είχε η συνέχεια της χημείας που πραγματοποιήσαμε με χρήση:

- i) υποκαταστατών οι οποίοι θα είναι ογκώδεις και θα διαθέτουν λιγότερες ομάδες ένταξης, ώστε λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων η συναρμογή να πραγματοποιηθεί “ελεγχόμενα” με σκοπό να οδηγήσει σε επιθυμητές γεωμετρίες με το ηλεκτρονιακό νέφος να εντοπίζεται σε κατάλληλες θέσεις συναρμογής,
- ii) υποκαταστατών οι οποίοι θα είναι ογκώδεις και ταυτόχρονα θα διαθέτουν ομάδες συναρμογής οι οποίες θα είναι ρίζες. Η σύγχρονη βιβλιογραφία στο πεδίο του Μονομοριακού Μαγνητισμού έχει δείξει ότι μέσω ριζών επιτυγχάνεται καλύτερη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των $4f$ μεταλλικών κέντρων, καθώς τα τροχιακά των ριζών είναι “διδυσδικά” και συνεπώς αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα “εσωτερικά” f τροχιακά,
- iii) $4d$ και $5d$ μετάλλων μετάπτωσης, καθώς εξαιτίας της ανισοτροπίας που διαθέτουν, σε συνδυασμό με την ανισοτροπία των $4f$ ή των $3d-4f$ μπορεί να οδηγήσει σε εξαιρετικά φαινόμενα αργής μαγνητικής χαλάρωσης,
- iv) “ελαφρύτερων” υποκαταστάτων και μεταλλικών κέντρων όπως το Mn^{II} ή/και το Gd^{III} , όσον αφορά τη σύνθεση συμπλόκων με καλύτερη συμπεριφορά μοριακού “καταψύκτη”,
- v) $5f$ μεταλλικών κέντρων, καθώς σύγχρονες μελέτες υποστηρίζουν ότι συγκεντρώνουν όλα τα πλεονεκτήματα των $4f$ μετάλλων, ενώ δεν εμφανίζουν κάποιο από τα μειονεκτήματά τους.

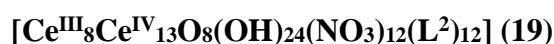
5.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 5.1 (a) Sievers J. *Z. Phys. B. Con. Mat.*, **1982**, 45, 289. (b) Skomski R. Simple models of magnetism, **2008**, OUP Oxford, New York. (c) Rinehart J. D.; Long J. R. *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2078. (d) Chilton N. F.; Collison D.; McInnes E. J. L.; Winpenny R. E. P.; Soncini A. *Nat. Comm.*, **2013**, 4, 3551. (e) Chibotaru, L. F.; *Advances in Chemical Physics*, ed. Rice S. A.; Dinner A. R.; **2013**, John Wiley & Sons, Inc., 397. (f) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 064112.
- 5.2 Chilton, N. F. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 2097.
- 5.3 (a) Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q.-W.; Wang, L.-F.; Ni, Z.-P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 2829. (b) Lees, A. M. J.; Platt, A. W. G. *Polyhedron*, **2014**, 67, 368.
- 5.4 Chen, G.-J.; Guo, Y.-N.; Tian, J.-L.; Tang, J.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; D.-Z. Liao, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2484.

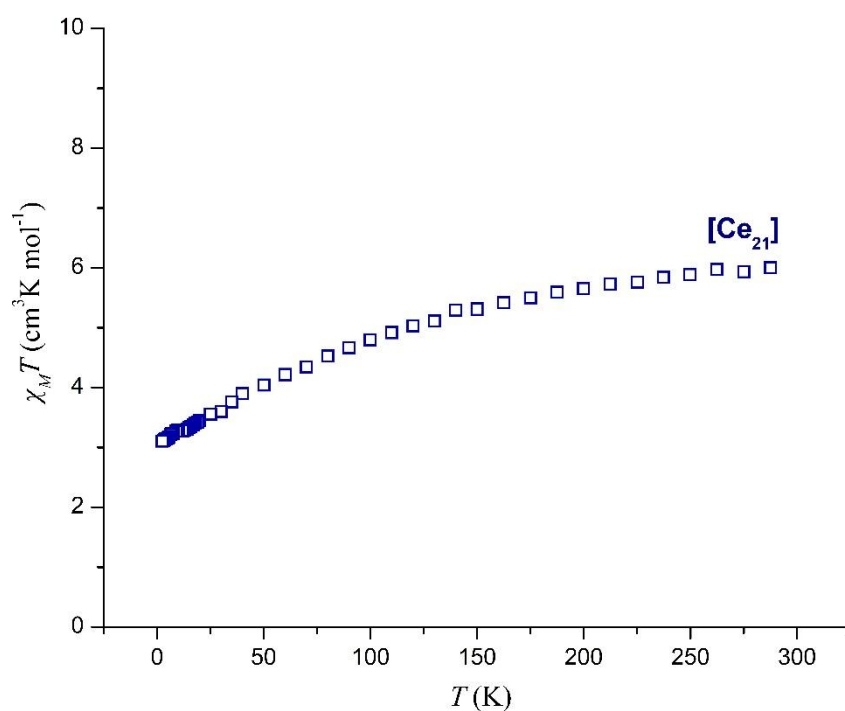
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

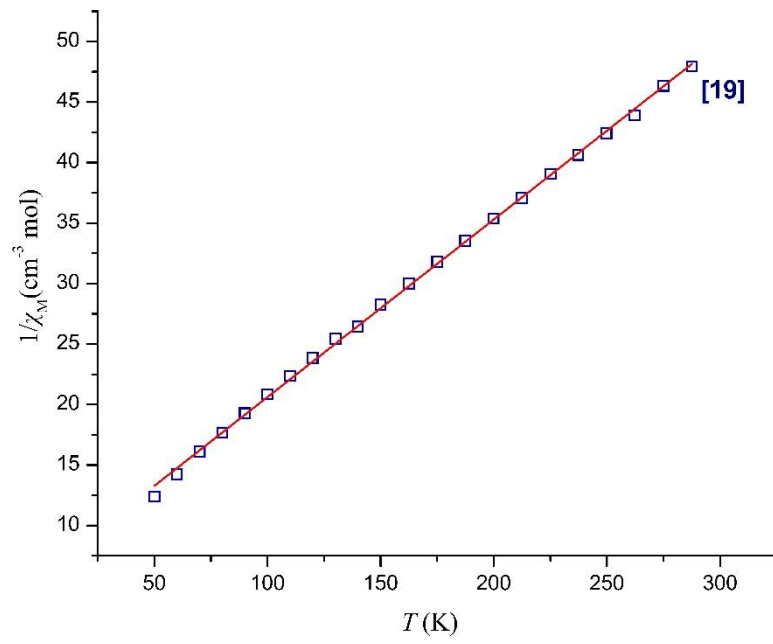
6.1 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1-ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ 19



Κατά την ολοκλήρωση της συγγραφής της παρούσας Διατριβής ελήφθησαν οι μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας για το σύμπλοκο **19** (Εικόνα 4.3.25) σε εύρος θερμοκρασιών 2-300 K υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T με τα αποτελέσματα να συγκεντρώνονται στο διάγραμμα γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$ έναντι της θερμοκρασίας T (Εικόνα 6.1.1). Από το διάγραμμα $\chi_M T$ προς T προκύπτει ότι η τιμή του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας ($\chi_M T$) για το σύμπλοκο **19** ελαττώνεται με πτώση της θερμοκρασίας υποδηλώνοντας την παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ή/και την αποπληθυσμοποίηση των επιπέδων Stark. Η τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε $6.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $6.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ για οκτώ μη-αλληλεπιδρώντα κέντρα Ce^{III} ($S= 1/2$, $L= 3$, $J= 5/2$, $g_J= 0.86$). Επίσης, η αρνητική τιμή της σταθεράς θ από την ανάλυση Curie-Weiss (Εικόνα 6.1.2) επιβεβαιώνει την αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων στο σύμπλοκο **19**.



Εικόνα 6.1.1. Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **19** στην περιοχή θερμοκρασιών 2.0 – 300 K.

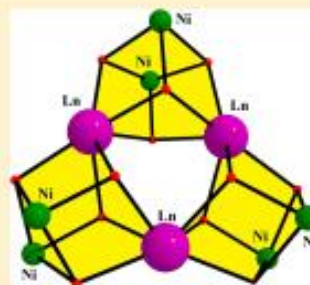


Εικόνα 6.1.2. Ανάλυση Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **19** όπου $\theta = -40.42$ K.

Enneanuclear $[\text{Ni}_6\text{Ln}_3]$ Cages: $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ Triangles Capping $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ Trigonal Prisms Including a $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3]$ Single-Molecule MagnetAngelos B. Canaj,[†] Demetrios I. Tzimopoulos,[†] Milosz Siczek,[§] Tadeusz Lis,[§] Ross Inglis,^{*||} and Constantinos J. Milios^{*†}[†]Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes, 71003, Herakleion, Greece[‡]Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece[§]Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Poland^{||}School of Chemistry, The University of Edinburgh, David Brewster Road, EH9 3FJ Edinburgh, U.K.

Supporting Information

ABSTRACT: The use of (2-(β -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol) ligand, H_3L , in Ni/Ln chemistry has led to the isolation of three new isostructural $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_3^{\text{III}}]$ metallic cages. More specifically, the reaction of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the corresponding lanthanide nitrate salt, and H_3L in MeCN, under solvothermal conditions in the presence of NEt_3 , led to the isolation of three complexes with the formulas $[\text{Ni}_6\text{Gd}_3(\text{OH})_6(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 5.75\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (1-5.75MeCN-2Et₂O-1.5H₂O), $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3(\text{OH})_6(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2.7\text{Et}_2\text{O} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ (2-2MeCN-2.7Et₂O-2.4H₂O), and $[\text{Ni}_6\text{Er}_3(\text{OH})_6(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_3] \cdot 5.75\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (3-5.75MeCN-2Et₂O-1.5H₂O). The structure of all three clusters describes a $[\text{Ln}^{\text{III}}_3]$ triangle capping a $[\text{Ni}^{\text{II}}_6]$ trigonal prism. Direct current magnetic susceptibility studies in the 5–300 K range for complexes 1–3 reveal the different nature of the magnetic interactions within the clusters: dominant antiferromagnetic exchange interactions for the Dy^{III} and Er^{III} analogues and dominant ferromagnetic interactions for the Gd^{III} example. Alternating current magnetic susceptibility measurements under zero external dc field displayed fully formed temperature- and frequency-dependent out-of-phase peaks for the $[\text{Ni}_6\text{Dy}_3^{\text{III}}]$ analogue, establishing its single molecule magnetism behavior with $U_{\text{eff}} = 24$ K.



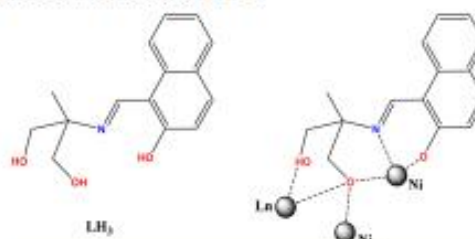
INTRODUCTION

One of the most active areas in the field of molecular magnetism is the search for single molecule magnets (SMMs), i.e., molecules that retain their magnetization once magnetized in the absence of magnetic field.¹ The number of such species has grown exponentially over the last 2 decades, with the phenomenon initially observed for transition-metal centers such as Mn, Fe, Co, and Ni, with the $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ and the $[\text{Fe}_4/\text{tacn}]$ molecules being the very first examples.² In addition, in 2003 the mononuclear complex $(\text{NBu}_2)[\text{Pc}_2\text{Ln}]$ (Ln = Tb, Dy) was also found to display SMM behavior, thus opening the way for 4f SMMs.³ Nowadays, the introduction of 4f centers in the field of SMMs is mainly due to the two fundamental properties of lanthanides—(1) their large magnetic moment, since they can host up to seven unpaired electrons in the 4f orbitals, and (2) their large magnetic anisotropy, due to the large spin–orbit coupling present (with the exceptions of La^{III}, Gd^{III}, and Lu^{III})—both of which are the main prerequisites for the appearance of SMM behavior. Today, molecules with impressive SMM properties have been reported with examples including 4f centers, while the 3d SMMs seem to have reached their peak. These new 4f-containing species, either 3d–4f or purely 4f, display extremely large energy barriers for the reorientation of the magnetization,

assuming, of course, that an Arrhenius analysis is valid for such systems.⁴

We recently reported the use of the naphthalene-based triol ligand H_3L [$\text{L} = 2$ -(β -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, Scheme 1] for the synthesis of polynuclear 3d complexes⁵ and Mn-4f complexes.⁶ Herein, we report the use

Scheme 1. Structure of the Ligand Discussed in the Text and Its Coordination Modes in 1–3



Received: May 21, 2015

A Strongly Blue-Emitting Heptametallic [Dy^{III}₇] Centered-Octahedral Single-Molecule Magnet

Angelos B. Canaj,[†] Demetrios I. Tzimopoulos,[‡] Aggelos Philippidis,^{||} George E. Kostakis,[§] and Constantinos J. Milios^{*†}

[†]Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes, 71003 Herakleion, Greece

[‡]Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

[§]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^{||}Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas (IESL-FORTH), P.O. Box 1385, GR 71110 Herakleion, Greece

Supporting Information

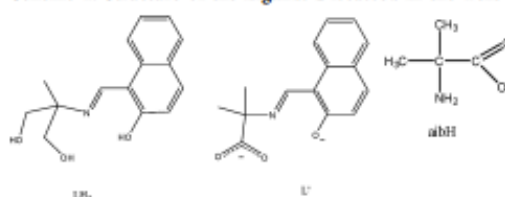
ABSTRACT: The employment of 2-(β-naphthalideneamino)-2-(hydroxymethyl)-1-propanol and 2-aminoisobutyric acid in dysprosium chemistry has led to the isolation of a novel heptanuclear [Dy^{III}₇] cluster displaying single-molecule-magnetism behavior and blue-emitting properties.

The construction of lanthanide-based clusters has attracted a lot of research interest recently because of the intrinsic magnetic properties that such species display. This is true for both heterometallic 3d–4f and homometallic 4f clusters, which display enhanced magnetic properties.¹ Such properties are due to the magnitude of the spin as well as the spin–orbit-coupling-based magnetic anisotropy that the 4f species display, making them ideal candidates for single-molecule magnets, i.e., molecules that retain their magnetization once magnetized in the absence of an external magnetic field. Indeed, very recently, a [Dy^{III}₂] single-molecule magnet was reported with a record magnetic blocking temperature of 8.3 K and a spin-reversal barrier of 178 K.² Furthermore, lanthanide-based clusters find applications in optics as light-emitting diodes, optical fibers, lasers, optical amplifiers, near-IR-emitting materials, and sensory probes³ because of the well-shielded electronic properties of the inner 4f orbitals from the ligands' crystal field.

We recently initiated a project toward the synthesis of "hybrid" molecular materials that would display both magnetic and optical properties⁴ because such materials would be at the interface of magnetism and optics. Herein, we report the synthesis, structure, and magnetic and photoluminescent properties of a heptametallic [Dy^{III}₇] cluster using 2-(β-naphthalideneamino)-2-(hydroxymethyl)-1-propanol (LH₃) and 2-aminoisobutyric acid (aibH; Scheme 1).

Dy(NO₃)₂·6H₂O (440 mg, 1 mmol), LH₃ (259 mg, 1.0 mmol), aibH (103 mg, 1.0 mmol), and NEt₃ (3.0 mmol) were added in MeOH (10 mL), and the resulting mixture was transferred to a Teflon-lined autoclave and kept at 120 °C for 14 h. After slow cooling to room temperature, yellow crystals of [Dy^{III}₇(OH)₂(L')₉(aib)[−]·4MeOH (1–4MeOH) were obtained in ~35% yield and collected by filtration, washed with Et₂O,

Scheme 1. Structure of the Ligands Discussed in the Text



and dried in air (L' = dianion of the Schiff base between naphthalene aldehyde and aibH).

Complex **1** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. Its core (Figure 1) consists of a distorted octahedral [Dy₆] cage, which encapsulates the seventh Dy^{III} atom in an off-center manner. The "central" Dy atom is located toward the upper apex of the octahedron at a distance of ~1.3 Å from the basal plane defined by four Dy^{III} atoms. The dimensions of the basal plane are ~3.8 and 6.0 Å, while the upper and lower corners of the octahedron are located at ~5.2 and 4.7 Å above and below the plane, respectively. The upper Dy^{III} center is connected to the four basal Dy^{III} centers, as well as to the "inner" Dy^{III} center, via four $\eta^2\eta^1\mu_3$ -carboxylates from four $\eta^2\text{O-carboxylate}:\eta^1\eta^1\eta^1\mu_3$ dianionic L' ligands (Figure 1, bottom, A), while the lower Dy^{III} is connected to the basal Dy^{III} centers through four $\eta^1\eta^1\mu_3$ -carboxylates from three $\eta^2\text{O-hydroxyl}:\eta^1\eta^1\eta^1\mu_3$ dianionic L' ligands (Figure 1, bottom, B) and one deprotonated $\eta^1\eta^1\eta^1\mu_3\text{-syn,anti-aib}^-$ ligand. The "inner" Dy^{III} center is further connected to the basal Dy atoms via (i) two $\mu_3\text{-OH}^-$ groups and (ii) two $\eta^2\eta^1\mu_3$ -carboxylates from two $\eta^2\text{O-carboxylate}:\eta^1\eta^1\eta^1\mu_3$ dianionic L' ligands. The Dy^{III} centers in **1** are eight- and seven-coordinate, adopting square-antiprismatic (Dy1 and Dy3), bicapped trigonal-prismatic (Dy2 and Dy6), and pentagonal-bipyramidal (Dy4, Dy5, and Dy7) geometry.

Variable-temperature direct-current (dc) magnetic susceptibility data were collected for **1** in the temperature range 5.0–

Received: May 18, 2012

Published: June 29, 2012

Employment of a New Tripodal Ligand for the Synthesis of Cobalt(II/III), Nickel(II), and Copper(II) Clusters: Magnetic, Optical, and Thermal Properties

Angelos B. Canaj,[†] Demetrios I. Tzimopoulos,[‡] Aggelos Philippidis,[§] George E. Kostakis,[‡] and Constantinos J. Milios^{*†}

[†]Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes, 71003 Herakleion, Greece

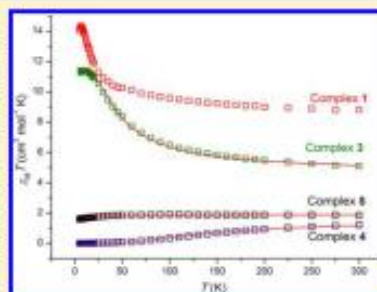
[‡]Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

[§]Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas (IESL-FORTH), P.O. Box 1385, Crete, 71110 Herakleion, Greece

[‡]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The employment of 2-(β -naphthalideneamino)-2-(hydroxymethyl)-1-propanol (LH₃) in cobalt, nickel, and copper chemistry has led to the isolation of five new metallic complexes with interesting magnetic properties. More specifically, the reaction of Co(OAc)₂·4H₂O with LH₃ in MeOH in the presence of NEt₃ under solvothermal conditions forms the complex [Co^{III}₂Co^{II}(LH)₂(LH)₂(L')(OAc)]·8.5MeOH (1·8.5MeOH; L' = monoanion of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde), while in nickel chemistry, a similar reaction of Ni(OAc)₂·6H₂O with LH₃ in MeCN in the presence of NEt₃ under high pressure/temperature forms the complex [Ni^{II}(LH₃)₂]·2MeCN (2·2MeCN). Repeating the same reaction in MeOH and switching from Ni(OAc)₂·4H₂O to NiSO₄·4H₂O produces the complex [Ni^{II}₄(HL)₃(OMe)(MeOH)₃](SO₄)_{0.5}·2MeOH (3·2MeOH) under solvothermal conditions. Furthermore, in copper chemistry, the reaction of Cu₂(OAc)₄·2H₂O with LH₃ in the presence of NEt₃ in MeOH under solvothermal conditions affords the complex [Cu^{II}₄(LH)₄] (4), while the same reaction under ambient temperature and pressure conditions forms [Cu^{II}₄(LH)₄]·3.5MeOH·2.25H₂O (5·3.5MeOH·2.25H₂O). Complex 1 is a mixed-valent [Co^{III}₂Co^{II}]₃ complex, consisting of three edge-sharing [Co₃] triangles. Complex 2 is a nickel(II) monomer in which the central metal is found in an octahedral geometry, while complex 3 describes a [Ni^{II}₄] cubane. Complexes 4 and 5 may be considered as structural isomers because they possess the same formulas but different topologies: 4 describes a highly distorted [Cu^{II}₄(OR)₄]⁴⁺ eight-membered ring, while 5 consists of a distorted [Cu^{II}₄(μ_2 -OR)₄]⁴⁺ cubane. In addition, 5 can be converted to 4 in excellent yield under solvothermal conditions. Direct-current magnetic susceptibility studies have been carried out in the 5–300 K range for complexes 1 and 3–5, revealing the possibility of a high-spin ground state for 1, an S = 4 ground state for 2, and diamagnetic ground states for 4 and 5.



INTRODUCTION

The synthesis of metallic cluster compounds has advanced greatly in recent years because of the potential that such compounds display for new technological applications.¹ For example, in the field of *Magnetic Refrigeration*, metallic clusters with large magnetic spin ground states, *S*, are used to lower the temperature of their surroundings, as dictated by the magnetocaloric effect,² and molecules are now able to retain their magnetization above liquid-helium temperature once magnetized.³ In the field of catalysis, oligonuclear and polynuclear complexes display excellent catalytic functionalities, and sustained water oxidation photocatalysis by a bioinspired manganese cluster is now plausible.⁴ Finally, lanthanide-based clusters find applications in optics as lasers and light-emitting

diodes, optical fibers, amplifiers, and near-IR-emitting materials.⁵

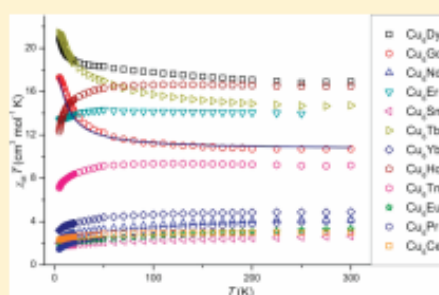
We recently initiated a project toward the synthesis and characterization of hybrid molecular species, i.e., molecules that display two different physical properties, because such materials would be at the interface of various scientific fields. More specifically, we are interested in synthesizing complexes that display both magnetic and optical/photoluminescent properties.⁶ In order to construct such hybrid species, one may follow two main synthetic approaches: (i) start with molecules already possessing one of the two desired properties and attempt to

Received: August 8, 2012

Heptanuclear Heterometallic [Cu₆Ln] Clusters: Trapping Lanthanides into Copper Cages with Artificial Amino AcidsGeorge J. Sopsis,^{†,§} Angelos B. Canaj,[†] Aggelos Philippidis,[‡] Milosz Siczek,[‡] Tadeusz Lis,[‡] James R. O'Brien,^{||} Manolis M. Antonakis,[†] Spiros A. Pergantis,[†] and Constantinos J. Milios^{*†}[†]Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes, 71003, Herakleion, Greece[§]Department of Materials Science and Technology, The University of Crete, Voutes, 71003, Herakleion, Greece[‡]Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas (IESL-FORTH), P.O. Box 1385, GR 711 10 Herakleion, Crete, Greece[‡]Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland^{||}Quantum Design, San Diego, California 92121, United States

Supporting Information

ABSTRACT: Employment of the artificial amino acid 2-aminoisobutyric acid, aibH, in Cu^{II} and Cu^{II}/Ln^{III} chemistry led to the isolation and characterization of 12 new heterometallic heptanuclear [Cu₆Ln(aib)₆(OH)₃(OAc)₃(NO₃)₃] complexes consisting of trivalent lanthanide centers within a hexanuclear copper trigonal prism (aibH = 2-amino-butyric acid; Ln = Ce (1), Pr (2), Nd (3), Sm (4), Eu (5), Gd (6), Tb (7), Dy (8), Ho (9), Er (10), Tm (11), and Yb (12)). Direct current magnetic susceptibility studies have been carried out in the 5–300 K range for all complexes, revealing the different nature of the magnetic interactions between the 3d–4f metallic pairs: dominant antiferromagnetic interactions for the majority of the pairs and dominant ferromagnetic interactions for when the lanthanide center is Gd^{III} and Dy^{III}. Furthermore, alternating current magnetic susceptibility studies reveal the possibility of single-molecule magnetism behavior for complexes 7 and 8. Finally, complexes 2, 5–8, 10, and 12 were analyzed using positive ion electrospray mass spectrometry (ES-MS), establishing the structural integrity of the heterometallic heptanuclear cage structure in acetonitrile.



INTRODUCTION

Understanding the way metals magnetically “communicate” with each other when present in a metallic complex is of great importance, since over the last years numerous metallic complexes have found potential applications in many fields of science and technology.¹ For instance, in the field of molecular magnetism, and in particular in single-molecule magnetism (SMM), new compounds have been synthesized that can now retain their magnetization above or at liquid He temperatures,² while both homo- and heterometallic clusters have been reported to function as molecular refrigerants.³ Therefore it becomes evident that for scientists to be able to understand and, consequently, control the nature of the magnetic interactions, *J*, between various metal centers is crucial, since the spin of the ground state of the complex, *S*, is dictated by such intermetallic interactions. Yet, this task is not trivial because for the vast majority of the metallic clusters, and especially those of high nuclearity, the quantitative analysis of the magnetic data is hindered by computational restrictions or overparameterization factors.

Although the investigation of the magnetic exchange interactions between 3d and 4f metal atoms started many years ago,⁴ it now

seems to be more topical than ever.⁵ The reason lanthanides are now considered as major candidates in the molecular magnetism field is due to (i) their large magnetic moments and (ii) their spin-orbit coupling based magnetic anisotropy (with the exceptions of La^{III}, Gd^{III}, and Lu^{III}). Their main disadvantage though seems to be the promotion of weak exchange interactions due to the shielding of the 4f electrons by the outer 5s and 5p electrons.

