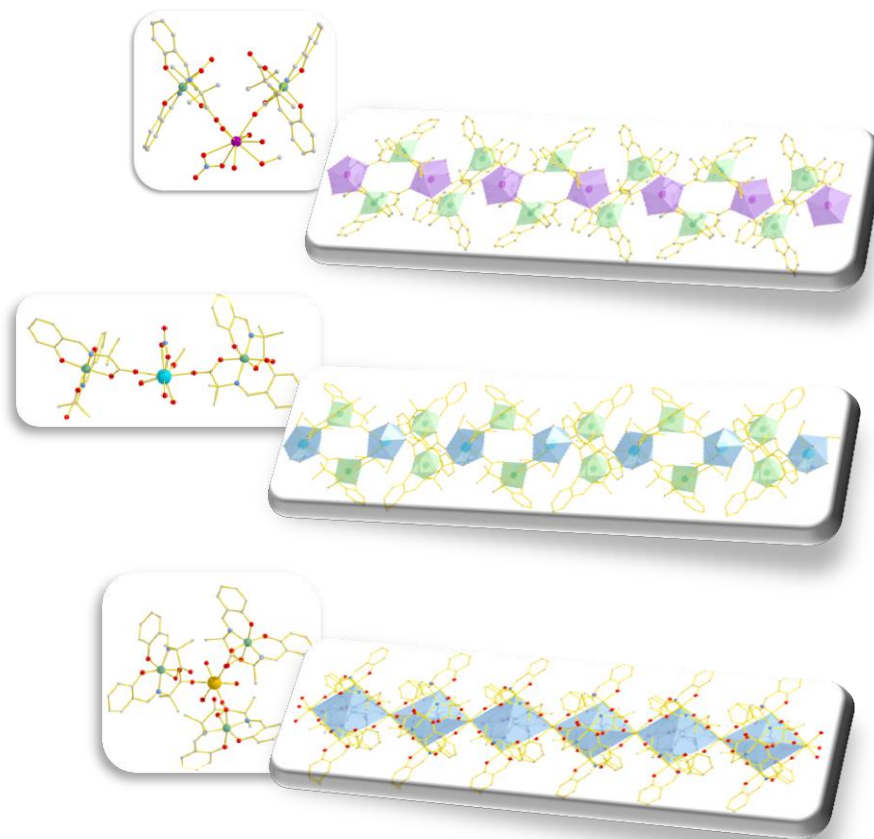




## Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

### Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ετερομεταλλικών Μονοδιάστατων Αλυσίδων Cr(III)/Ln(III) με Βάσεις Schiff του 2-αμινο-ισοβουτυρικού Οξέος



Κακαρώνη Ε. Φωτεινή

Επιβλέπων Καθηγητής: Μήλιος Ι. Κωνσταντίνος

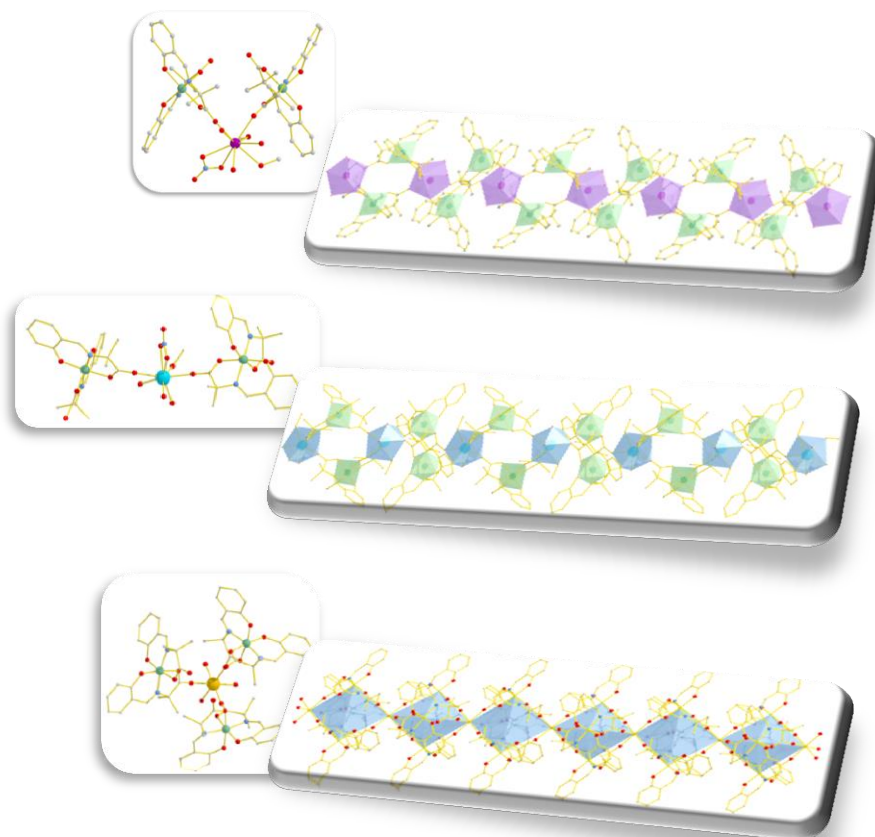
Ηράκλειο, 2015

UNIVERSITY OF CRETE  
SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
GENERAL PROGRAM OF GRADUATE STUDIES  
LABORATORY OF INORGANIC CHEMISTRY



## Master Thesis

# Synthesis, Characterization and studies of heterometallic 1D Chains Cr(III)/Ln(III) with Schiff bases of 2-amino-isobutyric acid



**Kakaroni E. Foteini**  
**Supervisor: Milios J. Constantinos**

**Heraklion 2015**

*Στην Οικογένειά μου*

*και*

*Σε όσους με έχουν στηρίξει μέχρι σήμερα . . .*

## Εξεταστική Επιτροπή

**Κωνσταντίνος Μήλιος**

Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

(Επιβλέπων)

**Κωνσταντίνος Δημάδης**

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

**Παντελής Τρικαλίτης**

Καθηγητής του Τμήματος Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία με θέμα Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ετερομεταλλικών Μονοδιάστατων Αλυσίδων Cr(III)/Ln(III) με Βάσεις Schiff του 2-αμινο-ισοβουτυρικού Οξέος, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος κατά το χρονικό διάστημα 2013-2015. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από ανθρώπους που γνώρισα και συνεργάστηκα μαζί τους, και με βοήθησαν να ολοκληρώσω αυτή τη διατριβή. Πρώτο απ' όλους θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Μήλιο, ο οποίος με εμπιστεύτηκε και με δέχτηκε στο εργαστήριο του, δίνοντάς μου την ευκαιρία να ασχοληθώ στην εργασία μου με ένα θέμα εξαιρετικού ενδιαφέροντος και σημασίας. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω για την συνεχή υποστήριξη, καθοδήγηση, υπομονή και άψογη συνεργασία, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του, όχι μόνο σε θέματα Χημείας αλλά και ζωής.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου, νέα και παλιά, για την αμέριστη βοήθειά τους και τις υπέροχες στιγμές που μοιραστήκαμε από την πρώτη στιγμή που μπήκα στο εργαστήριο. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου, τους οποίους θεωρώ οικογένειά μου, για την συμπαράστασή και βοήθειά τους σε όλους τους προβληματισμούς και τα άγχη που προέκυψαν όλα αυτά τα χρόνια, αλλά και για τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε μαζί καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσαν να είμαι φίλη τους.

Ευχαριστώ επίσης, θερμά τους καθηγητές κ. Κωνσταντίνο Δημάδη και κ. Παντελή Τρικαλίτη, που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής μου Επιτροπής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την άμεση συμπαράσταση, βοήθεια και κατανόηση που έδειξαν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου, καθώς υπήρξαν πάντα ένα ανεκτίμητο στήριγμα για μένα και είναι αυτοί στους οποίους οφείλω όλη την διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα.

Κακαρώνη Ε. Φωτεινή

Ηράκλειο, 2015

# Περιεχόμενα

<b>Περίληψη</b>	<b>14</b>
<b>Abstract</b>	<b>15</b>
<b>Εισαγωγή</b>	<b>16</b>
<b>A. Θεωρητικό Μέρος</b>	
A1. Βασικά Χαρακτηριστικά της Χημείας του Χρωμίου	19
A1.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες	19
A1.2 Εμφάνιση του χρωμίου στο περιβάλλον	21
A1.3 Οι επιπτώσεις του χρωμίου στην υγεία	22
A2. Βασικά Χαρακτηριστικά της Χημείας των Λανθανιδών	24
A2.1 Χαρακτηριστικά των Λανθανιδών	25
A2.2 Λανθανιδική συστολή	26
A2.3 Οξειδωτικές Βαθμίδες και Χημεία Ένταξης	28
A2.4 Φασματοσκοπικές, Μαγνητικές και Οπτικές Ιδιότητες	28
A3. Μοριακές Μεταλλικές Πλειάδες – Πολυμερή Συναρμογής	35
A3.1 Μοριακές Μεταλλικές Πλειάδες	35
A3.2 Πολυμερή Συναρμογής	37
A4. Μοριακός Μαγνητισμός	40
A4.1 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMM)	40
A4.2 Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (Single Chain Magnets, SCMs)	44
A4.3 Σύμπλοκες Ενώσεις του Χρωμίου με Μαγνητικές Ιδιότητες	51
<b>B. Πειραματικό Μέρος</b>	
B1. Στόχος της Εργασίας	71
B2. Πειραματικό Μέρος	72
B2.1 Αντιδραστήρια – Οργανολογία	72
B2.2 Σύνθεση των Συμπλόκων	73

<b>Γ. Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων</b>	
Γ1. Σύνθεση Συμπλόκων	<b>77</b>
Γ2. Περιγραφή Δομών	<b>80</b>
Γ2.1 $[\text{Cr}_2\text{Ln}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]_n$ , {Ln = La (1), Gd (2), Nd (3)}	<b>80</b>
Γ2.2 $[\text{Cr}_2\text{Ln}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$ , {Ln = Dy (4), Tb (5)}	<b>85</b>
Γ2.3 $\{[\text{Cr}_3\text{Yb}(\text{L})_6](\text{MeOH})\}_n$ (6)	<b>89</b>
<b>Δ. Μαγνητικές Ιδιότητες των Συμπλόκων</b>	<b>97</b>
<b>Ε. Ανακεφαλαιωση – Συμπεράσματα</b>	<b>115</b>
<b>Στ. Παράρτημα</b>	<b>117</b>
<b>Ζ. Βιβλιογραφία</b>	<b>121</b>

## Κατάλογος Εικόνων

<b>Εικόνα 1.</b>	Η δομή του συμπλόκου $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$	15
<b>Εικόνα 2.</b>	Χρωματική διαμόρφωση αλάτων του Cr σε διάλυμα.	18
<b>Εικόνα 3.</b>	Διάγραμμα Frost για τα είδη χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα.	19
<b>Εικόνα 4.</b>	Απλοποιημένο διάγραμμα Roubaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του $H_2O$ και των $OH^-$ .	20
<b>Εικόνα 5.</b>	Πιθανός μηχανισμός δράσης του Cr(VI) στα κύτταρα	22
<b>Εικόνα 6.</b>	Η μεταβολή της ιοντικής ακτίνας των $Ln^{3+}$ κατά μήκος του περιοδικού πίνακα	25
<b>Εικόνα 7.</b>	Σχηματική αναπαράσταση των 7 f-τροχιακών .	26
<b>Εικόνα 8.</b>	Ενεργειακά επίπεδα των ιόντων $Ln^{3+}$	31
<b>Εικόνα 9.</b>	Διάγραμμα φθορισμού στα λανθανίδια.	32
<b>Εικόνα 10.</b>	Σχηματική αναπαράσταση του Antenna effect.	33
<b>Εικόνα 11.</b>	Η μοριακή δομή του συμπλόκου $[Ag_{490}S_{188}(SC_5H_{11})_{114}]$ . Τα άτομα $Ag^+$ εμφανίζονται ως γκρι σφαίρες, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες $S^{2-}$ ως κίτρινες σφαίρες, και τα άτομα S των $SC_5H_{11}$ ως πορτοκαλί σφαίρες. (Δεξιά: η δομή του συμπλόκου, Αριστερά: η δομή του συμπλόκου γυρισμένη κατά $90^\circ$ ).	35
<b>Εικόνα 12.</b>	Η δομή του συμπλόκου $[Mo^{V/VI}_{368}H_xO_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]$ α) σε πολυέδρα, β) ball and sticks, c) κάθετα στον $C_4$ άξονα και d) κατά μήκος του $C_4$ . (οι δομικές μονάδες παρουσιάζονται ως διπυραμίδες με τις $[Mo_1]$ να είναι κίτρινες, οι $[Mo_2]$ κόκκινες και οι $[Mo(Mo)_5]$ μπλε με τirkουάζ.	35
<b>Εικόνα 13.</b>	Οι δομές των a) Prussian Blue και b) Hofmann clathrate.	36
<b>Εικόνα 14.</b>	Σχηματική αναπαράσταση των 1D, 2D, 3D πολυμερών συναρμογής με οργανικούς υποκαταστάτες που διαθέτουν τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα ανάμεσα στα άτομα δότες (E). Τα άτομα δότες μπορεί να είναι O, N, S, Se.	37
<b>Εικόνα 15.</b>	Ο σχηματισμός του πλέγματος ενός συμπλόκου μέσω δεσμού υδρογόνου. Με κόκκινο επισημαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.	37
<b>Εικόνα 16.</b>	Η μοριακή δομή του $[Mn^{III}_8Mn^{IV}_4O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ .	39
<b>Εικόνα 17.</b>	Η καμπύλη της Μαγνήτισης προς το Πεδίο για έναν μονοκρύσταλλο $Mn_{12}ac$ εμφανίζει βρόγχους υστέρησης. Οι διακεκομμένες γραμμές ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές τιμές του πεδίου κατά τις οποίες εμφανίζεται μαγνητική χαλάρωση μέσω QTM.	40
<b>Εικόνα 18.</b>	Δύο διαφορετικά διαγράμματα του ίδιου φρέατος δυναμικού για το $Mn_{12}ac$ .	44
<b>Εικόνα 19.</b>	Δομές σπιν που εμφανίζονται συνήθως στους Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας.	47
<b>Εικόνα 20.</b>	Οι διαφορετικοί μηχανισμοί χαλάρωσης της μαγνήτισης μεταξύ των SMM και SCM. α) το διπλό φρεαρ δυναμικού που είναι υπεύθυνο για την χαλάρωση της μαγνήτισης στους SMMs, όπως φαίνεται στην περίπτωση του $[Mn_{12}]$ , b) η δυναμική Glauber για μια άπειρη αλυσίδα, c) η δύναμική Glauber για μια πεπερασμένη	47



- αλυσίδα, d) ένας εναλλακτικός μηχανισμός, για μικρές αλυσίδες, ο οποίος περιλαμβάνει την ολική αναστροφή όλων των σπιν.
- Εικόνα 21.** Ο νόμος του Arrhenius για μια άπειρη αλυσίδα (μαύρη γραμμή) έχει κλίση ίση με  $\Delta=4J$ . Στην περίπτωση πεπερασμένης αλυσίδας η κλίση μειώνεται στο μισό ενώ όταν οι μονομερείς μονάδες συμπεριφέρονται ως SMMs με ένα φράγμα  $\delta$  η κλίση δεν είναι ακριβώς στο μισό (διακεκομμένη γραμμή). 48
- Εικόνα 22.** Ελεγχόμενη επιτάχυνση της δυναμικής των SCMs αξιοποιώντας τη συλλογική αναστροφή των σπιν. Ένας ανοδικά πολωμένος SCM (a) χωρίζεται σε τμήματα, μέσω ενός εξωτερικού ερεθίσματος, όπως χρήση ακτινοβολίας (b). Μικρότερα τμήματα μπορούν τότε να αναστραφούν μέσω του καναλιού της συλλογικής αναστροφής (c) και, είτε αφαιρώντας το ερέθισμα ή εφαρμόζοντας κάποιο άλλο, η αλυσίδα μπορεί να ξαναγίνει όπως πριν, παγώνοντας έτσι την μαγνήτιση στην κάτω κατάσταση (d). 49
- Εικόνα 23.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{pin})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Τα άτομα του υδρογόνου καθώς και τα μόρια του διαλύτη παραλείπονται). 50
- Εικόνα 24.** Οι βρόγχοι υστέρησης που προκύπτουν για έναν μονοκρύσταλλο  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{pin})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  στο διάγραμμα της μαγνήτισης έναντι του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. 51
- Εικόνα 25.** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{py})_4(\text{hfac})_6]$ . 51
- Εικόνα 26.** Η μοριακή δομή του τριπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})-\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{py})_4-\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NO}_3)]$ . 52
- Εικόνα 27.** Η Dc μαγνητική επιδεκτικότητα του συμπλόκου. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει την καλύτερη προσαρμογή με την χρήση της Χαμιλτονιανής. 53
- Εικόνα 28.** Α) Η εκτός φάσης συνιστώσα της ac επιδεκτικότητας ( $\chi''$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και των επιλεγμένων συχνοτήτων του μαγνητικού πεδίου. Β) Το διάγραμμα Arrhenius του χρόνου χαλάρωσης της μαγνήτισης που προέκυψε έπειτα από μετρήσεις  $\mu\text{SR}$ . 53
- Εικόνα 29.** Α) Ο πεπιεσμένος, μεταλλικός, οκταεδρικός σκελετός του  $[\text{Cr}_2\text{Dy}_4]^{18+}$ . Β) Η μοριακή δομή του συμπλόκου. 54
- Εικόνα 30.** Α) Η  $\chi T$  vs.  $T$  καμπύλη του συμπλόκου κάτω από εφαρμοσμένο πεδίο 1000 Oe σε ένα εύρος θερμοκρασιών 1.8–300 K. Β) Τα εκτός φάσης σήματα σε διαφορετικές συχνότητες για το σύμπλοκο  $(\text{pin}_2\text{H}_2)[\text{Cr}_2\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_3\text{-SO}_4)_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . 55
- Εικόνα 31.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$  όπου τα άτομα H παραλείπονται. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τους κύριους μαγνητικούς άξονες των ιόντων δυσπροσίου. Τα βέλη δείχνουν τον προσανατολισμό των τοπικών μαγνητικών ροπών στην βασική κατάσταση. 56
- Εικόνα 32.** Η εξάρτηση της  $\chi_m T$  από τη συχνότητα (πάνω) και τη θερμοκρασία (κάτω) σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο 3.5 Oe. 57

- Εικόνα 33.** Ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης ( $\tau$ ), στο διάγραμμα  $\ln(\tau)$  συναρτήσει  $1/T$ . Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή του νόμου Arrhenius στο θερμικώς ενεργοποιημένο σύστημα. Εσωτερικό: Cole Cole διαγράμματα σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 K και 8.5 K. 57
- Εικόνα 34.** α) Η δομή του ανιονικού συμπλόκου  $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Tb}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}]^-$ , β) ο μεταλλικός σκελετός  $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Tb}_3]$ , γ) το πολυέδρο συναρμογής του  $\text{Tb}^{3+}$ , δ) το πολυέδρο συναρμογής του  $\text{Na}^+$ . 58
- Εικόνα 35.** Α) Το 2D πλέγμα που σχηματίζεται μέσω των ιοντικών δεσμών. Β) Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την διαμόρφωση κηρύθρας που υιοθετεί το 2D πλέγμα. Με μπλε χρώμα αναπαρίστανται οι κόμβοι  $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Tb}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}]^-$  ενώ με ρόζ οι  $\text{Na}^+$ . Γ) Σχηματική αναπαράσταση της ABAB εναλλαγής των επιπέδων στο σύμπλοκο. Διαφορετικά επίπεδα αναπαρίστανται με διαφορετικό χρώμα. 59
- Εικόνα 36.** Α) Διάγραμμα εξάρτησης της  $\chi_m T$  από τη θερμοκρασία σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2 – 300 K υπό εφαρμοζόμενο πεδίο  $dc$  0.1 T. Εσωτερικό: Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης  $M$  υπό το πεδίο  $H/Ta$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξάρτηση της εντός φάσης  $\chi'$  (Β) και της εκτός φάσης  $\chi''$  (Γ) συνιστώσας της  $ac$  επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία. 60
- Εικόνα 37.** Η μοριακή δομή των συμπλόκων **2**, **3** και **4**. Τα άτομα Υδρογόνου παραλείπονται. Χρώματα ατόμων:  $\text{Cr}^{\text{III}}$  κίτρινο,  $\text{Dy}^{\text{III}}$  μωβ,  $\text{O}$  κόκκινο,  $\text{N}$  μπλε,  $\text{C}$  γκρι. 61
- Εικόνα 38.** Ισόθερμη εξάρτηση της  $\chi_m'$  και  $\chi_m''$  από τη συχνότητα για τα σύμπλοκα **2**, **3** και **4**. ( $H_{ac} = 3.5 \text{ Oe}$  and  $H_{dc} = 0 \text{ Oe}$ ). 62
- Εικόνα 39.** Διάγραμμα  $\ln(\tau)$  Vs.  $1/Ta$  για τα σύμπλοκα **2**, **3**, και **4**. Στο εσωτερικό παρουσιάζονται τα διαγράμματα Cole-Cole για το κάθε σύμπλοκο. 63
- Εικόνα 40.** Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής του συμπλόκου. 64
- Εικόνα 41.** α) Διάγραμμα της  $\chi_m T$  ως προς  $T$  σε εφαρμοσμένο πεδίο  $dc$  1T (2-300K), 0.1T και 0.01T (2-70K) β) Η εξάρτηση από τη συχνότητα της  $\chi_m'$  σε μηδενικό  $dc$  πεδίο και ένα  $ac$  πεδίο 3.5 Oe, γ) Η εξάρτηση από τη συχνότητα της  $\chi_m''$  σε μηδενικό  $dc$  πεδίο και ένα  $ac$  πεδίο 3.5 Oe. 65
- Εικόνα 42.** Σχηματική αναπαράσταση του μεταλλικού πυρήνα. Τα μόρια του διαλύτη, καθώς και τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται. 66
- Εικόνα 43.** Διάγραμμα της  $\chi_m T$  ως προς  $T$  για το σύμπλοκο. Inset: Διάγραμμα της μαγνήτισης ως προς το πεδίο στους 1.8K (μαύρα σημεία) και στους 4.5K (κόκκινα σημεία). 67
- Εικόνα 44.** Η εξάρτηση από τη συχνότητα των εντός ( $\chi_m'$ ) και εκτός ( $\chi_m''$ ) φάσης σημάτων. Οι σύνιστώσες της  $ac$  επιδεκτικότητας μετρήθηκαν υπό μηδενικό  $dc$  πεδίο σε ένα εύρος συχνοτήτων 0.1-60 kHz από τους 1.6 έως τους 6K. 68
- Εικόνα 45.** Αριστερά: Διάγραμμα Arrhenius με την καλύτερη προσαρμογή στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, Δεξιά: Διάγραμμα Arrhenius υπό μηδενικό πεδίο (τετράγωνα σημεία) και κάτω από 68

	εφαρμοσμένο πεδίο (κυκλικά σημεία) που προκύπτει έπειτα από την εισαγωγή της παραμέτρου.	
<b>Εικόνα 46.</b>	Σχηματική αναπαράσταση των α) σαλικυλική αλδεΐδη b) 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ.	70
<b>Εικόνα 47.</b>	Σχηματική αναπαράσταση ενός αυτόκλειστου δοχείου ή βόμβας.	72
<b>Εικόνα 48.</b>	Ο μηχανισμός σχηματισμού του υποκαταστάτη $H_2L$ .	78
<b>Εικόνα 49.</b>	Η μοριακή δομή του πολυμερούς συναρμογής <b>1</b> , καθώς και η επαναλαμβανόμενη μονάδα $[Cr_2La(L)_4(NO_3)(H_2O)(MeOH)_2]$ . ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $La^{3+}$ :μωβ, O: κόκκινο, N:μπλε)	79
<b>Εικόνα 50.</b>	Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $L^{2-}$ .	79
<b>Εικόνα 51.</b>	A) Το πολύεδρο συναρμογής των ιόντων $La^{3+}$ . B) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας, Γ) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Μωβ: πολύεδρο La, Πράσινο: πολύεδρο Cr).	80
<b>Εικόνα 52.</b>	Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων $[Cr_2La_2]$ προς σχηματισμό του πολυμερούς συναρμογής.	81
<b>Εικόνα 53.</b>	Το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα $La^{3+}$ στο σύμπλοκο <b>1</b> .	82
<b>Εικόνα 54.</b>	Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκων <b>1</b> , προς τους άξονες χ (Α), γ (Β) και z (Γ). ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $La^{3+}$ :μωβ, O: κόκκινο, N:μπλε)	83
<b>Εικόνα 55.</b>	Ο τρόπος συναρμογής των υποκαταστατών στα ιόντα λανθανιδίου για τα πολυμερή <b>1</b> (πάνω) και <b>4</b> (κάτω). ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $La^{3+}$ : μωβ, $Dy^{3+}$ : ανοικτό μπλε, O:κόκκινο, N: σκούρο μπλε).	84
<b>Εικόνα 56.</b>	Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $L^{2-}$ .	85
<b>Εικόνα 57.</b>	A) Το πολύεδρο συναρμογής των ιόντων $Dy^{3+}$ . B) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας. Γ) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Μπλε: πολύεδρο Dy, Πράσινο: πολύεδρο Cr).	85
<b>Εικόνα 58.</b>	Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων $[Cr_2Dy_2]$ προς σχηματισμό της στρεβλωμένης ταινίας του πολυμερούς (πάνω) και το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα $Dy^{3+}$ στο σύμπλοκο <b>4</b> .	86
<b>Εικόνα 59.</b>	Αναπαράσταση του Κρυσταλλικού πλέγματος για το σύμπλοκο <b>4</b> κατά μήκος των αξόνων x (Α), γ (Β) και z (Γ). ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $Dy^{3+}$ :ανοικτό μπλε, O: κόκκινο, N: σκούρο μπλε).	87
<b>Εικόνα 60.</b>	A) Σύγκριση των δομικών μονάδων των πολυμερών συναρμογής. B) Η μοριακή δομή του πολυμερούς συναρμογής <b>6</b> , καθώς και η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα $\{[Cr_3Yb(L)_6](MeOH)_2\}$ ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $Yb^{3+}$ :πορτοκαλί, O: κόκκινο, N:μπλε).	88
<b>Εικόνα 61.</b>	Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $L^{2-}$ .	89
<b>Εικόνα 62.</b>	A) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας του συμπλόκου <b>6</b> , B) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Πορτοκαλί: πολύεδρο Yb, Πράσινο: πολύεδρο Cr).	90
<b>Εικόνα 63.</b>	Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων $[Cr_3Yb_2]$ προς σχηματισμό του πολυμερούς συναρμογής ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $Yb^{3+}$ :πορτοκαλί, O: κόκκινο, N:μπλε).	91

<b>Εικόνα 64.</b>	Το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα $Dy^{3+}$ και $Cr_1^{3+}$ στο σύμπλοκο <b>6</b> .	91
<b>Εικόνα 65.</b>	Αναπαράσταση του Κρυσταλλικού πλέγματος για το σύμπλοκο <b>6</b> κατά μήκος των αξόνων $x$ (Α), $y$ (Β) και $z$ (Γ). ( $Cr^{3+}$ :πράσινο, $Yb^{3+}$ :πορτοκαλί, Ο: κόκκινο, Ν:μπλε).	93
<b>Εικόνα 66.</b>	Οι $\pi - \pi$ και $C - H \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων.	93
<b>Εικόνα 67.</b>	Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\chi_{MT}$ συναρτήσει $T$ και για τα σύμπλοκα <b>1</b> , και <b>3-5</b> .	96
<b>Εικόνα 68.</b>	Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα <b>1</b> και <b>3 - 5</b> .	97
<b>Εικόνα 69.</b>	Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $J$ , για το σύμπλοκο <b>3</b> $[Cr_2Gd(L)_4(NO_3)(H_2O)(CH_3OH)_2]_n$ .	98
<b>Εικόνα 70.</b>	Διάγραμμα $\chi_{MT}$ συναρτήσει $T$ για το σύμπλοκο <b>3</b> . Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης 11 στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.	103
<b>Εικόνα 71.</b>	Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\chi_{MT}$ συναρτήσει $T$ και για τα σύμπλοκα <b>1, 3-5</b> με δομική μονάδα $[Cr_2Ln_2]$ .	104
<b>Εικόνα 72.</b>	Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα <b>1</b> και <b>3 - 5</b> με δομική μονάδα $[Cr_2Ln_2]$ .	105
<b>Εικόνα 73.</b>	Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής $J$ , για το σύμπλοκο <b>3</b> με δομική μονάδα $[Cr_2Gd_2]$ .	105
<b>Εικόνα 74.</b>	Διάγραμμα $\chi_{MT}$ συναρτήσει $T$ για το σύμπλοκο <b>3</b> θεωρώντας ως δομική μονάδα την $[Cr_2Gd_2]$ . Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης 24 στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.	112
<b>Εικόνα 75.</b>	Συγκριτική αναπαράσταση των δυο θεωρητικών μοντέλων.	113

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 1.</b>	Ιδιότητες των Λανθανιδίων.	26
<b>Πίνακας 2.</b>	Ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και τα χρώματα των ιόντων $\text{Ln}^{3+}$ .	28
<b>Πίνακας 3.</b>	Θεωρητικές και πειραματικές τιμές των $\chi_{\text{M}T}$ για τα σύμπλοκα <b>1, 3 – 5</b> .	97
<b>Πίνακας 4.</b>	Οι τιμές $S_T$ για κάθε μικροκατάσταση $S_A$ .	100
<b>Πίνακας 5.</b>	Οι τιμές $E_{ST}$ για τις διάφορες μικροκαταστάσεις $S_A$ και $S_T$ .	101
<b>Πίνακας 6.</b>	Θεωρητικές και πειραματικές τιμές των $\chi_{\text{M}T}$ για τα σύμπλοκα <b>1, 3 – 5</b> με δομική μονάδα $[\text{Cr}_2\text{Ln}_2]$ .	104
<b>Πίνακας 7.</b>	Τιμές του $E_{ST}$ για κάθε κατάσταση $S_T$ και $S_A$ και $S_B$ του συμπλόκου <b>3</b> με δομική μονάδα $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$ .	110

## Περίληψη

Η χημεία μεταλλικών πλειάδων και πολυμερών ένταξης του χρωμίου έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον. Το γεγονός αυτό, έγκειται στο ό,τι σύμπλοκα του χρωμίου, τα οποία περιέχουν κάποιο ανισοτροπικό μέταλλο, όπως είναι τα ιόντα των λανθανιδίων, μπορούν να εμφανίσουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία, αναφέρονται έξι νέα ετερομεταλλικά πολυμερή συναρμογής Cr(III)/Ln(III), τα οποία σχηματίστηκαν από την αντίδραση σαλικυλικής αλδεΐδης και 2-αμινοϊσοβουτυρικού οξέος, με νιτρικά άλατα λανθανιδίων και  $[\text{Cr}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  σε διαλύτη μεθανόλη και παρουσία βάσης. Συνολικά απομονώθηκαν τα πολυμερή  $[\text{Cr}_2\text{La}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (1)  $[\text{Cr}_2\text{Gd}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (3),  $[\text{Cr}_2\text{Nd}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (2)  $[\text{Cr}_2\text{Dy}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (4),  $[\text{Cr}_3\text{Tb}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (5)  $\{[\text{Cr}_3\text{Yb}(\text{L})_6]_n(\text{MeOH})\}$  (6).

Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτινών-Χ, στοιχειακή ανάλυση, DC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 0.1T, σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K, και AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5 G σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών 400-1000 Hz και 2-8 K, αντίστοιχα. Οι DC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν ότι σε όλα τα σύμπλοκα κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές συζεύξεις, ενώ οι AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν πως οι ενώσεις δεν εμφανίζουν βραδεία χαλάρωση της μαγνήτησης.

**Λέξεις Κλειδιά:** Πολυμερή Συναρμογής, Χρώμιο, Λανθανίδια, Μαγνητικές Ιδιότητες, Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (MMA), Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (MMM).

## Abstract

The synthesis and study of polynuclear clusters and coordination polymers based on chromium ions, continues to attract significant research interest. Chromium-based single-molecule magnets (SMMs) and single-chain magnets (SCMs), are rare due to the isotropic nature of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion. It has recently been shown, however, that the synthesis of polynuclear Cr(III)/Ln(III) type compounds, combining anisotropic  $\text{Ln}^{3+}$  with isotropic  $\text{Cr}^{3+}$  ions can result in SMM behaviour with large anisotropy barriers and relatively high blocking temperatures. Here, we report the solvothermal synthesis of six new heterometallic Cr(III)/Ln(III) 1D polymers, and we study their magnetic properties, from the reaction of salicylaldehyde and 2-aminoisobutyric acid with  $[\text{Cr}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  and  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  in methanol and in the presence of base, occurred dark red complexes. All polymers were characterized by Single-Crystal X-Ray Crystallography, Elementary Analysis, DC and AC magnetic susceptibility measurements, IR spectroscopy and P-XRD measurements.

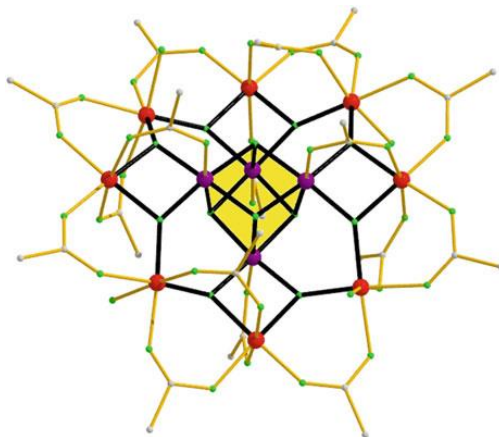
The dc magnetic susceptibility studies for polymers **3**, **4** and **5** revealed dominant antiferromagnetic interactions within the metallic centers. Furthermore, ac magnetic susceptibility studies indicated that the complexes do not exhibit slow relaxation of the magnetization.

**Keywords:** Coordination Polymers, Chromium, Lanthanides, Magnetic Properties, Single Chain Magnets (SCMs), Single Molecule Magnets (SMMs).

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Έχουν περάσει περίπου 100 χρόνια από τότε που ο πατέρας της χημείας ένταξης Alfred Werner βρισκόταν στο αποκορύφωμα της ερευνητικής του δραστηριότητας. Τα τελευταία χρόνια, η χημική έρευνα προσανατολίζεται σε θέματα που απασχολούν και άλλους τομείς όπως η φυσική, η βιολογία, η επιστήμη των υλικών κτλ. Έτσι πολλοί ερευνητές συνεργάζονται για τη μελέτη πολύπλοκων συστημάτων και συμπλόκων επεκτείνοντας τις ήδη υπάρχουσες θεωρίες των πεδίων τους, αλλά και εξερευνώντας καλύτερα κάποια φαινόμενα.

Τα ομομεταλλικά σύμπλοκα που περιέχουν αποκλειστικά 3d ιόντα, καθώς και τα ετερομεταλλικά σύμπλοκα 3d/4f αποτελούν πόλο έλξης για τους ανόργανους χημικούς, λόγω των σημαντικών μαγνητικών, οπτικών και καταλυτικών τους ιδιοτήτων. Μεγάλο βήμα στην πορεία αυτή ήταν η απομόνωση του συμπλόκου  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$  (Εικόνα 1) από τον Πολωνό κρυσταλλογράφο T. Lis το 1980, ο οποίος ανέφερε πως ένα τόσο περίπλοκο σύμπλοκο θα είχε ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. [1]



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

Ο Caneschi και οι συνεργάτες του, 11 χρόνια μετά την επίλυση της δομής από τον Lis, κατάφεραν να προσδιορίσουν τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου, βρίσκοντας πως το **1** είχε spin θεμελιώδους κατάστασης  $S=10$  και Zero-field splitting  $D=-0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Βέβαια, το πιο σημαντικό από όλα ήταν η ανακάλυψή τους ότι το μόριο εμφάνιζε εκτός φάσης σήματα,  $\chi''$ , τα οποία ήταν ανάλογα με αυτά των superparamagnets και των spin glasses. Δύο χρόνια αργότερα, παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά μαγνητικοί βρόγχοι υστέρησης μοριακής προέλευσης, σηματοδοτώντας έτσι την εποχή των Μαγνητών Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs)[2]. Πιο συγκεκριμένα, Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου, είναι μοριακές πλειάδες οι οποίες μπορούν να διατηρούν το μαγνητικό προσανατολισμό τους, απουσία ενός μαγνητικού πεδίου, κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι μαγνήτες αυτοί αντιπροσωπεύουν τη μικρότερη συσκευή αποθήκευσης πληροφοριών με ποικιλία δυναμικών εφαρμογών.



Πολλά SMMs των 3d μετάλλων έχουν υψηλό ολικό σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση, αλλά υστερούν σημαντικά στο θέμα της μαγνητικής ανισοτροπίας, όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στη μικρή τιμή της παραμέτρου σχάσης μηδενικού πεδίου D. Τα λανθανίδια διαδραματίζουν έναν ιδιαίτερο ρόλο στο μαγνητισμό, εξαιτίας της μεγάλης μαγνητικής ροπής τους, και στις περισσότερες των περιπτώσεων, λόγω της τεράστιας μαγνητικής ανισοτροπίας τους. Στη τρισθενή τους όμως οξειδωτική κατάσταση, που είναι και η πιο σταθερή, παρουσιάζουν το μειονέκτημα της πολύ ασθενούς αλληλεπίδρασης ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων, ως αποτέλεσμα της προάσπισης των ασύζευκτων ηλεκτρονίων των 4f τροχιακών. Το γεγονός αυτό οδήγησε στη διερεύνηση συστημάτων που συνδυάζουν 4f ιόντα με άλλα παραμαγνητικά είδη, όπως οργανικές ρίζες ή 3d ιόντα. Έτσι, η ταυτόχρονη ύπαρξη τρισθενών λανθανιδίων και 3d μεταλλοϊόντων μπορεί να βελτιώσει τον Μονομοριακό Μαγνητισμό των πλειάδων ένταξης οδηγώντας σε μαγνητικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των 3d πλειάδων.

# **A. Θεωρητικό Μέρος**

## A1. Βασικά Χαρακτηριστικά της Χημείας του Χρωμίου

Το 1761, ανακαλύφθηκε στα ορυχεία Beresof στα Ουράλια Όρη, από τον Johann Gottlob Lehmann, ένα πορτοκαλί-κόκκινο ορυκτό, το οποίο στη συνέχεια ονομάστηκε «κόκκινος μόλυβδος της Σιβηρίας». Αρχικά αναγνωρίστηκε ως ένωση μολύβδου με βασικά συστατικά το σελήνιο και τον σίδηρο, όμως στην πορεία επανεξετάστηκε και το μέταλλο τελικά ήταν ο γνωστός πλέον κροκοϊτης (χρωμικός μόλυβδος) με χημικό τύπο  $PbCrO_4$ . Έπειτα από κάποια χρόνια, το 1797 ο Γάλλος χημικός Louis-Nicolas Vauquelin, λαμβάνοντας δείγματα μεταλλεύματος κροκοϊτη, παρήγαγε οξείδιο του χρωμίου ( $CrO_3$ ), αναμειγνύοντας κροκοϊτη με υδροχλωρικό οξύ. [3] Έτσι παρήχθη για πρώτη φορά ένα νέο στοιχείο, το οποίο το ονόμασε chromium από την ελληνική λέξη «χρώμα» και φέρει επάξια την ονομασία αυτή καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες (άλατα του  $Cr(III)$ ) έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του  $Cr(VI)$ ) (Εικόνα 2) [4]. Η ιδιομορφία του σε σχέση με άλλα



Οξειδωτική Κατάσταση	Όξινο, Υδατικό Διάλυμα	Αλκαλικό Διάλυμα
+2	Blue	Grey
+3	Green	Green
+6	Orange	Yellow

Εικόνα 2. Χρωματική διαμόρφωση αλάτων του Cr σε διάλυμα.

στοιχεία είναι ότι η ορυκτής προέλευσης ενώσεις του είχαν ήδη αρχίσει να χρησιμοποιούνται ευρύτατα πριν από την λήψη του ίδιου του μετάλλου σε καθαρή κατάσταση. Από το 1800, οι ενώσεις του χρωμίου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ύλες και από το 1879 έχουν αρχίσει να βρίσκουν εφαρμογή με επιτυχία ως πυρίμαχα υλικά. Το 1893 ο Γάλλος χημικός Henri Moissan παρασκεύασε μεταλλικό χρώμιο σε καθαρή κατάσταση με αναγωγή του  $Cr_2O_3$  με άνθρακα σε ηλεκτρική κάμινο. Το 1898, ο Hans Goldschmidt παρέλαβε μεταλλικό χρώμιο, απαλλαγμένο από άνθρακα, με αναγωγή του ίδιου οξειδίου με αργίλιο (αλουμίνιο). Ήδη από το 1910 έχει αναγνωριστεί η μεγάλη σημασία των μεταλλευμάτων του χρωμίου στην μεταλλουργία. Βέβαια, καινοτομία για την ευρεία χρήση του, υπήρξε η εφεύρεση του ανοξειδωτού χάλυβα, καθότι το χρώμιο αποτελεί συστατικό του. [5],[6]

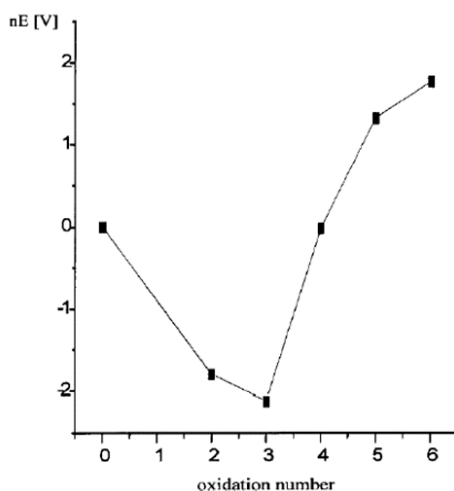
### A1.1 Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες

Το χρώμιο ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και μάλιστα σε αυτά που ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά και άκρως επιβλαβή για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Συναντάται φυσικά σε ορυκτά καταναμεμημένα στο φλοιό της γης, σε πετρώματα, στο έδαφος αλλά ακόμα και σε ζώα και ανθρώπους, καθώς το βιολογικά ενεργό χρώμιο είναι απαραίτητο για το μεταβολισμό της γλυκόζης.

Πρόκειται για αργυρόλευκο μέταλλο με ελαφρά κυανίζουσα απόχρωση, το οποίο ανήκει στα παραμαγνητικά υλικά. Είναι σκληρό και εξαιρετικά ανθεκτικό στη δράση των συνηθισμένων οξειδωτικών και διαβρωτικών μέσων. Το φυσικό χρώμιο αποτελείται από ένα μείγμα των τεσσάρων σταθερών ισοτόπων  $Cr-50$  (4.31%),

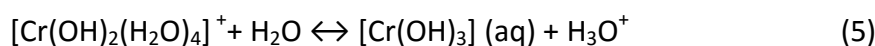
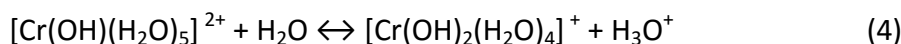
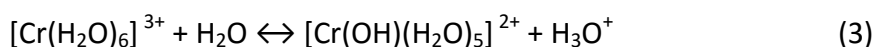
Cr-52 (83.76), Cr-53 (9.55%) και Cr-54 (2.38%). Επίσης, είναι γνωστά και ραδιενεργά ισότοπα του χρωμίου με μαζικούς αριθμούς μεταξύ 43 και 55 [7].

Το χρώμιο υπάρχει σε μορφές με αριθμούς οξείδωσης από 0 έως +6. Η +3 οξειδωτική βαθμίδα είναι η πιο σταθερή και απαιτείται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για την μετατροπή της σε κατώτερες ή ανώτερες βαθμίδες [8]. Πιο συγκεκριμένα, το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III) γι' αυτό και οι διάφορες μορφές του Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες), γεγονός που επιβεβαιώνεται από το αρνητικό πρότυπο δυναμικό ( $E^0$ ) του μέταλλο-ιονικού ζεύγους Cr(III)/Cr(II) (Εικόνα 3).

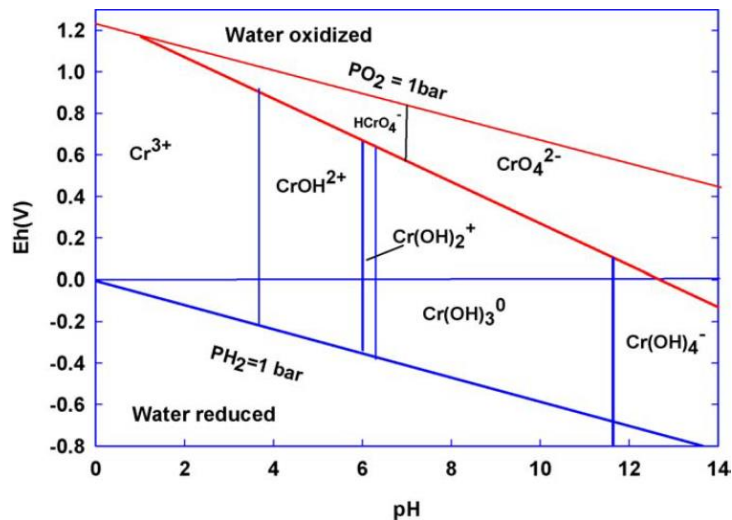


**Εικόνα 3.** Διάγραμμα Frost για τα είδη χρωμίου (Cr) σε όξινο διάλυμα.

Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του Cr(III) σε συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες όπως είναι η υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση. Υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός από το  $H_2O$  και το  $OH^-$ , το τρισθενές χρώμιο υπάρχει ως ένυδρο  $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$  μαζί με τα προϊόντα υδρόλυσής του (Εικόνα 4). Το  $Cr(H_2O)_6^{+3}$  είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ και σε pH μεταξύ 4 και 10 επικρατούν οι εξής αποπρωτονιωμένες του μορφές:  $Cr(OH)^{2+}$  (aq),  $Cr(OH)_2^+$  (aq) και  $Cr(OH)_3$  σύμφωνα με τις αντιδράσεις,



Ωστόσο το τρι-υδροξείδιο του χρωμίου, είναι σπάνια διαλυτό σε εύρος pH από 5.5 έως 12 που είναι συνήθως και το pH των φυσικών υδάτων. Κατά συνέπεια, τα υδροξυ-σύμπλοκα  $Cr(OH)_2^+$  (aq) και  $Cr(OH)_3$  (aq) αναμένονται ως οι κυρίαρχες μορφές του Cr στο περιβάλλον. Σε υψηλότερο pH, το  $Cr(OH)_3$  (aq) μετασχηματίζεται στο εύκολα διαλυτό τετρα-υδροξυ σύμπλοκο,  $[Cr(OH)_4^-]$  (Εικόνα 4)[9].



**Εικόνα 4.** Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix, για τις μορφές Cr που επικρατούν σε οξυγονωμένα υδάτινα διαλύματα υπό την απουσία μέσων συμπλοκοποίησης, εκτός του H<sub>2</sub>O και των OH<sup>-</sup>.

#### A1.2 Εμφάνιση του χρωμίου στο περιβάλλον <sup>[10,11]</sup>

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να βρίσκονται στο φλοιό της Γης με τη μορφή Cr(III). Το εξασθενές χρώμιο, Cr(VI), που συναντάται στο περιβάλλον, είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενούς προελεύσεως. Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς.

Στον αέρα το χρώμιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις < 0,1 μg/m<sup>3</sup> και προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 60 - 70%, καθώς και από φυσικές πηγές, που αντιπροσωπεύουν το 30 - 40%. Τα σωματίδια χρωμίου που εκπέμπονται από διάφορες πηγές διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος (διάμετρος των σωματιδίων: 0.2 - 50 μm). Το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχει τη δυνατότητα μετακίνησής τους στην ατμόσφαιρα: τα μικρότερα μόρια, που παράγονται από την καύση του άνθρακα ή από την παραγωγή χρωμικών αλάτων και πυρίμαχων (διάμετρος σωματιδίων < 1 μm), μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, ενώ τα μεγαλύτερα εναποτίθενται τοπικά. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι σημαντικό όταν εξετάζονται οι τοξικές επιδράσεις του χρωμίου καθώς έχει διαπιστωθεί ότι, μόνο τα σωματίδια με διάμετρο από 0.2 έως 10 μm είναι αναπνεύσιμα, και ότι η κατακράτηση τους στον πνεύμονα αποτελεί κίνδυνο καρκινογένεσης.

Στα υδατικά συστήματα, τα φυσιολογικά επίπεδά του χρωμίου στα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 μg/L. Η συγκέντρωση του Cr στα ποτάμια και τις λίμνες είναι συνήθως μεταξύ 0.5 και 100 nM, ενώ στα θαλάσσια ύδατα ποικίλει από 0.1 - 16 nM. Το Cr, είτε αυτό βρίσκεται στην τρισθενή είτε στην εξασθενή μορφή, προέρχεται κυρίως

από την αποσάθρωση των πετρωμάτων, την ατμοσφαιρική συμπύκνωση, την απορροή από τα επίγεια συστήματα (έδαφος) αλλά και από τη ρίψη υγρών αποβλήτων. Η φύση και η συμπεριφορά των διαφόρων μορφών Cr που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που παρουσιάζεται στα φυσικά νερά, εξαιτίας της μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών στα απόβλητα.

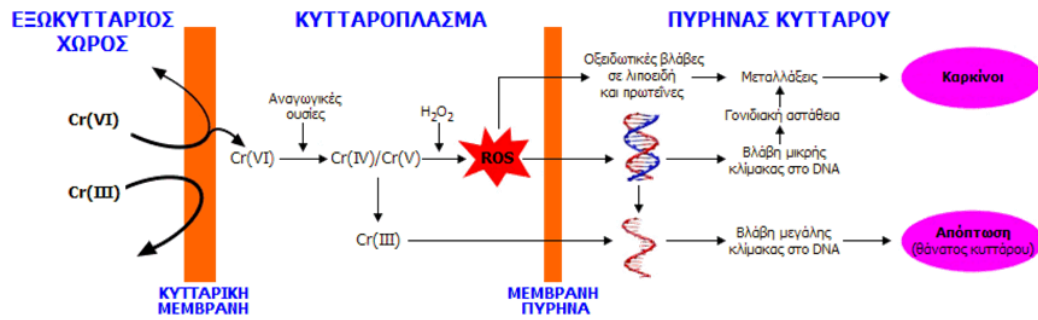
Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2 - 60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Στα εδάφη το χρώμιο απαντάται επί το πλείστον ως αδιάλυτο  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$  ή ως Cr(III) προσροφημένο στα συστατικά του εδάφους, γεγονός που εμποδίζει την εκχύλιση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα ή την πρόσληψη του από τα φυτά. Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι ικανές να μετατρέψουν το Cr(III) σε Cr(VI) και αντίστροφα. Οι διαδικασίες αυτές εξαρτώνται από το pH, τη συγκέντρωση του οξυγόνου και την παρουσία των κατάλληλων αναγωγικών μέσων που ενεργούν ως καταλύτες ή υποκαταστάτες.

