



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση, Δομή και Μαγνητικές Ιδιότητες Συμπλόκων του
Ni(II) με οξιμικούς υποκαταστάτες**

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΑΤΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2013

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, Δομή και Μαγνητικές Ιδιότητες Συμπλόκων του Ni(II) με οξιμικούς
υποκαταστάτες

ΚΩΝΣΤΑΝΤΑΤΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ

A.M.:81107

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

κ. Ιωάννης Παπαευσταθίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

κ. Ιωάννης Παπαευσταθίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

κ. Παναγιώτης Κυρίτσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

κ. Κωνσταντίνος Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πλειάδες των μετάλλων μεταπτώσεως σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, που στη βασική τους κατάσταση έχουν ένα ασυνήθιστα μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων, παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον από μαγνητικής απόψεως. Αυτό συμβαίνει γιατί μια υψηλού spin βασική κατάσταση είναι αναγκαία (αλλά όχι ικανή) συνθήκη, ώστε αυτού του είδους τα μόρια να εμφανίζουν το φαινόμενο του μαγνητισμού μοναδικού μορίου (phenomenon of single-molecule magnetism). Μια ασυνήθιστα υψηλού spin βασική κατάσταση είναι το αποτέλεσμα τουλάχιστον μερικών, σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων που συνθέτουν την μεταλλική πλειάδα και / ή της ύπαρξης του φαινομένου της αμηχανίας του spin (spin frustration) που συναντάται σε συγκεκριμένες τοπολογικές διευθετήσεις μεταλλικών κέντρων (φορέων των spin), όπου παρατηρείται ανταγωνισμός μεταξύ, συγκρίσιμης τάξης μεγέθους, αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής.

Γνωρίζοντας τη χημεία ένταξης διάφορων οξιμών και την δυνατότητά τους να συμπλέκονται με μεταλλικά ιόντα οδηγώντας στο σχηματισμό μεταλλικών πλειάδων με ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου, αποφασίσαμε να μελετήσουμε τη χημεία ένταξης της διοξίμης της ακετυλοακετόνης, η οποία είναι σχεδόν άγνωστη.

Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας καταφέραμε να απομονώσουμε επτά (7) πρωτότυπα σύμπλοκα του Ni(II) τα οποία χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία υπερύθρου και θερμικές τεχνικές ενώ παράλληλα μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων από αυτά. Από τα επτά σύμπλοκα που συντέθηκαν ένα ήταν μονοπυρηνικό, ένα τριπυρηνικό, δύο τετραπυρηνικά, ένα πενταπυρηνικό, ένα οκταπυρηνικό και ένα εννεαπυρηνικό. Στα περισσότερα σύμπλοκα η διοξίμη της ακετυλοακετόνης έχει μετασχηματιστεί οδηγώντας σε οργανικούς υποκαταστάτες άγνωστους μέχρι σήμερα.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται αναλυτικά οι δομές των συμπλόκων αυτών, η σύνθεσή τους, ο χαρακτηρισμός τους και οι μαγνητικές ιδιότητες ορισμένων πλειάδων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με οξιμικούς υποκαταστάτες

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μοριακός μαγνητισμός, μεταλλικές πλειάδες, μαγνητικές ιδιότητες, οξιμικοί υποκαταστάτες

ABSTRACT

The synthesis of high nuclearity transition metal clusters is one of the growing research subjects in Molecular Magnetism, since it has been realised that a fairly large ground-state S value is one of the necessary requirements for molecules to be able to exhibit the phenomenon of single-molecule magnetism. The large spin ground state results from either ferromagnetic (or ferrimagnetic) exchange interactions between the paramagnetic centres and/or topologically frustrated antiferromagnetic interactions. The synthesis of new high-spin molecules is thus of interest. However, it is difficult to predict in advance what type of topology and structure will lead to a high-spin cluster and even more difficult to then achieve a deliberate synthesis of such a species.

Since we are familiar with the coordination chemistry of a number of different oximes and their ability to form clusters with the desired magnetic properties, we decided to study the coordination chemistry of a new oxime ligand, namely acetylacetonate dioxime, the coordination chemistry of which is almost unknown. During this research project we managed to isolate seven (7) prototype nickel(II) complexes which we characterized by X-ray crystallography, IR spectroscopy and thermal techniques, while we studied the magnetic properties of some of them. From those seven complexes one was mononuclear, one trinuclear, two tetranuclear, one pentanuclear, one octanuclear and one nonanuclear. In most of these complexes the acetylacetonate dioxime has undergone a metal-assisted transformation into other organic ligands that were up to now unknown.

In this dissertation we present in detail the synthesis, crystal structures and characterization of those complexes as well as the magnetic properties of some of the above clusters.

SUBJECT AREA: Synthesis of metal-clusters with oximate ligands

KEYWORDS: Molecular magnetism, metal-clusters, magnetic properties, oximate ligands

Περιεχόμενα

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	15
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	16
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	17
1.1 Γενική εισαγωγή για τις μεταλλικές πλειάδες	17
1.2 Μοριακός Μαγνητισμός - Μαγνητικές Ιδιότητες.....	21
2. ΟΙ ΟΞΙΜΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ	26
2.1 Οι οξίμες ως υποκαταστάτες σε μεταλλικές πλειάδες	26
2.2 Κατηγορίες οξιμικών υποκαταστατών	27
2.2.1 Πυρίδυλο οξίμες	29
2.2.2 2-Πυρίδυλο αμιδοξίμες	39
2.2.3 Πολυοξίμες.....	43
2.2.4 Οξίμες που περιέχουν S.....	48
2.2.5 Άλλοι οξιμικοί υποκαταστάτες	51
3. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ Ni^{II}	57
4. ΣΤΟΧΟΣ	63
5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	64
5.1 Δονητικά Φάσματα στη Στερεά Κατάσταση	64
5.2 Μαγνητικές Μετρήσεις.....	64
5.3 Θερμικές Τεχνικές	64
5.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ	65
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	69
6.1 Αντιδραστήρια.....	69
6.2 Σύνθεση της διοξίμης της ακέτυλοακετόνης (<i>acacdoH₂</i>)	69
6.3 Παρασκευή συμπλόκων	69
6.3.1 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_4(acacdoH)_4Cl_4(EtOH)_4]$ (1).....	69
6.3.2 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_5(acacdoH)_4(HL)_2(O_2acacdo)] \cdot 4H_2O$ (2)	70
6.3.3 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_4(acac)_2(OacacdoH_2)_2(Oacacdo)_2]$ Tol (3).....	70
6.3.4 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_8(acacdoO)_6(acacdoH)_2(O_2acacdoH_2)]$ (4).....	71
6.3.5 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_9(Oacacdo)_4(OacacdoH)_4(O_2acacdoH_2)_2(AcO)_2]$ Hex (5)	71
6.3.6 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni_3(N_3)_4(acacdoH)_2(acacdoH_2)_2]$ (6).....	71
6.3.7 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni(acacdoH_2)_2(MeCN)_2](ClO_4)_2$ (7).....	72

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	73
7.1 Παρασκευή συμπλόκων.....	73
7.2 Περιγραφή των δομών των συμπλόκων.....	75
7.3 Μελέτη των φασμάτων υπερύθρου (IR) των συμπλόκων και της $acacdoH_2$	94
7.4 Θερμική μελέτη των συμπλόκων.....	99
7.5 Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων.....	102
8. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	103
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	105
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	107
ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ	109

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.** Η κρυσταλλική δομή του φωτοσυστήματος II από το *Synechococcus elongatus*, όπου φαίνεται η θέση της πλειάδος Mn4 που συμμετέχει στην οξείδωση του νερού.20
- Σχήμα 2.** Η κρυσταλλογραφική δομή του $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$22
- Σχήμα 3.** Ο βρόγχος υστέρησης με βήματα της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου του $Mn_{12}Ac$ (A) και τα ενεργειακά επίπεδα της μαγνήτισης του $Mn_{12}Ac$ ($S = 10$) (B).24
- Σχήμα 4.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης οξιμικών και οξιμάτο ομάδων με την αντίστοιχη σημειογραφία κατά Harris [35] που περιγράφει αυτούς τους τρόπους ένταξης. Σημειώνουμε ότι δεύτερος κατά σειρά τρόπος ένταξης αφορά μια ουδέτερη οξιμική και μια οξιμάτο ομάδα.27
- Σχήμα 5.** Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου από οξιμικές ομάδες. A, δέκτης δεσμού υδρογόνου και D, δότης δεσμού υδρογόνου.28
- Σχήμα 6.** Συνήθεις δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξιμών (I,II).28
- Σχήμα 7.** Σπάνιες περιπτώσεις δεσμών υδρογόνου οξιμικών ομάδων: τετραμερές (VI), τριμερές (VII), διμερές (VIII).29
- Σχήμα 8.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των 2-πυρίδυλο οξιμών (ουδέτερη ή ανιοντική μορφή) και η αντίστοιχη σημειολογία κατά Harris.30
- Σχήμα 9.** Γενική δομή των 2-πυρίδυλο οξιμών.30
- Σχήμα 10.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του πυρήνα του συμπλόκου 1. Ni: πράσινο, O: κόκκινο, N: μπλέ. Τα O1, O1', O2 και O2' ανήκουν στα OH-, ενώ τα O3-O12 και τα συμμετρικά τους ανήκουν στις οξιμάτο ομάδες rao^-31
- Σχήμα 11.** Τρόποι ένταξης της $raoH$ και rao^- , στο σύμπλοκο 1.32
- Σχήμα 12.** Διάγραμμα του XmT συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 1.33
- Σχήμα 13.** Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης M (NmB) συναρτήσεως του μαγνητικού πεδίου H (T) για το σύμπλοκο 1. Οι συμπαγείς γραμμές είναι βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων.33
- Σχήμα 14.** Διάγραμμα $X'mT$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T (από 1.8 έως 15K) στις συχνότητες που αναγράφονται.34
- Σχήμα 15.** Δομή της φαίνυλο 2-πυρίδυλο κετοξίμης: $(py)C(ph)NOH$35
- Σχήμα 16.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένος τρόπος ένταξης του ανιόντος SO_4^{2-} ($\eta^1:\eta^2:\mu_3$). Ο συγκεκριμένος τρόπος ένταξης εμφανίζεται πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.36
- Σχήμα 17.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου 2. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.36
- Σχήμα 18.** Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου 3. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.37
- Σχήμα 19.** Διάγραμμα του XmT συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 2.38

Σχήμα 20. Μοντέλο αλληλεπίδρασεων σύζευξης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Ni ^{II} . Σημειώνουμε ότι $J_2 = J_3$	38
Σχήμα 21. Δομή της 2-πυρίδυλο αμιδοξίμης.	39
Σχήμα 22. Ορισμένοι κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης της H ₂ ργαοx.....	40
Σχήμα 23. Η δομή της βασικής υπομονάδας [Ni ₄ (Hργαοx) ₂ (ργαοx) ₂] ²⁺	41
Σχήμα 24. Διάγραμμα XmT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 5. Η συμπαγής γραμμή είναι η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση.	42
Σχήμα 25. Μοντέλο αλληλεπίδρασεων σύζευξης ανταλλαγής στο σύμπλοκο 5. Στο σχήμα εμφανίζονται μόνο τα μεταλλικά κέντρα NiII με οκταεδρική γεωμετρία.	42
Σχήμα 26. Δομή των υποκαταστατών H ₃ Itto και H ₂ Itdo.	44
Σχήμα 27. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης της HItto2- (a) και της Itdo2- (b).	44
Σχήμα 28. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένες δομές για τα σύμπλοκα 6 (a,c) και 7 (b,d). Πάνω φαίνεται η πλευρική άποψη των δομών ενώ κάτω παρουσιάζεται κάτωψη των δομών.	45
Σχήμα 29. Διαγράμματα Xm και XmT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα σύμπλοκα 6 (αριστερά) και 7 (δεξιά). Η συμπαγής γραμμή δείχνει τη βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο.	47
Σχήμα 30. Μοντέλα μαγνητικής αλληλεπίδρασης για τα σύμπλοκα 6 και 7.	47
Σχήμα 31. Δομές της διοξίμης της 4,7 διθειοδεκανιο-2,9 διόνης (DtoxH ₂) και της διοξίμης της 3,9-διμεθυλο- 4,8-διθειοδεκανιο-2,10-διόνης.	49
Σχήμα 32. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή για το σύμπλοκο 8.	50
Σχήμα 33. Διάγραμμα XmT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 8. Η συμπαγής γραμμή είναι η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση.	50
Σχήμα 34. Μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης για το σύμπλοκο 8.....	51
Σχήμα 35. Δομές διάφορων οξιμικών υποκαταστατών.	52
Σχήμα 36. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου 9.	53
Σχήμα 37. Ο πυρήνας της Ni6 πλειάδας του συμπλόκου 9.	53
Σχήμα 38. Διάγραμμα Xm συναρτήσει της θερμοκρασίας T (□) και XmT συναρτήσει της θερμοκρασίας T (○) για το σύμπλοκο 9.	54
Σχήμα 39. Μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης για το σύμπλοκο 9.....	55
Σχήμα 40. Τοπολογία spin για το σύμπλοκο 9, θεωρώντας ότι το J_1 είναι ισχυρά αντισιδηρομαγνητικό, το J_2 είναι αμεληταίο και το J_3 είναι ασθενώς αντισιδηρομαγνητικό.	55
Σχήμα 41. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου [Ni ₁₂ (chr) ₁₂ (O ₂ CMe) ₁₂ (H ₂ O) ₆ (THF) ₆]. Τα υδρογόνα έχουν παραληφθεί χάριν ευκολίας (Ni: γαλάζιο, O: κόκκινο, N: μπλέ, Cl: μωβ, C: μαύρο) ..	57
Σχήμα 42. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένες δομές των συμπλόκων Ni ₄ (a) και Ni ₇ (b). Τα άτομα του υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν ευκολίας.	59
Σχήμα 43. Δομή του πυρήνα του συμπλόκου Ni ₇ . Έχουν αριθμηθεί μόνο τα άτομα της ασύμμετρης μονάδας.	59
Σχήμα 44. Διάγραμμα XmT συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο Ni7 (εξωτερικό). Διάγραμμα της μαγνήτισης M συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H (εσωτερικό).	61

Σχήμα 45. Διαγράμματα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το σύμπλοκο Ni7: (a) Ρυθμός σάρωσης του πεδίου 0.14 T/s σε καθορισμένες θερμοκρασίες, (b) 0.04K σε συγκεκριμένους ρυθμούς σάρωσης μαγνητικού πεδίου.	62
Σχήμα 46. Σύνθεση της διοξίμης της ακετυλοακετόνης (acacdoH ₂).	69
Σχήμα 47. Μοριακή δομή του συμπλόκου 1. Χρώματα: Ni γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι, Cl κίτρινο. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	76
Σχήμα 48. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι συμπλοκοποίησης των υποκαταστατών acacdoH και O ₂ acacdo ⁴⁻ που εμφανίζονται στο σύμπλοκο 2.	78
Σχήμα 49. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του υποκαταστάτη HL ⁻ και ο τρόπος συμπλοκοποίησης του όπως εμφανίζεται στο σύμπλοκο 2.	78
Σχήμα 50. Μοριακή δομή του συμπλόκου 2. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	79
Σχήμα 51. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών ανιόντων acac-, Oacacdo ²⁻ , OacacdoH ²⁻ όπως εμφανίζονται στο σύμπλοκο 3.	81
Σχήμα 52. Μοριακή δομή του συμπλόκου 3. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	82
Σχήμα 53. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των διάφορων μορφών του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο 4.	84
Σχήμα 54. Μοριακή δομή του συμπλόκου 4. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	85
Σχήμα 55. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών στο σύμπλοκο 5.	88
Σχήμα 56. Μοριακή δομή του συμπλόκου 5. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	89
Σχήμα 57. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης ορισμένων υποκαταστατών στο σύμπλοκο 6.	91
Σχήμα 58. Μοριακή δομή του συμπλόκου 6. Χρώματα: Ni πράσινο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.	92
Σχήμα 59. Μοριακή δομή του συμπλόκου 7. Χρώματα: Ni πράσινο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.	94
Σχήμα 60. Το φάσμα δόνηση (IR) του ελευθερου υποκαταστάτη acacdoH ₂ στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹ ...	96
Σχήμα 61. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 1 στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹	96
Σχήμα 62. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 2 στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹	97
Σχήμα 63. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 3 στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹	97
Σχήμα 64. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 5 στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹	98
Σχήμα 65. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 6 στην περιοχή 4000-400 cm ⁻¹	98

Σχήμα 66. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 7 στην περιοχή 4000-400 cm^{-1}	99
Σχήμα 67. Καμπύλη TGA για το σύμπλοκο 1 σε θερμοκρασίες 25-600°C.....	101
Σχήμα 68. Καμπύλη TGA για το σύμπλοκο 2 σε θερμοκρασίες 25-600°C.....	101
Σχήμα 69. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του γινομένου χMT της πλειάδας $[\text{Ni}_4(\text{acacdoH})_4\text{Cl}_4(\text{EtOH})_4]$ (Δ). Η κόκκινη γραμμή πάνω στην καμπύλη είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των δεδομένων. Το μοντέλο πάνω στο οποίο έγινε η προσομοίωση παρουσιάζεται ως ένθετο.	102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών (θ) για το σύμπλοκο 5.	43
Πίνακας 2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων 1-4.	65
Πίνακας 3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων 5-7.	67
Πίνακας 4. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (1).	76
Πίνακας 5. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (2).	80
Πίνακας 6. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (3).	82
Πίνακας 7. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (4).	85
Πίνακας 8. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (5).	89
Πίνακας 9. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (6).	92
Πίνακας 10. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (7).	94
Πίνακας 11. Επιλεγμένες IR ταινίες (cm^{-1}) που οφείλονται στο μόριο της acacdoH_2 για τον ελεύθερο υποκαταστάτη και τα σύμπλοκα 1 έως 7.	95
Πίνακας 12. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.	105

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κατά τα Ακαδημαϊκά έτη 2011-2013 υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή κ. ΙΩΑΝΝΗ Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ στον οποίο εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την εμπιστοσύνη που υπέδειξε στο πρόσωπό μου καθώς επίσης και τις ευχαριστίες μου για την ένταξή μου στην ερευνητική του ομάδα, για την ανάθεση του θέματος και τέλος για τη μετάδοση όλων των απαραίτητων γνώσεων για την διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

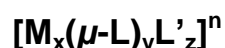
Η συλλογή των δεδομένων των κρυσταλλικών δομών που αναφέρονται στην εργασία, έγινε στο Τμήμα Χημείας του Swedish University of Agricultural Sciences από τον Καθηγητή κ. VADIM G. KESSLER, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την προσπάθεια που κατέβαλε για τη μελέτη των δειγμάτων που έλαβε. Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν στο Τμήμα Χημείας του University of Edinburgh από τον Καθηγητή κ. Euan Brechin, τον οποίο και ευχαριστώ.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενική εισαγωγή για τις μεταλλικές πλειάδες

Τα τελευταία 20 χρόνια η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μεταλλικών πλειάδων των μετάλλων μεταπτώσεως σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες [1,2] έχει αποτελέσει πεδίο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τους συνθετικούς ανόργανους χημικούς, αρχίζοντας να κερδίζει έδαφος σε σχέση με τη μελέτη αντίστοιχων ενώσεων μετάλλων σε υψηλές ή χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες η οποία προηγήθηκε χρονικά και έχει δώσει πλούσια αποτελέσματα και μεταλλικές πλειάδες με πολύ μεγάλες πυρηνικότητες. Έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί μεταλλικές πλειάδες μετάλλων μεταπτώσεως χαμηλής οξειδωτικής βαθμίδας με 146 κέντρα Cu(I) [3a] αλλά και με 154, 320, 352 και 490 κέντρα Ag(I) [3b]. Αντίστοιχα έχουν μελετηθεί για πολλά χρόνια πλειάδες μετάλλων μεταπτώσεως σε υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες με 248 και 368 μεταλλικά κέντρα μολυβδενίου [4]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών οι πολυοξομεταλλικές πλειάδες (polyoxometalates). Οι πυρηνικότητες (nuclearities) των μεταλλικών πλειάδων μετάλλων μεταπτώσεως σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες, είναι μερικές τάξεις μεγέθους μικρότερες από αυτές των πολύ μεγάλων μορίων και ιόντων μετάλλων χαμηλής και υψηλής οξειδωτικής βαθμίδας που αναφέρθηκαν παραπάνω [5,6].

Ο απλούστερος γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι:



όπου, M = μεταλλικό ιόν, $\mu-L$ = γεφυρωτικός υποκαταστάτης, L' = τερματικός ή χηλικός υποκαταστάτης, x = ακέραιος θετικός αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός ή θετικός ακέραιος αριθμός ή μηδέν. Οι μεταλλικές πλειάδες αποτελούν το σύνδεσμο μεταξύ των κλασικών μονομερών συμπλόκων (x = 1) και των μη μοριακών (x \rightarrow ∞) διαδικών και τριαδικών ενώσεων των μετάλλων. Οι ενώσεις αυτές αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία με πληθώρα ονομάτων όπως: oligo/poly-nuclear complexes, polymetallic compounds, aggregates, cages και clusters. Με τον ελληνικό όρο «μεταλλικές πλειάδες» εννοούμε εδώ μη πολυμερείς ενώσεις με περισσότερα από δύο μεταλλικά κέντρα που συνδέονται μεταξύ τους με υποκαταστάτες-γέφυρες χωρίς τη διαμεσολάβηση δεσμών μετάλλου μετάλλου [8].

Το ενδιαφέρον για σύνθεση και μελέτη μεταλλικών πλειάδων μετάλλων μεταπτώσεως ενδιάμεσης οξειδωτικής βαθμίδας αύξησε την ερευνητική δραστηριότητα του κλάδου διαμορφώνοντας έτσι ένα νέο πεδίο το οποίο συνδυάζει πολλούς διαφορετικούς κλάδους της Επιστήμης. Έτσι στο πεδίο εργάζονται βιοανόργανοι χημικοί [8], μαγνητοχημικοί [9], καθώς και ερευνητές οι οποίοι ασχολούνται είτε με τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων είτε με τη μελέτη των μαγνητικών, οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων [10-12]. Συνεπώς, η ανάπτυξη μεθόδων και «στρατηγικών» για τη σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων αποτελεί ένα ερευνητικό αντικείμενο συνεχώς αυξανόμενου ενδιαφέροντος για τους Ανόργανους συνθετικούς χημικούς το οποίο ξεφεύγει από την κλασσική Ανόργανη χημεία, βρίσκοντας πιθανές εφαρμογές και σε άλλα πεδία της επιστήμης και της τεχνολογίας.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πώς ο κύριος στόχος των ερευνητών που δραστηριοποιούνται στο συγκεκριμένο πεδίο είναι η εύρεση συνθετικών μεθοδολογιών για τη λογική σύνθεση μεταλλικών πλειάδων. Θα πρέπει ωστόσο να γίνει κατανοητό ότι τα υπό μελέτη συστήματα από τα οποία προκύπτουν οι μεταλλικές πλειάδες είναι αρκετά πολύπλοκα και επηρεάζονται από πληθώρα παραγόντων. Ως εκ τούτου, η συνθετικές μεθοδολογίες που ακολουθούνται δεν θα μπορούσαν να έχουν την προβλεψιμότητα της Οργανικής Σύνθεσης, ή ορισμένων κλάδων της Ανόργανης Σύνθεσης. Αντίθετα, για τις αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλικών πλειάδων έχει επικρατήσει ο όρος «serendipitous assembly» [2], με την έννοια ότι η πυρηνικότητα και η δομή των μεταλλικών πλειάδων δε θα μπορούσαν να προβλεφθούν από τα αντιδραστήρια, τις στοιχειομετρίες και τις συνθήκες της αντίδρασης, αν και η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στοχεύει προς προϊόντα υψηλής πυρηνικότητας [13]. Τελικά, η απομόνωση των μεταλλικών πλειάδων είναι εφικτή λόγω της υψηλής θερμοδυναμικής τους σταθερότητας.

Τα τελευταία χρόνια, διάφορες ερευνητικές ομάδες (Brechtin, Christou, Decurtins, Escuer, Vicente, Gatteschi, Hendrickson, Julve, Thomson, Verdaguer, Winpenny κ.α.) έχουν αναπτύξει θαυμάσιες συνθετικές πορείες που οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλικών πλειάδων. Όπως αναφέραμε προηγουμένως, οι πορείες αυτές δεν μπορούν, εκ των προτέρων, να προβλέψουν το ακριβές προϊόν αλλά ακολουθούν μια συγκεκριμένη στρατηγική ώστε να προκύψουν μεταλλικές πλειάδες με μεγάλη πυρηνικότητα και επιθυμητές ιδιότητες. Οι βασικότερες από αυτές είναι [14]:

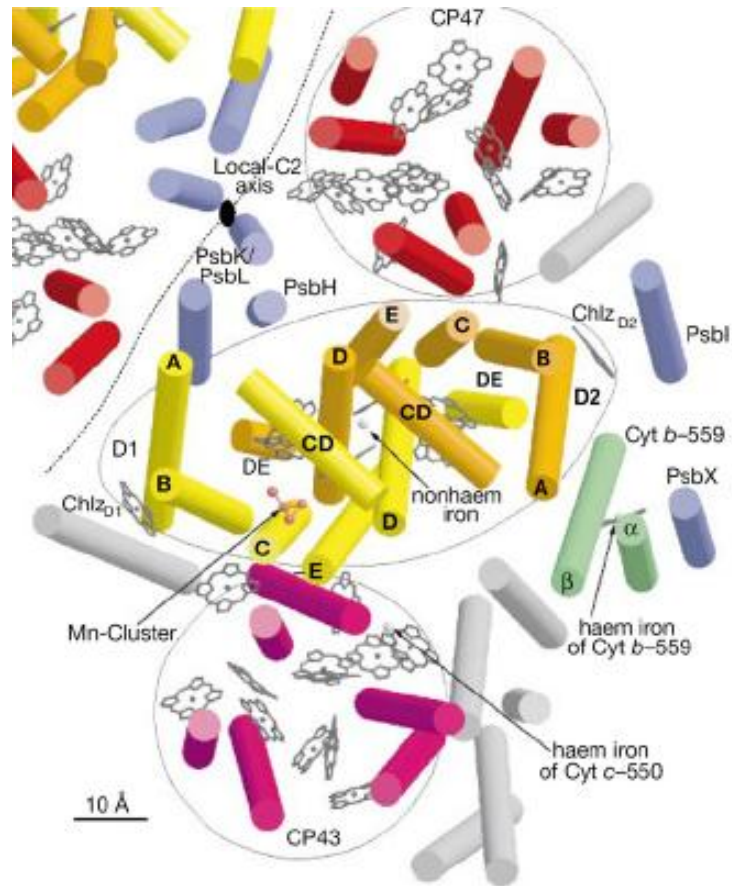
- Η χρησιμοποίηση συμπλόκων ως υποκαταστατών (complexes as ligands strategy)

- Η χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών (complexes as metals and complexes as ligands strategy)
- Η συσσωμάτωση μικρότερων υπομονάδων (aggregation of relatively small building block complexes strategy)

Παρά την ανάπτυξη στρατηγικών σύνθεσης όπως οι παραπάνω, ο δημοφιλέστερος τρόπος παρασκευής μεταλλικών πλειάδων παραμένει η κλασική ανάμιξη κατάλληλων γεφυρωτικών υποκαταστατών με άλατα μετάλλων και άλλων αντιδραστηρίων (τερματικοί υποκαταστάτες, αντισταθμιστικά ιόντα, βάσεις κ.α.), παρόλο που, με αυτόν τον τρόπο δεν μπορεί να αποκλειστεί και ο σχηματισμός πολυμερών συμπλόκων. Είναι ακόμα νωρίς για θέσπιση συγκεκριμένων μεθοδολογιών για μια λογική σύνθεση όταν δεν έχει μελετηθεί νομοτελειακά επαρκώς [15] η σύνθεση μεταλλικών πλειάδων χαμηλής συμμετρίας. Περιορισμός του πεδίου σε συγκεκριμένες μεθόδους για προβλέψιμα μόρια, πιθανότατα να αποκλείσει τη δυνατότητα διερεύνησης των πραγματικών ορίων του, γεγονός που αφήνει ανοικτό το ενδεχόμενο απομόνωσης μεταλλικών πλειάδων με δομές και ιδιότητες που ξεπερνούν τα όρια της φαντασίας των συνθετικών ανοργάνων χημικών.

Η χημεία των μεταλλικών πλειάδων μετάλλων ενδιάμεσης οξειδωτικής βαθμίδας είναι πεδίο στο οποίο εργάζονται οι Ανόργανοι χημικοί για πάνω από έναν αιώνα [16]. Ωστόσο, το πεδίο από τότε έως σήμερα έχει εξελιχθεί, έχοντας συνδεθεί, όπως αναφέραμε προηγουμένως, με πολλούς διαφορετικούς κλάδους της επιστήμης, όπως η χημεία, η βιολογία και η φυσική. Πιο συγκεκριμένα, η χημεία των μεταλλικών πλειάδων μετάλλων ενδιάμεσης οξειδωτικής βαθμίδας έχει απασχολήσει τους βιοανόργανους χημικούς, οι οποίοι διερευνούν τη δομή και τους μηχανισμούς δράσης μεταλλικών πλειάδων που βρίσκονται στα κέντρα μεταλλοβιομορίων. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε την πλειάδα Mn_4 , που συμμετέχει στην οξείδωση του νερού, στο ενεργό κέντρο του φωτοσυστήματος II (Σχήμα 1), στα πράσινα φυτά και κυανοβακτήρια [8,17,18]. Οι μαγνητοχημικοί δείχνουν επίσης τεράστιο ενδιαφέρον για τέτοιου είδους συστήματα, καθώς ασχολούνται με τις μαγνητικές τους ιδιότητες σε συνδυασμό με τα δομικά τους χαρακτηριστικά [9]. Τέλος τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνητών μπορούν να αποδειχθούν ιδιαίτερα χρήσιμα για επιστήμονες οι οποίοι ασχολούνται με την ανάπτυξη νέων μοριακών υλικών αιχμής, με ιδιαίτερες μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες [10,11,19-22].

Από τις ιδιότητες των μεταλλικών πλειάδων που αναφέρθηκαν, οι πιο συναρπαστικές προέρχονται από το πεδίο του μαγνητισμού. Αυτές είναι και οι ιδιότητες που θα μας απασχολήσουν, κατά κύριο λόγο, στη συγκεκριμένη εργασία.



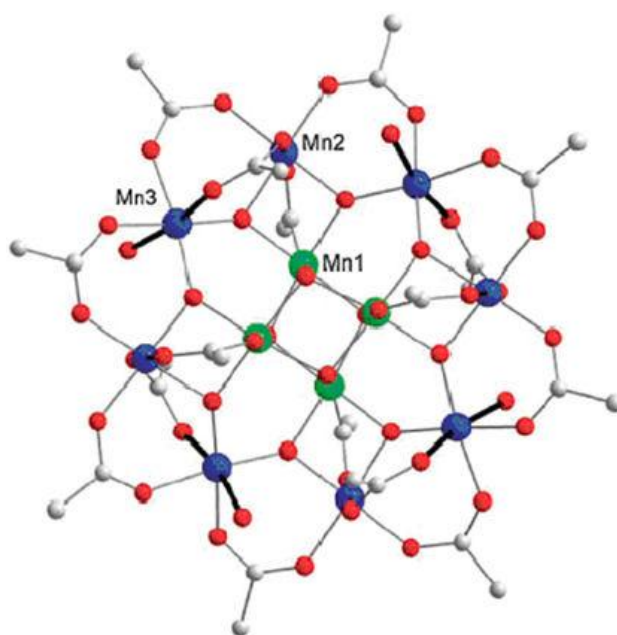
Σχήμα 1. Η κρυσταλλική δομή του φωτοσυστήματος II από το *Synechococcus elongatus*, όπου φαίνεται η θέση της πλειάδος Mn₄ που συμμετέχει στην οξείδωση του νερού [18].

1.2 Μοριακός Μαγνητισμός - Μαγνητικές Ιδιότητες

Το πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού ασχολείται με τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων που παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες και τη μελέτη αυτών των ιδιοτήτων. Από τη θεωρητική σκοπιά, η γέννηση του πεδίου οφείλεται στην πρωτοποριακή έρευνα του van Vleck που ασχολήθηκε με τις βασικές αρχές της κβαντομηχανικής ερμηνείας του μαγνητισμού [23]. Οι μεταλλικές πλειάδες της πρώτης σειράς μετάλλων μεταπτώσεων (3d-μέταλλα), προσέλκυσαν τεράστιο ενδιαφέρον μόλις έγινε γνωστό ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως νανομαγνήτες (nanomagnets) και παρουσιάζουν μαγνητική δισταθερότητα (magnetic bistability) χαρακτηριστικά τα οποία προκύπτουν από τη μοριακή φύση των ενώσεων [24]. Επομένως, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός πρωτότυπων μοριακών συνόλων (μεταλλικών συμπλόκων, οργανικών ριζών ή εκτεταμένων συστημάτων ένταξης) παρέχουν υλικό το οποίο αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την ερμηνεία των μαγνητικών ιδιοτήτων με βάση θεωρητικά μοντέλα, που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που επικρατούν ανάμεσα στα άτομα με ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται μαγνητικά κέντρα ή φορείς spin. Επόμενο βήμα στη διερεύνηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των παραπάνω μορίων είναι η συσχέτιση της μαγνητικής συμπεριφοράς του μορίου με τα δομικά χαρακτηριστικά αυτού (magnetostructural correlation) [9,14]. Η εξαγωγή σχέσεων που συνδέουν μαγνητικές ιδιότητες και δομή βοηθάει τελικά στην εκ των προτέρων πρόβλεψη της μαγνητικής συμπεριφοράς των μορίων με βάση τα συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά για συγκεκριμένες οικογένειες ενώσεων.

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον στο πεδίο του Μοριακού Μαγνητισμού εστιάζεται στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων που διαθέτουν υψηλού spin βασική κατάσταση S. Τις βάσεις για την έρευνα αυτή έθεσε η επιστημονική ομάδα του Καθηγητή Dante Gatteschi [24], με την ανακάλυψη του πρώτου νανομαγνήτη. Πρόκειται για τη μικτού σθένους $Mn^{III/IV}$ μεταλλική πλειάδα $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$ ($Mn_{12}Ac$) (Σχήμα 2), με υψηλή spin βασική κατάσταση ($S = 10$), η οποία ωστόσο είχε απονωθεί και χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά αρκετά χρόνια νωρίτερα. Μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς του συμπλόκου $Mn_{12}Ac$ οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το μόριο μπορούσε να παραμείνει μαγνητισμένο ακόμα και μετά την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου κάτω από τη θερμοκρασία των 2K, παρουσιάζοντας πολύ αργή χαλάρωση της μαγνήτισης (περίπου 2 μήνες). Ο βρόγχος υστέρησης του συμπλόκου $Mn_{12}Ac$ είναι παρόμοιος με αυτόν των κοινών μαγνητών (bulk magnets) [24], για το λόγο αυτό, οι

μεταλλικές πλειάδες που συμπεριφέρονται όπως το $Mn_{12}Ac$ ονομάζονται «μαγνήτες μοναδικού μορίου» ή «μονομοριακοί μαγνήτες» (single-molecule magnets, SMMs). Η μαγνητική δισταθερότητα των SMM σε συνδυασμό με το βρόγχο υστέρησης καθιστούν τα συγκεκριμένα υλικά υποψήφια για χρήση ως υλικά αποθήκευσης πληροφοριών (information storage). Όπως μαρτυρά η ονομασία των συγκεκριμένων μεταλλικών πλειάδων, η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης που παρουσιάζουν δεν οφείλεται σε μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη εντός του κρυσταλλικού υλικού, όπως στους κοινούς μαγνήτες, αλλά πρόκειται για μια καθαρά μοριακή ιδιότητα.



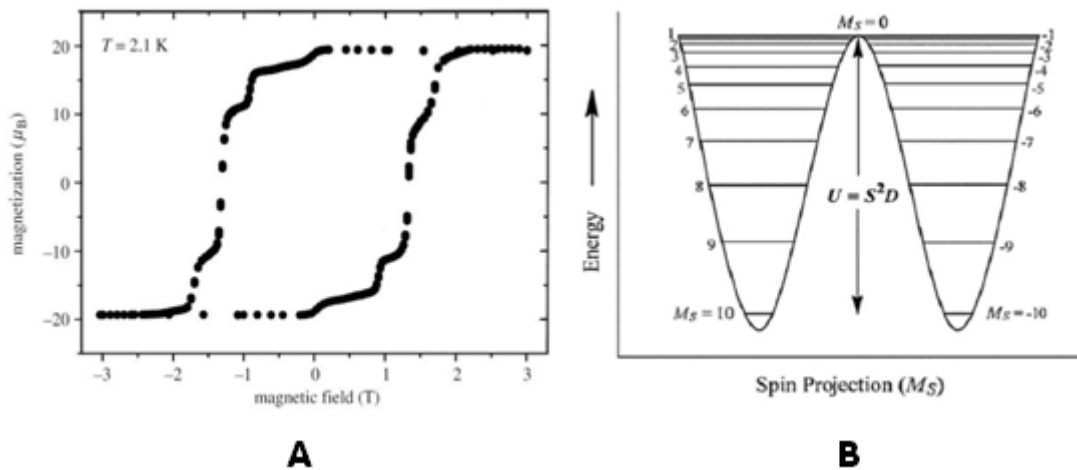
Σχήμα 2. Η κρυσταλλογραφική δομή του $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$ [24].

Οι αναγκαίες συνθήκες για να εμφανίσει ένα μόριο ιδιότητες SMM είναι δύο:

- i. η ύπαρξη μιας υψηλού spin βασικής κατάστασης (S)
- ii. η ύπαρξη μιας μεγάλου μεγέθους αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας (D).