Furthermore, lanthanide-based clusters find applications as light-emitting diodes, optical fibres, lasers, optical amplifiers, NIR-emitting materials, and sensory probes.⁶ This is because the electronic properties of the lanthanide ions are well retained upon complex formation, due to the shielding of the inner 4f electrons by the outer 5s and 5p electrons, leading to a very weak ligand field effect.

Following our initial work with the employment of artificial amino acid ligands for the construction of heterometallic Ni^{II}–Ln^{III} and Co^{II}–Ln^{III} clusters, we herein extend our efforts toward the synthesis and characterization of heterometallic Cu^{II}–Ln^{III} complexes. Therefore, we report the synthesis and magnetic

Received: March 12, 2012

Published: May 1, 2012

Cite this: Dalton Trans., 2014, 43,
12486Heptanuclear lanthanide [Ln₇] clusters: from
blue-emitting solution-stable complexes to hybrid
clusters†Angelos B. Canaj,^a George K. Tsikalas,^a Aggelos Philippidis,^b Apostolos Spyros^{a,b} and
Constantinos J. Milios^{a,b}

The use of LH₂ (2-(β-naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol) and aibH (2-amino-isobutyric acid) in 4f chemistry has led to the isolation of eight new isostructural lanthanide complexes. More specifically, the reaction of the corresponding lanthanide nitrate salt with LH₂ and aibH in MeOH, under solvothermal conditions in the presence of NEt₃, led to the isolation and characterization of seven complexes with the general formulae [Ln^{III}₇(OH)₂(L)₂(aib)]·4MeOH (Ln = Gd, **1**·4MeOH; Tb, **2**·4MeOH; Dy, **3**·4MeOH; Ho, **4**·4MeOH; Er, **5**·4MeOH; Tm, **6**·4MeOH; Yb, **7**·4MeOH; L²⁻ = the dianion of the Schiff base between naphthalene aldehyde and 2-amino-isobutyric acid). Furthermore, the isostructural Y^{III} analogue, cluster [Y^{III}₇(OH)₂(L)₂(aib)]·4MeOH (**8**·4MeOH), was synthesized in a similar manner to **1–7**. The structure of all eight clusters describes a distorted [M^{III}₇] octahedron which encapsulates a seventh M^{III} ion in an off-centre fashion. Dc magnetic susceptibility studies in the 5–300 K range for complexes **1–7** reveal the presence of dominant antiferromagnetic exchange interactions within the metallic clusters as evidenced by the negative Weiss constant, θ, while ac magnetic susceptibility measurements show temperature and frequency dependent out-of-phase signals for the [Dy^{III}]₇ analogue (**3**·4MeOH), suggesting potential single molecule magnetism character. Furthermore, for complex **1**, simulation of its dc magnetic susceptibility data yielded very weak antiferromagnetic interactions within the metallic centres. Solid-state emission studies for all **1–8** clusters display ligand-based emission, while extended 1D and 2D NMR studies for **8**·4MeOH reveal that the species retain their structural integrity in solution. In addition, TGA measurements for **1**, **3** and **7** revealed excellent thermal stability up to 340 °C for the clusters.

Received 8th March 2014,
Accepted 10th April 2014
DOI: 10.1039/c4dt00701h
www.rsc.org/dalton

Introduction

In the last few years the synthesis and studies of lanthanide-based clusters have emerged, with great potential in the field of molecular magnetism. While in the past such species were mainly synthesized and studied with respect to their emission properties, as light emitting diodes, optical fibres, lasers, optical amplifiers, NIR-emitting materials and sensory probes,¹ 4f clusters have recently gained a great deal of attention as single molecule magnets (SMMs), i.e. species that can retain their magnetization once magnetized in the absence of an external magnetic field.² This is mainly due to their intrinsic magnetic properties originating from both large magnetic

moments and spin-orbit coupling based magnetic anisotropy (with the exception of La^{III}, Gd^{III} and Lu^{III}), which are the main prerequisites for the establishment of the SMM behavior. Since the first 4f-based SMM reported in 2003 with a barrier for the relaxation of the magnetization of ~330 K,³ many lanthanide clusters have been found to display analogous behavior,⁴ while nowadays impressive barriers of up to ~810 K⁵ and 842 K⁶ have been reported, given of course that an Arrhenius analysis is valid on such systems. Given both the remarkable electronic and magnetic properties of the 4f ions, we recently embarked on a project towards the synthesis of “hybrid”-dual molecular species that would display both magnetic and electronic-optical properties,⁷ since such molecules would be at the interface of magnetism and electronics-optics. More specifically, we aim at the synthesis of such species, with the ultimate goal being the investigation of how one property may (or may not) affect the other. Herein, we report the syntheses, structures, magnetic properties and emission properties of seven new homometallic heptanuclear lanthanide clusters and their Y^{III} analogue, bearing a new Schiff-base that was synthesized *in situ* upon reacting naphthalene aldehyde and the

^aDepartment of Chemistry, The University of Crete, Voutes, 71003, Heraklion, Greece. E-mail: kamilios@chemistry.uoi.gr^bInstitute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas (IESL-FORTH), P.O. Box 1385, GR 711 10 Heraklion, Crete, Greece† Electronic supplementary information (ESI) available: Bond distances and angles for **3**, magnetic data for clusters **2**, **3** and **5**, as well as a complete series of 1D and 2D NMR spectra for **8**. See DOI: 10.1039/c4dt00701h



Cite this: Dalton Trans., 2015, 44, 19880

Received 10th September 2015,
Accepted 13th October 2015
DOI: 10.1039/c5dt03542b
www.rsc.org/daltonSolvothermal synthesis of enneanuclear $[\text{Cu}_7\text{Ln}_2^{\text{III}}]$ clusters†Angelos B. Canaj,^a Demetrios I. Tzimopoulos,^b Marta Otręba,^c Tadeusz Lis,^c Ross Inglis^{*d} and Constantinos J. Milios^{*d}

Employment of H_2L (= 2-(β -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol) in mixed-metal copper-lanthanide cluster chemistry has led to the isolation of four new enneanuclear heteronuclear isostructural $[\text{Cu}_7\text{Ln}_2^{\text{III}}]$ complexes. More specifically, the solvothermal reaction of $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with H_2L and the corresponding lanthanide nitrate salt in MeCN in the presence of a base, NEt_3 , yielded three complexes with the general formula $[\text{Cu}_7^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{HL})_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (Ln: Gd, **1**·2MeCN; Tb, **2**·2MeCN; Dy, **3**·2MeCN), while in addition the Y^{III} analogue, $[\text{Cu}_7^{\text{II}}\text{Y}_2^{\text{III}}(\text{L})_4(\text{HL})_2(\text{OAc})_4] \cdot 2\text{MeCN}$ (**4**·2MeCN), was also synthesized in the same manner. The structure of the cluster describes two corner-sharing $[\text{Cu}_2\text{Ln}]$ cubane metallic units, each one further connected to one Cu^{I} ion. Dc magnetic susceptibility studies in the 5–300 K range for complexes **1–4** reveal the presence of both ferromagnetic and antiferromagnetic exchange interactions within the metallic clusters.

Introduction

The synthesis and characterization of polynuclear clusters have grown exponentially over the last two decades; complexes with various nuclearities and beautiful structures/topologies have attracted the intense interest of the scientific community due to the properties that such species often present. In the field of molecular magnetism, metallic clusters have been the pioneers opening the way toward new exciting phenomena; complexes that can retain their magnetization up to 14 K, once magnetized in the absence of an external magnetic field, have now been reported,¹ while clusters that can lower the temperature of their surroundings upon employment of a magnetic field have been termed as “molecular coolants”.² Of great importance in molecular magnetism is the ability to control the nature and the magnitude of the magnetic exchange interaction within neighboring metallic centres, J , as a means of synthesizing clusters with large magnetic ground-state, S , as this is a main prerequisite for both phenomena mentioned.

Therefore, it becomes apparent that the synthesis and study of families of related clusters is crucial, since it may provide the route for eventually controlling the magnetic behavior of the inorganic clusters.

The study of the magnetic exchange interactions between 3d and 4f metal centers is not a new trend in magnetism.³ Yet, it is now more topical than ever, since the use of 4f centers for constructing large 4f and 3d–4f “magnetic” clusters has witnessed a major impetus recently,⁴ due to the intrinsic properties of the lanthanide centers: (i) their large magnetic moments, and (ii) their spin–orbit coupling based magnetic anisotropy (with the exceptions of La^{III} , Gd^{III} and Lu^{III}).

We recently reported the use of the naphthalene-based triol ligand 2-(β -naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol, H_2L (Scheme 1),⁵ in Co(*u*/m), Ni(*u*) and Cu(*u*) chemistry,⁶ while very recently we expanded our studies in mixed-metal Mn/Ln and Ni/Ln chemistry reporting on a family of octanuclear $[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}]$ complexes,⁷ dodecanuclear $[\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Ln}_6^{\text{III}}]$ clusters⁸ and enneanuclear $[\text{Ni}_6^{\text{II}}\text{Ln}_3^{\text{III}}]$ species.⁹ We herein continue our efforts and present the synthesis, structures and magnetic properties of four mixed-metal enneanuclear $[\text{Cu}_7^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}]$ complexes (Ln = Gd, Tb, Dy and Y).

Experimental section

Materials and physical measurements

All manipulations were performed under aerobic conditions, using materials as received. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the University of Ioannina microanalysis service.

^aDepartment of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Heraklion, Greece. E-mail: kmilios@chemistry.uoi.gr; Fax: +30-2810-545001; Tel: +30-2810-545099

^bDepartment of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

^cFaculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland

^dEastCHEM School of Chemistry, The University of Edinburgh, David Brewster Road, 219 3FJ, Edinburgh, UK. E-mail: r.inglis@ed.ac.uk

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 1421483. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c5dt03542b

PAPER

A family of polynuclear cobalt complexes upon employment of an indeno-quinoxaline based oxime ligand†

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 23068
 Angelos B. Canaj,^a Lydia E. Nodaraki,^a Katarzyna Ślepokura,^b Milosz Siczek,^b Demetrios I. Tzimopoulos,^c Tadeusz Lis^b and Constantinos J. Milios^{*a}

The reaction of $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with LH (LH = 1*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one oxime) in MeOH in the presence of NEt_3 forms the complex $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{OAc})_5\text{L}_3] \cdot 0.5\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ (1-0.5MeOH-0.2H₂O), while repeating the reaction under solvothermal conditions yielded the heptanuclear cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{L}_9(\text{OH})_2(\text{OAc})_2(\text{MeO})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.6\text{MeOH} \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ (2-4.6MeOH-3.3H₂O). Changing the starting metal salt to $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and upon the reaction with LH in the presence of NEt_3 under high temperature and pressure, we managed to isolate the decanuclear cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_{10}\text{L}_{24}(\text{OH})_{12}(\text{MeO})_6(\text{ClO}_4)_2] \cdot 8.5\text{MeOH} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ (3-8.5MeOH-5.75H₂O), while under normal bench conditions and upon employment of pivalates in the reaction mixture complex $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4(\text{piv})_4(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4-MeOH-H₂O) was formed. Furthermore, the reaction of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with LH and alb (2-amino-isobutyric acid) in the presence of NEt_3 in MeOH gave the mononuclear complex $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}(\text{alb})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5-3H₂O), while upon increasing the metal–ligand ratio cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_4(\text{alb})_2(\text{OH})_2] \cdot 7.9\text{MeOH}$ (6-7.9MeOH) was isolated. Finally, repeating the reaction that yielded the mononuclear complex 5-3H₂O under solvothermal conditions, gave the octanuclear cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_8\text{L}_{10}(\text{alb})_2(\text{MeO})_2(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6.8\text{MeOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (7-6.8MeOH-7H₂O). Variable temperature dc magnetic susceptibility studies for complexes 2, 3, 4 and 7, reveal that all clusters display dominant antiferromagnetic interactions leading to small or diamagnetic ground-states, 5.

Received 5th March 2014

Accepted 12th May 2014

DOI: 10.1039/c4ra01914h

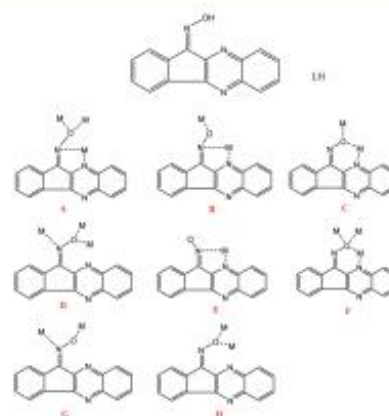
www.rsc.org/advances

Introduction

In the last few years metal-oxime coordination chemistry has proven to be a fruitful source for the synthesis and characterization of numerous metallic complexes.¹ Although initially triggered by the employment of salicyl- and pyridyl-based oximes in manganese cluster chemistry,² it later expanded to other 3d, 4f and 5d-4f clusters as well, while a palette of various oxime-based ligands is nowadays utilized for the synthesis of such species.¹ In addition, many of these clusters have been found to display interesting magnetic properties, such as single molecule magnetism behaviour (SMM), i.e. they can retain their magnetization once magnetized at very low temperatures in the absence of an external magnetic field.

We recently reported the use of a new indeno-quinoxaline based oxime ligand, LH (Scheme 1), in Ni(II) chemistry, which

led to the synthesis of five nickel complexes with nuclearities ranging from 3 up to 8.⁴ We have now expanded our studies in Co(II/III) chemistry, and herein we report the use of this



Scheme 1 The structure of LH (top) and its coordination modes in 1–7 (bottom).

^aDepartment of Chemistry, University of Crete, 72003 Heraklion, Greece. E-mail: kmilios@chemistry.uoi.gr; Tel: +30-2810-545099

^bFaculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

^cDepartment of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 989901–989909. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4ra01914h

Cite this: DOI: 10.1039/c0xx00000x

www.rsc.org/xxxxxx

ARTICLE TYPE

An indeno-quinoxaline based oxime ligand for the synthesis of polynuclear Ni(II) clusters

Angelos B. Canaj,^a Lydia E. Nodaraki,^a Aggelos Philippidis,^b Demetrios I. Tzimopoulos,^c Eirini Fotopoulou,^a Milosz Siczek,^d Tadeusz Lis^d and Constantinos J. Milios^{a,*}^a Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

DOI: 10.1039/b000000x

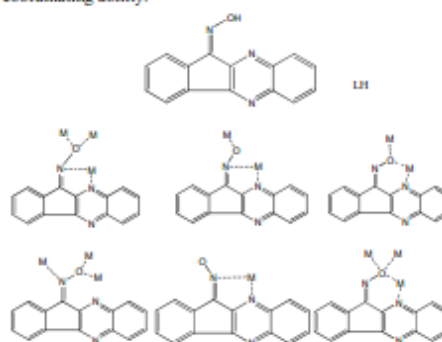
The reaction of Ni(OAc)₂·4H₂O with LH (LH = 1H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one oxime) in a mixture of solvents comprising MeCN/MeOH (1:1) under solvothermal conditions in the presence of NEt₃ forms the complex [Ni₂(L)₂(OAc)(MeOH)]·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H₂O (**1**·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H₂O) in moderate yield. Repeating the reaction in MeOH produces the complex [Ni₄(L)₄(OAc)₄(OMe)₂]·1.5 MeOH·1.3H₂O (**2**·1.5 MeOH·1.3H₂O) in good yield, while the reaction between Ni(ClO₄)₂·6H₂O and LH in the presence of NEt₃ in MeOH under solvothermal conditions yields complex [Ni₃(L)₃(OMe)₂(OH)(H₂O)₂(MeOH)₂](ClO₄)₃·8.8MeOH·1.4H₂O (**3**·8.8MeOH·1.4H₂O). Furthermore, the reaction between Ni(ClO₄)₂·6H₂O, LH and 2-amino-isobutyric acid, aibH, in MeCN in the presence of NEt₃ forms complex [Ni₄(L)₄(aib)₄(OH)(MeCN)_{0.5}(H₂O)_{0.5}](ClO₄)₂·4MeCN·0.25H₂O (**4**·4MeCN·0.25H₂O) under high temperature/pressure, while the same in reaction in MeOH yields complex [Ni₄(L)₄(aib)₄(OMe)₃](ClO₄)₂·0.75MeOH·4.2H₂O (**5**·0.75MeOH·4.2H₂O). Variable temperature dc magnetic susceptibility studies show that all **1-5** clusters display a small or a diamagnetic ground-state, S.

Introduction

The employment of oxime-based ligands in cluster chemistry during the last years has led to the synthesis and characterization of a vast number of metallic complexes, and the study of their magnetic properties.¹ Although this initially started for salicyl- and pyridyl-based oximes in manganese cluster chemistry which led to the synthesis of an unprecedented number of polynuclear manganese clusters, with nuclearities ranging from 3 to 12, with the majority of them displaying slow magnetization relaxation,² it later expanded to other 3d, 4f and 3d-4f clusters as well.³ Yet, the most remarkable feature upon employment of oxime ligands in cluster chemistry, has been the realization that in manganese chemistry such ligands “tend” to easily form hexanuclear [Mn^{III}]₆ species, whose magnetic behaviour is mainly dictated by the magnetic exchange interaction between neighbouring manganese ions bridged by oximate ligands. The parameter controlling this magnetic interaction is the relative twisting of the Mn-O-N-Mn torsion angle, α; if (α) > 31.3°, then J > 0 (F), and if (α) < 30.4°, then J < 0 (AF).⁴

Herein we expand our studies to a non-manganese containing oxime reaction synthetic scheme, as a means of investigating the ability of new oxime ligands to form clusters and/or extended families of structurally related clusters. Therefore, we report the synthesis and magnetic properties of five new Ni complexes featuring a new indeno-quinoxaline based oxime ligand, LH (Scheme 1), which to the best of our knowledge has never been

employed before towards the synthesis of any mononuclear and/or polynuclear metallic cluster. This ligand looks promising in terms of: i) stabilizing the clusters by means of π-π stacking interactions, ii) its absorption/emission properties, and iii) its coordinating ability.



Scheme 1. The structure of LH (top) and its coordination modes in **1-5** (bottom).

Experimental

Materials and physical measurements

All manipulations were performed under aerobic conditions using materials as received (reagent grade). **Caution!** Although we



Employment of 2-pyrrole aldoxime in iron cluster chemistry: Trinuclear and hexanuclear clusters

Angelos B. Canaj^a, Milosz Siczek^b, Alexios P. Douvalis^c, Thomas Bakas^c, Tadeusz Lis^b, Constantinos J. Milios^{a,*}

^a Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 71003 Heraklion, Greece

^b Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

^c Department of Physics, University of Ioannina, Ioannina 45110, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 9 May 2012

Dedicated to Alfred Werner on the 100th Anniversary of his Nobel prize in Chemistry in 1913.

Keywords:

Iron clusters
2-Pyrrole aldoxime
Crystal structure
Magnetic properties
Mössbauer spectroscopy

ABSTRACT

The reaction of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with 2-pyrrole aldoxime (pyroxH₂) and two equivalents of sodium benzoate in MeCN afforded the complex $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{pyroxH})_2(\text{PhCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{pyroxH})_2(\text{PhCOO})_4(\text{MeCN})] \cdot (\text{ClO}_4)_6 \cdot 6.6\text{MeCN}$ (**1**–6.6MeCN) in moderate yield. Repeating the same reaction in EtOH gave the complex $[\text{Fe}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{pyroxH})_2(\text{PhCOO})_6(\text{EtOH})_2]$ (**2**) in good yield. The crystal structures of **1** and **2** have been determined by single-crystal X-ray crystallography. Complex **1** contains two different clusters in the crystal: a trinuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}_3]$ molecule and a hexanuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}_6]$ unit, both of which contain different forms of the 2-pyrrole aldoxime ligand. Complex **2** is a hexanuclear $[\text{Fe}^{\text{III}}_6]$ cluster almost identical with the hexametallate unit found in **1**, with the difference being the presence of two terminal EtOH molecules in **2** versus two terminal H₂O molecules in the hexametallate sub-unit of **1**. DC magnetic susceptibility studies were performed on polycrystalline sample of **2**, revealing the presence of strong anti-ferromagnetic interactions within the cluster leading to a well isolated diamagnetic ground-state. The oxidation state of the iron atoms in **2** were further established by Mössbauer studies performed at 77 K. © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polymetallic complexes of the transition metals continue to attract the research interest of many inorganic chemistry groups. This is mainly due to the diversity of properties and potential applications that such clusters present. From bioinorganic chemistry and materials chemistry to medicinal chemistry and MRI agents, and from photoluminescent dyes/photovoltaic to molecular magnetism, such compounds represent excellent candidates for almost all technological applications present nowadays [1]. Especially, in the latter field single molecule magnets (SMMs) that work at liquid He temperature [2], “extremely” high-spin molecules [3], molecular coolants [4], spin-valves and spin-transistors [5], are only few of the examples that have emerged in the last few years. The common ground for all species mentioned is the high-spin ground state of the complexes, *S*. Therefore, it becomes apparent that in order to synthesize molecules that possess many unpaired electrons in their ground-state one must gain control of the magnetic exchange interactions within the metallic clusters, which is very difficult to achieve. This difficulty is due to two main reasons: (i) it is not always possible to elucidate the way that

neighboring metal centers communicate with each other, due to the complexity and/or magnitude of the complex under investigation and (ii) even if one elucidates all magnetic interactions present within a cluster it is almost impossible to gain control over them and e.g. switch one or more interactions from antiferromagnetic to ferromagnetic. Following that, it becomes apparent that new synthetic schemes that can yield new molecules and families of related molecules must be studied regarding their magnetic properties in order for valuable results to be extracted. With the above in mind, we initiated a project to examine the novel synthetic system of $\text{Fe}^{3+}/\text{RCOO}^-/\text{pyroxH}_2$, where pyroxH₂ is 2-pyrrole-aldoxime (Scheme 1). Herein we report the initial results of the employment of this ligand in iron cluster chemistry.

2. Experimental

2.1. General and physical measurements

All manipulations were performed under aerobic conditions. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2-pyrrole aldoxime and all solvents were obtained from commercial sources and used as received. *Caution!* Although we encountered no problems, care should be taken when using the potentially explosive perchlorate ions. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the University of Ioannina microanalysis ser-

* Corresponding author. Tel.: +30 2810 545099.

E-mail address: kamil@chemistry.uoc.gr (C.J. Milios).



Constructing anhydrous halide bridged manganese(II) clusters: Synthesis, structures and magnetic properties



Józef Utko^a, Angelos B. Canaj^b, Constantinos J. Milios^b, Danuta Dobrzyńska^{c,*}, Katarzyna Pawlus^a, Alicja Mikołajczyk^a, Tadeusz Lis^a

^a Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

^b Department of Chemistry, University of Crete, Voutes, 710 03 Heraklion, Greece

^c Wrocław University of Technology, Faculty of Chemistry, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2013

Received in revised form 5 September 2013

Accepted 10 September 2013

Available online 19 September 2013

Keywords:

Manganese clusters

Halide bridged clusters

Crystal structure

Magnetic properties

Antiferromagnetic interaction

ABSTRACT

The reaction of Mn^{II} and $HgCl_2$ with triphenylacetic acid in a mixture of 2-methoxyethanol and toluene afforded complex $[Mn_2^{II}Cl_2(O_2CCPh_3)_2(2\text{-methoxyethanol})_3]$ (**1**) in very good yield. Repeating the same reaction and replacing 2-methoxyethanol with THF forms the complex $[Mn_2^{II}Cl_{2.04}(O_2CCPh_3)_{1.96}(2\text{-methoxyethanol})(THF)_4]$ (**2**) in good yield. Furthermore the reaction between Mn^{II} and triphenylacetic acid in a mixture of THF and toluene after heating produces the complex $[Mn_4Cl_2Na(O_2CCPh_3)_4(THF)_6]$ (**3**). Finally, the reaction between $MnCl_2$ and potassium triphenylacetate or lithium triphenylacetate in THF and toluene gave complexes $[Mn_4Cl_2K(O_2CCPh_3)_4(THF)_6]$ (**4**) and $[Mn_4Cl_2Li(O_2CCPh_3)_4(THF)_6] \cdot 0.75(THF)$ (**5**), respectively, in good yields. The crystal structures of **1–5** have been determined by single-crystal X-ray crystallography. Complex **1** is a chloride bridged $[Mn_2^{II}]$ dimer in which the two metal ions are found in an O_2Cl and an O_2Cl_2 coordination environment. Complex **2** is a trinuclear $[Mn_2^{II}]$ triangle-like cluster in which the “central” Mn^{II} ion is bridged via two chloride ions to the peripheral Mn^{II} ions, additionally all manganese ions are connected by oxygen ion in a μ_3 mode. Complexes **3–5** are all tetranuclear $[Mn_4^{II}Cl_2]^{2+}$ metallic clusters displaying similar geometries, in which the tetrametallic core unit possesses a planar square arrangement. DC magnetic susceptibility studies indicate the presence of dominant antiferromagnetic exchange for all **1–4** clusters.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The synthesis of polynuclear manganese complexes is one of most promising fields of coordination chemistry due to the diversity of properties and potential applications that such clusters present. For instance, in the field of bioinorganic chemistry such species are found in the active centers of metalloenzymes, as in the active site of PSII, an enzyme responsible for the catalytic decomposition of water to molecular dioxygen, protons and electrons, which hosts a pentanuclear $[Mn_4Ca]$ cluster [1]. Given the importance of this particular active site, for more than three decades many groups throughout the scientific community have made tremendous efforts in order to synthesize and characterize low nuclearity manganese clusters that would reproduce the structural and/or spectroscopic features and/or functionality of the active site of the oxygen-evolving complex (OEC) in PSII [2]. Furthermore, in the field of molecular magnetism, manganese clusters were the pioneers in displaying the Single Molecule Magnetism (SMM)

phenomenon, according to which, a molecule can retain its magnetization once magnetized in the absence of an external magnetic field at very low temperatures. In order for a cluster to display SMM behavior, two requirements must be met: a high spin ground-state of the complex, S , and an uniaxial magnetic Ising type anisotropy. Such compounds featuring both prerequisites display magnetic hysteresis and bistability below a characteristic temperature making data storage and quantum computing possible applications of SMMs [3]. Therefore, of paramount importance in the field of Molecular Magnetism, is the synthesis of families of clusters and/or related clusters, as well as, the elucidation of their magnetic behavior. Understanding the factors that govern the magnetic communication between neighboring metallic centers, in terms of bond-distances, angles and other geometric criteria, is crucial for the further development of this field. One of the most underestimated synthetic schemes towards this goal, is the system involving anhydrous Mn^{II} carboxylate-containing complexes. Therefore, herein, we report the synthesis, characterization and magnetic properties of five new anhydrous Mn^{II} clusters obtained upon employment of triphenylacetate in manganese(II) cluster chemistry. More specifically, we wanted to explore whether the bulk size of the carboxylate ligand would potentially lead to new structural

* Corresponding author. Tel.: +48 713204317.