### **A1.3 Οι επιπτώσεις του χρωμίου στην υγεία**

Το μεταλλικό χρώμιο φαίνεται να είναι βιολογικά αδρανές και γι' αυτό δεν έχει αναφερθεί σε καμία επίπτωση. Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο, Cr(III), θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF).

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών, στα οποία εμπεριέχεται. Έλλειψη Cr(III), όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη είναι αυτά που ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης και, έπειτα από μελέτες, βρέθηκε πως έλλειψη χρωμίου επηρεάζει τον παράγοντα GTF. Ενδείκνυται πρόσληψη 30 έως 50  $\mu\text{g}$  Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200  $\mu\text{g}$  δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας [11].

Αντιθέτως, το Cr(VI) είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο, καθώς λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται σαν "Δούρειος Ίππος" στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης, χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος". Αντίθετα, οι οκταεδρικές σύμπλοκες ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου (Εικόνα 5).



**Εικόνα 5.** Πιθανός μηχανισμός δράσης του Cr(VI) στα κύτταρα.

Συγκεκριμένα, το εξασθενές χρώμιο, είναι ικανό να προκαλέσει [12,13]:

- **Βλάβη στο ήπαρ και στους νεφρούς, εσωτερική αιμορραγία, δερματίτιδα, βλάβη του αναπνευστικού συστήματος και σπάνια περιστατικά δηλητηρίασης.** Οι μακροχρόνιες εκθέσεις του αναπνευστικού συστήματος και του δέρματος μπορεί να προκαλέσουν διάτρηση και έλκος του ρινικού διαφράγματος, φλεγμονή των ρινικών διόδων, συχνές αιμορραγίες της μύτης και δερματικά έλκη.
- **Αλλεργική αντίδραση του δέρματος** μετά από έκθεση στο χρώμιο που περιέχεται σε διάφορα προϊόντα, όπως το δέρμα, το τσιμέντο, η μαγιά μύρας, τα συντηρητικά ξύλου, το αστάρι, η κόλλα και οι χρωστικές ουσίες. Τέτοιες αντιδράσεις μπορούν συχνά να αντιμετωπιστούν επιτυχώς με κρέμες υδροκορτιζόνης ή με διαλύματα ασκορβικού οξέος (βιταμίνης C).
- **Καρκίνο του πνεύμονα.** Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) των ΗΠΑ τοποθετεί το χρώμιο Cr(VI) στην πρώτη από τις τέσσερις κατηγορίες στη σειρά κατάταξης των ουσιών με βάση την καρκινογόνο τους ισχύ και το ταξινομεί στην ομάδα A, το οποίο σημαίνει ότι υπάρχουν επαρκή στοιχεία που αποδεικνύουν ότι προκαλεί καρκίνο στους ανθρώπους. Τα περιστατικά που έχουν καταγραφεί σε εργαζόμενους στις βιομηχανίες χημικών χρωμίου, αποδεικνύουν ότι υπάρχει σαφής σχέση μεταξύ της έκθεσης σε χρώμιο και του καρκίνου των πνευμόνων και της ρινικής κοιλότητας. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα επιβεβαιώνοντας περαιτέρω, ότι οι ενώσεις χρωμίου Cr(VI) (η τα δραστικά τους ενδιάμεσα) μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στο γενετικό υλικό, καταστρέφοντας το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις (εμβρυικές δυσμορφίες). Άλλες μελέτες σε πειραματόζωα δείχνουν ότι αυτή η μορφή χρωμίου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα αναπαραγωγής.
- **Καρκίνο του γαστρεντερικού συστήματος.** Ωστόσο, δεν είναι σαφές αν τα επίπεδα που προσδιορίζονται σε πόσιμα ύδατα είναι ικανά να προκαλέσουν καρκίνο. Σύμφωνα με την IARC, το Cr(VI) που προσλαμβάνεται με το νερό μετατρέπεται σε μεγάλο ποσοστό σε Cr(III) στο όξινο περιβάλλον του στομάχου, γεγονός που δεν επιτρέπει την περαιτέρω απορρόφηση του χρωμίου από τον οργανισμό, καθώς το Cr(III) δεν μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη.

## A2. Βασικά Χαρακτηριστικά της Χημείας των Λανθανιδών [7,14-23]

Το 1794 ο J. Gadolin απομόνωσε την Ύττρια, ακάθαρτο οξειδίο του Υτρίου, από ένα ορυκτό, που τώρα είναι γνωστό ως Γαδολινίτης, ενώ το 1803 οι Berzelius και Claproth απομόνωσαν την πρώτη ένωση του Σερίου. Η συνέχιση της έρευνας κατά τον 19ο αιώνα έδειξε, πρώτα, ότι η ύττρια ήταν μίγμα οξειδίων του υτρίου, του ερβίου και του τερβίου και ότι ο σερίτης ήταν μίγμα οξειδίων του λανθανίου και του σερίου (Mosander, 1939- 43)-δεύτερον το αρχικά ονομαζόμενο 'οξειδίο του ερβίου' στην πραγματικότητα περιείχε έρβιο, όλμιο, θούλιο, και υτέρβιο (Cleeve, Marignac, 1878-80). Όμοια, το επίτευγμα του Mosander να διαχωρίσει το 'διδύμιο' από το λανθάνιο επισκιάστηκε από το γεγονός ότι αυτό διαχωρίστηκε στη συνέχεια σε σαμάριο, ευρώπιο νεοδύμιο και πρασεοδύμιο.

Η δυσκολία στον διαχωρισμό των λανθανιδίων και η απομόνωση των στοιχείων σε καθαρή μορφή, ένα πρόβλημα που λύθηκε μετά τον 2<sup>ο</sup> Παγκόσμιο Πόλεμο, οφείλεται κυρίως στις παραπλήσιες ιδιότητες αυτών των στοιχείων. Με την ανακάλυψη του λουτετίου, το 1907, πιστοποιήθηκε η ύπαρξη όλων των λανθανιδίων εκτός από το προμήθειο που είναι ραδιενεργό. Ο Moseley χρησιμοποίησε φάσματα ακτίνων Χ για να τοποθετήσει τα λανθανίδια στον Περιοδικό Πίνακα (1913) δείχνοντας ότι υπήρχαν 14 στοιχεία μεταξύ του λανθανίου και του αφνίου, αφήνοντας ακόμα και μια κενή θέση για το άγνωστο ακόμα στοιχείο με ατομικό αριθμό 61. Πράγματι, επειδή το στοιχείο αυτό είναι ραδιενεργό και δεν έχει σταθερά ισότοπα, η ανακάλυψή του έγινε εφικτή το 1945, όταν ένα από τα ισότοπά του απομονώθηκε από τον Αμερικανό J. A. Marinsky στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης του ουρανίου.

Εάν εξαιρέσουμε το ασταθές <sup>147</sup>Pm, ίχνη του οποίου απαντώνται σε ορυκτά του ουρανίου, τα λανθανίδια δεν είναι καθόλου σπάνια σε αντίθεση με την ονομασία «σπάνιες γαίες» που τα χαρακτήριζε για πολλά χρόνια. Μέχρι και το 1960 ο κύριος όγκος παραγωγής λανθανιδίων ήταν από κοιτάσματα μοναζίτη στην Ν. Αφρική, Βραζιλία, Αυστραλία και Μαλαισία. Το 1949 ανακαλύφθηκε στη Sierra Nevada των ΗΠΑ ένα νέο κοιτάσμα μπαστνεσίτη το οποίο άρχισε να τροφοδοτεί την αγορά σχεδόν αποκλειστικά. Η κατανομή των μετάλλων στα δύο βασικά ορυκτά, μοναζίτη και μπαστνεσίτη, είναι περίπου ίδια. Τα Ce, La, Nd και Pr αποτελούν τα κύρια μέταλλα των ορυκτών αυτών και η μόνη διαφορά μεταξύ τους είναι ότι ο μοναζίτης περιέχει επιπλέον 5-10% ThO<sub>2</sub>.

Τα λανθανίδια δημιουργούν μια μεγάλη ποικιλία κραμάτων με ιδιαίτερη σημασία. Το LaNi<sub>5</sub> έχει την ικανότητα να απορροφά υδρογόνο σχηματίζοντας LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub> και επομένως μελετήθηκε τόσο ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου, όσο και ως μέσο απομάκρυνσης υδρογόνου από μίγματα αερίων. Το SmCo<sub>5</sub> έχει χρησιμοποιηθεί ως εξαιρετικό υλικό για την παρασκευή μονίμων μαγνητών και το CeNi<sub>5</sub> έχει μελετηθεί ως καταλύτης στην υδρογόνωση του CO.



## A2.1 Χαρακτηριστικά των Λανθανιδών

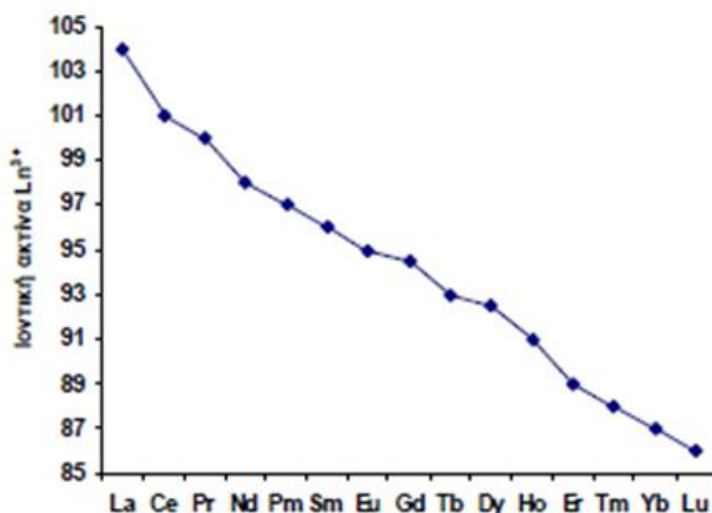
Τα λανθανίδια παρουσιάζουν πλήθος χαρακτηριστικών ιδιοτήτων που διαφοροποιούν τη χημεία τους από τα μέταλλα του d τομέα. Η δραστικότητα των στοιχείων αυτών είναι μεγαλύτερη από αυτή των μετάλλων μετάπτωσης και προσομοιάζει με την δραστικότητα των μετάλλων της 2<sup>ης</sup> ομάδας. Έτσι:

1. Υπάρχει μεγάλο εύρος αριθμών ένταξης. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης κυμαίνονται από 6-12 αλλά είναι γνωστοί και αριθμοί ένταξης 2, 3 και 4.
2. Οι γεωμετρίες ένταξης καθορίζονται από τις στερεοχημικές απαιτήσεις του υποκαταστάτη και όχι τόσο από τις επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου.
3. Σχηματίζουν «ιοντικές» ενώσεις που υπόκεινται σε εύκολη ανταλλαγή υποκαταστατών.
4. Τα 4f τροχιακά στα ιόντα  $\text{Ln}^{3+}$  δεν συμμετέχουν απευθείας στο δεσμό, μιας και είναι καλά θωρακισμένα από τα  $5s^2$  και  $5p^6$  τροχιακά. Γι' αυτό οι φασματοσκοπικές και μαγνητικές ιδιότητες τους δεν επηρεάζονται από τον υποκαταστάτη.
5. Υπάρχουν μικρές σχάσεις κρυσταλλικού πεδίου και πολύ οξείες κορυφές ηλεκτρονικού φάσματος σε σύγκριση με αυτές των μετάλλων μετάπτωσης.
6. Προτιμούν ανιοντικούς υποκαταστάτες με άτομα δότες υψηλής ηλεκτραρνητικότητας (π.χ. O, F).
7. Σχηματίζουν εύκολα εφυδατωμένα σύμπλοκα (λόγω της υψηλής ενέργειας εφυδάτωσης των μικρών ιόντων  $\text{Ln}^{3+}$ ) και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αβεβαιότητα στον προσδιορισμό των αριθμών ένταξης.
8. Αδιάλυτα υδροξείδια πέφτουν ως ίζημα σε ουδέτερο pH εκτός και αν υπάρχουν στο διάλυμα παράγοντες συμπλοκοποίησης.
9. Η χημεία τους σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση +3 ιδίως σε υδατικά διαλύματα.
10. Δεν σχηματίζουν πολλαπλούς δεσμούς του τύπου  $\text{Ln}=\text{O}$  ή  $\text{Ln}=\text{N}$  οι οποίοι είναι γνωστοί σε πολλά μεταβατικά μέταλλα μετάπτωσης και ορισμένα ακτινίδια.
11. Σε αντίθεση με τα μέταλλα μετάπτωσης δεν σχηματίζουν σταθερές καρβονυλοενώσεις και δεν υπάρχουν ενώσεις με οξειδωτική κατάσταση 0.

## A2.2 Λανθανιδική συστολή

Λανθανιδική συστολή ονομάζεται η σταθερή μείωση της ακτίνας (0.2 Å) των ιόντων  $\text{Ln}^{3+}$  κατά μήκος της σειράς των λανθανιδίων (Εικόνα 6). Το ίδιο παρατηρείται και στη μεταλλική ακτίνα (με εξαίρεση τα Ce, Eu και Yb) και αντικατοπτρίζεται στις ιδιότητες των στοιχείων.

Στα άτομα πολύ-ηλεκτρονιακών στοιχείων, η μείωση στην ακτίνα, η οποία προέρχεται από μια αύξηση στο πυρηνικό φορτίο, αντισταθμίζεται μερικώς από την αυξανόμενη ηλεκτροστατική αστάθεια μεταξύ των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια όμως, στα f τροχιακά παρέχουν πολύ λίγη προστασία από το πυρηνικό φορτίο σε άλλα ηλεκτρόνια, είτε αυτά βρίσκονται σε f ή τροχιακά άλλου είδους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο διαχυμένο «ακτινικά» στο χώρο σχηματικό χαρακτήρα των f τροχιακών, όπου τα τροχιακά αυτά δεν παρέχουν την σφαιρική κάλυψη η οποία είναι και η πιο αποτελεσματική για προστασία από πυρηνικό φορτίο. Συνεπώς, ηλεκτρόνια που προστίθενται, είτε σε επόμενα f τροχιακά, είτε σε επόμενα d τροχιακά, αφού έχουν πληρωθεί όλα τα προηγούμενα, δέχονται σχεδόν μηδαμινή προστασία από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο, με αποτέλεσμα να επέρχεται συστολή του ατόμου με βαθμιαίο τρόπο στη σειρά των λανθανιδίων.



**Εικόνα 6.** Η μεταβολή της ιοντικής ακτίνας των  $\text{Ln}^{3+}$  κατά μήκος του περιοδικού πίνακα.

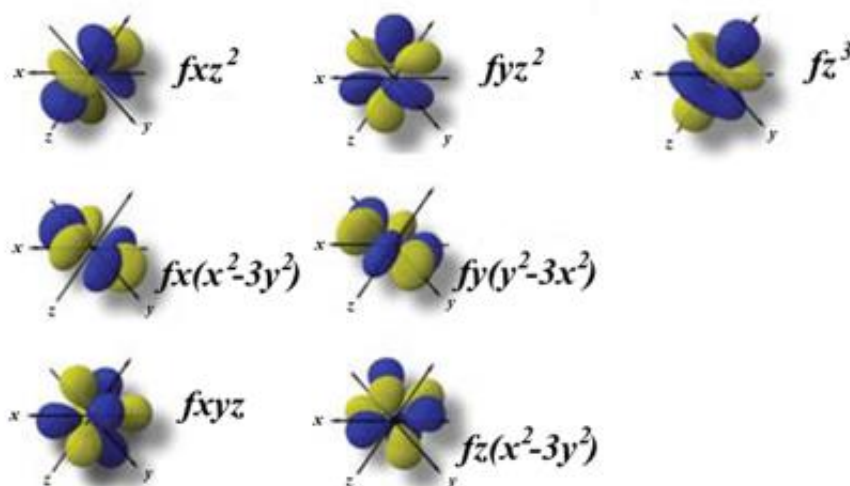
Στο πρώτο στοιχείο της σειράς των λανθανιδίων, η 5d υποστοιβάδα είναι χαμηλότερης ενέργειας από την 4f και έτσι η διαμόρφωση θεμελιώδους κατάστασης του La είναι  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ . Όσον αφορά το Ce οι γνώμες διίστανται για το αν η διαμόρφωση είναι  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$  ή  $[\text{Xe}]4f^26s^2$  και αυτό γιατί οι ενέργειες των 5d και 4f υποστοιβάδων είναι παραπλήσιες. Κατά την προσθήκη πρωτονίων στον πυρήνα, καθώς προχωράμε στη σειρά των λανθανιδίων, τα 4f τροχιακά συστέλλονται και σταθεροποιούνται σε σχέση με τα 5d με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική διαμόρφωση του Pr να είναι  $[\text{Xe}]4f^36s^2$ . Με αυτόν τον τρόπο φτάνουμε ως το Eu με διαμόρφωση  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ . Εξαιτίας της σταθερότητας των ημισυμπληρωμένων 4f τροχιακών, στο Gd το επόμενο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το 5d τροχιακό και επομένως έχουμε  $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$  (Πίνακας 1). Το φαινόμενο αυτό παύει να ισχύει στα επόμενα στοιχεία της σειράς, το Tb με διαμόρφωση  $[\text{Xe}]4f^96s^2$  μέχρι και το Yb, και εμφανίζεται ξανά στο τελευταίο στοιχείο εξαιτίας της

σταθερότητας των συμπληρωμένων υποστοιβάδων. Επομένως η ηλεκτρονική διαμόρφωση του Lu είναι  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ .

Στοιχείο	Z	Αριθμός Ισοτόπων	Ηλεκτρονική απεικόνιση Ln	Ηλεκτρονική Απεικόνιση $\text{Ln}^{3+}$	Ατομικό Βάρος	Ιοντική Ακτίνα $\text{Ln}^{3+}$ (Å)
Σέριο	58	4	$4f^15d^16s^2$	$4f^1$	140.12	1.15
Πρασεοδύμιο	59	1	$4f^36s^2$	$4f^2$	140.907	1.13
Νεοδύμιο	60	7	$4f^46s^2$	$4f^3$	144.24	1.12
Προμήθειο	61	-	$4f^56s^2$	$4f^4$	-	1.11
Σαμάριο	62	7	$4f^66s^2$	$4f^5$	150.36	1.10
Ευρώπιο	63	2	$4f^76s^2$	$4f^6$	151.96	1.09
Γαδολίνιο	64	7	$4f^75d^16s^2$	$4f^7$	157.25	1.08
Τέρβιο	65	1	$4f^96s^2$	$4f^8$	158.925	1.06
Δυσπρόσιο	66	7	$4f^{10}6s^2$	$4f^9$	162.50	1.05
Όλμιο	67	1	$4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	164.304	1.04
Έρβιο	68	6	$4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	167.26	1.03
Θούλιο	69	1	$4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	168.934	1.02
Υττέρβιο	70	7	$4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	173.04	1.01
Λουτέτσιο	71	2	$4f^{14}5d^1s^2$	$4f^{14}$	174.967	1.00

**Πίνακας 1.** Ιδιότητες των Λανθανιδίων.

Το αν τα 4f τροχιακά συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών στις ενώσεις των λανθανιδίων, αποτέλεσε θέμα έρευνας και διαφωνιών. Σήμερα γνωρίζουμε ότι οι περιοχές μεγάλης ηλεκτρονικής πυκνότητας των 4f τροχιακών δεν εκτείνονται αρκετά μακριά από τον πυρήνα, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια αυτά να μην μπορούν να συμμετάσχουν σε δεσμό. Το σχήμα των επτά 4f ατομικών τροχιακών φαίνεται στην Εικόνα 7.



**Εικόνα 7.** Σχηματική αναπαράσταση των 7 f-τροχιακών .

### A2.3 Οξειδωτικές Βαθμίδες και Χημεία Ένταξης

Η κύρια οξειδωτική βαθμίδα των λανθανιδίων σε υδατικό διάλυμα είναι η +3. Οι οξειδωτικές καταστάσεις +4 και +2 των Ce και Eu, αντίστοιχα, είναι σχετικά σταθερές. Ο ιοντισμός του 3<sup>ου</sup> ηλεκτρονίου για να προκύψει Ln<sup>+3</sup> έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός 5d ηλεκτρονίου ορισμένες φορές, γεγονός που δείχνει ότι τα 4f τροχιακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα 5d τροχιακά. Έτσι τα διαδοχικά τρισθενή ιόντα διαφέρουν με έναν κανονικό τρόπο στην κατάληψη διαδοχικών ηλεκτρονίων στα 4f τροχιακά καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός.

Εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των Ln<sup>3+</sup> δημιουργούνται σύμπλοκα με μεγάλους αριθμούς ένταξης. Οι αριθμοί ένταξης 8 και 9 είναι οι πιο συνήθεις. Σε περιπτώσεις μεγάλων υποκαταστατών υπάρχουν αριθμοί ένταξης 3, 4 και 5. Οι υποκαταστάτες των συμπλόκων αυτών έχουν ως άτομα δότες κυρίως οξυγόνο, άζωτο, θείο και σπάνια φωσφόρο, αρσενικό και σελήνιο.

Γενικά τα ιόντα λανθανιδίων, σύμφωνα με τη θεωρία των σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων, προτιμούν να συνδέονται με σκληρούς δότες ηλεκτρονίων όπως O και F, απ' ότι με τις μαλακές βάσεις όπως υποκαταστάτες με άτομα δότες P και S. Υποκαταστάτες που περιέχουν N σχηματίζουν πολύ λίγες ενώσεις μιας και έχουν μεγάλη βασικότητα η οποία οδηγεί στην καταβύθιση υδροξειδίων. Η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του οξυγόνου και συνεπώς η πολική φύση των υποκαταστατών είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας. Η χρήση μη υδατικών διαλυτών με μικρή δοτική ικανότητα π.χ. MeCN μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση ενώσεων που αποσυντίθενται στο νερό.

Ο αριθμός ένταξης των [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] πιστεύεται ότι είναι 9 για τα λανθανίδια από La έως Eu και 8 για λανθανίδια από το Dy έως το Lu, με τα ενδιάμεσα λανθανίδια να παρουσιάζουν μίγμα των παραπάνω ειδών. Τα 9-ενταγμένα είδη έχουν συνήθως τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία και τα 8-ενταγμένα είδη συνήθως τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία.

### A2.4 Φασματοσκοπικές, Μαγνητικές και Οπτικές Ιδιότητες

Η αποτελεσματική προστασία των f τροχιακών από τις επιδράσεις του πεδίου των υποκαταστατών προκαλεί μια ελάχιστη διατάραξη στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων αυτών. Έτσι όταν συμβαίνουν ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (f-f) από τη μία κατάσταση J μιας f<sub>n</sub> απεικόνισης σε μια άλλη κατάσταση J της ίδιας απεικόνισης, οι ταινίες απορρόφησης που βρίσκονται στο ορατό και στο εγγύς υπεριώδες φάσμα των Ln<sup>3+</sup> είναι ιδιαίτερα οξείες.

Οι ταινίες αυτές, μοιάζουν με εκείνες των ελεύθερων ατόμων και διαφέρουν από τις ευρείες ταινίες των d-d μεταπτώσεων. Οι εντάσεις των f-f μεταπτώσεων είναι μικρές, διότι η εξωτερική οκτάδα 5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup> προστατεύει σημαντικά τα 4f ηλεκτρόνια από τις αλληλεπιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου. Τα χρώματα των Ln<sup>3+</sup> οφείλονται σε αυτές τις μεταπτώσεις και είναι ανεξάρτητα από το περιβάλλον των ιόντων (Πίνακας 2). Τα ιόντα Eu<sup>3+</sup> και Yb<sup>3+</sup> δε δίνουν ισχυρές απορροφήσεις στην ορατή περιοχή του ηλεκτρονικού φάσματος και γι' αυτό είναι σχεδόν άχρωμα.

Ιόν	Ασύζευκτα ηλεκτρόνια	Θεμελιώδης κατάσταση	Χρώμα
La <sup>3+</sup>	0(4f <sup>0</sup> )	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	Άχρωμο
Ce <sup>3+</sup>	1(4f <sup>1</sup> )	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>	Άχρωμο
Pr <sup>3+</sup>	2(4f <sup>2</sup> )	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>	Πράσινο
Nd <sup>3+</sup>	3(4f <sup>3</sup> )	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>	Λιλά
Pm <sup>3+</sup>	4(4f <sup>4</sup> )	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	Ρόζ
Sm <sup>3+</sup>	5(4f <sup>5</sup> )	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>	Κίτρινο
Eu <sup>3+</sup>	6(4f <sup>6</sup> )	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	Ανοιχτό ρόζ
Gd <sup>3+</sup>	7(4f <sup>7</sup> )	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	Άχρωμο
Tb <sup>3+</sup>	6(4f <sup>8</sup> )	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	Ανοιχτό ρόζ
Dy <sup>3+</sup>	5(4f <sup>9</sup> )	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>	Κίτρινο
Ho <sup>3+</sup>	4(4f <sup>10</sup> )	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	Κίτρινο
Er <sup>3+</sup>	3(4f <sup>11</sup> )	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	Λιλά
Tm <sup>3+</sup>	2(4f <sup>12</sup> )	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>	Ανοιχτό πράσινο
Yb <sup>3+</sup>	1(4f <sup>13</sup> )	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	Άχρωμο
Lu <sup>3+</sup>	0(4f <sup>14</sup> )	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	Άχρωμο

**Πίνακας 2.** Ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και τα χρώματα των ιόντων Ln<sup>3+</sup>.

Στον Πίνακα 2 φαίνεται ότι τα τρισθενή ιόντα με τον ίδιο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων, στη θεμελιώδη όμως κατάσταση, έχουν το ίδιο χρώμα. Η γενικότητα αυτή δεν ισχύει για τις άλλες οξειδωτικές καταστάσεις των λανθανιδίων. Έτσι το Ce<sup>4+</sup> είναι κόκκινο, παρόλο που θα έπρεπε να είναι άχρωμο αφού αντιστοιχεί σε ίδια ηλεκτρονική διαμόρφωση με το La<sup>3+</sup>. Με τον ίδιο τρόπο αποκλίνουν και άλλα ιόντα. Το χρώμα των λανθανιδίων προέρχεται από ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα 4f τροχιακά. Τα ηλεκτρόνια των 4f τροχιακών βρίσκονται προστατευμένα από τις εξωτερικές επιδράσεις γιατί είναι τοποθετημένα σε εσωτερικά τροχιακά έξω από τα οποία υπάρχουν άλλα συμπληρωμένα, με ηλεκτρόνια, όπως τα 5s και 5p. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια στα f τροχιακά δεν υφίστανται παρενοχλήσεις από τις δονήσεις των δεσμών του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Συνεπώς, οι ταινίες απορρόφησης που δίνουν τα λανθανίδια, κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, είναι πολύ στενές και οξείες. Χαρακτηριστικό επίσης του φάσματος απορρόφησης των λανθανιδίων είναι η ύπαρξη πάρα πολλών ταινιών απορρόφησης.

### **Μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες.**

Τα λανθανίδια παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις μαγνητικές ιδιότητες από τα στοιχεία μετάπτωσης του d τομέα. Στα d στοιχεία η συνεισφορά της τροχιακής γωνιακής στροφορμής στη μαγνητική ροπή των ιόντων τους εκμηδενίζεται από την αλληλεπίδραση με το πεδίο των ανιόντων και των διπόλων που περιβάλλουν το μεταλλοϊόν. Έτσι για τα ιόντα μετάπτωσης 3d η μαγνητική ροπή λόγω spin είναι αυτή που καθορίζει τον παραμαγνητισμό τους, ο οποίος έχει μια

μέγιστη τιμή που σχεδόν συμπίπτει με το μέγιστο αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα 3d τροχιακά.

Για τον υπολογισμό της μαγνητικής ροπής των  $\text{Ln}^{3+}$  τα πράγματα είναι διαφορετικά. Τα 4f τροχιακά θεωρούνται εσωτερικά και όχι εξωτερικά τροχιακά. Έτσι προστατεύονται αποτελεσματικά από τις εξωτερικές αλληλεπιδράσεις από την οκτάδα  $5s^2 5p^6$ . Για το λόγο αυτό οι ενεργειακές καταστάσεις των  $4f^n$  απεικονίσεων επηρεάζονται ελάχιστα από το περιβάλλον των  $\text{Ln}^{3+}$  και πρακτικά παραμένουν αμετάβλητες για δεδομένο ιόν σχεδόν σε όλες τις ενώσεις τους.

Χαρακτηριστική ιδιότητα των  $\text{Ln}^{3+}$  είναι ο παραμαγνητισμός τους, αφού μόνο το  $\text{La}^{3+}$  ( $f^0$ ) και το  $\text{Lu}^{3+}$  ( $f^{14}$ ) είναι διαμαγνητικά. Οι ενεργειακές καταστάσεις των  $4f^n$  απεικονίσεων δίνονται με καλή προσέγγιση από τη σύζευξη Russel-Saunders. Επιπρόσθετα οι σταθερές σύζευξης spin-τροχιάς είναι αρκετά μεγάλες (της τάξης των  $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι ότι με ελάχιστες εξαιρέσεις, τα ιόντα των λανθανιδίων έχουν θεμελιώδεις καταστάσεις με μια καλά καθορισμένη τιμή της ολικής γωνιακής στροφορμής,  $J=L+S$ , με την επόμενη χαμηλότερη κατάσταση J να έχει ενέργεια πολύ μεγαλύτερη από αυτή (σε συνήθεις θερμοκρασίες  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) και άρα μη κατειλημμένη από ηλεκτρόνια.

Θα πρέπει ίσως να τονισθεί ότι η μαγνητική συμπεριφορά που εξαρτάται από τις τιμές του J είναι ποιοτικά διαφορετική από αυτήν που εξαρτάται μόνο από τις τιμές του S, δηλαδή από τη μαγνητική συμπεριφορά μόνο λόγω του spin, που καθορίζει τις μαγνητικές ιδιότητες στα περισσότερα στοιχεία του d τομέα. Μόνο για τις περιπτώσεις των  $f^0$ ,  $f^7$  και  $f^{14}$  απεικονίσεων, όπου δεν υπάρχει τροχιακή γωνιακή στροφορμή ( $J=S$ ), οι δύο υπολογισμοί δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα. Για τα λανθανίδια, τα εξωτερικά πεδία δεν επηρεάζουν αισθητά τη συμπεριφορά των ελεύθερων ιόντων ούτε ακυρώνουν την τροχιακή γωνιακή στροφορμή. Αρκετά ιόντα των λανθανιδίων φθορίζουν, εκπέμποντας ακτινοβολία από μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση, όπου παρουσιάζει οξείες κορυφές χαρακτηριστικές των f-f μεταπτώσεων των  $\text{Ln}^{3+}$ . Η εκπομπή αυτή μπορεί να ενισχυθεί από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών.

Η θεμελιώδης κατάσταση για ένα δεδομένο λανθανίδιο είναι ανεπηρέαστη από τους υποκαταστάτες που συνδέονται σε αυτό λόγω της ασθενούς επίδρασης του κρυσταλλικού πεδίου. Τα spin των ασύζευκτων ηλεκτρονίων συζεύγνυνται (ανυσματικά) δίνοντας τον κβαντικό αριθμό του spin S για το ιόν. Για ένα ηλεκτρόνιο με  $l=3$ , ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m_l$  κυμαίνεται από +3 έως -3. Το ανυσματικό άθροισμα των αριθμών αυτών για τα f ηλεκτρόνια του ιόντος, δίνει τον ολικό κβαντικό αριθμό της γωνιακής στροφορμής, L. Υπάρχει μια ασθενέστερη σύζευξη μεταξύ των S και L, γνωστή ως σύζευξη spin-τροχιάς (spin-orbit coupling). Η διανυσματική πρόσθεση των L και S οδηγεί τον κβαντικό αριθμό J. Το J παίρνει τιμές από (L+S) έως (L-S).

Με εξαίρεση τα  $\text{La}^{3+}$  και  $\text{Lu}^{3+}$  (και το  $\text{Y}^{3+}$ ), τα ιόντα των λανθανιδίων περιέχουν όλα ασύζευκτα ηλεκτρόνια και είναι παραμαγνητικά. Οι μαγνητικές τους ιδιότητες καθορίζονται πλήρως από την θεμελιώδη τους κατάσταση μιας και οι διεγερμένες καταστάσεις είναι καλά διαχωρισμένες από τη θεμελιώδη (λόγω spin-

orbit coupling) και γι' αυτό είναι θερμικώς απρόσιτες (Εικόνα 18). Η μαγνητική ροπή των  $\text{Ln}^{3+}$  είναι ανεξάρτητη του περιβάλλοντος και δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

όπου ο παράγοντας Lande δίνεται,

$$g = [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)] / 2J(J+1) = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1)$$

Η μαγνητική ροπή αυτή διαφέρει από τον τύπο  $\sqrt{n(n+2)}$ , όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων και εφαρμόζεται για τα στοιχεία μετάπτωσης. Οι μαγνητικές ροπές στο δεύτερο μισό της σειράς των λανθανιδίων είναι μεγαλύτερες από αυτών στο πρώτο καθώς στο δεύτερο μισό το  $J=L+S$  ενώ στο πρώτο  $J=L-S$ . Η ισχύς του spin-orbit coupling οδηγεί στον καλό διαχωρισμό της βασικής κατάστασης από τις διεγερμένες, εκτός από τις περιπτώσεις του  $\text{Sm}^{3+}$  και  $\text{Eu}^{3+}$ , όπου οι συνεισφορά των διεγερμένων καταστάσεων χαμηλής ενέργειας (low-lying excited states) συνεισφέρουν στη μαγνητική ροπή.

### **Ενεργειακά Διαγράμματα των ιόντων των λανθανιδίων και τα ηλεκτρονικά τους φάσματα.**

Τα περισσότερα ιόντα των λανθανιδίων απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, κυρίως στην ορατή περιοχή του φάσματος, διεγείροντας το ιόν από την θεμελιώδη σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση ως συνέπεια των ημισυμπληρωμένων 4f τροχιακών (Εικόνα 8). Οι μεταπτώσεις f-f διεγείρονται από ακτινοβολία μαγνητικών και ηλεκτρικών διπόλων. Φυσιολογικά οι μεταπτώσεις λόγω των μαγνητικών διπόλων δε θα φαίνονται, αλλά στην περίπτωση των λανθανιδίων οι μεταπτώσεις λόγω των ηλεκτρικών διπόλων είναι πολύ πιο ασθενείς με αποτέλεσμα μερικές φορές να φαίνονται οι μεταπτώσεις των μαγνητικών διπόλων κυρίως στο φάσμα του φθορισμού. Οι μεταπτώσεις των μαγνητικών διπόλων είναι επιτρεπτές, ενώ οι μεταπτώσεις των ηλεκτρικών διπόλων είναι απαγορευμένες (Laporte forbidden), όπως συμβαίνει και στις d-d μεταπτώσεις των μεταβατικών στοιχείων. Οι f-f μεταπτώσεις αποκτούν ένταση μέσω της ανάμιξης των υψηλότερων ισο-ενεργειακά ηλεκτρονικών καταστάσεων (συμπεριλαμβανομένων και των d καταστάσεων). Αυτό μπορεί να συμβεί είτε λόγω της χαμηλής συμμετρίας του πεδίου των υποκαταστατών είτε λόγω των ασύμμετρων μοριακών δονήσεων οι οποίες καταστρέφουν κάθε κέντρο συμμετρίας.



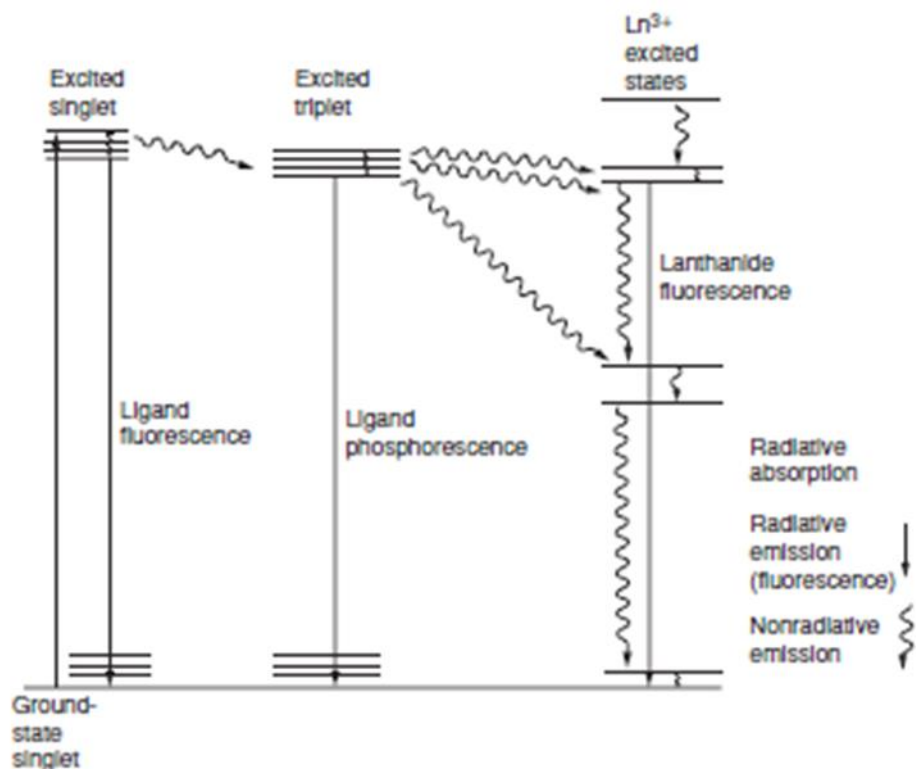
Εικόνα 8. Ενεργειακά επίπεδα των ιόντων  $Ln^{3+}$ .



## Φάσματα φθορισμού

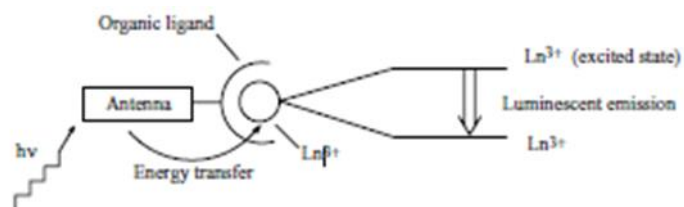
Πολλά ιόντα των λανθανιδίων εκπέμπουν φθορισμό, με εκπομπή ακτινοβολίας από μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Το εκπεμπόμενο φως έχει οξείες γραμμές χαρακτηριστικές των f-f μεταπτώσεων των ιόντων  $\text{Ln}^{3+}$ . Η εκπομπή αυτή μπορεί να ενισχυθεί αρκετά με χρήση ενός οργανικού υποκαταστάτη. Ο κύριος μηχανισμός φωταύγειας των συμπλόκων των λανθανιδίων είναι ο ακόλουθος (Εικόνα 9):

Κατά την ακτινοβολήση, ένα ηλεκτρόνιο του υποκαταστάτη προάγεται σε μία διεγερμένη κατάσταση. Από την διεγερμένη κατάσταση μπορεί να ακολουθήσει δύο πορείες: α) να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση (φθορισμός υποκαταστάτη) ή β) να ακολουθήσει μια πορεία χωρίς παραγωγή ακτινοβολίας, προς μια τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Από την τριπλή διεγερμένη, το ηλεκτρόνιο μπορεί να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση (φωσφορισμός) ή να μεταβεί σε μία γειτονική διεγερμένη κατάσταση ενός ιόντος λανθανιδίου. Στο σημείο αυτό το σύστημα αποδιεγείρεται με (φθορισμός μεταλλοϊόντος) ή χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Στα υδατικά διαλύματα υπάρχει πιθανότητα, να πραγματοποιηθεί μια παλμική μεταφορά ενέργειας στα μόρια του νερού μέσω μιας μη ακτινοβόλου μετάβασης. Αυτή η απόσβεση του φθορισμού μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με χρήση πολυδοντικών υποκαταστατών που απωθούν το νερό από την σφαίρα ένταξης του μετάλλου.



**Εικόνα 9.** Διάγραμμα φθορισμού στα λανθανίδια.

Ο φθορισμός των λανθανιδίων είναι εγγενώς ασθενής (Laporte-forbidden transitions). Ένας τρόπος ενίσχυσής του είναι η προσθήκη χρωμοφόρου ως υποκαταστάτη, όπου απορροφά έντονα κατάλληλο μήκος κύματος της ακτινοβολίας (δρώντας ως «κεραία», «antenna effect») (Εικόνα 10) με αποτέλεσμα τη διέγερση του υποκαταστάτη και τη μεταφορά ενέργειας στο ιόν λανθανιδίου, εκπέμποντας στην περιοχή των 330-430 nm.

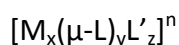


**Εικόνα 10.** Σχηματική αναπαράσταση του Antenna effect.

### A3. Μοριακές Μεταλλικές Πλειάδες – Πολυμερή Συναρμογής

#### A3.1 Μοριακές Μεταλλικές Πλειάδες

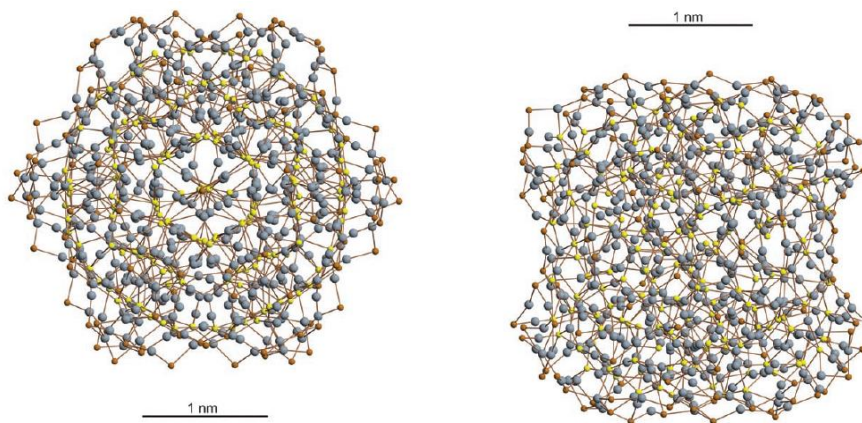
Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση και η μελέτη πολυπυρηνικών μεταλλικών πλειάδων σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες αποτέλεσαν πόλο έλξης για πολλές ερευνητικές ομάδες ανόργανων συνθετικών χημικών. Με τον Ελληνικό όρο «μοριακές μεταλλικές πλειάδες» αναφερόμαστε σε πολυπυρηνικά, μη πολυμερή σύμπλοκα μετάλλων με περισσότερα από δύο μεταλλικά ιόντα που συνδέονται μεταξύ τους με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες χωρίς τη μεσολάβηση δεσμών μετάλλου-μετάλλου [24]. Στη διεθνή βιβλιογραφία, για τέτοιου είδους ενώσεις, έχει επικρατήσει τα τελευταία χρόνια η ονομασία cluster καθώς και διάφορες άλλες έννοιες (λιγότερο διαδεδομένες) όπως cages, aggregates και oligo-/poly- nuclear metal complexes. Ο απλούστερος γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι



όπου: M = μεταλλικό ιόν,  $\mu-L$  = γεφυρωτικός υποκαταστάτης,  $L'$  = τερματικός (μονοδοντικός ή χηλικός) υποκαταστάτης, x = ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3, y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός (σύμπλοκο ανιόν) ή θετικός (σύμπλοκο κατιόν) αριθμός ή μηδέν (ουδέτερο σύμπλοκο). Οι πολυπυρηνικές αυτές ενώσεις θα μπορούσαμε να πούμε ουσιαστικά ότι αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ των απλούστερων μονομερών και διμερών συμπλόκων (x = 1 και 2, αντίστοιχα) και των πολυμερών ένταξης (x  $\rightarrow$   $\infty$ ), τα οποία αναπτύσσονται σε άπειρο βαθμό προς μία, δύο ή και τρεις ακόμα διαστάσεις (1D, 2D ή 3D, αντίστοιχα) μέσω πολύ ή λιγότερο ισχυρών δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη.

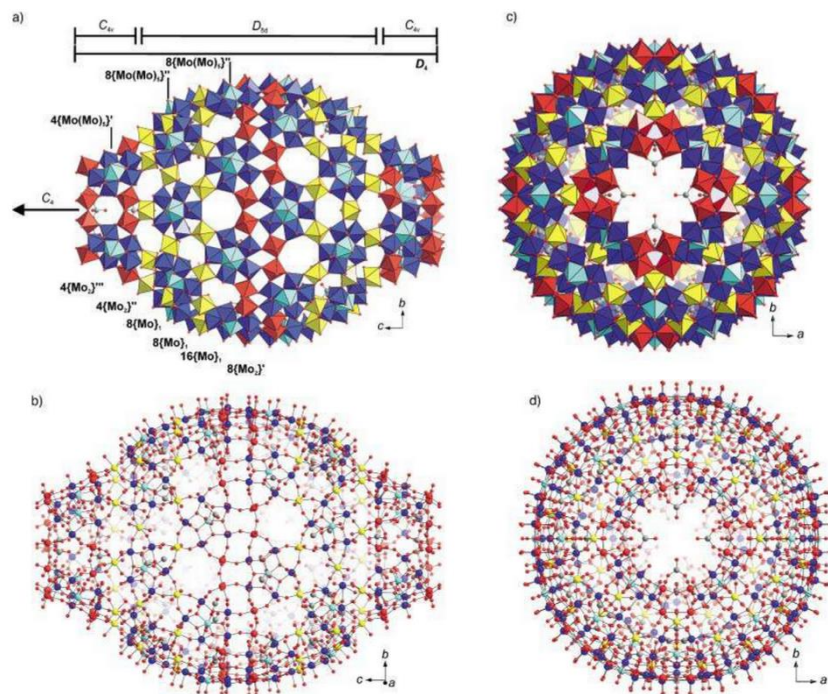
Οι πλούσιες ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης σε ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες καθιστούν τις πλειάδες τους εξαιρετικά ενδιαφέρουσες από πλευράς εμφανίσεως σημαντικών φυσικών ιδιοτήτων (μαγνητικών, οπτικών, καταλυτικών), αλλά και εφαρμογών σε διάφορα ερευνητικά πεδία. Επιπροσθέτως, η σταθερότητά τους στις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες αλλά και η αφθονία τους, τα καθιστούν προσιτά και χρήσιμα σε πλήθος οργανισμών, από τα βακτηρίδια μέχρι τα θηλαστικά, που τα χρησιμοποιούν σε ζωτικής σημασίας βιολογικές διεργασίες αλλά και σε διάφορους σημαντικούς καταλυτικούς μηχανισμούς.

Με τον όρο ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες αναφερόμαστε στις οξειδωτικές καταστάσεις II, III και IV, σε αντίθεση με τις χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες -I, 0, I που απαντώνται κυρίως στα οργανομεταλλικά σύμπλοκα και τις υψηλές βαθμίδες V, VI και VII που συναντάμε, ως επί το πλείστον, σε πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα. Η μεγαλύτερη δομικά χαρακτηρισμένη πλειάδα μετάλλου σε χαμηλή οξειδωτική κατάσταση περιλαμβάνει 490 ιόντα  $Ag^+$  και έχει τύπο  $[Ag_{490}S_{188}(SC_5H_{11})_{114}]$  [25] (Εικόνα 11). Η πλειάδα αυτή μπορεί να περιγραφεί ως μια μοριακή «σφαίρα» διαστάσεων 2.8-3.1 nm και προσομοιώνει με αυτόν τον τρόπο το άμορφο σουλφιδίο του αργύρου(I),  $Ag_2S$ .



**Εικόνα 11.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Ag_{490}S_{188}(SC_5H_{11})_{114}]$ . Τα άτομα  $Ag^+$  εμφανίζονται ως γκρι σφαίρες, οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες  $S^{2-}$  ως κίτρινες σφαίρες, και τα άτομα S των  $SC_5H_{11}$  ως πορτοκαλί σφαίρες. (Δεξιά: η δομή του συμπλόκου, Αριστερά: η δομή του συμπλόκου γυρισμένη κατά  $90^\circ$ ).

Η μεγαλύτερη μεταλλική πλειάδα, μετάλλου σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα που έχει χαρακτηριστεί δομικά, είναι το σύμπλοκο ανιόν  $[Mo^{V/VI}_{368}H_xO_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$  [26] (Εικόνα 12). Το τελευταίο εντυπωσιακό ανιόν περιλαμβάνει 112 ιόντα  $Mo^V$  και 256 ιόντα  $Mo^VI$ , προσεγγίζει το μέγεθος της αιμογλοβίνης και ανήκει στην κατηγορία πολυομομεταλλικών συμπλόκων, μια οικογένεια ενώσεων με εξαιρετικά δομικά χαρακτηριστικά, πλούσια οξειδοαναγωγική χημεία και σημαντικές φωτοχημικές ιδιότητες [27].