Η μαγνητική ανισοτροπία προέρχεται από τη σχάση μηδενικού πεδίου (zero field splitting) στη βασική κατάσταση του SMM [38]. Τα παραπάνω μεγέθη συνιστούν ένα ενεργειακό φράγμα, U, για τη χαλάρωση της μαγνήτισης που ορίζεται ως $U = S^2D$ για ακέραιο S και ως $U = (S^2 - \frac{1}{4})D$ για ημιακέραιο S. Το ενεργειακό αυτό φράγμα σχηματίζει ένα διπλό φρέαρ δυναμικού, αποτελούμενο από Ms μικροκαταστάσεις του διανύσματος S, προκαλώντας έτσι την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης που παρατηρείται στα SMMs. Στην περίπτωση του $Mn_{12}Ac$ (S=10), όταν το σύμπλοκο δεν

βρίσκεται εντός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι καταστάσεις $M_s = 10$ και $M_s = -10$ είναι εξίσου κατειλημμένες σε όλο το υλικό. Όταν το σύμπλοκο τοποθετηθεί εντός μαγνητικού πεδίου και σε χαμηλή θερμοκρασία όλα τα μόρια προσανατολίζονται έτσι ώστε να βρίσκονται εξολοκλήρου σε μια από τις δύο καταστάσεις ($M_s = 10$ ή $M_s = -10$) ανάλογα με την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου. Με την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου, το σύστημα τείνει να επανέλθει θερμικά στην αρχική του κατάσταση μέσω μιας σειράς βημάτων και σε συγκεκριμένο χρόνο χαλάρωσης. Το ενεργειακό φράγμα U εμποδίζει τον επαναπροσανατολισμό των spin. Σε υψηλές θερμοκρασίες ($kT \gg U$), ο επαναπροσανατολισμός των spin επιτυγχάνεται μέσω αναδιάταξης λόγω θερμικής κίνησης και ο ρυθμός χαλάρωσης είναι πολύ γρήγορος, οπότε πρακτικά δεν παρατηρείται. Όταν όμως τα μόρια βρεθούν κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία (blocking temperature, T_b) τότε ο επαναπροσανατολισμός των spin είναι πολύ αργός. Έτσι η μαγνήτιση μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα και μπορεί να παρατηρηθεί η χαλάρωση μετρώντας τη μαγνήτιση ως συνάρτηση του χρόνου. Αν παρατηρήσουμε το βρόγχο υστέρησης (Σχήμα 3) της μεταλλικής πλειάδας $Mn_{12}Ac$, θα διαπιστώσουμε ότι σε χαμηλή θερμοκρασία η αναστροφή της μαγνήτισης του (reversal of magnetization) είναι κβαντισμένη. Το φαινόμενο αποτυπώνεται στο διάγραμμα ως «σκαλοπάτια» στο βρόγχο υστέρησης (step-like magnetization cycle). Λόγω του νανοσκοπικού μεγέθους, τους ορισμένα SMM παρουσιάζουν ένα διαφορετικό τρόπο χαλάρωσης της μαγνήτισης κατά τον οποίο ο επαναπροσανατολισμός του spin δεν πραγματοποιείται ξεπερνώντας κλιμακωτά το ενεργειακό φράγμα, αλλά διαμέσου αυτού. Αυτό συμβαίνει όταν η κυματοσυνάρτηση μιας $M_s = N$, μικροκατάστασης είναι ενεργειακά εκφυλισμένη ως προς μια μικροκατάσταση $M_s = -N$, οπότε παρατηρείται ακαριαίος επαναπροσανατολισμός του spin. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε κβαντική σήραγγα της μαγνήτισης (Quantum Tunneling of Magnetization, QTM) [26]. Ένα τέτοιο σύστημα παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα γεγονός που καθιστά τα SMM άριστους υποψήφιους για μια ευρεία γκάμα τεχνολογιών αιχμής όπως τα κβαντικά υπολογιστικά συστήματα (quantum computers, qubits) [27,28].



Σχήμα 3. Ο βρόγχος υστέρησης με βήματα της μαγνήτισης ενός μονοκρυστάλλου του $Mn_{12}Ac$ (A) και τα ενεργειακά επίπεδα της μαγνήτισης του $Mn_{12}Ac$ ($S = 10$) (B).

Είναι πολύ σημαντικό να τονίσουμε ότι πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία (T_b), οι μαγνήτες μοναδικού μορίου χάνουν τις ιδιαίζουσες μαγνητικές τους ιδιότητες. Έως και σήμερα η μέγιστη κρίσιμη θερμοκρασία που έχει παρατηρηθεί για μαγνήτες μοναδικού μορίου, μετάλλων της πρώτης σειράς στοιχείων μεταπτώσεως, είναι περίπου $T_b = 4.5K$ [29] μερικούς βαθμούς υψηλότερα από τη θερμοκρασία του υγρού ηλίου. Στόχος των ερευνητών αποτελεί η αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας με απώτερο σκοπό να φτάσει στη θερμοκρασία υγρού αζώτου ($T = 77K$), ώστε αυτά τα υλικά να χρησιμοποιηθούν σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Το πεδίο της σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων που εμφανίζουν ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμο στάδιο, κάνοντας τη δουλειά των ερευνητών αρκετά δύσκολη αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά ενδιαφέρουσα. Όπως αναφέραμε, οι ερευνητές στοχεύουν στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με υψηλού spin βασικές καταστάσεις S ή/και υψηλή αρνητική τιμή του συντελεστή μαγνητικής ανισοτροπίας D . Η παράμετρος της υψηλού spin βασικής κατάστασης S , είναι αποτέλεσμα ορισμένων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που αποτελούν την μεταλλική πλειάδα, ενώ μπορεί να επηρεάζεται και από την ύπαρξη του φαινομένου της αμηχανίας του spin (spin frustration). Η πυρηνικότητα της πλειάδας είναι καθοριστικός παράγοντας για την τιμή της βασικής κατάστασης S , ωστόσο ακόμα και σε μεταλλικές πλειάδες μικρής πυρηνικότητας, μπορούμε με κατάλληλη επιλογή του μετάλλου να έχουμε μεγάλες τιμές βασικής κατάστασης spin S . Μέχρι στιγμής έχουν συντεθεί μεταλλικές πλειάδες με υψηλού spin

βασικές καταστάσεις (υψηλότερη τιμή $S = 83/2$ [39]). Αντίθετα, όμως από την παράμετρο της βασικής κατάστασης s_{pin} , είναι σχεδόν αδύνατο να προβλεφθεί εκ των προτέρων η τιμή ή το πρόσημο του συντελεστή μαγνητικής ανισοτροπίας μιας υψηλού s_{pin} βασικής κατάστασης, καθώς επίσης είναι εξαιρετικά δύσκολο να συσχετιστεί ησχάση μηδενικού πεδίου της πλειάδας με τησχάση μηδενικού πεδίου των μεταλλικών ιόντων που τη αποτελούν.

Συνοψίζοντας τις παραπάνω πληροφορίες καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στο στάδιο που βρισκόμαστε είναι πολύ δύσκολο να σχεδιάσουμε εξαρχής μεταλλικές με καθορισμένη δομή και/ή μαγνητικές ιδιότητες. Θα πρέπει οι ερευνητές να συνεχίσουν αδιάκοπα την εργασία τους πάνω στη σύνθεση των μεταλλικών πλειάδων και στη μελέτη των ιδιοτήτων τους. Συλλέγοντας δομικά χαρακτηριστικά και μαγνητικά δεδομένα για τις διάφορες οικογένειες ενώσεων που προκύπτουν μέσα από την ερευνητική διαδικασία και εξάγοντας σχέσεις που συνδέουν αυτά τα δύο, θα έχουμε τη δυνατότητα μελλοντικά να οικοδομήσουμε στρατηγικές που θα οδηγήσουν στη σύνθεση συμπλόκων με ακόμα πιο ενδιαφέρουσες δομές και εκπληκτικές μαγνητικές ιδιότητες.

2. ΟΙ ΟΞΙΜΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΝΙΚΕΛΙΟΥ

2.1 Οι οξίμες ως υποκαταστάτες σε μεταλλικές πλειάδες

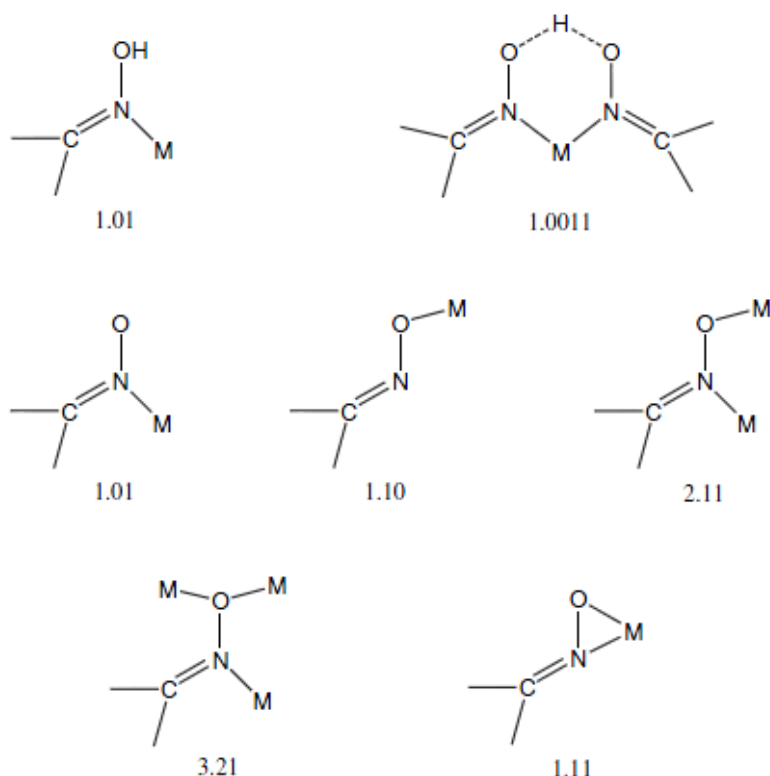
Η χρήση των οξιμών ως υποκαταστάτες για ανόργανα σύμπλοκα και μεταλλικές πλειάδες δεν είναι πρωτοεμφανιζόμενη στην Ανόργανη Χημεία. Πρώτος ο Tschugaeff, το 1890, εισήγαγε τη διμέθυλογλυοξίμη ως συμπλεκτικό αντιδραστήριο για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Ni(II) [30]. Από τότε οι οξίμες έχουν ιδιαίτερη θέση στη χημεία ένταξης των μετάλλων μεταπτώσεως, δίνοντας πλούσια αποτελέσματα ιδιαίτερα στον τομέα του μοριακού μαγνητισμού που απασχολεί τη συγκεκριμένη εργασία [31].

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ένας από τους στόχους των ερευνητών, που δραστηριοποιούνται στο πεδίο της σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων και του μοριακού μαγνητισμού, είναι να αναπτύξουν σχέσεις οι οποίες συνδέουν τα δομικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών πλειάδων με τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Οι οξίμες μπορούν να δράσουν ως γεφυρωτικοί αλλά και ως τερματικοί υποκαταστάτες, μέσω της οξιμικής ομάδας $-C=N-O^-$. Μάλιστα, από τις μεταλλικές πλειάδες των οποίων έχουμε κρυσταλλογραφικές δομές, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως υπάρχει πληθώρα τρόπων ένταξης των οξιμών. Ο τρόπος με τον οποίο ένας υποκαταστάτης (εδώ η οξίμη) γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα σε μία πλειάδα, επηρεάζει τη σύζευξη ανταλλαγής (exchange coupling) μεταξύ των κέντρων αυτών, καθορίζει δηλαδή αν η σύζευξη θα είναι σιδηρομαγνητική, αντισιδηρομαγνητική, και σε περιπτώσεις μεταλλικών κέντρων με διαφορετικά spin, σιδηριμαγνητική. Μηχανισμοί σύζευξης ανταλλαγής έχουν περιγραφεί από διάφορους ερευνητές [32,33] και σχετίζονται με αλληλεπικάλυψη των d τροχιακών του ενός μετάλλου (M_1) με τα s ή/και p τροχιακά ενός διαμαγνητικού γεφυρωτικού ιόντος ή υποκαταστάτη και με τα d τροχιακά του άλλου μετάλλου (M_2). Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως υπερανταλλαγή (superexchange). Η γωνία και ο βαθμός της αλληλεπικάλυσης των τροχιακών είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φύση και την ισχύ της υπερανταλλαγής. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τις οξίμες, και ορισμένα παράγωγά τους, εξαιρετικούς υποκαταστάτες για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με περίπλοκες δομές και κατ' επέκταση ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

2.2 Κατηγορίες οξιμικών υποκαταστατών

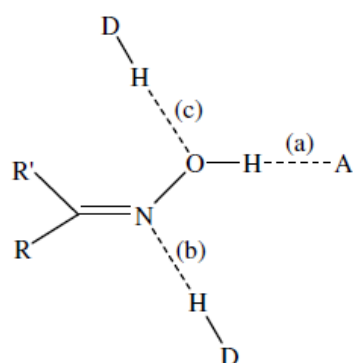
Στην παρούσα εργασία μας απασχολεί κυρίως η χημεία των μεταλλικών πλειάδων του Ni(II) με οξιμικούς υποκαταστάτες, για το λόγο αυτό στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια κατηγοριοποίησης αυτών των υποκαταστατών. Επίσης θα παρουσιαστούν ορισμένες από τις πιο χαρακτηριστικές μεταλλικές πλειάδες του Ni(II) με οξιμικούς υποκαταστάτες που έχουν συντεθεί ως τώρα.

Πέρα από τη δυνατότητα των οξιμών να επάγουν συζεύξεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, το ενδιαφέρον των ερευνητών ελκύει και το γεγονός ότι ως υποκαταστάτες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στους τρόπους ένταξης [34] σε μεταλλικά ιόντα της πρώτης σειράς στοιχείων μεταπτώσεως (Σχήμα 4). Η πλούσια συμπλεκτική δράση που περιγράφουμε, αφορά μόνο στην οξιμική ομάδα του υποκαταστάτη. Μπορούμε να φανταστούμε πόσο θα αυξηθούν οι τρόπου ένταξης αν προσθέσουμε ένα, ή περισσότερα, άτομα δότες στο μόριο της οξιμής. Οι δυνατότητες τέτοιων μορίων είναι θεωρητικά απεριόριστες.

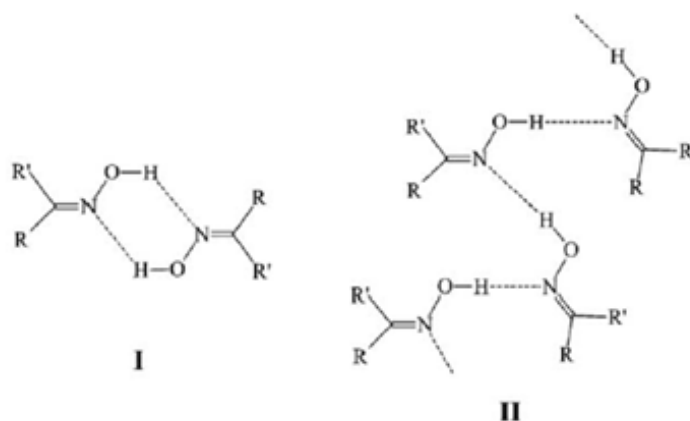


Σχήμα 4. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης οξιμικών και οξιμάτο ομάδων με την αντίστοιχη σημειογραφία κατά Harris [35] που περιγράφει αυτούς τους τρόπους ένταξης. Σημειώνουμε ότι ο δεύτερος κατά σειρά τρόπος ένταξης αφορά μια ουδέτερη οξιμική και μια οξιμάτο ομάδα.

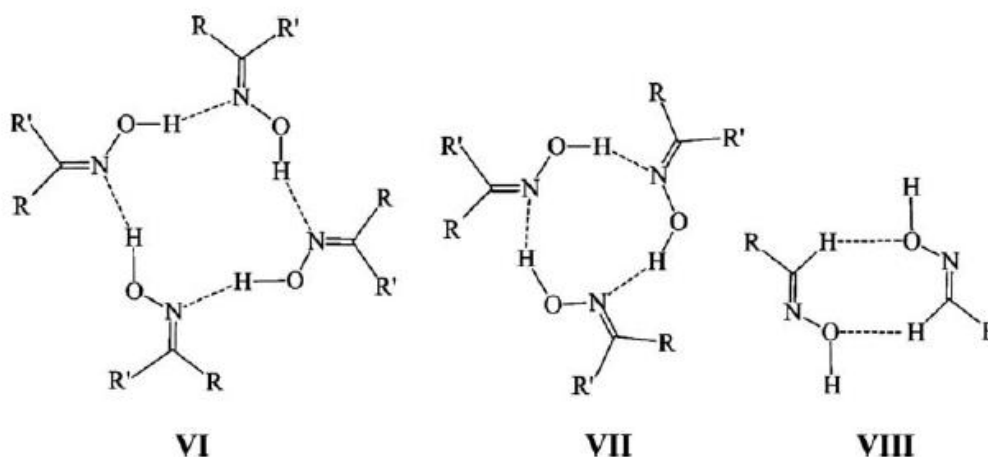
Ενδιαφέρον στις οξίμες παρουσιάζει και η δυνατότητα που έχουν να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους (Σχήματα 5, 6 και 7), δημιουργώντας έτσι υπερμοριακά συστήματα. Ερευνητικά, μπορούμε να αξιοποιήσουμε αυτή την ιδιότητα προσθέτοντας συγκεκριμένες χαρακτηριστικές ομάδες στις οξίμες, καθορίζοντας έτσι ορισμένα δομικά χαρακτηριστικά ακόμα και περίπλοκων πλειάδων [36]. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού μη πεπερασμένων υπερμοριακών δομών, κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε συστήματα 1D, 2D και 3D ανόργανων πολυμερικών δικτύων [37].



Σχήμα 5. Σχηματισμός δεσμών υδρογόνου από οξιμικές ομάδες. A, δέκτης δεσμού υδρογόνου και D, δότης δεσμού υδρογόνου.



Σχήμα 6. Συνήθεις δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξιμών (I,II).



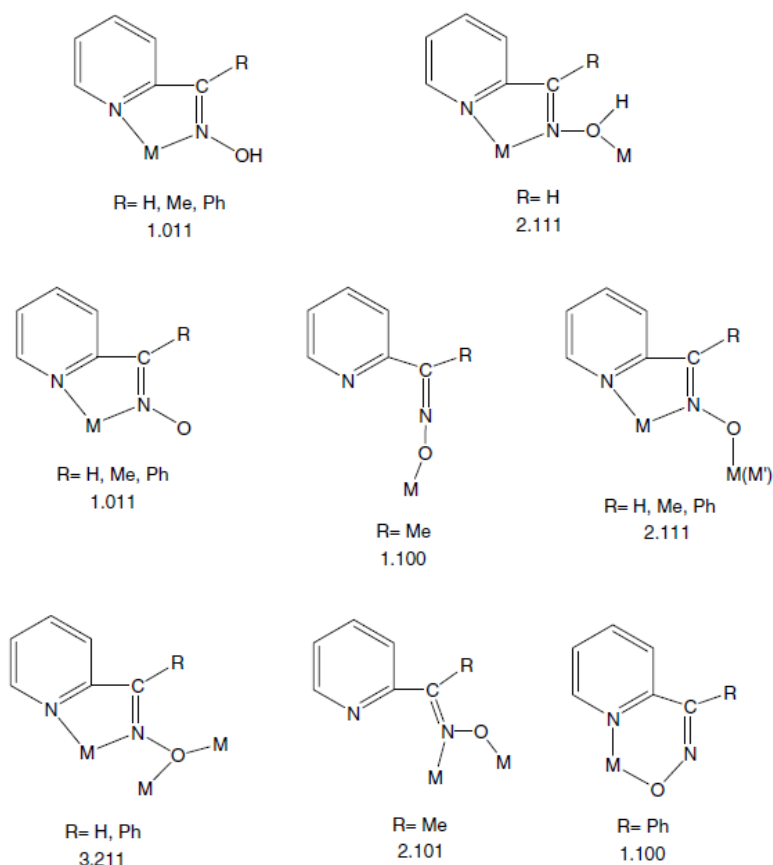
Σχήμα 7. Σπάνιες περιπτώσεις δεσμών υδρογόνου οξιμικών ομάδων: τετραμερές (VI), τριμερές (VII), διμερές (VIII).

2.2.1 Πυρίδυλο οξίμες

Η πλέον διαδομένη κατηγορία οξιμών στο πεδίο της σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων είναι οι πυρίδυλο οξίμες. Ο γενικός συντακτικός τύπος των απλών πυρίδυλο οξιμών είναι: $(py)C(R)NOH$, όπου py είναι μια πυριδύλο ομάδα συνδεδεμένη με τον άνθρακα C της οξιμικής ομάδας (2-, 3- ή 4- ισομέρεια) και το R μπορεί να είναι είτε ομάδα δότης είτε οποιαδήποτε μη δοτική ομάδα. Πέρα από τις απλές πυρίδυλο οξίμες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόρια τα οποία διαθέτουν δύο ή και περισσότερες οξιμικές ομάδες ή/και πυρίδυλο ομάδες. Οι 2-πυρίδυλο οξίμες είναι τα ισομερή που χρησιμοποιούνται περισσότερο λόγω της δυνατότητας που έχουν να συμπλέκονται χημικά σε ένα μεταλλικό κέντρο μέσω του ατόμου αζώτου της πυρίδυλο ομάδας και του ατόμου αζώτου της οξίμης [34] (Σχήμα 8).

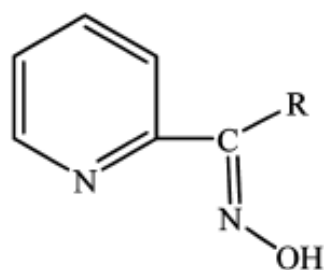
Η ανιοντική μορφή των πυρίδυλο οξιμών, $(py)C(R)NO^-$, μας ενδιαφέρει περισσότερο καθώς διαθέτει τουλάχιστον τρεις θέσεις ένταξης, επομένως μπορεί να γεφυρώσει δύο και πλέον μεταλλικά κέντρα, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μεταλλικών πλειάδων υψηλής πυρηνικότητας.

Όταν οι πυρίδυλο οξίμες ενταχθούν σε ένα 3d μέταλλο, ενεργοποιούνται με αποτέλεσμα να αντιδρούν περαιτέρω διευρύνοντας τις δυνατότητές τους ως υποκαταστάτες. Γενικά, όπως θα δούμε παρακάτω, η δραστηριότητα των υποκαταστατών μετά την ενεργοποίησή τους από ένα μεταλλικό κέντρο είναι ένα αντικείμενο μεγάλου ενδιαφέροντος στο πεδίο της σύνθεσης μεταλλικών πλειάδων [40].



Σχήμα 8. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των 2-πυρίδυλο οξιμών (ουδέτερη ή ανιοντική μορφή) και η αντίστοιχη σημειολογία κατά Harris.

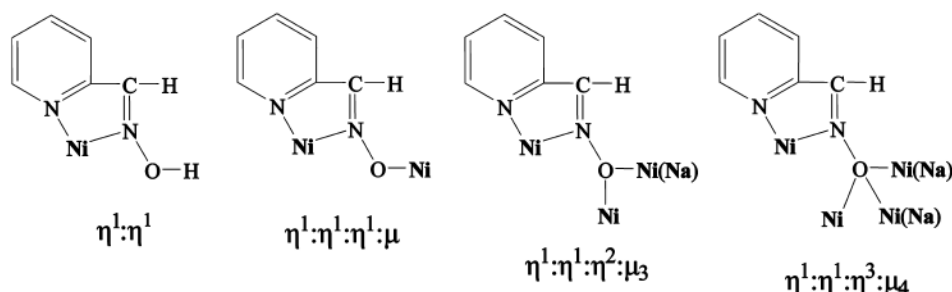
Ένα από τα πλέον χαρακτηριστικά παραδείγματα μεταλλικής πλειάδας του Ni(II) με υποκαταστάτη πυρίδυλο οξύμη δημοσιεύθηκε το 2008 από τους Christou και Perlepes [41]. Πρόκειται για μία δεκατετραπυρηνική πλειάδα του Ni(II) με υποκαταστάτη την πιο απλή πυρίδυλο οξύμη (Σύμπλοκο 1), την πυρίδυλο αλδοξύμη (paoH) (Σχήμα 9).



R = H; paoH
 R = Me; mpkoH
 R = Ph; (ph)pkoH

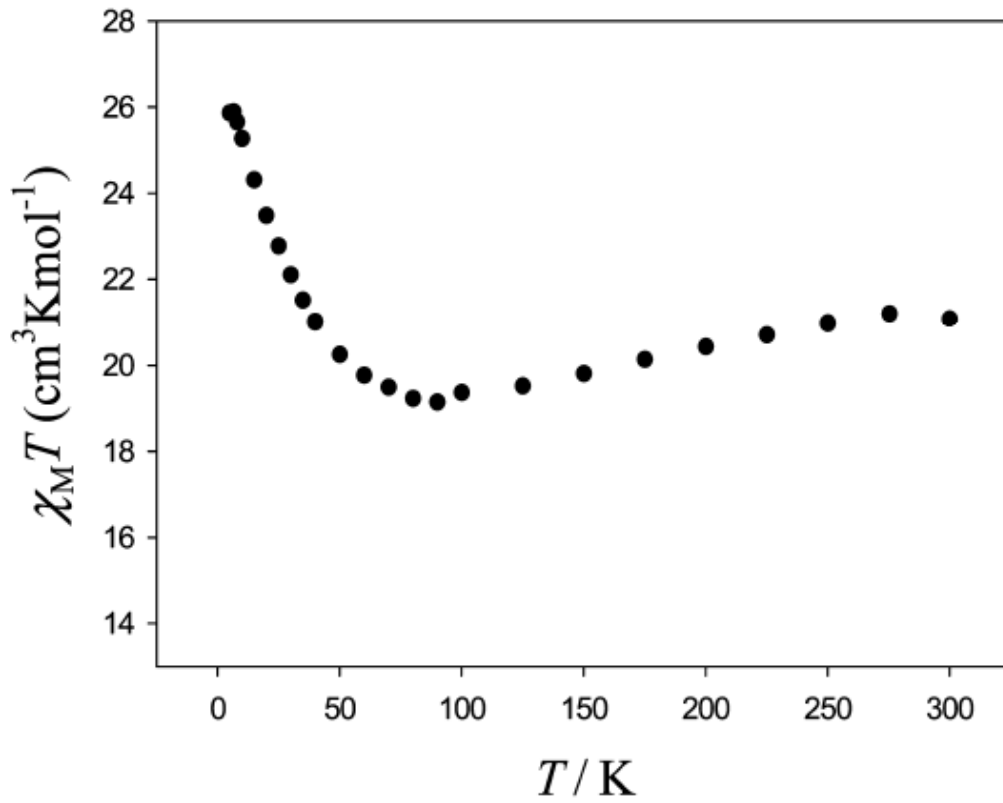
Σχήμα 9. Γενική δομή των 2-πυρίδυλο οξιμών.

διακριτό τμήμα μεταλλικής πλειάδας μεγαλύτερης πυρηνικότητας. Όλα τα κατιόντα Ni^{II} είναι εξαενταγμένα με γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου.

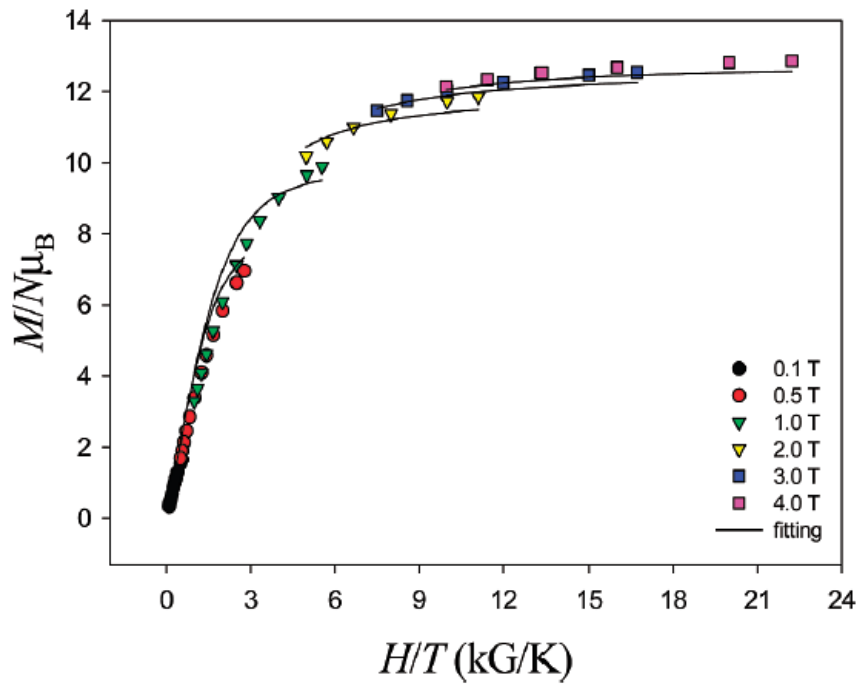


Σχήμα 11. Τρόποι ένταξης της $raoH$ και rao^- , στο σύμπλοκο 1.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συνεχούς ρεύματος συναρτήσεως της θερμοκρασίας (variable-temperature dc magnetic susceptibility studies) σε δείγμα πολυκρυσταλλικής σκόνης του συμπλόκου 1, σε μαγνητικό πεδίο 0.1T και σε εύρος θερμοκρασιών 5.0-300K. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300K είναι $21.07 \text{ cm}^3 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (υψηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή για δεκατέσσερα μη αλληλεπιδρώντα κατιόντα Ni^{II} η οποία είναι $16.94 \text{ cm}^3 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών συζεύξεων. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, η τιμή του $\chi_m T$ μειώνεται σταδιακά έως ένα ελάχιστο στους 90K, ενώ τελικά αυξάνεται έως την τιμή $25.89 \text{ cm}^3 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ στους 6.5K. Οι τιμές $\chi_m T$ καθώς και η μορφή της καμπύλης (Σχήμα 12) δείχνουν ταυτόχρονα την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο μόριο οι οποίες επάγονται από τα ιόντα N_3^- και OH^- , αντίστοιχα. Θεωρώντας ότι ο παράγοντας g του Ni^{II} έχει τιμή 2.2-2.3, προτείνεται μια βασική κατάσταση spin S=6 στους 6.5K. Λόγω του μεγάλου μεγέθους και της μικρής συμμετρίας του μορίου, αναπτύσσεται μεγάλος αριθμός αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, επομένως δεν μπορεί να γίνει χρήση της μεθόδου Kambe για να γίνει υπολογισμός των σταθερών σύζευξης ανταλλαγής (J) μεταξύ των Ni^{II}.

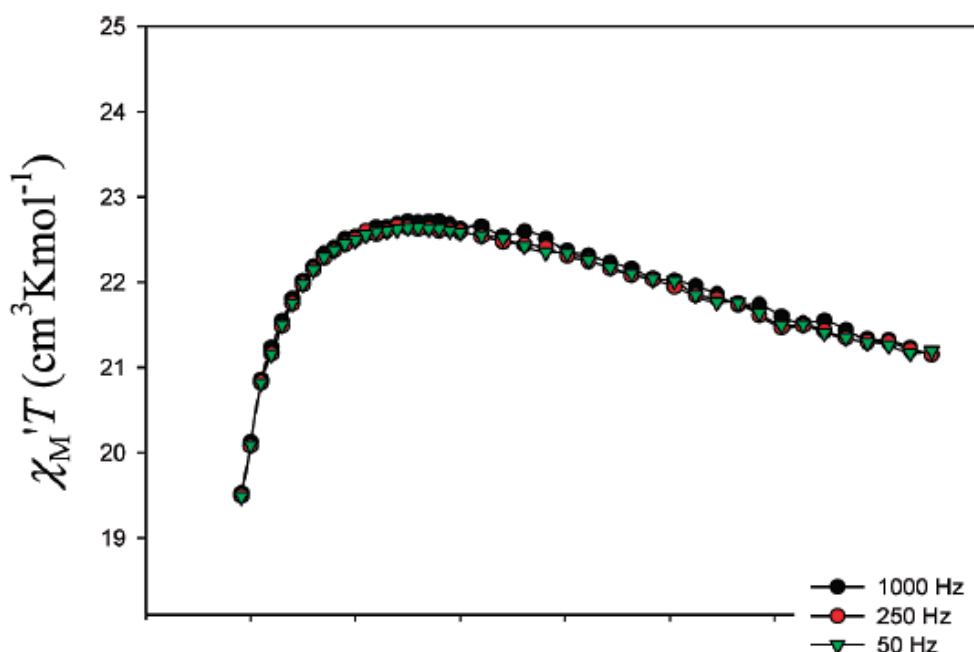


Σχήμα 12. Διάγραμμα του $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 1.



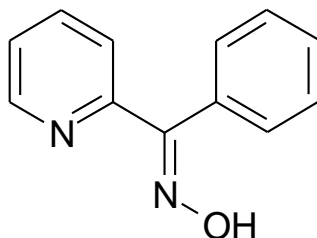
Σχήμα 13. Διάγραμμα ανηγμένης μαγνήτισης M ($N\mu_B$) συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου H (T) για το σύμπλοκο 1. Οι συμπαγείς γραμμές είναι βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου συνεχούς ρεύματος (dc) σε πεδία μέχρι και 7T (70kG) και σε θερμοκρασίες από 1.8 έως 10.0K. Τα αποτελέσματα δίνουν για το σύμπλοκο **1** ως βασική κατάσταση την $S = 6$ με παράγοντα $g = 2.17(2)$ και συντελεστή ανισοτροπίας $D = -0.12(3) \text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 13). Συμπληρωματικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις εναλλασσόμενου ρεύματος (ac), στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8 – 15K. Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται διάγραμμα της εντός φάσης μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας ($\chi'_M T$ vs T). Η προέκταση της καμπύλης αυτής από τους 15K έως τους 6K κόβει τον άξονα του γινομένου $\chi'_M T$ στο περίπου $23.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, μια τιμή που υποδεικνύει βασική κατάσταση με $S = 6$ και παράγοντα $g > 2$ άρα επιβεβαιώνει τη βασική κατάσταση που βρέθηκε από τις μετρήσεις μαγνήτισης σε μαγνητικό πεδίο συνεχούς ρεύματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις ac μετρήσεις δεν εμφανίζεται κάποιο εκτός φάσης σήμα έως τους 1.8K (ελάχιστη θερμοκρασία λειτουργίας του μαγνητόμετρου SQUID), άρα η συγκεκριμένη μεταλλική πλειάδα δεν συμπεριφέρεται ως μαγνήτης μοναδικού μορίου (SMM).



Σχήμα 14. Διάγραμμα $\chi'_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (από 1.8 έως 15K) στις συχνότητες που αναγράφονται.

Δύο ακόμα ενδιαφέρουσες μεταλλικές πλειάδες με υποκαταστάτη 2-πυριδύλο οξίμη δημοσιεύθηκαν το 2007, και πάλι από την ερευνητική ομάδα του S. P. Perlepes [43]. Στις συγκεκριμένες μεταλλικές πλειάδες, έχουμε παράδειγμα υποκατάστασης από την φαινυλο 2-πυριδύλο-κετοξίμη (Σχήμα 15) καθώς και το ανιόν της.

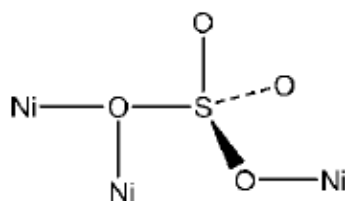


Σχήμα 15. Δομή της φαινυλο-2-πυριδύλο-κετοξίμης: $(py)C(phen)NOH$.

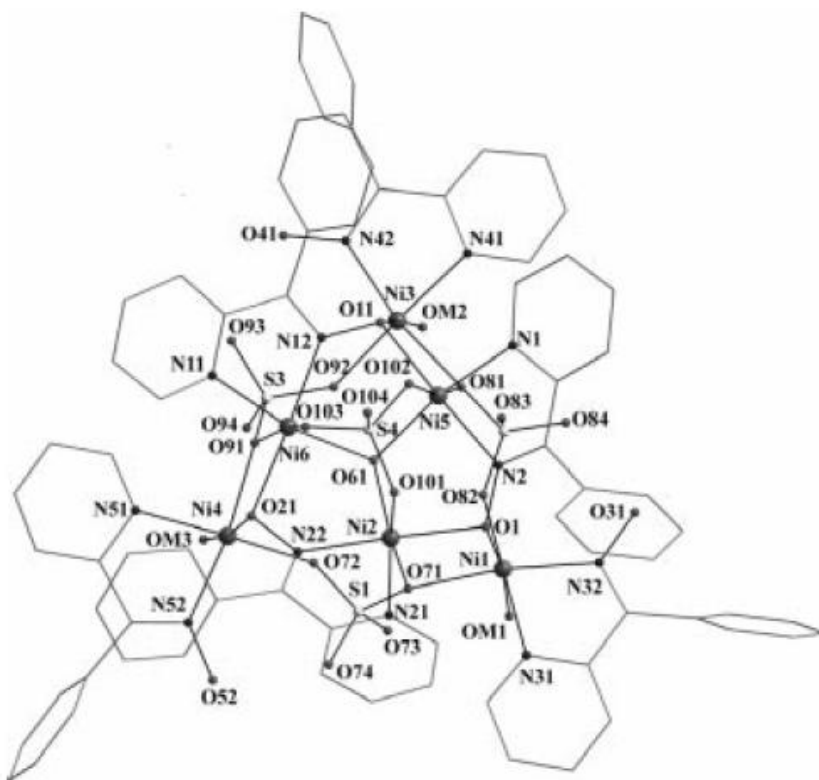
Οι χημικοί τύποι των συμπλόκων που απομονώθηκαν με τον παραπάνω υποκαταστάτη είναι: $[Ni_6(SO_4)_4(OH)\{(py)C(phen)NO\}_3\{(py)C(phen)NOH\}_3(MeOH)_3]$ (Σύμπλοκο **2**) και $[Ni_6(SO_4)_4(OH)\{(py)C(phen)NO\}_3\{(py)C(phen)NOH\}_3(H_2O)_3]$ (Σύμπλοκο **3**). Τα συγκεκριμένα σύμπλοκα απομονώθηκαν ταυτόχρονα από την αντίδραση 1:1:1 $NiSO_4 \cdot 6H_2O / (py)C(phen)NOH / NaOMe$ σε διαλύτη MeOH. Το μίγμα της αντίδρασης κατεργάστηκε με τη μέθοδο της υγρής διάχυσης και έδωσε κρυστάλλους που ήταν μίγμα δύο προϊόντων (**2** και **3**). Τα προϊόντα διαχωρίστηκαν μηχανικά και μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τελικά το προϊόν **3** απομονώθηκε και χημικά με αντίδραση σε διαλύτη $H_2O/MeOH$ 4:1. Χαρακτηριστικό και των δύο συμπλόκων είναι το ότι τα ιόντα SO_4^{2-} εντάσσονται στο σύμπλοκο δρώντας γεφυρωτικά. Τα δύο σύμπλοκα έχουν παρόμοια δομή με μοναδική διαφορά τα ενταγμένα μόρια διαλύτη (MeOH ή H_2O), επομένως θα περιγραφεί μια δομή η οποία ισχύει και για τα δύο μόρια.

