

Πανεπιστήμιο Κρήτης

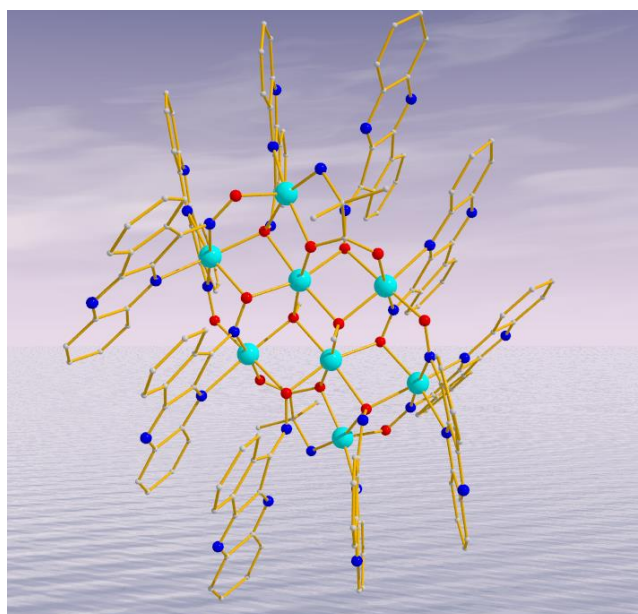
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας

**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη  
Πολυπυρηνικών Συμπλόκων του Νικελίου (II) και του  
Κοβαλτίου (II/III) με Οξιμάτο Υποκαταστάτες**

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης



Άγγελος Τσάναϊ

Ηράκλειο 2013

Σε όλους όσους θεωρώ οικογένεια

## Περιεχόμενα

A. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ	12
B. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	17
B1. $[Mn_{12}OAc]$ ΤΟ ΠΡΩΤΟΤΥΠΟ, $[Mn_6Et-sao]$ Η ΔΙΑΔΟΧΗ	17
Γ. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ-ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ	24
Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
Δ1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	26
Δ2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	27
E. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	30
E1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	30
E2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ	33
E3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	50
E4. ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	64
E5. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)	66
ΣΤ. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	68
Z. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	70
H. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	72
H. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	73
Θ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77

## Κατάλογος Εικόνων

- Εικόνα 1 Οι πιθανοί τρόποι ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών. 12  
**A**:  $\eta^1:\eta^1$ , **B**:  $\eta^1:\eta^1:\mu$  και **C**:  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$ .
- Εικόνα 2 Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . 18  
Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}]^{16+}$  καθώς και η κεντρική υπομονάδα μορφής κυβανίου  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}_4 \mu_3\text{-O}_4\}^{8+}$  (με κίτρινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο χρώμα,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  = μωβ χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C = γκρι χρώμα.
- Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης 19  
μεταξύ των Mn (III) και των Mn (IV).
- Εικόνα 4 Η δομή του υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub> και των υποκατεστημένων του 20  
αναλόγων που χρησιμοποιήθηκαν στην οικογένεια των  $[\text{Mn}_6]$ .
- Εικόνα 5 Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{Ph})_2(\text{EtOH})_6]$ . 21  
Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-ONR})_2(\mu\text{-ONR})]^{+8}$ . Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο χρώμα, O = πράσινο χρώμα, N = μπλε χρώμα, C = γκρι χρώμα.
- Εικόνα 6 Γραφικές παραστάσεις του ενεργειακού φράγματος (φρέαρ 22  
δυναμικού) για  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  και  $[\text{Mn}_6\text{Et-sao}]$  αντίστοιχα, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Δίνεται έμφαση στη σχέση του ενεργειακού φράγματος U με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των Ms μικροκαταστάσεων.
- Εικόνα 7 Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης συναρτήσει του 23  
πεδίου υπό σταθερό πεδίο σάρωσης σε επιλεγμένες θερμοκρασίες για τα σύμπλοκα  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  και  $[\text{Mn}_6\text{Et-sao}]$  αντίστοιχα.
- Εικόνα 8 Η δομή του υποκαταστάτη LH και οι τρόποι συναρμογής του 25  
στα σύμπλοκα **1-7**.
- Εικόνα 9 Η μοριακή δομή του συμπλόκου 33  
 $[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$   
(**1**·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O). Χρωματικός κώδικας: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

- Εικόνα 10 (Επάνω) Η μοριακή δομή του συμπλόκου 36  
 $[Ni_6(L)_6(OAc)_4(OMe)_2] \cdot 1.5MeCN \cdot 1.3H_2O$   
**(2·1.5MeCN·1.3H<sub>2</sub>O)**. Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο,  
 O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι. (Κάτω) Ομοεπίπεδα μεταλλικά  
 κέντρα στον πυρήνα του συμπλόκου.
- Εικόνα 11 Η κρυσταλλική δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου 38  
 $[Ni_5(L)_6(OMe)_2(OH)(H_2O)_2(MeOH)_2](ClO_4) \cdot 8.8MeOH \cdot 1.4H_2O$   
**(3·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O)** επισημαίνοντας τον πυρήνα των  
 μεταλλικών κέντρων. Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο,  
 O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.
- Εικόνα 12 Η μοριακή δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου 40  
 $[Ni_7(L)_7(aib)_4(OH)(MeCN)_{0.5}(H_2O)_{0.5}](ClO_4)_2 \cdot 4MeCN \cdot 0.25H_2O$   
**(4·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O)** Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο,  
 O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.
- Εικόνα 13 (Προηγούμενη σελίδα) Το επίπεδο που σχηματίζεται μεταξύ 42  
 των 8 ιόντων Ni στο σύμπλοκο  
 $[Ni_8(L)_8(aib)_3(OMe)_3](ClO_4)_2 \cdot 0.75MeOH \cdot 4.2H_2O$   
**(5·0.75MeOH·4.2H<sub>2</sub>O)**. (Επάνω) Η κρυσταλλική δομή του  
 κατιονικού τμήματος του συμπλόκου **5**. (Κάτω) Ο μεταλλικός  
 πυρήνας του συμπλόκου. Χρωματικός Κώδικας : Ni=πράσινο,  
 O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.
- Εικόνα 14 Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Co_7(L)_9O_2OH(OAc)_2CH_3OH]$  45  
**(6)**. Χρωματικός Κώδικας : Co(II) =γαλάζιο, Co (III) = μωβ  
 O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι
- Εικόνα 15 (Αριστερά) Το επίπεδο που σχηματίζεται μεταξύ των 8 ιόντων 46  
 Co στο σύμπλοκο  
 $[Co_8(L)_{10}(aib)_2(MeO)_2](ClO_4)_2 \cdot 6.8(CH_4O) \cdot 7(H_2O)$   
**(7·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O))**. (Αριστερά) Η κρυσταλλική δομή του  
 κατιονικού τμήματος του συμπλόκου **(7)**. Χρωματικός Κώδικας  
 : Co(II) =γαλάζιο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.
- Εικόνα 16 Διάγραμμα χμΤ συναρτήσει T για τα σύμπλοκα **(1-5)** υπό την 50  
 επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. Οι συνεχόμενες

- κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν την προσομοίωση των πειραματικών σημείων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K
- Εικόνα 17 Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο  $[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})]$  (**1**) 51
- Εικόνα 18 Διάγραμμα Curie –Weiss για το σύμπλοκο **1**. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -28.95$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. 52
- Εικόνα 19 Διάγραμμα  $\chi_{\text{M}}T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **1**. Η συνεχόμενη μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **21** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K. 55
- Εικόνα 20 Διάγραμμα Curie–Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2]$  (**2**·1.5MeCN·1.3H<sub>2</sub>O). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -2.64$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Παρουσιάζονται και οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο (**2**). 56
- Εικόνα 21 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)$  (**3**·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O) . Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -66.49$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Παρουσιάζεται και το μοντέλο 1-J που χρησιμοποιήθηκε στο σύμπλοκο (**3**). 58
- Εικόνα 22 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**4**·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -28.62$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Επίσης παρουσιάζονται και οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο. 59
- Εικόνα 23 Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (**5**·0.75MeOH·4.2H<sub>2</sub>O). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -36.63$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών 61

συζεύξεων. Επίσης παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής J στο σύμπλοκο **5**.

- Εικόνα 24 Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει T για το σύμπλοκο **62**  
[Co<sub>7</sub>(L)<sub>9</sub>O<sub>2</sub>OH(OAc)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH] (**6**) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G και σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K. Επίσης παρουσιάζεται και το διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **6**. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -71.19$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.
- Εικόνα 25 Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει T για το σύμπλοκο **63**  
[Co<sub>8</sub>(L)<sub>10</sub>(aib)<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O) (**7**·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O)) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000G και σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K. (Μέσα) Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **7**. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -34.25$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.
- Εικόνα 26 UV-Vis φάσμα στερεής κατάστασης για τα σύμπλοκα **1, 2, 5** και **64**  
του υποκαταστάτη LH
- Εικόνα 27 Θερμοσταθμικές αναλύσεις για τα σύμπλοκα **3, 4** και **5** στην **67**  
περιοχή θερμοκρασιών 50-550 °C.
- Εικόνα 28 Η μοριακή δομή του συμπλόκου **70**  
[Co<sup>II</sup><sub>6</sub>Dy<sub>2</sub>(L)<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>(aib)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**8**)
- Εικόνα 29 (Πάνω) Γραφική παράσταση  $\chi_M T$  vs T για το σύμπλοκο **71**  
[Co<sup>II</sup><sub>6</sub>Dy<sub>2</sub>(L)<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub>(aib)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (**8**) στην περιοχή συχνοτήτων 5 – 1000 Hz και περιοχή θερμοκρασιών 2 – 10 K. (Κάτω) Γραφική παράσταση των κορυφών "εκτός φάσης" σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **8**.

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1	Μερικά χαρακτηριστικά σύμπλοκα του μαγγανίου που έχουν μελετηθεί αναφορικά με το Φωτοσύστημα II	13
Πίνακας 2	Ορισμένα χαρακτηριστικά σύμπλοκα της 1 <sup>ης</sup> σειράς μετάπτωσης που παρουσιάζουν το φαινόμενο της μαγνήτισης μοναδικού μορίου (SMM)	14
Πίνακας 3	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (1)	34
Πίνακας 4	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (2)	37
Πίνακας 5	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (3)	39
Πίνακας 6	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (4)	41
Πίνακας 7	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (5)	44
Πίνακας 8	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (7)	47
Πίνακας 9	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα <b>1-5</b>	48
Πίνακας 10	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα <b>6 και 7</b>	49
Πίνακας 11	Τιμές του E για κάθε κατάσταση S <sub>T</sub> και S <sub>A</sub>	53
Πίνακας 12	Οι θεμελιώδεις καταστάσεις σπίν καθώς και οι σταθερές σύζευξης για τα σύμπλοκα <b>1-7</b>	68



## Σύντομογραφίες

**Saladhp** : 2-salicylideneiminato-1,3-dihydroxo-2-methylpropane

**Me<sub>2</sub>EBC** : 4,11-dimethyl-1,4,8,11-tetraazabicyclo(6.6.2)hexadecane

**terpy** : 2,2':6,2''-terpyridine

**L<sup>2</sup>**: (2E,15E,18E,31E)-15,175-dimethyl-6,9,12,22,25,28-hexaoxa-3,15,19,31-tetraaza-1,17(1,3)-dibenzenacyclodotriacontaphane-2,15,18,31-tetraene-12,12-diol

**TACN** : 1,4,7 trazacyclononane

**TPHN**: N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-2-hydroxy propane-1,3-diamine

**L<sup>2</sup>**: (4-MeOPh)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup>

**Pko** : di (2-pyridyl)ketoneoxime

**3,4-D** : 3,4 dichlorophenoxy acetic acid

**hmp** : pyridine-2ylmethanol

**pdmH<sub>2</sub>** : pyridine-2,6-diylldimethanol

**pdolH<sub>2</sub>** : di(pyridine-2-yl)methanol

**teaH<sub>3</sub>** : Triethanolamine

**BtaH** : 1H-bnzo[d][1,2,3]triazole

**tacn** : 1,4,7,-triazonane

**aibH**: 2-aminoisobutyric acid

**biphen**:2,2 prime –biphenoxide

**Et-saoH<sub>2</sub>**: 2-hydroxypropiophenone oxime

**H<sub>3</sub>heidi**: N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)

## Πρόλογος

Η παρούσα Εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2011 - 2013.

Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ, τον οποίο γνώρισα τυχαία στα διδακτικά εργαστήρια Ανόργανης Χημείας. Αν για κάτι χαιρόμαι στην ζωή μου είναι που υπήρξα τυχερός: τυχερός που επέλεξα να ξεκινήσω τη διπλωματική μου εργασία ως προπτυχιακός φοιτητής στο εργαστήριο του κ. Κ. Ι. ΜΗΛΙΟΥ. Τυχερός που μοιράστηκε μαζί μου τις γνώσεις του (για να το θέσω “ευγενικά” αντιλαμβάνομαι πως χρειάστηκε να δείξει αρκετή υπομονή). Τυχερός για τις πολύτιμες συμβουλές που ακολούθησαν όχι μόνο σε θέματα Χημείας αλλά και σε θέματα συμπεριφοράς, μουσικής και γενικότερα ζωής (προσπαθώ να τις εφαρμόζω όλες). Τυχερός που στις δύσκολες ώρες (για το πεισματάρικο κεφάλι μου ήταν κάμποσες) στάθηκε κάτι παραπάνω από δάσκαλος κοντά μου. Τυχερός που ξεκίνησα σε ένα εργαστηριακό περιβάλλον που αμέσως δέχτηκε να με βοηθήσει (Γιώργος Σωπασής, Ανδρέας Φλαμουράκης, “ο καινούργιος ΔΕΝ πλένει!”). Τυχερός που βρέθηκα πλέον με μια ομάδα ανθρώπων που τη θεωρώ “οικογένεια” (Φωτεινή Κακαρώνη, Ειρήνη Φωτοπούλου, Θωμαΐς Τζιώτζη, Λυδία Νοδαράκη, Μαρία Ορφανουδάκη, Ντίνα Μπιτσάκη, Έλενα Νικολαΐδου, Νίκη Σταυγιανουδάκη, Αλεξάνδρα Κολλέτ, Άκης Βατσάκης, Δημήτρης Καλωφολιάς).

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του Πανεπιστημίου Πάτρας για τη χρηματοδότηση της Εργασίας μου, μέσω του προγράμματος «ΘΑΛΗΣ-Πανεπιστήμιο Πατρών – πολυπυρηνικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων: ανάπτυξη συνθετικών στρατηγικών, δραστικότητα και εφαρμογές σε μαγνητικά και καταλυτικά υλικά» με Φ.Κ.: D.533 και MIS: 377365 που συγχρηματοδοτείται από την Ε.Ε. & Εθν. Πόρους.

Ακόμα ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» οφείλω στον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πάτρας κ. ΣΠΥΡΟ Π. ΠΕΡΛΕΠΕ που υπήρξε παραπάνω από πρόθυμος να βοηθήσει στη διάρκεια της παρούσης Εργασίας, καθώς και τους Dr.

Milosz Siczek, Prof. Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland για την επίλυση όλων των κρυσταλλικών δομών, τους Dr. Α. Φιλιππίδης και Dr. Β. Παπαδημητρίου από Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και Dr. Δ. Τζιμόπουλο από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για την άψογη συνεργασία.

Τέλος, θα θερμά τους γονείς μου Νίκο και Μιμόζα, την αδερφή μου Μαρία (υπομονή) καθώς ήθελα να ευχαριστήσω και τις τέσσερις νονές μου Φ. Πασπαλιάρη, Κ. Πανοπούλου, Ρ. Παπανικολάου και Ν. Μπουμέλη, για την ηθική και οικονομική στήριξη που μου πρόσφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

Άγγελος Τσάναϊ  
Κρήτη, Σεπτέμβριος 2013

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χημεία ένταξης ενός νέου υποκαταστάτη, της ινδένο-κινόξαλίνης, LH, στη χημεία του Νικελίου και του Κοβαλτίου. Συνολικά, επτά νέα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Αυτά είναι :

$[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (**1**·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O),

$[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2] \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  (**2**·1.5MeOH·1.3H<sub>2</sub>O),

$[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4) \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (**3**·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O),

$[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**4**·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O),

$[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (**5**·0.75MeOH·4.2H<sub>2</sub>O),

$[\text{Co}_7(\text{L})_9\text{O}_2\text{OH}(\text{OAc})_2\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 3\text{MeOH}$  (**6**·3MeOH),

$[\text{Co}_8(\text{L})_{10}(\text{aib})_2(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**). Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-X, στοιχειακή ανάλυση, dc μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K, ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης στερεάς κατάστασης και θερμοσταθμικές αναλύσεις.

Τα σύμπλοκα **1-7** συντέθηκαν σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με τα σύμπλοκα **1-5** να περιέχουν ιόντα Ni<sup>II</sup> και τα σύμπλοκα **6, 7** να περιέχουν ιόντα Co<sup>II</sup> και Co<sup>III</sup>. Στα σύμπλοκα **1, 2, 5, 7** ο μεταλλικός πυρήνας περιγράφεται ως επίπεδος δίσκος. Οι μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι σε όλα τα σύμπλοκα, **1-7**, κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις ενώ από τις θερμοσταθμικές μελέτες που διεξήχθησαν, στην περιοχή θερμοκρασιών 50-550 °C, διαπιστώθηκε ότι το σύμπλοκο **5** παραμένει σταθερό μέχρι τους 300 °C.

## Abstract

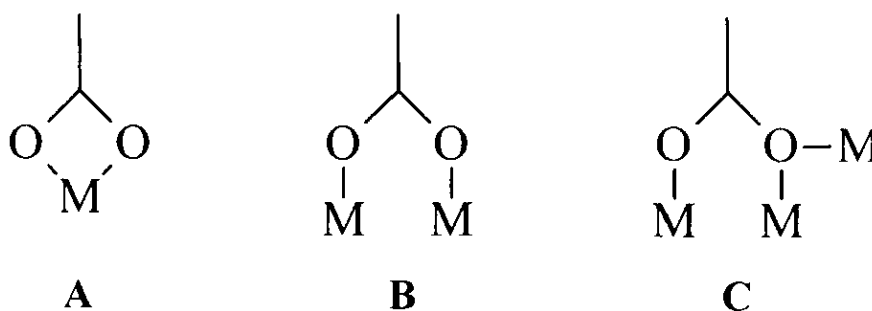
In the present work we explored the coordination ability of the new indeno-quinoxaline oxime ligand in Nickel and Cobalt chemistry. In total, seven new complexes were synthesized and characterized:  $[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (**1**·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O),  $[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2] \cdot 1.5\text{MeOH} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  (**2**·1.5MeOH·1.3H<sub>2</sub>O),  $[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4) \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (**3**·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O),  $[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**4**·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O),  $[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (**5**·0.75MeOH·4.2H<sub>2</sub>O),  $[\text{Co}_7(\text{L})_9\text{O}_2\text{OH}(\text{OAc})_2\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 3\text{MeOH}$  (**6**·3MeOH),  $[\text{Co}_8(\text{L})_{10}(\text{aib})_2(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**). These complexes were characterized by single-crystal X-ray crystallography, elemental analysis, dc magnetic susceptibility measurements under an applied *dc* field of 1000 G in the temperature range 5 – 300 K, solid-state electronic absorption spectra and thermogravimetric analyses. Complexes **1-7** were synthesized under solvothermal conditions. Furthermore complexes **1-5** contain Ni<sup>II</sup> ions while complexes **6, 7** contain Co<sup>II</sup> and Co<sup>III</sup> ions. For all **1, 2, 5, 7** complexes the metallic core describes a planar disk. Direct current magnetic susceptibility studies were performed on polycrystalline samples of **1-7** showing the presence of dominant antiferromagnetic interactions between the metal centers, while thermogravimetric analyses reveals that complex **5** is thermally very stable since a plateau is observed between 45 and 280 °C.

## A. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ<sup>1-40</sup>

Τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς τομείς όπως η Βιοανόργανη Χημεία, ο Μοριακός Μαγνητισμός, η Συνθετική Ανόργανη Χημεία και η Επιστήμη Υλικών δραστηριοποιούνται στη σύνθεση, στη μελέτη και στις πιθανές εφαρμογές αυτής της κατηγορίας ενώσεων.

Τα τελευταία 25 χρόνια στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά παραδείγματα πολυπυρηνικών ενώσεων. Η μεγαλύτερη πολυπυρηνική ένωση που έχει αναφερθεί είναι το σύμπλοκο  $[Ag_{490}S_{188}(SiC_5H_{11})_{144}]$  με διαστάσεις περίπου 2.8 – 3.1 nm. Άλλο παράδειγμα πολυπυρηνικής ένωσης με διαστάσεις που πλησιάζουν τις διαστάσεις της αιμογλοβίνης είναι το ανιόν  $[H_xMo^{IV}_{256}Mo^V_{112}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{-48}$ . Ωστόσο, πρόσφατη είναι και η αναφορά πολυπυρηνικών συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης στην κλίμακα μεγέθους πρωτεϊνών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ενώσεις με πυρήνες  $[Fe^{III}_{128}]$ ,  $[Ni^{II}_{54}Gd^{III}_{54}]$  και  $[Mn_{84}]$  με διάμετρο 4 nm το οποίο αποτέλεσε το πρώτο σημαντικό αποτέλεσμα στο οποίο η «bottom up» και η «top down» προσέγγιση συναντώνται.

Ο όρος *πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής* περιγράφει ενώσεις στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται από οργανικούς υποκαταστάτες με κατάλληλες γεφυρωτικές ομάδες. Οι πιο συνηθισμένες γεφυρωτικές ομάδες στην βιβλιογραφία είναι : τα οξειδία ( $O^{2-}$ ), τα υδροξειδία ( $OH^-$ ), τα αλκοξειδία ( $RO^-$ ) και οι καρβοξυλικές ομάδες ( $RCOO^-$ ) (Εικόνα 1).



**Εικόνα 1 :** Οι πιθανοί τρόποι ένταξης των καρβοξυλικών υποκαταστατών. **A** :  $\eta^1:\eta^1$ , **B** :  $\eta^1:\eta^1:\mu$  και **C** :  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$

Αυτού του είδους οι ενώσεις στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα δεν αναπτύσσουν απευθείας δεσμό μεταξύ τους (δεσμός μετάλλου-μέταλλου) αλλά γεφυρώνονται από οργανικούς υποκαταστάτες, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία με διάφορες ονομασίες όπως: ολιγομερή, πολυπυρηνικά, υψηλής πυρηνικότητας ή πολυμεταλλικά σύμπλοκα, «clusters» ή σύμπλοκες ενώσεις συναρμογής.

Ο γενικός τύπος για την περιγραφή των πολυπυρηνικών συμπλοκών των 3d μετάλλων είναι  $[M_x(\mu-L)_yL'_z]^n$  όπου ο όρος  $\mu-L$  αναφέρεται σε γεφυρωτικό υποκαταστάτη,  $L'$  είναι τερματικός υποκαταστάτης,  $x$  είναι ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος του 2,  $y$  και  $z$  ακέραιοι αριθμοί και  $n$  μπορεί να πάρει τιμές μηδέν (μόριο), θετικές (κατιονικό σύμπλοκο) ή αρνητικές (ανιονικό σύμπλοκο). Γενικότερα, στα πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες είναι πάνω από δυο όπως και οι τερματικοί υποκαταστάτες συμπεριλαμβανομένων και των μορίων διαλύτη.

Η χημεία των πολυπυρηνικών συμπλοκών συναρμογής των παραμαγνητικών 3d, 4f και 3d/4f μετάλλων αποτελεί έναν από τους κύριους ερευνητικούς στόχους πολλών επιστημονικών ομάδων ανά τον κόσμο, εξαιτίας των εφαρμογών που βρίσκουν αυτές οι ενώσεις. Για παράδειγμα, στο πεδίο της Βιοανόργανης Χημείας υπάρχει έντονο ενδιαφέρον στη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλοκών ως μοντέλα για την αναπαράσταση του ενεργού κέντρου διαφόρων ενζύμων, όπως για παράδειγμα το ενεργό κέντρο του Φωτοσυστήματος II του οποίου ο ρόλος στην φύση είναι η οξειδωση του νερού. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται ορισμένα αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα ως μοντέλα του ενεργού κέντρου του PS II.

