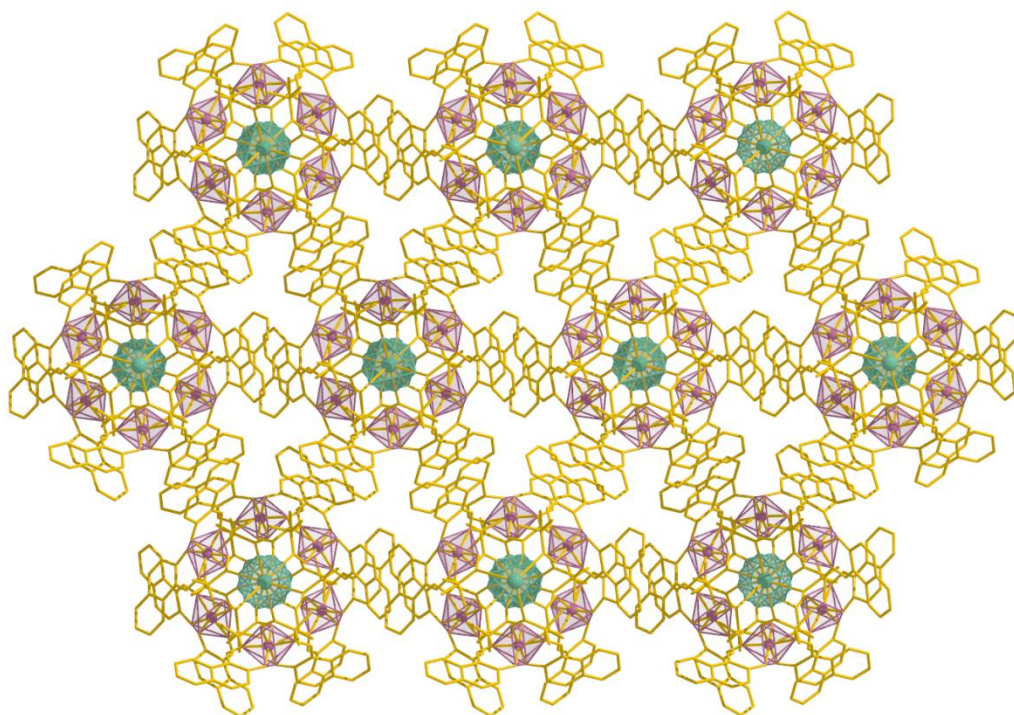




Πανεπιστήμιο Κρήτης
Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη Ομομεταλλικών
Συμπλόκων Κοβαλτίου και Ετερομεταλλικών Συμπλόκων
Κοβαλτίου/Λανθανιδίων με Βάσεις Schiff του 2-αμινο-
ισοβουτυρικού Οξέος



Βατσάκης Γ. Θρασύβουλος

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νος Ι. Μήλιος

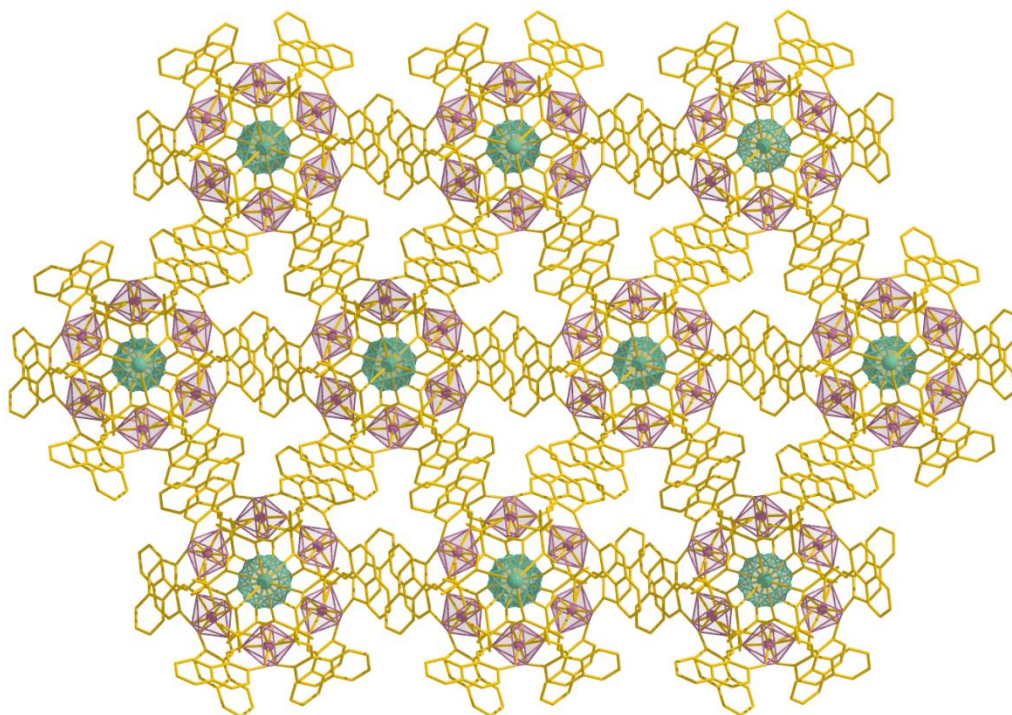
Ηράκλειο 2015



University of Crete
Faculty of Sciences and Technology
Department of chemistry
Lab of Inorganic Chemistry

Master Thesis

Synthesis, Characterization and Study of Homometalic Cobalt
Complexes and Heterometalic Cobalt/Lanthanides Complexes
with 2-amino-isobutyric acid Schiff Bases



Vatsakis G. Thrasivoulos

Master Thesis Supervisor: Constantinos I. Milios

Heraclion 2015

Στην οικογένεια μου.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κωνσταντίνος Μήλιος

Επίκουρος Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Κωνσταντίνος Δημάδης

Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

Αθανάσιος Κουτσολέλος

Καθηγητής Ανόργανης Χημείας

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2013-2015. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ι. ΜΗΛΙΟΣ.

Πρώτα απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κ. ΜΗΛΙΟ που με δέχθηκε στο ερευνητικό του εργαστήριο καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση και τις υποδείξεις του σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας, από την αρχική ανάθεση μέχρι και την τελική της μορφή. Δεν θα ξεχάσω ποτέ την αμέριστη υποστήριξη και προσοχή που μου έδωσε σε αυτό το απαιτητικό και δύσκολο ερευνητικό εγχείρημα. Θεωρώ τον εαυτό μου ιδιαίτερα τυχερό, καθώς δίπλα του όλα αυτά τα χρόνια κατάφερα να αποκομίσω γνώσεις που ποτέ δεν είχα φανταστεί, ιδιαίτερα στον τομέα της Ανόργανης Χημείας αλλά και γενικότερα στην Επιστήμη της Χημείας ως σύνολο. Πάνω απ' όλα όμως είναι τιμή μου που τον γνώρισα ως άνθρωπο και τον ευχαριστώ για την ηθική και πνευματική στήριξη.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα παρόντα μέλη του εργαστηρίου αλλά και τα παλαιότερα μέλη για την αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη μας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Κωνσταντίνο Δημάδη και τον κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο που δέχθηκαν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής, τους Dr. Milosz Siczek και καθηγητή Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland για την επίλυση όλων των κρυσταλλικών δομών καθώς επίσης και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό που μου παρείχε.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα άτομα που μου στάθηκαν και ήταν πάντα δίπλα μου μέσω της φιλίας τους. Την μεγαλύτερη όμως ευγνωμοσύνη την οφείλω στους γονείς μου Ρουμπίνη και Γιώργο, οι οποίοι πάντα υποστηρίζουν τα όνειρα μου και τους ευχαριστώ γιατί ότι έχω καταφέρει μέχρι σήμερα οφείλεται σ' αυτούς.

Θρασύβουλος Βατσάκης

Ηράκλειο 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	12
ABSTRACT.....	13
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
A1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ.....	14
A2. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	16
A3. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	22
A4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ Co(II).....	30
A5. ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ.....	32
A6. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΩΝ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ Co(II).....	39
A7. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ – SINGLE CHAIN MAGNETS.....	47
A8. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΩΝ ΜΟΝΑΔΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ Co(II).....	53
B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	61
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	62
Γ1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	62
Γ2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	63
Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	63
Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	66
Δ1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	66
Δ2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ.....	79
Δ3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	99
Ε. ΑΝΑΚΑΙΦΑΛΛΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	105
ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	107
Z. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	112

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1	Οι τρεις τρόποι επέκτασης των πολυμερών συναρμογής στον χώρο	14
Εικόνα 2	Διευθέτηση των σπιν στις περιπτώσεις του σιδηρομαγνητισμού, του αντισιδηρομαγνητισμού, του σίδηριμαγνητισμού και του παραμαγνητισμού	19
Εικόνα 3	Αριστερά, διαγράμματα του αντίστροφου της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, για τρεις μαγνητικές συμπεριφορές: (a) νόμος Currie, (b) νόμος Currie-Weiss για σιδηρομαγνητική ουσία με θερμοκρασία Curie, TC, (c) νόμος Currie-Weiss για αντισιδηρομαγνητική ουσία με θερμοκρασία Neel, TN. Δεξιά, διαφοροποίηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διαμαγνητικές, παραμαγνητικές, σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ουσίες. Μετάβαση στην παραμαγνητική συμπεριφορά για σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ουσίες πραγματοποιείται στις θερμοκρασίες Currie (TC) και Neel (TN) αντίστοιχα.	21
Εικόνα 4	Αριστερά η δομή του συμπλόκου $Mn_{12}OAc$, δεξιά, η διευθέτηση των σπιν στην θεμελιώδη κατάσταση του συμπλόκου.	24
Εικόνα 5	Διάγραμμα διπλού φρέατος δυναμικού του συμπλόκου $Mn_{12}Ac$. Με κόκκινο χρώμα υποδεικνύεται η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης, ενώ με διακεκομμένο μπλε βέλος η απομαγνήτιση μέσω του φαινομένου QTM	25
Εικόνα 6	Ενεργειακά επίπεδα για κατάσταση σπιν S, με άξονα μαγνητικής ανισοτροπίας. Τα επίπεδα + Ms εντοπίζονται στο αριστερό πηγάδι, ενώ τα - Ms εντοπίζονται στο δεξί πηγάδι. a) σε μηδενικό πεδίο τα δύο πηγάδια δυναμικού είναι εξίσου κατειλημμένα, b) η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εκλεκτικά συμπληρώνει το δεξί πηγάδι, c) αφαιρώντας το μαγνητικό πεδίο πραγματοποιείται επιστροφή στην κατάσταση ισορροπίας μέσω μιας σειράς βημάτων.	26
Εικόνα 7	Επιτρεπτές, κβαντισμένες διευθετήσεις (MS καταστάσεις) του διανύσματος του σπιν ενός μορίου με S = 10 και αρνητική D, όπως το $Mn_{12}Ac$.	26

Εικόνα 8	Βρόγχοι υστέρησης στο διάγραμμα μαγνήτισης ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο για το Mn ₁₂ Ac. Τα δεδομένα καταγράφονται από μονοκρυστάλλο, με το μαγνητικό πεδίο να εφαρμόζεται κατά μήκος του τετραγωνικού άξονα κάθε μορίου Mn ₁₂ Ac. Τα ευθύγραμμα τμήματα των ‘step’ αντιστοιχούν στις κρίσιμες τιμές του μαγνητικού πεδίου όπου εμφανίζεται QTM. ¹⁰	27
Εικόνα 9	Σχάση Zeeman μιας κατάστασης S=3/2, απουσία (αριστερά) και παρουσία (δεξιά) σχάσης μηδενικού πεδίου.	28
Εικόνα 10	Το συνδυαστικό αποτέλεσμα τετραγωνικής παραμόρφωσης και της σύζευξης σπιν-τροχιάς, των ενεργειακών επιπέδων, των ιόντων Co(II) υψηλού σπίν.	31
Εικόνα 11	Η σχέση ανάμεσα στην ατομική ακτίνα και τον ατομικό αριθμό των λανθανιδίων.	34
Εικόνα 12	Αριστερά η δομή του συμπλόκου [Co ^{II} ₄ (hmp) ₄ (MeOH) ₄ Cl ₄], δεξιά, βρόγχοι υστέρησης για το σύμπλοκο.	40
Εικόνα 13	Η εσωτερική σφαίρα συναρμογής [Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺ του συμπλόκου (NMe ₄) ₃ Na[Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀].	42
Εικόνα 14	Αριστερά: Τα εντός φάσης σήματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες για τα σύμπλοκα (NMe ₄) ₃ Na[Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀] και (NMe ₄) ₄ [Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀].16H ₂ O αντίστοιχα. Δεξιά: Τα εκτός φάσης σήματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες για τα σύμπλοκα (NMe ₄) ₃ Na[Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀] και (NMe ₄) ₄ [Co ^{II} ₆ (cit) ₄ (H ₂ O) ₁₀].16H ₂ O αντίστοιχα.	42
Εικόνα 15	Δομή του συμπλόκου [Co ^{II} ₄ (phen) ₄ Cl ₈], δίνοντας έμφαση στα 3 επίπεδα {Co(μ-Cl) ₂ Co}. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου C-H...Cl. CoII = μωβ, Cl- = πράσινο.	43
Εικόνα 16	a) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες ω. b) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μηδενικό συνεχές μαγνητικό πεδίο, στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.	44
Εικόνα 17	Κατιονικό μέρος του συμπλόκου [{(S)P[N(Me)N=CH-C ₆ H ₃ -2-O-3-	45

$\text{OMe}]_3\}_2\text{Co}_2\text{Ln]NO}_3\cdot 2\text{CHCl}_3$ (Ln= Tb, Dy, Ho). S = κίτρινο, P = μωβ, CoII = γαλάζιο, LnIII = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε.

- Εικόνα 18** Δεξιά, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό 46
εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε συνάρτηση με την συχνότητα
μεταξύ 0.5 – 1500 Hz και μηδενικό συνεχές πεδίο. Αριστερά, η
εξάρτηση από την συχνότητα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό
εναλλασσόμενο πεδίο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία κάτω των
10K. Όλες οι μετρήσεις στην εικόνα αφορούν το σύμπλοκο του Tb.
- Εικόνα 19** Η εξάρτηση από το μαγνητικό πεδίο της χαρακτηριστικής συχνότητας 47
στους 3.5K για το ανάλογο σύμπλοκο του Tb.
- Εικόνα 20** a) Δυναμική Glauber για άπειρη αλυσίδα. b) Δυναμική Glauber για 51
πεπερασμένη αλυσίδα. c) Ένας εναλλακτικός μηχανισμός για μικρές
αλυσίδες, ο οποίος περιλαμβάνει την συλλογική αναστροφή όλων των
σπιν.
- Εικόνα 21** a) Απεικόνιση της ελικοειδούς αλυσίδας του συμπλόκου 54
 $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (CoII = μωβ, O = κόκκινο, N = άζωτο, C =
μαύρο), τα άτομα φθωρίου και υδρογόνου έχουν αφαιρεθεί για
ευκρίνεια. b) Βρόγχοι υστέρησης, οι οποίοι καταγράφηκαν από
μονοκρύσταλλο του συμπλόκου. c) Διάγραμμα $\ln(\chi T)$ vs $1/T$, η
διακεκομμένη γραμμή αποδεικνύει την γραμμική συμπεριφορά η οποία
παρατηρείται μεταξύ 55 και 25K. Όλα τα δεδομένα λήφθηκαν υπό
εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, ac, με συχνότητα 27Hz και απουσία
συνεχούς μαγνητικού πεδίου, dc. d) Μετρήσεις μαγνητικής
επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μηδενικό
συνεχές μαγνητικό πεδίο σε ένα εύρος συχνοτήτων 0.18Hz – 95kHz.
Παρατίθεται επίσης το διάγραμμα Cole–Cole για θερμοκρασία 10K. e)
Διάγραμμα $\ln(\tau)$ vs $1/T$, η συνεχής ευθεία αντιπροσωπεύει την
προσαρμογή των δεδομένων στον νόμο του Arrhenius.
- Εικόνα 22** a) Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Co}(2,2\text{-bithiazoline})(\text{N}_3)_2]$. b) 55
Ελικοειδείς αλυσίδες του συμπλόκου κατά μήκος του άξονα a και τα
οκτάεδρα των ιόντων Co(II). c) Η εξάρτηση από την θερμοκρασία των
εντός και εκτός φάσεως σημάτων της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό
εναλλασσόμενο πεδίο στα 3Oe με εύρος συχνοτήτων 111-9999Hz. Για
την μέτρηση δεν εφαρμόζεται συνεχές dc πεδίο. d) Διάγραμμα $\ln(\tau)$ vs
 $1/T$, η συνεχής κόκκινη ευθεία αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των
δεδομένων στον νόμο του Arrhenius.

Εικόνα 23	Δομή της αλυσίδας του συμπλόκου $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})$ δίνοντας έμφαση στην zig zag διαμόρφωση.	56
Εικόνα 24	Η εξάρτηση από τη συχνότητα των εντός και εκτός φάσεως σημάτων της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο στα 30e σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	57
Εικόνα 25	a) Αλυσίδα paddle wheel, b) Επίπεδη δομή του συμπλόκου, c) Κρυσταλλική διεύθυνση των αλυσίδων, με τα ιόντα Co^{II} να τονίζονται εντός των πολυέδρων.	58
Εικόνα 26	Διάγραμμα χ_{MT} ως προς της θερμοκρασία σε εφαρμοζόμενο πεδίο 500 Oe από 50-300 K. Συνεχής γραμμή: προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο εναλλασσόμενης μονοδιάστατης αλυσίδας ($S = 3/2$). Εσωτερικό διάγραμμα: χ_{MT} ως προς την θερμοκρασία σε εύρος 2-30 K.	59
Εικόνα 27	Αριστερά: διάγραμμα της χ_{M} ως προς τη θερμοκρασία υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Δεξιά: διάγραμμα της χ_{M} ως προς τη θερμοκρασία υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Εσωτερικό διάγραμμα: $\ln(\tau)$ ως προς $1/T$. Οι συνεχείς γραμμές υποδεικνύουν την προσαρμογή των δεδομένων στον νόμο Arrhenius.	59
Εικόνα 28	Δομή των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια παρούσας εργασίας.	61
Εικόνα 29	Διαγράμματα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο 1, την πρώτη μέρα μετά την αντίδραση και τρεις εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα του σύμπλοκο 1 παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.	67
Εικόνα 30	Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης (1), 3.5 εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1 παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1b παρουσιάζεται με πράσινο χρώμα ενώ το πειραματικό με μαύρο. Οι κορυφές που τονίζονται πιθανότατα εμφανίζονται λόγω της έναρξης του σχηματισμού του συμπλόκου 1b.	68
Εικόνα 31	Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης (1), έξι εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1 παρουσιάζεται με πράσινο χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1b παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα	69

	για το σύμπλοκο 1c παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό διάγραμμα με μαύρο.	
Εικόνα 32	Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης (1), οκτώ εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1b παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1c παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.	70
Εικόνα 33	Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο 1, το οποίο αφέθηκε εκτός διαλύματος για τρεις μήνες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 1 παρουσιάζεται με μαύρο χρώμα, ενώ το πειραματικό με κόκκινο. Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο 1 παραμένει σταθερό εκτός διαλύματος.	71
Εικόνα 34	Διαγράμματα PXRD σε δείγματα σκόνης στην περίπτωση που οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με Ce (μαύρο), La (πράσινο), Pr (μπλε). Το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου 1 παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα.	72
Εικόνα 35	Πάνω. Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο 2. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 2 παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό διάγραμμα με μαύρο. Κάτω. Διαγράμματα PXRD για όλα τα μέλη της οικογένειας συμπλόκων $[Co_2^{III}Ln^{III}L'_4(NO_3)(CH_3OH)_2]_n$ 2-6, (Ln: Gd, Sm, Tb, Ho, Dy).	74
Εικόνα 36	Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων 2-6.	75
Εικόνα 37	Ανάλυση EDS για τα σύμπλοκα (2) και (3).	76
Εικόνα 38	Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο 7. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο 7 παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.	77
Εικόνα 39	Μηχανισμός μετασχηματισμού του υποκαταστάτη H3L στον υποκαταστάτη H2L'.	78
Εικόνα 40	Η δομή του μονοδιάστατου πολυμερούς $[Co_4^{II}L'_4(CH_3OH)_4]_n$ (1)	79
Εικόνα 41	(Αριστερά) Πολύεδρα συναρμογής των ιόντων Co(II). (Δεξιά) Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L' στο σύμπλοκο 1.	80
Εικόνα 42	Σύνδεση των πολυέδρων στο σύμπλοκο 1.	81
Εικόνα 43	Όλα τα ιόντα Co(II) στο σύμπλοκο 1 βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.	81

Εικόνα 44	Τον κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου 1, κατά μήκος του άξονα b, όπου οι αλυσίδες σχηματίζουν φύλλα.	82
Εικόνα 45	Οι αλληλεπιδράσεις π-π που εμφανίζονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών L ²⁻ , στο σύμπλοκο 1.	82
Εικόνα 46	Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς (1b). Co ^{III} = μωβ, Co ^{II} = μπλε.	83
Εικόνα 47	Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L ²⁻ στο σύμπλοκο 1b.	84
Εικόνα 48	Δομή ταινίας του πολυμερούς (1b) και πολύεδρα συναρμογής των ιόντων κοβαλτίου. Co ^{III} = μπλε, Co ^{II} = μωβ.	85
Εικόνα 49	Η μοριακή δομή του συμπλόκου 1c. Co ^{III} = μπλε, Co ^{II} = μωβ.	86
Εικόνα 50	Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L ²⁻ στο σύμπλοκο 1c.	86
Εικόνα 51	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της οικογένειας συμπλόκων 2-6. Co ^{III} = μωβ, Ln ^{III} = πράσινο.	87
Εικόνα 52	Δομή ταινίας των πολυμερών (2-6)	88
Εικόνα 53	Αριστερά, ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L ²⁻ στα πολυμερή 2-6, Δεξιά, πολύεδρα συναρμογής των οκταενταγμένων ιόντων Ln(III). Η γεωμετρία των Ln(III) είναι τριγωνική δωδεκαεδρική.	88
Εικόνα 54	Το επίπεδο που σχηματίζουν τα ιόντα κοβαλτίου στα σύμπλοκα 2-6. Τα ιόντα των λανθανιδίων βρίσκονται πάνω από το επίπεδο.	89
Εικόνα 55	Η κρυσταλλική διεύθυνση των πολυμερών 2-6. Κατά μήκος του άξονα b οι αλυσίδες έχουν την ίδια κατεύθυνση, ενώ κατά μήκος του άξονα c οι αλυσίδες έχουν αντίθετη κατεύθυνση.	90
Εικόνα 56	Οι αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...π, που αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα c στα σύμπλοκα 2-6	91
Εικόνα 57	Οι δεσμοί υδρογόνου που παρατηρούνται στην οικογένεια συμπλόκων 2-6	91
Εικόνα 58	Αριστερά παρουσιάζεται το κρυσταλλικό πλέγμα των συμπλόκων 2-6 όπως διαμορφώνεται κατά μήκος του άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η ανάπτυξη του πλέγματος κατά μήκος του άξονα c, σχηματίζοντας “κανάλια” τα οποία είναι κατειλημμένα με μόρια διαλύτη MeOH	92
Εικόνα 59	Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου 7. Co ^{III} = μωβ, Y ^{III} = πράσινο	94

Εικόνα 60	Η δομή “ταινίας” του πολυμερούς 7	94
Εικόνα 61	Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L'^{2-} στο σύμπλοκο 7	95
Εικόνα 62	Η ταινία οκταέδρων που παρατηρείται στο σύμπλοκο 7	95
Εικόνα 63	Οι αλληλεπιδράσεις π-π που εμφανίζονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών L'^{2-} , στο σύμπλοκο (7).	96
Εικόνα 64	Κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου (7), κατά μήκος των αλυσίδων	97
Εικόνα 65	Σύγκριση των δομών $[Co^{III}_2Ln^{III}(L')_4(NO_3)(CH_3OH)_2]_n$ 2-6 , αριστερά και $[Co^{III}_6Y^{III}_2(L')_{12}]_n$ 7 , δεξιά	98
Εικόνα 66	Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 1 .	99
Εικόνα 67	67 : Γραφική παράσταση $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 1 .	100
Εικόνα 68	Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ (μωβ γραμμή) και της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_M (μπλε γραμμή) συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο 1 .	101
Εικόνα 69	Πάνω, η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων και κάτω, των «εκτός φάσεως» σημάτων στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K, από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος για το σύμπλοκο 1 . Το εύρος συχνοτήτων είναι 250 – 1500 Hz.	103
Εικόνα 70	Πάνω, η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων και κάτω, των «εκτός φάσεως» σημάτων στην περιοχή θερμοκρασιών < 3.5 K, από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος για το σύμπλοκο 1 . Το εύρος συχνοτήτων είναι 250 – 1500 Hz.	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των λανθανιδίων και των πιο κοινών οξειδωτικών τους καταστάσεων	36
Πίνακας 2	Επιλεγμένα παραδείγματα μαγνητών μοναδικής αλυσίδας βασισμένων στο Co	60
Πίνακας 3	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1b, 1c, 2, 7	112
Πίνακας 4	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1	113
Πίνακας 5	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1b	114
Πίνακας 6	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1c	115
Πίνακας 7	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 2	116
Πίνακας 8	Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 7	117

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η χημεία ένταξης του υποκαταστάτη H_3L (2-(((3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylene)amino)-2-methylpropane-1,3-diol) και του τεχνητού αμινοξέος $aibH$ (2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ), παρουσία μεταλλικών κέντρων Co/Ln. Συνολικά απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν επτά νέα σύμπλοκα, τα οποία είναι: το ομοπυρηνικό πολυμερές συναρμογής $[Co^{II}_4L'_4(CH_3OH)_4]_n$ (**1**), η οικογένεια ισοδομικών ετεροπυρηνικών πολυμερών συναρμογής $[Co^{III}_2Ln^{III}(L')_4(NO_3)(CH_3OH)_2]_n \cdot 1.6MeOH$ (**2-6**), όπου $\{Ln: Gd$ (**2**), Sm (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Ho (**6**) $\}$, και το ετεροπυρηνικό πολυμερές συναρμογής $[Co^{III}_6Y^{III}_2(L')_{12}]_n$ (**7**). Ο υποκαταστάτης L' που βρέθηκε σε όλα τα σύμπλοκα προκύπτει από την αντικατάσταση της ομάδας της άμινο-διόλης του υποκαταστάτη H_3L από το αμινοξύ $aibH$, *in situ*, κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Όλα τα σύμπλοκα σχηματίζονται από το ίδιο σύστημα αντίδρασης, με το εκάστοτε προϊόν να έχει εξάρτηση από την ποσότητα αλλά και την φύση του λανθανιδίου που χρησιμοποιείται.

Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτινών-X, στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία FT-IR στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$, Περίθλαση Ακτινών X σε δείγματα σκόνης και Φασματοσκοπία EDS.

Επίσης βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **1** μετασχηματίζεται στα σύμπλοκα **1b** και **1c** σε διάλυμα μεθανόλης, και η σταθερότητα του μελετήθηκε με πειράματα Περίθλασης Ακτινών X σε σκόνη.

Για το σύμπλοκο **1**, πραγματοποιήθηκαν *dc* μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό την επίδραση συνεχούς μαγνητικού πεδίου 1000 G σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K, και *ac* μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5 G σε εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών 250-1500 Hz και 1.8-10 K, αντίστοιχα. Οι *dc* μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων των $Co(II)$. Οι *ac* μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν συμπεριφορά Μαγνήτη Μοναδικής Αλυσίδας (SCM) για το σύμπλοκο **1**.

ABSTRACT

In the present work we have investigated the employment of the organic ligand H₃L (2 - (((3-hydroxynaphthalen-2-yl) methylene) amino) -2-methylpropane-1,3-diol) and the artificial amino acid aibH (2-amino-isobutyric acid), in the Co / Ln metal system chemistry. In total, we have isolated and characterized seven new complexes, which are: the homometalic coordination polymer [Co^{II}₄L₄(CH₃OH)₄]_n (**1**), the isostructural mixed metal coordination polymers [Co^{III}₂Ln^{III}(L)₄(NO₃)(CH₃OH)₂]_n·1.6MeOH (**2-6**), where {Ln: Gd (**2**), Sm (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Ho (**6**)}, and the mixed metal coordination polymer [Co^{III}₆Y^{III}₂(L)₁₂]_n (**7**). The L ' ligand that is part of all complexes arises from the substitution of the amino-diol group of the H₃L ligand, from the aibH amino acid, during the reaction, in situ. All complexes are formed from the same reaction system, the resulting product is dependent upon the amount and the nature of the lanthanide used.

The complexes were characterized by X-ray crystallography, elemental analysis, FT-IR spectroscopy, in the region 4000-400 cm⁻¹, Powder X-ray diffraction and EDS spectroscopy.

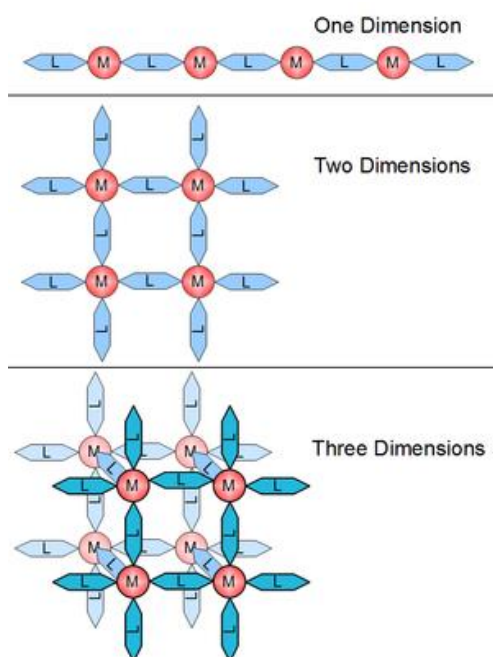
Furthermore it was found that the complex **1** is transformed in the complexes **1b** and **1c** in methanol solution and it's stability was studied by Powder X-ray diffraction experiments.

For the complex **1**, we carried out dc magnetic susceptibility measurements under the influence of a continuous 1000 G magnetic field at a temperature range of 5-300 K and ac magnetic susceptibility measurements under an alternating magnetic field of 3.5 G in a range of frequencies and temperatures 250-1500 Hz and 1.8 -10 K, respectively. The dc magnetic susceptibility measurements showed predominant antiferromagnetic interactions between the Co(II) metal centers. The ac magnetic susceptibility measurements revealed the Single-Chain Magnetism behavior for complex **1**.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Τα πολυμερή συναρμογής είναι ανόργανες ή οργανομεταλλικές πολυμερικές δομές, οι οποίες περιέχουν μεταλλικά κέντρα συνδεδεμένα με οργανικούς υποκαταστάτες. Γενικότερα τα πολυμερή συναρμογής είναι σύμπλοκες ενώσεις με επαναλαμβανόμενες μονάδες ένταξης, οι οποίες επεκτείνονται σε 1, 2 ή 3 διαστάσεις.¹ Μια μονοδιάστατη δομή επεκτείνεται προς μια κατεύθυνση (κατά μήκος του άξονα x), μια δισδιάστατη δομή επεκτείνεται σε ένα επίπεδο (δύο διευθύνσεις, στους άξονες x και y), και μια τρισδιάστατη δομή επεκτείνεται και στις τρεις διαστάσεις του χώρου (άξονες x, y και z).²(Εικόνα 1)



Εικόνα 1: Οι τρεις τρόποι επέκτασης των πολυμερών συναρμογής στον χώρο.

Τα πολυμερή συναρμογής αποτελούνται κυρίως από μέταλλα και υποκαταστάτες, αν και πολλές φορές διαθέτουν και αντισταθμιστικά ιόντα ή συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλύτη.³ Τα μεταλλικά ιόντα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μέταλλα μετάπτωσης και/ή λανθανίδια. Όσον αφορά τα μέταλλα μετάπτωσης στο πεδίο

κυριαρχούν τα στοιχεία της πρώτης σειράς (καθώς επίσης και τα Cd, Hg, Ag, και σε μικρότερη έκταση τα Au, Pd, Pt) λόγω της κινητικής τους ευελιξίας (lability), της διαθεσιμότητας, και της σταθερότητας τους. Γενικά, τα μέταλλα μετάπτωσης ήταν η πιο δημοφιλής επιλογή για τον σχεδιασμό πολυμερών συναρμογής, εν μέρει λόγω της προβλέψιμης φύσης των γεωμετρικών συναρμογής, ωστόσο τα μέταλλα της σειράς των λανθανιδίων προσέλκυσαν το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω της μεγαλύτερης συνδεσιμότητας οδηγώντας σε πολύ ενδιαφέρουσες τοπολογίες.

Παρόλο που η φύση των μεταλλικών αλάτων που επιλέγονται είναι σημαντική, η μεγάλη ποικιλία των πολυμερών συναρμογής οφείλεται στη σχεδίαση των υποκαταστατών. Ένας υποκαταστάτης πρέπει να διαθέτει τουλάχιστον δύο σημεία συναρμογής, τα οποία συνήθως είναι πυρίδιλο-, ιμιδάζολο-, νίτριλο-, ή καρβοξυλάτο-, λειτουργικές ομάδες, οι οποίες έχουν την ικανότητα να γεφυρώνουν τα μεταλλικά ιόντα. Οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι από άκαμπτοι μέχρι εύκαμπτοι, πάντα με την αντίστοιχη απώλεια της προβλεψιμότητας του τελικού προϊόντος.

Τα πολυμερή συναρμογής τις τελευταίες δεκαετίες είναι ευρέως διαδεδομένα σε πολλά επιστημονικά πεδία, όπως στην οργανική και η ανόργανη χημεία, στην βιοχημεία, στην επιστήμη των υλικών, την ηλεκτροχημεία την χημεία περιβάλλοντος και την φαρμακολογία, έχοντας πολλές δυνητικές εφαρμογές.⁴

Μια πολύ σημαντική κατηγορία πολυμερών συναρμογής, με την οποία θα ασχοληθούμε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αποτελεί αυτή των μαγνητών μοναδικής αλυσίδας (**Single Chain Magnets**, συντομογραφικά **SCMs**). Οι μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας, είναι πολυμερικές αλυσίδες 1D, οι οποίες παρουσιάζουν το φαινόμενο της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μακροσκοπική κλίμακα χρόνου.⁵

Α2. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι η ποσοτική μέτρηση της απόκρισης ενός υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο (εξωτερικό) μαγνητικό πεδίο.⁶ Κάποιες ουσίες είναι διαμαγνητικές, και απωθούνται από το μαγνητικό πεδίο. Άλλες ουσίες έλκονται από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και ως εκ τούτου ζυγίζουν περισσότερο μέσα στο πεδίο, και ονομάζονται παραμαγνητικές. Η διαφορά του βάρους εντός και εκτός του πεδίου παρέχει μια από τις πιο κλασσικές μεθόδους μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας, την μέθοδο Gouy. Οι διαμαγνητικές επιδεκτικότητες είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες, αλλά οι παραμαγνητικές επιδεκτικότητες εξαρτώνται από την θερμοκρασία του δείγματος, συνήθως με αρκετά περίπλοκο τρόπο.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα, χ , ορίζεται ως εξής:

$$\chi = M/H$$

Όπου M είναι η μαγνήτιση (μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου), και H είναι η ισχύς του μαγνητικού πεδίου. Η ποσότητα του χ είναι αδιάστατη αλλά εκφράζεται ως emu/cm^3 (το emu είναι η ηλεκτρομαγνητική μονάδα, electromagnetic unit, δεν θεωρείται μονάδα με την κλασσική έννοια, κάποιες φορές χρησιμοποιείται ως μαγνητική ροπή, $1\text{emu} = 1\text{ergG}^{-1}$, και άλλες φορές χρησιμοποιείται για να δηλώσει όγκο, $1\text{emu} = 1\text{cm}^3$), ως εκ τούτου οι μονάδες του emu σε αυτή την περίπτωση είναι cm^3 . Η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα, χ_M , λαμβάνεται αν πολλαπλασιάσουμε το χ με τον μοριακό όγκο, V_m (cm^3/mol). Συνεπώς, η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα οδηγεί στην σχέση:

$$M = H\chi_M/V_m \quad \text{ή} \quad MV_m = H\chi_M$$

Όπου MV_m είναι πλέον η μαγνητική ροπή ανά mole. Οι μονάδες της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι επομένως emu/mol ή cm^3/mol .

Διαμαγνητισμός

Είναι μια ιδιότητα όλων των μορφών της ύλης.⁷ Όλες οι ουσίες, περιέχουν τουλάχιστον μερικά, αν όχι όλα, τα ηλεκτρόνια τους σε συμπληρωμένα τροχιακά. Στα συμπληρωμένα τροχιακά δεν υπάρχει γωνιακή στροφορμή, εφόσον η στροφορμή

λόγω σπιν αλληλοαναιρείται, όπως επίσης και η τροχιακή στροφορμή, επομένως δεν εμφανίζεται μαγνητική ροπή. Ωστόσο, όταν μια ουσία τοποθετηθεί σε μαγνητικό πεδίο, τα συμπληρωμένα τροχιακά επηρεάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα τροχιακά να προσκλίνουν ελαφρώς και μια μικρή μαγνητική ροπή εμφανίζεται, με αντίθετη φορά από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Αυτό καλείται διαμαγνητισμός, και επειδή η μικρή προκύπτουσα μαγνητική ροπή αντιτίθεται στο μαγνητικό πεδίο, η ουσία απωθείται. Σε μια ουσία η οποία δεν περιέχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ο διαμαγνητισμός θα είναι η μόνη απόκριση στο μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική επιδεκτικότητα μιας διαμαγνητικής ουσίας είναι αρνητική, και ανεξάρτητη της ισχύος τους πεδίου και της θερμοκρασίας.

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, ακόμη και αν κάποια ουσία έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια, έχει σε κάποιο μικρό βαθμό διαμαγνητισμό, λόγω των συμπληρωμένων τροχιακών που υπάρχουν. Ωστόσο, η θετική τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας που μετράται είναι μικρότερη από την αναμενόμενη για τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια μόνο, επειδή ο διαμαγνητισμός αναιρεί εν μέρη τον παραμαγνητισμό. Τυπικά η συνεισφορά του διαμαγνητισμού είναι μικρότερη του 10% του πραγματικού παραμαγνητισμού, αλλά για λόγους ακριβείας, απαιτείται διόρθωση.

Παραμαγνητισμός

Κάθε άτομο, ιόν, ή μόριο το οποίο έχει ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια είναι παραμαγνητικό. Στις περιπτώσεις που παραμαγνητικά άτομα ή ιόντα είναι κοντά, αλληλεπιδρούν συνεργικά, και άλλα, περισσότερο ή λιγότερο έντονα, και παρατηρούνται πιο πολύπλοκες μορφές μαγνητισμού, ο σιδηρομαγνητισμός και ο αντισιδηρομαγνητισμός. Οι μετρήσεις παραμαγνητισμού είναι πολύ καλό εργαλείο για την ανίχνευση της ύπαρξης και του αριθμού των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε χημικά στοιχεία και ενώσεις. Το μέγεθος της μαγνητικής επιδεκτικότητας, η οποία δείχνει τη δύναμη που ασκείται από το μαγνητικό πεδίο σε μία μονάδα μάζας ενός δείγματος, εξαρτάται από τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων που υπάρχουν ανά μονάδα βάρους, και συνεπώς ανά mole.

Στην πραγματικότητα, ο παραμαγνητισμός μιας ουσίας η οποία διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια, περιέχει συνεισφορά από την τροχιακή κίνηση των ασύζευκτων ηλεκτρονίων, καθώς και από τα σπιν τους. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές περιπτώσεις όπου η συνεισφορά των σπιν υπερσχύει τόσο πολύ ώστε οι τιμές της

επιδεκτικότητας που μετρώνται, να μπορούν να ερμηνευτούν σε ποσότητα ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Αυτή η συσχέτιση εκφράζεται καλύτερα χρησιμοποιώντας μια ποσότητα η οποία ονομάζεται μαγνητική ροπή, μ , όπου μπορεί να υπολογιστεί από την μετρούμενη επιδεκτικότητα ανά mole, χ_M . Πιο σωστή στη χρήση είναι η ποσότητα χ_M^{corr} , όπου γίνεται διόρθωση της χ_M από το φαινόμενο του διαμαγνητισμού, το οποίο είναι πάντα παρών, και μπορεί να εκτιμηθεί από μετρήσεις σε παρόμοιες ουσίες που στερούνται το άτομο ή το ιόν που περιέχει τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Επί της ουσίας, η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι το αλγεβρικό άθροισμα της συνεισφοράς των φαινομένων του διαμαγνητισμού και του παραμαγνητισμού:

$$\chi_M^{\text{corr}} = \chi^D + \chi^P$$

Όπου, χ^D και χ^P αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα την διαμαγνητική και παραμαγνητική επιδεκτικότητα.

Σιδηρομαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός

Ο σιδηρομαγνητισμός και ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζονται σε ουσίες όπου τα ξεχωριστά παραμαγνητικά άτομα ή ιόντα είναι κοντά, και το καθένα επηρεάζεται ισχυρά από τη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών των γειτονικών ατόμων ή ιόντων. Στον σιδηρομαγνητισμό, οι αλληλεπιδράσεις είναι τέτοιες ώστε οι μαγνητικές ροπές τείνουν να ευθυγραμμίζονται προς την ίδια κατεύθυνση. Αυτό ενισχύει πάρα πολύ το μέγεθος της επιδεκτικότητας της ουσίας, σε σύγκριση με το πώς θα ήταν αν όλες οι ξεχωριστές μαγνητικές ροπές συμπεριφέρονταν ανεξάρτητα. Ο σιδηρομαγνητισμός γενικά παρατηρείται στα στοιχεία μετάπτωσης, και επίσης σε πολλές από τις ενώσεις τους.

Ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται όταν η φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών παραμαγνητικών ιόντων είναι τέτοια ώστε οι διευθετήσεις των μαγνητικών ροπών να είναι αντίρροπες, επομένως η συνολική μαγνητική ροπή μηδενίζεται. Οι αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις, ωστόσο, έχουν μαγνητικές επιδεκτικότητες μικρότερες απ' ό τι αναμένεται για ιόντα που αλληλεπιδρούν μαγνητικά. Εμφανίζεται αρκετά συχνά, μεταξύ απλών αλάτων ιόντων, όπως τα Mn^{2+} , Fe^{3+} και Gd^{3+} , τα οποία έχουν μεγάλες μαγνητικές ροπές. Η αντισιδηρομαγνητική

σύζευξη περιλαμβάνει αλληλεπιδράσεις μέσω ανιόντων που βρίσκονται μεταξύ των μεταλλικών ατόμων στον κρύσταλλο, και εξαφανίζεται σε αραιά διαλύματα.

Η σίδηρο ή αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά, προκαλεί αποκλίσεις από τον νόμο Curie. Σε κάθε περίπτωση υπάρχει μια θερμοκρασία στην οποία η θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιδεκτικότητας αλλάζει απότομα. Αυτή είναι η θερμοκρασία Curie (T_c), η οποία είναι χαρακτηριστική ιδιότητα της ύλης. Πάνω από την T_c , η συμπεριφορά είναι ίδια με τον νόμο Curie. Κάτω από την T_c , η επιδεκτικότητα αυξάνεται (σιδηρομαγνητισμός) ή μειώνεται (αντισιδηρομαγνητισμός), με τρόπο πολύ διαφορετικό από αυτόν που αναφέρεται στον νόμο Curie. Στην περίπτωση του αντισιδηρομαγνητισμού η θερμοκρασία πάνω από την οποία οι ουσίες γίνονται παραμαγνητικές ονομάζεται και θερμοκρασία Neel (T_N).

