

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΕΑΡΙΝΟ ΕΞΑΜΗΝΟ 2021-2022

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μεταλλικών Συμπλόκων Νικελίου

Δεσπούλης Εμμανουήλ

ΑΜ: 2208

Επιβλέπων: Καθηγητής Κ.Ι. Μήλιος

Μάιος 2022

ΗΡΑΚΛΕΙΟ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

UNIVERSITY OF CRETE

SPRING SEMESTER 2021-2022

UNDERGRADUATE DIPLOMA THESIS

Synthesis and Characterization of Nickel Metal Complexes

Despoulis Emmanouil

R.N.: 2208

Supervisor: Professor C.J.Milios

May 2022

HERAKLION

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους προσέφεραν σημαντική βοήθεια και στήριξη η οποία ήταν καθοριστική για να φέρω εις πέρας το έργο αυτό αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών. Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές μου για τις γνώσεις που αποκόμισα κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Τμήμα Χημείας. Ιδιαίτερα όμως ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Μήλιο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και μου επέτρεψε να ασχοληθώ με αυτό το θέμα, αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές και οδηγίες που μου έδινε κατά τη διάρκεια της συγγραφής της εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλα τα μέλη του εργαστηρίου, τα οποία με τη βοήθεια και την καθοδήγησή τους βοήθησαν σημαντικά στην επίτευξη του στόχου του πειραματικού μέρους της παρούσας μελέτης.

Ένα μεγάλο «ευχαριστώ» οφείλω στους φίλους μου για τη συμπαράσταση, τη θετική σκέψη και τις όμορφες και χαλαρωτικές στιγμές που περάσαμε όλα αυτά τα χρόνια των φοιτητικών μας σπουδών.

Τέλος, ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου τους σημαντικότερους ανθρώπους της ζωής μου, τους γονείς μου Γιώργο και Μαρίνα και τον αδερφό μου Αριστοτέλη Παναγιώτη, γιατί βρίσκονται πάντα δίπλα μου, με πιστεύουν και με στηρίζουν σε κάθε μου στόχο, επιλογή και προσπάθεια. Με τη δική τους αγάπη και υποστήριξη όλα φαντάζουν και γίνονται πιο εύκολα.

Στον παππού και στη γιαγιά μου

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
Κατάλογος σχημάτων	8
Κατάλογος πινάκων	10
Εισαγωγή	11
A. Θεωρητικό μέρος	13
A.1 Βασικά χαρακτηριστικά της χημείας του Νικελίου.	13
A.2 Επιπτώσεις του Νικελίου στην υγεία του ανθρώπου.	13
A.3 Καταλυτικές ιδιότητες του νικελίου – ιστορική αναδρομή.	13
A.4 Δράση των καταλυτών και η επίδρασή τους στην οργανική χημεία.	14
A.5 Το Νικέλιο ως καταλύτης.	15
A.6 Το Νικέλιο συγκριτικά με άλλα μέταλλα.	17
A.7 Μεταλλικές Πλειάδες.	19
A.8 Βασικά χαρακτηριστικά του μαγνητισμού.	19
A.9. Τύποι μαγνητικής συμπεριφοράς.	21
A.10. Προσδιορισμός της μαγνητικής συμπεριφοράς.	23
A.11 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs).	26
B. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας	27
Γ Πειραματικό μέρος	29
Γ.1. Αντιδραστήρια – οργανολογία.	29
Γ.2. Πειραματική διαδικασία συμπλόκου Α.	29
Γ.3 Πειραματική διαδικασία συμπλόκου Β.	29
Δ Συζήτηση-Αποτελέσματα	29

Δ.1 Ανάλυση του συμπλόκου Α.	29
Δ.2 Ανάλυση του συμπλόκου Β.	34
Ε. Συμπεράσματα	38
ΣΤ. Βιβλιογραφία	39

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια είναι αρκετές οι έρευνες που έχουν γίνει στον τομέα της Χημείας των συμπλόκων λόγω των πολλά υποσχόμενων εφαρμογών τους. Ο τομέας, ωστόσο, στον οποίο παρουσιάζεται η σημαντικότερη και ευρύτερη εφαρμογή της Χημείας των συμπλόκων είναι αυτός του Μοριακού Μαγνητισμού και τούτο συμβαίνει διότι ο συγκεκριμένος τομέας εστιάζει στην σύνθεση μεταλλικών πλειάδων οι οποίες παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες. Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων Νικελίου με τη χρήση 2-υδροξυβενζαλδεΐδης και 2-αμινο-2-μεθυλ-1,3-προπανοδιόλης ως υποκαταστάτες. Από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ προέκυψαν δύο σύμπλοκα με διαφορετική δομή. Σημειώνεται ότι επρόκειτο για μονοπυρηνικά σύμπλοκα και ως εκ τούτου δεν παρουσίαζαν ιδιαίτερες μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά τα δύο σύμπλοκα εμφάνισαν την προοπτική δημιουργίας πολυπυρηνικών συμπλόκων.

Λέξεις κλειδιά: Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, SMM, Νικέλιο. Βάσεις Schiff

ABSTRACT

In recent years, a lot of research has been done in the field of Complex Chemistry, due to their promising applications. However, the field of Molecular Magnetism is shaping up to be the most important one, as it focuses on the composition of metal blocks that have magnetic properties. The aim of this present thesis was the synthesis and characterization of nickel complexes, using 2-hydroxybenzaldehyde and 2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol as ligands. From the X-ray diffraction diagrams, two complexes with different structures emerged. It is noted that these were mononuclear complexes and therefore did not have special magnetic and optical properties. Nevertheless, the two complexes have the potential of creating multinuclear complexes.

Keywords: Single Molecule Magnets, SMM, Nickel, Schiff base.

Κατάλογος σχημάτων

- Εικόνα 1.** Η κρυσταλλική δομή του δωδεκαπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$.
12
- Εικόνα 2.** Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα μιας αντίδρασης. Παρουσιάζεται η πορεία της αντίδρασης απουσία καταλύτη, και τα πολλαπλά καταλυτικά βήματα με τη χρήση καταλύτη.
14
- Εικόνα 3.** Ενέργειες δεσμού συναρμογής του νικελίου σε διπλό και τριπλό δεσμό άνθρακα.
15
- Εικόνα 4.** Σχέδιο μετατροπών του νικελίου προς άλλες δομές καταλύτη.
17
- Εικόνα 5.** Το ηλεκτρόνιο έχει $S = 1/2$, και επομένως δύο μικροκαταστάσεις, m_s , σύμφωνα με την εξίσωση $2S + 1$, οι οποίες διαχωρίζονται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.
21
- Εικόνα 6.** Η διάταξη των σπινς σε παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες, σιδηριμαγνήτες και σιδηρομαγνήτες.
22
- Εικόνα 7.** Διαγράμματα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει θερμοκρασίας για παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες και σιδηρομαγνήτες.
24
- Εικόνα 8.** Ενεργειακό φράγμα των ενεργειακών μικροκαταστάσεων αφού τεθούν σε μαγνητικό πεδίο.
26
- Εικόνα 9.** Η δομή των υποκαταστατών $C_7H_6O_2$ και $C_4H_{11}NO_2$.
28
- Εικόνα 10.** Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού ιμίνης.
28
- Εικόνα 11.** Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ. Το φάσμα λήφθηκε από κρυστάλλους όπου οι αναλογίες συγκέντρωσης M-L κυμαινόταν από 1:8, 1:4, 1:2 και 1:1.
30
- Εικόνα 12.** Δομή του συμπλόκου $[Ni(C_7H_5O_2)_2(H_2O)_2]$.
31
- Εικόνα 13.** Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου A κατά μήκος του άξονα a.
33
- Εικόνα 14.** Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου A κατά μήκος του άξονα b.
33
- Εικόνα 15.** Δομή συμπλόκου $[Ni(H_2saladhp)_2] \cdot CH_3CN$.
34

Εικόνα 16. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου Β κατά μήκος του άξονα b. 36

Εικόνα 17. Αναπαράσταση των ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στον κρύσταλλο. 37

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1. Ενέργεια διάσπασης δεσμού M-C για αιθάνιο.	18
Πίνακας 2. Ενδεικτικές τιμές συμπλόκων για τα μέταλλα της 10 ^{ης} ομάδας.	18
Πίνακας 3. Υπολογισμός της οξειδωτικής κατάστασης για το σύμπλοκο A με τη μέθοδο BVS.	32
Πίνακας 4. Τιμές των γωνιών και αποστάσεων μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των υποκαταστατών.	35
Πίνακας 5. Υπολογισμός της οξειδωτικής κατάστασης για το σύμπλοκο B με τη μέθοδο BVS.	35

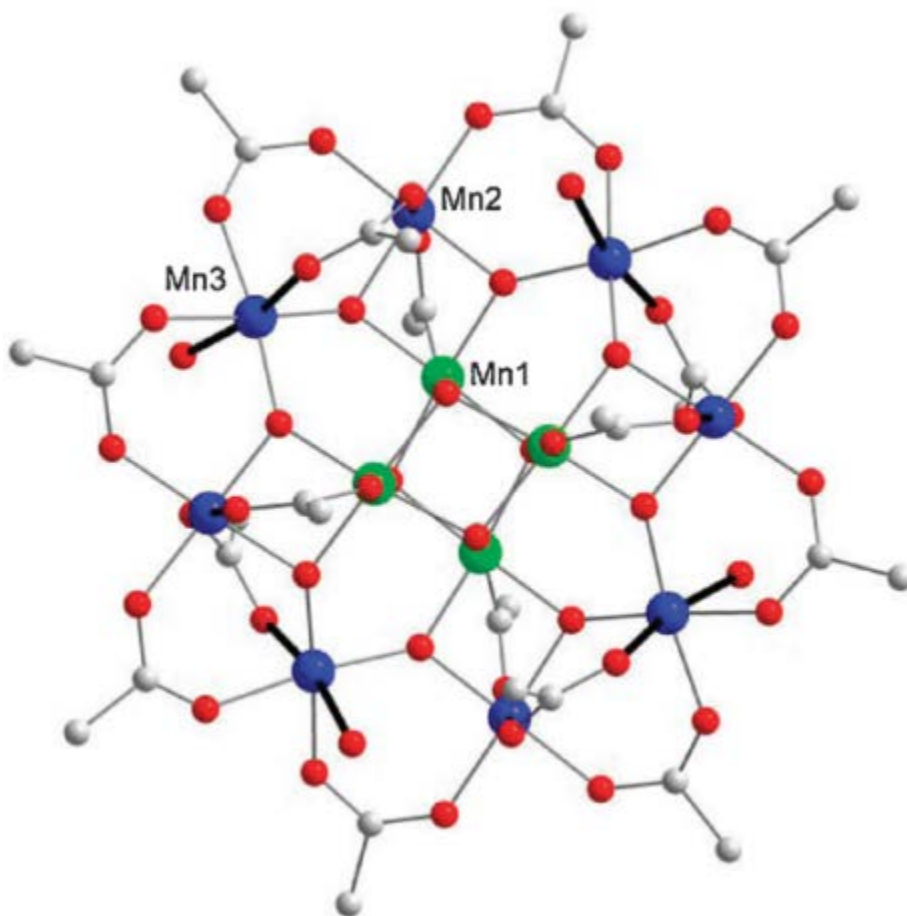
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Γεγονός αδιαμφισβήτητο είναι ότι τα τελευταία χρόνια η έρευνα στον τομέα της Ανόργανης Χημείας έχει στραφεί και σε άλλους τομείς όπως είναι η Φυσική, η Βιολογία η Επιστήμη των Υλικών η Φαρμακολογία κ.α. Ως εκ τούτου είναι πολλοί οι ερευνητές που ασχολούνται με τη μελέτη και σύνθεση πολύπλοκων συστημάτων και συμπλόκων δίνοντας έτσι νέα ώθηση στις προϋπάρχουσες θεωρίες και διερευνώντας σε βάθος ορισμένα φαινόμενα.

Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη και η έρευνα στο πεδίο των ομομεταλλικών συμπλόκων και ειδικότερα όσων περιέχουν αποκλειστικά 3d/4f κερδίζει έδαφος και αποτελεί πόλο έλξης για τους ερευνητές της Ανόργανης Χημείας. Τούτο συμβαίνει γιατί οι παραπάνω τομείς συμπλόκων παρουσιάζουν σημαντικές μαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες.

