

# تحضير ودراسة خصائص السلاسل المغنطيسية SCM بدءاً من الجزئيات المغنطيسية SMM $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ و $[Cu(opba)]^{2-}$

عبد المجيد البلخي

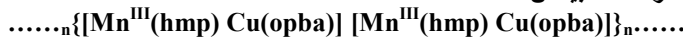
قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2010/01/05

قبل للنشر في 2010/05/10

## ملخص

هدف هذا البحث إلى ربط أيون معقد النحاس وتجسيره،  $[Cu(opba)]^{2-}$  مع أيون معقد المنغنيز الثنائي والثلاثي  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ ، وهي من الجزئيات المغنطيسية للحصول على سلاسل مغنطيسية عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً من النمط:



→ ترتيب من نوع الجزئيات المغنطيسية SMM → طور بنيوي 1D → SMM جزئيات مغنطيسية

ترتيب أحادي البعد من نوع الجزئيات المغنطيسية SMM → ارتباط كيمائي

ودراسة الخصائص المغنطيسية لها، التي بينا أنها تتصف فعلاً، بخصائص السلاسل المغنطيسية من النوع SCM، كما تتصف بالفيريمغنطيسية. وتجدر الإشارة إلى أن تحضير هذا المعقد مر بمراحل متنوعة وومتمعة، ومن أجل ذلك، اخترنا الجزئيات المغنطيسية من الشكل  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$ ، وهو أيون السداسي (2-هيدروكسو ميثيل بيريدين) رباعي منغيز، حيث يكون المنغيز هنا ثنائياً وثلاثياً، وقد حضرناه، بدءاً من واحد مكافئ نترات المنغيز الثنائي اللاماني  $Mn(NO_3)_2$ ، مع 2.5 مكافئ من 2-هيدروكسي ميثيل بيريدين  $C_6H_7NO$  (hmpH) وهي مرتبطة ثنائية التساند)، وبوجود 0.5 مكافئ من هيدروكسيل رباعي إيثيل أمونيوم  $(C_2H_5)_4N^+(OH)^-$  (teaOH)، وبيننا أن هذا المعقد ينتمي للجزئيات المغنطيسية من النوع SMM، ويتميز بالفيريمغنطيسية. وحضرنا المرتبطة، بنزن-1، 2-ثنائي أكسامات ثنائي إيثيل  $(Et_2H_2)$  opba  $(C_{14}H_{16}N_2O_6)$ ، (بحضور ثلاثي إيثيل الأمين  $(C_2H_5)_3N$  triethylamine، بدءاً من مكافئ واحد من أورتو-فينيلين ثنائي أمين، وبوجود 2.2 مكافئ من كلوريد إيثيل أكسوليل  $(C_4H_5ClO_3)$ ، إذ تشير opba إلى أورتو-فينيلين ثنائي أمين؛ للحصول ثالثاً على أيون معقد النحاس،  $[Cu(opba)]^{2-}$ ، بدءاً من مكافئ واحد من هذه المرتبطة مع مكافئ واحد من نترات النحاس الثنائي ثلاثية الماء، و4 مكافئات من هيدروكسيد الليثيوم أحادي الماء،  $Li_2Cu(opba).3H_2O$ ،  $4e.qLiOH.H_2O$ ،  $3H_2O$ ،  $1e.qCu(NO_3)_2$ ،  $1e.qEt_2H_2opba$ ، يتميز هذا المعقد  $Li_2Cu(opba).3H_2O$  بمغنطيسية بارا وهو أيضاً من النوع SMM ويتمتع بموقعين قابلين للتغيير في المواقع من النوع المقرون. استخدمنا التحليل العنصري ودراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء، لتحديد المركبات المختلفة.

**الكلمات المفتاحية:** الجزئيات المغنطيسية، السلاسل المغنطيسية، التأثير المتبادل، المغنطيسية الأنيزوتروبية، المغنطة، ارتخاء المغنطة، مفعول الذاكرة (حلقة الإبطاء)، البارامغنطيسية، الفيريمغنطيسية، الفيريمغنطيسية، المضاد للفيريمغنطيسية، التساند.

# Synthèse, préparation et étude des complexes chaînes-aimants SCM à partir des molécules aimantes SMM, $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4-}$ et $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$

A. M. Balkhi

Département de chimie, Faculté des sciences, Université de Damas

Received 05/01/2010

Accepted 10/05/2010

## RESUME

L'idée, c'est d'essayer de ponter les molécules aimantes et lier de manière unidimensionnelle de SMM (Single magnet molécule) pour obtenir des chaînes-aimants à plus haute température :



SMM → Phase Structurante 1D → Organisation de SMM → Lien chimique → Organisation unidimensionnelle de SMM

C'est pour cela nous avons choisi les molécules aimantes :  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$   
hmpH = 2-hydroxyméthylpyridine =  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$

Nous avons préparé et étudié le complexe  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$  à partir des composés suivants 1e.q  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{e.q}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+(\text{OH})^- \cdot 2.5\text{e.q} \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ .

Avec  $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  où opba = O-phénylènediimine-bis oxamate, car il y a deux positions labiles en position Cis sur les complexes de Mn. Nous avons montré par l'étude magnétique que ce complexe est un molécule-aimant du type SMM. Nous avons aussi préparé et étudié le complexe  $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$  à partir des composés suivants 1e.q  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$ , 1e.q  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 4e.q  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Et en même temps nous avons aussi préparé le ligande  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{opba}$  ( $\text{Et}_2\text{H}_2\text{-opba}$  benzène-1,2-bisoxamate de diéthyle =  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ ) à partir des composés suivants (1e.q O-phénylènediimine, et 2.2e.q de chlorure d'éthylalyle ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3$ ) en présence de triéthylamine ( $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ). Et nous avons montré par l'étude magnétique que ce complexe  $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{opba}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est un paramagnétique et est un molécule-aimant du type SMM.

Nous avons utilisé l'analyse élémentaire et l'analyse par l'infrarouge pour déterminer les différents Composés.

**Mots clés:** Les molécules- aimants, chaînes-aimants, interaction d'échange, anisotropie magnétique, aimantation, relaxation lente de l'aimantation, Effet mémoire (Cycle d'hystérésis), paramagnétique, ferrimagnétique, ferromagnétique, antiferromagnétique, coordination.

## مقدمة

ينتظر دائماً المجتمع تقانات جديدة تنقله إلى الحداثة بفعل إبداعات البحث العلمي، وأحد التحديات التي تواجه المجتمع هي تزايد المعطيات والقدرة على تصنيفها وترتيبها أو نقلها. وكان لابد من البحث عن أجهزة تخزين غاية في الصغر لحل هذه المعضلة وقد وجد الباحثون ضالتهم في اصطناع المعقدات التي تتصف بخصائص مغناطيسية محددة كإحدى طرائق تخزين المعلومات، فكلما كانت الدقائق المغناطيسية متناهية الصغر أصبحت كثافة التخزين أكثر أهمية، وهكذا فإن اكتشاف ظواهر الارتخاء البطيء للمغنطة (relaxation lente de l'aimantation) [1] على مستوى الجزيء قاد إلى ما يدعى بمفعول الذاكرة (Effet mémoire) الذي يقدم معلومات كاملة حول الجزيء. ومع كل ذلك فإن الوصول إلى الهدف الحقيقي مازال بعيد المنال لكي يتحقق كاملاً على المستوى التطبيقي، إذ يبقى القسم الأعظم من البحوث ضمن مجال العلوم الأساسية (Fondamentale) ولا سيما أن درجات الحرارة المستعملة لدراسة الخصائص المغناطيسية ما زالت منخفضة جداً نحو درجة الهليوم السائل، إذ لا تستطيع هذه الجزيئات المغناطيسية منافسة المغناط التقلديّة بغرض استثمارها في مجال التقانات التطبيقية، فضلاً عن توجب استخدامها في أحسن حال للتداول دون أن تفقد خصائصها. وكان لابد إذاً من العمل على المستويين النظري والتطبيقي لفهم الخصائص المغناطيسية واصطناع كثير من هذا النوع من الجزيئات المغناطيسية الجديدة الأكثر تطوراً.

ومنذ اكتشاف أول الجزيئات المغناطيسية (Molécules-aimants) في التسعينيات [2 و 3 و 4 و 5] عند درجات الحرارة المنخفضة؛ بدأت البحوث الأساسية متبوعة باصطناعات كثيرة لهذا النوع من المعقدات أدى بدوره إلى صنف جديد من الجزيئات المغناطيسية وهي السلاسل المغناطيسية (Chaines-aimants). ومنذ عام 2000 توجهت بعض البحوث في مجال الكيمياء اللاعضوية إلى الجزيئات المغناطيسية ضمن ثلاثة محاور أساسية:

- الجزيئات المغناطيسية.
- السلاسل المغناطيسية.
- العمل على تهيئة هذه الجزيئات ووضعها بأحسن حال دون أن تفقد هويتها وخصائصها.

تجدر الإشارة إلى أن هذا النوع الجديد من المعقدات يختلف اختلافاً جذرياً عما نعرفه عن المعقدات التساندية التي بدأ بها الكيميائي الفرد فارنر (Alfred Wernert 1866-1919) والتي مازلنا نحضر بعضها ونقوم على تدريسها، والتي تعتمد على الأيون المركزي (غالباً من العناصر الإنتقالية) محاطاً بالمرتبطات، في حين يعتمد التصنيف الحالي

على عدد أكثر من الأيونات المركزية (معقدات متعددة النوى Polynucléaires للعنصر المعدني نفسه أو لعناصر مختلفة) كما في معقدات المنغنيز والفاناديوم والحديد والكوبالت والنيكل [6 و 7 و 8 و 9 و 10] وتعرف الجزئيات المغنطيسية حتى وقتنا الراهن بأنها المعقدات متعددة النوى، متماثلة أو (و) متغايرة النوى لأيونات العناصر الإنتقالية، وتتشكل هذه المعقدات؛ إما من تجمع ذاتي، حيث تتفاعل الأيونات المعدنية مع المرتبطات تلقائياً مشكلة هيكلًا يحتوي عدة أيونات معدنية مختلفة في أرقام أكسديتها كما هو واقع الحال في ما نذهب إليه، وإما أن تتشكل، باستعمال مرتبطات متعددة الأسنان أو متعددة مواقع التساند، تسمح وبسرعة تشكيل معقدات بمراكز مغنطيسية متعددة محكمة [11 و 12 و 13].

