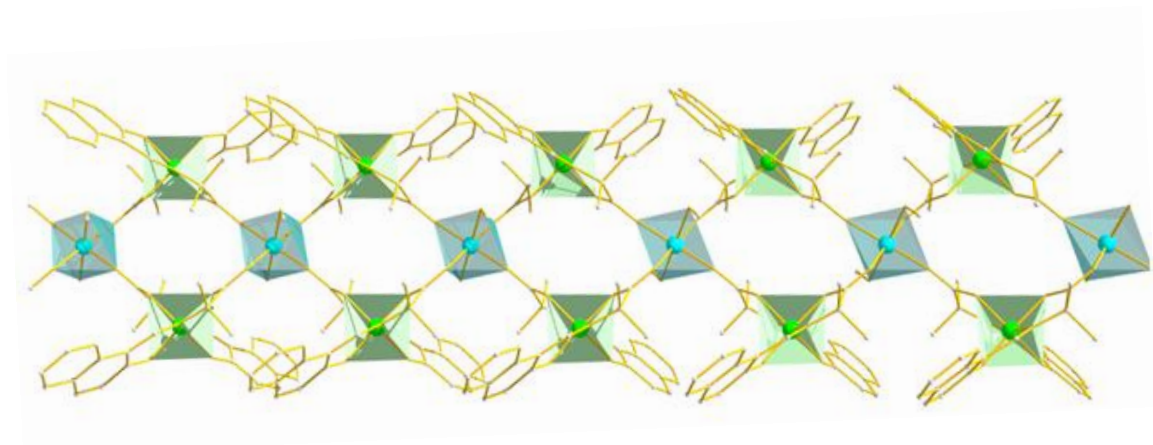




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

## Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Ετερομεταλλικών Συμπλόκων του Cr(III): Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας



Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Φωτοπούλου Α. Ειρήνη

Ηράκλειο 2015

*Στους γονείς μου Αντώνη και Καλλιόπη.*

*Στα αδέρφια μου Ζωή και Θανάση.*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα ‘Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Ετερομεταλλικών Συμπλόκων του Cr(III): Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας’, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στην Ανόργανη Χημεία κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2013–2015. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος.

Το κομμάτι των ευχαριστιών είναι ίσως το πλέον φορτισμένο συναισθηματικά μέρος αυτής της εργασίας το οποίο επιτρέπει μια ματιά στη συνολική πορεία κάθε ατόμου και στους ανθρώπους που την επηρέασαν. Οφείλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους ανθρώπους των οποίων τους κόσμους είχα το προνόμιο να μοιραστώ αυτά τα έξι χρόνια που φοίτησα στο Τμήμα Χημείας. Πολλά πρόσωπα έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Αισθάνομαι υποχρέωση απέναντι στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο που μου προσέφερε εξαιρετική εκπαίδευση κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο του. Είμαι ιδιαίτερος ευγνώμων για τη διαρκή καθοδήγηση, την αμέριστη βοήθεια, τις ουσιώδεις συμβουλές καθώς και την υπομονή του.

Υπάρχει ένας στενός κύκλος ανθρώπων που εκτός από συναδέλφους, θέλω να θεωρώ και φίλους μου, ο οποίος στάθηκε στο πλευρό μου σε όλη τούτη την προσπάθεια, όπως και σε πολλές άλλες. Τους ευχαριστώ για τη στήριξη τους.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τα μέλη της οικογένειας μου, που παίζουν τόσο σημαντικό ρόλο στη ζωή μου, δείχνοντας μου τον τρόπο να γίνομαι μέρα με τη μέρα καλύτερος άνθρωπος. Τέλος, αυτοί που αξίζουν τις περισσότερες ευχαριστίες είναι τα άτομα της άμεσης οικογένειας μου, οι γονείς και τα αδέρφια μου, που πάντα με τον τρόπο τους κάνουν τα πάντα να αξίζουν. Στα πρόσωπα όλων αυτών των ανθρώπων βρήκα βοήθεια, έμπνευση και ενθάρρυνση.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

**Εικόνα 1:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{114}]$ .

**Εικόνα 2:** Το σύμπλοκο ανιόν  $[Mo_{368}H_xO_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ .

**Εικόνα 3:** Πολυμερή ένταξης τα οποία εκτείνονται προς μία, δύο και τρεις διαστάσεις.

**Εικόνα 4:** Δομικά στοιχεία πολυμερών συναρμογής.

**Εικόνα 5:** Διάγραμμα φρέατος δυναμικού του Μαγνήτη Μοναδιαίου Μορίου  $[Mn_{12}]$ .

**Εικόνα 6:** Ενεργειακά επίπεδα ανισοτροπικού συμπλόκου.

**Εικόνα 7:** Το δωδεκακυρηνικό σύμπλοκο  $[Mn^{III}_8Mn^{IV}_4O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$ .

**Εικόνα 8:** Επάνω αριστερά: Ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια 'άπειρη' αλυσίδα. Επάνω δεξιά: Ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια πεπερασμένη αλυσίδα. Κάτω: Εφόσον δημιουργηθεί ο τομέας στην αλυσίδα, η αναστροφή του σπιν 'μεταφέρεται' χωρίς δαπάνη ενέργειας.

**Εικόνα 9:** Μηχανισμός χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μαγνήτη μοναδιαίας αλυσίδας.

**Εικόνα 10:** Εναλλακτικός μηχανισμός χαλάρωσης της μαγνήτισης σε SCMs.

**Εικόνα 11:** Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα κρυσταλλικών δομών, επιλεγμένων μαγνητικών υλικών. Δεξιά: Χρωματικός κώδικας των μεταλλικών ιόντων.

**Εικόνα 12:** Μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Mn(H_2O)Cr(ox)_3] \cdot 2H_2O$ .

**Εικόνα 13:** Μοριακή δομή του συμπλόκου 1-(hydroxyethyl)-4-(N,N-dimethylamino)pyridinium- $[MnCr(ox)_3(CH_3CH_2OH)]$

**Εικόνα 14:** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $[Mn(saltmen)]_4Cr(CN)_6ClO_4$ .

**Εικόνα 15:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $[Mn(salen)]_6[Cr(CN)_6]_2 \cdot 6CH_3OH \cdot 3H_2O$ .

**Εικόνα 16:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $\{[P(Ph_4)][MnCr(ox)_3]\}_n$ .

**Εικόνα 17:** Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου  $\{[Mn(salpn)][Cr(CN)_6]\}_n \cdot 2n[Mn(salpn)(CH_3OH)_2] \cdot 2nH_2O$ .