Η πορεία προς τη στροφή του ενδιαφέροντος των ερευνητών προς αυτήν την κατεύθυνση έγινε σταδιακά και σε βάθος χρόνου. Η αρχή έγινε το 1980 από τον Πολωνό κρυσταλλογράφο T. Liso οποίος απομόνωσε το σύμπλοκο $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$ και υπέθεσε ότι ένα τόσο σύνθετο σύμπλοκο θα είχε αξιοσημείωτες μαγνητικές ιδιότητες. Αργότερα ο Caneschi και οι συνεργάτες του εργάστηκαν επιτυχώς πάνω στον προσδιορισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου συμπλόκου και ανακάλυψαν ότι το μόριο αυτό εμφάνιζε εκτός φάσης σήματα χ'' , τα οποία προσέγγιζαν αυτά των superparamagnets και των springlasses. Εν συνεχεία παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά στην ιστορία της έρευνας στο συγκεκριμένο πεδίο μαγνητικοί βρόγχοι υστέρησης μοριακής προέλευσης και αποτέλεσαν το έναυσμα για την εποχή Μαγνητών Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs). Πιο συγκεκριμένα, οι Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου είναι μοριακές πλειάδες που μπορούν να διατηρούν το μαγνητικό τους προσανατολισμό, σε κατάσταση απουσίας μαγνητικού πεδίου, κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και αποτελούν το μικρότερο μέσο αποθήκευσης πληροφορίας με ευρύ φάσμα δυναμικών εφαρμογών. Παράλληλα λειτουργούν ως ένα είδος ενεργειακού φράγματος εμποδίζοντας την αυθόρμητη μετάπτωση των ηλεκτρονίων στην θεμελιώδη κατάσταση.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι SMM παρουσιάζουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μαγνητικών σωματιδίων γιατί αποτελούνται από διακριτά ομοιόμορφα μόρια που μπορούν να συντεθούν με απλές μεθόδους αλλά και διότι μπορούν να διαλυθούν σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, στους SMMs μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα οι περιφερειακοί υποκαταστάτες.[1,2]



Εικόνα 1. Η κρυσταλλική δομή του δωδεκαπυρηνικού συμπλόκου $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$

A. Θεωρητικό μέρος

A.1 Βασικά χαρακτηριστικά της χημείας του νικελίου

Το χημικό στοιχείο Ni είναι μέταλλο της όγδοης ομάδας του περιοδικού πίνακα και ανήκει στα στοιχεία μεταπτώσεως της πρώτης σειράς. Έχει ατομικό αριθμό 28 και ατομικό βάρος 58,6934 και οι πιθανές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει είναι $[Ar]3d^84s^2$ ή $[Ar]3d^94s^1$. Ως προς τα φυσικά του χαρακτηριστικά το Ni είναι μέταλλο με αργυρόλευκο χρώμα και σε θερμοκρασίες δωματίου παρουσιάζει όμοιες ιδιότητες με αυτές του χάλυβα. Δύο από τις πιο σημαντικές φυσικές του ιδιότητες είναι η μαγνητική του συμπεριφορά και η αντοχή του σε μεγάλες πιέσεις. Επιπλέον, είναι σταθερό στον αέρα όπως επίσης δεν προσβάλλεται από το νερό και εν γένει ανθίσταται στη διάβρωση. Τέλος, σημειώνεται ότι η θερμοκρασία τήξεως του μετάλλου είναι $1453\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ το σημείο ζέσεως είναι $2732\text{ }^\circ\text{C}$. [3,4]

Το Νικέλιο βρίσκει ευρεία χρήση στη βιομηχανία παραγωγής ανοξειδωτου ατσαλιού, μη σιδηρούχων κραμάτων, καθώς και στην σύνθεση διαφόρων καταλυτών. Επιπλέον τα τελευταία χρόνια αξιοποιείται στη σύνθεση μπαταριών ηλεκτρικών αυτοκινήτων. [5]

A.2 Επιπτώσεις του νικελίου στην υγεία του ανθρώπου

Αξιοσημείωτη είναι η τοξικότητα του Νικελίου και των ανόργανων ενώσεών του. Αν και θεωρείται απαραίτητο στοιχείο για την ανάπτυξή μας καθώς έχει βρεθεί ότι χρειαζόμαστε 5 εκατομμυριοστά του γραμμαρίου κάθε μέρα για την ανάπτυξή μας, εν τούτοις μεγαλύτερες ποσότητες μπορεί να καταστούν βλαβερές και επικίνδυνες για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ιδιαίτερο πρόβλημα εντοπίζεται σε όσους εργάζονται σε ορυχεία Νικελίου ή είναι αναγκασμένοι να έρχονται σε επαφή με το μέταλλο αυτό με οποιοδήποτε τρόπο. Οι επιπτώσεις οι οποίες έχουν καταγραφεί από την συνεχή επαφή του ανθρώπου με το Νικέλιο σχετίζονται με δερματίτιδες, καρκίνο των αναπνευστικών οδών και των πνευμόνων. Επιπλέον, σημειώνεται ότι η εισπνοή ατμών νικελοκαρβονυλίου μπορεί να προκαλέσει ακόμη και θάνατο. Τέλος, ορισμένες από τις ενώσεις του Νικελίου θεωρούνται καρκινογόνες και τερατογόνες. [6,7]

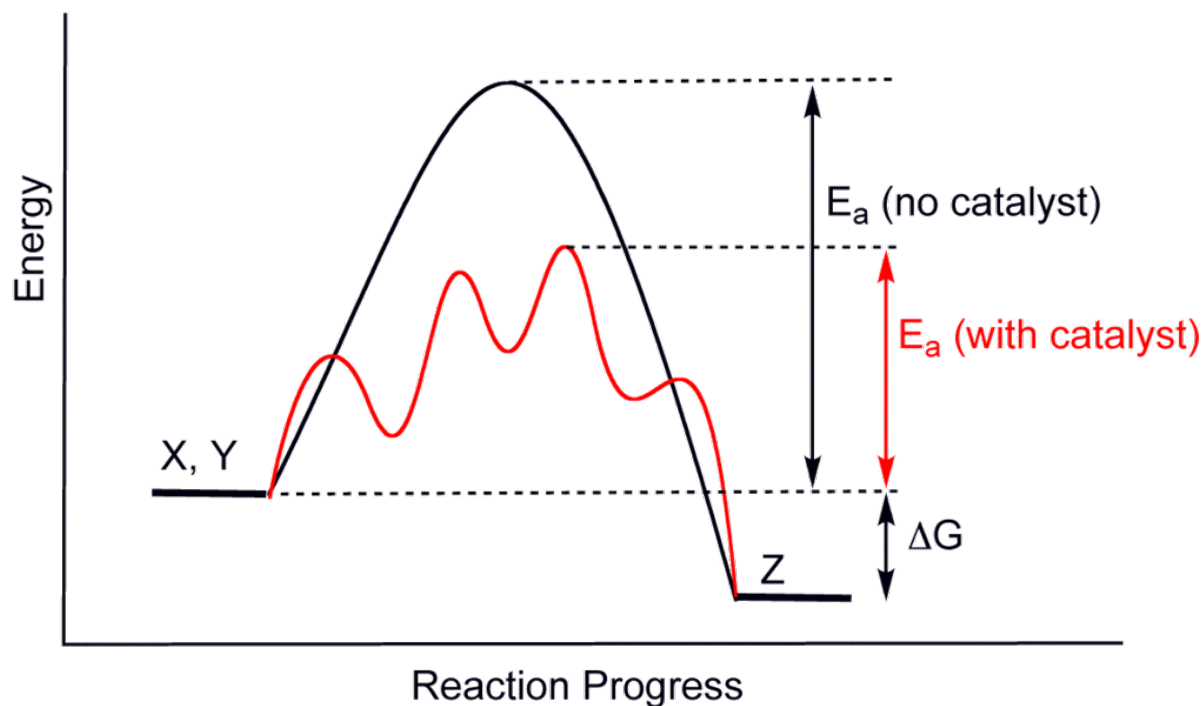
A.3 Καταλυτικές ιδιότητες του Νικελίου – Ιστορική Αναδρομή

Η ιστορία του Νικελίου με την καταλυτική χημεία ξεκινά πριν από 100 χρόνια, το 1922, με τις παρατηρήσεις του Paul Sabatier. Ερευνώντας την συμπεριφορά του Νικελίου, ο Sabatier παρατήρησε την υψηλή δραστικότητα του μετάλλου σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη αλλαγή της φύσης του. Λόγω αυτού, ήταν ο πρώτος ο οποίος πρότεινε την χρήση του νικελίου ως ενός

δραστικού και ταυτόχρονα απρόβλεπτου καταλύτη, παρομοιάζοντάς το με ένα 'ατίθασο άλογο'. Έκτοτε έχει προκύψει σημαντική πρόοδος στις καταλυτική χημεία του νικελίου, βρίσκοντας εφαρμογή σε πολλές, διαφορετικές, οργανομεταλλικές αντιδράσεις.[8,9]

A.4 Δράση των καταλυτών και η επίδρασή τους στην οργανική χημεία

Βασικό χαρακτηριστικό ενός καταλύτη είναι η δυνατότητα του να επιταχύνει τον ρυθμό μιας αντίδρασης με ταχύτητες τάξης μεγαλύτερες από ότι απουσία αυτού. Η δράση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης παρουσιάζει μια εναλλακτική πορεία στο μηχανισμό μιας αντίδρασης, μέσω της δημιουργίας ενδιάμεσων μεταβατικών καταστάσεων. Η ενέργεια ενεργοποίησης της κάθε μεταβατικής κατάστασης είναι αισθητά μικρότερη σε σχέση με την αρχική αντίδραση, καθιστώντας πιο εύκολη την αντίδραση και, κατ'επέκταση, αυξάνοντας την ταχύτητα.[10]

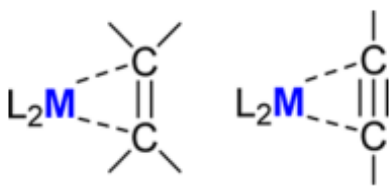


Εικόνα 2. Ποιοτικό ενεργειακό διάγραμμα μιας αντίδρασης. Παρουσιάζεται η πορεία της αντίδρασης απουσία καταλύτη, και τα πολλαπλά καταλυτικά βήματα με τη χρήση καταλύτη.

Στην οργανική κατάλυση, ένα από τα βασικότερα εμπόδια που χρειάζεται να υπερνικηθούν ώστε να γίνει σύνθεση νέων οργανικών μορίων, είναι η διάσπαση των ισχυρών ανθρακικών δεσμών. Τόσο οι κορεσμένοι όσο και οι ακόρεστοι δεσμοί ανθράκων παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα, γεγονός το οποίο τους καθιστά ανθεκτικούς, απαιτώντας ακραίες συνθήκες για τη διάσπαση τους χωρίς τη χρήση καταλύτη. Επομένως, η χρήση καταλυτών καθίσταται απαραίτητη, και μέταλλα μετάπτωσης όπως το νικέλιο επιταχύνουν δραματικά τις οργανικές αντιδράσεις.[9]

A.5 Το Νικέλιο ως καταλύτης

Η καταλυτική δράση του νικελίου βασίζεται στην δυνατότητα του να δημιουργεί σχετικά ισχυρούς δεσμούς συναρμογής με άτομα άνθρακα. Αυτό οδηγεί στον απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους, μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης του δεσμού C-C. Επιπλέον, οι καταλυτικές ιδιότητες του νικελίου βρίσκουν περαιτέρω χρήση σε ακόρεστα οργανικά μόρια. Λόγω της ισχυρότερης αλληλεπίδρασης στα π-ηλεκτρονικά συστήματα μετάλλου-άνθρακα, η δράση του νικελίου επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στους διπλούς και τριπλούς δεσμούς άνθρακα, από ότι στους απλούς δεσμούς. Η δράση αυτή βρίσκει ευρεία χρήση στη σύνθεση φύλλων γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα.[11,12]



M	ΔE (C=C)	ΔE (C≡C)
Ni	34.3	41.6

Εικόνα 3. Ενέργειες δεσμού συναρμογής του νικελίου σε διπλό και τριπλό δεσμό άνθρακα.