E-mail address: danuta.dobrzyńska@pwr.wroc.pl (D. Dobrzyńska).

New members in the $[\text{Mn}_{10}]$ supertetrahedron familyJózef Utko^a, Angelos B. Canaj^b, Constantinos J. Milios^b, Maria Sobocińska^{a,*}, Tadeusz Lis^a^a Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland^b Department Of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Heraklion, Greece

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 February 2014

Accepted 30 March 2014

Available online 12 April 2014

Keywords:

Manganese

Mixed-valent clusters

Supertetrahedron

Decanuclear complex

Magnetic properties

ABSTRACT

Two manganese complexes, $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$ (1) and $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Cl}_{10}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ (2) have been obtained and characterized by single-crystal X-ray diffraction. Both structures consist of the decametallate dicationic $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4]^{2+}$ core constructed by four vertex-sharing $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}]^{\text{II}}$ tetrahedra. Also, these compounds contain the different tetrametallic dianions: $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]^{2-}$ (in complex 1) and $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Cl}_{10}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{2-}$ (in complex 2). Magnetic dc and ac susceptibility measurements for compound (1) show that the dicationic decanuclear magnetic cluster possesses an $S = 12 \pm 1$ spin ground-state.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Manganese coordination chemistry remains one of the major sources of polynuclear complexes since it has provided numerous compounds displaying exciting properties [1]. Until now, nuclearities ranging from 1 up to 84 with a variety of shapes, sizes and properties have been reported. This enormous research activity has been triggered partly by the low nuclearity manganese clusters found in the active centers of various metalloenzymes, and partly by the fact that manganese clusters are good candidates to behave as molecular nanomagnets. For the former, the specific design and synthesis of tetranuclear $[\text{Mn}_4]$ clusters have been triggered in an attempt of making synthetic models of the mixed-valence $[\text{Mn}_4]$ species at the active center of the oxygen evolving complex (OEC) in photosystem II [2]. For the latter, the discovery of the prototype single molecule magnet (SMM) $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ cluster, that can retain its magnetization in the absence of an external magnetic field once magnetized at low temperature [3], led many scientists from many fields including material science [4], magnetochemistry [5], physics [6] and synthetic chemistry [7] to start exploring new synthetic approaches toward the preparation of such magnetic species, not only for the discovery of new compounds but also as a means of building up families of related species, so that structure-property correlations may be developed. Having this in mind, herein we report the synthesis and characterization of two new clusters, $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$ (1) and $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Cl}_{10}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ (2-0.5 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Furthermore, we present the magnetic properties of complex 1.

A yellow suspension of $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (6.989 mmol, 2.335 g) in 30 ml of 2-methoxyethanol was treated with metallic manganese (20.968 mmol, 1.152 g) under nitrogen atmosphere, while the hydrogen chloride was removed from the system. In the oil formed, 10 ml 2-methoxyethanol and 20 ml toluene were added, and the reaction was continued on air. After 72 h stirring the resulting suspension was removed by filtration and left for crystallization. After two weeks dark red crystals (1.58 g, yield: 38.72%) of $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]$ (1) were obtained [8]. In a similar reaction between metallic vanadium (44 mmol, 2.23 g), metallic manganese (14.7 mmol, 0.806 g) and NH_4Cl (44 mmol, 2.342 g) in 30 ml 2-methoxyethanol, under heating (140–150 °C), crystals of the similar compound, $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4][\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Cl}_{10}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ (2-0.5 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), were obtained in good yield (0.86 g, yield: 31.85%) [9]. The structures of (1) and (2) were established by means of X-ray diffraction.

Complex (1) crystallizes in orthorhombic space group $Pnma$ [10,37]. The structure of the complex consists of a decanuclear dicationic $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Cl}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{O}_4]^{2+}$ unit (Fig. 1, left) which is stabilized by the counter dianion $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_6]^{2-}$ (Fig. 1, right).

The cationic part may be described as a mixed-valent $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ supertetrahedron with the divalent Mn^{2+} centers (Mn5, Mn6, and symmetry related; BVS values: 1.973 and 1.979, for Mn5 and Mn6, respectively [11]) defining the four apices of the supertetrahedron and the trivalent Mn^{3+} centers (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, and symmetry related; BVS values: 3.113, 3.112, 3.069 and 3.009, for Mn1, Mn2, Mn3 and Mn4, respectively) lying along each edge of the tetrahedron. Each decametallate manganese unit consists of four vertex sharing $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}]^{\text{II}}$ tetrahedral building blocks in which the manganese ions are held through $\mu_4\text{-O}^{2-}$ ions to afford a $[\text{Mn}_{10}\text{O}_4]^{18+}$ core. Alternatively,

* Corresponding author. Tel.: +48 71 3757338.

E-mail address: sobocinska.maria@gmail.com (M. Sobocińska).



Journal Name

ARTICLE

Building 1D Lanthanide Chains and non-symmetrical [Ln₂] “Triple-Decker” Clusters Using Salen-type Ligands: Magnetic Cooling and Relaxation Phenomena

Angelos B. Canaj,^a Milosz Siczek,^b Marta Otręba,^b Tadeusz Lis,^b Giulia Lorusso,^c Marco Evangelisti^{c,*} and Constantinos J. Milios^{a,*}

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

The solvothermal reaction between Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln = Gd, Tb and Dy), 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 2-OH-naphth, and ethylenediamine, en, in MeOH in the presence of base, NEt₃, led to the formation of the 1D coordination polymers [Ln(L)(MeO)(MeOH)_{0.5}]_n·MeOH (Ln = Gd (**1**-MeOH), Tb(**2**-MeOH), Dy (**3**-MeOH)); H₂L = the Schiff-base ligand derived from the condensation of 2-OH-naphth and en), while the similar reaction in excess of NaNO₃ yielded 1D coordination polymers [Ln(L)(NO₃)_{0.5}(MeO)_{0.5}(MeOH)]_n (Ln = Gd (**4**), Tb (**5**), Dy (**6**)). Finally, upon replacing ethylenediamine with *o*-phenylenediamine, *o*-phen, we managed to isolate the discrete dimers [Dy₂(L')₂(MeOH)]₂·2MeOH (**7**-2MeOH) and [Gd₂(L')₂(MeOH)]₂·2MeOH (**8**-2MeOH) (H₂L' = the Schiff-base ligand from the condensation of 2-OH-naphth and *o*-phen). Polymers **1–3** describe one-dimensional chains, containing alternating seven- and eight-coordinate Ln^{III} metal centers, polymers **4–6** contain eight-coordinate lanthanide ions, while in both **7** and **8** the two Ln^{III} centers are eight- and seven-coordinate, adopting square antiprismatic and “plano-stool” geometry, respectively. The magnetocaloric properties of the three Gd^{III} analogues were determined from magnetic measurements, yielding the magnetic entropy change $-\Delta S_m = 21.8$, 23.0 and 16.0 J kg⁻¹K⁻¹ at T = 3.0 K on demagnetization 7 T to 0, for **1**, **4** and **8**, respectively. The study of the magnetic properties also revealed that all three Dy^{III} analogues (**3**, **6** and **7**) display out-of-phase signals, therefore suggesting slow magnetic relaxation, while such behaviour was not established in the Tb^{III} analogues.

Introduction

The study of the magnetic properties of lanthanide compounds has witnessed an exponential growth over the last few years; a statement valid for both extended coordination polymers, as well as discrete molecules. Despite the fact that lanthanide compounds attracted the interest of magnetochemists and physicists in the early days of molecular magnetism,^[1] it was confined only to a handful of examples, mainly due to the lack of suitable theories and models that could interpret the magnetic behaviour and experimental data of such species, because of the lanthanides’ unquenched orbital momentum. Yet, this field received great impulse in 2003 upon the discovery that the mononuclear complexes (NBu₂)₂[Pc₂Ln] (Pc = dianion of phthalocyanine; Ln = Tb, Dy) could retain their magnetization once magnetized in very low temperatures in the absence of an external magnetic field, and thus function as single molecule magnets (SMMs), with energy barriers for the re-orientation of

the magnetization of 330 K and 40 K for the Tb and Dy analogues, respectively.^[2] Today, many examples of lanthanide clusters displaying slow relaxation of magnetization have been discovered,^[3] while species with extremely high energy barriers, *i.e.* 810 K^[4] and 842 K,^[5] have been characterized and reported. During the last 6–8 years, molecular complexes containing lanthanides have also attracted much interest since they showed rich magnetocaloric properties and were found to be excellent magnetic refrigerants at cryogenic temperatures.^[6] At the basis of magnetic refrigeration is the magnetocaloric effect (MCE), *i.e.*, the changes of magnetic entropy and adiabatic temperature, following a change in the applied magnetic field. Gadolinium is often present because its orbital angular momentum is zero and it has the largest entropy per single ion, which ultimately favor a large MCE.^[7] Weak superexchange interactions, as commonly found in molecular complexes based on gadolinium, promote a fast field-dependence of the MCE because of the many low-lying excited states.^[7,8]

Given the complexity of the lanthanides-containing reaction schemes, it is important for coordination chemists to gain some “control” over the products of such systems, as a means of synthesizing related species, and eventually comprehend all factors that affect the magnetic properties of such compounds. Of course, given the degree of the serendipitous-assembly principle governing such systems,^[9] such a task is not trivial at all.

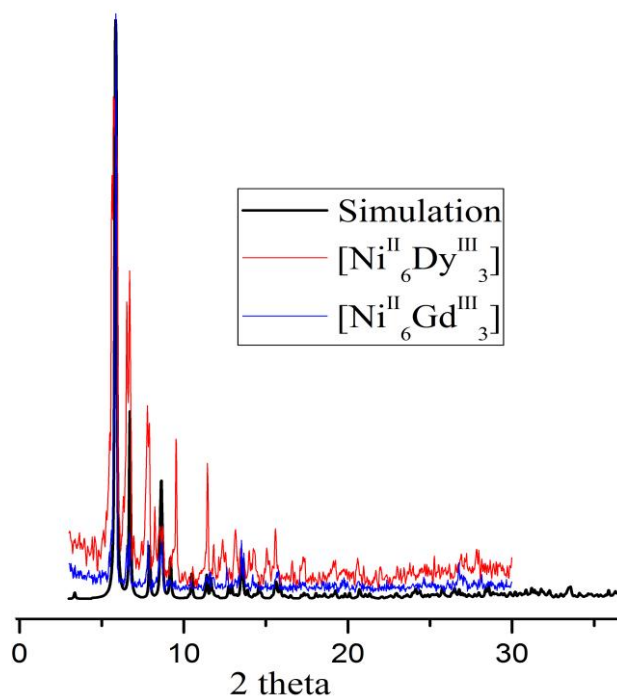
^a Department Of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Heraklion, Greece. Fax: +30-2820-343001; Tel: +30-2820-343090; E-mail: comi@uoc.gr

^b Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland.

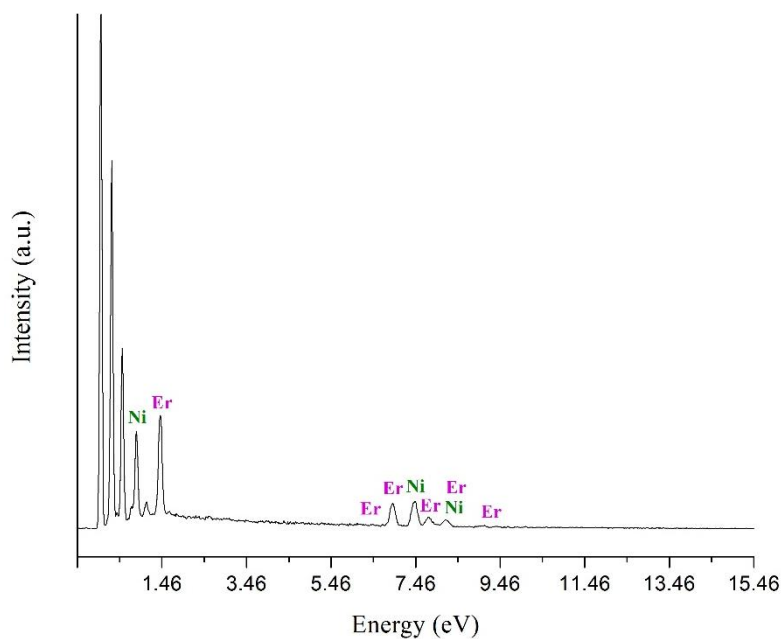
^c Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC – Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain.

* Footnotes relating to the title and/or authors should appear here. Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

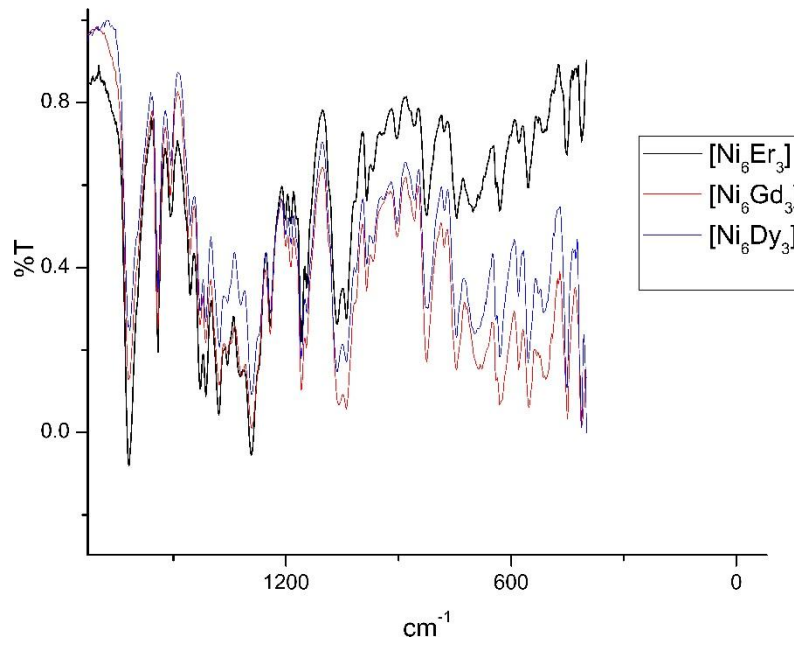
6.3 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3-ΣΥΜΠΛΗΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ



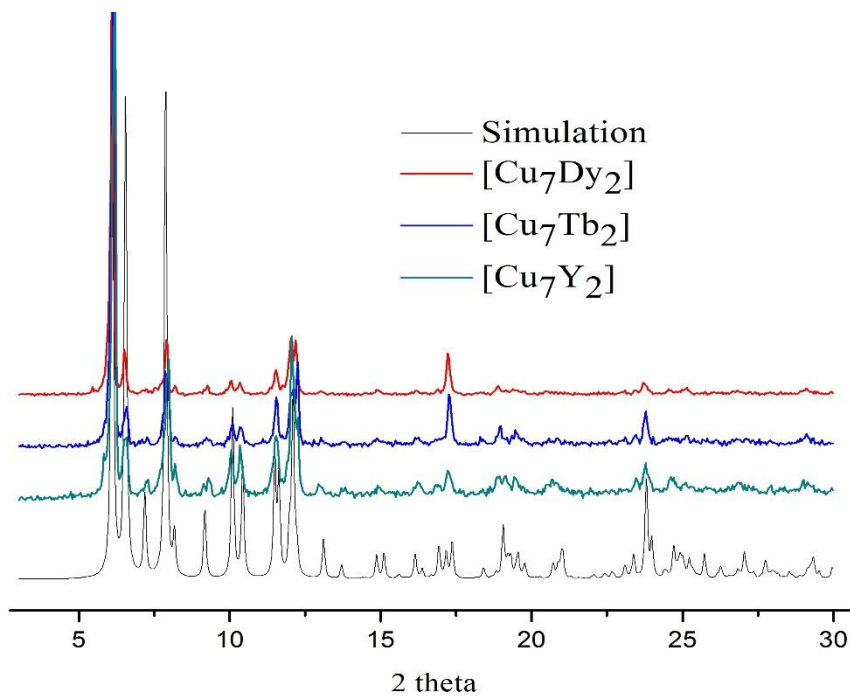
Εικόνα 6.3.1. Σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης Ακτίνων-X για τα σύμπλοκα $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Dy}^{\text{III}}_3]$ (2) και $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_3]$ (1) με το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου 3.



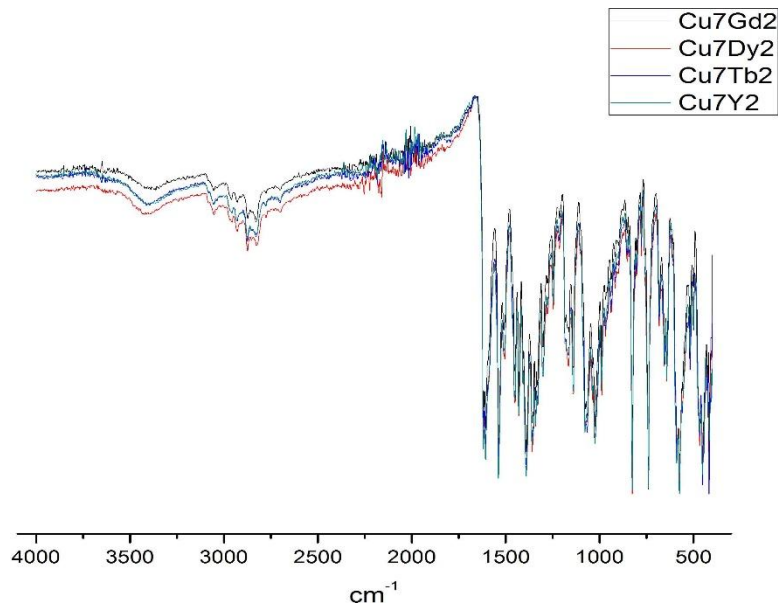
Εικόνα 6.3.2. Στοιχειακή ανάλυση EDS για το σύμπλοκο 3.



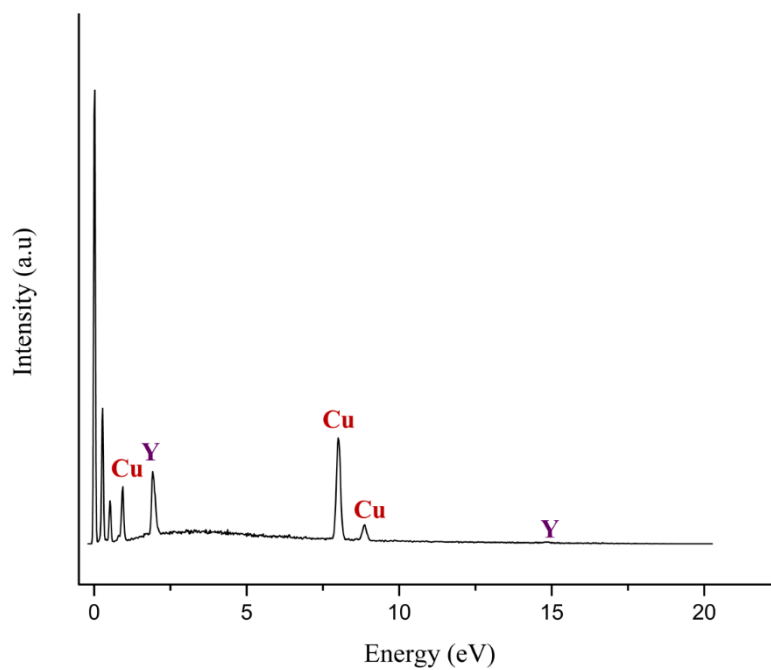
Εικόνα 6.3.3. Δονητικά φάσματα υπερώου για τα σύμπλοκα 1-3.



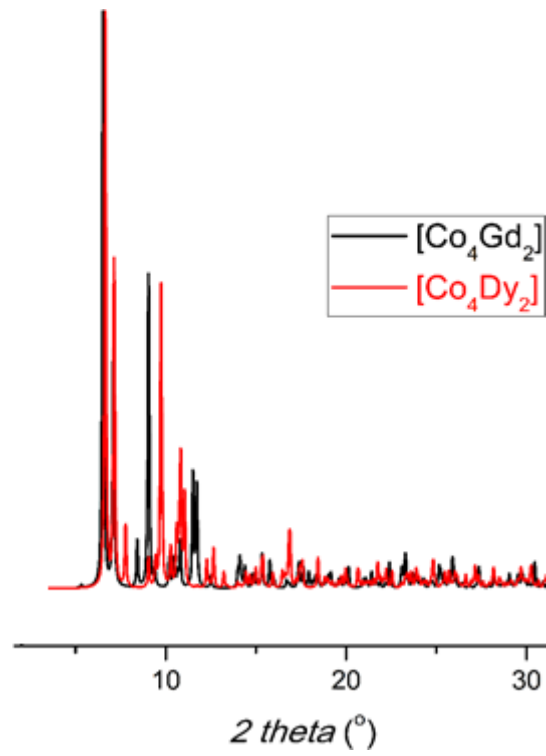
Εικόνα 6.3.4. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-X για τα σύμπλοκα 4-7.



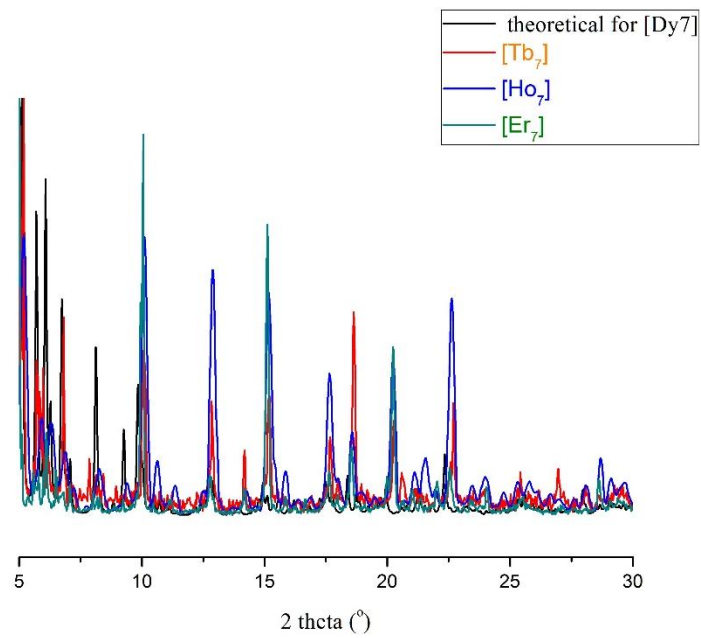
Εικόνα 6.3.5. Δονητικά φάσματα υπερύθρου για τα σύμπλοκα 4-7.



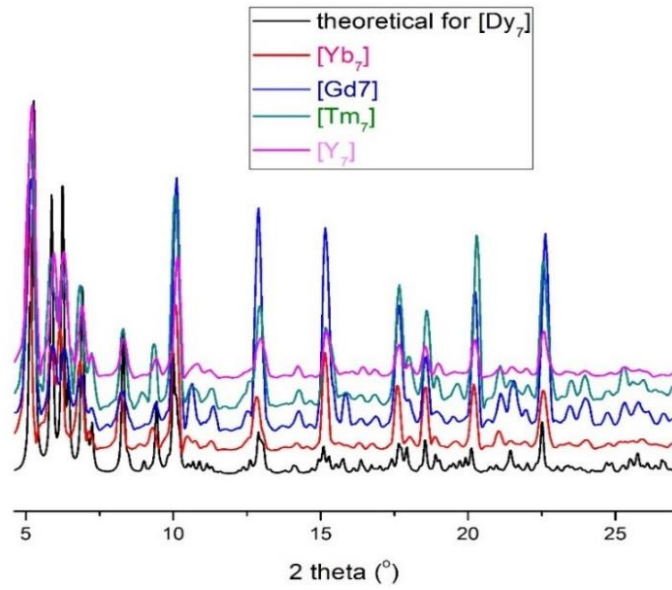
Εικόνα 6.3.6. Στοιχειακή ανάλυση EDS για το σύμπλοκο 7.



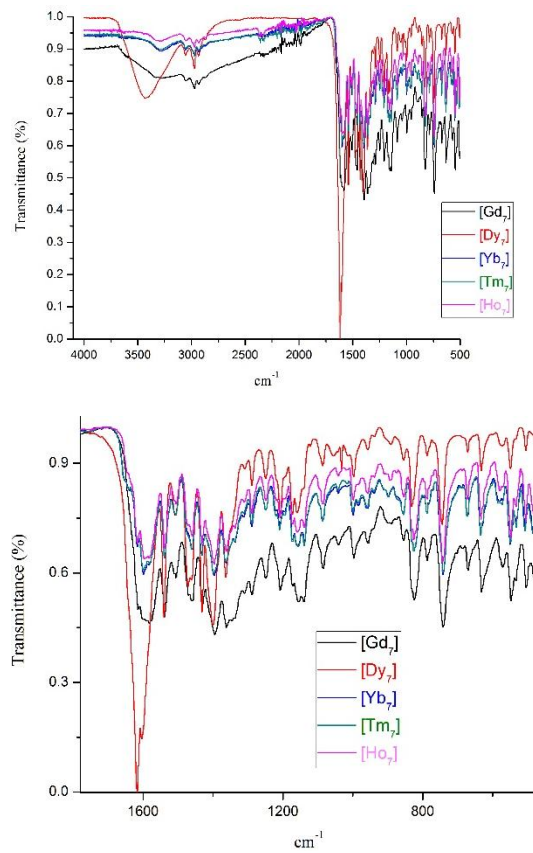
Εικόνα 6.3.7. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα 8-9.