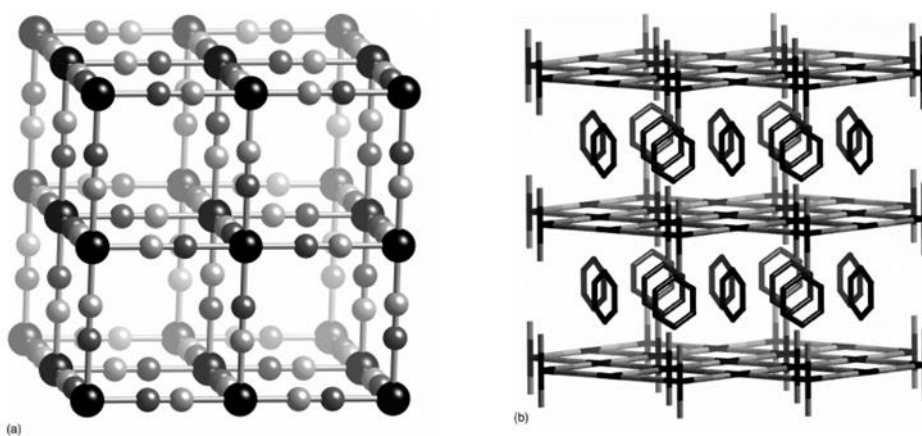
**Εικόνα 12.** Η δομή του συμπλόκου  $[Mo^{V/VI}_{368}H_xO_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]$  α) σε πολύεδρα, β) ball and sticks, c) κάθετα στον  $C_4$  άξονα και d) κατά μήκος του  $C_4$ . (οι δομικές μονάδες παρουσιάζονται ως διπυραμίδες με τις  $[Mo_1]$  να είναι κίτρινες, οι  $[Mo_2]$  κόκκινες και οι  $[Mo(Mo)_5]$  μπλε με τρκουάζ).

### A3.2 Πολυμερή Συναρμογής

Κάποια στιγμή μεταξύ 1704 και 1705 ο Γερμανός κατασκευαστής χρωμάτων Diesbach, προσπαθώντας να φτιάξει μια κόκκινη χρωστική ουσία, γνωστή και ως καρμίνη, έκανε ένα λάθος. Η κατασκευή της ήταν απλή, θειικός σίδηρος και κάποιο υδατοδιαλυτό άλας του καλίου. Κατά την συμπύκνωση όμως, το διάλυμα αντί για κόκκινο έγινε βαθύ μπλε. Με την χρήση μιας φτηνής πηγής καλίου, μολυσμένης με έλαιο ζώου, ο Diesbach απομόνωσε το κυανού της Πρωσίας, το οποίο και είναι το πρώτο τεχνητό πολυμερές συναρμογής.

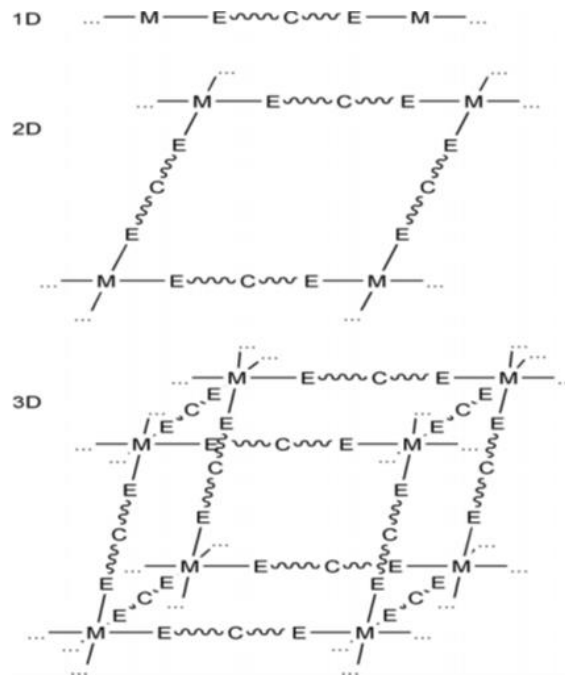
Πέρασαν σχεδόν 370 χρόνια μέχρι να προσδιοριστεί η δομή του μπλε της Πρωσίας,  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 13a) καθώς, στα χρόνια που μεσολάβησαν, δεν δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στα πολυμερή συναρμογής. Οι Powell και Rayner λίγο αργότερα προσδιόρισαν την δομή εγκλεισμού του Hofmann,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4]_2\text{C}_6\text{H}_6$  (Εικόνα 13b) μια δουλειά η οποία συνεχίστηκε εκτενώς από την ερευνητική ομάδα του Iwamoto για ανάλογες ενώσεις. Το 1959, μια ιαπωνική ομάδα ανέφερε ότι η δομή του  $[\text{Cu}(\text{adipronitrile})]\text{NO}_3$  περιλαμβάνει έξι πλέγματα διαμαντιού τα οποία διεισδύουν το ένα στο άλλο. Το 1966 και το 1970, αναφέρθηκαν οι 1D αλυσίδες των  $[\text{Ag}(\text{pyrazine})\text{NO}_3]$  και  $[\text{Cu}(\text{pyrazine})(\text{NO}_3)_2]$ , αντίστοιχα.

Ως το τέλος της δεκαετίας του 1980, υπήρχε ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά, ιδιαίτερα στο πεδίο των μοριακών μαγνητικών υλικών. Ωστόσο το 1989 μέσω μιας σύντομης ανακοίνωσης και στην συνέχεια το 1990 μέσω ενός πλήρους άρθρου, το ενδιαφέρον αυτό απογειώθηκε.



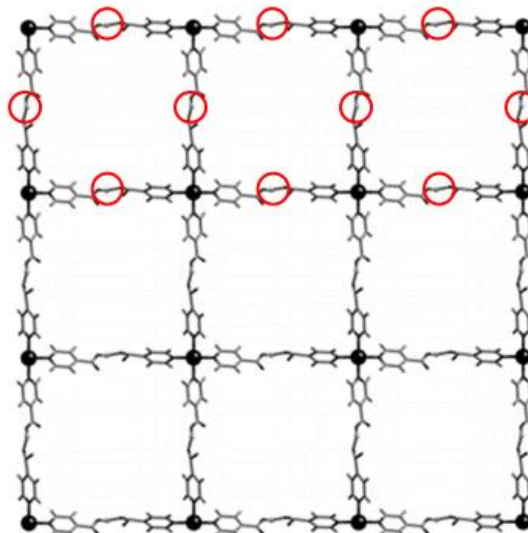
**Εικόνα 13.** Οι δομές των a) Prussian Blue και b) Hofmann clathrate.

Τα πολυμερή συναρμογής δημιουργούνται από την αντίδραση μεταξύ οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών κατιόντων. Με τον τρόπο αυτό, χτίζονται δομές που περιέχουν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα τμήματα ενωμένα μέσω δεσμών συναρμογής μετάλλου-υποκαταστάτη και έχουν τη δυνατότητα να εκτείνονται προς μια, δύο ή τρεις διαστάσεις (1D, 2D, 3D αντίστοιχα) (Εικόνα 14)[28].



**Εικόνα 14.** Σχηματική αναπαράσταση των 1D, 2D, 3D πολυμερών συναρμογής με οργανικούς υποκαταστάτες που διαθέτουν τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα ανάμεσα στα άτομα δότες (E). Τα άτομα δότες μπορεί να είναι O, N, S, Se.

Ένα πολυμερές συναρμογής περιέχει μεταλλικά ιόντα τα οποία συνδέονται με υποκαταστάτες μέσω δεσμού συναρμογής σε μια άπειρη διάταξη και συνεπώς μοριακά είδη που συνδέονται μόνο με δεσμούς υδρογόνου, όπως το παράδειγμα της Εικόνας 15, δεν ανήκουν στην κατηγορία αυτή. Ομοίως, μια δομή η οποία συνδέεται με δεσμούς συναρμογής προς μια κατεύθυνση και δεσμούς υδρογόνου στις υπόλοιπες κατευθύνσεις, είναι ένα 1D πολυμερές συναρμογής.



**Εικόνα 15.** Ο σχηματισμός του πλέγματος ενός συμπλόκου μέσω δεσμού υδρογόνου. Με κόκκινο επισημαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Ένα χαρακτηριστικό του σχεδιασμού πολυμερών συναρμογής είναι ότι η ισχύς και η ευκινησία των δεσμών που σχηματίζονται, επιτρέπουν στα υλικά να συντεθούν «εύκολα», εξαιτίας της αναστρεψιμότητας αυτών των αλληλεπιδράσεων. Κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα ομοιοπολικά συνδεδεμένα οργανικά πολυμερή, στα οποία οι δεσμοί είναι σε μεγάλο βαθμό μη αναστρέψιμοι. Κατά την διαδικασία ανάπτυξης ενός πολυμερούς συναρμογής, οποιαδήποτε σφάλματα μπορούν να διορθωθούν, έτσι ώστε να μπορεί να αναπτυχθεί μια περιοδική 3D δομή. Αντίθετα, σε ένα οργανικό πολυμερές, τα λάθη «κλειδώνονται» κατά τον σχηματισμό και έτσι το υλικό έχει λιγότερη περιοδικότητα. Τα πολυμερή συναρμογής επιτρέπουν τον λεπτομερή καθορισμό της δομής μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ και κατά συνέπεια της συσχέτισης δομής-ιδιοτήτων. Ακόμη, ο δεσμός συναρμογής είναι αρκετά ισχυρός για να παρέχει ισχυρά υλικά και καλή ηλεκτρονιακή και μαγνητική επικοινωνία μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Επίσης, είναι «κατευθυντικός» με προβλέψιμες γενικά γεωμετρίες γύρω από το μεταλλικό κέντρο (ιδιαίτερα για τα μέταλλα μετάπτωσης) επιτρέποντας έτσι να επιχειρηθεί σχεδιασμός πολυμερών με κάποιο βαθμό εμπιστοσύνης [28].

Τα πολυμερή συναρμογής περιέχουν δύο κεντρικά συστατικά: το μεταλλικό κατιόν ή πλειάδα αυτών και τον οργανικό υποκαταστάτη. Τα δύο αυτά δομικά στοιχεία αποτελούν τους θεμέλιους λίθους για τη δημιουργία μιας σκελετικής δομής, χωρίς να παραλείπεται η σημαντική συμμετοχή βοηθητικών στοιχείων όπως παρεμποδιστές, αντισταθμιστικά ιόντα και μόρια που δεν συναρμόζονται αλλά φιλοξενούνται στη δομή [29]. Το είδος της ένταξης και η τελική δομή δεν καθορίζονται αποκλειστικά από το μέταλλο, αλλά εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος που παίζουν οι συνθήκες αντίδρασης, ο διαλύτης, τα αντισταθμιστικά ιόντα και ο οργανικός υποκαταστάτης.

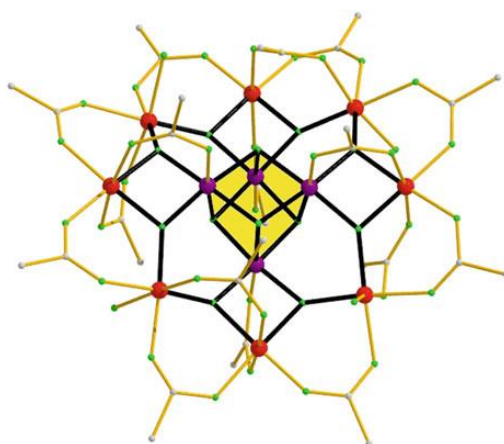
Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του σημείου σύνδεσης είναι ο αριθμός συναρμογής του μετάλλου, ενώ για τον υποκαταστάτη, το πλήθος των διαθέσιμων ομάδων που είναι σε θέση να συναρμολογούνται με το μέταλλο. Συνήθεστη επιλογή στην κατασκευή πολυμερών συναρμογής ως σημεία σύνδεσης αποτελούν τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης. Ανάλογα με τη φύση του μετάλλου και την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται, μπορεί να έχει αριθμό ένταξης από 2 έως 6, λαμβάνοντας διάφορες γεωμετρίες όπως τετραεδρική, επίπεδη τετραγωνική, τριγωνική διπυραμίδα, οκταεδρική κ.ά.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα ομάδα μεταλλικών ιόντων είναι η οικογένεια των λανθανιδών, λόγω του μεγάλου αριθμού συναρμογής που εμφανίζουν, συνήθως από 7 έως 12. Εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού που διαθέτουν, είναι δυνατή η δημιουργία νέων, διαφορετικών και ασυνήθιστων σκελετών. Επιπλέον, τα πολυμερή συναρμογής βασισμένα σε λανθανίδια, εκτός της πιθανής εφαρμογής τους σε πεδία όπως η κατάλυση (η σφαίρα συναρμογής τους συμπληρώνεται συνήθως από μόρια διαλύτη τα οποία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν και να δημιουργηθούν με αυτό τον τρόπο ακόρεστα μεταλλικά κέντρα) και η προσρόφηση αερίων, εμφανίζουν επίσης σημαντικές μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες .

## A4. Μοριακός Μαγνητισμός

### A4.1 Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs)

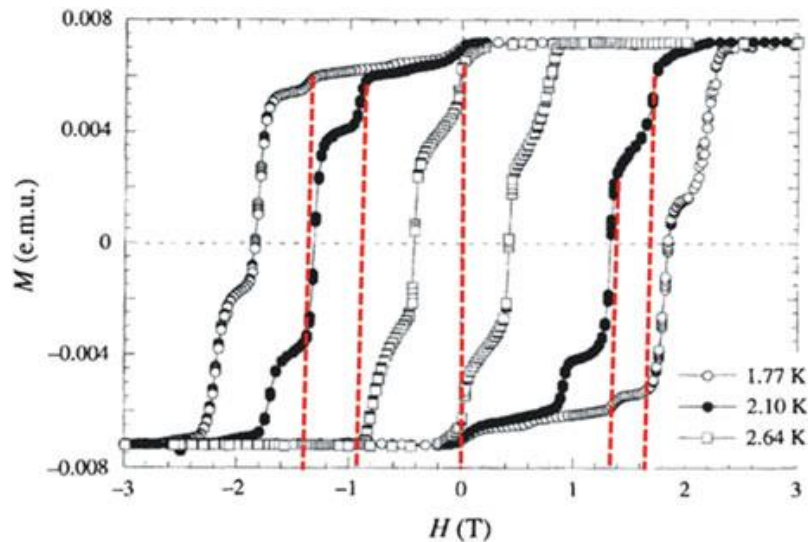
Οι μοριακές μεταλλικές πλειάδες των 3d-μετάλλων προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας μόλις έγινε γνωστό ότι μπορούν να λειτουργήσουν ως νανομαγνήτες και να παρουσιάσουν φαινόμενα μαγνητικής δισταθερότητας (bistability effects) που είναι αποτέλεσμα της μοριακής φύσης αυτών των ενώσεων [31]. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 ανακαλύφθηκε ότι το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο μικτού-σθένους του μαγγανίου  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ( $\text{Mn}_{12}\text{ac}$ , Εικόνα 16) με θεμελιώδη κατάσταση ολικού spin  $S_T = 10$  παρουσιάζει βραδεία (περί τους 2 μήνες) χαλάρωση της μαγνήτισης (relaxation of the magnetization) σε χαμηλές θερμοκρασίες (~ 4 K) [32].



**Εικόνα 16.** Η μοριακή δομή του  $[\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

Η μοριακή δομή του συμπλόκου αυτού απεκάλυψε την ύπαρξη ενός κεντρικού δομικού πυρήνα κυβανίου του τύπου  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4(\mu_3\text{-O})_4]^{8+}$  με 8 εξωτερικά ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  που ενώνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το κεντρικό κυβάνιο μέσω 8  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  υποκαταστατών. Περιφερειακή υποκατάσταση παρέχεται από 16 γεφυρωτικούς ασετάτο υποκαταστάτες και 4 τερματικά μόρια νερού. Ο βρόγχος της μαγνητικής υστέρησης σε θερμοκρασίες κάτω των 4 K είναι παρόμοιος με αυτόν των κοινών μαγνητών [33], με εκταταμένες δομές, και είναι εξαιρετικά σημαντική η παρατήρησή του σε ένα μοριακό υλικό μηδενικής διαστάσεως. Για το λόγο αυτό, οι μεταλλικές πλειάδες που συμπεριφέρονται όπως το  $\text{Mn}_{12}\text{ac}$  έχουν ονομασθεί «μονομοριακοί μαγνήτες» ή «μαγνήτες μοναδικού μορίου» (single-molecule magnets, SMMs) και το φαινόμενο Μονομοριακός Μαγνητισμός (Single Molecule Magnetism). Η μαγνητική δισταθερότητα σε συνδυασμό με το βρόγχο υστέρησης (Εικόνα 17) θα μπορούσε δυνητικά να χρησιμοποιηθεί για αποθήκευση πληροφοριών υπό τη μορφή bytes, δημιουργώντας συσκευές μνήμης υψηλής πυκνότητας με δυνατότητα αποθήκευσης ενός byte/μόριο [34].





**Εικόνα 17.** Η καμπύλη της Μαγνήτισης προς το Πεδίο για έναν μονοκρύσταλλο  $Mn_{12}Ac$  εμφανίζει βρόγχους υστέρησης. Οι διακεκομμένες γραμμές ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές τιμές του πεδίου κατά τις οποίες εμφανίζεται μαγνητική χαλάρωση μέσω QTM.

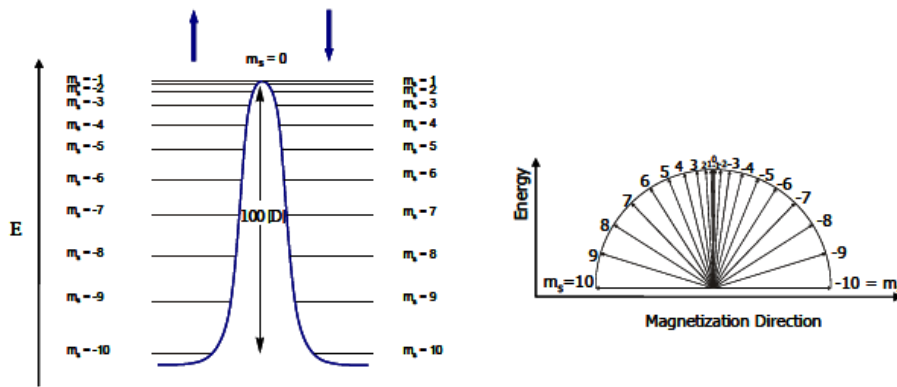
Στα μόρια αυτά το άνυσμα του συνολικού spin προσανατολίζεται ως προς ένα συγκεκριμένο άξονα (easy axis) λαμβάνοντας τιμές μικροκαταστάσεων από  $+m_s$  σε  $-m_s$ . Η μετάβαση από τον έναν προσανατολισμό στον άλλον παρεμποδίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα ύψους

$$E = S^2 |D|$$

όταν το  $S$  είναι ακέραιος αριθμός, π.χ.  $Mn_{12}Ac$  ή

$$E = (S^2 - 1/4) |D|$$

όταν το  $S$  είναι ημιακέραιος αριθμός, όπου  $D$  ο παράγοντας διάσπασης μηδενικού πεδίου (zero-field splitting parameter). Το αρνητικό πρόσημο του  $D$  οδηγεί σε ένα διπλό φρέαρ δυναμικού μεταξύ των καταστάσεων με θετικό και αρνητικό spin κάθε ανεξάρτητου δωδεκαπυρηνικού μορίου (Εικόνα 18). Δηλαδή, για να αντιστραφεί η φορά των spin ενός μορίου από  $+m_s$  σε  $-m_s$  απαιτείται δαπάνη ενέργειας  $E$  και το spin πρέπει να «περάσει» από τη μικροκατάσταση  $m_s=0$  (κορυφή διπλού φρέατος δυναμικού). Αν το ενεργειακό αυτό φράγμα δεν είναι αμελητέο, τότε όλα τα spin του μορίου μπορούν να «μαγνητιστούν» προς μια κατεύθυνση, η μαγνήτιση στη συνέχεια να «χαλαρώσει» σταδιακά απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου σε χρόνο που ακολουθεί εκθετική συνάρτηση ανάλογη του ενεργειακού φράγματος (θερμική ενεργοποίηση) και έτσι να εκδηλωθεί «ομαλά» το φαινόμενο του Μονομοριακού Μαγνητισμού. Έτσι, συνοπτικά, μπορούμε να καταλάβουμε ότι οι ασυνήθιστες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα SMMs οφείλονται στην ταυτόχρονη ύπαρξη μιας υψηλής θεμελιώδους κατάστασης spin  $S$  και μιας σημαντικού μεγέθους αρνητικής μαγνητικής ανισοτροπίας  $D$ .



**Εικόνα 18.** Δύο διαφορετικά διαγράμματα του ίδιου φρέατος δυναμικού για το  $Mn_{12}Ac$ .

Ένα ακόμα μοναδικό χαρακτηριστικό που αξίζει ιδιαίτερης αναφοράς στη μαγνητική συμπεριφορά του  $Mn_{12}Ac$  είναι η ύπαρξη βημάτων (steps) οφειλόμενα στον εκφυλισμό, υπό κατάλληλες τιμές εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εξαρτώμενες μόνο από τη παράμετρο  $D$ ), των καταστάσεων  $+m_s$  και  $-m_s$  ( $m_s \neq m_s'$ ). Τότε το σύστημα μεταπίπτει από την μία κατάσταση στην άλλη μέσω φαινομένου σήραγγος, προκαλώντας μια απότομη μεταβολή στη μαγνήτιση και αναγκάζοντας την αντιστροφή των spin να μην γίνει μόνο μέσω της «ομαλής» θερμικής ενεργοποίησης που αναφέραμε παραπάνω, αλλά και «μη-ομαλά», διαμέσου του διπλού φρέατος δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «φαινόμενο κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης» (quantum tunneling of magnetization, QTM) [35] και η βασικότερη σημασία του έγκειται στο γεγονός ότι ένα καθαρά κβαντικό φαινόμενο παρατηρείται σε ένα μοριακό σύστημα.

Μπορούμε να πούμε πως η ικανότητα των διακριτών μορίων να συμπεριφέρονται ως πάρα πολύ μικροί μαγνήτες ήταν μια εντυπωσιακή ανακάλυψη στη χημεία και στη φυσική των μεταλλικών πλειάδων, διότι

- (i) μπορούν να συντεθούν με μεθόδους διαλυμάτων από τα επι μέρους συστατικά τους (bottom-up approach) παρέχοντας υλικά με πολύ καλά καθορισμένο σχήμα και μέγεθος,
- (ii) η ρύθμιση της διαλυτότητας και της πτητικότητάς τους, αλλάζοντας τους περιφερειακούς υποκαταστάτες ή/και τους διαλύτες που συγκροτούν το κρυσταλλικό τους πλέγμα, προσφέρει τη δυνατότητα και το πλεονέκτημα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως η δημιουργία λεπτών υμενίων (thin films)
- (iii) το μέγεθος των πλειάδων αυτών είναι της τάξης μερικών νανόμετρων (ο όγκος του  $Mn_{12}Ac$  είναι περίπου  $2 \text{ nm}^3$ ).

Τα πρώτα δύο σημεία καθιστούν τους SMMs καλύτερους από τα, κατασκευασμένα με συμβατικές μεθόδους, μαγνητικά νανοσωματίδια, ενώ το τελευταίο σημείο δίνει ελπίδες για πρόσβαση στον ύστατο στόχο των συσκευών μνήμης υψηλής πυκνότητας (high-density memory devices).

Φυσικά, όπου υπάρχουν πλεονεκτήματα μπορεί κανείς να συναντήσει και μειονεκτήματα, και αυτό το σημείο είναι πολύ σημαντικό στην εξέλιξη και τη πρόοδο της έρευνας ενός πεδίου καθώς αποτελεί επιπλέον στόχο και κίνητρο για ένα νέο ερευνητή. Το βασικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν αυτή τη στιγμή οι μονομοριακοί μαγνήτες σχετίζεται με την απώλεια όλων των παραπάνω ελκυστικών μαγνητικών ιδιοτήτων σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 14 K.

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

Μια άλλη βασική ιδιότητα που πρέπει να έχουν τα συστήματα αυτά είναι η ύπαρξη ορισμένου τύπου μαγνητικής ανισοτροπίας. Πιο συγκεκριμένα πρέπει τα συστήματα αυτά να έχουν «εύκολο άξονα μαγνήτισης». Αυτό σημαίνει ότι ως προς κάποιο συγκεκριμένο άξονα, το μόριο μαγνητίζεται εύκολα, ενώ ως προς ένα επίπεδο κάθετο σε αυτόν τον άξονα, το μόριο δεν μαγνητίζεται καθόλου ή μαγνητίζεται ελάχιστα. Σημειώνεται ότι ο άξονας αυτός δεν είναι απαραίτητο να ταυτίζεται με κάποιο στοιχείο συμμετρίας από τη γεωμετρία του μορίου, αλλά αποτελεί αντικείμενο πειραματικής εξακρίβωσης. Για ιστροπικά υλικά, η μαγνήτιση δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τον προσανατολισμό του μαγνητικού πεδίου, και επομένως αυτά δεν συμπεριφέρονται ως SMMs. Η εκδήλωση ανισοτροπίας στις μαγνητικές ιδιότητες ενός συμπλόκου οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις spin-τροχιάς (spin-orbit coupling).

Τέλος, η πιο πρόσφατη «εξέλιξη», ή κατά πολλούς οι σύγχρονοι «κλώνοι» των μαγνητών μοναδικού μορίου, είναι οι μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας (single-chain magnets, SCMs). Οι αλυσίδες αυτές είναι δυνατό να επιδείξουν φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και μαγνητική δισταθερότητα ανάλογη των SMMs. Η βασική διαφορά των SCMs από τους μοριακούς μαγνήτες έγκειται στο γεγονός ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης οφείλεται σε συνεργατικές αλληλεπιδράσεις μέσα σε μεμονωμένες 1D αλυσίδες και όχι σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων (interchain interactions).

Στη μελέτη και εξακρίβωση των ιδιοτήτων των SMMs υπεισέρχονται μια σειρά από τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα με σκοπό την καταγραφή και την πληρέστερη ερμηνεία των ασυνήθιστων μαγνητικών ιδιοτήτων. Αρχικά, πραγματοποιείται μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας, ώστε να διαπιστωθεί αν η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου χαρακτηρίζεται από υψηλό spin, αλλά και να προσδιορισθούν οι παράμετροι μαγνητικής αλληλεπίδρασης,  $J_{ij}$ , μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, γεγονός που θα μας προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για τη φύση (σιδηρομαγνητική, αντισιδηρομαγνητική) των μαγνητικών συζεύξεων.

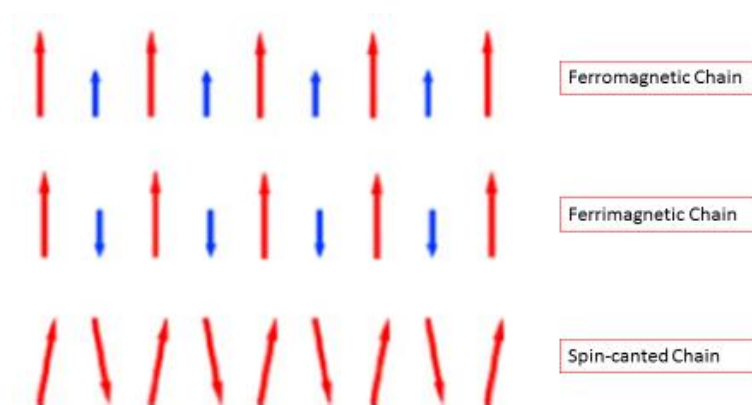
Στη συνέχεια πραγματοποιούνται μετρήσεις της ανηγμένης μαγνήτισης συναρτήσει του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Reduced magnetization vs. field). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θεμελιώδους κατάστασης spin του μορίου. Στην ιδανική περίπτωση όπου η ανηγμένη μαγνήτιση φτάσει σε κατάσταση κορεσμού (saturation), καθώς το εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αυξάνει, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή  $S_T$  (για μια θεωρητική τιμή  $g = 2.0$ ). Κατόπιν, με τη χρήση καταλλήλων υπολογιστικών προγραμμάτων προσομοίωσης της μαγνήτισης, και δεχόμενοι ότι σε κατάσταση κορεσμού και σε χαμηλές θερμοκρασίες μόνο η θεμελιώδης κατάσταση spin του μορίου είναι ενεργειακά κατειλημμένη, μπορούμε να προσδιορίσουμε και τις τιμές  $g$ ,  $D$ . Ο συνδυασμός υψηλής τιμής  $S_T$  και αρνητικής τιμής  $D$ , καθιστούν το μόριο ως έναν ιδανικό υποψήφιο για εκδήλωση SMM ιδιοτήτων.

Έπειτα, προχωρούμε σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (AC magnetic susceptibility) σύμφωνα με τις οποίες, ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μικρού πλάτους (π.χ. 1-5 G), εφαρμόζεται στο δείγμα και μετράται η μεταβολή της μαγνήτισης συναρτήσει της συχνότητας του πεδίου. Αποτελεί μια διαγνωστική τεχνική για τη μελέτη φαινομένων χαλαρώσεως της μαγνήτισης σε SMMs, καθώς με την εκδήλωση τέτοιων φαινομένων, η μαγνήτιση του δείγματος δεν θα μπορέσει να παρακολουθήσει την εναλλαγή φοράς του μαγνητικού πεδίου και ένα «μέρος» της θα παραμείνει «εκτός φάσεως». Η διαδικασία αυτή συνοδεύεται με την εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων (out-of-phase signals) στο διάγραμμα της  $\chi_M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε διαφορετικές συχνότητες του πεδίου.

Τέλος, πραγματοποιούνται μετρήσεις μαγνητικής υστέρησης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του ρυθμού σάρωσης του πεδίου (Hysteresis vs. Temperature and field sweep rate). Δεδομένου ότι «εκτός φάσεως» σήματα μπορούμε να λάβουμε και εξαιτίας της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας, η μοναδική απόδειξη («σφραγίδα») της παρουσίας ενός SMM αποτελεί η εμφάνιση βρόγχων υστέρησης (hysteresis loops), μιας κλασσικής διαγνωστικής ιδιότητας ενός μαγνήτη, των οποίων η απομαγνητίζουσα ισχύς (coercivity) να αυξάνει με την ελάττωση της θερμοκρασίας και με την αύξηση του ρυθμού σάρωσης του πεδίου. Επιπλέον, η εμφάνιση «βημάτων» (steps) στους βρόγχους υστέρησης αποτελεί χαρακτηριστικό της εκδήλωσης του φαινομένου «Κβαντικής Σήραγγος της Μαγνήτισης».

#### A4.2 Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας (Single Chain Magnets, SCMs)

Τα τελευταία 10 χρόνια σημειώθηκε ραγδαία ανάπτυξη στο πεδίο των Μαγνητών Μοναδικής Αλυσίδας (SCM). Όπως και στους Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (SMMs), οι SCMs εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης και μαγνητική υστέρηση μοριακής προελεύσεως. Το κίνητρο για την κατασκευή αλυσίδων ήταν η αύξηση της θερμοκρασίας μπλοκαρίσματος (blocking temperature) των SMM, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακές συσκευές αποθήκευσης ή εγγραφής. Η πρώτη πρόβλεψη για την ύπαρξη SCMs έγινε από τον Glauber το 1963 [36], ωστόσο, το πρώτο παράδειγμα αναφέρθηκε από τον Gatteschi και τους συνεργάτες του, το 2001, 38 χρόνια μετά την θεωρία του Glauber [37]. Σύμφωνα με αυτήν, η προέλευση της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, εντοπίζεται στη μεγάλη μονοαξονική μαγνητική ανισοτροπία, στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις εντός της αλυσίδας και στις αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Συνεπώς, οι συνθετικές προσεγγίσεις για την κατασκευή των αλυσίδων περιλαμβάνουν δύο μεταβλητές: α) την χρήση κατάλληλων γεφυρωτικών υποκαταστατών που θα συζεύξουν αποτελεσματικά ανισοτροπικούς φορείς σπιν, όπως είναι τα μέταλλα μετάπτωσης και τα ιόντα των λανθανιδών, εντός της αλυσίδας, και β) την χρήση κατάλληλων διαμαγνητικών διαχωριστικών, έτσι ώστε οι αλυσίδες να είναι καλά διαχωρισμένες. Στην βιβλιογραφία των SCMs, υποκαταστάτες όπως κυανομάδες, αζίδια, καρβοξυλικά και οξιμικά παράγωγα, αλλά και οργανικές ρίζες, μπορούν να επιφέρουν αποτελεσματικά μαγνητική σύζευξη μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Από την άλλη πλευρά, ογκώδεις συνυποκαταστάτες, μόρια με μεγάλο μήκος που δρουν ως διαχωριστικά, αντισταθμιστικά ιόντα κ.τ.λ., έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να μειώσουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Διάφοροι συνδυασμοί υποκαταστατών, μεταλλικών ιόντων και διαχωριστών, έχουν οδηγήσει σε πολλές SCMs με διαφορετικές δομές σπιν (Εικόνα 19).



**Εικόνα 19.** Δομές σπιν που εμφανίζονται συνήθως στους Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας.

Πολλά είναι τα επιστημονικά άρθρα που καλύπτουν την ερμηνεία της δυναμικής της μαγνήτισης στις SCMs [38], τις στρατηγικές σύνθεσης [39] και τη ρύθμιση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων [40]. Σε αυτό το μέρος της εργασίας, θα

αναφέρουμε ορισμένες βασικές έννοιες, οι οποίες όμως είναι ικανές να εξηγήσουν σε μη-εξειδικευμένους αναγνώστες την φύση των SCM.

Οι SCMs είναι μονοδιάστατες μεμονωμένες μοριακές δομές που αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω γεφυρών, διατηρώντας τη μαγνήτιση τους απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τα συστήματα αυτά θεωρούνται μόνιμοι μαγνήτες σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Σε ιδανικά συστήματα 1D η εμφάνιση εκτεταμένης μαγνητικής τάξης (long range ordering) συμβαίνει μόνο σε θερμοκρασία  $T_c=0K$ . Ωστόσο, στα πραγματικά συστήματα, οι πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν εντός της αλυσίδας, μπορούν να προκαλέσουν τη μικρής εμβέλειας μαγνητική διάταξη σε  $T_c>0$ . Στα συστήματα αυτά η ύπαρξη ενός μεγάλου φράγματος ενέργειας είναι δυνατή λόγω της ισχυρής σύζευξης μεταξύ των επιμέρους σπινς εντός μιας αλυσίδας και της μεγάλης ανισοτροπίας τύπου Ising, που οδηγούν σε μεγάλους χρόνους χαλάρωσης της μαγνήτισης.

Σε γενικές γραμμές οι αλυσίδες ταξινομούνται στα ακόλουθα μοντέλα:

α) στο μοντέλο Ising, στο οποίο η μαγνητική ροπή βρίσκεται παράλληλα προς μια ορισμένη κατεύθυνση και τα σπιν τείνουν να έχουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, και

β) στο μοντέλο Heisenberg, στο οποίο οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται προς κάθε κατεύθυνση.

Οι απαραίτητες προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί η εκάστοτε μονοδιάστατη μοριακή δομή (SCM), είναι:

- i) ισχυρές αλληλεπιδράσεις,  $J$ , εντός της αλυσίδας του πολυμερούς,
- ii) μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία και
- iii) αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους αλυσίδων του πολυμερούς.

Η ποσοτική επεξεργασία των SCMs, μέχρι και σήμερα, έχει πραγματοποιηθεί με το μοντέλο Ising, η χαμιλτονιανή του οποίου είναι:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} - g\mu_B H \sum_{i=1}^L \sigma_i \quad (\text{Εξ. 1})$$

όπου  $H$  είναι το μαγνητικό πεδίο,  $g$  είναι ο παράγοντας Lande,  $\mu_B$  είναι η μαγνητόνη του Bohr,  $J$  η μαγνητική σύζευξη και  $L$  το μήκος της αλυσίδας. Όλες οι ποσότητες είναι βαθμωτές και η ανισοτροπία εισάγεται με τον καταναγκασμό των σπιν να καταλάβουν μόνο δύο τιμές  $\sigma = \pm 1$ . Μερικές φορές, οι τιμές πολλαπλασιάζονται με  $S$  έτσι ώστε να ληφθεί υπόψη η πραγματική τιμή του σπιν.

Η προέλευση της ανισοτροπίας στις αλυσίδες συνδέεται με τις ανισοτροπικές δομικές μονάδες και περιγράφεται από μια αρνητική παράμετρο  $D$  στην χαμιλτονιανή  $H_{ZF5}=DS_D^2$  και από τις αλληλεπιδράσεις, μέσω δεσμού ή μέσω χώρου, μεταξύ των μαγνητικών κέντρων [41].

Παρόλο που οι προϋποθέσεις, για τις τύπου Ising αλυσίδες, είναι δύσκολο να ικανοποιηθούν, η απλότητα της χαμιλτονιανής (Εξ. 1) την καθιστά ένα ελκυστικό εργαλείο για τον υπολογισμό των συλλογικών ιδιοτήτων που διαθέτουν. Ο

ακρογωνιαίος λίθος είναι το μήκος συσχέτισης,  $\xi$ , που ορίζεται ως το χαρακτηριστικό μήκος μεταξύ δύο ομόροπων σπιν της αλυσίδας,  $\langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = e^{-r/\xi}$ . Πρακτικά αυτό το μέγεθος δείχνει την πιθανότητα ότι αν το  $i^{\text{th}}$  σπιν έχει τιμή +1, το  $(i+r)^{\text{th}}$  σπιν έχει επίσης τιμή +1. Επεκτείνοντας, σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε

$$\xi = \frac{e^{-2J/k_B T}}{2}$$

Όπου  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzman, και όπως παρατηρούμε το  $\xi$  μπορεί να συνδεθεί με το  $J$ . Έτσι, εάν  $T > 2J/[k_B \ln(L)]$ , όπου  $L$  είναι ο αριθμός των σπιν και άρα το μήκος της αλυσίδας, η αλυσίδα συμπεριφέρεται ως μια οντότητα ανεξαρτήτων τμημάτων μήκους  $\xi$ , όπου όλα τα σπιν είναι ομόροπα, και διαχωρίζονται από  $L/\xi$  domain walls. Ο όρος domain wall χρησιμοποιείται για την περιγραφή δύο αντιπαράλληλων σπιν στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο περιοχών με αντίθετο προσανατολισμό σπιν.

Ιδανικά το μήκος της αλυσίδας είναι άπειρο, όμως σε πραγματικά συστήματα το  $L$  περιορίζεται λόγω ατελειών που μπορεί να υπάρχουν στον κρύσταλλο. Τέτοιες ατέλειες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τις SCMs εξαιτίας της ύπαρξης ενός μόνο μονοπατιού μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Οι SCMs λοιπόν είναι ένα σύνολο περιοχών των οποίων το μέσο μήκος  $\langle L \rangle$  εξαρτάται από τον αριθμό των ατελειών. Αν και το  $\langle L \rangle$  είναι αρκετά μεγάλο για να επηρεάσει τη συμπεριφορά, εξαρτάται από το  $\xi$ : αν  $\xi \ll L$  το σύστημα συμπεριφέρεται σαν άπειρη αλυσίδα, ενώ αν ισχύει  $\xi \gg L$  οι αλυσίδες θεωρούνται ως ένα σύνολο πεπερασμένων τμημάτων.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένα μονοδιάστατο σύστημα συμπεριφέρεται ως μια αλυσίδα μήκους,  $L$ , με μήκος συσχέτισης,  $\xi$ , και συγκέντρωση των ατελειών στον κρύσταλλο,  $c$ . Η συγκέντρωση των ατελειών και η θερμοκρασία επιδρούν σημαντικά στη μαγνητική δυναμική του συστήματος Η πιθανότητα να υπάρχει ατέλεια κατά μήκος της αλυσίδας, μπορεί να γραφεί ως εξής (Εξίσωση 3):

$$P_L = c^L (1-c)^L \quad (\text{Εξ. 3})$$

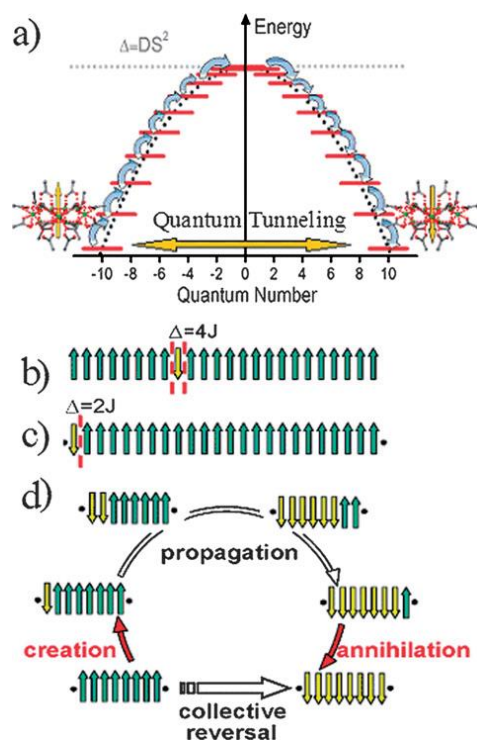
Στους Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας, όπως και στα SMMs, η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης συνδέεται με ένα είδος υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς [42]. Η δυναμική της μαγνήτισης και στα δύο είδη ακολουθεί έναν θερμικώς ενεργοποιημένο νόμο της μορφής:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta/k_B T} \quad (\text{Εξ. 4})$$

όπου  $\tau$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης,  $\tau_0$  είναι προεκθετικός παράγοντας που αντιπροσωπεύει την αναστροφή ενός σπιν απουσία αλληλεπιδράσεων και  $\Delta$  το φράγμα ενεργοποίησης. Επίσης, και στα δύο μαγνητικά είδη απαιτείται ισχυρή μαγνητική ανισοτροπία και ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, αλλά η φυσικοί μηχανισμοί είναι διαφορετικοί.

Στα SMMs η βασική κατάσταση  $S$  σχάζεται σε μηδενικό πεδίο με τέτοιο τρόπο ώστε οι δύο καταστάσεις με  $M_S = \pm S$  να βρίσκονται χαμηλά και στις δύο πλευρές ενός

διπλού φρέατος δυναμικού. Για να ξεπεραστεί το φράγμα με  $\Delta U = |D|S^2$ , που προκύπτει αποκλειστικά από την μαγνητική ανισοτροπία, τα σπιν πρέπει να περάσουν από όλες τις άλλες  $M_s$  καταστάσεις (Εικόνα 20α), ακολουθώντας μια εκτεταμένη διαδικασία Orbach [43]. Από την άλλη πλευρά, η χαλάρωση της μαγνήτισης στους SCMs ακολουθεί την δυναμική Glauber, κατά την οποία, η διαδικασία χαλάρωσης της μαγνήτισης ξεκινάει από μια και μόνο αναστροφή ενός σπιν εντός της αλυσίδας [36]. Ένα σύστημα τύπου Ising, μπορεί να λάβει μόνο δύο κατευθύνσεις και αυτή η αρχική αναστροφή θα κοστίζει ενεργειακά  $\Delta = 4J$ . Η ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία ενός τμήματος ομόρροπων σπιν εντός της αλυσίδας είναι  $\Delta \xi = 4|J|S^2$  καθώς, εφόσον θα πραγματοποιηθεί η πρώτη αναστροφή τα γειτονικά σπιν αναστρέφονται χωρίς ενεργειακό κόστος μέχρι να συναντήσουν τα πλησιέστερα σπιν με αντίθετη φορά (Εικόνα 20β).

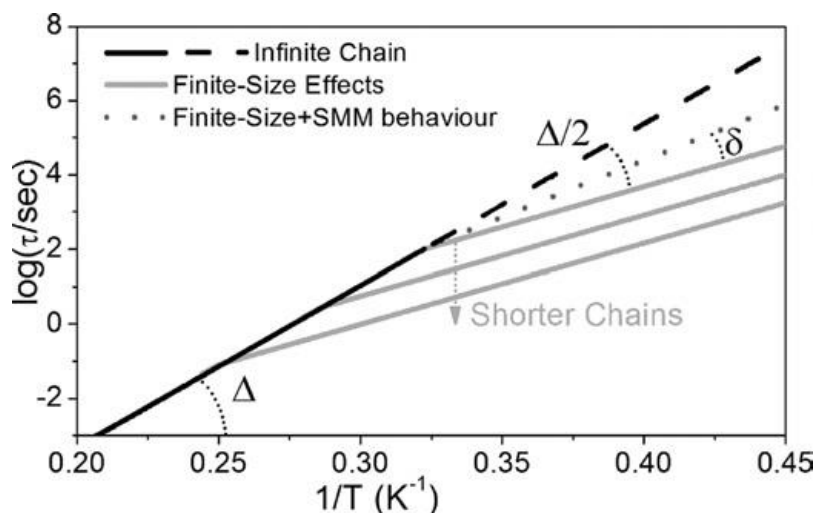


**Εικόνα 20.** Οι διαφορετικοί μηχανισμοί χαλάρωσης της μαγνήτισης μεταξύ των SMM και SCM. α) το διπλό φρεαρ δυναμικού που είναι υπεύθυνο για την χαλάρωση της μαγνήτισης στους SMMs, όπως φαίνεται στην περίπτωση του  $[Mn_{12}]$ , β) η δυναμική Glauber για μια άπειρη αλυσίδα, γ) η δύναμική Glauber για μια πεπερασμένη αλυσίδα, δ) ένας εναλλακτικός μηχανισμός, για μικρές αλυσίδες, ο οποίος περιλαμβάνει την ολική αναστροφή όλων των σπιν.

Στην Εικόνα 20b περιγράφεται η χαλάρωση σε μια αλυσίδα με ευθυγραμμισμένα όλα τα σπιν. Αυτή η κατάσταση αντιστοιχεί στη φθορά της μαγνήτισης μόλις αφαιρεθεί το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Με  $T > 0$  και σε μικρά πεδία, οι SCM αποτελούνται από  $N/\xi$  τμήματα, παράλληλα ευθυγραμμισμένων σπιν με μέσο μήκος  $\xi$ . Σε οποιοδήποτε σημείο αναστροφής, υπάρχει ίση πιθανότητα η αναστροφή να διαδοθεί είτε στην μία είτε στην άλλη κατεύθυνση. Αναστροφές που πραγματοποιούνται κοντά σε ατέλειες της αλυσίδας, απαιτούν το μισό της

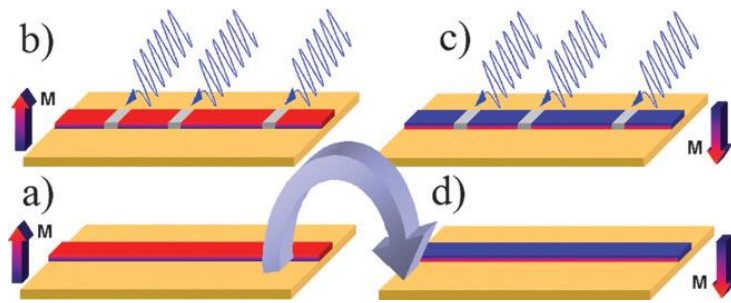


ενέργειας που απαιτείται στο εσωτερικό της αλυσίδας. Συγκεκριμένα, η δημιουργία πυρήνων σε μια κανονική θέση της αλυσίδας σπάει δύο δεσμούς και άρα  $\Delta = 4J$ , ενώ η δημιουργία σε μια θέση η οποία δεν διαθέτει μαγνητικούς γείτονες απαιτεί ενέργεια ίση με  $\Delta=2J$  (Εικόνα 20c). Οι δύο αυτές καταστάσεις μπορούν να εμφανιστούν στο ίδιο δείγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το  $\xi$  είναι μικρότερο από  $\langle L \rangle$  και η εμφάνιση αναστροφής απαιτεί  $\Delta=4J$ . Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες το  $\xi$  είναι πολύ μεγαλύτερο από το  $\langle L \rangle$ , και αναστροφή εμφανίζεται στα άκρα των αλυσίδων όπου  $\Delta=2J$ . Η κατάσταση αυτή φαίνεται στον νόμο του Arrhenius ως μείωση της κλίσης στο μισό, κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία (Εικόνα 21). Η θερμοκρασία αλλαγής του σπιν εξαρτάται από το  $J$  και το  $\langle L \rangle$ , και γίνεται υψηλότερη για μικρότερες αλυσίδες. Αυτή η θερμοκρασία μπορεί να γίνει πολύ υψηλή ακόμα και όταν το  $\langle L \rangle$  είναι της τάξης εκατομμυρίων σπιν, εξαιτίας ατελειών που μπορεί να υπάρχουν και να εμφανίζουν την αλυσίδα ως πεπερασμένη.



**Εικόνα 21.** Ο νόμος του Arrhenius για μια άπειρη αλυσίδα (μαύρη γραμμή) έχει κλίση ίση με  $\Delta=4J$ . Στην περίπτωση πεπερασμένης αλυσίδας η κλίση μειώνεται στο μισό ενώ όταν οι μονομερείς μονάδες συμπεριφέρονται ως SMMs με ένα φράγμα  $\delta$  η κλίση δεν είναι ακριβώς στο μισό (διακεκομμένη γραμμή).

Στην Εικόνα 20d ένας τρίτος μηχανισμός χαλάρωσης λαμβάνεται υπόψη, σύμφωνα με τον οποίο εμφανίζεται συλλογική αναστροφή όλων των σπιν ενός τμήματος του μήκους  $L$ . Η πιθανότητα εμφάνισης αυτού του μηχανισμού μειώνεται καθώς αυξάνεται το  $L$  και έτσι έχει σημασία μόνο για μικρές αλυσίδες και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Μέσω του μηχανισμού αυτού δίνεται η δυνατότητα για γρήγορη εναλλαγή της μαγνήτισης. Με λίγα λόγια, η συλλογική αναστροφή είναι αρκετή για να διαταράξει ένα μικρό μέρος μαγνητικών περιοχών και έτσι να σπάσουν οι αλυσίδες σε μικρότερα τμήματα τα οποία μπορούν να αναστρέψουν γρήγορα το μαγνητισμό τους. Απομάκρυνση της διαταραχής θα επαναφέρει την δυναμική Glauber και πολύ μεγαλύτερο  $\tau$ , καθώς το σύστημα θα παγώσει ξανά στην νέα μαγνητισμένη κατάσταση (Εικόνα 22).



**Εικόνα 22.** Ελεγχόμενη επιτάχυνση της δυναμικής των SCMs αξιοποιώντας τη συλλογική αναστροφή των σπιν. Ένας ανοδικά πολωμένος SCM (a) χωρίζεται σε τμήματα, μέσω ενός εξωτερικού ερεθίσματος, όπως χρήση ακτινοβολίας (b). Μικρότερα τμήματα μπορούν τότε να αναστραφούν μέσω του καναλιού της συλλογικής αναστροφής (c) και, είτε αφαιρώντας το ερέθισμα ή εφαρμόζοντας κάποιο άλλο, η αλυσίδα μπορεί να ξαναγίνει όπως πριν, παγώνοντας έτσι την μαγνήτιση στην κάτω κατάσταση (d).