Σιδηριμαγνητισμός

Ουσίες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως σιδηριμαγνητικές διαθέτουν πληθυσμούς ατόμων με αντίθετες μαγνητικές ροπές, όπως και στην περίπτωση του αντισιδηρομαγνητισμού.⁸ Ωστόσο στα σιδηριμαγνητικά υλικά, οι αντίθετες ροπές δεν είναι ίσες, με αποτέλεσμα η συνολική καθαρή μαγνητική ροπή να μην είναι μηδέν (Εικόνα 2). Οι σιδηριμαγνήτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τους σιδηρομαγνήτες, επιδεικνύοντας αυθόρμητη μαγνήτιση κάτω από μια θερμοκρασία T_c , ακόμη και απουσία εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 2: Διευθέτηση των σπιν στις περιπτώσεις του σιδηρομαγνητισμού, του αντισιδηρομαγνητισμού, του σιδηριμαγνητισμού και του παραμαγνητισμού.

Νόμος Curie

Ο Pierre Curie, έδειξε ότι για τις περισσότερες παραμαγνητικές ενώσεις, η μαγνητική επιδεκτικότητα αλλάζει αντίστροφα από την απόλυτη θερμοκρασία.⁷ Με άλλα λόγια, η ποσότητα $\chi_M^{\text{corr}} \times T$ είναι σταθερά, και καλείται σταθερά Curie (C). Ο νόμος Curie διατυπώνεται ως εξής:

$$\chi_M^{\text{corr}} = C/T$$

Από την θεωρία της ηλεκτρικής και μαγνητικής πόλωσιμότητας, μπορεί να αποδειχθεί ότι, αν η παραμαγνητική επιδεκτικότητα οφείλεται στην παρουσία ξεχωριστών, ανεξάρτητων παραμαγνητικών ατόμων ή ιόντων μέσα στην ουσία, το καθένα με μια μαγνητική ροπή, μ , ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\mu = 2.84\sqrt{T\chi_M^{\text{corr}}}$$

Προφανώς, αυτή η εξίσωση ενσωματώνει τον νόμο Curie.

Από την κβαντική θεωρία των ατόμων (και ιόντων), μπορεί επίσης να αποδειχθεί ότι, η μαγνητική ροπή εξαιτίας των σπιν, n ασύζευκτων ηλεκτρονίων στα άτομα ή τα ιόντα, δίνεται από τον τύπο:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$$

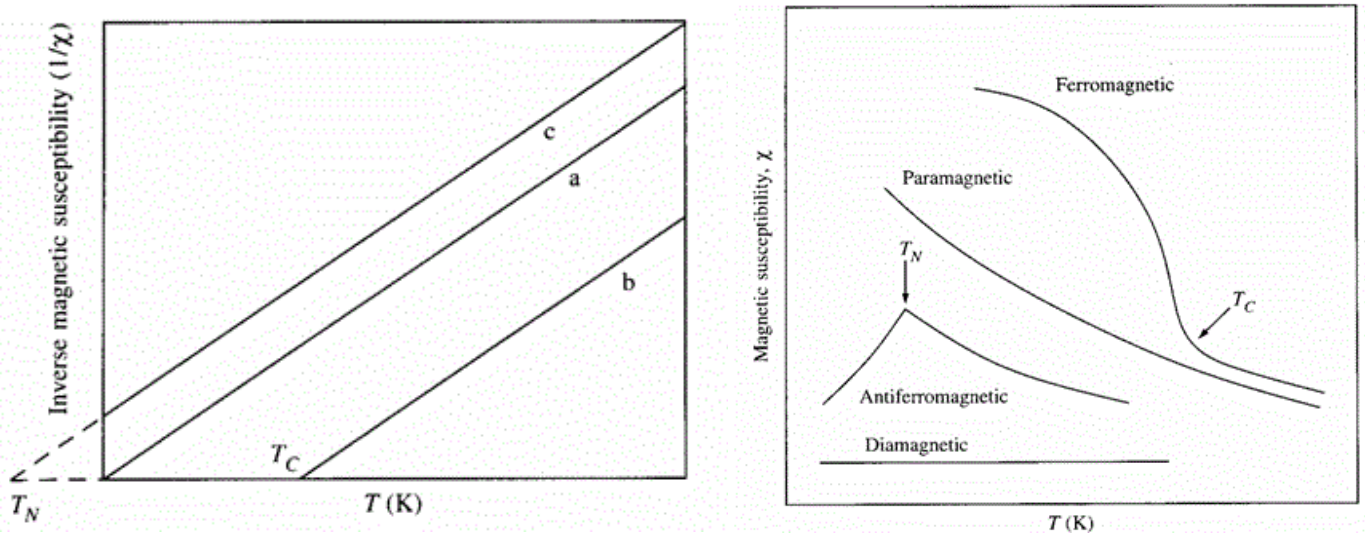
Όπου, το S ισούται με το άθροισμα των σπιν όλων των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Η μονάδα της ατομικής μαγνητικής ροπής είναι οι μαγνητόνη του Bohr (BM).

Ο νόμος Curie είναι το μαγνητικό ανάλογο του νόμου των ιδανικών αερίων.⁹ Στον νόμο των ιδανικών αερίων, όταν η πίεση ενός αερίου γίνεται πολύ υψηλή, εμφανίζονται μοριακές αλληλεπιδράσεις, και παρατηρούνται αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά, και σε αυτή την περίπτωση είναι αναγκαία η χρήση της εξίσωσης Van der Waals για να περιγράψει την κατάσταση. Ανάλογα, υπάρχουν πολλές περιπτώσεις στις οποίες ο νόμος Curie δεν ακολουθείται. Ένας λόγος μπορεί να είναι η ύπαρξη ενός ενεργειακού επιπέδου, στο οποίο ο πληθυσμός του αλλάζει αισθητά στην περιοχή θερμοκρασιών που πραγματοποιείται η μέτρηση. Ένας δεύτερος λόγος απόκλισης από τον νόμο Curie, είναι οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες μπορούν να αναπτύσσονται μεταξύ των παραμαγνητικών ιόντων. Με μια

απλή προσέγγιση, αυτή η συμπεριφορά εκφράζεται με μια μικρή τροποποίηση του νόμου Curie, στο νόμο Curie-Weiss:

$$\chi_M^{\text{corr}} = C/(T - \theta)$$

Όπου ο όρος διόρθωσης, θ , έχει μονάδες θερμοκρασίας. Στην περίπτωση που $\theta < 0$ οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσης και όταν $\theta > 0$ είναι σιδηρομαγνητικής φύσης (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Αριστερά, διαγράμματα του αντίστροφου της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, για τρεις μαγνητικές συμπεριφορές: (a) νόμος Currie, (b) νόμος Currie-Weiss για σιδηρομαγνητική ουσία με θερμοκρασία Curie, T_C , (c) νόμος Currie-Weiss για αντισιδηρομαγνητική ουσία με θερμοκρασία Neel, T_N . Δεξιά, διαφοροποίηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για διαμαγνητικές, παραμαγνητικές, σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ουσίες. Μετάβαση στην παραμαγνητική συμπεριφορά για σιδηρομαγνητικές και αντισιδηρομαγνητικές ουσίες πραγματοποιείται στις θερμοκρασίες Curie (T_C) και Neel (T_N) αντίστοιχα.

Α3. ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Οι μαγνήτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών, και η αγοραστική τους αξία είναι υψηλότερη από αυτή των ημιαγωγών.¹⁰ Η αποθήκευση πληροφοριών είναι ένα από τα πιο σημαντικά πεδία εφαρμογής των μαγνητών, με το κατώτερο όριο μνημονικής ικανότητας να εξαρτάται από το μέγεθος της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς, κάτω από το οποίο η πληροφορία δεν μπορεί να αποθηκευτεί μόνιμα επειδή η μαγνήτιση αυξομειώνεται ελεύθερα. Αυτό συμβαίνει σε θερμοκρασία δωματίου για σωματίδια με εύρος μεγέθους 10-100nm. Ωστόσο, σωματίδια με ακόμη πιο μικρό μέγεθος μπορούν κατά κανόνα να χρησιμοποιηθούν, είτε, χρησιμοποιώντας πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, είτε, αξιοποιώντας την ύπαρξη κβαντικών φαινομένων, το οποίο θέτει τους νανομαγνήτες ως κατάλληλους υποψήφιους για την κατασκευή κβαντικών υπολογιστών.

Μαγνήτες μοναδικού μορίου

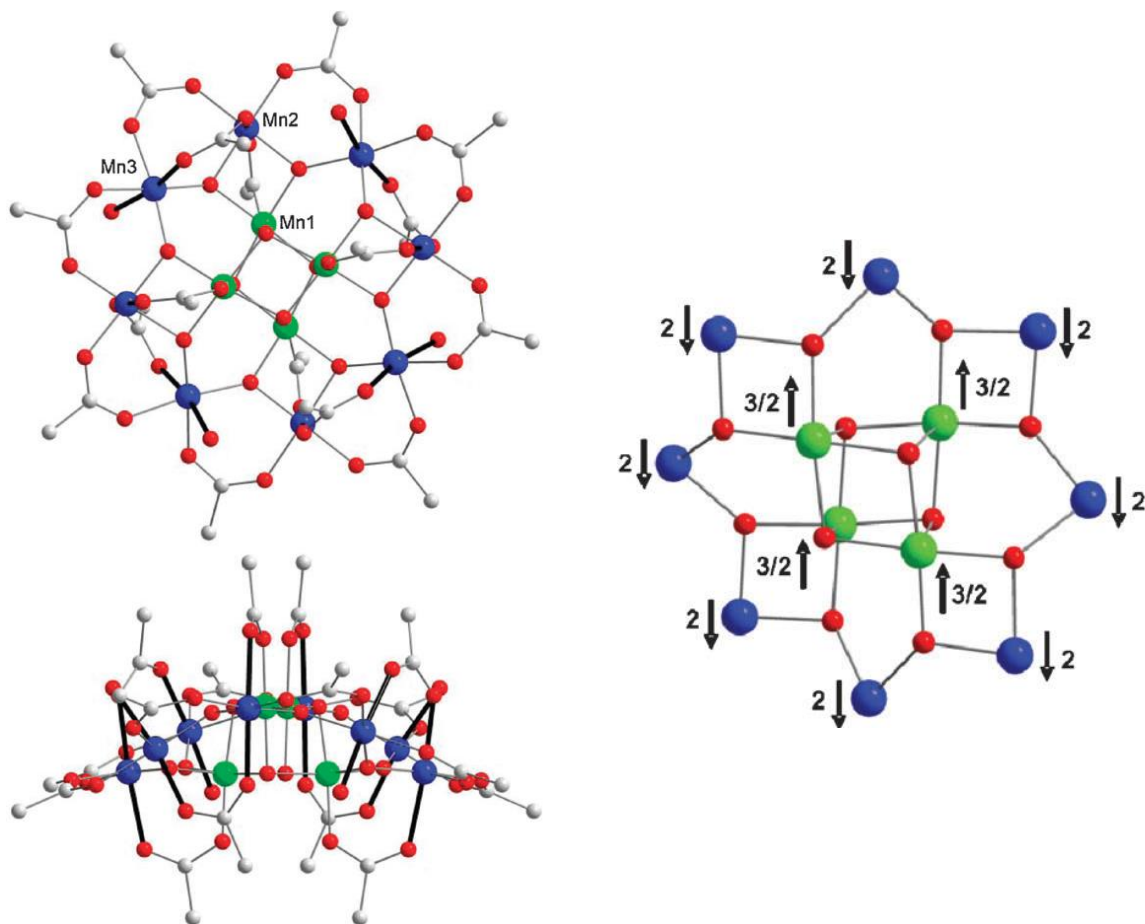
Το φαινόμενο του μονομοριακού μαγνητισμού παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 με το σύμπλοκο $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, το οποίο έκτοτε συντομογραφικά αναφέρεται ως Mn_{12}Ac . Από τότε, ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων που εμφανίζουν αντίστοιχη συμπεριφορά έχουν συντεθεί.¹¹ Η συντριπτική πλειονότητα αυτών αποτελούνται από σύμπλοκα συναρμογής των 3d μετάλλων μετάπτωσης και παρασκευάζονται με τη μέθοδο της αυτοσυναρμολόγησης (self assembly) στην οποία δεν προβλέπεται εξ αρχής η δομή του τελικού προϊόντος. Στην πλειονότητα τους, οι μαγνήτες μοναδικού μορίου διαθέτουν ιόντα μαγγανίου, κυρίως στην οξειδωτική κατάσταση Mn(III) , αλλά με την πάροδο των ετών, η αναζήτηση για νέα παραδείγματα τέτοιων ενώσεων έχει επεκταθεί και σε άλλα μέταλλα της 3^{ης} σειράς των στοιχείων μετάπτωσης, συμπεριλαμβανομένων, των σιδήρου, νικελίου, βαναδίου και κοβαλτίου. Μια σειρά από νέες προσεγγίσεις και συνθετικές μεθοδολογίες έχουν διερευνηθεί επιτυχώς και αναπτύχθηκαν με σκοπό την προετοιμασία SMMs με νέες και βελτιωμένες ιδιότητες.

Οι μαγνήτες μοναδιαίου μορίου (Single Molecule Magnets, SMMs) έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω των εφαρμογών που δυνητικά παρουσιάζουν σε διάφορα πεδία όπως μαγνητική τομογραφία,¹² συσκευές υψηλής

πυκνότητας για αποθήκευση πληροφοριών,¹³ κβαντικούς υπολογιστές¹⁴ και μαγνητική μοριακή ψύξη.

Το $Mn_{12}Ac$ είναι ένα δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο του Mn, μικτού σθένους, το οποίο περιέχει 8 ιόντα Mn(III), και 4 ιόντα Mn(IV).¹⁵ Το σύμπλοκο συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά από τον T.Lis το 1980, από οξικό μαγγάνιο και υπερμαγγανικό κάλιο σε οξικό οξύ. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου έδειξε την ύπαρξη ενός κεντρικού δομικού πυρήνα κυβανίου με τύπο $[Mn^{IV}_4(\mu_3-O)_4]^{8+}$, με 8 περιφερειακά ιόντα Mn(III) που ενώνονται όχι μόνο μεταξύ τους αλλά και με το κεντρικό κυβάνιο μέσω 8 μ_3-O^{2-} υποκαταστατών. Επιπλέον, υπάρχουν 16 γεφυρωτικοί ασετάτο υποκαταστάτες και τέσσερα τερματικά μόρια νερού (Εικόνα 4).

Έντεκα χρόνια αργότερα ο Caneschi, και η ερευνητική του ομάδα, ανακάλυψαν τις μαγνητικές ιδιότητες του συμπλόκου, βρήκαν σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S = 10$ (το οποίο δικαιολογείται θεωρώντας ότι όλα τα ιόντα Mn^{3+} είναι αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένα με όλα τα ιόντα Mn^{4+}) και σχέση μηδενικού πεδίου $D = -0.5cm^{-1}$.¹⁶ Το πιο σημαντικό που ανακάλυψαν ωστόσο ήταν ότι τα μόρια παρουσίαζαν εκτός φάσης σήματα τα οποία εξαρτώνται από την συχνότητα, χ'' , ανάλογα με αυτά που παρατηρούνται στους superparamagnets και στα spin glasses. Δύο χρόνια αργότερα μελετήθηκε η μαγνητική δισταθερότητα του $Mn_{12}Ac$ και για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν βρόγχοι υστέρησης μοριακής προέλευσης, ανοίγοντας το πεδίο της μαγνητικής αποθήκευσης δεδομένων σε μοριακό επίπεδο, και σηματοδότησε την απαρχή της εποχής των μαγνητών μοναδικού μορίου, (single molecule magnets, SMMs). Ο όρος SMM εισήχθη τρία χρόνια αργότερα, και περιγράφει όλα τα μόρια τα οποία μπορούν να διατηρήσουν την μαγνήτισή τους, αφού πρώτα έχουν μαγνητιστεί από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, και στη συνέχεια απομακρυνθούν από αυτό το πεδίο. Παρ' όλα αυτά, αν και δεν ήταν η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε αυτή η συμπεριφορά της μαγνήτισης σε μοριακό επίπεδο, ήταν η πρώτη φορά που συνέβη σε διακριτά μόρια και όχι σε περιοχές μαγνητικά προσανατολισμένων ή 'παγωμένων' σπιν.



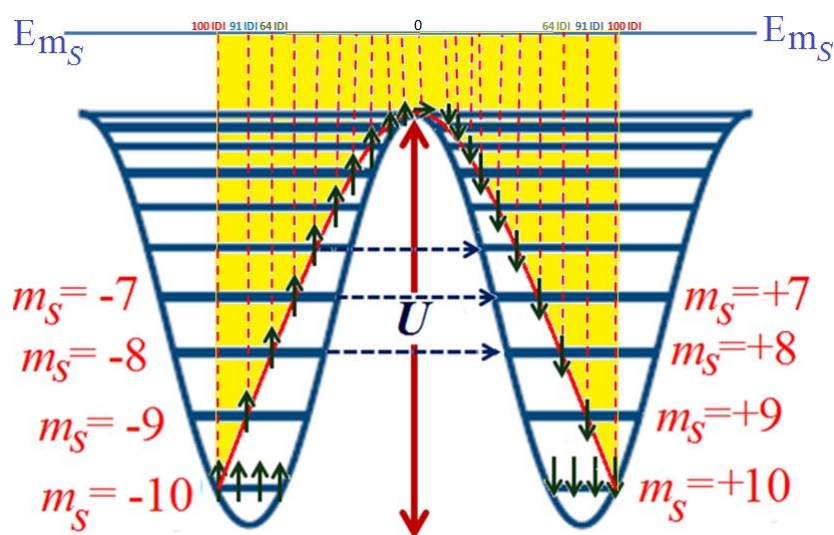
Εικόνα 4: Αριστερά η δομή του συμπλόκου $Mn_{12}OAc$, δεξιά, η διεύθυνση των σπιν στην θεμελιώδη κατάσταση του συμπλόκου.

Ο συνδυασμός μεγάλου σπιν θεμελιώδους κατάστασης, S , και αρνητικής σταθεράς σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS), D , είναι τα προαπαιτούμενα για κάθε μόριο, για να έχει αυτή τη συμπεριφορά, καθώς δημιουργείται ένα διπλό ενεργειακό φράγμα δυναμικού, για την αναστροφή της μαγνήτισης μέσω θερμικής αποδιέγερσης, (πάνω από το φράγμα), U . Το ύψος του πεδίου δίνεται από τον τύπο:

$$U = |D| \cdot S^2 \text{ και } U = |D| \cdot (S^2 - 1/4)$$

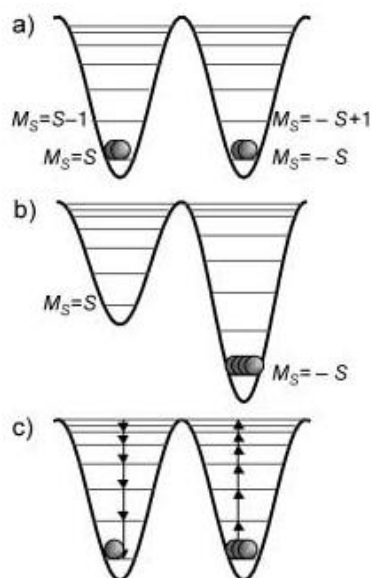
για ακέραιες και ημιακέραιες τιμές σπιν, S , της θεμελιώδους κατάστασης αντίστοιχα. Επιπλέον, στα SMMs έγινε για πρώτη φορά η πειραματική παρατήρηση του φαινομένου της κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης, (Quantum Tunneling Effect of the Magnetization, QTM) εμφανίζοντας ‘σκαλοπάτια’ στις καμπύλες μαγνήτισης (M) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου πεδίου (H), δηλαδή του βρόγχους υστέρησης του $Mn_{12}Ac$ κάτω από την θερμοκρασία παρεμπόδισης (blocking temperature), ~ 3 K (Εικόνα 8). Κατά το φαινόμενο αυτό, τα σπιν, καταφέρνουν να αναστρέψουν την μαγνήτιση, περνώντας διαμέσου του φρέατος δυναμικού από τη μια πλευρά στην

άλλη, και όχι πάνω από αυτό, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια U του φρέατος στην παρατηρούμενη τιμή U_{eff} (Εικόνα 5). Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του U_{eff} , τόσο πιο αργή είναι η χαλάρωση της μαγνήτισης, και ως εκ τούτου αυξάνονται οι πιθανότητες για τεχνολογικές εφαρμογές του SMM. Η συμβολή του QTM στην διαδικασία χαλάρωσης της μαγνήτισης, μπορεί να εκτιμηθεί από μετρήσεις M vs H σε μονοκρύσταλλο σε εξαιρετικά χαμηλή θερμοκρασία, όπου η θερμική απενεργοποίηση αποσβένει, και όποια χαλάρωση της μαγνήτισης πραγματοποιείται, οφείλεται πιθανότατα μόνο στο φαινόμενο QTM.

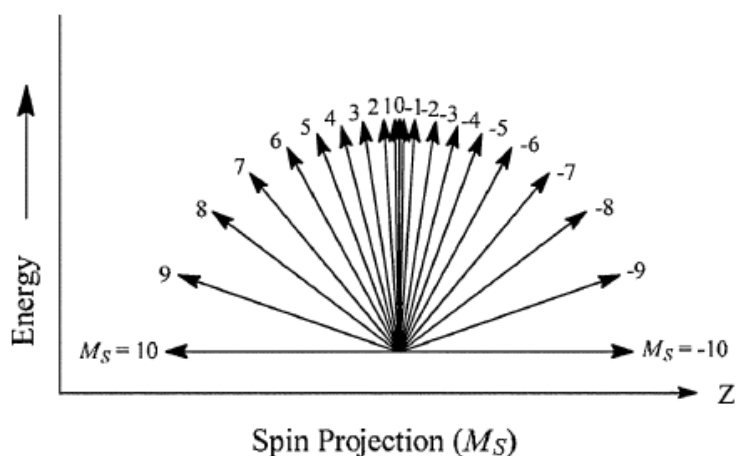


Εικόνα 5: Διάγραμμα διπλού φρέατος δυναμικού του συμπλόκου Mn_{12}Ac . Με κόκκινο χρώμα υποδεικνύεται η απομαγνήτιση λόγω θερμικής κίνησης, ενώ με διακεκκομένο μπλε βέλος η απομαγνήτιση μέσω του φαινομένου QTM.

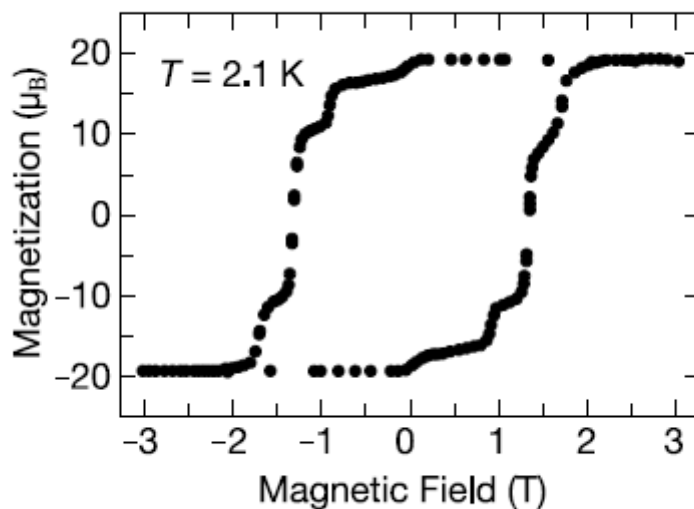
Τα ενεργειακά επίπεδα μπορούν να σχεδιαστούν όπως φαίνεται στην Εικόνα 6α. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, όλα τα ενεργειακά επίπεδα είναι εκφυλισμένα, εκτός από την κατάσταση $M_s = 0$. Εφόσον η παράμετρος D είναι αρνητική οι καταστάσεις $M_s = \pm S$ τοποθετούνται χαμηλότερα σε ενέργεια. Τα ενεργειακά επίπεδα με θετικό M_s τοποθετούνται στο ένα πηγάδι δυναμικού, ενώ αυτά με αρνητικό M_s τοποθετούνται στο άλλο (Εικόνα 6).¹⁷



Εικόνα 6: Ενεργειακά επίπεδα για κατάσταση σπιν S , με άξονα μαγνητικής ανισοτροπίας. Τα επίπεδα $+M_S$ εντοπίζονται στο αριστερό πηγάδι, ενώ τα $-M_S$ εντοπίζονται στο δεξί πηγάδι. α) σε μηδενικό πεδίο τα δύο πηγάδια δυναμικού είναι εξίσου κατειλημμένα, β) η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου εκλεκτικά συμπληρώνει το δεξί πηγάδι, γ) αφαιρώντας το μαγνητικό πεδίο πραγματοποιείται επιστροφή στην κατάσταση ισορροπίας μέσω μιας σειράς βημάτων.¹⁷



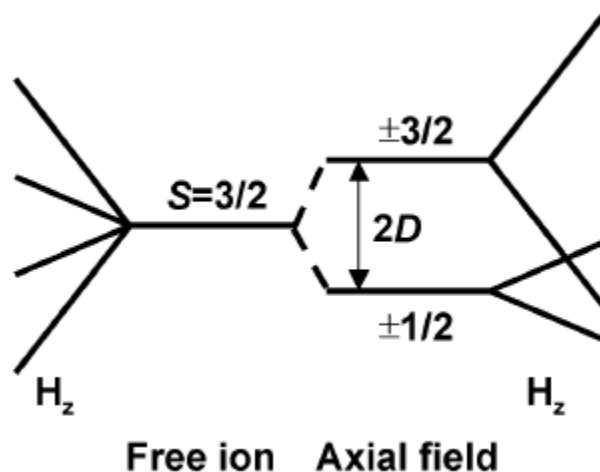
Εικόνα 7: Επιτρεπτές, κβαντισμένες διευθετήσεις (M_S καταστάσεις) του διανύσματος του σπιν ενός μορίου με $S = 10$ και αρνητική D , όπως το $Mn_{12}Ac$.¹⁸



Εικόνα 8: Βρόγχοι υστέρησης στο διάγραμμα μαγνήτισης ως προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο για το Mn12Ac. Τα δεδομένα καταγράφονται από μονοκρυστάλλο, με το μαγνητικό πεδίο να εφαρμόζεται κατά μήκος του τετραγωνικού άξονα κάθε μορίου Mn12Ac. Τα ευθύγραμμα τμήματα των ‘step’ αντιστοιχούν στις κρίσιμες τιμές του μαγνητικού πεδίου όπου εμφανίζεται QTM.¹⁰

Μαγνητική ανισοτροπία

Αν η θεμελιώδης κατάσταση έχει spin, $S \geq 1$, τότε μπορεί να συμβεί σχάση μηδενικού πεδίου (ZFS, zero-field splitting).¹⁹ Το ZFS προκύπτει από τη σύζευξη της θεμελιώδους κατάστασης με τις διεγερμένες καταστάσεις. Συχνά τα αποτελέσματα της σύζευξης σπιν-τροχιάς εμφανίζονται λόγω μείωσης της συμμετρίας, πχ από οκταεδρική γεωμετρία σε γεωμετρία με μικρότερη συμμετρία. Το ZFS είναι πολύ σημαντικό για τα SMM’s καθώς δημιουργεί ανισοτροπία. Η μέγιστη συνεισφορά στη μαγνητική ανισοτροπία του συμπλόκου στα SMM’s είναι το άθροισμα των τανυστών της ανισοτροπίας του κάθε μεταλλικού ιόντος. Η συνεισφορά των διπολικών αλληλεπιδράσεων και των αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής στην μαγνητική ανισοτροπία είναι συνήθως πολύ ασθενής.^{20, 21}



Εικόνα 9: Σχάση Zeeman μιας κατάστασης $S=3/2$, απουσία (αριστερά) και παρουσία (δεξιά) σχάσης μηδενικού πεδίου.

Στην Εικόνα 9, φαίνεται η επίδραση του ZFS σε μια κατάσταση με $S=3/2$. Απουσία ZFS, ο εκφυλισμός των M_S επιπέδων μπορεί να αρθεί με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.¹⁹ Αυτό είναι το φαινόμενο Zeeman πρώτης τάξης. Όμως, αν το κρυσταλλικό πεδίο είναι αξονικό, ο εκφυλισμός αίρεται μερικώς, πριν την εφαρμογή του μαγνητικού πεδίου και τα επίπεδα $M_S = \pm 1/2$ διαχωρίζονται από τα $M_S = \pm 3/2$ κατά $2D$, όπου D είναι η παράμετρος ZFS. Ο όρος ZFS χρησιμοποιείται, εφόσον ο διαχωρισμός υπάρχει σε απουσία μαγνητικού πεδίου. Στην εικόνα τα επίπεδα $M_S = \pm 1/2$ είναι χαμηλότερα σε ενέργεια και η παράμετρος D θετική. Αντιστρόφως, αν $D < 0$ τα επίπεδα $M_S = \pm 3/2$ είναι χαμηλότερα.

Το μέγεθος της παραμέτρου D εξαρτάται από το ιόν και τη σφαίρα συναρμογής του. Αυτό μπορεί να απεικονιστεί θεωρώντας δύο ιόντα με 4A_2 θεμελιώδεις όρους. Για οκταεδρικό Cr(III), για παράδειγμα, $S_i = 3/2$, η σταθερά SOC είναι μικρή και ως εκ τούτου οι τιμές της παραμέτρου D είναι επίσης μικρές. Από την άλλη τετραεδρικό Co(II), $S_i = 3/2$, έχει μεγαλύτερη τιμή σταθεράς SOC, άρα αυτά τα σύμπλοκα έχουν μεγαλύτερες τιμές D .

Αργή χαλάρωση της μαγνήτισης

Η πρώτη απόδειξη για αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, σε χαμηλή θερμοκρασία στα SMM's γενικά προέρχεται από μετρήσεις σε εναλλασσόμενο πεδίο (ac). Αυτές οι μετρήσεις χρησιμοποιούνται για να ερευνηθεί η δυναμική της επιδεκτικότητας ενός δείγματος, εφαρμόζοντας μαγνητικό πεδίο (εναλλασσόμενο). Η δυναμική της επιδεκτικότητας είναι μια περίπλοκη ποσότητα με πραγματικό και φανταστικό μέρος, τα οποία είναι εξαρτώμενα της γωνιακής συχνότητας, ($\omega=2\pi\nu$), του ac πεδίου. Η χαλάρωση της μαγνήτισης ενός SMM ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius για μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία, για να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα.²²

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$$

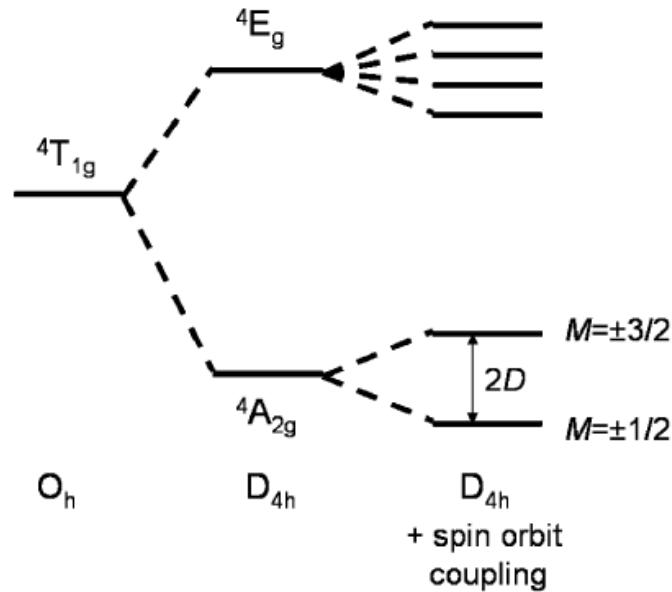
Ως εκ τούτου και η ενέργεια του φράγματος ($\Delta E/k_B$) και ο χρόνος χαλάρωσης (τ_0) μπορούν να προσδιοριστούν, από ένα απλό διάγραμμα $\{\ln(\tau)/1/T\}$. Τα SMMs παρουσιάζουν επίσης μαγνήτιση με βρόγχους υστέρησης, και αυτοί συχνά έχουν χαρακτηριστικά step λόγω του φαινομένου κβαντικής σήραγγος της μαγνήτισης (QTM), μέσω του ενεργειακού φράγματος.²⁰

Σε ισχυρό όριο ανταλλαγής ($|J| \gg |D|$), η ενέργεια για να προσανατολιστεί ξανά η μαγνήτιση στο φράγμα εξαρτάται από το S^2 και το D . Ως εκ τούτου, σε απλό επίπεδο, αυξάνοντας την θερμοκρασία παρεμπόδισης (blocking temperature) των SMM's, αυξάνεται η ενέργεια του φράγματος με αποτέλεσμα να αυξάνονται το S και το D . Παρ' όλα αυτά έχει σημειωθεί πρόσφατα ότι τα S και D συσχετίζονται και γι' αυτό αυξάνοντας το S δεν είναι τόσο αποτελεσματικό, όπως είχε θεωρηθεί αρχικά. Πιθανόν, πιο υποσχόμενες προσεγγίσεις επικεντρώνονται στο να αυξηθεί το D στο ισχυρό όριο ανταλλαγής ή να μετακινηθεί στο ασθενές όριο ανταλλαγής. Η δεύτερη προσέγγιση έχει κάποιους προφανείς υποψηφίους: ορισμένα λανθανίδια και το Co(II) .¹⁹

A4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ Co(II)

Η ερμηνεία των μαγνητικών δεδομένων που περιέχουν οκταεδρικά κέντρα Co(II) είναι συνήθως δύσκολη, λόγω τροχιακής συμβολής πρώτης τάξης, (δηλαδή σύζευξη σπιν-τροχιάς). Σε ένα οκταεδρικό πεδίο το ιόν Co(II) έχει μια ${}^4T_{1g}$ θεμελιώδη κατάσταση και περιμένουμε μαγνητική συμπεριφορά με $S_i = 3/2$ με μεγάλη τροχιακή συμβολή, σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 77K$). Η σύζευξη σπιν-τροχιάς πρώτης τάξης σχάζει την κατάσταση ${}^4T_{1g}$ σε τρία επίπεδα ($J = 5/2, J = 3/2, J=1/2$).²³ Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται πραγματοποιείται αποπληθυσμός των επιπέδων και η μαγνητική ροπή είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει συμπεριφορά Curie.

Γενικά, κέντρα Co(II) σε πραγματικά χημικά συστήματα, δεν παρουσιάζουν αυστηρά οκταεδρικό περιβάλλον. Η τοπική γεωμετρία σε κάθε κέντρο Co(II) παίζει σημαντικό ρόλο στις μαγνητικές ιδιότητες μοναδικού ιόντος.²⁴ Όταν πραγματοποιείται παραμόρφωση της οκταεδρικής γεωμετρίας, ο εκφυλισμός της κατάστασης ${}^4T_{1g}$ αυξάνεται. Για παράδειγμα, αν η παραμόρφωση είναι τετραγωνική η θεμελιώδης κατάσταση γίνεται η ${}^4A_{2g}$ με διεγερμένη κατάσταση την 4E_g . (Εικόνα 10). Όταν υποθέσουμε ότι υπάρχει σύζευξη σπιν-τροχιάς σε αυτά τα επίπεδα, σχηματίζονται 6 διπλέτες Kramer με θεμελιώδη κατάσταση $M = \pm 1/2$ και πρώτη διεγερμένη $M = \pm 3/2$. Όταν ο διαχωρισμός μεταξύ των ${}^4A_{2g}$ και 4E_g είναι αρκετά μεγάλος, μόνο οι δυο χαμηλότερες διπλέτες Kramer της κατάστασης ${}^4A_{2g}$ είναι πληθυσμιακά κατειλημμένες. Ο διαχωρισμός μεταξύ των $M_s = \pm 1/2$ (θεμελιώδης κατάσταση) και $M_s = \pm 3/2$ (πρώτη διεγερμένη κατάσταση) μπορεί να θεωρηθεί ως σχάση μηδενικού πεδίου της τετραπλής κατάστασης. Η τροχιακή στροφορμή έχει συμπεριληφθεί εν μέρει στο D. Επομένως το ZFS είναι πολύ μεγαλύτερο απ' ότι ενός μεταλλικού ιόντος με τετραπλή θεμελιώδη κατάσταση και χωρίς τροχιακή στροφορμή πρώτης τάξης, όπως στο Cr(III). Για εξαενταγμένο Co(II), οι τιμές της παραμέτρου D μπορεί να είναι πολύ μεγάλες, πλησιάζοντας τους 100 cm^{-1} . Η παράμετρος D για μοναδικό ιόν Co(II) σε τετραγωνικό περιβάλλον θα είναι θετική ($M_s = \pm 1/2$, χαμηλότερη σε ενέργεια). Ως εκ τούτου η διευθέτηση του αξονικού τανυστή της σχάσης μηδενικού πεδίου, του κάθε μετάλλου, σε μεγαλύτερο cluster είναι καθοριστική για την συνολική αρνητική ανισοτροπία.²²



Εικόνα 10: Το συνδυαστικό αποτέλεσμα τετραγωνικής παραμόρφωσης και της σύζευξης σπιν-τροχιάς, των ενεργειακών επιπέδων, των ιόντων Co(II) υψηλού σπίν.

Για την παροχή ποιοτικής προσέγγισης της μαγνητική συμπεριφορά των clusters του Co(II) σε χαμηλές θερμοκρασίες, πρέπει να πραγματοποιηθεί μια περαιτέρω προσέγγιση.¹⁹ Το μοναδικό επίπεδο που είναι κατειλημμένο, σε αυτές τις συνθήκες, θα είναι η χαμηλότερη ενεργειακά διπλέτα Kramer. Συνεπώς, είναι πιθανόν να περιγραφεί η συμπεριφορά του κέντρου Co(II), σε χαμηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας το αποτελεσματικό σπιν “S” = 1/2. Εδώ η τροχιακή στροφορμή πρώτης τάξης ενσωματώνεται στις κύριες αποτελεσματικές τιμές “g”, οι οποίες είναι ανισοτροπικές. Επέκταση αυτού του μοντέλου για την περιγραφή μικρών πολυπυρηνικών συστημάτων είναι συχνά πιθανή, όσο οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής Co(II)-Co(II) είναι μικρότερες από την σύζευξη σπιν-τροχιάς. Αυτή είναι η συνηθέστερη περίπτωση και ως εκ τούτου τα περισσότερα πολυπυρηνικά συστήματα Co(II), περιγράφονται καλύτερα όντας σε ασθενές όριο ανταλλαγής. Η σύζευξη ανταλλαγής μεταξύ των “S” = 1/2 είναι ανισοτροπική με συνιστώσες J_x , J_z , J_y . Το όριο Ising προσεγγίζεται όταν $J_z \neq 0$ και $J_x = J_y = 0$ το οποίο έχει καταλυτικό ρόλο στους μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας με Co(II).

Το ασθενές όριο ανταλλαγής παρουσιάζει μια διαφορετική κατάσταση στα περισσότερα SMM’s που βασίζονται σε ιόντα με μόνο σύζευξη σπιν-τροχιάς

δεύτερης τάξης (π.χ Mn(III)), όπου γενικά οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής είναι μεγαλύτερες από την επίδραση της μαγνητικής ανισοτροπίας. Μια επιπλέον συνέπεια της χρήσης Co(II) είναι ότι η εξίσωση που συσχετίζει το ύψος του ενεργειακού φράγματος με το S^2 και το D δεν είναι πλέον έγκυρη, καθώς το S δεν είναι καλός κβαντικός αριθμός για πολυπυρηνικά σύμπλοκα Co(II). Παρ' όλα αυτά είναι πιθανόν να βρεθεί πως γίνεται η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης στα SMM's του Co(II). Απαιτούνται δύο επίπεδα ($M = \pm X$) διαχωρισμένα από ένα ενεργειακό φράγμα, καθώς και καλά διαχωρισμένο από τις διεγερμένες καταστάσεις. Επιπλέον, όταν υπάρχει ισχυρό όριο ανταλλαγής, μπορεί να παρατηρηθεί QTM σε SMM's του Co(II). Στην πραγματικότητα αυτά τα SMM's, τα οποία έχουν παρουσιάσει QTM δείχνουν ότι η διαδικασία είναι πολύ πιο αποδοτική από SMM's που βασίζονται για παράδειγμα στο Mn(III).

A5. ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΩΝ

Σήμερα γίνεται παραδεκτό ότι στις σπάνιες γαίες συμπεριλαμβάνονται τα δεκατέσσερα στοιχεία από το Ce στο Lu καθώς επίσης μαζί και τα στοιχεία La, Sc και Y.²⁵ Για την αποφυγή οποιασδήποτε σύγχυσης επειδή πολλά από τα στοιχεία δεν είναι τόσο σπάνια χρησιμοποιήθηκε ο όρος **λανθανίδια** (lanthanide, lanthanon, και lanthanoid). Ακόμη και σήμερα δεν υπάρχει συμφωνία για την θέση του λανθανίου (La) επειδή ορισμένοι υποστηρίζουν ότι στην ομάδα ανήκουν τα στοιχεία από το La μέχρι το Lu και άλλοι από το Ce μέχρι το Lu. Γενικά, όμως, για τις λανθανίδες χρησιμοποιείται ο συμβολισμός Ln και αναφέρεται στα 14 στοιχεία από το Ce μέχρι το Lu. Εξάλλου το στοιχείο λανθάνιο δεν έχει κανένα ηλεκτρόνιο στο 4f τροχιακό και το λουτέτιο που είναι το τελευταίο μέλος της ομάδας έχει δεκατέσσερα ηλεκτρόνια, επειδή τόσα ηλεκτρόνια συνολικά μπορούν να δεχτούν τα επτά 4f τροχιακά.

Τα στοιχεία μπορεί να διαχωριστούν σε δύο ομάδες, στην **ομάδα του σερίου ή ελαφρές γαίες** (από το La στο Eu) και στην **ομάδα του υτρίου ή βαρύτερες γαίες** (από το Gd στο Lu και το Y).

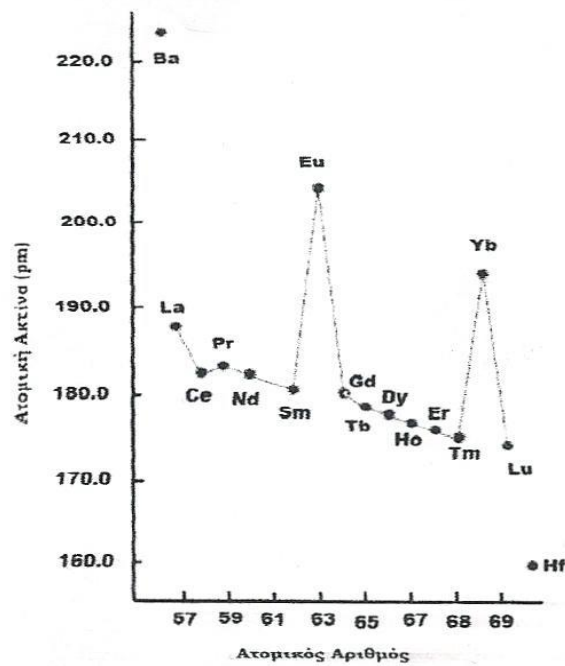
Ο λόγος που το Y συμπεριλαμβάνεται στις σπάνιες γαίες είναι το γεγονός ότι το Y έχει ακτίνα (ατομική, μεταλλική, ιοντική) πολύ κοντά σε αυτές του Er και του Ho, και όλη η γνωστή χημεία του, αφορά την τρισθενή κατάσταση. Ως εκ τούτου

προσομοιάζει με τα τελευταία λανθανίδια στην χημική τους συμπεριφορά και απαντάται μαζί τους στη φύση.

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν μια ιδιαίτερα σημαντική ομάδα μετάλλων με μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δεκαετίες τα μέταλλα αυτά βρίσκονται σε αυξανόμενη ζήτηση εξαιτίας της ευρείας χρήσης τους σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και ερευνητικών δραστηριοτήτων.

Τα λανθανίδια ονομάζονται ακόμη και εσωτερικά στοιχεία μετάπτωσης επειδή για την ανοικοδόμηση τους χρησιμοποιούνται εσωτερικά τροχιακά όπως είναι τα 4f, στα οποία «μεταπίπτουμε» αφού τοποθετηθούν ηλεκτρόνια και συμπληρωθούν τα εξωτερικά 6s τροχιακά.

