



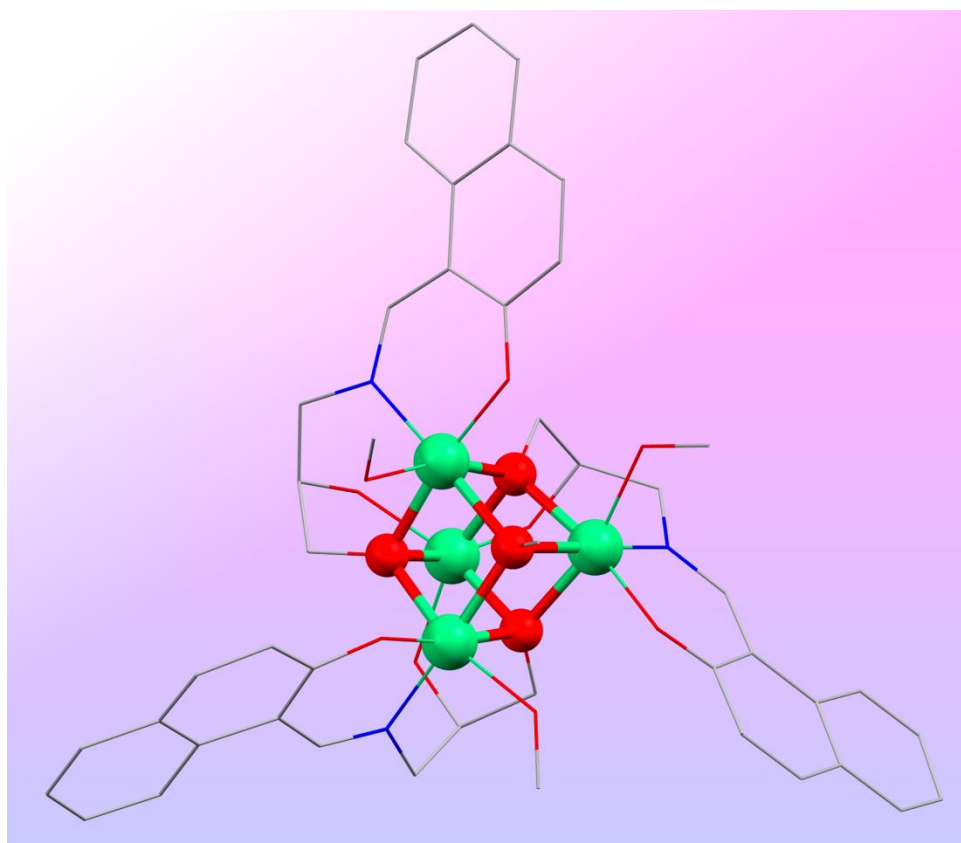
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

UNIVERSITY
OF CRETE

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

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Συμπλόκων Κοβαλτίου, Νικελίου, Χαλκού και Ψευδαργύρου με Βάσεις Schiff ως Υποκαταστάτες

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης



Πατσιαλού Στεφανία
Ηράκλειο 2019



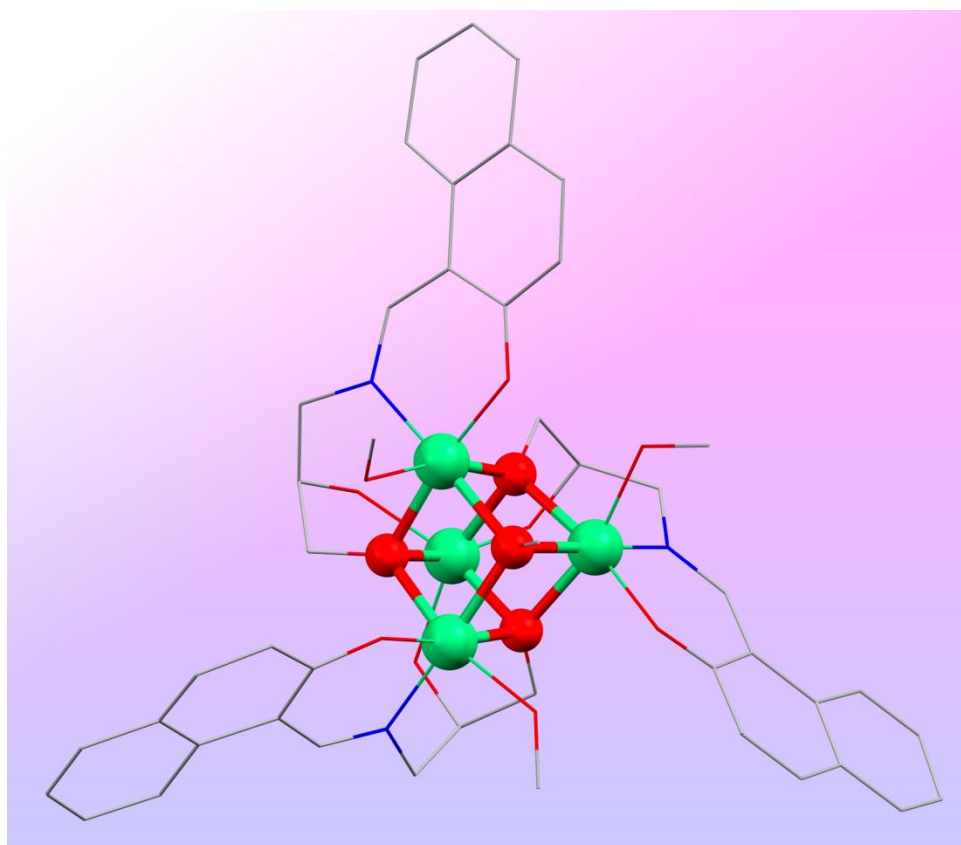
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ

UNIVERSITY
OF CRETE

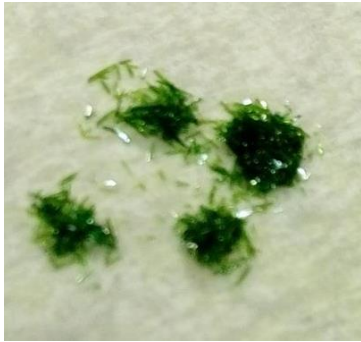
University of Crete
School of Sciences & Engineering
Department of Chemistry
Laboratory of Inorganic Chemistry

Synthesis, characterization and studies of Cobalt, Nickel, Copper and Zinc, Schiff-base complexes

Master Thesis



Patsialou Stefania
Herakleion 2019



To those who dare to hope....

“Beyond the horizon of the place we lived when we were young

In a world of magnets and miracles

Our thoughts strayed constantly and without boundary

The ringing of the division bell had begun

Encumbered forever by desire and ambition

There's a hunger still unsatisfied

Our weary eyes still stray to the horizon

Though down this road we've been so many times

The grass was greener

The light was brighter

The taste was sweeter

The nights of wonder

With friends surrounded

The dawn mist glowing

The water flowing

The endless river

Forever and ever”

High Hopes, Pink Floyd

Περιεχόμενα

A. Εισαγωγή.....	11
A.1 Οι Μεταλλικές πλειάδες των μετάλλων μετάπτωσης	11
A.2 Αρχές μαγνητισμού	13
A.3. Μοριακός μαγνητισμός	24
B. Σκοπός εργασίας – επιλογή υποκαταστάτη.....	38
Γ. Πειραματικό Μέρος.....	40
Γ.1 Οργανολογία και αντιδραστήρια	40
Γ.2 Παρασκευή συμπλόκων.....	41
Δ. Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	44
Δ.1 Συνθετική πορεία	44
Δ.2 Υπολογισμός παράγοντα τ_{5} – Μέθοδος BVS	49
Δ.3 Περιγραφή δομών	51
Δ.4 Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων.....	66
E. Συμπεράσματα.....	77
ΣΤ. Παράρτημα πινάκων	78
Z. Βιβλιογραφία	82

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2016 – 2019. Την επίβλεψη της εργασίας είχε ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών κ. Κωνσταντίνο Στούμπο και τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Κωνσταντίνο Δημάδη, που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την εργασία μου, καθώς και τον υπεύθυνο καθηγητή μου Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο για την εμπιστοσύνη, την συνεχή καθοδήγηση και τη μεταλαμπάδευση των επιστημονικών του γνώσεων του καθ' όλη την πορεία της ερευνητικής μου εργασίας.

Η διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την συνεργασία της ερευνητικής ομάδας του καθηγητή Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, που ανέλαβε την συλλογή των δεδομένων περίθλασης ακτίνων X καθώς και των μαγνητικών δεδομένων των κρυσταλλικών δομών που παρουσιάζονται. Επί τούτου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Milosz Siczek και τους υπόλοιπους ερευνητές στο εργαστήριο του καθηγητή Tadeusz Lis για την επίλυση των κρυσταλλογραφικών δομών. Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις υποδομές και τον εξοπλισμό καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο *ευχαριστώ* στους ανθρώπους που πίστεψαν σε εμένα και με στήριξαν ο καθένας με το δικό του δυνατό τρόπο έως τέλος.

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{114}]$. Τα άτομα Ag^I εμφανίζονται ως κυανού χρώματος σφαίρες, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες S^{2-} ως κίτρινες σφαίρες, και τα άτομα S των StC_5H_{11} ως πράσινες σφαίρες.

Εικόνα 2. Το σύμπλοκο ανιόν $[H_xMo^{IV}_{256}Mo^V_{112}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{-48}$ (μοριακή δομή).

Εικόνα 3. Το σύμπλοκο $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OH)_6(OMe)_{24}(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ (μοριακή δομή τροχού) με την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα εντός πλαισίου.

Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της σύζευξης spin-τροχιάς.

Εικόνα 5. Κατηγορίες μαγνήτισης υλικών σχετικά με την μαγνητική επιδεκτικότητα.

Εικόνα 6. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα διαγράμματος βρόχου υστέρησης.

Εικόνα 7. Παρουσίαση της διεύθυνσης προσανατολισμού των μαγνητικών διπόλων σε μαγνητικές περιοχές σε ένα μαγνητικό υλικό.

Εικόνα 8. Παράδειγμα σχήματος που παρουσιάζει ανισοτροπία καθώς δεν είναι σφαιρικά συμμετρικό.

Εικόνα 9. Παράδειγμα διαγράμματος Currie-Weiss ($1/\chi - T$). Η μπλε γραμμή είναι χαρακτηριστική για $\Theta > 0$ δηλαδή αλληλεπίδραση σιδηρομαγνητικής φύσεως, ενώ η κόκκινη γραμμή είναι για $\Theta < 0$, αλληλεπίδραση αντισιδηρομαγνητικής φύσεως.

Εικόνα 10. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $Mn_{12}ac$.

Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση των spin S_1 (κόκκινο) και S_2 (μπλε) του μεταλλικού κέντρου Mn_{12} .

Εικόνα 12. Ο βρόχος της μαγνητικής υστέρησης για το σύμπλοκο $Mn_{12}ac$.

Εικόνα 13. Το διπλό φρέαρ δυναμικού για το SMM $Mn_{12}ac$. Σημειώνονται τα εκφυλισμένα ενεργειακά επίπεδα των καταστάσεων m_s .

Εικόνα 14. Το σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$ (μοριακή δομή). Διακρίνεται με μαύρο χρώμα ο δομικός πυρήνας.

Εικόνα 15. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_6]$ (κόκκινη γραμμή) και για το σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$ (μπλε γραμμή).

Εικόνα 16. Το διάγραμμα Arrhenius και ένθετο το διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων, χ_M'' , συναρτήσει της θερμοκρασίας για ένα μικροκρυσταλλικό δείγμα του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$.

Εικόνα 17. Μετρήσεις μαγνητικής υστέρησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ καθώς και μετρήσεις του ρυθμού σάρωσης του μαγνητικού πεδίου του ίδιου συμπλόκου.

Εικόνα 18. Το σύμπλοκο $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Εικόνα 19. Η αξονική διευθέτηση των υποκαταστατών στο σύμπλοκο ιόν $[(\text{Cp}^{\text{Pr5}})\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$.

Εικόνα 20. Οι υποκαταστάτες H_3L , $\text{H}_3\text{L}'$ και $\text{H}_2\text{L}''$ (από τα αριστερά προς τα δεξιά).

Εικόνα 21. Ο μηχανισμός σύνθεσης του υποκαταστάτη H_3L .

Εικόνα 22. Ο υποκαταστάτης 3-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)propane-1,2-diol (H_3L).

Εικόνα 23. Ο υποκαταστάτης (E)-2-(2-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)vinyl)-2-methylpropane-1,3-diol ($\text{H}_3\text{L}'$).

Εικόνα 24. Ο υποκαταστάτης (E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)propanoic acid ($\text{H}_2\text{L}''$).

Εικόνα 25. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 26. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **1**.

Εικόνα 27. Αριστερά: Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**, το κυβάνιο $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$. Δεξιά: Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **1**.

Εικόνα 28. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **2**.

Εικόνα 29. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 30. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **2**.

Εικόνα 31. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **3**.

Εικόνα 32. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 33. Το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου **3**, το κυβάνιο $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$.

Εικόνα 34. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **3**.

Εικόνα 35. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **4**.

Εικόνα 36. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 37. Το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου **4**, το κυβάνιο $\{\text{Zn}_4\text{O}_4\}$.

Εικόνα 38. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **4**.

Εικόνα 39. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **5** στις δύο μορφές της. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 40. Το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου **5**. Στα αριστερά απεικονίζονται οι θεϊκές ομάδες καθώς και τα άτομα που ανήκουν στη σφαίρα συναρμογής των μετάλλων. Στα δεξιά απεικονίζονται μόνο τα μέταλλα και τα γεφυρωτικά άτομα O (το τριγωνικό αντίπρισμα). Στο κέντρο απεικονίζεται η κάτοψη του μεταλλικού κέντρου.

Εικόνα 41. Ο υποκαταστάτης $\text{H}_3\text{L}'$ και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **5**.

Εικόνα 42. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **5**.

Εικόνα 43. Ο υποκαταστάτης $\text{H}_3\text{L}'$ και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **6**.

Εικόνα 44. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **6**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 45. Απεικόνιση του πολυμερούς του συμπλόκου **6**.

Εικόνα 46. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **6**.

Εικόνα 47. Ο υποκαταστάτης H_2L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **7**.

Εικόνα 48. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7** (αριστερά) και το πολυμερές (δεξιά). Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Εικόνα 49. Το πολυμερές του συμπλόκου **7**.

Εικόνα 50. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **7**.

Εικόνα 51. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**.

Εικόνα 52. Το διάγραμμα Currie-Weiss για το σύμπλοκο **1**. Η θετική τιμή της σταθεράς $\Theta = +8.94$ K δηλώνει τις κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων.

Εικόνα 53. Η θεωρητική προσομοίωση στο διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**.

Εικόνα 54. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**. Η συνεχόμενη μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **22** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 6.5-300K.

Εικόνα 55. Διάγραμμα Zeeman για το σύμπλοκο **1**, όπου διακρίνονται η θεμελιώδης, η πρώτη και δεύτερη διεγερμένη κατάσταση spin.

Εικόνα 56. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **3**.

Εικόνα 57. Το διάγραμμα Currie-Weiss για το σύμπλοκο **3**. Η θετική τιμή της σταθεράς $\Theta = +7.89$ K δηλώνει τις κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων.

Εικόνα 58. Η θεωρητική προσομοίωση στο διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **3**.

Εικόνα 59. Διάγραμμα Zeeman για το σύμπλοκο **3**, όπου διακρίνονται η θεμελιώδης, η πρώτη και δεύτερη διεγερμένη κατάσταση spin.

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Βιβλιογραφικές τιμές των R_0 που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς BVS.

Πίνακας 2. Τιμές του E_{ST} για κάθε κατάσταση S_T και S_A .

Πίνακας 3. Οι γωνίες ($^\circ$) μεταξύ των ατόμων Ni για το σύμπλοκο **1**

Πίνακας 4. Οι αποστάσεις (\AA) μεταξύ των ατόμων Ni για το σύμπλοκο **1**.

Πίνακας 5. Επιλεγμένες γωνίες ($^\circ$) και αποστάσεις (\AA) για το σύμπλοκο **2**.

Πίνακας 6. Οι γωνίες ($^\circ$) μεταξύ των ατόμων Cu για το σύμπλοκο **3**.

Πίνακας 7. Οι αποστάσεις (\AA) μεταξύ των ατόμων Cu -O για το σύμπλοκο **3**.

Πίνακας 8. Οι αποστάσεις (\AA) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **4**.

Πίνακας 9. Οι γωνίες ($^\circ$) μεταξύ των ατόμων Zn- O- Zn για το σύμπλοκο **4**.

Πίνακας 10. Οι αποστάσεις (\AA) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **5**.

Πίνακας 11. Οι γωνίες ($^\circ$) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **5**.

Πίνακας 12. Επιλεγμένες γωνίες ($^\circ$) και αποστάσεις (\AA) για το σύμπλοκο **6**.

Πίνακας 13. Επιλεγμένες γωνίες ($^\circ$) και αποστάσεις (\AA) για το σύμπλοκο **7**.

Περίληψη

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκε η χημεία ένταξης τριών διαφορετικών υποκαταστατών στη χημεία των 3d μετάλλων Zn, Co, Ni, Cu. Συνολικά, επτά νέες ενώσεις, τρία κυβάνια, ένα διπυρηνικό και ένα επταπυρηνικό σύμπλοκο, αλλά και δύο πολυμερή ένταξης παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν. Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία IR και pXRD, Κρυσταλλογραφία Ακτίνων-Χ και dc μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Τα σύμπλοκα **1-7** συντέθηκαν είτε σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είτε υπό ανάδευση σε συνθήκες περιβάλλοντος, με τα σύμπλοκα **1, 2, 3** να περιέχουν ιόντα Ni, Co και Cu αντίστοιχα και τα σύμπλοκα **4, 5, 6, 7** να περιέχουν ιόντα Zn. Στα σύμπλοκα **1, 3, 4** ο μεταλλικός πυρήνας περιγράφει κυβάνιο τύπου $\{M_4O_4\}$. Οι μαγνητικές μελέτες έδειξαν ότι στο σύμπλοκο **1** καθώς και στο σύμπλοκο **3** κυριαρχούν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις.

Abstract

In the present work we explored the coordination ability of three different ligands in Nickel, Cobalt, Copper and Zinc chemistry. In total, seven new complexes were synthesized and characterized; three cubanes, one dimer, one heptamer and two polymer complexes. These complexes were characterized by IR and pXRD measurements, single-crystal X-ray crystallography and dc magnetic susceptibility measurements under an applied *dc* field of 1000 G in the temperature range 5 – 300 K. Complexes **1-7** were synthesized either under solvothermal conditions, either under room temperature. Furthermore complexes **1, 2, 3** contain Ni, Co and Cu ions respectively, while complexes **4, 5, 6, 7** contain Zn ions. For all **1, 3, 4** complexes the metallic core describes a cubane {M₄O₄} structure.

Direct current magnetic susceptibility studies were performed on polycrystalline samples of **1** and **3** showing the presence of dominant ferromagnetic interactions between the metals for both complexes.

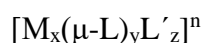
A. Εισαγωγή¹⁻¹⁵

A.1 Οι Μεταλλικές πλειάδες των μετάλλων μετάπτωσης

Μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει τα τελευταία 30 χρόνια ο τομέας της χημείας συναρμογής (coordination chemistry). Ειδικότερα, τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης συναντώνται σε τομείς όπως η Βιοανόργανη Χημεία, ο Μοριακός Μαγνητισμός, η Συνθετική Ανόργανη Χημεία και η Επιστήμη Υλικών. Η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη καθώς και ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των ενώσεων αυτών είναι ένα ζωντανό πεδίο έρευνας για διάφορα εργαστήρια ανά τον κόσμο. Ήδη προ 25ετίας ομάδες, όπως αυτές των Christou και Hendrickson, προσανατόλισαν την ερευνητική τους δραστηριότητα στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων των μετάλλων μετάπτωσης ενδιάμεσων οξειδωτικών βαθμίδων μέσω των δύο κυριότερων μεθόδων σύνθεσης. Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει υποκαταστάτες με συγκεκριμένο τρόπο συναρμογής και μέταλλα με συγκεκριμένη γεωμετρία ένταξης. Η δεύτερη μέθοδος έχει ως αρχή την “ελευθερία του συστήματος” και την ικανότητα επιλογής της κάθε δομής (“serendipitous assembly”). Και στις δύο συνθετικές πορείες διάφοροι παράγοντες που καθορίζουν το τελικό προϊόν είναι το είδος του υποκαταστάτη, το άλας του μετάλλου, το pH, η αναλογία των αντιδρώντων, ο διαλύτης, οι συγκεντρώσεις, η θερμοκρασία, οι συνθήκες-μέθοδοι κρυστάλλωσης και ο χρόνος αντίδρασης. Το είδος του υποκαταστάτη επιδρά σημαντικά στις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου, μέσω των γεωμετρικών παραμέτρων που το καθορίζουν.

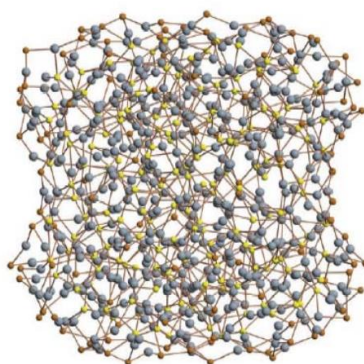
Με τον όρο *πολυπυρηνικά σύμπλοκα συναρμογής* ή *μεταλλικές πλειάδες* περιγράφονται ενώσεις στις οποίες τα μεταλλικά ιόντα γεφυρώνονται από οργανικούς υποκαταστάτες με κατάλληλες γεφυρωτικές ομάδες. Άλλες ονομασίες για ενώσεις στις οποίες δεν υπάρχει δεσμός μετάλλου-μετάλλου (τα μεταλλικά ιόντα δεν αναπτύσσουν απευθείας δεσμό μεταξύ τους) αλλά έχουν ως γέφυρες οργανικούς υποκαταστάτες, είναι: ολιγομερή, πολυπυρηνικά, υψηλής πυρηνικότητας ή πολυμεταλλικά σύμπλοκα, «clusters» ή σύμπλοκες ενώσεις συναρμογής.

Ο απλούστερος γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι

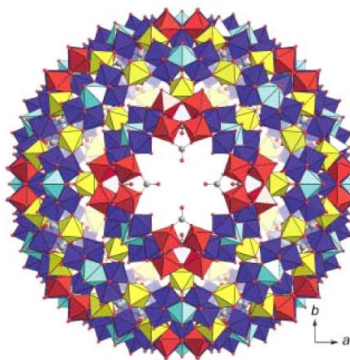


όπου, M = μεταλλικό ιόν, $\mu-L$ = υποκαταστάτης-γέφυρα, L' = τερματικός μονοδοντικός ή χηλικός υποκαταστάτης, x = ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός (σύμπλοκο ανιόν) ή θετικός (σύμπλοκο κατιόν) αριθμός ή μηδέν (ουδέτερο σύμπλοκο). Τέτοιου τύπου πολυπυρηνικές ενώσεις αποτελούν «γέφυρα» μεταξύ των κατηγοριών των απλούστερων μονομερών και διμερών συμπλόκων ($x=1$ και 2 , αντίστοιχα) και των πολυμερών συναρμογής ($x \gg \infty$) τα οποία αναπτύσσονται σε άπειρο βαθμό προς μία (1D), δύο (2D) ή και τρεις (3D) διαστάσεις μέσω δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη. Τα μέταλλα μετάπτωσης εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρονικές ιδιότητες σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες (οξειδωτικές καταστάσεις II, III και IV) σε αντίθεση με τις χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες ($-I, 0, I$) που απαντώνται κυρίως στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα και τις υψηλές βαθμίδες (V, VI και VII) που συναντάμε, ως επί το πλείστον σε πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα, οι οποίες καθιστούν τις πλειάδες τους ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τις φυσικές ιδιότητές τους (μαγνητικές, οπτικές, καταλυτικές) αλλά και εφαρμογών σε διάφορα ερευνητικά πεδία.

Από τις μεγαλύτερες πολυπυρηνικές ενώσεις στη βιβλιογραφία είναι το σύμπλοκο $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{144}]$ (Εικόνα 1) με διαστάσεις περίπου 2.8 – 3.1 nm, ενώ το ανιόν $[H_xMo^{IV}_{256}Mo^V_{112}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{-48}$ (Εικόνα 2) είναι παράδειγμα πολυπυρηνικής ένωσης με διαστάσεις που πλησιάζουν τις διαστάσεις της αιμογλοβίνης.

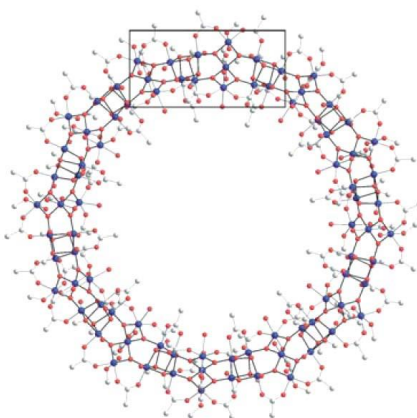


Εικόνα 1. Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{144}]$. Τα άτομα Ag^I εμφανίζονται ως κυανού χρώματος σφαίρες, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες S^{2-} ως κίτρινες σφαίρες, και τα άτομα S των StC_5H_{11} ως πράσινες σφαίρες.



Εικόνα 2. Το σύμπλοκο ανιόν $[H_xMo^{IV}_{256}Mo^V_{112}O_{1032}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]^{-48}$ (μοριακή δομή).

Γίνεται επίσης αναφορά πολυπυρηνικών συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης στην κλίμακα μεγέθους πρωτεϊνών, με χαρακτηριστικά παραδείγματα την ιοντική ένωση $[Fe^{III}_{128}]$, το ετερομεταλλικό κατιόν $[Ni^{II}_{54}Gd^{III}_{54}]$ και το μόριο $[Mn_{84}]$, το οποίο αποτέλεσε το πρώτο σημαντικό αποτέλεσμα στο οποίο συναντώνται η «bottom up» και η «top down» προσέγγιση. Στις αρχές του 2004 αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία από την ερευνητική ομάδα του G. Christou η μεγαλύτερη πλειάδα μετάλλου σε ενδιάμεση οξειδωτική βαθμίδα +3, το «γιγαντιαίο» σύμπλοκο που περιλαμβάνει 84 ιόντα Mn^{III} και έχει τύπο $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OH)_6(OMe)_{24}(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ (Εικόνα 3). Το κυκλικό αυτό μόριο έχει σχηματική απεικόνιση «τροχού» και διάμετρο 4.2 nm, ενώ είναι και από τους μεγαλύτερους σε μέγεθος μαγνήτες μοναδικού μορίου (single-molecule magnet, SMM), και ουσιαστικά αποτελεί το σημείο συνάντησης του κλασικού μαγνητικού κόσμου με το μοριακό μαγνητισμό.



Εικόνα 3. Το σύμπλοκο $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OH)_6(OMe)_{24}(O_2CMe)_{78}(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$ (μοριακή δομή τροχού) με την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα εντός πλαισίου.

A.2 Αρχές μαγνητισμού

Τα μαγνητικά υλικά αποτελούν σημαντική κατηγορία υλικών και χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως ηλεκτρομηχανολογικές διατάξεις αλλά και σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Ο μαγνητισμός έχει διπολική φύση, ενώ μαγνητικά μονόπολα δεν έχουν ακόμη ανακαλυφθεί. Κάθε μαγνητικό πεδίο συνεπάγεται την ύπαρξη δύο μαγνητικών πόλων (ή κέντρων) σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους.

Κατηγορίες Μαγνητικών φαινομένων:

- 1) Μαγνήτιση με επαγωγή (μαγνήτιση μόνο όταν βρεθούν μέσα σε μαγνητικό πεδίο)
- 2) Αυθόρμητος Μαγνητισμός (η μαγνήτιση διατηρείται και έξω από το πεδίο)

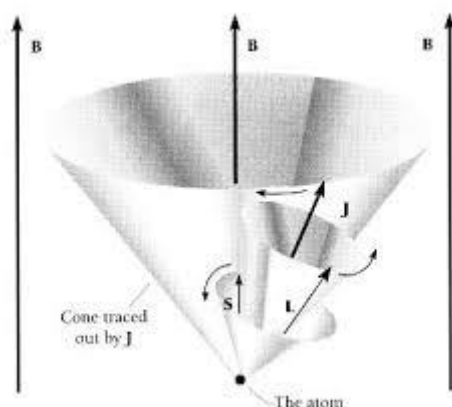
Το μαγνητικό πεδίο

Το μαγνητικό πεδίο παράγεται σε κάθε περίπτωση που υπάρχει κίνηση ηλεκτρικού φορτίου. Η κίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει έναν αγωγό, όπως ανακαλύφθηκε από τον Oersted το 1819.

Κατά την κίνηση του ηλεκτρονίου (φορτισμένο σωματίδιο) με δύο τρόπους στο χώρο επάγεται μαγνητικό πεδίο:

- α) γύρω από τον άξονα του (κβαντικός αριθμός S)
- β) γύρω από την τροχιά του πυρήνα (κβαντικός αριθμός L)

Η σύζευξη μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων καθορίζει τη συνολική στροφορμή J, (Εικόνα 4).



Εικόνα 4. Σχηματική αναπαράσταση της σύζευξης spin-τροχιάς.