**Πίνακας 1 :** Μερικά χαρακτηριστικά σύμπλοκα του μαγγανίου που έχουν μελετηθεί αναφορικά με το Φωτοσύστημα II

<i>Δομή</i>	<i>Παραπομπή</i>
$[Mn^{IV}(\text{saladhp})_2]$	20
$[Mn^{IV}(\text{Me}_2\text{EBC})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)_2$	21
$[Mn_2^{III}(\mu-O)(\text{terpy})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4]$	22
$[Mn_3(L^2)(\mu-OMe)_2]^{3+}$	23
$[Mn_4O_6(\text{TACN})_4]$	24
$[Mn_4O_2(\text{TRHPN})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]^{3+}$	25
$[Mn_4O_4L^2_6](\text{ClO}_4)$	26
$[Mn_3^{III}Mn^{IV}(O)(\text{pko})_4(3,4-D)_4]$	27

Στο πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού, πολυπυρηνικές σύμπλοκες ενώσεις των 3d, 4f και 3d/4f συχνά παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, όπως υψηλό σπιν θεμελιώδους κατάστασης (το μεγαλύτερο που έχει αναφερθεί είναι  $S = 83/2$ ) και Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου. Έχουν περάσει σχεδόν 19 χρόνια από την ανακάλυψη ότι το μόριο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  “ $\text{Mn}_{12}$ ” διατηρεί τη μαγνήτισή του απουσία μαγνητικού πεδίου, εφόσον πρώτα μαγνητιστεί. Η κατηγορία αυτή των μορίων έγινε γνωστή ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) ενώ το πεδίο αυτό πλέον αποτελεί την «bottom up» προσέγγιση των συμβατικών μαγνητών. Οι βασικές προϋποθέσεις για την εμφάνιση ιδιοτήτων SMM είναι η ύπαρξη υψηλού σπιν θεμελιώδους κατάστασης και η ύπαρξη αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας. Σήμερα μαγνήτες μοναδικού μορίου έχουν αναφερθεί με 3d μέταλλα μετάπτωσης όπως  $\text{V}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , (Πίνακας 2) με λανθανίδια και με συνδυασμό 3d μετάλλων μετάπτωσης με 4d, 5d και 4f παραμαγνητικά μέταλλα. Τα SMMs εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τους συμβατικούς μαγνήτες: εφόσον είναι μοριακές ενώσεις έχουν όλα το ίδιο μέγεθος, είναι κρυσταλλικά, διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, η αντικατάσταση των περιφερειακών υποκαταστατών είναι ελεγχόμενη και, τέλος, έχουν τη δυνατότητα να φθάσουν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Από πλευράς εφαρμογών, προσφέρουν τη δυνατότητα ανάπτυξης μικροσυσκευών μοριακής κλίμακας με μοριακή αποθήκευση πληροφοριών. Επίσης, λόγω των κβαντικών φαινομένων προσφέρουν τη δυνατότητα χρήσης και εφαρμογής στους κβαντικούς υπολογιστές. Επιπλέον, πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι τέτοιου είδους μόρια μπορούν να “αγκυροβοληθούν” σε διάφορες επιφάνειες διατηρώντας τις ιδιότητές τους. Τέλος, μόρια με υψηλό σπιν και μηδενική μαγνητική ανισοτροπία έχουν χρησιμοποιηθεί από ερευνητές ως μοριακοί καταψύκτες (molecular coolants).

**Πίνακας 2 :** Ορισμένα χαρακτηριστικά σύμπλοκα της 1<sup>ης</sup> σειράς μετάπτωσης που παρουσιάζουν το φαινόμενο της μαγνήτισης μοναδικού μορίου (SMM)

<i>Δομή</i>	<i>S</i>	<i>D (cm<sup>-1</sup>)</i>
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$	10	- 0.50
$[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$	6	N/A
$[\text{Mn}_{30}\text{O}_{24}(\text{OH})_8(\text{O}_2\text{CCH}_2^t\text{Bu})_{32}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeNO}_2)_4]$	5	- 0.51
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{C}_{14}(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{hmp})_6]$	7	- 0.60
$[\text{CeMn}_8\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$	16	- 0.10



[Mn <sub>25</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (pdm) <sub>6</sub> (pdmH) <sub>6</sub> (Cl) <sub>2</sub>	51/2	- 0.022
[Mn <sub>26</sub> (pdol) <sub>12</sub> (OMe) <sub>12</sub> O <sub>16</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	N/A	N/A
[Mn <sub>16</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (teaH) <sub>12</sub> ]	10	- 0.06
(Et <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> [Mn(CH <sub>3</sub> CN) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ][Mn <sub>10</sub> O <sub>4</sub> (biphen) <sub>4</sub> Br <sub>12</sub> ]	12	- 0.037
[Mn <sup>III</sup> <sub>4</sub> Mn <sup>II</sup> <sub>3</sub> (L <sup>2</sup> ) <sub>6</sub> ]	21/2	- 0.20
[Mn <sup>III</sup> <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C(Me) <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ]	12	-0.43
[Mn <sub>26</sub> O <sub>17</sub> (OH) <sub>8</sub> (OMe) <sub>4</sub> F <sub>10</sub> (Bta) <sub>22</sub> (MeOH) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	4	- 0.90
[Fe <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> (tacn) <sub>6</sub> ]Br <sub>8</sub>	10	N/A
[Fe <sub>19</sub> (metheidi) <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub> ](NO <sub>3</sub> )	33/2	N/A
[Fe <sub>4</sub> (OR) <sub>6</sub> (dpm) <sub>6</sub> ]	5	- 0.20
[Fe <sub>4</sub> (sae) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ]	8	- 0.64
[Fe <sub>9</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> (pdol) <sub>4</sub> ]	14	N/A
[Fe <sub>10</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>10</sub> (chp) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> CO) <sub>2</sub> ]	11	N/A
(NEt <sub>4</sub> )[Fe <sub>11</sub> O <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>10</sub> (thme) <sub>4</sub> (dmhp) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ]	11/2	- 0.38
[Fe <sub>9</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>5</sub> (heia) <sub>6</sub> (Hheia) <sub>2</sub> ]	25/2	- 0.07
[Ni <sub>12</sub> (chp) <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>12</sub> (thf) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]	12	- 0.05
[Ni <sub>21</sub> (cit) <sub>12</sub> (OH) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ] <sup>16-</sup>	3	- 0.22
[Ni <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (tBuPhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (mpo) <sub>4</sub> (Hmpo) <sub>6</sub> (EtOAc) <sub>6</sub> ]	8	- 0.07
[Co <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (MeOH) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> ]	6	- 2.78
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Na[Co <sub>6</sub> (cit) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ]	3	N/A
[V <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CEt) <sub>7</sub> (L-L) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	3	- 1.5

Οι συνθετικές μέθοδοι πολυπυρηνικών συμπλόκων των παραμαγνητικών μετάλλων χωρίζονται γενικά σε δυο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει υποκαταστάτες με συγκεκριμένο τρόπο συναρμογής και μέταλλα με συγκεκριμένη γεωμετρία ένταξης. Χαρακτηριστικά τέτοιοι υποκαταστάτες είναι οι κυάνιδο υποκαταστάτες και διάφορα παράγωγα της 4,4'-bipyridine. Η δεύτερη συνθετική πορεία που ακολουθείται βασίζεται περισσότερο στην ελευθερία του συστήματος και στην ικανότητα επιλογής της εκάστοτε δομής. Αυτή η προσέγγιση έχει ονομαστεί ως “serendipitous assembly” και έχει οδηγήσει στη σύνθεση πολλών πολυπυρηνικών συμπλόκων ένταξης. Ωστόσο, και στις δύο μεθόδους παράγοντες όπως το είδος του υποκαταστάτη, το άλας του μετάλλου, το pH, η αναλογία των αντιδρώντων, ο διαλύτης,

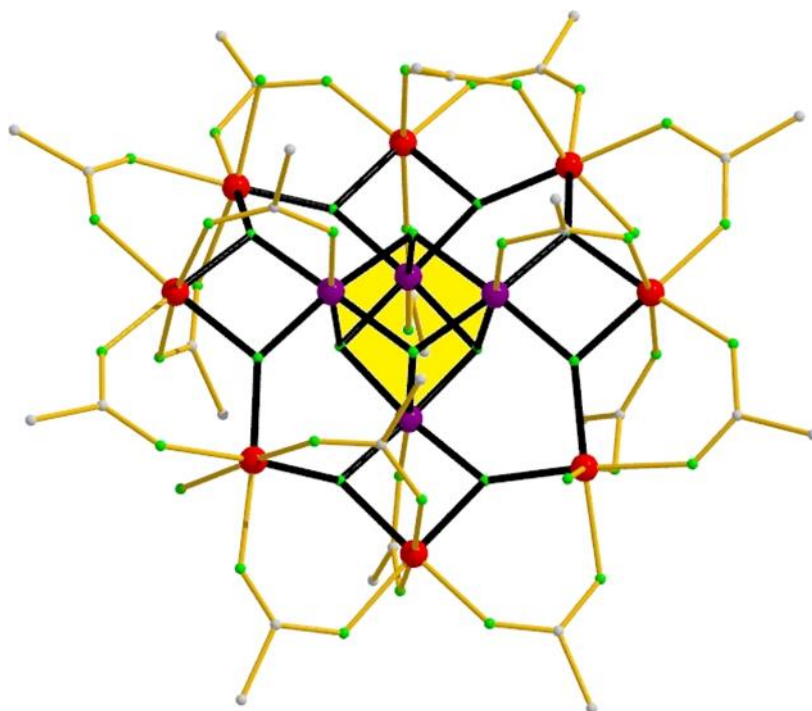
οι συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία, οι συνθήκες-μέθοδοι κρυστάλλωσης και ο χρόνος αντίδρασης είναι πιθανές αιτίες αλλαγής του τελικού προϊόντος. Υποκαταστάτες όπως αλκοξείδια, οξιμικές αλκοόλες και καρβοξυλικοί υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων. Τέλος, όσον αφορά την επίδραση των υποκαταστατών στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου, αυτή εξαρτάται από τις γεωμετρικές παραμέτρους της εκάστοτε γέφυρας.

## B. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ<sup>41-43</sup>

### B1. [Mn<sub>12</sub>OAc] ΤΟ ΠΡΩΤΟΤΥΠΟ, [Mn<sub>6</sub>Et-sao] Η ΔΙΑΔΟΧΗ

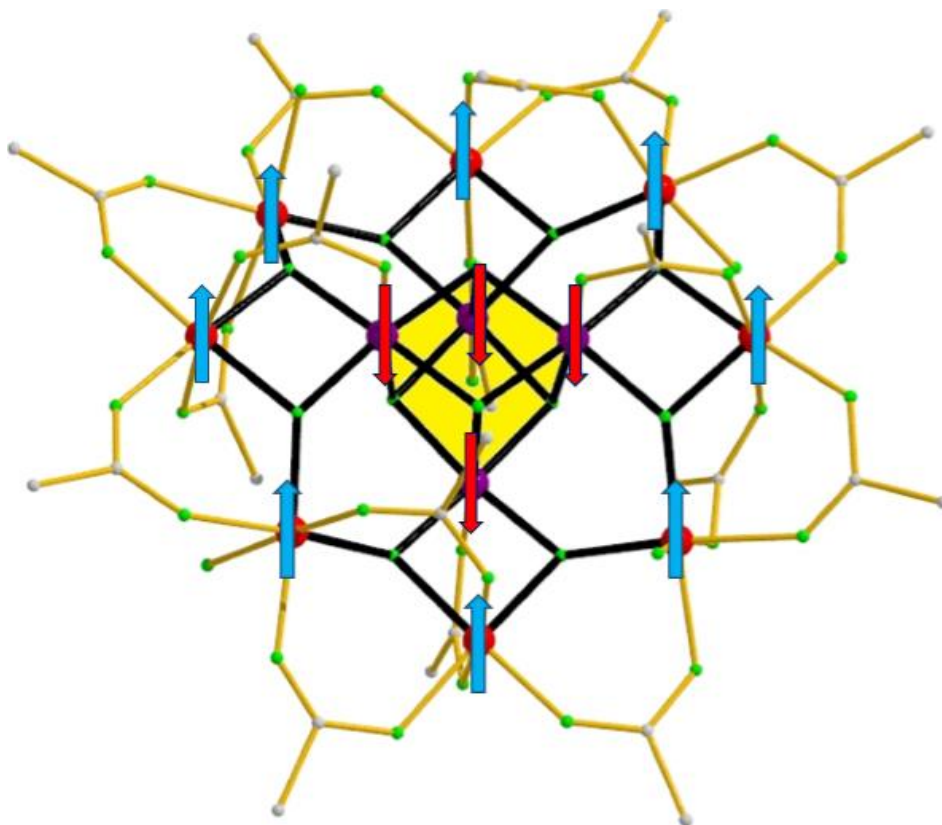
Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 η ανακάλυψη ότι σύμπλοκες ενώσεις συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης μπορούν να διατηρούν τη μαγνήτιση τους απουσία μαγνητικού πεδίου, κοντά σε θερμοκρασίες υγρού He, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου πεδίου στον κλάδο του Μοριακού Μαγνητισμού, που ονομάστηκε Μονομοριακός Μαγνητισμός. Το νέο αυτό πεδίο έχει γνωρίσει μεγάλη άνθιση τις δυο τελευταίες δεκαετίες και δραστηριοποιείται στο σχεδιασμό, σύνθεση και μελέτη μοριακών οντοτήτων (μεταλλικών συμπλόκων ή οργανικών ριζών) με μαγνητικές ιδιότητες.

Το έναυσμα δόθηκε από το σύμπλοκο μικτού-σθένους του μαγγανίου, [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OAc)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2HOAc·4H<sub>2</sub>O. Η δομή του “Mn<sub>12</sub>OAc” δημοσιεύτηκε για πρώτη φορά το 1980 από τον Πολωνό κρυσταλλογράφο T. Lis, ενώ μελετήθηκε εκτενώς 10 χρόνια αργότερα. Νωρίτερα πρωτοποριακές εργασίες όπως αυτές του Van Vleck και του Olivier Kahn έθεσαν τις βάσεις στη μελέτη και στην κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων ενώσεων αλλά και στην ερμηνεία τους βασιζόμενοι σε θεωρητικά μοντέλα. Κατ’επέκταση, οι μαγνητικές ιδιότητες γρήγορα συνδυάστηκαν με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μορίων. Το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου “Mn<sub>12</sub>OAc” στο οποίο για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν ιδιότητες SMM αποτελείται από 4 Mn<sup>IV</sup> και 8 Mn<sup>III</sup>, 16 ασετάτο υποκαταστάτες, 12 όξο γέφυρες και 4 μόρια H<sub>2</sub>O. Επιπλέον, βρίσκονται συγκρυσταλλωμένα 4 μόρια H<sub>2</sub>O και 2 μόρια οξικού οξέος. Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από την μονάδα [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>12</sub>]<sup>16+</sup> διευθετημένη ως εξής: 4 Mn<sup>IV</sup> σχηματίζουν μαζί με 4 μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> ένα κεντρικό κυβάνιο του τύπου [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>]<sup>+8</sup> (Εικόνα 2). Κάθε Mn<sup>IV</sup> περιβάλλεται επιπλέον από 2 μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> τα οποία το γεφυρώνουν με 3 Mn<sup>III</sup> σχηματίζοντας 4 περιφερειακές υπομονάδες τύπου [Mn<sup>IV</sup>Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>]<sup>7+</sup>, οι οποίες ανα δύο έχουν κοινή κορυφή 1 Mn<sup>III</sup> σχηματίζοντας ένα “δαχτυλίδι” τύπου [Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>8</sub>]<sup>24+</sup>. Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 16 διδοντικούς γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού.



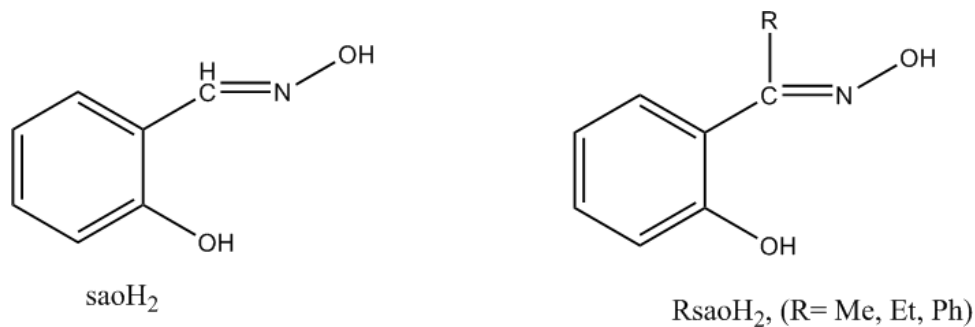
**Εικόνα 2** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}]^{16+}$  καθώς και η κεντρική υπομονάδα μορφής κυβανίου  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}_4 \mu_3\text{-O}_4\}^{8+}$  (με κίτρινο χρώμα). Χρωματικός κώδικας :  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο χρώμα,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ = μωβ χρώμα, O = πράσινο χρώμα, C=γκρι χρώμα.

Μεταξύ των 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  του κεντρικού κυβανίου επικρατούν ισχυρές σιδηρομαγνητικές συζεύξεις οδηγώντας σε ένα τοπικό σπιν  $S_A = 4 \cdot \frac{3}{2} = 6$ . Ομοίως μεταξύ των 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$  αναπτύσσονται ισχυρές 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 3). Επίσης το μόριο “ $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ ” να παρουσιάζει μη ομοιόμορφη κατανομή των μαγνητικών του ιδιοτήτων στο χώρο. Η προέλευση της μη ομοιόμορφης κατανομής οφείλεται στην ύπαρξη αξονικής παραμόρφωσης λόγω του φαινομένου Jahn-Teller. Όπως ήδη αναφέρθηκε, στο μόριο αυτό παρατηρήθηκε για πρώτη φορά η ιδιότητα διατήρησης της μαγνήτισης απουσία μαγνητικού πεδίου, η οποία οφείλεται σε διακριτά μόρια και όχι σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μέσα στο υλικό όπως συμβαίνει στα κοινά μαγνητικά υλικά.



**Εικόνα 3** Σχηματική αναπαράσταση της αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης μεταξύ των Mn (III) και των Mn (IV).

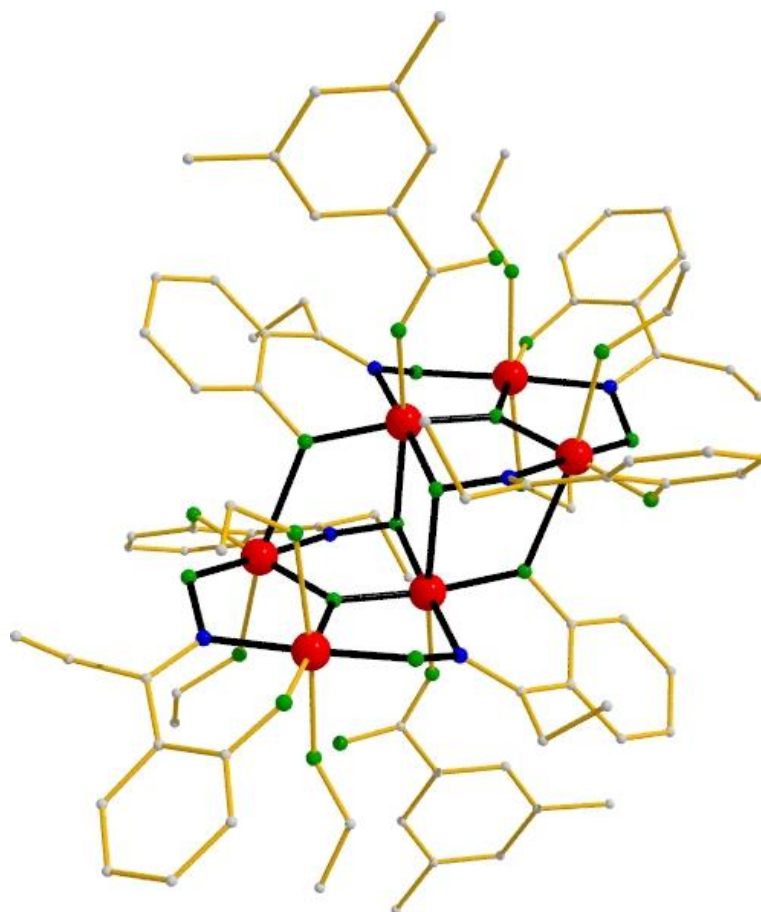
Από την ανακάλυψη του “Mn<sub>12</sub>OAc” χρειάστηκε να περάσουν περίπου 15 χρόνια για τη σύνθεση ενός συμπλόκου το οποίο εμφάνιζε καλύτερη μαγνητική συμπεριφορά από το πρωτότυπο SMM. Το 2007 η ερευνητική ομάδα του Brechin δημοσίευσε τη σύνθεση μιας οικογένειας εξαπυρηνικών συμπλόκων του Mn<sup>III</sup> με ιδιότητες SMM βασισμένα στο σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>] όπου (saoH<sub>2</sub> = salicylaldoxime) (Εικόνα 4) το οποίο είχε δημοσιευτεί από την ομάδα του Περλεπέ 3 χρόνια πριν. Όλα τα σύμπλοκα της οικογένειας έχουν παρόμοια δομή: αποτελούνται από δυο [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>7+</sup> παράλληλες μεταξύ τους τριγωνικές υπομονάδες γεφυρωμένες μέσω δυο οξιμικών O-ατόμων και δυο «περιφερειακών» φαινοξειδικών ομάδων (Εικόνα 5) σχηματίζοντας το δομικό πυρήνα [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-ONR)<sub>2</sub>(μ-ONR)]<sup>+8</sup>. Μέσα σε κάθε τριγωνική υπομονάδα [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)]<sup>7+</sup> τα γειτονικά Mn<sup>III</sup> γεφυρώνονται μέσω μιας-NO οξιμικής γέφυρας κατά τρόπο τέτοιο ώστε κάθε ζεύγος Mn<sub>2</sub> να σχηματίζει την μονάδα -Mn-N-O-Mn-. Συνεπώς, τα τρία Mn<sup>III</sup> σε κάθε τρίγωνο σχηματίζουν ένα “δαχτυλίδι” τύπου (-Mn-O-N-)<sub>3</sub>.



**Εικόνα 4** Η δομή του υποκαταστάτη  $\text{saOH}_2$  και των υποκατεστημένων του αναλόγων που χρησιμοποιήθηκαν στην οικογένεια των  $[\text{Mn}_6]$ .

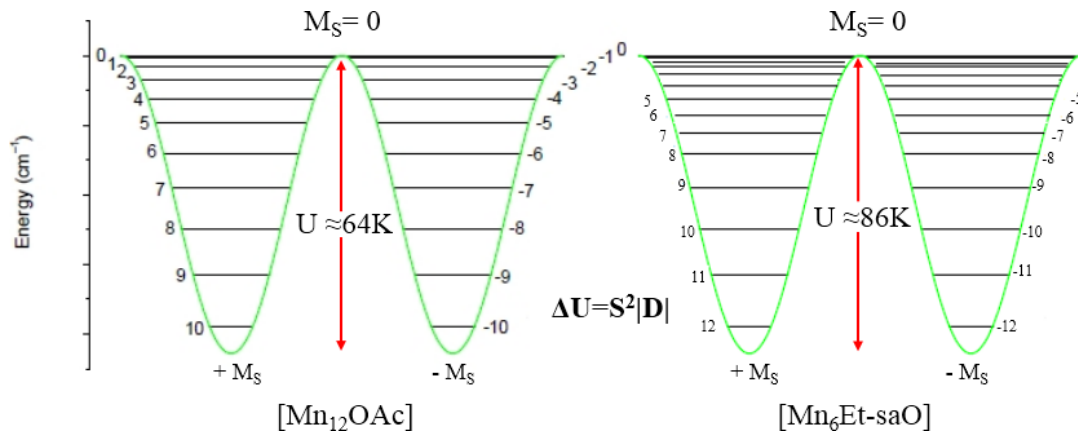
Η σύνθεση και η μελέτη της οικογένειας  $[\text{Mn}_6/\text{Rsao}]$  απέδειξε ότι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του συμπλόκου είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τη μαγνητική συμπεριφορά. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης οικογένειας συμπλόκων είναι η σταδιακή αύξηση της τιμής σπιν της θεμελιώδους κατάστασης από  $S_T = 4$  σε  $S_T = 12$  και η μετατροπή των αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων σε σιδηρομαγνητικές με την αύξηση της παραμόρφωσης της διέδρης γωνίας  $\text{Mn-N-O-Mn}$ , καθώς ο υποκαταστάτης γίνεται πιο “ογκώδης”. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι για διέδρες γωνίες  $\text{Mn-N-O-Mn}$  μεγαλύτερες από  $31.3^\circ$  επικρατούν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ αντιθέτως για διέδρες γωνίες μικρότερες από  $30.4^\circ$  κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Οι δύο βασικές προϋποθέσεις για να εμφανίσει ένα σύμπλοκο ιδιότητες SMM είναι: i) υψηλή τιμή της θεμελιώδους σπιν κατάστασης,  $S$ , και ii) υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (Zero-Field Splitting, ZFS),  $D$ . Η παρουσία μαγνητικής ανισοτροπίας στο σύμπλοκο με τη μορφή διάσπασης μηδενικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό της θεμελιώδους κατάστασης με σπιν  $S = 10$  σε 21 μικροκαταστάσεις για το “ $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ ” και για  $S = 12$  σε 25 μικροκαταστάσεις για το  $[\text{Mn}_6/\text{Et-sao}]$ . Καθεμία τις συγκεκριμένες καταστάσεις χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό σπιν,  $m_s$  με  $-10 \leq m_s \leq +10$  για το “ $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ ” και  $-12 \leq m_s \leq +12$  για το  $[\text{Mn}_6/\text{Et-sao}]$ . Κάθε μικροκατάσταση έχει ενέργεια η οποία δίδεται από τον τύπο  $E = m_s^2 |D|$ . Το αρνητικό πρόσημο του  $D$  οδηγεί σε ένα ενεργειακό φράγμα  $U$ , (διπλό φρέαρ δυναμικού) μεταξύ των μικροκαταστάσεων με θετικό και αρνητικό σπιν (spin up και spin down).



**Εικόνα 5** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{Ph})_2(\text{EtOH})_6]$ . Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-ONR})_2(\mu\text{-ONR})]^{+8}$ . Χρωματικός κώδικας :  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο χρώμα, O = πράσινο χρώμα, N = μπλε χρώμα, C=γκρι χρώμα.

