

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



Διδακτορική Διατριβή

«Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Σύμπλοκων Ενώσεων του Μαγγανίου: Μελέτη Μαγνητικών και Οπτικών Ιδιοτήτων»

Ανδρέας Γ. Φλαμουράκης

Επιβλέπων Καθηγητής: Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος

Ηράκλειο 2016

**UNIVERSITY OF CRETE  
SCHOOL OF SCIENCES AND ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY**



Doctoral Thesis

«Synthesis and Characterization of Manganese Complexes: Study of Magnetic and Optical Properties»

Andreas G. Flamourakis

Thesis Supervisor: Constantinos J. Milios

Heraklion 2016

Στον Πατέρα,  
τη Μάνα και  
τον Αδερφό μου...

**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**

**Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος (Επιβλέπων)**

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Κωνσταντίνος Δημάδης**

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Αθανάσιος Κουτσολέλος**

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Ιωάννης Παπαευσταθίου**

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

**Ιωάννης Πλακατούρας**

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**Αικατερίνη Ραπτοπούλου**

Ερευνήτρια Α  
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος"

**Παντελής Τρικαλίτης**

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Κρήτης



**ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ  
ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ  
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ & ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ  
ΓΙΑ ΤΗ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΑΞΕΩΝ  
«ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ ΙΙ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ  
ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΙΑΔΚΤΟΡΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ»**



**Ευρωπαϊκή Ένωση**  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ  
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



*Σα βγεις στον πηγαιμό για την Ιθάκη,  
να εύχεςαι να 'ναι μακρύς ο δρόμος,  
γεμάτος περιπέτειες, γεμάτος γνώσεις....*

*Κ. Καβάφης*

## **Πρόλογος**

Η παρούσα Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Διδακτορικού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2011 – 2016.

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

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κ. Ι. ΜΗΛΙΟ για την ευκαιρία που μου έδωσε και με δέχθηκε στο εργαστήριό του και την επιστημονική, πνευματική, ηθική και κυρίως ανθρώπινη υποστήριξη που μου προσέφερε απλόχερα, παρόλο που κάποιες φορές οι συνθήκες εκπόνησης του επιστημονικού έργου δεν ήταν οι καλύτερες δυνατές, λόγω προσωπικών μου επιλογών και αναγκών, που καθόρισαν την επαγγελματική μου καριέρα αλλά και τη μετέπειτα ζωή μου. Όσες φορές χρειάστηκε να δοθεί λύση σε οποιοδήποτε πρόβλημα, είτε επιστημονικής είτε επαγγελματικής φύσης, έδειξε αμέριστο ενδιαφέρον και προθυμία, ακόμα και μετά από “Ομηρικούς” διαξιφισμούς μεταξύ μας. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη μεγάλη υπομονή και επιμονή που έδειξε από τη πρώτη στιγμή που γνωριστήκαμε καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε σε θέματα κυρίως Χημείας, γιατί στα υπόλοιπα όπως μου έλεγε χαρακτηριστικά και ακόμα λέει: «Φλαμουράκη είσαι Ούνος την ατυχία μου μέσα, μπαμ μπουμ, φάε πιέ κτλ.». Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα παιδιά που με δέχτηκαν κάθε φορά με την ίδια εκτίμηση και προθυμία και με βοήθησαν άμεσα να ενταχθώ και να νιώσω άνετα στο εργαστήριο, ιδιαίτερα μετά από την απουσία των δεκαοχτώ μηνών για τη σχολή Ανθυποπυραγών. Λόγω, της μεγάλης χρονικής διάρκειας της διατριβής, τα παιδιά με τα οποία συνεργάστηκα και συνυπήρξα στο εργαστήριο ήταν πολλά και ίσως άθελα μου να ξεχάσω κάποιο. Παρόλα αυτά, οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο Δρ. Καλοφωλιά Δημήτρη, εξαιρετικό

παιδί και επιστήμονα, ο οποίος με βοήθησε οποτεδήποτε τον χρειάστηκα δίχως να βαρυγκομήσει ποτέ. Το Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Τσαγκαράκη Κώστα, φίλο από τα παλιά..., του οποίου όταν ζήτησα βοήθεια για ένα κομμάτι της διατριβής, παρότι ήταν «πνιγμένος» από επαγγελματικές υποχρεώσεις, διέθεσε όσο χρόνο χρειάστηκε προκειμένου να βρούμε λύση και να συνεχίσω το δύσκολο έργο μου. Όμως, πλην των παιδιών του εργαστηρίου, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τη μεταπτυχιακό χημικό Μοσχονά Αργυρώ από το «γειτονικό» εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, για την ψυχολογική συμπαράσταση, “κουζουλάδα” και θάρρος που μου έδωσε τα τελευταία δύο χρόνια, στοιχεία που έδιναν έναν τόνο ηρεμίας και εμπιστοσύνης κατά τη διαδρομή μου αυτή.

Τέλος, ως πράξη φιλίας, το λιγότερο που θα μπορούσα να κάνω για ένα ξεχωριστό άνθρωπο που στάθηκα τυχερός να γνωρίσω, είναι να ευχαριστήσω την υποψήφια Δρ. Κακαρώνη Φωτεινή, γιατί χωρίς αυτήν δεν είμαι σίγουρος αν θα έφτανα στο τελικό στάδιο της παρουσίας της διατριβής, και αυτό γιατί οποτεδήποτε και αν τη χρειάστηκα, είτε για επιστημονικό, είτε για ψυχολογικό λόγο, ιδιαίτερα μετά και από κάποιο θέμα υγείας που πέρασα λίγο πριν το τέλος της διατριβής, ήταν δίπλα μου στο 100%.. Βέβαια, η αλήθεια είναι ότι οι ατελείωτες ώρες που περάσαμε κατά τη διάρκεια της διαδρομής μου αυτής, συνοδεύτηκαν από ατελείωτο φαγητό καθώς και ύπνο σε οποιοδήποτε μέρος και ώρα («Φωφώ πριν ξεκινήσουμε έχει τίποτα να τσιμπήσω;»). Σε ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου, για το προνόμιο της φιλίας σου σε δυσάρεστες και ευχάριστες στιγμές!

Ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές: κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, κ. Ιωάννη Παπαευσταθίου, κ. Ιωάννη Πλακατούρα, και κ. Παντελή Τρικαλίτη, καθώς και την Ερευνήτρια Α του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” κ. Αικατερίνη Ραπτοπούλου που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής.

Η παρούσα έρευνα συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II Πανεπιστημίου Κρήτης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του Πανεπιστημίου Κρήτης και ιδιαίτερα την κ. Καραβασίλη Μαρία για την άψογη συνεργασία, ενημέρωση, στήριξη και εμπιστοσύνη που επέδειξε κάθε φορά που χρειάστηκε να μεσολαβήσει σε ότι είχε να κάνει με τη χρηματοδότηση μου από το πρόγραμμα αυτό.

Ένα ξεχωριστό «ευχαριστώ» οφείλω στους Milosz Siczek και Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland για την επίλυση όλων των κρυσταλλικών δομών.

Ταυτόχρονα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πυροσβεστικό Σώμα για την κατανόηση που έδειξε οποτεδήποτε χρειάστηκε και συγκεκριμένα τους συναδέλφους, συνεργάτες και φίλους Πυραγό Λουκάκη Ευάγγελο και το «δάσκαλό» μου Αρχιπυροσβέστη Κασσωτάκη Ιωάννη, ο οποίος με στήριξε σε υπέρτατο βαθμό στο δύσκολο και πολύ απαιτητικό πόστο που συνυπηρετούσαμε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τους γονείς μου Γιώργο και Ιωάννα για την ηθική, ψυχολογική και οικονομική στήριξη που μου προσέφεραν απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών, όπως και αυτήν τη φορά στο ταξίδι μου για άλλη μια “Ιθάκη..” και για όλα αυτά που κατάφερα χάρη σε αυτούς, καθώς και τον αδερφό μου Νίκο, ο οποίος με παρότρυνε όπως πάντα για το «καλύτερο» δίνοντας μου δύναμη, ασχέτως κόστους στους κοινούς μας προορισμούς, δραστηριότητες και όνειρα.

*Ανδρέας Γ. Φλαμουράκης  
Κρήτη-Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2016.*

*«Προς την Ιθάκη θα τα βρεις  
άγρια τα πελάγη,  
και θα σου τύχουν Κύκλωπες,  
Κίρκη και Λωτοφάγοι...*

*Επιμονή κι υπομονή  
και θάρρος πρέπει να'χεις,  
να φτάσεις στον τερματισμό  
του δρόμου της Ιθάκης...*

*Εσπειρα και εθήρισα  
αλώνεψα και τώρα,  
να απολαύσω τους καρπούς  
θαρρώ πως ήρθ' η ώρα.»*

*Γεώργιος Μ. Σαριδάκης*

**Βιογραφικό Σημείωμα**  
**ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΦΛΑΜΟΥΡΑΚΗΣ**

**A. ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Επώνυμο: Φλαμουράκης  
Όνομα: Ανδρέας  
Πατρώνυμο: Γεώργιος  
Τόπος/ Ημερομηνία γεννήσεως: Ηράκλειο Κρήτης, 14/08/1981  
Ιθαγένεια: Ελληνική  
Τηλέφωνο: +30-6972 319594  
E-mail: [a.flamourakis@gmail.com](mailto:a.flamourakis@gmail.com)

**B. ΣΠΟΥΔΕΣ**

- *Πτυχίο Χημείας* (Σεπτέμβριος 1999 - Νοέμβρης 2004), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο
- *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στη “Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες”* (Οκτώβριος 2004 – Ιούνιος 2006), Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα (Επιβλέπων: Καθ. Καίτη Γιούρη Τσοχατζή).  
Τίτλος Εργασίας: “Η χημεία ως μελωδία ”
- *Πτυχίο Σχολής Αξιωματικών Πυροσβεστικού Σώματος - Ανθυποπυραγών*
- *Πτυχίο Ξένης Γλώσσας, First Certificate in English, University of Cambridge.*
- *Πτυχίο Ξένης Γλώσσας, First Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute.*

**Γ. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

- *Διπλωματική Εργασία* (2003 - 2004), Επιβλέπων: Καθηγητής Νικόλαος Μιχαλόπουλος Τμήμα Χημείας , Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Τίτλος Διατριβής: “Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός Φωσφόρου”

- *Πειραματική Εργασία* στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος: (Φεβρουάριος 2011 - Μάιος 2011), Επιβλέπων: Αναπλ. Καθηγητής Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. “Modelling the Oxygen Evolving Center”
- *Διδακτορικό Δίπλωμα* (Μάιος 2011 – Δεκέμβριος 2016) Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο (Επιβλέπων: Αναπλ. Καθηγητής Κων/νος Ι. Μήλιος).  
Τίτλος Διατριβής: “ *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Σύμπλοκων Ενώσεων του Μαγγανίου: Μελέτη Μαγνητικών και Οπτικών Ιδιοτήτων* ”.

#### **Δ.ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ**

- «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ ΙΙ»

Διδακτορική υποτροφία, 2011-2014

#### **ΣΤ. ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ/ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

1. «Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου: Κατανόηση και Έλεγχος Ιδιοτήτων σε μια Οικογένεια Εξαπυρηνικών Συμπλόκων του Μαγγανίου», Προφορική Παρουσίαση (ομιλία) σε Ημερίδα που πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, στο πλαίσιο του Προγράμματος Ηράκλειτος ΙΙ, 20 Οκτωβρίου 2015.
2. «Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων πολυπυρηνικών συμπλόκων Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου του Mn», Προφορική Παρουσίαση (ομιλία) σε Διημερίδα που πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, 4 – 5 Δεκεμβρίου 2012, Ηράκλειο, στα πλαίσια του προγράμματος “Ηράκλειτος ΙΙ: Ενίσχυση του Ανθρώπινου Δυναμικού του Πανεπιστημίου Κρήτης μέσω της Υλοποίησης Διδακτορικής Έρευνας.
3. A. FLAMOURAKIS, D. TZIMOPOULOS, P. AKRIVOS, C. J. MILIOS  
“Polynuclear Manganese Clusters: A “pacman” cage”  
17<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Ηράκλειο, Greece, 15-18 Ιουλίου 2011, Poster presentation.
4. 20<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας με θέμα <<Περιβάλλον και Πράσινη Χημεία>>  
20-23 Σεπτεμβρίου 2005, ομιλία.

5. 8<sup>ο</sup> Συνέδριο Χημείας Ελλάδας- Κύπρου με θέμα <<Χημεία, Ποιότητα Ζωής και Εκπαίδευση>>, 10-13 Δεκεμβρίου 2004, poster presentation.

#### **Z.ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ**

1) Andreas. G. Flamourakis, Demitrios Tzimopoulos, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, James R. O' Brien, Periklis D. Akrivos and Constantinos J. Milios, "A new oxime ligand in manganese chemistry: a [Mn<sub>8</sub>] and a [Mn<sub>6</sub>] cage from the use of 2-dihydroxy-2-phenylacetamidine", Dalton Tans., 40, 11371, 2011.

2) Dimitris A. Kalofolias, Andreas G. Flamourakis, Milosz Siczek, Tadeusz Lis and Constantinos J. Milios, "A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters", J. Coord. Chem., 68, 3472, 2015.

3) Andreas G. Flamourakis, Dimitris A. Kalofolias, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Euan K. Brechin and Constantinos J. Milios, "New members of the [Mn<sub>6</sub>/oxime] family and novel analogues with converging [Mn<sub>3</sub>] planes", J. Coord. Chem., *in press* (DOI: GCOO-2015-0636).

## Curriculum Vitae

ANDREAS G. FLAMOURAKIS

### A. PERSONAL DATA

Surname: Flamourakis  
First Name: Andreas  
Father's name: Georgios  
Place/ Date of Birth: Heraklion Crete, 14/08/1981  
Nationality: Greek  
Telephone number: +30-6972 319594  
E-mail: [a.flamourakis@gmail.com](mailto:a.flamourakis@gmail.com)

### B. EDUCATION

- *B.Sc.* in Chemistry (September 1999 - November 2004), Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion
- *M.Sc. in "DiXiNet"* (October 2004 – June 2006), Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece (Supervisor: Prof. Kaiti Giouri Tsohatzi).
- *B.Sc.* in Fireservice Academy (January 2013 - June 2014)
- *First Certificate in English, University of Cambridge.*
- *First Competency in English, The University of Michigan, English Language Institute.*

### C. RESEARCH EXPERIENCE

- *Diploma research project "Spectrophotometric determination of phosphorus"* (2003 - 2004), Supervisor: Prof. Nikolaos Mihalopoulos Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion



- *Research project:* (February 2011 - May 2011), Supervisor: Assist.. Prof. Constantinos J. Milios Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion “Modelling the Oxygen Evolving Center”.
- *Phd D. Research* (May 2011 – December 2016) Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion (Assist. Prof. Constantinos J. Milios).

Project Title: “Synthesis and Characterization of Manganese Complexes”: Study of Magnetic and Optical Properties”.

#### **D. SCHOLARSHIPS**

- «HERAKLEITOS II»  
PhD Scholarship, 2011-2014

#### **ΣΤ. CONFERENCES**

1. «Single Molecule Magnets: Understanding and controlling the magnetic properties of a family of hexanuclear manganese », Talk, Irakleitos II, University of Crete, 20<sup>th</sup> October 2015.
2. A. FLAMOURAKIS, D. TZIMOPOULOS, P. AKRIVOS, C. J. MILIOS  
“Polynuclear Manganese Clusters: A “pacman” cage”  
17<sup>o</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Heraklion, Greece, 15-18 June 2011, Poster presentation.
3. “Synthesis and Characterization of new polynuclear Manganese Complexes ”, oral presentation, 4 – 5 December 2012, Heraklion, “HERAKLEITOS II”.
4. 20<sup>th</sup> Panhellenic Chemistry Conference, “Environment and Green Chemistry”, 20-23rd September 2005, oral presentation.
5. 8<sup>th</sup> Chemistry Conference Greece-Cyprus, 10-13 December 2004 poster presentation.

## **E.PUBLICATIONS IN PEER REVIEWED JOURNALS**

1) Andreas. G. Flamourakis, Demitrios Tzimopoulos, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, James R. O' Brien, Periklis D. Akrivos and Constantinos J. Milios, "A new oxime ligand in manganese chemistry: a [Mn8] and a [Mn6] cage from the use of 2-dihydroxy-2-phenylacetamidine", Dalton Tans., 40, 11371, 2011.

2) Dimitris A. Kalofolias, Andreas G. Flamourakis, Milosz Siczek, Tadeusz Lis and Constantinos J. Milios, "A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters", J. Coord. Chem., 68, 3472, 2015.

3) Andreas G. Flamourakis, Dimitris A. Kalofolias, Milosz Siczek, Tadeusz Lis, Euan K. Brechin and Constantinos J. Milios, "New members of the [Mn6/oxime] family and novel analogues with converging [Mn3] planes", υπό κρίση (J. Coord. Chem., GCOO-2015-0636.R1).

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων ενώσεων του μαγγανίου, που ανήκουν στο τριαδικό σύστημα  $Mn^{n+}/RCO_2^-/R_1R_2C=NOH$  ( $n \geq 2$ ). Οι ενώσεις οι οποίες απομονώθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν είναι οι κάτωθι:

- 1  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(H_2O)_4]$
- 2  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(H_2O)_4]$
- 3  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$
- 4  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{15}H_9O_2)_2(EtOH)_3(H_2O)]$
- 5  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{17}H_{19}O_2)_2(EtOH)_5(H_2O)_2]$
- 6  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(O_2CH)_2(MeOH)_4]$
- 7  $[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(O_2C_3H_5)_2(MeCN)_2(H_2O)_2]$
- 8  $[Mn_6^{III}O_2(Me-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(MeCN)(H_2O)]$
- 9  $[Mn_6^{III}O_2(Me-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(MeCN)(H_2O)]$
- 10  $[Mn_9^{III}O_4(Me-sao)_6(OMe)_4(OAc)_3(H_2O)_2]$
- 11  $[Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{14}H_9O_2)_2(MeCN)_2]$
- 12  $[Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(MeOH)_6]$
- 13  $[Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(EtOH)_4(H_2O)_2]$
- 14  $[Mn_6^{III}O_2(napht-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(EtOH)_6]$
- 15  $[Mn_6^{III}O_2(napht-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(EtOH)_6]$
- 16  $[Mn_6^{III}O_2(phamidox)_6(OAc)_2(MeOH)_4]$
- 17  $[Mn^{IV}Mn_2^{III}O(sao)_3(C_{11}H_7O_2)_3](Et_3NH)$
- 18  $[Mn_7^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_6]$
- 19  $[Mn_7^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_6]$
- 20  $[Mn_4^{III}(napht-sao)_4(napht-saoH)_4]$
- 21  $[Mn_8^{III}O_4(phamidox)_8(MeOH)_2(H_2O)]$
- 22  $[Mn_{20}^{III}O_{12}(OH)_{10}(O_2CPh)_{10}(PhCO_2H)_2(phamidox)_6(phamidoxH)_2(phamidoxH_2)_2](ClO_4)_2]$

- 23  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{MeOH})_2\}_n$
- 24  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{OCl}(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4]\}_n$
- 25  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των παραπάνω συμπλόκων οδήγησε στην εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με τις θεμελιώδεις/διηγευμένες καταστάσεις σπιν των συμπλόκων, τις παραμέτρους ανταλλαγής, καθώς και τα φαινόμενα αργής μαγνητικής χαλάρωσης που συναντώνται.

**Λέξεις κλειδιά:** πολυπυρηνικά σύμπλοκα, σύμπλοκα μαγγανίου, οξμικοί/οξιμάτο υποκαταστάτες, μαγνητικές ιδιότητες, μαγνήτες μοναδικού μορίου, αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής.

## ABSTRACT

In the present PhD Thesis, we were involved with the synthesis, characterization and study of the magnetic properties of manganese complexes, of the triad  $\text{Mn}^{n+}/\text{RCO}_2^-/\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$  ( $n \geq 2$ ) reaction system. We were able to isolate, characterize and study the following complexes:

- 1  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
- 2  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
- 3  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 4  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$
- 5  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 6  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4]$
- 7  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 8  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$
- 9  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$
- 10  $[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{OMe})_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 11  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2]$
- 12  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6]$
- 13  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
- 14  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
- 15  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
- 16  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{phamidox})_6(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4]$
- 17  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{sao})_3(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_3](\text{Et}_3\text{NH})$
- 18  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$
- 19  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$
- 20  $[\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{napht-sao})_4(\text{napht-saoH})_4]$
- 21  $[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{O}_4(\text{phamidox})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$
- 22  $[\text{Mn}_{20}^{\text{III}}\text{O}_{12}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{PhCO}_2\text{H})_2(\text{phamidox})_6(\text{phamidoxH})_2(\text{phamidoxH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2]$

- 23**  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{MeOH})_2\}_n$
- 24**  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{OCl}(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4]\}_n$
- 25**  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$

The investigation of the magnetic properties of the aforementioned complexes, led us to safe conclusions regarding the ground/excited spin states of the complexes, the magnetic exchange interactions present, as well as magnetic relaxation phenomena.

**Keywords:** polynuclear clusters, manganese complexes, oxime/oximate ligands, magnetic properties, single molecule magnets, exchange interactions.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<b>A. Εισαγωγή</b>	
A1. Χημεία Συναρμογής - Βιοανόργανη Χημεία	1
A2. Η Βιοανόργανη Χημεία του Mn	4
A3. Μοριακός Μαγνητισμός	
A3.1 Γενικά Στοιχεία για το Μοριακό Μαγνητισμό – Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου	7
A3.2 Μονομοριακοί Μαγνήτες Μαγγανίου (Manganese SMMs)	13
<b>B. Στόχος της Διατριβής</b>	41
<b>Γ. Πειραματικό Μέρος</b>	43
<b>Δ. Σύνθεση Συμπλόκων</b>	54
<b>Ε. Περιγραφή Δομών</b>	66
<b>Ζ. Μαγνητικές Μετρήσεις</b>	95
Z1. Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας Υπό Συνεχές Μαγνητικό Πεδίο	96
Z2. Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας Υπό Εναλλασσόμενο Μαγνητικό Πεδίο	132
<b>Η. Οπτικές ιδιότητες</b>	139
<b>Θ. Συμπεράσματα</b>	143
<b>I. Προοπτικές</b>	146
Βιβλιογραφία	150
Παράρτημα 1	158
Παράρτημα 2	161
Παράρτημα 3	166

## A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### A1. Χημεία Συναρμογής - Βιοανόργανη Χημεία <sup>1-4</sup>

Ο κλάδος της επιστήμης που ασχολείται με τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των μεταλλοϊόντων με τους διάφορους υποκαταστάτες, ονομάζεται χημεία ένταξης ή συναρμογής. Η σύνθεση, μελέτη και οι πιθανές εφαρμογές των πολυπυρηνικών συμπλόκων συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης, παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο στη βιοανόργανη χημεία, όσο και στο μοριακό μαγνητισμό, στη συνθετική ανόργανη χημεία και στην επιστήμη υλικών. Για να θεωρηθεί μια ένωση ως ένωση συναρμογής (ένα κεντρικό άτομο ή ιόν ενωμένο με καθορισμένο αριθμό άλλων ατόμων, ιόντων ή ουδέτερων μορίων – περιφερειακοί υποκαταστάτες, (ligands)) θα πρέπει να υπάρχει δεσμός συναρμογής (coordination bond), ο οποίος προϋποθέτει την ύπαρξη ενός δέκτη (acceptor) και ενός δότη (donor) ηλεκτρονίων. Δότης μπορεί να είναι ένα άτομο, ιόν ή μόριο που ενεργεί ως βάση κατά Lewis, συνήθως με υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα, ενώ δέκτης ένα άτομο μετάλλου που λειτουργεί ως οξύ κατά Lewis, αντίστοιχα. Οι ενώσεις εκείνες στις οποίες τρία ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται από υποκαταστάτες ονομάζονται πολυπυρηνικά σύμπλοκα ή πολυπυρηνικές πλειάδες συναρμογής. Η γεφύρωση των μεταλλικών ιόντων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος γεφύρωσης είναι μέσω ενός πολυδοντικού υποκαταστάτη, ο οποίος φέρει ομάδες δότες ηλεκτρονίων και μπορεί να ενώσει δύο ή περισσότερα μεταλλικά ιόντα μέσω δύο διαφορετικών ή και ίδιων ατόμων δοτών (π.χ. στο  $\text{NCS}^-$  τα άτομα δότες είναι τα άτομα αζώτου και θείου, ενώ στο  $^-\text{COOCH}_2\text{COO}^-$  οι ομάδες δότες είναι τα άτομα οξυγόνου των καρβοξυλάτο ομάδων). Στη βιβλιογραφία, οι πιο συνηθισμένες γεφυρωτικές ομάδες είναι τα οξειδία ( $\text{O}^{2-}$ ), τα υδροξείδια ( $\text{OH}^-$ ), τα αλκοξειδία ( $\text{RO}^-$ ) και οι καρβοξυλάτο ομάδες ( $\text{RCOO}^-$ ), ενώ οι ενώσεις στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται μέσω οργανικών υποκαταστατών και όχι απευθείας μεταξύ τους (δεσμός μετάλλου - μετάλλου) αναφέρονται ως πολυπυρηνικά, υψηλής πυρηνικότητας ή πολυμεταλλικά σύμπλοκα 'clusters' (πλειάδες) ή σύμπλοκες ενώσεις συναρμογής.

Όσον αφορά τις πολυπυρηνικές ενώσεις συναρμογής των 3d μετάλλων, ο γενικός τους τύπος περιγράφεται ως  $[\text{M}_x(\mu\text{-L})_y\text{L}_z]^n$ , όπου ο όρος  $\mu\text{-L}$  αναφέρεται στους οργανικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες,  $\text{L}'$  είναι τερματικός υποκαταστάτης,  $x$  είναι ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος του 2,  $y$  και  $z$  ακέραιοι αριθμοί και  $N$  μπορεί να πάρει τιμές μηδέν (μόριο), θετικές (κατιοντικό σύμπλοκο) ή αρνητικές (ανιοντικό σύμπλοκο).

Ένας από τους βασικότερους τομείς ερευνητικής δραστηριότητας της ανόργανης χημείας είναι η Βιοανόργανη Χημεία. Αν και αποτελεί σχετικά νέο κλάδο της Χημείας που

μετράει περίπου 100 χρόνια ζωής, τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται ραγδαίως. Λέγοντας βιοανόργανη χημεία εννοούμε τον τομέα της χημείας που διερευνά το ρόλο των μεταλλικών και των περισσότερων μη μεταλλικών στοιχείων στους ζωντανούς οργανισμούς. Το πεδίο έρευνας των Βιοανόργανων χημικών εκτείνεται σε δυο κλάδους: στον πρώτο κλάδο περιλαμβάνεται η μελέτη των φυσικά απαντώμενων ανόργανων συστατικών στα βιολογικά συστήματα, με έμφαση κυρίως στα μεταλλοένζυμα και στις μεταλλοπρωτεΐνες, ενώ ο δεύτερος κλάδος περιλαμβάνει τη μελέτη των εισαγόμενων μεταλλικών συμπλόκων στα βιολογικά συστήματα ως ανιχνευτές ή ως φάρμακα.

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για το πεδίο της Βιονόργανης Χημείας, γεγονός που αποδεικνύεται από τον μεγάλο αριθμό των πρωτότυπων εργασιών που δημοσιεύονται κάθε χρόνο, αλλά και από τα εξειδικευμένα επιστημονικά περιοδικά που υπάρχουν.

Στην ανάπτυξη του τομέα της βιοανόργανης χημείας συνετέλεσαν:

- α) η βελτίωση των αναλυτικών μεθόδων (ανίχνευση και προσδιορισμός ορισμένων χημικών στοιχείων στους διάφορους ιστούς),
- β) η βελτίωση των μεθόδων παρασκευής υλικών που χρησιμοποιούνται σε πειράματα με ιχνοστοιχεία,
- γ) η σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων – μοντέλων, οι οποίες τείνουν να εμφανίσουν ανάλογη δομή και συμπεριφορά ορισμένων βιολογικών μορίων όπως για παράδειγμα το ενεργό κέντρο της νιτρογενάσης,
- δ) η αύξηση των γνώσεων σχετικά με τον τρόπο δράσης των μεταλλικών στοιχείων,
- ε) η κατανόηση βιολογικών μηχανισμών και
- στ) η αναμφισβήτητη πλέον αναγνώριση του ζωτικού ρόλου των ιχνοστοιχείων στους ζωντανούς οργανισμούς.

Η μεγάλη πρόκληση της σύγχρονης βιοανόργανης χημείας είναι η κατανόηση της μοριακής βάσης όλων των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ βιολογικών μορίων και μεταλλικών ιόντων, καθώς και η εφαρμογή των γνώσεων αυτών στον τομέα της ιατρικής, της βιολογίας, στις περιβαλλοντικές επιστήμες, στην κατάλυση και στην τεχνολογία.

Τα χημικά στοιχεία, που βρίσκονται στα βιολογικά συστήματα και είναι απαραίτητα για την διατήρηση της ζωής, διακρίνονται: στα στοιχεία που απαντώνται σε μεγάλη ποσότητα (H, C, N, O, P, S), στα μακροανόργανα στοιχεία και ιόντα ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), στα ιχνοστοιχεία ( $\text{Fe}^{n+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{n+}$ ) και τα “μικροϊχνοστοιχεία” που αποτελούνται από αμέταλλα ( $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Se}^{n+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{As}^{n+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) και μέταλλα ( $\text{Mn}^{n+}$ ,  $\text{Mo}^{n+}$ ,  $\text{Co}^{n+}$ ,  $\text{Cr}^{n+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{n+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ).

Βασικός παράγοντας για το πόσο σημαντικά είναι τα παραπάνω στοιχεία στα βιολογικά συστήματα, είναι τόσο η διαθεσιμότητά τους, όσο και οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των στοιχείων και των ιόντων για την ένταξή τους στα συστήματα αυτά. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε το ιοντικό φορτίο, την ιοντική ακτίνα, τους προτιμώμενους υποκαταστάτες, τις προτιμώμενες γεωμετρίες συναρμογής, το spin, και τέλος τη χημική δραστικότητα των ιόντων σε διαλύματα.

## A2. Η Βιοανόργανη Χημεία του Mn<sup>5-12</sup>

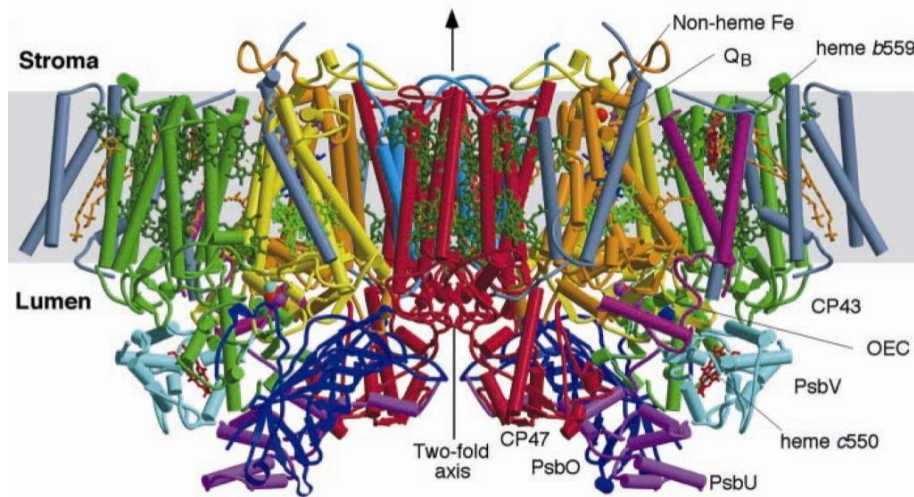
Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για τη βιοανόργανη χημεία του μαγγανίου, καθώς το μαγγάνιο αποτελεί απαραίτητο μεταλλικό συμπράγοντα για τη δομική και λειτουργική ενεργοποίηση των μεταλλοπρωτεϊνών του. Η οξειδωτική κατάσταση Mn(II) είναι η πιο διαδεδομένη στα βιολογικά συστήματα, μολονότι η αντιστρεπτή αντίδραση οξειδοαναγωγής  $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$  παρατηρείται σε μεταλλοένζυμα όπως η υπεροξειδική δισμουτάση. Συγκρινόμενο με τα υπόλοιπα βιολογικά σημαντικά μέταλλα μετάπτωσης, το Mn(II) έχει ενδιάμεση ακτίνα και θεωρείται “σκληρό” στη χημική του φύση. Μια ιδιαίτερη κατηγορία ενζύμου που περιέχει μαγγάνιο, είναι το “Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου”, το οποίο αποτελεί το ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II, και περιέχει ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο μαγγανίου στο οποίο θα αναφερθούμε με περισσότερη λεπτομέρεια παρακάτω.

### OEC (Oxygen Evolving Center) του φωτοσυστήματος II

Η φωτοσύνθεση αποτελεί την πιο σημαντική βιολογική διαδικασία στον πλανήτη μας, καθώς μετατρέπει την ηλιακή ενέργεια σε χημική, παράγοντας μοριακό οξυγόνο, O<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα, απορροφώντας ηλιακή ενέργεια, τα φυτά, τα φύκη και τα κυανοβακτήρια, οξειδώνουν το νερό παρέχοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια για την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα προς σχηματισμό υδατανθράκων, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται μοριακό οξυγόνο ως παραπροϊόν της αντίδρασης, διαμορφώνοντας έτσι την ατμόσφαιρα. Ο καταλύτης αυτής της τόσο σημαντικής φωτοσυνθετικής οξείδωσης, είναι ένα σύμπλοκο [Mn<sub>4</sub>Ca]<sup>n+</sup> το οποίο αποτελεί το σημαντικότερο και πιο διεξοδικά μελετημένο σύμπλοκο Mn που απαντάται σε βιολογικά συστήματα. Το “Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου” (Oxygen Evolving Center, OEC), αποτελεί το ενεργό κέντρο του Φωτοσυστήματος II (PS II), ενός πολυπρωτεϊνικού συμπλέγματος που απαντάται κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης των θυλακοειδών (grana) στους χλωροπλάστες των ανώτερων φυτών, των κυανοβακτηρίων και των πράσινων φυκιών και αποτελεί ένα μικρό τμήμα της φωτοσυνθετικής αλυσίδας. Η αντίδραση που καταλύεται από το «Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου» είναι η φωτοχημική οξείδωση του H<sub>2</sub>O σε O<sub>2</sub> με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας υπό τη μορφή ATP και αναγωγικό δυναμικό υπό τη μορφή ανηγμένης φερρεδοξίνης που θα χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>. Η αντίδραση αυτή είναι μεγάλης σημασίας για την ανάπτυξη ζωής στον πλανήτη, καθώς αποτελεί τη μοναδική πηγή παραγωγής μοριακού O<sub>2</sub>.

Το Φωτοσύστημα II απομονώθηκε για πρώτη φορά με τη μορφή μονοκρυστάλλου και μελετήθηκε η κρυσταλλική του δομή με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ και διακριτική

ικανότητα 8 Å το 1998 από το κέντρο αντίδρασης ενός ανώτερου φυτικού οργανισμού. Όμως, η κρυστάλλωση του Φωτοσυστήματος II από τα ανώτερα φυτά αποδείχτηκε αρκετά δύσκολη και έτσι οι ερευνητές στράφηκαν στην απομόνωσή του από δύο κυρίως θερμοανθεκτικά κυανοβακτήρια: το *Thermosynechococcus vulcanus* και το *Thermosynechococcus elongatus*, από τα οποία έχει απομονωθεί το Φωτοσυστήμα II με διακριτική ικανότητα ως και 1.9 Å. Η κρυσταλλογραφική ασύμμετρη μονάδα περιέχει ένα διμερές του Φωτοσυστήματος II, όπου τα δύο μονομερή είναι σχεδόν ταυτόσημα μεταξύ τους (Εικόνα 1), ενώ οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του διμερούς είναι: 105 Å, 205 Å και 110 Å, για τους άξονες a, b και c, αντίστοιχα.

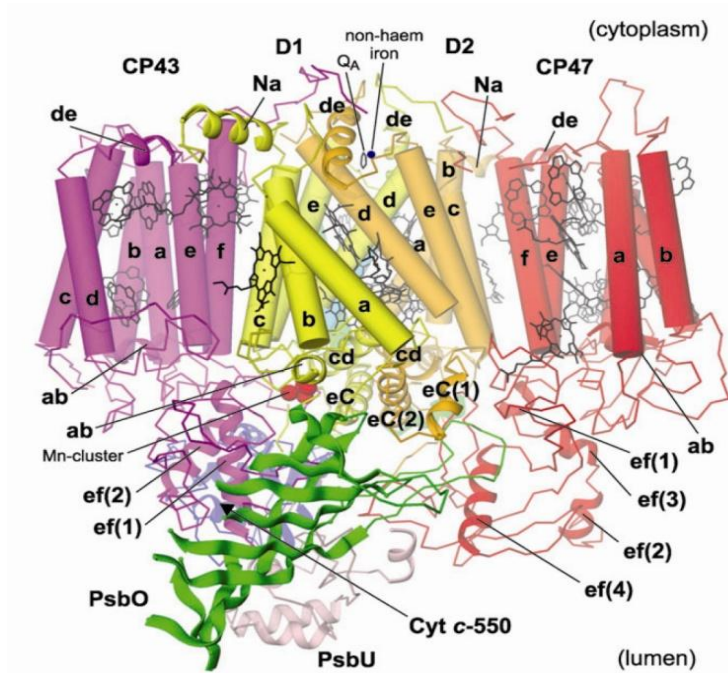


**Εικόνα 1:** Το διμερές του φωτοσυστήματος II.

Κάθε μονομερές περιλαμβάνει 19 πρωτεϊνικές υπομονάδες, αρκετά μόρια χλωροφύλλης a και κάποια μόρια καροτενοειδών τα οποία αναγνωρίστηκαν ως μόρια β-καροτένιου. Επίσης, περιέχει ένα πενταπυρηνικό ετεροπυρηνικό σύμπλοκο [Mn<sub>4</sub>Ca], ένα b και ένα c μόριο αίμης, δύο μόρια πλαστοκινόνης, δύο μόρια φαιοφυτίνης, ένα ιόν μη αιμικού σιδήρου, καθώς και δύο ανθρακικά ανιόντα, από τα οποία το ένα πιθανώς να εμπλέκεται στην οξείδωση του νερού δρώντας ως υποκαταστάτης του πενταπυρηνικού συμπλόκου Mn-Ca.

Στο “Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου” η πενταπυρηνική ετεροπυρηνική πλειάδα [Mn<sub>4</sub>Ca], εντοπίζεται στην περιοχή του αυλού του θυλακοειδούς κοντά στην α-έλικα της πρωτεϊνικής υπομονάδας D1 και περιβάλλεται, κυρίως, από κατάλοιπα αμινοξέων που υπάρχουν σε αυτήν, καθώς και από πλευρικές αλυσίδες που προέρχονται από το τμήμα της πρωτεϊνικής υπομονάδας CP43 που βρίσκεται στον αυλό του θυλακοειδούς. Κοντά στο

“Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου” βρίσκονται οι δύο υπομονάδες του κυτοχρώματος b559, ο πορφυρινικός δακτύλιος ενός μορίου αίμης του κυτοχρώματος c550 (PsbV) και μια εξωμεμβρανική μεταλλοπρωτεΐνη η οποία μαζί με τις πρωτεΐνες PsbO και PsbU συγκρατούν το OEC και διατηρούν την τρισδιάστατη δομή ολόκληρου του διμερούς (Εικόνα 2).



**Εικόνα 2:** Η δομή του μονομερούς του Φωτοσυστήματος II.



### A3. Μοριακός Μαγνητισμός

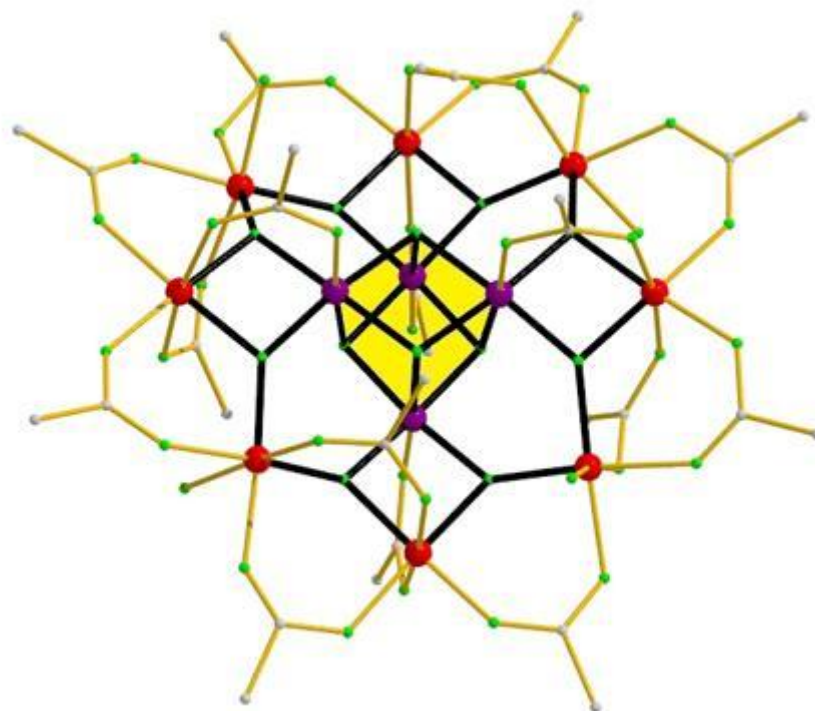
#### A3.1 Γενικά Στοιχεία για το Μοριακό Μαγνητισμό – Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου

Την τελευταία δεκαετία, ένας από τους κύριους ερευνητικούς στόχους πολλών επιστημονικών ομάδων παγκοσμίως, αποτελεί η σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων του Mn που παρουσιάζουν το φαινόμενο της *Μαγνήτισης Μοναδικού Μορίου*, εξαιτίας των εφαρμογών που βρίσκουν τέτοιες ενώσεις. Τέτοια σύμπλοκα έχουν αποτελέσει θεμέλιο, αλλά και σημείο μετάβασης από την κλασική μαγνητοχημεία, η οποία χρησιμοποιούσε απλές μετρήσεις μαγνήτισης για να *προτείνει τη δομή χημικών ενώσεων*, προς το μοριακό μαγνητισμό ο οποίος ασχολείται με το σχεδιασμό, τη μελέτη και την κατανόηση πολύπλοκων μαγνητικών και κβαντοφυσικών ιδιοτήτων χημικών ειδών. Οι *Μαγνήτες Μοναδικού-Μορίου* (MMM) και το φαινόμενο *Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης* (ΚΣΜ) αποτελούν ίσως, τα κυριότερα επιτεύγματα του μοριακού μαγνητισμού και της κβαντικής μηχανικής τα τελευταία είκοσι χρόνια, καθώς και το σημείο τομής μεταξύ της κλασικής και της κβαντικής φυσικής.

Η ιστορία του Μοριακού Μαγνητισμού, ξεκινάει κάπου στο 1921 όταν οι Weinland και Fischer αναφέρουν στο “*Über Manganiacetate und -benzoate*” (“Σχετικά με το Οξικό και το Βενζοϊκό Μαγγάνιο”), την ύπαρξη δωδεκαπυρηνικών μονάδων μαγγανίου, βασιζόμενοι μόνο σε πειράματα στοιχειακής ανάλυσης<sup>13</sup>. Αυτό το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο, έπρεπε να περιμένει πενήντα εννέα χρόνια, έως ότου το 1980 ο Πολωνός κρυσταλλογράφος T. Lis κατά την αντίδραση οξικού μαγγανίου και υπερμαγγανικού καλίου σε οξικό οξύ, δημοσίευσε τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του συμπλόκου μικτού-σθένους του μαγγανίου<sup>14</sup>,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{HOAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 3), ενώ προσπαθώντας να μελετήσει και να ερμηνεύσει τις μαγνητικές του ιδιότητες προέβλεψε πως μια τέτοια δωδεκαπυρηνική πολύπλοκη “οντότητα” θα είχε αρκετά ενδιαφέρουσα μαγνητική συμπεριφορά. Το προϊόν της αντίδρασης ήταν ένα σύμπλοκο αποτελούμενο από 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , 16 ασετάτο υποκαταστάτες, 12 όξο γέφυρες, 4 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και συγκρυσταλλωμένα 4 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και 2 μόρια οξικού οξέος. Ο πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από μια μονάδα  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_{12}]^{16+}$ , στην οποία 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  σχηματίζουν μαζί με 4 όξο γέφυρες ( $\mu_3\text{-O}^{2-}$ ) ένα κεντρικό κυβάνιο  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$  (Εικόνα 3). Τα τετρασθενή ιόντα μαγγανίου γεφυρώνονται με 3  $\text{Mn}^{\text{III}}$  μέσω 2  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  οξειδίων σχηματίζοντας τέσσερις περιφερειακές υπομονάδες τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})_2]^{7+}$ , οι οποίες ανα δύο μοιράζονται μια κοινή κορυφή  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , για να διαμορφώσουν ένα “δαχτυλίδι”  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_8]^{24+}$ . Η περιφερειακή υποκατάσταση συμπληρώνεται από 16 διδοντικούς γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά

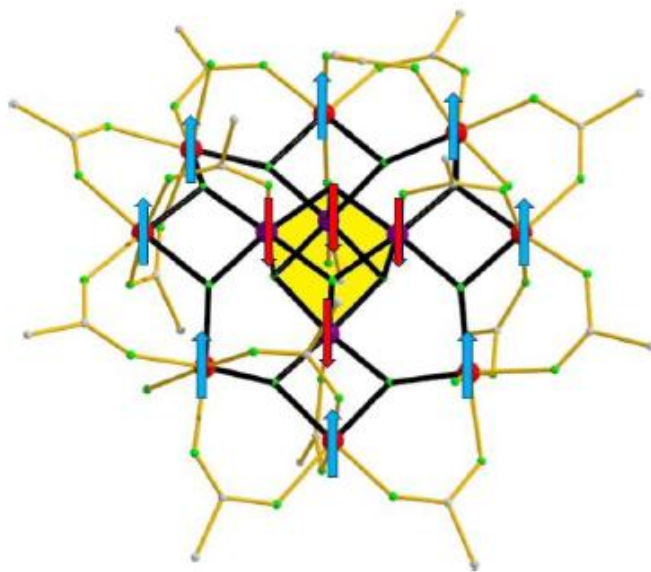


μόρια νερού.



**Εικόνα 3.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{HOAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ ). Σκιαγραφείται ο δομικός πυρήνας  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}]^{16+}$  καθώς και η κεντρική υπομονάδα τύπου κυβανίου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\mu_3\text{-O}_4]^{8+}$  (με κίτρινο). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  = μωβ, O = πράσινο, C = γκρι.

Παρόλα αυτά έπρεπε να περάσουν ακόμα έντεκα χρόνια, μέχρι να δημοσιευτεί από τους *Caneschi et al.* ο πλήρης μαγνητικός χαρακτηρισμός του  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ , με το spin θεμελιώδους κατάστασης να είναι  $S = 10$  (το οποίο προκύπτει από σιδηρομαγνητικές συζεύξεις μεταξύ των 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  με τοπικό spin  $S_A = 4 \times 3/2 = 6$ , από σιδηρομαγνητικές συζεύξεις μεταξύ των 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$  με τοπικό spin  $S_B = 8 \times 4/2 = 16$  και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και των 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ιόντων μαγγανίου  $S_T = S_B - S_A = 10$ ) και παράμετρο Σχάσης Μηδενικού-Πεδίου<sup>15</sup> (Zero-Field Splitting, ZFS)  $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$  (Εικόνα 4).

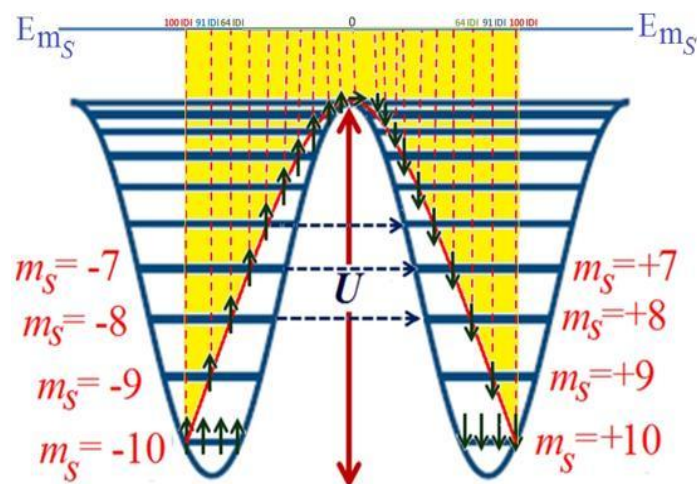


**Εικόνα 4.** Σχηματική αναπαράσταση της αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταξύ των 4  $Mn^{IV}$  και των 8  $Mn^{III}$  ιόντων μαγγανίου στο  $[Mn_{12}OAc]$ .

Το αξιοσημείωτο αυτού του συμπλόκου είναι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου (Εικόνα 6) σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο βρόγχος της μαγνητικής υστέρησης σε θερμοκρασίες κάτω των 3.5 K είναι παρόμοιος με αυτόν των κοινών μαγνητών. Το σύμπλοκο αυτό εξαιτίας της συμπεριφοράς του χαρακτηρίστηκε ως “Μαγνήτης Μοναδικού-Μορίου” (Single Molecule Magnets, SMMs) και αποτέλεσε την αρχή των ενώσεων που παρουσιάζουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Η παρουσία μαγνητικής ανισοτροπίας στο σύμπλοκο, με τη μορφή της διάσπασης μηδενικού πεδίου  $D$ , έχει ως αποτέλεσμα το διαχωρισμό της θεμελιώδους κατάστασης με spin  $S=10$  σε 21 καταστάσεις, καθεμία από τις οποίες χαρακτηρίζεται από έναν κβαντικό αριθμό spin,  $m_s$ , με  $-S \leq m_s \leq S$ . Κάθε μικροκατάσταση έχει ενέργεια η οποία δίδεται από τον τύπο  $U = m_s^2 |D|$  για ακέραιο  $S$ , και  $U = (m_s - 1/4)^2 |D|$  για ημιακέραιο  $S$ , ( $D = -0.50 \text{ cm}^{-1} (\equiv -0.70 \text{ K})$  για το σύμπλοκο  $[Mn_{12}OAc]$ ). Απαραίτητη προϋπόθεση για να λειτουργήσει ένα μόριο ως SMM είναι ο συνδυασμός υψηλής τιμής spin της θεμελιώδους κατάστασης και υψηλής αρνητικής τιμής της παραμέτρου  $D$ . Όταν οι δύο αυτές προϋποθέσεις πληρούνται, δημιουργείται ένα ενεργειακό φράγμα, “ $U$ ”, αποτελούμενο από τις  $M_s$  μικροκαταστάσεις του διανύσματος  $S$  (spin του συμπλόκου), το οποίο είναι υπεύθυνο για την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης του μορίου (Εικόνα 5). Όταν στο σύμπλοκο εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, όλα τα μόρια προσανατολίζονται και βρίσκονται εξ ολοκλήρου είτε στις  $+m_s$  μικροκαταστάσεις είτε στις  $-$

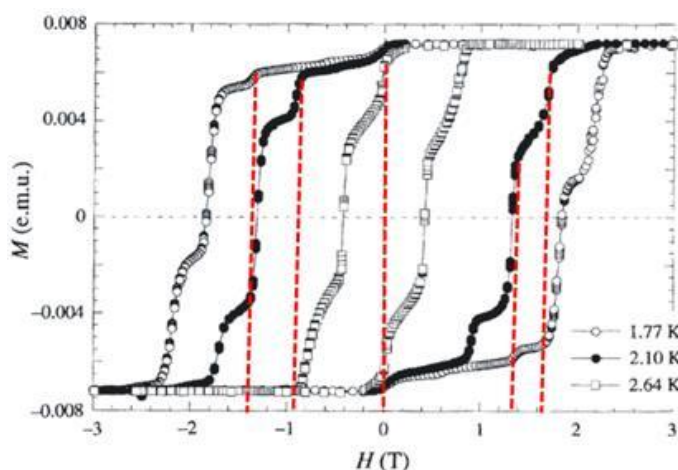
$m_s$ , ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου, με αποτέλεσμα το σύμπλοκο να μαγνητίζεται. Αφαιρώντας το μαγνητικό πεδίο, τα spins των μορίων τείνουν να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, όμως το ενεργειακό φράγμα εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό τους. Το ενεργειακό φράγμα για το σύμπλοκο  $[Mn_{12}OAc]$  είναι  $E(m_s=0) - E(m_s=\pm 10) = 100 D \approx 70 K$  (Εικόνα 5). Αυτή η διαδικασία “χαλάρωσης” των spins καλείται *θερμική ενεργοποίηση* και ο χρόνος που απαιτείται για να λάβει χώρα είναι εκθετικά ανάλογος του ενεργειακού φράγματος. Σε υψηλές θερμοκρασίες η θερμική κίνηση των μορίων είναι αρκετή για να υπερνικηθεί το ενεργειακό φράγμα, συνεπώς ο επαναπροσανατολισμός είναι ταχύς και ισχύει  $kT \gg U$ . Αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία όπου ισχύει  $kT < U$ , ο επαναπροσανατολισμός των spins είναι αργός, οπότε και διατηρείται η μαγνήτιση.

Πειραματικά, η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρείται με μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, και την εμφάνιση βρόγχων υστέρησης σε περιπτώσεις SMMs (Εικόνα 6). Επίσης, τα μόρια που εμφανίζουν ιδιότητες SMM, αποτέλεσαν την πρώτη ξεκάθαρη πειραματική απόδειξη του φαινομένου της Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης (Quantum Tunnelling of the Magnetization, QTM), το οποίο εμφανίζεται σε μετρήσεις μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει πεδίου ( $H$ ), ως «σκαλοπάτια» στους βρόγχους μαγνητικής υστέρησης<sup>16</sup> (Εικόνα 6). Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο, τα spins ξεπερνούν το ενεργειακό φράγμα χωρίς να χρειάζεται να «φτάσουν» στην κορυφή του, αλλά το διαπερνούν μέσω κβαντικής σήραγγος. Το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης λαμβάνει χώρα σε ισοενεργειακά επίπεδα τα οποία βρίσκονται στις αντίθετες μεριές του ενεργειακού φράγματος (ισοενεργειακές μικροκαταστάσεις, για παράδειγμα  $m_s = -7$ ,  $m_s = +7$ ). Στη περίπτωση εμφάνισης QTM, το spin 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,  $U_{eff}$ , είναι μικρότερο του θεωρητικού  $U$ .



**Εικόνα 5:** Το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερκεραστεί για την αναστροφή της μαγνήτισης. Με κόκκινο χρώμα υποδεικνύεται η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης, ενώ με διακεκομμένο μπλε βέλος η απομαγνήτιση μέσω του φαινομένου Κβαντικής Σύραγγος (QTM).

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



**Εικόνα 6:** Καμπύλες μαγνήτισης ( $M$ ) συναρτήσει πεδίου ( $H$ ), όπου παρατηρούνται βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης για το σύμπλοκο  $[Mn_{12}OAc]$ . Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές αφορούν χαρακτηριστικές τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο QTM, δημιουργώντας “σκαλοπάτια” στη καμπύλη.

Στην Εικόνα 6, παρατηρούμε ότι σε μηδενικό πεδίο η μαγνήτιση του μορίου  $M$  μπορεί να λάβει είτε θετικές είτε αρνητικές τιμές. Το γεγονός αυτό δείχνει πως το μόριο “θυμάται” το πεδίο που εφαρμόστηκε, καθιστώντας τα μόρια με αυτή την ιδιότητα, ιδανικούς υποψηφίους για συσκευές αποθήκευσης πληροφορίας. Όσο μεγαλύτερο είναι το  $U_{eff}$  ενός μορίου SMM, τόσο πιο αργή είναι η χαλάρωση και άρα τόσο καλύτερα μπορεί να “συγκρατήσει” την πληροφορία. Η χρήση αυτή των μορίων SMMs στις τεχνολογίες αποθήκευσης πληροφορίας μπορεί να μοιάζει αρχικά δύσκολη έως αδύνατη, καθώς το  $[Mn_{12}OAc]$  εμφάνισε αυτές τις ιδιότητες σε θερμοκρασία  $\sim 3.5$  K ( $-270$  °C), όμως τα τελευταία 6 χρόνια αναφέρθηκαν δύο παραδείγματα μορίων τα οποία διατηρούσαν τη μαγνήτισή τους σε θερμοκρασίες πάνω από αυτή του υγρού He<sup>17</sup>. Επιπλέον, μόλις δύο χρόνια πριν αναφέρθηκε από τους Long *et. al* ένα μόριο το οποίο εμφανίζει ιδιότητες SMM σε θερμοκρασία  $\sim 14$  K<sup>18</sup>. Τέλος το 2012 η IBM δημοσίευσε στο *Science* την αποθήκευση πληροφορίας σε επιφάνεια ατόμων σιδήρου<sup>19,20</sup>.

Το φαινόμενο του Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου, που απαντάται για πρώτη φορά στο δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του μαγγανίου, μελετάται πλέον, σχεδόν σε όλα τα παραμαγνητικά μέταλλα και σε αναρίθμητα σύμπλοκα 3d-, 4d-, 5d-, 4f-, και 3d-4f, τα οποία λειτουργούν ως νανομαγνήτες σε χαμηλές θερμοκρασίες έχοντας ως αποτέλεσμα ο κλάδος του *Μονομοριακού Μαγνητισμού*, να αναπτύσσεται ραγδαία με νέα σύμπλοκα, νέες δομές, νέες τοπολογίες και νέες συνθετικές στρατηγικές, με σκοπό την πλήρη κατανόηση του SMM φαινομένου, μέσω συνεχώς εξελισσόμενων και πιο ολοκληρωμένων θεωριών.

### A3.2 Μονομοριακοί Μαγνήτες Μαγγανίου (Manganese SMMs)

Οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMMs) του μαγγανίου είναι η μεγαλύτερη και η πιο διεξοδικά μελετημένη κατηγορία μαγνητών μοναδικού μορίου, κάτι που δεν είναι απροσδόκητο, εξαιτίας: α) του ότι περιέχει το πρωτότυπο SMM  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ , β) της σχετικής ευκολίας με την οποία δημιουργούνται καρβοξυλικά ανάλογα του πρωτότυπου SMM, καθώς και ανηγμένων αναλόγων του (περίπου 60  $[\text{Mn}_{12}]$  SMMs έχουν καταγραφεί έως σήμερα), γ) του μεγάλου spin των κέντρων μαγγανίου στις διάφορες οξειδωτικές του καταστάσεις και της αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας λόγω του φαινομένου Jahn-Teller στα εξαενταγμένα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , δ) της σταθερότητας των συμπλόκων Mn υπό αερόβιες συνθήκες, και ε) της μεγάλης διαθεσιμότητας πολλών αλάτων/συμπλόκων μαγγανίου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικά υλικά.

Δεδομένης της ευρείας μελέτης των SMMs του μαγγανίου, θεωρούμε ότι αρμόζει να υπογραμμίσουμε και να υπενθυμίσουμε στο συγκεκριμένο μέρος της Διατριβής τις σημαντικότερες εξελίξεις στην ιστορία των SMSs μαγγανίου, οι οποίες επέφεραν σημαντικές αλλαγές στο πεδίο του μονομοριακού μαγνητισμού.

#### $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{py})_3]$ (**1**): “διμερή” $[\text{Mn}_4]$ SMMs

Σχεδόν μια δεκαετία μετά την πρώτη εμφάνιση των SMMs, μια δεύτερη σημαντική ανακάλυψη έλαβε χώρα. Το κυβάνιο  $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{O}_2\text{CEt})_3(\text{py})_3] \cdot 2.5\text{MeCN}$  (**1**·2.5MeCN) που περιέχει τρία κέντρα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και ένα  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και έχει spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 9/2$ , βρέθηκε να εμφανίζει αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μέσω διαμοριακών δεσμών ανάμεσα σε γειτονικές  $[\text{Mn}_4]$  μονάδες.<sup>21</sup> Το παραπάνω σύμπλοκο συντέθηκε κατά την αντίδραση του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OCeT})_6(\text{py})_3](\text{ClO}_4)$  με  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  το οποίο αποσπά καρβοξυλάτο υποκαταστάτες, και αρχικά μελετήθηκε ως πιθανό μοντέλο για το ενεργό κέντρο του PSII.<sup>22</sup> Η υπερμοριακή δομή του **1** αποτελείται από καλά απομονωμένες διμερές μονάδες  $[\text{Mn}_4] \cdots [\text{Mn}_4]$  οι οποίες συγκρατούνται μέσω έξι “head to head” C-H $\cdots$ Cl δεσμών υδρογόνου. Οι μαγνητικές μετρήσεις σε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου αποκάλυψαν την παρουσία ασθενών αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μέσα σε κάθε διμερές  $[\text{Mn}_4] \cdots [\text{Mn}_4]$ , έχοντας ως αποτέλεσμα ένα συνολικό  $S = 0$  λόγω της αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο  $S = 9/2$  μονάδων. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται μετατόπιση στο QTM που θα έπρεπε να εμφανιστεί σε μηδενικό πεδίο, ιδιότητα που πιθανόν να έχει μεγάλη σημασία για την τεχνολογική εφαρμογή των SMMs.



### [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(pdmH)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: το πρώτο τετραπυρηνικό SMM μαγγανίου

Το σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(pdmH)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**2**) συντέθηκε κατά την αντίδραση του [Mn<sub>3</sub>O(O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) με πυρίδυλο-2,6-διμεθανόλη (H<sub>2</sub>pdm) σε CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, μετά από ανακρυστάλλωση σε MeCN, ενώ εναλλακτικά, μπορεί να συντεθεί απευθείας σε MeCN.<sup>23</sup> Η δομή του μορίου αποτελείται από μια επίπεδη μονάδα με μορφή “πεταλούδας”, με τα δύο τρισθενή ιόντα Mn<sup>III</sup> στο “σώμα” και τα δύο δισθενή ιόντα Mn<sup>II</sup> στα “φτερά” της πεταλούδας. Το σύμπλοκο είναι σιδηρομαγνήτης με θεμελιώδη κατάσταση  $S=9$ , ενώ από μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης και μελέτες HFEP, βρέθηκε η παράμετρος ZFS αυτής της θεμελιώδους κατάστασης να είναι  $D=-0.31\text{ cm}^{-1}$ . Η απομόνωση και η λεπτομερής μελέτη του παραπάνω συμπλόκου, οδήγησε στη δημιουργία ανάλογων με παρόμοια συμπεριφορά (Πίνακας 1), φτιάχνοντας έτσι μια από τις πρώτες “οικογένειες” SMMs. Οι επιπτώσεις αυτής της οικογένειας των SMMs ήταν σημαντικές για την ανάπτυξη του πεδίου καθώς παρεμφερή σύμπλοκα οδηγούν στην κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων σε μεγάλο βάθος και λεπτομέρεια.

**Πίνακας 1.** Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα [Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>] SMMs.

Formula	<i>S</i>	<i>U</i> <sub>eff</sub> (K)	Ref.
[Mn <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> (pdmH) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	9	17	23
[Mn <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> (pdmH) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5 H <sub>2</sub> O ( <b>3</b> )	9	17	23
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]. MeCN ( <b>4</b> )	9	-	24
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	9	-	24
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>4</sub> (acac) <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	9	-	24
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	9	16	25
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O ( <b>8</b> )	9	12	26
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>9</b> )	9	33	26
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ( <b>10</b> )	9	20	27
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	9	47	27
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dcn) <sub>2</sub> ]. 2MeCN ( <b>12</b> )	9	21	28
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (dcn) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13</b> )	9	-	28
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (Hpdm) <sub>2</sub> (dcn) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O·2MeCN ( <b>14</b> )	9	13	28
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> (MeO) <sub>2</sub> (dcn) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O·2THF ( <b>15</b> )	9	-	28
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (MeCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ( <b>16</b> )	9	12	29
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4MeCN·2H <sub>2</sub> O ( <b>17</b> )	9	14	29

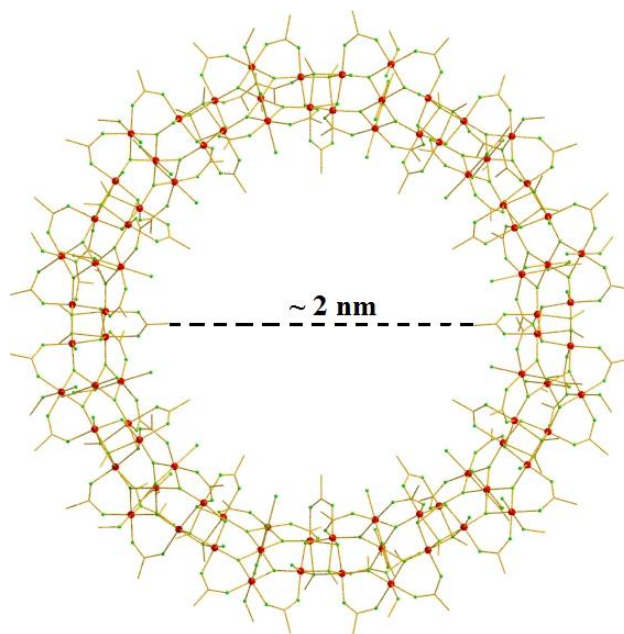
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (MeCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>18</b> )	9	37	29
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>19</b> )	9	42	29
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ·2MeCN ( <b>20</b> )	9	23	31
[Mn <sub>4</sub> (bdea) <sub>2</sub> (bdeaH) <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>21</b> )	9	-	31
[Mn <sub>4</sub> (bdea) <sub>2</sub> (bdeaH) <sub>2</sub> (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>22</b> )	9	27	31
[Mn <sub>4</sub> (tea) <sub>2</sub> (teaH) <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> BuCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ]( <sup>t</sup> BuCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>23</b> )	9	-	32
[Mn <sub>4</sub> (tea) <sub>2</sub> (teaH) <sub>2</sub> (MeCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ](MeCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>24</b> )	9	22	33
[Mn <sub>4</sub> (tea) <sub>2</sub> (teaH) <sub>2</sub> (EtCO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>25</b> )	9	-	33
[Mn <sub>4</sub> (HL <sup>6</sup> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ]·2Et <sub>2</sub> O ( <b>26</b> )	9	-	34
[Mn <sub>4</sub> (HL <sup>6</sup> ) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ]·2Et <sub>2</sub> O ( <b>27</b> )	9	-	34
[Mn <sub>4</sub> (hmp) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>28</b> )	9	-	35
[Mn <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (mda) <sub>2</sub> (mdaH) <sub>2</sub> ] ( <b>29</b> )	9	15	36

H<sub>2</sub>pdm= 2,6-pyridinedimethanol; Hhmp= 2-hydroxymethylpyridine; dcn= dicyanoamide; Hbdea= N-butyldiethanolamine; H<sub>3</sub>tea= triethanolamine; HL<sup>6</sup>= 2,6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol; H<sub>2</sub>mda= N-methyldiethanolamine

### [Mn<sup>III</sup><sub>84</sub>O<sub>72</sub>(OAc)<sub>78</sub>(OMe)<sub>24</sub>(OH)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>42</sub>]: ένα κολοσσιαίο SM

Το μεγαλύτερο SMM που είναι γνωστό μέχρι σήμερα απομονώθηκε το 2004 κατά την αντίδραση του πρωτότυπου SMM, [Mn<sub>12</sub>OAc], με το υπερμαγγανικό τετραβουτυλαμμώνιο, NBu<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub>, σε MeOH/CH<sub>3</sub>COOH<sup>37</sup>. Το σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>84</sub>O<sub>72</sub>(OAc)<sub>78</sub>(OMe)<sub>24</sub>(OH)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>42</sub>] (**30**) αποτελείται από ογδόντα τέσσερα τρισθενή ιόντα Mn<sup>III</sup> τοποθετημένα σε σπειροειδή τοπολογία με C<sub>6</sub> κρυσταλλογραφική συμμετρία, με εναλασσόμενες σχεδόν γραμμικές [Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> και κυβικές [Mn<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>]<sup>6+</sup> υπομονάδες (Εικόνα 7). Αυτό το εντυπωσιακό σύμπλοκο είναι μακράν το μεγαλύτερο σύμπλοκο μαγγανίου που έχει απομονωθεί από άποψη πυρηνικότητας, με το δεύτερο μεγαλύτερο να περιέχει περίπου το ~1/2 του μεταλλικού του περιεχομένου, [Mn<sub>44</sub>]<sup>38</sup>. Ο κενός χώρος της σπείρας είναι ~ 2 nm, ενώ η διάμετρός του είναι ~ 4.2 nm. Μελέτες μαγνητικής επιδεκτικότητας αποκαλύπτουν θεμελιώδη κατάσταση S= 6 για το σύμπλοκο, ενώ μικρο-SQUID μετρήσεις μονοκρυστάλλων σε χαμηλή θερμοκρασία δείχνουν βρόγχους υστέρησης εξαρτώμενους από την ταχύτητα σάρωσης του πεδίου και τη θερμοκρασία, επιβεβαιώνοντας τη συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου. Επίσης, ανάλυση Arrhenius των δεδομένων dc και ac απέδωσε ενεργειακό φράγμα για τον επαναπροσανατολισμό της μαγνήτισης της τάξης των U<sub>eff</sub> = 18 K και τ<sub>0</sub> = 5.7 x 10<sup>-9</sup> sec.





**Εικόνα 7.** Η μοριακή δομή του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{84}\text{O}_{72}(\text{OAc})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{OH})_6(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}]$  (**30**). Τα άτομα του υδρογόνου παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

#### **$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}\text{L}_4]$ : η πρώτη και μεγαλύτερη οικογένεια SMMs**

Όπως είπαμε παραπάνω, υπάρχουν περισσότερα από εξήντα ανάλογα του πρωτότυπου  $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$  που έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί μέχρι σήμερα (Πίνακας 2). Η συντριπτική πλειοψηφία των αναλόγων  $\{\text{Mn}_{12}\}$  έχει θεμελιώδη κατάσταση  $S = 10$ , εξαιτίας των κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τρισθενών και τετρασθενών ιόντων Mn. Η διάσπαση μηδενικού πεδίου (ZFS) αυτής της θεμελιώδους κατάστασης  $S=10$  βρέθηκε από μετρήσεις EPR<sup>39</sup> και INS<sup>[16e]</sup> ίση με  $D \approx -0.50 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτή η μεγάλη και αρνητική τιμή  $D$  οφείλεται στην παρουσία των οχτώ εξαενταγμένων  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ιόντων, που παρατάσσουν τους άξονες JT σχεδόν παράλληλα. Στην πραγματικότητα, ο προσανατολισμός των αξόνων JT επηρεάζει σημαντικά την εμφάνιση των εκτός φάσης ac κορυφών, εφόσον αποδείχτηκε ότι διαφορετικά ισομερή, όσον αφορά τον JT προσανατολισμό, εμφάνιζαν δύο ξεχωριστές εκτός φάσης κορυφές. Διαφορετικός προσανατολισμός των οχτώ αξόνων JT, οδηγεί σε διαφορετική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας  $D$ , και συνεπώς σε διαφορετική τιμή του  $U_{\text{eff}}$  (φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης), εφόσον το  $U_{\text{eff}}$  σχετίζεται άμεσα με την παράμετρο  $D$ <sup>39</sup>.

**Πίνακας 2.** Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα της [Mn<sub>12</sub>OAc] οικογένειας.

Formula	<i>S</i>	<i>D</i> (cm <sup>-1</sup> )	<i>U</i> <sub>eff</sub> (K)	$\tau_0$ (sec)	Ref.
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2CH <sub>3</sub> COOH·4H <sub>2</sub> O ( <b>a</b> )	10	-0.50	70.3	2.1 x 10 <sup>-7</sup>	[14, 15, 16, 19, 39, 16e]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>31</b> )	9	-	37 / 66	3.2 x 10 <sup>-11</sup> / 4.7 x 10 <sup>-9</sup>	[39]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Br) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>32</b> )	10	-0.38	74.6	3.3 x 10 <sup>-9</sup>	[42, 43]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ] ( <b>33</b> )	10	-	76	5.35 x 10 <sup>-9</sup>	[44]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>34</b> )	9	-	62	-	[45]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>12</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>35</b> )	10	-0.40	72	5.26 x 10 <sup>-9</sup>	[46]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>12</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>36</b> )	10	-	-	-	[46]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Ph) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>37</b> )	9-10	-	-	-	[47]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·12CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>38</b> )	10	-0.41	60	-	[48]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>8</sub> (O <sub>3</sub> SPh) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>39</b> )	10	-0.34	67	6.6 x 10 <sup>-9</sup>	[49]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCHCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>40</b> )	10	-0.45	71	7.7 x 10 <sup>-9</sup>	[50]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCHCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>41</b> )	10	-0.42	72	6.3 x 10 <sup>-9</sup>	[50]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>7</sub> (O <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>42</b> )	10	-0.42	40	5.9 x 10 <sup>-9</sup>	[51]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-4-Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·8CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>43</b> )	9-10	-	-	-	[52]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-2-Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>44</b> )	10	-	-	-	[53]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-2-Br) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>45</b> )	10	-	-	-	[53]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-4-Me) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·3H <sub>2</sub> O ( <b>46</b> )	9-10	-	-	-	[40]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-4-Me) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·HO <sub>2</sub> CPh-4-Me ( <b>47</b> )	9-10	-	-	-	[40]

[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-4-Me) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·(HO <sub>2</sub> CPh-4-Me) ( <b>48</b> )	9-10	-	37	2.2 x 10 <sup>-10</sup>	[40]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh-4-Me) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·3H <sub>2</sub> O ( <b>49</b> )	9-10	-	63	7.7 x 10 <sup>-9</sup>	[40]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H·4H <sub>2</sub> O ( <b>50</b> )	10	-0.65	69	7.4 x 10 <sup>-9</sup>	[54]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H·7H <sub>2</sub> O ( <b>51</b> )	10	-0.34	22	1.6 x 10 <sup>-10</sup>	[54]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S) <sub>16</sub> (HOCC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>52</b> )	10	-0.42	52/66	5.3/6.7 x 10 <sup>-9</sup>	[55]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>53</b> )	10	-0.45	67	7.6 x 10 <sup>-9</sup>	[55]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCCH) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>54</b> )	-	-	52	-	[56]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>55</b> )	-	-	61	-	[56]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCHCHCH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>56</b> )	10	-0.44	65	2.43 x 10 <sup>-9</sup>	[57]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>57</b> )	10	-0.33	64	1.48 x 10 <sup>-9</sup>	[57]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>58</b> )	10	-	62	1.7 x 10 <sup>-8</sup>	[58]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>59</b> )	10	-	69	3.8 x 10 <sup>-9</sup>	[59]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>60</b> )	9	-0.6	-	-	[60]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>2</sub> Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>61</b> )	10	-	82/56	1.33 × 10 <sup>-9</sup> /5.2 × 10 <sup>-10</sup>	[61]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> NMe <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>14</sub> ( <b>62</b> )	11	-0.22	34	-	[62]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>63</b> )	10	-0.40	59	8.1 x 10 <sup>-9</sup>	[63]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>64</b> )	-	-	66	8.5 x 10 <sup>-9</sup>	[64]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-CH <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>65</b> )	10	-0.47	29	-	[65]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>12</sub> (O <sub>3</sub> SMe) <sub>3</sub> (O <sub>3</sub> SMe)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] ( <b>66</b> )	9	-0.38	34/67	-	[66]
(PPh <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CET) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>67</b> )	19/2	-0.62	57	1.4 x 10 <sup>-8</sup>	[60]
(PPh <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>68</b> )	19/2	-0.44	57	3.1 x 10 <sup>-10</sup>	[67]

(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] ( <b>69</b> )	10	-0.28	-	-	[68]
(PPh <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>70</b> )	19/2	-0.42	57	1.9 x 10 <sup>-9</sup>	[59]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>71</b> )	10	-0.27	32	-	[69]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O ( <b>72</b> )	10	-0.17	19	5.26 x 10 <sup>-8</sup>	[69]
(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·6CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>73</b> )	10	-0.28	30	3.22 x 10 <sup>-8</sup>	[69, 70]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (dpp) <sub>4</sub> ] ( <b>74</b> )	10	-0.42	62	-	[71]
(NBu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] ( <b>75</b> )	19/2	-0.40	55	7.7 x 10 <sup>-10</sup>	[72]
(NBu <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>76</b> )	6	-0.37	50	2.77 x 10 <sup>-9</sup>	[72]
(NMe <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·4.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>77</b> )	19/2	-0.34	49 / 22	3.0 x 10 <sup>-10</sup> / 1.3 x 10 <sup>-10</sup>	[63]
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·6C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ( <b>78</b> )	10	-0.29	24	9.1 x 10 <sup>-8</sup>	[63]
(PPh <sub>4</sub> )[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>2</sub> Cl) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>79</b> )	21/2	-	65 / 32	5.9 x 10 <sup>-10</sup> / 4.26 x 10 <sup>-9</sup>	[61]
(NPr <sup>n</sup> ) <sub>4</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>80</b> )	19/2	-0.35	-	-	[73]
(NPr <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>81</b> )	10	-0.28	-	-	[73]
(NPr <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>82</b> )	17/2	-0.25	-	-	[73]
(NMe <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>83</b> )	17/2	-0.23	-	-	[73]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F) <sub>16</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ]·4.4CHCl <sub>3</sub> ( <b>84</b> )	-	-	-	-	[74]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (bet) <sub>16</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>14</sub> ·4CH <sub>3</sub> CN·H <sub>2</sub> O ( <b>85</b> )	11	-0.22	37	2.1 x 10 <sup>-10</sup>	[75]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (bet) <sub>16</sub> (EtOH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) <sub>13</sub> (OH)·6CH <sub>3</sub> CN ( <b>86</b> )	11	-0.31	36	4.7 x 10 <sup>-9</sup>	[75]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup> ) <sub>16</sub> (Bu <sup>t</sup> OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] ( <b>87</b> )	10	-0.44	63	9.1 x 10 <sup>-9</sup>	[76]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Bu <sup>t</sup> ) <sub>16</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH) <sub>4</sub> ] ( <b>88</b> )	10	-0.49	71	1.1 x 10 <sup>-8</sup>	[76]
[Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·14CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>89</b> )	10	-0.425	70	6.8 x 10 <sup>-9</sup>	[77]

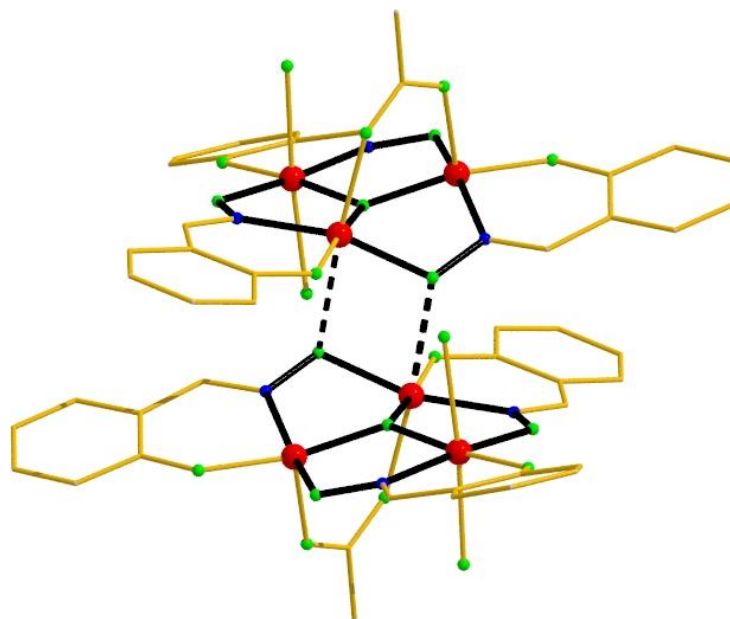
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{p-O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ( <b>90</b> )	10	-	64 / 30	$1.9 \times 10^{-9} / 2.3 \times 10^{-10}$	[78]
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( <b>91</b> )	10	-0.39	59 / 35	$1.3 \times 10^{-8} / 2 \times 10^{-9}$	[79]
$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{16}(\text{MeOH})_4] \cdot \text{MeOH}$ ( <b>92</b> )	10	-0.42	63	$2.8 \times 10^{-8}$	[80]

## Μονομοριακοί μαγνήτες του μαγγανίου με οξιμάτο υποκαταστάτες

### Εξαπυρηνικά SMMs του Μαγγανίου με σαλικυλοξιμάτο υποκαταστάτες

Το 2004, αναφέρθηκε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]\text{EtOH}$  (**93**EtOH) (saoH<sub>2</sub>= salicylaldehyde) από την απευθείας αντίδραση βενζοϊκού μαγγανίου με σαλικυλική αλδοξίμη σε EtOH.<sup>81</sup> Η δομή του συμπλόκου αποτελείται από δύο τριγωνικές μονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CPh})]$ . Η κάθε μονάδα περιέχει τρεις  $-\text{Mn}-(\text{N}-\text{O})_{\text{οξιμάτο}}$ -υπομονάδες δημιουργώντας ένα  $\{\text{Mn}-\text{N}-\text{O}-\}_3$  δακτυλίδι. Τα δύο τρίγωνα γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο γεφυρών  $\text{O}_{\text{οξιμάτο}}$ , με τη κάθε μια να ανήκει σε μια τριγωνική μονάδα, καταλήγοντας στο δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2]$ . Επιπροσθέτως, κάθε οξιμικός υποκαταστάτης συναρμόζεται χηλικά στα μέταλλα μέσω του  $\text{O}_{\text{αρωματικού}}$  ατόμου (αρωματικού οξυγόνου) και του  $\text{N}_{\text{οξιμάτο}}$  ατόμου (οξιμικού αζώτου). Έτσι, τέσσερις από τους έξι οξιμάτο υποκαταστάτες βρίσκονται με  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  τρόπο ένταξης κατά μήκος των άκρων κάθε υπομονάδας, ενώ οι δύο που απομένουν, υπεύθυνοι για την δια-τριγωνική σύνδεση βρίσκονται με  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  τρόπο συναρμογής. Οι δύο βενζοϊκοί υποκαταστάτες υιοθετούν  $\eta^1:\eta^1:\mu$  τρόπο ένταξης, ενώ η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται με την παρουσία τεσσάρων τερματικών EtOH μορίων (Εικόνα 8). Τα τέσσερα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους. Αντίθετα, τα υπόλοιπα δύο ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι πέντα-ενταγμένα και υιοθετούν γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Το οξικό ανάλογο του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]4\text{EtOH}$  (**94**4EtOH), συντίθεται εύκολα, κατόπιν αλλαγής του βενζοϊκού μαγγανίου σε οξικό μαγγάνιο.