Μαγνητικό πεδίο παράγεται και από ένα μόνιμο μαγνήτη. Στην περίπτωση αυτή το πεδίο δεν δημιουργείται από συμβατικό ηλεκτρικό ρεύμα, αλλά από τις τροχιακές κινήσεις και τα spin των ηλεκτρονίων μέσα στον μόνιμο μαγνήτη. Οι κινήσεις αυτές των ηλεκτρονίων έχουν ως αποτέλεσμα την μαγνήτιση στο εσωτερικό του υλικού και τη δημιουργία του μαγνητικού πεδίου έξω απ' αυτό. Όταν ένα μαγνητικό πεδίο παράγεται σε ένα μέσο λόγω ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η απόκριση του μέσου είναι η μαγνητική του επαγωγή B . Η μαγνητική επαγωγή ορισμένες φορές αναφέρεται και σαν πυκνότητα μαγνητικής ροής. Η μαγνητική επαγωγή μπορεί να ορισθεί σαν η μαγνητική ροή 1 Wb , που περνά από επιφάνεια εμβαδού 1 m^2 .

Καθώς η μαγνητική ροή εξαρτάται από το μέσο, η μαγνητική επαγωγή είναι κι αυτή ιδιότητα του μέσου, σε αντίθεση με την ένταση του μαγνητικού πεδίου, που είναι μία ιδιότητα του χώρου. Σε πολλά μέσα, και στο κενό, η μαγνητική επαγωγή B είναι μία γραμμική συνάρτηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου H .

Ειδικότερα, στον κενό χώρο ισχύει: $B = \mu_0 H$

όπου μ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού, η οποία είναι παγκόσμια σταθερά.

Μαγνήτιση υλικού

Όταν ένα υλικό υφίσταται την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, τότε αυτό μαγνητίζεται. Η μαγνήτιση του υλικού έχει ως συνέπεια να αλλάξει η μαγνητική επαγωγή. Η μαγνήτιση ορίζεται ως η μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού,

$$M = m/V.$$

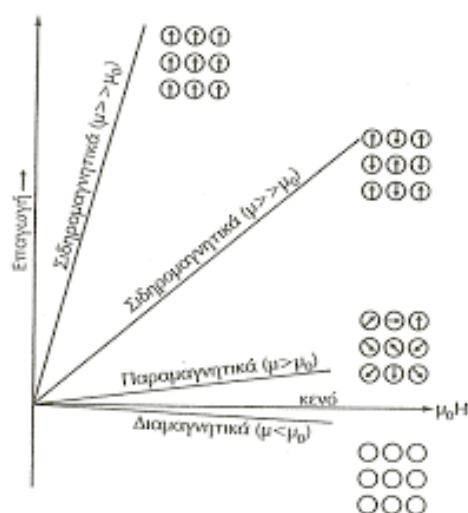
Εάν ένα υλικό τοποθετηθεί μέσα σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης H , η μαγνητική επαγωγή στο υλικό θα δίνεται από τη σχέση: $B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M)$.

Ταξινόμηση μαγνητικών υλικών

Τα διάφορα μαγνητικά υλικά ταξινομούνται με βάση την επιδεκτικότητά τους (Εικόνα 5).

α) Διαμαγνητισμός: Η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου που αντιτίθεται στο εξωτερικό $B = B_0 - \mu_0 M$ και μαγνητική επιδεκτικότητα $\mu < 0$.

- b) Παραμαγνητισμός: Η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου με μικρή ένταση στη φορά του εξωτερικού $B = B_0 + \mu_0 M$ όπου $B > B_0$ και μαγνητική επιδεκτικότητα $\mu > 0$. Τα στοιχεία μαγγάνιο (Mn), χρώμιο (Cr), παλλάδιο (Pd), λευκόχρυσος (Pt) και αργίλιο (Al) είναι παραμαγνητικά.
- c) Σιδηρομαγνητισμός: Ορισμένα υλικά υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αποκτούν μεγάλη μαγνήτιση μέρος της οποίας διατηρούν και μετά την απομάκρυνση του πεδίου (Fe, Co, Ni, Gd), $B = B_0 + \mu_0 M$ όπου $B \gg B_0$
- d) Αντισιδηρομαγνητισμός: εμφανίζεται σε άτομα που έχουν δομή ανάλογη του Fe αλλά τα δίπολα των γειτονικών ατόμων προσανατολίζονται αντιπαράλληλα στην επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.
- e) Σιδηριμαγνητισμός: εμφανίζεται σε υλικά όταν οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται παράλληλα με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 5. Κατηγορίες μαγνήτισης υλικών σχετικά με την μαγνητική επιδεκτικότητα.

Σιδηρομαγνητικά Υλικά

Ίσως η πιο σημαντική κατηγορία μαγνητικών υλικών είναι οι σιδηρομαγνήτες. Η διαπίστωση αυτή προκύπτει τόσο από τη θεωρία όσο και από πρακτικές εφαρμογές. Οι εφαρμογές που έχουν τα υλικά αυτά είναι πολλαπλές. Στη μηχανική, οι σιδηρομαγνήτες χρησιμοποιούνται εξαιτίας των υψηλών τιμών διαπερατότητας, οι οποίες επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών μαγνητικών επαγωγών από μέτρια μαγνητικά πεδία H . Εξαιτίας της ιδιότητάς τους να διατηρούν την μαγνήτισή τους και

να δρουν ως πηγή μαγνητικού πεδίου και φυσικά εξαιτίας της ροπής μαγνητικού διπόλου που εμφανίζουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρικούς κινητήρες.

Μαγνητική διαπερατότητα μ είναι ο λόγος της έντασης της μαγνητικής επαγωγής προς την ένταση του μαγνητικού πεδίου, $\mu = B/H$, σε ένα σημείο του χώρου. Το αντίστροφο αυτής ονομάζεται "συντελεστής μαγνητικής διαπερατότητας". Η μαγνητική διαπερατότητα έχει μονάδες μέτρησης (Tesla * m)/A ή H/m. Χαρακτηρίζει τις μαγνητικές ιδιότητες των σωμάτων, τα οποία ανάλογα προς την τιμή αυτής προσδιορίζονται σε μη μαγνητικά σώματα, παραμαγνητικά, διαμαγνητικά και μαγνητικά ή σιδηρομαγνητικά.

Μαγνητική επιδεκτικότητα χ είναι μια αδιάστατη σταθερά αναλογικότητας που δείχνει τον βαθμό μαγνήτισης ενός υλικού ως απόκριση σε ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Ένας σχετικός όρος είναι **μαγνητισιμότητα (magnetizability)**, η αναλογία μεταξύ μαγνητικής ροπής και πυκνότητας μαγνητικής ροής.

Η **μαγνητική επιδεκτικότητα όγκου (volume magnetic susceptibility)**, συμβολίζεται με χ_v (συχνά απλώς με χ) και ορίζεται στο Διεθνές σύστημα μονάδων (σε άλλα συστήματα μπορεί να υπάρχουν πρόσθετες σταθερές) από την παρακάτω σχέση

$$\chi_v = \frac{M}{H}$$

όπου, M είναι η μαγνήτιση του υλικού (η μαγνητική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου), μετρημένη σε A/m, και H είναι το ενεργό μαγνητικό πεδίο, που μετράται επίσης σε A/m. Το χ είναι συνεπώς ένα αδιάστατο μέγεθος.

Χαρακτηριστικά στοιχεία των σιδηρομαγνητών

1) Διαπερατότητα

Η υψηλή διαπερατότητα είναι η πιο σημαντική ιδιότητα των σιδηρομαγνητών. Η διαπερατότητα ενός σιδηρομαγνητικού υλικού δεν είναι σταθερή συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου, όπως συμβαίνει στα παραμαγνητικά υλικά. Για να περιγράψει κανείς τις ιδιότητες ενός συγκεκριμένου σιδηρομαγνήτη είναι απαραίτητο να μετρηθεί η μαγνητική επαγωγή B ως συνάρτηση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου H σε ένα συνεχές διάστημα τιμών του H , δηλαδή να παραχθεί η καμπύλη B συνάρτηση με το H , γνωστή ως βρόχος υστέρησης.

2) Διατήρηση της μαγνήτισης

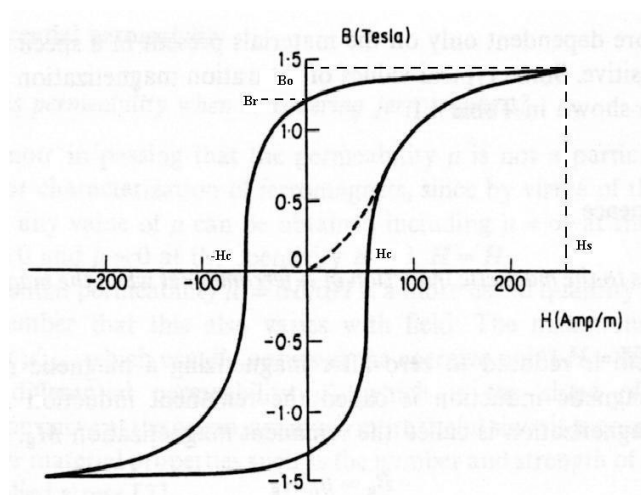
Είναι γνωστό, ότι οι σιδηρομαγνήτες μπορούν να μαγνητιστούν. Αυτό σημαίνει, πως, εφόσον εκτεθούν σε μαγνητικό πεδίο η μαγνήτισή τους διατηρείται ακόμη και όταν απομακρυνθεί το μαγνητικό πεδίο. Η διατήρηση της μαγνήτισης διακρίνει τους σιδηρομαγνήτες από τα παραμαγνητικά υλικά, τα οποία αν και εμφανίζουν μαγνητική ροπή παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου δεν παραμένουν μαγνητισμένα μετά την απομάκρυνση του πεδίου.

3) Το φαινόμενο της υστέρησης

Ο συνηθέστερος τρόπος να παρουσιασθούν οι μακροσκοπικές μαγνητικές ιδιότητες ενός σιδηρομαγνητικού υλικού είναι η σχεδίαση καμπύλης της μαγνητικής επαγωγής B για διάφορα πεδία H , που ονομάζεται βρόχος υστέρησης. Εναλλακτικά, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν καμπύλες μαγνήτισης M vs H , οι οποίες, όμως, περιέχουν την ίδια πληροφορία, καθώς $B_0 = \mu_0 (H+M)$. Το φαινόμενο της υστέρησης σε ένα κομμάτι σιδήρου παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τον Warburg το 1881. Ο όρος *υστέρηση* εισήχθη από τον Ewing, ο οποίος πρώτος μελέτησε συστηματικά το φαινόμενο. Οι ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών υλικών, που είναι χρήσιμες στις διάφορες εφαρμογές, καθορίζονται ουσιαστικά από τον βρόχο υστέρησης τους. Οι μόνιμοι μαγνήτες πρέπει να έχουν υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση ώστε να διατηρούν τη μαγνήτισή τους όσο περισσότερο γίνεται.

Βρόχος Υστέρησης

Ο πιο περιεκτικός και απλός τρόπος για να απεικονίσουμε τις μαγνητικές ιδιότητες των μαγνητικών υλικών, είναι με γραφική αποτύπωση της μαγνητικής επαγωγής B για διάφορα μαγνητικά πεδία H , (Εικόνα 6). Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται διαγράμματα της μαγνήτισης M συναρτήσει του H .



Εικόνα 6. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα διαγράμματος βρόχου υστέρησης.

Μαγνήτιση κορεσμού

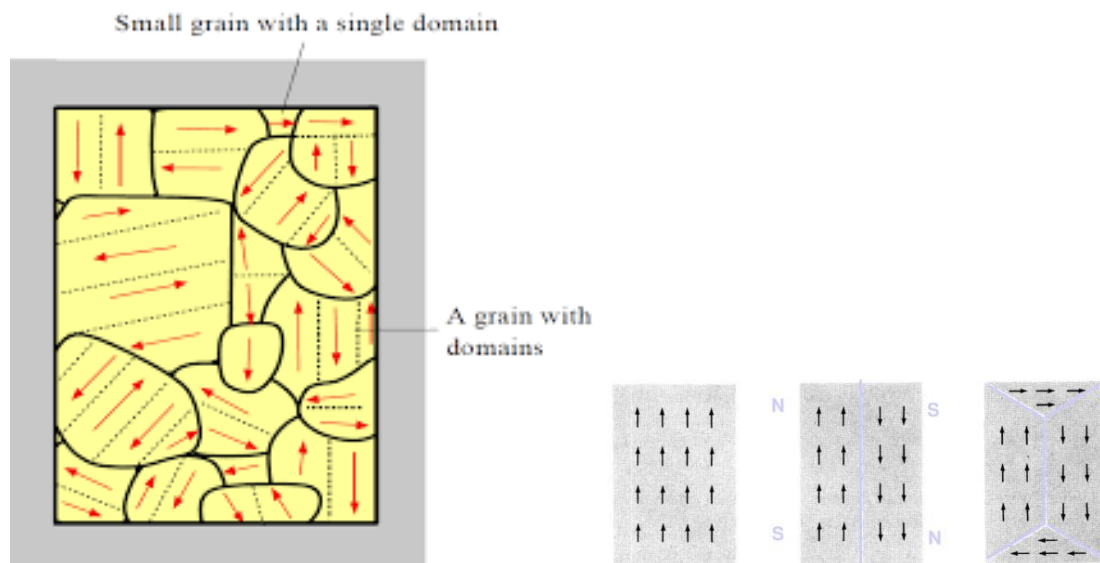
Από το βρόχο υστέρησης είναι εμφανές, ότι ένα σιδηρομαγνητικό υλικό στην αρχική του κατάσταση δεν είναι μαγνητισμένο. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H προκαλεί την αύξηση της μαγνητικής επαγωγής προς την διεύθυνση του πεδίου. Μετά από μία τιμή του H η μαγνήτιση φθάνει στον κορεσμό και παίρνει τιμή M_0 . Στην κατάσταση αυτή οι μαγνητικές ροπές μέσα στο υλικό είναι προσανατολισμένες παράλληλα προς την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H .

Παραμένουσα μαγνήτιση

Εφόσον ένα υλικό μαγνητισθεί, όταν το πεδίο μηδενίζεται η μαγνητική επαγωγή δεν μηδενίζεται αλλά διατηρεί μία θετική τιμή. Η τιμή αυτή ονομάζεται παραμένουσα μαγνητική επαγωγή B_r και η αντίστοιχη τιμή της μαγνήτισης παραμένουσα μαγνήτιση M_r .

Θεωρία Μαγνητικών Περιοχών (Weiss Theory)

Η θεωρία των μαγνητικών περιοχών εξηγεί πως μεταβάλλεται η μαγνήτιση μικροσκοπικά μέσα στο μαγνητικό υλικό. Σύμφωνα με τη θεωρία που προτάθηκε από τον Weiss, οι σιδηρομαγνήτες έχουν μαγνητικές περιοχές (Εικόνα 7). Σε κάθε μία από τις περιοχές αυτές, τα μαγνητικά δίπολα είναι προσανατολισμένα παράλληλα, έτσι ώστε η μαγνήτιση μέσα σ' αυτήν να φτάνει μέχρι κορεσμό. Ωστόσο η διεύθυνση προσανατολισμού διαφέρει από περιοχή σε περιοχή με τυχαίο τρόπο, αν και τα δίπολα επιλέγουν να προσανατολιστούν σε διευθύνσεις κύριων κρυσταλλογραφικών αξόνων, όταν δεν υπάρχει εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.



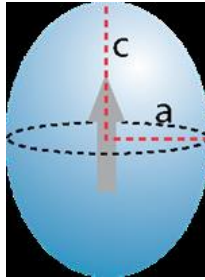
Εικόνα 7. Παρουσίαση της διεύθυνσης προσανατολισμού των μαγνητικών διπόλων σε μαγνητικές περιοχές σε ένα μαγνητικό υλικό.

Μαγνητική ανισοτροπία

Είναι η τάση της μαγνήτισης να προσανατολιστεί με τους λεγόμενους «εύκολους άξονες».

α) Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία: αποτέλεσμα της σύζευξης των ηλεκτρονικών τροχιακών με το κρυσταλλογραφικό πλέγμα μέσω του κρυσταλλικού ηλεκτρικού πεδίου.

β) Ανισοτροπία σχήματος: οφείλεται στην εξάρτηση της μαγνητοστατικής ενέργειας από την διεύθυνση κατά την οποία ένα δείγμα μαγνητίζεται όταν το σχήμα του δεν είναι σφαιρικά συμμετρικό (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Παράδειγμα σχήματος που παρουσιάζει ανισοτροπία καθώς δεν είναι σφαιρικά συμμετρικό.

Νόμος Currie

Για χαμηλά επίπεδα μαγνήτισης, η μαγνήτιση των παραμαγνητών ακολουθεί τον νόμο Currie, τουλάχιστον προσεγγιστικά. Αυτός ο νόμος υποδεικνύει ότι η επιδεκτικότητα χ των παραμαγνητικών υλικών είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία τους, δηλαδή ότι τα υλικά γίνονται πιο μαγνητικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μαθηματική παράσταση είναι:

$$M = \chi H = \frac{C}{T} H$$

όπου: M είναι η τελική μαγνήτιση, χ είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα, H είναι το μαγνητικό πεδίο, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, C είναι η σταθερά Currie που εξαρτάται από το υλικό.

Ο νόμος του Currie ισχύει κάτω από τις συνήθως εμφανιζόμενες συνθήκες για χαμηλή μαγνήτιση ($\mu_B H \lesssim k_B T$), αλλά δεν ισχύει στην περιοχή υψηλού πεδίου/χαμηλής θερμοκρασίας, όπου συμβαίνει κορεσμός της μαγνήτισης ($\mu_B H \gtrsim k_B T$) και όλα τα μαγνητικά δίπολα στοιχίζονται με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Όταν τα δίπολα στοιχίζονται η αύξηση του εξωτερικού πεδίου δεν θα αυξήσει τη συνολική μαγνήτιση, καθώς τότε δεν μπορεί να υπάρξει παραπέρα στοίχιση.

Για ένα παραμαγνητικό ιόν με μαγνητικές ροπές που δεν αλληλεπιδρούν με τη στροφορμή J , η σταθερά Currie σχετίζεται με τις μαγνητικές ροπές των ατομικών ιόντων σύμφωνα με την παρακάτω σχέση

$$C = \frac{N_A}{3k_B} \mu_{eff}^2$$

Η παράμετρος $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ και ερμηνεύεται ως η ενεργή μαγνητική ροπή ανά παραμαγνητικό ιόν.

Νόμος Curie-Weiss

Ο νόμος Curie-Weiss είναι μια προσαρμοσμένη έκδοση του νόμου Curie. Ο νόμος Curie-Weiss είναι ένα απλό πρότυπο που παράγεται από μια προσέγγιση της θεωρίας του μέσου πεδίου (mean field theory), που σημαίνει ότι καλύπτει ικανοποιητικά τα υλικά με θερμοκρασία, T , πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τους θερμοκρασία Curie, T_c , όμως αποτυγχάνει να περιγράψει τη μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , στην άμεση περιοχή γύρω από το σημείο Curie λόγω των τοπικών διακυμάνσεων μεταξύ των ατόμων. Έτσι, και ο νόμος Curie και ο νόμος Curie-Weiss δεν ισχύουν για $T < T_c$.

Ο νόμος Curie για ένα παραμαγνητικό υλικό:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{M \mu_0}{B} = \frac{C}{T}$$

όπου χ η μαγνητική επιδεκτικότητα, M η μαγνητική ροπή, H το μακροσκοπικό μαγνητικό πεδίο, B το μαγνητικό πεδίο, C η σταθερά Curie για το υλικό η οποία ισούται με $C = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{3k_B} N g^2 J(J+1)$

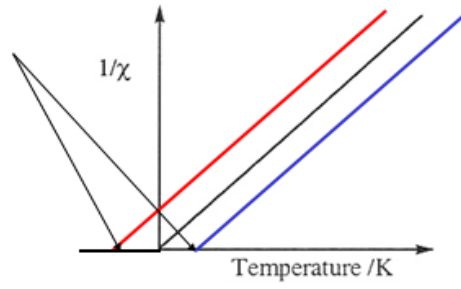
όπου μ_0 η διαπερατότητα του κενού χώρου, g ο παράγοντας g του Lande, $J(J+1)$ η ιδιοτιμή της ιδιοκατάστασης J^2 για τις στατικές φάσεις μέσα σε μη συμπληρωμένες στιβάδες ατόμων (ασύζευκτα ηλεκτρόνια), μ_B η μαγνητόνη Bohr, k_B η σταθερά Boltzmann

Ο νόμος Curie-Weiss παράγεται τότε από τον νόμο Curie ως εξής:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

όπου $\Theta = \frac{C \lambda}{\mu_0}$ η σταθερά Weiss, όπου λ η σταθερά μοριακού πεδίου του Weiss.

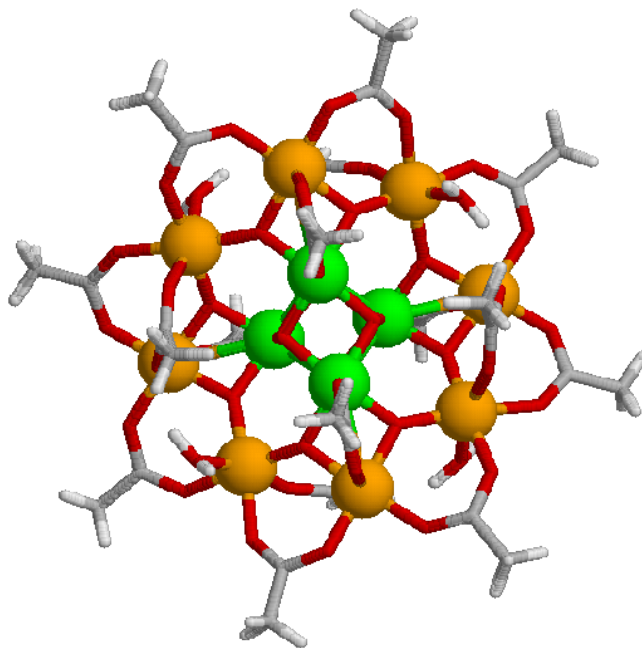
Παρακάτω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά παραδείγματα διαγραμμάτων Curie-Weiss (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. Παράδειγμα διαγράμματος Currie-Weiss ($1/\chi - T$). Η μπλε γραμμή είναι χαρακτηριστική για $\Theta > 0$ δηλαδή αλληλεπίδραση σιδηρομαγνητικής φύσεως, ενώ η κόκκινη γραμμή είναι για $\Theta < 0$, αλληλεπίδραση αντισιδηρομαγνητικής φύσεως.

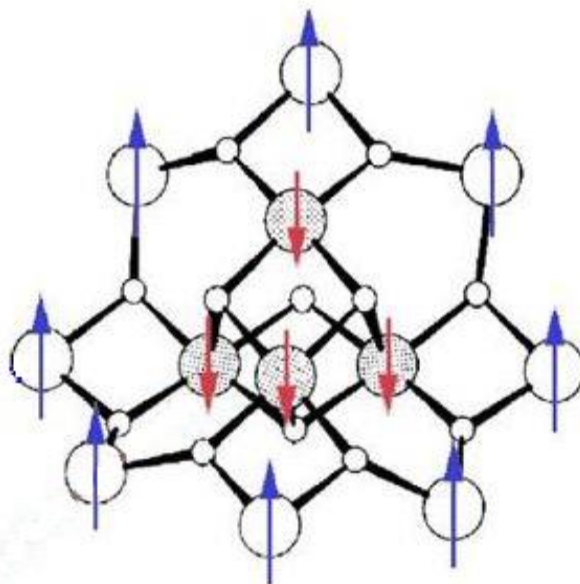
A3. Μοριακός μαγνητισμός

Στο πεδίο του μαγνητισμού οι μεταλλικές πλειάδες έχουν εμφανίσει τις πιο συναρπαστικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, οι μοριακές μεταλλικές πλειάδες των 3d-μετάλλων άρχισαν να ενδιαφέρουν την ερευνητική κοινότητα μόλις έγινε γνωστό ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως νανομαγνήτες (nanomagnets) και να παρουσιάσουν φαινόμενα μαγνητικής δισταθερότητας (bistability effects) ως αποτέλεσμα της μοριακής φύσης αυτών των ενώσεων. Στην αρχή της δεκαετίας του 1990 σημειώθηκε η αρχή του μοριακού μαγνητισμού με την ανακάλυψη του δωδεκαπυρηνικού συμπλόκου μικτού-σθένους του μαγγανίου $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$ (Mn_{12}ac) με θεμελιώδη κατάσταση ολικού spin $S_T = 10$, το οποίο παρουσιάζει βραδεία (περί τους 2 μήνες) χαλάρωση της μαγνήτισης (relaxation of the magnetization) σε χαμηλές θερμοκρασίες (~ 4 K). Από τη μοριακή δομή του συμπλόκου αυτού (Εικόνα 10) αποκαλύφθηκε η ύπαρξη ενός κεντρικού δομικού πυρήνα κυβανίου του τύπου $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$ με 8 εξωτερικά ιόντα Mn^{III} που ενώνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το κεντρικό κυβάνιο μέσω 8 $\mu_3\text{-O}^{2-}$ υποκαταστατών. Ακόμα, 16 γεφυρωτικοί ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού συμπληρώνουν τη συνολική περιφερειακή υποκατάσταση.



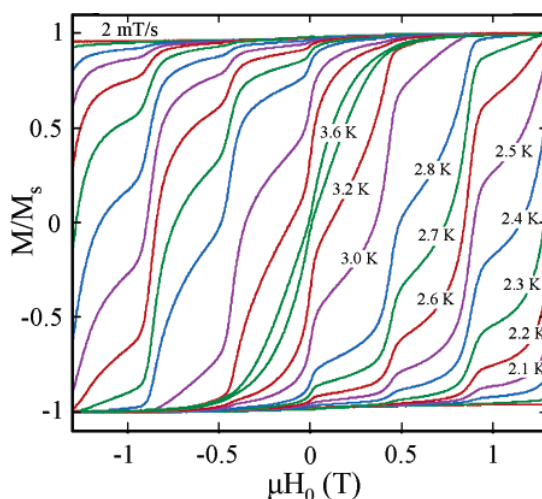
Εικόνα 10. Η μοριακή δομή του συμπλόκου Mn_{12}ac .

Μεταξύ των 4 Mn^{IV} της κεντρικής υπομονάδας υπάρχουν ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, με το τοπικό spin της κεντρικής αυτής υπομονάδας να είναι $S_1 = 4 \times (3/2) = 6$. Τα 4 Mn^{IV} της κεντρικής υπομονάδας έχουν την τάση για αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση με τα 8 εξωτερικά ιόντα Mn^{III} , κι έτσι «αναγκάζουν» τα τελευταία να συζευχθούν μεταξύ τους σιδηρομαγνητικά, λόγω φαινομένου αμηχανίας του spin (spin frustration effect) και να οδηγήσουν σε ένα δεύτερο τοπικό spin $S_2 = 8 \times 2 = 16$ (Εικόνα 11). Λόγω αυτού, η θεμελιώδης κατάσταση spin του συμπλόκου είναι $S_T = S_2 - S_1 = 16 - 6 = 10$, και οφείλεται στις ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις των τοπικών spin S_2 και S_1 των Mn^{III} και Mn^{IV} , αντίστοιχα.



Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση των spin S_1 (κόκκινο) και S_2 (μπλε) του μεταλλικού κέντρου Mn_{12} .

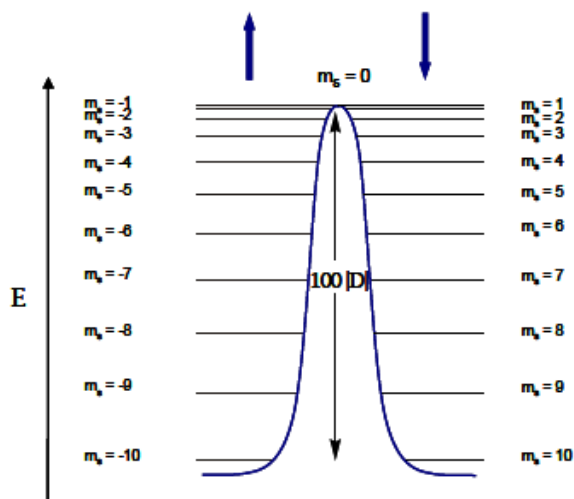
Ο βρόχος της μαγνητικής υστέρησης (magnetic hysteresis loop) (Εικόνα 12) σε θερμοκρασίες κάτω των 4 K είναι παρόμοιος με αυτόν των κοινών μαγνητών (bulk magnets). Για το λόγο αυτό, οι μεταλλικές πλειάδες που συμπεριφέρονται όπως το Mn_{12}ac έχουν ονομασθεί «μονομοριακοί μαγνήτες» ή «μαγνήτες μοναδικού μορίου» (single-molecule magnets, SMMs) και το φαινόμενο Μονομοριακός Μαγνητισμός (Single Molecule Magnetism). Η μαγνητική δισταθερότητα (magnetic bistability) σε συνδυασμό με το βρόχο υστέρησης δύναται να χρησιμοποιηθεί για αποθήκευση πληροφοριών υπό τη μορφή bits, σε συσκευές μνήμης υψηλής πυκνότητας (high-density memory devices) με δυνατότητα αποθήκευσης ενός bite/μόριο.



Εικόνα 12. Ο βρόχος της μαγνητικής υστέρησης για το σύμπλοκο Mn₁₂Ac.