Το ενεργειακό φράγμα, αποτελούμενο από τις  $M_s$  μικροκαταστάσεις του διανύσματος  $S$  (Εικόνα 6) είναι υπεύθυνο για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης και ορίζεται ως  $U = S^2|D|$  για ακέραιο  $S$  και ως  $U = (S^2 - \frac{1}{4})|D|$  για ημιακέραιο  $S$ . Συνεπώς, για να αντιστραφεί η φορά των σπιν ενός μορίου “ $\text{Mn}_{12}\text{OAc}$ ” ή  $[\text{Mn}_6/\text{Et-sao}]$  από  $+m_s$  σε  $-m_s$  απαιτείται να δαπανηθεί ενέργεια  $E = S^2|D|$  με το σπιν να περνάει από τη μικροκατάσταση  $m_s = 0$ . Όταν το μόριο είναι απομαγνητισμένο, οι καταστάσεις  $+M_s$  και  $-M_s$  είναι εξίσου κατειλημμένες. Η παρουσία εξωτερικού πεδίου προσανατολίζει όλα τα μόρια έτσι ώστε να βρίσκονται εξολοκλήρου είτε στην  $+M_s$  είτε στην  $-M_s$  (ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου) οπότε το υλικό μαγνητίζεται.

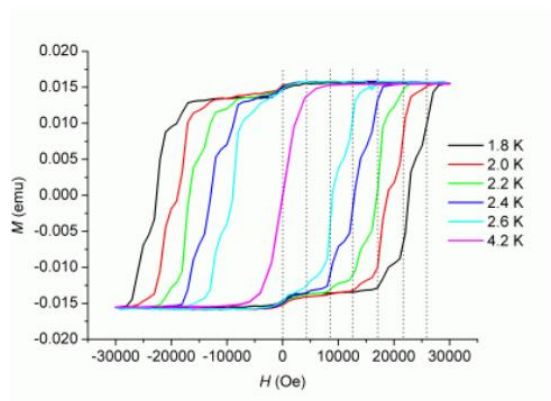


**Εικόνα 6** Γραφικές παραστάσεις του ενεργειακού φράγματος (φρέαρ δυναμικού) για  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  και  $[\text{Mn}_6\text{Et-sao}]$  αντίστοιχα, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Δίνεται έμφαση στη σχέση του ενεργειακού φράγματος  $U$  με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των  $M_S$  μικροκαταστάσεων.

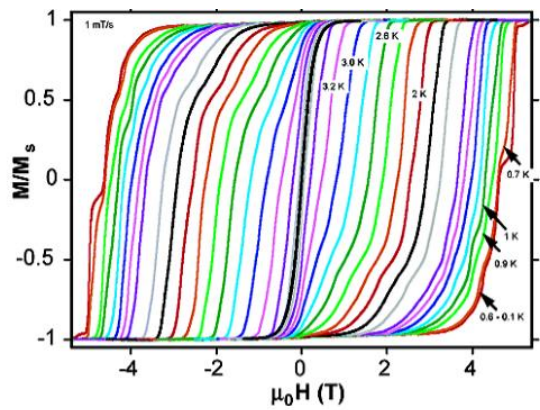
Με την απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου τα μόρια τείνουν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όμως το ενεργειακό φράγμα, εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό των σπιν. Σε υψηλές θερμοκρασίες ( $kT \gg U$ ), ο επαναπροσανατολισμός επιτυγχάνεται μέσω της αναδιάταξης λόγω θερμικής κίνησης και ο ρυθμός χαλάρωσης της μαγνήτισης είναι πολύ γρήγορος για να παρατηρηθεί. Όταν τα μόρια βρεθούν κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία ( $kT < U$ ) ο επαναπροσανατολισμός των σπιν είναι πολύ αργός, οπότε η μαγνήτιση μπορεί να διατηρηθεί. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρείται πειραματικά πραγματοποιώντας μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου, οπότε κατά την αντιστροφή της φοράς του πεδίου εμφανίζεται βρόγχος (μαγνητικής) υστέρησης, γεγονός που αποτελεί αδιαμφισβήτητη απόδειξη ότι το μόριο είναι Μονομοριακός Μαγνήτης (Εικόνα 7).

Το ενεργειακό φράγμα  $U$  για το  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  έχει βρεθεί  $U \approx 64 \text{ K}$  ( $S = 10$ ,  $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) με την κρίσιμη θερμοκρασία να είναι  $T_b \approx 3.5 \text{ K}$ , ενώ αντίστοιχα  $U \approx 86 \text{ K}$  και  $T_b \approx 5 \text{ K}$  για το  $[\text{Mn}_6/\text{Et-sao}]$  ( $S = 12$ ,  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ ).





[Mn<sub>12</sub>OAc]



[Mn<sub>6</sub>Et-sao]

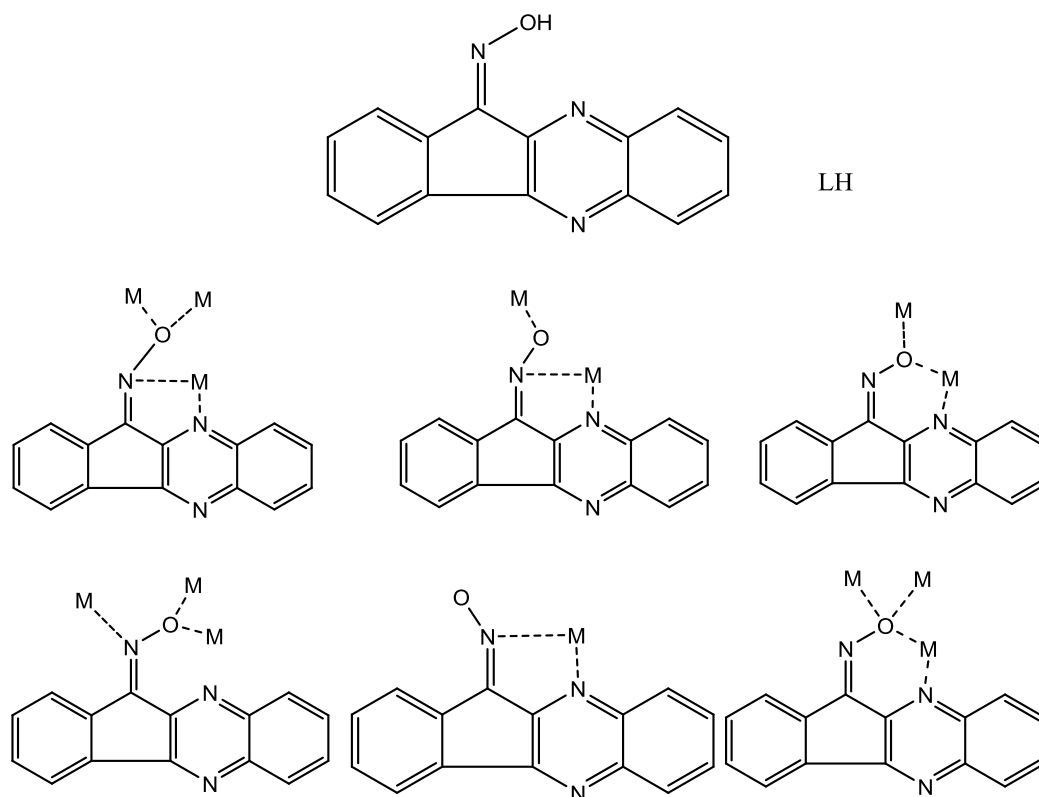
**Εικόνα 7** Οι γραφικές παραστάσεις της μαγνήτισης συναρτήσει του πεδίου υπό σταθερό πεδίο σάρωσης σε επιλεγμένες θερμοκρασίες για τα σύμπλοκα [Mn<sub>12</sub>OAc] και [Mn<sub>6</sub>Et-sao] αντίστοιχα.

## Γ. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ-ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ<sup>44-48</sup>

Την τελευταία δεκαετία η χημεία συναρμογής των σαλκυκλικών και πυρίδιλο οξιμικών υποκαταστατών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της ικανότητας αυτών των υποκαταστατών να ευνοούν τον σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Στη χημεία του νικελίου η χρήση οξιμικών υποκαταστατών έχει οδηγήσει σε σύμπλοκα διαφόρων πυρηνικοτήτων, τα οποία κυμαίνονται από [Ni<sub>1</sub>] έως [Ni<sub>14</sub>]. Αντιθέτως, στην χημεία του κοβαλτίου τα αποτελέσματα είναι πιο περιορισμένα καθώς στη βιβλιογραφία μπορεί κανείς να εντοπίσει μόνο σύμπλοκα με πυρηνικότητες από 1-5.

Σκοπός της παρούσης Εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη πολυπυρηνικών συμπλόκων του Ni και του Co με την χρήση του νέου ινδένο-κινόξαλινικού οξιμικού υποκαταστάτη, LH (Εικόνα 8). Οι λόγοι για τους οποίους επιλέξαμε το συγκεκριμένο υποκαταστάτη είναι οι εξής: i) εξαιτίας του εκτεταμένου αρωματικού νέφους ηλεκτρονίων, μπορεί να σταθεροποιήσει το σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων μέσω π-π αρωματικών αλληλεπιδράσεων, ii) εμφανίζει δυνητικά τέσσερις θέσεις ένταξης και iii) η οικογένεια των ινδένο-κινόξαλινικών οξιμών δεν έχει χρησιμοποιηθεί έως τώρα για τη σύνθεση μεταλλικών συμπλόκων.



**Εικόνα 8** Η δομή του υποκαταστάτη LH και οι τρόποι συναρμογής του στα σύμπλοκα **1-7**.

## **Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ<sup>49</sup>**

### **Δ1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Ιδιαίτερη **προσοχή** δόθηκε στη χρήση υπερχλωρικών αλάτων λόγω της επικινδυνότητας τους όσον αφορά την εκρηκτική τους συμπεριφορά. Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK. Η θερμική εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (Πανεπιστήμιο Κρήτης) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7 T και σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία στην περιοχή 10000 Oe. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές του Pascal.

Όλες οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται επιλύθηκαν στο University of Wrocław, Department of Chemistry, Wrocław, Poland. Οι κρυσταλλικές δομές **1**, **3**, και **4** επιλύθηκαν με την χρήση του περιθλασίμετρου Xcalibur PX με κάμερα CCD Ruby ενώ οι δομές **2** και **5** επιλύθηκαν σε περιθλασίμετρο τύπου KM4 με κάμερα CCD Sapphire.

## Δ2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

### **[Ni<sub>3</sub>(L)<sub>5</sub>(OAc)(MeOH)]·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O (1·2.6 MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O)**

Σε μείγμα διαλυτών MeOH/MeCN (10 ml με αναλογία 1 : 1) προστέθηκαν Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (125 mg, 0.5 mmol), LH (124 mg, 0.5 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου, καφέ χρώματος κρύσταλλοι [Ni<sub>3</sub>(L)<sub>5</sub>(OAc)(MeOH)]·2.6MeCN·0.7MeOH·0.2H<sub>2</sub>O ελήφθησαν σε ~30% απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα : C:61.91, H:3.46, N:14.26 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>81</sub>H<sub>54</sub>N<sub>16</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> : C: 62.05, H: 3.74, N:14.11 %.

### **[Ni<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(OAc)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>]·1.5MeCN·1.3H<sub>2</sub>O (2·1.5MeOH·1.3H<sub>2</sub>O)**

Σε MeOH (10 ml) προστέθηκαν Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (125 mg, 0.5 mmol), LH (124 mg, 0.5 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου, κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι [Ni<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(OAc)<sub>4</sub>(OMe)<sub>2</sub>]·1.5MeCN·1.3H<sub>2</sub>O ελήφθησαν σε ~40% απόδοση. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα : C:56.44, H:3.13, N:11.85 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>100</sub>H<sub>66</sub>N<sub>18</sub>Ni<sub>6</sub>O<sub>16</sub>: C:56.57, H:3.40, N:11.68 %.

### **[Ni<sub>5</sub>(L)<sub>6</sub>(OMe)<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O (3·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O)**

Σε διάλυμα MeOH (10 ml) το οποίο περιείχε Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (184 mg, 0.5 mmol), LH (124 mg, 0.5 mmol) προστέθηκε NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol). Το προκύψαν αιώρημα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Αφού ολοκληρώθηκε η αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου, καφέ χρώματος

κρύσταλλοι  $[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4) \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$   
ελήφθησαν σε ~45% απόδοση. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και μετά  
από εκπλύσεις με Et<sub>2</sub>O (5 ml) αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που  
στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό.  
Αναλυτικά δεδομένα : C:54.05, H:3.84, N:11.58 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  
C<sub>98</sub>H<sub>83</sub>ClN<sub>18</sub>Ni<sub>5</sub>O<sub>21</sub>: C:55.18, H:4.09, N:11.43 %.

**$[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$   
(4·4MeCN·4.2H<sub>2</sub>O)**

Σε 10 ml MeCN ακολούθησε προσθήκη Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (184 mg, 0.5 mmol), LH  
(124 mg, 0.5 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol). Εν συνεχεία το διάλυμα θερμάνθηκε στους  
120 °C για 12 ώρες μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν. Η  
αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό  
καφέ χρώματος κρυστάλλων  
 $[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ . Η απόδοση της  
αντίδρασης υπολογίστηκε ~30% . Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O  
(5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.. Αναλυτικά δεδομένα : C:55.76, H:3.81,  
N:14.62 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>131</sub>H<sub>108.5</sub>ClN<sub>30</sub>Ni<sub>7</sub>O<sub>20.25</sub>: C:55.63,  
H:4.07, N:14.76 %.

**$[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (5·0.75MeCN·4.2H<sub>2</sub>O)**

Διάλυμα MeOH (10 ml) και Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (184 mg, 0.5 mmol), LH (124 mg, 0.5  
mmol), aibH (52 mg, 0.5 mmol), NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol) μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο  
(Parr) και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Πορτοκαλί χρώματος  
κρύσταλλοι  $[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  ελήφθησαν σε ~40%  
απόδοση μετά από αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι  
συλλέχθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (5 ml). Το δείγμα  
που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό.  
Αναλυτικά δεδομένα: C:51.95, H:3.84, N:12.05 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  
C<sub>135.75</sub>H<sub>108.5</sub>ClN<sub>27</sub>Ni<sub>8</sub>O<sub>30</sub>: C:52.09, H:4.10, N:11.93 %.

**[Co<sub>7</sub>(L)<sub>9</sub>O<sub>2</sub>OH(OAc)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH]·xMeOH (6·xMeOH)**

Μαύρου χρώματος κρύσταλλοι [Co<sub>7</sub>(L)<sub>9</sub>O<sub>2</sub>OH(OAc)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH]·(MeOH)<sub>3</sub> ελήφθησαν σε ~40% απόδοση από διάλυμα MeOH (10 ml) στο οποίο προστέθηκαν Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (125 mg, 0.5 mmol), LH (124 mg, 0.5 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2.0 mmol). Οι κρύσταλλοι προέκυψαν μετά από θέρμανση του μίγματος στους 120 °C για 12 ώρες μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr). Η συλλογή πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ακολούθησαν εκπλύσεις με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (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.

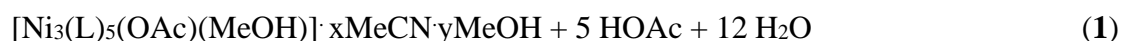
**[Co<sub>8</sub>(L)<sub>10</sub>(aib)<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O) (7)**

Κατά ανάλογη διαδικασία με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για το σύμπλοκο **6** αλλάζοντας το Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O με Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και προσθέτοντας επιπλέον aibH (52 mg, 0.5 mmol) λάβαμε το σύμπλοκο [Co<sub>8</sub>(L)<sub>10</sub>(aib)<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O) με ~40% απόδοση. Αναλυτικά δεδομένα: C: 59.23, H: 3.85, N: 11.82%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>187</sub>H<sub>145</sub>Co<sub>8</sub>N<sub>32</sub>O<sub>30</sub>: C:59.37, H:4.11, N:11.67 %.

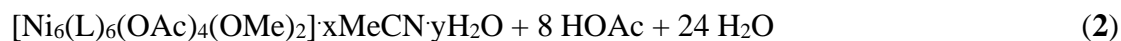
## Ε. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ<sup>50-62</sup>

### Ε1. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η αντίδραση μεταξύ  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και LH παρουσία βάσης  $\text{NEt}_3$  σε μείγμα διαλυτών  $\text{MeOH}/\text{MeCN}$  σε αναλογία 1:1 υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες οδήγησε στην απομόνωση του τριπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (**1**·  $2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ) σε μέτρια απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (1).



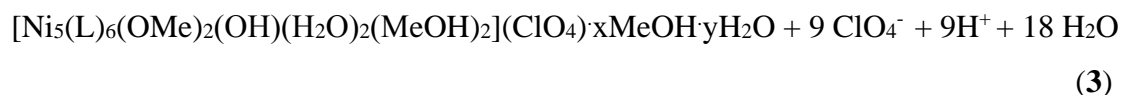
Στο παραπάνω σύμπλοκο όλοι οι υποκαταστάτες βρέθηκαν αποπρωτονιωμένοι στην μονοανιονική μορφή,  $\text{L}^-$ , όπως ήταν αναμενόμενο από την χρήση περίσσειας βάσης στο μείγμα της αντίδρασης. Γνωρίζοντας πλέον την δομή του συμπλόκου **1**, το επόμενο βήμα ήταν να επαναλάβουμε την αντίδραση σε  $\text{MeCN}$  ή σε  $\text{MeOH}$  με στόχο να διερευνήσουμε την επίδραση του διαλύτη στη δομή του προϊόντος. Όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο  $\text{MeCN}$  ως διαλύτης κανένα κρυσταλλικό προϊόν δεν μπόρεσε να απομονωθεί. Ωστόσο όταν χρησιμοποιήσαμε  $\text{MeOH}$  ως διαλύτη της αντίδρασης, καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2] \cdot 1.5\text{MeCN} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  (**2**·  $1.5\text{MeOH} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (2).



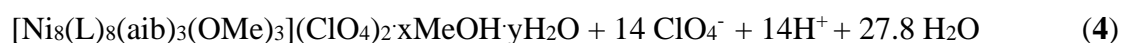
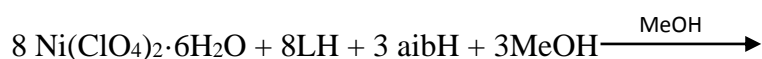
Στο σύμπλοκο **2**, η αναλογία μετάλλου : υποκαταστάτη είναι 1:1, σε συμφωνία με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ενώ στο σύμπλοκο **1** ήταν 3:5. Εν συνεχεία, ακολουθώντας παρόμοια συνθετική πορεία αλλά αλλάζοντας το άλας του μετάλλου σε  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  αντί  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  καταφέραμε να απομονώσουμε το πενταπυρηνικό σύμπλοκο



$[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4) \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (**3** · 8.8MeOH · 1.4H<sub>2</sub>O), σύμφωνα με την εξίσωση (**3**):

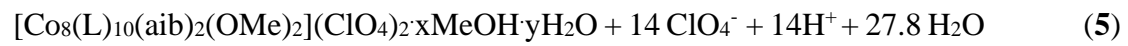
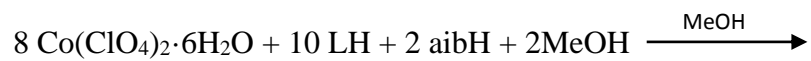


Προκειμένου να αυξήσουμε περαιτέρω την πυρηνικότητα των σχηματιζόμενων συμπλόκων, χρησιμοποιήσαμε ως "βοηθητικό" υποκαταστάτη το 2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ, aibH, εφόσον από προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου μας, γνωρίζουμε ότι αυτός ο υποκαταστάτης μπορεί να οδηγήσει σε σύμπλοκα αυξημένης πυρηνικότητας. Πράγματι, η αντίδραση μεταξύ  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , LH και aibH σε MeCN, υπό την παρουσία  $\text{NEt}_3$  υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου  $[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**4** · 4MeCN · 4.2H<sub>2</sub>O) σε μέτρια απόδοση, εκπληρώνοντας τις προσδοκίες μας. Είναι αξιοσημείωτο ότι η ίδια αντίδραση σε MeOH οδήγησε στη σύνθεση του συμπλόκου  $[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (**5** · 0.75MeOH · 4.2H<sub>2</sub>O) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (**4**), αποδεικνύοντας την επίδραση του διαλύτη στην ταυτότητα του προϊόντος.



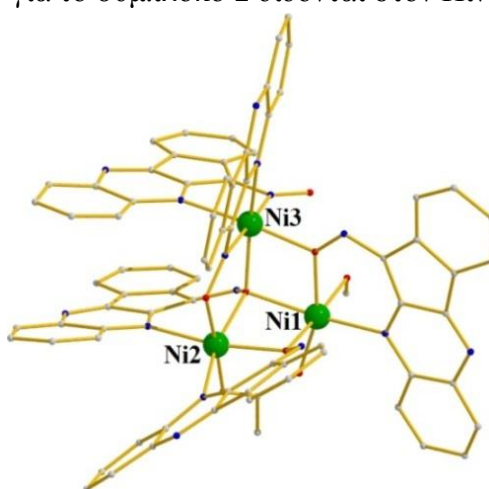
Στη χημεία του Co η αντίδραση  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , LH και aibH, υπό την παρουσία  $\text{NEt}_3$ , σε MeOH υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου  $[\text{Co}_7(\text{L})_9\text{O}_2\text{OH}(\text{OAc})_2\text{CH}_3\text{OH}]\cdot 3\text{MeOH}$  (**6** · 3MeOH) σε μέτρια απόδοση. Έχοντας παρατηρήσει ότι στη χημεία του Ni η απομάκρυνση των καρβοξυλίων από το μείγμα της αντίδρασης οδηγεί σε διαφορετικό προϊόν, αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  αντί  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Όντως, από την αντίδραση  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , LH και aibH σε MeOH, υπό την παρουσία  $\text{NEt}_3$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο

$[\text{Co}_8(\text{L})_{10}(\text{aib})_2(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6.8(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$  (7) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (5).



## Ε2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

Οι μοριακές δομές των συμπλόκων **1** - **7** παρουσιάζονται στις Εικόνες 9 - 15, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1-5** δίδονται στον Πίνακα 8 και για τα σύμπλοκα **6** και **7** στον Πίνακα 9. Όλα τα σύμπλοκα κρυσταλλώνουν στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Στο σύμπλοκο **1**, ο μεταλλικός πυρήνας περιγράφει ένα σκαληνό τρίγωνο τύπου  $[\text{Ni}^{\text{II}}_3(\text{NO})_{\text{ox}}(\text{O}_{\text{ox}})_3]^{2+}$ , που περιέχει τρεις μονοατομικές  $\text{O}_{\text{oximate}}$  και μία διατομική -N-O-oximate γέφυρα, από τέσσερις αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $\text{L}^-$ , με τις διαστάσεις του μεταλλικού τριγώνου να έχουν εύρος  $\sim 3.1 - 3.5 \text{ \AA}$ . Από τους πέντε αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες: δύο υιοθετούν  $\eta^2: \eta^1: \mu$  τρόπο ένταξης μέσω των ατόμων N και των οξυμικών O, ένας εντάσσεται με  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο γύρω από το Ni3 μέσω των οξυμικών και αρωματικών ατόμων N και γεφυρώνοντας το Ni2 μέσω του οξυμικού O, ενώ ο τέταρτος υποκαταστάτης συναρμόζεται με  $\eta^3: \eta^1: \mu_3$  τρόπο ένταξης μέσω του αρωματικού αζώτου και του οξυμικού O. Ο πέμπτος υποκαταστάτης  $\text{L}^-$ , βρίσκεται χηλικά ενταγμένος στο Ni3 μέσω του αρωματικού και του οξυμικού ατόμου N. Οι σφαίρες ένταξης γύρω από το Ni1 και το Ni2 ολοκληρώνονται με την παρουσία ενός  $\eta^1: \eta^1: \mu$  υποκαταστάτη οξικού οξέος και ενός τερματικού μορίου μεθανόλης δεσμευμένο στο Ni1. Όλα τα μεταλλικά κέντρα είναι εξα-ενταγμένα και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Τέλος, το Ni1 έχει  $\text{O}_5\text{N}$  σφαίρα συναρμογής, ενώ Ni2 και Ni3 υιοθετούν μια *cis*- $\text{O}_4\text{N}_2$  και *cis*- $\text{O}_2\text{N}_4$  σφαίρα ένταξης, αντίστοιχα. Χαρακτηριστικά μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **1** δίδονται στον Πίνακα 3.

