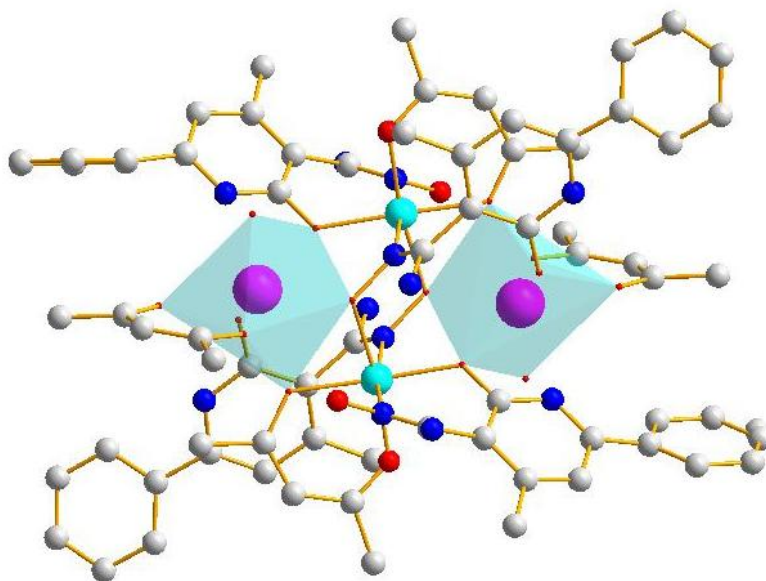




**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ**  
**ΕΤΕΡΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΝΙΚΕΛΙΟΥ(II) –**  
**ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ(III): ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ**  
**ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΛΥΔΙΑ ΝΟΔΑΡΑΚΗ**

**2015**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Κ.ΜΗΛΙΟΣ**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χρήση του νέου οξιμικού υποκαταστάτη H<sub>2</sub>nic, στη χημεία του νικελίου καθώς και στο ετερομεταλλικό σύστημα νικελίου/λανθανιδών. Καταφέραμε να απομονώσουμε το ομομεταλλικό σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](MeOH)<sub>3</sub> (**1**·3MeOH), καθώς και την οικογένεια ετερομεταλλικών συμπλόκων [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(nicO)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**2**·2NO<sub>3</sub>·8MeOH·4H<sub>2</sub>O) (Ln: La (**2**), Pr (**3**), Sm (**4**), Gd (**5**), Tb (**6**), Dy (**7**), Ho (**8**), Er (**9**) και Y (**10**)). Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, στοιχειακή ανάλυση, περιθλασιμετρία ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης και φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).

Πραγματοποιήθηκε μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων, με μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 1000 G σε εύρος θερμοκρασιών 5 - 300 K, και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση εναλλασσόμενου πεδίου 3.5 G σε εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων, 2 - 8 K και 200 - 1000 Hz αντίστοιχα. Από την ανάλυση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **7** εμφανίζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης και επομένως συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (SMM). Επιπλέον, μετρήσεις ανηγμένης μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν για το σύμπλοκο **5** σε μαγνητικό πεδίο εύρους 0.5 - 7 T και θερμοκρασίες 2 - 7 K.

Τέλος, μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιοότητες των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση με διέγερση στα 340 nm, βρέθηκε ότι τα σύμπλοκα **6**, **7** και ο υποκαταστάτης φθορίζουν στην περιοχή του ανοικτού μπλε χρώματος.

## ABSTRACT

In the present work, the employment of a new oxime ligand H<sub>2</sub>nic, in Ni<sup>II</sup> and Ni<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> chemistry was investigated. Herein, we managed to isolate a homometallic [Ni<sub>3</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](MeOH)<sub>3</sub> (**1**·3MeOH) cluster and a new family of heterometallic Ni<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> complexes [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(nicO)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**2**·2NO<sub>3</sub>·8MeOH·4H<sub>2</sub>O) (Ln: La (**2**), Pr (**3**), Sm (**4**), Gd (**5**), Tb (**6**), Dy (**7**), Ho (**8**), Er (**9**) και Y (**10**)). The characterization of these complexes was made by means of single - crystal X-ray crystallography, elemental analysis, powder X-ray diffraction (PXRD) and infrared spectroscopy (IR).

In addition, we investigated their magnetic properties in detail performing magnetic susceptibility measurements under dc applied field of 1000 G in the 5 - 300 K temperature range, and magnetic susceptibility measurements under ac applied field of 3.5 G in temperature and frequency range of 2 - 8 K and 200 - 1000 Hz, respectively. The analysis of the ac measurements, showed that the complex **7** displays slow relaxation of magnetization and, thus, Single Molecule Magnet behavior. Furthermore, reduced magnetization measurements were carried out for complex **5**, under magnetic field of 0.5 - 7 T and temperature range of 2 - 7 K.

Finally we investigated the solid - state optical properties of the clusters. It was found that the complexes **6**, **7** and the ligand, emit blue light in the 450 - 470 nm range.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής εργασίας με τίτλο «Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Ετερομεταλλικών Συμπλόκων Ni(II)/Ln(III): Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου» πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2013 - 2015.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω απο καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Μήλιο τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε και με δέχτηκε στο εργαστηριό του για τη διπλωματική μου εργασία, καθώς και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Η συνεχής καθοδήγηση, οι πολύτιμες συμβουλές, καθώς επίσης, και η αμέριστη συμπαράστασή του ήταν καθοριστικής σημασίας για την πραγματοποίηση της εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Θωμαΐς Τζιώτζη, Άκης Βατσάκης, Φωτεινή Κακαρώνη, Δημήτρης Καλοφωλιάς, Αλεξάνδρα Κολλέτ, Νίκη Σταυγιαννουδάκη, Άγγελος Τσάναϊ, Ανδρέας Φλαμουράκης, Ειρήνη Σακελλάρη και Στεφανία Πατσιαλού. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δημήτρη Καλοφωλιά για την βοήθεια του στην πραγματοποίηση των οπτικών μετρήσεων.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Δημάδη και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παντελή Τρικαλίτη που δεχτηκάν να αποτελέσουν μέλη την εξεταστικής μου επιτροπής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Milosz Siczek και τον Καθηγητή Tadeusz Lis από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Βρότσλαβ στην Πολωνία για την επίλυση των κρυσταλλικών δομών, στον Dr. Ross Inglis από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Εδιμβούργου για τις μαγνητικές μετρήσεις καθώς και στον Δρ. Δημήτρη Τζημόπουλο από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης για τη σύνθεση του υποκαταστάτη.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τις φίλες μου Αθανασία Πέτρου και Θωμαΐς Τζιώτζη για την καθημερινή συμπαράσταση, τη θετική σκέψη και όλες τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί.

Για το τέλος άφησα τους σημαντικότερους ανθρώπους στη ζωή μου, ευχαριστώ τους γονείς μου Μανώλη και Γεωργία, και τον αδελφό μου Μιχάλη, χωρίς την δική τους αγάπη και υποστήριξη τίποτα δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί. Τους ευχαριστώ γιατί πιστεύουν σε εμένα, βρίσκονται πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε κάθε μου επιλογή.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Από τον μαγνητισμό...στους μαγνήτες μοναδικού μορίου .....	1
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
A.1. Μοριακός Μαγνητισμός.....	2
A.1.1 Βασικές ιδιότητες του μαγνητισμού .....	2
A.2 Τύποι της μαγνητικής συμπεριφοράς.....	4
A.2.1 Διαμαγνητισμός .....	4
A.2.2 Παραμαγνητισμός .....	4
A.2.3 Σιδηρομαγνητισμός.....	4
A.2.4 Αντισιδηρομαγνητισμός.....	4
A.2.5 Σιδηριμαγνητισμός.....	5
A.3 Προσδιορισμός της μαγνητικής συμπεριφοράς .....	5
A.3.1 Παραμαγνητισμός Curie-Weiss .....	6
A.4. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου.....	8
A.4.1 Λανθανίδια .....	14
A.4.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα Ln και 3d-Ln SMMs .....	15
B. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου που βασίζονται σε ιόντα Ni και Ni/4f.....	17
B.1. Ni - SMMs.....	17
B.2. Ni/4f - SMMs .....	24
B.3. Ni <sub>2</sub> Ln <sub>2</sub> - SMMs.....	29
II. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	33
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	34
A. Αντιδραστήρια και διαλύτες .....	34
B. Τεχνικές ανάλυσης .....	34
Γ. Σύνθεση συμπλόκων.....	35
IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	36
A. Συνθετική προσέγγιση .....	36
B. Περιγραφή δομών.....	38
Γ. Μαγνητικές μετρήσεις.....	45
Δ. Οπτικές μελέτες.....	57
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	60
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	61
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	64

## Από τον μαγνητισμό...στους μαγνήτες μοναδικού μορίου

Τον 19ο αιώνα, σημειώθηκαν σημαντικές εξελίξεις για την κατανόηση του φαινομένου του μαγνητισμού\* ο Hans Christian Oersted παρατήρησε ότι η ηλεκτρική ενέργεια επηρέαζε τους μαγνήτες (1819), ο Michael Faraday εφηύρε τον ηλεκτρομαγνήτη (1823), και η χρήση των μαγνητών επέτρεψε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χαμηλού κόστους. Επίσης, ο Heinrich Rudolf Hertz (1885) διευκρίνισε και διεύρυνε την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του φωτός που είχε προταθεί από τον Maxwell. Ακόμα, το 1907 Γάλλος φυσικός, Pierre Ernest Weiss, ανέπτυξε τη θεωρία του σιδηρομαγνητισμού που βασίζεται στην υπόθεση ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών μορίων θα μπορούσε να περιγραφεί παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τέλος, ο Niels Bohr προσδιόρισε τις βασικές θεωρίες της φυσικής από τις οποίες προέκυψε ο μαγνητισμός, διατυπώνοντας ότι το σπιν σχετίζεται με το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (1913).<sup>1</sup>

Τα συμβατικά μαγνητικά υλικά παρασκευάζονται σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας μεταλλουργικές μεθόδους. Οι εν λόγω μαγνήτες είναι δύο ή τριών διαστάσεων συστοιχίες ανόργανων ατόμων, μετάλλων μετάπτωσης ή/και λανθανιδών που αποτελούν τις μονάδες που παρέχουν σπιν.<sup>2,3</sup> Αργότερα, η περαιτέρω ανάπτυξη για το σχεδιασμό μοριακών μαγνητών οδήγησε σε ένα νέο πεδίο που ονομάζεται “Μοριακός Μαγνητισμός”.<sup>4</sup> Αυτά τα μοριακά μαγνητικά υλικά δεν μπορούν πλέον να συντεθούν με μεταλλουργικό τρόπο, καθώς συντίθενται από υβριδικά οργανικά/ανόργανα υλικά, ο σχηματισμός των οποίων συνήθως αναστέλλεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.<sup>4</sup> Έτσι οι μαγνήτες αυτοί παρασκευάζονται με τη χρήση συμβατικών οργανικών και ανόργανων συνθετικών μεθόδων.

Ο μοριακός μαγνητισμός τροφοδοτήθηκε από την ανακάλυψη των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets) που αναφέρθηκαν για πρώτη φορά το 1991.<sup>5</sup> Βρέθηκε ότι το σύμπλοκο  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$  το οποίο συντέθηκε για πρώτη φορά το 1980,<sup>6</sup> εμφανίζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες, και ως εκ τούτου αποτελεί μια μοριακή προσέγγιση των νανομαγνητών. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προκύπτουν από καθαρά μοριακές ιδιότητες, καθώς τα μόρια διαθέτουν υψηλό σπιν θεμελιώδους κατάστασης (S) και “μονοαξονική” μαγνητική ανισοτροπία ( $D < 0$ ). Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων αυτών οδηγεί στη δημιουργία ενεργειακού φράγματος ως εμπόδιο στη θερμική χαλάρωση του μαγνητισμού.

Η μαγνητική δισταθερότητα που προκύπτει από το ενεργειακό φράγμα υποδεικνύει τις πιθανές εφαρμογές των υλικών αυτών στις συσκευές αποθήκευσης πληροφορίας, όπου ένα μόνο μόριο θα μπορούσε να λειτουργήσει ως η μικρότερη δυνατή μονάδα μαγνητικής μνήμης. Οι μαγνήτες μοναδικού μορίου εμφανίζουν πολλά σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μαγνητικών νανοσωματιδίων. Καθώς i) αποτελούνται από διακριτά μόρια τα οποία μπορούν να συντεθούν με απλές μεθόδους, ii) λόγω του ομοιόμορφου μεγέθους τους, iii) της διαλυτότητας που παρουσιάζουν

σε οργανικούς διαλύτες, iv) και της εύκολης αντικατάστασης των περιφερειακών υποκαταστατών. Για τη σύνθεση νέων SMMs, έχουν μελετηθεί πολυπυρηνικές ενώσεις με μεταλλικά κέντρα τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, καθώς συγκρατούνται από γεφυρωτικές μονάδες, όπως άτομα οξυγόνου που προέρχονται από οξείδια, υδροξείδια, αλκοξείδια και καρβοξυλικές ομάδες. Τέλος, εκτεταμένα δίκτυα μαγνητικά συζευγμένων SMMs μπορεί να οδηγήσουν σε νέα μαγνητικά φαινόμενα, τα οποία προκύπτουν από τις εγγενείς ιδιότητες των μαγνητικών μονάδων, όπως το υψηλό σπιν βασικής κατάστασης, το Ising μοντέλο μαγνητικής ανισοτροπίας και κβαντικά φαινόμενα.

## I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### A.1. Μοριακός Μαγνητισμός

Ο όρος μαγνητική επιδεκτικότητα (λατινικά: susceptibilis "δεκτικότητα") αποδίδεται στο βαθμό μαγνήτισης ενός υλικού σε απόκριση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι μαγνητικές μετρήσεις μπορεί να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρονιακή δομή, τις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, καθώς και τη στερεοχημεία των μετάλλων μετάπτωσης.

#### A.1.1 Βασικές ιδιότητες του μαγνητισμού

Κάθε κινούμενο φορτισμένο σωματίδιο δημιουργεί μαγνητικό πεδίο<sup>7</sup>. Ο μαγνητισμός είναι επομένως μια χαρακτηριστική ιδιότητα όλων των υλικών που περιέχουν φορτισμένα σωματίδια. Σε ατομικό επίπεδο, το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται οφείλεται στη σύζευξη σπιν-τροχιάς, δηλαδή τη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού πεδίου λόγω περιστροφής του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα και μαγνητικού πεδίου λόγω ιδιοπεριστροφής. Οι πηγές της μαγνητικής ροπής ενός ελεύθερου ατόμου είναι τρεις: i) η μαγνητική ροπή (σπιν) που οφείλεται στη κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονά τους, ii) η τροχιακή μαγνητική ροπή που οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και, iii) η μεταβολή της τροχιακής ροπής που επάγεται από ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα πρώτα δύο φαινόμενα προκαλούν παραμαγνητική συνεισφορά ενώ το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα τη διαμαγνητική συνεισφορά. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ( $\chi$ ) είναι η ποσοτική απόκριση του μαγνητικού υλικού στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο ( $H$ ) και σχετίζεται με τη μαγνήτιση σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (1)$$

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

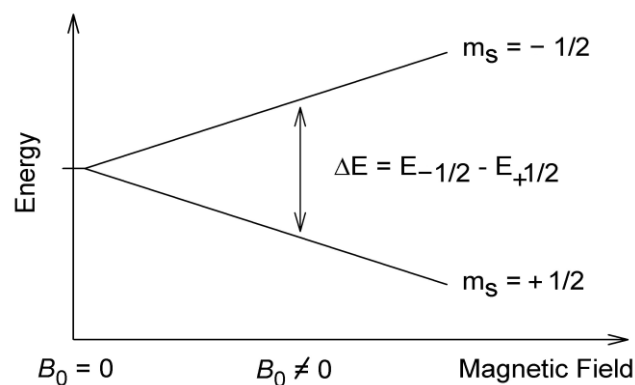
$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

Η μαγνητική επιδεκτικότητα αποτελείται από δύο συνιστώσες, τη διαμαγνητική  $\chi^D$  η οποία παίρνει αρνητικές τιμές και την παραμαγνητική επιδεκτικότητα,  $\chi^P$  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 παραμαγνητική επιδεκτικότητα το δείγμα καλείται παραμαγνητικό με τη μαγνήτιση ομόρροπη με την κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου<sup>8</sup>.

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

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 ms, 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 (Εικόνα 1), με την ενέργεια κάθε μικροκατάστασης,  $n$ , να δίδεται από την παρακάτω εξίσωση :

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



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



## **A.2 Τύποι της μαγνητικής συμπεριφοράς**

Ο μαγνητισμός οφείλεται στην τροχιακή και περιστροφική κίνηση των ηλεκτρονίων καθώς και στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Ο καλύτερος τρόπος για να περιγραφούν τα διαφορετικά είδη του μαγνητισμού είναι μέσω της απόκρισης της επιδεκτικότητας σε εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η κύρια διαφορά είναι ότι σε ορισμένες ενώσεις δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις των σπινς, ενώ σε άλλες υπάρχει πολύ ισχυρή μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ τους.<sup>8,9</sup>

### A.2.1 Διαμαγνητισμός

Ο διαμαγνητισμός αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα της ύλης που είναι πάντα παρούσα, ακόμη και όταν καλύπτεται από τον παραμαγνητισμό. Στα διαμαγνητικά υλικά όλα τα σπινς των ηλεκτρονίων είναι συζευγμένα με αποτέλεσμα το συνολικό σπιν να ισούται με μηδέν. Η διαμαγνητική επιδεκτικότητα,  $\chi^D$ , είναι συνήθως ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, και επομένως μπορεί να υπολογισθεί με βάση το μοριακό τύπο της ένωσης ή με τη χρήση των σταθερών Pascal.

### A.2.2 Παραμαγνητισμός

Οποιοδήποτε άτομο, ιόν ή μόριο διαθέτει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια είναι παραμαγνητικό και διαθέτει μαγνητική ροπή. Τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, λόγω της αλληλεπίδρασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου με το πεδίο που δημιουργούν τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του υλικού. Οι ενώσεις αυτές δεν διατηρούν τη μαγνήτιση τους απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, καθώς η θερμική κίνηση προκαλεί τυχαίο προσανατολισμό των σπινς. Έτσι, η συνολική μαγνήτιση ισούται με μηδέν όταν απομακρύνεται το εξωτερικό πεδίο.

### A.2.3 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.

### A.2.4 Αντισιδηρομαγνητισμός

Όταν η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των παραμαγνητικών κέντρων οδηγεί σε αντιπαράλληλη ευθυγράμμιση των σπινς, η ουσία αναφέρεται ως αντισιδηρομαγνήτης (Εικόνα 2). Στις αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις υπάρχει πλήρης εξουδετέρωση των σπινς με αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται αυθόρμητη μαγνήτιση.

### A.2.5 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 (Εικόνα 2). 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 2. Η διάταξη των σπινς σε παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες, σιδηριμαγνήτες και σιδηρομαγνήτες.

### A.3 Προσδιορισμός της μαγνητικής συμπεριφοράς

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

$$M = \frac{C \cdot H}{T} \quad (5)$$

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:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6)$$

Η εξίσωση αυτή, γνωστή ως νόμος Curie, υποδεικνύει ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα,  $\chi$ , κάποιου παραμαγνητικού υλικού είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Ο νόμος Curie ισχύει μόνο σε πεδία ασθενούς - μέτριας έντασης, εφόσον δεν λαμβάνει υπόψιν 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  $\chi^{-1}$  συναρτήσει  $T$ , όπου η κλίση της ευθείας ισούται με  $C^{-1}$ , καθώς και θεωρητικά από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου  $N$  ο αριθμός Avogadro,  $g$  παράγοντας Lande (ο γυρομαγνητικός λόγος της τροχιακής μαγνητικής ροπής),  $\mu_B$  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.

### A.3.1 Παραμαγνητισμός Curie-Weiss

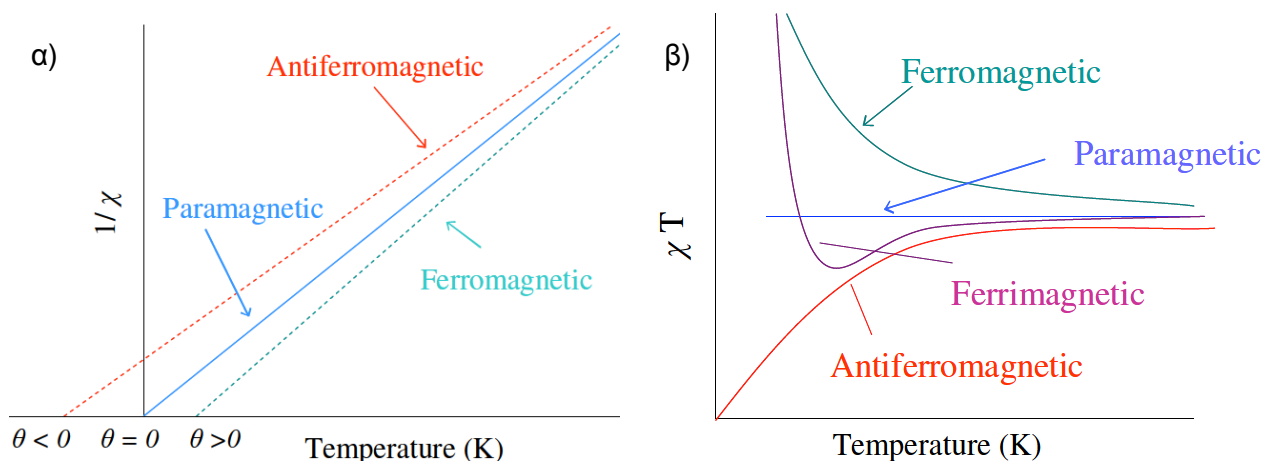
Σε περιπτώσεις όπου τα παραμαγνητικά άτομα ή ιόντα αλληλεπιδρούν, ο νόμος Curie δεν ισχύει και η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των σπιν πρέπει να εισαχθεί στον νόμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε σιδηρομαγνητικά και αντισιδηρομαγνητικά υλικά να εφαρμόζεται ο νόμος Curie-Weiss, η εξίσωση του οποίου ακολουθεί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

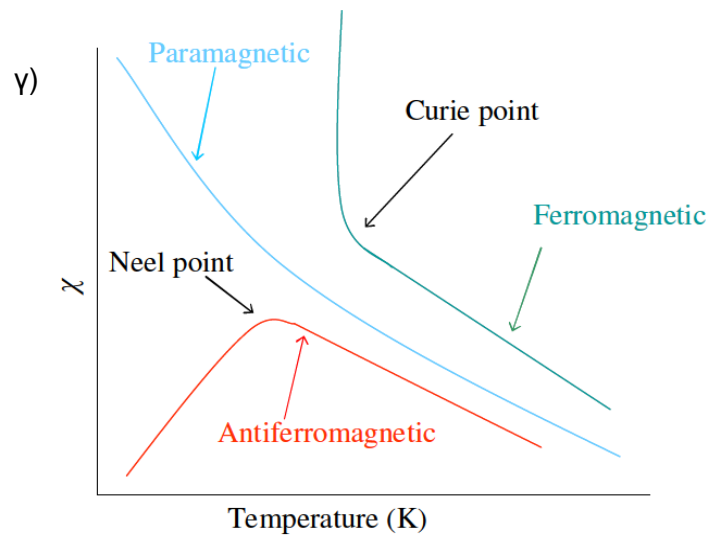
$$M = C \frac{H}{T-\vartheta} \quad \text{με} \quad C = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4K_B} \quad \text{και} \quad \vartheta = \frac{zJ}{2K_B} \quad (8)$$

όπου  $\vartheta$  η σταθερά Weiss συνεπώς, η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως εξής :

$$\chi = \frac{C}{T-\vartheta} \quad (9)$$

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 3. α) Διάγραμμα του  $1/\chi$  συναρτήσει της θερμοκρασίας για παραμαγνήτες, αντισιδηρομαγνήτες και σιδηρομαγνήτες. β) Διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί την 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,  $\theta$ , μπορεί να προκύψει άμεσα από τη γραφική παράσταση  $\chi^{-1}$  συναρτήσει της  $T$  (Εικόνα 3α), όπου  $\theta$  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). Από την άλλη, 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  $\chi_{\text{M}}T$  καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, υποδεικνύοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Για σιδηριμαγνητικά υλικά, η καμπύλη  $\chi_{\text{M}}T = f(T)$  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 ( $T_{\text{C}}$ ) και η οποία φαίνεται στο διάγραμμα  $\chi_{\text{M}}$  συναρτήσεως της  $T$  (Εικόνα 3γ). Για τιμές θερμοκρασίας μεγαλύτερες από την  $T_{\text{C}}$  ένας ιδανικός σιδηρομαγνήτης γίνεται παραμαγνήτης και υπακούει στο νόμο Curie-Weiss,<sup>10</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$  ή  $\text{K}$ . Για σιδηρομαγνητική σύζευξη η μαγνητική αλληλεπίδραση  $J$  είναι θετική. Στους αντισιδηρομαγνήτες, για θερμοκρασίες πάνω από την κρίσιμη, η οποία είναι γνωστή ως θερμοκρασία Neel ( $T_{\text{N}}$ ), 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.4. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου

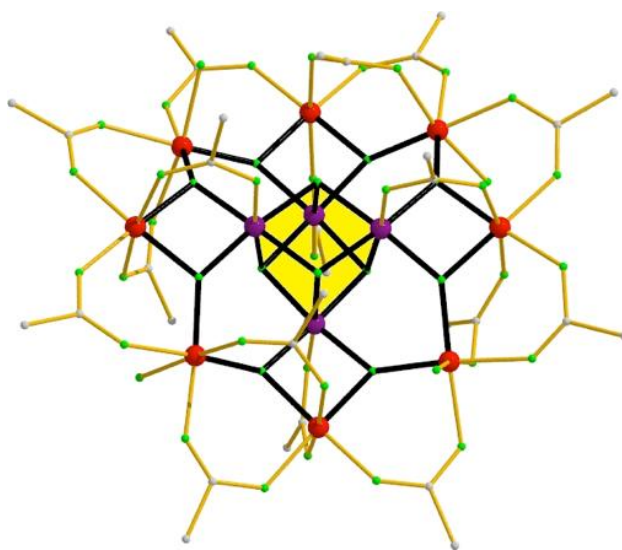
Οι μαγνήτες μοναδικού μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) είναι μόρια τα οποία εμφανίζουν βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισής τους. Τα μόρια αυτά μπορούν να μαγνητιστούν μέσα σε μαγνητικό πεδίο και παραμένουν μαγνητισμένα ακόμα και όταν αφαιρεθεί αυτό. Η ιδιότητα αυτή αποτελεί ιδιότητα του ίδιου του μορίου, χωρίς να είναι απαραίτητη καμία διαμοριακή αλληλεπίδραση για τη εμφάνιση του φαινομένου. Αυτό αποτελεί τη θεμελιώδη διαφορά των SMMs από τους παραδοσιακούς μαγνήτες. Οι προϋποθέσεις για να εμφανίζει ένα μόριο συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου είναι:

- (α) υψηλό σπιν θεμελιώδους κατάστασης ( $S$ )
- (β) υψηλή και αρνητική μαγνητική ανισοτροπία ( $D$ ),

Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων οδηγεί σε ένα ενεργειακό φράγμα βάθους  $U$ , με αποτέλεσμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα σπινς να παγιδεύονται στο κάτω μέρος ενός διπλού φρέατος, σε μια από τις δύο εκφυλισμένες μικροκαταστάσεις μέγιστου σπιν. Το βάθος του διπλού φρέατος δίδεται από την παρακάτω εξίσωση<sup>11,12</sup>:

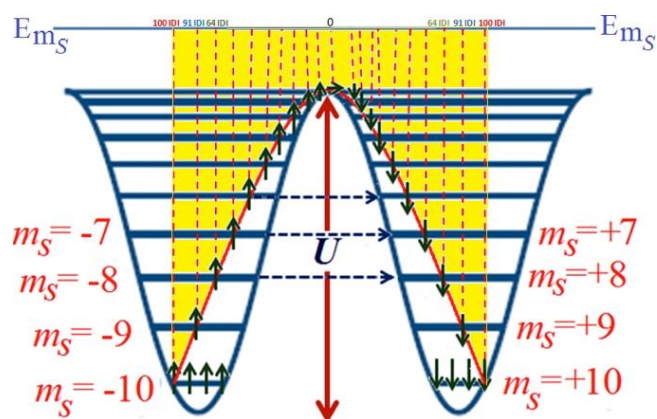
$$U = S^2 |D| \text{ για ακέραιες τιμές σπινς}$$
$$U = (S^2 - 1/4)|D| \text{ για ημι-ακέραιες τιμές σπινς}$$

όπου  $S$  το συνολικό σπιν και  $D$  η παράμετρος σχάσης μηδενικού πεδίου (ανισοτροπία), η οποία ορίζεται σε  $\text{cm}^{-1}$  ή  $\text{K}$ . Θετική τιμή ανισοτροπίας  $D$  έχει ως αποτέλεσμα η μικροκατάσταση  $m_s = 0$  να παίρνει την χαμηλότερη τιμή ενέργειας, έτσι ώστε να μην υπάρχει ενεργειακό κόστος κατά τη μετάβαση των μικροκαταστάσεων σπιν,  $M_s$ , όπως για παράδειγμα κατά την μετάβαση από  $m_s = +S$  σε  $m_s = -S$ . Αυτό σημαίνει ότι ένα μόριο για να εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου πρέπει να έχει αρνητική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας. Θεωρητικά όσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό φράγμα, δηλαδή όσο μεγαλύτερο το βάθος του φρέατος, τόσο περισσότερο χρόνο η ένωση παραμένει μαγνητισμένη απουσία μαγνητικού πεδίου. Μεγάλο ενεργειακό φράγμα παρατηρείται όταν το μόριο διαθέτει μεγάλη τιμή σπιν βασικής κατάστασης καθώς, επίσης μεγάλη και αρνητική μαγνητική ανισοτροπία,  $D$ .



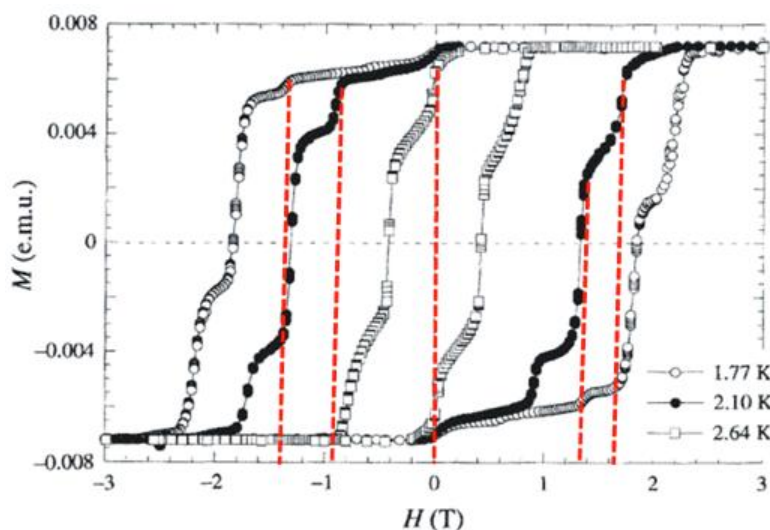
Εικόνα 4. Ο μεταλλικός πυρήνας του δωδεκαπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .<sup>13</sup>

Το πρώτο και πιο γνωστό παράδειγμα μαγνήτη μοναδικού μορίου είναι το σύμπλοκο  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{5-}$  ( $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ ) που αποτελείται από ένα κεντρικό κυβάνιο  $\{\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_4\}$ , καθώς και από οκτώ περιφερειακά  $\text{Mn}^{\text{III}}$  τα οποία συνδέονται με το κυβάνιο μέσω 8  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γεφυρών (Εικόνα 4). Το σύμπλοκο περιβάλλεται από δεκαέξι ασετάτο υποκαταστάτες, οι οποίοι γεφυρώνουν τα περιφερειακά  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , και τέσσερα τερματικά μόρια νερού. Για το  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$  έχει βρεθεί σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 10$ , που προκύπτει από τις αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κεντρικών  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  και των εξωτερικών  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , και τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας  $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Έτσι, δημιουργείται ενεργειακό φράγμα βάθους  $50 \text{ cm}^{-1}$  (Εικόνα 5), το οποίο αποτελεί την αντίσταση στην αναστροφή της μαγνήτισης.



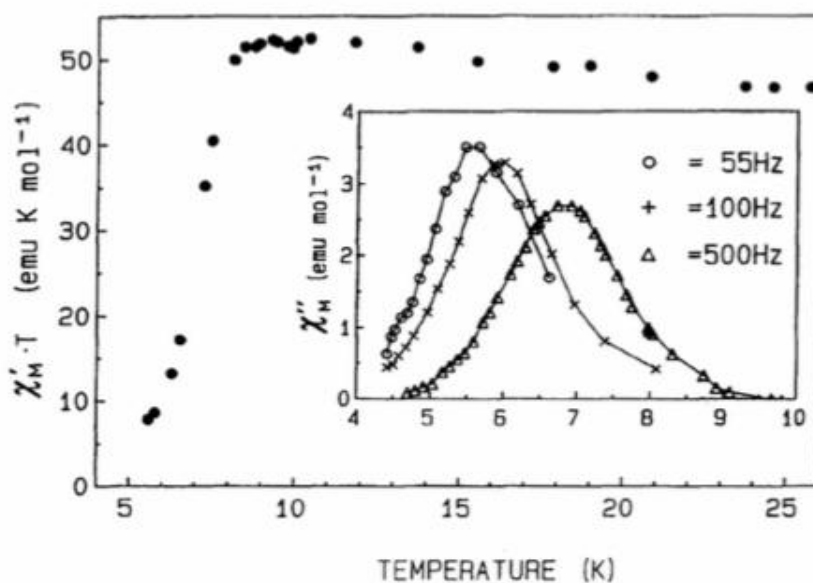
Εικόνα 5. Ενεργειακό φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης του  $Mn_{12}\text{-Ac}$  σε μηδενικό πεδίο, όπου η κόκκινη γραμμή δείχνει την πορεία της θερμικής απομαγνήτισης, ενώ με τα διακεκομμένα μπλε βέλη απεικονίζεται η απομαγνήτιση λόγω του φαινομένου κβαντικής σύραγγος της μαγνήτισης (QTM).<sup>13</sup>

Τα σύμπλοκα που εμφανίζουν συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου χαρακτηρίζονται από την εμφάνιση υστέρησης της μαγνήτισης, η οποία παρατηρείται καθώς μεταβάλλεται το μαγνητικό πεδίο από θετικές σε αρνητικές τιμές και αντίστροφα. Μειώνοντας την ένταση του μαγνητικού πεδίου, εφόσον έχει πρώτα επιτευχθεί η μέγιστη μαγνήτιση, η μαγνήτιση παραμένει σε υψηλά επίπεδα και απαιτείται αναστροφή του πεδίου σε αρνητικές τιμές για να μηδενιστεί η μαγνήτιση (Εικόνα 6). Έχει αναφερθεί ότι το ενεργειακό φράγμα  $U$  του  $Mn_{12}\text{-Ac}$  εξαρτάται ελαφρώς από το μέγεθος και την μορφολογία των κρυστάλλων, καθώς και από τους χρόνους απομαγνήτισης.<sup>14</sup>



Εικόνα 6. Βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του  $Mn_{12}\text{-Ac}$  με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο κατά μήκος του “εύκολου άξονα” της μαγνήτισης. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές τιμές εφαρμοζόμενου πεδίου, οι οποίες ενισχύουν τη μαγνητική χαλάρωση μέσω QTM .

Η συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, οι οποίες αποτελούν μέσο για την εκτίμηση του ρυθμού χαλάρωσης της μαγνήτισης. Η μαγνητική επιδεκτικότητα των συμπλόκων μετράται με εφαρμογή ασθενούς εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου με συγκεκριμένες συχνότητες. Εάν η ενέργεια χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $U$ , είναι μεγαλύτερη από τη θερμική ενέργεια, τότε η μετρούμενη επιδεκτικότητα αναφέρεται ως εντός φάσης σήματα ή πραγματική συνιστώσα ( $\chi_M'$ ) και εξαρτάται από τη συχνότητα και τη θερμοκρασία μέτρησης. Έτσι, με μείωση της θερμοκρασίας παρατηρούμε μείωση της πραγματικής συνιστώσας της μαγνήτισης. Κατά συνέπεια, το τμήμα της επιδεκτικότητας που δεν μπορεί να συμβαδίσει με το εναλλασσόμενο πεδίο, δηλαδή τα εκτός φάσης σήματα ή διαφορετικά η φανταστική συνιστώσα ( $\chi_M''$ ), αυξάνεται (Εικόνα 7). Όταν παρατηρείται εμπόδιο κατά την αναστροφή της μαγνήτισης, οι δύο συνιστώσες της μαγνήτισης, πραγματική και φανταστική, εξαρτώνται από την συχνότητα. Εάν η μαγνήτιση χαλαρώνει αρκετά γρήγορα ώστε να συμβαδίζει με το εναλλασσόμενο πεδίο, τότε δεν παρατηρούνται εκτός φάσης σήματα ( $\chi_M''$ ), και η τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού πεδίου (dc) ισούται με την πραγματική συνιστώσα.



Εικόνα 7. Διάγραμμα των εντός και εκτός φάσης σημάτων του  $Mn_{12}\text{-Ac}$ .