Στα πραγματικά συστήματα όπως ήδη αναφέραμε, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Έτσι αν θέλουμε να εξετάσουμε την δυναμική μιας αλυσίδας, είναι απαραίτητο να εξετάσουμε τον ρόλο των γειτονικών αλυσίδων, καθώς υπάρχει πιθανότητα να ταλαντευόμαστε μεταξύ SCM και SGL (spin-glass-like). Ένα σύστημα SGL υφίσταται σε μια μεταβατική κατάσταση, με μια άτακτη και παγωμένη κατάσταση της μαγνήτισης. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της δυναμικής SGL είναι η παρουσία, κοντά στη θερμοκρασία ψύξης, μιας κατανομής χρόνων χαλάρωσης  $G(\tau)$ . Αυτό το τυχαίο χαρακτηριστικό που συνδέεται με τη σύγχυση του σπιν (Spin Frustration), πρέπει να απουσιάζει από τους SMMs, οι οποίοι είναι πανομοιότυπα 0D συστήματα με έναν άξονα μαγνήτισης. Η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη στους SCMs εξαιτίας της παρουσίας ατελειών, οι οποίες εισάγουν τυχαία αταξία στο σύστημα. Η συμπεριφορά SGL υποστηρίχθηκε στην περιγραφή της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, η οποία παρατηρείται σε 1D ενώσεις.

Τελικά, η δυναμική Glauber εξετάζει την περίπτωση μιας αλυσίδας με δύο γείτονες για κάθε άτομο και ένα μόνο  $J$ . Η χημεία των πολυμερών συναρμογής είναι πλούσια σε τοπολογίες σπιν, γεωμετρικές και μαγνητικές συζεύξεις. Διαφορετικές τοπολογίες, παρόλο που είναι πιο δύσκολο να λυθούν θεωρητικά, μπορεί να είναι πιο ενδιαφέρουσες από φυσικής απόψεως.

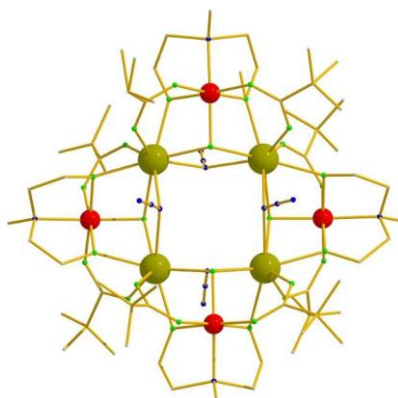
Μετά την σύνθεση του πρώτου SCM [37], έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί πολλές αλυσίδες με παρόμοιες ιδιότητες και, πλέον ολοένα και περισσότερες ερευνητικές ομάδες στρέφονται προς το πεδίο αυτό.

#### A4.3 Σύμπλοκες Ενώσεις του Χρωμίου με Μαγνητικές Ιδιότητες

Στο κομμάτι αυτό, αναφέρονται σύμπλοκες ενώσεις Cr(III)/Ln(III) στις οποίες ο συνδυασμός των ανισοτροπικών 4f ιόντων με το ιστροπικό 3d<sup>3</sup> ιόν Cr<sup>3+</sup>, οδηγεί σε συστήματα στα οποία το ιόν 3d «κλειδώνει» την τοπολογία του σπιν των 4f ιόντων προκαλώντας σημαντικές μαγνητικές ιδιότητες.

##### I) [Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(mdea)<sub>4</sub>(pin)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: Ο πρώτος Μοριακός Μαγνήτης με Χρώμιο [44].

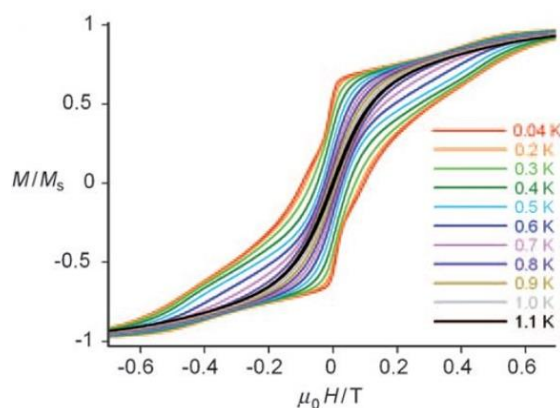
Το 2010, αναφέρθηκε ο πρώτος μαγνήτης μοναδικού μορίου ο οποίος περιέχει τέσσερα ιόντα Cr<sup>3+</sup> και τέσσερα ιόντα Dy<sup>3+</sup>. Ο κεντρικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τέσσερα ιόντα Dy<sup>3+</sup> τα οποία βρίσκονται στις κορυφές ενός τέλει τετραγώνου με την απόσταση Dy – Dy να είναι ≈ 4.03 Å. Κάθε ζεύγος γειτονικών κέντρων Dy γεφυρώνεται με μια μ<sub>3</sub>-OH γέφυρα με ένα κατιόν Cr<sup>3+</sup>. Τα τέσσερα κέντρα Cr<sup>3+</sup> τοποθετούνται εναλλάξ πάνω και κάτω από το τετράγωνο που σχηματίζουν τα τέσσερα ιόντα Dy (Εικόνα 23).



**Εικόνα 23.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου [Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(mdea)<sub>4</sub>(pin)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Τα άτομα του υδρογόνου καθώς και τα μόρια του διαλύτη παραλείπονται).

Το διάγραμμα της  $\chi_m T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας υπό μαγνητικό πεδίο 0.1 T, προδίδει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του μορίου. Επίσης, το σύμπλοκο εμφανίζει εκτός φάσης σήματα,  $\chi_M''$ , τα οποία εξαρτώνται τόσο από τη συχνότητα όσο και από τη θερμοκρασία, με το μέγιστο σήμα να εμφανίζεται στους ~2.2 K, σε συχνότητα 1500 Hz.

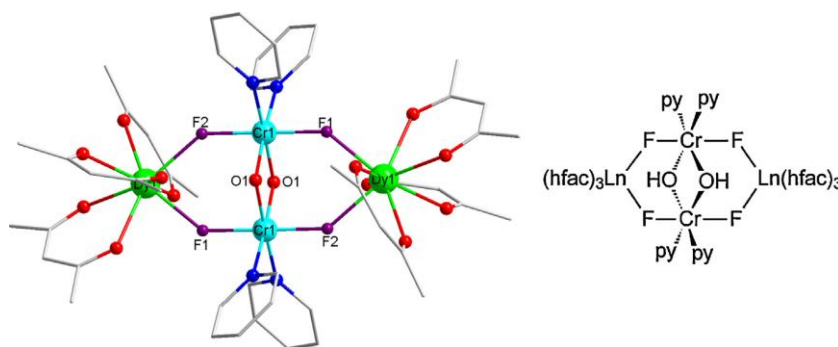
Προκειμένου να αποδειχτεί ο χαρακτήρας SMM, πραγματοποιηθήκαν μελέτες μαγνήτισης μονοκρυστάλλου προς το πεδίο, οι οποίες έδειξαν ότι πρόκειται για μαγνήτη μοναδικού μορίου (Εικόνα 24), με  $U_{\text{eff}} = 15$  K και  $\tau_0 = 1.9 \cdot 10^{-7}$  s. Τελικά, με την χρήση της ανάλυσης Cole – Cole, υπολογίστηκε η παράμετρος  $\alpha = 0.42 - 0.5$ , η οποία προτείνει την ύπαρξη πέραν του ενός τρόπους χαλάρωσης.



**Εικόνα 24.** Οι βρόγχοι υστέρησης που προκύπτουν για έναν μονοκρύσταλλο  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  στο διάγραμμα της μαγνήτησης έναντι του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

## II) $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{py})_4(\text{hfac})_6]$ [45]:

Δύο χρόνια μετά την δημοσίευση του πρώτου SMM με ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$ , απομονώθηκε η ένωση  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{py})_4(\text{hfac})_6]$  μέσω της αντίδρασης των συμπλόκων  $\text{mer-}[\text{CrF}_3(\text{py})_3]$  και  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  σε ακετονιτρίλιο. Το σύμπλοκο περιέχει δύο ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  με οκταεδρική γεωμετρία, τα οποία γεφυρώνονται μεταξύ τους με δύο υδρόξο γέφυρες. Σε *trans* θέση από τις γέφυρες υδροξειδίου βρίσκονται δύο μόρια πυριδίνης, ενώ την σφαίρα συναρμογής συμπληρώνουν δύο ιόντα φθορίου, τα οποία δεσμεύονται περαιτέρω στα ιόντα  $\text{Ln}^{3+}$ . Η σφαίρα συναρμογής των λανθανιδίων συμπληρώνεται από τρεις διδοντικούς υποκαταστάτες  $\text{hfac}^-$  (Εικόνα 25).



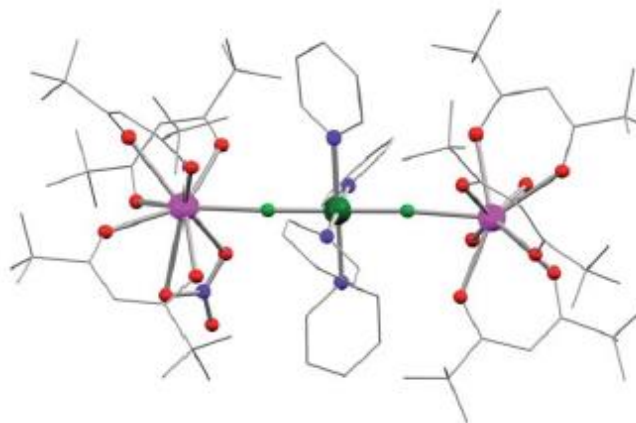
**Εικόνα 25.** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{F}_4(\text{OH})_2(\text{py})_4(\text{hfac})_6]$ .

Το διάγραμμα της  $\chi_m T$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας κάτω από εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0.1 T, προδίδει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του μορίου. Έπειτα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν υπό εναλλασσόμενο πεδίο, παρατηρήθηκαν σαφείς αλλά ευρείες κορυφές της  $\chi''$ , και κατόπιν επεξεργασίας των μαγνητικών δεδομένων προέκυψαν  $U_{\text{eff}} = 6.62 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-5} \text{ s}$ . Η τιμή του  $\tau_0$  είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή που βρέθηκε σε παρόμοια συστήματα. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι ότι εμφανίζονται

φαινόμενα κβαντικής σήραγγος, τα οποία δεν διαχωρίζονται από μία ή περισσότερες θερμικώς ενεργοποιημένες διαδικασίες.

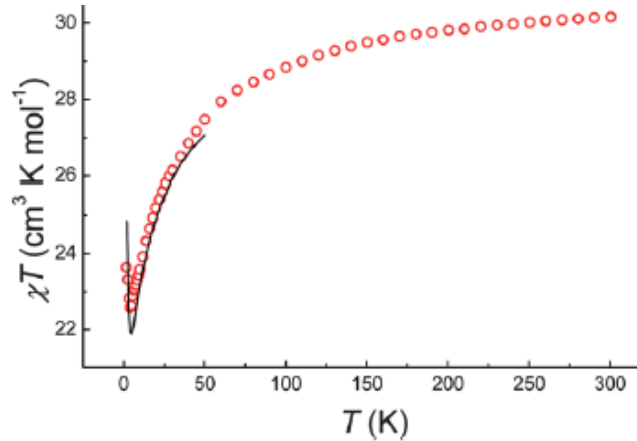
### III) $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{py})_4\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_3(\text{NO}_3)]$ [46]:

Το τριπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{py})_4\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{NO}_3)]$  σχηματίστηκε από την συναρμογή του  $\text{trans-}[\text{CrF}_2(\text{py})_4]^+$  στο  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  σε χλωροφόρμιο. Η σφαίρα συναρμογής του ενός δυσπρόσιου αποτελείται από τρεις διδοντικούς υποκαταστάτες  $\text{hfac}^-$  και ένα διδοντικό νιτρικό ιόν το οποίο υπόκειται σε δεσμό υδρογόνου με ένα νερό το οποίο είναι συναρμοσμένο στο δεύτερο δυσπρόσιο ενός γειτονιού μορίου (Εικόνα 26). Το κεντρικό  $\text{Cr}^{\text{III}}$  βρίσκεται σε έναν διπλό κρυσταλλογραφικό άξονα, γεγονός που οδηγεί στην παραμόρφωση του νερού και του νιτρικού που συναρμόζονται πάνω στο δυσπρόσιο.



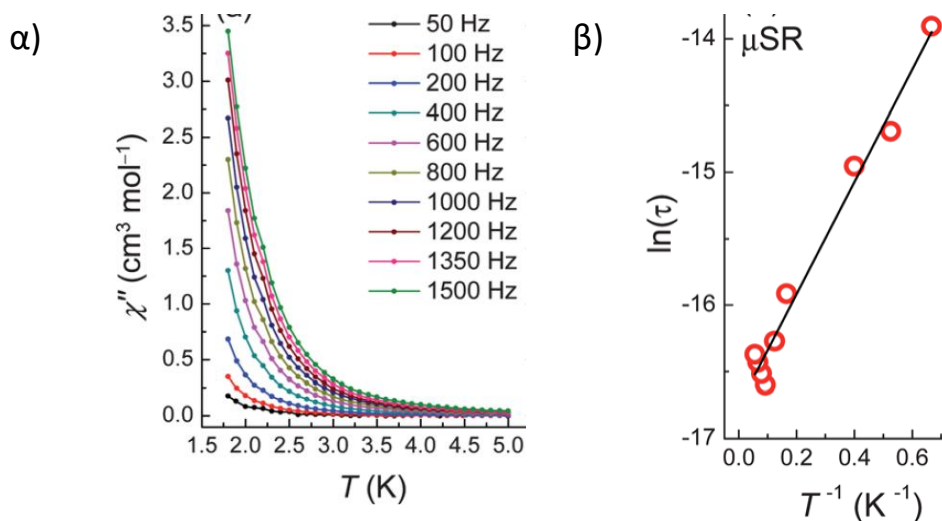
**Εικόνα 26.** Η μοριακή δομή του τριπυρηνικού συμπλόκου  $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})\text{-Cr}^{\text{III}}\text{F}_2(\text{py})_4\text{-Dy}(\text{hfac})_3(\text{NO}_3)]$ .

Από μετρήσεις XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) που πραγματοποιήθηκαν, αποδείχθηκε η προκαλούμενη από το πεδίο μετάβαση από σιδηριμαγνητική σε σιδηρομαγνητική διεύθυνση των μαγνητικών ροπών των  $\text{Dy}^{\text{III}}$  και  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Στην Εικόνα 27 απεικονίζεται η εξάρτηση της dc μαγνητικής επιδεκτικότητας από τη θερμοκρασία υποδεικνύοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του μορίου. Στην εκτός φάσης συνιστώσα της ac επιδεκτικότητας,  $\chi''$ , μια σαφώς εξαρτώμενη από την συχνότητα κορυφή ξεκινά να σχηματίζεται μέσα στα επιτρεπτά όρια θερμοκρασίας και συχνότητας (Εικόνα 28α).



**Εικόνα 27.** Η Dc μαγνητική επιδεκτικότητα του συμπλόκου. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει την καλύτερη προσαρμογή με την χρήση της Χαμιλτονιανής.

Για να μελετήσουν τη δυναμική της μαγνήτισης σε μικρότερα χρονικά περιθώρια από αυτά που δίνει ένα SQUID μαγνητόμετρο, προχώρησαν σε πειράματα  $\mu$ SR (Muon Spin Spectroscopy) τα οποία έδειξαν πως ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης επιδεικνύει μια Arrhenius συμπεριφορά όπως φαίνεται στην Εικόνα 28β. Από την προσαρμογή αυτή προκύπτει  $U_{\text{eff}} = 4.3 \text{ K}$  και  $\tau_0 = 5.3 \times 10^{-8} \text{ s}$ . Η μικρή ενέργεια που προκύπτει εξηγεί την απουσία βρόγχων υστέρησης καθώς και την έλλειψη μεγίστου στην εκτός φάσης ac επιδεκτικότητα. Τέλος, έπειτα από DFT υπολογισμούς, προέκυψε ότι η αντισιδηρομαγνητική σύζευξη Dy-Cr οφείλεται στην γέφυρα φθορίου που παρεμβάλλεται ανάμεσά τους.



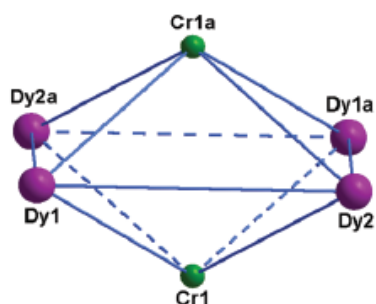
**Εικόνα 28.** Α) Η εκτός φάσης συνιστώσα της ac επιδεκτικότητας ( $\chi''$ ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και των επιλεγμένων συχνοτήτων του μαγνητικού πεδίου. Β) Το διάγραμμα Arrhenius του χρόνου χαλάρωσης της μαγνήτισης που προέκυψε έπειτα από μετρήσεις  $\mu$ SR.

#### IV) A $\{Cr_2Dy_4\}$ compressed octahedron: the first sulfate-based single-molecule magnet. [47]

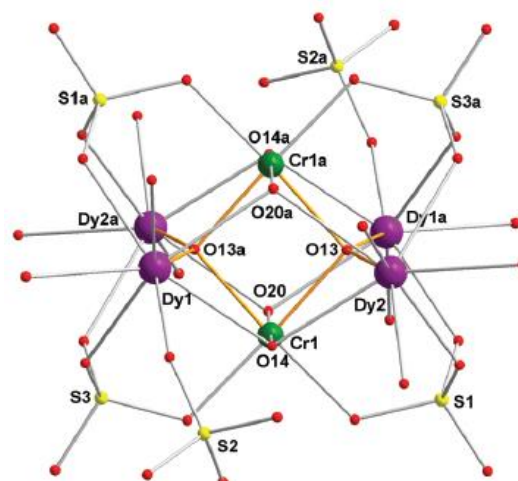
Το ετερομεταλλικό σύμπλοκο  $(\eta^2\text{H}_2\text{O})[\text{Cr}_2\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_3\text{-SO}_4)_4(\text{SO}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , το οποίο διαθέτει ένα μοναδικό πεπιεσμένο οκταεδρικό σκελετό  $[\text{Cr}_2\text{Dy}_4]^{18+}$ , απομονώθηκε από την υδατοθερμική αντίδραση των  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και της πιπεραζίνης σε αναλογία 2:1:3:4. Το σημαντικό στην αντίδραση αυτή είναι πως δεν εμπεριέχεται στο σύστημα συναρμογής του συμπλόκου κανένας οργανικός υποκαταστάτης με αποτέλεσμα να έχουμε μια καθαρή ανόργανη μονάδα.

Η μοριακή δομή του συμπλόκου περιέχει έναν πεπιεσμένο, μεταλλικό, οκταεδρικό σκελετό  $[\text{Cr}_2\text{Dy}_4]^{18+}$  με τα τέσσερα  $\text{Dy}^{3+}$  να είναι στο ίδιο επίπεδο και τα δύο  $\text{Cr}^{3+}$  να βρίσκονται σε αξονικές θέσεις (Εικόνα 29). Οι τέσσερις  $\text{CrDy}_2$  πλευρές του οκταέδρου επιστεγάζονται από τέσσερις μεμονωμένες  $\mu_3\text{-OH}^-$  υδρόξο ομάδες, ενώ, κάθε μια από τις υπόλοιπες τέσσερις  $\text{CrDy}_2$  πλευρές επιστεγάζεται από τρία άτομα οξυγόνου, του  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$   $-\text{SO}_4^{3-}$  υποκαταστάτη. Η περιφερειακή υποκατάσταση ολοκληρώνεται από δέκα συναρμοσμένα μόρια νερού και δύο θειικά τα οποία βρίσκονται στο  $\text{Dy}_1$  και  $\text{Dy}_2$  αντίστοιχα. Η εξισορρόπηση του φορτίου πραγματοποιείται από τα κατιόντα της πιπεραζίνης που βρίσκονται στο πλέγμα.

A)



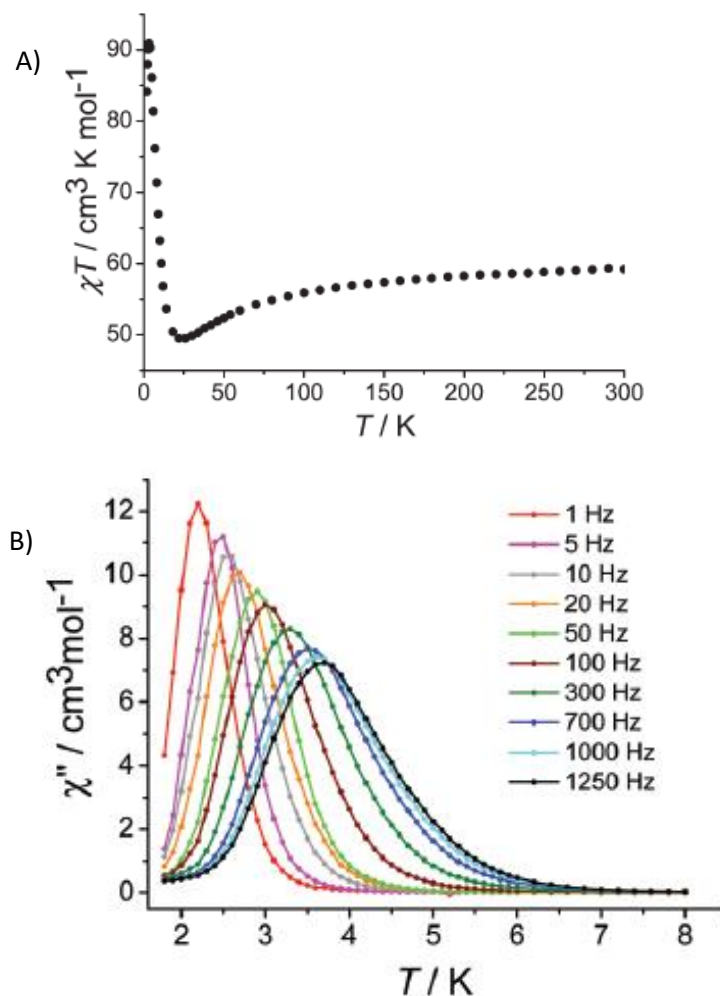
B)



**Εικόνα 29.** A) Ο πεπιεσμένος, μεταλλικός, οκταεδρικός σκελετός του  $[\text{Cr}_2\text{Dy}_4]^{18+}$ . B) Η μοριακή δομή του συμπλόκου.

Οι εξαπυρηνικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, που προκύπτουν από τις ομάδες υδροξυλίου, τα άτομα οξυγόνου των θειικών, των μορίων νερού καθώς και των ιόντων πιπεραζίνης, σχηματίζοντας ένα 3D υπερμοριακό πλέγμα.

Μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε δείγμα του συμπλόκου έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του μορίου, ενώ η παρουσία του ανιστροπικού  $\text{Dy}^{3+}$  σε συνδυασμό με το μεγάλο spin της βασικής κατάστασης, είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση των εκτός φάσης σημάτων, προδίδοντας έτσι την SMM συμπεριφορά του συμπλόκου, το οποίο εν τέλει αποδείχθηκε πως έχει  $U_{\text{eff}} = 39.7$  K και  $\tau_0 = 2.9 \times 10^{-9}$  s (Εικόνα 30).



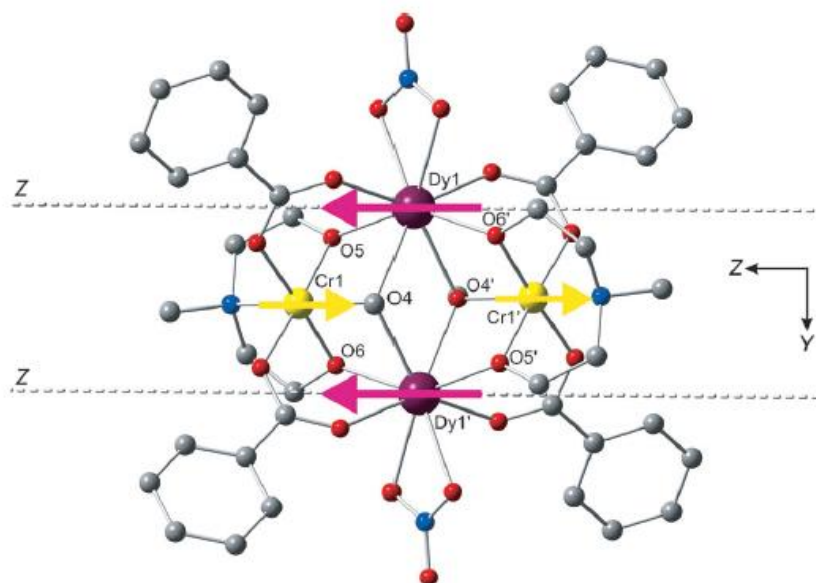
**Εικόνα 30.** Α) Η  $\chi T$  vs.  $T$  καμπύλη του συμπλόκου κάτω από εφαρμοσμένο πεδίο 1000 Oe σε ένα εύρος θερμοκρασιών 1.8–300 K. Β) Τα εκτός φάσης σήματα σε διαφορετικές συχνότητες για το σύμπλοκο  $(\text{pirzH}_2)[\text{Cr}_2\text{Dy}_4(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}(\mu_3\text{-SO}_4)_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### ν) $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2][48]$ :

Μια ακόμη μεταλλική πλειάδα, που συμπληρώνει την μικρή οικογένεια των μοριακών μαγνητών του χρωμίου, είναι η  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$ , η οποία απομονώθηκε από την αντίδραση των  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CrCl}_3$ , με N-methyldiethanolamine ( $\text{mdeaH}_2$ ), βενζοϊκό οξύ και τριαιθυλαμίνη σε ακετονιτρίλιο.

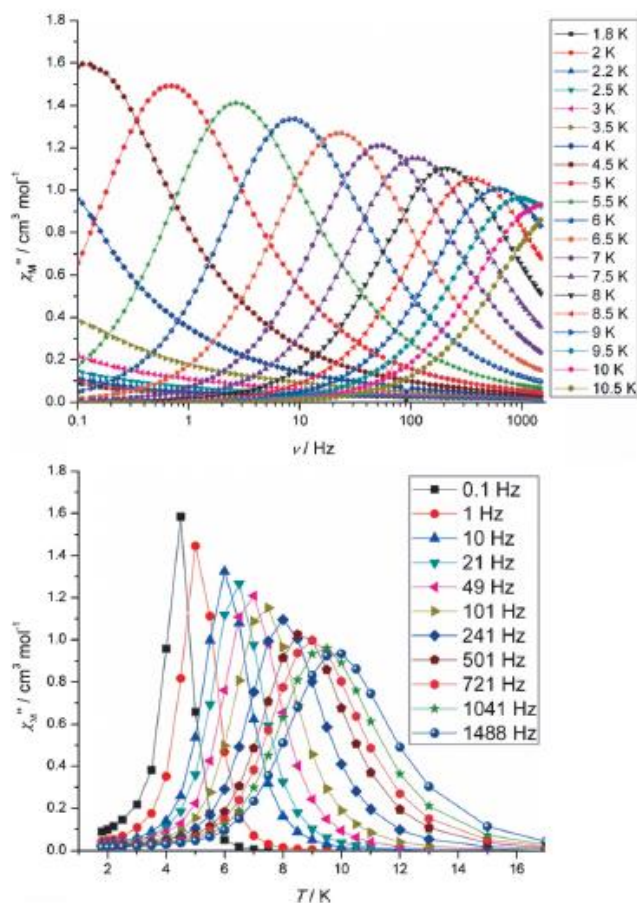
Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου εμφανίζει τοπολογία πεταλούδας. Τα δύο ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  βρίσκονται στο «σώμα» της πεταλούδας ενώ, τα ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  καταλαμβάνουν τις εξωτερικές θέσεις («φτερά»). Δύο υποκαταστάτες μεθοξειδίου γεφυρώνουν τα δύο ιόντα  $\text{Dy}^{\text{III}}$  σε κάθε ιόν  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , η σφαίρα συναρμογής του οποίου συμπληρώνεται περαιτέρω με ένα μόριο  $\text{mdea}^{2-}$  και δύο βενζοϊκούς υποκαταστάτες (Εικόνα 31). Τα δύο λανθανίδια έχουν αριθμό συναρμογής οκτώ και υιοθετούν μια διαστρεβλωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία.



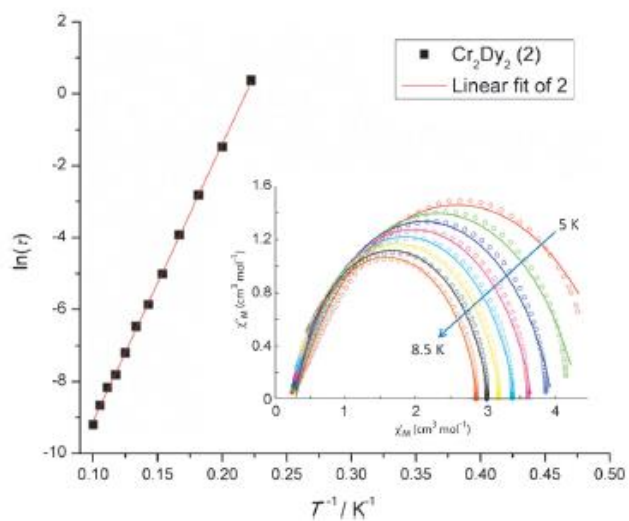


**Εικόνα 31.** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Cr^{III}_2Dy^{III}_2(OMe)_2(O_2CPh)_4(mdea)_2(NO_3)_2]$  όπου τα άτομα H παραλείπονται. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τους κύριους μαγνητικούς άξονες των ιόντων δυσπροσίου. Τα βέλη δείχνουν τον προσανατολισμό των τοπικών μαγνητικών ροπών στην βασική κατάσταση.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας που πραγματοποιήθηκαν υπό συνεχές πεδίο, σε εύρος θερμοκρασιών 2-300K και σε εφαρμοζόμενα πεδία 0.1 T και 1 T, έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η μείωση της  $\chi_m T$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να δικαιολογηθεί από την αποπληθυσμοποίηση των διεγερμένων καταστάσεων του  $Dy^{3+}$ , ενώ η μικρή αύξηση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες δείχνει μια μη αμελητέα και σημαντική αλληλεπίδραση με τα ιόντα χρωμίου. Αντίστοιχα, μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο επιβεβαίωσαν την συμπεριφορά του συμπλόκου ως SMM (Εικόνα 32). Για την διερεύνηση του τρόπου χαλάρωση στο σύστημα, κατασκευάστηκε το Cole – Cole διάγραμμα της  $\chi'$  προς τη  $\chi''$ , σε ένα εύρος θερμοκρασιών 5 – 8.5 K, το οποίο αποκάλυψε ένα ημικυκλικό προφίλ γεγονός που δείχνει μια διαδικασία χαλάρωσης (Εικόνα 33). Επίσης, σε όλες τις θερμοκρασίες βρέθηκε πως η χαλάρωση είναι θερμικώς ενεργοποιημένη και το διάγραμμα  $\ln(\tau)$  προς  $1/T$  απέδωσε ένα ενεργειακό φράγμα με  $U_{eff} = 77$  K και  $\tau_0 = 5.1 \times 10^{-8}$ .



**Εικόνα 32.** Η εξάρτηση της  $\chi_{M''}$  από τη συχνότητα (πάνω) και τη θερμοκρασία (κάτω) σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο 3.5 Oe.

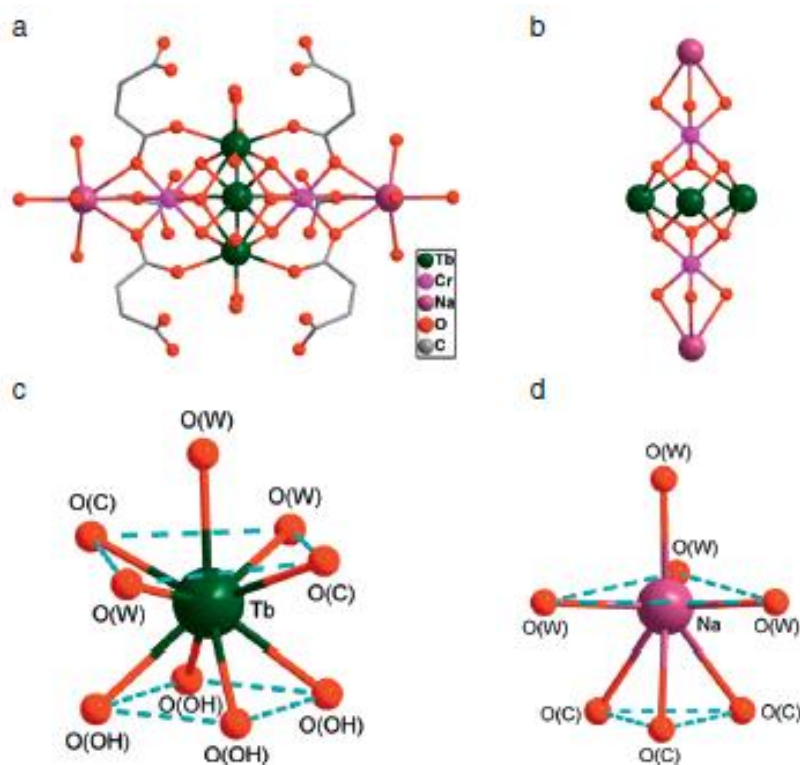


**Εικόνα 33.** Ο χρόνος χαλάρωσης της μαγνήτισης ( $\tau$ ), στο διάγραμμα  $\ln(\tau)$  συναρτήσει  $1/T$ . Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την προσαρμογή του νόμου Arrhenius στο θερμικώς ενεργοποιημένο σύστημα. Εσωτερικό: Cole Cole διαγράμματα σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 K και 8.5 K.

**VI) {[Na(H<sub>2</sub>O)][Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>]}·16H<sub>2</sub>O : Το πρώτο ετεροτριμεταλλικό SMM του Χρωμίου [49].**

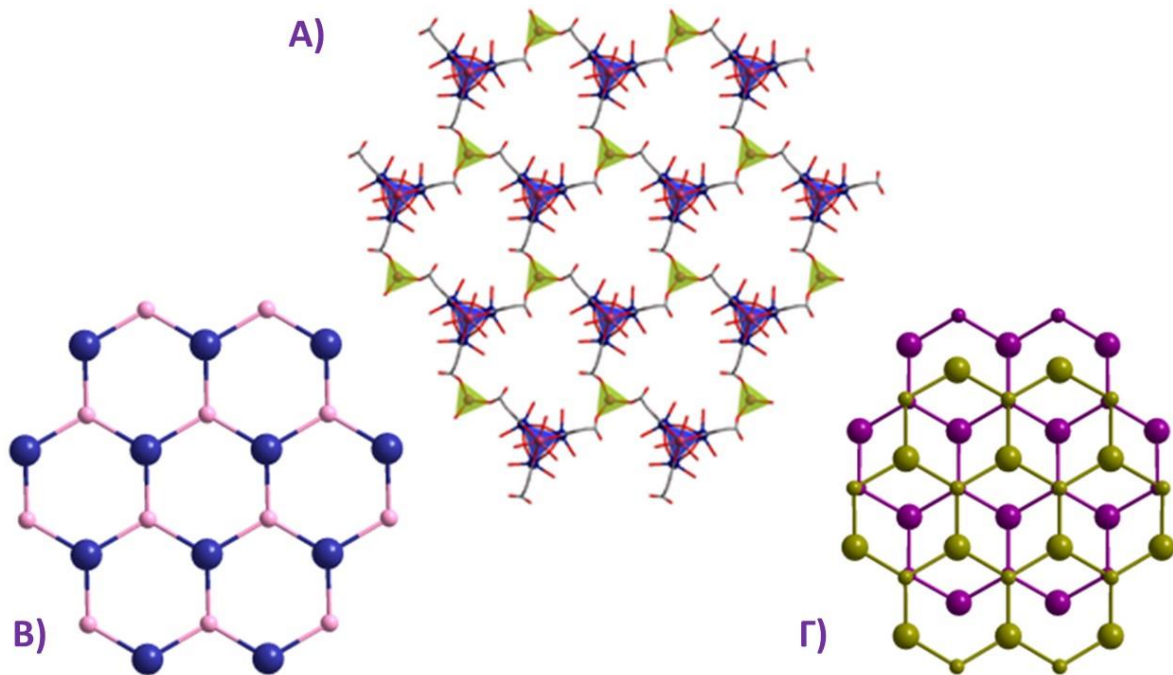
Για πρώτη φορά, το 2013, δημοσιεύτηκε ένα ετερομεταλλικό σύμπλοκο του χρωμίου που χαρακτηρίζεται από τον [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>] (2p-3d-4f) μεταλλικό σκελετό του, ο οποίος υιοθετεί μια διαμόρφωση δισηπιστεγασμένης τριγωνικής διπυραμίδας, καθώς και από την ενδιαφέρουσα SMM συμπεριφορά του.

Πιο συγκεκριμένα, στο ανιονικό σύμπλοκο [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>]<sup>-</sup> (L=maleic acid) (Εικόνα 34), κάθε ιόν Tb<sup>3+</sup> έχει αριθμό συναρμογής εννιά και μια μονοεπιστεγασμένη τριγωνική αντιπρισματική γεωμετρία, η οποία αποτελείται από τέσσερις μ<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup> ομάδες, τρία τερματικά μόρια νερού και δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο υποκαταστάτες. Αντίστοιχα στα εξαενταγμένα ιόντα Cr<sup>3+</sup> η σφαίρα συναρμογής τους πληρώνεται από τρεις μ<sub>3</sub>-OH<sup>-</sup> ομάδες και τρία καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου τριών υποκαταστατών, υιοθετώντας μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Στην περίπτωση των ιόντων Na<sup>+</sup>, τέσσερα τερματικά μόρια νερού και τρία οξυγόνα διαφορετικών υποκαταστατών, είναι αυτά που προκαλούν την μονοεπιστεγασμένη τριγωνική αντιπρισματική γεωμετρία τους.



**Εικόνα 34.** a) Η δομή του ανιονικού συμπλόκου [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>]<sup>-</sup>, b) ο μεταλλικός σκελετός [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>], c) το πολυέδρο συναρμογής του Tb<sup>3+</sup>, d) το πολυέδρο συναρμογής του Na<sup>+</sup>.

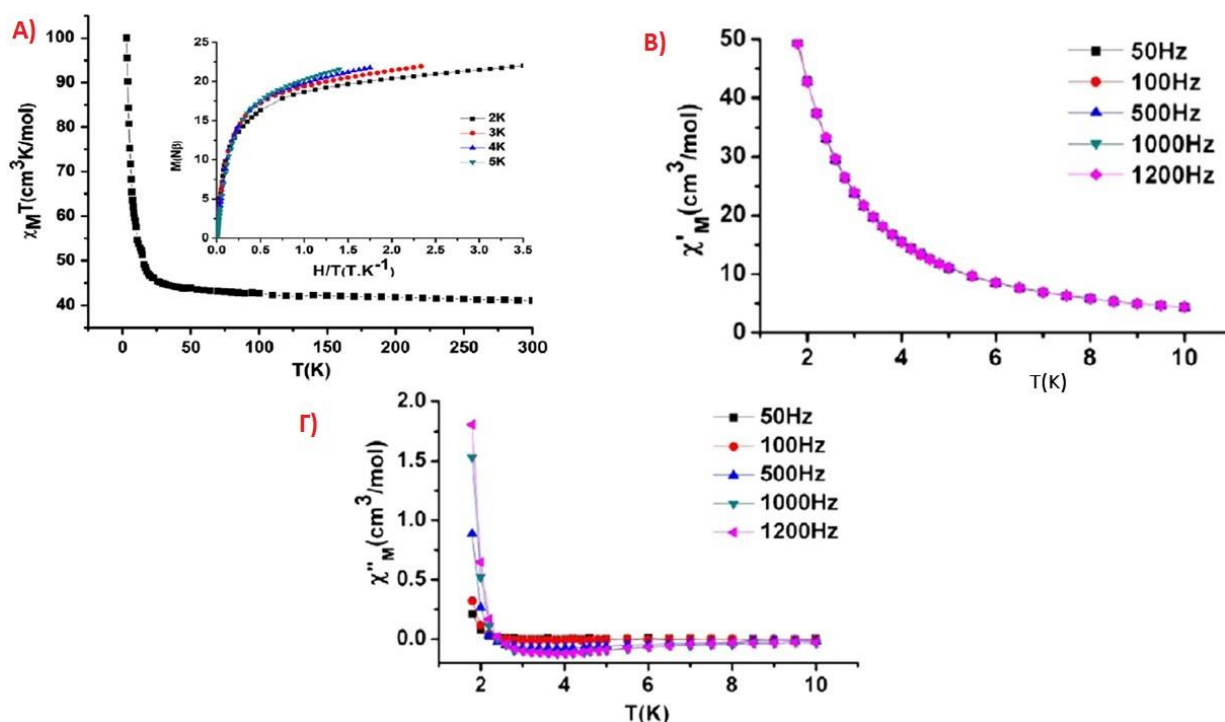
Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, κάθε ανιονική πλειάδα [Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Tb<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>6</sub>(L)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>]<sup>-</sup>, δρα ως συνδέτης και δεσμεύεται στους μονοπυρηνικούς κόμβους Na<sup>+</sup> μέσω ιονικών δεσμών. Κάθε κόμβος δεσμεύεται συνολικά με τρεις συνδέτες σχηματίζοντας έτσι ένα ουδέτερο 2D πλέγμα κάθετο στην κατεύθυνση c.



**Εικόνα 35.** Α) Το 2D πλέγμα που σχηματίζεται μέσω των ιοντικών δεσμών. Β) Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την διαμόρφωση κηρύθρας που υιοθετεί το 2D πλέγμα. Με μπλε χρώμα αναπαρίστανται οι κόμβοι  $[\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Tb}_3(\mu_3\text{-OH})_6(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_{17}]$  ενώ με ρόζ οι  $\text{Na}^+$ . Γ) Σχηματική αναπαράσταση της ABAB εναλλαγής των επιπέδων στο σύμπλοκο. Διαφορετικά επίπεδα αναπαρίστανται με διαφορετικό χρώμα.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα του συμπλόκου μελετήθηκε σε πολυκρυσταλλικά δείγματα σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2 – 300 K κάτω από εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 2 kOe (Εικόνα 36). Καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, η τιμή της  $\chi_m T$  αρχίζει να αυξάνει αργά έως τους 20 K, και κατόπιν, επέρχεται μια απότομη αύξηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας έως τους 2 K. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την παρουσία κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ Cr- Tb και/ή Tb – Tb. Επιπλέον, από την τιμή της μαγνήτισης (M) στους 2K, η οποία είναι πολύ κοντά στην αναμενόμενη για δύο ιόντα χρωμίου και τρία τερβίου, επιβεβαιώνει την παρουσία σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μετάλλων. Εκτός αυτού, η μη αλληλεπικάλυψη της μαγνήτισης (M) με το πεδίο (H), σε διαφορετικές θερμοκρασίες επικυρώνει την παρουσία σημαντικής μαγνητικής ανισοτροπίας και/ή χαμηλής ενέργειας διεγερμένες καταστάσεις.

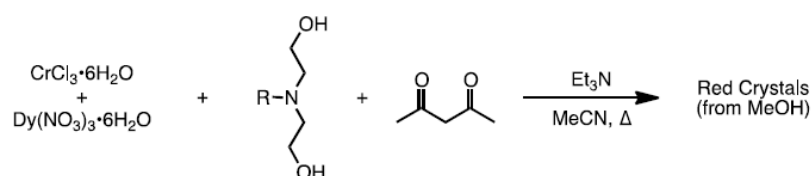
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 36, κοντά στους 3 K η εκτός φάσης συνιστώσα ( $\chi''$ ) αυξάνει δραματικά σε όλες τις συχνότητες με το μέγεθός της να εξαρτάται από τη συχνότητα. Δυστυχώς όμως, εξαιτίας του ορίου θερμοκρασίας που υπάρχει στο όργανο, το μέγιστο της  $\chi''$  δεν παρατηρείται. Εφόσον όμως το σύμπλοκο είναι καλά διαχωρισμένο, οι παραπάνω μαγνητικές μετρήσεις, υποδεικνύουν SMM συμπεριφορά.



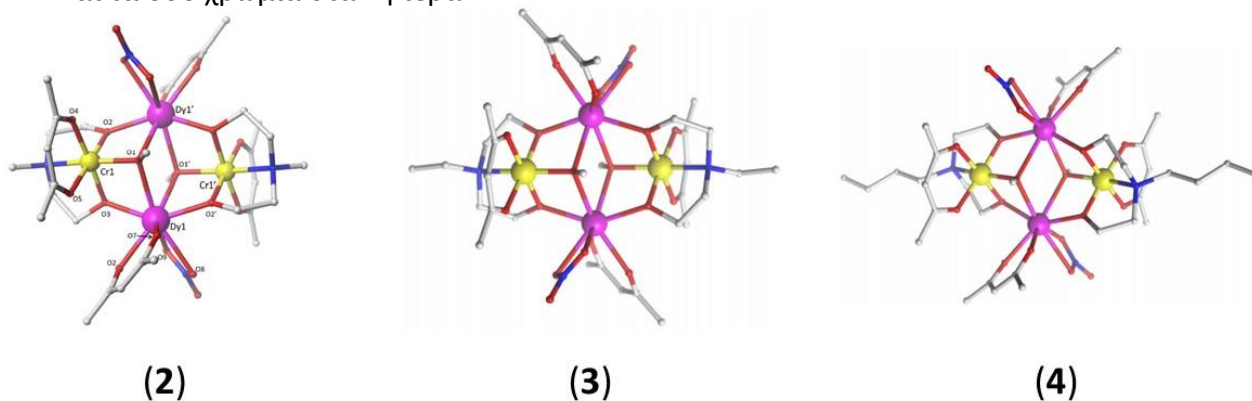
**Εικόνα 36.** Α) Διάγραμμα εξάρτησης της  $\chi_m T$  από τη θερμοκρασία σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2 – 300 K υπό εφαρμοζόμενο πεδίο dc 0.1 T. Εσωτερικό: Διάγραμμα της ανηγμένης μαγνήτισης  $M$  υπό το πεδίο  $H/T$  σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εξάρτηση της εντός φάσης  $\chi'$  (B) και της εκτός φάσης  $\chi''$  (Γ) συνιστώσας της ac επιδεικτικότητα από τη θερμοκρασία.

## VII) Ετερομεταλλικά Σύμπλοκα Cr – Dy με Δομή Πεταλούδας [50].

Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε η απομόνωση του μοριακού μαγνήτη  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$  (**1**), από την ερευνητική ομάδα του Keith S. Murray. Η ίδια ομάδα θέλοντας να διερευνήσει περαιτέρω το σύστημα αυτών των αντιδράσεων κατάφερε να απομονώσει ακόμη τρία σύμπλοκα, ίδιας τοπολογίας με το **1**. Πιο συγκεκριμένα, σε μια προέκταση αυτής της δουλειάς κατάφεραν να απομονώσουν μια νέα σειρά συμπλόκων Cr – Dy που εμφανίζουν την ίδια τοπολογία «πεταλούδας» με φόρμουλα,  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{mdea})_2(\text{acac})_4(\text{NO}_3)_2]$  (**2**),  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{edea})_2(\text{acac})_4(\text{NO}_3)_2]$  (**3**) και  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{bdea})_2(\text{acac})_4(\text{NO}_3)_2]$  (**4**) (acacH = acetylacetonone, mdeaH<sub>2</sub> = N-methyldiethanolamine, edeaH<sub>2</sub> = ethyldiethanolamine and bdeaH<sub>2</sub> = n-Nbutyldiethanolamine). Όλα τα σύμπλοκα εμφανίζουν SMM συμπεριφορά και η μόνη διαφορά τους εμφανίζεται στον υποκαταστάτη. Η απομόνωση των ενώσεων προήλθε από την αντίδραση που φαίνεται παρακάτω, όπου R = Me, Et, nBu:



Έπειτα από κρυσταλλογραφική ανάλυση, όλα τα σύμπλοκα βρέθηκαν να κρυσταλλώνουν στη τρικλινή ομάδα συμμετρίας P-1 και αποτελούνται από δύο ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  και δύο ιόντα  $\text{Dy}^{3+}$ . Στην Εικόνα 37 εμφανίζεται η μοριακή δομή των συμπλόκων **2**, **3**, **4**. Ο μεταλλικός τους πυρήνας είναι ταυτόσημος, και υιοθετεί ένα μοτίβο πεταλούδας ή διαμαντίου, με τα δύο δυσπρόσια να βρίσκονται στο «σώμα» και τα δύο χρώμια στα «φτερά».

