ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ/ΛΑΝΑΘΑΝΙΔΙΩΝ ΜΕ ΒΑΣΕΙΣ SCHIFF ΤΟΥ 2-ΑΜΙΝΟ-ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΑ ΦΩΤΕΙΝΗ ΤΣΑΜΠΙΚΑ ΚΟΛΛΕΤ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY

Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF HETEROMETALLIC 1-D FE/LN CHAINS UPON EMPLOYMENT OF 2-AMINO-ISOBUTYRIC BASED SCHIFF-BASE LIGANDS

ALEXANDRA FOTEINI TSAMPIKA COLLET

Master Thesis Supervisor: Constantinos I. Milios

HERAKLION 2015

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος

Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Παντελής Τρικαλίτης

Αναπληρωτής Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	**10**
Α.1. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ	**10**
Α.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ	**13**
Β. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	**16**
Β.1. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs)	**16**
Β.2. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ (SCMs)	**20**
Β.3.ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ Fe/Ln ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	**25**
Γ. ΣΚΟΠΟΣ	**28**
Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	**29**
Δ.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΟΡΓΑΝΑ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	**29**
Δ.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	**29**
Ε. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	**31**
Ε.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ	**31**
Ε.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ	**38**
Ε.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	**62**
ΣΤ. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	**67**
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	**69**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

		Σελ.
Εικόνα 1	*Αριστερά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**, *Δεξιά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1** αφού έχει περιστραφεί κατά 90°. Και στις δύο δομές τα άτομα C παραλείπονται.	12
Εικόνα 2	*Αριστερά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο bc, *Δεξιά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ba. Τα διαφορετικά πολύεδρα αντιπροσωπεύουν τις διαφορετικές δομικές μονάδες του Mo, όπου $\{Mo_1\}$: κίτρινο, $\{Mo_2\}$: κόκκινο και $\{Mo(Mo_5)\}$: σκούρο και ανοιχτό μπλε τα οποία αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές γεωμετρίες πολυέδρων.	12
Εικόνα 3	Απεικόνιση πολυμερών μιας, δύο και τριών διαστάσεων (1D, 2D, 3D polymers), όπου M το μεταλλικό ιόν και L ο υποκαταστάτης.	14
Εικόνα 4	*a)* η ένωση **3**$\cdot 4nH_2O \cdot 1.5n$bpy *b)* η ένωση **4**$\cdot 2H_2O$ *c)* η ένωση **5**$\cdot 2H_2O$. Όπου *Fe*: σκούρο κόκκινο, *Gd*: γαλάζιο, *Cu*: μπλε, *Eu*: ροζ και *Ni*: πράσινο.	15
Εικόνα 5	Γραφική παράσταση του ενεργειακού φράγματος U και των μικροκαταστάσεων m_s..	17
Εικόνα 6	Καμπύλες μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), όπου παρατηρούνται βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αφορούν χαρακτηριστικές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο QTM, δημιουργώντας «σκαλοπάτια» στη καμπύλη.	18
Εικόνα 7	*a:* η περίπτωση όπου $\xi \ll L$ και *b:* η περίπτωση όπου $\xi \gg L$.	21
Εικόνα 8	Οι δύο τρόποι με τους οποίους ξεκινάει η αναστροφή των σπιν.	23
Εικόνα 9	Η σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της συνολικής αναστροφής.	23
Εικόνα 10	Απεικόνιση των ενώσεων **13-18**. Η αντιστοιχία των ατόμων και των χρωμάτων είναι ίδια σε όλες τις ενώσεις.	24

Εικόνα 11 Ο μεταλλικός πυρήνας του **22**·$2H_2O$·$7CH_3OH$**.** Στα αριστερά βλέπουμε ότι τα άτομα δεν βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο. 26

Εικόνα 12 Ο μεταλλικός πυρήνας της ένωσης **23** χωρίς τα μόρια των υποκαταστατών. 26

Εικόνα 13 *Πάνω:* η μοριακή δομή της μοναδιαίας αλυσίδας $\{[Dy_2(FeLCl)_2(NO_3)_2(DMF)_5]\cdot(DMF)_4\}_n$, *Κάτω:* η τρισδιάστατη διαμόρφωση των επιμέρους αλυσίδων στο χώρο. 27

Εικόνα 14 Η βάση Schiff H_2L_1 που προέκυψε από την αντίδραση της 2-OH-naphth και του aibH. 31

Εικόνα 15 Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού της βάσης Schiff. 32

Εικόνα 16 *Πάνω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του **2**, *Κάτω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του **3**. 35

Εικόνα 17 *Πάνω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του Gd, *Κάτω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του Tb. 36

Εικόνα 18 Η βάση Schiff H_2L_2 που προέκυψε από την αντίδραση της salicylaldehyde και του aibH. 37

Εικόνα 19 Δομή της τριμεταλλικής επαναλαμβανόμενης μονάδας του **1**. 39

Εικόνα 20 Ο τρόπος σύνδεσης των τριμεταλλικών μονάδων του **1**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών. 39

Εικόνα 21 Τρόποι ένταξης των πλήρως αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών L_1^{2-}. 40

Εικόνα 22 Η γεωμετρία του εννεαενταγμενου La^{III} στην ένωση **1** : σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα. 40

Εικόνα 23 *Πάνω*: το επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα Fe^{III}. *Κάτω*: η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **1**. 41

Εικόνα 24 Απεικόνιση των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου T μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_1^{2-} για την ένωση **1**. 41

Εικόνα 25 *Πάνω:* η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **1** στο επίπεδο ab, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας. 42

Εικόνα 26 Δομή της εξαπυρηνικής επαναλαμβανόμενης μονάδας του **4**. 44

Εικόνα 27 Ο τρόπος σύνδεσης των εξαπυρηνικών μονάδων του **4**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών. 44

Εικόνα 28 Τρόποι ένταξης του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_2^{2-}. 45

Εικόνα 29 Η γεωμετρία του εννεαενταγμενου La^{III} στην ένωση **4**: σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα. 46

Εικόνα 30 *Πάνω:* η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **4**, *Κάτω*: οι εναλλάξ αποστάσεις μεταξύ των La-La. 46

Εικόνα 31 *Πάνω:*η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **4** στο επίπεδο bc, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας. 47

Εικόνα 32 *Αριστερά:* η επαναλαμβανόμενη μονάδα του **2**, *Δεξιά:* το οκτάεδρο που σχηματίζουν τα έξι άτομα Fe^{III} μέσα στην επαναλαμβανόμενη μονάδα. 49

Εικόνα 33 Ο τρόπος σύνδεσης των οκταπυρηνικών μονάδων του **2**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών. 49

Εικόνα 34 Τρόποι ένταξης του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_1^{2-}. 50

Εικόνα 35 Δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **2**. Τα βέλη δείχνουν τις καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες δεν έχουν συναρμοστεί. 50

Εικόνα 36 *Πάνω:*η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **2** στο επίπεδο bc, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας. 52

Εικόνα 37 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για τις ενώσεις (**1-3**) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. 62

Εικόνα 38 Διάγραμμα Curie-Weiss για τις ενώσεις **1-3**. 63

Εικόνα 39 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για την ένωση **1** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. 63

Εικόνα 40 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για την ένωση **2** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. 64

Εικόνα 41 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για την ένωση **3** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G. 65

Εικόνα 42 *Αριστερά:* οι άξονες ανισοτροπίας των Dy της ένωσης **2** μέσα στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, *Δεξιά:* οι άξονες ανισοτροπίας των Dy της ένωσης **2** όπως φαίνονται κατά μήκος της αλυσίδας (όπου φαίνεται πιο ξεκάθαρα και η γωνία μεταξύ τους). Με μαύρη συνεχόμενη γραμμή συμβολίζονται οι άξονες ανισοτροπίας, ενώ οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές τονίζουν το οκτάεδρο που σχηματίζεται από τα έξι άτομα Fe. 66

Εικόνα 43 Οι μονοδιάστατες αλυσίδες των ενώσεων **1, 4, 2** , από πάνω προς τα κάτω. 68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

Πίνακας 1	Παραδείγματα των πιο συνηθισμένων κατηγοριών των υποκαταστατών για τη σύνθεση 3d/4f πολυμερών συναρμογής.	14
Πίνακας 2	Οι τιμές S και U_{eff} για τα σύμπλοκα **3-7**.	20
Πίνακας 3	*Χαρακτηριστικά* μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το *σύμπλοκο (1)* Χαρακτηριστικές τιμές $\Delta E_1/k_B$, $\Delta E_2/k_B$, τ_{01} και τ_{02} των **13-18**.	25
Πίνακας 4	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **2**, **4**.	53
Πίνακας 5	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **1**.	54
Πίνακας 6	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.	56
Πίνακας 7	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.	60

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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 2013 - 2015. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Μήλιο που μου έδωσε την ευκαιρία να βρίσκομαι στο εργαστήριο του. Συνάντησα πρώτη φορά τον κ. Μήλιο στα προπτυχιακά μαθήματα και, όπως κάθε φοιτητής που έχει την τύχη να παρακολουθήσει τις διαλέξεις του, ενθουσιάστηκα αμέσως με τον τρόπο που προσπαθούσε να μας διδάξει χημεία, αλλά και από την απίστευτη μεταδοτικότητά του! Αυτοί ήταν και οι κύριοι λόγοι για τους οποίους αποφάσισα να κάνω διπλωματική ως προπτυχιακή φοιτήτρια στο εργαστήριό του (και ευτυχώς με δέχτηκε!), αλλά και να συνεχίσω εκεί για την εκπόνηση του μεταπτυχιακού μου διπλώματος.Μέσα στα τρία χρόνια που βρίσκομαι στο εργαστήριο, έδειξε υπομονή, κατανόηση και ενδιαφέρον τόσο σε επιστημονικό όσο και σε προσωπικό επίπεδο, κάτι που με έκανε να τον εκτιμώ και να τον σέβομαι ακόμα περισσότερο. Είναι από τους λίγους καθηγητές που έχω γνωρίσει, που όχι μόνο θα προσπαθήσουν να σε διδάξουν, αλλά, με έναν πολύ φυσικό τρόπο, θα σου αυξάνουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον για τη χημεία.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου, παλιά και καινούρια, και ιδιαίτερα τους διδακτορικούς φοιτητές Άγγελο Τσάναϊ και Δημήτρη Καλοφωλιά, γιατί εκτός από τη πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν, ήταν για μένα δύο πολύ σημαντικά πρόσωπα με τα οποία μοιραστήκαμε πολλές ωραίες στιγμές μέσα και έξω από το εργαστήριο.

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

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω θερμά όλη την οικογένειά μου, και ιδιαίτερα τους γονείς μου Ειρήνη και Ζαν-Λουΐ, για όλη την ψυχολογική αλλά και οικονομική στήριξη που μου προσέφεραν, γιατί χωρίς τη βοήθεια και την υποστήριξή τους δε θα μπορούσα να τα καταφέρω.

Αλεξάνδρα Κολλέτ
Κρήτη, Νοέμβρης 2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη τεσσάρων νέων ετερομεταλλικών πολυμερών συναρμογής μιας διάστασης, τα οποία προέκυψαν από τα συστήματα αντιδράσεων Fe^{III}/ Ln^{III}/ 2-OH-naphth/ aibH και Fe^{III}/ Ln^{III}/ salicylaldehyde/ aibH, όπου 2-OH-naphth: 2-υδρόξυ-ναφθαλδεΐδη, salicylaldehyde: σαλικυλική αλδεΰδη , aibH: 2-αμινο-ισοβουτιρικό οξύ και Ln: La, Dy, Ho. Από την αντίδραση των αλδεϋδών: 2-OH-naphth και salicylaldehyde και του τεχνητού αμινοξέος, aibH, προέκυψαν δύο βάσεις Schiff, H_2L_1 και H_2L_2 αντίστοιχα.

Οι τύποι των τεσσάρων πολυμερών συναρμογής που συντέθηκαν είναι οι εξής:
$\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$(**1**$\cdot$4.5MeOH),
$\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**2**$\cdot$MeOH),
$\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**3**$\cdot$MeOH),
$\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (**4**), με τις ενώσεις **2** και **3** να είναι ισοδομικές.

Από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας που πραγματοποιήθηκαν στις ενώσεις **1, 2** και **3** , βρέθηκε ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις στα **2** και **3** είναι αντισιδηρομαγνητικές, ενώ η ένωση **1** έχει παραμαγνητική συμπεριφορά. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των αξόνων μαγνητικής ανισοτροπίας των Dy της ένωσης **2**, μέσω του υπολογιστικού προγράμματος MAGELLAN.

ABSTRACT

In the present work the synthesis, characterization and study of the magnetic properties of four new heterometallic coordination polymers, was investigated. Employment of 2-OH-naphth (2-hydroxy-1-naphthaldehyde), salicylaldehyde and aibH (2-aminoisobutyric acid) in Fe^{III}/ Ln^{III} (Ln: La, Dy, Ho) chemistry led to the isolation and characterization of four new 1D coordination polymers: $\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$(**1**·4.5MeOH),
$\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**2**·MeOH),
$\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**3**·MeOH),
$\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (**4**), where L_1^{2-} and L_2^{2-} are the Schiff bases formed from the reaction of 2-OH-naphth/aibH and salicylaldehyde/aibH, respectively. Polymers **2** and **3** are isostructural.

Direct current magnetic susceptibility studies were performed on polycrystalline samples of **1-3** showing the presence of dominant antiferromagnetic interactions for **2** and **3**, while **1** shows paramagnetic behavior. Furthermore, we were able to calculate the anisotropy axis for each Dy^{III} ion of **2,** using the program MAGELLAN.

Α. ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Α.1. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ

Η σύνθεση, μελέτη και πιθανές εφαρμογές των πολυπυρηνικών συμπλόκων συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε διάφορους τομείς της Χημείας, όπως είναι η Βιοανόργανη Χημεία, ο Μοριακός Μαγνητισμός, η Συνθετική Ανόργανη Χημεία και η Επιστήμη Υλικών.

Ενώσεις συναρμογής (coordination compounds) θεωρούνται οι ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από ένα κεντρικό άτομο ή ιόν, το οποίο ενώνεται με καθορισμένο αριθμό άλλων ατόμων, ιόντων ή ουδέτερων μορίων που ονομάζονται περιφερειακοί υποκαταστάτες (ligands). Η ένωση συναρμογής ονομάζεται και σύμπλοκη ένωση ή απλώς σύμπλοκο, ή αν φέρει ηλεκτρικό φορτίο σύμπλοκο ιόν. Για να θεωρείται μια ένωση ως ένωση συναρμογής, θα πρέπει να υπάρχει δεσμός συναρμογής (coordination bond), ο οποίος προϋποθέτει την ύπαρξη ενός δότη (donor) και ενός δέκτη (acceptor) ηλεκτρονίων. Δότης μπορεί να είναι ένα άτομο, ιόν ή μόριο, βάση κατά Lewis, ενώ δέκτης ένα άτομο μετάλλου ή κατιόν, οξύ κατά Lewis. Το άτομο δότης έχει συνήθως υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ενώ ο δέκτης είναι συνήθως άτομο μετάλλου, ή και αμετάλλου.[1,2]

Ο όρος πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής, ή πολυπυρηνικές πλειάδες συναρμογής, περιγράφει ενώσεις στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται από υποκαταστάτες. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει η γεφύρωση των μεταλλικών ιόντων, όπως είναι οι εξής:

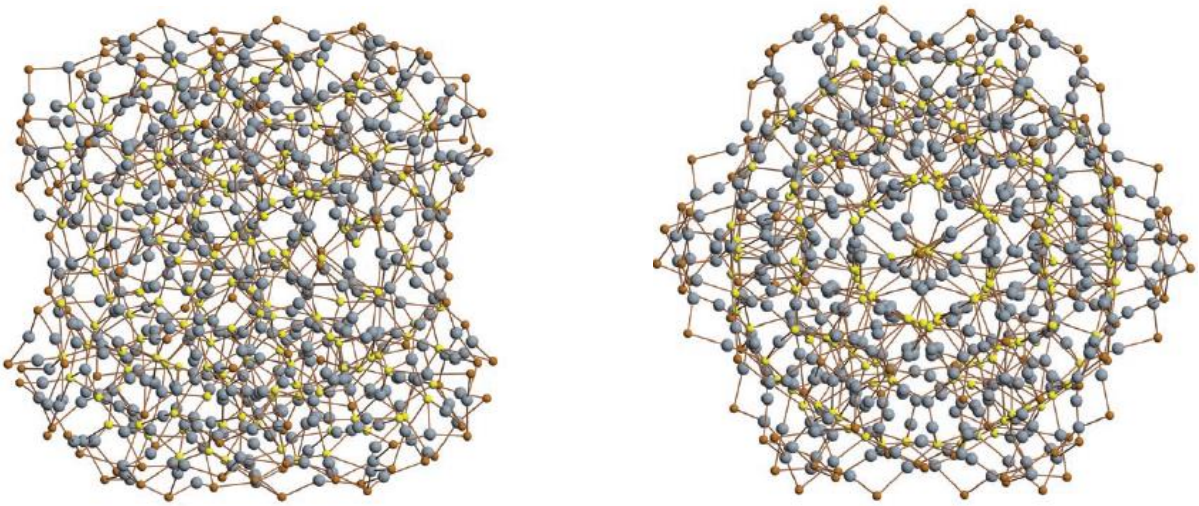
- μέσω ενός μικρού μεγέθους ουδέτερου ή ανιονικού υποκαταστάτη, ο οποίος ενώνει δύο μεταλλικά ιόντα μέσω ενός ατόμου-δότη (π.χ. Cl^-),
- μέσω ενός μικρού μεγέθους υποκαταστάτη, ο οποίος ενώνει δύο μεταλλικά ιόντα μέσω δύο διαφορετικών ατόμων-δότες (π.χ. NCS^-, όπου τα άτομα δότες είναι τα N και S),
- μέσω ενός πολυδοντικού υποκαταστάτη, ο οποίος φέρει ομάδες-δότες ηλεκτρονίων και μπορεί να ενώσει δύο ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα (π.χ. $^-OOC\ CH_2\ COO^-$, όπου οι ομάδες-δότες είναι οι καρβοξυλάτο ομάδες).

Οι πιο συνηθισμένες γεφυρωτικές ομάδες στην βιβλιογραφία είναι : τα οξείδια (O^{2-}), τα υδροξείδια (OH^-), τα αλκοξείδια (RO^-) και οι καρβοξυλάτο ομάδες ($RCOO^-$). Οι ενώσεις αυτές, στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται μέσω οργανικών υποκαταστατών και δεν ενώνονται απευθείας μεταξύ τους (δεσμός μετάλλου-μετάλλου), αναφέρονται συχνά στη βιβλιογραφία ως ολιγομερή, πολυπυρηνικά, υψηλής πυρηνικότητας ή πολυμεταλλικά σύμπλοκα, "clusters" (πλειάδες) ή σύμπλοκες ενώσεις συναρμογής.

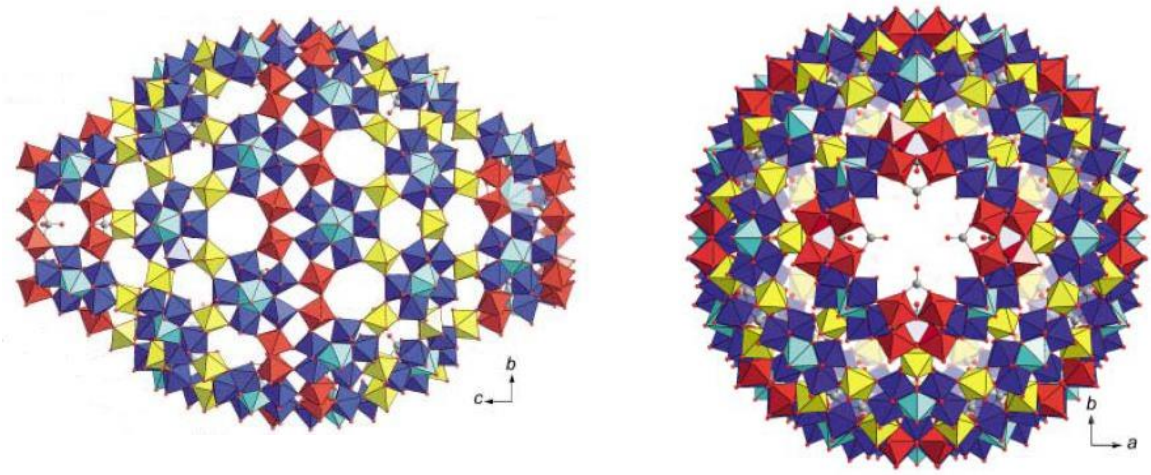
Ο γενικός τύπος για την περιγραφή των πολυπυρηνικών συμπλόκων των 3d μετάλλων είναι $[M_x(\mu\text{-}L)_yL'_z]^n$ όπου ο όρος μ-L αναφέρεται σε γεφυρωτικό υποκαταστάτη, L' είναι τερματικός υποκαταστάτης, x είναι ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος του 2, y και z ακέραιοι αριθμοί και n μπορεί να πάρει τιμές μηδέν (μόριο), θετικές (κατιονικό σύμπλοκο) ή αρνητικές (ανιονικό σύμπλοκο).[3]

Ο σχεδιασμός και η σύνθεση συμπλόκων που φτάνουν το μέγεθος των πρωτεϊνών, είναι σημαντικός καθώς τέτοια σύμπλοκα βρίσκουν εφαρμογές σε πολλά πεδία, όπως στην κατάλυση, στην αποθήκευση ενέργειας και σε πολυλειτουργικά νανοϋλικά. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυπυρηνικών πλειάδων είναι η ένωση $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{144}]$ (**1**) και η ένωση $Na_{48}[H_xMo_{256}^{IV}Mo_{112}^{V}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]\cdot ca.1000H_2O$ (**2**$\cdot ca.1000H_2O$). Το σύμπλοκο **1** είναι η μεγαλύτερη πολυπυρηνική ένωση που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα, και μπορεί να περιγραφεί ως ένας κύλινδρος ο οποίος είναι πιο στενός στη μέση, με διαστάσεις 2.8 - 3.1 nm (Εικόνα 1).[4] Το σύμπλοκο **2** έχει διαστάσεις που πλησιάζουν τις διαστάσεις της αιμογλοβίνης (~6nm) και η δομή του αποτελείται από 3 δομικές μονάδες του Mo με τύπους $\{Mo_1\}$, $\{Mo_2\}$ και $\{Mo(Mo_5)\}$ (Εικόνα 2).[5]

Χαρακτηριστικά παραδείγματα άλλων πολυπυρηνικών συμπλόκων, είναι αυτά με πυρήνες $[Fe_{128}^{III}]$, $[Ni_{54}^{II}Gd_{54}^{III}]$ και $[Mn_{84}]$.[6,7,8]



<u>Εικόνα 1</u> *Αριστερά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**, *Δεξιά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1** αφού έχει περιστραφεί κατά 90°. Και στις δύο δομές τα άτομα C παραλείπονται.



<u>Εικόνα 2</u> *Αριστερά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο bc, *Δεξιά:* ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο ba. Τα διαφορετικά πολύεδρα αντιπροσωπεύουν τις διαφορετικές δομικές μονάδες του Mo, όπου $\{Mo_1\}$: κίτρινο, $\{Mo_2\}$: κόκκινο και $\{Mo(Mo_5)\}$: σκούρο και ανοιχτό μπλε τα οποία αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές γεωμετρίες πολυέδρων.

Α.2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Τα πολυμερή συναρμογής ανήκουν σε μία γενικότερη κατηγορία ενώσεων, τα πολυμερή. Ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ένωση η οποία χαρακτηρίζεται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων, ή ομάδων ατόμων, οι οποίες ονομάζονται δομικές μονάδες (ή μονομερή), και ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας ένα μακρομόριο με άπειρες διαστάσεις. Ο αριθμός των δομικών μονάδων θα πρέπει να είναι τέτοιος έτσι ώστε η ένωση να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη ή την αφαίρεση μίας ή περισσότερων τέτοιων μονάδων.

Τα πολυμερή χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τη χημική τους σύσταση, τα οργανικά και τα ανόργανα πολυμερή. Τα οργανικά πολυμερή αποτελούνται από δομικές μονάδες οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ενώ τα ανόργανα πολυμερή μπορούν να είναι είτε οργανομεταλλικά πολυμερή είτε πολυμερή συναρμογής. Η υποκατηγορία των πολυμερών συναρμογής είναι αυτή που θα μας απασχολήσει στη συγκεκριμένη εργασία.[9]

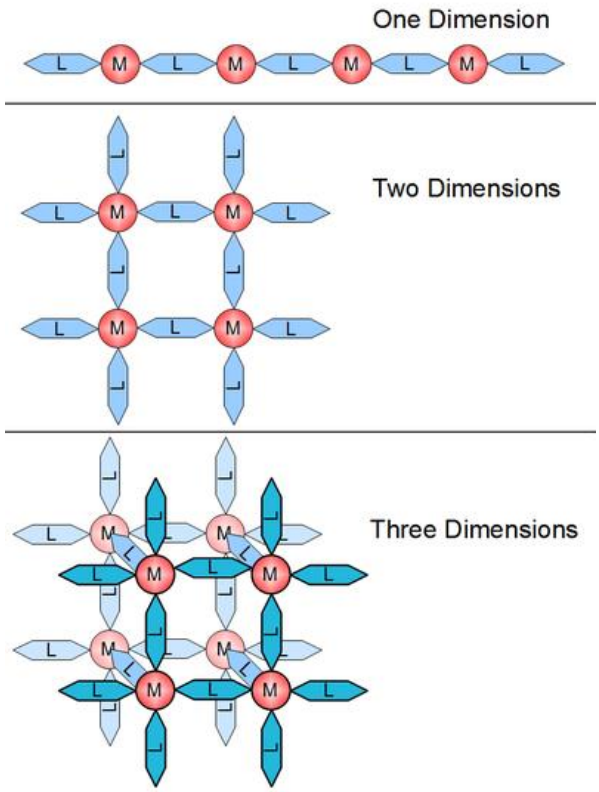
Ένα πολυμερές συναρμογής αποτελείται από μεταλλικά ιόντα τα οποία ενώνονται μέσω υποκαταστατών με δεσμούς συναρμογής, και δημιουργούν μία πλειάδα άπειρων διαστάσεων. Η πλειάδα αυτή αποτελείται από μια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα δημιουργώντας έτσι ένα πολυμερές, το οποίο μπορεί να εκτείνεται σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, ή αλλιώς 1D, 2D ή 3D, αντίστοιχα (Εικόνα 3).