Το γενικό τους όνομα λανθανίδια προέρχεται από το θεωρούμενο πρώτο μέλος της σειράς, το λανθάνιο.²⁶ Είναι γεγονός, ότι η ανομοιότητα του πρώτου και του δεύτερου στοιχείου των ομάδων των στοιχείων μετάπτωσης που αναφέρεται κυρίως στις χημικές τους ιδιότητες, οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στην αύξηση της ατομικής ακτίνας σε σχέση με σύγχρονη αύξηση του πυρηνικού φορτίου. Η ομοιότητα όμως του δεύτερου προς το τρίτο στοιχείο οφείλεται στην ονομαζόμενη **λανθανιδική συστολή**. Στα άτομα πολυηλεκτρονιακών στοιχείων, η μείωση στην ακτίνα που επέρχεται 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 τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται σε f ή τροχιακά άλλου είδους. Τούτο οφείλεται στο διαχυμένο 'ακτινικά' στο χώρο σχηματικό χαρακτήρα των f τροχιακών, και έτσι τα τροχιακά αυτά δεν παρέχουν την σφαιρική κάλυψη η οποία είναι και η πιο αποτελεσματική για την προστασία από το πυρηνικό φορτίο. Συνεπώς ηλεκτρόνια προστιθέμενα είτε σε επόμενα τροχιακά f είτε σε επόμενα τροχιακά d, αφού έχουν πληρωθεί όλα τα προηγούμενα f, η προστασία που δέχονται από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο από τα προϋπάρχοντα f ηλεκτρόνια είναι σχεδόν μηδαμινή, με αποτέλεσμα να επέρχεται συστολή του όλου ατόμου με βαθμιαίο τρόπο στη σειρά των λανθανιδίων (λόγω δυνάμεων Coulomb). Οι ατομικές ακτίνες συναρτήσει των ατομικών αριθμών των Ln δίνονται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Η σχέση ανάμεσα στην ατομική ακτίνα και τον ατομικό αριθμό των λανθανιδίων.

Όπως παρατηρούμε στις μεταλλικές ακτίνες των Eu και Yb υπάρχει μια ‘ανωμαλία’. Όπως διαπιστώνουμε από την ηλεκτρονιακή δομή τους έχουν ημισυμπληρωμένα και πλήρως συμπληρωμένα f τροχιακά, αντίστοιχα, και όχι ηλεκτρόνιο στα 5d τροχιακά όπως στο Gd για το Eu και στο Lu για το Yb. Ακόμα είναι γνωστό ότι το Eu και το Yb έχουν μόνο δύο ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ τα υπόλοιπα λανθανίδια έχουν τρία. Οι ανωμαλίες αυτές μπορεί να οφείλονται στην ιδιότυπη κατασκευή του μεταλλικού τους πλέγματος.

Επακόλουθο της παραπάνω ιδιοτυπίας, η οποία αντανακλά και στις ενέργειες ιοντισμού των διαφόρων βαθμίδων, δηλαδή στην πρώτη, δεύτερη κ.λ.π. είναι, ότι τα βαρέα στοιχεία μετάπτωσης δείχνουν τέτοιες ιδιότητες ώστε να συμβαίνουν τα εξής χαρακτηριστικά γεγονότα:

1. Σχηματισμός σταθερών ενώσεων κατ’ εξοχή στις ανώτερες οξειδωτικές βαθμίδες.
2. Μεγάλη τάση για σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων.

Οι υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις είναι πολύ σταθερές στα βαρέα στοιχεία μεταπτώσεως. Τούτο οφείλεται στο ότι ο ιοντισμός των s ηλεκτρονίων τόσο των ελαφρών όσο και των βαρέων στοιχείων μεταπτώσεως γίνεται σχετικά εύκολα και

στις ίδιες περίπου τιμές ενέργειες ιοντισμού. Ο ιοντισμός όμως των d ηλεκτρονίων που αναφέρεται στις ενέργειες ιοντισμού τρίτη, τέταρτη, πέμπτη κ.λ.π. είναι δυσκολότερος στα ελαφρά στοιχεία μεταπτώσεως παρά στα βαρέα.

Όλα τα λανθανίδια χαρακτηρίζονται από την οξειδωτική κατάσταση +3 που είναι αποτέλεσμα του ιοντισμού των δύο 6s ηλεκτρονίων και ενός 5d ηλεκτρονίου, εφ' όσον υπάρχει ή ενός από τα 4f ηλεκτρόνια. Εκτός από την κοινή οξειδωτική κατάσταση +3 παρουσιάζονται και άλλες δύο οξειδωτικές καταστάσεις, που εξηγούνται σύμφωνα με την αρχή της σταθερότητας των τελείως συμπληρωμένων, ημισυμπληρωμένων και τελείως κενών υποστοιβάδων. Έτσι το ιόν Ce(IV) είναι σταθερό λόγω των τελείως κενών f τροχιακών, το ιόν Eu(II) και το ιόν Tb(IV) λόγω ημισυμπληρωμένης f υποστοιβάδας και το Yb(II) λόγω τελείως συμπληρωμένων f τροχιακών. Εκτός από την οξειδωτική κατάσταση +3 που έχει αυξημένη σταθερότητα σε όλα τα λανθανίδια, το ίδιο σταθερές είναι οι οξειδωτικές καταστάσεις +4 για το Ce και +2 για το Eu. Όλες οι άλλες οξειδωτικές καταστάσεις όπως η +4 στα Pr(IV), Tb(IV), Ho(IV), +2 στα Sm(II), Tm(II) και Yb(II), Nd(II) είναι πολύ ασταθείς στα υδατικά διαλύματα.

Είναι γεγονός ότι οι ενέργειες ιοντισμού για να παραχθεί η +3 οξειδωτική κατάσταση είναι αρκετά υψηλές, εντούτοις η οξειδωτική αυτή κατάσταση εύκολα λαμβάνεται στα λανθανίδια και είναι σταθερή διότι όπως προκύπτει από τον κύκλο Born-Haber οι υψηλές ενέργειες και οι μεγάλες ενέργειες εφυδάτωσης των λανθανιδίων συντείνουν στο γεγονός αυτό. Η οξειδωτική κατάσταση +3 είναι η μόνη σταθερή στα λανθανίδια σε υδατικά διαλύματα. Τα ιόντα που αντιστοιχούν στην οξειδωτική αυτή κατάσταση είναι καθαρά τρισθενή ιόντα και παρίστανται ως Ln^{3+} (όπου Ln=λανθανίδιο), οι δε ενώσεις που σχηματίζουν τα ιόντα αυτά θεωρούνται ιοντικές.

Οι ενώσεις των λανθανιδών με μονήρη ηλεκτρόνια είναι χρωματισμένες και παραμαγνητικές. 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 τροχιακά, όπως τα 5s και 5p. Για τον λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια f δεν υφίστανται παρενοχλήσεις από τις δονήσεις των δεσμών του περιφερειακού υποκαταστάτη με το μέταλλο. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι ότι οι ταινίες απορρόφησης που δίνουν κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τα κατιόντα των λανθανιδίων είναι πολύ στενές και οξείες στο φάσμα απορροφήσεως των. Οι ταινίες αυτές στα λανθανίδια είναι κατά το 1/10 στενότερες

από τις αντίστοιχες ταινίες απορρόφησης των στοιχείων μετάπτωσης. Χαρακτηριστικό επίσης του φάσματος απορρόφησης των λανθανιδίων είναι η ύπαρξη πάρα πολλών ταινιών απορρόφησης.

Σε αντίθεση με τα μεταβατικά στοιχεία ο αριθμός συναρμογής 6 δεν είναι συνήθης και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων επιπλέον μόρια διαλύτη συναρμόζονται στο μέταλλο, και έτσι αυξάνεται ο πραγματικός αριθμός συναρμογής σε 7, 8 ή 9. Οι πιο συνήθεις αριθμοί συναρμογής είναι 7 ή 8 ή 9 που δίνουν και μεγάλη ποικιλία στερεοχημικών δομών. Αριθμοί συναρμογής 10 και 12 επιτυγχάνονται με τα μεγαλύτερα (ελαφρότερα) λανθανίδια και μικρούς διδότες (χηλικούς) ligands όπως τα NO_3^- και SO_4^{2-} .

Πίνακας 1: Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των λανθανιδίων και των πιο κοινών οξειδωτικών τους καταστάσεων.

Όνομα στοιχείου	Σύμβολο	Z	Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ακτίνα/pm Ln Ln ³⁺	
Λανθάνιο	La	57	[Xe]4f ⁰ 6s ² 5d ¹	[Xe]5d ¹	[Xe]4f ⁰		188	116
Σέριο	Ce	58	[Xe]4f ¹ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	[Xe]4f ⁰	183	114
Πρασεοδύμιο	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ³	[Xe]4f ²	[Xe]4f ¹	182	113
Νεοδύμιο	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ⁴	[Xe]4f ³		181	111
Προμήθιο	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁴		181	109
Σαμάριο	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁶	[Xe]4f ⁵		180	108
Ευρώπιο	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁶		199	107
Γαδολίνιο	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁷	180	105
Τέρβιο	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁹	[Xe]4f ⁸	[Xe]4f ⁸	178	104
Δυσπρόσιο	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	[Xe]4f ⁹		177	103
Όλμιο	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹¹	[Xe]4f ¹⁰		176	102
Έρβιο	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹²	[Xe]4f ¹¹		175	100
Θούλιο	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹³	[Xe]4f ¹²		174	99
Υττέρβιο	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	[Xe]4f ¹³		194	99
Λουτέτσιο	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴		173	98

Μαγνητικές ιδιότητες των λανθανιδίων

Στις μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των λανθανιδίων υπάρχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα μέταλλα του τομέα d. Αυτό συμβαίνει επειδή τα 4f ηλεκτρόνια είναι πολύ καλά προασπισμένα (όχι όμως ολοκληρωτικά) από τα εξωτερικά πεδία, λόγω των υπεράνω υποστοιβάδων $5s^2$ και $5p^6$. Παρ' όλα αυτά οι καταστάσεις που προκύπτουν από τις διάφορες διαμορφώσεις $4f^n$ τείνουν να παραμείνουν σχεδόν αμετάβλητες για δεδομένο ιόν.²⁷

Οι καταστάσεις των διαμορφώσεων $4f^n$ μπορούν να εξαχθούν από μια χρήσιμη προσέγγιση, την σύζευξη Russell-Saunders. Επιπρόσθετα, οι σταθερές σύζευξης σπιντροχιάς είναι αρκετά υψηλές (της τάξης των 1000cm^{-1}). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, με μόνο κάποιες λίγες εξαιρέσεις, τα ιόντα των λανθανιδίων να έχουν θεμελιώδεις καταστάσεις με καλώς καθορισμένες τιμές της ολικής γωνιακής στροφορμής, J, με την ακριβώς χαμηλότερη J κατάσταση σε πολύ μεγαλύτερες ενέργειες ($kT \approx 200\text{cm}^{-1}$), οι οποίες είναι πρακτικώς μη κατειλημμένες.

Έτσι, η μαγνητική επιδεκτικότητα και οι μαγνητικές ροπές πρέπει να δοθούν ευθέως μέσω εξισώσεων αναλογιζόμενοι μόνο την καλώς καθορισμένη κατάσταση J, και πραγματικά τέτοιοι υπολογισμοί δίνουν αποτελέσματα τα οποία είναι, με μόνο δύο εξαιρέσεις, σε εξαιρετική συμφωνία με τις πειραματικές τιμές. Για το Sm^{3+} και το Eu^{3+} , φαίνεται ότι η πρώτη διεγερμένη κατάσταση J είναι επαρκώς κοντά στην θεμελιώδη κατάσταση J (στην περίπτωση του Eu^{3+} και η δεύτερη και τρίτη διεγερμένη κατάσταση) για να είναι αισθητά κατειλημμένη σε θερμοκρασίες δωματίου. Εφόσον αυτές οι διεγερμένες καταστάσεις έχουν υψηλότερες τιμές J από την θεμελιώδη κατάσταση, οι πραγματικές μαγνητικές ροπές είναι υψηλότερες από τις υπολογιζόμενες θεωρώντας κατειλημμένες μόνο τις θεμελιώδεις καταστάσεις.

Πρέπει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι η μαγνητική συμπεριφορά που βασίζεται στις τιμές J είναι ποιοτικά διαφορετική από αυτή που εξαρτάται από τις τιμές S, η οποία είναι η συμπεριφορά μόνο των σπιν, και παρέχει πολύ καλή προσέγγιση για πολλά στοιχεία του τομέα d. Μόνο για τις περιπτώσεις f^0 , f^7 , και f^{14} όπου δεν υπάρχει τροχιακή στροφορμή ($J=S$) μπορούμε να εργαστούμε λαμβάνοντας υπ' όψιν το σπιν. Για τα λανθανίδια, τα εξωτερικά πεδία, δεν σχάζουν αισθητά τους όρους των ελεύθερων ιόντων, ούτε αποσβένουν την τροχιακή στροφορμή.

Επειδή τα τροχιακά f είναι πολύ καλά θωρακισμένα από τα περιβάλλοντα ιόντα, οι διάφορες καταστάσεις που προκύπτουν από τις f^n διαμορφώσεις, σχάζονται από τα

πεδία των υποκαταστατών μόνο κατά $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ (λόγω φαινομένου Stark, τα επίπεδα που προκύπτουν ονομάζονται υποεπίπεδα Stark). Έτσι, όταν συμβαίνουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, (οι οποίες ονομάζονται f-f μεταπτώσεις), από μια κατάσταση J μιας f^n διαμόρφωσης σε μια άλλη κατάσταση J της ίδιας διαμόρφωσης, οι κορυφές απορρόφησης είναι έντονα οξείες.

Λανθανίδια και μοριακός μαγνητισμός

Τα στοιχεία των λανθανιδίων εμπλέκονται στο πεδίο του μοριακού μαγνητισμού μέσω ορισμένων χαρακτηριστικών που διαθέτουν.²⁸ Ανεξάρτητα από το είδος των μετάλλων, οι δύο αυστηρές προϋποθέσεις για να αποτελέσει ένα μόριο μαγνήτη μοναδικού μορίου είναι ότι, η θεμελιώδης κατάσταση πρέπει να είναι δισταθερή, καθώς επίσης απαιτείται και η ύπαρξη μεγάλης μαγνητικής ανισοτροπίας. Για ιόντα λανθανιδίων με φασματοσκοπικούς όρους θεμελιώδους κατάστασης διάφορους των 1S_0 και $^8S_{7/2}$, η τροχιακή συνεισφορά στην μαγνητική ροπή είναι μεγάλη, και η επιρροή του πεδίου των υποκαταστατών στα σύμπλοκα μπορεί να θεωρηθεί ως μια μικρή αλλά σημαντική διατάραξη. Σε αντίθεση με τα 3d μέταλλα μετάπτωσης, η σύζευξη σπιν-τροχιάς, στα σύμπλοκα των λανθανιδίων, εξαρτάται από το πεδίο των υποκαταστατών, επομένως υπάρχει μεγάλη διαφορά στην φύση της θεμελιώδους κατάστασης. Για SMMs που διαθέτουν μέταλλα μετάπτωσης, το συνολικό σπιν, S, και οι προκύπτουσες $[2S+1] m_s$ καταστάσεις, οδηγούν σε δισταθερότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Όμως στην περίπτωση των SMMs που βασίζονται σε λανθανίδια, η δισταθερότητα της θεμελιώδους κατάστασης προκύπτει από τις $[2J+1] m_J$ μικροκαταστάσεις, εντός του φασματοσκοπικού όρου $^{2s+1}L_J$, λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη απλά στον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων αποκτούμε μικρή εικόνα για τις μαγνητικές ιδιότητες των ιόντων των λανθανιδίων.

Μια επιπλέον ιδιότητα (αν και όχι αυστηρή προϋπόθεση) των μεταλλικών ιόντων στα SMMs που περιέχουν λανθανίδια είναι ότι η θεμελιώδης κατάσταση πρέπει να έχει μεγάλη τιμή m_J , το οποίο προσδίδει αξιόλογη μαγνητική ροπή.

Για τους λόγους που συζητήθηκαν παραπάνω, τα ιόντα λανθανιδίων που χρησιμοποιούνται συχνότερα στους SMMs είναι τα Tb(III), Dy(III), Er(III), και Ho(III). Εξαιτίας της ισχυρής γωνιακής εξάρτησης των 4f τροχιακών, οι

ηλεκτρονιακές δομές των Tb(III) και Dy(III) διαθέτουν μεγάλη και ουσιαστική μαγνητική ανισοτροπία. Στην πλειοψηφία τους τα SMMs των λανθανιδίων, περιέχουν είτε Tb(III) είτε Dy(III), ενώ υπάρχουν και μερικά γνωστά SMMs με Er(III) ή Ho(III), αλλά γενικά είναι λιγότερο κοινά. Πρέπει να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα που τα Dy-SMMs είναι κατά πολύ περισσότερα από τα Tb-SMMs, τα τελευταία παρέχουν μερικές από τις υψηλότερες τιμές U_{eff} που έχουν αναφερθεί. Αυτή η τάση μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ιόντων. Τα Dy-SMMs έχουν μεγάλες τιμές U_{eff} , επειδή τα ιόντα Dy(III) παρέχουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (m_J) είναι συνήθως μεγάλο. Τα Dy-SMMs είναι επίσης τα πιο πολυάριθμα, επειδή τα Dy(III) είναι ιόντα Kramer (διαθέτουν περιττό αριθμό f ηλεκτρονίων), το οποίο έχει ως επακόλουθο, η θεμελιώδης κατάσταση να είναι πάντα δισταθερή ανεξάρτητα από την συμμετρία του πεδίου των υποκαταστατών. Μερικά Tb-SMMs διαθέτουν πολύ μεγάλες τιμές U_{eff} , επειδή τα ιόντα Tb(III) μπορούν να έχουν μεγαλύτερη μαγνητική ανισοτροπία και μεγαλύτερα Δm_J ενεργειακά κενά, απ' ό,τι τα ιόντα Dy(III). Ωστόσο, δεν είναι τόσα πολλά στον αριθμό επειδή τα Tb(III) δεν είναι ιόντα Kramer, που σημαίνει ότι είναι δισταθερά μόνο όταν το πεδίο των υποκαταστατών έχει αξονική συμμετρία.

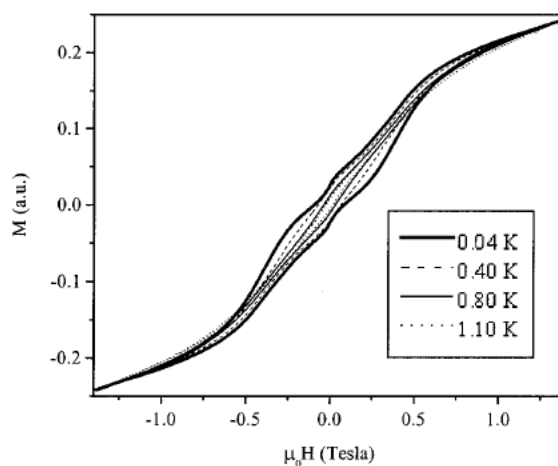
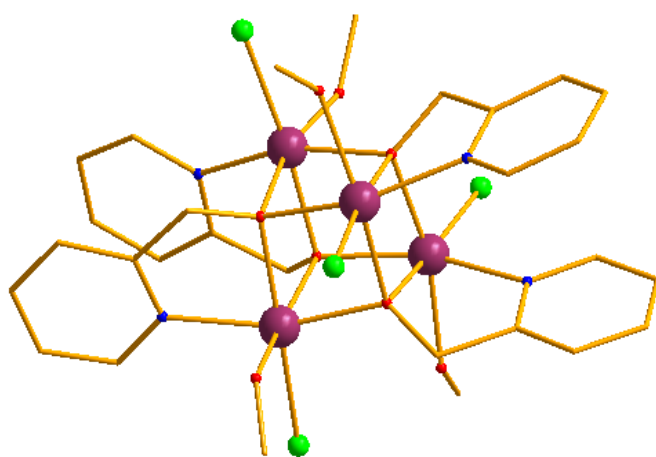
Α6. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΩΝ ΜΟΝΑΔΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΤΟ Co(II)

Το πρώτο SMM του κοβαλτίου αναφέρθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία το 2002, και από τότε έχει βρεθεί στο επίκεντρο πολλών ερευνητικών ομάδων, παρά το γεγονός ότι η θεωρητική επεξεργασία των μαγνητικών δεδομένων για οκταεδρικά ιόντα Co^{II} είναι δύσκολη και περίπλοκη.¹⁶ Ο λόγος για το τελευταίο είναι ότι τα οκταεδρικά ιόντα Co^{II} έχουν την θεμελιώδη κατάσταση $^4T_{1g}$ η οποία σχάζεται σε μια διπλέτα θεμελιώδη κατάσταση, σε χαμηλή θερμοκρασία, όταν υπάρχει παραμορφωμένο περιβάλλον, λόγω σύζευξης σπιν-τροχιάς. Επιπλέον το Co(II) είναι εξαιρετικά ανισοτροπικό και η μαγνητική αλληλεπίδραση σε τέτοια συστήματα διατάσσεται, κυρίως, από τον προσανατολισμό των τοπικών μαγνητικών ροπών. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι τα ιόντα Co(II) σε συστήματα με οκταεδρική

συμμετρία, μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ψευδο « $S_{\text{eff}} = 1/2$ » συστήματα, σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της σχάσης των Kramer doublets.

$[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$ Το πρώτο SMM βασισμένο στο Co^{II} .

Το πρώτο παράδειγμα SMM του κοβαλτίου δημοσιεύθηκε το 2002, και ήταν το τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$ όπου hmp^- είναι το ανιόν της υδοξυμέθυλπυριδίνης.²⁹ Το σύμπλοκο συντέθηκε από την αντίδραση $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με Hhmp σε MeOH παρουσία μεθοξυδίου του νατρίου (MeONa). Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τέσσερα ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ και τέσσερα οξυγόνα από τις ομάδες αλκοξυδίου (RO^-) των αποπρωτονομένων υποκατακαστατών και το μόριο υιοθετεί γεωμετρία κυβανίου. Όλα τα κέντρα $\text{Co}(\text{II})$ είναι εξαενταγμένα με σφαίρα συναρμογής O_4NCl , και αποκτούν οκταεδρική γεωμετρία (Εικόνα 12).



Εικόνα 12: Αριστερά η δομή του συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$, δεξιά, βρόγχοι υστέρησης για το σύμπλοκο.

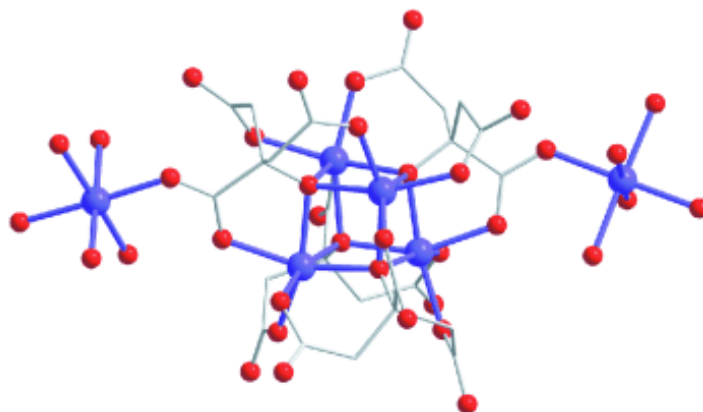
Κάνοντας προσομοίωση των δεδομένων από τις μετρήσεις μαγνήτισης βρέθηκε σπιν θεμελιώδους κατάστασης $S = 6$ και η παράμετρος σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS), $D = -2.79 \text{ cm}^{-1}$. Για να αποδειχθεί ότι το σύμπλοκο παρουσιάζει ιδιότητες SMM, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των βρόγχων υστέρησης σε μονοκρύσταλλο, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης του μαγνητικού

πεδίου, σε micro-SQUID. Το σύμπλοκο εμφανίζει θερμοκρασιακά εξαρτούμενους βρόγχους υστέρησης σε θερμοκρασία μικρότερη των 1.2 K και αυτό υποδηλώνει ότι το σύμπλοκο διαθέτει σημαντικά αρνητική μαγνητική ανισοτροπία, όπως αναμένεται για ένα SMM (εικόνα 12). Οι βρόγχοι υστέρησης εξαρτώνται ασθενώς από τον ρυθμό σάρωσης του πεδίου το οποίο δηλώνει ότι το QTM εμποδίζεται από ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.¹⁶

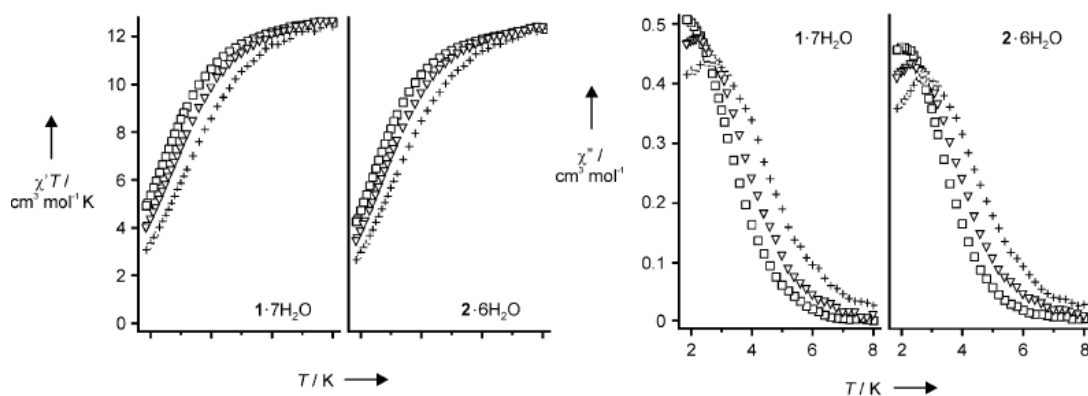
$(\text{NMe}_4)_3\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$

Το δεύτερο SMM του κοβαλτίου αναφέρθηκε το 2003 από την ερευνητική ομάδα του M. Murrie.³⁰ Αργή διάχυση αιθανόλης σε ουδέτερο υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) και κιτρικά ιόντα, παρουσία βάσης NMe_4^+ και ιόντων Na^+ (από Na_2SO_4), απέδωσε το σύμπλοκο $(\text{NMe}_4)_3\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ (Εικόνα 13). Η δομή του συμπλόκου αποκάλυψε ένα εξαπυρηνικό cluster βασιζόμενο σε ένα πυρήνα κυβανίου $\{\text{Co}_4\text{O}_4\}$, όπου κάθε οξυγόνο παρέχεται από μια ομάδα αλκοξυδίου του τριδοντικού κιτρικού ανιόντος. Τα τέσσερα ιόντα κιτρικού είναι πλήρως αποπρωτονιομένα. Οι τρεις καρβοξυλάτο ομάδες του κάθε υποκαταστάτη επιστεγάζουν τα κέντρα $\text{Co}(\text{II})$, τα οποία γεφυρώνονται από τις ομάδες αλκοξυδίου. Κάθε ιόν $\text{Co}(\text{II})$ εντός του πυρήνα κυβανίου είναι εξαενταγμένο, και παρουσιάζει στρεβλωμένη πρισματική τριγωνική γεωμετρία. Δύο από τους υποκαταστάτες (cit^{4-}) συνδέονται ο καθένας σε ένα ακόμα οκταεδρικό κέντρο $\text{Co}(\text{II})$, μέσω syn, anti καρβοξυλάτο ομάδων. Επειδή είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί ποσοτική ανάλυση των μαγνητικών δεδομένων που προέρχονται από πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων του $\text{Co}(\text{II})$, λόγω SOC, το κάθε κέντρο $\text{Co}(\text{II})$ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα με $S_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ και ανισοτροπική τιμή g. Χρησιμοποιώντας αυτή την προσέγγιση, βρέθηκε για το σύμπλοκο $\{\text{Co}_6\}$ ότι η συνολική τιμή spin της θεμελιώδους κατάστασης είναι, $S^{\text{cluster}} = 3$ και η μέση τιμή $g > 3$. Από τις μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε εναλλασσόμενο πεδίο (ac), παρατηρήθηκαν εκτός φάσης σήματα εξαρτώμενα από την συχνότητα σε εύρος θερμοκρασιών 1.8 – 3 K (Εικόνα 14). Από τον νόμο Arrhenius βρέθηκε ότι η ενέργεια του φράγματος για την αναστροφή της μαγνήτισης είναι $U_{\text{eff}} = 26$ K, και ο προεκθετικός παράγοντας $\tau_0 = 8.2 \times 10^{-9}$ sec. Η ίδια αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία ιόντων Na^+ και λήφθηκε το σύμπλοκο $(\text{NMe}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ το οποίο πιστοποιήθηκε μέσω

φασματοσκοπίας IR και στοιχειακής ανάλυσης, καθώς οι κρύσταλλοι βρέθηκαν ακατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο. Για το παραπάνω σύμπλοκο βρέθηκε ότι παρουσιάζει ιδιότητες μαγνήτη μοναδικού μορίου όπως και το ανάλογο του με Na^+ , με $U_{\text{eff}} = 32 \text{ K}$ και προεκθετικό παράγοντα $\tau_0 = 2.1 \times 10^{-9} \text{ sec.}^{16}$



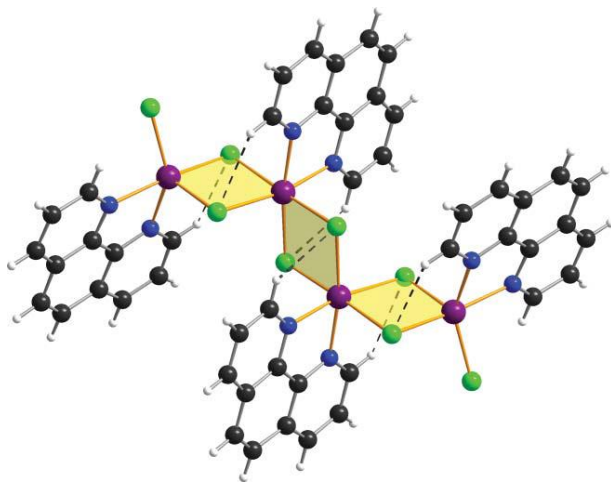
Εικόνα 13: Η εσωτερική σφαίρα συναρμογής $[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4-}$ του συμπλόκου $(\text{NMe}_4)_3\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$.



Εικόνα 14: Αριστερά: Τα εντός φάσης σήματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες για τα σύμπλοκα $(\text{NMe}_4)_3\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ και $(\text{NMe}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα. Δεξιά: Τα εκτός φάσης σήματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες για τα σύμπλοκα $(\text{NMe}_4)_3\text{Na}[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ και $(\text{NMe}_4)_4[\text{Co}^{\text{II}}_6(\text{cit})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα.

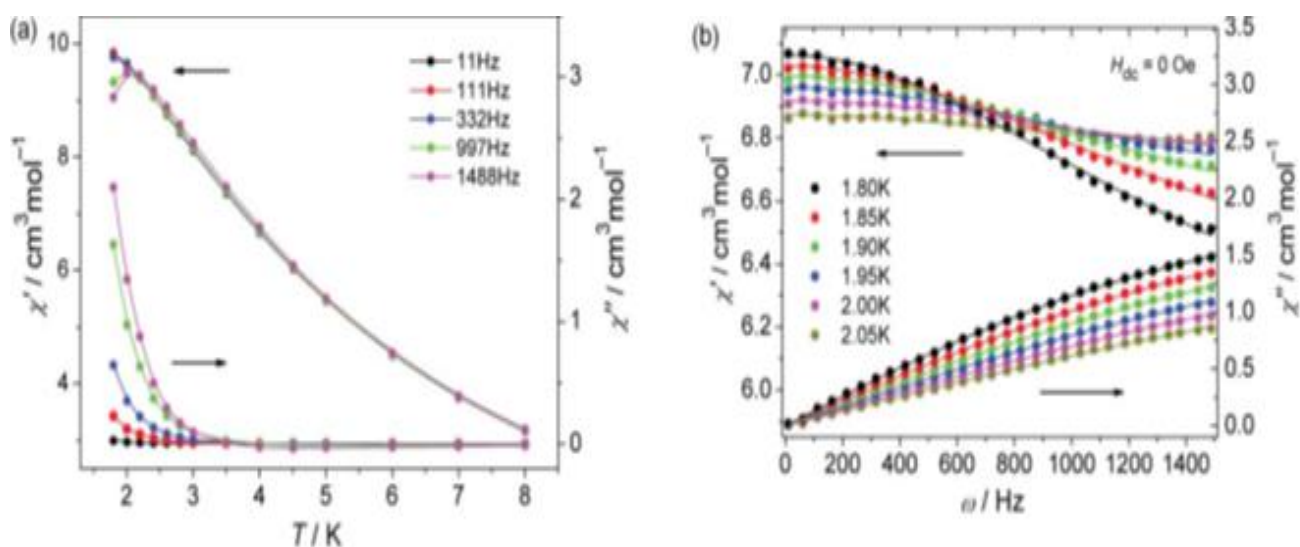
$[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{phen})_4\text{Cl}_8]$ Το πρώτο γραμμικό SMM του Co^{II} .

Το σύμπλοκο $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{phen})_4\text{Cl}_8]$ (Εικόνα 15) είναι το πρώτο παράδειγμα μαγνήτη μοναδικού μορίου του κοβαλτίου με γραμμικό πυρήνα και δημοσιεύτηκε το 2010.³¹ Το σύμπλοκο προκύπτει από την αντίδραση $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του υποκαταστάτη phen (= 1,10-φαινανθρολίνη) σε διαλύτη EtOH υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Με την μέθοδο της περίθλασης ακτινών X σε δείγμα μονοκρυστάλλου, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο παρουσιάζει έναν πυρήνα Co_4 με διευθέτηση zig – zag, και πρακτικά σχηματίζονται επίπεδα της μορφής $\{\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}\}$. Τα δύο κεντρικά ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ υιοθετούν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία και η σφαίρα συναρμογής τους είναι N_2Cl_4 . Οι 2 δότες αζώτου προέρχονται από έναν χηλικό υποκαταστάτη phen, ενώ τα ιόντα Cl^- είναι γεφυρωτικά. Τα δύο εξωτερικά ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ είναι πενταενταγμένα, με 2 δότες αζώτου από έναν χηλικό υποκαταστάτη phen, ένα τερματικό ιόν Cl^- , καθώς και 2 γεφυρωτικά ιόντα Cl^- . Η σφαίρα συναρμογής τους είναι N_2Cl_3 . Η γεωμετρία των εξωτερικών ιόντων $\text{Co}(\text{II})$ είναι ενδιάμεση μεταξύ πυραμιδικής και τριγωνικής διπυραμιδικής ($\tau = 0.41$). Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι, τα τερματικά ιόντα Cl^- δεν συναρμόζονται περαιτέρω ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ για να επεκταθεί η δομή σε μια άπειρη αλυσίδα $\{\text{Co}_2\text{Cl}_2\}$, κάτω από τις θερμοδυναμικά ελεγχόμενες συνθήκες που πραγματοποιείται η αντίδραση.



Εικόνα 15: Δομή του συμπλόκου $[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{phen})_4\text{Cl}_8]$, δίνοντας έμφαση στα 3 επίπεδα $\{\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2\text{Co}\}$. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδεικνύουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου $\text{C-H} \cdots \text{Cl}$. Co^{II} = μωβ, Cl^- = πράσινο.

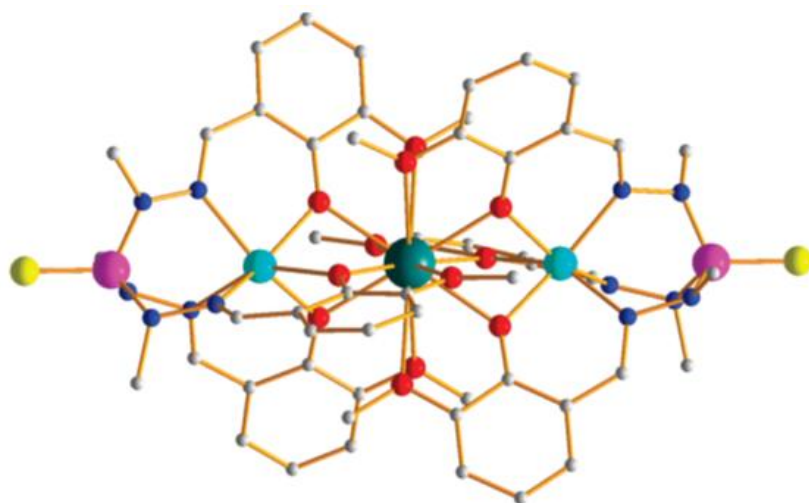
Μετρήσεις μαγνήτισης σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 4\text{K}$) απέδειξαν την ύπαρξη θεμελιώδους κατάστασης με υψηλό J , επιβεβαιώνοντας τη μαγνητική ανισοτροπία του συμπλόκου. Η αργή χαλάρωση τα μαγνήτισης, χαρακτηριστική για SMMs που διαθέτουν φράγμα δυναμικού για αναστροφή των σπιν, είναι εμφανής από τα μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 3K τα εντός φάσης και εκτός φάσης σήματα διαχωρίζονται με αύξηση της συχνότητας, ν , του εναλλασσόμενου πεδίου. Ωστόσο, λόγω της απουσίας πλήρως σχηματισμένων κορυφών στα εκτός φάσεως σήματα, χ'' , κάτω από τα 1.8 K, η ενέργεια του φράγματος για αναστροφή τα μαγνήτισης δεν μπορεί να εξαχθεί προσαρμόζοντας τα σημεία των κορυφών, των διαφορετικών θερμοκρασιών, στον νόμο του Arrhenius (Εικόνα 16). Εναλλακτικά, χρησιμοποιήθηκε η τιμή τ η οποία εξάγεται από την προσαρμογή των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, τα οποία εξαρτώνται από τη συχνότητα, σε ένα γενικευμένο μοντέλο Debye, για να προσαρμοστούν εν συνεχεία στο νόμο του Arrhenius. Τελικά, βρέθηκε ενέργεια φράγματος $U_{\text{eff}} = 8.41\text{ K}$ και προεκθετικός παράγοντας $\tau_0 = 5.29 \times 10^{-7}\text{ sec}$.¹⁶



Εικόνα 16: a) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες ω . b) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μηδενικό συνεχές μαγνητικό πεδίο, στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

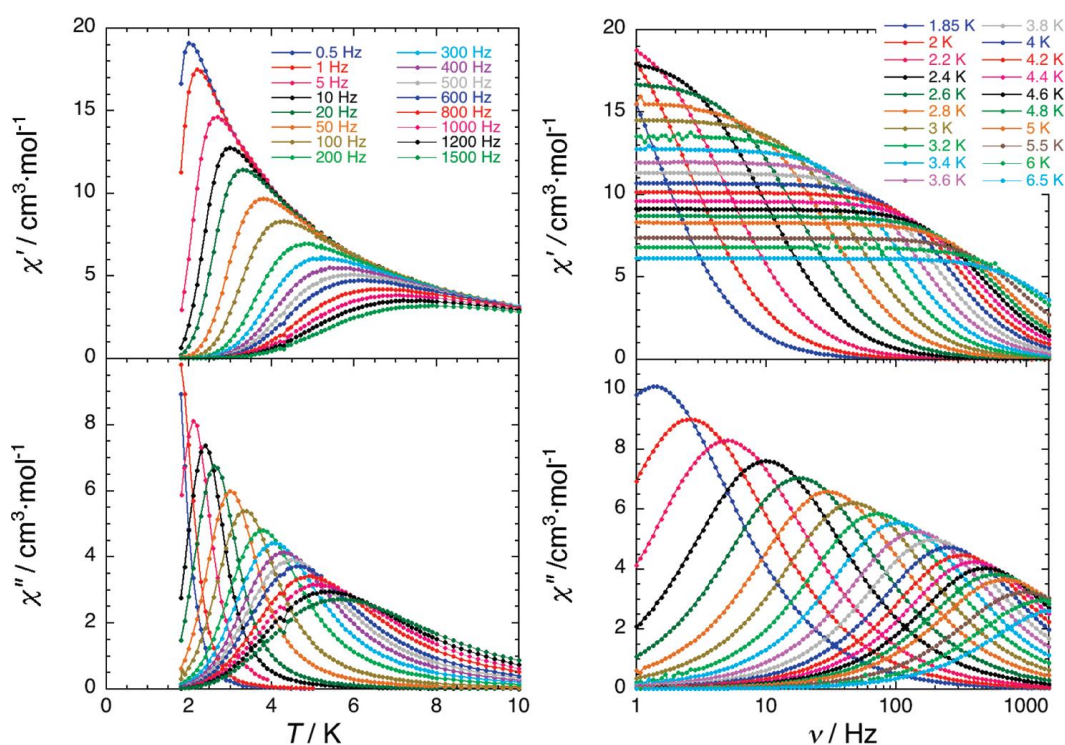
$[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}]$ (Ln= Tb, Dy, Ho)

Το 2009 δημοσιεύτηκε η πρώτη οικογένεια μαγνητών μοναδικού μορίου Co/Ln.³² Τα σύμπλοκα $[\{(S)P[N(\text{Me})N=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{O}-3-\text{OMe}]_3\}_2\text{Co}_2\text{Ln}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (Ln= Tb, Dy, Ho) (Εικόνα 17) παρασκευάστηκαν από την αντίδραση του υποκαταστάτη LH_3 (= $(S)P[N(\text{Me})N=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OH}-3-\text{OMe}]_3$), με $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και το αντίστοιχο νιτρικό άλας λανθανιδίου, σε μίγμα διαλυτών $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$. Όλα τα σύμπλοκα είναι ισοδομικά. Τα τρία μεταλλικά ιόντα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δύο πλήρως αποπρωτονιομένων υποκαταστατών. Τα σύμπλοκα παρουσιάζουν γραμμική διευθέτηση στα μεταλλικά κέντρα, με τα ιόντα λανθανιδίων να τοποθετούνται στο κέντρο. Τα δύο τερματικά ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ διαθέτουν σφαίρα συναρμογής $\text{fac-}N_3\text{O}_3$ η οποία περιλαμβάνει 3 ιμινικά άζωτα και 3 φαινολικά οξυγόνα, το οποίο προκαλεί ιδιαίτερα παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία στα ιόντα $\text{Co}(\text{II})$. Η σφαίρα συναρμογής στα κεντρικά ιόντα λανθανιδίων είναι O_{12} και η γεωμετρία είναι παραμορφωμένη εικοσαεδρική. Αυτή η σφαίρα συναρμογής γύρω από τα λανθανίδια επιτυγχάνεται αξιοποιώντας 3 φαινολικά άτομα οξυγόνου και 3 μεθόξυ άτομα οξυγόνου από κάθε υποκαταστάτη. Κάθε φαινολικό άτομο οξυγόνου δρα ως γέφυρα.



Εικόνα 17: Κατιονικό μέρος του συμπλόκου $[\{(S)P[N(\text{Me})N=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{O}-3-\text{OMe}]_3\}_2\text{Co}_2\text{Ln}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ (Ln= Tb, Dy, Ho). S = κίτρινο, P = μωβ, Co^{II} = γαλάζιο, Ln^{III} = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε.

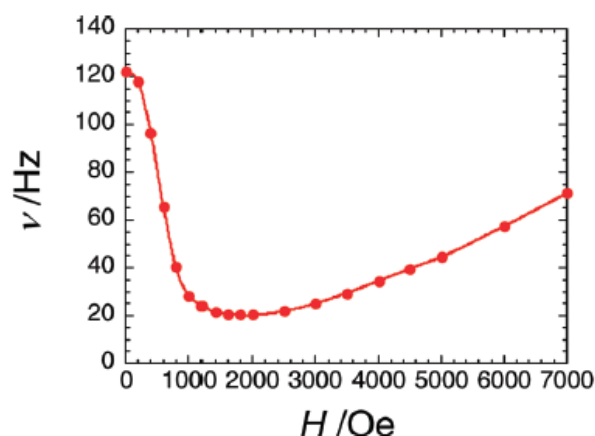
Η μαγνητική επιδεκτικότητα υπό συνεχές πεδίο έδειξε αύξηση της ποσότητας $\chi_M T$ με μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία κυρίαρχων σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου. Υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο τα σύμπλοκα παρουσιάζουν εκτός φάσης σήματα και μέσω του νόμου του Arrhenius βρέθηκαν, η ενέργεια U_{eff} του φράγματος και ο προεκθετικός παράγοντας τ_0 (Εικόνα 18). Για το ανάλογο του Tb το ζεύγος U_{eff}/τ_0 είναι $18.9 \text{ K} / 5.5 \times 10^{-6} \text{ s}$, για το ανάλογο του Dy $14.2 \text{ K} / 5.1 \times 10^{-6} \text{ s}$ και τέλος για το Ho $8 \text{ K} / 13 \times 10^{-5} \text{ s}$.