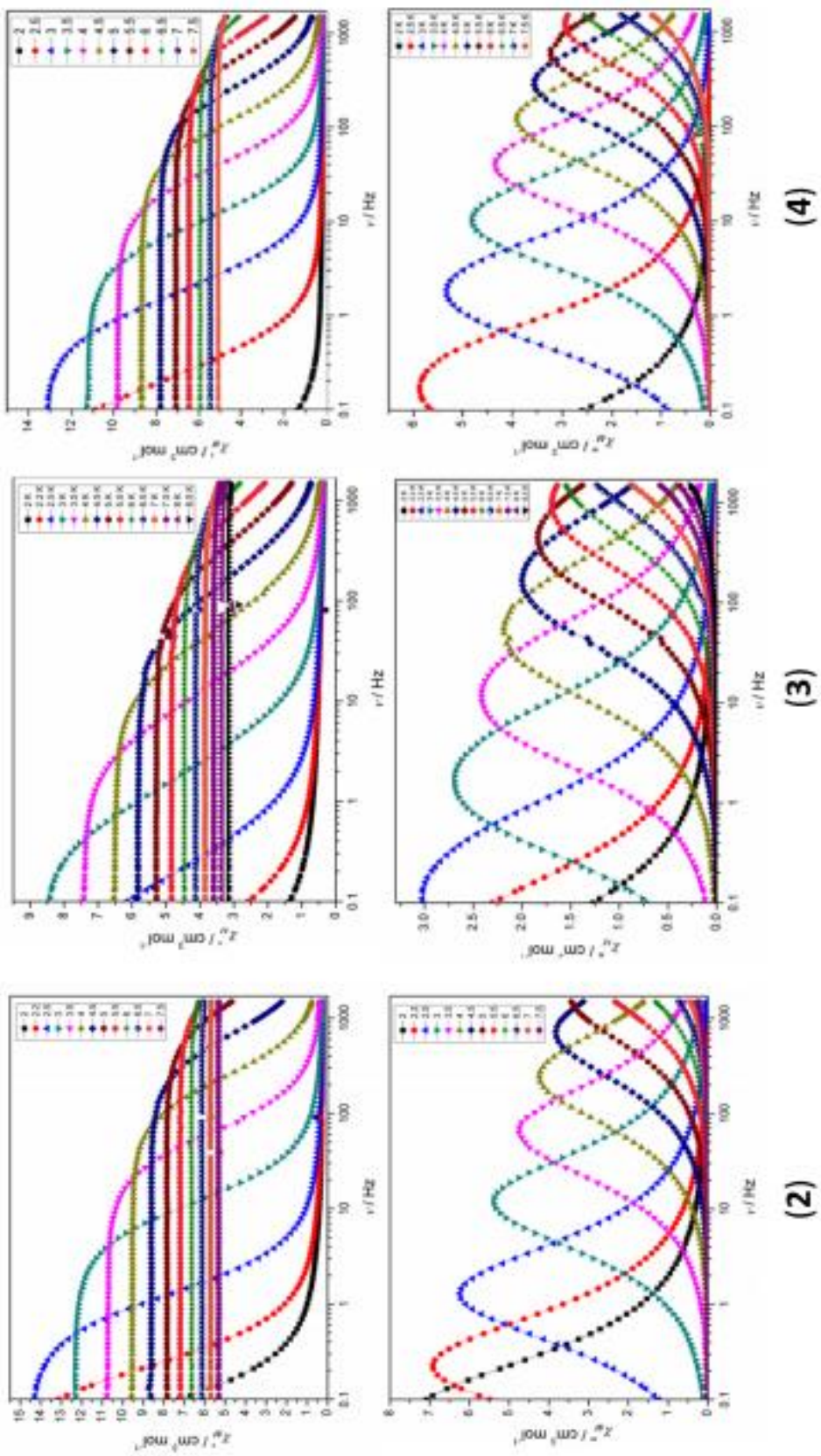


**Εικόνα 37.** Η μοριακή δομή των συμπλόκων **2**, **3** και **4**. Τα άτομα Υδρογόνου παραλείπονται. Χρώματα ατόμων:  $\text{Cr}^{\text{III}}$  κίτρινο,  $\text{Dy}^{\text{III}}$  μωβ, Ο κόκκινο, Ν μπλε, C γκρι.

Τα ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  και  $\text{Dy}^{3+}$  γεφυρώνονται μέσω δύο  $\mu_3 - \text{OCH}_3$  υποκαταστατών, όπου κάθε ένας από αυτούς γεφυρώνει δύο ιόντα δυσπρόσιου σε ένα ιόν χρωμίου. Κάθε σύμπλοκο σταθεροποιείται περαιτέρω από δύο αμινο-διολικούς υποκαταστάτες οι οποίοι συναρμόζονται μέσω του αζώτου στα ιόντα χρωμίου και κατόπιν γεφυρώνουν Cr – Dy μέσω δύο  $\mu_2\text{-O}$  ατόμων. Η μόνη διαφορά μεταξύ τους εντοπίζεται στην αλκυλο – ομάδα, όπου έχουμε R = Me (**2**), Et (**3**), Bu (**4**). Σε ότι αφορά τη γεωμετρία των ιόντων, έχουμε το χρώμιο να είναι εξαενταγμένο και να υιοθετεί οκταεδρική διαμόρφωση, ενώ το δυσπρόσιο έχει αριθμό συναρμογής οκτώ και διαθέτει μια παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία.

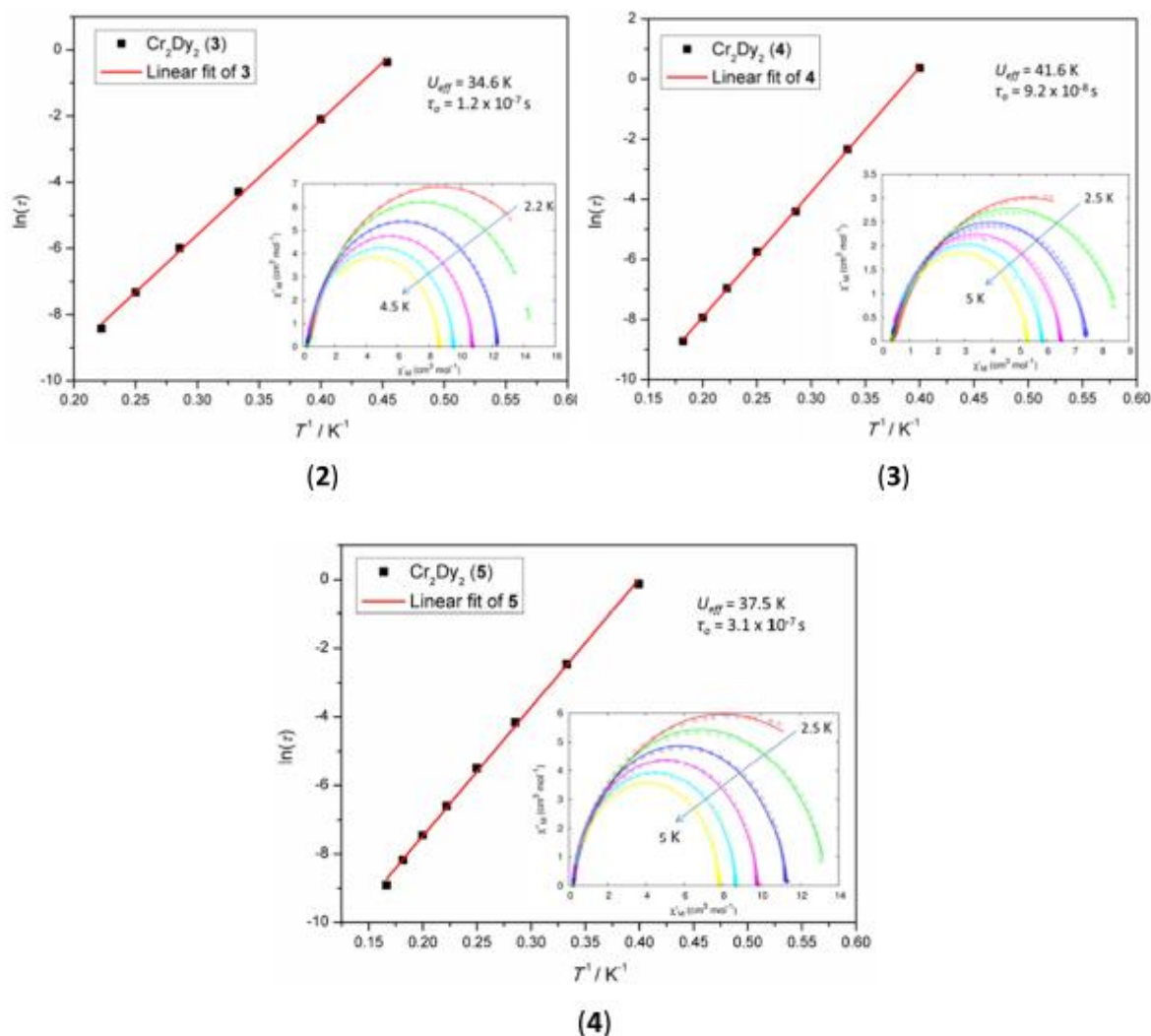
Προκειμένου να διερευνηθούν οι μαγνητικές ιδιότητες, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας, σε ένα εύρος θερμοκρασιών 2 – 300 K, υπό ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο 0.1T. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της  $\chi_m T$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας, καθώς πάμε σε μικρότερες θερμοκρασίες η τιμή της  $\chi_m T$  μειώνεται σταδιακά πριν την απότομη πτώση που εμφανίζεται μεταξύ 100 K και 25 K και η οποία ακολουθείται από μια ανάκαμψη πριν μειωθεί ξανά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μείωση στις υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να δικαιολογηθεί από την αποπληθυσμιοποίηση των διεγερμένων  $m_j$  καταστάσεων του  $\text{Dy}^{3+}$ , ενώ η αύξηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πιθανόν να οφείλεται σε μη αμελητέες και σημαντικές αλληλεπιδράσεις Cr – Dy.

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε εύρος συχνοτήτων 0.1 – 1500 Hz. Βρέθηκε πως κάθε σύμπλοκο εμφανίζει εξάρτηση της εντός ( $\chi_m'$ ) και εκτός ( $\chi_m''$ ) φάσης συνιστώσας από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα, επιβεβαιώνοντας την παρουσία αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και έτσι της SMM συμπεριφοράς (Εικόνα 38).



**Εικόνα 38.** Ισόθερμη εξάρτηση της  $\chi_m'$  και  $\chi_m''$  από τη συχνότητα για τα σύμπλοκα **2**, **3** και **4**. ( $H_{ac} = 3.5$  Oe and  $H_{dc} = 0$  Oe).

Αν και τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν να είναι κυρίαρχες θερμικώς ενεργοποιημένες διαδικασίες, βρέθηκε πως, ενώ η  $\chi_{m(max)}''$  κορυφή στα 2.5K είναι παρόμοια για τα σύμπλοκα **3** και **4** (0.11 – 0.18 Hz), στο **2** μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (1.28 Hz). Αυτό δείχνει πως ο χρόνος χαλάρωσης στους 2.5K είναι γρηγορότερος για το **2** συγκριτικά με το **3** και **4**. Τα Cole-Cole διαγράμματα της  $\chi_m'$  συναρτήσει της  $\chi_m''$  (Εικόνα 39) αποκαλύπτουν ένα ημι-κυκλικό προφίλ δείχνοντας έτσι ότι λαμβάνει χώρα μια διαδικασία χαλάρωσης. Στα διαγράμματα υιοθετείται το μοντέλο Debye με τις παραμέτρους  $\alpha$  να είναι 0.04-0.12, 0.13-0.30 και 0.01-0.17 για τα **2**, **3** και **4** αντίστοιχα. Εφόσον οι τιμές της παραμέτρου  $\alpha$  είναι μικρές συμπεραίνεται πως υπάρχει μια μικρή κατανομή των χρόνων χαλάρωσης για κάθε σύμπλοκο. Τέλος, βρέθηκε ότι το διάγραμμα του  $\ln(\tau)$  προς το  $1/T$  είναι γραμμικό, επιβεβαιώνοντας ότι λαμβάνει χώρα μια θερμικώς ενεργοποιημένη διαδικασία σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών και συχνοτήτων που ερευνήθηκε. Τέλος, τοποθετώντας τα δεδομένα στον νόμο του Arrhenius [ $\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T)$ ], αποφέρουν  $U_{eff} = 34.6K$ ,  $41.6K$  και  $37.5K$ , με  $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-7} s$ ,  $9.2 \times 10^{-8} s$  και  $3.1 \times 10^{-7} s$  για τα **2**, **3** και **4**, αντίστοιχα.

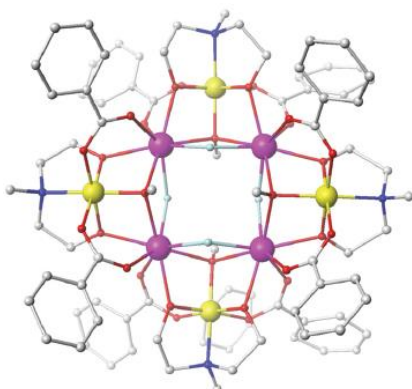


**Εικόνα 39.** Διάγραμμα  $\ln(\tau)$  Vs.  $1/T$ α για τα σύμπλοκα **2**, **3**, και **4**. Στο εσωτερικό παρουσιάζονται τα διαγράμματα Cole-Cole για το κάθε σύμπλοκο.



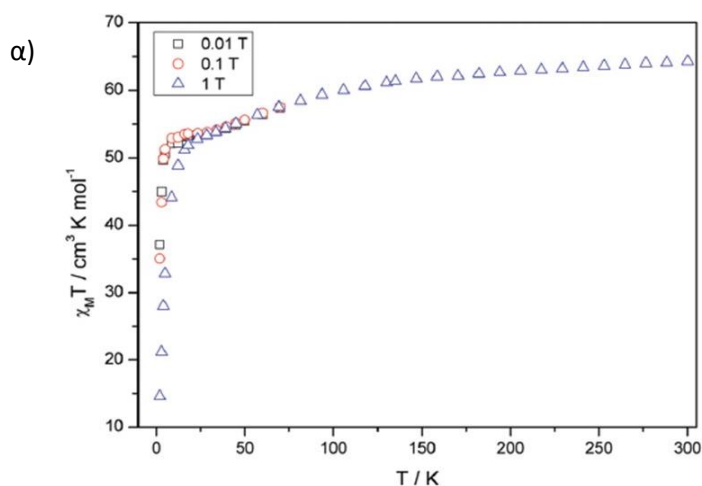
### VIII) $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4\text{F}_4(\text{OMe})_{1.25}(\text{OH})_{2.75}(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{mdea})_4]$ [51]:

Από την αντίδραση  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , βενζοϊκού οξέος,  $\text{mdeaH}_2$  (N-methyl-diethanolamine),  $\text{NaF}$  και τριαιθυλαμίνης σε ακετονιτρίλιο απομονώθηκε το οκταπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4\text{F}_4(\text{OMe})_{1.25}(\text{OH})_{2.75}(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{mdea})_4]$  (Εικόνα 40). Ο μεταλλικός του πυρήνας αποτελείται από τέσσερα  $\text{Cr}^{3+}$  και τέσσερα  $\text{Dy}^{3+}$ , με ένα εσωτερικό τετράγωνο  $\text{Dy}_4$  να περιβάλλεται από ένα μεγαλύτερο εξωτερικό τετράγωνο  $\text{Cr}_4$ , μια τοπολογία παρόμοια με αυτή του πρώτου SMM της Powell [44]. Τα ιόντα του δυσπροσίου είναι οκτα-ενταγμένα με μια παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία και ένα μέσο όρο αποστάσεων  $\text{Dy-L}_{\text{O,F}}$  2.35 Å. Αντίστοιχα, το χρώμιο έχει αριθμό συναρμογής εξι και παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.

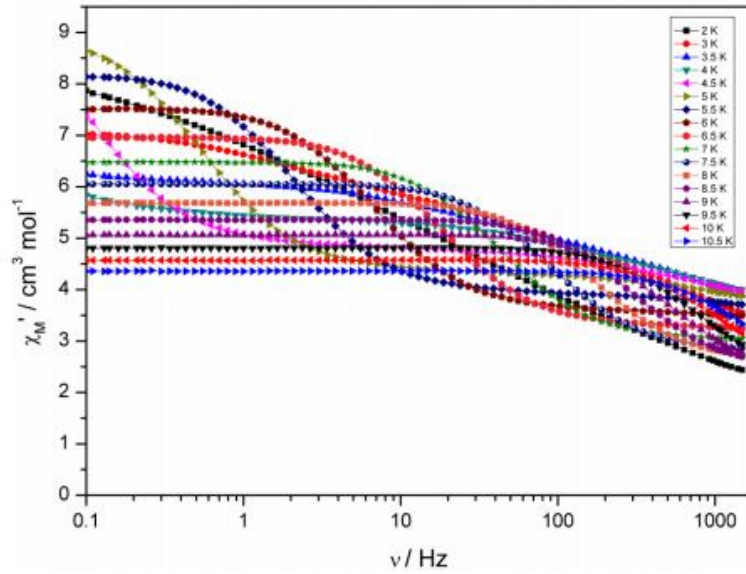


**Εικόνα 40.** Σχηματική αναπαράσταση της μοριακής δομής του συμπλόκου.

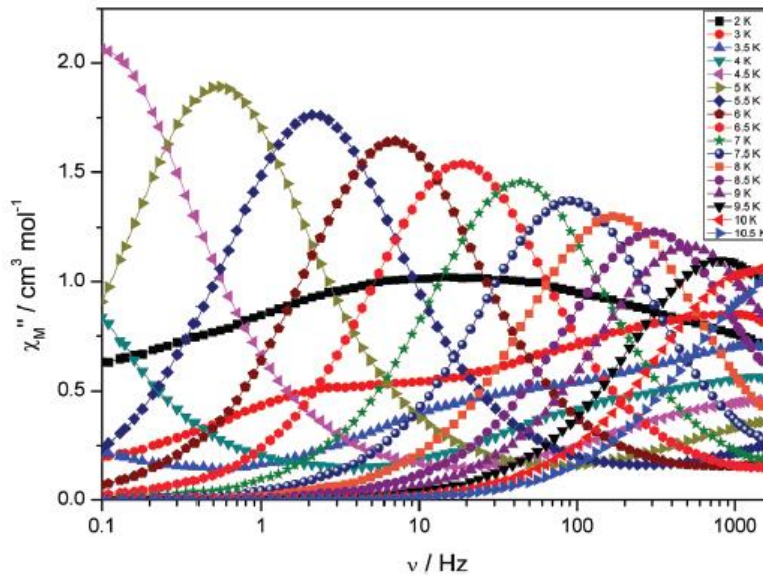
Από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας που πραγματοποιήθηκαν, στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία (Εικόνα 41), παρατηρείται μια αργή μείωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας μέχρι τους 50K απ' όπου και έχει μια απότομη πτώση κάτω από τους 10K. Η μείωση σε υψηλές θερμοκρασίες δικαιολογείται και εδώ από την αποπληθυσμιοποίηση των διεγερμένων  $m_J$  καταστάσεων του  $\text{Dy}^{3+}$ . Για να διερευνηθεί εάν το σύμπλοκο εμφανίζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε ένα εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων οι οποίες επιβεβαίωσαν την SMM συμπεριφορά του μορίου (Εικόνα 41).



β)



γ)



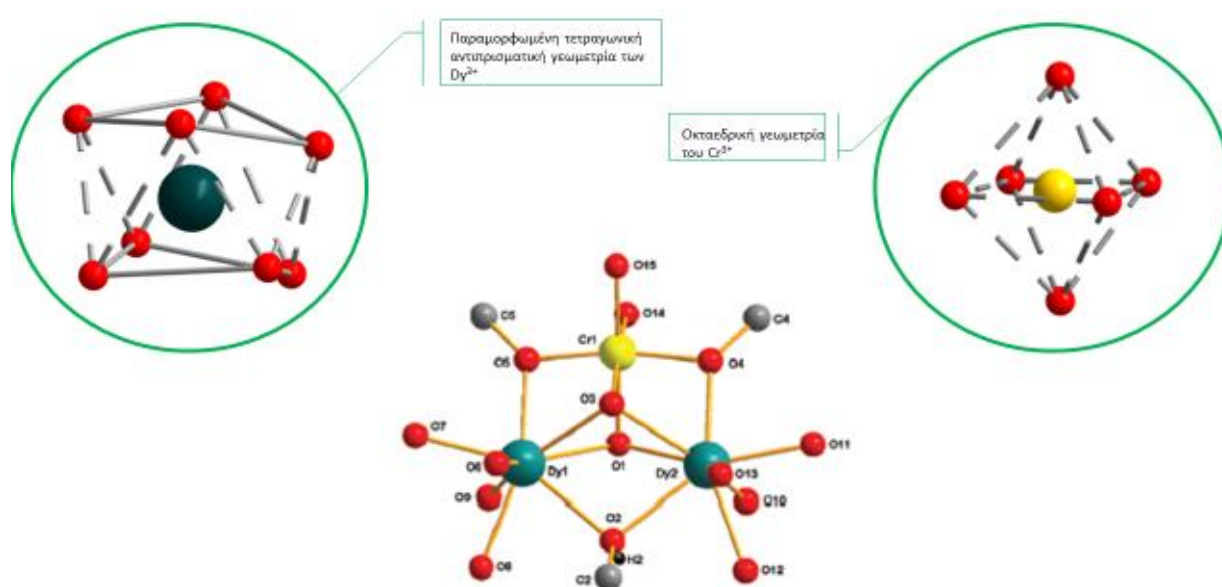
**Εικόνα 41.** α) Διάγραμμα της  $\chi_m T$  ως προς  $T$  σε εφαρμοσμένο πεδίο dc 1T (2-300K), 0.1T και 0.01T (2-70K) β) Η εξάρτηση από τη συχνότητα της  $\chi_m'$  σε μηδενικό dc πεδίο και ένα ac πεδίο 3.5 Oe, γ) Η εξάρτηση από τη συχνότητα της  $\chi_m''$  σε μηδενικό dc πεδίο και ένα ac πεδίο 3.5 Oe.

Οι χρόνοι χαλάρωσης ( $\tau$ ), μπορούν να προσδιοριστούν από τα μέγιστα που εμφανίζονται στο διάγραμμα της  $\chi_m''$  συναρτήσεως της συχνότητας καθώς  $\tau = (2\pi\nu)^{-1}$ . Επομένως κατασκευάζοντας το διάγραμμα  $\ln(\tau)$  ως προς  $1/T$ , και εφαρμόζοντας τον νόμο του Arrhenius έχουμε  $U_{\text{eff}} = 79\text{K}$  και  $\tau_0 = 6.1 \times 10^{-8}\text{s}$ .

**IX)  $[\text{CrDy}_2(\text{OCH}_3)_4(\text{dpm})_5(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ : Ο πρώτος τριπυρηνικός Μοριακός Μαγνήτης [52].**

Το πιο πρόσφατο δημοσιευμένο σύμπλοκο χρωμίου (2015), το οποίο εμφανίζει συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικού Μορίου είναι η ετεροπυρηνική μονάδα  $[\text{CrDy}_2]$ . Η ένωση αυτή, προέκυψε τυχαία έπειτα από προσπάθειες της ερευνητικής ομάδας να συνθέσει ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{CrDy}_3]$  με τοπολογία αστεριού.

Έπειτα από κρυσταλλογραφική ανάλυση, βρέθηκε πως ο τριπυρηνικός πυρήνας αποτελείται από δύο κέντρα δυσπρωσίου και ένα χρωμίου. Πάνω και κάτω από το επίπεδο που σχηματίζουν τα τρία μέταλλα βρίσκονται δύο  $\mu_3\text{-OCH}_3$  γέφυρες. Τρεις επιπλέον  $\mu_2$  γέφυρες ορίζουν τις ακμές του τριγώνου, με δύο υποκαταστάτες μεθοξειδίου να ενώνουν τα ιόντα Cr με τα ιόντα Dy, και ένα μόριο μεθανόλης να γεφυρώνει τα δύο δυσπρόσια. Το  $\text{Cr}^{3+}$  έχει αριθμό συναρμογής έξι και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία, ενώ ο  $\text{Dy}^{3+}$  είναι οκταενταγμένο με μια παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία (Εικόνα 42).

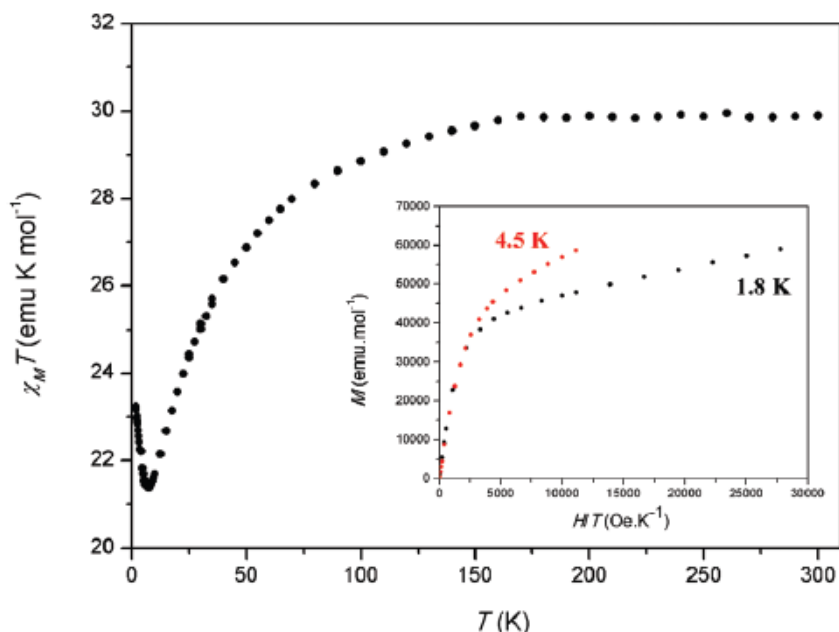


**Εικόνα 42.** Σχηματική αναπαράσταση του μεταλλικού πυρήνα. Τα μόρια του διαλύτη, καθώς και τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται.

Από μετρήσεις dc μαγνητικής επιδεκτικότητας (Εικόνα 43), βρέθηκε πως καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, μειώνεται απότομα και η  $\chi_{\text{mT}}$  έως τους 7.5K. Το γεγονός αυτό, μπορεί να δικαιολογηθεί από τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αλληλεπιδράσεις ή στην αποπληθυσμιοποίηση των διεγερμένων καταστάσεων  $m_J$  του  $\text{Dy}^{3+}$ . Κάτω από τους 7K η τιμή της  $\chi_{\text{mT}}$  αυξάνεται έως τους 1.8K, το οποίο οφείλεται πιθανόν, στις μαγνητικές ροπές των  $\text{Dy}^{3+}$  οι οποίες τείνουν να ευθυγραμμιστούν παράλληλα η μια στην άλλη.

Μελετώντας την εξάρτηση της μαγνήτισης από το πεδίο, σε ένα διάγραμμα  $M$  Vs.  $H$  στους 1.8 K και 4.5 K, παρατηρήθηκε μια γρήγορη αύξηση της τιμής της  $M$  έως τα 10 kOe, η οποία ακολουθείται από μια σχεδόν γραμμική αύξηση έως τα 50 kOe. Η έλλειψη υπέρθεσης των δύο καμπυλών, καθώς και η απουσία κορεσμού

ακόμη και σε μεγαλύτερα πεδία, επιβεβαιώνουν την παρουσία σημαντικής μαγνητικής ανισοτροπίας και προτείνουν συμπεριφορά μοριακού μαγνήτη για το σύμπλοκο.

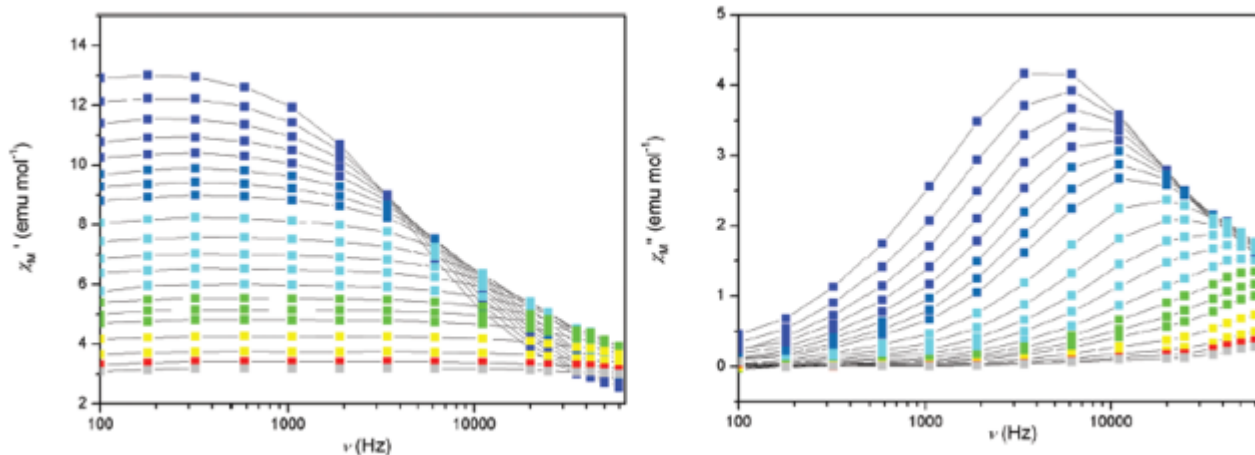


**Εικόνα 43.** Διάγραμμα της  $\chi_m T$  ως προς  $T$  για το σύμπλοκο. Inset: Διάγραμμα της μαγνήτισης ως προς το πεδίο στους 1.8K (μαύρα σημεία) και στους 4.5K (κόκκινα σημεία).

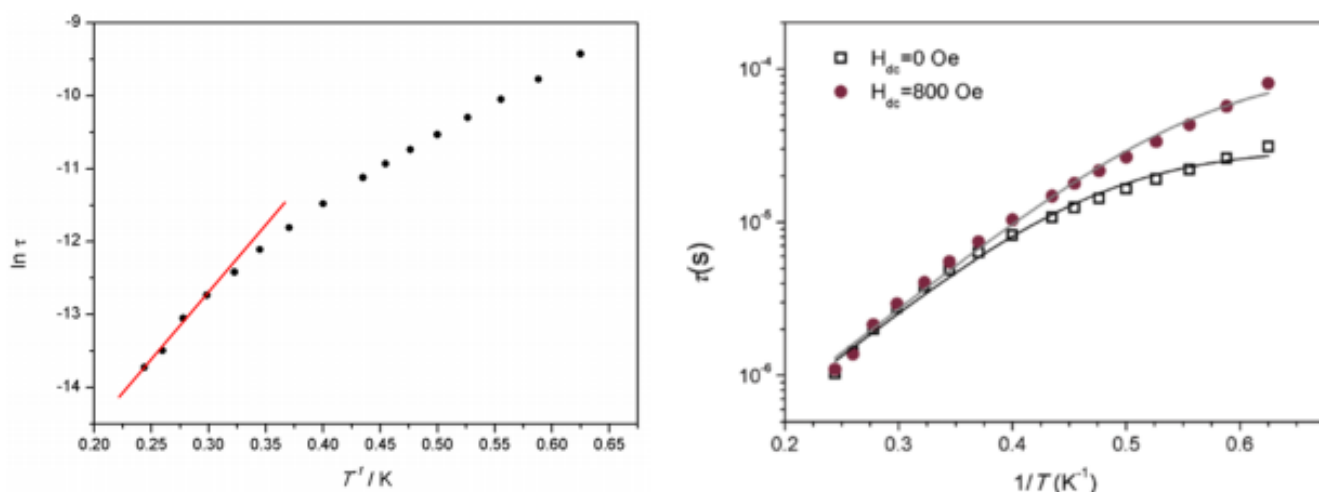
Για την πληρέστερη ανάλυση της δυναμικής της μαγνήτισης, πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σχήμα και η εξάρτηση από τη συχνότητα της ac μαγνητικής επιδεκτικότητας ενισχύουν την υπόθεση της SMM συμπεριφοράς. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία εκτός φάσης σημάτων ( $\chi_m''$ ) σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 6K, αποδεικνύουν την εμφάνιση αργής χαλάρωσης για τη μαγνήτιση (Εικόνα 44). Κατά την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στον νόμο του Arrhenius, παρατηρείται μια σημαντική απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά που αναμένεται. Τα πειραματικά δεδομένα σε υψηλότερες μπορούν να δώσουν  $\Delta E = 19.7$  K και  $\tau_0 = 8.4 \times 10^{-9}$  s, για να έχουμε όμως ικανοποιητική προσομοίωση των δεδομένων είναι αναγκαία η χρήση μιας άλλης εξίσωσης, στην οποία προστίθεται μια μεταβλητή ανεξάρτητη της θερμοκρασίας στον νόμο του Arrhenius:

$$|\tau|^{-1} = \Gamma_{QT} + \tau_0^{-1} + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Οι καλύτεροι παράμετροι που λαμβάνονται για την προσαρμογή της καμπύλης είναι  $\Delta E = 13.7$  K,  $\tau_0 = 4.5 \times 10^{-8}$  s και  $\Gamma = 2.9 \times 10^4$  s<sup>-1</sup> (Εικόνα 45).



**Εικόνα 44.** Η εξάρτηση από τη συχνότητα των εντός ( $\chi_m'$ ) και εκτός ( $\chi_m''$ ) φάσης σημάτων. Οι σύνιστώσες της ac επιδεικτικότητα μετρήθηκαν υπό μηδενικό dc πεδίο σε ένα εύρος συχνοτήτων 0.1-60 kHz από τους 1.6 έως τους 6K.

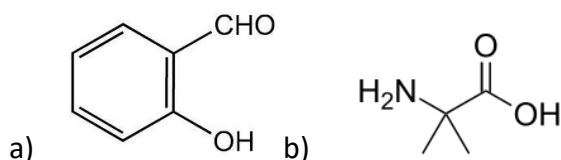


**Εικόνα 45.** Αριστερά: Διάγραμμα Arrhenius με την καλύτερη προσαρμογή στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, Δεξιά: Διάγραμμα Arrhenius υπό μηδενικό πεδίο (τετράγωνα σημεία) και κάτω από εφαρμοσμένο πεδίο (κυκλικά σημεία) που προκύπτει έπειτα από την εισαγωγή της παραμέτρου.

## **B. Πειραματικό Μέρος**

## B1. Στόχος της Εργασίας

Ο Στόχος της παρούσας Μεταπτυχιακής Εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων ετερομεταλλικών συμπλόκων ή/και πολυμερών Cr<sup>III</sup>/Ln<sup>III</sup>, με την χρήση οργανικών υποκαταστατών, και πιο συγκεκριμένα, της σαλικυλικής αλδεΐδης και του τεχνητού αμινοξέος 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ (Εικόνα 46)



**Εικόνα 46.** Σχηματική αναπαράσταση των a) σαλικυλική αλδεΐδη b) 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ.

Η επιλογή του ιόντος Cr<sup>III</sup>, ως 3d μετάλλου μετάπτωσης, έγινε με σκοπό τη διερεύνηση του ρόλου του στην ετερομεταλλική χημεία ένταξης, καθώς και της συνεισφοράς του στις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων που αναμένονταν να απομονωθούν. Το ιόν Cr<sup>III</sup> (3d<sup>3</sup>) επιφέρει συχνά ενίσχυση των συζεύξεων του με τα 4f ιόντα και χαρακτηρίζεται συνήθως στις ενώσεις του από ένα υψηλό spin ( $S=3/2$ ), ένα χαρακτηριστικό ιδιαίτερης σημασίας για τη σύνθεση των SMM. Το Cr<sup>III</sup> όμως, σε οκταεδρικό πεδίο, δεν εμφανίζει μαγνητική ανισοτροπία, στερώντας του έτσι την ικανότητα εμφάνισης μαγνητικών ιδιοτήτων. Η λύση στο πρόβλημα έρχεται με την εισαγωγή λανθανιδίων καθώς χαρακτηρίζονται από μαγνητική ανισοτροπία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση Μαγνητών Μοναδικού Μορίου. Συνεπώς, με τη χρήση αυτών των δύο μεταλλικών ειδών καταφέρνουμε να έχουμε στο σύστημά μας μεταλλικά κέντρα με σχετικά υψηλό spin και μαγνητική ανισοτροπία, δύο χαρακτηριστικά μεγάλης σημασίας για τη σύνθεση των SMMs.

## B2. Πειραματικό Μέρος

### B2.1 Αντιδραστήρια – Οργανολογία

Τα ανόργανα και οργανικά αντιδραστήρια καθώς και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν διαθέσιμα εμπορικά και αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Η υψηλή καθαρότητά τους μας επέτρεψε τη χρήση τους και δεν χρειάστηκε περαιτέρω καθαρισμός. Το σύμπλοκο  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , συντέθηκε σύμφωνα με την βιβλιογραφία [53].

Τα FT-IR φάσματα όλων των ενώσεων καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 (ATR)-FTIR, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων Χ σε σκόνη ελήφθησαν από το περιθλασίμετρο STOE IPDS, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία επιλύθηκαν στο Εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων Χ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου στο Wrocław της Πολωνίας. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Xcalibur PX diffractometer, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα. Η επεξεργασία και η σχεδίαση των κρυσταλλικών δομών πραγματοποιήθηκε με τα υπολογιστικά προγράμματα Diamond 3.2 και Mercury 3.3.

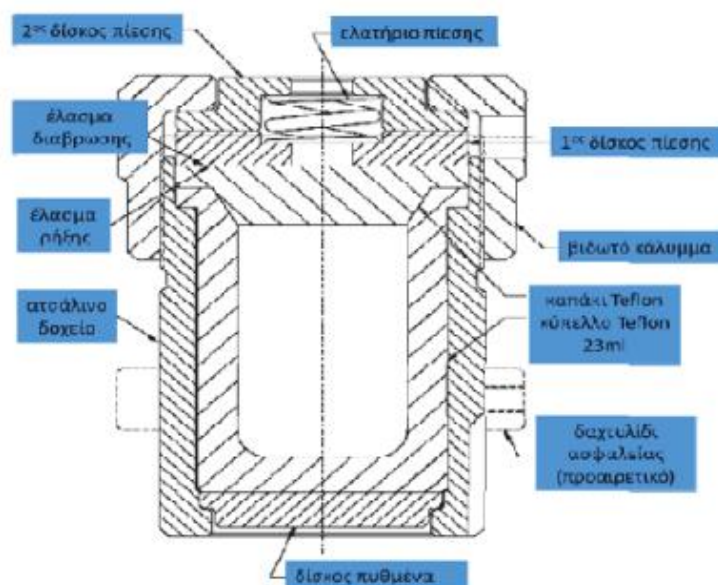
Μετρήσεις Μαγνητικής Επιδεκτικότητας σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K πραγματοποιήθηκαν με ένα Quantum Design MPMS-XL SQUID στο Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου.



## B2.2 Σύνθεση των Συμπλόκων

Όλες οι σύμπλοκες ενώσεις που απομονώθηκαν, συντέθηκαν με την εφαρμογή της διαλυτοθερμικής μεθόδου. Η διαδικασία της σύνθεσης περιλαμβάνει την εισαγωγή των πρόδρομων ενώσεων και του διαλύτη μέσα σε αυτόκλειστο δοχείο, το σφράγισμα της βόμβας και τέλος, την τοποθέτησή της στο φούρνο. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία και διατηρείται σε αυτήν την τιμή για ορισμένες ώρες ανάλογα με το πείραμα. Ακολουθεί η ελεγχόμενη ψύξη του φούρνου και η τελική έξοδος της βόμβας.

Το αυτόκλειστο (autoclave) που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από την εταιρία Parr Instrument Company και είναι τύπου Parr Acid Digestion Vessel (4749), με εσωτερικό υποδοχέα από Teflon χωρητικότητας 23ml. Στην Εικόνα παρακάτω φαίνονται αναλυτικά τα μέρη από τα οποία αποτελείται. Η ανώτερη θερμοκρασία στην οποία το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να λειτουργήσει χωρίς μηχανική βλάβη είναι 250 °C και για την πίεση ως ανώτατο όριο θεωρούνται οι 130 ατμόσφαιρες.



Εικόνα 47. Σχηματική αναπαράσταση ενός αυτόκλειστου δοχείου ή βόμβας.

### A) $[\text{Cr}_2\text{La}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ (1):

Σε δοχείο Teflon προστέθηκαν  $[\text{Cr}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (0.150 g, 0.17 mmol),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.217 g, 0.5 mmol), 2-Hydroxybenzaldehyde (0.061 g, 0.5 mmol), aibH (0.0515 g, 0.5 mmol), MeOH (15 ml) και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (0.054 g, 1 mol). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο, σφραγίστηκε και μεταφέρθηκε σε φούρνο όπου εφαρμόστηκε θερμοκρασία 120°C και διατηρήθηκε εκεί για 12 ώρες. Κατόπιν, ακολούθησε ελεγχόμενη ψύξη και το αυτόκλειστο δοχείο επανήλθε ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου. Ανοίγοντας το δοχείο της αντίδρασης, παρατηρήθηκε διάλυμα με βαθύ καφέ χρώμα και στον πυθμένα του δοχείου κρύσταλλοι με σκούρο κόκκινο χρώμα και ραβδοειδούς σχήματος. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με

διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Αντίθετα, το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα της αντίδρασης. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο Cr<sub>2</sub>LaC<sub>46</sub>H<sub>54</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>: C: 45.69%, H: 4.56%, N: 5.79%. Βρέθηκαν, C: 45.65%, H: 4.68%, N: 5.81%. Απόδοση Αντίδρασης: 42%

#### **B) [Cr<sub>2</sub>Nd(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2)**

Το σύμπλοκο **2** συντίθεται κατά ανάλογο τρόπο με το **1** με την προσθήκη Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.219 g, 0.5 mmol). Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο Cr<sub>2</sub>NdC<sub>46</sub>H<sub>54</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>: C: 45.1%, H: 4.46%, N: 5.67%. Βρέθηκαν, C: 45.5%, H: 4.39%, N: 5.62%. Απόδοση Αντίδρασης: 38%

#### **Γ) [Cr<sub>2</sub>Gd(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3)**

Το σύμπλοκο **3** συντίθεται κατά ανάλογο τρόπο με το **1** με την προσθήκη Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.226 g, 0.5 mmol). Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο Cr<sub>2</sub>GdC<sub>46</sub>H<sub>54</sub>N<sub>5</sub>O<sub>18</sub>: C: 45.05%, H: 4.48%, N: 5.71%. Βρέθηκαν, 44.92%, H: 4.51%, N: 5.68%. Απόδοση Αντίδρασης: 41%

#### **Δ) [Cr<sub>2</sub>Dy(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4)**

Το σύμπλοκο **4** συντίθεται κατά ανάλογο τρόπο με το **1** με την προσθήκη Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.219 g, 0.5 mmol). Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο Cr<sub>2</sub>DyC<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>5</sub>O<sub>16</sub>: C: 46.14 %, H: 4.38%, N: 5.85%. Βρέθηκαν C: 46.21 %, H: 4.31%, N: 5.91%. Απόδοση Αντίδρασης: 35%

#### **Ε) {[Cr<sub>3</sub>Tb(L)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5)**

Το σύμπλοκο **5** συντίθεται κατά ανάλογο τρόπο με το **1** με την προσθήκη Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.227 g, 0.5 mmol). Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα,

προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{Cr}_2\text{TbC}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{O}_{16}$ : C: 46.28%, H: 4.39%, N: 5.87%. Βρέθηκαν, C: 46.22%, H: 4.43%, N: 5.84%. Απόδοση Αντίδρασης: 29%

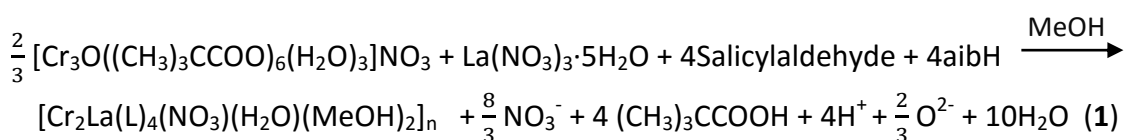
**Στ)  $\{[\text{Cr}_3\text{Yb}(\text{L})_6]_n(\text{MeOH})\}$  (6)**

Το σύμπλοκο **6** συντίθεται κατά ανάλογο τρόπο με το **1** με την προσθήκη  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.2245 g, 0.5 mmol). Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα  $\text{MeOH}/\text{Et}_2\text{O}$  κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις FT-IR και P-XRD (Παράρτημα Α και Β). Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{Cr}_2\text{YbC}_{44}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{13}$ : C: 47.36%, H: 4.15%, N: 5.02%. Βρέθηκαν, C: 47.29%, H: 4.19%, N: 5.11%. Απόδοση Αντίδρασης: 47%

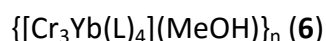
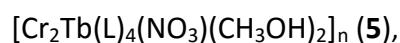
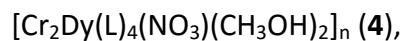
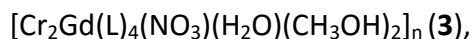
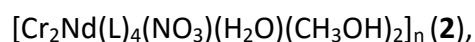
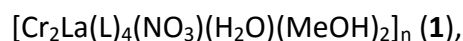
# **Γ. Ανάλυση και Συζήτηση Αποτελεσμάτων**

## Γ1. Σύνθεση Συμπλόκων

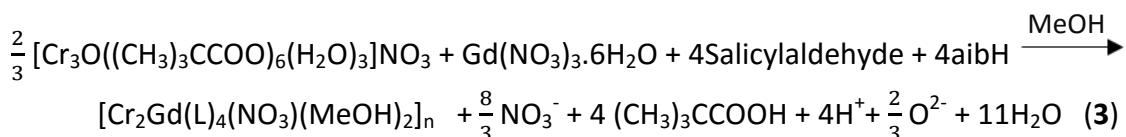
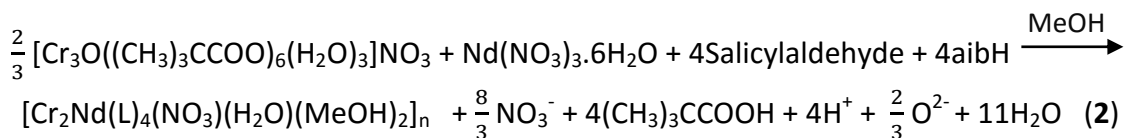
Η αντίδραση μεταξύ  $[\text{Cr}_3\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , Salicylaldehyde και 2-aminoisobutyric acid παρουσία βάσης  $\text{CH}_3\text{ONa}$ , σε διαλύτη  $\text{MeOH}$  και σε διαλυτοθερμικές συνθήκες, οδήγησε στην απομόνωση του ετερομεταλλικού πολυμερούς  $[\text{Cr}_2\text{La}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]_n$  (**1**) σε πολύ καλή απόδοση σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (**1**):

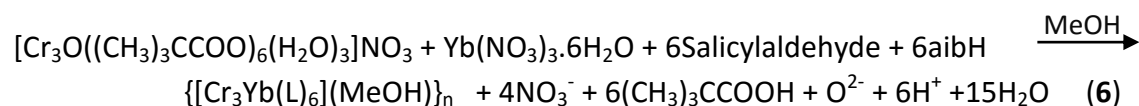
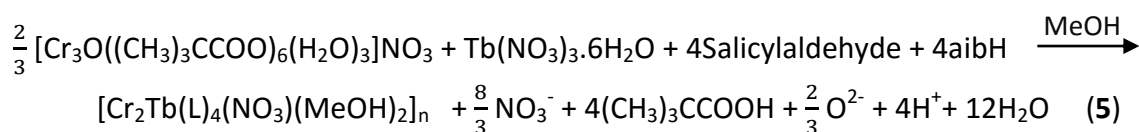
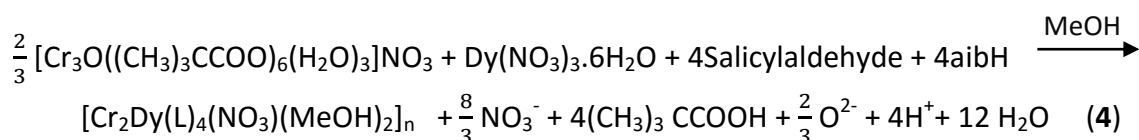


Γνωρίζοντας πλέον τη δομή του συμπλόκου **1** χρησιμοποιήσαμε την ίδια συνθετική πορεία αλλάζοντας όμως το ιόν του λανθανιδίου με σκοπό την απομόνωση μιας ισοδομικής οικογένειας ετερομεταλλικών πολυμερών. Η προσπάθεια αυτή επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς ξεκινώντας από το λανθάνιο και προχωρώντας στα υπόλοιπα λανθανίδια, απομονώθηκαν συνολικά έξι πολυμερή συναρμογής, τα οποία διέφεραν όμως στον αριθμό συναρμογής του λανθανιδίου. Συγκεκριμένα, απομονώθηκαν σε καλές απόδόσεις οι παρακάτω ενώσεις:



Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό τους φαίνονται παρακάτω:



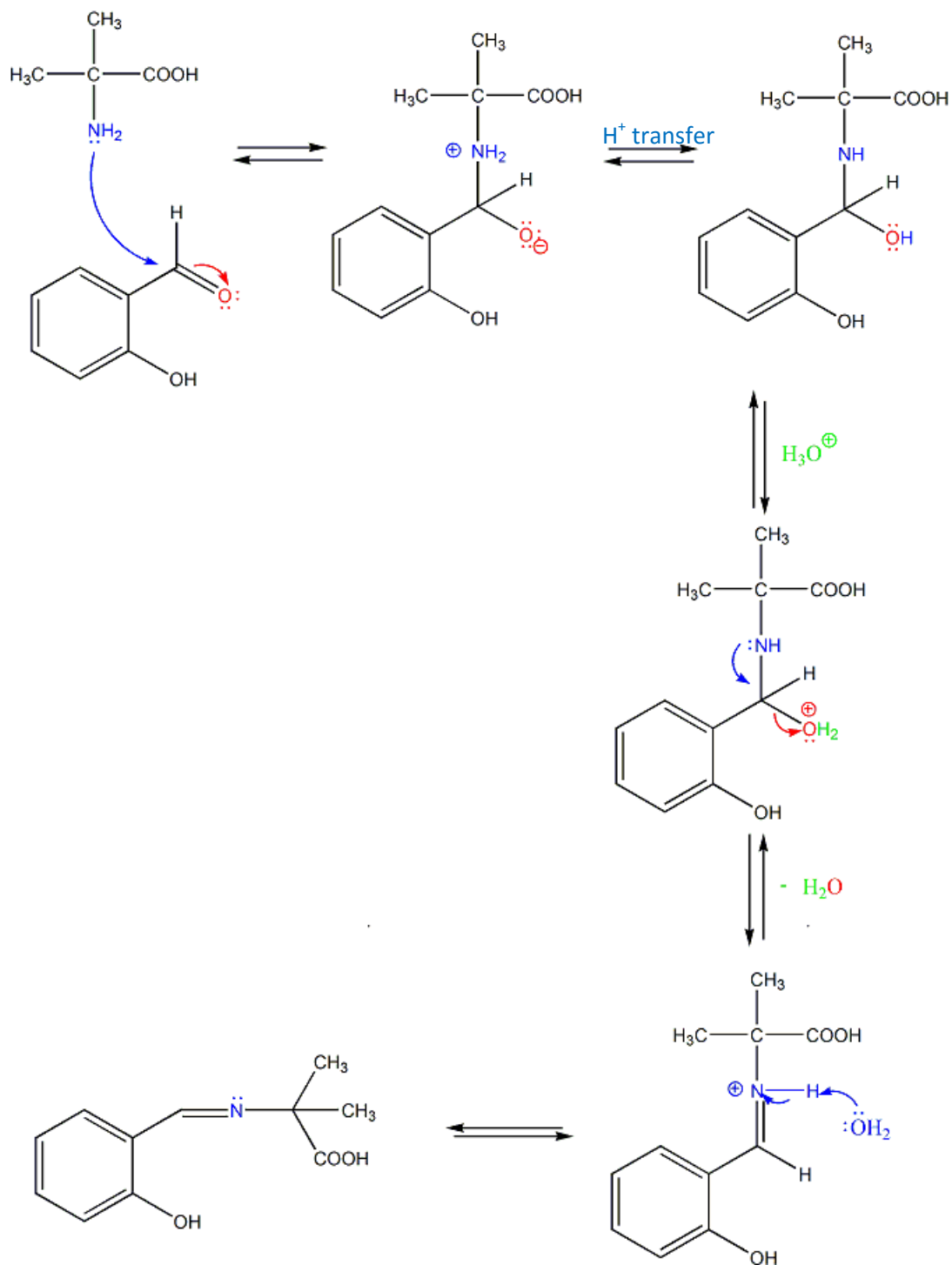


Η επιλογή του διαλύτη στο σύστημα αντιδράσεων βασίστηκε στη διαλυτότητα των αρχικών στερεών αντιδραστηρίων. Επίσης, αναγκαία κρίθηκε η παρουσία οργανικής βάσης για την απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος, ενώ με μεταβολή της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, δεν οδηγηθήκαμε σε κάποιο άλλο προϊόν.