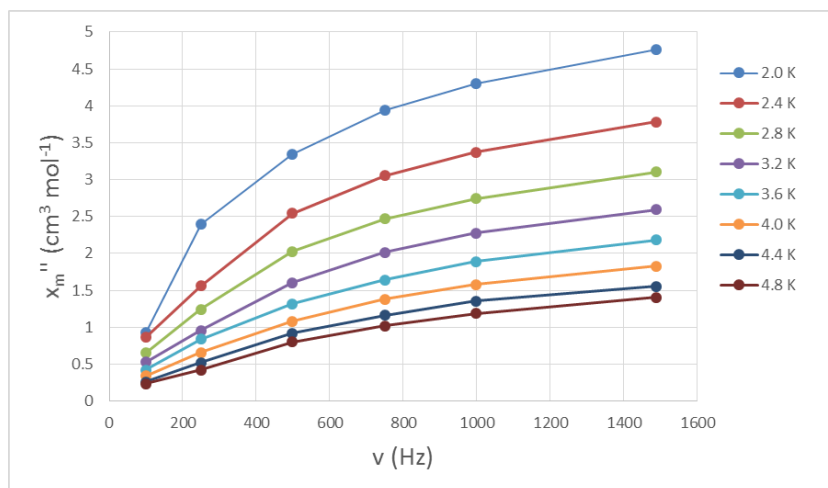
. Εικόνα 6.3.8. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα 11, 13, 14, 15.



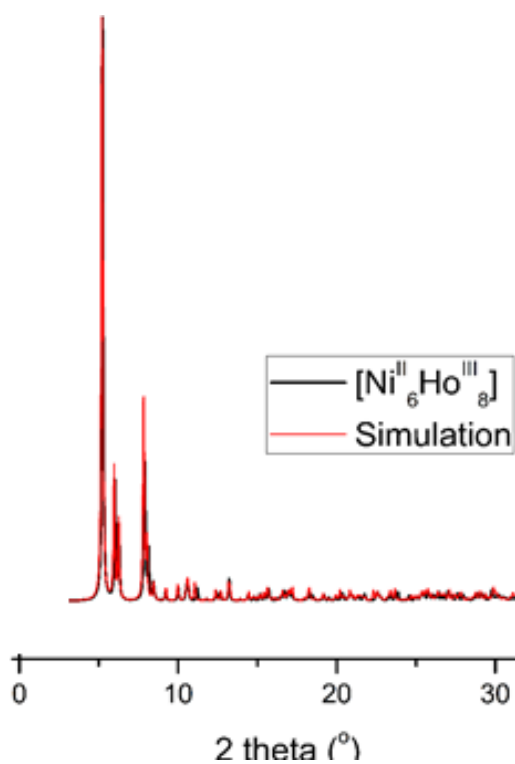
Εικόνα 6.3.9. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-X για τα σύμπλοκα 11, 12, 16, 17, 18.



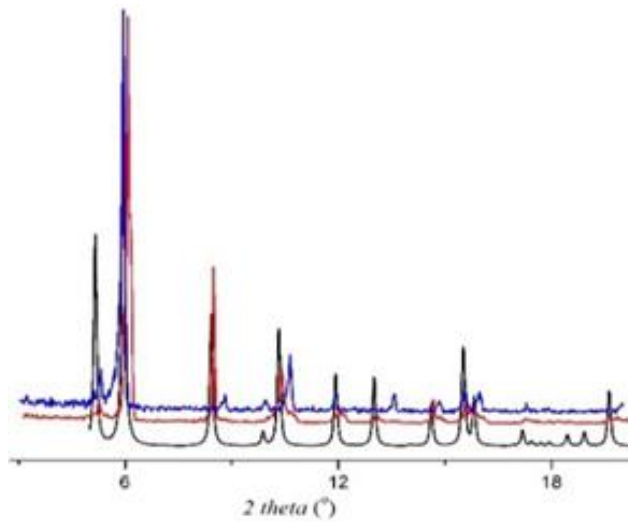
Εικόνα 6.3.10. Δονητικά φάσματα υπεράυθρου για τα σύμπλοκα 11, 12, 14, 16, 17.



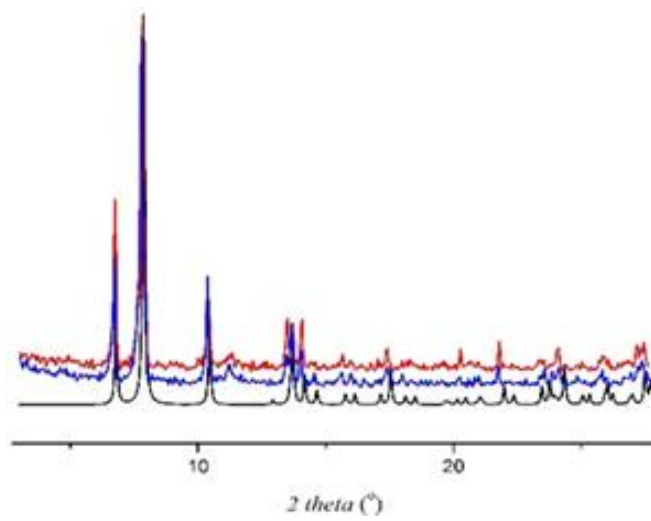
Εικόνα 6.3.11. Διάγραμμα χ_m'' συναρτήσει της συχνότητας (ν) για το σύμπλοκο 11.



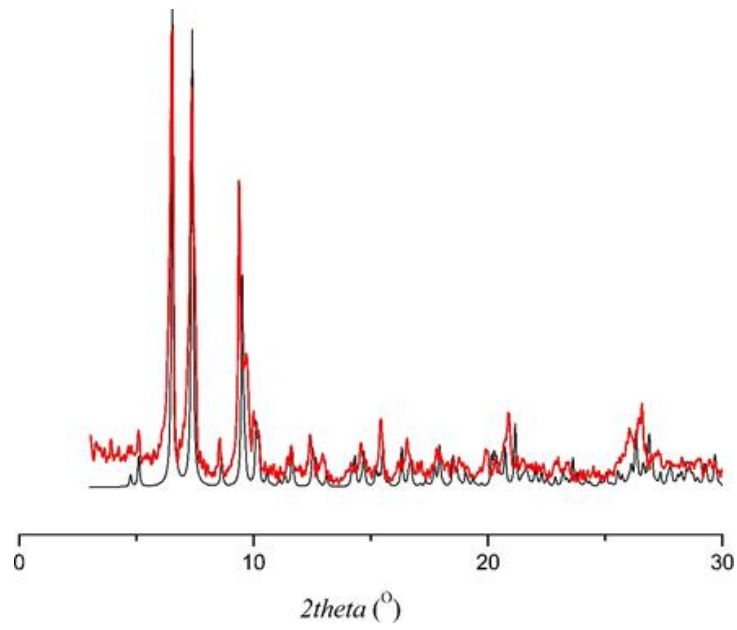
Εικόνα 6.3.12. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-X για τα σύμπλοκα 20 και 22.



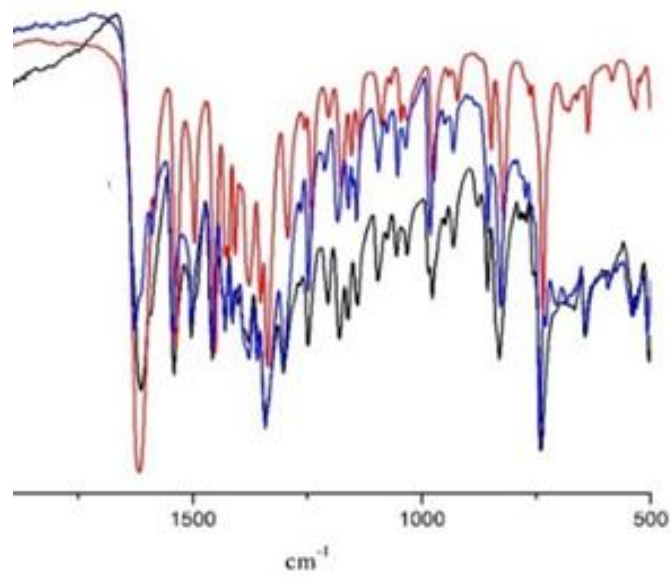
Εικόνα 6.3.13. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα **27-29**.



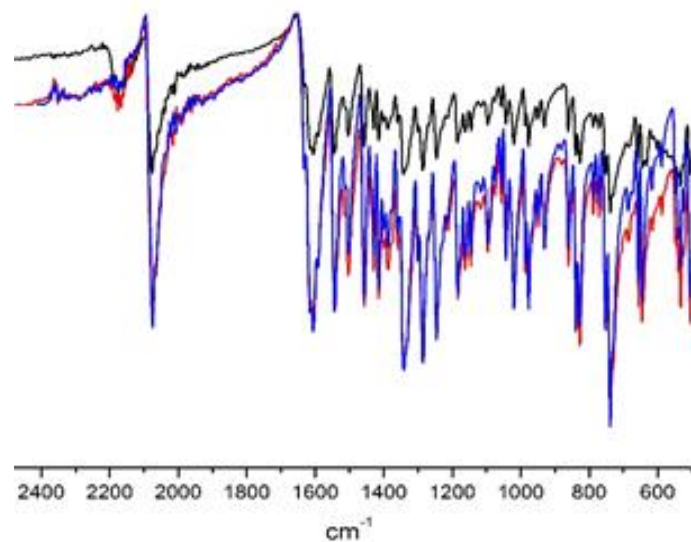
Εικόνα 6.3.14. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα **30-32**.



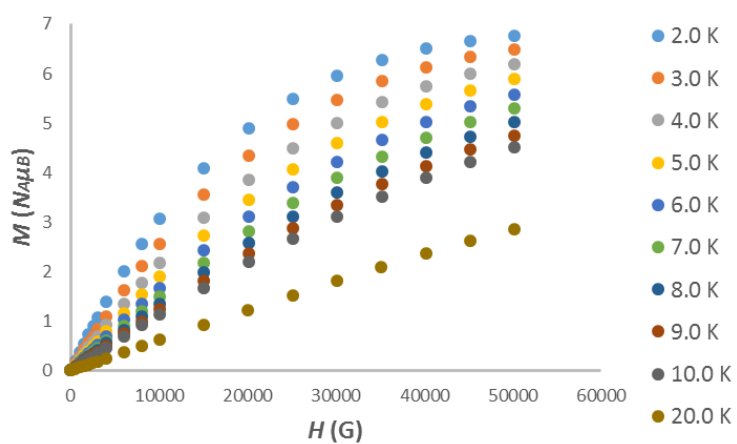
Εικόνα 6.3.15. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα **33-34**.



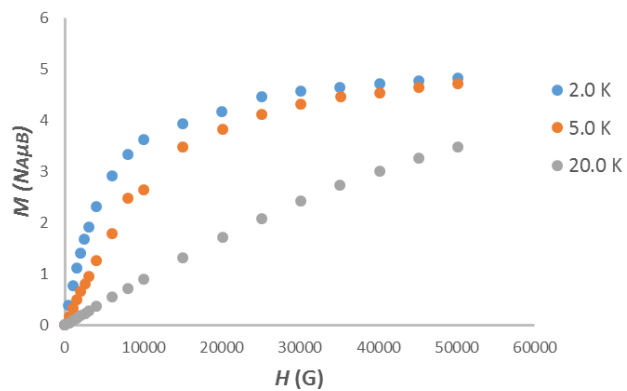
Εικόνα 6.3.16. Δονητικά φάσματα υπερώθρου για τα σύμπλοκα **27-29**.



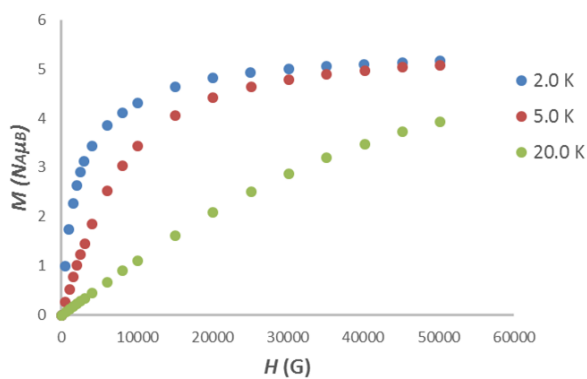
Εικόνα 6.3.17. Δονητικά φάσματα υπεράθρου για τα σύμπλοκα 30-32.



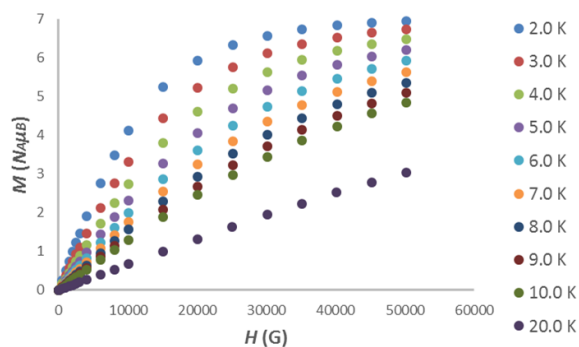
Εικόνα 6.3.18. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 27.



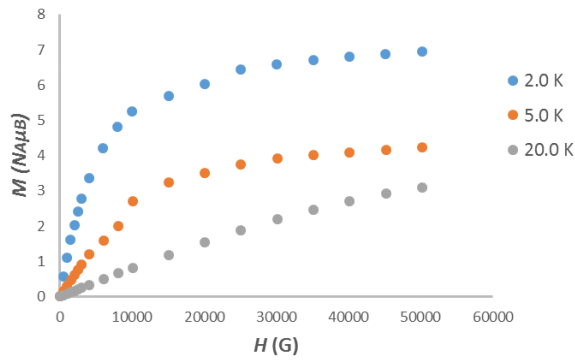
Εικόνα 6.3.19. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 28.



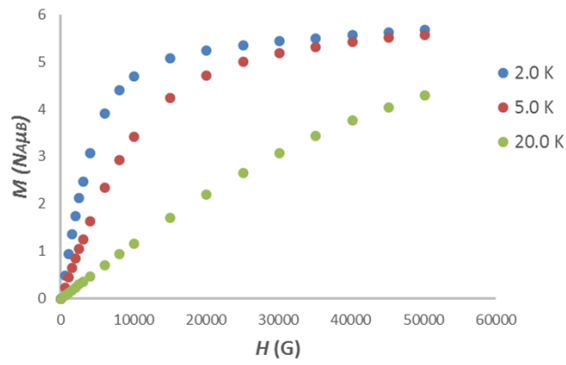
Εικόνα 6.3.20. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 29.



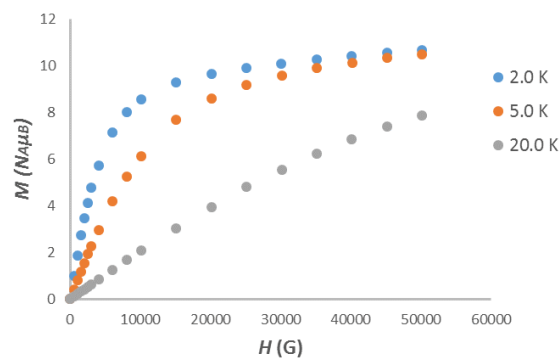
Εικόνα 6.3.21. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 30.



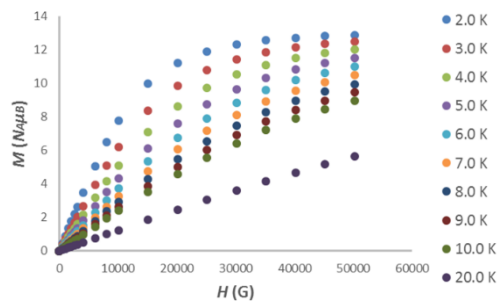
Εικόνα 6.3.22. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 31.



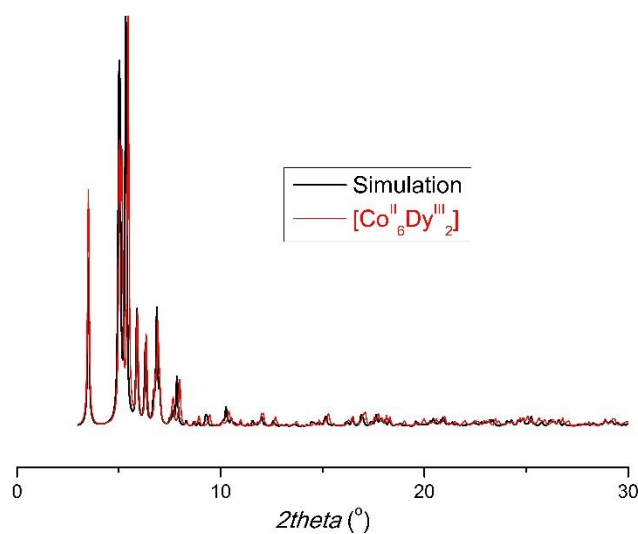
Εικόνα 6.3.23. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 32.



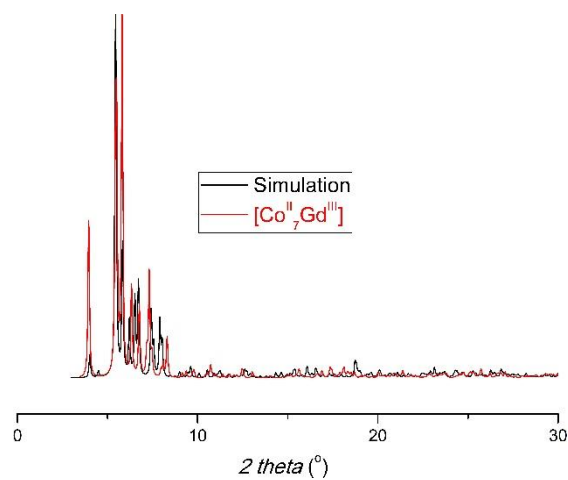
Εικόνα 6.3.24. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 33.



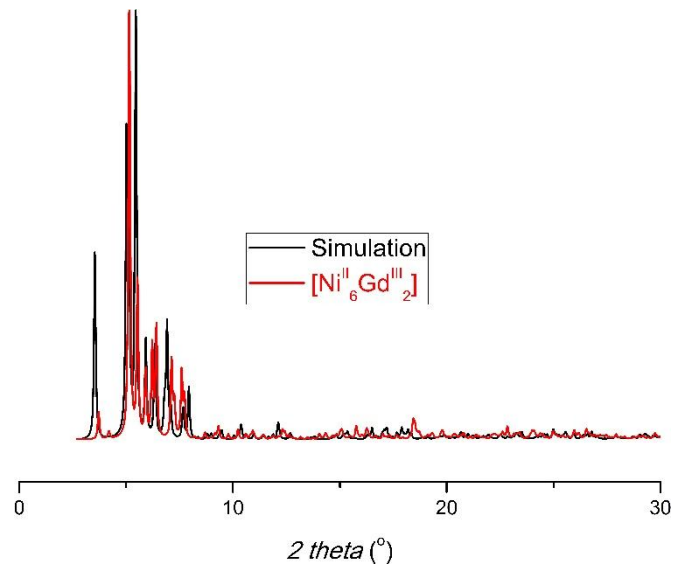
Εικόνα 6.3.25. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H για το σύμπλοκο 34.



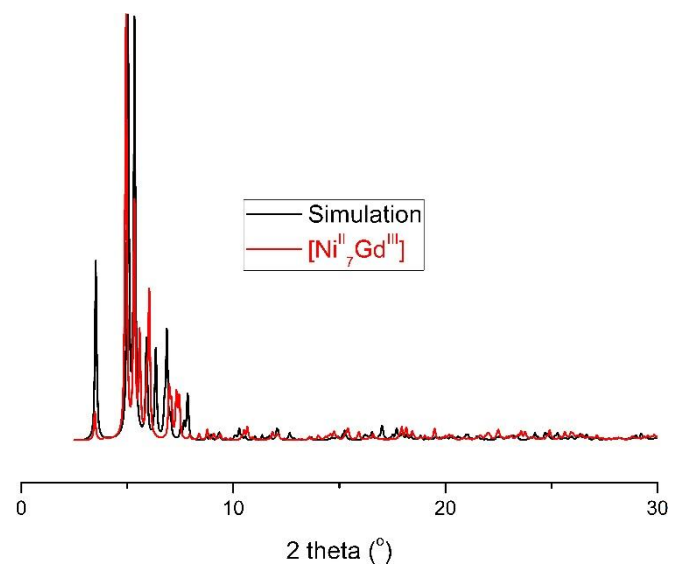
Εικόνα 6.3.26. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα 35-36.



Εικόνα 6.3.27. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα 37-38.



Εικόνα 6.3.28. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα **39-40**.



Εικόνα 6.3.29. Διάγραμμα περίθλασης Ακτίνων-Χ για τα σύμπλοκα **41-42**.

6.4 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4-ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 6.4.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1-3.

	1·5.75MeCN·2Et ₂ O· 1.5H ₂ O	2·2MeCN·2.7Et ₂ O· 2.4H ₂ O	3·5.75MeCN·2Et ₂ O·1.5H 2O
Formula ^a	C _{109.50} H _{136.25} Gd ₃ N ₁₄ .75Ni ₆ O _{36.50}	C _{105.6} H _{133.8} Dy ₃ N ₁₁ Ni ₆ O _{38.1}	C _{109.5} H _{136.25} Er ₃ N _{14.75} Ni ₆ O _{36.5}
M _w	3067.09	2996.98	3097.11
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a/Å	15.024 (6)	15.021 (4)	15.069(4)
b/Å	15.231 (6)	15.270 (5)	15.260(4)
c/Å	26.365 (8)	26.430 (8)	26.385(6)
α/°	94.15 (4)	93.70 (2)	93.92(2)
β/°	93.28	91.76 (2)	92.63(2)
γ/°	94.54	94.76 (2)	94.73(2)
V/Å ³	5986 (4)	6025 (3)	6024 (3)
Z	2	2	2
T/K	80	80	80
λ ^b /Å	0.71073	0.71073	0.71073
D _c /g cm ⁻³	1.702	1.652	1.707
μ(Mo-Kα)/ mm ⁻¹	2.64	2.83	3.07
Meas./ind ep.(R _{int}) refl.	49702/32261 (0.066)	48423 /27973 (0.081)	62860/33798 (0.052)

Obs. refl. [$I > 2\sigma(I)$]	20052	14353	24958
$wR2^{c,d}$	0.394	0.148	0.144
$R1^{d,e}$	0.174	0.087	0.057
Goodness of fit on F^2	2.30	1.05	1.08
$\Delta\rho_{\max,\min}/$ $e\text{\AA}^{-3}$	5.10, -3.24	1.36, -1.11	2.13, -1.24

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **4**.

	4·2MeCN
Formula	$C_{102}H_{104}Cu_7Gd_2N_8O_{26}$
M_w	2617.21
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1
$a/\text{\AA}$	11.991 (3)
$b/\text{\AA}$	14.520 (4)
$c/\text{\AA}$	16.537 (4)
$\alpha/^\circ$	68.40 (2)
$\beta/^\circ$	69.42 (2)
$\gamma/^\circ$	84.05 (2)
$V/\text{\AA}^3$	2505.1 (12)
Z	1
T/K	170
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
$D_c/g\text{ cm}^{-3}$	1.735
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.84

Meas./indep. (R_{int}) refl.	25865 / 12167 (0.054)
Obs. refl. [$I > 2\sigma(I)$]	8542
$wR2$	0.105
$R1$	0.045
Goodness of fit on F^2	1.00
$\Delta\rho_{\text{max,min}} / \text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.03, -1.03

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **11**.

	11·4MeOH
Formula	$\text{C}_{143}\text{H}_{126}\text{Dy}_7\text{N}_{10}\text{O}_{35}$
M_w	3682.04
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1
$a/\text{\AA}$	18.5212(10)
$b/\text{\AA}$	19.1208(12)
$c/\text{\AA}$	21.8744(13)
α°	94.751(5)
β°	92.468(5)
γ°	110.717(5)
$V/\text{\AA}^3$	7199.0(7)
Z	2
T/K	180
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.699
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.66
Meas./indep. (R_{int}) refl.	49280 / 27033 (0.0555)
Obs. refl. [$I > 2\sigma(I)$]	15028
$wR2$	0.1479
$R1$	0.0596
Goodness of fit on F^2	0.99

$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.25, -1.21
--	-------------

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.4. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **20-21**.

	20 ·(C ₂ H ₃ N)·0.5(H ₂ O)	21 ·(C ₂ H ₃ N)·(H ₂ O)
Formula ^a	C ₁₅₂ H ₁₅₄ Dy ₈ N ₁₂ Ni ₆ O ₅₂	Gd ₈ Ni ₆ O ₅₈ N ₁₄ C ₁₅₂ H ₁₅₄
<i>M_w</i>	4807.20	4773.20
Crystal System	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	14.200 (5)	14.238 (5)
<i>b</i> /Å	18.006 (7)	18.199 (7)
<i>c</i> /Å	18.029 (7)	18.053 (7)
α /°	69.78 (4)	69.20 (4)
β /°	83.79 (3)	83.19 (3)
γ /°	84.34 (3)	83.63 (3)
<i>V</i> /Å ³	4291 (3)	4330 (3)
<i>Z</i>	1	1
<i>T</i> /K	90	100
λ^b /Å	0.71073	0.71073
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.860	1.830
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	4.16	3.74
Meas./indep.(<i>R</i> _{int}) refl.	31346/16022 (0.053)	44318 /160993 (0.096)
Obs. refl. [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	10025	9924
<i>wR2</i> ^{c,d}	0.190	0.208
<i>R1</i> ^{d,e}	0.061	0.070
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.03	1.04
$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.96, -1.06	3.56, -1.37

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.5. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **23-25**.