وهذا ما قمنا به هنا من تحضير النوع الأول ودراسته من الجزئيات المغنطيسية ( $Mn_4$ ) أربع نوى أو أيونات من المنغنيز الثنائي والثلاثي [14 و 15 و 16]، وتحضير النوع الثاني ودراسته من المعقدات التقليدية، التي يقوم فيها كل معقد بأيون معدن واحد، كمرتبطة، والعمل على تفاعلها للوصول إلى نوع جديد من البوليميرات اللاعضوية المغنطيسية التي تحمل نوى المنغنيز  $(Mn^{III}_2 Mn^{II}_2) = Mn_4$  [17 و 18 و 19] ونوى أو أيونات النحاس [20]، للحصول على جزئيات تتمتع بصفات مغنطيسية بتأثيرات متبادلة بين سببناات أيونات النحاس وسببناات أيونات المنغنيز.

### أهمية البحث وأهدافه

يصاحب السلوك المتنوع وغير المألوف للجزئيات المغنطيسية بانتقالها من حالة مغنطيسية إلى أخرى، أحياناً تغير اللون؛ جعلها ذلك محط أنظار الباحثين للحصول على أجهزة إلكترونية، يمكن استخدامها في الإعلانات ومعالجة المعلومات [21]. إلا أن التحدي الكبير الذي صادف العلماء هو تجميع هذه الجزئيات المغنطيسية لبناء مغناط جزئية حقيقية، ولا سيما أنها لا تشكل مغناط؛ إلا عند الدرجات المنخفضة من الحرارة، إذ تبدي ظواهر الارتخاء البطيء للمغنطة، كما أظهر ذلك Gatteshi [22] في الجزيء  $Mn_{12}$  وفي السلسلة أحادية البعد الفيريمغنطيسية (ferrimagnétique) كوبالت - جذر [23]، ويبين أيضاً فائدة العناقيد (clusters) والمركبات المغنطيسية أحادية البعد. تتمتع هذه المركبات وعند الدرجات المنخفضة من الحرارة بمفعول الذاكرة (effet mémoire) ثنائي الثباتية (bistabilité)، الذي يمكن من خلاله تخزين المعلومات.

يجب لاصطناع مثل هذه المركبات، الحصول على جزئيات أو سلاسل مغنطيسية متباينة المغنطيسية وتملك عزوما مغنطيسية مرتفعة جداً، وأن تكون معزولة بعضها عن بعض. حضرنا السلاسل المغنطيسية مثل Fe-Co [24] اعتماداً على البولي سيانو ميتالات (polycyano metalate) أو السلاسل CuCo [25] اعتماداً على الأكسامات (oxamate). مع كل ذلك تبقى درجات حرارة الكبح (TB blocage) أو الحرارة الحرجة Tc (critique) لهذه المركبات منخفضة جداً؛ مما حدا بنا إلى أن نضع نصب

أعيننا كأحد الأهداف البعيدة، تحضير هذا النوع من الجمل ثنائية الثباتية عند درجات حرارة معقولة ( $T_c$  أو  $T_B$  أكبر بكثير من 77K).

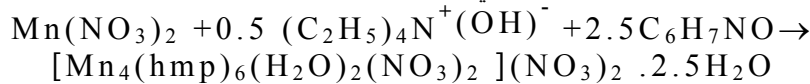
ظهرت فكرة جديدة في الأدبيات العلمية تعتمد على تشكيل سلاسل مغناطيسية بدءاً من الجزيئات المغناطيسية [14]؛ لذا أول ما قمنا به هو تحضير المعقد أو الجزيء المغناطيس من النمط  $Mn_4$  أو تشكيل القلب  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$  وقد اتبعنا الخطا فيه لتجسير (عمل جسر)، وربط هذه الجزيئات بصورة أحادية البعد مغناطيسياً، مع معقد النحاس  $Li_2Cu(opba).3H_2O$ ، للحصول على سلاسل مغناطيسية عند درجات حرارة معقولة.

### مواد البحث وطرقه

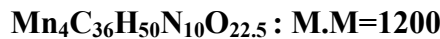
#### 1. تحضير المعقد أو الجزيء المغناطيس $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot nH_2O$

كان ما يدعى بالقلب  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$  محور كثير من الدراسات في الأدبيات العلمية [28,27,26] وغيرها، ويتعدى هنا سرد هذه المراجع جميعها، بحيث حضر هذا القلب، بطرائق مختلفة وباستخدام أنواع مختلفة أيضاً من المرتبطات، بصورة أصبح معها المعقد الناتج؛ إما من النوع SMM أو SCM تبعاً لطريقة التحضير وأنواع المرتبطات، وقد قمنا بإذابة 2.5 غراما (ما يعادل 13.97 ميلي مول) من نترات المنغنيز اللامائية (النترات  $Mn(NO_3)_2$  من Alfa Aesar  $N^0$  Lot:A309440 بنقاوة 98%) (خلافاً لما ورد في الأدبيات العلمية)، في بيشر يحتوي 50 مل أسيتونتريل  $CH_3CN$ ، ثم أضفنا إلى النترات المنحلة 3.81 غراماً من المرتبطة اختصاراً: 2-hydroxyméthylpyridine =  $hmpH(C_6H_7NO)$ ، ما يعادل 34.92 ميلي مول أو 3.4 مل (على أساس الكثافة تساوي 1.12) (ACROS)، حتى أصبح اللون أقرب إلى الزهري.

وبعد مرور دقيقة مع التحريك المغناطيسي المستمر، أضفنا محلول بتركيز 20% من الكتلة في الماء من هيدروكسيل رباعي إيثيل أمونيوم Hydroxyle de tétraéthylammonium أو اختصاراً teaOH (Aldrich بنقاوة مماثلة) 1.03 غراماً ما يعادل 6.99 ميلي مول أو 5.03 مل (كثافة 1.021)، مع التحريك أيضاً خلال ساعة حتى أصبح لون المزيج زهرياً غامقاً، تلا ذلك عملية ترشيح، ثم ترك المزيج عدة أيام حتى تكونت البلورات التي حصلنا عليها بعد الترشيح والتجفيف للفحص والدراسة. يمكن أن نمثل التفاعل على النحو الآتي:



كما نكتب الصيغة الإجمالية للناتج بصورة مبسطة مع رمز تحول المرتبطة في أثناء التساند عن طريق الأكسجين والأزوت على النحو الآتي:



## C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO=hmp=oxyméthylepyrdine

عرفت اللازمة البلورية [Mn<sup>II</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>] منذ عام 1999 بوجود مرتبطة شبيهه بالمرتبطة hmp [29,26]، ونشر أول معقد معروف بهذه المرتبطة hmp عام 2001 [30,16]، ثم تلاهت البحوث تباعاً [28] وحددت البنية البلورية لهذه الوحدة البلورية الكاتيونية [26]، بوجود ست مرتبطات hmp حول أيونات المنغنيز. يتألف الأيون المعقد [Mn<sub>4</sub>(hmp)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> من أربع ذرات منغنيز؛ اثنتين منها منغنيز ثنائي، واثنتين منغنيز ثلاثي على هيئة مكعبين مرتبطين فيما بينهما، بجسور أكسجينية، فكل أيون منغنيز، متمخبل بمرتبطتين hmp (تقدم كل منهما موقعاً تساندياً بذرة أكسجين وآخر بذرة آزوت)، وترتبطان فيما بينهما بجسر أكسجيني (شكل 1).



الشكل (1) اللازمة البلورية [Mn<sub>4</sub>(hmp)<sub>6</sub>]<sup>6+</sup>

### 1-1 التحليل العنصري للمعقد بصيغته الإجمالية Mn<sub>4</sub>C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>N<sub>10</sub>O<sub>22.5</sub>:

حُلَّت العينات جميعها مكررة ثلاث مرات في هذا البحث لتعيين الكربون والهيدروجين والآزوت في:

Université P. et M. Curie (S.I.A.R.E. Service de Microanalyse-Paris France)

يعتمد مبدأ التحليل على تحويل العناصر آفة الذكر في العينة (1ملغ) بعملية احتراق، إلى الأكاسيد الموافقة، اعتماداً على مبدأ الناقلية الحرارية. ويتم ذلك في أنبوب من الكوارتز موجود في فرن عند درجة حرارة 1050 مئوية بجو خامل من غاز الهليوم مضافاً إليه نسبة محددة من الأكسجين 5%. تمرر الأكاسيد المتشكلة على عمود نحاسي محمي حتى الدرجة 450 مئوية، حيث ترجع لتتطلق الغازات من جديد وتدفع بتيار الهليوم إلى عمود من الكروماتوغرافيا (polymère) لتفصل عن بعضها وتقاس في حجرة الكاثارومتر (Catharomètre).

حُدِّد المنغنيز والنحاس (نتائج النحاس في الجدول 5) بواسطة مقياس الطيف الكتلة (Spectrometrie de masse) في المركز الوطني للبحث العلمي CNRC (المخبر المركزي للتحليل) في مدينة Verna - LYON.

لخصت نتائج تحليل العناصر باستثناء الأكسجين في الجدول (1) الكتلة الجزيئية (M.M=1200):

الجدول (1) التحليل العنصري لمعدن المنغنيز

العنصر	القيمة المحسوبة%	القيمة التجريبية%
C	35.32	35.26
H	3.92	3.69
N	11.40	11.35
Mn	18.30	17.95

### 2-1 التحليل باستخدام طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمعدن المنغنيز Spectroscopie infra-rouge IR (pastille KBr, cm<sup>-1</sup>)

مزجنا وطحنا كمية قليلة من العينة مع مسحوق بروميد البوتاسيوم النقي والجاف وشكلنا منها قرصاً صغيراً، ثم قمنا بتسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Bio-Rad Win-IR FTS 165 اعتماداً على التحويل إلى سلسلة فورييه Fourier، بين 4000 cm<sup>-1</sup> و 250 cm<sup>-1</sup>، باستخدام التحليل الرقمي 41 cm<sup>-1</sup>.

لخصنا النتائج في الجدول (2)، حيث تظهر المقارنة بين عصابات طيف معدن المنغنيز الناتج وعصابات طيف المرتبطة.

الجدول (2) أهم عصابات الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء IR لمعدن المنغنيز بالمقارنة بالمرتبطة hmp

العصابة	الامتصاص cm <sup>-1</sup> في المعدن	الامتصاص cm <sup>-1</sup> في المرتبطة hmp	الزمرة
1	3433	3406	OH
2	اختفاء	2922	C-H
3	1606-1569	1597-1572-1436	C=C العطرية
4	1043	1061	C-O إيثيرية
5	1384	-	NO <sub>3</sub>

### 3-1 الدراسة والقياسات المغناطيسية

أجريت القياسات المغناطيسية جميعها بالطريقة نفسها للعينات جميعها في مختبر Bocicaut Paris التابع لجامعة باريس السادسة، مطبقة على مسحوق متعدد البلورات (poudre polycristalline). يؤخذ من العينة كحد أدنى 50 غ على أساس أن المادة جيدة المغناطيسية (وإلا فالكمية ستكون نحو 20 غ في المادة قليلة المغناطيسية). أدخلت العينة في نصف الغلاف الجيلاتيني لحبة الدواء، وحشر المسحوق في النصف الآخر بالاتجاه المعاكس، وبأخرى لإحكام الغلق، لمنع أي اهتزاز أو أية حركة للمسحوق في أثناء إجراء القياس.