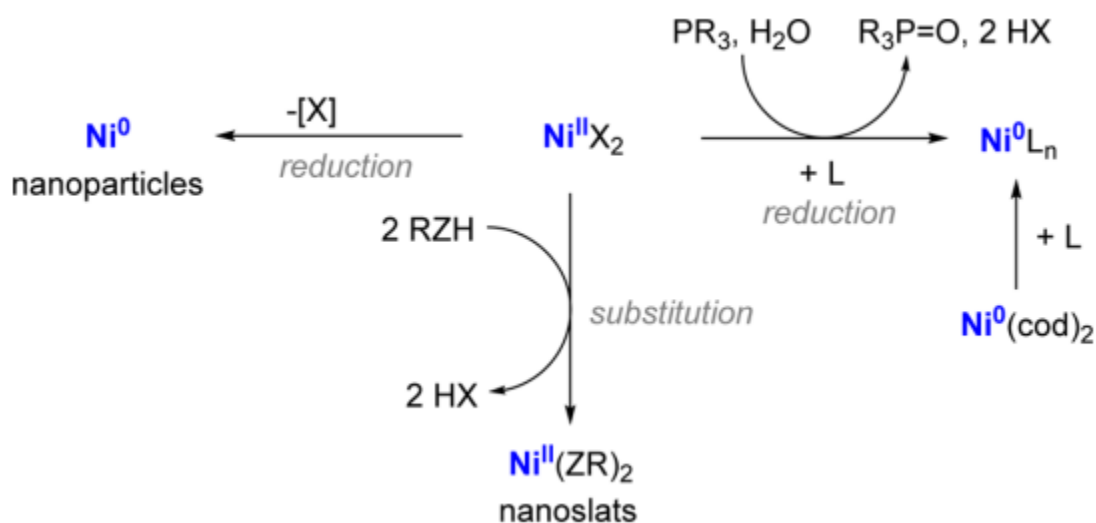
Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό των καταλυτών νικελίου είναι η εμφάνιση πολλαπλών διαφορετικών μεταβατικών καταστάσεων. Δηλαδή, η πορεία της αντίδρασης με κατάλυση νικελίου, για την ίδια αρχική αντίδραση, διακλαδώνεται σε διάφορα καταλυτικά βήματα τα οποία, με τη σειρά τους, οδηγούν σε νέα διαφορετικά προϊόντα. Τα προϊόντα που προκύπτουν

ανοίγουν νέους δρόμους στην χημεία των υλικών, και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν στην βιομηχανία προς μαζική παραγωγή. Ταυτοχρόνως, η έρευνα που πραγματοποιείται πάνω στους νέους μηχανισμούς αντίδρασης οδηγεί σε βαθύτερη κατανόηση της δράσης και των ιδιοτήτων του νικελίου. Όμως, το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό φέρει και μειονεκτήματα. Μπορεί οι ποικίλες αντιδράσεις να ξεκλειδώνουν νέες μεθόδους προς εξερεύνηση, αλλά ταυτοχρόνως καθιστούν δυσκολότερη τη παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων. Στις περιπτώσεις αυτές οι συνθήκες μεταβάλλονται με σκοπό να ευνοείται η πορεία ενός από τα πιθανά προϊόντα. Όμως αυτό πολλές φορές προκύπτει εις βάρος της συνολικής απόδοσης της αντίδρασης. Επίσης, η εμφάνιση παραπροϊόντων οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της απόδοσης.[2,13]

Εξίσου σημαντικό χαρακτηριστικό των καταλυτών νικελίου είναι η ικανότητά τους να αντιδρούν μέσω ανταλλαγής ενός ή δύο ηλεκτρονίων. Επιπλέον, το νικέλιο βρίσκεται σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες (+1/+2/+3), στις οποίες μπορεί να μεταβεί σχετικά εύκολα. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αιτιολογούν την υψηλή δραστηριότητα που εμφανίζει το νικέλιο. Επίσης, δίνει περισσότερη ευελιξία στο νικέλιο, καθώς μπορεί να μετατρέπεται είτε μέσω Ni^I/Ni^{III} , είτε μέσω $Ni^0/Ni^I/Ni^{II}$. [14]

Τέλος, ένα ακόμα θετικό χαρακτηριστικό του νικελίου είναι η σχετική ευκολία με την οποία μπορούν να παρασκευαστούν και να τροποποιηθούν διαφορετικοί καταλύτες, για εξειδικευμένες χημικές αντιδράσεις. Η αρχική δομή σχεδόν όλων των ειδών καταλύτη νικελίου αποτελούν τα NiX_2 άλατα, εκ των οποίων το βασικότερο είναι το άλας $Ni(acac)_2$, λόγω της υψηλής δραστηριότητας και διαλυτότητάς σε οργανικούς διαλύτες. Έχοντας ως βάση τα συγκεκριμένα άλατα, μπορούν να παραχθούν διάφοροι τύποι καταλυτών νικελίου μέσω κατάλληλων αντιδράσεων. Παράδειγμα αποτελούν οι καταλύτες με δομή $Ni^{II}(ER)_2$. Τα άλατα $Ni^{II}(ER)_2$, όπου E άτομα διαφορετικά του νικελίου (S, Se) και R η οργανική ομάδα, προκύπτουν μέσω αντίδρασης υποκατάστασης του NiX_2 άλατος. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και χρησιμοποιείται στην κατάλυση αντιδράσεων προσθήκης

διαλογονιδίων προς αλκύνια. Αυτοί και πολλοί άλλοι διαφορετικοί καταλύτες συντίθεται με σχετική ευκολία μέσω της παρόμοιων διαδικασιών.[15,16]



Εικόνα 4. Σχέδιο μετατροπών του νικελίου προς άλλες δομές καταλύτη.

A.6 Το Νικέλιο συγκριτικά με άλλα μέταλλα

Μέχρι στιγμής αναφέρθηκαν οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες του νικελίου και πως επιδρούν στην οργανική κατάλυση. Συχνά, όμως, η έρευνα πάνω στους καταλύτες αποσκοπεί στη σύνθεση νέων καταλυτών οι οποίοι εμφανίζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ήδη υπάρχοντες καταλύτες. Τα πλεονεκτήματα κυμαίνονται από καλύτερη απόδοση αντίδρασης, ευκολία στη σύνθεση μέχρι και κόστος παραγωγής του καταλύτη. Στη περίπτωση του νικελίου, η σύγκριση γίνεται μεταξύ των καταλυτών Pd και Pt, καθώς και τα τρία μέταλλα ανήκουν στη 10^η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Ένα βασικό μέτρο σύγκρισης μεταξύ καταλυτών είναι το κατά πόσο υψηλή δραστηριότητα εμφανίζουν. Αυτό προκύπτει μέσω υπολογισμού του της ενέργειας διάσπασης του δεσμού M-C, καθώς όσο μικρότερη ενέργεια απαιτείται για τη διάσπαση, τόσο πιο εύκολα προχωρά η αντίδραση από το μεταβατικό στάδιο στο επόμενο καταλυτικό βήμα, αυξάνοντας τη

δραστικότητα. Από τον παρακάτω πίνακα είναι εμφανές ότι οι καταλύτες νικελίου είναι δραστικότεροι λόγω της σχετικά μικρότερης ενέργειας διάσπασης.[17]

Δεσμός	Ενέργεια Διάσπασης Δεσμού (kcal/mol)
C-C	87.4
Ni-C	38.0-51.1
Pd-C	48.3-55.2
Pt-C	60.8-66.5

Πίνακας 1. Ενέργεια διάσπασης δεσμού M-C για αιθάνιο

Εξίσου σημαντική ιδιότητα είναι οι πιθανοί τρόποι δράσης που προτίθενται να αξιοποιήσουν οι καταλύτες. Όπως ήδη αναφέρθηκε προηγουμένως, το νικέλιο μπορεί να αξιοποιήσει πολλές μεταβατικές καταστάσεις κατά τη πορεία κατάλυσης, γεγονός που δεν ισχύει για το Pd και τη Pt. Οι καταλυτικοί κύκλοι των δύο αυτών μετάλλων περιλαμβάνουν μόνο τις μεταβάσεις μεταξύ M^0/M^{II} και M^{II}/M^{IV} οξειδωτικών καταστάσεων, σε αντίθεση με το μεγαλύτερο αριθμό μεταβάσεων του νικελίου. Επιπλέον, σχεδόν όλες οι αντιδράσεις Pd και Pt, περιλαμβάνουν την ανταλλαγή 2 ηλεκτρονίων, ενώ στο Ni απαντώνται αντιδράσεις με χρήση 2 ή και ενός ηλεκτρονίου. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι οι καταλύτες νικελίου να μπορούν να αξιοποιηθούν σε περισσότερα είδη αντιδράσεων, όμως παράλληλα καθίσταται πιο δύσκολος ο έλεγχος της αντίδρασης. Επιπλέον, ενώ η σύνθεση των συμπλόκων είναι ευκολότερη στο νικέλιο, η χρήση ακατάλληλου υποκαταστάτη μπορεί να παρεμποδίσει τις καταλυτικές αντιδράσεις. Αντιθέτως, καταλύτες Pd και Pt διατηρούν της απόδοσή του σε διάφορες μορφές τους, όμως με συγκριτικά μικρότερο αριθμό αντιδράσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.[14,18]

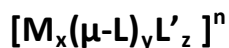
Τέλος, τα βασικά σύμπλοκα του νικελίου παρουσιάζουν αισθητά μικρότερο κόστος συγκριτικά με αυτά των άλλων δύο μετάλλων. Το μειωμένο κόστος στη σύνθεση των καταλυτών νικελίου μπορεί να αξιοποιηθεί μελλοντικά στη σύνθεση οργανικών μορίων, μειώνοντας το κόστος παραγωγής.

Σύμπλοκο	Ni(acac) ₂	Pd(acac) ₂	Pt(acac) ₂
Τιμή €/5 g	54.60	338.00	465.00

Πίνακας 2. Ενδεικτικές τιμές συμπλόκων για τα μέταλλα της 10^{ης} ομάδας [19]

A.7 ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ

Με τον όρο Μεταλλικές Πλειάδες, ή clusters, ονομάζονται τα πολυπυρηνικά, μη πολυμερή, σύμπλοκα μετάλλων τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, χωρίς την ύπαρξη δεσμών μετάλλου-μετάλλου. Ο γενικός τύπος που περιγράφει την δομή των μεταλλικών πλειάδων είναι:



όπου: Μ το μεταλλικό ιόν, μ-L οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, L' ο τερματικός (μονοδοντικός ή χηλικός) υποκαταστάτης, x ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, γ και z ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n το φορτίο του συμπλόκου (ανιόν, κατιόν ή ουδέτερο). Η χημεία των πλειάδων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ποικίλες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα μέταλλα μετάπτωσης. Οι ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων προσδίδουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές, οπτικές και λοιπές ιδιότητες στα σύμπλοκα. Παράλληλα η φύση των δεσμών συναρμογής ευνοεί τη σταθερότητα του συμπλόκου, καθώς η ισχύς των δεσμών κυμαίνεται μεταξύ ενός ομοιοπολικού και ενός δεσμού υδρογόνου. Η μεγάλη ισχύς των ομοιοπολικών δεσμών, παρόλο που καθιστά ένα μόριο αρκετά σταθερό, εντούτοις 'κλειδώνει' τα σφάλματα τα οποία ενδέχεται να προκύψουν κατά τη σύνθεση. Αντιθέτως, η χαμηλότερη συγκριτικά ισχύς των δεσμών συναρμογής προσδίδει ευκινησία κατά τη σύνθεση του δεσμού, δίνοντας τη δυνατότητα αναστροφής των σφαλμάτων, χωρίς ωστόσο να είναι τόσο ασθενείς όσο οι δεσμοί υδρογόνου. Οι προαναφερθέντες ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες αναφέρονται στις οξειδωτικές καταστάσεις II, III και IV των μετάλλων μετάπτωσης. Άλλες οξειδωτικές βαθμίδες είναι οι χαμηλές -I, 0, I, που απαντώνται σε οργανομεταλλικά σύμπλοκα, και οι υψηλές V, VI, VII, που εμφανίζονται κυρίως σε πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα.[2]

A.8 Βασικά χαρακτηριστικά του μαγνητισμού[20]