	23 4(C ₂ H ₃ N)	24 4(C ₂ H ₃ N)	25 4(C ₂ H ₃ N)
Formula ^a	C ₉₈ H ₁₀₂ Dy ₂ N ₁₀ Ni ₇ O ₂₈ ·	C ₁₀₆ H ₁₁₄ Gd ₂ N ₁₄ Ni ₇ O ₂₈	C ₁₀₆ H ₁₁₄ N ₁₄ Ni ₇ O ₂₈ Tb ₂
<i>M_w</i>	2767.95	2757.58	2760.92
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> ⁻ 1	<i>P</i> ⁻ 1	<i>P</i> ⁻ 1
<i>a</i> /Å	12.056 (4)	12.040 (6)	12.076 (4)
<i>b</i> /Å	14.886 (5)	14.897 (7)	14.900 (5)
<i>c</i> /Å	16.545 (5)	16.644 (6)	16.580 (8)
<i>α</i> /°	71.69 (4)	71.72 (5)	71.82 (4)
<i>β</i> /°	73.08 (4)	73.03 (5)	73.16 (3)
<i>γ</i> /°	73.51 (4)	73.29 (5)	73.53 (3)
<i>V</i> /Å ³	2635.7	4291 (3)	2651 (2)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>T</i> /K	80	103	100
<i>λ</i> ^b /Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.744	1.730	1.729
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	2.70	2.53	2.61
Meas./index p.(<i>R</i> _{int}) refl.	23310/14350(0.048)	24905/12712 (0.090)	28263/14656(0.025)
Obs. refl. [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	10818	8464	12740
<i>wR</i> ^{2c,d}	0.091	0.165	0.069
<i>R</i> ^{1d,e}	0.051	0.069	0.027

Goodness of fit on F^2	1.01	1.02	1.10
$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.71, -1.54	1.19, -2.25	1.48, -0.88

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.6. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **27**, **32** και **33**.

	27 ·MeOH	32	33 ·2MeOH
Formula ^a	C _{26.5} H ₂₇ GdN ₂ O _{4.5}	C _{25.25} H _{22.75} DyN _{4.25} O _{3.25}	C ₈₇ H ₆₆ Dy ₂ N ₆ O ₉
<i>M</i> _w	602.75	600.23	1664.46
Crystal System	Orthorhombic	Orthorhombic	Triclinic
Space group	Pccn	<i>Pbca</i>	<i>P</i> ⁻ 1
<i>a</i> /Å	29.660 (7)	22.269 (7)	10.328 (4)
<i>b</i> /Å	20.958 (5)	7.4606 (18)	17.582 (5)
<i>c</i> /Å	7.3955 (18)	26.014 (8)	18.751 (6)
α /°	90	90	82.66 (3)
β /°	90	90	85.97 (3)
γ /°	90	90	82.48 (3)
<i>V</i> /Å ³	4597.1(19)	4322 (2)	3343 (2)
<i>Z</i>	8	8	2
<i>T</i> /K	100	100	100
λ^b /Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D</i> /g cm ⁻³	1.742	1.845	1.654
μ (Mo-Ka)/mm ⁻¹	2.93	3.50	2.29
Meas./indep.(<i>R</i> _{int}) refl.	22306/5430 (0.043)	16502/5823 (0.066)	27996/15179 (0.048)
Obs. refl. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	4226	3968	9965
<i>wR2</i> ^{c,d}	0.096	0.071	0.075
<i>R1</i> ^{d,e}	0.039	0.049	0.043

Goodness of fit on F^2	1.05	1.01	1.01
$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.99,-1.13	0.98,-0.88	0.95,-0.74

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.7. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **35**.

	35·5.85(H₂O)·1.55(CH₄O)
Formula ^a	(C ₁₄₇ H ₁₀₀ Co ₆ Gd ₂ N ₃₀ O ₁₉)
M_w	3612.60
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1
$a/\text{\AA}$	18.010 (6)
$b/\text{\AA}$	18.132 (9)
$c/\text{\AA}$	26.032 (8)
$\alpha/^\circ$	103.87 (3)
$\beta/^\circ$	91.09 (3)
$\gamma/^\circ$	102.51 (3)
$V/\text{\AA}^3$	8035 (6)
Z	2
T/K	110
$\lambda^b/\text{\AA}$	0.71073
$D_c/\text{g cm}^{-3}$	1.493
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.53
Meas./indep.(R_{int}) refl.	80132 /36704 (0.150)
Obs. refl. [$I > 2\sigma(I)$]	11896
$wR2^{c,d}$	0.345
$R1^{d,e}$	0.123
Goodness of fit on F^2	1.01
$\Delta\rho_{\max,\min}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	2.32, -1.07

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

Πίνακας 6.4.8. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **38**.

	38 ·2(CH ₄ O)·4.5(H ₂ O)
Formula ^a	C ₁₄₇ H ₁₁₇ Co ₇ DyN ₃₀ O _{22.5}
<i>M_w</i>	3573.70
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1
<i>a</i> /Å	17.571 (5)
<i>b</i> /Å	19.866 (6)
<i>c</i> /Å	23.602 (7)
<i>α</i> ^ο	90.56 (5)
<i>β</i> ^ο	110.98 (5)
<i>γ</i> ^ο	97.80 (5)
<i>V</i> /Å ³	7606 (4)
<i>Z</i>	2
<i>T</i> /K	80
<i>λ</i> ^b /Å	0.71073
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.560
<i>μ</i> (Mo-Kα)/ mm ⁻¹	1.35
Meas./indep.(<i>R</i> _{int}) refl.	43285/28276 (0.127)
Obs. refl. [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	8744
<i>wR</i> ^{2,c,d}	0.279
<i>R</i> ^{1,d,e}	0.119
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.01
<i>Δρ</i> _{max,min} / eÅ ⁻³	1.21, -0.67

^aIncluding solvate molecules Mo-Kα radiation, ^bgraphite monochromator, ^c*wR*²= [Σ*w*(*F*_o²- *F*_c²)/Σ*w*(*F*_o²)]^{1/2}, ^dFor observed data, ^e *R*¹= Σ||*F*_o|- |*F*_c||/ Σ|*F*_o|.

Πίνακας 6.4.9. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το σύμπλοκο **44-46**.

	44 2.5(ClO ₄)·0.5(NO ₃)· 5.5(NC ₂ H ₃)·H ₂ O	45 ·MeOH·2MeCN	46 ·2MeCN·3H ₂ O
Formula ^a	C ₈₄ H ₈₄ DyN ₁₆ Ni ₆ O ₁₆ Cl _{2.5}	C _{87.3} H ₈₅ ClGdN _{17.3} Ni ₆ O _{22.6} Cl _{2.5}	C ₉₄ H _{96.66} N _{20.5} Ni ₆ O ₁₆ YCl _{2.5}
<i>M_w</i>	2611.87	4566.16	4421.50
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> ⁻ <i>1</i>	<i>P</i> ⁻ <i>1</i>
<i>a</i> /Å	16.797 (5)	13.217 (6)	13.110 (1)
<i>b</i> /Å	27.342 (8)	17.084 (6)	16.9837 (13)
<i>c</i> /Å	22.871 (8)	22.417 (9)	22.2515 (18)
<i>α</i> /°	90	81.23 (8)	81.197 (6)
<i>β</i> /°	100.16 (3)	78.33 (7)°	78.068 (7)
<i>γ</i> /°	90	74.33 (6)	75.128 (7)
<i>V</i> /Å ³	10339 (6)	4747 (4)	4658.8 (7)
<i>Z</i>	4	1	1
<i>T</i> /K	80	82	103
<i>λ</i> ^b /Å	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.678	1.597	1.576
<i>μ</i> (Mo-Kα)/ mm ⁻¹	1.94	1.96	1.88
Meas./indep.(<i>R</i> int) refl.	44623/23714 (0.081)	64369/32175(0.3 10)	35517/17476(0.124)
Obs. refl. [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	12769	5390	7521
<i>wR</i> ^{2c,d}	0.196	0.282	0.196

$R1^{d,e}$	0.093	0.111	0.095
Goodness of fit on F^2	1.07	0.77	0.97
$\Delta\rho_{\max,\min}/ \text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.93,-1.79	2.32,-1.66	0.81,-0.60

^aIncluding solvate molecules Mo-K α radiation, ^bgraphite monochromator, ^c $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$, ^dFor observed data, ^e $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

6.5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5-ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕ ΜΗΚΗ ΚΑΙ ΓΩΝΙΕΣ ΔΕΣΜΩΝ

Πίνακας 6.5.1. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1.

Gd1—O1	2.272 (13)	Gd2—O15D	2.348 (13)
Gd1—O6	2.285 (14)	Gd2—O3	2.362 (14)
Gd1—O14E	2.359 (16)	Gd2—O15A	2.365 (14)
Gd1—O15E	2.374 (14)	Gd2—O1	2.374 (14)
Gd1—O15B	2.381 (16)	Gd2—O4	2.378 (13)
Gd1—O14B	2.380 (15)	Gd2—O14A	2.391 (13)
Gd1—O2	2.390 (17)	Gd2—O2	2.402 (12)
Gd1—O5	2.426 (14)	Gd2—O14D	2.406 (15)
Gd3—O5	2.323 (14)	Ni1—N1A	1.93 (2)
Gd3—O14F	2.348 (15)	Ni1—O2A	1.980 (16)
Gd3—O4	2.360 (14)	Ni1—O15A	2.099 (15)
Gd3—O15C	2.379 (15)	Ni1—O1	2.094 (12)
Gd3—O14C	2.388 (16)	Ni1—O15B	2.106 (14)
Gd3—O3	2.387 (12)	Ni1—O11	2.187 (18)
Gd3—O6	2.415 (15)	Ni2—O2	1.977 (16)
Gd3—O15F	2.410 (16)	Ni2—N1B	2.004 (17)
Ni4—N1D	1.47 (4)	Ni2—O2B	2.022 (17)
Ni4—O2D	1.971 (15)	Ni2—O15B	2.079 (16)
Ni4—O4	2.028 (14)	Ni2—O15A	2.085 (17)
Ni4—O15D	2.062 (14)	Ni2—O21	2.096 (15)
Ni4—O15C	2.083 (17)	Ni3—N1C	1.94 (2)
Ni4—O22	2.186 (16)	Ni3—O2C	1.987 (18)
Ni5—N1E	1.95 (2)	Ni3—O3	2.068 (13)
Ni5—O2E	2.020 (15)	Ni3—O15C	2.090 (15)
Ni5—O5	2.027 (14)	Ni3—O15D	2.100 (15)
Ni5—O15F	2.025 (18)	Ni3—O12	2.124 (17)
Ni5—O15E	2.101 (15)	Ni6—O2F	2.07 (2)
Ni5—O13	2.179 (16)	Ni6—O23	2.158 (15)

Πίνακας 6.5.2. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.

Dy1—O14E	2.370 (6)	Dy2—O14A	2.380 (7)
Dy1—O2	2.371 (6)	Dy2—O15A	2.381 (6)
Dy1—O14B	2.372 (6)	Dy2—O4	2.384 (6)
Dy1—O5	2.380 (6)	Dy2—O14D	2.391 (6)
Dy3—O5	2.329 (6)	Ni1—N1A	1.978 (10)
Dy3—O4	2.331 (6)	Ni1—O2A	1.994 (6)
Dy3—O15C	2.352 (6)	Ni1—O1	2.039 (6)
Dy3—O15F	2.361 (7)	Ni1—O15B	2.065 (7)
Dy3—O3	2.367 (6)	Ni1—O15A	2.083 (6)
Dy3—O6	2.374 (6)	Ni1—O11	2.122 (6)
Dy3—O14C	2.384 (6)	Ni4—N1D	1.978 (8)
Dy3—O14F	2.387 (6)	Ni4—O2D	1.994 (7)
Ni2—N1B	1.984 (8)	Ni4—O4	2.045 (6)
Ni2—O2B	2.003 (6)	Ni4—O15C	2.084 (6)
Ni2—O2	2.044 (5)	Ni4—O15D	2.105 (6)
Ni2—O15B	2.079 (6)	Ni4—O22	2.130 (6)
Ni2—O15A	2.083 (7)	Ni5—N1E	1.970 (8)
Ni2—O21	2.103 (7)	Ni5—O2E	1.979 (7)
Ni3—N1C	1.971 (8)	Ni5—O5	2.028 (7)
Ni3—O2C	1.995 (7)	Ni5—O15F	2.069 (6)
Ni3—O3	2.043 (6)	Ni5—O15E	2.086 (6)
Ni3—O15D	2.070 (6)	Ni5—O13	2.149 (8)
Ni3—O15C	2.089 (7)	Ni6—N1F	1.975 (8)
Ni3—O12	2.127 (6)	Ni6—O2F	1.994 (6)
Ni6—O15F	2.087 (6)	Ni6—O6	2.028 (7)
Ni6—O15E	2.096 (6)	Ni6—O23	2.116 (7)
O6—Dy1—O1	113.5 (2)	O2—Dy2—O3	113.2 (2)
O6—Dy1—O15E	69.8 (2)	O2—Dy2—O15D	138.3 (2)
O1—Dy1—O15E	138.8 (2)	O3—Dy2—O15D	70.3 (2)
O6—Dy1—O15B	139.0 (2)	O2—Dy2—O1	70.6 (2)

O1—Dy1— O15B	69.9 (2)	O3—Dy2—O1	73.19 (19)
O15E—Dy1— O15B	136.1 (2)	O15D—Dy2— O1	140.7 (2)
O6—Dy1— O14E	145.0 (2)	O2—Dy2— O14A	145.5 (2)
O1—Dy1— O14E	82.4 (2)	O3—Dy2— O14A	84.6 (2)
O15E—Dy1— O14E	77.9 (2)	O15D—Dy2— O14A	74.5 (2)
O15B—Dy1— O14E	74.9 (2)	O1—Dy2— O14A	88.2 (2)
O6—Dy1—O2	74.2 (2)	O2—Dy2— O15A	70.0 (2)
O1—Dy1—O2	70.7 (2)	O3—Dy2— O15A	137.8 (2)
O15E—Dy1— O2	140.9 (2)	O15D—Dy2— O15A	136.9 (2)
O15B—Dy1— O2	68.70 (19)	O1—Dy2— O15A	68.7 (2)
O14E—Dy1— O2	140.3 (2)	O14A—Dy2— O15A	77.1 (2)
O6—Dy1— O14B	82.5 (2)	O2—Dy2—O4	74.0 (2)
O1—Dy1— O14B	144.9 (2)	O3—Dy2—O4	70.0 (2)
O15E—Dy1— O14B	75.3 (2)	O15D—Dy2— O4	68.6 (2)
O15B—Dy1— O14B	77.8 (2)	O1—Dy2—O4	111.5 (2)
O14E—Dy1— O14B	102.4 (2)	O14A—Dy2— O4	140.3 (2)
O2—Dy1— O14B	85.3 (2)	O15A—Dy2— O4	141.5 (2)
O6—Dy1—O5	69.9 (2)	O2—Dy2— O14D	82.2 (2)
O1—Dy1—O5	75.0 (2)	O3—Dy2— O14D	146.01 (19)
O15E—Dy1— O5	67.9 (2)	O15D—Dy2— O14D	78.3 (2)
O15B—Dy1—	141.7 (2)	O1—Dy2—	140.2 (2)

O5		O14D	
O14E—Dy1—O5	85.9 (2)	O14A—Dy2—O14D	99.5 (2)
O2—Dy1—O5	113.3 (2)	O15A—Dy2—O14D	75.2 (2)
O14B—Dy1—O5	139.6 (2)	O4—Dy2—O14D	87.0 (2)
N1A—Ni1—O2A	92.7 (3)	O5—Dy3—O3	74.6 (2)
N1A—Ni1—O1	97.4 (3)	O4—Dy3—O3	70.2 (2)
O2A—Ni1—O1	92.4 (2)	O15C—Dy3—O3	68.5 (2)
N1A—Ni1—O15B	172.0 (3)	O15F—Dy3—O3	141.9 (2)
O2A—Ni1—O15B	95.4 (3)	O5—Dy3—O6	69.8 (2)
O1—Ni1—O15B	81.6 (2)	O4—Dy3—O6	73.1 (2)
N1A—Ni1—O15A	80.6 (3)	O15C—Dy3—O6	141.5 (2)
O2A—Ni1—O15A	169.9 (3)	O15F—Dy3—O6	68.0 (2)
O1—Ni1—O15A	81.1 (2)	O3—Dy3—O6	110.7 (2)
O15B—Ni1—O15A	91.4 (3)	O5—Dy3—O14C	82.7 (2)
N1A—Ni1—O11	91.1 (3)	O4—Dy3—O14C	145.8 (2)
O2A—Ni1—O11	94.1 (3)	O15C—Dy3—O14C	77.3 (2)
O1—Ni1—O11	169.0 (3)	O15F—Dy3—O14C	76.3 (2)
O15B—Ni1—O11	88.9 (3)	O3—Dy3—O14C	87.3 (2)
O15A—Ni1—O11	93.5 (2)	O6—Dy3—O14C	140.6 (2)
N1B—Ni2—O2B	93.0 (3)	O5—Dy3—O14F	144.4 (2)
N1B—Ni2—O2	101.3 (3)	O4—Dy3—O14F	83.6 (2)
O2B—Ni2—O2	93.4 (2)	O15C—Dy3—O14F	75.5 (2)

Πίνακας 6.5.3. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

Er1—O6	2.291 (4)	Er2—O1	2.357 (4)
Er1—O1	2.302 (4)	Er2—O4	2.366 (4)
Er1—O15E	2.333 (4)	Er2—Ni3	3.4401 (12)
Er1—O14E	2.345 (4)	Er2—Ni2	3.4627 (12)
Er1—O15B	2.346 (4)	Er2—Er3	3.6563 (10)
Er1—O14B	2.351 (4)	Er3—O4	2.293 (4)
Er1—O5	2.353 (4)	Er3—O5	2.301 (4)
Er1—O2	2.355 (4)	Er3—O14C	2.351 (4)
Er1—Ni1	3.4399 (12)	Er3—O15C	2.351 (4)
Er1—Ni6	3.4510 (12)	Er3—O6	2.353 (4)
Er1—Er2	3.6261 (9)	Er3—O14F	2.353 (4)
Er1—Er3	3.6348 (9)	Er3—O3	2.356 (4)
Er2—O3	2.301 (4)	Er3—O15F	2.361 (4)
Er2—O2	2.307 (4)	Er3—Ni4	3.4357 (11)
Er2—O15D	2.341 (4)	Er3—Ni5	3.4514 (11)
Er2—O14A	2.348 (4)	Ni3—O3	2.043 (4)
Er2—O15A	2.356 (4)	Ni3—O15D	2.075 (4)
Er2—O14D	2.357 (4)	Ni3—O15C	2.087 (4)
Ni1—N1A	1.980 (5)	Ni3—O12	2.143 (4)
Ni1—O2A	1.995 (4)	Ni6—O23	2.131 (4)
Ni1—O1	2.039 (4)	Ni4—N1D	1.978 (5)
Ni1—O15B	2.073 (4)	Ni4—O2D	1.998 (4)
Ni1—O15A	2.078 (4)	Ni4—O4	2.047 (4)

Ni1—O11	2.126 (4)	Ni4—O15C	2.075 (4)
Ni2—N1B	1.981 (5)	Ni4—O15D	2.088 (4)
Ni2—O2B	1.990 (4)	Ni4—O22	2.139 (4)
Ni2—O2	2.046 (4)	Ni5—N1E	1.978 (5)
Ni2—O15B	2.075 (4)	Ni5—O2E	1.990 (4)
Ni2—O15A	2.080 (4)	Ni5—O5	2.046 (4)
Ni2—O21	2.120 (4)	Ni5—O15F	2.061 (4)
Ni3—O2C	1.974 (4)	Ni5—O15E	2.077 (4)
Ni3—N1C	1.980 (5)	Ni5—O13	2.171 (4)
Ni6—O2F	1.987 (4)	Ni6—O6	2.041 (4)
Ni6—N1F	1.989 (5)	Ni6—O15F	2.092 (4)
Ni6—O15E	2.095 (4)		
O6—Er1—O15E	70.46 (13)	O2—Er2—O14D	81.80 (14)
O1—Er1—O15E	138.71 (13)	O15D—Er2— O14D	78.23 (14)
O6—Er1—O14E	145.88 (14)	O14A—Er2— O14D	99.50 (14)
O1—Er1—O14E	81.66 (14)	O15A—Er2— O14D	74.62 (13)
O15E—Er1— O14E	78.24 (14)	O3—Er2—O1	73.40 (14)
O6—Er1—O15B	139.10 (13)	O5—Er3—O14C	82.71 (14)
O1—Er1—O15B	70.55 (14)	O4—Er3—O15C	70.76 (13)
O15E—Er1— O15B	134.99 (13)	O5—Er3—O15C	138.18 (13)

O14E—Er1— O15B	73.94 (14)	O14C—Er3— O15C	77.41 (13)
O6—Er1—O14B	82.13 (14)	O4—Er3—O6	72.98 (13)
O1—Er1—O14B	145.54 (14)	O5—Er3—O6	70.05 (13)
O15E—Er1— O14B	74.63 (14)	O14C—Er3—O6	140.70 (13)
O14E—Er1— O14B	102.68 (14)	O15C—Er3—O6	141.24 (13)
O15B—Er1— O14B	77.81 (14)	O4—Er3—O14F	83.60 (14)
O6—Er1—O5	70.20 (13)	O5—Er3—O14F	144.99 (14)
O1—Er1—O5	74.05 (14)	O14C—Er3— O14F	100.64 (15)
O15E—Er1—O5	69.04 (13)	O15C—Er3— O14F	75.47 (14)
O14E—Er1—O5	86.39 (14)	N1A—Ni1— O2A	92.50 (19)
O15B—Er1—O5	141.43 (13)	N1A—Ni1—O1	97.15 (19)
O3—Er2—O2	113.49 (13)	O2A—Ni1—O1	92.87 (16)
O3—Er2—O15D	70.44 (13)	N1A—Ni1— O15B	172.87 (18)
O2—Er2—O15D	137.73 (13)	O2A—Ni1— O15B	94.56 (16)
O3—Er2—O14A	84.22 (14)	O1—Ni1—O15B	81.51 (16)
O2—Er2—O14A	145.96 (13)	N1A—Ni1— O15A	81.17 (18)
O15D—Er2—O14A	74.56 (14)	O2A—Ni1—O15A	170.20 (17)

Πίνακας 6.5.4. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 4.

Gd—O14C	2.286 (3)	Cu1—O14A ⁱ	1.956 (3)
Gd—O15B	2.317 (3)	Cu1—O14A	1.956 (3)
Gd—O14A ⁱ	2.322 (3)	Cu1—O15A ⁱ	1.987 (3)
Gd—O15A	2.422 (3)	Cu1—O15A	1.987 (3)
Gd—O3	2.432 (4)	Cu1—O1	2.399 (3)
Gd—O2 ⁱ	2.436 (3)	Cu1—O1 ⁱ	2.399 (3)
Gd—O4	2.454 (4)	Cu2—O2A	1.887 (3)
Gd—O14B	2.541 (3)	Cu2—N1A	1.913 (4)
Cu3—O14B	1.976 (3)	Cu2—O14B	1.956 (3)
Cu3—O1	1.994 (3)	Cu2—O15A	1.984 (3)
Cu4—O2C	1.885 (3)	Cu3—O2B	1.895 (3)
Cu4—O14C	1.920 (3)	Cu3—N1N	1.924 (4)
Cu4—N1C	1.927 (4)	Cu4—O15B	1.946 (3)
O15A—Gd—O2 ⁱ	75.45 (10)	O14C—Gd—O14B	137.27 (11)
O3—Gd—O2 ⁱ	112.10 (13)	O15B—Gd—O14B	74.89 (10)
O14C—Gd—O4	83.48 (13)	O14A ⁱ —Gd—O14B	73.06 (10)
O15B—Gd—O4	101.32 (15)	O15A—Gd—O14B	65.06 (10)
O14A ⁱ —Gd—O4	159.24 (14)	O3—Gd—O14B	71.71 (12)
O15A—Gd—O4	104.81 (13)	O2 ⁱ —Gd—O14B	138.58 (10)
O3—Gd—O4	52.57 (14)	O4—Gd—O14B	123.77 (12)
O2 ⁱ —Gd—O4	77.10 (14)	O14A ⁱ —Cu1—O14A	180.0
O15A—Cu1—O1	87.17 (12)	O14A ⁱ —Cu1—O15A ⁱ	93.30 (12)
O14A ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	99.81 (12)	O14A—Cu1—O15A ⁱ	86.70 (12)
O14A—Cu1—O1 ⁱ	80.19 (12)	O14A ⁱ —Cu1—O15A	86.70 (12)
O15A ⁱ —Cu1—O1 ⁱ	87.17 (12)	O14A—Cu1—O15A	93.30 (12)

O15A—Cu1— O1 ⁱ	92.83 (12)	O15A ⁱ —Cu1— O15A	180.0
O1—Cu1—O1 ⁱ	180.0	O14A ⁱ —Cu1—O1	80.19 (12)
O15A ⁱ —Cu1— O1	92.83 (12)	O14A—Cu1—O1	99.81 (12)
O2A—Cu2— N1A	94.38 (15)	O2B—Cu3—N1N	93.76 (16)
O2A—Cu2— O14B	95.50 (13)	O2B—Cu3— O14B	176.22 (13)
N1A—Cu2— O14B	170.10 (15)	N1N—Cu3— O14B	84.26 (15)
O2A—Cu2— O15A	177.19 (13)	O2B—Cu3—O1	92.04 (13)
N1A—Cu2— O15A	84.76 (14)	N1N—Cu3—O1	168.93 (15)
O14B—Cu2— O15A	85.34 (13)	O14B—Cu3—O1	90.44 (12)
O2C—Cu4— O15B	99.09 (14)	O2C—Cu4— O14C	176.81 (15)
O14C—Cu4— O15B	82.41 (13)	O2C—Cu4—N1C	93.17 (16)
N1C—Cu4— O15B	163.58 (16)	O14C—Cu4— N1C	85.91 (15)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x, -y, -z+1$.