Ο πυρήνας του μορίου έχει τον τύπο $[Ni_6(\mu_3-OH)(\mu_3-SO_4)_3(\mu_3-ONR)_3]^{2+}$ με $R=(py)C(phen)NO^-$. Τα έξι μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι διευθετημένα στο χώρο ως δύο παράλληλες, σχεδόν ισόπλευρες τριγωνικές υπομονάδες, η μία λίγο μεγαλύτερη από την άλλη. Τα μεταλλικά κέντρα στη μικρή υπομονάδα $[Ni(1), Ni(2), Ni(3)]$ γεφυρώνονται από το μ_3-OH^- ανιόν $[O(23)]$ και από ένα $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3 SO_4^{2-}$ ανιόν. Κάθε πλευρά Ni_2 γεφυρώνεται επίσης από έναν $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ οξιμάτο υποκαταστάτη $(py)C(phen)NO^-$. Κάθε πλευρά Ni_2 της μεγάλης τριγωνικής υπομονάδας γεφυρώνεται από ένα $\eta^1:\eta^2:\mu_3 SO_4^{2-}$ ανιόν. Κάθε κορυφή της μικρής τριγωνικής υπομονάδας γεφυρώνεται με μια κορυφή της

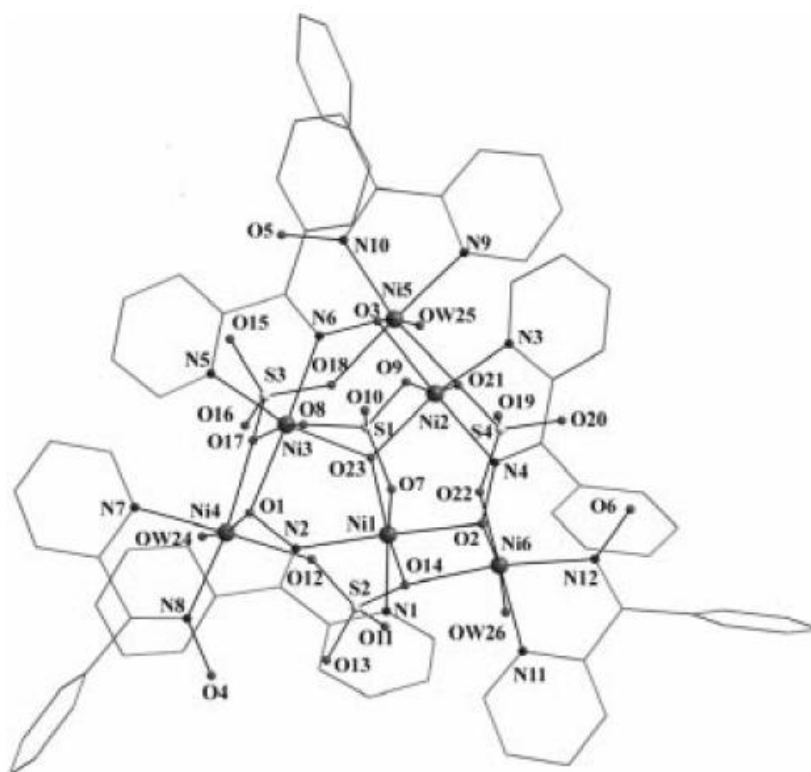
μεγάλης υπομονάδας μέσω δύο μονοατομικών γεφυρωτικών υποκαταστατών: ενός $\eta^1:\eta^2:\mu_3$ σουλφάτο υποκαταστάτη (SO_4^{2-}), ο οποίος μάλιστα δεν έχει ξαναπαρουσιαστεί στη βιβλιογραφία και ενός $(\text{py})\text{C}(\text{ph})\text{NO}^-$ καθώς επίσης γεφυρώνεται με μια άλλη κορυφή της μεγάλης υπομονάδας μέσω της διατομικής οξιμάτο γέφυρας η οποία ήδη γεφυρώνει όπως είδαμε παραπάνω μια Ni_2 πλευρά της μικρής υπομονάδας. Τέλος ένας διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης $\eta^1:\eta^1$ $(\text{py})\text{C}(\text{ph})\text{NOH}$ καθώς και ένα μόριο διαλύτη συμπληρώνει το εξαενταγμένο περιβάλλον του κάθε μεταλλικού κέντρου. Δομές των συμπλόκων **2** και **3** παρουσιάζονται στα Σχήματα 17 και 18 αντίστοιχα.



Σχήμα 16. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένος τρόπος ένταξης του ανιόντος SO_4^{2-} ($\eta^1:\eta^2:\mu_3$). Ο συγκεκριμένος τρόπος ένταξης εμφανίζεται πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.



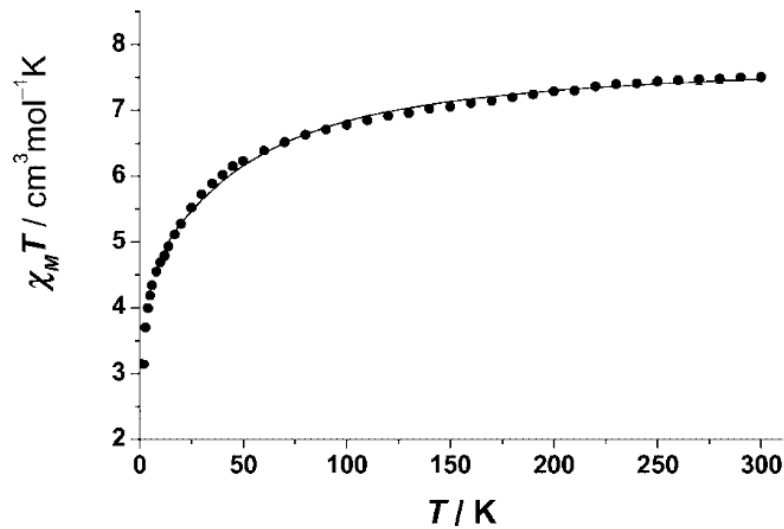
Σχήμα 17. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου **2**. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.



Σχήμα 18. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου **3**. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.

Μαγνητικές μετρήσεις παρουσιάζονται μόνο για το σύμπλοκο **2**, καθώς τα δύο σύμπλοκα αναμένεται να έχουν κοινή μαγνητική συμπεριφορά λόγω της ομοιότητας των δομών τους. Αρχικά έγιναν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε σταθερό πεδίο (dc) 0.04T και σε εύρος θερμοκρασιών 2.0-300K. Το διάγραμμα $\chi_m T$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T φαίνεται στο Σχήμα 19. Η τιμή $\chi_m T$ στους 300K (θερμοκρασία δωματίου) για το σύμπλοκο **2** είναι $7.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στην αναμενόμενη για έξι μη αλληλεπιδρώντα μεταλλικά κέντρα με $S = 1$, η οποία είναι $7.59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ θεωρώντας τον παράγοντα $g = 2.25$. Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, παρατηρείται μια ελαφριά μείωση της τιμής $\chi_m T$ έως τους 75K και πέρα από αυτή τη θερμοκρασία η τιμή μειώνεται απότομα έως την τιμή $3.14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2K. Μελετώντας τη δομή του συμπλόκου **2**, παρατηρούμε τέσσερις διαφορετικές «διαδρομές» υπερανταλλαγής, επομένως είναι λογικό να υπάρχουν τέσσερις διαφορετικές σταθερές σύζευξης J . Συγκεκριμένα έχουμε: J_1 για τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $\text{Ni}_2 \cdots \text{Ni}_5$, $\text{Ni}_5 \cdots \text{Ni}_6$ και $\text{Ni}_6 \cdots \text{Ni}_2$ όπου έχουμε γεφύρωση μέσω του $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3 \text{SO}_4^{2-}$ υποκαταστάτη. J_2 για τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $\text{Ni}_1 \cdots \text{Ni}_2$, $\text{Ni}_3 \cdots \text{Ni}_5$ και $\text{Ni}_4 \cdots \text{Ni}_6$ όπου έχουμε διπλή γεφύρωση μέσω ενός οξιμάτο υποκαταστάτη και ενός θειικού ανιόντος. J_3 για τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $\text{Ni}_1 \cdots \text{Ni}_5$, $\text{Ni}_2 \cdots \text{Ni}_4$ και $\text{Ni}_3 \cdots \text{Ni}_6$ όπου

έχουμε μια οξιμάτο γέφυρα. Τέλος J_4 για τις αλληλεπιδράσεις $Ni_1 \cdots Ni_3$, $Ni_3 \cdots Ni_4$ και $Ni_1 \cdots Ni_4$ μέσω της τριατομικής σουλφάτο γέφυρας.

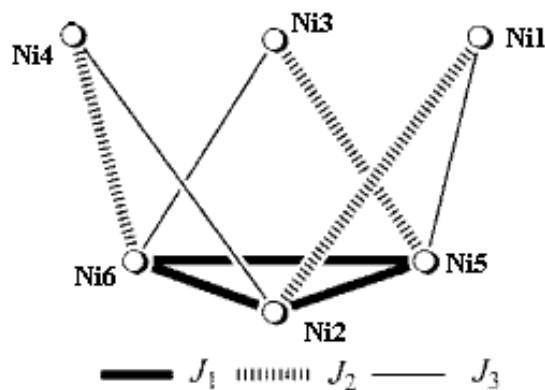


Σχήμα 19. Διάγραμμα του $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 2.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση η χαμιλτωνιανή spin του μορίου είναι:

$$\hat{H} = -J_1(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3) - J_2(S_1S_6 + S_2S_5 + S_3S_4) - J_3(S_1S_4 + S_2S_6 + S_3S_5) - J_4(S_4S_5 + S_4S_6 + S_5S_6) \quad (\text{Σχέση 1})$$

Ωστόσο στον υπολογισμό της χαμιλτωνιανής χρησιμοποιήθηκε τελικά μοντέλο με δύο σταθερές σύζευξης J ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική παραμετροποίηση.



Σχήμα 20. Μοντέλο αλληλεπιδράσεων σύζευξης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Ni^{II} .

Σημειώνουμε ότι $J_2 = J_3$.

Γνωρίζουμε ότι η υπερανταλλαγή Ni-O-X-O-Ni μέσω τετραεδρικών ανιόντων με ηλεκτραρνητικό κεντρικό άτομο (εδώ SO_4^{2-}), είναι αμελητέα. Επομένως θεωρώντας ότι $J_4 = 0$, η χαμιλτωνιακή του spin του μορίου περιγράφεται από τη Σχέση 2.

$$\hat{H} = -J_1(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3) - J_2(S_1S_6 + S_2S_5 + S_3S_4) - J_3(S_1S_4 + S_2S_6 + S_3S_5) \quad (\text{Σχέση 2})$$

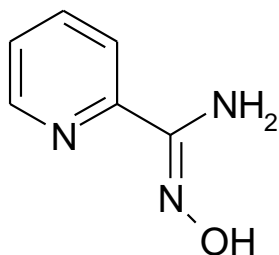
Από θεωρητικούς υπολογισμούς προκύπτουν οι βέλτιστες τιμές $J_1 = -17.0\text{cm}^{-1}$ $J_2 = J_3 = -1.9\text{cm}^{-1}$ και $g = 2.30$. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται μια απλοποιημένη δομή όπου φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις σύζευξης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Η τελική χαμιλτωνιανή του συστήματος φαίνεται στη Σχέση 3.

$$\hat{H} = -J_1(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3) - J_2(S_1S_6 + S_2S_5 + S_3S_4 + S_1S_4 + S_2S_6 + S_3S_5) \quad (\text{Σχέση 3})$$

Από όλα τα παραπάνω δεδομένα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στο σύμπλοκο κυριαρχούν οι αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων ($J < 0$). Η γεφυρωτική ομάδα $=\text{N}-\text{O}^-$ είναι γνωστό ότι γενικά επιφέρει ισχυρά αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις [44]. Η αρνητική τιμή της σταθεράς σύζευξης J_1 δικαιολογείται από τη γεφύρωση των ατόμων από ένα $\mu_3-\text{OH}^-$ ανιόν, όπου η γωνία $\text{Ni}-\text{O}(\text{H})-\text{Ni}$ είναι 110° καθώς και από τη γεφύρωση μέσω της οξιμικής $=\text{N}-\text{O}^-$ ομάδας. Το γεγονός ότι η υπομονάδα $\text{Ni}-\text{N}-\text{O}-\text{Ni}$ δεν είναι επίπεδη μειώνει τον αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα της σύζευξης [45]. Αντίστοιχα η αντισιδηρομαγνητική φύση της σταθεράς σύζευξης J_2 είναι δικαιολογημένη λόγω της τιμής της γωνίας $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$, των δυο γεφυρών ($\mu-\text{O}$), η οποία είναι 101° καθώς επίσης και από την μη επίπεδη γέφυρα $=\text{N}-\text{O}^-$.

2.2.2 2-Πυρίδυλο αμιδοξίμες

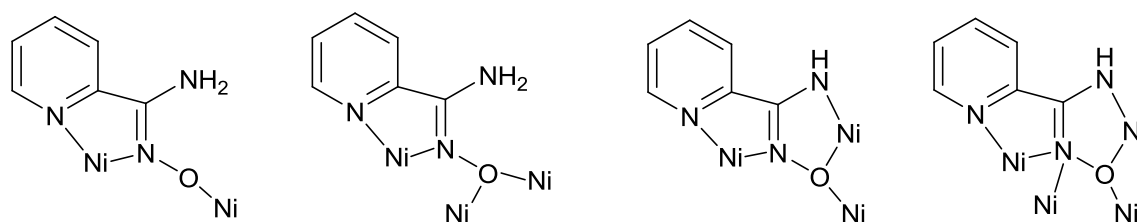
Λογική συνέχεια της μελέτης της χημείας ένταξης των πυρίδυλο οξιμών είναι να αντικατασταθεί η ομάδα $-\text{R}$ (Σχήμα 9) με κάποια ομάδα δότη ηλεκτρονίων. Ο πλέον κλασσικός υποκαταστάτης τέτοιου τύπου είναι η 2-πυρίδυλο αμιδοξίμη (Σχήμα 21).



Σχήμα 21. Δομή της 2-πυρίδυλο αμιδοξίμης.

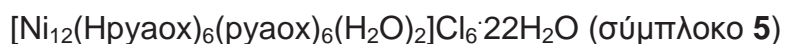
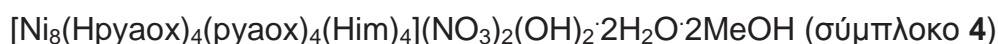
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 21 η 2-πυρίδυλο αμιδοξίμη (H_2pyaox) έχει ένα παραπάνω άτομο δότη το οποίο μπορεί να λειτουργήσει ως σημείο ένταξης σε μέταλλο σε σχέση με

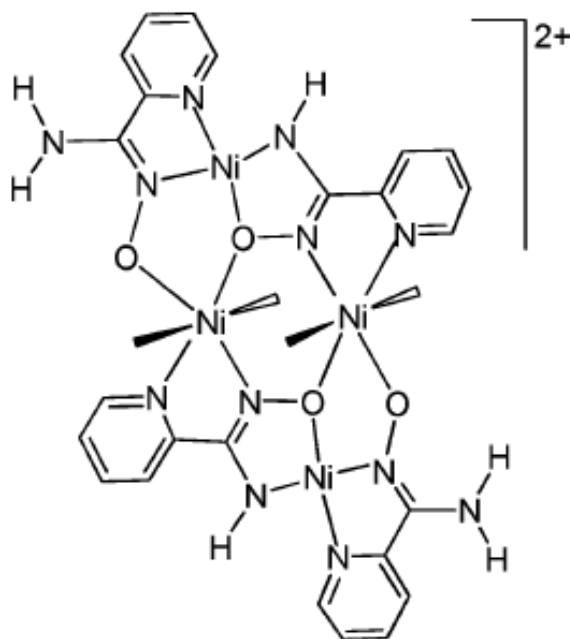
τις απλές 2-πυρίδυλο οξίμες (Σχήμα 22). Συνεπώς ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης μπορεί δυνητικά να οδηγήσει σε μεταλλικές πλειάδες με διαφορετική δομή σε σχέση με αυτές που έχουμε δει ως τώρα. Πράγματι, τα σύμπλοκα που έχουν συντεθεί με αυτόν τον υποκαταστάτη ως τώρα παρουσιάζουν, όχι μόνο διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά, αλλά και διαφορετικές μαγνητικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα παρατηρείται ο σχηματισμός σχεδόν επίπεδων μορίων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας πολυεπίπεδες πλειάδες (multi-decker clusters) [46].



Σχήμα 22. Ορισμένοι κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης της $H_2\rho\gamma\alpha\sigma\chi$.

Το 2010 οι H. Z. Kou et al. κατάφεραν να συνθέσουν μια ομάδα συμπλόκων που είχαν ως βασική υπομονάδα την τετραπυρηνική πλειάδα $[Ni_4(H\rho\gamma\alpha\sigma\chi)_2(\rho\gamma\alpha\sigma\chi)_2]^{2+}$ (Σχήμα 23) [47]. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι δομές ενός μονο-επίπεδου (single-decker), ενός δι-επίπεδου (double-decker) και ενός τρι-επίπεδου (triple-decker) συμπλόκου. Τα σύμπλοκα έχουν τους αντίστοιχους γενικούς τύπους:



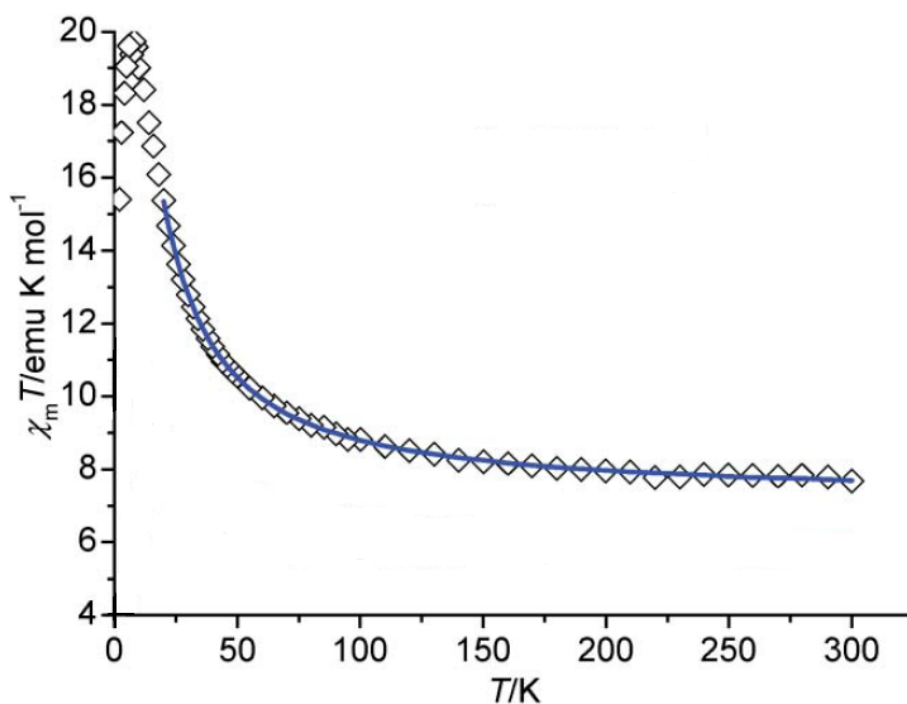


Σχήμα 23. Η δομή της βασικής υπομονάδας $[Ni_4(Hpyaox)_2(pyaox)_2]^{2+}$.

Το σύμπλοκο **3** αποτελείται από τέσσερα κέντρα Ni^{II} , δύο τετραενταγμένα με επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και δύο εξαενταγμένα με οκταεδρική γεωμετρία. Τα δύο εξαενταγμένα άτομα $Ni(II)$ είναι διπλά γεφυρωμένα από οξιμικές γέφυρες με απόσταση δεσμού N-O που κυμαίνεται στην περιοχή 1.395(3) – 1.419(5) Å. Το σύμπλοκο **4** αποτελείται από δύο υπομονάδες Ni_4 (Σχήμα 23) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με τέσσερις γέφυρες (δύο δεσμούς $Ni-N_{oxime}$ και δύο δεσμούς $Ni-O_{oxime}$). Αντίστοιχα στο σύμπλοκο **5** (τρι-επίπεδο) τα επίπεδα μεταξύ τους συνδέονται ανά δύο από τέσσερις γέφυρες ακριβώς όπως στο σύμπλοκο **4**.

Και για τα τρία σύμπλοκα (**3**, **4** και **5**) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε σταθερό μαγνητικό πεδίο. Τα τρία σύμπλοκα έχουν συνολικά σιδηρομαγνητική συμπεριφορά. Αναλυτικά θα περιγραφούν τα μαγνητικά δεδομένα μόνο για το σύμπλοκο **5**.

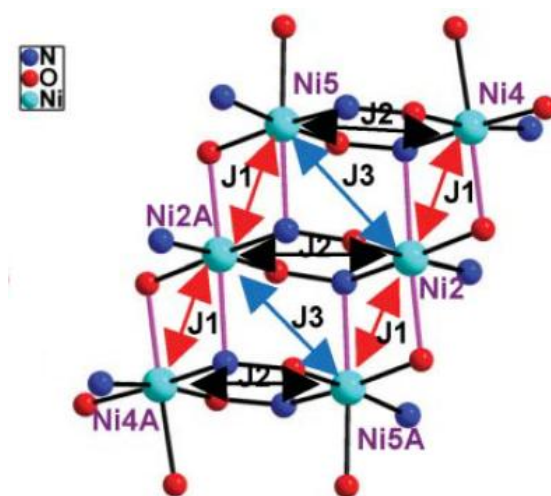
Στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T παρατηρείται αύξηση της τιμής $\chi_M T$ με μέγιστο στους 15K περίπου. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εξαενταγμένων κέντρων Ni^{II} (τα επίπεδα τετραγωνικά ενταγμένα $Ni(II)$ δεν αλληλεπιδρούν καθώς είναι διαμαγνητικά). Κάτω από τους 15K παρατηρείται απότομη μείωση της τιμής $\chi_M T$ η οποία οφείλεται σε διαμοριακές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις καθώς και στο φαινόμενο σχάση μηδενικού πεδίου (ZFS).



Σχήμα 24. Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **5**. Η συμπαγής γραμμή είναι η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση.

Έγινε προσομοίωση των πειραματικών μαγνητικών δεδομένων με το πρόγραμμα MAGPACK [48] με βάση τη Χαμιλτωνιανή:

$$\hat{H} = -2J_1(S_2S_4 + S_2S_{5A} + S_{2A}S_5 + S_{2A}S_{4A}) - 2J_2(S_2S_{2A} + S_4S_5 + S_4AS_{5A}) - 2J_3(S_{5A}S_{2A} + S_2S_5) \quad (\text{Σχέση 4})$$



Σχήμα 25. Μοντέλο αλληλεπιδράσεων σύζευξης ανταλλαγής στο σύμπλοκο **5**. Στο σχήμα εμφανίζονται μόνο τα μεταλλικά κέντρα $Ni(II)$ με οκταεδρική γεωμετρία.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25 η σταθερά σύζευξης ανταλλαγής J_1 αφορά μαγνητική σύζευξη με διπλή γεφύρωση των μεταλλικών κέντρων από μια μονοατομική γέφυρα Ni-O_{oxime}-Ni και μια Ni-N_{oxime}-Ni. Αντίστοιχα οι σταθερές σύζευξης ανταλλαγής J_2 και J_3 αφορούν μαγνητική σύζευξη με γεφύρωση μέσω οξιμικής γέφυρας Ni-N-O-Ni. Για να αποφευχθεί η υπερπαραμετροποίηση, χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο με δύο παραμέτρους J , όπου $J_2 = J_3$. Οι υπολογισμοί δίνουν τιμές $J_1 = 6.96\text{cm}^{-1}$, $J_2 = J_3 = 1.04\text{cm}^{-1}$ και $g = 2.19$.

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (θ) για το σύμπλοκο 5.

Ni _{oct} -N/O ^a	2.020(5) – 2.324(5)
Ni _{sp} -N/O ^b	1.818(4) – 1.895(5)
N-O ^γ	1.400(6), 1.417(6), 1.427(6)
Ni _{oct} -O-Ni _{oct}	97.37(17), 98.33(17)
Ni _{oct} -N-Ni _{oct}	91.55(19), 93.7(2)
Ni _{oct} -O-N-Ni _{oct}	11.06, 12.31
Ni _{oct} -Ni _{oct} ^δ	3.916(1), 3.975(1), 3.161(1), 3.170(1)

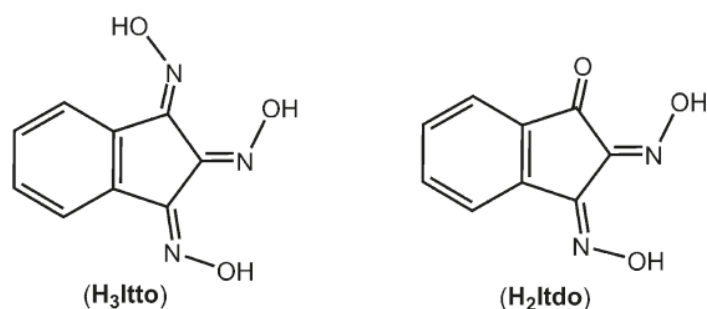
^a oct οκτάεδρο, ^b επίπεδο τετραγωνικό, ^γ οξιμική γεφυρωτική ομάδα που γεφυρώνει τα οκταεδρικά Ni(II) κατιόντα, ^δ διαμοριακές αποστάσεις

Η θετική τιμή του J_1 δικαιολογείται από τη γωνία Ni_{oct}-O-Ni_{oct} (Πίνακας 1), αφού πειραματικά δεδομένα συσχέτισης δομής – μαγνητικών ιδιοτήτων για οξιμικούς υποκαταστάτες έχουν δείξει ότι γωνίες Ni-O-Ni που κυμαίνονται από 80 έως 100° προωθούν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις [49].

2.2.3 Πολυοξίμες

Από τη στιγμή που οι ερευνητές στοχεύουν στη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων με μεγάλη πυρηνικότητα, αποτελεί λογικό βήμα η χρήση πολυδοντικών υποκαταστατών με μεγάλο αριθμό ατόμων δοτών. Σε αυτά τα πλαίσια μπορούν να χρησιμοποιηθούν υποκαταστάτες με δύο ή και περισσότερες οξιμικές ομάδες. Τα παραδείγματα με τα

οποία θα ασχοληθούμε είναι οι υποκαταστάτες H_3ltto (Indane-1,2,3-trione trioxime) και H_2ltdo (indane-1,2,3- trione- 1,2- dioxime) (Σχήμα 26).

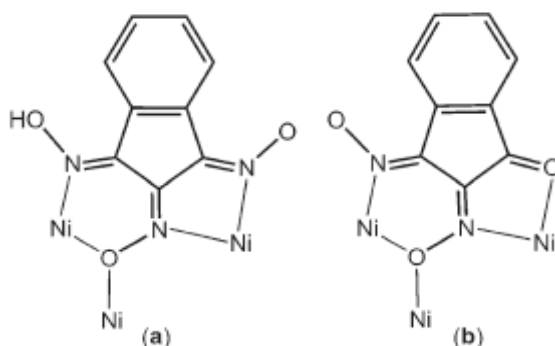


Σχήμα 26. Δομή των υποκαταστατών H_3ltto και H_2ltdo .

Οι αρωματικοί δακτύλιοι των υποκαταστατών τείνουν να κάνουν τα σύμπλοκα που προκύπτουν επίπεδα. Παρακάτω θα περιγραφούν δύο σύμπλοκα τα οποία δημοσιεύθηκαν το 2010 από τους Z. Chen, M. Jia, Z. Zhang και F. Liang [50]. Πρόκειται για δύο πενταπυρηνικά σύμπλοκα με γενικό τύπο:

$[Et_3NH]_2[Ni_5(Htto)_4(MeOH)_2(H_2O)_6(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$ (Σύμπλοκο **6**) και

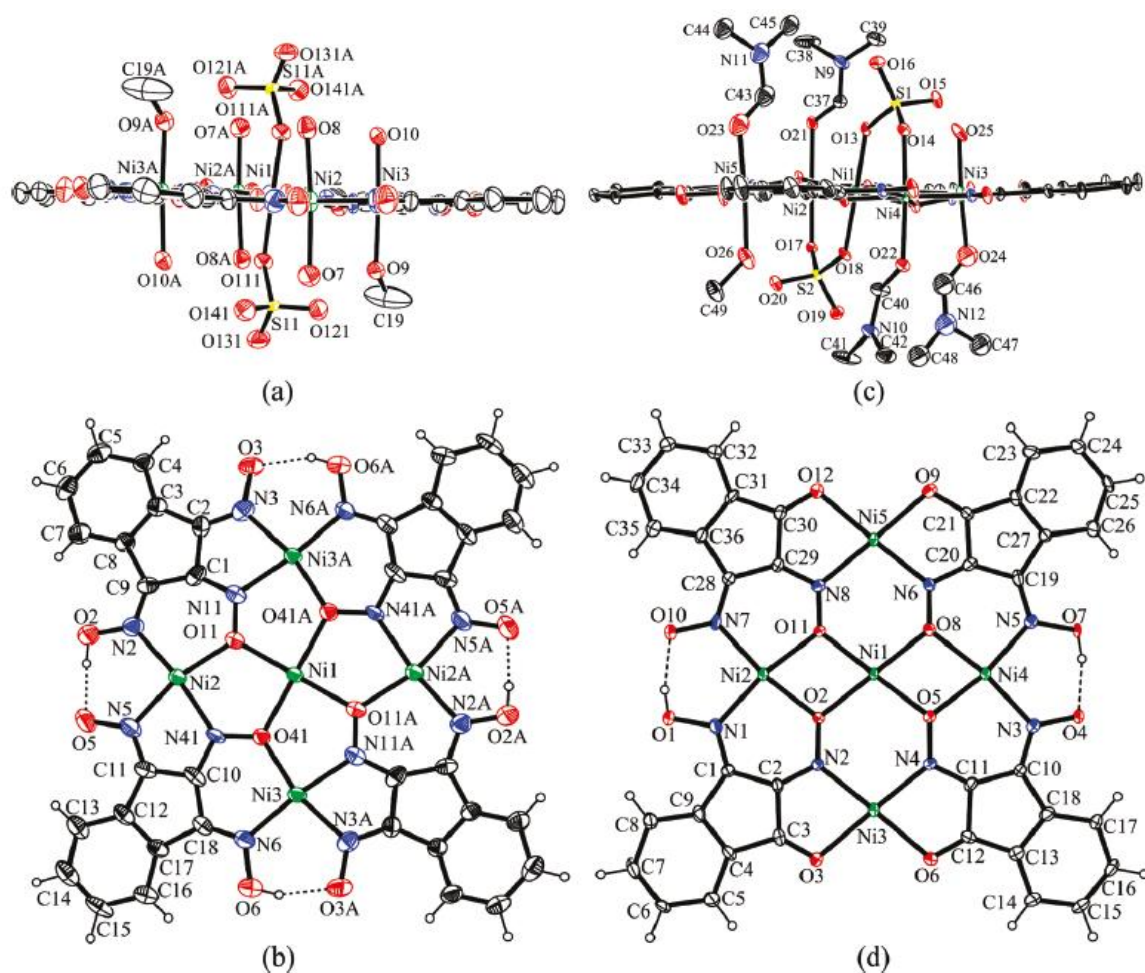
$[Ni_5(Hltdo)_2(ltdo)_2(DMF)_4(MeOH)(H_2O)(SO_4)_2] \cdot CH_3OH \cdot 6H_2O$ (Σύμπλοκο **7**)



Σχήμα 27. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης της $Hltdo2-$ (a) και της $ltdo2-$ (b).

Το σύμπλοκο **6** αποτελείται από πέντε μεταλλικά κέντρα $Ni(II)$ τα οποία διευθετούνται στο χώρο σε ένα νοητό τετράγωνο (τέσσερα $Ni(II)$ στις γωνίες του τετραγώνου και ένα στο κέντρο του). Συγκεκριμένα το $Ni1$ μεταλλικό κέντρο βρίσκεται στο κέντρο του τετραγώνου και έχει παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης. Το περιβάλλον ένταξης αποτελείται από τέσσερα οξιμικά άτομα οξυγόνου στις ισημερινές θέσεις ένταξης και από δύο άτομα οξυγόνου δύο θειικών ανιόντων στις αξονικές θέσεις ένταξης. Τα $Ni2$ και $Ni2A$ βρίσκονται στις απέναντι γωνίες του τετραγώνου και είναι οκταεδρικά ενταγμένα. Στις τρεις από τις τέσσερις ισημερινές θέσεις εντάσσονται τρία

οξυμικά άτομα αζώτου ενώ στην τέταρτη ένα οξυμικό άτομο οξυγόνου. Οι αξονικές θέσεις ένταξης συμπληρώνονται από δύο μόρια H_2O . Τα Ni3 και Ni3A είναι και αυτά οκταεδρικά ενταγμένα με δύο οξυμικά άζωτα ενός υποκαταστάτη $Hlto^{2-}$ στις δύο ισημερινές θέσεις ένα οξυμικό οξυγόνο και ένα οξυμικό άζωτο ενός δεύτερου υποκαταστάτη $Htto^{2-}$ ενώ οι αξονικές θέσεις ένταξης συμπληρώνονται από ένα μόριο H_2O και ένα μόριο διαλύτη MeOH. Οι αρωματικοί δακτύλιοι που περιέχονται στον υποκαταστάτη υποχρεώνουν το μόριο να έχει μια επίπεδη γεωμετρία (αν δεν υπολογίσουμε τους αξονικούς υποκαταστάτες των Ni(II)), η οποία σταθεροποιείται περαιτέρω από το σχηματισμό δύο δεσμών υδρογόνου ($O2-H\cdots O5$ και $O6-H\cdots O3A$). Το κάθε ανιόν $Hlto^{2-}$ δρά ως $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ γεφυρωτικός υποκαταστάτης (Σχήμα 28).



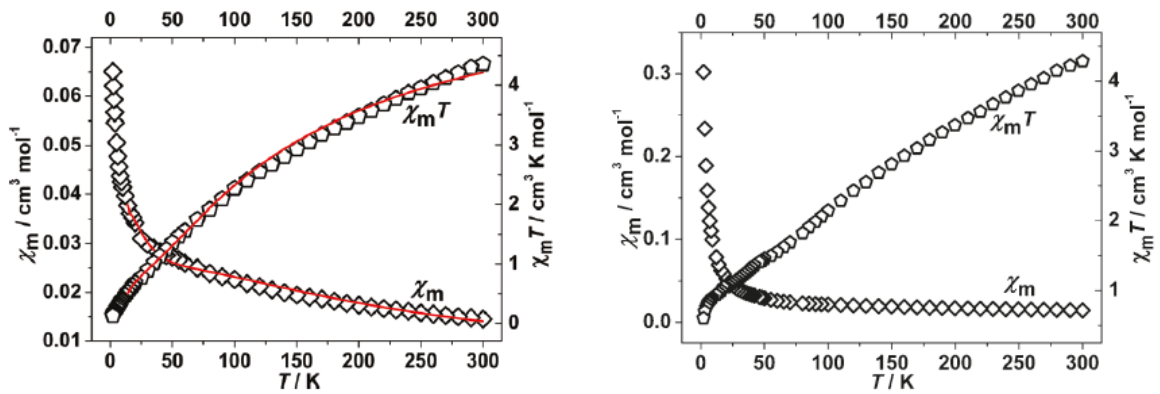
Σχήμα 28. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένες δομές για τα σύμπλοκα **6** (a,c) και **7** (b,d). Πάνω φαίνεται η πλευρική άποψη των δομών ενώ κάτω παρουσιάζεται κάτωψη των δομών.

Τα μεταλλικά κέντρα των γωνιών του τετραγώνου (Ni2, Ni2A, Ni3 και Ni3A) γεφυρώνονται ανά δύο από οξυμικές γέφυρες τύπου Ni-N-O-Ni. Επίσης, κάθε ένα από

τα παραπάνω κέντρα γεφυρώνεται με το κεντρικό ιόν Ni1 μέσω μιας γέφυρας Ni-N-O-Ni και μιας γέφυρας Ni-O-Ni.