Γνωρίζοντας πλέον τη δομή του συμπλόκου **1** αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε την ίδια συνθετική πορεία με μόνη διαφορά την αλλαγή της πηγής των μετάλλων σε  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  και  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , για να απομακρύνουμε τα νιτρικά ιόντα από το σύστημα της αντίδρασης, χωρίς όμως να καταφέρουμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν, πιθανότητα εξαιτίας των νιτρικών ιόντων που συμπληρώνουν την σφαίρα ένταξης του λανθανιδίου. Παρόμοια κατάληξη είχε και η αλλαγή του διαλύτη σε EtOH και MeCN παρουσία/απουσία νιτρικών ιόντων.

Σε όλα τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν, σχηματίστηκε ένας νέος υποκαταστάτης, προερχόμενος από την αντίδραση συμπύκνωσης της σαλικυλικής αλδεύδης και του τεχνητού αμινοξέος 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ. Σε προσπάθειες που έγιναν για τη σύνθεση αυτού του υποκαταστάτη, δεν καταφέραμε να τον απομονώσουμε σε καθαρή μορφή, καθώς υπήρχαν αρκετά παραπροϊόντα. Είναι γνωστό πως σε αρκετές περιπτώσεις ο υποκαταστάτης συντίθεται παρουσία του μετάλλου, ενώ απουσία του μεταλλικού ιόντος η αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα ή οδηγεί σε άλλο προϊόν.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στην Εικόνα 48. Το πρώτο βήμα αυτής της αντίδρασης είναι η προσβολή του νουκλεόφιλου ατόμου του αζώτου της αμίνης στον καρβονυλικό άνθρακα. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενδιάμεσου, της N-υποκατεστημένης ημιαμινάλης. Το επόμενο βήμα είναι η αποπρωτονίωση του αζώτου του ενδιάμεσου, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό του διπλού δεσμού C=N (μίας ιμίνης, δηλαδή μίας βάσης Schiff) και την αποβολή ενός μορίου νερού. Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπύκνωση, όπως το pH του διαλύματος και η στερεοχημική και ηλεκτρονιακή επίδραση της καρβονυλικής ένωσης και της αμίνης.

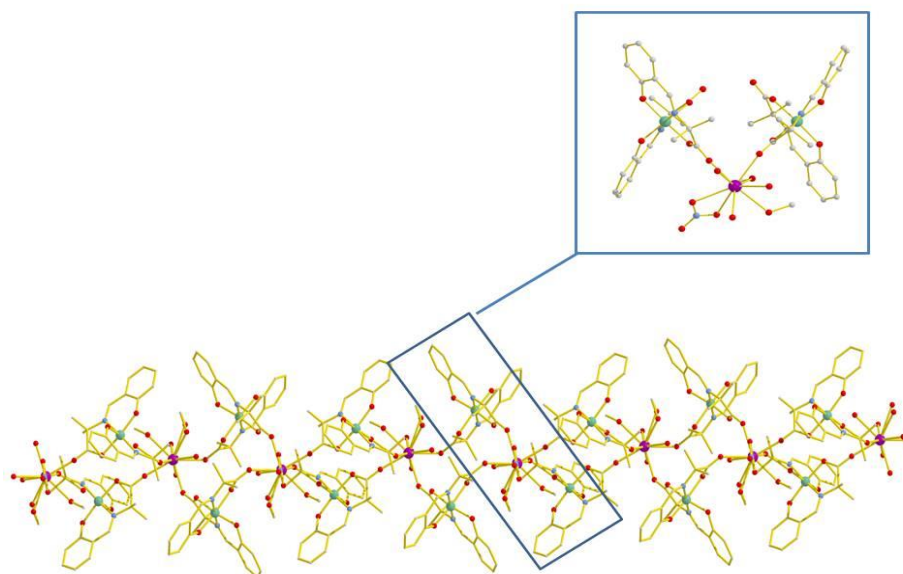


Εικόνα 48. Ο μηχανισμός σχηματισμού του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>L.

## Γ2. Περιγραφή Δομών

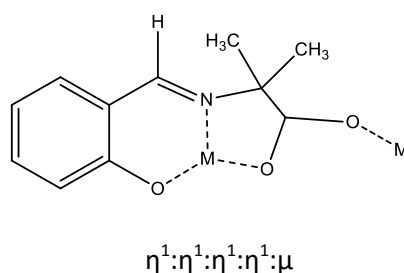
### Γ2.1 $[\text{Cr}_2\text{Ln}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]_n$ , $\{\text{Ln} = \text{La (1), Gd (2), Nd (3)}\}$

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **1**, και κατ'επέκταση των συμπλόκων **2** και **3**, περιγράφει ένα ετερομεταλλικό πολυμερές συναρμογής Cr(III)/Ln(III), η επαναλαμβανόμενη μονάδα του οποίου αποτελείται από δύο ιόντα Cr(III) και ένα ιόν Ln(III), τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες,  $\text{L}^{2-}$ , δύο μόρια μεθανόλης, ένα μόριο νερού και ένα νιτρικό ιόν. (Εικόνα 49).



**Εικόνα 49.** Η μοριακή δομή του πολυμερούς συναρμογής **1**, καθώς και η επαναλαμβανόμενη μονάδα  $[\text{Cr}_2\text{La}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2]$ . ( $\text{Cr}^{3+}$ :πράσινο,  $\text{La}^{3+}$ :μωβ, O: κόκκινο, N:μπλε)

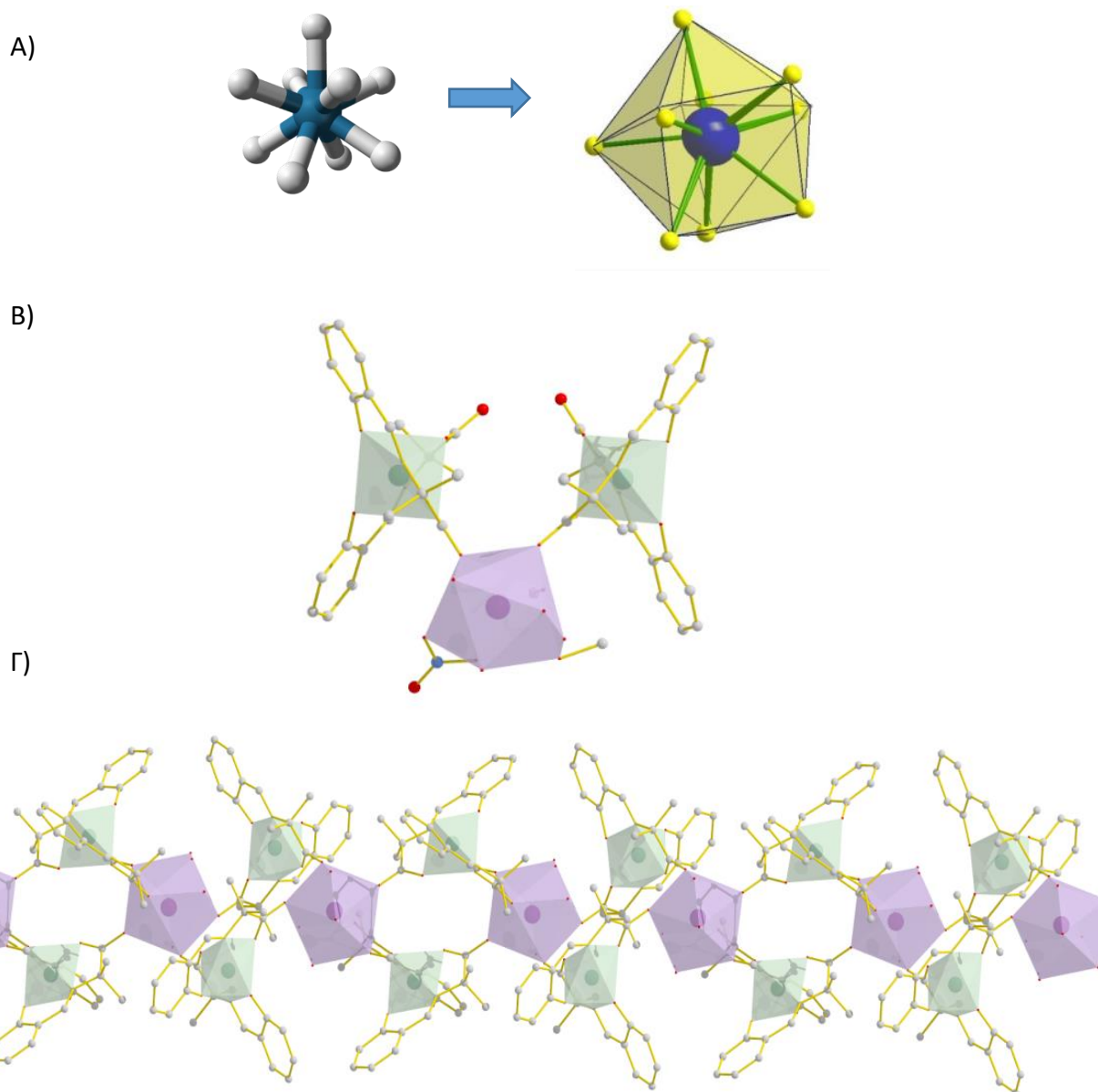
Εντός της δομικής μονάδας, το κεντρικό άτομο Ln βρίσκεται σε απόσταση  $\sim 5.95 \text{ \AA}$  από τα τερματικά άτομα Cr και συνδέεται μαζί τους μέσω δύο καρβοξυλάτο ομάδων, οι οποίες προέρχονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $\text{L}^{2-}$  και υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\text{syn,anti-}\eta^1:\eta^1:\mu$ . Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα, τα κέντρα Cr βρίσκονται ισχυρά συνδεδεμένα σε δύο πενταμελείς και δύο εξαμελείς χηλικούς δακτυλίους, από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους  $\text{L}^{2-}$  υποκαταστάτες οι οποίοι υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  (Εικόνα 50).



**Εικόνα 50.** Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη  $\text{L}^{2-}$ .

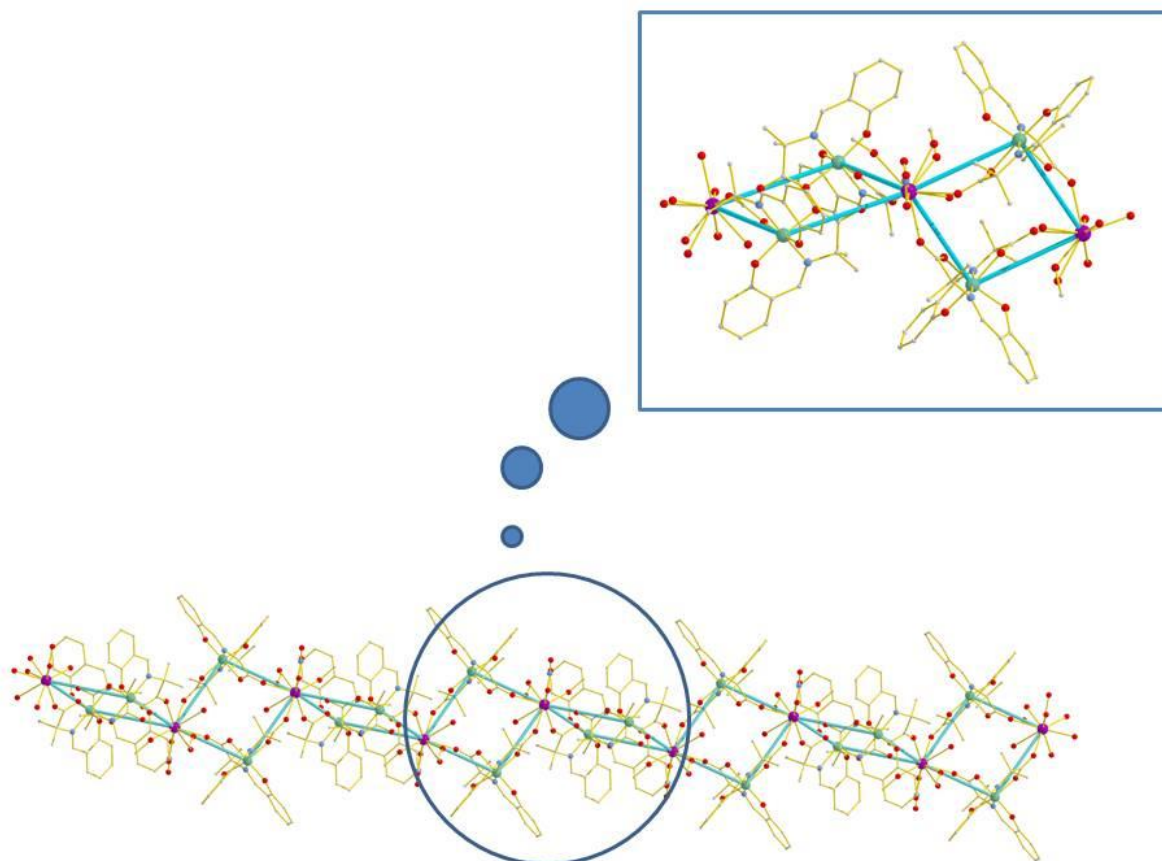


Τα μεταλλικά κέντρα του χρωμίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από την χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Sum – BVS), ενώ όλα λαμβάνουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, με σφαίρα συναρμογής  $N_2O_4$ . Η σφαίρα ένταξης του λανθανιδίου συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου προερχόμενα από τις καρβοξυλάτο ομάδες των υποκαταστατών, δύο άτομα οξυγόνου από ένα νιτρικό ιόν σχηματίζοντας τετραμελή δακτύλιο, δύο τερματικά μόρια μεθανόλης και ένα κρυσταλλωμένο μόριο νερού, ενώ υιοθετεί γεωμετρία σφαιρικά επιστεγασμένου τετραγωνικού αντιπρίσματος όπως βρέθηκε από το υπολογιστικό πρόγραμμα SHAPE (Εικόνα 51).



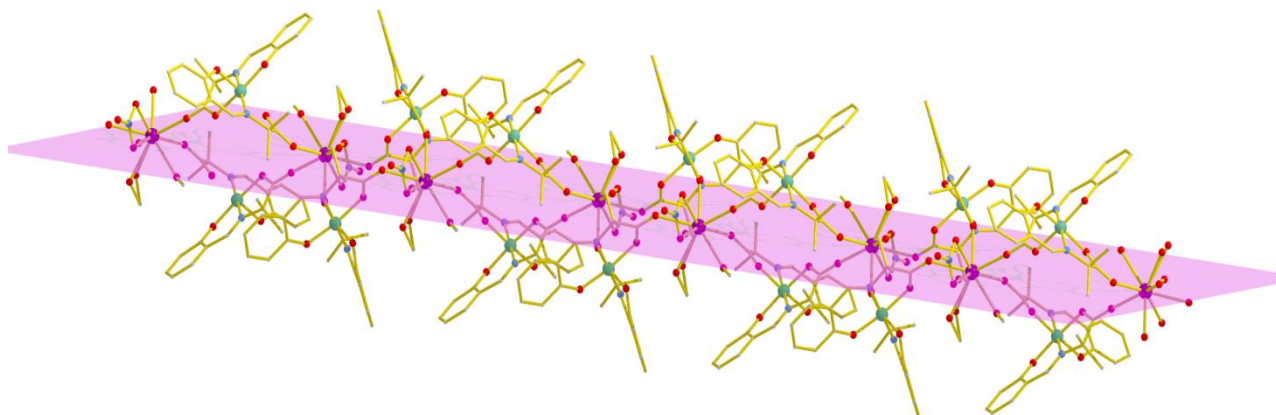
**Εικόνα 51.** Α) Το πολύεδρο συναρμογής των ιόντων  $La^{3+}$ . Β) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας, Γ) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Μωβ: πολύεδρο La, Πράσινο: πολύεδρο Cr).

Οι γειτονικές μονάδες  $[Cr_2La]$  συνδέονται μεταξύ τους μέσω τεσσάρων δεσμών συναρμογής. Οι δύο από τους τέσσερις υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για την επικοινωνία των μεταλλικών κέντρων εντός της τριμεταλλικής μονάδας, ενώ οι υπόλοιποι δύο για τη σύνδεση των επιμέρους μονάδων, μέσω των καρβοξυλάτο ομάδων τους, οι οποίες υιοθετούν τρόπο ένταξης  $syn,anti - \eta^1:\eta^1:\mu$  και  $anti,anti - \eta^1:\eta^1:\mu$ , αντίστοιχα. Η εικόνα που σχηματίζεται μπορεί να περιγραφεί ως μια στρεβλωμένη ταινία επαναλαμβανόμενων τετραγώνων  $[Cr_2La_2]$  που μοιράζονται μια κοινή κορυφή και στραμμένων μεταξύ τους κατά  $90^\circ$  (Εικόνα 52).



**Εικόνα 52.** Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων  $[Cr_2La_2]$  προς σχηματισμό του πολυμερούς συναρμογής.

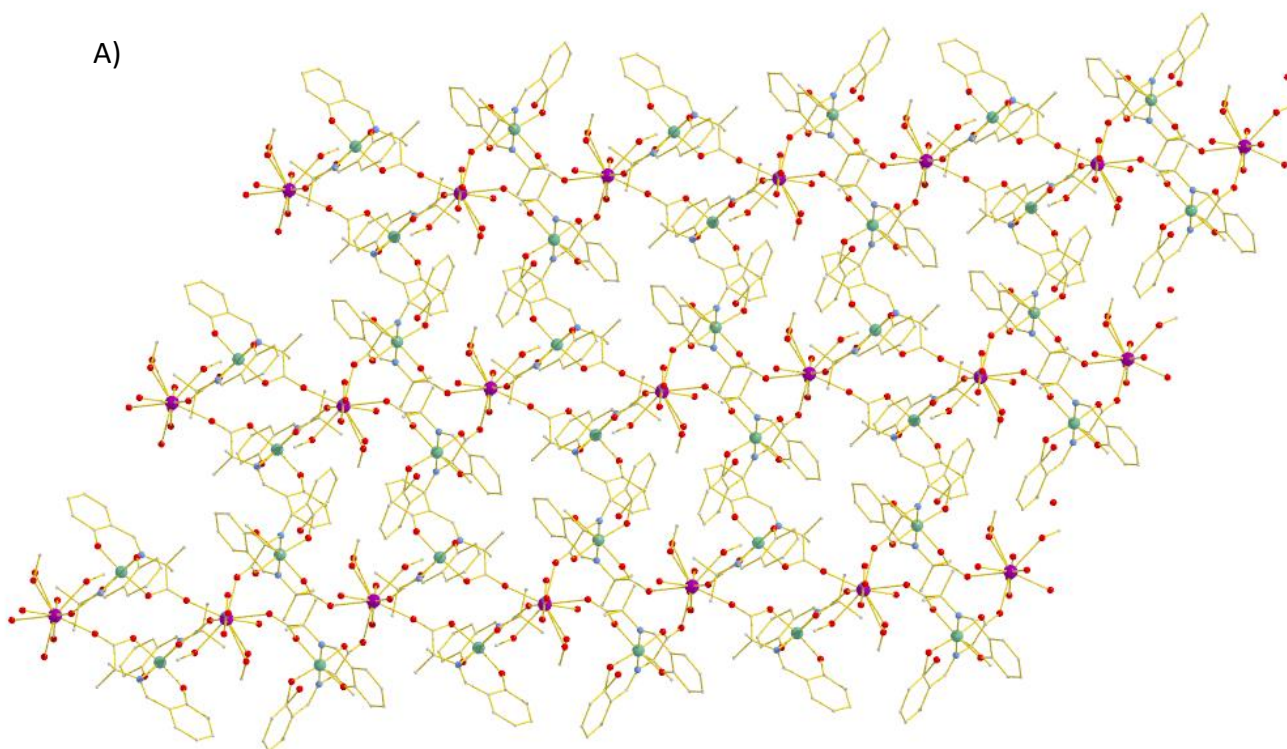
Τα κέντρα  $La^{3+}$  του πολυμερούς βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, εκατέρωθεν του οποίου βρίσκονται τα ιόντα  $Cr^{3+}$  σε απόσταση  $\approx 3.8 \text{ \AA}$  (Εικόνα 53). Επίσης, κατά μήκος του πολυμερούς παρατηρείται πως η απόσταση  $La - La$ , διαφέρει για δύο διαδοχικά τετράγωνα, καθώς στο ένα είναι  $8.845 \text{ \AA}$ , ενώ στο επόμενο  $9.930 \text{ \AA}$ . Κατά τον ίδιο τρόπο, η απόσταση  $Cr - Cr$ , εμφανίζεται να είναι  $7.662 \text{ \AA}$  και  $7.542 \text{ \AA}$ , αντίστοιχα.



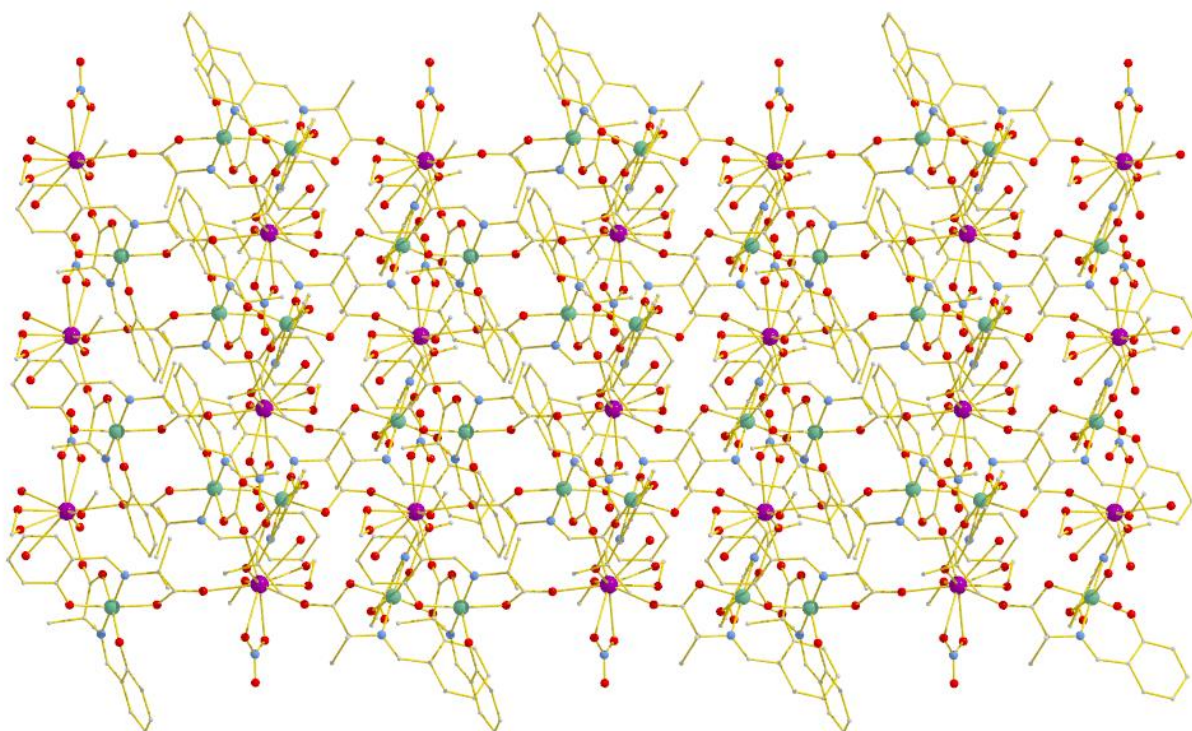
**Εικόνα 53.** Το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα  $\text{La}^{3+}$  στο σύμπλοκο **1**.

Τέλος, το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **1** αποτελείται από αλυσίδες οι οποίες στιβάζονται παράλληλα η μία πάνω στην άλλη και δεν συνδέονται με κανένα δεσμό μεταξύ τους (Εικόνα 54). Σε κάθε αλυσίδα υπάρχουν ασθενείς δεσμοί υδρογόνου εντός της δομικής μονάδας. Συγκεκριμένα, υπάρχουν δύο δεσμοί υδρογόνου, ο ένας μεταξύ του ενός συναρμοσμένου μορίου μεθανόλης στο La και στο άτομο  $\text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}}$  στο  $\text{Cr}_1$ , με γωνία  $\text{O}_{\text{μεθανόλης}} - \text{H} \cdots \text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} = 158,25^\circ$  και αποστάσεις  $\text{O}_{\text{μεθανόλης}} - \text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} = 2,735 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} - \text{H} = 1,917 \text{ \AA}$ , και ο άλλος μεταξύ του συναρμοσμένου  $\text{H}_2\text{O}$  στο La και του ατόμου  $\text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}}$  στο  $\text{Cr}_2$  με γωνία  $\text{O}_{\text{νερό}} - \text{H} \cdots \text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} = 162,78^\circ$  και αποστάσεις  $\text{O}_{\text{νερό}} - \text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} = 2,881 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}} - \text{H} = 2,047 \text{ \AA}$ .

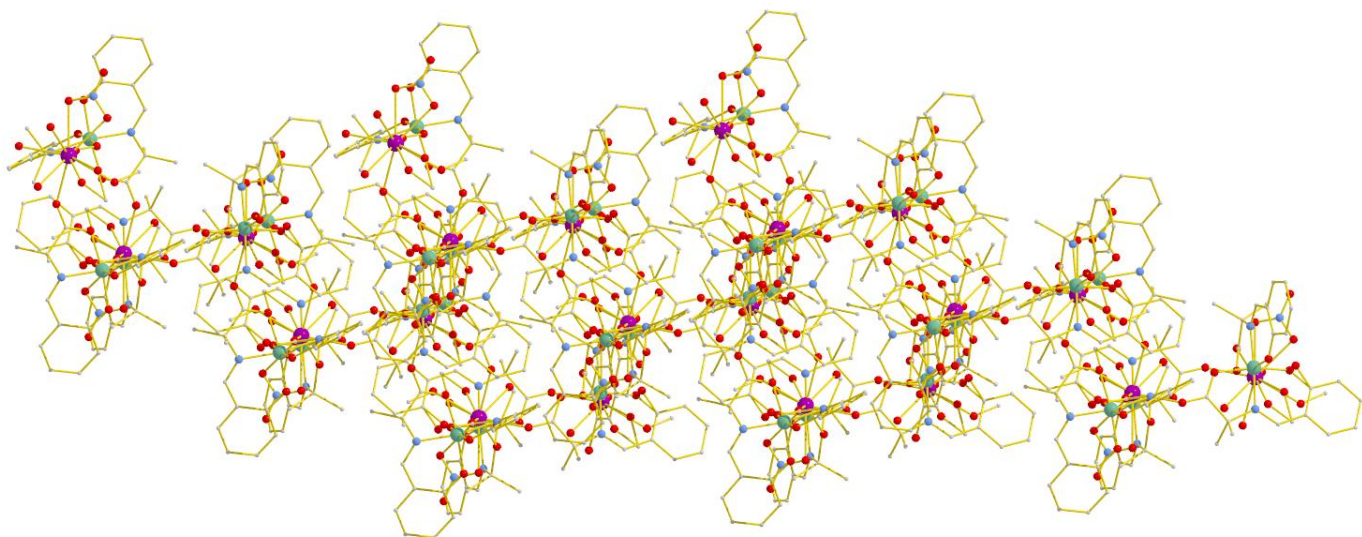
A)



Β)



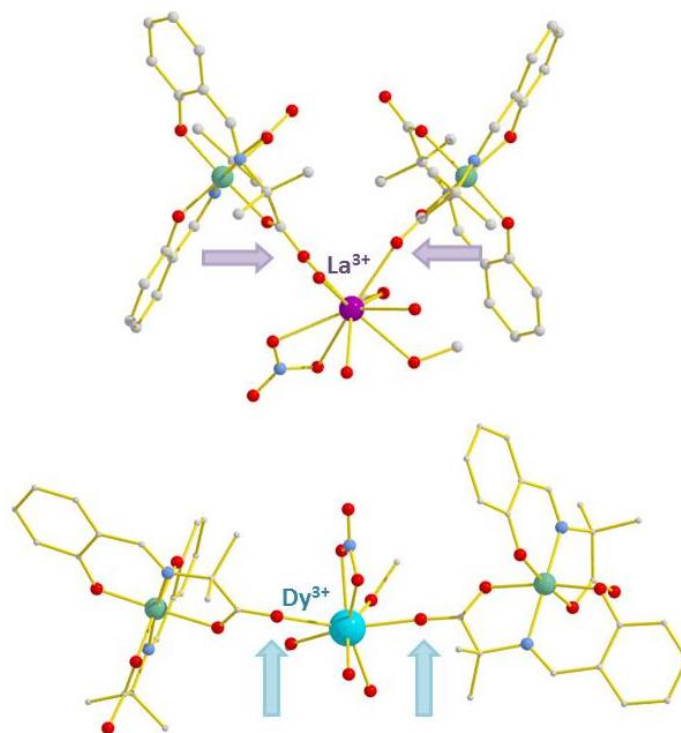
Γ)



**Εικόνα 54.** Αναπαράσταση του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκων **1**, προς τους άξονες χ (Α), γ (Β) και z (Γ). ( $\text{Cr}^{3+}$ :πράσινο,  $\text{La}^{3+}$ :μωβ, O: κόκκινο, N:μπλε).

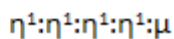
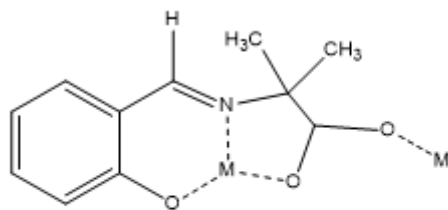
## Γ2.2 $[\text{Cr}_2\text{Ln}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]_n$ , $\{\text{Ln} = \text{Dy} \text{ (4)}, \text{Tb} \text{ (5)}\}$

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **4** (και **5**) διαθέτει αρκετά κοινά σημεία με αυτή των συμπλόκων **1 – 3**. Συγκεκριμένα, έχουμε και πάλι ένα ετερομεταλλικό πολυμερές συναρμογής Cr(III)/Dy(III), με την επαναλαμβανόμενη μονάδα του οποίου να είναι  $[\text{Cr}_2\text{Dy}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{MeOH})_2]$  και η διαφορά με τα προηγούμενα πολυμερή (σύμπλοκα **1 – 3**) να εντοπίζεται στο κέντρο του  $\text{Dy}^{3+}$ , το οποίο αυτή τη φορά είναι οκταενταγμένο και η συναρμογή των υποκαταστατών γίνεται από διαφορετική πλευρά (Εικόνα 55).



**Εικόνα 55.** Ο τρόπος συναρμογής των υποκαταστατών στα ιόντα λανθανιδίου για τα πολυμερή **1** (πάνω) και **4** (κάτω). ( $\text{Cr}^{3+}$ : πράσινο,  $\text{La}^{3+}$ : μωβ,  $\text{Dy}^{3+}$ : ανοικτό μπλε, O: κόκκινο, N: σκούρο μπλε).

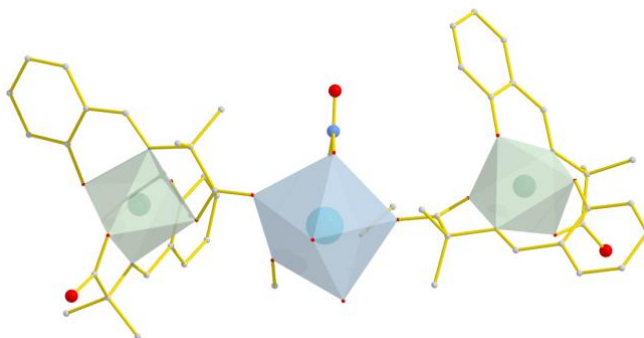
Επικεντρώνοντας την προσοχή μας στη δομική μονάδα της ένωσης **4**, παρατηρούμε πως κεντρικό άτομο Dy βρίσκεται σε απόσταση  $\sim 6.09 \text{ \AA}$  από τα τερματικά άτομα Cr και συνδέεται μαζί τους μέσω δύο καρβοξυλάτο ομάδων, οι οποίες προέρχονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστατες  $\text{L}^{2-}$  και υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\text{syn,anti-}\eta^1:\eta^1:\mu$  και  $\text{anti,anti-}\eta^1:\eta^1:\mu$ , αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως ο τρόπος ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων, διαφέρει από αυτόν των προηγούμενων συμπλόκων (**1 – 3**) ενώ τα ιόντα Cr βρίσκονται ξανά ισχυρά συνδεδεμένα σε δύο πενταμελείς και δύο εξαμελείς χηλικούς δακτυλίους, οι οποίοι σχηματίζονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους  $\text{L}^{2-}$  υποκαταστάτες υιοθετώντας τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  (Εικόνα 56).



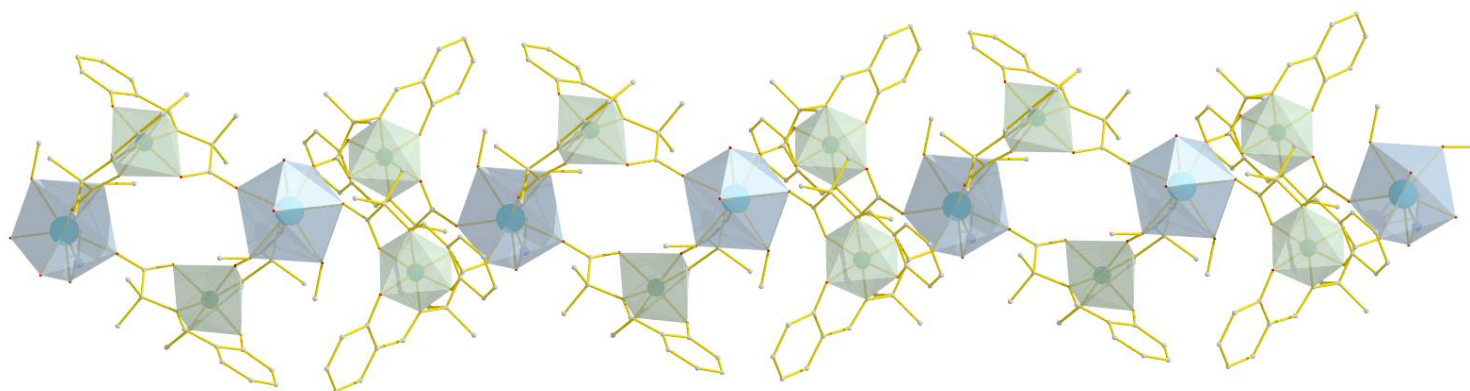
**Εικόνα 56.** Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη  $L^{2-}$ .

Τα μεταλλικά κέντρα του πολυμερούς **4** βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από τη χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Sum – BVS). Η σφαίρα ένταξης του λανθανιδίου συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου προερχόμενα από τις καρβοξυλάτο ομάδες των υποκαταστατών, δύο άτομα οξυγόνου από ένα νιτρικό ιόν, σχηματίζοντας τετραμελή δακτύλιο και δύο τερματικά μόρια μεθανόλης, ενώ υιοθετεί τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία (Εικόνα 57).

A)

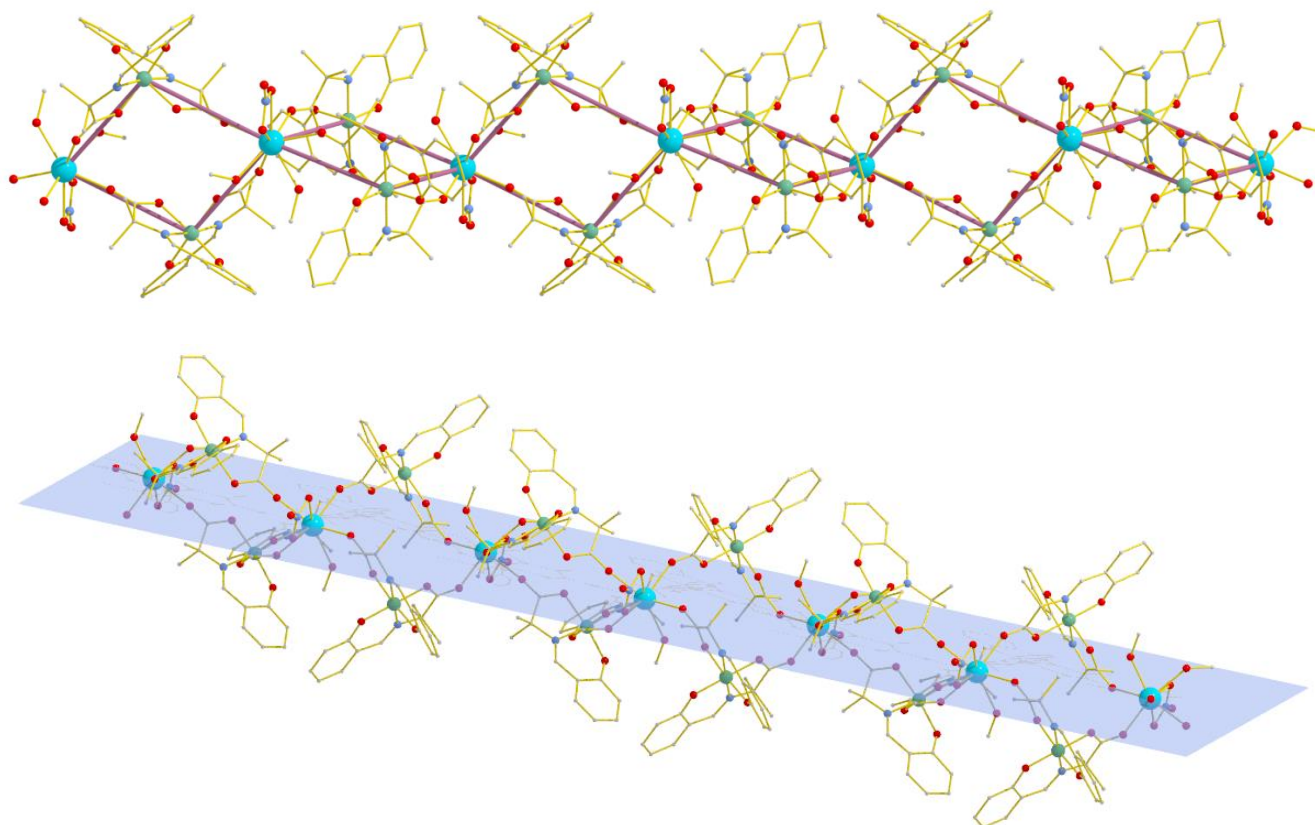


B)



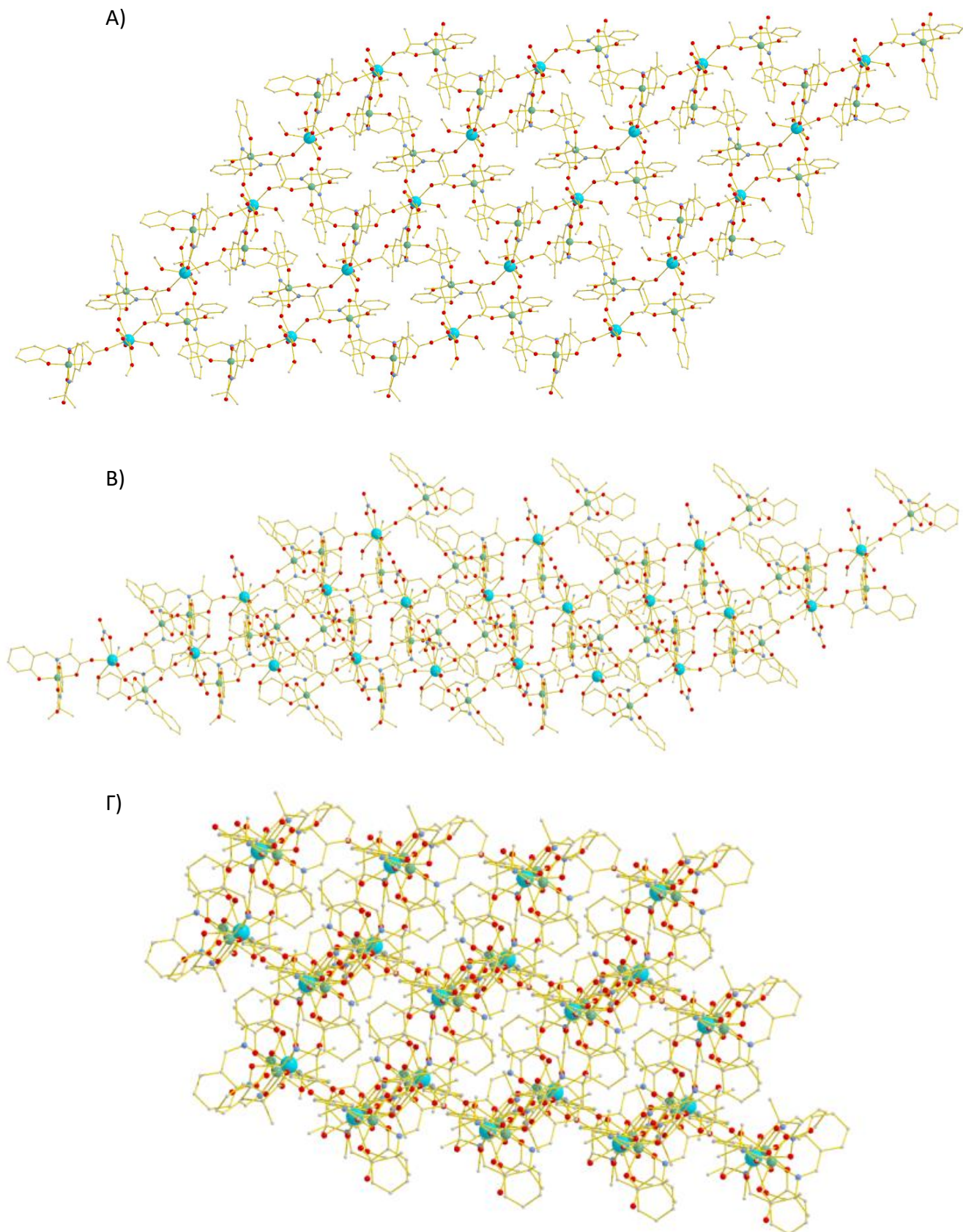
**Εικόνα 57.** A)) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας. B) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Μπλε: πολύεδρο Dy, Πράσινο: πολύεδρο Cr).

Η σύνδεση των δομικών μονάδων  $[Cr_2Dy]$  είναι σχεδόν ίδια με των προηγούμενων πολυμερών με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στον τρόπο με τον οποίο τις συνδέουν οι καρβοξυλάτο ομάδες καθώς υιοθετούν τρόπο ένταξης  $syn,anti-\eta^1:\eta^1:\mu$ . Η εικόνα του πολυμερούς και πάλι είναι μια στρεβλωμένη ταινία (Εικόνα 58).



**Εικόνα 58.** Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων  $[Cr_2Dy_2]$  προς σχηματισμό της στρεβλωμένης ταινίας του πολυμερούς (πάνω) και το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα  $Dy^{3+}$  στο σύμπλοκο **4**.

Τέλος, το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **4** αποτελείται από αλυσίδες οι οποίες σιβάζονται παράλληλα η μία πάνω στην άλλη και δεν συνδέονται με κανένα δεσμό μεταξύ τους (Εικόνα 59), ενώ σε κάθε αλυσίδα υπάρχουν ασθενείς δεσμοί υδρογόνου εντός της δομικής μονάδας.

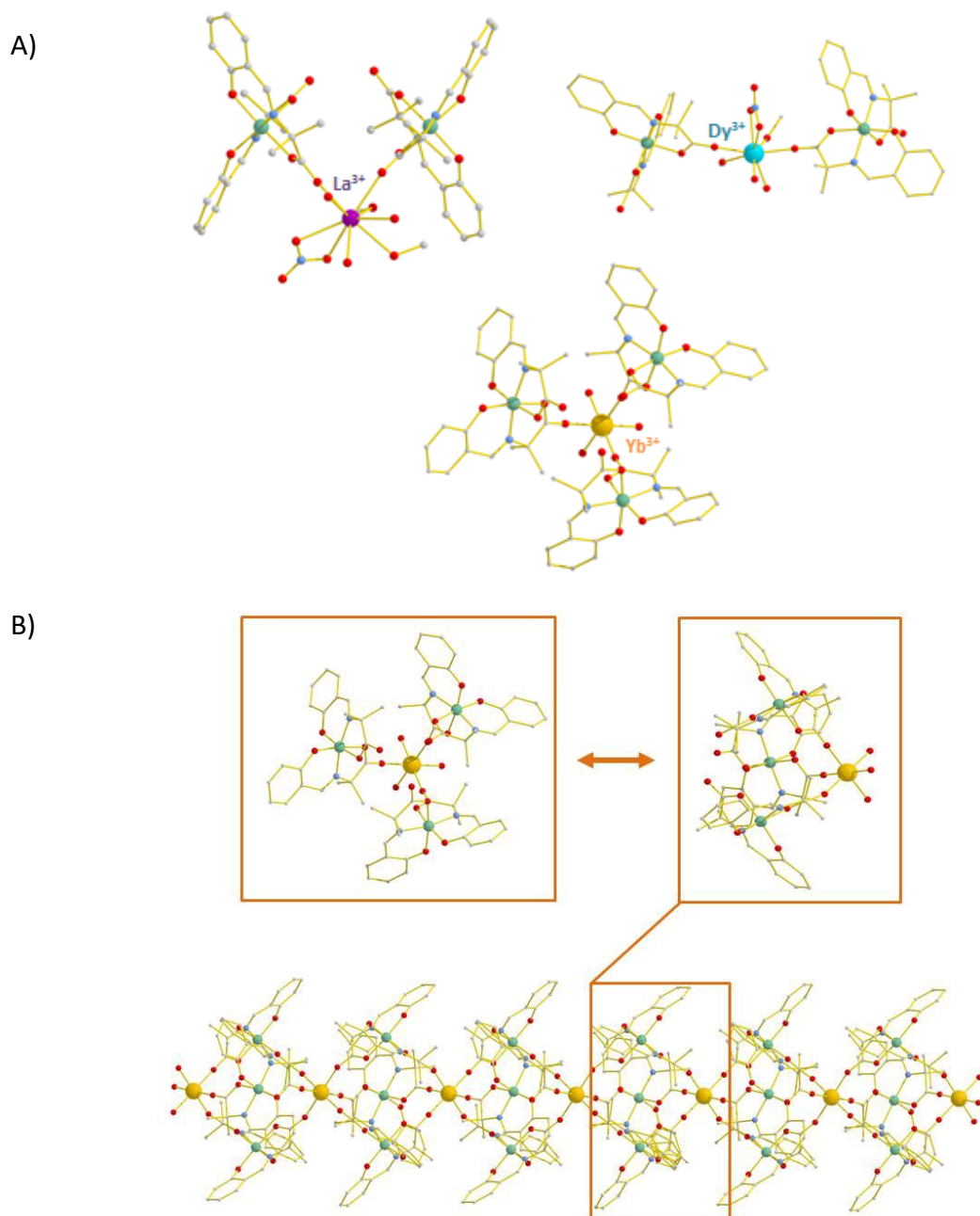


**Εικόνα 59.** Αναπαράσταση του Κρυσταλλικού πλέγματος για το σύμπλοκο **4** κατά μήκος των αξόνων x (Α), γ (Β) και z (Γ). ( $\text{Cr}^{3+}$ :πράσινο,  $\text{Dy}^{3+}$ :ανοιχτό μπλε, O: κόκκινο, N: σκούρο μπλε).



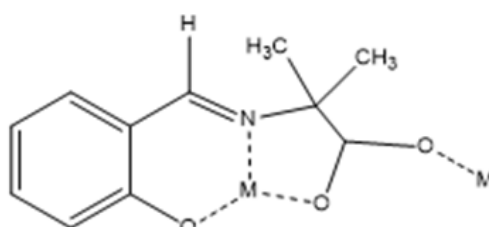
### Γ2.3 $\{[Cr_3Yb(L)_6](MeOH)_2\}_n$ (**6**)

Το τελευταίο σύμπλοκο (**6**) που απομονώθηκε αφορά ένα ετερομεταλλικό πολυμερές συναρμογής Cr(III)/Yb(III), η δομική μονάδα του οποίου διαφέρει από αυτή των προηγούμενων ενώσεων (σύμπλοκα **1** – **5**) καθώς αποτελείται από τρία ιόντα Cr(III), ένα ιόν Yb(III), έξι πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες και ένα συγκρυσταλλωμένο μόριο μεθανόλης (Εικόνα 60).



**Εικόνα 60.** A) Σύγκριση των δομικών μονάδων των πολυμερών συναρμογής. B) Η μοριακή δομή του πολυμερούς συναρμογής **6**, καθώς και η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα  $\{[Cr_3Yb(L)_6](MeOH)_2\}$  (Cr<sup>3+</sup>:πράσινο, Yb<sup>3+</sup>:πορτοκαλί, O: κόκκινο, N:μπλε).

Στη δομική μονάδα  $\{[Cr_3Yb(L)_6](MeOH)_2\}$ , το κεντρικό άτομο Yb βρίσκεται σε απόσταση  $\approx 6.1 \text{ \AA}$  από τα τερματικά μόρια Cr και συνδέεται μαζί τους μέσω τριών καρβοξυλάτο ομάδων, οι οποίες προέρχονται από τρεις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $L^{2-}$  και υιοθετούν τρόπο ένταξης  $syn,anti-\eta^1:\eta^1:\mu$ . Οι έξι υποκαταστάτες  $L^{2-}$  που συναρμόζονται είναι πλήρως αποπρωτονιωμένοι και υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$  (Εικόνα 61).