Στην παρούσα εργασία θα μας απασχολήσουν τα ετερομεταλλικά πολυμερή συναρμογής, και συγκεκριμένα τα 3d/4f πολυμερή, διότι βρίσκουν εφαρμογές σε αρκετά πεδία, καθώς μπορούν να εμφανίσουν μαγνητικές ή/και οπτικές ιδιότητες. Οι πιο συνηθισμένες κατηγορίες υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση 3d/4f πολυμερών είναι οι εξής: polycyanometallates, carboxylates και pyridylcarboxylates, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι δε χρησιμοποιούνται και άλλου είδους υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα οι βάσεις Schiff.[10] Στον Πίνακα 1 δίνονται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα για την κάθε μια από τις τρεις κατηγορίες που προαναφέρθηκαν, ενώ στην Εικόνα 4 φαίνονται οι δομές των ενώσεων αυτών.

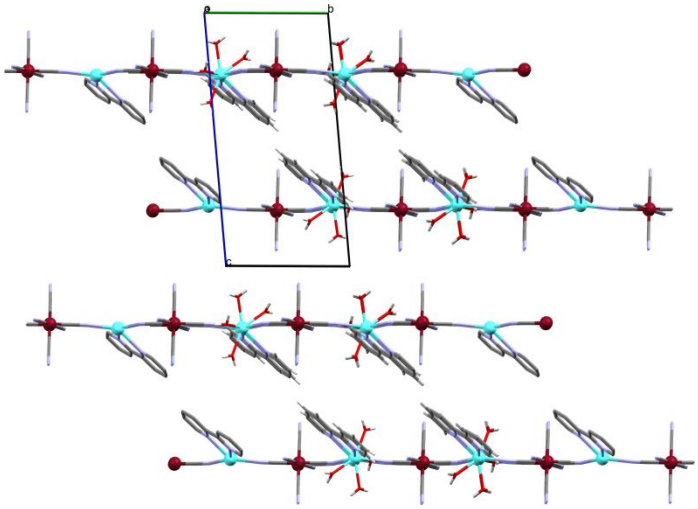
Η σύνθεση και η μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερών συναρμογής, έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως είναι η Οργανική και Ανόργανη Συνθετική Χημεία, η Βιοχημεία, η Ηλεκτροχημεία και η Χημεία των Νανοϋλικών.

Πίνακας 1 Παραδείγματα των πιο συνηθισμένων κατηγοριών των υποκαταστατών για τη σύνθεση 3d/4f πολυμερών συναρμογής.

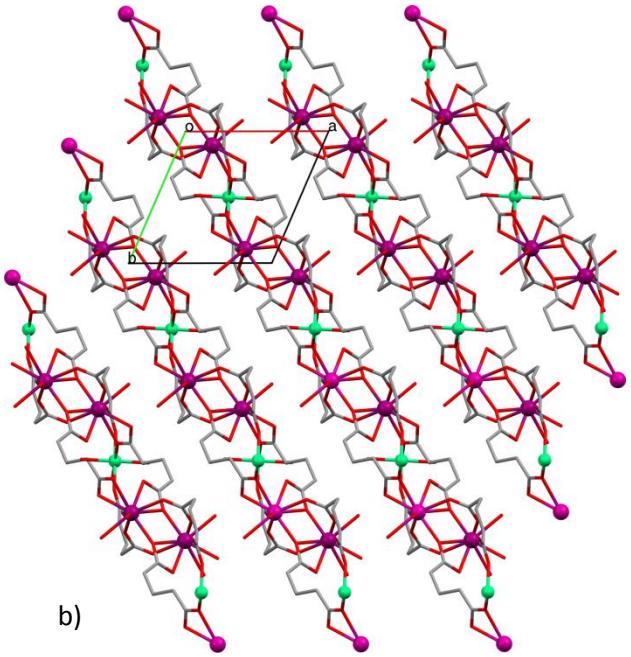
Κατηγορία	**Μοριακός τύπος**	**Reference**
polycyanometallates	$[Fe(CN)_4(\mu\text{-}CN)_2Gd(H_2O)_4(bpy)]_n \cdot 4nH_2O \cdot 1.5n bpy$ (**3**$\cdot 4nH_2O \cdot 1.5n bpy$)	11
carboxylates	$[Eu_2Ni(H_2O)_4][O_2C(CH_2)_3CO_2]_4 \cdot 2H_2O$ (**4**$\cdot 2H_2O$)	12
pyridylcarboxylates	$[Gd_2Cu_5(pic)_{10}(H_2O)_8](ClO_4)_6 \cdot 2H_2O$ (**5**$\cdot 2H_2O$)	13



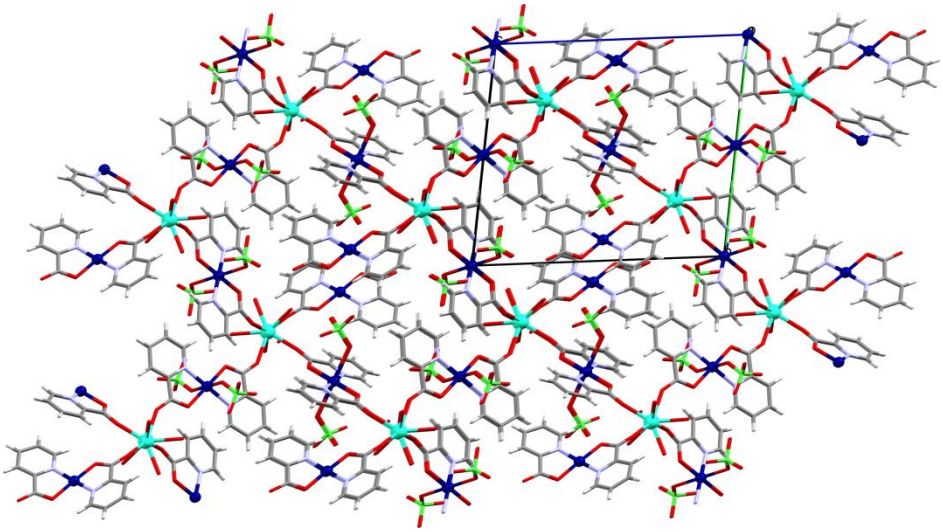
Εικόνα 3 Απεικόνιση πολυμερών μιας, δύο και τριών διαστάσεων (1D, 2D, 3D polymers), όπου M το μεταλλικό ιόν και L ο υποκαταστάτης.



a)



b)



c)

<u>Εικόνα 4</u> *a)* Η ένωση **3**·4*n*H_2O·1.5*n*bpy, *b)* η ένωση **4**·2H_2O, *c)* η ένωση **5**·2H_2O. Όπου *Fe*: σκούρο κόκκινο, *Gd*: γαλάζιο, *Cu*: μπλε, *Eu*: ροζ και *Ni*: πράσινο.

Β. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

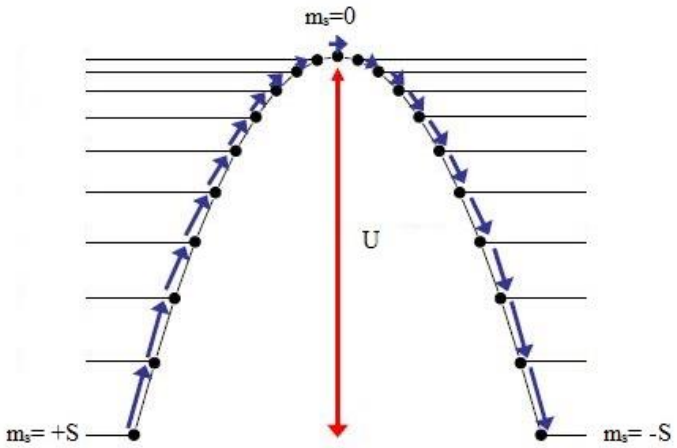
Β.1. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs)

Ο όρος μαγνήτης μοναδικού μορίου (Single Molecule Magnet, SMM) αναφέρθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία στις αρχές της δεκαετίας του 1990, για να περιγράψει μόρια που διατηρούσαν τη μαγνήτιση τους απουσία μαγνητικού πεδίου, και η οποία προέρχεται από την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Παρόλο που το φαινόμενο της διατήρησης της μαγνήτισης σε μοριακό επίπεδο είχε παρατηρηθεί ήδη τα προηγούμενα χρόνια, ήταν η πρώτη φορά που αυτή η συμπεριφορά οφειλόταν σε μεμονωμένα, διακριτά μόρια.[14,15,16]

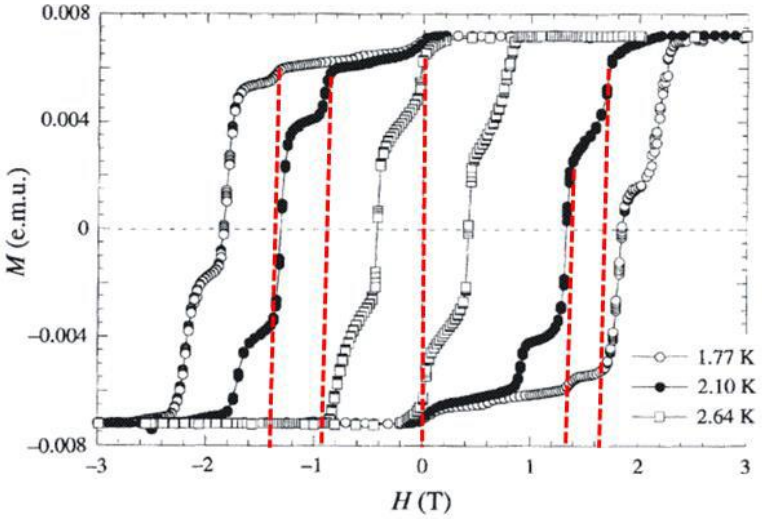
Για να εμφανίζει ένα μόριο ιδιότητες SMM είναι απαραίτητο να έχει τα εξής χαρακτηριστικά: να διαθέτει i) μεγάλο σπιν, S, στη θεμελιώδη κατάσταση και ii) υψηλή και αρνητική τιμή της παραμέτρου Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου (Zero-Field Spliting, ZFS), D, στη θεμελιώδη κατάσταση. Η παρουσία μαγνητικής ανισοτροπίας στο σύμπλοκο μέσω της παραμέτρου D, έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό της θεμελιώδους κατάστασης με σπιν S= n σε 2n+1 μικροκαταστάσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό m_s ($+S \leq m_s \leq -S$). 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 τιμή του ενεργειακού φράγματος, U, υπολογίζεται από τους τύπους $U = |D|\cdot S^2$ και $U = |D|\cdot(S^2-¼)$, για ακέραιο και ημι-ακέραιο σπιν αντίστοιχα. Αυτό το ενεργειακό φράγμα είναι υπεύθυνο για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης.

Ένα φαινόμενο το οποίο είχε ήδη αναφερθεί, αλλά παρατηρήθηκε πειραματικά για πρώτη φορά σε μόρια που εμφανίζουν ιδιότητες SMM, είναι το φαινόμενο της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunnelling of Magnetisation, QTM). Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί ως "σκαλοπάτια" στους βρόγχους υστέρησης της μαγνήτισης, στο διάγραμμα της μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H) (Εικόνα 6). Κατά το φαινόμενο αυτό, τα σπιν μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα, U, χωρίς να χρειάζεται να φτάσουν στη κορυφή του, δηλαδή m_s=0, αλλά το διαπερνούν μέσω κβαντικής σήραγγος. Το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης λαμβάνει χώρα σε ισοενεργειακά επίπεδα (ισοενεργειακές μικροκαταστάσεις m_s) τα οποία βρίσκονται στις αντίθετες μεριές του ενεργειακού φράγματος.

Στη περίπτωση εμφάνισης QTM, το σπιν στα συγκεκριμένα επίπεδα, περνάει απευθείας από το $+m_s$ στο ισοενεργειακό $-m_s$, χωρίς να χρειάζεται να διανύσει ολόκληρο το ενεργειακό φράγμα, και συνεπώς το πειραματικά παρατηρούμενο ενεργειακό φράγμα $U_{effective}$ είναι διαφορετικό του θεωρητικού U. Η επίδραση του φαινομένου QTM στη διαδικασία της χαλάρωσης της μαγνήτισης, μπορεί να παρατηρηθεί με μετρήσεις μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), σε μονοκρυστάλλους δείγματος και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (<1 K) όπου η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης έχει σχεδόν εξαλειφθεί, με αποτέλεσμα η παρατηρούμενη χαλάρωση να οφείλεται αποκλειστικά στο φαινόμενο QTM. Στην Εικόνα 6, παρατηρούμε στο διάγραμμα της Μαγνήτισης (M) συναρτήσει του πεδίου (H), ότι απουσία μαγνητικού πεδίου η τιμή της μαγνήτισης μπορεί να πάρει δύο τιμές, μια θετική και μια αρνητική. Αυτό υποδηλώνει ότι το μόριο "θυμάται" τη μαγνήτιση που είχε αρχικά από την εφαρμογή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.[17,18]



<u>Εικόνα 5</u> Γραφική παράσταση του ενεργειακού φράγματος U και των μικροκαταστάσεων m_s.



<u>Εικόνα 6</u> Καμπύλες μαγνήτισης (M) συναρτήσει πεδίου (H), όπου παρατηρούνται βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αφορούν χαρακτηριστικές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο QTM, δημιουργώντας «σκαλοπάτια» στη καμπύλη.

Η πρώτη ένωση που μελετήθηκε εκτενώς και βρέθηκε να εμφανίζει ιδιότητες SMM, είναι ένα μικτού σθένους δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου με μοριακό τύπο $[Mn_{12}O_{12}(OAc)16(H_2O)_4].2HOAc.4H_2O$ (**6**· $2OHAc{\cdot}4H_2O$)[19], ενώ η δεύτερη ένωση που αναφέρεται να έχει ιδιότητες SMM είναι ένα οκταπυρηνικό σύμπλοκο Fe^{III} με μοριακό τύπο $[Fe_8{}^{III}O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8.9H_2O$ (**7**·$9H_2O$).[20] Στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα ενώσεων με 3d μέταλλα, όπως οι ενώσεις $[Mn^{IV}Mn_3{}^{III}O_3Cl_4(O_2CEt)_3(py)_3]{\cdot}2.5MeCN$ (**8**·2.5MeCN)[21], $[Mn_{84}{}^{III}O_{72}(OAc)_{78}(OMe)_{24}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ (**9**)[22] και $[Fe_9{}^{II}(N_3)_2(O_2CMe)_8\{(2\text{-}py)_2CO_2\}_4]$ (**10**)[23], αλλά και ολόκληρες οικογένειες οι οποίες έπαιξαν σημαντικό ρόλο τόσο για την κατανόηση των ιδιοτήτων των SMMs, όσο και για την εξέλιξη αυτού του πεδίου. Η πρώτη και μεγαλύτερη σε μέγεθος οικογένεια είναι αυτή με μεταλλικό πυρήνα $[Mn_{12}]$[24], ενώ μια από τις σημαντικότερες και μεγάλες οικογένειες είναι οι ενώσεις με μεταλλικό πυρήνα $[Mn_6]$ και σαλικυλοξιμικούς υποκαταστάτες[25], αλλά και η οικογένεια $[Fe_4]$ με τοπολογία αστεριού.[26] Στον Πίνακα 2 φαίνονται τα σύμπλοκα **6-10** μαζί με τις τιμές των S και U_{eff}.

Το SMM με το μεγαλύτερο φράγμα ενέργειας, μέχρι και σήμερα, για τα μέταλλα μετάπτωσης είναι η ένωση $[Mn_6O_2(Et\text{-}sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$, με U_{eff} = 86.4K και S = 12.[27]

Η εισαγωγή των λανθανιδίων (4f) στις ενώσεις που εμφανίζουν ιδιότητες SMM, δεν άργησε να συμβεί καθώς διαθέτουν δύο βασικές ιδιότητες: i) έχουν μεγάλη μαγνητική ροπή, λόγω του μεγάλου αριθμού μονήρων ηλεκτρονίων (έως επτά) και ii) έχουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, η οποία προέρχεται από τη σύζευξη σπιν-τροχιάς.[28]

Το 2004 αναφέρεται η πρώτη 3d/4f ένωση η οποία εμφανίζει ιδιότητες SMM, με μοριακό τύπο $[Cu^{II}Tb^{III}L(hfac)_2]_2$ (**11**) και U_{eff} = 21 K[29], ενώ δύο χρόνια αργότερα συντίθεται η δεύτερη 3d/4f ένωση με ιδιότητες SMM, με μοριακό τύπο $[Dy_6Mn_6(H_2shi)_4(Hshi)_2(shi)_{10}(MeOH)_{10}(H_2O)_2]\cdot 9MeOH\cdot 8H2O$ (**12**· $9MeOH\cdot 8H_2O$, H_3shi=salicylhydroxamic acid).[30] Μερικά ακόμα χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι ενώσεις με μεταλλικούς πυρήνες: $[Cu_2^{II}Tb_2^{III}]$ [31], $[Fe_2^{III}Ln_2^{III}]$ (Ln= Dy, Ho)[32], $[Cu_6^{II}Dy_3^{III}]$ [33] και $[Co_2^{III}Dy_2^{III}]$ [34]. Τέλος, ήδη από το 2003 αναφέρονται ενώσεις με ιδιότητες SMM μόνο με 4f μεταλλικά κέντρα, τις οποίες όμως δεν θα αναφέρουμε στην παρούσα εργασία.

Οι εφαρμογές που βρίσκει το πεδίο των SMMs είναι αρκετές καθώς οι ενώσεις αυτές υπερτερούν σε σχέση με τους απλούς μαγνήτες, διότι είναι μοριακές ενώσεις και επομένως όλα τα μόρια της ίδιας ένωσης έχουν ίδιο μέγεθος, είναι κρυσταλλικές, διαλυτές σε οργανικούς διαλύτες, η αντικατάσταση των περιφερειακών υποκαταστατών είναι ελεγχόμενη και έχουν τη δυνατότητα να φθάσουν σε διαστάσεις νανοκλίμακας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανάπτυξης μικροσυσκευών μοριακής κλίμακας για μοριακή αποθήκευση πληροφοριών, αλλά και εξαιτίας των κβαντικών φαινομένων που παρουσιάζουν, προσφέρουν τη δυνατότητα χρήσης και εφαρμογής στους κβαντικούς υπολογιστές. Επίσης, τα τελευταία χρόνια έρευνες δείχνουν ότι τα μόρια αυτά μπορούν να προσδεθούν σε διάφορες επιφάνειες διατηρώντας τις ιδιότητές τους, αλλά και να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί καταψύκτες.[35]

<u>Πίνακας 2</u> Οι τιμές S και U_{eff} για τα σύμπλοκα **3-7**.

Σύμπλοκα	**S**	**U_{eff} (K)**	**Reference**
6·2OHAc·4H_2O	10	64	19
7·9H_2O	10	22.1	20
8·2.5MeCN	9/2	-	21
9	6	18	22
10	14	41	23

<u>Β.2. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ (SCMs)</u>

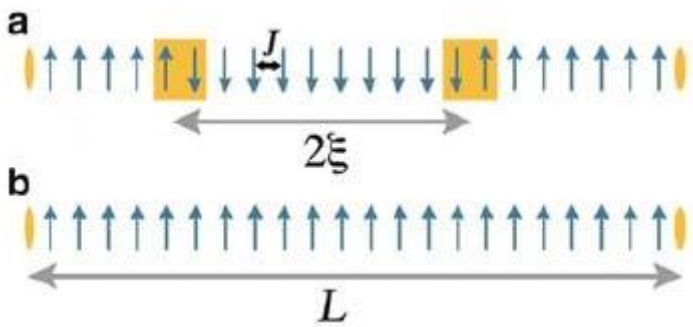
Το 1963 ο Glauber προβλέπει την ύπαρξη της βραδείας χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μονοδιάστατα συστήματα, με το θεωρητικό μοντέλο Ising.[36] Περίπου 40 χρόνια αργότερα, το 2001, αναφέρεται η πρώτη πειραματική παρατήρηση του φαινομένου, μέσω της μονοδιάστατης αλυσίδας με μοριακό τύπο $\{[Co^{II}(hfac)_2(NITPhOMe)]\}_n$, (hfac= hexafluoroacetylacetonate, NITPhOMe = 4'-methoxy- phenyl-4,4,5,5 tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) [37], ενώ ένα χρόνο αργότερα αναφέρεται για πρώτη φορά ο όρος μαγνήτης μοναδιαίας αλυσίδας (Single Chain Magnet, SCM), για την ένωση με μοριακό τύπο $\{[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2\}_n$, ($saltmen^{2-}$ = N,N'-(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis(salicylideneiminate), pao^- = pyridine-2-aldoximate).[38]

Ο όρος μαγνήτης μοναδιαίας αλυσίδας (SCM) αναφέρεται σε μονοδιάστατες αλυσίδες, οι οποίες αποτελούνται από ανισοτροπικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, και οι οποίες διατηρούν τη μαγνήτιση τους απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα τα οποία γεφυρώνονται από υποκαταστάτες, και η κάθε μονάδα ενώνεται με τις γειτονικές της μέσω δεσμών συναρμογής. Τα συστήματα αυτά θεωρούνται μόνιμοι μαγνήτες σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Σε ιδανικά συστήματα 1D η εμφάνιση εκτεταμένης μαγνητικής τάξης (long range ordering) συμβαίνει μόνο σε θερμοκρασία T_c=0 K.

Όμως, μπορεί να παρατηρηθεί μικρής εμβέλειας μαγνήτιση (short range ordering) σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από T_c=0 K, λόγω των ισχυρών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που υπάρχουν μεταξύ των σπιν εντός της αλυσίδας. Η βραδεία χαλάρωση προκύπτει από την ύπαρξη ενός ενεργειακού φράγματος, όπως και στα SMMs, που δημιουργείται από την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των σπιν μέσα στην αλυσίδα και την μεγάλη ανισοτροπία. Τα κύρια χαρακτηριστικά ενός SCM είναι i) η μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, ii) οι ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν εντός της αλυσίδας και iii) οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων.

Οι μαγνήτες μοναδιαίας αλυσίδας μπορούν να χωριστούν σε δύο γενικές κατηγορίες, παρόλο που ακόμα δεν υπάρχει πλήρης συμφωνία σχετικά με τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για την παρατήρηση της βραδείας χαλάρωσης σε ένα τέτοιο σύστημα. Η πρώτη κατηγορία χρησιμοποιεί το μοντέλο Ising, στο οποίο η μαγνητική ανισοτροπία είναι προσανατολισμένη προς μια κατεύθυνση (uniaxial anisotropy), ενώ η δεύτερη κατηγορία χρησιμοποιεί το μοντέλο Heisenberg, στο οποίο η μαγνητική ανισοτροπία παίρνει τυχαίους προσανατολισμούς.

Οι όροι που περιγράφουν ένα SCM, είναι η μαγνητική ανισοτροπία *D*, η μαγνητική αλληλεπίδραση *J* μεταξύ των σπιν, το μήκος της αλυσίδας *L* και το μήκος συσχέτισης *ξ*, το οποίο εκφράζει το μήκος ενός τμήματος που αποτελείται από ομόρροπα σπιν. Λόγω του ότι ο κρύσταλλος μπορεί να έχει ατέλειες, το μήκος της αλυσίδας L δεν είναι πάντα το ίδιο, και επομένως υπολογίζεται ένας μέσος όρος. Στην περίπτωση που ξ<< L τότε η αλυσίδα θεωρείται άπειρου μήκους και χωρίζεται σε επιμέρους τμήματα με μήκος ξ, ενώ αν ξ>> L τότε οι αλυσίδες θεωρούνται ως ένα σύνολο πεπερασμένων τμημάτων (Εικόνα 7).



<u>Εικόνα 7</u> *a:* η περίπτωση όπου ξ<< L και *b:* η περίπτωση όπου ξ>> L.

Η χαμιλτονιανή εξίσωση που περιγράφει ένα SCM είναι η εξίσωση (**1**)

$$H = -2J \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{S}_i \vec{S}_{i+1} - D \sum_{-\infty}^{+\infty} \vec{S}_{iz}{}^2 \qquad \mathbf{1}$$

όπου J η μαγνητική αλληλεπίδραση των σπιν, D η ανισοτροπία και $\vec{S}_i$ το σπιν.