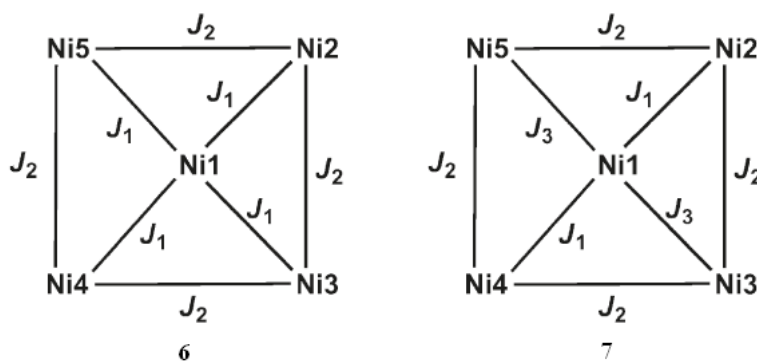
Στο σύμπλοκο **7** έχουμε παρόμοια δομή με αυτή του συμπλόκου **6** με πέντε μεταλλικά ιόντα Ni(II) γεφυρωμένα από τέσσερις υποκαταστάτες $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_4$ Itdo^{2-} (Σχήμα 28). Και σε αυτό το σύμπλοκο τα πέντε μεταλλικά κέντρα καθώς και τα άτομα των τεσσάρων υποκαταστατών Itdo^{2-} βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Όλα τα κέντρα Ni(II) υιοθετούν γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου. Το περιβάλλον ένταξης του Ni1 (κεντρικό) συμπληρώνεται από τέσσερα οξμικά άτομα οξυγόνου, τεσσάρων υποκαταστατών Itdo^{2-} στις ισημερινές θέσεις ενώ οι αξονικές θέσεις συμπληρώνονται από δύο άτομα οξυγόνου, δύο ανιόντων SO_4^{2-} . Οι ισημερινές θέσεις ένταξης των υπόλοιπων Ni(II) μεταλλικών κέντρων συμπληρώνονται από δύο άτομα οξμικού αζώτου και δύο άτομα οξμικού οξυγόνου τα οποία προέρχονται από δύο υποκαταστάτες Itdo^{2-} . Οι αξονικές θέσεις των μεταλλικών κέντρων συμπληρώνονται από δύο άτομα οξυγόνου ενός μορίου DMF και ενός ανιόντος SO_4^{2-} για τα κέντρα Ni2 και Ni4, από δύο άτομα οξυγόνου ενός μορίου DMF και ενός μορίου H_2O για το Ni3 και από δύο οξυγόνα ενός μορίου DMF και ενός μορίου MeOH για το Ni5. Τα ιόντα Ni(II) που βρίσκονται στις γωνίες του τετραγώνου στο σύμπλοκο **7** (Ni2, Ni3, Ni4 και Ni5) γεφυρώνονται ανά δύο από μια οξμική γέφυρα τύπου Ni-N-O-Ni. Επίσης, τα μεταλλικά ιόντα Ni2 και Ni4 γεφυρώνονται με το κεντρικό μεταλλικό ιόν (Ni1) μέσω δύο γεφυρών του τύπου Ni-O-Ni, ενώ τα μεταλλικά ιόντα Ni3 και Ni5 γεφυρώνονται με το κεντρικό ιόν Ni1 μέσω δύο γεφυρών του τύπου Ni-N-O-Ni. Αυτό αποτελεί μια από τις βασικές δομικές διαφορές μεταξύ των συμπλόκων **6** και **7**.

Στα σύμπλοκα **6** και **7** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Οι τιμές $\chi_{\text{M}}T$ στους 300K είναι 4.35 και 4.29 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ για τα σύμπλοκα **6** και **7** αντίστοιχα και είναι χαμηλότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες για 5 μη αλληλεπιδρώντα Ni(II) ($5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Καθώς η θερμοκρασία T μειώνεται μειώνονται και οι τιμές $\chi_{\text{M}}T$ για τα δύο σύμπλοκα φτάνοντας σε ελάχιστο στους 2.0K με τιμή 0.13 και 0.6 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ για τα σύμπλοκα **6** και **7** αντίστοιχα (Σχήμα 29). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν συνολική αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά και για τα δύο σύμπλοκα.



Σχήμα 29. Διαγράμματα χ_M και $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα σύμπλοκα **6** (αριστερά) και **7** (δεξιά). Η συμπαγής γραμμή δείχνει τη βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο.

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, τα μεταλλικά ιόντα Ni(II) έχουν τετραγωνική τοπολογία με τέσσερα κατιόντα στις τέσσερις γωνίες του τετραγώνου και ένα στο κέντρο. Τα δύο σύμπλοκα (**6** και **7**) έχουν ορισμένες ομοιότητες στις μαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του μορίου, όπως για παράδειγμα η μαγνητική σύζευξη ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων στις γωνίες του τετραγώνου (J_2). Ωστόσο έχουν βασικές διαφορές όπως η σύζευξη μεταξύ του κεντρικού ιόντος Ni(II) και των περιφερειακών. Τα μοντέλα μαγνητικής αλληλεπίδρασης που υιοθετούνται για τα δύο σύμπλοκα παρουσιάζονται στο Σχήμα 30.



Σχήμα 30. Μοντέλα μαγνητικής αλληλεπίδρασης για τα σύμπλοκα **6** και **7**.

Μελετώντας τις δομές των δύο συμπλόκων μπορούμε να καταλήξουμε στα εξής συμπεράσματα για τη μαγνητική συμπεριφορά τους. Και στα δύο σύμπλοκα παρατηρείται μια αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που βρίσκονται στις γωνίες του συμπλόκου με σταθερά σύζευξης ανταλλαγής J_2 , πράγμα απόλυτα δικαιολογημένο αφού, όπως είδαμε στη δομική περιγραφή, τα συγκεκριμένα μεταλλικά

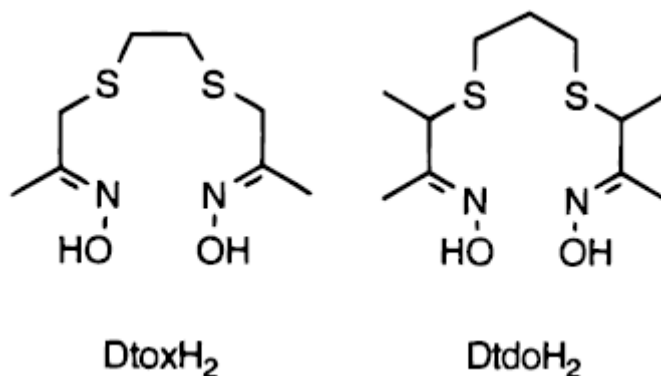
κέντρα γεφυρώνονται με τον ίδιο τρόπο ανά δύο στα σύμπλοκα **6** και **7**. Για το σύμπλοκο **6** παρατηρείται ενός τύπου μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ του κεντρικού μεταλλικού ιόντος και καθενός από τα περιφερειακά, με σταθερά σύζευξης ανταλλαγής J_1 . Και σε αυτή την περίπτωση κάτι τέτοιο είναι δικαιολογημένο λόγω της όμοιας γεφύρωσης των μεταλλικών κέντρων. Αντίθετα, στην περίπτωση του συμπλόκου **7** παρατηρούνται δύο διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κεντρικού και καθενός από τα περιφερειακά μεταλλικά κέντρα αφού υπάρχουν και δύο διαφορετικά είδη γεφύρωσης όπως φαίνονται στη δομική περιγραφή. Χρησιμοποιώντας το παραπάνω μοντέλο για το σύμπλοκο **6** προκύπτει η Χαμιλτωνιανή που περιγράφει τη μαγνητική συμπεριφορά του μορίου (Σχέση 5).

$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_1S_5) - 2J_2(S_2S_3 + S_3S_4 + S_4S_5 + S_5S_2) \quad (\text{Σχέση 5})$$

Η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων για το σύμπλοκο **6** έγινε με σταθερές σύζευξης $J_1 = -14.12 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -20.32 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.15$. Οι αρνητικές τιμές των J_1 και J_2 επαληθεύουν την υπόθεση για τον αντισιδηρομαγνητικό χαρακτήρα της πλειάδας. Για το σύμπλοκο **7** δεν ήταν δυνατό να γίνει υπολογισμός των σταθερών.

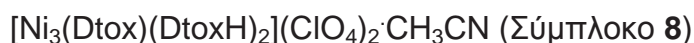
2.2.4 Οξίμες που περιέχουν S

Πέρα από τις διάφορες «κλασσικές» οξίμες οι οποίες διαθέτουν δύο είδη ατόμων δοτών (N και O), υπάρχουν οξίμες οι οποίες περιέχουν στο μόριο τους και άλλα μόρια δότες. Μια τέτοια κατηγορία ενώσεων η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτης για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων είναι οι οξίμες που περιέχουν θείο (Sulfur containing oximes, Σχήμα 31). Οι οξίμες αυτές, οι οποίες κυρίως εμπίπτουν στην κατηγορία των θειοαιθέρων (thioether oximes), διαθέτουν άτομα δότες τα οποία είναι και «σκληρές» βάσεις κατά Lewis (οξιμική ομάδα) και «μαλακές» βάσεις κατά Lewis (άτομο θείου). Έτσι μπορούν να ενταχθούν αντίστοιχα σε σκληρά ή/και μαλακά οξέα κατά Lewis, δηλαδή μπορούν να σταθεροποιήσουν ταυτόχρονα χαμηλές και υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις μετάλλων μεταπτώσεως. Παρακάτω θα παρουσιαστεί η δουλειά των Pavlishchuk et al. οι οποίοι κατάφεραν να συνθέσουν μια τριπυρηνική πλειάδα του Ni(II) με υποκαταστάτη τη διοξίμη της 4,7 διθειοδεκανο- 2,9 διόνης (DtoxH₂) [49]. Πέρα από την ικανότητα του υποκαταστάτη να οδηγήσει σε μεταλλικές πλειάδες μεγάλης πυρηνικότητας, έχει ενδιαφέρον ο τρόπος που επηρεάζει ο αριθμός των ατόμων ανθράκων μεταξύ των ατόμων S τη δράση του υποκαταστάτη.

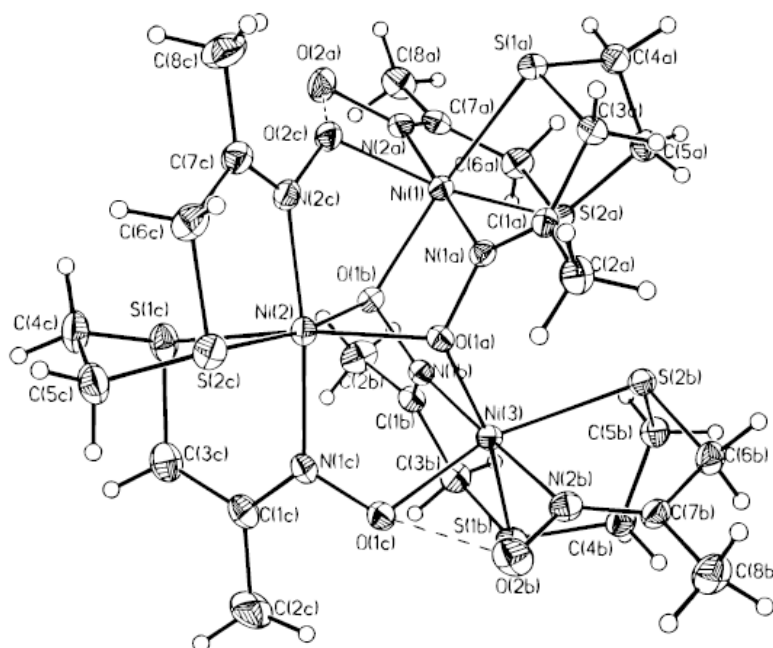


Σχήμα 31. Δομές της διοξιμης της 4,7 διθειοδεκανο-2,9 διόνης (DtoxH_2) και της διοξιμης της 3,9-διμεθυλο-4,8-διθειοδεκανιο-2,10-διόνης.

Με τον υποκαταστάτη DtoxH_2 συντέθηκε ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο με γενικό τύπο:

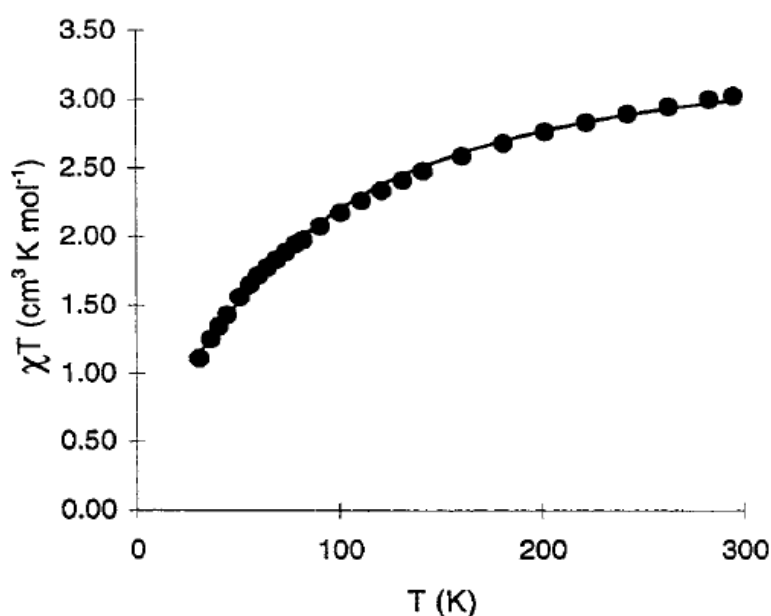


Το σύμπλοκο **8** αποτελείται από τρία μεταλλικά κέντρα Ni(II) τα οποία είναι διευθετημένα στο χώρο στις γωνίες ενός ισοσκελούς τριγώνου. Τα τρία ιόντα Ni(II) έχουν γεωμετρία ένταξης παραμορφωμένου οκταέδρου το οποίο αποτελείται από δύο οξιμικά άτομα αζώτου σε *trans* θέση, δύο οξιμικά άτομα οξυγόνου και δύο άτομα θείου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 32, έχουμε 2 ειδών γεφύρωση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Ni^{II} . Μεταξύ των κέντρων $\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}$ και $\text{Ni2} \cdots \text{Ni3}$ υπάρχει διπλή γεφύρωση μέσω μιας γέφυρας τύπου Ni-N-O-Ni και μιας γέφυρας τύπου Ni-O-Ni . Αντίθετα, μεταξύ των κέντρων $\text{Ni1} \cdots \text{Ni3}$ παρατηρείται διπλή γεφύρωση από δύο γέφυρες τύπου Ni-N-O-Ni . Η διαφορά που παρατηρείται στη γεφύρωση μεταξύ των κέντρων δικαιολογεί τη διαφορά των αποστάσεων $\text{Ni1} \cdots \text{Ni2}$, $\text{Ni2} \cdots \text{Ni3}$ (3.18 Å) και $\text{Ni1} \cdots \text{Ni3}$ (3.83 Å).



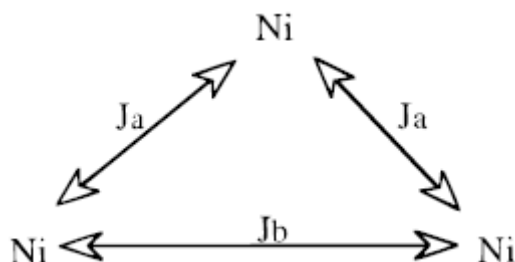
Σχήμα 32. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή για το σύμπλοκο **8**.

Στο σύμπλοκο **8** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Στο Σχήμα 33 παρουσιάζεται η καμπύλη $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , όπου φαίνεται πώς η τιμή $\chi_M T$ μειώνεται σταδιακά με την πτώση της θερμοκρασίας, κάτι που υποδηλώνει τη συνολική αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου.



Σχήμα 33. Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **8**. Η συμπαγής γραμμή είναι η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση.

Με βάση τη δομική περιγραφή του συμπλόκου **8** μπορούμε να καταλήξουμε σε ένα μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης με δύο σταθερές ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών κέντρων Ni(II) αφού έχουμε δύο διαφορετικούς τρόπους γεφύρωσης μεταξύ των εν λόγω κέντρων (Σχήμα 34).



Σχήμα 34. Μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης για το σύμπλοκο **8**.

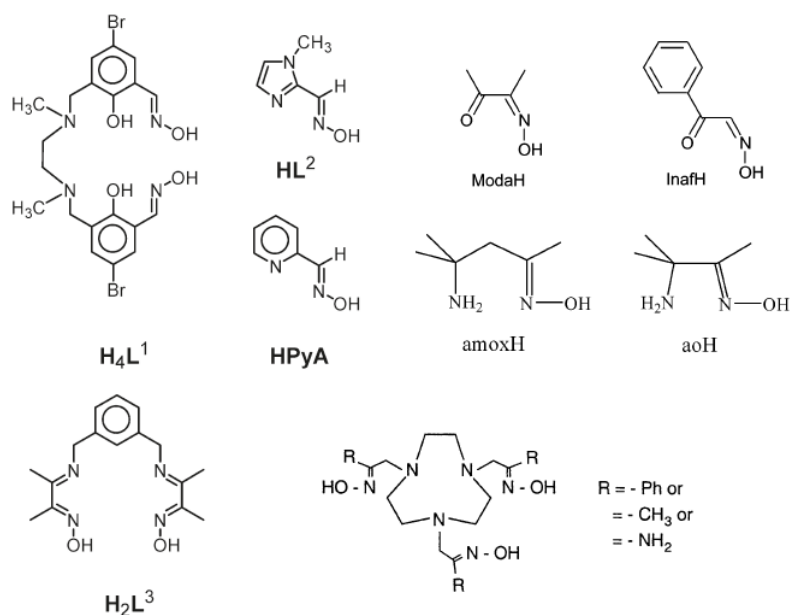
Χρησιμοποιώντας το παραπάνω μοντέλο εξάγουμε την χαμιλτωνιανή που περιγράφει τη μαγνητική συμπεριφορά της μεταλλικής πλειάδας.

$$\hat{H} = -2J_a(S_1S_2 + S_2S_3) - 2J_b(S_1S_3) \quad (\text{Σχέση 6})$$

Με βάση τη Σχέση 6 η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων δίνει τιμές για τις σταθερές ανταλλαγής $J_a = -14.4 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ και $J_b = -7.6 \pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.166 \pm 0.006$.

2.2.5 Άλλοι οξιμικοί υποκαταστάτες

Πέρα από τους υποκαταστάτες που αναφέρθηκαν παραπάνω, έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί και άλλοι οξιμικοί υποκαταστάτες οι οποίοι δεν μπορούν να ενταχθούν στις παραπάνω τέσσερις κατηγορίες [51-55]. Παρακάτω θα γίνει μία συνοπτική παρουσίαση των υποκαταστατών αυτών.



Σχήμα 35. Δομές διάφορων οξιμικών υποκαταστατών.

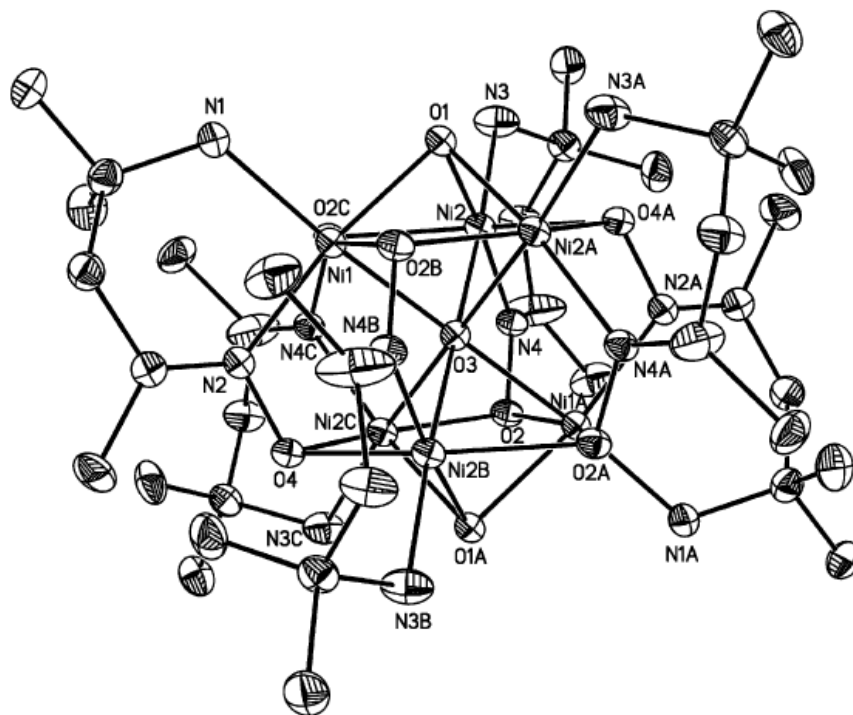
Στο Σχήμα 35 μπορούμε να δούμε ορισμένους υποκαταστάτες που έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία. Κοινό χαρακτηριστικό όλων είναι η παρουσία της οξιμικής ομάδας. Από αυτούς τους υποκαταστάτες έχουν προκύψει μεταλλικές πλειάδες με τέσσερις [51-54], έξι [54,55] και εννέα [54] πυρήνες Ni(II), κάποιες από τις οποίες είχαν πολύ ενδιαφέρουσες κρυσταλλογραφικές δομές όπως και μαγνητικές ιδιότητες.

Το 2005 οι Jiang et al χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη την οξιμη της 4-αμινο-4-μεθυλο-2-πεντανόνης (amoxH, Σχήμα 35) κατάφεραν να συνθέσουν και να χαρακτηρίσουν μια εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Ni(II) [55]. Η πλειάδα έχει γενικό τύπο: $[\text{Ni}_6(\text{amox})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_2]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (σύμπλοκο **9**).

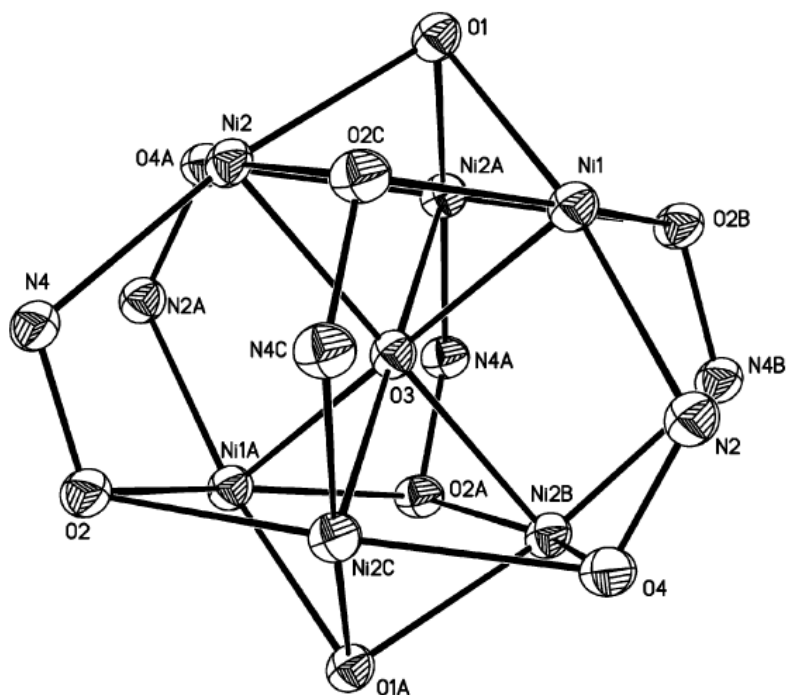
Η συγκεκριμένη πλειάδα υιοθετεί μια πολύ ενδιαφέρουσα δομή με τα έξι ιόντα Ni(II) να δημιουργούν στο χώρο ένα κλωβό τον οποίο οι συγγραφείς παρομοιάζουν με «κινέζικο φανάρι» (Chinese lantern-like structure).

Συγκεκριμένα μετά από κρυσταλλογραφική ανάλυση του προϊόντος βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **9** αποτελείται από ένα εξαπυρηνικό κατιόν $[\text{Ni}_6(\text{amox})_6(\mu_6\text{-O})(\mu_3\text{-OH})_2]^{2+}$ και δύο ανιόντα Cl^- ως αντισταθμιστικά ιόντα. Το περιβάλλον ένταξης είναι κοινό και για τα έξι ιόντα Ni(II). Κάθε κατιόν περιβάλλεται από 2 άτομα αζώτου ενός ανιόντος amox⁻ και τέσσερα άτομα O, δύο από 2 γεφυρωτικούς οξιμικούς υποκαταστάτες, ένα $\mu_3\text{-OH}^-$ και ένα $\mu_6\text{-O}^{2-}$. Κάθε ανιόν amox⁻ είναι συμπλεγμένο χηλικά σε ένα ιόν Ni(II) και ταυτόχρονα γεφυρώνει δύο ακόμα ιόντα Ni(II) μέσω του οξιμικού ατόμου O. Το κεντρικό οξοανιόν $\mu_6\text{-O}^{2-}$ γεφυρώνει ταυτόχρονα και τα έξι μεταλλικά κέντρα Ni(II) τα οποία έχουν γύρω του οκταεδρική διευθέτηση. Κάθε ανιόν $\mu_3\text{-OH}^-$ γεφυρώνει τρία κατιόντα Ni(II). Από τα

παραπάνω δεδομένα καταλήγουμε σε μια δομή που αποτελείται από δύο παράλληλα ισοσκελή τρίγωνα στις κορυφές των οποίων βρίσκεται από ένα κατιόν Ni(II). Κάθε μία κορυφή του ενός τριγώνου γεφυρώνεται με δύο κορυφές του άλλου μέσω μιας οξιμικής γέφυρας του τύπου Ni-N-O-Ni.

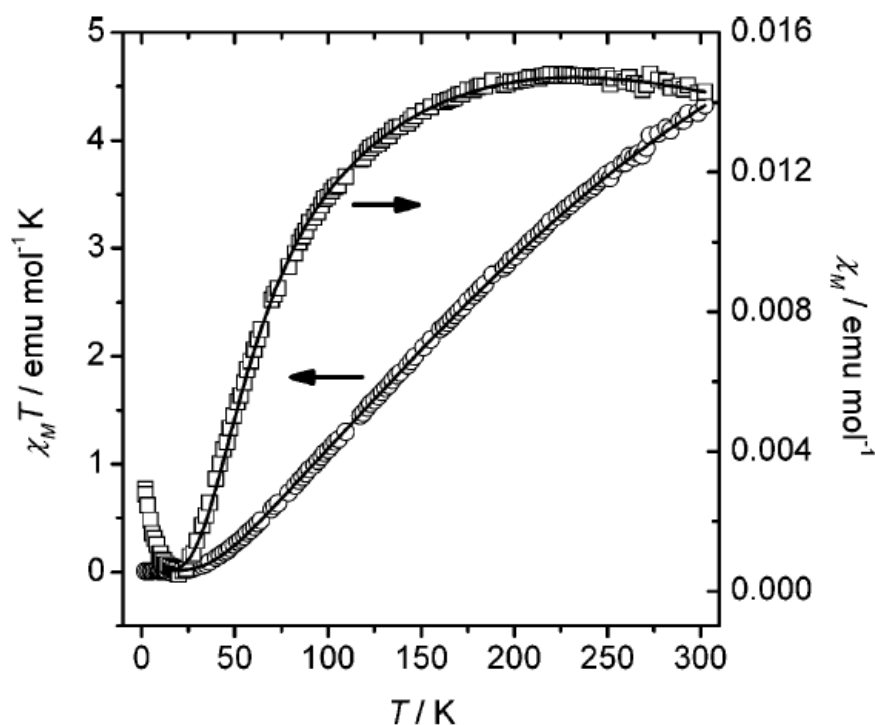


Σχήμα 36. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου 9.



Σχήμα 37. Ο πυρήνας της Ni6 πλειάδας του συμπλόκου 9.

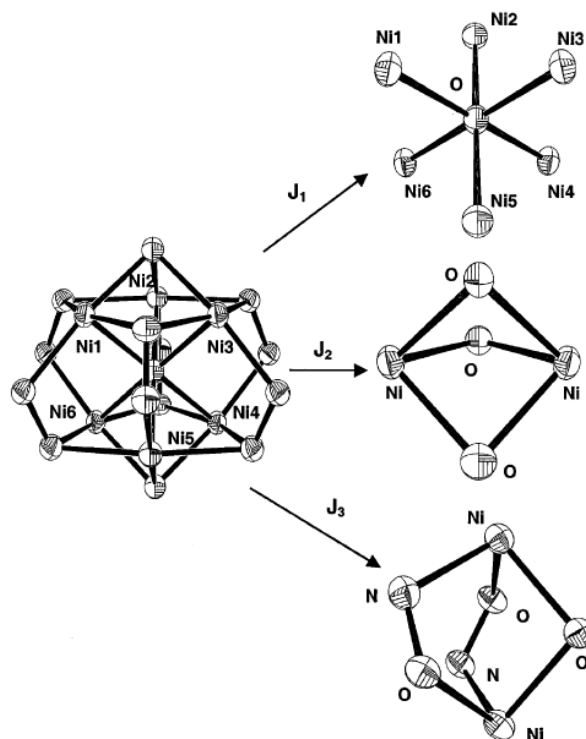
Στο σύμπλοκο **9** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε εύρος θερμοκρασιών 2-300K. Η τιμή $\chi_M T$ στους 300K βρέθηκε $4.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, μικρότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη για 6 μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni^{II} ($6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Με τη μείωση της θερμοκρασίας T έχουμε μείωση της τιμής $\chi_M T$ έως ένα ελάχιστο με τιμή $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2K κάτι που υποδεικνύει τη συνολική αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου (Σχήμα 38).



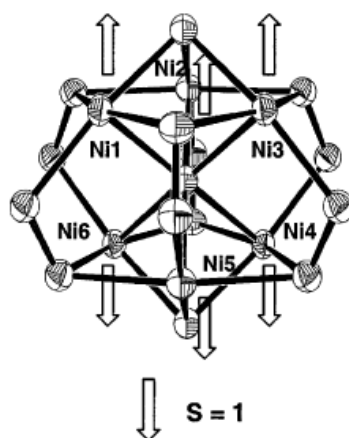
Σχήμα 38. Διάγραμμα χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας T (K) και $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T (K) για το σύμπλοκο **9**.

Με βάση τη δομική περιγραφή που έγινε παραπάνω μπορούμε να καταλήξουμε σε ένα πιθανό μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης των κέντρων της μεταλλικής πλειάδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 39 μπορούν να υπάρξουν τρεις διαφορετικές «διαδρομές» σύζευξης ανταλλαγής η κάθε μια με διαφορετική τιμή J . Η σύζευξη ανταλλαγής με σταθερά J_1 αφορά τα *trans* κέντρα Ni(II) αν θεωρήσουμε ότι το κεντρικό όξοανιόν $\mu_6\text{-O}^{2-}$ έχει οκταεδρική γεωμετρία. Η δεύτερη σύζευξη ανταλλαγής με σταθερά J_2 αφορά τη

σύζευξη μεταξύ των Ni(II) του κάθε τριγώνου (πάνω και κάτω) η οποία γίνεται μέσω τριών γεφυρών τύπου Ni-O-Ni. Τέλος, η τρίτη σύζευξη ανταλλαγής, J_3 , αφορά τη σύζευξη μεταξύ ανά δύο των Ni^{II} στις γωνίες των δύο τριγώνων, η οποία επιτυγχάνεται μέσω δύο οξμικών γεφυρών τύπου Ni-N-O-Ni και μίας γέφυρας του τύπου Ni-O-Ni.



Σχήμα 39. Μοντέλο μαγνητικής αλληλεπίδρασης για το σύμπλοκο **9**.



Σχήμα 40. Τοπολογία spin για το σύμπλοκο **9**, θεωρώντας ότι το J_1 είναι ισχυρά αντισιδηρομαγνητικό, το J_2 είναι αμεληταίο και το J_3 είναι ασθενώς αντισιδηρομαγνητικό.

Η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε με τιμές $J_1 = -150.4(2) \text{ cm}^{-1}$, $J_2 \approx 0 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = -25.0(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.26$. Η μεγάλη αρνητική τιμή της J_1

δικαιολογείται από τη γωνία της γέφυρας Ni-O-Ni που είναι σχεδόν 180° και αποτελεί το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης [32,33].

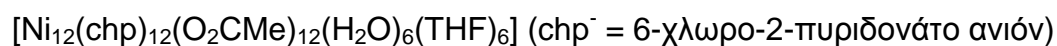
Με βάση αυτό το μοντέλο καταλήγουμε σε ένα σύστημα (Σχήμα 40) στο οποίο τα ιόντα Ni(II) κάθε τριγώνου «αναγκάζονται» να έχουν spin παράλληλο, κάτι που δικαιολογείται από την τιμή J_2 , αφού τα τρίγωνα μεταξύ τους είναι ισχυρά αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένα (spin αντιπαράλληλα).

3. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ Ni^{II}

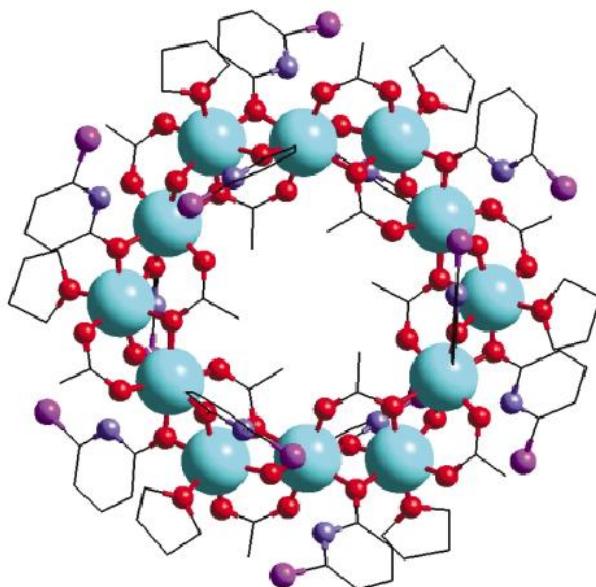
Από τη στιγμή της ανακάλυψης του πρώτου μαγνήτη μοναδικού μορίου [24], οι ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στο συγκεκριμένο πεδίο έχουν καταφέρει να συνθέσουν, να χαρακτηρίσουν δομικά και να μελετήσουν τις μαγνητικές ιδιότητες εκατοντάδων μορίων βασισμένων σε διάφορα μέταλλα όχι μόνο της πρώτης σειράς των στοιχείων μεταπτώσεως [56]. Πολλά από τα σύμπλοκα που ανακαλύφθηκαν εμφανίζουν ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου. Ένα μικρό μέρος αυτών των συμπλόκων (όχι πάνω από είκοσι ως τώρα) είναι βασισμένα στο Ni(II), ενώ κανένα από αυτά δεν περιέχει οξιμικούς υποκαταστάτες. Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα γίνει αναφορά σε αυτούς τους μαγνήτες μοναδικού μορίου που βασίζονται στο Ni(II).

Το γεγονός ότι οι μαγνήτες μοναδικού μορίου που βασίζονται στο Ni(II) είναι ελάχιστοι αποτελεί έκπληξη για τους ερευνητές καθώς το συγκεκριμένο μέταλλο παρουσιάζει μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία (D) στα μονοπυρηνικά σύμπλοκά του, ενώ διαθέτει ικανοποιητικό spin (S=1).

Ο πρώτος μαγνήτης μοναδικού μορίου του Ni(II) ανακαλύφθηκε το 2001 από τις ομάδες των R. P. Winpenny, W. Wernsdorfer και M. Murrle [57]. Πρόκειται για ένα δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο με γενικό τύπο:



Το σύμπλοκο έχει μορφή τροχού με τα δώδεκα Ni(II) να σχηματίζουν κύκλο (Σχήμα 41).



Σχήμα 41. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}_{12}(\text{chp})_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας (Ni: γαλάζιο, O: κόκκινο, N: μπλέ, Cl: μωβ, C: μαύρο).

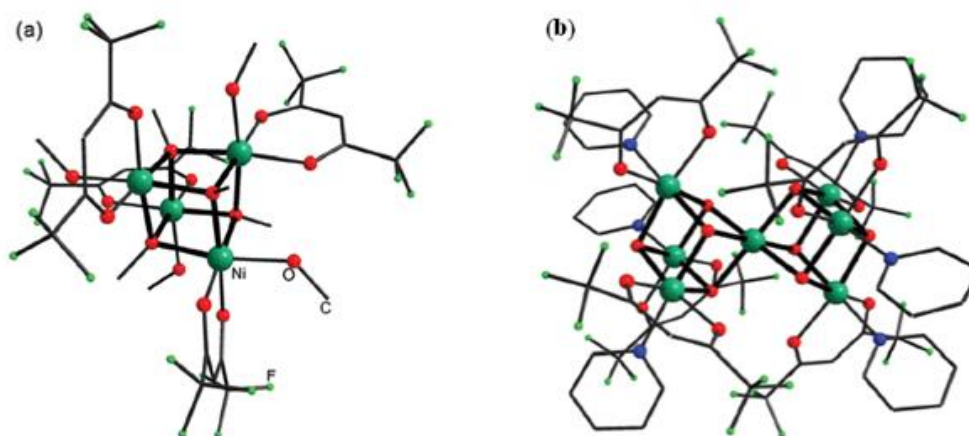
Από το 2001 ως τώρα έχουν συντεθεί τα παρακάτω σύμπλοκα τα οποία παρουσιάζουν όλα ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου:

- $[\text{Ni}(\text{hmp})(\text{ROH})\text{Cl}]_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ και $\text{Hhmp}=2$ -υδροξυμεθυλο πυριδίνη) [58]
- $[\text{Ni}_4(\text{thme})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{NO}_3)_4$ ($\text{thme} = 1,1,1$ -τρις-υδροξυμεθυλο-αιθάνιο) [59]
- $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_{14}[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, $(\text{NMe}_4)_{16}[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, $\text{Na}_8(\text{NMe}_4)_8[\text{Ni}_{21}(\text{cit})_{12}(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ ($\text{H}_4\text{cit} =$ κιτρικό οξύ) [60]
- $[\text{Ni}_8\text{Na}_2(\text{N}_3)_{12}(\text{tBuPhCO}_2)_2(\text{mpo})^{4-}(\text{Hmpo})_6(\text{EtOAc})_6]$ ($\text{Hmpo} = 2$ -μεθυλοπυραζολινόνη) [61]
- $[\text{Ni}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6]$ ($\text{H}_3\text{tmp} = 1,1,1$ -τρις-υδροξυμεθυλο-προπάνιο, $\text{acacH} =$ ακετυλακετόνη) [62]
- $[\text{Ni}_4\text{Cl}_4(\text{HL})_4]$ [$\text{H}_2\text{L} = \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$] [65]
- $[\text{Ni}_{10}(\text{tmp})_2(\text{N}_3)_8(\text{acac})_6(\text{MeOH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$, $[\text{Ni}_8(\text{thme})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{Cl}) (\text{MeCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3.5\text{MeCN}$ [66]
- $[\text{Ni}_7(\text{OH})_8(\text{hfac})_6(\text{py})_6] \cdot \text{py}$ ($\text{hfacH} =$ εξαφθοροακετυλακετόνη) [67]
- $[\text{Ni}_3\text{L}_3(\text{OH})(\text{X})](\text{ClO}_4)$ ($\text{L} = 2$ -[(3-dimethylaminopropylimino)methyl]phenol, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OCN}^-, \text{N}_3^-$) [72]

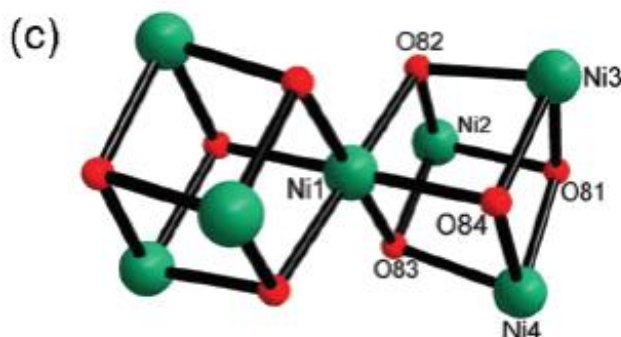
Κάθε μια από τις παραπάνω πλειάδες έχει παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για διάφορους λόγους. Στις περισσότερες περιπτώσεις πρόκειται για σύμπλοκα με ιδιαίτερες δομές, παρατηρούμε μεγάλη ποικιλία πυρηνικότητας (από τέσσερα έως 21 κέντρα $\text{Ni}(\text{II})$) και με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Θα ήταν χρήσιμο να γίνει εκτενής περιγραφή κάθε μιας από τις πλειάδες που αναφέρθηκαν, ωστόσο για λόγους συντομίας και εφόσον δεν αφορούν άμεσα την παρούσα εργασία (δεν περιέχουν οξίμες ως υποκαταστάτες) θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο ένα σύμπλοκο και συγκεκριμένα το τελευταίο SMM του νικελίου το οποίο ανακαλύφθηκε το 2012 από την ομάδα του W. Wernsdorfer [66].