Εικόνα 18: Δεξιά, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο σε συνάρτηση με την συχνότητα μεταξύ 0.5 – 1500 Hz και μηδενικό συνεχές πεδίο. Αριστερά, η εξάρτηση από την συχνότητα της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε συνάρτηση με την θερμοκρασία κάτω των 10K. Όλες οι μετρήσεις στην εικόνα αφορούν το σύμπλοκο του Tb.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση εφαρμοζόμενου σταθερού πεδίου κατά την διάρκεια της μέτρησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο, με σκοπό να διευκρινιστεί η διαδικασία χαλάρωσης των συμπλόκων. Για το ανάλογο του

Tb, όπως αναμενόταν, η εφαρμογή ασθενούς στατικού πεδίου επιβραδύνει την χαλάρωση της μαγνήτισης, εφόσον η συχνότητα χαλάρωσης μειώνεται με την αύξηση του σταθερού πεδίου (Εικόνα 19). Αντίθετα για τα ανάλογα του Dy και Ho, ακόμα και σε πολύ μικρά πεδία, η χαλάρωση επιτυγχάνεται γρηγορότερα απ' ότι απουσία συνεχούς πεδίου, κάτι το οποίο υποδηλώνει την απουσία ή την αμελητέα επίδραση φαινομένων QTM.



Εικόνα 19: Η εξάρτηση από το μαγνητικό πεδίο της χαρακτηριστικής συχνότητας στους 3.5K για το ανάλογο σύμπλοκο του Tb.

A7. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ – SINGLE CHAIN MAGNETS

Οι μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία, μοριακών πολυμερών υλικών, τα οποία εμφανίζουν αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Το 2001, η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης παρατηρήθηκε σε συστήματα 1D.³³ Συγκεκριμένα το πρώτο παράδειγμα ήταν η ένωση $\{Co(hfac)_2[NIT(C_6H_4p-OMe)]\}$ (η οποία πλέον ονομάζεται CoPhOMe) όπου hfac είναι η εξάφθοροακετυλακετόνη και NIT(C₆H₄p-OMe) η ρίζα 4'-methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide. Στο μόριο παρατηρήθηκε υστέρηση της μαγνήτισης μοριακής προέλευσης κάτω των 4 K, και οι αλυσίδες συμπεριφέρονταν ως υπερπαραμαγνητικά νανοκαλώδια. Σύντομα δημοσιεύτηκαν περισσότερα παραδείγματα, και, κατά

αναλογία των SMMs, τα συστήματα αυτά ονομάστηκαν μαγνήτες μοναδικής αλυσίδας (SCMs).³⁴

Παρόλο που οι SMMs και οι SCMs έχουν κοινό την αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, η οποία σχετίζεται με την μεγάλη αξονική μαγνητική ανισοτροπία, το θεωρητικό υπόβαθρο στους SCM είναι μονάχα μερικώς παρόμοιο με των SMMs.³⁵

Οι SCMs ταξινομούνται σε δύο μοντέλα: 1) στο μοντέλο Ising, στο οποίο η μαγνητική ροπή βρίσκεται παράλληλα προς μια ορισμένη κατεύθυνση και τα σπιν τείνουν να έχουν μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία, και 2) στο μοντέλο Heisenberg, στο οποίο οι μαγνητικές ροπές προσανατολίζονται προς κάθε κατεύθυνση.

Τα κύρια χαρακτηριστικά τα οποία χρειάζονται για να παρατηρηθεί η συμπεριφορά των SCMs είναι η μεγάλη αξονική μαγνητική ανισοτροπία και οι ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Οι SCMs μελετούνται ποσοτικά με τη χρήση της Χαμιλτονιανής Ising.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^L \sigma_i \sigma_{i+1} - g \mu_B H \sum_{i=1}^L \sigma_i$$

όπου H το μαγνητικό πεδίο, g ο παράγοντας Lande, μ_B η μαγνητόνη του Bohr, J η μαγνητική αλληλεπίδραση και L το μήκος της αλυσίδας. Όλες οι ποσότητες είναι βαθμωτές και η ανισοτροπία εισάγεται υποθέτοντας ότι τα σπιν λαμβάνουν μόνο δύο τιμές $\sigma = \pm 1$. Κάποιες φορές οι τιμές πολλαπλασιάζονται με το S για να ληφθεί υπ' όψιν η τιμή του σπιν.

Η προέλευση της ανισοτροπίας στους SCMs σχετίζεται με τα ανισοτροπικά δομικά στοιχεία της αλυσίδας. Για παράδειγμα στο CoPhOMe, η πηγή της ανισοτροπίας είναι τα ιόντα Co^{II} , τα οποία διαθέτουν θεμελιώδη κατάσταση $^4\text{T}_{1g}$ και λόγω της σύζευξης σπιν-τροχιάς (SOC), αίρεται ο εκφυλισμός, και σχηματίζεται μια διπλέτα Kramer χαμηλής ενέργειας. Θεωρώντας ένα αποτελεσματικό σπιν $S = 1/2$, σε τετραγωνική γεωμετρία, οι παράμετροι Lande λαμβάνουν τις τιμές $g_z = 8-9$, $g_{xx} = g_{yy} = 0$. Ανάλογες καταστάσεις συναντώνται στα ιόντα των λανθανιδίων, και σε όλες τις περιπτώσεις η ανισοτροπία εισάγεται στην παράμετρο g του αποτελεσματικού σπιν $S = 1/2$.

Η ανισοτροπία επίσης πηγάζει και από μη εκφυλισμένα ιόντα λόγω σχάσης μηδενικού πεδίου (ZFS) όπως για παράδειγμα στα ιόντα Mn^{III} , με θεμελιώδη κατάσταση $S = 2$. Η ανισοτροπία γενικά περιγράφεται από την αρνητική τιμή της

παραμέτρου D στην Χαμιλτονιανή $H_{ZFS} = DS_Z^2$. Μια άλλη πηγή ανισοτροπίας σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ των μαγνητικών κέντρων, η οποία μπορεί να συμβεί μέσω δεσμών (αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής) ή μέσω χώρου (διπολικές αλληλεπιδράσεις).

Ακρογωνιαίος λίθος στους SCMs αποτελεί το μήκος συσχέτισης ξ , το οποίο ορίζεται ως το χαρακτηριστικό μήκος της χωρικής διευσθέτησης δυο σπιν τα οποία συσχετίζονται ως $\langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = e^{-r/\xi}$. Πρακτικά, αυτή η ποσότητα υποδηλώνει την πιθανότητα, αν ένα σπιν i έχει την τιμή $+1$ τότε ένα σπιν $i + r$ έχει επίσης τιμή $+1$. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει $\xi = e^{-2J/k_B T}/2$, όπου k_B η σταθερά Boltzmann, έτσι το ξ μπορεί να συνδεθεί με το J . Στην πράξη, αν $T > 2J/[k_B \ln(L)]$, όπου L είναι ο αριθμός των σπιν, η αλυσίδα συμπεριφέρεται ως ένα σύνολο ανεξάρτητων τμημάτων μήκους ξ στα οποία όλα τα σπιν είναι ομόρροπα, και χωρίζονται μεταξύ τους από τον λόγο L/ξ . Ο λόγος L/ξ (Domain Walls) χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει την ύπαρξη δύο αντιπαράλληλων σπιν στο σημείο διασύνδεσης μεταξύ δύο τμημάτων με αντίθετη διεύθυνση.

Ιδανικά το $L = \infty$, αλλά, σε πραγματικά συστήματα το L είναι περιορισμένο λόγω φυσικών ατελειών, όπως μη μαγνητικές προσμίξεις ή πλεγματικές εκτοπίσεις, κτλ. Τέτοιες ατέλειες είναι ιδιαίτερα σημαντικές στους SCMs, εξαιτίας της παρουσίας μόνο ενός τρόπου μαγνητικής επικοινωνίας. Ένας SCM είναι επομένως ένα σύνολο τμημάτων, των οποίων το μέσο μήκος L εξαρτάται από τον αριθμό των ατελειών. Αν το L είναι σημαντικά μεγάλο για να επηρεάσει την συμπεριφορά των SCMs εξαρτάται από το ξ : αν το $\xi \ll L$ το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως άπειρο, ενώ αν το $\xi \gg L$ το σύστημα συμπεριφέρεται σαν ένα σύνολο πεπερασμένων τμημάτων.

Στις μοριακές ενώσεις, οι αλυσίδες πακετάρονται σε 3D κρυσταλλικές δομές, και εμφανίζεται επίσης μαγνητική αλληλεπίδραση, J' , λόγω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Αν και οι αλληλεπιδράσεις είναι διπολικής φύσεως, και συνεπώς ασθενείς, δεν μπορούν να παραληφθούν πλήρως. Σε αυτή την περίπτωση η μαγνητική επιδεκτικότητα ολόκληρου του κρυστάλλου, χ_{3D} , δίνεται από την σχέση $\chi_{3D}(T) = \chi_{1D}(T)/[1 - nJ' \chi_{1D}(T)]$, όπου $\chi_{1D}(T)$ είναι η επιδεκτικότητα μιας απομονωμένης αλυσίδας και n είναι ο αριθμός των αλυσίδων όπου η αλληλεπίδραση J' επεκτείνεται. Ο παρανομαστής του κλάσματος απαλείφεται στη θερμοκρασία T_{3D} , όπου εμφανίζεται μετάπτωση μαγνητικής φάσης. Για συγκεκριμένη τιμή μαγνητικής αλληλεπίδρασης J' , η θερμοκρασία T_{3D} γίνεται υψηλότερη όσο πιο απότομη είναι η

απόκλιση της μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_{1D} με την θερμοκρασία T . Εφόσον η μαγνητική επιδεκτικότητα χ_{1D} είναι ανάλογη του ξ/T , αυτή η απόκλιση είναι εκθετική στους SCMs και εξαρτάται από την μαγνητική αλληλεπίδραση.

Δυναμική μαγνητικής χαλάρωσης στους SCMs

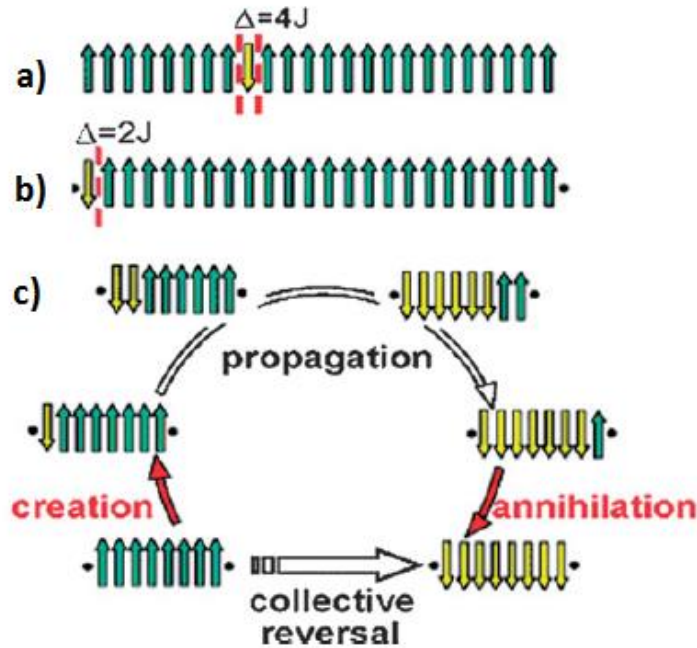
Στους SCMs, όπως και στους SMMs, η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σχετίζεται με την υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά. Και στα δύο συστήματα ακολουθείται ο νόμος της θερμικής ενεργοποίησης (νόμος Arrhenius) με την μορφή :

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta\xi/KT}$$

όπου τ είναι ο χρόνος αποδιέγερσης, τ_0 ο προεκθετικός παράγοντας και $\Delta\xi$ το φράγμα ενεργοποίησης.

Οι SCMs απαιτούν μεγάλη αξονική μαγνητική ανισοτροπία και ασθενείς μαγνητικές αλληλεπιδράσεις όπως και οι SMMs, αλλά οι φυσικοί μηχανισμοί είναι διαφορετικοί. Στους SMMs η θεμελιώδης κατάσταση S σχάζεται σε μηδενικό πεδίο, με τέτοιο τρόπο όπου οι δύο καταστάσεις $M_S = \pm S$ βρίσκονται χαμηλότερα σε κάθε πλευρά του διπλού φρέατος. Για να υπερκεραστεί το φράγμα $\Delta = |D|S^2$, το οποίο δημιουργείται αποκλειστικά από την μαγνητική ανισοτροπία, τα σπιν πρέπει να περάσουν όλες τις άλλες M_S καταστάσεις ακολουθώντας διαδικασία Orbach μέσω αλληλεπιδράσεων σπιν-φωονίων.

Το μοντέλο πίσω από την αργή δυναμική στους SCMs είναι η δυναμική Glauber (GD), η οποία αρχικά αναπτύχθηκε για 1D σιδηρομαγνήτες Ising και είχε βρει εφαρμογή για εντελώς διαφορετικά θέματα πριν την ανακάλυψη των SCMs. Η διαδικασία αποδιέγερσης ξεκινά με την αναστροφή ενός σπιν μέσα στην αλυσίδα. Σε ένα σύστημα Ising μπορούμε μόνο να υποθέσουμε δύο διευθετήσεις των σπιν, και αυτή η αρχική αναστροφή απαιτεί ενέργεια $\Delta = 4|J|S^2$, εφόσον γίνει η πρώτη αναστροφή ενός σπιν, αυτή διαδίδεται κατά μήκος της αλυσίδας χωρίς ενεργειακό κόστος έως τα πλησιέστερα σπιν με αντίρροπη φορά.



Εικόνα 20: a) Δυναμική Glauber για άπειρη αλυσίδα. b) Δυναμική Glauber για πεπερασμένη αλυσίδα. c) Ένας εναλλακτικός μηχανισμός για μικρές αλυσίδες, ο οποίος περιλαμβάνει την συλλογική αναστροφή όλων των σπιν.

Όλοι οι διαφορετικοί παράγοντες χαλάρωσης παρατίθενται στην εικόνα 20. Η αναπόφευκτη παρουσία ατελειών και προσμίξεων, οι οποίες διακόπτουν τις αλυσίδες επηρεάζουν την δυναμική. Διεγέρσεις κοντά σε κάποιο σημείο ατέλειας απαιτούν την μισή ενέργεια από αυτές εντός της αλυσίδας : η ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια άπειρη αλυσίδα είναι $\Delta = 4J$ ενώ η ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια πεπερασμένη αλυσίδα είναι $\Delta = 2J$. Οι δύο αυτοί μηχανισμοί χαλάρωσης, μπορεί να εκδηλώνονται στο ίδιο δείγμα σε διαφορετικές θερμοκρασίες T . Σε υψηλές θερμοκρασίες το ξ είναι μικρότερο από το L , τα τμήματα ομόροπων σπιν έχουν ήδη σχηματιστεί και η αναστροφή πραγματοποιείται με δαπάνη ενέργειας $\Delta = 4J$. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την άλλη, το ξ είναι πολύ μεγαλύτερο από το L , και η αναστροφή πραγματοποιείται στις άκρες της αλυσίδας, όπου $\Delta = 2J$.

Αυτή η μετάβαση από το ένα σύστημα στο άλλο, εμφανίζεται στον νόμο του Arrhenius σαν μείωση κατά το ήμισυ της κλίσης κάτω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Αυτή η θερμοκρασία εξαρτάται από το J και το L , και γίνεται μεγαλύτερη για μικρότερου μήκους αλυσίδες, επίσης μπορεί να είναι αρκετά υψηλή

ακόμη και αν το L είναι της τάξης των μερικών χιλιάδων σπιν, και το πεπερασμένου μεγέθους σύστημα μπορεί να είναι παρατηρήσιμο η επικρατές λόγω φυσικών ατελειών.

Στην Εικόνα 20, προτείνεται ένας ακόμη μηχανισμός: μια επιλεκτική αναστροφή όλων των σπιν του τμήματος μήκους L . Σε αυτή την περίπτωση το J δεν έχει κάποιο ρόλο, και η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί ο μηχανισμός μειώνεται εκθετικά με αυξανόμενο L , και αυτό έχει ως συνέπεια να απαντάται μόνο για μικρά τμήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Το μοντέλο Ising είναι μια οριακή περίπτωση ισχυρής μαγνητικής ανισοτροπίας. Σε συστήματα με μεταλλικά ιόντα τα οποία δεν παρουσιάζουν σύζευξη σπιν – τροχιάς αλλά παρουσιάζουν μαγνητική ανισοτροπία, όπως για παράδειγμα σε μεταλλικά κέντρα Mn^{III} όπου υπάρχει παραμόρφωση Jahn – Teller, σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται μια ενδιάμεση συμπεριφορά. Σε μια τέτοια περίπτωση η δυναμική του κάθε μεταλλικού κέντρου ακολουθεί μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία με το δικό του φράγμα δυναμικού, δ .

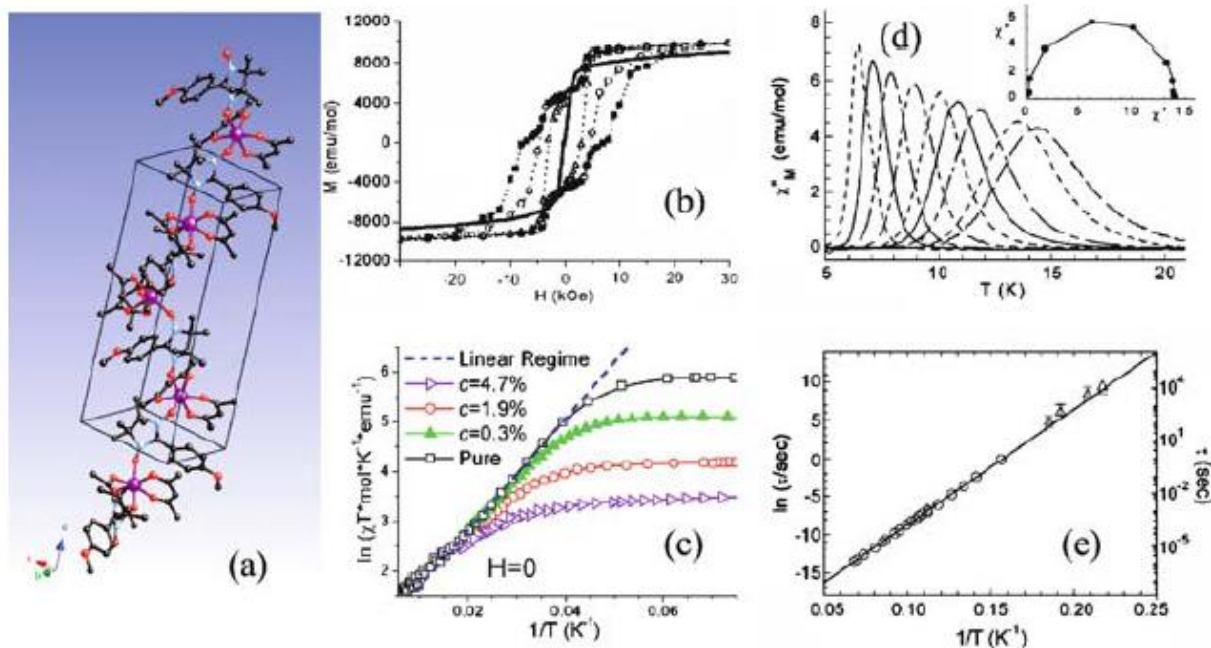
Τα πραγματικά συστήματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, επηρεάζονται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Επομένως, αν και το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη δυναμική μιας αλυσίδας, είναι σημαντικό να κατανοηθεί και ο ρόλος των γειτονικών αλυσίδων. Αυτό το σημείο, θολώνει το όριο μεταξύ των SCMs και των spin glass like (SGL) μορίων. Ένα σύστημα SGL υπόκειται μια μετάπτωση φάσης σε μια άτακτη «παγωμένη» κατάσταση της μαγνήτισης. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της δυναμικής των SGL μορίων είναι η παρουσία, κοντά στην θερμοκρασία στην οποία παγώνουν τα σπιν, μιας κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, $G(\tau)$. Αυτό το χαρακτηριστικό, δεν εμφανίζεται στους SMMs οι οποίοι είναι πανομοιότυπα 0D συστήματα και η μαγνήτιση “παρατηρείται” σε έναν άξονα. Η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη στους SCMs, λόγω της παρουσίας ατελειών, οι οποίες εισάγουν τυχαία αταξία στο σύστημα. Η συμπεριφορά των SGL έχει υποστηριχτεί στην περιγραφή της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης η οποία παρατηρείται στις 1D ενώσεις, όπως στις φθαλοκυανίνες σιδήρου και στα παράγωγα τετραφαίνυλοπορφυρινών Mn^{III} με γεφυρωτικά τετρακυανοαιθυλενικά και ριζικά ανιόντα. Μέχρι και σήμερα η θεωρητική και πειραματική διάκριση της δυναμικής των SCMs και των SGL είναι ακόμη ελλιπής.

A8. ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΩΝ ΜΟΝΑΔΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ Co(II)

[Co^{II}(hfac)₂(NITPhOMe)] Η πρώτη ένδειξη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε 1D σύστημα.

Η πρώτη ένδειξη αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης σε σύστημα μίας διάστασης δημοσιεύτηκε μόλις το 2001 από την ερευνητική ομάδα του D. Gatteschi.³⁶ Η ένωση απαρτίζεται από σιδηριμαγνητικές αλυσίδες: [Co^{II}(hfac)₂(NITPhOMe)], (NITPhOMe = 4-methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide και hfac = hexafluoroacetylacetonate) όπου οι ρίζες Co(hfac)₂ και NITPhOMe διευθετούνται εναλλακτικά σε μια ελικοειδής αλυσίδα (Εικόνα 21).^{36, 37} Σε οκταεδρική σφαίρα συναρμογής τα ιόντα Co^{II} μπορούν να θεωρηθούν ως αποτελεσματικά σπιν S = 1/2 με μεγάλες τιμές ανισοτροπίας g. Η μεγάλη ανισοτροπία των ιόντων Co^{II} μελετήθηκε στο σύμπλοκο [Co^{II}(hfac)₂(NITPhOMe)] μέσω πειραμάτων μαγνητικής επιδεκτικότητας σε μονοκρύσταλλο, καθώς επίσης και σε παρόμοια σύμπλοκα, όπως, στο [Co^{II}(hfac)₂(NITPhOMe)₂] μέσω φασματοσκοπίας EPR και μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε μονοκρύσταλλο.³⁸ Επομένως, η αντισιδηρομαγνητική εναλλακτική διευθέτηση των ιόντων Co^{II} και των ριζών NITPhOMe (S = 1/2 και g ≈ 2) οδηγεί στη μη αντιστάθμιση των μαγνητικών ροπών, δηλαδή σε σιδηριμαγνητική αλυσίδα. Η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων Co^{II} και των ριζών NITPhOMe έχει εκτιμηθεί από διάφορα μοντέλα με την πιο αξιόπιστη τιμή 2JS₁S₂/k_B = -90K.^{39, 40}

Η ελικοειδής διαμόρφωση των τοπικών τελεστών ανισοτροπίας του κοβαλτίου οδηγεί σε μια περίπλοκη μαγνητική συμπεριφορά, εμφανίζοντας ‘steps’ στους βρόγχους υστέρησης.³⁸ Οι ερευνητές κατέληξαν στην απόσβεση του μήκους συσχέτισης καθώς το ενεργειακό χάσμα του χρόνου χαλάρωσης παραμένει άπειρο. Παρ’ όλα αυτά, ανεξάρτητα από αυτήν την περίπλοκη δομική διευθέτηση, το μήκος συσχέτισης του συστήματος εκθετικά αυξάνεται πάνω από τους 25K όπως φαίνεται στο διάγραμμα ln(χT) ως προς T⁻¹ (Εικόνα 21) , με το ενεργειακό φράγμα να ισούται Δξ/k_B = 117 K.³⁷ Σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται αργή χαλάρωση της μαγνήτισης όπως είναι εμφανές από τους βρόγχους υστέρησης (Εικόνα 21b) και τις μετρήσεις υπό εναλλασσόμενο πεδίο (ac) (Εικόνα 21d). Ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί τον νόμο Arrhenius με ενεργειακό φράγμα Δ_τ / k_B = 153 ± 2K και προεκθετικό παράγοντα τ₀ = 3(±2)×10⁻¹¹s (Εικόνα 21e).^{41,42}

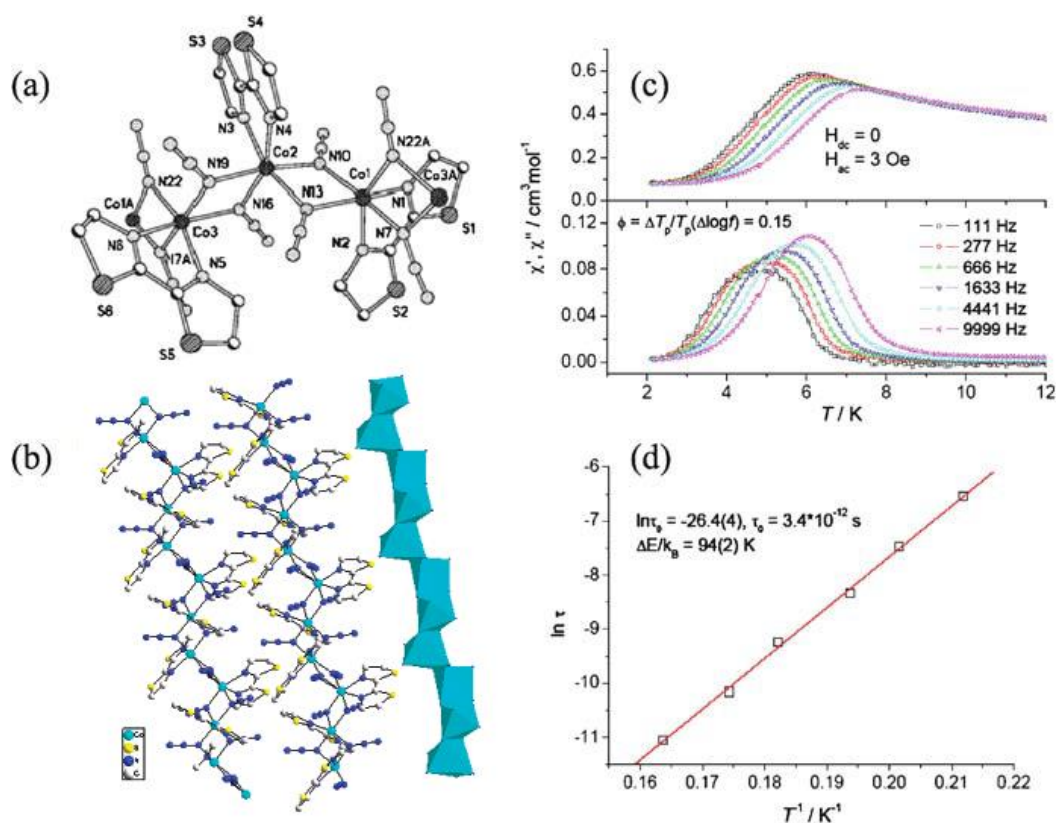


Εικόνα 21: a) Απεικόνιση της ελικοειδούς αλυσίδας του συμπλόκου $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})$ (Co^{II} = μωβ, O = κόκκινο, N = άζωτο, C = μαύρο), τα άτομα φθωρίου και υδρογόνου έχουν αφαιρεθεί για ευκρίνεια. b) Βρόγχοι υστέρησης, οι οποίοι καταγράφηκαν από μονοκρύσταλλο του συμπλόκου. c) Διάγραμμα $\ln(\chi T)$ vs $1/T$, η διακεκομμένη γραμμή αποδεικνύει την γραμμική συμπεριφορά η οποία παρατηρείται μεταξύ 55 και 25K. Όλα τα δεδομένα λήφθηκαν υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, ac, με συχνότητα 27Hz και απουσία συνεχούς μαγνητικού πεδίου, dc. d) Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο και μηδενικό συνεχές μαγνητικό πεδίο σε ένα εύρος συχνοτήτων 0.18Hz – 95kHz. Παρατίθεται επίσης το διάγραμμα Cole–Cole για θερμοκρασία 10K. e) Διάγραμμα $\ln(\tau)$ vs $1/T$, η συνεχής ευθεία αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των δεδομένων στον νόμο του Arrhenius.

[Co(2,2-bithiazoline)(N₃)₂]

Το 2003 η ερευνητική ομάδα του Gao δημοσίευσε μια ελικοειδή αλυσίδα Co^{II} , η οποία παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης.⁴³ Αυτό το σύμπλοκο διαθέτει δομή που απαρτίζεται από ιόντα δισθενών κοβαλτίων τα οποία γεφυρώνονται από υποκαταστάτες αζιδίου. Τρία ανεξάρτητα κέντρα Co^{II} με τρεις διαφορετικές

οκταεδρικές διευθετήσεις οδηγούν σε μια ελικοειδή διευθέτηση των μεταλλικών ιόντων κατά μήκος της αλυσίδας (Εικόνα 22). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων Co^{II} βρέθηκε ότι ήταν σιδηρομαγνητικής φύσης με $2J/k_B = +17.8$ K. Παρατηρήθηκε αργή χαλάρωση της μαγνήτισης στους 1.85K όπως επίσης και μικρής έκτασης υστέρηση σε πεδίο 1000Oe. Επιπλέον, παρατηρούνται ‘steps’ στα 17, 26 και 46 kOe τα οποία αποδίδονται στην παρουσία διαφορετικών αξόνων ανισοτροπίας στα τρία μεταλλικά κέντρα. Ο χρόνος χαλάρωσης του συστήματος μελετήθηκε μέσω μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο σε θερμοκρασία μικρότερη των 1.8K (Εικόνα 22c), και όπως φαίνεται στην εικόνα, παρατηρείται ισχυρή εξάρτηση από την συχνότητα στις μαγνητικές επιδεκτικότητες χ' και χ'' υπό εναλλασσόμενο πεδίο. Ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί τον νόμο του Arrhenius με $\Delta E/k_B = 94\text{K}$ και $\tau_0 = 3.4 \times 10^{-12}\text{s}$ (Εικόνα 22d).

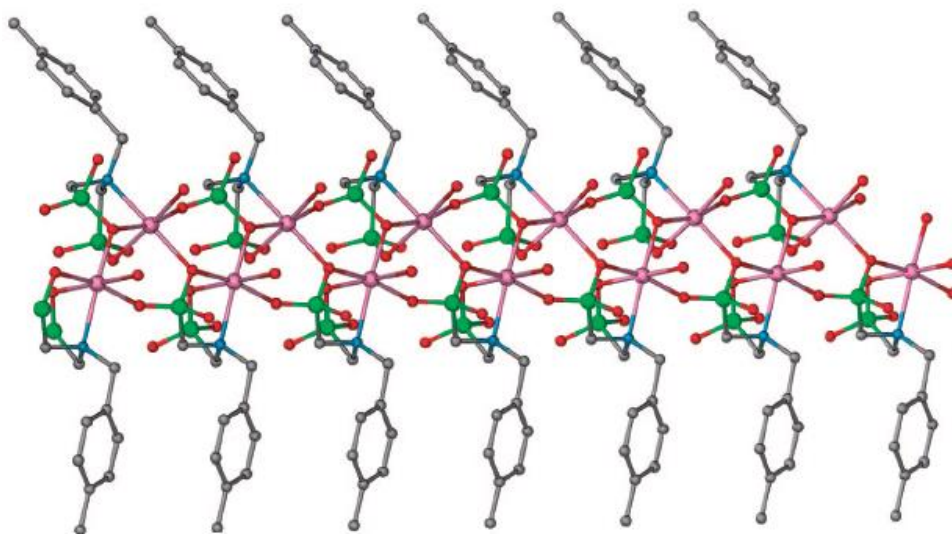


Εικόνα 22: a) Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{Co}(2,2\text{-bithiazoline})(\text{N}_3)_2]$. b) Ελικοειδείς αλυσίδες του συμπλόκου κατά μήκος του άξονα a και τα οκτάεδρα των ιόντων $\text{Co}(\text{II})$. c) Η εξάρτηση από την θερμοκρασία των εντός και εκτός φάσεως σημάτων της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο στα 3Oe με εύρος συχνοτήτων 111-9999Hz. Για την μέτρηση δεν εφαρμόζεται συνεχές dc πεδίο.

d) Διάγραμμα $\ln(\tau)$ vs $1/T$, η συνεχής κόκκινη ευθεία αντιπροσωπεύει την προσαρμογή των δεδομένων στον νόμο του Arrhenius.

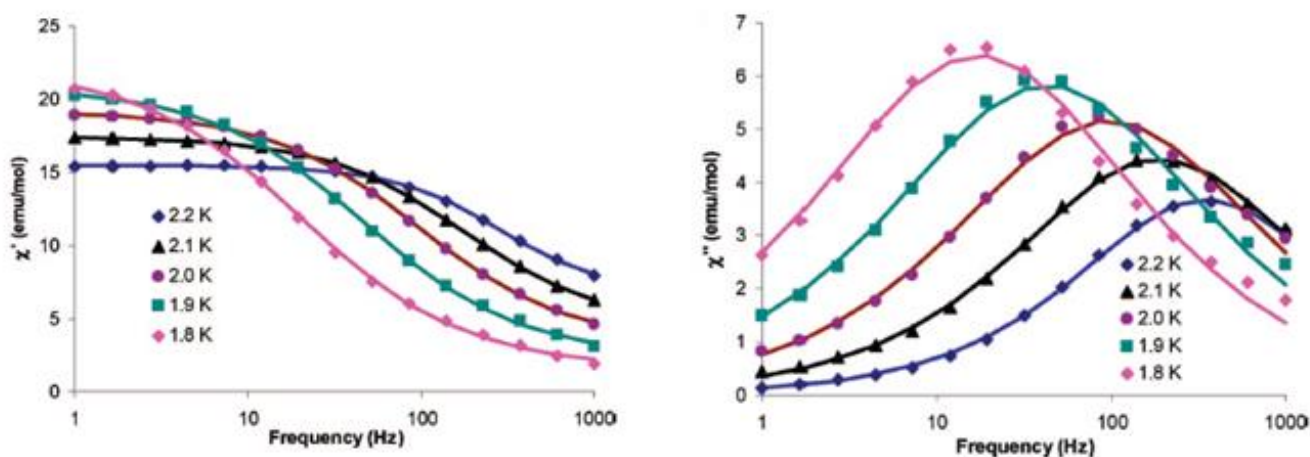
[Co(H₂L)(H₂O)]

Το 2005, οι ερευνητικές ομάδες των J.-G. Mao and K.R. Dunbar, δημοσίευσαν μια αλυσίδα στην οποία τα ιόντα Co^{II} επικοινωνούν μεταξύ τους με αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, και συνολικά η αλυσίδα παρουσιάζει ιδιότητες SCM.⁴⁴ Η σύνθεση του συμπλόκου πραγματοποιείται υπό υδροθερμικές συνθήκες, με τον υποκαταστάτη H₄L (4-Me-C₆H₄-CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂), το άλας του κοβαλτίου (II), Co(OAc)₂·4H₂O και το χλωρίδιο του τετραμέθυλαμμωνίου ((CH₃)₄N⁺Cl⁻). Το σύμπλοκο που απομονώθηκε ήταν το μονοδιάστατο πολυμερές Co(H₂L)(H₂O) (Εικόνα 23). Στο σύμπλοκο παρατηρούνται ψεύδο-οκταεδρικά κέντρα Co^{II} τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των ατόμων οξυγόνου, των φωσφονικών ομάδων των υποκαταστατών, σχηματίζοντας μια αλυσίδα zig – zag. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η κρυσταλλογραφική θέση γειτονικών ιόντων Co^{II} στην αλυσίδα δεν είναι ισότιμη επειδή τα αντίστοιχα οκτάεδρα περιστρέφονται το ένα σε σχέση με το άλλο. Αυτή η κατάσταση οδηγεί στην μη ευθύγραμμη διεύθυνση των σπιν κατά μήκος της αλυσίδας.



Εικόνα 23: Δομή της αλυσίδας του συμπλόκου Co(H₂L)(H₂O) δίνοντας έμφαση στην zig zag διαμόρφωση.

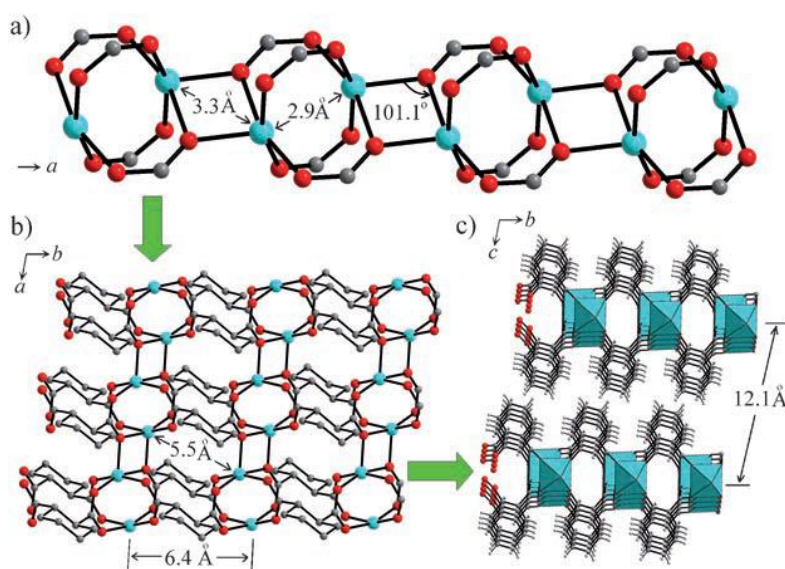
Χρησιμοποιώντας το μοντέλο Ising για αλυσίδες κοβαλτίου, και προσομοιώνοντας τα δεδομένα των μετρήσεων μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο, επέτρεψε την ποσοτικοποίηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των Co^{II} εντός της αλυσίδας, $J/k_B = -15.1\text{K}$. Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο αποκάλυψαν την παρουσία αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης (Εικόνα 24). Ο χρόνος χαλάρωσης που προέκυψε από τα δεδομένα ακολουθεί τον νόμο Arrhenius με: $\Delta\tau/k_B \approx 27\text{--}29\text{K}$ και $\tau_0 \approx 8.4\text{--}34 \times 10^{-10}\text{ s}$. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, η παρουσία αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης, κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στη **μη παράλληλη** διευθέτηση των σπίν των Co^{II} , κατά μήκος της αλυσίδας.



Εικόνα 24: Η εξάρτηση από τη συχνότητα των εντός και εκτός φάσεως σημάτων της μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό εναλλασσόμενο πεδίο στα 3Oe σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,2-chdc})]_n$

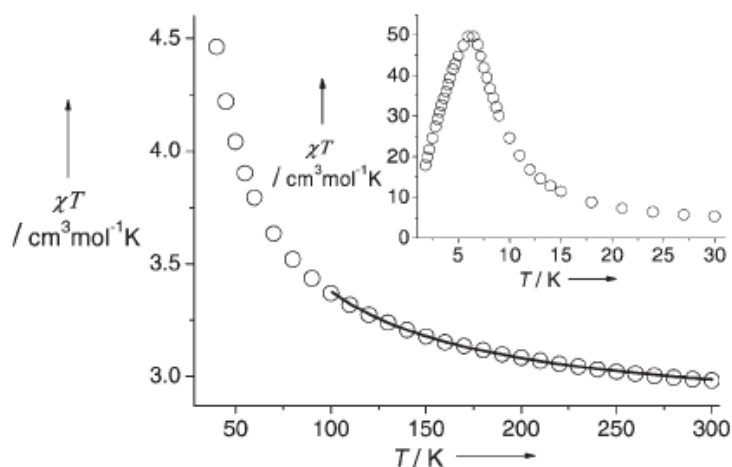
Το 2006 η ερευνητική ομάδα του Chen δημοσίευσε το φυλλόμορφο πολυμερές $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,2-chdc})]_n$ ($\text{trans-1,2-chdc} = \text{trans-1,2-κυκλοέξανο-δικαρβοξυλικό οξύ}$), το οποίο παρουσιάζει αργή χαλάρωση της μαγνήτισης (Εικόνα 25). Στο πολυμερές, καρβοξυλάτο γέφυρες γεφυρώνουν τα ιόντα Co^{II} προς σχηματισμό αλυσίδων τύπου paddle-wheel, ενώ οι αλυσίδες στη συνέχεια ενώνονται περαιτέρω μέσω κυκλοέξανο ομάδων, δημιουργώντας μια 2D επίπεδη δομή.⁴⁵ Η επίπεδη δομή μπορεί να θεωρηθεί ως “μοναδική αλυσίδα” επειδή η μαγνητική αλληλεπίδραση εξαιτίας των καρβοξυλάτο ομάδων εντός της αλυσίδας είναι πολύ πιο ισχυρή απ’ ότι η μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων, ενώ οι διαμαγνητικές κυκλοέξανο ομάδες απομονώνουν μαγνητικά τις αλυσίδες.



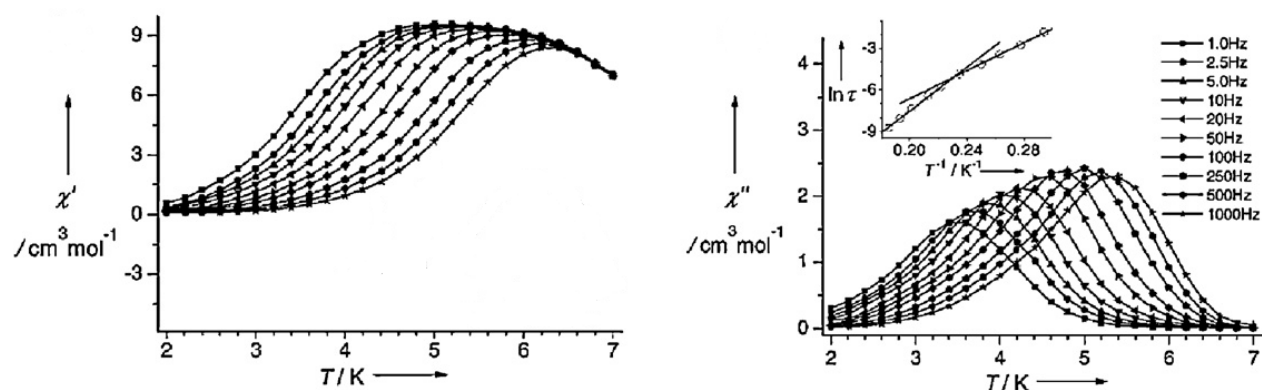
Εικόνα 25: a) Αλυσίδα paddle wheel, b) Επίπεδη δομή του συμπλόκου, c) Κρυσταλλική διεύθυνση των αλυσίδων, με τα ιόντα Co^{II} να τονίζονται εντός των πολυέδρων.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό (dc) μαγνητικό πεδίο σε υψηλές θερμοκρασίες, και η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων έγινε χρησιμοποιώντας το μοντέλο εναλλασσόμενης μονοδιάστατης αλυσίδας. Βρέθηκε ότι τα ιόντα Co^{II} εντός της αλυσίδας αλληλεπιδρούν σιδηρομαγνητικά με $J_1/k_B = 11.51\text{K}$ και $J_2/k_B = 3.95\text{K}$ (Εικόνα 26). Το σύμπλοκο παρουσιάζει επίσης εντός και εκτός φάσης σήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία εξαρτώνται από την συχνότητα (Εικόνα 27). Η προσαρμογή των δεδομένων,

χρησιμοποιώντας τον νόμο του Arrhenius απέδωσε δύο χρόνους χαλάρωσης, $\tau_1 = 5.19 \times 10^{-11}$ s και $\tau_2 = 5.59 \times 10^{-8}$ s, σε δύο διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών ($T > 4.4$ K και $T < 4.4$ K αντίστοιχα), καθώς και δύο διαφορετικά ενεργειακά φράγματα, $\Delta\tau_1 = 80.9$ K και $\Delta\tau_2 = 50.2$ K.