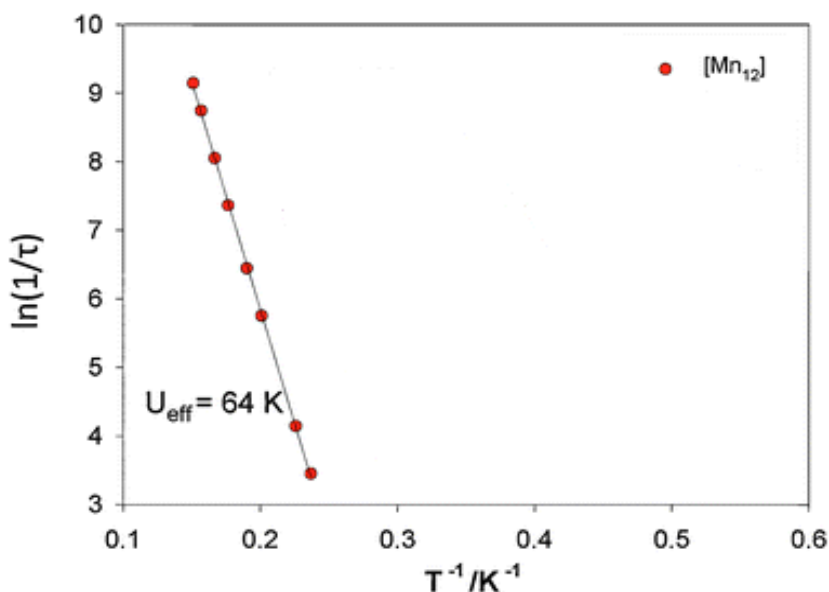
Αν η χαλάρωση του συμπλόκου πραγματοποιείται μέσω μόνο μιας διεργασίας, τότε η γραφική παράσταση της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας θα εμφανίσει μια κορυφή με μέγιστο σε θερμοκρασία όπου η αλλαγή του πεδίου ταιριάζει με το ρυθμό χαλάρωσης  $\tau^{-1}$ . Επιπλέον, εφόσον το  $1/\tau$  αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, η κορυφή που εμφανίζεται στα εκτός φάσης σήματα πρέπει να μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όταν αυξάνεται η συχνότητα.<sup>15</sup> Ο χρόνος



χαλάρωσης της μαγνήτισης στους μαγνήτες μοναδικού μορίου δίδεται από την εξίσωση του Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{U_{eff}}{K_B T}} \quad (10)$$

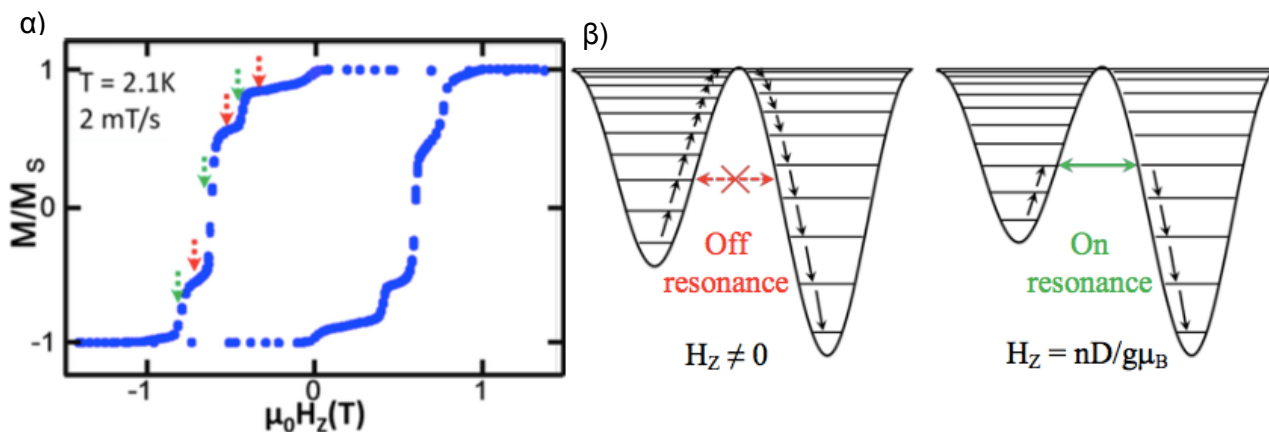
όπου ο προεκθετικός παράγοντας  $\tau_0$  αντιστοιχεί στο χρόνο που χρειάζεται η αναστροφή του σπιν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η γραφική παράσταση του  $\ln(1/\tau)$  προς  $1/T$  είναι γραμμική, με την κλίση και το σταθερό όρο (intercept) της ευθείας να επιτρέπει εκτίμηση για το  $U_{eff}$  και το  $\tau_0$  αντίστοιχα (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Διάγραμμα  $\ln(1/\tau)$  συναρτήσει του  $1/T$  του  $Mn_{12}\text{-Ac}$ , από το οποίο με προσαρμογή των δεδομένων βρέθηκε  $U_{eff} = 64 \text{ K}$ .

Επίσης έχει βρεθεί ότι υπάρχουν πρόσθετοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των SMMs, όπως κβαντικά φαινόμενα<sup>16</sup> και διαμοριακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις.<sup>17</sup> Πράγματι, σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά, καθώς το σύμπλοκο απομαγνητίζεται γρηγορότερα σε σύγκριση με την απομαγνήτιση που οφείλεται στη θερμική ενέργεια. Όταν δύο  $m_s$  μικροκαταστάσεις που βρίσκονται εκατέρωθεν του ενεργειακού φράγματος έχουν παρόμοιες ενέργειες, τότε υπάρχει αυξημένη πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (QTM). Στο φαινόμενο αυτό κατά την απομαγνήτιση του συμπλόκου τα σπινς “περνάνε” μέσω του διπλού φρέατος από τη μια κατάσταση  $m_s$  στην απέναντι με αποτέλεσμα την ταχύτερη απομαγνήτιση του δείγματος. Αυτό μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά με την εμφάνιση χαρακτηριστικών βημάτων (steps) στο βρόγχο υστέρησης.<sup>18</sup>

Το φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης παρατηρείται μόνο όταν τα επίπεδα ενέργειας και στις δύο πλευρές του φράγματος είναι ευθυγραμμισμένα. Επομένως, QTM μπορεί να συμβεί μόνο σε ορισμένες τιμές πεδίου σάρωσης, καθώς με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου μεταβάλλονται οι σχετικές ενέργειες των μικροκαταστάσεων. Η υστέρηση των μαγνητών μοναδικού μορίου εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και το ρυθμό σάρωσης. Συγκεκριμένα, ο βρόγχος διευρύνεται με μείωση της θερμοκρασίας και με αύξηση του ρυθμού σάρωσης του μαγνητικού πεδίου.



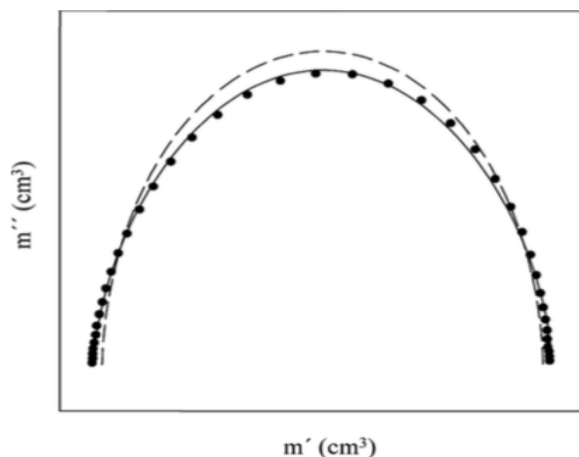
Εικόνα 9. α) Βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου  $Mn_{12}\text{-Ac}$  στους 2.1 K και με βήμα σάρωσης 2 mT/s. β) Διαγράμματα διπλού φρέατος δυναμικού. (Αριστερά) Οι ενέργειες των μικροκαταστάσεων δεν είναι σε συντονισμό με αποτέλεσμα να μην απομαγνητίζεται το σύμπλοκο λόγω του φαινομένου QTM. (Δεξιά) Οι τιμές του πεδίου είναι τέτοιες ώστε να παρατηρείται απομαγνήτιση διαμέσου του φρέατος.<sup>19</sup>

### Διάγραμμα Cole – Cole

Προκειμένου να διαπιστώσουμε αν η διεργασία αποδιέγερσης του συμπλόκου γίνεται μέσω ενός ή πολλαπλών τρόπων χαλάρωσης, καθώς και αν το σύμπλοκο αποτελεί μοριακή ένωση ή ένωση spin glass, πραγματοποιείται το διάγραμμα Cole-Cole (ή διάγραμμα Argand).<sup>20</sup> Το διάγραμμα Cole-Cole γίνεται σε διάφορες συχνότητες και θερμοκρασίες με τη χρήση του γενικευμένου μοντέλου Debye. Σε αυτό απεικονίζονται τα εντός φάσης σήματα ( $\chi''$ ) συναρτήσει των εκτός φάσεως ( $\chi'$ ), γίνεται χρήση της εξίσωσης 11 για την προσαρμογή των δεδομένων, και προκύπτει για κάθε θερμοκρασία ένα ημικόκλιο.

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_S}{2 \tan\left[\frac{(1+a)\pi}{2}\right]} \left\{ (\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{4 \tan^2\left[\frac{(1+a)\pi}{2}\right]} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

όπου  $\chi_T$  η ισόθερμη μαγνητική επιδεκτικότητα και  $\chi_S$  η αδιαβατική μαγνητική επιδεκτικότητα. Η παράμετρος  $a$  που προκύπτει από την προσαρμογή των δεδομένων σχετίζεται με την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης,  $\tau$ , όσο μεγαλύτερο το εύρος κατανομής των  $\tau$  τόσο μεγαλύτερες τιμές παίρνει η παράμετρος  $a$ . Πιο σύνθετη συμπεριφορά παρατηρείται όταν οι συνιστώσες της μαγνήτισης χαλαρώσουν με διαφορετικές διεργασίες. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται περισσότερα ημικύκλια, τα οποία συχνά εν μέρει συγχωνεύονται.<sup>21</sup>

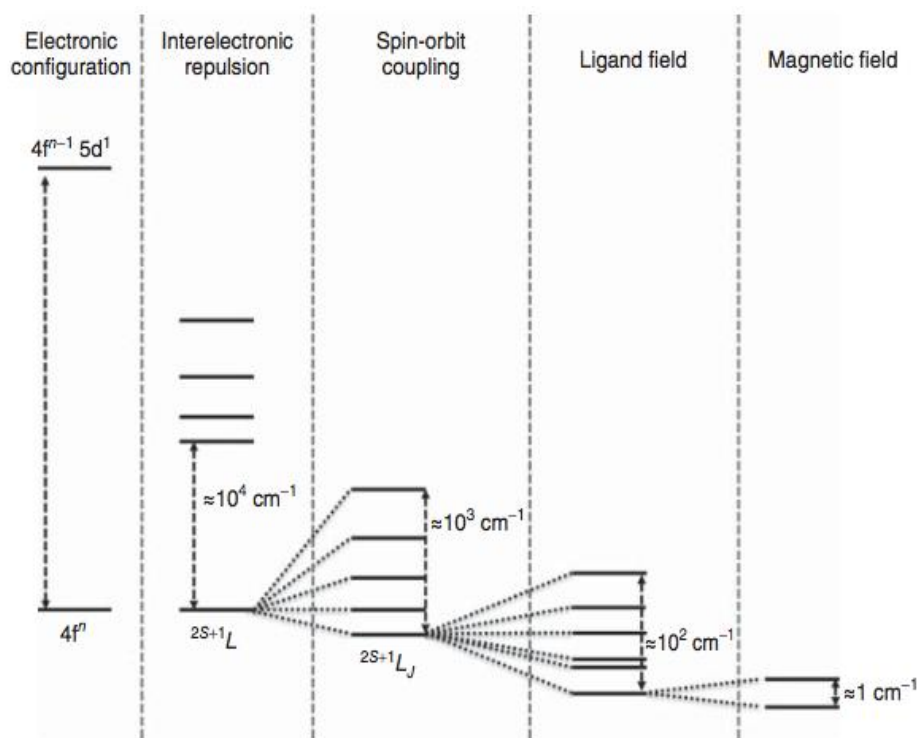


Εικόνα 10. Διάγραμμα Cole-Cole για το  $Mn_{12}Ac$ ,<sup>22</sup> η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη προσαρμογή των δεδομένων για έναν τρόπο χαλάρωσης, ενώ η συνεχόμενη γραμμή σε μια κατανομή τρόπων χαλάρωσης.

#### A.4.1 Λανθανίδια

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των λανθανιδών είναι ο μεγάλος αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων, καθώς και η σημαντική ανισοτροπία των ιόντων τους. Η βασική θεωρία για τα SMMs που περιέχουν ιόντα λανθανιδών είναι αρκετά πολυπλοκότερη από εκείνη των μετάλλων μετάπτωσης. Η επίδραση της σύζευξης σπιν - τροχιάς αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός, με εξαίρεση τη διαμόρφωση  $4f^7$  η οποία δεν εμφανίζει ανισοτροπία. Επομένως, είναι χρήσιμο σε σύμπλοκα λανθανιδών να συντεθεί το ανάλογο του γαδολινίου (Gd) προκειμένου να ερμηνευθούν οι μαγνητικές τους ιδιότητες, καθώς δεν υπάρχουν θεωρητικά μοντέλα που να εμπεριέχουν τη μαγνητική ανισοτροπία των λανθανιδών. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των  $4f$  ηλεκτρονίων, είναι σημαντικά ασθενέστερες από εκείνες μεταξύ των  $3d$  ηλεκτρονίων στα μέταλλα μετάπτωσης, εξαιτίας της μικρότερης επικάλυψης μεταξύ των  $4f$  τροχιακών και των τροχιακών των γεφυρωτικών ατόμων.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για την κατανομή των ηλεκτρονίων στα  $4f$  τροχιακά, αν και ορισμένες από τις κατανομές εννοούνται ενεργειακά έναντι άλλων. Στο Σχήμα 11 απεικονίζονται οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στα διάφορα ενεργειακά επίπεδα.



Εικόνα 11. Ενεργειακό διάγραμμα των λανθανιδικών ιόντων υπό την επίδραση της ηλεκτροστατικής άπωσης, της σύζευξης σπιν - τροχιάς, του πεδίου των υποκαταστατών και του μαγνητικού πεδίου.<sup>23</sup>

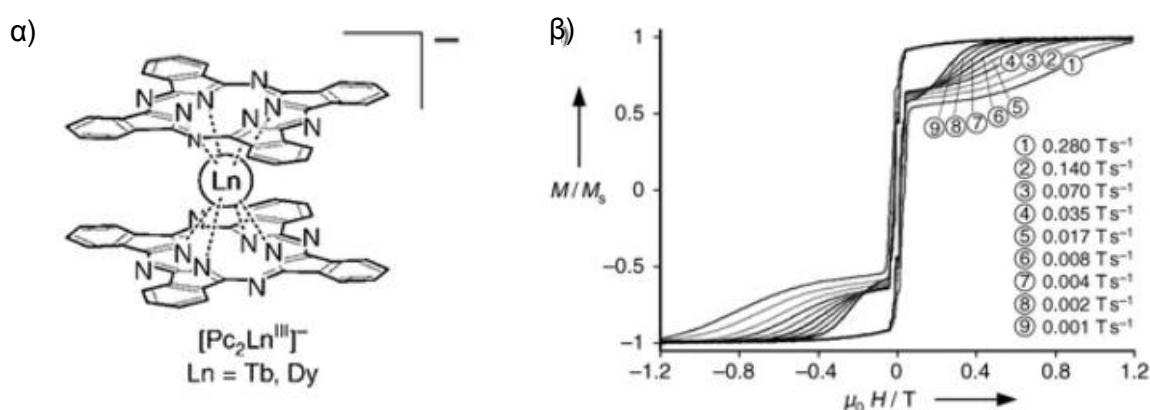
Αρχικά τα επίπεδα σχάζονται λόγω της απόθησης μεταξύ των ηλεκτρονίων μέσα στα τροχιακά. Οι όροι στη συνέχεια χωρίζονται σε J-επίπεδα, λόγω της σύζευξης σπιν-τροχιάς και περιγράφονται με τον τύπο  $^{2S+1}L_J$ , όπου  $2S + 1$  η πολλαπλότητα της περιστροφή,  $L$  η ολική τροχιακή στροφορμή, και  $J$  η συνολική στροφορμή των  $f$  ηλεκτρονίων. Λόγω της θωράκισης των τροχιακών  $4f$  από τις συμπληρωμένες υποστιβάδες  $5s$  και  $5p$ , οι ενέργειες των  $J$ -επιπέδων είναι καλά καθορισμένες, και οι μεταβάσεις μεταξύ των επιπέδων αυτών είναι έντονες, στενές και συγκεκριμένες για κάθε ιόν λανθανιδίου. Αν το  $Ln^{III}$  βρίσκεται συναρμοσμένο (για παράδειγμα, σε ένα οργανικό υποκαταστάτη), τα  $J$ -επίπεδα χωρίζονται περαιτέρω σε υποεπίπεδα Stark λόγω του ηλεκτρονιακού πεδίου του υποκαταστάτη (Stark sublevels). Με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, ο εκφυλισμός των  $(2J + 1)$  επιπέδων κάθε  $^{2S+1}L_J$  αίρεται, και προκύπτει μια σειρά από επίπεδα που προσδιορίζονται με βάση την τιμή των  $m_J$  επιπέδων.<sup>24</sup>

#### A.4.2 Χαρακτηριστικά παραδείγματα Ln και 3d-Ln SMMs

Από την ανακάλυψη του πρώτου συμπλόκου που εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου, πολλές ερευνητικές ομάδες στράφηκαν στη σύνθεση και μελέτη μορίων με παρόμοιες ιδιότητες. Υπάρχουν διάφορες συνθετικές προσεγγίσεις οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία νέων μαγνητών μοναδικού μορίου, δηλαδή ενώσεων με μη-μηδενικό σπιν θεμελιώδους

κατάστασης (S) και αρνητική μαγνητική ανισοτροπία (D). Αρχικά χρησιμοποιήσαν 3d μέταλλα μετάπτωσης, ενώ αργότερα στράφηκαν στην χρήση λανθανιδών· καθώς και συνδυασμό των 3d/4f μετάλλων. Έτσι, στα 3d/4f σύμπλοκα τα μέταλλα μετάπτωσης αυξάνουν τις ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο πολυπυρηνικό σύμπλοκο, ενώ τα λανθανίδια αυξάνουν τη μαγνητική ανισοτροπία.

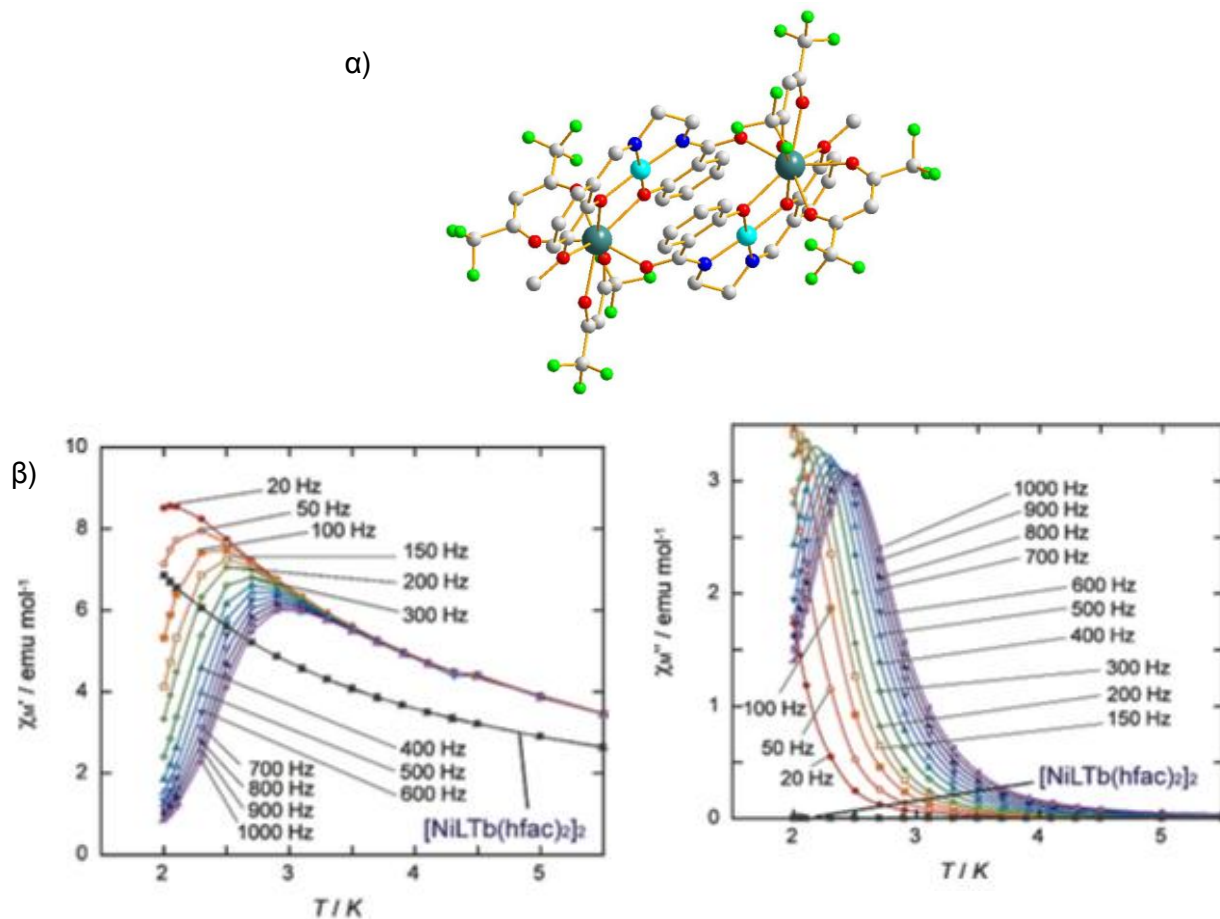
Το 2003 δημοσιεύθηκε από την ερευνητική ομάδα του Ishikawa το πρώτο σύμπλοκο που περιείχε λανθανίδιο<sup>25</sup> και εμφάνιζε συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου. Το μόριο αυτό αποτελεί ένα ανιονικό σύμπλοκο του τερβίου με δύο μόρια φθαλοκυανίνης πάνω και κάτω από το λανθανιδικό κέντρο (Εικόνα 9). Το ανιονικό σύμπλοκο σταθεροποιείται με την παρουσία κατιόντος τετραβουτυλοαμμωνιακού:  $\text{NBu}_4^+$ . Απομονώθηκαν επίσης ισοδομικά σύμπλοκα με τα μικρότερα σε μέγεθος λανθανίδια ( $[\text{Pc}_2\text{Ln}^{\text{III}}]^-$  όπου Ln:  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{III}}$ ,  $\text{Er}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tm}^{\text{III}}$  και  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ) εκ των οποίων τα σύμπλοκα  $[\text{Pc}_2\text{Tb}^{\text{III}}]^-$  και  $[\text{Pc}_2\text{Dy}^{\text{III}}]^-$  αποτελούν μαγνήτες μοναδικού μορίου. Από τις μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο για το  $[\text{Pc}_2\text{Tb}^{\text{III}}]^-$ , βρέθηκε  $\tau_0 = 0.6 \cdot 10^{-7}\text{s}$  και ενέργεια φράγματος  $\sim 330\text{K}$ , η οποία είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις μέχρι τότε τιμές  $U_{\text{eff}}$  για τα μέταλλα μετάπτωσης. Επιπλέον, για το σύμπλοκο του  $\text{Dy}^{\text{III}}$  βρέθηκε  $U_{\text{eff}} = 40\text{ K}$  και  $\tau_0 = 0.6 \cdot 10^{-7}\text{s}$ .



Εικόνα 12. α) Η δομή του κατιονικού συμπλόκου  $[\text{Pc}_2\text{Ln}^{\text{III}}]^-$  β) Βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του  $\text{TbA}[(\text{Pc})_2\text{Tb}_{0.02}\text{Y}_{0.98}]$  στους 0.04 K σε διάφορες τιμές πεδίου σάρωσης.

Ένα χρόνο αργότερα δημοσιεύθηκε το πρώτο σύμπλοκο που συνδυάζει μέταλλα μετάπτωσης με μέταλλα που ανήκουν στις λανθανίδες ( $3d/4f$ )<sup>26</sup>. Το σύμπλοκο  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$  όπου ( $\text{H}_3\text{L}$ : 1-(2-υδροξύβενζαμίδιο)-2-(2-υδροξύ-3-μεθόξυ-βενζυλιδενεάμινο)-αιθάνιο) προκύπτει από την ανάμειξη μεθανολικού διαλύματος  $\text{K}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]$  και μεθανολικού διαλύματος  $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  σε αναλογία 1:1. Ο κεντρικός πυρήνας του συμπλόκου μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραλληλόγραμο με ιόντα επίπεδου τετραγωνικού  $\text{Cu}^{\text{II}}$  και  $[\text{Tb}^{\text{III}}(\text{hfac})_2]^+$  μονάδων τα οποία γεφυρώνονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους  $\text{L}^{3-}$  υποκαταστάτες. Οι κορυφές που εμφανίζονται στα εκτός φάσης σήματα

έπειτα από μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο παρουσιάζουν εξάρτηση από τη συχνότητα σε εύρος θερμοκρασιών 2.0 - 2.8 K. Η εξάρτηση του  $\chi_m'$  από τη συχνότητα αποτελεί ένδειξη βραδείας χαλάρωσης της μαγνήτισης, δηλαδή συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου, με  $U_{\text{eff}} = 21$  K και  $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-8}$  s. Μαγνητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επίσης και στο  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$  του οποίου τα εκτός φάσης σήματα εμφανίζουν εξάρτηση από τη συχνότητα, ωστόσο δεν παρατηρείται μέγιστο μέχρι τους 2 K.



Εικόνα 13. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}(\text{hfac})_2]_2$  β) Τα εντός και εκτός φάσης σήματα από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου.

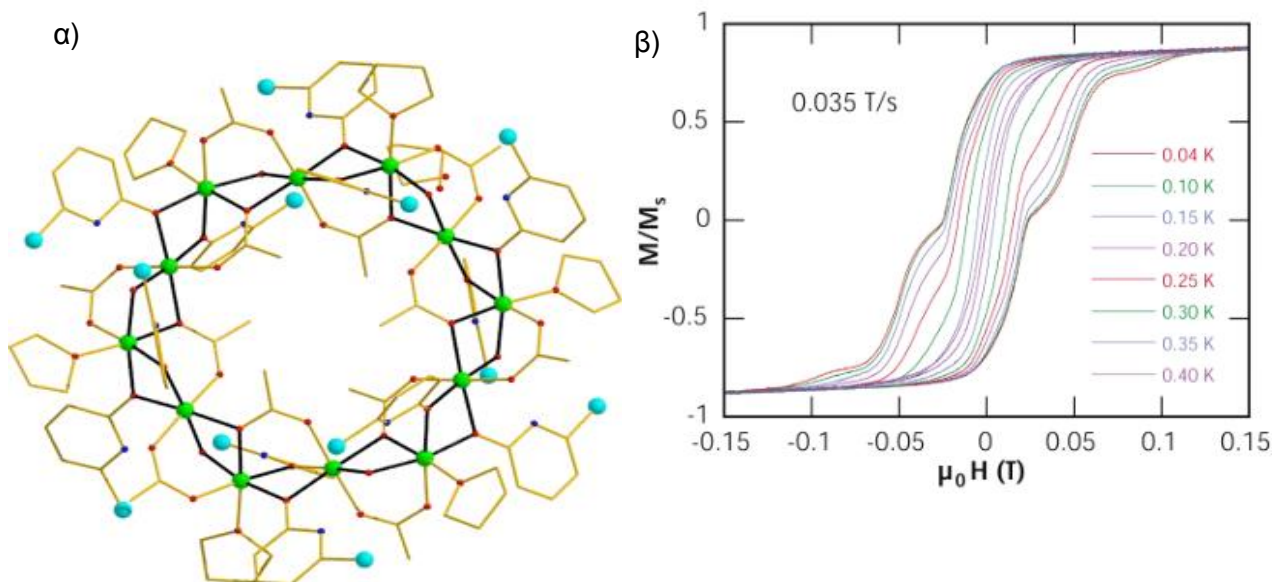
## B. Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου που βασίζονται σε ιόντα Ni και Ni/4f.

### B.1. Ni - SMMs

Η οικογένεια μαγνητών μοναδικού μορίου που περιέχουν κέντρα νικελίου είναι σχετικά μικρή, αν σκεφτεί κανείς ότι το πρώτο παράδειγμα δημοσιεύθηκε το 2001 περίπου δέκα χρόνια μετά το  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$ . Υπάρχουν δύο λόγοι για τους οποίους το νικέλιο αποτελεί “καλό” μέταλλο για τον σχηματισμό SMMs: i) η υψηλή σχάση μηδενικού πεδίου που παρουσιάζει σε ορισμένες γεωμετρίες, και ii) η συχνά παρατηρούμενη σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών ιόντων νικελίου.



Το πρώτο SMM νικελίου δημοσιεύθηκε από την ερευνητική ομάδα του Winrenny και έχει τύπο  $[\text{Ni}^{\text{II}}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{thf})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ . Το σύμπλοκο απομονώθηκε από την αντίδραση  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και περίσσειας υποκαταστάτη Hchp (Hchp: 6-χλώρο-2-υδρόξυπυριδίνη) σε ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία 130°C. Ο μεταλλικός πυρήνας της πλειάδας αποτελείται από ένα κεντρικό εξάγωνο νικελίων, όπου σε κάθε πλευρά του εξαγώνου υπάρχει ακόμα ένα ιόν δισθενούς νικελίου. Τα δώδεκα συνολικά μεταλλικά κέντρα συγκρατούνται από δώδεκα αποπρωτονιομένους  $\text{chp}^-$  υποκαταστάτες, καθώς και τις καρβοξυλάτο ομάδες των ασετάτο υποκαταστατών που εντάσσονται με 2 τρόπους: *syn*, *syn*: $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\mu$  εκτός του δακτυλίου και *syn*, *syn*: $\eta^2$ : $\eta^1$ : $\mu_3$  εντός του δακτυλίου. Επιπλέον, όλοι οι υποκαταστάτες συναρμολύονται με τρόπο  $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\mu$  μέσω του οξυγόνου της υδροξυλομάδας η οποία έχει αποπρωτονιωθεί. Οι μαγνητικές μετρήσεις στο συγκεκριμένο σύμπλοκο υποδεικνύουν σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων με τιμή μαγνητικής αλληλεπίδρασης  $J = + 4.7 \text{ cm}^{-1}$  που οδηγεί σε σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 12$ . Έπειτα από μετρήσεις μαγνήτισης στους 150 mK επιβεβαιώθηκε το σπιν της θεμελιώδους κατάστασης και βρέθηκε τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας  $D = - 0.07 \text{ K}$ .<sup>28</sup> Τέλος, μετρήσεις μαγνήτισης με συνεχές μαγνητικό πεδίο σε μονοκρύσταλλο, έδειξαν βρόγχο υστέρησης εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία σε θερμοκρασίες μικρότερες από ~ 0.4 K που υποδεικνύει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου. Επίσης προχώρησαν στον υπολογισμό της ενέργειας  $U_{\text{eff}}$  από τον τύπο Arrhenius, και βρέθηκε τιμή  $U_{\text{eff}}$  ίση με 9.6 K.

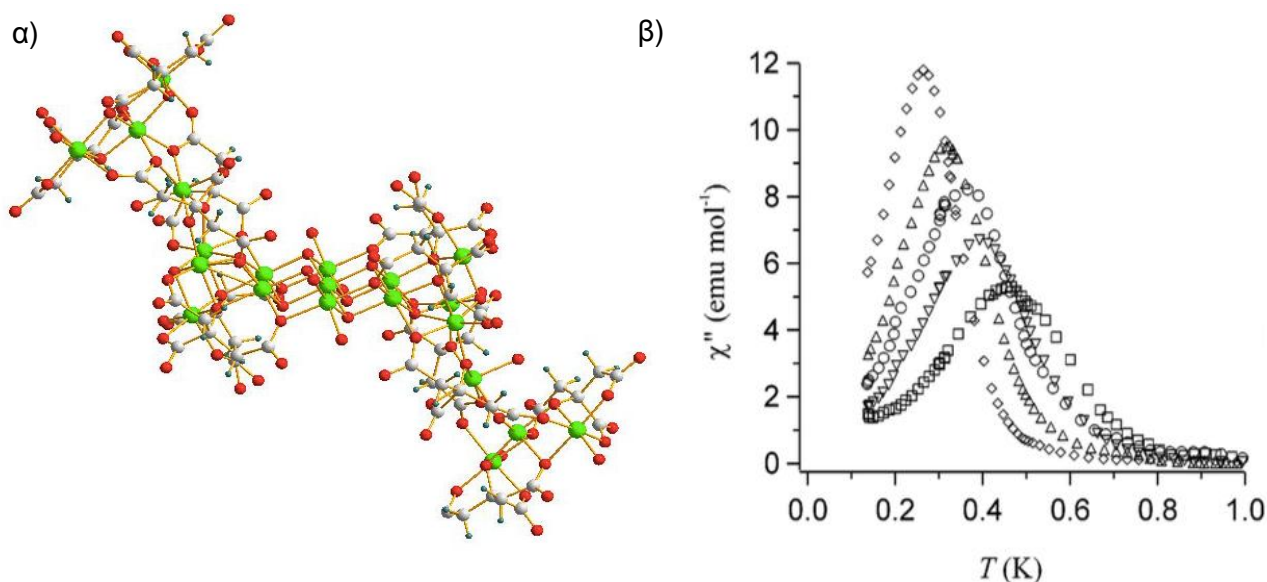


Εικόνα 14. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}^{\text{II}}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{thf})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  β) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του δωδεκαπυρηνικού συμπλόκου σε ρυθμό σάρωσης 0.035 T/s και σε εύρος θερμοκρασιών 0.04 K - 0.4 K.



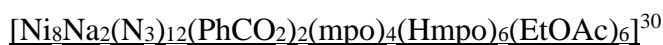


Το μεγαλύτερο μέχρι σήμερα SMM νικελίου αποτελεί το ανιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$  που προέκυψε από την αντίδραση  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  με ένυδρο κιτρικό οξύ παρουσία  $\text{NMe}_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  σε υδατικό περιβάλλον. Το σύμπλοκο σταθεροποιείται με την παρουσία κατιονικού αντισταθμιστικού  $[\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_{14}]^{16+}$ , με το  $\text{Na}^+$  πιθανόν να προέρχεται από τη σύνθεση του  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  από  $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{NaOH}$  σε απιονισμένο νερό. Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου είναι ένας επίπεδος δακτύλιος  $\{\text{Ni}_7(\mu_3\text{-OH})_6\}$ , ο οποίος αποτελεί θραύσμα του εκτεταμένου επιπέδου  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , όπου τα ιόντα υδροξειδίου έχουν εξαγωνική συμπαγή γεωμετρία και τα ιόντα  $\text{Ni}^{2+}$  καταλαμβάνουν τα κενά των οκταέδρων. Ο πυρήνας του συμπλόκου συγκρατείται από δώδεκα πλήρως αποπρωτονιομένα μόρια κιτρικού οξέος τα οποία υιοθετούν πέντε διαφορετικούς τρόπους ένταξης, γεφυρώνοντας τρία, τέσσερα ή και πέντε ιόντα νικελίου. Επιπρόσθετα, το σύμπλοκο  $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_{14}[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  περιλαμβάνει δύο χειρόμορφα κέντρα νικελίου τα οποία βρίσκονται με τη μορφή  $\Delta$  και  $\Lambda$  ισομερών, ενώ το σύμπλοκο  $(\text{NMe}_4)_{16}[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  που απομονώνεται από την ίδια αντίδραση σε διαφορετικές αναλογίες περιέχει ζεύγος εναντιομερών  $\Delta\text{-}\Delta + \Lambda\text{-}\Lambda$ . Και τα δύο αυτά σύμπλοκα παρουσιάζουν όμοιες μαγνητικές ιδιότητες με σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 3$ . Επίσης, παρατηρείται εξάρτηση των εκτός φάσης σημάτων από τη συχνότητα σε θερμοκρασίες μικρότερες από  $\sim 0.8$  K, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύμπλοκο αυτό αποτελεί μαγνήτη μοναδικού μορίου, με  $U_{\text{eff}} \sim 2.9$  K και  $\tau_0 = 4.0 \cdot 10^{-7}$  s.