Εφαρμόζοντας το μοντέλο Ising τότε έχουμε D>0 και D>> J , που σημαίνει ότι η μαγνητική ανισοτροπία εντοπίζεται στον easy axis και είναι πολύ μεγαλύτερη από τη μαγνητική σύζευξη, με αποτέλεσμα να αναγκάζει τα σπιν να προσανατολιστούν όλα στον easy axis. Επομένως η εξίσωση (**1**) γίνεται ως εξής:

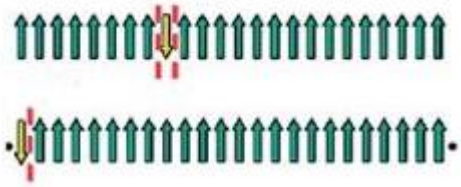
$$H = -2JS^2 \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_i \, \sigma_{i+1} \qquad \mathbf{2}$$

όπου $\sigma_i = \pm 1$ και καθορίζει τον προσανατολισμό του σπιν.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο η χαλάρωση της μαγνήτισης μπορεί να περιγραφεί από τη δυναμική Glauber, κατά την οποία η διαδικασία χαλάρωσης ξεκινάει από ένα μόνο σπιν. Το ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν δίνεται από τον τύπο $\Delta\xi=4|J|S^2$, εάν το σπιν βρίσκεται στη μέση της αλυσίδας, ή από τον τύπο $\Delta\xi=2|J|S^2$, εάν το σπιν βρίσκεται στην αρχή της αλυσίδας (Εικόνα 8). Εφόσον αναστραφεί το πρώτο σπιν ακολουθούν και τα υπόλοιπα χωρίς κάποιο ενεργειακό κόστος, έως ότου συναντήσουν σπιν με αντίθετη φορά οπότε και σταματάει η αναστροφή. Η πιθανότητα αναστροφής του σπιν εξαρτάται τόσο από το περιβάλλον όσο και τη θερμοκρασία. Αυτού του είδους η χαλάρωση ακολουθεί το νόμο Arrhenius όπως φαίνεται και στην εξίσωση (**3**):

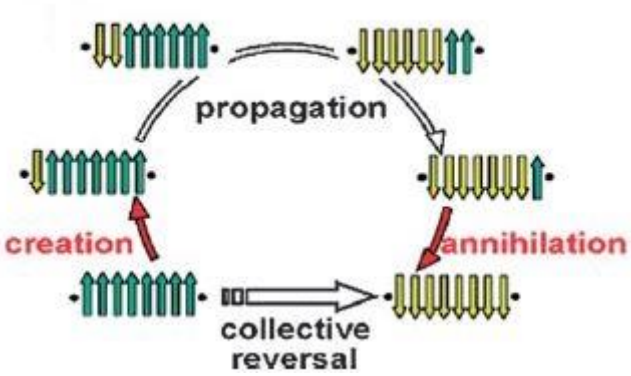
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta\xi / k_\beta T) \qquad \mathbf{3}$$

όπου, τ ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης, τ_0 ο προεκθετικός όρος, Δξ το ενεργειακό φράγμα, T η θερμοκρασία και k_β η σταθερά Boltzmann.



Εικόνα 8 Οι δύο τρόποι με τους οποίους ξεκινάει η αναστροφή των σπιν.

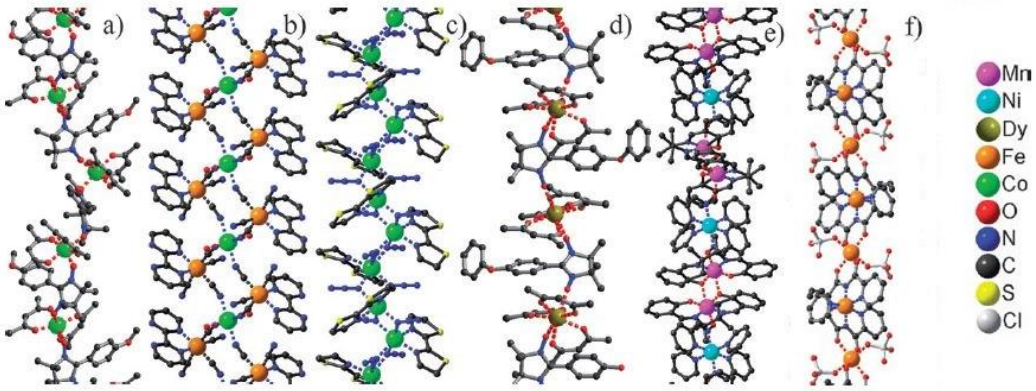
Άλλος ένας μηχανισμός χαλάρωσης που έχει αναφερθεί είναι ο μηχανισμός της συνολικής αναστροφής, κατά τον οποίο το βήμα της διαδοχικής αναστροφής των σπιν μετά την αναστροφή του πρώτου, παραλείπεται (Εικόνα 9). Σε αυτή την περίπτωση ο όρος J δεν παίζει κανένα ρόλο, ενώ η πιθανότητα να συμβεί αυτός ο μηχανισμός μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας. Επομένως αυτός ο τρόπος χαλάρωσης συναντάται σε πολύ μικρά τμήματα και σε πολύ χαμηλές T.



Εικόνα 9 Η σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της συνολικής αναστροφής.

Τέλος, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη ότι οι αλυσίδες δεν είναι απομονωμένες, αλλά λόγω τις τρισδιάστατης διευθέτησής τους στο χώρο, μπορεί να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Εάν αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρές, τότε το σύστημα δε θεωρείται πλέον μίας διάστασης.[39,40,41]

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή, η πρώτη ένωση που εμφάνισε αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε σύστημα μιας διάστασης ήταν η ένωση $\{[Co^{II}(hfac)_2(NITPhOMe)]\}_n$ (**13**), (hfac= hexafluoroacetylacetonate, NITPhOMe = 4'-methoxy- phenyl-4,4,5,5 tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) [37], ενώ το πρώτο SCM ήταν η ένωση με μοριακό τύπο $\{[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2\}_n$ (**14**) ,
($saltmen^{2-}$ = N,N'-(1,1,2,2-tetramethylethylene)bis(salicylideneiminate), pao^- = pyridine-2-aldoximate) στην οποία η ανισοτροπία προέρχεται από την ύπαρξη του φαινομένου Jahn-Teller στο μεταλλικό κέντρο του Mn^{III}.[38] Ακολούθησαν και άλλα χαρακτηριστικά παραδείγματα SCM, όπως είναι η ένωση $\{[Fe(bpy)(CN)_4]_2Co(H_2O)_2 \cdot 4H_2O\}_n$ (**15**$\cdot 4H_2O$) με τα μεταλλικά κέντρα Fe-Co να γεφυρώνονται από μόρια κυανιδίου[42],η ομομεταλλική ένωση
$\{[Co(2,2\text{-bithiazoline})(N_3)_2]\}_n$ (**16**) με τα ιόντα Co^{II} να γεφυρώνονται μέσω end-on μορίων αζιδίου [43], και η πρώτη μοναδιαία αλυσίδα αποτελούμενη από λανθανίδιο η οποία εμφανίζει ιδιότητες SCM, με μοριακό τύπο $\{[Dy(hfac)_2NIT(C_6H_4p\text{-}OPh)]\}_n$ (**17**) [44]. Τέλος, η μικτού σθένους ένωση $\{[Fe(ClO_4)_2\{Fe(bpca)_2\}](ClO_4)\}_n$ (**18**) αποτελεί παράδειγμα SCM με την ανισοτροπία να εντοπίζεται στο XY επίπεδο (hard-axis) και όχι στον άξονα z (easy axis).[45] Στην Εικόνα 10 απεικονίζονται οι δομές των ενώσεων **13-18,** ενώ στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται η χαρακτηριστικές τιμές των παραμέτρων τους.



<u>Εικόνα 10</u> Απεικόνιση των ενώσεων **13-18**. Η αντιστοιχία των ατόμων και των χρωμάτων είναι ίδια σε όλες τις ενώσεις.

a) ένωση **13** *d)* ένωση **17**

b) ένωση **15** *e)* ένωση **14**

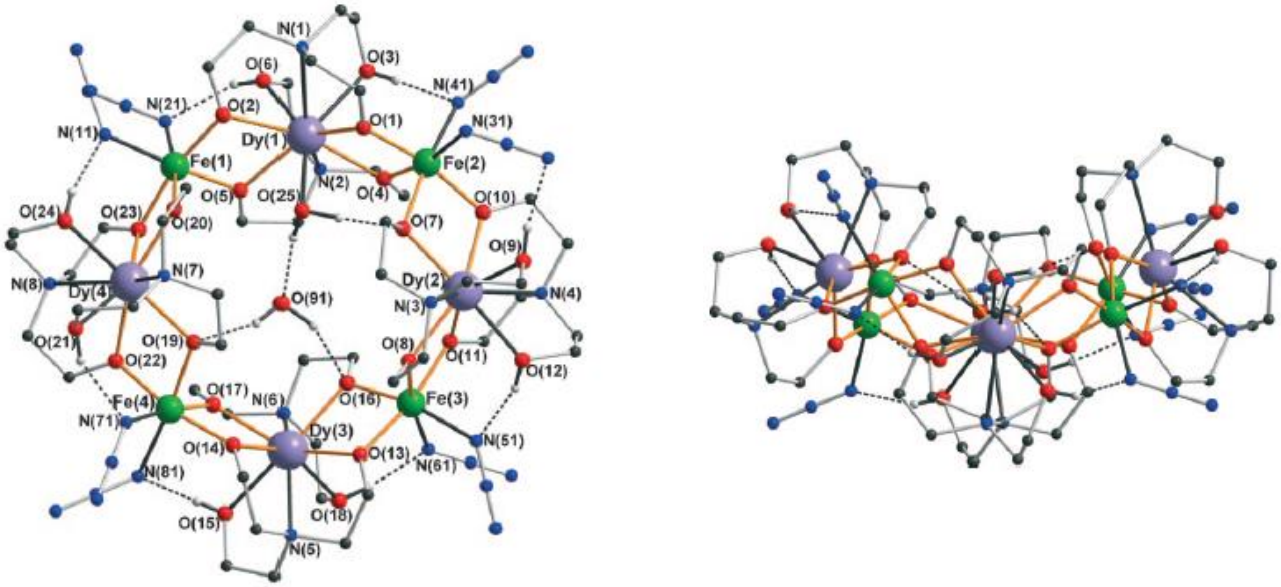
c) ένωση **16** *f)* ένωση **18**

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικές τιμές $\Delta E_1/k_B$, $\Delta E_2/k_B$, τ_{01} και τ_{02} των **13-18**.

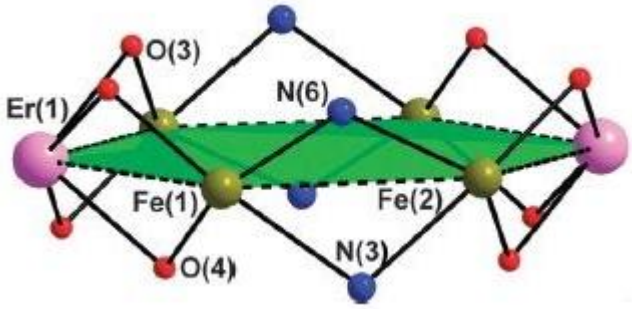
Ενώσεις	$\Delta E_1/k_B$ (K)	$\Delta E_2/k_B$ (K)	τ_{01} (s)	τ_{02} (s)	Reference
13	153	-	$3.0x10^{-11}$	-	37
14	72	-	$5.5x10^{-11}$	-	38
15·$4H_2O$	142	-	$9.4x10^{-12}$	-	42
16	94	-	$3.4x10^{-12}$	-	43
17	42	69	$5.6x10^{10}$	$1.9x10^{-12}$	44
18	27	-	$1.6x10^{-8}$	-	45

Β.3. ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ Fe/Ln ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα πρώτα σύμπλοκα Fe/Ln τα οποία βρέθηκαν να εμφανίζουν ιδιότητες SMM είναι τα σύμπλοκα $[Fe_2^{III}Ho_2^{III}(OH)_2(teaH)_2(O_2CPh)_4(NO_3)_2]\cdot 6MeCN$ (**19**·6MeCN) και $[Fe_2^{III}Dy_2^{III}(OH)_2(teaH)_2(O_2CPh)_6]\cdot 4MeCN\cdot 3H_2O$ (**20**·4MeCN·$3H_2O$), και ο μεταλλικός τους πυρήνας αποτελείται από δύο "ανοικτά" κυβάνια τύπου $[M_4O_4]$ τα οποία μοιράζονται μια πλευρά. Παρόλο που τα σύμπλοκα δεν εμφάνιζαν εκτός φάσης σήμα, μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μονοκρύσταλλο, έδειξαν ότι παρουσιάζουν βρόγχους μαγνητικής υστέρησης.[46] Στη συνέχεια ακολούθησαν και άλλα παραδείγματα, όπως η δεκαπυρηνική ένωση $[Dy_3^{III}Fe_7^{III}O_2(OH)_2(mdea)_7(O_2CPh)_4(N_3)_6]\cdot 2H_2O\cdot 7CH_3OH$ (**21**·$2H_2O\cdot 7CH_3OH$), η οποία εμφανίζει βρόγχους μαγνητικής υστέρησης και έχει U_{eff}=30.9K και $\tau_0=1.3x10^{-7}s$[47] , αλλά και η ένωση $[Fe_4Dy_4(teaH)_8(N_3)_8(H_2O)]\cdot 4(CH_3CN)(H_2O)$ (**22**·$4CH_3CN\cdot H_2O$) με το μεταλλικό της πυρήνα να αποτελείται από εναλλάξ άτομα Fe-Dy σχηματίζοντας έναν "κύκλο", και U_{eff}= 30.5K και τ_0 = $2.0x10^{-9}s$ (Εικόνα11).[48] Ακόμα ένα παράδειγμα είναι το σύμπλοκο με μοριακό τύπο $[Fe_4^{III}Er_2^{III}(teaH)_4(N_3)_4(Piv)_6]$ (**23**), όπου ο μεταλλικός πυρήνας σχηματίζει "κύκλο" με τα άτομα του Fe-Er να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (Εικόνα 12), ενώ από μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας φαίνεται ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις στο σύμπλοκο είναι σιδηρομαγνητικές (πιθανόν λόγω των end-on μορίων N_3^- , τα οποία γεφυρώνουν τα άτομα Fe).[49]

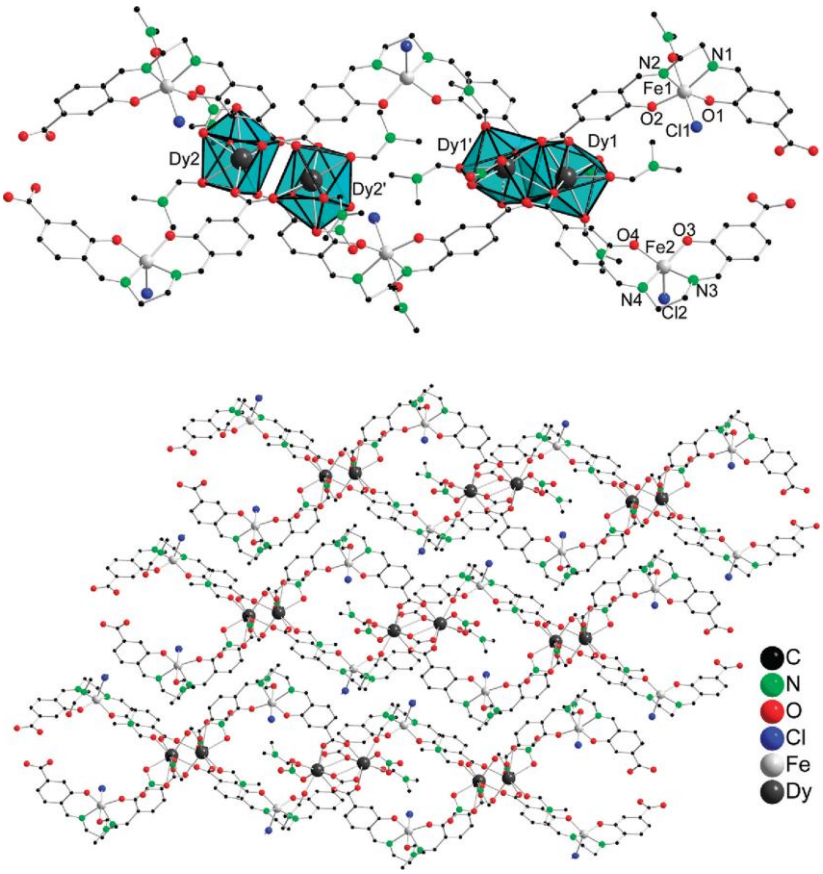


<u>Εικόνα 11</u> Ο μεταλλικός πυρήνας του **22**·$2H_2O$·$7CH_3OH$**.** Στα αριστερά βλέπουμε ότι τα άτομα δεν βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο.



<u>Εικόνα 12</u> Ο μεταλλικός πυρήνας της ένωσης **23** χωρίς τα μόρια των υποκαταστατών.

Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί αρκετά πολυμερή συναρμογής Fe/Ln μιας διάστασης, όμως λίγα παρουσιάζουν αξιόλογες μαγνητικές ιδιότητες. Το πρώτο παράδειγμα που θα αναφέρουμε είναι η μονοδιάστατη αλυσίδα με μοριακό τύπο $[Fe_2^{III}Ln^{III}(4\text{-Me-sal})_4(2,2'\text{-bipy})_2(H_2O)_5]Cl_{1/2}(NO_3)_{1/2}\cdot 5H_2O$ (Ln= Gd, Dy), με τα ανάλογα του Gd και Dy να είναι ισοδομικά. Οι μαγνητικές μετρήσεις έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, χωρίς όμως να εμφανίζουν εκτός φάσης σήμα.[50] Άλλο ένα παράδειγμα είναι το πολυμερές με μοριακό τύπο $\{[Ln_2(FeLCl)_2(NO_3)_2(DMF)_5]\cdot(DMF)_4\}_n$ (Ln = Y, Eu, Gd, Tb, Dy) (H_4L= N,N′-bis (4-carboxysalicylidene)-ethylenediamine). Όλα τα ανάλογα είναι ισοδομικά, και το ανάλογο του Dy φαίνεται στην Εικόνα 13. Οι μαγνητικές μετρήσεις για τα ανάλογα του Gd, Tb και Dy δείχνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, όμως σε κανένα δεν παρατηρήθηκαν εκτός φάσης σήματα.[51]



<u>Εικόνα13</u> *Πάνω:* η μοριακή δομή της μοναδιαίας αλυσίδας $\{[Dy_2(FeLCl)_2(NO_3)_2(DMF)_5]\cdot(DMF)_4\}_n$, *Κάτω:* η τρισδιάστατη διαμόρφωση των επιμέρους αλυσίδων στο χώρο.

Γ. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων ετερομεταλλικών συμπλόκων ή/και πολυμερών Fe/Ln με διάφορες βάσεις Schiff του 2-αμινο-ισοβουτυρικού οξέος (aibH). Το συνθετικό σχήμα το οποίο επιλέξαμε αποτελείται από τα εξής συστήματα αντιδράσεων:
Fe^{III}/ Ln^{III}/ 2-OH-naphth/ aibH και Fe^{III}/ Ln^{III}/ salicylaldehyde/ aibH όπου
2-OH-naphth: 2-υδρόξυ-ναφθαλδεΰδη, salicylaldehyde: σαλικυλική αλδεΰδη , aibH: 2-αμινο-ισοβουτιρικό οξύ και Ln: Ce, La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er.
Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε το συγκεκριμένο συνθετικό σχήμα είναι οι εξής:
1) Αποτελείται από δύο είδη παραμαγνητικών κέντρων, εκ των οποίων το ένα (Fe^{III}) έχει πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ το δεύτερο είδος (Ln^{III}) διαθέτει μεγάλη ανισοτροπία, εκτός του Gd το οποίο είναι ισοτροπικό. Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά συμβάλουν στην παρατήρηση αξιόλογων μαγνητικών ιδιοτήτων.
2) Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούμε μπορούν να λειτουργήσουν με τρόπο χηλικό σταθεροποιώντας τα μεταλλικά κέντρα, καθώς και με τρόπο γεφυρωτικό διαθέτοντας κατάλληλες ομάδες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων ή/και πολυμερών συναρμογής.

Δ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Δ.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΟΡΓΑΝΑ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη χρήση υπερχλωρικών αλάτων λόγω της επικινδυνότητάς τους όσον αφορά την εκρηκτική τους συμπεριφορά. Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Η σύνθεση του $[Fe_3O(PhCOO)_6(H_2O)_3]Cl$ πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία[52]. Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK. Η θερμική εξάρτηση (300-5K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID στο University of Endinburgh. 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 Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland.

Δ.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

$\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$ (1·4.5MeOH)

Σε MeOH (15 ml) προστέθηκαν 2-OH-naphth (0.3 mmol, 52 mg), aibH (0.3 mmol, 31 mg) και NEt_3 (1 mmol) και μετά από 5 λεπτά ανάδευσης προστέθηκαν ταυτόχρονα $FeCl_3\cdot 6H_2O$ (0.3 mmol, 81 mg) και $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0.3 mmol, 130 mg). Το διάλυμα, χρώματος σκούρου καφέ, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες και έπειτα από διήθηση αφέθηκε για αργή εξάτμιση. Μετά από 4 μέρες προέκυψαν κρύσταλλοι σε σχήμα ράβδων και χρώματος σκούρου καφέ της ένωσης $\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$ (L_1 η βάση Schiff που σχηματίστηκε από 2-OH-naphth και aibH) σε απόδοση ~30%. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα: C: 52.07, H: 4.53, N: 4.59%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{64}H_{70}Fe_2LaN_5O_{20}$: C: 51.94, H: 4.77, N: 4.73 %.

$\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$ (2·MeOH)

Σε MeOH (13 ml) προστέθηκαν 2-OH-naphth (0.1 mmol, 17 mg), aibH (0.1 mmol, 10 mg), $[Fe_3O(PhCOO)_6(H_2O)_3]Cl$ (0.033 mmol, 33 mg), $Dy(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ (0.1 mmol, 44 mg) και NEt_3 (0.3 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 95° C για 12 ώρες. Μετά από αργή επαναφορά στην θερμοκρασία δωματίου, μαύρου χρώματος κρύσταλλοι σε σχήμα ράβδων της ένωσης $\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$ (όπου L_1 είναι η βάση Schiff που σχηματίστηκε από τη 2-OH-naphth και το aibH) ελήφθησαν σε ~30% απόδοση. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα: C: 57.43, H: 4.72, N: 4.54%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{183}H_{170}Dy_2Fe_6N_{12}O_{39}$: C: 57.52, H: 4.48, N: 4.40 %.

$\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$ (3·MeOH)

Για την παρασκευή της ένωσης $\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$ ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με το **2** αντικαθιστώντας το $Dy(NO_3)_3\cdot 5H_2O$ με $Ho(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0.1 mmol,44 mg). Η απόδοση της αντίδρασης είναι ~30%. Αναλυτικά δεδομένα: C: 57.56, H: 4.30, N: 4.27%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{183}H_{170}Ho_2Fe_6N_{12}O_{39}$: C: 57.44, H: 4.47, N: 4.39%.

$\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (4)

Σε MeOH (15 ml) προστέθηκαν η σαλικυλική αλδεΰδη (0.5 mmol, 61mg, d≈ 1g/cm^3), aibH (0.5 mmol, 52 mg) και NEt_3 (2 mmol) και εν συνεχεία αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα, στο τέλος της οποίας προστέθηκαν ταυτόχρονα ο $FeCl_3\cdot 6H_2O$ (0.5 mmol, 135 mg) και $La(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ (0.5 mmol, 216 mg). Το διάλυμα που προέκυψε, χρώματος σκούρου κόκκινου, αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για ακόμη 3 ώρες και έπειτα διηθήθηκε και αφέθηκε για αργή εξάτμιση. Μετά από 2 ημέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι τετράγωνου σχήματος και χρώματος σκούρου κόκκινου της ένωσης $\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (L_2 η βάση Schiff που σχηματίστηκε από salicylaldehyde και aibH) σε απόδοση ~40%.

Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα: C: 45.31, H: 4.70, N: 5.86%. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο $C_{92}H_{108}Fe_4La_2N_{10}O_{36}$: C: 45.45, H: 4.48, N: 5.76 %.