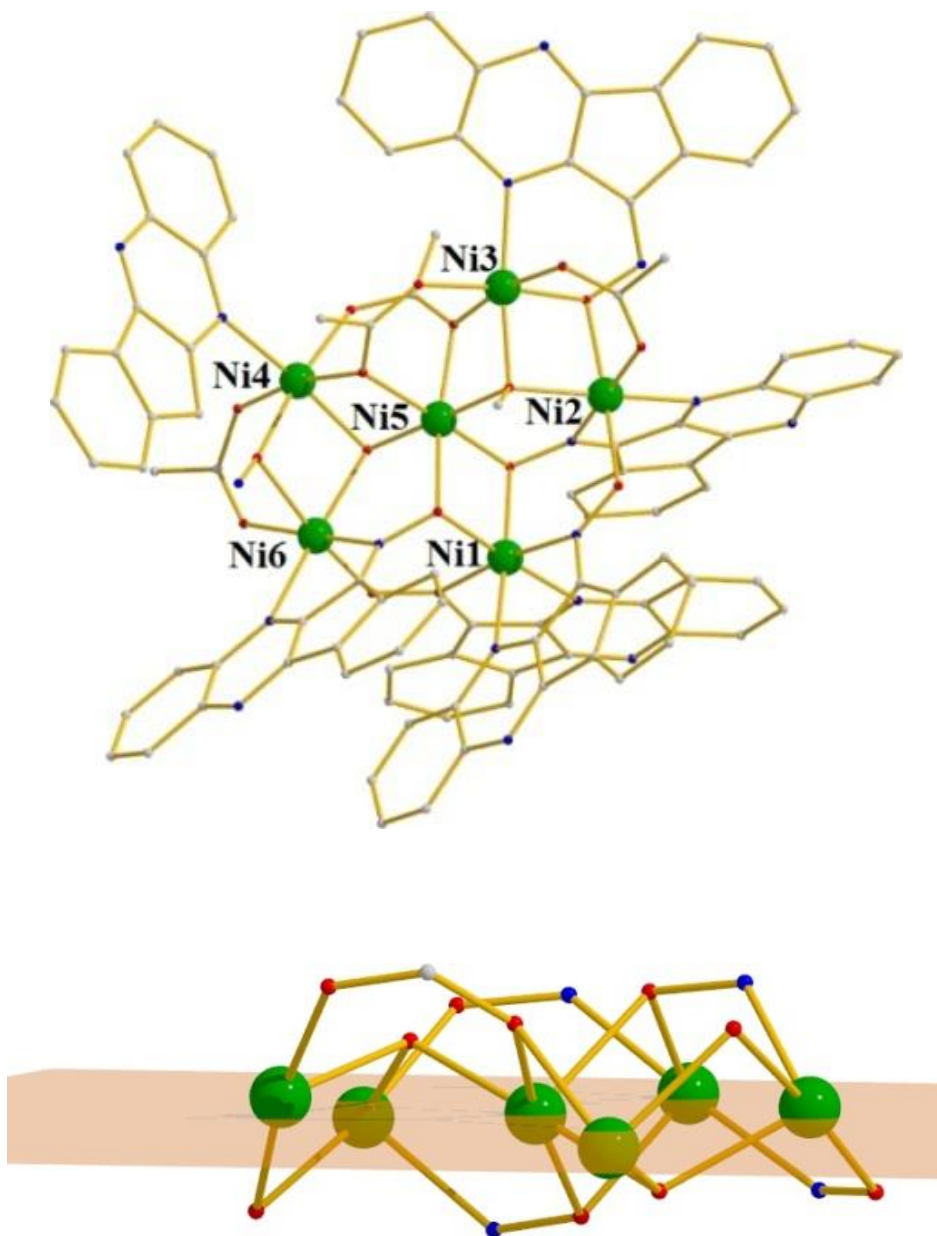


**Εικόνα 9** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_3(\text{L})_5(\text{OAc})(\text{MeOH})] \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \cdot 2.6\text{MeCN} \cdot 0.7\text{MeOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ). Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.

**Πίνακας 3:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (1).

Ni1—O13	1.995 (7)	Ni2—O14	2.102 (7)
Ni1—O21	2.027 (8)	Ni2—N24	2.143 (10)
Ni1—O12	2.027 (8)	Ni3—N15	2.027 (13)
Ni1—O1M	2.058 (8)	Ni3—O12	2.053 (7)
Ni1—N22	2.103 (10)	Ni3—N16	2.069 (10)
Ni1—O14	2.130 (7)	Ni3—O14	2.099 (8)
Ni2—O11	1.988 (9)	Ni3—N26	2.134 (11)
Ni2—O16	2.023 (8)	Ni3—N25	2.204 (11)
Ni2—O13	2.033 (8)	Ni2—O14	2.102 (7)
Ni2—N23	2.075 (9)	Ni2—N24	2.143 (10)
O13—Ni1—O21	89.1 (3)	O1M—Ni1—O14	96.6 (3)
O13—Ni1—O12	93.9 (3)	N22—Ni1—O14	166.0 (4)
O21—Ni1—O12	161.9 (3)	O11—Ni2—O16	178.4 (4)
O13—Ni1—O1M	177.2 (3)	O11—Ni2—O13	92.5 (3)
O12—Ni1—N22	92.7 (4)	O16—Ni2—O13	88.6 (3)
O1M—Ni1—N22	91.2 (3)	N15—Ni3—O12	93.2 (5)
O13—Ni1—O14	80.7 (3)	N15—Ni3—N16	175.8 (5)
O21—Ni1—O14	86.4 (3)	O12—Ni3—N16	89.1 (3)
O12—Ni1—O14	76.5 (3)	N15—Ni3—O14	92.2 (4)
O12—Ni3—O14	76.7 (3)	O21—Ni1—N22	105.1 (4)
N16—Ni3—O14	84.9 (4)	O11—Ni2—N23	94.1 (4)

Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** αποτελείται από την υπομονάδα,  $[\text{Ni}^{\text{II}}_6\{(\text{NO})_{\text{ox}}\}_4(\text{OMe})_2(\text{OAc})_4]^{2+}$ , στην οποία τα έξι μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, δημιουργώντας ένα μεταλλικό δίσκο. Ο μεταλλικός δίσκος συγκρατείται από έξι αποπρωτονιωμένους μονοανιονικούς υποκαταστάτες  $\text{L}^-$ , τέσσερις ασετάτο και δύο μεθόξυ υποκαταστάτες. Από τους έξι υποκαταστάτες  $\text{L}^-$ , δύο εντάσσονται με  $\eta^2$ :  $\eta^1$ :  $\mu$  τρόπο συναρμογής μέσω του αρωματικού αζώτου και του οξιμικού οξυγόνου, δύο εντάσσονται με  $\eta^2$ :  $\eta^1$ :  $\eta^1$ :  $\mu_3$  τρόπο σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω των οξιμικών και αρωματικών ατόμων αζώτου και γεφυρώνοντας δύο ακόμη κέντρα Ni μέσω του  $\text{O}_{\text{oximate}}$ , ενώ οι δύο τελευταίοι αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες βρέθηκαν να συναρμολογούνται με  $\eta^1$ :  $\eta^1$ :  $\eta^1$ :  $\mu$  τρόπο σχηματίζοντας πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω των οξιμικών και αρωματικών ατόμων του αζώτου και γεφυρώνοντας δύο ακόμη κέντρα Ni μέσω του  $\text{O}_{\text{oximate}}$ . Οι σφαίρες συναρμογής συμπληρώνονται με την παρουσία των δύο  $\mu_3$ -μεθόξυ και των τεσσάρων ασετάτο υποκαταστάτων: δύο με  $\eta^1$ :  $\eta^1$ :  $\mu$ , και δύο με  $\eta^2$ :  $\eta^1$ :  $\mu_3$  τρόπο ένταξης. Όλα τα μεταλλικά κέντρα του Ni είναι εξα-ενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Τέλος, το Ni1 εμφανίζει *cis*- $\text{O}_2\text{N}_4$  σφαίρα συναρμογής, τα Ni2 και Ni6 εμφανίζουν *cis*- $\text{O}_4\text{N}_2$ , ενώ τα Ni3/Ni4 και Ni5 υιοθετούν  $\text{O}_5\text{N}$  και  $\text{O}_6$  σφαίρα ένταξης, αντίστοιχα. Η πιο κοντινή απόσταση μεταξύ των ατόμων Ni ... Ni είναι  $\sim 2.99 \text{ \AA}$  (μεταξύ Ni5 και Ni6), ενώ η μεγαλύτερη απόσταση Ni ... Ni είναι  $\sim 6.58 \text{ \AA}$  (μεταξύ Ni3 και Ni6). Χαρακτηριστικά μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **2** δίδονται στον Πίνακα 4.

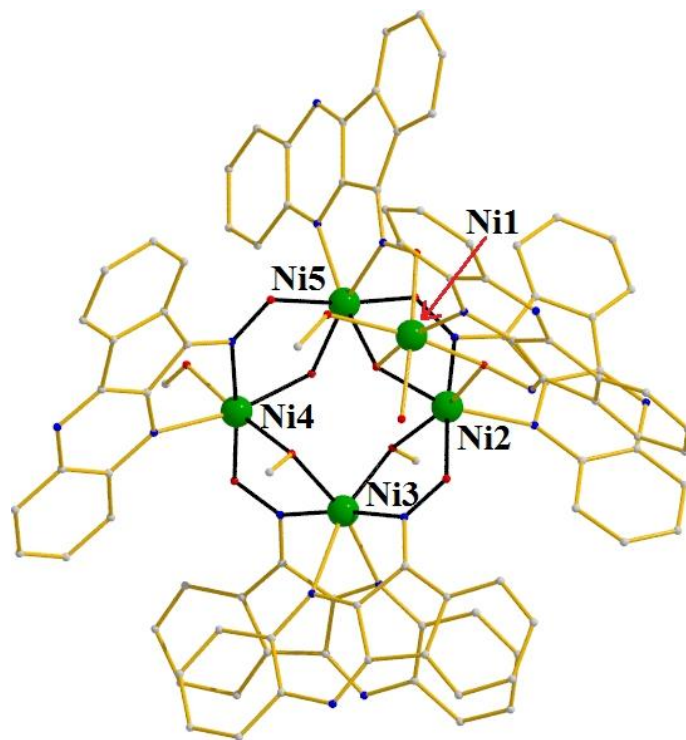


**Εικόνα 10** (Επάνω) Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2] \cdot 1.5\text{MeCN} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \cdot 1.5\text{MeCN} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ). Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι. (Κάτω) Ομοεπίπεδα μεταλλικά κέντρα στον πυρήνα του συμπλόκου.

**Πίνακας 4** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (2)

Ni1—O1B	1.992 (4)	Ni4—O13	1.975 (16)
Ni1—O1A	2.011 (4)	Ni4—O1A	1.990 (4)
Ni1—O19	2.052 (4)	Ni4—O27	2.032 (4)
Ni1—O12	2.084 (4)	Ni4—O29	2.036 (4)
Ni1—O15	2.090 (4)	Ni4—N23	2.088 (6)
Ni1—O18	2.099 (4)	Ni4—O18	2.247 (5)
Ni2—O15	2.057 (4)	Ni5—O28	1.988 (4)
Ni2—O12	2.072 (4)	Ni5—O14	2.002 (4)
Ni2—N11	2.114 (5)	Ni5—O1B	2.004 (4)
Ni2—N21	2.129 (5)	Ni6—N25	2.167 (6)
O1B—Ni1—O1A	176.93 (18)	O15—Ni2—N16	86.92 (17)
O1B—Ni1—O19	82.06 (17)	O12—Ni2—N16	98.9 (2)
O1A—Ni1—O19	96.87 (17)	N11—Ni2—N16	173.97 (19)
O1B—Ni1—O12	89.57 (16)	O13—Ni3—N12	93.7 (4)
O1A—Ni1—O12	91.54 (17)	O16—Ni3—N12	92.97 (19)
O19—Ni1—O12	171.55 (17)	O1A—Ni3—N12	87.7 (2)
O1B—Ni1—O15	92.49 (17)	O17—Ni3—N12	174.39 (19)
O15—Ni1—O18	174.22 (18)	O13—Ni3—N22	98.6 (5)
O15—Ni2—O12	84.48 (16)	O16—Ni3—N22	95.03 (17)
O15—Ni2—N11	97.24 (19)	O17—Ni3—O131	89.8 (9)
O12—Ni2—N11	85.87 (17)	N12—Ni3—O131	84.6 (9)
O15—Ni2—N21	174.32 (17)	N22—Ni3—O131	74.7 (10)
O12—Ni2—N21	89.95 (17)	N11—Ni2—N21	83.4 (2)

Ο πυρήνας του συμπλόκου **3** μπορεί να περιγραφεί ως ένα τετραπυρηνικό  $[\text{Ni}^{\text{II}}_4\{(\text{NO})_{\text{oximate}}\}_4(\mu\text{-OMe})_2(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-H}_2\text{O})]^+$  επίπεδο “δακτυλίδι”, στο οποίο το πέμπτο Ni (Ni1) συναρμόζεται μέσω i) του  $\mu_3\text{-OH}$ , ii) μίας μονοατομικής  $\text{-O}_{\text{oximate}}$  γέφυρας από ένα  $\eta^2: \eta^1: \mu$  αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη  $\text{L}^-$ , και iii) μίας  $\text{-NO}$ - γέφυρας από ένα  $\eta^1: \eta^1: \mu$  αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη  $\text{L}^-$ . Οι αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  του δακτυλίου είναι μεταξύ 3.36 – 3.52 Å, ενώ οι αποστάσεις μεταξύ των απέναντι ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι 4.77 και 4.90 Å για Ni3-Ni5 και Ni2-Ni4, αντίστοιχα. Το πέμπτο Ni είναι τοποθετημένο ~2.65 Å πάνω από το επίπεδο των τεσσάρων Ni. Από τους 6 αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες,  $\text{L}^-$ , που υπάρχουν στο σύμπλοκο **3**, πέντε βρίσκονται με  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο ένταξης, ενώ ο τελευταίος υποκαταστάτης εντάσσεται με  $\eta^2: \eta^1: \mu$  τρόπο. Όλα τα άτομα Ni υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Τέλος, το Ni1 έχει  $\text{O}_5\text{N}$  σφαίρα ένταξης, τα Ni2, Ni4 και Ni5 εμφανίζουν *cis*- $\text{O}_4\text{N}_2$ , και το Ni3 υιοθετεί ένα *cis*- $\text{O}_2\text{N}_4$  περιβάλλον ένταξης. Χαρακτηριστικά μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **3** δίδονται στον Πίνακα 5.



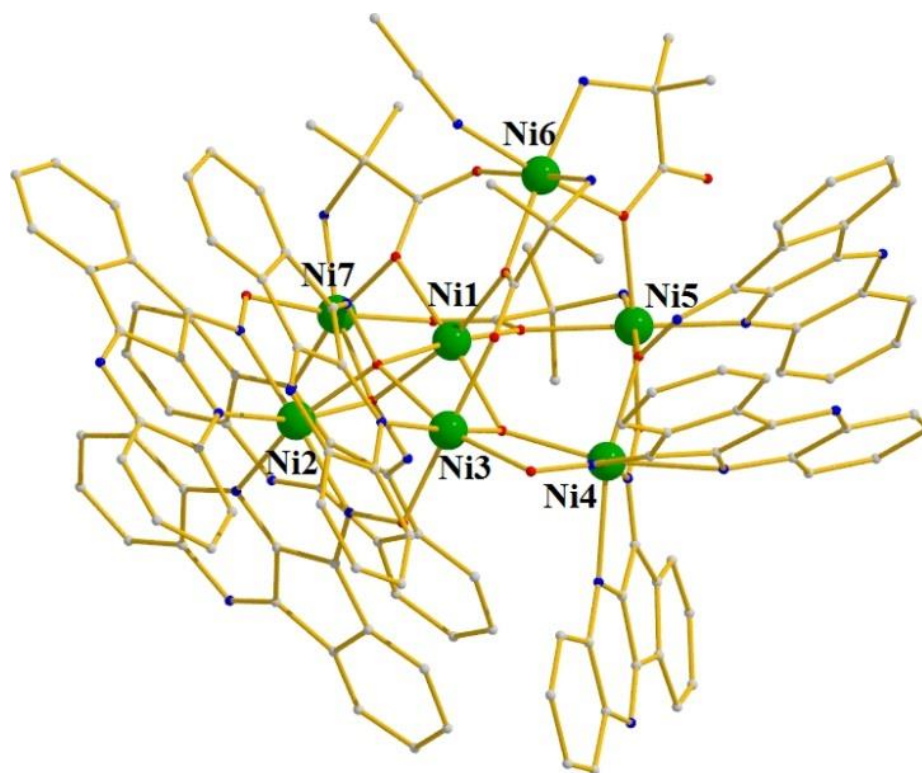
**Εικόνα 11** Η κρυσταλλική δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου  $[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4) \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (**3**·8.8MeOH·1.4H<sub>2</sub>O) επισημαίνοντας τον πυρήνα των μεταλλικών κέντρων. Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.



**Πίνακας 5:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (3)

Ni1—O16	2.013 (3)	Ni5—O2W	2.146 (3)
Ni1—O11	2.041 (3)	Ni2—N13	2.080 (4)
Ni1—O1	2.050 (3)	Ni2—N23	2.189 (4)
Ni1—O1W	2.091 (3)	Ni3—O3M	2.000 (3)
Ni1—O1M	2.108 (3)	Ni3—O2M	2.022 (3)
Ni1—N21	2.121 (4)	Ni3—N12	2.047 (4)
Ni2—O11	2.039 (3)	Ni3—N14	2.066 (4)
Ni2—O1	2.042 (3)	Ni3—N24	2.244 (4)
Ni2—O2M	2.056 (3)	Ni3—N22	2.325 (4)
Ni2—O12	2.066 (3)	Ni4—O3M	2.026 (3)
Ni4—N15	2.095 (4)	Ni4—O14	2.033 (3)
Ni4—N25	2.192 (4)	Ni4—O4M	2.076 (3)
Ni5—O13	2.026 (3)	Ni4—O2W	2.094 (3)
Ni5—O1	2.033 (3)	Ni5—O15	2.047 (3)
O16—Ni1—O1	94.18 (12)	O1—Ni2—N23	163.52 (12)
O11—Ni1—O1	78.33 (12)	O2M—Ni2—N23	103.86 (13)
O16—Ni1—O1M	86.56 (13)	O12—Ni2—N23	93.96 (13)
O11—Ni1—O1M	167.84 (12)	O3M—Ni3—O2M	93.35 (12)
O1—Ni1—O1M	89.72 (12)	O3M—Ni3—N12	96.32 (13)
O1W—Ni1—O1M	89.18 (12)	O2M—Ni3—N12	88.45 (13)
O16—Ni1—N21	89.17 (13)	O3M—Ni3—N14	87.13 (14)
O11—Ni1—N21	89.87 (14)	O2M—Ni3—N14	96.85 (13)
O1—Ni1—N21	168.01 (14)	N24—Ni3—N22	76.78 (14)
O1W—Ni1—N21	89.78 (13)	O3M—Ni4—O14	91.19 (12)
O1M—Ni1—N21	101.99 (14)	O3M—Ni4—O4M	174.92 (13)
O11—Ni2—O1	78.55 (12)	O14—Ni4—O4M	89.18 (14)

Το σύμπλοκο **4** μπορεί να περιγραφεί σαν ένας “εξαρθρωμένος” [Ni<sub>7</sub>] δίσκος, δηλ. ένας κανονικός [Ni<sub>7</sub>] δίσκος με μια “εξαρθρωμένη” κορυφή (Ni6). Η βάση του δίσκου αποτελείται από έξι Ni<sup>II</sup> που συγκρατούνται από έναν αποπρωτονιωμένο aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη με η<sup>2</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: μ<sub>3</sub> τρόπο συναρμογής και επτά μονοανιονικούς, L<sup>-</sup>, υποκαταστάτες. Από τους επτά L<sup>-</sup> υποκαταστάτες τέσσερις εντάσσονται με η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: μ τρόπο σχηματίζοντας χηλικό δακτύλιο γύρω από το μεταλλικό κέντρο μέσω των οξυμικών ατόμων N και των ατόμων N του δακτυλίου και γεφυρώνοντας τα γειτονικά κέντρα Ni μέσω των οξυμικών οξυγόνων, δύο εντάσσονται με η<sup>3</sup>: η<sup>1</sup>: μ<sub>3</sub> και ένα με η<sup>2</sup>: η<sup>1</sup>: μ τρόπο ένταξης. Το έβδομο Ni (Ni6) έχει “γλιστρήσει” ~ 3.5 Å πάνω από το επίπεδο της βάσης του δίσκου και συγκρατείται σε αυτόν μέσω τριών aib<sup>-</sup> υποκαταστάτων : δύο από αυτούς με η<sup>2</sup>: η<sup>1</sup>: η<sup>1</sup>: μ<sub>3</sub>, και ένας με η<sup>2</sup>: η<sup>1</sup>: μ τρόπο ένταξης. Όλα τα άτομα Ni είναι εξαενταγμένα παρουσιάζοντας οκταεδρική γεωμετρία, ενώ η βραχύτερη Ni...Ni απόσταση είναι ~ 3.01 Å (μεταξύ Ni1 και Ni3) και η πιο μακρινή είναι ~ 6.85 Å (μεταξύ Ni2 και Ni5). Χαρακτηριστικά μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **4** δίδονται στον Πίνακα 6.

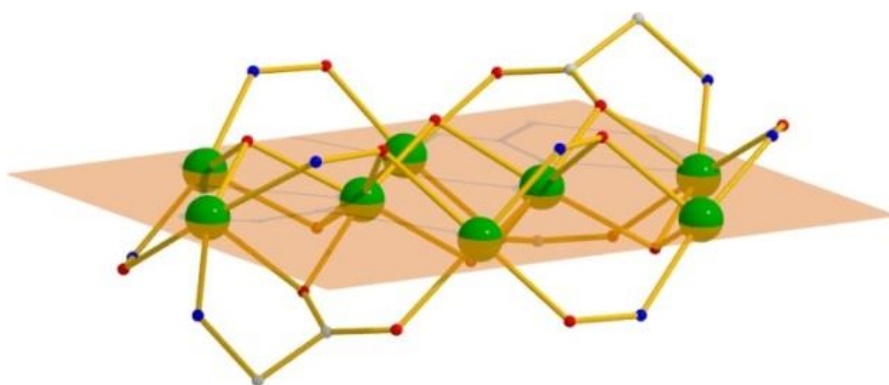


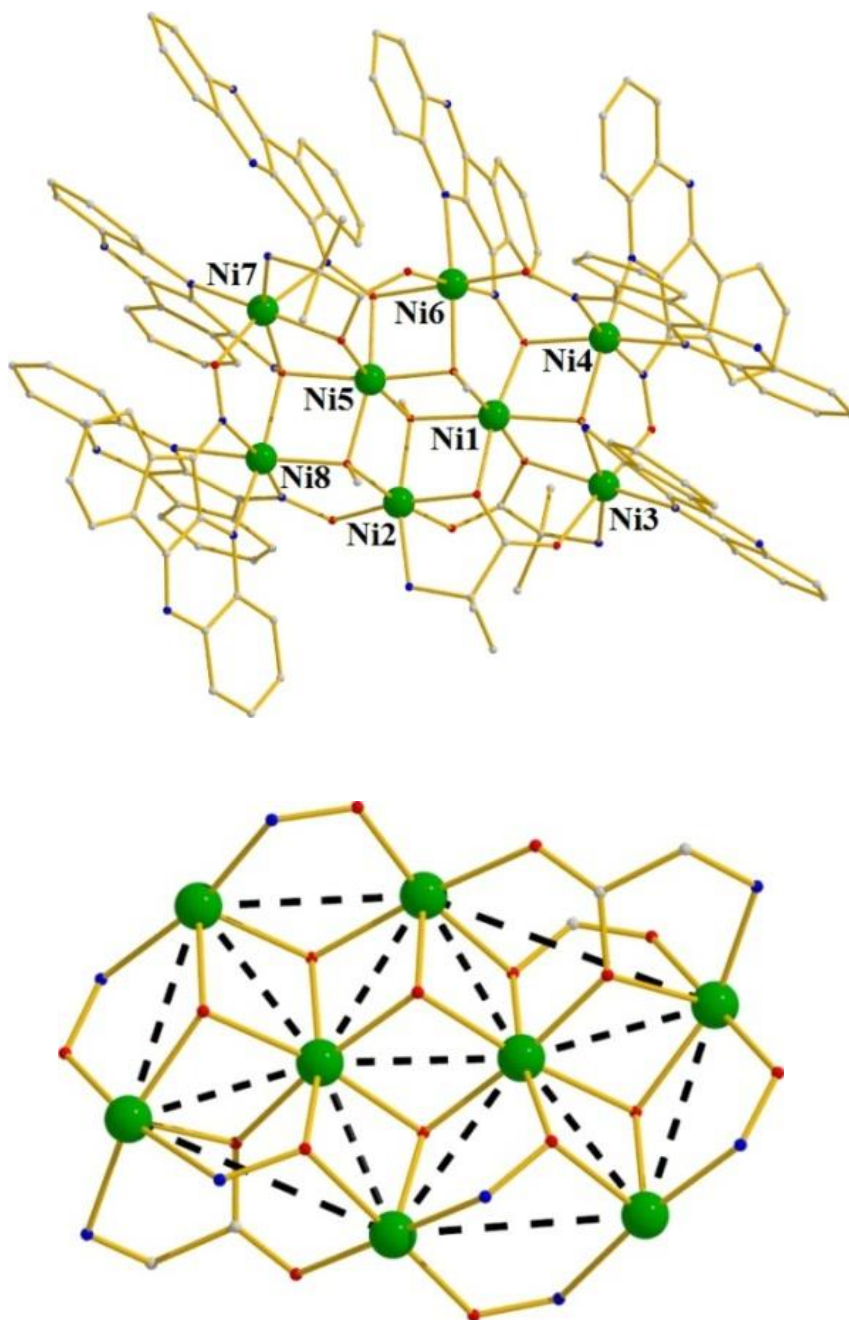
**Εικόνα 12** Η μοριακή δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου [Ni<sub>7</sub>(L)<sub>7</sub>(aib)<sub>4</sub>(OH)(MeCN)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O (**4**·4MeCN·0.25H<sub>2</sub>O). Χρωματικός κώδικας : Ni=πράσινο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.