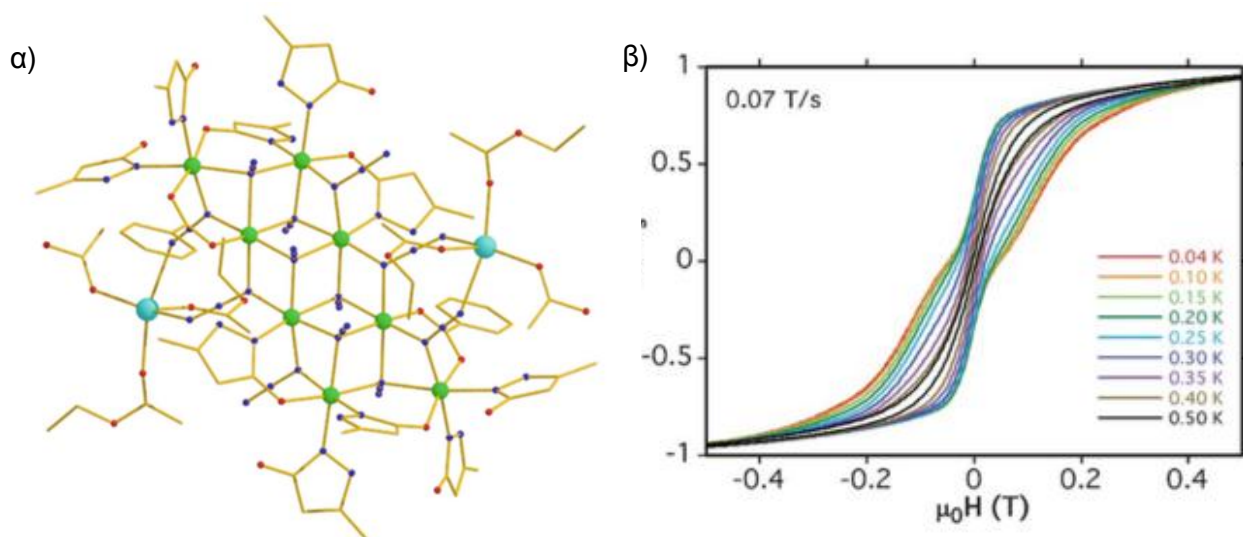


Εικόνα 15. α) Η δομή του ανιονικού συμπλόκου  $[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{16-}$  β) Διάγραμμα  $\chi''$  συναρτήσει της  $T$  (εκτός φάσης σήματα) του συμπλόκου με το εναλλασσόμενο πεδίο να εφαρμόζεται κατά μήκος του άξονα  $c$ .

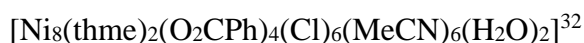




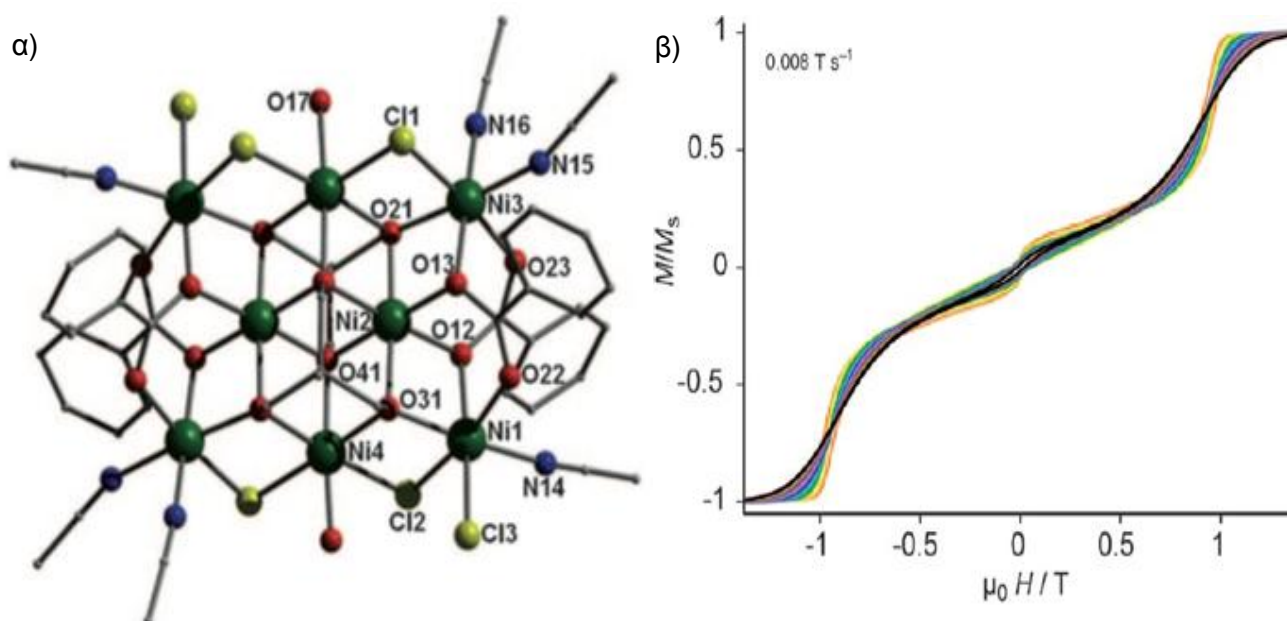
Ένα ακόμα SMM νικελίου αποτελεί το οκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}_8\text{Na}_2(\text{N}_3)_{12}(\text{PhCO}_2)_2(\text{mpo})_4(\text{Hmpo})_6(\text{EtOAc})_6]$ , στο οποίο τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται με ιόντα αζιδίου. Το παραπάνω σύμπλοκο προκύπτει από την αντίδραση  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη Hmpo (Hmpo: 2-μέθυλπυραζολινόνη) και βενζοϊκό οξύ σε μεθανόλη, παρουσία NaOMe και περίσσειας  $\text{NaN}_3$  υπό βρασμό με επαναροή για 72 ώρες. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν έπειτα από ανακρυστάλλωση σε οξικό αιθυλεστέρα. Η πολυπυρηνική ένωση  $[\text{Ni}_8\text{Na}_2(\text{N}_3)_{12}(\text{PhCO}_2)_2(\text{mpo})_4(\text{Hmpo})_6(\text{EtOAc})_6]$  προέκυψε από αντικατάσταση των  $\mu_4\text{-OH}^-$  ομάδων στο πρόδρομο σύμπλοκο  $\text{Na}[\text{Ni}_8(\text{OH})_2\text{F}_8(\text{tBuPhCO}_2)_8(\text{Hmpo})_8]$ , καθώς επιθυμούσαν την αλλαγή των ιόντων υδροξειδίου με ιόντα αζιδίου ώστε να βελτιωθεί η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.<sup>31</sup> Η κεντροσυμμετρική δομή της πλειάδας αποτελείται από οκτώ ιόντα νικελίου, τα οποία είναι σχεδόν συνεπίπεδα τόσο μεταξύ τους όσο και με τα κατιόντα  $\text{Na}^+$ . Από τους δώδεκα υποκαταστάτες αζιδίου, έξι γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα με τρόπο  $\mu_3\text{-end-on}$ , τέσσερις βρίσκονται με τρόπο  $\eta^2: \eta^1: \mu_3$  γεφυρώνοντας δύο ιόντα νικελίου και ένα κατιόν  $\text{Na}^+$  και τέλος δύο ιόντα αζιδίου υιοθετούν  $\mu$ -τερματικό τρόπο ένταξης. Από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία 2 - 300 K βρέθηκαν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 8$  καθώς και μαγνητική ανισοτροπία  $D = -0.066 \text{ cm}^{-1}$ . Η μικρή μαγνητική ανισοτροπία συνεπάγεται συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου με πολύ μικρό ενεργειακό φράγμα αντιστροφής των σπινς, με το βρόγχο υστέρησης να εμφανίζεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 0.4 K.



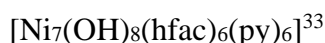
Εικόνα 16. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_8\text{Na}_2(\text{N}_3)_{12}(\text{PhCO}_2)_2(\text{mpo})_4(\text{Hmpo})_6(\text{EtOAc})_6]$  β) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του συμπλόκου σε ρυθμό σάρωσης 0.07 T/s σε εύρος θερμοκρασιών 0.04 K - 0.5 K.



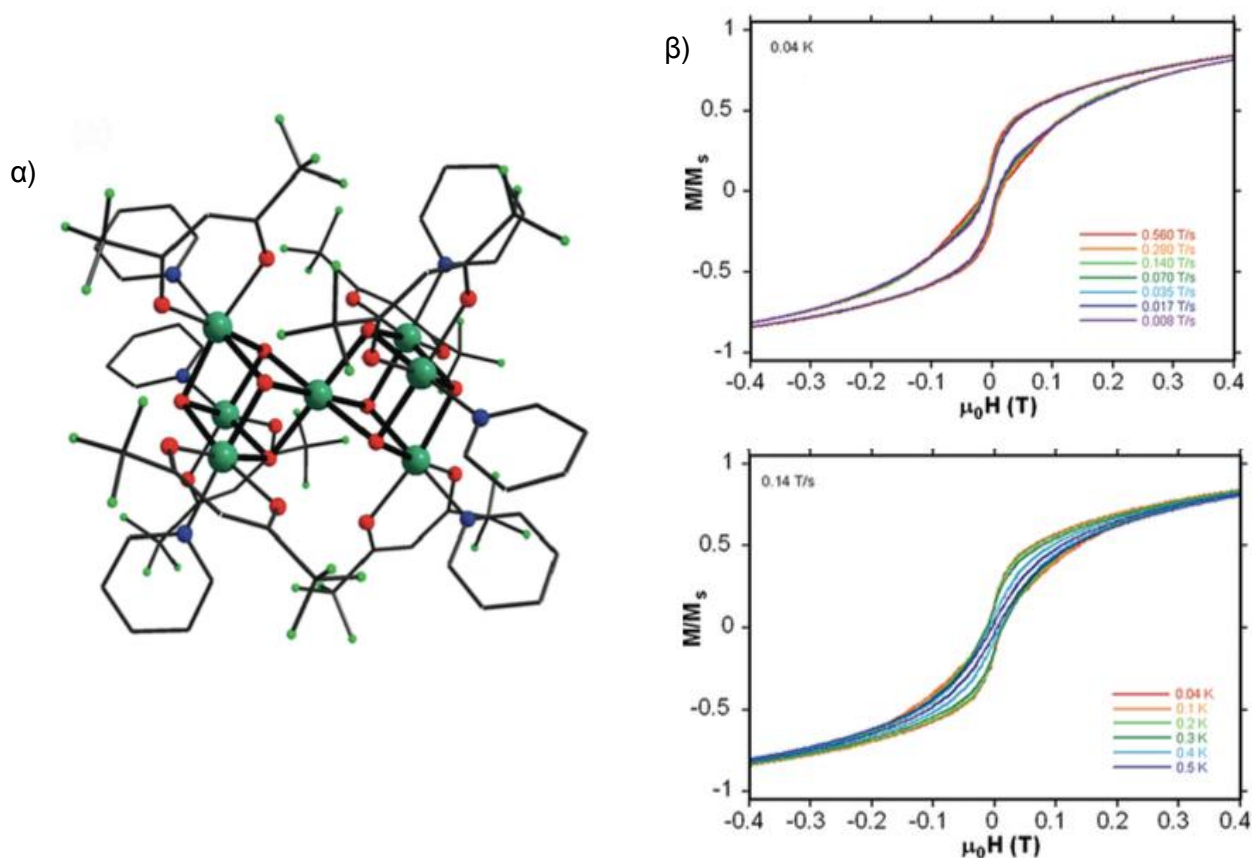
Από την αντίδραση  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{H}_3\text{thme}$  ( $\text{H}_3\text{thme}$ : 1,1,1-τρις(υδροξυμεθυλ)αιθάνιο) και  $\text{NaPhCOO}_2$  σε  $\text{MeCN}$  προκύπτει το οκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}_8(\text{thme})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{Cl})_6(\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3.5\text{MeCN}$ . Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου περιλαμβάνει μια μονάδα  $[\text{Ni}_8(\mu_3\text{-O})_6(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-Cl})_4]$  στην οποία τα οκτώ κέντρα νικελίου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, διατεταγμένα στις κορυφές έξι τριγώνων  $[\text{Ni}_3]$  που μοιράζονται τις πλευρές τους. Τα τρίγωνα αυτά συγκρατούνται μεταξύ τους από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $\text{thme}^{3-}$  και τέσσερις βενζοάτο υποκαταστάτες. Οι δύο υποκαταστάτες τριόλης βρίσκονται ο ένας πάνω και ο άλλος κάτω από το επίπεδο των νικελίων, γεφυρώνοντας ο καθένας μια έξι μεταλλικά κέντρα με τρόπο ένταξης  $\eta^3:\eta^3:\eta^3:\mu_6$ . Οι βενζοάτο υποκαταστάτες γεφυρώνουν τρία ιόντα νικελίου με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$  κατά μήκος των δύο μικρότερων πλευρών του συμπλόκου, ενώ τέσσερα ιόντα χλωρίου γεφυρώνουν δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  κατά μήκος των μακρότερων πλευρών. Το παραπάνω σύμπλοκο έπειτα από μαγνητικές μετρήσεις βρέθηκε να διαθέτει σπιν βασικής κατάστασης  $S = 8$ , καθώς διαθέτει κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ ο παράγοντας σχάσης μηδενικού πεδίου βρέθηκε  $D = -0.22 \text{ cm}^{-1}$ . Παρά το σχετικά μεγάλο σπιν θεμελιώδους κατάστασης και τη σχετικά μεγάλη και αρνητική μαγνητική ανισοτροπία, το μόριο αυτό δεν εμφανίζει εκτός φάσης σήματα. Όμως εμφανίζει βρόγχο υστέρησης εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το ρυθμό σάρωσης, ενώ το σχήμα S του βρόγχου υστέρησης υποδηλώνει την παρουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών  $[\text{Ni}_8]$ .



Εικόνα 17. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_8(\text{thme})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{Cl})_6(\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  β) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του συμπλόκου σε ρυθμό σάρωσης  $0.08 \text{ T/s}$ .



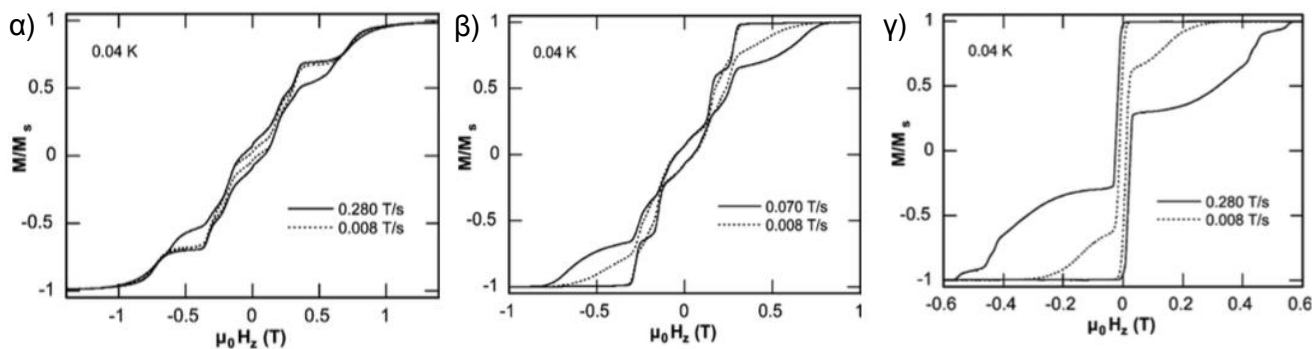
Το σύμπλοκο  $[Ni_7(OH)_8(hfac)_6(py)_6] \cdot 2py$  προέκυψε με θέρμανση του συμπλόκου  $[Ni_4(hfac)_4(MeOH)_4(MeO)_4]$  σε υψηλή θερμοκρασία και κατεργασία με πυριδίνη και διαιθυλαιθέρα. Ο μεταλλικός πυρήνας της πλειάδας  $[Ni_7(OH)_4]$  μπορεί να περιγραφεί ως δύο κυβάνια  $\{Ni_4(OH)_4\}$  τα οποία μοιράζονται μια κορυφή. Η σφαίρα συναρμογής των ιόντων νικελίου ολοκληρώνεται από έναν αποπρωτονιωμένο εξαφθοροακετυλακετονάτο υποκαταστάτη και ένα μόριο πυριδίνης για να σχηματίσει  $\{NO_5\}$  οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το περιβάλλον συναρμογής του κεντρικού νικελίου περιλαμβάνει μόνο άτομα οξυγόνου τα οποία ανήκουν σε ομάδες υδροξειδίων. Οι μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν υποδεικνύουν σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 7$ , ενώ από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, καθώς και από μετρήσεις HFEP (High Frequency Electron Paramagnetic Resonance) βρέθηκε σπιν βασικής κατάστασης  $S = 6$ , και τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας  $D = -0.18 \text{ cm}^{-1}$ . Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε micro-SQUID, στις οποίες εμφανίζεται βρόγχος υστέρησης σε θερμοκρασίες μικρότερες  $< 0.5 \text{ K}$ , το μέγεθος του οποίου αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας και αύξηση του ρυθμού σάρωσης. Τέλος, στο βρόγχο υστέρησης δεν παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά “σκαλοπάτια” που φανερώνουν την ύπαρξη του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης.



Εικόνα 18. α) Η δομή του συμπλόκου  $[Ni_7(OH)_8(hfac)_6(py)_6]$ . β) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του συμπλόκου σε μεταβαλλόμενες ταχύτητες σάρωσης και σε διάφορες θερμοκρασίες.

### [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(ROH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>34</sup>

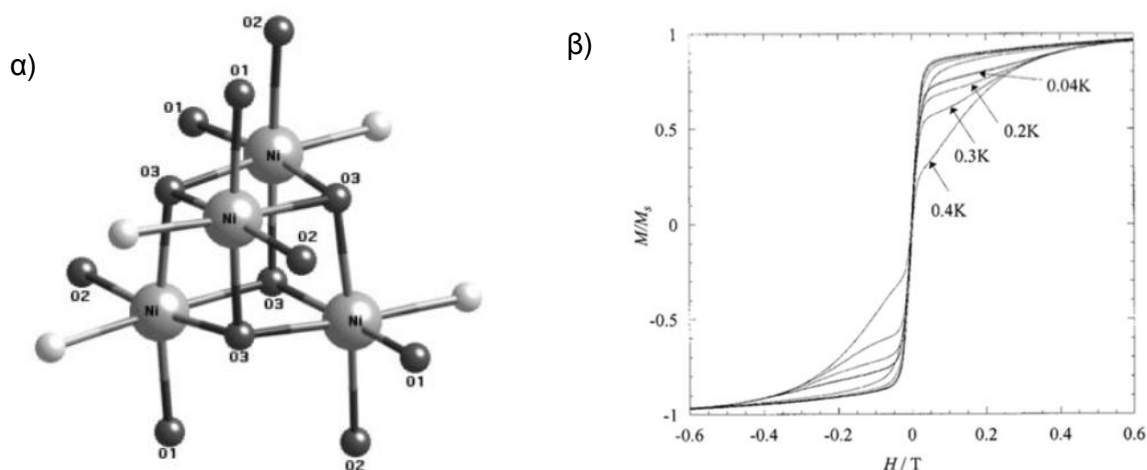
Αρκετά εκτεταμένη οικογένεια μαγνητών μοναδικού μορίου που περιέχουν ιόντα νικελίου αποτελούν τα σύμπλοκα τύπου κυβανίου [Ni<sub>4</sub>], τα οποία εμφανίζουν παρόμοιες μαγνητικές ιδιότητες και σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 4$ . Το σύμπλοκο [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(ROH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>] (R= CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) προκύπτει από την αντίδραση NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O με Hhmp (Hhmp: 2-υδροξυμεθυλπυριδίνη) παρουσία μεθοξειδίου του νατρίου σε αλκοολικό διαλύτη. Ο πυρήνας της πλειάδας περιγράφεται ως ένα παραμορφωμένο κυβάνιο [Ni<sub>4</sub>(OR)<sub>4</sub>] το οποίο σχηματίζεται από τα τέσσερα ιόντα νικελίου και τέσσερις αποπρωτονιωμένες ομάδες αλκοξειδίου του υποκαταστάτη. Με προσαρμογή των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θεωρητικό μοντέλο που περιλαμβάνει μια μόνο παράμετρο μαγνητικής αλληλεπίδρασης,  $J$ , (1-J model) προέκυψε σπιν βασικής κατάστασης  $S = 4$ ,  $J = 5.2 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.02$  για το σύμπλοκο [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζουν και τα άλλα δύο σύμπλοκα, καθώς η προσαρμογή των δεδομένων μαγνήτισης έδωσε  $S = 4$ ,  $g = 2.16$  και  $D = -0.61 \text{ cm}^{-1}$  για το σύμπλοκο [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>],  $S = 4$ ,  $g = 2.12$  και  $D = -0.60 \text{ cm}^{-1}$  για το [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>], και  $S = 4$ ,  $g = 2.09$  και  $D = -0.60 \text{ cm}^{-1}$  για το σύμπλοκο [Ni<sub>4</sub>(hmp)<sub>4</sub>(t-BuEtOH)<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν με HFEPN σε μονοκρύσταλλο, το οποίο έδειξε μια σειρά από λιγότερο ή περισσότερο διευρυμένες κορυφές, λόγω είτε του διαφορετικού περιβάλλοντος των μορίων [Ni<sub>4</sub>] στον κρύσταλλο, είτε λόγω της παρουσίας διαμοριακών μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών κυβανίων [Ni<sub>4</sub>]. Για να διερευνηθούν περαιτέρω το σύστημα πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μαγνήτισης υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο σε μονοκρύσταλλο. Από τις μετρήσεις αυτές αρχικά απέδειξαν ότι τα σύμπλοκα αποτελούν μαγνήτες μοναδικού μορίου, εφόσον εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το χρόνο σάρωσης. Επιπλέον, ο βρόγχος εμφανίζει το πρώτο σκαλοπάτι στα  $-0.72 \text{ T}$ , το οποίο είναι αρκετά σπάνιο στους μαγνήτες μοναδικού μορίου, εφόσον η πλειονότητα τους εμφανίζει το πρώτο σκαλοπάτι μαγνήτισης σε μηδενικό πεδίο. Αυτό το χαρακτηριστικό αποδίδεται στην παρουσία διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συμπλόκων που επηρεάζει το πεδίο στο οποίο εμφανίζεται το QTM.



Εικόνα 19. Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης των συμπλόκων α)  $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$  β)  $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4(\text{EtOH})_4\text{Cl}_4]$  και γ)  $[\text{Ni}_4(\text{hmp})_4(\text{t-BuEtOH})_4\text{Cl}_4]$  με το μαγνητικό πεδίο παράλληλο στον “εύκολο” άξονα μαγνήτισης και θερμοκρασία 0.04 K.

### $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{thme})_4(\text{MeCN})_4]^{35}$

Ένα ακόμα παράδειγμα κυβανίου  $[\text{Ni}_4]$  το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου αποτελεί το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{thme})_4(\text{MeCN})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 1.33\text{NaNO}_3$  το οποίο απομονώνεται από την αντίδραση  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{H}_3\text{thme}$  ( $\text{H}_3\text{thme}$ : 1,1,1-τρις(υδροξυμεθυλ)αιθάνιο) παρουσία  $\text{MeONa}$  σε  $\text{MeOH}$ , έπειτα από εξάτμιση και διάλυση του ιζήματος σε  $\text{MeCN}$ . Το σύμπλοκο αυτό έχει σπιν θεμελιώδους κατάστασης  $S = 4$  εξαιτίας των δύο σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων  $J_1 = 15 \text{ cm}^{-1}$  και  $J_2 = 8 \text{ cm}^{-1}$  που προκύπτουν από τις μικρές γωνίες  $\text{Ni} - \text{O}_R - \text{Ni}^{36,37,38}$ . Από μετρήσεις μαγνήτισης βρέθηκε αρνητική τιμή μαγνητικής ανισοτροπίας  $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ τέλος, ο βρόγχος υστέρησης εμφανίζει τα χαρακτηριστικά “σκαλοπάτια” που οφείλονται στο φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης.



Εικόνα 20. α) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου  $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-O})_4]$ , β) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του  $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{thme})_4(\text{MeCN})_4]$  με το μαγνητικό πεδίο παράλληλο στον “εύκολο” άξονα μαγνήτισης σε εύρος θερμοκρασιών 0.4 - 0.04 K.

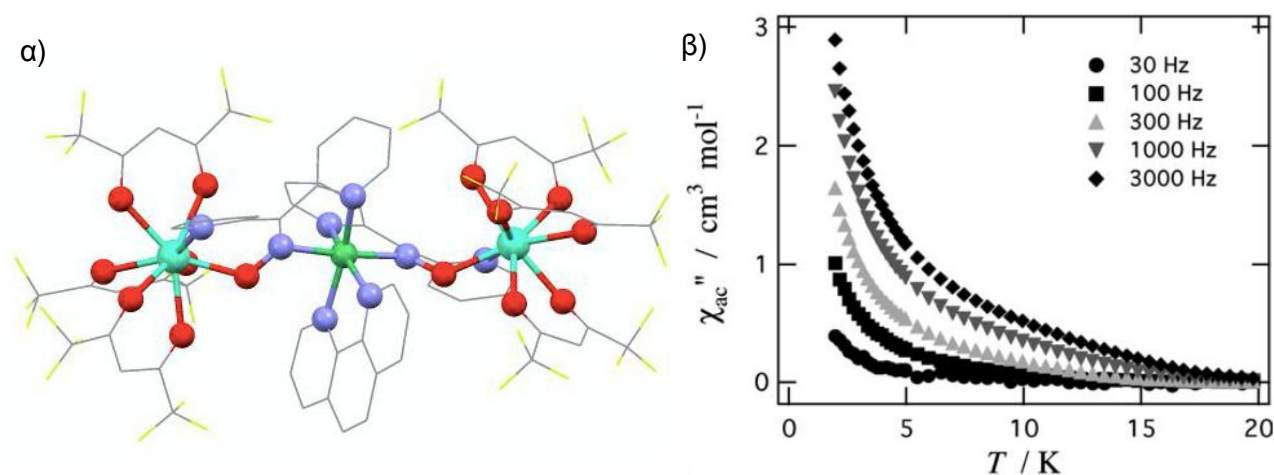
### B.2. Ni/4f - SMMs

Η χρήση των λανθανιδών για τη σύνθεση μαγνητών μοναδικού μορίου στηρίζεται σε δύο βασικές τους ιδιότητες: i) το υψηλό σπιν, καθώς κάθε μεταλλικό κέντρο μπορεί να παρέχει έως και επτά ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην μεταλλική πλειάδα, και ii) την υψηλή σύζευξη σπιν - τροχιάς, που εισάγει τη μαγνητική ανισοτροπία στο σύμπλοκο. Και οι δύο αυτές ιδιότητες είναι επιθυμητές στα

SMMs, και αποτελούν το λόγο για τον οποίο τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνητών επικεντρώνεται στην χρήση των λανθανιδών για τη σύνθεση Μαγνητών Μοναδικού Μορίου.<sup>39,40,41,42</sup>

$[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{phen})\}]$  και  $[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{py})_2\}]$ <sup>43</sup>

Τα τριπυρηνικά σύμπλοκα  $[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{phen})\}]$  και  $[\{\text{Ln}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{py})_2\}]$  (dpk: δι-2-πυριδυλκετοξίμη, phen: 1,10-φαιναθρολίνη, όπου Ln: La, Tb, Dy, Ho και Er) προκύπτουν από την αντίδραση  $[\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{phen})]$  ή  $[\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{py})_2]$ <sup>44</sup> με  $[\text{Ln}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>45</sup> σε άνυδρο  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Οι δύο πλειάδες υιοθετούν παρόμοιες δομές με τα μεταλλικά κέντρα να είναι σχεδόν γραμμικά, και το κεντρικό ιόν νικελίου να υιοθετεί ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τα τρισθενή ιόντα δυσπροσίου είναι οκτα-ενταγμένα με τρεις χηλικά ενταγμένους εξαφθοροακετυλακετονάτο υποκαταστάτες, καθώς και ένα άτομο N και ένα άτομο O που προέρχονται από τον αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη. Από μαγνητικές μετρήσεις για τα παραπάνω σύμπλοκα βρέθηκαν σήματα εκτός φάσης τα οποία αυξάνονται με μείωση της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες μικρότερες ~1.8 K, που υποδηλώνει ότι οι ενώσεις αυτές αποτελούν μαγνήτες μοναδικού μορίου. Παρόλα αυτά δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός της ενέργειας απομαγνήτισης,  $U_{\text{eff}}$ , καθώς και του προεκθετικού παράγοντα το, διότι στο διάγραμμα  $\chi_m''$  προς T δεν παρατηρήθηκαν πλήρως σχηματισμένες κορυφές.



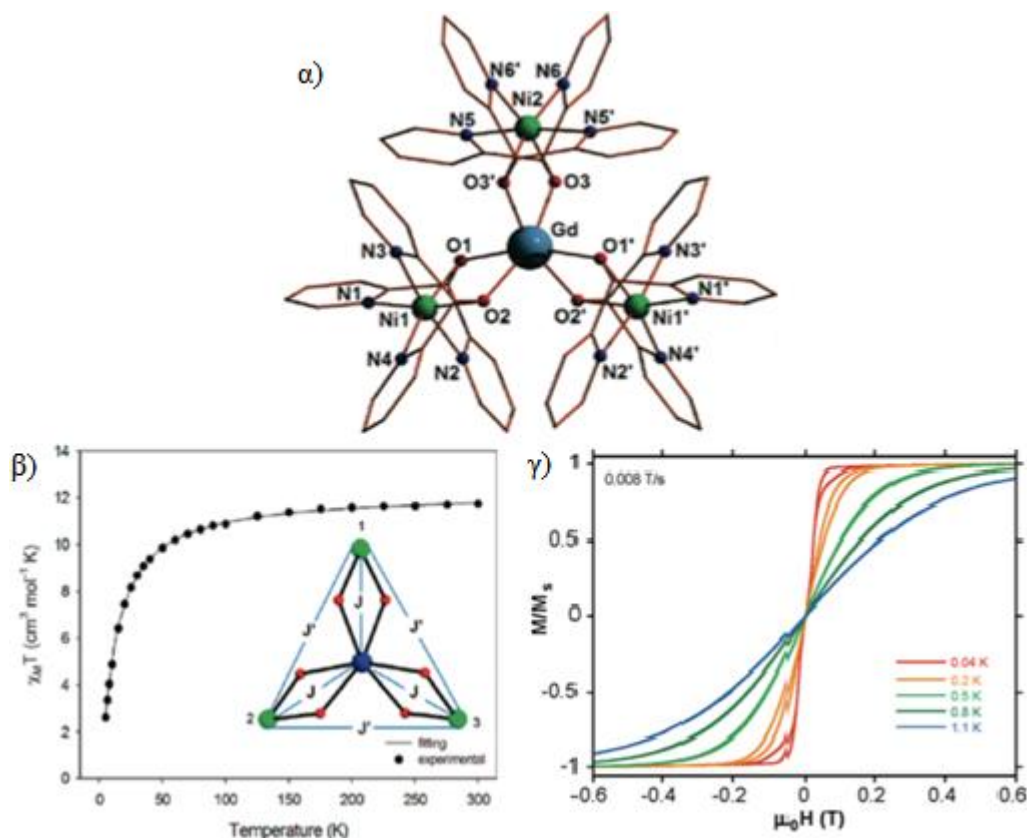
Εικόνα 21. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\{\text{Dy}(\text{hfac})_3\}_2\{\text{Ni}(\text{dpk})_2(\text{phen})\}]$  β) Το διάγραμμα  $\chi_m''$  συναρτήσει της T για το ίδιο σύμπλοκο και σε συχνότητες εύρους 30 - 3000 Hz.

$[\text{Ni}_3\text{Ln}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{H})\text{O}\}_6]$ <sup>46</sup>

Στη χημεία συναρμογής είναι αρκετά σύνηθες να εμφανίζονται δομές με μορφή “άστρου”, δηλαδή τετραπυρηνικές δομές στις οποίες τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στο κέντρο και στις γωνίες ενός τριγώνου. Από την αντίδραση  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με  $(\text{py})_2\text{CO}$  παρουσία



MeCOONa·3H<sub>2</sub>O, σε αναλογία 1:3:6:6 υπο διαλυτοθερμικές συνθήκες (150°C για 24 ώρες) σε EtOH προκύπτουν ροζ κρύσταλλοι των οποίων η επίλυση της κρυσταλλικής δομής φανέρωσε το σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>Gd{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Από ανάλογες αντιδράσεις με την χρήση των αντίστοιχων λανθανιδών προέκυψαν οι ενώσεις [Ni<sub>3</sub>Dy{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> και [Ni<sub>3</sub>Y{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Όλα τα σύμπλοκα είναι ισοδομικά με τα ιόντα των λανθανιδών (ή του υτρίου) να συγκατατούνται στο κέντρο ενός σχεδόν ισόπλευρου τριγώνου μέσω των ατόμων οξυγόνου των έξι η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ-(py)<sub>2</sub>C(H)O<sup>-</sup> υποκαταστατών. Κάθε υποκαταστάτης γεφυρώνει το κεντρικό ιόν λανθανιδίου με τα περιφερειακά ιόντα νικελίου σχηματίζοντας έτσι τον μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου {Ni<sub>3</sub>Ln(μ-OR)<sub>6</sub>}<sup>3+</sup>. Έπειτα από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας κατάφεραν να προσαρμόσουν τα πειραματικά δεδομένα για το [Ni<sub>3</sub>Gd] υιοθετώντας μοντέλο δύο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων J, με J = - 1.09 cm<sup>-1</sup> και J' = - 0.99 cm<sup>-1</sup> με g = 2.11. Για το σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>Dy{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο. Σε θερμοκρασίες μικρότερες από 3 K, βρέθηκε εξάρτηση των εκτός φάσεως σημάτων από τη θερμοκρασία, χωρίς όμως να προκύπτουν πλήρεις κορυφές για τον προσδιορισμό του U<sub>eff</sub>. Το σύμπλοκο αυτό αποτελεί το πρώτο σύμπλοκο Ni<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> που εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου και του οποίου ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης καταγράφηκε.

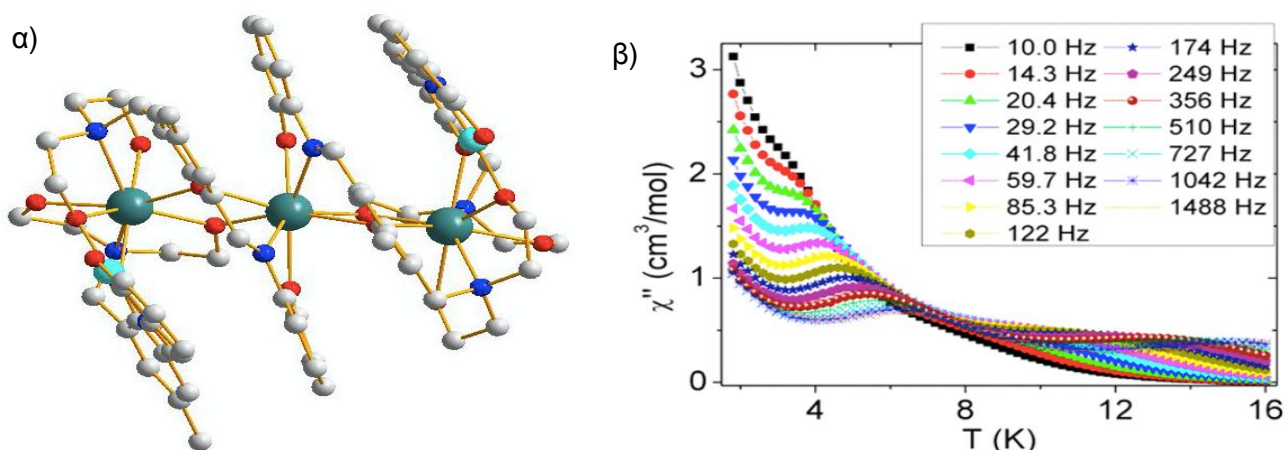


Εικόνα 22. α) Η δομή του συμπλόκου [Ni<sub>3</sub>Gd{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>] β) Διάγραμμα του γινομένου χ<sub>M</sub>T συναρτήσει της θερμοκρασίας, T, για το σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>Gd{(py)<sub>2</sub>C(H)O}<sub>6</sub>], στο οποίο απεικονίζονται

και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J$  και  $J'$  που υιοθετούνται.  $\gamma$ ) Ο βρόγχος υστέρησης της μαγνήτισης του συμπλόκου  $[\text{Ni}_3\text{Dy}\{(\text{py})_2\text{C}(\text{H})\text{O}\}_6]$  με ρυθμό σάρωσης 0.008 T/s σε θερμοκρασίας από 0.04 - 1.1 K.

### $[\text{Ni}_2\text{Ln}_3(\text{LH})_4]^{47}$

Το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_3(\text{LH})_4]\text{Cl}$  (Ln: Gd, Dy, Tb και Ho) απομονώθηκε από την αντίδραση  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{LH}_4$  ( $\text{LH}_4$ : (E)-2,2'-(2-υδροξυ-3-((2-υδροξυφαινυλιμινο)-μεθυλ)-5-μεθυλβενζυλαζανεδιυλ)δισαιθανόλη) με προσθήκη τριαιθυλαμίνης. Στη συνέχεια το διάλυμα αφέθηκε για εξάτμιση υπό κενό, και κρύσταλλοι παρατηρήθηκαν έπειτα από ανακρυστάλλωση του ιζήματος σε μίγμα  $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$  (1:1) με τη μέθοδο υγρής διάχυσης με  $\text{Et}_2\text{O}$ . Στο μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου τα ιόντα λανθανιδίου είναι γραμμικά σχηματίζοντας μια  $\{\text{Ln}_3\}$  μονάδα, η οποία στηρίζει τα δύο ιόντα νικελίου. Έτσι, ο πυρήνας αποτελείται από δύο τερματικές μονάδες  $[\text{NiDyO}_2]$  και δύο κεντρικούς τετραπυρηνικούς δακτυλίους  $[\text{Dy}_2\text{O}_2]$ . Τα ιόντα νικελίου υιοθετούν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία με αποτέλεσμα να είναι διαμαγνητικά. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και βρέθηκε για το  $[\text{Ni}_2\text{Dy}_3(\text{LH})_4]\text{Cl}$  τυπική συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου με δύο θερμικά ενεργούς τρόπους χαλάρωσης. Συγκεκριμένα στις υψηλές θερμοκρασίες 10 - 17 K η διεργασία εμφανίζει τυπική συμπεριφορά Arrhenius και οφείλεται κυρίως σε θερμική απομαγνήτιση, ενώ ο δεύτερος τρόπος χαλάρωσης εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 7 K. Από το διάγραμμα Arrhenius βρέθηκε τιμή  $U_{\text{eff}} = 85 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 5.9 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  για την περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, καθώς  $U_{\text{eff}} = 53.5 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 2.3 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  για  $T < 7\text{K}$ .