Πίνακας 6.5.5. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **11**.

Dy1—O1	2.284 (6)	Dy5—O17	2.216 (8)
Dy1—O2	2.295 (7)	Dy5—O31	2.287 (9)
Dy1—O13	2.384 (6)	Dy5—O22	2.290 (7)
Dy1—O9	2.394 (7)	Dy5—O20	2.300 (7)
Dy1—O3	2.442 (7)	Dy5—O1	2.326 (7)
Dy1—O21	2.466 (6)	Dy5—O15	2.381 (7)
Dy1—O6	2.478 (6)	Dy5—N4	2.496 (9)
Dy1—O15	2.491 (7)	Dy6—O5	2.191 (8)
Dy2—O23	2.211 (7)	Dy6—O18	2.321 (8)
Dy2—O10	2.337 (7)	Dy6—O20	2.338 (7)
Dy2—O24	2.346 (8)	Dy6—O12	2.351 (8)
Dy2—O26	2.374 (7)	Dy6—O3	2.396 (6)
Dy2—O21	2.405 (6)	Dy6—O1	2.412 (7)
Dy2—O2	2.417 (6)	Dy6—N1	2.473 (8)
Dy2—N6	2.475 (8)	Dy6—N5	2.509 (10)
Dy2—N7	2.482 (11)	Dy7—O29	2.151 (10)
Dy3—O11	2.225 (8)	Dy7—O25	2.267 (10)
Dy3—O14	2.274 (9)	Dy7—O19	2.283 (10)
Dy3—O7	2.351 (7)	Dy7—O28	2.330 (8)
Dy3—O16	2.359 (7)	Dy7—O30	2.343 (9)
Dy3—O9	2.408 (7)	Dy7—N10	2.464 (14)
Dy3—O13	2.444 (7)	Dy7—N8	2.492 (12)
Dy3—N9	2.482 (10)		
Dy3—N3	2.514 (9)		
Dy4—O8	2.192 (8)		
Dy4—O26	2.305 (7)		
Dy4—O27	2.326 (8)		
Dy4—O4	2.329 (7)		
Dy4—O2	2.342 (7)		
Dy4—O6	2.381 (7)		
Dy4—N2	2.483 (10)		

O1—Dy1—O2	91.7 (2)	O26—Dy2—O21	132.4 (2)
O1—Dy1—O13	112.1 (2)	O23—Dy2—O2	149.5 (3)
O2—Dy1—O13	139.6 (2)	O10—Dy2—O2	78.7 (2)
O1—Dy1—O9	138.1 (2)	O24—Dy2—O2	76.5 (2)
O2—Dy1—O9	112.3 (2)	O26—Dy2—O2	69.2 (2)
O13—Dy1—O9	71.5 (2)	O21—Dy2—O2	69.7 (2)
O1—Dy1—O3	71.0 (2)	O23—Dy2—N6	71.3 (3)
O2—Dy1—O3	81.4 (2)	O10—Dy2—N6	99.4 (3)
O13—Dy1—O3	76.6 (2)	O24—Dy2—N6	80.3 (3)
O9—Dy1—O3	143.5 (2)	O26—Dy2—N6	156.6 (3)
O1—Dy1—O21	80.4 (2)	O21—Dy2—N6	65.8 (2)
O2—Dy1—O21	70.6 (2)	O2—Dy2—N6	133.5 (2)
O13—Dy1—O21	142.8 (2)	O23—Dy2—N7	83.7 (3)
O9—Dy1—O21	76.3 (2)	O10—Dy2—N7	145.3 (3)
O3—Dy1—O21	139.1 (2)	O24—Dy2—N7	65.8 (3)
O1—Dy1—O6	145.2 (2)	O26—Dy2—N7	70.9 (3)
O2—Dy1—O6	68.7 (2)	O21—Dy2—N7	141.7 (3)
O13—Dy1—O6	73.6 (2)	O2—Dy2—N7	102.6 (3)
O9—Dy1—O6	76.7 (2)	N6—Dy2—N7	103.7 (3)
O3—Dy1—O6	77.7 (2)	O11—Dy3—O14	83.0 (3)
O21—Dy1—O6	116.6 (2)	O11—Dy3—O7	141.5 (3)
O1—Dy1—O15	67.6 (2)	O14—Dy3—O7	76.7 (3)
O2—Dy1—O15	144.0 (2)	O11—Dy3—O16	78.9 (3)
O13—Dy1—O15	76.4 (2)	O14—Dy3—O16	143.2 (3)
O9—Dy1—O15	73.4 (2)	O7—Dy3—O16	134.4 (2)
O3—Dy1—O15	115.9 (2)	O11—Dy3—O9	114.2 (3)
O21—Dy1—O15	76.9 (2)	O14—Dy3—O9	145.8 (3)
O6—Dy1—O15	142.9 (2)	O7—Dy3—O9	71.8 (2)
O23—Dy2—O10	79.6 (3)	O16—Dy3—O9	71.0 (2)
O23—Dy2—O24	131.7 (3)	O11—Dy3—O13	146.5 (2)
O10—Dy2—O24	144.5 (3)	O14—Dy3—O13	112.4 (3)
O23—Dy2—O26	85.5 (3)	O7—Dy3—O13	72.0 (2)
O10—Dy2—O26	77.6 (3)	O16—Dy3—O13	71.3 (2)
O24—Dy2—O26	115.7 (3)	O9—Dy3—O13	70.3 (2)
O23—Dy2—O21	122.5 (2)	O11—Dy3—N9	94.5 (3)

O10—Dy2—O21	71.8 (2)	O14—Dy3—N9	73.0 (4)
-------------	----------	------------	----------

Symmetry codes: (i) $x-1, y-1, z$; (ii) $x+1, y+1, z$.

Πίνακας 6.5.6. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) για το σύμπλοκα **20**.

Dy11—Dy1	0.543 (18)	Dy12—O1F	1.84 (2)
Dy11—Dy12	1.15 (3)	Dy12—O3	2.19 (2)
Dy11—O3 ⁱ	2.028 (17)	Dy12—O4	2.23 (2)
Dy11—O1G	2.077 (17)	Dy12—O2	2.34 (2)
Dy11—O1	2.242 (15)	Dy12—O1	2.54 (2)
Dy11—O5	2.297 (16)	Dy12—O5	2.65 (2)
Dy11—O2	2.567 (17)	Dy12—O3 ⁱ	2.78 (2)
Dy11—O4	2.695 (17)	Dy21—O2D	1.90 (2)
Dy11—O3	2.766 (19)	Dy21—O2 ⁱ	2.029 (19)
Dy11—O1F	2.816 (19)	Dy21—O1	2.214 (18)
Dy21—O1D	2.267 (19)	Dy21—O1D	2.267 (19)
Dy21—O1C	2.566 (19)	Dy21—O1C	2.566 (19)
Dy22—O2F	1.88 (2)	Dy21—O1M	2.572 (19)
Dy22—O2G ⁱ	1.89 (2)	Dy21—O2G ⁱ	2.58 (2)
Dy22—O1M	2.10 (2)	Dy31—O1X	1.89 (3)
Dy22—O1C	2.59 (2)	Dy31—O2Y	1.91 (3)
Dy22—O2 ⁱ	2.71 (2)	Dy31—O3A ⁱ	2.211 (17)
Dy22—O1	2.75 (2)	Dy31—O1A ⁱ	2.271 (17)
Dy22—O1D	2.79 (2)	Dy31—O1B	2.294 (19)
Dy32—O3 ⁱ	2.30 (2)	Dy31—O1Y	2.36 (3)

Dy32—O3A ⁱ	2.66 (2)	Dy31—O3B	2.526 (17)
Dy32—O1A ⁱ	2.67 (2)	Dy41—O2B	1.980 (19)
Dy32—O1B	2.72 (3)	Dy41—O5	2.023 (17)
Dy32—O3B	2.78 (2)	Dy41—O23	2.09 (2)
Dy41—O2A	2.88 (2)	Dy41—O13	2.422 (17)
Dy42—O2A	1.81 (3)	Dy41—O2E	2.537 (19)
Dy42—O2E	2.23 (3)	Dy41—N13	2.62 (2)
Dy42—O13	2.26 (3)	Dy41—O4	2.69 (2)
Dy42—O4	2.32 (3)	Dy41—O1E	2.74 (2)
Dy42—O1E	2.47 (3)	Dy1—O3 ⁱ	2.358 (7)
Dy42—O5	2.58 (3)	Dy1—O2	2.360 (8)
Dy42—O23	2.79 (3)	Dy1—O1	2.364 (7)
Dy2—O1M	2.278 (7)	Dy1—O4	2.385 (7)
Dy2—O2G ⁱ	2.305 (9)	Dy1—O5	2.407 (8)
Dy2—O2D	2.328 (10)	Dy1—O1G	2.417 (8)
Dy2—O2 ⁱ	2.335 (8)	Dy1—O3	2.459 (8)
Dy2—O2F	2.336 (8)	Ni1—O1A	2.039 (8)
Dy4—O5	2.333 (7)	Ni1—O1F	2.071 (7)
Dy4—O2A	2.333 (8)	Ni1—O4	2.097 (8)
Dy4—O4	2.362 (8)	Ni1—N1F	2.100 (10)
Dy4—O1E	2.363 (10)	Ni2—N1B	1.969 (11)
Dy4—O2B	2.396 (9)	Ni2—O2B	2.024 (8)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Πίνακας 6.5.7. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **21**.

Gd11—O1	1.95 (4)	Gd12—O2	1.89 (4)
Gd11—O3 ⁱ	2.14 (3)	Gd12—O4	2.06 (3)
Gd11—O5	2.18 (3)	Gd12—O1F	2.35 (3)
Gd11—O1G	2.33 (3)	Gd12—O3	2.39 (3)
Gd11—O1F	2.69 (4)	Gd12—O1G	2.55 (3)
Gd11—O4	2.81 (4)	Gd12—O3 ⁱ	2.73 (4)
Gd11—O3	2.80 (4)	Gd12—O5	2.79 (4)
Gd11—O2	2.90 (4)	Gd21—O2G ⁱ	1.90 (4)
Gd11—O3B	2.94 (4)	Gd21—O2F	1.93 (4)
Gd41—O5	2.01 (3)	Gd21—O1M	2.29 (3)
Gd41—O23	2.05 (3)	Gd21—O2 ⁱ	2.59 (4)
Gd41—O13	2.15 (3)	Gd21—O1	2.67 (4)
Gd41—O2B	2.32 (2)	Gd21—O1C	2.68 (4)
Gd41—N13	2.46 (4)	Gd21—O1D	2.77 (4)
Gd41—O2E	2.60 (3)	Gd1—O3 ⁱ	2.376 (8)
Gd41—O4	2.72 (3)	Gd1—O1	2.379 (8)
Gd41—O2A	2.72 (3)	Gd1—O1F	2.387 (8)
Gd41—O1E	2.95 (4)	Gd1—O2	2.408 (7)
Gd2—O2 ⁱ	2.358 (8)	Gd1—O4	2.418 (7)
Gd2—O2F	2.370 (8)	Gd1—O5	2.438 (8)
Gd2—O2D	2.371 (9)	Gd1—O1G	2.440 (8)
Gd2—O1	2.386 (7)	Gd1—O3	2.476 (8)
Gd2—O1C	2.450 (9)	Gd3—O1	2.389 (8)

Gd2—O1D	2.474 (9)	Gd3—O2 ⁱ	2.405 (8)
Gd4—O2E	2.332 (9)	Gd3—O3 ⁱ	2.432 (8)
Gd4—O5	2.350 (8)	Gd3—O1X	2.47 (4)
Gd4—O2A	2.385 (9)	Gd3—O1B	2.465 (9)
Gd4—O4	2.386 (8)	Gd3—O3A ⁱ	2.493 (9)
Gd4—O1E	2.408 (10)	Gd3—O2D	2.496 (8)
Gd4—O2B	2.422 (8)	Gd3—O1A ⁱ	2.528 (8)
Gd4—O13	2.482 (9)	Gd3—O3B	2.561 (8)
Gd4—O23	2.536 (10)	Gd3—O2Y	2.595 (18)
Ni1—O2A	2.018 (8)	Gd3—O1Y	2.686 (15)
Ni1—O1A	2.037 (8)	Ni2—O2B	2.038 (8)
Ni1—O1F	2.078 (8)	Ni2—O1G	2.068 (8)
Ni1—N1F	2.122 (10)	Ni2—O3B	2.077 (8)
Ni1—O4	2.125 (8)	Ni2—N1G	2.097 (11)
Ni2—N1B	1.998 (11)	Ni2—O5	2.108 (8)
Ni3—N1C	1.819 (11)	Ni3—O2C	1.801 (10)
Ni3—O1C	1.883 (8)	Ni3—O1M	1.886 (9)
O1—Gd11— Gd12—Gd1	0 (13)	O1—Gd11— Gd12—O2	121 (3)
O3 ⁱ —Gd11— Gd12—Gd1	-95 (13)	O3 ⁱ —Gd11— Gd12—O2	26 (4)
O5—Gd11— Gd12—Gd1	107 (14)	O5—Gd11— Gd12—O2	-133 (3)
O1G—Gd11—	-180 (100)	O1G—Gd11—	-59 (3)

Gd12—Gd1		Gd12—O2	
O1F—Gd11— Gd12—Gd1	38 (13)	O1F—Gd11— Gd12—O2	159 (4)
O4—Gd11— Gd12—Gd1	111 (14)	O4—Gd11— Gd12—O2	-128 (4)
O3—Gd11— Gd12—Gd1	-41 (13)	O3—Gd11— Gd12—O2	80 (3)
O2—Gd11— Gd12—Gd1	-121 (14)	O3B—Gd11— Gd12—O2	-63 (7)
O3B—Gd11— Gd12—Gd1	176 (15)	Ni2—Gd11— Gd12—O2	-88 (4)
Ni2—Gd11— Gd12—Gd1	151 (14)	Gd1—Gd11— Gd12—O4	-111 (14)
Gd1—Gd11— Gd12—O2	121 (14)	O1—Gd11— Gd12—O4	-111 (3)
O1G—Gd11— Gd12—O4	69 (2)	O3 ⁱ —Gd11— Gd12—O4	154.1 (14)
O1F—Gd11— Gd12—O4	-73.3 (18)	O5—Gd11— Gd12—O4	-4 (3)
O3—Gd11— Gd12—O4	-152 (3)	O3— Gd11—Gd12— O1F	-78.5 (11)
O2—Gd11— Gd12—O4	128 (4)	O2—Gd11— Gd12—O1F	-159 (4)
O3B—Gd11— Gd12—O4	65 (6)	O3B—Gd11— Gd12—O1F	138 (5)
Ni2—Gd11— Gd12—O4	40 (3)	Ni2—Gd11— Gd12—O1F	113.2 (16)

Gd1—Gd11— Gd12—O1F	-38 (13)	Gd1—Gd11— Gd12—O3	41 (13)
O1—Gd11— Gd12—O1F	-37 (4)	O1—Gd11— Gd12—O3	41 (4)
O3 ⁱ —Gd11— Gd12—O1F	-132.5 (13)	O3 ⁱ —Gd11— Gd12—O3	-54.0 (18)
O5—Gd11— Gd12—O1F	68.8 (17)	O5—Gd11— Gd12—O3	147.4 (13)
O1G—Gd11— Gd12—O1F	142.7 (10)	O1G—Gd11— Gd12—O3	-138.7 (11)
O4—Gd11— Gd12—O1F	73.3 (18)	Ni2—Gd11— Gd12—O3	-168.3 (12)
O1F—Gd11— Gd12—O3	78.5 (11)	Gd1—Gd11— Gd12—O1G	180 (100)
O4—Gd11— Gd12—O3	152 (3)	O1—Gd11— Gd12—O1G	180 (4)
O2—Gd11— Gd12—O3	-80 (3)	O3 ⁱ —Gd11— Gd12—O1G	84.7 (15)
O3B—Gd11— Gd12—O3	-143 (5)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Πίνακας 6.5.8. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **23**.

Ni1—O1E ⁱ	2.016 (3)	Ni2—O1B	1.977 (3)
Ni1—O1E	2.016 (3)	Ni2—N1B	1.981 (3)
Ni1—O3A	2.059 (3)	Ni2—O1E	2.075 (3)
Ni1—O3A ⁱ	2.059 (3)	Ni2—N1E	2.085 (3)
Ni1—O2A ⁱ	2.081 (3)	Ni2—O2B	2.109 (3)
Ni1—O2A	2.081 (3)	Ni3—O1A	1.827 (3)
Dy—O2C	2.234 (3)	Ni3—N1A	1.827 (3)
Dy—O3B	2.288 (3)	Ni3—O2A	1.880 (3)
Dy—O3A ⁱ	2.317 (3)	Ni3—O2B	1.902 (3)
Dy—O2E ⁱ	2.408 (3)	Ni4—O1C	1.827 (3)
Dy—O2A	2.432 (3)	Ni4—N1C	1.844 (4)
Dy—O2B	2.433 (3)	Ni4—O2C	1.856 (3)
Dy—O2	2.472 (3)	Ni4—O3B	1.917 (3)
Dy—O1	2.482 (3)		
O1E ⁱ —Ni1—O1E	180.0	O1B—Ni2—N1B	89.82 (13)
O1E ⁱ —Ni1—O3A	79.43 (12)	O1B—Ni2—O1E	99.87 (12)
O1E—Ni1—O3A	100.57 (12)	N1B—Ni2—O1E	170.22 (12)
O1E ⁱ —Ni1—O3A ⁱ	100.57 (12)	O1B—Ni2—N1E	93.62 (13)
O1E—Ni1—O3A ⁱ	79.43 (12)	N1B—Ni2—N1E	101.80 (14)
O3A—Ni1—O3A ⁱ	180.0	O1E—Ni2—N1E	76.42 (13)
O1E ⁱ —Ni1—O2A ⁱ	90.29 (11)	O1B—Ni2—O2B	164.22 (11)
O1E—Ni1—O2A ⁱ	89.71 (11)	N1B—Ni2—O2B	82.04 (13)

O3A—Ni1—O2A ⁱ	87.62 (11)	O1E—Ni2—O2B	88.85 (11)
O3A ⁱ —Ni1— O2A ⁱ	92.38 (11)	N1E—Ni2—O2B	101.24 (12)
O1E ⁱ —Ni1—O2A	89.71 (11)	O1A—Ni3—N1A	95.07 (14)
O1E—Ni1—O2A	90.29 (11)	O1A—Ni3—O2A	176.39 (13)
O3A—Ni1—O2A	92.38 (11)	N1A—Ni3—O2A	87.47 (14)
O3A ⁱ —Ni1—O2A	87.62 (11)	O1A—Ni3—O2B	92.34 (13)
O2A ⁱ —Ni1—O2A	180.0	N1A—Ni3—O2B	172.48 (14)
O2C—Dy—O3B	67.68 (11)	O2A—Ni3—O2B	85.07 (12)
O2C—Dy—O3A ⁱ	102.17 (11)	O2E ⁱ —Dy—O2A	77.71 (10)
O3B—Dy—O3A ⁱ	90.36 (11)	O2C—Dy—O2B	145.49 (10)
O2C—Dy—O2E ⁱ	72.23 (11)	O3B—Dy—O2B	77.95 (10)
O3B—Dy—O2E ⁱ	137.35 (10)	O3A ⁱ —Dy—O2B	74.26 (10)
O3A ⁱ —Dy—O2E ⁱ	84.23 (11)	O2E ⁱ —Dy—O2B	139.23 (9)
O2C—Dy—O2A	149.94 (10)	O2A—Dy—O2B	63.40 (10)
O3B—Dy—O2A	140.87 (10)	O2C—Dy—O2	94.61 (11)
O3A ⁱ —Dy—O2A	74.20 (10)	O3B—Dy—O2	122.47 (10)
O1C—Ni4—N1C	95.15 (15)	O3A ⁱ —Dy—O2	146.96 (10)
O1C—Ni4—O2C	176.99 (13)	O2E ⁱ —Dy—O2	74.01 (11)
N1C—Ni4—O2C	86.72 (15)	O2A—Dy—O2	77.04 (10)
O1C—Ni4—O3B	94.58 (13)	O2B—Dy—O2	106.71 (11)
N1C—Ni4—O3B	169.29 (14)	O2C—Dy—O1	97.74 (12)
O2C—Ni4—O3B	83.75 (13)	O3B—Dy—O1	76.19 (11)
O2A—Dy—O1	99.14 (11)	O3A ⁱ —Dy—O1	149.60 (10)

O2B—Dy—O1	76.30 (10)	O2E ⁱ —Dy—O1	124.02 (10)
O2—Dy—O1	51.51 (11)		

Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+1.

Πίνακας 6.5.9. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **24**.

Ni1—O1E ⁱ	2.032 (5)	Ni2—N1B	1.976 (6)
Ni1—O1E	2.032 (5)	Ni2—O1B	1.987 (5)
Ni1—O3A ⁱ	2.059 (5)	Ni2—O1E	2.075 (5)
Ni1—O3A	2.059 (5)	Ni2—N1E	2.088 (6)
Ni1—O2A	2.071 (5)	Ni2—O2B	2.110 (5)
Ni1—O2A ⁱ	2.071 (5)	Ni3—O1A	1.814 (5)
Ni1—Gd	3.3380 (15)	Ni3—N1A	1.826 (6)
Gd—O2C	2.255 (5)	Ni3—O2A	1.883 (5)
Gd—O3B	2.299 (5)	Ni3—O2B	1.908 (5)
Gd—O3A ⁱ	2.333 (5)	Ni4—O1C	1.825 (5)
Gd—O2A	2.446 (4)	Ni4—N1C	1.846 (6)
Gd—O2E ⁱ	2.448 (5)	Ni4—O2C	1.852 (5)
Gd—O2B	2.454 (5)	Ni4—O3B	1.910 (5)
Gd—O2	2.486 (6)		
Gd—O1	2.512 (6)		
O1E ⁱ —Ni1—O1E	180.0	N1B—Ni2—O1B	89.7 (2)
O1E ⁱ —Ni1—O3A ⁱ	100.32 (19)	N1B—Ni2—O1E	170.3 (2)

O1E—Ni1—O3A ⁱ	79.68 (19)	O1B—Ni2—O1E	99.8 (2)
O1E ⁱ —Ni1—O3A	79.68 (19)	N1B—Ni2—N1E	101.8 (2)
O1E—Ni1—O3A	100.32 (19)	O1B—Ni2—N1E	93.4 (2)
O3A ⁱ —Ni1—O3A	180.0	O1E—Ni2—N1E	76.0 (2)
O1E ⁱ —Ni1—O2A	90.0 (2)	N1B—Ni2—O2B	81.9 (2)
O1E—Ni1—O2A	90.0 (2)	O1B—Ni2—O2B	164.1 (2)
O3A ⁱ —Ni1—O2A	87.31 (18)	O1E—Ni2—O2B	89.29 (19)
O3A—Ni1—O2A	92.69 (18)	N1E—Ni2—O2B	101.4 (2)
O1E ⁱ —Ni1—O2A ⁱ	90.0 (2)	O1A—Ni3—N1A	95.2 (2)
O1E—Ni1—O2A ⁱ	90.0 (2)	O1A—Ni3—O2A	176.1 (2)
O3A ⁱ —Ni1— O2A ⁱ	92.69 (18)	N1A—Ni3—O2A	87.6 (2)
O3A—Ni1—O2A ⁱ	87.31 (18)	O1A—Ni3—O2B	92.2 (2)
O2A—Ni1—O2A ⁱ	180.0	N1A—Ni3—O2B	172.6 (2)
O2C—Gd—O3B	66.91 (18)	O2A—Ni3—O2B	85.0 (2)
O2C—Gd—O3A ⁱ	101.82 (18)	O1C—Ni4—N1C	94.6 (2)
O3B—Gd—O3A ⁱ	90.83 (18)	O1C—Ni4—O2C	177.3 (2)
O2C—Gd—O2A	150.76 (18)	N1C—Ni4—O2C	87.1 (2)
O3B—Gd—O2A	140.43 (17)	O1C—Ni4—O3B	94.8 (2)
O3A ⁱ —Gd—O2A	73.22 (16)	N1C—Ni4—O3B	169.6 (2)
O2C—Gd—O2E ⁱ	72.94 (18)	O2C—Ni4—O3B	83.7 (2)
O3B—Gd—O2E ⁱ	137.34 (17)	O1C—Ni4—Gd	137.57 (16)
O3A ⁱ —Gd—O2E ⁱ	83.62 (18)	N1C—Ni4—Gd	127.61 (19)
O2A—Gd—O2E ⁱ	77.85 (17)	O2C—Ni4—Gd	40.98 (14)

O2C—Gd—O2B	144.61 (17)	O3B—Ni4—Gd	42.82 (15)
O3B—Gd—O2B	77.93 (17)	O3A ⁱ —Gd—O2B	73.98 (16)
O3A ⁱ —Gd—O2	146.16 (18)	O2A—Gd—O2B	63.02 (16)
O2A—Gd—O2	77.00 (18)	O2E ⁱ —Gd—O2B	138.92 (17)
O2E ⁱ —Gd—O2	74.7 (2)	O2C—Gd—O2	96.3 (2)
O2B—Gd—O2	106.23 (19)	O3B—Gd—O2	122.70 (19)
O2C—Gd—O1	98.2 (2)	O3A ⁱ —Gd—O1	149.82 (19)
O3B—Gd—O1	76.5 (2)	O2A—Gd—O1	99.2 (2)

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Πίνακας 6.5.10. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 25.