**Πίνακας 6:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (4)

Ni1—O29	2.039 (4)	Ni3—N23	2.092 (5)
Ni1—O1	2.045 (5)	Ni2—O13	2.070 (4)
Ni1—O110	2.059 (5)	Ni2—N12	2.076 (6)
Ni1—O13	2.073 (4)	Ni2—N21	2.157 (5)
Ni1—O10	2.074 (4)	Ni4—O16	2.087 (5)
Ni1—O17	2.154 (4)	Ni4—N14	2.101 (5)
Ni2—N11	2.052 (6)	Ni4—N24	2.277 (6)
Ni2—O17	2.183 (4)	Ni4—N25	2.306 (5)
Ni2—N22	2.216 (5)	Ni5—O14	2.019 (5)
Ni3—O15	2.024 (4)	Ni5—O16	2.031 (4)
Ni3—O19	2.035 (5)	Ni5—N10	2.060 (5)
Ni3—O11	2.038 (4)	Ni5—N26	2.095 (5)
Ni3—O1	2.081 (4)	Ni5—O10	2.139 (4)
Ni7—O20	2.076 (4)	Ni5—O18	2.192 (5)
O29—Ni1—O1	95.07 (17)	O10—Ni1—O17	95.57 (16)
O1—Ni1—O110	174.65 (16)	N11—Ni2—O13	88.0 (2)
O29—Ni1—O13	92.36 (16)	N11—Ni2—N12	176.0 (2)
O1—Ni1—O13	84.06 (18)	O13—Ni2—N12	95.3 (2)
O110—Ni1—O13	95.47 (18)	N11—Ni2—N21	82.8 (2)
O29—Ni1—O10	95.47 (16)	O13—Ni2—N21	163.82 (19)
O1—Ni1—O10	93.33 (18)	O29—Ni1—O17	165.83 (18)
O110—Ni1—O10	86.41 (18)	O1—Ni1—O17	93.12 (17)
O13—Ni1—O10	171.94 (17)	O13—Ni2—O17	76.43 (15)
O29—Ni1—O110	90.27 (18)	N12—Ni2—O17	88.8 (2)
O110—Ni1—O17	81.59 (17)	N21—Ni2—O17	90.16 (17)
O13—Ni1—O17	77.00 (16)	N11—Ni2—N22	101.3 (2)
O13—Ni2—N22	96.53 (17)	N12—Ni2—N22	80.7 (2)

Στο σύμπλοκο **5** ο οκταμεταλλικός πυρήνας περιγράφει έναν επίπεδο  $[\text{Ni}^{\text{II}}_8(\text{OR})_{10}]^{6+}$  δίσκο. Ο δίσκος συγκρατείται μέσω: i) τριών  $\mu_3$  μεθοξειδίων, ii) δύο  $\mu_3$ - $\text{O}_{\text{oximate}}$  ατόμων από δύο αποπρωτονιωμένους  $\eta^3: \eta^1: \mu_3$  μονοανιονικούς υποκαταστάτες,  $\text{L}^-$  (το “ $\eta^1$ ” αναφέρεται στο N του δακτυλίου), iii) δύο  $\mu$ - $\text{O}_{\text{oximate}}$  άτομα από ένα αποπρωτονιωμένο  $\eta^2: \eta^1: \mu_3$  και ένα αποπρωτονιωμένο  $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  μονοανιονικό  $\text{L}^-$  υποκαταστάτη (το “ $\eta^1$ ” αναφέρεται στο οξμικό άτομο του N), και iv) τριών μονοατομικών  $\mu$ - $\text{O}_{\text{carboxylate}}$  γεφυρών από τρεις  $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  αποπρωτονιωμένους 2-αμινο-ισοβουτυράτο,  $\text{aib}^-$ , υποκαταστάτες. Οι εναπομείναντες τέσσερις αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες  $\text{L}^-$  απαντώνται με  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο συναρμογής. Εναλλακτικά, ο μεταλλικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως αποτελούμενος από τριγωνικές  $[\text{Ni}_3^{\text{II}}(\text{OR})]^{5+}$  υπομονάδες οι οποίες μοιράζονται μια κοινή πλευρά. Για μια ακόμη φορά όλα τα μεταλλικά κέντρα Ni είναι εξα-ενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία, με τα Ni1/Ni5 να έχουν  $\text{O}_6$  σφαίρα ένταξης, το Ni2  $\text{O}_5\text{N}$ , τα Ni3/Ni6 *cis*- $\text{O}_4\text{N}_2$ , τα Ni4/Ni8 *cis*- $\text{O}_2\text{N}_4$ , και τέλος, το Ni7 *fac*- $\text{O}_3\text{N}_3$  σφαίρα συναρμογής. Η πιο κοντινή απόσταση μεταξύ δύο ατόμων Ni είναι  $\sim 2.93 \text{ \AA}$  (μεταξύ Ni5 και Ni6), ενώ η πιο μακρινή  $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$  είναι  $\sim 9.25 \text{ \AA}$  (μεταξύ Ni3 και Ni7). Χαρακτηριστικά μήκη και γωνίες δεσμών για το σύμπλοκο **5** δίδονται στον Πίνακα 7.



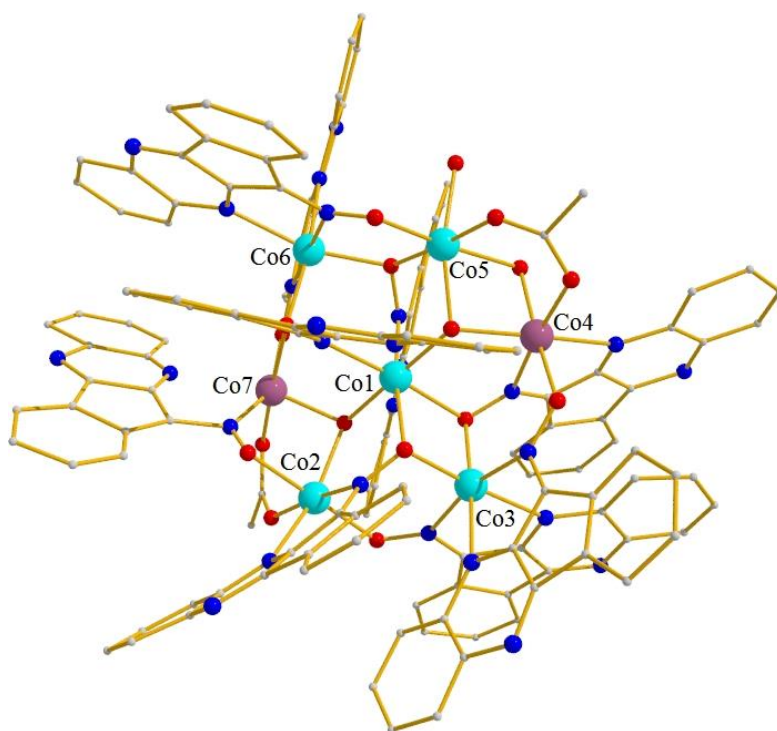


**Εικόνα 13** (Προηγούμενη σελίδα) Το επίπεδο που σχηματίζεται μεταξύ των 8 ιόντων Ni στο σύμπλοκο  $[Ni_8(L)_8(aib)_3(OMe)_3](ClO_4)_2 \cdot 0.75MeOH \cdot 4.2H_2O$  ( $5 \cdot 0.75MeOH \cdot 4.2H_2O$ ). (Επάνω) Η κρυσταλλική δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου **5**. (Κάτω) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου. Χρωματικός Κώδικας : Ni=πράσινο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.

**Πίνακας 7:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (5)

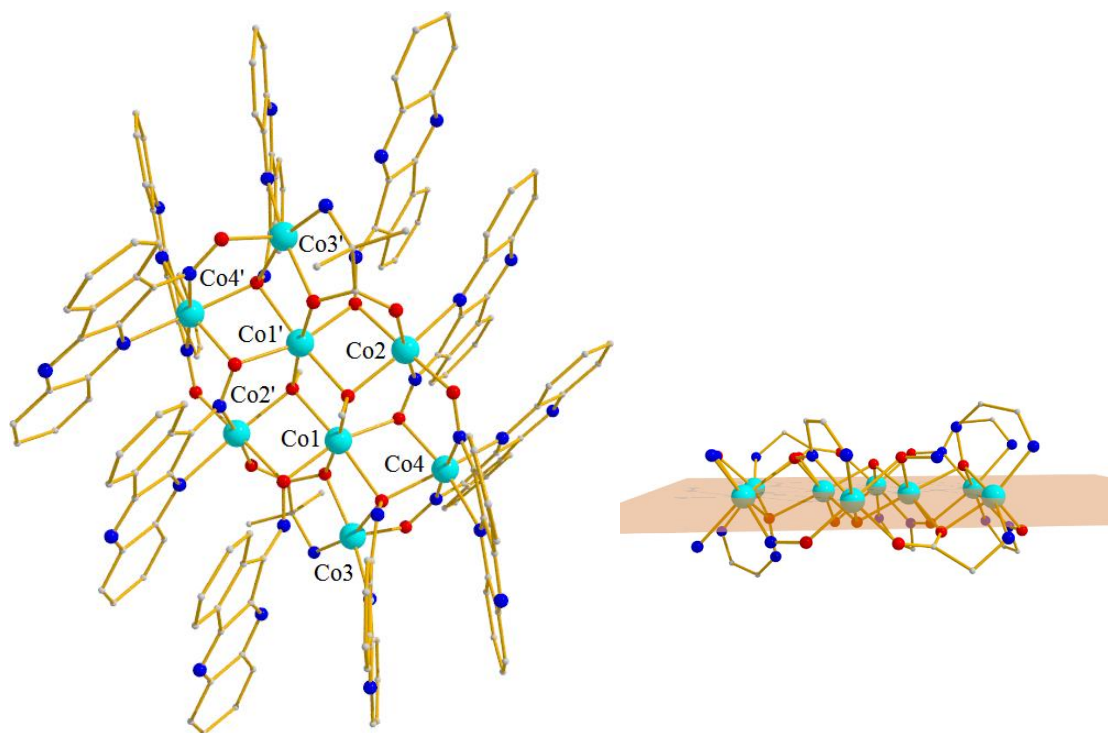
Ni1—O1A	2.002 (3)	Ni4—N10	2.112 (16)
Ni1—O2M	2.025 (3)	Ni3—O10	2.063 (11)
Ni1—O1M	2.053 (3)	Ni3—O1A	2.069 (3)
Ni1—O14	2.055 (3)	Ni3—N22	2.076 (4)
Ni1—O1C	2.058 (3)	Ni3—N1A	2.101 (4)
Ni1—O12	2.106 (3)	Ni3—O12	2.103 (3)
Ni3—O15	2.000 (7)	Ni3—O2C	2.124 (3)
Ni2—O17	1.982 (3)	Ni4—N15	2.043 (10)
Ni2—O1M	2.043 (3)	Ni4—O12	2.065 (3)
Ni2—O1C	2.077 (3)	Ni4—O14	2.102 (3)
Ni2—N1C	2.102 (4)	Ni5—O16	2.113 (3)
Ni2—O3M	2.117 (3)	Ni6—O13	1.996 (3)
Ni2—O2A	2.161 (4)	Ni7—N26	2.116 (4)
		Ni8—O3M	2.060 (3)
O1A—Ni1—O2M	173.29 (13)	O1M—Ni1—O1C	86.36 (12)
O1A—Ni1—O1M	92.93 (13)	O14—Ni1—O1C	170.55 (12)
O2M—Ni1—O1M	80.37 (12)	O12—Ni1—Ni2	132.96 (9)
O1A—Ni1—O14	87.75 (14)	O17—Ni2—O1M	97.65 (13)
O1A—Ni1—O12	80.96 (13)	O17—Ni2—O1C	169.35 (12)
O2M—Ni1—O12	105.72 (12)	O1M—Ni2—O1C	86.12 (12)
O1M—Ni1—O12	173.46 (13)	O17—Ni2—N1C	96.36 (14)
O14—Ni1—O12	80.83 (13)	O1M—Ni2—N1C	165.00 (13)
O2M—Ni1—O14	93.88 (13)	O1C—Ni2—N1C	79.15 (14)
O1M—Ni1—O14	101.35 (12)	N1C—Ni2—O2A	87.54 (15)
O1A—Ni1—O1C	86.39 (14)	O3M—Ni2—O2A	170.73 (13)
O2M—Ni1—O1C	92.80 (13)	O1C—Ni2—Ni1	43.57 (9)

Η δομή του συμπλόκου **6** φαίνεται στην Εικόνα 14. Το σύμπλοκο **6** αποτελείται από ένα μεικτού σθένους επταπυρηνικό δίσκο  $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Co}_5^{\text{II}}]$ . Από τις αποστάσεις δεσμών Co-O και Co-N προκύπτει ότι τα Co(4) και Co(7) βρίσκονται στην 3+ οξειδωτική βαθμίδα, ενώ τα Co(1), Co(2), Co(3), Co(5) και Co(6) βρίσκονται στην 2+ οξειδωτική βαθμίδα. Τα μεταλλικά κέντρα του δίσκου συγκρατούνται από δυο  $\mu_3\text{-O}$ , ένα  $\mu\text{-OH}$ , δύο ασετάτο υποκαταστάτες και εννέα αποπρωτονιωμένους  $\text{L}^-$  υποκαταστάτες. Οι δύο ασετάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται με τον ίδιο  $\eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο στα μεταλλικά κέντρα Co(2), Co(7) και Co(4), Co(5). Από τους εννέα  $\text{L}^-$  αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες i) οι δυο συναρμόζονται με  $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  τρόπο ii) οι τέσσερις εντάσσονται με  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο και iii) οι υπόλοιποι τρεις με  $\eta^1: \eta^1: \mu$ ,  $\eta^2: \eta^1: \mu_3$  και  $\eta^1: \eta^1$  χηλικό τρόπο ένταξης. Όλα τα μεταλλικά κέντρα του Co είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία εκτός από το Co (7) το οποίο είναι πεντα-ενταγμένο και υιοθετεί γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας ( $\tau = 90.16$ ). Τέλος το Co(1), Co(2), και Co(4) εμφανίζουν *cis*- $\text{O}_4\text{N}_2$  σφαίρα συναρμογής, τα Co(3) και Co(6) εμφανίζουν *cis*- $\text{O}_2\text{N}_4$ , ενώ το Co(5)  $\text{O}_6$  σφαίρα συναρμογής.



**Εικόνα 14** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Co}_7(\text{L})_9\text{O}_2\text{OH}(\text{OAc})_2\text{CH}_3\text{OH}]$  (**6**). Χρωματικός Κώδικας : Co(II) = γαλάζιο, Co (III) = μωβ O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.

Το σύμπλοκο **7** (Εικόνα 15) είναι οκταπυρηνικό σύμπλοκο στο οποίο ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από έναν οκταμεταλλικό δίσκο. Από την ισοστάθμιση φορτίου και τις αποστάσεις προκύπτει ότι όλα τα μεταλλικά κέντρα είναι στην 2+ οξειδωτική κατάσταση. Ο μεταλλικός πυρήνας συγκρατείται από δύο  $\mu_3$ -OCH<sub>3</sub>, δύο aib<sup>-</sup> συναρμοσμένα με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ , και τέλος, από δέκα L<sup>-</sup> αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες: τέσσερις με  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  τρόπο ένταξης, δύο με  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  τρόπο ένταξης, δύο με  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  και δύο με  $\eta^2:\mu$  τρόπο συναρμογής. Τα Co(1)/Co(1'), Co(4)/Co(4') και Co(2)/Co(2') είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα Co(3)/Co(3') είναι πενταενταγμένα υιοθετώντας τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ( $\tau = 92.7$ ). Όσον αφορά τη σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων τα Co(1)/Co(1') υιοθετούν O<sub>6</sub>, τα Co(4)/Co(4') *cis*-O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> και τα Co(2)/Co(2') *cis*-O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Τέλος, όλα τα κέντρα κοβαλτίου είναι Co<sup>II</sup>, όπως φαίνεται από τις δεσμικές αποστάσεις τους.



**Εικόνα 15** (Αριστερά) Το επίπεδο που σχηματίζεται μεταξύ των 8 ιόντων Co στο σύμπλοκο [Co<sub>8</sub>(L)<sub>10</sub>(aib)<sub>2</sub>(MeO)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O) (**7**·6.8(CH<sub>4</sub>O)·7(H<sub>2</sub>O)). (Αριστερά) Η κρυσταλλική δομή του κατιονικού τμήματος του συμπλόκου (**7**). Χρωματικός Κώδικας : Co(II) =γαλάζιο, O=κόκκινο, N=μπλε, C=γκρι.



**Πίνακας 8:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (7)

Co1—O1M	2.078 (3)	Co3—O26	2.081 (3)
Co1—O11	2.086 (3)	Co3—N22	2.102 (4)
Co1—O14 <sup>i</sup>	2.094 (3)	Co3—N16	2.107 (4)
Co1—O1M <sup>i</sup>	2.098 (3)	Co3—O12	2.158 (3)
Co1—O26	2.115 (3)	Co4—O12	2.101 (3)
Co1—O12	2.160 (3)	Co4—N15	2.125 (4)
Co1—Co2	2.9713 (11)	Co4—O14 <sup>i</sup>	2.134 (3)
Co2—O13 <sup>i</sup>	1.990 (3)	Co4—N13	2.174 (4)
Co2—N14	2.056 (4)	Co4—N25	2.197 (4)
Co2—O1M	2.087 (3)	Co2—N24	2.306 (4)
Co2—O16	2.094 (3)	Co3—O15	1.988 (3)
Co2—O11	2.185 (3)		
O1M—Co1—O11	90.20 (12)	O1M—Co1—O26	91.57 (12)
O1M—Co1—O14 <sup>i</sup>	103.25 (12)	O11—Co1—O26	83.94 (12)
O11—Co1—O14 <sup>i</sup>	163.90 (12)	O14 <sup>i</sup> —Co1—O26	86.83 (13)
O1M—Co1— O1M <sup>i</sup>	80.44 (12)	O1M <sup>i</sup> —Co1—O26	171.71 (12)
O11—Co1—O1M <sup>i</sup>	98.18 (12)	O1M—Co1—O12	173.10 (12)
O14 <sup>i</sup> —Co1—O1M <sup>i</sup>	92.83 (13)	O11—Co1—O12	85.54 (12)
O14 <sup>i</sup> —Co1—O12	80.20 (12)	O12—Co1—Co2	129.78 (9)
O1M <sup>i</sup> —Co1—O12	105.51 (12)	O13 <sup>i</sup> —Co2—N14	94.83 (15)
O26—Co1—O12	82.60 (12)	O13 <sup>i</sup> —Co2—O1M	93.35 (12)
O1M—Co1—Co2	44.60 (8)	N14—Co2—O1M	90.58 (16)
O11—Co1—Co2	47.32 (9)	O13 <sup>i</sup> —Co2—O16	88.71 (12)
O14 <sup>i</sup> —Co1—Co2	142.29 (10)	N14—Co2—O16	174.16 (16)
O1M <sup>i</sup> —Co1—Co2	98.49 (9)	O1M—Co2—O16	93.86 (12)
O26—Co1—Co2	77.00 (9)	O13 <sup>i</sup> —Co2—O11	178.64 (12)

**Πίνακας 9** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1-5**

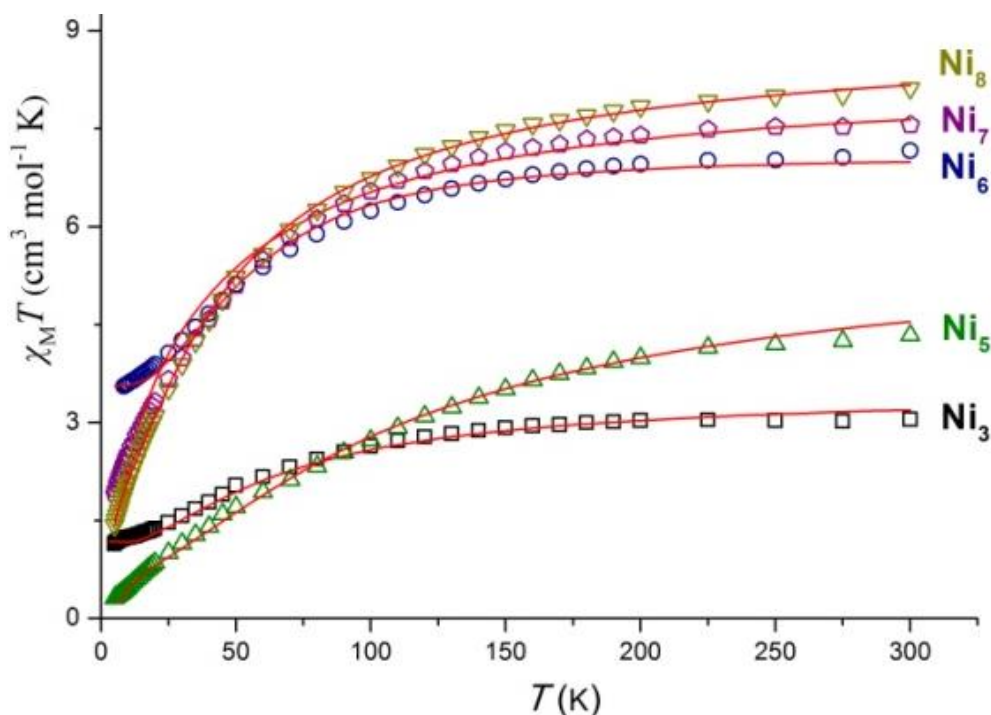
Structure	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Formula	C <sub>83.90</sub> H <sub>58</sub> N <sub>17.60</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>8.90</sub>	C <sub>101.50</sub> H <sub>74.60</sub> N <sub>18</sub> Ni <sub>6</sub> O <sub>18.8</sub> <sub>0</sub>	C <sub>102.80</sub> H <sub>105</sub> ClN <sub>18</sub> Ni <sub>5</sub> O <sub>27</sub> <sub>20</sub>	C <sub>130</sub> H <sub>104</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>29.50</sub> Ni <sub>7</sub> O <sub>24.7</sub> <sub>5</sub>	C <sub>135.75</sub> H <sub>108.40</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>27</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>29.95</sub>
M <sub>w</sub>	1631.21	2199.45	2356.85	2953.30	3137.67
Cr. System	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Sp. group	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	14.565 (7)	17.036 (7)	15.782 (4)	18.314 (7)	17.608 (5)
b/Å	15.905 (7)	17.422 (7)	17.617 (5)	18.903 (6)	18.430 (5)
c/Å	16.366 (8)	19.400 (8)	19.885 (5)	19.287 (6)	21.084 (6)
α/°	85.02 (5)	64.27 (4)	93.80 (3)	96.06 (3)	81.07 (3)
β/°	88.64 (5)	77.69 (3)	100.35 (3)	106.28 (3)	82.32 (3)
γ/°	73.41 (5)	63.98 (4)	97.00 (3)	101.89 (3)	83.47 (3)
V/Å <sup>3</sup>	3620 (3)	4659 (3)	5376 (2)	6174 (4)	6668 (3)
Z	2	2	2	2	2
T/K	100	100	80	80	100
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
D <sub>c</sub> /g cm <sup>-3</sup>	1.497	1.568	1.456	1.588	1.563
μ(Mo-Kα)/mm <sup>-1</sup>	0.85	1.27	0.97	1.18	1.23
Meas./indep. (R <sub>int</sub> ) refl.	32324 / 16398 (0.244)	35182 / 17223 (0.104)	64959 / 24669 (0.036)	61933 / 28103 (0.096)	66472 / 31375 (0.075)
Obs. refl. [I>2σ(I)]	3667	5626	16776	12546	12604
wR2	0.219	0.060	0.201	0.191	0.102
R1	0.121	0.056	0.064	0.090	0.061
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	0.93	0.89	1.03	1.04	1.02
Δρ <sub>max,min</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	0.50, -0.48	0.54, -0.59	1.12, -0.91	0.80, -0.56	0.90, -0.61

**Πίνακας 10** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **6** και **7**

Structure	(6)	(7)
Formula		$C_{160}H_{102}Co_8N_{32}O_{16} \cdot 2(ClO_4) \cdot 6.8(CH_4O) \cdot 7(H_2O) \cdot$
$M_w$		3743.07
Cr. System		Triclinic
Sp. group		P-1
$a/\text{\AA}$		15.597 (4)
$b/\text{\AA}$		16.743 (5)
$c/\text{\AA}$		18.000 (5)
$\alpha^\circ$		98.15 (2)
$\beta^\circ$		109.88 (3)
$\gamma^\circ$		105.02 (2)
$V/\text{\AA}^3$		4130 (2)
Z		1
T/K		100
$\lambda/\text{\AA}$		0.71073
$D_c/g\text{ cm}^{-3}$		1.504
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$		0.90
Meas./indep. ( $R_{int}$ ) refl.		42673/21724 (0.055)
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]		9693
wR2		0.179
R1		0.070
Goodness of fit on $F^2$		1.04
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/e\text{\AA}^{-3}$		0.94, -0.79

### Ε3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

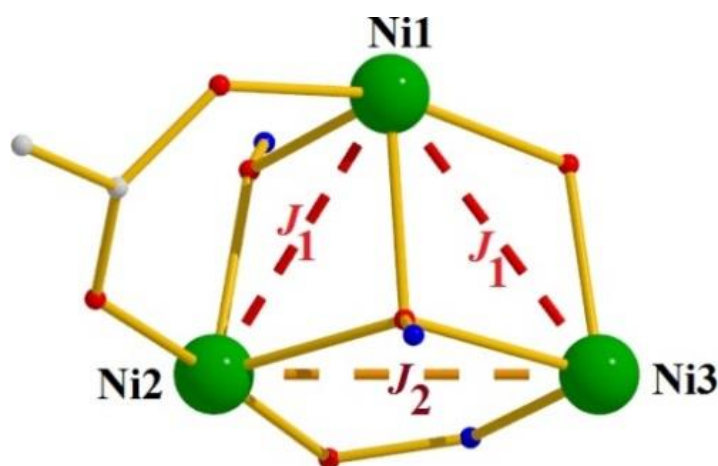
Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1-7** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T (*dc molar magnetic susceptibility measurements*) και σε εύρος θερμοκρασιών 5 - 300 K. Τα αποτελέσματα για τα σύμπλοκα (**1-5**) παρουσιάζονται ως  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  στην Εικόνα 16. Σε ορισμένες περιπτώσεις, εκτός από την ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, έγινε και υπολογισμός των σταθερών σύζευξης,  $J$ , μεταξύ των μαγνητικών κέντρων και συσχετισμός αυτών με δομικά χαρακτηριστικά. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος MAGPACK<sup>45,46</sup>. Επιπλέον, για το σύμπλοκο **1** πραγματοποιήθηκε και μελέτη με τη χρήση της μεθόδου Kambe Vector και την εξίσωση Van Vleck.