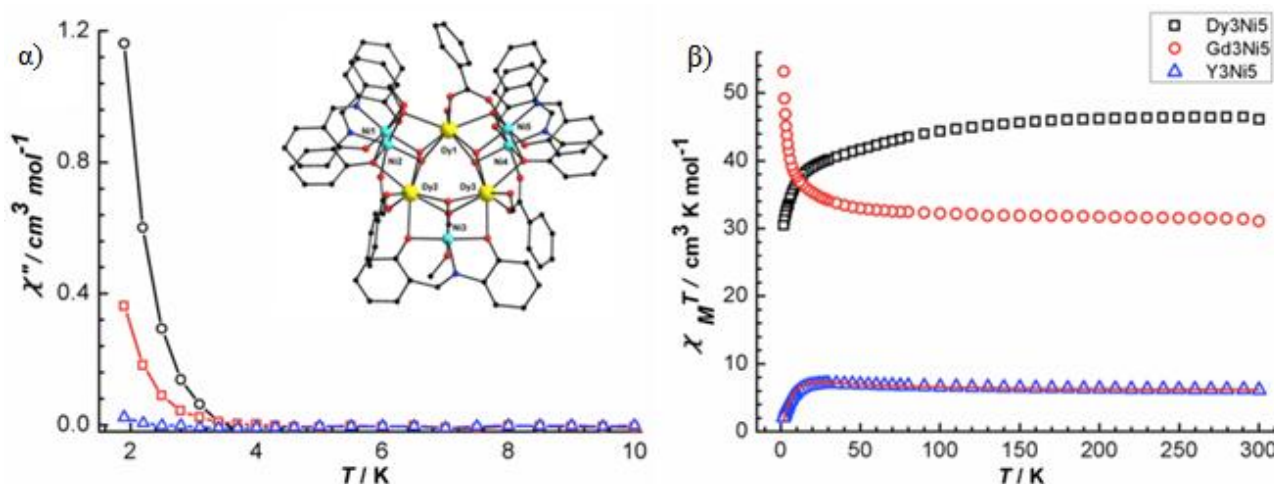


Εικόνα 23. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_3(\text{LH})_4]$  β) Διάγραμμα  $\chi''$  συναρτήσει της  $T$  για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Dy}_3(\text{LH})_4]\text{Cl}$  σε εύρος συχνοτήτων 10 - 1488 Hz.





Το μεγαλύτερο μέχρι σήμερα σύμπλοκο που περιλαμβάνει ιόντα νικελίου/λανθανιδών και εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου είναι το ανάλογο του  $\text{Dy}^{\text{III}}$  της οκταπυρηνικής οικογένειας συμπλόκων  $[\text{Ni}_5\text{Ln}_3\text{L}_5(\text{PhCOO})_3(\mu_3\text{-OH})_5(\mu_3\text{-OMe})(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$  (όπου Ln:  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  και  $\text{Y}^{\text{III}}$ ), το οποίο απομονώνεται από την αντίδραση  $\text{Dy}(\text{PhCOO})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{L}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ : 2-((2-υδροξυφαινυλ)ιμινο]μεθυλ)φαινόλη) σε MeOH έπειτα από προσθήκη τριαιθυλαμίνης. Η κεντρική πλειάδα μπορεί να περιγραφεί ως συγχώνευση δύο παραμορφωμένων κυβανίων  $[\text{Dy}_2\text{Ni}_2\text{O}_4]$  και ενός ετερομεταλλικού τριγώνου  $[\text{Dy}_2\text{NiO}_2]$ . Τα ιόντα δυσπρωσίου είναι οκταενταγμένα και συναρμολογούνται με τέσσερις γεφυρωτικές  $\text{OH}^-$  ομάδες, μια βενζοάτο και δύο γεφυρωτικές ομάδες φαινοξειδίου του υποκαταστάτη. Επιπλέον, η σφαίρα συναρμογής του  $\text{Dy}1$  ολοκληρώνεται με ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ , ενώ των  $\text{Dy}2$  και  $\text{Dy}3$  με ένα μόριο μεθανόλης. Τα ιόντα δυσπρωσίου εμφανίζουν γεωμετρία δισηπιστασμένου τριγωνικού πρίσματος. Πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις υπό σταθερό πεδίο 1000 Oe, και όπως φαίνεται στην Εικόνα 24β, η  $\chi_{\text{M}}T$  του  $[\text{Ni}_5\text{Gd}_3\text{L}_5(\text{PhCOO})_3(\mu_3\text{-OH})_5(\mu_3\text{-OMe})(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$  αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας που υποδεικνύει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα, για τα σύμπλοκα του  $\text{Dy}^{\text{III}}$  και του  $\text{Y}^{\text{III}}$  παρατηρούμε ότι η τιμή της  $\chi_{\text{M}}T$  μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Έπειτα από προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για το  $[\text{Ni}_5\text{Y}_3]$  βρέθηκαν  $J_{\text{Ni}1\text{-Ni}2} = 7.6 \text{ cm}^{-1}$  και  $J_{\text{Ni}4\text{-Ni}5} = 6.2 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.19$ . Τέλος, από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο παρατηρήθηκε αργή χαλάρωση της μαγνήτισης μόνο στο  $[\text{Ni}_5\text{Dy}_3]$ . Σήματα εκτός φάσης διακρίνονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (Εικόνα 24α), χωρίς την εμφάνιση πλήρως σχηματισμένων κορυφών.

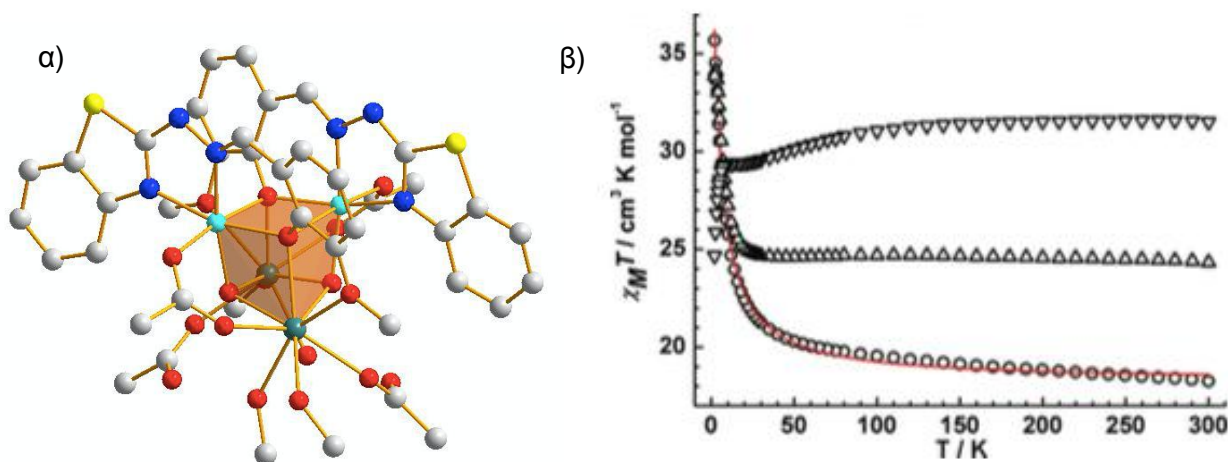


Εικόνα 24. α) Δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_5\text{Ln}_3\text{L}_5(\text{PhCOO})_3(\mu_3\text{-OH})_5(\mu_3\text{-OMe})(\text{MeOH})_4(\text{H}_2\text{O})]$  καθώς και τα εκτός φάσης σήματα σε συχνότητες 30, 300 και 1200 Hz χωρίς την εφαρμογή επιπλέον μαγνητικού πεδίου. β) Διάγραμμα  $\chi_{\text{M}}T$  προς  $T$  για όλα τα σύμπλοκα, καθώς φαίνεται και η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για το  $[\text{Ni}_5\text{Gd}_3]$ .

### B.3. Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub> - SMMs



Το  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{OH})(\text{OAc})_4(\text{HL})_2(\text{MeOH})_3](\text{ClO}_4)$  (Ln: Dy, Gd και Tb), προκύπτει από την αντίδραση μεταξύ  $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{L}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ : βάση Schiff που δημιουργήθηκε από την αντίδραση της 2-υδραζινοβενζοθειαζόλης με την ο-βαλίνη) σε μίγμα  $\text{MeOH}$ /ακετόνη. Στο διάλυμα προστέθηκε ποσότητα  $\text{NaOH}$  και αφέρθηκε σε ήπια θέρμανση ( $40^\circ\text{C}$ ). Κρύσταλλοι προέκυψαν από αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Ο μεταλλικός πυρήνας της πλειάδας συγκρατείται μέσω δύο μ<sub>3</sub>-φαινοξειδικών ατόμων οξυγόνου και δύο μ<sub>3</sub>-υδρόξο ομάδων. Δύο υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα ιόντα νικελίου και των λανθανιδών, με τα νικέλια να συναρμολογούνται στα πιο “μαλακά” άτομα N, ενώ τα τρισθενή ιόντα των λανθανιδών στα “σκληρά” άτομα των οξυγόνων. Έπειτα από μαγνητικές μετρήσεις εναλλασόμενου πεδίου για το ανάλογο του Dy, οι οποίες έγιναν παρουσία εξωτερικού πεδίου έντασης 1200 Oe, βρέθηκε  $U_{\text{eff}} = 7.6 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ . Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεικτικότητας υπό σταθερό πεδίο για το  $[\text{Ni}_2\text{Gd}_2]$ . Από προσαρμογή των δεδομένων αυτών προσδιορίστηκαν οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και βρέθηκαν οι τιμές  $J_{\text{Ni-Gd}} = 0.92 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_{\text{Ni-Ni}} = -3.64 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.03$ .

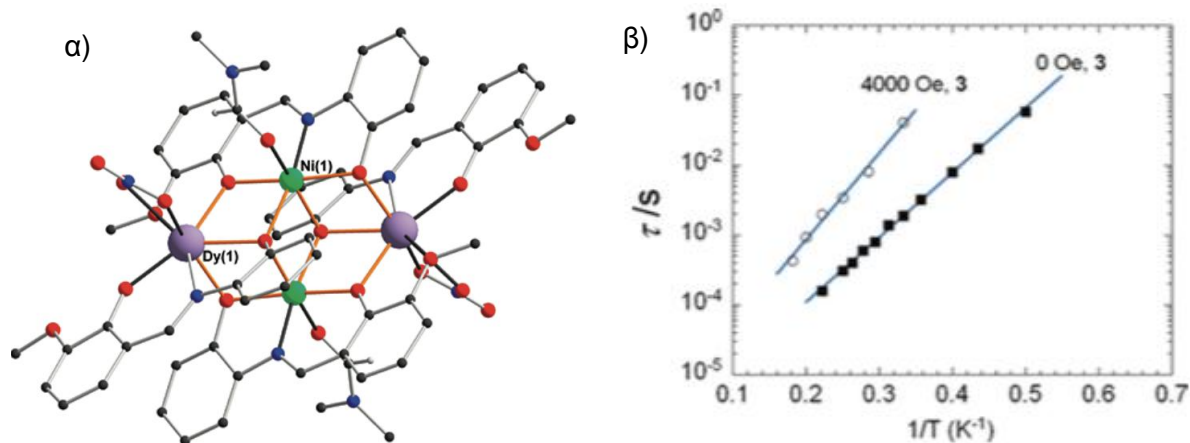


Εικόνα 25. α) Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{OH})(\text{OAc})_4(\text{HL})_2(\text{MeOH})_3]$  β) Διάγραμμα  $\chi_M T$  προς  $T$  υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου 1 kOe ( $\nabla$ ) για το Dy, ( $\Delta$ ) για το Tb και (O) για το Gd.



Μια ακόμα συχνά παρατηρούμενη διαμόρφωση των τετραπυρηνικών συμπλόκων αποτελεί η δομή ελλατωματικού δικυβανίου ή δομή πεταλούδας. Παραδείγματα τέτοιων συμπλόκων αποτελούν τα  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2] \cdot 3\text{MeOH}$  (Ln: Dy και Tb), που απομονώνονται από την αντίδραση  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{H}_2\text{L}$  ( $\text{H}_2\text{L}$ : βάση Schiff που προκύπτει από την αντίδραση της

2-αμινοφαινόλης με την ο-βαλίνη) σε MeOH, παρουσία NEt<sub>3</sub>. Τα σύμπλοκα αυτά κρυσταλλώνουν στην μονοκλινή *P2<sub>1</sub>/n* ομάδα συμμετρίας χώρου, με τα δύο ιόντα Ni<sup>II</sup> να υιοθετούν ελαφρά παραμορφωμένη γεωμετρία οκταέδρου με σφαίρα συναρμογή O<sub>5</sub>N, ενώ η γεωμετρία των ιόντων λανθανιδών είναι παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική με περιβάλλον ένταξης O<sub>7</sub>N. Κάθε μια από τις τέσσερις πλευρές Ni - Ln γεφυρώνεται από μία μ<sub>2</sub>-φαινόξο γέφυρα από δύο L<sup>2-</sup> υποκαταστάτες, ενώ οι άλλοι δύο υποκαταστάτες σχηματίζουν μια μ<sub>3</sub>-όξο γέφυρα που τοποθετείται 1.052 Å πάνω από το επίπεδο των δύο τριγώνων [Ni<sub>2</sub>Ln]. Ακολούθησαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο για τα σύμπλοκα αυτά, και βρέθηκε ότι το σύμπλοκο [Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] αποτελεί μαγνήτη μοναδικού μορίου με U<sub>eff</sub> = 21.3 K και τ<sub>0</sub> = 1.5 · 10<sup>-6</sup> s. Το ενεργειακό φράγμα του συμπλόκου βρέθηκε υψηλότερο έπειτα από επανάληψη των μετρήσεων με την εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου 4000 Oe, με U<sub>eff</sub>' = 28.5 K και τ<sub>0</sub>' = 2.8 · 10<sup>-6</sup> s. Η αύξηση του U<sub>eff</sub> έπειτα από την εφαρμογή σταθερού μαγνητικού πεδίου υποδεικνύει την ύπαρξη του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης, το οποίο απουσία σταθερού εξωτερικού πεδίου υποβοηθά τη χαλάρωση της μαγνήτισης.

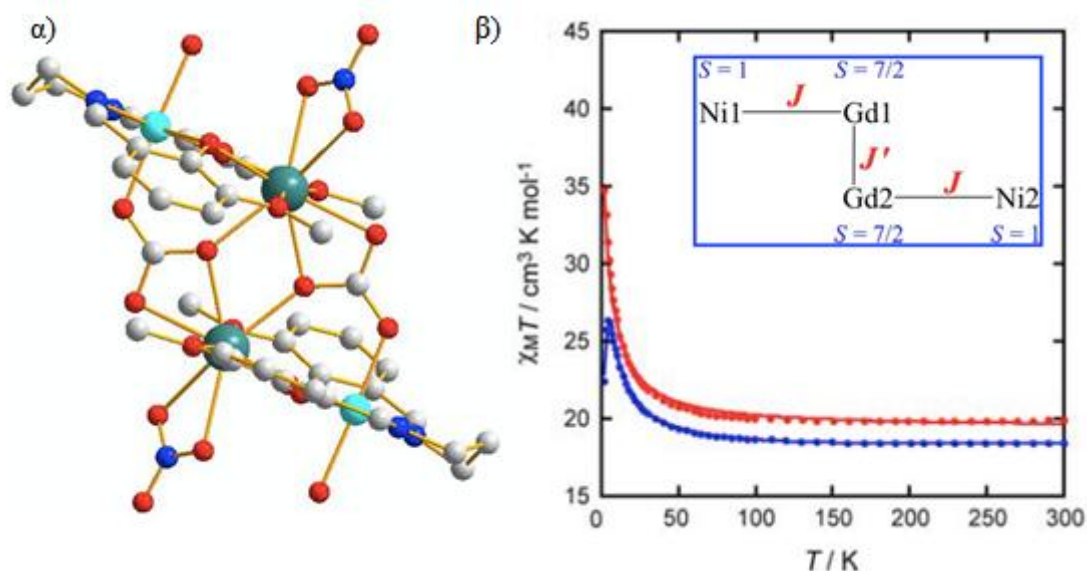


Εικόνα 26. α) Η δομή του συμπλόκου [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] β) Διάγραμμα Arrhenius σε μηδενικό εξωτερικό πεδίο καθώς και με εφαρμοζόμενο πεδίο εντάσεως 4000 Oe.

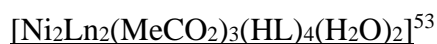


Ένα ακόμα σύμπλοκο με δομή “πεταλούδας” και συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου αποτελεί η ένωση  $[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{3-MeOsaltN})(\text{MeOH})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_2\}]$  (3-MeOsaltN: N,N'-δι(3-μέθοξυ-2-οξοβενζυλοδιένιο)), το οποίο προκύπτει από την αντίδραση του συμπλόκου [Ni<sup>II</sup>(3-MeOsaltN)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2.5H<sub>2</sub>O με το αντίστοιχο Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (όπου Ln: Gd<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>) παρουσία NEt<sub>3</sub> σε μίγμα διαλυτών MeOH/ακετόνη. Όταν η ίδια αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε MeCN/H<sub>2</sub>O απομονώθηκε το παρεμφερές τετραπυρηνικό σύμπλοκο  $[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{3-MeOsaltN})(\text{H}_2\text{O})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_2\}]$ .

$(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Και οι δύο δομές κρυσταλλώνουν στην μονοκλινή  $P2_1/n$  ομάδα συμμετρίας χώρου, με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας να μη διαφέρουν σημαντικά. Ο μεταλλικός πυρήνας των δομών είναι σχεδόν όμοιος, με πιο σημαντική διαφορά την αντικατάσταση της τερματικής  $\text{MeOH}$  που εντάσσεται στο ιόν του  $\text{Ni}$  στην πρώτη δομή, από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ . Τα δύο κέντρα  $\text{Ln}^{\text{III}}$  επικοινωνούν μεταξύ τους, και καθένα από αυτά με το γειτονικό τους  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Για τον προσδιορισμό των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων υιοθετήθηκε χαμιλτονιανή με δύο αλληλεπιδράσεις  $J$ , μια μεταξύ  $\text{Ni-Gd}$  και μια  $J'$ , μεταξύ των δύο λανθανιδών. Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό μοντέλο βρέθηκαν  $J_{\text{Ni-Gd}} = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J'_{\text{Gd-Gd}} = -0.012 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.22$  και  $g_{\text{Gd}} = 2.01$  για το πρώτο σύμπλοκο. Για το δεύτερο σύμπλοκο υπολογίστηκαν  $J_{\text{Ni-Gd}} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J'_{\text{Gd-Gd}} = 0.046 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g_{\text{Ni}} = 2.23$  και  $g_{\text{Gd}} = 2.07$ . Τέλος, από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υποεναλλασσόμενο πεδίο βρέθηκε ότι και τα δύο σύμπλοκα αποτελούν μαγνήτες μοναδικού μορίου τόσο με τα ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  όσο και με εκείνα του  $\text{Tb}^{\text{III}}$ .

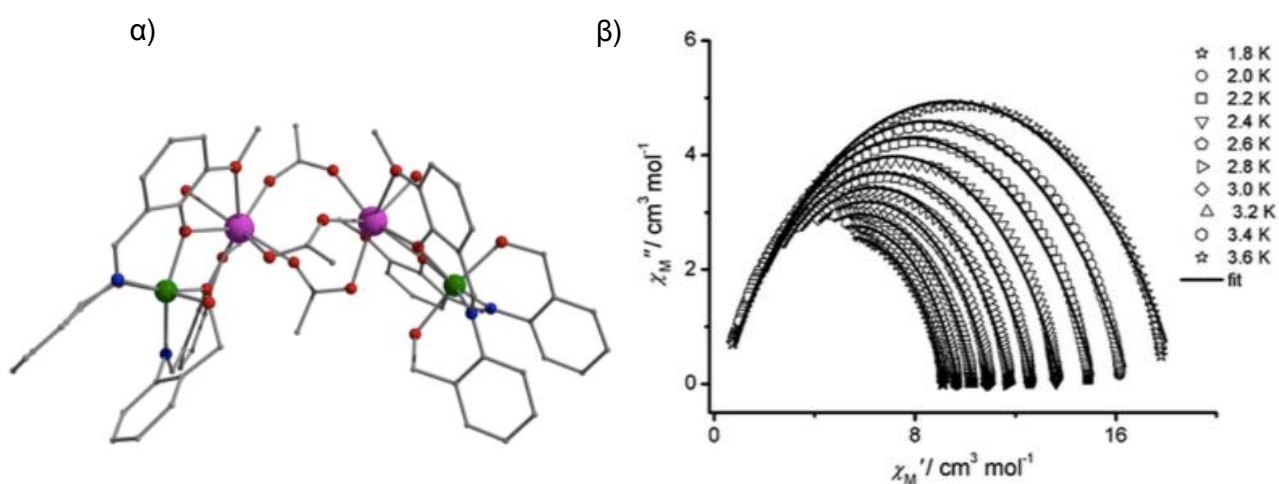


Εικόνα 27. α) Η δομή του συμπλόκου  $[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(3\text{-MeOsaltn})(\text{H}_2\text{O})\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\}_2]$  β) Διάγραμμα  $\chi_{\text{MT}}$  προς  $T$  για το  $[\text{Ni}_2\text{Gd}_2]$ , στο οποίο φαίνονται και οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που υιοθετήθηκαν.



Το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{MeCO}_2)_3(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  απομονώθηκε από την αντίδραση μεταξύ άνυδρου νιτρικού νικελίου με το αντίστοιχο  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (όπου  $\text{Ln}$ :  $\text{Dy}^{\text{III}}$ ,  $\text{Tb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ho}^{\text{III}}$  και  $\text{Lu}^{\text{III}}$ ) και τον υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{L}$  ( $\text{H}_2\text{L}$  : 2-μεθόξυ-6-[(E)-2'-υδροξυμέθυλ-φαινυλ-ιμινομεθυλ]-φαινόλη) σε  $\text{MeOH}$ . Τα τέσσερα μέταλλα είναι σχεδόν συνεπίπεδα με το καθένα από αυτά να επικοινωνεί μόνο με τα γειτονικά του ιόντα. Τα δύο τρισθενή ιόντα λανθανιδών εμφανίζονται οκτα-ενταγμένα με περιβάλλον συναρμογής οκτώ άτομα οξυγόνου και γεωμετρία παραμορφωμένου δισηπτεγασμένου τριγωνικού πρίσματος. Τα ιόντα νικελίου υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με

σφαίρα ένταξης  $N_2O_4$ , με τα άτομα αυτά να προέρχονται από δύο μονά αποπροτονιωμένους υποκαταστάτες (HL<sup>-</sup>). Προκειμένου να διευρευνηθεί η δυναμική χαλάρωσης της μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασόμενου πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 - 10.0 K. Το  $[Ni_2Dy_2]$  βρέθηκε να εμφανίζει εκτός φάσης σήματα τα οποία εξαρτώνται τόσο από τη συχνότητα όσο και τη θερμοκρασία, γεγονός που υποδηλώνει την εμφάνιση αντίστασης κατά την απομαγνήτιση, χαρακτηριστικό των μαγνητών μοναδικού μορίου. Για το σύμπλοκο αυτό βρέθηκε  $U_{\text{eff}} = 19 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 4.23 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ , ενώ από το διάγραμμα Cole-Cole πιστοποιήθηκε η ύπαρξη ενός μόνο τρόπου χαλάρωσης της μαγνήτισης, αφού η παράμετρος  $a$  παίρνει τιμές εύρους 0.23 - 0.37.



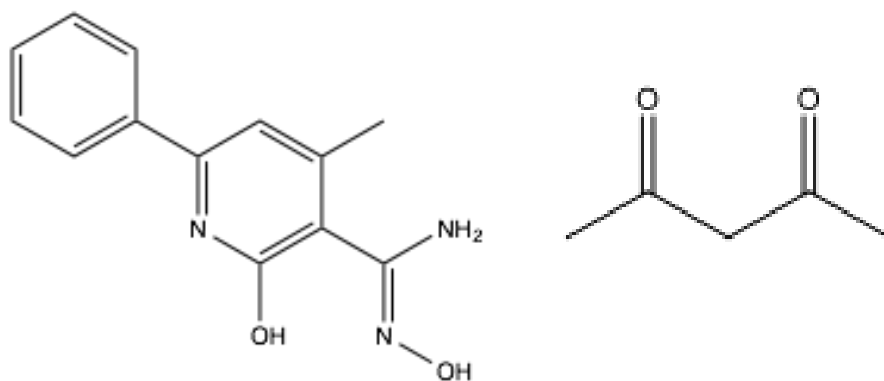
Εικόνα 28. α) Η δομή του τετραπυρηνικού συμπλόκου  $[Ni_2Ln_2(MeCO_2)_3(HL)_4(H_2O)_2]^{3+}$  β) Διάγραμμα Cole-Cole για το  $[Ni_2Dy_2]$  σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 - 3.6 K.

## II. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας Εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων, ομομεταλλικών συμπλόκων νικελίου, καθώς και ετερομεταλλικών συμπλόκων  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$  με τη χρήση του νέου οξιμικού υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{nic}$  ((Z)-N',2-δωδροξυ-4-μέθυλ-6-φαινυλονικοτινιμιδαμίδιο) (Εικόνα 29). Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης διαθέτει μια ομάδα αμινο-οξίμης, καθώς και ένα πυριδινολικό δακτύλιο, ευνοώντας τη συναρμογή ιόντων νικελίου και “οξοφιλικών” λανθανιδών. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε η ακετυλακετόνη ως συνυποκαταστάτης εξαιτίας της γνωστής χηλικής της ικανότητας.

Τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  επιλέχθηκαν για: 1) την υψηλή σχάση μηδενικού πεδίου (Zero Field Splitting, ZFS) που εμφανίζουν σε ορισμένες γεωμετρίες 2) τις συχνά παρατηρούμενες σιδηρομαγνητικές συζεύξεις μεταξύ των ιόντων τους.

Τα ιόντα των λανθανιδών επιλέχθηκαν: 1) λόγω του υψηλού σπιν που διαθέτουν 2) λόγω της μαγνητικής τους ανισοτροπίας



Εικόνα 29. Οι υποκαταστάτες  $\text{H}_2\text{nic}$  (αριστερά) και  $\text{acacH}$  (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρούσα εργασία.



### III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### A. Αντιδραστήρια και διαλύτες

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες έγιναν υπό αερόβιες συνθήκες, και τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich).

#### B. Τεχνικές ανάλυσης

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

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

Οι κρυσταλλικές δομές που παρατίθενται επιλύθηκαν στο University of Wrocław, Department of Chemistry, Poland. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Xcalibur PX diffractometer, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα.

Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, University of Edinburgh, UK. Η θερμική εξάρτηση (300-5K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας των συμπλόκων με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID στο University of Edinburgh.

Οι οπτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο UV-Vis Perkin Elmer Lambda 950, και φασματοφωτόμετρο φθορισμού Jobin Yvon Horiba, FluoroMax-P (SPEX) του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας.

### Γ.Σύνθεση συμπλόκων

#### [Ni<sub>3</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](MeOH)<sub>3</sub> (**1**)

Σε MeOH (20 ml) προστέθηκαν H<sub>2</sub>nic (122 mg, 0.5 mmol), acacH (50 mg, 0.5 mmol), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (145 mg, 0.5 mmol) και περίσσεια NEt<sub>3</sub> (~ 2mmol). Το κυανό διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε για ανάδευση περίπου 60 λεπτά. Έπειτα από αργή εξάτμιση του διαλύματος προέκυψαν γαλάζιοι ραβδόμορφοι κρύσταλλοι σε απόδοση ~50%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH, κατόπιν αφέθηκαν για ξήρανση στον αέρα. Στοιχειακή ανάλυση του συμπλόκου (χωρίς διαλύτη): θεωρητικές τιμές για C<sub>51</sub>H<sub>72</sub>N<sub>6</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>17</sub>: C: 50.32 %, H: 5.96 %, N: 6.90 % πειραματικές: C: 50.98 %, H: 5.32 %, N: 7.21 %.

#### [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(nicO)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (**2 - 10**)

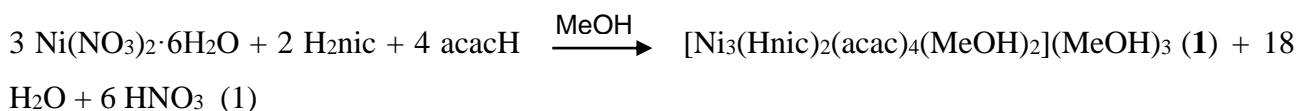
Σε MeOH (20 ml) προστέθηκαν H<sub>2</sub>nic (122 mg, 0.5 mmol), acacH (100 mg, 0.5 mmol) και περίσσεια NEt<sub>3</sub> (~ 2mmol). Ακολούθησε προσθήκη Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (225 mg, 0.5 mmol) (Ln: La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er και Y) και Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (145 mg, 0.5 mmol), και το ανοικτό πράσινο διάλυμα που προέκυψε αφέθηκε για ανάδευση για 60 λεπτά. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε απλή διήθηση, και από αργή εξάτμιση του διηθήματος σε θερμοκρασία δωματίου απομονώθηκαν πράσινοι τετράγωνοι κρύσταλλοι σε απόδοση ~60%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH και αφέθηκαν για ξήρανση στον αέρα. Στοιχειακή ανάλυση του συμπλόκου **2**, **5** και **7** (χωρίς διαλύτη). Για το σύμπλοκο **2** θεωρητικές τιμές C<sub>80</sub>H<sub>120</sub>N<sub>14</sub>Ni<sub>2</sub>La<sub>2</sub>O<sub>36</sub>: C: 42.72 %, H: 5.38 %, N: 8.72 % πειραματικές: C: 43.79 %, H: 4.48 %, N: 9.47 %. Για το σύμπλοκο **5** θεωρητικές τιμές C<sub>80</sub>H<sub>120</sub>N<sub>14</sub>Ni<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>36</sub>: C: 42.04 %, H: 5.29 %, N: 8.58 % πειραματικές: C: 43.01 %, H: 4.39 %, N: 9.32 %. Για το σύμπλοκο **7** θεωρητικές τιμές C<sub>80</sub>H<sub>120</sub>N<sub>14</sub>Ni<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>O<sub>36</sub>: C: 41.84 %, H: 5.27 %, N: 8.54 % πειραματικές: C: 42.81 %, H: 4.42 %, N: 9.29 %.



#### IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

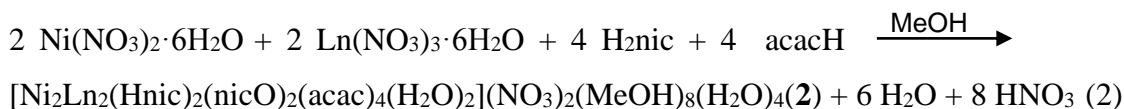
##### A. Συνθετική προσέγγιση

Από τη στοιχειομετρική αντίδραση 1 προέκυψε ο σχηματισμός του συμπλόκου  $[\text{Ni}_3(\text{Hnic})_2(\text{acac})_4(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})_3$  (**1**) σε θερμοκρασία δωματίου και αερόβιες συνθήκες:



Στο σύμπλοκο **1** οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται υπό τη μορφή  $\text{Hnic}^-$ , χωρίς να είναι πλήρως αποπρωτονιομένοι παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιήσαμε περίσσεια βάσης. Για αυτό το λόγο επαναλάβαμε την αντίδραση με περισσότερη ποσότητα  $\text{NEt}_3$ , καθώς και με ισοδύναμη ποσότητα  $\text{MeONa}$ . Στόχος μας ήταν να αποπρωτονιωθεί πλήρως όλη η ποσότητα του υποκαταστάτη προκειμένου να συναρμοστεί μεγαλύτερος αριθμός ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Το κρυσταλλικό προϊόν που προέκυψε μελετήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), καθώς και περίθλαση ακτίνων X σε δείγμα σκόνης (PXRD), όμως το προϊόν που απομονώθηκε ήταν ξανά το σύμπλοκο **1**. Έπειτα πραγματοποιήσαμε την ίδια αντίδραση σε διαλυτοθερμικές συνθήκες χωρίς να προκύψει κρυσταλλικό προϊόν ώστε να είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός του.

Προκειμένου να διερευνήσουμε το σύστημα παρουσία ιόντων λανθανιδών· επαναλάβαμε την αντίδραση 1 με την προσθήκη  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Από τη στοιχειομετρική αντίδραση 2 προέκυψε ο σχηματισμός του συμπλόκου  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{Hnic})_2(\text{nicO})_2(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_4$  (Ln: La (**2**), Pr (**3**), Sm (**4**), Gd (**5**), Tb (**6**), Dy (**7**), Ho (**8**), Er (**9**) και Y (**10**)) σε θερμοκρασία δωματίου και αερόβιες συνθήκες.

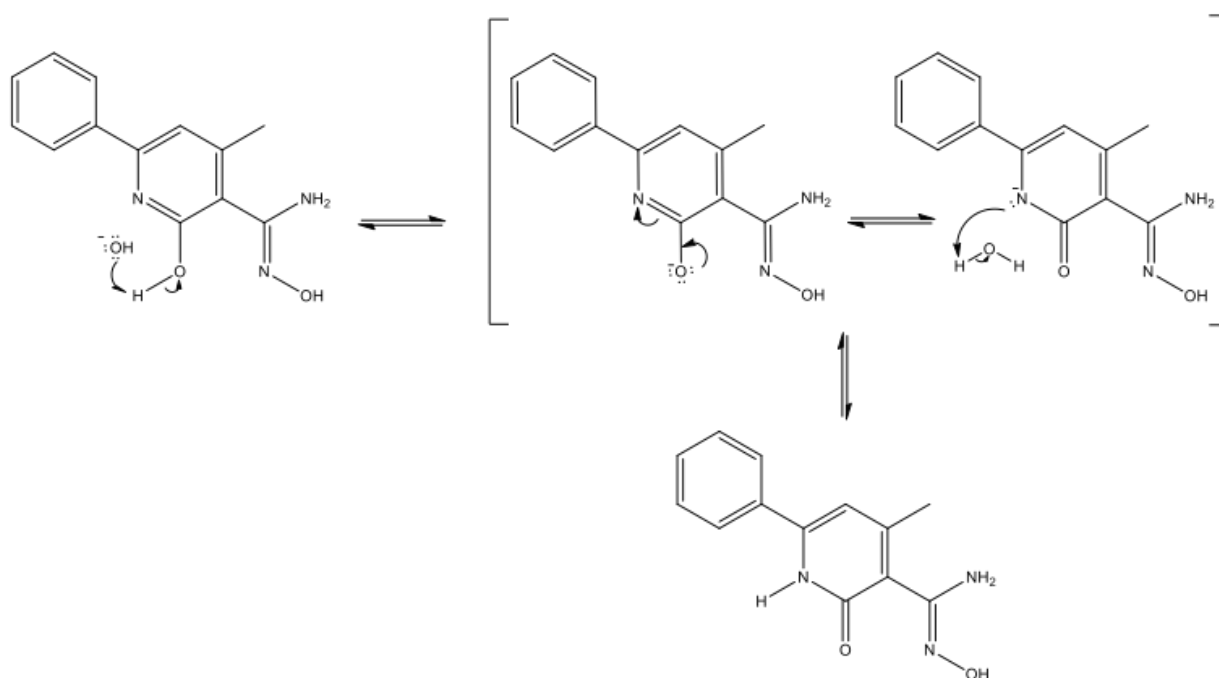


Αρχικά πραγματοποιήσαμε την αντίδραση χωρίς την προσθήκη ακετυλακετόνης, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, συνεχώς όμως παραλαμβάναμε αδιάλυτο ίζημα το οποίο δεν μπορέσαμε να χαρακτηρίσουμε. Πιθανόν αυτό να οφείλεται στο σχηματισμό κάποιου πολυμερούς του οποίου ο χαρακτηρισμός δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί, λόγω της μη-κρυσταλλικής μορφής του. Συνεπώς, για να σταματήσουμε τον πολυμερισμό του μορίου χρησιμοποιήσαμε το χηλικό υποκαταστάτη  $\text{acacH}$  στο σύστημα της αντίδρασης. Έπειτα από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του “συμπλόκου” **2** προσπαθήσαμε να αντικαταστήσουμε το χηλικό υποκαταστάτη με αιθυλενοδιαμίνη,  $\text{en}$ , αλλά πάλι δεν κατέστη δυνατή η απομόνωση

κρυσταλλικού προϊόντος πιθανόν λόγω της δύσκολης συναρμογής των αμινικών ατόμων N στα “οξοφιλικά” ιόντα λανθανιδίου.