Ο μαγνητισμός αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα όλων των υλικών που περιέχουν φορτισμένα σωματίδια. Σε ατομικό επίπεδο, το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται προκύπτει από τη σύζευξη σπιν-τροχιάς, δηλαδή τη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού πεδίου λόγω περιστροφής του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα και του μαγνητικού πεδίου λόγω ιδιοπεριστροφής. Οι πηγές της μαγνητικής ροπής ενός ελεύθερου ατόμου προκύπτουν από: i) την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονά τους, που ονομάζεται μαγνητική ροπή (σπιν), ii) την τροχιακή μαγνητική ροπή που προκύπτει από την κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και, iii) τη μεταβολή της τροχιακής ροπής που επάγεται από ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα πρώτα δύο φαινόμενα προκαλούν παραμαγνητική συμπεριφορά, ενώ το

τελευταίο προσδιορίζει το διαμαγνητισμό του ατόμου/ένωσης. Η μαγνητική επιδεκτικότητα (χ_M) είναι η ποσοτική απόκριση της αλληλεπίδρασης του υλικού με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (H) και σχετίζεται με τη μαγνήτιση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\chi = dM/dH \quad (1)$$

Εάν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο είναι ασθενές τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ανεξάρτητη του πεδίου αυτού και δίδεται από τον τύπο:

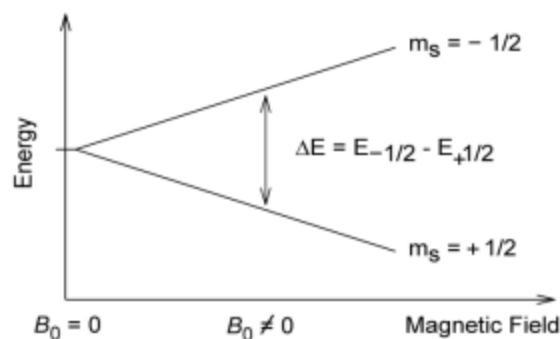
$$\chi = M/H \quad (2)$$

Η μαγνητική επιδεκτικότητα αποτελείται από δύο συνιστώσες, τη διαμαγνητική χ^D η οποία παίρνει αρνητικές τιμές και την παραμαγνητική επιδεκτικότητα, χ^P που λαμβάνει θετικές τιμές. Όταν επικρατεί η διαμαγνητική επιδεκτικότητα το δείγμα ονομάζεται διαμαγνητικό, με τη μαγνήτιση αντίθετη με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Αντιθέτως, όταν κυριαρχεί η παραμαγνητική επιδεκτικότητα το δείγμα καλείται παραμαγνητικό με τη μαγνήτιση ομόρροπη με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (3)$$

Το μέτρο της μαγνήτισης εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων μιας ένωσης, και συνεπώς από τον αριθμό και το είδος των μεταλλικών κέντρων που διαθέτει. Χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα σπινς έχουν την ικανότητα να προσανατολίζονται προς όλους τους επιτρεπόμενους προσανατολισμούς ($2S+1$), με αποτέλεσμα η συνολική μαγνητική ροπή να είναι μηδέν. Για ένα άτομο ή ιόν με μικροκαταστάσεις m_s , υπάρχει συγκεκριμένος αριθμός εκφυλισμένων βασικών καταστάσεων που κυμαίνονται από $-S$ έως $+S$. Ο εκφυλισμός αυτών των μικροκαταστάσεων (Zeeman effect) αίρεται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, με την ενέργεια κάθε μικροκατάστασης, m_s , να δίδεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$E_n = m_s g \beta H \quad (4)$$



Εικόνα 5. Το ηλεκτρόνιο έχει $S = 1/2$, και επομένως δύο μικροκαταστάσεις, m_s , σύμφωνα με την εξίσωση $2S + 1$, οι οποίες διαχωρίζονται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου

A.9 Τύποι μαγνητικής συμπεριφοράς[21]

Ο μαγνητισμός οφείλεται στην τροχιακή και περιστροφική κίνηση των ηλεκτρονίων καθώς και στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Ανάλογα με την αντίδραση που εμφανίζονται ηλεκτρόνια του υλικού όταν το υλικό τοποθετηθεί εντός μαγνητικού πεδίου, προκύπτει ο χαρακτηρισμός παραμαγνητικού ή διαμαγνητικού υλικού. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι ότι στις διαμαγνητικές ενώσεις δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπινς, ενώ στις παραμαγνητικές εμφανίζουν πολύ ισχυρή μαγνητική αλληλεπίδραση.

Διαμαγνητισμός

Ο διαμαγνητισμός αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα της ύλης η οποία είναι πάντα παρούσα, ακόμη και όταν υπερिशύει η παραμαγνητική συμπεριφορά. Στα διαμαγνητικά υλικά όλα τα σπινς των ηλεκτρονίων είναι συζευγμένα με αποτέλεσμα το συνολικό σπιν του ατόμου/ένωσης να ισούται με μηδέν και η αλληλεπίδραση με το εφαρμοσμένο πεδίο να είναι πολύ χαμηλή. Επιπλέον, η διαμαγνητική επιδεκτικότητα, χ^D , είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και έντασης του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για πρακτικά όλα τα διαμαγνητικά υλικά, και επομένως η τιμή της μπορεί να υπολογισθεί με βάση το μοριακό τύπο της ένωσης ή μέσω των σταθερών Pascal.

Παραμαγνητισμός

Οποιοδήποτε άτομο, ιόν ή μόριο διαθέτει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια έχει συνολικό σπιν διάφορο του μηδενός και επομένως διαθέτει μαγνητική ροπή. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως παραμαγνητικά και αξιοσημείωτη ιδιότητα είναι η έλξη που παρουσιάζουν όταν τους εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, λόγω της αλληλεπίδρασης

του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με το πεδίο που δημιουργούν τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Οι ενώσεις αυτές δεν διατηρούν τη μαγνήτισή τους μετά την απομάκρυνσή τους από το μαγνητικό πεδίο, καθώς η θερμική κίνηση αποπροσανατολίζει τα σπιν των ηλεκτρονίων προς τυχαίο προσανατολισμό. Έτσι, τα σπινς αλληλοεξουδετερώνονται και η συνολική μαγνήτιση μηδενίζεται.

Σιδηρομαγνητισμός

Οι ουσίες που έχουν μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών παραμαγνητικών κέντρων και οδηγούν σε αύξηση της μαγνητικής ροπής ορίζονται ως σιδηρομαγνητικές. Σε ένα σιδηρομαγνήτη τα μεμονωμένα σπινς ευθυγραμμίζονται παράλληλα μεταξύ τους κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, που ονομάζεται θερμοκρασία Curie. Από την παράλληλη διεύθυνση των σπινς προκύπτει ένα δίκτυο μαγνητικών ροπών, ακόμη και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Αντισιδηρομαγνητισμός

Όταν η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των παραμαγνητικών κέντρων οδηγεί σε αντιπαράλληλη ευθυγράμμιση των σπινς, η ουσία αναφέρεται ως αντισιδηρομαγνήτης. Στις αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις υπάρχει πλήρης εξουδετέρωση των σπινς με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται αυθόρμητη μαγνήτιση.

Σιδηριμαγνητισμός

Η συμπεριφορά των σιδηριμαγνητών μοιάζει ποιοτικά με τους μαγνήτες, διότι αυτά τα υλικά παρουσιάζουν επίσης αυθόρμητη μαγνήτιση. Οι μαγνητικές ροπές στους σιδηριμαγνήτες, ωστόσο, τείνουν να ευθυγραμμιστούν αντιπαράλληλα, όπως και στην περίπτωση των αντισιδηρομαγνητών, αλλά υπάρχει ατελής εξουδετέρωση των σπινς. Οι σιδηριμαγνήτες διαφέρουν από τους σίδηρο- και αντισιδηρομαγνήτες διότι περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα μαγνητικά είδη, τα οποία διαθέτουν διαφορετικές πηγές μαγνητικής ροπής. Αυτά τα είδη μπορεί να είναι απλά δύο διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες του ίδιου ιόντος, διαφορετικά στοιχεία ή ακόμη και συνδυασμός ενός ιόντος και μιας ελεύθερης ρίζας. Η αυθόρμητη μαγνήτιση είναι συνέπεια της έλλειψης αναίρεσης των μαγνητικών ροπών



Εικόνα 6. Η διάταξη των σπινς σε παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες, σιδηριμαγνήτες και σιδηρομαγνήτες.

A.10 Προσδιορισμός της μαγνητικής συμπεριφοράς[22]

Ο Pierre Curie απέδειξε ότι στις περισσότερες παραμαγνητικές ουσίες η μαγνήτιση, ακολουθεί την παρακάτω σχέση σε μια καλή προσέγγιση:

$$M = C \cdot H / T \quad (5)$$

όπου M είναι η μαγνήτιση, H το εφαρμοζόμενο πεδίο, T η απόλυτη θερμοκρασία και C η σταθερά Curie. Εφόσον η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως $\chi = M/H$, η παρακάτω σχέση δίνει:

$$\chi = C / T \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή, γνωστή ως νόμος Curie, υποδεικνύει ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , κάποιου παραμαγνητικού υλικού είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Ο νόμος Curie ισχύει μόνο σε πεδία ασθενούς έως μέτριας έντασης, εφόσον δεν λαμβάνει υπόψη την ένταση της μαγνήτισης που προκύπτει όταν τα σπινς είναι προσανατολισμένα παράλληλα. Μετά την ευθυγράμμιση όλων των σπινς, αυξάνοντας το εξωτερικό πεδίο η ολική μαγνήτιση παραμένει σταθερή, καθώς δεν υπάρχουν περισσότερα σπινς ώστε να ευθυγραμμιστούν. Επιπλέον, ο νόμος δεν ισχύει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, επειδή τα σπινς μπορούν να επικοινωνούν μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, η επιδεκτικότητα πρέπει να μετράται σε ασθενή μαγνητικά πεδία και όχι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η σταθερά Curie μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά από την γραφική παράσταση χ^{-1} συναρτήσει T , όπου η κλίση της ευθείας ισούται με C^{-1} , καθώς και θεωρητικά από την παρακάτω εξίσωση:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3K_B} \quad (7)$$

όπου N ο αριθμός Avogadro, g παράγοντας Landé (ο γυρομαγνητικός λόγος της τροχιακής μαγνητικής ροπής), μ_B η μαγνητόνη Bohr, K_B η σταθερά Boltzmann και S το σπιν του υλικού ($S=1/2$ για κάθε ηλεκτρόνιο). Όταν η συνολική στροφορμή ισούται με μηδέν, το g ισούται με 2.0023, ωστόσο η παρουσία τροχιακής συνεισφοράς μπορεί να επηρεάσει αυτή την τιμή.