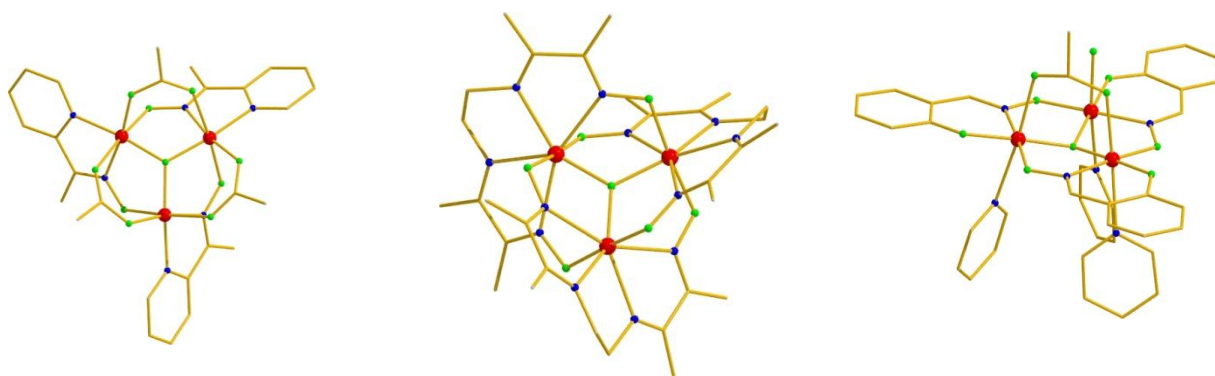
Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και ανηγμένης μαγνήτισης για τα σύμπλοκα **93** και **94** απέδωσαν spin θεμελειώδους κατάστασης  $S=4$  και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου  $D= -1.22 \text{ cm}^{-1}$  και  $D= -1.21 \text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες τιμές αιτιολογούνται λαμβάνοντας υπόψη: i) την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός των τριγωνικών μονάδων διαμορφώνοντας ένα τοπικό spin  $S=2$ , και ii) τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο τριγώνων, αποδίδοντας το τελικό spin  $S=4$ . Επίσης, η μεγάλη και αρνητική τιμή  $D$  οφείλεται στον παράλληλο προσανατολισμό των τεσσάρων JT αξόνων που βρίσκονται στο **93** και στο **94**. Και τα δύο σύμπλοκα παρουσίασαν σήματα “εκτός-φάσης” σε μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, στη κλίμακα θερμοκρασιών 2 – 3.5 K, ενώ ανάλυση κατά Arrhenius απέδωσε ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}} \sim 28$  K για τον επαναπροσανατολισμό της μαγνήτισης τόσο για το **93** όσο και για το **94**.



**Εικόνα 8.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$  (**94**). Σκιαγραφούνται οι τριγωνικές μονάδες καθώς και ο τρόπος με τον οποίο γεφυρώνονται. Από τα μόρια EtOH φαίνονται μόνο τα οξυγόνα. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό.

Ένα χρόνο μετά τη δημοσίευση των συμπλόκων **93** και **94**, αναφέρθηκε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$  (**96**) (mpkoH = methyl 2-pyridyl ketone oxime).<sup>145</sup> Η δομή του **96** (Εικόνα 9, αριστερά) περιγράφει ένα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]$  τρίγωνο που αποτελείται πάλι από τρεις -Mn-(-N-O)<sub>οξιμάτο</sub>- μονάδες διαμορφώνοντας ένα δαχτυλίδι τύπου {Mn-N-O-}3 όπως στο **93** και **94**, με την επιπρόσθετη παρουσία τριών καρβοξυλάτο γεφυρών, έναντι της μιας που υπάρχει στα σύμπλοκα **93** και **94** συμπληρώνοντας έτσι τη σφαιρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων. Ουσιαστικά, ο πυρήνας του **96** μπορεί να θεωρηθεί ως ο μισός του πυρήνα των **93-94**, με την παρουσία των επιπρόσθετων καρβοξυλάτο ομάδων. Αυτό το μόριο έχει spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 6$  και παράμετρο διάσπασης μηδενικού πεδίου  $D = -0.34 \text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον, εμφανίζει εκτός φάσης σήματα, “χ<sub>M</sub>”, παρόλο που δεν είναι πλήρως διαμορφωμένα, σε ac μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας. Η συμπεριφορά SMM του **96** μελετήθηκε από μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου, αποδίδοντας ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης  $U_{\text{eff}} = 11 \text{ K}$  και προεκθετικό παράγοντα  $\tau_0 = 5.7 \times 10^{-8} \text{ sec}$ , καθιερώνοντας το **96** ως το πρώτο παράδειγμα οξο-κεντρικού τριγωνικού τριπυρηνικού  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  συμπλόκου με SMM συμπεριφορά. Επιπλέον, το **96** ήταν μόλις το δεύτερο οξοκεντρικό τριγωνικό σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  το οποίο εμφανίζει σιδηρομαγνητική σύζευξη, με το πρώτο να είναι το  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{bamen})]^+$  (**97**) (bamenH<sub>2</sub> = 1,2-bis(biacetylmonoximeimino)ethane) σύμπλοκο που δημοσιεύτηκε το 2002<sup>82</sup> με τα τρία

μεταλλικά κέντρα να είναι έπτα-ενταγμένα (Εικόνα 9, κέντρο) και περιέχει πάλι οξείδια υποκαταστάτες. Ο αξιοσημείωτος σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας του **96** αποδόθηκε στο γεγονός ότι η κεντρική  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρα βρισκόταν  $0.295 \text{ \AA}$  πάνω από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία μεταλλικά κέντρα, αποδυναμώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ισχυρές AF αλληλεπιδράσεις που προκαλούνται από την  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρα όταν βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τα  $\text{Mn}^{3+}$  ιόντα του τριγώνου, όπως παρατηρείται πάντα σε όλα τα  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$  (L: τερματικός υποκαταστάτης) τρίγωνα που έχουν απομονωθεί μέχρι σήμερα. Ωστόσο, αυτή η υπόθεση δεν μπορεί να εξηγήσει το σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα που παρατηρήθηκε νωρίτερα στο **97**, στο οποίο το κεντρικό γεφυρωτικό οξείδιο έχει μετατοπιστεί οριακά κατά  $0.015 \text{ \AA}$  από το  $\text{Mn}_3$  επίπεδο, ενώ πρέπει να αναφέρουμε ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στο **96** και το **97**: στο **96** όλα τα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ιόντα είναι έξα-ενταγμένα, ενώ στο **97** είναι έπτα-ενταγμένα.

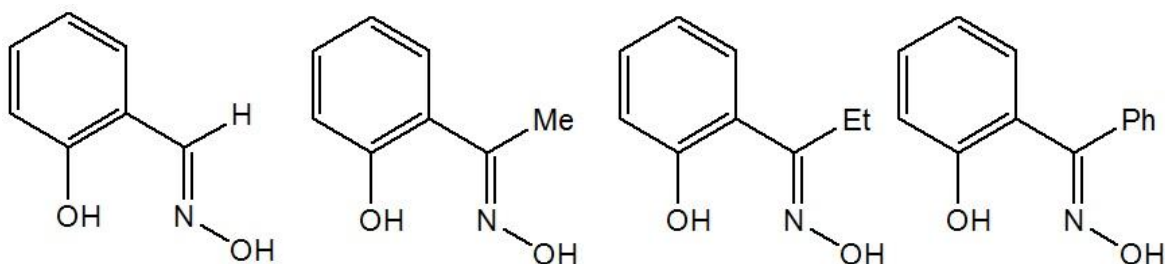


**Εικόνα 9** Οι μοριακές δομές των,  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$  (**96**) (αριστερά),  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{bamen})]^+$  (**97**) (κέντρο) και  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_3]$  (**98**) (δεξιά). Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό

Αυτή η λογικοφανής εξήγηση για το σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα του **96**, αμφισβητήθηκε όταν ένα παρόμοιο σύμπλοκο απομονώθηκε. Το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_3]$  (**98**) απομονώθηκε κατά την αντίδραση που απέδωσε το **94** σε πυριδίνη υπό συνθήκες μικροκυμάτων (Εικόνα 9, δεξιά).<sup>83</sup> Η δομή του περιγράφει τη “μισή” από αυτή του **94**, ενώ η κεντρική  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρα βρίσκεται  $0.35 \text{ \AA}$  πάνω από το επίπεδο  $\text{Mn}_3$ , δηλαδή ακόμα πιο μακριά σε σχέση με αυτή του **96**. Ωστόσο, η μαγνητική θεμελιώδη κατάσταση του, υπαγορεύεται από αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις σταθεροποιώντας το spin θεμελιωδους κατάστασης στην τιμή  $S \approx 2$  αντί για την αναμενόμενη  $S = 6$ . Συνεπώς, ήταν αναμενόμενο να διερευνηθεί περαιτέρω η μαγνητική

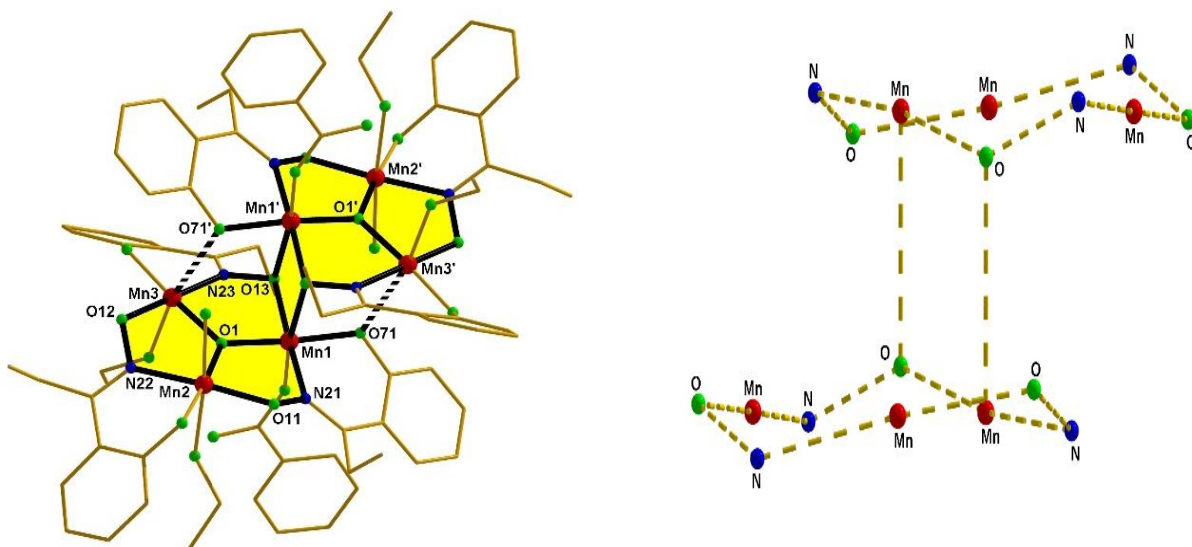


συμπεριφορά των συμπλόκων **96** και **98** μέχρι να βρεθεί ο λόγος που διαφέρουν τόσο πολύ. Μια πιο προσεκτική σύγκριση μεταξύ των δομών **96** και **98** αποκάλυψε ότι ενώ στο **98** η {Mn-O-N-Mn} μονάδα είναι στο ίδιο επίπεδο με το τρίγωνο  $Mn^{III}_3$ , στο **96** είναι σαφές πως δεν είναι. Επομένως, οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στη σύνθεση αναλόγων συμπλόκων του **98** που δεν θα είχαν την {Mn-N-O-Mn} μονάδα στο ίδιο επίπεδο με το τρίγωνο  $[Mn_3]$ , και η προσέγγισή για αυτό το στόχο ήταν απλή: χρησιμοποιώντας ανάλογα οξιμικών υποκαταστατών, R-saoH<sub>2</sub> (Εικόνα 10), αναμενόταν η “στρέψη” της {Mn-N-O-Mn} μονάδας, με την ελπίδα να επηρεαστεί δραματικά η μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων.



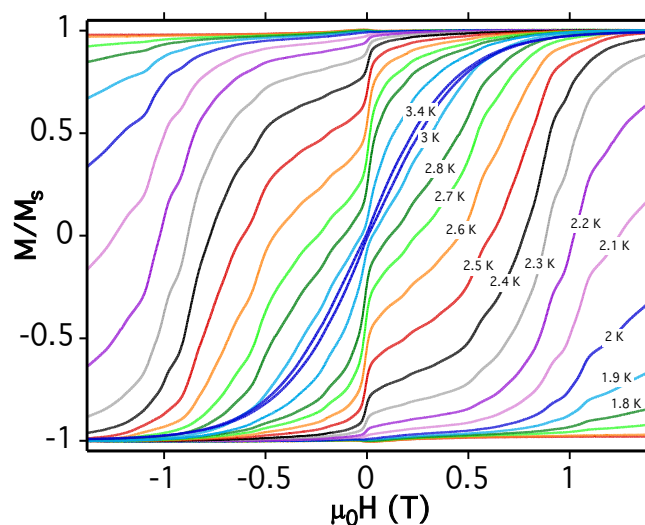
**Εικόνα 10.** Οι δομές των οξιμικών υποκαταστατών saoH<sub>2</sub>, Me-saoH<sub>2</sub>, Et-saoH<sub>2</sub> και Ph-saoH<sub>2</sub>.

Πράγματι, η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε, καθώς το πρώτο σύμπλοκο που απομονώθηκε ήταν σύμπλοκο  $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4(H_2O)_2] \cdot 2EtOH$  (**99**·2EtOH) (που περιέχει αιθυλο-υποκατεστημένη saoH<sub>2</sub>) και παρουσίαζε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις με spin θεμελειώδους κατάστασης  $S = 12$ .<sup>84</sup> Η κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου (Εικόνα 11, αριστερά) παρουσιάζει τρεις σημαντικές διαφορές σε σχέση με αυτή των **93/94**: i) η απόσταση του πενταενταγμένου ιόντος μαγγανίου και του κοντινού φαινολικού οξυγόνου έχει μειωθεί κατά  $\sim 1 \text{ \AA}$ , ii) οι δύο καρβοξυλάτο υποκαταστάτες έχουν συναρμοστεί αυτή τη φορά μονοδοντικά (σε αντίθεση με το γεφυρωτικό τους ρόλο στα σύμπλοκα **93** και **94**), με τη κενή θέση συναρμογής του γειτονικού Mn να συμπληρώνεται από ένα επιπλέον μόριο διαλύτη, και iii) οι διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn,  $\alpha$ , έχουν αυξηθεί σημαντικά από 21.8°, 35.4° και 11.4° για το **93** σε 39.9°, 38.2°, 31.2° για το **99** (Εικόνα 11, δεξιά).



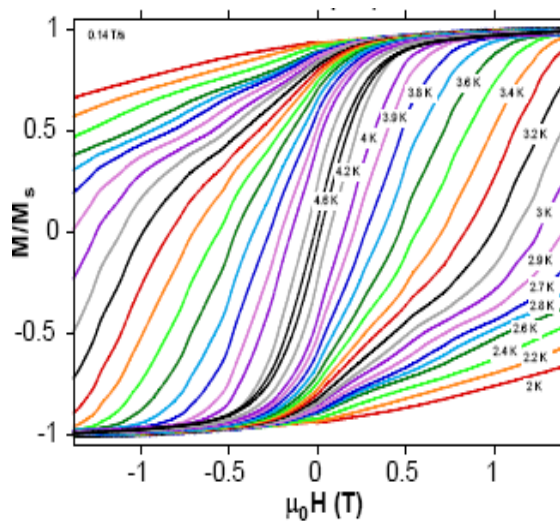
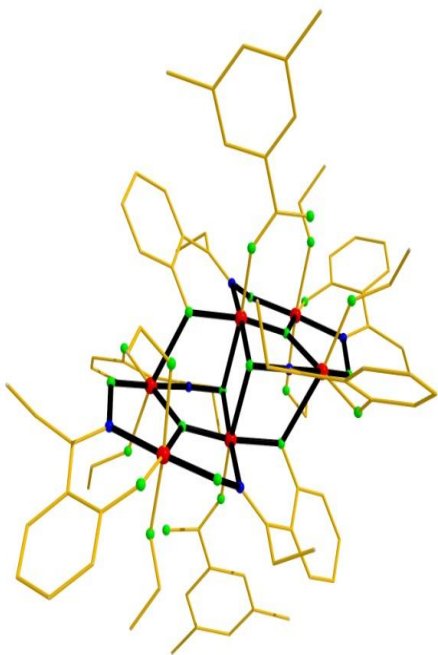
**Εικόνα 11.** Αριστερά απεικονίζεται η μοριακή δομή του συμπόκου **99** και σκιαγραφείται ο μεταλλικός πυρήνας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η νέα “στρεβλωμένη” διεύθετηση της μονάδας Mn-O-N-Mn.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας και ανηγμένης μαγνήτισης για το σύμπλοκο **99** απέδωσαν spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 12$  και παράμετρο σχάσης μηδενικού πεδίου  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσε πεδίου (Εικόνα 12) απέδωσαν ενεργειακό φράγμα της τάξης  $U_{eff} = 53.1 \text{ K}$  και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 8 \times 10^{-10} \text{ sec}$ . Το σύμπλοκο **99** ήταν η αρχή μιας υπέροχης περιπέτειας: ένα “κυνήγι” μεταξύ υποκαταστατών, διεδρων γωνιών και μαγνητικών ιδιοτήτων που οδήγησαν στο σχηματισμό ~ τριάντα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6/\text{R-sao}] \text{ SMMs}$  με spin θεμελιώδους κατάστασης από 4 μέχρι και 12 (Πίνακας 3) και με ενεργειακά φράγματα  $U_{eff}$  με τιμές μεταξύ 23.8 K και 85.4 K, καταλήγοντας σε δύο σημαντικές ανακαλύψεις: i) για πρώτη φορά προτάθηκε η συσχέτιση μαγνητικών ιδιοτήτων με τα δομικά χαρακτηριστικά μιας εκτενούς οικογένειας εξαπυρηνικών  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6] \text{ SMMs}$ <sup>85-91</sup> και ii) η σύνθεση του συμπλόκου  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$  (**100**) (Εικόνα 13) που κατέχει το ρεκόρ ενεργειακού φράγματος ανάμεσα σε όλα τα μόρια SMMs των μετάλλων μετάπτωσης, με  $U_{eff} = 86.4 \text{ K}$ <sup>92</sup>



**Εικόνα 12.** Βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης σε μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσεως πεδίου για μονοκρύσταλλο του συμπλόκου **99**, στο εύρος θερμοκρασιών που υποδεικνύεται και σε πεδίο με ταχύτητα σάρωσης  $0.14 \text{ Ts}^{-1}$ .

Σύμφωνα με τη μαγνητοδομική συσχέτιση για την οικογένεια  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ , παρατηρήθηκε ότι: i) σε όλες τις περιπτώσεις η επικοινωνία μεταξύ των  $[\text{Mn}_3]$  τριγώνων φαίνεται να είναι σιδηρομαγνητική, ii) η σύζευξη ανά ζευγάρι  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$  καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες Mn-O-N-Mn,  $\alpha$ , και συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη των  $30^\circ$  είναι η διεδρη γωνία τόσο αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της σύζευξης, ενώ αντίστοιχα όσο μικρότερη των  $30^\circ$  είναι η διεδρη τόσο ενισχύεται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη του ζεύγους, iii) για διεδρες γωνίες μεγαλύτερες των  $31^\circ$  η αλληλεπίδραση αλλάζει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική, iv) η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες των γειτονικών ιόντων Mn και όχι από το μέσο όρο των γωνιών, v) η παρουσία καρβοξυλικών υποκαταστατών επηρεάζει ελάχιστα την ισχύ της μαγνητικής σύζευξης,  $J^{93}$  και vi) στην περίπτωση που κάθε ζευγάρι  $\text{Mn}^{\text{III}}_2$  συζεύγνυται σιδηρομαγνητικά, όσο μεγαλύτερη είναι η διεδρη γωνία Mn-N-O-Mn,  $\alpha$ , τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό φράγμα χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{\text{eff}}$ .<sup>94, 95</sup>



**Εικόνα 13** Η μοριακή δομή του συμπλόκου **100** (αριστερά) και το διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσεως πεδίου σε μονοκρύσταλλο της ένωσης **100** (δεξιά)

Παρόλο που το σύμπλοκο **100** έχει το ίδιο spin βασικής κατάστασης και σχάση μηδενικού πεδίου με το σύμπλοκο **99** ( $S = 12$ ,  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ ), το ενεργειακό του φρέγμα  $U_{eff}$  είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του **99** ( $U_{eff} = 86.4 \text{ K}$  για το **100** έναντι  $U_{eff} = 53.1 \text{ K}$  για το **99**). Πράγματι, η πειραματική τιμή  $U_{eff}$  για το **100** είναι πολύ κοντά στη θεωρητική, που δίνεται από τον τύπο  $U = |D|S^2 = 88.8 \text{ K}$ , ενώ το αντίστοιχο για το **99** είναι  $\sim 40\%$  μικρότερο. Η αιτία αυτής της μεγάλης απόκλισης μεταξύ των δύο τιμών, όπως επιβεβαιώθηκε από INS, FDMRS<sup>94,95,98</sup> και EPR,<sup>89,99</sup> θα πρέπει να αποδοθεί στη διαφορετική ισχύ των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζουν τα δύο σύμπλοκα. Πιο συγκεκριμένα, στο **99** η αλληλεπίδραση βρέθηκε να είναι  $J_{(99)} = +0.93 \text{ cm}^{-1}$ ,<sup>84</sup> ενώ στο **100** ανέρχεται σε  $J_{(100)} = +1.6 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>92</sup> Το γεγονός ότι  $J_{(99)} < J_{(100)}$  έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία πολλών διεγερμένων καταστάσεων κοντά στη θεμελιώδη κατάσταση για το **99** σε σχέση με το **100**. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως μέσα στα όρια σχάσης της θεμελιώδους κατάστασης εντοπίζονται υποεπίπεδα κοντινών διεγερμένων καταστάσεων τα οποία αναμιγνύονται με τα επίπεδα της θεμελιώδους κατάστασης<sup>94,97,98,100</sup> καταρρίπτοντας το “Giant Spin model”.<sup>94,101</sup> Συνεπώς, το δραστικό ενεργειακό φράγμα για την αντιστροφή της μαγνήτισης εξαρτάται σημαντικά από τη θέση των διεγερμένων καταστάσεων.

**Πίνακας 3.** Μέλη της  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{R-sao})_6\text{L}_x]$  οικογένειας SMMs, πριν την πραγματοποίηση της παρούσας Διατριβής.

Formula	$\text{Mn}_{3\text{plane}} - (\mu_3\text{-})\text{O}$ (Å)	$\alpha$ (°)	$S$	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_0$ (sec)	$U_{\text{eff}}$ (K)
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ ( <b>93</b> )	0.226	21.84, 11.40, 35.38	4	-1.22	$2.3 \times 10^{-8}$	27.8
$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{sao})_6(\text{EtOH})_4]$ ( <b>94</b> )	0.212	22.83, 16.49, 10.70	4	-1.21	$3.6 \times 10^{-8}$	27.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4]$ ( <b>101</b> )	0.226	25.57, 10.42, 18.01	4	-1.39	$2.0 \times 10^{-8}$	28.0
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CCPh}_3)_2(\text{EtOH})_4]$ ( <b>102</b> )	0.078	25.50, 42.44, 29.74	4	n.a.	$6.8 \times 10^{-10}$	31.7
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{ketoacetate})_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>103</b> )	0.211	19.06, 18.89, 11.92	4	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>104</b> )	0.186	28.18, 16.18, 8.36	4	-1.59	$6.57 \times 10^{-8}$	23.8
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(1\text{-Me-cyclohex})_2(\text{MeOH})_4]$ ( <b>105</b> ) <sup>a</sup>	0.184/0.182	9.66, 29.83, 15.60 13.53, 23.80, 37.33	4	-1.18	$1.70 \times 10^{-8}$	28.8
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{C-th})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>106</b> )	0.025	27.40, 31.10, 36.35	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}_{12}\text{H}_{17})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>107</b> )	0.100	27.83, 40.07, 41.46	$5 \pm 1$	n.a.	$9.3 \times 10^{-10}$	31.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{MeOH})_6]$ ( <b>108</b> )	0.107	26.93, 34.45, 40.70	5	n.a.	$4.52 \times 10^{-11}$	59.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{EtOH})_5]$ ( <b>109</b> ) <sup>b</sup>	0.072/0.105	36.92, 23.27, 42.12 32.33, 16.76, 42.24	6	-0.75	$3.0 \times 10^{-8}$	30.0
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}^2\text{OPh})_2(\text{EtOH})_4]$ ( <b>110</b> )	0.057	47.56, 31.76, 23.75	$7 \pm 1$	-0.39	$1.5 \times 10^{-10}$	43.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}^4\text{OPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>111</b> )	0.057	30.36, 38.38, 43.71	$9 \pm 1$	-0.37	$1.2 \times 10^{-10}$	56.9
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CPhBr})_2(\text{MeOH})_6]$ ( <b>112</b> )	0.080	30.43, 42.94, 31.91	$11 \pm 1$	-0.50	$1.7 \times 10^{-10}$	50.2
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{O}_2\text{CC}(\text{Me})_3)_2(\text{MeOH})_6]$ ( <b>113</b> )	0.042	29.64, 38.51, 44.47	$11 \pm 1$	n.a.	$3.58 \times 10^{-10}$	57.6
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>99</b> )	0.090	31.26, 38.20, 39.92	12	-0.43	$8.0 \times 10^{-10}$	53.1
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ ( <b>100</b> )	0.034	39.10, 43.04, 34.86	12	-0.43	$2 \times 10^{-10}$	86.4
$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{C}_{11}\text{H}_{15})_2(\text{EtOH})_6]$ ( <b>114</b> )	0.053	42.61, 36.73, 34.07	12	-0.43	$2.5 \times 10^{-10}$	79.9

[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Me)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>115</b> )	0.081	47.16, 38.19, 30.37	12	-0.44	7.5 x 10 <sup>-10</sup>	69.9
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-Naph) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>116</b> )	0.103	41.09, 33.28, 40.50	12	-0.34	4.33 x 10 <sup>-10</sup>	60.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-Anthra) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>117</b> )	0.096	42.32, 39.28, 25.60	12	-0.44	3.99 x 10 <sup>-10</sup>	60.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(C≡CH)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>118</b> )	0.074	38.85, 38.67, 32.06	12	n.a.	6.23 x 10 <sup>-11</sup>	66.8
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(C≡CH)) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ] ( <b>119</b> )	0.090	43.61, 33.72, 29.53	12	n.a.	4.37 x 10 <sup>-10</sup>	60.3
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CPh(Cl)) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ] ( <b>120</b> )	0.081	43.24, 27.61, 30.94	12	-0.39	1.55 x 10 <sup>-10</sup>	48.5
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (Br) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ] ( <b>121</b> )	0.014	33.40, 43.89, 33.00	12	-0.36	5.45 x 10 <sup>-10</sup>	54.1
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (I) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>6</sub> ] ( <b>122</b> )	0.099	33.01, 31.28, 37.16	12	-0.36	n.a.	n.a.
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Ph-sao) <sub>6</sub> (prop) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>123</b> )	0.32	30.4, 1.6, 49.6	4	-0.70	1.7·10 <sup>-8</sup>	24.6
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Ph-sao) <sub>6</sub> (prop) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ] ( <b>124</b> )	0.09	48.7, 7.1, 26.0	4	-0.73	3.8·10 <sup>-9</sup>	28.9
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Ph-sao) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> C-ada) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ] ( <b>125</b> )	0.07	26.59, 4.36, 47.79	4	-0.92	5.6·10 <sup>-8</sup>	25.6
[Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (Ph-sao) <sub>6</sub> (piv) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> ] ( <b>126</b> )	0.10	12.09, 27.87, 49.51	4	-0.92	7.8·10 <sup>-8</sup>	24.8
Mn <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> N-sao) <sub>6</sub> (py) <sub>6</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>127</b> )	0.162	30.8, 39.4, 42.0	12	-0.34	5.3 x 10 <sup>-9</sup>	40

<sup>a, b</sup> Αυτά τα μόρια δεν έχουν κέντρο συμμετρίας.

### Τριπυρηνικά Σύμπλοκα SMMs του Mn, με σαλικυλοξικό υποκαταστάτες.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το έναυσμα για τη σύνθεση “παραμορφωμένων” οξικάτων συμπλόκων  $[Mn^{III}_6]$  αποτέλεσε η σύνθεση του σιδηρομαγνητικού τριπυρηνικού οξικάτου συμπλόκου  $[Mn^{III}_3O(sao)_3(O_2CMe)(H_2O)(py)_3]$ . Οι νέοι υποκατεστημένοι οξικάτοι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των εξαπυρηνικών συμπλόκων  $[Mn^{III}_6]$ , χρησιμοποιήθηκαν και στη σύνθεση τριπυρηνικών  $[Mn^{III}_3]$  συμπλόκων. Τα τριγωνικά τριπυρηνικά σύμπλοκα μαγγανίου με σαλικυλοξικό υποκαταστάτες τύπου,  $[Mn^{III}_3O(R-sao)_3(X)(sol)_{3-4}]$  [όπου R = H, Me, *t*Bu, X =  $-O_2CR$  (R = H, Me, Ph), sol = πυριδίνη και/ή  $H_2O$ ]<sup>102</sup> περιγράφονται δομικά ως τα “μισά” σύμπλοκα σε σχέση με τους προγόνους τους  $[Mn^{III}_6O_2(O_2CR)_2(R-sao)_6Lx]$ . Επιπλέον, σύμπλοκα με γενικό τύπο  $[Mn^{III}_3O(R-sao)_3(sol)_3(XO_4)]$  (όπου R = H, Et, Ph, naphth; sol = πυριδίνη, MeOH,  $\beta$ -pic, Et-pyridine, *t*Bu-pyridine, X = Cl, Re) έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί πλήρως, στα οποία μικροί τύπου «τρίποδα» υποκαταστάτες ( $ClO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ , κ.α.) εντοπίζονται πάνω από τη τριγωνική μονάδα  $[Mn^{III}_3O]$ . Αυτή τη φορά η στρατηγική που ακολουθήθηκε για τη παραμόρφωση του μαγνητικού πυρήνα των συμπλόκων περιελάμβανε τρεις διαφορετικούς τρόπους προσέγγισης: i) χρησιμοποιώντας R-saoH<sub>2</sub> υποκαταστάτες (όπως στην περίπτωση των  $[Mn^{III}_6]$  συμπλόκων), ii) χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες (τύπου «τρίποδα») ως “κάλυμμα” για τη «άνω» μεριά του τριγώνου  $[Mn_3O]$ , και iii) χρησιμοποιώντας στερεοχημικά μεγαλύτερους υποκαταστάτες για να καταλάβουν τη “κάτω” τριγωνική επιφάνεια. Ωστόσο, όπως ειπώθηκε, “η κατανόηση της σχέσης μεταξύ της δομής και της μαγνητικής συμπεριφοράς σε αυτά τα τρίγωνα  $[Mn_3]$ , είναι δύσκολη δουλειά εφόσον πρέπει να ληφθούν υπ’όψιν όλα όσα συμβάλλουν στη μαγνητική ανταλλαγή”. Τα αποτελέσματα των παραπάνω προσπαθειών ήταν η παρατήρηση πως τα πιο “παραμορφωμένα” τρίγωνα εμφάνισαν μεγαλύτερες και θετικές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, *J*, ενώ τα πιο “επίπεδα” τρίγωνα παρουσίασαν πιο αρνητικές αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, η πλειοψηφία των συμπλόκων  $[Mn_3]$  έχουν spin θεμελιώδους κατάστασης *S* = 6 και εμφανίζουν ιδιότητες SMM, με ενεργειακό φράγμα  $U_{eff}$  εύρους 25.7 K - 57.04 K (Πίνακας 4).



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

Formula	$\text{Mn}_{3\text{plane}} - (\mu_3\text{-})\text{O}$ (Å)	$\alpha$ (°)	$S$	$D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau_0$ (sec)
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Cl})_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3]$ ( <b>128</b> )	0.2648	44.60, 38.17, 39.07	6	-0.59	$1.27 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{MeOH})_3](\text{ClO}_4)$ ( <b>129</b> )	0.1792	42.12	6	-0.77	$1.98 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh})(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CPh})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ( <b>130</b> )	0.2314	44.60, 35.76, 37.18,	6	-0.92	$8.40 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{O}_2\text{CPh}(\text{CF}_3)_2)(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{EtOH}$ ( <b>131</b> )	0.2274	46.66, 38.56, 40.35	6	-0.82	$7.40 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\square\text{-pic})_3](\text{ClO}_4)$ ( <b>132</b> )	0.2776	44.96	6	-0.52	$2.97 \times 10^{-8}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{Et-py})_3](\text{ClO}_4)$ ( <b>133</b> )	0.2754	46.78	6	-0.48	$1.46 \times 10^{-8}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{}^t\text{Bu-py})_3](\text{ClO}_4)$ ( <b>134</b> ) <sup>a</sup>	0.2664 0.2916	45.40 40.42	n.a.	n.a.	n.a.
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Etsao})_3(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ReO}_4) \cdot 3\text{EtOH}$ ( <b>135</b> )	0.0371	41.65, 40.25, 43.53	6	-0.75	$5.55 \times 10^{-9}$
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Phsao})_3(\text{O}_2\text{CC}_{14}\text{H}_{19})(\text{MeOH})_4](\text{PhsaoH}_2)$ ( <b>136</b> )	0.1778	32.98, 34.41, 41.44	6	-0.51	n.a.
$[\text{Mn}_3\text{O}(\text{Phsao})_3(\square\text{-pic})_3](\text{ClO}_4)$ ( <b>137</b> )	0.2565	46.22, 39.31, 40.78	6	-0.37	n.a.

<sup>a</sup> Δύο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  σύμπλοκα στην ασύμμετρη μονάδα.



### Τριπυρηνικά Σύμπλοκα SMMs του Mn, με πυριδυλοξιμάτο υποκαταστάτες.

Το αρχικό παράδειγμα του τριγωνικού  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CMe})_3]^+$  SMM (σύμπλοκο **96**), ακολούθησε η απομόνωση και περιγραφή δύο ανάλογων ενώσεων, των συμπλόκων  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CEt})_3](\text{ClO}_4)$  (**138**) και  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{mpko})_3(\text{O}_2\text{CPh})_3](\text{ClO}_4)$  (**139**) όπου εμφανίζουν και τα δύο spin θεμελειώδους κατάστασης  $S=6$ , ενώ από μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης υπολογίστηκαν οι τιμές  $D = -0.34 \text{ cm}^{-1}$  και  $D = -0.35 \text{ cm}^{-1}$ , για το **138** και το **139**, αντίστοιχα.<sup>103</sup> Η σιδηρομαγνητική φύση των τριγωνικών  $[\text{Mn}^{\text{II}}_3]$  συμπλόκων εξετάστηκε περαιτέρω, και αποδόθηκε στη δομική παραμόρφωση που υπέστησαν τα μόρια από την αντικατάσταση των τριών καρβοξυλικών, που βρίσκονται στα “κανονικά”  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{py})_3]$  αρχικά αντιδραστήρια, από τους τρεις οξιμικούς υποκαταστάτες.

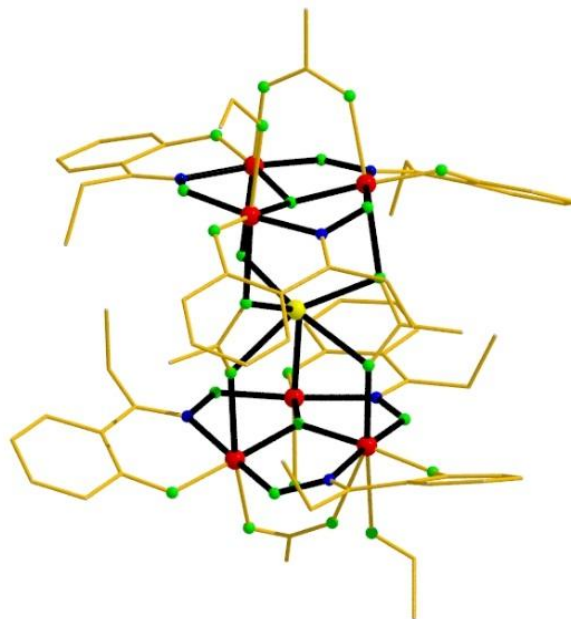
Αυτή η αντικατάσταση οδηγεί στη δομική παραμόρφωση του πυρήνα του μετάλλου εξαιτίας: i) της μετακίνησης της κεντρικής όξο γέφυρας έξω από το μεταλλικό επίπεδο, και ii) της στρέψης της Mn-N-O-Mn γέφυρας,  $\psi$ . Σε ό,τι αφορά τον πρώτο λόγο, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η μετακίνηση του κεντρικού οξυγόνου είναι σημαντική, εφόσον τέτοιες μονοατομικές γέφυρες παρέχουν ισχυρές και θεμελιώδεις διόδους αλληλεπίδρασης σε όξο-κεντρικά μεταλλικά σύμπλοκα. Σε ό,τι αφορά το δεύτερο λόγο, η στροφή/στρέψη της οξίμης, θα οδηγήσει σε αντίστοιχη στροφή/στρέψη στο περιβάλλον συναρμογής των Mn, και συνεπώς θα επηρεάσει τη μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου. Τέλος, το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων  $J$ , δε φαίνεται να συσχετίζεται απόλυτα με την μετακίνηση της κεντρικής όξο γέφυρας, ενώ αντίθετα συσχετίζεται με τη διεδρη γωνία Mn-N-O-Mn, εφόσον η μεγαλύτερη γωνία στρέψης (διεδρη γωνία) αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες  $J$  τιμές.

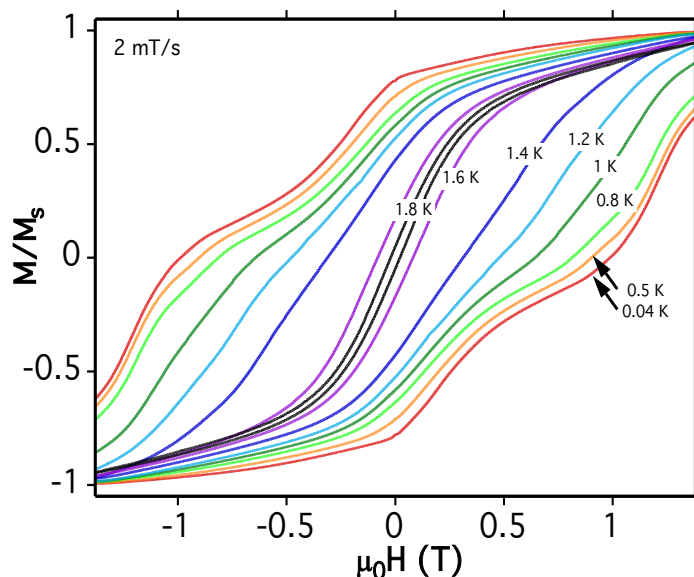
### Κυβάνια SMMs του Mn, με οξιμάτο υποκαταστάτες.

Η χρησιμοποίηση αναλόγων σαλικυλοξιμάτο υποκαταστατών στη χημεία συμπλόκων μαγγανίου, οδήγησε επίσης στην απομόνωση των πρώτων σιδηρομαγνητικών “κύβων”  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4]$  SMM.<sup>104,105</sup> Η αντίδραση μεταξύ  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Me-saoH}_2$  σε  $\text{MeCN}$  οδήγησε στη δημιουργία του συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{Me-sao})_4(\text{Me-saoH})_4]$  (**140**), που περιγράφει ένα κυβάνιο με εναλασσόμενες μονοατομικές, -O-, και διατομικές, -N-O-, άκρες. Τα τέσσερα τρισθενή κέντρα μαγγανίου είναι σιδηρομαγνητικώς συζευγμένα αποδίδοντας spin θεμελειώδους κατάστασης  $S = 8$ , ενώ από μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης υπολογίστηκε η ZFS παράμετρος,  $D = -0.34 \text{ cm}^{-1}$ . Ο SMM χαρακτήρας του **140** επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου, εμφανίζοντας βρόγχους μαγνητικής υστέρησης οι οποίοι εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το ρυθμό σάρωσης του πεδίου.

### Ένα “αμήχανο” διτετραεδρικό $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}]$ SMM.

Η αντίδραση μεταξύ  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Et-saoH}_2$  και  $\text{NMe}_4\text{NO}_3$  σε  $\text{EtOH}$  έδωσε το σύμπλοκο  $(\text{NMe}_4)[\text{Mn}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})_5(\text{Et-sao})_6(\text{EtOH})_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{1.25}] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**141**·0.25 $\text{H}_2\text{O}$ ) (Εικόνα 14, πάνω).<sup>106</sup> Η δομή του, περιγράφει δύο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}]^{7+}$  τρίγωνα συνδεδεμένα με ένα κεντρικό  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ιόν, σχηματίζοντας έναν  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O}^{2-})_2(\mu\text{-O})_6]^{10+}$  πυρήνα, με την κεντρική γέφυρα να προκύπτει μέσω τριών  $\eta^2:\eta^2:\mu_3$   $\text{-MeCO}_2^-$  υποκαταστατών. Το spin θεμελιώδους κατάστασης του **141** βρέθηκε να είναι  $S=11/2$  με  $D = -0.39 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ η πρώτη και η δεύτερη διεγερμένη κατάσταση  $S=9/2$  και  $S = 13/2$  βρίσκονται μόνο 0.3 and 0.4  $\text{cm}^{-1}$  πάνω από τη θεμελιώδη, αντίστοιχα. Η ανάλυση Arrhenius των  $dc$  και  $ac$  δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας απέδωσε ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}} = 32 \text{ K}$  και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ sec}$ . Τέλος, μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσει πεδίου παρουσιάζουν βρόγχους μαγνητικής υστέρησης εξαρτώμενους από τη θερμοκρασία και το ρυθμό σάρωσης του πεδίου, καθιερώνοντας έτσι την SMM συμπεριφορά του συμπλόκου (Εικόνα 14, κάτω).





**Εικόνα 14.** Η μοριακή δομή του **141** (πάνω) και βρόγχοι μαγνητικής υστέρησης από μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει πεδίου για μονοκρύσταλλο του **141**, στο εύρος θερμοκρασιών που υποδεικνύεται και σε πεδίο με ρυθμό εναλλαγής  $0.002 \text{ Ts}^{-1}$  (κάτω)

#### Ένα οκταπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2]$ SMM

Το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{naphth-sao})_6(\text{N}_3)_6(\text{MeOH})_8] \cdot 10\text{MeOH}$  (**142**·10MeOH) συντίθεται εύκολα, με την αντίδραση του σταθερού σε διάλυμα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{naphth-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_6]$  (**143**) με ένα ισοδύναμο  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaN}_3$  σε MeOH.<sup>107,108</sup> Το σύμπλοκο αποτελείται από μια κεντρική  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{naphth-sao})_6]^{2+}$  μονάδα συνδεδεμένη στη χαμηλότερη και υψηλότερη τριγωνική επιφάνεια με δύο μεταλλικά “καλύμματα” μέσω έξι υποκαταστατών *end-on* αζιδίων, έχοντας ως αποτέλεσμα ένα συνολικό  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_2(\text{naphth-sao})_6(\text{N}_3)_6]$  πυρήνα. Το σύμπλοκο εμφανίζει spin θεμελειώδους κατάστασης  $S=7$ , ως αποτέλεσμα: i) της σιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης μέσα στην κεντρική  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{naphth-sao})_6]^{2+}$  μονάδα λόγω της παρουσίας των μεγάλων Mn-N-O-Mn γωνιών στρέψης, που σταθεροποιούν την  $S_{\text{local}} = 12$ , και ii) των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων που μεταφέρονται μέσω των *end-on* αζιδίων υποκαταστατών εξαιτίας των μεγάλων γωνιών γεφύρωσης.<sup>109</sup> Το σύμπλοκο αυτό, εμφανίζει σήματα «εκτός-φάσης» σε μετρήσεις μαγνήτισης υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, στη κλίμακα θερμοκρασιών 3 - 4 K, ενώ η ανάλυση κατά Arrhenius απέδωσε ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}} \sim 40 \text{ K}$  για τον επαναπροσανατολισμό της μαγνήτισης και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-9} \text{ s}$ , αποκαλύπτοντας έτσι συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου.

### Πενταπυρηνικοί Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2]$ SMMs

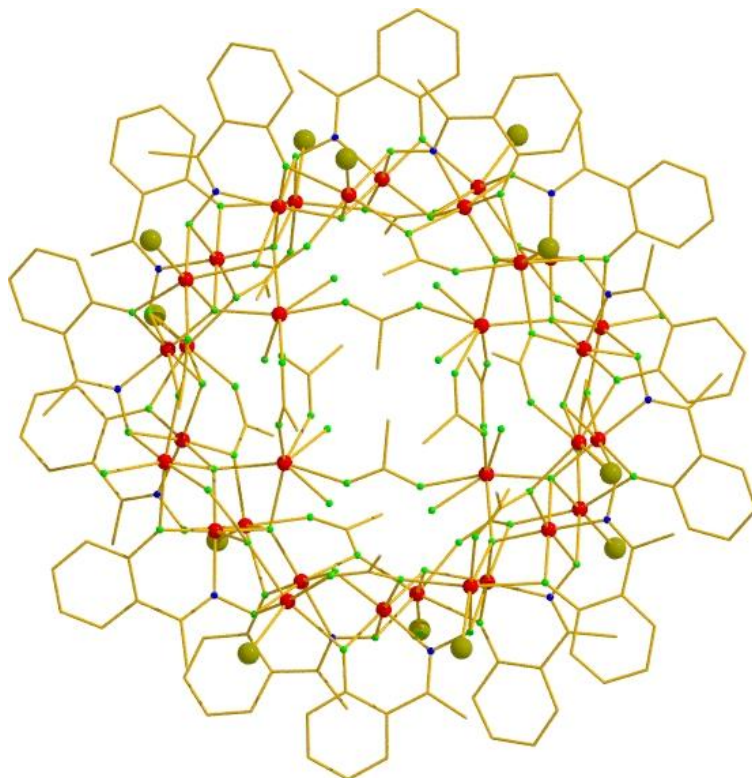
Το 2010 τα σύμπλοκα  $[\text{NEt}_4]_3[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{sao})_3\text{O}(\text{N}_3)_6\text{Br}_2]$  (**144**),  $[\text{NEt}_4]_3[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{Me-sao})_3\text{O}(\text{N}_3)_6\text{Cl}_2]$  (**145**) και  $[\text{NEt}_4]_3[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{II}}_2(\text{sao})_3\text{O}(\text{OCN})_6\text{Cl}_2]$  (**146**) καταγράφηκαν.<sup>110</sup> Και τα τρία σύμπλοκα παρουσιάζουν την ίδια δομή που αποτελείται από την τριγωνική μονάδα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{R-sao})_3]^+$  που είναι “καλυμμένη” σε κάθε πλευρά από ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{II}}$  μέσω τριών *end-on* αζιδίων υποκαταστατών (ή μονοατομικών γεφυρών κυανίου στο **146**). Το spin της θεμελιώδους κατάστασης των συμπλόκων βρέθηκε  $S = 11$ ,  $S = 6$  και  $S = 1$ , για τα **144**, **145** και **146**, αντίστοιχα. Η κεντρική  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{R-sao})_3]^+$  μονάδα διαθέτει  $S_{\text{local}} = 6$  ground-state εξαιτίας της παρουσίας των μεγάλων Mn-N-O-Mn διέδρων γωνιών ( $>31^\circ$ ), και ως αποτέλεσμα το συνολικό spin υπαγορεύεται από τις αλληλεπιδράσεις που προκαλούνται μέσω των *end-on* αζιδίων/κυανάτο υποκαταστατών.

Στην περίπτωση του **144** οι γωνίες γεφύρωσης των ιόντων αζιδίου ευνοούν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις που σταθεροποιούν την  $S = 12$  θεμελιώδη κατάσταση, ενώ στο **145** υπάρχει μια “ισορροπία” μεταξύ σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων κι έτσι διατηρείται η  $S = 6$  θεμελιώδη κατάσταση. Τέλος, για το **146** η  $S = 1$  θεμελιώδη κατάσταση εξηγείται από την παρουσία των AF αλληλεπιδράσεων που προκαλούνται από τις κυανάτο ομάδες, σταθεροποιώντας ένα συνολικό  $S = 12 - 2 \times (5/2) = 1$ . Τα **144** και **145** διαθέτουν μεγάλες και αρνητικές ZFS τιμές  $D = -0.20 \text{ cm}^{-1}$  και  $D = -0.59 \text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, και παρουσιάζουν SMM συμπεριφορά με  $U_{\text{eff}}$  τιμές 36.4 K και 39.4 K, αντίστοιχα. Προς έκπληξη, το σύμπλοκο **146** με spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 1$ , επίσης παρουσιάζει SMM συμπεριφορά με  $U_{\text{eff}} = 33.9 \text{ K}$ , η οποία, πρέπει να αποδοθεί στο ρόλο των χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων.

### Ένας $[\text{Mn}^{\text{II}}_{18}\text{Mn}^{\text{III}}_{14}]$ “τροχός” SMM

Το μεγαλύτερο SMM σύμπλοκο Mn με σαλικυλικοξικάτο υποκαταστάτη, προήλθε από την αντίδραση  $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaO}_2\text{CMe}$ , Ph-pdH<sub>2</sub> (=2-phenyl-1,2-propanediol) και Me-saoH<sub>2</sub> σε MeCN, σχηματίζοντας το εντυπωσιακό  $[\text{Mn}_{32}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-OH})_6(\text{Me-sao})_{14}(\text{O}_2\text{CMe})_{18}\text{Br}_8(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{OH})_2$  (**150**) σύμπλοκο.<sup>111</sup> Αυτό το μικτού σθένους  $[\text{Mn}^{\text{II}}_{18}\text{Mn}^{\text{III}}_{14}]$  σύμπλοκο περιγράφει ένα “διπλό” τροχό που αποτελείται από δύο συνδεδεμένους, παράλληλα  $[\text{Mn}^{\text{II}}_7\text{Mn}^{\text{III}}_7]$  “τροχούς” τοπολογίας “στέμματος” και ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο  $[\text{Mn}^{\text{II}}_4]$  στην εσωτερική τους κοιλότητα (Εικόνα 16). Το μόριο διαθέτει spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 11$  ή 12, ενώ πλήρως σχηματισμένα εκτός φάσης σήματα,  $\chi_M''$ , παρατηρούνται στο εύρος θερμοκρασίας 2-3 K. Για να επιβεβαιωθεί η SMM

συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσει πεδίου, αποδίδοντας ενεργειακό φράγμα  $U_{eff} = 44.5 \text{ K}$  και προεκθετικό όρο  $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-12} \text{ s}$  καθώς και κρίσιμη θερμοκρασία της τάξεως των  $T_b = 1.6 \text{ K}$ .



**Εικόνα 16.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Mn}_{32}]$

**Ένα δωδεκαπυρηνικό  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}]$  οξιάτο SMM: συναρμολογώντας  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3\}$  “τρίγωνα”**

Το 2011 το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{12}\text{O}_4(\text{sao})_{12}(\text{N}_3)_4(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**151**) συντέθηκε από την αντίδραση  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ ,  $\text{saoH}_2$  και  $\text{NaN}_3$  σε  $\text{MeOH}$ , παρουσία  $\text{NEt}_3$ .<sup>112</sup> Η δομή του αποτελείται από τέσσερις τριγωνικές  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3\}$  μονάδες. Δύο από αυτές σχηματίζουν το συνηθισμένο  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6\}^{2+}$  πυρήνα, ενώ οι δύο μονάδες που απομένουν καλύπτουν την “χαμηλότερη” και την “υψηλότερη” επιφάνεια της εξαμεταλλικής μονάδας μέσω τεσσάρων *end-on* υποκαταστατών αζιδίου. Το spin της θεμελιώδους κατάστασης του συμπλόκου βρέθηκε  $S = 8$ , εξαιτίας της παρουσίας αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, η κεντρική  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\}$  μονάδα μπορεί να αντιμετωπιστεί ως  $S_{local} = 4$  μονάδα, εξαιτίας της παρουσίας δύο Mn-N-O-Mn διέδρων γωνιών μικρότερων από  $30.4^\circ$ .

Κάθε επιστεγαστική  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\}$  μονάδα μπορεί να θεωρηθεί ως μια  $S_{\text{local}} = 2$  μονάδα, εξαιτίας των μικρών Mn-N-O-Mn διέδρων γωνιών, ενώ τελικά, το συνολικό spin θεμελειώδους κατάστασης  $S = 8$  οφείλεται στην παρουσία σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τριών υπο-μονάδων μέσω των *end-on* τερματικών αζιδίων. Το μόριο παρουσιάζει πλήρως σχηματισμένα εκτός φάσης σήματα,  $\chi_M''$  στο εύρος θερμοκρασίας 3 – 4.5 K, ενώ από Arrhenius ανάλυση βρέθηκε ενεργειακό φράγμα για τον επαναπροσανατολισμό των spin ίσο με  $U_{\text{eff}} = 51$  K.

### Το μικρότερο SMM του Μαγγανίου

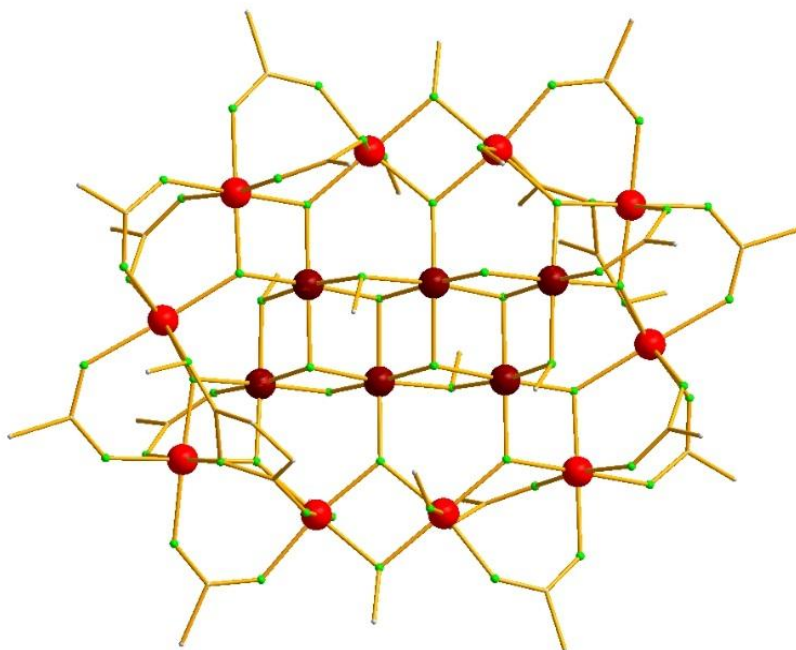
Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε το μικρότερο SMM του μαγγανίου παρά το γεγονός ότι δεν περιέχει οξιμάτο υποκαταστάτες. Το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$  (**161**) ( $\text{saltmen}^{2-} = \text{N,N}'$ - (1,1,2,2-tetramethyl ethylene)bis(salicylideneimine)) ήταν το πρώτο διπυρηνικό SMM Mn που καταγράφηκε.<sup>113</sup> Κάθε  $\text{Mn}^{\text{III}}$  κέντρο περιβάλλεται από  $\text{N}_2\text{O}_2$  περιβάλλον του υποκαταστάτη  $\text{saltmen}^{2-}$  στο ισημερινό επίπεδο και δύο αζονικά άτομα οξυγόνου από το ανιόν  $\text{ReO}_4^-$  και ένα γειτονικό  $\{\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{ReO}_4)\}$ . Το σύμπλοκο διαθέτει spin θεμελειώδους κατάστασης  $S = 4$  εξαιτίας της παρουσίας σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, ενώ το ZFS βρέθηκε  $D = -1.11 \text{ cm}^{-1}$ . Μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσε πεδίου σε θερμοκρασίες κάτω από 1 K παρουσιάζουν βρόγχους μαγνητικής υστέρησης, υποδηλώνοντας SMM συμπεριφορά. Επιπροσθέτως, και άλλα μέλη αυτής της οικογένειας βρέθηκαν να λειτουργούν ως SMMs, όπως τα  $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{O}_2\text{CMe})_2 \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}]$  (**153**),<sup>114</sup>  $[\text{Mn}(\text{saltmen})(\text{N}_3)_2]$  (**154**),<sup>114</sup>  $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{NCO})_2]$  (**155**),<sup>114</sup>  $[\text{Mn}(3,5\text{-Brsalen})(3,5\text{-Brsalicylaldehyde})_2]$  (**156**),<sup>114</sup>  $[\text{Mn}(5\text{-MeOsaltmen})(\text{DCNNQI})_2 \cdot \text{MeOH}]$  (**157**)<sup>115</sup> και  $[\text{Mn}(\text{ins})(\text{N}_3)(\text{MeOH})_2]$  (**158**).<sup>116</sup>

### Μεγάλα σύμπλοκα $[\text{Mn}_x]$ ( $x > 12$ ) SMMs

Ανάμεσα στα μεγαλύτερα σύμπλοκα μαγγανίου, ορισμένα από αυτά έχουν βρεθεί να παρουσιάζουν SMM συμπεριφορά (Πίνακας 5). Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι το  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{Mn}^{\text{III}}_{10}\text{O}_{16}(\text{OMe})_6(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**159**·6H<sub>2</sub>O), (Εικόνα 17), το οποίο αναφέρθηκε το 2007 από την αντίδραση  ${}^n\text{Bu}_4\text{NMnO}_4$  με  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  σε μείγμα μεθανόλης και οξικού οξέος.<sup>117</sup> Η δομή του περιέχει μια κεντρική μονάδα  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}_6\text{O}_6(\text{OMe})_4\}^{8+}$  που περικλείεται μέσα σε ένα  $\{\text{Mn}^{\text{III}}_{10}(\mu_3\text{-O})_{10}\}^{10+}$  δακτύλιο. Παρά, τις συνολικές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και τη μικρή  $S$  θεμελειώδη κατάσταση, το σύμπλοκο παρουσιάζει *ac* πλήρως σχηματισμένα εκτός φάσης σήματα,  $\chi_M''$ , σε εύρος



θερμοκρασίας 5 – 8 K, ενώ η Arrhenius ανάλυση απέδωσε ενεργειακό φράγμα  $U_{eff} = 79.1$  K με  $\tau_0 = 3.00 \times 10^{-9}$  s.



**Εικόνα 17.** Η δομή του κατιοντικού μέρους του **199**.

Τέλος, εντυπωσιακά μεγάλο SMM είναι η πλειάδα  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2 [\text{Mn}^{\text{III}}_{18}\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{O}_{12}(\text{OH})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{py})_2]$  (**160**)<sup>118</sup> η οποία διαθέτει spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 19 \pm 1$ , παρουσιάζοντας πλήρως σχηματισμένα *ac* εκτος φάσης σήματα σε εύρος θερμοκρασίας 2-4 K. Μετρήσεις μαγνήτισης μονοκρυστάλλου συναρτήσει πεδίου παρουσιάζουν βρόγχους μαγνητικής υστέρησης, επαληθεύοντας την SMM συμπεριφορά του συμπλόκου, ενώ από την ανάλυση κατά Arrhenius προλύπτει  $U_{eff} = 43$  K με  $\tau_0 = 2 \times 10^{-11}$  s.

**Πίνακας 5.** “Μεγάλα” [Mn<sub>x</sub>] (x>12) SMMs

<b>Formula</b>	<b>S</b>	<b>D (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>τ<sub>0</sub> (sec)</b>	<b>U<sub>eff</sub> (K)</b>	<b>Ref.</b>
[Mn <sub>84</sub> O <sub>72</sub> (OAc) <sub>78</sub> (OMe) <sub>24</sub> (OH) <sub>6</sub> (MeOH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>42</sub> ] ( <b>30</b> )	6	-	5.7 x 10 <sup>-9</sup>	18	[37]
[Mn <sub>32</sub> (μ <sub>4</sub> O) <sub>8</sub> (μ <sub>3</sub> OH) <sub>6</sub> (Mesao) <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>18</sub> Br <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> ( <b>141</b> )	11-12	-	3.5 x 10 <sup>-12</sup>	44.5	[111]
[Mn <sub>20</sub> O <sub>12</sub> (OH) <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> Ph) <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CCMe <sub>3</sub> ) <sub>10</sub> (py) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> ( <b>151</b> )	19±1	-	2 x 10 <sup>-11</sup>	43	[118]
[Mn <sub>20</sub> O <sub>10</sub> (PhCH <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> ) <sub>14</sub> (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (PhCO <sub>2</sub> H) <sub>0.5</sub> (CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> ] ( <b>161</b> )	14±1	-	2 x 10 <sup>-10</sup>	17	[118]
[Mn <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OMe) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (MeOH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] ( <b>159</b> )	-	-	3.00 x 10 <sup>-9</sup>	79.1	[117]
[Mn <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (OMe) <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>10</sub> (tmp) <sub>8</sub> ] ( <b>162</b> )	14±1	-0.04	9×10 <sup>-11</sup>	18.6	[119]
[Mn <sub>15</sub> O <sub>17</sub> (O <sub>2</sub> CCh) <sub>12</sub> (OMe) <sub>5</sub> (MeOH) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] ( <b>163</b> )	2	-1.58	5.25 x 10 <sup>-7</sup>	9	[120]
[Mn <sub>18</sub> O <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>18</sub> (hep) <sub>4</sub> (Hhep) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>164</b> )	13	-0.18	-	21.2	[121]
[Mn <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (OMe) <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (tmp) <sub>8</sub> (HIm) <sub>2</sub> ] ( <b>165</b> )	9±1	-0.129	3 x 10 <sup>-11</sup>	18.6	[119]
[Mn <sub>20</sub> O <sub>6</sub> (OMe) <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (Br-mp) <sub>8</sub> (HIm) <sub>2</sub> ] ( <b>166</b> )	9±1	-0.165	2 x 10 <sup>-11</sup>	20	[119]
[Mn <sub>21</sub> O <sub>14</sub> (OH) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (hmp) <sub>8</sub> (pic) <sub>2</sub> (py)(H <sub>2</sub> O)](ClO <sub>4</sub> ) ( <b>167</b> )	17/2	-0.086	4.2 x 10 <sup>-8</sup>	13.2	[122]
[Mn <sub>22</sub> O <sub>6</sub> (OMe) <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (tmp) <sub>8</sub> (HIm) <sub>2</sub> ] ( <b>168</b> )	10	-0.1	3 x 10 <sup>-11</sup>	18.6	[123]
[Mn <sub>22</sub> O <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CEt) <sub>22</sub> (O <sub>3</sub> PPh) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] ( <b>169</b> )	7	-0.16	9 x 10 <sup>-7</sup>	8.6	[124]
[Mn <sub>25</sub> O <sub>18</sub> (OH)(OMe)(hmp) <sub>6</sub> (pdm) <sub>6</sub> (pdmH) <sub>6</sub> ](N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ( <b>170</b> )	61/2 ±1	-0.012	5 x 10 <sup>-11</sup>	9.2	[125]
[Mn <sub>25</sub> O <sub>18</sub> (OH) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (pdm) <sub>6</sub> (pdmH) <sub>6</sub> ](Cl) <sub>2</sub> ( <b>171</b> )	51/2 ±1	-0.022	-	11.5	[126]
[Mn <sub>30</sub> O <sub>24</sub> (OH) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>32</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (MeNO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ] ( <b>172</b> )	5	-0.73	1.5 x 10 <sup>-8</sup>	14.3	[127]
[Mn <sub>26</sub> (pdol) <sub>12</sub> (OMe) <sub>15</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·ClO <sub>4</sub> ( <b>173</b> )	-	-	5.3 x 10 <sup>-14</sup>	36.1	[128]
[Mn <sub>26</sub> (pdol) <sub>12</sub> (OMe) <sub>12</sub> O <sub>16</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] ( <b>174</b> )	-	-	4.5 x 10 <sup>-10</sup>	16.5	[129]
[Mn <sub>26</sub> O <sub>17</sub> (OH) <sub>8</sub> (OMe) <sub>4</sub> F <sub>10</sub> (bta) <sub>22</sub> (MeOH) <sub>14</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>175</b> )	4	-0.9	3 x 10 <sup>-9</sup>	14.3	[130]



[Mn <sub>18</sub> O <sub>11</sub> (OH)(OMe)(N <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (tea) <sub>3</sub> (teaH) <sub>3</sub> (MeOH)] ( <b>176</b> )	21/2	-0.073	10 <sup>-7</sup>	8.8	[131]
[Mn <sub>17</sub> NaO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CCMe <sub>3</sub> ) <sub>13</sub> (tea) <sub>3</sub> (teaH)(DMF)] ( <b>177</b> )	17/2	-0.218	10 <sup>-11</sup>	19	[131]
[Mn <sub>32</sub> (OH) <sub>24</sub> O <sub>14</sub> (OMe) <sub>6</sub> (O <sub>2</sub> CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.6</sub> ] ( <b>178</b> )	5	-	-	-	[132]
[Mn <sub>16</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>12</sub> (hmp) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](O <sub>2</sub> CPh) <sub>2</sub> ( <b>179</b> )	8	-0.11	4 x 10 <sup>-9</sup>	8.1	[133]
[Mn <sub>17</sub> O <sub>8</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> (pd) <sub>10</sub> (py) <sub>10</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>180</b> )	37	-0.009	1 x 10 <sup>-13</sup>	13	[134]
[Mn <sub>16</sub> O <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>14</sub> (mpko) <sub>4</sub> (dpkd) <sub>4</sub> ] ( <b>181</b> )	5	-	2.7 x 10 <sup>-7</sup>	12	[135]
[Mn <sub>15</sub> KO <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CEt) <sub>11</sub> (pd) <sub>12</sub> (py) <sub>2</sub> ] ( <b>182</b> )	23/2	-0.071	-	-	[136]
[Mn <sub>17</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> (DPD) <sub>10</sub> Cl <sub>2.34</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>0.66</sub> (py) <sub>3</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>183</b> )	28±1	-	2.0 x 10 <sup>-10</sup>	13.1	[137]
[Mn <sub>24</sub> O <sub>10</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> (O <sub>2</sub> CCMe <sub>3</sub> ) <sub>16</sub> (dpkd) <sub>12</sub> (DMF) <sub>4</sub> ] ( <b>184</b> )	7	-	-	-	[138]
[Mn <sub>26</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>6</sub> (dpkd) <sub>14</sub> (DMF) <sub>4</sub> ] ( <b>185</b> )	8	-	3.4 x 10 <sup>-11</sup>	46	[138]
[Mn <sub>26</sub> O <sub>16</sub> (OMe) <sub>12</sub> (dpkd) <sub>12</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ](OH) <sub>6</sub> ( <b>186</b> )	6	-	3.0 x 10 <sup>-12</sup>	30	[139]
[Mn <sub>16</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>8</sub> (teaH) <sub>12</sub> ] ( <b>187</b> )	12	-0.13	-	-	[140]
[Mn <sub>16</sub> ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOO) <sub>16</sub> (teaH) <sub>12</sub> ] ( <b>188</b> )	11	-0.84	-	-	[140]
[SrMn <sub>14</sub> O <sub>11</sub> (OMe) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>18</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>189</b> )	9/2	-0.6	-	-	[141]

## B. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στα προηγούμενα εισαγωγικά υποκεφάλαια, η χημεία των πολυπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες (καθώς και σε καταστάσεις μικτού-σθένους) παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον, εξαιτίας των μαγνητικών ιδιοτήτων που ορισμένες φορές έχουν τα σύμπλοκα αυτά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύνθεση συμπλόκων που παρουσιάζουν ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου.

Έχοντας ως βάση την εμπειρία του Εργαστηρίου μας αναφορικά με τη σύνθεση, χαρακτηρισμό και μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων εξαπυρηνικών συμπλόκων του τρισθενούς μαγγανίου με οξιμάτο υποκαταστάτες, ο στόχος-σκοπός της παρούσης Διατριβής ήταν τριπλός:

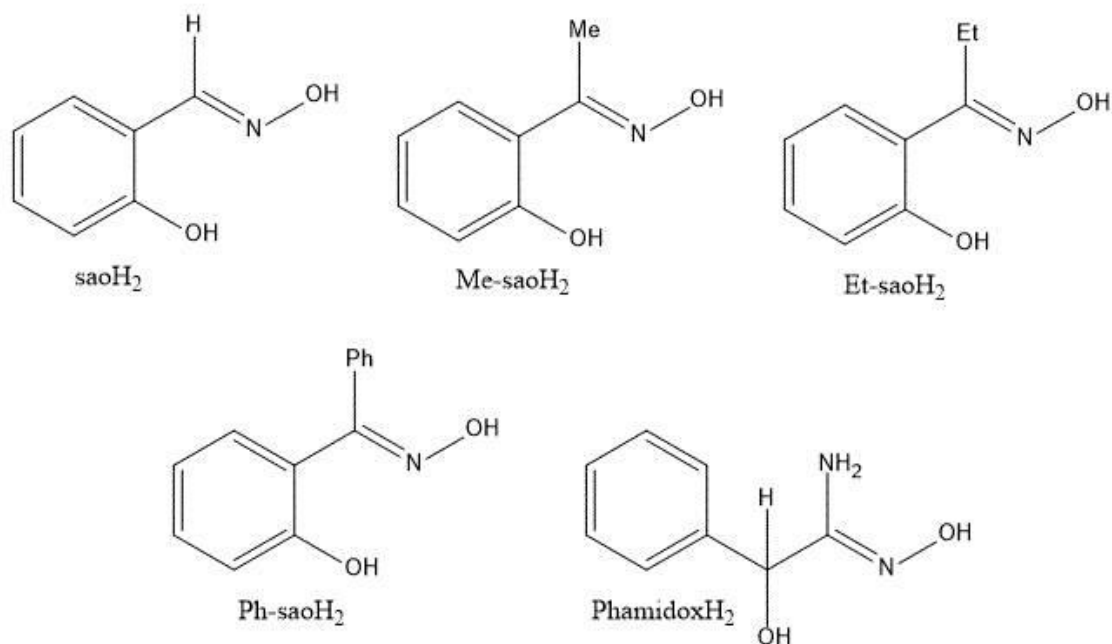
i) η σύνθεση και πλήρης χαρακτηρισμός νέων Μαγνητών Μοναδικού Μορίου του μαγγανίου που θα περιέχουν οξιμάτο υποκαταστάτες. Εφόσον έχει ήδη προταθεί/αποδειχθεί ότι ο κύριος παράγοντας που ελέγχει τον τρόπο μαγνητικής επικοινωνίας μεταξύ γειτονικών ιόντων μαγγανίου που γεφυρώνονται από μία οξιμάτο ομάδα (-N-O-) είναι η γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn, η οποία επηρεάζεται από την ύπαρξη “ογκοδών” ομάδων κοντά σε αυτή, σκοπός μας ήταν η αύξηση του αριθμού ανάλογων συμπλόκων και η λεπτομερής διερεύνηση της εφαρμογής της ανωτέρω μαγνητοδομικής συσχέτισης στα νέα σύμπλοκα, με απώτερο σκοπό τη δημιουργία μιας εκτεταμένης οικογένειας εξαπυρηνικών οξιμάτο συμπλόκων του μαγγανίου και πλήρη κατανόηση όλων των παραγόντων που καθορίζουν τη μαγνητική τους συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, επιθυμούσαμε όχι μόνο να ελέγξουμε την ορθότητα της προαναφερθείσας μαγνητοδομικής συσχέτισης στα νέα σύμπλοκα, αλλά και την ύπαρξη άλλων παραμέτρων που τυχόν επιδρούν δραματικά στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Τέτοιο επιχείρημα δεν έχει γίνει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία αναφορικά με Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου έως την ώρα συγγραφής της παρούσης Διατριβής,

ii) η σύνθεση, ο πλήρης χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων Μοριακών Χειρόμορφων Μαγνητών (MXM) του μαγγανίου με εναντιομερείς υποκαταστάτες, με σκοπό τη διερεύνηση του φαινομένου του Μαγνητικού Χειρόμορφου Διχρωισμού. Ως εναντιομερείς υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν L ή/και D- αμινοξέα,

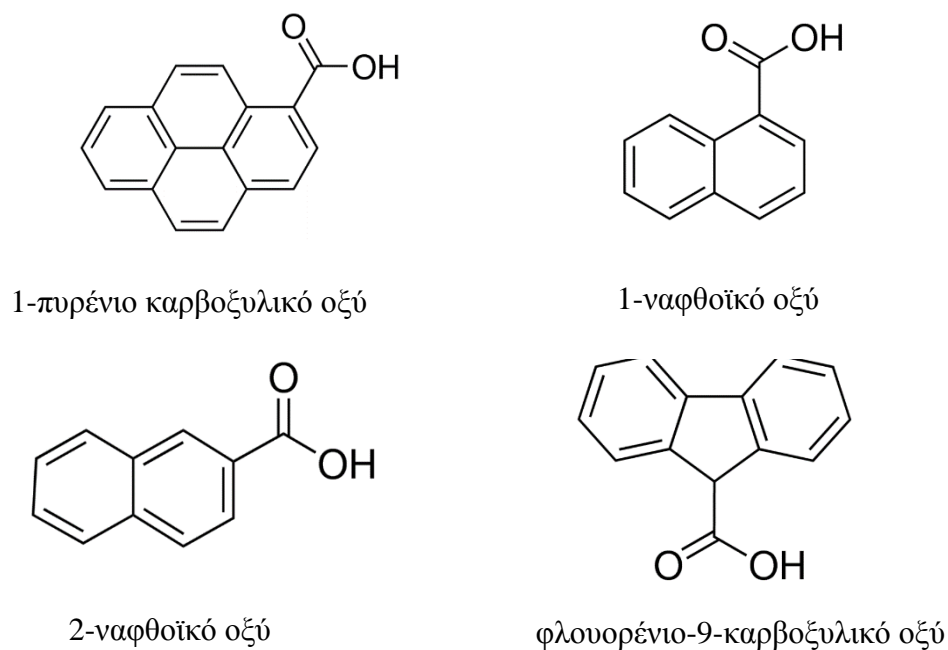
iii) η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός “υβριδικών” μορίων του μαγγανίου. Συγκεκριμένα, ο τελευταίος στόχος της παρούσης Διατριβής ήταν η σύνθεση Μονομοριακών μαγνητών του μαγγανίου που να περιέχουν κατάλληλες χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες να απορροφούν στην περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού και να φθορίζουν, ούτως ώστε α) να

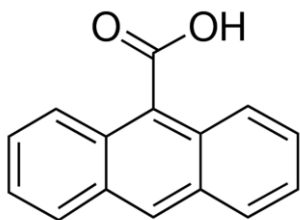
συνθέσουμε μόρια με δύο ιδιότητες (μαγνητικές και οπτικές) και να μελετήσουμε σε επόμενο στάδιο την επίδραση της ακτινοβολίας στη μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων.

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των οξιμών ( $R_1R_2C=NOH$ ) και η σειρά με την οποία μελετήθηκαν παρουσιάζεται παρακάτω:

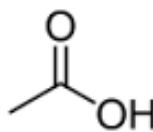


ενώ οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται αντίστοιχα:

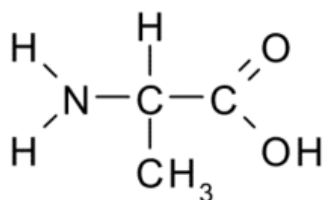




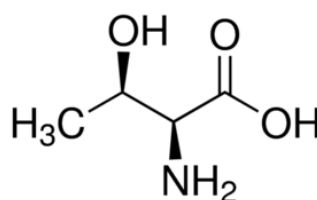
9 - ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ



Οξικό οξύ



L - αλανίνη



L - θρεονίνη

Οι λόγοι για τους οποίους επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε και τους καρβοξυλάτο υποκαταστάτες στο “μίγμα” αντιδράσεων είναι προφανείς εξαιτίας i) της μεγάλης ποικιλίας που εμφανίζουν στους τρόπους ένταξής τους με τα μεταλλικά ιόντα, ii) την επίδραση που επιφέρουν στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων, iii) τη σχετική ευκολία εύρεσης καρβοξυλάτο υποκαταστατών που παρουσιάζουν την ιδιότητα του φθορισμού, και iv) την ύπαρξη χειρόμορφων καρβοξυλάτο υποκαταστατών (χειρόμορφα αμινοξέα).

## Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη χρήση υπερχλωρικών αλάτων λόγω της επικινδυνότητάς τους (εκρηκτική συμπεριφορά). Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικά εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Η σύνθεση των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία.<sup>74</sup> Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε στο School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK.

Η θερμική εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων υπό τη μορφή ή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης, πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (στο Πανεπιστήμιο Κρήτης) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7T. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές Pascal.

Όλες οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται επιλύθηκαν στο Department of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland με δεδομένα που συλλέχτηκαν σε περιθλασίμετρο X-calibur PX με κάμερα CCD Ruby. Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων X σε σκόνη ελήφθησαν σε περιθλασίμετρο STOE IPDS, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, ενώ η επεξεργασία και η σχεδίαση των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με τα υπολογιστικά προγράμματα Diamond 3.2 και Mercury 3.3.

### $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](1\cdot 3\text{H}_2\text{O})$

Σε 15 ml MeOH, ακολούθησε προσθήκη  $\text{saoH}_2$  (137 mg, 1.0 mmol) και 2- ναφθοϊκού ξέος (172 mg, 1 mmol) υπό ανάδευση. Εν συνεχεία, στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol), ενώ στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης προστέθηκε  $\text{NEt}_3$  (2.5 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα από τρεις ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **1**: C: 44.54, H: 4.0, N: 5.20 % . Υπολογισμένες τιμές: C: 44.44, H: 3.30, N: 5.30 %.



Ακολουθώντας ανάλογη διαδικασία με αυτήν που ακολουθήθηκε για το σύμπλοκο **1**, αλλά χρησιμοποιώντας MeCN ως διαλύτη της αντίδρασης, λάβαμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  σε απόδοση ~ 40%. Αναλυτικά δεδομένα για το **2**: C: 44.34, H: 3.96, N: 5.40 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 44.44, H: 3.30, N: 5.30 %.



SaoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) και 1- ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol) αναμίχθηκαν σε EtOH (15 ml), υπό ανάδευση, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (362 mg, 1.0 mmol). Ακολούθησε προσθήκη NEt<sub>3</sub> (2 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μια ημέρα και μετά από δύο διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι ακιδωτοί κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{EtOH}$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **3**·EtOH: C: 49.68, H: 4.6, N: 4.88 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>70</sub>H<sub>66</sub>O<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 49.78, H: 3.94, N: 4.98 %.



9-Ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ (222 mg, 1 mmol) και saoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) προστέθηκαν σε 15 ml EtOH υπό ανάδευση, ενώ ακολούθησε προσθήκη Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (362 mg, 1.0 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης προστέθηκε NEt<sub>3</sub> (1 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο πράσινο χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{EtOH}$  σε απόδοση ~ 35% ενώ ακολούθησαν εκπλύσεις με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **4**·EtOH: C: 52.78, H: 4.80, N: 4.5 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>80</sub>H<sub>74</sub>O<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 52.88, H: 4.10, N: 4.62 %.

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](5·6EtOH)**

Σε EtOH (15 ml) προστέθηκαν υπό ανάδευση saoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) και 1-πυρένιο καρβοξυλικό οξύ (120 mg, 0.5 mmol), ενώ στη συνέχεια προστέθηκε Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (362 mg, 1.0 mmol). Ακολούθησε προσθήκη NEt<sub>3</sub> (1 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο πράσινο χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για περίπου 1.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από διαδοχικές διηθήσεις και σε διάστημα τριών ημερών σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](3EtOH) σε απόδοση ~ 40%. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε με διήθηση, ακολούθησαν εκπλύσεις με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και τέλος οι βελονοειδείς κρύσταλλοι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το 5·EtOH: C: 53.57, H: 4.90, N: 4.35 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>88</sub>H<sub>82</sub>O<sub>26</sub>N<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 53.67, H: 4.20, N: 4.27 %.

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](6·2MeOH)**

Αρχικά προστέθηκαν Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (257 mg, 1.0 mmol) και προπιονικό νάτριο (558 mg, 3 mmol) σε MeOH (15 ml) υπό ανάδευση, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη saoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) και aibH (318 mg, 3 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης, προστέθηκε NEt<sub>3</sub> (1.5 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο πράσινο χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 24h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>CH)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](2MeOH) σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το 6·MeOH: C: 41.24, H: 4.77, N: 5.56 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>51</sub>H<sub>60</sub>O<sub>25</sub>N<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 41.19, H: 4.07, N: 5.65 %

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](7·MeCN)**

Σε μίγμα διαλυτών MeCN (15 ml) και H<sub>2</sub>O (1.5ml) προστέθηκαν Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (257 mg, 1.0 mmol) και προπιονικό νάτριο (558 mg, 3 mmol) υπό ανάδευση, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε saoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) και aibH (318 mg, 3 mmol). Μετά από ~10'

ανάδευσης, προστέθηκε  $\text{NEt}_3$  (1.5 mmol) έως ότου το προκύπτον διάλυμα αποκτήσει σκούρο πράσινο χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 24h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από δύο ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι ραβδοειδείς κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{MeCN}$  σε απόδοση ~ 35%. Οι κρύσταλλοι αφού συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **7**: C: 43.38, H: 4.01, N: 7.7 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{O}_{20}\text{N}_8\text{Mn}_6$ : C: 43.47, H: 3.51, N: 7.8 %.

#### **$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](8 \cdot 3\text{MeCN})$**

Σε 15 ml MeCN, αναμίχθηκαν υπό ανάδευση η Me-saoH<sub>2</sub> (151 mg, 1.0 mmol), 2-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol), ενώ στη συνέχεια προστέθηκε  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης, προστέθηκε  $\text{NEt}_3$  (2 mmol) και μετά από 1.5h στο σκούρο καφέ προκύπτον διάλυμα ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από δύο ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις, σχηματίστηκαν σε απόδοση ~ 40% μαύροι ακιδωτοί κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{MeCN}$ . Οι κρύσταλλοι αυτοί, συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **8**·MeCN: C: 52.40, H: 4.50, N: 6.50 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{74}\text{H}_{64}\text{O}_{19}\text{N}_8\text{Mn}_6$ : C: 52.31, H: 3.80, N: 6.60 %.

#### **$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](9 \cdot 4\text{MeCN})$**

Κατά ανάλογη διαδικασία με αυτήν που ακολουθήθηκε για το σύμπλοκο **8** αλλά χρησιμοποιώντας 1-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol), λάβαμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{MeCN}$  σε απόδοση ~ 40%. Αναλυτικά δεδομένα για το **9**·2MeCN: C: 52.36, H: 4.48, N: 7.10%. Υπολογισμένες τιμές Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{76}\text{H}_{67}\text{O}_{19}\text{N}_9\text{Mn}_6$ : C: 52.46, H: 3.88, N: 7.24 %.

#### **$[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{OMe})_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](10)$**

Σε MeOH (15 ml), προστέθηκαν υπό ανάδευση, Me-saoH<sub>2</sub> (165 mg, 1.0 mmol) L-θρεονίνη (119 mg, 1.0 mmol) και οξικό νάτριο (82 mg, 1 mmol), ενώ στη συνέχεια προστέθηκε



$\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol). Στα πρώτα λεπτά της ανάδευσης προστέθηκε  $\text{NEt}_3$  (2.0 mmol), έως ότου το προκύπτον διάλυμα αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 2.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό ενώ το τελικό διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από δύο ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OH})(\text{OMe})_3(\text{OAc})_3(\text{Me-sao})_6(\text{MeOH})_3]$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **10**: C: 39.14, H: 4.17, N: 4.64 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{60}\text{H}_{79}\text{O}_{29}\text{N}_6\text{Mn}_9$ : C: 39.15, H: 4.21, N: 4.63 %.

### $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2](11 \cdot 5\text{MeCN})$

Σε 15 ml MeCN υπό ανάδευση προστέθηκε Et-saoH<sub>2</sub> (165 mg, 1.0 mmol) και φλουορένιο-9-καρβοξυλικό οξύ (105 mg, 0.5 mmol), ενώ ακολούθησε προσθήκη  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol) και  $\text{NEt}_3$  (1.5 mmol). Το σκούρο καφέ διάλυμα ήταν υπό ανάδευση για 2h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, ενώ το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου ώσπου μετά από χρονικό διάστημα δύο ημερών αλλά και επαναλαμβανόμενες διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι ραβδωτοί κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2] \cdot 5\text{MeCN}$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **11**·2MeCN: C: 57.79, H: 4.03, N: 4.40 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{90}\text{H}_{84}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Mn}_6$ : C: 57.89, H: 4.53, N: 4.50 %.

### $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6](12)$

Σε MeOH (15 ml), αναμιχθήκαν υπό ανάδευση Et-saoH<sub>2</sub> (165 mg, 1.0 mmol), 2-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol) και  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε, προστέθηκε  $\text{NEt}_3$  (2.5 mmol), έως ότου το διάλυμα αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 2.5h περίπου, στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από δύο ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις, σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6]$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε

μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **12**: C: 52.62, H: 4.35, N: 4.50 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 52.52, H: 4.94, N: 4.48 %.

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](13)**

Ακολουθώντας ακριβώς τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης που εφαρμόστηκαν για τη σύνθεση του συμπλόκου **12**, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη της αντίδρασης EtOH, λάβαμε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **13**: C: 53.11, H: 5.70, N: 4.32 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 53.01, H: 5.08, N: 4.42 %.

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(napht-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>](14)**

Σε EtOH (15 ml) έγινε προσθήκη napht-saoH<sub>2</sub> (187 mg, 1.0 mmol) και 1-ναφθοϊκού οξέος (172 mg, 1 mmol) υπό ανάδευση, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (362 mg, 1.0 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε και μετά από ~ 20' ανάδευσης, προστέθηκε NEt<sub>3</sub> (1 mmol), ώσπου το διάλυμα να αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση διήρκησε 2.5h και στο προκύπτον διάλυμα ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, και αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μαύρου χρώματος κρύσταλλοι [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(napht-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>] ελήφθησαν σε απόδοση ~ 30% μετά από δύο ημέρες. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **14**: C: 57.20, H: 4.01, N: 3.78 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 57.10, H: 4.61, N: 3.88 %.

**[Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(napht-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>](15)**

Ακολουθώντας την ίδια μέθοδο που εφαρμόστηκε για τη σύνθεση του συμπλόκου **14**, χρησιμοποιώντας 2-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol), καταφέραμε να συνθέσουμε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(napht-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>] σε απόδοση ~ 40%. Οι μαύροι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν μετά από διαδοχικές διηθήσεις και χρόνο δύο ημερών, συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **15**: C: 57.20, H: 4.01, N: 3.78 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 57.10, H: 4.61, N: 3.88 %.

**[Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(phamidox)<sub>6</sub>(OAc)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](16·10MeOH)**

Σε 15 ml MeOH, προστέθηκαν υπό ανάδευση phamidoxH<sub>2</sub> (166 mg, 1 mmol) και NEt<sub>3</sub> (2 mmol), ενώ στη συνέχεια προστέθηκε Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (245 mg, 1 mmol) οδηγώντας στο σχηματισμό σκούρου καφέ διαλύματος. Ακολούθησε ανάδευση για 3h και διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 μέρες αργή εξάτμιση και διαδοχικές διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι ραβδοειδείς κρύσταλλοι [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(phamidox)<sub>6</sub>(OAc)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>]·10MeOH σε απόδοση ~ 35%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **16**·5MeOH: C: 39.54, H: 5.65, N: 10.11 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>55</sub>H<sub>84</sub>O<sub>27</sub>N<sub>12</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 39.44, H: 5.05, N: 10.04 %.

**[Mn<sup>IV</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>O(sao)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et<sub>3</sub>NH)](17·5MeCN)**

Σε MeCN (15 ml), προστέθηκαν saoH<sub>2</sub> (137 mg, 1.0 mmol) και 1-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol) υπό ανάδευση, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (362 mg, 1.0 mmol). Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε NEt<sub>3</sub> (2.5 mmol), με αποτέλεσμα να αποκτήσει σκούρο καφέ χρώμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1.5h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι ακιδωτοί κρύσταλλοι [Mn<sup>IV</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>O(sao)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Et<sub>3</sub>NH)]·5MeCN σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **17**·3MeCN: C: 59.90, H: 4.99, N: 7.50 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο C<sub>70</sub>H<sub>66</sub>O<sub>23</sub>N<sub>6</sub>Mn<sub>6</sub>: C: 59.83, H: 4.64, N: 7.40 %.

**[Mn<sub>7</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (18·H<sub>2</sub>O)**

Ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία αντίδρασης που εφαρμόστηκε για τη σύνθεση των συμπλόκων **12** και **13**, χρησιμοποιώντας 1-ναφθοϊκό οξύ (172 mg, 1 mmol) λάβαμε το σύμπλοκο [Mn<sub>7</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>·H<sub>2</sub>O σε απόδοση ~ 45%. Οι μαύροι ακιδωτοί κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν, συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με Et<sub>2</sub>O (2 x 5ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική

ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **18**: C: 59.67, H: 4.5, N: 3.37 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $C_{120}H_{96}O_{26}N_6Mn_7$ : C: 59.87, H: 3.99, N: 3.47 %.

#### **$[Mn_7^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_6]^- \cdot 2Et_2O \cdot 1.4H_2O$**

Κατά τον ίδιο τρόπο σύνθεσης του συμπλόκου **18**, αλλά σε MeCN (15 ml), λάβαμε το σύμπλοκο  $[Mn_7^{III}O_2(Et-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_6]^- \cdot 2Et_2O \cdot 1.4H_2O$  σε απόδοση ~ 40%. Όπως και στα παραπάνω σύμπλοκα, οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $Et_2O$  (2 x 5ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **19**·1.4H<sub>2</sub>O: C: 59.05, H: 4.50, N: 3.55 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $C_{120}H_{96}O_{27}N_6Mn_7$ : C: 59.15, H: 3.89, N: 3.45 %.

#### **$[Mn_4^{III}(naph-t-sao)_4(naph-t-saoH)_4](20)$**

Σε 15 ml MeCN προστέθηκαν naph-t-saoH<sub>2</sub> (187 mg, 1.0 mmol) και φλουορένιο-9-καρβοξυλικό οξύ (105 mg, 0.5 mmol), ενώ στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη  $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (362 mg, 1.0 mmol) και  $NEt_3$  (1.0 mmol). Η ανάδευση συνεχίστηκε για 2h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό, ενώ το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από τρεις ημέρες και διαδοχικές διηθήσεις, σχηματίστηκαν μαύροι ραβδωτοί κρύσταλλοι  $[Mn_4^{III}(naph-t-sao)_4(naph-t-saoH)_4]$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $Et_2O$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **20**: C: 61.97, H: 3.61, N: 6.56 %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $C_{88}H_{60}O_{16}N_8Mn_4$ : C: 61.98, H: 3.55, N: 6.57 %.

#### **$[Mn^{III}_8O_4(phamidox)_8(MeOH)_2(H_2O)](21 \cdot 5.25MeOH \cdot 9.45H_2O)$**

PhamidoxH<sub>2</sub> (166 mg, 1 mmol) και  $NEt_3$  (2 mmol) προστέθηκαν σε MeOH (15 ml), και εν συνεχεία ακολούθησε προσθήκη  $MnBr_2 \cdot 4H_2O$  (286 mg, 1 mmol), οδηγώντας στο σχηματισμό σκούρου καφέ διαλύματος. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 3h, στο τέλος των οποίων πραγματοποιήθηκε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 μέρες αργή εξάτμιση, και διαδοχικές διηθήσεις σχηματίστηκαν μαύροι ραβδοειδείς κρύσταλλοι

$[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{phamidox})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5.25\text{MeOH} \cdot 9.45\text{H}_2\text{O}$  σε απόδοση ~ 35%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **21**:  $\text{C}: 38.64$ ,  $\text{H}: 4.57$ ,  $\text{N}: 10.81$  %. Υπολογισμένες τιμές για τον τύπο  $\text{C}_{66}\text{H}_{85}\text{O}_{32}\text{N}_{16}\text{Mn}_8$ :  $\text{C}: 38.59$ ,  $\text{H}: 4.17$ ,  $\text{N}: 10.91$  %.



Σε 15 ml  $\text{EtOH}$  προστέθηκαν υπό ανάδευση  $\text{phamidoxH}_2$  (166 mg, 1 mmol) και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (2 mmol), ενώ στη συνέχεια προστέθηκαν  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (362 mg, 1.0 mmol) και βενζοϊκό νάτριο (144 mg, 1.0 mmol), σχηματίζοντας σκούρο καφέ διάλυμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1.5h, ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μια ημέρα και μετά από δεύτερη διήθηση, σχηματίστηκαν μαύροι ακιδωτοί κρύσταλλοι  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{20}\text{O}_{12}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{PhCO}_2\text{H})_2(\text{phamidox})_6(\text{phamidoxH})_2(\text{phamidoxH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **22**:  $\text{C}: 40.50$ ,  $\text{H}: 3.76$ ,  $\text{N}: 5.89$  %. Υπολογισμένες τιμές:  $\text{C}: 40.60$ ,  $\text{H}: 3.06$ ,  $\text{N}: 5.99$  %.



Σε 15 ml  $\text{MeOH}$  προστέθηκαν  $\text{phamidoxH}_2$  (166 mg, 1 mmol) και  $\text{NEt}_3$  (3.0 mmol), ενώ στη συνέχεια ακολούθησε προσθήκη  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (198 mg, 1.0 mmol) και 9-ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ (222 mg, 1 mmol), λαμβάνοντας ένα σκούρο καφέ διάλυμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα από μια ημέρα σχηματίστηκαν μαύροι κρύσταλλοι  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{MeOH})_2\}_n$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **23**:  $\text{C}: 57.20$ ,  $\text{H}: 4.01$ ,  $\text{N}: 3.78$  %. Υπολογισμένες τιμές:  $\text{C}: 57.10$ ,  $\text{H}: 4.61$ ,  $\text{N}: 3.88$  %.



$\text{Phenyl-saoH}_2$  (213 mg, 1 mmol) και  $\text{NEt}_3$  προστέθηκαν σε  $\text{MeOH}$  (15 ml) και εν συνεχεία

ακολούθησε προσθήκη  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (198 mg, 1.0 mmol) και L-αλανίνης (89 mg, 1 mmol), λαμβάνοντας ένα σκούρο καφέ διάλυμα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 2h και στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση με χάρτινο πτυχωτό ηθμό και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μαύροι κρύσταλλοι  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Cl}(\text{O})(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4]\}_n$  σε απόδοση ~ 40%, σχηματίστηκαν μετά από μια ημέρα, ενώ στη συνέχεια συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **24**: C: 54.78, H: 4.0, N: 4.45 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 54.79, H: 4.60, N: 4.46 %.

### $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5](\mathbf{25})$

Κατά τον ίδιο τρόπο σύνθεσης του συμπλόκου **24**, αλλά χρησιμοποιώντας  $\text{Et-saoH}_2$  (165 mg, 1.0 mmol) στη θέση του οξιμικού υποκαταστάτη, λάβαμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$  σε απόδοση ~ 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο μητρικό του υγρό. Αναλυτικά δεδομένα για το **25**: C: 45.39, H: 5.55, N: 4.95 %. Υπολογισμένες τιμές: C: 45.40, H: 5.60, N: 4.96 %.

## Δ. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η γενική συνθετική πορεία η οποία ακολουθήθηκε αρχικά στηρίχθηκε στο σύστημα αντίδρασης  $Mn^{II}/R-COOH/R'-saoH_2$  σε οργανικούς διαλύτες (MeOH, EtOH, MeCN) ή σε μίγματα αυτών, παρουσία βάσης, καθώς πρωταρχικός στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η σύνθεση και χαρακτηρισμός ενός μεγάλου πλήθους εξαπυρηνικών οξιμάτο συμπλόκων του μαγγανίου, ώστε να διερευνηθεί η εφαρμογή της μαγνητοδομικής συσχέτισης όπως ήδη αναφέρθηκε. Από τη μελέτη του παραπάνω συστήματος αντιδράσεων καταφέραμε να συνθέσουμε και να χαρακτηρίσουμε δεκαπέντε νέα εξαπυρηνικά σύμπλοκα  $[Mn_6^{III}]$  (**1-9** και **11-16**) με γενικό τύπο  $[Mn_6^{III}O_2(R-sao)_6(R-COO)_2(Sol)_x(H_2O)_y]$  (όπου Sol= μόρια δ/τη,  $x=0-6$ ,  $y=0-4$ ), δύο επταπυρηνικά σύμπλοκα  $[Mn_7^{III}]$  (**18, 19**), ένα εννεαπυρηνικό  $[Mn_9^{III}]$  (**10**), ένα τετραπυρηνικό  $[Mn_4^{III}]$  (**20**), ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο μικτού σθένους  $[Mn^{IV}Mn_2^{III}]$  (**17**), ένα οκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[Mn_8^{III}]$  (**21**), μια εικοσαπυρηνική πλειάδα  $[Mn_{20}^{III}]$  (**22**), ένα μονοδιάστατο πολυμερές  $[Mn^{III}]_n$  (**23**) και τέλος δύο τριπυρηνικά  $[Mn_3^{III}]$  σύμπλοκα (**24** και **25**).

Συνολικά, τα παραπάνω σύμπλοκα τα οποία καταφέραμε να απομονώσουμε κατά τη διάρκεια της διατριβής παρουσιάζονται στον Πίνακα 6:

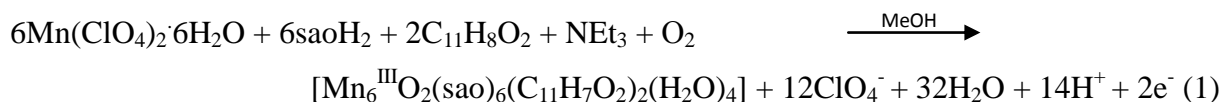
**Πίνακας 6.**

Σύμπλοκο	Τύπος Συμπλόκου
<b>1</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(H_2O)_4]$
<b>2</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(H_2O)_4]$
<b>3</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(EtOH)_2(H_2O)_2]$
<b>4</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{15}H_9O_2)_2(EtOH)_3(H_2O)]$
<b>5</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(C_{17}H_{19}O_2)_2(EtOH)_5(H_2O)_2]$
<b>6</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(O_2CH)_2(MeOH)_4]$
<b>7</b>	$[Mn_6^{III}O_2(sao)_6(O_2C_3H_5)_2(MeCN)_2(H_2O)_2]$
<b>8</b>	$[Mn_6^{III}O_2(Me-sao)_6(C_{11}H_7O_2)_2(MeCN)(H_2O)]$

<b>9</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$
<b>10</b>	$[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{OMe})_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>11</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2]$
<b>12</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6]$
<b>13</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>14</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
<b>15</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
<b>16</b>	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{phamidox})_6(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4]$
<b>17</b>	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{sao})_3(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_3](\text{Et}_3\text{NH})$
<b>18</b>	$[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]^-$
<b>19</b>	$[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]^-$
<b>20</b>	$[\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{napht-sao})_4(\text{napht-saoH})_4]$
<b>21</b>	$[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{O}_4(\text{phamidox})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$
<b>22</b>	$[\text{Mn}_{20}^{\text{III}}\text{O}_{12}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{PhCO}_2\text{H})_2(\text{phamidox})_6(\text{phamidoxH})_2(\text{phamidoxH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$
<b>23</b>	$\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{MeOH})_2\}_n$
<b>24</b>	$\{[\text{Mn}^{\text{III}}\text{OCl}(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4]\}_n$
<b>25</b>	$[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$

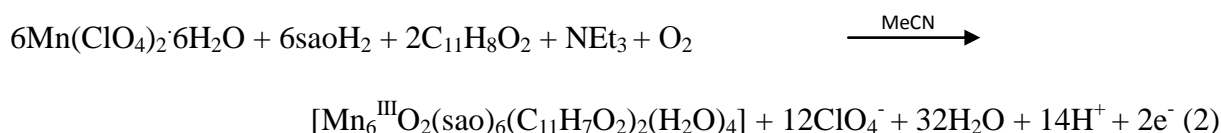


Αρχικά, η αντίδραση μεταξύ  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{saoH}_2$  και 2-ναφθοϊκού οξέος παρουσία βάσης  $\text{NEt}_3$  σε διαλύτη  $\text{MeOH}$  σε αερόβιες συνθήκες υπό συνεχή ανάδευση, οδήγησε στην απομόνωση του εξαπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})$  σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (1):



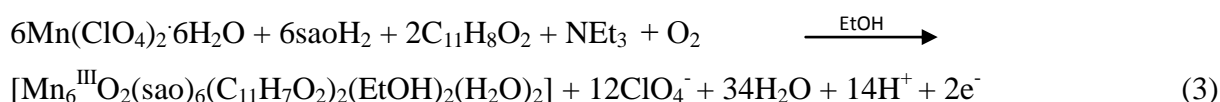
Παρατηρούμε στο σύμπλοκο **1** την ύπαρξη αποκλειστικά τρισθενών ιόντων μαγγανίου, παρά το γεγονός ότι το αρχικό άλας του μετάλλου περιείχε δισθενή ιόντα μαγγανίου. Η οξειδωση των ιόντων  $\text{Mn}^{\text{II}}$  του αρχικού αντιδραστήριου που χρησιμοποιήθηκε επιτεύχθηκε μέσω, πιθανότατα, του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και για αυτό το λόγο είναι δύσκολη η στοιχειομετρική αναγραφή της εξίσωσης 1, εφόσον δε γνωρίζουμε τα ακριβή προϊόντα της αναγωγής του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Παρόλο αυτά, στην εξίσωση 1 (και στις αντίστοιχες εξισώσεις που παρουσιάζονται παρακάτω) θεωρούμε ότι η οξειδωση των δισθενών ιόντων μαγγανίου πραγματοποιήθηκε μέσω του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Αλλαγή του αρχικού άλατος μαγγανίου σε  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ή σε  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  οδήγησε στο ίδιο προϊόν όπως φάνηκε από τη φασματοσκοπία IR, γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι στη δημιουργία του συμπλόκου **1** δεν συμμετέχουν αντισταθμιστικά ιόντα. Επίσης, απουσία βάσης η αντίδραση οδηγεί στο σχηματισμό του ίδιου προϊόντος αν και σε μικρότερη απόδοση και με μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι η παρουσία βάσης έχει σημαντικό ρόλο στην οξειδωση του δισθενούς μαγγανίου προς τρισθενές μαγγάνιο, όπως φαίνεται από την γρήγορη αλλαγή του ανοιχτού χρώματος της αντίδρασης προς σκούρο κατά την προσθήκη της βάσης. Τέλος, η χρησιμοποίηση  $\text{NBu}_4\text{MnO}_4$  ως ισχυρού οξειδωτικού μέσου δεν οδήγησε σε κάποιο διαφορετικό προϊόν, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλογίες  $\text{Mn}^{\text{VII}}:\text{Mn}^{\text{II}}$  στις αντιδράσεις, υποδεικνύοντας τη σταθερότητα του προϊόντος **1**.

Αλλάζοντας το διαλύτη της αντίδρασης που οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου **1** σε  $\text{MeCN}$ , λάβαμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{2})$  σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (2):



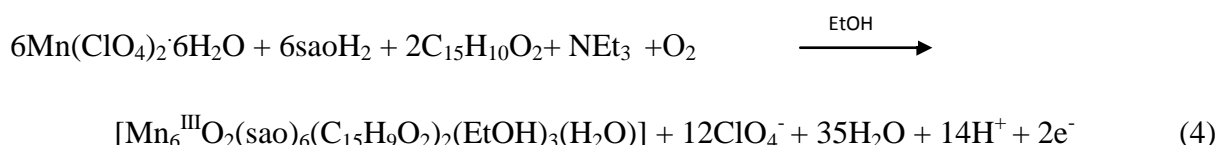
Παρατηρούμε ότι η αλλαγή του διαλύτη σε MeCN δεν οδήγησε σε κάποια δραστηκή αλλαγή, τουλάχιστον αναφορικά με το γενικό τύπο του συμπλόκου, γεγονός αξιοσημείωτο καθώς είχε αρχικά αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό των εξαπυρηνικών οξείματο πλειάδων του μαγγανίου όταν πραγματοποιηθεί σε MeCN οδηγεί σε σχηματισμό διαφορετικών πλειάδων.

Αλλάζοντας τη θέση της καρβοξυλικής ομάδος του οξέος και χρησιμοποιώντας 1-ναφθοϊκό οξύ αντί για 2-ναφθοϊκό οξύ, για να μελετήσουμε την επίδραση που τυχόν επιφέρει η θέση του καρβοξυλάτο υποκαταστάτη τόσο στην ταυτότητα του συμπλόκου όσο και κατ' επέκταση στις μαγνητικές του ιδιότητες, καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο **3**. Έτσι, κατά την αντίδραση  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{saoH}_2$  και 2-ναφθοϊκό οξύ παρουσία βάσης  $\text{NEt}_3$  σε διαλύτη EtOH σε αερόβιες συνθήκες υπό συνεχή ανάδευση, απομονώθηκε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**) σε καλή απόδοση σύμφωνα με τη εξίσωση (3):

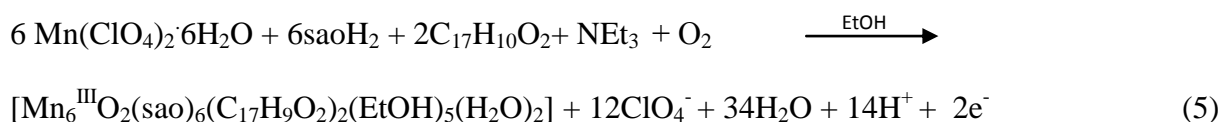


Παρατηρούμε ότι στο σύμπλοκο **3** έχουν αντικατασταθεί δυο από τα τέσσερα τερματικά μόρια νερού (στα **1** και **2**) με δυο τερματικά μόρια αιθανόλης, γεγονός το οποίο δύναται να επηρεάσει τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου **3** μέσω της ύπαρξης διαφορετικών δεσμών H.

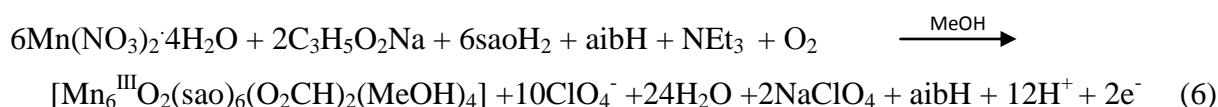
Εν συνεχεία, θέλοντας να διερευνήσουμε την επίδραση που έχει το μέγεθος του καρβοξυλικού υποκαταστάτη στις γωνίες στρέψης Mn-N-O-Mn των εξαπυρηνικών μονάδων, χρησιμοποιήσαμε το “ογκώδες” 9-ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ, και κατά την αντίδρασή του με  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{saoH}_2$ , παρουσία  $\text{NEt}_3$  σε EtOH, λάβαμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$  (**4**) σε καλή απόδοση σύμφωνα με τη εξίσωση (4):



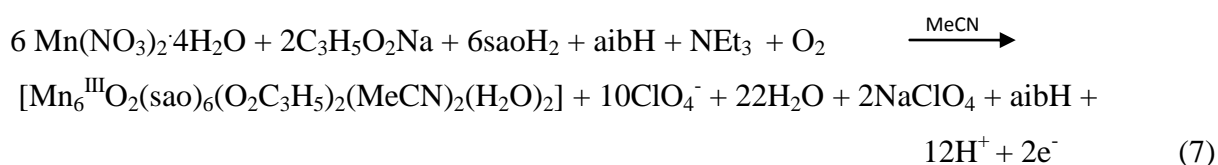
Ακολουθώντας την ίδια τακτική και επιβάλλοντας το ακόμα ογκωδέστερο 1-πυρένιο καρβοξυλικό οξύ καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**5**), σύμφωνα με τη εξίσωση (5):



Επιθυμώντας να διερευνήσουμε την επίδραση της ύπαρξης συν-υποκαταστατών στο σύστημα των αντιδράσεων, στραφήκαμε στη χρησιμοποίηση του 2-άμινο-βουτυρικού οξέος, aibH, ως βοηθητικού υποκαταστάτη. Πιο συγκεκριμένα, σκοπός μας ήταν να εξετάσουμε αν η ύπαρξη και άλλων καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο σύστημα αντίδρασης θα επηρέαζε τη δομική και συνεπώς μαγνητική ταυτότητα των προϊόντων. Επιπλέον λόγος για τη χρήση του συγκεκριμένου βοηθητικού υποκαταστάτη είναι η ικανότητά του να λειτουργεί όχι μόνο ως καρβοξυλικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης, αλλά και ως χηλικός υποκαταστάτης, γεγονός που μας ώθησε να ευελπιστούμε στην αλλαγή του δομικού εξαπυρηνικού πυρήνα. Κατά την αντίδραση  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ ,  $\text{saoH}_2$  και aibH σε MeOH, παρουσία βάσης λάβαμε το σύμπλοκο **6**, όπως φαίνεται στην εξίσωση (6):



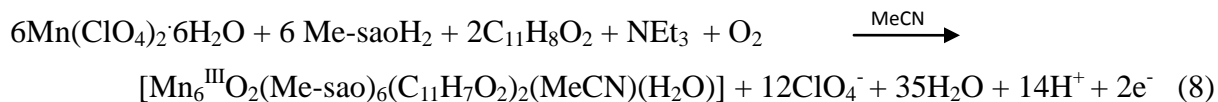
Στο σύμπλοκο **6** παρατηρούμε την ύπαρξη φορμικών ανιόντων, τα οποία προήλθαν από την οξείδωση του διαλύτη της αντίδρασης, MeOH, μια διαδικασία που έχει παρατηρηθεί πολλές φορές και πιστεύεται πως είναι metal-assisted. Βλέποντας πως η αντίδραση **6** οδήγησε στο σχηματισμό του “γνωστού” τύπου εξαπυρηνικών συμπλόκων, αλλάξαμε το διαλύτη της αντίδρασης σε MeCN, αλλά και πάλι οδηγηθήκαμε στον ίδιο τύπο συμπλόκων, σύμφωνα με την εξίσωση (7):



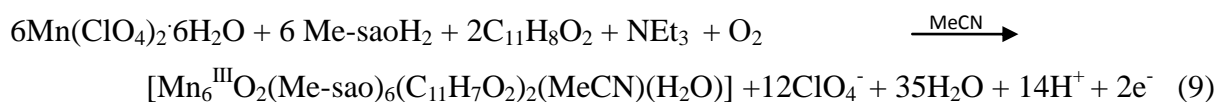
Παρατηρούμε ότι πάλι δεν καταφέραμε να αλλάξουμε το δομικό μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου, καθώς και ότι πάλι το aibH δεν βρίσκεται στο προϊόν που απομονώσαμε. Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες aibH:μέταλλο, αλλά προς μεγάλη μας έκπληξη δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο διαφορετικό σύμπλοκο, πέραν των συμπλόκων **6** και **7**.

Επικεντρώνοντας την προσοχή μας σε ογκωδέστερους οξιμικούς υποκαταστάτες, για να διερευνήσουμε κατά πόσο αυτό επηρεάζει τις γωνίες στρέψης Mn-N-O-Mn στραφήκαμε

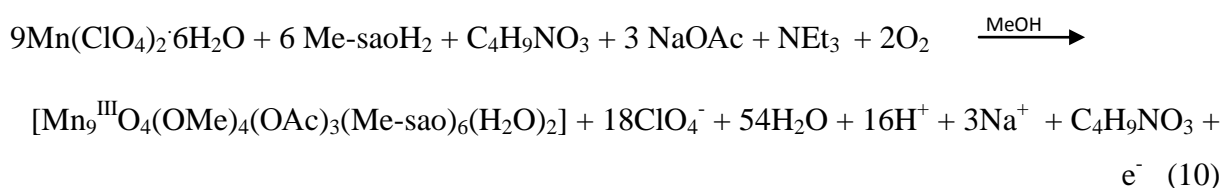
στη χρήση της Me-saoH<sub>2</sub>, η οποία φέρει μια ομάδα μεθυλίου στο οξιμικό άτομο άνθρακα. Κατά την αντίδραση Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Me-saoH<sub>2</sub> και 2-ναφθοϊκό οξύ, παρουσία NEt<sub>3</sub> σε MeCN, απομονώθηκε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Me-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(H<sub>2</sub>O)] (**8**) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με την εξίσωση (8):



Κατά ανάλογη διαδικασία με αυτήν που ακολουθήθηκε για το σύμπλοκο **8** αλλά με τη χρήση του 1-ναφθοϊκού οξέος, λάβαμε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Me-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)(H<sub>2</sub>O)](**9**), σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (9):

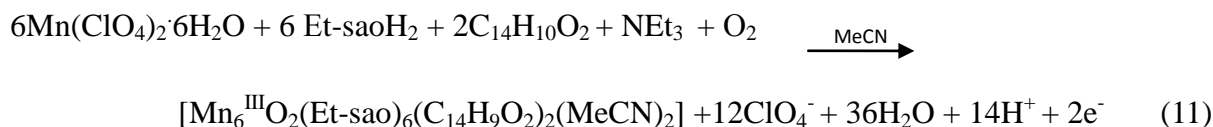


Στο πλαίσιο σύνθεσης και χαρακτηρισμού χειρόμορφων μαγνητών μαγγανίου, για τη μελέτη της εκδήλωσης του φαινομένου Μαγνητικού Χειρόμορφου Διχρωισμού, προσπαθήσαμε να συνθέσουμε οξιμάτο σύμπλοκα του μαγγανίου, που να περιέχουν χειρόμορφα αμινοξέα. Δοκιμάζοντας στο ίδιο πλάνο πειραμάτων και μεθοδολογίας σύνθεσης που έχει ακολουθηθεί, παρουσία όμως πλέον χειρόμορφων αμινοξέων επαναλάβαμε την αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση 9 σε MeOH, αλλά αντί του 1-ναφθοϊκού οξέος, χρησιμοποιήσαμε οξικό νάτριο και L-θρεονίνη, καταφέραμε να λάβουμε το εννεααυρηνικό σύμπλοκο [Mn<sub>9</sub><sup>III</sup>O<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(OAc)<sub>3</sub>(Me-sao)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](**10**), σύμφωνα με την εξίσωση (10):

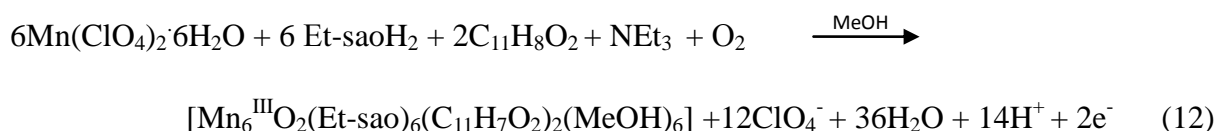


Ομοίως με τα υπόλοιπα κρυσταλλικά προϊόντα που καταφέραμε να απομονώσουμε, και τα εννέα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα. Παρά το γεγονός ότι στο προϊόν μας δεν έχει συναρμοστεί το χειρόμορφο αμινοξύ, το προϊόν κρυσταλλώνει στη χειρόμορφη ομάδα συμμετρίας I23. Στη συνέχεια, στο πλαίσιο επιλογής ολοένα και πιο ογκωδών υποκαταστατών με στόχο την αύξηση της γωνίας στρέψης Mn-N-O-Mn στις εξαυρηνικές μονάδες, επικεντρωθήκαμε στη χρήση της Et-saoH<sub>2</sub> η οποία φέρει μια ομάδα αιθυλίου στον οξιμικό άνθρακα. Ακολουθώντας το αρχικό πλάνο πειραμάτων, συνδυάζοντας Et-saoH<sub>2</sub> με διάφορους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες καταφέραμε να απομονώσουμε

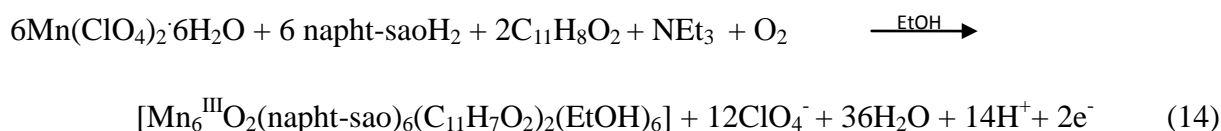
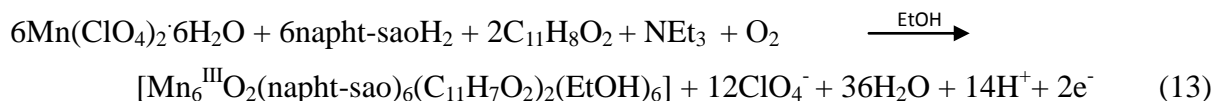
τέσσερα εξαπυρηνικά σύμπλοκα. Πιο συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση Et-saoH<sub>2</sub>, φλουορένιο-9-καρβοξυλικό οξύ, Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O σε MeCN και σε βασικό περιβάλλον, απομονώσαμε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](**11**) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (11):



ενώ η ίδια αντίδραση σε MeOH παρουσία 2-ναφθοϊκού οξέος ως καρβοξυλικό υποκαταστάτη, οδήγησε στο σχηματισμό της πλειάδας [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>6</sub>](**12**), σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



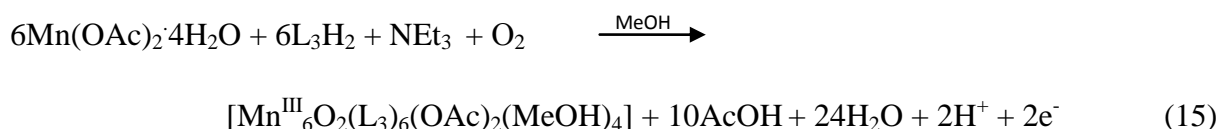
Εν συνεχεία, αλλάζοντας το διαλύτη της αντίδρασης 12 σε EtOH, λάβαμε το σύμπλοκο [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(Et-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](**13**). Παρατηρούμε ότι η αλλαγή του διαλύτη από MeOH σε EtOH (για τα σύμπλοκα **12** και **13**) δεν επέφερε κάποια σημαντική αλλαγή στον τύπο του συμπλόκου που απομονώνεται κάθε φορά. Τέλος, στραφήκαμε στη χρήση της naphth-saoH<sub>2</sub>, η οποία πλέον περιέχει ναφθαλενικό δακτύλιο αντί του φαινολικού δακτυλίου που περιέχουν οι saoH<sub>2</sub>, me-saoH<sub>2</sub> και Et-saoH<sub>2</sub>, ώστε να διερευνήσουμε τις αλλαγές που αυτός θα επιφέρει στις δομικές/μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων. Κατόπιν τούτου, κατά την αντίδραση naphth-saoH<sub>2</sub>, Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και 1-ναφθοϊκού οξέος (και 2-ναφθοϊκού οξέος), παρουσία NEt<sub>3</sub> σε EtOH, λάβαμε τα σύμπλοκα [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(naphth-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>](**14**) και [Mn<sub>6</sub><sup>III</sup>O<sub>2</sub>(naphth-sao)<sub>6</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>6</sub>](**15**) σε καλή απόδοση, σύμφωνα με εξισώσεις 13 και 14:



Από τα σύμπλοκα **14** και **15**, παρατηρούμε ότι η χρήση της naphth-saoH<sub>2</sub> διατήρησε το δομικό

πυρήνα των εξαπυρηνικών συμπλόκων, και δεν οδήγησε σε νέα δομικά μοτίβα παρά την ύπαρξη του ναφθαλενικού δακτυλίου.

Αναφορικά με την οικογένεια των εξαπυρηνικών συμπλόκων, ο τελευταίος οξιμικός υποκαταστάτης που διερευνήθηκε ήταν η rhamidoxH<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, η οποία δεν ανήκει στην οικογένεια των “σαλικυλικών” οξιμικών υποκαταστατών. Κατά την αντίδραση L<sub>3</sub>H<sub>2</sub> και Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε MeOH, παρουσία βάσης, σχηματίστηκε το σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(L<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OAc)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](**16**), σύμφωνα με την εξίσωση 15:



Σε αυτό το σημείο τελειώνοντας τη σύνθεση των εξαπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου, θα θέλαμε να επιστήσουμε την προσοχή του αναγνώστη στα εξής σημεία:

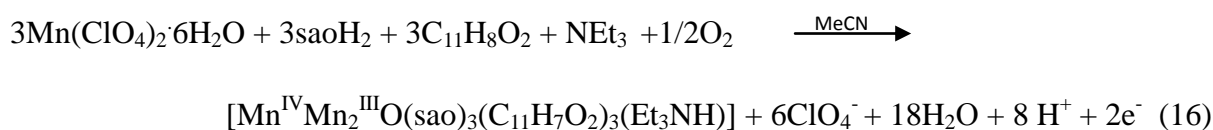
i) αναφορικά με τη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε, δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες μετάλλου: υποκαταστάτη που κυμάνθηκαν από 1:1 σε 2:1 και 1:2, σε διάφορους χρόνους αντίδρασης, παρουσία ή απουσία βάσης. Στη συντριπτική πλειοψηφία των αντιδράσεων το προϊόν δεν άλλαξε ταυτότητα, όπως διαπιστώθηκε από τη φασματοσκοπία IR, ενώ σε ελάχιστες των περιπτώσεων λάβαμε άμορφο προϊόν το οποίο δεν μπορέσαμε να χαρακτηρίσουμε περαιτέρω,

ii) όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν και υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, οδηγώντας όμως σε λευκά-άχρωμα άμορφα στερεά, τα οποία δεν προσπαθήσαμε να αναλύσουμε περαιτέρω, καθώς το χρώμα υποδήλωνε την ύπαρξη αποκλειστικά δισθενών ιόντων μαγγανίου (είναι γνωστή η ιδιότητα του μαγγανίου να προτιμάει την 2+ οξειδωτική βαθμίδα υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας), και

iii) παρά την ομοιότητα των τύπων των δεκαπέντε εξαπυρηνικών συμπλόκων που απομονώσαμε, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις δομές των συμπλόκων, κυρίως αναφορικά με τη συνδεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων σε αυτά, οι οποίες περιγράφονται στην επόμενη ενότητα της διατριβής, οδηγώντας στην εκδήλωση διαφορετικών μαγνητικών ιδιοτήτων.

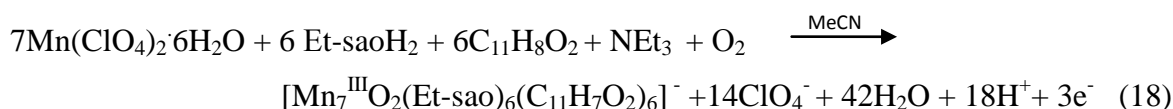
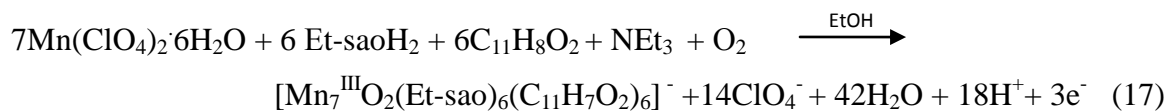
Προχωρώντας στη συζήτηση των αποτελεσμάτων που οδήγησαν σε προϊόντα διαφορετικά των εξαπυρηνικών συμπλόκων, η αντίδραση μεταξύ των ίδιων αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση του συμπλόκου **3** ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία σύνθεσης υπό τις ίδιες συνθήκες, με εξαίρεση την επιλογή MeCN ως διαλύτη, καταφέραμε να απομονώσουμε σε καλή απόδοση, ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο με μοριακό τύπο:

$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{sao})_3(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_3(\text{Et}_3\text{NH})](\mathbf{17})$  σύμφωνα με τη εξίσωση (16):



επιβεβαιώνοντας έτσι τη βιβλιογραφία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πως η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό των εξαπυρηνικών οξιμάτο πλειάδων του μαγγανίου όταν πραγματοποιηθεί σε MeCN οδηγεί σε σχηματισμό διαφορετικών πλειάδων.

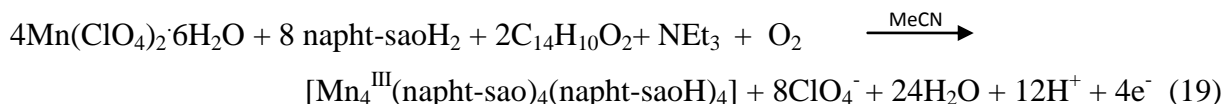
Στη συνέχεια, επαναλάβαμε την αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση (12) αντικαθιστώντας το 2-ναφθοϊκό με 1-ναφθοϊκό οξύ, στο πλαίσιο αλλαγής της θέσης της καρβοξυλικής ομάδος του οξέος για τυχόν επίδραση του καρβοξυλάτο υποκαταστάτη στη μοναδικότητα του συμπλόκου. Η αντίδραση αυτή έλαβε χώρα τόσο σε EtOH όσο και σε MeCN καταφέροντας έτσι να απομονώσουμε δύο επταπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]^-$  (**18**) και  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]^-$  (**19**) σε πολύ καλή απόδοση πετυχαίνοντας μεγαλύτερη πυρηνικότητα όπως φαίνεται στις παρακάτω εξισώσεις (17) και (18):



Ομοίως με τα συμπλοκα **1** και **2**, η αλλαγή του διαλύτη στα **18** και **19**, από EtOH σε MeCN δεν οδήγησε σε κάποια ιδιαίτερη αλλαγή αναφορικά με το δομικό τύπο των συμπλόκων αυτών.

Στο πλαίσιο των αντιδράσεων σύνθεσης με napht-saoH<sub>2</sub>, προχωρήσαμε στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων πέραν των κλασικών [Mn<sub>6</sub>], σε συνδυασμό με καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, σε οργανικούς διαλύτες (MeOH, EtOH, MeCN) ή σε μίγματα αυτών, παρουσία βάσης.

Συγκεκριμένα, κατά την αντίδραση napht-saoH<sub>2</sub>, Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και του ογκώδους καρβοξυλικού υποκαταστάτη φλουορένιο-9-καρβοξυλικού οξέος σε MeCN, παρουσία NEt<sub>3</sub>, καταφέραμε να απομονώσουμε μαύρους ραβδωτούς κρυστάλλους  $[\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{napht-sao})_4(\text{napht-saoH})_4](\mathbf{20})$  σε ικανοποιητική απόδοση σύμφωνα με την εξίσωση (19):

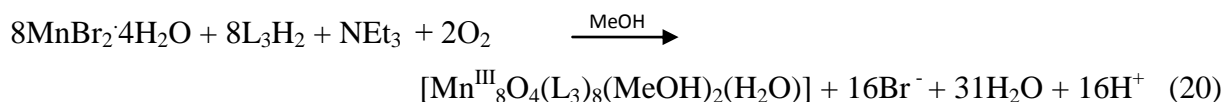


Παρατηρούμε στο σύμπλοκο **20** την ύπαρξη αποκλειστικά τρισθενών ιόντων μαγγανίου, όπως έχει διαπιστωθεί και στα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ , παρά το γεγονός ότι το αρχικό άλας του μετάλλου περιείχε δισθενή ιόντα μαγγανίου.

Προς έκπληξη μας, διαπιστώνουμε ότι καταφέραμε να αλλάξουμε και εδώ το δομικό μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου από  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  σε  $[\text{Mn}^{\text{III}}_4]$  μειώνοντας αυτήν την φορά την πυρηνικότητα, ακολουθώντας την ίδια μεθοδολογία σύνθεσης υπό τις ίδιες συνθήκες με αυτή που ακολουθήθηκε για τα **14** και **15**, με εξαίρεση την επιλογή του διαλύτη σε MeCN και δοκιμάζοντας ογκωδέστερο καρβοξυλικό οξύ το οποίο όμως όπως παρατηρούμε, δεν βρίσκεται στο προϊόν που απομονώσαμε, πράγμα που πιθανόν να επηρεάσει τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου.

Τέλος, δοκιμάζοντας στο ίδιο πλάνο πειραμάτων και μεθοδολογίας σύνθεσης, τον οξιμικό υποκαταστάτη phamidoxH<sub>2</sub> (L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), καταφέραμε να απομονώσουμε κρυσταλλικά προϊόντα πέραν των κλασικών δομικών μοτίβων  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  όπως θα δούμε και παρακάτω.

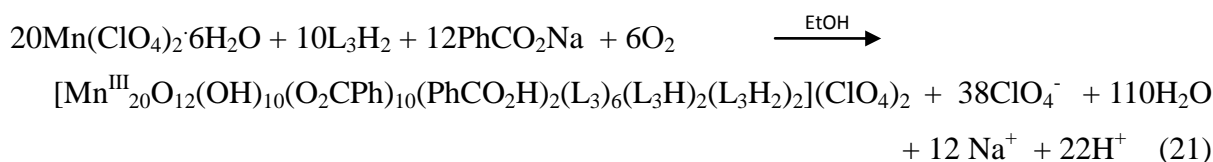
Ειδικότερα, κατά τον ίδιο τρόπο σύνθεσης του **16**, κατά την αντίδραση phamidoxH<sub>2</sub> (L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) με MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O σε MeOH, λάβαμε ένα σκούρο καφέ διάλυμα από το οποίο προήλθαν με διήθηση και αργή εξάτμιση μαύροι κρύσταλλοι  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_4(\text{L}_3)_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**21**) σε καλή απόδοση όπως φαίνεται και στην εξίσωση:



Παρατηρούμε ότι η αλλαγή του αρχικού άλατος μαγγανίου σε MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O οδήγησε σε νέο προϊόν και μάλιστα μεγαλύτερης πυρηνικότητας όπου όλα τα Mn είναι τρισθενή.

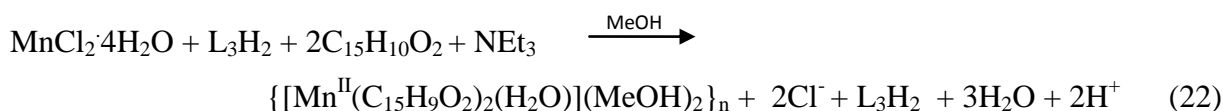
Εν συνεχεία, κινούμενοι στην ίδια λογική, δοκιμάσαμε την αντίδραση phamidoxH<sub>2</sub> (L<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), Mn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O και βενζοϊκού νατρίου παρουσία CH<sub>3</sub>ONa σε EtOH. Απροσδόκητο αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής ήταν η εικοσαπυρηνική πλειάδα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_{20}\text{O}_{12}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{PhCO}_2\text{H})_2(\text{phamidox})_6(\text{phamidoxH})_2(\text{phamidoxH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**22**) οι κρύσταλλοι της οποίας συλλέχθηκαν σε καλή απόδοση σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:





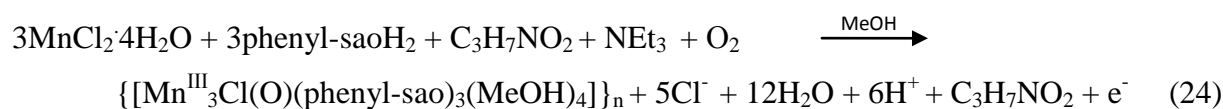
Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι σύνθετος και μπορεί να περιγραφεί ως δυο δεκαπυρηνικές μεταλλικές ομάδες  $[\text{Mn}_{10}^{\text{III}}]$ , σχήματος “σάντουιτς”. Η ίδια αντίδραση παρουσία άλλων συνυποκαταστατών πέραν του  $\text{L}_3\text{H}_2$  και δοκιμάζοντας παρουσία τόσο  $\text{CH}_3\text{ONa}$  όσο και  $\text{NEt}_3$ , δυστυχώς οδήγησε σε άμορφα προϊόντα τα οποία δεν καταφέραμε να χαρακτηρίσουμε περαιτέρω.

Τέλος, ακολουθώντας αντίστοιχη πορεία σύνθεσης με εκείνη του συμπλόκου **22**, προστέθηκαν phamidoxH<sub>2</sub>,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και 9-ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ σε MeOH παρουσία  $\text{NEt}_3$ , λαμβάνοντας το πολυμερές  $\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{MeOH})_2\}_n$  (**23**) σε καλή απόδοση σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

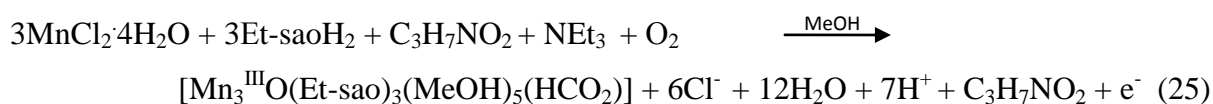


Όπως και στα υπόλοιπα κρυσταλλικά προϊόντα που καταφέραμε να απομονώσουμε, έτσι και εδώ τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται αποκλειστικά στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, ενώ όσον αφορά τη δομική ταυτότητα του, διαφέρει ως προς τα υπόλοιπα σύμπλοκα στο γεγονός ότι δεν έχει συναρμοστεί ο οξιμικός υποκαταστάτης.

Κατά την αντίδραση του ογκώδους οξιμικού υποκαταστάτη phenyl-saoH<sub>2</sub>, με  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και L-αλανίνη σε MeOH, απομονώσαμε το παρακάτω προϊόν σε καλή απόδοση  $\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{O})(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4\text{Cl}]\}_n$  (**24**) όπως φαίνεται και στην εξίσωση:



Κατά ανάλογη διαδικασία με αυτήν που ακολουθήθηκε για το σύμπλοκο **12**, επαναλάβαμε την αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση 12, χρησιμοποιώντας  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  στη θέση του  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και αντί του 2-ναφθοϊκού οξέος, την L-αλανίνη. Καταφέραμε έτσι, να πάρουμε το τριπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$  (**25**), σύμφωνα με την εξίσωση:



Τόσο στο σύμπλοκο **24** όσο και στο **25**, τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα διαφέροντας όμως ως προς το δομικό τους πυρήνα, καθώς το **24** εμφανίζει δομή πολυμερούς. Αν και η χειρόμορφη L-αλανίνη δεν συναρμόστηκε στα σύμπλοκα **24** και **25**, εν τούτοις και τα δύο κρυσταλλικά προϊόντα κρυσταλλώνουν σε χειρόμορφη ομάδα συμμετρίας. Ειδικότερα, το σύμπλοκο **24** κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα συμμετρίας P 61, ενώ το **25** στην ορθορομβική ομάδα P 21 21 21 αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα διάφορα καρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας Διατριβής, καθώς και οι τιμές αυτών.

**Πίνακας 7.**

A/A	Οξύ	pK <sub>a</sub>
1	1-ναφθοϊκό οξύ	3.69
2	2-ναφθοϊκό οξύ	4.17
3	1-πυρένιο καρβοξυλικό οξύ	4
4	φλουορένιο 9 καρβοξυλικό οξύ	3.61
5	9-ανθρακένιο καρβοξυλικό οξύ	3.68
6	Οξικό οξύ	4.8
7	Φορμικό οξύ	3.74

## Ε. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

Όπως ήδη αναφέραμε, κατά τη διάρκεια της παρούσας Διατριβής συνθέσαμε δεκατέσσερα εξαπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  με γενικό τύπο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{R-sao})_6(\text{R-COO})_2(\text{Sol})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$ , όπου Sol= μόρια δ/τη,  $x=0-6$  και  $y=0-4$ , των οποίων ο γενικός δομικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως δυο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  οξο-κεντρικά “μεταλλικά” τρίγωνα, καθένα από τα οποία περιέχει τρεις υπομονάδες  $-\text{Mn}(-\text{N-O})_{\text{οξιμάτο-}}$ , σχηματίζοντας ένα δαχτυλίδι τύπου  $\{\text{Mn-N-O}\}_3$ . Το γεγονός ότι οι δεκατέσσερις αυτές μεταλλικές πλειάδες παρουσιάζουν παρόμοιες αλλά όχι ταυτόσημες «δομικές» ιδιότητες, μας επιτρέπει τη διαίρεση τους σε τρεις διακριτές κατηγορίες:

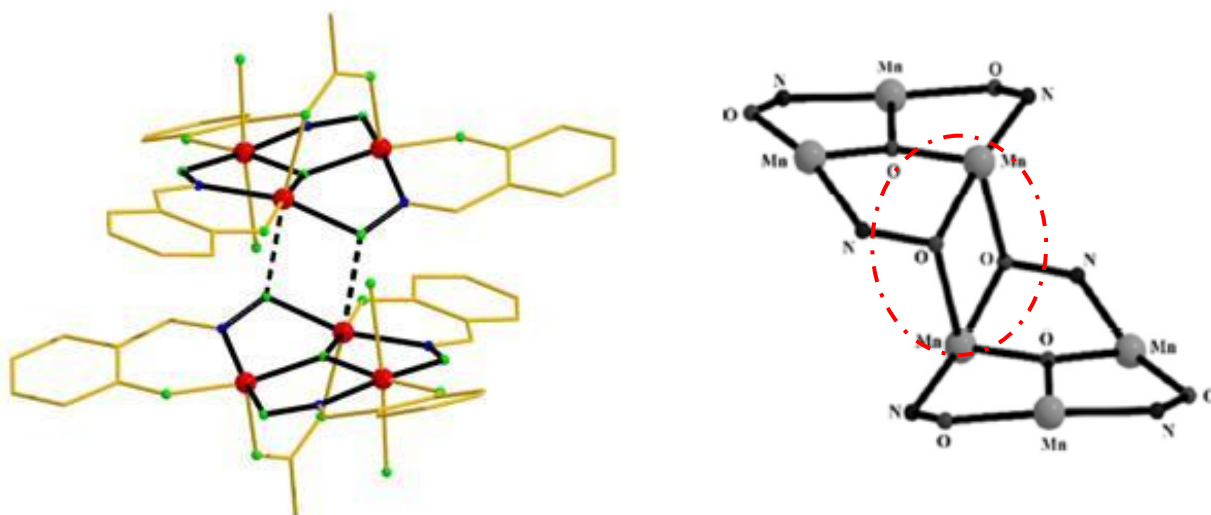
**Τύπος I:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύμπλοκα:

- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](1\cdot 3\text{H}_2\text{O})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](3\cdot 4\text{EtOH}\cdot 0.5\text{Et}_2\text{O})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})](4\cdot 2\text{EtOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2](5\cdot 6\text{EtOH})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4](6\cdot 2\text{MeOH})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2](7\cdot \text{MeCN})$

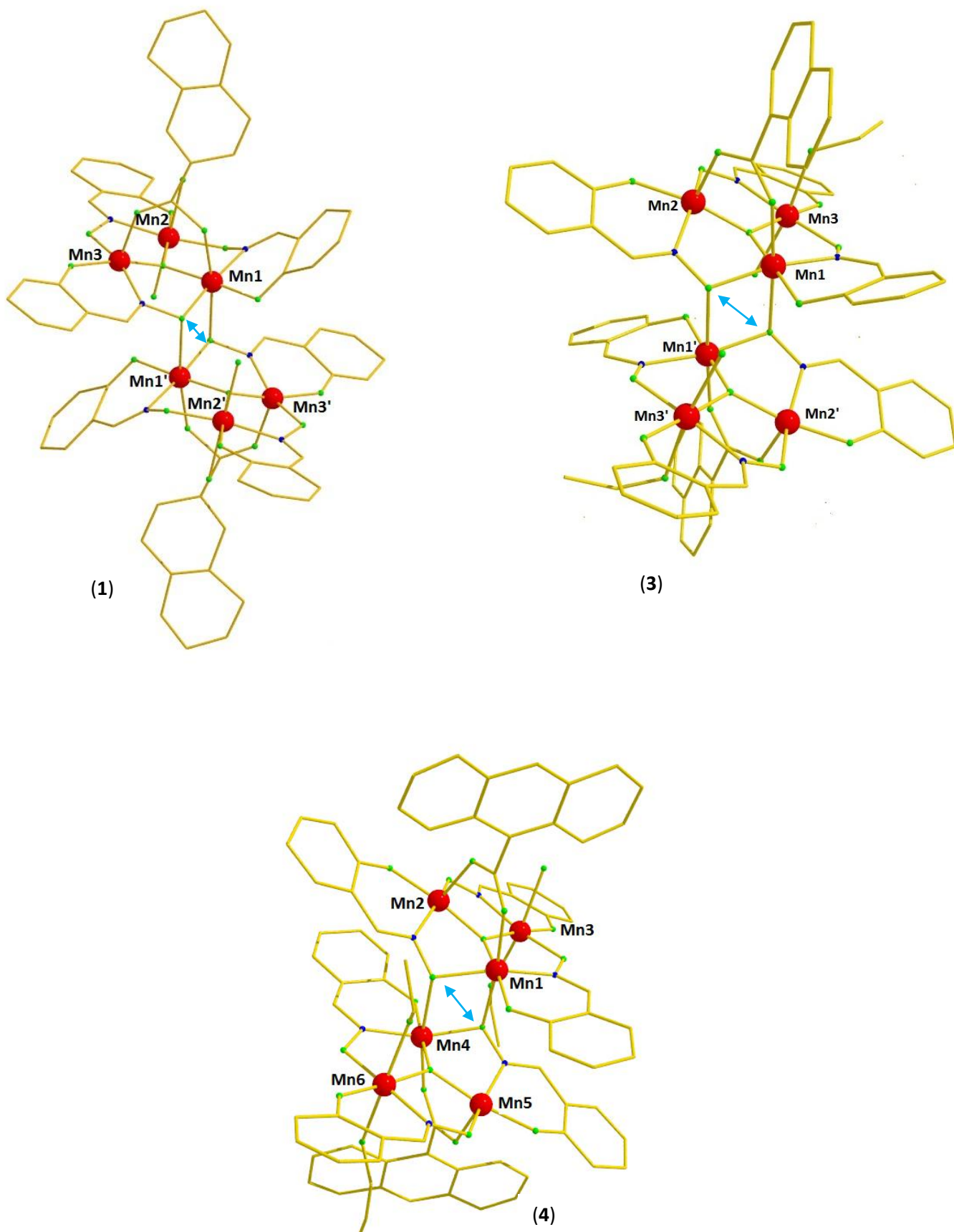
τα οποία εμφανίζουν τον “πρωτότυπο” δομικό πυρήνα του πρώτου εξαπυρηνικού οξιμάτο συμπλόκου του μαγγανίου (Εικόνα 18). Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων **1**, **3**, **4**, **5**, **6** και **7** παρουσιάζονται στις Εικόνες 19 και 20.

Από αυτά, το σύμπλοκο **4** κρυσταλλώνει σε μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_1/n$ , ενώ τα υπόλοιπα σε τρικλινή ομάδα συμμετρίας  $P-1$ . Ο μεταλλικός πυρήνας τύπου I περιγράφεται από δύο τριγωνικές μονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{sao})_3]^+$ , οι οποίες γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω δύο  $\text{O}_{\text{οξιμάτο}}$  γεφυρών, με την κάθε μια να ανήκει σε μια μονάδα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  διαμορφώνοντας τον τελικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{sao})_6]^{2+}$ . Το χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής, είναι ο κεντρικός ρόμβος  $\{\text{Mn-O}_{\text{ox}}-\text{Mn-O}_{\text{ox}}\}$  που σχηματίζεται μεταξύ των δύο τριγωνικών μονάδων. Οι οξιμάτο υποκαταστάτες συναρμόζονται χηλικά μέσω του αρωματικού οξυγόνου και του οξιμικού αζώτου σχηματίζοντας εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν. Επιπρόσθετα, τέσσερις εξ αυτών λαμβάνουν τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ , ενώ οι υπόλοιποι δύο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ , γεφυρώνοντας τα δύο τρίγωνα. Οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες υιοθετούν  $\eta^1:\eta^1:\mu$  τρόπο ένταξης, ενώ η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από τέσσερα τερματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  για το σύμπλοκο **1**, δύο τερματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και δύο τερματικά μόρια  $\text{EtOH}$  για τα **3** και **5**, ένα τερματικό μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  και τρία

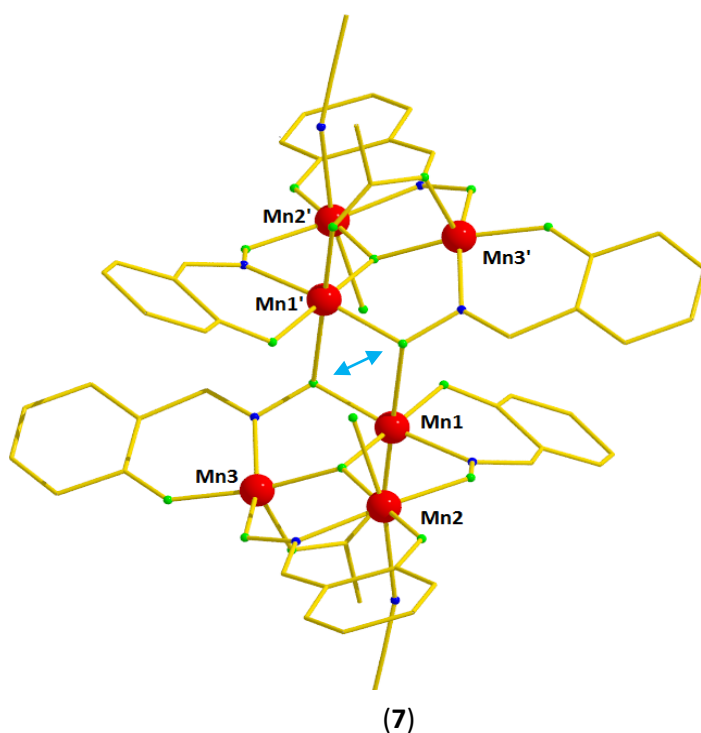
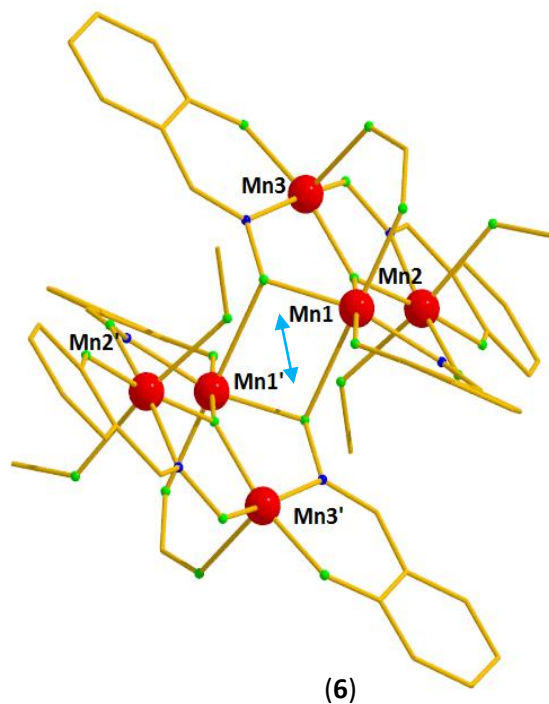
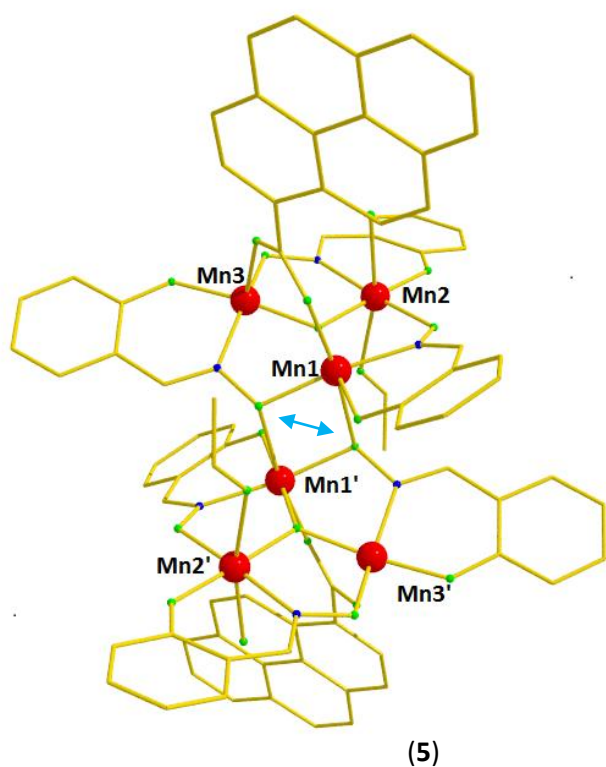
τερματικά μόρια EtOH για το **4**, τέσσερα τερματικά μόρια MeOH για το **6** καθώς και δύο τερματικά μόρια MeCN και δύο τερματικά μόρια H<sub>2</sub>O για το **7**. Όσον αφορά την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών ιόντων, σε όλα τα σύμπλοκα αυτού του τύπου, τα έξι ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Τέσσερα από τα έξι Mn<sup>III</sup> είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής O<sub>5</sub>N, με τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους, ενώ τα υπόλοιπα δύο μεταλλικά ιόντα Mn<sup>III</sup>, υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ένταξης με παράγοντα  $\tau < 0.5$  (σε κλίμακα 0-1) και σφαίρα συναρμογής O<sub>4</sub>N. Συγκεκριμένα, για το σύμπλοκο **1** υπολογίστηκε  $\tau = 0.06$ , για το **3**  $\tau = 0.06$ , για το **5**  $\tau = 0.13$ , για το **4**  $\tau = 0.20$ , για το **6**  $\tau = 0.006$  και για το **7**  $\tau = 0.19$ .



**Εικόνα 18:** Η μοριακή δομή του “πρωτότυπου” συμπλόκου [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>2</sub>(sao)<sub>6</sub>(EtOH)<sub>4</sub>]. Σκιαγραφούνται οι τριγωνικές μονάδες καθώς και ο δομικός πυρήνας τύπου I. Από τα μόρια EtOH φαίνονται μόνο τα οξυγόνα. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>III</sup> = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό.

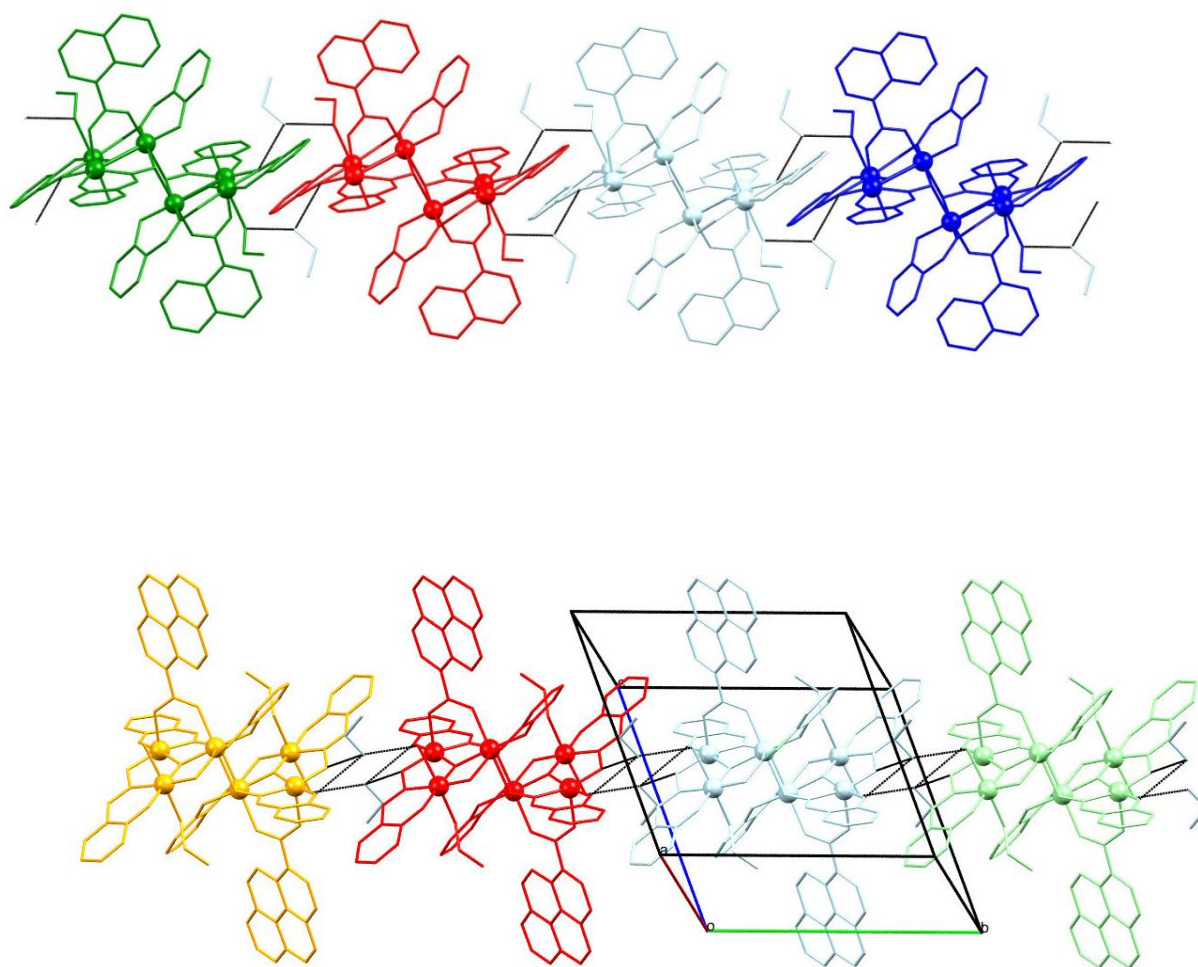


**Εικόνα 19:** Οι κρυσταλλικές δομές των εξαπυρηνικών συμπλόκων **1**, **3** και **4** τύπου I. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. Δεν παρουσιάζονται διαλύτες πλέγματος, καθώς και άτομα H για λόγους ευκρίνειας.



**Εικόνα 20:** Οι κρυσταλλικές δομές των εξαπυρηνικών συμπλόκων **5**, **6** και **7** τύπου I. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>III</sup> = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. Δεν παρουσιάζονται διαλύτες πλέγματος, καθώς και άτομα H για λόγους ευκρίνειας.

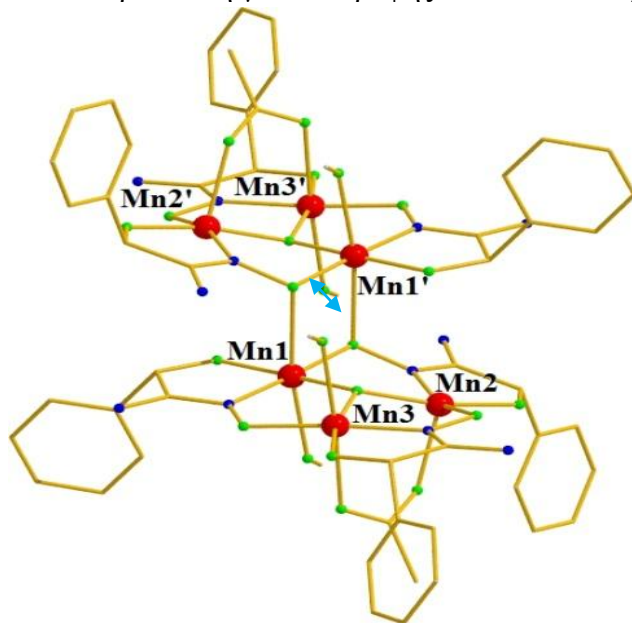
Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί η συνεισφορά των συγκρυσταλλωμένων μορίων EtOH στην ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος των συμπλόκων **3** και **5**. Ειδικότερα, οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών, των ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη και του κρυσταλλωμένου μορίου H<sub>2</sub>O για το **3** και του κρυσταλλωμένου μορίου EtOH για το **5**, είναι υπεύθυνοι για την γραμμική διάταξη του κρυσταλλικού πλέγματος, το οποίο μπορεί να περιγραφεί σαν μια αλυσίδα επαναλαμβανόμενων μορίων [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(R-sao)<sub>6</sub>(R-COO)<sub>2</sub>(Sol)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>] (Εικόνα 21).



**Εικόνα 21:** Απεικόνιση του κρυσταλλικού πλέγματος των συμπλόκων **3** (πάνω) και **5** (κάτω). Με μαύρη γραμμή αναπαριστώνται οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των συγκρυσταλλωμένων μορίων EtOH και των συμπλόκων.



Τέλος, όσον αφορά τη συγκεκριμένη οικογένεια των εξαπυρηνικών συμπλόκων μαγγανίου, καταφέραμε να απομονώσουμε ένα ακόμα προϊόν, το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{phamidox})_6(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4](\mathbf{16})$ , όμως αυτή τη φορά χρησιμοποιώντας ένα οξιμικό υποκαταστάτη ο οποίος δεν ανήκει στην κατηγορία των  $\text{saoH}_2$  αλλά βρέθηκε να λειτουργεί με παρόμοιο τρόπο, τον  $\text{phamidoxH}_2$ . Το σύμπλοκο **16** κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1. Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου (Εικόνα 22) μπορεί να περιγραφεί ως δυο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  οξο-κεντρικά “μεταλλικά” τρίγωνα τα οποία συνδέονται μέσω δυο κεντρικών οξιμάτο οξυγόνων σχηματίζοντας τη δομή  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})_2(\mu_3\text{-OR})_2]^{12+}$ . Τα έξι ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Σε κάθε μώριο υπάρχουν έξι διπλά αποπρωτονιωμένοι  $\text{phamidox}^{2-}$  υποκατάστατες, τέσσερις εκ των οποίων γεφυρώνουν ως  $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \mu$  ενώ οι υπόλοιποι δυο οι οποίοι συνδέουν τις δυο τριγωνικές μονάδες γεφυρώνουν ως  $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$  παρέχοντας μια  $\text{O}_{\text{οξιμάτο}}$  μονοατομική γέφυρα. Η σφαίρα συναρμογής των  $\text{Mn}^{\text{III}}$  συμπληρώνεται με την παρουσία δύο  $\eta^1: \eta^1: \mu$  τερματικών διδοντικών οξικών υποκαταστατών και τεσσάρων μορίων μεθανόλης. Ως εκ τούτου, τέσσερα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$ , ενώ τα εναπομείναντα δυο είναι πέντα-ενταγμένα εμφανίζοντας γεωμετρία ένταξης τετραγωνικής πυραμίδας και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_4\text{N}$ , με παράγοντα  $\tau = 0.08$ . Όλοι οι JT άξονες είναι περίπου παράλληλοι μεταξύ τους και κάθετοι στο επίπεδο που ορίζεται από τα τρία κεντρικά μεταλλικά κέντρα ενώ η γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn έχει εύρος  $0.19\text{--}25.74^\circ$ .