Στη συνέχεια αποφασίσαμε να αλλάξουμε τις συνθήκες της αντίδρασης με στόχο την απομόνωση διαφορετικού προϊόντος, αλλά παρόλα αυτά η επανάληψη της αντίδρασης 2 σε διαλυτοθερμικές συνθήκες έδωσε άμορφο ίζημα του οποίου ο χαρακτηρισμός δεν ήταν δυνατός. Εφόσον παρατηρήσαμε ότι ο υποκαταστάτης δεν είχε αποπρωτονιωθεί πλήρως, επαναλάβαμε την αντίδραση με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας  $\text{NEt}_3$ , ωστόσο προέκυψε ξανά το “σύμπλοκο” **2** όπως βρέθηκε από το φάσμα IR και το διάγραμμα PXRD. Τέλος, με στόχο τη συναρμογή περισσότερων ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$  μεταβάλλαμε την αναλογία των μετάλλων στην αντίδραση από 1:1 σε 3:1 και 1:3, παρ’όλα αυτά καταλήγαμε συνεχώς στο σύμπλοκο **2**.

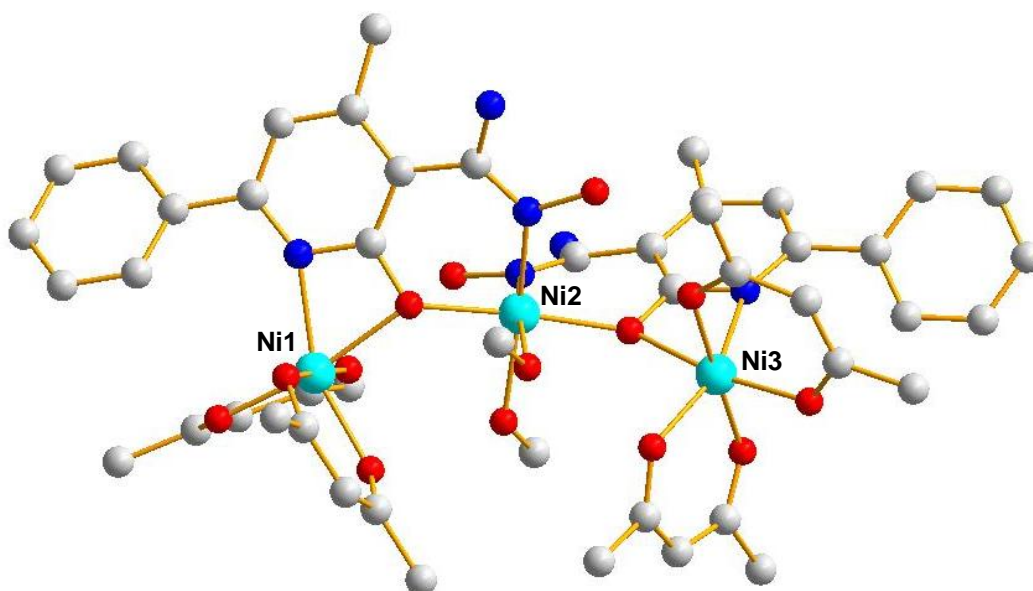
Παρατηρούμε ότι σε δύο από τα τέσσερα μόρια υποκαταστάτη του “συμπλόκου” **2** έλαβε χώρα ο παρακάτω μετασχηματισμός, κατά τον οποίο ο υποκαταστάτης υιοθετεί την κετονική του μορφή έπειτα από ταυτομέρεια ενόλης - κετόνης. Ο προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί και πραγματοποιείται σε βασικό περιβάλλον.



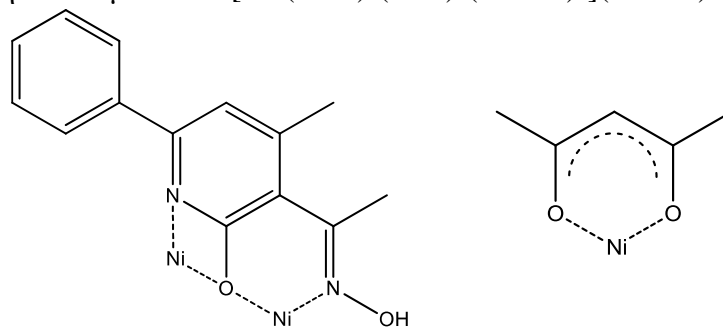
Εικόνα 30. Προτεινόμενος μηχανισμός μετασχηματισμού του υποκαταστάτη picH<sub>2</sub>, από την ενολική στην κετονική, picO, μορφή.

## B. Περιγραφή δομών

Το σύμπλοκο  $[\text{Ni}_3(\text{Hnic})_2(\text{acac})_4(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})_3$  (**1**) κρυσταλλώνει στην τρικλινή P-1 ομάδα συμμετρίας χώρου, με το μεταλλικό του πυρήνα να αποτελείται από  $[\text{Ni}_3(\mu\text{-O}_{\text{πυριδινολικό}})_2]^{4+}$  μονάδες. Τα τρία ιόντα νικελίου συγκρατούνται μεταξύ τους από δύο  $\text{Hnic}^-$  υποκαταστάτες, οι οποίοι συναρμόζονται με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu$  μέσω του ενολικού οξυγόνου, του πυριδινικού αζώτου και του οξιμικού αζώτου. Επιπλέον, δύο ακετυλακετονάτο υποκαταστάτες εντάσσονται χηλικά στα Ni1 και Ni3, η σφαίρα ένταξης των οποίων είναι  $\text{O}_5\text{N}$ . Τα Ni1 και Ni3 υιοθετούν αρκετά παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, λόγω της συναρμογής του N του πυριδινικού δακτυλίου και του ενολικού οξυγόνου στα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Έτσι, η γωνία  $\text{N}_{\text{πυριδινικό}} - \text{Ni} - \text{O}_{\text{ενολικό}}$  που δημιουργείται είναι  $\sim 62^\circ$ , σημαντικά μικρότερη από την αναμενόμενη των  $90^\circ$ . Η συναρμογή του υποκαταστάτη στο κεντρικό νικέλιο γίνεται μέσω του οξιμικού αζώτου και του O της ενόλης, ενώ το Ni2 ολοκληρώνει το περιβάλλον συναρμογής του με δύο τερματικά μόρια  $\text{MeOH}$ , υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία με σφαίρα ένταξης  $\text{cis-O}_4\text{N}_2$ . Επιπλέον, η απόσταση μεταξύ των  $\text{Ni1}\cdots\text{Ni2}$  και  $\text{Ni2}\cdots\text{Ni3}$  είναι  $3.823 \text{ \AA}$ .

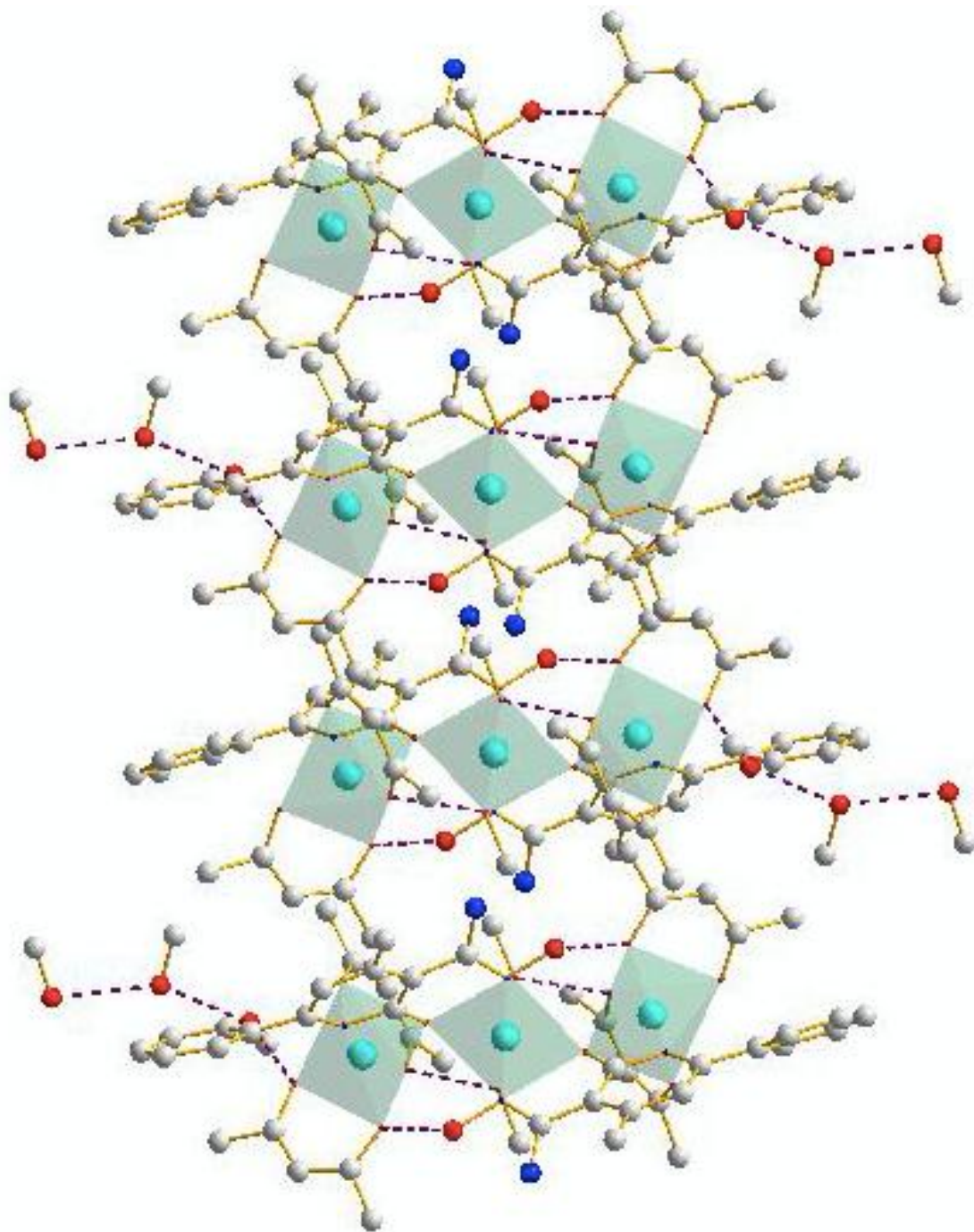


Εικόνα 31. Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_3(\text{Hnic})_2(\text{acac})_4(\text{MeOH})_2](\text{MeOH})_3$  (**1**·3MeOH)



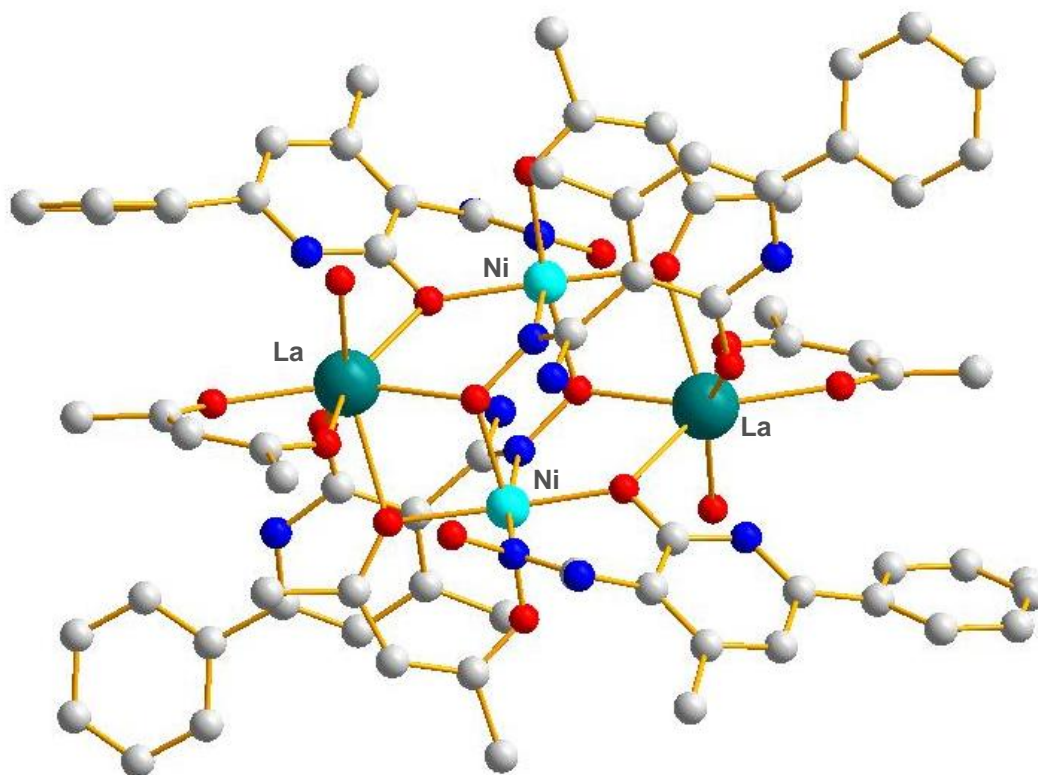
Εικόνα 32. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη ( $\text{H}_2\text{nic}$ ) και των ακετυλακετονάτο υποκαταστατών στο σύμπλοκο **1**.

Τέλος, στο σύμπλοκο **1** αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των Οακετυλακετονάτο ατόμων με τα συναρμοσμένα μόρια MeOH του κεντρικού νικελίου, καθώς και με τα μη-αποπρωτονιομένα οξμικά άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη. Επιπλέον, δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται μεταξύ των τριών συγκρυσταλλωμένων μορίων MeOH.



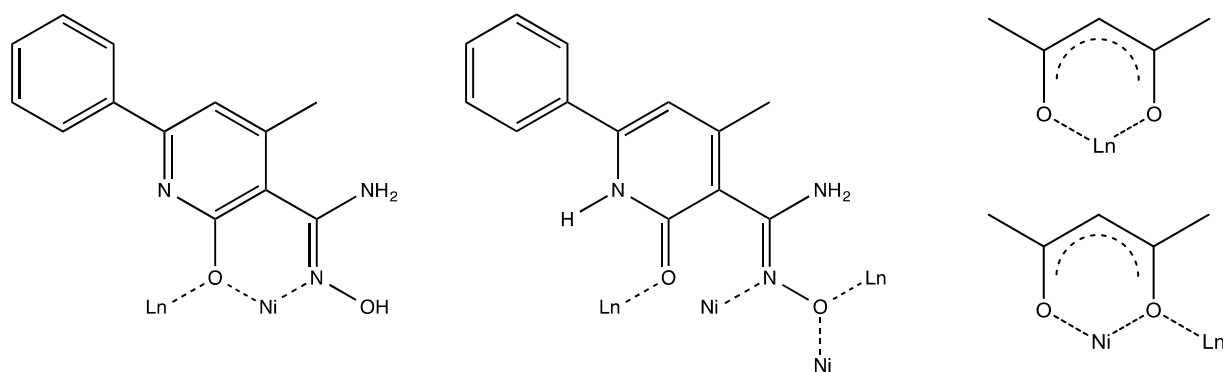
Εικόνα 33. Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια του συμπλόκου **1**. Με χρώματα μπλε απεικονίζονται τα πολύεδρα συναρμογής των ιόντων Ni<sup>II</sup>.

Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2** έχει ρομβική  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\eta^2:\eta^1:\mu_3\text{-NO})_2(\mu\text{-O}_{\text{πυριδινολικό}})_2(\eta^2:\eta^1:\mu\text{-acac})_2]$  διευθέτηση, ενώ μπορεί να περιγραφεί ως δύο ισόπλευρες τριγωνικές  $[\text{Ni}_2\text{Ln}(\eta^2:\eta^1:\mu_3\text{-NO})_2(\mu\text{-O}_{\text{πυριδινολικό}})(\eta^2:\eta^1:\mu\text{-acac})]$  υπομονάδες οι οποίες μοιράζονται μια πλευρά. Στο σύμπλοκο  $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2(\text{Hnic})_2(\text{nicO})_2(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_4$  (**2**) βρίσκουμε συγκρυσταλλωμένους δύο νιτράτο υποκαταστάτες που δρουν ως αντισταθμιστικά ιόντα, καθώς επίσης οκτώ μόρια MeOH και τέσσερα μόρια H<sub>2</sub>O.



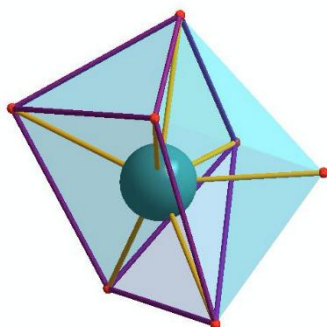
Εικόνα 34. Η δομή του συμπλόκου  $[\text{Ni}_2\text{La}_2(\text{Hnic})_2(\text{nicO})_2(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_8(\text{H}_2\text{O})_4$  ( $2 \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 8\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Τα μεταλλικά κέντρα συγκρατούνται από τέσσερις υποκαταστάτες, δύο εκ των οποίων συναρμόζονται μέσω του οξιμικού N και του οξυγόνου της 2-πυριδινόλης με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\mu$ . Επιλέον, δύο ακόμη υποκαταστάτες εντάσσονται με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_4$ , συνδέοντας όλα τα μεταλλικά κέντρα του συμπλόκου. Πιο συγκεκριμένα, ο υποκαταστάτης υιοθετεί την κετονική του μορφή, και συναρμόζεται μέσω των οξιμικών ατόμων αζώτου και οξυγόνου, καθώς και του κετονικού οξυγόνου. Επιπλέον, στην πλειάδα εντοπίζονται τέσσερις ακετυλακετονάτο υποκαταστάτες, δύο εκ των οποίων συναρμόζονται χηλικά σχηματίζοντας εξαμελή δακτύλιο σε κάθε ιόν  $\text{Ln}^{\text{III}}$ , ενώ οι υπόλοιποι γεφυρωτικά με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\mu$ .



Εικόνα 35. Οι τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη  $\text{picH}_2$ , που υιοθετούν τη μορφή  $\text{Hpic}^-$  και  $\text{picO}^-$ , καθώς και των ακετυλακετονάτο υποκαταστατών στο σύμπλοκο **2**.

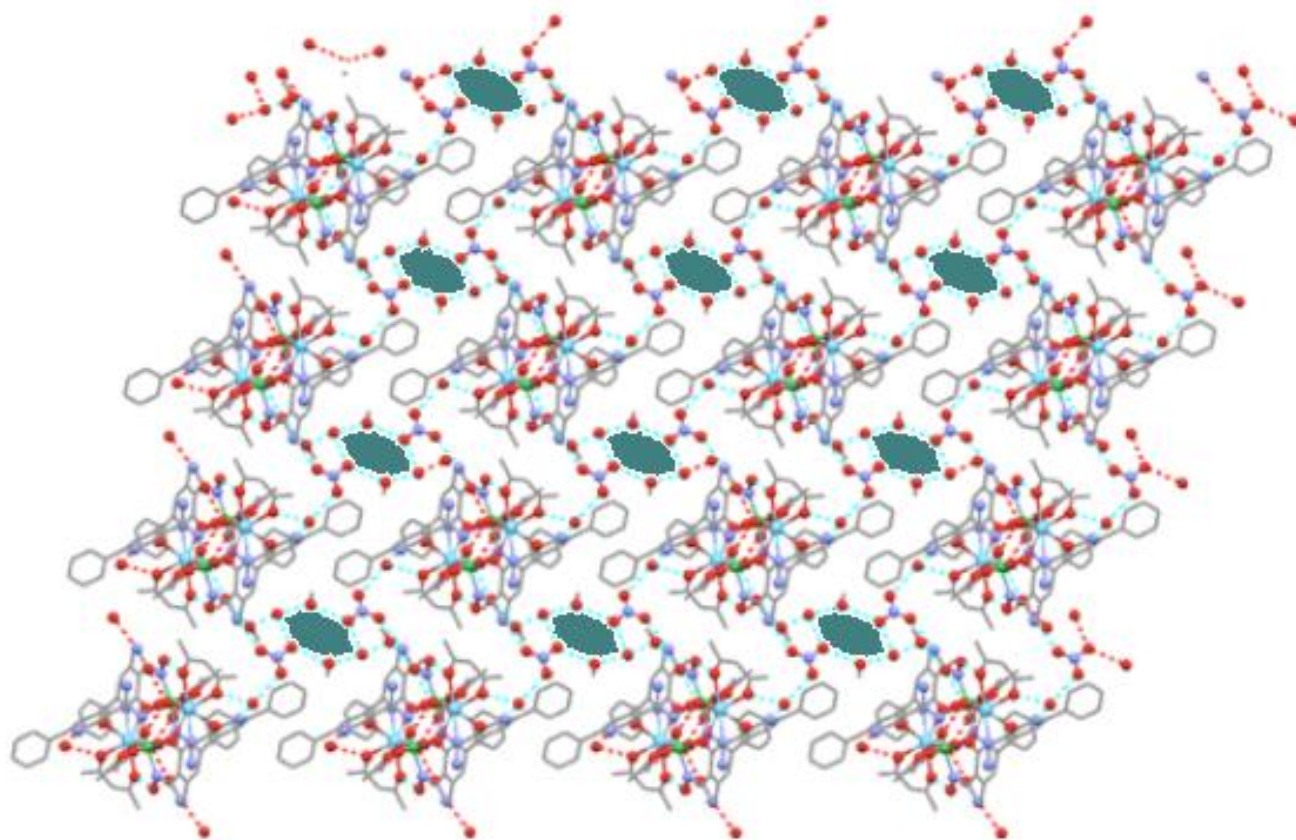
Επιπρόσθετα, ένα τερματικό μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  συμπληρώνει το περιβάλλον συναρμογής των ιόντων λανθανιδίου, με σφαίρα ένταξης  $\text{O}_7$  και γεωμετρία παραμορφωμένου τετραγωνικού μονοεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος. Κάθε ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι εξαενταγμένο, με σφαίρα συναρμογής  $\text{trans-O}_4\text{N}_2$  και υιοθετεί ελαφρά παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με το μέσο όρο των δεσμών  $\text{Ni} - \text{L}_{\text{N,O}}$  να βρίσκεται  $2.066 \text{ \AA}$ .



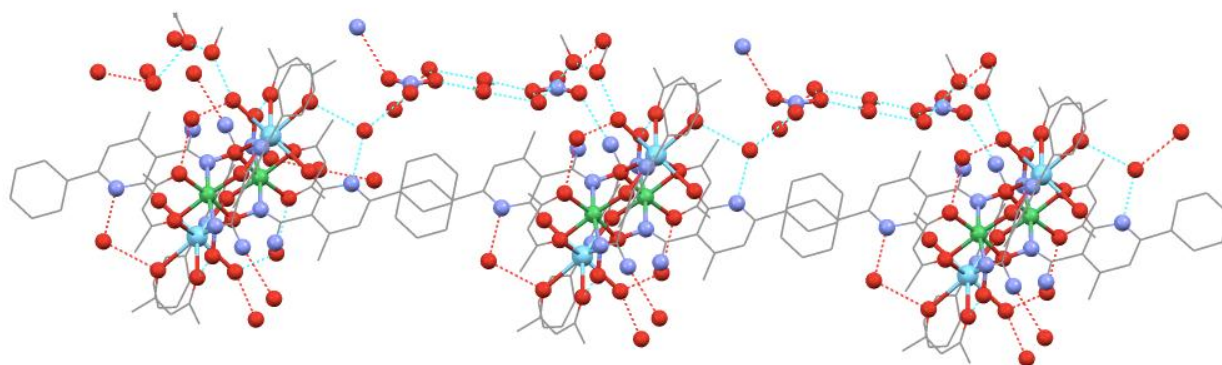
Εικόνα 36. Γεωμετρία παραμορφωμένου τετραγωνικού μονοεπιστεγασμένου τριγωνικού πρίσματος των τρισθενών λανθανιδών στο σύμπλοκο **2**.

Στο σύμπλοκο **2** αναπτύσσονται διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων διαλύτη και των ηλεκτραρνητικών ατόμων της πλειάδας. Τέτοιοι δεσμοί εμφανίζονται μεταξύ του πυριδινικού αζώτου, του ακετυλακετονάτο οξυγόνου και ενός μορίου νερού. Επίσης, δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ του ακετυλακετονάτο οξυγόνου, του συναρμοσμένου  $\text{H}_2\text{O}$  στα  $\text{Ln}^{\text{III}}$  και μιας συγκρυσταλλωμένης  $\text{MeOH}$ . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο σχηματισμός εξαμερών μονάδων μεταξύ μιας μεθανόλης, ενός μορίου νερού και ενός νιτράτο ανιόντος που ανήκουν στη μοναδιαία κυψελίδα της πλειάδας, καθώς και των αντίστοιχων μορίων της γειτονικής κυψελίδας. Η απόσταση μεταξύ του εξαμερούς της μια αλυσίδας και του εξαμερούς της παρακάτω αλυσίδας ισούται με  $12.956 \text{ \AA}$ . Επιπλέον, οι γωνίες της εξαμερούς μονάδας των διαλυτών είναι  $124.46^\circ$ ,  $132.66^\circ$  και  $102.39^\circ$ .





Εικόνα 37. Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια του συμπλόκου **2**.

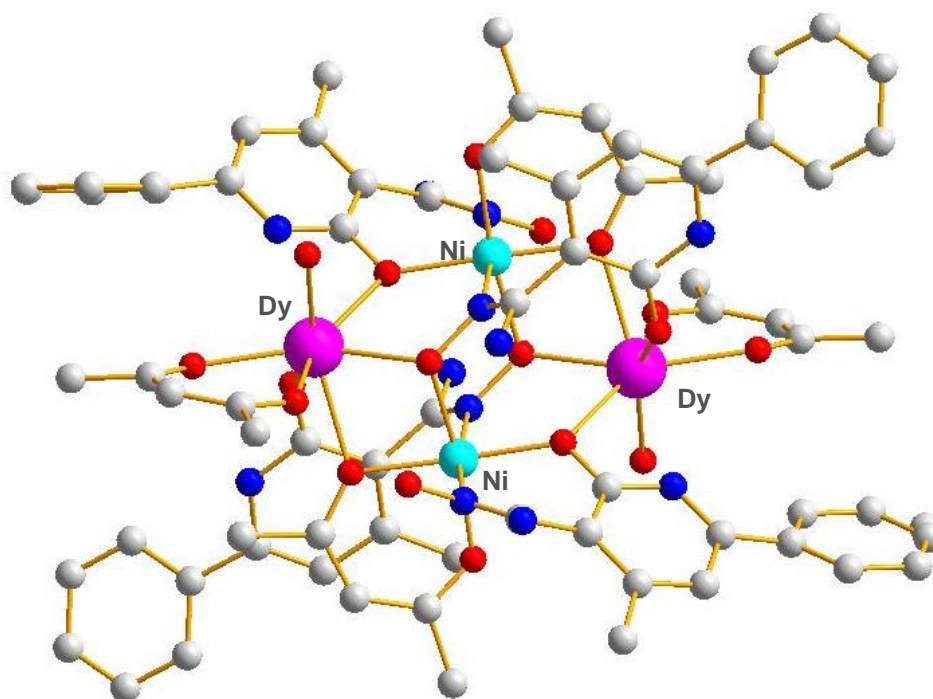


Εικόνα 38. Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στα μόρια του συμπλόκου **2**.

Τέλος, παρατηρούμε την ανάπτυξη  $\pi$  -  $\pi$  αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστάτη picO<sup>-</sup>. Οι δακτύλοι παρουσιάζονται μετατοπισμένοι, με την κορυφή του ενός να βρίσκεται κάθετα πάνω από το κέντρο του άλλου σε απόσταση 3.485 Å.



Ομοίως ο χαρακτηρισμός του συμπλόκου **7** πραγματοποιήθηκε μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X και η δομή του απεικονίζεται στην εικόνα 39.



Εικόνα 39. Η δομή του συμπλόκου  $[Ni_2Dy_2(Hnic)_2(nicO)_2(acac)_4(H_2O)_2](NO_3)_2(MeOH)_8(H_2O)_4$  ( $2 \cdot 2NO_3 \cdot 8MeOH \cdot 4H_2O$ ).

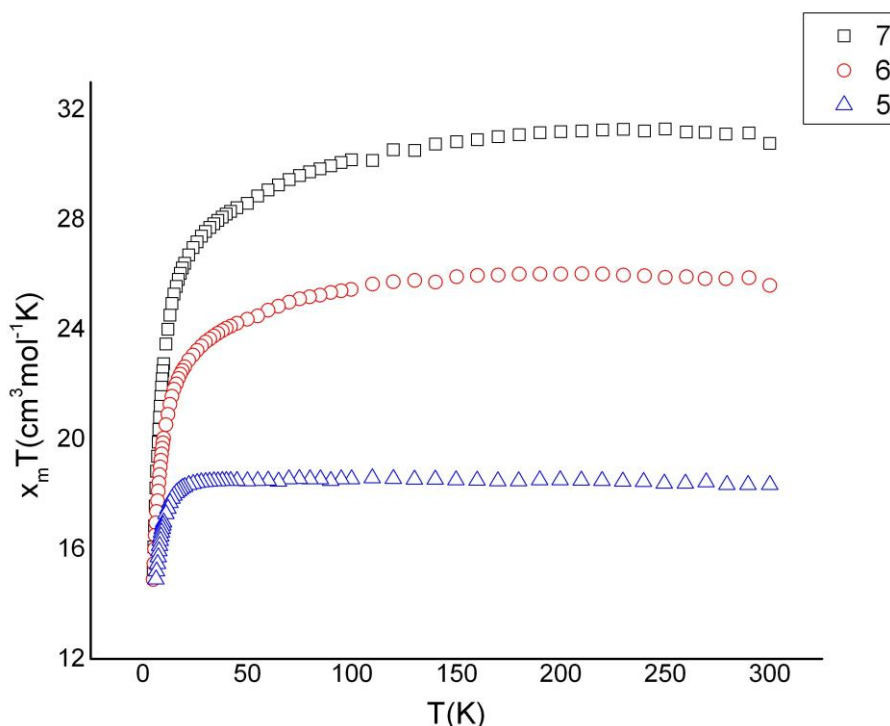
Στον Πίνακα 1 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **2** και **7**, ενώ , στους Πίνακες 4 και 5, παρουσιάζονται τα μήκη δεσμών, οι γωνίες μεταξύ των ατόμων καθώς και οι αποστάσεις των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται (παράρτημα). Η δομή των συμπλόκων **3**, **4**, **5**, **6**, **8**, **9**, και **10** επιβεβαιώθηκε με Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγμα σκόνης, το οποίο παρατίθεται στο Παράρτημα της εργασίας.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>7</b>
Formula	$C_{51}H_{72}N_6Ni_3O_{17}$	$C_{80}H_{120}N_{14}Ni_2La_2O_{36}$	$C_{80}H_{120}N_{14}Ni_2Dy_2O_{36}$
Mw	1217.28	2249.14	2296.32
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic
Space Group	P-1	P-1	P-1
a/Å	13.507(4)	12.956(4)	11.791(3)
b/Å	14.026(4)	14.154(4)	14.748(4)
c/Å	16.918(5)	14.548(4)	16.054(4)

$\alpha/^\circ$	71.93(3)	101.95(4)	102.96(2)
$\beta/^\circ$	67.22(4)	91.28(5)	95.99(2)
$\gamma/^\circ$	88.60(2)	109.64(5)	95.59(2)
$V/\text{\AA}^3$	2792.6(18)	2445.9(12)	2684.6(12)
$Z$	2	1	1
T/K	100(2)	80(2)	120(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
$D_C/\text{g cm}^{-3}$	1.448	1.527	1.664
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	1.08	1.32	2.11
Meas./indep.( $R_{\text{int}}$ )refl.	13374(0.034)	11262(0.078)	13172(0.074)
Obs. refl [ $1.2\sigma(I)$ ]	10986	7248	8522
wR2	0.138	0.167	0.101
R1	0.049	0.075	0.052
Goodness of fit on $F^2$	1.09	1.00	1.00
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.22, - 0.92	3.15, - 2.16	0.78, - 0.95

### Γ. Μαγνητικές μετρήσεις

Για τα σύμπλοκα **5**, **6** και **7** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού πεδίου 0.1T (dc) και σε εύρος θερμοκρασιών 5 - 300 K. Το διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_m T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται στην Εικόνα 40. Παρατηρούμε ότι το γινόμενο  $\chi_m T$  και για τα τρία σύμπλοκα μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας.

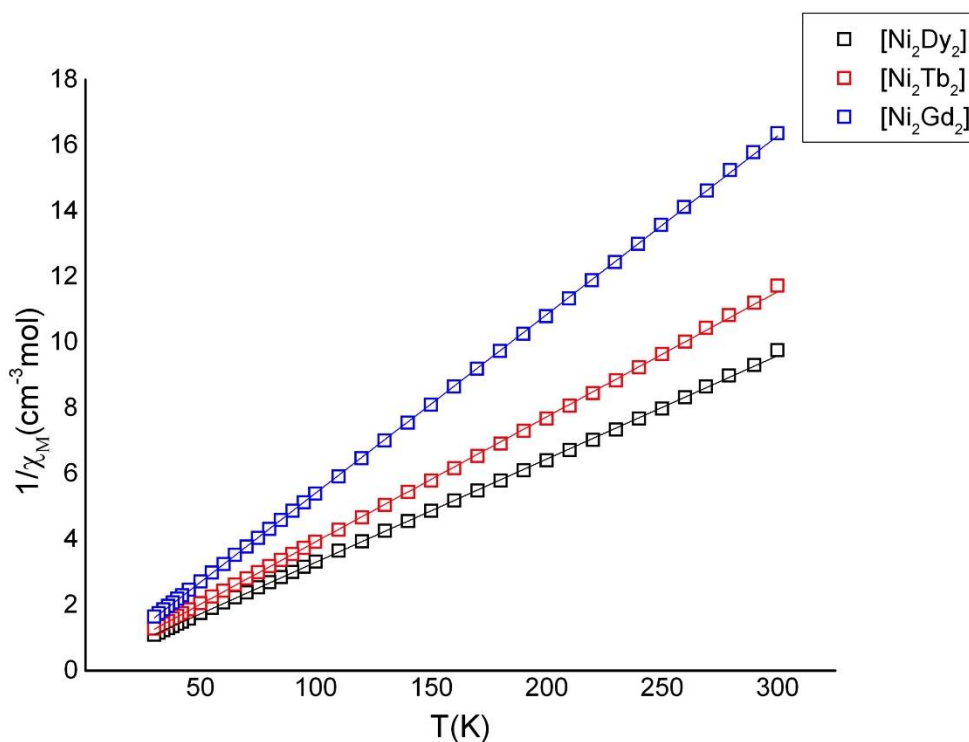


Εικόνα 40. Διάγραμμα  $\chi_m T$  συναρτήσει  $T$  και για τα τρία σύμπλοκα **5**, **6** και **7**, σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K.

Η τιμή του γινομένου της  $\chi_m T$  για το σύμπλοκο **5** στους 300 K βρέθηκε  $18.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή  $17.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  για δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δύο ιόντα  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $\text{Gd}^{\text{III}}$ :  $S = 7/2$ ,  $L = 0$ ,  $J = 7/2$ , και  $g = 2$ ) τα οποία δεν αλληλεπιδρούν. Παρατηρούμε ότι η  $\chi_m T$  παραμένει σχεδόν σταθερή μέχρι τους  $\sim 30 \text{ K}$ , ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 30 K εμφανίζεται απότομη μείωση της  $\chi_m T$ , η οποία λαμβάνει την ελάχιστη τιμή  $13.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 5 K. Αντίστοιχα, για το σύμπλοκο **6** ( $\text{Tb}^{\text{III}}$ :  $S = 3$ ,  $L = 3$ ,  $J = 6$ , και  $g = 3/2$ ) η τιμή της  $\chi_m T$  στους 300 K είναι  $25.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , αρκετά κοντά στην θεωρητική  $25.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Μέχρι τους 150 K η τιμή της  $\chi_m T$  παραμένει σχεδόν σταθερή, ωστόσο καθώς το δείγμα ψύχεται παρατηρούμε σταδιακή μείωση του γινομένου της  $\chi_m T$  με την ελάχιστη τιμή στους 5 K να είναι  $14.89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Τέλος, για το σύμπλοκο **7** ( $\text{Dy}^{\text{III}}$ :  $S = 5/2$ ,  $L = 5$ ,  $J = 15/2$ , και  $g = 4/3$ ) στους 300 K η τιμή της  $\chi_m T$  βρέθηκε  $30.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , ελάχιστα μεγαλύτερη από την θεωρητική τιμή  $30.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  που αναμέναμε για

δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δύο ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  που δεν αλληλεπιδρούν. Το γινόμενο της  $\chi_{\text{M}}$  στο σύμπλοκο **7** μειώνεται πιο απότομα καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, και λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του  $15.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους  $5 \text{ K}$ .

Έπειτα πραγματοποιήσαμε ανάλυση Curie-Weiss για να προσδιορίσουμε το είδος των κυρίαρχων μαγνητικών αλληλεπιδράσεων των συμπλόκων. Από το διάγραμμα  $1/\chi_{\text{M}}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας (Εικόνα 41) και την εξίσωση Curie-Weiss,  $\chi_{\text{M}} = C / (T - \theta)$  καταφέραμε να προσδιορίσουμε τη σταθερά Weiss,  $\theta$ . Θετικές τιμές της σταθεράς  $\theta$  υποδηλώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ αρνητικές τιμές της σταθεράς  $\theta$  υποδηλώνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.