Πρόκειται για ένα επταπυρηνικό σύμπλοκο με γενικό τύπο: $[\text{Ni}_7(\text{OH})_8(\text{hfac})_6(\text{py})_6] \cdot \text{py}$ (Ni_7 , Σχημα 42) το οποίο προέκυψε από επεξεργασία και περαιτέρω αντίδραση μιας τετραπυρηνικής πλειάδας με γενικό τύπο: $[\text{Ni}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{hfac})_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ (Ni_4). Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι το τετραπυρηνικό σύμπλοκο Ni_4 έχει απλές σιδηρομαγνητικές ιδιότητες ενώ η επταπυρηνική πλειάδα παρουσιάζει και ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου.

Η δομή του συμπλόκου Ni_7 αποτελείται από δύο κυβάνια στις κορυφές των οποίων εναλλάσσονται ιόντα $Ni(II)$ και άτομα οξυγόνου. Τα δύο κυβάνια συνδέονται μέσω της μίας ακμής τους στην οποία υπάρχει ένα ιόν $Ni(II)$ ($Ni1$). Το περιβάλλον ένταξης των έξι περιφερειακών $Ni(II)$ συμπληρώνεται από δύο άτομα O προερχόμενα από δύο γέφυρες μ_3-OH , δύο άτομα O προερχόμενα από τον υποκαταστάτη fac^- και ένα άτομο N προερχόμενο από ένα μόριο πυριδίνης. Το περιβάλλον ένταξης του κεντρικού ιόντος $Ni(II)$ ($Ni1$) συμπληρώνεται από έξι άτομα O προερχόμενα από τις γέφυρες μ_3-OH . Η γεφύρωση ανά δύο όλων των ιόντων $Ni(II)$ γίνεται μέσω δύο γεφυρών του τύπου $Ni-O-Ni$ (Σχήμα 43). Κανονικά θα αναμέναμε να έχουμε μια σταθερά σύζευξης ανταλλαγής, ωστόσο για τους λόγους που θα δούμε παρακάτω στην παρουσίαση των μαγνητικών δεδομένων προκύπτουν δύο τέτοιες σταθερές.



Σχήμα 42. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένες δομές των συμπλόκων Ni_4 (a) και Ni_7 (b). Τα άτομα του υδρογόνου έχουν παραληφθεί χάριν απλότητας.

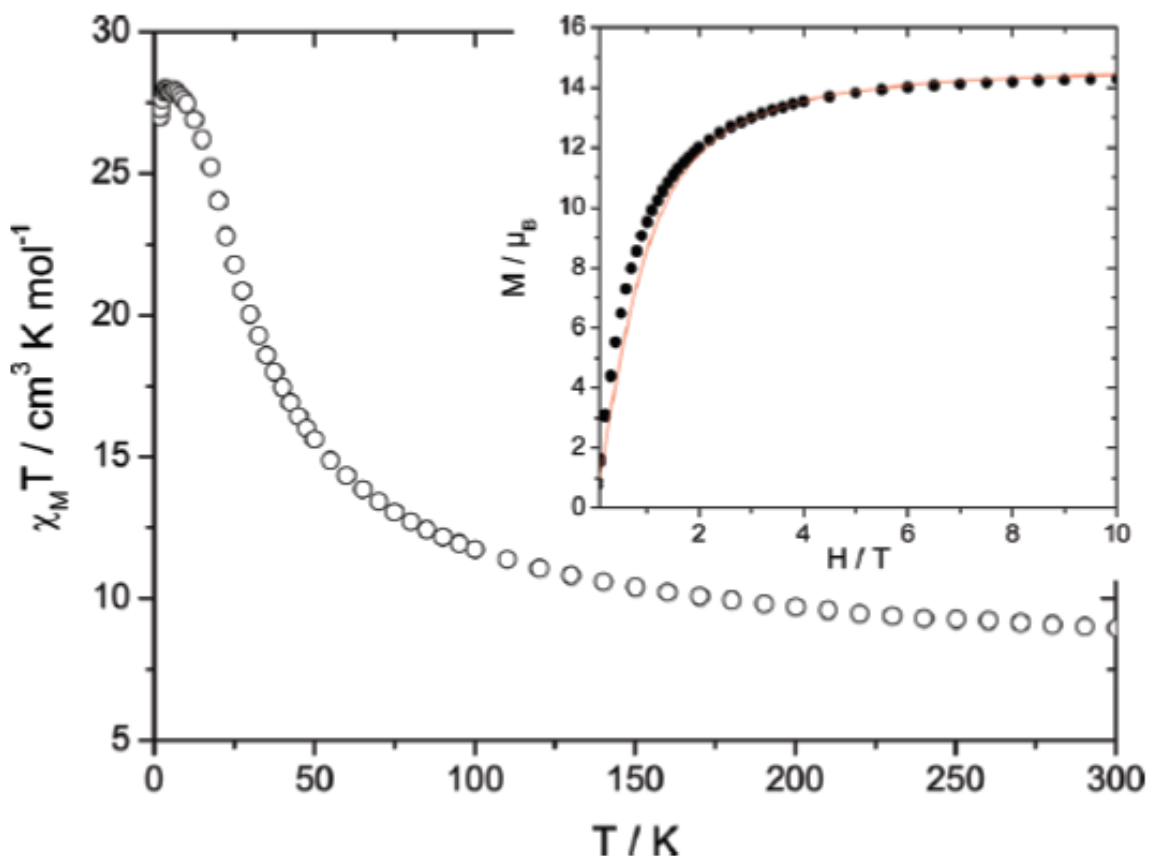


Σχήμα 43. Δομή του πυρήνα του συμπλόκου Ni_7 . Έχουν αριθμηθεί μόνο τα άτομα της ασύμμετρης μονάδας.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το σύμπλοκο Ni₇. Η τιμή του χ_{mT} σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε 9.06 cm³mol⁻¹K, ελαφρώς υψηλότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη για 7 μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni(II) με g=2 (7 cm³mol⁻¹K). Κατά την ψύξη του δείγματος παρατηρείται αύξηση της τιμής χ_{mT} ως ένα μέγιστο με τιμή 28.43 cm³mol⁻¹K στους 5K πράγμα που υποδηλώνει τη συνολική σιδηρομαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου. Μετά τους 5K παρατηρείται ελαφριά μείωση του χ_{mT} η οποία πιθανώς να οφείλεται σε ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ή/και σε χαμηλή ανισοτροπία (Σχήμα 44). Το διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, H, δείχνει συνεχή αύξηση της τιμής M έως ότου ένα σταθεροποιείται με τιμή 14.33μ_B (Σχήμα 44). Από αυτό μπορούμε να εξάγουμε το συνολικό spin της βασικής κατάστασης του μορίου το οποίο βρίσκεται να έχει τιμή S = 7. Η βέλτιστη θεωρητική προσέγγιση των μαγνητικών δεδομένων που συλλέχτηκαν έγινε χρησιμοποιώντας δύο σταθερές σύζευξης ανταλλαγής J. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις εξής παρατηρήσεις. Οι αποστάσεις Ni²⁺-Ni μεταξύ του κεντρικού Ni(II) (Ni1) και των περιμετρικών είναι ελαφρώς μικρότερη (3.034(1)–3.057(1) Å) από την απόσταση μεταξύ των περιφερειακών Ni(II) (3.098(2)–3.119(2) Å). Κάτι τέτοιο προφανώς επηρεάζει τις γωνίες Ni-O-Ni άρα επιβάλλει τη χρήση ενός μοντέλου με δύο σταθερές σύζευξης J₁ και J₂. Όντως οι γωνίες Ni-O-Ni μεταξύ του κεντρικού Ni1 και των περιφερειακών έχουν τιμές 96.5° ± 0.4° ενώ οι γωνίες Ni-O-Ni μεταξύ περιφερειακών Ni(II) έχουν τιμές 98.4° ± 1.7°. Με βάση τα παραπάνω υπολογίσθηκε η Χαμιλτωνιανή που περιγράφει τη μαγνητική συμπεριφορά του μορίου (Σχέση 7)

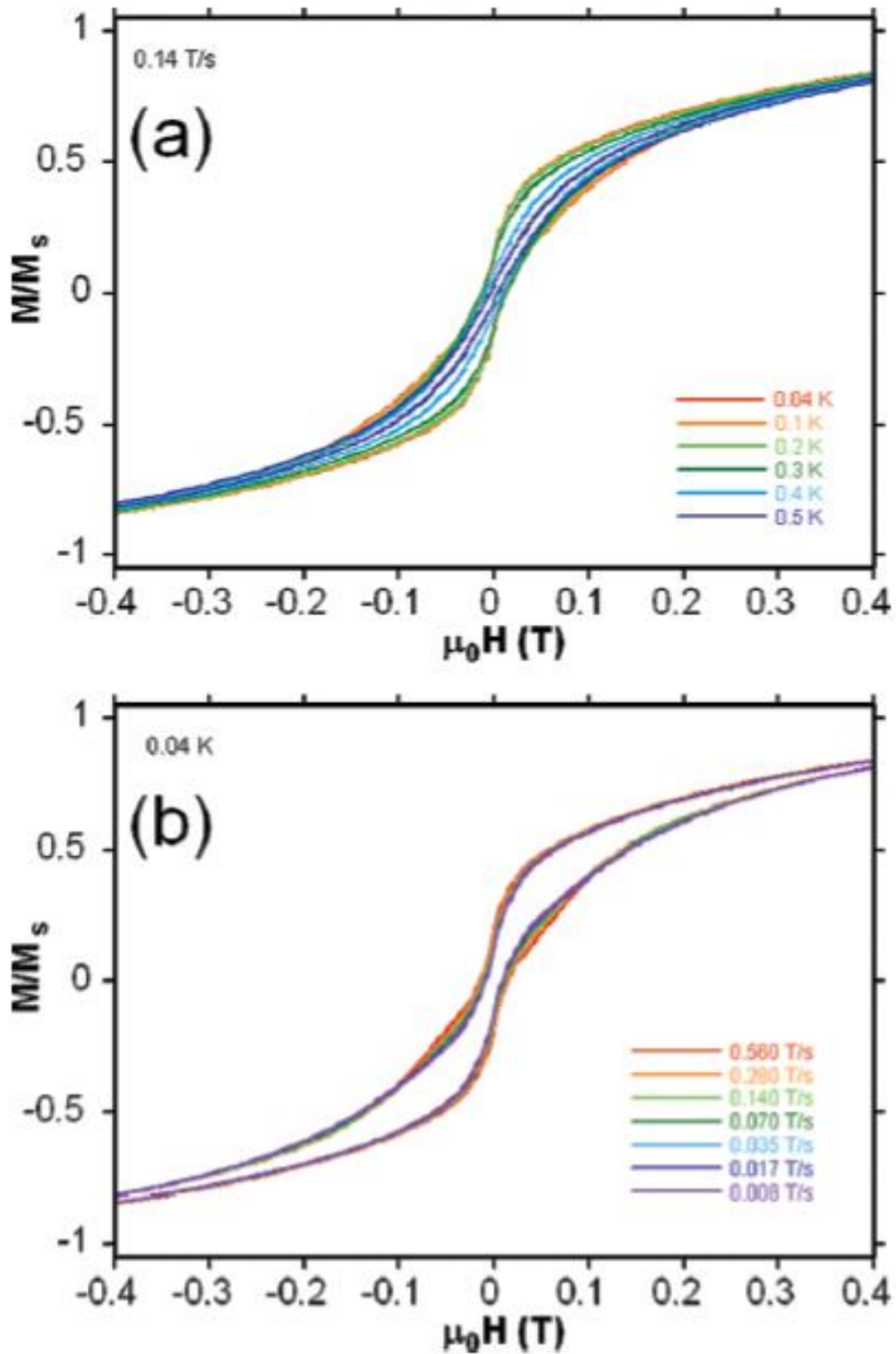
$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_2 + S_1S_3 + S_1S_4 + S_1S_{2'} + S_1S_{3'} + S_1S_{4'}) - 2J_2(S_2S_3 + S_3S_4 + S_2S_4 + S_{2'}S_{3'} + S_{3'}S_{4'} + S_{2'}S_{4'}) \quad (\text{Σχέση 7})$$

Δυστυχώς δεν ήταν δυνατό να γίνει σωστή προσέγγιση των θεωρητικών δεδομένων σε σχέση με τα πειραματικά επομένως δεν έχουν υπολογιστεί τιμές για τις σταθερές J₁, J₂ και g.



Σχήμα 44. Διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο Ni_7 (εξωτερικό). Διάγραμμα της μαγνήτισης M συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H (εσωτερικό).

Επιπροσθέτως πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μαγνήτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες ώστε να παρατηρηθεί ο βρόγχος υστέρησης του συμπλόκου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σειρά θερμοκρασιών από 0.5K έως 40mK και σε εναλλασόμενο μαγνητικό πεδίο από -0.4T έως 0.4T. Επίσης πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ρυθμό σάρωσης του μαγνητικού πεδίου. Κάτω από τη θερμοκρασία των 0.5K παρατηρούνται βρόγχοι υστέρησης για το σύμπλοκο Ni_7 με την τιμή του πεδίου που απαιτείται για την απομαγνήτιση του δείγματος (magnetic coercivity) να αυξάνεται με την ψύξη του δείγματος με μέγιστη τιμή 200 Oe στους 40mK (Σχήμα 45). Όλα τα παραπάνω υποδεικνύουν χωρίς αμφιβολία πώς το σύμπλοκο Ni_7 συμπεριφέρεται ως μαγνήτης μοναδικού μορίου σε θερμοκρασίες κάτω των 0.5K. Αξίζει να σημειώσουμε ότι δεν παρατηρούνται φαινόμενα κβαντικής σήραγγας της μαγνήτισης (QTM) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 45.



Σχήμα 45. Διαγράμματα ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για το σύμπλοκο Ni7: (a) Ρυθμός σάρωσης του πεδίου 0.14 T/s σε καθορισμένες θερμοκρασίες, (b) 0.04 K σε συγκεκριμένους ρυθμούς σάρωσης μαγνητικού πεδίου.

4. ΣΤΟΧΟΣ

Βασιζόμενοι στη σχετικά πλούσια βιβλιογραφία που υπάρχει για την χημεία ένταξης των υποκαταστατών που περιέχουν οξιμικές ομάδες ($R-C=N-OH$) αλλά και την προηγούμενη εμπειρία της ερευνητικής μας ομάδας η οποία έχει ασχοληθεί με τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων που βασίζονται σε οξιμικούς υποκαταστάτες, αποφασίσαμε να μελετήσουμε τη χημεία ένταξης της διοξιμής της ακετυλοακετόνης ($acacdoH_2$) για τη σύνθεση, καθώς και το δομικό, μαγνητικό και φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό μεταλλικών πλειάδων των μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η χημεία ένταξης της $acacdoH_2$ ήταν σχεδόν άγνωστη μέχρι σήμερα.

Η ενασχόλησή μας με την $acacdoH_2$ ξεκίνησε κατά τη διάρκεια της πτυχιακής εργασίας [67], κατά την οποία καταφέραμε να συνθέσουμε έναν αριθμό πλειάδων μικρής και μεσαίας πυρηνικότητας, επομένως αποκτήσαμε ορισμένες πληροφορίες για τη χημεία ένταξης του συγκεκριμένου υποκαταστάτη. Ως εκ τούτου αποφασίσαμε να συνεχίσουμε τη σύνθεση πλειάδων χρησιμοποιώντας ως υποκαταστάτη την $acacdoH_2$, με σκοπό την απομόνωση νέων πλειάδων και τη μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων.

Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, η γεφύρωση μετάλλων μέσω της οξιμικής γέφυρας μπορεί να οδηγήσει σε σιδηρομαγνητική σύζευξη μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, επομένως η γεφύρωση τριών ή περισσότερων μεταλλικών κέντρων μέσω δύο οξιμικών γεφυρών αξίζει να μελετηθεί με την προοπτική ορισμένα από τα σύμπλοκα που θα προκύψουν να είναι μαγνήτες μοναδικού μορίου ή μόρια υψηλού spin. Το Ni(II) ως μεταλλικό κέντρο επιλέχθηκε λόγω της χημικής του συγγένειας με άτομα δότες όπως το N και το O ώστε η σύμπλεξη ενός μετάλλου να βοηθήσει την αποπρωτονίωση των οξιμικών ατόμων οξυγόνου με ή χωρίς την προσθήκη βάσης και την περαιτέρω σύμπλεξή τους με άλλα μεταλλικά κέντρα, τόσο στοιχειά μεταπτώσεως όσο και λανθανίδια, να ευνοείται χημικά.

5. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

5.1 Δονητικά Φάσματα στη Στερεά Κατάσταση

Τα IR φάσματα των ενώσεων στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ καταγράφηκαν με φασματόμετρο Shimadzu FT/IR IRAffinity-1 . Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των διαφανών δισκίων με φασματοσκοπικό KBr.

5.2 Μαγνητικές Μετρήσεις

Οι μαγνητικές μετρήσεις ελήφθησαν με τη βοήθεια ενός Quantum Design MPMS-XL SQUID μαγνητόμετρο το οποίο διαθέτει μαγνήτη 7 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή Euan K. Brechin.

5.3 Θερμικές Τεχνικές

Οι καμπύλες TG/DTG και όλα τα δεδομένα TG/DTA ελήφθησαν με όργανο TGA/DSC1 της METTLER TOLEDO, χρησιμοποιώντας ροή ξηρού N_2 (50 ml min^{-1}). Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξεως των 3-5 mg. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

5.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται σε αυτήν την εργασία επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Swedish University of Agricultural Sciences από τον καθηγητή Vadim Kessler. Η συλλογή των δεδομένων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ακτινοβολία MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) σε ένα περιθλασίμετρο Bruker SMART Apex-II.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που συλλέχθηκαν από τις μετρήσεις στα σύμπλοκα 1 έως 7.

Πίνακας 2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων 1-4.

Σύμπλοκο	1	2	3	4
M.B.	1077.48	1502.76	1099.7	1740.81
Κρυσταλλικό σύστημα	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Ομάδα χώρου	C2/c	P2 ₁ /n	P-1	P1
a (Å)	18.901(4)	18.734(18)	8.914(11)	11.282(3)
b (Å)	12.701(3)	17.048(16)	10.537(13) A	14.752(4)
c (Å)	19.529(4)	20.94(2)	14.844(18)	20.981(5)
α /°	90.00	90	70.846(14)	91.531(4)
β /°	97.179(3)	106.689(13)	89.089(16)	98.838(3)
γ /°	90.00	90	84.663(15)	100.969(4)

Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας (\AA^3)	4651.5(18)	6405(10)	1311(3)	3381.9(15)
Θερμοκρασία (K)	296(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Αριθμός μοριων ανά μοναδιαία κυψελίδα, Z	4	4	2	2
Ακτινοβολία	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	15140	31763	10121	16405
Μοναδικές ανακλάσεις	5430	6655	4854	11450
R_{int}	0.0265	0.0829	0.0810	0.0475
Final R_1 values ($I >$ $2\sigma(I)$)	0.0340	0.0557	0.0764	0.0607
Final $wR(F^2)$ values (I $> 2\sigma(I)$)	0.0830	0.1364	0.1991	0.1330
Final R_1 values (all data)	0.0485	0.0971	0.1548	0.1536
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0894	0.1599	0.2482	0.1722
Goodness of fit on F^2	1.020	1.018	0.954	0.998

Πίνακας 3. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων 5-7.

Σύμπλοκο	5	6	7
M.B.	2193.74	862.83	600.02
Κρυσταλλικό σύστημα	Monoclinic	Orthorombic	Monoclinic
Ομάδα χώρου	P 2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2	Cc
a (Å)	24.313(7)	18.0178(12)	8.602(6)
b (Å)	16.628(5)	19.4876(13)	19.918(13)
c (Å)	22.651(6)	10.1983(7)	14.353(9)
α°	90	90	90
b°	103.560(4)	90	95.055(12)
c°	90	90	90
Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας (Å ³)	8902(4)	3580.9(4)	2450(3)
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Αριθμός μοριων ανά μοναδιαία κυψελίδα, Z	4	4	4

Ακτινοβολία	ΜοΚα	ΜοΚα	ΜοΚα
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	67733	26949	8068
Μοναδικές ανακλάσεις	16566	6270	3792
R_{int}	0.0993	0.0368	0.0418
Final R_1 values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0660	0.0287	0.0550
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.1866	0.0668	0.1415
Final R_1 values (all data)	0.1273	0.0353	0.0681
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.2234	0.0701	0.1513
Goodness of fit on F^2	1.027	1.015	1.000

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

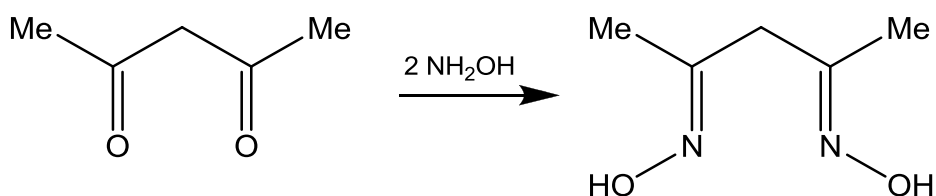
6.1 Αντιδραστήρια

Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και το υδροξείδιο του λιθίου και το αζίδιο του νατρίου ήταν διαθέσιμα στο εμπόριο. Οι διαλύτες ήταν υψηλής καθαρότητας (pro analysis ή HPLC) και διατίθεται στο εμπόριο. Ο υποκαταστάτης (acacdoH₂) συντέθηκε στο εργαστήριο τροποποιώντας μια γνωστή συνθετική πορεία [70].

6.2 Σύνθεση της διοξίμης της ακετυλοακετόνης (acacdoH₂)

Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 150mL H₂O διαλύονται 45,4g (0.65mol) υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (H₃NO·HCl) και 34,7g (0.33mol) ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃). Στο διάλυμα υδροξυλαμίνης που προκύπτει προστίθενται αργά και υπό ανάδευση 22.5mL (0.22mol) ακετυλοακετόνης. Το μίγμα αφήνεται όλη τη νύκτα υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου οπότε προκύπτει το προϊόν υπό μορφή λευκού κρυσταλλικού στερεού. Το προϊόν διηθήθηκε υπό κενό, εκπλύθηκε με κρύο νερό και ξηράνθηκε στον αέρα. Οι συνήθεις αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ 75 και 85%.

Η αντίδραση παρασκευής της acacdoH₂ παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 46. Σύνθεση της διοξίμης της ακετυλοακετόνης (acacdoH₂).

6.3 Παρασκευή συμπλόκων

6.3.1 Παρασκευή του συμπλόκου [Ni₄(acacdoH)₄Cl₄(EtOH)₄] (1)

Σε 20 mL EtOH προστέθηκαν 170 mg (0.71 mmol) NiCl₂·6H₂O και 93 mg (0.71 mmol) acacdoH₂. Τα στερεά διαλύθηκαν ύστερα από ανάδευση οπότε προέκυψε διαυγές διάλυμα πράσινου χρώματος. Στη συνέχεια προστέθηκαν 30 mg (0.71 mmol) LiOH·H₂O

οπότε και παρατηρήθηκε χρωματική αλλαγή από πράσινο σε γαλάζιο. Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση έως ότου να διαλυθεί το $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Έπειτα το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε σε κλειστό δοχείο υπό ψύξη ($\sim 5^\circ\text{C}$). Ύστερα από 5h σχηματίστηκε πράσινο μικροκρυσταλλικό προϊόν, το οποίο απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκε με EtOH ($2 \times 5 \text{ mL}$) και ξηράνθηκε στον αέρα. Η τελική απόδοση του προϊόντος υπολογίστηκε 0.15 g (79%). Μονοκρύσταλλοι του συμπλόκου κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν ύστερα από υγρή διάχυση εξανίου σε αιθανολικό διάλυμα του συμπλόκου.

6.3.2 Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{Ni}_5(\text{acacdoH})_4(\text{HL})_2(\text{O}_2\text{acacdo})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

Το σύμπλοκο (2) μπορεί να παρασκευαστεί με δύο τρόπους:

- i. Σε $10\text{mL H}_2\text{O}$ διαλύονται $0,269\text{g}$ (0.25mmol) του συμπλόκου (1) οπότε προκύπτει διαυγές διάλυμα μπλέ σκούρου χρώματος. Το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για λίγα λεπτά και ύστερα αφήνεται σε ανοικτό δοχείο. Ύστερα από διάστημα περίπου τριών ημερών το χρώμα του διαλύματος γίνεται καφέ ενώ σε διάστημα δέκα περίπου ημερών σχηματίζονται σκούροι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.
- ii. Σε $50\text{mL H}_2\text{O}$ διαλύονται $0,713\text{g}$ (3mmol) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 390g (3 mmol) acacdoH_2 οπότε προκύπτει διαυγές διάλυμα πράσινου- γαλάζιου χρώματος. Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα $0,126\text{g}$ (3mmol) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ οπότε το χρώμα του διαλύματος αλλάζει σε μπλέ σκούρο. Ύστερα από διάστημα περίπου τριών ημερών το χρώμα του διαλύματος γίνεται καφέ ενώ σε διάστημα έξι ημερών σχηματίζονται σκούροι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Η μέγιστη απόδοση του συμπλόκου 2 υπολογίστηκε 6.2% . Η απόδοση αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση των αντιδρώντων στο διάλυμα αλλά γενικά παραμένει σε χαμηλά επίπεδα.

6.3.3 Παρασκευή του συμπλόκου $[\text{Ni}_4(\text{acac})_2(\text{OacacdoH}_2)_2(\text{Oacacdo})_2] \cdot \text{ToI}$ (3)

Σε 20mL τολουόλιο προστίθενται $0,147\text{g}$ ($0,5\text{mmol}$) $\text{Ni}(\text{acac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 0.065g ($0,5\text{mmol}$) acacdoH_2 . Τα αντιδρώντα είναι ελάχιστα διαλυτά και αντιδρούν αργά δίνοντας ένα γκρί μπλέ στερεό. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται έως βρασμού με αναρροή (reflux) οπότε προκύπτει διαυγές διάλυμα καφέ χρώματος. Το διάλυμα

αφήνεται να ψυχθεί αργά στο κλειστό δοχείο της αντίδρασης. Μετά από μία ημέρα σχηματίζεται κρυσταλλικό στερεό μπλέ χρώματος ακατάλληλο για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το στερεό διηθείται και μέρος του διηθήματος αφέθηκε σε ανοικτό δοχείο ενώ στο υπόλοιπο διήθημα έγινε υγρή διάχυση με Et₂O. Και στα δύο δείγματα σχηματίστηκε το προϊόν (σύμπλοκο **3**) υπό μορφή καφέ μονοκρυσταλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η απόδοση του συμπλόκου ήταν μικρή και ως εκ τούτου δεν υπολογίστηκε.

6.3.4 Παρασκευή του συμπλόκου [Ni₈(acacdoO)₆(acacdoH)₂(O₂acacdoH₂)] (4)

Σε 25mL MeOH προστίθενται 0,249g (1mmol) Ni(AcO)₂·4H₂O, 0,130g (1mmol) acacdoH₂ και 0,122g (1mmol) NaClO₄ οπότε προκύπτει διαυγές διάλυμα γαλάζιου χρώματος. Μετά από διάστημα περίπου δύο μηνών προέκυψαν μονοκρυσταλλοί καφέ χρώματος μετά από υγρή διάχυση αιθέρα στο μεθανολικό διάλυμα του συμπλόκου. Η απόδοση του συμπλόκου ήταν μικρή και ως εκ τούτου δεν υπολογίστηκε.

6.3.5 Παρασκευή του συμπλόκου

[Ni₉(Oacacdo)₄(OacacdoH)₄(O₂acacdoH₂)₂(AcO)₂] Hex (5)

0,249g (1mmol) Ni(AcO)₂·4H₂O και 0,130g (1mmol) acacdoH₂ λειοτριβημένα σε γουδί από αχάτη διαλύονται σε 10mL Me₂CO. Το μίγμα θερμαίνεται ελαφρώς οπότε προκύπτει διάλυμα πράσινου ανοικτού χρώματος με ελάχιστο αδιάλυτο στερεό (Ni(AcO)₂). Κατά την ψύξη το χρώμα του διαλύματος γίνεται γαλάζιο. Το διάλυμα διηθείται σε πτυχωτό ηθμό προς απομάκρυνση του αδιάλυτου στερεού. Το σύμπλοκο απομονώθηκε σε μορφή καφέ κρυσταλλικών βελόνων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ ύστερα από υγρή διάχυση του διαλύματος με εξάνιο. Η απόδοση του συμπλόκου ήταν μικρή και ως εκ τούτου δεν υπολογίστηκε.

6.3.6 Παρασκευή του συμπλόκου [Ni₃(N₃)₄(acacdoH)₂(acacdoH₂)₂] (6)

0,263g (1mmol) NiSO₄·6H₂O διαλύθηκαν σε 20mL H₂O. Στο πράσινο διαυγές διάλυμα που προκύπτει προστίθενται 0.130g (1mmol) acacdoH₂ οπότε το χρώμα του διαλύματος αλλάζει προς γαλάζιο διαυγές. Τέλος προστίθενται 0.065g (1mmol) NaN₃ οπότε το διάλυμα σκουραίνει ελαφρά προς μπλέ. Μέρος του διαλύματος αφήνεται να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το υπόλοιπο τοποθετείται σε κλειστό φιαλίδιο στο ψυγείο. Και στα δύο δοχεία σχηματίζονται μετά από περίπου μια εβδομάδα

μπλέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η τελική απόδοση του προϊόντος υπολογίστηκε 0.123g (21%).

6.3.7 Παρασκευή του συμπλόκου $[Ni(acacdoH_2)_2(MeCN)_2](ClO_4)_2$ (7)

Σε 20mL MeCN διαλύθηκαν 0,366g (1mmol) $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ οπότε σχηματίζεται διαυγές διάλυμα χρώματος μπλέ. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0,260g (2mmol) $acacdoH_2$ οπότε το χρώμα του διαλύματος αλλάζει προς μωβ. Με υγρή διάχυση του διαλύματος του συμπλόκου με Et_2O σχηματίζεται εντός λίγων λεπτών το προϊόν υπό τη μορφή μωβ κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η τελική απόδοση του προϊόντος υπολογίστηκε 0.220g (37%).

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 Παρασκευή συμπλόκων.

Η χημεία ένταξης της acacdoH_2 είναι σχεδόν άγνωστη. Έχουν αναφερθεί ορισμένες δημοσιεύσεις που περιγράφουν τη σύνθεση συμπλόκων της acacdoH_2 τα οποία έχουν χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία υπερύθρου [68,69] ωστόσο οι δομές αυτές βρίσκονται μακριά από την πραγματικότητα. Για το λόγο αυτό θεωρήσαμε ενδιαφέρον να ασχοληθούμε με τη μελέτη της χημείας ένταξης της acacdoH_2 με ιόντα μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης κυρίως με ιόντα Ni(II) .

Η αφετηρία των πειραμάτων μας ήταν απλά συστήματα αντιδράσεων του τύπου $\text{NiX}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2$ και $\text{NiX}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2/\text{base}$ σε πληθώρα διαλυτών και σε διάφορες συνθήκες αντιδράσεων. Η επιλογή διαλυτών έγινε με κύριο κριτήριο τη διαλυτότητα του υποκαταστάτη και των αλάτων του Ni(II) .

Η μελέτη της χημείας ένταξης του υποκαταστάτη ξεκίνησε με αντιδράσεις του συστήματος $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2$ σε ποικιλία διαλυτών και συνθηκών. Αρχικά τα προϊόντα που παραλαμβάνουμε ήταν ελαιώδη, οπότε καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι πιθανότατα δεν απελευθερώνονταν όλες οι θέσεις ένταξης του υποκαταστάτη. Έτσι προχωρήσαμε στην προσθήκη βάσης με σκοπό την αποπρωτονίωση των οξιμικών οξυγόνων της acacdoH_2 . Υπό αυτές τις συνθήκες μετά από μεγάλο αριθμό πειραμάτων επιτύχαμε τη σύνθεση του συμπλόκου **1**. Το σύμπλοκο **1** προέκυψε από αντίδραση $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2/\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1:1 και διαλύτη EtOH. Η χρήση διαφορετικών στοιχειομετρικών αναλογιών δεν επηρεάζει ούτε την ταυτότητα του προϊόντος ούτε την απόδοση της αντίδρασης. Στην προσπάθειά μας να παρασκευάσουμε το προϊόν σε μεγαλύτερη απόδοση πραγματοποιήσαμε την ίδια αντίδραση σε εντονότερες συνθήκες (reflux). Πράγματι, η απόδοση του προϊόντος ήταν μεγαλύτερη (80%) ωστόσο δεν είχε μορφή μονοκρυστάλλων, αλλά μικροκρυσταλλικής σκόνης πράσινου χρώματος ακατάλληλη για κρυσταλλογραφία ακτίνων X.

Συνεχίζοντας τη μελέτη της χημείας ένταξης της acacdoH_2 προσπαθήσαμε να μελετήσουμε τη δραστηριότητα του συμπλόκου **1** πραγματοποιώντας αντιδράσεις σε άλλους διαλύτες πέρα από τις αλκοόλες MeOH και EtOH. Διαλύοντας το σύμπλοκο **1** σε

H₂O παραλαμβάνουμε μετά από διάστημα περίπου μιας εβδομάδας το σύμπλοκο **2** υπό μορφή καφέ μονοκρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το σύμπλοκο **2** παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς ο υποκαταστάτης πέρα από το μονοανιόν του (acacdoH⁻) εμφανίζεται σε δύο νέες μορφές. Η πρώτη μορφή είναι μια οξειδωμένη μορφή του αρχικού υποκαταστάτη O₂acacdo⁴⁻, στο κεντρικό άτομο άνθρακα της οποίας τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από δύο άτομα οξυγόνου μετατρέποντας το μόριο σε υδρίτη. Η δεύτερη και πιο ενδιαφέρουσα νέα μορφή του υποκαταστάτη πρόκειται ουσιαστικά για δύο συμπυκνωμένα μόρια acacdoH₂ τα οποία όπως θα δούμε σχηματίζουν έναν υποκατεστημένο ισοξαζολικό δακτύλιο. Το ίδιο προϊόν σχηματίζεται πραγματοποιώντας την αντίδραση του συμπλόκου **1** σε H₂O αντί για EtOH. Και οι δύο συνθετικές πορείες δίνουν το σύμπλοκο **2** σε πολύ μικρές αποδόσεις (2-6%).

Πέρα από πολικούς διαλύτες όπως H₂O και τις διάφορες αλκοόλες, θελήσαμε να δοκιμάσουμε συστήματα αντιδράσεων σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως CH₂Cl₂, CHCl₃, τολουόλιο και βενζόλιο. Καθώς τα περισσότερα άλατα των μετάλλων μεταπτώσεως έχουν χαμηλές διαλυτότητες σε αυτούς τους διαλύτες, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε ως αρχικό αντιδραστήριο το άλας Ni(acac)₂·2H₂O. Μετά από σειρά πειραμάτων σε διάφορους διαλύτες παραλάβαμε προϊόν από το σύστημα Ni(acac)₂·2H₂O/acacdoH₂ σε τολουόλιο και αναλογίες 1:1. Για να διαλυθούν τα αντιδρώντα το πείραμα έγινε κάτω από έντονες συνθήκες (reflux) οπότε προκύπτει διαυγές καφέ διάλυμα. Αρχικά απομονώνεται κρυσταλλικό προϊόν μπλέ χρώματος ακατάλληλο για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Στη συνέχεια σχηματίζεται το σύμπλοκο **3** σε μορφή καφέ μονοκρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία. Η απόδοση του συμπλόκου **3** ήταν και εδώ πολύ μικρή πιθανότατα λόγω του σχηματισμού και του δεύτερου προϊόντος.

Επιστρέφοντας στους αλκοολικούς διαλύτες αρχίσαμε να μελετάμε συστήματα με καρβοξυλικά άλατα όπως Ni(AcO)₂·4H₂O και Ni(PhCO₂)₂·3H₂O καθώς θεωρήσαμε ότι τα καρβοξυλικά ανιόντα θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως γεφυρωτικοί υποκαταστάτες με αποτέλεσμα το σχηματισμό πλειάδων μεγαλύτερης πυρηνικότητας. Μετά από σειρά πειραμάτων καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο **4** από το σύστημα Ni(AcO)₂·4H₂O/acacdoH₂/NaClO₄ σε διαλύτη MeOH σε μικρή απόδοση. Στη δομή του συμπλόκου δεν εμφανίζονται ιόντα ClO₄⁻, ωστόσο η προσθήκη του στην αντίδραση είναι αναγκαία καθώς χωρίς αυτό δεν καταφέραμε να απομονώσουμε το προϊόν.