**Εικόνα 22:** Η δομή του συμπλόκου **16**. Επεξήγηση χρωμάτων:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο,  $\text{O}$  = πράσινο,  $\text{N}$  = μπλε,  $\text{C}$  = κίτρινο



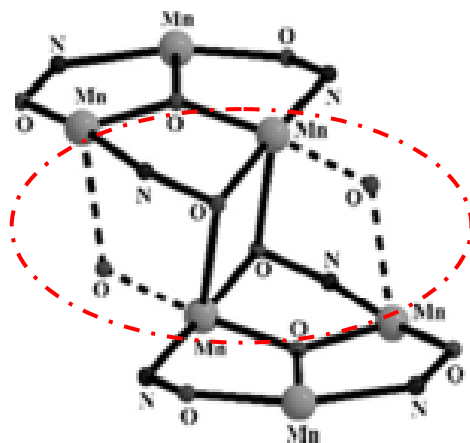
**Τύπος II:** Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύμπλοκα:

- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{2})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6](\mathbf{12})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{13})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6](\mathbf{14})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6](\mathbf{15})$

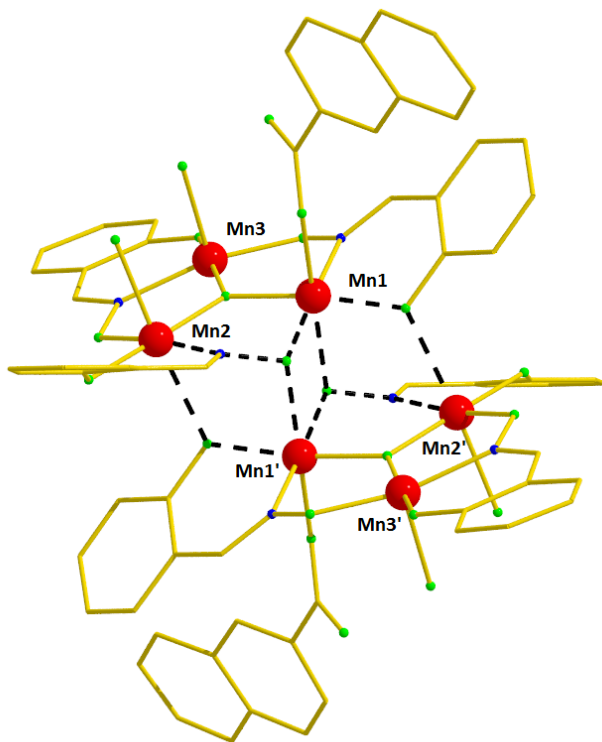
τα οποία εμφανίζουν διαφορετικό δομικό μοτίβο από εκείνο του τύπου I. Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων παρουσιάζονται στις Εικόνες 24 και 25. Στα σύμπλοκα τύπου II, οι τριγωνικές μονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{sao})_3]^+$  οι οποίες αποτελούν τα δύο κύρια δομικά συστατικά των εξαπυρηνικών μεταλλικών πλειάδων εξακολουθούν να διατηρούνται, αλλά τώρα δύο επιπλέον γέφυρες εμφανίζονται. Οι γέφυρες αυτές προκύπτουν από δύο αλκόξυ ομάδες, που ανήκουν σε δύο οξιμάτο υποκαταστάτες, οι οποίοι βρίσκονται σε διαφορετική τριγωνική μονάδα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{sao})_3]^+$  της μεταλλικής πλειάδας. Ως εκ τούτου, το χαρακτηριστικό της κατηγορίας αυτής, είναι ο επιπλέον τρόπος διατριγωνικής σύνδεσης ο οποίος περιγράφεται από τέσσερις γέφυρες έναντι των δύο της κατηγορίας του τύπου I, σχηματίζοντας δύο  $\{\text{Mn-OR-Mn-N}_{\text{ox}}\text{-O}_{\text{ox}}\}$  και ένα  $\{\text{Mn-O}_{\text{ox}}\text{-Mn-O}_{\text{ox}}\}$  ρόμβους (Εικόνα 23).

Από τα σύμπλοκα αυτά, τα **2** και **13** κρυσταλλώνουν σε μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_1/c$  ενώ τα υπόλοιπα σε τρικλινή ομάδα συμμετρίας  $P-1$ . Οι οξιμάτο υποκαταστάτες σχηματίζουν εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν μέσω του αρωματικού οξυγόνου και του οξιμικού αζώτου, όπως συμβαίνει και στα σύμπλοκα του τύπου I, ενώ αντίθετα ως προς τον τρόπο συναρμογής, δύο εξ αυτών συναρμολογούνται με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  και οι υπόλοιποι τέσσερις με  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  τρόπο ένταξης, γεφυρώνοντας τα δύο τρίγωνα και σχηματίζοντας έτσι τους δύο  $\{\text{Mn-OR-Mn-N}_{\text{ox}}\text{-O}_{\text{ox}}\}$  ρόμβους. Η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από δύο καρβοξυλάτο υποκαταστάτες για κάθε σύμπλοκο της κατηγορίας αυτής, καθώς και από τέσσερα τερματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  για το **2**, έξι τερματικά μόρια  $\text{EtOH}$  για τα **14** και **15**, δύο τερματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και τέσσερα τερματικά μόρια  $\text{EtOH}$  για το **13**, καθώς και έξι τερματικά μόρια  $\text{MeOH}$  για το **12**. Όσον αφορά την οξειδωτική βαθμίδα των μεταλλικών ιόντων, σε όλα τα σύμπλοκα αυτού του τύπου, τα έξι ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα σύμφωνα με τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Αναφορικά με τη γεωμετρία των μεταλλικών ιόντων, στα σύμπλοκα **12**, **13**, **14** και **15** τα έξι  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$ , με τους άξονες Jahn-Teller να είναι σχεδόν παράλληλοι μεταξύ τους. Αντίθετα, στο

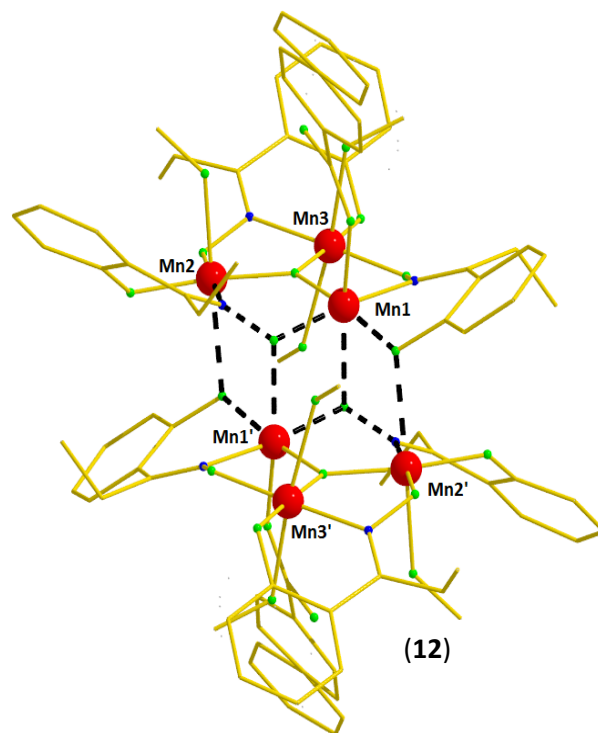
σύμπλοκο **2** διαπιστώνεται παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $O_5N$ , στα τέσσερα από τα έξι ιόντα  $Mn^{III}$ , με τα υπόλοιπα δύο  $Mn^{III}$  μεταλλικά ιόντα να εμφανίζουν γεωμετρία ένταξης τετραγωνικής πυραμίδας και σφαίρα συναρμογής  $O_4N$ , με παράγοντα  $\tau = 0.07$ .



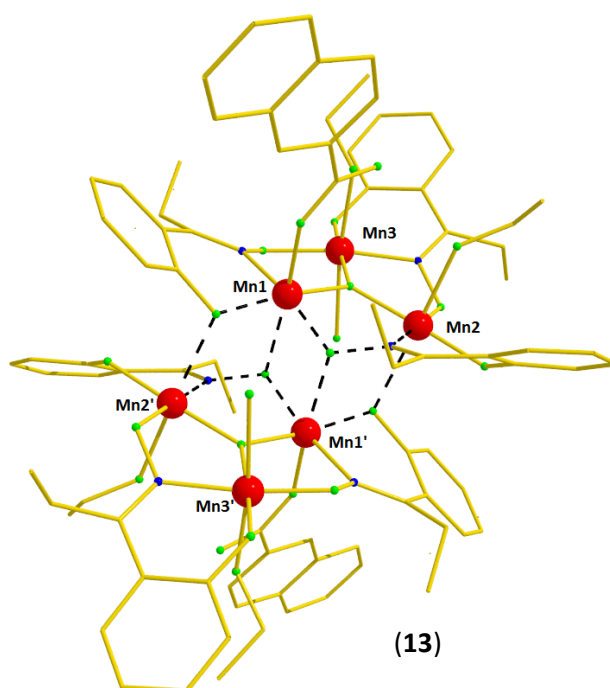
**Εικόνα 23:** Ο χαρακτηριστικός δομικός πυρήνας τύπου II των εξαπυρηνικών συμπλόκων **2**, **12**, **13**, **14** και **15**.



(2)

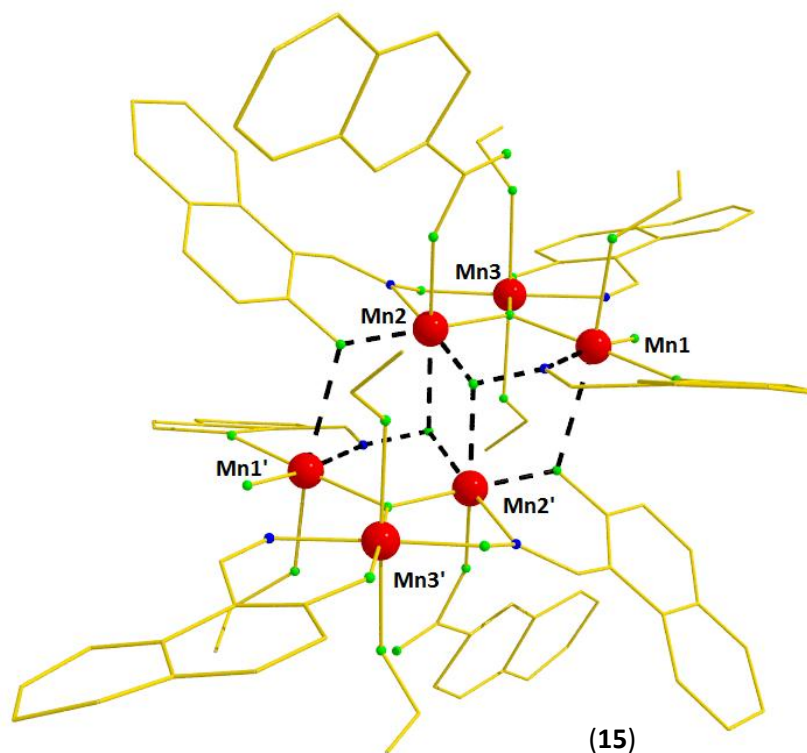
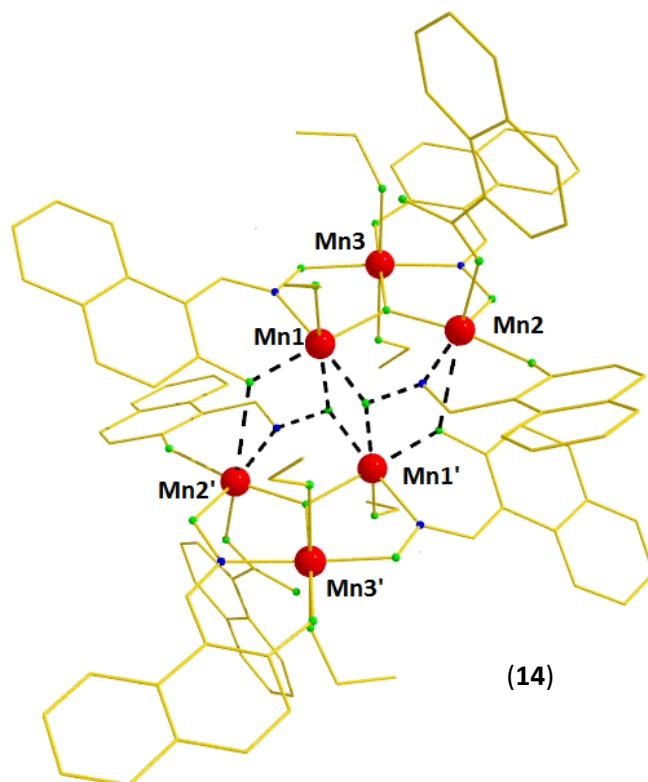


(12)



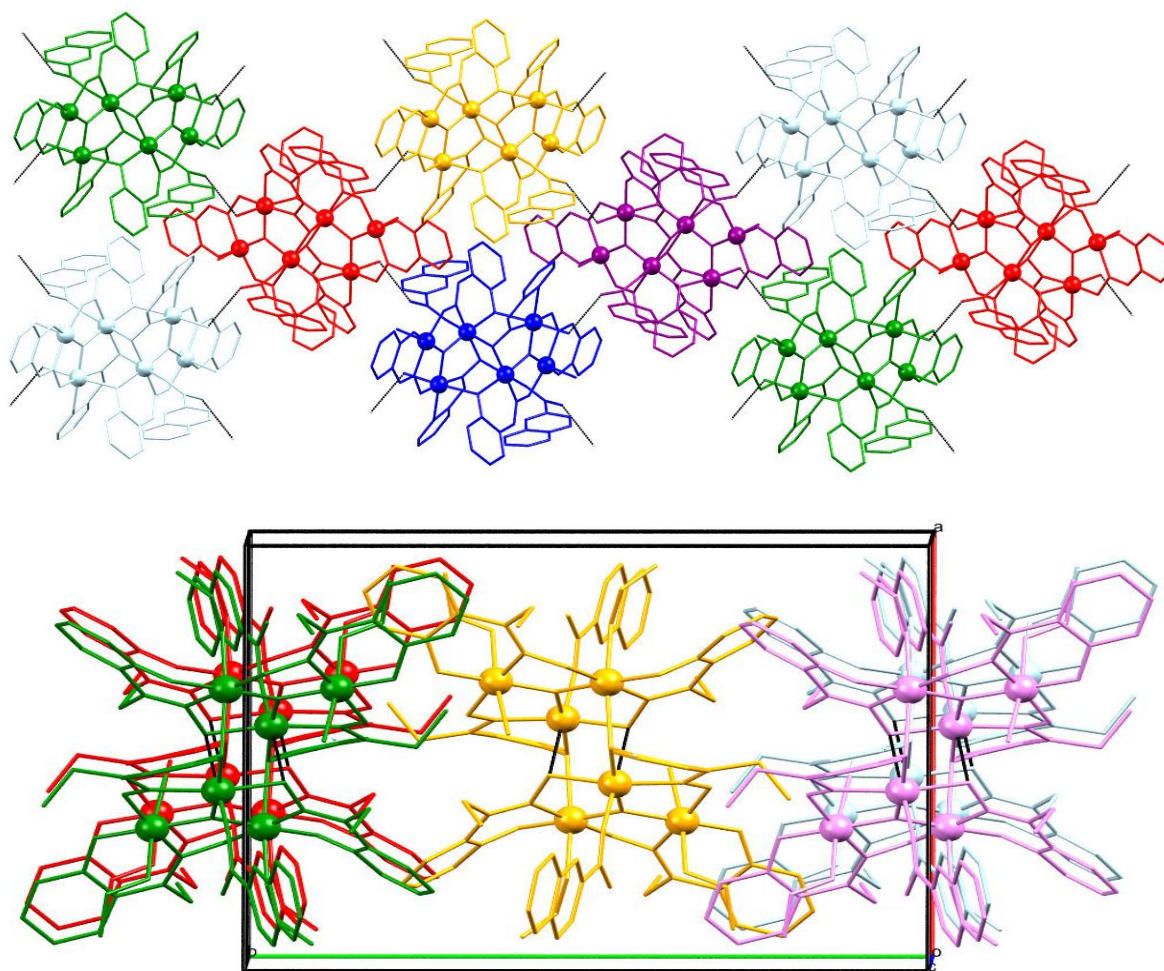
(13)

**Εικόνα 24:** Οι κρυσταλλικές δομές των εξαπυρηνικών συμπλόκων **2**, **12** και **13** τύπου II. Χρωματικός κώδικας:  $Mn^{III}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. Δεν παρουσιάζονται διαλύτες πλέγματος, καθώς και άτομα H για λόγους ευκρίνειας.



**Εικόνα 25:** Οι κρυσταλλικές δομές των εξαπυρηνικών συμπλόκων **14** και **15** τύπου II. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. Δεν παρουσιάζονται διαλύτες πλέγματος, καθώς και άτομα H για λόγους ευκρίνειας.

Όσον αφορά το κρυσταλλικό πλέγμα των συμπλόκων, και συγκεκριμένα των **2** και **13**, μπορεί να περιγραφεί σαν φύλλα επαναλαμβανόμενων μορίων τα οποία συγκρατούνται με διαμοριακές δυνάμεις. Συγκεκριμένα, στο σύμπλοκο **2** σε κάθε φύλλο εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των κρυσταλλωμένων μορίων νερού και των ελεύθερων καρβοξυλικών οξυγόνων, ενώ μεταξύ των φύλλων εμφανίζονται ασθενείς  $\pi - \pi$  και  $C - H \cdots \pi$  αλληλεπιδράσεις. Στο σύμπλοκο **13** δεν εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου εκτός των ενδομοριακών, και συνεπώς η ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος οφείλεται μόνο στις ασθενείς  $C - H \cdots \pi$  αλληλεπιδράσεις (Εικόνα 26).



**Εικόνα 26:** Απεικόνιση του κρυσταλλικού πλέγματος των συμπλόκων **2** (πάνω) και **13** (κάτω). Με μαύρη γραμμή αναπαριστώνται οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλωμένων μορίων  $H_2O$  και των ελεύθερων καρβοξυλικών ατόμων οξυγόνου.

**Τύπος III:** Τα σύμπλοκα:

- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{8}\cdot 3\text{MeCN})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{9}\cdot 4\text{MeCN})$
- $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2](\mathbf{11}\cdot 5\text{MeCN})$

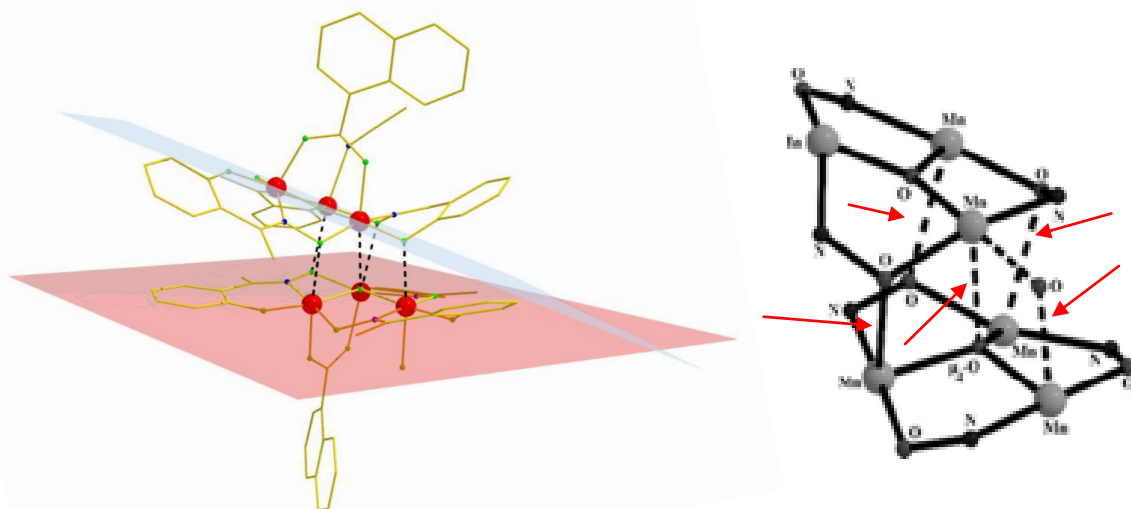
αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία από εκείνη των τύπων I – II, και θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως στρεβλωμένα  $[\text{Mn}_6]$  λόγω της ιδιαιτερότητας τους, καθώς τα επίπεδα των τριγωνικών μονάδων δεν είναι παράλληλα μεταξύ τους, όπως παρατηρείται στα υπόλοιπα σύμπλοκα της οικογένειας των  $[\text{Mn}_6]$ , αλλά αποκλίνουν σημαντικά (Εικόνα 27). Με άλλα λόγια, οι τριγωνικές μονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{sao})_3]^+$  οι οποίες αποτελούν τα δύο κύρια δομικά συστατικά των εξαπυρηνικών μεταλλικών πλειάδων εξακολουθούν να διατηρούνται αλλά τώρα, τα επίπεδά τους συγκλίνουν κατά  $21.58 (3)^\circ$  για το **8**,  $27.56 (2)^\circ$  και  $24,376 (27)^\circ$  για τα **9** και **11** αντίστοιχα, διαφοροποιώντας την έως τώρα σχεδόν παράλληλη διάταξη που εμφανίζουν οι μονάδες αυτές στις υπόλοιπες εξαπυρηνικές πλειάδες μαγγανίων (Εικόνα 28).

Ως αποτέλεσμα της στρέβλωσης αυτής, τρεις βασικές δομικές συνέπειες λαμβάνουν χώρα:

- μια κεντρική όξο γέφυρα,  $(\mu_4\text{-O}^{2-})$  γεφυρώνει τέσσερα μεταλλικά κέντρα, εν συγκρίσει με την όξο γέφυρα  $(\mu_3\text{-O}^{2-})$  που απαντάται στις υπόλοιπες εξαπυρηνικές πλειάδες μαγγανίων και γεφυρώνει τρεις μεταλλικούς πυρήνες. Ειδικότερα, η όξο γέφυρα  $(\mu_4\text{-O}^{2-})$ , γεφυρώνει τα τρία μεταλλικά ιόντα της μιας εκ των δύο τριγωνικών μονάδων καθώς και το ιόν μαγγανίου που ανήκει στην άλλη τριγωνική μονάδα του εξαπυρηνικού συμπλόκου,
- υπάρχει μόνο μια αλκόξυ γέφυρα του αρωματικού δακτυλίου ενός οξιμάτο υποκαταστάτη, εν συγκρίσει με τα σύμπλοκα του τύπου II που εμφανίζουν δύο,
- διαπιστώνονται τρεις δεσμοί Mn-O<sub>ox</sub> διατριγωνικής σύνδεσης ( $\sim 2.6 \text{ \AA}$ ), έχοντας σαν αποτέλεσμα την πενταπλή γεφύρωση των τριγωνικών μονάδων, έναντι των τεσσάρων γεφυρών στα σύμπλοκα του τύπου II και των δύο γεφυρών στα σύμπλοκα του τύπου I αντίστοιχα.

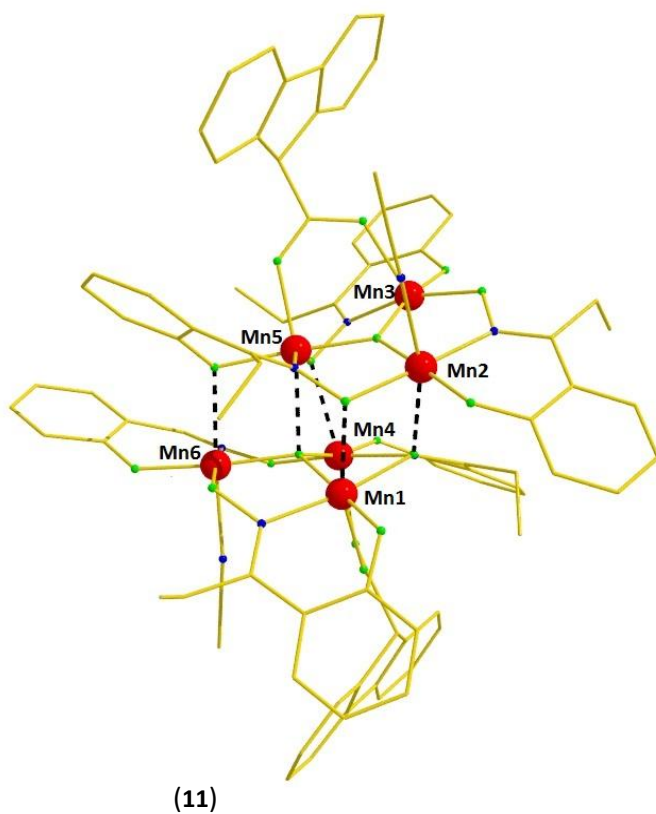
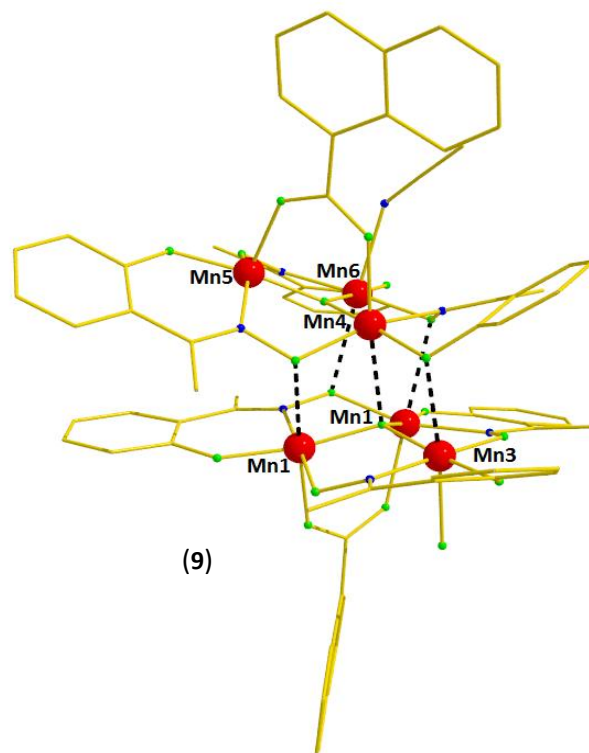
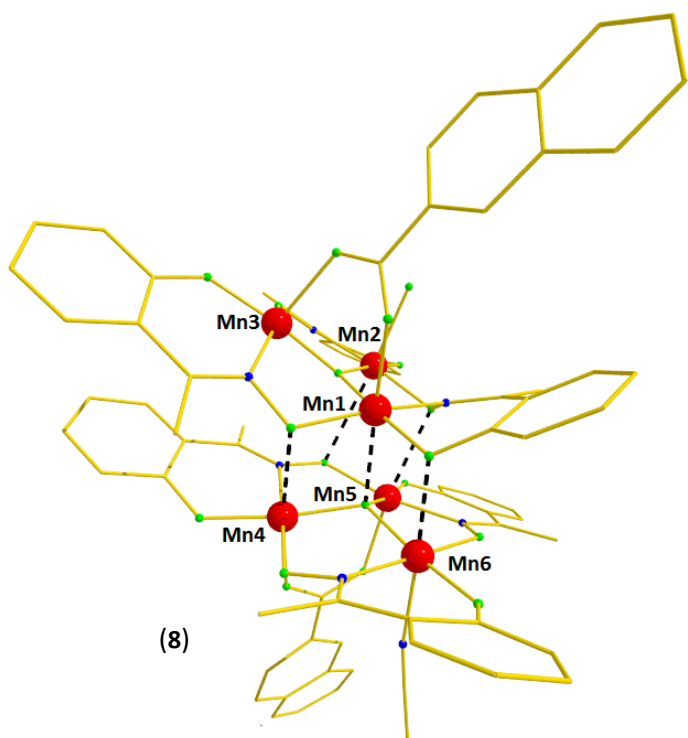
Αναφορικά με την ομάδα συμμετρίας, και τα τρία σύμπλοκα κρυσταλλώνουν σε τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1. Οι οξιμάτο υποκαταστάτες σχηματίζουν εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν, όπως συμβαίνει στα σύμπλοκα του τύπου I και II, ενώ ως προς τον τρόπο συναρμογής, τρεις εξ αυτών συναρμολογούνται με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  ενώ οι υπόλοιποι τρεις με  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ . Η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων ολοκληρώνεται από δύο καρβοξυλάτο υποκαταστάτες οι οποίοι υιοθετούν syn,syn-  $\eta^1:\eta^1:\mu$  τρόπο ένταξης για κάθε

σύμπλοκο της κατηγορίας αυτής, καθώς και από δύο τερματικά μόρια MeCN για το **11**, ένα τερματικό μόριο H<sub>2</sub>O και ένα τερματικό μόριο MeCN για τα **8** και **9** αντίστοιχα. Από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS, προέκυψε ότι και στα τρία σύμπλοκα αυτού του τύπου, τα έξι ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα. Όσον αφορά τη γεωμετρία των μεταλλικών ιόντων, πέντε ιόντα Mn<sup>III</sup> είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής O<sub>5</sub>N, με τους άξονες Jahn-Teller όμως, να μην είναι παράλληλοι μεταξύ τους λόγω της σύγκλισης των τριγωνικών μονάδων, ενώ το έκτο Mn<sup>III</sup> μεταλλικό ιόν εμφανίζει γεωμετρία ένταξης τετραγωνικής πυραμίδας και σφαίρα συναρμογής O<sub>4</sub>N, με παράγοντα  $\tau = 0.34$  για το **8**,  $\tau = 0.33$  για το **9** και  $\tau = 0.08$  για το **11**.



**Εικόνα 27:** “Στρεβλωμένα” επίπεδα τριγωνικών υπομονάδων (αριστερά) και ο δομικός πυρήνας των εξαπυρηνικών συμπλόκων **8**, **9** και **11** τύπου III.

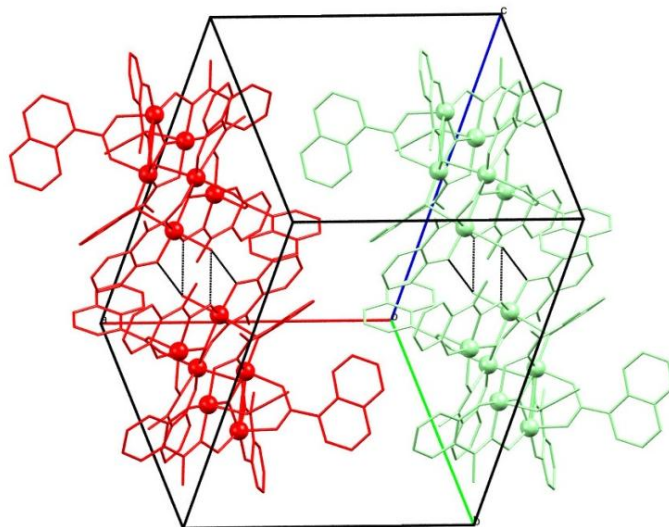




**Εικόνα 28:** Οι κρυσταλλικές δομές των εξαπυρηνικών συμπλόκων **8**, **9** και **11** τύπου III. Χρωματικός κώδικας:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό. Δεν παρουσιάζονται διαλύτες πλέγματος, καθώς και άτομα H για λόγους ευκρίνειας.

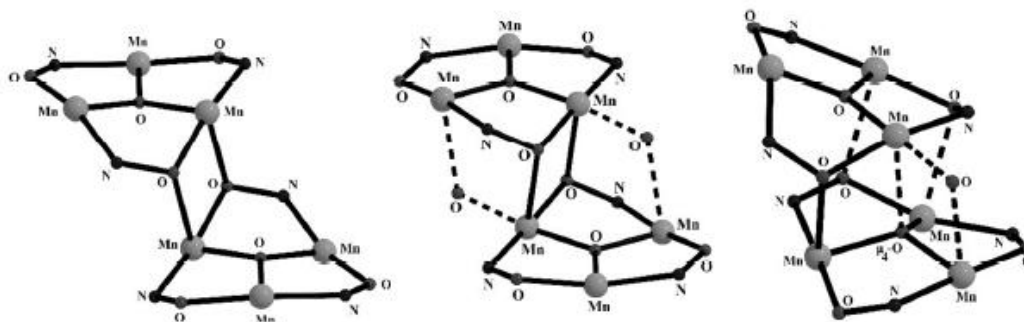


Τέλος, για το σύμπλοκο **9**, το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελείται από διμερή των μονάδων  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$ , οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλωμένων μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και των ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη. Τα διμερή αυτά, αλληλεπιδρούν περαιτέρω με διαμοριακές δυνάμεις γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη του κρυσταλλικού πλέγματος (Εικόνα 29).



**Εικόνα 29:** Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος για το σύμπλοκο **9**. Με μαύρη διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται οι δεσμοί υδρογόνου που συνεισφέρουν στην δημιουργία των διμερών.

Στην παρακάτω Εικόνα 30, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μεταλλικοί πυρήνες των τριών τύπων, βάσει των οποίων κατηγοριοποιήσαμε τα δεκαπέντε εξαπυρηνικά οξιμάτο σύμπλοκα που συνθέσαμε. Είναι εμφανές, ότι τα σύμπλοκα που ανήκουν στους τύπους I και II, εμφανίζουν δομική “συγγένεια” σε αντίθεση με εκείνα του τύπου III, όπου η στρέβλωση είναι τόσο έντονη ώστε η γεφύρωση μεταξύ των δύο τριγωνικών μονάδων να είναι τελείως διαφορετική.

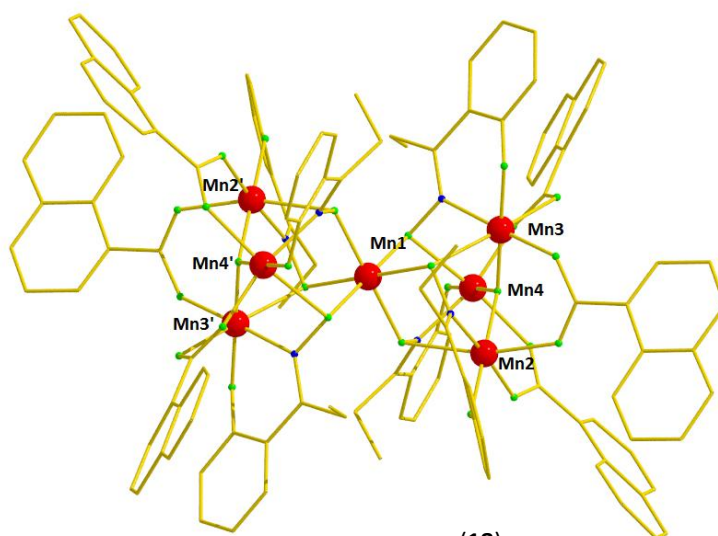


**Εικόνα 30:** Μεταλλικός πυρήνας συμπλόκων για τύπο I (αριστερά), τύπο II (μέση) και τύπο III (δεξιά). Οι διακεκομμένες γραμμές εστιάζουν στη βασική διαφορά και στο κριτήριο διάκρισης τύπων I, II και III.

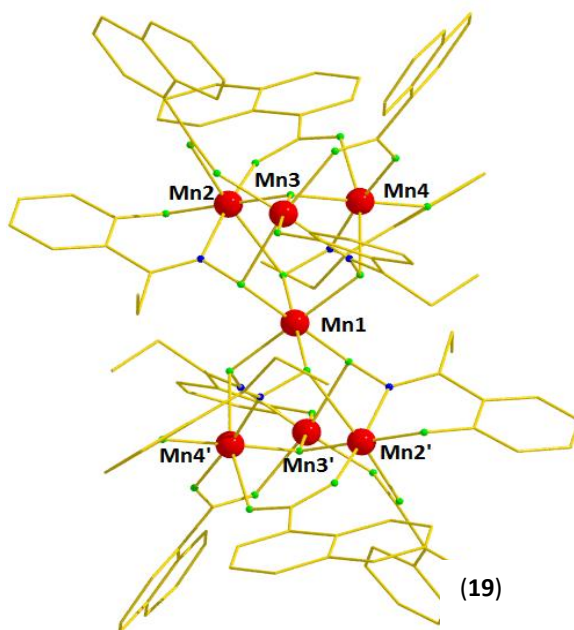
Επίσης, καταφέραμε να συνθέσουμε τα επταπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$  (**18**) και  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$  (**19**), των οποίων ο δομικός πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως δυο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  οξο-κεντρικά “μεταλλικά” τρίγωνα συνδεδεμένα με ένα κεντρικό  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ιόν, σχηματίζοντας έναν  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu_3\text{-O}^{2-})_2(\mu\text{-O})_6]^{11+}$  πυρήνα με την κεντρική γέφυρα να προκύπτει μέσω έξι  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  οξιμάτο υποκαταστατών (Εικόνα 31).

Η +3 οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων μαγγανίου και στα δυο σύμπλοκα, υπολογίστηκε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Η δομή των δύο συμπλόκων ταυτίζεται στο τρόπο συναρμογής των οξιμάτο και καρβοξυλάτο υποκαταστατών ενώ διαφέρει στις γωνίες στρέψης Mn-N-O-Mn μεταξύ των μεταλλικών κέντρων της κάθε τριγωνικής μονάδας, στις γωνίες Mn-O-Mn των οξο-κεντρικών “μεταλλικών” τριγώνων καθώς και στην απόσταση του κεντρικού  $\text{Mn}^{\text{III}}$  του κάθε μορίου  $[\text{Mn}_7^{\text{III}}]$ , ως προς την όξο γέφυρα των τριγωνικών μονάδων, όπου παρατηρείται μεγαλύτερη απόσταση στο **18**. Επιπλέον, το **18** κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1 και στη μονοκλινή P2<sub>1</sub>/n ομάδα συμμετρίας το **19** αντίστοιχα, ενώ και στα δύο μόρια όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, υπάρχουν έξι διπλά αποπρωτονιωμένοι Et-SaO<sup>2-</sup> υποκατάστατες που γεφυρώνουν ως  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  παρέχοντας έξι O<sub>οξιμάτο</sub> μονοατομικές γέφυρες που συνδέουν το κάθε τρίγωνο με το αναμεταξύ τους κεντρικό  $\text{Mn}^{\text{III}}$ . Η σφαίρα συναρμογής των  $\text{Mn}^{\text{III}}$  συμπληρώνεται με την παρουσία έξι  $\eta^1:\eta^1:\mu$  τερματικών διδοντικών καρβοξυλάτο ομάδων. Τα επτά  $\text{Mn}^{\text{III}}$  τόσο στο σύμπλοκο **18** όσο και στο **19** είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής O<sub>5</sub>N για τέσσερα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και O<sub>6</sub> για τα υπόλοιπα τρία. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τον ακριβή τύπο των **18** και **19**, καθώς υπολείπεται

ένα θετικό φορτίο για την ισοστάθμιση του φορτίου, και τα σύμπλοκα χρειάζονται περαιτέρω μελέτη.



(18)

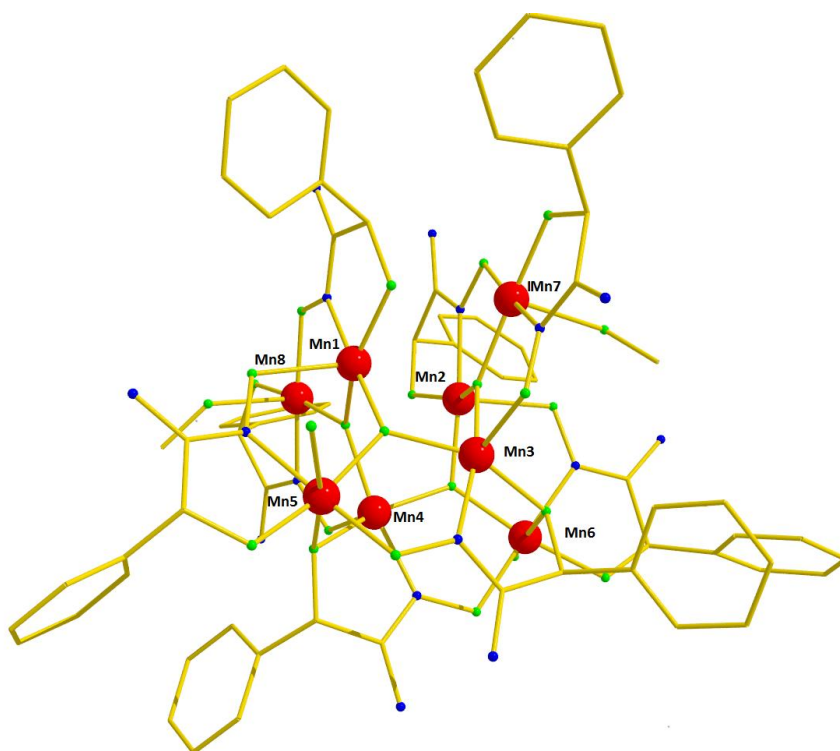


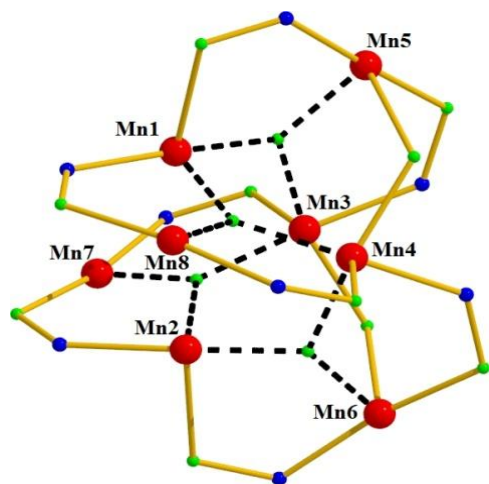
(19)

**Εικόνα 31:** Οι κρυσταλλικές δομές των επταπυρηνικών συμπλόκων **18** και **19** που απομονώθηκαν. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>III</sup> = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = χρυσό.

Επιπροσθέτως, καταφέραμε να απομονώσουμε το οκταπυρηνικό σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>8</sub>O<sub>4</sub>(phamidox)<sub>8</sub>(MeOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·5.25MeOH·9.45H<sub>2</sub>O (**21**·5.25MeOH·9.45H<sub>2</sub>O), το οποίο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1 (Εικόνα 32). Ομοίως, όπως εφαρμόστηκε σε όλα τα σύμπλοκα, έτσι και σε αυτό, βάσει της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS) προέκυψε ότι τα έξι ιόντα μαγγανίου

βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα. Ο δομικός του πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως τέσσερα  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})]^{7+}$  οξο-κεντρικά “μεταλλικά” τρίγωνα τα οποία συνδέονται μέσω οκτώ  $\text{-N-O-}$  γεφυρών και δυο μονοατομικών αλκόξο γεφυρών, προερχόμενες από οκτώ διπλά αποπρωτονιωμένους phamidox<sup>2-</sup> υποκατάστατες σχηματίζοντας το δομικό πυρήνα  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-OR})_2(\mu_2\text{-NO})_8]^{6+}$ . Από τους οκτώ διπλά αποπρωτονιωμένους phamidox<sup>2-</sup> υποκατάστατες, έξι συναρμόζονται ως  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  ενώ οι υπόλοιποι δυο ως  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  παρέχοντας μια  $\text{O}_{\text{υδροξύλο}}$  μονοατομική γέφυρα. Επτά  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι πέντα-ενταγμένα υιοθετώντας γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_4\text{N}$ , με παράγοντα  $\tau = 0.01$  για το Mn8,  $\tau = 0.32$  για το Mn2,  $\tau = 0.02$  για το Mn7,  $\tau = 0.34$  για το Mn1,  $\tau = 0.16$  για το Mn3,  $\tau = 0.2$  για το Mn4 και  $\tau = 0.05$  για το Mn6 ενώ το όγδοο  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξα-ενταγμένο υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$ .

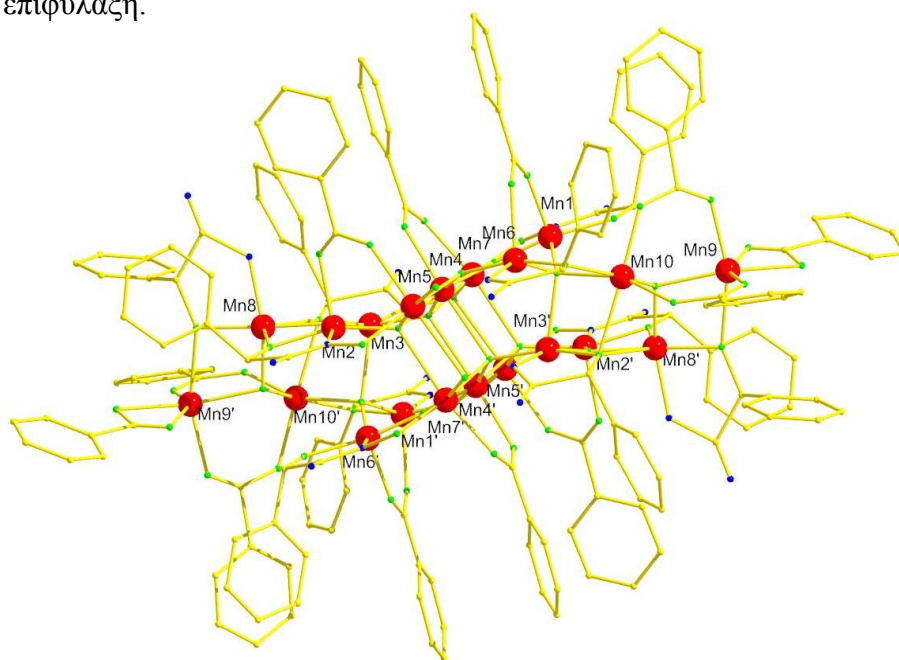




**Εικόνα 32:** Η δομή του συμπλόκου **21** (πάνω). Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου **21** (κάτω). Επεξήγηση χρωμάτων: Mn<sup>III</sup> = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

Όσον αφορά το εικοσαπυρηνικό σύμπλοκο [Mn<sup>III</sup><sub>20</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>10</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>10</sub>(PhCO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>(phamidox)<sub>6</sub>(phamidoxH)<sub>2</sub>(phamidoxH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**22**), βρέθηκε να κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας C2/c (Εικόνα 33). Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου είναι σύνθετος και μπορεί να περιγραφεί ως δυο δεκαπυρηνικές μεταλλικές ομάδες [Mn<sub>10</sub><sup>III</sup>], σχήματος “σάντουιτς”, οι οποίες γεφυρώνονται μέσω έξι οξυμάτο οξυγόνων με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\mu$  και οκτώ όξο-γεφυρών εκ των οποίων οι τέσσερις γεφυρώνουν ως  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  ενώ οι υπόλοιπες με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_4$ . Επιπλέον, από τις δώδεκα “όξο” γέφυρες που παρατηρούνται σε κάθε μόριο, οι έξι γεφυρώνουν τέσσερα μέταλλα ενώ οι υπόλοιπες έξι γεφυρώνουν τρία μέταλλα. Επίσης, στο σύμπλοκο **22** εντοπίζονται δέκα υδροξείδια, εκ των οποίων τέσσερα γεφυρώνουν τρία μεταλλικά ιόντα ενώ τα εναπομείναντα έξι, δύο ιόντα μαγγανίου. Σε κάθε μόριο υπάρχουν δύο διπλά αποπρωτονιωμένοι phamidox<sup>2-</sup> υποκατάστατες οι οποίοι συναρμόζονται με τρόπο  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ , καθώς και έξι αποπρωτονιωμένοι phamidoxH<sup>-</sup> υποκαταστάτες, εκ των οποίων τέσσερις γεφυρώνουν ως  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$  και οι υπόλοιποι δύο με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ . Επιπρόσθετα, υπάρχουν και δύο πρωτονιωμένοι phamidoxH<sub>2</sub> υποκαταστάτες οι οποίοι συναρμόζονται ως  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  χωρίς να επηρεάζουν το συνολικό φορτίο του μορίου. Η σφαίρα συναρμογής των Mn<sup>III</sup> συμπληρώνεται με την παρουσία δύο  $\eta^1:\eta^1$  και δέκα  $\eta^1:\eta^1:\mu$  βενζοάτο υποκαταστατών. Το φορτίο 2+ της δομής αντισταθμίζεται από την παρουσία δύο συγκρυσταλλωμένων υπερχλωρικών ανιόντων. Από τα είκοσι μεταλλικά κέντρα, δέκα Mn<sup>III</sup> είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα υπόλοιπα δέκα είναι πέντα-ενταγμένα, εκ των οποίων τα Mn7 και Mn7' υιοθετούν τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία ένταξης, με παράγοντα  $\tau = 0.7$ , ενώ τέλος τα οχτώ εναπομείναντα, Mn1, Mn3, Mn6, Mn2, Mn1', Mn3', Mn6' και Mn2' υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία με παράγοντα  $\tau \approx 0.09$ . Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να πούμε ότι η ποιότητα των κρυσταλλογραφικών

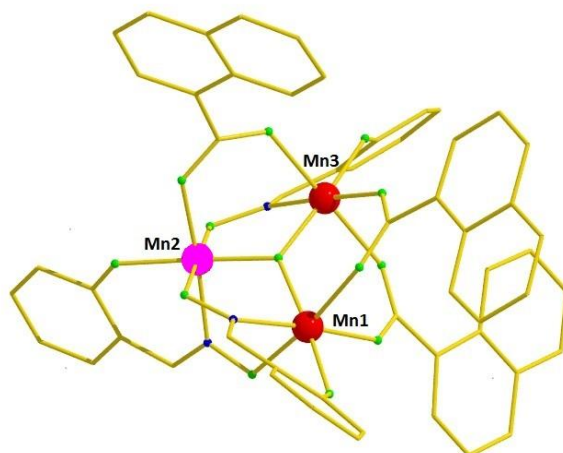
δεδομένων δεν ήταν καθόλου καλή, με αποτέλεσμα ο παραπάνω τύπος του συμπλόκου να δίδεται με επιφύλαξη.



**Εικόνα 33:** Η δομή του εικοσαπυρηνικού συμπλόκου **22**. Χρωματικός κώδικας: Mn<sup>III</sup> = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε.

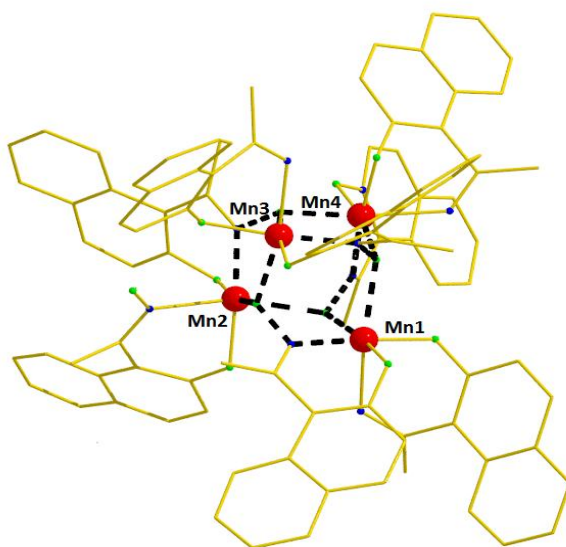
Όσον αφορά το τριγωνικό τριπυρηνικό, μεικτού σθένους σύμπλοκο [Mn<sup>IV</sup>Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>O(sao)<sub>3</sub>(C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](Et<sub>3</sub>NH) (**17**), βρέθηκε να κρυσταλλώνει στη τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1 και μπορεί να περιγραφεί ως το μισό των εξαπυρηνικών συμπλόκων (Εικόνα 34). Τα ιόντα μαγγανίου Mn1 και Mn3 βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα ενώ το Mn2 στην +4, όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Σε κάθε μόριο υπάρχουν τρεις διπλά αποπρωτονιωμένοι sao<sup>2-</sup> υποκατάστατες, οι οποίοι γεφυρώνουν ως η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ και τρεις τερματικοί διδοντικοί καρβοξυλάτο η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ υποκαταστατες, ενώ παράλληλα τα τρία μεταλλικά ιόντα επικοινωνούν μέσω μιας όξο γέφυρας. Οι οξιμάτο υποκαταστάτες, συναρμολοζονται χηλικά μέσω του αρωματικού οξυγόνου και του οξιμικού αζώτου σχηματίζοντας εξαμελή χηλικό δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν, ομοίως με τον τρόπο συναρμογής τους στην οικογένεια των [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>]. Ως εκ τούτου, τόσο τα δύο Mn<sup>III</sup> όσο και το Mn<sup>IV</sup> είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής O<sub>5</sub>N.





**Εικόνα 34:** Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου **17**. Επεξήγηση χρωμάτων:  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  = μωβ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

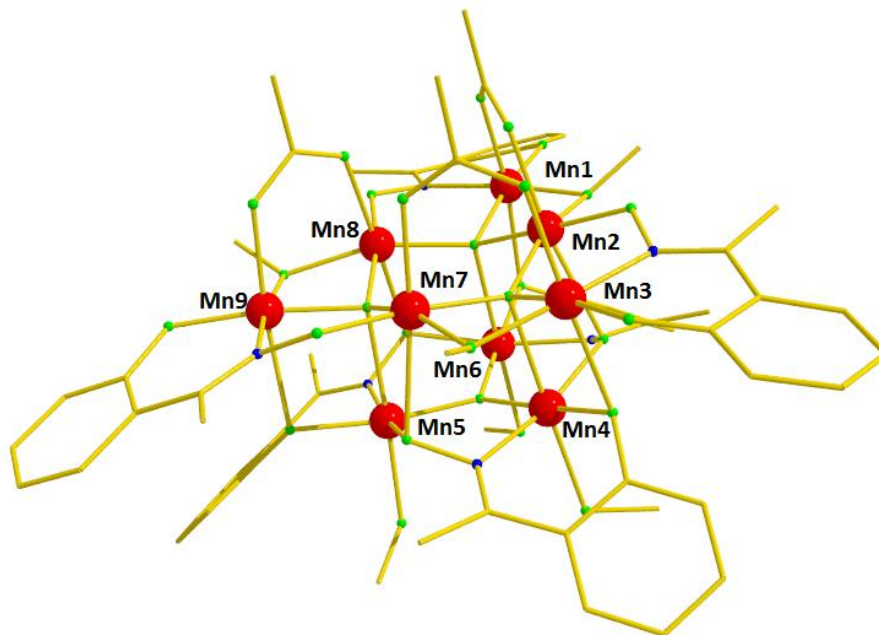
Το τετραπυρηνικό  $[\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{naphht-sao})_4(\text{naphht-saoH})_4]$  (**20**) κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα συμμετρίας C2/c (Εικόνα 35). Ο δομικός του πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως ένα κυβάνιο με εναλλασσόμενες μονοατομικές, -O-, και διατομικές, -N-O- άκρες, στο οποίο και τα τέσσερα κέντρα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Η τετραπυρηνική αυτή μονάδα, περιλαμβάνει τέσσερις διπλά αποπρωτονιωμένους  $\text{naphht-sao}^{2-}$  υποκατάστατες οι οποίοι συναρμολογούνται με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ , καθώς και τέσσερις αποπρωτονιωμένους  $\text{naphht-saoH}^-$  υποκαταστάτες, οι οποίοι συναρμολογούνται με τρόπο  $\eta^1:\eta^1$ . Ως εκ τούτου, τα τέσσερα τρισθενή μαγγάνια είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$  για δύο από αυτά, ενώ  $\text{O}_4\text{N}_2$  αντίστοιχα είναι η σφαίρα συναρμογής των υπολοίπων δύο  $\text{Mn}^{\text{III}}$ .



**Εικόνα 35:** Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου **20**. Επεξήγηση χρωμάτων:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

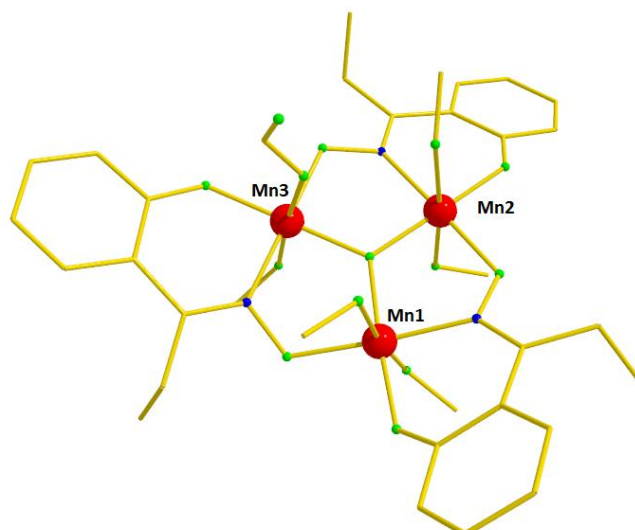
Το εννεαπυρηνικό  $[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{OMe})_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\mathbf{10})$  κρυσταλλώνει στη κυβική ομάδα συμμετρίας  $I23$  (Εικόνα 36). Ο δομικός του πυρήνας μπορεί να περιγράψει ως ένα  $\text{Mn}(\text{III})$  υπερ-τετραέδρο στο οποίο η πάνω κορυφή απουσιάζει. Η  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  βάση του υπερ-τετραέδρου συνδέεται με το υψηλότερο επίπεδο  $[\text{Mn}^{\text{III}}_3]$  μέσω τριών  $\mu_4\text{-O}^{2-}$ , τριών  $\text{O}_{\text{οξικό}}$  γεφυρών καθώς και τριών αρωματικών οξυγόνων του υποκαταστάτη. Η +3 οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων μαγγανίου, υπολογίστηκε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Σε κάθε μόριο υπάρχουν έξι διπλά αποπρωτονιωμένοι  $\text{Me-sao}^{2-}$  υποκατάστατες εκ των οποίων οι τρεις συναρμόζονται με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  και οι υπόλοιποι με τρόπο  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ . Οι οξικό υποκαταστάτες συναρμόζονται χηλικά μέσω του αρωματικού οξυγόνου και του οξικού αζώτου σχηματίζοντας εξαμελή δακτύλιο με το μεταλλικό ιόν. Επιπλέον, από τις τέσσερις “όξο” γέφυρες που παρατηρούνται, οι τρεις γεφυρώνουν τέσσερα μέταλλα ενώ η άλλη γεφυρώνει τρία. Επίσης, στο σύμπλοκο **10** εντοπίζονται τρεις ασετάτο υποκαταστάτες, οι οποίοι συναρμόζονται διδοντικά με τρόπο  $\eta^1:\eta^1:\mu$ . Τα εννέα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξα-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$  για έξι  $\text{Mn}^{\text{III}}$  και  $\text{O}_6$  για τα υπόλοιπα τρία.





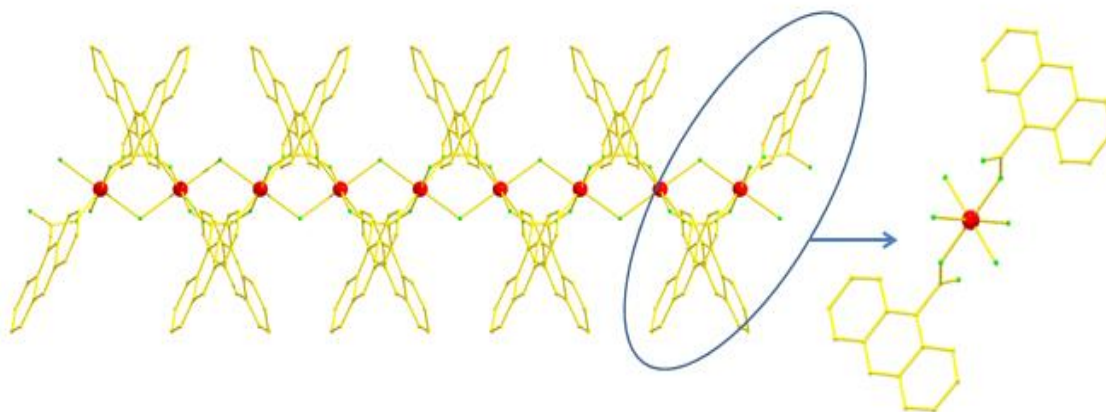
**Εικόνα 36:** Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου **10**. Επεξήγηση χρωμάτων:  $\text{Mn}^{\text{III}}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

Το τριγωνικό τριπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$  (**25**) κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα συμμετρίας  $I23$  και μπορεί να περιγραφεί αντίστοιχα όπως το **17**, (Εικόνα 37) με τη διαφορά ότι το **25** δεν είναι μεικτού σθένους αλλά αποτελείται αποκλειστικά από τρισθενή μεταλλικά ιόντα μαγγανίου, όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Theory, Bond Valence Sum – BVS). Σε κάθε μόριο υπάρχουν τρεις διπλά αποπρωτονιωμένοι  $\text{Et-sao}^{2-}$  υποκατάστατες, οι οποίοι γεφυρώνουν ως  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  και πέντε τερματικά μόρια μεθανόλης. Οι οξιμάτο υποκαταστάτες, συναρμολογούνται χηλικά ομοίως με τον τρόπο συναρμογής τους στην οικογένεια των  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$ , ενώ παράλληλα τα μεταλλικά ιόντα επικοινωνούν μέσω μιας όξο γέφυρας. Τέλος, η σφαίρα συναρμογής του συμπλόκου **25** συμπληρώνεται με την παρουσία ενός απορπρωτονιωμένου μορίου οξικού οξέος. Ως εκ τούτου, τα ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  είναι έξι-ενταγμένα υιοθετώντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και σφαίρα συναρμογής  $\text{O}_5\text{N}$ .



**Εικόνα 37:** Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου (25). Επεξήγηση χρωμάτων:  $Mn^{III}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $\{[Mn^{II}(C_{15}H_9O_2)_2(H_2O)](MeOH)_2\}_n$  (23) περιγράφει ένα μονοδιάστατο πολυμερές συναρμογής, η επαναλαμβανόμενη μονάδα του οποίου αποτελείται από ένα ιόν  $Mn^{II}$ , δύο αποπρωτονιομένα 9-ανθρακένιο-καρβοξυλικά οξέα, ένα μόριο νερού και δύο συγκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης (Εικόνα 38).

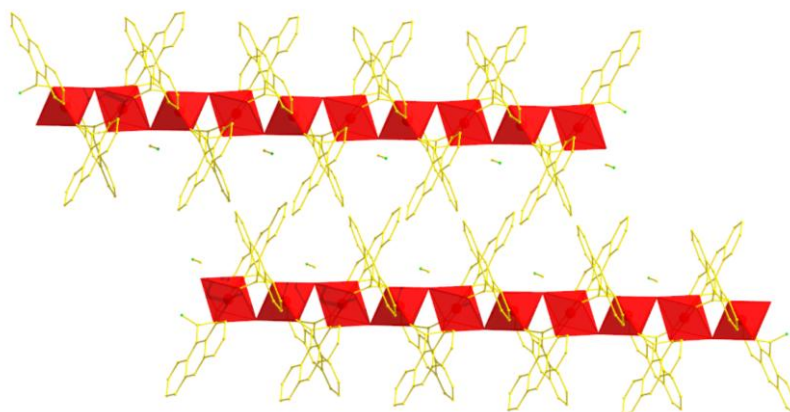


**Εικόνα 38:** Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου (23) καθώς και η επαναλαμβανόμενη μονάδα  $\{[Mn^{II}(C_{15}H_9O_2)_2(H_2O)](MeOH)_2\}_n$ . Επεξήγηση χρωμάτων:  $Mn^{III}$  = κόκκινο, O = πράσινο, N = μπλε, C = κίτρινο.

Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα, τα μεταλλικά κέντρα Mn βρίσκονται στην +2 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από την χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Sum – BVS), ενώ όλα λαμβάνουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Η σφαίρα συναρμογής του συμπλόκου 23 συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου,

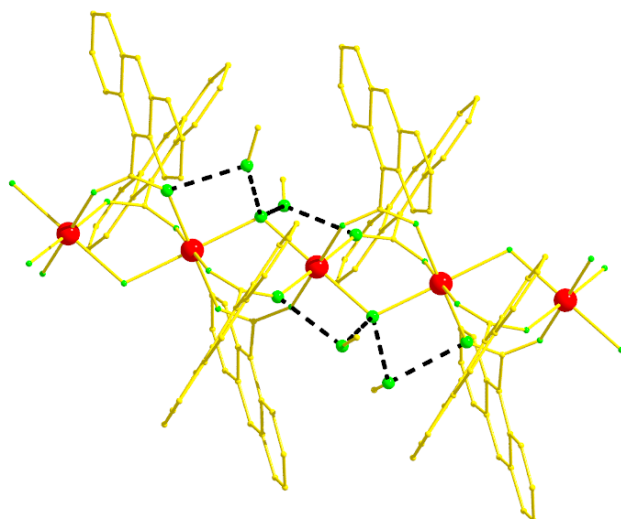
προερχόμενα από τέσσερις διαφορετικές καρβοξυλάτο ομάδες και δύο άτομα οξυγόνου τα οποία προέρχονται από δύο γεφυρωτικά μόρια νερού.

Οι δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριών δεσμών συναρμογής. Τα δύο καρβοξυλικά οξέα και το μόριο του νερού, δρουν σαν γέφυρες επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων, υιοθετώντας αντίστοιχα τρόπο ένταξης  $\text{syn,syn-}\eta^1:\eta^1:\mu$  και  $\eta^1:\mu$ , ενώ ταυτόχρονα δρουν και ως συνδετικοί κρίκοι μεταξύ των μονάδων. Η εικόνα που σχηματίζεται, μπορεί να περιγραφεί σαν μια “zig-zag” ταινία επαναλαμβανόμενων οκταέδρων, τα οποία μοιράζονται μια κοινή κορυφή (Εικόνα 39).



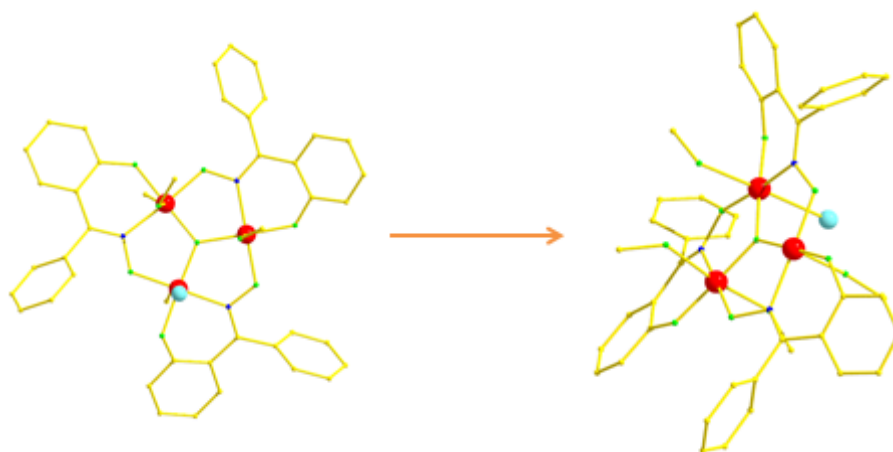
**Εικόνα 39:** Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων οκταέδρων προς σχηματισμό του πολυμερούς συναρμογής **23**.

Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **23** αποτελείται από αλυσίδες, οι οποίες στοιβάζονται παράλληλα η μια πάνω στην άλλη και δεν συνδέονται με κανέναν δεσμό μεταξύ τους. Ανάμεσα στις αλυσίδες παρεμβάλλονται τα συγκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης, τα οποία είναι υπεύθυνα για τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται σε κάθε μια. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ενός γεφυρωτικού μορίου νερού με τα δύο μόρια μεθανόλης, τα οποία στην συνέχεια αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τα καρβοξυλάτο οξυγόνα (Εικόνα 40). Επιπλέον, ανάμεσα στις αλυσίδες εμφανίζονται ασθενείς  $\text{C-H}\cdots\pi$  αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων. Οι ελκτικές αυτές δυνάμεις σταθεροποιούν την μορφή των αλυσίδων στο χώρο και οι χαρακτηριστικές αποστάσεις τους κυμαίνονται από 3.6 – 3.9 Å.



**Εικόνα 40:** Απεικόνιση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του πολυμερούς **23**.

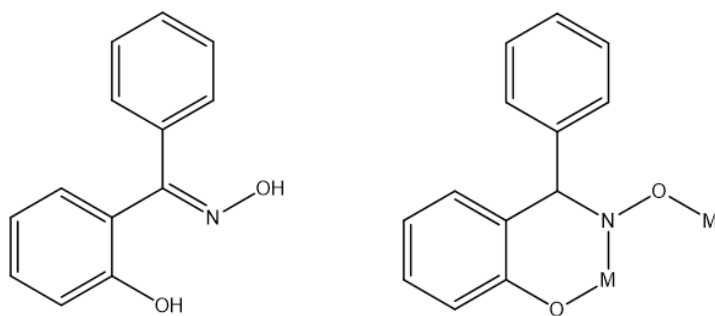
Τέλος, το σύμπλοκο  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{OCl}(\text{Plenyl-SaO})_3(\text{MeOH})_4]_n$  (**24**) που καταφέραμε να απομονώσουμε, μπορεί να περιγραφεί και αυτό, ως ένα μονοδιάστατο πολυμερές συναρμογής, η επαναλαμβανόμενη μονάδα του οποίου αποτελείται από τρία ιόντα  $\text{Mn}(\text{III})$ , τρεις πλήρως αποπρωτονιομένους υποκαταστάτες, μια όξο και μία χλώρο γέφυρα και τέσσερα κρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης (Εικόνα 41).



**Εικόνα 41:** Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{OCl}(\text{Plenyl-SaO})_3(\text{MeOH})_4]$ . Επεξήγηση χρωμάτων:  $\text{Mn}^{\text{III}}$ : κόκκινο, Cl: γαλάζιο, O: πράσινο, C: κίτρινο.

Στη δομική μονάδα  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{OCl}(\text{Plenyl-SaO})_3(\text{MeOH})_4]$ , το άτομο χλωρίου βρίσκεται σε απόσταση  $\approx 2.787 \text{ \AA}$  πάνω από το οξο-κεντρικό τρίγωνο που σχηματίζουν τα τρία μαγγάνια, τα οποία επικοινωνούν περαιτέρω μεταξύ τους με τρεις πλήρως αποπρωτονιωμένους

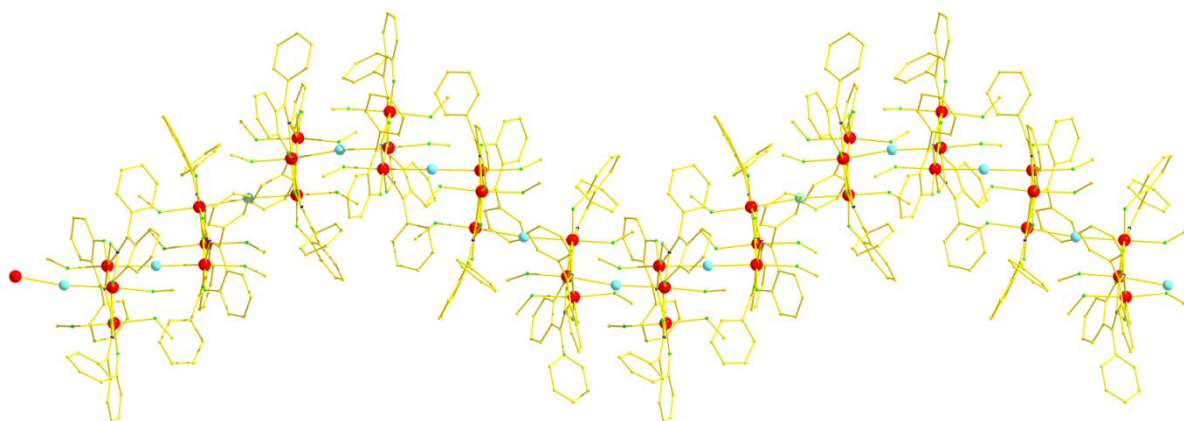
υποκαταστάτες, οι οποίοι υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  (Εικόνα 42).



**Εικόνα 42:** Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη Plenyl-Salicylaldehyde.

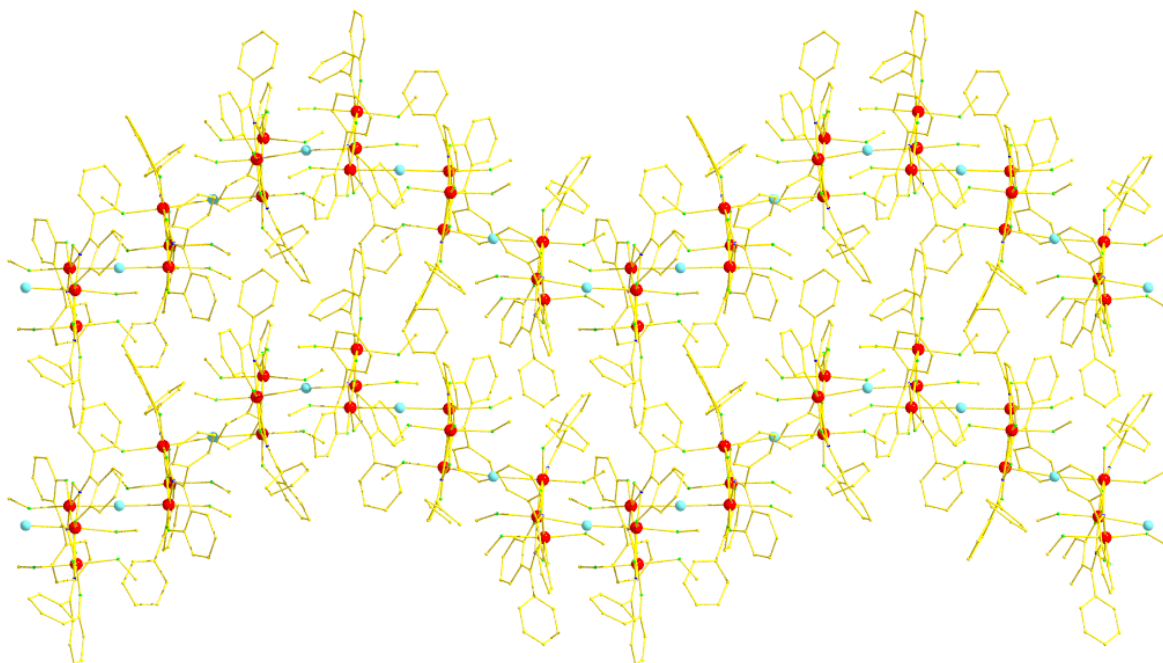
Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα, τα μεταλλικά κέντρα Mn βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από την χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Sum – BVS), ενώ όλα λαμβάνουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Η σφαίρα συναρμογής διαφέρει μεταξύ των Μαγγανίων καθώς τα Mn1 και Mn3 αποτελούνται από ένα άτομο χλωρίου, δύο άτομα οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου προερχόμενα από δύο μόρια υποκαταστάτη και δύο άτομα οξυγόνου τα οποία προέρχονται από ένα μόριο μεθανόλης και την όξο γέφυρα, αντίστοιχα. Στο Mn2, η σφαίρα ένταξης είναι παρόμοια με των άλλων δύο μαγγανίων με μόνη διαφορά την αντικατάσταση του ατόμου του χλωρίου με ένα άτομο οξυγόνου το οποίο προέρχεται από ένα κρυσταλλωμένο μόριο μεθανόλης.

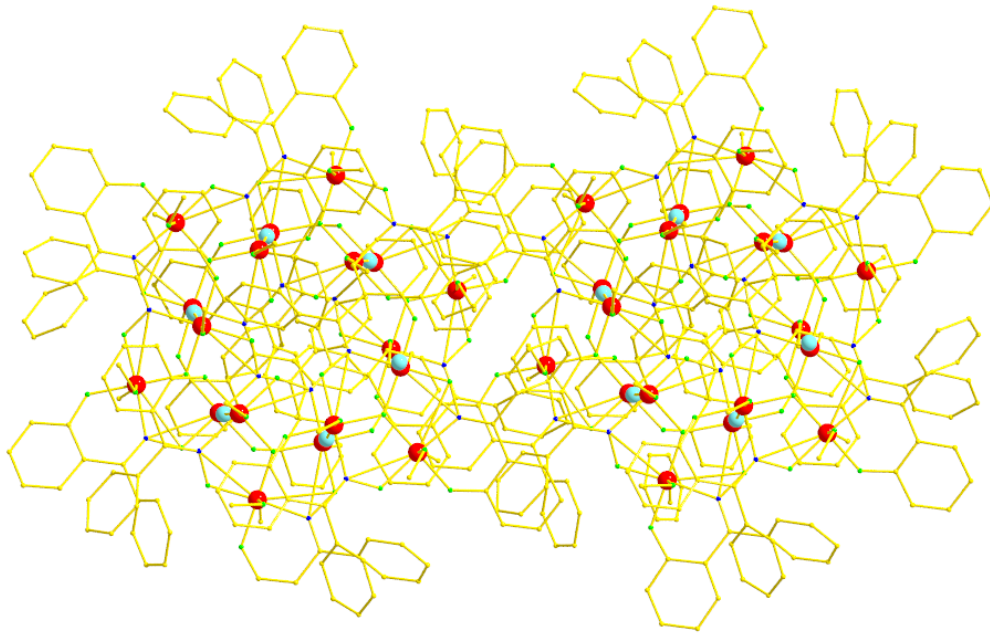
Οι δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δύο δεσμών συναρμογής. Οι τρεις υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για την επικοινωνία των μετάλλων εντός της δομικής μονάδας, ενώ τα άτομα χλωρίου δρουν σαν συνδετικοί κρίκοι των επιμέρους μονάδων, υιοθετώντας τρόπο ένταξης  $\eta^2:\mu$ , ενώ ταυτόχρονα δρουν και ως γέφυρες επικοινωνίας των μεταλλικών κέντρων Mn1 – Mn3 δυο διαφορετικών μονάδων. Η εικόνα του πολυμερούς μπορεί να περιγραφεί σαν μια ελικοειδής ταινία επαναλαμβανόμενων μονάδων  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{OCl}(\text{Plenyl-SaO})_3(\text{MeOH})_4]$ , οι οποίες είναι στραμμένες μεταξύ τους κατά  $120^\circ$  (Εικόνα 43).



**Εικόνα 43:** Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων **24** προς σχηματισμό του ελικοειδούς πολυμερούς συναρμογής. Επεξήγηση χρωμάτων: Mn<sup>III</sup>: κόκκινο, Cl: γαλάζιο, O: πράσινο, C: κίτρινο

Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **24** αποτελείται από αλυσίδες οι οποίες στοιβάζονται μεταξύ τους παράλληλα, η μια πάνω στην άλλη, ενώ δε συνδέονται με κανέναν δεσμό μεταξύ τους (Εικόνα 44). Σε κάθε αλυσίδα υπάρχουν ασθενείς δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα συνκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης και στο άτομο του χλωρίου, καθώς και ασθενείς C-H...π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων και είναι υπεύθυνες για την διάταξη των αλυσίδων στο χώρο.





**Εικόνα 44:** Η παράλληλη διάταξη των πολυμερών συναρμογής προς σχηματισμό του κρυσταλλικού πλέγματος κατά των άξονα a (πάνω) και τον c (κάτω).



## Z. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε με διάφορες μεθόδους. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν:

1. η μαγνητική επιδεκτικότητα ( $\chi_M$ ) σε διάφορες τιμές συνεχούς (dc) μαγνητικού πεδίου στο θερμοκρασιακό εύρος 5 – 300 K, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για τη συνολική μαγνητική συμπεριφορά (αντισιδηρομαγνητική, σιδηρομαγνητική, σιδηριμαγνητική) του συμπλόκου και να γίνει μια πρώτη εκτίμηση για το spin  $S$  της θεμελιώδους κατάστασης. Από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του γινομένου  $\chi_M T$  σε ασθενές μαγνητικό πεδίο, εξάγεται μέσω υπολογιστικών μεθόδων, η φύση και οι τιμές των μαγνητικών παραμέτρων ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων ( $J$ ), η τιμή του γυρομαγνητικού λόγου της πλειάδας ( $g$ ), καθώς και το spin ( $S$ ) της θεμελιώδους και των διηγεργμένων μαγνητικών καταστάσεων ( $S_{exc}$ ),

2. η μαγνήτιση ( $M$ ) σε διάφορα dc μαγνητικά πεδία (0.5 – 7 T) σε περιοχή θερμοκρασίας 2 – 8 K, ώστε να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η τιμή  $S$  της θεμελιώδους, και

3. η μαγνητική επιδεκτικότητα ( $\chi_M'$  και  $\chi_M''$ ) σε πολύ ασθενές εναλλασσόμενο (ac) μαγνητικό πεδίο (3.5 G) διαφόρων συχνοτήτων (1 – 1500 Hz) στην περιοχή θερμοκρασιών 2 – 10 K. Η παρουσία σημάτων ή και κορυφών στην καμπύλη  $\chi_M''$  ως προς  $T$  αποτελεί ισχυρή ένδειξη συμπεριφοράς SMM. Με εφαρμογή της εξίσωσης Arrhenius, υπολογίζεται το αποτελεσματικό ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .

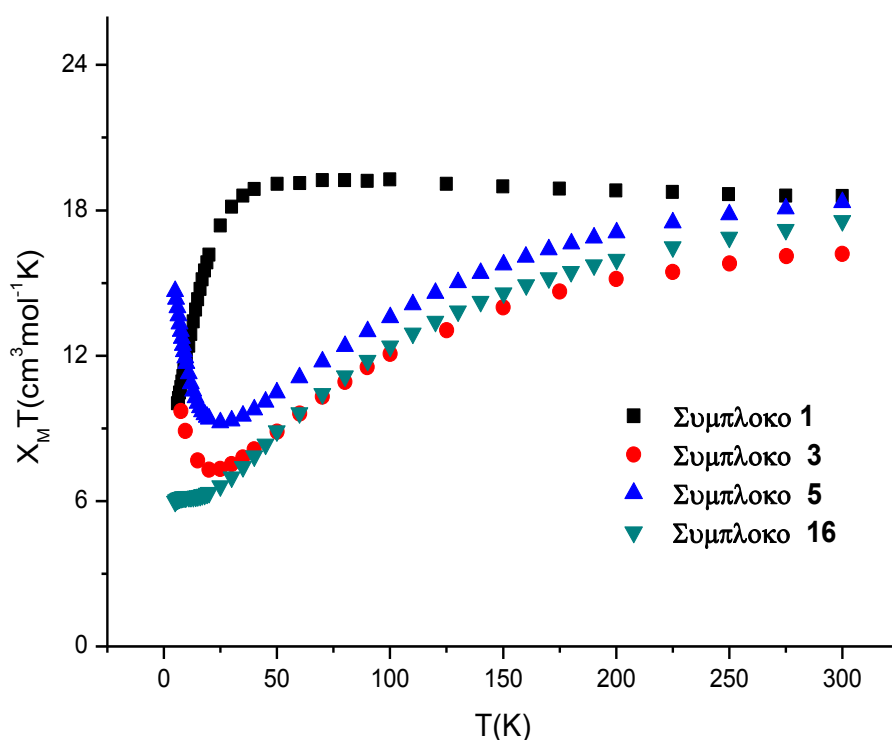
Για τα εξαπυρηνικά οξιμάτο σύμπλοκα των Τύπων I, II και III, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι ανάλυσης και ερμηνείας της μαγνητικής συμπεριφοράς τους. Η πρώτη μέθοδος βασίστηκε στην προσομοίωση (simulation) των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος MAGPACK<sup>[ref]</sup> ενώ στη δεύτερη μέθοδο χρησιμοποιήθηκε το σύγχρονο υπολογιστικό πρόγραμμα *Phi*<sup>[78]</sup>, το οποίο βασίζεται στην προσαρμογή (fitting) των δεδομένων σε κατάλληλα θεωρητικά μαγνητικά μοντέλα. Τέλος, επιχειρήσαμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των δύο διαφορετικών μεθόδων, ευελπιστώντας στη σύγκλιση των δύο διαφορετικών προσεγγίσεων.



## Z1. Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας Υπό Συνεχές Μαγνητικό Πεδίο

### Εξαπυρηνικά Σύμπλοκα Τύπου I

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1**, **3**, **5** και **16** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 5 – 300 K. Στην Εικόνα 45, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα τέσσερα σύμπλοκα.



**Εικόνα 45:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία  $\chi_M T$ , συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα τύπου I **1**, **3**, **5** και **16**.

Όλες οι πειραματικές τιμές του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , βρέθηκαν πολύ κοντά με τις θεωρητικές τιμές (spin only) που προβλέπονται για έξι τρισθενή ιόντα Mn ( $g = 2.00$ ) που δεν επικοινωνούν μαγνητικά μεταξύ τους, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.

**Πίνακας 8.** Θεωρητικές και Πειραματικές τιμές των  $\chi_M T$  για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **16**.

Σύμπλοκο	$\chi_M T$ στους 300 K ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) (πειραματικές τιμές)	$\chi_M T$ στους 300 K ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ) (Αναμενόμενη θεωρητική τιμή)
<b>1</b>	18	18
<b>3</b>	16.1	18
<b>5</b>	16.4	18
<b>16</b>	16,18	18

Ειδικότερα, για τα σύμπλοκα **3** και **5** στη θερμοκρασία των 300 K, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$   $16.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  για το **3** και  $16.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  για το **5**, αντίστοιχα, μειώνεται απότομα μέχρι τους  $\sim 25$  K για να λάβουμε την τιμή  $7.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$  για το **3**, και  $8.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$  για το **5**, και στη συνέχεια, με ελάττωση της θερμοκρασίας αυξάνεται για να λάβει στους 5 K την τελική τιμή  $7.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$  για το **3** και  $12.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$  για το **5**, αντίστοιχα, υποδηλώνοντας ταυτόχρονα αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές ή ανταγωνιστικές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων, με τις τιμές του γινομένου  $\chi_M T$  στους 5 K να υποδεικνύουν spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 4$  για το **5**, και  $S \approx 3$  για το **3**.

Για το σύμπλοκο **16** η τιμή  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε ίση με  $16.18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  και μειώνεται σταδιακά καθώς το σύμπλοκο ψύχεται μέχρι τους  $\sim 25$  K, όπου αρχίζει να μειώνεται γρήγορα για να φτάσει την τιμή  $5.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 5 K, υποδηλώνοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων, με την τιμή στους 5 K να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 3$ .

Αντίθετα, παρατηρώντας το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**, διαπιστώνουμε πως η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  αυξάνεται ελάχιστα μέχρι τους  $\sim 50$  K λαμβάνοντας την τιμή  $19.08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ , ενώ με περαιτέρω ελάττωση της θερμοκρασίας η τιμή  $\chi_M T$  μειώνεται και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή  $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$  στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ταυτόχρονα αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων και τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 4$ .

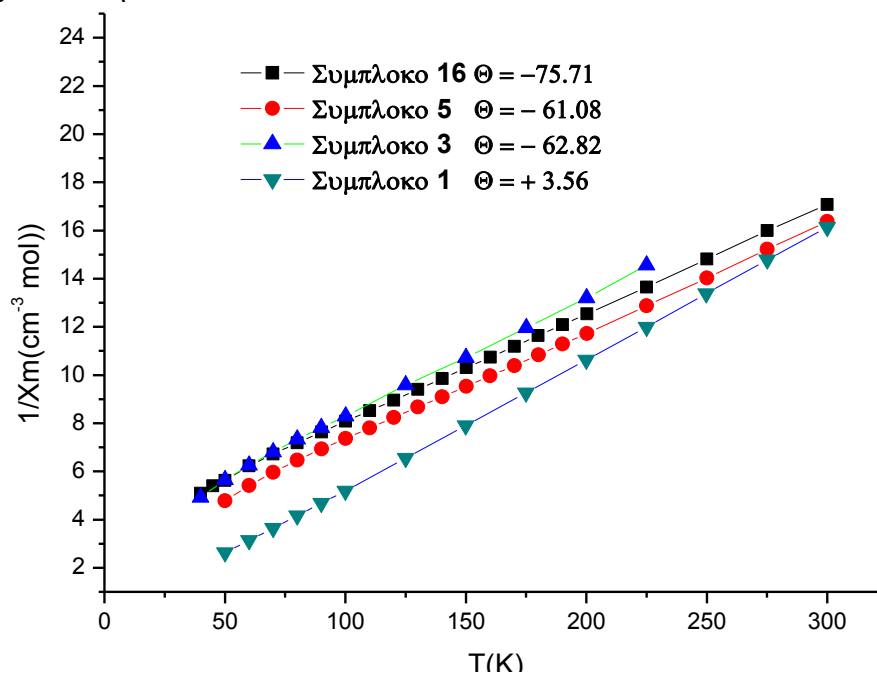
Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις, από τη σιδηρομαγνητική ή την αντισιδηρομαγνητική

συμπεριφορά, είναι αποτέλεσμα ανταγωνιστικών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα των συμπλόκων.

Για την διερεύνηση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων των συμπλόκων έγινε χρήση της σχέσης Curie-Weiss που παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)}$$

Από αυτήν τη σχέση, υπολογίζεται η σταθερά Weiss,  $\theta$ , σε K. Θετικές τιμές της σταθεράς υποδηλώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ αρνητικές τιμές υποδηλώνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Οι τιμές που λαμβάνει η σταθερά  $\theta$  για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **16** παρουσιάζονται στην Εικόνα 46.



**Εικόνα 46:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα Curie – Weiss για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **16**.

Για το σύμπλοκο **1** η σταθερά  $\theta$  παίρνει τιμή +3.56 K, η θετική τιμή της οποίας υποδεικνύει την κυρίαρχη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Για το σύμπλοκο **3** παρατηρείται αρνητική τιμή της σταθεράς  $\theta$  ίση με -62.82 K, υποδηλώνοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του συμπλόκου. Όσον αφορά τα σύμπλοκα **5** και **16** παρατηρείται επίσης αρνητικό πρόσημο στην τιμή της σταθεράς  $\theta$  με τιμές: -61.08 K και -75.71 K αντίστοιχα, γεγονός το οποίο υποδηλώνει επίσης κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών μεταλλικών ιόντων των  $Mn^{III}$ .

Εν συνεχεία, προκειμένου να αναλύσουμε τα πειραματικά δεδομένα, υιοθετήθηκαν δύο διαφορετικές μέθοδοι προσέγγισης και ερμηνείας της μαγνητικής συμπεριφοράς και των παραμέτρων που την διέπουν. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν και στις δύο μεθόδους αναφέρονται στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις,  $J$ , που αναπτύσσονται ανάμεσα σε γειτονικά ιόντα  $Mn^{III}$ , δεχόμενοι αρχικά ότι οι αλληλεπιδράσεις υπακούουν στη μαγνητοδομική συσχέτιση που διέπει τα οξοκεντρικά, οξιμικά, εξαφυρηνικά σύμπλοκα  $Mn^{III}$  με γενικότερο τύπο  $[Mn^{III}_6O_2(R-sao)_6(R-COO)_2(sol)_{2-4}]$  όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Η μαγνητοδομική συσχέτιση αναφέρεται στην εξάρτηση της ισχύος και του χαρακτήρα της μαγνητικής σύζευξης,  $J$ , από την διεδρη γωνία  $\{Mn-N-O-Mn\}$  που δημιουργεί η οξιμική γεφύρωση δύο ιόντων  $Mn^{III}$  από έναν R-sao υποκαταστάτη. Όσο πιο μεγάλη η γωνία Mn-N-O-Mn τόσο πιο πολύ αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτονικών  $Mn^{III}$  και συγκεκριμένα, για γωνίες  $>31.3^\circ$  η σύζευξη είναι σιδηρομαγνητική. Αντίθετα, για γωνίες  $<30.4^\circ$  η σύζευξη είναι αντισιδηρομαγνητική, ενώ ενισχύεται ο αντισιδηρομαγνητικός χαρακτήρας όσο μειώνεται η γωνία.

Στον Πίνακα 9 παρατίθενται οι διεδρες γωνίες Mn-N-O-Mn για τα σύμπλοκα Τύπου I (**1**, **3**, **5** και **16**) που μελετήσαμε μαγνητικά. Σύμφωνα με τις τιμές των διεδρων γωνιών υιοθετήθηκαν τρία μοντέλα μαγνητικών συζεύξεων με 2 ή 3  $J$ s (Εικόνα 47), και για τα οποία εξήχθησαν οι Χαμιλτονιανές εξισώσεις 1 – 3.

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

(1)

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

(2)

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

(3)

Συγκεκριμένα, το σύμπλοκο **1** υπάρχουν τουλάχιστον 2 διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων:

- μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_2$  και  $Mn_1'-Mn_2'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία Mn-O-Mn  $117.0^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn  $43.90^\circ$ , β)  $Mn_1-Mn_1'$ , μέσω δύο μονοατομικών οξιμάτο γεφυρών με γωνία Mn-O<sub>oxim</sub>-Mn της

τάξης των  $100.83^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση), γ)  $Mn_1-Mn_3$  και  $Mn_1-Mn_3'$  μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $92.09^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση).

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ α)  $Mn_3-Mn_2$  και  $Mn_3-Mn_2'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $124.44^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $11.94^\circ$ , β)  $Mn_3-Mn_1$  και  $Mn_3-Mn_1'$  μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $113.39^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-22.96^\circ$ .

Ομοίως με το σύμπλοκο **1**, στα σύμπλοκα **3** και **16** υπάρχουν οι παρακάτω διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων:

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_1$ , μέσω δύο μονοατομικών οξιμάτο γεφυρών με γωνία  $Mn-O_{oxim}-Mn$  της τάξης των  $99.61^\circ$  για το **3** και  $96.13^\circ$  για το **16** αντίστοιχα (διατριγωνική σύνδεση), β)  $Mn_1-Mn_2$  και  $Mn_1-Mn_2'$  μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $91.91^\circ$  για το **3** και  $78.35^\circ$  για το **16** αντίστοιχα (διατριγωνική σύνδεση).

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_3$  και  $Mn_1-Mn_3'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $119.98^\circ$  για το **3** και  $119.55^\circ$  για το **16** αντίστοιχα, και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $28.75^\circ$  για το **3** και  $0.19^\circ$  για το **16** αντίστοιχα, β)  $Mn_1-Mn_2$  και  $Mn_1-Mn_2'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $114.69^\circ$ , μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $22.11^\circ$  και μιας καρβοξυλάτο γέφυρας για το **3**, ενώ για το **16** οι αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις αποτελούνται από μια  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρα με γωνία  $Mn-O-Mn$   $117.11^\circ$  και μια οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $25.74^\circ$  και γ)  $Mn_3-Mn_2$  και  $Mn_3-Mn_2'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $121.70^\circ$  για το **3** και  $116.13^\circ$  για το **16** αντίστοιχα, και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $16.21^\circ$  για το **3** και  $12.99^\circ$  για το **16** αντίστοιχα.

Ομοίως, στο σύμπλοκο **5** διαπιστώνονται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων οι παρακάτω τρεις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις:

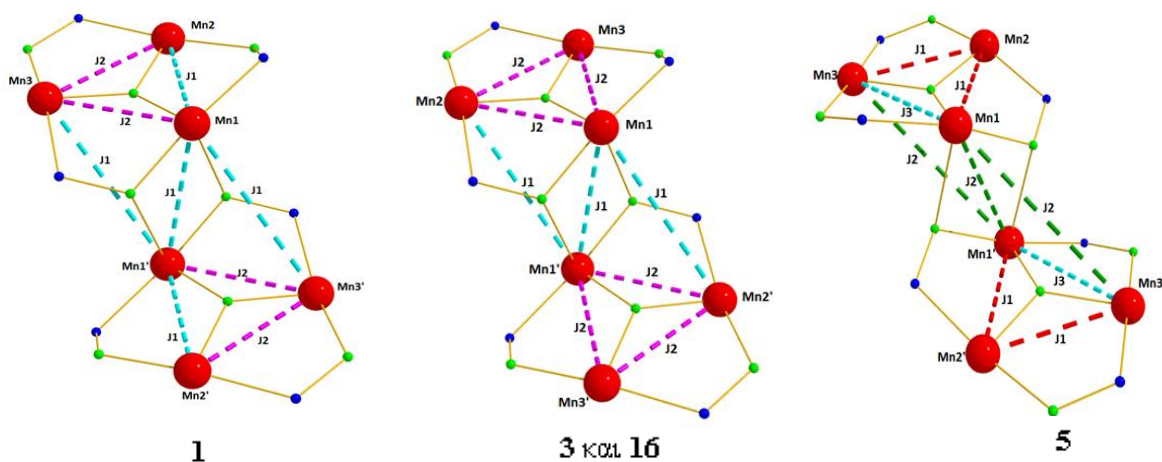
➤ μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_2$  και  $Mn_1-Mn_2'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $120.25^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $28.24^\circ$ , β)  $Mn_2-Mn_3$  και  $Mn_2-Mn_3'$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $120.97^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-15.94^\circ$ .

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ των α)  $Mn_1-Mn_1$ , μέσω δύο μονοατομικών οξιμάτο γεφυρών με γωνία  $Mn-O_{oxim}-Mn$  της τάξης των  $99.77^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση) β) και  $Mn_1-Mn_3$  και  $Mn_1-Mn_3'$ , μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $92.85^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση),

➤ και τέλος, μια αλληλεπίδραση  $J_3$  μεταξύ των α)  $Mn_1-Mn_3$  και  $Mn_1-Mn_3'$  μέσω μιας

$\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρας με γωνία Mn–O–Mn  $115.37^\circ$ , μιας καρβοξυλάτο γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn–N–O–Mn  $20.76^\circ$ .

Καταφέραμε με επιτυχία να προσομοιάσουμε τα πειραματικά δεδομένα με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK και να προσδιορίσουμε τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις,  $J$ , και για τα τέσσερα σύμπλοκα (Πίνακας 9). Οι τιμές των αλληλεπιδράσεων έρχονται σε συμφωνία με τις προβλεπόμενες, σύμφωνα με τη μαγνητοδομική συσχέτιση, τιμές καθώς στις περιπτώσεις που οι διέδρες γωνίες είναι μικρότερες των  $30.4^\circ$  οι αλληλεπιδράσεις είναι αντισηδηρομαγνητικές και όσο μειώνεται η γωνία ενισχύεται ο αντισηδηρομαγνητικός χαρακτήρας, ενώ σε μεγάλες διέδρες γωνίες ( $>31.4^\circ$ ) η σύζευξη είναι σηδηρομαγνητική.



**Εικόνα 47:** Τα τρία διαφορετικά μοντέλα μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την μαγνητική μελέτη των συμπλόκων **1**, **3**, **5** και **16**. Από αριστερό προς τα δεξιά, παρατίθεται το μοντέλο με δύο και τρεις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα.

**Πίνακας 9.** Συγκεντρωτικός πίνακας με τις διέδρες γωνίες των συμπλόκων **1**, **3**, **5** και **16** καθώς και τις προσδιορισμένες τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK.

Σύμπλοκο	{Mn-N-O-Mn} / °	$J_s / \text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	22.96, 11.94, 43.90	$J_1 = +2.00, J_2 = -1.49$
<b>3</b>	28.75, 22.11, 16.21	$J_1 = +12.70, J_2 = -7.87$
<b>5</b>	20.76, 28.24, 15.94	$J_1 = -8.85, J_2 = +17.00, J_3 = -7.75$
<b>16</b>	25.74, 0.19, 12.99	$J_1 = +7.20, J_2 = -6.00$

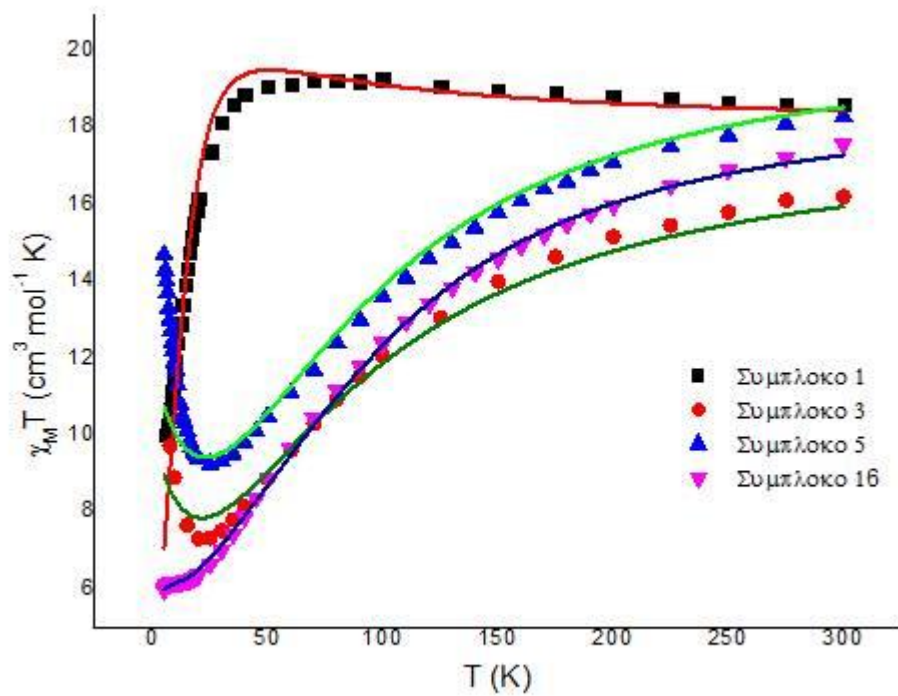
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, πραγματοποιήθηκε και μια επιπλέον μέθοδος ανάλυσης

της μαγνητικής συμπεριφοράς των συμπλόκων, με τη χρήση του προγράμματος Phi, το οποίο βασίζεται στην προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων. Στον Πίνακα 10 παρατίθενται συγκριτικά οι τιμές για τις αλληλεπιδράσεις  $J_1$ ,  $J_2$  και  $J_3$  όπως προσδιορίστηκαν τόσο με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK όσο και του προγράμματος Phi. Ειδικότερα, στο σύμπλοκο **1**, οι τιμές  $J$  που βρέθηκαν από το πρόγραμμα MAGPACK διαφέρουν ελάχιστα από αυτές του Phi, ενώ στις Εικόνες 48 και 49 φαίνεται πως με τη δεύτερη μέθοδο γίνεται ικανοποιητική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

**Πίνακας 10.** Συγκεντρωτικός πίνακας των συμπλόκων **1**, **3**, **5** και **16** με τις προσδιορισμένες τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK (αριστερά) και του προγράμματος Phi (δεξιά).

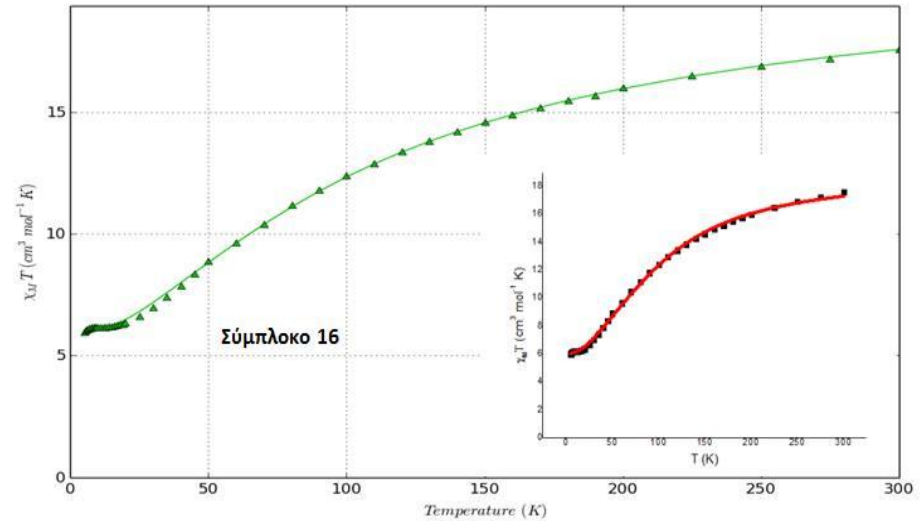
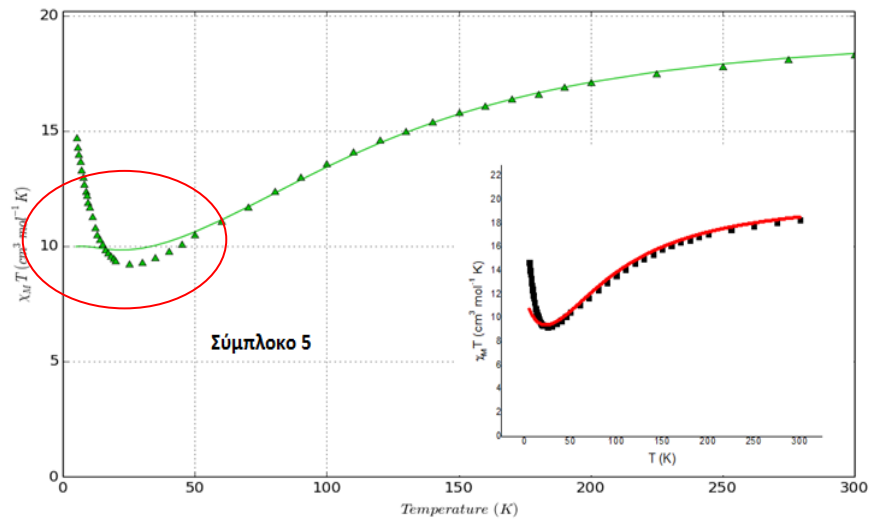
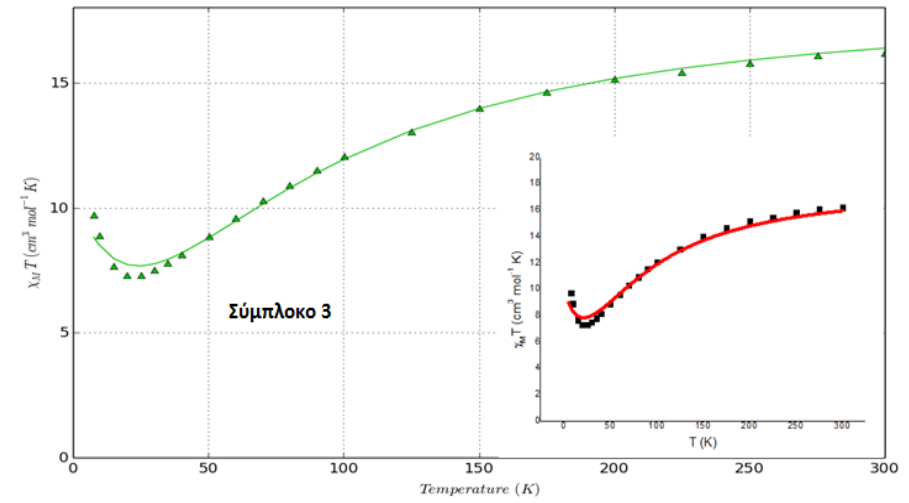
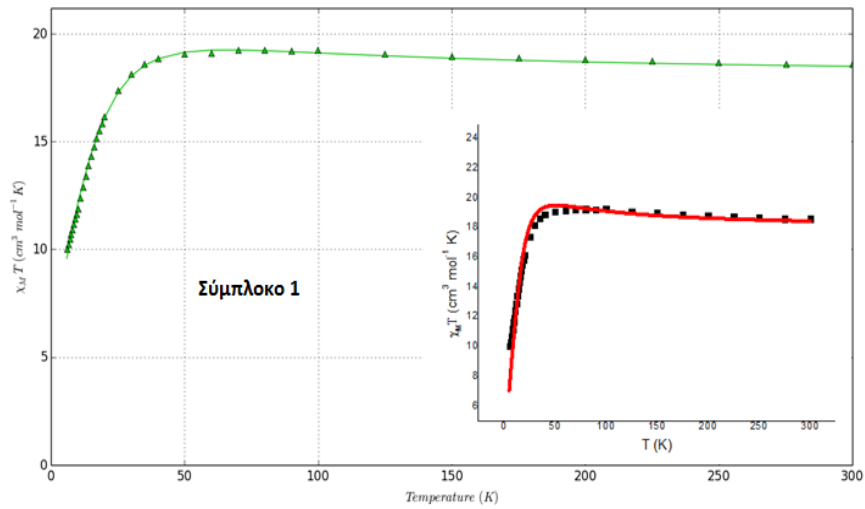
<b>.Σύμπλοκο</b>	<b><math>J_s/\text{cm}^{-1}</math> MAGPAC</b>	<b><math>J_s/\text{cm}^{-1}</math> Phi</b>
<b>1</b>	$J_1= +2.00, J_2= -1.49$	$J_1= +2.83, J_2= -1.32$
<b>3</b>	$J_1=+12.70, J_2= -7.87$	$J_1=+6.13, J_2= -7.18, J_3= +26.18$
<b>5</b>	$J_1= -8.35, J_2= +17.00,$ $J_3= -7.75$	$J_1= -8.56, J_2= +32.77,$ $J_3= -11.97$
<b>16</b>	$J_1= -6.00, J_2= +7.20$	$J_1= -5.00, J_2= -2.00,$ $J_3= +0.6$

Για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **16**, βρέθηκε τιμή σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S= 3, 4, 4$  και  $3$  αντίστοιχα, με τις πρώτες διεγερμένες καταστάσεις  $S_{ex}= 4, 3, 3$  και  $2$  αντίστοιχα να εντοπίζονται  $\sim 0.15, \sim 3.56, \sim 7.37$  και  $\sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα σε ενέργεια.



**Εικόνα 48:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα τρία σύμπλοκα **1**, **3**, **5** και **16** που απομονώσαμε. Οι συνεχόμενες γραμμές αφορούν την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.



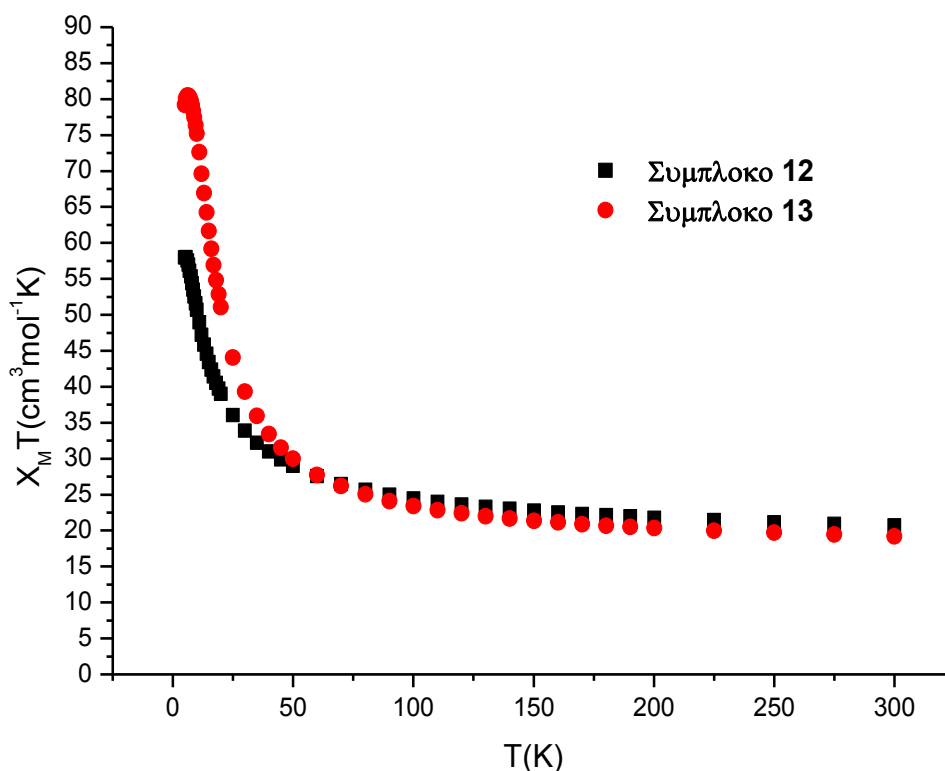


**Εικόνα 49:** Διαγράμματα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **1**, **3**, **5** και **16**. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή υποδεικνύει την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με το μοντέλο των  $J_s$  σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα που προκύπτουν από τη χρήση των δύο προγραμμάτων όπως φαίνεται στις εικόνες 48 και 49, διαπιστώνουμε ότι στο σύμπλοκο 5, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 50 K, στο Phi δεν επιτυγχάνεται προσαρμογή των πειραματικών σημείων τόσο καλά, όσο πραγματοποιείται κατά την προσομοίωση των ίδιων σημείων, με το ίδιο μοντέλο  $J_s$ , με τη χρήση MAGPACK.

## Εξαπυρηνικά Σύμπλοκα Τύπου II

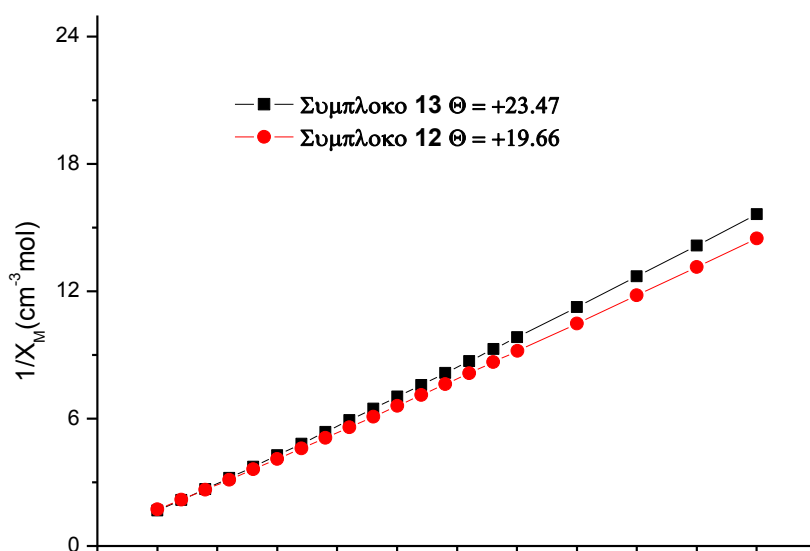
Στην Εικόνα 50, παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T, για τα σύμπλοκα Τύπου II, 12 και 13.



**Εικόνα 50:** Γραφική παράσταση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T για τα σύμπλοκα 12 και 13.

Για τα σύμπλοκα 12 και 13, η τιμή του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , στους 300 K, ισούται με  $20.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  και

18.43 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>, αντίστοιχα και είναι αρκετά κοντά στην spin-only τιμή (g=2.00) των 18.00 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> που αναμένεται για έξι ιόντα Mn<sup>3+</sup> υψηλού-spin, ενώ όπως φαίνεται στην Εικόνα 50, παρουσιάζουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Ειδικότερα, η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  αυξάνεται ελάχιστα έως τους ~150 K, λαμβάνοντας τιμή 22.58 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> για το σύμπλοκο **12** και 20.86 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> για το **13**, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται για να λάβει την τελική τιμή 58.00 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> και 77.40 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> στη θερμοκρασία των 5 K, για τα **12** και **13**, αντίστοιχα. Ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας των συμπλόκων επιβεβαιώνεται και από τις θετικές τιμές της σταθεράς Weiss, +19.66 και +23.47, για τα **12** και **13**, αντίστοιχα (Εικόνα 51).



**Εικόνα 51:** Διάγραμμα Currie – Weiss για τα σύμπλοκα **12** και **13**.

Στον Πίνακα 11 παρατίθενται οι διέδρες γωνίες Mn-N-O-Mn για τα σύμπλοκα τύπου II (**12** και **13**) που μελετήθηκαν. Σύμφωνα με τις τιμές των διέδρων γωνιών υιοθετήθηκε ένα μοντέλο μαγνητικών συζεύξεων ενός 1-J (Εικόνα 52).

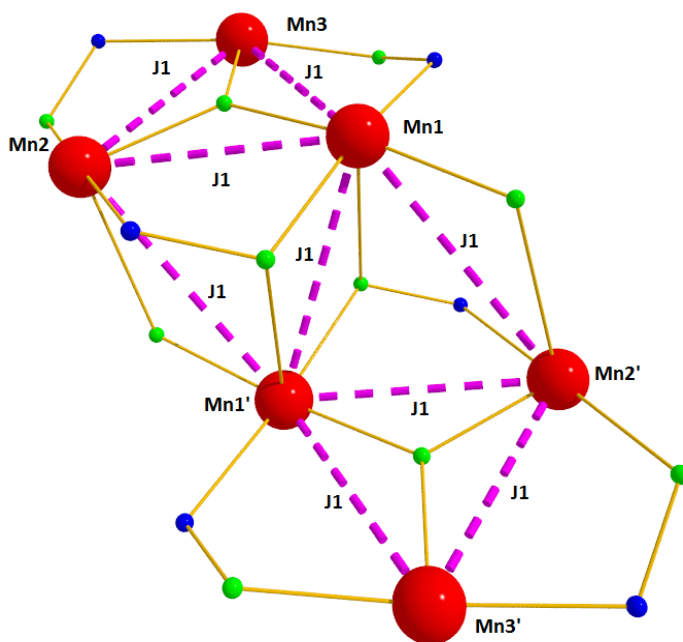
Συγκεκριμένα, για το σύμπλοκο **12** η μαγνητική επικοινωνία εντοπίζεται στα α) Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub> και Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub>', μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn-O-Mn 122.44° και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn 42.77°, β) Mn<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub> και Mn<sub>2</sub>-Mn<sub>3</sub>', μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn-O-Mn 118.17° και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn 38.48°, γ) Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>3</sub> και Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>3</sub>', μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn-O-Mn 118.74° και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn 33.29°, δ) Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub> και Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>2</sub>', μέσω μίας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn 33.° και ενός φαινολικού οξυγόνου (διατριγωνική σύνδεση) και ε) Mn<sub>1</sub>-Mn<sub>1</sub>', μέσω δύο

μονοατομικών οξειμάτο γεφυρών με γωνία Mn–O<sub>oxim</sub>–Mn της τάξης των 93.95° (διατριγωνική σύνδεση).

Για το σύμπλοκο **13** αντίστοιχα η μαγνητική σύζευξη παρατηρείται στα α) Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub> και Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub>' , μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn–O–Mn 121.37° και μιας οξειμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn–N–O–Mn 41.45°, β) Mn<sub>2</sub>–Mn<sub>3</sub> και Mn<sub>2</sub>–Mn<sub>3</sub>' , μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn–O–Mn 118.86° και μιας οξειμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn–N–O–Mn 40.56°, γ) Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>3</sub> και Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>3</sub>' , μέσω μιας μ<sub>3</sub>-O<sup>2-</sup> γέφυρας με γωνία Mn–O–Mn 118.92° και μιας οξειμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn–N–O–Mn 33.74, δ) Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub> και Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>2</sub>' , μέσω μίας οξειμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης Mn–N–O–Mn - 62.30° και ενός φαινολικού οξυγόνου (διατριγωνική σύνδεση) και ε) Mn<sub>1</sub>–Mn<sub>1</sub>' μέσω δύο μονοατομικών οξειμάτο γεφυρών με γωνία Mn–O<sub>oxim</sub>–Mn της τάξης των 95.34° (διατριγωνική σύνδεση).

Η Χαμιλτονιανή εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο που υιοθετήσαμε είναι η:

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1' + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3' + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3' + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2' + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1' + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_1') \quad (4)$$



**Εικόνα 52:** Το μοντέλο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε για τη μαγνητική μελέτη των συμπλόκων **12** και **13**.

Όπως και στα σύμπλοκα του τύπου I, έτσι και σε αυτά του τύπου II, καταφέραμε με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK, να προσομοιάσουμε τα πειραματικά δεδομένα και να προσδιορίσουμε τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J_s$  (Πίνακας 11). Συγκεκριμένα, βάσει της μαγνητοδομικής συσχέτισης, οι τιμές των αλληλεπιδράσεων έρχονται σε συμφωνία με τις προβλεπόμενες, εφόσον οι διέδρες γωνίες των μεταλλικών πυρήνων είναι μεγαλύτερες από  $31.4^\circ$ , γεγονός που συνεπάγεται σιδηρομαγνητική σύζευξη.

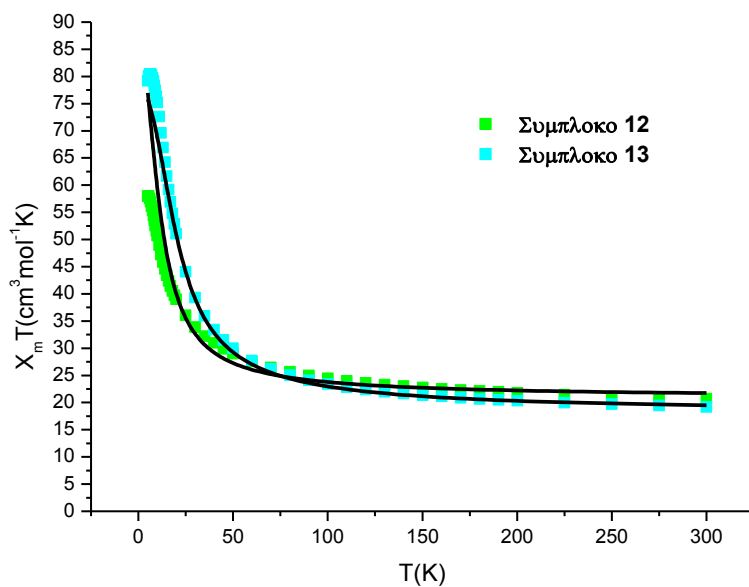
**Πίνακας 11.** Πίνακας με τις διέδρες γωνίες των συμπλόκων **12** και **13** καθώς και τις προσδιορισμένες τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK.

Σύμπλοκο	{Mn-N-O-Mn} / °	$J_s / \text{cm}^{-1}$
<b>12</b>	38.48, 33.29, 42.77	$J_1 = +0.84$
<b>13</b>	41.45, 40.56, 33.74	$J_1 = +1.35$

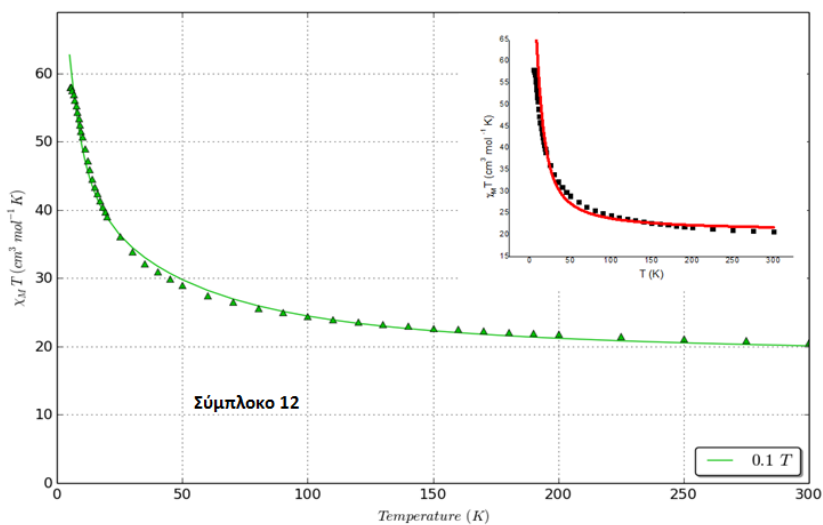
Η δεύτερη μέθοδος ανάλυσης της μαγνητικής συμπεριφοράς των παραπάνω συμπλόκων, με τη χρήση του προγράμματος Phi, έδειξε ταύτιση των τιμών των  $J_s$  με τις αντίστοιχες τιμές που βρέθηκαν από το υπολογιστικό πρόγραμμα MAGPACK για το σύμπλοκο **13**, ενώ για το σύμπλοκο **12** βρέθηκε να εμφανίζονται δύο μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J$  (και οι δύο σιδηρομαγνητικές) σε σχέση με την πρώτη μέθοδο. Σε αυτήν την περίπτωση, προτείνουμε το μοντέλο προσομοίωσης, καθώς απαιτεί λιγότερους παραμέτρους για την επίλυση του συστήματος από το μοντέλο της προσαρμογής, ούτως ώστε να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα υπερ-παραμετροποίησης. Στον Πίνακα 12 παρατίθενται συγκριτικά οι τιμές για τις αλληλεπιδράσεις  $J_1$ , όπως προσδιορίστηκαν τόσο με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK όσο και του προγράμματος Phi, ενώ στις Εικόνες 53 και 54 αναπαριστάται αντίστοιχα η προσομοίωση (simulation) και η προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων.

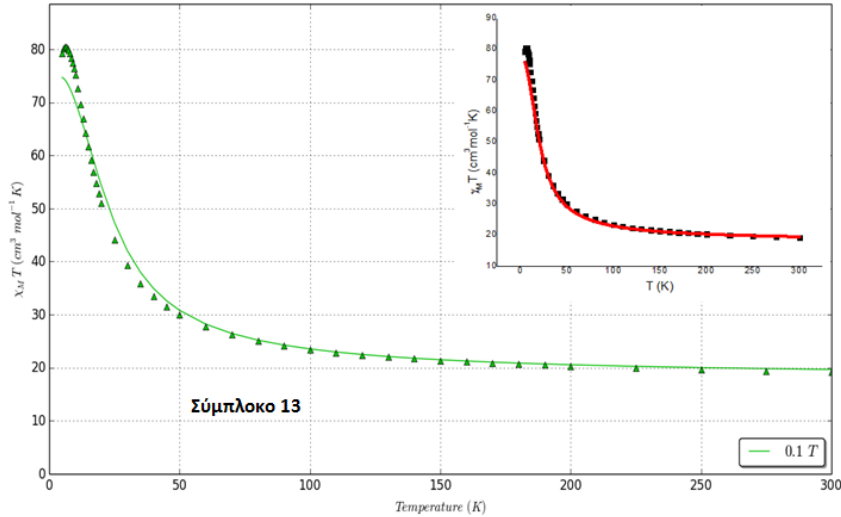
**Πίνακας 12.** Πίνακας με τις τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  όπως προσδιορίστηκαν από τα υπολογιστικά προγράμματα MAGPACK (αριστερά) και Phi (δεξιά), για τα σύμπλοκα **12** και **13**.

Σύμπλοκο	$J_s \text{ MAGPAC} / \text{cm}^{-1}$	$J_s / \text{cm}^{-1} \text{ Phi}$
12	$J_1 = +0.84$	$J_1 = +0.40, J_2 = +7.09$
13	$J_1 = +1.35$	$J_1 = +1.56$



**Εικόνα 53:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα **12** και **13**. Οι συνεχόμενες γραμμές αφορούν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

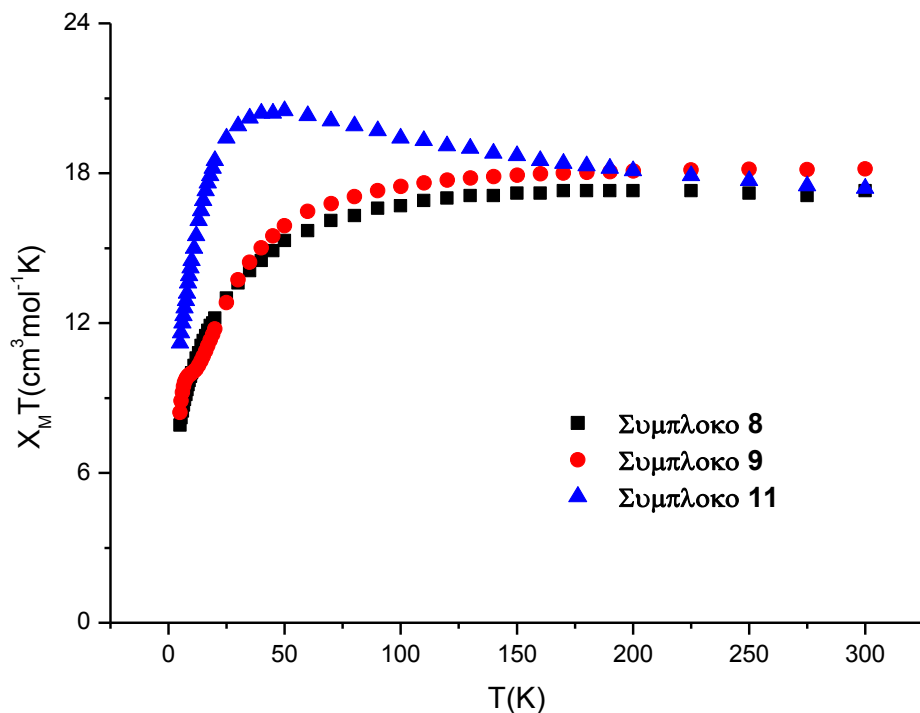




**Εικόνα 54:** Διαγράμματα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα **12** και **13**. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή υποδεικνύει την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

### Εξαπυρηνικά Σύμπλοκα Τύπου III

Για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11** το διάγραμμα του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 55.

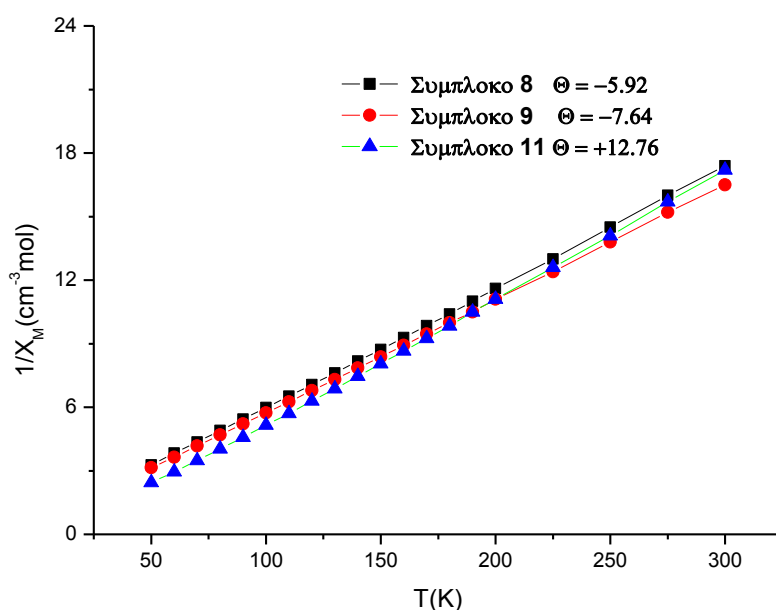


**Εικόνα 55:** Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα **8**, **9** και **13**.

Τα σύμπλοκα **8** και **9** παρουσιάζουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις καθώς η τιμή της  $\chi_M T$  μειώνεται όσο ελαττώνεται η θερμοκρασία. Ειδικότερα, στα δύο σύμπλοκα η τιμή  $\chi_M T$  διατηρείται σχεδόν σταθερή έως τους  $\sim 120$  K, ενώ καθώς μειώνεται περαιτέρω η θερμοκρασία, η τιμή  $\chi_M T$  μειώνεται για να λάβει την τελική της τιμή  $8.35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για το σύμπλοκο **8**, και  $8.42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για το σύμπλοκο **9** στους 5 K, υποδηλώνοντας τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 4$  και για τα δύο σύμπλοκα.

Αντίθετα, για το σύμπλοκο **11**, η τιμή  $\chi_M T$  αυξάνεται ελάχιστα μέχρι τους  $\sim 50$  K λαμβάνοντας την τιμή  $20.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , ενώ με περαιτέρω ελάττωση της θερμοκρασίας η τιμή  $\chi_M T$  μειώνεται και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή  $11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ταυτόχρονα αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων, εμφανίζοντας τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης,  $S \approx 4$ .

Η φύση των κυρίαρχων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων των συμπλόκων βρέθηκε από τις τιμές της σταθεράς Weiss  $-5.92$ ,  $-7.64$  και  $+12.76$  για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11** (Εικόνα 56).



**Εικόνα 56:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα Currie – Weiss για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11**.



Οι πειραματικές τιμές του γινομένου μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_{\text{M}}T$ , βρέθηκαν πολύ κοντά με τις θεωρητικές τιμές (spin only) που προβλέπονται για έξι τρισθενή ιόντα Mn ( $g = 2.00$ ) που δεν επικοινωνούν μαγνητικά μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου (Πίνακας 13).

**Πίνακας 13.** Θεωρητικές και Πειραματικές τιμές των  $\chi_{\text{M}}T$  για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11**.

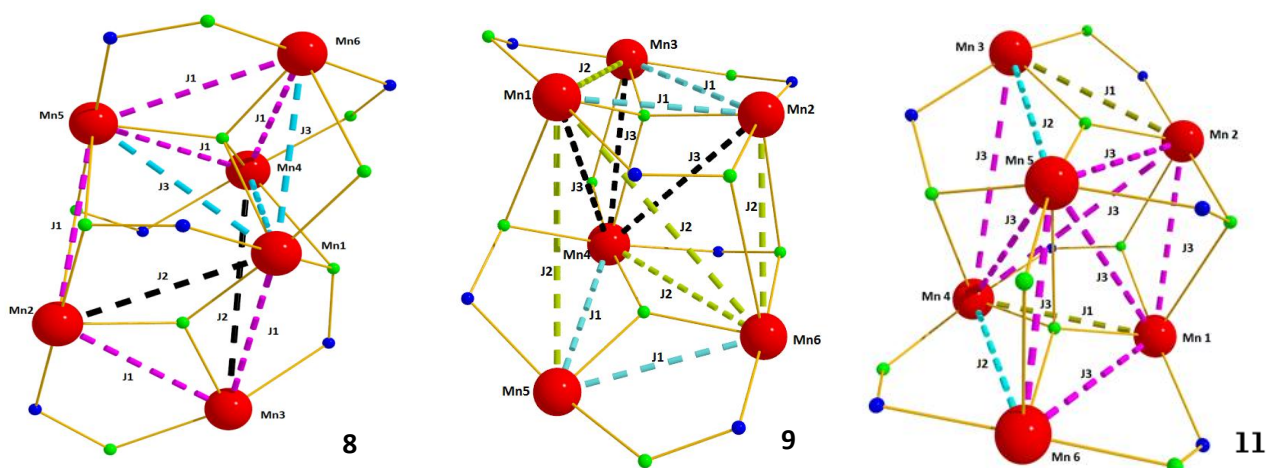
Σύμπλοκο	$\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K (πειραματικές τιμές)	$\chi_{\text{M}}T$ στους 300 K /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K (Αναμενόμενη θεωρητική τιμή)
<b>8</b>	18.26	18
<b>9</b>	18.14	18
<b>11</b>	17.6	18

Στον Πίνακα 14 παρατίθενται οι διεδρες γωνίες Mn-N-O-Mn για τα σύμπλοκα τύπου III (**8**, **9** και **11**) που μελετήθηκαν μαγνητικά. Σύμφωνα με τις τιμές των διεδρων γωνιών υιοθετήθηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα μαγνητικών συζεύξεων με 3  $J$ s (Εικόνα 57) και εξήχθησαν οι Χαμιλτονιανές 5 – 6:

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_2) - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4) - 2J_3 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6) \quad (5)$$

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_6) - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6) - 2J_3 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) \quad (6)$$

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2 (\hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6) - 2J_3 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5) \quad (7)$$



**Εικόνα 57:** Τα τρία διαφορετικά μοντέλα με τρεις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη μαγνητική μελέτη των συμπλόκων **8**, **9** και **11**.

Για τα σύμπλοκα τύπου III, τα οποία εμφανίζουν στο δομικό τους πυρήνα την ιδιαιτερότητα της  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας μεταξύ των τριγωνικών μονάδων, σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταλλικές πλειάδες της οικογένειας των  $[\text{Mn}_6/\text{oximate}]$ , τροποποιήσαμε το σύστημα αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκε στα σύμπλοκα τύπου II και III.

Στο σύμπλοκο **8** υπάρχουν τουλάχιστον 3 διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων:

- μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $\text{Mn}_1\text{-Mn}_3$  και  $\text{Mn}_2\text{-Mn}_3$ , μέσω μιας  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $\text{Mn-O-Mn}$   $113.68^\circ$  και  $120.32^\circ$  αντίστοιχα καθώς και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνίες στρέψης  $\text{Mn-N-O-Mn}$   $24.78^\circ$  και  $-16.42^\circ$ , β)  $\text{Mn}_4\text{-Mn}_5$ ,  $\text{Mn}_4\text{-Mn}_6$  και  $\text{Mn}_5\text{-Mn}_6$ , μέσω μιας  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνίες στρέψης  $\text{Mn-N-O-Mn}$   $-3.87^\circ$ ,  $-29.81^\circ$  και  $20.39^\circ$  αντίστοιχα, και γ)  $\text{Mn}_5\text{-Mn}_2$ , από μια μονοατομική οξιμάτο γέφυρα με γωνία  $\text{Mn-O}_{\text{oxim}}\text{-Mn}$  της τάξης των  $100.02^\circ$ .
- μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ α)  $\text{Mn}_1\text{-Mn}_2$ , μέσω μιας  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $\text{Mn-O-Mn}$   $121.61^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $\text{Mn-N-O-Mn}$   $49.98^\circ$ , και β)  $\text{Mn}_3\text{-Mn}_4$  μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $-85.92^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση)
- και τέλος, μια αλληλεπίδραση  $J_3$  μεταξύ α) των  $\text{Mn}_1\text{-Mn}_4$ , μέσω μιας  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας, και β)  $\text{Mn}_1\text{-Mn}_5$  μέσω μιας  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας και την αλκόξο ομάδα του οξιμικού υποκαταστάτη.

Ομοίως με το σύμπλοκο **8**, στο σύμπλοκο **9** υπάρχουν οι παρακάτω διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων:

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_2$  και  $Mn_2-Mn_3$ , μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνίες στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $15.95^\circ$  και  $17.72^\circ$  αντίστοιχα, β)  $Mn_4-Mn_5$  και  $Mn_5-Mn_6$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $112.83^\circ$  και  $116.79^\circ$  αντίστοιχα καθώς και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνίες στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $21.25^\circ$  και  $-19.70^\circ$ , και γ)  $Mn_2-Mn_6$ , μέσω δύο μονοατομικών οξιμάτο γεφυρών με γωνίες  $Mn-O_{oxim}-Mn$   $95.05^\circ$  και  $98.7^\circ$  αντίστοιχα.

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_3$  και  $Mn_4-Mn_6$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $121.51^\circ$  και  $116,16^\circ$  αντίστοιχα καθώς και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνίες στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-33.95^\circ$  και  $39.57^\circ$ , και β)  $Mn_1-Mn_5$  μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $88.12^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση),

➤ και τέλος, μια αλληλεπίδραση  $J_3$  μεταξύ α) των  $Mn_1-Mn_4$  και  $Mn_2-Mn_4$ , μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας, και β)  $Mn_3-Mn_4$  μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και της αλκόξο ομάδας του οξιμικού υποκαταστάτη.

Αντίστοιχα, στο σύμπλοκο **11** διαπιστώνονται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων οι παρακάτω τρεις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις:

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_1$  μεταξύ α)  $Mn_1-Mn_4$ , μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $29.80^\circ$ , και β) και  $Mn_2-Mn_3$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $122.67^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-25.51^\circ$ .

➤ μια αλληλεπίδραση  $J_2$  μεταξύ των α)  $Mn_4-Mn_6$  μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-36.21^\circ$ , και β) και  $Mn_5-Mn_3$ , μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $116.51^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $34.14^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση),

➤ και τέλος, μια αλληλεπίδραση  $J_3$  μεταξύ των α)  $Mn_1-Mn_6$  μέσω μιας  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρας και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $46.04^\circ$  β)  $Mn_3-Mn_4$  μέσω μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-81.15^\circ$  και την  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρα (διατριγωνική σύνδεση), γ)  $Mn_1-Mn_2$ , μέσω δύο μονοατομικών οξιμάτο γεφυρών με γωνίες  $Mn-O_{oxim}-Mn$   $100.22^\circ$  και  $103.43^\circ$  αντίστοιχα (διατριγωνική σύνδεση), δ)  $Mn_2-Mn_5$  μέσω μιας  $\mu_3-O^{2-}$  γέφυρας με γωνία  $Mn-O-Mn$   $120.72^\circ$  και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $46.94^\circ$  ε)  $Mn_1-Mn_5$  από την  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρα και μιας οξιμάτο γέφυρας με γωνία στρέψης  $Mn-N-O-Mn$   $-61.43^\circ$  (διατριγωνική σύνδεση), στ)  $Mn_6-Mn_5$  από την  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρα και την αλκόξο ομάδα του οξιμικού υποκαταστάτη (διατριγωνική σύνδεση), και η)  $Mn_4-Mn_5$  από την  $\mu_4-O^{2-}$  γέφυρα και μια μονοατομική οξιμάτο γέφυρα με γωνία  $Mn-O_{oxim}-Mn$   $99.80^\circ$ .

Με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK, καταφέραμε να προσομοιώσουμε τα πειραματικά δεδομένα και να προσδιορίσουμε τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J$  (Πίνακας 14). Μάλιστα, η φύση των αλληλεπιδράσεων είναι σε συμφωνία με την προβλεπόμενη, βάσει της μαγνητοδομικής συσχέτισης φύση, παρά την ύπαρξη της  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρας.

**Πίνακας 14.** Συγκεντρωτικός πίνακας με τις διέδρες γωνίες των συμπλόκων **12** και **13** καθώς και τις προσδιορισμένες τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK

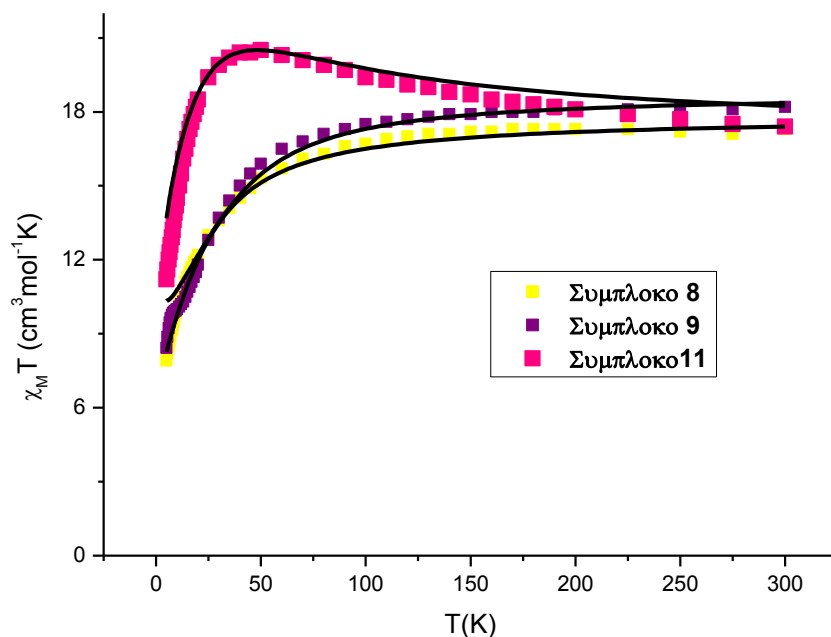
Σύμπλοκο	{Mn-N-O-Mn} / °	$J_s$ / $\text{cm}^{-1}$
<b>8</b>	16.42, 24.78, 49.98, 29.82, 20.38, 3.87	$J_1 = -1.86, J_2 = +1.56$
<b>9</b>	15.95, 17.72, 33.95, 21.25, 19.70, 39.57	$J_1 = -3.1, J_2 = +1.96$
<b>11</b>	46.94, 34.14, 25.51, 46.04, 36.21, 29.80	$J_1 = -5.75, J_2 = +2.38, J_3 = +2.78$

Στην συνέχεια, εφαρμόστηκε αντίστοιχα η μέθοδος ανάλυσης της μαγνητικής συμπεριφοράς μέσω του προγράμματος Phi. Στον Πίνακα 15 παρατίθενται συγκριτικά οι τιμές για τις αλληλεπιδράσεις  $J_1, J_2$  και  $J_3$  όπως προσδιορίστηκαν με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK και του προγράμματος Phi, ενώ στις Εικόνες 58 και 59, αναπαριστώνται αντίστοιχα η προσομοίωση και προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

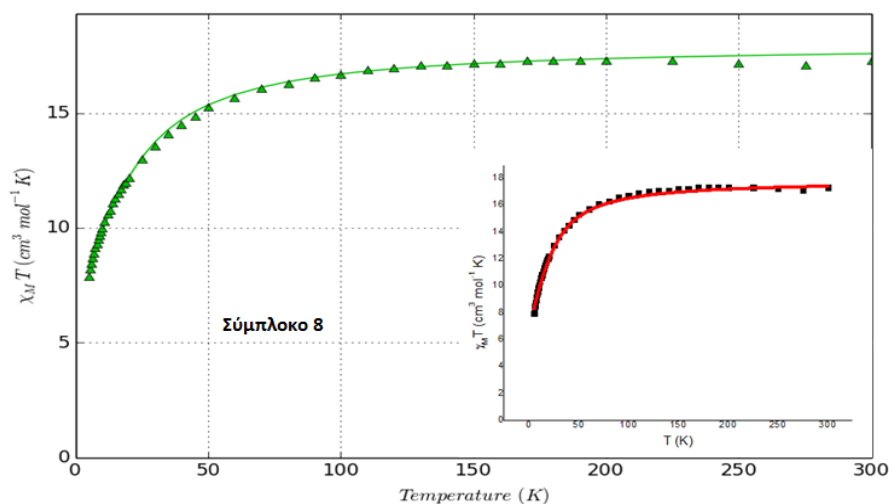
**Πίνακας 15.** Συγκεντρωτικός πίνακας των συμπλόκων **8, 9** και **11** με τις τιμές των αλληλεπιδράσεων  $J$  όπως προσδιορίστηκαν από τα υπολογιστικά προγράμματα MAGPACK και Phi.

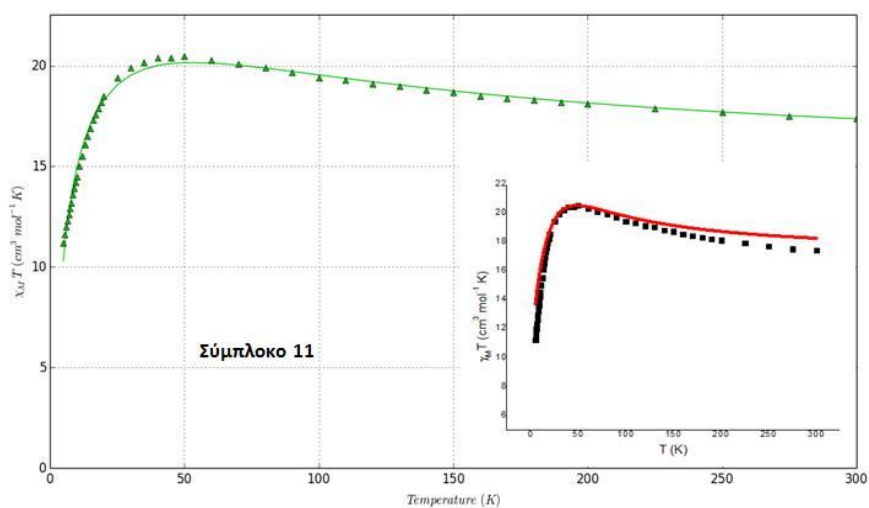
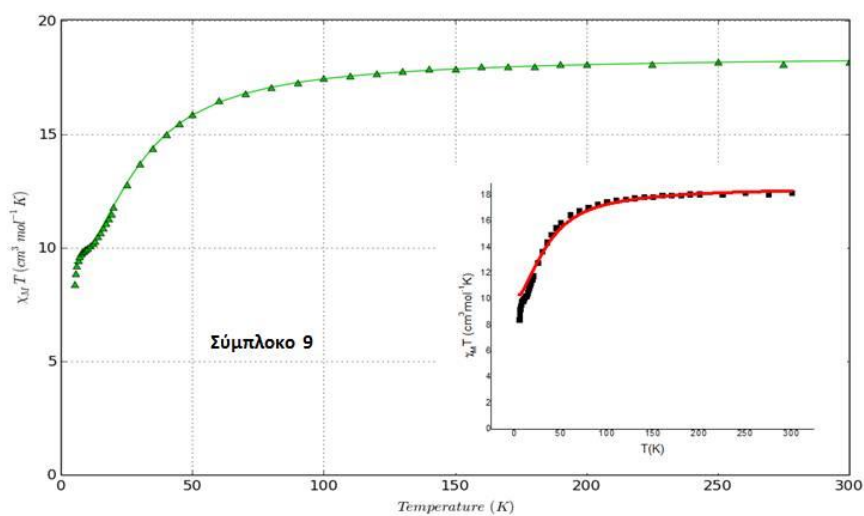
Σύμπλοκο	$J_s$ MAGPAC / $\text{cm}^{-1}$	$J_s$ / $\text{cm}^{-1}$ Phi
<b>8</b>	$J_1 = -1.86, J_2 = +1.56,$	$J_1 = -1.62, J_2 = +0.12,$ $J_3 = +1.11$
<b>9</b>	$J_1 = -3.1, J_2 = +1.96$	$J_1 = -2.92, J_2 = +2.86$ $J_3 = +0.08$
<b>11</b>	$J_1 = -5.75, J_2 = +2.38,$ $J_3 = +2.78$	$J_1 = -7.59, J_2 = +0.18,$ $J_3 = +10.84$

Η τιμή  $s_{\text{spin}}$  της θεμελιώδους κατάστασης για το σύμπλοκο **11** βρέθηκε  $S=4$ , με την πρώτη τιμή διεγερμένης κατάστασης  $S=5$  να βρίσκεται  $4.00 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα. Ωστόσο, για τα σύμπλοκα **8** και **9** δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή  $s_{\text{spin}}$  της θεμελιώδους κατάστασης καθώς για το **8** οι τιμές  $S=3, 2, 1, 0$  εντοπίζονται εντός  $4 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ για το **9** οι τιμές  $S=4, 3, 2, 1$  εντοπίζονται εντός  $5 \text{ cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 58:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα τρία σύμπλοκα **8**, **9** και **11** που απομονώσαμε. Οι συνεχόμενες γραμμές αφορούν την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.





**Εικόνα 59:** Διαγράμματα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11**. Η συνεχόμενη πράσινη γραμμή υποδεικνύει την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Τέλος, στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται για τα εξαπυρηνικά σύμπλοκα Mn που ανήκουν στους τύπους I, II και III, οι τιμές σπιν της θεμελιώδους και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης, όπως υπολογίστηκαν τόσο βάσει του προγράμματος προσομοίωσης Magpack όσο και του προγράμματος προσαρμογής Phi. Επιπλέον, παρουσιάζεται η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο αυτών καταστάσεων και για τα δύο προγράμματα.

Σύμπλοκο	S <sub>ground state</sub>		S <sub>1st excited state</sub>		Διαφορά Ενέργειας S <sub>gs</sub> και S <sub>exc</sub> / cm <sup>-1</sup>	
	Magpack	Phi	Magpack	Phi	Magpack	Phi
<b>Τύπος I</b>						
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>1</b> )	3	3	4	4	~0.153	~0.197
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> )	4	4	3	3	~3.56	~4.92
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )	4	4	3	3	~7.37	~5.1
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (phamidox) <sub>6</sub> (OAc) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ] ( <b>16</b> )	3	2	2	3	~0.7	~1.5
<b>Τύπος II</b>						
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> )	12	12	11	11	~3.28	~2.61
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Etsao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )	12	12	11	11	~5.4	~7.02
<b>Τύπος III</b>						
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>8</b> )	3	3	4	4	~7.97	~1.4
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>9</b> )	4	4	3	3	~7.2	~11.7
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	4	4	5	3	~0.054	~0.069

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του παραπάνω Πίνακα, συμπεραίνουμε ότι σε όλα τα σύμπλοκα υπάρχει ταύτιση μεταξύ των τιμών σπιν στις δύο καταστάσεις, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές υπολογιστικές μεθόδους. Επιπλέον, για τα σύμπλοκα **3, 5, 12, 13, 8,** και **9** διαπιστώνουμε ότι υπάρχει διαχωρισμός της θεμελιώδους από την πρώτη διεγερμένη κατάσταση, πράγμα που δεν ισχύει για τα σύμπλοκα **1, 11** και **16** όπου η διαφορά είναι πολύ μικρή.

Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ της δομής και της μαγνητικής συμπεριφοράς σε πολυμεταλλικά σύμπλοκα, γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη καθώς αυξάνεται η πυρηνικότητα, δεδομένου ότι πρέπει να ελέγχονται όλοι οι παράγοντες που συνεισφέρουν στη μαγνητική επικοινωνία. Για την οικογένεια των [Mn<sub>6</sub>], αυτό σημαίνει πως πρέπει να εξεταστεί ο συνδυασμός των υποκαταστατών, η σχετική τους θέση, τα μήκη δεσμών καθώς και οι γωνίες τους. Οι παράγοντες αυτοί μελετήθηκαν εκτενώς, και παρατηρήσαμε πως κυρίαρχο ρόλο στη μαγνητική επικοινωνία των κέντρων μαγγανίων διαδραματίζει η στρέψη της δίδερης γωνίας Mn – N – O – Mn που προκύπτει από την αλλαγή του μεγέθους των υποκαταστατών. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η σχέση μεταξύ της παρατηρούμενης τιμής J για κάθε ζεύγος γειτονικών ιόντων μαγγανίου και α) της μετατόπισης της όξο γέφυρας από το επίπεδο των μαγγανίων του τριγώνου, καθώς προηγούμενες μελέτες σε ανάλογα συστήματα αναφέρουν πως αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της ένωσης με αύξηση της απόστασης, β) του εύρους των γωνιών Mn – (μ<sub>3</sub>-O) – Mn, καθώς μελέτες σε οξοκεντρικά

σύμπλοκα του μαγγανίου προτείνουν πως σε γωνίες κάτω των  $120^\circ$  η επικοινωνία μεταβαίνει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική<sup>[146]</sup>, γ) τις αποστάσεις  $Mn^{3+}-O^{2-}$ , και δ) τις γωνίες στρέψης  $Mn-N-O-Mn$ . Στους Πίνακες 16 και 17 δίδονται οι δομικές και μαγνητικές παράμετροι των μαγνητικών πυρήνων των εξαπυρηνικών συμπλόκων τύπου I, II, III αντίστοιχα (**1**, **3**, **5**, **8**, **9**, **11**, **12**, **13** και **16**), η εξέταση των οποίων μας επιτρέπει να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με την ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων για τα εξαπυρηνικά οξείματα σύμπλοκα τύπου I, II, και ταυτόχρονα ανοίγουν νέα πεδία έρευνας και παρακολούθησης της οικογενείας συμπλόκων  $[Mn_6]$  τύπου III.

Μέχρι την έως τώρα μελέτη μας, μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα με ασφάλεια:

1. Στις περιπτώσεις των συμπλόκων των Τύπων I και II, η επικοινωνία μεταξύ των τριγώνων μαγγανίου είναι πάντα σιδηρομαγνητική, ενώ για αυτά του Τύπου III δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιος γενικός κανόνας,
2. Η σύζευξη ανά ζεύγος  $Mn^{III}$  καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες  $Mn-O-N-Mn$ . Όσο μεγαλύτερη των  $31^\circ$  είναι η διεδρη γωνία, τόσο αυξάνεται ο σιδηρομαγνητικός χαρακτήρας της σύζευξης, ενώ αντίστοιχα όσο μικρότερη των  $31^\circ$  είναι η διεδρη, τόσο ενισχύεται η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη του ζεύγους,
3. Για διεδρες γωνίες μεγαλύτερες των  $\sim 31^\circ$  η αλληλεπίδραση αλλάζει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική,
4. Η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου καθορίζεται από τις διεδρες γωνίες των γειτονικών ιόντων Mn και όχι από το μέσο όρο των γωνιών αυτών.
5. Η παρουσία καρβοξυλικών υποκαταστατών φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα την ισχύ της μαγνητικής σύζευξης, J.
6. Στην περίπτωση που σε κάθε ζεύγος  $Mn^{III}_2$  επικρατεί σιδηρομαγνητική σύζευξη (π.χ. σε σύμπλοκο με  $S=12$ ), όσο μεγαλύτερη είναι η διεδρη γωνία  $Mn-N-O-Mn$ , α, τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό φράγμα χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ . Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τα σύμπλοκα **12** και **13** (Πίνακας 17) με  $J = +0.84 \text{ cm}^{-1}$  και  $J = +1.35 \text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, οι τιμές  $U_{eff}$  είναι 35.74K και 62.67. Αυτό οφείλεται στο ότι αύξηση της γωνίας στρέψης οδηγεί σε αύξηση των  $|J|$  γεγονός που συνεπάγεται καλύτερα διαχωρισμένες θεμελιώδεις καταστάσεις του σπιν από τις αντίστοιχες διηγευμένες.



**Πίνακας 16.** Επιλεγμένες διατομικές (Å) και γωνίες (°) για τα σύμπλοκα **1, 3, 5, 8, 9, 11, 12, 13** και **16**

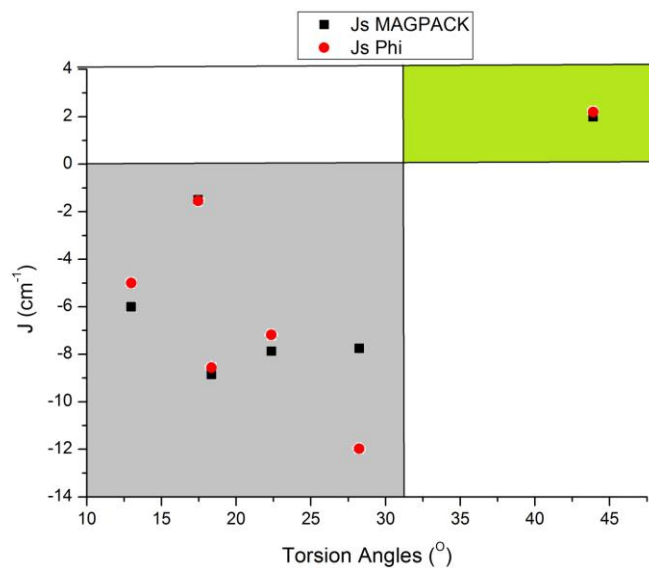
Σύμπλοκο	Απόσταση Mn – (μ <sub>3</sub> – O) / Å						Απόσταση Mn <sub>3plane</sub> – (μ <sub>3</sub> – O) / Å	Γωνία Mn – (μ <sub>3</sub> – O) – Mn / °						Απόσταση Mn – O <sub>phen</sub> / Å						Απόσταση Mn – O <sub>2CR</sub> / Å				
	Mn1-O		Mn2-O		Mn3-O			Mn1-O-Mn2	Mn2-O-Mn3	Mn3-O-Mn1	Mn1-O	Mn2-O	Mn3-O	Mn1-O		Mn2-O		Mn3-O						
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>1</b> )	1.907	1.872	1.820				0.2460	117.00	124.44	113.39	1.805	1.961	1.832	2.175	1.975									
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> )	1.877	1.858	1.879				0.2071	114.69	121.70	119.98	1.871	1.853	1.866	2.118	2.086									
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )	1.881	1.890	1.851				0.2110	120.25	120.97	115.37	1.875	1.861	1.857	2.154	2.125									
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (phamidox) <sub>6</sub> (OAc) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ] ( <b>16</b> )	1.880	1.889	1.893				0.2953	117.11	116.13	119.55	-	-	-	2.176	2.268									
<b>Τύπος II</b>																								
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> )	1.875	1.881	1.886				0.0877	122.44	118.17	118.74	1.927	1.867	1.858	2.094	-									
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )	1.873	1.888	1.886				0.1008	121.37	118.86	118.92	1.911	1.864	1.860	2.104	-									
<b>Τύπος III</b>	Mn 1-O	Mn 2-O	Mn 3-O	Mn 4-O	Mn 5-O	Mn 6-O	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	Mn 1-O-Mn 2	Mn 2-O-Mn 3	Mn 3-O-Mn 1	Mn 4-O-Mn 5	Mn 5-O-Mn 6	Mn 6-O-Mn 4	Mn 1-O	Mn 2-O	Mn 3-O	Mn 4-O	Mn 5-O	Mn 6-O				
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>8</b> )	1.878	1.876	1.847	1.917	1.923	1.932	0.4464	0.2273	121.61	120.32	113.68	111.93	115.92	116.50	1.855	1.843	1.844	1.873	1.896	1.867	2.190	2.143	2.127	2.092
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>9</b> )	1.865	1.866	1.854	1.916	1.911	1.912	0.4227	0.1275	114.87	122.22	121.51	112.83	116.79	116.16	1.847	1.843	1.864	1.897	1.834	1.850	2.151	2.140	2.112	2.079
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	1.867	1.873	1.844	1.909	1.925	1.920	0.4010	0.0330	120.73	122.67	116.50	112.75	116.95	117.57	1.904	1.839	1.828	1.862	1.839	1.863	2.193	2.146	2.124	2.089

**Πίνακας 17.** Μαγνητοδομικές παράμετροι για τα σύμπλοκα **1, 3, 5, 8, 9, 11, 12, 13** και **16**: διέδρες γωνίες Mn-N-O-Mn συναρτήσεως των J και S.