Ni1—O1E ⁱ	2.0276 (17)	Ni2—N1B	1.9777 (19)
Ni1—O1E	2.0276 (17)	Ni2—O1B	1.9830 (17)
Ni1—O3A	2.0524 (16)	Ni2—O1E	2.0736 (17)
Ni1—O3A ⁱ	2.0525 (16)	Ni2—N1E	2.089 (2)
Ni1—O2A	2.0777 (17)	Ni2—O2B	2.1068 (17)
Ni1—O2A ⁱ	2.0777 (17)	Ni3—O1A	1.8257 (18)
Tb—O2C	2.2460 (17)	Ni3—N1A	1.8289 (19)
Tb—O3B	2.3000 (18)	Ni3—O2A	1.8809 (18)
Tb—O3A ⁱ	2.3243 (17)	Ni3—O2B	1.9063 (16)
Tb—O2E ⁱ	2.428 (2)	Ni4—O1C	1.8275 (18)
Tb—O2A	2.4421 (16)	Ni4—N1C	1.840 (2)

Tb—O2B	2.4523 (19)	Ni4—O2C	1.8428 (18)
Tb—O2	2.484 (2)	Ni4—O3B	1.9062 (17)
Tb—O1	2.496 (2)		
Tb—N1	2.913 (2)		
O1E ⁱ —Ni1—O1E	180.0	O2A—Ni1—O2A ⁱ	180.0
O1E ⁱ —Ni1—O3A	79.78 (7)	N1B—Ni2—O1B	89.89 (8)
O1E—Ni1—O3A	100.22 (7)	N1B—Ni2—O1E	170.15 (7)
O1E ⁱ —Ni1—O3A ⁱ	100.22 (7)	O1B—Ni2—O1E	99.85 (7)
O1E—Ni1—O3A ⁱ	79.78 (7)	N1B—Ni2—N1E	101.85 (8)
O3A—Ni1—O3A ⁱ	180.00 (6)	O1B—Ni2—N1E	93.65 (8)
O1E ⁱ —Ni1—O2A	89.80 (7)	O1E—Ni2—N1E	76.27 (7)
O1E—Ni1—O2A	90.20 (7)	N1B—Ni2—O2B	81.88 (7)
O3A—Ni1—O2A	92.27 (6)	O1B—Ni2—O2B	164.11 (6)
O3A ⁱ —Ni1—O2A	87.73 (6)	O1E—Ni2—O2B	88.98 (7)
O1E ⁱ —Ni1—O2A ⁱ	90.20 (7)	N1E—Ni2—O2B	101.31 (7)
O1E—Ni1—O2A ⁱ	89.80 (7)	O1A—Ni3—N1A	94.98 (8)
O3A—Ni1—O2A ⁱ	87.72 (6)	O1A—Ni3—O2A	176.13 (7)
O3A ⁱ —Ni1— O2A ⁱ	92.28 (6)	N1A—Ni3—O2A	87.76 (8)
O2C—Tb—O3B	67.00 (6)	O1A—Ni3—O2B	92.08 (7)
O2C—Tb—O3A ⁱ	102.64 (6)	N1A—Ni3—O2B	172.83 (7)
O3B—Tb—O3A ⁱ	90.68 (6)	O2A—Ni3—O2B	85.13 (7)
O2C—Tb—O2E ⁱ	72.73 (7)	O2C—Tb—O1	97.09 (8)

O3B—Tb—O2E ⁱ	136.92 (6)	O3B—Tb—O1	76.68 (7)
O3A ⁱ —Tb—O2E ⁱ	83.57 (7)	O3A ⁱ —Tb—O1	150.21 (6)
O2C—Tb—O2A	150.83 (6)	O2E ⁱ —Tb—O1	123.94 (7)
O3B—Tb—O2A	140.68 (6)	O2A—Tb—O1	99.04 (7)
O3A ⁱ —Tb—O2A	73.76 (6)	O2B—Tb—O1	76.76 (7)
O2E ⁱ —Tb—O2A	78.10 (6)	O2—Tb—O1	50.95 (7)
O2C—Tb—O2B	144.94 (6)	O3B—Tb—O2	122.52 (6)
O3B—Tb—O2B	78.05 (6)	O3A ⁱ —Tb—O2	146.59 (6)
O3A ⁱ —Tb—O2B	74.25 (6)	O2E ⁱ —Tb—O2	74.55 (7)
O2E ⁱ —Tb—O2B	139.20 (5)	O2A—Tb—O2	77.20 (6)
O2A—Tb—O2B	63.13 (6)	O2B—Tb—O2	106.68 (7)
O2C—Tb—O2	94.71 (7)		

Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Πίνακας 6.5.11. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 27.

Gd—O2A	2.280(3)	Gd—O2B ⁱ	2.465(3)
Gd—O1 ⁱ	2.311(3)	Gd—N1A	2.519(4)
Gd—O1	2.332(3)	Gd—N1B	2.532(3)
Gd—O2B	2.406(3)	Gd—O2	2.624(5)
O2A—Gd—O2B ⁱ	81.45(10)	O2A—Gd—O1 ⁱ	92.95(12)
O1 ⁱ —Gd—O2B ⁱ	66.33(9)	O2A—Gd—O1	96.68(11)
O1—Gd—O2B ⁱ	161.14(11)	O1 ⁱ —Gd—O1	132.50(9)

O2B—Gd—O2B ⁱ	121.29(9)	O2A—Gd—O2B	152.27(10)
O2A—Gd—N1A	71.23(11)	O1 ⁱ —Gd—O2B	83.63(11)
O1 ⁱ —Gd—N1A	148.55(10)	O1—Gd—O2B	67.00(10)
O1—Gd—N1A	77.54(11)	N1A—Gd—N1B	66.87(12)
O2B—Gd—N1A	122.89(10)	O2A—Gd—O2	68.44(15)
O2B ⁱ —Gd—N1A	84.14(10)	O1 ⁱ —Gd—O2	77.90(14)
O2A—Gd—N1B	134.32(11)	O1—Gd—O2	63.16(14)
O1 ⁱ —Gd—N1B	113.81(12)	O2B—Gd—O2	83.98(14)
O1—Gd—N1B	91.44(12)	O2B ⁱ —Gd—O2	131.53(13)
O2B—Gd—N1B	70.74(11)	N1A—Gd—O2	118.12(15)
O2B ⁱ —Gd—N1B	77.09(10)	N1B—Gd—O2	149.98(14)

Symmetry code: (i) $-x+1/2, y, z+1/2$

Πίνακας 6.5.12. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 32.

Dy—O2A	2.226(3)	Dy—O2B ⁱ	2.434(3)
Dy—O2B	2.335(3)	Dy—O2	2.41(3)
Dy—O2 ⁱ	2.37(3)	Dy—O1	2.487(3)
Dy—N1	2.421(11)	Dy—N1B	2.493(4)
Dy—N1 ⁱ	2.429(11)	Dy—N1A	2.498(4)
O2A—Dy—O2B	152.41(11)	O2 ⁱ —Dy—N1B	110.6(6)
O2A—Dy—O2 ⁱ	95.1(6)	N1—Dy—N1B	86.7(2)
O2B—Dy—O2 ⁱ	82.3(6)	N1 ⁱ —Dy—N1B	106.7(2)

O2A—Dy—N1	98.7(3)	O2B ⁱ —Dy—N1B	78.71(11)
O2B—Dy—N1	67.5(3)	O2—Dy—O1	69.8(6)
O2 ⁱ —Dy—N1	138.2(6)	O2A—Dy—N1B	134.41(12)
O2A—Dy—N1 ⁱ	99.0(3)	O2A—Dy—O2B ⁱ	78.44(11)
O2B—Dy—N1 ⁱ	79.4(3)	O2B—Dy—O2B ⁱ	124.03(11)
N1—Dy—N1 ⁱ	137.9(3)	O2 ⁱ —Dy—O2B ⁱ	66.0(6)
O2—Dy—N1B	90.5(6)	N1—Dy—O2B ⁱ	155.6(2)
O1—Dy—N1B	148.44(11)	N1 ⁱ —Dy—O2B ⁱ	65.9(3)
O2A—Dy—N1A	71.30(12)	O2A—Dy—O2	97.6(6)
O2B—Dy—N1A	121.93(11)	O2B—Dy—O2	66.9(6)
O2 ⁱ —Dy—N1A	150.3(6)	O2 ⁱ —Dy—O2	134.5(8)
N1—Dy—N1A	71.1(2)	O2B ⁱ —Dy—O2	159.5(6)
N1 ⁱ —Dy—N1A	150.9(3)	O2A—Dy—O1	74.38(11)
O2B ⁱ —Dy—N1A	85.15(11)	O2B—Dy—O1	78.74(11)
O2—Dy—N1A	74.6(6)	O2 ⁱ —Dy—O1	72.1(6)
O1—Dy—N1A	125.73(11)	N1—Dy—O1	74.1(2)
N1B—Dy—N1A	67.91(12)	N1 ⁱ —Dy—O1	74.5(2)
O2B—Dy—N1B	70.74(12)	O2B ⁱ —Dy—O1	126.94(10)

Symmetry code: (i) $-x+3/2, y+1/2, z$

Πίνακας 6.5.13. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 33.

Dy1—O2G	2.236(3)	Dy1—N1H	2.454(4)
Dy1—O2I	2.254(3)	Dy1—N6H	2.492(4)
Dy1—O2D	2.342(3)	Dy1—N1E	2.523(4)
Dy1—O2F	2.364(3)	Dy1—N6E	2.540(4)
Dy2—O2C	2.191(3)	Dy2—O2D	2.344(3)
Dy2—O2A	2.206(3)	Dy2—O1M	2.400(3)
Dy2—O2F	2.339(3)	Dy2—N1B	2.455(4)
Dy2—N6B	2.456(4)		
O2G—Dy1—O2I	82.33(12)	O2C—Dy2—O2F	93.84(11)
O2G—Dy1—O2D	79.89(11)	O2A—Dy2—O2F	163.62(11)
O2I—Dy1—O2D	140.22(11)	O2C—Dy2—O2D	157.03(11)
O2G—Dy1—O2F	96.33(11)	O2A—Dy2—O2D	99.53(11)
O2I—Dy1—O2F	78.47(11)	O2F—Dy2—O2D	68.95(10)
O2D—Dy1—O2F	68.57(10)	O2C—Dy2—O1M	83.02(12)
O2G—Dy1—N1H	72.08(12)	O2A—Dy2— O1M	81.21(12)
O2I—Dy1—N1H	114.32(12)	O2F—Dy2—O1M	85.30(11)
O2D—Dy1—N1H	93.48(12)	O2D—Dy2— O1M	80.56(11)
O2F—Dy1—N1H	160.46(11)	O2C—Dy2—N1B	123.59(12)
O2G—Dy1—N6H	113.19(12)	O2A—Dy2—N1B	72.52(12)
O2I—Dy1—N6H	71.53(12)	O2F—Dy2—N1B	114.66(11)

O2D—Dy1—N6H	148.23(12)	O2D—Dy2—N1B	78.58(11)
O2F—Dy1—N6H	133.71(11)	O1M—Dy2—N1B	142.94(12)
N1H—Dy1—N6H	65.81(12)	O2C—Dy2—N6B	73.50(12)
O2G—Dy1—N1E	131.17(12)	O2A—Dy2—N6B	116.78(12)
O2I—Dy1—N1E	144.06(12)	O2F—Dy2—N6B	79.35(12)
O2D—Dy1—N1E	69.09(11)	O2D—Dy2—N6B	115.88(12)
O2F—Dy1—N1E	105.65(12)	O1M—Dy2—N6B	150.82(12)
N1H—Dy1—N1E	73.19(12)	N1B—Dy2—N6B	66.20(13)

Πίνακας 6.5.14. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **35**.

Gd1—O12	2.261 (11)	Gd2—O2	2.374 (9)
Gd1—O18	2.261 (11)	Gd2—O3	2.392 (9)
Gd1—O15	2.265 (12)	Gd2—O1A	2.413 (9)
Gd1—O1	2.389 (8)	Gd2—O1	2.419 (8)
Gd1—O2	2.431 (8)	Gd2—O1B	2.436 (8)
Gd1—O3	2.438 (11)	Gd2—O2C	2.446 (10)
Gd1—O1H	2.439 (14)	Gd2—O19	2.605 (10)
Co2—O13	2.062 (11)	Gd2—O13	2.645 (10)
Co2—O1A	2.081 (8)	Gd2—O16	2.687 (10)
Co3—O2	2.045 (9)	Co1—N11	2.040 (13)
Co3—N15	2.068 (11)	Co1—N12	2.041 (12)
Co3—N14	2.077 (11)	Co1—O1	2.050 (8)
Co3—O16	2.160 (9)	Co1—O13	2.155 (10)
Co3—N24	2.202 (13)	Co1—N21	2.243 (13)

Co3—N25	2.204 (11)	Co1—N22	2.324 (12)
Co4—O14	2.019 (10)	Co2—O11	1.971 (11)
Co4—O2A	2.061 (9)	Co2—O1C	2.037 (10)
Co4—O1B	2.072 (9)	Co2—N23	2.043 (12)
Co4—N1B	2.078 (11)	Co2—N1A	2.052 (12)
Co4—O16	2.100 (9)	Co5—N27	2.183 (13)
Co4—N26	2.126 (12)	Co5—N28	2.282 (13)
Co5—O3	2.032 (9)	Co6—O17	2.015 (12)
Co5—N18	2.037 (14)	Co6—O2B	2.037 (11)
Co5—N17	2.071 (17)	Co6—N1C	2.038 (15)
Co5—O19	2.131 (10)	Co6—O2C	2.075 (9)
		Co6—N29	2.094 (15)
		Co6—O19	2.145 (13)
O12—Gd1—O18	111.1 (4)	O3—Gd1—O1H	141.7 (4)
O12—Gd1—O15	116.9 (4)	O2—Gd2—O3	73.2 (3)
O18—Gd1—O15	121.3 (4)	O2—Gd2—O1A	135.6 (3)
O12—Gd1—O1	84.4 (3)	O3—Gd2—O1A	141.8 (3)
O18—Gd1—O1	144.4 (4)	O2—Gd2—O1	74.3 (3)
O15—Gd1—O1	73.1 (3)	O3—Gd2—O1	72.1 (3)
O12—Gd1—O2	143.1 (4)	O1A—Gd2—O1	90.7 (3)
O18—Gd1—O2	75.3 (3)	O2—Gd2—O1B	90.8 (3)
O15—Gd1—O2	85.2 (3)	O3—Gd2—O1B	137.3 (3)
O1—Gd1—O2	73.8 (3)	O1A—Gd2—O1B	75.8 (3)
O12—Gd1—O3	73.7 (4)	O1—Gd2—O1B	142.1 (3)
O18—Gd1—O3	82.0 (4)	O2—Gd2—O2C	141.9 (3)
O15—Gd1—O3	141.9 (3)	O3—Gd2—O2C	92.3 (3)

O1—Gd1—O3	71.8 (3)	O1A—Gd2—O2C	76.2 (3)
O2—Gd1—O3	71.4 (3)	O1—Gd2—O2C	135.3 (3)
O12—Gd1—O1H	78.0 (4)	O1B—Gd2—O2C	76.2 (3)
O18—Gd1—O1H	84.9 (5)	O2—Gd2—O19	74.0 (4)
O15—Gd1—O1H	74.5 (4)	O3—Gd2—O19	64.8 (3)
O1—Gd1—O1H	130.4 (4)	O1A—Gd2—O19	136.7 (3)
O2—Gd1—O1H	138.6 (4)	O1—Gd2—O19	132.0 (3)
O2C—Gd2—O19	68.0 (4)	O1B—Gd2—O19	72.8 (3)
O2—Gd2—O13	133.8 (3)	O3—Gd2—O16	130.9 (3)
O3—Gd2—O13	74.7 (3)	O1A—Gd2—O16	72.4 (3)
O1A—Gd2—O13	67.1 (3)	O1—Gd2—O16	74.9 (3)
O1—Gd2—O13	64.7 (3)	O1B—Gd2—O16	67.3 (3)
O1B—Gd2—O13	134.9 (3)	O2C—Gd2—O16	136.3 (3)
O2C—Gd2—O13	70.8 (3)	O19—Gd2—O16	119.6 (3)
N11—Co1—N12	169.9 (5)	O11—Co2—O13	95.4 (4)
N11—Co1—O1	99.3 (4)	O1C—Co2—O13	91.3 (4)
N12—Co1—O1	89.3 (5)	N23—Co2—O13	90.6 (5)
N11—Co1—O13	86.2 (5)	N1A—Co2—O13	166.0 (4)
N12—Co1—O13	100.7 (5)	O11—Co2—O1A	93.8 (4)
O1—Co1—O13	80.4 (4)	O1C—Co2—O1A	87.7 (4)
N11—Co1—N21	82.7 (5)	N23—Co2—O1A	172.1 (4)
N12—Co1—N21	90.6 (5)	N1A—Co2—O1A	81.0 (4)
O1—Co1—N21	100.1 (4)	O13—Co2—O1A	85.1 (4)
O13—Co1—N21	168.8 (5)	O2—Co3—N15	92.6 (4)
N11—Co1—N22	91.4 (5)	O2—Co3—N14	96.6 (4)
N12—Co1—N22	80.8 (5)	N15—Co3—N14	170.8 (5)
O1—Co1—N22	166.7 (4)	O2—Co3—O16	79.0 (4)

O13—Co1—N22	92.5 (4)	N15—Co3—O16	93.0 (4)
N21—Co1—N22	89.1 (4)	N14—Co3—O16	88.7 (5)
O11—Co2—O1C	173.2 (5)	O2—Co3—N24	95.9 (4)
O11—Co2—N23	93.2 (4)	N15—Co3—N24	97.5 (5)
O1C—Co2—N23	85.7 (4)	N14—Co3—N24	81.7 (5)
O11—Co2—N1A	87.2 (5)	O16—Co3—N24	168.5 (4)
O1C—Co2—N1A	86.6 (5)	O2—Co3—N25	168.3 (4)
N23—Co2—N1A	103.0 (5)	N15—Co3—N25	79.9 (4)
O14—Co4—O16	96.9 (4)	N14—Co3—N25	91.0 (4)
O2A—Co4—O16	89.5 (4)	O16—Co3—N25	92.4 (4)
O1B—Co4—O16	86.0 (4)	N24—Co3—N25	94.0 (4)
N1B—Co4—O16	166.7 (5)	O14—Co4—O2A	172.9 (4)
O14—Co4—N26	95.8 (4)	O14—Co4—O1B	92.0 (4)
O2A—Co4—N26	87.2 (4)	O2A—Co4—O1B	85.5 (4)
O1B—Co4—N26	171.5 (4)	O14—Co4—N1B	84.7 (5)
		O2A—Co4—N1B	88.3 (5)
		O1B—Co4—N1B	80.7 (4)

Πίνακας 6.5.15. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **38**.

Dy—O3	2.309 (9)	Co1—O3	2.197 (9)
Dy—O2	2.313 (11)	Co1—O1	2.201 (9)
Dy—O1	2.328 (8)	Co2—O1	1.982 (10)
Dy—O1L	2.378 (11)	Co2—N1G	2.078 (12)
Dy—O1K	2.385 (10)	Co2—N1D	2.098 (11)
Dy—O1J	2.392 (10)	Co2—O1A	2.182 (8)

Dy—O1A	2.627 (10)	Co2—N3G	2.249 (9)
Dy—O1C	2.638 (9)	Co2—N3D	2.384 (12)
Dy—O1B	2.697 (9)	Co3—O2	1.994 (9)
Dy—Co1	3.173 (3)	Co3—N1H	2.088 (13)
Co1—O1F	2.014 (12)	Co3—N1E	2.151 (11)
Co1—O1D	2.057 (10)	Co3—O1B	2.171 (11)
Co1—O1E	2.059 (9)	Co3—N3H	2.213 (13)
Co1—O2	2.172 (9)	Co3—N3E	2.277 (10)
Co6—O2J	2.036 (14)	Co4—O3	2.009 (9)
Co6—O1B	2.083 (9)	Co4—N1I	2.097 (13)
Co6—N1K	2.092 (13)	Co4—N1F	2.105 (12)
Co6—O1K	2.124 (9)	Co4—O1C	2.178 (11)
Co6—N3B	2.153 (12)	Co4—N3I	2.213 (11)
Co7—O2K	2.057 (11)	Co4—N3F	2.396 (12)
Co7—O1I	2.062 (12)	Co5—O1G	2.016 (9)
Co7—N1L	2.077 (16)	Co5—O2L	2.070 (10)
Co7—O1C	2.080 (12)	Co5—O1A	2.108 (9)
Co7—O1L	2.108 (11)	Co5—O1J	2.118 (11)
Co6—O1H	2.034 (14)	Co5—N1J	2.150 (14)
		Co5—N3A	2.180 (13)
O3—Dy—O2	73.5 (3)	O1—Dy—O1B	72.2 (3)
O3—Dy—O1	73.0 (3)	O1L—Dy—O1B	139.2 (3)
O2—Dy—O1	73.6 (3)	O1K—Dy—O1B	67.6 (3)
O3—Dy—O1L	90.1 (3)	O1J—Dy—O1B	72.8 (3)
O2—Dy—O1L	140.0 (4)	O1A—Dy—O1B	121.2 (3)
O1—Dy—O1L	136.8 (4)	O1C—Dy—O1B	119.3 (3)

O3—Dy—O1K	136.5 (3)	O1B—Dy—Co1	86.6 (2)
O2—Dy—O1K	88.5 (4)	O1F—Co1—O1D	103.8 (4)
O1—Dy—O1K	139.8 (3)	O1F—Co1—O1E	103.8 (4)
O1L—Dy—O1K	78.6 (4)	O1D—Co1—O1E	99.7 (4)
O3—Dy—O1J	140.0 (4)	O1F—Co1—O2	83.7 (4)
O2—Dy—O1J	135.6 (3)	O1D—Co1—O2	162.0 (4)
O1—Dy—O1J	88.7 (3)	O1E—Co1—O2	94.3 (4)
O1L—Dy—O1J	79.2 (4)	O1F—Co1—O3	93.4 (4)
O1K—Dy—O1J	79.2 (4)	O1D—Co1—O3	84.6 (3)
O3—Dy—O1A	71.9 (3)	O1E—Co1—O3	160.6 (4)
O2—Dy—O1A	131.9 (3)	O2—Co1—O3	78.6 (3)
O1—Dy—O1A	64.9 (3)	O1F—Co1—O1	161.7 (4)
O1L—Dy—O1A	72.1 (3)	O1D—Co1—O1	91.4 (4)
O1K—Dy—O1A	139.3 (3)	O1E—Co1—O1	83.3 (4)
O1J—Dy—O1A	68.1 (3)	O2—Co1—O1	79.0 (4)
O3—Dy—O1C	65.1 (3)	O3—Co1—O1	77.7 (3)
O2—Dy—O1C	72.8 (3)	O1—Co2—O1A	79.7 (4)
O1—Dy—O1C	131.9 (3)	N1G—Co2—O1A	87.2 (4)
O1L—Dy—O1C	67.2 (4)	N1D—Co2—O1A	101.6 (4)
O1K—Dy—O1C	71.9 (3)	O1—Co2—N3G	101.6 (4)
O1J—Dy—O1C	139.0 (3)	N1G—Co2—N3G	80.2 (4)
O1A—Dy—O1C	119.1 (3)	N1D—Co2—N3G	90.9 (4)
O3—Dy—O1B	130.2 (3)		
O2—Dy—O1B	63.1 (3)		

Πίνακας 6.5.16. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **44**.

Dy—O1E	2.343 (6)	Ni1—O1A	1.975 (7)
Dy—O2F	2.350 (6)	Ni1—O2E	2.042 (6)
Dy—O2G	2.358 (6)	Ni1—N1E	2.051 (8)
Dy—O2H	2.359 (6)	Ni1—O1F	2.070 (6)
Dy—O1G	2.397 (6)	Ni1—O1E	2.088 (6)
Dy—O2E	2.412 (6)	Ni1—O3E	2.154 (7)
Dy—O1F	2.414 (6)	Ni2—O1B	1.990 (7)
Dy—O1H	2.419 (6)	Ni2—O1F	2.063 (7)
Ni3—N1C	2.059 (8)	Ni2—N1F	2.071 (8)
Ni3—N2C	2.276 (8)	Ni2—O2F	2.086 (6)
Ni3—N3B	2.281 (8)	Ni2—O2E	2.092 (6)
Ni4—O1C	1.999 (6)	Ni2—O3F	2.106 (6)
Ni4—N1G	2.042 (9)	Ni3—O2G	2.049 (6)
Ni4—O1G	2.052 (6)	Ni3—N1B	2.052 (8)
Ni4—O1H	2.055 (7)	Ni3—O2F	2.052 (6)
Ni4—O3G	2.095 (7)	Ni6—O2H	2.059 (6)
Ni4—O2G	2.098 (6)	Ni6—N1D	2.060 (8)
Ni5—O1D	1.988 (7)	Ni6—N1A	2.074 (8)
Ni5—O1H	2.051 (6)	Ni6—N3D	2.241 (7)
Ni5—N1H	2.063 (8)	Ni6—N3A	2.301 (8)
Ni5—O2H	2.081 (6)	Ni5—O3H	2.170 (6)
Ni5—O1G	2.084 (6)	Ni6—O1E	2.056 (6)
O1E—Dy—O2F	147.5 (2)	O1E—Dy—O2E	74.2 (2)
O1E—Dy—O2G	122.2 (2)	O2F—Dy—O2E	78.3 (2)

O2F—Dy—O2G	67.8 (2)	O2G—Dy—O2E	79.1 (2)
O1E—Dy—O2H	68.3 (2)	O2H—Dy—O2E	131.1 (2)
O2F—Dy—O2H	121.5 (2)	O1G—Dy—O2E	124.0 (2)
O2G—Dy—O2H	148.2 (2)	O1E—Dy—O1F	78.3 (2)
O1E—Dy—O1G	79.9 (2)	O2F—Dy—O1F	74.1 (2)
O2F—Dy—O1G	130.9 (2)	O2G—Dy—O1F	130.7 (2)
O2G—Dy—O1G	74.3 (2)	O2H—Dy—O1F	79.1 (2)
O2H—Dy—O1G	78.9 (2)	O1G—Dy—O1F	153.5 (2)
O2F—Dy—O1H	80.3 (2)	O2E—Dy—O1F	63.3 (2)
O2G—Dy—O1H	79.0 (2)	O1E—Dy—O1H	130.4 (2)
O2H—Dy—O1H	73.5 (2)	O1A—Ni1—O2E	168.6 (3)
O1G—Dy—O1H	62.4 (2)	O1A—Ni1—N1E	105.7 (3)
O2E—Dy—O1H	153.8 (2)	O2E—Ni1—N1E	85.7 (3)
O1F—Dy—O1H	124.1 (2)	O1A—Ni1—O1F	92.7 (3)
O1F—Ni2—N1F	83.0 (3)	O2E—Ni1—O1F	76.0 (3)
O1B—Ni2—O2F	92.3 (3)	N1E—Ni1—O1F	161.5 (3)
O1F—Ni2—O2F	87.5 (2)	O1A—Ni1—O1E	93.0 (3)
N1F—Ni2—O2F	84.8 (3)	O2E—Ni1—O1E	87.9 (2)
O1B—Ni2—O2E	91.3 (3)	N1E—Ni1—O1E	85.0 (3)
O1F—Ni2—O2E	75.1 (2)	O1F—Ni1—O1E	92.5 (2)
N1F—Ni2—O2E	157.9 (3)	O1A—Ni1—O3E	82.5 (3)
O2F—Ni2—O2E	92.0 (2)	O2E—Ni1—O3E	99.6 (3)
O1B—Ni2—O3F	83.6 (3)	N1E—Ni1—O3E	81.1 (3)
O1F—Ni2—O3F	100.5 (3)	O1F—Ni1—O3E	103.4 (3)
N1F—Ni2—O3F	81.0 (3)	O1E—Ni1—O3E	163.6 (3)
O2F—Ni2—O3F	162.7 (3)		
O2G—Ni3—N1B	101.8 (3)		

O2G—Ni3—O2F	79.6 (2)	N1C—Ni3—N2C	80.6 (3)
N1B—Ni3—O2F	87.2 (3)	O2G—Ni3—N3B	99.7 (3)
O2G—Ni3—N1C	86.9 (3)	N1B—Ni3—N3B	80.4 (3)
N1B—Ni3—N1C	168.0 (3)	O2F—Ni3—N3B	167.2 (3)
O2F—Ni3—N1C	102.5 (3)	N1B—Ni3—N2C	91.5 (3)
O2G—Ni3—N2C	165.9 (3)	O2F—Ni3—N2C	96.7 (3)

Πίνακας 6.5.17. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 45.