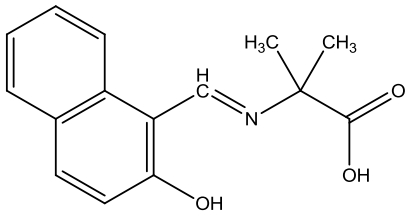
Ε. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ε.1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

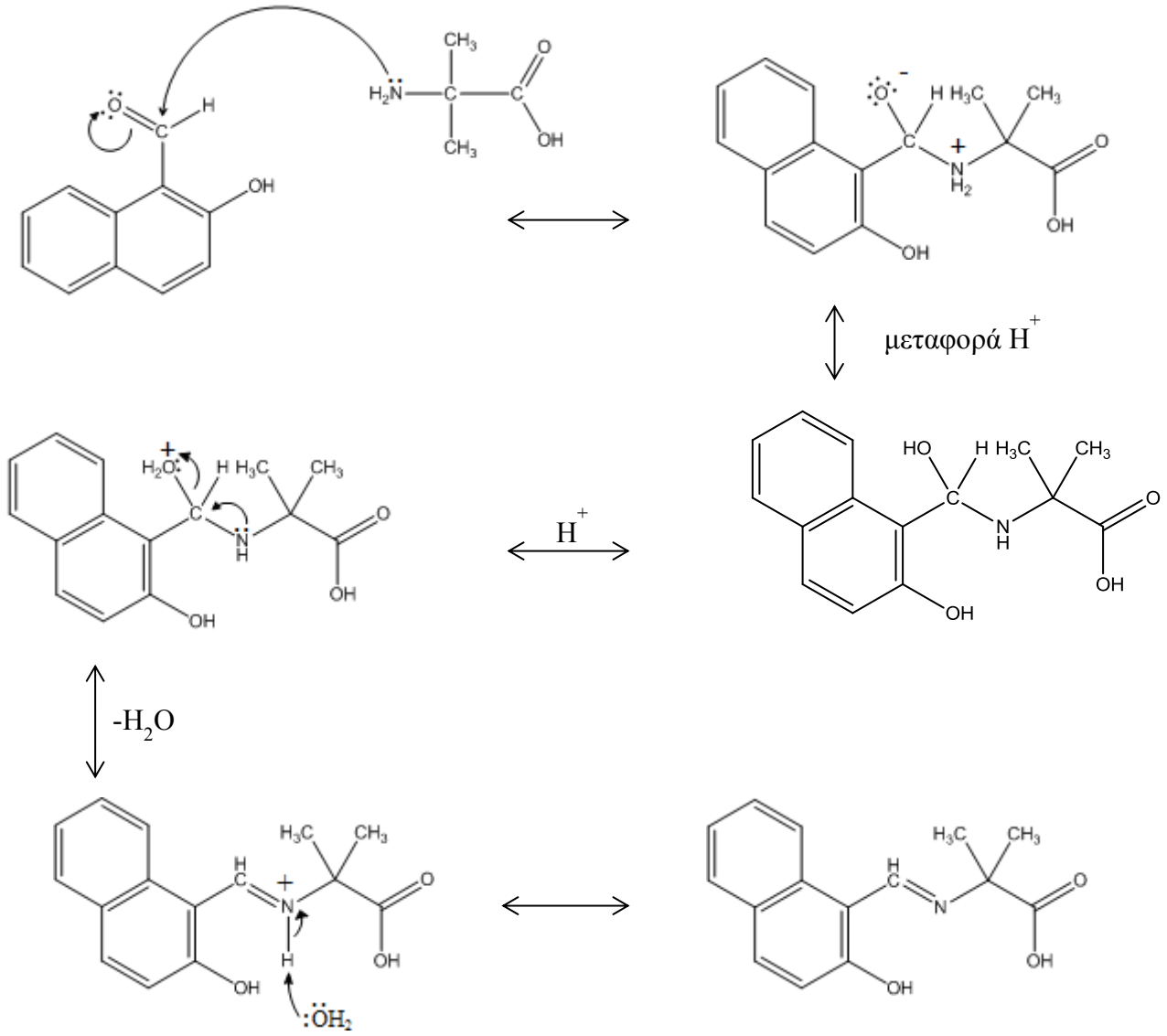
Η αντίδραση μεταξύ 2-OH-naphth, aibH, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ παρουσία βάσης NEt_3 σε MeOH σε θερμοκρασία δωματίου, οδήγησε στο σχηματισμό της ετερομεταλλικής μονοδιάστατης αλυσίδας $\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)] \cdot 4.5MeOH\}_n$ με απόδοση ~30%, σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (**1**).

$$2FeCl_3 \cdot 6H_2O + La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 4\ \text{2-OH-naphth} + 4\text{aibH} \xrightarrow{MeOH}$$
$$\{[Fe_2La(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)] \cdot 4.5MeOH\}_n + 6Cl^- + 2NO_3^- + 8H^+ + 21H_2O \quad \mathbf{1}$$

Από την αντίδραση της 2-OH-naphth και του αμινοξέος aibH προέκυψε η βάση Schiff H_2L_1 όπως φαίνεται στην Εικόνα 14, ενώ ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 15.



Εικόνα 14 Η βάση Schiff H_2L_1 που προέκυψε από την αντίδραση της 2-OH-naphth και του aibH.



Εικόνα 15 Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού της βάσης Schiff.

Γνωρίζοντας πλέον τη δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **1** και θέλοντας να διερευνήσουμε περαιτέρω το σύστημα Fe^{III} /La^{III} /2-OH-naphth /aibH, το επόμενο βήμα μας ήταν να αλλάξουμε την πηγή του σιδήρου χρησιμοποιώντας $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ και $[Fe_3O(PhCOO)_6(H_2O)_3]Cl$, χωρίς όμως να καταφέρουμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν. Έπειτα στην προσπάθειά μας να εξετάσουμε το ρόλο που παίζει ο διαλύτης στην αντίδραση, επαναλάβαμε την ίδια αντίδραση με EtOH και MeCN. Η αντίδραση σε EtOH δεν έδωσε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν, ενώ καταφέραμε να απομονώσουμε μονοκρυστάλλους από την αντίδραση σε MeCN. Όμως, η δομή του μορίου που απομονώθηκε ήταν ήδη γνωστή και ήταν ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο με μοριακό τύπο $[Fe^{III}(2\text{-OH-naphth})_3]$, με την υδροξυλομάδα της 2-OH-naphth να είναι αποπρωτονιωμένη. Συμπεράναμε λοιπόν ότι η φύση του διαλύτη είναι πολύ σημαντική για το σχηματισμό του **1**.

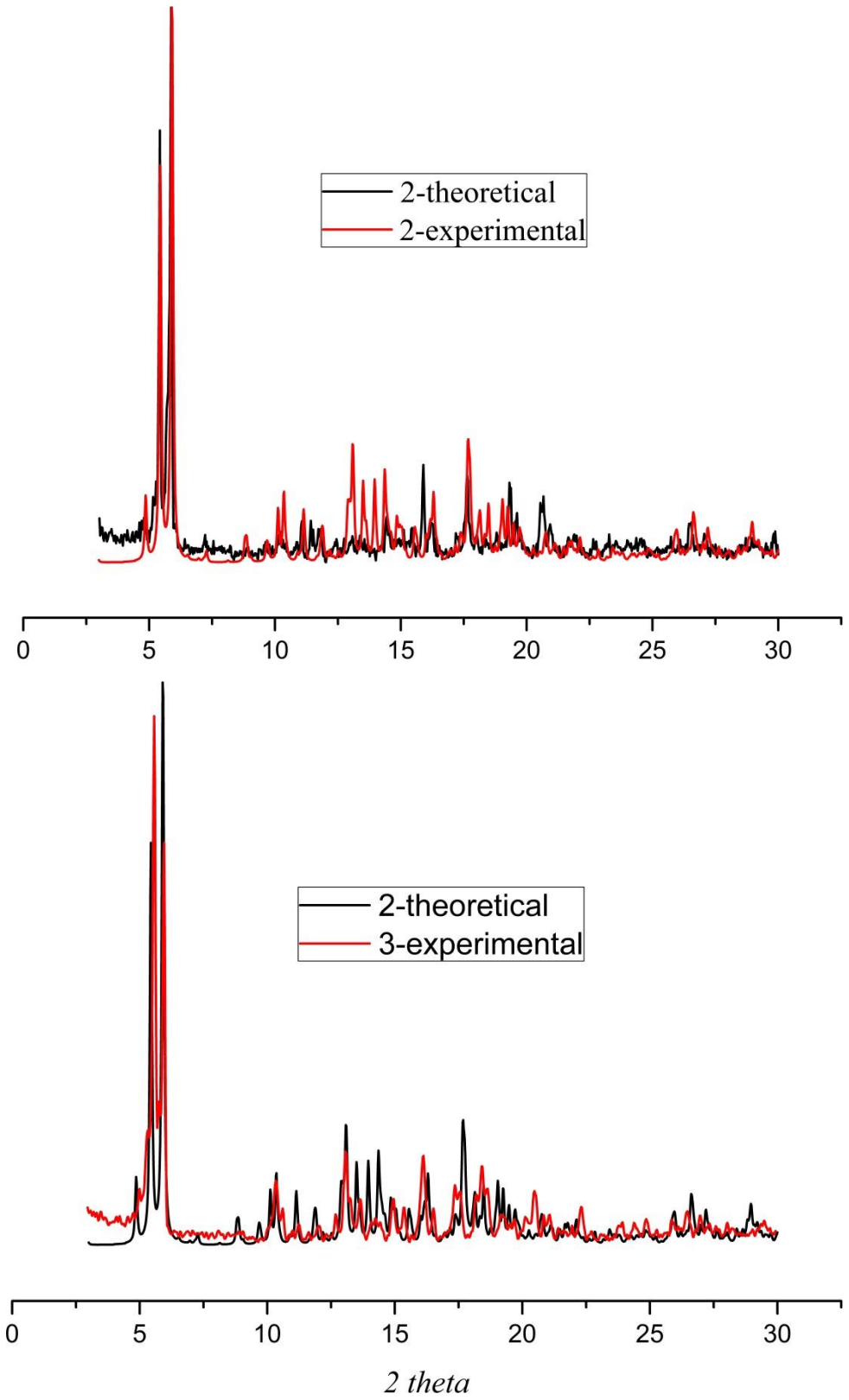
Στη συνέχεια θέλοντας να εξετάσουμε εάν ήταν δυνατή η απομόνωση προϊόντος με κάποιο διαφορετικό λανθανίδιο, χρησιμοποιήσαμε $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ και $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, χωρίς όμως επιτυχία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η ατομική ακτίνα των λανθανιδίων μειώνεται όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός τους. Συνεπώς, η φύση του λανθανιδίου στο συγκεκριμένο σύστημα παίζει σημαντικό ρόλο.

Γνωρίζοντας ότι οι συνθήκες μίας αντίδρασης, όπως θερμοκρασία και πίεση, μπορούν να επηρεάσουν το προϊόν της αντίδρασης, επαναλάβαμε την αντίδραση σε διαλυτοθερμικές συνθήκες και συγκεκριμένα στους 95° C και για 12 ώρες, αλλάζοντας κάθε φορά είτε την πηγή Fe^{III}, είτε τον διαλύτη, είτε το λανθανίδιο. Η αντίδραση μεταξύ 2-OH-naphth, aibH, $[Fe_3O(PhCOO)_6(H_2O)_3]Cl$ και $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ παρουσία βάσης NEt_3 σε MeOH, σε θερμοκρασία 95° C και για 12 ώρες, ήταν εκείνη που τελικά οδήγησε στην απομόνωση του προϊόντος $\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2] \cdot MeOH\}_n$ σε απόδοση ~30%, όπως φαίνεται και στην παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση (**2**). Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός μιας νέας ετερομεταλλικής αλυσίδας διαφορετικής από την αρχική.

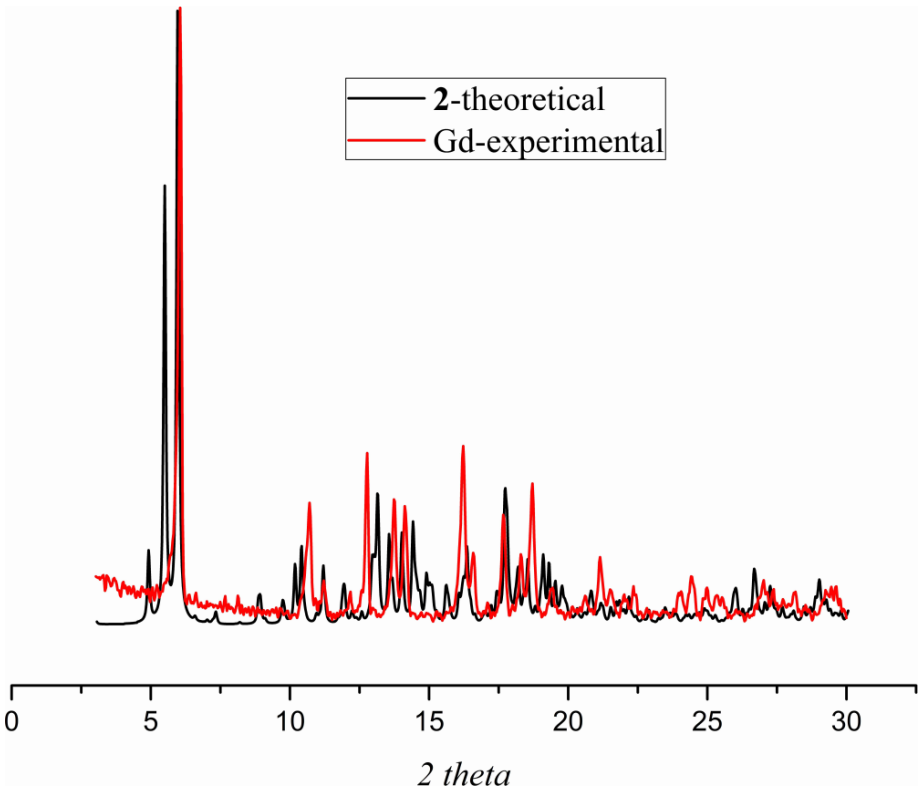
$$2[Fe_3O(PhCOO)_6(H_2O)_3]Cl + 2Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 12\ \text{2-OH-naphth} + 12\text{aibH} \xrightarrow{MeOH/Bomb}$$

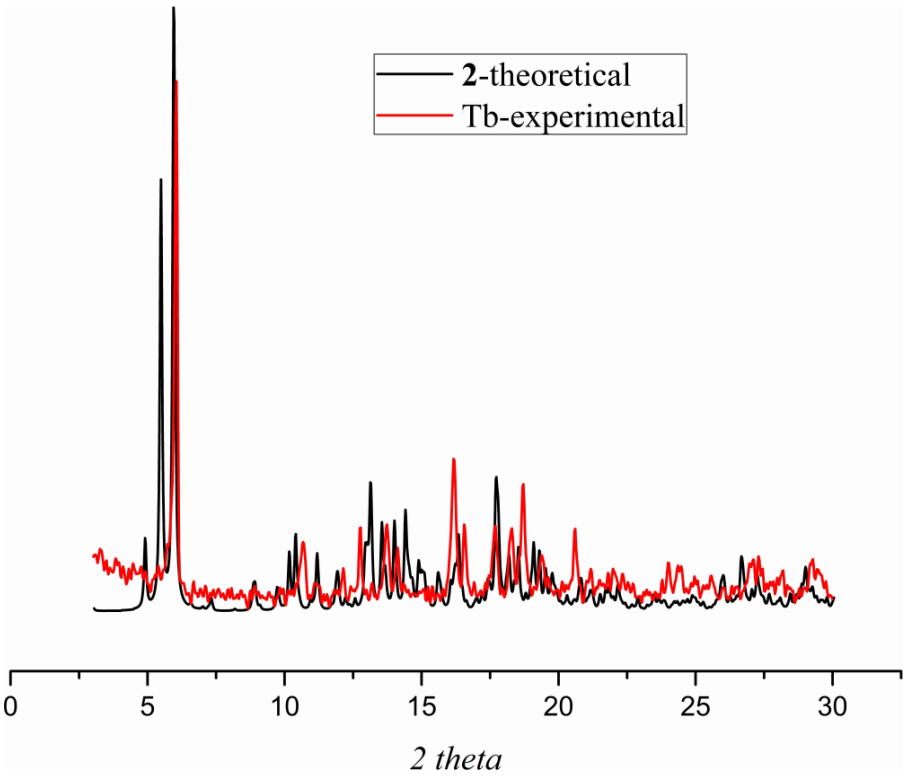
$$[Fe_6Dy_2(L_1)_{12}(MeOH)_2] + 12PhCOO^- + 6NO_3^- + 2Cl^- + 20H^+ + 30H_2O \quad (\mathbf{2})$$

Επαναλάβαμε την ίδια αντίδραση αυτή τη φορά με $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ έτσι ώστε να εξετάσουμε εάν αλλάζοντας τη φύση του λανθανιδίου μπορούμε να απομονώσουμε το αντίστοιχο προϊόν. Από την αντίδραση με $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ λάβαμε την ένωση $\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2] \cdot MeOH\}_n$ το οποίο επιβεβαιώθηκε ότι είναι ισοδομικό με το **2** από Περίθλαση Ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης του δείγματος. Τα διαγράμματα που λήφθηκαν φαίνονται στην Εικόνα 16. Στις αντιδράσεις με $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ καταφέραμε να απομονώσουμε και από τις δύο κρυσταλλικό προϊόν, όμως από τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης του δείγματος (Εικόνα 17), φαίνεται ότι τα προϊόντα που προέκυψαν δεν είναι ισοδομικά με την ένωση **2**.



<u>Εικόνα 16</u> *Πάνω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του **2**, *Κάτω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του **3**



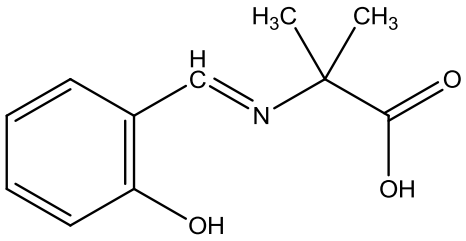


<u>Εικόνα 17</u> *Πάνω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του Gd, *Κάτω:* το θεωρητικό διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του **2** μαζί με το πειραματικό του Tb.

Τέλος, προσπαθώντας να κάνουμε περαιτέρω αλλαγές στο σύστημα Fe^{III} /La^{III} /2-OH-naphth /aibH αποφασίσαμε να αλλάξουμε την αλδεΰδη, χρησιμοποιώντας έτσι την σαλικυλική αλδεΰδη αντί της 2-OH-naphth. Η αντίδραση μεταξύ salicylaldehyde, aibH, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ και $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ παρουσία βάσης NEt_3 σε MeOH σε θερμοκρασία δωματίου, οδήγησε στο σχηματισμό μιας νέας ετερομεταλλικής μονοδιάστατης αλυσίδας με τύπο $\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ σε απόδοση ~30%, σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (**3**).

$$4FeCl_3 \cdot 6H_2O + 2La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 8\ \text{salicylaldehyde} + 8\text{aibH} + \xrightarrow{MeOH}$$
$$\{[Fe_4La_2(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n + 12Cl^- + 4NO_3^- + 16H^+ + 42H_2O \quad \mathbf{3}$$

Από την αντίδραση της σαλικυλικής αλδεΰδης και του αμινοξέος aibH προέκυψε η βάση Schiff H_2L_2 όπως φαίνεται στην Εικόνα 18, ενώ ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης είναι ίδιος με αυτόν που προτάθηκε προηγουμένως για τη βάση Schiff H_2L_1.



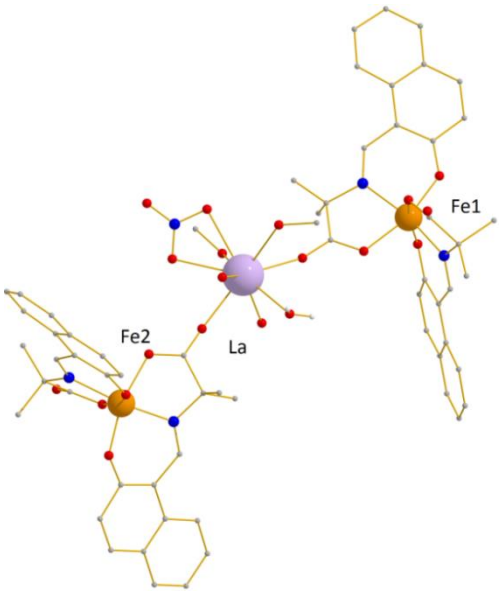
<u>Εικόνα 18</u> Η βάση Schiff H_2L_2 που προέκυψε από την αντίδραση της salicylaldehyde και του aibH.

Ε.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

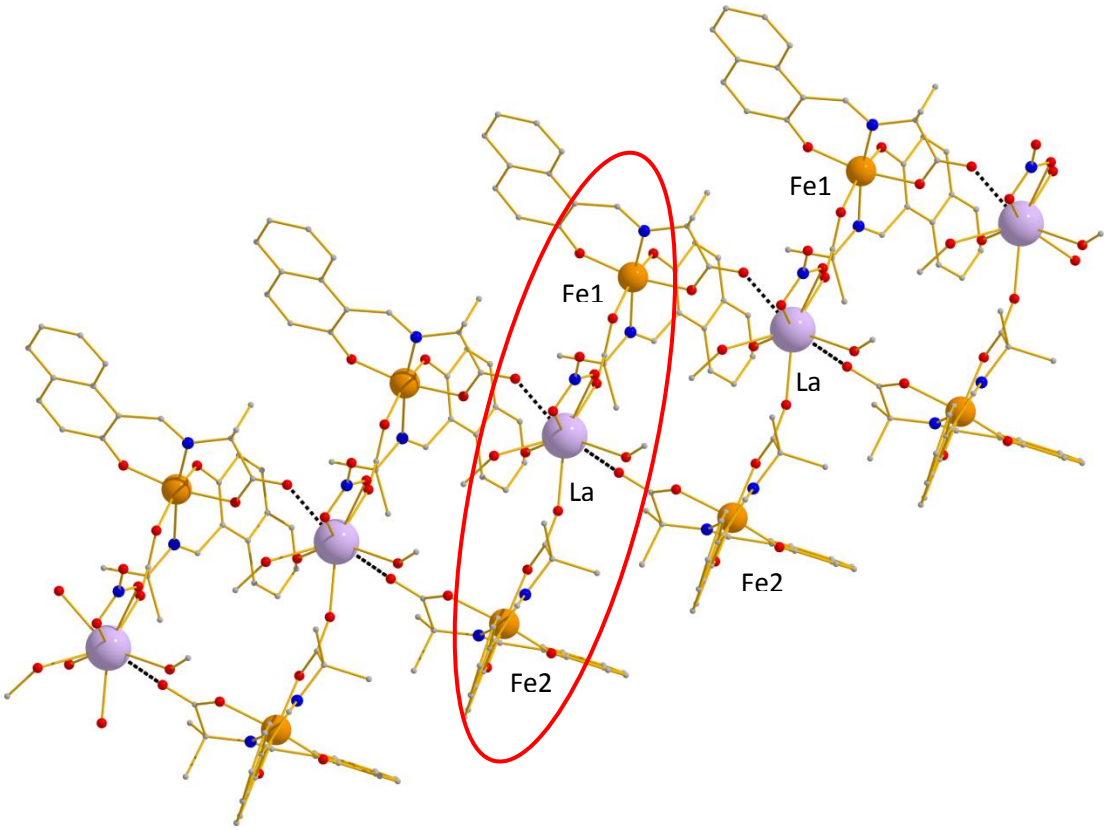
Οι μοριακές δομές των πολυμερών **1, 2, 4** παρουσιάζονται στις Εικόνες 19 - 36, ενώ τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δίνονται στους Πίνακες 4-7. Το πολυμερές **3** όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι ισοδομικό με το **2,** επομένως θα περιγραφεί μόνο η δομή του **2**.

$\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$ ($1\cdot 4.5MeOH$)

Η μονοδιάστατη αλυσίδα **1** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1$ και η επαναλαμβανόμενη μονάδα από την οποία αποτελείται είναι η $[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]$ (Εικόνα 19) η οποία ενώνεται μέσω τεσσάρων δεσμών συναρμογής με δύο γειτονικές μονάδες όπως φαίνεται στην Εικόνα 20**.** Μέσα στην τριμεταλλική μονάδα το κεντρικό άτομο La^{III} βρίσκεται σε απόσταση ~6.5Å από τα τερματικά άτομα Fe^{III}, ενώ το κάθε άτομο Fe^{III} ενώνεται με το κεντρικό άτομο La^{III} μέσω δύο syn, anti- η^1: η^1: μ καρβοξυλάτο ομάδων, οι οποίες προέρχονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L_1^{2-}. Σε κάθε άτομο Fe^{III} δύο πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες συνδέονται με τρόπο ένταξης η^1:η^1:η^1:η^1:μ, σχηματίζοντας δύο πενταμελείς και δύο εξαμελείς δακτυλίους. Επομένως δύο από τους τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των ατόμων Fe^{III} με το κεντρικό άτομο La^{III}, ενώ οι υπόλοιποι δύο συνδέουν την τριμεταλλική μονάδα με δύο γειτονικές μονάδες μέσω των καρβοξυλάτο ομάδων τους με τρόπο ένταξης anti,anti- η^1: η^1:μ (Εικόνα 21).



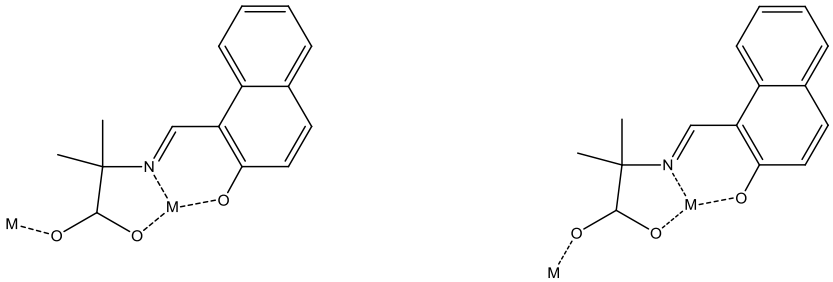
<u>Εικόνα 19</u> Δομή της τριμεταλλικής επαναλαμβανόμενης μονάδας του **1**.



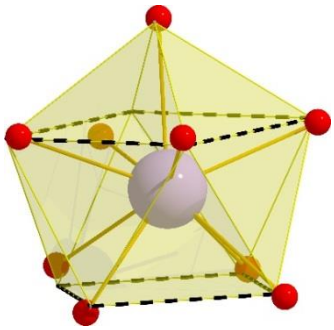
<u>Εικόνα 20</u> Ο τρόπος σύνδεσης των τριμεταλλικών μονάδων του **1**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών.

Τα άτομα Fe^{III} υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με τη σφαίρα ένταξής τους να αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου τα οποία προέρχονται από τους υποκαταστάτες. Η οξειδωτική βαθμίδα των Fe είναι +3 όπως επιβεβαιώθηκε με τη μέθοδο Bond Valence Sum (BVS)[53]. Το άτομο του La^{III} είναι εννεαενταγμένο με τη γεωμετρία του να είναι σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα (Εικόνα 22) και τη σφαίρα ένταξής του να αποτελείται από εννέα άτομα οξυγόνου τα οποία προέρχονται από τους εξής υποκαταστάτες: τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερις υποκαταστάτες L_1^{2-}, ένα μόριο NO_3^- το οποίο προσδένεται χηλικά, δύο τερματικά μόρια MeOH και ένα τερματικό μόριο H_2O.