Το βασικό χαρακτηριστικό σε αυτή την περίπτωση είναι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης του μορίου, η οποία οφείλεται σε κάθε ένα ξεχωριστό μόριο από τα τρισεκατομμύρια που υπάρχουν στον κρύσταλλο και όχι στην μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη (long range magnetic ordering), όπως αυτή έχει παρατηρηθεί σε μαγνητικές περιοχές νανομεγέθους (nanoscale magnetic domains) των κοινών μαγνητών. Στα μόρια αυτά το άνυσμα του συνολικού spin προσανατολίζεται ως προς ένα συγκεκριμένο άξονα (easy axis) λαμβάνοντας τιμές $+S$ ή $-S$. Η μετάβαση από τον έναν προσανατολισμό στον άλλον παρεμποδίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα ύψους $E = S^2|D|$ (όταν το S είναι ακέραιος αριθμός) ή $E = (S^2 - (1/4))|D|$ (όταν το S είναι ημιακέραιος αριθμός), όπου D ο παράγοντας (ή παράμετρος) διάσπασης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting parameter). Το αρνητικό πρόσημο του D οδηγεί σε ένα ενεργειακό φράγμα (διπλό φρέαρ δυναμικού) μεταξύ των καταστάσεων με θετικό και αρνητικό spin (spin-up και spin-down) κάθε ανεξάρτητου δωδεκαπυρηνικού μορίου. Δηλαδή, για την αντιστροφή της φοράς των spin ενός μορίου από $+m_s$ σε $-m_s$ απαιτείται δαπάνη ενέργειας E και το spin πρέπει να «περάσει» από τη μικροκατάσταση $m_s = 0$ (κορυφή διπλού φρέατος δυναμικού). Αν το ενεργειακό αυτό φράγμα δεν είναι αμελητέο, τότε όλα τα spin του μορίου μπορούν να «μαγνητιστούν» προς μια κατεύθυνση, η μαγνήτιση στη συνέχεια να «χαλαρώσει» σταδιακά απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε χρόνο που ακολουθεί εκθετική συνάρτηση ανάλογη του ενεργειακού φράγματος (θερμική ενεργοποίηση, thermal activation) και έτσι να εκδηλωθεί «ομαλά» το φαινόμενο του Μονομοριακού Μαγνητισμού. Άρα, οι ασυνήθιστες ιδιότητες που παρουσιάζουν οι SMMs οφείλονται στην ταυτόχρονη

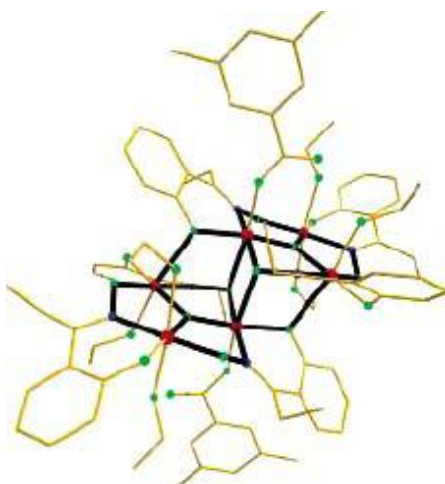
ύπαρξη υψηλής θεμελιώδους κατάστασης spin, S , και σημαντικού μεγέθους αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας υπό τη μορφή διάσπασης μηδενικού πεδίου, D , που οδηγούν σε μεγάλη τιμή ενεργειακού φράγματος E για να αντιστραφεί η μαγνήτιση του συμπλόκου (spin reorientation) σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 13. Το διπλό φρέαρ δυναμικού για το SMM $Mn_{12}ac$. Σημειώνονται τα εκφυλισμένα ενεργειακά επίπεδα των καταστάσεων m_s .

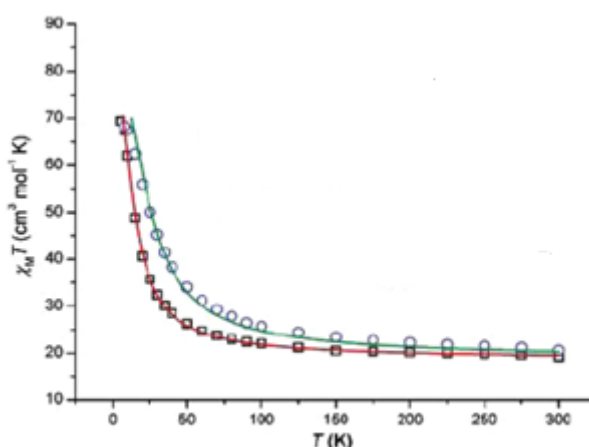
Ένα ακόμα μοναδικό χαρακτηριστικό που αξίζει να αναφερθεί ιδιαίτερος στη μαγνητική συμπεριφορά του $Mn_{12}ac$ είναι η ύπαρξη εκφυλισμένων βημάτων (steps) (Εικόνα 13), υπό κατάλληλες τιμές εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εξαρτώμενες μόνο από τη παράμετρο D), των καταστάσεων $+m_s$ και $-m'_s$ ($m_s \neq m'_s$). Στην περίπτωση αυτή, το σύστημα μεταπίπτει από την μία κατάσταση στην άλλη μέσω φαινομένου σήραγγος, προκαλώντας απότομη μεταβολή στη μαγνήτιση και αναγκάζοντας την αντιστροφή των spin να μην γίνει μόνο μέσω της «ομαλής» θερμικής ενεργοποίησης που αναφέραμε παραπάνω, αλλά και «μη-ομαλά», διαμέσου του διπλού φρέατος δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης» (quantum tunneling of magnetization, QTM) και η βασικότερη σημασία του έγκειται στο γεγονός ότι ένα καθαρά κβαντικό φαινόμενο παρατηρείται σε ένα μοριακό σύστημα. Επιπλέον, η ιδιότητα αυτή των μορίων να υπάρχουν σε πολλαπλές καταστάσεις, τα κάνει ιδιαίτερα ελκυστικά για τεχνολογικές εφαρμογές και πιθανούς υποψήφιους λειτουργικών στοιχείων ενός κβαντικού υπολογιστή (quantum computer), όπου η κβαντισμένη ακολουθία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση και την απελευθέρωση πληροφοριών.

Πιο ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες παρουσιάζει το τελευταίο μέλος μιας νέας οικογένειας εξαπυρηνικών συμπλόκων του Mn^{III} , που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία το 2007. Το αρχικό σύμπλοκο που απομονώθηκε έχει μοριακό τύπο $[Mn^{III}_6O_2(sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4]$ ($saoH_2$ = σαλικυλαλδοξίμη ή 2-υδροξυβενζαλδεΰδη οξίμη) με τιμή θεμελιώδους κατάστασης spin, $S_T = 4$, η οποία προέρχεται από την ολική σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένων τριπυρηνικών $[Mn_3O]^{7+}$ υπομονάδων με τοπικές καταστάσεις spin, $S = 2$. Όταν αντικαταστάθηκαν οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες sao^{2-} ($\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$) από πιο ογκώδη παράγωγα, όπως ο Et- sao^{2-} (Et- $saoH_2$ = 2-υδροξυφαινυλοπροπανόνη οξίμη), απομονώθηκε το ανάλογο σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_6]$ στο οποίο παρατηρήθηκε μία σημαντική «στροφή» (γωνία στρέψης, torsion angle) της κάθε Mn-N-O-Mn οξιάτο γέφυρας σε κάθε τριπυρηνική υπομονάδα, καθώς και μία αλλαγή του τρόπου ένταξης των καρβοξυλάτο υποκαταστατών από $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ γεφυρωτικά σε μονοδοντικά. Οι σημαντικά δομικές αλλαγές στον πυρήνα του κάθε τριπυρηνικού συμπλόκου είχαν ως αποτέλεσμα τη αλλαγή των αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων σε σιδηρομαγνητικές, και τη σταθεροποίηση μιας ολικής θεμελιώδους κατάστασης spin $S_T = 12$ για το εξαπυρηνικό σύμπλοκο, με τιμή παραμέτρου μαγνητικής ανταλλαγής $J = +0.93 \text{ cm}^{-1}$ και τιμή ενεργειακού φράγματος για αντιστροφή της μαγνήτισης, $U_{\text{eff}} \sim 53 \text{ K}$. Όταν στο παραπάνω σύμπλοκο αντικαταστάθηκαν οι βενζοάτο υποκαταστάτες από τα 3,5-διμεθυλοβενζοϊκά ιόντα, απομονώθηκε το ισοδομικό σύμπλοκο $[Mn^{III}_6O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$. Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αυτού (Εικόνα 14) είναι ίδιος με του προηγούμενου βενζοάτο-ανάλογου συμπλόκου, εκτός από τις γωνίες στρέψης Mn-N-O-Mn, οι οποίες έχουν αυξηθεί ακόμα περισσότερο.



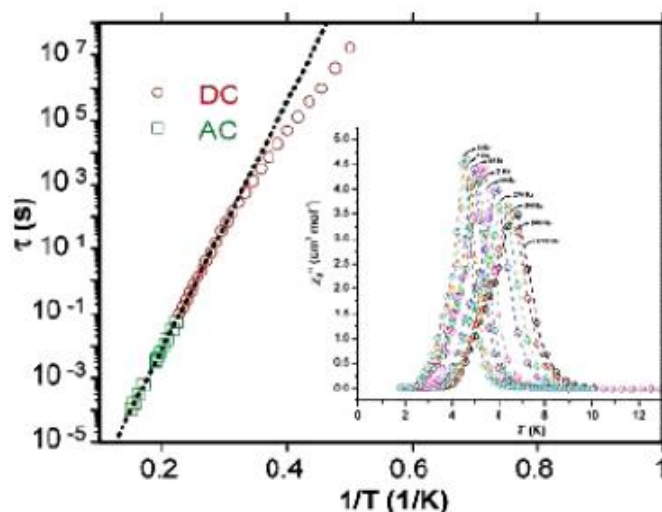
Εικόνα 14. Το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (μοριακή δομή). Διακρίνεται με μαύρο χρώμα ο δομικός πυρήνας.

Από τη σύγκριση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας (Εικόνα 15) προκύπτει ότι η αλληλεπίδραση των μεταλλικών κέντρων στο τελευταίο σύμπλοκο είναι ισχυρότερη, ενώ η προσομοίωση των μαγνητικών δεδομένων, χρησιμοποιώντας μοντέλο μίας παραμέτρου μαγνητικής ανταλλαγής, έδωσε την τιμή $J = +1.6 \text{ cm}^{-1}$. Το διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου επιβεβαιώνει την τιμή θεμελιώδους κατάστασης spin, $S_T = 12$ (για $g = 1.99$), και εξάγει μια τιμή μαγνητοανισοτροπίας, $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$, για το σύμπλοκο αυτό.



Εικόνα 15. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_6]$ (κόκκινη γραμμή) και για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (μπλε γραμμή).

Στο διάγραμμα μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (Εικόνα 16) παρατηρήθηκε η εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων σε θερμοκρασίες κάτω των 10 K, με το μέγιστο να απαντάται περίπου στα 7 K. Η προσομοίωση των πειραματικών αυτών δεδομένων (Εικόνα 16), βάσει της εξίσωσης του Arrhenius, έδωσε μια αποτελεσματική τιμή ενεργειακού φράγματος για αντιστροφή της μαγνήτισης, $U_{\text{eff}} = 86.4$ K.

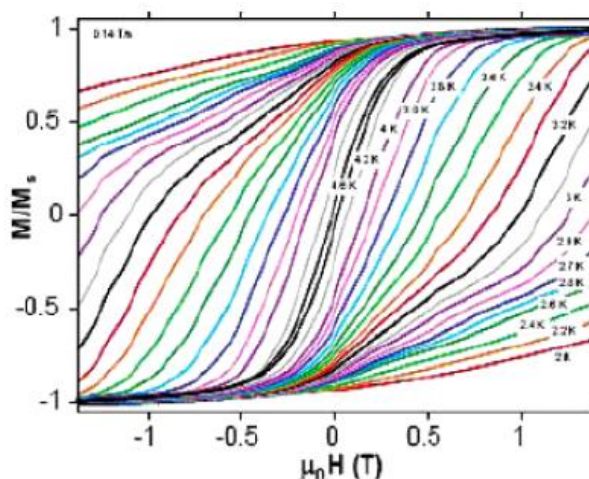


Εικόνα 16. Το διάγραμμα Arrhenius και ένθετο το διάγραμμα των «εκτός φάσεως» σημάτων, χ'' , συναρτήσει της θερμοκρασίας για ένα μικροκρυσταλλικό δείγμα του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$.

Η επιβεβαίωση της τιμής του ύψους του ενεργειακού φράγματος προήλθε από το συνδυασμό των «εκτός φάσεως» σημάτων και των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν από τις μετρήσεις χαλάρωσης της μαγνήτισης υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο σε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (Εικόνα 17). Πάνω από τα ~ 2 K, ο ρυθμός χαλάρωσης της μαγνήτισης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, ενώ κάτω από τα ~ 2 K, ο ρυθμός χαλάρωσης γίνεται της τάξεως των πολλών μηνών και είναι δύσκολος ο προσδιορισμός της τιμής του U_{eff} . Ενίσχυση της χαλάρωσης μπορεί να δημιουργηθεί εφαρμόζοντας πεδίο αντίθετης διεύθυνσης από αυτήν της μαγνήτισης. Αυτό πραγματοποιείται στις μετρήσεις εμφάνισης βρόχων υστέρησης της μαγνήτισης, όπου η υστέρηση μεταξύ σάρωσης από θετικό σε αρνητικό πεδίο και αντίστροφα υποδεικνύει ότι η μαγνήτιση χαλαρώνει πιο αργά από τη χρονική περίοδο που δόθηκε μέσω του ρυθμού σάρωσης του πεδίου. Ένα πρώτο «άνοιγμα» (απομαγνητίζουσα

ισχύς, coercivity) σε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ εμφανίζουν οι βρόχοι υστέρησης σε θερμοκρασίες ~ 4 K για ρυθμό σάρωσης 1 mT s^{-1} . Η απομαγνητίζουσα ισχύς αυξάνει συνεχόμενα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και φτάνει στη μέγιστη ισχύ της στα ~ 0.6 K. Η υστέρηση της μαγνήτισης γίνεται ανεξάρτητη της θερμοκρασίας κάτω από τη θερμοκρασία αυτή. Σε συνδυασμό με την ύπαρξη «βημάτων» στους βρόχους υποδηλώνεται η εμφάνιση φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης.

Οι μαγνητικές μελέτες σε μονοκρυστάλλους του συμπλόκου $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ αποδεικνύουν ότι η χαλάρωση της μαγνήτισης είναι περίπου 10 φορές πιο αργή από το Mn_{12}ac , το οποίο παρουσίαζε για πολλά χρόνια, το υψηλότερο ενεργειακό φράγμα για αντιστροφή της μαγνήτισης.



Εικόνα 17. Μετρήσεις μαγνητικής υστέρησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Etsao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ καθώς και μετρήσεις του ρυθμού σάρωσης του μαγνητικού πεδίου του ίδιου συμπλόκου.

Η ικανότητα συμπεριφοράς των διακριτών μορίων ως πάρα πολύ μικροί μαγνήτες ήταν μια εντυπωσιακή ανακάλυψη στη χημεία και στη φυσική των μεταλλικών πλειάδων, διότι

- (i) μπορούν να συντεθούν με μεθόδους διαλυμάτων από τα επιμέρους συστατικά τους (bottom-up approach) και να δημιουργούν κρύσταλλους με πολύ καλά καθορισμένο σχήμα και μέγεθος,
- (ii) υπάρχει η δυνατότητα και το πλεονέκτημα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η

δημιουργία λεπτών υμενίων (thin films) μέσω ρύθμισης της διαλυτότητας και της πτητικότητάς τους, αλλάζοντας τους περιφερειακούς υποκαταστάτες ή/και τους διαλύτες που συγκροτούν το κρυσταλλικό τους πλέγμα, και

- (iii) το μέγεθος των πλειάδων αυτών είναι της τάξης μερικών νανόμετρων (ο όγκος του $Mn_{12}Ac$ είναι περίπου 2 nm^3).

Τα πρώτα δύο σημεία καθιστούν τους SMMs καλύτερους από τα κατασκευασμένα μαγνητικά νανοσωματίδια με συμβατικές μεθόδους, ενώ το τελευταίο σημείο προσφέρει τη μελλοντική χρήση για πρόσβαση στον υπέρτατο στόχο των συσκευών μνήμης υψηλής πυκνότητας (high-density memory devices). Το βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν αυτή τη στιγμή οι μονομοριακοί μαγνήτες σχετίζεται με την απώλεια όλων των παραπάνω ελκυστικών μαγνητικών ιδιοτήτων σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υγρού αζώτου. Το σημαντικότερο στοιχείο όμως είναι ότι το φαινόμενο του μαγνητισμού μοναδικού μορίου έχει πλέον εδραιωθεί στο παγκόσμιο ερευνητικό στερέωμα.

Για την ύπαρξη υψηλής τιμής $spin$, S_T , στη θεμελιώδη κατάσταση, θα πρέπει οι συζεύξεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων να είναι σιδηρομαγνητικής φύσης ή αντισιδηρομαγνητικές, αλλά και να έχουν τέτοιο συνδυασμό ώστε η θεμελιώδης κατάσταση να μη χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη δυνατή τιμή ολικού $spin$ (π.χ. μηδέν για ένα σύμπλοκο με άρτιο αριθμό πυρήνων ίδιου $spin$), αλλά από μια τιμή $spin$ που να είναι αρκετά υψηλότερη. Στην τελευταία κατηγορία αλληλεπιδράσεων αντισιδηρομαγνητικής φύσης, σημαντικό ρόλο κατέχει και η «παρουσία» του φαινομένου της αμηχανίας του $spin$ (spin frustration), η εκδήλωση ή μη του οποίου καθορίζεται βασικά από τη γεωμετρία (δομικό μοτίβο) του συμπλόκου.

Άλλη βασική ιδιότητα που πρέπει να έχουν τα συστήματα αυτά είναι η ύπαρξη ορισμένου τύπου *μαγνητικής ανισοτροπίας*. Πιο συγκεκριμένα πρέπει τα συστήματα αυτά να έχουν «εύκολο άξονα μαγνήτισης». Αυτό σημαίνει ότι ως προς κάποιο συγκεκριμένο άξονα, το μόριο μαγνητίζεται εύκολα, ενώ ως προς ένα επίπεδο κάθετο σε αυτόν τον άξονα, το μόριο δεν μαγνητίζεται καθόλου ή μαγνητίζεται ελάχιστα.

Σημειώνεται ότι ο άξονας αυτός δεν είναι απαραίτητο να ταυτίζεται με κάποιο στοιχείο συμμετρίας από τη γεωμετρία του μορίου, αλλά αποτελεί αντικείμενο

πειραματικής εξακρίβωσης. Για ιστροπικά υλικά, η μαγνήτιση δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τον προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου, και επομένως αυτά δεν συμπεριφέρονται ως SMMs. Η εκδήλωση ανισοτροπίας στις μαγνητικές ιδιότητες ενός συμπλόκου οφείλεται βασικά σε αλληλεπιδράσεις spin-τροχιάς (spin-orbit coupling).

Ερμηνεία της συμπεριφοράς των SMMs

Το γεγονός ότι οι μαγνητικές ροπές δεν είναι ελεύθερες να αναστρέφονται γρήγορα έχει ως αποτέλεσμα η μαγνήτιση να παραμένει στους SMMs για κάποιο χρονικό διάστημα απουσία μαγνητικού πεδίου. Οι μαγνητικές ροπές παρεμποδίζονται ως προς την αντιστροφή τους επειδή πρέπει να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα, γεγονός το οποίο υποβοηθείται μέσω ανταλλαγής θερμότητας με το περιβάλλον. Αν η θερμική ενέργεια kT του συστήματος είναι συγκρίσιμη με το ενεργειακό φράγμα, τότε η υπερπήδηση είναι γρήγορη. Αλλιώς, το σύστημα «παγιδεύεται» στην κατάσταση με τη μεγαλύτερη μαγνήτιση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η περιγραφή αυτή είναι ανάλογη της εξάρτησης της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία, και εκφράζεται από το νόμο του Arrhenius:

$$(1/\tau) = (1/\tau_0)e^{-E/kT}$$

όπου τ : ο χρόνος που απαιτείται για την αντιστροφή (χρόνος αποκατάστασης), E : η ενέργεια ενεργοποίησης ή το ενεργειακό φράγμα, και τ_0 : ένας προεκθετικός παράγοντας.

Στους SMMs το ενεργειακό φράγμα E είναι αρκετά μεγάλο με αποτέλεσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες ο χρόνος αποκατάστασης να είναι μεγάλος.

Περιγραφή του μηχανισμού αντιστροφής της μαγνήτισης (παράδειγμα το $Mn_{12}Ac$ με spin $S_T = 10$ στη θεμελιώδη κατάσταση).

Αν δεν υπάρχει διάσπαση μηδενικού πεδίου (zero-field splitting, ZFS), η θεμελιώδης κατάσταση είναι $(2S+1) = 21$ φορές εκφυλισμένη. Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ο εκφυλισμός αίρεται και οι ενεργειακές καταστάσεις χαρακτηρίζονται κατά σειρά με spin $-10, -9, \dots, 0, \dots, +9, +10$. Αν η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή τότε η πλειοψηφία των μορίων, λόγω κατανομής Boltzmann,

βρίσκεται με spin $S_T = -10$ (τα μόρια είναι πλήρως προσανατολισμένα ως προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο) και το υλικό είναι μαγνητισμένο. Αν σε κάποια χρονική στιγμή «σβήσουμε» το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τότε, λόγω θερμικών αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον, το σύστημα θα αρχίσει να μεταπίπτει μεταξύ των διαφορετικών καταστάσεων. Αντιστροφή στη μαγνήτιση σημαίνει ότι το spin του συστήματος μεταπίπτει π.χ. από $S_T = -10$ σε $S_T = +10$ κ.ο.κ. Οι μεταπτώσεις αυτές όμως γίνονται μέσω όλων των ενδιάμεσων καταστάσεων. Δηλαδή αναστρεφόμενο το σύστημα από $S_T = -10$ σε $S_T = +10$ πρέπει να διέλθει διαδοχικά από τις καταστάσεις -9, -8, ... κ.ο.κ. Στην περίπτωση όπου το ZFS είναι μηδέν όλες οι καταστάσεις είναι εκφυλισμένες, άρα δεν υπάρχει φράγμα δυναμικού να υπερπηδηθεί και συνεπώς ο χρόνος αποκατάστασης τ ισούται με τ_0 . Έτσι, δεν παρουσιάζονται ιδιότητες SMM. Στην περίπτωση όπου υπάρχει ZFS με αρνητικό πρόσημο, τότε η κατάσταση διαφοροποιείται. Για να υπάρξει πλήρης αντιστροφή θα πρέπει τώρα το σύστημα να υπερπηδήσει ένα ενεργειακό φράγμα, το οποίο δίνεται από τις σχέσεις: $E = S_T^2|D|$ (όταν το S_T είναι ακέραιος αριθμός, π.χ. $Mn_{12}ac$) και $E = (S_T^2 - (1/4))|D|$ (όταν το S_T είναι ημιακέραιος αριθμός).

Έχει βρεθεί ότι σε ορισμένους SMMs, όπως το $Mn_{12}ac$, κάτω από κάποια τιμή θερμοκρασίας, ο νόμος του Arrhenius δεν ακολουθείται, γιατί ο χρόνος αποκατάστασης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι κατά την αντιστροφή της μαγνήτισης το σύστημα δεν διέρχεται από όλα τα ενδιάμεσα «σκαλοπάτια» (ενεργειακές μικροκαταστάσεις), αλλά υπάρχει περίπτωση το σύστημα να παρακάμψει την κορυφή, μεταβαίνοντας στην απέναντι πλευρά του φράγματος διαμέσου αυτού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «Κβαντική Σήραγγα της Μαγνήτισης» (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM), και η διερεύνησή του αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα αντικείμενα έρευνας στο πεδίο των SMMs.

Η μεθοδολογία μελέτης των SMMs

Για τη μελέτη και εξακρίβωση των ιδιοτήτων των SMMs υπεισέρχεται μια σειρά από τεχνικές, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα σήμερα από τις καλύτερες, και πιο ειδικευμένες στο πεδίο, ερευνητικές ομάδες (Christou, Powell, Gatteschi, Winpenney, Brechin, κ.λ.π.) με σκοπό την καταγραφή και την πληρέστερη ερμηνεία των ασυνήθιστων μαγνητικών τους ιδιοτήτων. Επιγραμματικά, οι τεχνικές αυτές είναι:

1. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας DC (DC magnetic susceptibility)

Η μέτρηση της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ_M) συναρτήσει της θερμοκρασίας εφαρμόζεται ως πρωταρχική μέθοδος, ώστε να διαπιστωθεί αν η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου χαρακτηρίζεται από υψηλό spin, αλλά και να προσδιορισθούν οι παράμετροι μαγνητικής αλληλεπίδρασης, J_{ij} , μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, γεγονός που προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τη φύση (σιδηρομαγνητική, αντισιδηρομαγνητική) των μαγνητικών συζεύξεων.

2. Μετρήσεις της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Reduced magnetization vs. field)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται βασικά για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης spin του μορίου. Όταν η ανηγμένη μαγνήτιση ($M/N\mu_B$) φτάσει σε κατάσταση κορεσμού (saturation), καθώς το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αυξάνει, μπορεί βάσει της γνωστής σχέσης: $M/N\mu_B = gS_T$, να υπολογιστεί η τιμή S_T (για μια θεωρητική τιμή $g = 2.0$). Στη συνέχεια, με τη χρήση καταλλήλων υπολογιστικών προγραμμάτων προσομοίωσης της μαγνήτισης, και δεχόμενου ότι σε κατάσταση κορεσμού –και σε χαμηλές θερμοκρασίες– μόνο η θεμελιώδης κατάσταση spin του μορίου είναι ενεργειακά κατειλημμένη, μπορούν να προσδιοριστούν και οι τιμές g , D . Ο συνδυασμός υψηλής τιμής S_T και αρνητικής τιμής D , καθιστούν το μόριο ως έναν ιδανικό υποψήφιο SMM. Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι η ακριβής τιμή D μπορεί να προσδιορισθεί μόνο με τη τεχνική HF- EPR.

3. Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC magnetic susceptibility)

Στη μέθοδο αυτή, ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μικρού εύρους (π.χ. 1-5 G), εφαρμόζεται στο δείγμα και μετράται η μεταβολή της μαγνήτισης συναρτήσει της συχνότητας ταλάντωσης του πεδίου. Είναι μια διαγνωστική τεχνική για τη μελέτη φαινομένων χαλαρώσεως της μαγνήτισης σε SMMs, καθώς σε ένα τέτοιο φαινόμενο η μαγνήτιση του δείγματος δεν θα μπορέσει να παρακολουθήσει την εναλλαγή φοράς του μαγνητικού πεδίου και ένα «μέρος» της θα παραμείνει «εκτός φάσεως». Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται με την εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων (out-of-phase signals) στο διάγραμμα του φανταστικού μέρους (χ_M'') συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε διαφορετικές συχνότητες ταλάντωσης. Έτσι, η συνολική μαγνήτιση, M , στη μέθοδο αυτή, μπορεί να περιγραφεί ως ένας μιγαδικός αριθμός, του οποίου το πραγματικό μέρος είναι η «εντός φάσεως» (inphase) μαγνήτιση (M')

και το φανταστικό μέρος είναι η «εκτός φάσεως» μαγνήτιση (M''). Επιπλέον, από το διάγραμμα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του γινομένου του πραγματικού μέρους επί τη θερμοκρασία, $\chi_M' T$, μπορεί να ληφθεί επιπλέον επιβεβαίωση της θεμελιώδους κατάστασης spin, S_T , του μορίου, εφαρμόζοντας τη γνωστή σχέση: $\chi_M' T = g^2 S_T (S_T + 1) / 8$.

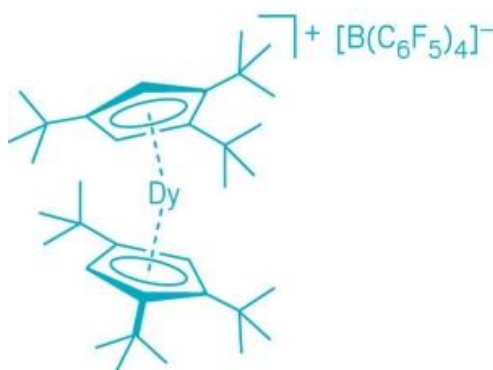
4. Μετρήσεις μαγνητικής υστέρησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του ρυθμού σάρωσης του πεδίου (Hysteresis vs. temperature and field sweep rate)

Καθώς «εκτός φάσεως» σήματα μπορούν να ληφθούν και εξαιτίας της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας, μοναδική απόδειξη της παρουσίας ενός SMM αποτελεί η εμφάνιση βρόχων υστέρησης (hysteresis loops), μιας κλασσικής διαγνωστικής ιδιότητας ενός μαγνήτη, των οποίων η απομαγνητίζουσα ισχύς (coercivity) να αυξάνει με την ελάττωση της θερμοκρασίας και με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του πεδίου. Η εμφάνιση «βημάτων» (steps) στους βρόχους υστέρησης αποτελεί ένα επιπλέον χαρακτηριστικό της εκδήλωσης του φαινομένου «Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης».