Συνεχίζοντας τη μελέτη του υποκαταστάτη με οξικά άλατα του Ni(II) απομονώσαμε το σύμπλοκο **5** από το σύστημα $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2$ σε διαλύτη Me_2CO . Στο συγκεκριμένο προϊόν όπως θα δούμε στη συνέχεια επιτύχαμε την επιθυμητή γεφύρωση μέσω των οξικών ανιόντων και μάλιστα το σύμπλοκο **5** αποτελεί την πλειάδα Ni(II) με τη μεγαλύτερη πυρηνικότητα στην παρούσα εργασία.

Γνωρίζοντας από τη βιβλιογραφία πως η γεφύρωση μέσω ανιόντων αζιδίου (N_3^-) με τρόπο η¹:μ₂ στις πλειάδες μπορεί να προάγει τις σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις [71], πραγματοποιήσαμε σειρά πειραμάτων με προσθήκη αζιδίου του νατρίου (NaN_3). Αρχικά απομονώθηκε κρυσταλλικό προϊόν από το σύστημα $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2/\text{NaN}_3$ σε διαλύτη H_2O το οποίο όπως φαίνεται από τα φάσματα υπέρυθρου περιέχει την επιθυμητή σύμπλεξη του αζιδίου όπως και τη σύμπλεξη οξικών ανιόντων, ωστόσο ήταν ακατάλληλο για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Κατά τις προσπάθειές μας να παραλάβουμε προϊόν κατάλληλο για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, συνθέσαμε το σύμπλοκο **6** από το σύστημα $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2/\text{NaN}_3$ επίσης σε διαλύτη H_2O . Τα πειράματα μέσω της συγκεκριμένης οδού συνεχίζονται καθώς επιθυμούμε να παραλάβουμε και το προϊόν του συστήματος με το οξικό άλας του Ni(II) αλλά και άλλες πιθανές πλειάδες με γεφυρωτικά ιόντα αζιδίου.

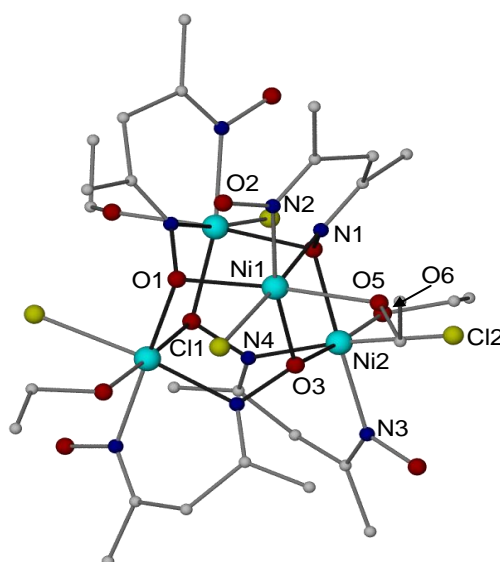
Δοκιμάζοντας συστήματα αντιδράσεων σε διαλύτη MeCN απομονώθηκε το σύμπλοκο **7** από το σύστημα $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{acacdoH}_2$. Το συγκεκριμένο προϊόν δεν μας ενδιαφέρει ούτε από δομική άποψη ούτε όσον αφορά τις μαγνητικές ιδιότητές του καθώς είναι μονοπυρηνικό σύμπλοκο, ωστόσο πρόκειται για πρωτότυπη δομή η οποία περιλαμβάνει τον υποκαταστάτη και για το λόγο αυτό αποφασίσαμε να το παρουσιάσουμε στην εργασία.

7.2 Περιγραφή των δομών των συμπλόκων

- Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}_4(\text{acacdoH})_4\text{Cl}_4(\text{EtOH})_4]$ (**1**)

Ο πυρήνας της πλειάδας **1** αποτελείται από τέσσερα ιόντα Ni(II) που διευθετούνται στις κορυφές ενός νοητού τετραέδρου και γεφυρώνονται από τέσσερις μονο-αποπρωτονιωμένους acacdoH^- υποκαταστάτες. Κάθε acacdoH^- ανιόν δρα διδοντικά

χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου του ενώ παράλληλα γεφυρώνει δύο άλλα ιόντα Ni(II) μέσω της αποπρωτονιωμένης οξιμικής υδροξυλομάδας, υιοθετώντας τον η¹:η¹:η²:μ₃ τρόπο ένταξης. Τα τέσσερα ιόντα Ni(II) με τους τέσσερις acacdoH- υποκαταστάτες σχηματίζουν ένα παραμορφωμένο κύβο, τις μισές κορυφές του οποίου καταλαμβάνουν τα ιόντα Ni(II) ενώ στις άλλες μισές εναλλάσσονται μονοατομικές γέφυρες O είτε διατομικές γέφυρες N-O των acacdoH- υποκαταστατών. Τα ιόντα Ni(II) βρίσκονται σε ένα παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης και είναι ενταγμένα με δύο άτομα N ενός διδοντικού χηλικού acacdoH- υποκαταστάτη, δύο άτομα O δύο γειτονικών acacdoH- υποκαταστατών σε *cis* διευθέτηση, ένα ιόν Cl⁻ και το άτομο O ενός τερματικού μορίου EtOH. Οι αποστάσεις Ni...Ni βρίσκονται στην περιοχή των 3.401 – 3.828 Å.



Σχήμα 47. Μοριακή δομή του συμπλόκου 1. Χρώματα: Ni γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί, Cl κίτρινο. Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.

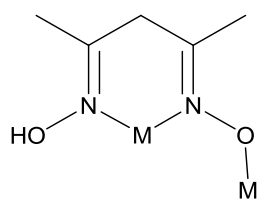
Πίνακας 4. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο (1).

Ni1 - Cl1	2.4640(10)	Ni1 - O5	2.143(2)	Ni2 - O6	2.125(2)
Ni1 - O1	2.0497(16)	Ni1 - N1	2.025(2)	Ni2 - N3	2.023(2)
Ni1 - O3	2.0276(16)	Ni1 - N2	2.074(2)	Ni2 - N4	2.071(2)

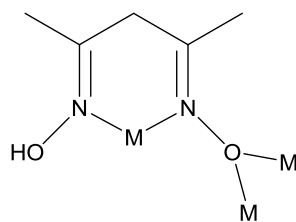
Ni2 - Cl2	2.4610(9)	Ni2 - O3	2.0620(18)	Ni2 - O1'	2.0284(16)
Cl1 - Ni1 - O1	87.55(5)	O1 - Ni1 - N1	93.67(7)	Cl2 - Ni2 - N4	87.94(6)
O1' - Ni2 - N3	90.73(7)	O1 - Ni1 - N2	98.60(8)	Cl2 - Ni2 - O1'	95.22(5)
Cl1 - Ni1 - O3	96.03(5)	O3 - Ni1 - O5	84.90(8)	O3 - Ni2 - O6	176.48(8)
O1' - Ni2 - N4	171.09(8)	O3 - Ni1 - N1	89.94(7)	O3 - Ni2 - N3	93.49(7)
Cl1 - Ni1 - O5	92.50(7)	O3 - Ni1 - N2	170.34(8)	O3 - Ni2 - N4	98.50(8)
Ni1 - O1 - Ni2'	113.00(7)	O5 - Ni1 - N1	86.79(8)	O1' - Ni2 - O3	89.98(6)
Cl1 - Ni1 - N1	173.90(6)	O5 - Ni1 - N2	86.18(9)	O6 - Ni2 - N3	86.75(8)
Cl1 - Ni1 - N2	88.03(6)	N1 - Ni1 - N2	85.88(8)	O6 - Ni2 - N4	85.02(9)
O1 - Ni1 - O3	90.34(6)	Cl2 - Ni2 - O3	87.41(5)	O1' - Ni2 - O6	86.51(8)
Ni1 - O3 - Ni2	113.57(8)	Cl2 - Ni2 - O6	92.73(7)	N3 - Ni2 - N4	86.05(8)
O1 - Ni1 - O5	175.22(8)	Cl2 - Ni2 - N3	173.99(6)		

- Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}_5(\text{acacdoH})_4(\text{HL})_2\text{acacdoO}_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

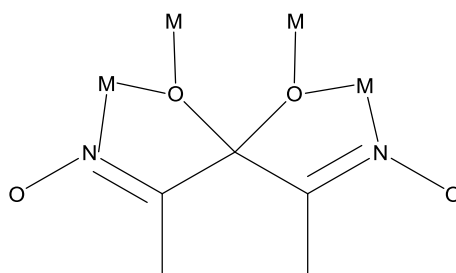
Ο πυρήνας της πλειάδας **2** αποτελείται από πέντε ιόντα Ni(II), τρία σε οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης και δύο σε επίπεδο τετραγωνικό περιβάλλον ένταξης, τα οποία διευθετούνται στις κορυφές μιας νοητής τριγωνικής διπυραμίδας και γεφυρώνονται από τέσσερις μονοαποπρωτονιωμένους acacdoH^- υποκαταστάτες, έναν υδρίτη $\text{O}_2\text{acacdo}^{4-}$ καθώς και δύο HL^- υποκαταστάτη. Δύο εκ των τεσσάρων acacdoH^- ανιόντων δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου ενώ γεφυρώνουν δύο ακόμα ιόντα Ni(II) μέσω του αποπρωτονιωμένου ατόμου οξυγόνου υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης. Τα υπόλοιπα δύο acacdoH^- ανιόντα δρουν επίσης διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου γεφυρώνοντας όμως ένα επιπλέον κατιόν Ni(II) μέσω της αποπρωτονιωμένης οξιμικής υδροξυλομάδας, υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης. Ο $\text{O}_2\text{acacdo}^{4-}$ υδρίτης δρά διδοντικά χηλικά μέσω ενός ατόμου αζώτου και ενός ατόμου οξυγόνου του υδρίτη χηλιώνοντας έτσι δύο ιόντα Ni(II) καθώς επίσης γεφυρώνει δύο επιπλέον ιόντα Ni(II) μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου του υδρίτη, υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ τρόπο ένταξης. Τέλος οι υποκαταστάτες HL^- δρουν διδοντικά χηλικά μέσω δύο ατόμων αζώτου και γεφυρώνουν ο καθένας ένα επιπλέον ιόν Ni(II) μέσω του οξιμικού ατόμου οξυγόνου παρουσιάζοντας τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$.



$\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ acacdoH⁻

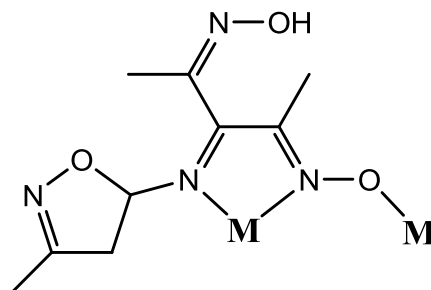


$\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ acacdoH⁻



$\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ O₂acacdo⁴⁻

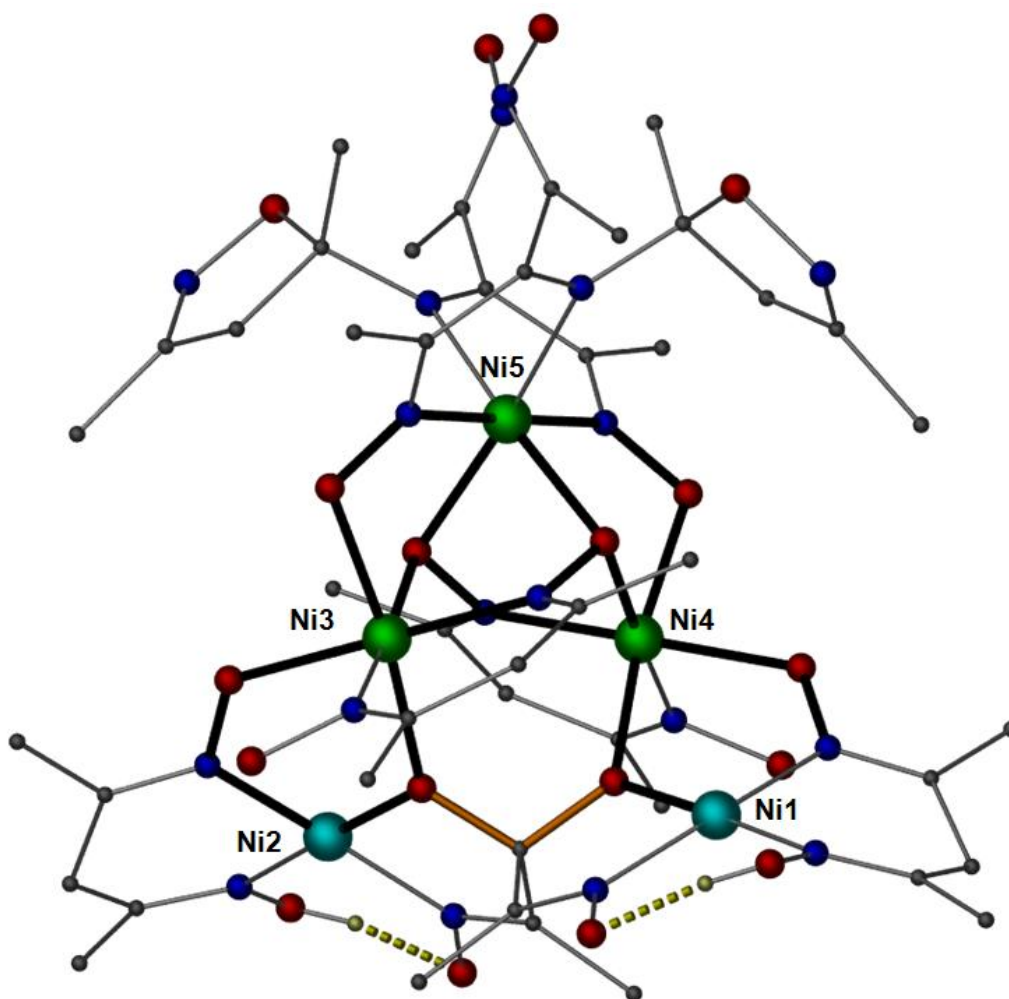
Σχήμα 48. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι συμπλοκοποίησης των υποκαταστατών acacdoH⁻ και O₂acacdo⁴⁻ που εμφανίζονται στο σύμπλοκο 2.



Σχήμα 49. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένη δομή του υποκαταστάτη HL⁻ και ο τρόπος συμπλοκοποίησης του όπως εμφανίζεται στο σύμπλοκο 2.

Τα ιόντα Ni1 και Ni2 βρίσκονται σε επίπεδο τετραγωνικό περιβάλλον ένταξης αποτελούμενο από δύο άτομα αζώτου από τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ acacdoH⁻ υποκαταστάτη, ένα οξυμικό άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου από τον O₂acacdo⁴⁻ υποκαταστάτη. Τα ιόντα Ni3 και Ni4 βρίσκονται σε παραμορφωμένο οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης το οποίο αποτελείται από ένα άτομο οξυγόνου του υδρίτη O₂acacdo⁴⁻, ένα άτομο οξυγόνου από το $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ acacdoH⁻ ανιόν, ένα άτομο οξυγόνου από το $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ acacdoH⁻

ανιόν, δύο άτομα αζώτου του έτερου $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ $acacdoH^-$ υποκαταστάτη και συμπληρώνεται από ένα οξυμικό άτομο οξυγόνου από το ανιόν HL^- . Τέλος το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Ni5$ έχει και αυτό μορφή παραμορφωμένου οκταέδρου το οποίο αποτελείται από τέσσερα άτομα άζωτου, δύο από κάθε υποκαταστάτη HL^- καθώς και δύο άτομα οξυγόνου ένα από κάθε $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ $acacdoH^-$. Οι αποστάσεις μεταξύ των οκταεδρικά ενταγμένων ιόντων $Ni(II)$ είναι, $Ni3 \cdots Ni4$: 3.548 Å, $Ni4 \cdots Ni5$: 3.188 Å και $Ni3 \cdots Ni5$: 3.205 Å σχηματίζοντας έτσι ένα ισοσκελές τρίγωνο.



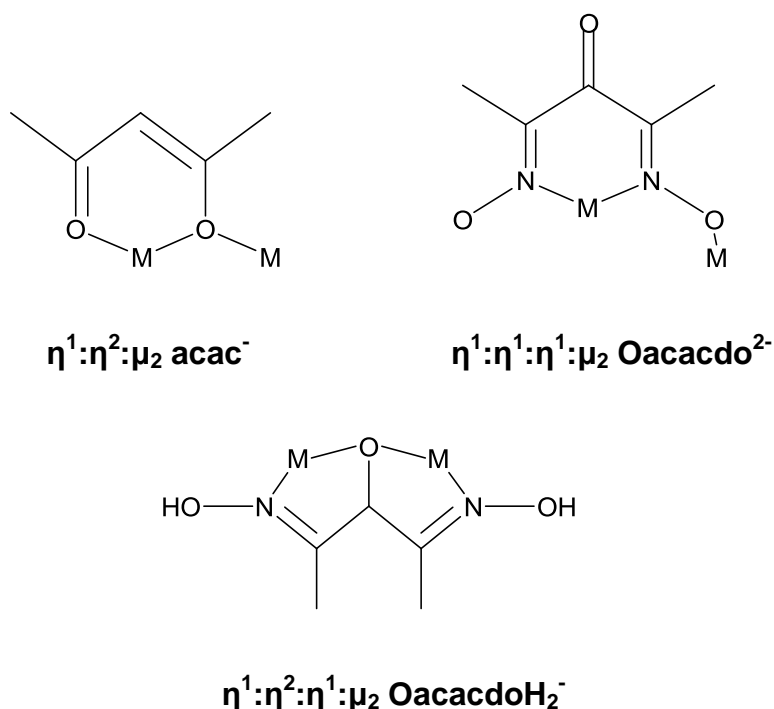
Σχήμα 50. Μοριακή δομή του συμπλόκου 2. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειιάδας.

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

Ni(1)-N(1)	1.883(8)	Ni(1)-N(2)	1.889(8)	N(10)-Ni(1)	1.881(8)
Ni(1)-O(12)	1.855(6)	N(7)-Ni(2)	1.889(10)	N(8)-Ni(2)	1.867(9)
N(9)-Ni(2)	1.877(9)	Ni(2)-O(11)	1.867(5)	N(3)-Ni(3)	2.071(9)
N(4)-Ni(3)	2.047(7)	Ni(3)-O(8)	2.059(6)	Ni(3)-O(11)	2.059(6)
Ni(3)-O(15)	2.066(6)	Ni(3)-O(6)	2.067(6)	N(5)-Ni(4)	2.074(9)
N(6)-Ni(4)	2.040(8)	Ni(4)-O(2)	2.054(6)	Ni(4)-O(4)	2.055(6)
Ni(4)-O(12)	2.073(6)	Ni(4)-O(13)	2.094(6)	N(11)-Ni(5)	2.003(8)
Ni(5)-O(6)	2.077(6)	Ni(5)-O(4)	2.071(6)	N(13)-Ni(5)	2.192(8)
N(16)-Ni(5)	2.000(8)	N(18)-Ni(5)	2.175(8)		
O(12)-Ni(1)-N(10)	82.6(3)	N(10)-Ni(1)-N(1)	94.7(4)	O(12)-Ni(1)-N(2)	90.6(3)
O(12)-Ni(1)-N(1)	177.0(3)	N(10)-Ni(1)-N(2)	170.5(3)	N(1)-Ni(1)-N(2)	92.2(4)
O(11)-Ni(2)-N(8)	90.1(3)	O(11)-Ni(2)-N(9)	82.9(3)	N(8)-Ni(2)-N(9)	171.3(4)
O(11)-Ni(2)-N(7)	177.6(4)	N(8)-Ni(2)-N(7)	92.2(5)	N(9)-Ni(2)-N(7)	94.8(5)
N(4)-Ni(3)-O(8)	172.6(3)	N(4)-Ni(3)-O(11)	101.1(2)	O(8)-Ni(3)-O(11)	82.3(2)
N(4)-Ni(3)-O(15)	88.0(3)	O(8)-Ni(3)-O(15)	89.0(3)	O(11)-Ni(3)-O(15)	170.6(2)
N(4)-Ni(3)-O(6)	91.4(3)	O(8)-Ni(3)-O(6)	95.1(2)	O(11)-Ni(3)-O(6)	91.8(2)
O(15)-Ni(3)-O(6)	85.6(2)	N(4)-Ni(3)-N(3)	86.6(3)	O(8)-Ni(3)-N(3)	86.6(3)
O(11)-Ni(3)-N(3)	94.5(3)	O(15)-Ni(3)-N(3)	88.3(3)	O(6)-Ni(3)-N(3)	173.7(3)
N(6)-Ni(4)-O(2)	174.3(3)	N(6)-Ni(4)-O(4)	91.5(3)	O(2)-Ni(4)-O(4)	93.7(2)
N(6)-Ni(4)-O(12)	100.6(3)	O(2)-Ni(4)-O(12)	81.6(2)	O(4)-Ni(4)-O(12)	92.5(2)
N(6)-Ni(4)-N(5)	87.3(3)	O(2)-Ni(4)-N(5)	87.4(3)	O(4)-Ni(4)-N(5)	174.2(3)
O(12)-Ni(4)-N(5)	93.3(3)	N(6)-Ni(4)-O(13)	87.4(3)	O(2)-Ni(4)-O(13)	90.5(3)
O(4)-Ni(4)-O(13)	86.1(2)	O(12)-Ni(4)-O(13)	171.9(2)	N(5)-Ni(4)-O(13)	88.2(3)
N(16)-Ni(5)-N(11)	179.6(3)	N(16)-Ni(5)-O(4)	91.0(2)	N(11)-Ni(5)-O(4)	89.2(3)
N(16)-Ni(5)-O(6)	88.7(3)	N(11)-Ni(5)-O(6)	91.7(3)	O(4)-Ni(5)-O(6)	83.6(2)
N(16)-Ni(5)-N(18)	76.7(3)	N(11)-Ni(5)-N(18)	102.9(3)	O(4)-Ni(5)-N(18)	93.1(3)
O(6)-Ni(5)-N(18)	165.0(3)	N(16)-Ni(5)-N(13)	102.8(3)	N(11)-Ni(5)-N(13)	77.0(3)
O(4)-Ni(5)-N(13)	165.8(3)	O(6)-Ni(5)-N(13)	93.3(3)	N(18)-Ni(5)-N(13)	93.4(3)
Ni(3)-O(6)-Ni(5)	101.3(2)	Ni(2)-O(11)-Ni(3)	117.4(3)	Ni(1)-O(12)-Ni(4)	118.0(3)
Ni(4)-O(4)-Ni(5)	101.2(2)				

- Περιγραφή δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}_4(\text{acac})_2(\text{acacdoH}_2\text{O})_2(\text{acacdoO})_2]\cdot\text{ToI}$ (**3**)

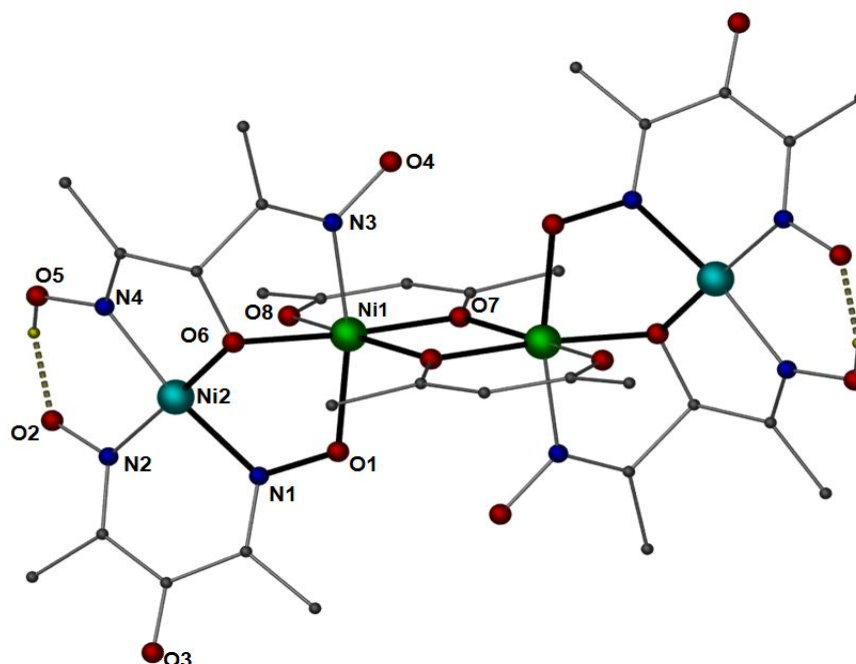
Ο πυρήνας της πλειάδας **3** αποτελείται από τέσσερα ιόντα Ni(II) διευθετημένα σχεδόν σε μία ευθεία, δύο εκ των οποίων βρίσκονται σε επίπεδο τετραγωνικό περιβάλλον ένταξης ενώ τα άλλα δύο σε οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης. Τα τέσσερα ιόντα Ni(II) γεφυρώνονται μέσω δύο ανιόντων Oacacdo^{2-} , δύο ανιόντων OacacdoH_2^- και δύο ανιόντων acac^- . Τα ανιόντα Oacacdo^{2-} δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου ενώ γεφυρώνουν μέσω του μιας αποπρωτονιωμένης οξιμικής υδροξυλομάδας ένα επιπλέον ιόν Ni(II) υιοθετώντας έτσι $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης. Οι υποκαταστάτες OacacdoH_2^- γεφυρώνουν δύο ιόντα Ni(II) μέσω των ατόμων αζώτου των οξιμών καθώς και μέσω του ατόμου οξυγόνου του κεντρικού ατόμου άνθρακα υιοθετώντας με αυτόν τον τρόπο τον $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης. Τέλος τα δύο ανιόντα acac^- δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου ενώ το ένα από τα δύο γεφυρώνει ένα επιπλέον ιόν Ni(II) υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ τρόπο ένταξης.



Σχήμα 51. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών ανιόντων acac^- , Oacacdo^{2-} , OacacdoH_2^- όπως εμφανίζονται στο σύμπλοκο **3**.

Το ιόν Ni1 βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης αποτελούμενο από τρία άτομα οξυγόνου από δύο υποκαταστάτες τύπου acac^- , ένα άτομο οξυγόνου του Oacacdo^{2-} ανιόντος, ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου του OacacdoH_2^- ανιόντος. Το ιόν Ni2 βρίσκεται σε επίπεδο τετραγωνικό περιβάλλον ένταξης αποτελούμενο από δύο

άτομα αζώτου του Oacacdo^{2-} υποκαταστάτη, ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου του υποκαταστάτη OacacdoH_2^- .



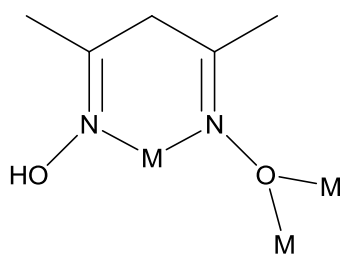
Σχήμα 52. Μοριακή δομή του συμπλόκου **3**. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.

Πίνακας 6. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (**3**).

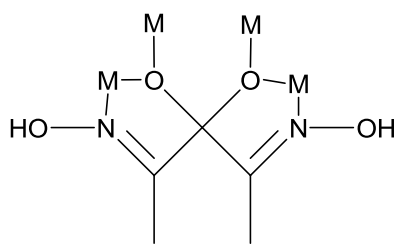
N3 - Ni1	2.0573	O1 - Ni1	2.0258	O6 - Ni1	2.0080
O7 - Ni1	2.0250	O8 - Ni1	2.0282	N1 - Ni2	1.8953
N2 - Ni2	1.8650	N4 - Ni2	1.9236	O6 - Ni2	1.8825
O8 - Ni2	2.5847	Ni1 - Ni2	3.0109		
Ni1 - O6 - Ni2	101.37	Ni1 - O8 - Ni2	80.51	Ni2 - N1 - O1 - Ni1	-1.63

- Περιγραφή δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}_8(\text{Oacacdo})_6(\text{acacdoH})_2\text{acacdoH}_2\text{O}_2]$ (4)

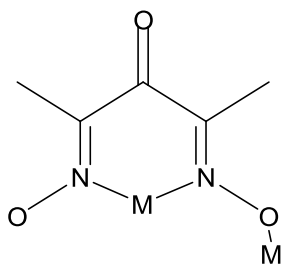
Το σύμπλοκο 4 αποτελείται από οκτώ ιόντα Ni(II) δύο εκ των οποίων έχουν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης ενώ τα υπόλοιπα έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Τα οκτώ ιόντα Ni(II) γεφυρώνονται από τέσσερις διαφορετικές μορφές του αρχικού υποκαταστάτη. Συγκεκριμένα στο σύμπλοκο παρατηρούνται δύο μονοαπρωτονιωμένα ανιόντα του υποκαταστάτη acacdoH^- τα οποία δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου και γεφυρώνοντας ταυτόχρονα δύο ακόμα ιόντα Ni(II) μέσω του ενός αποπρωτονιωμένου ατόμου οξιμικού οξυγόνου, υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης. Επιπλέον παρατηρούνται τρεις διαφορετικές οξειδωμένες μορφές του υποκαταστάτη: Τέσσερις υποκαταστάτες του τύπου Oacacdo^{2-} με μια κετονομάδα στον κεντρικό άνθρακα οι οποίοι δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτων και γεφυρώνουν ένα επιπλέον ιόν Ni(II) μέσω του ενός οξιμικού οξυγόνου υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης, δύο υποκαταστάτες Oacacdo^{2-} οι οποίοι γεφυρώνουν συνολικά τρία ιόντα Ni(II) μέσω των δύο ατόμων αζώτου, του ενός οξιμικού ατόμου οξυγόνου και του οξυγόνου του κεντρικού άνθρακα υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο ένταξης και τέλος ένας πρωτονιωμένος υδρίτης $\text{O}_2\text{acacsoH}_2^{2-}$ ο οποίος γεφυρώνει τέσσερα ιόντα Ni(II) μέσω των δύο οξιμικών ατόμων αζώτου και των δύο ατόμων οξυγόνου του κεντρικού άνθρακα υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ τρόπο ένταξης.



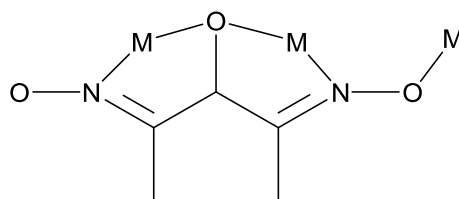
$\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ - acacdoH^-



$\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ - $\text{O}_2\text{acacdoH}_2^{2-}$



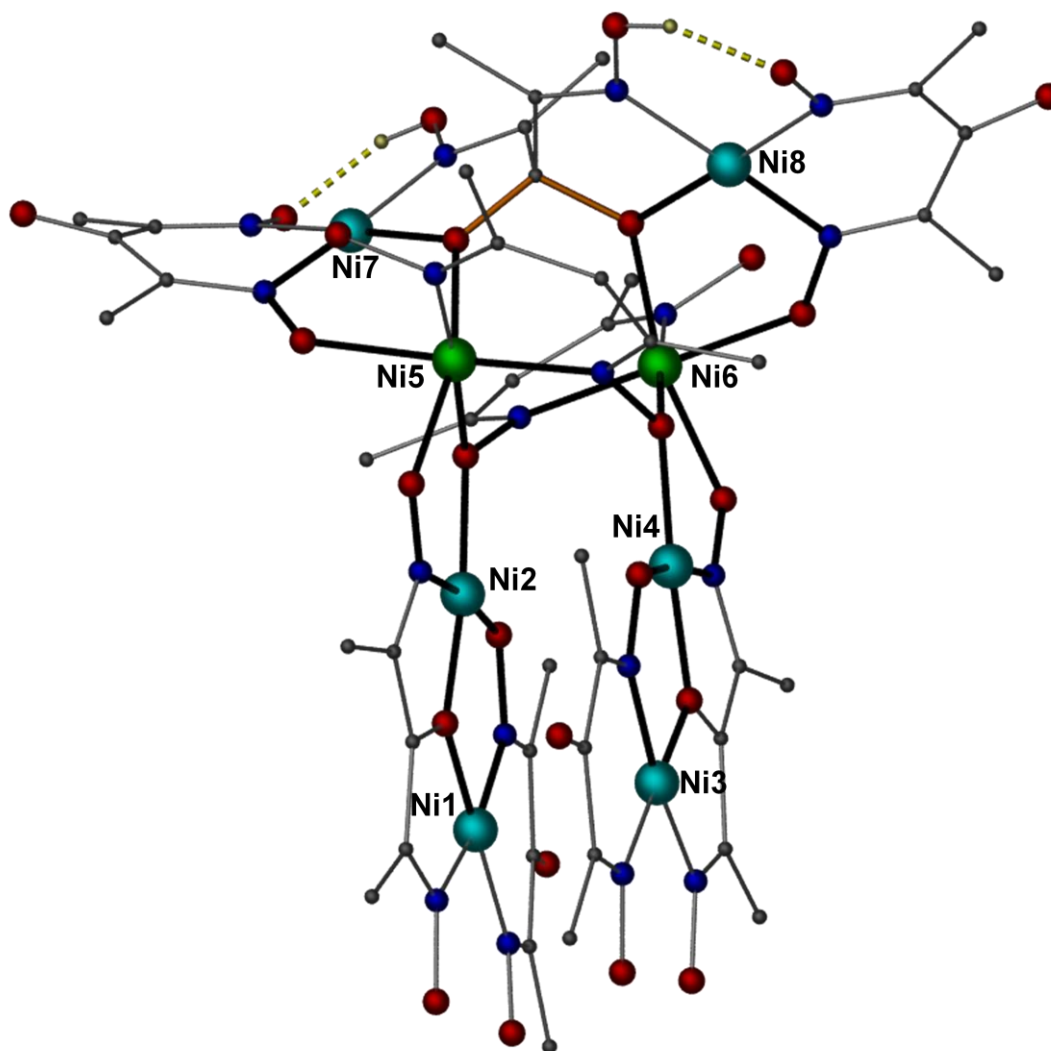
$\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ - Oacacdo^{2-}



$\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ - Oacacdo^{2-}

Σχήμα 53. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των διάφορων μορφών του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο 4.

Όπως προαναφέρθηκε τα έξι από τα οκτώ κατιόντα Ni(II) έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης. Το περιβάλλον ένταξης για τα Ni1 και Ni3 αποτελείται από δύο άτομα αζώτου από τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ Oacacdo²⁻ υποκαταστάτη καθώς και ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου από το $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ Oacacdo²⁻ ανιόν. Το περιβάλλον ένταξης των Ni2 και Ni4 ιόντων αποτελείται από ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου από τον $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ Oacacdo²⁻ υποκαταστάτη, ένα άτομο οξιμικού οξυγόνου από το $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ ανιόν και συμπληρώνεται ένα άτομο οξιμικού οξυγόνου του acacdoH⁻ υποκαταστάτη. Το περιβάλλον ένταξης των Ni7 και Ni8 αποτελείται από δύο άτομα οξιμικού αζώτου από τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ Oacacdo²⁻ υποκαταστάτη καθώς επίσης ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου από τον $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ O₂acacdoH₂²⁻ υποκαταστάτη. Τα ιόντα Ni5 και Ni6 βρίσκονται εντός οκταεδρικού περιβάλλοντος ένταξης το οποίο αποτελείται από δύο άτομα αζώτου τον έναν $\eta^1:\eta^1:\eta^2,\mu_3$ acacdoH⁻ υποκαταστάτη και ένα άτομο οξυγόνου από τον έτερο $\eta^1:\eta^1:\eta^2,\mu_3$ acacdoH⁻ υποκαταστάτη, ένα άτομο οξυγόνου από τον $\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ Oacacdo²⁻ υποκαταστάτη, ένα άτομο οξυγόνου από τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ Oacacdo²⁻ υποκαταστάτη και τέλος ένα άτομο οξυγόνου τον $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ O₂acacdoH₂²⁻ υποκαταστάτη.



Σχήμα 54. Μοριακή δομή του συμπλόκου 4. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.

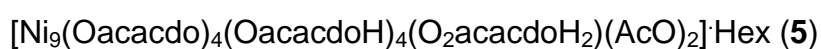
Πίνακας 7. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το σύμπλοκο (4).