Εικόνα 26: Διάγραμμα $\chi_M T$ ως προς της θερμοκρασία σε εφαρμοζόμενο πεδίο 500 Oe από 50-300 K. Συνεχής γραμμή: προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο εναλλασσόμενης μονοδιάστατης αλυσίδας ($S = 3/2$). Εσωτερικό διάγραμμα: $\chi_M T$ ως προς την θερμοκρασία σε εύρος 2-30 K.



Εικόνα 27: Αριστερά: διάγραμμα της χ_M' ως προς τη θερμοκρασία υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Δεξιά: διάγραμμα της χ_M'' ως προς τη θερμοκρασία υπό εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Εσωτερικό διάγραμμα: $\ln(\tau)$ ως προς $1/T$. Οι συνεχείς γραμμές υποδεικνύουν την προσαρμογή των δεδομένων στον νόμο Arrhenius.

Τέλος στον Πίνακα 2, παρατίθενται επιλεγμένα μερικά ακόμα παραδείγματα συμπλόκων του κοβαλτίου, τα οποία έχουν ιδιότητες μαγνητών μοναδικής αλυσίδας. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μέχρι και σήμερα δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία κάποιο παράδειγμα ετεροπυρηνικού συμπλόκου Co/Ln το οποίο να έχει ιδιότητες μαγνήτη μοναδικής αλυσίδας.

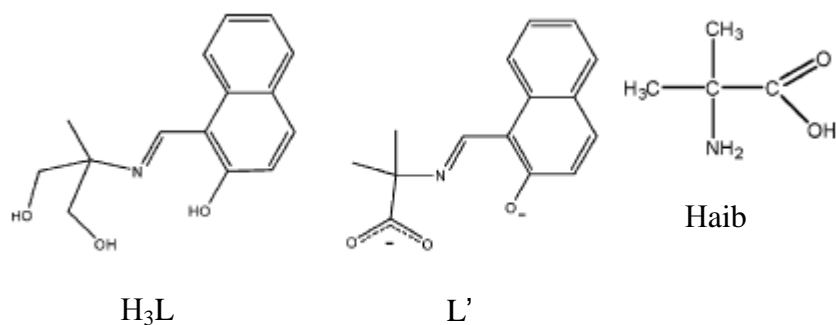
Πίνακας 2: Επιλεγμένα παραδείγματα μαγνητών μοναδικής αλυσίδας βασισμένων στο Co.⁴⁶

Ένωση	$\Delta E_1/K_B$ (K)	τ_{01} (s)	$\Delta E_2/K_B$ (K)	τ_{02} (s)	J (cm ⁻¹)	Ref
[Co ₃ (OH) ₂ -(btca) ₂]·3.7H ₂ O	122(6)	2.6×10 ⁻¹¹			-20.2/2.1	46a
[Co ₂ (H _{0.67} bdt) ₃]·20H ₂ O	30.2	5.1×10 ⁻⁹			-2.55	46b
[Co ₅ (pic) ₆ (N ₃) ₄]	66	3.7×10 ⁻¹¹	51	2.3×10 ⁻⁹	-	46c
[CoCu(2,4,6-tmpa) ₂ (H ₂ O) ₂]· 4H ₂ O	23.5	4.0×10 ⁻⁹	-	-	-	46d
[Co ₃ (bime) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (OH- BDC) ₂]	76(1)	1.1×10 ⁻⁹	-	-	-	46e
[Fe(bpy)(CN) ₄] ₂ Co(H ₂ O)·4H ₂ O	142	9.4×10 ⁻¹²	-	-	-0.06	46f
[Co(N ₃) ₂ (bib)](H ₂ O)	88.5	6.1×10 ⁻¹⁰	-	-	-	46g
[Co ₃ (L) ₂ (N ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] _n 2nH ₂ O	41.0	8.1×10 ⁻¹⁰	-	-	-	46h

B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων, νέων ομομεταλλικών συμπλόκων του Co αλλά και ετερομεταλλικών συμπλόκων του Co και των στοιχείων των λανθανιδών. Πιο συγκεκριμένα, στόχος μας ήταν η απομόνωση συμπλόκων του Co^{II} και Co/Ln, με το σύστημα υποκαταστατών H_3L , 2-[[[(3-hydroxy-naphthalen-2-yl)methylene)-amino]-2-methyl-propane-1,3-diol και Haib (2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ).

Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχτηκε το συγκεκριμένο σύστημα ήταν οι εξής: i) το κοβάλτιο καθώς και τα περισσότερα από τα λανθανίδια διαθέτουν ισχυρή μαγνητική ανισοτροπία μια ιδιότητα απαραίτητη για την εμφάνιση βραδείας χαλάρωσης της μαγνήτισης στους SMMs και στους SCMs και ii) οι υποκαταστάτες που επιλέχτηκαν διαθέτουν πολλά άτομα δότες τα οποία μπορούν να δράσουν γεφυρωτικά και επομένως είναι κατάλληλοι για την σύνθεση πολυπυρηνικών συμπλόκων.



Εικόνα 28: Δομή των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια παρούσας εργασίας.

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γ1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύτηκαν από εμπορικές εξουσιοδοτημένες εταιρίες (Alfa-Aesar και Sigma-Aldrich). Οι οργανικοί διαλύτες ήταν καθαρότητας pro analysis και ελήφθησαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το School of Chemistry, the University of Edinburgh, UK.

Η θερμική εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας όλων των συμπλόκων που ήταν με την μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS-XL SQUID (στο Πανεπιστήμιο Κρήτης) εξοπλισμένο με μαγνήτη 7T. Για τις διαμαγνητικές διορθώσεις στις μετρούμενες τιμές της παραμαγνητικής επιδεκτικότητας χρησιμοποιήθηκαν οι σταθερές του Pascal.

Όλες οι κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται επιλύθηκαν στο University of Wroclaw, Department of Chemistry, Wroclaw, Poland με δεδομένα που συλλέχτηκαν σε περιθλασίμετρο Xcalibur PX με κάμερα CCD Ruby.

Τα FT-IR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή 4000-400 cm^{-1} κατεγράφησαν με Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Frontier FT-IR, υπό τη μορφή δισκίων (KBr pellet), στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτινών X στα δείγματα σκόνης ελήφθησαν στο περιθλασίμετρο PANalytical X'Pert Pro MPD X-ray Diffractometer, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Γ2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ H₃L

Σε διαλύτη MeOH (60ml) προστίθεται η αμινοδιόλη, 2-άμινο-2-μέθυλ-1,2-πρόπανοδιόλη, (3.15 g, 30 mmol), και αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθεί, ενώ κατόπιν προστίθεται η αλδεΐδη 2-ύδροξυ-1-ναφθαλεδεΐδη (5.16 g, 30 mmol). Το σύστημα στη συνέχεια, αφήνεται υπό ανάδευση και βρασμό με επαναροή για δύο ώρες. Έπειτα, το αιώρημα διηθείται και το προκύπτον διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού, ενώ τέλος πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση του στερεού. Αφού καθιζάνει το επιθυμητό προϊόν, πραγματοποιείται εκ νέου διήθηση υπό κενό και έκπλυση με Et₂O (3x20 ml). Τέλος, το προϊόν ξηραίνεται στον αέρα. Απόδοση 80%. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο C₁₅O₃NH₁₃ : C:70.58% N:5.49% H:5.13%.

Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

[Co^{II}L₄(CH₃OH)₄]_n (1)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν Co(OAc)₂·4H₂O (252 mg, 1 mmol), H₃L (252 mg, 1 mmol), Haib (103 mg, 1 mmol), Dy(NO₃)₃·6H₂O (219 mg, 0.25 mmol) και διαλύτης MeOH (20 ml). το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, αφού το δοχείο επανήλθε ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, ελήφθησαν κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου [Co^{II}L₄(CH₃OH)₄]_n. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα καθαρής MeOH κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση φυλάχθηκε σε καθαρή MeOH. Το δείγμα στο μητρικό του υγρό ήταν ασταθές και διαλυόταν με την πάροδο 5 ημερών. Απόδοση : 20.5 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο C₆₄N₄O₁₆H₆₈Co₄ : C:55.50% N:4.05% H:4.95%. Βρέθηκαν: C:55.69% N:4.14% H:4.78%.

[Co^{III}Gd^{III}L₄(NO₃)(CH₃OH)₂]_n·1.6MeOH (2)

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν Co(OAc)₂·4H₂O (252 mg, 1 mmol), H₃L (252 mg, 1 mmol), Haib (103 mg, 1 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (451 mg, 1 mmol) και MeOH (20 ml). το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Εν

συνεχία, αφού το δοχείο επανήλθε ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, ελήφθησαν σκούροι καφέ-κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Gd}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, και εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα καθαρής MeOH. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση: 35 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{62}\text{N}_5\text{O}_{17}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Gd}$: C:52.36% N:4.92% H:4.25%. Βρέθηκαν: C:52.56% N:4.81% H:4.16%.

$[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Sm}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$ (3)

Η διαδικασία ακολουθήθηκε με ανάλογο τρόπο όπως και στο σύμπλοκο (2). Απόδοση: 32.5 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{62}\text{N}_5\text{O}_{17}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Sm}$: C:52.61% N:4.95% H:4.27%. Βρέθηκαν: C:52.72% N:4.86% H:4.17%.

$[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Tb}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$ (4)

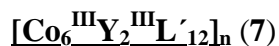
Η διαδικασία ακολουθήθηκε με ανάλογο τρόπο όπως και στο σύμπλοκο (2). Απόδοση: 34 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{62}\text{N}_5\text{O}_{17}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Tb}$: C:52.30% N:4.92% H:4.25%. Βρέθηκαν: C:52.49% N:4.83% H:4.18%.

$[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$ (5)

Η διαδικασία ακολουθήθηκε με ανάλογο τρόπο όπως και στο σύμπλοκο (2). Απόδοση: 30.2 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{62}\text{N}_5\text{O}_{17}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Dy}$: C:52.16% N:4.91% H:4.24%. Βρέθηκαν: C:52.32% N:4.85% H:4.18%.



Η διαδικασία ακολουθήθηκε με ανάλογο τρόπο όπως και στο σύμπλοκο (2). Απόδοση: 37.7 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{62}\text{N}_5\text{O}_{17}\text{H}_{60}\text{Co}_2\text{Ho}$: C:52.08% N:4.90% H:4.23%. Βρέθηκαν: C:52.15% N:4.84% H:4.19%.

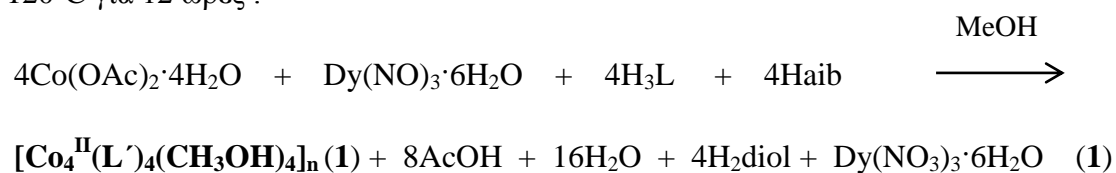


Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (252 mg, 1 mmol), H_3L (252 mg, 1 mmol), Haib (103 mg, 1 mmol), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (383 mg, 1 mmol) και MeOH (20 ml). το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, αφού το δοχείο επανήλθε ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, ελήφθησαν σκούροι καφέ-κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου $[\text{Co}_6^{\text{III}}\text{Y}_2^{\text{III}}\text{L}'_{12}]_n$. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα καθαρής MeOH κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε στο μητρικό του υγρό. Απόδοση: 15.6 %. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο $\text{C}_{180}\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{H}_{156}\text{Co}_6\text{Y}_2$: C:60.14% N:4.68% H:4.37%. Βρέθηκαν: C:60.34% N:4.57% H:4.37%.

Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Δ1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Ο σχηματισμός του ομομεταλλικού πολυμερούς $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{L}'_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]_n$ (**1**) προέκυψε σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση (**1**) υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, στους 120°C για 12 ώρες :



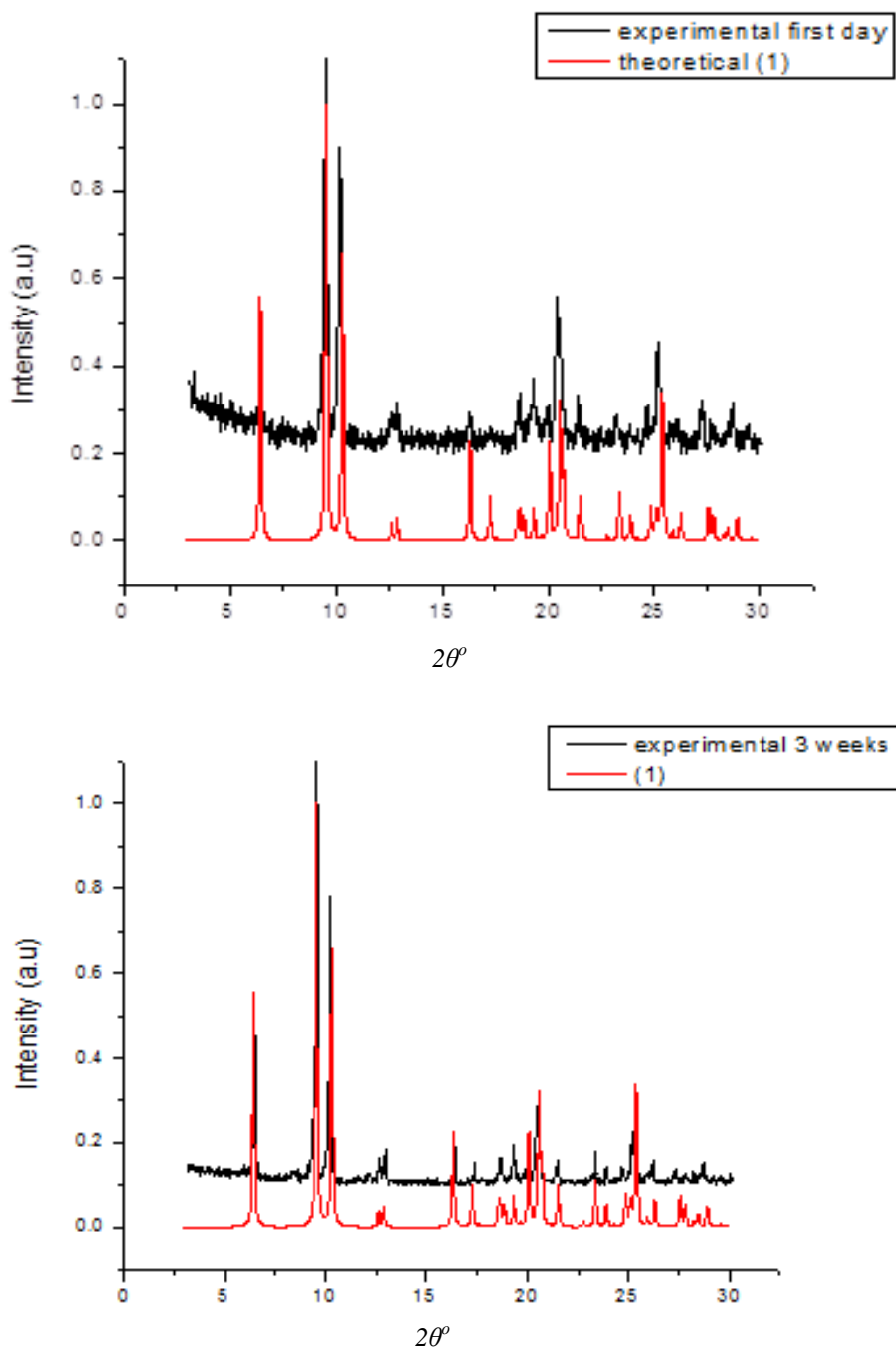
Η χρήση βάσης όπως η τριεθυλαμίνη (NEt_3), το υδροξείδιο του τετραμεθυλαμμωνίου ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$) ή το μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) δεν οδήγησε στην απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος ώστε να είναι δυνατός ο κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός του. Στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις και με τα υπόλοιπα νιτρικά άλατα των λανθανιδίων που ήταν διαθέσιμα στο εργαστήριο, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (όπου Ln: La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, και Yb), λαμβάνοντας σε κάθε περίπτωση το κρυσταλλικό προϊόν **1**.

Για το σύμπλοκο **1**, παρατηρήθηκε ότι οι κρύσταλλοι στο μητρικό διάλυμα διαλύονταν με την πάροδο 7 ημερών από τη στιγμή σχηματισμού τους, γι' αυτό τοποθετήσαμε τους κρυστάλλους σε καθαρή μεθανόλη για να σταλούν για κρυσταλλογραφική ανάλυση. Προς έκπληξη μας, οι δομές που επιλύθηκαν δεν ήταν μια αλλά τρείς, και αποτελούν τα σύμπλοκα (**1**), $([\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}')_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n, \mathbf{1b})$, και $([\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}')_2(\text{CH}_3\text{O})_6(\text{CH}_3\text{OH})_4], \mathbf{1c})$, των οποίων οι δομές παρουσιάζονται παρακάτω.

Θέλοντας να διαπιστώσουμε το λόγο της παρουσίας τριών διαφορετικών δομών προχωρήσαμε σε επαναλαμβανόμενα πειράματα κρυσταλλογραφίας ακτίνων X σε δείγμα σκόνης στο προϊόν της αντίδρασης (**1**) σε καθαρή μεθανόλη.

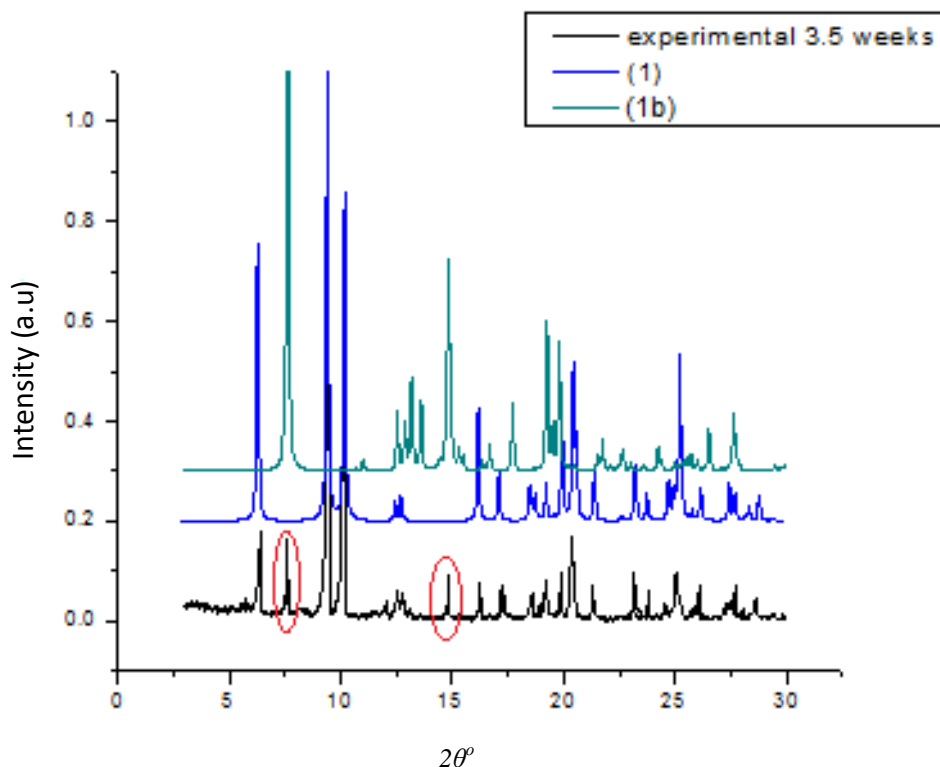
Το διάγραμμα PXRD που λήφθηκε την πρώτη μέρα μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (**1**) συμφωνεί με το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου **1**, οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ξεκάθαρα ότι πρόκειται για το πολυμερές σύμπλοκο **1**.

Συνεχίζοντας τις μετρήσεις ανά μία εβδομάδα παρατηρήσαμε ότι το διάγραμμα του δείγματος που αφέθηκε σε καθαρή μεθανόλη, παραμένει αμετάβλητο μέχρι και τρεις εβδομάδες μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (Εικόνα 29).



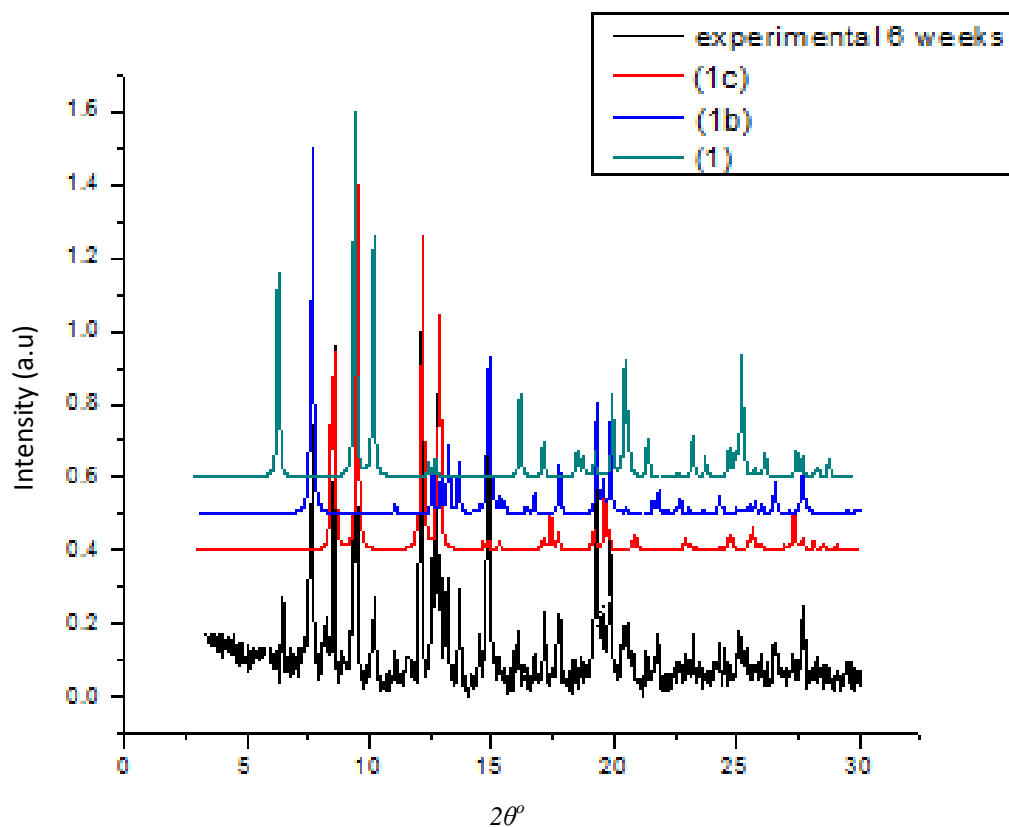
Εικόνα 29: Διαγράμματα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο **1**, την πρώτη μέρα μετά την αντίδραση και τρεις εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα του σύμπλοκο **1** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.

Όμως, στα διαγράμματα που λήφθηκαν 3.5 εβδομάδες από την πραγματοποίηση της αντίδρασης, παρατηρούμε την εμφάνιση περαιτέρω κορυφών εκτός αυτών που αντιστοιχούν στο σύμπλοκο **1**, συγκεκριμένα οι επιπλέον κορυφές φαίνεται να ταυτίζονται πιθανότατα με θεωρητικές κορυφές του συμπλόκου **1b** (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης (**1**), 3.5 εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1** παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1b** παρουσιάζεται με πράσινο χρώμα ενώ το πειραματικό με μαύρο. Οι κορυφές που τονίζονται πιθανότατα εμφανίζονται λόγω της έναρξης του σχηματισμού του συμπλόκου **1b**.

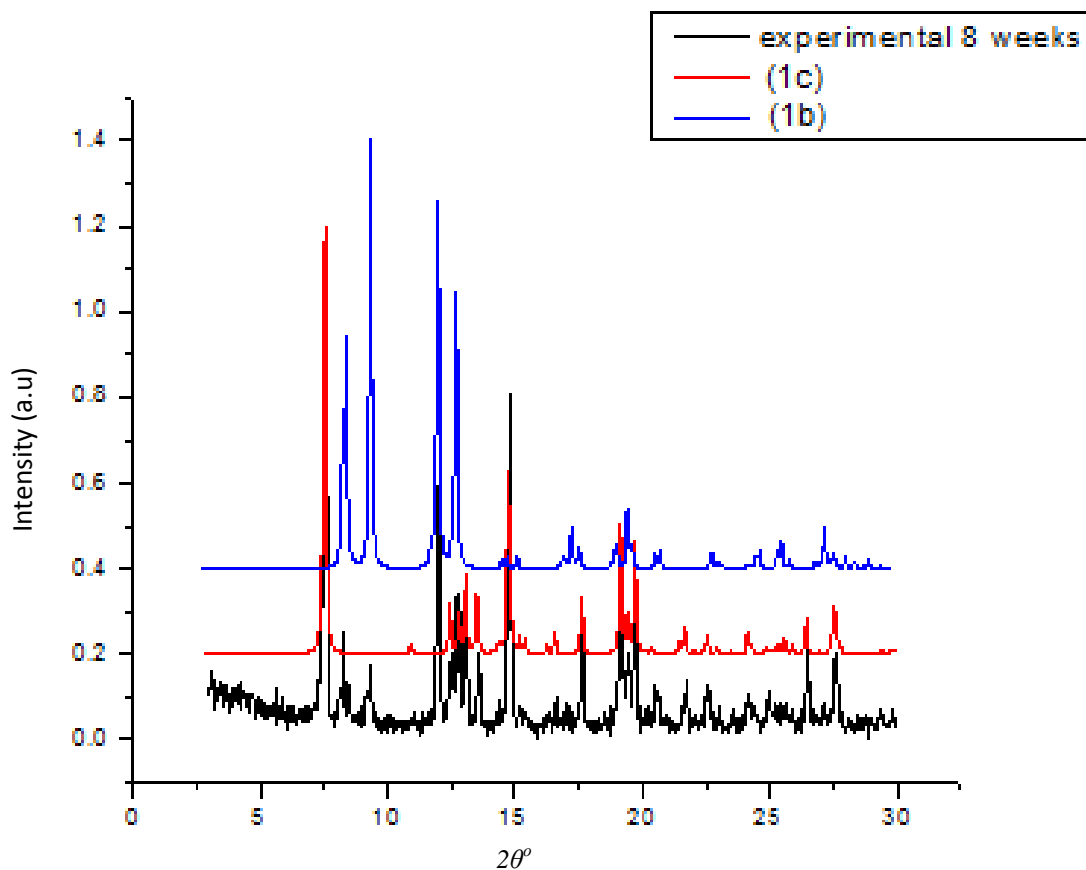
Στις έξι πλέον εβδομάδες από την πραγματοποίηση της αντίδρασης στο διάγραμμα PXRD μπορούμε να παρατηρήσουμε την εμφάνιση και μιας τρίτης σειράς κορυφών οι οποίες αντιστοιχούν στο σύμπλοκο **1c** (Εικόνα 31).



Εικόνα 31: Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης **(1)**, έξι εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1** παρουσιάζεται με πράσινο χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1b** παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1c** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό διάγραμμα με μαύρο.

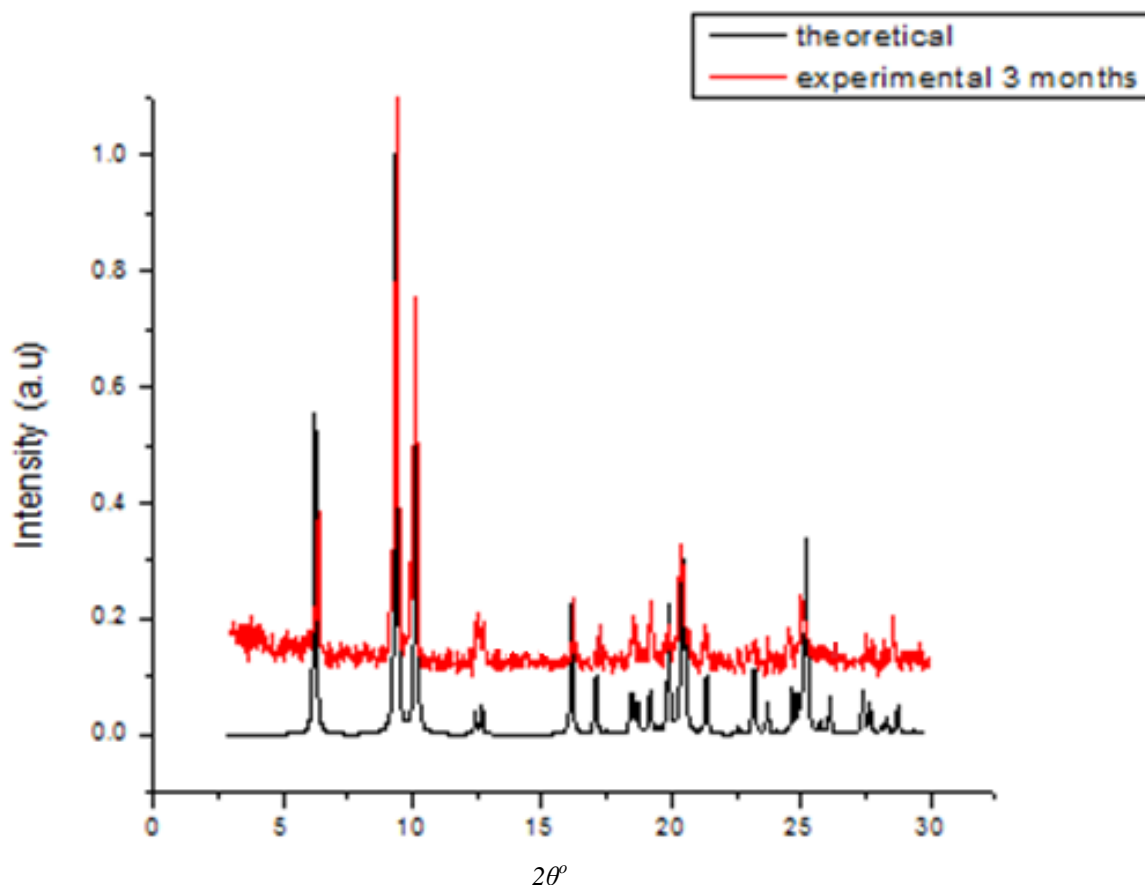
Στις οκτώ εβδομάδες μετά το πέρας της αντίδρασης, στο δείγμα που αφέθηκε σε καθαρή μεθανόλη, παρατηρούμε ότι δεν εμφανίζονται πλέον οι κορυφές που αντιστοιχούν στο σύμπλοκο **(1)**, αλλά εμφανίζονται μόνο οι κορυφές που αντιστοιχούν στα σύμπλοκα **(1b)** και **(1c)**. Άρα, συμπεραίνουμε ότι όλοι οι κρύσταλλοι του συμπλόκου **(1)** έχουν μετασχηματιστεί στους κρυστάλλους των συμπλόκων **(1b)** και **(1c)** (Εικόνα 32).

Να σημειωθεί ότι ο μετασχηματισμός του συμπλόκου παρατηρείται και με το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι αλλάζουν χρώμα σταδιακά από κόκκινο σε σκούρο καφέ. Στο τέλος των οκτώ εβδομάδων όλοι οι κρύσταλλοι έχουν αλλάξει χρώμα.



Εικόνα 32: Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης της αντίδρασης (**1**), οκτώ εβδομάδες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1b** παρουσιάζεται με μπλε χρώμα, το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1c** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.

Να σημειωθεί ότι, αρχικό δείγμα κρυστάλλων που αντιστοιχεί στο σύμπλοκο **1**, το οποίο αφέθηκε εκτός διαλύματος εξ' αρχής παραμένει σταθερό χωρίς να μετασχηματίζεται σε κάποιο άλλο προϊόν ακόμη και δώδεκα εβδομάδες μετά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (Εικόνα 33). Έτσι, έγινε δυνατή η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **1**, χωρίς να υπάρχουν άλλα προϊόντα στο στερεό.



Εικόνα 33: Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο **1**, το οποίο αφέθηκε εκτός διαλύματος για τρεις μήνες μετά την αντίδραση. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **1** παρουσιάζεται με μαύρο χρώμα, ενώ το πειραματικό με κόκκινο. Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο **1** παραμένει σταθερό εκτός διαλύματος.

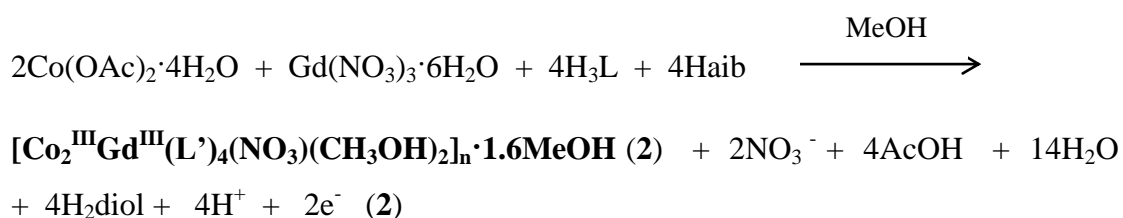
Όταν η αντίδραση (**1**) πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας συγκεντρώσεις αντιδρώντων $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mmol), H_3L (1mmol), Haib (1mmol) και $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25mmol), σε 20 ml διαλύτη. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του άλατος του λανθανιδίου σε 0.5mmol σε 20 ml διαλύτη παρατηρήσαμε ότι το προϊόν της αντίδρασης δεν αλλάζει και εξακολουθούμε να λαμβάνουμε το σύμπλοκο **1**.

Όταν όμως αυξήσαμε την ποσότητα του νιτρικού άλατος του λανθανιδίου σε 1mmol, οδηγηθήκαμε στη σύνθεση και χαρακτηρισμό νέων προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με τα νιτρικά άλατα των La, Ce, και Pr το προϊόν της αντίδρασης ήταν το γνωστό σύμπλοκο **1**, όπως φάνηκε από μετρήσεις PXRD (Εικόνα 34). Όμως, όταν χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά άλατα των Sm, Gd, Tb, Dy και Ho, το προϊόν της αντίδρασης ήταν η νέα

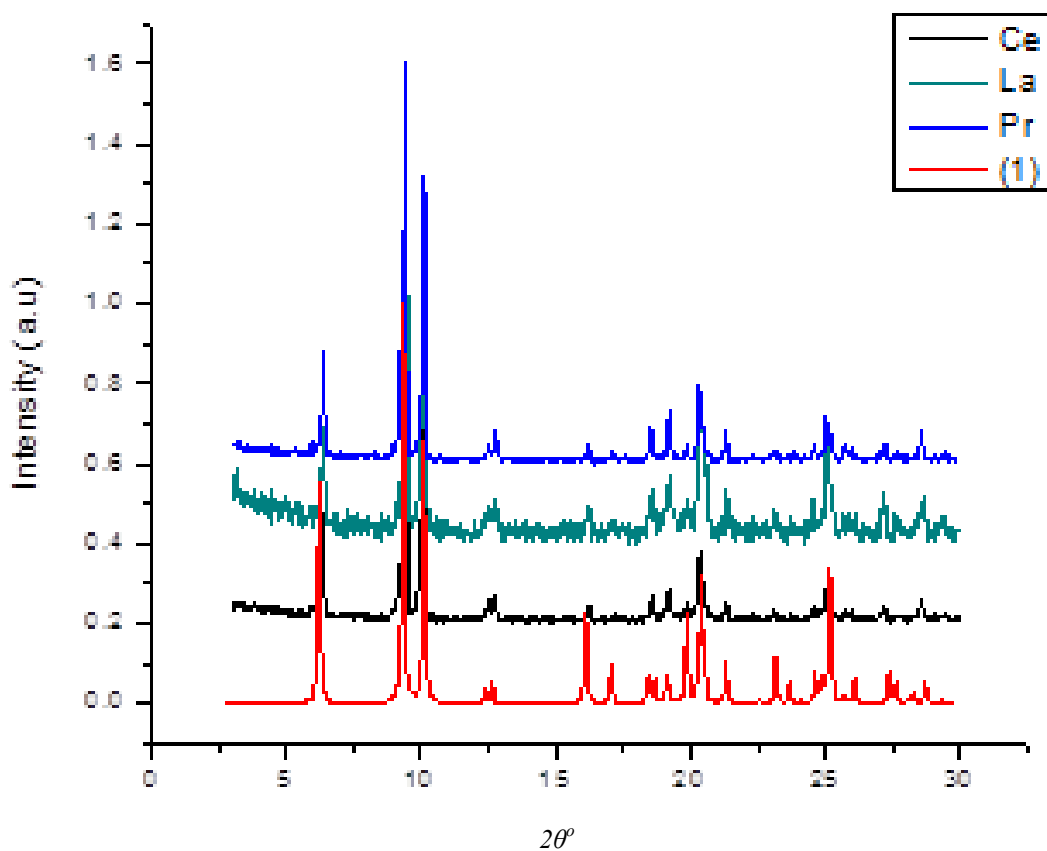
οικογένεια συμπλόκων $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$ (**2-6**), όπου Ln: Sm, Gd, Tb, Dy και Ho. Τα σύμπλοκα **2-6** είναι ισοδομικά όπως αποδείχτηκε από πειράματα περίθλασης ακτινών X σε δείγμα σκόνης και μέσω φαρματοσκοπίας FT – IR (Εικόνες 35 και 36).

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά πιθανότατα οφείλεται στη λανθανιδική συστολή, δηλαδή στη σταδιακή μείωση της ατομικής και ιοντικής ακτίνας κατά μήκος της σειράς των λανθανιδίων, καθώς προχωράμε από το λανθάνιο στο λουτέτιο. Στην περίπτωση που οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με La(III), Ce(III) και Pr(III), τα οποία έχουν αρκετά μεγάλη ιοντική ακτίνα, παρατηρούμε ότι το προϊόν της αντίδρασης είναι το σύμπλοκο (**1**), στο οποίο δεν υπάρχει κάποιο λανθανίδιο. Όταν όμως η αντίδραση πραγματοποιείται με τα Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) και Ho(III) στα οποία η ιοντική ακτίνα μειώνεται παρατηρούμε ότι τα προϊόντα είναι τα ισοδομικά σύμπλοκα (**2-6**), στα οποία τα ιόντα των λανθανιδίων συμμετέχουν πλέον στα σύμπλοκα που σχηματίζονται.

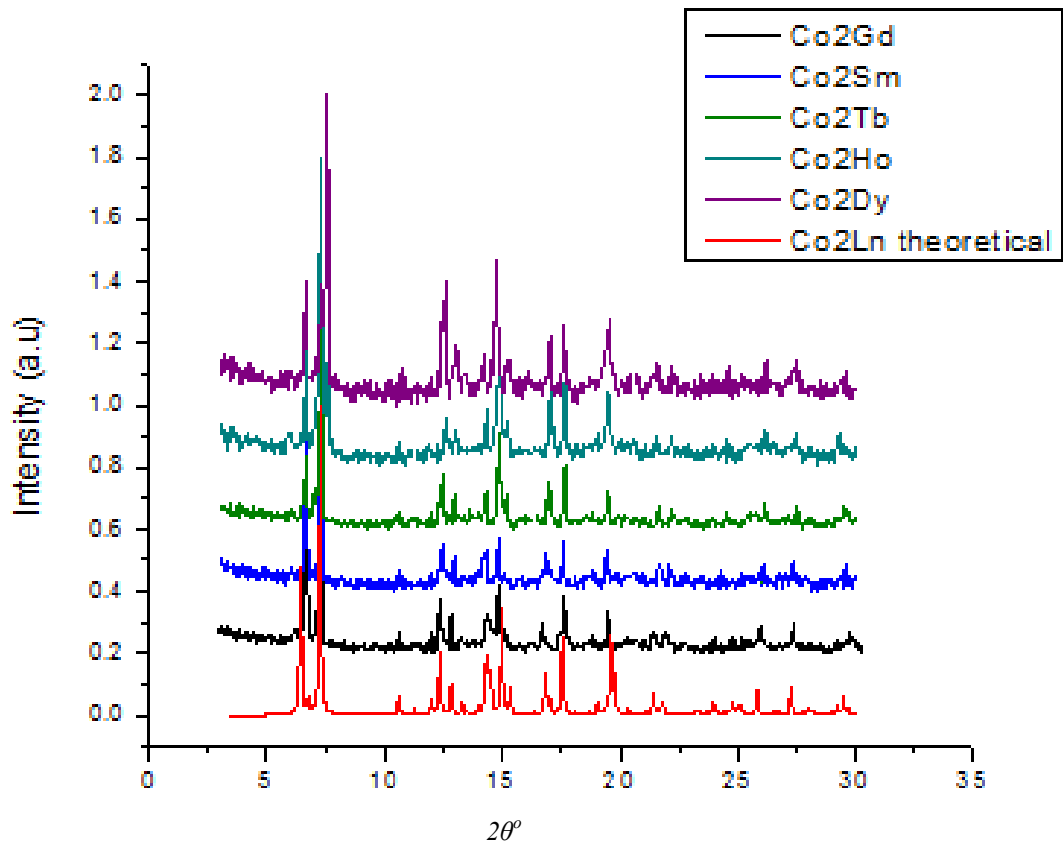
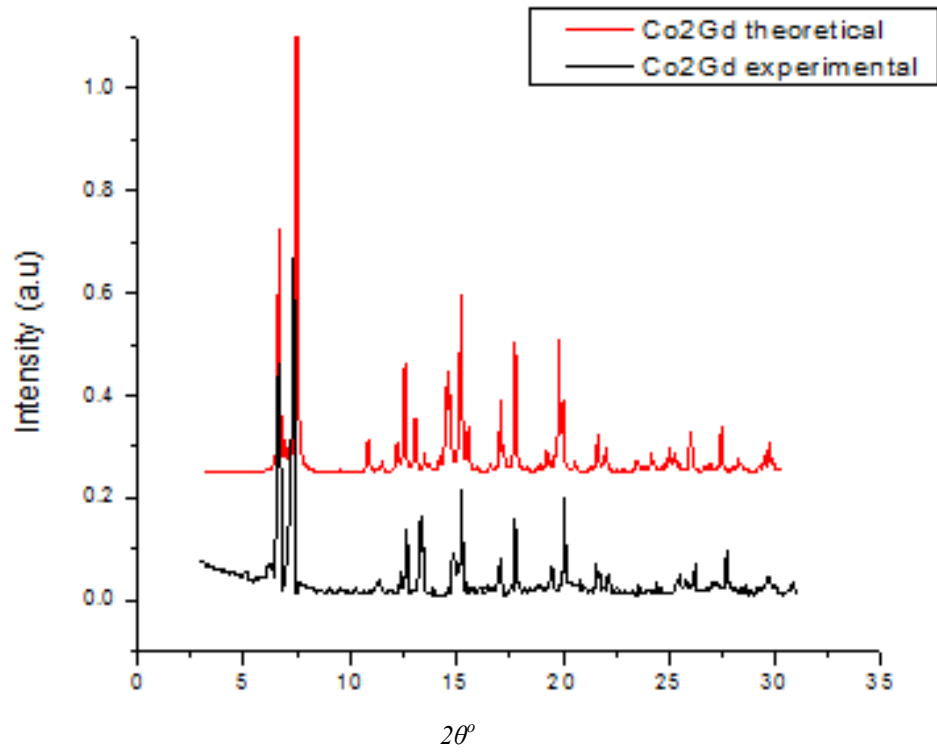
Παρακάτω παρατίθεται ενδεικτικά η στοιχειομετρική αντίδραση (**2**), για την περίπτωση που χρησιμοποιούμε ως πηγή λανθανιδίου το $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, για την απομόνωση του ετεροπυρηνικού πολυμερούς **2**. Η αντίδραση έλαβε χώρα υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, στους 120°C για 12 ώρες:



Η χρήση κάποιας βάσης, δεν απέδωσε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν ώστε να είναι δυνατός ο κρυσταλλογραφικός προσδιορισμός του.



Εικόνα 34: Διαγράμματα PXRD σε δείγματα σκόνης στην περίπτωση που οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με Ce (μαύρο), La (πράσινο), Pr (μπλε). Το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου **1** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα.