**Εικόνα 18:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $\{[Fe(MeOH)_2]_3[Cr(ox)_3]_2\}_n$ .

**Εικόνα 19:** Η δομή της ένωσης  $[Fe(4,4-bpy)_2Cr_2O_7]_n$ .

**Εικόνα 20:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $[Co_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6]Cl \cdot nH_2O \cdot 2C_2H_6O$ .

**Εικόνα 21:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[Ni(dpa)_2Cr_2O_7] \cdot H_2O$ .

**Εικόνα 22:** Η δομή της ένωσης catena-( $\mu$ - $CrO_4-O,O'$ )[ $Ni^{II}(\text{cyclam})$ ]  $\cdot 2H_2O$ .

**Εικόνα 23:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $[NiL]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 7H_2O$ .

**Εικόνα 24:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $\{[Ni(tacn)_2]_5[Cr(CN)_6]_3\}ClO_4 \cdot 18.5H_2O$ .

**Εικόνα 25:** Η δομή της ένωσης  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_n$ .

**Εικόνα 26:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου

$[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Τα άτομα υδρογόνου καθώς και τα μόρια του διαλύτη παραλείπονται.

**Εικόνα 27:** Η δομή της αλυσίδας  $[\text{Mn}^{\text{III}}(5\text{-TMAMsalen})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Τα μόρια των διαλυτών καθώς και τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται.

**Εικόνα 28:** Μηχανισμός σχηματισμού της βάσης Schiff.

**Εικόνα 29:** Η δομές των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία μας.

**Εικόνα 30:** Ανάλυση EDS του συμπλόκου 2.

**Εικόνα 31:** Ανάλυση EDS του συμπλόκου 3.

**Εικόνα 32:** Ανάλυση EDS για το σύμπλοκο 4.

**Εικόνα 33:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2](4)$ .

**Εικόνα 34:** Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L.

**Εικόνα 35:** Η σφαίρα ένταξης των ιόντων  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .

**Εικόνα 36:** Τρόπος ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη L, εντός της τριμεταλλικής μονάδας  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]$ .

**Εικόνα 37:** Τρόπος ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη L, μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μονάδων του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .

**Εικόνα 38:** Η δομή 'ταινίας' του μονοδιάστατου πολυμερούς (4).

**Εικόνα 39:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]$ .

**Εικόνα 40:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]$ .

**Εικόνα 41:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]$ .

**Εικόνα 42:** Γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T για τα σύμπλοκα 1-4.

**Εικόνα 43:** Γραφική παράσταση  $1/\chi_M$  συναρτήσει της θερμοκρασίας T των συμπλόκων 1-4.

**Εικόνα 44:** Διάγραμμα του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **4**. Η γραμμή αντιπροσωπεύει το fit των δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση 9.

**Εικόνα 45:** Διάγραμμα του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **1**. Η γραμμή αντιπροσωπεύει το fit των δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση 14.

**Εικόνα 46:** Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου του συμπλόκου **4**. Επάνω: τα εντός φάσης σήματα. Κάτω: τα εκτός φάσης σήματα.

**Εικόνα 47:** Γραφική παράσταση του  $\ln(1/\tau)$  συναρτήσει του  $1/T$ .

**Εικόνα 48:** Το Cole-Cole διάγραμμα για το σύμπλοκο **4**.

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ**

**Πίνακας 1:** Επιλεγμένα παραδείγματα Μαγνητών Μοναδιαίας Αλυσίδας.

**Πίνακας 2:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1,3,4**.

**Πίνακας 3:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **1**.

**Πίνακας 4:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

**Πίνακας 5:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.

**Πίνακας 6:** Αναλογίες % των μεταλλικών ιόντων στα πολυμερή **1-4** από ανάλυση EDS.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2
ABSTRACT .....	3
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
A1. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ.....	4
A2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ.....	7
A3. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs) .....	10
A4. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ (SCMs).....	14
A5. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΟΥ 3d ΤΟΜΕΑ .....	20
A6. ΣΥΜΠΛΟΚΑΧΡΩΜΙΟΥ ΩΣ SMMs.....	28
A7. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΧΡΩΜΙΟΥ ΩΣ SCMs.....	29
B. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	30
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	31
Γ1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ .....	31
Γ2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ .....	32
Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ .....	33
Δ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	35
Δ1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ.....	35
Δ2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ .....	38
Δ3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	48
E. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	63
ΣΤ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	64
Z. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	69



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός καθώς και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας οικογένειας ετερομεταλλικών πολυμερών ένταξης του Cr<sup>III</sup> με τα δισθενή μέταλλα μετάπτωσης Mn, Fe, Co, Ni. Ο υποκαταστάτης L που χρησιμοποιήθηκε, (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)-2-methylpropionate, είναι βάση Schiff η οποία προκύπτει από την απευθείας αντίδραση συμπύκνωσης του τεχνητού αμινοξέος aibH (2-αμινοισοβουτυρικό οξύ) και της αλδεύδης 2-OH-naph (2-υδροξυ-1-ναφθαλδεύδη).

Η οικογένεια ισοδομικών ετερομεταλλικών συμπλόκων που συντέθηκαν απαρτίζεται από τα εξής μέλη: [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (**1**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (**2**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Co<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (**3**) και [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>] (**4**).

Τα ετερομεταλλικά σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με Κρυσταλλογραφία Ακτινών-X, Στοιχειακή Ανάλυση, Φασματοσκοπία FT-IR στην περιοχή 4000-400 cm<sup>-1</sup>, Περίθλαση Ακτινών X σε δείγματα σκόνης, Φασματοσκοπία EDS, DC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού μαγνητικού πεδίου σε εύρος θερμοκρασιών 5-300 K, και τέλος, AC μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου 3.5G στην περιοχή θερμοκρασιών 1.8-10K σε εύρος συχνοτήτων 5-1500Hz.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **4** έδειξαν ότι εμφανίζει ιδιότητες Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας με  $U_{\text{eff}}=143.4\text{K}$  και  $\tau_0=0.4 \cdot 10^{-13}\text{sec}$ , τιμές οι οποίες το κατατάσσουν ανάμεσα στους Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας με τις μεγαλύτερες τιμές  $U_{\text{eff}}$ . Επίσης, το σύμπλοκο **4** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας Cr<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>, και μόλις το δεύτερο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας που περιέχει τρισθενές χρώμιο.