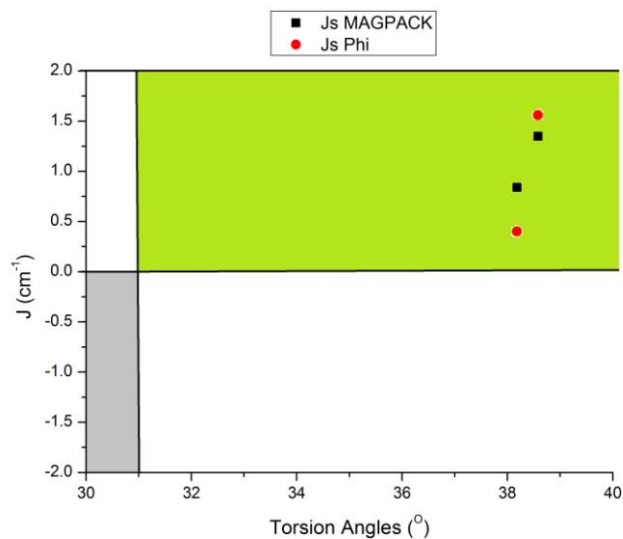
Σύμπλοκο	Κρυσταλλικό Σύστημα	Ομάδα Χώρου Συμμετρίας	$\alpha / ^\circ$ Mn 1-2, Mn 2-3, Mn 1-3	J / cm <sup>-1</sup> J <sub>1</sub> J <sub>2</sub> , J <sub>3</sub> Magpack	J / cm <sup>-1</sup> J <sub>1</sub> J <sub>2</sub> , J <sub>3</sub> Phi	S <sup>b</sup>	g <sup>c</sup> Magpack	g <sup>c</sup> Phi	D /cm <sup>-1</sup> Id	$\tau_0/S^e$	U <sub>eff</sub> / K <sup>f</sup>
<b>Τύπος I</b>											
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] ( <b>1</b> )	Τρικλινές	P-1	22.96, 11.94, 43.90	+2.00, -1.49	+2.83, -1.32	4	2.00	1.99	-	-	-
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> )	Τρικλινές	P-1	28.75, 22.11, 16.21	+12.70, -7.87	+6.13, -7.18, +26.18	3-4	2.03	2.00	-	-	-
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (sao) <sub>6</sub> (C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> )	Τρικλινές	P-1	20.76, 28.24, 15.94	-8.35, +17.00, -7.75	+32.77, -11.57	4	2.00	2.00	-	-	-
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (phamidox) <sub>6</sub> (OAc) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ] ( <b>16</b> )	Τρικλινές	P-1	25.74, 0.19, 12.99	+7.20, -6.00	+0.60, -5.00, -2.00	3-4	1.99	1.99	-	-	-
<b>Τύπος II</b>											
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>6</sub> ] ( <b>12</b> )	Τρικλινές	P-1	42.77, 38.48, 33.29	+0.84,	+0.4, +7.09	12	2.05	2.00	-0.25	14.20 x 10 <sup>-9</sup>	35.74
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )	Μονοκλινές	P2 <sub>1</sub> /c	41.45, 40.56, 33.74	+1.35,	+1.56	12	2.00	1.99	-0.44	1.52 x 10 <sup>-10</sup>	62.67
<b>Τύπος III</b>			$\alpha / ^\circ$ Mn 1-2, Mn 2-3, Mn 1-3, Mn 4-5, Mn 5-6, Mn 4-6								
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>8</b> )	Τρικλινές	P-1	16.42, 24.78, 49.98, 29.82, 20.38, 3.87	-1.86, +1.56,	-1.62, +0.12, -1.11	4	1.99	1.99	-	-	-
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Me-sao) <sub>6</sub> (C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)(H <sub>2</sub> O)] ( <b>9</b> )	Τρικλινές	P-1	15.95, 17.72, 33.95, 21.25, 19.70, 39.57	-3.1, +1.96	-2.92, +2.86, +0.08	4	2.04	1.92	-	-	-
[Mn <sub>6</sub> <sup>III</sup> O <sub>2</sub> (Et-sao) <sub>6</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> )	Τρικλινές	P-1	46.94, 34.14, 25.51, 46.04, 36.21, 29.80	-5.75, +2.38, +2.78	-7.59, 0.18, +10.84	4	1.9	1.83	-	-	-

Τέλος, για την κατανόηση της συνεισφοράς των διεδρων γωνιών στην μαγνητική επικοινωνία των μεταλλικών κέντρων, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των διεδρων γωνιών συναρτήσει των τιμών J και για τους τρεις τύπους των  $[Mn_6]$  (Εικόνα 60).

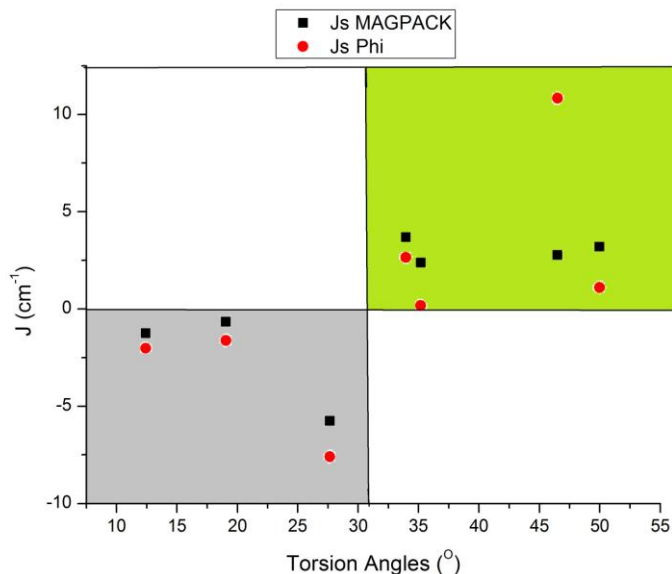
A)



B)



Γ)



**Εικόνα 60.** Διαγράμματα των παραμέτρων J συναρτήσει των διέδρων γωνιών Mn – N – O – Mn για όλα τα μέλη της οικογένειας των  $[Mn_6]$  και των τριών τύπων (Τύπος I (A), Τύπος II (B), Τύπος III (Γ)). (Σημείωση: Σε αρκετές περιπτώσεις για την κατασκευή αυτού του ποιοτικού διαγράμματος, έγινε χρήση του μέσου όρου των διέδρων γωνιών.

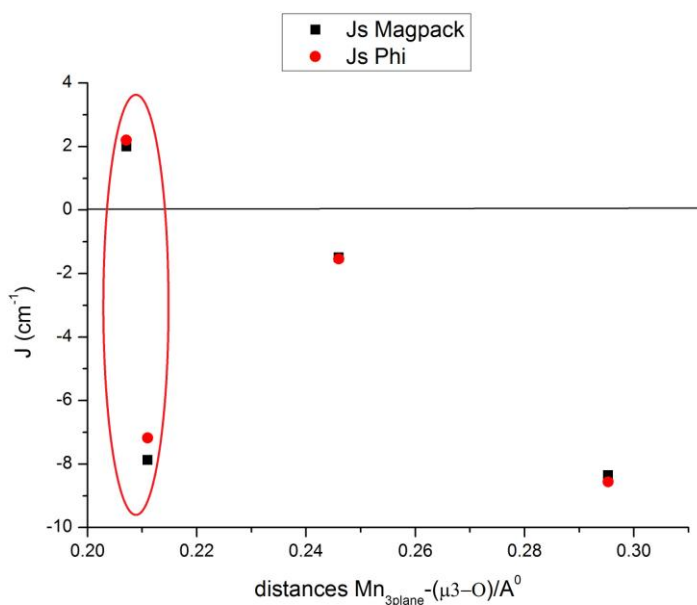
Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα διαγράμματα αυτά έχουν καθαρά ποιοτικό χαρακτήρα, δεδομένου ότι σε κάθε περίπτωση έχουν προσομοιωθεί τα πειραματικά δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιώντας το πιο απλό θεωρητικό μοντέλο. Όπως παρατηρούμε, η μαγνητοδομική συσχέτιση φαίνεται να ισχύει και για τους τρεις τύπους των  $[Mn_6]$ , καθώς για γωνίες κάτω των  $31^\circ$  οι τιμές της μαγνητικής επικοινωνίας J, έχουν αρνητική τιμή υποδεικνύοντας αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα, ενώ για τιμές άνω των  $31^\circ$  έχουν θετική τιμή και σιδηρομαγνητικό χαρακτήρα. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να εξαχθεί με σιγουριά για τους δυο πρώτους τύπους των  $[Mn_6]$  καθώς έχουν μελετηθεί εκτενώς. Τα σύμπλοκα τύπου III, συντίθενται για πρώτη φορά και δεν είναι ικανός ο αριθμός τους για να μπορέσουμε με απόλυτη σιγουριά να πούμε ότι ακολουθούν το μαγνητοδομικό κανόνα. Οι πρώτες μελέτες όμως, δείχνουν πως ακολουθούν αυτόν τον κανόνα.

Το επόμενο βήμα ήταν να διερευνήσουμε αν οποιοσδήποτε άλλος γεωμετρικός παράγοντας των συμπλόκων διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στη φύση και ένταση της μαγνητικής επικοινωνίας μεταξύ γειτονικών ιόντων τρισθενούς μαγγανίου. Όπως αποδείξαμε παραπάνω, η γωνία στρέψης της γέφυρας Mn-N-O-Mn επηρεάζει σημαντικά τη φύση (σιδηρομαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική) και την ένταση της μαγνητικής αλληλεπίδρασης,

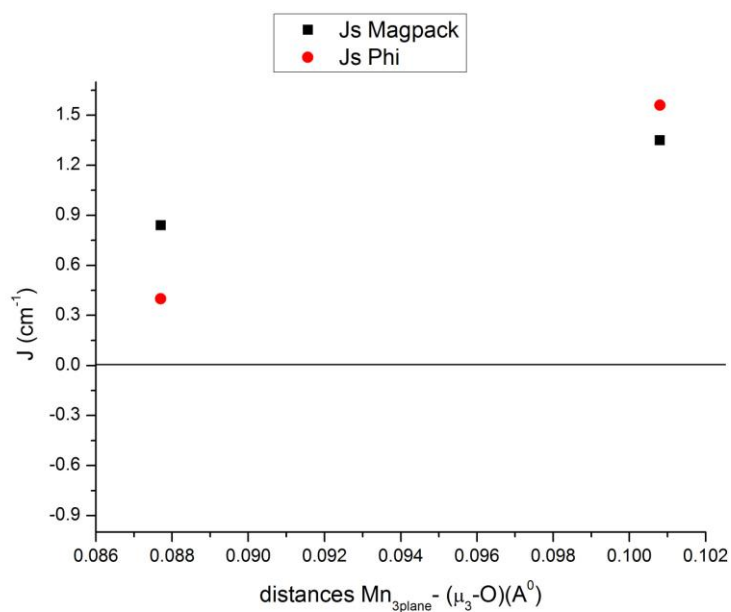
και αυτό φαίνεται ξεκάθαρα από τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην Εικόνα 60 στα οποία παρουσιάζεται ξεκάθαρη τάση και σημείο αλλαγής της μαγνητικής συμπεριφοράς σε  $\sim 31^\circ$ . Παρόλα αυτά, η μελέτη μας δεν μπορεί να είναι ολοκληρωμένη αν δεν εξετάσουμε όλες τις δομικές παραμέτρους του συστήματος για να εξακριβώσουμε αν υπάρχουν και άλλες σημαντικές/κυρίαρχες παράμετροι.

Αρχικά μελετήσαμε το ρόλο της απόστασης της κεντρικής  $\mu_3$ -όξο ομάδας από το επίπεδο που ορίζουν τα τρία ιόντα μαγγανίου που ανήκουν στο ίδιο επίπεδο. Στην Εικόνα 61 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της απόστασης  $\text{Mn}_3-(\mu_3)\text{O}^{2-}$  συναρτήσει των παραμέτρων  $J$  που βρέθηκαν από τη μέθοδο προσομοίωσης και προσαρμογής. Παρατηρούμε: α) δεν υπάρχει καμία απολύτως συσχέτιση της απόστασης με τις παρατηρούμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής,  $J$ , και β) υπάρχουν αποστάσεις  $\text{Mn}_3-(\mu_3)\text{O}^{2-}$  (Εικόνα 61A) που οδηγούν ταυτόχρονα σε σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Συνεπώς, η απόσταση  $\text{Mn}_3-(\mu_3)\text{O}^{2-}$  δεν διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στη φύση/ένταση της μαγνητικής επικοινωνίας. Φυσικά, δεχόμαστε πως πρέπει να επηρεάζει τόσο τη φύση όσο και την ένταση, αλλά δεν αποτελεί τον κύριο παράγοντα ή συν-παράγοντα (μαζί με την γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn), καθώς δεν είναι σε θέση από μόνη της να καθορίσει τη μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου.

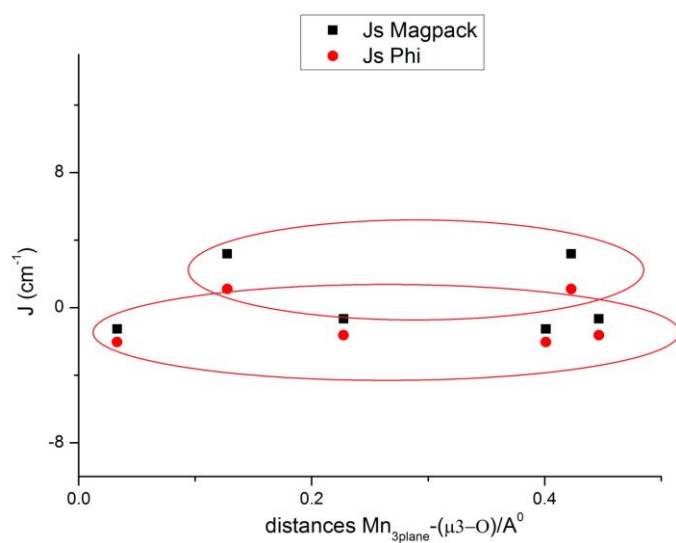
A)



B)



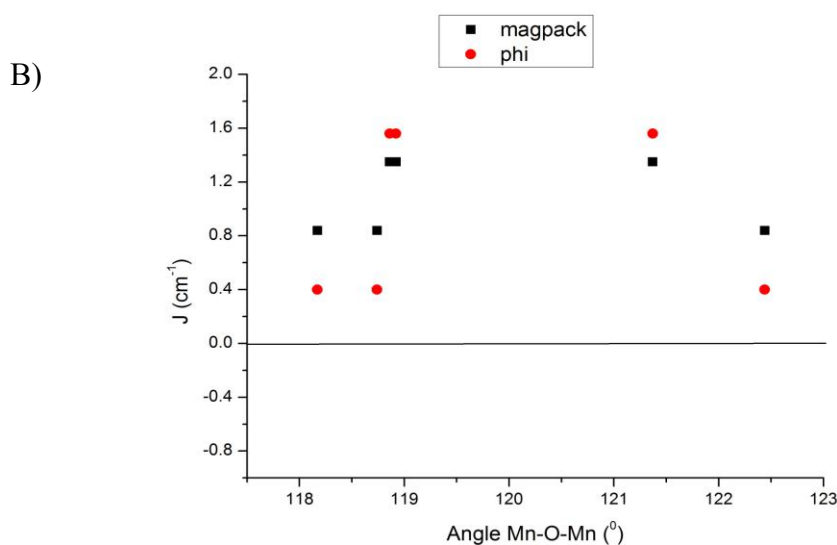
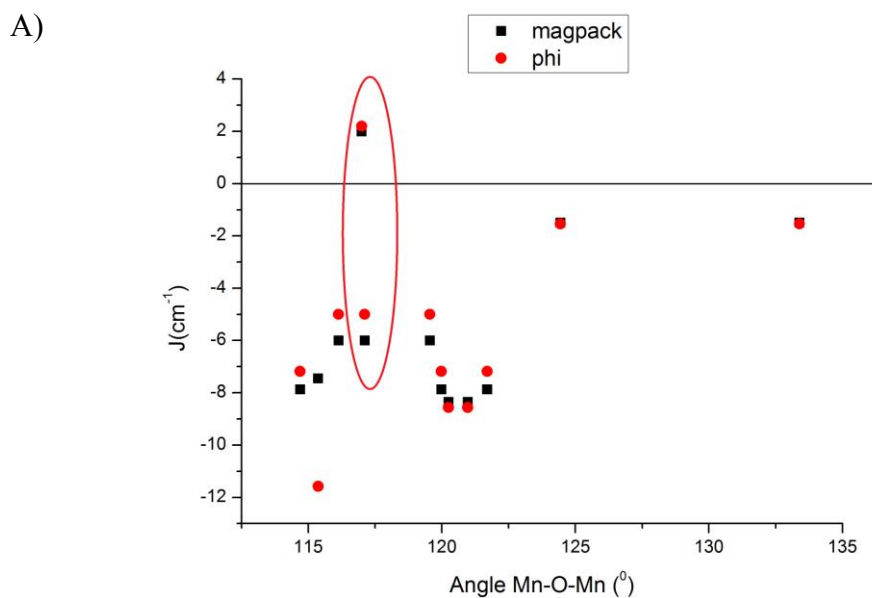
Γ)



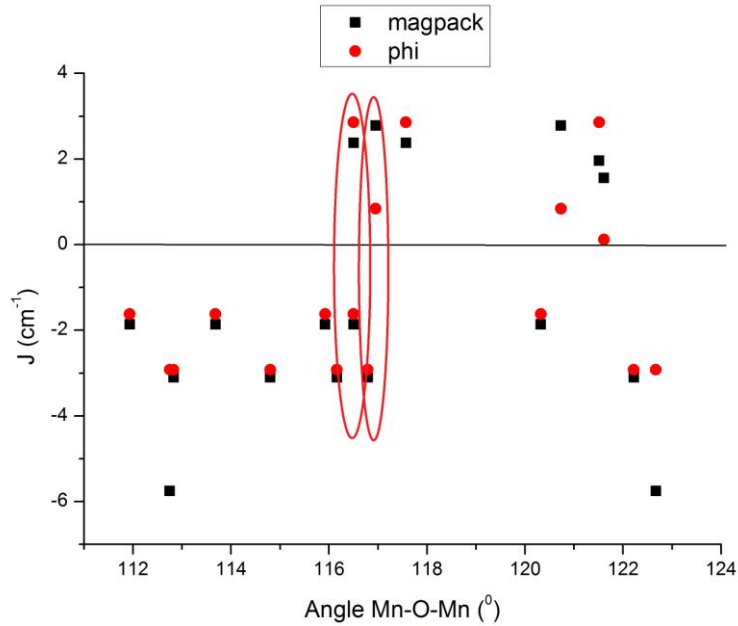
**Εικόνα 61.** Διαγράμματα των παραμέτρων  $J$  συναρτήσει της απόστασης της  $\mu_3 - O$  γέφυρας από το επίπεδο των  $Mn_3$  για όλα τα μέλη της οικογένειας των  $[Mn_6]$  και των τριών τύπων (Τύπος I (Α), Τύπος II (Β), Τύπος III (Γ)).

Εν συνεχεία, μελετήσαμε το ρόλο της γωνίας  $Mn-(\mu_3)O-Mn$ , καθώς είναι γνωστό ότι η γωνία αυτή αποτελεί ισχυρό κριτήριο μαγνητικής συμπεριφοράς, καθώς αποτελεί

μονοατομική γέφυρα. Στην Εικόνα 62 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της γωνίας Mn-(μ<sub>3</sub>)O-Mn συναρτήσει των παραμέτρων J που βρέθηκαν από τους δύο τρόπους ανάλυσης των δεδομένων μας. Παρατηρούμε πάλι ότι: α) δεν υπάρχει καμία απολύτως συσχέτιση της απόστασης με τις παρατηρούμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής, J, καθώς δεν υπάρχει κάποια τάση στα διαγράμματα, και β) υπάρχουν γωνίες Mn-(μ<sub>3</sub>)O-Mn (Εικόνα 62Α και 62Γ) που οδηγούν ταυτόχρονα σε σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Συνεπώς, ούτε η γωνία Mn-(μ<sub>3</sub>)O-Mn διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στη φύση/ένταση της μαγνητικής επικοινωνίας. Όπως και πριν, δεχόμαστε πως φυσικά επηρεάζει τόσο τη φύση όσο και την ένταση, αλλά δεν αποτελεί τον κύριο παράγοντα, καθώς δεν είναι σε θέση από μόνη της να καθορίσει τη μαγνητική επικοινωνία μεταξύ γειτονικών ιόντων τρισθενούς μαγγανίου.



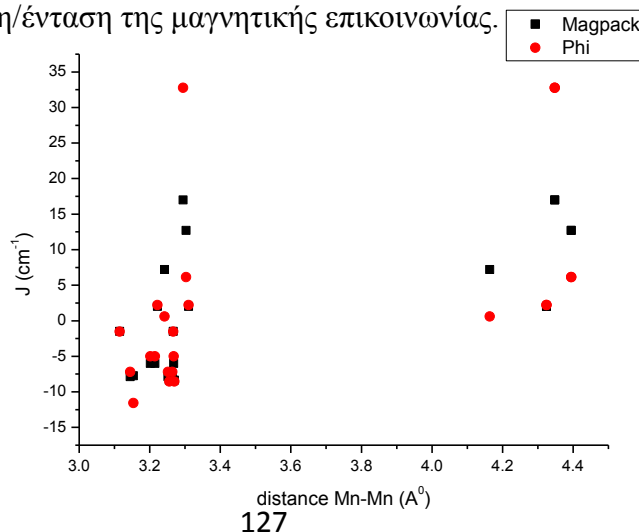
Γ)



**Εικόνα 62.** Διαγράμματα των παραμέτρων  $J$  συναρτήσει της γωνίας της Mn-( $\mu_3$ -O)-Mn για όλα τα μέλη της οικογένειας των  $[Mn_6]$  και των τριών τύπων (Τύπος I (A), Τύπος II (B), Τύπος III (Γ)).

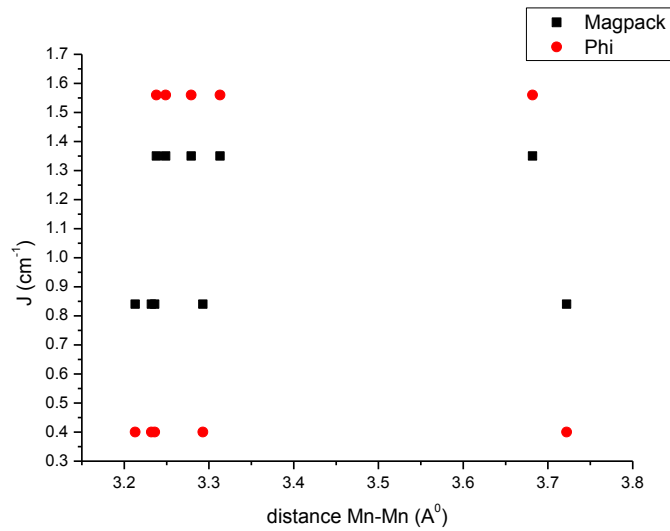
Τέλος, μελετήσαμε την επίδραση της απόστασης μεταξύ γειτονικών ιόντων τρισθενούς μαγγανίου, καθώς και αυτός ο παράγοντας έχει βρεθεί να καθορίζει τη μαγνητική επικοινωνία μεταξύ γειτονικών ιόντων. Στην Εικόνα 63 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της απόστασης γειτονικών ιόντων  $Mn^{III}$  συναρτήσει των παραμέτρων  $J$  που βρέθηκαν, από τους δύο τρόπους ανάλυσης των δεδομένων μας. Παρατηρούμε πάλι ότι: α) δεν υπάρχει καμία απολύτως συσχέτιση της απόστασης με τις παρατηρούμενες αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής,  $J$ , καθώς δεν υπάρχει κάποια τάση στα διαγράμματα, και β) υπάρχουν αποστάσεις Mn-Mn (Εικόνα 63A, B, Γ) που οδηγούν ταυτόχρονα σε πολλαπλές σιδηρομαγνητικές ή/και αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Συνεπώς, ούτε η απόσταση Mn-Mn διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο στη φύση/ένταση της μαγνητικής επικοινωνίας.

A)

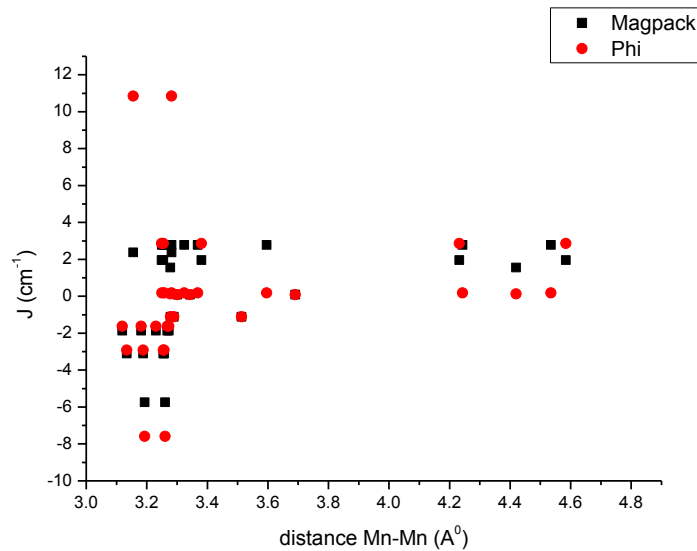




B)

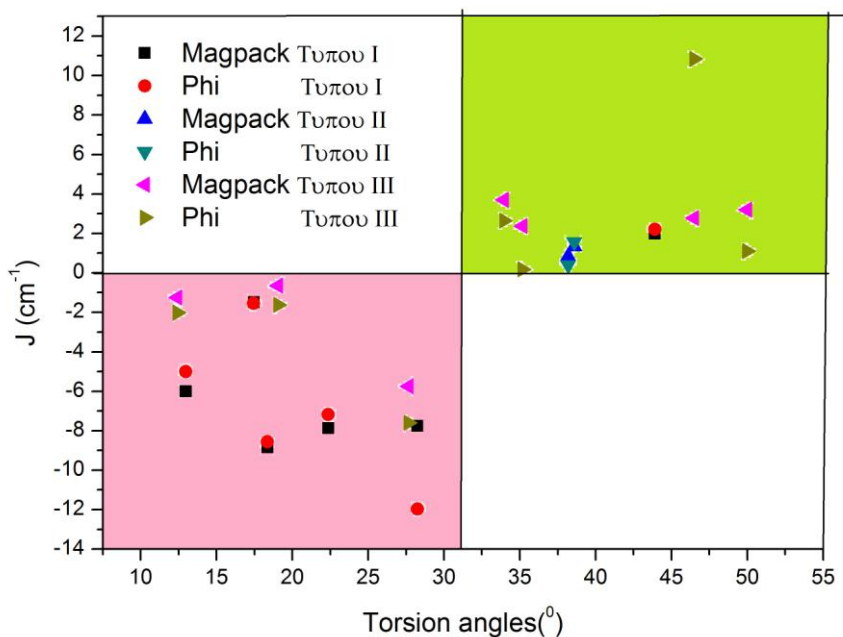


Γ)



**Εικόνα 63.** Διαγράμματα των παραμέτρων  $J$  συναρτήσει της απόστασης Mn-Mn για όλα τα μέλη της οικογένειας των  $[Mn_6]$  και των τριών τύπων (Τύπος I (A), Τύπος II (B), Τύπος III (Γ)).

Κατόπιν όλων των παραπάνω, μπορούμε πλέον με ασφάλεια να ισχυριστούμε ότι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει τη μαγνητική συμπεριφορά των εξαπυρηνικών συμπλόκων, είναι η γωνία στρέψης Mn-N-O-Mn. Προφανώς και οι υπόλοιποι γεωμετρικοί παράγοντες που μελετήθηκαν, επηρεάζουν σε κάποιο βαθμό τη μαγνητική συμπεριφορά, αλλά δεν φαίνονται να είναι ικανοί από μόνοι τους να την καθορίσουν.

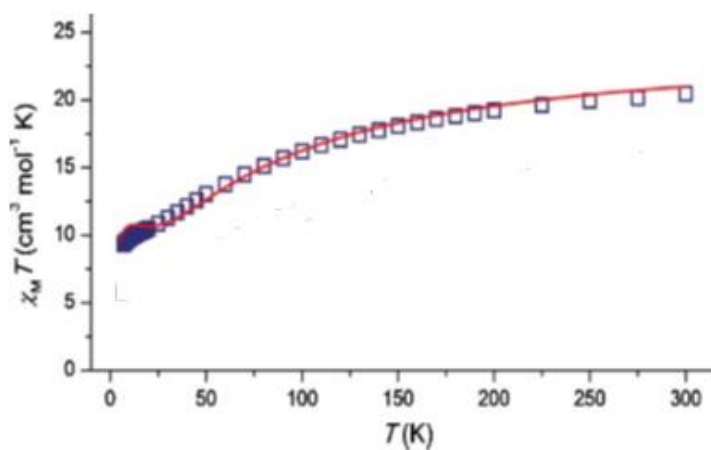


**Εικόνα 64.** Συγκεντρωτικό Διάγραμμα των παραμέτρων  $J$  συναρτήσει των διεδρων γωνιών  $Mn - N - O - Mn$  για όλα τα μέλη της οικογένειας των  $[Mn_6]$  και των τριών τύπων (Τύπος I (Α), Τύπος II (Β), Τύπος III (Γ)).

### Μη Εξαπυρηνικά Σύμπλοκα

Πέραν των εξαπυρηνικών οξιμάτο συμπλόκων, μελετήθηκαν κατά ανάλογο τρόπο, οι μαγνητικές ιδιότητες του οκταπυρηνικού συμπλόκου **21**, του εικοσαπυρηνικού συμπλόκου **22**, καθώς και του χειρόμορφου εννεαπυρηνικού συμπλόκου **10**.

Στην Εικόνα 65 παρουσιάζεται στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K κάτω από συνεχές μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T, το διάγραμμα του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , για το σύμπλοκο **21**.



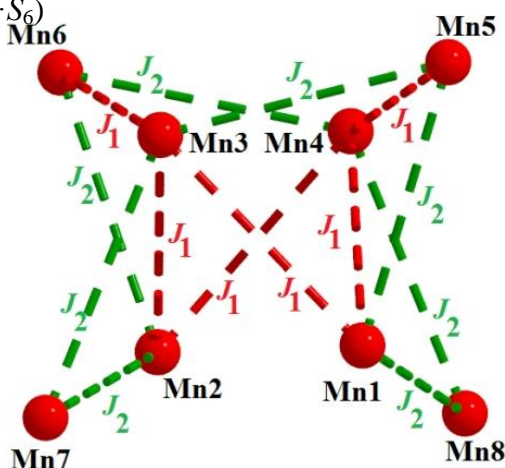
**Εικόνα 65:** Γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  vs  $T$  για το σύμπλοκο **21** (μπλε τετράγωνα). Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσομοίωση των πειραματικών σημείων στο θεωρητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K.

Για το σύμπλοκο **21**, η τιμή  $\chi_M T = 20.46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 300 K είναι αρκετά κοντά στην spin-only τιμή ( $g=2.00$ ) των  $24.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  που αναμένεται για οχτώ ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  υψηλού-spin. Η τιμή αυτή μειώνεται συνεχώς καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 25 K, εν συνεχεία εμφανίζει ένα μικρό πλατώ, και τέλος ελαττώνεται γρήγορα για να φτάσει την τιμή  $9.31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 5 K. Αυτή η συμπεριφορά υποδεικνύει την παρουσία ταυτόχρονα αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων με την τιμή στους 5 K να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 4$ .

Στο σύμπλοκο **21** υπάρχουν τουλάχιστον 3 διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων: μια αλληλεπίδραση μεταξύ  $\text{Mn}_1$ – $\text{Mn}_4$ ,  $\text{Mn}_1$ – $\text{Mn}_3$ ,  $\text{Mn}_2$ – $\text{Mn}_3$  και  $\text{Mn}_2$ – $\text{Mn}_4$ , μέσω μιας  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρας, μια αλληλεπίδραση μεταξύ  $\text{Mn}_4$ – $\text{Mn}_5$  και  $\text{Mn}_3$ – $\text{Mn}_6$ , από μια μονοατομική αλκοξο γέφυρα και τέλος, μια αλληλεπίδραση μεταξύ των  $\text{Mn}_8$ – $\text{Mn}_1$ ,  $\text{Mn}_8$ – $\text{Mn}_4$ ,  $\text{Mn}_1$ – $\text{Mn}_5$ ,  $\text{Mn}_3$ – $\text{Mn}_5$ ,  $\text{Mn}_3$ – $\text{Mn}_7$ ,  $\text{Mn}_2$ – $\text{Mn}_7$ ,  $\text{Mn}_2$ – $\text{Mn}_6$  και  $\text{Mn}_6$ – $\text{Mn}_4$  από μια οξιμάτο γέφυρα (με εύρος γωνιών στρέψης  $\text{Mn-N-O-Mn}$  από  $0.08$ – $20.35^\circ$ ).

Παρόλα αυτά, καταφέραμε να προσομοιάσουμε τα πειραματικά δεδομένα υιοθετώντας ένα μοντέλο 2 μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, κατά το οποίο θεωρήσαμε ότι τα πρώτα δύο είδη αλληλεπιδράσεων έχουν παρόμοιο μέγεθος και πρόσημο,  $J_1$ , ενώ το τελευταίο είδος αλληλεπιδράσης θα είναι διαφορετικό,  $J_2$ , σύμφωνα με την εξίσωση 8 και την Εικόνα 66:

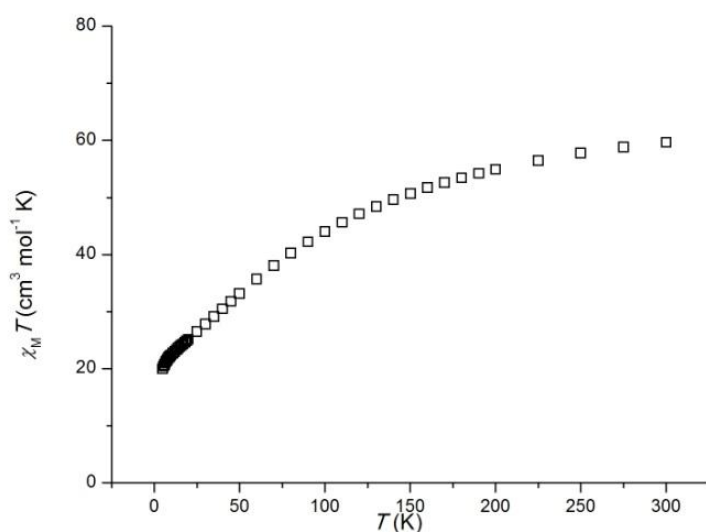
$$\hat{H} = -2 J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) - 2 J_2 (\hat{S}_8 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_8 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_7 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_7 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6) \quad (8)$$



**Εικόνα 66:** Απεικόνιση του μοντέλου ανταλλαγής για το σύμπλοκο **21**.

Με τη χρήση του προγράμματος MAGPACK υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $J_1 = -3.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -2 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 1.99$ . Η τιμή spin της θεμελιώδους κατάστασης βρέθηκε  $S=3$ , με την πρώτη τιμή διεγερμένης κατάστασης  $S=4$  να βρίσκεται  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  υψηλότερα σε ενέργεια.

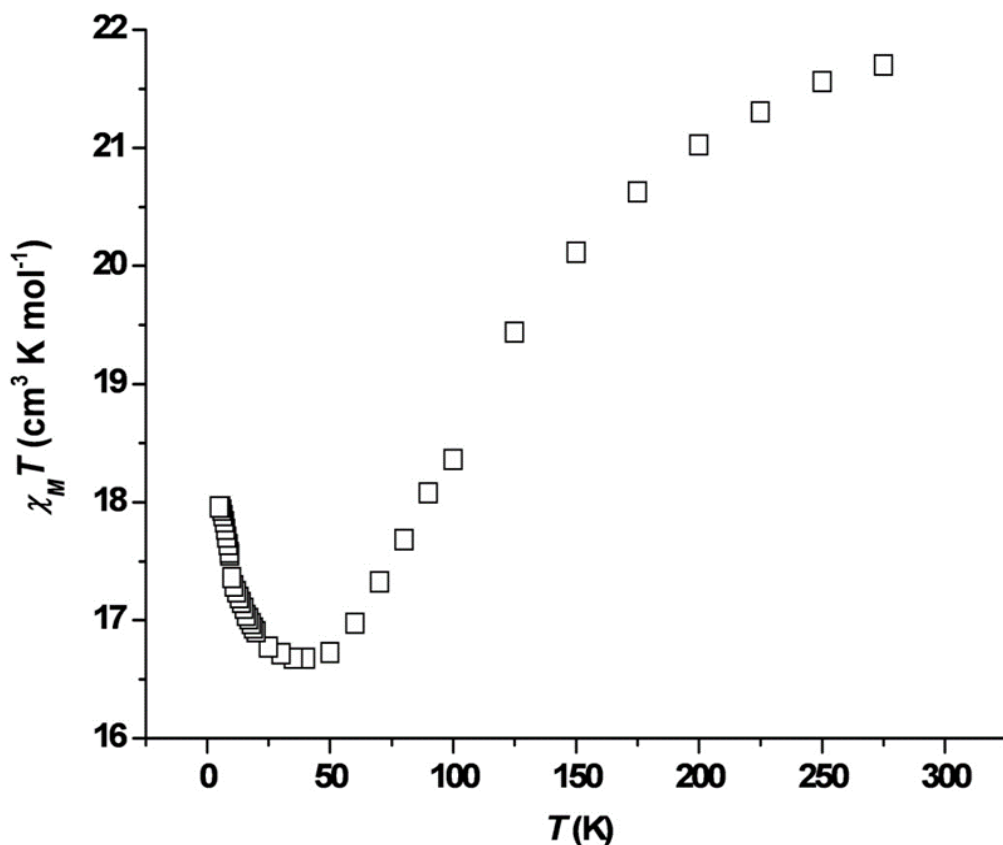
Αναφορικά με τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, στην περιοχή θερμοκρασιών 5.0 – 300 K κάτω από συνεχές μαγνητικό πεδίο έντασης 0.1 T, για το σύμπλοκο **22**, η τιμή  $\chi_M T = 59.64 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 300 K είναι αρκετά κοντά στην spin-only τιμή ( $g=2$ ) των  $60.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  που αναμένεται για είκοσι ιόντα  $\text{Mn}^{3+}$  υψηλού-spin. Η τιμή αυτή μειώνεται συνεχώς καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 25 K, όπου αρχίζει να μειώνεται γρήγορα για να φτάσει την τιμή  $19.96 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  στους 5 K (Εικόνα 67). Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει την παρουσία αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων με την τιμή στους 5 K να υποδηλώνει τιμή spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 6$ . Λόγω της υψηλής πυρηνικότητας του συμπλόκου ήταν αδύνατη η περαιτέρω μαγνητική ανάλυση προσδιορισμού των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα



**Εικόνα 67.** Γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  vs T για το σύμπλοκο **22**.

Τέλος, για το χειρόμορφο εννεαπυρηνικό σύμπλοκο **10**, το γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , δίνεται στην Εικόνα 68. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  στη θερμοκρασία δωματίου είναι  $\sim 22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , χαμηλότερη από την αναμενόμενη τιμή  $27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  εννέα μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα τρισθενούς μαγγανίου ( $g=2.00$ ). Η τιμή του γινομένου ελαττώνεται καθώς το σύμπλοκο ψύχεται, και φθάνει στην ελάχιστη τιμή  $16.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $\sim 40 \text{ K}$ , ενώ εν συνεχεία

αυξάνεται για να λάβει την τελική τιμή  $\sim 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Η συμπεριφορά αυτή είναι ενδεικτική ανταγωνιστικών σιδηρο- και αντι-σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών ιόντων  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , με την τιμή στους 5 K να υποδηλώνει spin θεμελιώδους κατάστασης  $S \approx 6 \pm 1$ .

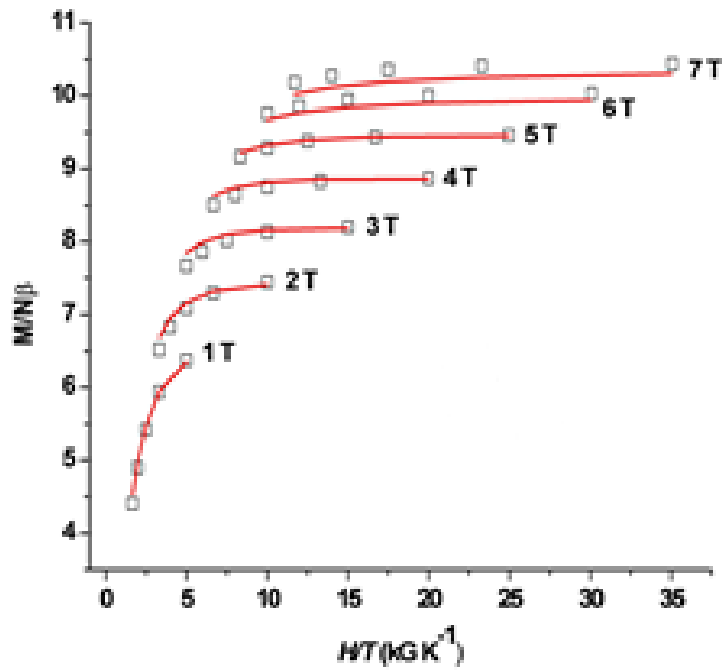


**Εικόνα 68:** Γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  vs  $T$  για το σύμπλοκο **10**.

Εξαιτίας της πολυπλοκότητας του συμπλόκου, δεν είμασταν σε θέση να διερευνήσουμε και να αναλύσουμε τη μαγνητική συμπεριφορά για να εξάγουμε τις μαγνητικές παραμέτρους ανταλλαγής,  $J_s$ , που απαντώνται στο σύμπλοκο. Καταφέραμε όμως να εξάγουμε τη θεμελιώδη κατάσταση spin και τη μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος,  $D$ , με τη βοήθεια του διαγράμματος ανοιγμένης μαγνήτισης,  $M/N_\beta$ , συναρτήσεως του πηλίκου πεδίου προς θερμοκρασία,  $H/T$ , το οποίο παρουσιάζεται στην Εικόνα 69. Χρησιμοποιώντας την Χαμιλτονιανή εξίσωση που δίδεται παρακάτω (9)

$$H = D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3) + \mu_B g B \hat{S}$$

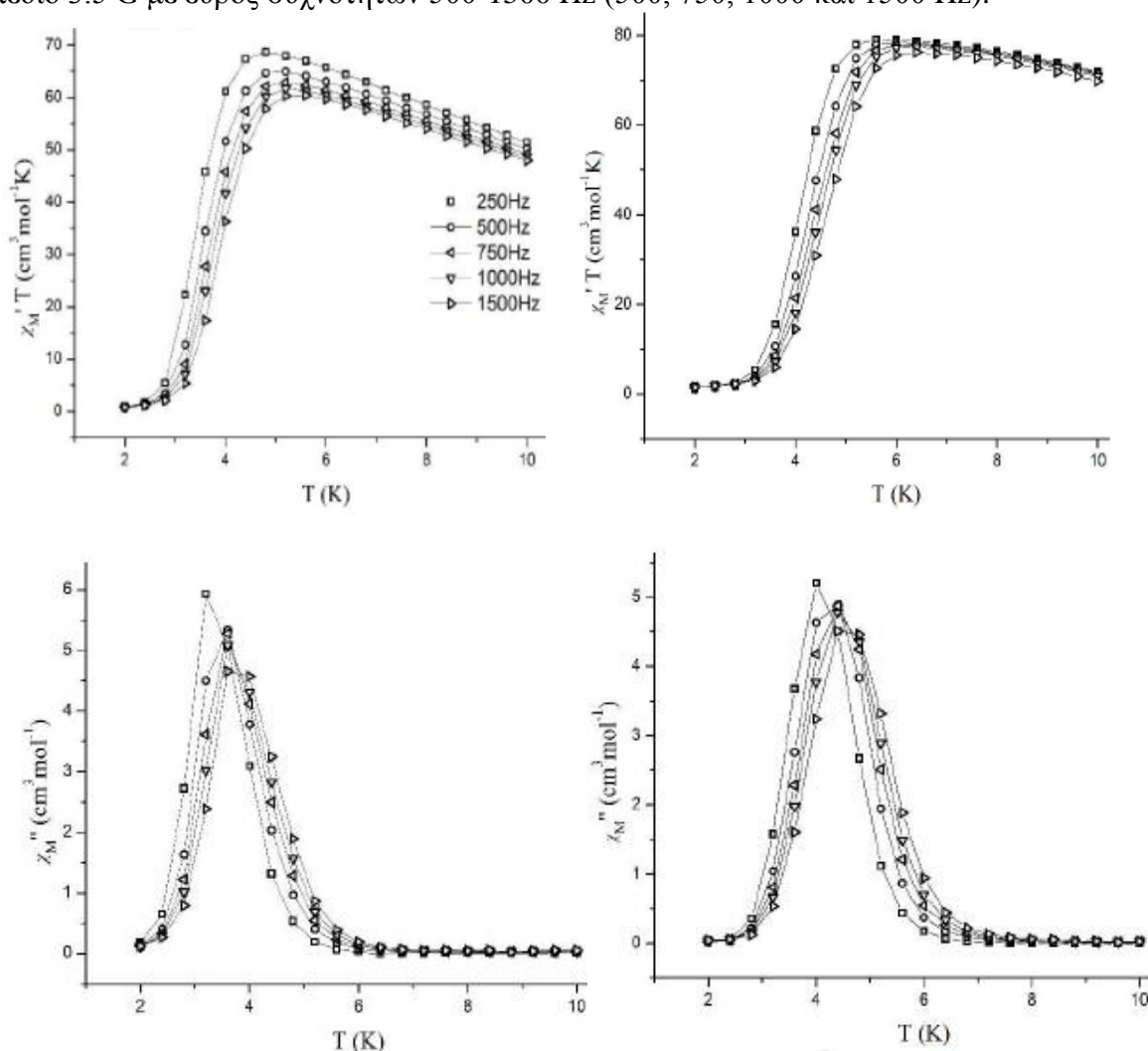
η οποία περιέχει τον όρο Zeeman καθώς τη μαγνητική ανισοτροπία του συστήματος, βρέθηκε τιμή θεμελιώδους κατάστασης  $S = 6$ ,  $g = 1.98$  and  $D = -0.60 \text{ cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 69:** Γραφική παράσταση ανοιγμένης μαγνήτισης,  $M/N\beta$ , συναρτήσει του πηλίκου πεδίο προς θερμοκρασία,  $H/T$  για το σύμπλοκο **10**.

## Z2. Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας Υπό Εναλλασσόμενο Μαγνητικό Πεδίο

Κατόπιν, έχοντας υπολογίσει τη θεμελιώδη βασική κατάσταση για όλα τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν και δεδομένης της παράλληλης διεύθυνσης των αξόνων Jahn – Teller, στα περισσότερα εξ αυτών, έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος σε διάφορες συχνότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Συγκεκριμένα, για τα σύμπλοκα **12** και **13** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (ac) στην περιοχή θερμοκρασιών 2-10 K και σε μαγνητικό πεδίο 3.5 G με εύρος συχνοτήτων 500-1500 Hz (500, 750, 1000 και 1500 Hz).



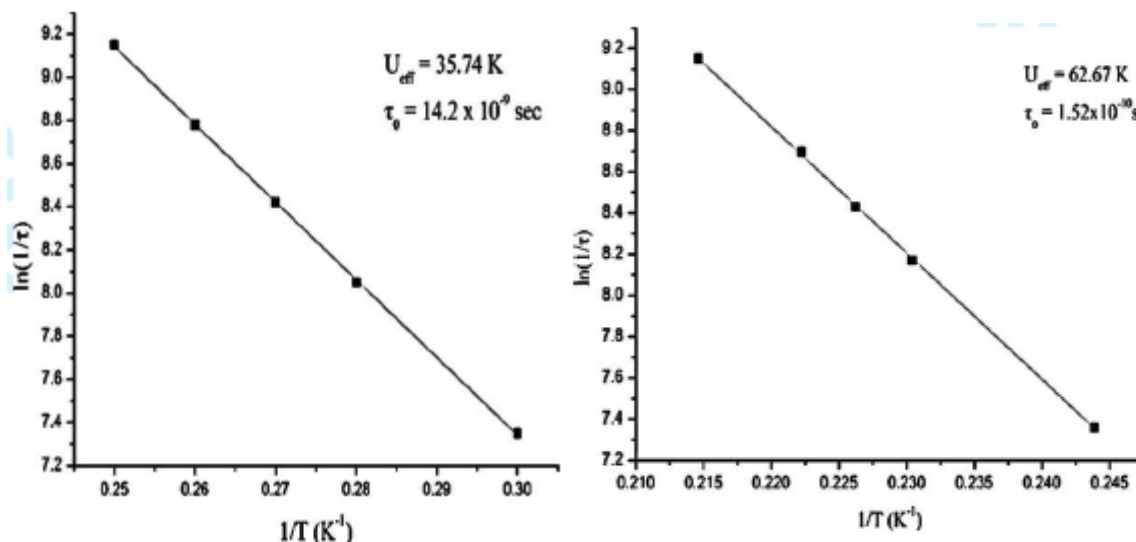
**Εικόνα 70:** Επάνω παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M' T$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα **12** (αριστερά) και **13** (δεξιά) όπου φαίνονται τα σήματα εντός φάσης (in-phase) και κάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M''$  συναρτήσει  $T$  για τα σύμπλοκα **12** (αριστερά) και **13** (δεξιά) όπου φαίνονται τα σήματα εκτός φάσης (out of-phase) για τις συχνότητες 1500, 1000, 750, 500 Hz και σε εύρος θερμοκρασιών 2-10 K

Για τα σύμπλοκα αυτά, οι εντός φάσεως κορυφές στη γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , δείχνουν μια μείωση της εξάρτησης τους από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος στην περιοχή θερμοκρασιών περίπου των  $\sim 5$  K, εμφανίζοντας ελάχιστο στους  $\sim 4$  K (Εικόνα 70), γεγονός το οποίο αποτελεί μια πρώτη ισχυρή ένδειξη της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης για τα σύμπλοκα **12** και **13**. Επίσης με αύξηση της συχνότητας εναλλαγής του πεδίου, τα εντός φάσης σήματα εμφανίζουν ελάχιστο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Ταυτόχρονα με την μείωση των εντός φάσης σημάτων, παρατηρείται η αύξηση των εκτός φάσης σημάτων στις ίδιες θερμοκρασίες. Η παρουσία εκτός φάσης σημάτων εξαρτώμενα από την συχνότητα εναλλαγής του εφαρμοζόμενου πεδίου, σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, αποδεικνύουν πως τα σύμπλοκα αυτά συμπεριφέρονται ως Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου. Η φυσική σημασία αυτών των κορυφών είναι ότι σε χαμηλές τιμές συχνότητας το μόριο προλαβαίνει να μαγνητίζεται και να απομαγνητίζεται ικανοποιητικά γρήγορα «ακολουθώντας» το ρυθμό (συχνότητα) του εναλλασσόμενου ρεύματος, αλλά σε υψηλότερες τιμές συχνότητας το μόριο εξαιτίας της διατήρησης της μαγνήτισής του (slow relaxation of magnetization) δεν μπορεί να «ακολουθήσει» το ρυθμό (συχνότητα) του εναλλασσόμενου ρεύματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση των κορυφών εκτός φάσεως.

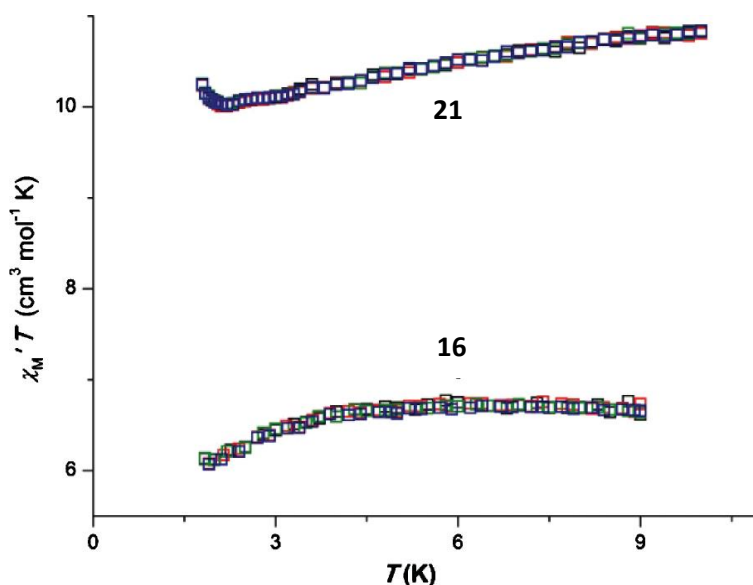
Επίσης, από τα δεδομένα των παραπάνω μετρήσεων κατασκευάστηκε διάγραμμα Arrhenius (Εικόνα 71), ώστε να προσδιοριστεί το  $U_{\text{eff}}$  και ο προεκθετικός όρος  $\tau_0$  των δύο συμπλόκων. Συνεπώς με χρήση της εξίσωσης Arrhenius:  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT)$ , όπου  $\tau$  ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $\tau_0$  ο προεκθετικός όρος,  $U_{\text{eff}}$  το ενεργειακό φράγμα και  $k$  η σταθερά Boltzmann, προσδιορίστηκαν το  $U_{\text{eff}}$  και το  $\tau_0$  ως: για το σύμπλοκο **12**,  $U_{\text{eff}} = 35.74\text{K}$ ,  $\tau_0 = 14.20 \times 10^{-9}\text{s}$ , και για το σύμπλοκο **13**,  $U_{\text{eff}} = 62.67\text{ K}$ ,  $\tau_0 = 1.52 \times 10^{-10}\text{s}$ . Για ένα σύστημα το οποίο περιέχει ιόντα με ακέραιες τιμές σπιν, το ενεργειακό φράγμα θερμικής ενεργοποίησης της χαλάρωσης της μαγνήτισης έχει τιμή  $S^2/D$ , όπου  $D$  η διάσπαση μηδενικού πεδίου. Από την πειραματικά υπολογισμένη τιμή του φράγματος αυτού,  $35.74\text{K}$  για το σύμπλοκο **12** και  $62.67\text{ K}$  για το **13**, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή  $D = 0.25\text{ K}$  ( $0,17\text{ cm}^{-1}$ ) και  $D = 0.43\text{ K}$  ( $0,30\text{ cm}^{-1}$ ) αντίστοιχα, για βασική κατάσταση σπιν  $S = 12$ .





**Εικόνα 71:** Διάγραμμα Arrhenius για τα σύμπλοκα **12**(αριστερά) και **13** (δεξιά).

Ομοίως, οι ίδιες πειραματικές μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν για τα σύμπλοκα **16** και **21**. Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται ως γραφική παράσταση της «εντός-φάσης» μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M' T$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  στην Εικόνα 72.

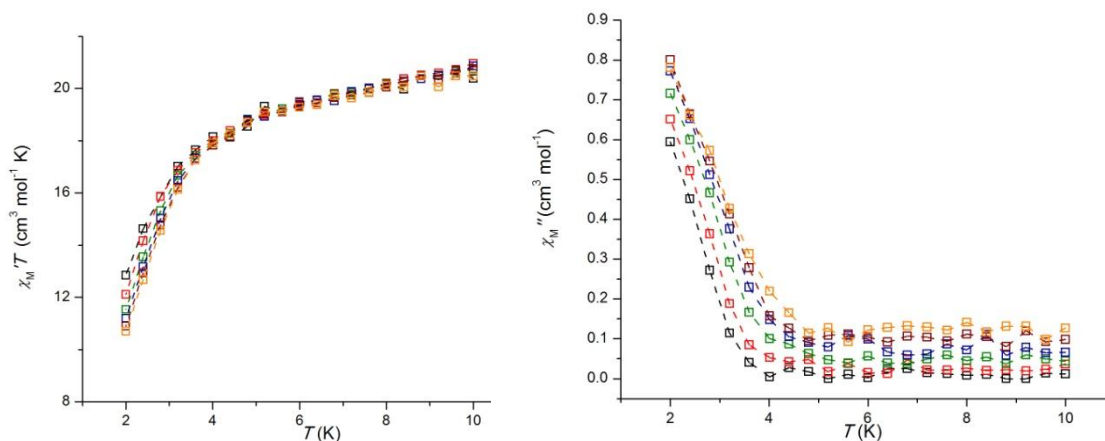


**Εικόνα 72.** Γραφική παράσταση των «εντός-φάσης»  $\chi_M' T$  σημάτων για το σύμπλοκα **16** και **21** σε μετρήσεις ac μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , υπό 1.0 G εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε 100 (μαύρα), 200(κόκκινα), 500 (πράσινα) και 1000 Hz (μπλε τετράγωνα).

Για το σύμπλοκο **16** επεκτείνοντας την καμπύλη στους 0 K λαμβάνεται τιμή  $\chi_M' T \sim 6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , η οποία υποδηλώνει  $S = 3$ , σε πλήρη συμφωνία με τα πειράματα δεδομένα υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο. Για το **21** τα «εντός-φάσης» σήματα μειώνονται καθώς το δείγμα ψύχεται υποδεικνύοντας την παρουσία «low-lying» διεγερμένων καταστάσεων με τιμές  $S$  μεγαλύτερες από αυτήν της θεμελιώδους κατάστασης, σε συμφωνία με τα δεδομένα της προσομοίωσης των

μαγνητικών dc πειραμάτων. Επεκτείνοντας την καμπύλη στους 0 K λαμβάνεται τιμή  $\chi_M' T \sim 10 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , η οποία υποδηλώνει  $S = 3 \pm 1$ . Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνήτισης  $M$  συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (0.5 – 5 T) και της θερμοκρασίας (1.8 – 8 K). Δυστυχώς, η ύπαρξη διεγερμένων καταστάσεων οι οποίες βρίσκονται ενεργειακά πολύ κοντά στη θεμελιώδη κατάσταση spin δεν μας επέτρεψε να προσομοιάσουμε τα πειραματικά σημεία σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο.

Στο σύμπλοκο **22** πραγματοποιήθηκαν ομοίως, μετρήσεις εντός φάσης (in phase  $\chi_M'$ , Εικόνα 72, αριστερά) και εκτός φάσης (out of phase,  $\chi_M''$ , Εικόνα 72, δεξιά) γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (ac) στην περιοχή θερμοκρασιών 2-10 K και σε μαγνητικό πεδίο 3.5 G με εύρος συχνοτήτων 500-1500 Hz (500, 750, 1000 και 1500 Hz).

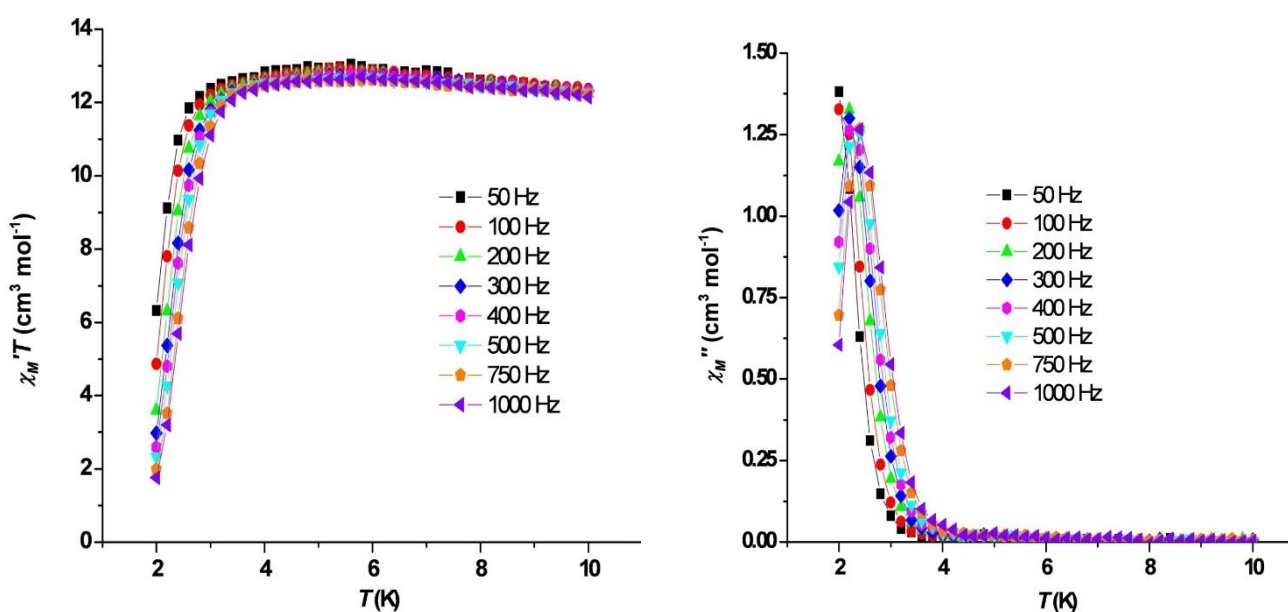


**Εικόνα 72.** Αριστερά παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M' T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **22** όπου φαίνονται τα σήματα εντός φάσης (in-phase) και δεξιά παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M''$  συναρτήσει  $T$  όπου φαίνονται τα σήματα εκτός φάσης (out of-phase) για τις συχνότητες 1500, 1000, 750, 500 Hz και σε εύρος θερμοκρασιών 2-10 K.

Στο σύμπλοκο **22** καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, μειώνεται το εντός φάσης σήμα,  $\chi_M' T$ , περίπου στους  $\sim 5$  K και εμφανίζει ελάχιστο στους  $\sim 4$  K. Επίσης με αύξηση της συχνότητας εναλλαγής του πεδίου, τα εντός φάσης σήματα εμφανίζουν ελάχιστο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα με τη μείωση των εντός φάσης σημάτων, παρατηρείται αύξηση των εκτός φάσης σημάτων στις ίδιες θερμοκρασίες. Η παρουσία εκτός φάσης σημάτων εξαρτώμενα από την συχνότητα εναλλαγής του εφαρμοζόμενου πεδίου, σε

μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, αποδεικνύουν πως το σύμπλοκο αυτό συμπεριφέρεται ως Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου. Η μη εμφάνιση πλήρως σχηματισμένων κορυφών στο γράφημα  $\chi_M''T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$ , δεν μας επιτρέπει τον υπολογισμό του ενεργειακού φράγματος καθώς και του προεκθετικού παράγοντα  $\tau_0$ .

Τέλος, μελετήθηκε και η μαγνητική επιδεκτικότητα του χειρόμορφου συμπλόκου **10**, κάτω από εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, και στην Εικόνα 73 παρουσιάζονται τα εντός και εκτός φάσης σήματα του συμπλόκου. Από τα εκτός-φάσης σήματα γίνεται αντιληπτό ότι το σύμπλοκο **10** λειτουργεί ως Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 4 K, ενώ η κατά Arrhenius ανάλυση των δεδομένων έδειξε  $U_{\text{eff}} \approx 30\text{K}$ .

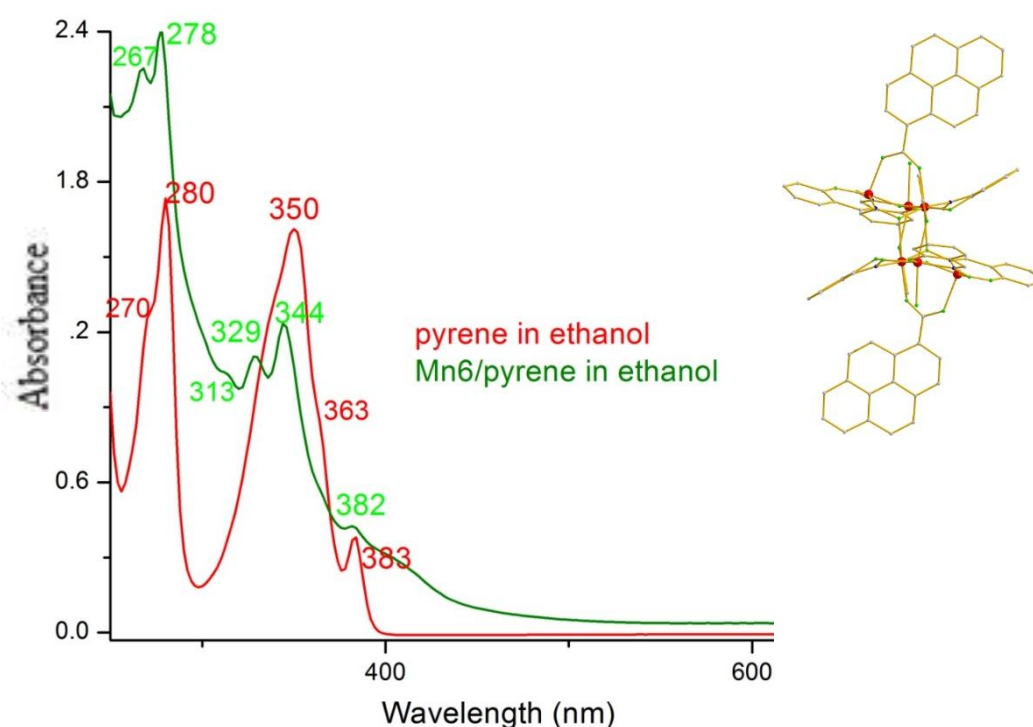


**Εικόνα 73.** Αριστερά παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M'T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **10** όπου φαίνονται τα σήματα εντός φάσης (in-phase), και δεξιά παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\chi_M''$  συναρτήσει  $T$  όπου φαίνονται τα σήματα εκτός φάσης (out of-phase) για εύρος συχνοτήτων 50-1000 Hz και σε εύρος θερμοκρασιών 2-10 K.

## Η. ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Για το χειρόμορφο σύμπλοκο **10**, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού, ούτως ώστε να διαπιστωθεί η ύπαρξη της χειρομορφίας. Παρά το γεγονός όμως, ότι τα μόρια του συμπλόκου **10** είναι χειρόμορφα, δεν καταφέραμε να λάβουμε κάποιο σήμα σε μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού (CD), γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη *conglomerate*, δηλαδή ρακεμικού μίγματος κρυστάλλων στο οποίο ο κάθε κρύσταλλος περιέχει μόνο ένα εναντιομερές. Επόμενος στόχος είναι η ανάπτυξη μεγάλων μονοκρυστάλλων ώστε να ληφθούν μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού σε αυτούς και όχι σε πολυκρυσταλλικό δείγμα.

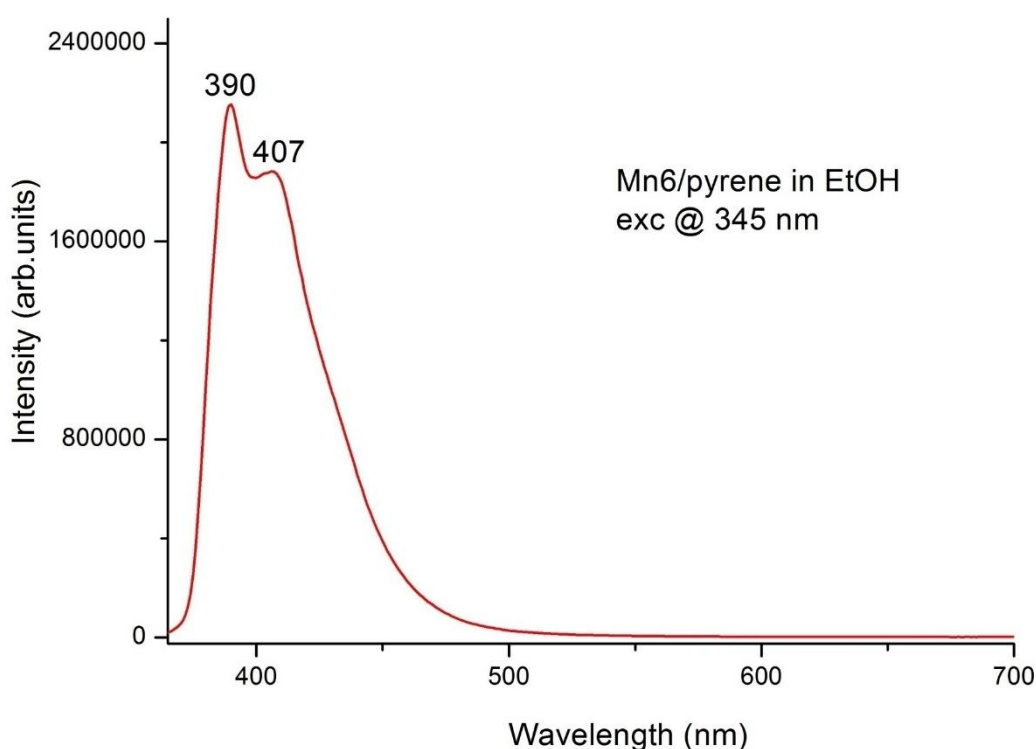
Στο σύμπλοκο  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_5(\text{H}_2\text{O})_2](5\cdot 6\text{EtOH})$ , το οποίο περιέχει πυρένιο-καρβοξυλάτο υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απορρόφησης και φθορισμού σε στερεά κατάσταση, καθώς και σε διάλυμα. Στην Εικόνα 74 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του συμπλόκου, καθώς και του ελεύθερου καρβοξυλικού υποκαταστάτη σε διάλυμα EtOH. Παρατηρούμε ότι οι ταινίες απορρόφησης του ελεύθερου υποκαταστάτη μετατοπίζονται λίγο προς μικρότερα μήκη κύματος (blue shift) εξαιτίας της ένταξης της καρβοξυλάτο ομάδος στα μεταλλικά κέντρα  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , γεγονός αναμενόμενο εξαιτίας της από-



**Εικόνα 74.** Τα φάσματα απορρόφησης του συμπλόκου **5** και του ελεύθερου πυρένιο-καρβοξυλικού υποκαταστάτη σε διάλυμα EtOH.

πρωτονίωσης του καρβοξυλικού υποκαταστάτη η οποία, ως γνωστόν, οδηγεί σε blue shift. Επίσης, το φάσμα του συμπλόκου κυριαρχείται από ταινίες που οφείλονται στον καρβοξυλικό υποκαταστάτη. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι η ερμηνεία φασμάτων συμπλόκων που περιέχουν τρισθενή ιόντα μαγγανίου που εμφανίζουν Jahn-Teller επιμήκυνση, δεν είναι απλή, καθώς αναμένονται μέχρι τρεις d-d ταινίες/ώμοι στην περιοχή 500-1000 nm. Παρόλα αυτά, οι ταινίες που οφείλονται στο πυρένιο-καρβοξυλάτο υποκαταστάτη κυριαρχούν ξεκάθαρα στο φάσμα του συμπλόκου.

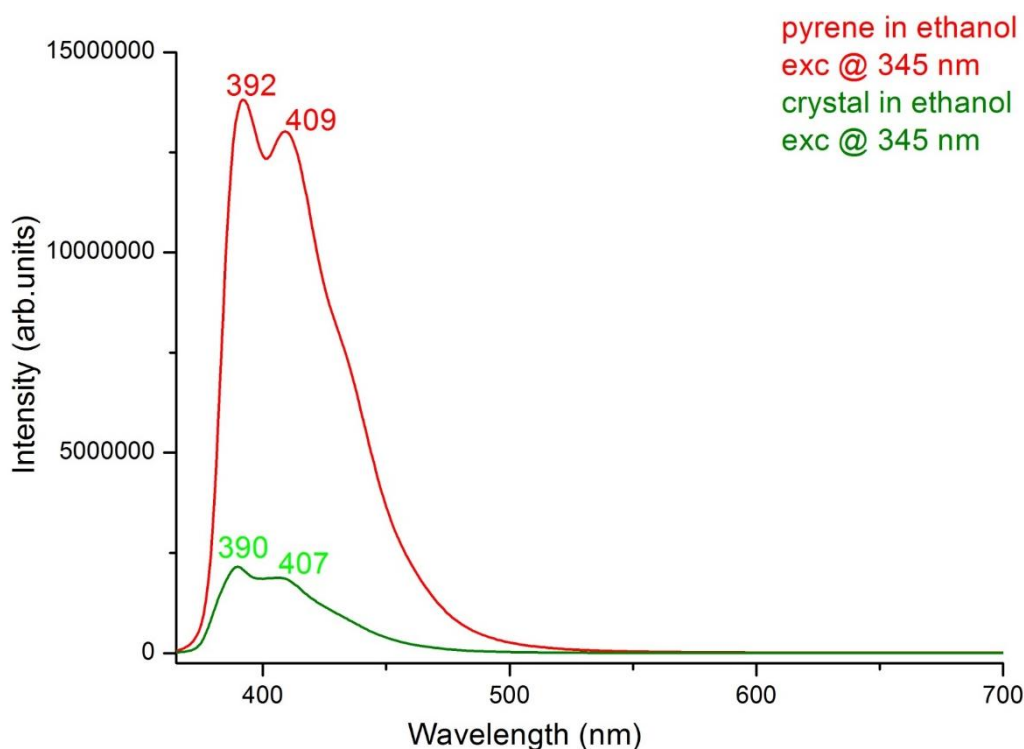
Στην Εικόνα 75 δίδεται το φάσμα εκπομπής/φθορισμού του συμπλόκου, με ακτινοβολία στα 345nm, και παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο φθορίζει έντονα.



**Εικόνα 75.** Τα φάσμα εκπομπής του συμπλόκου **5** σε διάλυμα EtOH.

Στην Εικόνα 76 δίνονται για σύγκριση, τα φάσματα εκπομπής/φθορισμού ισοσβεστικών διαλυμάτων πυρενίου-καρβοξυλικού οξέος και συμπλόκου **5**. Παρατηρούμε ότι υπάρχει ισχυρή απόσβεση (quenching) του φθορισμού του ελεύθερου υποκαταστάτη μετά τη συμπλοκοποίησή του, αλλά το σύμπλοκο **5** εξακολουθεί να φθορίζει. Η απόσβεση του φθορισμού πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη των παραμαγνητικών ιόντων Mn<sup>III</sup>, καθώς είναι γνωστό ότι παραμαγνητικά κέντρα οδηγούν σε διαδικασίες ISC (inter-system crossing, S<sub>1</sub>->T<sub>1</sub>), με τελική συνέπεια τη συντριπτική μείωση του φθορισμού. Παρά όμως τη μείωση του

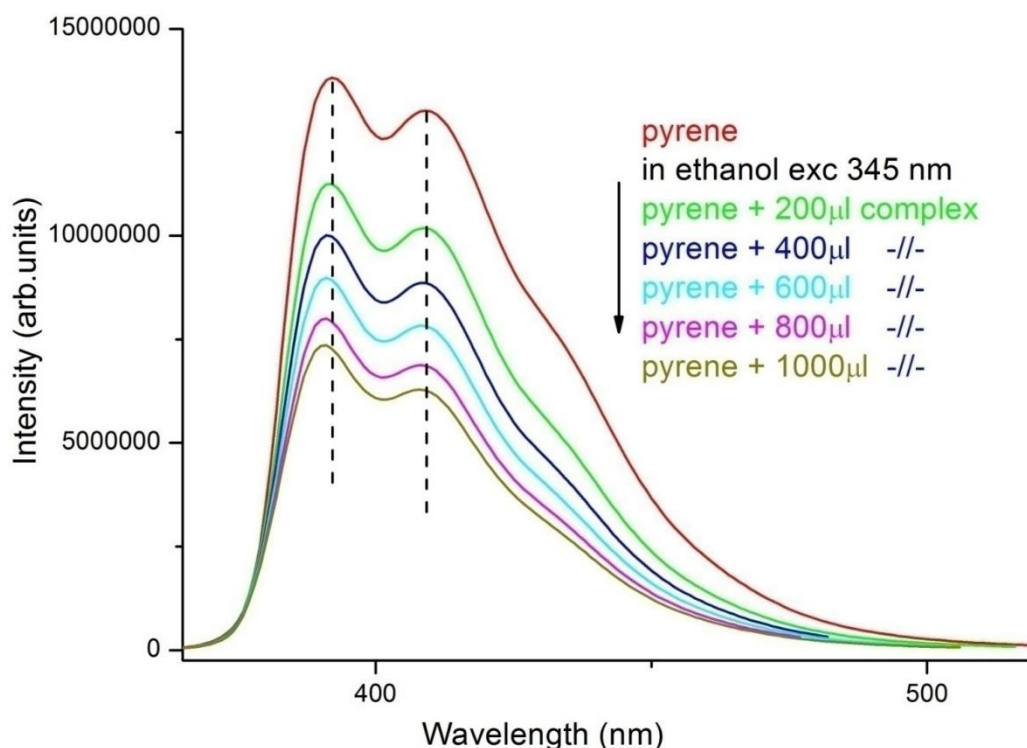
φθορισμού, το σύμπλοκο **5** εξακολουθεί να φθορίζει έντονα, αποτελώντας έτσι τον πρώτο Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου του τρισθενούς μαγγανίου με έντονο φθορισμό.



**Εικόνα 76.** Συγκριτικά φάσματα εκπομπής του συμπλόκου **5** και του ελεύθερου πυρένιο-καρβοξυλικού υποκαταστάτη σε διάλυμα EtOH.

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε, ότι ακόμα υπολείπονται αρκετές και σημαντικές λεπτομέρειες που πρέπει να διερευνηθούν. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι ο φθορισμός ενώσεων που περιέχουν ομάδες πυρενίου εξαρτάται από: α) την πολικότητα του μέσου/διαλύτη, β) τη συγκέντρωση του διαλύματος, γ) την παρουσία ή όχι quencher, «παρεμποδιστή φθορισμού» που στη δικιά μας περίπτωση παίζει το εξαπυρηνικό σύμπλοκο με έξι παραμαγνητικά κέντρα τρισθενούς μαγγανίου, δ) το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας μεταξύ της ομάδας πυρενίου από την  $-COOH$  ομάδα του οξέος, ε) το μέγεθος και η φύση οποιαδήποτε ομάδος είναι ενωμένη στο πυρένιο (στη δικιά μας περίπτωση πρόκειται για ένα ογκώδες σύμπλοκο του μαγγανίου), στ) το pH του διαλύματος, και ζ) η ήπαρξη ή όχι δεσμών-H. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, ότι η διερεύνηση τέτοιων συστημάτων είναι πολύπλοκη και επίπονη.

Στην Εικόνα 77 παρουσιάζεται η μεταβολή της εκπομπής/φθορισμού ενός διαλύματος ελεύθερου πυρενίου-καρβοξυλικού οξέος με την προσθήκη κλασμάτων του συμπλόκου 5.

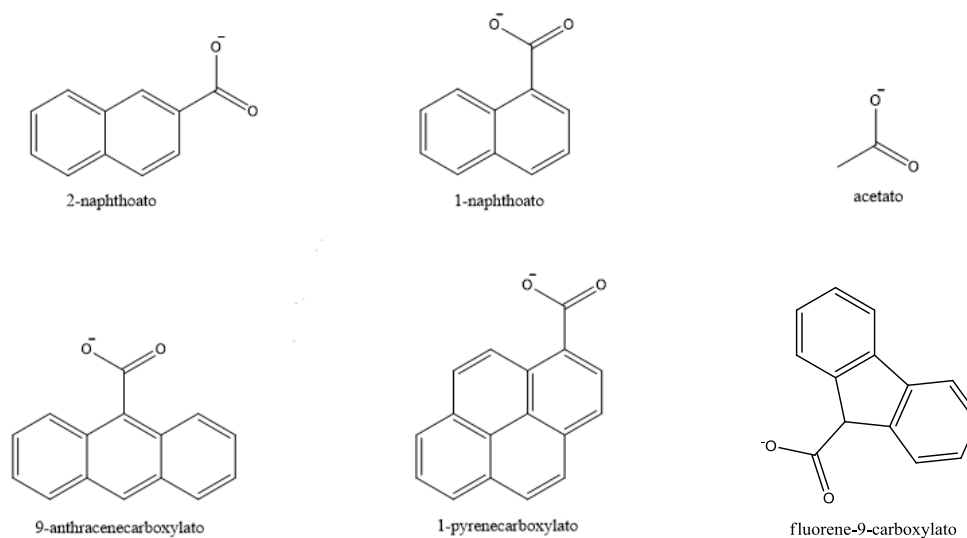


**Εικόνα 77.** Μεταβολή του φάσματος εκπομπής ελεύθερου πυρενίου-καρβοξυλικού υποκαταστάτη κατά την προσθήκη κλασμάτων συμπλόκου 5 σε διάλυμα EtOH.