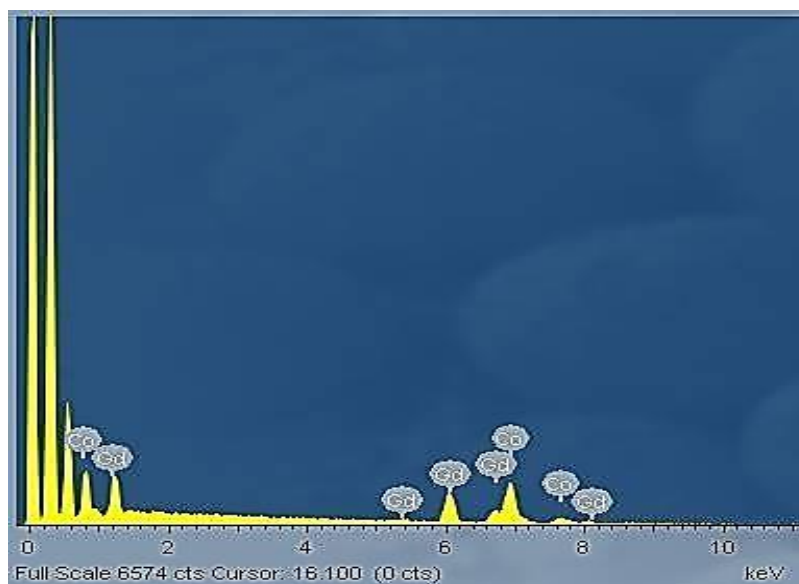
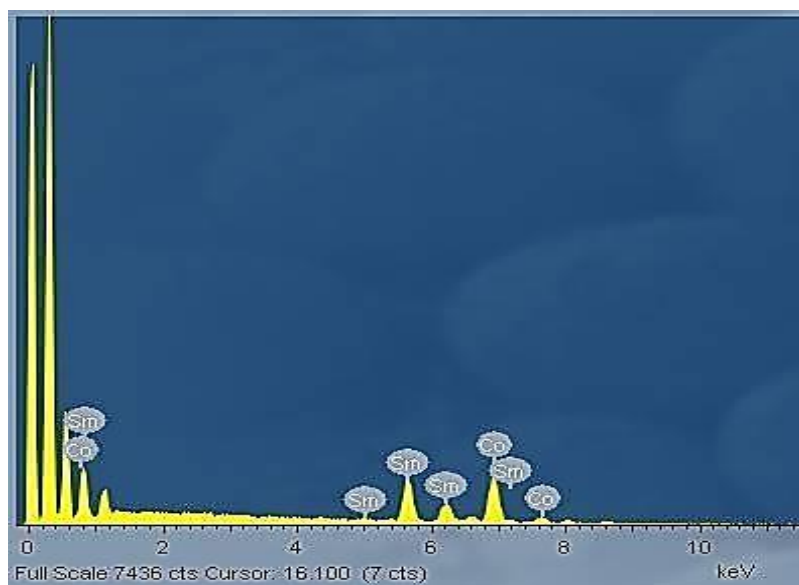


Εικόνα 35: Πάνω. Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο **2**. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **2** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό διάγραμμα με μαύρο. Κάτω. Διαγράμματα PXRD για όλα τα μέλη της οικογένειας συμπλόκων $[\text{Co}_2^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{L}'_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ **2-6**, (Ln: Gd, Sm, Tb, Ho, Dy).



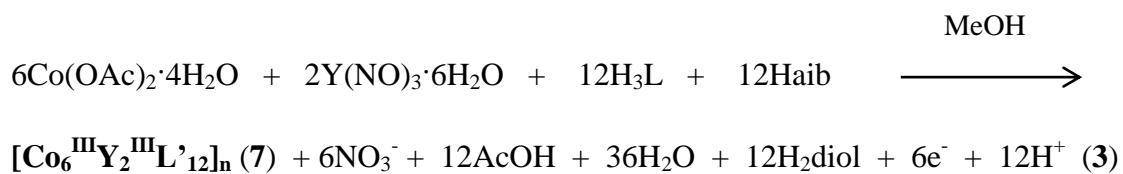
Εικόνα 36: Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων **2-6**.

Τέλος, η καθαρότητα των δειγμάτων ελέγχθηκε με φασματοσκοπία Electron Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, η οποία έδειξε τις αναμενόμενες τιμές για το λόγο $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Ln}^{\text{III}}$ 2:1. Ενδεικτικά παρατίθενται οι αναλύσεις EDS των συμπλόκων **2** και **3** (Εικόνα 37). Οι τιμές του λόγου για το σύμπλοκο **2** είναι $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Gd}^{\text{III}}$ 66.3% : 33.7% και για το σύμπλοκο **3** είναι $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Sm}^{\text{III}}$ 64.7% : 35.3%.

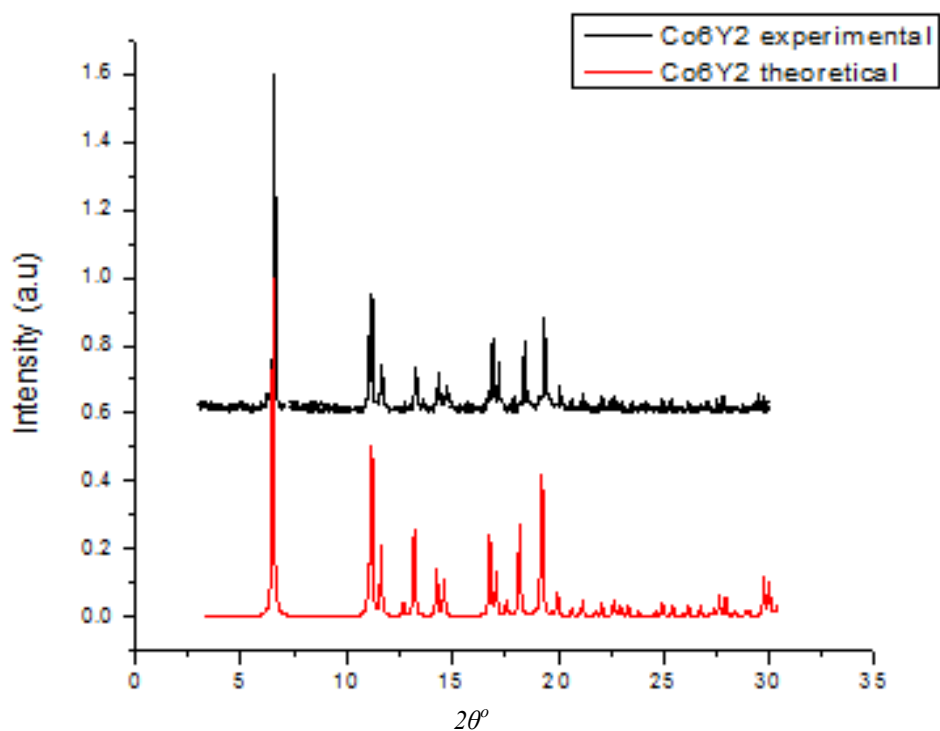


Εικόνα 37: Ανάλυση EDS για τα σύμπλοκα (2) και (3).

Επαναλάβαμε την αντίδραση (2) με $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και το προϊόν που λάβαμε είναι το ετεροπυρηνικό πολυμερές $[Co_2^{III}Y_2^{III}L'_{12}]_n$ **7**. Ο σχηματισμός του προϊόντος προκύπτει σύμφωνα με την αντίδραση (3), που παρατίθεται παρακάτω. Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες, στους $120^\circ C$ επί 12 ώρες.

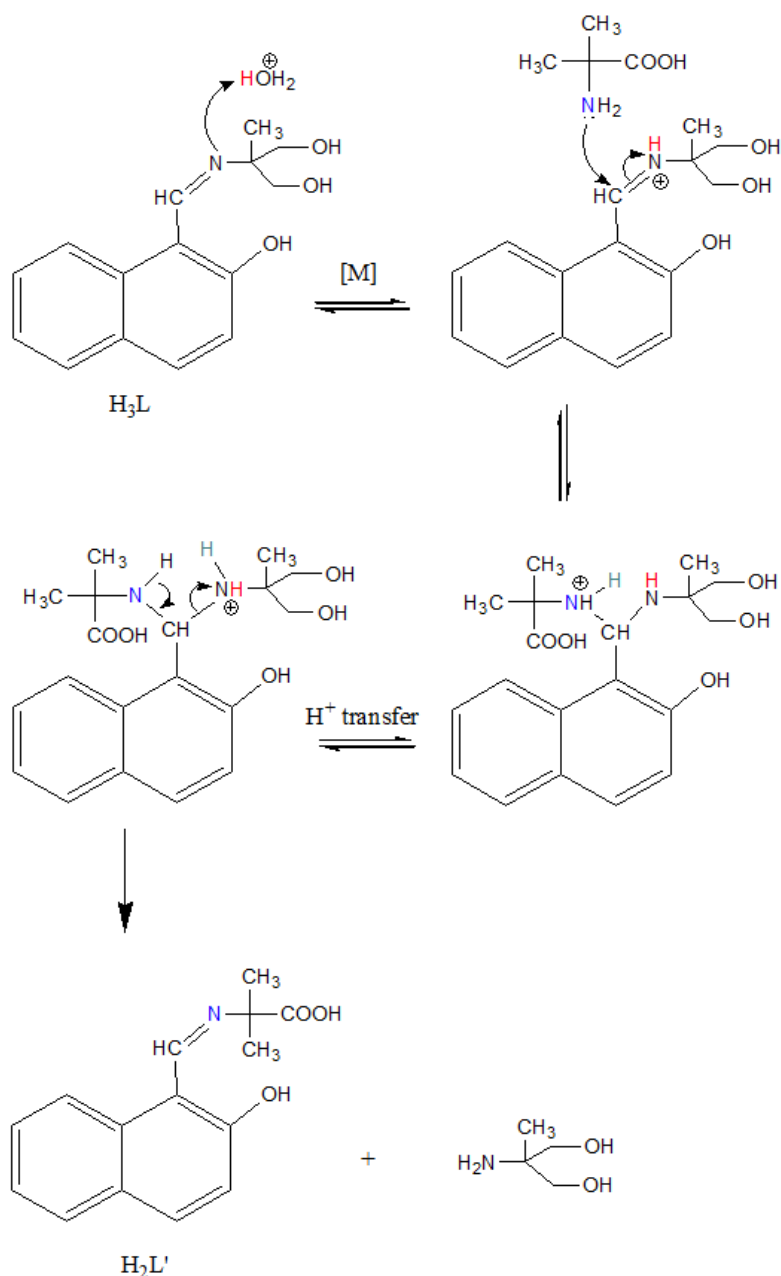


Μετρήσεις PXRD έδειξαν ότι το πειραματικό διάγραμμα PXRD του συμπλόκου **7** συμφωνεί τέλεια με το θεωρητικό του, επιβεβαιώνοντας την σταθερότητα του δείγματος (Εικόνα 38).



Εικόνα 38: Διάγραμμα PXRD σε δείγμα σκόνης για το σύμπλοκο **7**. Το θεωρητικό διάγραμμα για το σύμπλοκο **7** παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ το πειραματικό με μαύρο.

Παρατηρούμε ότι σε όλα τα προϊόντα που απομονώσαμε έλαβε χώρα ο μετασχηματισμός του υποκαταστάτη H_3L 2-(((3-hydroxy-naphthalen-2-yl)methylene)-amino)-2-methyl-propane-1,3-diol στη βάση Schiff 2-(((3-hydroxy-naphthalen-2-yl)methylene)-amino)-2-methyl-propionate acid σύμφωνα με το μηχανισμό που προτείνεται στην Εικόνα 39. Ο μετασχηματισμός του υποκαταστάτη είναι metal assisted και πραγματοποιείται in situ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

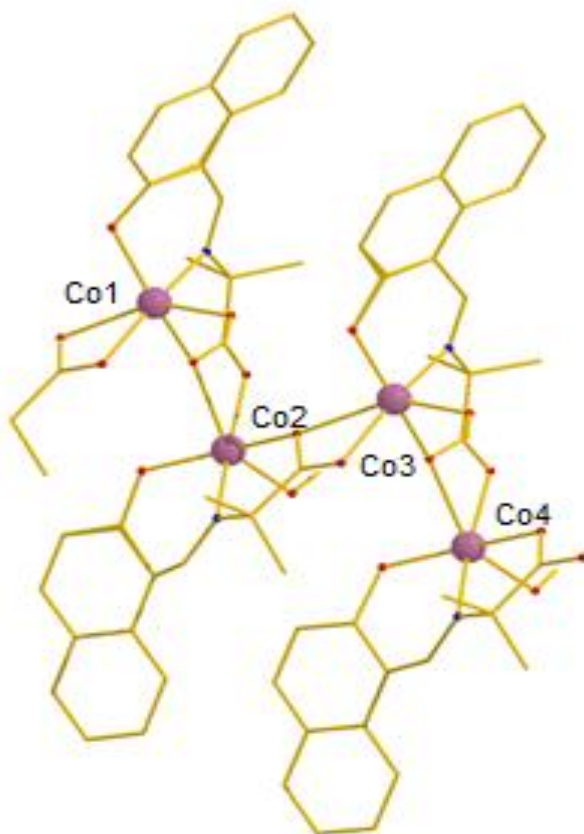


Εικόνα 39: Μηχανισμός μετασχηματισμού του υποκαταστάτη H_3L στον υποκαταστάτη H_2L' .

Δ2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

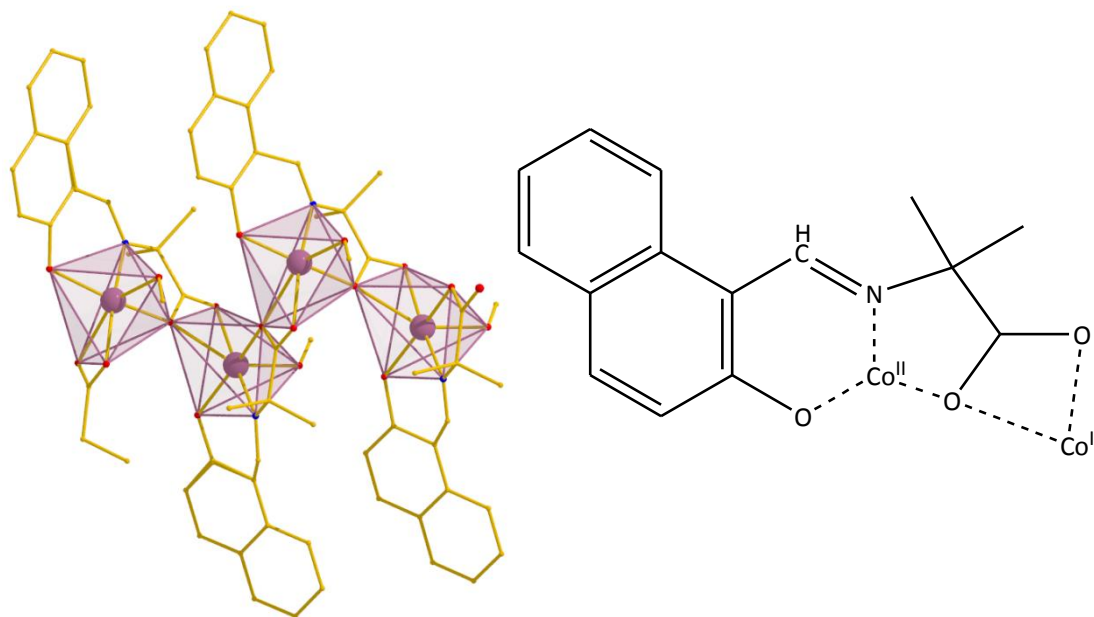
$[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{L}'_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]_n$ (1)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου περιγράφει ένα πολυμερές συναρμογής δισθενών ιόντων κοβαλτίου, το οποίο κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Η επαναλαμβανόμενη ομάδα του πολυμερούς αποτελείται από την γραμμική διάταξη $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{L}'_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]_n$ (1) (Εικόνα 40) της οποίας η σύνδεση σε γειτονικές μονάδες επιτυγχάνεται μέσω ενός δεσμού συναρμογής, από καρβοξυλάτο ομάδα. Εντός της τετραμεταλλικής μονάδας τα ιόντα κοβαλτίου βρίσκονται σε απόσταση ~ 4.3 Å. Τα ιόντα $\text{Co}(\text{II})$ είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω μίας καρβοξυλάτο ομάδας με τρόπο σύνδεσης $\eta^1 : \eta^2 : \mu$, από έναν πλήρως αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη L'^{2-} . Ο υποκαταστάτης υιοθετεί τρόπο ένταξης $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^2 : \mu$ (Εικόνα 41).



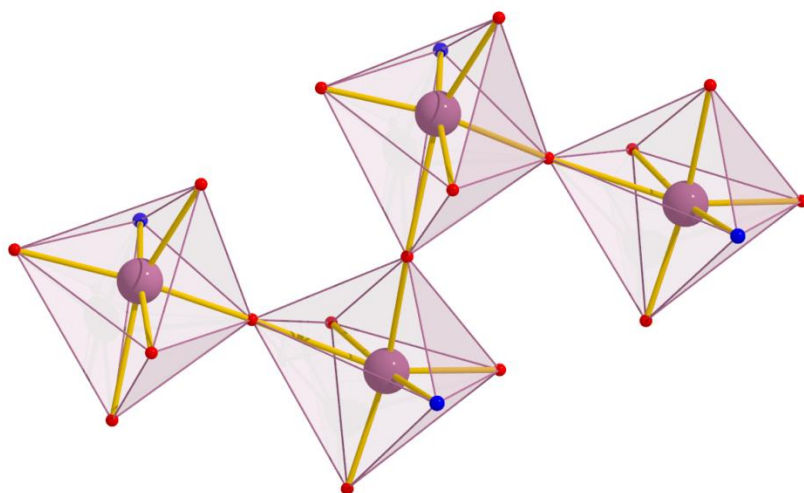
Εικόνα 40: Η δομή του μονοδιάστατου πολυμερούς $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{L}'_4(\text{CH}_3\text{OH})_4]_n$ (1)

Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα τα ιόντα Co(II) βρίσκονται ισχυρά συνδεδεμένα σε έναν εξαμελή, έναν πενταμελή, και έναν τετραμελή, χηλικούς δακτυλίους. Όλα τα ιόντα Co(II) είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Όλα τα ιόντα κοβαλτίου στην αλυσίδα, βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 2+ όπως αποδεικνύεται από μετρήσεις δεσμών και υπολογισμούς BVS (Bond Valence Sum, $BVS = 2.13$)⁴⁷. Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Co(II) συμπληρώνεται από πέντε άτομα οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου. Τα άτομα οξυγόνου προέρχονται, ένα από μια αποπρωτονιωμένη υδρόξο ομάδα του ναφθαλενικού δακτυλίου, δύο από την καρβοξυλάτο ομάδα ενός υποκαταστάτη, ένα από την καρβοξυλάτο ομάδα ενός δεύτερου υποκαταστάτη, και ένα από ένα τερματικό μόριο μεθανόλης. Τέλος, το άτομο αζώτου προέρχεται από την βάση Schiff του υποκαταστάτη.

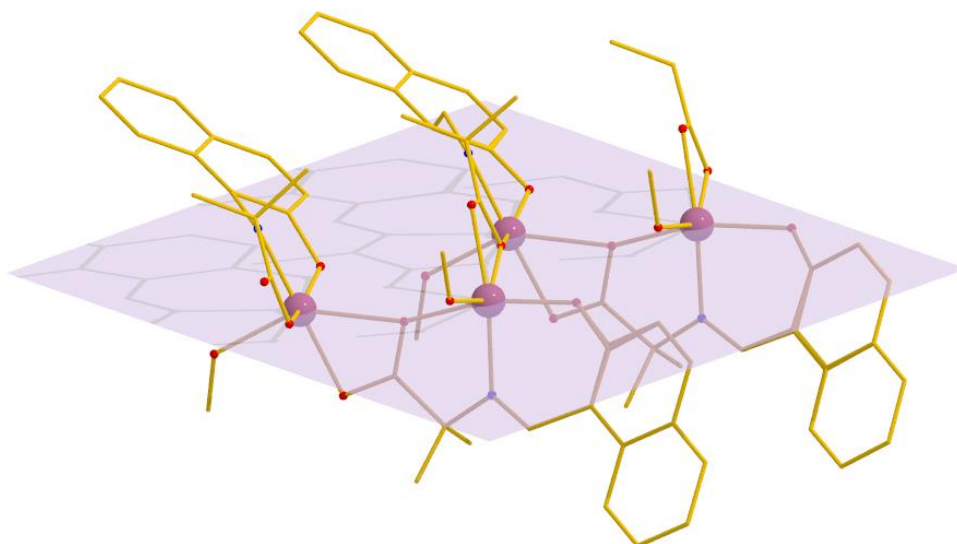


Εικόνα 41: (Αριστερά) Πολύεδρα συναρμογής των ιόντων Co(II). (Δεξιά) Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L' στο σύμπλοκο **1**.

Κατά την ανάπτυξη της αλυσίδας, κάθε οκτάεδρο ιόντος Co(II) μοιράζεται μια κορυφή με το γειτονικό οκτάεδρο μέσω ενός O από την καρβοξυλάτο ομάδα του υποκαταστάτη σχηματίζοντας γωνία $O_{\text{carboxylate}}\text{Co}O_{\text{carboxylate}} = 80^\circ$, με αποτέλεσμα η μονοδιάστατη αλυσίδα να έχει μορφή ζιγκ - ζαγκ (Εικόνα 42). Τέλος, όλα τα ιόντα Co(II) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (Εικόνα 43).

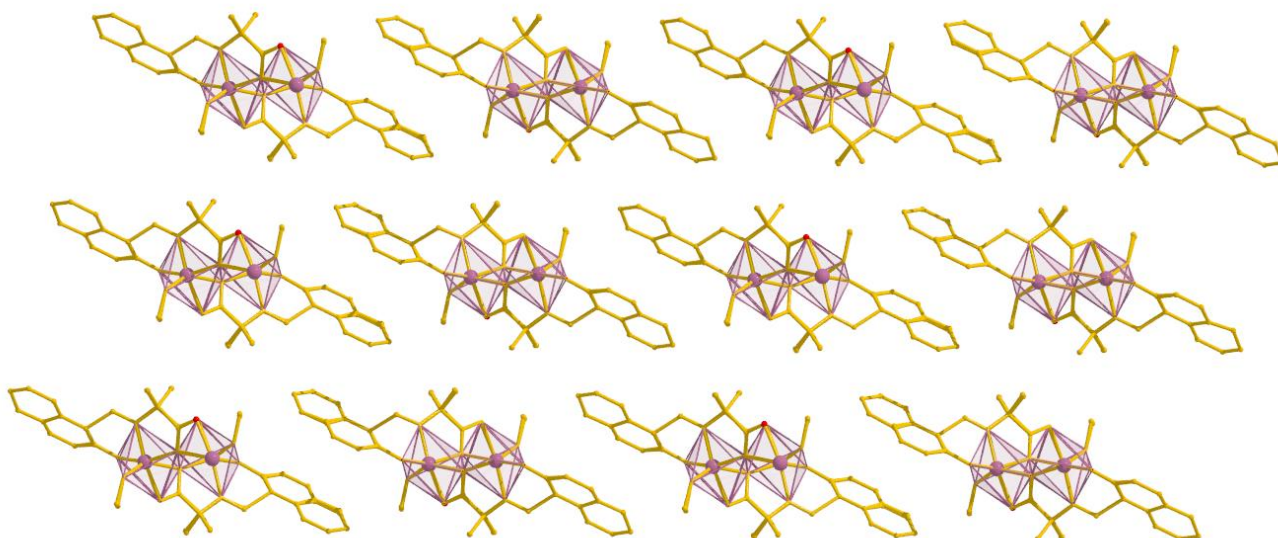


Εικόνα 42: Σύνδεση των πολυέδρων στο σύμπλοκο **1**.

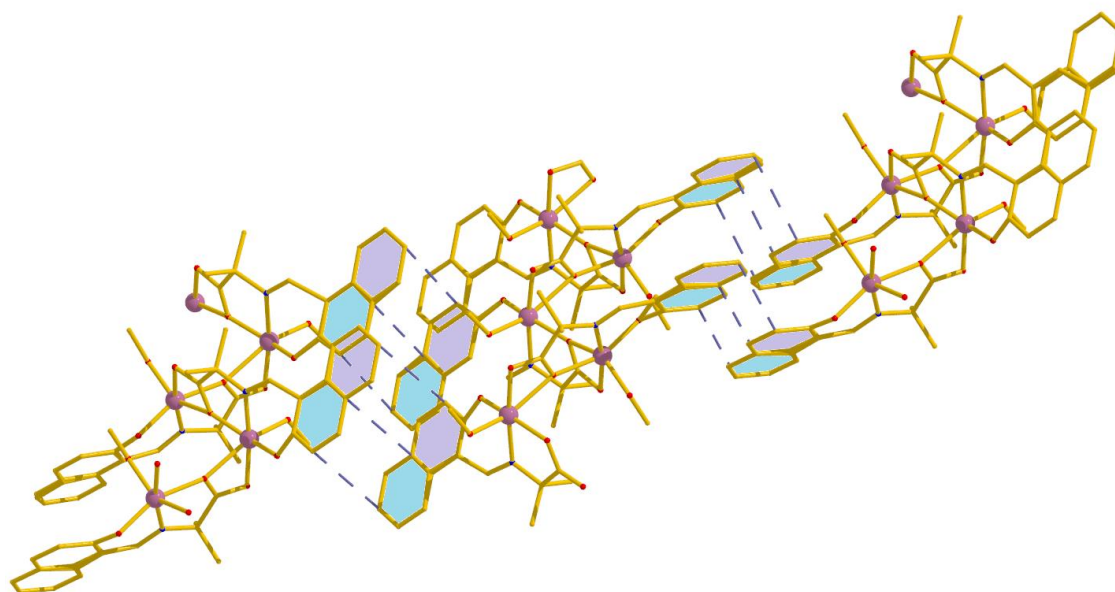


Εικόνα 43: Όλα τα ιόντα Co(II) στο σύμπλοκο **1** βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα η μικρότερη απόσταση των μετάλλων μεταξύ γειτονικών αλυσίδων είναι 9.476 Å κατά μήκος του άξονα *a*, και 11.525 Å κατά μήκος του άξονα *c* της μοναδιαίας αλυσίδας. Οι αλυσίδες σχηματίζουν “φύλλα” παράλληλα στο επίπεδο *ac*, ενώ η αλυσίδα αναπτύσσεται κατά μήκος του άξονα *b* (Εικόνα 44). Τέλος παρατηρούμε την ανάπτυξη π – π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων L²⁻. Οι δακτύλιοι παρουσιάζονται ελαφρώς μετατοπισμένοι σε απόσταση 4.34 Å (Εικόνα 45).



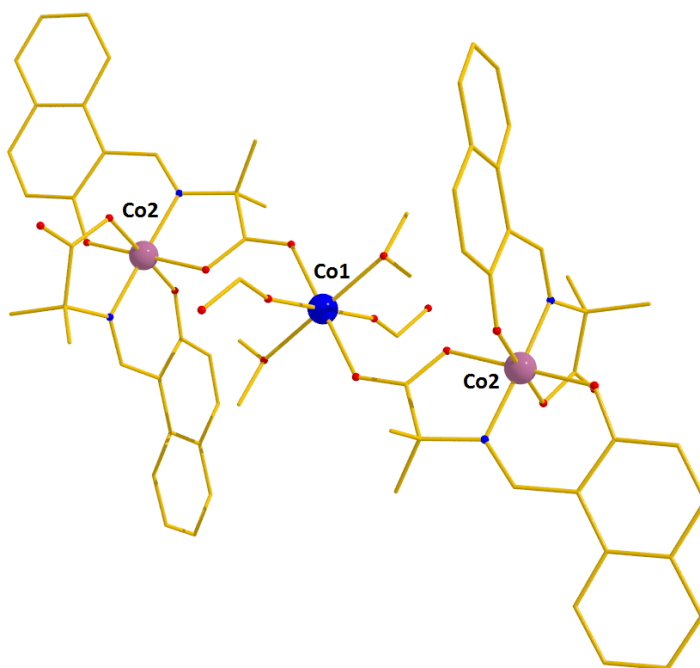
Εικόνα 44: Τον κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **1**, κατά μήκος του άξονα *b*, όπου οι αλυσίδες σχηματίζουν φύλλα.



Εικόνα 45: Οι αλληλεπιδράσεις π-π που εμφανίζονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών L'^{2-} , στο σύμπλοκο **1**.



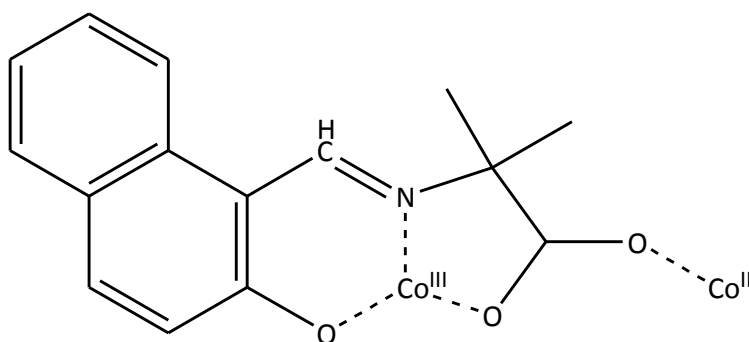
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **1b** περιγράφει ένα πολυμερές συναρμογής ιόντων κοβαλτίου μικτού σθένους, με επαναλαμβανόμενη μονάδα, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}')_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ (**1b**) (Εικόνα 46), της οποίας η σύνδεση σε γειτονικές μονάδες επιτυγχάνεται μέσω τεσσάρων δεσμών συναρμογής. Η ένωση κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Το σύμπλοκο είναι μικτού σθένους, με το κεντρικό ιόν κοβαλτίου να είναι στην 2+ οξειδωτική κατάσταση, ενώ τα τερματικά ιόντα κοβαλτίου βρίσκονται στην 3+ οξειδωτική κατάσταση, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις μήκους δεσμών και υπολογισμούς BVS (Co^{II} : BVS = 2.14, Co^{III} : BVS = 3.23).



Εικόνα 46: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς (**1b**). Co^{III} = μωβ, Co^{II} = μπλε.

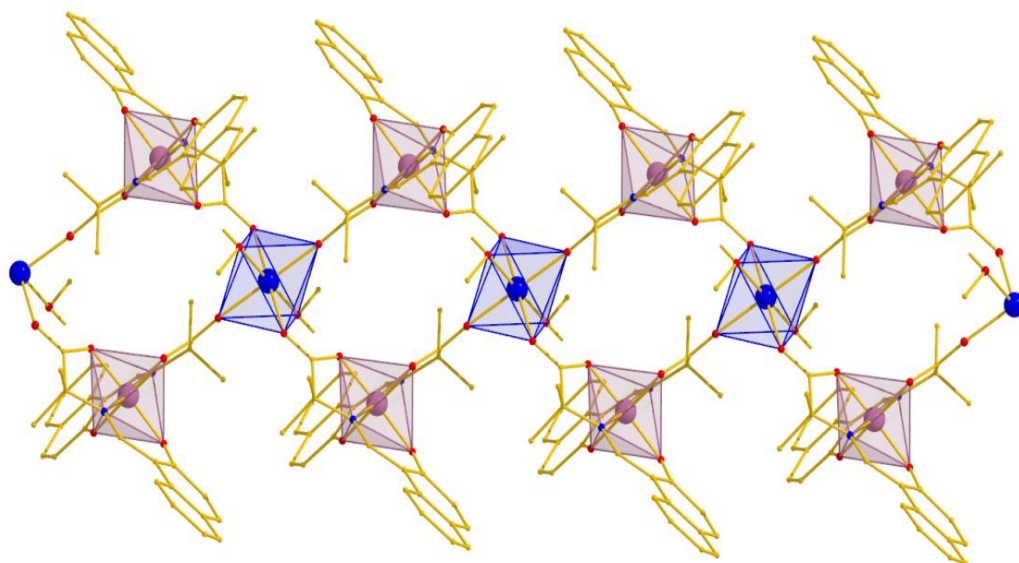
Εντός της τριμεταλλικής μονάδας το κεντρικό ιόν $\text{Co}(\text{II})$, βρίσκεται σε απόσταση $\sim 5.2 \text{ \AA}$ από τα τερματικά ιόντα $\text{Co}(\text{III})$. Κάθε ιόν $\text{Co}(\text{III})$ είναι συνδεδεμένο με το κεντρικό ιόν $\text{Co}(\text{II})$ μέσω δύο καρβοξυλάτο ομάδων από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} , υιοθετώντας τρόπο ένταξης syn,anti: $\eta^1 : \eta^1$: μ . Σε κάθε τριμεταλλική μονάδα, τα ιόντα $\text{Co}(\text{III})$ βρίσκονται συνδεδεμένα σε δύο

εξαμελείς και δύο πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους, από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους L^{2-} υποκαταστάτες οι οποίοι υιοθετούν τρόπο ένταξης $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu$ (Εικόνα 47). Αντιθέτως, το κεντρικό ιόν $Co(II)$, δεν αποτελεί μέρος κάποιου χηλικού δακτυλίου. Εκ των τεσσάρων υποκαταστατών, οι δύο είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των μεταλλικών κέντρων εντός της τριμεταλλικής μονάδας, ενώ οι υπόλοιποι δύο για τη σύνδεση των επιμέρους τριμεταλλικών μονάδων μέσω των *anti,anti* $\eta^1 : \eta^1 : \mu$ καρβοξυλάτο ομάδων των υποκαταστατών. Όλα τα μεταλλικά κέντρα στο πολυμερές είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Η σφαίρα ένταξης του κεντρικού ιόντος $Co(II)$ συμπληρώνεται από έξι άτομα οξυγόνου, τέσσερα από τα οποία προέρχονται από τις καρβοξυλάτο ομάδες τεσσάρων πλήρως αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών L^{2-} , τα υπόλοιπα δύο άτομα οξυγόνου, προέρχονται από δύο τερματικά μόρια μεθανόλης. Η σφαίρα ένταξης των τερματικών ιόντων $Co(III)$ συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου. Τα δύο άτομα οξυγόνου προέρχονται από δύο καρβοξυλάτο ομάδες δύο πλήρως αποπρωτονιωμένων υποκαταστατών L^{2-} , άλλα δύο άτομα οξυγόνου προέρχονται από τις υδρόξο ομάδες δύο υποκαταστατών, ενώ τα δύο άτομα αζώτου από δυο βάσης Schiff.



Εικόνα 47: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L^{2-} στο σύμπλοκο **1b**.

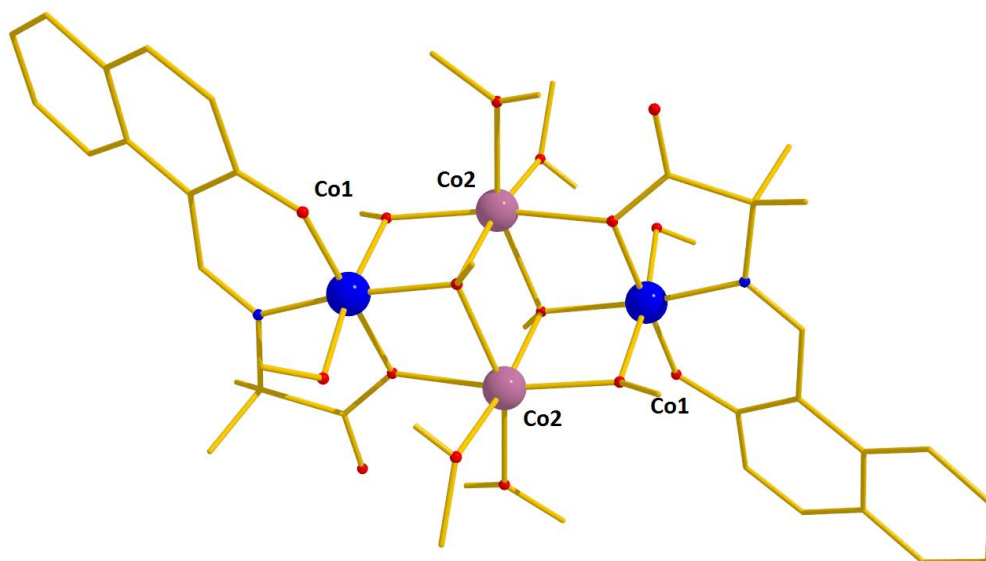
Το μονοδιάστατο πολυμερές, μπορεί να περιγραφεί ως μια ‘ταινιά’, αποτελούμενη από επαναλαμβανόμενες μονάδες $[Co_2^{II}Co_2^{III}]$, με αποστάσεις $Co^{II} \cdots Co^{II}$ και $Co^{III} \cdots Co^{III}$ 8.7 Å και 7.06 Å, αντίστοιχα (Εικόνα 48).



Εικόνα 48: Δομή ταινίας του πολυμερούς (**1b**) και πολύεδρα συναρμογής των ιόντων κοβαλτίου. Co^{III} = μπλε, Co^{II} = μωβ.

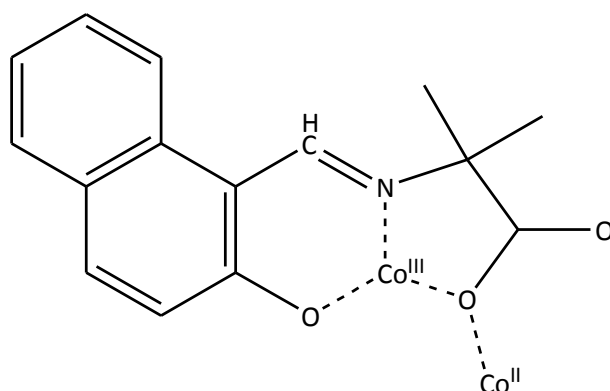


Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου περιγράφει ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο μικτού σθένους του κοβαλτίου, το οποίο αποτελείται από μόρια $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}')_2(\text{CH}_3\text{O})_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ (**1c**) (Εικόνα 49), που κρυσταλλώνουν στην μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2(1)/c$. Ο μεταλλικός πυρήνας περιγράφεται από τέσσερα μεταλλικά κέντρα, εκ των οποίων, δύο ιόντα κοβαλτίου είναι δισθενή και δύο είναι τρισθενή, όπως αποδεικνύεται από τις μετρήσεις δεσμών και τους υπολογισμούς BVS (Co^{II} : BVS = 2.13, Co^{III} : BVS = 3.26). Στο σύμπλοκο παρατηρούνται δύο καρβοξυλάτο γέφυρες μεταξύ δύο τρισθενών και δύο δισθενών ιόντων κοβαλτίου από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} . Επίσης στο σύμπλοκο υπάρχουν δύο μεθόξυ υποκαταστάτες που γεφυρώνουν ένα τρισθενές και δύο δισθενή ιόντα κοβαλτίου, και δύο ακόμη μεθόξυ υποκαταστάτες που γεφυρώνουν δύο δισθενή και δύο τρισθενή ιόντα κοβαλτίου. Τέλος, την σφαίρα ένταξης του συμπλόκου συμπληρώνουν 4 τερματικά μόρια μεθανόλης τα οποία συναρμόζονται στα δισθενή ιόντα κοβαλτίου και 2 τερματικά μεθόξυ μόρια τα οποία συναρμόζονται στα τρισθενή ιόντα κοβαλτίου.



Εικόνα 49: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1c**. Co^{III} = μπλε, Co^{II} = μωβ.

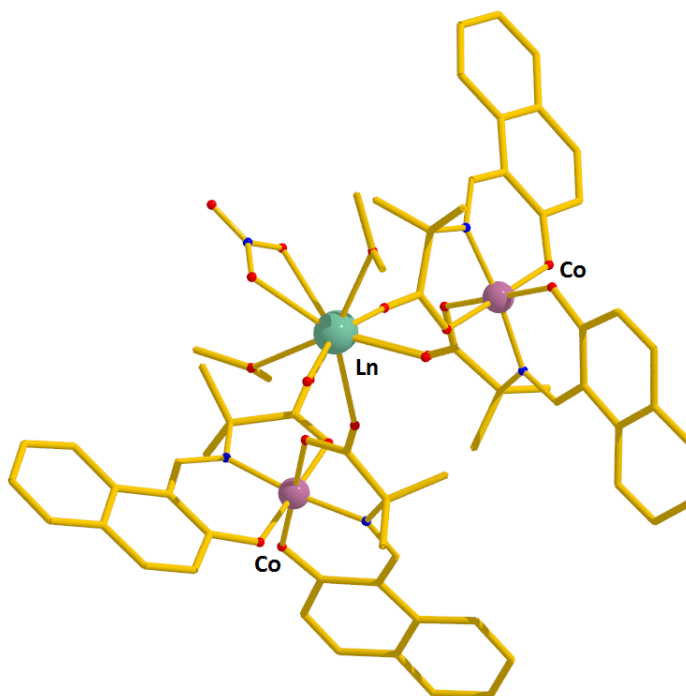
Οι δύο υποκαταστάτες υιοθετούν τον ίδιο τρόπο συναρμογής, $\eta^1 : \eta^1 : \eta^2 : \mu$ (Εικόνα 50), και σχηματίζουν 2 εξαμελής και 2 πενταμελής χηλικούς δακτυλίους στα τρισθενή μεταλλικά κέντρα. Όλα τα μεταλλικά κέντρα είναι εξα-ενταγμένα και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία, με τα τρισθενή ιόντα κοβαλτίου να υιοθετούν σφαίρα ένταξης $\{\text{O}_5\text{N}\}$ και τα δισθενή ιόντα κοβαλτίου $\{\text{O}_6\}$.



Εικόνα 50: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L^{2-} στο σύμπλοκο **1c**.

$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}')_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n \cdot 1.6\text{MeOH}$ (2-6)

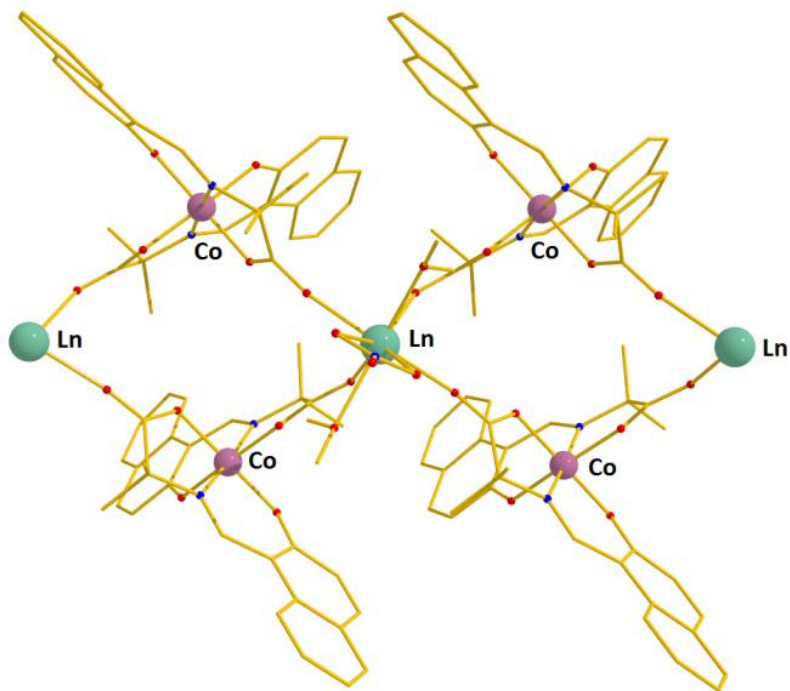
Η κρυσταλλική δομή των ενώσεων **2-6**, περιγράφει μια οικογένεια ετεροπυρηνικών πολυμερών συναρμογής Co(III)/Ln(III) (Ln: Sm, Gd, Tb, Dy, και Ho) , τα οποία κρυσταλλώνουν στην μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας C2/c. Η επαναλαμβανόμενη ομάδα του πολυμερούς αποτελείται από μονάδες $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}')_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (**2-6**) (Εικόνα 51), των οποίων η σύνδεση σε γειτονικές μονάδες επιτυγχάνεται μέσω δύο δεσμών συναρμογής, από καρβοξυλάτο ομάδες, μεταξύ δύο ιόντων Co(III) και ενός ιόντος Ln(III), με τα μεταλλικά κέντρα να έχουν σχηματική απεικόνιση “V”.