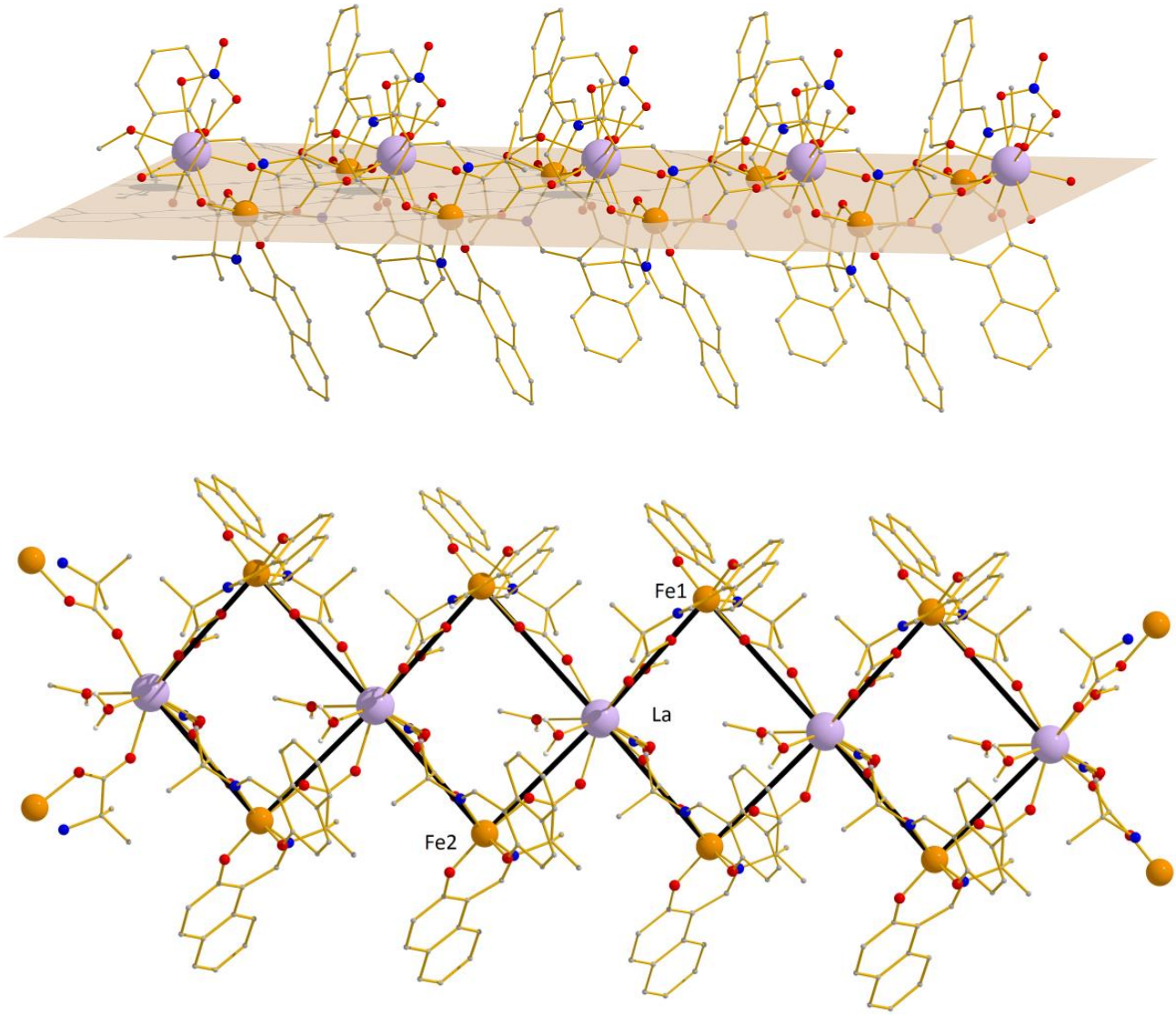
Το μονοδιάστατο πολυμερές μπορεί να περιγραφεί ως "ταινία" αποτελούμενη από επαναλαμβανόμενες μονάδες $[Fe_2La_2]$, με τις αποστάσεις Fe-Fe και La-La να είναι 8.98 Å και 8.29Å, αντίστοιχα. Τα άτομα Fe^{III} βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ το άτομο La^{III} βρίσκεται σε απόσταση ~1.48Å πάνω από το επίπεδο (Εικόνα 23). Η μικρότερη απόσταση δύο ατόμων Fe μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων και δύο ατόμων La μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων είναι 7.45Å και 14.30Å αντίστοιχα. Επίσης, μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων υπάρχουν π-π αλληλεπιδράσεις τύπου T (Εικόνα 24), οι οποίες προέρχονται από τους αρωματικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη L_1^{2-}, ενώ μέσα στην κάθε αλυσίδα υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο φαίνεται στην εικόνα 25.



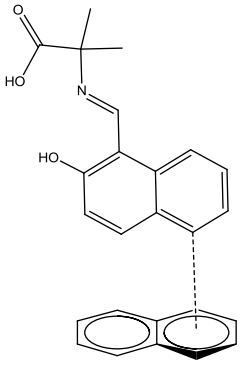
Εικόνα 21 Τρόποι ένταξης των πλήρως αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών L_1^{2-}.



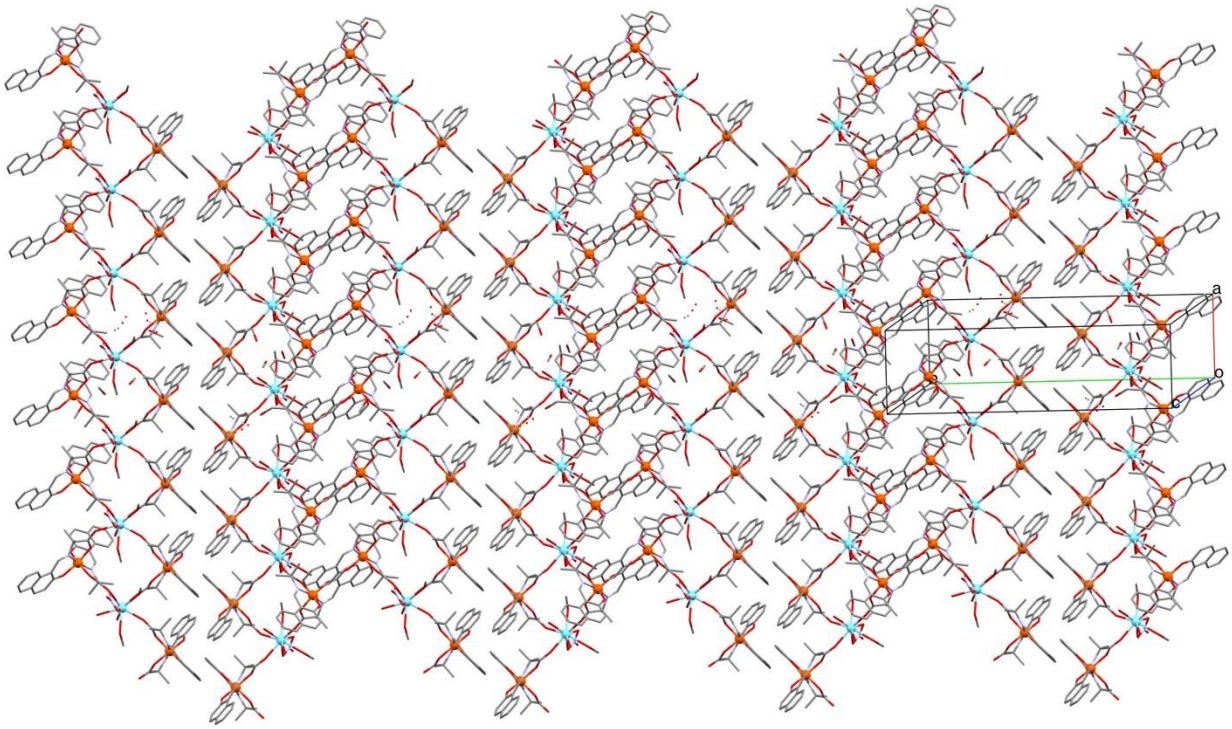
Εικόνα 22 Η γεωμετρία του εννεαενταγμενου La^{III} στην ένωση **1** : σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα.

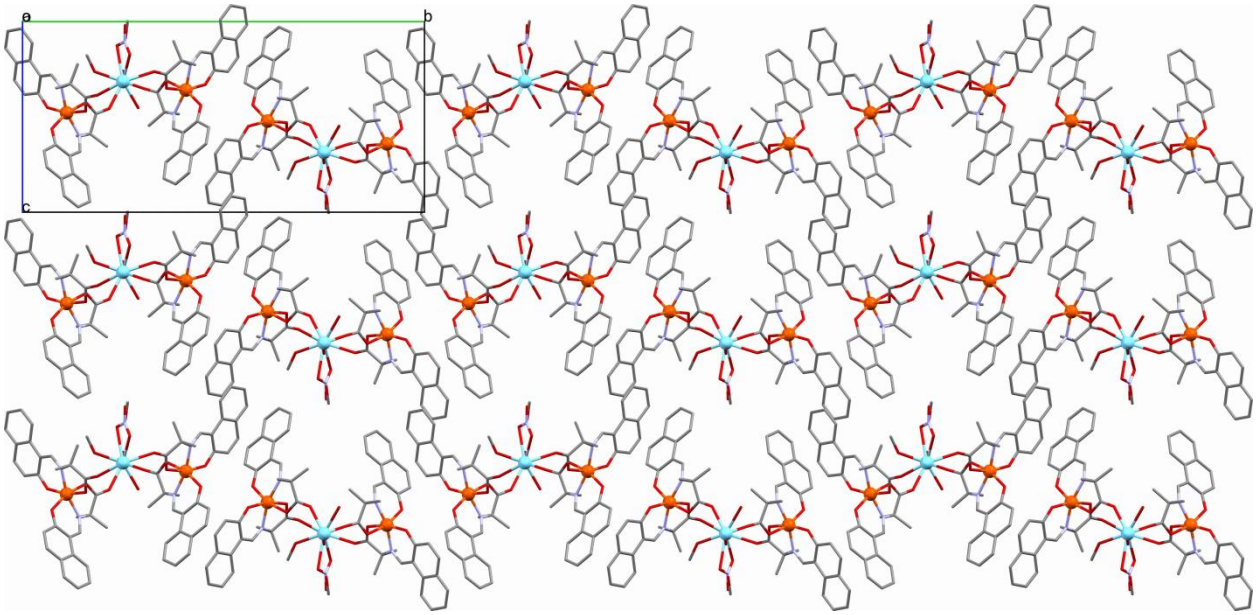


<u>Εικόνα 23</u> *Πάνω*: το επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα Fe^{III}. *Κάτω*: η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **1**.



<u>Εικόνα 24</u> Απεικόνιση των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου Τ μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη L_1^{2-} για την ένωση **1**.



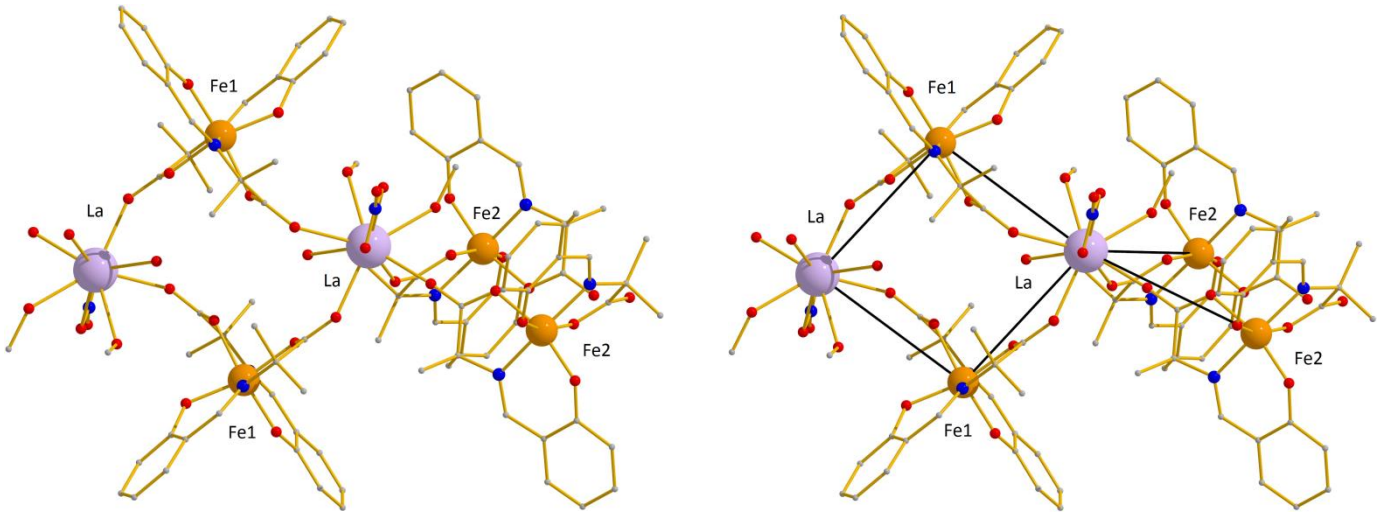


<u>Εικόνα 25</u> *Πάνω:*η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **1** στο επίπεδο ab, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας.

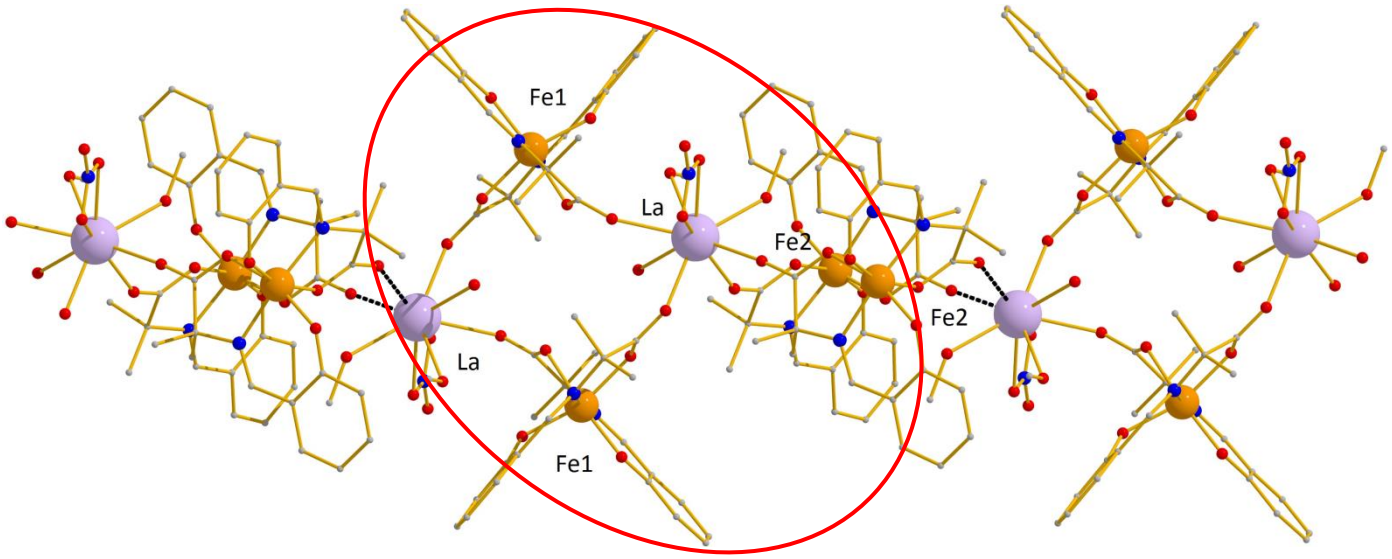
$\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (4)

Η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας του **4** έχει αρκετά όμοια χαρακτηριστικά με τη δομή του **1**, επομένως θα περιγραφεί πρώτα η ένωση **4** και μετά η ένωση **2**.

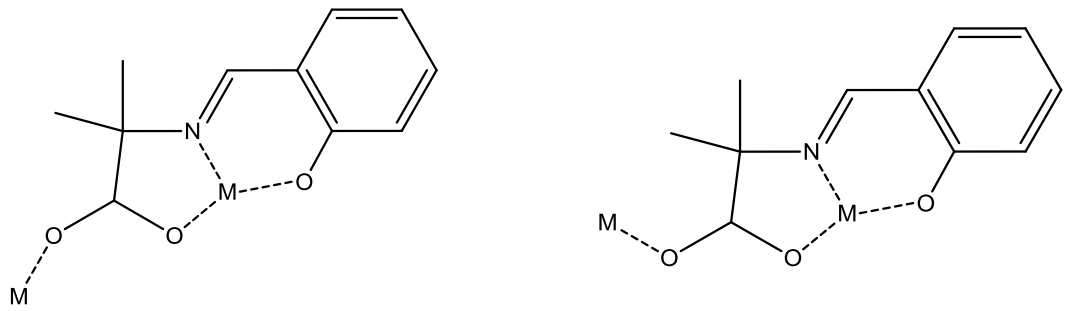
Η μονοδιάστατη αλυσίδα **4** κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα χώρου P-1 και η επαναλαμβανόμενη μονάδα από την οποία αποτελείται είναι η $[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]$ (Εικόνα 26) η οποία ενώνεται μέσω τεσσάρων δεσμών συναρμογής με δύο γειτονικές μονάδες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 27**.** Μέσα στην εξαπυρηνική μονάδα το ένα άτομο La^{III} ενώνεται με δύο άτομα Fe^{III} μέσω δύο syn,anti-η^1 :η^1 :μ καρβοξυλάτο ομάδων από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες, L_2^{2-}, ενώ το δεύτερο άτομο La^{III} ενώνεται και με τα τέσσερα άτομα Fe^{III} μέσω τριών syn, anti- η^1: η^1: μ καρβοξυλάτο ομάδων και μίας anti,anti-η^1:η^1:μ καρβοξυλάτο ομάδας από τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες, L_2^{2-}. Η κάθε εξαπυρηνική μονάδα ενώνεται με τις γειτονικές της με μία syn, anti- η^1: η^1: μ και μία anti,anti-η^1: η^1: μ καρβοξυλάτο ομάδα που προέρχονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L_2^{2-}. Σε κάθε άτομο Fe^{III} δύο πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες συνδέονται με τρόπο ένταξης η^1:η^1:η^1:η^1:μ, σχηματίζοντας δύο πενταμελείς και δύο εξαμελείς δακτυλίους. Οι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών φαίνονται στην Εικόνα 28. Επομένως έξι από τους οκτώ πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L_2^{2-} είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των ατόμων Fe^{III} με τα άτομα La^{III} μέσα στην εξαπυρηνική μονάδα, ενώ οι υπόλοιποι δύο είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση με δύο γειτονικές μονάδες.



<u>Εικόνα 26</u> Δομή της εξαπυρηνικής επαναλαμβανόμενης μονάδας του **4**.



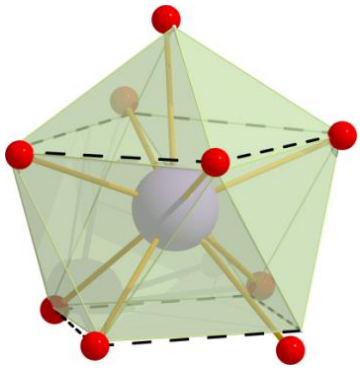
<u>Εικόνα 27</u> Ο τρόπος σύνδεσης των εξαπυρηνικών μονάδων του **4**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών.



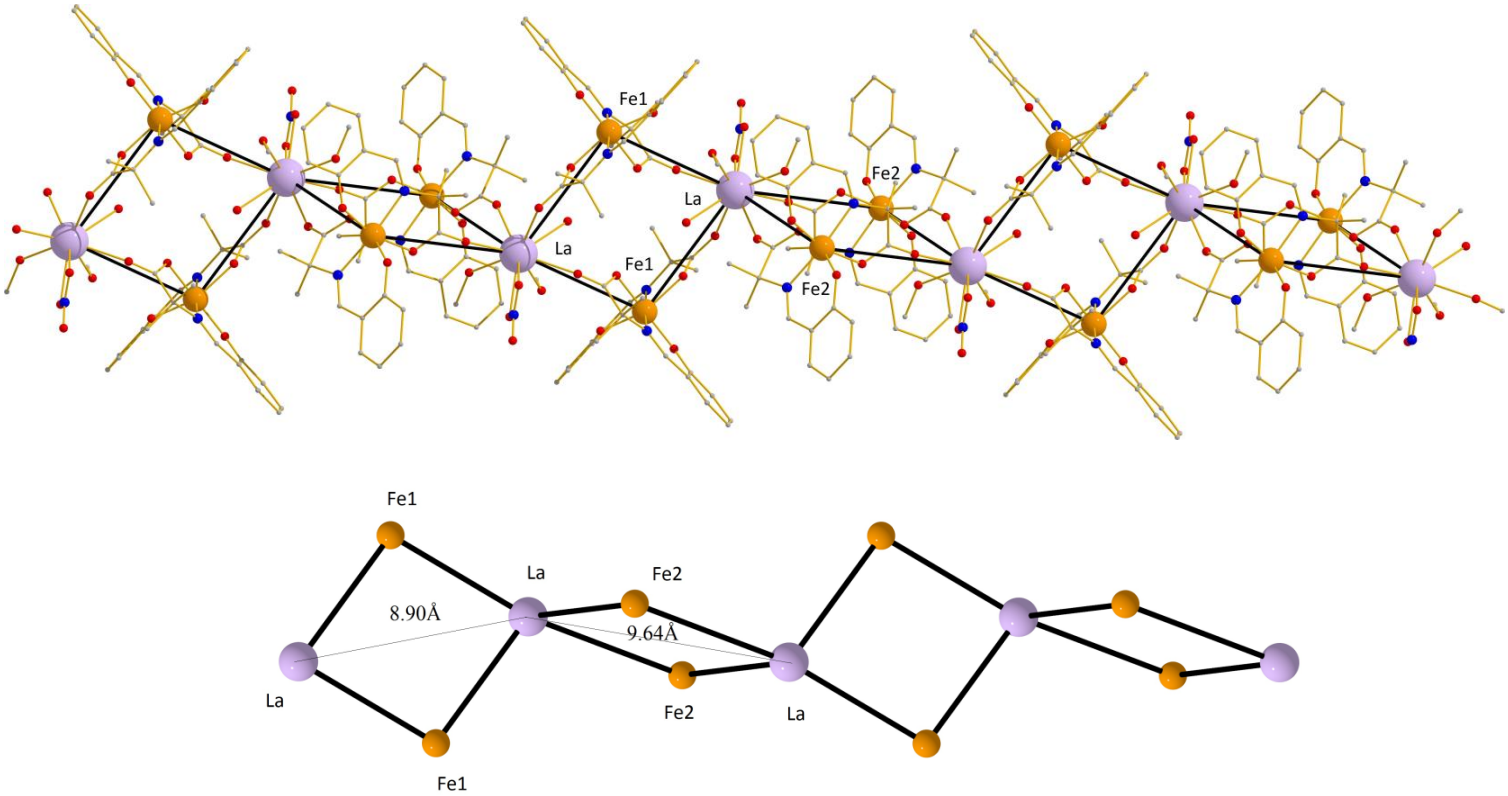
<u>Εικόνα 28</u> Τρόποι ένταξης του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_2^{2-}.

Τα άτομα Fe^{III} υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με τη σφαίρα ένταξής τους να αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου τα οποία προέρχονται από τους υποκαταστάτες. Η οξειδωτική βαθμίδα των Fe είναι +3 όπως επιβεβαιώθηκε με τη μέθοδο BVS. Τα άτομα του La^{III} είναι εννεαενταγμένα με τη γεωμετρία τους να είναι σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα (Εικόνα 29) και τη σφαίρα ένταξής τους να αποτελείται από εννέα άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από τους παρακάτω υποκαταστάτες: τέσσερα άτομα οξυγόνου από τέσσερις υποκαταστάτες L_2^{2-}, ένα μόριο NO_3^- το οποίο προσδένεται χηλικά, δύο τερματικά μόρια MeOH και ένα τερματικό μόριο H_2O.