## ABSTRACT

Employment of 2-OH-naph (2-hydroxy-1-naphthaldehyde) and aibH (2-amino-isobutyric acid) in Cr<sup>III</sup>-M<sup>II</sup> (M<sup>II</sup>: Mn, Fe, Co, Ni) chemistry led to the isolation of a family of 1D coordination polymers.

Four new mixed metal chromium 1D coordination polymers were isolated and characterized: [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Co<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**), (L: (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene)amino)-2-methylpropionate).

The complexes were characterized by Single-Crystal X-ray Crystallography, Elemental Analysis, EDS Spectroscopy, DC and AC magnetic susceptibility measurements, IR spectroscopy and PXRD measurements.

The magnetic studies of complex **4** showed that the cluster is i) the first Cr<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup> Single Chain Magnet ever reported, with U<sub>eff</sub> = 143.4 K and τ<sub>0</sub> = 0.4 · 10<sup>-13</sup> s and ii) the second only example of a Single Chain Magnet containing trivalent chromium centers.

## Α.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### Α1. ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ

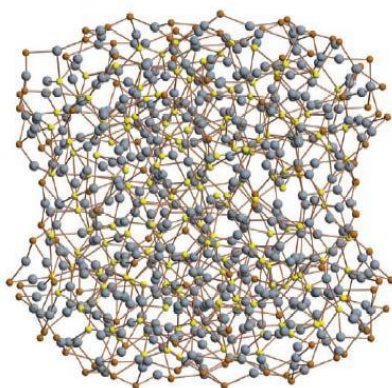
Στη Χημεία, ενώσεις συναρμογής καλούνται οι ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από ένα κεντρικό μεταλλικό άτομο ή ιόν, το οποίο ενώνεται με καθορισμένο αριθμό ατόμων, ιόντων ή ουδέτερων μορίων, που καλούνται ‘υποκαταστάτες’.<sup>1</sup> Οι ενώσεις αυτές πλέον είναι ευρέως γνωστές στην βιβλιογραφία ως ‘σύμπλοκα’, ‘πολυπυρηνικά είδη’, ‘ενώσεις υψηλής πυρηνικότητας’, ‘πολυμεταλλικά σύμπλοκα’ ή ‘clusters’.<sup>2</sup> Η ελληνική απόδοση του τελευταίου όρου είναι ‘πλειάδα’.

Πολλοί χημικοί χρησιμοποιούν τον όρο αυτό αποκλειστικά για να περιγράψουν σύμπλοκα που περιέχουν δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, ενώ άλλοι για να περιγράψουν και είδη χωρίς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Στην παρούσα διατριβή, με τον όρο ‘cluster’ εννοούμε πολυπυρηνικά σύμπλοκα μετάλλων στα οποία τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται μεταξύ τους με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, χωρίς την ύπαρξη δεσμού μετάλλου-μετάλλου.<sup>3</sup>

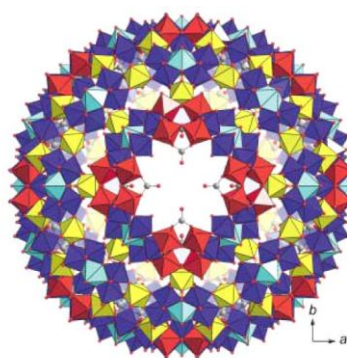
Η λέξη «cluster» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον F.A. Cotton, στις αρχές του 1960, και αναφερόταν σε ενώσεις που περιείχαν δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Μια διαφορετική προσέγγιση του όρου, αναφέρεται σε ομάδα δύο ή περισσότερων μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων υπάρχει άμεση επικοινωνία. Λέγεται πως το πρώτο συνθετικό μεταλλικό «cluster», αποτελεί το χλωρίδιο του υδραργύρου (I), γνωστό και ως καλομέλας ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), ο οποίος ήταν γνωστός στην Ινδία ήδη από τον 12<sup>ο</sup> αιώνα, ενώ η ύπαρξη δεσμού Hg-Hg, ήταν γνωστή από τις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα.

Στη βιβλιογραφία έχει γίνει εκτενής αναφορά στις πολυμεταλλικές πλειάδες. Στο σημείο αυτό θα παραθέσουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα των πολυμεταλλικών ενώσεων. Το πρώτο παράδειγμα αναφέρεται στη μεγαλύτερη δομικά χαρακτηρισμένη πλειάδα μετάλλου με τύπο  $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$  (Εικόνα 1) η οποία μπορεί να περιγραφεί ως μια μοριακή «σφαίρα» διαστάσεων 2.8-3.1 nm.<sup>4</sup>

Ένα ακόμη παράδειγμα αποτελεί η ανιοντική ένωση  $[\text{Mo}_{368}\text{H}_x\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$  (Εικόνα 2) η οποία ανήκει στην κατηγορία των πολυοξομεταλλικών συμπλόκων, μια ομάδα ενώσεων με εξαιρετικά δομικά χαρακτηριστικά, πλούσια οξειδοαναγωγική χημεία και σημαντικές φωτοχημικές ιδιότητες.<sup>5</sup>

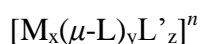


**Εικόνα 1:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{114}]$ .



**Εικόνα 2:** Το σύμπλοκο ανιόν  $[Mo_{368}H_xO_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ .

Ο απλούστερος γενικός τύπος των μεταλλικών πλειάδων είναι:



όπου:  $M$  = μεταλλικό ιόν,  $\mu-L$  = γεφυρωτικός υποκαταστάτης,  $L'$  = τερματικός (μονοδοντικός ή χηλικός) υποκαταστάτης,  $x$  = ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3,  $y, z$  = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και  $n$  = αρνητικός (σύμπλοκο ανιόν) ή θετικός (σύμπλοκο κατιόν) αριθμός ή μηδέν (ουδέτερο σύμπλοκο).