أجري القياس بالجهاز المعروف باختصار حرف من كل كلمة من الكلمات التالية باللغة الإنكليزية: (Superconducting Quantum Interference Device), وهو جهاز حساس جداً يقيس مغنطيسية المادة المدروسة (magnétomètre) وهو على العكس من الأجهزة القديمة التي استخدمت في السبعينيات والتي كانت تقيس القوة المطبقة على العينة المغنطيسية تحت تأثير الحقل المغنطيسي الخارجي، (مثل ميزان فاراداي Faraday في الحالة الصلبة و غوي Gouy في الحالة السائلة) وتبلغ حساسية الجهاز الجديد  $10^4$  مرة من حساسية الأجهزة المذكورة؛ و يقيس هذا الجهاز المغنطة المكتسبة أو تغيرات مفعول التحريض في العينة، ويتألف من قسمين: القسم الأول وهو يحتوي العينة، التي تحاط بمغنطيس عالي الناقلية يعمل تحت تأثير الحقل، أما القسم الثاني فيحتوي الحلقة عالية الناقلية يمر منها التيار وتعمل ككاشف (SQUID) مصنوعة من خلائط معدنية عالية النقاوة؛ وتسمح بالكشف عن تغيرات التدفق (بمفعول جوزيفسون Josephson وبالكشف عن الحقل التحريضي). يمر التدفق المغنطيسي الكلي عبر الحلقة حيث يتحول إلى كمات (quantifié) ويحفظ.

يسمح جهاز الـ (SQUID) بالقياس في مجال حراري بين 1.8 و 300 كلفن وفي مجال حقل مغنطيسي من -7 إلى +7 تسلا (Tesla)، وتردد أو تواتر يتراوح بين 0.1 و 1500 Hz، وبتطبيق أحد النظامين، إما بنظام الحقل المستمر أو المباشر  $H_{DC}$ ، اختصاراً للمصطلح الإنكليزي (Directcurrent)، وإما بالنظام الذي استخدمناه هنا وهو نظام الحقل المتناوب AC اختصاراً لـ (Alternative, Alternating current) أو  $H_{AC}$ ، الذي يسمح بإجراء القياسات AC بتطبيق حقل مغنطيسي متناوب  $H_{AC}$  وبحضور حقل مستمر  $H_{DC}$  أو بعدم حضوره، بحيث يكون تردد التيار المتناوب متغيراً، مما يسمح بالحصول على معلومات مهمة عن زمن الارتخاء  $\tau$  في العزم المغنطيسي، كما يؤخذ في الحساب تغيرات العزم المغنطيسي،  $\partial\mu$ ، ويعطي معلومات عن ميل منحنى المغنطة في كل لحظة  $\chi_{AC} = \partial M / \partial H$ ، وهو على العكس من النظام DC الذي يعطي قيمة العزم المغنطيسي من ميل المنحنى الموافق  $\chi_{DC} = M / H$  وهذا هو الفرق الجوهرى بين النظامين. يهتز هذا الحقل المتناوب  $H_{AC}$  بتابعية الزمن، خلال القياس كـ  $h \cos(\omega t) = H_{AC}$  المكافئ للعلاقة  $H_{AC} = h \exp(i\omega t)$  إذ  $h$  سعة الحقل (غالباً 1 أورستد)، و  $t$  الزمن و  $\omega = 2\pi f$ ، و  $f$ ، تواتر أو تردد التيار المتناوب، مقدراً بالهرتز، وعليه؛ فإن المغنطة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$M_{AC} = \mu \cos(\omega t - \theta) = h(\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t))$$

يعبر عن  $\chi'$  بالمرحلة الحقيقية للتأثرية المتناوبة  $\chi_{AC}$  (وهي إشارة الطور بتابعية الحقل). أما  $\chi''$  فهي المركبة التخيلية للتأثرية المتناوبة؛ وترتبط هاتان المركبتان بالعلاقين الآتيتين:

$$\theta = \arctang(\chi'' / \chi') \quad \text{و} \quad \chi_{AC} = (\chi' + \chi'')^{1/2}$$



يتطلب وجود الحقل المغنطيسي المهتز، تغير الحقل المغنطيسي الذي تتأثر به الأيونات البارامغنطيسية بتابعية الزمن مع تحريض التغيرات بين حالتين مثلاً  $M_S = \pm 1/2$ . تتوزع أيونات البارامغنطيسية، عند درجة حرارة معينة؛ على السويتين وفق توزيع بولتزمان. يتطلب مثل هذا التوزيع زمناً نوعياً يدعى بزمن الارتخاء  $\tau$ ، ويتطلب أيضاً ما يدعى بحاجز التنشيط أو ارتفاع حاجز الكمون، المعروف بـ  $U_{eff}$  أو  $\Delta_A$  والمرتبط بتغير زمن الارتخاء بتابعية درجة الحرارة ضمن علاقة أرينوس (Arrhenius) التي تحدد احتمالية الانتقال بين مختلف الحالات  $m_S$  بتابعية الحرارة:  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_A / k_B T)$  إذ  $k_B$  ثابت بولتزمان، أما  $\tau_0$  فيحدد تجريبياً. هذا ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة مهما كانت درجة الحرارة. وكلما كانت الحرارة مرتفعة؛ كان زمن ارتخاء المغنطة سريعاً، وبالعكس حيث يتضح ذلك من العلاقة السابقة.

يتحدد زمن الارتخاء؛ إما بنتيبت درجة الحرارة وتغير التردد، أو بنتيبت التردد وتغير الحرارة؛ والطريقة الثانية هي الأسهل والأكثر استعمالاً، وإن كانت أقل دقة.

يمكن تبديل  $\tau = 1/2\pi f$  و  $\tau_0 = 1/2\pi f_0$  بعلاقة أرينوس للحصول على علاقة مشابهة لها ولكن بتابعية التردد:  $f = f_0 \cdot \exp(\Delta_A / k_B T)$  وعليه يمكن تحديد حاجز التنشيط وكل من  $\tau_0$  و  $f_0$ ، اعتماداً على التمثيل البياني لـ  $\ln(\tau)$  بتابعية مقلوب الحرارة، حيث يقود هذا التمثيل إلى مستقيم ميله  $\Delta_A / k_B$  (مقدراً بكلفن)، ويقود إلى إحدائيات المبدأ  $\ln(\tau_0)$ .

تتوقف الخصائص المغنطيسية للمركبات التساندية على عدة عوامل نخص بالذكر منها أبعاد المعقد أي الهندسة البنوية، لأنها تميز بين مختلف المركبات المغنطيسية؛ إذ يمكن أن تكون ثنائية (مربع) أو ثلاثية الأبعاد (سلسلة chaîne)، أو أيضاً معقدات متعددة النوى بقطع منفصلة. مع ذلك، تحدث التأثيرات المتبادلة المغنطيسية وفقاً لاتجاهات الشكل، وأيضاً وفقاً للأبعاد المختلفة للبنية. لذلك لا بد من التمييز بين الأبعاد البنوية والأبعاد التي تتطور من خلالها التأثيرات المغنطيسية. لنأخذ على سبيل المثال المركب أحادي البعد بنويوياً. يعبر عن التأثيرات المتبادلة بين الأيونات المعدنية في السلسلة الواحدة بثابت التزاوج بين السبينات  $J$  (constante de couplage intra-chaîne)، كما نعبر عن التأثيرات المتبادلة بين السلاسل بثابت التزاوج  $J'$  (constante de couplage inter-chaîne). فإذا كانت طاقات التزاوج في الحالتين متقاربة، فيعد المعقد ثنائي البعد مغنطيسياً. يجب إعطاء أهمية كبيرة لمفهوم الأبعاد لفهم الخصائص المغنطيسية، ولا سيما مفهوم الانتظام المغنطيسي أو غيابيه، ومفهوم المغنطة الجزيئية والمعقدات ذات الارتخاء البطيء للمغنطة. لتعميم مفهوم التأثيرات المغنطيسية في اتجاه المادة؛ نعرف ما يدعى بطول الارتباط  $\xi$  (longueur de corrélation) الذي يعبر عن المسافة التي ترتبط من خلالها توجهات السبينات (أي أنها في حالة تأثير متبادل). تتعلق هذه المسافة بدرجة الحرارة وبقوة التأثيرات المغنطيسية المتبادلة.

يصاحب تنظيم توجهات السبينات في المادة في بعض الحالات بما يدعى بالنظام المغنطيسي (ordremagnétique) الذي يتطلب من الناحية الترموديناميكية ثلاثة شروط:

- وجود عزوم مغنطيسية غير معدومة في الجملة المدروسة.
- أن تكون هذه العزوم في حالة تأثير متبادل.
- أن يصل طول الارتباط إلى اللانهاية عند درجة الحرارة الحرجة  $T_c$  (critique).