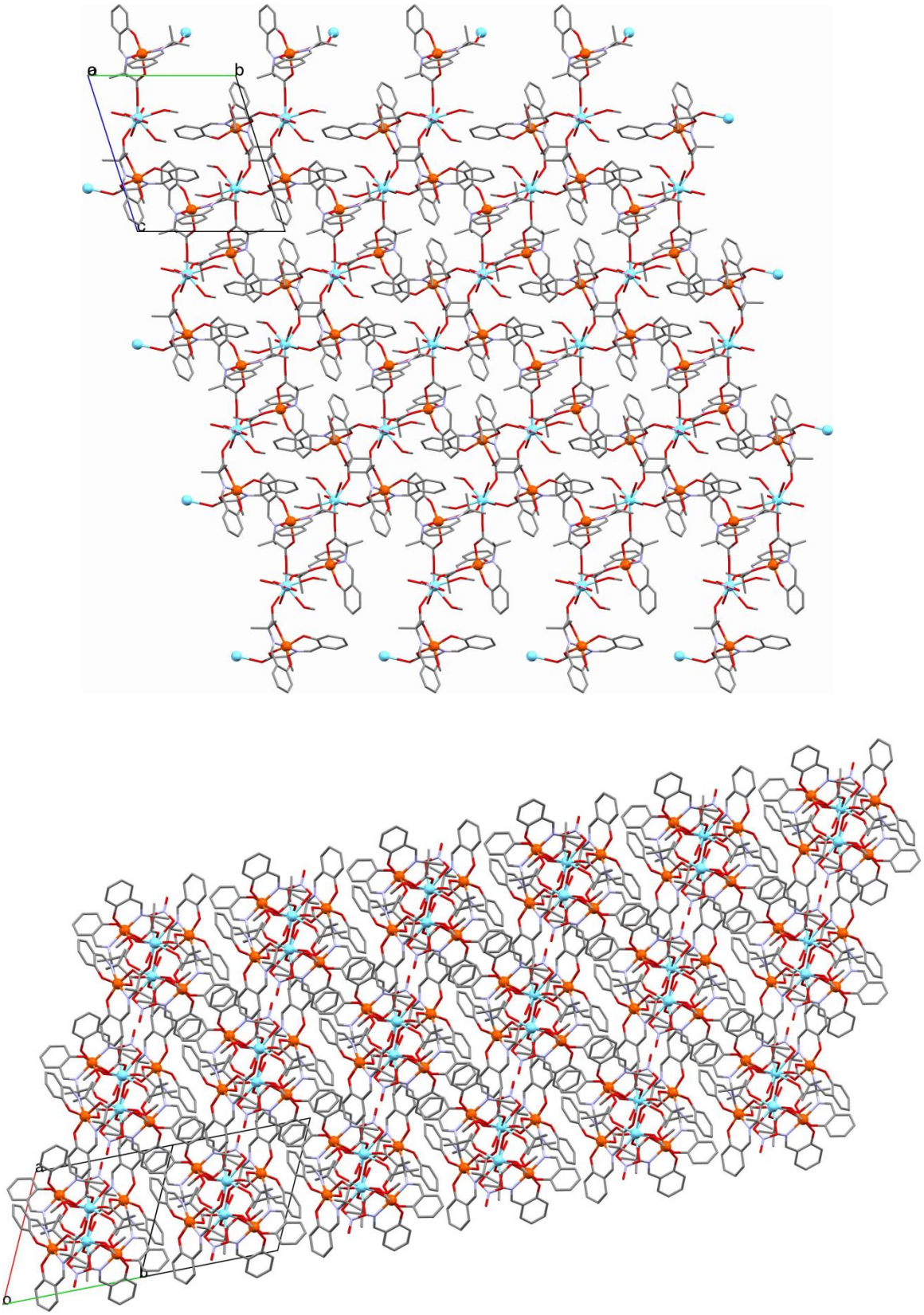
Το μονοδιάστατο πολυμερές μπορεί να περιγραφεί ως "ταινία" (όπως το **1**) η οποία όμως "στρίβει" και αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες $[Fe_2La_2]$ οι οποίες είναι κάθετες μεταξύ τους, γι' αυτό και η "ταινία" φαίνεται "στρεβλωμένη" (Εικόνα 30). Οι αποστάσεις μεταξύ των Fe1-Fe1 και Fe2-Fe2 είναι 7.65Å και 8.15Å αντίστοιχα, ενώ οι αποστάσεις La-La είναι 8.90Å και 9.64Å εναλλάξ σε κάθε $[Fe_2La_2]$ μονάδα (Εικόνα 30). Η μικρότερη απόσταση δύο ατόμων Fe μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων και δύο ατόμων La μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων είναι 7.27Å και 12.52Å αντίστοιχα, ενώ μέσα στην κάθε αλυσίδα υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο φαίνεται στην εικόνα 31.



Εικόνα 29 Η γεωμετρία του εννεαενταγμενου La^{III} στην ένωση **4**: σφαιρικά επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα.



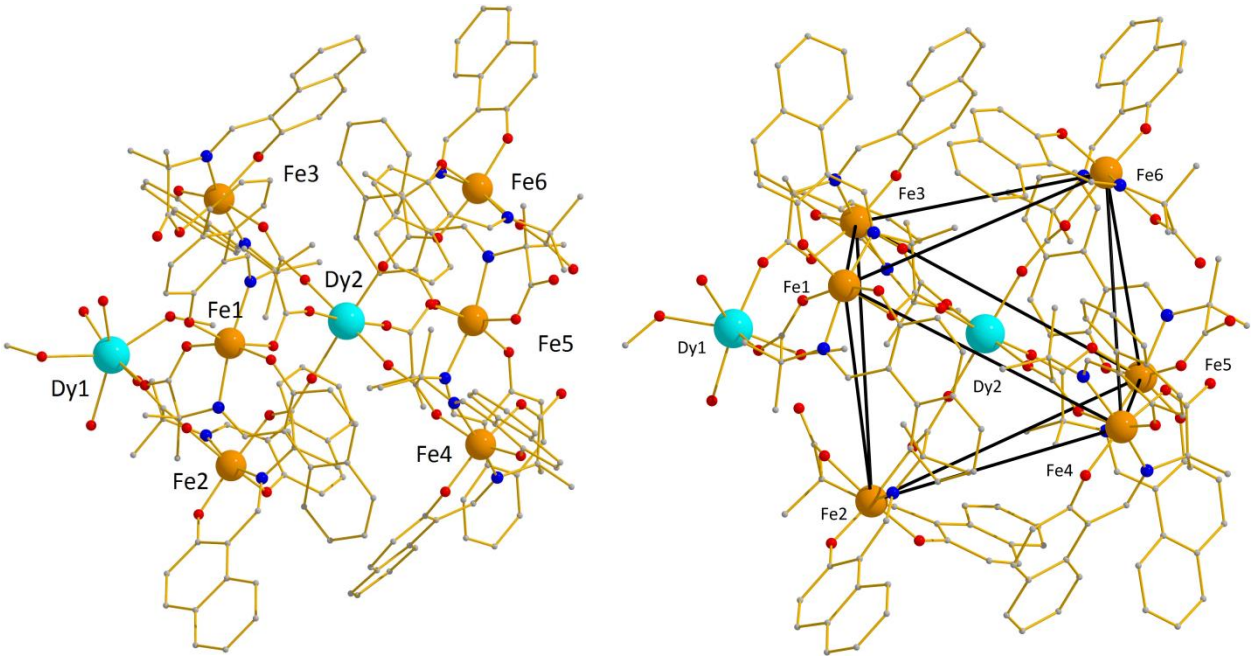
Εικόνα 30 *Πάνω:* η δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **4**, *Κάτω*: οι εναλλάξ αποστάσεις μεταξύ των La-La.



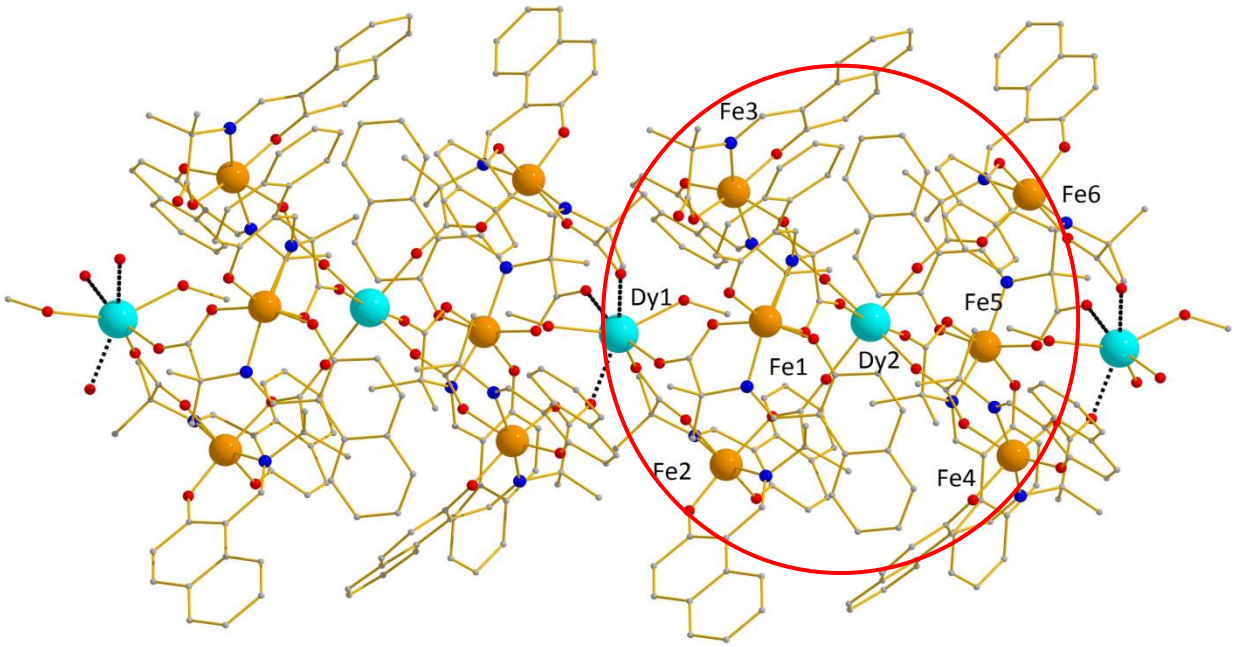
<u>Εικόνα 31</u> *Πάνω:*η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **4** στο επίπεδο bc, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας.

$\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$ (2)

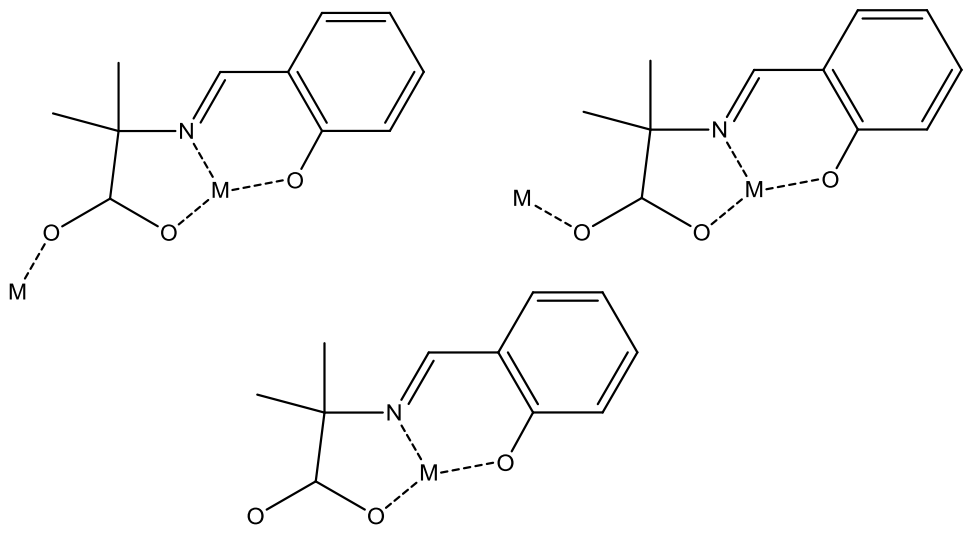
Η μονοδιάστατη αλυσίδα **2** κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα χώρου P-1, αποτελούμενη από $[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]$ επαναλαμβανόμενες μονάδες (Εικόνα 32) οι οποίες ενώνονται μέσω έξι δεσμών συναρμογής με τις γειτονικές τους μονάδες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 33. Μέσα στην οκταπυρηνική μονάδα το ένα άτομο Dy^{III} (Dy2) βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου που σχηματίζεται από τα έξι άτομα Fe^{III}, ενώ το δεύτερο άτομο Dy^{III} (Dy1) βρίσκεται σε απόσταση ~7.61Å από το Dy2 (Εικόνα 32). Όλοι οι υποκαταστάτες είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι (Εικόνα 34), L_1^{2-}, και οι τρεις από αυτούς είναι υπεύθυνοι για την ένωση των επαναλαμβανόμενων μονάδων μεταξύ τους, μέσω της καρβοξυλάτο ομάδας η οποία υιοθετεί τρόπο ένταξης syn,anti-η^1:η^1:μ. Μέσα στην οκταπυρηνική μονάδα το άτομο Dy1 ενώνεται με τα άτομα Fe1 και Fe2 μέσω των syn,anti-η^1:η^1:μ καρβοξυλάτο ομάδων που προέρχονται από δύο υποκαταστάτες. Το άτομο του Dy2 ενώνεται με τα άτομα Fe1, Fe2 και Fe6 μέσω των syn,anti-η^1:η^1:μ καρβοξυλάτο ομάδων από τρεις υποκαταστάτες, ενώ με τα άτομα Fe3, Fe4 και Fe5 μέσω των anti,anti-η^1:η^1:μ καρβοξυλάτο ομάδων από άλλους τρεις υποκαταστάτες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα άτομα Dy1 και Fe3 δεν ενώνονται μεταξύ τους με χημική γέφυρα, καθώς η καρβοξυλάτο ομάδα ενός από τους υποκαταστάτες απέχει από το άτομο του Dy1 ~4Å, αρκετά παραπάνω από τους συνηθισμένους δεσμούς συναρμογής Dy-O (2.2-2.4Å) (Εικόνα 35). Σε κάθε άτομο Fe^{III} δύο πλήρως αποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες συνδέονται με τρόπο ένταξης η^1:η^1:η^1:η^1:μ, σχηματίζοντας δύο πενταμελείς και δύο εξαμελείς δακτυλίους.



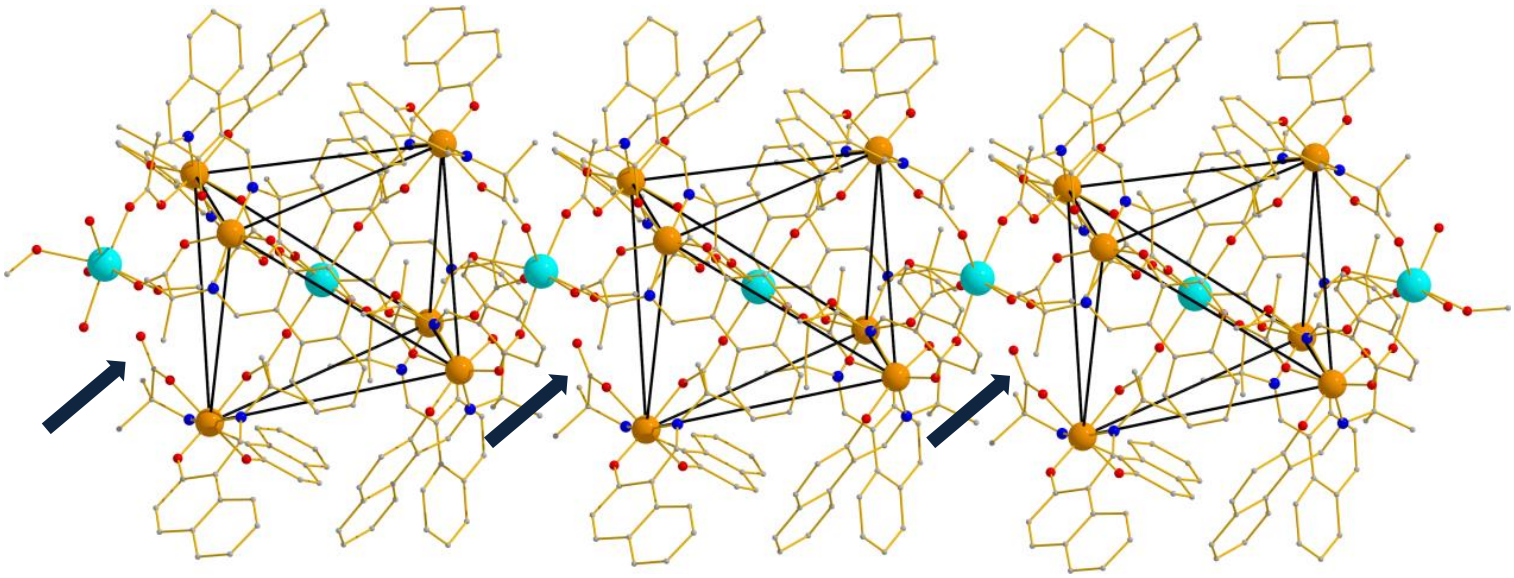
<u>Εικόνα 32</u> *Αριστερά:* η επαναλαμβανόμενη μονάδα του **2**, *Δεξιά:* το οκτάεδρο που σχηματίζουν τα έξι άτομα Fe^{III} μέσα στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.



<u>Εικόνα 33</u> Ο τρόπος σύνδεσης των οκταπυρηνικών μονάδων του **2**. Η μονάδα που επαναλαμβάνεται βρίσκεται μέσα στον κόκκινο κύκλο, ενώ η σύνδεση φαίνεται μέσω των μαύρων διακεκομμένων δεσμών.



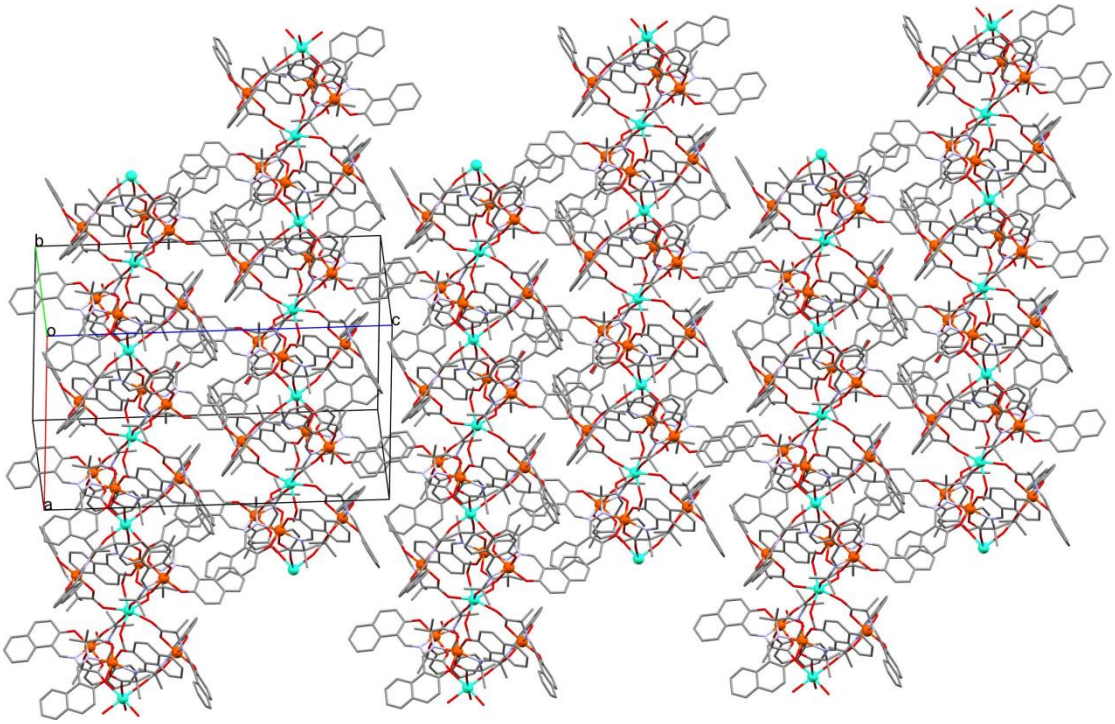
Εικόνα 34 Τρόποι ένταξης του πλήρως αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L_1^{2-}.

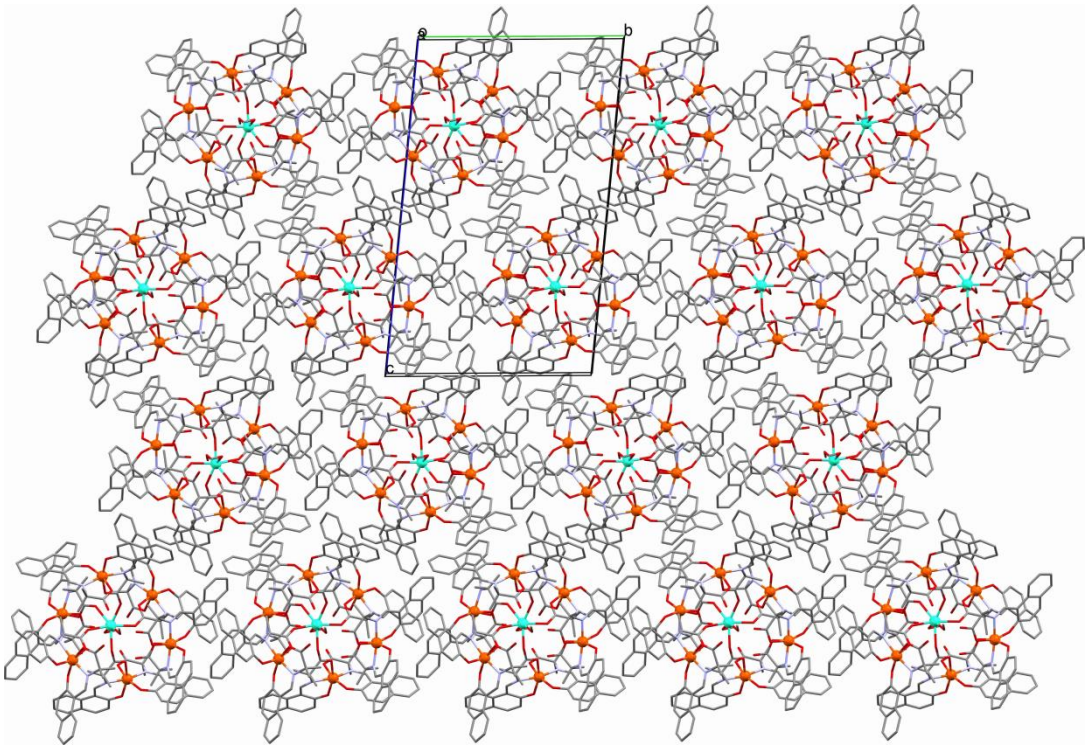


Εικόνα 35 Δομή της μονοδιάστατης αλυσίδας **2**. Τα βέλη δείχνουν τις καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες δεν έχουν συναρμοστεί.

Τα άτομα Fe^{III} υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με τη σφαίρα ένταξής τους να αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου τα οποία προέρχονται από τους υποκαταστάτες. Η οξειδωτική βαθμίδα των Fe είναι +3 όπως επιβεβαιώθηκε με τη μέθοδο BVS. Τα άτομα του Dy^{III} υιοθετούν δύο διαφορετικές γεωμετρίες καθώς το Dy1 είναι επταενταγμένο ενώ το Dy2 είναι εξαενταγμένο. Η γεωμετρία του Dy1 είναι μονοεπιστεγασμένο παραμορφωμένο τριγωνικό πρίσμα, με τη σφαίρα ένταξής του να αποτελείται από πέντε άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από πέντε πλήρως αποπρωτονιομένους υποκαταστάτες, και δύο τερματικά μόρια MeOH. Το Dy2 υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και η σφαίρα ένταξής του αποτελείται από έξι άτομα οξυγόνου τα οποία προέρχονται από έξι πλήρως αποπρωτονιομένους υποκαταστάτες.

Η δομή του μονοδιάστατου πολυμερούς φαίνεται στην Εικόνα 35 και μπορεί να περιγραφεί ως μια μονοδιάστατη αλυσίδα με επαναλαμβανόμενη μονάδα ένα επιστεγασμένο οκτάεδρο που αποτελείται από έξι άτομα Fe^{III} , στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένα άτομο Dy^{III}, ενώ σε απόσταση ~7.61Å από αυτό βρίσκεται ένα δεύτερο άτομο Dy^{III}. Η μικρότερη απόσταση δύο ατόμων Fe μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων και δύο ατόμων La μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων είναι 9.65Å και 17.74Å αντίστοιχα. Επίσης, μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων υπάρχουν π-π αλληλεπιδράσεις τύπου T, οι οποίες προέρχονται από τους αρωματικούς δακτυλίους του υποκαταστάτη L_1^{2-}, ενώ μέσα στην κάθε αλυσίδα υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου. Η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο φαίνεται στην Εικόνα 36.





<u>Εικόνα 36</u> *Πάνω:*η διευθέτηση στο χώρο των αλυσίδων της ένωσης **2** στο επίπεδο bc, *Κάτω:* η διευθέτηση των αλυσίδων στο χώρο κατά μήκος της αλυσίδας.

<u>Πίνακας 4</u> Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **2**, **4**.

	1·4.5MeOH	**2·MeOH**	**4**
Formula[a]	$C_{66.5}H_{80}Fe_2LaN_5O_{22.5}$	$C_{183}H_{170}Dy_2Fe_6N_{12}O_{39}$	$C_{92}H_{108}Fe_4La_2N_{10}O_{36}$
M_W	1559.96	3819.38	2431.10
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P2_1$	P-1	P-1
***a*/Å**	8.2963 (18)	15.262 (6)	12.465 (4)
***b*/Å**	29.654 (6)	19.116 (7)	14.336 (5)
***c*/Å**	14.320 (3)	30.123 (10)	16.828 (6)
α/°	90	94.37 (3)	67.80 (4)
β/°	101.11 (2)	92.97 (3)	68.46 (4)
γ/°	90	107.42 (3)	70.08 (4)
***V*/Å^3**	3457.0 (13)	8335 (5)	2517.5 (19)
Z	2	2	1
***T*/K**	100	80	90
λ^b/Å	0.71073	0.71073	0.71073
D_c/g cm^{-3}	1.499	1.522	1.604
μ(Mo-Ka)/ mm^{-1}	1.10	1.48	1.48
Meas./indep.(R_{int}) refl.	21489/15507 (0.020)	58235/32940 (0.085)	19976/12828(0.029)
Obs. refl. [$I>2\sigma(I)$]	14859	19239	10737
$wR2^{c,d}$	0.065	0.237	0.073
$R1^{d,e}$	0.031	0.091	0.035
Goodness of fit on F^2	1.09	1.11	1.02
$\Delta\rho_{max,min}$/ eÅ^{-3}	1.04, -0.79	2.29, -2.64	0.85, -0.54

<u>Πίνακας 5</u> Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **1**.