Σύμφωνα με τα δεδομένα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, στις πολυπυρηνικές ενώσεις τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται με γεφυρωτικές ομάδες, όπως οξείδια,  $O^{2-}$ , υδροξείδια,  $OH^-$ , αλκοξείδια,  $RO^-$ , καρβοξυλάτο ομάδες,  $RCOO^-$ , μονοξείδιο του άνθρακα, αλογονίδια, ισοκυανίδια καθώς και άλλες χαρακτηριστικές ομάδες/είδη.

Τα *clusters* των μετάλλων μετάπτωσης αποτελούν βασικό αντικείμενο μελέτης σε πολλούς τομείς της Χημείας, λόγω της ποικιλομορφίας που εμφανίζουν στη σύσταση και στη χημική συμπεριφορά, ενώ αρκετές ενώσεις με υψηλή πυρηνικότητα, έχουν μελετηθεί για μια πληθώρα ιδιοτήτων όπως οπτικές, μηχανικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες.

Οι πλούσιες ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης καθιστούν τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα υποψήφια για ένα πλήθος εφαρμογών όπως στη σύνθεση και τη μελέτη βιομιμητικών συστημάτων, στη φαρμακευτική χημεία, στη σύγχρονη τεχνολογία ως καταλύτες, στην αποθήκευση αερίων, ως αισθητήρες, και άλλες πολλές. Επίσης, τέτοιου τύπου ενώσεις είναι πιθανό να παρουσιάσουν ιδιότητες, που μπορεί να οδηγήσουν στην κατασκευή νέων μαγνητικών υλικών όπως για παράδειγμα, οι Μαγνήτες Μοναδιαίου Μορίου (SMM) και οι Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας (SCMs).

Τα τελευταία χρόνια η συνεργασία χημικών με επιστήμονες άλλων πεδίων έχει δώσει τεράστια ώθηση στην ανάπτυξη του πεδίου της χημείας των ενώσεων συναρμογής, με αποτέλεσμα να παρατηρείται πρόοδος στη σύνθεση τέτοιων ενώσεων με χρήση ποικίλων συνθετικών προσεγγίσεων, και στη μελέτη αυτών με σύγχρονες τεχνικές ανάλυσης και χαρακτηρισμού.

Στη χημεία των πολυπυρηνικών συμπλόκων, οι προκλήσεις τις οποίες καλείται να διαχειριστεί ο χημικός είναι πολλές, όπως για παράδειγμα η εκ των προτέρων πρόβλεψη της μοριακής δομής που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένων φυσικών ιδιοτήτων και χημικής δραστηριότητας, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός της συνθετικής πορείας που θα οδηγήσει στη συγκεκριμένη δομή. Και οι δύο αυτές προκλήσεις απαντώνται μέσω της στρατηγικής της ‘τυχαίας αυτοσυναρμολόγησης’ (self assembly).<sup>6</sup> Σύμφωνα με αυτήν τη στρατηγική, αρκετοί παράγοντες είναι καθοριστικοί για την ταυτότητα του προϊόντος μιας αντίδρασης όπως η στοιχειομετρία, η θερμοκρασία, ο διαλύτης, η πίεση, η μέθοδος κρυστάλλωσης/απομόνωσης κ.α. Επιπροσθέτως, κομμάτι αυτού του συνθετικού σχήματος αποτελεί και η χρήση κατάλληλων υποκαταστατών με συγκεκριμένο τρόπο ένταξης και μεταλλικά ιόντα με συγκεκριμένη γεωμετρία ένταξης προκειμένου να οδηγηθούμε σε συνθετικά συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται από ορισμένες ‘τάσεις’ που επιτρέπουν την κατανόηση των συγκεκριμένων προϊόντων και των ιδιοτήτων τους.

## Α2.ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

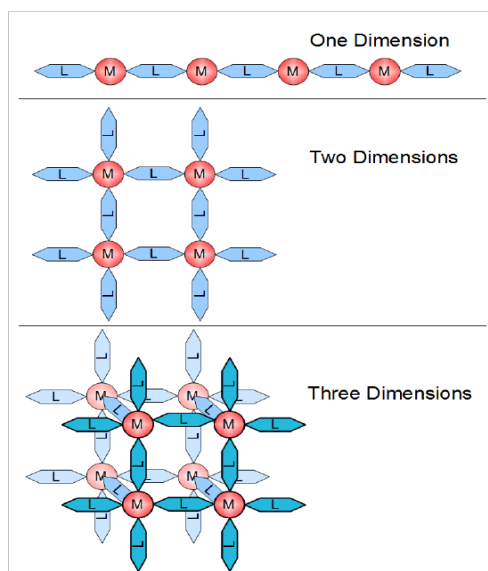
Ο όρος ‘πολυμερές’ κατά τον IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ένωση στην οποία τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε έναν ικανοποιητικό αριθμό ώστε η ένωση να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων μονάδων.

Τα πολυμερή αποτελούν τη βάση της δομής όλων των ζωντανών οργανισμών, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τις πρωτεΐνες και τους πολυσακχαρίτες, μόρια τα οποία αποτελούν τα βασικά δομικά συστατικά ζωικών και φυτικών κυττάρων καθώς και σπουδαία πηγή τροφής πολλών ζωντανών οργανισμών. Σε αυτή την κατηγορία ενώσεων συναντάμε και τα νουκλεϊνικά οξέα, μόρια που ελέγχουν τον διπλασιασμό των κυττάρων. Ωστόσο, η κατανόηση της δομής τους έγινε δυνατή μόλις το 1926, όταν πρώτος ο Hermann Staudinger απέδειξε ότι τα πολυμερή είναι ενώσεις που αποτελούνται από μακριές και οργανωμένες αλυσίδες (μακρομόρια) και όχι κολλοειδή σωματίδια ή κυκλικές ενώσεις όπως πολλοί επιστήμονες πίστευαν πρωτότερα.