SIMs

Τα τελευταία χρόνια αναδεικνύεται μια νέα κατηγορία SMMs που αφορούν μαγνητικές ιδιότητες μονοπυρηνικών συμπλόκων, τα οποία λέγονται Single Ion Magnets (SIMs). Τα SIMs είναι απλούστερα συστήματα για την κατανόηση των παραμέτρων που καθορίζουν τη μαγνητική συμπεριφορά. Προσφέρουν καλύτερο έλεγχο των παραμέτρων spin και μαγνητικής ανισοτροπίας, μέσω της επιλογής του σωστού συνδυασμού υποκαταστάτη και μετάλλου. Την αρχή για την κατηγορία αυτών των συμπλόκων έκανε ο Kahn το 1991 αναφέροντας μονοπυρηνικά σύμπλοκα που μπορούν να παρουσιάσουν μαγνητική υστέρηση προερχόμενη από μαγνήτιση. Το 2003 η ομάδα του Ishikawa παρουσίασε σύμπλοκα των δυσπροσίου και τερβίου τα οποία παρουσίαζαν φαινόμενα χαλάρωσης της μαγνητικής με τιμές U_{eff} παρόμοιες με αυτές πολυπυρηνικών συμπλόκων. Αργότερα, η ομάδα του Vallejo παρουσίασε ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του κοβαλτίου το οποίο παρουσίαζε αργή χαλάρωση μαγνήτισης, στο οποίο οι πειραματικές τιμές έρχονταν σε πολύ καλή συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς. Η συνέχεια αφορά μονοπυρηνικά σύμπλοκα του μαγγανίου από την ομάδα των Pascual-Álvarez, τα οποία και αυτά παρουσιάζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Από εκεί και έπειτα ο τομέας συνεχώς εξελίσσεται

με ταχείς ρυθμούς, με σημαντικότερα και πιο αξιοσημείωτα παραδείγματα αυτών το μονοπυρηνικό σύμπλοκο του δυσπροσίου $[(Cp^{tBu})_2Dy][B(C_6F_5)_4]$ (Cp^{tBu} =1,2,4-tri(*tert*-butyl)cyclopentadienide)) των Guo et al. του 2017 (Εικόνα 18), που παρουσιάζει τιμή ενεργειακού φράγματος αντιστροφής της μαγνήτισης στους 1837K, καθώς και το μονοπυρηνικό σύμπλοκο ιόν του δυσπροσίου $[(Cp^{iPr5})Dy(Cp^*)]^+$ (Cp^{iPr5} = penta-iso-propylcyclopentadienyl, Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl) των Guo et al. του 2018 (Εικόνα 19), που παρουσιάζει θερμοκρασία παρεμπόδισης της μαγνήτισης $T_B = 80$ K (magnetic blocking temperature).

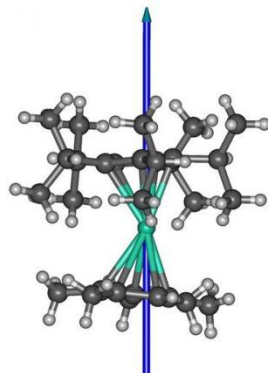


Εικόνα 18. Το

σύμπλοκο

$[(Cp^{tBu})_2Dy][B(C_6F_5)_4]$.

Η εμφάνιση αυτού του φαινομένου είναι απόρροια της συμμετρίας του μεταλλικού κέντρου και απαιτεί προσεκτικό σχεδιασμό στην επιλογή του μετάλλου και των υποκαταστατών. Η συμμετρία αυτή επηρεάζει την κατανομή στον χώρο των ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη σχετικά με τα ηλεκτρόνια του μεταλλικού ιόντος, και στην περίπτωση του δυσπροσίου η αξονική διεύθυνση των υποκαταστατών είναι αυτή που ευνοείται σε σχέση με την ισημερινή (Εικόνα 19).

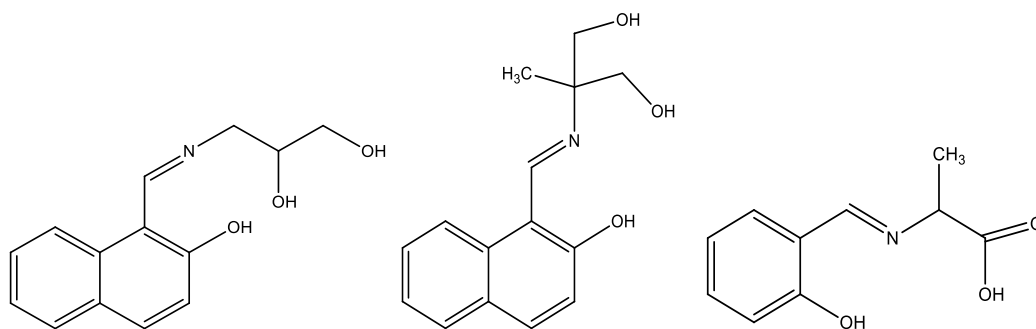


Εικόνα 19. Η αξονική διεύθυνση των υποκαταστατών στο σύμπλοκο ιόν $[(Cp^{iPr5})Dy(Cp^*)]^+$.

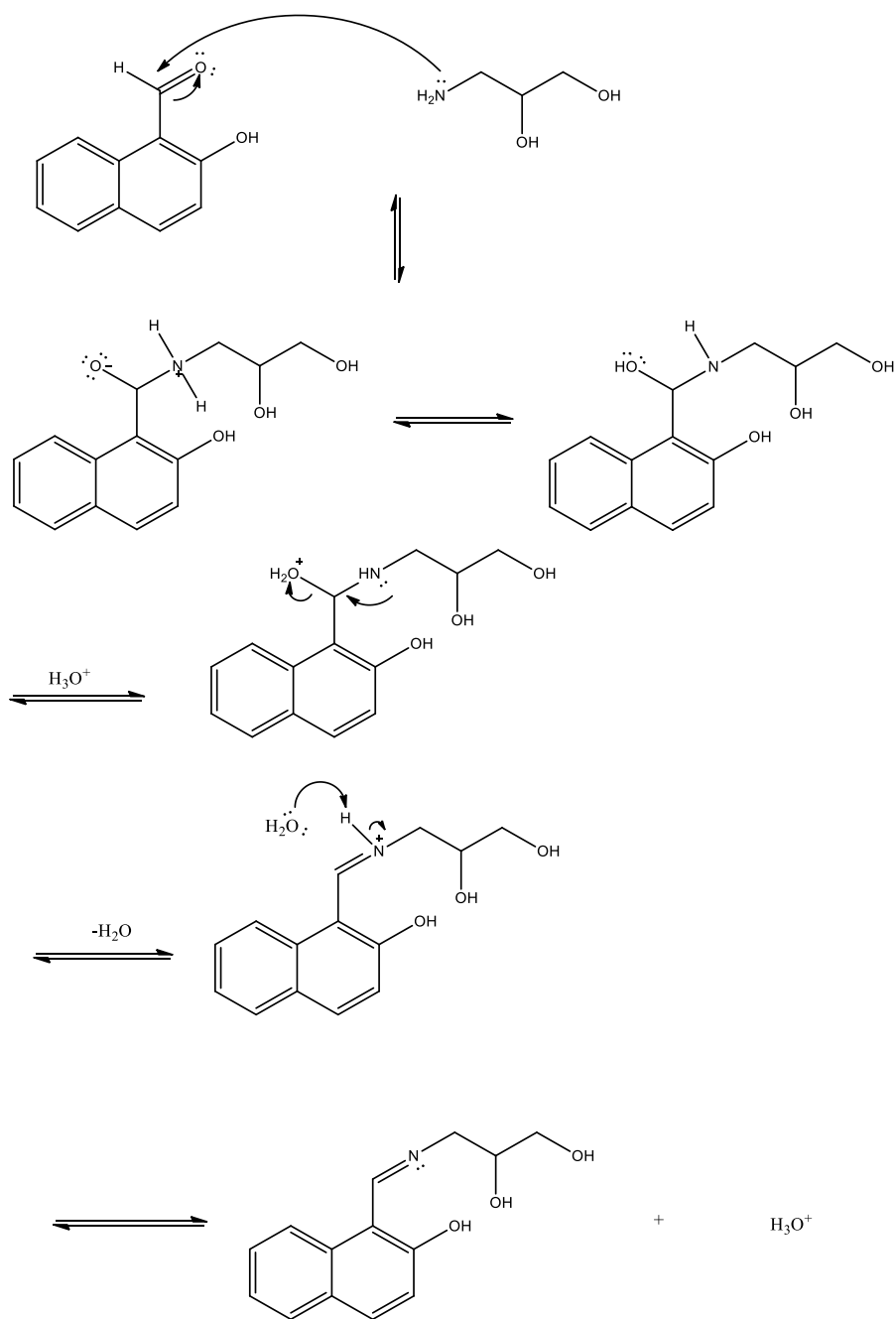
B. Σκοπός εργασίας – επιλογή υποκαταστάτη¹⁶⁻¹⁷

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση του τρόπου συναρμογής βάσεων Schiff σε μεταλλικά κέντρα Ni, Co, Cu, Zn. Οι τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 20) είναι αποτέλεσμα συμπύκνωσης πρόδρομων μορίων αλδεΐδης και αμίνης. Παρακάτω παρουσιάζεται ο μηχανισμός σύνθεσης του υποκαταστάτη H_3L , όμοια με τον οποίο συντίθενται και οι άλλοι δύο υποκαταστάτες (Εικόνα 21). Οι υποκαταστάτες H_3L και H_3L' συντέθηκαν και έπειτα χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στην περίπτωση του υποκαταστάτη H_2L'' χρησιμοποιήθηκαν τα δύο αρχικά αντιδραστήρια και ο υποκαταστάτης συντέθηκε *in situ* κατά την πορεία της αντίδρασης. Οι λόγοι που επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή την κατηγορία υποκαταστατών είναι:

- 1) διαθέτουν πολλές θέσεις συναρμογής μετάλλων (άτομα O και N),
- 2) δημιουργούν σταθερά σύμπλοκα λόγω παρουσίας εξαμελών και πενταμελών δακτυλίων και
- 3) μπορούν να λειτουργήσουν ως γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, οδηγώντας στη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων.



Εικόνα 20. Οι υποκαταστάτες H_3L , H_3L' και H_2L'' (από τα αριστερά προς τα δεξιά).



Εικόνα 21. Ο μηχανισμός σύνθεσης του υποκαταστάτη H₃L.

Γ. Πειραματικό Μέρος¹⁸

Γ.1 Οργανολογία και αντιδραστήρια

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες. Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα, εκτός από το άλας του $Zn(O_2CPh)_2 \cdot 3H_2O$ του οποίου η παρασκευή έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη χρήση υπερχλωρικών αλάτων λόγω της επικινδυνότητας τους όσον αφορά την εκρηκτική τους συμπεριφορά. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρότητας pro analysis και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Όλα τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Η σύνθεση των υποκαταστατών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία.

Η θερμική εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID εξοπλισμένο με μαγνήτη 7 T και σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία στην περιοχή 1000 Oe.

Όλες οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται επιλύθηκαν στο University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Xcalibur PX diffractometer, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα. Τα ATR-FTIR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} καταγράφηκαν με Φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FTIR με ανιχνευτή φασματοσκοπικής καθαρότητας DTGS KBr, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτινών X ελήφθησαν στο περιθλασίμετρο STOE IPDS, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Γ.2 Παρασκευή συμπλόκων

[Ni₄(H₂L)₃(μ₃-OMe)(OMe)₃]Cl · 4MeOH · 2H₂O

Σε MeOH (15 ml) προστέθηκε NiCl₂·6H₂O (119 mg, 0.5 mmol), H₃L (125 mg, 0.5 mmol) και NEt₃ (1.0 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο parr και τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 h στους 100°C. Έπειτα από επαναφορά σε θερμοκρασία δωματίου το διάλυμα της αντίδρασης παρέμεινε για αργή εξάτμιση. Μετά το πέρας μίας ημέρας σχηματίστηκαν μεγάλοι μεγέθους και πράσινου χρώματος κρύσταλλοι (needles), σε απόδοση ~70%, οι οποίοι απομακρύνθηκαν με διήθηση και παρέμειναν για ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

[Co₂(HL)₂(MeOH)Cl] · MeOH

Σε MeOH (20 ml) προστέθηκε CoCl₂·6H₂O (238 mg, 1.0 mmol) το οποίο αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου έως πλήρους διάλυσης για ~15'. Έπειτα, στο διάλυμα προστέθηκε H₃L (125 mg, 1.0 mmol) και στάγδην NEt₃ (0.5 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε για περαιτέρω ανάδευση για ~15'. Στη συνέχεια, το διάλυμα παρέμεινε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από δύο ημέρες σχηματίστηκαν μικρού μεγέθους και κόκκινου χρώματος κρύσταλλοι (cubes), σε απόδοση ~40%, οι οποίοι συλλέχθηκαν και στη συνέχεια αφέθηκαν για ξήρανση. Το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

[Cu₄(HL)₄] · 4MeOH · 4H₂O

Σε μείγμα διαλυτών MeOH/H₂O (15 ml) προστέθηκε CuCl₂·2H₂O (85 mg, 0.5 mmol), H₃L (125 mg, 0.5 mmol) και NEt₃ (1.0 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο parr και τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 h στους 120°C. Στη συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου και πραγματοποιήθηκε καθαρισμός μέσω διήθησης των πράσινων κρυστάλλων (needles), οι οποίοι είχαν σχηματιστεί, σε απόδοση ~50%, μέσα στο δοχείο parr κατά τη

διάρκεια της αντίδρασης. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με το μείγμα διαλυτών MeOH/H₂O για απομάκρυνση ιζήματος και το δείγμα που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε σε μείγμα MeOH/H₂O.

[Zn₄(HL)₄]·4MeOH

Σε MeOH (15 ml) προστέθηκαν ZnCl₂ (68 mg, 0.5 mmol), H₃L (125 mg, 0.5 mmol) και NEt₃ (1.0 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο Parr και τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 h στους 100°C. Έπειτα, το διάλυμα της αντίδρασης παρέμεινε για αργή εξάτμιση αφού είχε προηγηθεί επαναφορά σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας μίας ημέρας σχηματίστηκαν μικρού μεγέθους και καφέ χρώματος κρύσταλλοι (needles), σε απόδοση ~40%, οι οποίοι απομακρύνθηκαν με διήθηση και παρέμειναν για ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου, ενώ το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

(HNEt₃)·[Zn₇(HL')₆(SO₄)₂]·MeOH·0.7H₂O

Σε MeOH (20 ml) διαλύθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και υπό σταθερή ανάδευση H₃L' (259 mg, 1.0 mmol) και στη συνέχεια προστέθηκε σταγόνη NEt₃ (1.5 mmol). Έπειτα, προστέθηκε ZnSO₄·7H₂O (288 mg, 1.0 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε για περαιτέρω ανάδευση 4 h. Στη συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης παρέμεινε για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από ημέρες ελήφθησαν κρύσταλλοι καφέ χρώματος (needles), σε απόδοση ~10%, οι οποίοι αφού συλλέχθηκαν παρέμειναν για ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

[Zn(H₂L')(OAc)]_n

Σε MeOH (20 ml) διαλύθηκε σε θερμοκρασία δωματίου H₃L' (259 mg, 1.0 mmol) και στη συνέχεια προστέθηκε σταγόνη NEt₃ (1.5 mmol). Έπειτα, προστέθηκε

Zn(OAc)₂·2H₂O (219 mg, 1.0 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε για περαιτέρω ανάδευση 1.5 h. Στη συνέχεια, το διάλυμα της αντίδρασης παρέμεινε για αργή εξάτμιση και μετά το πέρας λίγων ημερών, στο οποίο παρατηρήθηκε έντονη χρωματική αλλαγή του διαλύματος από έντονο κίτρινο σε καφέ, σχηματίστηκαν μικρού μεγέθους και σκούρου χρώματος κρύσταλλοι (blocks), σε απόδοση ~40%, οι οποίοι απομονώθηκαν με διήθηση και παρέμειναν για ξήρανση. Το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

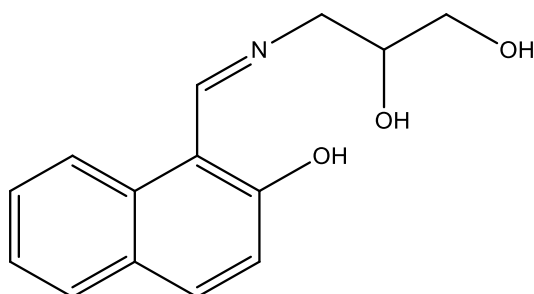
[Zn(L'')(H₂O)]_n · nH₂O

Σε MeOH (15 ml) μεταφέρθηκαν Zn(O₂CPh)₂·3H₂O (361 mg, 1.0 mmol), L-alanine (178 mg, 2.0 mmol), salicylaldehyde (1.0 mmol) και NEt₃ (0.7 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο *parafilm*, το οποίο τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 h στους 95°C. Έπειτα το διάλυμα της αντίδρασης παρέμεινε για αργή εξάτμιση, εφόσον πρώτα έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου με αργή πτώση της θερμοκρασίας. Μετά το πέρας 15 ημερών και επαναλαμβανόμενες διηθήσεις για απομάκρυνση τυχόν προκύπτοντος λεπτόκοκκου στερεού σχηματίστηκαν μικρού μεγέθους και πορτοκαλί χρώματος κρύσταλλοι (blocks), σε απόδοση ~40%, οι οποίοι απομονώθηκαν με διήθηση και παρέμειναν για ξήρανση στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Το δείγμα κρυστάλλων που στάλθηκε για κρυσταλλογραφική μελέτη παρέμεινε στο μητρικό του υγρό.

Δ. Συζήτηση Αποτελεσμάτων¹⁹⁻⁴⁹

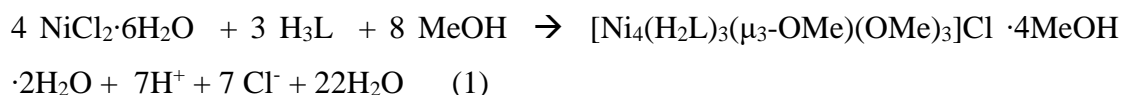
Δ.1 Συνθετική πορεία

Όπως αναφέρθηκε, σκοπός της εργασίας ήταν η σύνθεση νέων συμπλόκων ενώσεων των Co, Ni, Cu και Zn , με βάσεις Schiff ως υποκαταστάτες. Αρχικά, μελετήθηκαν αντιδράσεις αλάτων Ni με τον υποκαταστάτη 3-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)propane-1,2-diol (H₃L, Εικόνα 22), ο οποίος είναι προϊόν συμπύκνωσης των 2-hydroxy-1-naphthaldehyde και 3(±)-amino-1,2-propanediol.



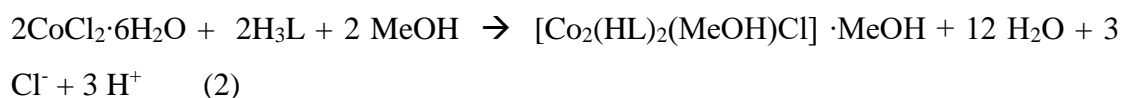
Εικόνα 22. Ο υποκαταστάτης 3-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)propane-1,2-diol (H₃L).

Από την αντίδραση NiCl₂·6H₂O με τον υποκαταστάτη H₃L, παρουσία βάσης NEt₃, υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, το αποτέλεσμα ήταν η απομόνωση του κυβανίου [Ni₄(H₂L)₃(μ₃-OMe)(OMe)₃]Cl ·4MeOH ·2H₂O (**1**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν κρύσταλλοι πράσινου χρώματος (needles), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 1:



Περαιτέρω αντιδράσεις του ίδιου υποκαταστάτη στις ίδιες συνθήκες με άλλα άλατα του Ni, όπως νιτρικό, οξικό ή θειικό νικέλιο, οδήγησαν στην απομόνωση ίδιου χρώματος και σχήματος κρυστάλλων, οι οποίοι μελετήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας IR και pXRD και συγκρίθηκαν με το σύμπλοκο **1**.

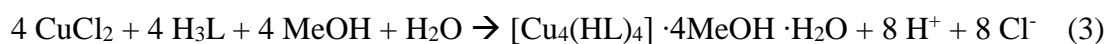
Στη συνέχεια, μελετήθηκε το σύστημα αντιδράσεων του ίδιου υποκαταστάτη στη χημεία του Co επιθυμώντας να απομονώσουμε το αντίστοιχο κυβάνιο του Co. Από την αντίδραση του $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με H_3L , παρουσία NEt_3 , υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου απομονώθηκε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{HL})_2(\text{MeOH})\text{Cl}] \cdot \text{MeOH}$ (**2**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν κόκκινοι κρύσταλλοι (cubes), κατά την εξίσωση 2



Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2**, $\{\text{Co}_2\text{O}_2\}$, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως «μισό κυβάνιο». Ενώ ο υποκαταστάτης υιοθετεί ίδιο τρόπο σύνδεσης στα δύο άτομα Co, η σφαίρα συναρμογής αλλά και η οξειδωτική βαθμίδα του ενός ατόμου διαφέρει από του άλλου και αυτός θα μπορούσε να είναι ένας πιθανός λόγος που δεν σχηματίζεται κυβάνιο αλλά διμερές μεταλλικό κέντρο.

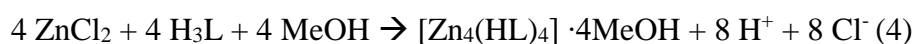
Στο σύστημα αντιδράσεων του ίδιου υποκαταστάτη και βάσης έγιναν δοκιμές και με άλλα άλατα του Co, όπως νιτρικό, θειικό και οξικό κοβάλτιο, ακόμα και σε διαφορετικές συνθήκες, χωρίς όμως την επιτυχή απομόνωση κρυσταλλικού υλικού κατάλληλου για κρυσταλλογραφική μελέτη.

Συνεχίζοντας, μελετήθηκε το σύστημα αντιδράσεων του υποκαταστάτη H_3L με άλατα του Cu, με σκοπό να διερευνήσουμε αν θα μπορούσε να απομονωθεί το αντίστοιχο κυβάνιο του Cu. Η αντίδραση του CuCl_2 με τον υποκαταστάτη H_3L σε μείγμα διαλυτών $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, παρουσία βάσης NEt_3 , υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση του κυβανίου $[\text{Cu}_4(\text{HL})_4] \cdot 4\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν πράσινοι κρύσταλλοι (needles), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 3



Στο σύμπλοκο **3** ο μεταλλικός πυρήνας $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$ αποτελεί κυβάνιο δομικά όμοιο με το κυβάνιο του συμπλόκου **1**. Στην περίπτωση του συμπλόκου **3** στη δομική μονάδα έχουν συναρμοστεί τέσσερις και όχι τρεις υποκαταστάτες όπως στο σύμπλοκο **1**.

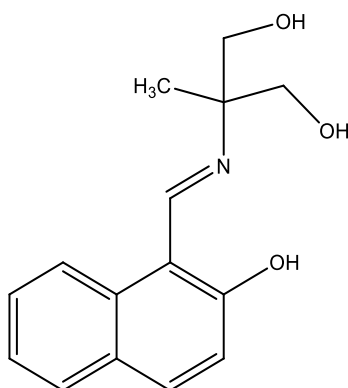
Έπειτα, μελετήθηκε το σύστημα αντιδράσεων του υποκαταστάτη H₃L με άλατα του Zn, με σκοπό να εξακριβώσουμε αν θα ήταν δυνατή η απομόνωση ακόμα ενός κυβανίου, για αυτό και διατηρήθηκαν οι συνθήκες και οι αναλογίες της αντίδρασης από την οποία απομονώθηκε το σύμπλοκο **1**. Η αντίδραση του ZnCl₂ με τον υποκαταστάτη H₃L, παρουσία βάσης NEt₃, υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση του κυβανίου [Zn₄(HL)₄] · 4MeOH (**4**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν καφέ κρύσταλλοι (needles), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 4



Στο σύμπλοκο **4** ο μεταλλικός πυρήνας {Zn₄O₄} αποτελεί κυβάνιο δομικά όμοιο με το κυβάνιο των συμπλόκων **1** και **3**. Στην περίπτωση του συμπλόκου **4** στη δομική μονάδα έχουν συναρμοστεί τέσσερις, όπως στο σύμπλοκο **3**, και όχι τρεις υποκαταστάτες όπως στο σύμπλοκο **1**.

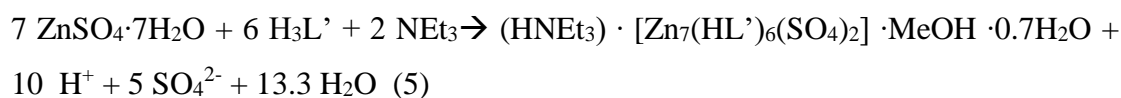
Άλλες αντιδράσεις του ίδιου συστήματος με διαφορετικά άλατα του Zn, όπως οξικό, θειικό, υπερχλωρικό και νιτρικό ψευδάργυρο, είχαν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό είτε ίδιου χρώματος και σχήματος κρυστάλλων είτε κρυσταλλικού άμορφου υλικού. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα προϊόντα μελετήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας IR και pXRD και συγκρίθηκαν με το σύμπλοκο **4**.

Το επόμενο βήμα της εργασίας ήταν η αλλαγή και χρήση του νέου υποκαταστάτη (E)-2-(2-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)vinyl)-2-methylpropane-1,3-diol (H₃L', Εικόνα 23),



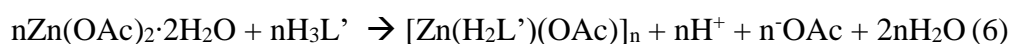
Εικόνα 23. Ο υποκαταστάτης (E)-2-(2-(2-hydroxynaphthalen-1-yl)vinyl)-2-methylpropane-1,3-diol (H₃L').

ο οποίος είναι προϊόν συμπύκνωσης των 2-hydroxy-1-naphthaldehyde και 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol, ώστε να διαπιστώσουμε την απομόνωση του αντίστοιχου κυβανίου του Zn με ελάχιστα διαφορετικό υποκαταστάτη. Έτσι, από την αντίδραση του $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ με H_3L' , παρουσία βάσης NEt_3 , απομονώθηκε το επταπυρηνικό σύμπλοκο $[Zn_7(HL')_6(SO_4)_2] \cdot (HNEt_3) \cdot MeOH \cdot 0.7H_2O$ (**5**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν ελάχιστοι υποκίτρινοι κρύσταλλοι (needles), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 5:



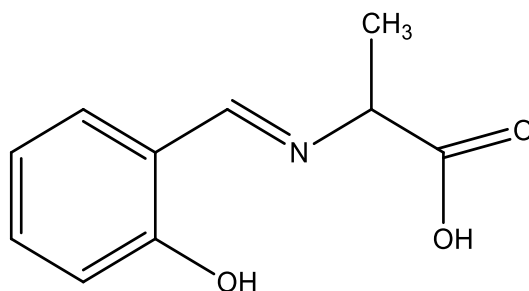
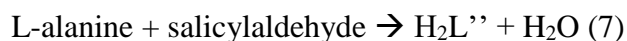
Το αποτέλεσμα της αντίδρασης ήταν τελείως διαφορετικό από αυτό που αναμέναμε, καθώς η επίλυση της κρυσταλλικής δομής έδειξε ότι το σύμπλοκο **5** δεν ήταν κυβάνιο, ή τουλάχιστον διμερές («μισό κυβάνιο»), όπως οι δομές των προηγούμενων συμπλόκων **1**, **2**, **3** και **4**. Αντιδράσεις της ίδιας αναλογίας και ίδιων συνθηκών με διαφορετικά άλατα του Zn, όπως νιτρικό, χλωριούχο, υπερχλωρικό και βενζοϊκό ψευδάργυρο, δεν οδήγησαν στην απομόνωση κρυσταλλικού υλικού κατάλληλου για κρυσταλλογραφική μελέτη.