La—O3A	2.449 (3)	La—O1	2.60 (2)
La—O1D	2.481 (3)	La—O2M	2.605 (3)
La—O3B^{i}	2.503 (3)	La—O2	2.69 (3)
La—O1W	2.517 (3)	La—O11	2.71 (2)
La—O3C^{ii}	2.560 (3)	La—N1	3.059 (13)
La—O1M	2.587 (2)	Fe1—O2B	1.924 (3)
La—O21	2.60 (3)	Fe1—O2A	1.935 (3)
Fe2—O2C	1.918 (3)	Fe1—O1B	2.065 (3)
Fe2—O2D	1.921 (3)	Fe1—O1A	2.078 (3)
Fe2—O3D	2.066 (3)	Fe1—N1A	2.082 (3)
Fe2—O1C	2.070 (3)	Fe1—N1B	2.090 (3)
Fe2—N1C	2.093 (3)	Fe2—N1D	2.095 (3)
O3A—La—O1D	140.48 (9)	O3A—La—O3C^{ii}	74.03 (9)
O3A—La—O3B^{i}	70.28 (9)	O1D—La—O3C^{ii}	68.06 (8)
O1D—La—O3B^{i}	134.08 (8)	O3B^{i}—La—O3C^{ii}	135.75 (9)
O3A—La—O1W	83.88 (9)	O1W—La—O3C^{ii}	78.60 (9)
O1D—La—O1W	78.22 (9)	O3A—La—O1M	140.37 (11)
O3B^{i}—La—O1W	72.46 (9)	O1D—La—O1M	69.15 (10)
O3B^{i}—La—O1M	70.72 (11)	O1W—La—O1M	78.03 (9)
O3C^{ii}—La—O1M	134.40 (9)	O1M—La—O2	66.6 (5)
O3A—La—O21	120.9 (4)	O1—La—O2	48.8 (3)
O1D—La—O21	95.4 (5)	O2M—La—O2	69.4 (7)
O3B^{i}—La—O21	83.7 (7)	O3A—La—O11	73.0 (4)
O1W—La—O21	137.5 (6)	O1D—La—O11	136.7 (5)
O3C^{ii}—La—O21	138.2 (8)	O3B^{i}—La—O11	73.2 (6)
O1M—La—O21	60.8 (5)	O1W—La—O11	143.4 (6)
O3A—La—O1	65.9 (4)	O3C^{ii}—La—O11	119.8 (4)
O1D—La—O1	140.1 (6)	O1M—La—O11	102.0 (3)
O3B^{i}—La—O1	75.4 (6)	O21—La—O11	48.5 (3)
O1W—La—O1	141.7 (6)	O2M—La—O11	69.4 (6)
O3C^{ii}—La—O1	112.4 (4)	O1—La—O2M	68.0 (6)
O1M—La—O1	110.2 (3)	O3A—La—O2	113.2 (4)
O3A—La—O2M	100.83 (9)	O1D—La—O2	102.7 (5)
O1D—La—O2M	76.11 (9)	O3B^{i}—La—O2	80.6 (7)
O3B^{i}—La—O2M	142.51 (9)	O1W—La—O2	141.0 (6)

O1W—La—O2M	144.42 (8)	O3C^{ii}—La—O2	138.6 (7)
O3C^{ii}—La—O2M	69.18 (9)	O21—La—O2M	69.6 (7)
O1M—La—O2M	114.38 (11)	O3A—La—N1	88.9 (3)
O2C—Fe2—N1D	103.37 (12)	O1D—La—N1	123.9 (4)
O2D—Fe2—N1D	86.75 (12)	O3B^{i}—La—N1	75.2 (5)
O3D—Fe2—N1D	77.33 (12)	O1W—La—N1	147.5 (6)
O2C—Fe2—O3D	91.25 (12)	O3C^{ii}—La—N1	129.6 (5)
O2D—Fe2—O3D	164.05 (11)	O1M—La—N1	87.9 (4)
O2C—Fe2—O1C	163.63 (11)	O1—La—N1	24.2 (3)
O2D—Fe2—O1C	92.05 (12)	O2M—La—N1	68.1 (6)
O3D—Fe2—O1C	87.90 (11)	O2—La—N1	24.7 (3)
O2C—Fe2—N1C	86.69 (12)	O2B—Fe1—O2A	93.44 (12)
O2D—Fe2—N1C	106.45 (12)	O2B—Fe1—O1B	163.76 (11)
O3D—Fe2—N1C	89.08 (11)	O2A—Fe1—O1B	91.04 (12)
O1C—Fe2—N1C	76.95 (12)	O2B—Fe1—O1A	92.75 (12)
O2A—Fe1—N1A	86.50 (13)	O2A—Fe1—O1A	162.99 (11)
O1B—Fe1—N1A	90.55 (12)	O1B—Fe1—O1A	87.39 (11)
O1A—Fe1—N1A	76.59 (12)	O2B—Fe1—N1A	105.29 (12)
O2B—Fe1—N1B	86.41 (11)	O1B—Fe1—N1B	77.38 (11)
O2A—Fe1—N1B	102.22 (12)	O1A—Fe1—N1B	93.96 (11)
O2C—Fe2—O2D	93.20 (12)	N1A—Fe1—N1B	165.11 (13)
O1C—Fe2—N1D	92.40 (12)	N1C—Fe2—N1D	163.11 (13)

Πίνακας 6 Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.

Dy1—O1L	2.246 (9)	Dy2—O1B	2.212 (7)
Dy1—O1A	2.269 (7)	Dy2—O1K^{i}	2.215 (6)
Dy1—O1M	2.275 (7)	Dy2—O1I^{i}	2.217 (6)
Dy1—O1D	2.296 (7)	Dy2—O1F	2.222 (6)
Dy1—O3J	2.305 (7)	Dy2—O1C	2.226 (7)
Dy1—O1G	2.342 (7)	Dy2—O3H^{i}	2.232 (6)
Dy1—O2M	2.417 (8)	Fe1—O2B	1.926 (7)
Fe1—O3A	2.037 (7)	Fe1—O2A	1.933 (7)
Fe1—O3B	2.055 (7)	Fe3—O1E	2.007 (7)
Fe1—N1B	2.085 (8)	Fe3—O3F	2.087 (7)
Fe1—N1A	2.093 (9)	Fe3—N1F	2.089 (8)
Fe2—O2C	1.916 (7)	Fe3—N1E	2.107 (8)
Fe2—O2D	1.928 (7)	Fe4—O2H	1.908 (6)
Fe2—O3C	2.041 (7)	Fe4—O2G	1.929 (7)
Fe2—O3D	2.046 (7)	Fe4—O1H	2.047 (6)
Fe2—N1C	2.068 (8)	Fe4—O3G	2.071 (7)
Fe2—N1D	2.078 (8)	Fe4—N1H	2.089 (8)
Fe3—O2F	1.919 (7)	Fe4—N1G	2.105 (8)
Fe3—O2E	1.934 (7)	Fe5—O2I	1.929 (7)
Fe5—O1J	2.002 (7)	Fe5—O2J	1.931 (7)
Fe5—O3I	2.076 (7)	Fe5—N1I	2.109 (9)
Fe5—N1J	2.103 (9)	Fe6—O2K	1.900 (7)
Fe6—O3K	2.044 (7)	Fe6—O2L	1.949 (7)
Fe6—N1L	2.090 (8)	Fe6—O3L	2.028 (7)
Fe6—N1K	2.106 (8)		
O1A—Dy1—O1D	109.1 (2)	O1L—Dy1—O1A	84.3 (3)
O1M—Dy1—O1D	78.9 (2)	O1L—Dy1—O1M	75.0 (3)
O1L—Dy1—O3J	86.0 (3)	O1A—Dy1—O1M	84.1 (2)
O1A—Dy1—O3J	167.9 (2)	O1L—Dy1—O1D	149.2 (2)
O1M—Dy1—O3J	86.4 (3)	O3J—Dy1—O2M	84.5 (3)
O1D—Dy1—O3J	76.3 (2)	O1G—Dy1—O2M	74.4 (3)
O1L—Dy1—O1G	136.5 (2)	O1B—Dy2—O1Ki	85.8 (3)

O1A—Dy1—O1G	75.7 (2)	O1B—Dy2—O1Ii	174.9 (3)
O1M—Dy1—O1G	138.5 (3)	O1Ki—Dy2—O1Ii	89.2 (2)
O1D—Dy1—O1G	74.3 (2)	O1B—Dy2—O1F	91.6 (3)
O3J—Dy1—O1G	116.4 (3)	O1Ki—Dy2—O1F	90.9 (2)
O1L—Dy1—O2M	71.1 (3)	O1Ii—Dy2—O1F	87.7 (2)
O1A—Dy1—O2M	99.1 (3)	O1B—Dy2—O1C	93.4 (3)
O1M—Dy1—O2M	145.4 (3)	O1Ki—Dy2—O1C	176.5 (2)
O1D—Dy1—O2M	130.5 (3)	O1Ii—Dy2—O1C	91.7 (3)
O3A—Fe1—O3B	86.3 (3)	O1F—Dy2—O1C	92.5 (3)
O2B—Fe1—N1B	86.3 (3)	O1B—Dy2—O3Hi	91.1 (2)
O2A—Fe1—N1B	94.9 (3)	O1Ki—Dy2—O3Hi	91.6 (2)
O3A—Fe1—N1B	102.4 (3)	O1Ii—Dy2—O3Hi	89.7 (2)
O3B—Fe1—N1B	76.7 (3)	O1F—Dy2—O3Hi	176.4 (2)
O2B—Fe1—N1A	106.1 (3)	O1C—Dy2—O3Hi	85.0 (2)
O2A—Fe1—N1A	85.0 (3)	O2B—Fe1—O2A	97.6 (3)
O3A—Fe1—N1A	76.5 (3)	O2B—Fe1—O3A	91.1 (3)
O3B—Fe1—N1A	90.8 (3)	O2A—Fe1—O3A	161.2 (3)
N1B—Fe1—N1A	167.5 (3)	O2B—Fe1—O3B	161.8 (3)
O2C—Fe2—O2D	96.0 (3)	O2A—Fe1—O3B	90.4 (3)
O2C—Fe2—O3C	163.6 (3)	O2E—Fe3—O1E	161.9 (3)
O2D—Fe2—O3C	91.8 (3)	O2F—Fe3—O3F	161.5 (3)
O2C—Fe2—O3D	90.7 (3)	O2E—Fe3—O3F	91.4 (3)
O2D—Fe2—O3D	161.6 (3)	O1E—Fe3—O3F	82.9 (3)
O3C—Fe2—O3D	86.3 (3)	O2F—Fe3—N1F	85.8 (3)
O2C—Fe2—N1C	86.3 (3)	O2E—Fe3—N1F	92.1 (3)
O2D—Fe2—N1C	101.5 (3)	O1E—Fe3—N1F	103.4 (3)

O3C—Fe2—N1C	78.0 (3)	O3F—Fe3—N1F	78.0 (3)
O3D—Fe2—N1C	96.1 (3)	O2F—Fe3—N1E	108.1 (3)
O2C—Fe2—N1D	108.7 (3)	O2E—Fe3—N1E	83.9 (3)
O2D—Fe2—N1D	84.4 (3)	O1E—Fe3—N1E	78.8 (3)
O3C—Fe2—N1D	86.3 (3)	O3F—Fe3—N1E	88.5 (3)
O3D—Fe2—N1D	77.2 (3)	N1F—Fe3—N1E	165.9 (3)
N1C—Fe2—N1D	163.3 (3)	O2H—Fe4—O2G	97.1 (3)
O2F—Fe3—O2E	98.1 (3)	O2H—Fe4—O1H	161.4 (3)
O2F—Fe3—O1E	92.4 (3)	O2G—Fe4—O1H	93.1 (3)
O2I—Fe5—O3I	162.7 (3)	O2H—Fe4—O3G	90.8 (3)
O2J—Fe5—O3I	91.7 (3)	O2G—Fe4—O3G	161.1 (3)
O1J—Fe5—O3I	86.8 (3)	O1H—Fe4—O3G	84.4 (3)
O2I—Fe5—N1J	113.3 (3)	O2H—Fe4—N1H	86.4 (3)
O2J—Fe5—N1J	85.6 (3)	O2G—Fe4—N1H	97.5 (3)
O1J—Fe5—N1J	77.5 (3)	O1H—Fe4—N1H	76.9 (3)
O3I—Fe5—N1J	83.2 (3)	O3G—Fe4—N1H	100.1 (3)
O2I—Fe5—N1I	86.5 (3)	O2H—Fe4—N1G	108.3 (3)
O2J—Fe5—N1I	97.4 (3)	O2G—Fe4—N1G	84.9 (3)
O1J—Fe5—N1I	98.6 (3)	O1H—Fe4—N1G	88.0 (3)
O3I—Fe5—N1I	76.7 (3)	O3G—Fe4—N1G	76.4 (3)
N1J—Fe5—N1I	159.7 (3)	N1H—Fe4—N1G	164.8 (3)
O2K—Fe6—O2L	95.8 (3)	O2I—Fe5—O2J	94.4 (3)
O2K—Fe6—O3L	92.7 (3)	O2I—Fe5—O1J	91.9 (3)
O2L—Fe6—O3L	161.7 (3)	O2J—Fe5—O1J	163.2 (3)
O2K—Fe6—O3K	164.1 (3)	O2L—Fe6—O3K	88.7 (3)
O2K—Fe6—N1K	87.2 (3)	O3L—Fe6—O3K	87.5 (3)

O2L—Fe6—N1K	97.4 (3)	O2K—Fe6—N1L	105.3 (3)
O3L—Fe6—N1K	99.1 (3)	O2L—Fe6—N1L	84.6 (3)
O3K—Fe6—N1K	77.1 (3)	O3L—Fe6—N1L	77.5 (3)
N1L—Fe6—N1K	167.1 (3)	O3K—Fe6—N1L	90.2 (3)

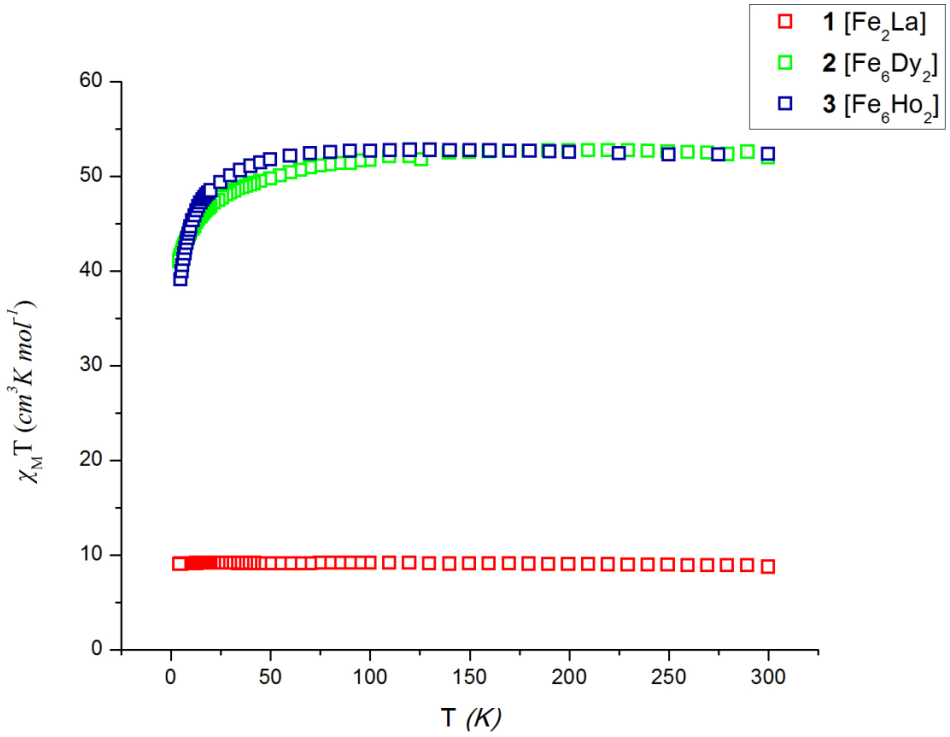
<u>Πίνακας 7</u> Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.

La—O1C	2.437 (2)	Fe1—O3B	2.045 (2)
La—O1B^{i}	2.474 (2)	Fe1—O1A	2.089 (2)
La—O1D^{ii}	2.474 (2)	Fe1—N1B	2.094 (2)
La—O3A	2.527 (2)	Fe1—N1A	2.099 (2)
La—O1	2.560 (2)	Fe2—O2D	1.904 (2)
La—O2M	2.563 (2)	Fe2—O2C	1.9317 (19)
La—O1M	2.619 (2)	Fe2—O3C	2.021 (2)
La—O2	2.668 (2)	Fe2—O3D	2.080 (2)
La—O1W	2.669 (2)	Fe2—N1D	2.107 (2)
La—N1	3.050 (3)	Fe2—N1C	2.127 (2)
Fe1—O2A	1.909 (2)	Fe1—O2B	1.937 (2)
O1C—La—O1B^{i}	80.06 (7)	O1D^{ii}—La—O2	146.23 (6)
O1C—La—O1D^{ii}	80.14 (8)	O3A—La—O2	67.69 (7)
O1B^{i}—La—O1D^{ii}	83.61 (7)	O1—La—O2	48.88 (6)
O1C—La—O3A	134.49 (7)	O1—La—O2M	76.64 (8)
O1B^{i}—La—O3A	76.69 (7)	O1C—La—O1M	140.69 (6)
O1D^{ii}—La—O3A	134.19 (7)	O1B^{i}—La—O1M	139.04 (6)
O1C—La—O1	86.95 (8)	O1D^{ii}—La—O1M	97.47 (7)
O1B^{i}—La—O1	125.64 (7)	O3A—La—O1M	73.58 (6)
O1D^{ii}—La—O1	145.46 (6)	O1—La—O1M	72.95 (7)
O3A—La—O1	76.04 (8)	O2M—La—O1M	69.33 (7)
O1C—La—O2M	73.37 (7)	O1C—La—O2	69.35 (7)
O1B^{i}—La—O2M	144.40 (6)	O1B^{i}—La—O2	77.35 (6)
O1D^{ii}—La—O2M	69.01 (7)	O3A—La—O2M	138.86 (7)
O2M—La—O2	113.47 (7)	O2—La—N1	24.41 (6)
O1M—La—O2	115.20 (7)	O1W—La—N1	137.08 (6)
O1C—La—O1W	140.52 (7)	O2A—Fe1—O2B	99.99 (9)
O1B^{i}—La—O1W	75.30 (7)	O2A—Fe1—O3B	95.58 (9)
O1D^{ii}—La—O1W	66.97 (7)	O2B—Fe1—O3B	158.88 (8)
O3A—La—O1W	68.15 (7)	O2A—Fe1—O1A	163.73 (8)

O1—La—O1W	132.52 (7)	O2B—Fe1—O1A	85.57 (8)
O2M—La—O1W	111.75 (7)	O3B—Fe1—O1A	83.37 (8)
O1M—La—O1W	67.84 (7)	O2A—Fe1—N1B	92.77 (9)
O2—La—O1W	132.07 (6)	O2B—Fe1—N1B	87.53 (9)
O1C—La—N1	77.64 (8)	O3B—Fe1—N1B	77.49 (8)
O1B^{i}—La—N1	101.40 (7)	O1A—Fe1—N1B	102.79 (8)
O1D^{ii}—La—N1	155.95 (6)	O3A—La—N1	69.48 (7)
O1—La—N1	24.48 (6)	O2B—Fe1—N1A	97.35 (9)
O2M—La—N1	95.67 (8)	O3B—Fe1—N1A	97.61 (8)
O1M—La—N1	93.92 (7)	O1A—Fe1—N1A	76.99 (8)
O3C—Fe2—O3D	87.87 (9)	N1B—Fe1—N1A	175.07 (8)
O2D—Fe2—N1D	87.56 (9)	O2D—Fe2—O2C	92.82 (9)
O2C—Fe2—N1D	97.33 (9)	O2D—Fe2—O3C	91.97 (9)
O3C—Fe2—N1D	99.02 (9)	O2C—Fe2—O3C	163.14 (7)
O3D—Fe2—N1D	76.20 (8)	O2D—Fe2—O3D	163.52 (7)
O2D—Fe2—N1C	107.73 (8)	O2C—Fe2—O3D	92.05 (9)
O2C—Fe2—N1C	85.63 (9)	O3C—Fe2—N1C	77.51 (9)
N1D—Fe2—N1C	164.32 (8)	O3D—Fe2—N1C	88.33 (8)

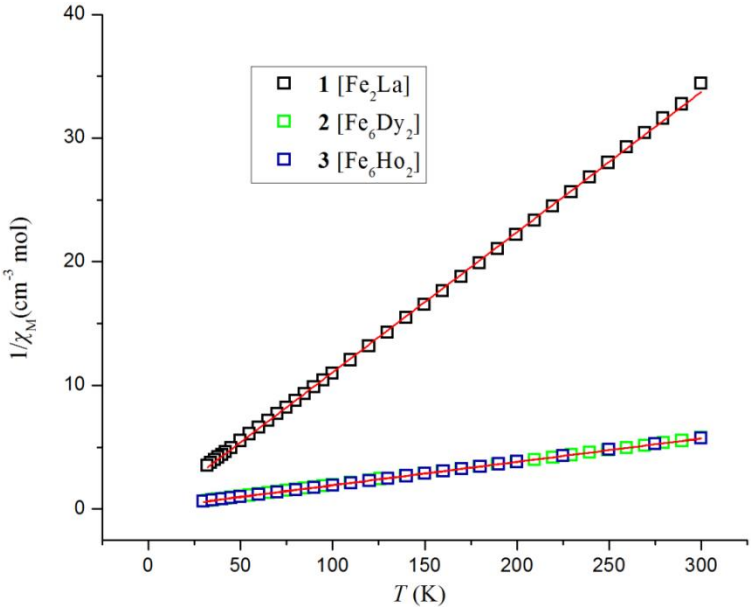
Ε.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των ενώσεων **1-3** 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 τις ενώσεις (**1-3**) παρουσιάζονται ως $\chi_M T$ συναρτήσει T στην Εικόνα 37, όπου φαίνεται ότι στις ενώσεις **2** και **3** οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές, ενώ για την ένωση **1** παρατηρούμε ότι συμπεριφέρεται παραμαγνητικά. Αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα Curie-Weiss, $1/\chi_M$ – T, Εικόνα 38 . Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα δεν μπόρεσε να πραγματοποιηθεί, καθώς οι Χαμιλτονιανές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τα θεωρητικά μοντέλα αναφέρονται σε ισοτροπικά μέταλλα, ενώ στις ενώσεις που αναλύονται σε αυτή την εργασία περιέχονται και ανισοτροπικά μέταλλα.



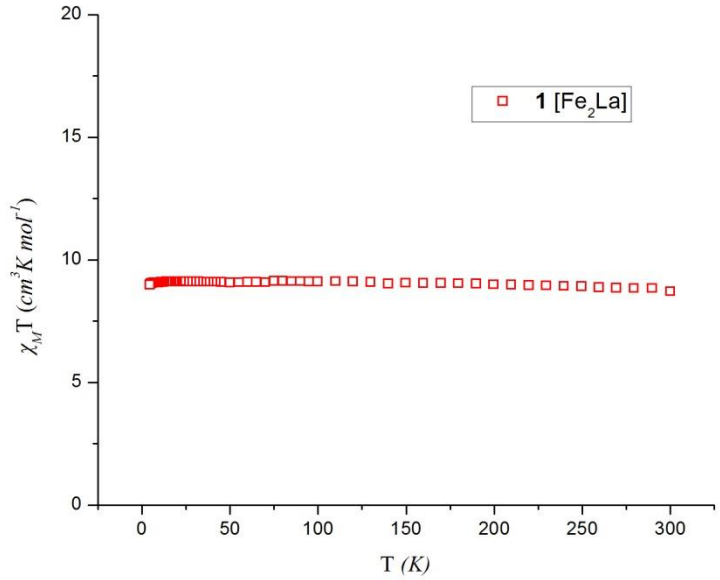
.

Εικόνα 37 Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για τις ενώσεις (**1-3**) υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G



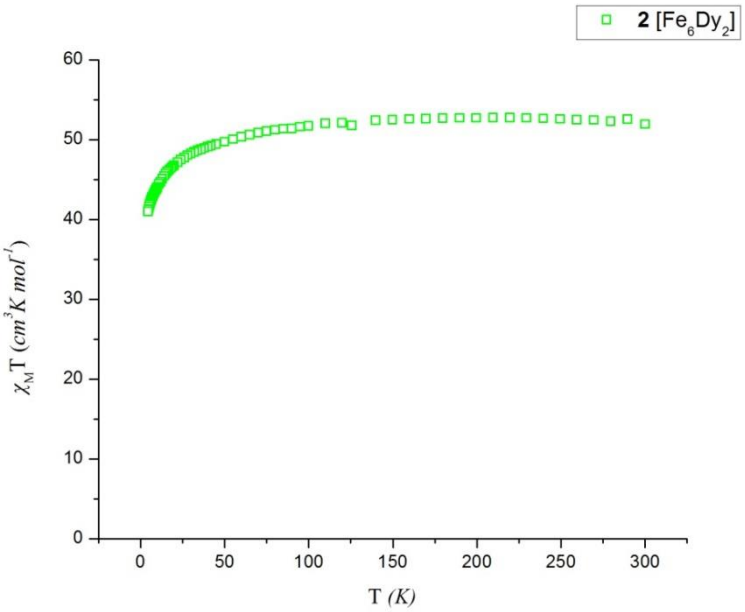
<u>Εικόνα 38</u> Διάγραμμα Curie-Weiss για τις ενώσεις **1-3**.