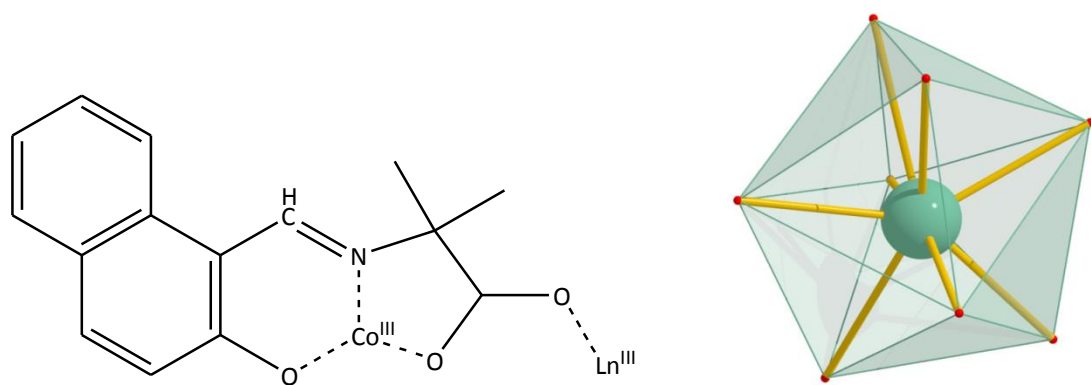
Εικόνα 51: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της οικογένειας συμπλόκων **2-6**. Co^{III} = μωβ, Ln^{III} = πράσινο.

Εντός της τριμεταλλικής μονάδας, η απόσταση μεταξύ δύο ιόντων κοβαλτίου είναι $\sim 6.6 \text{ \AA}$, η απόσταση μεταξύ ενός ιόντος κοβαλτίου και ενός λανθανιδίου είναι $\sim 6.1 \text{ \AA}$, ενώ η απόσταση μεταξύ ενός ιόντος λανθανιδίου μιας τριμεταλλικής μονάδας και ενός ιόντος λανθανιδίου μιας δεύτερης τριμεταλλικής μονάδας είναι $\sim 8.7 \text{ \AA}$. Κατά

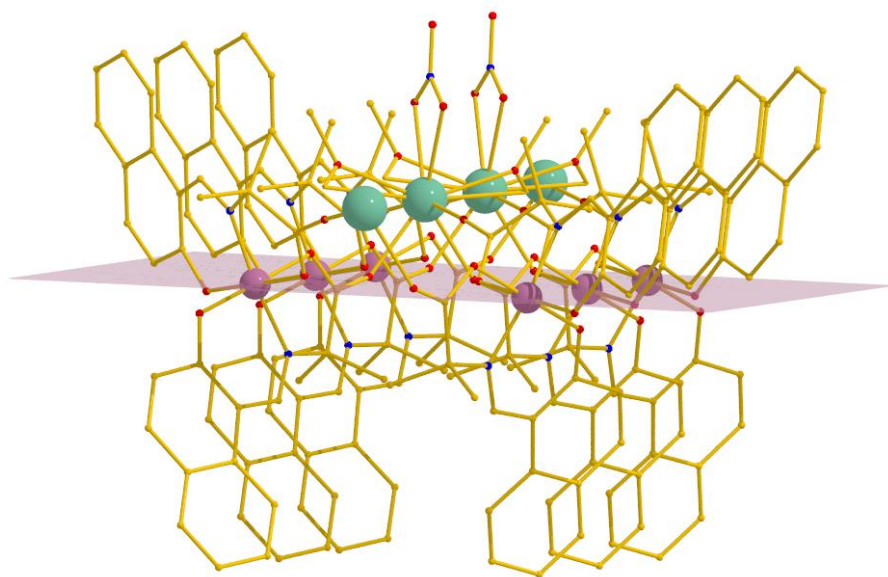
την ανάπτυξη της αλυσίδας το μονοδιάστατο πολυμερές μπορεί να περιγραφεί ως “ταινία” (Εικόνα 52). Τα ιόντα Co(III) και Ln(III) είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω μίας καρβοξυλάτο ομάδας, από έναν πλήρως αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη L'^{2-} με τρόπο σύνδεση syn,anti $\eta^1 : \eta^1 : \mu$. Ο υποκαταστάτης υιοθετεί τρόπο ένταξης $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu$ (Εικόνα 53). Επιπλέον, φαίνεται ότι όλα τα ιόντα Co(III) βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, με τα ιόντα Ln(III) να τοποθετούνται σε απόσταση 2.82 Å πάνω από το επίπεδο αυτό (Εικόνα 54).



Εικόνα 52: Δομή ταινίας των πολυμερών (2-6).

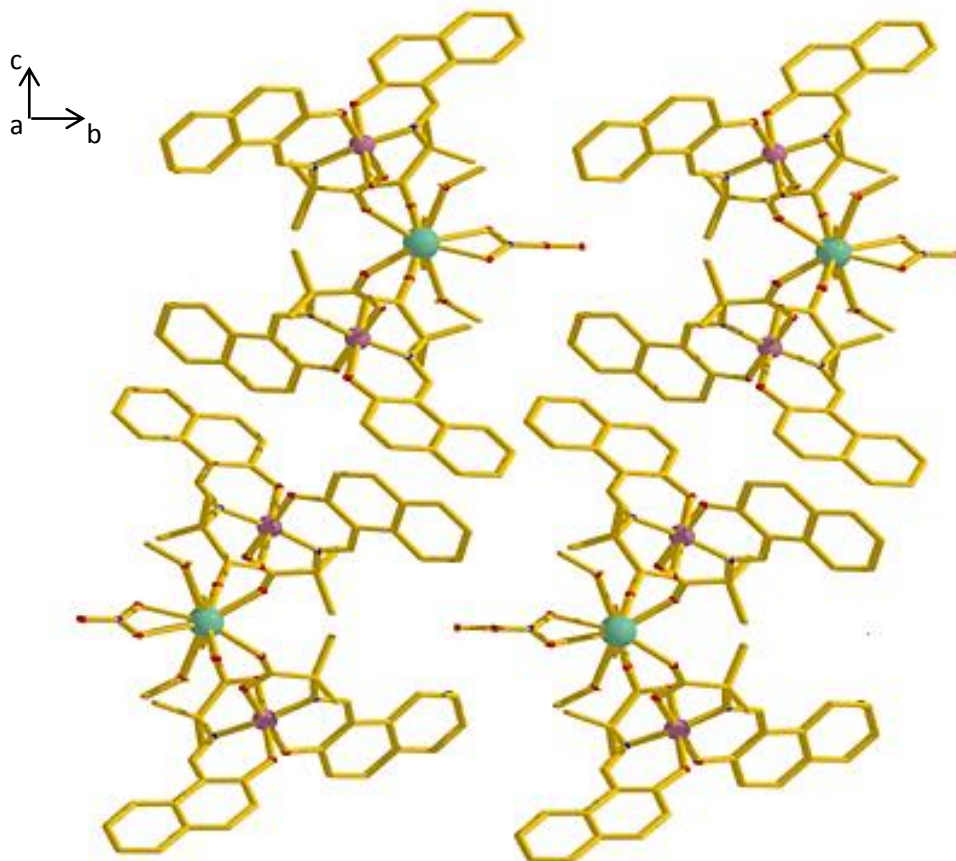


Εικόνα 53: Αριστερά, ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L' στα πολυμερή 2-6, Δεξιά, πολύεδρα συναρμογής των οκταενταγμένων ιόντων Ln(III). Η γεωμετρία των Ln(III) είναι τριγωνική δωδεκαεδρική.



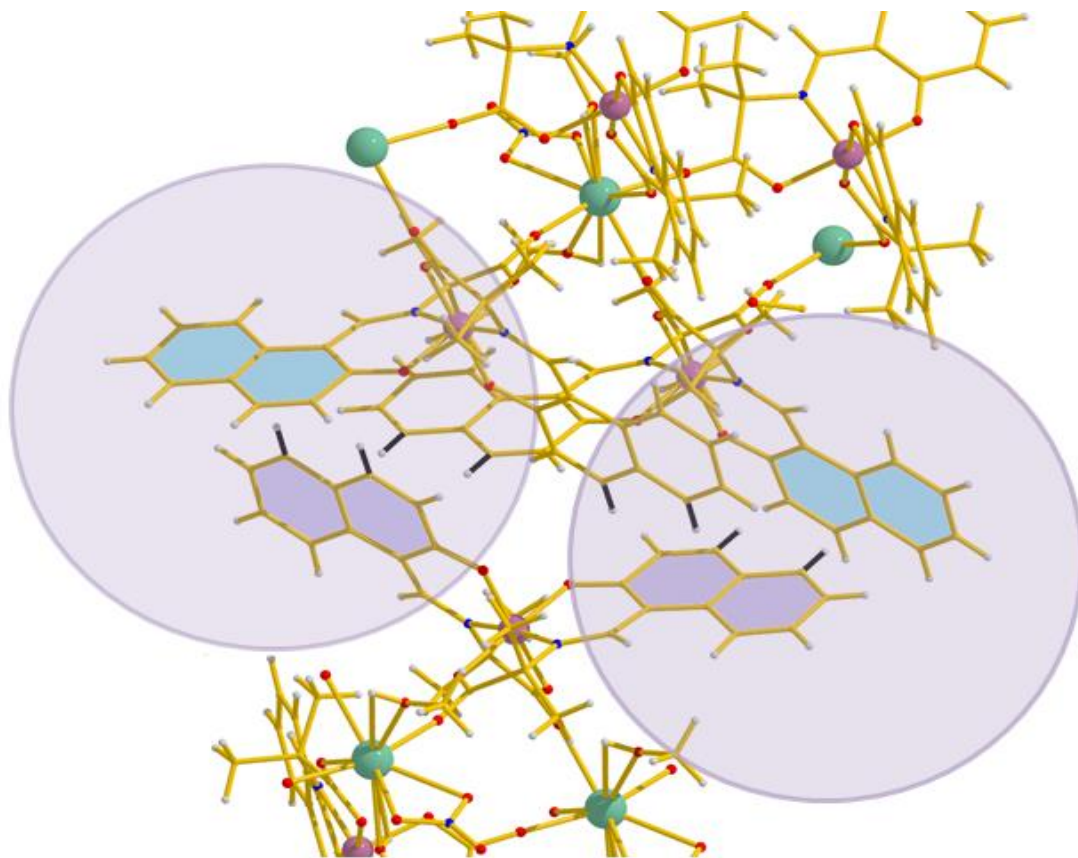
Εικόνα 54: Το επίπεδο που σχηματίζουν τα ιόντα κοβαλτίου στα σύμπλοκα **2-6**. Τα ιόντα των λανθανιδίων βρίσκονται πάνω από το επίπεδο.

Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα τα ιόντα Co(III) σχηματίζουν δύο εξαμελείς, και δύο πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους με δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} , ενώ τα ιόντα λανθανιδίων σχηματίζουν μόνο ένα χηλικό δακτύλιο με τα τερματικά ιόντα NO_3^- . Όλα τα ιόντα Co(III) είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Επίσης, όλα τα ιόντα κοβαλτίου είναι στην οξειδωτική κατάσταση 3+ (BVS = 3.34). Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Co(III) συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου. Τα άτομα οξυγόνου προέρχονται, δυο από δύο αποπρωτονιωμένες υδρόξο ομάδες του ναφθαλενικού δακτυλίου, και δύο από τις δύο αποπρωτονιωμένες καρβοξυλάτο ομάδες δύο υποκαταστατών L'^{2-} . Τέλος τα δύο άτομα αζώτου προέρχεται από δύο βάσεις Schiff. Τα ιόντα Ln(III) είναι οκτα-ενταγμένα, υιοθετώντας τριγωνική δωδεκαεδρική γεωμετρία. Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Ln(III) συμπληρώνεται από οκτώ άτομα οξυγόνου, εκ των οποίων, τέσσερα προέρχονται από τέσσερις καρβοξυλάτο ομάδες από τέσσερις πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} , δύο από δύο τερματικά μόρια μεθανόλης και δύο από ένα τερματικό μόριο NO_3^- .

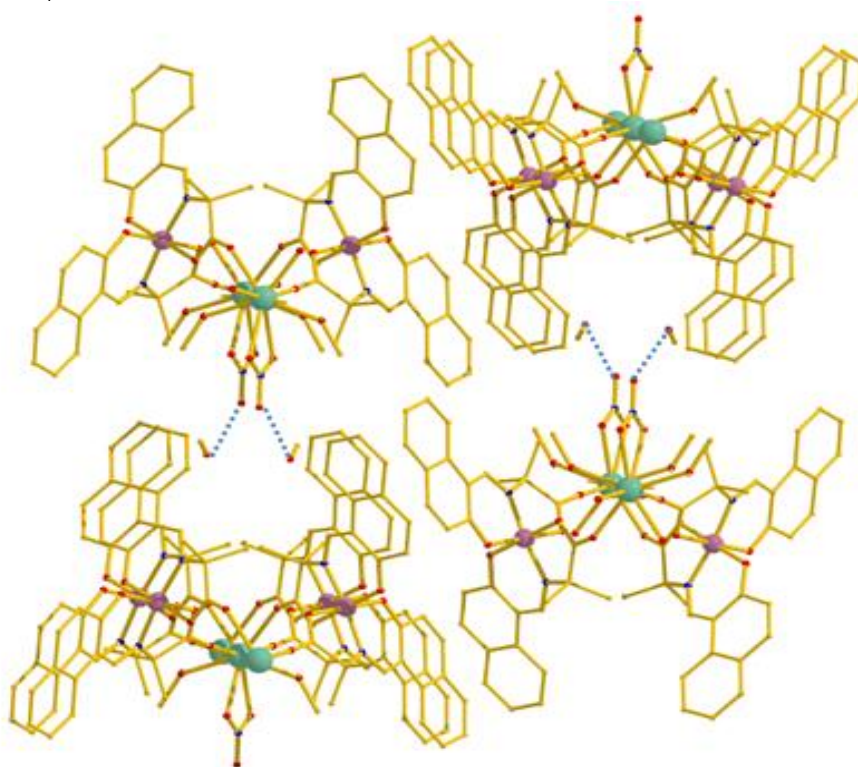


Εικόνα 55: Η κρυσταλλική διεύθυνση των πολυμερών **2-6**. Κατά μήκος του άξονα *b* οι αλυσίδες έχουν την ίδια κατεύθυνση, ενώ κατά μήκος του άξονα *c* οι αλυσίδες έχουν αντίθετη κατεύθυνση.

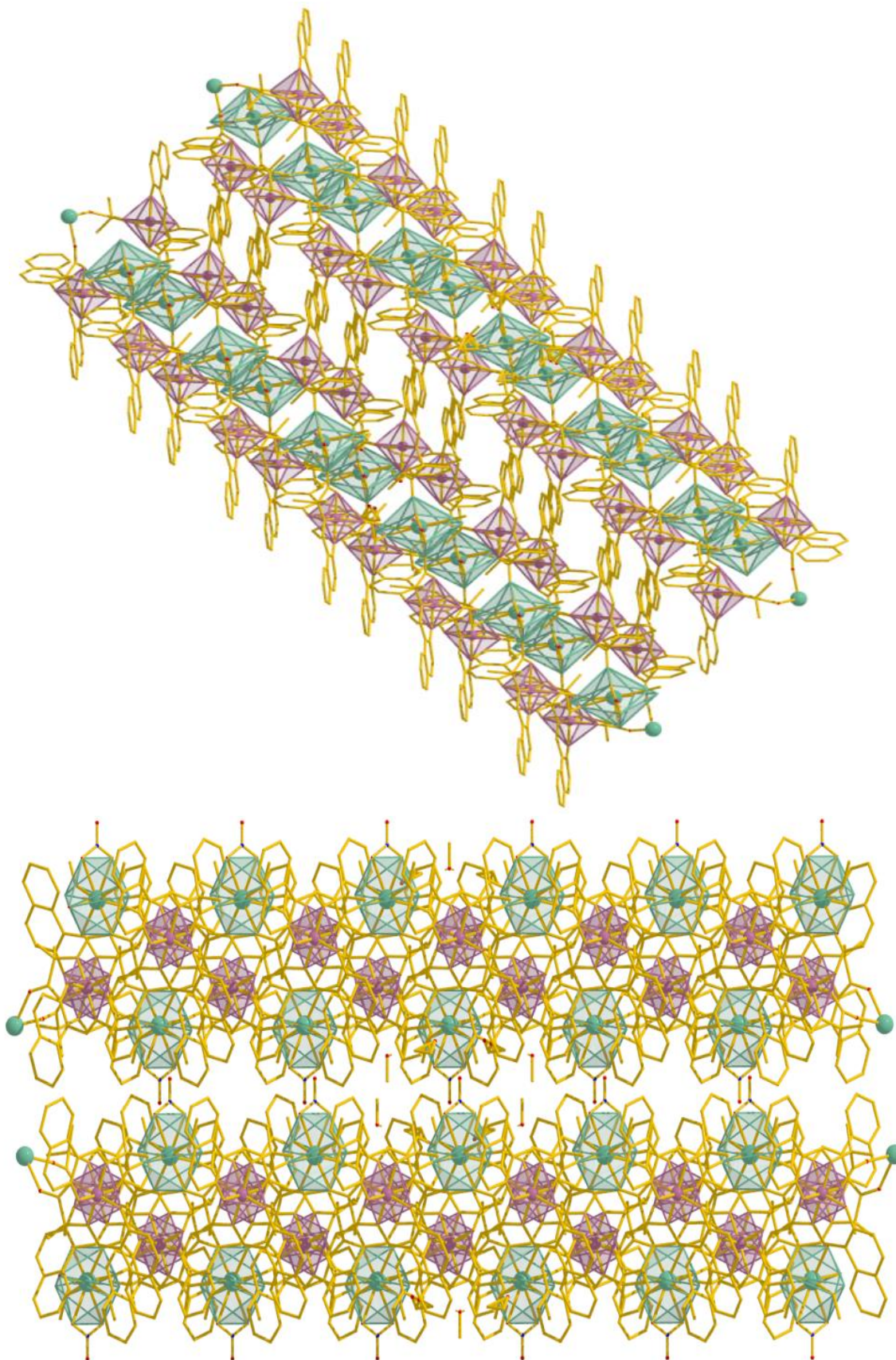
Κατά μήκος του άξονα *b* οι αλυσίδες έχουν την ίδια κατεύθυνση, ενώ κατά μήκος του άξονα *c* έχουν αντίθετη κατεύθυνση (Εικόνα 55). Στο κρυσταλλικό πλέγμα η μικρότερη απόσταση των μετάλλων μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων, κατά μήκος του άξονα *c* της μοναδιαίας αλυσίδας είναι: Co(III)⋯Co(III): 8.336 Å, Co(III)⋯Ln(III): 13.852 Å, Ln(III)⋯Ln(III): 15.304 Å, ενώ κατά μήκος του άξονα *b* είναι: Co(III)⋯Co(III): 14.476 Å, Co(III)⋯Ln(III): 12.212 Å, Ln(III)⋯Ln(III): 14.476 Å. Επίσης, κατά μήκος του άξονα *c* οι αρωματικοί δακτύλιοι των υποκαταστατών, από δύο διαδοχικές αλυσίδες, είναι κάθετοι μεταξύ τους, και παρατηρείται αλληλεπίδραση C-H⋯π με απόσταση ≈ 3.15 Å (Εικόνα 56). Κατά μήκος του άξονα *b* δεν παρατηρείται καμία τύπου αλληλεπίδραση. Κατά μήκος του άξονα *c* σχηματίζονται “κανάλια” τα οποία είναι κατειλημμένα από συγκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης (Εικόνα 58). Επιπλέον, παρατηρούνται δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο του υδροξυλίου από ένα συγκρυσταλλωμένο μόριο μεθανόλης και του ελεύθερου O ενός συναρμοσμένου NO₃⁻ από το Ln (Εικόνα 57).



Εικόνα 56: Οι αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...π, που αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα c στα σύμπλοκα **2-6**.



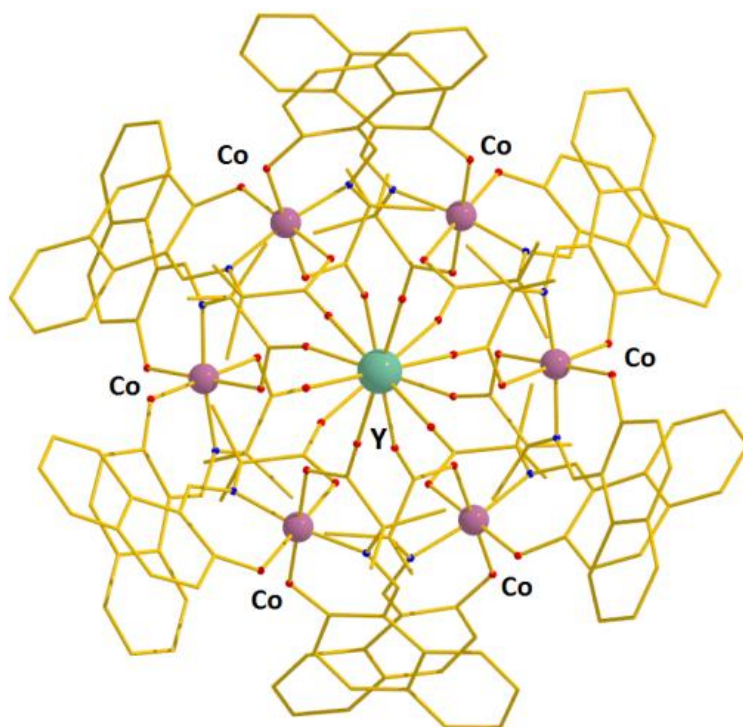
Εικόνα 57: Οι δεσμοί υδρογόνου που παρατηρούνται στην οικογένεια συμπλόκων **2-6**.



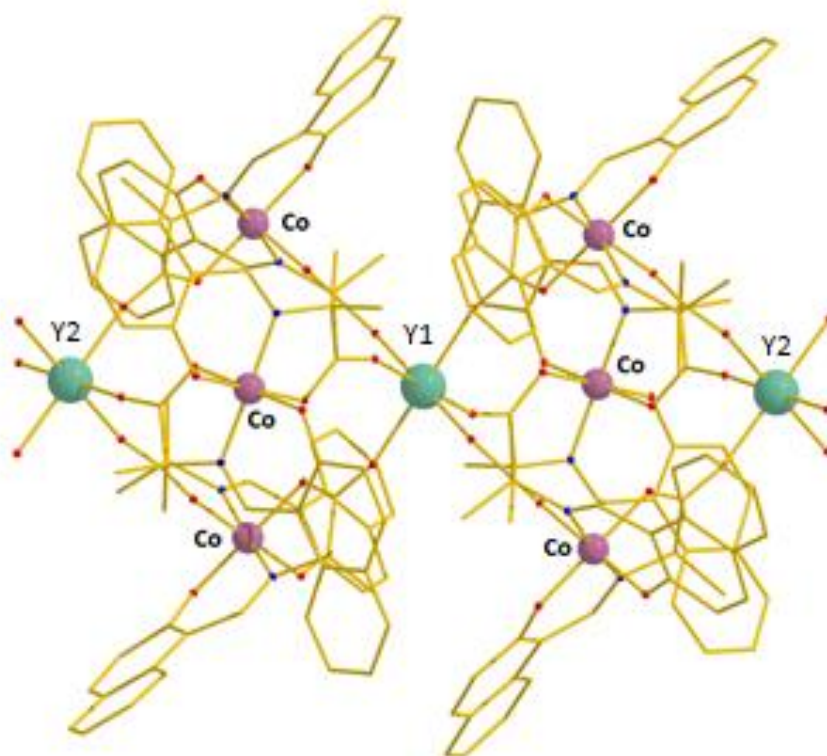
Εικόνα 58: Αριστερά παρουσιάζεται το κρυσταλλικό πλέγμα των συμπλόκων **2-6** όπως διαμορφώνεται κατά μήκος του άξονα *b* της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ δεξιά παρουσιάζεται η ανάπτυξη του πλέγματος κατά μήκος του άξονα *c*, σχηματίζοντας “κανάλια” τα οποία είναι κατειλημμένα με μόρια διαλύτη MeOH.



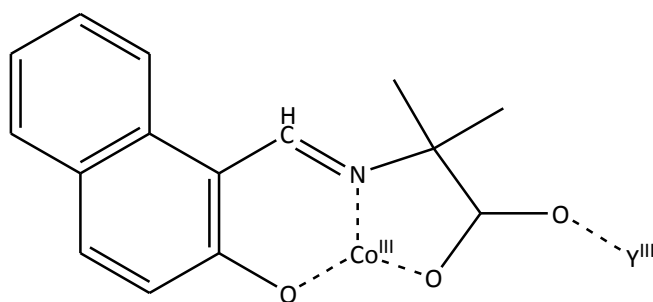
Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **7** περιγράφει ένα ετεροπυρηνικό πολυμερές συναρμογής Co(III) και Y(III), τα οποία κρυσταλλώνουν στην τριγωνική ομάδα χώρου συμμετρίας R3. Η επαναλαμβανόμενη ομάδα του πολυμερούς αποτελείται από την διάταξη $[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Y}^{\text{III}}_2(\text{L}')_{12}]_n$ (**7**) (Εικόνα 59) της οποίας η σύνδεση σε γειτονικές μονάδες επιτυγχάνεται μέσω τριών δεσμών συναρμογής, από καρβοξυλάτο ομάδες, μεταξύ τριών ιόντων Co(III) και ενός ιόντος Y(III). Εντός της οκταμεταλλικής μονάδας, η απόσταση μεταξύ ενός ιόντος κοβαλτίου και ενός ιόντος υτρίου είναι $\sim 5.8 \text{ \AA}$, ενώ η απόσταση μεταξύ δύο ιόντων υτρίου είναι $\sim 8.2 \text{ \AA}$. Τα ιόντα Co(III) και Y(III) είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω μίας καρβοξυλάτο ομάδας, από έναν πλήρως αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη L'^{2-} , υιοθετώντας τρόπο ένταξης syn,anti: $\eta^1 : \eta^1 : \mu$. Ο υποκαταστάτης υιοθετεί τρόπο ένταξης $\eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \eta^1 : \mu$ (Εικόνα 61). Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα τα ιόντα Co(III) σχηματίζουν δύο εξαμελείς, και δύο πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους με δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} , ενώ αξιοσημείωτο είναι ότι τα ιόντα Y(III) δεν σχηματίζουν καθόλου χηλικούς δακτυλίους. Όλα τα ιόντα Co(III) είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Επίσης, όλα τα ιόντα κοβαλτίου είναι στην οξειδωτική κατάσταση 3+ (BVS = 3.30). Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Co(III) συμπληρώνεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου. Τα άτομα οξυγόνου προέρχονται, δυο, από δύο αποπρωτονιωμένες υδρόξο ομάδες του ναφθαλενικού δακτυλίου, και δύο από τις δύο αποπρωτονιωμένες καρβοξυλάτο ομάδες δύο υποκαταστατών L' . Τέλος τα δύο άτομα αζώτου προέρχεται από δύο βάσεις Schiff. Τα ιόντα Y(III) είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Y(III) συμπληρώνεται από έξι άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από έξι καρβοξυλάτο ομάδες από έξι πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L'^{2-} . Όλες οι αποστάσεις Y(III)-O_{carboxylate} είναι ίσες με 2.201 \AA , με αποτέλεσμα το οκτάεδρο που σχηματίζεται να είναι ιδανικό χωρίς καμία παραμόρφωση.



Εικόνα 59: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς συμπλόκου **7**. Co^{III} = μωβ, Y^{III} = πράσινο.

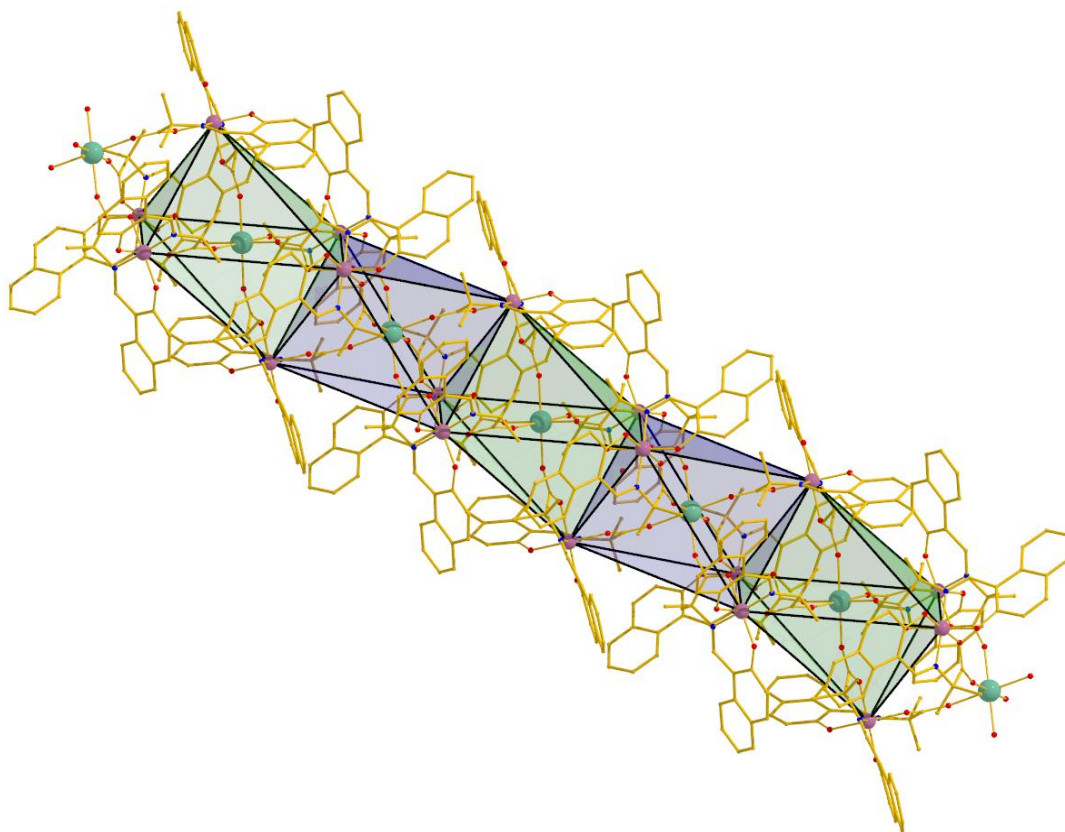


Εικόνα 60: Η δομή “ταινίας” του πολυμερούς **7**.



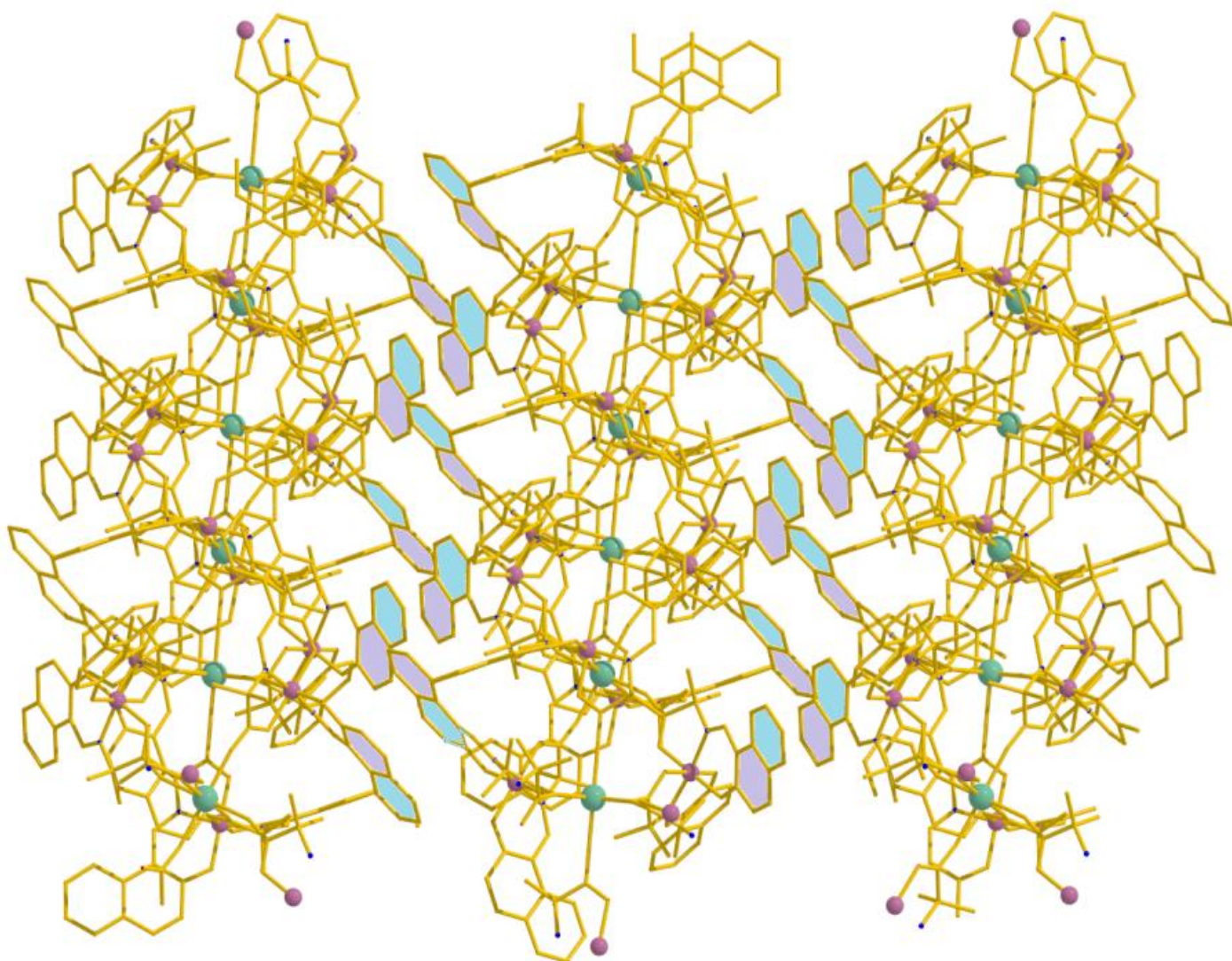
Εικόνα 61: Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L^{2-} στο σύμπλοκο **7**.

Ο μεταλλικός πυρήνας της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυμερούς σχηματίζει γεωμετρία παραμορφωμένου οκταέδρου, με τις κορυφές του οκταέδρου να καταλαμβάνονται από έξι ιόντα $Co(III)$. Στο κέντρο του οκταέδρου τοποθετείται το ιόν του $Y(III)$. Κατά την ανάπτυξη του πολυμερούς το κάθε οκταέδρο από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα μοιράζεται με το οκταέδρο της γειτονικής μονάδας μια έδρα, σχηματίζοντας μια “ταινία” οκταέδρων (Εικόνα 62).

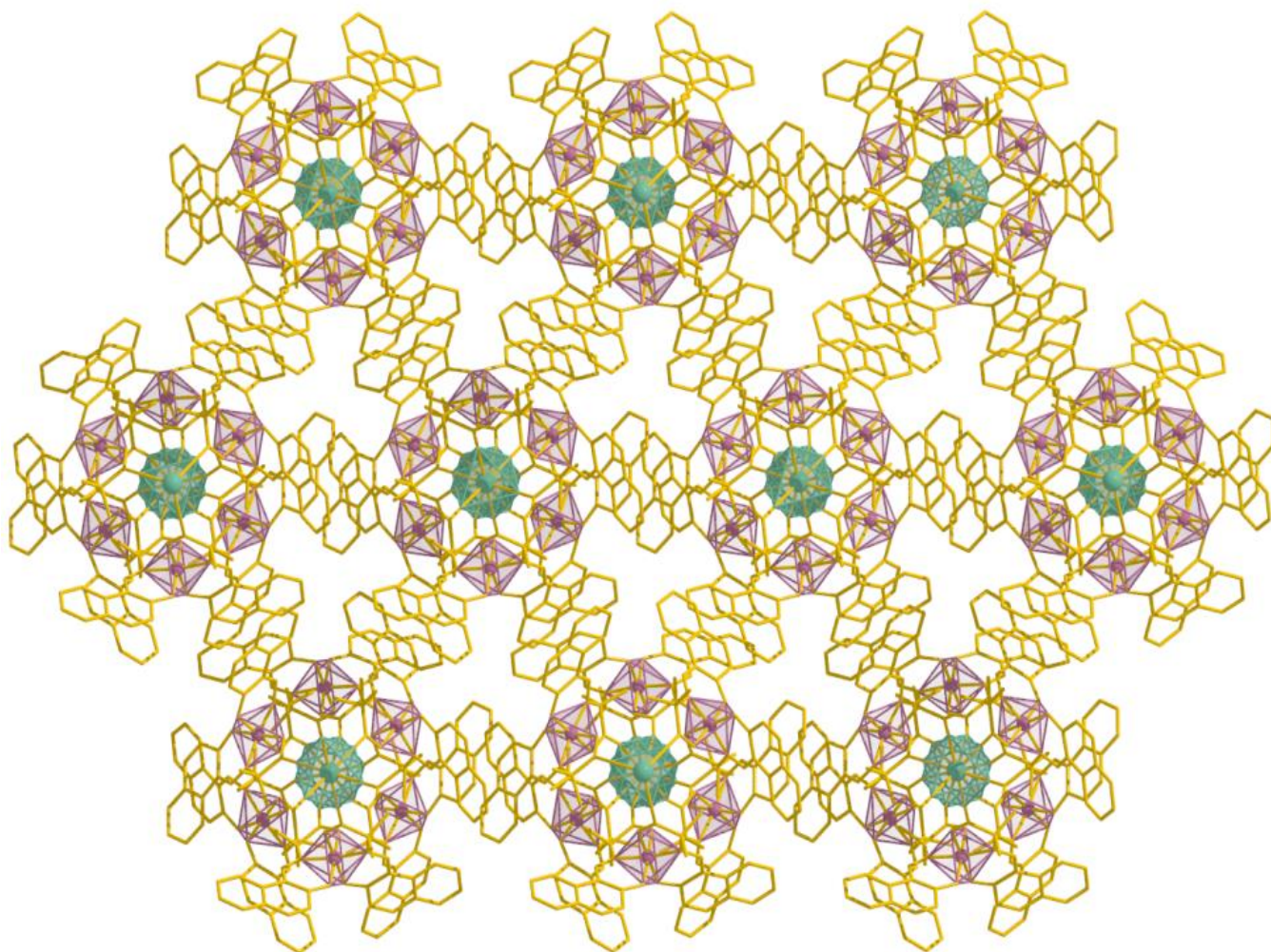


Εικόνα 62: Η ταινία οκταέδρων που παρατηρείται στο σύμπλοκο **7**.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα η ελάχιστη απόσταση μεταξύ των μετάλλων στις αλυσίδες είναι: Co(III)⋯Co(III): 14.421 Å, Co(III)⋯Y(III): 14.641 Å, Y(III)⋯Y(III): 19.941 Å. Μεταξύ των αλυσίδων παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις π – π με 3.567 Å απόσταση μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων. Οι αλυσίδες του πολυμερούς αναπτύσσονται κατά μήκος του άξονα c, ενώ σχηματίζονται “φύλλα” μορίων παράλληλα στο επίπεδο ab. Επίσης μεταξύ των αλυσίδων σχηματίζονται “κανάλια” τα οποία διατρέχουν τον άξονα c.

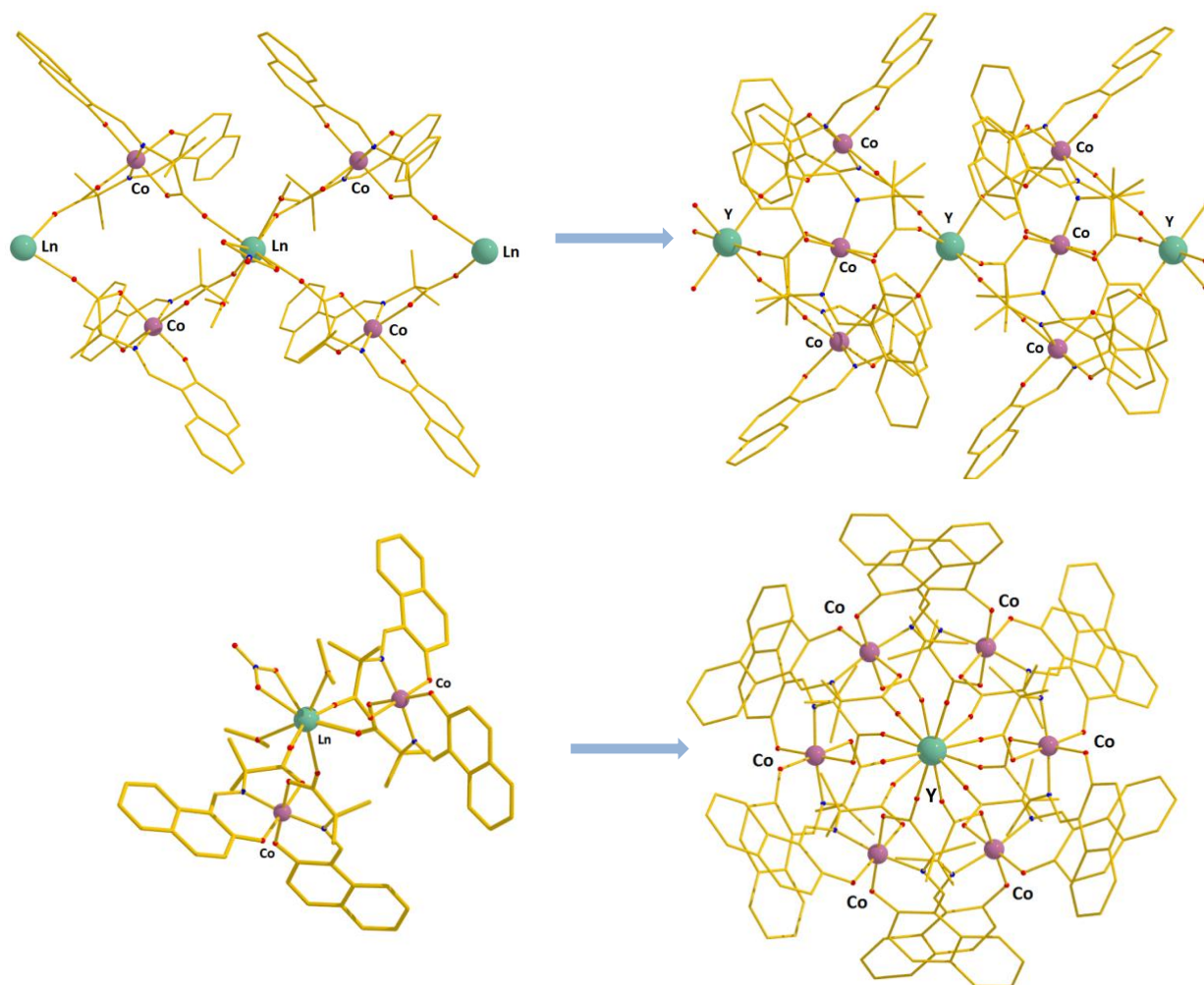


Εικόνα 63: Οι αλληλεπιδράσεις π-π που εμφανίζονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων των υποκαταστατών L^{2-} , στο σύμπλοκο (7).



Εικόνα 64: Κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου (7), κατά μήκος των αλυσίδων.