Όσον αφορά στη χημική σύσταση των πολυμερών, διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα πολυμερή. Ειδική κατηγορία αποτελούν τα *πολυμερή συναρμογής*.<sup>7</sup> Στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως τα *πολυμερή συναρμογής* παρασκευάζονται συνήθως υπό ήπιες διαλυτοθερμικές συνθήκες, από την αντίδραση μεταλλικών αλάτων και οργανικών υποκαταστατών, προς τη δημιουργία δεσμών συναρμογής μετάλλου-υποκαταστάτη μέσω αυτοσυναρμολόγησης (self-assembly). Τα πολυμερή ένταξης εκτείνονται προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις (1D, 2D ή 3D) με τους υποκαταστάτες να διαθέτουν άτομα δότες ηλεκτρονίων και τα μεταλλικά άτομα να γεφυρώνονται αποκλειστικά μέσω αυτών, τουλάχιστον προς μία κατεύθυνση (Εικόνα 3).

Τα κύρια δομικά στοιχεία των πολυμερών είναι ο οργανικός υποκαταστάτης και τα μεταλλικά ιόντα ή πλειάδες αυτών. Η επιλογή των κύριων δομικών υλικών είναι σημαντική στη σύνθεση τέτοιων υλικών, με αποτέλεσμα τα μεταλλικά ιόντα να επιλέγονται κυρίως με βάση τον αριθμό συναρμογής, κριτήρια μεγέθους, κριτήρια σκληρότητας-μαλακότητας κατά Pearson και γεωμετρίας ένταξης. Κατά κύριο λόγο, επιλέγονται τα κατιόντα μεταβατικών μετάλλων, χωρίς ωστόσο να παραλείπεται και η επιλογή μιας άλλης ενδιαφέρουσας ομάδας μεταλλικών ιόντων, τα κατιόντα

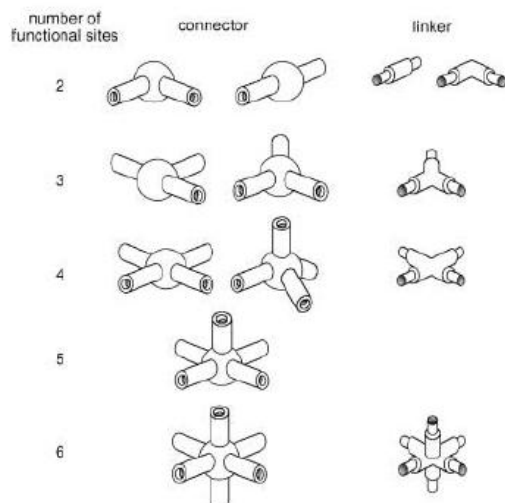
λανθανιδών, τα οποία λόγω των μεγάλων αριθμών συναρμογής που εμφανίζουν, 7 έως 12, καθιστούν δυνατή τη δημιουργία νέων και ασυνήθιστων υλικών. Τελευταίες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη επιλογή αλκαλίων και αλκαλικών γαιών τα οποία δεν έχουν ερευνηθεί όσο οι προηγούμενες κατηγορίες.



**Εικόνα 3:** Πολυμερή συναρμογής τα οποία εκτείνονται προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις.

Μια πληθώρα οργανικών υποκαταστατών οι οποίοι είναι εμπορικά διαθέσιμοι, δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης πολλών διαφορετικών πολυμερών συναρμογής. Οι υποκαταστάτες αυτοί, τις περισσότερες φορές είναι πολυδοντικοί, με δύο ή περισσότερα άτομα δότες ηλεκτρονίων που έχουν την ικανότητα να γεφυρώνουν τα μεταλλικά ιόντα. Ορισμένοι από τους υποκαταστάτες διαθέτουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να μην είναι εύκαμπτοι και να συμβάλλουν στη σταθερότητα του σκελετού του πολυμερούς συναρμογής (Εικόνα 4).

Η ποικιλία των δομικών υλικών και το πλήθος των συνδυασμών που μπορούν να προκύψουν προσφέρει απεριόριστες δυνατότητες στην κατασκευή νέων ειδών με ενδιαφέρουσες δομές και ιδιότητες. Επιπλέον παράγοντες που καθορίζουν την ανάπτυξη του δικτύου του πολυμερούς είναι η παρουσία ή όχι αντισταθμιστικών ιόντων, καθώς και μόρια διαλύτη που συναρμόζονται ή απλώς εγκλωβίζονται στη δομή.<sup>8</sup>



**Εικόνα 4:** Δομικά στοιχεία πολυμερών συναρμογής.

Τα πολυμερή συναρμογής έχουν πολλές σημαντικές εφαρμογές σε τομείς όπως η Ανόργανη Συνθετική Χημεία, η Χημεία Περιβάλλοντος, η Χημεία Υλικών, η Ηλεκτροχημεία, η Βιομηχανία καθώς και η Ιατρική.

Μια σημαντική κατηγορία ενώσεων στο πεδίο της ανόργανης συνθετικής χημείας, αποτελούν τα μέταλλο-οργανικά πλαίσια (MOFs) ή αλλιώς δίκτυα συναρμοσμένων μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες, που περιέχουν κενούς χώρους (πόρους) συγκεκριμένων διαστάσεων. Οι ενώσεις αυτές ανάλογα με τα δομικά στοιχεία που τις απαρτίζουν, εμφανίζουν πλήθος ιδιοτήτων, όπως φθορισμός στην περίπτωση που διαθέτουν οργανικούς υποκαταστάτες με εκτενή π-ηλεκτρονιακά συστήματα, με αποτέλεσμα να αποτελούν πολλά υποσχόμενους φθορίζοντες αισθητήρες και ανιχνευτές. Επίσης, υπάρχουν περιπτώσεις, στις οποίες με τη χρήση του κατάλληλου υποκαταστάτη καθίσταται δυνατός ο έλεγχος στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων, και συνεπώς επιτυγχάνεται η αύξηση στο εμβαδόν της επιφάνειας του MOF και η αποτελεσματική προσρόφηση  $H_2$  ή άλλων αερίων. Τέλος, ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα MOFs τα οποία εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα, μαγνητικές ιδιότητες και καταλυτικές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με τη μελέτη μαγνητικών ιδιοτήτων πολυμερών ένταξης. Σε αυτό το σημείο θεωρούμε αναγκαίο να εισάγουμε ορισμένες έννοιες του μοριακού μαγνητισμού, όπως Μαγνήτες Μοναδιαίου Μορίου (SMMs) και Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας (SCMs).