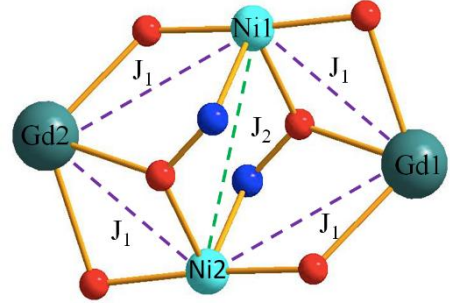
Εικόνα 41. Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **5**, **6** και **7**, οι τιμές της σταθεράς Weiss βρέθηκαν  $\theta = 1.02 \text{ K}$ ,  $\theta = - 2.73 \text{ K}$  και  $\theta = - 5.19 \text{ K}$  αντίστοιχα.

Για το σύμπλοκο **5** η τιμή της σταθεράς  $\theta$  υπολογίστηκε  $1.02 \text{ K}$ , γεγονός που υποδηλώνει κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του συμπλόκου. Η τιμή της σταθεράς Weiss για το σύμπλοκο **6** βρέθηκε  $\theta = - 2.73 \text{ K}$  και για το σύμπλοκο **7**  $\theta = - 5.19 \text{ K}$ , με την αρνητική τιμή της σταθεράς να υποδηλώνει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι τόσο κατά τη γραφική παράσταση  $\chi_{\text{M}}$  συναρτήσει  $T$ , όσο και κατά την ανάλυση Curie - Weiss δεν μπορούμε να παραβλέψουμε την αποπληθυσμοποίηση (depopulation) των ενεργειακών υποεπιπέδων Stark. Συνεπώς, η ορθότητα των αποτελεσμάτων της ανάλυσης δεν είναι εξασφαλισμένη.

Στη συνέχεια για το σύμπλοκο **5** με στόχο την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων της μαγνητικής επιδεικτικότητας, έγινε χρήση της μεθόδου Kambe Vector<sup>53</sup> για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck<sup>54</sup>. Υιοθετήθηκε Χαμιλτονιανή εξίσωση με δύο όρους μαγνητικής αλληλεπίδρασης:

$$\hat{H} = - 2J_1 (\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_4) - 2J_2 (\hat{S}_1\hat{S}_3) \quad (12)$$

Με την Χαμιλτονιανή εξίσωση 12 θεωρούμε ότι τα ιόντα Ni<sup>II</sup> ( $S = 1$ ) επικοινωνούν με τα ιόντα Gd<sup>III</sup> ( $S = 7/2$ ) με  $J_1$  μαγνητική αλληλεπίδραση, τα Ni1 - Gd1 και Ni2 - Gd2 συνδέονται μέσω δύο  $\mu$ -O γεφυρών οι οποίες προέρχονται από i) τον ακετυλακετονάτο υποκαταστάτη και ii) το οξιμικό οξυγόνο του υποκαταστάτη. Επιπλέον, τα Ni1 - Gd2 και Ni2 - Gd1 γεφυρώνονται μέσω i) του ενολικού οξυγόνου με χηλικό τρόπο και ii) της οξιμικής ομάδας -N-O- του υποκαταστάτη Hpic<sup>-</sup>. Τα ιόντα Ni<sup>II</sup> επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω αλληλεπίδρασης  $J_2$ , τα οποία γεφυρώνονται από δύο οξιμάτο υποκαταστάτες που συναρμολογούνται με τρόπο  $\eta^2:\eta^1:\mu_3$ .



Για την επίλυση της παραπάνω χαμιλτονιανής:

$$\text{ορίζουμε ως } \hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \quad (13),$$

$$\text{επίσης θέτουμε ως } \hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 \quad (14) \text{ και } \hat{S}_B = \hat{S}_2 + \hat{S}_4 \quad (15)$$

$$\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 \Rightarrow \hat{S}_A^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_3^2 + 2\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (16)$$

επομένως από τις εξισώσεις 13 , 14 και 15 προκύπτει  $\hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_B$

$$\hat{S}_T^2 = (\hat{S}_A + \hat{S}_B)^2 \Rightarrow \hat{S}_T^2 = \hat{S}_A^2 + \hat{S}_B^2 + 2\hat{S}_A\hat{S}_B$$

Έπειτα από εφαρμογή της ιδιότητας  $\hat{a}^2 = a(a + 1)$  στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

$$S_T(S_T + 1) = S_A(S_A + 1) + S_B(S_B + 1) + 2(\hat{S}_1 + \hat{S}_3)(\hat{S}_2 + \hat{S}_4) \Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_A(S_A + 1) + S_B(S_B + 1) + 2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_4)$$

Επιπλέον, εφαρμόζουμε την ιδιότητα  $\hat{a}^2 = a(a + 1)$  στην εξίσωση 16

$$S_A(S_A + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_3(S_3 + 1) + 2\hat{S}_1\hat{S}_3$$

Αντικαθιστούμε τους όρους 2 ( $\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_1\hat{S}_4$ ) και  $2\hat{S}_1\hat{S}_3$  στην εξίσωση 12 και προκύπτει η χαμιλτονιανή:

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

Από την εξίσωση 17 βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και για κάθε κατάσταση  $S_A$  και  $S_B$  σύμφωνα με τον πίνακα 2:

$S_A$	$S_B$	$S_T$	$E(S_T, S_A, S_B)$
2	7	9	-28J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		8	-10J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		7	6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		6	20J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		5	32J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
2	6	8	-24J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		7	-8J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		6	6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		5	18J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		4	28J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
2	5	7	-20J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		6	-6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		5	6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		4	16J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		3	24J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
2	4	6	-16J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		5	-4J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		4	6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		3	14J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		2	20J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
2	3	5	-12J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		4	-2J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>
		3	6J <sub>1</sub> - 2J <sub>2</sub>

		2	$12J_1 - 2J_2$
		1	$16J_1 - 2J_2$
2	2	4	$-8J_1 - 2J_2$
		3	$0J_1 - 2J_2$
		2	$6J_1 - 2J_2$
		1	$10J_1 - 2J_2$
		0	$12J_1 - 2J_2$
2	1	3	$-4J_1 - 2J_2$
		2	$2J_1 - 2J_2$
		1	$6J_1 - 2J_2$
2	0	2	$0J_1 - 2J_2$
1	7	8	$-14J_1 + 2J_2$
		7	$2J_1 + 2J_2$
		6	$16J_1 + 2J_2$
1	6	7	$-12J_1 + 2J_2$
		6	$2J_1 + 2J_2$
		5	$14J_1 + 2J_2$
1	5	6	$-10J_1 + 2J_2$
		5	$2J_1 + 2J_2$
		4	$12J_1 + 2J_2$
1	4	5	$-8J_1 + 2J_2$
		4	$2J_1 + 2J_2$
		3	$10J_1 + 2J_2$
1	3	4	$-6J_1 + 2J_2$
		3	$2J_1 + 2J_2$
		2	$8J_1 + 2J_2$
1	2	3	$-4J_1 + 2J_2$
		2	$2J_1 + 2J_2$
		1	$6J_1 + 2J_2$
1	1	2	$-2J_1 + 2J_2$



		1	$2J_1 + 2J_2$
		0	$4J_1 + 2J_2$
1	0	1	$0J_1 + 2J_2$
0	7	7	$0J_1 + 4J_2$
0	6	6	$0J_1 + 4J_2$
0	5	5	$0J_1 + 4J_2$
0	4	4	$0J_1 + 4J_2$
0	3	3	$0J_1 + 4J_2$
0	2	2	$0J_1 + 4J_2$
0	1	1	$0J_1 + 4J_2$
0	0	0	$0J_1 + 4J_2$

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για το τετραπυρηνικό σύμπλοκο 5

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

και θέτουμε  $C = \frac{N\beta^2 g^2}{3K_B T}$

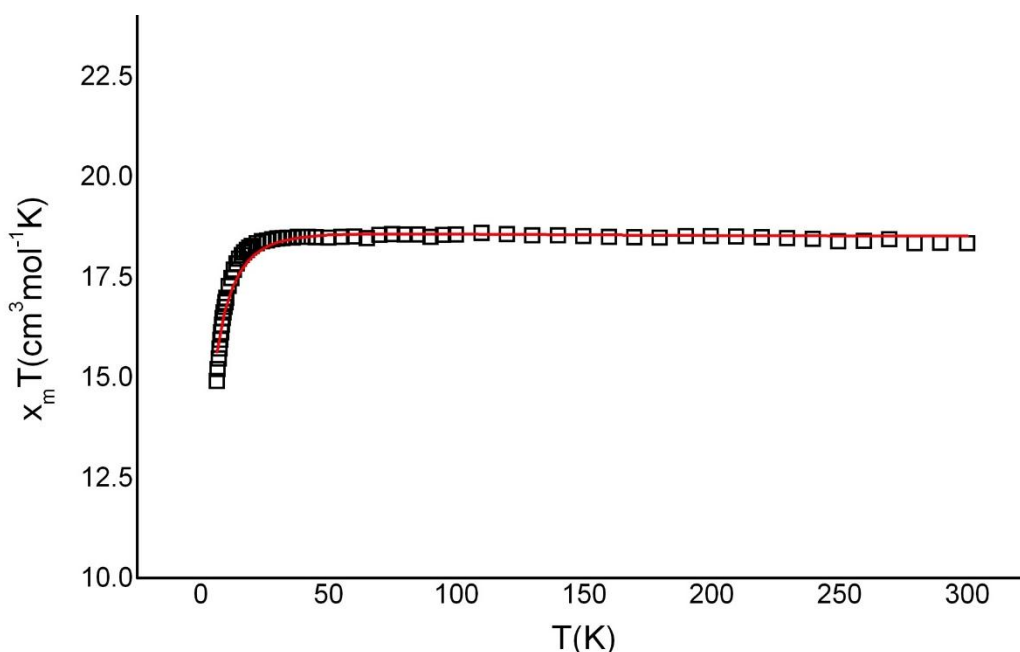
οπότε προκύπτει η εξίσωση  $\chi = C \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A,S_B}}{K_B T}}}{\sum (2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T,S_A,S_B}}{K_B T}}}$

έπειτα από αντικατάσταση των τιμών  $S_T$  και  $E_{S_T,S_A,S_B}$  που φαίνονται στον πίνακα 2 προκύπτει η παρακάτω εξίσωση Van Vleck (18):

$$x=C^* \begin{pmatrix} 1710e^{28J_1+2J_2}+1224e^{24J_1+2J_2}+840e^{20J_1+2J_2}+546e^{16J_1+2J_2}+330e^{12J_1+2J_2}+1224e^{10J_1+2J_2}+1020e^{8J_1+2J_2} \\ +546e^{6J_1+2J_2}+414e^{4J_1+2J_2}+180e^{2J_1+2J_2}+114e^{2J_2}+30e^{-2J_1+2J_2}+2016e^{-6J_1+2J_2}+6e^{-10J_1+2J_2} \\ +30e^{-12J_1+2J_2}+84e^{-14J_1+2J_2}+186e^{-16J_1+2J_2}+330e^{-18J_1+2J_2}+576e^{-20J_1+2J_2}+84e^{-24J_1+2J_2}+180e^{-28J_1+2J_2} \\ +330e^{-32J_1+2J_2}+1224e^{14J_1-2J_2}+840e^{12J_1-2J_2}+546e^{10J_1-2J_2}+330e^{8J_1-2J_2}+180e^{6J_1-2J_2}+84e^{4J_1-2J_2} \\ +30e^{2J_1-2J_2}+6e^{-2J_2}+2016e^{-2J_1-2J_2}+6e^{-6J_1-2J_2}+30e^{-8J_1-2J_2}+84e^{-10J_1-2J_2}+180e^{-12J_1-2J_2}+330e^{-14J_1-2J_2} \\ +546e^{-16J_1-2J_2}+2016e^{-4J_2} \end{pmatrix}$$

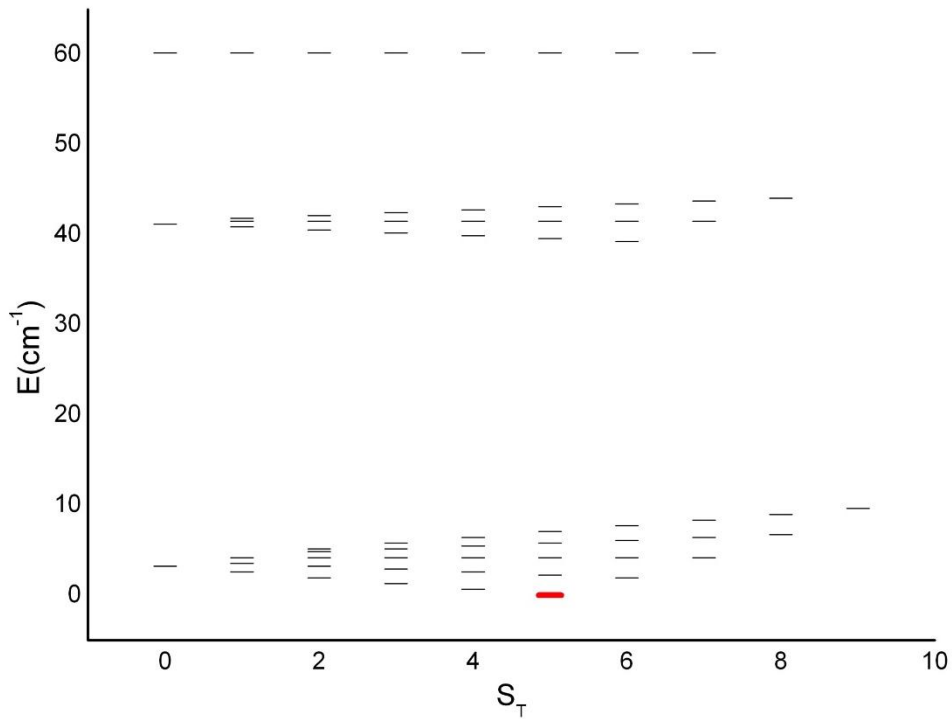
$$\begin{pmatrix} 19e^{28J_1+2J_2}+17e^{24J_1+2J_2}+15e^{20J_1+2J_2}+13e^{16J_1+2J_2}+11e^{12J_1+2J_2}+17e^{10J_1+2J_2}+24e^{8J_1+2J_2}+13e^{6J_1+2J_2} \\ +18e^{4J_1+2J_2}+9e^{2J_1+2J_2}+12e^{2J_2}+5e^{-2J_1+2J_2}+63e^{-6J_1+2J_2}+3e^{-10J_1+2J_2}+6e^{-12J_1+2J_2}+7e^{-14J_1+2J_2}+12e^{-16J_1+2J_2} \\ +11e^{-18J_1+2J_2}+18e^{-20J_1+2J_2}+7e^{-24J_1+2J_2}+9e^{-28J_1+2J_2}+11e^{-32J_1+2J_2}+17e^{14J_1-2J_2}+15e^{12J_1-2J_2}+13e^{10J_1-2J_2} \\ +11e^{8J_1-2J_2}+9e^{6J_1-2J_2}+7e^{4J_1-2J_2}+5e^{2J_1-2J_2}+3e^{-2J_2}+63e^{-2J_1-2J_2}+e^{-4J_1-2J_2}+3e^{-6J_1-2J_2}+5e^{-8J_1-2J_2}+7e^{-10J_1-2J_2} \\ +9e^{-12J_1-2J_2}+11e^{-14J_1-2J_2}+13e^{-16J_1-2J_2}+63e^{-4J_2} \end{pmatrix}$$

Από την εφαρμογή της εξίσωσης 18 στις πειραματικές τιμές προκύπτει το διάγραμμα της Εικόνας 42, καθώς υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $J_1 = -0.16 \text{ cm}^{-1}$  και  $J_2 = 9.24 \text{ cm}^{-1}$  με  $g = 2.04$ .



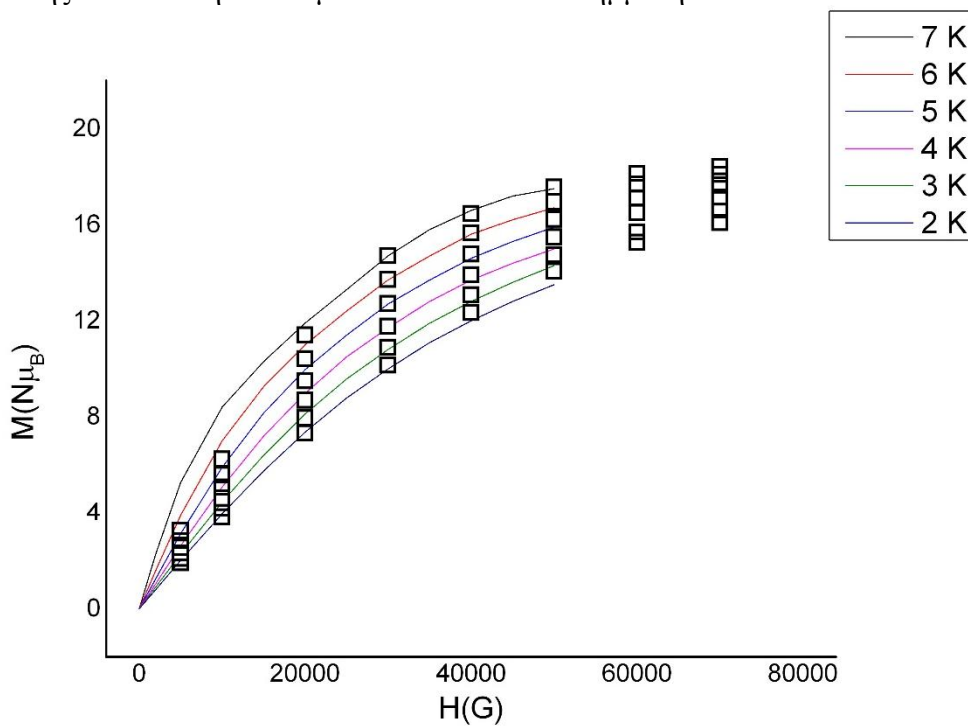
Εικόνα 42. Διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο **5**, η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στην προσαρμογή της εξίσωσης 17 στα πειραματικά δεδομένα σε εύρος θερμοκρασιών 5 - 300 K.

Με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi κατασκευάστηκε το ενεργειακό διάγραμμα κατανομής των καταστάσεων του σπιν για το σύμπλοκο **5**. Το παρακάτω διάγραμμα κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τις τιμές  $J_1 = -0.16 \text{ cm}^{-1}$  και  $J_2 = 9.24 \text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες προήλθαν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για την εύρεση του σπιν θεμελιώδους κατάστασης καθώς και των διεγερμένων. Η τιμή βασικής κατάστασης βρέθηκε  $S = 5$ , με την πρώτη διεγερμένη  $S = 4$  να εντοπίζεται μόλις  $0.64 \text{ cm}^{-1}$  ενεργειακά υψηλότερα.



Εικόνα 43. Διάγραμμα κατανομής των καταστάσεων σπιν του συμπλόκου **5** συναρτήσει της ενέργειας. Με κόκκινο χρώμα διακρίνεται η βασική κατάσταση  $S = 5$ .

Επιπλέον, μετρήσεις “ανηγμένης” μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν για το σύμπλοκο **5** σε μαγνητικό πεδίο εύρους 0.5 - 7 των πειραματικών δεδομένων, γεγονός που υποδεικνύει ότι δεν είναι μόνο η θεμελιώδης κατάσταση του συμπλόκου είναι κατειλημμένη.

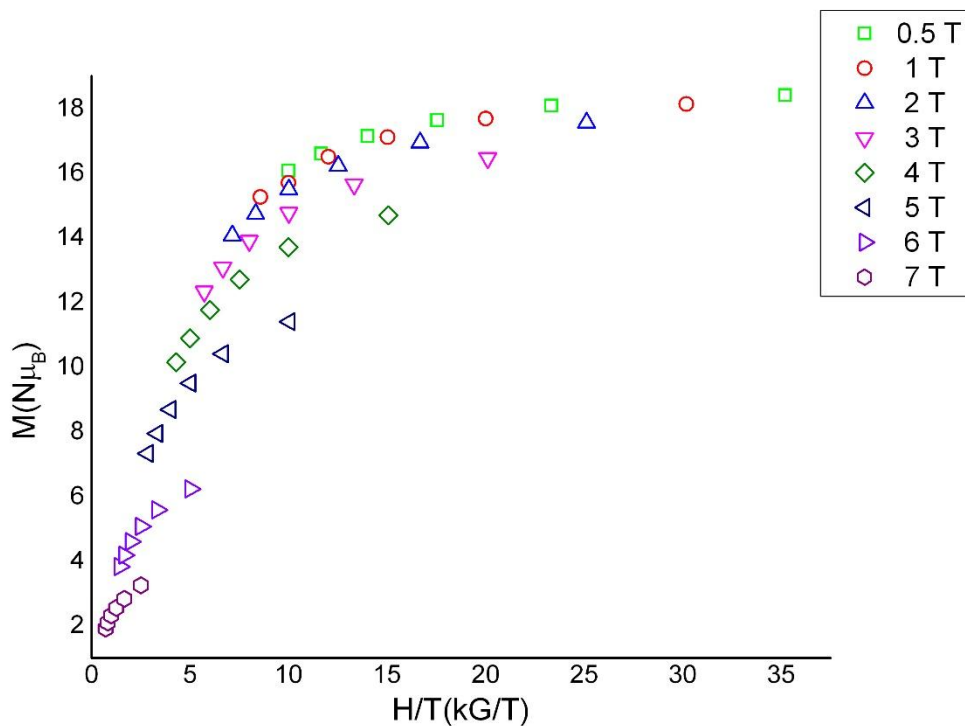


Εικόνα 44. Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για το σύμπλοκο **5** σε εύρος πεδίου 0.5 - 7 T και θερμοκρασιών 2 - 7 K. Οι γραμμές αντιπροσωπεύουν

προσομοίωση των ισόθερμων μαγνήτισης σε εύρος πεδίου 1 - 5 T και εύρος θερμοκρασίας 2 - 7 K (επάνω προς τα κάτω), υποθέτοντας τις παραμέτρους που λαμβάνονται από την προσαρμογή της dc μαγνητικής επιδεκτικότητας.

Ωστόσο, καταφέραμε να προσομοιάσουμε επιτυχώς τα δεδομένα στο διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου σε εύρος πεδίου 3 - 5 T, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους που βρέθηκαν από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας (dc) και το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi.

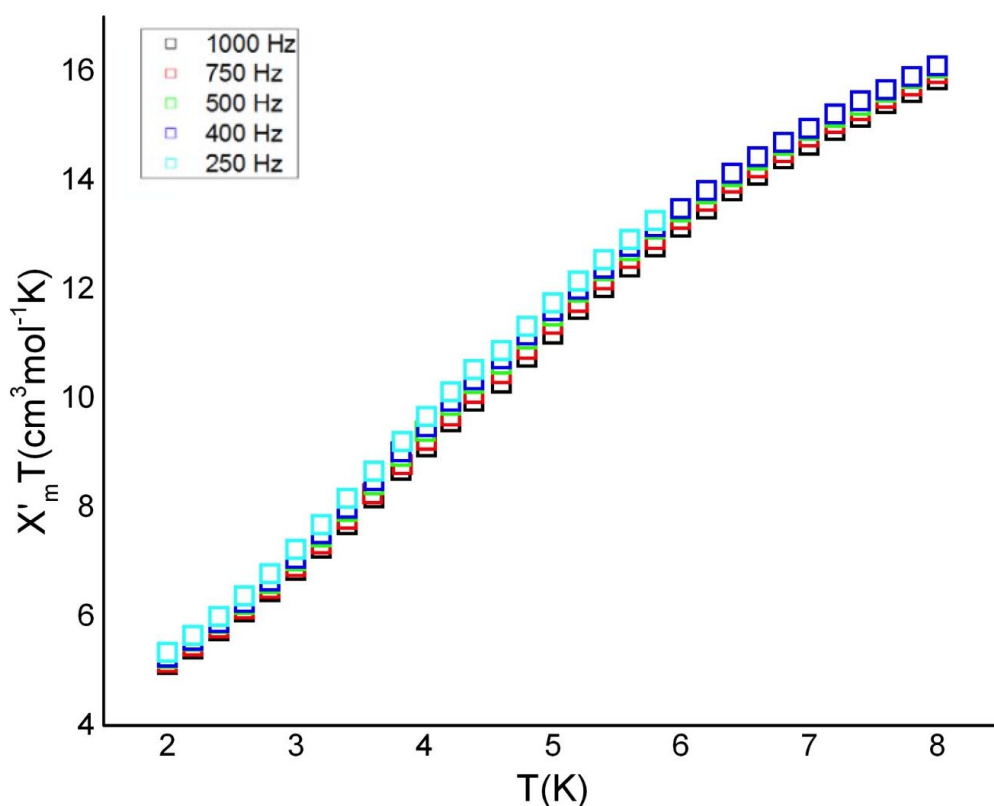
Στην Εικόνα 44 παρουσιάζεται για το σύμπλοκο 5 το διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του πηλίκου του μαγνητικού πεδίου προς την θερμοκρασία. Στο διάγραμμα αυτό δεν κατέστη εφικτή η προσαρμογή των δεδομένων, πιθανόν λόγω αύξησης του πληθυσμού των διεγερμένων καταστάσεων με αύξηση της θερμοκρασίας.



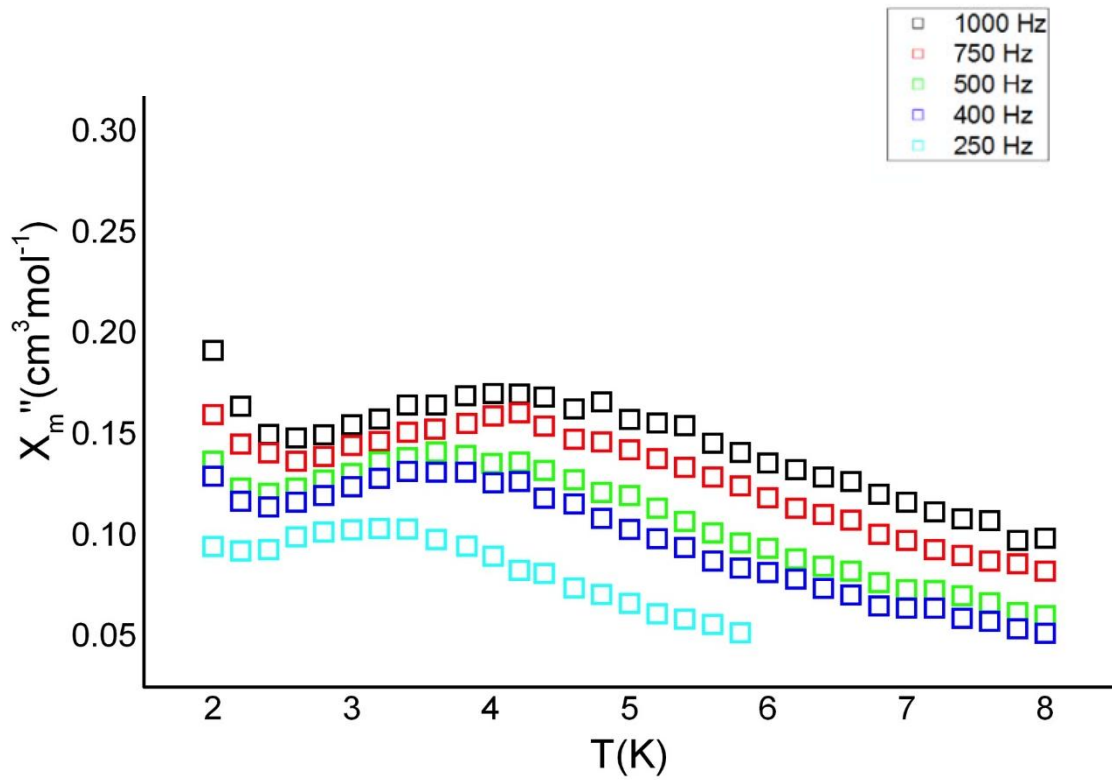
Εικόνα 45. Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει, του πηλίκου H/T για το σύμπλοκο 5, σε εύρος θερμοκρασιών 2 - 7 K και εύρος πεδίου 0.5 - 7 T.

Στα σύμπλοκα 6, 7 πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) έντασης 3.5 G, στην περιοχή θερμοκρασιών 2 - 8 K και σε εύρος συχνοτήτων 200 - 1000 Hz. Τα εντός (χμ') και εκτός (χμ'') φάσης σήματα για το σύμπλοκο 7

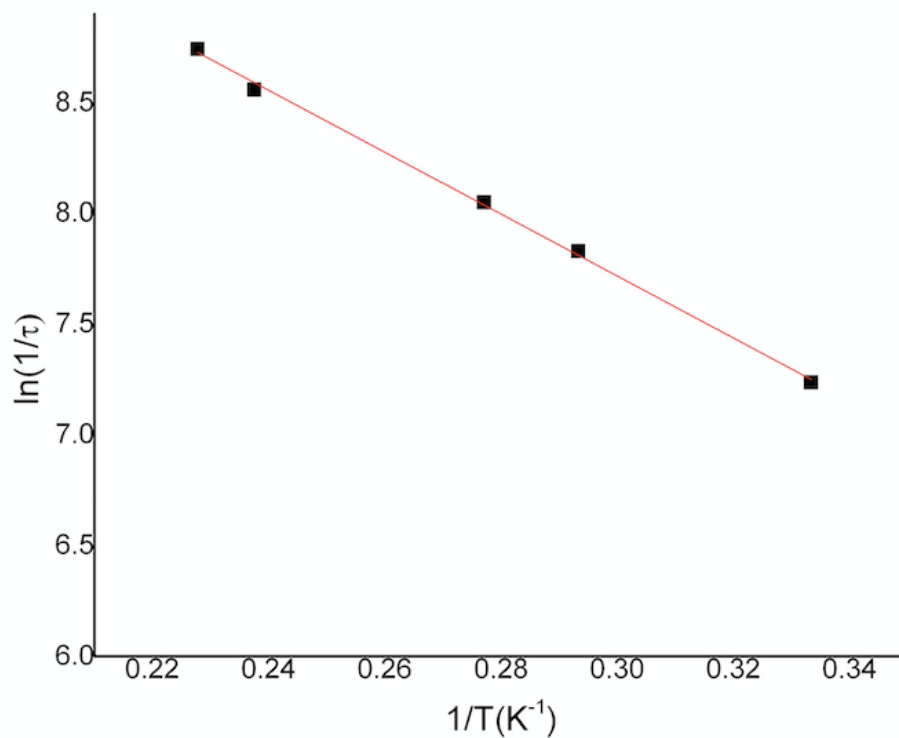
φαίνονται στις Εικόνες 46, 47 αντίστοιχα. Εξαρτώμενα από τη συχνότητα εκτός και εντός φάσεως σήματα παρατηρήθηκαν σε μετρήσεις μηδενικού στατικού πεδίου που υποδεικνύουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Η εμφάνιση σημάτων εκτός φάσεως αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το μόριο εμφανίζει συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου. Τα εκτός φάσης σήματα εμφανίζουν μέγιστο σε θερμοκρασία  $\sim 4.5$  K, ενώ παρατηρούμε σε θερμοκρασία  $\sim 2$  K την απόπειρα σχηματισμού δεύτερης κορυφής που είναι στα όρια της μέτρησης. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα Arrhenius (Εικόνα 48) για τον προσδιορισμό της ενέργεια  $U_{\text{eff}}$  και του προεκθετικού παράγοντα του συμπλόκου **7**, σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius,  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(U_{\text{eff}} / K_{\text{B}}T)$ . Για το σύμπλοκο **7** βρέθηκε  $U_{\text{eff}} = 14.3$  K και  $\tau_0 = 6.4 \cdot 10^{-6}$  s. Για το σύμπλοκο **6** δεν παρατηρήθηκε αντίσταση στη μεταβολή της μαγνήτισης και επομένως δεν εμφανίστηκαν εκτός φάσης σήματα.



Εικόνα 46. Διάγραμμα  $\chi'_m T$  συναρτήσει T (in-phase) για το σύμπλοκο **7**, σε εύρος θερμοκρασιών 2 - 10 K και για τιμές συχνοτήτων εύρους 200 - 1000 Hz.



Εικόνα 47. Διάγραμμα  $\chi''_m$  συναρτήσει  $T$  (out of-phase) για το σύμπλοκο **7**, σε εύρος θερμοκρασιών 2 - 10 K και για τιμές συχνοτήτων εύρους 200 - 1000 Hz.



Εικόνα 48. Διάγραμμα Arrhenius για το σύμπλοκο **7** και υπολογίστηκε  $U_{\text{eff}} = 14.3 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 6.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}$

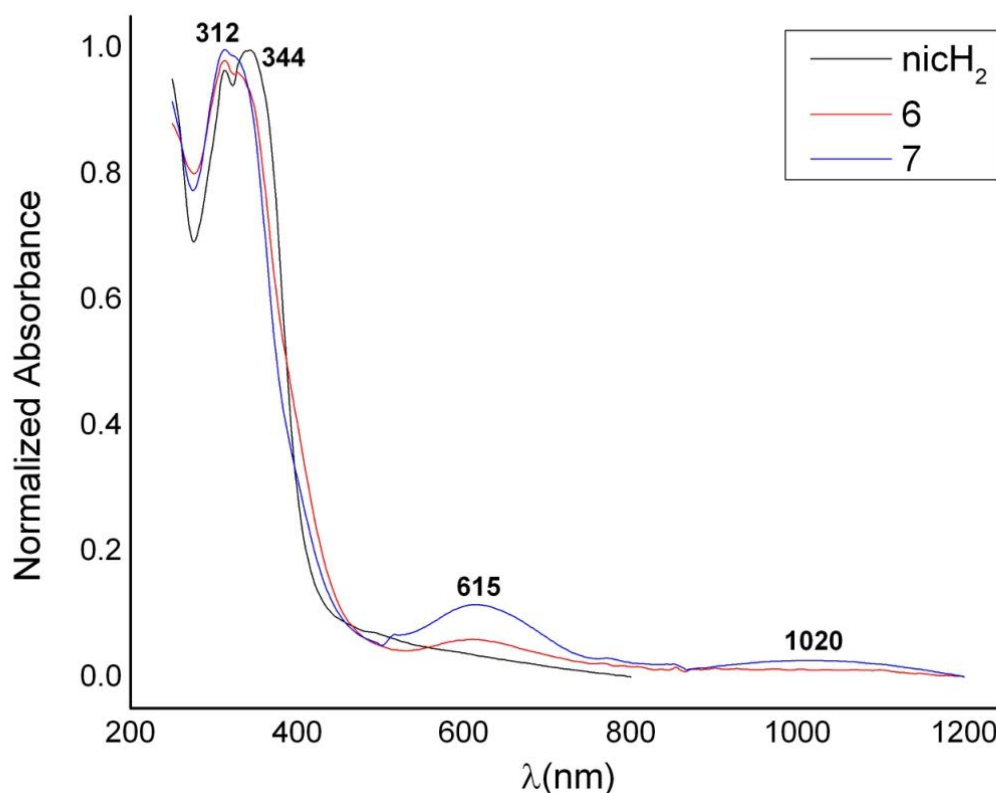
Στον Πίνακα 3 παρατίθενται τετραπυρηνικά σύμπλοκα  $[\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}]$ , τα οποία εμφανίζουν συμπεριφορά μαγνήτη μοναδικού μορίου.

	formula	$U_{\text{eff}}$	$\tau_0$	ref
1	$[\text{Ni}_2^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{MeCO}_2)_3(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$	19 K	$4.2 \cdot 10^{-7}$ s	53
2	$[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(3\text{-MeOsaltn})(\text{MeOH})\text{Tb}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\}_2]$	12.2 K (1000Oe)	$4.6 \cdot 10^{-7}$ s	52
3	$[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(3\text{-MeOsaltn})(\text{MeOH})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\}_2]$	not full peaks (1000Oe)		52
4	$[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(3\text{-MeOsaltn})(\text{H}_2\text{O})\text{Tb}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\}_2]$	18.1 K (1000Oe)	$1.8 \cdot 10^{-7}$ s	52
5	$[(\mu_4\text{-CO}_3)_2\{\text{Ni}^{\text{II}}(3\text{-MeOsaltn})(\text{H}_2\text{O})\text{Dy}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\}_2]$	14.5 K (1000Oe) 6.6 K	$4.2 \cdot 10^{-8}$ s $1.6 \cdot 10^{-6}$ s	52
6	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(\text{OH})(\text{OAc})_4(\text{HL})_2(\text{MeOH})_3](\text{ClO}_4)$	7.6 K (1200Oe)	$7.5 \cdot 10^{-6}$ s	50
7	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{valpn})_2(\text{pdca})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$	13.6 K (750Oe)	$7.7 \cdot 10^{-8}$ s	55
8	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{valpn})_2(\text{tfa})_3]$	2 K 17.4 K (1000Oe)	$1.3 \cdot 10^{-5}$ s $8.0 \cdot 10^{-7}$ s	55
9	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2]$	18.5 K	$5.4 \cdot 10^{-7}$ s	51
10	$[\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$	21.3 K	$1.5 \cdot 10^{-6}$ s	51



## Δ. Οπτικές μελέτες

Τα στερεάς κατάστασης ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης και φθορισμού για τα σύμπλοκα **6**, **7** καθώς και τον υποκαταστάτη,  $\text{H}_2\text{nic}$ , φαίνονται στις Εικόνες 49 και 50 αντίστοιχα. Στα φάσματα απορρόφησης τα δύο σύμπλοκα εμφανίζουν σχεδόν πανομοιότυπα φάσματα, λόγω του κοινού περιβάλλοντος συναρμογής των ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Τα δύο ιόντα νικελίου σε κάθε σύμπλοκο υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με σφαίρα ένταξης  $\text{O}_4\text{N}_2$ , γεγονός που μας επιτρέπει τον υπολογισμό της ενέργειας  $\Delta$  (ή  $10 Dq$ ). Τα ηλεκτρονικά φάσματα των ενώσεων οφείλονται κυρίως στις d - d μεταβάσεις σε οκταεδρική γεωμετρία.