Εν συνεχεία, στην προσπάθειά μας να διερευνήσουμε τη χημεία ένταξης του Zn παρουσία του H_3L' , πραγματοποιήσαμε πληθώρα αντιδράσεων μεταβάλλοντας τις συνθετικές παραμέτρους, όπως την πηγή των ιόντων Zn, το χρόνο αντίδρασης και την παρουσία/απουσία βάσης. Η αντίδραση του $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ με H_3L' , παρουσία βάσης NEt_3 , οδήγησε στην απομόνωση του πολυμερούς συμπλόκου $[Zn(H_2L')(OAc)]_n$ (**6**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν καφέ κρύσταλλοι (blocks), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση :



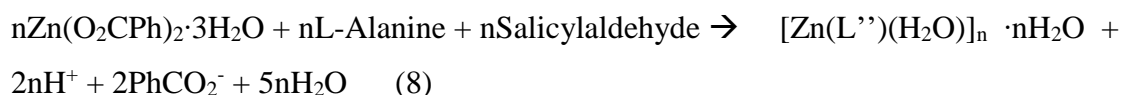
Στο τελικό στάδιο της εργασίας δοκιμάσαμε τη χρήση των L-alanine και salicylaldehyde ως υποκαταστάτες. Η χρήση της salicylaldehyde αφορά στη δομική ομοιότητά της με την 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, ενώ η χρήση της L-alanine αφορά στη δομική ομοιότητά της με το τεχνητό αμινοξύ 2-aminoisobutyric acid (aibH), το οποίο είναι γνωστό ότι χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης καθώς έχει δύο άτομα O και ένα άτομο N διαθέσιμα για συναρμογή με μέταλλα. Σκοπός μας ήταν να διερευνήσουμε αν τα δύο αντιδραστήρια θα λειτουργούσαν ως υποκαταστάτες το

καθένα ξεχωριστά ή αν θα αντιδρούσαν προς σχηματισμό βάσης Schiff. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση τελικά έδειξε ότι τα δύο αντιδραστήρια οδηγήθηκαν σε αντίδραση συμπύκνωσης προς σχηματισμό του υποκαταστάτη (E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)propanoic acid (H₂L''), Εικόνα 24), σύμφωνα με την εξίσωση:



Εικόνα 24. Ο υποκαταστάτης (E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)propanoic acid (H₂L'')

Έτσι, από την αντίδραση του Zn(O₂CPh)₂·3H₂O με L-alanine και salicylaldehyde υπό την παρουσία βάσης NEt₃ σε διαλυτοθερμικές συνθήκες, οδηγηθήκαμε στην απομόνωση του πολυμερούς συμπλόκου [Zn(L'')(H₂O)]_n · nH₂O (**7**). Το προϊόν που σχηματίστηκε ήταν πορτοκαλί κρύσταλλοι (blocks), σύμφωνα με την εξίσωση 8:



Στο σύμπλοκο **7**, όμοια με το σύμπλοκο **6**, ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από ένα άτομο Zn, ενώ η δομική μονάδα «πολυμερίζεται» μέσω ατόμου O που προέρχεται από το αμινοξύ. Το πολυμερές του συμπλόκου **7** εμφανίζει zig-zag διεύθυνση καθώς σε αυτή την περίπτωση οι ligands έχουν συναρμοστεί κατά την ίδια φορά αλλά με διαφορετική διεύθυνση.

Δ.2 Υπολογισμός παράγοντα “tau5” – Μέθοδος BVS

Για τον υπολογισμό της οξειδωτικής κατάστασης των μεταλλικών ιόντων των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος BVS. Η μέθοδος “αθροίσματος δεσμού σθένους” (Bond Valence Sum, BVS) αφορά τον υπολογισμό της οξειδωτικής κατάστασης ενός ατόμου και είναι εξέλιξη της μεθόδου Pauling. Βασίζεται στη θεωρία δεσμού σθένους, η οποία προβλέπει τη δομή, τη γεωμετρία αλλά και τις ιδιότητες συμπλόκων, και χρησιμοποιείται ευρέως στη χημεία συναρμογής. Ο υπολογισμός της οξειδωτικής κατάστασης γίνεται βάση ενός αθροίσματος εκθετικών γινόμενων, στο οποίο περιλαμβάνονται πειραματικές αλλά και βιβλιογραφικές τιμές για την απόσταση του δεσμού καθώς και μια σταθερά b . Η μέθοδος στηρίζεται στην αρχή ότι το σθένος ενός ατόμου θα είναι ίσο με το άθροισμα του σθένους των δεσμών που σχηματίζει. Επόμενο είναι λοιπόν να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της απόστασης του δεσμού και του σθένους αυτού. Η παρακάτω εξίσωση περιγράφει τη μέθοδο BVS

$$S = \exp \frac{(R_0 - R)}{b}$$

Όπου R_0 η θεωρητική τιμή και R η πειραματική τιμή για την απόσταση δεσμού και b εμπειρική σταθερά, συνήθως ίση με 0.37.

Για τους υπολογισμούς της οξειδωτικής κατάστασης των ιόντων Co, Ni, Cu, Zn χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω βιβλιογραφικές τιμές για τις αποστάσεις των μετάλλων με τα άτομα Cl, O και N που υπάρχουν στη σφαίρα συναρμογής του κάθε μετάλλου.

Πίνακας 1. Βιβλιογραφικές τιμές των R_0 που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς BVS.

	R_0
Ni ^{II} -O	1.654
Ni ^{II} -N	1.70
Co ^{II} -O	1.692
Co ^{II} -Cl	2.033
Co ^{III} -O	1.637
Co ^{III} -N	1.69

Cu ^{II} -O	1.649
Cu ^{II} -N	1.751
Zn ^{II} -O	1.704
Zn ^{II} -N	1.77

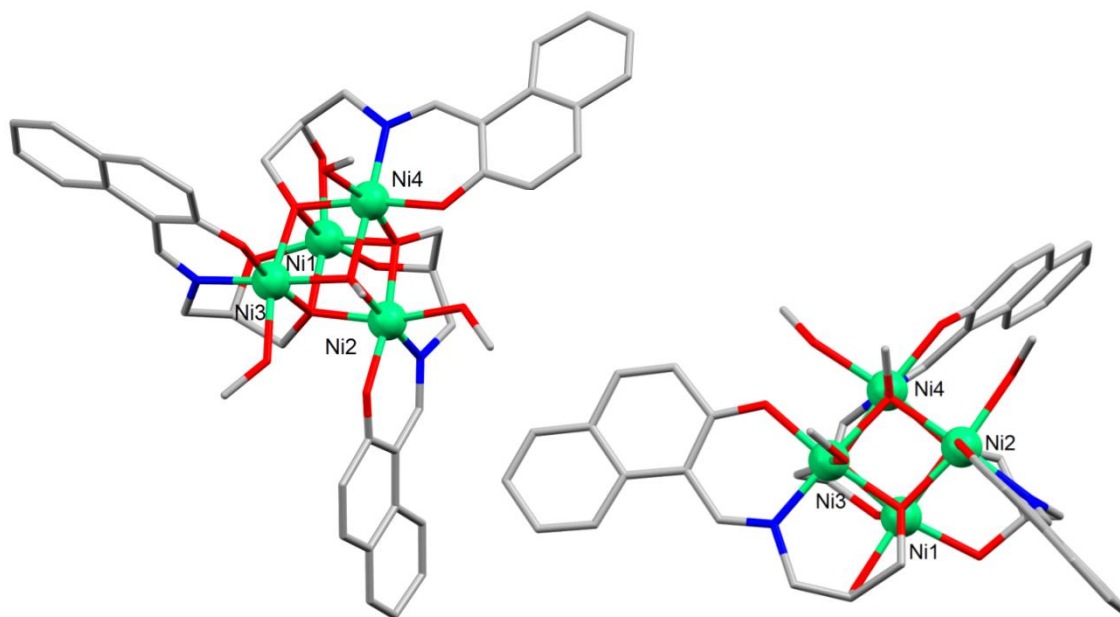
Για την εξαγωγή της γεωμετρίας των μεταλλικών κέντρων με αριθμό συναρμογής 5 υπολογίστηκε η τιμή του γεωμετρικού παράγοντα “**taus**”, ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση. Ο παράγοντας αυτός δύναται να πάρει τιμές από 0 έως 1, οι οποίες υποδηλώνουν γεωμετρία τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική αντίστοιχα.

$$\tau_{5} = \frac{\beta - \alpha}{60^{\circ}} = -0.01667\alpha + 0.01667\beta$$

Στην παραπάνω σχέση α και β είναι οι δύο μεγαλύτερες γωνίες του κέντρου συναρμογής και πρέπει να ισχύει β>α. Για τον ορισμό των γωνιών α και β λαμβάνεται υπόψη η υποκαταστάτης που απέχει τη μεγαλύτερη απόσταση από το μεταλλικό κέντρο στη γωνία α αλλά όχι στη γωνία β.

Δ.3 Περιγραφή δομών

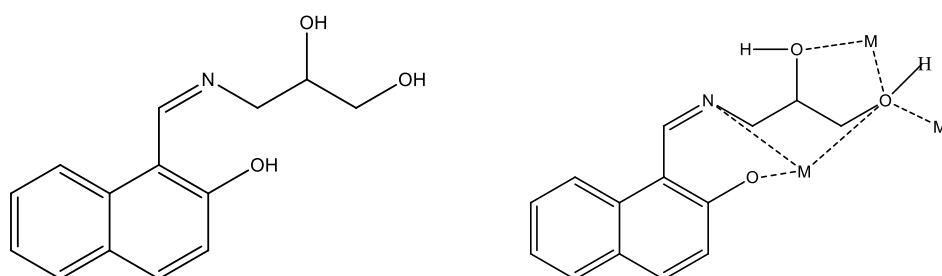
Στην Εικόνα 25 παρουσιάζεται η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Το σύμπλοκο **1** κρυσταλλώνει σε μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας ($P2_1/c$). Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1** αποτελείται από τέσσερα άτομα Ni, τα οποία βρίσκονται απέναντι και εναλλάξ στις κορυφές ενός κύβου, σχηματίζοντας ένα κυβάνιο (Εικόνα 27). Στο μεταλλικό πυρήνα μεταξύ των τεσσάρων ατόμων Ni υπάρχουν μία μονοατομική μ_3 -OCH₃ και τρεις μονοατομικές μ_3 -OR γέφυρες, από ένα μεθοξείδιο και τρεις μερικώς απορωτονιωμένους υποκαταστάτες αντίστοιχα. Στο σύμπλοκο έχουν συναρμοστεί τρεις υποκαταστάτες και τέσσερα μόρια μεθοξειδίου, ενώ συγκρυσταλλωμένα βρίσκονται ένα ανιόν Cl⁻, τέσσερα μόρια MeOH και δύο μόρια H₂O.



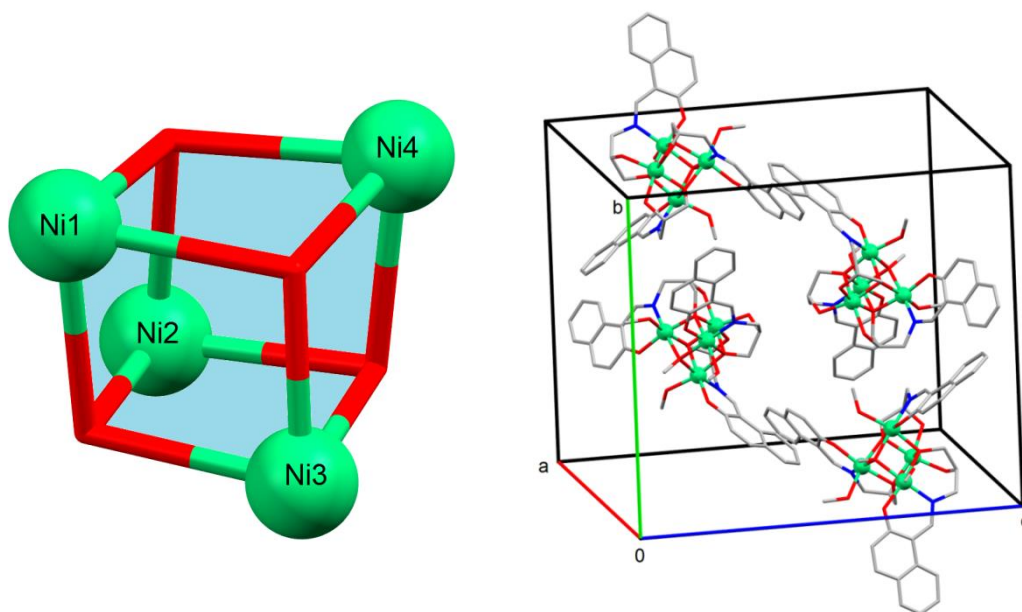
Εικόνα 25. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Τα άτομα Ni₂, Ni₃, Ni₄ έχουν την ίδια σφαίρα συναρμογής O₅N, με άτομα δότες οξυγόνα προερχόμενα είτε από τον υποκαταστάτη είτε από μόρια μεθοξειδίου, ενώ η σφαίρα συναρμογής του Ni₁, O₆, αποτελείται από άτομα οξυγόνου προερχόμενα από

υποκαταστάτες. Τα τέσσερα άτομα Ni εμφανίζουν την ίδια γεωμετρία παραμορφωμένου οκτάεδρου. Κάθε οκτάεδρο μοιράζεται από μία ακμή με κάθε ένα από τα υπόλοιπα τρία οκτάεδρα. Ο αριθμός οξειδωσης του Ni βρέθηκε να είναι +2, σύμφωνα με τη μέθοδο BVS. Στη μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλώνουν τέσσερις δομικές μονάδες (Εικόνα 27). Παρά το πλήθος των αρωματικών δακτυλίων στο σύμπλοκο δεν παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις τύπου π··π. Πλήθος δια- και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων εμφανίζονται τόσο εντός της δομικής μονάδας, όσο και μεταξύ δομικών μονάδων εξαιτίας των συγκρυσταλλωμένων μορίων MeOH και των ατόμων Cl, ενώ δεσμοί H δεν εμφανίζονται. Οι υποκαταστάτες εμφανίζονται μερικώς αποπρωτονιωμένοι (H_2L^- , Εικόνα 26), ενώ ο τρόπος σύνδεσης είναι ίδιος και για τους τρεις υποκαταστάτες $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^3:\mu_3$ ή $3.3_{123}1_31_11_1$ (Harris notation).

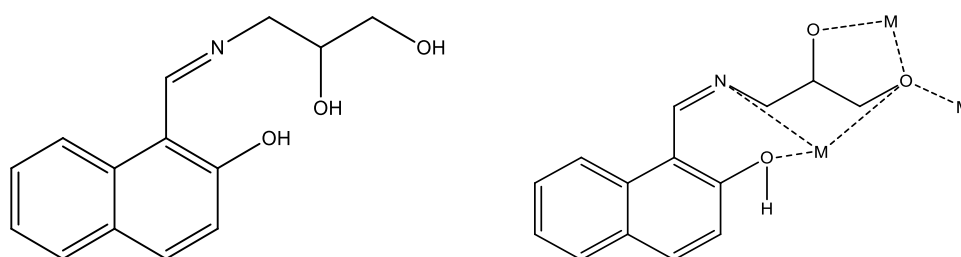


Εικόνα 26. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **1**.

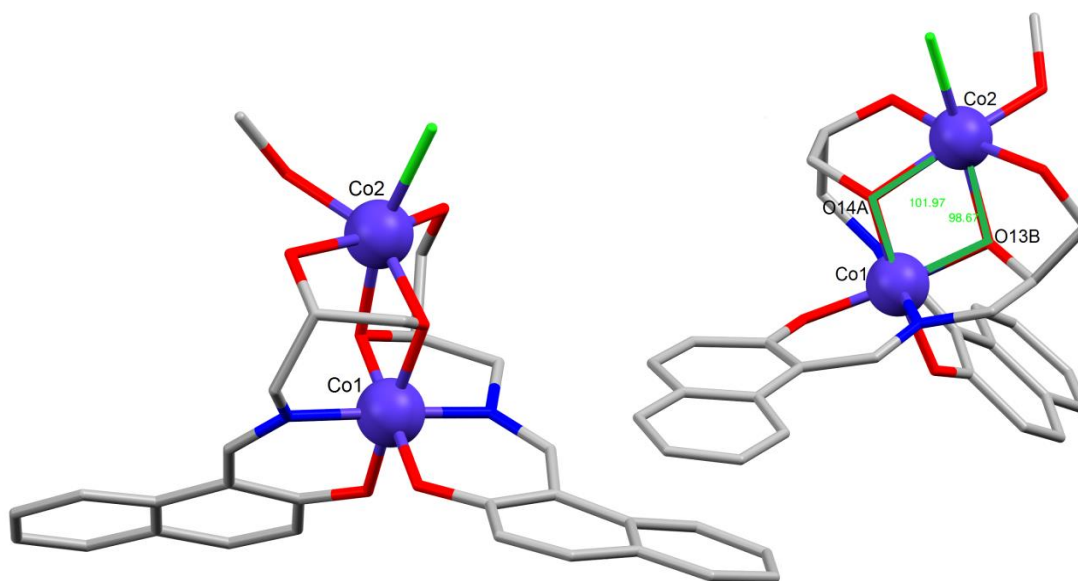


Εικόνα 27. Αριστερά: Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**, το κυβάνιο $\{Ni_4O_4\}$. Δεξιά: Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **1**.

Το σύμπλοκο **2**, που παρουσιάζεται στην Εικόνα 29, αποτελεί διπυρηνικό σύμπλοκο του Co. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει σε μονοκлинή ομάδα χώρου συμμετρίας (P2₁/n). Ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από δύο άτομα Co, μεταξύ των οποίων υπάρχουν δύο μονοατομικές μ₂-O_R γέφυρες από δύο μερικώς αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες. Στο σύμπλοκο υπάρχουν συναρμοσμένοι δύο υποκαταστάτες, ένα άτομο Cl και ένα μόριο MeOH. Επίσης, υπάρχει συγκρυσταλλωμένο ένα μόριο MeOH. Οι υποκαταστάτες εμφανίζονται μερικώς αποπρωτονιωμένοι (HL⁻², Εικόνα 28). Ο τρόπος σύνδεσης είναι ίδιος και για τους δύο υποκαταστάτες η¹:η¹:η²:η¹:μ ή 2.2₁₂1₁1₂1₁ (Harris notation).

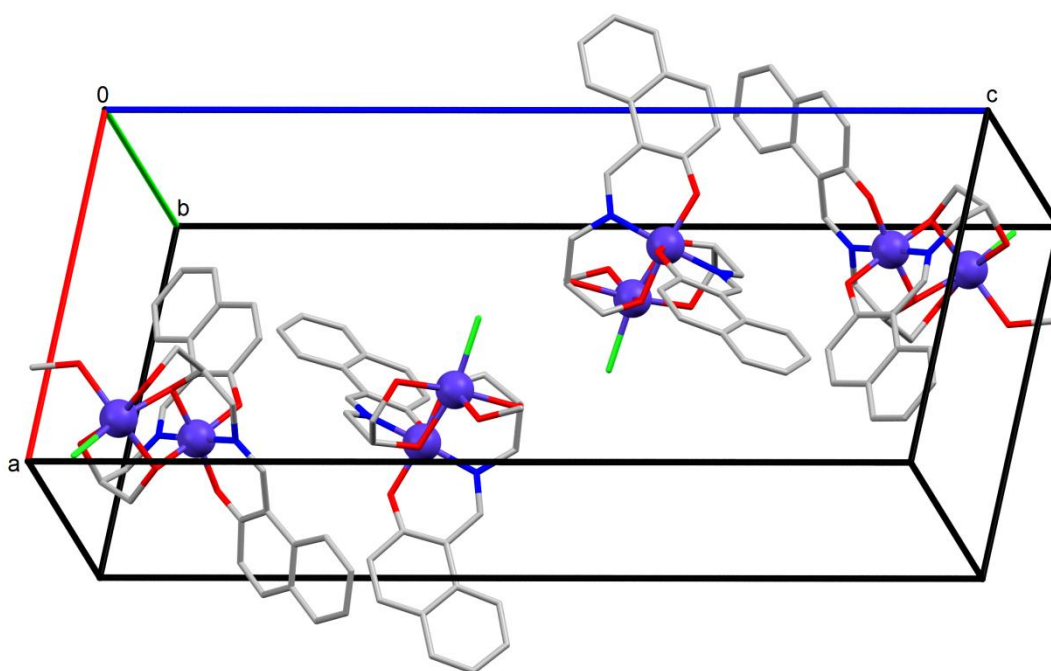


Εικόνα 28. Ο υποκαταστάτης H₃L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **2**.



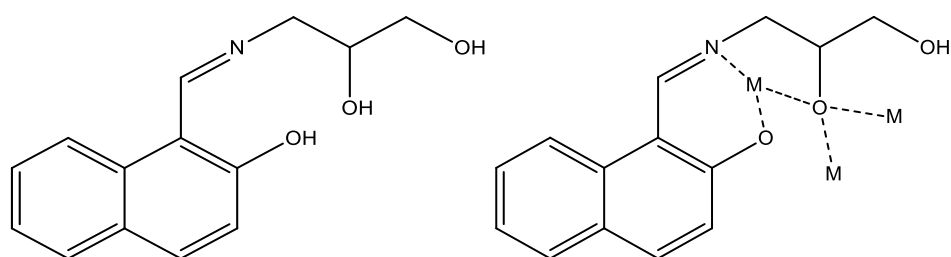
Εικόνα 29. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Το άτομο Co₁ έχει στη σφαίρα συναρμογής του, O₄N₂, ένα άτομο N και δύο άτομα O από κάθε έναν υποκαταστάτη. Το άτομο Co₂ στη σφαίρα συναρμογής του, O₅Cl, έχει δύο άτομα O από κάθε υποκαταστάτη, ένα άτομο O από το μόριο MeOH και ένα άτομο Cl. Τα δύο άτομα Co υιοθετούν γεωμετρία παραμορφωμένου οκτάεδρου. Τα δύο οκτάεδρα έχουν μια κοινή ακμή. Ο αριθμός οξείδωσης του ατόμου Co₁ βρέθηκε να είναι +3 ενώ του ατόμου Co₂ βρέθηκε να είναι +2, σύμφωνα με τη μέθοδο BVS. Η απόσταση μεταξύ των δύο ατόμων Co βρέθηκε ίση με 3.076 Å, ενώ η γωνία Co1-O13B-Co2 βρέθηκε 98.67° και η γωνία Co1-O14A-Co2 βρέθηκε 101.97°. Στη μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλώνουν τέσσερις δομικές μονάδες (Εικόνα 30). Στο σύμπλοκο εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις π···π (T-shaped) μεταξύ αρωματικών δακτυλίων γειτονικών δομικών μονάδων. Επίσης, στο σύμπλοκο εμφανίζονται δεσμοί H, μεταξύ των ατόμων O και H του συγκρυσταλλωμένου μορίου MeOH και ατόμων H και O του υποκαταστάτη αντίστοιχα.

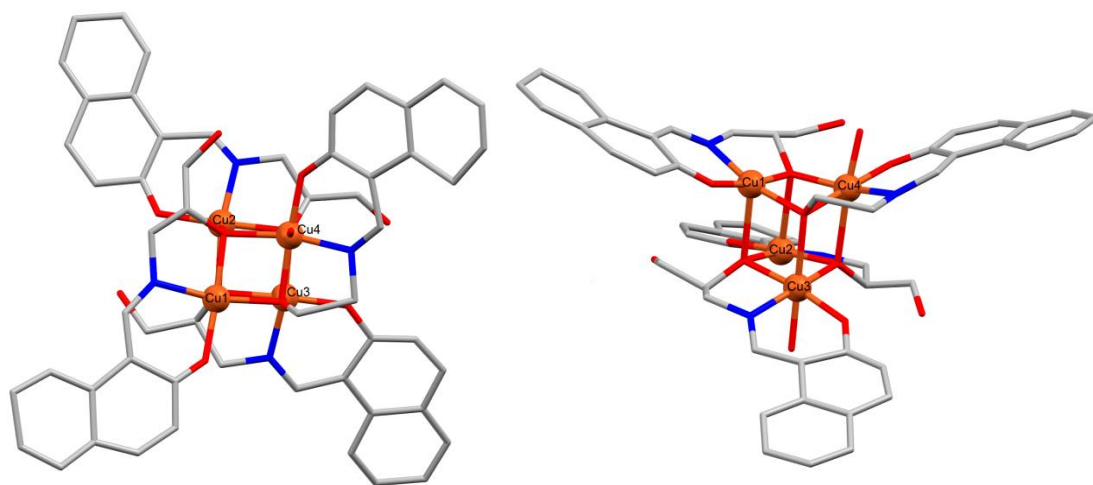


Εικόνα 30. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου 2.

Στην Εικόνα 32 παρουσιάζεται το τετραπυρηνικό σύμπλοκο **3**, το οποίο κρυσταλλώνει σε μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας ($P2_1$). Στο σύμπλοκο **3** ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από τέσσερα άτομα Cu που σχηματίζουν ένα κυβάνιο (Εικόνα 33), καταλαμβάνοντας τις κορυφές ενός κύβου (εναλλάξ και απέναντι). Μεταξύ των ατόμων Cu υπάρχουν τέσσερις ίδιες μονοατομικές μ_3 -O_R γέφυρες από τέσσερις μερικώς αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες (HL^{-2} , Εικόνα 31). Επίσης, υπάρχουν συγκρυσταλλωμένα τέσσερα μόρια MeOH και ένα μόριο H₂O. Οι υποκαταστάτες έχουν συναρμοστεί όλοι με τον ίδιο τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^3:\mu_3$ ή 3.31231111 (Harris notation).



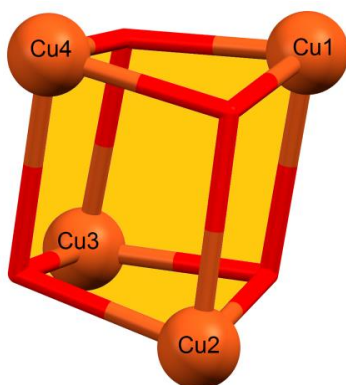
Εικόνα 31. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **3**.



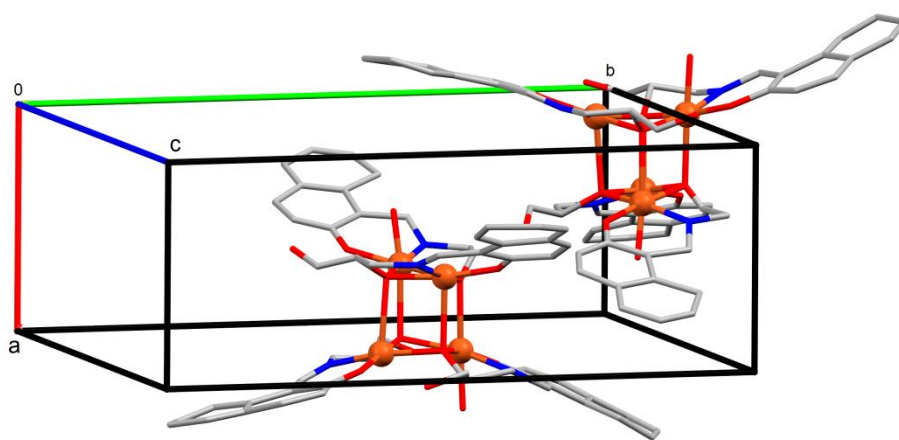
Εικόνα 32. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Τα άτομα Cu₁ και Cu₂ έχουν την ίδια σφαίρα συναρμογής και την ίδια γεωμετρία. Στη σφαίρα συναρμογής τους, O₄N, ανήκουν ένα άτομο N και δύο άτομα O του ίδιου

υποκαταστάτη, ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στη δεξιά διαγώνιο και ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στην αριστερή διαγώνιο, υιοθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας, σύμφωνα με τον υπολογισμό του παράγοντα τ_{5} . Τα άτομα Cu₃ και Cu₄ έχουν την ίδια σφαίρα συναρμογής και την ίδια γεωμετρία. Στη σφαίρα συναρμογής, O₅N, ανήκουν ένα άτομο N και δύο άτομα O του ίδιου υποκαταστάτη, ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στη δεξιά διαγώνιο και ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στην αριστερή διαγώνιο, καθώς και ένα άτομο O προερχόμενο από μόριο H₂O. Τα άτομα Cu₃ και Cu₄ εμφανίζονται με γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου λόγω φαινομένου Jahn-Teller. Ο αριθμός οξειδωσης όλων των ατόμων Cu βρέθηκε να είναι +2, σύμφωνα με τη μέθοδο BVS. Δύο δομικές μονάδες κρυσταλλώνουν στη μοναδιαία κυψελίδα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 34. Μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων διπλανών δομικών μονάδων εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις τύπου π···π. Δεσμοί H εμφανίζονται ενδο- και δια-μοριακά της ίδιας δομικής μονάδας αλλά όχι ανάμεσα σε περισσότερες.

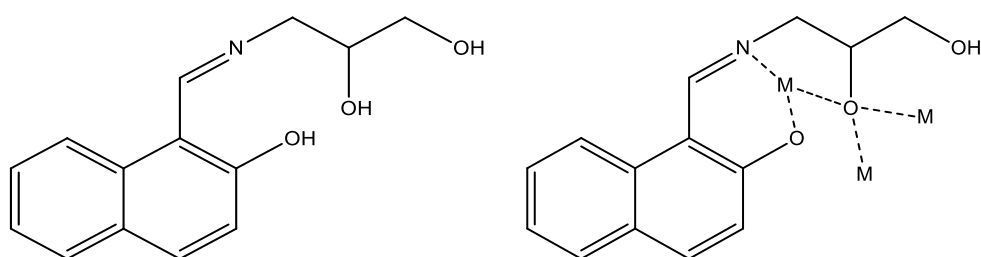


Εικόνα 33. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **3**, το κυβάνιο {Cu₄O₄}.