**Εικόνα 16** Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα (**1-5**) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. Οι συνεχόμενες κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν την προσομοίωση των πειραματικών σημείων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

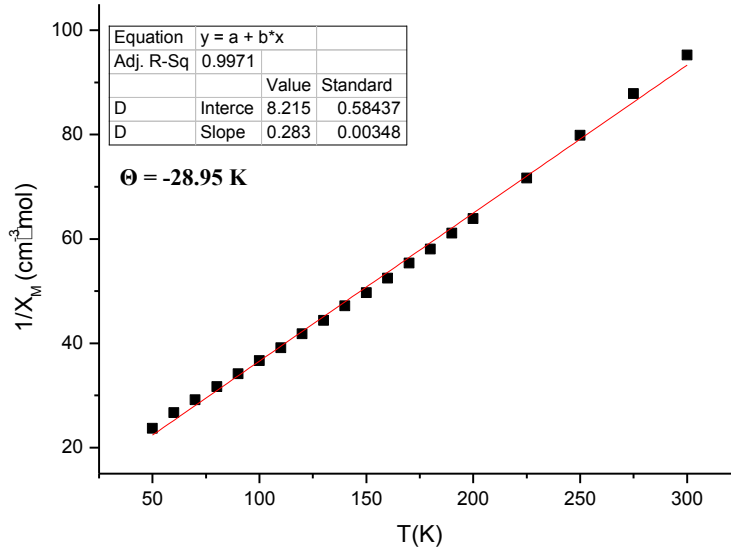
Για το σύμπλοκο **1**, [Ni<sub>3</sub>], η τιμή  $\chi_{MT}$  σε θερμοκρασία δωματίου είναι 3.05 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K, ελαφρώς χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή 3.56 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> για τρία ιόντα Ni που δεν αλληλεπιδρούν ( $g = 2.18$ ). Η τιμή του  $\chi_{MT}$  παραμένει σχεδόν σταθερή καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται μέχρι τους ~ 150 K, όπου αρχίζει και μειώνεται για να φτάσει στην ελάχιστη τιμή 1.14 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 5 K. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει την παρουσία ισχυρών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων, με την τιμή  $\chi_{MT}$  στους 5 K να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 1$ . Οι κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων επιβεβαιώνονται και από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -28.95$  K (Εικόνα 18). Η περαιτέρω διερεύνηση της μοριακής δομής μας επέτρεψε να προσομοιάσουμε τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας το μοντέλο 2- $J$  (Εικόνα 17) και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (6), που υποθέτει τις ακόλουθες  $J$  αλληλεπιδράσεις: μία αλληλεπίδραση,  $J_1$ , μεταξύ Ni1-Ni2 και Ni1-Ni3 τα οποία συνδέονται από έναν *syn*, *syn*-  $\eta^1: \eta^1: \mu$  OAc<sup>-</sup> υποκαταστάτη και δύο αποπρωτονιωμένους L<sup>-</sup> υποκαταστάτες με  $\eta^2: \eta^1: \mu$  και σε  $\eta^3: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  τρόπους ένταξης μέσω του ατόμου O<sub>oximate</sub>, και μία αλληλεπίδραση,  $J_2$ , μεταξύ Ni2-Ni3 που συνδέονται με δύο αποπρωτονιωμένους L<sup>-</sup> υποκαταστάτες με  $\eta^3: \eta^1: \mu^3$  και  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  τρόπο ένταξης. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAGPACK και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (6)

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (6)$$



**Εικόνα 17** Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>(L)<sub>5</sub>(OAc)(MeOH)] **(1)**

υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $J_1 = -3.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -16.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.18$ . Η τιμή σπιν της θεμελιώδης κατάστασης βρέθηκε  $S = 1$ , με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση για  $S = 0$ , να εντοπίζεται  $21 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα από τη θεμελιώδη κατάσταση.



**Εικόνα 18** Διάγραμμα Curie –Weiss για το σύμπλοκο **1**. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -28.95 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.

Για το σύμπλοκο **1**, ακολουθήθηκε και μια διαφορετική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Έχοντας υπόψιν την μοριακή δομή του συμπλόκου έγινε χρήση της μεθόδου Kambe Vector για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck. Στην συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκε ένα τρίγωνο τριών spins με  $S = 1$  το καθένα, τα οποία επικοινωνούν μεταξύ τους σύμφωνα με την Χαμιλτονιανή εξίσωση (7):

$$\hat{H} = -2J_1 [\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3] - 2J_2[\hat{S}_2\hat{S}_3] \quad (7)$$

$$\text{Ορίζουμε ως } \hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \text{ με το } S_T \text{ να παίρνει τιμές } 3, 2, 1, 0 \quad (8)$$

$$\text{Θέτουμε ως } \hat{S}_A = \hat{S}_2 + \hat{S}_3, \text{ με το } S_A \text{ να παίρνει τιμές } 2, 1, 0 \quad (9)$$

$$\text{Οπότε από } 8, 9 \text{ έχουμε } \hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_A \quad (10)$$

$$\hat{S}_T^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_A)^2 \quad (11)$$

$$\hat{S}_T^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_A^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_A \quad (12)$$

Εφαρμόζουμε την ιδιότητα  $\hat{a}^2 = a(a+1)$  στην ισότητα **12**

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

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

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

$$2(\widehat{S}_1\widehat{S}_2 + \widehat{S}_1\widehat{S}_3) = S_T (S_T + 1) - S_1 (S_1 + 1) - S_A (S_A + 1) \quad (13)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο  $2(\widehat{S}_1\widehat{S}_2 + \widehat{S}_1\widehat{S}_3)$  στην εξίσωση **7**:

$$\widehat{H} = -J_1[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1)] - 2J_2[\widehat{S}_2\widehat{S}_3] \quad (14)$$

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

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

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

$$2\widehat{S}_2\widehat{S}_3 = S_A (S_A + 1) - S_2 (S_2 + 1) - S_3 (S_3 + 1) \quad (15)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο  $2\widehat{S}_2\widehat{S}_3$  (15) στην εξίσωση **14** οπότε προκύπτει η χαμιλτονιανή εξίσωση:

$$\widehat{H} = -J_1[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_A(S_A + 1)] - J_2[S_A(S_A + 1) - S_2(S_2 + 1) - S_3(S_3 + 1)] \quad (16)$$

Από την εξίσωση **16** βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{S_T}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και για κάθε κατάσταση  $S_A$  σύμφωνα με τον Πίνακα 10.

**Πίνακας 11** Τιμές του E για κάθε κατάσταση  $S_T$  και  $S_A$ .

$S_A$	$S_T$	E ( $S_T, S_A$ )
2	3	-4J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
	2	+2J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
	1	+6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
1	2	-2J <sub>1</sub> + 2J <sub>2</sub>
	1	+2J <sub>1</sub> + 2J <sub>2</sub>
	0	+4J <sub>1</sub> + 2J <sub>2</sub>
0	1	+4J <sub>2</sub>

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell- Boltzmann για το τριπυρηνικό σύμπλοκο:

$$\chi = \frac{N \beta^2 g^2}{3KT} \frac{\sum S_T (S_T+1)(2S_T+1) e^{-\frac{E_{S_T, S_A}}{KT}}}{\sum (2S_T+1) e^{-\frac{E_{S_T, S_A}}{KT}}} \quad (17)$$

και θέτουμε τον όρο  $\frac{N \beta^2 g^2}{3K} = c$  (18)

Οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\chi = c \frac{\sum S_T (S_T+1)(2S_T+1) e^{-\frac{E_{S_T, S_A}}{KT}}}{\sum (2S_T+1) e^{-\frac{E_{S_T, S_A}}{KT}}} \quad (19)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 19 τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες τιμές  $E_{S_T, S_A}$  που υπολογίσαμε προηγουμένως, προκύπτει:

$$\chi = c \cdot \left( \begin{array}{l} 84e^{\frac{4J_1+2J_2}{kT}} + 30e^{\frac{-2J_1+2J_2}{kT}} + 30e^{\frac{2J_1-2J_2}{kT}} \\ + 6e^{\frac{-6J_1+2J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-2J_1-2J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-4J_2}{kT}} \end{array} \right) /$$

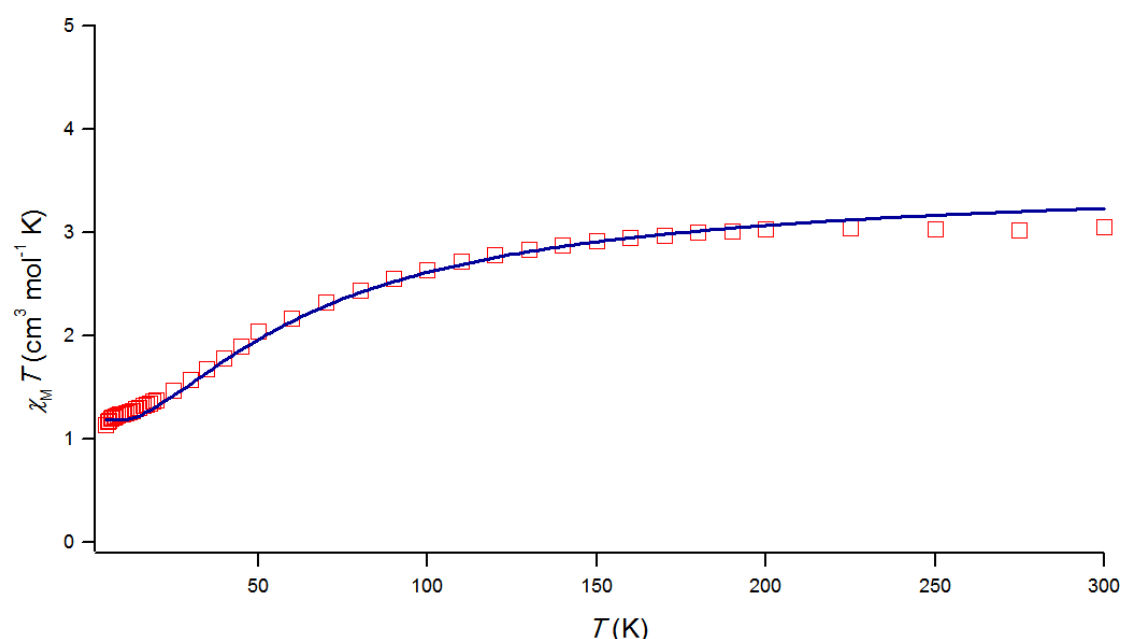
$$\left( \begin{array}{l} 7e^{\frac{4J_1+2J_2}{kT}} + 5e^{\frac{-2J_1+2J_2}{kT}} + 5e^{\frac{+2J_1-2J_2}{kT}} + \\ + 3e^{\frac{-6J_1+2J_2}{kT}} + 3e^{\frac{-2J_1-2J_2}{kT}} + 3e^{\frac{-4J_2}{kT}} + \\ e^{\frac{-4J_1-2J_2}{kT}} \end{array} \right) \quad (20)$$

Απλοποιώντας την εξίσωση **20** και θέτοντας  $x = \frac{J_1}{KT}$  και  $y = \frac{J_2}{KT}$  προκύπτει η εξίσωση **21**:

$$X = c \cdot \left( \frac{84e^{(4x+2y)} + 30e^{(-2x+2y)} + 30e^{(2x-2y)} + 6e^{(-6x+2y)} + 6e^{(-2x-2y)} + 6e^{(-4y)}}{7e^{(4x+2y)} + 5e^{(-2x+2y)} + 5e^{(2x-2y)} + 3e^{(-6x+2y)} + 3e^{(-2x-2y)} + 3e^{(-4y)} + e^{(-4x-2y)}} \right) \quad (21)$$



Εφαρμόζοντας την εξίσωση **21** στις πειραματικές τιμές προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στην (Εικόνα 19). Από την συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίστηκε η παράμετρος ανταλλαγής,  $J$ , με τιμές  $J_1 = -0.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -17.23 \text{ cm}^{-1}$  και την τιμή  $g = 2.10$ . Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά διότι οι τιμές των παραμέτρων ανταλλαγής, μεταξύ των μεταλλικών κέντρων βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα MAGPACK.



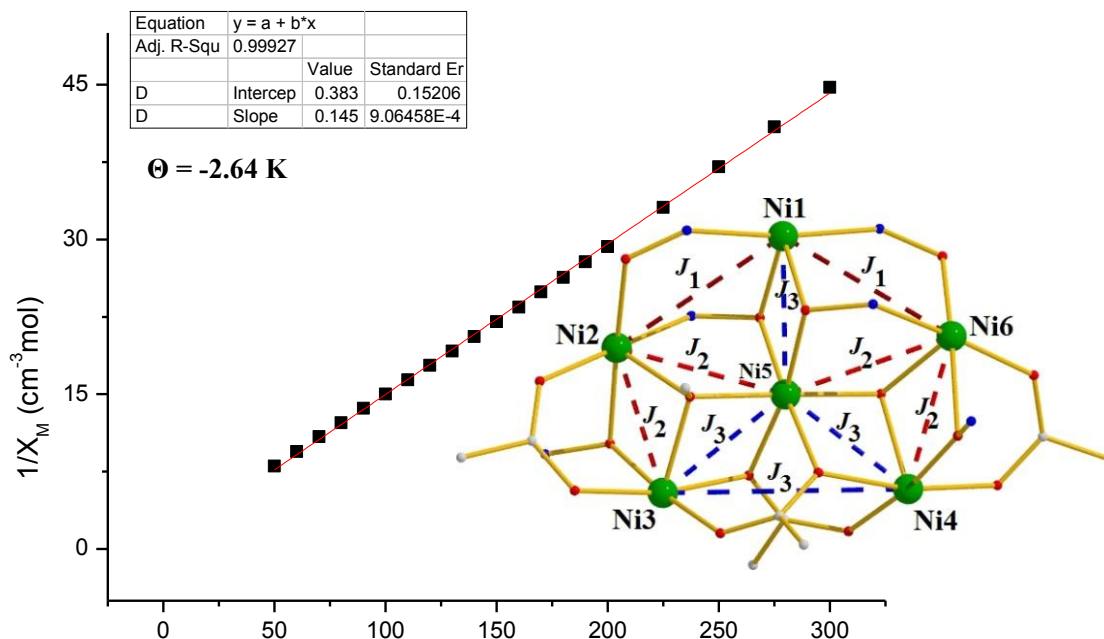
**Εικόνα 19** Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκο **1**. Η συνεχόμενη μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **21** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

Για το σύμπλοκο **2**,  $[\text{Ni}_6]$ , η τιμή  $\chi_M T = 7.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 300 K, βρίσκεται πολύ κοντά στην spin-only τιμή ( $g = 2.18$ ) των  $7.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  που αναμένεται για έξι ιόντα Ni. Η τιμή του  $\chi_M T$  παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους  $\sim 180 \text{ K}$ , όπου εν συνεχεία μειώνεται για να φθάσει στην ελάχιστη τιμή των  $3.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K, με την τιμή  $\chi_M T$  στη χαμηλότερη θερμοκρασία να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 2$ . Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων και επιβεβαιώνονται από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -2.64 \text{ K}$  (Εικόνα 20). Η διερεύνηση της μοριακής δομής μας επέτρεψε να προσομοιάσουμε τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο 3- $J$  (Εικόνα 20) και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση **22**, υποθέτοντας τις ακόλουθες αλληλεπιδράσεις: μία  $J_1$  αλληλεπίδραση, μεταξύ  $\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}$  και  $\text{Ni1} \cdots \text{Ni6}$  (τα άτομα αυτά γεφυρώνονται μέσω μιας  $\eta^1:\eta^1:\mu\text{-N-O}_{ximate}$  και μιας  $\eta^2:$

$\eta^1:\mu_3 -N-Oximate$  γέφυρας), μια  $J_2$  αλληλεπίδραση, μεταξύ  $Ni2\cdots Ni3$  και  $Ni4\cdots Ni6$  η οποία επιτυγχάνεται μέσω μιας  $\eta^1:\eta^1:\mu OAc^-$ , μιας  $\mu_3-CH_3O^-$  και μιας μονοατομικής  $\mu-Oximate$  γέφυρας, και μεταξύ  $Ni5\cdots Ni6$  και  $Ni2\cdots Ni5$ , όπου οι γέφυρες που παρεμβάλλονται είναι μια  $\mu_3-CH_3O^-$  και μια  $\eta^1:\eta^2:\mu_3-N-Oximate$  γέφυρα και τέλος, μία αλληλεπίδραση,  $J_3$ , μεταξύ  $Ni3\cdots Ni5$  και  $Ni4\cdots Ni5$  γεφυρωμένα μέσω μιας  $\mu_3-CH_3O^-$  και μιας μονοατομικής ασετάτο γέφυρας, μεταξύ  $Ni3\cdots Ni4$  γεφυρωμένα μέσω δύο *syn, anti*  $\eta^2:\eta^1:\mu_3 OAc^-$  υποκαταστατών, καθώς και μεταξύ  $Ni1\cdots Ni5$  συνδεδεμένα μέσω δύο μονοατομικών  $\mu-Oximate$  γεφυρών ( $Ni-O_{oximate}-Ni$  γωνία:  $93.2^\circ$  και  $93.60^\circ$ ). Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAGPACK και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση **22**

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_6) - 2J_2 (\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_6) - 2J_3(\hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_5) \quad (22)$$

προέκυψαν οι παράμετροι  $J_1 = -3.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -12.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 12.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.18$ . Η τιμή σπιν της θεμελιώδης κατάστασης βρέθηκε να είναι  $S = 2$ , ενώ της  $1^{ns}$



**Εικόνα 20** Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[Ni_6(L)_6(OAc)_4(OMe)_2]$  ( $2 \cdot 1.5MeCN \cdot 1.3H_2O$ ). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -2.64 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Παρουσιάζονται και οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο (2).

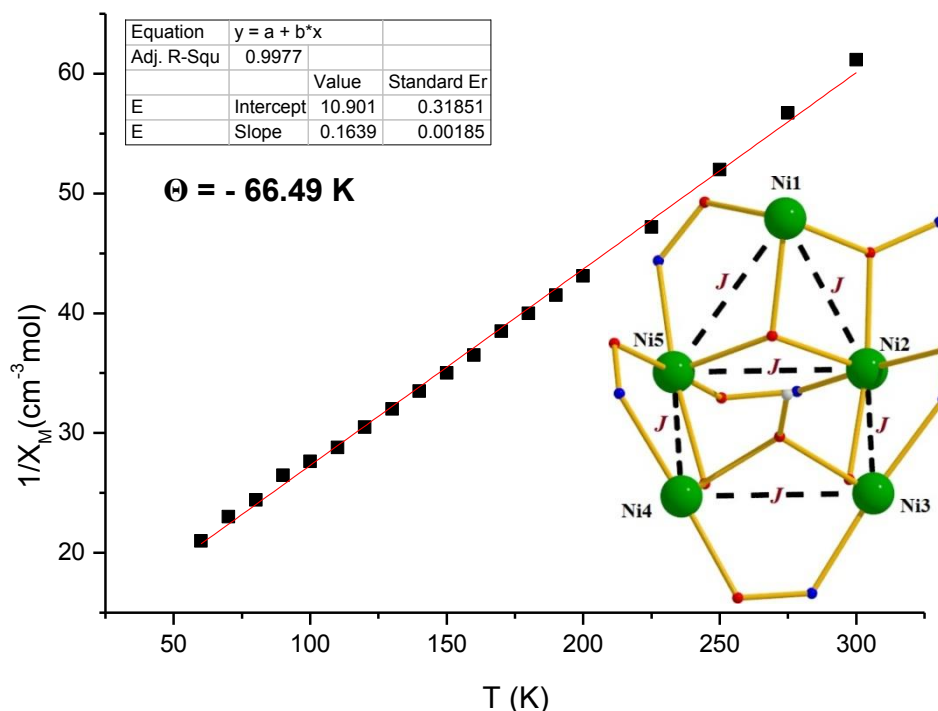
διεγερμένης κατάστασης βρέθηκε  $S_{exc.} = 1$ , εντοπισμένο  $37.8 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα της θεμελιώδης κατάστασης.

Για το σύμπλοκο **3**,  $[\text{Ni}_5]$ , η τιμή του  $\chi_{MT}$  βρέθηκε  $4.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $300 \text{ K}$ , χαμηλότερη από την θεωρητική τιμή ( $g = 2.18$ )  $5.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  που αναμένεται για πέντε μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni. Κατά την ψύξη, η τιμή αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι  $\sim 210 \text{ K}$ , κάτω από την θερμοκρασία αυτή παρατηρείται μείωση μέχρι την ελάχιστη τιμή  $0.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $5 \text{ K}$ . Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με την παρουσία σχετικά ισχυρών κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του μεταλλικού πυρήνα, με την τιμή  $\chi_{MT}$  στην χαμηλότερη θερμοκρασία να υποδηλώνει διαμαγνητική θεμελιώδης κατάσταση. Οι κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων επιβεβαιώνονται και από την αρνητική τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -66.49 \text{ K}$  (Εικόνα 22). Από την δομή του συμπλόκου, αποκαλύπτεται η παρουσία τουλάχιστον τριών διαφορετικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, που γεφυρώνονται από ομάδες όπως  $(\text{NO})_{\text{oximate}}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}_2\text{O}$ . Ωστόσο, ήμασταν σε θέση να προσομοιώσουμε επιτυχώς τα δεδομένα υποθέτοντας την ύπαρξη μόνο μίας αλληλεπίδρασης  $J$  όπως φαίνεται και στην Εικόνα 21, και χρησιμοποιώντας τη Χαμιλτονιανή εξίσωση (23)

$$\hat{H} = -2J (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_2) \quad (23)$$

προέκυψε  $J = -17.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.18$ . Η θεμελιώδης κατάσταση του συμπλόκου βρέθηκε να είναι  $S = 0$ , με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του  $S_{exc.} = 1$  να βρίσκεται  $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα από την θεμελιώδη κατάσταση.

Για το σύμπλοκο **4**,  $[\text{Ni}_7]$ , η τιμή  $\chi_{MT}$  στη θερμοκρασία δωματίου είναι  $7.56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , χαμηλότερη από την θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή ( $g = 2.18$ )  $8.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για επτά μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni. Καθώς το δείγμα ψύχεται, η τιμή παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι  $\sim 180 \text{ K}$  όπου αρχίζει και μειώνεται για να φθάσει στην ελάχιστη τιμή  $1.61 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  σε θερμοκρασία  $5 \text{ K}$ .



**Εικόνα 21** Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_5(\text{L})_6(\text{OMe})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2](\text{ClO}_4)$  ( $3 \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$ ). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -66.49 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Παρουσιάζεται και το μοντέλο 1- $J$  που χρησιμοποιήθηκε στο σύμπλοκο (3).