تتوجه العزوم المغنطيسية للمراكز بارامغنطيسية (paramagnétique) في غياب الحقل المغنطيسي عشوائياً، وتكون هذه المراكز معزولة، وتتبع التأثيرية المغنطيسية (susceptibilité magnétique) قانون كوري  $\chi = C/T$ ، ونعبر عن التأثيرية المغنطيسية المولارية (susceptibilité magnétique molaire) بـ  $\chi_M$  عند درجة الحرارة  $T$  مقدرة  $\text{mol}^{-1} \text{m}^3$  إذ  $\chi_M = (N_A / 3K_B T) \mu^2$  إذ  $N_A$  عدد أفوغادرو و  $K_B$  ثابت بولتزمان، و  $\mu$  العزم المغنطيسي للذرة. عندما تتفاعل مراكز البارامغنطيسية فيما بينها، يحدث مفعول التعاون بينها؛ وتتبع حينها تغيرات التأثيرية  $\chi$  بتابعية الحرارة قانون كوري- فايس (Curie - Weiss)

$$\chi = C / (T - \theta)$$

ويمكن أن تحدث عدة أنظمة مغنطيسية تحت تأثير حقل مغنطيسي خارجي:

إما أن تتوجه العزوم المغنطيسية باتجاه خاص بالنسبة إلى اتجاه الحقل. فعندما تتوجه كل العزوم بالاتجاه ذاته؛ يقال: إن المركب فيرومغنطيسي (ferromagnétique) ويتمتع بمغنطة ذاتية أو تلقائية (aimantation spontanée) كما لاحظنا ذلك في المعقدات كثيرة النوى  $\text{Mn}^{III}_6$  [31] وفي معقدات النحاس مع الكوبالت [32] حتى بغياب الحقل، وتكون التأثيرية فيرو أكبر بكثير من التأثيرية بارا ( $\chi_{\text{ferro}} \gg \chi_{\text{para}}$ ) إذ قيمة  $\chi_{\text{ferro}}$  من رتبة بين 0.1 إلى  $10^7$ . تكون درجة الحرارة الحرجة بين انعدام النظام البارامغنطيسية والنظام الفيرومغنطيسية  $\theta$  (درجة كوري) أو  $T_c$  موجبة. فعندما تنخفض درجة الحرارة حتى تصل بالقرب من الدرجة الحرجة؛ تبدأ العزوم المغنطيسية في الارتباط، ويظهر نظام على مسافة قصيرة عند طول ارتباط معين. يزداد هذا الطول بانخفاض درجة الحرارة حتى يصل هذا إلى اللانهاية تحت الدرجة الحرجة، ويكون العزم الكلي غير معدوم.

وإما أن تتوجه العزوم المغنطيسية بصورة متوازية توازياً عكسياً ومتوازنة فيما بينها؛ فيقال: إن سلوك المادة مضاد للفيرومغنطيسية (antiferromagnétique). وتكون المغنطة في المادة معدومة وأن ( $\chi_{\text{antiferro}} = \chi_{\text{para}}$ )، وتدعى هنا الدرجة الحرجة بين الفوضى البارامغنطيسية والنظام المضاد للفيرومغنطيسية  $\theta$ ؛ بدرجة نييل  $T_N$  (Néel) وهي سالبة.

أما ظاهرة الفيرومغنطيسية (ferrimagnétisme) فتتسبب من السلوك المضاد للفيرومغنطيسية، وتتدخل هذه الظاهرة عندما لا تتوازن أو لا تتعوض سبينات المادة، كما

هو واقع الحال عندما تتزاوج الكاتيونات ذات السبينات المختلفة بصورة مضادة للفيرومغناطيسية، أو عندما تقع الكاتيونات في مواقع بلورية مختلفة و (أو) في مواقع زائدة.

ولتبسيط مفهوم الجزيء المغناطيس، نصنف المغناط في سلم القدر أو الحجم الذي تحتوي فيه الوحدة الواحدة عدد العزوم المغناطيسية الفردية [33]. تتألف المغناط الدائمة من ما يقارب  $10^{20}$  سبين فردي وتنتمي للسلم العياني (Macroscopique)، وتتألف من مجالات مغناطيسية منتظمة تسمح بانقلاب المغنطة أو دورانها (Retournement de l'aimantation) بطرائق متنوعة معقدة. كما توجد الدقائق الميكرونية (Paticules micronique) في سلم الحجم الصغيرة وهي متعددة المجالات. وبتخفيض الحجم نصادف الدقائق النانو (Nanoparticules) وهي أحادية المجالات وتحتوي ما بين  $10^8$  و  $10^4$  سبين فردي، ويجري فيها انقلاب المغنطة بدوران أو بتعاقب منتظم. أخيراً وبالمقابل، من هذا السلم، توجد الجزيئات المغناطيسية أكثر الجمل المعروفة صغراً وتشكل نموذجاً يجمع ما بين الجمل العيانية بخصائص حلقة الإبطاء (Cycle d'hystérésis) والجمل الكوانتية (بمفعول النفق والتداخل الكوانتي Effet tunnel et l'interférence quantique) بحيث أصبحت تدعى أيضاً بالجمل الميزوسكوبي (Mésoscopique)، أو النانوسكوبي (nanoscopique) التي يمكن أن يسلك الجزيء فيها سلوك مغناطيس، بحيث أصبحت هذه الجزيئات تعرف بـ Single Molecule Magnet (أو اختصاراً SMM).

تتنظم المركبات ثلاثية الأبعاد مهما كان تباين المغناطيسية (أنيزوتروبي) أي مهما كان توجه المادة، حيث تتمتع بعض الجزيئات المغناطيسية بما يدعى بـ (Anisotropie magnétique) تباين المغناطيسية أو أنيزوتروبي) أي تتمتع بمحور سهل المغنطة تتجه باتجاهه، وليس باتجاه الحقل المطبق، أي أنها تتحرف عنه بزواوية محددة، ولا تتجه باتجاه الحقل كما يحدث في المعقدات التقليدية (isotropie). وقد لاحظنا ظاهرة تباين المغناطيسية في الجزيئات  $Mn_6$  [34] و  $Mn_4$  [36,35] وفي معقدات النحاس والنيكل ثنائية النوى ومعقدات النحاس مع المنغنيز خماسية النوى [37]. ويعود هذا التباين طبعاً إلى تباين خواص الأيونات تبعاً لحقولها البلورية المعروفة بمفعول تشوه جان تيلر (Distorsion Jahn-Teller). وبوجه عام، كلما كانت التأثيرات المتبادلة قوية بين العزوم المغناطيسية؛ كانت درجة حرارة الانتقال مرتفعة.

أما في المركبات ثنائية الأبعاد؛ فتتنظم فقط عندما تتوجه العزوم المغناطيسية تبعاً لاتجاه مميز (anisotropie d'Ising). بالمقابل عندما تختار العزوم المغناطيسية مستوي سهل المغنطة (XY)؛ عندها يحصل انتظام على مسافة كبيرة، لكن المغنطة الكلية ستكون معدومة (structure en vortex).

لانتوقع انتظاماً مغنطيسياً على مسافات كبيرة في المركبات أحادية الأبعاد، أي في السلاسل المعزولة.

تصل مسافة الارتباط في مركب مغنطيس إلى اللانهاية عند درجة الحرارة الحرجة، ويتمتع عندها المركب بمغنطة ذاتية أو تلقائية من المحتمل أن يحتفظ بها المركب دائماً. وما يؤكد هذه الخاصية في المركبات الأنيزوتروبية، هو ظهور حلقة الإبطاء (Cycle d'hystérésis) تحت الدرجة الحرجة  $T_c$ .

على ضوء ما تقدم أصبح الهدف هو تحضير مغناط جديدة، تتمتع بارتخاء مغنطة بطيء مثل الجزيئات المعزولة التي تدعى حالياً بـ Single-Molecule Magnet (أو اختصاراً SMM)، والسلاسل المعزولة، اختصاراً SCM (Single Chain Magnet). وأهم ما يُميز هذه الجزيئات:

- احتواؤها على عناصر بعزوم مغنطيسية غير معدومة.
  - تمتعها بالأنيزوتروبية.
  - أن تكون التأثيرات المتبادلة بين العزوم المغنطيسية قوية جداً (سلوك الفيرومغنطيسية أو الفيرومغنطيسية بحيث لا تتعدم فيها المغنطة الناتجة).
  - لا يحصل بالضرورة انتظام مغنطيسي على مسافة كبيرة.
- تظهر هذه المركبات حلقة الإبطاء المعروفة، ولكن على العكس من المغناط العادية؛ فإن المغنطة المتبقية تتناقص مع الزمن حتى تتعدم عند زمن معين يتعلق بالحرارة.

### النتائج والمناقشة

#### للمعقد الأول $[Mn_4(hmp)_6(H_2O)_2(NO_3)_2](NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$

بينت دراسة طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء IR الفرق الواضح بين طيف امتصاص معقد المنغنيز بالمقارنة بطيف المرتبطة (جدول 2)، حيث تظهر قمة امتصاص جديدة عند  $1384\text{ cm}^{-1}$  التي تدل على مرتبطة النترات، التي لم تكن موجودة في المرتبطة، فضلاً عن أن العصابات C-H قد اختفت تحت عصابة الهيدروكسيل العريضة  $3433\text{ cm}^{-1}$  في المعقد، كما انخفضت الشدات الموافقة لبعض العصابات التي كانت موجودة في المرتبطة C=C، مع حدوث الانزياحات. وقد أظهر طيف الامتصاص والتحليل العنصري التطابق التام مع وجود طور واحد يتناسب والصيغة الإجمالية المبينة مع الدراسة البلورية وتتطابق أكثر مما هي عليه الحال في الصيغة المعروفة في الأدبيات العلمية التي نوهنا عنها في سياق هذا البحث [36] كما أن النسبة: C/N المحسوبة والتجريبية متقاربتان.

كذلك قادت الدراسة المغناطيسية إلى قياس الجداء  $\chi.T = C$  مقدراً بـ  $cm^3.K. mol^{-1}$  بتابعية الحرارة، وتبين لنا بأنه يصل إلى أعلى قيمة له، نحو  $40cm^3.K. mol^{-1}$  عند الدرجة 3K (درجة منخفضة)، ثم يتناقص قليلاً. تتفق قيمة الجداء  $\chi.T$  (نحو  $15 cm^3.K. mol^{-1}$  لكن عند الدرجة المرتفعة 300 K) مع ثابت كوري المنتظر، والموافق لـ  $S=5/2$  في حالة أيونين من المنغنيز الثنائي، والموافق لـ  $S=2$  في حالة أيونين من المنغنيز الثلاثي، وهذا يتفق أيضاً مع ما وجدناه في الأدبيات العلمية [36 و 26 و 38 و 39]، مع العلم أن القيمة العظمى المنتظرة لهذا الجداء عند الدرجة المنخفضة، لأجل سبين كلي مماثل وعند قيمة ثابت لاندي تساوي 2؛ هي نحو  $46 cm^3.K. mol^{-1}$ ، وهي متطابقة -إلى حد ما- مع القيمة الناتجة في قياساتنا وهي  $40cm^3.K. mol^{-1}$  عند الدرجة المنخفضة من الحرارة 3K.

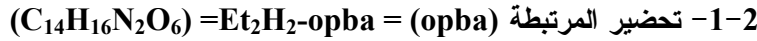
استخدمنا المؤثر الهاملتوني  $H = -2J_{bb}(S_1.S_3) - 2J_{wb}\{(S_2 + S_4).(S_1+S_3)\}$  لحساب  $J_{wb}/K_B$  لتساوي نحو 0.85K وحساب  $J_{bb}/K_B$  وتساوي نحو 7K، إذ  $S_1$  يرمز لسبين الأيون الأول من المنغنيز الثلاثي و  $S_3$  لسبين الأيون الثاني ولهما القيمة نفسها 2، وكذلك نرمز لسبين الأيون الأول من المنغنيز الثنائي بـ  $S_2$  ولسبين الأيون الثاني بـ  $S_4$  ولهما القيمة 5/2.