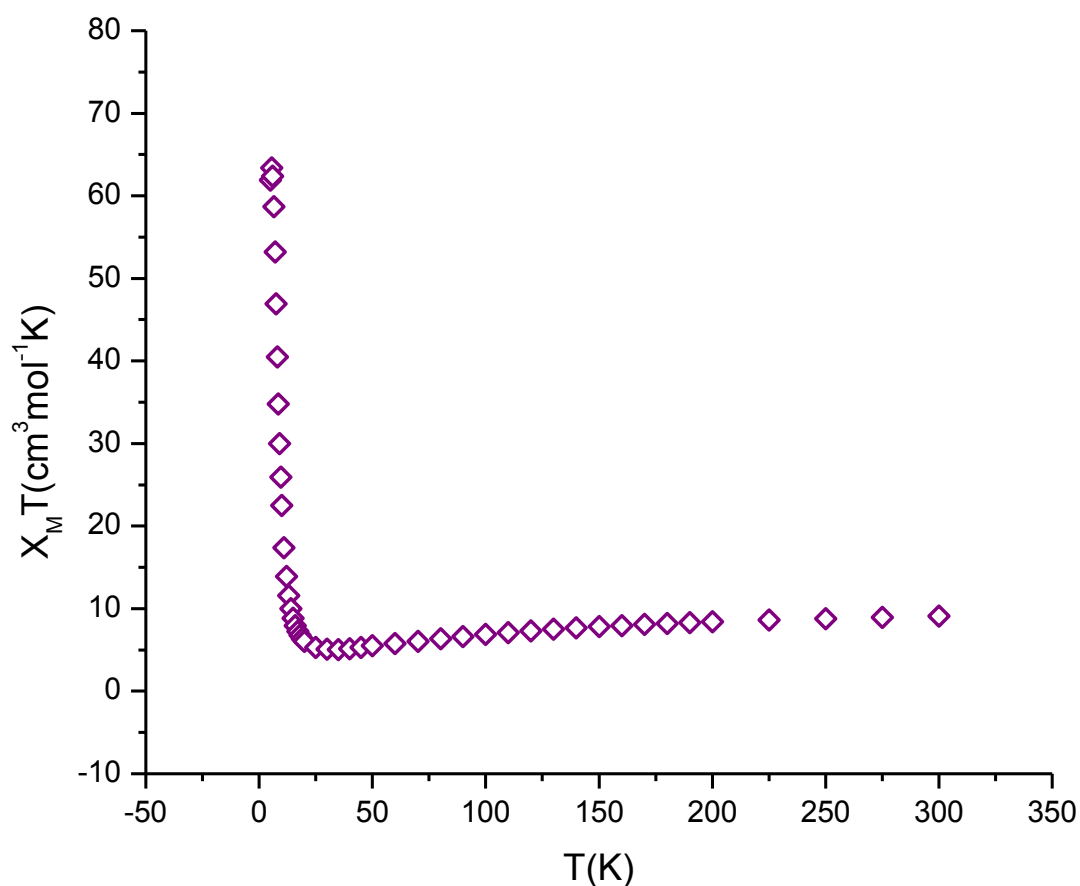
Η οικογένεια συμπλόκων **2-6** παρουσιάζει πολλές δομικές ομοιότητες με το σύμπλοκο **7**. Στο σύμπλοκο **7** το κάθε ιόν $Y(III)$ είναι εξα-ενταγμένο με έξι υποκαταστάτες μέσω ενός οξυγόνου από καρβοξυλάτο ομάδα, σχηματίζοντας ένα τέλειο οκτάεδρο. Αντίθετα, στα σύμπλοκα **2-6** τα λανθανίδια είναι οκτα-ενταγμένα με τέσσερις υποκαταστάτες μέσω ενός οξυγόνου από καρβοξυλάτο ομάδα, δύο οξυγόνα από δύο μόρια μεθανόλης και δύο οξυγόνα από ένα νιτράτο ανιόν το οποίο συναρμόζεται χηλικά. Αυτό έχει πιθανότατα ως αποτέλεσμα τα λανθανίδια να έχουν αυξημένη σφαίρα συναρμογής, το οποίο δεν επιτρέπει επιπλέον υποκαταστάτες L^{2-} να συναρμοστούν στο μέταλλο, όπως στην περίπτωση του συμπλόκου **7**.



Εικόνα 65: Σύγκριση των δομών $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{L}')_4(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ **2-6**, αριστερά και $[\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Y}^{\text{III}}_2(\text{L}')_{12}]_n$ **7**, δεξιά.

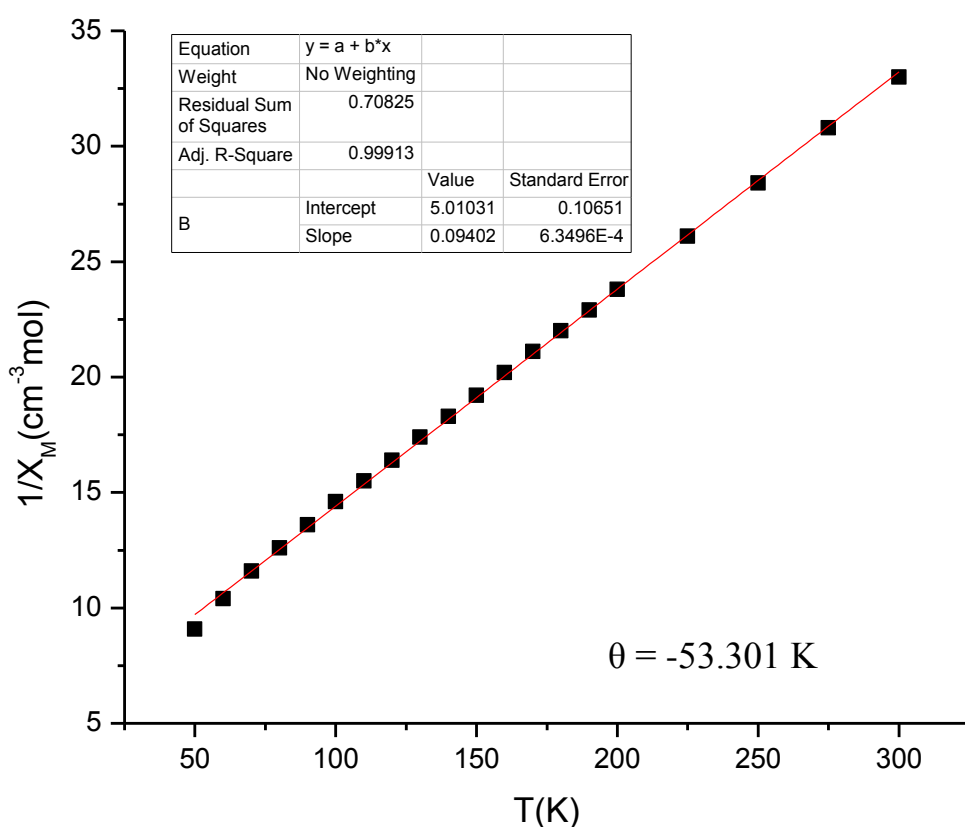
Δ3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **1** 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 66 παρουσιάζεται το διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει T και για το σύμπλοκο **1**. Η τιμή $\chi_M T$ στους 300 K είναι $9.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, μια τιμή ελαφρώς μεγαλύτερη από την τιμή $7.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ η οποία αναμένεται για τέσσερα μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Co(II) (με $S = 3/2$ και $g = 2.00$). Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται μέχρι την ελάχιστη τιμή $5.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 35 K, υποδηλώνοντας αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ συνεχίζοντας την ψύξη αυξάνεται απότομα μέχρι να λάβει τη μέγιστη τιμή $63.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5.5 K, ενώ τελικά μειώνεται στην τιμή $61.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 5 K.

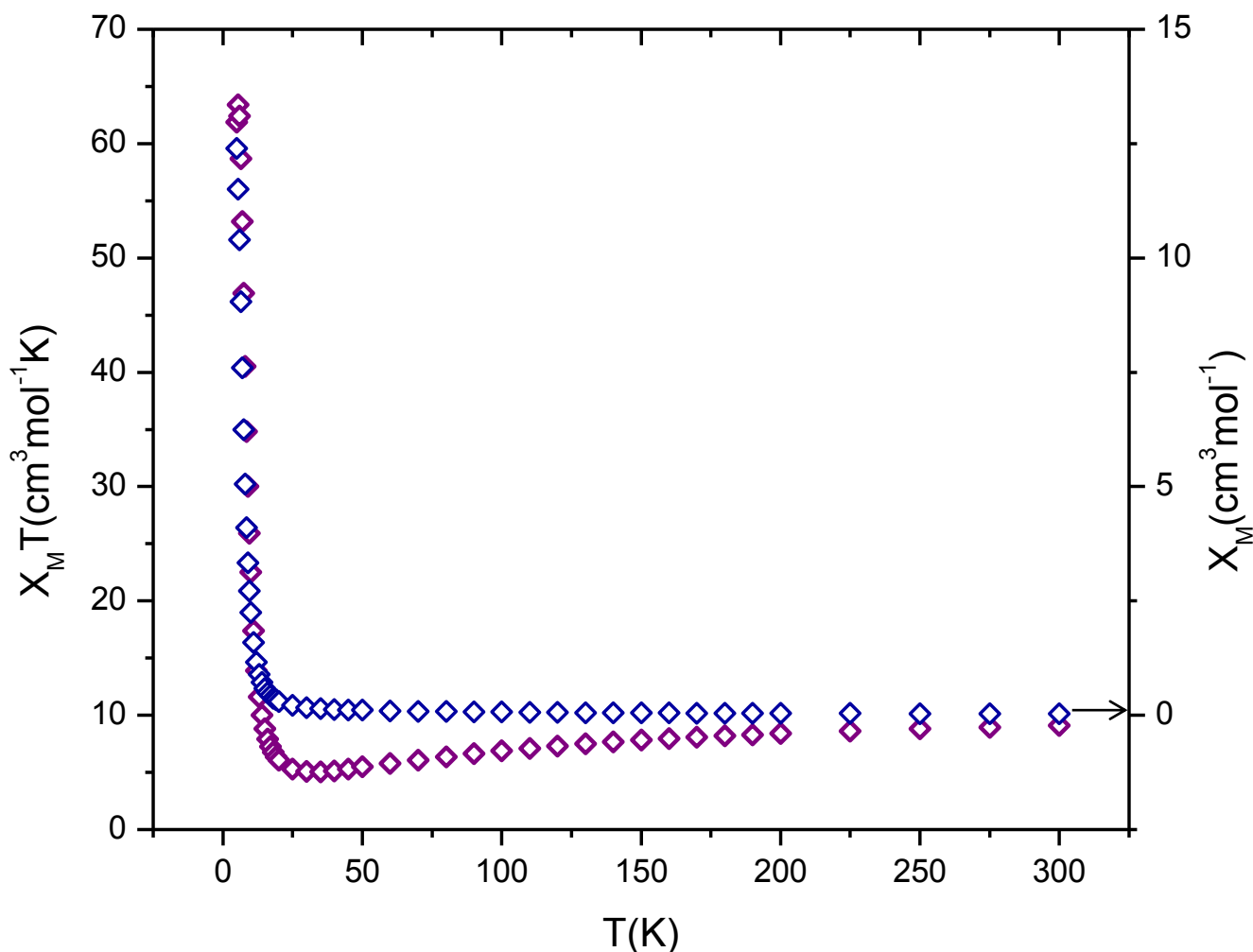


Εικόνα 66: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **1**.

Οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις για το σύμπλοκο **1** βρέθηκαν από την ανάλυση Curie-Weiss, $\chi_M=C/(T-\theta)$ από την οποία υπολογίστηκε η σταθερά Weiss, θ . Η γραφική παράσταση $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στην Εικόνα 67. Θετικές τιμές της σταθεράς θ υποδηλώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ αρνητικές τιμές της σταθεράς θ υποδηλώνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Στην περίπτωση του συμπλόκου **1** η τιμή της σταθεράς θ βρέθηκε ίση με -53.301 K γεγονός το οποίο υποδηλώνει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, το οποίο επιβεβαιώνει την υπόθεση που είχε γίνει από την παρατήρηση της μορφής της γραφικής παράστασης του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T . Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας, χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρατηρούμε ότι καθώς μειώνεται η θερμοκρασία η καμπύλη δεν παρουσιάζει την χαρακτηριστική κορυφή που αναμένεται για αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις, επομένως συμπεραίνουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Co(II) συνολικά είναι ανταγωνιστικές αντισιδηρομαγνητικές.



Εικόνα 67: Γραφική παράσταση $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **1**.



Εικόνα 68: Γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ (μωβ γραμμή) και της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας χ_M (μπλε γραμμή) συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **1**.

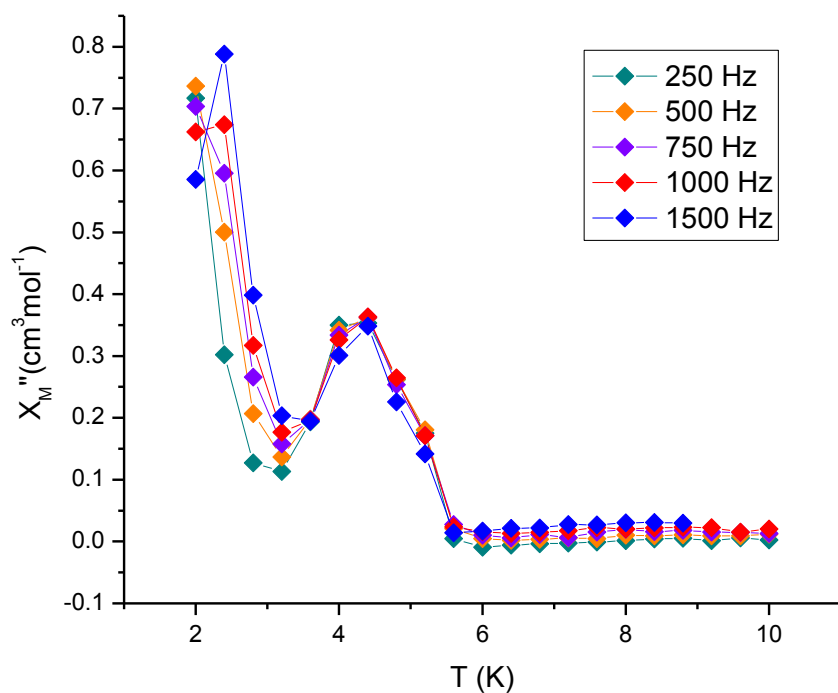
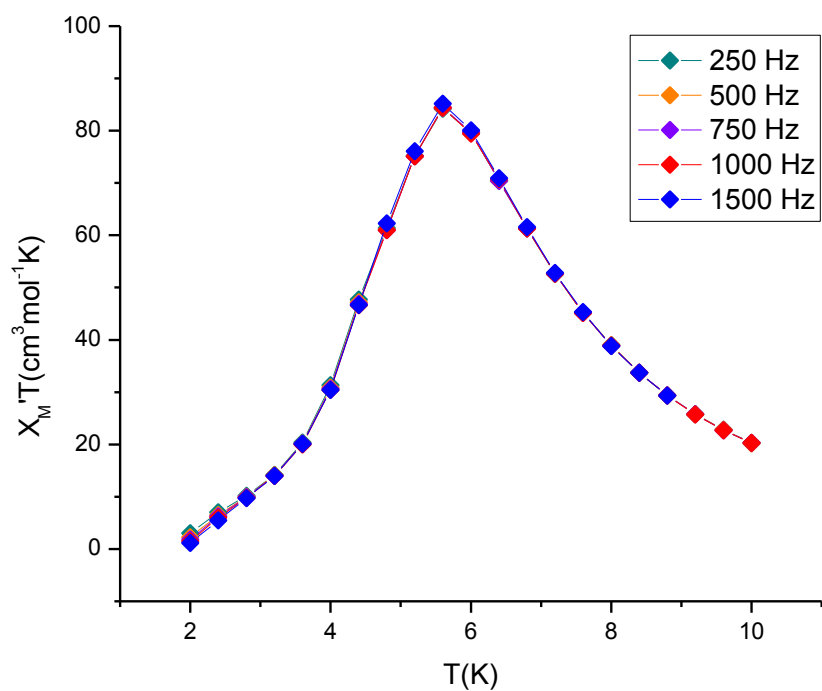
Το Co(II) επηρεάζεται ισχυρά από το φαινόμενο σύζευξης σπιν-τροχιάς και εξαιτίας της τροχιακής συνεισφοράς η ποιοτική μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς είναι ιδιαίτερα δύσκολη, καθώς λαμβάνοντας υπ' όψιν αποκλειστικά το σπιν των συμπλόκων οδηγούμαστε σε λάθος συμπεράσματα. Λόγο του φαινομένου της σύζευξης σπιν-τροχιάς, το Co(II) , σε χαμηλές θερμοκρασίες συμπεριφέρεται συνήθως ως $S' = 1/2$ με ανισοτροπικές τιμές g . Επίσης, μέχρι και σήμερα τα θεωρητικά μοντέλα τα οποία εμπεριέχουν την μετάβαση του Co(II) από $S = 3/2$ σε $S = 1/2$ σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ελλιπή, καθώς δεν μπορούν να προβλέψουν την ακριβή θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται αυτή η “μετάβαση”.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ac μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος, για το σύμπλοκο **1**, προκειμένου να διαπιστωθεί ή όχι η ύπαρξη μαγνητικής υστέρησης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό μηδενικό στατικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5G, στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K και σε εύρος συχνοτήτων 250-1500 Hz (250 Hz, 500 Hz, 750 Hz, 1000 Hz, 1500 Hz).

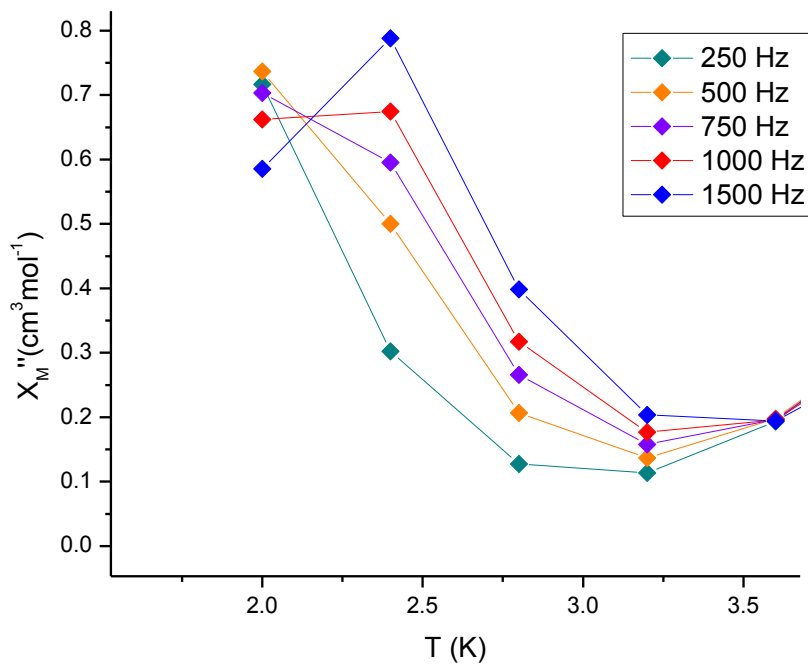
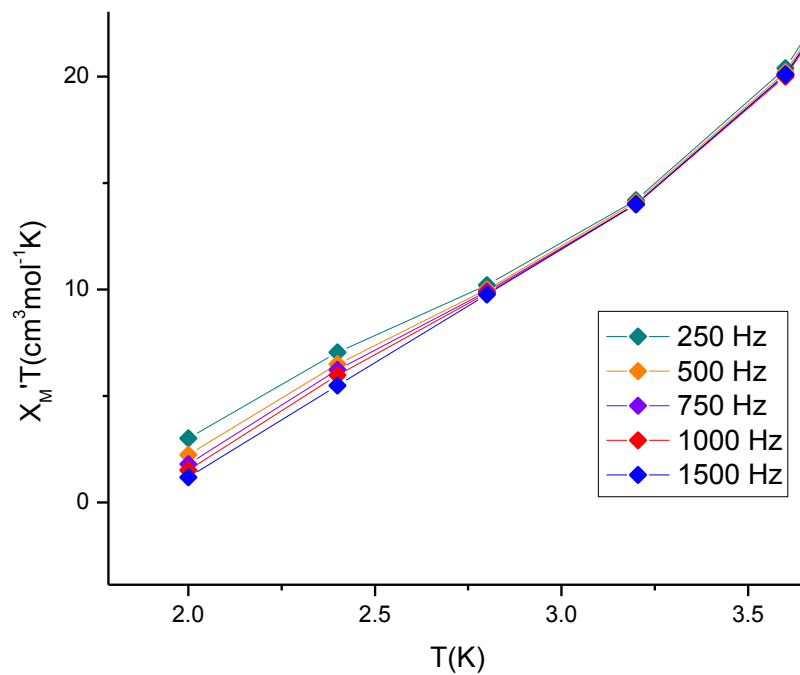
Στα διαγράμματα που φαίνονται στις Εικόνες 69 και 70 παρατηρείται ότι σε θερμοκρασία ~ 3.5 K, τα εντός και τα εκτός φάσης σήματα αρχίζουν να εμφανίζουν εξάρτηση από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Η εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων, χ_M'' , αποτελεί χαρακτηριστικό του φαινομένου της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης του μορίου. Η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων, χ_M' , καθώς και των «εκτός φάσεων» σημάτων, χ_M'' , στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών, από τις συχνότητες του εναλλασσόμενου πεδίου, δηλώνει την βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης, και πιθανή εκδήλωση ιδιοτήτων SCM.

Παρατηρείται επίσης ότι δεν εμφανίζονται συμπληρωμένες κορυφές στα εκτός φάσεως σήματα για όλες τις εφαρμοζόμενες συχνότητες εναλλασσόμενου ρεύματος, καθώς η ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας κατά την ψύξη του δείγματος είναι 1.8 K. Συνεπώς δεν καθίσταται δυνατή η εύρεση του ενεργειακού φράγματος για την χαλάρωση της μαγνήτισης και ο χρόνος χαλάρωσης του μορίου, μέσω του νόμου θερμικής ενεργοποίησης του Arrhenius.



Εικόνα 69: Πάνω, η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων και κάτω, των «εκτός φάσεως» σημάτων στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10 K, από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος για το σύμπλοκο **1**. Το εύρος συχνοτήτων είναι 250 – 1500 Hz.



Εικόνα 70: Πάνω, η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων και κάτω, των «εκτός φάσεως» σημάτων στην περιοχή θερμοκρασιών < 3.5 K, από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος για το σύμπλοκο **1**. Το εύρος συχνοτήτων είναι 250 – 1500 Hz.

E. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση του υποκαταστάτη H_3L (2-(((3-hydroxynaphthalen-2-yl)methylene)amino)-2-methylpropane-1,3-diol) και του τεχνητού αμινοξέος aibH (2-άμινο-ισοβουτυρικό οξύ), οδήγησε στη σύνθεση του νέου ομοπυρηνικού πολυμερούς συναρμογής $[Co_4^{II}L'_4(CH_3OH)_4]_n$ **1**, πέντε νέων ισοδομικών ετεροπυρηνικών πολυμερών συναρμογής Co(III)/Ln(III), $[Co^{III}_2Ln^{III}(L')_4(NO_3)(CH_3OH)_2]_n \cdot 1.6MeOH$, όπου {Ln: Gd (**2**), Sm (**3**), Tb (**4**), Dy (**5**), Ho (**6**)} και ενός νέου ετεροπυρηνικού πολυμερούς συναρμογής Co(III)/Y(III), $[Co^{III}_6Y^{III}_2(L')_{12}]_n$ **7**. Ο υποκαταστάτης L' που εντάσσεται σε όλα τα σύμπλοκα προκύπτει από την αντικατάσταση της ομάδας της αμινο-διόλης του υποκαταστάτη H_3L από το αμινοξύ aibH, κατά την διάρκεια της αντίδρασης in situ.

Κατά τη μελέτης του συστήματος έγινε εμφανές ότι η απομόνωση του κάθε προϊόντος συνδέεται άμεσα με την ποσότητα αλλά και την φύση του λανθανιδίου που χρησιμοποιείται. Πιο συγκεκριμένα, όταν η ποσότητα του άλατος του λανθανιδίου που προστίθεται στο σύστημα είναι μεταξύ 0.25-0.50 mmol, λαμβάνεται το ομοπυρηνικό πολυμερές **1**, στο οποίο δεν εισάγεται κάποιο ιόν λανθανιδίου. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιούμε 1 mmol άλατος λανθανιδίου το προϊόν της αντίδρασης εξαρτάται από την φύση του λανθανιδίου: στην περίπτωση των αναλόγων των La, Ce, Pr, λαμβάνουμε πάλι το σύμπλοκο **1**, ενώ παρουσία των Gd, Sm, Tb, Dy, Ho, λαμβάνουμε τα ισοδομικά ετεροπυρηνικά πολυμερή **2-6**. Τέλος, παρουσία Y(III) το προϊόν που προκύπτει είναι το ετεροπυρηνικό πολυμερές **7**. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδίδεται πιθανότατα στη λανθανιδική συστολή και τη σταδιακή μείωση της ιοντικής ακτίνας των λανθανιδίων. Η εξάρτηση από την ιοντική ακτίνα γίνεται εμφανής κατά την σύγκριση των δομών των ισοδομικών πολυμερών **2-6** και του πολυμερούς **7**. Στα ισοδομικά πολυμερή **2-6** τα ιόντα των λανθανιδίων είναι οκταενταγμένα, ενώ στο πολυμερές **7** το ιόν του υτρίου είναι εξαενταγμένο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα των τρισθενών Gd, Sm, Tb, Dy, Ho είναι μεγαλύτερη από αυτή του Y, κάτι το οποίο δικαιολογεί τη μεγαλύτερη σφαίρα ένταξης των λανθανιδίων στα πολυμερή **2-6**, καθώς περισσότερα άτομα δότες μπορούν να συναρμοστούν, σε αντίθεση με το Y, το οποίο υιοθετεί μικρότερη σφαίρα ένταξης.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το σύμπλοκο **1** μετασχηματίζεται στα σύμπλοκα **1b** και **1c**, όταν αφεθεί σε διάλυμα μεθανόλης. Η σταθερότητα του μελετήθηκε με

πειράματα Περίθλασης Ακτίνων Χ σε σκόνη. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ, έδειξαν ξεκάθαρα ότι το πολυμερές **1** όντως μετασχηματίζεται στα σύμπλοκα **1b** και **1c** σε μια χρονική περίοδο οκτώ εβδομάδων. Ο μετασχηματισμός πιθανότατα συμβαίνει λόγω της σταδιακής οξείδωσης των κέντρων του κοβαλτίου, καθώς και λόγω της ανταλλαγής μορίων υποκαταστάτη μεταξύ των συμπλόκων. Αντίθετα, δείγμα του συμπλόκου **1** το οποίο φυλάσσεται εκτός διαλύματος δεν υπόκειται κάποια μετατροπή όπως φάνηκε από διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ. Αυτό μας έδωσε τη δυνατότητα της μελέτης των μαγνητικών ιδιοτήτων του συμπλόκου **1**.

Οι dc μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων των Co(II). Οι ac μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έδειξαν βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης για το σύμπλοκο **1**.

ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Batten, Stuart R. Champness, Neil R. Chen, Xiao-Ming, Garcia-Martinez, Javier Kitagawa, Susumu Öhrström, Lars O'Keeffe, Michael Suh, Myunghyun P. Reedijk, Jan (2013). "Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 85 (8): 1715
- 2) Chen, X; Ye, B.; Tong, M. (2005). Coord. Chem. Rev (Elsevier) 249 (5–6): 545–565.
- 3) Stuart. R. Batten, Suzanne M. Neville and David R. Turner. Coordination Polymers, Design, Analysis and Application. RSC Publishing, 2009.
- 4) Fromm, K. (2008). "Coordination polymer networks with s-block metal ions". Coord. Chem. Rev. 252 (8–9): 856–88.
- 5) Dante Gatteschi, Alessandro Vindigni. "Molecular Magnets; Physics and Applications" edited by J. Bartolome, F. Luis, J. Fernandez. Springer-Verlag (2013)
- 6) R.L. Carlin. Magnetochemistry. Springer-Verlag
- 7) F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, Basic Inorganic Chemistry, Third edition, John Wiley & Sons, INC
- 8) Spaldin, Nicola A. (2010) Magnetic materials : fundamentals and applications (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press
- 9) O. Kahn. Molecular Magnetism. Wiley- VCH
- 10) George Christou, Dante Gatteschi, David N. Hendrickson, and Roberta Sessoli. MRS BULLETIN/NOVEMBER 2000. P 66-71
- 11) Guillem Aromí, Euan K. Brechin, Struct Bond (2006) 122: 1–69
- 12) L. Bogani, W. Wernsdorfer, Nature Mater., vol.7 pp.179-186 (2008)

- 13) W. Wernsdorfer, *Nature Nanotechnology*, 4, pp.145-146 (2009)
- 14) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* vol.42 No.3, pp.268-297(2003)
- 15) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara. *Nature*. Vol 383 12 September 1996.
- 16) Constantinos J. Milios and Richard E. P. Winpenny. *Cluster Based Single-Molecule Magnets*
- 17) Dante Gatteschi and Roberta Sessoli. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 268 – 297.
- 18) Rashmi Bagai and George Christou. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1011–1026.
- 19) Mark Murrie. Cobalt(II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 1986–1995
- 20) D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- 21) A. Cornia, D. Gatteschi and R. Sessoli, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 219–221, 573.
- 22) D. Gatteschi and R. Sessoli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 268.
- 23) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García and E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, 361, 3432
- 24) J. Vallejo, I. Castro, L. Cañadillas-Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 2350
- 25) Πέτρος Π. Καραγιάννης, *Ειδική Ανόργανη Χημεία τα Στοιχεία και οι Ενώσεις τους*, εκδόσεις Ζήτη, 4^η έκδοση.
- 26) Γεώργιος Ε. Μανουσάκης, *Ανόργανη Χημεία Χημικά στοιχεία & ενώσεις*, εκδοτικός όμιλος Αδελφών Κυριακίδη α.ε.
- 27) F. Cotton, G. Wilkinson, C. Murillo, M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*, sixth edition, Wiley, New York, USA 1999.

- 28) Jeffrey D. Rinehart and Jeffrey R. Long. *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2078–2085.
- 29) E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* 2002, 91, 7382
- 30) M. Murrie, S. J. Teat, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2003, 42, 4653.
- 31) Y.-Z. Zheng, M. Speldrich, H. Schilder, X.-M. Chen, P. Kögerler, *Dalton Trans.* 2010, 39, 10827.
- 32) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 1148.
- 33) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini and M. A. Novak, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40, 1760.
- 34) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita and C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12837.
- 35) Lapo Bogani, Alessandro Vindigni, Roberta Sessoli and Dante Gatteschi. *J. Single chain magnets: where to from here? Mater. Chem.*, 2008, 18, 4750–4758
- 36) Caneschi A, Gatteschi D, Lalioti N, Sangregorio C, Sessoli R, Venturi G, Vindigni A, Rettori A, Pini MG, Novak MA (2001) *Angew Chem Int Ed* 40:1760
- 37) Caneschi A, Gatteschi D, Lalioti N, Sangregorio C, Sessoli R (2000) *J Chem Soc Dalton Trans* 3907
- 38) Caneschi A, Gatteschi D, Lalioti N, Sessoli R, Sorace L, Tangoulis V, Vindigni A (2002) *Chem Eur J* 8:286
- 39) Bogani L, Sessoli R, Pini MG, Rettori A, Novak MA, Rosa P, Massi M, Fedi ME, Giuntini L, Caneschi A, Gatteschi D (2005) *Phys Rev B* 72:064406

- 40) Bogani L, Caneschi A, Fedi ME, Gatteschi D, Massi M, Novak MA, Pini MG, Rettori A, Sessoli R, Vindigni A (2004) *Phys Rev Lett* 92:207204-1
- 41) Caneschi A, Gatteschi D, Lalioi N, Sangregorio C, Sessoli R, Venturi G, Vindigni A, Rettori A, Pini MG, Novak MA (2002) *Europhys Lett* 58:771
- 42) Coulon C, Clérac R, Lecren L, Wernsdorfer W, Miyasaka H (2004) *Phys Rev B* 69:132408
- 43) Liu T, Fu D, Gao S, Zhang Y, Sun H, Su G, Liu Y (2003) *J Am Chem Soc* 125:13976
- 44) Sun Z-M, Prosvirin AV, Zhao H-H, Mao J-G, Dunbar KR (2005) *J Appl Phys* 97:10B305
- 45) Yan-Zhen Zheng, Ming-Liang Tong, Wei-Xiong Zhang, and Xiao-Ming Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6310–6314.
- 46)
- a) Xian-Ming Zhang,* Zheng-Ming Hao, Wei-Xiong Zhang, and Xiao-Ming Chen. *Angew. Chem.* 2007, 119, 3526–3529.
 - b) Wayne Ouellette, Andrey V. Prosvirin, Kelly Whitenack, Kim R. Dunbar,* and Jon Zubieta. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 2140–214
 - c) Jiang Liu, Mei Qu, Mathieu Rouzières, Xian-Ming Zhang, and Rodolphe Clérac. *Inorg.Chem.* 2014, 53, 7870–7875
 - d) Chakov NE, Wernsdorfer W, Abboud KA, Christou G (2004) *Inorg Chem* 43:5919
 - e) X. Li, X.Wang, S. Gao, R. Cao, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1508
 - f) R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1483
 - g) Zuo-Xi Li, Yong-Fei Zeng, Hong Ma and Xian-He Bu. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 8540–8542

h) Yan-Qin Wang, Wei-Wei Sun, Zhen-Dong Wang, Qin-Xiang Jia, En-Qing Gao and You Song. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 6386–6388

47) a) I. Brown, *Acta Cryst.* (1985). B41, 244-247, b) H. Thorp, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1585-1588, c) *Acta Cryst.* (1995). B51, 641-649 *Acta Cryst.* (1995). B51, 641-649, d) M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* (1991). B47, 192-197.

Z. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 3 : Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1b, 1c, 2, 7.

	1b	1c	2	7
formula	C ₆₂ H ₆₀ Co ₃ N ₄ O ₁₄	C ₄₀ H ₆₀ Co ₄ N ₂ O ₁₆	C ₆₂ H ₆₀ Co ₂ N ₅ O ₁₇ Gd	C ₁₈₀ H ₁₅₆ Co ₆ N ₁₂ O ₃₆ Y ₂
Mw	1261.93	1060.62	1405.18	3597.80
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Trigonal
Space group	P-1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	C2/ <i>c</i>	R-3
a/Å	8.706(3)	10.308 (3)	8.7044 (18)	28.760 (7)
b/Å	13.461(5)	10.367 (3)	27.659 (7)	28.760 (7)
c/Å	14.125(5)	20.933 (5)	26.402 (6)	16.564 (5)
α°	118.30(5)	90	90	90
β°	103.66(4)	91.32 (3)	92.46 (2)	90
γ°	94.24(4)	90	90	120
V/Å ³	1382.4(11)	2236.4 (11)	6351 (3)	11865 (7)
Z	1	2	4	3
T/K	230 (2)	100 (2)	120 (2)	90 (2)
λ/ Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Dc/g cm ³	1.516	1.575	1.470	1.511
M(Mo – Kα)/ mm ⁻¹	0.96	1.53	1.50	1.42
R _{int} refl.	0.129	0.067	0.078	0.041
Obs. Refl. [I>2σ(I)]	2562	3662	5086	5676
wR2	0.124	0.140	0.134	0.091
R1	0.082	0.060	0.054	0.039
Goodness of fit of F ²	0.935	1.057	1.056	1.024
Δρ _{max,min} /eÅ ⁻³	0.51, -0.46	0.64, -0.52	0.73, -0.43	0.84, -0.75

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (1).

Co3-O3C	2.078	Co2-O3C	2.298
Co3-N1C	2.049	Co2-N1B	2.038
Co3-O3M	2.084	Co2-O2M	2.060
Co3-O2C	2.088	Co2-O1C	2.114
Co3-O3D	2.291	Co2-O3B	2.064
Co3-O1D	2.102	Co2-O2B	2.009
Co1-O3A	2.104	Co4-O3A	2.296
Co1-N1A	2.059	Co4-N1D	2.069
Co1-O1M	2.102	Co4-O4M	2.109
Co1-O2A	1.932	Co4-O1A	2.119
Co1-O1B	2.116	Co4-O3D	2.139
Co1-O3B	2.359	Co4-O2D	1.996

O2C-Co3-O3C	158.61
O1D-Co3-N1C	172.79
O3D-Co3-O3M	147.14
O3D-Co3-O2C	92.73
O2C-Co3-N1C	85.39
O3D-Co3-O3C	82.43
O1D-Co3-O3C	94.77
O3C-Co3-O3M	89.59
O3M-Co3-N1C	92.58
N1C-Co3-O3C	78.33
O3D-Co3-N1C	116.59
O1D-Co3-O3D	59.81
O3M-Co3-O2C	89.59
O1D-Co3-O2C	89.41
O1D-Co3-O2C	100.78

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (**1b**).

Co1-O3A	2.064(4)	Co2-O2B	1.864(4)
Co1-O3A	2.064(4)	Co2-O2A	1.875(4)
Co1-O1M	2.082(4)	Co2-N1A	1.892(5)
Co1-O1M	2.082(4)	Co2-N1B	1.898(5)
Co1-O3B	2.107(4)	Co2-O1B	1.898(4)
Co1-O3B	2.107(4)	Co2-O1A	1.902(4)

O3A-Co1-O3A	180.0	O2B-Co2-O2A	89.24(19)
O3A-Co1-O1M	93.76(16)	O2B-Co2-N1A	90.3(2)
O3A-Co1-O1M	86.24(17)	O2A-Co2-N1A	94.0(2)
O3A-Co1-O1M	86.24(17)	O2B-Co2-N1B	94.6(2)
O3A-Co1-O1M	93.76(16)	O2A-Co2-N1B	90.8(2)
O1M-Co1-O1M	180.00(19)	N1A-Co2-N1B	173.2(2)
O3A-Co1-O3B	95.38(17)	O2B-Co2-O1B	177.53(18)
O3A-Co1-O3B	84.62(17)	O2A-Co2-O1B	88.43(18)
O1M-Co1-O3B	90.13(16)	N1A-Co2-O1B	90.7(2)
O1M-Co1-O3B	89.87(16)	N1B-Co2-O1B	84.6(2)
O3A-Co1-O3B	84.62(17)	O2B-Co2-O1A	90.25(18)
O3A-Co1-O3B	95.38(17)	O2A-Co2-O1A	179.31(19)
O1M-Co1-O3B	89.87(16)	N1A-Co2-O1A	85.5(2)
O1M-Co1-O3B	90.13(16)	N1B-Co2-O1A	89.73(19)
O3B-Co1-O3B	180.0(2)	O1B-Co2-O1A	92.09(18)

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (**1c**).

Co1-O2	1.837(3)	Co2-O2M	1.978(3)
Co1-N1	1.854(3)	Co2-O4M	2.067(3)
Co1-O3M	1.883(3)	Co2-O1M	2.081(3)
Co1-O3	1.885(3)	Co2-O5M	2.093(3)
Co1-O2M	1.922(3)	Co2-O3	2.120(3)
Co1-O1M	1.935(3)	Co2-O1M	2.125(3)

O2-Co1-N1	95.90(14)	O2M-Co2-O4M	104.78(12)
O2-Co1-O3M	93.15(12)	O2M-Co2-O1M	77.49(11)
N1-Co1-O3M	91.38(14)	O4M-Co2-O1M	171.19(11)
O2-Co1-O3	178.36(12)	O2M-Co2-O5M	98.65(11)
N1-Co1-O3	84.85(13)	O4M-Co2-O5M	90.43(12)
O3M-Co1-O3	85.36(12)	O1M-Co2-O5M	97.69(11)
O2-Co1-O2M	90.12(12)	O2M-Co2-O3	165.04(11)
N1-Co1-O2M	95.40(13)	O4M-Co2-O3	89.98(11)
O3M-Co1-O2M	172.14(12)	O1M-Co2-O3	87.56(11)
O3-Co1-O2M	91.26(12)	O5M-Co2-O3	83.37(11)
O2-Co1-O1M	94.86(12)	O2M-Co2-O1M	103.55(11)
N1-Co1-O1M	169.03(13)	O4M-Co2-O1M	86.81(11)
O3M-Co1-O1M	90.16(12)	O1M-Co2-O1M	84.38(11)
O3-Co1-O1M	84.45(12)	O5M-Co2-O1M	157.60(11)
O2M-Co1-O1M	82.44(12)	O3-Co2-O1M	74.41(11)

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (2).

Co-O2A	1.856(3)	Gd-O3A	2.330(2)
Co-O2B	1.878(2)	Gd-O3A	2.330(2)
Co-N1B	1.886(3)	Gd-O1M	2.369(2)
Co-N1A	1.886(3)	Gd-O1M	2.369(2)
Co-O1A	1.908(2)	Gd-O1	2.506(3)
Co-O1B	1.914(2)	Gd-O1	2.506(3)
Gd-O3B	2.221(2)	Gd-N1	2.926(4)
Gd-O3B	2.221(2)		

O2A-Co-O2B	89.61(11)	O3B-Gd-O3B	161.01(13)
O2A-Co-N1B	89.02(12)	O3B-Gd-O3A	83.39(9)
O2B-Co-N1B	94.52(11)	O3B-Gd-O3A	81.42(9)
O2A-Co-N1A	95.30(12)	O3B-Gd-O3A	81.42(9)
O2B-Co-N1A	89.88(11)	O3B-Gd-O3A	83.39(9)
N1B-Co-N1A	173.86(12)	O3A-Gd-O3A	73.49(12)
O2A-Co-O1A	178.16(11)	O3B-Gd-O1M	98.01(10)
O2B-Co-O1A	88.56(11)	O3B-Gd-O1M	88.09(9)
N1B-Co-O1A	91.13(12)	O3A-Gd-O1M	145.06(9)
N1A-Co-O1A	84.70(12)	O3A-Gd-O1M	72.24(9)
O2A-Co-O1B	90.50(11)	O3B-Gd-O1M	88.09(9)
O2B-Co-O1B	179.36(11)	O3B-Gd-O1M	98.01(10)
N1B-Co-O1B	84.86(11)	O3A-Gd-O1M	72.24(9)
N1A-Co-O1B	90.74(11)	O3A-Gd-O1M	145.06(9)
O1A-Co-O1B	91.34(11)	O1M-Gd-O1M	142.53(13)
O3B-Gd-O1	124.66(9)	O1-Gd-O1	50.76(12)
O3B-Gd-O1	74.30(9)	O3B-Gd-N1	99.49(7)
O3A-Gd-O1	133.31(9)	O3B-Gd-N1	99.49(7)
O3A-Gd-O1	139.64(8)	O3A-Gd-N1	143.26(6)

O1M-Gd-O1	73.80(9)	O3A-Gd-O1	139.64(8)
O1M-Gd-O1	72.47(9)	O3A-Gd-O1	133.31(9)
O3B-Gd-O1	74.30(9)	O1M-Gd-O1	72.47(9)
O3B-Gd-O1	124.66(9)	O1M-Gd-O1	73.80(9)

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο (7).

Y1-O3A	2.2010(16)	Y2-O3B	2.1942(14)
Y1-O3A	2.2011(16)	Y2-O3B	2.1942(14)
Y1-O3A	2.2011(16)	Co-O2B	1.8605(14)
Y1-O3A	2.2011(16)	Co-O2A	1.8713(14)
Y1-O3A	2.2011(16)	Co-N1B	1.8778(17)
Y1-O3A	2.2011(16)	Co-N1A	1.8820(17)
Y2-O3B	2.1942(14)	Co-O1B	1.8943(14)
Y2-O3B	2.1942(14)	Co-O1A	1.8986(14)
Y2-O3B	2.1942(14)	Y2-O3B	2.1942(14)
Y2-O3B	2.1942(14)	Y2-O3B	2.1942(14)

O3A-Y1-O3A	84.84(6)	O2B-Co-O2A	89.44(6)
O3A-Y1-O3A	95.16(6)	O2B-Co-N1B	94.92(6)
O3A-Y1-O3A	180.00(11)	O2A-Co-N1B	90.49(7)
O3A-Y1-O3A	180.00	O2B-Co-N1A	91.36(7)
O3A-Y1-O3A	95.16(6)	O2A-Co-N1A	94.29(7)
O3A-Y1-O3A	84.84(6)	N1B-Co-N1A	172.14(7)
O3A-Y1-O3A	84.84(6)	O2B-Co-O1B	179.62(7)

O3A-Y1-O3A	95.16(6)	O2A-Co-O1B	90.18(6)
O3A-Y1-O3A	84.84(6)	N1B-Co-O1B	85.10(6)
O3A-Y1-O3A	95.16(6)	N1A-Co-O1B	88.65(7)
O3A-Y1-O3A	95.16(6)	O2B-Co-O1A	90.42(7)
O3A-Y1-O3A	84.84(6)	O2A-Co-O1A	179.46(6)
O3A-Y1-O3A	95.16(6)	N1B-Co-O1A	90.04(7)
O3A-Y1-O3A	84.84(6)	N1A-Co-O1A	85.19(7)
O3A-Y1-O3A	180.00(16)	O1B-Co-O1A	89.95(6)