Ni1 - Ni2	3.1961	Ni1 - O20	1.8190	Ni1 - N1	1.9126
Ni1 - N2	1.8982	Ni1 - N3	1.9306	Ni2 - Ni4	2.9755

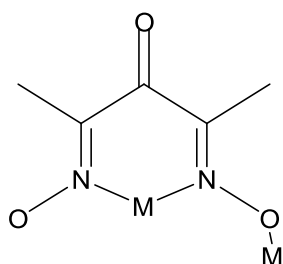
Ni2 - O2	1.8564	Ni2 - O11	1.8748	Ni2 - O20	1.8063
Ni2 - N4	1.8878	Ni3 - Ni4	3.2082	Ni3 - O21	1.8330
Ni3 - N5	1.9023	Ni3 - N7	1.9094	Ni3 - N8	1.9083
Ni4 - O8	1.8522	Ni4 - O10	1.8816	Ni4 - O21	1.7960
Ni4 - N6	1.8682	Ni5 - O4	2.0660	Ni5 - O11	2.0520
Ni5 - O13	2.0410	Ni5 - O25	2.0905	Ni5 - N9	2.0658
Ni5 - N10	2.0497	Ni6 - O6	2.0608	Ni6 - O10	2.0619
Ni6 - O16	2.0646	Ni6 - O26	2.0788	Ni6 - N11	2.0613
Ni6 - N12	2.0835	Ni7 - O25	1.8701	Ni7 - N13	1.8767
Ni7 - N14	1.8711	Ni7 - N17	1.9122	Ni8 - O26	1.8617
Ni8 - N15	1.8660	Ni8 - N16	1.8658	Ni8 - N18	1.8749
Ni1 - Ni2 - Ni4	88.32	Ni2 - Ni4 - Ni3	97.91	Ni4 - O10 - Ni6	117.13
Ni2 - O11 - Ni5	116.69	Ni1 - O20 - Ni2	123.68	Ni3 - O21 - Ni4	124.27
Ni5 - O25 - Ni7	117.69	Ni6 - O26 - Ni8	117.56		
Ni1 -Ni2 -Ni4 -Ni3	-36.95	Ni1 -Ni2 -O11 -Ni5	-163.09	Ni4 -Ni2 -O11 -Ni5	-72.04
Ni4 -Ni2 -O20 -Ni1	-86.53	Ni2 -Ni4 -O10 -Ni6	-75.08	Ni3 -Ni4 -O10 -Ni6	-174.52
Ni2 -Ni4 -O21 -Ni3	-89.51	Ni2 -O2 -N2 -Ni1	4.84	Ni5 -O4 -N4 -Ni2	-13.63

Ni6 -O6 - N6 -Ni4	-3.14	Ni4 -O8 -N8 -Ni3	-0.08	Ni4 -O10 -N10 -Ni5	-96.50
Ni6 -O10 -N10 -Ni5	53.83	Ni2 -O11 -N11 -Ni6	-87.58	Ni5 -O11 -N11 -Ni6	57.86
Ni5 -O13 -N13 -Ni7	-5.70	Ni6 -O16 -N16 -Ni8	-4.15	Ni1 -O20 -C8 -Ni2	175.10
Ni3 -O21 -C13 -Ni4	177.08				

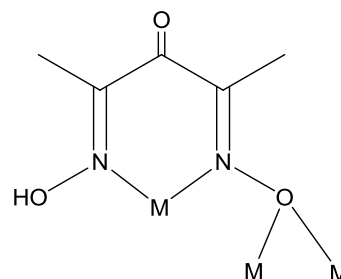
- Περιγραφή δομής του συμπλόκου



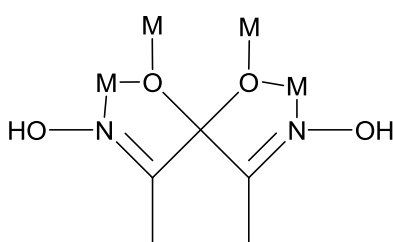
Ο πυρήνας του συμπλόκου **5** αποτελείται από εννέα ιόντα Ni(II), τέσσερα εκ των οποίων έχουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης, ενώ τα υπόλοιπα 5 έχουν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Τα 9 ιόντα Ni(II) γεφυρώνονται από τέσσερις οξειδωμένους υποκαταστάτες Oacacdo^{2-} , τέσσερις οξειδωμένους υποκαταστάτες OacacdoH^- , δύο υδρίτες του υποκαταστάτη $\text{O}_2\text{acacdoH}_2^{2-}$ και δύο οξικά ανιόντα AcO^- . Τα τέσσερα ανιόντα Oacacdo^{2-} δρουν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου και γεφυρώνουν ένα επιπλέον ιόν Ni(II) μέσω του ενός ατόμου οξιμικού οξυγόνου υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης. Τα τέσσερα ανιόντα OacacdoH^- δρουν επίσης διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων οξιμικού αζώτου και γεφυρώνουν ταυτόχρονα δύο επιπλέον ιόντα Ni(II) μέσω του ενός αποπρωτονιωμένου ατόμου οξιμικού οξυγόνου υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης. Οι δύο οξειδωμένοι υποκαταστάτες $\text{O}_2\text{acacdoH}_2^{2-}$ δρουν γεφυρωτικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου και των δύο υδρικών οξυγόνων του κεντρικού άνθρακα, γεφυρώνοντας καταυτόν τον τρόπο τέσσερα ιόντα Ni(II) υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ τρόπο ένταξης. Τέλος τα δύο ανιόντα AcO^- γεφυρώνουν τρία ιόντα Ni(II) μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης.



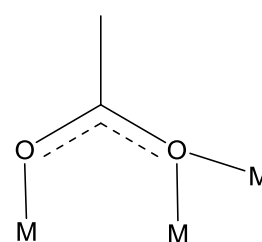
$\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ - Oacacdo²⁻



$\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu^3$ - OacacdoH⁻



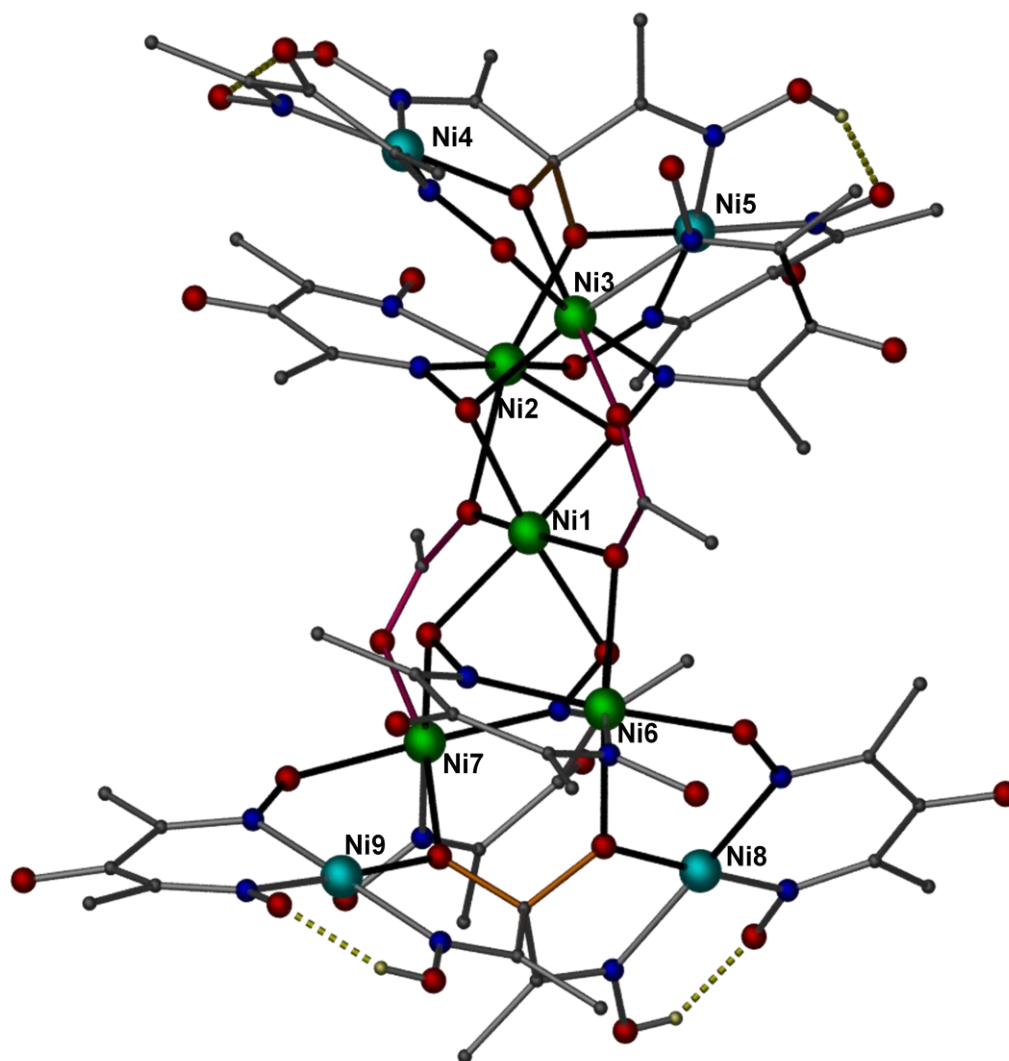
$\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1:\mu_4$ - O₂acacdoH₂²⁻



$\eta^1:\eta^2:\mu_3$ - AcO⁻

Σχήμα 55. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών στο σύμπλοκο 5.

Τα τέσσερα επίπεδα τετραγωνικά ενταγμένα ιόντα Ni(II) (Ni4, Ni5, N8 και Ni9) σχηματίζουν δεσμούς με δύο άτομα αζώτου από ένα Oacacdo²⁻ ανιόν, ένα άτομο αζώτου και ένα άτομο οξυγόνου από έναν υποκαταστάτη O₂acacdoH₂²⁻. Τα ιόντα Ni4, Ni5, Ni6, Ni7 βρίσκονται εντός οκταεδρικού περιβάλλοντος ένταξης το οποίο αποτελείται από δύο άτομα αζώτου ενός OacacdoH⁻ υποκαταστάτη, ένα άτομο οξυγόνου ενός δεύτερου υποκαταστάτη OacacdoH⁻, ένα άτομο οξυγόνου ενός υποκαταστάτη Oacacdo²⁻, ένα άτομο οξυγόνου από έναν O₂acacdoH₂²⁻ υποκαταστάτη και τέλος ένα άτομο οξυγόνου από ένα οξικό ανιόν. Τέλος το οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης του κεντρικού κατιόντος Ni1 αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο οξικά ανιόντα και τέσσερα άτομα οξυγόνου προερχόμενα από τέσσερα ανιόντα OacacdoH⁻.



Σχήμα 56. Μοριακή δομή του συμπλόκου **5**. Χρώματα: Ni (οκταεδρικό) πράσινο, Ni (επίπεδο τετραγωνικό) γαλάζιο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειάδας.

Πίνακας 8. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το σύμπλοκο (**5**).

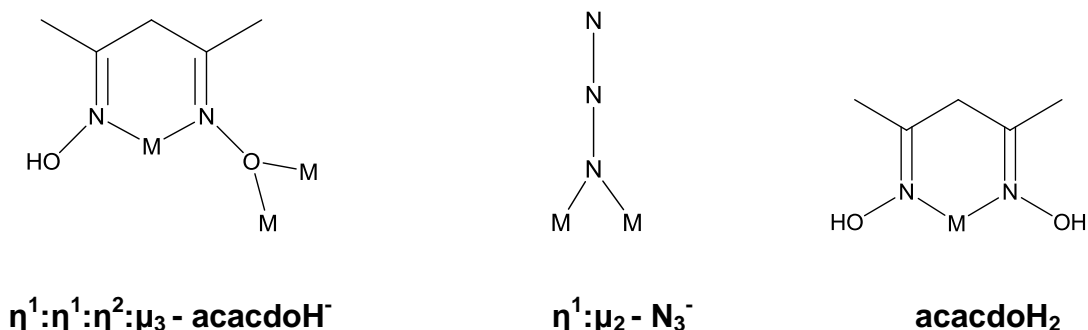
N1 - Ni5	1.8787	N2 - Ni5	1.8717	N3 - Ni3	2.0458
N4 - Ni3	2.0663	N5 - Ni2	2.0127	N6 - Ni2	2.0608
N7 - Ni4	1.8818	N8 - Ni4	1.8689	N9 - Ni5	1.8803
N10 - Ni4	1.8991	N11 - Ni6	2.0130	N12 - Ni6	2.0431

N13 - Ni7	2.0224	N14 - Ni7	2.0869	N15 - Ni8	1.9253
N16 - Ni8	1.8923	N17 - Ni9	1.9025	N18 - Ni9	1.8921
N19 - Ni8	1.9244	N20 - Ni9	1.9073	O1 - Ni1	2.0992
O1 - Ni6	2.1269	O2 - Ni3	2.0276	O3 - Ni1	2.0891
O3 - Ni2	2.1072	O4 - Ni7	2.0592	O5 - Ni2	2.0231
O8 - Ni1	2.0710	O8 - Ni2	2.0791	O11 - Ni1	2.0665
O11 - Ni3	2.0672	O14 - Ni3	2.0446	O18 - Ni2	2.0299
O18 - Ni5	1.8626	O19 - Ni3	2.0791	O19 - Ni4	1.8765
O21 - Ni1	2.0748	O21 - Ni7	2.0912	O24 - Ni1	2.0592
O24 - Ni6	2.0754	O27 - Ni6	2.0043	O30 - Ni7	2.0207
O34 - Ni6	2.0346	O34 - Ni8	1.8704	O35 - Ni7	2.0678
O35 - Ni9	1.8681				
Ni1 - O1 - Ni6	90.14	Ni1 - O3 - Ni2	91.42	Ni1 - O8 - Ni2	92.73
Ni1 - O11 - Ni3	108.02	Ni2 - O18 - Ni5	116.07	Ni3 - O19 - Ni4	117.07
Ni1 - O21 - Ni7	107.74	Ni1 - O24 - Ni6	92.71	Ni6 - O34 - Ni8	114.26
Ni7 - O35 - Ni9	117.27	Ni2 - Ni1 - Ni6	163.07	Ni1 - Ni6 - Ni8	114.62
Ni5 - Ni1 - O5 - Ni2	-6.66	Ni3 - Ni3 - O8 - Ni1	-50.07	Ni3 - Ni3 - O8 - Ni2	53.97

Ni2 -N5 -O11 -Ni1	-46.73	Ni2 -N5 -O11 -Ni3	68.07	Ni4 -N7 -O14 -Ni3	-10.45
Ni6 -N11 -O21 -Ni1	-45.84	Ni6 -N11 -O21 -Ni7	67.93	Ni7 -N13 -O24 -Ni1	-49.50
Ni7 -N13 -O24 -Ni6	53.42	Ni8 -N15 -O27 -Ni6	-31.48	Ni9 -N17 -O30 -Ni7	-16.02

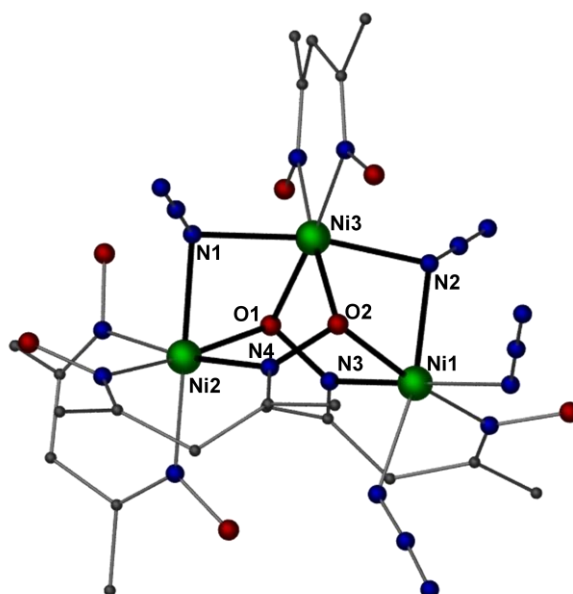
- Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}_3(\text{N}_3)_4(\text{acacdoH})_2(\text{acacdoH}_2)_2]$ (**6**)

Ο πυρήνας του συμπλόκου **6** αποτελείται από τρία οκταεδρικά ενταγμένα ιόντα Ni(II) τα οποία διευθετούνται στις κορυφές ενός ισοσκελούς τριγώνου και γεφυρώνονται μέσω δύο ιόντων αζιδίου (N_3^-), δύο μονοαποπρωτονιωμένων acacdoH^- υποκαταστατών και δύο ουδέτερων υποκαταστατών acacdoH_2 . Τα δύο ανιόντα αζιδίου δρουν μονοδοντικά γεφυρωτικά υιοθετώντας έτσι τον $\eta^1:\mu_2$ τρόπο ένταξης, ενώ τα άλλα δύο ανιόντα αζιδίου δρούν επίσης μονοδοντικά αλλά ως τερματικοί υποκαταστάτες. Οι δύο μονοαποπρωτονιωμένοι υποκαταστάτες δρούν διδοντικά χηλικά μέσω των δύο ατόμων αζώτου σχηματίζοντας δεσμούς με το ένα ιόν Ni(II) και γεφυρώνουν τα άλλα δύο ιόντα Ni(II) μέσω του αποπρωτονιωμένου ατόμου οξιμικού οξυγόνου υιοθετώντας τον $\eta^1:\eta^1:\eta^2:\mu_3$ τρόπο ένταξης. Τέλος οι δύο ουδέτεροι υποκαταστάτες acacdoH_2 δρούν διδοντικά χηλικά χωρίς να γεφυρώνουν.



Σχήμα 57. Κρυσταλλογραφικά αποδεδειγμένοι τρόποι ένταξης ορισμένων υποκαταστατών στο σύμπλοκο **6**.

Το περιβάλλον ένταξης και των τριών μεταλλικών κέντρων είναι οκταεδρικό. Το περιβάλλον ένταξης του Ni1 αποτελείται από δύο άτομα αζώτου ενός acacdoH_2 υποκαταστάτη, δύο άτομα αζώτου ενός acacdoH^- ανιόντος, ένα άτομο αζώτου ενός $\eta^1:\mu_2$ ανιόντος N_3^- και ένα άτομο οξυγόνου προερχόμενο από τον δεύτερο acacdoH^- υποκαταστάτη. Το περιβάλλον ένταξης του Ni2 αποτελείται από έξι άτομα αζώτου, δύο προερχόμενα από έναν acacdoH^- υποκαταστάτη, δύο προερχόμενα από δύο τερματικά ανιόντα N_3^- και ένα προερχόμενο από ένα ιόν $\eta^1:\mu_2\text{-N}_3^-$. Τέλος το Ni3 έχει οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης αποτελούμενο από δύο άτομα οξυγόνου προερχόμενα από δύο υποκαταστάτες acacdoH^- , δύο άτομα αζώτου προερχόμενα από έναν acacdoH_2 υποκαταστάτη και σε *trans* θέση μεταξύ τους δύο άτομα αζώτου προερχόμενα από δύο ιόντα $\eta^1:\mu_2\text{-N}_3^-$.



Σχήμα 58. Μοριακή δομή του συμπλόκου **6**. Χρώματα: Ni πράσινο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρι. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας. Με έντονη γραμμή φαίνονται οι δεσμοί του κόρου της πλειιάδας.

Πίνακας 9. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο (**6**).

Ni1 - O3	2.0992	Ni1 - N1	2.0542	Ni1 - N2	2.0923
Ni1 - N7	2.0434	Ni1 - N8	2.0944	Ni1 - N10	2.1296

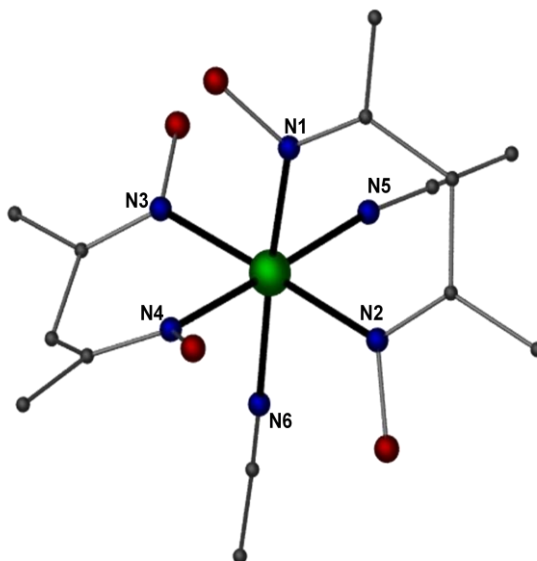
Ni2 - O7	2.0991	Ni2 - N3	2.0477	Ni2 - N4	2.0319
Ni2 - N14	2.1309	Ni2 - N17	2.0738	Ni2 - N20	2.0745
Ni3 - O3	2.0439	Ni3 - O7	2.0545	Ni3 - N5	2.0179
Ni3 - N6	2.0089	Ni3 - N10	2.1280	Ni3 - N14	2.0777
Ni1 - O3 - Ni3	92.44	Ni2 - O7 - Ni3	93.47	Ni1 - N10 - Ni3	89.28
Ni2 - N14 - Ni3	91.89				
Ni1 -O3 -N3 -Ni2	-78.93	Ni3 -O3 -N3 -Ni2	22.89	Ni2 -O7 -N7 -Ni1	-82.84
Ni3 -O7 -N7 -Ni1	19.65				

- Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{acacdoH}_2)_2(\text{MeCN})_2]\text{ClO}_4$ (**7**)

Το σύμπλοκο **7** είναι ένα μονοπυρηνικό συμπλοκο το οποίο αποτελείται από ένα μεταλλικό κέντρο Ni(II), δύο ουδέτερους υποκαταστάτες acacdoH_2 και δύο τερματικά μόρια MeCN. Το θετικό φορτίο του συμπλόκου αντισταθμίζεται από δύο υπερχλωρικά ανιόντα. Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Ni(II) έχει οκταεδρική γεωμετρία και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου προερχόμενα από δύο μόρια acacdoH_2 , ανα δύο σε cis θέση μεταξύ τους, και δύο άτομα αζώτου προερχόμενα από δύο άτομα MeCN επίσης σε cis θέση μεταξύ τους.

Πίνακας 10. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο (7).

Ni – N1	2.019	Ni – N2	2.037	Ni – N3	2.049
Ni – N4	2.039	Ni – N5	2.111	Ni – N6	2.075



Σχήμα 59. Μοριακή δομή του συμπλόκου 7. Χρώματα: Ni πράσινο, O κόκκινο, N μπλέ, C γκρί. Τα περισσότερα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί χάριν απλότητας.

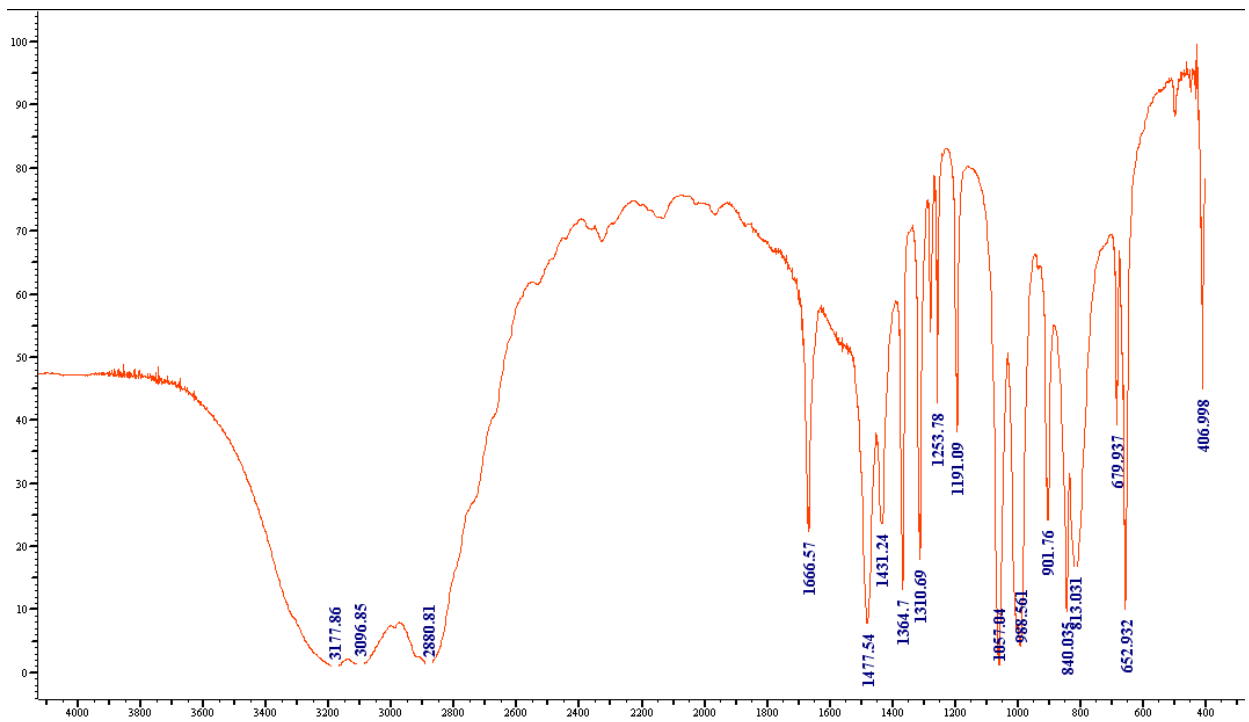
7.3 Μελέτη των φασμάτων υπερύθρου (IR) των συμπλόκων και της $acacdoH_2$

Τα φάσματα των συμπλόκων είναι αρκετά πολύπλοκα και είναι αδύνατος ο πλήρης χαρακτηρισμός όλων των ταινιών. Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται επιλεγμένες χαρακτηριστικές ταινίες των IR φασμάτων του ελεύθερου υποκαταστάτη και των συμπλόκων (οι ταινίες οφείλονται στους οργανικούς υποκαταστάτες των συμπλόκων).

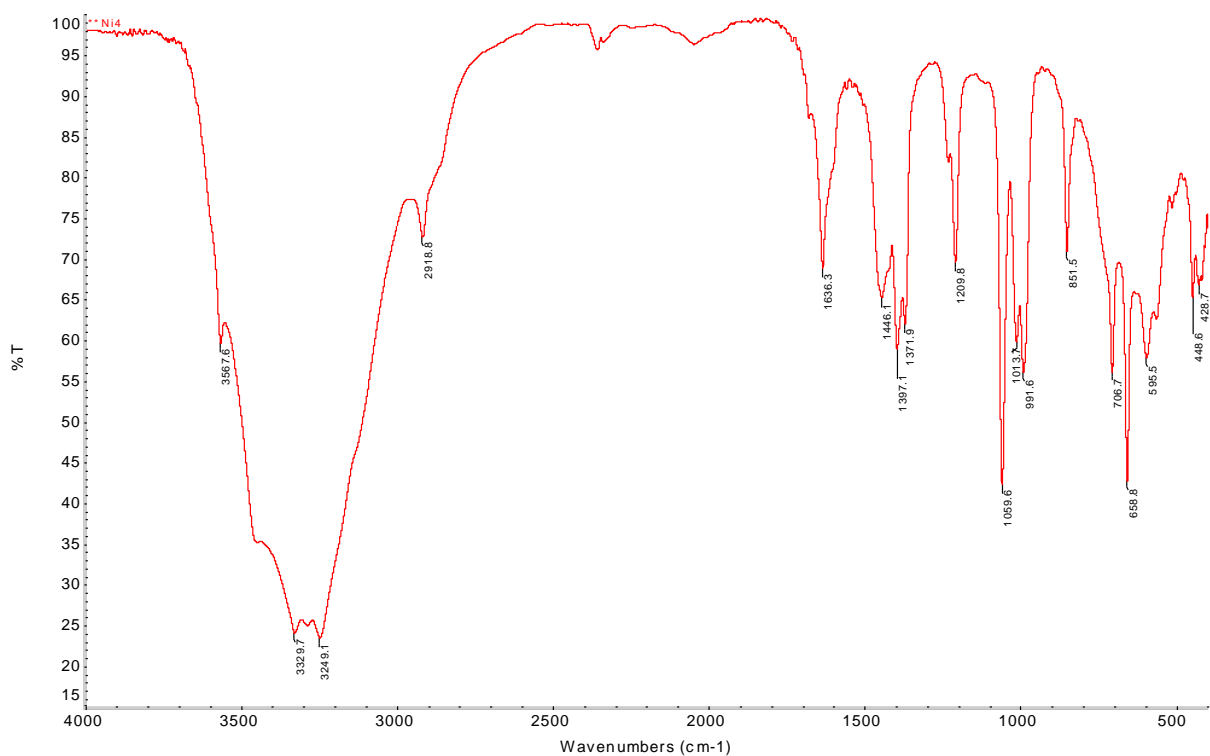
Πίνακας 11. Επιλεγμένες IR ταινίες (cm^{-1}) που οφείλονται στο μόριο της acacdoH_2 για τον ελεύθερο υποκαταστάτη και τα σύμπλοκα **1** έως **7**.

Απόδοση	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N-O})$
acacdoH ₂	3177sbr	1666m	988s, 1002s
1	3451s, 3329s, 3249s	1636m	991m, 1013m
2	3397s, 3245s	1624m	1109m, 1046m, 1008m
3	3239w	1597m	1134m, 1091m, 1055m
4	3446s	1617m	1082m, 1047m
5	3195w, 2924w	1622m	1128m, 1045m
6	3245s	1637m	1058m, 982m
7	3239s	1678w	1148m, 1109m

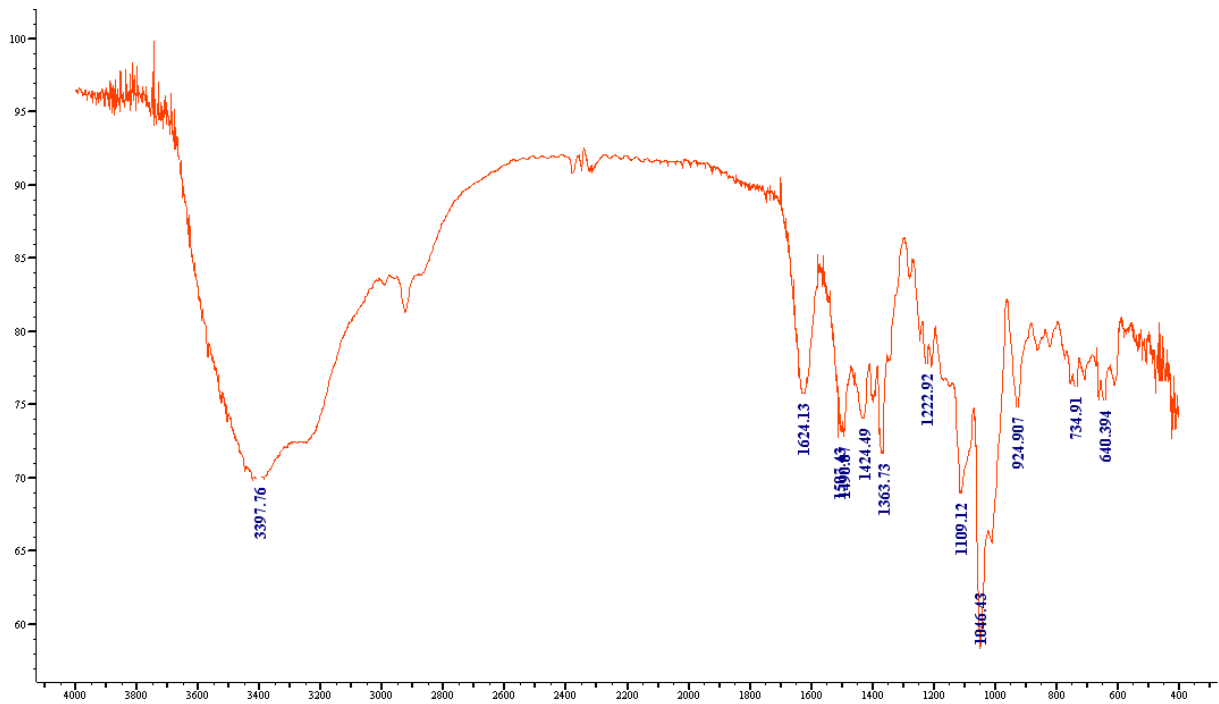
Τα IR φάσματα των συμπλόκων **1** έως **7** παρουσιάζονται στα Σχήματα 60 έως 66 αντίστοιχα.



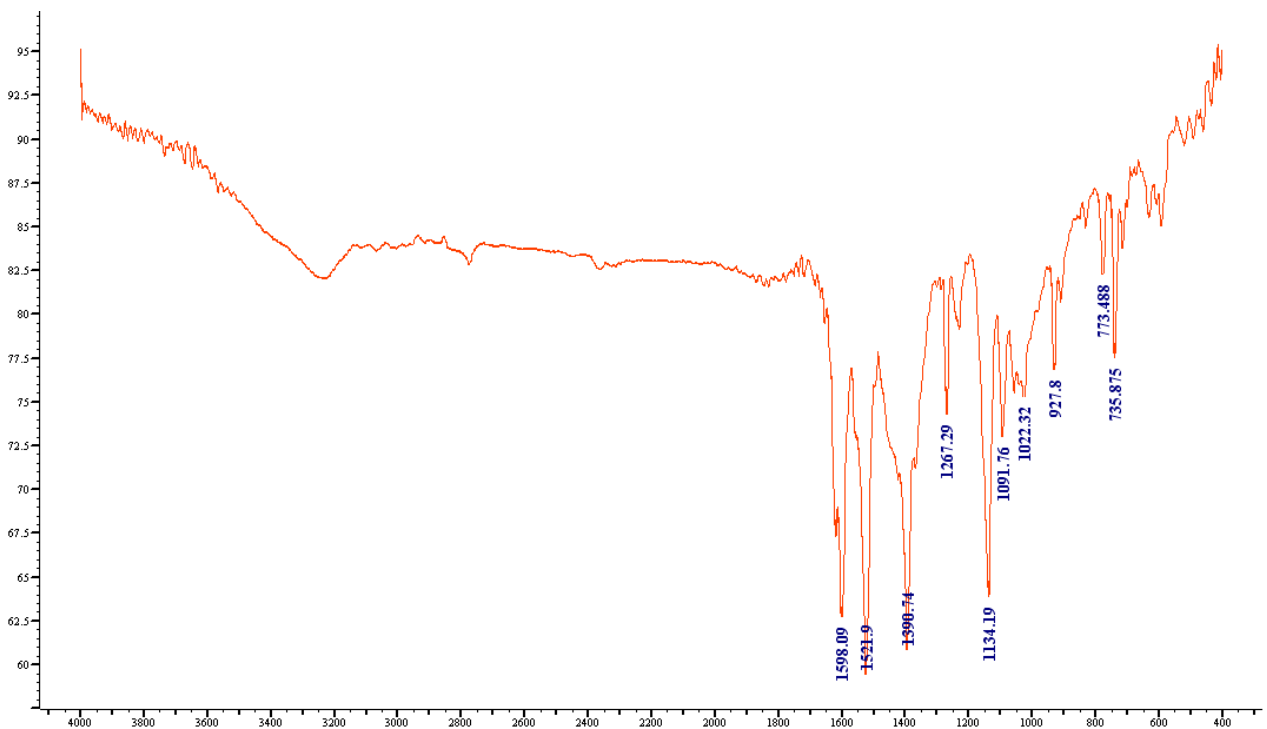
Σχήμα 60. Το φάσμα δόνηση (IR) του ελευθερού υποκαταστάτη $acacdoH_2$ στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$.



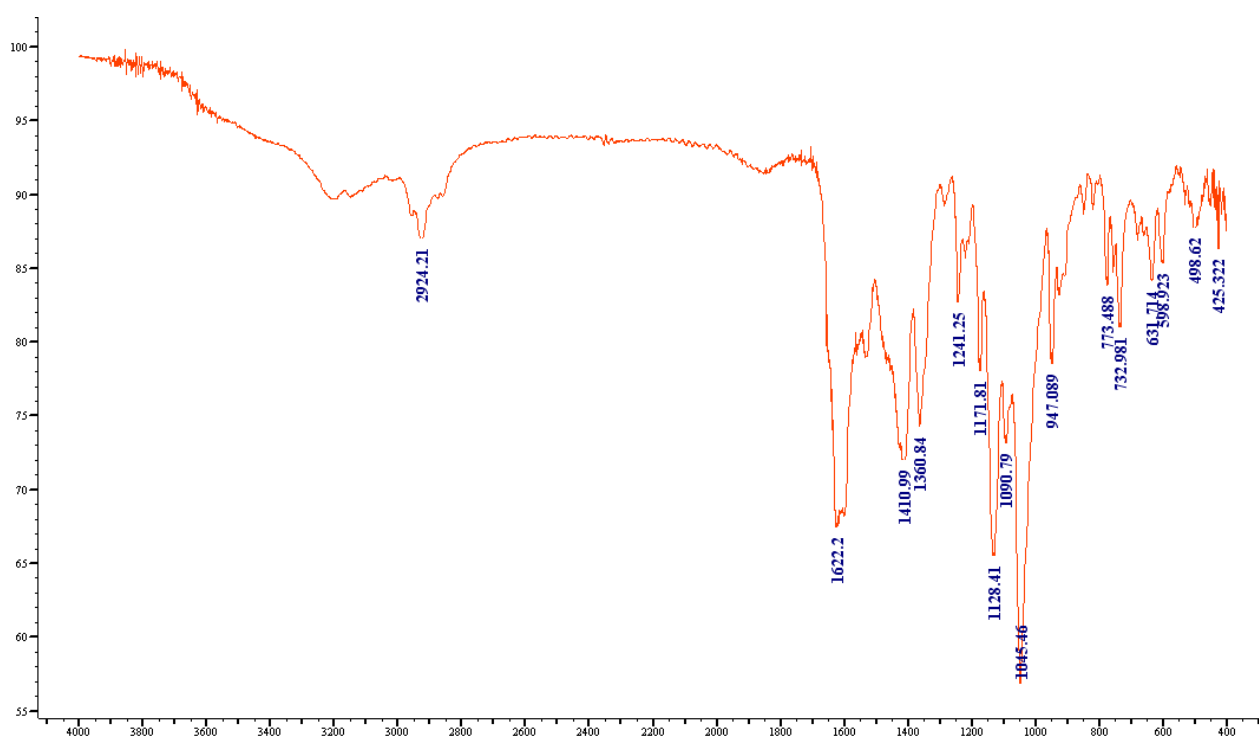
Σχήμα 61. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 1 στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$.