Εικόνα 49. Ηλεκτρονικά φάσματα στερεάς κατάστασης των συμπλόκων **6**, **7** καθώς και του υποκαταστάτη σε μήκη κύματος εύρους 250 - 1200 nm. (κανονικοποιημένο φάσμα)

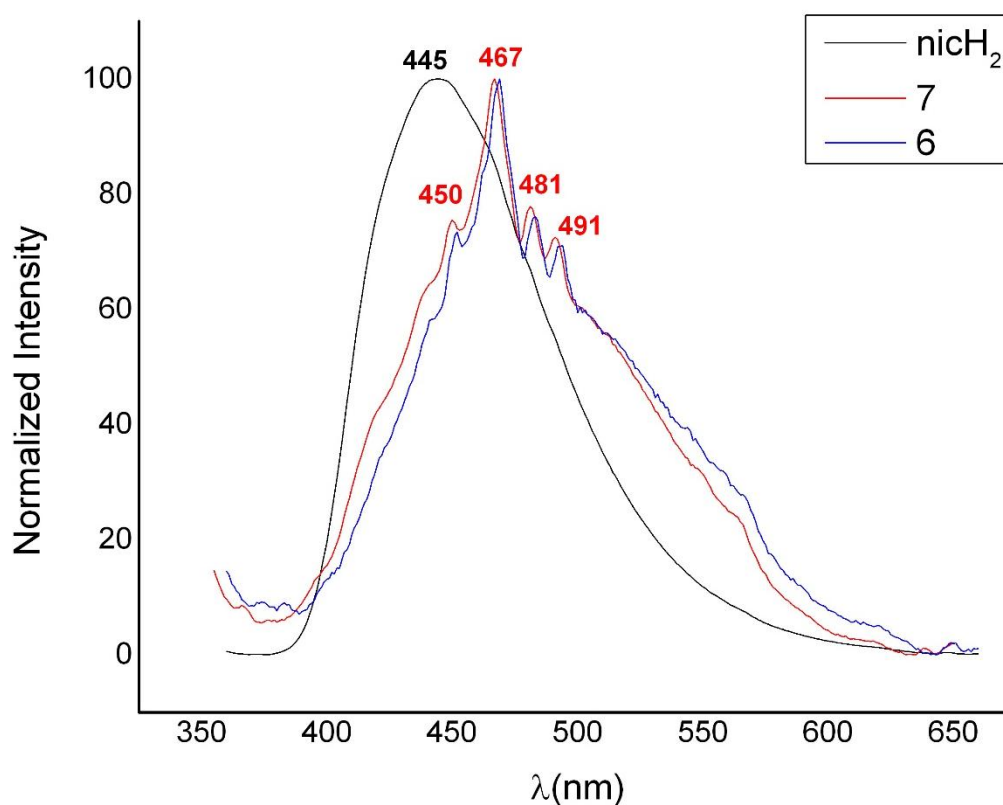
Υποθέτοντας  $\text{O}_h$  συμμετρία, οι ζώνες στα 312 nm ( $32051 \text{ cm}^{-1}$ ), 615 nm ( $16287 \text{ cm}^{-1}$ ) και 1020 nm ( $9804 \text{ cm}^{-1}$ ) οφείλονται σε τρεις σπιν επιτρεπτές μεταβάσεις  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)$  και  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  αντίστοιχα<sup>8</sup>. Ο ώμος στα 512 nm ( $19531 \text{ cm}^{-1}$ ) μπορεί επιφυλακτικά να αποδοθεί στην σπιν-απαγορευμένη  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$  μετάβαση, που παρατηρείται συχνά σε οκταεδρικά σύμπλοκα  $\text{Ni} (II)$ . Για τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  σε οκταεδρικό πεδίο, η ενέργειες,  $E$ , των καταστάσεων  ${}^3T_{2g}$  και  ${}^3A_{2g}$  σχετίζονται με το περιβάλλον συναρμογής και δίδονται από τους παρακάτω τύπους:

$$\text{για το } {}^3T_{2g}: \quad E = -2 Dq \quad (19)$$

$$\text{για το } {}^3A_{2g}: \quad E = -12 Dq \quad (20)$$

Από τους τύπους 19 και 20 διαπιστώνουμε ότι οι ενέργειες των καταστάσεων  ${}^3T_{2g}$  και  ${}^3A_{2g}$  αποτελούν γραμμικές συναρτήσεις του  $Dq$ . Για κάθε υποκαταστάτη ή συνδυασμό υποκαταστατών προκύπτει οκταεδρικό σύμπλοκο free-spin του  $Ni(II)$ , η διαφορά της ενέργειας μεταξύ των καταστάσεων  ${}^3T_{2g}$  και  ${}^3A_{2g}$  του συμπλόκου αντιστοιχεί στο  $10 Dq$ <sup>56</sup>. Επομένως, η ενέργεια της μετάπτωσης  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  ισούται με την ενέργεια  $\Delta$  (ή  $10 Dq$ ). Στο σύμπλοκο **7** παρατηρούμε τη μεγαλύτερη ενεργειακά μετάπτωση στα 1020 nm ( $9804 \text{ cm}^{-1}$ ), άρα  $10 Dq = 9804 \text{ cm}^{-1}$ . Η τιμή αυτή αποτελεί τυπική τιμή οκταεδρικών συμπλόκων  $Ni^{II}$ , τα οποία διαθέτουν κυρίως άτομα οξυγόνου στο περιβάλλον συναρμογής τους.

Στην Εικόνα 50 φαίνονται τα φάσματα φθορισμού στερεάς κατάστασης για τα σύμπλοκα **6**, **7** και τον υποκαταστάτη, έπειτα από διέγερση στα 340 nm. Τα φάσματα των συμπλόκων είναι παρόμοια, ενώ παρατηρείται ελαφρά μετατόπιση του φάσματος του συμπλόκου **6** σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ( $\sim 2 \text{ nm}$ ).



Εικόνα 50. Φάσματα φθορισμού στερεάς κατάστασης των συμπλόκων **6**, **7** καθώς και του υποκαταστάτη, έπειτα από διέγερση με ακτινοβολία μήκους κύματος 340 nm. (κανονικοποιημένο φάσμα)

Τόσο τα σύμπλοκα όσο και ο υποκαταστάτης εκπέμπουν στην περιοχή του ανοιχτού μπλε χρώματος· ο υποκαταστάτης εμφανίζει κορυφή στα 445 nm, ενώ τα σύμπλοκα **6** και **7** εμφανίζουν

μέγιστη κορυφή στα 469 nm και 467 nm, αντίστοιχα. Στα φάσματα των συμπλόκων εμφανίζονται τρεις ακόμα κορυφές, στα 450 nm, 481 nm και 491 nm για το σύμπλοκο **7**, ενώ για το σύμπλοκο **6** εμφανίζονται μετατοπισμένες προς το κόκκινο κατά 2 nm. Προκειμένου να διαπιστώσουμε αν ο φθορισμός οφείλεται στον υποκαταστάτη ή στα ιόντα λανθανιδών, οι μετρήσεις των συμπλόκων **6** και **7** επαναλήφθηκαν με διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος. Τα φάσματα που προέκυψαν είναι πανομοιότυπα και εκπέμπουν σε εύρος 430 - 510 nm, ως εκ τούτου αποδεικνύουν ότι η εκπομπή οφείλεται στον υποκαταστάτη.

## V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη χρήση του νέου οξιμικού υποκαταστάτη H<sub>2</sub>nic ((Z)-N',2-δωδρύξυ-4-μέθυλ-6-φαινυλνικοτινιμιδαμίδιο), στη χημεία Ni<sup>II</sup> και Ni<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup>, προέκυψε μια οικογένεια ετερομεταλλικών συμπλόκων [Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(nicO)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> καθώς και το ομομεταλλικό σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>(Hnic)<sub>2</sub>(acac)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>](MeOH)<sub>3</sub>. Πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των συμπλόκων, και μελέτη των μαγνητικών και οπτικών τους ιδιοτήτων. Από μαγνητικές μετρήσεις βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **5**, εμφανίζει κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, ενώ στα σύμπλοκα **6** και **7** οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσεως. Καταφέραμε την προσαρμογή των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας στο θεωρητικό μοντέλο για το σύμπλοκο **5**, σύμφωνα με την εξίσωση Van Vleck. Από την ανάλυση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **7** εμφανίζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, και επομένως συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου (SMM), με U<sub>eff</sub> = 14.3 K και τ<sub>0</sub> = 6.4 · 10<sup>-6</sup> s. Επίσης, από τα φάσματα φθορισμού βρέθηκε ότι τα σύμπλοκα **6** και **7** φθορίζουν στην περιοχή του ανοικτού μπλε χρώματος με μέγιστο ~ 468 nm. Ενώ, ο υποκαταστάτης εμφανίζει μέγιστο στα 450 nm.

## VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

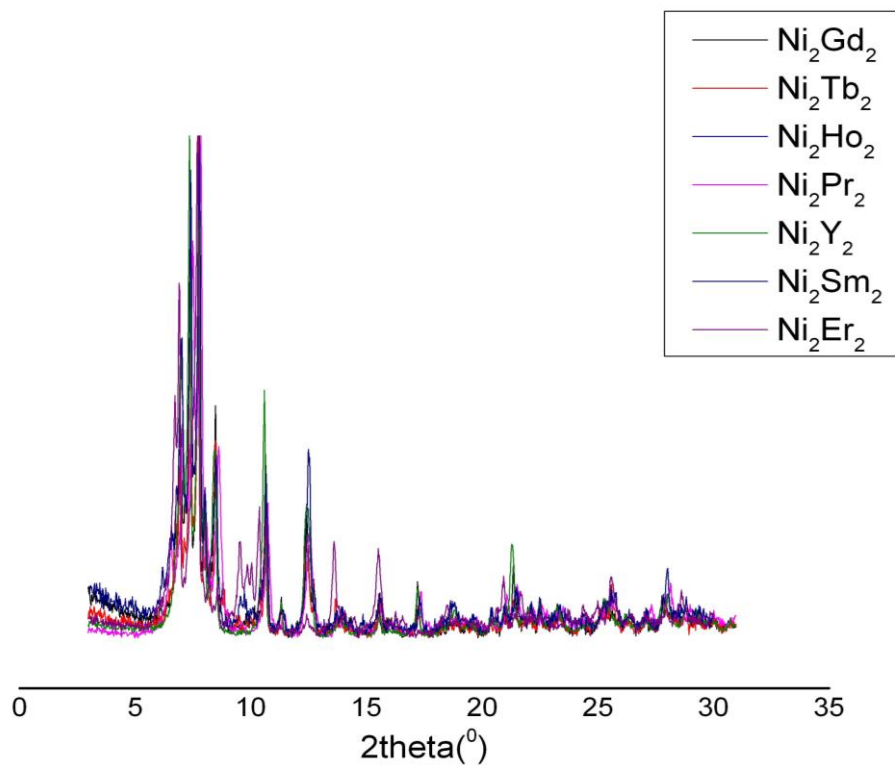
- [1] A. H. Morrish, In the Physical Principles of Magnetism, John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- [2] J. S. Miller, Inorg. Chem. 2000, 39, 4392.
- [3] B. Pilawa, Ann. Phys. 1999, 8, 191.
- [4] J. S. Miller, A. J. Epstein, Angew. Chem. Int. Ed. 1994, 33, 385.
- [5] (a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L.C. Brunel, M. Guillot, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 5873. (b) D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, Chem. Commun. 2000, 725.
- [6] T. Lis. Acta Crystallogr, 1980, B36, 2042.
- [7] H. D. Young, R. A. Freedman, University Physics, Addison Wesley Publishing Company, 9th edition, 1996.
- [8] O. Kahn, In Molecular Magnetism, Wiley-VCH, 1st edition, 1993.
- [9] R. L. Carlin, In Magnetochemistry, Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [10] E. F. Palacio, E. Ressouche, J. Schweizer, Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism, Univ. Zaragoza, 2000.
- [11] G. Aromi, E. K. Brechin, Synthesis of 3d Metallic Single-Molecule Magnets, Structure and Bonding, Springer, 2006.
- [12] M. Murrie, D. J. Price, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect A, 2007, 103, 20.
- [13] C. J. Milios, R. E. P. Winpenny, Molecular Nanomagnets and Related Phenomena, ed. S. Gao, Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [14] M. Munto, J. G. Segura, J. Campo, M. Nakano, N. Ventosa, D.R. Molina, J. Vaciana. J. Mat. Chem. 2006, 16, 2612.
- [15] Long, J. R., Molecular Cluster Magnets, Chemistry of Nano-structured Materials, P. Yang Ed., World Scientific, 2003.
- [16] (a) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, MRS Bull 2000, 25, 66. (b) D. Gatteschi, R. Sessoli. Angew. Chem. Int. Ed. 2003. 42 , 268. (c) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak. Nature 1993, 365, 141. (d) M. N. Leuenberger, D. Loss. Nature, 2001, 410, 789.
- [17] (a) W. Wernsdorfer, N. A. Alcalade, D. N. Hendrickson, G. Christou. Nature 2002, 416, 406. (b) W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou. Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 197201.
- [18] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Nature 1996, 383, 145.
- [19] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, MRS Bull. 2000, 25, 66.
- [20] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 1941, 9, 341

- [21] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism: from transition metals to lanthanides*, Wiley-WCH Inc, 2015.
- [22] N. E. Chakov, S. C. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6975.
- [23] L. Sorace, D. Gatteschi, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley-WCH Inc, 2015.
- [24] S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta.* 1995, 229, 383.
- [25] (a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8694. (b) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2931.
- [26] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 420.
- [27] A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2363.
- [28] C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2001, 2666.
- [29] S. T. Ochsenein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5133.
- [30] A. Bell, G. Aromi, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2005, 2808.
- [31] S. K. Dey, N. Mondal, M. S. El Fallah, R. Vicente, A. Escuer, X. Solans, M. Font-Bardia, T. Matsushita, V. Gramlich, S. Mitra, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2427.
- [32] R. T. W. Scott, L. F. Jones, I. S. Tidmarsh, B. Breeze, R. H. Laye, J. Wolowska, D. J. Stone, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Aromi, E. J. L. McInnes, E. K. Brechin, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 12389.
- [33] S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A. L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6645.
- [34] E. C. Yang, W. Wernsdorfer, S. Hill, R. S. Edwards, M. Nakano, S. Maccagnano, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Polyhedron*, 2003, 22, 1727.
- [35] M. Moragues-Canova, M. Helliwell, L. Ricard, E. Riviere, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2219.
- [36] J. A. Barnes, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 1971, 10, 2355.
- [37] W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaefer, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2390.
- [38] M. A. Halcrow, J. S. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4167.

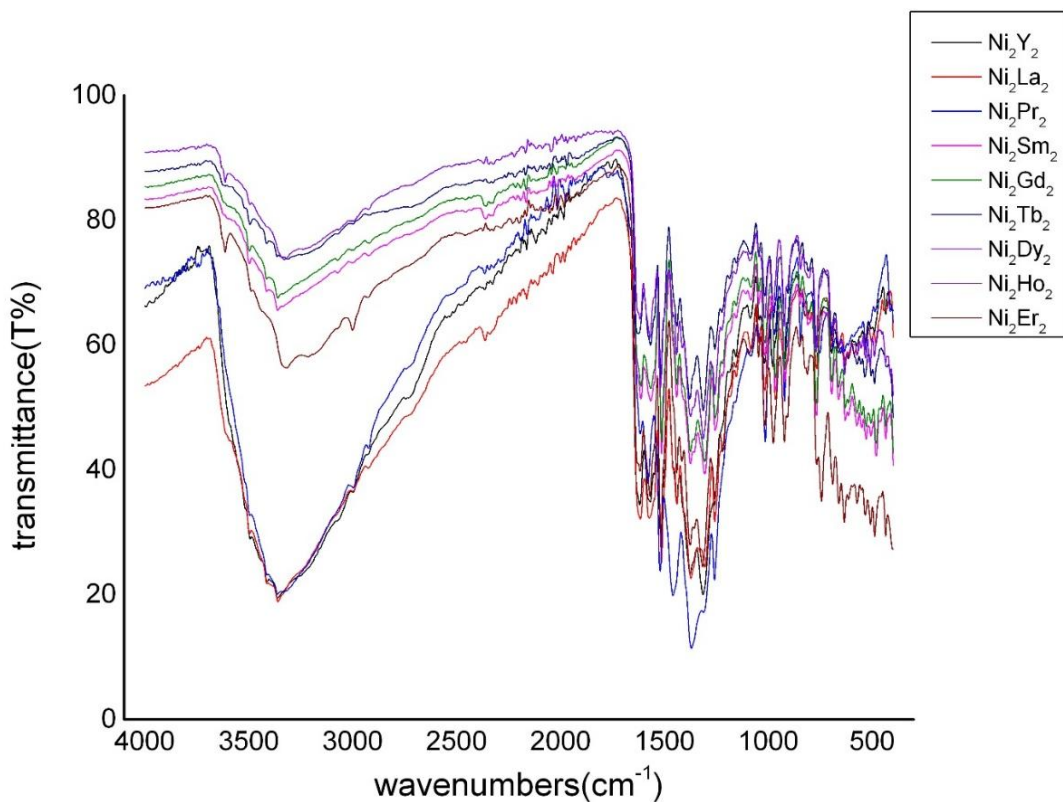
- [39] Y. N. Guo, G. F. Xu, Y. Guo, J. Tang, Dalton Trans. 2011, 40, 9953.
- [40] R. Sessoli, A. K. Powell, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2328.
- [41] J. D. Rinehart, J. R. Long, Chem. Sci. 2011, 2, 2078.
- [42] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, Chem. Rev. 2013, 113, 5110.
- [43] F. Mori, T. Ishida, T. Nogami, Polyhedron 2005, 24, 2588.
- [44] R. A. Crause, D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4830.
- [45] M. F. Richardson, W. F. Wagner, D. E. Sands, J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, 1275.
- [46] C. G. Efthymiou, T. C. Stamatatos, C. Papatriantafyllopoulou, A. J. Tasiopoulos, W. Wernsdorfer, S. P. Perlepes, G. Christou, Inorg. Chem. 2010, 49, 9737.
- [47] V. Chandrasekhar, P. Bag, W. Kroener, K. Gieb, P. Muller, Inorg. Chem. 2013, 52, 13078.
- [48] H. Wang, H. Ke, S. Y. Lin, Y. Guo, L. Zhao, J. Tang, Y. H. Li, Dalton Trans. 2013, 42, 5298.
- [49] Y. Gao, L. Zhao, X. Xu, G. F. Xu, Y. N. Guo, J. Tang, Z. Liu, Inorg. Chem. 2011, 50, 1304.
- [50] K. C. Mondal, G. E. Kostakis, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, Inorg. Chem. 2011, 50, 11604.
- [51] S. Sakamoto, T. Fujinami, K. Nishi, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, N. Re, Inorg. Chem. 2013, 52, 7218.
- [52] N. Ahmed, C. Das, S. Vaidya, S. K. Langley, K. S. Murray, M. Shanmugam, Chem. Eur. J. 2014, 20, 1.
- [53] K. Kambe, J. Phys. Soc. Jpn. 1950, 5, 48.
- [54] R. Bagai, K. A. Abboud, G. Cristou, Dalton Trans. 2006, 27, 3306.
- [55] T. D. Pasatoiu, M. Etienne, A. M. Madalan, M. Andruh, R. Sessoli, Dalton Trans. 2010, 39, 3306.
- [56] R. S. Drago, Physical Methods in Chemistry, Saunders, 1977.



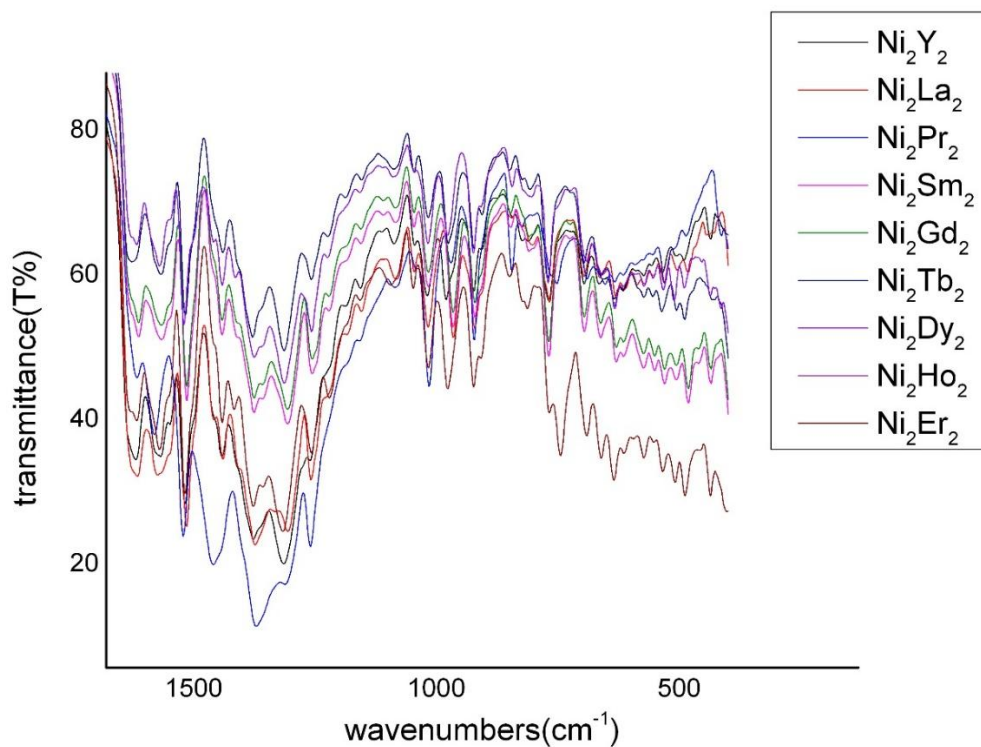
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



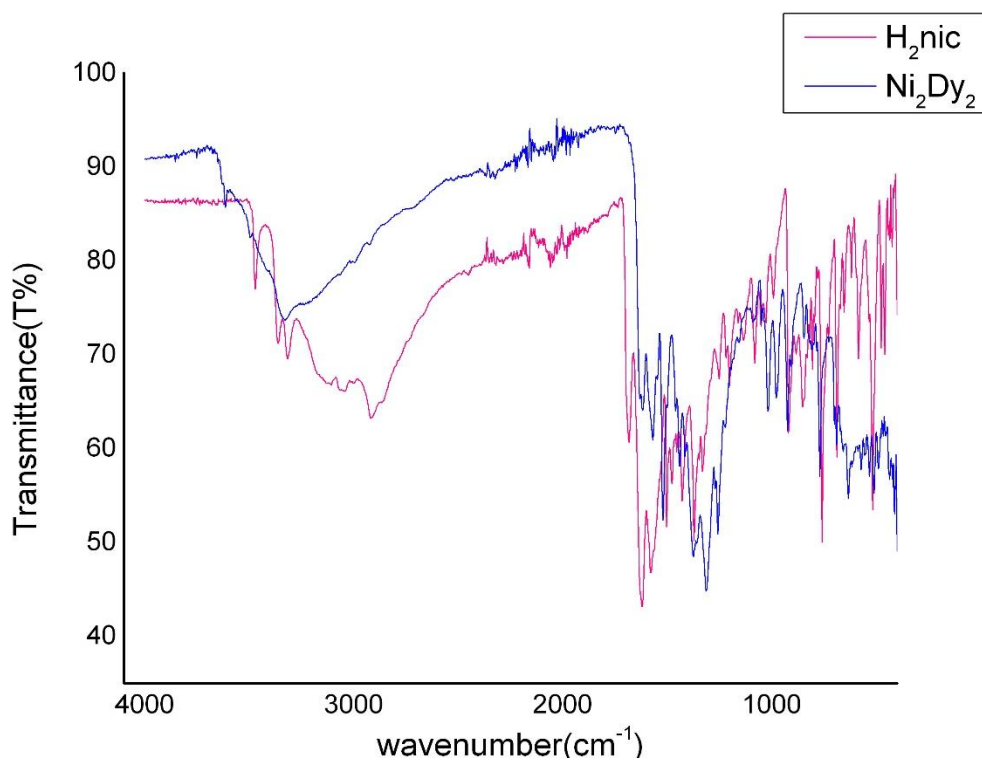
Εικόνα 51. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X για τα σύμπλοκα 3, 4, 5, 6, 8, 9, και 10 σε γωνία  $2\theta$  εύρους  $3\text{-}30^\circ$ .



Εικόνα 52. Διάγραμμα υπέρυθρου για τα σύμπλοκα 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, και 10 σε κυματάριθμους  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ .



Εικόνα 53. Διάγραμμα υπερόθρου για τα σύμπλοκα 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, και 10 με εστίαση σε κυματάρια 500 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ .



Εικόνα 54. Διάγραμμα υπερόθρου του υποκαταστάτη και του συμπλόκου 7.

Πίνακας 4. Μήκη δεσμών (Å), γωνίες (°), διεδρες γωνίες (°), μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των δεσμών υδρογόνου για το σύμπλοκο **1**.

Ni1—O2A	2.0186 (18)	N3B—H3D	0.87 (4)
Ni1—O2B	2.0269 (18)	O1M—C1M	1.425 (4)
Ni1—N2B	2.036 (2)	O1M—H1M	0.80 (4)
Ni1—N2A	2.043 (2)	C1M—H1M1	0.9800
Ni1—O2M	2.089 (2)	C1M—H1M2	0.9800
Ni1—O1M	2.091 (2)	C1M—H1M3	0.9800
Ni2—O1C	2.004 (2)	O2M—C2M	1.420 (4)
Ni2—O2C	2.008 (2)	O2M—H2M	0.83 (4)
Ni2—O1D	2.012 (2)	C2M—H2M1	0.9800
Ni2—O2D	2.015 (2)	C2M—H2M2	0.9800
Ni2—O2B	2.120 (2)	C2M—H2M3	0.9800
Ni2—N1B	2.171 (2)	O1C—C1C	1.265 (3)
Ni3—O2F	2.004 (2)	C1C—C2C	1.413 (4)
Ni3—O1E	2.017 (2)	C1C—C4C	1.498 (4)
Ni3—O2E	2.021 (2)	C2C—C3C	1.385 (4)
Ni3—O1F	2.025 (2)	C2C—H2C	0.9500
Ni3—O2A	2.1337 (18)	C3C—O2C	1.287 (4)
Ni3—N1A	2.158 (2)	C3C—C5C	1.511 (4)
O2A—C2A	1.306 (3)	C4C—H4C1	0.9800
N1A—C6A	1.350 (3)	C4C—H4C2	0.9800
N1A—C2A	1.357 (3)	C4C—H4C3	0.9800
C2A—C3A	1.423 (4)	C5C—H5C1	0.9800
C3A—C4A	1.408 (4)	C5C—H5C2	0.9800
C3A—C8A	1.483 (3)	C5C—H5C3	0.9800
C4A—C5A	1.395 (3)	O1D—C1D	1.272 (3)
C4A—C7A	1.511 (4)	C1D—C2D	1.393 (4)
C5A—C6A	1.390 (4)	C1D—C4D	1.514 (4)
C5A—H5A	0.9500	C2D—C3D	1.396 (4)
C6A—C11A	1.486 (3)	C2D—H2D	0.9500
C7A—H7A1	0.9800	C3D—O2D	1.280 (3)
C7A—H7A2	0.9800	C3D—C5D	1.513 (4)
C7A—H7A3	0.9800	C4D—H4D1	0.9800
C11A—C61A	1.397 (4)	C4D—H4D2	0.9800

C11A—C21A	1.405 (4)	C4D—H4D3	0.9800
C21A—C31A	1.385 (4)	C5D—H5D1	0.9800
C21A—H21A	0.9500	C5D—H5D2	0.9800
C31A—C41A	1.391 (4)	C5D—H5D3	0.9800
C31A—H31A	0.9500	O1E—C1E	1.285 (4)
C41A—C51A	1.389 (4)	C1E—C2E	1.384 (5)
C41A—H41A	0.9500	C1E—C4E	1.515 (4)
C51A—C61A	1.392 (4)	C2E—C3E	1.417 (4)
C51A—H51A	0.9500	C2E—H2E	0.9500
C61A—H61A	0.9500	C3E—O2E	1.260 (4)
C8A—N2A	1.298 (3)	C3E—C5E	1.508 (4)
C8A—N3A	1.358 (4)	C4E—H4E1	0.9800
N2A—O1A	1.420 (3)	C4E—H4E2	0.9800
O1A—H1A	0.8400	C4E—H4E3	0.9800
N3A—H3A	0.84 (4)	C5E—H5E1	0.9800
N3A—H3B	0.77 (4)	C5E—H5E2	0.9800
O2B—C2B	1.298 (3)	C5E—H5E3	0.9800
N1B—C6B	1.351 (3)	O1F—C1F	1.290 (3)
N1B—C2B	1.358 (3)	C1F—C2F	1.390 (4)
C2B—C3B	1.428 (4)	C1F—C4F	1.506 (4)
C3B—C4B	1.403 (4)	C2F—C3F	1.408 (4)
C3B—C8B	1.490 (3)	C2F—H2F	0.9500
C4B—C5B	1.395 (4)	C3F—O2F	1.260 (4)
C4B—C7B	1.514 (4)	C3F—C5F	1.514 (4)
C5B—C6B	1.379 (4)	C4F—H4F1	0.9800
C5B—H5B	0.9500	C4F—H4F2	0.9800
C6B—C12B	1.494 (4)	C4F—H4F3	0.9800
C7B—H7B1	0.9800	C5F—H5F1	0.9800
C7B—H7B2	0.9800	C5F—H5F2	0.9800
C7B—H7B3	0.9800	C5F—H5F3	0.9800
C12B—C22B	1.380 (5)	O3M—C3M	1.430 (6)
C12B—C62B	1.411 (4)	O3M—H3M	0.8400
C22B—C32B	1.403 (4)	C3M—H3M1	0.9800
C22B—H22B	0.9500	C3M—H3M2	0.9800
C32B—C42B	1.380 (5)	C3M—H3M3	0.9800
C32B—H32B	0.9500	O4M—C4M	1.417 (4)
C42B—C52B	1.359 (6)	O4M—H4M	0.8400

C42B—H42B	0.9500	C4M—H4M1	0.9800
C52B—C62B	1.384 (4)	C4M—H4M2	0.9800
C52B—H52B	0.9500	C4M—H4M3	0.9800
C62B—H62B	0.9500	O5M—C5M	1.380 (5)
C8B—N2B	1.301 (3)	O5M—H5M	0.8400
C8B—N3B	1.362 (4)	C5M—H5M1	0.9800
N2B—O1B	1.419 (3)	C5M—H5M2	0.9800
O1B—H1B	0.8400	C5M—H5M3	0.9800
N3B—H3C	0.82 (4)		

O2A—Ni1—O2B	175.22 (7)	C52B—C62B— H62B	119.7
O2A—Ni1—N2B	97.98 (9)	C12B—C62B— H62B	119.7
O2B—Ni1—N2B	85.62 (9)	N2B—C8B—N3B	120.6 (2)
O2A—Ni1—N2A	85.86 (8)	N2B—C8B—C3B	120.8 (2)
O2B—Ni1—N2A	96.95 (8)	N3B—C8B—C3B	118.6 (2)
N2B—Ni1—N2A	95.51 (10)	C8B—N2B—O1B	109.4 (2)
O2A—Ni1—O2M	87.28 (9)	C8B—N2B—Ni1	130.21 (18)
O2B—Ni1—O2M	88.79 (9)	O1B—N2B—Ni1	119.30 (16)
N2B—Ni1—O2M	171.71 (9)	N2B—O1B—H1B	109.5
N2A—Ni1—O2M	91.23 (9)	C8B—N3B—H3C	122 (3)
O2A—Ni1—O1M	89.90 (8)	C8B—N3B—H3D	114 (3)
O2B—Ni1—O1M	86.94 (8)	H3C—N3B—H3D	119 (4)
N2B—Ni1—O1M	90.15 (9)	C1M—O1M—Ni1	126.59 (18)
N2A—Ni1—O1M	173.34 (9)	C1M—O1M— H1M	112 (3)
O2M—Ni1—O1M	83.43 (9)	Ni1—O1M—H1M	112 (3)
O1C—Ni2—O2C	91.70 (8)	O1M—C1M— H1M1	109.5
O1C—Ni2—O1D	88.96 (8)	O1M—C1M— H1M2	109.5
O2C—Ni2—O1D	94.08 (8)	H1M1—C1M— H1M2	109.5
O1C—Ni2—O2D	178.75 (8)	O1M—C1M— H1M3	109.5
O2C—Ni2—O2D	89.54 (8)	H1M1—C1M— H1M3	109.5

O1D—Ni2—O2D	91.07 (8)	H1M2—C1M— H1M3	109.5
O1C—Ni2—O2B	92.22 (8)	C2M—O2M—Ni1	127.19 (19)
O2C—Ni2—O2B	96.08 (8)	C2M—O2M— H2M	113 (3)
O1D—Ni2—O2B	169.73 (7)	Ni1—O2M—H2M	112 (3)
O2D—Ni2—O2B	87.52 (8)	O2M—C2M— H2M1	109.5
O1C—Ni2—N1B	87.83 (8)	O2M—C2M— H2M2	109.5
O2C—Ni2—N1B	158.06 (8)	H2M1—C2M— H2M2	109.5
O1D—Ni2—N1B	107.84 (9)	O2M—C2M— H2M3	109.5
O2D—Ni2—N1B	90.97 (9)	H2M1—C2M— H2M3	109.5
O2B—Ni2—N1B	62.04 (8)	H2M2—C2M— H2M3	109.5
O2F—Ni3—O1E	95.47 (8)	C1C—O1C—Ni2	125.80 (19)
O2F—Ni3—O2E	91.50 (8)	O1C—C1C—C2C	125.0 (3)
O1E—Ni3—O2E	90.60 (9)	O1C—C1C—C4C	117.0 (3)
O2F—Ni3—O1F	90.45 (8)	C2C—C1C—C4C	118.0 (3)
O1E—Ni3—O1F	87.74 (9)	C3C—C2C—C1C	126.5 (3)
O2E—Ni3—O1F	177.55 (7)	C3C—C2C—H2C	116.7
O2F—Ni3—O2A	169.31 (8)	C1C—C2C—H2C	116.7
O1E—Ni3—O2A	94.80 (8)	O2C—C3C—C2C	125.6 (3)
O2E—Ni3—O2A	91.35 (8)	O2C—C3C—C5C	114.9 (3)
O1F—Ni3—O2A	87.00 (8)	C2C—C3C—C5C	119.5 (3)
O2F—Ni3—N1A	107.64 (8)	C3C—O2C—Ni2	125.00 (19)
O1E—Ni3—N1A	156.87 (8)	C1C—C4C— H4C1	109.5
O2E—Ni3—N1A	88.27 (9)	C1C—C4C— H4C2	109.5
O1F—Ni3—N1A	92.55 (9)	H4C1—C4C— H4C2	109.5
O2A—Ni3—N1A	62.15 (8)	C1C—C4C— H4C3	109.5
C2A—O2A—Ni1	125.06 (15)	H4C1—C4C— H4C3	109.5
C2A—O2A—Ni3	93.85 (14)	H4C2—C4C— H4C3	109.5

Ni1—O2A—Ni3	134.37 (9)	C3C—C5C— H5C1	109.5
C6A—N1A—C2A	119.8 (2)	C3C—C5C— H5C2	109.5
C6A—N1A—Ni3	148.86 (17)	H5C1—C5C— H5C2	109.5
C2A—N1A—Ni3	91.33 (16)	C3C—C5C— H5C3	109.5
O2A—C2A—N1A	112.6 (2)	H5C1—C5C— H5C3	109.5
O2A—C2A—C3A	125.0 (2)	H5C2—C5C— H5C3	109.5
N1A—C2A—C3A	122.4 (2)	C1D—O1D—Ni2	124.82 (18)
C4A—C3A—C2A	117.1 (2)	O1D—C1D—C2D	125.7 (2)
C4A—C3A—C8A	122.7 (2)	O1D—C1D—C4D	115.9 (3)
C2A—C3A—C8A	120.1 (2)	C2D—C1D—C4D	118.3 (2)
C5A—C4A—C3A	118.7 (2)	C1D—C2D—C3D	126.4 (3)
C5A—C4A—C7A	116.3 (2)	C1D—C2D—H2D	116.8
C3A—C4A—C7A	125.1 (2)	C3D—C2D—H2D	116.8
C6A—C5A—C4A	121.2 (2)	O2D—C3D—C2D	125.1 (3)
C6A—C5A—H5A	119.4	O2D—C3D—C5D	116.5 (2)
C4A—C5A—H5A	119.4	C2D—C3D—C5D	118.3 (2)
N1A—C6A—C5A	120.4 (2)	C3D—O2D—Ni2	125.13 (17)
N1A—C6A— C11A	118.5 (2)	C1D—C4D— H4D1	109.5
C5A—C6A— C11A	121.1 (2)	C1D—C4D— H4D2	109.5
C4A—C7A— H7A1	109.5	H4D1—C4D— H4D2	109.5
C4A—C7A— H7A2	109.5	C1D—C4D— H4D3	109.5
H7A1—C7A— H7A2	109.5	H4D1—C4D— H4D3	109.5
C4A—C7A— H7A3	109.5	H4D2—C4D— H4D3	109.5
H7A1—C7A— H7A3	109.5	C3D—C5D— H5D1	109.5
H7A2—C7A— H7A3	109.5	C3D—C5D— H5D2	109.5
C61A—C11A— C21A	118.8 (2)	H5D1—C5D— H5D2	109.5