يمكننا تفسير ارتفاع هذا الجداء وانخفاضه بوجود تأثيرات مغناطيسية متبادلة (عند الدرجات المنخفضة جداً) من النوع الفيرومغناطيسية بين مراكز الأيونات المعدنية (بين أيونات المنغنيز الثلاثي وبين أيونات المنغنيز الثنائي من جهة أولى يرمز لها بـ  $J_{wb}$ )، وبين أيونات المنغنيز الثلاثي فيما بينها من جهة ثانية يرمز لها بـ  $J_{bb}$ )؛ حيث تعطي سبيناً كلياً  $S_T=9$  كما أن قيم التأثيرات المتبادلة في كل مركب ( $J_{bb}$ ) أعلى بكثير من  $J_{wb}$ .

نستنتج أن هذا المركب يسلك سلوك الجزيء المغناطيس عند الدرجات المنخفضة من الحرارة.

## 2- تحضير المعقد الثاني $Li_2Cu(opba).3H_2O$

قمنا بتحضير هذا المعقد على مرحلتين [17 و 40]: الأولى تحضير المرتبطة (opba)، والثانية، بتفاعلها مع أحد أملاح النحاس الثنائي:

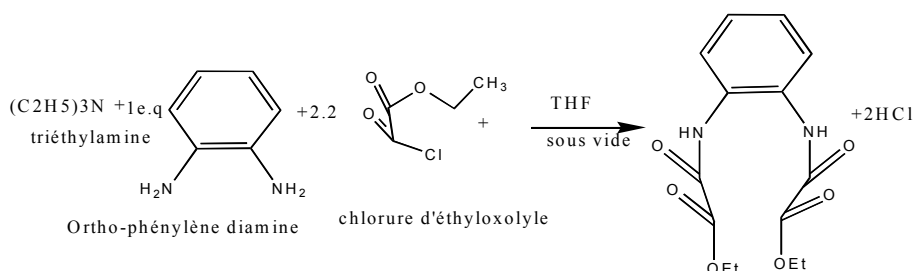


يشير هذا الرمز إلى:

$Et_2H_2-opba = benzène-1,2-bisoxamate \text{ de diéthyle } (Et_2H_2-opba \text{ M.M.:} 308,3)$   
لما كانت هذه المرتبطة غير متوافرة تجارياً، قمنا بتحضيرها في المخبر وفق طريقة العمل الآتية:

حضرنا محلولاً من Ortho-phénylènediamine، 3.46 غ أو ما يعادل 31.2 ميلي مول، (الكتلة الجزيئية 108.14 M.M غ/مول، ACROS) في 150 مل من المذيب رباعي هيدروفوران (THF(Tétrahydroforane)، ثم أضفنا 7.5 مل من كلوريد إيثيل أكسواليل (chlorure d'éthyloxalyle) الكتلة الجزيئية 136.53 غ/مول، والكثافة  $d=1.22$  مع التحريك المغنطيسي المستمر، وبوجود ثلاثي إيثيل الأمين triéthylamine  $(C_2H_5)_3N$  كمحل، ثم سخن المزيج تسخيناً مرتداً مدة ساعة، ثم التبريد والترشيع، تلاه عملية التبخير، باستخدام المبخر الدوار تحت ضغط مخفف للتخلص من THF، وبعدها حصلنا على محلول زيتي القوام، أضيفت كمية كافية من الماء المقطر تحت تأثير الاهتزازات فوق الصوتية، للحصول في النهاية على راسب أبيض. تم غسله أولاً بالماء مرات عديدة، للتخلص من الحمض المتشكل، ثم بقليل من الإيثر، ثم ترك بالمجفف إلى حين الاستعمال.

تمثل المعادلة التالية التفاعل الحاصل:



## 2-2 - التحليل العنصري للمرتبطة الناتجة بالصيغة الإجمالية $C_{14}H_{16}N_2O_6$ :

لخصنا نتائج تحليل العناصر باستثناء الأكسجين في الجدول (3) الكتلة الجزيئية (M.M.:308,3):

الجدول (3) التحليل العنصري للمرتبطة  $C_{14}H_{16}N_2O_6$

العنصر	القيمة المحسوبة %	القيمة التجريبية %
C	54.50	53.77
H	5.19	5.31
N	9.08	8.95

## 2-3- التحليل باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة $Et_2H_2-opba$

يبين الجدول (4) أهم قمم أو عصابات الامتصاص الموافقة للاهتزازات الحاصلة للروابط المضاعفة كربون=كربون، وكربون = أكسجين، وللرابطة بين هيدروجين - آزوت، والروابط الأخرى:

الجدول (4) أهم عصابات الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمرتبطة Et<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-opba

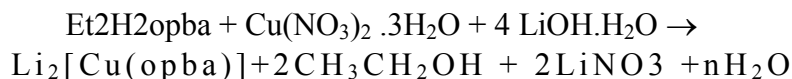
العصابة	الامتصاص cm <sup>-1</sup> في المرتبطة	الزمرة
1	3260	N-H
2	3051-2938	C-H العطرية
3	2907	C-H الأليفاتية
4	1759-1741-1687	C=O
5	1595	C=C العطرية

3- اصطناع المعقد Li<sub>2</sub>Cu(opba).3H<sub>2</sub>O

قمنا باستخدام هيدروكسيد الليثيوم على العكس مما رأيناه في الأدبيات العلمية [17 و 40 و 41]، ولأسبابنا أن نصف القطر الأيوني لهذا العنصر متناه في الصغر لعل ذلك يساعد على تشكل المعقد جيداً من جهة أولى، واستقراره من جهة ثانية:

وضعنا 2غ = 6.48 ميلي مول من المرتبطة المحضرة في الفقرة (2-1) في بيشر يحتوي 60 مل من مزيج حجمي واحد ماء إلى 9 إيثانول، على شكل معلق، أضفنا إليه 1.088غ = 26 ميلي مول من هيدروكسيد الليثيوم النقي (ACROS organics) LiOH.H<sub>2</sub>O مذاباً في 45 مل ماءً مقطراً. سخنا المزيج مع التحريك المغنطيسي المستمر مدة 30 دقيقة عند درجة حرارة نحو 70 مئوية. أضفنا بعد ذلك 1.55غ = 6.48 ميلي مول من نترات النحاس النقية (ACROS organics) Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O على شكل محلول في الماء المقطر. عندما أصبح المحلول غامقاً، تم ترشيحه وتركه مدة 24 ساعة، إذ تشكل المعقد بلون رمادي مزرق، رشح وغسل بالغول الإيثيلي، وترك حتى الجفاف التام ليصبح جاهزاً للدراسة والتحليل.

نعبر عن التفاعل الكيماوي بالمعادلة الآتية:



أول ما قمنا به هو معرفة ذوبان هذا المعقد في بعض المذيبات العضوية، فهو غير ذواب في الأسيتو نتريل ولكنه ذواب في الـ DMF ثنائي ميثيل فورم أميد (Dimethylformamide)، وكذلك في الماء.

يوضح الشكل (2) بنية المعقد المربعة المستوية، حيث يرتبط النحاس (أزرق غامق)، بذرتي أزوت (أزرق فاتح)، وبذرتي أكسجين (أحمر)، من خلال مواقع التساند الموجودة في المرتبطة.



الشكل (2) البنية الداخلية لمعقد النحاس  $[Cu(opba)]^{2-}$

3-1 التحليل العنصري لمعقد النحاس بصيغته الإجمالية:



لخصت نتائج تحليل العناصر باستثناء الأكسجين في الجدول (5)، علماً بأن (M.M=379.58):

الجدول (5) التحليل العنصري لمعقد النحاس

العنصر	القيمة المحسوبة%	القيمة التجريبية%
C	31.61	31.30
H	2.63	2.96
N	7.37	7.10
Cu	16.70	17.10
Li بطريقة اللهب	3.66	3.45

3-2 التحليل باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس

نبيّن فيما يلي معظم قيم عصابات الامتصاص الموجودة، مع ملاحظة الانزياح الحاصل في قيم الامتصاص عن مواقعها عند تشكيل هذا المعقد، بالمقارنة بما رأيناه في قمم الامتصاص في المرتبطة.

IR  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>): 3383, {1643, 1611, (C=O)}, 1472, 879, 764, 563, 456, 404

3-3 القياسات المغناطيسية لمعقد النحاس

كانت البنية  $[Cu(opba)]^{2-}$  محور كثير من الدراسات [17 و 40 و 41] كما هي الآن بالنسبة إلينا، ولا سيما وجود الأوكسامات التي تسمح بالتجسير مع العديد من العناصر الانتقالية، وعناصر الأثرية النادرة؛ وعليه لم تختلف دراستنا المغناطيسية كثيراً عن غيرنا؛ ولا سيما أن أيون النحاس الثنائي يتمتع ببنية إلكترونية  $d^9$ ، وبسبين كلي  $S=1/2$ ، وبعزم مغناطيسي ضعيف، حيث تخضع التأثيرات المتبادلة للعزوم المغناطيسية لكل أيون نحاس ثنائي بتأثير حقل مغناطيسي خارجي إلى مؤثر زيمان (Zeeman) الهاملتوني:

$$H_{zeeman} = g \beta S.H$$



يمكن أن نستنتج في حالة غياب التأثيرات المغناطيسية المتبادلة؛ حالة ما يدعى بالسبين الوحيد، ونعبر عندها عن الجداء سالف الذكر  $\chi . T$  بالمعادلة الآتية:

$$\chi . T = N \beta g^2 S(S+1)/3k = g^2 S(S+1)/8 \text{ cm}^3 . \text{K} . \text{mol}^{-1}$$

تبين لنا أن ثابت لاندي أعلى من 2، إذ نفسر ذلك بوجود تزاوج روسل - ساندرز (سبين - مدار) من المرتبة الثانية، كما تبين أن  $(\chi . T)_{\text{Cu}} = 0.45 \text{ cm}^3 . \text{K} . \text{mol}^{-1}$ ، وهذه القيمة متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية المنوه عنها في الأدبيات العلمية في حالة مركبات النحاس الثنائي [41].