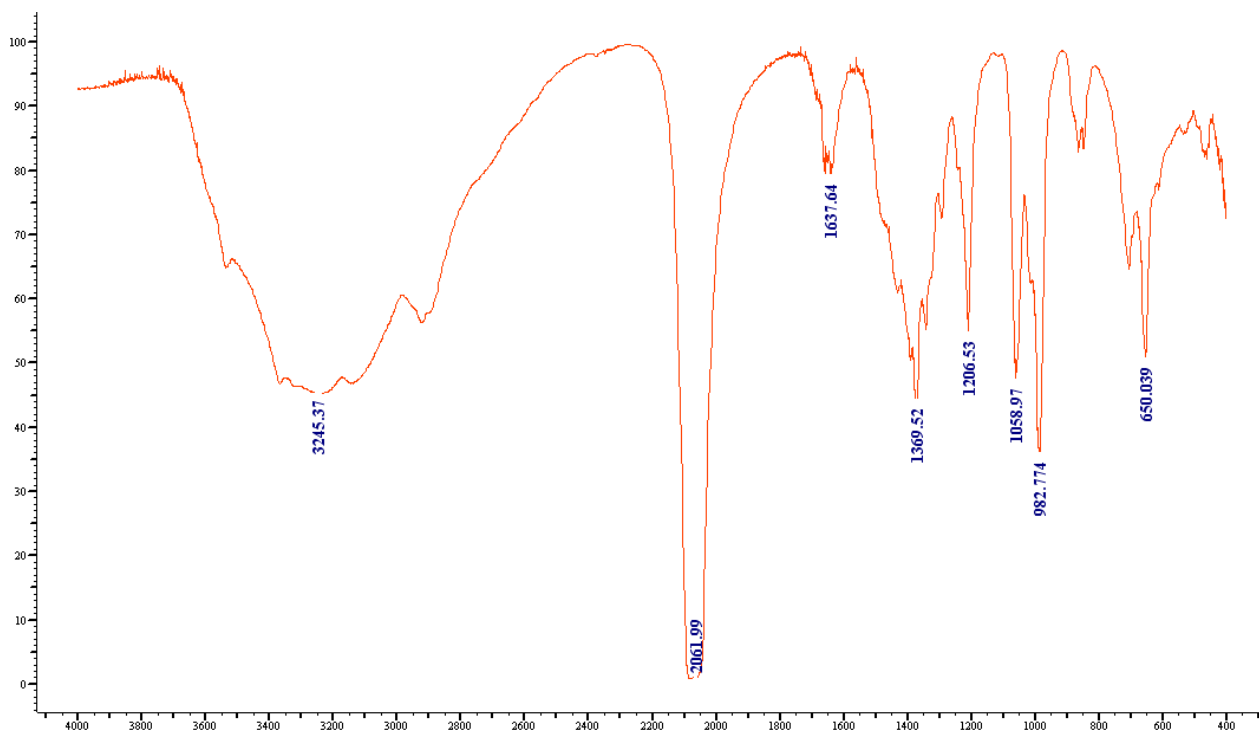
Σχήμα 62. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 2 στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



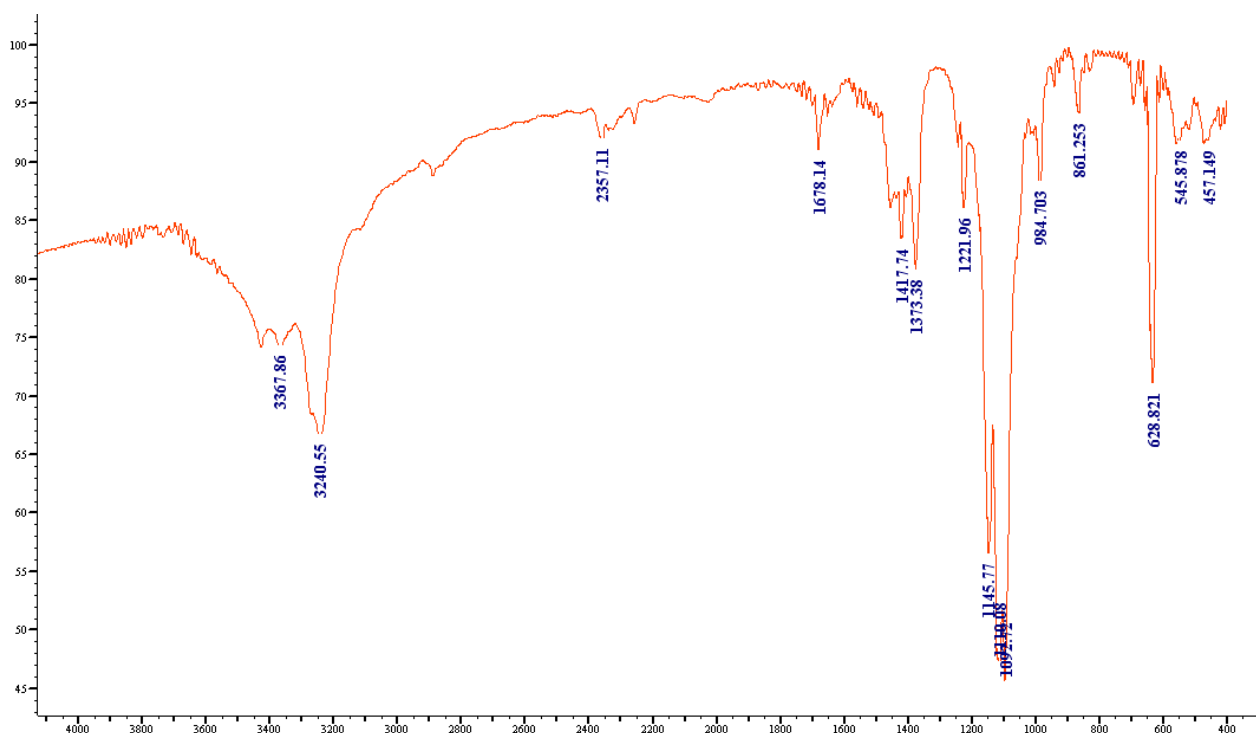
Σχήμα 63. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 3 στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 64. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 5 στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 65. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου 6 στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 66. Το φάσμα δόνηση (IR) του συμπλόκου **7** στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Οι αποδόσεις των IR ταινιών που οφείλονται σε δονήσεις του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκαν κυρίως με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα [69]. Το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζει ταινίες στα 3177 , 1666 , 1002 και 988 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=N})$ και $\nu(\text{N-O})$, αντίστοιχα. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται ελαφρώς μετατοπισμένες στα φάσματα των συμπλόκων, όπως αναμένεται λόγω της συμπλοκοποίησης, της μερικής ή πλήρους αποπρωτονίωσης και της χημικής μετατροπής των υποκαταστατών. Αξίζει επίσης να τονιστεί η ύπαρξη μιας έντονης ταινίας στα 2061 cm^{-1} στο φάσμα του συμπλόκου **6**, η οποία αποδίδεται στη δόνηση $\nu(\text{N=N})$ των ιόντων αζιδίου.

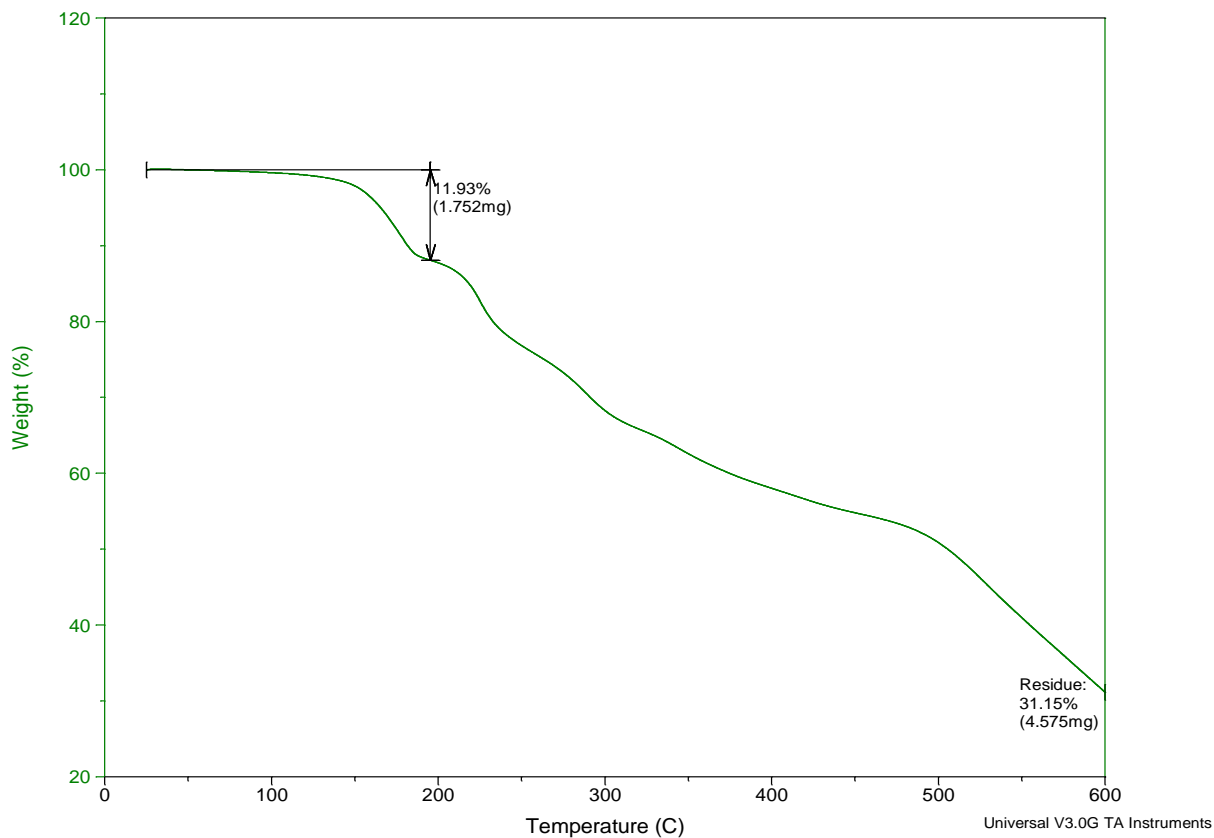
7.4 Θερμική μελέτη των συμπλόκων

Τα σύμπλοκα **1** και **2** μελετήθηκαν θερμικά στην περιοχή θερμοκρασιών $25-600^\circ\text{C}$ με την τεχνική TGA. Τα υπόλοιπα σύμπλοκα δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν καθώς είτε παραλαμβάνονταν σε πολύ μικρές αποδόσεις (σύμπλοκα **3** έως **5**), είτε περιέχουν

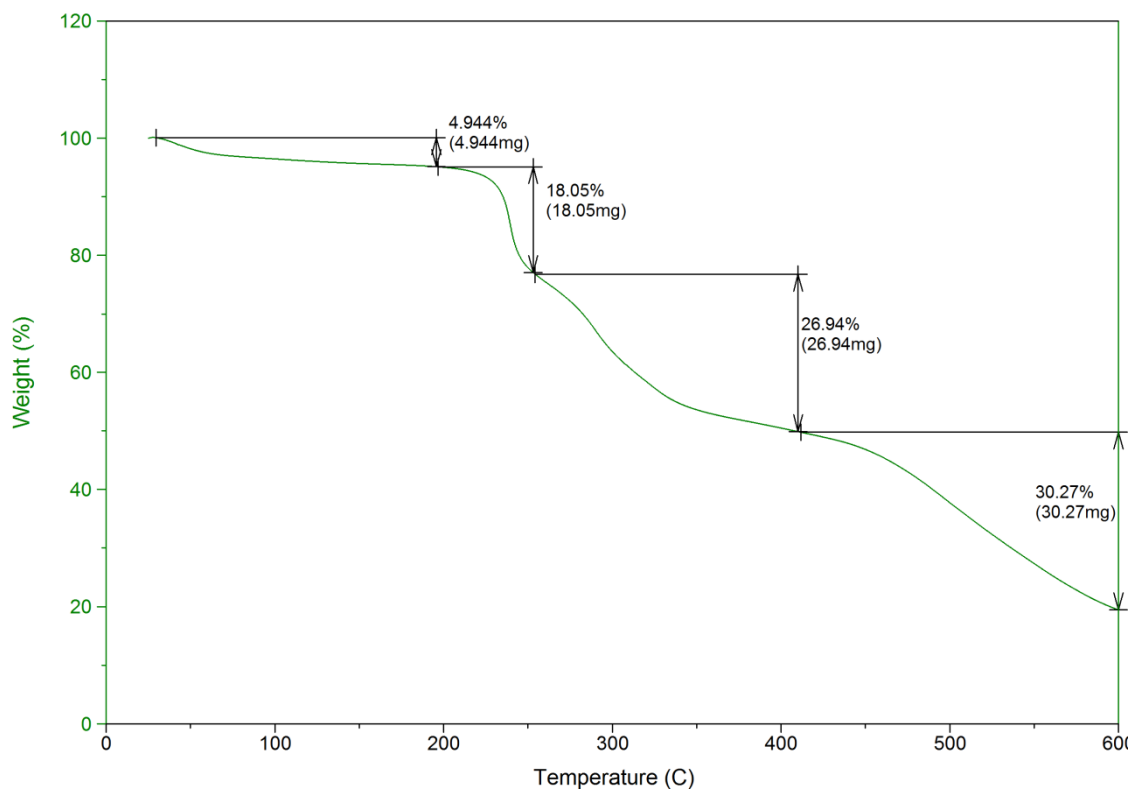
υποκαταστάτες (υπερχλωρικά ανιόντα, ανιόντα αζιδίου) που πάνω απο ορισμένες θερμοκρασίες διασπώνται βίαια (σύμπλοκα **6** και **7**).

Η καμπύλη TGA για το σύμπλοκο **1** παρουσιάζεται στο Σχήμα 67. Το σύμπλοκο **1** διασπάται θερμικά αποβάλλοντας τρία μόρια EtOH. Η διάσπαση αυτή λαμβάνει χώρα μεταξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και 195 °C και γίνεται σε ένα στάδιο. Η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί σε αυτήν την διάσπαση είναι 11.93% (θεωρητική τιμή 13.37 %). Το τελικό υπόλειμμα στους 600 °C είναι 31.15% το οποίο αντιστοιχεί σε NiO (θεωρητική τιμή 28.91%).

Η καμπύλη TGA για το σύμπλοκο **2** παρουσιάζεται στο Σχήμα 68. Το σύμπλοκο **2** διασπάται θερμικά αποβάλλοντας τέσσερα μόρια H₂O. Η διάσπαση αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και 200 °C και γίνεται σε ένα στάδιο. Η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί σε αυτή τη διάσπαση είναι 5.06% (θεωρητική τιμή 4.80%). Στη συνέχεια παρατηρείται μια διάσπαση η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ 210 και 255 °C και γίνεται σε ένα στάδιο. Η απώλεια μάζας που αντιστοιχεί σε αυτή τη διάσπαση είναι 18.05% απώλεια η οποία αντιστοιχεί σε δύο ανιόντα acacdoH^- (θεωρητική τιμή 17.19%). Έπειτα παρατηρείται μια ακόμα διάσπαση μεταξύ 255 και 410°C με απώλεια μάζας της τάξης του 26.94% επί του μοριακού βάρους. Η συγκεκριμένη διάσπαση αντιστοιχεί στα υπόλοιπα δύο ανιόντα acacdoH^- και στο ανιόν $\text{O}_2\text{acacdo}^{4-}$ (θεωρητική τιμή 28.71%). Τέλος συμβαίνει μια διάσπαση μεταξύ 410 και 600°C με απώλεια μάζας 30.27% η οποία αποδίδεται στα δύο μόρια HL^- (θεωρητική τιμή 29.97%). Το τελικό υπόλειμμα στους 600 °C είναι 19.8% το οποίο αντιστοιχεί σε μεταλλικό Ni (θεωρητική τιμή 19.5%).



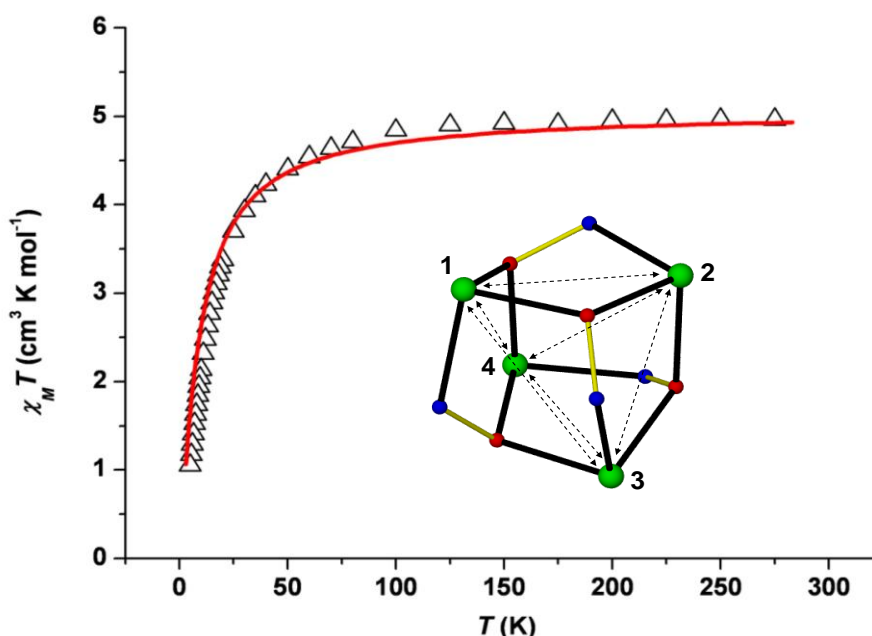
Σχήμα 67. Καμπύλη TGA για το σύμπλοκο 1 σε θερμοκρασίες 25-600°C.



Σχήμα 68. Καμπύλη TGA για το σύμπλοκο 2 σε θερμοκρασίες 25-600°C.

7.5 Μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων της τετραπυρηνικής πλειάδας έγιναν με την μέτρηση της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η καμπύλη του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T παρουσιάζεται στο Σχήμα 69. Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ στους 275 K είναι $4.96 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ και βρίσκεται πολύ κοντά στην τιμή που αναμένεται για τέσσερα μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Ni(II) ($5.06 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, με $g = 2.25$). Η τιμή αυτή μειώνεται ελαφρά με τη μείωση της θερμοκρασίας έως τους 100 K και κατόπιν μειώνεται απότομα φτάνοντας στην τιμή του $1.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ στους 5 K. Η μείωση της τιμής του γινομένου $\chi_M T$ με τη μείωση της θερμοκρασίας, υποδηλώνει την επικράτηση αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Προσπαθώντας να προσδιορίσουμε τις τιμές των παραμέτρων ανταλλαγής επιλύσαμε την Χαμιλτωνιανή Εξίσωση $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4)$ με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος MAGPAC στην οποία οι παράμετροι $\hat{S}_1 - \hat{S}_4$ αντιστοιχούν στα τέσσερα ιόντα Ni(II). Σύμφωνα με το μοντέλο που εμφανίζεται στο Σχήμα 69 η τιμή της παραμέτρου ανταλλαγής υπολογίσθηκε να είναι $J = -1.3 \text{ cm}^{-1}$ με $g = 2.25$. Η τιμή της βασικής κατάστασης του συμπλόκου βρέθηκε να είναι $S = 0$.



Σχήμα 69. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του γινομένου $\chi_M T$ της πλειάδας $[\text{Ni}_4(\text{acacdoH})_4\text{Cl}_4(\text{EtOH})_4]$ (1). Η κόκκινη γραμμή πάνω στην καμπύλη είναι το αποτέλεσμα της προσομοίωσης των δεδομένων. Το μοντέλο με βάση το οποίο έγινε η προσομοίωση παρουσιάζεται ως ένθετο.

8. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία παρουσιάσαμε τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά την προσπάθεια διερεύνησης της χημείας ένταξης της διοξίμης της ακετυλοακετόνης (acacdoH_2). Από τις δομές που απομονώσαμε φαίνεται αρχικά ότι ο υποκαστάτης εφόσον αποπρωτονιωθεί είτε μερικώς είτε πλήρως μπορεί να συμπλεχθεί με πάνω από δύο μεταλλικά κέντρα οδηγώντας μας έτσι στο σχηματισμό των επιθυμητών πολυμεταλλικών πλειάδων. Επιπλέον παρατηρείται μια ενδιαφέρουσα χημική δραστηριότητα του υποκαταστάτη ο οποίος έχει τη δυνατότητα να μετασχηματιστεί είτε σε οξειδωμένες μορφές του, είτε σε πολυπλοκότερες μορφές όπως ο HL^- που παρατηρείται στο σύμπλοκο **2**. Ένα ακόμα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του υποκαταστάτη είναι το γεγονός ότι λειτουργεί εξίσου καλά τόσο σε πολικούς διαλύτες (αλκοόλες, H_2O) όσο και σε μη πολικούς διαλύτες (τολουόλιο), άρα ανοίγει περισσότερες προοπτικές για σύνθεση νέων μεταλλικών πλειάδων τόσο με μεταλλικά κέντρα Ni(II) όσο και με ιόντα άλλων στοιχείων της πρώτης σειράς μετάπτωσης. Για να προσεγγισθεί ακόμα καλύτερα το ζήτημα του Μοριακού Μαγνητισμού, θα πρέπει οι συνθετικοί χημικοί να προσφέρουν προς μελέτη πολλές ακόμα μεταλλικές πλειάδες και οι διαφορετικοί υποκαταστάτες μπορούν να προσφέρουν διαφορετικά πρωτότυπα μοντέλα για την βελτιστοποίηση της θεωρητικής μελέτης ανάλογων ενώσεων. Το γεγονός ότι οι μεταλλικές πλειάδες που παρουσιάστηκαν διαθέτουν δομές οι οποίες δεν έχουν ξαναεμφανιστεί στη βιβλιογραφία συνεισφέρει προς αυτή την κατεύθυνση.

Μελλοντικά η μελέτη του υποκαταστάτη θα μπορούσε να συνεχιστεί σε διάφορα επίπεδα. Καταρχάς είναι επιθυμητό να συνεχιστεί η σύνθεση νέων πλειάδων μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης έτσι ώστε να μελετηθούν ενδελεχώς οι μαγνητικές ιδιότητες, ενώ θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί περαιτέρω η σύνθεση πλειάδων του υποκαταστάτη σε συνδυασμό είτε με άλλα γεφυρωτικά ιόντα που όπως αναφέραμε προάγουν της μαγνητικές αλληλεπιδράσεις (ανιόν αζιδίου), είτε με άλλους οργανικούς υποκαταστάτες. Το επόμενο λογικό βήμα είναι η σύνθεση μικτών 3d-4f πλειάδων με σκοπό τη μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων πέραν του μοριακού μαγνητισμού (π.χ. μαγνητοθερμικό φαινόμενο). Τέλος, η σύνθεση τέτοιων ενώσεων παρουσιάζει ιδιαίτερο συνθετικό και δομικό ενδιαφέρον καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως δομικοί λίθοι για τη σύνθεση μεταλλο-οργανικών κατασκευών (metal-organic

frameworks), ένα αντικείμενο που αποτελεί ερευνητικό πεδίο στο οποίο δραστηριοποιείται το εργαστήριό μας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 12. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	ελληνικός όρος
polyoxometalates	πολυοξομεταλλικές πλειάδες
nuclearity	πυρηνικότητα
oligo/poly-nuclear complexes, polymetallic compounds, aggregates, cages, clusters	μεταλλικές πλειάδες (γενικός όρος)
serendipitous assembly	τυχαία συναρμολόγηση
nanomagnet	νανομαγνήτης
magnetostructural correlation	μαγνητοδομικός συσχετισμός
single-molecule magnet	μαγνήτης μοναδικού μορίου
information storage	αποθήκευση πληροφοριών
zero field splitting	σχάση μηδενικού πεδίου
blocking temperature	κρίσιμη θερμοκρασία
Quantum Tunneling of Magnetization	φαινόμενο κβαντικής σήραγγας
quantum computers	κβαντικοί υπολογιστές

qubit	κβαντικό bit
exchange coupling	σύζευξη ανταλλαγής
spin	ιδιοστροφορμή
superexchange	υπερανταλλαγή
variable-temperature dc magnetic susceptibility studies	μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας συνεχούς ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας
multi-decker clusters	πολυεπίπεδες πλειάδες
coercivity	μαγνητική αντίσταση
reflux	θέρμανση με αναροή του διαλύτη
base	βάση

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και η ανάπτυξη τους

SMM	Single molecule magnet
QTM	Quantum tunneling of magnetisation
SQUID	Superconducting quantum interference device
ZFS	Zero-field splitting
DMF	Dimethylformamide
acacdoH ₂	Acetylacetonate dioxime
IR	Infra-red
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
MeCN	Acetonitrile
CH ₂ Cl ₂	Dichloromethane
CHCl ₃	Chloroform
Hex	Hexane
Tol	Toluene

TGA	Thermogravimetric analysis
-----	----------------------------

ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

1. S. Parsons and R. E. P. Winpenny, *Structural Chemistry of Pyridonate Complexes of Late 3d-Metals*, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 89.
2. R. E. P. Winpenny, *Serendipitous assembly of polynuclear cage compounds*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1.
3. a) H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum and M. Semmelmann, A New Copper Selenide Cluster with PPh₃ Ligands: [Cu₁₄₆Se₇₃(PPh₃)₃₀], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303. b) C. E. Anson, A. Eichhofer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevillano, C. Persau, D. Stalke, and J. Zhang, *Synthesis and Crystal Structures of the Ligand-Stabilized Silver Chalcogenide Clusters [Ag₁₅₄Se₇₇(dppxy)₁₈], [Ag₃₂₀(StBu)₆₀S₁₃₀-(dppp)₁₂], [Ag₃₅₂S₁₂₈(StC₅H₁₁)₉₆], and [Ag₄₉₀S₁₈₈(StC₅H₁₁)₁₁₄]*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1326.
4. A. Muller, E. Beckmann, H. Bogge, M. Schmidtman, and A. Dress, *Inorganic Chemistry Goes Protein Size: A Mo₃₆₈ Nano-Hedgehog Initiating Nanochemistry by Symmetry Breaking*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1162.
5. A. L. Dearden, S. Parsons and R. E. P. Winpenny, *Synthesis, Structure and preliminary magnetic studies of a Ni₂₄ Wheel*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 152.
6. M. Soler, E. Rumberger, K. Folting, D. Hendrickson and G. Christou, *Synthesis, characterization and magnetic properties of [Mn₃₀O₂₄(OH)₈(O₂CCH₂C(CH₃)₃)₃₂(H₂O)₂(CH₃NO₂)₄]: the largest manganese carboxylate cluster*, *Polyhedron* **2001**, 20, 1365.
7. Για μια λεπτομερή αναφορά της χρήσης της λέξης «cluster» στην Ανόργανη Χημεία βλέπε: M. H. Chisholm, *Early Transition Metal Clusters with π-Donor Ligands*, *Polyhedron* **1998**, 17, 2773.
8. I. Bertini, H. B. Gray, S. J. Lippard, and J. S. Valentine **1994**, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley.
9. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York (1993).
10. R. E. P. Winpenny, *Families of High Nuclearity Cages*, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, 20, 233

11. E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia and V. Laukhin, *Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound*, *Nature* **2000**, 408, 447.
12. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford **2006**.
13. E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, J. C. Huffman and G. Christou, *Controlled aggregation and deaggregation of a polynuclear oxido-bridged manganese complex: utility to synthesis of the Jahn-Teller effect in high-spin manganese(III)*, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2549.
14. J. Ribas **2008**, *Coordination Chemistry*, Willey-VCH, New York.
15. L. Wittgenstein **1921**, *Tractatus Logico-Philosophicus*, μετάφραση Θανάση Κιτσόπουλου, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, 1978.
16. E. Fremy, *Ann. Chim. Phys.* **1852**, 35, 257.
17. V. K. Yachandra, K. Sauer and M. P. Klein, *Manganese Cluster in Photosynthesis: Where Plants Oxidize Water to Dioxygen*, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2927.
18. A. Zouni, H. -T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger and P. Orth, *Crystal structure of photosystem II from Synechococcus elongatus at 3.8 Å resolution*, *Nature* **2001**, 409, 739.
19. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi and R. Sessoli, *Large Clusters of Metal Ions: The Transition from Molecular to Bulk Magnets*, *Science* **1994**, 265, 1054.
20. D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli and A. Cornia, *Magnetism of large iron-oxo clusters*, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 101.
21. A. Caneschi, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Manganese clusters: a common ground for photosynthesis, quantum tunnelling of the magnetization and colossal magnetoresistance*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3963.
22. G. Aroni, S. M. J. Aubin, M. A. Bolcar, G. Christou, H. J. Eppley, K. Folting, D. N. Hendrickson, J. C. Huffman, R. C. Squire, H.-L. Tsai, S. Wang and M. W. Wemple, *Manganese carboxylate clusters: from structural aesthetics to single-molecule magnets*, *Polyhedron* **1998**, 17, 3005.
23. J. van Vleck **1932**, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford.
24. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*, *Nature* **1993**, 365, 141.

25. S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.-L. Tsai, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Distorted Mn^{IV}Mn₃^{III} Cubane Complexes as Single-Molecule Magnets*, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7746.
26. D. Gatteschi, R. Sessoli, *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
27. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Quantum computing in molecular magnets*, *Nature*, 2001, 410, 789.
28. F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, R.E.P. Winpenny, *Molecular Engineering of Antiferromagnetic Rings for Quantum Computation*, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 207208.
29. Constantinos J. Milios, Alina Vinslava, Wolfgang Wernsdorfer, Stephen Moggach, Simon Parsons, Spyros P. Perlepes, George Christou, and Euan K. Brechin, *A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2754
30. L. Tschugaeff, *Chem. Ber.* **1905**, 38, 2520
31. P. Chaudhuri, *Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates*, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 243, 143
32. J.B. Goodenough, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La_{1-x}Sr_xCoO_{3-λ}*, *J. Phys. Chem. Solids*, 6 **1958**, 287.
33. J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, *J. Phys. Chem. Solids*, 10 **1959**, 87.
34. C.J. Milios et al. *The coordination chemistry of pyridyl oximes* *Polyhedron*, 25, **2006**, 134.
35. R.A. Coxall, S.G. Harris, D.K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny, *Inter-ligand reactions: in situ formation of new polydentate ligands*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2349.
36. a) B.M. O'Leary, T. Szabo, N. Svenstrup, C.A. Schalley, A. Lützen, M. Schäfer, J. Rebek Jr., *"Flexiball" Toolkit: A Modular Approach to Self-Assembling Capsules*, *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 11519. b) L.J. Prins, P. Timmermann, D.N. Reinhoudt, *Amplification of Chirality: The "Sergeants and Soldiers" Principle Applied to Dynamic Hydrogen-Bonded Assemblies*, *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 10153. c) J.L. Atwood, A. Szumma, *Hydrogen Bonds Seal Single-Molecule Capsules*, *J. Am. Chem. Soc.* 124, **2002**, 10646.

37. G.R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
38. a) J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. C. Huffman, A. L. Maniero, L.-C. Brunel, K. Awaga, H. Ishimoto, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Single-Molecule Magnets: A New Class of Tetranuclear Manganese Magnets*, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3615. b) A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli and L. Sorace, *Single-Molecule Magnet Behavior of a Tetranuclear Iron(III) Complex. The Origin of Slow Magnetic Relaxation in Iron(III) Clusters*, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5302.
39. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clerac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *A Ferromagnetically Coupled Mn₁₉ Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4926.
40. C. J. Milios, E. Kefalloniti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Escuer, R. Vicente, S. P. Perlepes, *2-Pyridinealdoxime [(py)CHNOH] in manganese(II) carboxylate chemistry: mononuclear, dinuclear, tetranuclear and polymeric complexes, and partial transformation of (py)CHNOH to picolinate(-1)*, *Polyhedron*, **2004**, 23, 83.
41. T. C. Stamatatos, A. Escuer, K. A. Abboud, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, G. Christou, *Unusual Structural Types in Nickel Cluster Chemistry from the Use of Pyridyl Oximes: Ni₅, Ni₁₂Na₂, and Ni₁₄ Clusters*, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11825.
42. C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Boca, M. Korabic, J. Mrozinski, S. P. Perlepes, E. G. Bakalbassis, *A Systematic Exploration of Nickel(II)/Acetate/Di-2-pyridyl Ketone Chemistry: Neutral and Cationic Tetranuclear Clusters, and a Novel Mononuclear Complex*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2236.
43. C. Papatrifiantafyllopoulou, G. Aromi, A. J. Tasiopoulos, V. Nastopoulos, C. P. Raptopoulou, S. J. Teat, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Use of the Sulfato Ligand in 3d-Metal Cluster Chemistry: A Family of Hexanuclear Nickel(II) Complexes with 2-Pyridyl-Substituted Oxime Ligands*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2761.
44. T. Weyhermüller, R. Wagner, S. Khanra, P. Chaudhuri, *A magnetostructural study of linear Ni^{II}Mn^{III}Ni^{II}, Ni^{II}Cr^{III}Ni^{II} and triangular Ni₃^{II} species containing (pyridine-2-aldoximate)nickel(II) unit as a building block*, *Dalton Trans.* **2005**, 2539.

45. Y. B. Jiang, H. Z. Kou, R.-J. Wang, A. L. Cui, J. Ribas, *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Oxime-Bridged Polynuclear Ni(II) and Cu(II) Complexes*, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 709.
46. C. Papatriantafyllopoulou, L. F. Jones, T. D. Nguyen, N. Matamoros-Salvador, L. Cunha-Silva, F. A. A. Paz, J. Rocha, M. Evangelisti, E. K. Brechin and S. P. Perlepes, *Using pyridine amidoximes in 3d-metal cluster chemistry: a novel ferromagnetic Ni₁₂ complex from the use of pyridine-2-amidoxime*, *Dalton Trans.*, **2008**, 3153.
47. H. Z. Kou, G. Y. An, C. M. Ji, B. W. Wang, A. L. Cui, *Ferromagnetic coupling in oximate-bridged multi-decker Ni^{II} clusters*, *Dalton Trans.* **2010**, 9604.
48. J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *MAGPACK1 A package to calculate the energy levels, bulk magnetic properties, and inelastic neutron scattering spectra of high nuclearity spin clusters*, *J. Comput. Chem.* *22*, **2001**, 985.
49. V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prushan, R. J. Butcher and L. K. Thompson, *Mono- and Trinuclear Nickel(II) Complexes with Sulfur-Containing Oxime Ligands: Uncommon Templated Coupling of Oxime with Nitrile*, *Inorg. Chem.*, *38*, **1999**, 1759.
50. Z. Chen, M. Jia, Z. Zhang and F. Liang, *Construction of Planar Clusters Using Planar Aromatic Polyoxime Ligands: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties*, *Crystal Growth & Design*, *10*, **2010**, 4806.
51. V. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, A. W. Addison, M. J. Prushan, D. Schollmeyer, L. K. Thompson, T. Weyhermüller, E. A. Goresnik, *Structural, magnetic and related attributes of some oximate-bridged tetranuclear nickel(II) rhombs and a dinuclear congener*, *Dalton Trans.* **2003**, 1587.
52. V. V. Pavlishchuk, F. Birkelbach, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Polynuclear Complexes of the Pendent-Arm Ligand 1,4,7-Tris(acetophenoneoxime)-1,4,7-triazacyclononane*, *Inorg. Chem.* *41*, **2002**, 4405.
53. D. Mandal, V. Bertolasi, G. Aromi, D. Ray, *A ketone oximate based cyclic cationic [Ni^{II}₄] inverse metallacrown from simultaneous chelation and bridging of two ligands*, *Dalton Trans.* **2007**, 1989.
54. B. Biswas, U. Pieper, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Polynuclear Nickel(II) Complexes: A Magnetostructural Study of Ni^{II}₄, Ni^{II}₆, and Ni^{II}₉ Species with Oxime Ligands*, *Inorg. Chem.* *48*, **2009**, 6781.

55. Y. B. Jiang, H. Z. Kou, R. J. Wang, A. L. Cui, J. Ribas, *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Oxime-Bridged Polynuclear Ni(II) and Cu(II) Complexes*, *Inorg. Chem.* **44**, **2005**, 709.
56. O. Shutaro, K. Takafumi, M. Naohide, R. Nazzareno, P. Andrzej, M. Jerzy, *A Tetranuclear 3d–4f Single Molecule Magnet: [Cu^{II}LTb^{III}(hfac)₂]₂*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 420.
57. C. Cadiou, M. Murrie, C. Paulsen, V. Villar, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Studies of a nickel-based single molecule magnet: resonant quantum tunnelling in an S = 12 molecule*, *Chem. Commun.*, **2001**, 2666.
58. 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, *Exchange bias in Ni₄ single-molecule magnets*, *Polyhedron*, **2003**, 22, 1727.
59. M. Moragues-Canovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Riviere, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, T. Mallah, *An Ni₄ Single-Molecule Magnet: Synthesis, Structure and Low-Temperature Magnetic Behavior*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2219.
60. S. T. Ochsenein, M. Murrie, C. Sekine, H. Stoeckli-Evans, E. Rusanov, H. U. Gudel, *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Single-Molecule Magnet [Ni₂₁(cit)₁₂(OH)₁₀(H₂O)₁₀]¹⁶⁻*, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5133.
61. A. Bell, G. Aromi, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Synthesis and characterisation of a {Ni₈} single molecule magnet and another octanuclear nickel cage*, *Chem. Commun.* **2005**, 2808.
62. G. Aromi, S. Parsons, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, E. J. L. McInnes, *Synthesis, structure and magnetic properties of a decametalllic Ni single-molecule magnet*, *Chem. Commun.* **2005**, 40, 5038.
63. A. Bell, G. Aromi, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Synthesis and characterisation of a {Ni₈} single molecule magnet and another octanuclear nickel cage*, *Chem. Commun.*, **2005**, 2808.
64. A. Ferguson, J. Lawrence, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, E. K. Brechin, W. Wernsdorfer, S. Hill, M. Murrie, *Synthesis and characterisation of a Ni₄ single-molecule magnet with S₄ symmetry*, *Dalton Trans.*, **2008**, 6409.
65. R. T. W. Scott, L. F. Jones, Ian. 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, *Ferromagnetic Ni^{II} Discs*, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12389.

66. S. Petit, P. Neugebauer, G. Pilet, G. Chastanet, A. L. Barra, A. B. Antunes, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Condensation of a Nickel Tetranuclear Cubane into a Heptanuclear Single-Molecule Magnet*, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6645.
67. Α. Κωνσταντάτος, Α. Κωστόπουλος, *Σύνθεση, δομή και μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων συμπλόκων του Cu(II) και του Ni (II) με τη διοξίμη της ακετυλακετόνης*, Πτυχιακή εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, **2011**.
68. (a) I. Adato, A. H. I. Ben-Bassat, S. Sarael, *Metal-ligand bonding in copper(II) chelates. Electron paramagnetic resonance study*, *J. Phys. Chem.* **1971**, 3828; (b) I. Adato, A. H. I. Ben-Bassat, S. Sarael, *On the spectral properties of β-dioximato ligands and complexes. A proton resonance and i.r. study*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 2349.
69. C. B. Singh, B. Sahoo, *Transition metal cluster complexes—I: Trinuclear dimethylglyoximato and acetylacetonedioximato copper(II) complexes. Their infrared and electronic spectra and magnetic properties* *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 1259.
70. A. B. Zaitsev, E. Yu. Schmidt, A. M. Mikhaleva, A. V. Afonin, and I. A. Ushakov, *Dioximes of 1,3-Diketones in the Trofimov Reaction: New 3-Substituted Pyrroles*, *Chem. Heterocycl. Comp.*, **2005**, 41, No. 6, 772.
71. R. Cortes, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Ferromagnetic Interactions in the First Bis(μ-azido)manganese(II) Dinuclear Compound: [Mn(terpy)(N₃)₂]₂·2H₂O*, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2697
72. R. Biswas, Y. Ida, M. L. Baker, S. Biswas, P. Kar, H. Nojiri, T. Ishida, A. Ghosh, *A New Family of Trinuclear Nickel(II) Complexes as Single-Molecule Magnet*, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3943