Παραμαγνητισμός Curie-Weiss

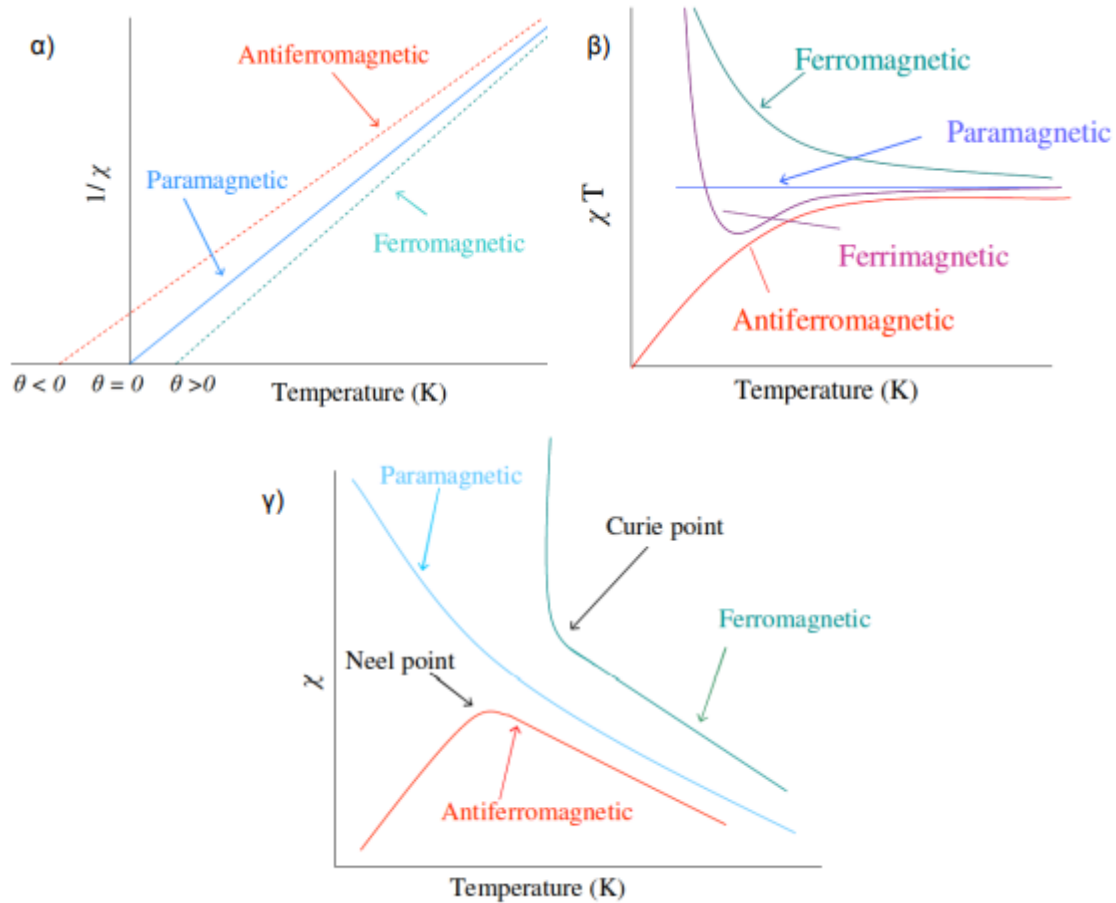
Στις περιπτώσεις όπου τα παραμαγνητικά άτομα ή ιόντα αλληλεπιδρούν, ο νόμος Curie παύει να ισχύει και η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των σπιν πρέπει να εισαχθεί στον νόμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά να εφαρμόζεται ο νόμος Curie-Weiss, η εξίσωση του οποίου ακολουθεί παρακάτω :

$$M = C \frac{H}{T-\theta} \quad \text{με} \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4K_B} \quad \text{και} \quad \theta = \frac{zJ}{2K_B}$$

όπου θ η σταθερά Weiss. Συνεπώς, η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως εξής :

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

Υπάρχουν τρία διαγράμματα που απεικονίζουν την εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας από την θερμοκρασία, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω. Τα διαγράμματα αυτά δίνουν πληροφορίες για το είδος της μαγνητικής αλληλεπίδρασης που εμφανίζεται σε κάθε ένωση



Εικόνα 7. α) Διάγραμμα $1/\chi$ συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες και σιδηρομαγνήτες. β) Διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες, σιδηρομαγνήτες και σιδηριμαγνήτες. γ) Διάγραμμα της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες και σιδηρομαγνήτες.

Κάθε μία από τις κατηγορίες του μαγνητισμού που περιγράφονται παραπάνω έχει χαρακτηριστική απόκριση στη μεταβολή της θερμοκρασίας και του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Η απόκριση αυτή χρησιμοποιείται για να καθοριστεί ο τύπος και η ισχύς της μαγνητικής αλληλεπίδρασης σε ένα μοριακό υλικό. Η τιμή της σταθεράς Weiss, θ , μπορεί να προκύψει άμεσα από τη γραφική παράσταση χ^{-1} συναρτήσει της T (Εικόνα 3α), όπου θ η τομή στον άξονα θερμοκρασίας η οποία λαμβάνει αρνητικές τιμές για αντισιδηρομαγνητικά και σιδηριμαγνητικά υλικά, ενώ θετικές τιμές προκύπτουν για σιδηρομαγνητικά υλικά. Για ένα παραμαγνητικό υλικό, η σταθερά Weiss είναι ίση με μηδέν και στο διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας, T , απεικονίζεται ως ευθεία γραμμή παράλληλη με τον άξονα της θερμοκρασίας (Εικόνα 3β). Αντιθέτως, διακυμάνσεις του γινομένου $\chi_M T$ σε χαμηλές θερμοκρασίες υποδεικνύουν αντισιδηρομαγνήτες, σιδηρομαγνήτες ή ακόμα και σιδηριμαγνήτες. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ παραμένει σταθερή ή διαφοροποιείται ελαφρώς λόγω της παραμαγνητικής συμπεριφοράς των μαγνητικών υλικών. Όταν η σταθερά Weiss είναι θετική, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων, η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας εμφανίζει ανοδική πορεία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, όταν η σταθερά Weiss παίρνει αρνητικές τιμές, παρατηρείται μείωση στις τιμές της $\chi_M T$ καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, υποδεικνύοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Για σιδηριμαγνητικά υλικά, η καμπύλη $\chi_M T = f(T)$ παρουσιάζει μια ελαφρά προς τα κάτω καμπυλότητα και μικρή άνοδος καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Στους σιδηρομαγνήτες τα σπινς αρχίζουν να επικοινωνούν μεταξύ τους κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η οποία ονομάζεται θερμοκρασία Curie (T_C) και η οποία φαίνεται στο διάγραμμα χ_M συναρτήσει της T (Εικόνα 3γ). Για τιμές θερμοκρασίας μεγαλύτερες από την T_C ένας ιδανικός σιδηρομαγνήτης γίνεται παραμαγνήτης και υπακούει στο νόμο Curie-Weiss, αλλά κάτω από αυτή τη θερμοκρασία η μαγνητική επιδεκτικότητα αυξάνεται ταχύτατα. Η παράμετρος μαγνητικής αλληλεπίδρασης J , χρησιμοποιείται για να καθορίσει το βαθμό σύζευξης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία και αποδίδεται σε μονάδες cm^{-1} ή K. Για σιδηρομαγνητική σύζευξη η μαγνητική αλληλεπίδραση J είναι θετική. Στους αντισιδηρομαγνήτες, για θερμοκρασίες πάνω από την κρίσιμη, η οποία είναι γνωστή ως θερμοκρασία Neel (T_N), η θερμική ενέργεια υπερνικά τη μαγνητική επικοινωνία και η ένωση εμφανίζει συμπεριφορά παραμαγνήτη. Αντίθετα κάτω από τη θερμοκρασία Neel, η μαγνητική επιδεκτικότητα μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Αρνητική τιμή μαγνητικής αλληλεπίδρασης J υποδεικνύει αντισιδηρομαγνητική σύζευξη.

A.11 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs)[23]

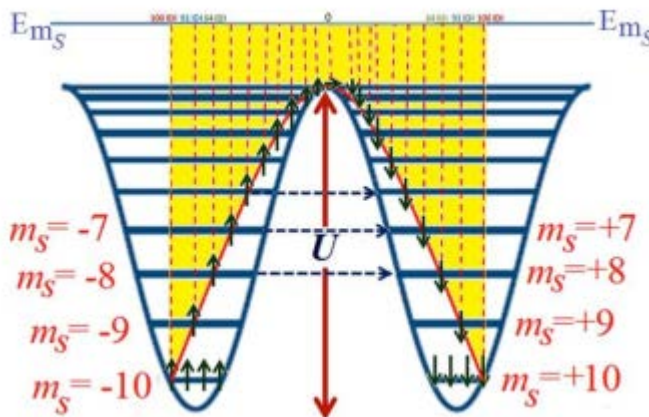
Οι μαγνήτες μοναδικού μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) είναι μόρια τα οποία χαρακτηρίζονται από βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισής τους. Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια αυτά μαγνητίζονται όταν τοποθετηθούν σε μαγνητικό πεδίο και εν συνεχεία διατηρούν τη μαγνήτισή τους όταν απομακρυνθούν από αυτό. Το γεγονός αυτό δεν εξαρτάται από την ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, σε αντίθεση με τους κλασσικούς μαγνήτες, αλλά αποτελεί ιδιότητα του κάθε διακριτού μορίου. Βασικές προϋποθέσεις για να λειτουργήσει ένα μόριο/σύμπλοκο ως μαγνήτης μοναδικού μορίου είναι οι εξής:

1. Το σπιν του μορίου S , το συνολικό άθροισμα όλων των σπιν ηλεκτρονίων, να έχει υψηλή τιμή στη θεμελιώδη του κατάσταση.
2. Η μαγνητική ανισοτροπία του μορίου D να λαμβάνει υψηλές αρνητικές τιμές.

Κατά τη μαγνήτιση του μορίου προκύπτει ένα ενεργειακό φράγμα των διαφόρων μικροκαταστάσεων m_s . Το βάθος του φράγματος U εξαρτάται από τις τιμές S και D του μορίου και η τιμή του προκύπτει από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$U = S^2 |D| \text{ για ακέραιες τιμές σπιν}$$

$$U = (S^2 - 1/4) |D| \text{ για ημι-ακέραιες τιμές σπιν}$$



Εικόνα 8. Ενεργειακό φράγμα των ενεργειακών μικροκαταστάσεων αφού τεθούν σε μαγνητικό πεδίο

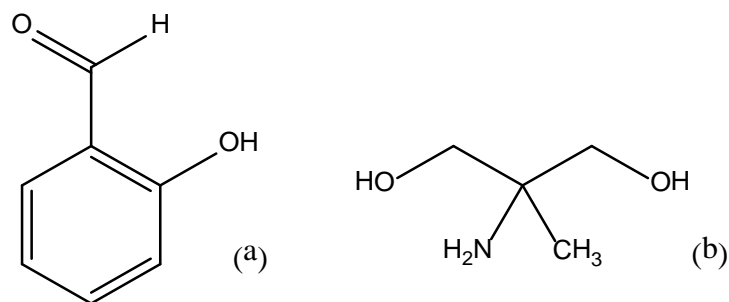
Οι δύο μικροκαταστάσεις με τη μέγιστη σε απόλυτο τιμή S εντοπίζονται στο μέγιστο ενεργειακό βάθος του φρεατίου, ενώ στη κορυφή αντιστοιχεί η μικροκατάσταση $m_s = 0$. Η μαγνητική ανισοτροπία D μπορεί να λάβει θετικές ή αρνητικές τιμές. Στη περίπτωση που είναι θετική, τότε η χαμηλότερη ενεργειακά μικροκατάσταση είναι η $m_s = 0$, με αποτέλεσμα το ενεργειακό φράγμα να μηδενίζεται. Αντιθέτως, όταν $D < 0$ το ενεργειακό φρεάτιο έχει βάθος το

οποίο ισούται με $U = S^2|D|$ για ακέραιες τιμές σπιν ή $U = (S^2-1/4)|D|$ για ημι-ακέραιες τιμές σπιν, με αποτελέσματα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στις χαμηλότερες μικροκαταστάσεις και να παραμένουν εκεί μετά την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου. Η κατάσταση αυτή διατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες έως ότου, με την πάροδο του χρόνου, τα ηλεκτρόνια καταφέρουν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα.

Ένας διαφορετικός τρόπος απομαγνήτισης του μορίου είναι μέσω του φαινομένου κβαντικής σύραγγος της μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM). Το φαινόμενο αυτό προκύπτει όταν δύο ενεργειακές μικροκαταστάσεις m_s , εκατέρωθεν του ενεργειακού φράγματος U , βρεθούν σε ίδιες τιμές ενέργειας. Υπό αυτές τις συνθήκες, το ηλεκτρόνιο 'περνά' μέσα από το φράγμα από τη μια μικροκατάσταση στην άλλη. Η ταχεία αυτή απομαγνήτιση γίνεται αισθητή στις πειραματικές μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου με την εμφάνιση 'βημάτων' (steps). Η συχνότητα εμφάνισης του φαινομένου σύραγγος δεν είναι τυχαία αλλά παρουσιάζει συγκεκριμένες τιμές πεδίου σάρωσης στις οποίες συντονίζονται οι μικροκαταστάσεις. Βάση αυτού, προκύπτει ότι το φαινόμενο παρατηρείται πιο έντονα σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της χαμηλότερης θερμικής ενέργειας. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων δεν επαρκεί για να περάσουν το ενεργειακό φράγμα με αποτέλεσμα οι περιπτώσεις φαινομένου κβαντικής σύραγγος να προκύπτουν κατά αναλογικά μεγαλύτερη συχνότητα.