### A3.ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΟΥ ΜΟΡΙΟΥ (SMMs)

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,<sup>9</sup> συσκευές υψηλής πυκνότητας για αποθήκευση πληροφοριών,<sup>10</sup> κβαντικούς υπολογιστές<sup>11</sup> και μαγνητική μοριακή ψύξη. Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν υψηλό σπιν θεμελιώδους κατάστασης (S), μεγάλη και αρνητική μαγνητική ανισοτροπία (D) καθώς και κβαντική συμπεριφορά σε μεσοσκοπική κλίμακα.

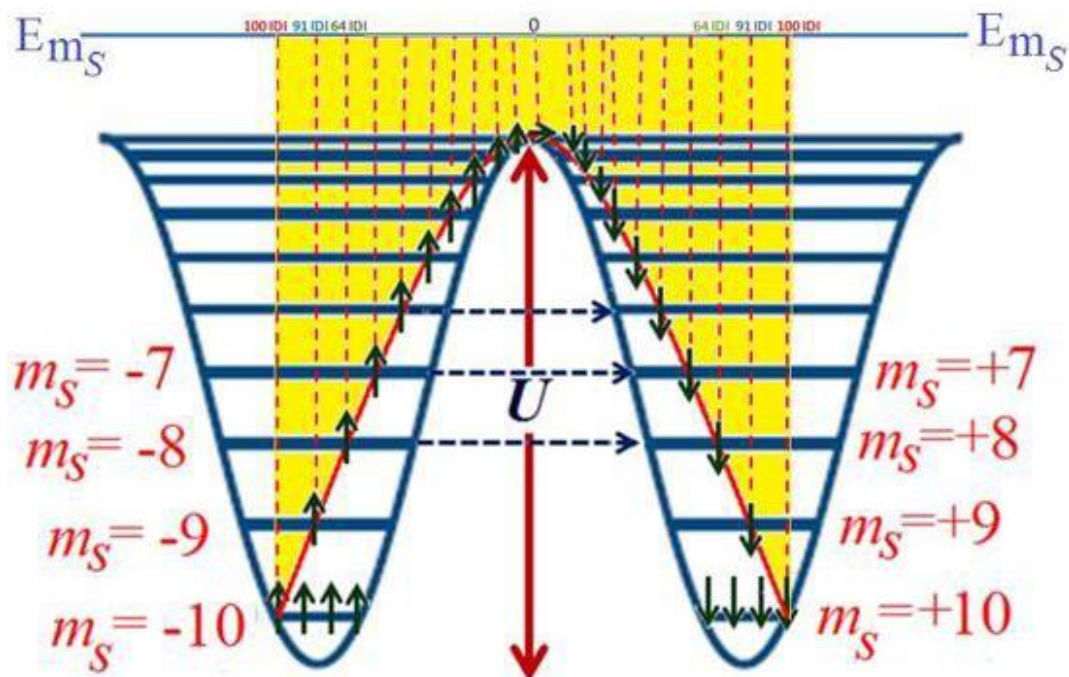
Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση αυτών των μαγνητικών υλικών, πιστεύουμε πως θα ήταν χρήσιμη μια σύντομη ματιά στον τρόπο μαγνήτισης ενός υλικού. Καθοριστικός παράγοντας του μέτρου της μαγνήτισης σε ένα υλικό είναι ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων που διαθέτει: συνεπώς, για ένα μέταλλο είναι το σπιν των ασύζευκτων ηλεκτρονίων του. Χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τα σπιν έχουν την ικανότητα να προσανατολίζονται προς όλες τις επιτρεπόμενες κατευθύνσεις (2S+1), και ως εκ τούτου, η συνολική μαγνητική διπολική ροπή είναι μηδέν. Όταν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο, ο εκφυλισμός των ενεργειακών επιπέδων αίρεται και τα σπιν ακολουθούν το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ο απλός όμως αυτός παραμαγνητισμός κατά Pauli δεν μπορούσε να εξηγήσει την αυθόρμητη μαγνήτιση των υλικών. Η εξήγηση αυτή της αυθόρμητης μαγνήτισης υπό μαγνητικό πεδίο ήρθε από τον Heisenberg, ο οποίος έδωσε λύση σε αυτό το πρόβλημα, εφαρμόζοντας την αρχή του Pauli και εισάγοντας στην εξίσωση που περιγράφει την μαγνητική συμπεριφορά ενός μορίου έναν όρο αλληλεπίδρασης,  $J$ , με αποτέλεσμα όλα τα σπιν στο χώρο να σχετίζονται με τα γειτονικά τους.

Ακόμη πιο ενδιαφέροντα φαινόμενα εμφανίζονται σε σύμπλοκα μεγάλου μεγέθους που εμφανίζουν ανισοτροπία: σε αυτές τις περιπτώσεις η θερμική ενέργεια του συμπλόκου έχει την ικανότητα να αλλάξει τον προσανατολισμό του συνόλου των σπιν, με αποτέλεσμα τα σπιν να τείνουν να ευθυγραμμιστούν κατά μήκος ενός άξονα (easy axis), και το σύμπλοκο να συμπεριφέρεται ως ένα ενιαίο σπιν.

Για οποιοδήποτε σύμπλοκο με τιμή θεμελιώδους κατάστασης σπιν, S, και αρνητική τιμή ανισοτροπίας, D, δημιουργείται ένα διπλό φρέαρ δυναμικού των μικροκαταστάσεων  $m_s$  σύμφωνα με την Εικόνα 5. Το 'βάθος' του φρέατος δίνεται από τη σχέση  $U=S^2 \cdot |D|$  (για ακέραιες τιμές S) ή  $U=(S^2-1/4) \cdot |D|$  (για ημιακέραιες τιμές S). Αυτό συνεπάγεται ότι για την αντιστροφή της μαγνήτισης, απαιτείται

ενέργεια ίση με  $U$ , η οποία εξαρτάται από τις τιμές  $S$  και  $D$ . Όταν η θερμική ενέργεια που παρέχεται στο σύμπλοκο είναι  $kT \geq U$  τότε η μαγνήτιση αντιστρέφεται περνώντας από την  $m_s=0$ , με αποτέλεσμα την ίση κατανομή των σπινς στις δύο πλευρές του φρέατος, και συνεπώς, την ‘απομαγνήτιση’ του συμπλόκου. Αντιθέτως, όταν  $kT \leq U$  τότε τα σπινς παραμένουν εγκλωβισμένα στην μια πλευρά του φρέατος, με αποτέλεσμα τη ‘μόνιμη’ μαγνήτιση του συμπλόκου. Τέτοια σύμπλοκα ονομάζονται Μαγνήτες Μοναδιαίου Μορίου (SMMs).