Gd—O2F	2.384 (9)	Ni1—O3E	2.034 (12)
Gd—O2G	2.385 (10)	Ni1—O1A	2.063 (10)
Gd—O1H	2.388 (9)	Ni1—N1E	2.086 (12)
Gd—O2E	2.393 (9)	Ni1—O2E	2.094 (10)
Gd—O1E	2.402 (9)	Ni1—O1E	2.102 (12)
Gd—O2H ⁱ	2.410 (9)	Ni1—O1F	2.106 (9)
Gd—O1F	2.417 (11)	Ni2—O3F	2.008 (11)
Gd—O1G	2.420 (9)	Ni2—O1B	2.037 (11)
Ni2—O1F	2.079 (10)	Ni2—O2E	2.065 (10)
Ni2—N1F	2.084 (13)	Ni5—O1D	2.042 (10)
Ni2—O2F	2.094 (12)	Ni5—O1H	2.084 (9)
Ni3—N1B	2.046 (14)	Ni5—O1G	2.096 (10)
Ni3—O2G	2.070 (11)	Ni5—N1H	2.125 (12)
Ni3—N1C	2.078 (12)	Ni5—O2H ⁱ	2.146 (10)

Ni3—O2F	2.090 (10)	Ni6—O1E	2.042 (10)
Ni3—N3C	2.298 (12)	Ni6—O2H ⁱ	2.059 (9)
Ni3—N3B	2.302 (12)	Ni6—N1A	2.077 (14)
Ni4—N1G	2.025 (15)	Ni6—N1D	2.085 (14)
Ni4—O3G	2.025 (11)	Ni6—N3A	2.304 (11)
Ni4—O1C	2.036 (9)	Ni6—N3D	2.311 (13)
Ni4—O1G	2.086 (10)	Ni4—O2G	2.117 (13)
Ni4—O1H	2.113 (10)	Ni5—O3H	2.021 (13)
O2F—Gd—O2G	69.0 (3)	O2H ⁱ —Gd—O1F	78.7 (3)
O2F—Gd—O1H	80.3 (4)	O2F—Gd—O1G	132.2 (3)
O2G—Gd—O1H	79.5 (4)	O2G—Gd—O1G	73.5 (4)
O2F—Gd—O2E	77.7 (3)	O1H—Gd—O1G	64.3 (3)
O2G—Gd—O2E	79.9 (4)	O2E—Gd—O1G	123.7 (3)
O1H—Gd—O2E	154.0 (3)	O1E—Gd—O1G	80.6 (4)
O2F—Gd—O1E	145.6 (4)	O2H ⁱ —Gd—O1G	79.2 (3)
O2G—Gd—O1E	122.8 (4)	O1F—Gd—O1G	153.3 (3)
O1H—Gd—O1E	131.5 (3)	O3E—Ni1—O1A	86.3 (4)
O2E—Gd—O1E	73.7 (4)	O3E—Ni1—N1E	84.1 (5)
O2F—Gd—O2H ⁱ	121.5 (3)	O1A—Ni1—N1E	112.7 (5)
O2G—Gd—O2H ⁱ	147.8 (4)	O3E—Ni1—O2E	100.5 (4)
O1H—Gd—O2H ⁱ	73.4 (3)	O1A—Ni1—O2E	163.5 (4)
O2E—Gd—O2H ⁱ	130.5 (3)	N1E—Ni1—O2E	83.2 (4)
O1E—Gd—O2H ⁱ	67.7 (3)	O3E—Ni1—O1E	166.0 (4)

O2F—Gd—O1F	73.0 (3)	O1A—Ni1—O1E	90.3 (4)
O2G—Gd—O1F	131.7 (4)	N1E—Ni1—O1E	84.8 (5)
O1H—Gd—O1F	122.3 (3)	O2E—Ni1—O1E	86.5 (4)
O2E—Gd—O1F	63.4 (3)	O3E—Ni1—O1F	102.2 (4)
O1E—Gd—O1F	77.3 (4)	O1A—Ni1—O1F	89.9 (4)
O3F—Ni2—O1B	85.5 (4)	N1E—Ni1—O1F	157.0 (5)
O3F—Ni2—O2E	99.8 (4)	O2E—Ni1—O1F	74.0 (4)
O1B—Ni2—O2E	93.5 (4)	O1E—Ni1—O1F	91.3 (4)
O3F—Ni2—O1F	99.2 (4)	N1B—Ni3—O2G	103.2 (5)
O1B—Ni2—O1F	168.3 (4)	N1B—Ni3—N1C	166.8 (4)
O2E—Ni2—O1F	75.1 (4)	O2G—Ni3—N1C	86.8 (5)
O3F—Ni2—N1F	83.6 (5)	N1B—Ni3—O2F	87.1 (5)
O1B—Ni2—N1F	106.9 (5)	O2G—Ni3—O2F	81.0 (4)
O2E—Ni2—N1F	159.6 (5)	N1C—Ni3—O2F	103.2 (4)
O1F—Ni2—N1F	84.4 (4)	N1B—Ni3—N3C	90.9 (5)
O3F—Ni2—O2F	167.7 (4)	O2G—Ni3—N3C	165.9 (5)
O1B—Ni2—O2F	91.1 (4)	N1C—Ni3—N3C	79.4 (5)
O2E—Ni2—O2F	92.2 (4)	O2F—Ni3—N3C	99.1 (4)
O1F—Ni2—O2F	86.4 (4)	N1B—Ni3—N3B	79.3 (5)
N1F—Ni2—O2F	86.1 (4)	O2G—Ni3—N3B	96.4 (4)
O2F—Ni3—N3B	165.2 (5)	N1C—Ni3—N3B	91.2 (5)
N3C—Ni3—N3B	87.0 (4)	O3G—Ni4—O1C	86.1 (4)
N1G—Ni4—O3G	84.1 (5)	N1G—Ni4—O1G	83.8 (4)
N1G—Ni4—O1C	106.4 (4)	O3G—Ni4—O1G	98.8 (4)

O3G—Ni4—O1H	99.1 (4)	O1C—Ni4—O1G	169.2 (4)
		N1G—Ni4—O1H	158.9 (4)

Symmetry code: (i) $-x, -y, -z$.

Πίνακας 6.5.18. Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **46**.

Y1—O1E	2.341 (6)	Ni1—O1A	2.025 (6)
Y1—O2E	2.357 (6)	Ni1—O3E	2.059 (6)
Y1—O1H	2.359 (6)	Ni1—O1F	2.078 (7)
Y1—O2F	2.362 (6)	Ni1—O2E	2.085 (6)
Y1—O1G	2.364 (7)	Ni1—N1E	2.087 (8)
Y1—O1F	2.365 (6)	Ni1—O1E	2.091 (6)
Y1—O2G	2.365 (6)	Ni2—O1B	2.016 (6)
Y1—O2H	2.367 (6)	Ni2—O3F	2.044 (7)
Ni4—N1G	2.079 (9)	Ni2—O1F	2.069 (6)
Ni4—O1H	2.088 (6)	Ni2—N1F	2.070 (8)
Ni4—O2G	2.095 (6)	Ni2—O2E	2.080 (6)
Ni5—O1D	2.013 (6)	Ni2—O2F	2.094 (6)
Ni5—O3H	2.039 (7)	Ni3—O2G	2.045 (6)
Ni5—N1H	2.051 (8)	Ni3—N1C	2.053 (8)
Ni5—O1H	2.074 (6)	Ni3—O2F	2.052 (6)
Ni5—O1G	2.085 (6)	Ni3—N1B	2.078 (9)
Ni5—O2H	2.089 (6)	Ni3—N3B	2.301 (8)
Ni6—O2H	2.039 (6)	Ni3—N3C	2.308 (8)

Ni6—N1A	2.049 (8)	Ni4—O1C	2.033 (6)
Ni6—O1E	2.052 (6)	Ni4—O3G	2.039 (7)
Ni6—N1D	2.061 (8)	Ni4—O1G	2.074 (6)
Ni6—N3D	2.276 (8)		
Ni6—N3A	2.286 (8)		
O1E—Y1—O2E	73.7 (2)	O1E—Y1—O1F	77.9 (2)
O1E—Y1—O1H	132.3 (2)	O2E—Y1—O1F	64.9 (2)
O2E—Y1—O1H	152.7 (2)	O1H—Y1—O1F	122.3 (2)
O1E—Y1—O2F	146.7 (2)	O2F—Y1—O1F	74.0 (2)
O2E—Y1—O2F	78.4 (2)	O1G—Y1—O1F	152.7 (2)
O1H—Y1—O2F	79.0 (2)	O1E—Y1—O2G	121.9 (2)
O1E—Y1—O1G	79.6 (2)	O2E—Y1—O2G	78.9 (2)
O2E—Y1—O1G	122.3 (2)	O1H—Y1—O2G	78.7 (2)
O1H—Y1—O1G	65.0 (2)	O2F—Y1—O2G	68.6 (2)
O2F—Y1—O1G	131.8 (2)	O1G—Y1—O2G	73.5 (2)
O1A—Ni1—O3E	85.5 (3)	O1F—Y1—O2G	132.1 (2)
O1A—Ni1—O1F	90.5 (3)	O1E—Y1—O2H	68.8 (2)
O3E—Ni1—O1F	103.0 (3)	O2E—Y1—O2H	132.2 (2)
O1A—Ni1—O2E	165.1 (3)	O1H—Y1—O2H	73.5 (2)
O3E—Ni1—O2E	101.0 (3)	O2F—Y1—O2H	121.6 (2)
O1F—Ni1—O2E	75.0 (2)	O1G—Y1—O2H	78.7 (2)
O1A—Ni1—N1E	111.6 (3)	O1F—Y1—O2H	79.0 (2)
O3E—Ni1—N1E	84.2 (3)	O2G—Y1—O2H	147.0 (2)

O1F—Ni1—N1E	157.3 (3)	O1B—Ni2—O3F	85.0 (3)
O2E—Ni1—N1E	82.6 (3)	O1B—Ni2—O1F	168.0 (3)
O1A—Ni1—O1E	91.9 (2)	O3F—Ni2—O1F	99.6 (3)
O3E—Ni1—O1E	166.3 (3)	O1B—Ni2—N1F	107.2 (3)
O1F—Ni1—O1E	90.4 (2)	O3F—Ni2—N1F	84.4 (3)
O2E—Ni1—O1E	84.8 (2)	O1F—Ni2—N1F	84.3 (3)
N1E—Ni1—O1E	84.4 (3)	O1B—Ni2—O2E	93.0 (3)
O2G—Ni3—N1C	87.2 (3)	O3F—Ni2—O2E	101.0 (3)
O2G—Ni3—O2F	81.1 (2)	O1F—Ni2—O2E	75.3 (2)
N1C—Ni3—O2F	103.8 (3)	N1F—Ni2—O2E	159.5 (3)
O2G—Ni3—N1B	103.3 (3)	O1B—Ni2—O2F	91.5 (3)
N1C—Ni3—N1B	165.7 (3)	O3F—Ni2—O2F	167.4 (3)
O2F—Ni3—N1B	87.5 (3)	O1F—Ni2—O2F	86.3 (2)
O2G—Ni3—N3B	96.5 (3)	N1F—Ni2—O2F	85.1 (3)
N1C—Ni3—N3B	89.9 (3)	N1B—Ni3—N3C	89.9 (3)
O2F—Ni3—N3B	165.9 (3)	N3B—Ni3—N3C	86.8 (3)
N1B—Ni3—N3B	79.5 (3)	O1D—Ni5—O3H	85.6 (3)
O1D—Ni5—O1G	92.3 (3)	O1D—Ni5—N1H	108.9 (3)
O3H—Ni5—O1G	101.2 (3)	O3H—Ni5—N1H	83.5 (3)
N1H—Ni5—O1G	158.6 (3)	O1D—Ni5—O1H	167.0 (3)
O1H—Ni5—O1G	75.2 (2)	O3H—Ni5—O1H	100.3 (3)
O1D—Ni5—O2H	91.2 (3)	N1H—Ni5—O1H	83.4 (3)
O3H—Ni5—O2H	166.6 (3)	O1H—Ni5—O2H	85.6 (2)
N1H—Ni5—O2H	85.3 (3)	O1G—Ni5—O2H	91.9 (2)

Symmetry code: (i) -x, -y, -z.

6.6 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6-SMM ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΚΑΤΑΨΥΚΤΕΣ

Πίνακας 6.6.1. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα Cr-4f, Mn-4f, Fe-4f, Co-4f, Ni-4f, Cu-4f και 4f Μαγνητών Μοναδικού Μορίου.^{1.14a}

Formula	$\tau_0(\text{sec})$	$U_{\text{eff}} (\text{K})$
[Cu ^{II} Tb ^{III} L(hfac) ₂] ₂	2.7 x 10 ⁻⁸	21
[Dy ^{III} ₆ Mn ₆ (H ₂ shi) ₄ (Hshi) ₂ (shi) ₁₀ (CH ₃ OH) ₁₀ (H ₂ O) ₂]	-	-
[L ⁷ Cu ^{II} Tb ^{III} (NO ₃) ₂ (DMF)] ₂	1 x 10 ⁻⁵	4.2
[L ⁴ Cu ^{II} Tb ^{III} (NO ₃) ₂] ₂	-	-
[Fe ^{III} ₂ Ho ^{III} ₂ (OH) ₂ (teaH) ₂ (O ₂ CPh) ₄ (NO ₃) ₂]	-	-
[Fe ^{III} ₂ Dy ^{III} ₂ (OH) ₂ (teaH) ₂ (O ₂ CPh) ₆]	-	-
[Mn ₅ Tb ^{III} ₄ O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ₅ Dy ^{III} ₄ O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	3.0 x 10 ⁻⁹	38.6
[Mn ₅ Ho ^{III} ₄ O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[Mn ₅ Y ^{III} ₄ O ₆ (mdea) ₂ (mdeaH) ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₄ (H ₂ O) ₂]	-	-
[{Dy ^{III} (hfac) ₃] ₂ {Ni(dpk) ₂ (phen)}]	-	-
[LCuTb ^{III} (hfac) ₂ (DMF)] ₂	-	-
[Dy ^{III} ₃ Cu ^{II} ₆ L ₆ (OH) ₆ (H ₂ O) ₁₀]Cl ₂	1.5 x 10 ⁻⁷	25
[Dy ^{III} ₃ Fe ^{III} ₇ O ₂ (OH) ₂ (mdea) ₇ (O ₂ CPh) ₄ (N ₃) ₆]	1.3 x 10 ⁻⁷	30.9
[Mn ₅ Tb ^{III} ₆ O ₄ (OH) ₄ (OMe) ₂ (bemp) ₂ (OAc) ₁₀ (NO ₃) ₄]	4.76 x 10 ⁻⁸	17.8
[{(S)P[N(Me)N=CH-C ₆ H ₃ -2-O-3-OMe] ₃] ₂ Co ^{II} ₂ Tb ^{III}]NO ₃	5.5 x 10 ⁻⁶	18.9
[{(S)P[N(Me)N=CH-C ₆ H ₃ -2-O-3-OMe] ₃] ₂ Co ^{II} ₂ Dy ^{III}]NO ₃	5.1 x 10 ⁻⁶	14.2
[{(S)P[N(Me)N=CH-C ₆ H ₃ -2-O-3-OMe] ₃] ₂ Co ^{II} ₂ Ho ^{III}]NO ₃	13 x 10 ⁻⁵	8
[Mn ^{III} ₁₂ Mn ^{II} ₆ Dy ^{III} O ₈ Cl _{6.5} (N ₃) _{1.5} (HL) ₁₂ (MeOH) ₆]Cl ₃	-	-
[Mn ₁₂ Gd ^{III} O ₉ (O ₂ CPh) ₁₈ (O ₂ CH)(NO ₃)(HO ₂ CPh)]	2.4 x 10 ⁻¹²	15.9
[Zn ₂ Dy ^{III} ₃ (m-salen) ₃ (N ₃) ₅ (OH) ₂]	3.3 x 10 ⁻⁷	13.4
[Mn ^{III} ₄ Sm ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (MeOH) ₄]	-	-
[Mn ^{III} ₄ Tb ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (MeOH) ₄]	-	-

[Mn ^{III} ₄ Dy ^{III} ₄ (ⁿ Bu-dea) ₄ (HCOO) ₄ (OMe) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (O ₂ C ₂ H ₅) ₄ (MeOH) ₄]	3.5 x 10 ⁻⁷	12
[Cr ^{III} ₄ Dy ^{III} ₄ (OH) ₄ (N ₃) ₄ (mdea) ₄ (piv) ₄]	1.9 x 10 ⁻⁷	15
[Mn ^{III} ₆ O ₃ (sao) ₆ (CH ₃ O) ₆ La ^{III} ₂ (CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O) ₂]	5.8 x 10 ⁻¹⁰	32.8
[Mn ^{III} ₆ O ₃ (sao) ₆ (CH ₃ O) ₆ Tb ^{III} ₂ (CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O) ₂]	1.6 x 10 ⁻¹⁰	103
[Dy ^{III} ₂ Co ^{III} ₂ (OMe) ₂ (teaH) ₂ (O ₂ CPh) ₄ (MeOH) ₄](NO ₃) ₂	5.64 x 10 ⁻⁸	88.8
[Fe ₄ Dy ^{III} ₄ (teaH) ₈ (N ₃) ₈ (H ₂ O)]	2.0 x 10 ⁻⁹	30.5
[Mn ₄ Tb ^{III} ₂ O ₂ (O ₂ CBu ^t) ₆ (edteH ₂) ₂ (NO ₃) ₂]	1.4 x 10 ⁻¹¹	20.3
[Cu ^{II} ₅ Tb ^{III} ₄ O ₂ (teaH) ₄ {O ₂ CC(CH ₃) ₃ } ₂ (NO ₃) ₄ (OMe) ₄]	9 x 10 ⁻⁶	11.9
[Cu ^{II} ₅ Dy ^{III} ₄ O ₂ (teaH) ₄ {O ₂ CC(CH ₃) ₃ } ₂ (NO ₃) ₄ (OMe) ₄]	1.3 x 10 ⁻⁵	7
[Cu ^{II} ₅ Ho ^{III} ₄ O ₂ (teaH) ₄ {O ₂ CC(CH ₃) ₃ } ₂ (NO ₃) ₄ (OMe) ₄]	3.2 x 10 ⁻⁶	10
[Ni ^{II} ₂ Dy ^{III} ₃ (LH) ₄]Cl	5.9 x 10 ⁻⁷ / 2.3 x 10 ⁻⁸	85/53.5
[Dy ^{III} ₂ Co ^{III} ₂ (OMe) ₂ (teaH) ₂ (acac) ₄ (NO ₃) ₂]	8.1 x 10 ⁻⁶	27
[Dy ^{III} ₂ Co ^{III} ₂ (OH) ₂ (teaH) ₂ (acac) ₄ (NO ₃) ₂]	7.4 x 10 ⁻⁶	28
[Dy ^{III} ₂ Co ^{III} ₂ (OMe) ₂ (mdea) ₂ (acac) ₄ (NO ₃) ₂]	2.6 x 10 ⁻⁶	38
[Mn ^{III} ₂ Nd ^{III} ₂ (bdea) ₂ (bdeaH) ₂ (piv) ₆]	1.4 x 10 ⁻⁶	10
[Ni ^{II} ₃ Dy ^{III} {(py) ₂ C(H)O} ₆](ClO ₄) ₃	-	-
[{(S)P[N(Me)N=CH-C ₆ H ₃ -2-O-3-OMe] ₃ } ₂ Co ^{II} ₂ Gd ^{III}](NO ₃) ₃	1.5 x 10 ⁻⁷	27.4
[Mn ^{III} ₂ Dy ^{III} ₂ (LH) ₄ (OAc) ₂](NO ₃) ₂	8.3 x 10 ⁻⁹	24
[Mn ^{III} ₂ Tb ^{III} ₂ (LH) ₄ (OAc) ₂](NO ₃) ₂	1.63 x 10 ⁻⁸	48.5
[Dy ^{III} ₃ Ni ^{II} ₅ L ₅ (PhCOO) ₃ (OH) ₅ (OCH ₃)(CH ₃ OH) ₄ (H ₂ O)]	-	-

Πίνακας 6.6.2. Παραδείγματα 3d, 3d-4f και 4f μοριακών “καταψυκτών”.^{1,69b}

	$-\Delta S_{\text{max}}$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (T)	T_{max} (K)
3d			
Mn ₁₂	12.5	3	6.5
Fe ₈	11	3	2.2
Cr ₇ Cd	5.1	7	2
Fe ₁₄	17.6	7	6
Mn ₁₀	13.0	7	2.2
Mn ₁₀	10.3	9	2.6
Mn ₁₇	13.3	9	5.2
Mn ₁₉	8.9	7	4.2
Mn ₃₂	18.2	7	1.6
Mn ₁₅	9.5	7	10
Fe ₁₇	8.9	7	2.7
3d-4f			
Mn ₄ Gd ₄	19.0	7	4
Zn ₈ Gd ₄	18	7	2
Cu ₈ Gd ₄	14.6	7	5.6
Ni ₈ Gd ₄	22	7	3.6
Cu ₅ Gd ₄	31	9	3
Co ₄ Gd ₆	22.3	7	4
Co ₈ Gd ₈	20.4	7	4
Co ₈ Gd ₄	19.9	7	4
Co ₈ Gd ₈	28.6	7	3
Co ₄ Gd ₆	23.6	7	3
Co ₈ Gd ₈	21.4	7	3
Co ₈ Gd ₄	21.1	7	3
Co ₄ Gd ₂	20.0	7	3
Co ₈ Gd ₂	11.8	7	3
Ni ₈ Gd ₆	26.5	7	3
Mn ₈ Gd ₉	28	7	3
Mn ₇ Gd ₆	33.7	7	3
Mn ₆ Dy ₆	13	7	3
Gd ₃₆ Ni ₁₂	36.3	7	3
Gd ₄₂ Co ₁₀	41.3	7	2
Cu ₃₆ Gd ₂₄	21	7	2.1
Cr ₂ Gd ₃	28.7	9	2.2
Co ₂ Dy	12.6	7	5
Cu ₁₂ Gd ₆	14.0	7	4.5
Mn ₁₂ Gd ₆	15.8	7	6
Co ₄ Gd ₁₀	32.6	7	2
Co ₈ Gd ₄	19.7	7	2
4d-4f			
[GdW ₁₀]	4.7	7	1.8
[GdW ₃₀]	1.9	7	1.3
Gd ₁₂ Mo ₄	35.3	7	3
4f			
Gd ₇	23	7	3
Gd ₅	34	7	3
Gd ₂₄	46.1	7	2.5
Gd ₂	40	7	2
Gd ₄	37.7	7	2.4
1D			
[Gd ₂ (OAc) ₂ (MeOH)] _n	45	7	2
[Gd ₂ (OAc) ₂ (H ₂ O) _{0.5}] _n	47.7	7	2
[Gd(HCOO)(OAc) ₂ (H ₂ O) ₂] _n	45.9	7	1.8
2D			
[Gd(C ₄ O ₄)(OH)(H ₂ O) ₄] _n	47.3	9	3
3D			
[Gd ₂ (fum) ₃ (H ₂ O) ₄] _n ·3nH ₂ O	20.7	7.5	5
[Gd ₂ (N-BDC) ₃ (DMF) ₄] _n	29	7	2
[Gd ₂ Zn(BPDC) ₃ (H ₂ O) ₁₀ (OH) ₆] _n	30.7	7	3
[Gd ₃₀ (NA) ₃₆ (OH) ₄₈ (O) ₆ (NO ₃) ₆] _n	40	7	3
[Gd ₂ (OH) ₂ (suc) ₂ (H ₂ O)] _n	42.8	7	1.8
[Gd ₆ (OH) ₆ (suc) ₃ (H ₂ O) ₂] _n	48	7	1.8