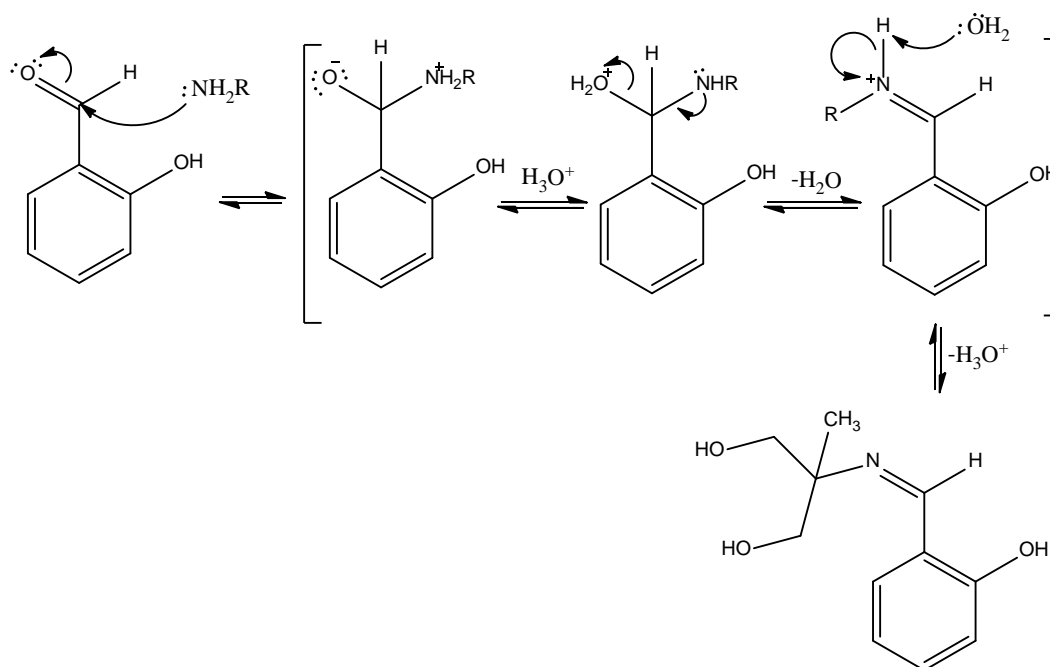
B. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων ενώσεων του νικελίου με τη χρήση 2-υδροξυβενζαλεϋδης ($C_7H_6O_2$) και 2-αμινο-2-μεθυλ-1,3-προπανοδιόλης ($C_4H_{11}NO_2$) ως υποκαταστάτες. Η 2-υδροξυβενζαλεϋδη διαθέτει μια αλδεϋδομάδα και μια υδροξυλομάδα με τις οποίες μπορεί να συναρμοστεί στο μέταλλο. Επιπλέον, η συναρμογή στο μέταλλο δημιουργεί εξαμελή π-δακτύλιο, το οποίο σταθεροποιεί το σύμπλοκο. Η αμινοδιόλη έχει τη δυνατότητα να συναρμοστεί με το μέταλλο μέσω της αμινομάδας και των δύο υδροξυλομάδων. Ιδιαίτερα σημαντικό σημείωση είναι η δυνατότητα των συγκεκριμένων υποκαταστατών να αντιδράσουν προς σχηματισμό της ιμίνης $H_2saladhp$ (βάση Schiff) μέσω της αμινομάδας της αμινοδιόλης και της αλδεϋδομάδας της υδροξυβενζαλεϋδης. [24, 25]



Εικόνα 9. Η δομή των υποκαταστατών $C_7H_6O_2$ (a) και $C_4H_{11}NO_2$ (b)

Βασικό χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μίνης είναι η δυνατότητά της να δρα ως τριδοντικός υποκαταστάτης. Αυτό οφείλεται στα O των υδροξυλομάδων και του ενός N. Λόγω των ελεύθερων ζεύγων ηλεκτρονίων που διαθέτουν, μπορούν να δράσουν ως βάση κατά Lewis και να συνάψουν δεσμούς συναρμογής με το μεταλλικό κέντρο.[26]



Εικόνα 10. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού μίνης.[27]

Αντιδραστήρια Νικελίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το οξικό νικέλιο τετραϋδατο ($Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$) και νιτρικό νικέλιο εξαϋδατο ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Για την επίτευξη του στόχου της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν μια σειρά αντιδράσεων όπου μεταβάλλονταν σταδιακά τα αντιδραστήρια, οι διαλύτες και οι συνθήκες του πειράματος, και παρατηρήθηκαν τα αποτελέσματα. Από τις πειραματικές διαδικασίες, προέκυψαν δύο διακριτές κρυσταλλικές δομές.

Γ. Πειραματικό μέρος

Γ.1. Αντιδραστήρια - οργανολογία

Τα ανόργανα και οργανικά αντιδραστήρια καθώς και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν διαθέσιμα εμπορικά και αγοράσθηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Η υψηλή καθαρότητά τους επέτρεψε την άμεση χρήση τους και δεν χρειάστηκε περαιτέρω επεξεργασία.

Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτινών Χ σε δείγμα σκόνης λήφθηκαν στο περιθλασίμετρο STOEIPDS, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Τα ATR-FTIR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ καταγράφηκαν με Φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FTIR με ανιχνευτή DTGSKBr, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Γ.2. Πειραματική διαδικασία συμπλόκου Α

Σε πλαστικό ποτήρι 100 mL, αφού ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας, προστέθηκαν $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (62 mg, 0.25 mmol), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (244 mg, 2.0 mmol) και 20 mL διαλύτης CH_3CN . Στη συνέχεια, προστέθηκαν 5 σταγόνες $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ και το διάλυμα αφέθηκε σε ανάδευση για 30 λεπτά. Έπειτα, το διάλυμα διηθήθηκε και ακολούθησε αργή εξάτμιση έως ότου καθίζησαν πράσινοι κρύσταλλοι. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για διαφορετικές αναλογίες μετάλλου-υποκαταστάτη 1:1, 1:2, 1:4 και 1:8.

Γ.3 Πειραματική διαδικασία συμπλόκου Β

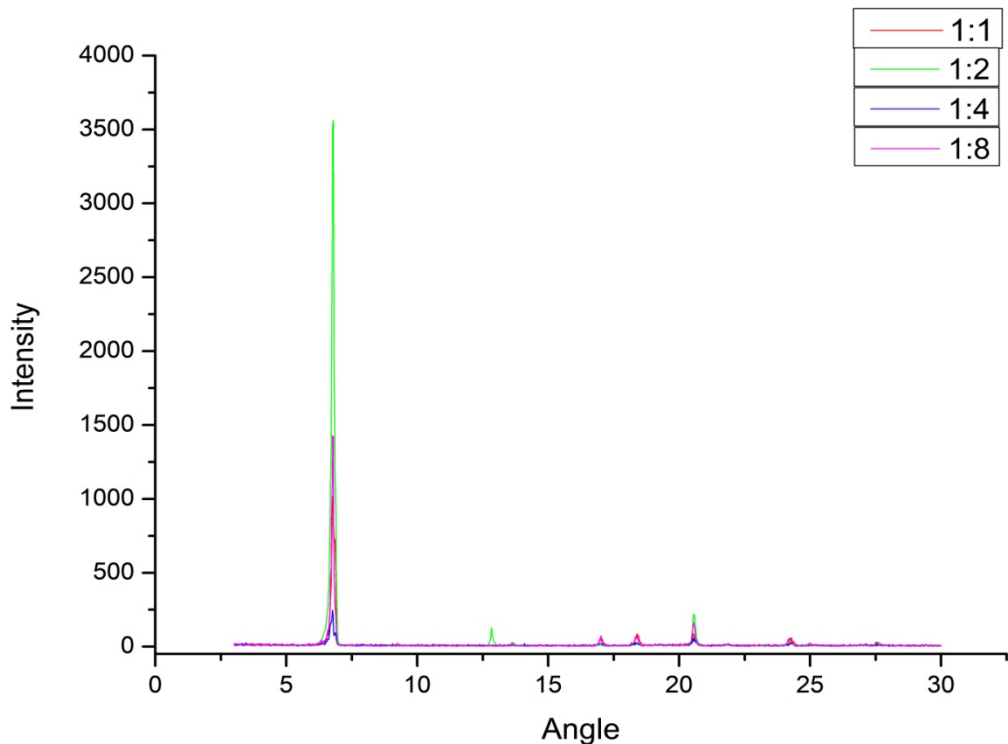
Σε ζυγό ακριβείας, ζυγίστηκαν τα αντιδραστήρια $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (145 mg, 0.5 mmol), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (61 mg, 0.5 mmol), $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (53 mg, 0.5 mmol) και 20 mL διαλύτη CH_3CN . Μεταφέρθηκαν σε πλαστικό ποτήρι 100 mL και, αφότου προστέθηκαν 6 σταγόνες $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$, το διάλυμα αφέθηκε σε ανάδευση για 30 λεπτά. Ακολούθησε διήθηση και ύστερα αργή εξάτμιση έως ότου καθίζησαν πράσινοι κρύσταλλοι.

Δ. Συζήτηση - αποτελέσματα

Δ.1 Ανάλυση συμπλόκου Α

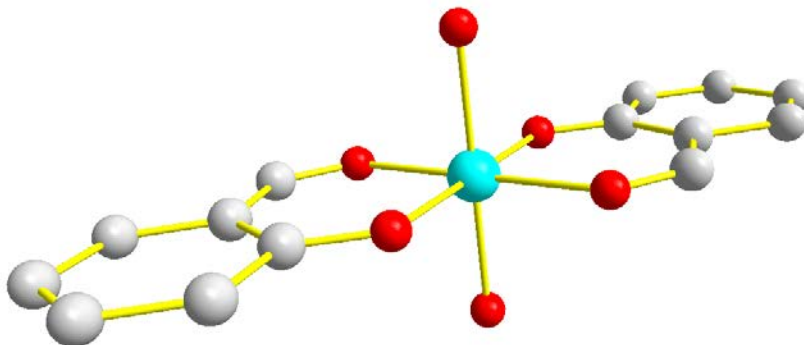
Από την πειραματική διαδικασία (Α) προέκυψε ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1). Στο συγκεκριμένο σύμπλοκο οι δύο υποκαταστάτες είναι σε θέση να συναρμοστούν με το μεταλλικό κέντρο καθώς βρίσκονται στην αποπρωτονιωμένη μορφή τους. Αυτό οφείλεται στην περίσσεια βάσης $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ που προστέθηκε κατά τη πειραματική

διαδικασία. Η πλήρης αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη παρατηρούνταν με την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε πράσινο, γεγονός που υποδηλώνει τη συναρμογή του υποκαταστάτη με το μεταλλικό κέντρο.



Εικόνα 11. Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ. Το φάσμα λήφθηκε από κρυστάλλους όπου οι αναλογίες συγκέντρωσης M-L κυμαίνονταν από 1:8, 1:4, 1:2 και 1:1.

Η πειραματική διαδικασία (A) επαναλήφθηκε για διαφορετικές αναλογίες μετάλλου-υποκαταστάτη και τα προϊόντα που προέκυψαν συλλέχθηκαν και μετρήθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (Powder XRD). Από το παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται ότι οι κορυφές απορρόφησης όλων των δειγμάτων ταυτίζονταν μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι οι κρυσταλλικές ενώσεις που προέκυψαν ήταν πανομοιότυπες, παρά τη μεταβολή της σύστασης της αντίδρασης. Επιπλέον, κατά τη πειραματική διαδικασία, έγινε χρήση 2-αμινοϊσοβουτυρικού οξέος, με απώτερο σκοπό είτε την άμεση συναρμογή αυτού με το μέταλλο είτε τη δημιουργία βάσεις Schiff με τον υποκαταστάτη 2-υδροξυβενζαλεΐδης. Παρόλαυτα, το φάσμα pXRD της ένωσης που προέκυψε ταυτιζόταν με τα φάσματα των υπολοίπων ενώσεων. Για τον λόγο αυτό συμπεραίνεται ότι, για τις παρούσες συνθήκες αντίδρασης, το 2-άμινοϊσοβουτυρικό οξύ δεν αλληλεπιδρά και ούτε είναι απαραίτητο για το σχηματισμό της ένωσης.