### النتائج والمناقشة

#### للمعقد الثاني (معقد النحاس $(\text{Li}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O})$ )

بينت دراستنا للتحليل العنصري للمرتبطة  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{-opba}$  ومعقد النحاس  $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{opba}).3\text{H}_2\text{O}$  تطابق النتائج التجريبية مع تلك المحسوبة من الصيغة الكيماوية. كما بينت دراستنا لطيف الأشعة تحت الحمراء بالمقارنة بين عصابات الامتصاص في المعقد والمرتبطة وجود انزياحات واضحة، بما يتعلق بمجموعات الارتباط  $\text{C}=\text{O}$  و  $\text{N}-\text{H}$ ، مما يدل تماماً على وجود الارتباط في المعقد. يمكن تعليل انزياح العصابات المميزة للمركب نحو الأعداد الموجبة الأدنى، بسبب ضعف الروابط نتيجة ارتباطها بتشكيل معقد النحاس.

وعلى صعيد الدراسة المغناطيسية؛ يكفي أن نطبق القانون التقليدي المعروف لحساب العزم المغناطيسي على أساس السبين الوحيد الذي يتميز به النحاس الثنائي  $M = \sqrt{n(n+2)}$ ؛ لنجد أن هذه القيمة منخفضة جداً بالمقارنة بقيمة العزم على أساس تزاوج سبين - مدار كما في المعقدات التي تجمع الحديد الثنائي مع الثلاثي [42]، وفي الحالتين فإن هذا المعقد يتمتع بمغناطيسية باراً.

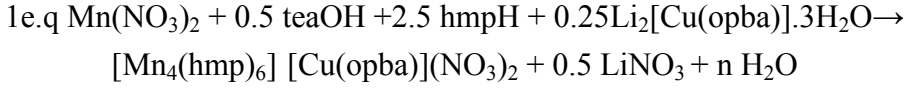
#### 4- تحضير معقد السلاسل المغناطيسية، كنتاج تفاعل بين الجزئيات المغناطيسية: أيون معقد النحاس $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ وأيون معقد المنغنيز $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6]^{4+}$

يعدُّ هذا المعقد من المعقدات متعددة أو كثيرة النوى التي كانت ومازالت الشغل الشاغل للعديد من البحوث في مجال السلاسل أو الجزئيات المغناطيسية، فدرس مثلاً جورنو وكولان [20] عائلة المنغنيز الثنائي والنحاس الثنائي، وكذلك درس إيميليو باردو وزملائهم [43] عائلة مشابهة، ولكن باستبدال المنغنيز الثنائي بعناصر انتقالية (نيكل، حديد، كوبالت)، [18 و 19 و 44]. ولكن لم يدرس أحد؛ الربط بين معقد النحاس الثنائي ومعقد المنغنيز الذي يحتوي وبأن واحد على منغنيز ثنائي وثلاثي، وهذا ما سأوضحه هنا.

### طريقة تحضير معقد السلاسل المغنطيسية

لجاناً هنا إلى طريقتين مختلفتين:

الطريقة غير المباشرة وهي الانطلاق من المواد الأولية اللازمة لتشكيل معقد المنغنيز مع معقد النحاس باتخاذ المكافئات (e.q) ذاتها للمحافظة على تكافؤ القلب  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$  من جهة أولى، وتكافؤ  $[Cu(opba)]^{2+}$  من جهة أخرى، وباستخدام رموز المرتبطات المنوه عنها سابقاً، وباستخدام الطريقة ذاتها المتبعة لتحضير معقد المنغنيز وفقاً للتصور الآتي:

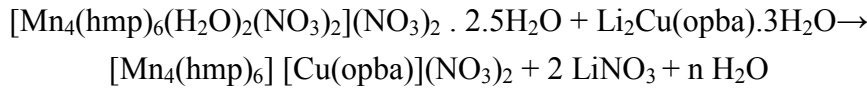


تم ذلك بأخذ 0.250 غ من نترات المنغنيز اللامائية، وإذابتها إذابة تامة في 10 مل من محلول أسيتونتريل ( $CH_3CN$ )، ثم أضفنا 0.381 غ = 0.337 مل = 337 ميكرو لتر من المرتبطة hmpH مع التحريك، وبعد 15 دقيقة أضفنا 0.103 غ = 0.500 مل = 500 ميكرو لتر من الأساس teaOH، مع التحريك المستمر، وبعد ساعة؛ أضفنا 0.133 غ من معقد النحاس مع التحريك المغنطيسي المستمر. تجدر الإشارة إلى أن هذا المعقد ضعيف الذوبان في محلول الأسيتيل أسيتون. تشكل بعد دقائق راسب بلون أسود، تم ترشيحه وتحفيقه للدراسة.

الطريقة المباشرة بمزج المعقدين في مذيب مناسب:

أخذنا مكافئاً من كل معقد وفق المعادلة البسيطة الآتية (0.200 غ من معقد النحاس، و0.600 غ من معقد المنغنيز)، مع الإشارة إلى أن جزيئات الماء، قد تكون كلها، جزيئات إمامة، أو جزءاً منها، ولذلك أبقيتها كـ n جزيئة مؤقتاً، ريثما يتسنى لنا الحصول على بلورة أحادية، وقد اتبعنا طرائق تبلور متنوعة (سأشير إلى بعض منها)؛ ومازلنا بالانتظار لأن ذلك يأخذ أياماً، وأحياناً أشهر للحصول على بلورات أحادية، لتقدمها إلى مخبر البلورات في جامعة باريس السادسة.

يمكن تمثيل التفاعل الكيماوي تجاوزاً، بغض النظر عن عدد جزيئات الماء التي تحددت بالتحليل العنصري بـ 6 جزيئات، وكذلك عن الصيغة النهائية للمعقد لأن تحديد الصيغة، يتوقف كما هو معروف على عدة عوامل أهمها دراسة أشعة X على بلورة أحادية وهذا ماسنفعله في نشرة لاحقة، والتحليل العنصري، والدراسة المغنطيسية وذلك على النحو الآتي:

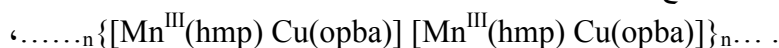


وجدنا بعد التجريب على عدة مذيبات؛ أن مذيب الـDMF هو المذيب الذي تلائم مع كلا المعقدين، مع أنه ليس الأفضل بين المذيبات التي نوهنا عنها مثل الماء والأسيتو نتريل والأستيل أسيتون وثنائي ميثيل سلفوأكسيد والإيثانول (إذ نبحت دائما عن المذيب المناسب والقابل للتطاير بسهولة لإنجاز البلورة بسهولة)، ولكن هذه هي طبيعة الأشياء، ولذلك أذينا الكمية المطلوبة، من المعقدين كل في بيشر منفصل، في هذا المذيب إذابة كاملة بالاستعانة بجهاز الأمواج فوق الصوتية، ثم أضفنا معقد المنغنيز فوق معقد النحاس، وليس العكس، لأسباب تتعلق بثباتية كل معقد، وباستقراره. وتشكل راسب أسود على غرار ما وجدناه في الطريقة الأولى، ولكن بمرود أفضل يصل إلى 75%. تم اتباع ما سبق بالحصول على مسحوق جاف للدراسة والتحليل.

أما طريقة التبلور التي اتبعناها فتعتمد على طريقة الانتشار (diffusion)، باستخدام عدة أنابيب على هيئة حرف H، بأقطار وحجوم مختلفة. وضعت في إحدى الجهتين، 50 غ من معقد النحاس مذاباً في 10 مل من محلول الـDMF، وفي الجهة الثانية، 148 غ من معقد المنغنيز مذاباً أيضاً في كمية مماثلة من المذيب ذاته، ثم أكملنا الطرفين، ببطء شديد، بهذا المذيب، حتى التلاقي وتركنا الأنابيب للمتابعة، وحين تحين فرصة التبلور، سنقوم بإتمام العمل ونشره بمقال خاص بدراسة البنية البلورية.

#### 4-1 التحليل العنصري لمعقد السلاسل المغنطيسية

إن النتائج التجريبية للتحليل العنصري، والدراسة المغنطيسية، أدت إلى التوزيع المناسب للمعقد الجديد، وفق الصيغة الكيماوية التالية، بوجود ست جزيئات ماء، وإن كنا قد وضعنا تصوراً مغايراً لذلك في المعادلة السابقة، إذ يكفي أن نفكك الناتج السابق ليعطي التصور الجديد مع بعض التعديلات:



(بوزن جزيئي M.M=583.54g/mol)

لخصنا نتائج تحليل العناصر باستثناء الأكسجين في الجدول (6).

#### الجدول (6) التحليل العنصري للمعقد الجديد

العنصر	القيمة المحسوبة%	القيمة التجريبية%
C	32.90	32.16
H	3.94	3.65
N	7.20	7.62
Mn	9.41	9.15
Cu	10.89	10.55

#### 2-4 التحليل باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد السلاسل المغنطيسية

حصلنا على نتائج متماثلة باستخدام الطريقتين في أثناء تحضير المعقد الجديد، ونلخص أهم قيم عصابات الامتصاص الناتجة:

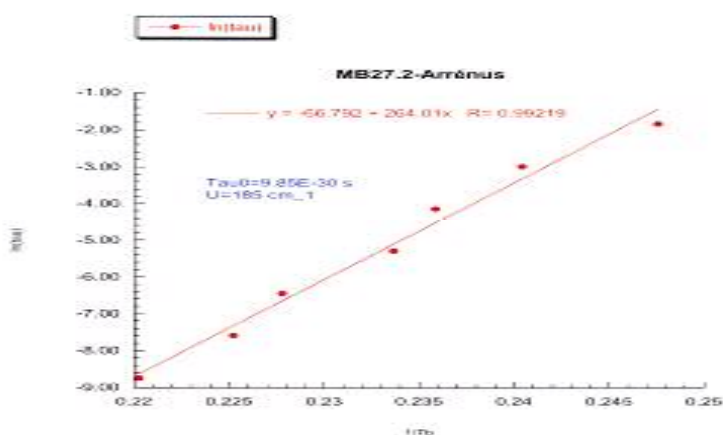
$$\text{IR } \sigma (\text{cm}^{-1}): 3433(\text{N-H}), (1656, 1603, \text{C}=\text{C})$$

يلاحظ انزياح عصابتي الكربونيل عند  $1656 \text{ cm}^{-1}$  وعند  $1603 \text{ cm}^{-1}$ ، نحو الأعداد الموجبة الأدنى بسبب ضعفها نظراً إلى ارتباطها بتشكيل المعقد الجديد.