C61A—C11A— C6A	121.2 (2)	C3D—C5D— H5D3	109.5
C21A—C11A— C6A	120.0 (2)	H5D1—C5D— H5D3	109.5
C31A—C21A— C11A	120.3 (3)	H5D2—C5D— H5D3	109.5
C31A—C21A— H21A	119.8	C1E—O1E—Ni3	125.81 (19)
C11A—C21A— H21A	119.8	O1E—C1E—C2E	125.9 (3)
C21A—C31A— C41A	120.3 (3)	O1E—C1E—C4E	114.2 (3)
C21A—C31A— H31A	119.8	C2E—C1E—C4E	119.9 (3)
C41A—C31A— H31A	119.8	C1E—C2E—C3E	125.8 (3)
C51A—C41A— C31A	120.0 (2)	C1E—C2E—H2E	117.1
C51A—C41A— H41A	120.0	C3E—C2E—H2E	117.1
C31A—C41A— H41A	120.0	O2E—C3E—C2E	125.3 (3)
C41A—C51A— C61A	119.9 (3)	O2E—C3E—C5E	116.7 (3)
C41A—C51A— H51A	120.1	C2E—C3E—C5E	117.9 (3)
C61A—C51A— H51A	120.1	C3E—O2E—Ni3	126.6 (2)
C51A—C61A— C11A	120.7 (3)	C1E—C4E—H4E1	109.5
C51A—C61A— H61A	119.7	C1E—C4E—H4E2	109.5
C11A—C61A— H61A	119.7	H4E1—C4E— H4E2	109.5
N2A—C8A—N3A	120.5 (2)	C1E—C4E—H4E3	109.5
N2A—C8A—C3A	120.8 (2)	H4E1—C4E— H4E3	109.5
N3A—C8A—C3A	118.7 (2)	H4E2—C4E— H4E3	109.5
C8A—N2A—O1A	110.2 (2)	C3E—C5E—H5E1	109.5
C8A—N2A—Ni1	129.70 (18)	C3E—C5E—H5E2	109.5
O1A—N2A—Ni1	119.18 (15)	H5E1—C5E—	109.5



		H5E2	
N2A—O1A—H1A	109.5	C3E—C5E—H5E3	109.5
C8A—N3A—H3A	119 (2)	H5E1—C5E— H5E3	109.5
C8A—N3A—H3B	115 (3)	H5E2—C5E— H5E3	109.5
H3A—N3A—H3B	119 (4)	C1F—O1F—Ni3	126.37 (17)
C2B—O2B—Ni1	125.76 (16)	O1F—C1F—C2F	124.4 (3)
C2B—O2B—Ni2	94.39 (15)	O1F—C1F—C4F	116.1 (2)
Ni1—O2B—Ni2	134.41 (9)	C2F—C1F—C4F	119.4 (3)
C6B—N1B—C2B	119.2 (2)	C1F—C2F—C3F	126.0 (3)
C6B—N1B—Ni2	150.22 (18)	C1F—C2F—H2F	117.0
C2B—N1B—Ni2	90.45 (16)	C3F—C2F—H2F	117.0
O2B—C2B—N1B	112.8 (2)	O2F—C3F—C2F	125.9 (2)
O2B—C2B—C3B	124.7 (2)	O2F—C3F—C5F	116.4 (3)
N1B—C2B—C3B	122.5 (2)	C2F—C3F—C5F	117.6 (3)
C4B—C3B—C2B	117.1 (2)	C3F—O2F—Ni3	126.44 (18)
C4B—C3B—C8B	122.9 (2)	C1F—C4F—H4F1	109.5
C2B—C3B—C8B	119.9 (2)	C1F—C4F—H4F2	109.5
C5B—C4B—C3B	118.6 (3)	H4F1—C4F— H4F2	109.5
C5B—C4B—C7B	115.7 (2)	C1F—C4F—H4F3	109.5
C3B—C4B—C7B	125.7 (2)	H4F1—C4F— H4F3	109.5
C6B—C5B—C4B	121.4 (2)	H4F2—C4F— H4F3	109.5
C6B—C5B—H5B	119.3	C3F—C5F—H5F1	109.5
C4B—C5B—H5B	119.3	C3F—C5F—H5F2	109.5
N1B—C6B—C5B	121.0 (2)	H5F1—C5F— H5F2	109.5
N1B—C6B— C12B	119.4 (3)	C3F—C5F—H5F3	109.5
C5B—C6B— C12B	119.5 (2)	H5F1—C5F— H5F3	109.5
C4B—C7B— H7B1	109.5	H5F2—C5F— H5F3	109.5
C4B—C7B— H7B2	109.5	C3M—O3M— H3M	109.5
H7B1—C7B— H7B2	109.5	O3M—C3M— H3M1	109.5

C4B—C7B— H7B3	109.5	O3M—C3M— H3M2	109.5
H7B1—C7B— H7B3	109.5	H3M1—C3M— H3M2	109.5
H7B2—C7B— H7B3	109.5	O3M—C3M— H3M3	109.5
C22B—C12B— C62B	119.1 (3)	H3M1—C3M— H3M3	109.5
C22B—C12B— C6B	120.6 (3)	H3M2—C3M— H3M3	109.5
C62B—C12B— C6B	120.0 (3)	C4M—O4M— H4M	109.5
C12B—C22B— C32B	119.5 (3)	O4M—C4M— H4M1	109.5
C12B—C22B— H22B	120.3	O4M—C4M— H4M2	109.5
C32B—C22B— H22B	120.3	H4M1—C4M— H4M2	109.5
C42B—C32B— C22B	120.0 (3)	O4M—C4M— H4M3	109.5
C42B—C32B— H32B	120.0	H4M1—C4M— H4M3	109.5
C22B—C32B— H32B	120.0	H4M2—C4M— H4M3	109.5
C52B—C42B— C32B	121.3 (3)	C5M—O5M— H5M	109.5
C52B—C42B— H42B	119.3	O5M—C5M— H5M1	109.5
C32B—C42B— H42B	119.3	O5M—C5M— H5M2	109.5
C42B—C52B— C62B	119.4 (3)	H5M1—C5M— H5M2	109.5
C42B—C52B— H52B	120.3	O5M—C5M— H5M3	109.5
C62B—C52B— H52B	120.3	H5M1—C5M— H5M3	109.5
C52B—C62B— C12B	120.7 (3)	H5M2—C5M— H5M3	109.5

C6A—N1A— C2A—O2A	-177.3 (2)	C7B—C4B— C5B—C6B	-179.4 (3)
C6A—N1A—	3.6 (4)	C2B—N1B—	-0.8 (4)

C2A—C3A		C6B—C5B	
O2A—C2A— C3A—C4A	173.8 (2)	Ni2—N1B— C6B—C5B	173.7 (3)
N1A—C2A— C3A—C4A	-7.1 (4)	C2B—N1B— C6B—C12B	-177.6 (2)
O2A—C2A— C3A—C8A	-8.9 (4)	Ni2—N1B— C6B—C12B	-3.1 (5)
N1A—C2A— C3A—C8A	170.2 (2)	C4B—C5B— C6B—N1B	-2.1 (4)
C2A—C3A— C4A—C5A	5.4 (4)	C4B—C5B— C6B—C12B	174.7 (3)
C8A—C3A— C4A—C5A	-171.8 (2)	N1B—C6B— C12B—C22B	35.9 (4)
C2A—C3A— C4A—C7A	-173.6 (3)	C5B—C6B— C12B—C22B	-140.9 (3)
C8A—C3A— C4A—C7A	9.2 (4)	N1B—C6B— C12B—C62B	-150.1 (3)
C3A—C4A— C5A—C6A	-0.6 (4)	C5B—C6B— C12B—C62B	33.1 (4)
C7A—C4A— C5A—C6A	178.5 (3)	C62B—C12B— C22B—C32B	-1.2 (5)
C2A—N1A— C6A—C5A	1.7 (4)	C6B—C12B— C22B—C32B	172.8 (3)
Ni3—N1A— C6A—C5A	-178.1 (3)	C12B—C22B— C32B—C42B	-0.4 (5)
C2A—N1A— C6A—C11A	-178.5 (2)	C22B—C32B— C42B—C52B	1.8 (5)
Ni3—N1A— C6A—C11A	1.7 (5)	C32B—C42B— C52B—C62B	-1.5 (5)
C4A—C5A— C6A—N1A	-3.2 (4)	C42B—C52B— C62B—C12B	-0.1 (5)
C4A—C5A— C6A—C11A	177.0 (2)	C22B—C12B— C62B—C52B	1.4 (5)
N1A—C6A— C11A—C61A	32.2 (4)	C6B—C12B— C62B—C52B	-172.6 (3)
C5A—C6A— C11A—C61A	-148.0 (3)	C4B—C3B— C8B—N2B	-153.5 (3)
N1A—C6A— C11A—C21A	-149.2 (3)	C2B—C3B— C8B—N2B	29.3 (4)
C5A—C6A— C11A—C21A	30.6 (4)	C4B—C3B— C8B—N3B	25.5 (4)
C61A—C11A— C21A—C31A	-2.4 (4)	C2B—C3B— C8B—N3B	-151.7 (3)

C6A—C11A— C21A—C31A	179.0 (2)	N3B—C8B— N2B—O1B	-1.6 (3)
C11A—C21A— C31A—C41A	2.2 (4)	C3B—C8B— N2B—O1B	177.4 (2)
C21A—C31A— C41A—C51A	-0.3 (4)	O1C—C1C— C2C—C3C	-4.4 (5)
C31A—C41A— C51A—C61A	-1.2 (5)	C4C—C1C— C2C—C3C	173.4 (3)
C41A—C51A— C61A—C11A	0.9 (4)	C1C—C2C— C3C—O2C	1.9 (5)
C21A—C11A— C61A—C51A	0.9 (4)	C1C—C2C— C3C—C5C	-176.0 (3)
C6A—C11A— C61A—C51A	179.5 (3)	O1D—C1D— C2D—C3D	2.7 (5)
C4A—C3A— C8A—N2A	-152.5 (3)	C4D—C1D— C2D—C3D	-175.5 (3)
C2A—C3A— C8A—N2A	30.4 (4)	C1D—C2D— C3D—O2D	-4.6 (5)
C4A—C3A— C8A—N3A	27.6 (4)	C1D—C2D— C3D—C5D	173.6 (3)
C2A—C3A— C8A—N3A	-149.6 (3)	C2D—C3D— O2D—Ni2	-5.5 (4)
N3A—C8A— N2A—O1A	-1.2 (4)	C5D—C3D— O2D—Ni2	176.24 (19)
C3A—C8A— N2A—O1A	178.9 (2)	O1E—C1E— C2E—C3E	-1.0 (5)
C6B—N1B— C2B—O2B	-177.3 (2)	C4E—C1E— C2E—C3E	178.8 (3)
C6B—N1B— C2B—C3B	4.7 (4)	C1E—C2E— C3E—O2E	2.4 (5)
O2B—C2B— C3B—C4B	176.7 (2)	C1E—C2E— C3E—C5E	-179.2 (3)
N1B—C2B— C3B—C4B	-5.6 (4)	C2E—C3E— O2E—Ni3	-1.9 (4)
O2B—C2B— C3B—C8B	-6.0 (4)	C5E—C3E— O2E—Ni3	179.64 (19)
N1B—C2B— C3B—C8B	171.7 (2)	O1F—C1F— C2F—C3F	-5.3 (5)
C2B—C3B— C4B—C5B	2.6 (4)	C4F—C1F— C2F—C3F	174.4 (3)
C8B—C3B— C4B—C5B	-174.6 (3)	C1F—C2F— C3F—O2F	0.9 (5)
C2B—C3B—	-176.9 (3)	C1F—C2F—	-177.3 (3)

C4B—C7B		C3F—C5F	
C8B—C3B— C4B—C7B	5.9 (4)	C2F—C3F— O2F—Ni3	5.3 (4)
C3B—C4B— C5B—C6B	1.0 (4)	C5F—C3F— O2F—Ni3	-176.45 (19)

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
C5A— H5A···O1B <sup>i</sup>	0.95	2.59	3.534 (4)	172
O1A— H1A···O2D	0.84	1.85	2.663 (3)	161
N3A— H3B···O1A	0.77 (4)	2.10 (4)	2.481 (3)	111 (3)
O1B— H1B···O1F	0.84	1.79	2.610 (3)	164
O1M— H1M···O1E	0.80 (4)	1.87 (4)	2.668 (3)	170 (4)
O2M— H2M···O2C	0.83 (4)	1.84 (4)	2.667 (3)	173 (4)
C4C— H4C2···O1E <sup>ii</sup>	0.98	2.58	3.469 (4)	150
C5D— H5D1···O1A	0.98	2.52	3.256 (4)	132
O3M— H3M···O4M	0.84	1.88	2.697 (4)	166
O4M— H4M···O1D <sup>iii</sup>	0.84	1.94	2.778 (3)	179
O5M— H5M···O3M <sup>iv</sup>	0.84	1.95	2.767 (5)	163

Πίνακας 5. Μήκη δεσμών (Å), γωνίες (°), διεδρες γωνίες (°), μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) των δεσμών υδρογόνου για το σύμπλοκο **2**.

La—O3C <sup>i</sup>	2.433 (4)	C1D—C2D	1.394 (9)
La—O2C	2.446 (5)	C1D—C6D	1.409 (10)
La—O2A	2.449 (4)	C2D—C3D	1.391 (9)
La—O1E	2.457 (5)	C2D—H2D	0.9500
La—O2E	2.460 (5)	C3D—C4D	1.381 (10)
La—O1W	2.520 (5)	C3D—H3D	0.9500
La—O1F	2.592 (4)	C4D—C5D	1.367 (10)
La—N1A	2.790 (5)	C4D—H4D	0.9500
La—C2A	3.085 (6)	C5D—C6D	1.405 (9)
La—Ni <sup>i</sup>	3.5354 (16)	C5D—H5D	0.9500
Ni—O2A	1.997 (5)	C6D—H6D	0.9500
Ni—O1F <sup>i</sup>	2.055 (5)	O1E—C1E	1.252 (8)
Ni—O2F <sup>i</sup>	2.066 (4)	O2E—C3E	1.290 (8)
Ni—O3C	2.074 (4)	C1E—C2E	1.399 (10)
Ni—N3A	2.095 (6)	C1E—C4E	1.528 (9)
Ni—N3C <sup>i</sup>	2.112 (5)	C2E—C3E	1.424 (10)
Ni—La <sup>i</sup>	3.5354 (16)	C2E—H2E	0.9500
O2A—C2A	1.333 (7)	C3E—C5E	1.512 (10)
N1A—C2A	1.339 (9)	C4E—H4E1	0.9800
N1A—C6A	1.365 (7)	C4E—H4E2	0.9800
C2A—C3A	1.436 (9)	C4E—H4E3	0.9800
C3A—C4A	1.417 (9)	C5E—H5E1	0.9800
C3A—C8A	1.459 (10)	C5E—H5E2	0.9800
C4A—C5A	1.354 (10)	C5E—H5E3	0.9800
C4A—C7A	1.515 (8)	O1F—C1F	1.292 (7)
C5A—C6A	1.385 (9)	O1F—Ni <sup>i</sup>	2.055 (5)
C5A—H5A	0.9500	O2F—C3F	1.265 (8)
C6A—C1B	1.482 (9)	O2F—Ni <sup>i</sup>	2.066 (4)
C7A—H7A1	0.9800	C1F—C2F	1.396 (9)
C7A—H7A2	0.9800	C1F—C4F	1.495 (10)
C7A—H7A3	0.9800	C2F—C3F	1.407 (10)
C8A—N3A	1.311 (8)	C2F—H2F	0.9500
C8A—N2A	1.361 (8)	C3F—C5F	1.502 (9)

N2A—H2A1	0.8800	C4F—H4F1	0.9800
N2A—H2A2	0.8800	C4F—H4F2	0.9800
N3A—O3A	1.433 (7)	C4F—H4F3	0.9800
O3A—H3A	0.8400	C5F—H5F1	0.9800
C1B—C2B	1.395 (9)	C5F—H5F2	0.9800
C1B—C6B	1.421 (9)	C5F—H5F3	0.9800
C2B—C3B	1.368 (10)	O1W—H1W1	0.8600
C2B—H2B	0.9500	O1W—H1W2	0.8600
C3B—C4B	1.397 (10)	N1—O3	1.228 (10)
C3B—H3B	0.9500	N1—O1	1.233 (9)
C4B—C5B	1.407 (10)	N1—O2	1.286 (9)
C4B—H4B	0.9500	O2W—H2W1	0.8601
C5B—C6B	1.381 (10)	O2W—H2W2	0.8609
C5B—H5B	0.9500	O3W—H3W1	0.8612
C6B—H6B	0.9500	O3W—H3W2	0.8613
O2C—C2C	1.267 (7)	O1M—C1M	1.428 (7)
N1C—C6C	1.355 (8)	O1M—H1M	0.8600
N1C—C2C	1.366 (8)	C1M—H1M1	0.9800
N1C—H1C	0.8800	C1M—H1M2	0.9800
C2C—C3C	1.427 (9)	C1M—H1M3	0.9800
C3C—C4C	1.393 (8)	O2M—C2M	1.329 (16)
C3C—C8C	1.489 (9)	O2M—H2M	0.8600
C4C—C5C	1.415 (9)	C2M—H2M1	0.9800
C4C—C7C	1.488 (9)	C2M—H2M2	0.9800
C5C—C6C	1.356 (9)	C2M—H2M3	0.9800
C5C—H5C	0.9500	O3M—C3M	1.521 (12)
C6C—C1D	1.497 (8)	O3M—H3M	0.8500
C7C—H7C1	0.9800	C3M—H3M1	0.9800
C7C—H7C2	0.9800	C3M—H3M2	0.9800
C7C—H7C3	0.9800	C3M—H3M3	0.9800
C8C—N3C	1.295 (8)	O4M—C4M	1.421 (13)
C8C—N2C	1.345 (8)	O4M—H4M	0.8400
N2C—H2C1	0.8800	C4M—H4M1	0.9800
N2C—H2C2	0.8800	C4M—H4M2	0.9800
N3C—O3C	1.411 (6)	C4M—H4M3	0.9800
N3C—Ni <sup>i</sup>	2.112 (5)	O5M—H5M	0.8491

O3C—La <sup>i</sup>	2.433 (4)		
O3C <sup>i</sup> —La—O2C	111.88 (15)	O2C—C2C—C3C	126.5 (6)
O3C <sup>i</sup> —La—O2A	71.63 (15)	N1C—C2C—C3C	115.7 (6)
O2C—La—O2A	81.73 (16)	C4C—C3C—C2C	121.2 (6)
O3C <sup>i</sup> —La—O1E	79.59 (15)	C4C—C3C—C8C	120.0 (6)
O2C—La—O1E	128.28 (15)	C2C—C3C—C8C	118.6 (6)
O2A—La—O1E	145.12 (16)	C3C—C4C—C5C	117.4 (6)
O3C <sup>i</sup> —La—O2E	149.11 (14)	C3C—C4C—C7C	121.7 (6)
O2C—La—O2E	81.93 (16)	C5C—C4C—C7C	120.8 (6)
O2A—La—O2E	139.10 (15)	C6C—C5C—C4C	122.1 (6)
O1E—La—O2E	70.59 (16)	C6C—C5C—H5C	118.9
O3C <sup>i</sup> —La—O1W	87.29 (15)	C4C—C5C—H5C	118.9
O2C—La—O1W	152.74 (14)	N1C—C6C—C5C	117.9 (6)
O2A—La—O1W	86.60 (15)	N1C—C6C—C1D	118.6 (6)
O1E—La—O1W	72.53 (16)	C5C—C6C—C1D	123.5 (6)
O2E—La—O1W	91.21 (16)	C4C—C7C— H7C1	109.5
O3C <sup>i</sup> —La—O1F	66.31 (14)	C4C—C7C— H7C2	109.5
O2C—La—O1F	69.62 (14)	H7C1—C7C— H7C2	109.5
O2A—La—O1F	113.25 (15)	C4C—C7C— H7C3	109.5
O1E—La—O1F	70.46 (15)	H7C1—C7C— H7C3	109.5
O2E—La—O1F	95.49 (15)	H7C2—C7C— H7C3	109.5
O1W—La—O1F	137.54 (14)	N3C—C8C—N2C	123.4 (6)
O3C <sup>i</sup> —La—N1A	118.52 (15)	N3C—C8C—C3C	119.7 (6)
O2C—La—N1A	80.21 (15)	N2C—C8C—C3C	116.9 (6)
O2A—La—N1A	49.95 (16)	C8C—N2C— H2C1	120.0
O1E—La—N1A	140.30 (16)	C8C—N2C— H2C2	120.0
O2E—La—N1A	90.37 (16)	H2C1—N2C— H2C2	120.0
O1W—La—N1A	73.46 (16)	C8C—N3C—O3C	112.3 (5)



O1F—La—N1A	148.02 (16)	C8C—N3C—Ni <sup>i</sup>	134.8 (5)
O3C <sup>i</sup> —La—C2A	95.67 (16)	O3C—N3C—Ni <sup>i</sup>	112.9 (4)
O2C—La—C2A	76.83 (16)	N3C—O3C—Ni	118.2 (3)
O2A—La—C2A	24.60 (16)	N3C—O3C—La <sup>i</sup>	123.9 (3)
O1E—La—C2A	154.53 (17)	Ni—O3C—La <sup>i</sup>	103.03 (18)
O2E—La—C2A	114.71 (16)	C2D—C1D—C6D	120.0 (6)
O1W—La—C2A	82.31 (16)	C2D—C1D—C6C	120.6 (6)
O1F—La—C2A	130.66 (17)	C6D—C1D—C6C	119.4 (6)
N1A—La—C2A	25.73 (17)	C3D—C2D—C1D	120.7 (7)
O3C <sup>i</sup> —La—Ni <sup>i</sup>	34.85 (10)	C3D—C2D—H2D	119.6
O2C—La—Ni <sup>i</sup>	82.03 (11)	C1D—C2D—H2D	119.6
O2A—La—Ni <sup>i</sup>	83.63 (11)	C4D—C3D—C2D	118.8 (7)
O1E—La—Ni <sup>i</sup>	83.82 (12)	C4D—C3D—H3D	120.6
O2E—La—Ni <sup>i</sup>	130.43 (11)	C2D—C3D—H3D	120.6
O1W—La—Ni <sup>i</sup>	121.14 (12)	C5D—C4D—C3D	121.7 (7)
O1F—La—Ni <sup>i</sup>	35.11 (10)	C5D—C4D—H4D	119.1
N1A—La—Ni <sup>i</sup>	132.05 (13)	C3D—C4D—H4D	119.1
C2A—La—Ni <sup>i</sup>	106.62 (14)	C4D—C5D—C6D	120.6 (7)
O2A—Ni—O1F <sup>i</sup>	172.56 (18)	C4D—C5D—H5D	119.7
O2A—Ni—O2F <sup>i</sup>	90.78 (19)	C6D—C5D—H5D	119.7
O1F <sup>i</sup> —Ni—O2F <sup>i</sup>	89.44 (18)	C5D—C6D—C1D	118.2 (7)
O2A—Ni—O3C	95.92 (18)	C5D—C6D—H6D	120.9
O1F <sup>i</sup> —Ni—O3C	83.57 (18)	C1D—C6D—H6D	120.9
O2F <sup>i</sup> —Ni—O3C	172.79 (19)	C1E—O1E—La	134.8 (4)
O2A—Ni—N3A	85.3 (2)	C3E—O2E—La	132.1 (4)
O1F <sup>i</sup> —Ni—N3A	87.2 (2)	O1E—C1E—C2E	124.3 (7)
O2F <sup>i</sup> —Ni—N3A	89.3 (2)	O1E—C1E—C4E	118.1 (7)
O3C—Ni—N3A	88.62 (19)	C2E—C1E—C4E	117.5 (7)
O2A—Ni—N3C <sup>i</sup>	88.0 (2)	C1E—C2E—C3E	125.5 (7)
O1F <sup>i</sup> —Ni—N3C <sup>i</sup>	99.3 (2)	C1E—C2E—H2E	117.2
O2F <sup>i</sup> —Ni—N3C <sup>i</sup>	96.1 (2)	C3E—C2E—H2E	117.2
O3C—Ni—N3C <sup>i</sup>	86.79 (19)	O2E—C3E—C2E	124.7 (7)
N3A—Ni—N3C <sup>i</sup>	171.5 (2)	O2E—C3E—C5E	115.1 (6)
O2A—Ni—La <sup>i</sup>	135.53 (13)	C2E—C3E—C5E	120.1 (7)
O1F <sup>i</sup> —Ni—La <sup>i</sup>	46.48 (12)	C1E—C4E—H4E1	109.5
O2F <sup>i</sup> —Ni—La <sup>i</sup>	132.11 (14)	C1E—C4E—H4E2	109.5

O3C—Ni—La <sup>i</sup>	42.11 (13)	H4E1—C4E— H4E2	109.5
N3A—Ni—La <sup>i</sup>	103.52 (16)	C1E—C4E—H4E3	109.5
N3C <sup>i</sup> —Ni—La <sup>i</sup>	77.66 (15)	H4E1—C4E— H4E3	109.5
C2A—O2A—Ni	126.0 (4)	H4E2—C4E— H4E3	109.5
C2A—O2A—La	105.5 (4)	C3E—C5E—H5E1	109.5
Ni—O2A—La	126.7 (2)	C3E—C5E—H5E2	109.5
C2A—N1A—C6A	118.8 (6)	H5E1—C5E— H5E2	109.5
C2A—N1A—La	89.5 (4)	C3E—C5E—H5E3	109.5
C6A—N1A—La	150.3 (5)	H5E1—C5E— H5E3	109.5
O2A—C2A—N1A	113.4 (6)	H5E2—C5E— H5E3	109.5
O2A—C2A—C3A	122.3 (6)	C1F—O1F—Ni <sup>i</sup>	123.5 (4)
N1A—C2A—C3A	124.3 (6)	C1F—O1F—La	137.9 (4)
O2A—C2A—La	49.9 (3)	Ni <sup>i</sup> —O1F—La	98.41 (16)
N1A—C2A—La	64.7 (3)	C3F—O2F—Ni <sup>i</sup>	123.2 (5)
C3A—C2A—La	165.2 (5)	O1F—C1F—C2F	124.1 (7)
C4A—C3A—C2A	114.2 (6)	O1F—C1F—C4F	117.0 (6)
C4A—C3A—C8A	124.4 (6)	C2F—C1F—C4F	118.9 (6)
C2A—C3A—C8A	121.0 (6)	C1F—C2F—C3F	127.9 (6)
C5A—C4A—C3A	120.0 (6)	C1F—C2F—H2F	116.1
C5A—C4A—C7A	119.9 (6)	C3F—C2F—H2F	116.1
C3A—C4A—C7A	120.0 (6)	O2F—C3F—C2F	125.1 (6)
C4A—C5A—C6A	122.5 (7)	O2F—C3F—C5F	118.4 (7)
C4A—C5A—H5A	118.7	C2F—C3F—C5F	116.6 (6)
C6A—C5A—H5A	118.7	C1F—C4F—H4F1	109.5
N1A—C6A—C5A	119.4 (6)	C1F—C4F—H4F2	109.5
N1A—C6A—C1B	118.3 (6)	H4F1—C4F— H4F2	109.5
C5A—C6A—C1B	122.1 (6)	C1F—C4F—H4F3	109.5
C4A—C7A— H7A1	109.5	H4F1—C4F— H4F3	109.5
C4A—C7A— H7A2	109.5	H4F2—C4F— H4F3	109.5
H7A1—C7A—	109.5	C3F—C5F—H5F1	109.5

H7A2			
C4A—C7A— H7A3	109.5	C3F—C5F—H5F2	109.5
H7A1—C7A— H7A3	109.5	H5F1—C5F— H5F2	109.5
H7A2—C7A— H7A3	109.5	C3F—C5F—H5F3	109.5
N3A—C8A—N2A	122.9 (7)	H5F1—C5F— H5F3	109.5
N3A—C8A—C3A	119.8 (7)	H5F2—C5F— H5F3	109.5
N2A—C8A—C3A	117.2 (6)	La—O1W—H1W1	109.4
C8A—N2A— H2A1	120.0	La—O1W—H1W2	109.1
C8A—N2A— H2A2	120.0	H1W1—O1W— H1W2	109.5
H2A1—N2A— H2A2	120.0	O3—N1—O1	123.4 (9)
C8A—N3A—O3A	107.9 (6)	O3—N1—O2	116.7 (10)
C8A—N3A—Ni	127.9 (5)	O1—N1—O2	119.8 (9)
O3A—N3A—Ni	119.8 (4)	H2W1—O2W— H2W2	110.5
N3A—O3A—H3A	109.5	H3W1—O3W— H3W2	111.5
C2B—C1B—C6B	118.4 (6)	C1M—O1M— H1M	109.5
C2B—C1B—C6A	121.2 (6)	O1M—C1M— H1M1	109.6
C6B—C1B—C6A	120.4 (6)	O1M—C1M— H1M2	109.3
C3B—C2B—C1B	120.5 (7)	H1M1—C1M— H1M2	109.5
C3B—C2B—H2B	119.7	O1M—C1M— H1M3	109.5
C1B—C2B—H2B	119.7	H1M1—C1M— H1M3	109.5
C2B—C3B—C4B	121.4 (7)	H1M2—C1M— H1M3	109.5
C2B—C3B—H3B	119.3	C2M—O2M— H2M	109.9
C4B—C3B—H3B	119.3	O2M—C2M— H2M1	109.5

C3B—C4B—C5B	119.3 (7)	O2M—C2M— H2M2	109.5
C3B—C4B—H4B	120.3	H2M1—C2M— H2M2	109.5
C5B—C4B—H4B	120.3	O2M—C2M— H2M3	109.5
C6B—C5B—C4B	119.3 (7)	H2M1—C2M— H2M3	109.5
C6B—C5B—H5B	120.4	H2M2—C2M— H2M3	109.5
C4B—C5B—H5B	120.4	C3M—O3M— H3M	106.5
C5B—C6B—C1B	121.1 (7)	O3M—C3M— H3M1	109.5
C5B—C6B—H6B	119.5	O3M—C3M— H3M2	109.5
C1B—C6B—H6B	119.5	H3M1—C3M— H3M2	109.5
C2C—O2C—La	135.3 (4)	O3M—C3M— H3M3	109.5
C6C—N1C—C2C	125.5 (6)	H3M1—C3M— H3M3	109.5
C6C—N1C—H1C	117.2	H3M2—C3M— H3M3	109.5
C2C—N1C—H1C	117.2	C4M—O4M— H4M	108.9
O2C—C2C—N1C	117.8 (6)		

C6A—N1A— C2A—O2A	177.6 (5)	O2C—C2C— C3C—C8C	-1.3 (10)
C6A—N1A— C2A—C3A	-4.6 (10)	N1C—C2C— C3C—C8C	178.7 (5)
C6A—N1A— C2A—La	-170.9 (6)	C2C—C3C— C4C—C5C	-2.3 (9)
O2A—C2A— C3A—C4A	-172.7 (6)	C8C—C3C— C4C—C5C	-177.3 (6)
N1A—C2A— C3A—C4A	9.7 (10)	C2C—C3C— C4C—C7C	178.3 (6)
O2A—C2A— C3A—C8A	13.7 (10)	C8C—C3C— C4C—C7C	3.3 (9)

N1A—C2A— C3A—C8A	-163.9 (6)	C3C—C4C— C5C—C6C	-0.7 (10)
C2A—C3A— C4A—C5A	-7.3 (10)	C7C—C4C— C5C—C6C	178.7 (6)
C8A—C3A— C4A—C5A	166.0 (7)	C2C—N1C— C6C—C5C	-0.8 (10)
C2A—C3A— C4A—C7A	169.3 (6)	C2C—N1C— C6C—C1D	179.5 (6)
C8A—C3A— C4A—C7A	-17.3 (11)	C4C—C5C— C6C—N1C	2.2 (10)
C3A—C4A— C5A—C6A	0.3 (11)	C4C—C5C— C6C—C1D	-178.1 (6)
C7A—C4A— C5A—C6A	-176.3 (7)	C4C—C3C— C8C—N3C	-104.6 (7)
C2A—N1A— C6A—C5A	-3.2 (9)	C2C—C3C— C8C—N3C	80.2 (8)
C2A—N1A— C6A—C1B	-178.0 (6)	C4C—C3C— C8C—N2C	75.8 (8)
C4A—C5A— C6A—N1A	5.4 (11)	C2C—C3C— C8C—N2C	-99.4 (7)
C4A—C5A— C6A—C1B	180.0 (7)	N2C—C8C— N3C—O3C	-0.8 (9)
C4A—C3A— C8A—N3A	148.5 (7)	C3C—C8C— N3C—O3C	179.6 (5)
C2A—C3A— C8A—N3A	-38.6 (10)	N1C—C6C— C1D—C2D	139.6 (6)
C4A—C3A— C8A—N2A	-35.2 (10)	C5C—C6C— C1D—C2D	-40.1 (9)
C2A—C3A— C8A—N2A	137.7 (6)	N1C—C6C— C1D—C6D	-40.4 (8)
N2A—C8A— N3A—O3A	-1.3 (9)	C5C—C6C— C1D—C6D	139.9 (7)
C3A—C8A— N3A—O3A	174.8 (5)	C6D—C1D— C2D—C3D	-0.9 (9)
N1A—C6A— C1B—C2B	30.2 (9)	C6C—C1D— C2D—C3D	179.0 (6)
C5A—C6A— C1B—C2B	-144.4 (7)	C1D—C2D— C3D—C4D	-0.1 (9)
N1A—C6A— C1B—C6B	-150.0 (6)	C2D—C3D— C4D—C5D	0.0 (10)
C5A—C6A— C1B—C6B	35.3 (9)	C3D—C4D— C5D—C6D	1.1 (11)

C6B—C1B— C2B—C3B	-2.6 (10)	C4D—C5D— C6D—C1D	-2.0 (11)
C6A—C1B— C2B—C3B	177.2 (6)	C2D—C1D— C6D—C5D	1.9 (10)
C1B—C2B— C3B—C4B	2.2 (11)	C6C—C1D— C6D—C5D	-178.0 (6)
C2B—C3B— C4B—C5B	-1.5 (11)	O1E—C1E— C2E—C3E	8.5 (12)
C3B—C4B— C5B—C6B	1.1 (10)	C4E—C1E— C2E—C3E	-167.8 (7)
C4B—C5B— C6B—C1B	-1.6 (9)	C1E—C2E— C3E—O2E	-6.4 (12)
C2B—C1B— C6B—C5B	2.3 (9)	C1E—C2E— C3E—C5E	169.3 (7)
C6A—C1B— C6B—C5B	-177.5 (6)	O1F—C1F— C2F—C3F	4.7 (12)
C6C—N1C— C2C—O2C	177.9 (6)	C4F—C1F— C2F—C3F	-174.5 (7)
C6C—N1C— C2C—C3C	-2.0 (9)	C1F—C2F— C3F—O2F	-4.9 (12)
O2C—C2C— C3C—C4C	-176.4 (6)	C1F—C2F— C3F—C5F	173.4 (7)
N1C—C2C— C3C—C4C	3.5 (9)		

<i>D—H</i> ··· <i>A</i>	<i>D—H</i>	<i>H</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D—H</i> ··· <i>A</i>
C5A— H5A···O2W <sup>i</sup>	0.95	2.60	3.519 (8)	164
O3A— H3A···O1E <sup>ii</sup>	0.84	2.00	2.800 (6)	159
O3A— H3A···O1F <sup>ii</sup>	0.84	2.52	3.022 (7)	119
N1C— H1C···O2W	0.88	1.98	2.841 (8)	165
N2C— H2C1···N3A	0.88	2.57	3.253 (7)	135
N2C— H2C1···O3A	0.88	2.33	3.191 (7)	165
N2C— H2C2···O3W <sup>ii</sup>	0.88	2.26	3.077 (8)	154

C4E— H4E1···O3A <sup>iii</sup>	0.98	2.59	3.472 (9)	150
O1W— H1W1···O2M	0.86	1.91	2.692 (8)	150
O1W— H1W2···O1M <sup>ii</sup>	0.86	1.91	2.663 (6)	145
O2W— H2W1···O2E	0.86	2.02	2.855 (7)	164
O2W— H2W2···O1	0.86	1.96	2.817 (8)	176
O3W— H3W1···O3M <sup>iv</sup>	0.86	2.04	2.758 (14)	140
O3W— H3W2···O2 <sup>v</sup>	0.86	2.45	2.967 (10)	120
O1M— H1M···O2F	0.86	1.92	2.769 (7)	171
O2M— H2M···O4M	0.86	1.98	2.834 (13)	172
O2M— H2M···O5M	0.86	1.83	2.610 (17)	151
C2M— H2M2···O5M <sup>vi</sup>	0.98	2.32	2.84 (2)	113
O3M— H3M···O2 <sup>vii</sup>	0.85	1.96	2.813 (16)	179
O4M— H4M···O3W	0.84	2.04	2.714 (12)	137
O5M— H5M···O3W	0.85	2.07	2.924 (17)	179