Εικόνα 12. Δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης χαρακτηρίστηκε μέσω περίθλασης μοναδικού κρυστάλλου ακτινών Χ. Πρόκειται για μια μονοπυρηνική συμμετρική ένωση με χημικό τύπο $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, το οποίο ανήκει στην ομάδα συμμετρίας $A12/m$. Το μεταλλικό κέντρο αποκτά οκταεδρική διαμόρφωση και συναρμόζεται με 6 άτομα οξυγόνου. 4 από τα 6 οξυγόνα συναρμόζονται μέσω δύο υδροξυβενζαλδεϋδών, τα οποία δρούν σαν χηλικοί υποκαταστάτες, παρέχοντας ο καθένας από ένα καρβονυλικό (O_K) και ένα φαινολικό οξυγόνο (O_Φ) στο μέταλλο. Αρκετά ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι παρουσιάζονται συνολικά τέσσερις επίπεδοι εξαμελείς δακτύλιοι στο μόριο, εκ των οποίων οι δύο προκύπτουν από την χηλική συναρμογή των οξυγόνων με το μέταλλο και οι άλλοι δύο από τις βενζολικές ομάδες με τις οποίες ενώνονται. Τα καρβονυλικά οξυγόνα συναρμόζονται εκατέρωθεν το ένα με το άλλο στο μέταλλο, με την ίδια περίπτωση να ισχύει και για τα υδρόξυ οξυγόνα, δίνοντας μια τρανς διαμόρφωση. Συνέπεια των παραπάνω είναι οι εξαμελείς δακτύλιοι να συμπίπτουν πάνω στο ίδιο επίπεδο, με τον ένα υποκαταστάτη να είναι αντιστραμένος ως προς τον άλλον. Η συναρμογή στις αξονικές θέσεις γίνεται από δύο οξυγόνα νερού (O_W).

Η απόσταση $O_K\text{-Ni}$, $O_\Phi\text{-Ni}$ και $O_W\text{-Ni}$ υπολογίσθηκε στα 2.0193, 2.0227 και 2.0408 Å, με μέση τιμή τα 2.0276 Å. Παράλληλα, οι γωνίες O-N-O μεταξύ ενός υποκαταστάτη και του μετάλλου είναι 91.992° . Επομένως προκύπτει ότι το σύμπλοκο εμφανίζει δομή ιδανικού οκταέδρου με μια κατά τα άλλα πολύ μικρή απόκλιση.

Αξιοποιώντας τις τιμές των αποστάσεων, μπορεί να υπολογιστεί η οξειδωτική κατάσταση του νικελίου μέσω της μεθόδου BVS. Σύμφωνα με τη μέθοδο BVS, η οξειδωτική κατάσταση υπολογίζεται μέσω του τύπου:

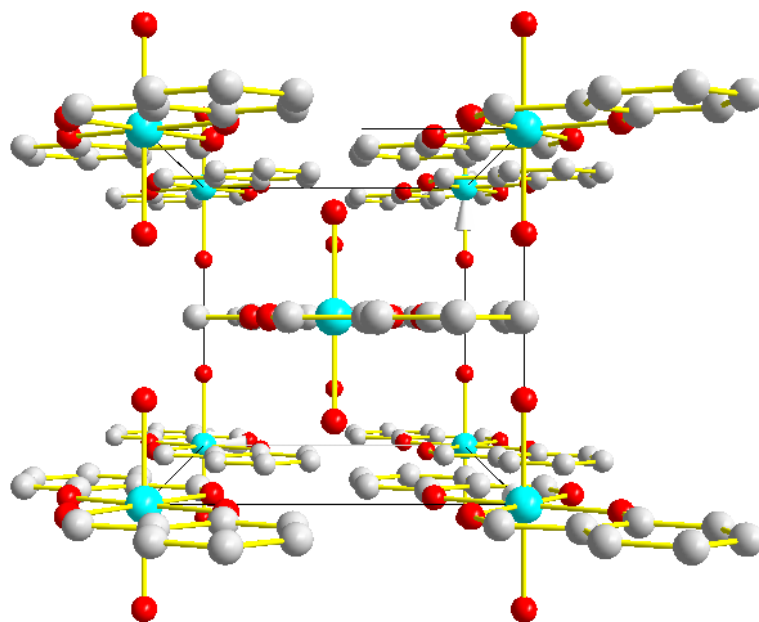
$$\sum Vi = e^{\frac{Ro-Ri}{B}}$$

Όπου R_o το ιδανικό μήκος δεσμού όταν το μέταλλο έχει σθένος +1, R_i το παρατηρούμενο μήκος δεσμού και B μια εμπειρική σταθερά. Βάση της μεθόδου προκύπτει ο παρακάτω πίνακας, όπου εμφανίζεται το Ni να έχει +2 οξειδωτική βαθμίδα.

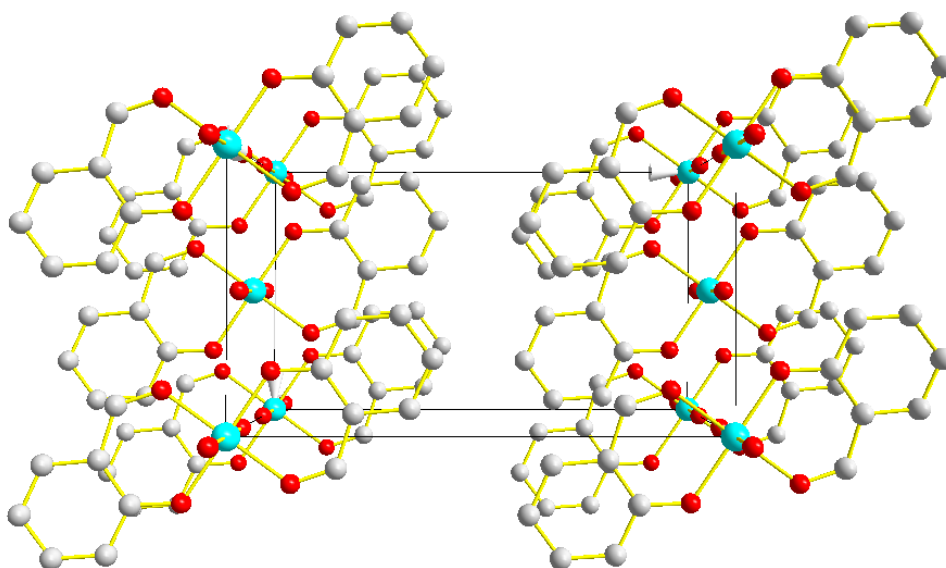
Δεσμός (M-L)	O _κ -Ni	O _κ -Ni	O _φ -Ni	O _φ -Ni	O _ω -Ni	O _ω -Ni
Ro	1.675	1.675	1.675	1.675	1.675	1.675
Ri	2.0193	2.0193	2.0227	2.0227	2.0408	2.0408
Ro – Ri	-0.3443	0.3443	-0.3477	-0.3477	-0.3658	-0.3658
B	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
V _{Ni}	0.3943	0.3943	0.3907	0.3907	0.3721	0.3721
V	2.3142					

Πίνακας 3. Υπολογισμός της οξειδωτικής κατάστασης για το σύμπλοκο A με τη μέθοδο BVS

Επομένως συμπεραίνουμε ότι το Ni διαθέτει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Ar]3d⁸ γεγονός που το καθιστά παραμαγνητικό.



Εικόνα 13. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου κατά μήκος του άξονα a



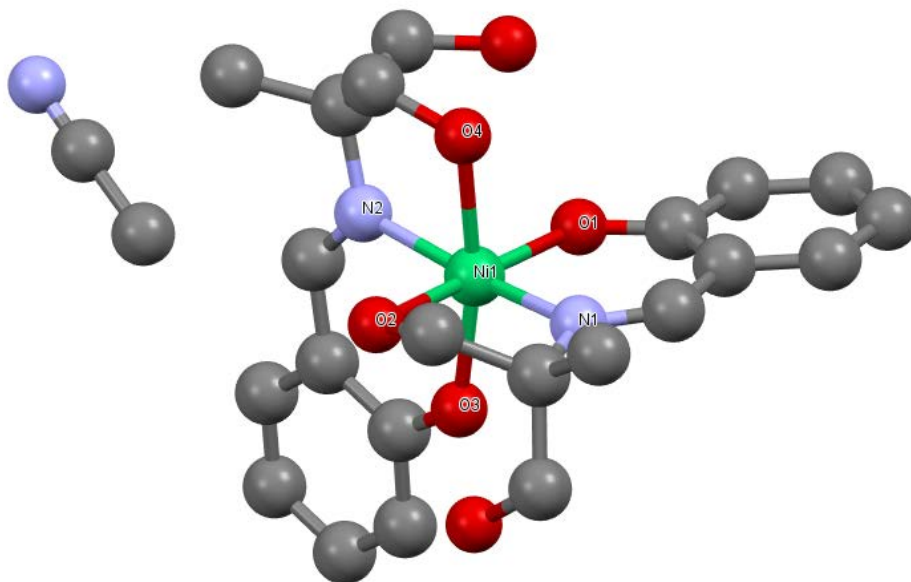
Εικόνα 14. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου κατά μήκος του άξονα b

Ο χώρος της μοναδιαίας κυψελίδας έχει μονοκлинή δομή με hcp (hexagonally close-packed) δομή. Έτσι, η πρώτη και τρίτη στρώση συμπλόκων ευθυγραμμίζονται η μια πάνω στην άλλη, με την ενδιάμεση στρώση να μην παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο. Το μοναδικό σημείο ευθυγράμμισης της 1^{ης} και 2^{ης} στρώσης εντοπίζεται μεταξύ του καρβονλικού C του ενός και του C3 του βενζολίου του άλλου συμπλόκου. Η συνθήκες αυτές θα ήταν ιδανικές για την εμφάνιση π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δακτυλίων των υποκαταστατών 1^{ης} και 3^{ης}

στρώσης. Όμως, οι αποστάσεις μεταξύ των στρώσεων υπολογίζονται σε 3.6683 Å στις στρώσεις 1-2 και 7.3200 Å για τις 1-3 στρώσεις. Λόγω αυτού, συμπεραίνεται ότι οι όποιες π-π αλληλεπιδράσεις, ιδίως των 1-3, θα είχαν από ελάχιστη έως και καθόλου επίδραση στη δομή του κρυστάλλου. Τέλος, η δομή σταθεροποιείται με τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των στρωμάτων. Οι δεσμοί προκύπτουν μεταξύ των μορίων νερού στις αξονικές θέσεις του συμπλόκου με τα φαινολικά οξυγόνα από τα σύμπλοκα άνω και κάτω από το επίπεδο.

Δ.2 Ανάλυση συμπλόκου Β

Από την πειραματική διαδικασία (B) προέκυψε ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{saladhp})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Πρόκειται για ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο όπου το μεταλλικό κέντρο συναρμόζεται με δύο υποκαταστάτες ιμίνης σε οκταεδρική γεωμετρία. Οι ιμίνες δρουν ως τριδοντικοί υποκαταστάτες οι οποίοι συναρμόζονται χηλικά με το μέταλλο μέσω του φαινολικού οξυγόνου (O1, O3), του αζώτου (N1, N2) και μιας ακόμα υδροξυλομάδας (O2, O4), λαμβάνει meridional γεωμετρική ισομέρεια. Η τελευταία υδροξυλομάδα της κάθε ιμίνης παραμένει πρωτονιωμένη και δεν συναρμόζεται με μέταλλο, ενώ παράλληλα ένα μόριο CH_3CN δρα ως αντισταθμιστικό μόριο. Τα άτομα αζώτου των δύο υποκαταστατών βρίσκονται σε θέσεις τρανς ως προς το μέταλλο. Σε θέση τρανς μεταξύ τους εντοπίζονται επίσης και τα δύο οξυγόνα που συναρμόζονται από τον κάθε υποκαταστάτη ξεχωριστά.



Εικόνα 15. Δομή συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{saladhp})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$

Βάση των αποστάσεων και τις γωνίες μεταξύ των δεσμών συναρμογής, όπως φαίνεται παρακάτω, συμπεραίνεται ότι η ακριβής γεωμετρία του συμπλόκου είναι ενός παραμορφωμένου οκταέδρου.