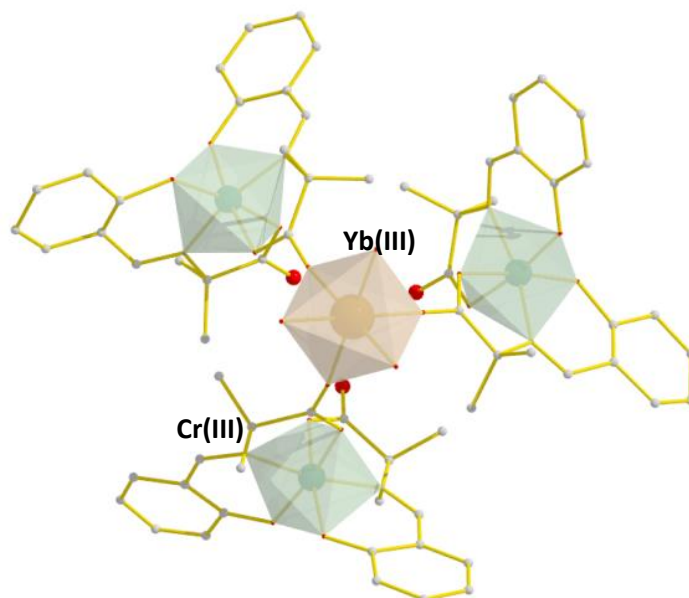


$\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$

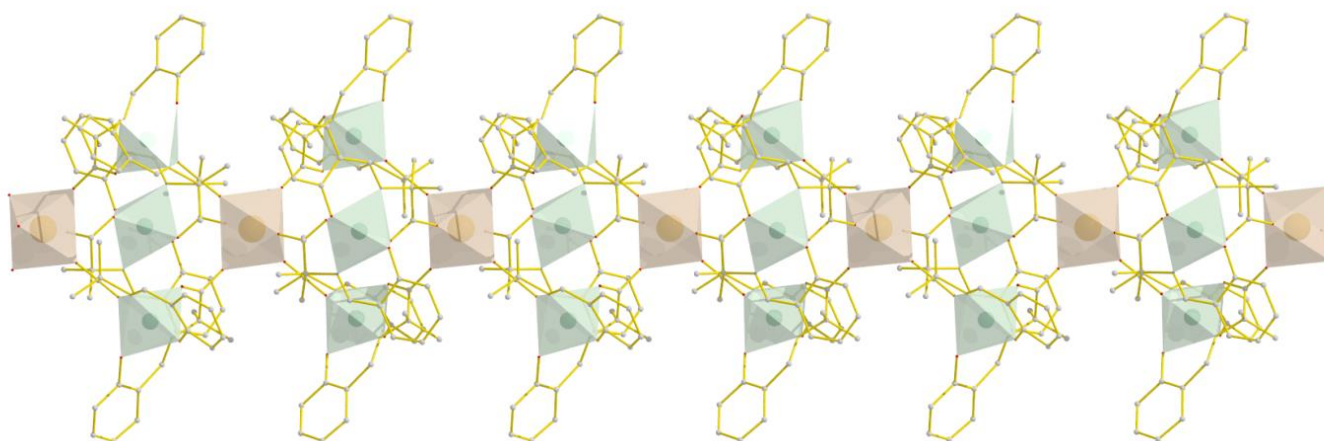
**Εικόνα 61.** Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη  $L^{2-}$ .

Τα μεταλλικά κέντρα της ένωσης, βρίσκονται στην +3 οξειδωτική βαθμίδα, όπως προέκυψε από την χρήση της Θεωρίας Δεσμού Σθένους (Bond Valence Sum – BVS) και όλα υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Η σφαίρα ένταξης του υττερβίου συμπληρώνεται από έξι άτομα οξυγόνου προερχόμενα από τις καρβοξυλάτο ομάδες των υποκαταστατών, ένω του χρωμίου από δύο άτομα αζώτου και τέσσερα οξυγόνα τα οποία προέρχονται από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $L^{2-}$  (Εικόνα 62).

A)

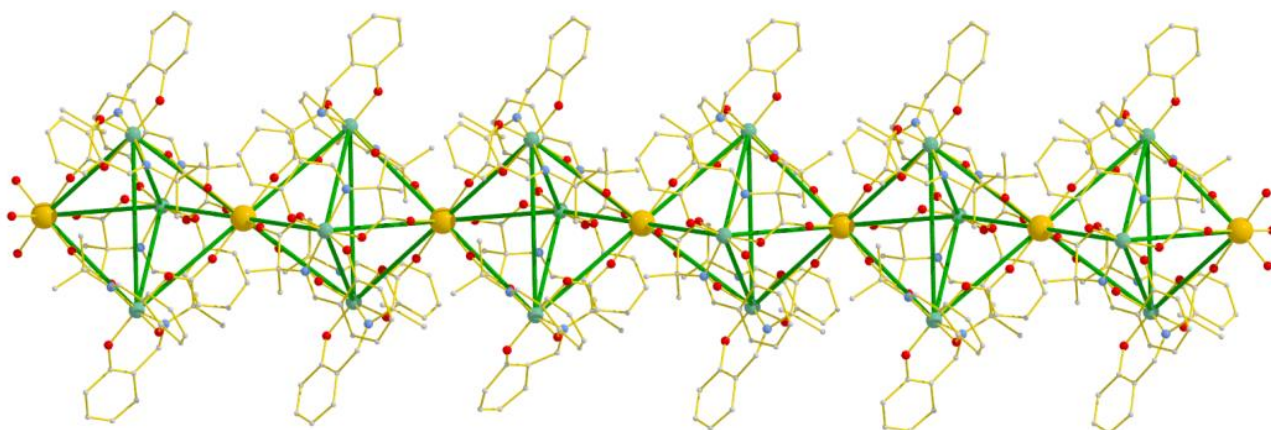


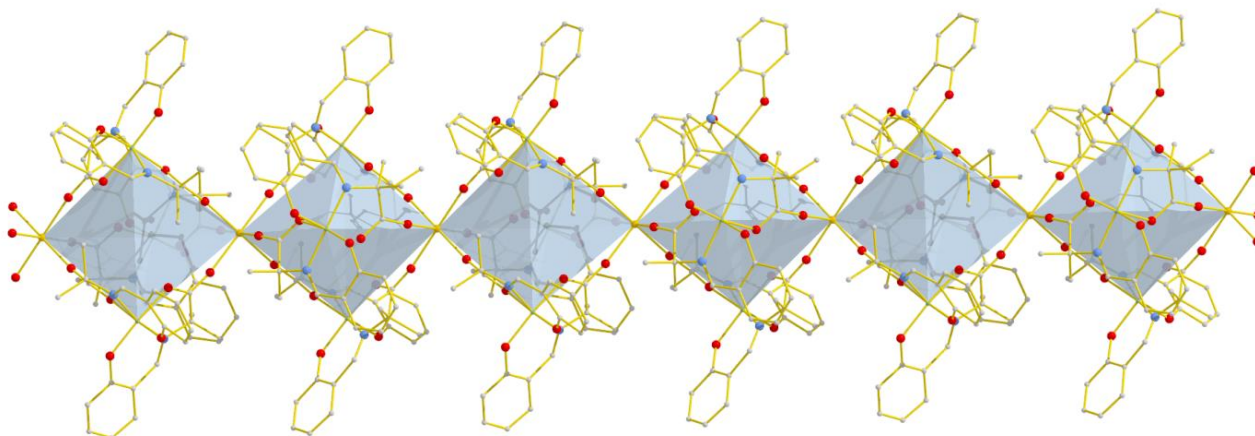
B)



**Εικόνα 62.** A) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων εντός της δομικής μονάδας του συμπλόκου **6**, B) Ο προσανατολισμός των πολυέδρων κατά μήκος της αλυσίδας (Πορτοκαλί: πολύεδρο Yb, Πράσινο: πολύεδρο Cr).

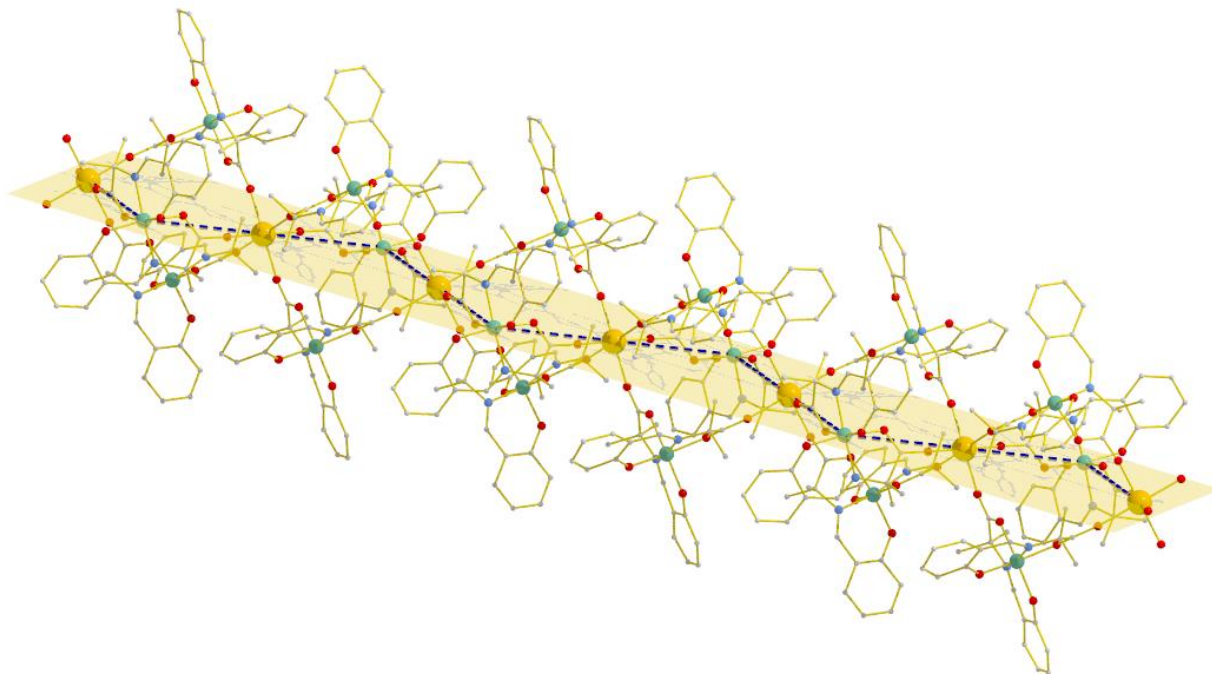
Οι γειτονικές μονάδες  $[Cr_3Yb]$  συνδέονται μεταξύ τους μέσω τριών δεσμών συναρμογής, εν αντιθέσει με τους δύο που υπήρχαν στις προηγούμενες ενώσεις (**1** – **5**). Οι τρεις από τους έξι υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για την επικοινωνία των μετάλλων εντός της δομικής μονάδας, ενώ οι υπόλοιποι τρεις για τη σύνδεση των επιμέρους μονάδων μέσω των καρβοξυλάτο ομάδων των υποκαταστατών. Οι ομάδες αυτές υιοθετούν δύο τρόπους ένταξης. Η μια εντάσσεται ως  $syn,anti-\eta^1:\eta^1:\mu$  και οι άλλες δύο ως  $anti,anti-\eta^1:\eta^1:\mu$ . Η εικόνα που σχηματίζεται εδώ, διαφέρει αρκετά από τα προηγούμενα πολυμερή (**1** – **5**) και μπορεί να περιγραφεί ως μια ταινία επαναλαμβανόμενων τριγωνικών διπυραμίδων  $[Cr_3Yb_2]$  ενωμένων μεταξύ τους αξονικά και στραμμένων κατά  $180^\circ$  (Εικόνα 63).





**Εικόνα 63.** Αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων  $[Cr_3Yb_2]$  προς σχηματισμό του πολυμερούς συναρμογής ( $Cr^{3+}$ :πράσινο,  $Yb^{3+}$ :πορτοκαλί, O: κόκκινο, N:μπλε).

Τα κέντρα  $Yb^{3+}$  και το  $Cr_1^{3+}$  του πολυμερούς βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, εκατέρωθεν του οποίου βρίσκονται τα δύο ιόντα  $Cr^{3+}$  σε απόσταση  $3.78 \text{ \AA}$  (Εικόνα 64). Η εικόνα που σχηματίζεται πάνω στο επίπεδο μοιάζει με ένα «κύμα» το οποίο δημιουργείται από την εναλλαγή των ιόντων  $Yb^{3+}$  και  $Cr^{3+}$ . Κατά μήκος του πολυμερούς, η απόσταση  $Yb - Yb$ , εντός των τριγωνικών διπυραμίδων είναι  $8.682 \text{ \AA}$ , ενώ τα ιόντα  $Cr^{3+}$  σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο με τις δύο ίσες πλευρές να είναι  $7.336 \text{ \AA}$  και η τρίτη  $7.552 \text{ \AA}$ .

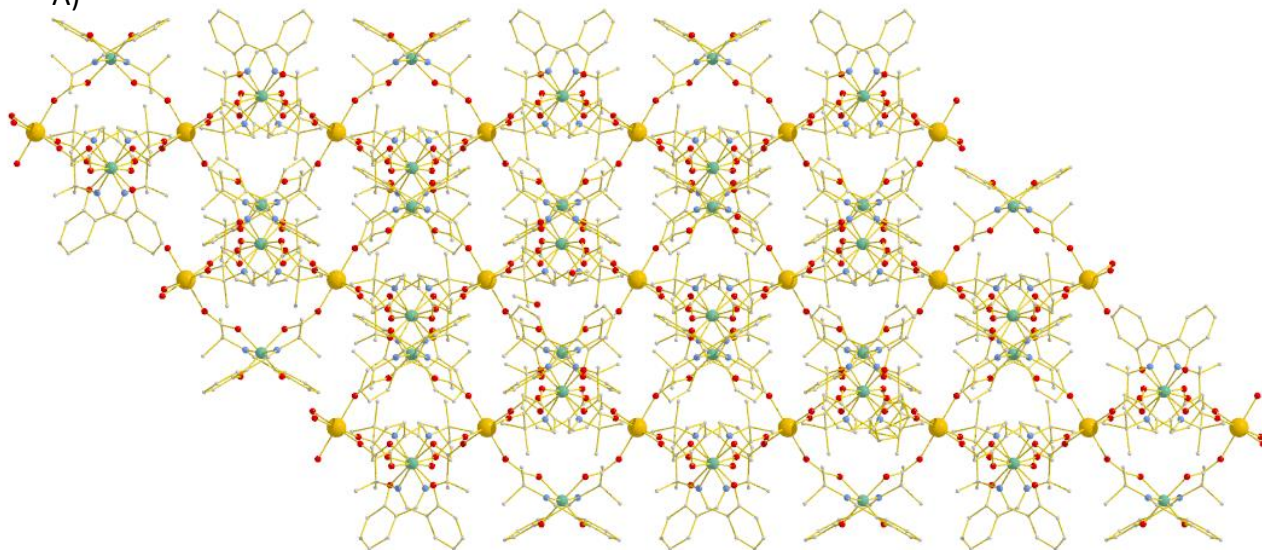


**Εικόνα 64.** Το επίπεδο που σχηματίζουν τα κέντρα  $Dy^{3+}$  και  $Cr_1^{3+}$  στο σύμπλοκο **6**.

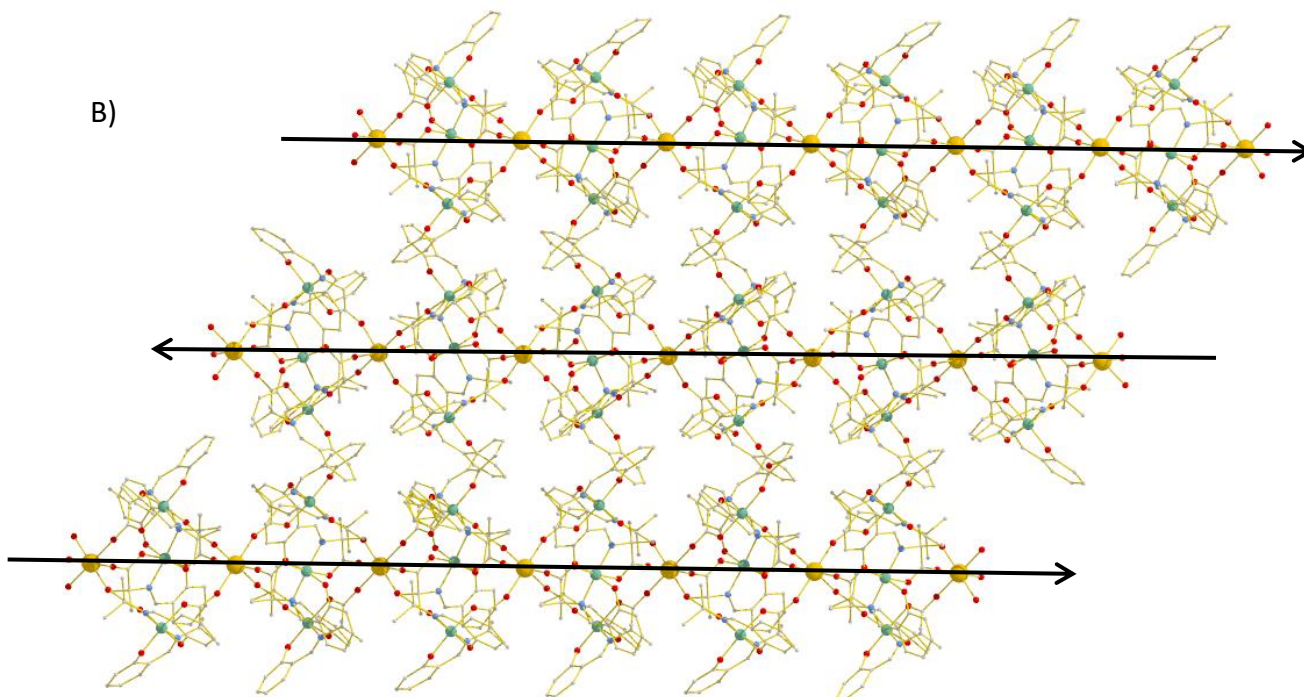
Το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **6** μοιάζει με τα αντίστοιχα πλέγματα των προηγούμενων ενώσεων (**1 – 5**), καθώς αποτελείται από αλυσίδες οι οποίες σιβάζονται μεταξύ τους αντιπαράλληλα, η μια πάνω στην άλλη, ενώ και πάλι δε

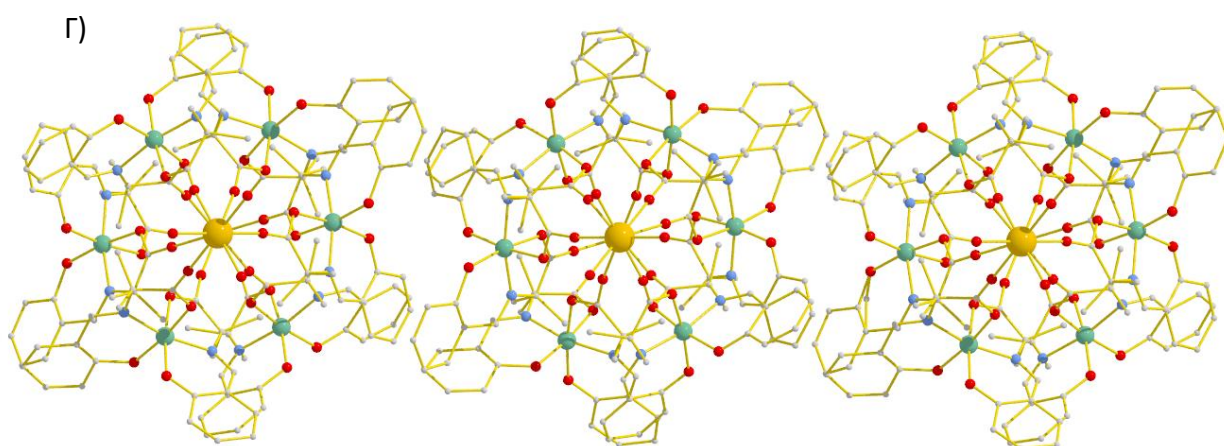
συνδέονται με κανέναν δεσμό μεταξύ τους (Εικόνα 65). Σε κάθε αλυσίδα υπάρχουν ασθενείς δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο συγκρυσταλλωμένο μόριο μεθανόλης και στην ομάδα υδροξειδίου ενός υποκαταστάτη με γωνία  $O_{\text{μεθανόλης}} - \text{H} \cdots O_{\text{υδροξειδίου}} = 161.3^\circ$  και αποστάσεις  $O_{\text{μεθανόλης}} - O_{\text{καρβοξυλάτο}} = 2.838 \text{ \AA}$ ,  $O_{\text{καρβοξυλάτο}} - \text{H} = 2.030 \text{ \AA}$ . Τέλος, ανάμεσα στις αλυσίδες εμφανίζονται ασθενείς  $\pi - \pi$  και  $\text{C-H} \cdots \pi$  αλληλεπιδράσεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων (Εικόνα 66). Οι ελκτικές αυτές δυνάμεις σταθεροποιούν την μορφή των αλυσίδων στο χώρο και οι χαρακτηριστικές αποστάσεις τους κυμαίνονται από  $3.6 - 3.9 \text{ \AA}$ .

A)

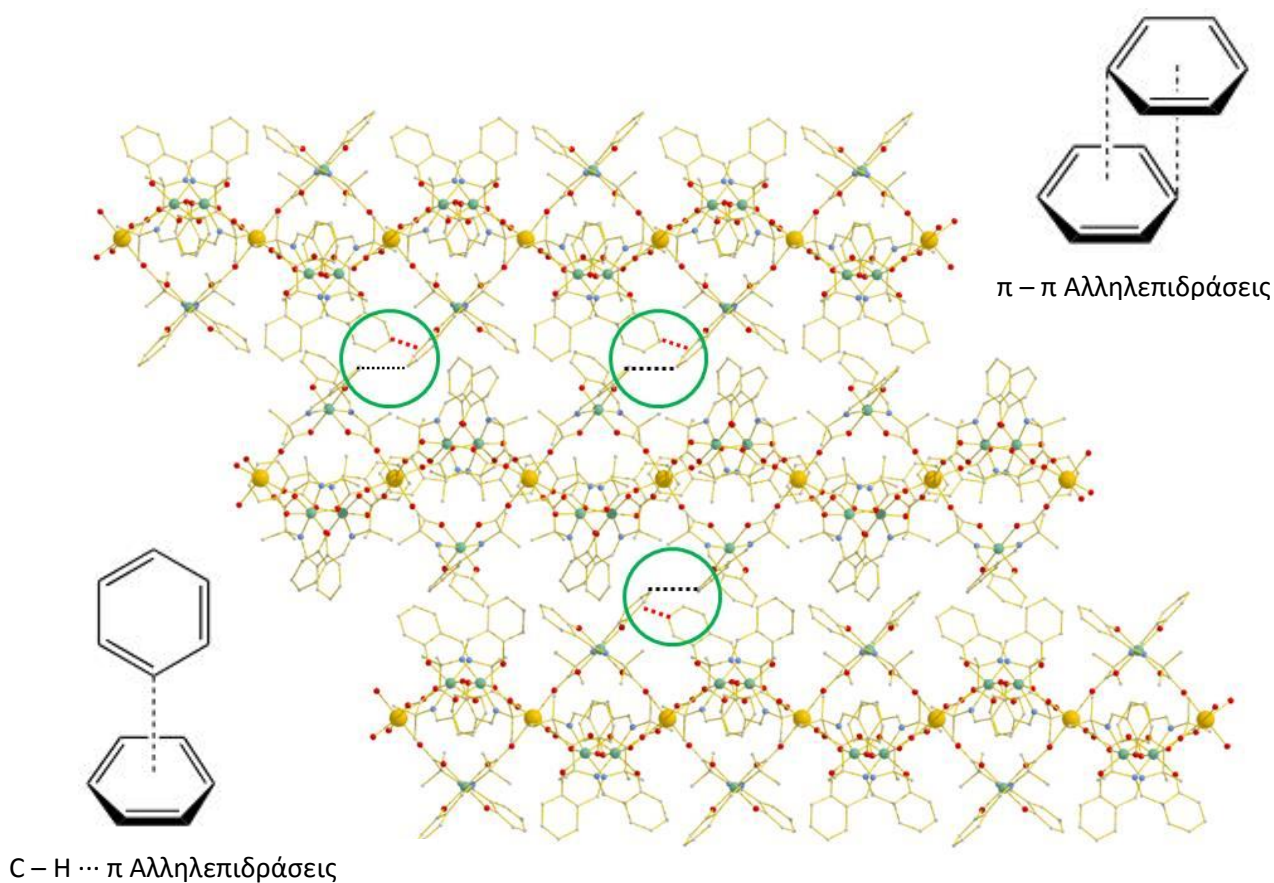


B)





**Εικόνα 65.** Αναπαράσταση του Κρυσταλλικού πλέγματος για το σύμπλοκο **6** κατά μήκος των αξόνων x (Α), y (Β) και z (Γ). (Cr<sup>3+</sup>:πράσινο, Yb<sup>3+</sup>:πορτοκαλί, O: κόκκινο, N:μπλε).



**Εικόνα 66.** Οι π – π και C – H ... π αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων.

## **Δ. Μαγνητικές Ιδιότητες των Συμπλόκων**

Για τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1** και **3 – 5**, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλική σκόνη σε μαγνητόμετρο τύπου SQUID. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις:

1. Μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M$ ) σε διάφορες τιμές συνεχούς (DC) μαγνητικού πεδίου στο θερμοκρασιακό εύρος 5 – 300 K,
2. Μαγνήτισης ( $M$ ) σε διάφορα DC μαγνητικά πεδία (0.03 – 5 T), στην περιοχή 3 – 8 K,
3. Μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M'$  και  $\chi_M''$ ) σε πολύ ασθενές εναλλασσόμενο (AC) μαγνητικό πεδίο (3.5 G) διαφόρων συχνοτήτων (1 – 1500 Hz) στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8 – 10 K.

Από τη μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας ( $\chi_M$ ) σε συνεχές μαγνητικό πεδίο εξάγονται συμπεράσματα για τη συνολική μαγνητική συμπεριφορά των συμπλόκων (σιδηρομαγνητική ή αντισιδηρομαγνητική), καθώς και εκτιμήσεις για τη θεμελιώδη κατάσταση spin,  $S$ , των ενώσεων. Τα δεδομένα της μαγνήτισης ( $M$ ) σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας και DC μαγνητικού πεδίου αναλύονται μέσω υπολογιστικών προγραμμάτων βάσει θεωρητικών μοντέλων και επιβεβαιώνεται η θεμελιώδη κατάσταση spin,  $S$ , και ο γυρομαγνητικός λόγος,  $g$ .

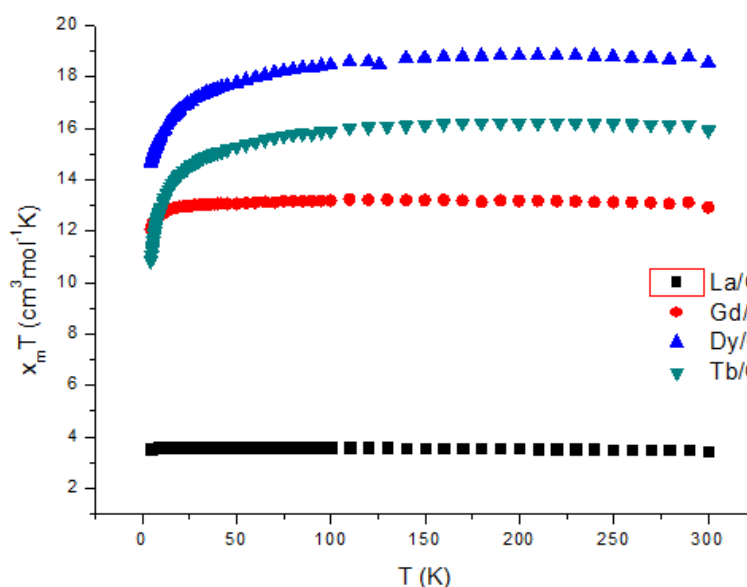
Επίσης, από την υπολογιστική ανάλυση των δεδομένων μπορεί να βρεθεί και η τιμή της διάσπασης μηδενικού μαγνητικού πεδίου,  $D$ . Οι μετρήσεις AC αποτελούν μια περεταίρω επιβεβαίωση τόσο της θεμελιώδους κατάστασης  $S$ , όσο και των διηγεμένων καταστάσεων  $S_{exc}$ . Από τη μορφή της καμπύλης της θερμοκρασιακής εξάρτησης του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας εντός-φάσης επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M'T$ , εξάγονται συγκριτικά συμπεράσματα για τις τιμές  $S_{exc}$  των διηγεμένων καταστάσεων και την τιμή της θεμελιώδους κατάστασης  $S$ . Επισημαίνεται σε αυτό το σημείο ότι μιλάμε για την αριθμητική τιμή των  $S$ ,  $S_{exc}$  και όχι για τις ενέργειές τους (προφανώς  $E_{exc} > E_{ground}$ ).

Εν συνεχεία, από την παρουσία ή απουσία κορυφών στην καμπύλη της θερμοκρασιακής εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας εκτός-φάσης,  $\chi_M''$ , αντιλαμβανόμαστε την πιθανότητα εμφάνισης του φαινομένου Μαγνήτισης Μοναδικού Μορίου. Μοριακές ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης δεν μπορούν να μεταβάλλουν τη “φορά” του μαγνητικού τους πεδίου από  $+M_s$  σε  $-M_s$  υπό τη δράση εναλλασσόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Συγκεκριμένα, καθώς η συχνότητα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αυξάνεται (με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος συγκεκριμένης συχνότητας) τα μόρια της ένωσης δεν μπορούν να μεταβάλλουν το μαγνητικό τους πεδίο από  $+M_s$  σε  $-M_s$  (και αντιστρόφως) με την ίδια συχνότητα του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εξαιτίας του ενεργειακού φράγματος αντιστροφής της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ . Αυτό εκδηλώνεται με την παρουσία κορυφών στη γραφική παράσταση της μαγνητικής επιδεκτικότητας εκτός-φάσης,  $\chi_M''$ , συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Από την ίδια γραφική παράσταση και με εφαρμογή της εξίσωσης του Arrhenius, μπορούμε να υπολογίσουμε και το ενεργειακό φράγμα αντιστροφής της μαγνήτισης,  $U_{eff}$ .



## Δ1. Μαγνητικές Μετρήσεις

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1** και **3 – 5** πραγματοποιήθηκε με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $T$ , υπό συνεχές μαγνητικό πεδίο 0.1 T και σε εύρος θερμοκρασιών 5 – 300 K. Στην Εικόνα 67 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα τέσσερα σύμπλοκα. Επίσης πραγματοποιήθηκε ποσοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και υπολογίστηκαν οι σταθερές σύζευξης,  $J$ , μεταξύ των μαγνητικών κέντρων. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων βάσει θεωρητικών μοντέλων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της μεθόδου Kambe Vector και της εξίσωσης Van Vleck.



**Εικόνα 67.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα σύμπλοκα **1**, και **3–5**.

Από την Εικόνα 67 γίνεται προφανές ότι στα σύμπλοκα **3 – 5**, η τιμή της  $\chi_M T$  μειώνεται κατά την ψύξη, γεγονός που υποδηλώνει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ για το σύμπλοκο **1** η τιμή της  $\chi_M T$  μένει σταθερή κατά την μείωση της θερμοκρασίας.

Αναλυτικότερα, η τιμή  $\chi_M T$  του συμπλόκου **1** στους 300 K είναι  $3.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ , κοντά στη θεωρητική τιμή  $3.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  για δύο ιόντα  $\text{Cr}^{3+}$  και ένα ιόν  $\text{La}^{3+}$ . Η τιμή αυτή παραμένει σχεδόν σταθερή, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, λαμβάνοντας την τιμή  $3.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K, γεγονός το οποίο υποδηλώνει τον παραμαγνητικό χαρακτήρα του συμπλόκου. Αντίστοιχα, για τα σύμπλοκα **3 – 5**, η τιμή  $\chi_M T$  στους 300 K είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή και παραμένει σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 50 K, απ' όπου αρχίζει να μειώνεται για να φτάσει τελικά την ελάχιστη τιμή, υποδεικνύοντας αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (Πίνακας 3).

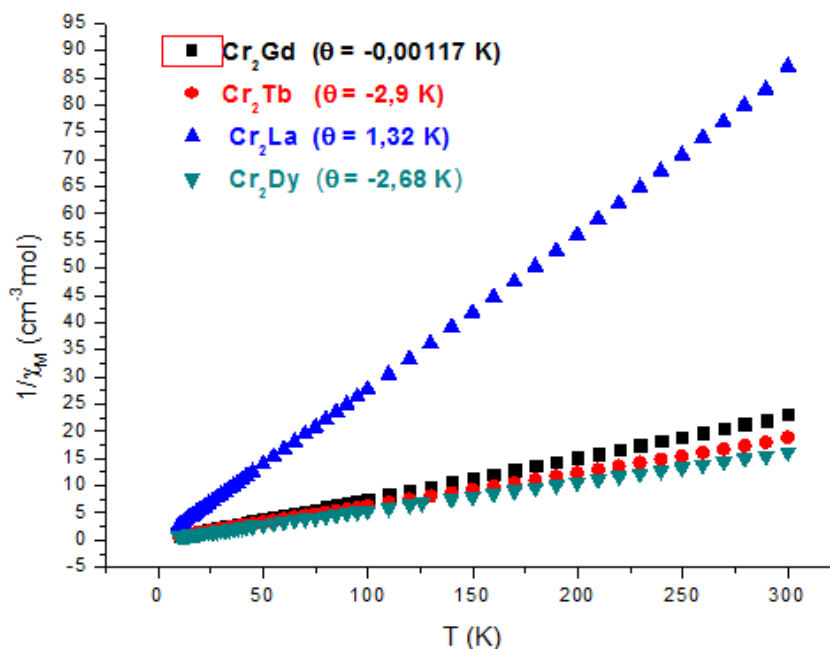
	Σύμπλοκο			
	1	3	4	5
	[Cr <sub>2</sub> La]	[Cr <sub>2</sub> Gd]	[Cr <sub>2</sub> Dy]	[Cr <sub>2</sub> Tb]
Θεωρητική τιμή χ <sub>M</sub> T	3.75	11.63	17.2	15.6
Πειραματική τιμή χ <sub>M</sub> T (300K)	3.45	12.9	18.5	15.9
Πειραματική τιμή χ <sub>M</sub> T (5K)	3.56	12.1	14.6	10.8
Κυρίαρχες Αλληλεπιδράσεις	Παραμαγνητικό	AF	AF	AF

**Πίνακας 3.** Θεωρητικές και πειραματικές τιμές των χ<sub>M</sub>T για τα σύμπλοκα **1, 3 – 5**.

Οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμπλόκων μπορούν να βρεθούν έπειτα από την χρήση της σχέσης Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)}$$

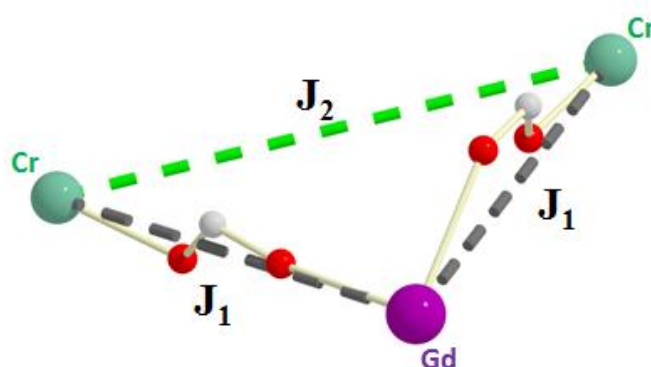
σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η σταθερά Weiss, θ, σε K. Θετικές τιμές της σταθεράς υποδηλώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ αρνητικές τιμές αυτής υποδηλώνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Για να σύμπλοκα **1** και **3 – 5**, υπολογίστηκε η σταθερά θ, με σκοπό την διερεύνηση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων και οι τιμές που λαμβάνει για κάθε ένα από αυτά φαίνονται στην Εικόνα 68.



**Εικόνα 68.** Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **1** και **3 – 5**.

Όπως παρατηρούμε, οι τιμές της σταθεράς  $\theta$  βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με την εικόνα που δίνεται στο διάγραμμα της  $\chi_{MT}$  συναρτήσεως του  $T$ . Η πολύ μικρή τιμή της σταθεράς  $\theta$  για το ανάλογο του γαδολινίου πιθανόν να οφείλεται στις πολύ ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Εν συνεχεία, για το πολυμερές **3**, προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα, υιοθετήσαμε ένα μοντέλο δύο μαγνητικών αλληλεπιδράσεων  $J$  (Εικόνα 69), υποθέτοντας τις εξής αλληλεπιδράσεις: α) μια  $J_1$  αλληλεπίδραση μεταξύ των Cr – Gd, τα οποία γεφυρώνονται από τις καρβοξυλάτο ομάδες των υποκαταστατών με τρόπο ένταξης  $syn,anti-\eta^1:\eta^1:\mu$  και β) μια  $J_2$  αλληλεπίδραση μεταξύ των Cr – Cr μέσω χώρου.



**Εικόνα 69.** Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$ , για το σύμπλοκο **3**  $[Cr_2Gd(L)_4(NO_3)(H_2O)(CH_3OH)_2]_n$ .

Κατόπιν, έγινε χρήση της μεθόδου Kambe Vector για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck. Έτσι, υιοθετούμε την χαμιλτονιανή:

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) \quad (1)$$

Για να επιλύσουμε την χαμιλτονιανή εξίσωση 1 ορίζουμε ως,

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \quad (2)$$

Θέτουμε,

$$\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 \quad (3)$$

$$\hat{S}_B = \hat{S}_2 + \hat{S}_A \quad (4)$$

Οπότε από τις 3 και 4 έχουμε,

$$\hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_2 \quad (5)$$

Οι σχέσεις 3 και 5 μπορούν να παρουν τις τιμές:

- $\hat{S}_A = 3, 2, 1, 0$

Καθώς  $\hat{S}_1$  και  $\hat{S}_3$  είναι ίσα με  $\frac{3}{2}$  άρα  $\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} = 3$

Συνεπώς το  $\hat{S}_A$  λόγω μικροκαταστάσεων μπορεί να πάρει τις τιμές 3, 2, 1, 0.

- $\hat{S}_T$  εξαρτάται από τις τιμές του  $\hat{S}_A$  καθώς  $\hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_2$  με  $\hat{S}_2 = \frac{7}{2}$

Για  $\hat{S}_A = 3$  και  $\hat{S}_2 = \frac{7}{2}$  έχουμε  $\hat{S}_T = \frac{13}{2}, \dots, \frac{1}{2}$

Για  $\hat{S}_A = 2$  και  $\hat{S}_2 = \frac{7}{2}$  έχουμε  $\hat{S}_T = \frac{11}{2}, \dots, \frac{3}{2}$

Για  $\hat{S}_A = 1$  και  $\hat{S}_2 = \frac{7}{2}$  έχουμε  $\hat{S}_T = \frac{9}{2}, \dots, \frac{5}{2}$

Για  $\hat{S}_A = 0$  και  $\hat{S}_2 = \frac{7}{2}$  έχουμε  $\hat{S}_T = \frac{7}{2}$

Υψώνοντας τις σχέσεις 3 και 5 στο τετράγωνο και εφαρμόζοντας την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = \alpha(\alpha+1)$  προκύπτει:

$$\begin{aligned} (\hat{S}_A)^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_3)^2 \Rightarrow (\hat{S}_A)^2 = (\hat{S}_1)^2 + (\hat{S}_3)^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \\ &\Rightarrow S_A(S_A + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_3(S_3 + 1) + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 = S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1) \quad \text{επειδή } S_1 = S_3 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 = S_A(S_A + 1) - 2S_1(S_1 + 1) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (\hat{S}_T)^2 &= (\hat{S}_A + \hat{S}_2)^2 \Rightarrow (\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_A)^2 + (\hat{S}_2)^2 + 2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_2 \\ &\Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_A(S_A + 1) + S_2(S_2 + 1) + 2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_2 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_2 = S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_2(S_2 + 1) \end{aligned} \quad (7)$$

Από τις σχέσεις 1, 6 και 7 προκύπτει τελικά,

$$\hat{H} = -J_1[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_2(S_2 + 1)] - J_2[S_A(S_A + 1) - 2S_1(S_1 + 1)] \quad (8)$$

Από την εξίσωση 8 βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και για κάθε κατάσταση  $S_A$  σύμφωνα με τον Πίνακα 4.

$S_A$	$S_T$
<b>3</b>	$\frac{13}{2}$
	$\frac{11}{2}$
	$\frac{9}{2}$
	$\frac{7}{2}$
	$\frac{5}{2}$
	$\frac{3}{2}$
	$\frac{1}{2}$
<b>2</b>	$\frac{11}{2}$
	$\frac{9}{2}$
	$\frac{7}{2}$
	$\frac{5}{2}$
	$\frac{3}{2}$
<b>1</b>	$\frac{9}{2}$
	$\frac{7}{2}$
	$\frac{5}{2}$
<b>0</b>	$\frac{7}{2}$

**Πίνακας 4.** Οι τιμές  $S_T$  για κάθε μικροκατάσταση  $S_A$ .

Επομένως για  $S_A = 3$  και  $S_T = \frac{7}{2}$  έχουμε,

$$E_{ST} = -J_1 \left[ \frac{13}{2} \left( \frac{13}{2} + 1 \right) - \frac{7}{2} \left( \frac{7}{2} + 1 \right) - 3(3+1) \right] - J_2 [3(3+1) - 2 \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right)] = -21J_1 - \frac{7}{2}J_2$$

Με ανάλογο τρόπο υπολογίζονται όλες οι τιμές  $E_{ST}$  για όλες τις μικροκαταστάσεις  $S_A$  και  $S_T$  και τελικά προκύπτουν οι τιμές που φαίνονται στον Πίνακα 5.

$E_{ST}$
$-21J_1 - 9/2J_2$
$-8J_1 - 9/2J_2$
$+3J_1 - 9/2J_2$
$+12J_1 - 9/2J_2$
$+19J_1 - 9/2J_2$
$+24J_1 - 9/2J_2$
$+27J_1 - 9/2J_2$
$-14J_1 + 3/2J_2$
$-3J_1 + 3/2J_2$
$+6J_1 + 3/2J_2$
$+13J_1 + 3/2J_2$
$+18J_1 + 3/2J_2$
$-7J_1 + 11/2J_2$
$+2J_1 + 11/2J_2$
$+9J_1 + 11/2J_2$
$+15/2J_2$

**Πίνακας 5.** Οι τιμές  $E_{ST}$  για τις διάφορες μικροκαταστάσεις  $S_A$  και  $S_T$ .

Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου που ακολουθείται, ελέγχουμε εάν το άθροισμα  $\sum E_{ST}(2S_T + 1)$  είναι ίσο με το μηδέν. Συγκεκριμένα, για  $S_A=3$  και  $S_T = 13/2$  έως  $1/2$  έχουμε,

$$E_{ST} (2S_T + 1) = -21J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 13/2 + 1) = -249J_1 - 126/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = -8J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 11/2 + 1) = -96J_1 - 108/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = +3J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 9/2 + 1) = 30J_1 - 90/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = +12J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 7/2 + 1) = 96J_1 - 72/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = +19J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 5/2 + 1) = 114J_1 - 54/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = +24J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 3/2 + 1) = 96J_1 - 36/2J_2$$

$$E_{ST} (2S_T + 1) = +27J_1 - 9/2J_2 (2 \cdot 2/2 + 1) = 54J_1 - 18/2J_2$$

Με ανάλογο τρόπο υπολογίζονται και οι υπόλοιπες τιμές  $E_{ST} (2S_T + 1)$  για τις εναπομείνουσες τιμές  $S_A$  και  $S_T$ . Το άθροισμα τελικά μηδενίζεται, επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του μοντέλου που ακολουθείται.

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για την δομική μονάδα του συμπλόκου 3.

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}} \quad (9)$$

Θέτουμε τον όρο,  $C = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT}$

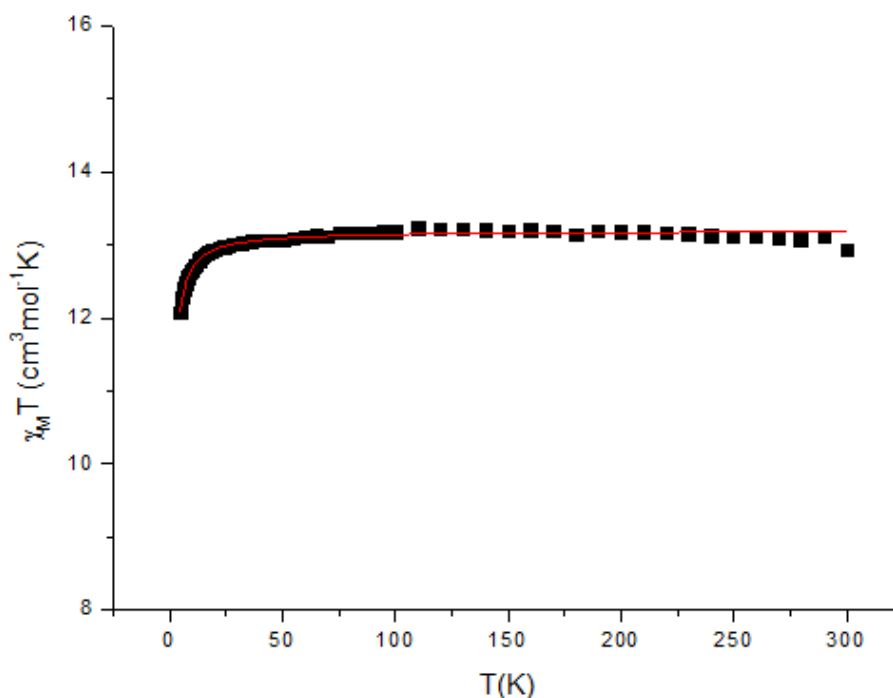
Οπότε προκύπτει η εξίσωση 10,

$$\chi = C \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}} \quad (10)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 10 τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες τιμές  $E_{S_T,SA}$  που υπολογίσαμε προηγουμένως, προκύπτει:

$$\chi = C \cdot \frac{\left( \begin{aligned} &\left( \frac{1365}{2} \right) e^{\frac{21J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 429e^{\frac{8J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{495}{2} \right) e^{\frac{-3J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 126e^{\frac{-12J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{105}{2} \right) e^{\frac{-19J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + \\ &15e^{\frac{-24J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{3}{2} \right) e^{\frac{-27J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 429e^{\frac{14J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{495}{2} \right) e^{\frac{3J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 126e^{\frac{-6J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + \\ &+ \left( \frac{105}{2} \right) e^{\frac{-13J_1 + \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 15e^{\frac{-18J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{495}{2} \right) e^{\frac{7J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + \\ &126e^{\frac{-2J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + \left( \frac{105}{2} \right) e^{\frac{-9J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + 126e^{\frac{-\frac{11}{2}J_2}{kT}} \end{aligned} \right)}{\left( \begin{aligned} &14e^{\frac{21J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 12e^{\frac{8J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 10e^{\frac{-3J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 8e^{\frac{-12J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-19J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 4e^{\frac{-24J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} \\ &+ 2e^{\frac{-27J_1 + \frac{9}{2}J_2}{kT}} + 12e^{\frac{14J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 10e^{\frac{3J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 8e^{\frac{-6J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-13J_1 + \frac{3}{2}J_2}{kT}} + 4e^{\frac{-18J_1 - \frac{3}{2}J_2}{kT}} \\ &+ 10e^{\frac{7J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + 8e^{\frac{-2J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-9J_1 - \frac{11}{2}J_2}{kT}} + 8e^{\frac{-\frac{11}{2}J_2}{kT}} \end{aligned} \right)} \quad (11)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 11 στις πειραματικές τιμές και κρατώντας το  $J_2$  ίσο με το μηδέν, προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα 70. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίστηκε η παράμετρος ανταλλαγής  $J_1 = -0.057 \text{ cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 70.** Διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **3**. Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης 11 στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

Επίσης, θέλοντας να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων, και βλέποντας ότι κατά τη δημιουργία του πολυμερούς αυτό που επαναλαμβάνεται είναι ένα «τετραγωνο»  $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$ , θεωρήσαμε ως δομική μας μονάδα την  $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$  και ακολουθήσαμε ακριβώς την ίδια πορεία με πριν.

Αρχικά, κατασκευάσαμε το νέο διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει του  $T$  (Εικόνα 71) και υπολογίσαμε την θεωρητική  $\chi_M T$  στους 300 K για δύο χρώμια και δύο γαδολίνια (Πίνακας 6), σύμφωνα με την σχέση:

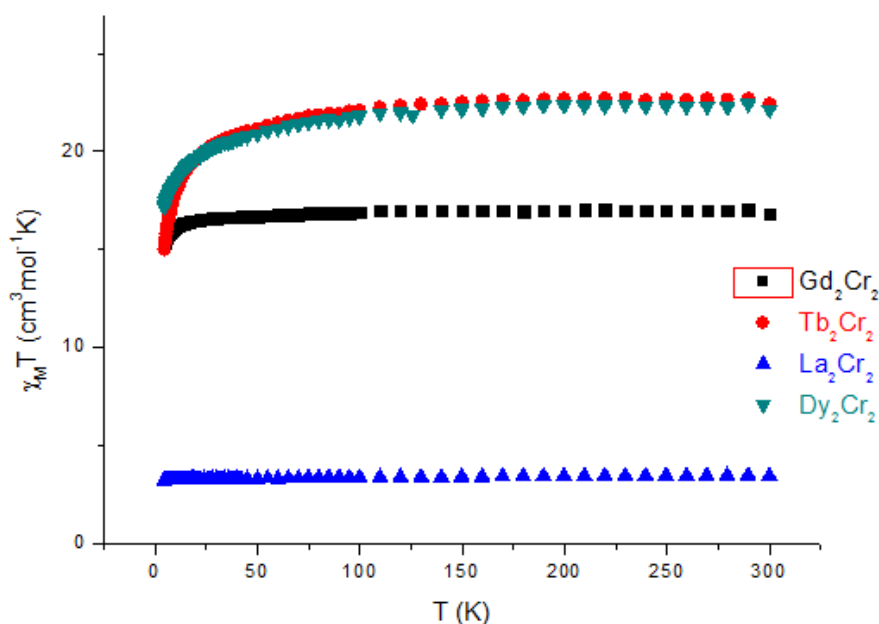
$$\chi_M T_{(\text{tot})} = \chi_M T_{(\text{Cr})} + \chi_M T_{(\text{Gd})} \quad (12)$$

$$\chi_M T = \frac{g^2}{8} \cdot N \cdot S(S + 1) \quad \text{για τα ιόντα } \text{Cr}^{3+} \quad (13)$$

$$\chi_M T = \frac{g^2}{8} \cdot N \cdot S(S + 1) \quad \text{για τα ιόντα } \text{Gd}^{3+} \quad (14)$$

Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών τιμών  $\chi_M T$  σχετικά με την προηγούμενη περίπτωση και εμφανίζεται η ίδια συμπεριφορά. Δηλαδή, το ανάλογο του λανθανιδίου είναι παραμαγνητικό ενώ στα σύμπλοκα **3**, **4** και **5** κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.