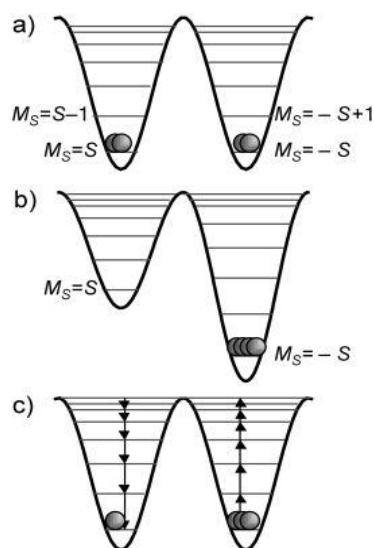
Σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται το φαινόμενο Κβαντικής Σήραγγας της μαγνήτισης (QTM) κατά το οποίο ένα μέρος της αντιστροφής των σπινς δεν γίνεται μέσω θερμικής ενέργειας (πάνω από το φράγμα), αλλά διαμέσου του φράγματος, όπως αποδείχθηκε από την παρουσία βημάτων, steps, στους βρόγχους υστέρησης μονοκρυστάλλων από SMMs.



**Εικόνα 5:** Διάγραμμα φρέατος δυναμικού του Μαγνήτη Μοναδιαίου Μορίου  $Mn_{12}^{12}$ .

Η ύπαρξη βημάτων οφείλεται στον εκφυλισμό, των καταστάσεων  $+m_s$  και  $-m'_s$  ( $m_s \neq m'_s$ ), υπό κατάλληλες τιμές εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, οι οποίες εξαρτώνται μόνο από τη παράμετρο  $D$ . Σε αυτή τη φάση, το σύστημα μεταπίπτει από την μια κατάσταση στην άλλη, μέσω του φαινομένου σήραγγας, προκαλώντας μια απότομη μεταβολή στη μαγνήτιση και αναγκάζοντας την αναστροφή των spin να μην γίνεται μόνο μέσω της θερμικής ενεργοποίησης, αλλά και διαμέσου του διπλού φρέατος

δυναμικού (Εικόνα 6). Η ανακάλυψη και η ερμηνεία του QTM αποτέλεσε σημείο τομής της φυσικής και του μοριακού μαγνητισμού αφού για πρώτη φορά ένα καθαρά κβαντικό φαινόμενο παρατηρήθηκε σε ένα μοριακό σύστημα.



**Εικόνα 6:** Ενεργειακά επίπεδα ανισοτροπικού συμπλόκου.<sup>12</sup>

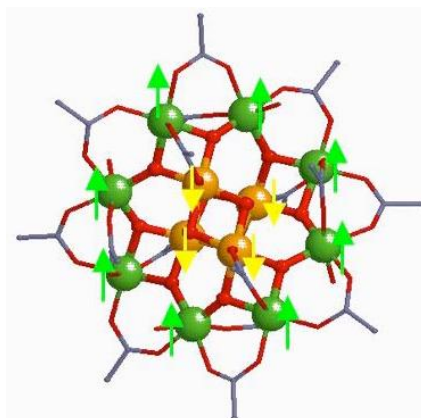
Η επακόλουθη αργή μαγνητική χαλάρωση που παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες για ένα SMM είναι κατά πολλούς τρόπους ανάλογη της συμπεριφοράς ενός υπερπαραμαγνητικού νανοσωματιδίου κάτω από τη κρίσιμη θερμοκρασία του.<sup>13</sup>

Σήμερα, οι μαγνήτες μοναδιαίου μορίου καταλαμβάνουν το μικρότερο άκρο του φάσματος μεγέθους των μαγνητικών υλικών. Ως μοριακές ενώσεις, οι SMMs μπορούν να απομονωθούν σε καθαρή κρυσταλλική μορφή, επιτρέποντας τον ακριβή προσδιορισμό της ατομικής δομής μέσω Κρυσταλλογραφίας Ακτινών-Χ.<sup>14</sup>

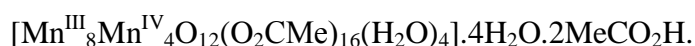
Το γνωστότερο παράδειγμα SMM μέχρι σήμερα είναι το δωδεκακυρηνικό σύμπλοκο μικτού σθένους του μαγγανίου ( $Mn^{III}/Mn^{IV}$ ), με τύπο  $[Mn^{III}_8Mn^{IV}_4O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4] \cdot 4H_2O \cdot 2MeCO_2H$  το οποίο παρουσιάζει θεμελιώδη κατάσταση ολικού spin  $S_T = 10$  και βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης ( $\approx 2$  μήνες) σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $\sim 4$  K) (Εικόνα 7). Το σύμπλοκο αυτό συντέθηκε για πρώτη φορά το 1980 από τον Πολωνό Κρυσταλλογράφο T.Lis, ενώ οι μαγνητικές του ιδιότητες μελετήθηκαν λεπτομερώς δώδεκα χρόνια αργότερα από τον D.Gatteschi.<sup>15</sup>

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου έδειξε την ύπαρξη ενός κεντρικού δομικού πυρήνα κυβανίου με τύπο  $[Mn^{IV}_4(\mu_3-O)_4]^{8+}$ , ο οποίος περικλείεται από 8 περιφερειακά ιόντα  $Mn^{III}$  που ενώνονται όχι μόνο μεταξύ τους αλλά και με το κεντρικό κυβάνιο μέσω 8  $\mu_3-O^{2-}$  υποκαταστατών. Επιπλέον, υπάρχουν 16 γεφυρωτικοί ασετάτο υποκαταστάτες και τέσσερα τερματικά μόρια νερού. Ανάμεσα