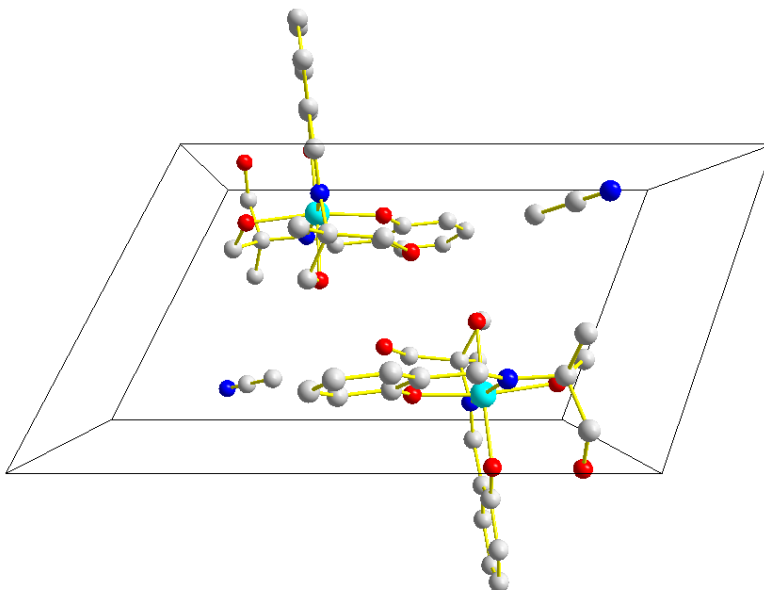
Δεσμοί Στοιχείων	Αποστάσεις (Å)
Ni-O1	2.000
Ni-N1	2.020
Ni-O2	2.125
Ni-N2	2.020
Ni-O4	2.108
Ni-O3	1.997
Γωνίες Στοιχείων	Μοίρες (°)
O1-Ni-N1	92.40
N1-Ni-O2	81.59
O2-Ni-N2	93.58
N2-Ni-O1	91.91
O4-Ni-O1	93.27
O4-Ni-N1	91.63
O4-Ni-O2	83.61
O4-Ni-N2	80.04
O3-Ni-O1	94.35
O3-Ni-N1	94.79
O3-Ni-O2	89.51
O3-Ni-N2	92.95

Πίνακας 4. Τιμές των γωνιών και αποστάσεων μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και των υποκαταστατών

Επαναλαμβάνοντας τη μέθοδο BVS για το σύμπλοκο B, υπολογίζεται η οξειδωτική κατάσταση του Ni. Προκύπτει ότι, ομοίως με το A, το σύμπλοκο B έχει Ni²⁺ μέταλλο. Επομένως η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι [Ar]3d⁸.

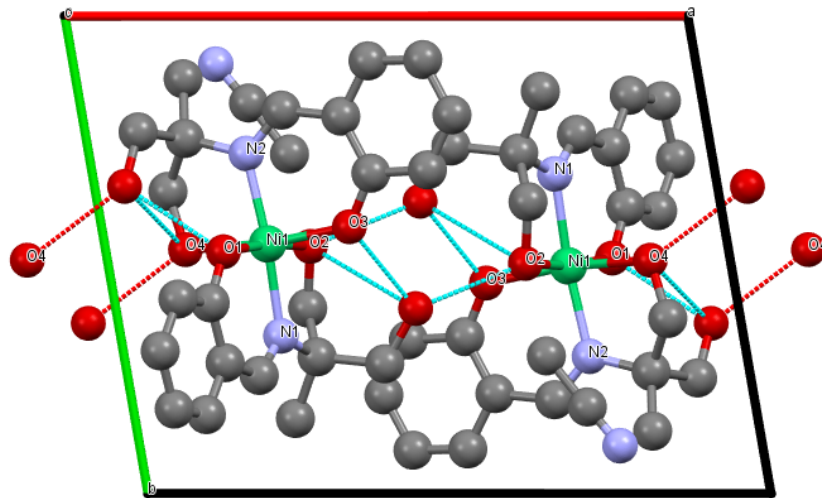
Δεσμός (M-L)	Ni-O1	Ni-O2	Ni-O3	Ni-O4	Ni-N1	Ni-N2
Ro	2.000	2.125	1.997	2.108	2.020	2.020
Ri	1.675				1.647	
V	2.1707					

Πίνακας 5. Υπολογισμός της οξειδωτικής κατάστασης για το σύμπλοκο B με τη μέθοδο BVS



Εικόνα 16. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου κατά μήκος του άξονα b

Ο χώρος της μοναδιαίας κυψελίδας έχει P-1(2) τρικλινή δομή και εμπεριέχει 2 σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{saladhr})_2]$ και 2 αντισταθμιστικά μόρια CH_3CN . Παρατηρείται ότι οι δύο ελεύθερες υδροξυλομάδες αλληλεπιδρούν με το σύμπλοκο, τόσο ενδομοριακά όσο και διαμοριακά, μέσω δεσμών υδρογόνου. Εμφανίζονται δύο ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις με το ένα οξυγόνο του επιπέδου και το ένα αξονικό οξυγόνο. Επιπλέον, εμφανίζεται και η μία διαμοριακή αλληλεπίδραση της υδροξυλομάδας με ένα επίσης αξονικό οξυγόνο ενός γειτονικού συμπλόκου, το οποίο αξονικό αλληλεπιδρά με τη σειρά του με δύο συνολικά ελεύθερες υδροξυλομάδες με δεσμό υδρογόνου. Πέραν των προαναφερθέντων αλληλεπιδράσεων, δεν παρατηρείται καμία περαιτέρω αλληλεπίδραση των ελεύθερων υδροξυλομάδων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει μία ακόμη διαθέσιμη θέση συναρμογής η οποία δεν αξιοποιήθηκε από κάποιο μεταλλικό κέντρο, λόγω των συνθηκών της αντίδρασης. Δεδομένου ότι το οξυγόνο διαθέτει ακόμα το αρχικό υδρογόνο του, ενδέχεται η ποσότητα της βάσης CH_3CN να μην επαρκούσε για την πλήρη αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη. Δεδομένου της ελλιπής αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, μια ενδεχομένως αλλαγή στην πειραματική διαδικασία θα ήταν αυξηθεί η ποσότητα βάσης CH_3CN που προστίθεται στο διάλυμα. Η πράξη αυτή αποσκοπεί στην πλήρης αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα την αξιοποίηση όλων των θέσεων συναρμογής που διαθέτει. Μέσω αυτού, ο υποκαταστάτης ενδέχεται να συναρμοστεί με παραπάνω από ένα μεταλλικό κέντρο, δημιουργώντας οξογέφυρες μεταξύ μεταλλικών κέντρων, προς δημιουργία πολυπυρηνικών συμπλόκων.[28]



Εικόνα 17. Αναπαράσταση των ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου στον κρύσταλλο.

Ε. Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν η σύνθεση και ανάλυση μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων Νικελίου και προέκυψαν τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ και $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{saladhp})_2]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. Έγινε απόπειρα σύνθεσης ενός υποκαταστάτημίνης για την συναρμογή σε μεταλλικό κέντρο η οποία επετεύχθη μέσω των αντιδραστηρίων $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ και $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Το γεγονός, όμως ότι τα σύμπλοκα που προέκυψαν ήταν μονοπυρηνικά, καθιστά φτωχές τις μαγνητικές τους ιδιότητες, για τα δεδομένα των SMM κρυστάλλων. Παρόλαυτα, το σύμπλοκο Β διαθέτει μια διαθέσιμη θέση συναρμογής η οποία η οποία δεν αξιοποιήθηκε.

ΣΤ. Βιβλιογραφία

1. T. Lis. 'Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate'. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*. Vol. 36(9):2042-2046.
2. Shriver, G.G.; Book: Cluster Chemistry, 2013
3. Γ. Πνευματικάκης, Μαθήματα Στοιχείων Μεταπτώσεως, Αθήνα, 2009, 285- 286
4. Π. Καραγιαννίδης, Ειδική Ανόργανη Χημεία Τα Χημικά Στοιχεία και οι Ενώσεις τους, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2009, p.459- 484
5. Coey, J. M. D.; Skumryev, V.; Gallagher, K. (1999). "Rare-earth metals: Is Gadolinium really ferromagnetic?". *Nature*. 401 (6748): 35–36
6. Savolainen, H.. "Biochemical and Clinical Aspects of Nickel Toxicity" *Reviews on Environmental Health*, vol. 11, no. 4, 1996, pp. 167-174.
7. Barnhart, J.: *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997, 26, S3-S7
8. Sabatier, P. *Catalysis in Organic Chemistry*; D. Van Nostrand Company: New York, 1922; σελ. 15
9. Valentine P. Ananikov, 'Nickel: The "Spirited Horse" of Transition Metal Catalysis', *ACS Catalysis* 2015
10. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)
11. 'Energy Partitioning Analysis of the Bonding in L₂TM–C₂H₂ and L₂TM–C₂H₄ (TM = Ni, Pd, Pt; L₂ = (PH₃)₂, (PMe₃)₂, H₂PCH₂PH₂, H₂P(CH₂)₂PH₂)', Chiara Massera and Gernot Frenking, *Organometallics* 2003 22 (13), 2758-2765
12. Dahal, A.; Batzill, M. 'Nanoscale', 2014, 6, 2548–2562
13. Mu, H., Pan, L., Song, D., & Li, Y. (2015). 'Neutral Nickel Catalysts for Olefin Homo- and Copolymerization: Relationships between Catalyst Structures and Catalytic Properties.' *Chemical Reviews*, 115(22), 12091–12137
14. 'Modern Organonickel Chemistry' Tamaru, Y., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005, p 327
15. Ananikov, V. P.; Gayduk, K. A.; Starikova, Z. A.; Beletskaya, I. P. 'Organometallics' 2010, 29, 5098–5102
16. Ananikov, V. P., & Beletskaya, I. P. (2011). 'Preparation of metal "nanosalts" and their application in catalysis: heterogeneous and homogeneous pathways'. *Dalton Transactions*, 40(16), 4011.
17. Ananikov, V. P., Musaev, D. G., & Morokuma, K. (2005). 'Theoretical Insight into the C–C Coupling Reactions of the Vinyl, Phenyl, Ethynyl, and Methyl Complexes of Palladium and Platinum', *Organometallics*, 24(4), 715–723.
18. Kashin, A. S., & Ananikov, V. P. (2013). 'Catalytic C–C and C–Heteroatom Bond Formation Reactions: In Situ Generated or Preformed Catalysts? Complicated Mechanistic Picture Behind Well-Known Experimental Procedures.' *The Journal of Organic Chemistry*, 78(22), 11117–11125.
19. Sigma-Aldrich Co, <http://www.sigmaaldrich.com>, Μάιος 2022

20. J. Stöhr and H. C. Siegmann, 'Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics (Springer, Berlin, New York, 2006)
21. O. Kahn, In Molecular Magnetism, Wiley-VCH, 1st edition, 1993.
22. E. F. Palacio, E. Ressouche, J. Schweizer, 'Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism', Univ. Zaragoza, 2000.
23. Milios, C. J., Piligkos, S., & Brechin, E. K. (2008). 'Ground state spin-switching via targeted structural distortion: twisted single-molecule magnets from derivatised salicylaldoximes.' Dalton Trans., (14), 1809–1817.
24. Metin, Ö., Yıldırım, L. T., & Özkar, S. (2007). 'Synthesis, characterization and crystal structure of bis(acetylacetonato)dimethanolnickel(II): [Ni(acac)₂(MeOH)₂].' Inorganic Chemistry Communications, 10(9), 1122
25. Stewart, J. M., Lingafelter, E. C., & Breazeale, J. D. (1961). 'The crystal structure of diaquabis(salicylaldehydato)nickel.' Acta Crystallographica, 14(8), 888–891.
26. Catherine P.Raptopoulou, Athanassios N.Papadopoulos, "Ni(II) and Cu(II) schiff base complexes with an extended H-bond network", Inorganica Chimica Acta, vol 272, Issues 1–2, 1/5/ 1998, pp. 283-290
27. John McMurry, Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2015, 896-897
28. Larson, E., Lah, M. S., Li, X., Bonadies, J. A., & Pecoraro, V. L. (1992). 'Manganese-manganese separations in oxide- and alkoxide-bridged complexes: correlation of structure with ligand type and number.' Inorganic Chemistry, 31(3), 373–378.