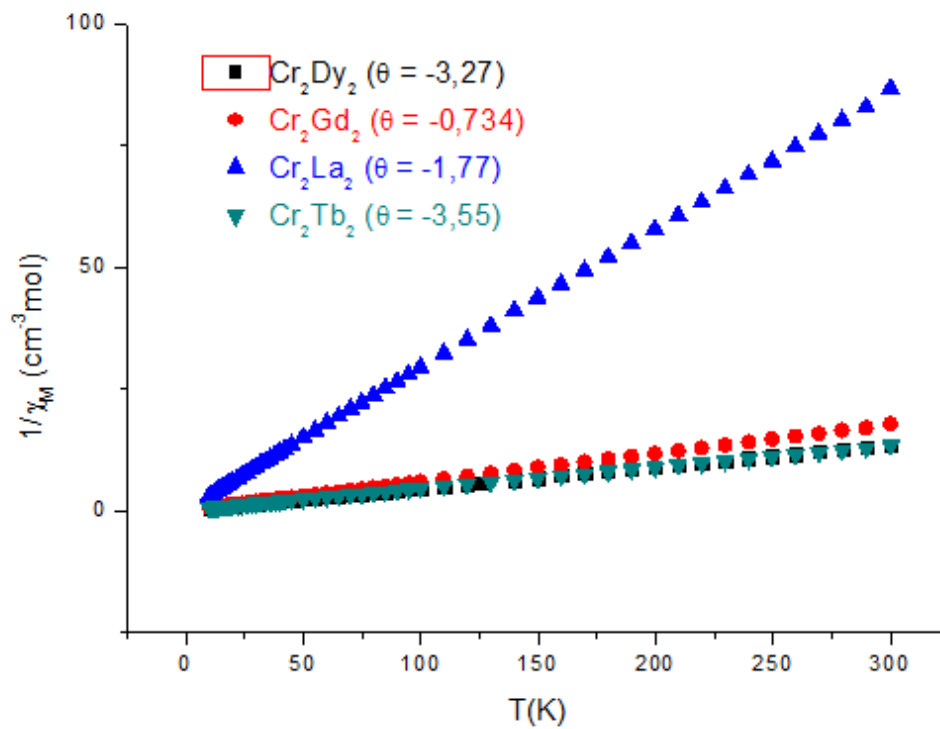


**Εικόνα 71.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  και για τα σύμπλοκα **1, 3–5** με δομική μονάδα  $[Cr_2Ln_2]$ .

	Σύμπλοκο			
	<b>1</b> [Cr <sub>2</sub> La <sub>2</sub> ]	<b>3</b> [Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> ]	<b>4</b> [Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> ]	<b>5</b> [Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> ]
Θεωρητική τιμή $\chi_M T$	3.75	19.5	27.4	30.7
Πειραματική τιμή $\chi_M T$ (300K)	3.46	16.8	22.4	22.1
Πειραματική τιμή $\chi_M T$ (5K)	3.26	15.6	15.6	17.4
Κυρίαρχες Αλληλεπιδράσεις	Παραμαγνητικο	AF	AF	AF

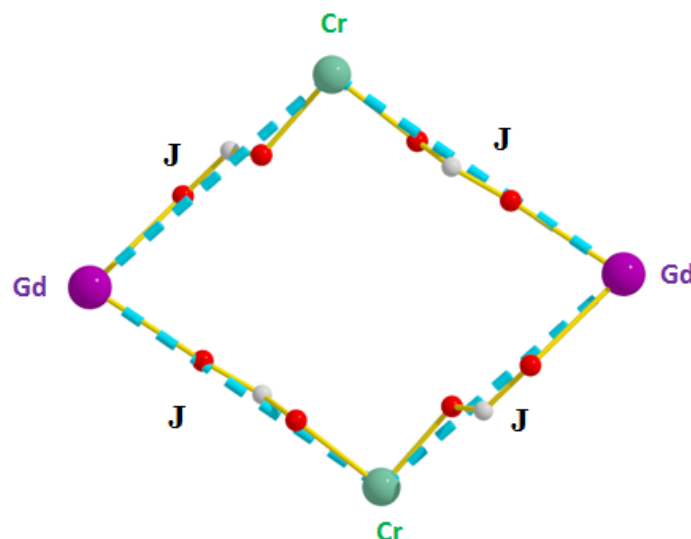
**Πίνακας 6.** Θεωρητικές και πειραματικές τιμές των  $\chi_M T$  για τα σύμπλοκα **1, 3 – 5** με δομική μονάδα  $[Cr_2Ln_2]$ .

Στην συνέχεια, έγινε χρήση της σχέσης Curie-Weiss για τον υπολογισμό της σταθεράς Weiss,  $\theta$ , με σκοπό την διερεύνηση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων. Οι τιμές που λαμβάνει για κάθε ένα από τα σύμπλοκα **1, 3, 4** και **5** φαίνονται στην Εικόνα 72. Όπως φαίνεται, οι τιμές της  $\theta$  ταιριάζουν με τη συμπεριφορά που φαίνεται στην εικόνα του διαγράμματος της  $\chi_M T$  συναρτήσει του  $T$ . Η πολύ μικρή τιμή της σταθεράς  $\theta$  για το ανάλογο του γαδολινίου, πιθανόν να οφείλεται στις ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.



**Εικόνα 72.** Διάγραμμα Curie-Weiss για τα σύμπλοκα **1** και **3 – 5** με δομική μονάδα  $[\text{Cr}_2\text{Ln}_2]$ .

Για το πολυμερές **3**, υιοθετήσαμε ένα μοντέλο μιας μαγνητικής αλληλεπίδρασης  $J$  (Εικόνα 73), υποθέτοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ των Cr – Gd, τα οποία γεφυρώνονται μέσω των καρβοξυλάτο ομάδων των υποκαταστατών.



**Εικόνα 73.** Οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής  $J$ , για το σύμπλοκο **3** με δομική μονάδα  $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$ .

Κατόπιν, έγινε χρήση της μεθόδου Kambe Vector για την εξαγωγή της εξίσωσης Van Vleck. Έτσι, έχουμε την χαμιλτονιανή:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_1) \quad (15)$$

Η επίλυσή της πραγματοποιείται με την ίδια διαδικασία όπως και στην εξίσωση 1.

Θέτουμε,

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \quad (16)$$

$$\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3 \quad (17)$$

$$\hat{S}_B = \hat{S}_2 + \hat{S}_4 \quad (18)$$

Οπότε από τις 17 και 18 έχουμε,

$$\hat{S}_T = \hat{S}_A + \hat{S}_B \quad (19)$$

Υψώνοντας τις σχέσεις 17,18 και 19 στο τετράγωνο και εφαρμόζοντας την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = a(a+1)$  προκύπτει:

$$\begin{aligned} (\hat{S}_A)^2 &= (\hat{S}_1 + \hat{S}_3)^2 \Rightarrow (\hat{S}_A)^2 = (\hat{S}_1)^2 + (\hat{S}_3)^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \\ &\Rightarrow S_A(S_A + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_3(S_3 + 1) + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 = S_A(S_A + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_3(S_3 + 1) \quad \text{επειδή } S_1 = S_3 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 = S_A(S_A + 1) - 2S_1(S_1 + 1) \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{S}_B)^2 &= (\hat{S}_2 + \hat{S}_4)^2 \Rightarrow (\hat{S}_B)^2 = (\hat{S}_2)^2 + (\hat{S}_4)^2 + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 \\ &\Rightarrow S_B(S_B + 1) = S_2(S_2 + 1) + S_4(S_4 + 1) + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 = S_B(S_B + 1) - S_2(S_2 + 1) - S_4(S_4 + 1) \quad \text{επειδή } S_2 = S_4 \\ &\Rightarrow 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 = S_A(S_A + 1) - 2S_2(S_2 + 1) \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{S}_T)^2 &= (\hat{S}_A + \hat{S}_B)^2 \Rightarrow (\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_A)^2 + (\hat{S}_B)^2 + 2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \\ &\Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_A(S_A + 1) + S_B(S_B + 1) + 2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \\ &\Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_A(S_A + 1) + S_B(S_B + 1) + 2(\hat{S}_1 + \hat{S}_3)(\hat{S}_2 + \hat{S}_4) \end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow 2(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_3\hat{S}_2 + \hat{S}_3\hat{S}_4) = S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1) \quad (22)$$

Από τις σχέσεις 15, 20, 21 και 22 προκύπτει τελικά,

$$\hat{H} = -J[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] \quad (23)$$

Από την εξίσωση 23 βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$ ,  $S_A$  και  $S_B$  σύμφωνα με τον Πίνακα 7.

Για  $S_1 = S_3 = \frac{7}{2}$  το  $S_A$  μπορεί να πάρει τις τιμές  $S_A = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ . Αντίστοιχα, για  $S_2 = S_4 = \frac{3}{2}$  το  $S_B$  προκύπτει ίσο με  $S_B = 3, 2, 1, 0$  και συνεπώς  $S_T = 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ .

$S_A$	$S_B$	$S_T$	$E_{ST}$
<b>7</b>	<b>3</b>	10	-42J
		9	-22J
		8	-4J
		7	12J
		6	26J
		5	38J
		4	48J
<b>7</b>	<b>2</b>	9	-28J
		8	-10J
		7	6J
		6	20J
		5	32J
<b>7</b>	<b>1</b>	8	-14J
		7	2J
		6	16J
<b>7</b>	<b>0</b>	7	0
		9	-36J
<b>6</b>	<b>3</b>	8	-18J
		7	-2J
		6	12J
		5	24J
		4	34J
		3	42J

			8	-24J
			7	-8J
6	2		6	6J
			5	18J
			4	28J
			7	-12J
6	1		6	2J
			5	14J
6	0		6	0
			8	-30J
			7	-14J
			6	0
5	3		5	12J
			4	22J
			3	30J
			2	36J
			7	-20J
			6	-6J
5	2		5	6J
			4	16J
			3	24J
5	1		6	-10J
			5	2J
			4	12J
5	0		5	0
			7	-24J
			6	-10J
			5	2J
4	3		4	12J
			3	20J
			2	26J
			1	30J
			6	-16J
			5	-4J
4	2		4	6J
			3	14J
			2	20J

<b>4</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>-8J</b>
		<b>4</b>	<b>2J</b>
		<b>3</b>	<b>10J</b>
<b>4</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>0</b>
		<b>6</b>	<b>-18J</b>
		<b>5</b>	<b>-6J</b>
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4J</b>
		<b>3</b>	<b>12J</b>
		<b>2</b>	<b>18J</b>
		<b>1</b>	<b>22J</b>
		<b>0</b>	<b>24J</b>
		<b>5</b>	<b>-12J</b>
<b>3</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>-2J</b>
		<b>3</b>	<b>6J</b>
		<b>2</b>	<b>12J</b>
		<b>1</b>	<b>16J</b>
<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>-6J</b>
		<b>3</b>	<b>2J</b>
		<b>2</b>	<b>8J</b>
<b>3</b>	<b>0</b>	<b>3</b>	<b>0</b>
		<b>5</b>	<b>-12J</b>
<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>-2J</b>
		<b>3</b>	<b>6J</b>
		<b>2</b>	<b>12J</b>
		<b>1</b>	<b>16J</b>
<b>2</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>-8J</b>
		<b>3</b>	<b>0</b>
		<b>2</b>	<b>6J</b>
		<b>1</b>	<b>10J</b>
		<b>0</b>	<b>12J</b>
<b>2</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>-4</b>
		<b>2</b>	<b>2</b>
		<b>1</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>0</b>

			4	-6J
1	3		3	2J
			2	8J
1	2		3	-4J
			2	2J
			1	6J
1	1		2	-2J
			1	2J
			0	4J
1	0		1	0
0	3		3	0
0	2		2	0
0	1		1	0
0	0		0	0

**Πίνακας 7.** Τιμές του  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και  $S_A$  και  $S_B$  του συμπλόκου **3** με δομική μονάδα  $[Cr_2Gd_2]$ .

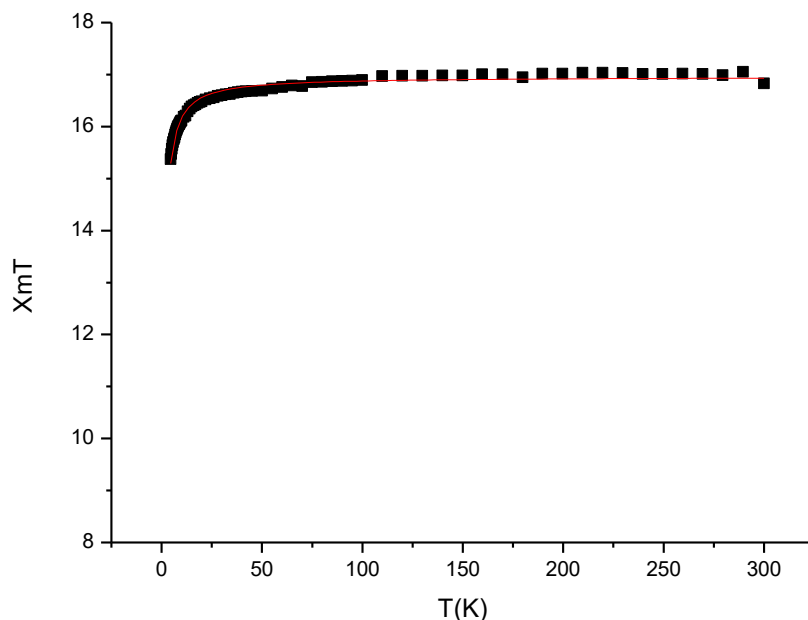
Τέλος, ελέγχουμε όπως προηγούμενως ότι το άθροισμα  $\sum E_{ST}(2S_T + 1)$  είναι ίσο με το μηδέν και εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για την δομική μονάδα  $[Cr_2Gd_2]$  του συμπλόκου **3**. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 10 τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες τιμές  $E_{ST,SA}$  που υπολογίσαμε, προκύπτει η εξίσωση 24:

$$\chi = C \cdot \left( \begin{array}{c}
2310e^{\frac{42J}{kT}} + 1710e^{\frac{22J}{kT}} + 1224e^{\frac{4J}{kT}} + 840e^{\frac{-12J}{kT}} + 546e^{\frac{-26J}{kT}} + 330e^{\frac{-38J}{kT}} + 180e^{\frac{-48J}{kT}} + 1710e^{\frac{28J}{kT}} + 1224e^{\frac{10J}{kT}} + 840e^{\frac{-6J}{kT}} + 546e^{\frac{-20J}{kT}} + 330e^{\frac{-32J}{kT}} + 1224e^{\frac{14J}{kT}} + 840e^{\frac{-2J}{kT}} + \\
546e^{\frac{-16J}{kT}} + 1710e^{\frac{36J}{kT}} + 1224e^{\frac{18J}{kT}} + 840e^{\frac{2J}{kT}} + 546e^{\frac{-12J}{kT}} + 330e^{\frac{-24J}{kT}} + 180e^{\frac{-34J}{kT}} + 84e^{\frac{-42J}{kT}} + 1224e^{\frac{24J}{kT}} + 840e^{\frac{8J}{kT}} + 546e^{\frac{-6J}{kT}} + 330e^{\frac{-18J}{kT}} + 180e^{\frac{-28J}{kT}} + 840e^{\frac{12J}{kT}} + 546e^{\frac{-2J}{kT}} + \\
330e^{\frac{-14J}{kT}} + 1224e^{\frac{30J}{kT}} + 840e^{\frac{14J}{kT}} + 330e^{\frac{-12J}{kT}} + 180e^{\frac{-22J}{kT}} + 84e^{\frac{-30J}{kT}} + 30e^{\frac{-36J}{kT}} + 840e^{\frac{20J}{kT}} + 546e^{\frac{6J}{kT}} + 330e^{\frac{-6J}{kT}} + 180e^{\frac{-16J}{kT}} + 84e^{\frac{-24J}{kT}} + 546e^{\frac{10J}{kT}} + 330e^{\frac{-2J}{kT}} + 180e^{\frac{-12J}{kT}} + \\
840e^{\frac{24J}{kT}} + 546e^{\frac{10J}{kT}} + 330e^{\frac{-2J}{kT}} + 180e^{\frac{-12J}{kT}} + 84e^{\frac{-20J}{kT}} + 30e^{\frac{-26J}{kT}} + 6e^{\frac{-30J}{kT}} + 546e^{\frac{16J}{kT}} + 330e^{\frac{4J}{kT}} + 180e^{\frac{-6J}{kT}} + 84e^{\frac{-14J}{kT}} + 30e^{\frac{-20J}{kT}} + 330e^{\frac{8J}{kT}} + 180e^{\frac{-2J}{kT}} + 84e^{\frac{-10J}{kT}} + 546e^{\frac{18J}{kT}} + \\
330e^{\frac{6J}{kT}} + 180e^{\frac{-4J}{kT}} + 84e^{\frac{-12J}{kT}} + 30e^{\frac{-18J}{kT}} + 6e^{\frac{-22J}{kT}} + 330e^{\frac{12J}{kT}} + 180e^{\frac{2J}{kT}} + 84e^{\frac{-6J}{kT}} + 30e^{\frac{-12J}{kT}} + 6e^{\frac{-16J}{kT}} + 180e^{\frac{6J}{kT}} + 84e^{\frac{-2J}{kT}} + 30e^{\frac{-8J}{kT}} + 330e^{\frac{12J}{kT}} + 180e^{\frac{2J}{kT}} + 84e^{\frac{-6J}{kT}} + \\
30e^{\frac{-12J}{kT}} + 6e^{\frac{-16J}{kT}} + 180e^{\frac{8J}{kT}} + 30e^{\frac{-6J}{kT}} + 6e^{\frac{-10J}{kT}} + 84e^{\frac{4J}{kT}} + 30e^{\frac{-2J}{kT}} + 6e^{\frac{-6J}{kT}} + 180e^{\frac{6J}{kT}} + 84e^{\frac{-2J}{kT}} + 30e^{\frac{-8J}{kT}} + 84e^{\frac{4J}{kT}} + 30e^{\frac{-2J}{kT}} + 6e^{\frac{-6J}{kT}} + 30e^{\frac{2J}{kT}} + 6e^{\frac{-2J}{kT}} + 2766
\end{array} \right) \quad (24)$$

$$\left( \begin{array}{c}
21e^{\frac{42J}{kT}} + 19e^{\frac{22J}{kT}} + 17e^{\frac{4J}{kT}} + 15e^{\frac{-12J}{kT}} + 13e^{\frac{-26J}{kT}} + 11e^{\frac{-38J}{kT}} + 9e^{\frac{-48J}{kT}} + 19e^{\frac{28J}{kT}} + 17e^{\frac{10J}{kT}} + 15e^{\frac{-6J}{kT}} + 13e^{\frac{-20J}{kT}} + 11e^{\frac{-32J}{kT}} + 17e^{\frac{14J}{kT}} + 15e^{\frac{-2J}{kT}} + 13e^{\frac{-16J}{kT}} + 19e^{\frac{36J}{kT}} + 17e^{\frac{18J}{kT}} + \\
15e^{\frac{2J}{kT}} + 13e^{\frac{-12J}{kT}} + 11e^{\frac{-24J}{kT}} + 9e^{\frac{-34J}{kT}} + 7e^{\frac{-42J}{kT}} + 17e^{\frac{24J}{kT}} + 15e^{\frac{8J}{kT}} + 13e^{\frac{-6J}{kT}} + 11e^{\frac{-18J}{kT}} + 9e^{\frac{-28J}{kT}} + 15e^{\frac{12J}{kT}} + 13e^{\frac{-2J}{kT}} + 11e^{\frac{-14J}{kT}} + 17e^{\frac{30J}{kT}} + 15e^{\frac{14J}{kT}} + 11e^{\frac{-12J}{kT}} + 9e^{\frac{-22J}{kT}} + \\
7e^{\frac{-30J}{kT}} + 5e^{\frac{-36J}{kT}} + 15e^{\frac{20J}{kT}} + 13e^{\frac{6J}{kT}} + 11e^{\frac{-6J}{kT}} + 9e^{\frac{-16J}{kT}} + 7e^{\frac{-24J}{kT}} + 13e^{\frac{10J}{kT}} + 11e^{\frac{-2J}{kT}} + 9e^{\frac{-12J}{kT}} + 15e^{\frac{24J}{kT}} + 13e^{\frac{10J}{kT}} + 11e^{\frac{-2J}{kT}} + 9e^{\frac{-12J}{kT}} + 7e^{\frac{-20J}{kT}} + 5e^{\frac{-26J}{kT}} + 3e^{\frac{-30J}{kT}} + 13e^{\frac{16J}{kT}} + \\
11e^{\frac{4J}{kT}} + 9e^{\frac{-6J}{kT}} + 7e^{\frac{-14J}{kT}} + 5e^{\frac{-20J}{kT}} + 11e^{\frac{8J}{kT}} + 9e^{\frac{-2J}{kT}} + 7e^{\frac{-10J}{kT}} + 13e^{\frac{18J}{kT}} + 11e^{\frac{6J}{kT}} + 9e^{\frac{-4J}{kT}} + 7e^{\frac{-12J}{kT}} + 5e^{\frac{-16J}{kT}} + 3e^{\frac{-20J}{kT}} + e^{\frac{-24J}{kT}} + 11e^{\frac{12J}{kT}} + 9e^{\frac{2J}{kT}} + 7e^{\frac{-6J}{kT}} + 5e^{\frac{-12J}{kT}} + 3e^{\frac{-16J}{kT}} + \\
9e^{\frac{6J}{kT}} + 7e^{\frac{-2J}{kT}} + 5e^{\frac{-8J}{kT}} + 11e^{\frac{12J}{kT}} + 9e^{\frac{2J}{kT}} + 7e^{\frac{-6J}{kT}} + 5e^{\frac{-12J}{kT}} + 3e^{\frac{-16J}{kT}} + 9e^{\frac{18J}{kT}} + 5e^{\frac{6J}{kT}} + 3e^{\frac{-10J}{kT}} + e^{\frac{-10J}{kT}} + 7e^{\frac{4J}{kT}} + 5e^{\frac{-2J}{kT}} + 3e^{\frac{-6J}{kT}} + 9e^{\frac{12J}{kT}} + 7e^{\frac{2J}{kT}} + 5e^{\frac{-8J}{kT}} + 7e^{\frac{4J}{kT}} + 5e^{\frac{-2J}{kT}} + 3e^{\frac{-6J}{kT}} + \\
5e^{\frac{2J}{kT}} + 3e^{\frac{-2J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}} + 96
\end{array} \right)$$

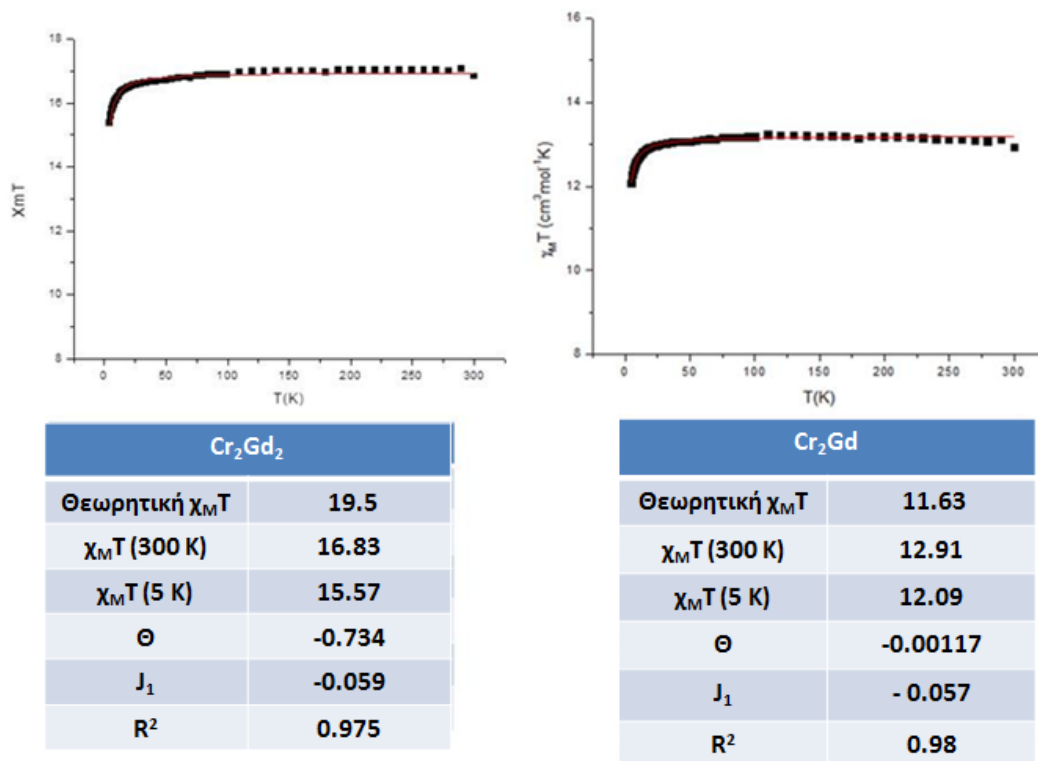


Εφαρμόζοντας την εξίσωση 24 στις πειραματικές τιμές προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα 74. Από τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογίστηκε η παράμετρος ανταλλαγής,  $J$ , με τιμή  $J = -0.059 \text{ cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 74.** Διάγραμμα  $\chi_m T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **3** θεωρώντας ως δομική μονάδα την  $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$ . Η συνεχόμενη κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει την εφαρμογή της εξίσωσης 24 στα πειραματικά σημεία σε εύρος θερμοκρασιών 5-300K.

Συγκρίνοντας τα δύο θεωρητικά μοντέλα που υιοθετήσαμε, γίνεται κατανοητό, πως η προσομοίωση των πειραματικών τιμών είναι επιτυχής και στις δύο περιπτώσεις. Στην δομική μονάδα  $[\text{Cr}_2\text{Gd}]$  η προσομοίωση δίνει  $R^2=0.98$  ενώ στην  $[\text{Cr}_2\text{Gd}_2]$   $R^2=0.974$ . Δεδομένου της μικρής διαφοράς μεταξύ των τιμών  $R^2$  για τις δύο μεθόδους θα θέλαμε να σχολιάσουμε τα εξής: i) και οι δύο μέθοδοι οδηγούν σε ικανοποιητικές προσομοιώσεις (fittings) των πειραματικών δεδομένων, ii) η θεώρηση ως δομικής μονάδας την  $[\text{Cr}_2\text{Gd}]$  φαίνεται να οδηγεί σε fit ελάχιστα καλύτερης ποιότητας. Στην Εικόνα 75 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για τα δύο θεωρητικά μοντέλα.



**Εικόνα 75.** Συγκριτική αναπαράσταση των δυο θεωρητικών μοντέλων.

Εν συνεχεία, προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη μαγνητικής υστέρησης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, στην περιοχή θερμοκρασιών 2-8 K και σε μαγνητικό πεδίο 3.5 G με εύρος συχνοτήτων 200-1000 Hz. Η εξάρτηση των «εντός φάσης»,  $\chi_M'T$ , και «εκτός φάσης»,  $\chi_M''T$ , σημάτων από τις συχνότητες του εναλλασσόμενου πεδίου, στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών, υποδηλώνει την βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης και την πιθανότητα εκδήλωσης του φαινομένου μαγνήτισης μοναδικών αλυσίδων. Στην δική μας περίπτωση κανένα από τα πολυμερή συναρμογής δεν εμφάνισε βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης και συνεπώς δεν αποτελούν Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας.

## Ε. Ανακεφαλαίωση - Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας οικογένειας ετερομεταλικών πολυμερών ένταξης του  $\text{Cr}^{3+}$ . Η οικογένεια αυτή αποτελείται από τις ενώσεις:  $[\text{Cr}_2\text{La}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (**1**)  $[\text{Cr}_2\text{Gd}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (**3**),  $[\text{Cr}_2\text{Nd}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (**2**)  $[\text{Cr}_2\text{Dy}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (**4**),  $[\text{Cr}_3\text{Tb}(\text{L})_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$  (**5**)  $\{[\text{Cr}_3\text{Yb}(\text{L})_6]_n(\text{MeOH})\}$  (**6**). Τα μονοδιάστατα αυτά πολυμερή, διαφέρουν ως προς τη δομική τους μονάδα, καθώς το κέντρο του λανθανιδίου υιοθετεί συνολικά τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Για τα πέντε πολυμερή η δομική μονάδα αποτελείται από δύο ιόντα χρωμίου και ένα ιόν λανθανιδίου, το οποίο στα σύμπλοκα **1**, **2** και **3** είναι εννεαενταγμένο, ενώ για τα **4** και **5** οκταενταγμένο. Η εικόνα αλλάζει στην ένωση **6**, καθώς η αλυσίδα που σχηματίζεται έχει τη δομική μονάδα  $[\text{Cr}_3\text{Yb}]$  με το ιόν του  $\text{Yb}^{3+}$  να έχει αριθμό συναρμογής έξι και να υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία. Επίσης, σε όλα τα πολυμερή παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός νέου υποκαταστάτη από την αντίδραση συμπύκνωσης της σαλικυλικής αλδεΐδης και του 2-αμινο-ισοβουτυρικού οξέος προς σχηματισμό σχηματισμό βάσης Schiff.

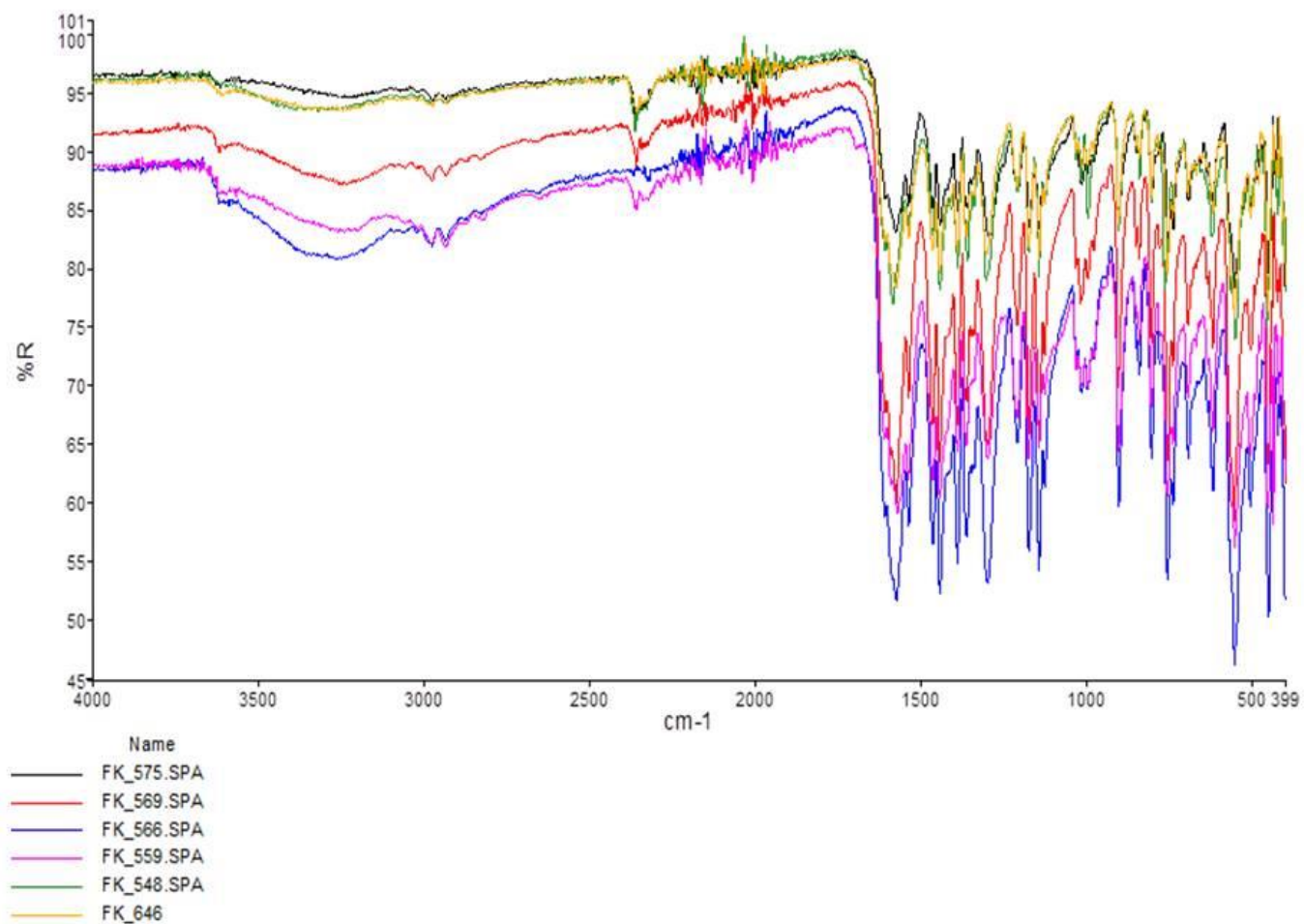
Οι μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις για τα πολυμερή **3**, **4** και **5** καθώς η τιμή της  $\chi_{\text{M}}\text{T}$  μειώνεται κατά την ψύξη. Στο σύμπλοκο **1** η τιμή της  $\chi_{\text{M}}\text{T}$  μένει σταθερή κατά την μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει τον παραμαγνητικό χαρακτήρα του συμπλόκου.

Τέλος, οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο που πραγματοποιήθηκαν, δεν εμφάνισαν εκτός φάσης,  $\chi_{\text{M}}''\text{T}$ , σήματα, επομένως τα σύμπλοκα δεν εμφανίζουν βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης και επομένως δεν αποτελούν Μαγνήτες Μοναδικής Αλυσίδας.

## Στ. Παραρτήματα

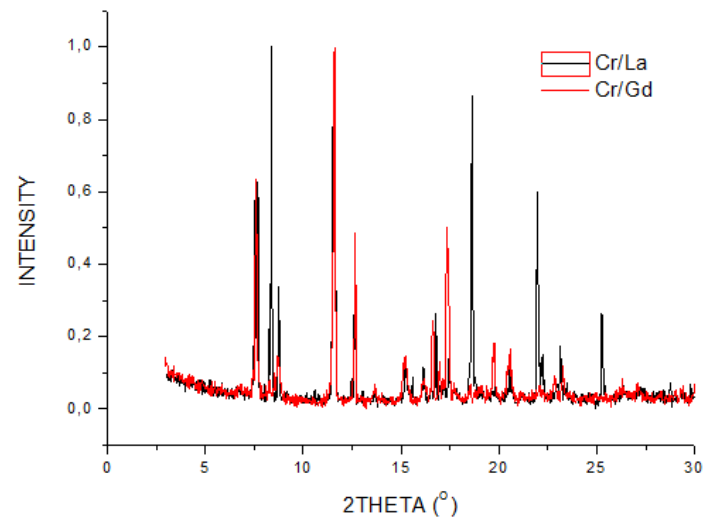
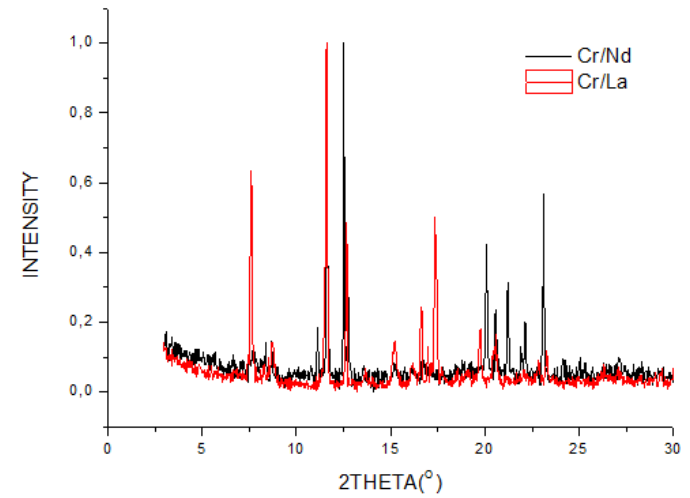
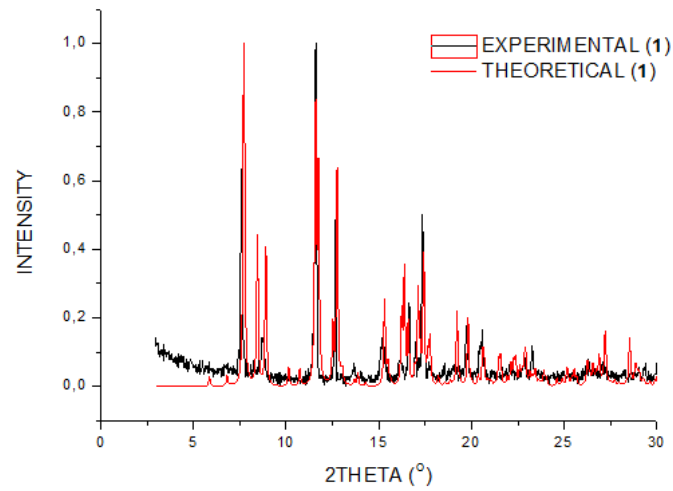
### Παράρτημα Α

Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων 1 – 6

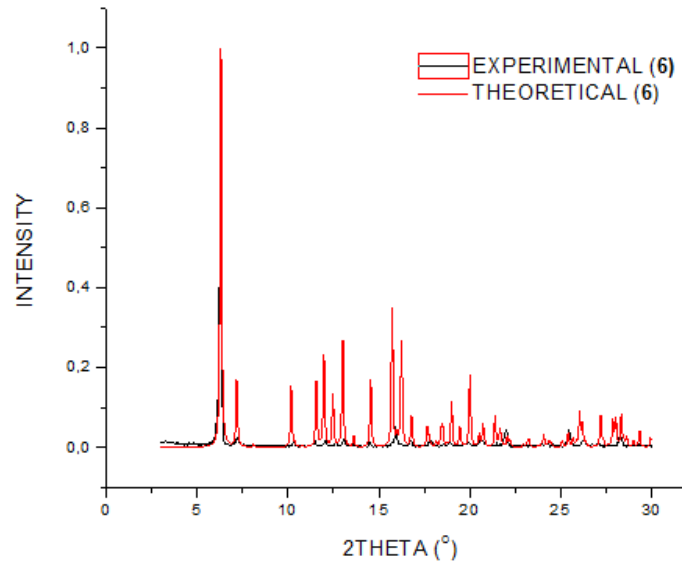
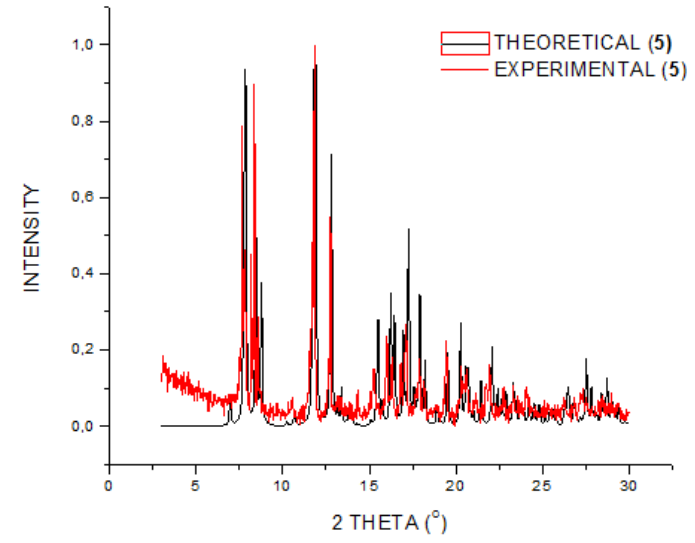
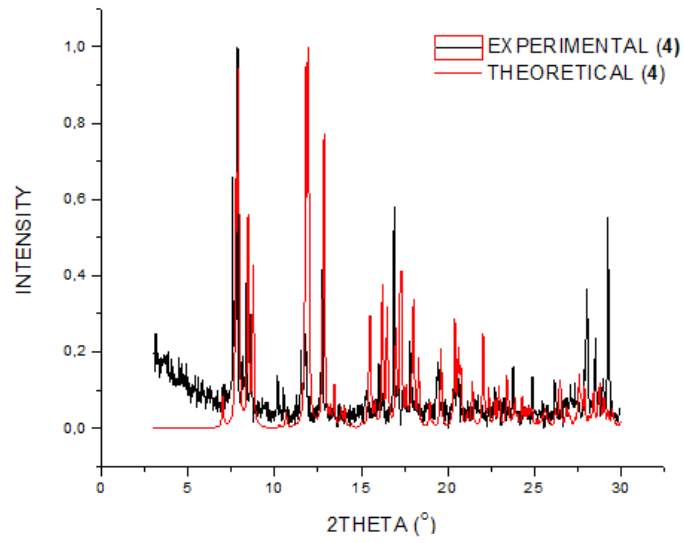


## Παράρτημα Β

### 1. Συγκριτικά διαγράμματα P-XRD των συμπλόκων 1, 2 και 3.



2. Συγκριτικά διαγράμματα P-XRD των συμπλόκων 4 και 5 και 6 με τα θεωρητικά τους.



## Παράρτημα Γ

Χαρακτηριστικά Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο **1**. Παρόμοιες εμφανίζονται οι αποστάσεις και γωνίες των υπόλοιπων συμπλοκών.

<b>Cr<sub>1</sub> – O1B</b>	1.997
<b>Cr<sub>1</sub> – N1B</b>	2.015
<b>Cr<sub>1</sub> – O1A</b>	1.999
<b>Cr<sub>1</sub> – O2B</b>	1.931
<b>Cr<sub>1</sub> – O2A</b>	1.906
<b>Cr<sub>1</sub> – N1a</b>	2.013
<b>La – O3A</b>	2.467
<b>La – O3B</b>	2.458
<b>La – O1M</b>	2.568
<b>La – O2</b>	2.555
<b>La – O1W</b>	2.680
<b>La – O1</b>	2.643
<b>La – O1C</b>	2.532
<b>La – O1D</b>	2.462
<b>La – O2M</b>	2.611
<b>Cr<sub>2</sub> – O3D</b>	2.000
<b>Cr<sub>2</sub> – N1D</b>	2.008
<b>Cr<sub>2</sub> – O2C</b>	1.899
<b>Cr<sub>2</sub> – N1C</b>	2.013
<b>Cr<sub>2</sub> – O3C</b>	2.039
<b>Cr<sub>2</sub> – O2D</b>	1.996

<b>O1B-Cr-N1A</b>	94.70
<b>O1B-Cr-O1A</b>	90.70
<b>N1A-Cr-O1A</b>	80.07
<b>O1B-CrO2A</b>	90.00
<b>O2A-Cr-N1A</b>	91.99
<b>O1B-Cr-N1B</b>	80.98
<b>O1A-Cr-N1B</b>	92.05
<b>N1B-Cr-O2A</b>	95.88
<b>O2B-Cr-N1B</b>	90.80
<b>O2B-Cr-O2A</b>	90.74
<b>O2B-Cr-O1A</b>	89.70
<b>N1A-Cr-O2B</b>	93.46
<b>O2-La-O1</b>	76.70
<b>O2-La-O1M</b>	77.57
<b>O2-La-O1C</b>	69.20
<b>O1-La-O1C</b>	67.10
<b>O1C-La-O1W</b>	72.38
<b>O1C-La-O1M</b>	74.47
<b>O1C-La-O1</b>	82.6
<b>O1D-La-O3A</b>	79.74
<b>OEB-La-O3A</b>	76.57



## Z. Βιβλιογραφία

1. Lis, T. *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2042.
2. C. J. Milios, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Structure and Bonding, **2015**, p.1-109.
3. R. A. Kyle, M. A. Shampo, *Mayo Clinic Proceedings*, **1989**, 64, 643.
4. A. Lennartson, *Nat. Chem*, **2014**, 6, 942.
5. J. Guertin, J. A. Jacobs, C. P. Avakian, *Chromium(VI) Handbook*, CRC Press, **2004**, p. 7-13.
6. H. M. Cobb, *The History of Stainless Steel*, ASM International, **2010**.
7. Π. Καραγιαννίδης, *Ειδική Ανόργανη Χημεία Τα Χημικά Στοιχεία και οι Ενώσεις τους*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, **2009**, p.459- 484.
8. J. Barnhart, *Journal of Soil Contamination*, **1997**, 6, 561.
9. D. Mohana, C. U. Pittman Jr, *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, B137, 762–811.
10. R. J. Bartlett, *Environmental Health Perspectives*, **1991**, 92, 17-24.
11. J. Kotas, Z. Stasicka, *Environmental Pollution*, **2000**, 107, 263-283.
12. M. Reynolds, L. Stoddard, I. Besselov, A. Zhitkovich, *Nucleic Acids Research*, **2007**, 35, 465-476.
13. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, **1990**, 49, 147.
14. Ι. Μ. Τσαγκάρης, «Ανόργανος Χημεία των Στοιχείων Μεταπτώσεως», Τόμος 2ος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **1981**, σελ. 175-222.
15. S. A. Cotton, «*Lanthanide and Actinide Chemistry*», Uppingham School, Uppingham, Rutland, UK, Wiley, New York, **2006**, pp. 1 - 83.
16. Γ. Ε. Μανουσάκης, «Ανόργανη Χημεία – Χημικά Στοιχεία και Ενώσεις», Εκδόσεις Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, **2010**, σελ. 634 – 646,
17. "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences", J.-C. G. Bunzli and G. R. Choppin (eds.), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
18. Β. Λαζαρίδου, «Συμπλοκές Ενώσεις των Τρισθενών Αανθανιδίων με Υποκατάστατες που περιέχουν Πρωτοταγή ή Δευτεροταγή Αμιδική Ομάδα και Καρβοξυλική Ομάδα», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **1988**.
19. R. E. Sievers, "*Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents*", Academic Press, New York, **1973**.
20. P. Mansfield, P. G. Morris, "NMR Imaging in Biomedicine, Supplement 2, Advances in Magnetic Resonance", J. S. Waugh (ed.), Academic Press, New York, **1982**.
21. R. V. Major in "Technology of Chemicals and Materials for Electronics",
22. E. R. Howells (ed.), Ellis Horwood Limited, Chichester, **1984**.
23. J. Crangle, "*The Magnetic Properties of Solids*", Edward Arnold, London, **1977**.
24. M. Chishom, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2773.

25. C. E. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevillano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, 1326.
26. A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1162.
27. A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 33, 2.
28.  $\alpha$ . C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781 – 2804.  $\beta$ . A. K. Cheethman, C.N.R. Rao and R. K. Feller, *Chem. Comm.*, **2006**, 4780-4795.
29. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334 - 2375.
30. Yin-Feng han, Xin-Hui Zhou, You-Xuan Zheng, Zhen Shen, You Song and Xiao-Zeng You, *Cryst.Eng.Comm*, **2008**, 10, 1237 – 1242.
31. ( $\alpha$ ) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **2000**, 66. ( $\beta$ ) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 268.
32. R. Sessoli, H.- L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1804.
33. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, 365, 141.
34. a) W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Phys. Rev. B.*, **2002**, 89. b) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, **2001**, 410, 789.
35. L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, **1996**, 383, 45.
36. R.J. Glauber, *J. Math. Phys.*, **1963**, 4, 294.
37. A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1760.
38. C. Coulon, H Miyasaka and R. Clerac, *Struct. Bonding*, **2006**, 122, 163–206.
39. R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdager, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret and M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2691.
40. H. Miyasaka and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, **2007**, 399.
41. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
42. A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1966**.
43. J. Villain, F. Hartmann-Boutron, R. Sessoli and A. Rettori, *Europhys. Lett.*, **1994**, 27, 159.
44. J. Rinck, G. Novitchi, W. Heuvel, L. Ungur, Y. Lan, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, L. F. Chibotaru, and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7583 –7587.
45. C. Thuesen, K. Pedersen, M. S. Magnussen, M. Evangelisti, J. Vibenholt, S. Piligkos, H. Weihea and J. Bendix, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 11284–11292.
46. J. Dreiser, K. S. Pedersen, C. Piamonteze, S. Rusponi, Z. Salman, Md. Ehesan Ali, M. Schau-Magnussen, C. Aa. Thuesen, S. Piligkos, H. Weihe, H. Mutka, O. Waldmann, P. Oppeneer, J. Bendix, F. Nolting and H. Brune, *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1024–1032.
47. H. Xiang, W. Lu, W. Zhangc and L. Jiangc, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 867–870.

48. S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru, and K. S. Murray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 12014–12019.
49. H. Zhang, Z.-Yi Li, J. Zhu, Y.-X. Yua, Jun Ni, B.-J. Ding, D. - Z. Liua, J. – J. Zhang, *Inorg. Chem. Com.*, **2013**, 37, 202–205
50. S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, L. F. Chibotaru and Keith S. Murray, *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 3246-3256.
51. S. K. Langley, C. M. Forsyth, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 912.
52. P. Car, A. Favre, A. Caneschi and R. Sessoli, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 15769.
53. a) M. J. Maah, C. I. Abdullah, S. N. Gan, A. M. J. and S. W. Ng, *Acta Cryst.*, **2008**, E64, m1310. b) T. Fujihara, J. Aonahata, S. Kumakura, A. Nagasawa, K. Murakami, and T. Ito, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3779.