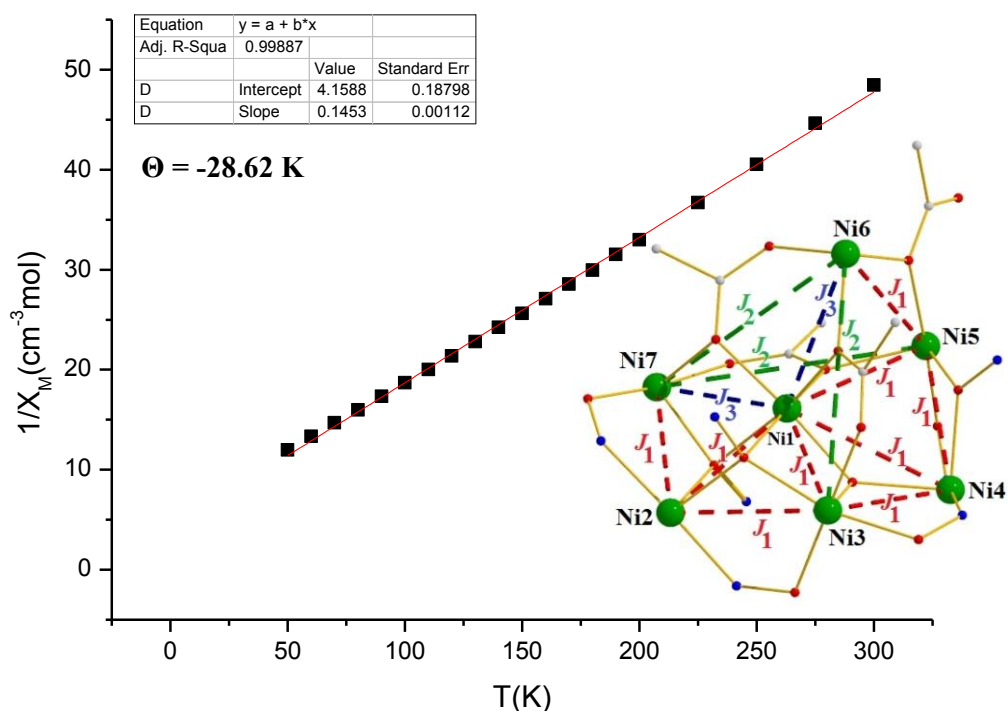
Καταφέραμε να προσομοιώσουμε με επιτυχία τα δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιώντας το 3- $J$  μοντέλο όπως φαίνεται στην Εικόνα 22 και τη Χαμιλτονιανή εξίσωση **24**, η οποία περιλαμβάνει τις ακόλουθες αλληλεπιδράσεις :

- 1) μία αλληλεπίδραση,  $J_1$ , μεταξύ i) Ni1-Ni2 και Ni1-Ni3 μέσω δύο μονοατομικών  $\text{O}_{\text{oximate}}$  γεφυρών, ii) μεταξύ Ni3-Ni2, Ni2-Ni7 και Ni4-Ni5 που γεφυρώνονται με ένα μονοατομικό οξιμικό οξυγόνο και μια  $\eta^1:\eta^1:\mu\text{-N-Oximate}$  γέφυρα, iii) μεταξύ Ni3-Ni4 μέσω ενός  $\eta^1:\eta^1:\mu\text{-N-Oximate}$  υποκαταστάτη και μιας  $\mu_3\text{-OH}^-$  γεφυρωτικής ομάδας, iv) μεταξύ Ni1-Ni4 μέσω μιας  $\mu_3\text{-OH}^-$  γέφυρας, και v) μεταξύ Ni5-Ni6 και Ni1-Ni5 όπου η γεφύρωση επιτυγχάνεται μέσω ενός καρβοξυλάτο υποκαταστάτη, 2) μια αλληλεπίδραση  $J_2$ , μεταξύ των Ni3-Ni6, Ni5-Ni7 και Ni6-Ni7 μέσω ενός *syn, anti* -  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib-υποκαταστάτη, και 3) μια αλληλεπίδραση  $J_3$  i) μεταξύ Ni1-Ni6 όπου η επικοινωνία επιτυγχάνεται μέσω δύο μονοατομικών καρβοξυλάτο γεφυρών από δύο

$\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> και ενός *syn*, *syn* -  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, και ii) μεταξύ Ni1-Ni7 μέσω ενός *syn*, *syn*-  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, ενός  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> και μιας μονοατομικής  $\mu_3$  οξμικής γέφυρας. Με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (24)

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_7 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_5) - 2J_2(\hat{S}_3\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_6\hat{S}_7) - 2J_3(\hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_1\hat{S}_7) \quad (24)$$

προέκυψαν οι παράμετροι  $J_1 = -5.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = +1.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -5.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.18$ . Το σύμπλοκο θεωρείται ότι βρίσκεται στα όρια του spin frustration, μιας και το spin της διεγερμένης κατάστασης  $S_{exc.} = 1$ , βρέθηκε να είναι μόλις  $0.21 \text{ cm}^{-1}$  επάνω από την θεμελιώδη κατάσταση με  $S = 0$



**Εικόνα 22** Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_7(\text{L})_7(\text{aib})_4(\text{OH})(\text{MeCN})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  ( $4 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ ). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -28.62 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Επίσης παρουσιάζονται και οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο.

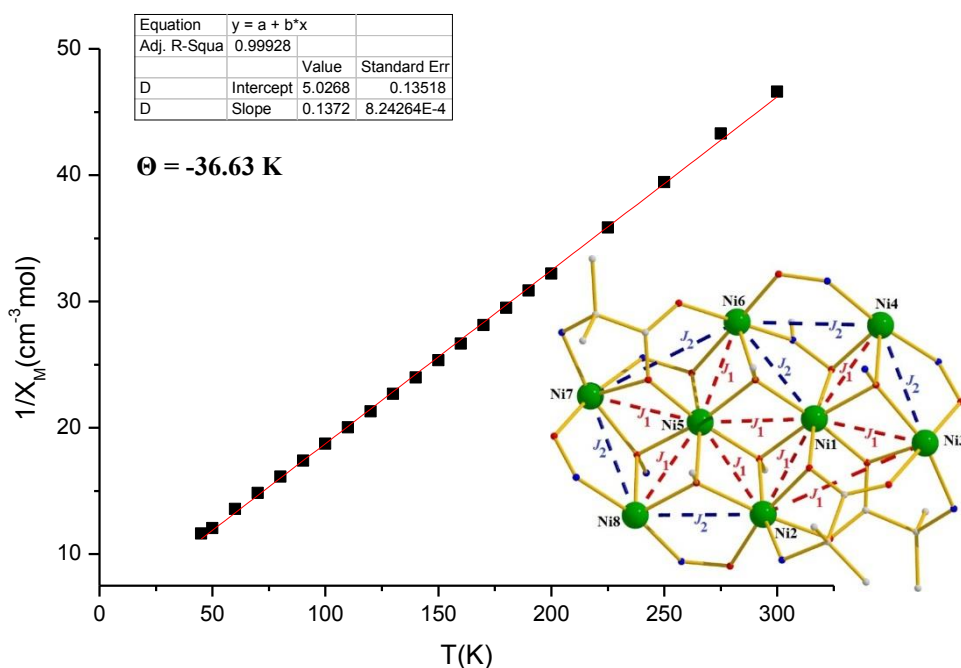
Για το σύμπλοκο **5**, [Ni<sub>8</sub>], η τιμή  $\chi_{MT}$  στη θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 8.36 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K, ελαφρώς χαμηλότερη από την spin-only τιμή ( $g = 2.12$ ) 8.98 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K για οκτώ μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni. Η τιμή  $\chi_{MT}$  παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι ~ 190 K, ενώ φθάνει στην ελάχιστη τιμή 1.43 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 5 K. Η τιμή  $\chi_{MT}$  στη χαμηλότερη θερμοκρασία συνιστά μικρή τιμή σπίν θεμελιώδης κατάστασης. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με την παρουσία κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων όπως υποδεικνύεται και από την σταθερά Weiss,  $\Theta = -36.63$  K. Καταφέραμε να προσομοιώσουμε επιτυχώς τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεικτικότητας με την χρήση του 2-*J* μοντέλου της Εικόνας 23 και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης **25**, η οποία περιλαμβάνει τις παρακάτω αλληλεπιδράσεις: 1) μια αλληλεπίδραση  $J_1$ , i) μεταξύ Ni1-Ni2 όπου η γεφύρωση επιτυγχάνεται μέσω δύο μονοατομικών O<sub>R</sub> ομάδων που ανήκουν σε μια  $\mu_3$ -CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> γεφυρωτική ομάδα και ένα  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, καθώς και μέσω μίας  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  μονοατομικής καρβοξυλάτο γέφυρας ενός aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη ii) μεταξύ Ni1-Ni3 μέσω δύο μονοατομικών O<sub>R</sub> γεφυρών που ανήκουν σε ένα  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, μέσω ενός  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη και ενός  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, iii) μεταξύ Ni5-Ni6 μέσω δύο μονοατομικών O<sub>R</sub> γεφυρών οι οποίες ανήκουν σε μια  $\mu_3$ -CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> γεφυρωτική ομάδα και σε ένα  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, και μέσω ενός  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  ενός aib<sup>-</sup> υποκαταστάτη, iv) μεταξύ Ni1-Ni5, Ni2-Ni5 μέσω  $\mu_3$ -CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ομάδας, v) μεταξύ Ni1-Ni4 μέσω ενός  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> και ενός  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, vi) μεταξύ Ni5-Ni8 μέσω μιας  $\mu_3$ -CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ομάδας και ενός  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> ινδένο-κινόξαλινικού οξιμικού υποκαταστάτη, vii) μεταξύ Ni2-Ni3 μέσω δύο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  καρβοξυλάτο γεφυρών από δύο aib<sup>-</sup> υποκαταστάτες, και viii) μεταξύ Ni5-Ni7 παρεμβάλλονται δύο μονοατομικές O<sub>R</sub> γέφυρες οι οποίες ανήκουν σε ένα  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> οξιμικό υποκαταστάτη, ο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  aib<sup>-</sup> συν-υποκαταστάτης και μία  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$ -N-O<sub>oximate</sub> γέφυρα που ανήκει σε έναν αποπρωτονιωμένο L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, και 2) μια  $J_2$  αλληλεπίδραση i) μεταξύ Ni1-Ni6, Ni2-Ni8 τα οποία γεφυρώνονται από μια μονοατομική O<sub>R</sub> γέφυρα που ανήκει σε μια  $\mu_3$ -CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> ομάδα, μια N-O<sub>oximate</sub> γέφυρα ενός  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη και ένα  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, ii) μεταξύ Ni3-Ni4 και Ni7-Ni8 μέσω μιας μονοατομικής O<sub>R</sub> γέφυρας ενός  $\eta^3:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> και μιας -N-O<sub>oximate</sub> γέφυρας που ανήκει σε έναν  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, iii) μεταξύ Ni4-Ni6 μεσολαβούν μια  $\eta^2:\eta^1:\mu$  και μια  $\eta^1:\eta^1:\mu$  -N-O<sub>oximate</sub> γέφυρα οι οποίες ανήκουν σε έναν  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  και  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη, αντίστοιχα, iv) μεταξύ Ni6-Ni7 μέσω μιας  $\eta^2:\eta^1:\mu$ -N-O<sub>oximate</sub> γέφυρας η οποία ανήκει σε έναν  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  L<sup>-</sup> υποκαταστάτη και μιας μονοατομικής  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  καρβοξυλάτο

γέφυρας ενός βοηθητικού υποκαταστάτη aib<sup>-</sup>. Με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (25)

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_5\hat{S}_7 + \hat{S}_5\hat{S}_8) - 2J_2(\hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_2\hat{S}_8 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_6\hat{S}_7 + \hat{S}_8\hat{S}_7) \quad (25)$$

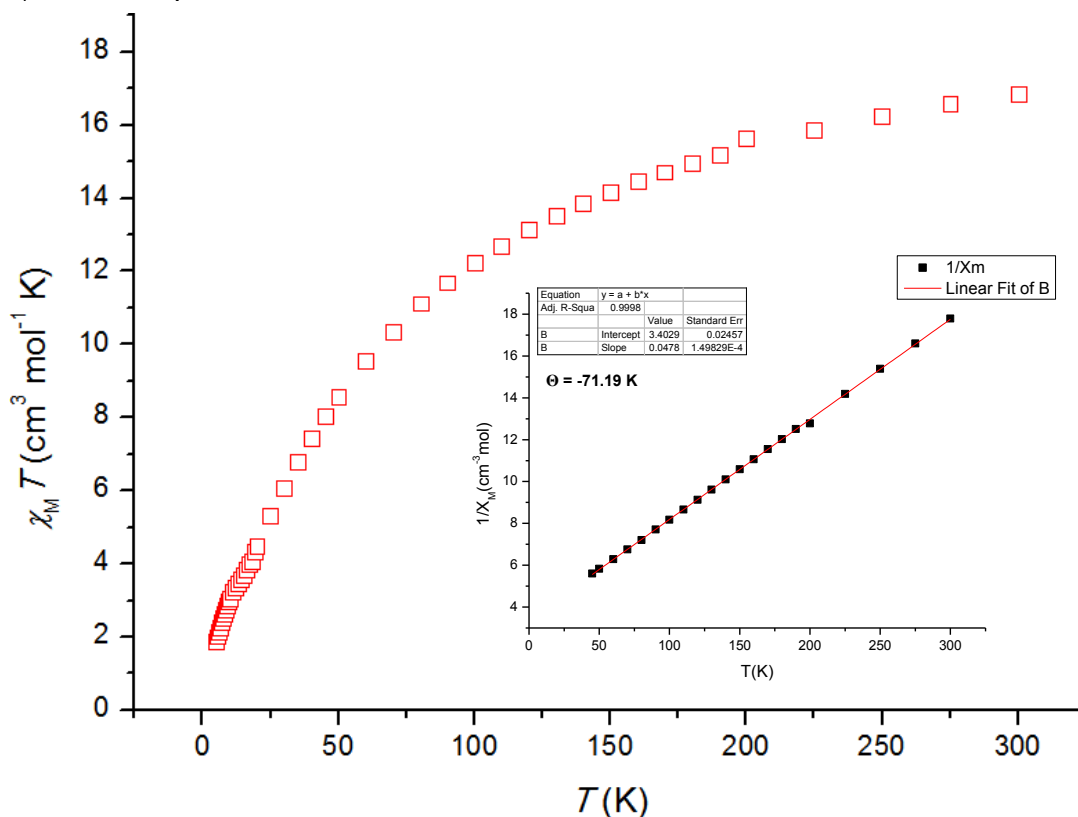
προέκυψαν οι παράμετροι  $J_1 = -1.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -8.5 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.12$ .

Το σπιν του συμπλόκου **5** στην θεμελιώδη κατάσταση βρέθηκε να είναι  $S = 0$ , με αυτό της 1<sup>ης</sup> διεγερμένης κατάστασης  $S_{\text{exc.}} = 1$  μόλις  $1.93 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα σε ενέργεια. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να υπογραμμίσουμε ότι, δεδομένης της μεγάλης πολυπλοκότητας του συμπλόκου **5**, η εξαγωγή της φυσικής σημασίας των δεδομένων προσομοίωσης είναι πολύ δύσκολη. Η παρουσία δώδεκα διαφορετικών ομάδων γεφύρωσης εντός του οκταμεταλλικού συμπλόκου καθιστά την προσομοίωση σχεδόν αδύνατη. Ως εκ τούτου, οι τιμές των  $J$  που λαμβάνονται από την προσομοίωση θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο για ποιοτική και όχι ποσοτική προσέγγιση.



**Εικόνα 23** Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_8(\text{L})_8(\text{aib})_3(\text{OMe})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$  (**5**·0.75MeOH·4.2H<sub>2</sub>O). Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -36.63 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Επίσης παρουσιάζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$  στο σύμπλοκο **5**.

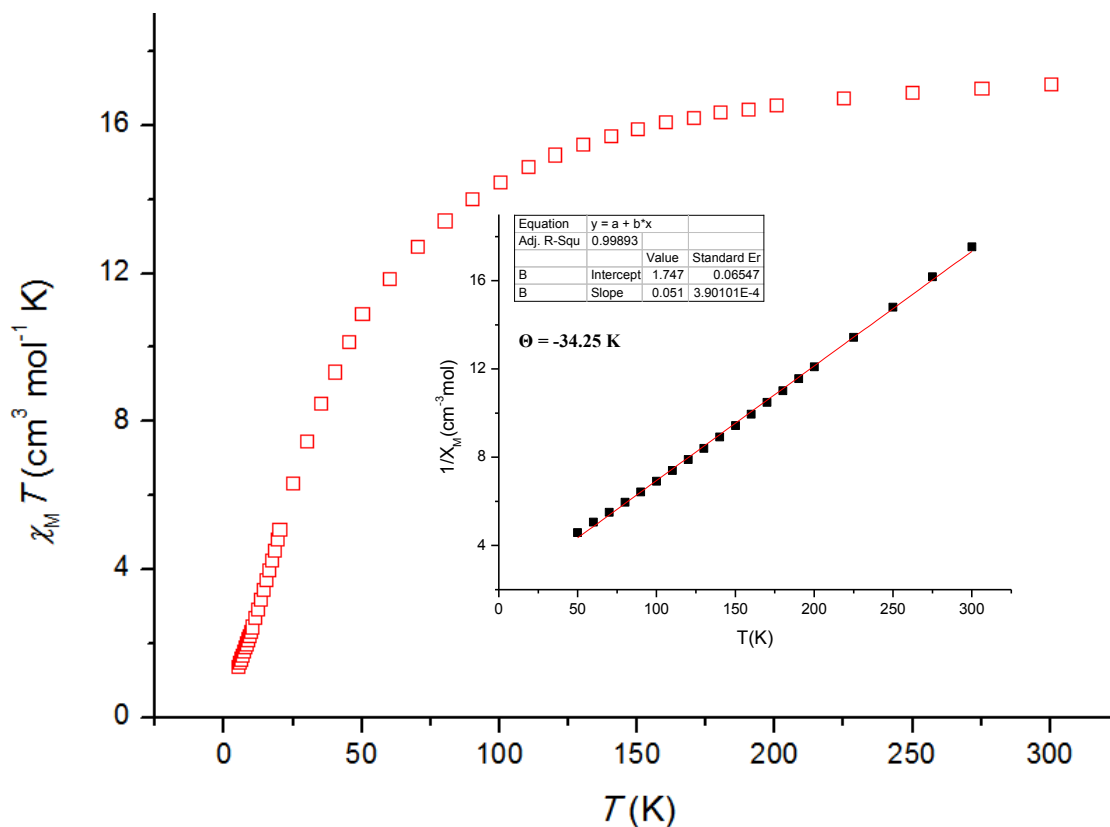
Για το σύμπλοκο **6**, [Co<sub>7</sub>], η τιμή  $\chi_{MT}$  στη θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 15.07 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K, ελαφρώς χαμηλότερη από την spin-only τιμή (g = 2.50) 14.65 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K για 5 μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Co με σπιν  $S = \frac{3}{2}$ . Η τιμή  $\chi_{MT}$  παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι ~ 200 K, ενώ φθάνει στην ελάχιστη τιμή 1.87 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 5 K, όπως φαίνεται στην Εικόνα 24.



**Εικόνα 24** Διάγραμμα  $\chi_{MT}$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο [Co<sub>7</sub>(L)<sub>9</sub>O<sub>2</sub>OH(OAc)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>OH] (**6**) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G και σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K. Επίσης παρουσιάζεται και το διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο **6**. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -71.19$  K, υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.

Τέλος, για το σύμπλοκο **7**, [Co<sub>8</sub>], η τιμή  $\chi_{MT}$  στη θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 17.11 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K, ελαφρώς χαμηλότερη από την spin-only τιμή (g = 2.30) 18.15 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K για 8 μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Co με σπιν  $S = \frac{3}{2}$ . Η τιμή  $\chi_{MT}$  όπως φαίνεται και στην Εικόνα 25 παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι ~ 150 K όπου παρατηρείται μείωση μέχρι την ελάχιστη τιμή 1.40 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K στους 5 K.

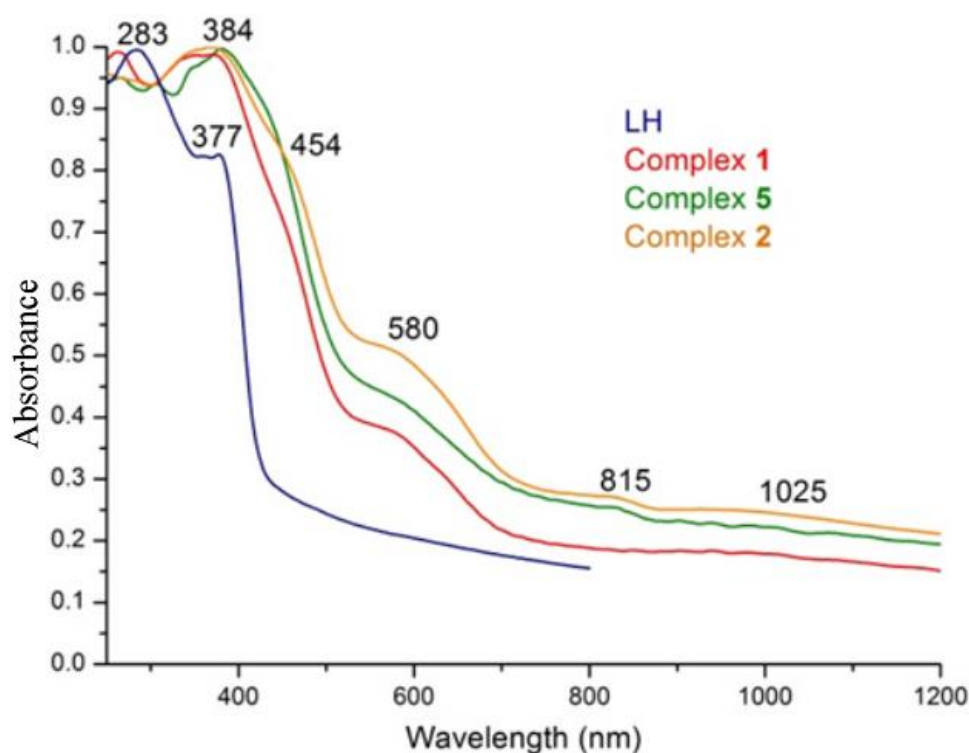




**Εικόνα 25** Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο  $[\text{Co}_8(\text{L})_{10}(\text{aib})_2(\text{MeO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 6.8(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$  ( $7 \cdot 6.8(\text{CH}_4\text{O}) \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ ) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000G και σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K. (Μέσα) Διάγραμμα Curie-Weiss για το σύμπλοκο 7. Η τιμή της σταθεράς Weiss,  $\Theta = -34.25 \text{ K}$ , υποδεικνύει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών συζεύξεων.

## Ε4. ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης στερεάς-κατάστασης των συμπλοκών **1**, **2** και **5**, καθώς και εκείνο του υποκαταστάτη LH, φαίνονται στην Εικόνα 26. Όλα τα σύμπλοκα εμφανίζουν παρόμοια φάσματα με πολύ μικρές διαφοροποιήσεις, λόγω του παρόμοιου περιβάλλοντος συναρμογής των ιόντων Ni. Πιο συγκεκριμένα, στο σύμπλοκο **1**, τα ιόντα νικελίου υιοθετούν  $O_5N$  (Ni1),  $O_4N_2$  (Ni2) και  $O_2N_4$  (Ni3) σφαίρες συναρμογής, στο σύμπλοκο **2** τα μεταλλικά κέντρα εντάσσονται με  $O_2N_4$  (Ni1),  $O_4N_2$  (Ni2 και Ni6),  $O_5N$  (Ni4/Ni3) και  $O_6$  (Ni5) σφαίρα ένταξης, αντίστοιχα, ενώ στο **5** τα άτομα του μετάλλου βρίσκονται σε  $O_6$  (Ni1 και Ni5),  $O_5N$  (Ni2),  $O_4N_2$  (Ni3 και Ni6),  $O_2N_4$  (Ni4 και Ni8), και  $O_3N_3$  (Ni7) περιβάλλον ένταξης. Τα στερεάς-κατάστασης ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων οφείλονται κυρίως στις  $d-d$  μεταβάσεις σε οκταεδρική γεωμετρία (όλα τα κέντρα Ni είναι οκταεδρικά).



**Εικόνα 26** UV-Vis φάσμα στερεής κατάστασης για τα σύμπλοκα **1**, **2**, **5** και του υποκαταστάτη LH

Υποθέτοντας  $O_h$  συμμετρία, οι ταινίες στα 384 ( $26041\text{cm}^{-1}$ ), 815 (ώμος) ( $12269\text{cm}^{-1}$ ) και 1025nm ( $9756\text{cm}^{-1}$ ) οφείλονται σε 3 σπιν επιτρεπτές μεταβάσεις  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (P),  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  (F) και  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  αντίστοιχα. Ο ώμος στα 580nm ( $17241\text{cm}^{-1}$ ) μπορεί

επιφυλακτικά να αποδοθεί στην σπιν-απαγορευμένη  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$  μετάβαση, που παρατηρείται συχνά σε οκταεδρικά σύμπλοκα Ni(II). Δυστυχώς, δεν ήμασταν σε θέση να υπολογίσουμε τις τιμές  $10Dq$  για τα ιόντα νικελίου στα παραπάνω σύμπλοκα, λόγω της διαφορετικής σφαίρας συναρμογής που διαθέτουν.