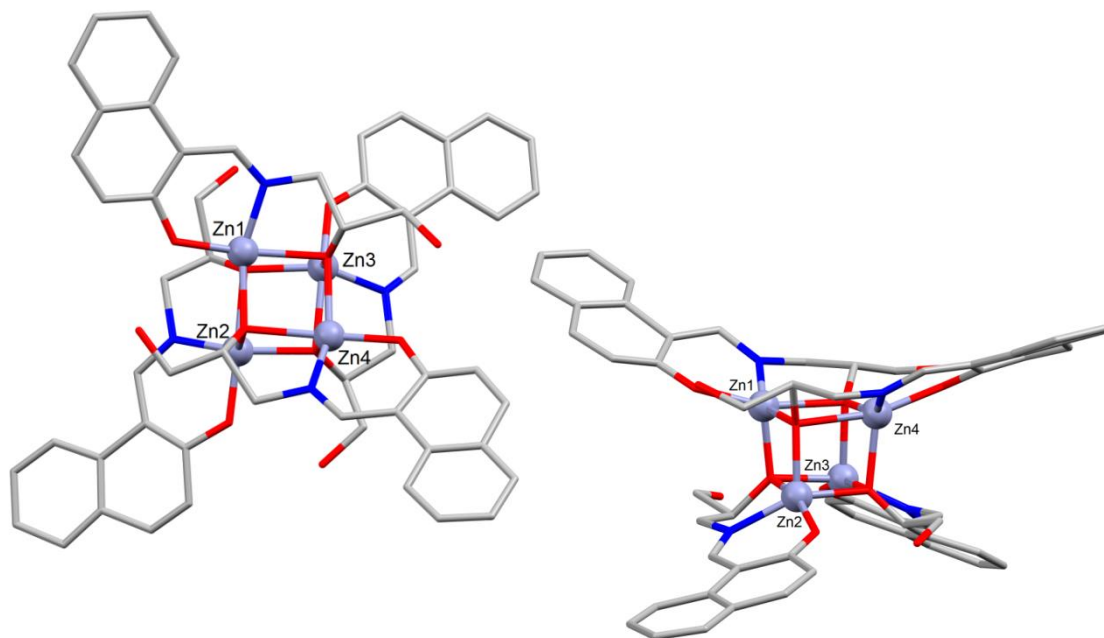


Εικόνα 34. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **3**.

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζεται το τετραπυρηνικό σύμπλοκο **4**. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει σε μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας ($P2_1$). Στο σύμπλοκο **4** ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από τέσσερα άτομα Zn που βρίσκονται εναλλάξ και απέναντι στις κορυφές ενός κύβου, σχηματίζοντας ένα κυβάνιο (Εικόνα 37). Μεταξύ των ατόμων Zn υπάρχουν τέσσερις ίδιες μονοατομικές μ_3 -OR γέφυρες από τέσσερις μερικώς αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες (HL^{-2} , Εικόνα 35). Επίσης, υπάρχουν συγκρυσταλλωμένα τέσσερα μόρια MeOH. Οι υποκαταστάτες έχουν συναρμοστεί όλοι με τον ίδιο τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^3:\mu_3$ ή 3.3.1₂₃1₁1₁ (Harris notation).

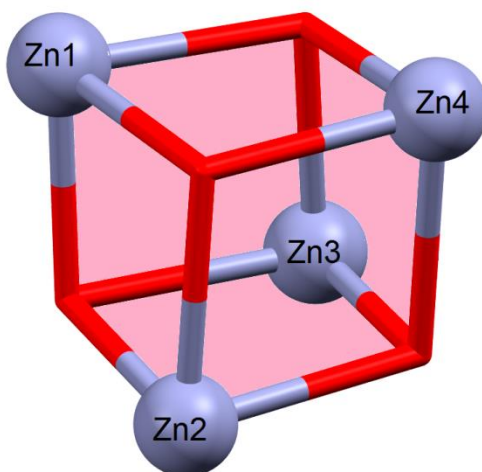


Εικόνα 35. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **4**.

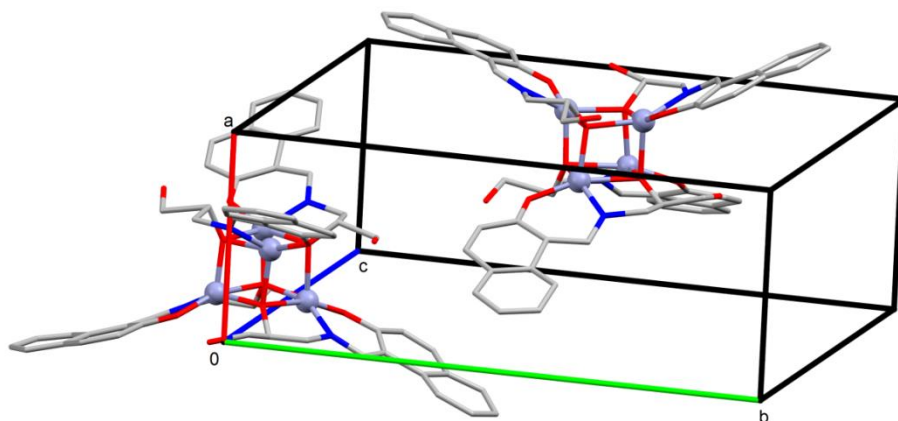


Εικόνα 36. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Τα άτομα Zn έχουν την ίδια σφαίρα συναρμογής και την ίδια γεωμετρία. Στη σφαίρα συναρμογής του κάθε Zn, O_4N , ανήκουν ένα άτομο N και δύο άτομα O του ίδιου υποκαταστάτη, ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στη δεξιά διαγώνιο και ένα άτομο O του υποκαταστάτη που βρίσκεται στην αριστερή διαγώνιο, υιοθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας, σύμφωνα με τον υπολογισμό του παράγοντα τ_{45} . Η κάθε μία τετραγωνική πυραμίδα μοιράζεται από μία ακμή με τις υπόλοιπες τρεις πυραμίδες γύρω της. Στη μοναδιαία κυψελίδα (Εικόνα 38) κρυσταλλώνουν δύο δομικές μονάδες. Μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των δομικών μονάδων δεν εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις τύπου $\pi \cdots \pi$. Δεσμοί H εμφανίζονται ενδο- και δια-μοριακά της ίδιας δομικής μονάδας αλλά όχι ανάμεσα σε περισσότερες.

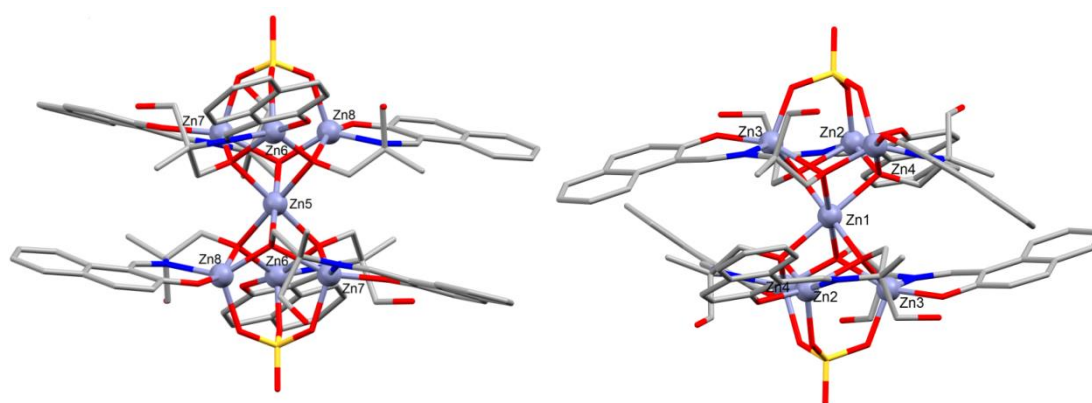


Εικόνα 37. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **4**, το κυβάνιο $\{Zn_4O_4\}$.



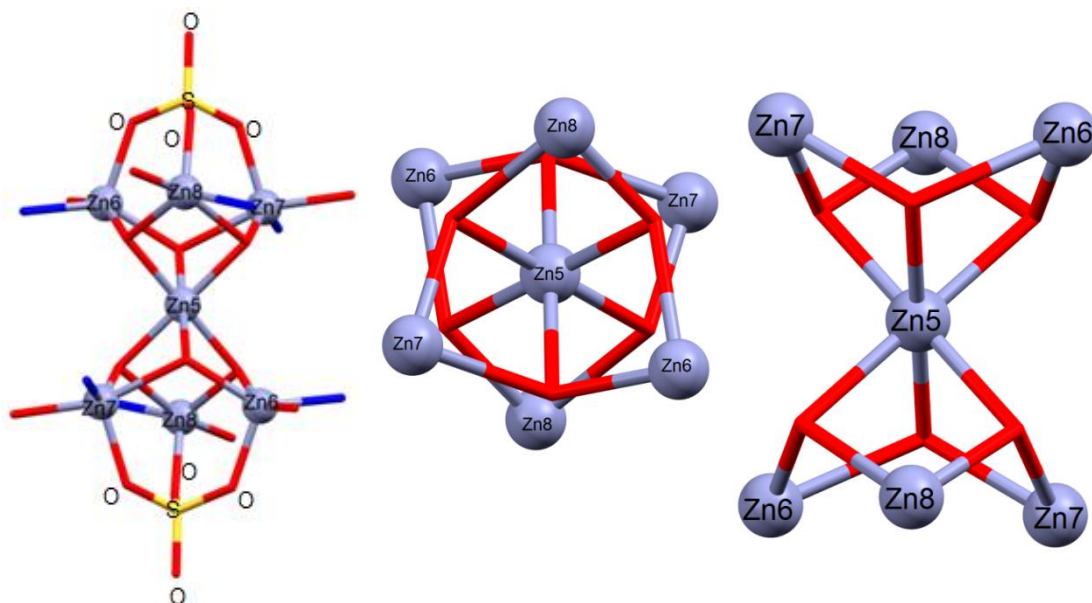
Εικόνα 38. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **4**.

Στην Εικόνα 39 παρουσιάζεται το επταπυρηνικό σύμπλοκο του Zn. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει σε τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας (P-1). Στο σύμπλοκο **5** ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από επτά άτομα Zn (Εικόνα 40). Η δομική μονάδα εμφανίζεται με δύο μορφές, μεταξύ των οποίων η μόνη διαφορά είναι πώς «τοποθετούνται» οι υποκαταστάτες στο χώρο (για λόγους συντομίας η παρακάτω περιγραφή αφορά στη μια μορφή του συμπλόκου). Οι δύο αυτές μορφές δεν εμφανίζουν καμία άλλη διαφορά πέραν του τρόπου τοποθέτησης των ligands γύρω από το μεταλλικό πυρήνα, παρότι ο τρόπος σύνδεσης των ligands είναι ίδιος και στις δύο περιπτώσεις.



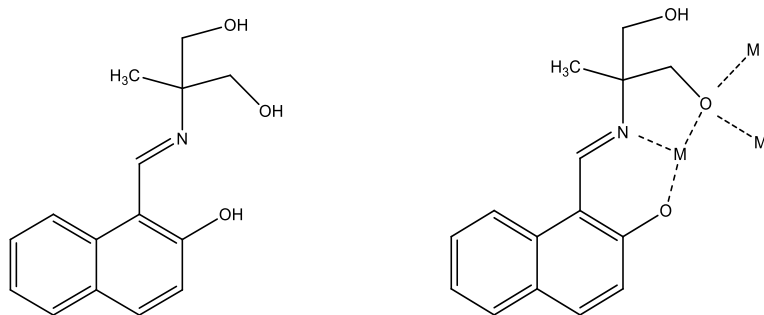
Εικόνα 39. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **5** στις δύο μορφές τις. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Οι δύο υπομονάδες ‘τρίγωνα’ του συμπλόκου αποτελούνται από τρία άτομα Zn που γεφυρώνονται η κάθε μία. Το κάθε τρίγωνο αποτελείται από τρία άτομα Zn, τρεις υποκαταστάτες και μια θεική ομάδα. Η θεική ομάδα λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ των τριών ατόμων Zn, ενώ εντός τριγώνου τα άτομα Zn ενώνονται μεταξύ τους ανά δύο από μια μονοατομική μ_3 -O γέφυρα. Το έβδομο άτομο Zn βρίσκεται στο κέντρο του συμπλόκου και αποτελεί ουσιαστικά τη «γέφυρα» μεταξύ των δύο υπομονάδων, με τα έξι άτομα O των υποκαταστατών να συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής του και να γίνονται γέφυρες μεταξύ του κεντρικού ατόμου Zn και των υπόλοιπων ατόμων Zn, όπως φαίνεται στην Εικόνα 40.



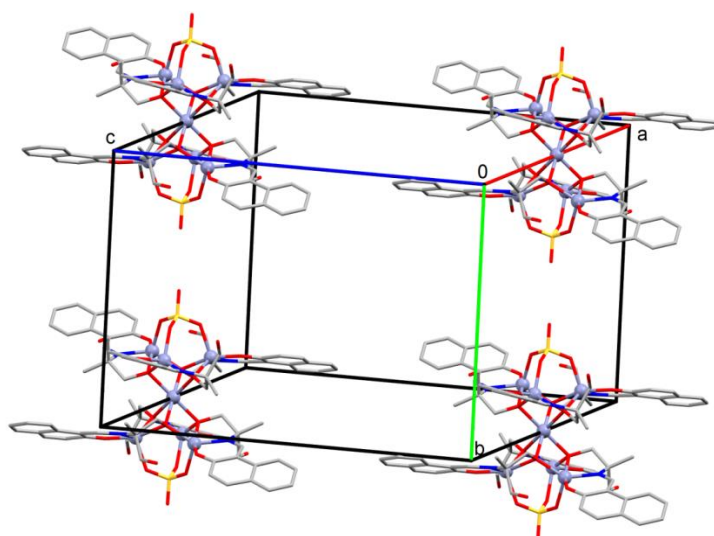
Εικόνα 40. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **5**. Στα αριστερά απεικονίζονται οι θεικές ομάδες καθώς και τα άτομα που ανήκουν στη σφαίρα συναρμογής των μετάλλων. Στα δεξιά απεικονίζονται μόνο τα μέταλλα και τα γεφυρωτικά άτομα O (το τριγωνικό αντίπρισμα). Στο κέντρο απεικονίζεται η κάτοψη του μεταλλικού κέντρου.

Η SO_4^{2-} ομάδα λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ των τριών ατόμων Zn, με τρόπο σύνδεσης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ και τετραεδρική γεωμετρία. Τα έξι άτομα Zn έχουν σφαίρα συναρμογής O_5N , με ένα άτομο N και δύο άτομα O από τον υποκαταστάτη, ένα άτομο O από τον υποκαταστάτη του διπλανού Zn και ένα άτομο O από τη θεική ομάδα, διευθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας, σύμφωνα με τον υπολογισμό του παράγοντα τ_{au5} . Το έβδομο άτομο Zn έχει σφαίρα συναρμογής O_6 , με ένα άτομο O από κάθε υποκαταστάτη, διευθετώντας γεωμετρία τριγωνικού αντιπρίσματος. Ο υποκαταστάτης είναι μερικώς αποπρωτονιωμένος (HL^{2-} , Εικόνα 41) και συναρμόζεται και στα έξι άτομα Zn με τον ίδιο τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^3:\mu_3$ ή $3.3_{123}1_11_1$ (Harris notation).



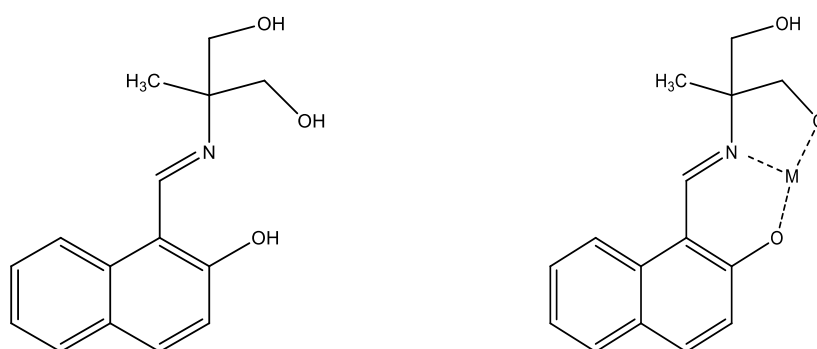
Εικόνα 41. Ο υποκαταστάτης H_3L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **5**.

Στο σύμπλοκο βρίσκονται επίσης συγκρυσταλλωμένα ένα ιόν $^+HNEt_3$, ένα μόριο $MeOH$ και 0.7 μόρια H_2O . Η απόσταση μεταξύ δύο διπλανών Zn είναι περίπου 3.65 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ των Zn του τριγώνου και του κεντρικού ατόμου Zn είναι περίπου 3.20 Å. Οι γωνίες μεταξύ των τριών ατόμων Zn και του κεντρικού ατόμου Zn κυμαίνονται γύρω στις 70°. Στη μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλώνουν τέσσερις δομικές μονάδες (Εικόνα 42). Στο σύμπλοκο δεν εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις τύπου $\pi \cdots \pi$. Αρκετοί ενδο- και δια-μοριακοί δεσμοί H εμφανίζονται να σταθεροποιούν τη δομική μονάδα αλλά όχι και δομικές μονάδες μεταξύ τους.

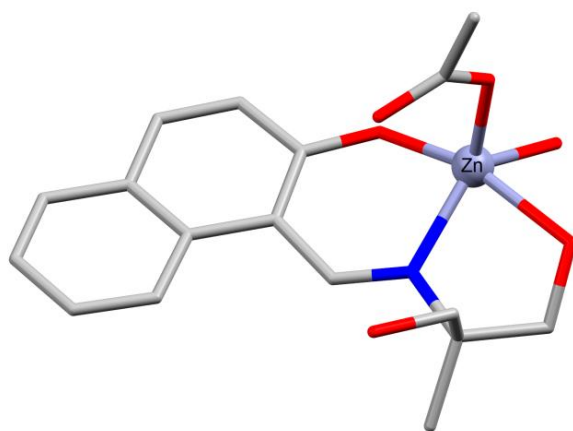


Εικόνα 42. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **5**.

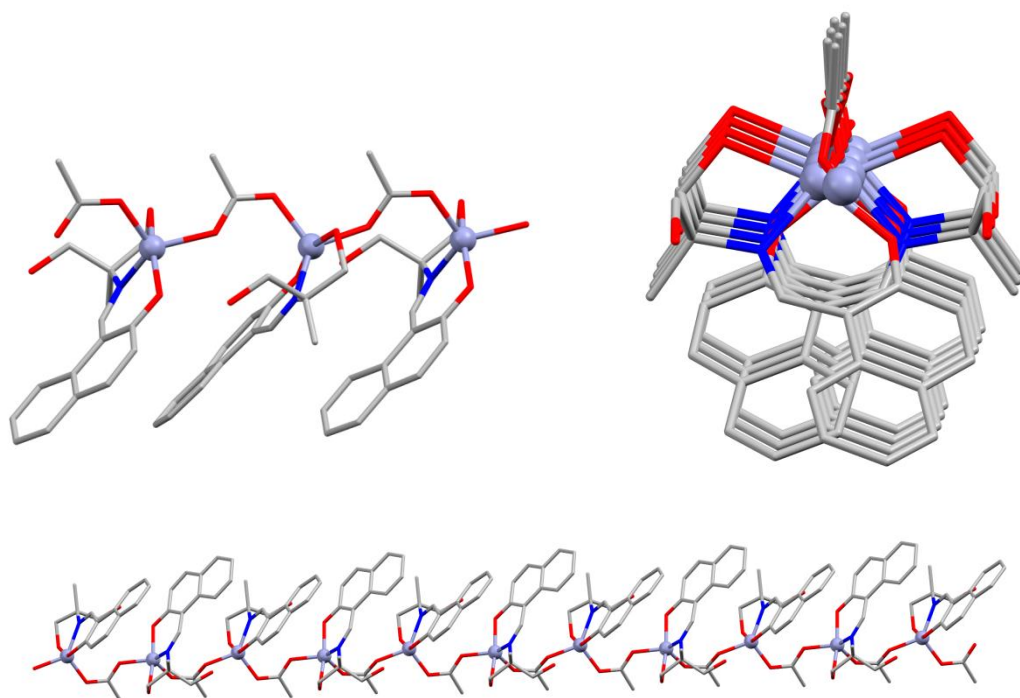
Στην Εικόνα 44 παρουσιάζεται το μονοπυρηνικό σύμπλοκο **6**. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει σε ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας (Pca21). Στο σύμπλοκο **6** ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από ένα άτομο Zn. Η δομική μονάδα πολυμερίζεται μέσω ατόμων O. Μεταξύ των δύο ατόμων Zn υπάρχει η τριατομική γέφυρα O_{acetate} (O-C-O), η οποία υιοθετεί τρόπο ένταξης syn-anti-η¹:η¹:μ. Η σφαίρα ένταξης του Zn, O₄N, αποτελείται από ένα άτομο N και δύο άτομα O του υποκαταστάτη και δύο άτομα O, ένα από κάθε μία από τις δύο ομάδες που πολυμερίζουν τις δομικές ομάδες, διευθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας, σύμφωνα με τον υπολογισμό του παράγοντα τ_{av5}. Ο υποκαταστάτης εμφανίζεται μερικώς αποπρωτονιωμένος (H₂L⁻, Εικόνα 43) με τρόπο ένταξης η¹:η¹:η¹:μ₁ ή 1.111 (Harris notation). Στο πολυμερές οι υποκαταστάτες έχουν συναρμοστεί κατά την ίδια διεύθυνση αλλά όχι ίδια φορά, όπως φαίνεται στην Εικόνα 45.



Εικόνα 43. Ο υποκαταστάτης H₃L⁻ και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **6**.

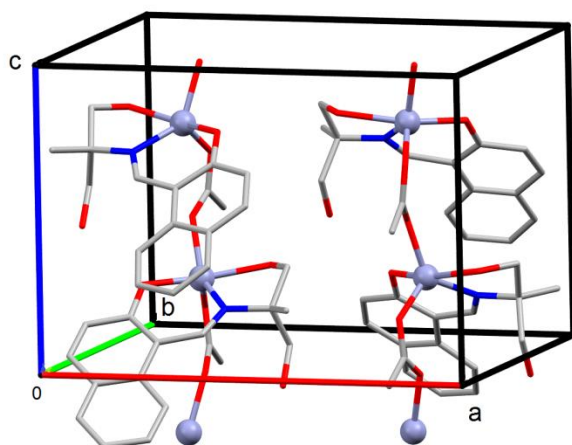


Εικόνα 44. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **6**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.



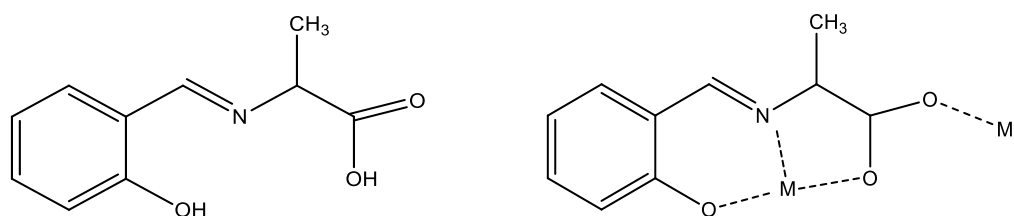
Εικόνα 45. Απεικόνιση του πολυμερούς του συμπλόκου **6**.

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών Zn είναι 4.948 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ τριών Zn είναι 9.841 Å. Η γωνία μεταξύ τριών ατόμων Zn είναι 167.90°. Στη μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλώνουν τέσσερις δομικές μονάδες (Εικόνα 46). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι παρά την παρουσία των βενζολικών δακτυλίων δεν εμφανίζονται π···π αλληλεπιδράσεις, ενώ μεγάλος αριθμός ενδο- και δια-μοριακών δεσμών H, μεταξύ των chains αλλά και στο ίδιο chain, σταθεροποιεί τη δομή.

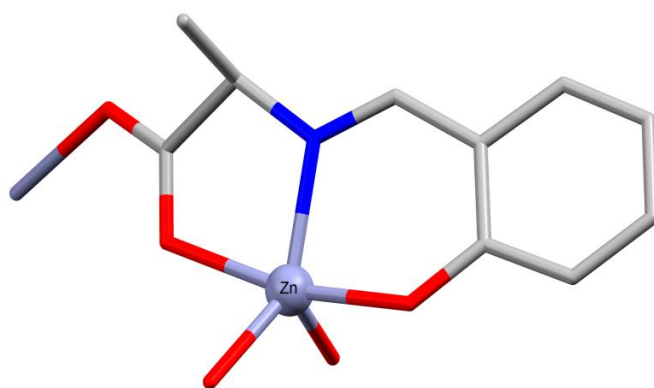


Εικόνα 46. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου **6**.

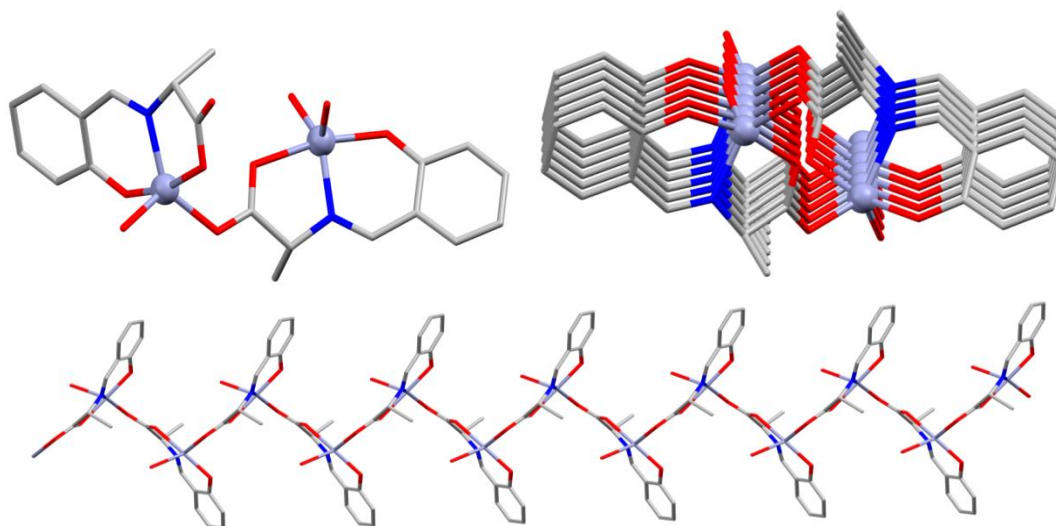
Στην Εικόνα 48 παρουσιάζεται το μονοπυρηνικό σύμπλοκο **7**. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει σε ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας (Pbca). Στο σύμπλοκο **7** ο μεταλλικός πυρήνας αποτελείται από ένα άτομο Zn. Ο πολυμερισμός των δομικών μονάδων γίνεται μέσω ατόμων O των υποκαταστατών (Εικόνα 49). Μεταξύ των δύο ατόμων Zn υπάρχει η τριατομική γέφυρα O_{acetate} (O-C-O), η οποία εμφανίζει τρόπο ένταξης syn-anti-η¹:η¹:μ. Η σφαίρα ένταξης O₅N του Zn περιλαμβάνει ένα άτομο N και δύο άτομα O του ίδιου υποκαταστάτη, ένα άτομο O άλλου υποκαταστάτη και ένα άτομο O από μόριο H₂O, διευθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας, σύμφωνα με τον υπολογισμό του παράγοντα ται5. Ο υποκαταστάτης εμφανίζεται πλήρως αποπρωτονιωμένος (L⁻², Εικόνα 47) με τρόπο ένταξης η¹:η¹:η¹:η¹:μ ή 2.121₁1₁1₁ (Harris notation).



Εικόνα 47. Ο υποκαταστάτης H₂L και ο τρόπος ένταξης στο σύμπλοκο **7**.

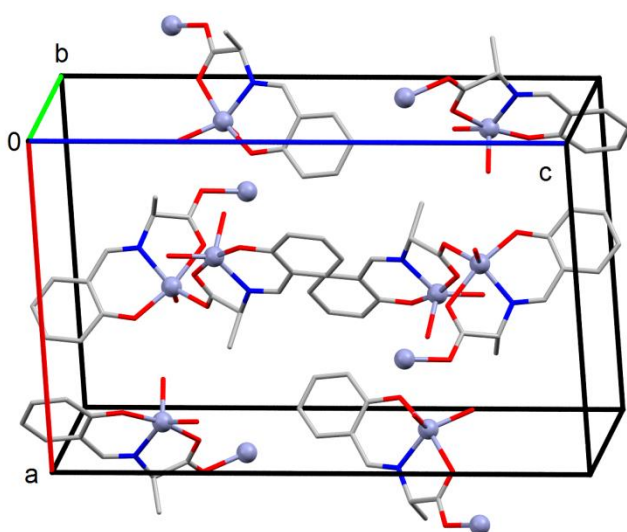


Εικόνα 48. Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**. Οι διαλύτες πλέγματος καθώς και τα συγκρυσταλλωμένα ιόντα παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.



Εικόνα 49. Το πολυμερές του συμπλόκου 7.

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών Zn είναι 5.196 Å, ενώ η απόσταση μεταξύ τριών Zn είναι 7.202 Å. Η γωνία μεταξύ τριών ατόμων είναι 87.75°. Στη μοναδιαία κυψελίδα κρυσταλλώνουν οχτώ δομικές μονάδες (Εικόνα 50). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι και σε αυτό το σύμπλοκο, παρά την παρουσία των βενζολικών δακτυλίων, δεν εμφανίζονται π···π αλληλεπιδράσεις. Παρόλα αυτά εμφανίζεται πλήθος δια- και ενδο-μοριακών δεσμών H.