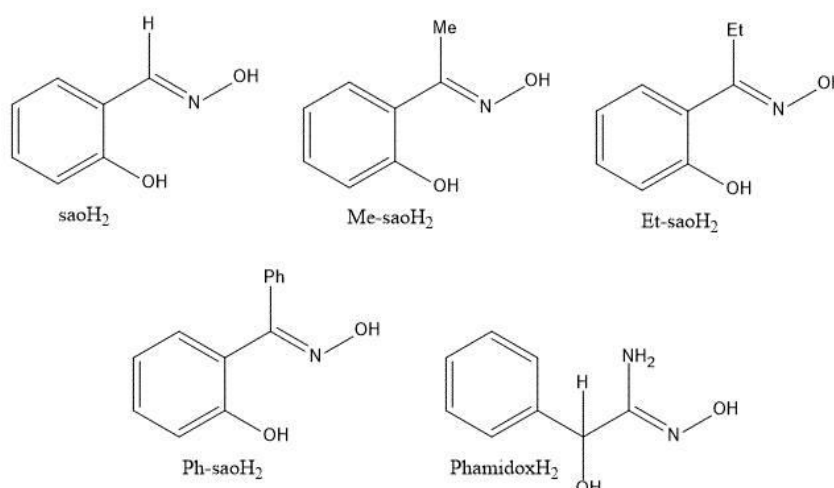
Τέλος, το σύμπλοκο 5 δεν είναι το μοναδικό εξαπυρηνικό σύμπλοκο το οποίο μελετήθηκε ως προς το φθορισμό του. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι και σύμπλοκα που φέρουν ομάδες ανθρακενικού οξέος και ναφθοϊκού οξέος μελετήθηκαν αντιστοίχως, αλλά δεν βρέθηκαν να παρουσιάζουν φθορισμό, παρά το γεγονός ότι ο ελεύθερος υποκαταστάτης φθορίζει. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο στραφήκαμε στη χρήση του πυρενικού υποκαταστάτη για την υλοποίηση του τρίτου στόχου της Διατριβής, καθώς όπως αποδείχθηκε από τις μετρήσεις, ακόμα και εάν η απόσβεση του φθορισμού ήταν τεράστια από το παραμαγνητικό σύμπλοκο, δεν ήταν ολική (όπως στις περιπτώσεις του ναφθοϊκού και ανθρακενικού οξέος) και ένα μεγάλο μέρος της διατηρήθηκε τελικά στο σύμπλοκο.

## Θ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας Διατριβής ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων σύμπλοκων ενώσεων του μαγγανίου οι οποίες προήλθαν από το τριαδικό σύστημα αντίδρασης  $Mn^{n+}/RCO_2^-/R_1R_2CNOH$  ( $n \geq 2$ ). Ως καρβοξυλάτο υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν υποκαταστάτες διαφόρων μεγεθών (Εικόνα 78), ενώ οι οξιμικοί υποκαταστάτες άνηκαν στην οικογένεια των «σαλκυκλικών οξιμών (Εικόνα 79).



**Εικόνα 78.** Οι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή.



**Εικόνα 79.** Το σύνολο των αρωματικών οξιμών που μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της παρούσης Διατριβής.



Τα σύμπλοκα τα οποία καταφέραμε να απομονώσουμε, παρουσιάζονται παρακάτω:

Σύμπλοκο	Τύπος Συμπλόκου
1	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
2	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
3	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
4	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})]$
5	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$
6	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CH})_2(\text{MeOH})_4]$
7	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
8	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$
9	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})]$
10	$[\text{Mn}_9^{\text{III}}\text{O}_4(\text{Me-sao})_6(\text{OMe})_4(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$
11	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{MeCN})_2]$
12	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{MeOH})_6]$
13	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
14	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
15	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{napht-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_2(\text{EtOH})_6]$
16	$[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{phamidox})_6(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_4]$
17	$[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{sao})_3(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_3](\text{Et}_3\text{NH})$
18	$[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$
19	$[\text{Mn}_7^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2)_6]$
20	$[\text{Mn}_4^{\text{III}}(\text{napht-sao})_4(\text{napht-saoH})_4]$
21	$[\text{Mn}_8^{\text{III}}\text{O}_4(\text{phamidox})_8(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$
22	$[\text{Mn}_{20}^{\text{III}}\text{O}_{12}(\text{OH})_{10}(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{PhCO}_2\text{H})_2(\text{phamidox})_6(\text{phamidoxH})_2(\text{phamidoxH}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$
23	$\{[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{MeOH})_2\}_n$
24	$\{[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{OCl}(\text{phenyl-sao})_3(\text{MeOH})_4]\}_n$
25	$[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{Et-sao})_3(\text{HCO}_2)(\text{MeOH})_5]$

Επιθυμώντας να κάνουμε μια συνολική αποτίμηση του Έργου της Διατριβής, θα προχωρήσουμε σε μια σύγκριση μεταξύ στόχων της Διατριβής και αποτελεσμάτων που ελήφθησαν/εξάχθηκαν από την παρούσα Διατριβή.

Αναφορικά με τον πρώτο στόχο της Διατριβής που ήταν η “*σύνθεση και πλήρης χαρακτηρισμός νέων Μαγνητών Μοναδικού Μορίου του μαγγανίου που θα περιέχουν οξιμάτο υποκαταστάτες*” καθώς και “*λεπτομερής διερεύνηση της εφαρμογής της ανωτέρω μαγνητοδομικής συσχέτισης στα νέα σύμπλοκα, με απώτερο σκοπό τη δημιουργία μιας εκτεταμένης οικογένειας εξαπυρηνικών οξιμάτο συμπλόκων του μαγγανίου και πλήρη κατανόηση όλων των παραγόντων που καθορίζουν τη μαγνητική τους συμπεριφορά*”, καταφέραμε και συνθέσαμε δεκαπέντε νέα εξαπυρηνικά οξιμάτο σύμπλοκα του τρισθενούς μαγγανίου. Τα σύμπλοκα αυτά κατηγοριοποιήθηκαν σε τρεις τύπους, βάσει του τρόπου σύνδεσης των δύο τριγωνικών υπο-μονάδων τους, και εν συνεχεία μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητές τους. Για όλα τα σύμπλοκα των τριών τύπων, βρέθηκε ότι ισχύει η μαγνητοδομική συσχέτιση που προϋπήρχε, ενώ παράλληλα μελετήθηκαν για πρώτη φορά και άλλοι παράμετροι που μπορεί να έχουν κυρίαρχο ρόλο στη φύση της μαγνητικής συμπεριφοράς.

Συγκεκριμένα μελετήθηκαν: α) η μετατόπιση της όξο γέφυρας από το επίπεδο των μαγγανίων του τριγώνου, β) το εύρος των γωνιών Mn – (μ<sub>3</sub>-O) – Mn, καθώς έπειτα από μελέτες σε οξοκεντρικά σύμπλοκα του μαγγανίου βρέθηκε πως σε γωνίες κάτω των 120° η επικοινωνία μεταβαίνει από αντισιδηρομαγνητική σε σιδηρομαγνητική, γ) οι αποστάσεις Mn<sup>3+</sup>- Mn<sup>3+</sup> και δ) οι γωνίες στρέψης Mn – N – O – Mn. Πλέον θεωρούμε ότι είμαστε σε θέση να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα αναφορικά με την κυρίαρχη παράμετρο στα παραπάνω συστήματα, ενώ από όσο γνωρίζουμε δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τέτοιες μελέτες που να αναλύονται όλες οι πιθανές γεωμετρικοί παράμετροι. Επίσης, μελετήθηκαν αντιπροσωπευτικά σύμπλοκα ως προς την εμφάνιση αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, ενώ τέλος συντέθηκαν και δυο σύμπλοκα (**9** και **22**) τα οποία είναι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου και δεν ανήκουν στην οικογένεια οξιμάτο εξαπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου. Συνεπώς, θεωρούμε ότι ο πρώτος στόχος της Διατριβής επετεύχθη στο έπακρον!

Αναφορικά με το δεύτερο στόχο της Διατριβής που ήταν “*η σύνθεση, ο πλήρης χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων Μοριακών Χειρόμορφων Μαγνητών (MXM) του μαγγανίου με εναντιομερείς υποκαταστάτες*” καταφέραμε και απομονώσαμε τρία χειρόμορφα σύμπλοκα **10**, **24** και **25**. Παρά το γεγονός ‘‘ότι σε κανένα από τα τρία σύμπλοκα δεν περιέχονται εναντιομερείς υποκαταστάτες, είναι χειρόμορφα και κρυσταλλώνουν σε ομάδες χώρου οι οποίες περιέχουν μόνο ‘‘πράξεις’’ συμμετρίας πρώτης τάξης (περιστροφή και μετατόπιση) και φιλοξενούν χειρόμορφα μόρια. Για το σύμπλοκο **10**, το γεγονός ότι μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού δεν έδωσαν σήμα, πιθανόν να οφείλεται στο ότι το δείγμα σχηματίζει conglomerates, δηλαδή σχηματίζει μίγμα κρυστάλλων στο οποίο ο κάθε

κρύσταλλος περιέχει μόνο μια εναντιομερή μορφή του συμπλόκου. Φυσικά για να εξακριβωθεί η ορθότητα της υπόθεσής μας, χρειάζονται μετρήσεις κυκλικού διχρωισμού σε μονοκρυστάλλους, γεγονός που απαιτεί αρκετά μεγάλους σε μέγεθος μονοκρυστάλλους. Επίσης, προκαλεί εντύπωση ότι παρά το γεγονός ότι στις αντιδράσεις που οδήγησαν στα σύμπλοκα **10**, **24** και **25** χρησιμοποιήθηκαν χειρόμορφα (εναντιομερή) αντιδραστήρια/υποκαταστάτες, αυτοί δεν συμμετείχαν στο προϊόν, αλλά τα προϊόντα/σύμπλοκα είναι χειρόμορφα. Αυτή η παρατήρηση είναι πολύ σημαντική για εμάς καθώς σαφέστατα υπονοεί ότι και μόνο η παρουσία των εναντιομερών υποκαταστατών μπορεί να καθοδηγήσει στο σχηματισμό χειρόμορφων συμπλόκων. Συνεπώς, και ο δεύτερος στόχος της Διατριβής κρίνεται επιτυχημένος σε ικανοποιητικό βαθμό.

Τέλος, αναφορικά με τον τελευταίο στόχο μας που αφορούσε τη “*σύνθεση και δομικός χαρακτηρισμός “υβριδικών” μορίων του μαγγανίου...η σύνθεση Μονομοριακών Μαγνητών του μαγγανίου που να περιέχουν κατάλληλες χρωμοφόρες ομάδες οι οποίες να απορροφούν στην περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού και να φθορίζουν, ούτως ώστε α) να συνθέσουμε μόρια με δύο ιδιότητες (μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες) και να μελετήσουμε σε επόμενο στάδιο την επίδραση της ακτινοβολίας στη μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων*”, θα θέλαμε να αναφέρουμε το χαρακτηριστικό παράδειγμα του συμπλόκου **5**, το οποίο φέρει ομάδες πυρρένιο-καρβοξυλάτο και φθορίζει έντονα στα ~407 nm, και είναι Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου, αποτελώντας έτσι ένα από τα ελάχιστα υβριδικά μόρια που εμφανίζουν μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά, δεν καταφέραμε να υλοποιήσουμε/εξερευνήσουμε το δεύτερο σκέλος του τρίτου στόχου, το οποίο αφορούσε την επίδραση της ακτινοβολίας στη μαγνητική συμπεριφορά. Οι κύριοι λόγοι για του οποίους κάτι τέτοιο δεν κατέστη δυνατόν είναι οι εξής: α) η απουσία κατάλληλου εξοπλισμού που θα μας επέτρεπε να διεξάγουμε σχετικές μελέτες, και β) η πλήρης ερμηνεία των οπτικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **5**. Παρόλα αυτά, το δεύτερο αυτό υπο-ερώτημα του τρίτου στόχου εξακολουθεί να είναι ενεργό, και ευελπιστούμε πως σύντομα θα καταφέρουμε να υλοποιήσουμε πλήρως τη μελέτη του συμπλόκου **5**, μέσω συνεργασιών με ξένα ερευνητικά ινστιτούτα-ιδρύματα.

## I. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Οι προοπτικές που πιστεύουμε ότι ανοίγονται από τα αποτελέσματα της παρούσας Διατριβής είναι ποικίλες, και θεωρούμε ότι μπορούν να οδηγήσουν σε αξιοσημείωτα αποτελέσματα.

Αναφορικά με τα εξαπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου που απομονώθηκαν και μελετήθηκαν κατά τη διάρκεια της Διατριβής, η μαγνητοδομική συσχέτιση που αποδείχθηκε πλέον ότι ισχύει αποτελεί την πρώτη μαγνητοδομική συσχέτιση σε ένα τόσο μεγάλο εύρος πολυπυρηνικών συμπλόκων, γεγονός που είναι θεμελιώδους σημασίας για το πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού. Είναι η πρώτη φορά, από όσο γνωρίζουμε, που γίνεται εκτεταμένη μελέτη όλων των παραμέτρων που μπορεί να καθορίζουν τη μαγνητική συμπεριφορά πολυπυρηνικών συμπλόκων. Το επόμενο βήμα, θα ήταν κατά τη γνώμη μας η “ποσοτικοποίηση” της συνεισφοράς της κάθε παραμέτρου, ώστε εκτός από τη φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων να είμαστε σε θέση να προβλέπουμε την ακριβή τιμή της θεμελιώδους μαγνητικής κατάστασης,  $S$ , καθώς και την ύπαρξη των εκάστοτε διεγερμένων καταστάσεων. Φυσικά, αυτό το βήμα θα είναι αρκετά επίπονο και χρονοβόρο και απαιτεί πολύπλοκες υπολογιστικές διαδικασίες που δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε ακόμα.

Επίσης, ο τύπος III των εξαπυρηνικών συμπλόκων του μαγγανίου, αποτελεί μια νέα τοπολογική μορφή των συγκεκριμένων συμπλόκων, η οποία παρά την εκτεταμένη έρευνα που έχει γίνει από διάφορες ομάδες στο συγκεκριμένο σύστημα δεν είχε αναφερθεί ως τώρα, και μάλιστα φαίνεται ότι και τα σύμπλοκα του τύπου III, υπακούν στη μαγνητοδομική συσχέτιση που ισχύει για τα σύμπλοκα τύπου II και III. Συνεπώς, ανοίγονται νέες δυνατότητες από αυτόν το νέο τύπο συμπλόκων, καθώς παρά το γεγονός ότι το μέγιστο spin των συμπλόκων παραμένει  $S=12$ , η μαγνητική ανισοτροπία τους είναι διαφορετική, καθώς αλλάζει η μεταλλική τοπολογία. Άρα, είμαστε σε θέση να έχουμε σύμπλοκα ίδιου spin,  $S$ , που να ανήκουν σε διαφορετικούς τύπους, και συνεπώς αυτό αποτελεί πολύ σημαντικό βήμα για την εξαγωγή συμπερασμάτων αναφορικά με την εκδήλωση της μαγνητικής ανισοτροπίας. Έως τώρα είμασταν σε θέση να γνωρίζουμε σύμπλοκα με ίδιο  $S$  αλλά που ανήκαν σε αρκετά παρόμοιες τοπολογίες (τύπων II και III). Φυσικά, δεν μπορούμε να ισχυριστούμε ότι αναμέναμε να συνθέσουμε εξαπυρηνικά οξιμάτο σύμπλοκα του μαγγανίου με νέα τοπολογία, πόσο μάλλον ότι το είχαμε σχεδιάσει, καθώς μετά από περίπου δώδεκα χρόνια έρευνας από εμάς και άλλες ερευνητικές ομάδες ο τύπος III παρέμεινε “κρυμμένος”. Και αυτό αποτελεί ίσως την ισχυρότερη απόδειξη ότι πρέπει να συνεχιστεί με αμείωτη ένταση η έρευνα στο συγκεκριμένο σύστημα αντιδράσεων, καθώς είμαστε πεπεισμένοι ότι υπάρχουν και άλλες

μορφές εξαπυρηνικών συμπλόκων που αναμένουν να ανακαλυφθούν. Τέλος, εξακολουθεί να παραμένει ανοικτή η πιθανότητα ύπαρξης εκτεταμένων οικογενειών συμπλόκων πυρηνικότητας  $>6$ , και η προοπτική μαγνητοδομικής συσχέτισης και σε αυτές είναι παραπάνω από δελεαστική. Φυσικά, στο σημείο αυτό δεν θα μπορούσαμε να λησμονήσουμε να αναφερθούμε και στην ανάγκη εξερεύνησης συστημάτων με νέους οξιμικούς υποκαταστάτες που ίσως οδηγήσουν στην αυτοσυναρμολόγηση (self-assembly) τριγωνικών υπομονάδων σε εννεαπυρηνικά, δωδεκαπυρηνικά ή και ακόμα μεγαλύτερα σύμπλοκα που περιέχουν την τριγωνική υπομονάδα ως δομικό λίθο, καθώς σε τέτοια συστήματα η βασική κατάσταση  $S$  θα μπορούσε να πάρει τεράστιες τιμές αν μπορούσαμε να την ελέγξουμε όπως στα εξαπυρηνικά σύμπλοκα που αναφέραμε.

Σχετικά με την ύπαρξη χειρόμορφων μαγνητών μοναδικού μορίου, αυτό που διαπιστώσαμε είναι ότι η σύνθεση χειρόμορφων συμπλόκων είναι αρκετά επίπονη, τουλάχιστον όσον αφορά τα οξιμάτο σύμπλοκα του μαγγανίου. Παρά το γεγονός ότι εξερευνήσαμε έναν αρκετά μεγάλο αριθμό αντιδράσεων με εναντιομερή καρβοξυλικά αντιδραστήρια, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε ένα χειρόμορφο προϊόν που να περιέχει τον εναντιομερή υποκαταστάτη. Όμως παρά όλα αυτά καταφέραμε να απομονώσουμε τρία εναντιομερή σύμπλοκα, γεγονός που ίσως αποδεικνύει ότι η ύπαρξη του εναντιομερούς υποκαταστάτη στο μίγμα της αντίδρασης πιθανόν να είναι αρκετή για να οδηγήσει στο σχηματισμό εναντιομερών συμπλόκων. Συνεπώς, οι προοπτικές που ανοίγονται είναι πάμπολλες, καθώς είναι δεκάδες τα συστήματα αντίδρασης (αναφορικά με τα οξιμάτο σύμπλοκα του μαγγανίου) που θα πρέπει να μελετηθούν.

Τελειώνοντας, καταφέραμε να αποδείξουμε την ύπαρξη “υβριδικών” μορίων, δηλαδή μορίων που εμφανίζουν δυο ειδών ιδιότητες, μαγνητικές και φθορισμού, και μάλιστα να περιέχουν παραμαγνητικά μέταλλα  $3d$  ( $3d^4$  για το  $Mn^{III}$ ), καθώς είναι γνωστόν ότι ο παραμαγνητισμός, και πιο συγκεκριμένα ο προερχόμενος από  $d$  τροχιακά, αποσβήνει το φθορισμό. Συνεπώς, τα συστήματα αντιδράσεων που δυνητικά μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό τέτοιων υβριδικών μορίων είναι αρκετά. Φυσικά, στην περίπτωση του τρισθενούς μαγγανίου χρειάστηκε μια ομάδα που φθορίζει με πολύ μεγάλη ένταση. Όμως το πρώτο βήμα έγινε, και πλέον αποδείξαμε την ύπαρξη τέτοιων συμπλόκων. Το επόμενο βήμα αφορά εκτός από τη σύνθεση ανάλογων μορίων, τη μελέτη της επίδρασης που μπορεί να επιφέρει ο φθορισμός στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου, και αντίστροφα, ώστε εκτός από μόρια που εμφανίζουν δυο διακριτές ιδιότητες να συντεθούν μόρια στα οποία η μια ιδιότητα να μπορεί να επηρεάσει την άλλη.

Εν κατακλείδι, παρά τα αρκετά -όπως πιστεύουμε- αποτελέσματα και συμπεράσματα που

εξήχθησαν από την παρούσα Διατριβή, υπάρχουν επιμέρους στόχοι που έμειναν εν μέρει ανικανοποίητοι και προοπτικές που δημιουργήθηκαν μετά το χαρακτηρισμό των συμπλόκων, που κατά την άποψή μας αξίζουν να διερευνηθούν και να μελετηθούν στα πλαίσια μιας νέας Διδακτορικής Διατριβής.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. M. Roat-Malone, *Bioinorganic Chemistry a short course*, Wiley (2002).
2. R. Bruce King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley
3. ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ, Γ.Μανουσάκη, Δ. Κεσίσογλου
4. R.R. Crichton, *Biological Inorganic Chemistry an introduction*, Elsevier (2008).
5. A. Mesersschmidt, W. Bode and M. Cugler, *Handbook of Metalloproteins*, Volume 3, Wiley.
6. E. Cama, S. Pethe, J. Boucher, S. Han, F. A. Emig, D. E. Ash, R. E. Viola, D. Mansuy, and D. W. Christianson, *Biochemistry*, **43**, 8987-8999 (2004).
7. A. M. Barrios and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **40**, 1060-1064 (2001).
8. E. Cama, F. A. Emig, D. E. Ash, and D. W. Christianson, *Biochemistry*, **42**, 7748-7758 (2003).
9. Z. F. Kanyo, L. R. Scolnick, D. E. Asht & D. W. Christianson, *Nature*, **383**, 554-557 (1996).
10. P. Joliot, *Photosynth. Res.*, **76**, 65-72 (2003)
11. C. F. Yocum and V. L. Pecoraro, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 3:182-187 (1999).
12. G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **96**, 2909-2926 (1996).
13. R. F. Weinland, G. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1921**, 120, 161
14. T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2042.
15. A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873.
16. a: J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 3830;  
b: ) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145.
17. S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746.
18. J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236.
19. S. Loth, S. Baumann, C.P. Lutz, D.M. Eigler, A.J. Heinrich, *Science* **2012**, 335, 196.
20. T. Li, A. Patz, L. Mouchliadis, J. Yan, T. A. Lograsso, I. E. Perakis, J. Wang, *Nature* **2013**, 496, 69.
21. Bouwen A, Caneschi A, Gatteschi D, Goovaerts E, Schoemaker D, Sorace L, StefanM (2001) *J Phys Chem B* 105:2658
22. Lampropoulos C, Redler G, Data S, Abboud KA, Hill S, Christou G (2010) *Inorg*

Chem 49:1325

23. Hill S, Anderson N, Wilson A, Takahashi S, Chakov NE, Murugesu M, North JM, Dalal NS Christou G (2005) *J App Phys* 97(10):M510
24. Hill S, Edwards RS, Jones SI, North JM, Dalal NS (2003) *Phys Rev Lett* 90:217204
25. Takahashi S, Edwards RS, North JM, Hill S, Dalal NS (2004) *Phys Rev B* 70:094429
26. Barra A-L, Caneschi A, Cornia A, Gatteschi D, Gorini L, Heiniger L-P, Sessoli R, Sorace L (2007) *J Am Chem Soc* 129:10754
27. Wilson A, Lawrence J, Yang EC, Nakano M, Hendrickson DN, Hill S (2006) *Phys Rev B* 74:140403
28. Accorsi S, Barra AL, Caneschi A, Chastanet G, Cornia A, Fabretti AC, Gatteschi D, Mortalo` C, Olivieri E, Parenti F, Rosa P, Sessoli R, Sorace L, Wernsdorfer W, Zobbi L(2006) *J Am Chem Soc* 128:4742
29. Hill S, Murugesu M, Christou G (2009) *Phys Rev B* 80:174416
30. Barra AL, Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R (1995) *J Am Chem Soc* 117:8855
31. Kirchner N, van Slageren J, Brechin EK, Dressel M (2005) *Polyhedron* 24:2400
32. van Slageren J, Vongtragool S, Gorshunov B, Mukhin AA, Karl N, Krzystek J, Telsler J, Muller A, Sangregorio C, Gatteschi D, Dressel M (2003) *Phys Chem Chem Phys* 5:3837
33. Pieper O, Guidi T, Caretta S, van Slageren J, El Hallak F, Lake B, Santini P, Amoretti G, Mutka H, Koza M, Russina M, Schnegg A, Milios CJ, Brechin EK, Julia A, Tejada J (2010) *Phys Rev B* 81:174420
34. van Slageren J, Vongtragool S, Gorshunov BP, Mukhin AA, Dressel M (2009) *Phys Rev B* 79:224406
35. El Hallak F, van Slageren J, Gomez-Segura J, Ruiz-Molina D, Dressel M (2007) *Phys Rev B* 75:104403
36. Andres H, Basler R, Gu`del HU, Aromi G, Christou G, Buttner H, Ruffle B (2000) *J Am Chem Soc* 122:12469
37. A. T. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 2117. Hennion M, Pardi L, Mirebeau I, Suard E, Sessoli R, Caneschi A (1997) *Phys Rev B* 56:8819
38. Andres H, Basler R, Blake AJ, Cadiou C, Chaboussant G, Graig M, Gudel HU, Murrie M, Parson S, Paulsen C, Semadini F, Villar V, Wernsdorfer W, Winpenny REP (2002) *Chem Eur J* 8:21
39. Mirebeau I, Hennion M, Casalta H, Andres H, Gudel H-U, Irodova AV, Caneschi A



- (1999) *Phys Rev Lett* 83:628
40. Andres H, Basler R, Blake AJ, Cadiou C, Chaboussant G, Graig M, Gudel HU, Murrie M, Parson S, Paulsen C, Semadini F, Villar V, Wernsdorfer W, Winpenny REP (2002) *Chem Eur J* 8:21
  41. Basler R, Chaboussant G, Canada-Vilalta C, Christou G, Mutka H, Janssen S, Altorfer F, Gu'del H-U (2003) *Polyhedron* 22:2471
  42. Carretta S, Livotti E, Amoretti G, Caciuffo R, Caneschi A, Gatteschi D (2002) *Phys Rev B* 65:052411
  43. Amoretti G, Caciuffo R, Combet J, Murani A, Caneschi A (2000) *Phys Rev B* 62:3022
  44. Waldmann O, Carver G, Dobe C, Biner D, Sieber A, Gudel H-U, Mutka H, Ollivier J, Chakov NE (2006) *Appl Phys Lett* 88:042507
  45. Waldmann O, Bircher R, Carver G, Sieber A, Gudel HU, Mutka H (2007) *Phys Rev B* 75:174438.
  46. Waldmann O, Carver G, Dobe C, Sieber A, Gu'del HU, Mutka H (2007) *J Am Chem Soc* 129:1526.
  47. Sieber A, Foguet-Albiol D, Waldmann O, Ochsenbein ST, Carver G, Mutka H, Fernandez-Alonso F, Mezouar M, Weber HP, Christou G, Gudel HU (2006) *Phys Rev B* 74:024405.
  48. Stuibler S, Wu G, Nehr Korn J, Dreiser J, Lan Y, Novitchi G, Anson CE, Unruh T, Powell AK, Waldmann O (2011) *Chem Eur J* 17:9094.
  49. Ochsenbein ST, Tuna F, Rancan M, Davies RSG, Muryn CA, Waldmann O, Bircher R, Sieber A, Carver G, Mutka H, Fernandez-Alonso F, Podlesnyak A, Engelhardt LP, Timco GA, Gudel HU, Winpenny REP (2008) *Chem Eur J* 14:5144.
  50. Waldmann O, Gudel HU (2005) *Phys Rev B* 72:094422.
  51. Christou G, Gatteschi D, Hendrickson DN, Sessoli R (2000) *Mater Res Bull* 25:66.
  52. Sessoli R, Gatteschi D (2003) *Angew Chem Int Ed* 42:268.
  53. Aromi G, Brechin EK (2006) *Struct Bond* 122:1.
  54. Bagai R, Christou G (2009) *Chem Soc Rev* 38:1011
  55. Dei A, Gatteschi D (2011) *Angew Chem Int Ed* 50:11852.
  56. Winpenny REP (ed) (2006) *Single-molecule magnets and related phenomena. Struct Bond* 122.
  57. Friedman JR, Sarachik MP (2010) *Annu Rev Condens Matter Phys* 1:109.
  58. Sorace L, Benelli C, Gatteschi D (2011) *Chem Soc Rev* 40:3092.
  59. Brooker S, Kitchen JA (2009) *Dalton Trans* 7331.

60. Habib F, Murugesu M (2013) *Chem Soc Rev* 42:3278.
61. Guo Y-N, Xu G-F, Guo Y, Tang J (2011) *Dalton Trans* 40:9953.
62. Winpenny REP, McInnes EJJ (2010) In: Walton RI, Bruce DW O'Hare D (eds) *Molecular nanomagnets. "Inorganic Materials" "Molecular Materials"*, vol 3. Wiley, Chichester, UK.
63. Gatteschi D, Sessoli R, Villain R (2006) *Molecular nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford.
64. Castro SL, Sun Z, Bollinger JD, Hendrickson DN, Christou G (1995) *Chem Soc Chem Commun* 1995:2517.
65. Castro SL, Sun Z, Grant CM, Bollinger JC, Hendrickson DN, Christou G (1998) *J Am Chem Soc* 120:2365
66. Sun ZM, Grant CM, Castro SL, Hendrickson DN, Christou G (1998) *Chem Commun* 1998:721.
67. Müller A, Döring J (1988) *Angew Chem Int Ed Engl* 27:1721.
68. Gatteschi D, Pardi L, Barra AL, Muller A, Doring J (1991) *Nature (Lond)* 354:465.
69. Barra A-L, Gatteschi D, Pardi L, Müller A, Doring J (1992) *J Am Chem Soc* 114:8509.
70. Chiorescu I, Wernsdorfer W, Müller A, Böggge H, Barbara B (2000) *Phys Rev Lett* 84:3454.
71. Chiorescu I, Wernsdorfer W, Barbara B (2000) *J Appl Phys* 87:5496.
72. Dobrovitski VV, Katsnelson MI, Harmon BN (2000) *Phys Rev Lett* 84:3458
73. Yang J, Wang Y, Wang Z, Rong X, Duan C-K, Su JH, Du J (2012) *Phys Rev Lett* 108:230501.
74. Wernsdorfer W, Aliaga-Alcalde N, Hendrickson DN, Christou G (2002) *Nature* 416:406.
75. Hendrickson DN, Christou G, Schmitt EA, Libby E, Bashkin JS, Wang SY, Tsai HL, Vincent JB, Boyd PDW, Huffman JC, Folting K, Li QY, Streib WE (1992) *J Am Chem Soc* 114:2455.
76. Yoo J, Brechin EK, Yamaguchi A, Nakano M, Huffman JC, Maniero AL, Brunel LC, Awaga K, Ishimoto H, Christou G, Hendrickson DN (2000) *Inorg Chem* 39:3615.
77. Yang EC, Harden N, Wernsdorfer W, Zakharov L, Brechin EK, Rheingold AL, Christou G, Hendrickson DN (2003) *Polyhedron* 22:1857.
78. Yoo J, Yamaguchi A, Nakano M, Krzystek J, Streib WE, Brunel LC, Ishimoto H, Christou G, Hendrickson DN (2001) *Inorg Chem* 40:4604.

79. Lecren L, Wernsdorfer W, Li Y-G, Roubeau O, Miyasaka H, Clerac R (2005) *J Am Chem Soc* 127:11311.
80. Lecren L, Roubeau O, Coulon C, Li Y-G, Le Goff XF, Wernsdorfer W, Miyasaka H, Clerac R(2005) *J Am Chem Soc* 127:17353
81. Wittick LM, Jones LF, Jensen P, Moubaraki B, Spiccia L, Berry KJ, Murray KS (2006) *Dalton Trans* 2006:1534
82. Wittick LM, Murray KS, Moubaraki B, Batten SR, Spiccia L, Berry KJ (2004) *Dalton Trans* 2004:1003
83. Yang C-I, Lee G-H, Wur C-S, Lin JG, Tsai H-L (2005) *Polyhedron* 24:2215.
84. Yoo J, Wernsdorfer W, Yang E-C, Nakano M, Rheingold AL, Hendrickson DN (2005) *Inorg Chem* 44:3377.
85. Foguet-Albiol D, O'Brien TA, Wernsdorfer W, Moulton B, Zaworotko MJ, Abboud KA, Christou G (2005) *Angew Chem Int Ed* 44:897.
86. Tasiopoulos AT, Vinslava A, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G (2004) *Angew Chem Int Ed* 43:2117.
87. Moushi EE, Lampropoulos C, Wernsdorfer W, Nastopoulos V, Christou G, Tasiopoulos AJ (2010) *J Am Chem Soc* 132:16146.
88. Barra AL, Gatteschi D, Sessoli R (1997) *Phys Rev B* 56:8192.
89. Sessoli R, Tsai HL, Schake AR, Wang SY, Vincent JB, Folting K, Gatteschi D, Christou G, Hendrickson DN (1993) *J Am Chem Soc* 115:1804.
90. Tsai H-L, Chin D-M, Yang C-I, Jwo T-Y, Wur C-S, Lee G-H, Wang Y (2001) *Inorg Chem Commun* 4:511.
91. Chakov NE, Lee S-C, Harter AG, Kuhns PL, Reyes AP, Hill SO, Dalal NS, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G (2006) *J Am Chem Soc* 128:6975.
92. Bian G-Q, Kuroda-Sowa T, Gunjima N, Maekawa M, Munakata M (2005) *Inorg Chem Commun* 8:208.
93. Eppley HJ, Tsai H-L, De Vries N, Folting K, Christou G, Hendrickson DN (1995) *J Am Chem Soc* 117:301.
94. Artus P, Boskovic C, Yoo J, Streib WE, Brunel L-C, Hendrickson DN, Christou G (2001) *Inorg Chem* 40:4199.
95. Sun Z, Ruiz D, Rumberger E, Incarvito CD, Folting K, Rheingold AL, Christou G, Hendrickson DN (1998) *Inorg Chem* 37:4758102.
96. Boskovic C, Pink M, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G (2001) *J Am Chem Soc* 123:9914.

97. Chankov NE, Wernsdorfer W, Abboud KA, Hendrickson DN, Christou G (2003) Dalton Trans 2003:2243.
98. Soler M, Artus P, Folting K, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G (2001) Inorg Chem 40:4902.
99. Brockman JT, Abboud KA, Hendrickson DN, Christou G (2003) Polyhedron 22:1765.
100. Aubin SMJ, Spagna S, Eppley HJ, Sanger RE, Folting K, Christou G, Hendrickson DN (1997) Mol Cryst Liq Cryst 305:181.
101. Aubin SMJ, Sun ZM, Eppley HJ, Rumberger EM, Guzei IA, Folting K, Gantzel PK, Rheingold AL, Christou G, Hendrickson DN (2001) Inorg Chem 40:2127.
102. Zhao H, Berlinguette CP, Bacsá J, Prosvirin AV, Bera JK, Tichy SE, Schelter EJ, Dunbar KR (2004) Inorg Chem 43:1359.
103. Lim JM, Do Y, Kim J (2006) Eur J Inorg Chem 2006:711.
104. Gomez-Segura J, Campo J, Imaz I, Wurst K, Veciana J, Gerbier P, Ruiz-Molina D (2007) Dalton Trans 2007:2450.
105. Ruiz-Molina D, Gerbier R, Rumberger E, Amabilino DB, Guzei IA, Folting K, Huffman JC, Rheingold A, Christou G, Veciana J, Hendrickson DN (2002) J Mater Chem 12:1152.
106. Gomez-Segura J, Lhotel E, Paulsen C, Luneau D, Wurst K, Veciana J, Ruiz-Molina D, Gerbier P (2005) New J Chem 29:499.
107. Kuroda-Sowa T, Nogami T, Konaka H, Maekawa M, Munekata M, Miyasaka H, Yamashita M (2003) Polyhedron 22:1795.
108. Tsai H-L, Eppley HJ, de Vries N, Folting K, Christou G, Hendrickson DN (1995) Mol Cryst Liq Cryst 274:167.
109. Tsai H-L, Shiao H-A, Jwo T-Y, Yang C-I, Wur C-S, Lee G-H (2005) Polyhedron 24:2205.
110. Rumberger EM, del Barco E, Lawrence J, Hill S, Kent AD, Zakharov LN, Rheingold AL, Hendrickson DN (2005) Polyhedron 24:2557.
111. M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, A. J. Tasiopoulos, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4441. Aubin SMJ, Sun Z, Pardi L, Krzystek J, Folting K, Brunel L-C, Rheingold AL, Christou G, Hendrickson DN (1999) Inorg Chem 38:5329.
112. Soler M, Chandra SK, Ruiz D, Huffman JC, Hendrickson DN, Christou G (2001) Polyhedron 20:1279 .
113. Soler M, Wernsdorfer W, Abboud KA, Huffman JC, Davidson ER, Hendrickson DN,

- Christou G (2003) *J Am Chem Soc* 125:3576.
114. Soler M, Wernsdorfer W, Abboud KA, Hendrickson DN, Christou G (2003) *Polyhedron* 22:1777 .
115. Martinez-Lillo J, Dolan N, Brechin EK (2013) *Dalton Trans.* doi:10.1039/c3dt51512e .
116. Milios CJ, Piligkos S, Brechin EK (2008) *Dalton Trans* 2008:1809.
117. D. J. Price, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Polyhedron* **2007**, 26 305.
118. S. Maheswaran, G. Chastanet, S. J. Teat, T. Mallah, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5044. Bahr S, Milios CJ, Brechin EK, Mosser V, Wernsdorfer W (2008) *Phys Rev B* 78:132401.
119. M. Manoli, A. Prescimone, R. Bagai, A. Mishra, M. Murugesu, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6968. Datta S, Bolin E, Inglis R, Milios CJ, Brechin EK, Hill S (2009) *Polyhedron* 28:1788.
120. Y.-Z. Zheng, W. Xue, W.-X. Zhang, M. -L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6437. Carretta S, Livioti E, Magnani N, Santini P, Amoretti G (2004) *Phys Rev Lett* 92:207205.
121. E. K. Brechin, E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D. N. Hendrickson, A. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 502. Stamatatos TC, Foguet-Albiol D, Lee S-C, Stoumpos CC, Raptopoulou CP, Terzis A, Wernsdorfer W, Hill SO, Perlepes SP, Christou G (2007) *J Am Chem Soc* 129:9484.
122. E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4137.
123. M. Murugesu, J. Raftery, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4203. Milios CJ, Gass IA, Vinslava A, Budd L, Parsons S, Wernsdorfer W, Perlepes SP, Christou G, Brechin EK (2007) *Inorg Chem* 46:6215.
124. J. T. Brockman, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9160.
125. T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, C. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 884.
126. M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4766. Feng PL, Stephenson CJ, Amjad A, Ogawa G, del Barco E, Hendrickson DN (2010) *Inorg Chem* 49:1304.
127. M. Soler, W. Wernsdorfer, K. Folting, M. Pink, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2156.

128. C. M. Zaleski, E. C. Depperman, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12862. Wang S, Kong L, Yang H, He Z, Zheng J, Li D, Zeng S, Niu M, Song Y, Dou J (2011) *Inorg Chem* 50:2705.
129. C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, C. M. Zaleski, J. W. Kampf, M. L. Kirk, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3763. Cordero B, Roubeau O, Teat SJ, Escuer A (2011) *Dalton Trans* 40:7127.
130. L. F. Jones, G. Rajaraman, J. Brockman, M. Murugesu, E. C. Sañudo, J. Raftery, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, D. Collison, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5180. Lu Z, Yuan M, Pan F, Gao S, Zhang D, Zhu D (2006) *Inorg Chem* 45:3548.
131. T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 274.
132. S. K. Langley, R. A. Stott, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6281
133. T. Taguchi, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10579
134. E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5049.
135. H.-S. Wang, Z.-C. Zhang, X.-J. Song, J.-W. Zhang, H.-B. Zhou, J. Wang, Y. Song, X.-Z. You, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2703.
136. E. E. Moushi, A. Masello, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. J. Tasiopoulos, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4978.
137. S. Nayak, L. M. C. Beltran, Y. Lan, R. Clérac, N. G. R. Hearn, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2009**, 1901.
138. T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6694.
139. T. C. Stamatatos, V. Nastopoulos, A. J. Tasiopoulos, E. E. Moushi, W. Wernsdorfer, G. Christou, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10081.
140. S. J. Shah, C. M. Ramsey, K. J. Heroux, J. R. O'Brien, A. G. DiPasquale, A. d. L. Rheingold, E. del Barco, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6245.
141. A. Mishra, Y. Pushkar, J. Yano, V. K. Yachandra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1940.



## New members of the $[\text{Mn}_6/\text{oxime}]$ family and analogues with converging $[\text{Mn}_3]$ planes

Andreas G. Flamourakis<sup>a</sup>, Dimitris A. Kalofolias<sup>a</sup>, Milosz Siczek<sup>b</sup>, Tadeusz Lis<sup>b</sup>, Euan K. Brechin<sup>c</sup> and Constantinos J. Milios<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Greece; <sup>b</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland; <sup>c</sup>EaStCHEM School of Chemistry, The University of Edinburgh, Edinburgh, UK

### ABSTRACT

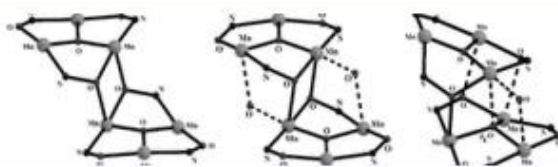
The synthesis, structural, and magnetic characterization of five new members of the hexanuclear oximate  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6]$  family are reported. All five clusters can be described with the general formula  $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{R-sao})_6(\text{R}'\text{-CO}_2)_2(\text{sol})_x(\text{H}_2\text{O})_y]$  (where  $\text{R-saoH}_2 = \text{salicylaldoxime}$  substituted at the oxime carbon with  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$  and  $\text{Et}$ ;  $\text{R}' = 1\text{-naphthalene}$ ,  $2\text{-naphthalene}$ , and  $1\text{-pyrene}$ ;  $\text{sol} = \text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ , or  $\text{MeCN}$ ;  $x = 0\text{--}4$  and  $y = 0\text{--}4$ ). More specifically, the reaction of  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  with salicylaldoxime-like ligands and the appropriate carboxylic acid in alcoholic or MeCN solutions in the presence of base afforded complexes **1–5**:  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(1\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})] \cdot 4\text{MeCN}$  (**1**·4MeCN);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Me-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})] \cdot 3\text{MeCN} \cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$  (**2**·3MeCN·0.1H<sub>2</sub>O);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{EtOH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**3**);  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(2\text{-naphth-CO}_2)_2(\text{MeOH})_6]$  (**4**) and  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(1\text{-pyrene-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 6\text{EtOH}$  (**5**·6EtOH). Clusters **3**, **4**, and **5** display the usual  $[\text{Mn}_6/\text{oximate}]$  structural motif consisting of two  $[\text{Mn}_3\text{O}]$  subunits bridged by two  $\text{O}_{\text{oximate}}$  atoms from two  $\text{R-sao}^{2-}$  ligands to form the hexanuclear complex in which the two triangular  $[\text{Mn}_3]$  units are parallel to each other. On the contrary, clusters **1** and **2** display a highly distorted stacking arrangement of the two  $[\text{Mn}_3]$  subunits resulting in two converging planes, forming a novel motif in the  $[\text{Mn}_6]$  family. Investigation of the magnetic properties for all complexes reveal dominant antiferromagnetic interactions for **1**, **2**, and **5**, while **3** and **4** display dominant ferromagnetic interactions with a ground state of  $S = 12$  for both clusters. Finally, **3** and **4** display single-molecule magnet behavior with  $U_{\text{eff}} = 63$  and  $36$  K, respectively.

### ARTICLE HISTORY

Received 11 September 2015  
Accepted 25 January 2016

### KEYWORDS

Mn(III) oximate complexes;  
converging  $[\text{Mn}_3]$  planes;  
magnetic properties; single-  
molecule magnets



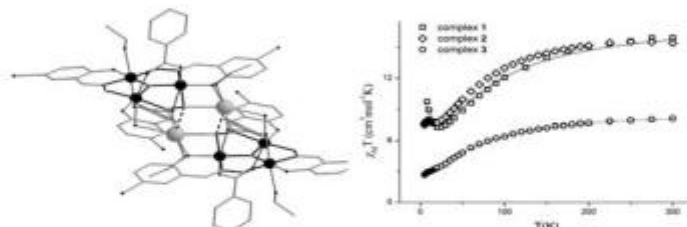
# A bulky oxime for the synthesis of Mn(III) clusters

DIMITRIS A. KALOFOLIAS†, ANDREAS G. FLAMOURAKIS†, MIŁOSZ SICZEK‡, TADEUSZ LIS‡ and CONSTANTINOS J. MILIOS\*†

†Department of Chemistry, University of Crete, Herakleion, Greece

‡Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland

(Received 3 April 2015; accepted 30 June 2015)



The reaction between  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Br-saoH}_2$  ( $=5\text{-Br-salicylaldoxime}$ ) in EtOH in the presence of  $\text{NMe}_4\text{OH}$  led to the formation of the hexanuclear cluster  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2.8\text{H}_2\text{O} \cdot 2.2\text{EtOH}$  (**1**). Switching from  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  to  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the same reaction upon addition of pivH ( $=$  trimethyl acetic acid) yielded  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{piv})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 6\text{EtOH}$  (**2** 6EtOH), and finally upon changing pivH to  $\text{NaO}_2\text{CPh}$ , we were able to isolate  $[\text{Mn}_6\text{Na}_2\text{O}_2(\text{Br-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4] \cdot 6\text{EtOH}$  (**3** 6EtOH). Clusters **1** and **2** 6EtOH describe "typical"  $[\text{Mn}_6/\text{oximate}]$  complexes consisting of two  $\{\text{Mn}_3\}$  oxo-centered triangular units bridged by oximate groups, while in **3** 6EtOH these triangular motifs are separated by two sodium cations. An investigation into the magnetic properties of all three clusters revealed the presence of dominant antiferromagnetic interactions, leading to ground states of  $S = 4$  and 2 for **1** and **3**, respectively. Finally, cluster **2** 6EtOH functions as a single-molecule magnet with  $U_{\text{eff}} = 27.54$  K.

**Keywords:** Mn(III) oximate complexes; Crystal structures; Magnetic properties; Single-molecule magnets

## 1. Introduction

Manganese oximate cluster chemistry has witnessed an enormous growth during the last decade; initially started in 1998 by Chaudhuri reporting on the synthesis of the hexanuclear Mn(III) cluster  $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{sao})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$  ( $\text{saoH}_2 = \text{salicylaldoxime}$ ) [1], and was followed by the same group reporting the synthesis of the dinuclear complex  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{sao})_3(\text{tmtacn})]$  ( $\text{tmtacn} = 1,4,7\text{-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane}$ ) [2]. It expanded exponentially upon the synthesis and characterization of a series of polymetallic  $[\text{Mn}_x^{\text{III}}]$  clusters, especially for  $x = 6$  [3–36] and  $x = 3$  [37–50]. Furthermore, for the former family

\*Corresponding author. Email: [komil@chemistry.uoc.gr](mailto:komil@chemistry.uoc.gr)



A new oxime ligand in manganese chemistry: a [Mn<sub>8</sub>] and a [Mn<sub>6</sub>] cage from the use of 2-dihydroxy-2-phenylacetamide†Andreas G. Flamourakis,<sup>a</sup> Demetrios Tzimopoulos,<sup>b</sup> Milosz Siczek,<sup>c</sup> Tadeusz Lis,<sup>c</sup> James R. O'Brien,<sup>d</sup> Pericles D. Akrivos<sup>b</sup> and Constantinos J. Milios<sup>\*a</sup>

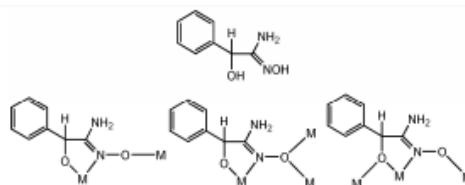
Received 2nd August 2011, Accepted 2nd September 2011

DOI: 10.1039/c1dt11455g

The use of phamidoxH<sub>2</sub> (phamidoxH<sub>2</sub> = 2-dihydroxy-2-phenylacetamide) in manganese cluster chemistry led to the synthesis and characterization of a hexametallic and an octametallic Mn<sup>III</sup> cluster, both of which display a *S* = 3 ground state.

The employment of oxime ligands in cluster chemistry has attracted the interest of many synthetic groups during the last few years mainly due to the interesting magnetic and/or optical properties that such complexes present.<sup>1</sup> This is especially true for salicyl- and pyridyl-based oximes. For the former ones, the use of derivatised salicylaldoximes, R-saoH<sub>2</sub>, in manganese cluster chemistry has led to the synthesis of an unprecedented number of polynuclear manganese clusters, with nuclearities ranging from 3 to 12, and the majority of them displaying slow magnetization relaxation.<sup>2</sup> Furthermore, the use of R-saoH<sub>2</sub> led for the first time in the development of a semi-quantitative magnetostructural correlation valid for fifty hexanuclear [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>] and thirty trinuclear [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>] manganese clusters.<sup>3</sup> According to this magnetostructural correlation the sign and strength of the magnetic exchange communication between neighbouring manganese ions bridged by oximate ligands is the relative twisting of the Mn–O–N–Mn torsion angle,  $\alpha$ ; if  $(\alpha) > 31.3^\circ$ , then  $J > 0$  (F), and if  $(\alpha) < 30.4^\circ$ , then  $J < 0$  (AF). In this work we expand our synthetic efforts towards other oxime ligands, and herein we report the synthesis, structure and magnetic properties of two new manganese cages built using the ligand 2-dihydroxy-2-phenylacetamide, phamidoxH<sub>2</sub> (Scheme 1). This belongs to the family of benzoic oximes and can be easily prepared upon the reduction of mandelonitrile with one equivalent of hydroxylamine and half equivalent of sodium carbonate in H<sub>2</sub>O/EtOH.<sup>4</sup>

Reaction of Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O with 1 equivalent of both phamidoxH<sub>2</sub> and NEt<sub>3</sub> in MeOH leads to the formation of [Mn<sup>III</sup><sub>6</sub>O<sub>2</sub>(phamidox)<sub>6</sub>(OAc)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>]·10MeOH (1·10MeOH,



Scheme 1 The structure of phamidoxH<sub>2</sub> (top) and its coordination modes in 1 and 2 (bottom).

Fig. 1) after approximately three days of slow evaporation. Using a non-carboxylate manganese salt, e.g. MnBr<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, instead of Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O gives the complex [Mn<sup>III</sup><sub>8</sub>O<sub>4</sub>(phamidox)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·5.25MeOH·9.45H<sub>2</sub>O (2·5.25MeOH·9.45H<sub>2</sub>O). Complex 1 crystallizes in the triclinic space group *P* $\bar{1}$ .<sup>†</sup> Its metallic core can be described as two [Mn<sub>3</sub>( $\mu_3$ -O)]<sup>2+</sup> oxo-centred triangles linked *via* two central oximate oxygens to form a central [Mn<sub>6</sub>( $\mu_3$ -O)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -OR)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> unit. In each molecule there are six doubly deprotonated phamidox<sup>2-</sup> ligands, four in a  $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\mu_2$  binding mode, with the remaining two responsible for the linking of the two triangular units in a  $\eta^2$ : $\eta^2$ : $\mu_2$  fashion with the monoatomic bridge being the O<sub>oximate</sub> atom. The coordination sphere of the Mn<sup>III</sup> centers is further

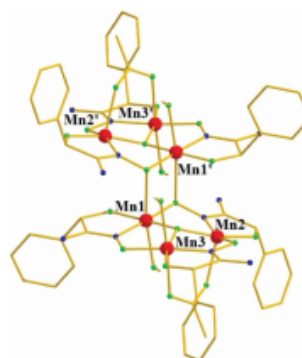


Fig. 1 The molecular structure of 1. Colour mode: Mn(III) = red, O = green, N = blue, C = yellow.

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Crete, 71003, Heraklion, Greece. E-mail: komil@chemistry.uoc.gr; Tel: +30-2810-545099

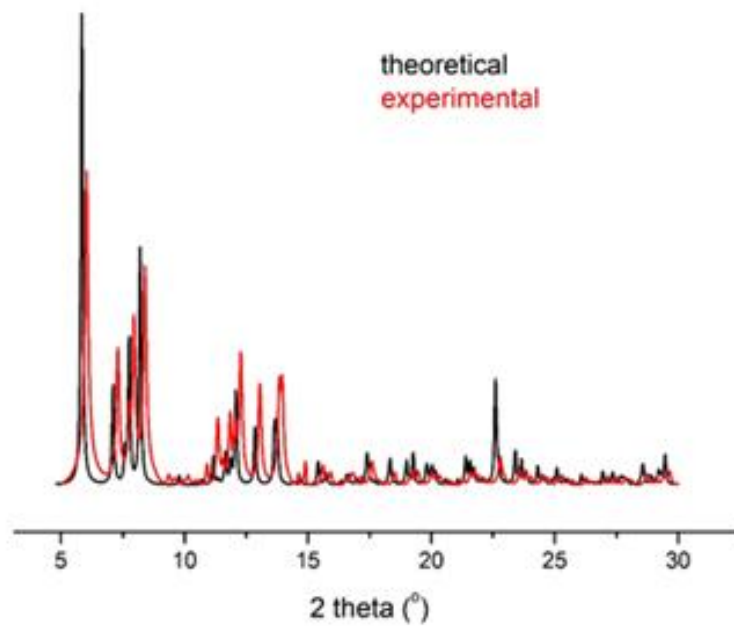
<sup>b</sup>Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece

<sup>c</sup>Faculty of Chemistry, Joliot-Curie 14, 50-383, Wrocław, Poland

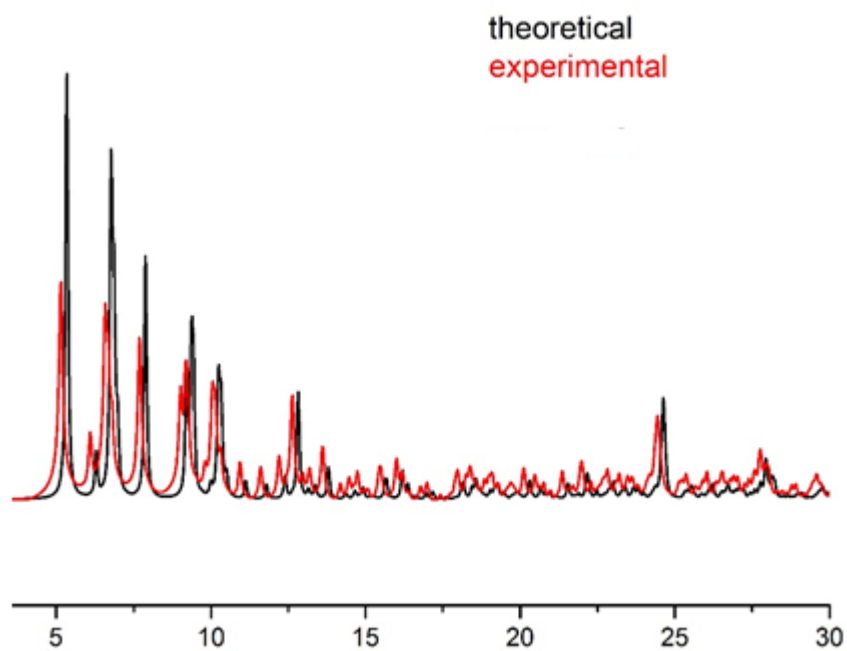
<sup>d</sup>Quantum Design, San Diego, CA, 92121, USA

<sup>†</sup> Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC reference numbers 837606 and 837607. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c1dt11455g

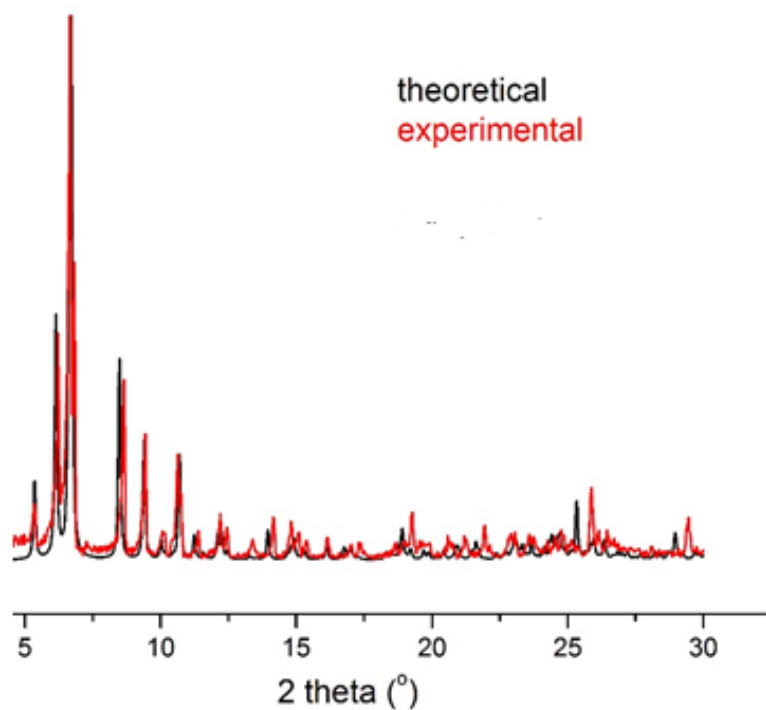
**Παράρτημα 2 – Συμπληρωματικές Μετρήσεις  
Α.**



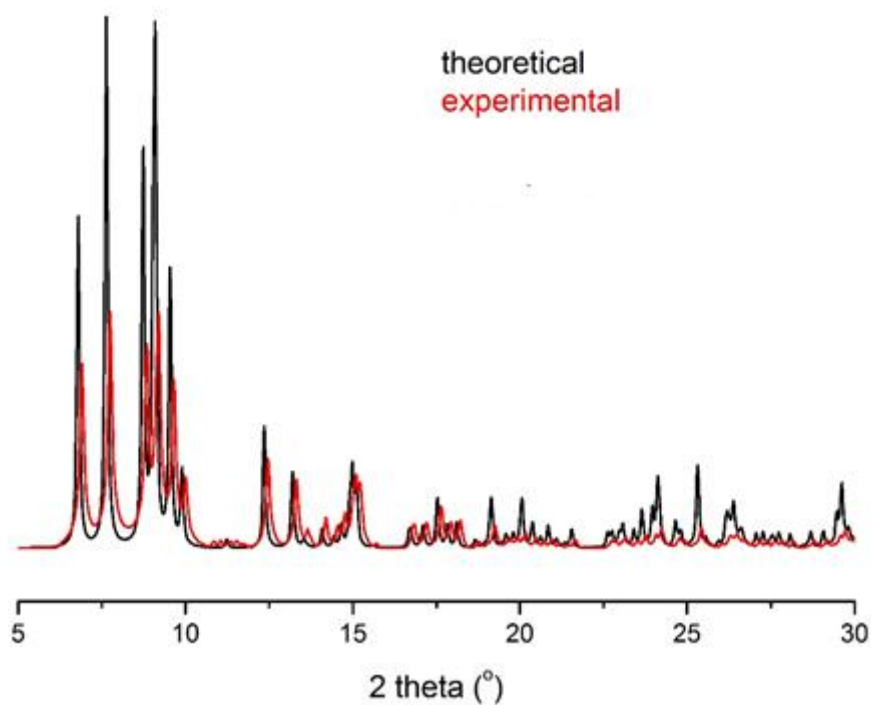
**Εικόνα 2.1.** Συγκριτικό διάγραμμα P-XRD για το σύμπλοκο **5**.



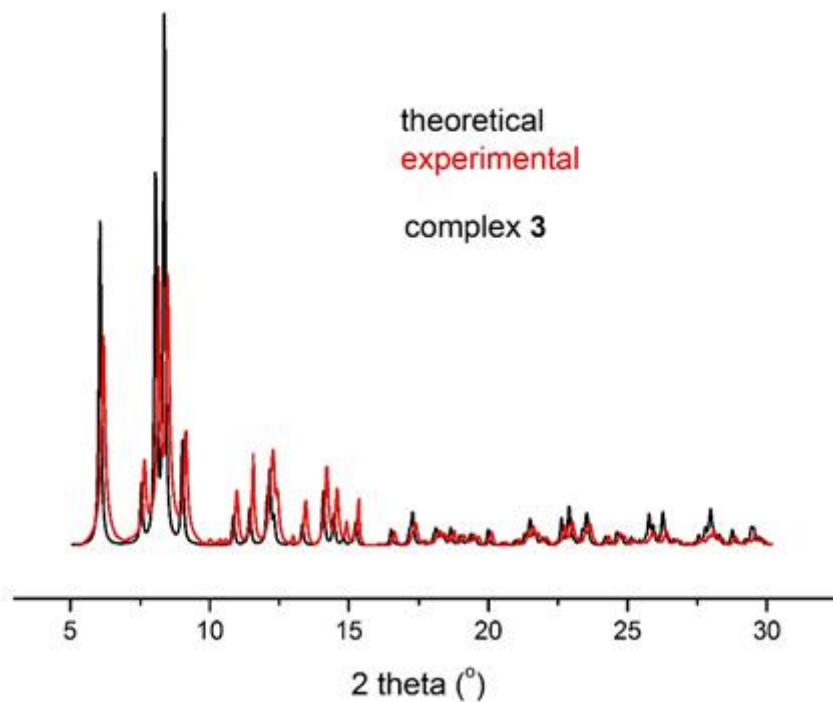
**Εικόνα 2.2.** Συγκριτικό διάγραμμα P-XRD για το σύμπλοκο **9**.



**Εικόνα 2.3.** Συγκριτικό διάγραμμα P-XRD για το σύμπλοκο **10**.



**Εικόνα 2.4.** Συγκριτικό διάγραμμα P-XRD για το σύμπλοκο **12**.

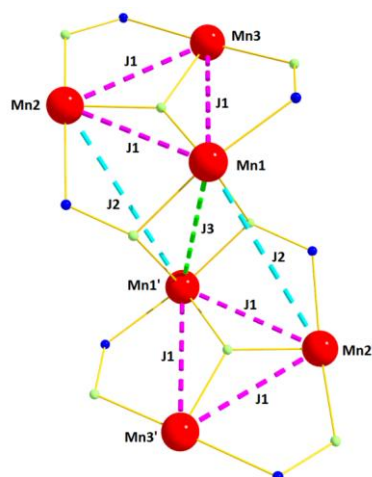


**Εικόνα 2.5.** Συγκριτικό διάγραμμα P-XRD για το σύμπλοκο **13**.

## B.

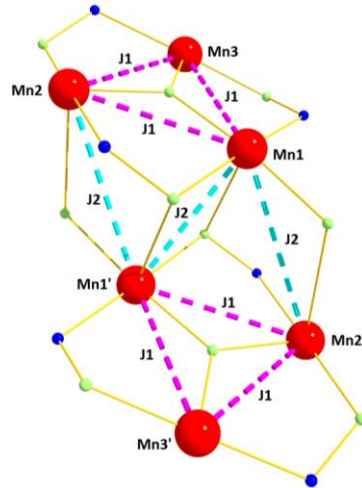
Για τα σύμπλοκα **3**, **16** και **12**, παρατίθενται τα μοντέλα των αλληλεπιδράσεων  $J_s$  καθώς και οι αντίστοιχες χαμιλτονιανές εξισώσεις βάση των οποίων έγινε η προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων σε κατάλληλα θεωρητικά μοντέλα με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi.

Σύμπλοκα **3** και **16**



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

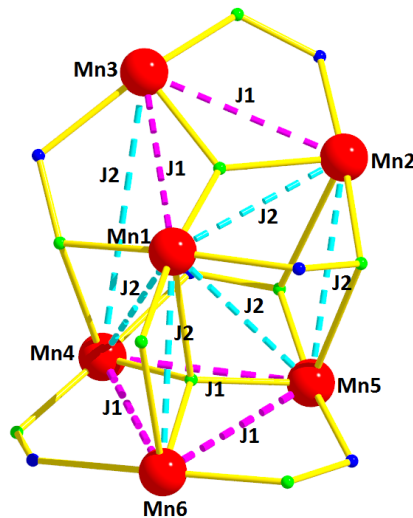
Σύμπλοκο 12



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

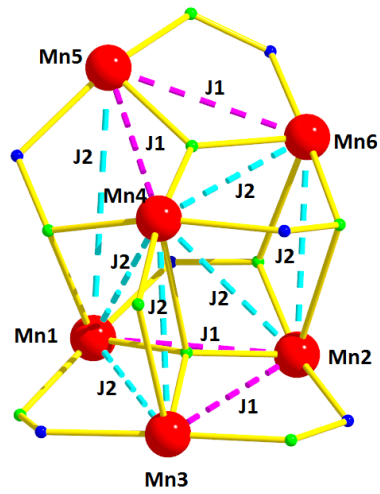
Για τα σύμπλοκα 8 και 9, παρατίθενται τα μοντέλα των αλληλεπιδράσεων  $J_s$  και οι αντίστοιχες χαμιλτονιανές εξισώσεις βάση των οποίων έγινε η προσομοίωση (simulation) των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μόντελα με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος MAGPACK..

Σύμπλοκο 8



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

Σύμπλοκο 9



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

### Παράρτημα 3 – Κρυσταλλογραφικοί Πίνακες

Πίνακας 3.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **3-7** και **16** (Τύπος I).

	<b>1</b> ·3H <sub>2</sub> O	<b>3</b> ·4EtOH·0.5Et <sub>2</sub> O	<b>4</b> ·2EtOH·0.5H <sub>2</sub> O	<b>5</b> ·6EtOH.	<b>6</b> ·2MeOH	<b>7</b> ·MeCN	<b>16</b>
Formula	Mn <sub>6</sub> C <sub>64</sub> O <sub>22</sub> N <sub>6</sub> H <sub>52</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>72</sub> O <sub>24</sub> N <sub>6</sub> H <sub>72</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>84</sub> O <sub>25</sub> N <sub>6</sub> H <sub>96</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>92</sub> O <sub>28</sub> N <sub>6</sub> H <sub>104</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>52</sub> O <sub>26</sub> N <sub>6</sub> H <sub>64</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>56</sub> O <sub>24</sub> N <sub>8</sub> H <sub>72</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>56</sub> O <sub>22</sub> N <sub>12</sub> H <sub>66</sub>
Mw	1586.75	1734.99	1817.10	2061.37	1518.67	1570.84	1588.82
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	12.390 (3)	12.833 (4)	16.499 (8)	12.123 (4)	9.3612 (3)	11.960 (2)	11.514 (2)
b/Å	12.510 (3)	12.998 (4)	15.985 (8)	13.349 (4)	12.8616 (4)	12.390 (3)	11.767 (2)
c/Å	12.630 (3)	13.268 (4)	30.60 (2)	16.575 (5)	13.8655 (5)	12.520 (3)	17.730 (4)
α <sup>o</sup>	76.54 (3)	82.67 (3)	-	101.67 (3)	107.441 (2)	64.20 (3)	95.80 (3)
β <sup>o</sup>	64.86 (3)	70.18 (3)	94.72 (5)	110.49 (4)	96.022 (2)	76.50 (3)	105.73 (3)
γ <sup>o</sup>	84.76 (3)	89.62 (3)	-	105.99 (3)	95.548 (2)	73.70 (3)	99.27 (3)
V/Å <sup>3</sup>	1723.45	2063.44	8042.97	2278.7 (17)	1569.36 (9)	1589.84	2255.36
Z	-	-	-	1	1	-	-
T/K	-	-	-	100	150	-	-
λ <sup>b</sup> /Å	-	-	-	0.71073	0.71073	-	-
D <sub>c</sub> /g cm <sup>3</sup>	-	-	-	1.502	1.607	-	-
μ(Mo-Kα)/ mm <sup>-1</sup>	-	-	-	0.89	1.26	-	-
Meas./ind ep (R <sub>int</sub> ) refl.	-	-	-	16434/12119 (0.037)	25771/8856 (0.031)	-	-
Obs. Refl. [I>2σ(I)]	-	-	-	6736	6576	-	-
wR2 <sup>c,d</sup>	-	-	-	0.135	0.106	-	-
R1 <sup>d,e</sup>	-	-	-	0.056	0.036	-	-
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	-	-	-	1.01	0.97	-	-
Δρ <sub>max,min</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	-	-	-	1.29, -0.59	0.72, -1.12	-	-

**Πίνακας 3.2.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **2**, **12** -**15** (Τύπος II).

	<b>2</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
Formula	Mn <sub>6</sub> C <sub>64</sub> O <sub>22</sub> N <sub>6</sub> H <sub>52</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>82</sub> O <sub>24</sub> N <sub>6</sub> H <sub>92</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>84</sub> O <sub>24</sub> N <sub>6</sub> H <sub>96</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>103</sub> O <sub>26</sub> N <sub>6</sub> H <sub>99</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>100</sub> O <sub>24</sub> N <sub>6</sub> H <sub>98</sub>
Mw	1586.76	1875.26	1903.31	2166.52	2097.50
Crystal System	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
a/Å	14.139 (6)	11.650 (3)	15.999 (4)	12.198 (5)	14.300 (3)
b/Å	20.000 (6)	13.763 (4)	19.739 (5)	14.935 (6)	15.500 (3)
c/Å	12.277 (5)	15.329 (4)	14.485 (4)	15.533 (6)	22.900 (5)
α <sup>o</sup>	-	94.44 (3)	-	61.87 (5)	82.10 (3)
β <sup>o</sup>	114.94 (5)	111.22 (3)	112.83 (3)	83.08 (4)	79.80 (3)
γ <sup>o</sup>	-	113.36 (3)	-	87.12 (5)	65.10 (3)
V/Å <sup>3</sup>	3148 (2)	2032.1 (13)	4216 (2)	2477 (2)	4519.94
Z	2	1	2	1	2
T/K	100	100	100	-	-
λ <sup>b</sup> /Å	0.71073	0.71073	0.71073	-	-
D <sub>c</sub> /g cm <sup>3</sup>	1.674	1.532	1.499	-	-
μ(Mo-Kα)/ mm <sup>-1</sup>	1.25	0.99	0.95	-	-
Meas./ind ep (R <sub>int</sub> ) refl.	15339/8435 (0.078)	26840/15085 (0.022)	17846/11086 (0.024)	-	-
Obs. Refl. [I>2σ(I)]	3977	11223	8162	-	-
wR2 <sup>c,d</sup>	0.073	0.080	0.116	-	-
R1 <sup>d,e</sup>	0.056	0.032	0.044	-	-
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.00	1.00	1.04	-	-
Δρ <sub>max,min</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.08, -0.91	0.59, -0.43	0.97, -0.86	-	-



**Πίνακας 3.3.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **8**, **9** και **11** (Τύπος III).

	<b>8</b> 3MeCN	<b>9</b> 4MeCN	<b>11</b> 5MeCN
Formula	Mn <sub>6</sub> C <sub>78</sub> O <sub>19</sub> N <sub>10</sub> H <sub>70</sub>	Mn <sub>6</sub> C <sub>80</sub> O <sub>19</sub> N <sub>11</sub> H <sub>73</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>93</sub> Mn <sub>6</sub> N <sub>13</sub> O <sub>18</sub>
Mw	1782.88	1822.13	2046.47
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a/Å	14.435 (4)	15.080 (4)	15.632 (5)
b/Å	15.562 (5)	15.886 (5)	15.645 (4)
c/Å	19.002 (6)	18.511 (5)	22.812 (5)
α/°	104.56 (3)	101.71 (3)	80.74 (3)
β/°	107.50 (3)	109.29 (3)	71.08 (3)
γ/°	100.31 (3)	106.55 (3)	61.94 (3)
V/Å <sup>3</sup>	3787 (2)	3790 (2)	4657 (2)
Z	2	2	2
T/K	100	100	100
λ <sup>b</sup> /Å	0.71073	0.71073	0.71073
D <sub>c</sub> /g cm <sup>3</sup>	1.563	1.597	1.459
μ(Mo-Kα)/ mm <sup>-1</sup>	1.05	1.05	0.86
Meas./ind ep (R <sub>int</sub> ) refl.	45700/25977(0.029)	52489/28759 (0.024)	37809/20814 (0.029)
Obs. Refl. [I>2σ(I)]	15859	19890	14417
wR <sup>2</sup> <sup>c,d</sup>	0.090	0.082	0.110
R <sup>1</sup> <sup>d,e</sup>	0.043	0.034	0.040
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	1.00	1.01	1.00
Δρ <sub>max,min</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	1.03, -0.53	0.65, -0.69	0.74, -0.50

Πίνακας 3.4. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 17, 20 - 25.

	17	20	21	23	24	25
Formula	Mn <sub>3</sub> C <sub>66</sub> N <sub>7</sub> O <sub>13</sub> H <sub>61</sub>	Mn <sub>4</sub> C <sub>88</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> H <sub>60</sub>	Mn <sub>8</sub> C <sub>66</sub> N <sub>16</sub> O <sub>32</sub> H <sub>85</sub>	(MnC <sub>30</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	Mn <sub>3</sub> ClC <sub>43</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> H <sub>43</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>48</sub> Mn N <sub>3</sub> O <sub>14</sub>
Mw	1325.04	1705.21	2053.97	515.41	978.08	875.56
Crystal System	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	-	Orthorho mbic,
Space group	P-1	C2/c	P-1	C2/c	-	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a/Å	12.134 (6)	58.700 (12)	16.608 (5)	27.618 (10)	15.118 (5)	8.477 (3)
b/Å	14.681 (6)	14.780 (3)	17.907 (5)	39.209 (13)	15.118 (5)	20.846 (7)
c/Å	19.999 (8)	49.20 (1)	19.811 (6)	7.616 (3)	30.96 (2)	21.916 (7)
α <sup>o</sup>	75.74 (5)	-	16.608 (5)	90	90	-
β <sup>o</sup>	81.53 (5)	121.60 (3)	17.907 (5)	97.53 (3)	90	-
γ <sup>o</sup>	72.54 (5)	-	19.811 (6)	90	120	-
V/Å <sup>3</sup>	3283.36	36356.2	5176	8176.05	6128.02	3873 (2)
Z	-	-	-	-	-	4
T/K	-	-	-	-	-	100
λ <sup>b</sup> /Å	-	-	-	-	-	0.71073
D <sub>c</sub> /g cm <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	1.502
μ(Mo-Kα)/ mm <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	1.03
Meas./ind ep (R <sub>int</sub> ) refl.	-	-	-	-	-	36208/180 82 (0.039)
Obs. Refl. [I>2σ(I)]	-	-	-	-	-	11614
wR2 <sup>c,d</sup>	-	-	-	-	-	0.044
R1 <sup>d,e</sup>	-	-	-	-	-	0.037
Goodness of fit on F <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	1.01
Δρ <sub>max,min</sub> / eÅ <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	0.59

## Παράρτημα 4 – Πίνακες με Γωνίες και Μήκη Δεσμών

Πίνακας 4.1. Γωνίες (°) και Μήκη Δεσμών (Å) για το σύμπλοκο **5** (Τύπος I).