## E5. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

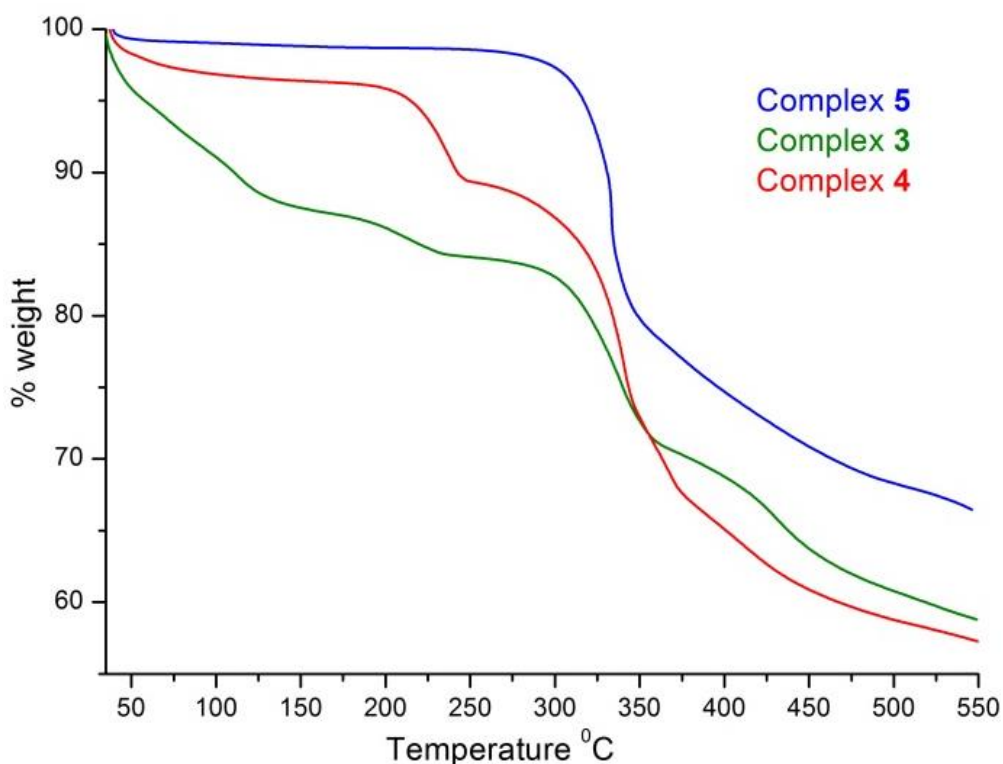
Θερμοσταθμικές αναλύσεις (TG) διεξήχθησαν σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των  $3 \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O} \cdot 4.4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  και  $5 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ , σε 50-550 °C εύρος θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 27.

Η θερμική αποσύνθεση του συμπλόκου  $3 \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  ξεκινά με απώλεια βάρους ~ 13% στην περιοχή 50-130 °C, που αντιστοιχούν στην απώλεια των 8.8 moles MeOH και 1.4 moles του H<sub>2</sub>O ανά mole συμπλόκου  $3 \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (θεωρητική απώλεια 13,01 %). Στην περιοχή 130 – 230 °C υπάρχει απώλεια ~ 4 % που αντιστοιχεί στην απώλεια 2 moles MeOH (συναρμοσμένα μόρια MeOH) και 2 moles H<sub>2</sub>O (συναρμοσμένα μόρια H<sub>2</sub>O) ανά mole συμπλόκου  $3 \cdot 8.8\text{MeOH} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (θεωρητική απώλεια 4.24 %). Το σύμπλοκο συνεχίζει να αποσυντίθεται εμφανίζοντας μια απώλεια βάρους ~ 21 % στην περιοχή 230 – 460 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια των δύο θραυσμάτων L (θεωρητική απώλεια 20.8 %).

Το σύμπλοκο  $4 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  διασπάται θερμικά ξεκινώντας με απώλεια βάρους ~4 % στην περιοχή θερμοκρασιών 50-110 °C που αντιστοιχεί σε απώλεια 5 moles MeCN (τεσσάρων συγκρυσταλλωμένων και ένα συναρμοσμένο) και 0.25 moles H<sub>2</sub>O ανά mole συμπλόκου  $4 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (θεωρητική απώλεια 7.0 %). Η απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών θα πρέπει να αποδοθεί στην απώλεια μορίων διαλύτη ακετονιτριλίου (~ 2 moles MeCN ανά mole συμπλόκου  $4 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ ), τα οποία απομακρύνονται καθώς το σύμπλοκο παραμένει στον αέρα πριν από την έναρξη της μέτρησης. Το αποδιαλυτωμένο προϊόν είναι θερμικά σταθερό και αυτό φαίνεται από το πλατό που εμφανίζεται μεταξύ 110 και 200 °C, ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία χάνεται ένα θραύσμα ~ 7% μέχρι 250°C που αντιστοιχεί στην απώλεια 2 moles θραυσμάτων aib<sup>-</sup> (θεωρητική απώλεια 7 %). Στην περιοχή θερμοκρασιών 250-375 °C παρατηρείται περαιτέρω απώλεια ~ 22 %, που αντιστοιχεί στην απώλεια τεσσάρων θραυσμάτων aib<sup>-</sup> και ενός θραύσματος L (θεωρητική απώλεια 22.2 %).

Για το σύμπλοκο  $5 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ , η θερμική αποσύνθεση ξεκινά με μια ταχεία απώλεια ~ 1% στην περιοχή θερμοκρασιών 40-45 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια 4.2 moles συγκρυσταλλωμένου H<sub>2</sub>O και 0.75 moles συγκρυσταλλωμένης MeOH (θεωρητική απώλεια 3.1 %). Και πάλι η απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών αποδίδεται στην απώλεια μορίων διαλύτη (~ 2 moles ανά mole H<sub>2</sub>O του συμπλόκου  $5 \cdot 0.75\text{MeOH} \cdot 4.2\text{H}_2\text{O}$ ), καθώς παραμένει

εκτεθειμένο στον αέρα πριν από την έναρξη της μέτρησης. Το αποδιαλυτωμένο σύμπλοκο είναι θερμικά πολύ σταθερό, όπως φαίνεται από το πλατό το οποίο παρατηρείται από τους 45 μέχρι και τους 280 °C. Στην περιοχή θερμοκρασιών 280 – 350 °C το σύμπλοκο αποσυντίθεται γρήγορα με απώλεια 20 % αρχικά και στη συνέχεια περαιτέρω απώλεια ~ 10 % σε θερμοκρασίες από 350 έως 450 °C, που αντιστοιχεί σε μια συνολική απώλεια τριών θραυσμάτων L και δύο θραυσμάτων aib<sup>-</sup> (θεωρητική απώλεια 30.08 %).



**Εικόνα 27** Θερμοσταθμικές αναλύσεις για τα σύμπλοκα 3, 4 και 5 στην περιοχή θερμοκρασιών 50-550 °C.

## ΣΤ. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση ενός νέου οξμικού υποκαταστάτη, της ινδένο-κινόξαλίνης στη χημεία του νικελίου και του κοβαλτίου μας οδήγησε στη σύνθεση και στη μελέτη επτά νέων συμπλόκων. Στη διάρκεια της παρούσης Εργασίας μελετήθηκαν: η συνθετική πορεία, τα δομικά χαρακτηριστικά, οι μαγνητικές, οι οπτικές και οι θερμικές ιδιότητες των συμπλόκων. Η μελέτη της δομής των συμπλόκων **1-5** ([Ni<sub>3</sub>], [Ni<sub>5</sub>], [Ni<sub>6</sub>], [Ni<sub>7</sub>], [Ni<sub>8</sub>]) και των συμπλόκων **7, 8** ([Co<sub>7</sub>], [Co<sub>8</sub>]) φανερώνει ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης χρησιμοποιεί τρεις από τις δυνητικά τέσσερις θέσεις ένταξης υιοθετώντας έξι διαφορετικούς τρόπους συναρμογής όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8. Η “ευελιξία” που παρουσιάζει ο υποκαταστάτης σε συνδυασμό με το εκτεταμένο αρωματικό νέφος ηλεκτρονίων τον καθιστούν κατάλληλο για την σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων. Στον Πίνακα 12, παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς κατά την διάρκεια της συγκεκριμένης Εργασίας, οι θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν καθώς και οι σταθερές σύζευξης *J*.

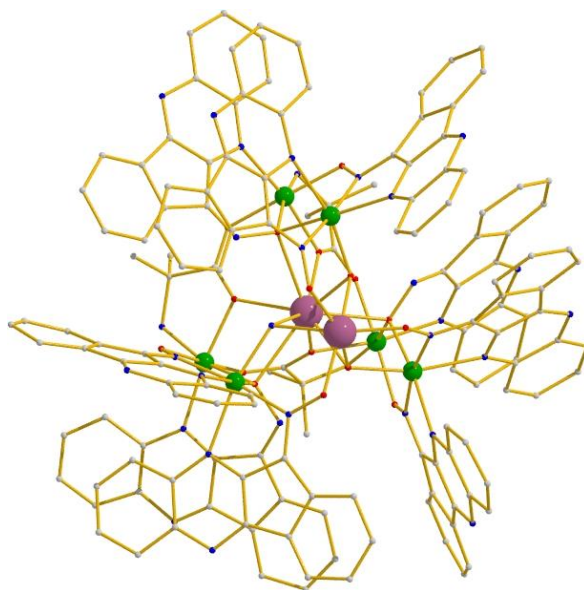
**Πίνακας 12** Οι θεμελιώδεις καταστάσεις σπιν καθώς και οι σταθερές σύζευξης για τα σύμπλοκα **1-7**

Σύμπλοκο	S	J (cm <sup>-1</sup> )
[Ni <sub>3</sub> (L) <sub>5</sub> (OAc)(MeOH)] ( <b>1</b> )	1	-3.0, -16.5 -0.8, -17.23 (fitting)
[Ni <sub>6</sub> (L) <sub>6</sub> (OAc) <sub>4</sub> (OMe) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> )	2	-3.0, -12.03, 12.5
[Ni <sub>5</sub> (L) <sub>6</sub> (OMe) <sub>2</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>3</b> )	0	-17.5
[Ni <sub>7</sub> (L) <sub>7</sub> (aib) <sub>4</sub> (OH)(MeCN) <sub>0.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	0	-5.0, +1.5, -5.5
[Ni <sub>8</sub> (L) <sub>8</sub> (aib) <sub>3</sub> (OMe) <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	0	-1.0, -8.5
[Co <sub>7</sub> (L) <sub>9</sub> O <sub>2</sub> OH(OAc) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> OH] ( <b>6</b> )	-	Κυρίαρχες αντισηρομαγνητικές συζεύξεις (Curie-Weiss)
[Co <sub>8</sub> (L) <sub>10</sub> (aib) <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6.8(CH <sub>4</sub> O)·7(H <sub>2</sub> O) ( <b>7</b> )	-	Κυρίαρχες αντισηρομαγνητικές συζεύξεις (Curie-Weiss)

Όλα τα σύμπλοκα (1-7) σταθεροποιούν χαμηλές θεμελιώδης καταστάσεις λόγω κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών συζεύξεων, με την υψηλότερη  $S=2$  για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_6(\text{L})_6(\text{OAc})_4(\text{OMe})_2]$  (2).

## Z. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

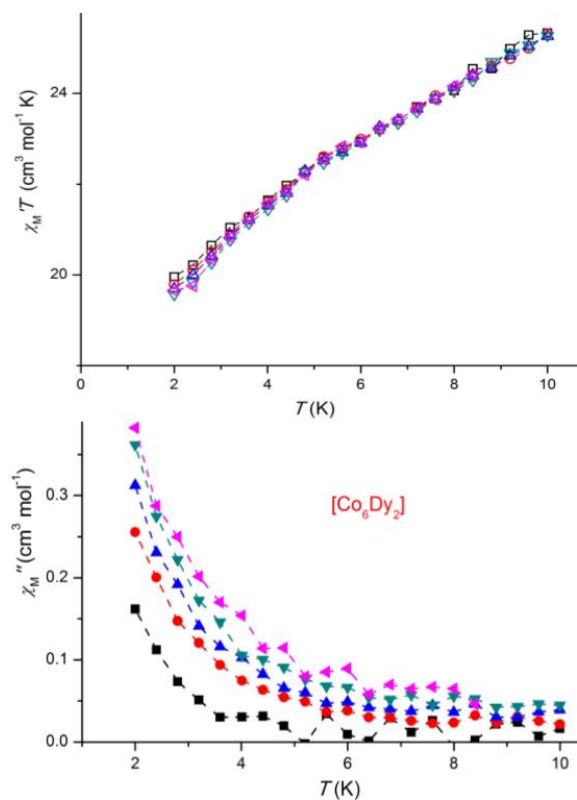
Εκμεταλλευόμενοι τα αποτελέσματα της παρούσας Εργασίας αποφασίσαμε να ξεκινήσουμε τη μελέτη αντιδράσεων στην χημεία 3d-4f ετερομεταλλικών συμπλόκων. Από τα πρώτα πειράματα που πραγματοποιήσαμε καταφέραμε να απομονώσουμε σύμπλοκα υψηλής πυρηνικότητας. Η αντίδραση μεταξύ  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , LH και aibH σε MeOH, υπό την παρουσία  $\text{NEt}_3$  υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας οδήγησε στην απομόνωση του συμπλόκου  $[\text{Co}_6\text{Dy}_2(\text{L})_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_3$  (**8**) (Εικόνα 28).



**Εικόνα 28** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Dy}_2(\text{L})_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_3$  (**8**)

Επαναλαμβάνοντας την ίδια αντίδραση στην χημεία του Ni προέκυψε το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_6\text{Dy}_2(\text{L})_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_3$  (**9**) το οποίο είναι ισοδομικό με το σύμπλοκο **8**. Το σύμπλοκο “ $\text{Co}_6\text{Dy}_2$ ” (**8**) παρουσιάζει ιδιότητες SMM, όπως φαίνεται από τη γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας,  $\chi_m T$ , συναρτήσεως της θερμοκρασίας, T, στην οποία παρουσιάζονται σήματα εκτός φάσης (out-of-phase) υπό εναλλασσόμενο πεδίο ac (Εικόνα 29).





**Εικόνα 29** (Πάνω) Γραφική παράσταση  $\chi_M'T$  vs  $T$  για το σύμπλοκο  $[\text{Co}^{\text{II}}_6\text{Dy}_2(\text{L})_9(\text{OH})_3(\text{aib})_3](\text{ClO}_4)_3$  (**8**) στην περιοχή συχνοτήτων 5 – 1000 Hz και περιοχή θερμοκρασιών 2 – 10 K. (Κάτω) Γραφική παράσταση των κορυφών "εκτός φάσης" σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεικτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **8**.

Τέλος, πιστεύουμε ότι η περαιτέρω διερεύνηση του συγκεκριμένου συστήματος στη χημεία 3d-4f ετερομεταλλικών συμπλόκων με όλους τους δυνατούς συνδυασμούς 3d και 4f θα έχει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση συμπλόκων υψηλής πυρηνικότητας με ενδιαφέρουσες μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες.

## Η. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Στην διάρκεια της παρούσης δουλειάς δημοσιεύτηκαν επίσης οι εξής εργασίες :

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

1. (**C**) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, “A strongly blue-emitting heptametallic [Dy<sup>III</sup><sub>7</sub>] 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(19) 10461- 10470, 2012.
3. (**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 [Cu<sub>6</sub>Ln] Clusters: Trapping Lanthanides into Copper Cages with Artificial Amino Acids”, *Inorg. Chem.*, 51 (10), 5911–5918, 2012.
4. (**FP**) **A. B. Canaj**, M. Siczek , A. P. Douvalis, T. Bakas , T. Lis, C. J. Milios, “Employment of 2-pyrrole aldoxime in iron cluster chemistry: Trinuclear and hexanuclear clusters”, *Polyhedron*, 52, 1411-1415, 2013.
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.

## Η. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### Βιογραφικό Σημείωμα

#### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης* (Μάρτιος 2012 – Σεπτέμβρης 2013) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο (Επιβλέπων: Επικ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος)  
Τίτλος Εργασίας: “Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Πολυπυρηνικών Συμπλόκων του Νικελίου (II) και του Κοβαλτίου (II/III) με Οξιμάτο Υποκαταστάτες”.
- *Πτυχίο Χημείας* (Οκτώβριος 2008 - Μάρτιος 2012), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο.

#### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης* (Μάρτιος 2012 – Σεπτέμβρης 2013) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες), Ηράκλειο (Επιβλέπων: Επικ. Κωνσταντίνος 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 :  
X. Ε. Κατερινόπουλος  
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. ”

#### ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- *Βοηθός Εργαστηριακών Ασκήσεων*  
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης: *Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας Ι* (Υπεύθυνος Εργαστηρίου: Βαρδαλαχάκη Ελευθερία)

Ακαδημαϊκά Εξάμηνα Συμμετοχής: Χειμερινά Εξάμηνα των Ακαδημαϊκών Ετών 2012-2013, 2013- 2014.

## ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### Εμπειρία:

- Στη *σύνθεση* συμπλόκων ενώσεων (μονοπυρηνικών, πλειάδων, πολυμερών ένταξης).
- Στον *καθαρισμό* χημικών ενώσεων.
- Στην *κρυστάλλωση* (ανάπτυξη μονοκρυστάλλων) χημικών ενώσεων.
- Στο *χαρακτηρισμό* και στη *μελέτη* με *θερμικές τεχνικές* (TG/DTG, DTA, DSC) και *φασματοσκοπίες IR, UV/VIS και NMR*.
- Στην *ποιοτική* και *ποσοτική* ανάλυση μεταλλοκατιόντων και ανιόντων με ενόργανες μεθόδους.

### Χρήση Υπολογιστικών Συστημάτων:

- DOS/WINDOWS, Linux.
- Προγραμμάτων σχετικών με *molecular visualization/modeling* (CS ChemOffice, ChemWin, IsisDraw, VaList, Mercury, Magpack).
- Χρήστης της Cambridge Structural Database.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

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

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” *Inorganica Chimica Acta* **in press**
5. (**FP**) **A. B. Canaj**, L. E. Nodaraki, A. Philippidis, D. I. Tzimopoulos, E. Fotopoulou, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, “An indeno-quinoline based oxime ligand for the synthesis of polynuclear Ni(II) clusters”, *RSC Advances*, 3, 13214-13224, 2013;
4. (**N**) **A. B. Canaj**, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis and C. J. Milios, “A strongly blue-emitting heptametallic [Dy III 7] centered octahedral single-molecule magnet” *Inorganic Chemistry*, 51(14), 7451-7453;
3. (**FP**) **A. B. Canaj**, D. I. 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” *Inorganic Chemistry*, 51, 10461- 10470, 2012;
2. (**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;
1. (**FP**) G. J. Sopsis, **A. B. Canaj**, A. Philippidis, M. Siczek, T. Lis, J. R. O’Brien, M. M. Antonakis, S. A. Pergantis, C. J. Milios, “Heptanuclear heterometallic [Cu<sub>6</sub>Ln] clusters: Trapping lanthanides into copper cages with artificial amino acids”, *Inorganic Chemistry*, 51, 5911, 2012

## ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

3. C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ**, Lydia E. Nodaraki,

“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), Limassol, Cyprus, May 22-26, **2013**,

2. C. J. MILIOS, **A. B. CANAJ**, G. E KOSTAKIS and 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. TSANAI**, T. PERISTERAKI, G. KOSTAKIS and C. J. MILIOS,

1. “Constructing heterometallic NiII-LnIII amino acid based cluster ”, 21st Panhellenic Chemistry Conference, Thessaloniki, Greece, December 9-12, **2011**, Poster Presentation, Section 8 in the Book of Abstracts

## ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

-Επικ. Καθηγητής Κων/νος Μήλιος, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Κρήτης, Ηράκλειο, Βούτες ([komil@chemistry.uoc.gr](mailto:komil@chemistry.uoc.gr))

-Καθηγητής Σπύρος Π. Περλεπές, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών, Πάτρα ([perlepes@patreas.upatras.gr](mailto:perlepes@patreas.upatras.gr))

-Επικ. Καθηγητής Ιωάννης Παπαευσταθίου, Τμήμα Χημείας, Εθνικό Καποδιστριακό Παν/μιο Αθηνών, Αθήνα, ([gspapaef@chem.uoa.gr](mailto:gspapaef@chem.uoa.gr))

## Θ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. E. P. Winpenny, in : J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7, Elsevier, Amsterdam, pp. 125 -175, (2004).
2. E. K. Brechin, *Chem. Commun.*, 5141, (Feature Article), (2005).
3. T. C. Stamatatos, G. Christou, *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 113, (2008).
4. See the various perspectives and articles in: E. K. Brechin (Ed.) *Dalton Trans.* **39**, 4655 – 5038, (a themed issue on Molecular Magnets), (2010).
5. C. E. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevillano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 1326, (2008).
6. A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1162, (2002).
7. Z. – M. Zhang, S. Yao, Y. – G. Li, R. Clérac, Y. Lu, Z. – M. Su, E. – B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14600, (2009).
8. X. – J. Kong, Y. P. Ren, W. – X. Chen, L. – S. Long, Z. Zheng, R. – B. Huang, L. S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2398, (2008).
9. A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2117, (2004).
10. Richard E. P. Winpenny Families of High Nuclearity Cages, *Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature*, 20:4-6, 233-262, (1999).
11. M. H. Chisholm, *Polyhedron*, **17**, 2773, (1998).
12. G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2238, (2010).
13. G.E. Kostakis, S.P. Perlepes, V.A. Blatov, D.M. Proserpio, A.K. Powell, *Coordination Chemistry Reviews*, (2010)
14. J. Barber, J. W. Murray, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 233, (2008).
15. C. J. Mullins, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 416, (2008).
16. Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473**, 55, (2011).
17. J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science* **333**, 733, (2011).
18. R. R. Crichton, J. P. Declercq, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, **1800**, 706-718 (2010)
19. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4926, (2006).

20. D. P. Kessissoglou, W. M. Butler, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1253, (1986)
21. G. C. Yin, J. M. McCormick, M. Buchalova, A. M. Danby, K. Rodgers, V. W. Day, K. Smith, C. M. Perkins, D. Kitko, J. D. Carter, W. M. Scheper, D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **45**, 8052, (2006).
22. C. Baffert, M. -N. Collomb, A. Deronzier, J. Pe'caut, J. Limburg, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chem.*, **41**, 1404, (2002)
23. A. Yoshino, T. Miyagi, E. Asato, M. Mikuriya, Y. Sakata, K. Sugiura, K. Iwasaki, S. Hino, D. Hino, *Chem. Commun.*, 1475, (2000).
24. K. Wieghardt, U. Bossek, W. Gebert, *Angew. Chem. -Int. Ed. Engl.*, **22**, 328, (1983).
25. M. K. Chan, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4985, (1990).
26. J. -Z. Wu, F. De Angelis, T. G. Carrell, G. P. A. Yap, J. Sheats, R. Car, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, **45**, 189 (2006).
27. T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, D. P. Kessissoglou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2148, (2002)
28. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **365**, 141, (1993).
29. G. Aromí, E. K. Brechin, *Struct. Bonding (Berlin)*, **122** (2006)
30. L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nature Mater.*, **7** 179, (2008)
31. M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **39**, 4672, (2010).
32. R. Shaw, E. H. Laye, L. F. Jones, O. M. Low, C. Talbot – Eeckelaers, Q. Wei, C. J. Milios, S. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, M. Evangelisti, M. Affronte, D. Collison, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Inorg. Chem.*, **46**, 4968, (2007).
33. M. Evangelisti, A. Candini, M. Affronte, E. Pasca, L. J. de Jongh, R. T. W. Scott, E. K. Brechin, *Phys. Rev. B*, **79**, 104414, (2009).
34. G. Karotsis, S. Kennedy, S. J. Teat, C. M. Beavers, D. A. Fowler, J. J. Morales, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12983 (2010).
35. S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, T. Hooper, E. K. Brechin, M. Evangelisti, K. S. Murray, *Chem Sci.* **2**, 1166, (2011).
36. M. Evangelisti, O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, J. J. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6606, (2011).
37. Y. – Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Chem Sci.* **2**, 99, (2011).



38. J. W. Sharples, Y. – Z. Zheng, F. Tuna, E. J. L. McInnes, D. Collison, *Chem. Commun.*, **47**, 7650, (2011).
39. Y. – Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 3692, (2011).
40. R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1**, 2666, (2001).
41. R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1804, (1993).
42. J. H. van Vleck *The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities*, Oxford Press, (1932).
43. O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH: New York, (1993).
44. P. Chaudhuri, *Coord. Chem. Rev.*, **243**, 143, (2003).
45. C. J. Milios, T. C. Stamatatos, P. Perlepes, *Polyhedron*, **35**, 134-194, (2006).
46. A. G. Smith, P. A. Tasker, D. J. White, *Coord. Chem. Rev.*, **241**, 61, (2003).
47. M. Viciano-Chumillas, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, L. J. de Jongh, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **47**, 5919, (2008).
48. S. Khanra, K. Kuepper, T. Weyhermüller, M. Prinz, M. Raekers, S. Voget, A. V. Postnikov, F. M. F. de Groot, S. J. George, M. Coldea, M. Neumann, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, **47**, 4605, (2008).
49. B. D. Pearson, R. A. Mitsch, N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.*, **27**, 1674, (1962).
50. 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, *Inorg. Chem.*, **51**, 5911–5918, (2012).
51. A. B. Canaj, D. I. Tzimopoulos, A. Philippidis, G. E. Kostakis, C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, **51**, 10461–10470 (2012).
52. T. Peristeraki, M. Samios, M. Siczek, T. Lis, C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, **50**, 5175–5185 (2011).
53. G. J. Sopasis, M. Orfanoudaki, P. Zampas, A. Philippidis, M. Siczek, T. Lis, J. R. O'Brien, C. J. Milios, *Inorg. Chem.*, **51**, 1170–1179 (2012).
54. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1349, (1984).
55. F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S. I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325, (1998).
56. K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **5**, 48, (1950).

57. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **38**, 6081 (1999).
58. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.*, **22**, 985 (2001).
59. Representative refs: M. A. Halcrow, J. –S. Sun, J.C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **34**, 4167, (1995).
60. M. Moragues-Cánovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Rivière, W. Wernsdorfer, E. Brechin, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2219, (2004).
61. M. A. Palacios, A. J.Mota, J. E. Perea-Buceta, F. J. White, E. K. Brechin, E. Colacio, *Inorg. Chem.***49**, 10156, (2010).
62. K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1337, (1994).