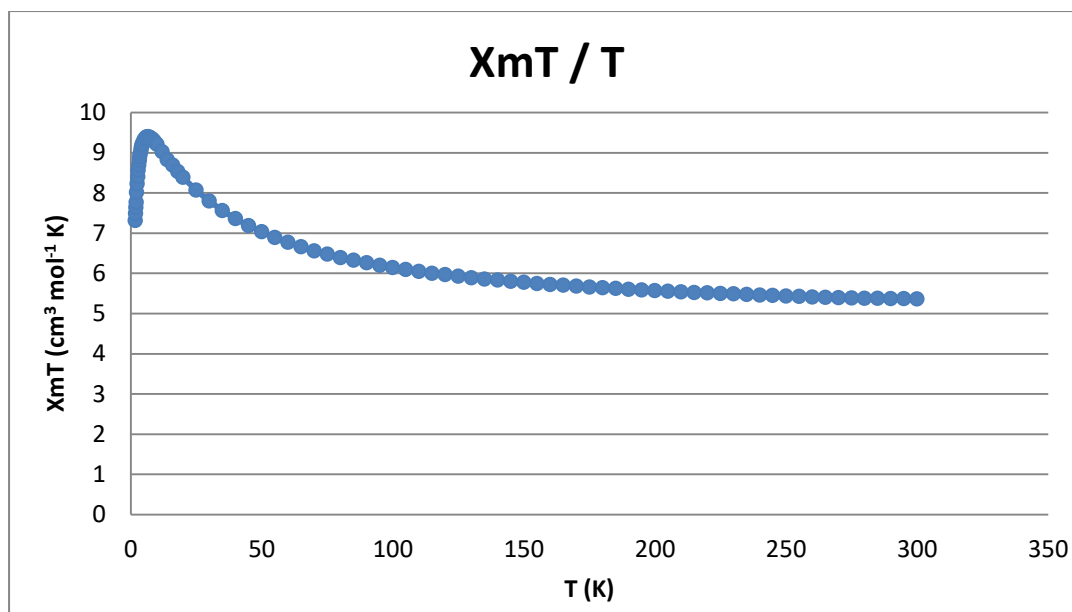


Εικόνα 50. Η μοναδιαία κυψελίδα του συμπλόκου 7.

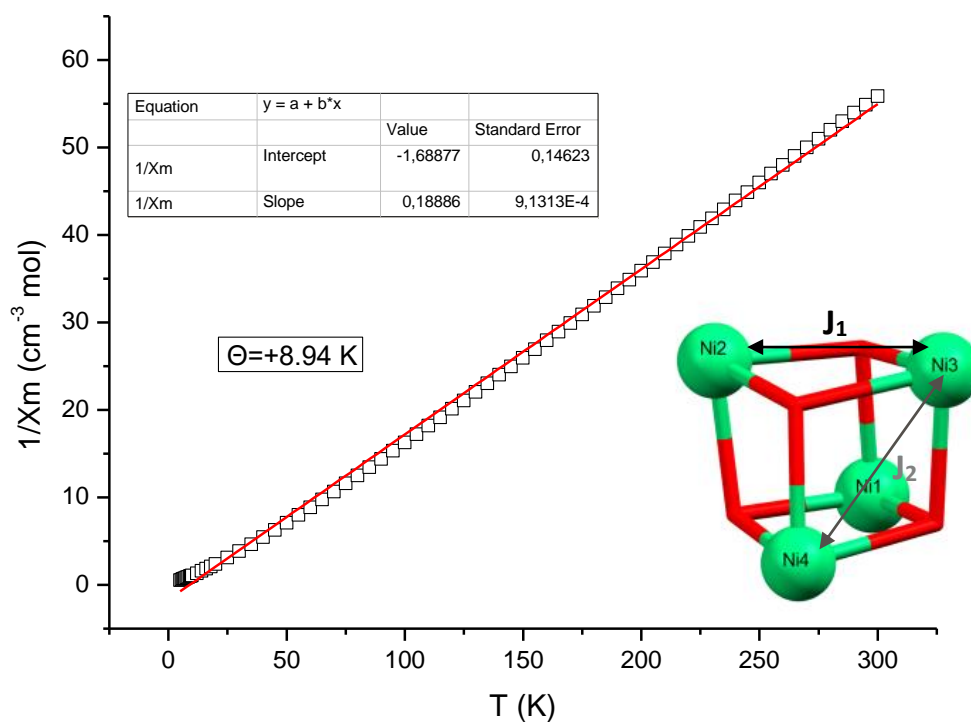
Δ.4 Μαγνητικές ιδιότητες συμπλόκων

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1** και **3** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_m T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T (*dc molar magnetic susceptibility measurements*) και σε εύρος θερμοκρασιών 5 - 300 K. Τα αποτελέσματα για τα σύμπλοκα **1** και **3** παρουσιάζονται ως $\chi_m T$ συναρτήσει T . Επίσης, εκτός από την ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, έγινε και υπολογισμός των σταθερών σύζευξης J και του παράγοντα g μεταξύ των μαγνητικών κέντρων και συσχετισμός αυτών με δομικά χαρακτηριστικά. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με την χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi. Επίσης, για το σύμπλοκο **1** πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη χρήση της μεθόδου Kambe Vector και την εξίσωση Van Vleck.

Για το σύμπλοκο **1** με μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Ni}_4\text{O}_4\}$, η τιμή $\chi_m T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι $5.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, λίγο υψηλότερα από την αναμενόμενη θεωρητική τιμή $5.06 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για τέσσερα ιόντα Ni ($g=2.25$). Η τιμή του $\chi_m T$ παραμένει σχεδόν σταθερή καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται μέχρι τους $\sim 150 \text{ K}$, στο σημείο που αρχίζει και αυξάνεται για να φτάσει στη μέγιστη τιμή $9.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 6.5 K και έπειτα μειώνεται μέχρι την τελική τιμή $7.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K (Εικόνα 51). Βάσει αυτής της συμπεριφοράς δηλώνεται η παρουσία κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων. Οι κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών κέντρων επιβεβαιώνονται και από τη θετική τιμή της σταθεράς Weiss, $\Theta = +8.94 \text{ K}$, η οποία υπολογίστηκε από το διάγραμμα Currie-Weiss (Εικόνα 52).



Εικόνα 51. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**.

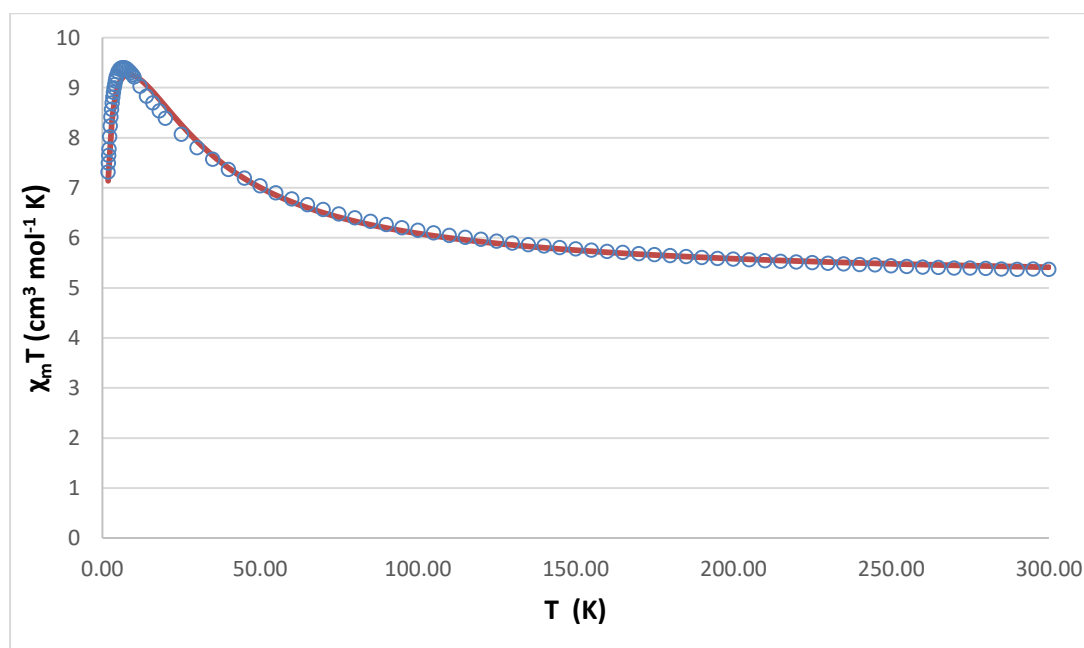


Εικόνα 52. Το διάγραμμα Currie-Weiss για το σύμπλοκο **1**. Η θετική τιμή της σταθεράς $\Theta = +8.94$ K δηλώνει τις κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων.

Με σκοπό να διερευνηθεί σε βάθος η μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου προσομοιώθηκαν τα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιώντας το μοντέλο 2- J (Εικόνα 52) και την παρακάτω Χαμιλτονιανή (9).

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_4) - 2J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3) \quad (9)$$

Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των γειτονικών μετάλλων σε ένα κυβάνιο Ni καθορίζεται από τη τιμή της γωνίας Ni-O-Ni, με την τιμή αυτής άνω των 100° να αλλάζει την αλληλεπίδραση από σιδηρομαγνητική σε αντισιδηρομαγνητική. Έτσι, στη Χαμιλτονιανή (9) υποθέτουμε τις αλληλεπιδράσεις J_1 , μεταξύ των Ni₁-Ni₂, Ni₁-Ni₃, Ni₁-Ni₄, Ni₂-Ni₄ και Ni₃-Ni₄, και μία αλληλεπίδραση, J_2 , μεταξύ των Ni₂-Ni₃ (Ni₂-O3A-Ni₃ = 100.18°). Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Phi και τη Χαμιλτονιανή (9) υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J_1 = 5.39 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -6.14 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.25$ (Εικόνα 53).



Εικόνα 53. Η θεωρητική προσομοίωση στο διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 1.

Για το σύμπλοκο **1** ακολουθήσαμε και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με χρήση της μεθόδου Kambe Vector για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck. Στο τετραπυρηνικό σύμπλοκο τα ιόντα Ni επικοινωνούν μεταξύ τους σύμφωνα με την παραπάνω Χαμιλτονιανή **(9)**.

$$\text{Ορίζουμε ως } S\hat{A} = S\hat{2} + S\hat{3}, \text{ με το } S_A \text{ να παίρνει τιμές } 2, 1, 0 \quad (10)$$

$$\text{και } S\hat{B} = S\hat{1} + S\hat{4}, \text{ με το } S_B \text{ να παίρνει τιμές } 2, 1, 0 \quad (11)$$

$$\text{Θέτουμε ως } S\hat{T} = S\hat{A} + S\hat{B}, \text{ με το } S_T \text{ να παίρνει τιμές } 4, 3, 2, 1, 0 \quad (12)$$

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

$$S_T(S_T+1) = S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1) + 2S\hat{A}S\hat{B}$$

$$S_T(S_T+1) = S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1) + 2(S\hat{2} + S\hat{3})(S\hat{1} + S\hat{4})$$

$$S_T(S_T+1) = S_A(S_A+1) + S_B(S_B+1) + 2(S\hat{1}S\hat{2} + S\hat{1}S\hat{3} + S\hat{4}S\hat{2} + S\hat{4}S\hat{3})$$

$$2(S\hat{1}S\hat{2} + S\hat{1}S\hat{3} + S\hat{4}S\hat{2} + S\hat{4}S\hat{3}) = S_T(S_T+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1) \quad (13)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο $2(S\hat{1}S\hat{2} + S\hat{1}S\hat{3} + S\hat{4}S\hat{2} + S\hat{4}S\hat{3})$ στην εξίσωση **9**:

$$\hat{H} = -J_1[S_T(S_T+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] - 2J_1[S\hat{1}S\hat{4}] - 2J_2[S\hat{2}S\hat{3}] \quad (14)$$

Παρομοίως εφαρμόζουμε την ιδιότητα $\hat{a}^2 = a(a+1)$ στην ισότητα **10**

$$S_A(S_A+1) = S_2(S_2+1) + S_3(S_3+1) + 2S\hat{2}S\hat{3}$$

$$2S\hat{2}S\hat{3} = S_A(S_A+1) - S_2(S_2+1) - S_3(S_3+1) \quad (15)$$

Καθώς και στην ισότητα **11**

$$S_B(S_B+1) = S_1(S_1+1) + S_4(S_4+1) + 2S\hat{1}S\hat{4}$$

$$2S\hat{1}S\hat{4} = S_B(S_B+1) - S_1(S_1+1) - S_4(S_4+1) \quad (16)$$

Αντικαθιστούμε τον όρο $2S\hat{2}S\hat{3}$ **(15)** και τον όρο $2S\hat{1}S\hat{4}$ **(16)** στην εξίσωση **14** οπότε προκύπτει η Χαμιλτονιανή εξίσωση:

$$\hat{H} = -J_1[S_T(S_T+1) - S_1(S_1+1) - S_A(S_A+1) - S_4(S_4+1)] - J_2[S_A(S_A+1) - S_2(S_2+1) - S_3(S_3+1)] \quad (17)$$

Από την εξίσωση **17** βρίσκουμε την ενέργεια E_{ST} για κάθε κατάσταση S_T και για κάθε κατάσταση S_A σύμφωνα με τον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τιμές του E_{ST} για κάθε κατάσταση S_T και S_A .

S_A	S_T	E_{ST}
2	4	$-10J_1 - 2J_2$
	3	$-2J_1 - 2J_2$
	2	$4J_1 - 2J_2$
1	3	$-6J_1 + 2J_2$
	2	$2J_2$
	1	$4J_1 + 2J_2$
0	2	$-2J_1 + 4J_2$
	1	$2J_1 + 4J_2$
	0	$4J_1 + 4J_2$

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell- Boltzmann για το σύμπλοκο **1**:

$$\chi = \frac{N \beta^2 g^2}{3KT} \frac{\sum_{S_T} (S_T+1)(2S_T+1)e^{-(E_{ST,SA})/KT}}{\sum (2S_T+1)e^{-(E_{ST,SA})/KT}} \quad (18)$$

και θέτουμε τον όρο $(N \beta^2 g^2)/3KT = C$ **(19)**

Οπότε προκύπτει η σχέση:

$$\chi = C^* \frac{\sum_{S_T} (S_T+1)(2S_T+1)e^{-(E_{ST,SA})/KT}}{\sum (2S_T+1)e^{-(E_{ST,SA})/KT}} \quad (20)$$

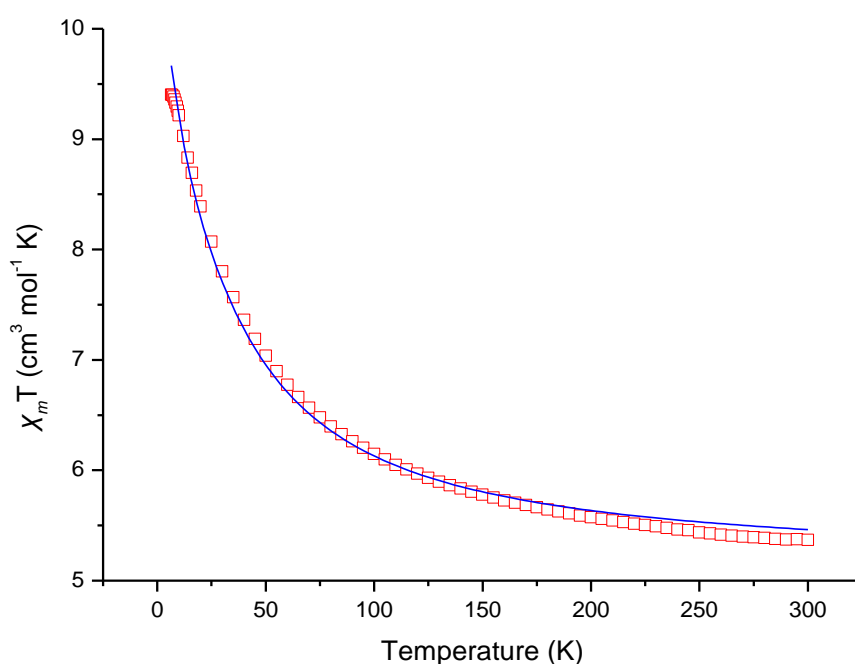
Αντικαθιστώντας στην εξίσωση **20** τις τιμές S_T και τις αντίστοιχες τιμές $E_{ST,SA}$ προκύπτει:

$$\chi = C^* \left(\frac{\frac{10J_1+2J_2}{9e^{-\frac{10J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{2J_1+2J_2}{7e^{-\frac{2J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1+2J_2}{5e^{-\frac{-4J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{6J_1-2J_2}{7e^{-\frac{6J_1-2J_2}{KT}}} + \frac{-2J_2}{5e^{-\frac{-2J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1-2J_2}{3e^{-\frac{-4J_1-2J_2}{KT}}} + \frac{2J_1-4J_2}{5e^{-\frac{2J_1-4J_2}{KT}}} + \frac{-2J_1-4J_2}{3e^{-\frac{-2J_1-4J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1-4J_2}{e^{-\frac{-4J_1-4J_2}{KT}}}}{\frac{10J_1+2J_2}{9e^{-\frac{10J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{2J_1+2J_2}{7e^{-\frac{2J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1+2J_2}{5e^{-\frac{-4J_1+2J_2}{KT}}} + \frac{6J_1-2J_2}{7e^{-\frac{6J_1-2J_2}{KT}}} + \frac{-2J_2}{5e^{-\frac{-2J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1-2J_2}{3e^{-\frac{-4J_1-2J_2}{KT}}} + \frac{2J_1-4J_2}{5e^{-\frac{2J_1-4J_2}{KT}}} + \frac{-2J_1-4J_2}{3e^{-\frac{-2J_1-4J_2}{KT}}} + \frac{-4J_1-4J_2}{e^{-\frac{-4J_1-4J_2}{KT}}}} \right) \quad (21)$$

Απλοποιώντας την εξίσωση **21** και θέτοντας $x = J_1/kT$ και $y = J_2/kT$ προκύπτει η εξίσωση **22**:

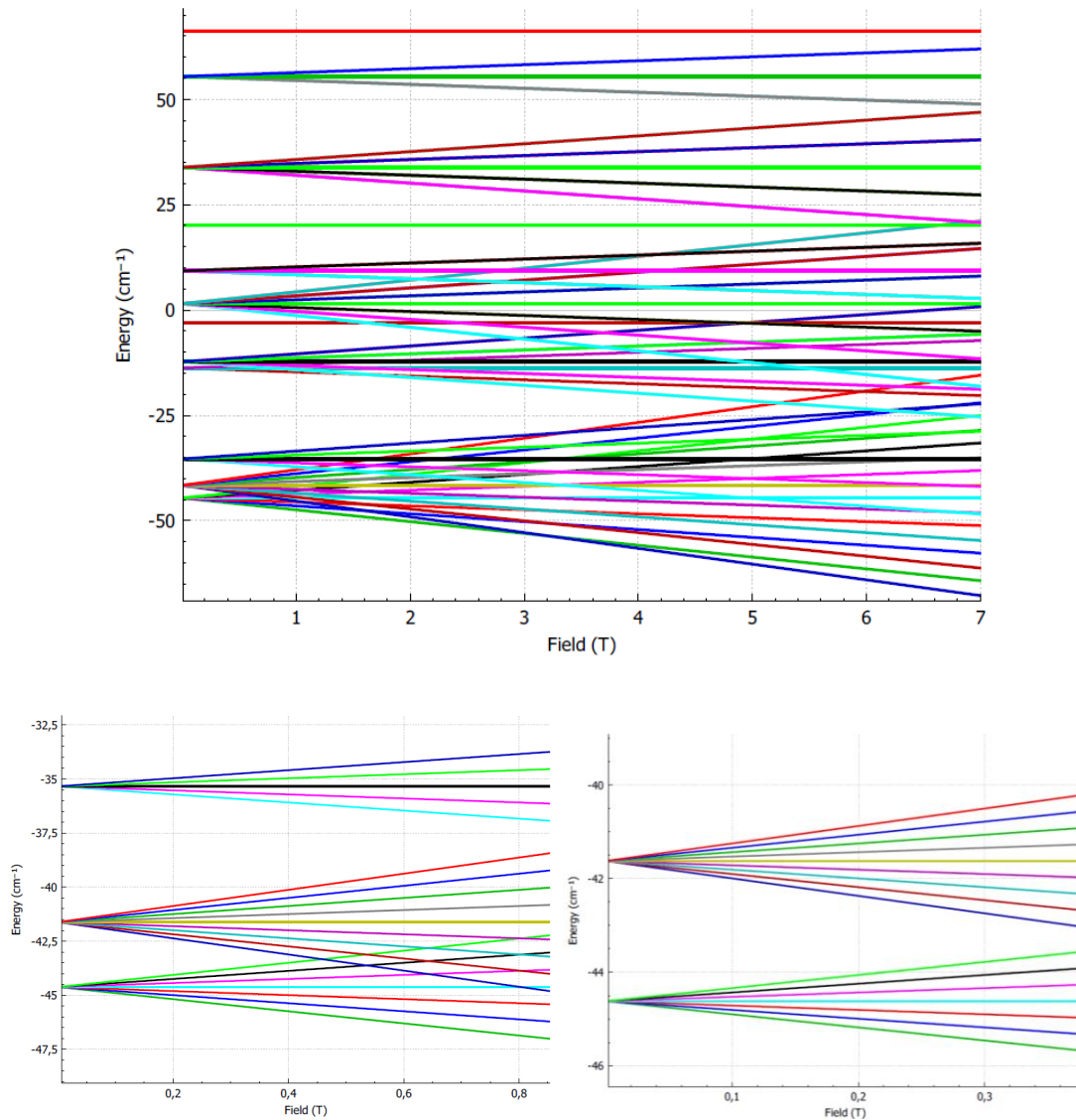
$$\chi = C^* \frac{180e^{(10x+2y)} + 84e^{(2x+2y)} + 30e^{(-4x+2y)} + 84e^{(6x-2y)} + 30e^{(-2y)} + 6e^{(-4x-2y)} + 30e^{(2x-4y)} + 6e^{(-2x-4y)}}{9e^{(10x+2y)} + 7e^{(2x+2y)} + 5e^{(-4x+2y)} + 7e^{(6x-2y)} + 5e^{(-2y)} + 3e^{(-4x-2y)} + 5e^{(2x-4y)} + 3e^{(-2x-4y)} + e^{(-4x-4y)}} \quad (22)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση **21** στις πειραματικές τιμές προέκυψε το διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T (Εικόνα 54). Από τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίστηκαν οι παράμετροι ανταλλαγής $J_1 = 1.91 \text{ cm}^{-1}$ και $J_2 = 17.13 \text{ cm}^{-1}$ και η τιμή $g = 2.10$.



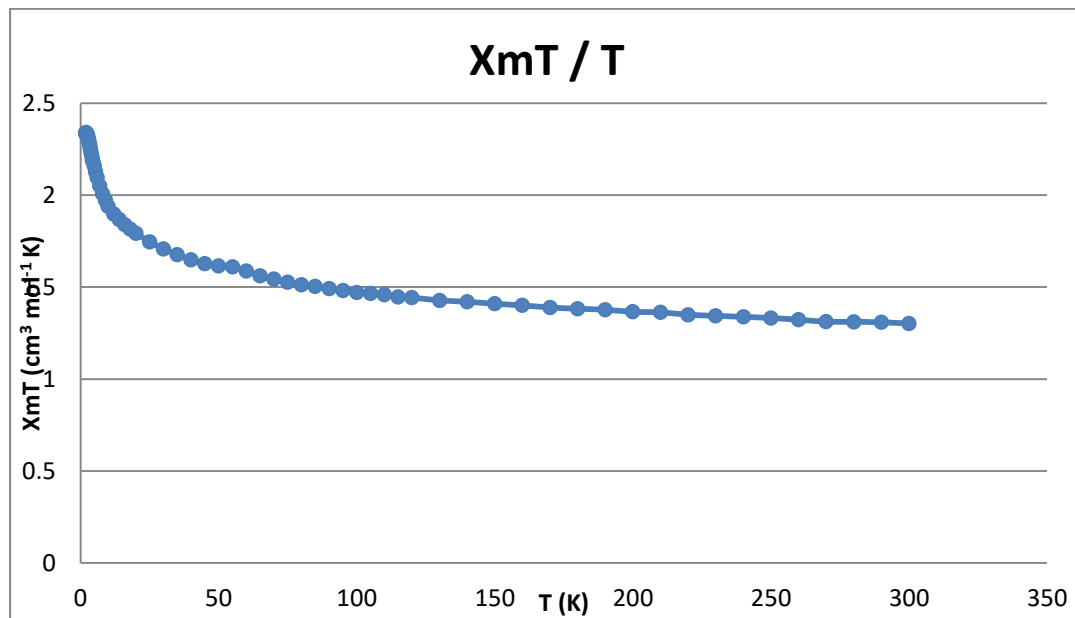
Εικόνα 54. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**. Η συνεχόμενη μπλε γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης **22** στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 6.5-300K.

Από το διάγραμμα Zeeman το spin θεμελιώδους κατάστασης βρέθηκε να είναι $S=3$, με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S=4$) να βρίσκεται 3 cm^{-1} υψηλότερα και τη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ($S=2$) να βρίσκεται 9 cm^{-1} υψηλότερα (Εικόνα 55).

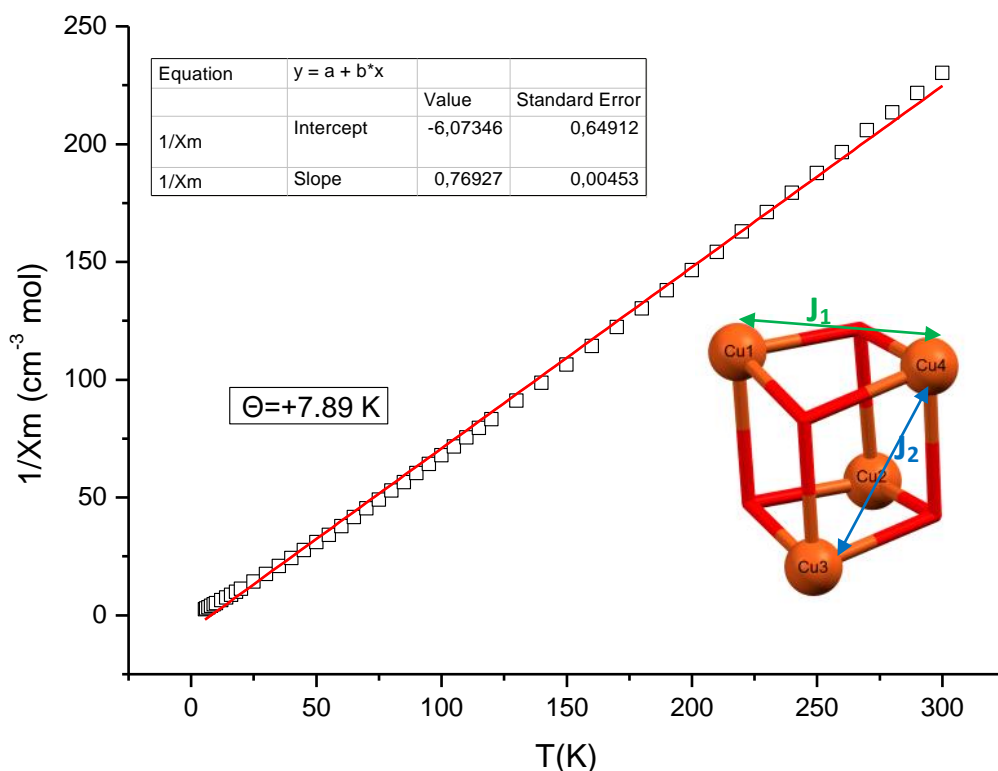


Εικόνα 55. Διάγραμμα Zeeman για το σύμπλοκο **1**, όπου διακρίνονται η θεμελιώδης, η πρώτη και δεύτερη διεγερμένη κατάσταση spin.

Για το σύμπλοκο **3** με μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$, η τιμή $\chi_m T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι $1.30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, τιμή λίγο χαμηλότερη συγκριτικά με την τιμή $1.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που θεωρητικά αναμένεται για τέσσερα ιόντα Cu ($g=1.88$). Η τιμή του $\chi_m T$ παραμένει σχεδόν σταθερή ενώ η θερμοκρασία ελαττώνεται μέχρι τους $\sim 150 \text{ K}$, όπου αρχίζει να αυξάνεται για να φτάσει στη μέγιστη τιμή $2.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5K (Εικόνα 56). Δεδομένης αυτής της συμπεριφοράς γίνεται κατανοητή η παρουσία κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μετάλλων. Οι κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις επιβεβαιώνονται και από τη θετική τιμή της σταθεράς Weiss, $\Theta = +7.89 \text{ K}$, η οποία υπολογίστηκε από το διάγραμμα Currie-Weiss (Εικόνα 57).



Εικόνα 56. Διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **3**.