#### 3-4 القياسات المغنطيسية لمعقد السلاسل المغنطيسية

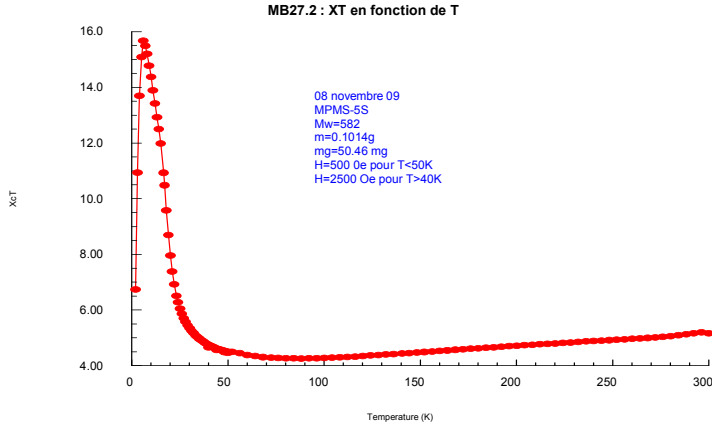
تظهر لنا الدراسة المغنطيسية ممثلة بالأشكال (3 و 4 و 5 و 6 و 7 و 8) عدة ظواهر نبين أهمها:

1- نبين على الشكل (3) تغيرات اللوغاريتم النييري لزمن الارتخاء  $\text{Ln}\tau$  ( $\tau$  أو  $\text{Tau}$ ) بتابعية  $1/T_B$ ، الذي نشق منه قيمة  $\Delta_A$  أو قيمة  $U_{\text{eff}}$  المساوية لـ  $185 \text{ cm}^{-1}$ ، بالإضافة إلى قيمة ( $\text{Tau } \tau$ ).



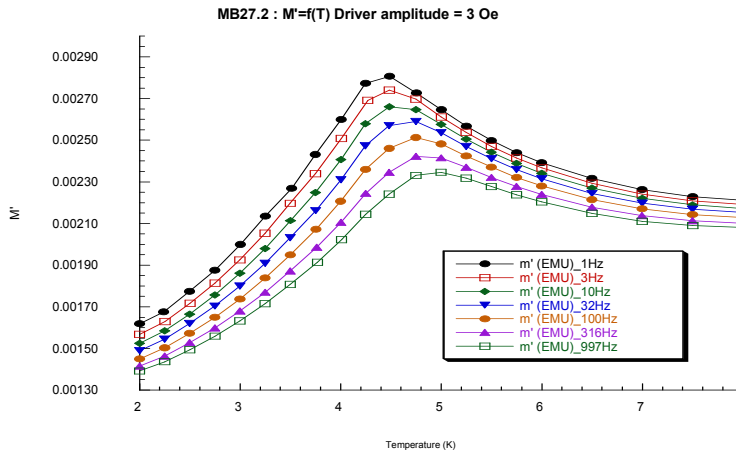
الشكل (3) تغيرات اللوغاريتم النييري لزمن الارتخاء  $\text{Ln}\tau$  ( $\tau$  أو  $\text{Tau}$ ) بتابعية  $1/T_B$

2- يظهر الشكل (4) تغيرات  $\chi.T$  بتابعية الحرارة المطلقة، ويبين تناقص الجداء  $\chi.T$  بدءاً من  $5.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  عند الدرجة 300 كلفن، مرتفعاً إلى قمة تصل نحو  $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ، ثم يعود ليتناقص إلى 6.5، وهذه ظاهرة الفيريمغنطيسية، وهذا يقود إلى الاعتقاد بأن المعقد الجديد يتمتع بفيريمغنطيسية، وإن كانت قيم هذا الجداء ضعيفة، بالمقارنة بالمعقد الأصلي  $[\text{Mn}_4(\text{hmp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ . كما أسلفنا في الصفحة العاشرة مما يدل على صغر قيمة ثابت كوري.

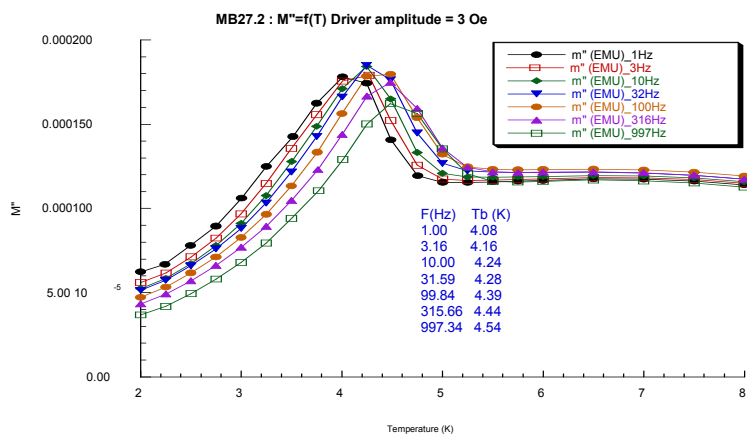


الشكل (4) تغيرات  $\chi.T$  بتابعة الحرارة المطلقة

3- كما نستنتج من الشكلين (5 و 6) أن القيمة العظمى للتأثرية  $\chi''$  المركبة الحقيقية للتأثرية المتناوبة  $\chi''_{AC}$  و  $\chi''$  المركبة التخيلية للتأثرية المتناوبة أو  $M''$ ، مستقلة عن الحرارة باختلاف التردد (من 1 إلى 997.34 هرتز).

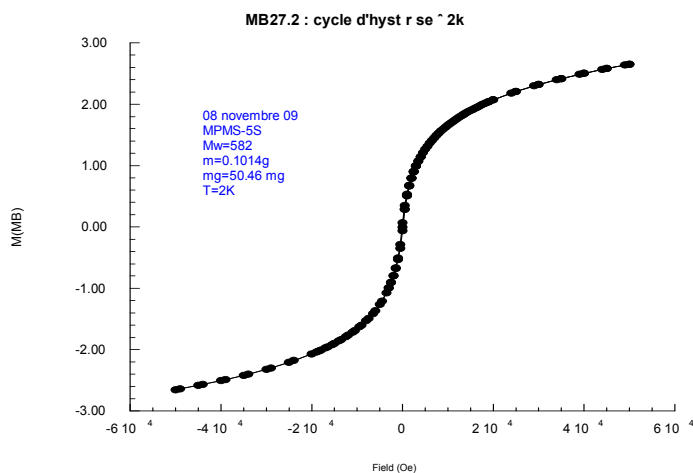


الشكل (5) القيمة العظمى للتأثرية  $\chi''$  أو  $M''$  المركبة الحقيقية للتأثرية المتناوبة  $\chi''_{AC}$

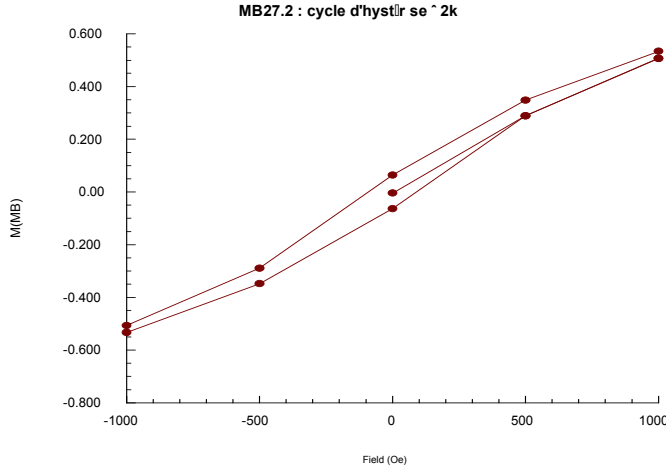


الشكل (6) القيمة العظمى للتأثرية  $\chi''$  المركبة التخيلية للتأثرية المتناوبة  $\chi_{AC}$  أو  $M''$

4- هذا ويبين الشكل (7) تغيرات المغنطة بتابعة الحقل المغناطيسي لملاحظة ظاهرة الإبطاء، إذ لم نلاحظها إلا بتكبير الصورة على الشكل (8)، حيث تمت ملاحظتها وهي ضعيفة جداً.



الشكل (7) تغيرات المغنطة بتابعة الحقل المغناطيسي (حلقة الإبطاء)



الشكل (8) تكبير لملاحظة حلقة الإبطاء

### النتائج والمناقشة

دلّت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء، إلى اختفاء قمة الامتصاص للنترات التي كانت موجودة عن  $1384\text{cm}^{-1}$ ، وبالمقابل ظهرت قمم امتصاص جديدة، لانتشبه طيف معقد النحاس، ولا تشبه أيضاً طيف معقد المنغيز، مما يشير إلى أن أيون النترات لم يعد يشكل أية رابطة مع أيون المنغيز II و III. وقد تم تحليل انزياح عصاباتي الكربونيل عند  $1656\text{cm}^{-1}$  وعند  $1603\text{cm}^{-1}$ ، نحو الأعداد الموجبة الأدنى بسبب ضعفها نظراً إلى ارتباطها بتشكيل المعقد الجديد. وهذا يعني من حيث المبدأ ظهور طور جديد، دلّت عليه دراسة التحليل العنصري، وسنبرهن على وجوده من خلال الدراسة المغنطيسية.

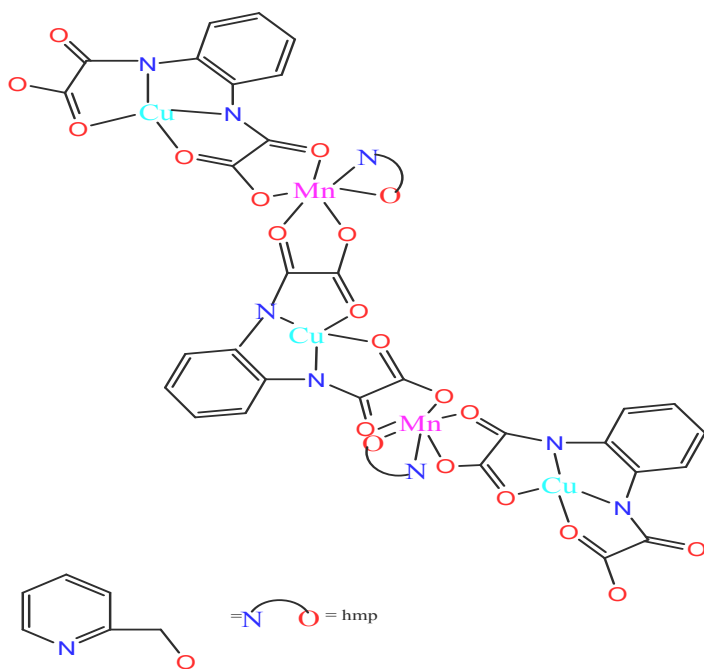
1- إن استقلالية القيمة العظمى للجداء  $\chi.T$  عن الحرارة؛ يدعو إلى الاعتقاد بوجود سلسلة مغنطيسية (SCM)، وليس جزيئاً مغنطيسياً (SMM) أو حتى بوجود ما يدعى بـ (Verre de Spin) بزجاج السبين [41]، ولاسيما أن تطبيق قانون أرينوس المنوه عنه في الصفحة التاسعة (  $\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta_A / k_B T)$  ) والمبين على الشكل (3)، والمطبق على مركبات بزمين وحيد لارتقاء المغنطة، يقود هنا إلى زمن متناه في الصغر وأقل من  $\tau_0 = 10^{-13}\text{ s}$  حسب من هذه العلاقة، إذ تساوي  $264\text{k.cm}^{-1}$  ومن ثم فإن  $\Delta_A$  تساوي  $185\text{cm}^{-1}$  على أساس أن معامل الارتباط يساوي 0.7، مما ينفي إمكانية تطبيق هذا القانون هنا. يمكن أن نفسر هذه الديناميكية بعدة أسباب: مفعول النفق، ووجود جزيئات مختلفة من الناحية الكيميائية، ووجود عدة أشكال من التأثيرات المتبادلة ما بين الجزيئات.