Mn1—O23	1.875 (2)	O23—Mn1—O1	176.44 (11)	O22—Mn2—O13	89.34 (11)	Mn1—O1—Mn2	120.24 (12)
Mn1—O1	1.881 (2)	O23—Mn1—O11	91.72 (10)	O1—Mn2—O13	91.80 (10)	N11—O11—Mn1	113.29 (16)
Mn1—O11	1.957 (2)	O1—Mn1—O11	89.01 (10)	O22—Mn2—N12	91.07 (12)	N11—O11—Mn1i	114.60 (17)
Mn1—N13	2.000 (3)	O23—Mn1—N13	90.28 (11)	O1—Mn2—N12	88.16 (11)	Mn1—O11—Mn1i	99.77 (10)
Mn1—O24	2.154 (3)	O1—Mn1—N13	88.36 (11)	O13—Mn2—N12	174.88 (11)	C11—O21—Mn3	132.7 (2)
Mn1—O11i	2.340 (3)	O11—Mn1—N13	168.98 (11)	O1—Mn2—O15	83.50 (11)	C71—N11—Mn3	127.9 (2)
Mn1—Mn3	3.1539 (13)	O23—Mn1—O24	90.29 (11)	O13—Mn2—O15	97.58 (12)	O11—N11—Mn3	117.36 (19)
Mn2—O22	1.861 (3)	O1—Mn1—O24	93.15 (10)	N12—Mn2—O15	87.51 (12)	N12—O12—Mn3	118.15 (18)
Mn2—O1	1.890 (2)	O11—Mn1—O24	93.28 (10)	O22—Mn2—O1W	95.23 (10)	C12—O22—Mn2	129.4 (2)
Mn2—O13	1.920 (2)	N13—Mn1—O24	97.55 (10)	O1—Mn2—O1W	88.74 (10)	C72—N12—Mn2	128.0 (3)
Mn2—N12	1.994 (3)	O23—Mn1—O11i	89.21 (10)	O13—Mn2—O1W	91.89 (11)	O12—N12—Mn2	117.7 (2)
Mn2—O15	2.269 (3)	O1—Mn1—O11i	87.48 (10)	N12—Mn2—O1W	82.99 (11)	N13—O13—Mn2	115.9 (2)
Mn2—O1W	2.290 (3)	O11—Mn1—O11i	80.23 (10)	O15—Mn2—O1W	167.92 (11)	C13—O23—Mn1	124.17 (18)
Mn3—O1	1.851 (2)	N13—Mn1—O11i	88.96 (10)	O1—Mn3—O21	169.92 (11)	C73—N13—Mn1	126.6 (2)
Mn3—O21	1.857 (3)	O24—Mn1—O11i	173.47 (9)	O1—Mn3—O12	91.95 (11)	O13—N13—Mn1	118.0 (2)
Mn3—O12	1.907 (2)	O23—Mn1—Mn3	150.68 (8)	O21—Mn3—O12	85.93 (11)	C174—O14—Mn3	131.9 (2)
Mn3—N11	2.012 (3)	O1—Mn1—Mn3	32.03 (7)	O1—Mn3—N11	88.93 (11)	C174—O24—Mn1	119.6 (3)
Mn3—O14	2.125 (3)	O11—Mn1—Mn3	64.93 (7)	O21—Mn3—N11	90.00 (11)	Mn2—O1W—H1W	124.4
O11—Mn1i	1.389 (3)	N13—Mn1—Mn3	116.12 (8)	O12—Mn3—N11	161.56 (11)	Mn2—O1W—H2W	111.3
		O24—Mn1—Mn3	74.53 (8)	O1—Mn3—Mn1	32.60 (7)	Mn2—O15—H15	111.0
		O11i—Mn1—Mn3	103.05 (7)	O21—Mn3—Mn1	150.29 (8)	N11—Mn3—O14	97.33 (11)
		O22—Mn2—O1	175.83 (10)	O12—Mn3—Mn1	123.72 (8)	Mn3—O1—Mn2	120.97 (11)
		O1—Mn3—O14	92.42 (10)	N11—Mn3—Mn1	61.34 (8)	O12—Mn3—O14	101.03 (11)
		O21—Mn3—O14	97.65 (11)	O14—Mn3—Mn1	79.80 (8)	Mn3—O1—Mn1	115.37 (13)

O23—Mn1—Mn3—O1	175.45 (18)
O11—Mn1—Mn3—O1	135.40 (15)
N13—Mn1—Mn3—O1	-32.43 (15)
O24—Mn1—Mn3—O1	-123.36 (14)
O11i—Mn1—Mn3—O1	62.89 (14)
O23—Mn1—Mn3—O21	14.2 (2)
O1—Mn1—Mn3—O21	-161.3 (2)
N13—Mn1—Mn3—O21	166.30 (19)
O24—Mn1—Mn3—O21	75.37 (18)
O11i—Mn1—Mn3—O21	-98.37 (18)
O23—Mn1—Mn3—O12	-169.92 (16)
O1—Mn1—Mn3—O12	14.63 (14)
O11—Mn1—Mn3—O12	150.02 (12)
N13—Mn1—Mn3—O12	-17.81 (13)
O24—Mn1—Mn3—O12	-108.74 (12)
O11i—Mn1—Mn3—O12	77.52 (11)
O23—Mn1—Mn3—N11	30.85 (16)
O1—Mn1—Mn3—N11	-144.60 (15)
O11—Mn1—Mn3—N11	-9.20 (12)
N13—Mn1—Mn3—N11	-177.03 (13)
O24—Mn1—Mn3—N11	92.04 (12)
O11i—Mn1—Mn3—N11	-81.71 (11)
O23—Mn1—Mn3—O14	-73.40 (16)
O1—Mn1—Mn3—O14	111.15 (14)
O11—Mn1—Mn3—O14	-113.45 (11)
N13—Mn1—Mn3—O14	78.72 (12)
O24—Mn1—Mn3—O14	-12.21 (10)
O11i—Mn1—Mn3—O14	174.04 (9)
O21—Mn3—O1—Mn1	114.5 (6)
O12—Mn3—O1—Mn1	-167.87 (12)
N11—Mn3—O1—Mn1	30.56 (13)

O14—Mn3—O1—Mn1	-66.74 (13)
O21—Mn3—O1—Mn2	-86.3 (6)
O12—Mn3—O1—Mn2	-8.69 (14)
N11—Mn3—O1—Mn2	-170.27 (14)
O14—Mn3—O1—Mn2	92.44 (14)
Mn1—Mn3—O1—Mn2	159.2 (2)
O11—Mn1—O1—Mn3	-39.50 (12)
N13—Mn1—O1—Mn3	151.20 (13)
O24—Mn1—O1—Mn3	53.72 (12)
O11i—Mn1—O1—Mn3	-119.77 (12)
O11—Mn1—O1—Mn2	161.15 (13)
N13—Mn1—O1—Mn2	-8.14 (14)
O24—Mn1—O1—Mn2	-105.62 (13)
O11i—Mn1—O1—Mn2	80.89 (13)
Mn3—Mn1—O1—Mn2	-159.3 (2)
O13—Mn2—O1—Mn3	-160.48 (14)
N12—Mn2—O1—Mn3	14.39 (14)
O15—Mn2—O1—Mn3	102.10 (15)
O1W—Mn2—O1—Mn3	-68.63 (14)
O13—Mn2—O1—Mn1	-2.31 (14)
N12—Mn2—O1—Mn1	172.57 (14)
O15—Mn2—O1—Mn1	-99.73 (15)
O1W—Mn2—O1—Mn1	89.54 (14)
O23—Mn1—O11—N11	-148.8 (2)
O1—Mn1—O11—N11	34.7 (2)
N13—Mn1—O11—N11	110.8 (5)
O24—Mn1—O11—N11	-58.4 (2)
O11i—Mn1—O11—N11	122.3 (2)
Mn3—Mn1—O11—N11	12.79 (16)
O23—Mn1—O11—Mn1	88.90 (11)
O1—Mn1—O11—Mn1	-87.61 (11)

N13—Mn1—O11—Mn1i	-11.4 (5)
O24—Mn1—O11—Mn1i	179.29 (9)
O11i—Mn1—O11—Mn1i	0.0
Mn3—Mn1—O11—Mn1i	-109.48 (9)
O1—Mn3—O21—C11	-86.7 (7)
O12—Mn3—O21—C11	-164.9 (3)
N11—Mn3—O21—C11	-2.9 (3)
O14—Mn3—O21—C11	94.5 (3)
Mn1—Mn3—O21—C11	11.7 (4)
Mn1—O11—N11—C71	163.4 (2)
Mn1i—O11—N11—C71	-83.0 (3)
Mn1—O11—N11—Mn3	-20.7 (3)
Mn1i—O11—N11—Mn3	92.86 (18)
O1—Mn3—N11—C71	170.3 (3)
O21—Mn3—N11—C71	0.3 (3)
O12—Mn3—N11—C71	77.4 (5)
O14—Mn3—N11—C71	-97.4 (3)
Mn1—Mn3—N11—C71	-171.5 (3)
O1—Mn3—N11—O11	-4.9 (2)
O21—Mn3—N11—O11	-174.9 (2)
O12—Mn3—N11—O11	-97.8 (4)
O14—Mn3—N11—O11	87.4 (2)
Mn1—Mn3—N11—O11	13.29 (16)
Mn3—O21—C11—C61	-176.9 (2)
Mn3—O21—C11—C21	3.9 (5)
Mn3—N11—C71—C21	1.0 (5)
O1—Mn3—O12—N12	-4.8 (2)
O21—Mn3—O12—N12	165.3 (2)
N11—Mn3—O12—N12	87.6 (4)
O14—Mn3—O12—N12	-97.7 (2)
Mn1—Mn3—O12—N12	-12.6 (2)

O13—Mn2—O22—C12	-167.3 (3)
N12—Mn2—O22—C12	17.8 (3)
O15—Mn2—O22—C12	-69.7 (3)
O1W—Mn2—O22—C12	100.9 (3)
Mn3—O12—N12—C72	-169.0 (2)
Mn3—O12—N12—Mn2	16.0 (3)
O22—Mn2—N12—C72	-7.6 (3)
O1—Mn2—N12—C72	168.3 (3)
O15—Mn2—N12—C72	84.8 (3)
O1W—Mn2—N12—C72	-102.7 (3)
O22—Mn2—N12—O12	166.6 (2)
O1—Mn2—N12—O12	-17.5 (2)
O15—Mn2—N12—O12	-101.1 (2)
O1W—Mn2—N12—O12	71.5 (2)
Mn2—O22—C12—C62	164.9 (2)
Mn2—O22—C12—C22	-17.2 (5)
Mn2—N12—C72—C22	-3.2 (5)
O22—Mn2—O13—N13	-165.9 (2)
O1—Mn2—O13—N13	18.2 (2)
O15—Mn2—O13—N13	101.8 (2)
O1W—Mn2—O13—N13	-70.6 (2)
O11—Mn1—O23—C13	154.9 (3)
N13—Mn1—O23—C13	-35.9 (3)
O24—Mn1—O23—C13	61.6 (3)
O11i—Mn1—O23—C13	-124.9 (3)
Mn3—Mn1—O23—C13	119.3 (3)
Mn2—O13—N13—C73	156.0 (2)
Mn2—O13—N13—Mn1	-28.3 (3)
O23—Mn1—N13—C73	20.3 (3)
O1—Mn1—N13—C73	-163.0 (3)
O11—Mn1—N13—C73	120.7 (5)
O24—Mn1—N13—C73	-70.1 (3)

O11i—Mn1—N13—C73	109.5 (3)
Mn3—Mn1—N13—C73	-146.5 (3)
O23—Mn1—N13—O13	-154.9 (2)
O1—Mn1—N13—O13	21.8 (2)
O11—Mn1—N13—O13	-54.5 (6)
O24—Mn1—N13—O13	114.7 (2)
O11i—Mn1—N13—O13	-65.7 (2)
Mn3—Mn1—N13—O13	38.3 (2)
Mn1—O23—C13—C63	-149.3 (3)
Mn1—O23—C13—C23	32.3 (4)
O1—Mn3—O14—C174	45.9 (3)
O21—Mn3—O14—C174	-134.3 (3)
O12—Mn3—O14—C174	138.4 (3)
N11—Mn3—O14—C174	-43.3 (3)
Mn1—Mn3—O14—C174	15.7 (3)
O23—Mn1—O24—C174	172.3 (3)
O1—Mn1—O24—C174	-8.6 (3)
O11—Mn1—O24—C174	80.6 (3)
Mn1—O24—C174—O14	-12.5 (5)
Mn1—O24—C174—C14	168.0 (2)
Mn3—O14—C174—O24	-9.2 (5)
Mn3—O14—C174—C14	170.3 (2)
O22—Mn2—O15—C15	-14.5 (6)
O1—Mn2—O15—C15	166.1 (6)
O13—Mn2—O15—C15	75.2 (6)
N12—Mn2—O15—C15	-105.4 (6)
O1W—Mn2—O15—C15	-143.5 (6)
Mn2—O15—C15—C25	-146.4 (4)

**Πίνακας 4.2.** Γωνίες (°) και Μήκη Δεσμών (Å) για το σύμπλοκο **6** (Τύπος I).

Mn1—O13i	2.4431 (16)	O13i—Mn1—Mn1i	35.29 (4)	O1—Mn1—O13	89.62 (6)	O11—Mn2—O15	88.73 (7)
Mn1—Mn1i	3.3367 (6)	O13i—Mn1—Mn2	82.67 (4)	O13i—Mn1—O34	176.17 (6)	N22—Mn2—O15	86.26 (7)
Mn1—Mn2	3.2375 (4)	Mn1i—Mn1—Mn2	100.805 (15)	Mn1i—Mn1—O34	145.00 (5)	O102—Mn2—O15	93.64 (8)
Mn1—Mn3	3.1434 (5)	O13i—Mn1—Mn3	102.05 (4)	Mn2—Mn1—O34	93.82 (5)	Mn1—Mn2—O16	92.40 (4)
Mn1—O1	1.8719 (15)	Mn1i—Mn1—Mn3	84.569 (13)	Mn3—Mn1—O34	74.82 (5)	O1—Mn2—O16	83.51 (6)
Mn1—N21	2.0021 (18)	Mn2—Mn1—Mn3	61.387 (10)	O1—Mn1—O34	90.37 (7)	O11—Mn2—O16	97.57 (7)
Mn1—O101	1.8684 (16)	O13i—Mn1—O1	85.83 (6)	N21—Mn1—O101	90.82 (7)	N22—Mn2—O16	87.46 (7)
Mn1—O13	1.9478 (15)	Mn1i—Mn1—O1	86.72 (5)	N21—Mn1—O13	165.25 (7)	O102—Mn2—O16	90.40 (7)
Mn1—O34	2.1380 (17)	Mn2—Mn1—O1	30.38 (5)	O101—Mn1—O13	88.96 (7)	O15—Mn2—O16	172.60 (7)
Mn2—O1	1.8787 (15)	Mn3—Mn1—O1	32.40 (5)	N21—Mn1—O34	96.00 (7)	Mn1—Mn3—O1	32.69 (5)
Mn2—O11	1.9176 (16)	O13i—Mn1—N21	83.54 (6)	O101—Mn1—O34	93.47 (7)	Mn1—Mn3—O12	122.98 (5)
Mn2—N22	2.0058 (19)	Mn1i—Mn1—N21	118.82 (6)	O13—Mn1—O34	98.73 (7)	O1—Mn3—O12	91.80 (7)
Mn2—O102	1.8706 (16)	Mn2—Mn1—N21	59.24 (5)	Mn1—Mn2—O1	30.26 (5)	Mn2—O1—Mn3	121.42 (8)
Mn2—O15	2.2448 (18)	Mn3—Mn1—N21	118.96 (5)	Mn1—Mn2—O11	62.78 (5)	Mn1—O1—Mn3	114.90 (8)
Mn2—O16	2.2619 (17)	O1—Mn1—N21	89.62 (7)	O1—Mn2—O11	92.65 (7)	Mn2—O11—N21	115.69 (12)
Mn3—O1	1.8571 (15)	O13i—Mn1—O101	90.34 (7)	Mn1—Mn2—N22	117.44 (5)	O11—N21—Mn1	117.85 (13)
Mn3—O12	1.8981 (16)	Mn1i—Mn1—O101	89.65 (5)	O1—Mn2—N22	88.12 (7)	O11—N21—C31	115.69 (18)
Mn3—N23	1.9967 (18)	Mn2—Mn1—O101	149.76 (5)	O11—Mn2—N22	174.96 (8)	Mn1—N21—C31	126.24 (16)
Mn3—O103	1.8622 (17)	Mn3—Mn1—O101	148.58 (5)	Mn1—Mn2—O102	151.31 (5)	N21—C31—C41	123.7 (2)
Mn3—O24	2.1124 (18)	O1—Mn1—O101	176.07 (7)	O1—Mn2—O102	173.89 (8)	C91—O101—Mn1	126.90 (14)
		O13i—Mn1—O13	81.72 (6)	O11—Mn2—O102	88.55 (7)	Mn3—O12—N22	118.95 (13)
		Mn1i—Mn1—O13	46.43 (5)	N22—Mn2—O102	91.20 (8)	O12—N22—Mn2	118.19 (13)
		Mn2—Mn1—O13	118.77 (5)	Mn1—Mn2—O15	87.04 (5)	C92—O102—Mn2	129.65 (15)
		Mn3—Mn1—O13	64.91 (5)	O1—Mn2—O15	92.38 (7)	Mn1i—O13—Mn1	98.28 (6)
		N23—Mn3—O103	89.79 (7)	Mn1—Mn3—N23	61.55 (5)	Mn1i—O13—N23	112.09 (11)
		Mn1—Mn3—O24	80.92 (5)	O1—Mn3—N23	89.15 (7)	Mn1—O13—N23	113.63 (12)
		O1—Mn3—O24	95.09 (7)	O12—Mn3—N23	165.57 (8)	O13—N23—Mn3	117.60 (12)
		O12—Mn3—O24	98.99 (8)	Mn1—Mn3—O103	151.05 (6)	Mn3—O24—C14	123.43 (16)
		N23—Mn3—O24	95.26 (7)	O1—Mn3—O103	165.94 (8)	Mn1—O34—C14	130.52 (16)
		Mn2—O1—Mn1	119.36 (8)	O12—Mn3—O103	85.80 (7)	Mn2—O15—C25	126.3 (2)

**Πίνακας 4.3.** Γωνίες (°) και Μήκη Δεσμών (Å) για το σύμπλοκο **2** (Τύπος II).

Mn1—O1	1.900 (2)	O1—Mn1—O21	167.10 (10)	O13—Mn2—O1W	89.42 (10)	C72—N12—Mn2	127.3 (3)
Mn1—O21	1.914 (2)	O1—Mn1—O12	90.26 (10)	N12—Mn2—O1W	98.38 (11)	O12—N12—Mn2	115.4 (2)
Mn1—O12	1.964 (3)	O21—Mn1—O12	92.12 (10)	O22—Mn2—O21i	94.41 (10)	Mn2—O1W—H1W1	123.9
Mn1—N11	1.999 (3)	O1—Mn1—N11	88.19 (11)	O1—Mn2—O21i	87.31 (9)	Mn2—O1W—H1W2	104.9
Mn1—O14	2.105 (3)	O21—Mn1—N11	87.99 (11)	O13—Mn2—O21i	93.88 (9)	Mn3—O2W—H2W1	118.0
Mn1—O12i	2.369 (3)	O12—Mn1—N11	173.32 (12)	N12—Mn2—O21i	78.36 (11)	Mn3—O2W—H2W2	108.3
Mn1—Mn1i	3.2352 (14)	O1—Mn1—O14	97.71 (10)	O1W—Mn2—O21i	176.03 (8)	C04—O14—Mn1	139.1 (2)
Mn2—O22	1.881 (3)	O21—Mn1—O14	94.75 (10)	O23—Mn3—O1	169.96 (11)	C73—N13—Mn3	126.4 (3)
Mn2—O1	1.897 (2)	O12—Mn1—O14	94.43 (11)	O23—Mn3—O11	86.00 (11)	O13—N13—Mn3	118.6 (2)
Mn2—O13	1.901 (2)	N11—Mn1—O14	92.21 (12)	O1—Mn3—O11	92.60 (10)	N13—O13—Mn2	118.52 (19)
Mn2—N12	2.002 (3)	O1—Mn1—O12i	83.18 (9)	O23—Mn3—N13	89.78 (12)	C13—O23—Mn3	133.0 (2)
Mn2—O1W	2.260 (2)	O21—Mn1—O12i	84.46 (9)	O1—Mn3—N13	89.19 (11)	O1—Mn2—N12	88.16 (11)
Mn2—O21i	2.419 (2)	O12—Mn1—O12i	83.85 (11)	O11—Mn3—N13	165.71 (11)	O13—Mn2—N12	172.17 (12)
Mn3—O23	1.852 (3)	N11—Mn1—O12i	89.51 (11)	O23—Mn3—O2W	100.18 (11)	O22—Mn2—O1W	87.78 (10)
Mn3—O1	1.865 (2)	O14—Mn1—O12i	178.08 (9)	O1—Mn3—O2W	89.85 (10)	O1—Mn2—O1W	90.34 (10)
Mn3—O11	1.932 (2)	O1—Mn1—Mn1i	85.17 (7)	O11—Mn3—O2W	96.40 (10)	N12—O12—Mn1	112.32 (18)
Mn3—N13	2.029 (3)	O21—Mn1—Mn1i	87.24 (7)	N13—Mn3—O2W	97.79 (11)	N12—O12—Mn1i	110.40 (18)
Mn3—O2W	2.167 (2)	O12—Mn1—Mn1i	46.72 (7)	Mn3—O1—Mn2	120.31 (12)	Mn1—O12—Mn1i	96.15 (11)
O12—Mn1i	2.369 (3)	N11—Mn1—Mn1i	126.64 (9)	Mn3—O1—Mn1	119.93 (12)	C12—O22—Mn2	123.6 (2)
		O14—Mn1—Mn1i	141.15 (8)	Mn2—O1—Mn1	119.62 (12)	O1—Mn2—O13	92.51 (11)
		O12i—Mn1— Mn1i	37.13 (6)	N11—O11—Mn3	115.3 (2)	O22—Mn2—N12	89.33 (12)
				C11—O21—Mn1	118.2 (2)	O22—Mn2—N12	89.33 (12)
		O22—Mn2—O1	176.61 (11)	C11—O21—Mn2i	118.7 (2)	C71—N11—Mn1	122.7 (3)
		O22—Mn2—O13	90.30 (11)	Mn1—O21—Mn2i	118.12 (11)		
		O11—N11—Mn1	118.7 (2)				

O2W—Mn3—O11—N11	73.1 (2)
O23—Mn3—O1—Mn2	-92.2 (6)
O11—Mn3—O1—Mn2	-173.90 (13)
N13—Mn3—O1—Mn2	-8.09 (14)
O2W—Mn3—O1—Mn2	89.70 (14)
O23—Mn3—O1—Mn1	83.4 (6)
O11—Mn3—O1—Mn1	1.74 (14)
N13—Mn3—O1—Mn1	167.55 (14)
O2W—Mn3—O1—Mn1	-94.66 (14)
O13—Mn2—O1—Mn3	9.72 (14)
N12—Mn2—O1—Mn3	-178.08 (15)
O22—Mn2—N12—C72	-17.2 (3)
O1—Mn2—N12—C72	160.6 (3)
O1W—Mn2—N12—C72	70.5 (3)
O21i—Mn2—N12—C72	-111.8 (3)
O22—Mn2—N12—O12	151.7 (2)
O1—Mn2—N12—O12	-30.6 (2)
O1W—Mn2—N12—O12	-120.6 (2)
O21i—Mn2—N12—O12	57.1 (2)
Mn2—O22—C12—C22	-36.9 (4)
Mn2—O22—C12—C62	147.2 (2)
O1W—Mn2—O1—Mn3	-79.71 (14)
O21i—Mn2—O1—Mn3	103.49 (13)
O13—Mn2—O1—Mn1	-165.93 (13)
N12—Mn2—O1—Mn1	6.27 (14)
O1W—Mn2—O1—Mn1	104.64 (14)
O21i—Mn2—O1—Mn1	-72.16 (13)
O21—Mn1—O1—Mn3	-64.7 (5)
O12—Mn1—O1—Mn3	-165.32 (13)
N11—Mn1—O1—Mn3	8.18 (14)
O14—Mn1—O1—Mn3	100.17 (14)
O12i—Mn1—O1—Mn3	-81.54 (14)

O1—Mn1—O14—C04	-70.7 (4)
Mn1i—Mn1—O1—Mn3	-118.82 (12)
O21—Mn1—O1—Mn2	111.0 (4)
O12—Mn1—O1—Mn2	10.35 (14)
N11—Mn1—O1—Mn2	-176.15 (14)
O14—Mn1—O1—Mn2	-84.16 (14)
O12i—Mn1—O1—Mn2	94.13 (14)
Mn1i—Mn1—O1—Mn2	56.85 (12)
O23—Mn3—O11—N11	172.9 (2)
O1—Mn3—O11—N11	-17.0 (2)
N13—Mn3—O11—N11	-113.9 (5)
Mn2—N12—C72—C22	-5.0 (5)
O22—Mn2—O13—N13	170.6 (2)
O1—Mn2—O13—N13	-7.5 (2)
O1W—Mn2—O13—N13	82.9 (2)
O21i—Mn2—O13—N13	-94.9 (2)
O1—Mn3—O23—C13	91.3 (6)
O11—Mn3—O23—C13	173.6 (3)
N13—Mn3—O23—C13	7.3 (3)
O2W—Mn3—O23—C13	-90.6 (3)
Mn2—O13—N13—C73	-174.8 (2)
Mn2—O13—N13—Mn3	3.5 (3)
O23—Mn3—N13—C73	-9.3 (3)
O1—Mn3—N13—C73	-179.3 (3)
O11—Mn3—N13—C73	-81.9 (5)
O2W—Mn3—N13—C73	91.0 (3)
O23—Mn3—N13—O13	172.7 (2)
O1—Mn3—N13—O13	2.7 (2)
O21—Mn1—N11—C71	-37.4 (3)
O14—Mn1—N11—C71	57.3 (3)
O12i—Mn1—N11—C71	-121.8 (3)
O1—Mn1—N11—C71	155.0 (3)

O1—Mn1—O12—N12	-31.9 (2)
O21—Mn1—O12—N12	160.8 (2)
O14—Mn1—O12—N12	65.8 (2)
O12i—Mn1—O12—N12	-115.0 (2)
Mn1i—Mn1—O12—N12	-115.0 (2)
O1—Mn1—O12—Mn1i	83.11 (10)
O21—Mn1—O12—Mn1i	-84.20 (10)
O14—Mn1—O12—Mn1i	-179.14 (9)
O12i—Mn1—O12—Mn1i	-0.001 (1)
O13—Mn2—O22—C12	-151.0 (3)
N12—Mn2—O22—C12	36.8 (3)
O1W—Mn2—O22—C12	-61.6 (3)
O21i—Mn2—O22—C12	115.1 (3)
Mn1—O12—N12—C72	-146.0 (3)
Mn1i—O12—N12—C72	108.0 (3)
Mn1—O12—N12—Mn2	43.8 (2)
Mn1i—O12—N12—Mn2	-62.2 (2)
O14—Mn1—O1—Mn3	-21.3 (2)
O12i—Mn1—O1—Mn3	146.4 (2)
Mn1i—Mn1—O1—Mn3	-118.9 (2)
O21—Mn1—O1—Mn2	61.9 (2)
O12—Mn1—O1—Mn2	61.4 (2)
N11—Mn1—O1—Mn2	141.2 (3)
O14—Mn1—O1—Mn2	-64.3 (4)
O12i—Mn1—O1—Mn2	-39.8 (4)
Mn1i—Mn1—O1—Mn2	114.8 (3)
O23—Mn3—O11—N11	-177.7 (3)
O1—Mn3—O11—N11	3.2 (6)
N13—Mn3—O11—N11	-1.3 (6)
O2W—Mn3—O11—N11	-1.6 (6)
Mn1i—Mn1—N11—C71	-122.4 (3)



O1—Mn1—O21—C11	124.5 (4)
O12—Mn1—O21—C11	-135.1 (3)
N11—Mn1—O21—C11	51.6 (3)
O14—Mn1—O21—C11	-40.4 (3)
O12i—Mn1—O21—C11	141.3 (3)
Mn1i—Mn1—O21—C11	178.5 (2)
O1—Mn1—O21—Mn2i	-30.2 (5)
O12—Mn1—O21—Mn2i	70.23 (13)
N11—Mn1—O21—Mn2i	-103.09 (14)
O14—Mn1—O21—Mn2i	164.86 (12)
O12i—Mn1—O21—Mn2i	-13.38 (11)
Mn1i—Mn1—O21—Mn2i	23.75 (10)
Mn3—O11—N11—C71	-149.4 (3)
Mn3—O11—N11—Mn1	27.0 (3)
O1—Mn1—N11—C71	155.0 (3)
O21—Mn1—N11—C71	-37.4 (3)
O14—Mn1—N11—C71	57.3 (3)
O12i—Mn1—N11—C71	-121.8 (3)
Mn1i—Mn1—N11—C71	-122.4 (3)
O1—Mn1—N11—O11	-21.3 (2)
O21—Mn1—N11—O11	146.4 (2)
O14—Mn1—N11—O11	-118.9 (2)
O12i—Mn1—N11—O11	61.9 (2)
Mn1i—Mn1—N11—O11	61.4 (2)
Mn1—O21—C11—C21	141.2 (3)
Mn2i—O21—C11—C21	-64.3 (4)
Mn1—O21—C11—C61	-39.8 (4)
Mn2i—O21—C11—C61	114.8 (3)
Mn3—O23—C13—C63	-179.0 (2)
Mn3—O23—C13—C23	-2.2 (5)
Mn2—N12—C72—C22	-5.0 (5)

O21—Mn1—O14—C04	106.0 (4)
O12—Mn1—O14—C04	-161.5 (3)
N11—Mn1—O14—C04	17.8 (4)
Mn1i—Mn1—O14—C04	-162.5 (3)
Mn1—O14—C04—O24	28.6 (6)
Mn1—O14—C04—C24	-151.3 (3)
O11—Mn3—N13—O13	100.0 (5)
O2W—Mn3—N13—O13	-87.1 (2)

**Πίνακας 4.4.** Γωνίες ( $^{\circ}$ ) και Μήκη Δεσμών ( $\text{\AA}$ ) για το σύμπλοκο **12** (Τύπος II).

Mn1—O1	1.8751 (12)	O1—Mn1—O21	170.32 (4)	O14—Mn1—Mn3	103.32 (4)	O22—Mn3—O18	92.82 (4)
Mn1—O21	1.9274 (13)	O1—Mn1—O13	89.14 (5)	O13i—Mn1—Mn3	80.56 (3)	O1—Mn3—O18	86.26 (4)
Mn1—O13	1.9528 (10)	O21—Mn1—O13	91.54 (5)	Mn1i—Mn1—Mn3	99.74 (2)	O11—Mn3—O18	93.23 (5)
Mn1—N11	1.9963 (12)	O1—Mn1—N11	89.34 (5)	O23—Mn2—O1	173.38 (4)	N12—Mn3—O18	84.79 (6)
Mn1—O14	2.0944 (12)	O21—Mn1—N11	88.60 (5)	O23—Mn2—O12	92.54 (5)	O17—Mn3—O18	172.60 (3)
Mn1—O13i	2.4200 (13)	O13—Mn1—N11	171.71 (4)	O1—Mn2—O12	92.64 (5)	O22—Mn3—Mn2	146.33 (3)
Mn1—Mn1i	3.2126 (10)	O1—Mn1—O14	100.11 (5)	O23—Mn2—N13	88.42 (5)	O1—Mn3—Mn2	30.88 (3)
Mn1—Mn3	3.2362 (10)	O21—Mn1—O14	89.44 (5)	O1—Mn2—N13	86.41 (5)	O11—Mn3—Mn2	121.82 (4)
Mn2—O23	1.8672 (12)	O13—Mn1—O14	95.52 (5)	O12—Mn2—N13	179.04 (4)	N12—Mn3—Mn2	58.93 (4)
Mn2—O1	1.8815 (12)	N11—Mn1—O14	92.77 (5)	O23—Mn2—O16	92.81 (6)	O17—Mn3—Mn2	95.06 (4)
Mn2—O12	1.9244 (11)	O1—Mn1—O13i	85.34 (5)	O1—Mn2—O16	91.33 (6)	O18—Mn3—Mn2	77.54 (4)
Mn2—N13	1.9963 (12)	O21—Mn1—O13i	85.08 (5)	O12—Mn2—O16	89.77 (5)	O22—Mn3—Mn1	152.22 (3)
Mn2—O16	2.2290 (14)	O13—Mn1—O13i	86.05 (4)	N13—Mn2—O16	90.09 (5)	O1—Mn3—Mn1	30.53 (3)
Mn2—O21i	2.4169 (13)	N11—Mn1—O13i	85.70 (5)	O23—Mn2—O21i	87.62 (6)	O11—Mn3—Mn1	61.80 (4)
Mn2—Mn3	3.2321 (11)	O14—Mn1—O13i	174.34 (3)	O1—Mn2—O21i	87.47 (6)	N12—Mn3—Mn1	119.37 (4)
Mn3—O22	1.8579 (10)	O1—Mn1—Mn1i	85.97 (4)	O12—Mn2—O21i	99.40 (5)	O17—Mn3—Mn1	85.14 (4)
Mn3—O1	1.8859 (10)	O21—Mn1—Mn1i	87.23 (4)	N13—Mn2—Mn3	117.35 (4)	O18—Mn3—Mn1	91.41 (3)
Mn3—O11	1.9163 (15)	O13—Mn1—Mn1i	48.72 (4)	O16—Mn2—Mn3	90.29 (4)	Mn2—Mn3—Mn1	61.20 (3)
Mn3—N12	2.0102 (16)	N11—Mn1—Mn1i	123.03 (4)	O21i—Mn2—Mn3	93.35 (4)	Mn1—O1—Mn2	122.44 (5)
Mn3—O17	2.2600 (12)	O14—Mn1—Mn1i	143.91 (3)	O22—Mn3—O1	177.20 (4)	Mn1—O1—Mn3	118.74 (5)
Mn3—O18	2.2984 (12)	O13i—Mn1—Mn1i	37.33 (3)	O22—Mn3—O11	90.54 (5)	Mn2—O1—Mn3	118.17 (5)
O21—Mn2i	2.4168 (13)	O21—Mn1—Mn3	145.07 (3)	O1—Mn3—O11	92.15 (5)	N11—O11—Mn3	115.26 (7)
		O13—Mn1—Mn3	118.79 (4)	O22—Mn3—N12	88.37 (5)	C21—O21—Mn1	118.70 (8)
		N11—Mn1—Mn3	58.82 (4)	O1—Mn3—N12	88.92 (5)	C21—O21—Mn2i	114.33 (8)
		N13—Mn2—O21i	80.72 (5)	O11—Mn3—N12	177.69 (4)	Mn1—O21—Mn2i	117.45 (5)
		O16—Mn2—O21i	170.79 (4)	O22—Mn3—O17	93.27 (5)	C71—N11—Mn1	126.06 (9)
		O23—Mn2—Mn3	154.05 (3)	O1—Mn3—O17	87.46 (4)	O11—N11—Mn1	116.53 (7)

O23—Mn2—Mn3—O22	-9.05 (9)
O1—Mn2—Mn3—O22	-179.92 (8)
O12—Mn2—Mn3—O22	-1.61 (6)
N13—Mn2—Mn3—O22	178.23 (6)
O16—Mn2—Mn3—O22	87.98 (7)
O21i—Mn2—Mn3—O22	-100.49 (7)
O23—Mn2—Mn3—O1	170.87 (9)
O12—Mn2—Mn3—O1	178.32 (6)
N13—Mn2—Mn3—O1	-1.85 (6)
O16—Mn2—Mn3—O1	-92.10 (7)
O21i—Mn2—Mn3—O1	79.43 (7)
O23—Mn2—Mn3—O11	153.06 (8)
O1—Mn2—Mn3—O11	-17.81 (6)
O12—Mn2—Mn3—O11	160.50 (5)
N13—Mn2—Mn3—O11	-19.66 (5)
O16—Mn2—Mn3—O11	-109.91 (6)
O21i—Mn2—Mn3—O11	61.62 (5)
O23—Mn2—Mn3—N12	-24.38 (8)
O1—Mn2—Mn3—N12	164.75 (7)
O12—Mn2—Mn3—N12	-16.94 (5)
N13—Mn2—Mn3—N12	162.90 (5)
O16—Mn2—Mn3—N12	72.65 (6)
O21i—Mn2—Mn3—N12	-115.82 (6)
O23—Mn2—Mn3—O17	-112.70 (8)
O1—Mn2—Mn3—O17	76.42 (7)
O12—Mn2—Mn3—O17	-105.26 (6)
N13—Mn2—Mn3—O17	74.58 (6)
O16—Mn2—Mn3—O17	-15.68 (4)
O21i—Mn2—Mn3—O17	155.86 (4)
O23—Mn2—Mn3—O18	67.03 (8)
O1—Mn2—Mn3—O18	-103.84 (7)

O12—Mn2—Mn3—O18	74.47 (6)
N13—Mn2—Mn3—O18	-105.69 (6)
O16—Mn2—Mn3—O18	164.06 (4)
O21i—Mn2—Mn3—O18	-24.41 (3)
O23—Mn2—Mn3—Mn1	165.67 (7)
O1—Mn2—Mn3—Mn1	-5.20 (5)
O12—Mn2—Mn3—Mn1	173.12 (3)
N13—Mn2—Mn3—Mn1	-7.05 (4)
O16—Mn2—Mn3—Mn1	-97.30 (5)
O21i—Mn2—Mn3—Mn1	74.24 (4)
O1—Mn1—Mn3—O22	178.97 (8)
O21—Mn1—Mn3—O22	15.12 (8)
O13—Mn1—Mn3—O22	162.31 (7)
N11—Mn1—Mn3—O22	-8.51 (8)
O14—Mn1—Mn3—O22	-93.62 (8)
O13i—Mn1—Mn3—O22	82.16 (8)
Mn1i—Mn1—Mn3—O22	114.34 (7)
O21—Mn1—Mn3—O1	-163.85 (7)
O13—Mn1—Mn3—O1	-16.66 (6)
N11—Mn1—Mn3—O1	172.52 (6)
O14—Mn1—Mn3—O1	87.41 (7)
O13i—Mn1—Mn3—O1	-96.81 (7)
Mn1i—Mn1—Mn3—O1	-64.63 (6)
O1—Mn1—Mn3—O11	173.10 (6)
O21—Mn1—Mn3—O11	9.25 (6)
O13—Mn1—Mn3—O11	156.44 (5)
N11—Mn1—Mn3—O11	-14.39 (5)
O14—Mn1—Mn3—O11	-99.50 (6)
O13i—Mn1—Mn3—O11	76.29 (5)
Mn1i—Mn1—Mn3—O11	108.47 (5)
O1—Mn1—Mn3—N12	-4.63 (6)

O21—Mn1—Mn3—N12	-168.48 (6)
O13—Mn1—Mn3—N12	-21.28 (5)
N11—Mn1—Mn3—N12	167.89 (5)
O14—Mn1—Mn3—N12	82.78 (6)
O13i—Mn1—Mn3—N12	-101.43 (6)
Mn1i—Mn1—Mn3—N12	-69.26 (5)
O1—Mn1—Mn3—O17	-93.24 (7)
O21—Mn1—Mn3—O17	102.91 (6)
O13—Mn1—Mn3—O17	-109.90 (6)
N11—Mn1—Mn3—O17	79.27 (6)
O14—Mn1—Mn3—O17	-5.84 (4)
O13i—Mn1—Mn3—O17	169.95 (3)
Mn1i—Mn1—Mn3—O17	-157.87 (3)
O1—Mn1—Mn3—O18	80.20 (7)
O21—Mn1—Mn3—O18	-83.65 (6)
O13—Mn1—Mn3—O18	63.54 (5)
N11—Mn1—Mn3—O18	-107.29 (6)
O14—Mn1—Mn3—O18	167.60 (4)
O13i—Mn1—Mn3—O18	-16.61 (3)
Mn1i—Mn1—Mn3—O18	15.56 (3)
O1—Mn1—Mn3—Mn2	5.25 (5)
O21—Mn1—Mn3—Mn2	-158.60 (5)
O13—Mn1—Mn3—Mn2	-11.41 (3)
N11—Mn1—Mn3—Mn2	177.77 (4)
O14—Mn1—Mn3—Mn2	92.66 (5)
O13i—Mn1—Mn3—Mn2	-91.56 (5)
Mn1i—Mn1—Mn3—Mn2	-59.38 (3)
O22—Mn3—O11—N11	-157.16 (8)
O1—Mn3—O11—N11	23.61 (8)
O17—Mn3—O11—N11	-63.89 (8)
O18—Mn3—O11—N11	109.98 (8)

Mn2—Mn3—O11—N11	-158.60 (5)
Mn1—Mn3—O11—N11	-11.41 (3)
O13—Mn1—O21—C21	177.77 (4)
N11—Mn1—O21—C21	92.66 (5)
O14—Mn1—O21—C21	-91.56 (5)
O13i—Mn1—O21—C21	-59.38 (3)
Mn1i—Mn1—O21—C21	-157.16 (8)
Mn3—Mn1—O21—C21	23.61 (8)
O13—Mn1—O21—Mn2i	-63.89 (8)
N11—Mn1—O21—Mn2i	109.98 (8)
Mn2—Mn3—O11—N11	32.64 (8)
Mn1—Mn3—O11—N11	20.10 (6)
O13—Mn1—O21—C21	141.15 (9)
N11—Mn1—O21—C21	-47.14 (9)
O14—Mn1—O21—C21	45.64 (9)
O13i—Mn1—O21—C21	-132.95 (9)
Mn1i—Mn1—O21—C21	-170.31 (9)
Mn3—Mn1—O21—C21	-67.21 (11)
O13—Mn1—O21—Mn2i	-74.39 (5)
N11—Mn1—O21—Mn2i	97.31 (5)
O14—Mn1—O21—Mn2i	-169.91 (4)
O13i—Mn1—O21—Mn2i	11.51 (4)
Mn1i—Mn1—O21—Mn2i	-25.85 (4)
Mn3—Mn1—O21—Mn2i	77.25 (6)
Mn3—O11—N11—C71	147.11 (10)
Mn3—O11—N11—Mn1	-33.29 (10)
O1—Mn1—N11—C71	-156.53 (11)
O21—Mn1—N11—C71	32.93 (11)
O14—Mn1—N11—C71	-56.44 (12)
O13i—Mn1—N11—C71	118.10 (12)
Mn1i—Mn1—N11—C71	118.72 (11)

O1—Mn1—N11—O11	23.91 (8)
O21—Mn1—N11—O11	-146.63 (9)
O14—Mn1—N11—O11	124.00 (9)
O13i—Mn1—N11—O11	-61.46 (9)
Mn1i—Mn1—N11—O11	-60.85 (10)
Mn3—Mn1—N11—O11	20.09 (7)
Mn1—O21—C21—C31	-144.82 (10)
Mn2i—O21—C21—C31	69.66 (13)
Mn1—O21—C21—C11	36.75 (16)
Mn2i—O21—C21—C11	-108.77 (12)
O23—Mn2—O12—N12	-159.71 (8)
O1—Mn2—O12—N12	24.41 (8)
O16—Mn2—O12—N12	-66.91 (9)
O21i—Mn2—O12—N12	112.28 (9)
Mn3—Mn2—O12—N12	23.54 (7)
O11—Mn3—O22—C12	137.60 (10)
N12—Mn3—O22—C12	-44.43 (10)
O17—Mn3—O22—C12	46.65 (10)
O18—Mn3—O22—C12	-129.14 (10)
Mn2—Mn3—O22—C12	-57.53 (12)
Mn1—Mn3—O22—C12	132.43 (9)
Mn2—O12—N12—C72	145.77 (10)
Mn2—O12—N12—Mn3	-38.48 (10)
O22—Mn3—N12—C72	26.91 (12)
O1—Mn3—N12—C72	-153.77 (12)
O17—Mn3—N12—C72	-66.33 (12)
O18—Mn3—N12—C72	119.89 (12)
O12—Mn2—O16—C16	-65.59 (13)
N13—Mn2—O16—C16	115.36 (13)
Mn3—Mn2—O16—C16	-127.28 (13)
O1—Mn2—O16—C16	-158.22 (13)

N12—Mn3—O18—C18	-50.13 (11)
Mn2—Mn3—O18—C18	-109.42 (11)
Mn1—Mn3—O18—C18	-169.49 (10)
O22—Mn3—O17—C17	56.52 (11)
O1—Mn3—O17—C17	-126.18 (11)
O11—Mn3—O17—C17	-34.07 (10)
N12—Mn3—O17—C17	144.95 (10)
Mn2—Mn3—O17—C17	-156.14 (10)
Mn1—Mn3—O17—C17	-95.67 (10)
O23—Mn2—O16—C16	26.94 (13)
O22—Mn3—O18—C18	37.98 (11)
O1—Mn3—O18—C18	-139.38 (11)
O11—Mn3—O18—C18	128.68 (10)
O1—Mn1—O14—C114	-11.51 (15)
O21—Mn1—O14—C114	170.10 (15)
O13—Mn1—O14—C114	78.60 (15)
N11—Mn1—O14—C114	-101.33 (15)
Mn1i—Mn1—O14—C114	85.57 (16)
Mn3—Mn1—O14—C114	-42.74 (15)
Mn1—O14—C114—O24	23.0 (2)
Mn1—O14—C114—C15	-146.9 (4)
Mn1—O14—C114—C14	-158.36 (12)
O1—Mn1—O13—N13	28.20 (8)
O21—Mn1—O13—N13	-161.46 (8)
O14—Mn1—O13—N13	-71.87 (8)
O13i—Mn1—O13—N13	113.58 (9)
Mn1i—Mn1—O13—N13	113.58 (9)
Mn3—Mn1—O13—N13	36.62 (8)
O1—Mn1—O13—Mn1i	-85.38 (5)
O21—Mn1—O13—Mn1i	84.96 (5)
Mn3—Mn1—O13—Mn1i	-76.96 (5)

**Πίνακας 4.5.** Γωνίες ( $^{\circ}$ ) και Μήκη Δεσμών ( $\text{\AA}$ ) για το σύμπλοκο **13** (Τύπος II).

Mn1—O1	1.8735 (19)
Mn1—O21	1.9113 (19)
Mn1—O12	1.9601 (18)
Mn1—N11	2.013 (2)
Mn1—O14	2.1038 (18)
Mn1—O12i	2.4953 (19)
Mn1—Mn3	3.2377 (10)
Mn2—O22	1.8641 (17)
Mn2—O1	1.8875 (17)
Mn2—O13	1.9335 (18)
Mn2—N12	1.992 (2)
Mn2—O15	2.2054 (19)
Mn2—O21i	2.3863 (18)
Mn3—O23	1.8603 (18)
Mn3—O1	1.8857 (17)
Mn3—O11	1.9126 (19)
Mn3—N13	1.996 (2)
Mn3—O16	2.1841 (19)
Mn3—O1W	2.399 (3)

O1—Mn1—O21	169.23 (8)	O22—Mn2—O15	91.06 (8)
O1—Mn1—O12	89.63 (7)	O1—Mn2—O15	89.10 (7)
O21—Mn1—O12	90.33 (7)	O13—Mn2—O15	92.34 (8)
O1—Mn1—N11	89.15 (8)	N12—Mn2—O15	88.55 (8)
O21—Mn1—N11	88.64 (8)	O22—Mn2—O21i	88.64 (7)
O12—Mn1—N11	167.95 (8)	O1—Mn2—O21i	90.52 (7)
O1—Mn1—O14	100.79 (8)	O13—Mn2—O21i	97.21 (7)
O21—Mn1—O14	89.93 (8)	N12—Mn2—O21i	81.91 (8)
O12—Mn1—O14	95.72 (7)	O15—Mn2—O21i	170.45 (7)
N11—Mn1—O14	96.28 (8)	O23—Mn3—O1	175.07 (8)
O1—Mn1—O12i	83.92 (7)	O23—Mn3—O11	90.96 (8)
O21—Mn1—O12i	85.35 (7)	O1—Mn3—O11	92.30 (8)
O12—Mn1—O12i	84.66 (7)	O23—Mn3—N13	87.76 (8)
N11—Mn1—O12i	83.29 (7)	O1—Mn3—N13	88.47 (8)
O14—Mn1—O12i	175.27 (7)	O11—Mn3—N13	171.34 (8)
O1—Mn1—Mn3	30.65 (5)	O23—Mn3—O16	92.75 (7)
O21—Mn1—Mn3	145.32 (5)	O1—Mn3—O16	90.58 (7)
O12—Mn1—Mn3	119.28 (6)	O11—Mn3—O16	96.08 (8)
N11—Mn1—Mn3	58.52 (6)	N13—Mn3—O16	92.54 (8)
O14—Mn1—Mn3	103.46 (6)	O23—Mn3—O1W	90.77 (8)
O12i—Mn1—Mn3	80.36 (5)	O1—Mn3—O1W	85.51 (8)
O22—Mn2—O1	175.89 (8)	O11—Mn3—O1W	90.29 (9)
O22—Mn2—O13	92.56 (8)	N13—Mn3—O1W	81.16 (9)
O1—Mn2—O13	91.54 (8)	O16—Mn3—O1W	172.66 (8)
O22—Mn2—N12	88.46 (8)	O23—Mn3—Mn1	153.31 (6)
O1—Mn2—N12	87.44 (8)	O1—Mn3—Mn1	30.43 (5)
O13—Mn2—N12	178.64 (8)	O11—Mn3—Mn1	62.46 (6)

N13—Mn3—Mn1	118.87 (6)
O16—Mn3—Mn1	88.06 (5)
O1W—Mn3—Mn1	91.67 (6)
Mn1—O1—Mn3	118.92 (9)
Mn1—O1—Mn2	121.37 (9)
Mn3—O1—Mn2	118.86 (9)
N11—O11—Mn3	114.56 (14)
C11—O21—Mn1	117.43 (15)
C11—O21—Mn2i	114.39 (14)
Mn1—O21—Mn2i	117.49 (8)

O1—Mn1—Mn3—O23	-173.27 (17)
O21—Mn1—Mn3—O23	-11.87 (16)
O12—Mn1—Mn3—O23	-157.19 (14)
N11—Mn1—Mn3—O23	9.07 (15)
O14—Mn1—Mn3—O23	98.23 (14)
O12i—Mn1—Mn3—O23	-78.92 (14)
O21—Mn1—Mn3—O1	161.40 (14)
O12—Mn1—Mn3—O1	16.08 (12)
N11—Mn1—Mn3—O1	-177.66 (13)
O14—Mn1—Mn3—O1	-88.50 (12)
O12i—Mn1—Mn3—O1	94.35 (11)
O1—Mn1—Mn3—O11	-167.66 (12)
O21—Mn1—Mn3—O11	-6.26 (11)
O12—Mn1—Mn3—O11	-151.58 (9)
N11—Mn1—Mn3—O11	14.67 (9)
O14—Mn1—Mn3—O11	103.83 (8)
O12i—Mn1—Mn3—O11	-73.32 (8)
O1—Mn1—Mn3—N13	2.62 (12)
O21—Mn1—Mn3—N13	164.02 (11)
O12—Mn1—Mn3—N13	18.70 (9)
N11—Mn1—Mn3—N13	-175.04 (10)
O14—Mn1—Mn3—N13	-85.89 (9)
O12i—Mn1—Mn3—N13	96.96 (8)
O1—Mn1—Mn3—O16	94.46 (12)
O21—Mn1—Mn3—O16	-104.14 (10)
O12—Mn1—Mn3—O16	110.54 (8)
N11—Mn1—Mn3—O16	-83.20 (9)
O14—Mn1—Mn3—O16	5.95 (7)
O12i—Mn1—Mn3—O16	-171.20 (6)
O1—Mn1—Mn3—O1W	-78.21 (12)
O12i—Mn1—N11—C71	-106.4 (2)

N11—Mn1—Mn3—O1W	104.13 (9)
O14—Mn1—Mn3—O1W	-166.71 (8)
O12i—Mn1—Mn3—O1W	16.14 (7)
O1—Mn3—O11—N11	-26.59 (15)
O16—Mn3—O11—N11	64.24 (15)
O1W—Mn3—O11—N11	-112.11 (15)
Mn1—Mn3—O11—N11	-20.37 (12)
O1—Mn1—O21—C11	126.9 (4)
O12—Mn1—O21—C11	-143.37 (17)
N11—Mn1—O21—C11	48.64 (17)
O14—Mn1—O21—C11	-47.64 (17)
O12i—Mn1—O21—C11	132.02 (17)
Mn3—Mn1—O21—C11	66.4 (2)
O1—Mn1—O21—Mn2i	-15.8 (4)
O12—Mn1—O21—Mn2i	74.03 (9)
N11—Mn1—O21—Mn2i	-93.97 (9)
O14—Mn1—O21—Mn2i	169.75 (9)
O12i—Mn1—O21—Mn2i	-10.59 (8)
Mn3—Mn1—O21—Mn2i	-76.22 (11)
Mn3—O11—N11—C71	-156.4 (2)
Mn3—O11—N11—Mn1	33.73 (19)
O1—Mn1—N11—C71	169.6 (2)
O21—Mn1—N11—C71	-20.9 (2)
O12—Mn1—N11—C71	-106.1 (4)
O14—Mn1—N11—C71	68.9 (2)
Mn3—Mn1—N11—C71	170.8 (3)
O1—Mn1—N11—O11	-21.67 (16)
O21—Mn1—N11—O11	147.79 (16)
O12—Mn1—N11—O11	62.6 (4)
O14—Mn1—N11—O11	-122.44 (16)
O12i—Mn1—N11—O11	62.30 (16)

Mn3—Mn1—N11—O11	-20.48 (13)
Mn1—O21—C11—C61	135.1 (2)
Mn2i—O21—C11—C61	-81.2 (2)
Mn1—O21—C11—C21	-48.0 (3)
Mn2i—O21—C11—C21	95.7 (2)
O1—Mn1—O12—N12	-26.73 (15)
O21—Mn1—O12—N12	164.04 (15)
N11—Mn1—O12—N12	-110.9 (4)
O14—Mn1—O12—N12	74.08 (15)
O12i—Mn1—O12—N12	-110.66 (16)
Mn3—Mn1—O12—N12	-34.85 (16)
O1—Mn1—O12—Mn1i	83.93 (7)
O21—Mn1—O12—Mn1i	-85.30 (7)
N11—Mn1—O12—Mn1i	-0.3 (4)
O14—Mn1—O12—Mn1i	-175.26 (7)
O12i—Mn1—O12—Mn1i	0.0
Mn3—Mn1—O12—Mn1i	75.81 (6)
O13—Mn2—O22—C12	-137.83 (19)
N12—Mn2—O22—C12	43.08 (19)
O15—Mn2—O22—C12	-45.44 (19)
O21i—Mn2—O22—C12	125.02 (19)
Mn1—O12—N12—C72	-140.26 (19)
Mn1i—O12—N12—C72	116.0 (2)
Mn1—O12—N12—Mn2	41.45 (18)
Mn1i—O12—N12—Mn2	-62.30 (14)
O22—Mn2—N12—C72	-30.3 (2)
O1—Mn2—N12—C72	150.0 (2)
O15—Mn2—N12—C72	60.8 (2)
O21i—Mn2—N12—C72	-119.1 (2)
O22—Mn2—N12—O12	147.81 (15)
O1—Mn2—N12—O12	-31.93 (15)

**Πίνακας 4.6.** Γωνίες ( $^{\circ}$ ) και Μήκη Δεσμών ( $\text{\AA}$ ) για το σύμπλοκο **8** (Τύπος III).

Mn1—O1	1.8784 (14)
Mn1—O23	1.9037 (14)
Mn1—O11	1.9418 (15)
Mn1—N13	1.9849 (18)
Mn1—O17	2.1239 (15)
Mn1—O2	2.3475 (16)
Mn1—Mn3	3.1189 (17)
Mn2—O22	1.8391 (15)
Mn2—O1	1.8764 (14)
Mn2—O13	1.9221 (16)
Mn2—N12	1.9839 (18)
Mn2—O1W	2.2040 (16)
Mn2—Mn3	3.2298 (15)
Mn3—O21	1.8280 (18)
Mn3—O1	1.8471 (17)
Mn3—O12	1.9239 (15)
Mn3—N11	2.0093 (17)
Mn3—O27	2.1457 (15)
Mn4—O24	1.8618 (15)
Mn4—O15	1.9070 (14)
Mn4—O2	1.9171 (14)
Mn4—N14	2.0223 (17)
Mn4—O18	2.1926 (16)
Mn4—O11	2.4968 (16)
Mn4—Mn5	3.1823 (12)
Mn6—O23	2.3677 (16)

Mn5—O26	1.8390 (15)
Mn5—O2	1.9231 (14)
Mn5—O14	1.9392 (16)
Mn5—N16	2.0077 (18)
Mn5—O28	2.0894 (16)
Mn5—O13	2.5257 (16)
Mn6—O25	1.8625 (14)
Mn6—O16	1.9127 (16)
Mn6—O2	1.9321 (14)
Mn6—N15	1.9981 (18)
Mn6—N19	2.310 (2)

O1—Mn1—O23	172.21 (6)
O1—Mn1—O11	87.15 (6)
O23—Mn1—O11	99.74 (6)
O1—Mn1—N13	85.83 (7)
O23—Mn1—N13	86.70 (7)
O11—Mn1—N13	166.89 (6)
O1—Mn1—O17	92.08 (6)
O23—Mn1—O17	90.97 (6)
O11—Mn1—O17	94.91 (6)
N13—Mn1—O17	96.40 (7)
O1—Mn1—O2	96.57 (6)
O23—Mn1—O2	80.86 (6)
O11—Mn1—O2	82.32 (6)
N13—Mn1—O2	87.50 (7)
O17—Mn1—O2	170.75 (5)
O1—Mn1—Mn3	32.84 (4)
O23—Mn1—Mn3	154.51 (4)
O1—Mn3—O27	90.92 (6)
O12—Mn3—O27	100.25 (6)
N11—Mn3—O27	106.84 (6)
O21—Mn3—Mn1	149.32 (5)
O1—Mn3—Mn1	33.47 (4)
O12—Mn3—Mn1	123.37 (5)
N11—Mn3—Mn1	62.08 (5)
O27—Mn3—Mn1	81.10 (5)
O21—Mn3—Mn2	148.53 (5)
O1—Mn3—Mn2	30.10 (4)

O11—Mn1—Mn3	64.83 (5)
N13—Mn1—Mn3	112.84 (5)
O17—Mn1—Mn3	71.42 (5)
O2—Mn1—Mn3	114.79 (5)
O22—Mn2—O1	174.15 (6)
O22—Mn2—O13	91.47 (7)
O1—Mn2—O13	88.46 (6)
O22—Mn2—N12	90.52 (7)
O1—Mn2—N12	88.97 (7)
O13—Mn2—N12	173.95 (6)
O22—Mn2—O1W	94.46 (6)
O1—Mn2—O1W	91.36 (6)
O13—Mn2—O1W	96.10 (6)
N12—Mn2—O1W	89.43 (7)
O22—Mn2—Mn3	151.61 (5)
O1—Mn2—Mn3	29.58 (4)
O13—Mn2—Mn3	116.76 (5)
N12—Mn2—Mn3	61.72 (6)
O1W—Mn2—Mn3	80.35 (5)
O21—Mn3—O1	173.32 (6)
O21—Mn3—O12	87.28 (7)
O1—Mn3—O12	90.23 (6)
O21—Mn3—N11	90.37 (7)
O1—Mn3—N11	89.03 (7)
O12—Mn3—N11	152.91 (6)
O21—Mn3—O27	95.63 (7)
O12—Mn3—Mn2	61.35 (5)

N11—Mn3—Mn2	118.48 (6)
O27—Mn3—Mn2	88.09 (5)
Mn1—Mn3—Mn2	62.14 (4)
O24—Mn4—O15	89.01 (6)
O24—Mn4—O2	171.42 (6)
O15—Mn4—O2	91.97 (6)
O24—Mn4—N14	89.65 (7)
O15—Mn4—N14	177.60 (6)
O2—Mn4—N14	89.06 (7)
O24—Mn4—O18	93.49 (7)
O15—Mn4—O18	91.32 (6)
O2—Mn4—O18	95.01 (6)
N14—Mn4—O18	90.75 (6)
O24—Mn4—O11	92.72 (6)
O15—Mn4—O11	85.04 (6)
O2—Mn4—O11	78.88 (6)
N14—Mn4—O11	93.03 (6)
O18—Mn4—O11	172.74 (5)
O24—Mn4—Mn5	149.12 (4)
O15—Mn4—Mn5	119.33 (5)
O2—Mn4—Mn5	34.10 (4)
N14—Mn4—Mn5	62.43 (6)
O18—Mn4—Mn5	75.14 (5)
O11—Mn4—Mn5	101.19 (4)
O26—Mn5—O2	171.50 (6)
O26—Mn5—O14	86.06 (7)
O2—Mn5—O14	90.32 (6)
O26—Mn5—N16	91.70 (7)
O2—Mn5—N16	90.44 (7)
O14—Mn5—N16	169.25 (6)
O26—Mn5—O28	92.62 (7)

O2—Mn5—O28	95.47 (6)
O14—Mn5—O28	97.24 (7)
N16—Mn5—O28	93.37 (7)
O26—Mn5—O13	81.73 (6)
O2—Mn5—O13	90.55 (5)
O14—Mn5—O13	89.28 (6)
N16—Mn5—O13	79.99 (6)
O28—Mn5—O13	171.09 (5)
O26—Mn5—Mn4	146.62 (5)
O2—Mn5—Mn4	33.98 (4)
O14—Mn5—Mn4	63.30 (5)
N16—Mn5—Mn4	120.86 (5)
O28—Mn5—Mn4	79.31 (5)
O13—Mn5—Mn4	109.16 (5)
O25—Mn6—O16	91.21 (6)
O25—Mn6—O2	171.55 (6)
O16—Mn6—O2	90.09 (6)
O25—Mn6—N15	89.26 (7)
O16—Mn6—N15	179.29 (7)
O2—Mn6—N15	89.37 (7)
O25—Mn6—N19	88.55 (7)
O16—Mn6—N19	89.66 (7)
O2—Mn6—N19	99.81 (7)
N15—Mn6—N19	90.89 (7)
O25—Mn6—O23	91.80 (6)
O16—Mn6—O23	93.59 (6)
O2—Mn6—O23	79.78 (6)
N15—Mn6—O23	85.86 (6)
N19—Mn6—O23	176.72 (6)
Mn3—O1—Mn2	120.31 (7)
Mn3—O1—Mn1	113.68 (7)

Mn2—O1—Mn1	113.68 (7)
Mn4—O2—Mn5	121.61 (7)
Mn4—O2—Mn6	111.93 (6)
Mn5—O2—Mn6	116.49 (7)
Mn4—O2—Mn1	115.92 (7)
Mn5—O2—Mn1	100.43 (7)
Mn6—O2—Mn1	110.31 (6)
N11—O11—Mn1	99.59 (6)
N11—O11—Mn4	113.68 (10)
Mn1—O11—Mn4	119.54 (10)
C11—O21—Mn3	94.80 (6)

Mn1—O11—N11—Mn3	24.78 (13)
Mn4—O11—N11—Mn3	-85.92 (11)
Mn2—O13—N13—C73	-134.38 (14)
Mn5—O13—N13—C73	118.34 (15)
Mn2—O13—N13—Mn1	49.98 (13)
Mn5—O13—N13—Mn1	-57.30 (11)
Mn5—O14—N14—C74	-174.20 (13)
Mn5—O14—N14—Mn4	-3.87 (16)
Mn4—O15—N15—C75	150.32 (13)
Mn4—O15—N15—Mn6	-29.81 (15)
Mn6—O16—N16—C76	-165.15 (13)
Mn6—O16—N16—Mn5	20.39 (16)



**Πίνακας 4.7.** Γωνίες ( $^{\circ}$ ) και Μήκη Δεσμών ( $\text{\AA}$ ) για το σύμπλοκο **9** (Τύπος III).

Mn1—O13	1.8467 (13)
Mn1—O1	1.9163 (12)
Mn1—O21	1.9211 (13)
Mn1—N23	2.0287 (15)
Mn1—O17	2.1396 (12)
Mn1—O25	2.4431 (12)
Mn1—Mn2	3.188 (2)
Mn2—O12	1.8430 (15)
Mn2—O1	1.9106 (15)
Mn2—O23	1.9470 (11)
Mn2—N12	2.0246 (13)
Mn2—O27	2.1117 (12)
Mn3—O11	1.8638 (12)
Mn3—O1	1.9117 (11)
Mn3—O22	1.9355 (16)
Mn3—N11	1.9957 (17)
Mn3—O1W	2.2469 (12)
Mn3—O14	2.3888 (12)
Mn4—O2	1.8646 (12)
Mn4—O14	1.8973 (12)
Mn4—O25	1.9369 (14)
Mn4—N14	2.0023 (17)
Mn4—O18	2.1511 (12)
Mn4—O1	2.4847 (12)
Mn4—Mn5	3.1340 (9)
Mn5—O15	1.8341 (12)
Mn5—O2	1.8540 (12)
Mn5—O26	1.9260 (13)

Mn5—N15	2.0106 (15)
Mn5—O28	2.0789 (13)
Mn6—O16	1.8501 (15)
Mn6—O2	1.8657 (15)
Mn6—O24	1.9418 (11)
Mn6—N16	1.9969 (13)
Mn6—N19	2.3521 (15)
Mn6—O23	2.4967 (13)

O13—Mn1—O1	170.12 (5)
O13—Mn1—O21	88.94 (6)
O1—Mn1—O21	92.08 (6)
O13—Mn1—N23	90.47 (6)
O1—Mn1—N23	89.07 (6)
O21—Mn1—N23	176.62 (5)
O13—Mn1—O17	93.37 (6)
O1—Mn1—O17	96.47 (5)
O21—Mn1—O17	88.82 (5)
O13—Mn1—O25	88.50 (5)
O1—Mn1—O25	81.81 (5)
O21—Mn1—O25	84.58 (5)
N23—Mn1—O25	98.73 (5)
O17—Mn1—O25	173.10 (4)
O13—Mn1—Mn2	150.53 (4)
O1—Mn1—Mn2	33.53 (4)
O21—Mn1—Mn2	118.04 (4)
N23—Mn1—Mn2	61.88 (5)
O17—Mn1—Mn2	76.69 (4)
O25—Mn1—Mn2	104.70 (4)
O12—Mn2—O1	170.83 (5)
O12—Mn2—O23	87.20 (6)
O1—Mn2—O23	88.82 (5)
O12—Mn2—N12	90.65 (6)
O1—Mn2—N12	90.71 (6)
O23—Mn2—N12	162.77 (5)
O12—Mn2—O27	93.46 (5)
O14—Mn4—O25	95.78 (5)
O2—Mn4—N14	87.74 (6)

O1—Mn2—O27	95.30 (5)
O23—Mn2—O27	98.59 (5)
N12—Mn2—O27	98.60 (5)
O12—Mn2—Mn1	147.63 (4)
O1—Mn2—Mn1	33.64 (4)
O23—Mn2—Mn1	64.05 (4)
N12—Mn2—Mn1	121.25 (5)
O27—Mn2—Mn1	77.52 (4)
O11—Mn3—O1	174.35 (5)
O11—Mn3—O22	90.28 (5)
O1—Mn3—O22	90.72 (5)
O11—Mn3—N11	88.83 (6)
O1—Mn3—N11	90.31 (5)
O22—Mn3—N11	178.38 (5)
O11—Mn3—O1W	89.31 (5)
O1—Mn3—O1W	96.30 (5)
O22—Mn3—O1W	86.59 (5)
N11—Mn3—O1W	92.04 (5)
O11—Mn3—O14	93.27 (5)
O1—Mn3—O14	81.08 (4)
O22—Mn3—O14	98.16 (5)
N11—Mn3—O14	83.24 (5)
O1W—Mn3—O14	174.57 (4)
O2—Mn4—O14	171.08 (4)
O2—Mn4—O25	87.44 (5)
O14—Mn4—N14	86.65 (6)
O25—Mn4—N14	161.87 (5)
O2—Mn4—O18	93.12 (5)
O14—Mn4—O18	94.36 (5)

O25—Mn4—O18	101.67 (5)
N14—Mn4—O18	96.03 (6)
O2—Mn4—O1	93.59 (5)
O14—Mn4—O1	78.82 (5)
O25—Mn4—O1	80.32 (5)
N14—Mn4—O1	82.55 (5)
O18—Mn4—O1	173.08 (4)
O2—Mn4—Mn5	32.46 (4)
O14—Mn4—Mn5	155.27 (4)
O25—Mn4—Mn5	64.33 (4)
N14—Mn4—Mn5	116.93 (4)
O18—Mn4—Mn5	76.75 (4)
O1—Mn4—Mn5	109.95 (3)
O15—Mn5—O2	172.71 (5)
O15—Mn5—O26	87.30 (6)
O2—Mn5—O26	89.94 (6)
O15—Mn5—N15	90.25 (6)
O2—Mn5—Mn4	32.67 (4)
O26—Mn5—Mn4	122.36 (5)
N15—Mn5—Mn4	62.55 (5)
O28—Mn5—Mn4	78.71 (4)
O16—Mn6—O2	178.52 (5)
O16—Mn6—O24	91.12 (6)
O2—Mn6—O24	90.14 (6)
O16—Mn6—N16	90.13 (6)
O2—Mn6—N16	88.64 (6)
O24—Mn6—N16	176.90 (5)
O2—Mn5—O28	93.83 (5)
O26—Mn5—O28	111.08 (5)
N15—Mn5—O28	95.98 (6)
O15—Mn5—Mn4	150.26 (4)
C14—O14—Mn3	118.57 (8)
Mn4—O14—Mn3	101.90 (5)
N14—O24—Mn6	114.47 (8)

O2—Mn5—N15	89.14 (6)
O26—Mn5—N15	152.92 (5)
O15—Mn5—O28	93.46 (6)
O16—Mn6—N19	176.90 (5)
O2—Mn6—N19	92.64 (6)
O24—Mn6—N19	86.65 (5)
N16—Mn6—N19	87.75 (5)
O16—Mn6—O23	95.02 (6)
O2—Mn6—O23	101.85 (5)
O24—Mn6—O23	79.03 (5)
N16—Mn6—O23	84.67 (5)
N19—Mn6—O23	92.30 (5)
Mn2—O1—Mn3	163.75 (4)
Mn2—O1—Mn1	116.78 (5)
Mn3—O1—Mn1	112.83 (6)
Mn2—O1—Mn4	116.16 (6)
Mn3—O1—Mn4	113.61 (5)
Mn1—O1—Mn4	98.16 (5)
Mn5—O2—Mn4	96.33 (5)
Mn5—O2—Mn6	122.22 (6)
Mn4—O2—Mn6	121.51 (6)
C11—O11—Mn3	126.63 (9)
N11—O21—Mn1	118.06 (9)
C71—N11—Mn3	128.83 (11)
O21—N11—Mn3	113.99 (9)
C13—O13—Mn1	131.32 (10)
N23—O23—Mn2	116.63 (8)
N23—O23—Mn6	115.91 (8)
Mn2—O23—Mn6	98.30 (5)
N15—O25—Mn4	115.60 (8)
N15—O25—Mn1	111.03 (8)
N15—O25—Mn4	115.60 (8)
N15—O25—Mn1	111.03 (8)
Mn4—O25—Mn1	97.13 (5)

O25—Mn1—O21—N11	147.55 (13)
Mn2—Mn1—O21—N11	-33.81 (13)
Mn1—O21—N11—C71	-125.86 (13)
Mn1—O21—N11—Mn3	49.36 (13)
O11—Mn3—N11—C71	-151.52 (9)
O1—Mn3—N11—C71	18.65 (9)
O1W—Mn3—N11—C71	115.09 (9)
O14—Mn3—N11—C71	-62.92 (9)
O11—Mn3—N11—O21	40.87 (10)
O1—Mn3—N11—O21	150.25 (10)
O1W—Mn3—N11—O21	-33.95 (11)
O14—Mn3—N11—O21	19.40 (13)
Mn3—O11—C11—C61	-155.02 (13)
Mn3—O11—C11—C21	108.67 (13)
O23—Mn2—O12—C12	170.16 (13)
N12—Mn2—O12—C12	7.27 (13)
O27—Mn2—O12—C12	-91.39 (13)
Mn1—Mn2—O12—C12	-163.40 (10)
O11—Mn3—O22—N12	159.98 (9)
O1—Mn3—O22—N12	-25.58 (9)
O1W—Mn3—O22—N12	70.69 (9)
O14—Mn3—O22—N12	-106.67 (9)
Mn3—O22—N12—C72	-170.63 (10)
Mn3—O22—N12—Mn2	17.72 (12)
O12—Mn2—N12—C72	0.90 (13)
O1—Mn2—N12—C72	-170.03 (13)
O23—Mn2—N12—C72	-81.7 (2)
O27—Mn2—N12—C72	94.50 (13)
Mn1—Mn2—N12—C72	175.08 (11)
O12—Mn2—N12—O22	171.25 (9)
O1—Mn2—N12—O22	0.32 (9)
O23—Mn2—N12—O22	88.62 (18)
O27—Mn2—N12—O22	-95.15 (10)
Mn1—Mn2—N12—O22	-14.58 (11)

Mn2—O12—C12—C62	174.37 (10)
Mn2—O12—C12—C22	-7.5 (2)
O21—Mn1—O13—C13	-176.22 (13)
N23—Mn1—O13—C13	0.46 (13)
O17—Mn1—O13—C13	-87.46 (13)
O25—Mn1—O13—C13	99.18 (13)
Mn2—Mn1—O13—C13	-18.84 (17)
O12—Mn2—O23—N23	154.53 (9)
O1—Mn2—O23—N23	-33.73 (9)
N12—Mn2—O23—N23	-122.32 (16)
O27—Mn2—O23—N23	61.45 (9)
Mn1—Mn2—O23—N23	-10.09 (7)
O12—Mn2—O23—Mn6	-80.91 (5)
O1—Mn2—O23—Mn6	90.82 (5)
N12—Mn2—O23—Mn6	2.24 (17)
O27—Mn2—O23—Mn6	-173.99 (4)
Mn1—Mn2—O23—Mn6	114.46 (5)
O16—Mn6—O23—N23	-149.27 (9)
O2—Mn6—O23—N23	29.51 (9)
O24—Mn6—O23—N23	120.70 (9)
N16—Mn6—O23—N23	-58.65 (9)
N19—Mn6—O23—N23	58.15 (18)
O16—Mn6—O23—Mn2	85.66 (6)
O2—Mn6—O23—Mn2	-95.56 (6)
O24—Mn6—O23—Mn2	-4.37 (4)
N16—Mn6—O23—Mn2	176.28 (5)
N19—Mn6—O23—Mn2	-66.92 (16)
Mn2—O23—N23—C73	-150.56 (10)
Mn6—O23—N23—C73	94.40 (12)
Mn2—O23—N23—Mn1	15.95 (11)
Mn6—O23—N23—Mn1	-99.09 (8)
Mn1—O13—C13—C63	-173.39 (10)
Mn1—O13—C13—C23	7.6 (2)

O13—Mn1—N23—C73	-14.54 (12)
O1—Mn1—N23—C73	175.33 (12)
O17—Mn1—N23—C73	78.82 (12)
O25—Mn1—N23—C73	-103.10 (12)
Mn2—Mn1—N23—C73	154.84 (13)
O13—Mn1—N23—O23	-179.17 (9)
O1—Mn1—N23—O23	10.70 (9)
O17—Mn1—N23—O23	-85.81 (9)
O25—Mn1—N23—O23	92.28 (9)
Mn2—Mn1—N23—O23	-9.79 (7)
O25—Mn4—O14—C14	-147.09 (10)
N14—Mn4—O14—C14	50.94 (10)
O18—Mn4—O14—C14	-44.86 (10)
O1—Mn4—O14—C14	134.00 (10)
Mn5—Mn4—O14—C14	-112.28 (11)
O25—Mn4—O14—Mn3	80.44 (6)
N14—Mn4—O14—Mn3	-81.54 (6)
O18—Mn4—O14—Mn3	-177.34 (4)
O1—Mn4—O14—Mn3	1.52 (3)
Mn5—Mn4—O14—Mn3	115.25 (7)
O11—Mn3—O14—C14	45.52 (11)
O14—Mn4—N14—C74	-31.03 (12)
O25—Mn4—N14—C74	-129.39 (15)
O18—Mn4—N14—C74	63.01 (13)
O1—Mn4—N14—C74	-110.17 (13)
Mn5—Mn4—N14—C74	141.19 (11)
O2—Mn4—N14—O24	-30.42 (9)
O14—Mn4—N14—O24	142.65 (9)
O25—Mn4—N14—O24	44.28 (19)
O18—Mn4—N14—O24	-123.32 (9)
O1—Mn4—N14—O24	63.50 (9)
Mn5—Mn4—O25—N15	-13.61 (7)
O2—Mn4—O25—Mn1	80.15 (5)

1—Mn3—O14—C14	-134.67 (11)
O22—Mn3—O14—C14	-45.23 (10)
N11—Mn3—O14—C14	133.95 (11)
O11—Mn3—O14—Mn4	178.23 (5)
O1—Mn3—O14—Mn4	-1.97 (4)
O22—Mn3—O14—Mn4	87.48 (6)
N11—Mn3—O14—Mn4	-93.34 (6)
O16—Mn6—O24—N14	153.34 (9)
O2—Mn6—O24—N14	-25.89 (9)
N19—Mn6—O24—N14	60.75 (9)
O23—Mn6—O24—N14	-104.86 (9)
Mn6—O24—N14—C74	-146.10 (11)
Mn6—O24—N14—Mn4	39.57 (11)
O2—Mn4—N14—C74	155.91 (13)
O26—Mn5—O15—C15	155.76 (14)
N15—Mn5—O15—C15	2.73 (14)
O28—Mn5—O15—C15	-93.27 (14)
Mn4—Mn5—O15—C15	-20.1 (2)
O2—Mn4—O25—N15	-37.31 (9)
O14—Mn4—O25—N15	151.03 (9)
N14—Mn4—O25—N15	-112.05 (15)
O18—Mn4—O25—N15	55.35 (10)
O1—Mn4—O25—N15	-131.39 (9)
O14—Mn4—O25—Mn1	-91.51 (5)
N14—Mn4—O25—Mn1	5.40 (16)
O18—Mn4—O25—Mn1	172.81 (4)
O1—Mn4—O25—Mn1	-13.93 (3)
Mn5—Mn4—O25—Mn1	103.85 (4)
O13—Mn1—O25—N15	-38.94 (8)
O1—Mn1—O25—N15	139.09 (8)
O21—Mn1—O25—N15	-128.02 (9)
N23—Mn1—O25—N15	51.30 (9)

**Πίνακας 4.8.** Γωνίες ( $^{\circ}$ ) και Μήκη Δεσμών (Å) για το σύμπλοκο **11** (Τύπος III).

Mn1—O21	1.8549 (17)
Mn1—O1	1.9255 (17)
Mn1—O15	1.9718 (17)
Mn1—N11	2.005 (2)
Mn1—O28	2.143 (2)
Mn1—O16	2.410 (2)
Mn1—Mn4	3.1926 (12)
Mn2—O24	1.8433 (17)
Mn2—O2	1.8730 (17)
Mn2—O16	1.9635 (17)
Mn2—N14	2.011 (2)
Mn2—N1A	2.294 (3)
Mn2—O15	2.311 (2)
Mn3—O2	1.8437 (18)
Mn3—O22	1.8439 (18)
Mn3—O14	1.9165 (17)
Mn3—N12	2.017 (2)
Mn3—O27	2.017 (2)
Mn3—Mn5	2.092 (2)
Mn4—O25	3.1553 (10)
Mn4—O1	1.8731 (19)
Mn4—O13	1.9087 (18)
Mn4—N15	1.9178 (17)
Mn4—O18	2.035 (2)
Mn4—O12	2.1903 (19)
Mn5—O2	2.377 (2)
Mn5—O26	1.8956 (17)

O21—Mn1—O1	174.42 (7)
O21—Mn1—O15	94.78 (7)
O1—Mn1—O15	87.93 (7)
O21—Mn1—N11	88.27 (8)
O1—Mn1—N11	88.40 (8)
O15—Mn1—N11	171.74 (8)
O21—Mn1—O28	87.82 (8)
O1—Mn1—O28	97.06 (8)
O15—Mn1—O28	90.20 (7)
N11—Mn1—O28	97.60 (8)
O21—Mn1—O16	85.23 (7)
O1—Mn1—O16	90.65 (7)
O15—Mn1—O16	76.84 (7)
N11—Mn1—O16	95.80 (8)
O28—Mn1—O16	164.70 (6)
O21—Mn1—Mn4	151.81 (6)
O1—Mn1—Mn4	33.46 (5)
O15—Mn1—Mn4	64.37 (5)
N11—Mn1—Mn4	115.11 (6)
O28—Mn1—Mn4	74.24 (6)
O16—Mn1—Mn4	106.52 (6)
O24—Mn2—O2	174.81 (8)
O24—Mn2—O16	91.51 (8)
O2—Mn2—O16	89.92 (7)
O24—Mn2—N14	90.43 (8)
O2—Mn2—N14	88.19 (8)
O16—Mn2—N14	177.99 (8)
O24—Mn2—N1A	95.16 (9)

O16—Mn2—N1A	87.38 (8)
N14—Mn2—N1A	91.94 (8)
O24—Mn2—O15	92.27 (8)
O2—Mn2—O15	83.08 (7)
O16—Mn2—O15	79.45 (7)
N14—Mn2—O15	100.98 (8)
N1A—Mn2—O15	165.05 (7)
O2—Mn3—O22	167.88 (8)
O2—Mn3—O14	90.15 (7)
O22—Mn3—O14	88.83 (8)
O2—Mn3—N12	88.52 (8)
O22—Mn3—N12	88.86 (8)
O14—Mn3—N12	162.63 (8)
O2—Mn3—O27	95.75 (8)
O22—Mn3—O27	96.03 (8)
O14—Mn3—O27	108.26 (8)
N12—Mn3—O27	89.11 (8)
O13—Mn4—O12	83.15 (7)
N15—Mn4—O12	102.24 (8)
O18—Mn4—O12	173.60 (6)
O25—Mn4—Mn1	148.31 (6)
O1—Mn4—Mn1	33.79 (5)
O13—Mn4—Mn1	117.89 (5)
N15—Mn4—Mn1	60.33 (6)
O18—Mn4—Mn1	80.16 (6)
O12—Mn4—Mn1	102.26 (6)
O12—Mn5—O1	76.58 (7)
N16—Mn5—O1	84.42 (8)
O17—Mn5—O1	163.86 (6)

O2—Mn3—Mn5	31.97 (5)
O22—Mn3—Mn5	149.10 (6)
O14—Mn3—Mn5	121.57 (6)
N12—Mn3—Mn5	60.52 (6)
O27—Mn3—Mn5	80.49 (5)
O25—Mn4—O1	167.33 (8)
O25—Mn4—O13	92.39 (8)
O1—Mn4—O13	91.30 (7)
O25—Mn4—N15	88.63 (8)
O1—Mn4—N15	88.84 (8)
O13—Mn4—N15	174.52 (8)
O25—Mn4—O18	91.18 (8)
O1—Mn4—O18	100.90 (8)
O13—Mn4—O18	90.48 (8)
N15—Mn4—O18	84.12 (8)
O25—Mn4—O12	89.70 (8)
O1—Mn4—O12	78.72 (7)
O2—Mn5—O26	172.24 (7)
O2—Mn5—O12	86.94 (7)
O26—Mn5—O12	99.50 (7)
O2—Mn5—N16	86.61 (8)
O26—Mn5—N16	85.85 (8)
O12—Mn5—N16	158.93 (8)
O2—Mn5—O17	93.71 (7)
O26—Mn5—O17	90.36 (7)
O12—Mn5—O17	92.56 (8)
N16—Mn5—O17	107.86 (8)
O2—Mn5—O1	97.54 (7)
O26—Mn5—O1	79.89 (7)

O2—Mn5—Mn3	31.53 (5)
O26—Mn5—Mn3	156.15 (5)
O12—Mn5—Mn3	64.07 (5)
N16—Mn5—Mn3	115.84 (6)
O17—Mn5—Mn3	74.14 (5)
O1—Mn5—Mn3	110.52 (5)
O23—Mn6—O11	91.96 (8)
O23—Mn6—O1	174.99 (8)
O11—Mn6—O1	89.83 (7)
O23—Mn6—N13	89.58 (8)
O11—Mn6—N13	176.37 (8)
O1—Mn6—N13	88.91 (8)
O23—Mn6—N1B	90.52 (8)
O11—Mn6—N1B	89.51 (9)
O1—Mn6—N1B	94.17 (8)
N13—Mn6—N1B	87.19 (9)
O23—Mn6—O26	92.64 (7)
O11—Mn6—O26	93.61 (8)
O1—Mn6—O26	82.58 (7)
N13—Mn6—O26	89.60 (8)
N1B—Mn6—O26	175.48 (7)
Mn4—O1—Mn1	112.75 (8)
Mn4—O1—Mn6	117.57 (8)
Mn1—O1—Mn6	116.95 (8)
Mn4—O1—Mn5	99.36 (8)
Mn1—O1—Mn5	110.82 (8)
Mn6—O1—Mn5	96.09 (7)
Mn3—O2—Mn5	116.51 (9)
Mn3—O2—Mn2	122.68 (9)
Mn5—O2—Mn2	120.72 (9)
C71—N11—Mn1	126.70 (17)
O11—N11—Mn1	115.34 (14)
C21—O21—Mn1	120.60 (15)
N14—O14—Mn3	118.65 (13)

C74—N14—Mn2	128.25 (17)
O14—N14—Mn2	115.74 (14)
C24—O24—Mn2	126.90 (15)
N15—O15—Mn1	112.12 (12)
N15—O15—Mn2	123.88 (13)
Mn1—O15—Mn2	103.43 (7)
C75—N15—O15	114.56 (19)
C75—N15—Mn4	127.87 (17)
O15—N15—Mn4	116.74 (14)
C25—O25—Mn4	126.20 (15)