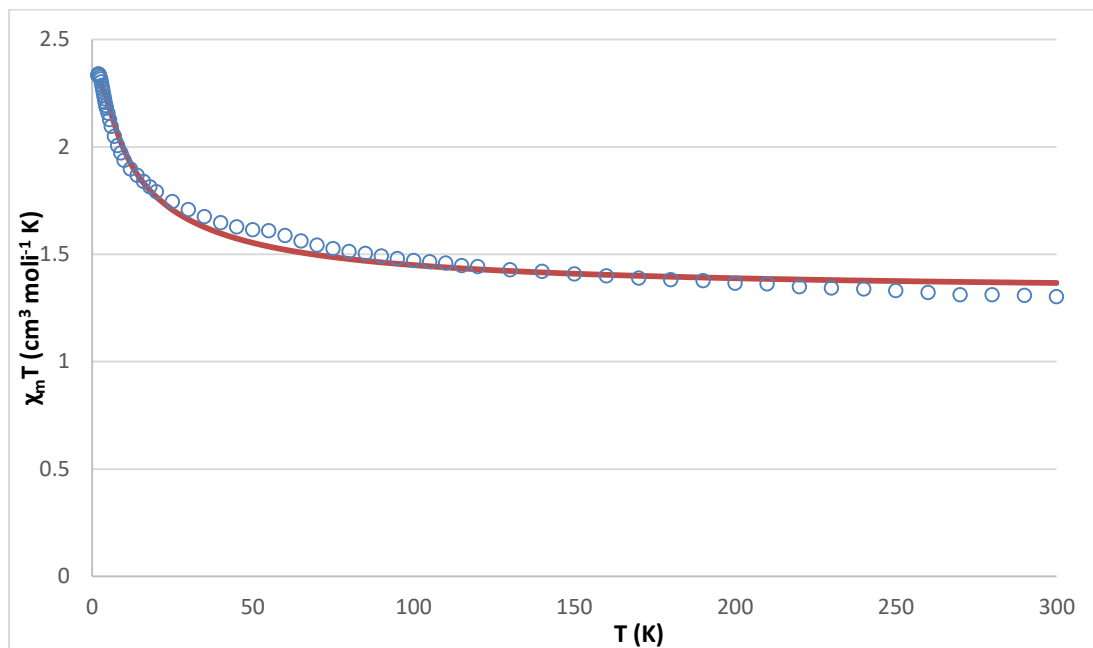


Εικόνα 57. Το διάγραμμα Currie-Weiss για το σύμπλοκο **3**. Η θετική τιμή της σταθεράς $\Theta = +7.89 \text{ K}$ δηλώνει τις κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μετάλλων.

Η περαιτέρω διερεύνηση της μαγνητικής συμπεριφοράς έγινε με προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας το μοντέλο $2-J$ (Εικόνα 57) και την παρακάτω Χαμιλτονιανή **(23)**. Το κυβάνιο με πυρήνα $\{\text{Cu}_4\text{O}_4\}$ ανήκει στην κατηγορία Π ή $(2+4)$, όπου τέσσερις από τις αποστάσεις Cu-O είναι μεγαλύτερες από τις υπόλοιπες και παράλληλες μεταξύ τους ($\text{Cu1-O2A}=2.3885\text{\AA}$, $\text{Cu3-O2C}=2.2953\text{\AA}$, $\text{Cu4-O2B}=2.3573\text{\AA}$, $\text{Cu2-O2D}=2.4827\text{\AA}$), ορίζοντας με αυτόν τον τρόπο δύο διμερή $\{\text{Cu}_2\text{O}_2\}$. Εισάγονται λοιπόν δύο παράμετροι J , η μία εκ των οποίων αφορά την αλληλεπίδραση των μετάλλων εντός του διμερούς, J_1 , και η άλλη αφορά την αλληλεπίδραση των μετάλλων μεταξύ των διμερών, J_2 .

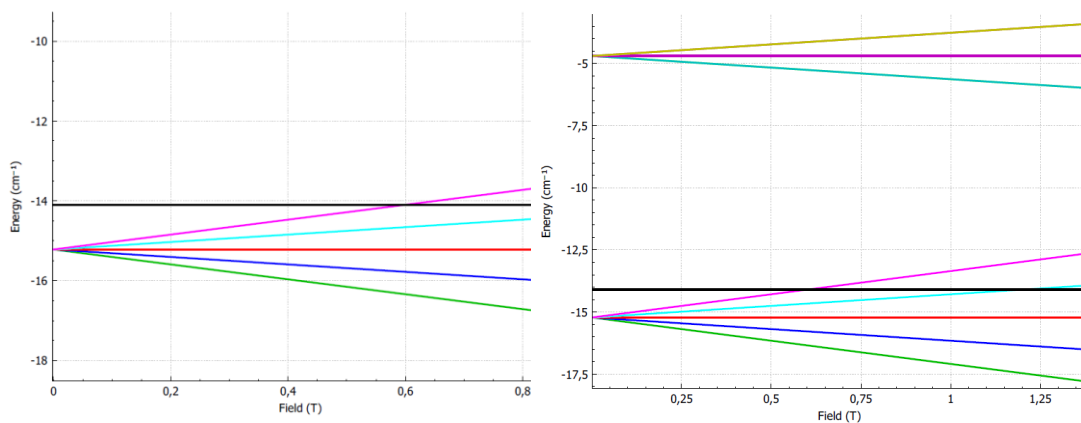
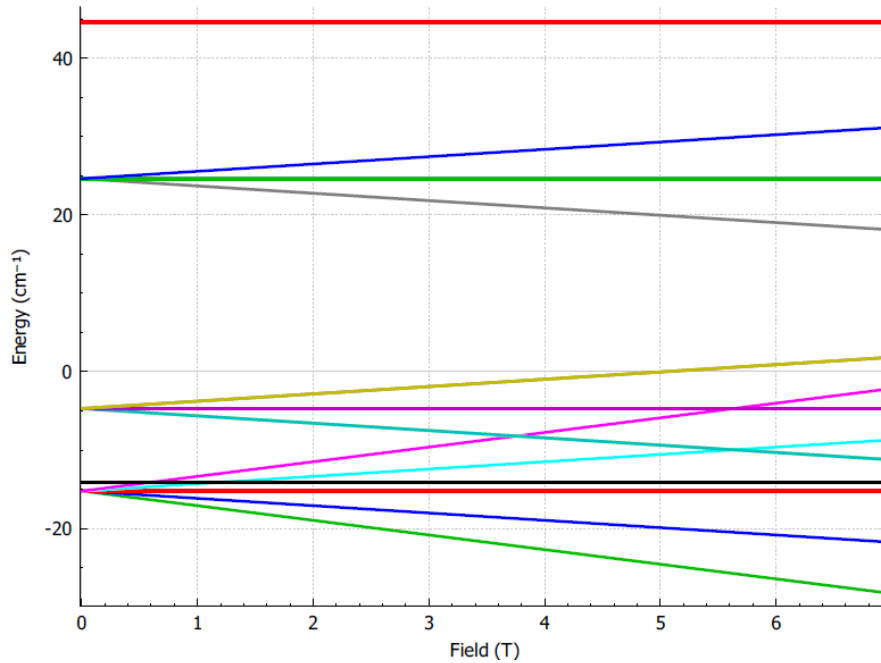
$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_3) \quad (23)$$

Σύμφωνα με τη Χαμιλτονιανή (23) υποθέτουμε τις αλληλεπιδράσεις J_1 , μεταξύ των $\text{Cu}_1\text{-Cu}_4$ και $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3$, και μία αλληλεπίδραση, J_2 , μεταξύ $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$, $\text{Cu}_1\text{-Cu}_3$, $\text{Cu}_2\text{-Cu}_4$ και $\text{Cu}_3\text{-Cu}_4$. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Phi και τη Χαμιλτονιανή (23) υπολογίστηκαν οι παράμετροι $J_1 = -4.77\text{cm}^{-1}$, $J_2 = 9.96\text{cm}^{-1}$ και $g = 1.88$.



Εικόνα 58. Η θεωρητική προσομοίωση στο διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 3.

Από το διάγραμμα Zeeman το spin θεμελιώδους κατάστασης βρέθηκε να είναι $S=2$, με την πρώτη διεγερμένη κατάσταση ($S=0$) να βρίσκεται 1 cm^{-1} υψηλότερα και τη δεύτερη διεγερμένη κατάσταση ($S=1$) να βρίσκεται 10.5 cm^{-1} υψηλότερα (Εικόνα 59).



Εικόνα 59. Διάγραμμα Zeeman για το σύμπλοκο **3**, όπου διακρίνονται η θεμελιώδης, η πρώτη και δεύτερη διεγερμένη κατάσταση spin.

E. Συμπεράσματα

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετήθηκαν τρεις βάσεις Schiff ως υποκαταστάτες στη χημεία ένταξης των μετάλλων μετάπτωσης Co, Ni, Cu και Zn. Επτά νέες ενώσεις συναρμογής συντέθηκαν και μελετήθηκαν τα δομικά χαρακτηριστικά τους, καθώς και τα μαγνητικά χαρακτηριστικά όπου αυτό ήταν εφικτό. Στις ενώσεις **1,3** και **4** ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε, H_3L , οδήγησε στην απομόνωση μια οικογένειας κυβανίων των μετάλλων Ni, Cu και Zn αντίστοιχα. Στις ενώσεις **3** και **4** ο υποκαταστάτης υιοθετεί τον ίδιο τρόπο ένταξης χρησιμοποιώντας 3 από τις 4 πιθανές θέσεις συναρμογής, ενώ την ένωση **1** βρέθηκε να χρησιμοποιεί και τις 4 θέσεις συναρμογής του. Στην ένωση **2** ο υποκαταστάτης υιοθετεί τον ίδιο τρόπο ένταξης και στα δύο άτομα Co του μεταλλικού κέντρου, με ενεργές και τις 4 θέσεις συναρμογής του. Ο επόμενος υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε, H_3L' , ήταν δομικά παρόμοιος με τον προηγούμενο και οδήγησε στην απομόνωση των ενώσεων **5** και **6**, που αφορούν ένα επταπυρηνικό σύμπλοκο και ένα πολυμερές ένταξης του Zn αντίστοιχα. Στις ενώσεις αυτές ο υποκαταστάτης εμφανίζεται να συναρμολύεται στα μεταλλικά κέντρα χρησιμοποιώντας τις 3 από τις 4 δυνητικές θέσεις συναρμογής του. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης H_2L'' και απομονώθηκε ακόμα το πολυμερές ένταξης **7**, όπου ο υποκαταστάτης έχει ενεργές και τις τέσσερις θέσεις συναρμογής. Για τα κυβάνια του Cu και του Ni πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις από τις οποίες προέκυψε ότι τα σύμπλοκα παρουσιάζουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, με $J_1 = 5.39 \text{ cm}^{-1}$ και $J_2 = -6.14 \text{ cm}^{-1}$ για το σύμπλοκο του Ni και $J_1 = -6.5 \text{ cm}^{-1}$ και $J_2 = 12 \text{ cm}^{-1}$ για το σύμπλοκο του Cu, ενώ το κυβάνιο του Zn και το σύμπλοκο του Co, καθώς και τα δύο πολυμερή του Zn, δεν παρουσίαζαν μαγνητικό ενδιαφέρον.

ΣΤ. Παράρτημα πινάκων

Πίνακας 3. Οι γωνίες (°) μεταξύ των ατόμων Ni για το σύμπλοκο **1**.

Ni1-O3C-Ni2	94.88	Ni2-O1M-Ni3	98.48
Ni1-O3A-Ni2	95.73	Ni2-O3A-Ni3	100.18
Ni1-O3B-Ni3	95.85	Ni2-O1M-Ni4	98.64
Ni1-O3A-Ni3	96.50	Ni2-O3C-Ni4	99.17
Ni1-O3B-Ni4	95.37	Ni3-O3B-Ni4	98.18
Ni1-O3C-Ni4	94.88	Ni3-O1M-Ni4	98.26

Πίνακας 4. Οι αποστάσεις (Å) μεταξύ των ατόμων Ni για το σύμπλοκο **1**.

Ni1-Ni2	3.014
Ni1-Ni3	3.034
Ni1-Ni4	3.031
Ni2-Ni3	3.145
Ni2-Ni4	3.138
Ni3-Ni4	3.139

Πίνακας 5. Επιλεγμένες γωνίες (°) και αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο **2**.

Co2-Co1-O2A	134.5(1)	Co1-O2A	1.888
Co2-Co1-O14A	40.16(9)	Co1-O14A	1.930
Co2-Co1-N1A	88.2(1)	Co1-N1A	1.935
Co2-Co1-O2B	132.28(9)	Co1-O2B	1.897
Co2-Co1-O13B	44.0(1)	Co1-O13B	1.889
Co2-Co1-N1B	93.4(1)	Co1-N1B	1.889
Co1-Co2-Cl1	137.83(4)	Co2-Cl1	2.372
Co1-Co2-O13A	83.95(9)	Co2-O13A	2.229
Co1-Co2-O14A	37.86(8)	Co2-O14A	2.028
Co1-Co2-O13B	37.38(9)	Co2-O13B	2.160
Co1-Co2-O14B	99.9(1)	Co2-O14B	2.109
Co1-Co2-O1R	122.6(1)	Co2-O1R	2.129

Πίνακας 6. Οι γωνίες (°) μεταξύ των ατόμων Cu για το σύμπλοκο **3**.

Cu1- O2D- Cu2	95.61	Cu2- O2A- Cu3	91.22
Cu1- O2A- Cu2	96.02	Cu2- O2B- Cu3	90.45
Cu1- O2A- Cu3	98.30	Cu2- O2B- Cu4	97.07
Cu1- O2C- Cu3	102.33	Cu2- O2D- Cu4	95.45
Cu1- O2C- Cu4	92.14	Cu3- O2C- Cu4	100.63
Cu1- O2D- Cu4	95.06	Cu3- O2B- Cu4	99.39

Πίνακας 7. Οι αποστάσεις (Å) μεταξύ των ατόμων Cu -O για το σύμπλοκο **3**.

Cu1-O2A	2.388	Cu3-O2A	1.998
Cu1-O2C	1.968	Cu3-O2C	2.295
Cu1-O2D	1.955	Cu3-O2B	2.022
Cu2-O2A	2.050	Cu4-O2C	2.048
Cu2-O2B	2.053	Cu4-O2B	2.357
Cu2-O2D	2.483	Cu4-O2D	1.968

Πίνακας 8. Οι αποστάσεις (Å) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **4**.

Zn01-Zn02	3.093
Zn01-Zn03	3.057
Zn01-Zn04	3.195
Zn02-Zn03	3.202
Zn02-Zn04	3.076
Zn03-Zn04	3.047

Πίνακας 9. Οι γωνίες ($^{\circ}$) μεταξύ των ατόμων Zn- O- Zn για το σύμπλοκο **4**.

Zn01-O006-Zn02	93.27
Zn01-O005-Zn02	95.83
Zn01-O00B-Zn03	93.77
Zn01-O00B-Zn04	92.26
Zn01-O006-Zn03	95.30
Zn01-O005-Zn04	95.05
Zn02-O007-Zn03	94.54
Zn02-O006-Zn03	96.99
Zn02-O007-Zn04	100.68
Zn02-O005-Zn04	90.29
Zn03-O007-Zn04	91.20
Zn03-O00B-Zn04	95.97

Πίνακας 10. Οι αποστάσεις (\AA) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **5**.

Zn7-Zn8	3.614
Zn7-Zn6	3.645
Zn8-Zn6	3.647
Zn7-Zn5	3.191
Zn8-Zn5	3.198
Zn6-Zn5	3.188

Πίνακας 11. Οι γωνίες ($^{\circ}$) μεταξύ των ατόμων Zn για το σύμπλοκο **5**.

Zn8-Zn7-Zn6	60.32
Zn7-Zn6-Zn8	59.43
Zn6-Zn8-Zn7	60.25
Zn8-Zn5-Zn6	69.66
Zn6-Zn5-Zn7	69.69
Zn7-Zn5-Zn8	68.91

Πίνακας 12. Επιλεγμένες γωνίες (°) και αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο **6**.

O2-Zn-N	90.50(8)	O2-Zn	1.984
O2-Zn-O14	161.83(7)	N-Zn	2.029
O2-Zn-O1A	108.56(8)	O14-Zn	2.233
O2-Zn-O2A	91.51(8)	O2A-Zn	2.009
N-Zn-O14	76.90(8)	O1A-Zn	1.978
N-Zn-O1A	118.88(9)	O2A-C1A	1.258
N-Zn-O2A	130.83(9)	O1A-C1A	1.252
O14-Zn-O1A	89.13(8)	O2-C2	1.318
O14-Zn-O2A	87.11(8)	N-C11	1.283
O1A-Zn-O2A	106.82(9)	N-C12	1.484

Πίνακας 13. Επιλεγμένες γωνίες (°) και αποστάσεις (Å) για το σύμπλοκο **7**.

O2-Zn-N1	90.03	O2-Zn	2.023
O2-Zn-O1	168.28	N1-Zn	2.042
O2-Zn-O1W	99.41	O1-Zn	2.182
O2-Zn-O3	97.31	O3-Zn	1.979
N1-Zn-O1	78.32	O1W-Zn	2.020
N1-Zn-O1W	107.23	O1-C10	1.254
N1-Zn-O3	138.80	O3-C10	1.262
O1-Zn-O1W	85.43	O2-C2	1.326
O1-Zn-O3	90.76	N1-C7	1.288
O1W-Zn-O3	111.37	N1-C8	1.466

Z. Βιβλιογραφία

1. Hirjibehedin, C. F., Lin, C.-Y., Otte, A. F., Ternes, M., Lutz, C. P., Jones, B. A., Heinrich, A. J., (2007). Large Magnetic Anisotropy of a Single Atomic Spin Embedded in a Surface Molecular Network, *Science*, 317, 1199
2. Milios, C. J. and Winpenny, R.E.P., Cluster-Based Single-Molecule Magnets, Molecular Nanomagnets and Related Phenomena, *Springer* (2015)
3. Meng, Y. S., Jiang, S. Da, Wang, B. W., & Gao, S. (2016). Understanding the Magnetic Anisotropy toward Single-Ion Magnets. *Accounts of Chemical Research*, 49(11), 2381–2389.
4. Wu, J., Cador, O., Li, X. L., Zhao, L., Le Guennic, B., & Tang, J. (2017). Axial Ligand Field in D4d Coordination Symmetry: Magnetic Relaxation of Dy SMMs Perturbed by Counteranions. *Inorganic Chemistry*, 56(18), 11211–11219.
5. Ferrando-Soria, J., Vallejo, J., Castellano, M., Martínez-Lillo, J., Pardo, E., Cano, J., Castro, I., Lloret, F., Ruiz-García, R., Julve, M. (2017). Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint. *Coordination Chemistry Reviews*, 339, 17–103.
6. Guo, F. S., Day, B. M., Chen, Y. C., Tong, M. L., Mansikkamäki, A., & Layfield, R. A. (2017). A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(38), 11445–11449.
7. Guo, F. S., Day, B. M., Chen, Y. C., Tong, M. L., Mansikkamäki, A., & Layfield, R. A. (2018). Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, 0652(October), 1–9.
8. Feng, M., & Tong, M. L. (2018). Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies. *Chemistry - A European Journal*, 24(30), 7574–7594.
9. Frost, J. M., Harriman, K. L. M., & Murugesu, M. (2016). The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: Towards materials from molecules? *Chemical Science*, 7(4), 2470–2491.
10. Ishikawa, N., Sugita, M., & Wernsdorfer, W. (2005). Nuclear spin driven quantum tunneling of magnetization in a new lanthanide single-molecule magnet: Bis(phthalocyaninato)holmium anion. *Journal of the American Chemical Society*, 127(11), 3650–3651.
11. Milios, C. J., Inglis, R., Vinslava, A., Bagai, R., Wernsdorfer, W., Parsons, S., Perlepes, S. P., Christou, G., Brechin, E. K. (2007). Toward a magnetostructural correlation for a family of Mn₆ SMMs. *Journal of the American Chemical Society*, 129(41), 12505–12511.
12. Khan, O., *Molecular Magnetism*, VCH: New York, (1993).
13. Müller, A., Beckmann, E., Bögge, H., Schmidtman, M., & Dress, A. (2002). Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈ Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(7), 1162–1167.
14. Tasiopoulos, A. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A., & Christou, G. (2004). Giant single-molecule magnets: A {Mn₈₄} torus and its supramolecular nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(16), 2117–2121.

15. Anson, C. E., Eichöfer, A., Issac, I., Fenske, D., Fuhr, O., Sevillano, P., Persau, C., Stalke, D., Zhang, J. (2008). Synthesis and crystal structures of the ligand-stabilized silver chalcogenide clusters $[\text{Ag}_{154}\text{Se}_{77}(\text{dppxy})_{18}]$, $[\text{Ag}_{320}(\text{StBu})_{60}\text{S}_{130}(\text{dppp})_{12}]$, $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{96}]$, and $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$. *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(7), 1326–1331.
16. Coxall, R. A., Harris, S. G., Henderson, D. K., Parsons, S., Tasker, P. A., & Winpenny, R. E. P. (2000). Inter-ligand reactions: In situ formation of new polydentate ligands, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (14), 2349–2356.
17. Rao, P. V., Rao, C. P., Wegelius, E. K., & Rissanen, K. (2003). 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-derived Schiff bases: synthesis, characterization, and structure, *Journal of Chemical Crystallography*, 33(2), 139–140.
18. Findoráková, L., Gyoryová, K., Kovárová, J., Balek, V., Nour El-Dien, F. A., Halás, L. (2009). Novel Zinc(II) benzoate complex compounds with caffeine and urea, Synthesis and characterization, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(3), 923–928
19. Aromí, G., Bouwman, E., Burzurí, E., Carbonera, C., Krzystek, J., Luis, F., Schlegel, C., Slageren, J., Tanase, S., Teat, S. J. (2008). A novel Ni_4 complex exhibiting microsecond quantum tunneling of the magnetization. *Chemistry - A European Journal*, 14(35), 11158–11166.
20. Zhang, S. Y., Chen, W. Q., Hu, B., Chen, Y. M., Li, W., & Li, Y. (2012). A unique tetranuclear cubane-like $[\text{Ni}_4\text{O}_4]$ complex supported by hydroxyl-rich ligands: Synthesis, crystal structure and magnetic property. *Inorganic Chemistry Communications*, 16, 74–77.
21. Moragues-Cánovas, M., Helliwell, M., Ricard, L., Rivière, É., Wernsdorfer, W., Brechin, E., & Mallah, T. (2004). An Ni_4 , single-molecule magnet: Synthesis, structure and low-temperature magnetic behavior. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (11), 2219–2222.
22. Halcrow, M. A., Huffman, J. C., & Christou, G. (1995). A Nickel(II) Azide Cubane: Characterization of the Magnetic Exchange Interactions Mediated by a Triply Bridging Azide Group Bound End-On. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(8), 889–891.
23. Halcrow, M. A., Sun, J., Huffman, J. C., & Christou, G. (1995). Structural and Magnetic Properties of $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-O})_4(\text{dbm})_4(\text{MeOH})_4]$ and $[\text{Ni}_4(\eta^1, \mu_3\text{-N}_3)_4(\text{dbm})_4(\text{EtOH})_4]$. Magnetostructural Correlations for $[\text{Ni}_4\text{X}_4\text{I}^{4+}]$ Cubane Complexes. *Inorg. Chem.*, 34(7), 4167–4177.
24. Yang, E. C., Wernsdorfer, W., Hill, S., Edwards, R. S., Nakano, M., Maccagnano, S., Zakharov, L. N., Rheingold, A. L., Christou, G., Hendrickson, D. N. (2003). Exchange bias in Ni_4 single-molecule magnets. *Polyhedron*, 22(14–17), 1727–1733.
25. Escuer, A., Kumar, S. B., Solans, X., Vicente, R., & Font-Bardia, M. (1999). Two new nickel (II) cubane compounds derived from pyridine-2-methoxide (Pym): $\{\text{Ni}_4(\text{Pym})_4\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\}$ and $\{\text{Ni}_4(\text{Pym})_4(\text{N}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4\}$. Crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron*, 18, 909–914.
26. Shiga, T., & Oshio, H. (2005). Molecular cubes with high-spin ground states. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(6), 565–570.
27. Ardizzoia, G. A., & Brenna, S. (2016). Hydroxo-bridged copper(II) cubane complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 311(Ii), 53–74.

28. Brown, I. D. (2017). What is the best way to determine bond-valence parameters? *IUCrJ*, 4(5), 514–515.
29. Burkhardt, A., Spielberg, E. T., Görls, H., & Plass, W. (2008). Chiral tetranuclear μ_3 -alkoxo-bridged copper(II) complex with 2 + 4 cubane-like Cu_4O_4 core framework and ferromagnetic ground state. *Inorganic Chemistry*, 47(7), 2485–2493.
30. Bury, W., Justyniak, I., Prochowicz, D., Rola-Noworyta, A., & Lewiński, J. (2012). Oxozinc carboxylate complexes: A new synthetic approach and the carboxylate ligand effect on the noncovalent-interactions-driven self-assembly. *Inorganic Chemistry*, 51(13), 7410–7414.
31. Wood, R. M., & Palenik, G. J. (1998). Bond Valence Sums in Coordination Chemistry. A Simple Method for Calculating the Oxidation State of Cobalt in Complexes Containing Only Co–O Bonds. *Inorganic Chemistry*, 37(16), 4149–4151.
32. Canaj, A. B., Tzimopoulos, D. I., Philippidis, A., Kostakis, G. E., Milios, C. J. (2012). Employment of a New Tripodal Ligand for the Synthesis of Cobalt (II /, (II). Nickel(II), and Copper(II) Clusters: Magnetic, optical, and thermal properties” *Inorg. Chem.*, 51(19) 10461- 10470
33. Palacios, M. A., Mota, A. J., Perea-Buceta, J. E., White, F. J., Brechin, E. K., & Colacio, E. (2010). Antiferromagnetic versus ferromagnetic exchange interactions in bis(μ - O oximate)dinickel(II) units for a series of closely related cube shaped carboxamideoximate-bridged Ni_4 complexes. a combined experimental and theoretical magneto-structural study. *Inorganic Chemistry*, 49(21), 10156–10165.
34. Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A., & Murray, K. S. (2013). PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *Journal of Computational Chemistry*, 34(13), 1164–1175.
35. O’Keefe, M., & Brese, N. E. (1991). Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica Section B*, 47, 192–197.
36. Gupta, M., Mathur, P., & Butcher, R. J. (2001). Synthesis, crystal structure, spectral studies, and catechol oxidase activity of trigonal bipyramidal Cu(II) complexes derived from a tetradentate diamide bisbenzimidazole ligand. *Inorganic Chemistry*, 40(5), 878–885.
37. Addison, A. W., & Rao, T. N. (1984). Synthesis, Structure, and Spectroscopic Properties of Copper(II) Compounds containing Nitrogen-Sulphur Donor Ligands ; the Crystal and Molecular Structure of Aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)- 2,6-dithiaheptane]copper(ii) Perchlorate , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1349-1356
38. Marino, N., Armentano, D., Mastropietro, T. F., Julve, M., Munno, G. De, & Mart, J. (2013). Cubane-Type Cu^{II}_4 and $\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{III}}_2$ Complexes Based on Pyridoxine: A Versatile Ligand for Metal Assembling, *Inorganic Chemistry*, 52(Ii), 11934-11943
39. Martinez, C. R., & Iverson, B. L. (2012). Rethinking the term “pi-stacking.” *Chemical Science*, 3(7), 2191–2201.
40. Pavlović, G., Majer, M., & Cindrić, M. (2016). A tetranuclear cubane-like nickel(II) complex with a tridentate salicylideneimine Schiff base ligand: Tetrakis[μ_3 -4-methyl-N-(2-oxidophenyl)salicylideneiminato]tetrakis[ethanolnickel(II)] methanol 0.8-

- solvate. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(Ii), 1776–1779.
41. Mutasem Omar Sinnokrot, Edward F. Valeev, & and C. David Sherrill. (2002). Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *Journal of the American Chemical Society*, 124(36), 10887–10893.
 42. Prochowicz, D., Sokołowski, K., & Lewiński, J. (2014). Zinc hydroxides and oxides supported by organic ligands: Synthesis and structural diversity. *Coordination Chemistry Reviews*, 270–271(1), 112–126.
 43. Chen, X., Huang, X., Tong, M., A, Y. T., & C, S. W. N. (1997). Synthesis and Crystal Structures of Two Monomeric Zinc(II) Complexes Containing Carboxylate and Aqua Ligands. *Australian Journal of Chemistry*, 5, 865–868
 44. Mak, T. C. W. (1991). Metal-betaine interactions VII . Crystal and molecular structures of aquadichloro (pyridine betaine) zinc (II), dichlorobis (pyridine betaine) zinc (II) and dichlorobis (betaine) zinc (II) monohydrate, 182, 139–144.
 45. Garcia-raso, A, Fiol, J. J., Lopez-zafra, A., Mata, I., Espinosa, E & Molins E. (2000). Synthesis of Zn N -salicylidene- L -aminoacidatos : X-ray structure of [(N-salicylidene-L-alaninato)(aqua)zinc(II)]0.25H₂O and [(N-salicylidene-L-valinato)(aqua)zinc(II)], 19, 673–680.
 46. Kostakis, G. E., Perlepes, S. P., Blatov, V. A., Proserpio, D. M., & Powell, A. K. (2012). High-nuclearity cobalt coordination clusters: Synthetic, topological and magnetic aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(11–12), 1246–1278.
 47. Tsaroucha, M., Aksu, Y., Irran, E. ,Driess M. (2011).Synthesis of Stannyl-Substituted Zn₄O₄ Cubanes as Single-SourcePrecursors for Amorphous Tin-Doped ZnO and Zn₂SnO₄ Nanocrystals and Their Potential for Thin Film Field Effect Transistor Applications, *Chem. Mater.*, 23, 2428–2438
 48. Torshin, I.Y., Weber, I.T., Harisson, R.W.(2002). Geometric criteria of hydrogen bonds in proteins and identification of ‘bifurcated’ hydrogen bonds, *Protein Engineering*, 15(5), 359-363
 49. Gao, Q., Qyin, Y., Chen, Y., Liu, W., Li, H., Bing, W., Li, Y., Li, W. (2015) Cubane-type {M₄O₄} (M=Co^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}) clusters: synthesis, crystal structures, and luminescent and magnetic properties, *RSC Adv.*, 5,43195-43201