2- تؤدي نتيجة هذه التأثيرات حكماً إلى تغيرات أكيدة في السلوك المغنطيسي للمعقد الجديد بالمقارنة بالمعقدتين المشكلين له، أي يوجد تأثير متبادل بين السلاسل المختلفة على طول السلسلة، مما يؤدي إلى طول ارتباطيٍّ أو إلى أبعاد غير منتظمة في المجالات، ومتغيرة مع الحرارة، وهذا ما يتفق تماماً مع ما ورد في المقدمة.

نستنتج إذاً أن سلوك هذا المعقد لا يتعدى كونه سلوك سلسلة مغنطيسية (SCM)، أي وجود ما يدعى بزجاج - السبين الذي يعود غالباً إلى وجود فوضى في الترتيب أو إلى تأثيرات مغنطيسية J تنافسية، وهذا ما تبين في سلوك هذا المعقد لدى دراسة حلقة الإبطاء بمفعول ذاكرة صغير جداً، وبذلك نعتقد بوجود تحول المنغيز الثنائي إلى  $Mn^{III}hmp$  أو افتراضاً إلى تحول المعقد إلى الشكل:



وهذا مانبيته في الشكل (9) الذي يبين صورة الارتباط بين معقد النحاس ومعقد المنغيز لتشكل هذه السلاسل.



الشكل (9) البنية المقترحة للمعقد الجديد الذي يجمع معقدي النحاس الثنائي والمنغيز  $Mn_4$



## الاستنتاجات والتوصيات

توصلنا في هذا البحث إلى اختيار القلب أو الوحدة الأساسية  $[Mn_4(hmp)_6]^{4+}$  ومزجه مع القلب  $[Cu(opba)]^{2+}$  كمركز انطلاق للعديد من الدراسات، وبرهنا من خلال دراسة التحليل العنصري والأشعة تحت الحمراء، والدراسة المغناطيسية؛ على التوافق التام بين ما توصلنا إليه وما جاء في الأدبيات العلمية على الرغم من اختيارنا طريقاً مغايراً، ثم ربطت بين هذين المعقدين، للحصول على معقد جديد مختلف عنهما، وبناتظار الحصول على بلورة أحادية بمساح حثيثة؛ باستخدام طرائق بلورة مختلفة وباستخدام مذيبات متنوعة تساعد أكثر على عملية البلورة.

مما تقدم نؤكد أن سلوك المعقد الجديد يتمتع بسلوك السلاسل المغناطيسية، التي لاحظناها في العديد من الدراسات، [7, 4645].

وسنبين في نشرات لاحقة ما توصلنا إليه، باتخاذ معقد النحاس منطلقاً لتشكيل معقدات ثنائية النوى مع معقد الغادولونيوم من عناصر الأثرية النادرة على غرار كثير من الدراسات ثنائية النوى نيكيل ونحاس وغير ذلك [48]، وكذلك باستخدام معقدات المنغنيز  $Mn_6$  وتجسيروها مع معقدات أخرى.

وأخيراً مهما كانت طبيعة الارتباط في البنية البلورية، فإن ذلك لن يغير أبداً من السلوك المغناطيسي المنوه عنه آنفاً.

ملحق بمعامل تصحيح بين الجملة السغوية (c.g.s) والجملة العالمية

(SI=Systeme international)

معامل تصحيح	SI	c.g.s	
$10^3/4\pi \cdot Am^{-1} Oe^{-1}$	$Am^{-1}$	أورستد (Oe)	الحقل المغناطيسي
$10^{-4}(TG^{-1})$	تسلا (T)	غوص (G)	حقل التحريض المغناطيسي
$10^{-3} (A m^2 \cdot Oe^{-1} \cdot cm^{-3})$	$A m^2 \cdot mol^{-1}$	$Oe cm^3 \cdot mol^{-1}$	المغطة المولارية
$4\pi \cdot 10^{-6}(m^3 \cdot cm^{-3})$	$m^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	التأثرية المولارية $\chi_M$

$$1N\beta = 5584.9389 cm^3 \cdot G \cdot mol^{-1} \quad k, Boltzmann = 1.38 \cdot 10^{-23}, J \cdot K^{-1} = 0.695 cm^{-1} \cdot k^{-1}$$

## المراجع REFERENCES

1. T.Lis, *Acta Crystallogr.Sect.B*, 36, 1980, 2042.
2. P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K.Folting, H. R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1988, 8537.
3. Caneshi, D. Gatteschi, R.Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1991, 5873.
4. Caneshi, D. Gatteschi, N. Laliofi, C. Sangrigorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vidigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novqk, *Angew. Chem.Int. Ed.*, 40, 2001. 1760.
5. R. Sessoli, H. -L. Tsai, A. R. Schqke, S. Wqng, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1993, 1804.
6. L. Lecren, Y. G. Li, W. Wernsdorfer, O. Rubeau, H. Miyasaka, R. Clerac, *Inorg. Chem. Comm*, 8, 2005, 626.
7. S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, 2365.
8. S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H.- L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 118,1996, 7746.
9. H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamaashita, R. Clerac, *Chem. Euro. J.*, 11, 2005, 1592.
10. C. Boskovic, R. Bircher, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. U. Gudel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A. -L.Barra, E. Khatsko, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 2003, 14046.
11. M. Murugesu, M. Habrch, W. Wernsdorfer, K. A. Aboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, 4766.
12. E.- C. Yang, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R. M. Isidro, G. -D. Lu. S. Awilson, A.. L. Rheingold, H. Ishimoto, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 45, 2006, 529.
13. M.Moragues-Canovas, M. Helliwell, L. Ricard, E. Riviere, W. Wernsdorfer, T. Mallah, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 2219.
14. L. Lecren, O. Roubeau, C. Coulon, Y-Guang Li, X. F. Lgoff, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2005, 17363.
15. H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. F Ujisaki, K. -I Sugiura, M. Yamashta, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2006, 3770.
16. J. Yoo, A.. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L. -C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg.Chem.* 40, 2001. 4604.
17. R. L. Oushoorn, *Thèse De Doctorat, Université Parisxi Orsay*; 1995.

18. B. Cervera, J. L. Sanz, M. J. Ibanez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R., Ruiz, X. Ottenwaelder, A., Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux, M. C. Munoz, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1998, 781.
19. R. Ruiz, C. S. -Barland, A. Aukauloo, Ea. -Mallart, Y. Journaux, J. Cano, M. C. Munoz, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1998, 745.
20. J. Colin, Y. Journaux, C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/ Chemistry 4(2001) 207.
21. O. Kahn, La Recherche., 25, 1994, 262.
22. R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Novak, Nature, 365, 1993, 141.
23. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti. C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vinigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, Angewandte Chemie International Edition., 40, 2001, 1760.
24. R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. R. Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, Angewandte Chemie International Edition, 42, 2003, 1483.
25. E. Pardo, R. R. -Garcla, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. Novak, F. S. Delgado, C. R. -Perez, Chemistry – Aeuropean Journal, 13, 2007, 2054.
26. L. Lecren, Thèse De Doctorat, Université De Bordeaux I, 2006.
27. H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clerac, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2004, 707.
28. J. Yoo, W. Wernsdorfer, E.-C. Yang, M. Nakano, A. Rheingold, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 44, 2005, 3377.
29. E. K. Brechin, J. Yoo, M. Nakano, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, Chem. Commun., 1999, 783.
30. D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, Z. Sun, G. Aromi, Polyhedron, 20, 2001, 1479.
31. C.-I Yang, K.-H. Cheng, M. Nakano, G. -Hsiang Lee, H.-Lien Tsai Polyhedron 28 (2009) 1842–1851.
32. P. Sobczak, A. Barasin´Ski, A. Drzewin´ Ski, G. Kamieniarz, J. Klak, A. Bien´ Ko, J. Mrozin´ Ski. Polyhedron 28 (2009) 1838–1841.
33. W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys. 99, 2001, 118,
34. R. Inglis, L. F. Jones, C.J.Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin. Dalton Trans., 2009, 3403.
35. C. M. Zaleski, T. -C. Weing, C. D. -Samara, M. Alexiou, P. Kanakaraki, W. -Yhsieh, J. Kampf, J. E. P. -Hahn, V. L. Pecoraro, D. P. Kessissoglou., Inorg. Chem., 47, 2008, 6127.
36. M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Irie, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009, 9823.
37. K. Ikeda, M. Ohba, H. Okawa, Dalton Trans., 2001, 3119.
38. E. -C. Yang, N. Harden, W. Wernsdorfer, L. N. Zakharov, E. K. Brechin, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, Polyhedron, 22, 2003, 1857.

39. H. Hiaga, H. Miyasaka, K. Nakata, T. Kajiwara, S. Takaishi, Y. Oshima, H. Nojri, M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, **46**, 2007, 9661.
40. X. Ottenwaelder, *Thèse De Doctorat, Université Parisxi Orsay*, 2001.
41. Y. Filali *Thèse De Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie*, 2007.
42. R. S. Fishman, S. Okamoto, F. A. Reboredo *Polyhedron* **28** (2009) 1740–1745.
43. E. Pardo, R. R.- Garcia, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, 2008, 2780.
44. W. Wernsdorfer, N. E. Chakov, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 2005, 037203.
45. O. Kahn *Molecular Magnetism*; Wiley-Vch, New York, 1993.
46. G. Clavez, K. Bernot, O. Guilliou, C. Daiguebonne, A. Caneschi, N. Mahe, *Inorg. Chim. Acta* **361**(2008) 3997.
47. T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.* **48**, 2009, 807.
48. A. Okazawa, T. N. Ogami, T. Ishida, *Polyhedron*, **28**( 2009) 1917.