Στο διάγραμμα χ_MT-T για το σύμπλοκο **1** (Εικόνα 39) παρατηρούμε ότι η τιμή του χ_MT σε θερμοκρασία δωματίου είναι ίση με 8.71 cm^3Kmol^{-1}, πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή 8.75 cm^3Kmol^{-1} που αντιστοιχεί σε δύο ιόντα Fe και ένα ιόν La τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, και παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους 5 K, υποδεικνύοντας ότι η ένωση συμπεριφέρεται παραμαγνητικά. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα Curie-Weiss, όπου θ= 0.8 K, δηλαδή πολύ ασθενείς. Η συμπεριφορά της ένωσης **1** ήταν αναμενόμενη, καθώς το ιόν του La είναι διαμαγνητικό και δεν μπορεί να επικοινωνεί μαγνητικά με τα ιόντα Fe. Ακόμα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα άτομα Fe δεν επικοινωνούν μεταξύ τους "μέσω χώρου", αφού η τιμή του χ_MT παραμένει σταθερή με τη μείωση της θερμοκρασίας.



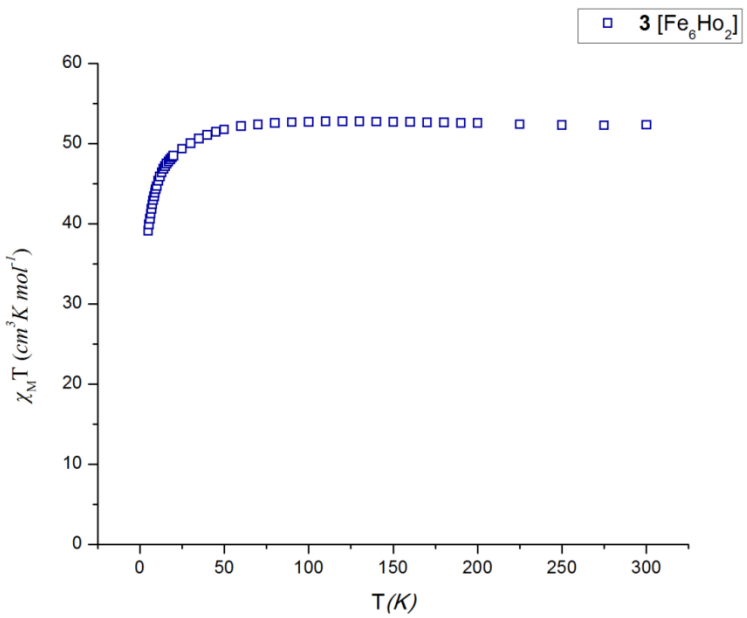
<u>Εικόνα 39</u> Διάγραμμα χ_MT συναρτήσει T για την ένωση **1** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G.

Στο διάγραμμα χ_MT-T για την ένωση **2** (Εικόνα 40) παρατηρούμε ότι η τιμή του χ_MT σε θερμοκρασία δωματίου είναι ίση με 51.92 cm^3Kmol^{-1}, ελαφρώς χαμηλότερη από τη θεωρητική τιμή 54.58 cm^3Kmol^{-1} που αντιστοιχεί σε έξι ιόντα Fe και δύο ιόντα Dy τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η τιμή παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~100 K, όπου αρχίζει και μειώνεται μέχρι να φτάσει την τιμή 41.2 cm^3Kmol^{-1} στους 5 K, υποδεικνύοντας ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα Curie-Weiss, όπου θ= -2.85 K. Η μείωση της τιμής του χ_MT μπορεί να οφείλεται επίσης στον αποπληθυσμό των Stark sublevels του ατόμου Dy^{III} ($^6H_{15/2}$).



<u>Εικόνα 40</u> Διάγραμμα χ_MT συναρτήσει T για την ένωση **2** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G.

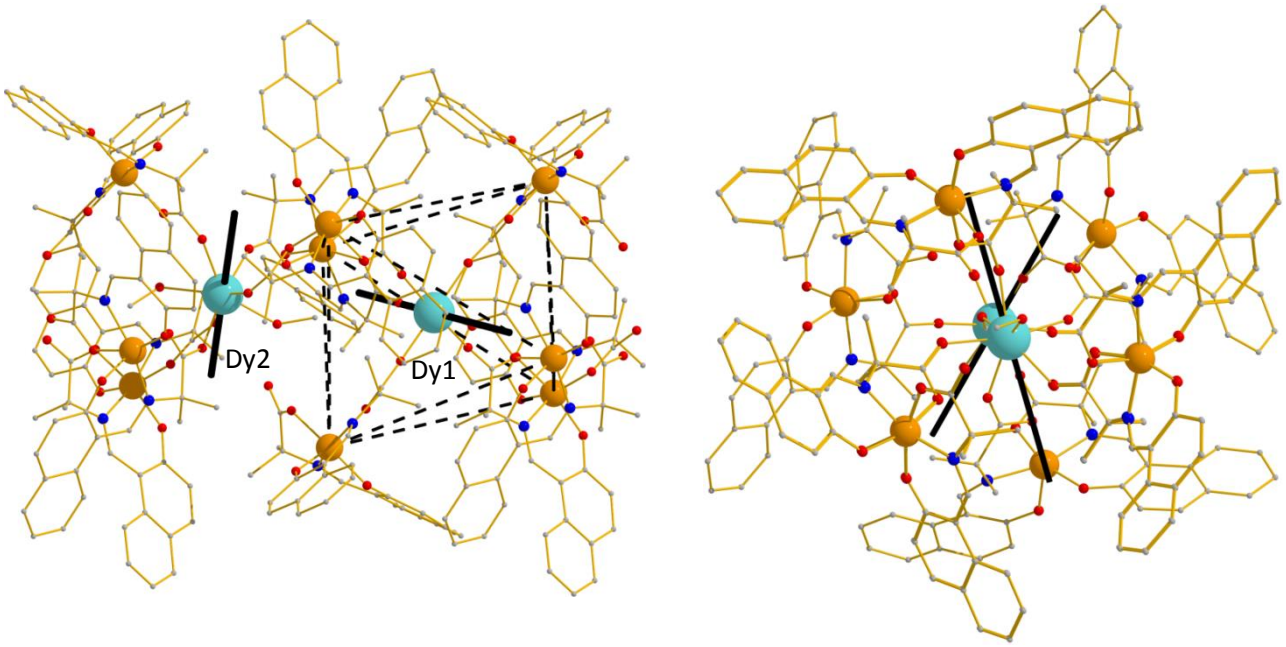
Στο διάγραμμα χ_MT-T για την ένωση **3** (Εικόνα 41) παρατηρούμε ότι η τιμή του χ_MT σε θερμοκρασία δωματίου είναι ίση με 52.31 cm^3Kmol^{-1}, ελαφρώς χαμηλότερη της θεωρητικής τιμής 54.37 cm^3Kmol^{-1} που αντιστοιχεί σε έξι ιόντα Fe και δύο ιόντα Ho τα οποία δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η τιμή παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους ~60 K, όπου αρχίζει και μειώνεται μέχρι να φτάσει την τιμή 39,08 cm^3Kmol^{-1} στους 5 K, υποδεικνύοντας ότι οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικές. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα Curie-Weiss, όπου θ= -2.96 K. Η μείωση της τιμής του χ_MT μπορεί να οφείλεται επίσης στον αποπληθυσμό των Stark sublevels του ατόμου Ho^{III} ($^5I_8$).



<u>Εικόνα 41</u> Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T για την ένωση **3** υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G.

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAGELLAN, το οποίο βασίζεται πάνω σε ένα ηλεκτροστατικό μοντέλο, και γνωρίζοντας ότι απουσία υψηλής συμμετρίας το ιόν του Dy^{III} βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση $m_J = \pm 15/2$, μπορέσαμε να υπολογίσουμε τους άξονες ανισοτροπίας για τα ιόντα Dy^{III} της ένωσης **2**. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα δε βασίζεται στη προσομοίωση πειραματικών δεδομένων, αλλά χρησιμοποιεί τα δεδομένα από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του μορίου.

Όπως αναφέραμε και στην περιγραφή της δομής της ένωσης **2**, η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από δύο ιόντα Dy^{III}, εκ των οποίων το ένα έχει γεωμετρία μονοεπιστεγασμένου παραμορφωμένου τριγωνικού πρίσματος και το δεύτερο έχει γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου. Οι άξονες ανισοτροπίας φαίνονται στην Εικόνα 42. Ο άξονας ανισοτροπίας του Dy1 βρίσκεται σχεδόν κάθετος στον άξονα του οκταέδρου που σχηματίζεται από τα έξι άτομα Fe γύρω από το Dy1, ενώ ο άξονας του Dy2 βρίσκεται προς την ίδια κατεύθυνση με τον άξονα του Dy1 σχηματίζοντας μια μικρή γωνία.

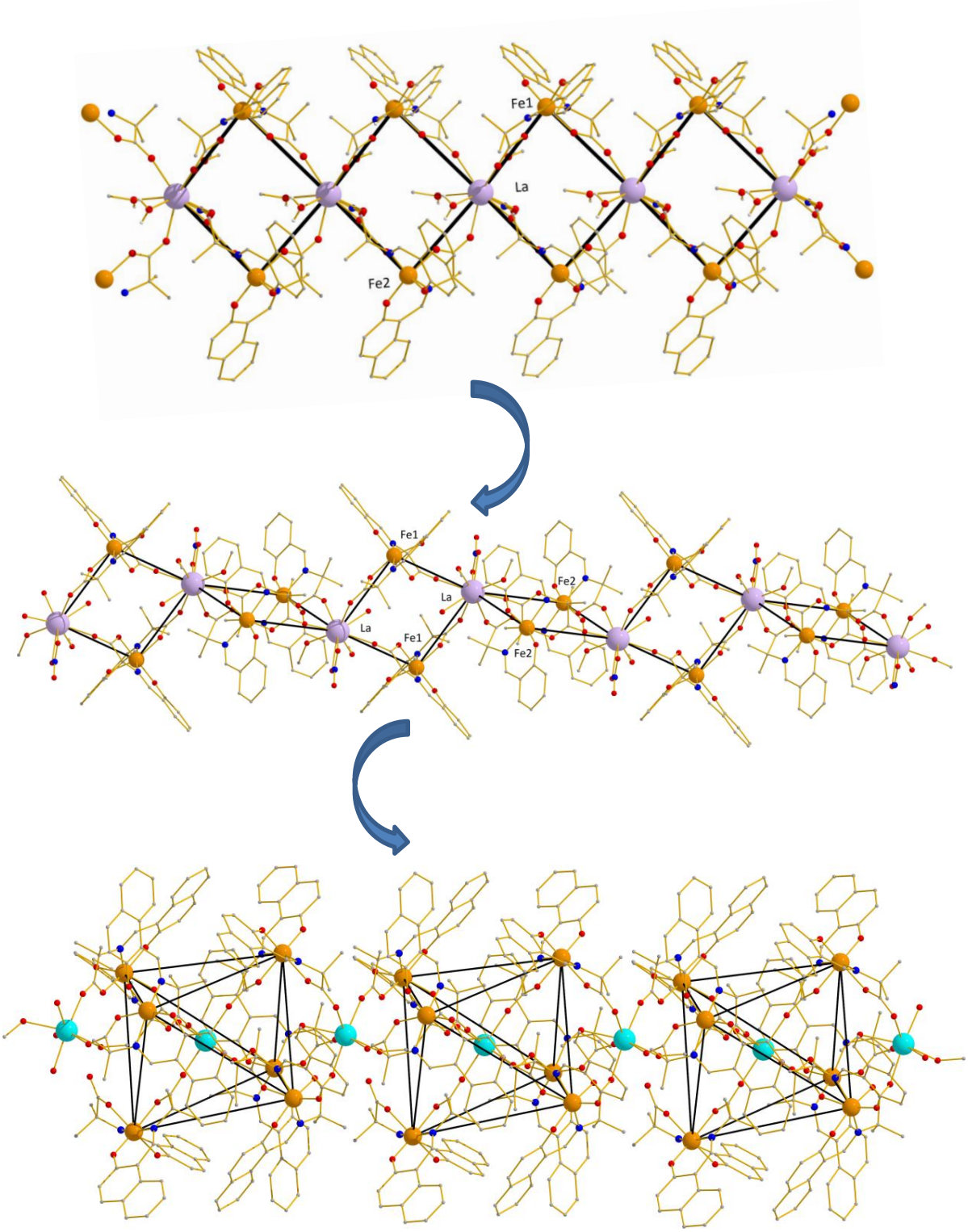


<u>Εικόνα 42</u> *Αριστερά:* οι άξονες ανισοτροπίας των Dy της ένωσης **2** μέσα στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, *Δεξιά:* οι άξονες ανισοτροπίας των Dy της ένωσης **2** όπως φαίνονται κατά μήκος της αλυσίδας (όπου φαίνεται πιο ξεκάθαρα και η γωνία μεταξύ τους). Με μαύρη συνεχόμενη γραμμή συμβολίζονται οι άξονες ανισοτροπίας, ενώ οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές τονίζουν το οκτάεδρο που σχηματίζεται από τα έξι άτομα Fe.

ΣΤ. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση των 2-OH-naphth (2-υδρόξυ-ναφθαλδεϊδη), salicylaldehyde (σαλικυλική αλδεΰδη) και aibH (2-αμινο-ισοβουτιρικό οξύ), στην χημεία των Fe^{III}/ Ln^{III} (Ln: La, Dy, Ho) οδήγησε στο σχηματισμό τεσσάρων νέων ετερομεταλλικών μονοδιάστατων αλυσίδων με μοριακούς τύπους : $\{[Fe_2^{III}La^{III}(L_1)_4(NO_3)(MeOH)_2(H_2O)]\cdot 4.5MeOH\}_n$(**1**·4.5MeOH), $\{[Fe_6^{III}Dy_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**2**·MeOH), $\{[Fe_6^{III}Ho_2^{III}(L_1)_{12}(MeOH)_2]\cdot MeOH\}_n$(**3**·MeOH), $\{[Fe_4^{III}La_2^{III}(L_2)_8(NO_3)_2(MeOH)_4(H_2O)_2]\}_n$ (**4**), όπου L_1^{2-} και L_2^{2-} είναι οι βάσεις Schiff που σχηματίστηκαν από την αντίδραση 2-OH-naphth με aibH, και salicylaldehyde με aibH, αντίστοιχα. Οι ενώσεις **2** και **3** είναι ισοδομικές μεταξύ τους. Από τα συστήματα Fe^{III}/ La^{III}/ 2-OH-naphth/ aibH, Fe^{III}/ Dy^{III}/ 2-OH-naphth/ aibH και Fe^{III}/ La^{III}/ salicylaldehyde/ aibH απομονώσαμε τριών ειδών μονοδιάστατες αλυσίδες, με παρόμοια έως και εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά. Η μονοδιάστατη αλυσίδα του **1** μπορεί να περιγραφεί ως μία "ταινία" αποτελούμενη από $[Fe_2La_2]$ μονάδες, ενώ η μονοδιάστατη αλυσίδα του **4** μπορεί να περιγραφεί ως μία "στρεβλωμένη ταινία", με τις μονάδες $[Fe_2La_2]$ να είναι κάθετες μεταξύ τους. Η μονοδιάστατη αλυσίδα του **2** διαφέρει αρκετά από τις προηγούμενες δύο, καθώς η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από τον μεταλλικό πυρήνα $[Fe_6Dy_2]$ και δεν σχηματίζει πλέον "ταινία", αλλά αποτελείται από ένα επιστεγασμένο οκτάεδρο, αποτελούμενο από τα έξι άτομα Fe, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το ένα άτομο Dy, ενώ περίπου ~7.61Å έξω από αυτό βρίσκεται το δεύτερο Dy (Εικόνα 43).

Στις ενώσεις **1-3** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, υποδεικνύοντας ότι στις ενώσεις **2** και **3** υπάρχουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ η ένωση **1** παρουσιάζει παραμαγνητική συμπεριφορά. Ακόμα, θέλοντας να εξετάσουμε περεταίρω το πολυμερές **2**, πραγματοποιήσαμε τον υπολογισμό των αξόνων ανισοτροπίας των Dy^{III} χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα MAGELLAN.



<u>Εικόνα 43</u> Οι μονοδιάστατες αλυσίδες των ενώσεων **1, 4, 2** , από πάνω προς τα κάτω.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Ι. Τοσσίδης, *Χημεία Ενώσεων Συναρμογής*, (2001)

[2] Shiver, Atkins, *Inorganic Chemistry Fifth Edition*, (2010)

[3] G.A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry*, (2010)

[4] C. E. Anson, A. Eichhfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevillano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1326 –1331, (2008)

[5] A. Muller, E. Beckmann, H. Bogge, M. Schmidtmann, A. Dress, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, No. 7, (2002)

[6] Z. Zhang, Shuang Yao, Yang-Guang Li, R. Clerac, Y.,Zhong-Min Su, En-Bo Wang *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 14600–14601, (2009)

[7] X.Kong, Y.Ren, W.Chen, L.Long, Z. Zheng, R. Huang, and L.Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2398 –2401, (2008)

[8] Tasiopoulos AT, Vinslava A, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G, *Angew. Chem. Int. Ed.* , 43, 2117 (2004)

[9] R. D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers*, (2001)

[10] S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers Design, Analysis and Application*, (2009)

[11] A. Figuerola, C. Diaz, J. Ribas, V. Tangoulis, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Maestro, J. Mahıa, *Inorg. Chem.*, Vol. 42, No. 17, (2003)

[12] Y. Kim, Y. Park ,D. Jung, *Dalton Trans.* 2603-2609, (2005)

[13] A. Wu, G.Guo, C. Yang, F. Zheng, X. Liu, G. Guo, J.Huang, Z.Dong, Y. Takano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1947–1954, (2005)

[14] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA *Nature* 365,141, (1993)

[15] Aubin SMJ, Wemple MW, Adams DM, Tsai H-L, Christou G, Hendrickson DN *J. Am.Chem. Soc.* 118, 7746, (1996)

[16] *a:* Wickman HH, Trozzolo AM, Williams HJ, Hull GW, Merritt FR *Phys. Rev.* 155, 563, (1967), *b:* Arai N, Sorai M, Suga H, Seki S, *J. Phys. Chem. Solids* 38, 1341, (1977), *c:* Ferlay S, Mallah T, Quahes R, Veillet P, Verdaguer M, *Nature* 378, 701, (1995)

[17] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism From Transition Metals to Lanthanides*, (2015)

[18] *a:* J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3830, (1996) b: L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, 383, 145, (1996)

[19] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5873, (1991)

[20] *a:* Wieghardt K, Pohl K, Jibril I, Huttner G *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 77, (1984) *b:* Delfs C, Gatteschi D, Pardi L, Sessoli R, Wieghardt K, Hanke D, *Inorg. Chem.* 32, 3099, (1993)

[21] Wernsdorfer W, Aliaga-Alcalde N, Hendrickson DN, Christou G, *Nature* 146, 406, (2002)

[22] Tasiopoulos AT, Vinslava A, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G, Angew. Chem. Int. Ed. , 43, 2117 (2004)

[23] Boudalis AK, Sanakis Y, Clemente-Juan JM, Donnadieu B, Nastopoulos V, Mari A, Coppel Y, Tuchagues J-P, Perlepes SP, *Chem. Eur. J.* 14, 2514, (2008)

[24] *a:* Artus P, Boskovic C, Yoo J, Streib WE, Brunel L-C, Hendrickson DN, Christou G, *Inorg. Chem.* 40, 4199, (2001) *b:* Soler M, Artus P, Folting K, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G *Inorg. Chem.* 40, 4902, (2001) *c:* Lim JM, Do Y, Kim J *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 711, (2006)

[25] *a:* Milios CJ, Vinslava A, Whittaker AG, Parsons S, Wernsdorfer W, Christou G, Perlepes SP, Brechin EK *Inorg. Chem.* 45, 5272, (2006) *b:* Milios CJ, Inglis R, Bagai R, Wernsdorfer W, Collins A, Moggach S, Parsons S, Perlepes SP, Christou G, Brechin EK *Chem. Comm*. 2007, 3476, (2007) *c:* Kotzabasaki V, Inglis R, Siczek M, Lis T, Brechin EK, Milios CJ , *Dalton Trans.* 40, 1693, (2011)

[26] *a:* Cornia A, Fabretti AC, Garrisi P, Mortal C, Bonacchi D, Gatteschi D, Sessoli R, Sorace L, Wernsdorfer W, Barra A-L, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. 43, 1136, (2004), *b:* Cornia A, Gregoli L, Danieli C, Caneschi A, Sessoli R, Sorace L, Barra A-L, Wernsdorfer W , *Inorg. Chim. Acta* 361, 3481, (2008) *c:* Prasad TK, Poneti G, Sorace L, Rodriguez-Douton MJ, Barra A-L, Neugebauer P, Costantino L, Sessoli R, Cornia A, *Dalton Trans.* 41, 8368, (2012)

[27] Milios CJ, Vinslava A, Wernsdorfer W, Moggach S, Parsons S, Perlepes SP, Christou G, Brechin EK *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2754, (2007)

[28] *a:* Sessoli R a, A. K. Powell. *Coord. Chem. Rev.* 253, 2328, (2009), *b:* Rinehart JD, Long JR , *Chem. Sci.* 2, 2078, (2011), *c:* Woodruff DN, Winpenny REP, Layfield RA , *Chem. Rev.* 113, 5110, (2013)

[29] *a:* Osa S, Kido T, Matsumoto N, Re N, Pochaba A, Mrozinski J, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 420, (2004) *b:* Hamamatsu T, Yabe K, Towatari M, Osa S, Matsumoto N, Re N, Pochaba A, Mrozinski J, Gallani J-L, Barla A, Imperia P, Paulsen C, Kappler J-P, *Inorg. Chem.* 46, 4458, (2007)

[30] Zaleski CM, Depperman EC, Kampf JW, Kirk ML, Pecoraro VL, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 3912, (2004)

[31] Costes J-P, Auchel M, Dahan F, Peyrou V, Shova S, Wernsdorfer W, *Inorg. Chem.* 45, 1924, (2006)

[32] Murugesu M, Mishra A, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G, *Polyhedron* 25, 613, (2006)

[33] Aronica C, Pilet G, Chastanet G, Wernsdorfer W, Jacquot J-F, Luneau D, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, 4659, (2006)

[34] Langley SK, Chilton NF, Ungur L, Moubaraki B, Chibotaru LF, Murray KS , *Inorg. Chem.* 51, 11873, (2012)

[35] *a:* S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler and A. J. Heinrich, *Science*, 335,196, (2012), *b:* S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben and W. Wernsdorfer, *Science*, 344, 1135(2014) *c:* M. N. Leuenberger, and D. Loss, Nature 2001, 410, 789; F. Troiani and M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3119, (2011), *d:* L. Malavolti, V. Lanzilotto, S. Ninova, L. Poggini, I. Cimatti, B. Cortigiani, L. Margheriti, D. Chiappe, E. Otero, P. Sainctavit, F. Totti, A. Cornia, M. Mannini and R. Sessoli, *Nano Lett.*, 15, 535, (2015), *e:* G. Karotsis, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, S. Piligkos, S. J. Dalgarno and E. K.Brechin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 8285, (2009)

[36] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA, *Nature* 365, 141, (1993)

[37] Thomas L, Lionti F, Ballou R, Gatteschi D, Sessoli R, Barbara B, *Nature*, 383, 145, (1996)

[38] R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*,124, 12837-12844, (2002)

[39] C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struc.t Bond.* 122,163–206, (2006)

[40] C. Coulon, V. Pianet, M. Urdampilleta, R. Clerac, *Single-Chain Magnets and Related Systems*, (2014)

[41] L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.*, , 18, 4750–4758, (2008)

[42] R. Lescouzec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Prez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1483 – 1486, (2003)

[43] T.Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, , 125, 13976-13977, (2003)

[44] L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 5817 –5821, (2005)

[45] T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.* ,127, 10150-10151, (2005)

[46] Murugesu M, Mishra A, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G, *Polyhedron* 25, 613, (2006)

[47] Abbas G, Lan Y, Mereacre V, Wernsdorfer W, Cle´rac R, Buth G, Sougrati MT, Grandjean F, Long GJ, Anson CE, Powell AK, *Inorg. Chem.* 48, 9345, (2009)

[48] D. Schray, G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, A. Sundt, J. Dreiser, O. Waldmann, G. E. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed*., 49, 5185 –5188, (2010)

[49] S. Schmidt, D. Prodius, G. Novitchi, V. Mereacre, G. E. Kostakis, A. K. Powell, *Chem. Commun*., 48, 9825–9827, (2012)

[50] V. Mereacre, D. Prodius, C. Turta, S. Shova, G. Filoti, J. Bartolomé, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Polyhedron*, 28, 3017–3025, (2009)

[51] A. Bhunia, Y. Lan, V. Mereacre, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, 50, 12697−12704, (2011)

[52] M.K. Johnson, D.M. Powell, R.D. Cannon, *Spectrochim. Acta* A 37, 995, (1981)

[53] *a:* I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Cryst.* B41, 244-247, (1985), *b:* H. Holden Thorp, *Inorg. Chem.*, 31, 1585-1588, (1992), *c:* V.S. Urusov, *Acta Cryst*.. B51, 641-649, (1995) *d:* N.E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*. B47, 192-197, (1991)

[54] *a:* S. K. Langley, N. F. Chilton, L. Ungur, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru and K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 51, 11873, (2012), *b:* G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 1606, (2012), *c:* Y.-N. Guo, G.-F. Xu, W. Wernsdorfer, L. Ungur, Y. Guo, J. Tang, H.-J. Zhang, L. F. Chibotaru and A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, , 133, 11948, (2011)

[55] N. F. Chilton, D. Collison, E. J.L. McInnes, R. E.P. Winpenny A. Soncini, *Nature Comm.* , 4, 2551, (2013)