στα  $4\text{Mn}^{\text{IV}}$  του κεντρικού κυβανίου επικρατούν ισχυρές σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας σε τοπικό spin  $S_1 = 4 \cdot 3/2 = 6$ . Η τάση αυτή των  $4\text{Mn}^{\text{IV}}$  «αναγκάζει» τα 8 εξωτερικά ιόντα  $\text{Mn}^{\text{III}}$  να συζευχθούν μεταξύ τους σιδηρομαγνητικά λόγω αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ  $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Mn}^{\text{IV}}$  και να οδηγήσουν σε ένα δεύτερο τοπικό spin  $S_2 = 8 \cdot 2 = 16$ . Συνεπώς, η θεμελιώδης κατάσταση spin του συμπλόκου είναι  $S_T = S_2 - S_1 = 16 - 6 = 10$ .<sup>16</sup>



**Εικόνα 7:** Το δωδεκαπυρηνικό σύμπλοκο



Το πλέον εντυπωσιακό χαρακτηριστικό αυτού του μορίου, είναι το γεγονός ότι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης οφείλεται σε κάθε ένα ξεχωριστό μόριο από τα τρισεκατομμύρια που υπάρχουν στον κρύσταλλο, και όχι στην μακράς εμβέλειας μαγνητική τάξη (long range magnetic ordering), όπως αυτή έχει παρατηρηθεί σε μαγνητικές περιοχές νανομεγέθους (nanoscale magnetic domains) των κοινών μαγνητών.

Από την στιγμή που ανακαλύφθηκαν οι αξιόλογες μαγνητικές ιδιότητες του  $\text{Mn}_{12}$ ,<sup>17</sup> οι επιστήμονες έχουν στραφεί στη σύνθεση νέων μορίων που εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά· μία προσπάθεια εξαιρετικά δύσκολη, εφόσον η σύνθεση συμπλόκων με θεμελιώδεις καταστάσεις υψηλού spin, είναι αποτέλεσμα σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων που συγκροτούν τη δομική μονάδα, και ως γνωστόν οι σιδηρομαγνητικές συζεύξεις είναι αρκετά σπάνιες.

#### A4. ΜΑΓΝΗΤΕΣ ΜΟΝΑΔΙΑΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ (SCMs)

Το 2001, η βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης αναφέρθηκε για πρώτη φορά σε ένα σύστημα μιας διάστασης 1D.<sup>18</sup> Ένα χρόνο αργότερα, ο όρος ‘μαγνήτης μοναδιαίας αλυσίδας’ (Single Chain Magnet, SCM) εισήχθη για αυτή τη νέα κατηγορία μονοδιάστατων μαγνητικών υλικών.<sup>19</sup> Η μαγνητική συμπεριφορά αυτών των υλικών προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ανισοτροπικά επαναλαμβανόμενων μονάδων κατά μήκος μιας αλυσίδας.<sup>20</sup>

Οι αλυσίδες αυτές επιδεικνύουν φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης και μαγνητική δισταθερότητα ανάλογη των SMMs, με αποτέλεσμα το παρόν πεδίο να προσελκύει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της πιθανής χρήσης των SCMs στην αποθήκευση δεδομένων στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές.<sup>21</sup>

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

Σε γενικές γραμμές οι αλυσίδες ταξινομούνται στα ακόλουθα μοντέλα: 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.

Οι απαραίτητες προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί η εκάστοτε μονοδιάστατη μοριακή δομή (SCM), είναι i) ισχυρές αλληλεπιδράσεις,  $J$ , εντός της αλυσίδας του πολυμερούς, ii) μεγάλη μαγνητική ανισοτροπία και iii) αμελητέες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους αλυσίδων του πολυμερούς.

Παρά το γεγονός ότι το πεδίο διερεύνησης νέων και βελτιωμένων συστημάτων 1D αναπτύσσεται ταχέως και έχουν δημοσιευτεί πολλά νέα παραδείγματα SCMs, εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα η πλήρης συμφωνία με τις αυστηρές απαιτήσεις για να παρατηρήσουμε αργή χαλάρωση της μαγνήτισης σε αυτά τα συστήματα. Οι SCM's διαφέρουν έναντι των SMM's, ω προς τον πρόσθετο παράγοντα ενέργειας  $\Delta\xi$  στο ενεργειακό φράγμα  $U_{\text{eff}}$ . Τα συστήματα των SCM's αντιπροσωπεύονται από τον ακόλουθο τύπο (Εξίσωση 1):

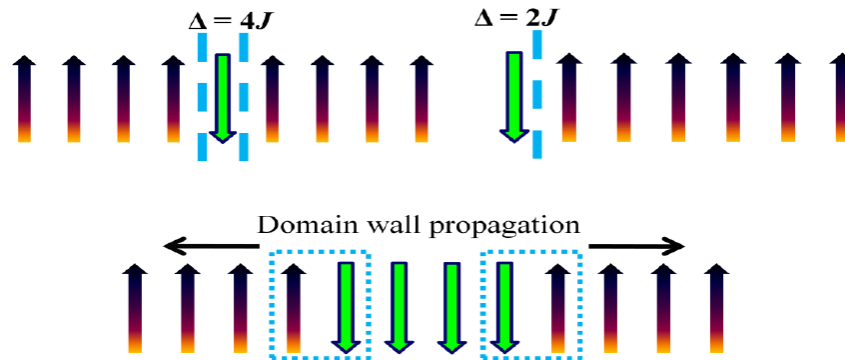
$$H = D \sum_i (S_{iz}^2) - J \sum_{ij} (S_i^z \cdot S_j^z) + \text{Zeeman energy} \quad \text{Εξίσωση 1}$$

όπου  $S_i$  το σπιν,  $D$  η ενιαία ανισοτροπία των μεταλλικών ιόντων της επαναλαμβανόμενης μονάδας και  $J$  η αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών μεταλλικών ιόντων μέσα στην αλυσίδα. Στην περιγραφή πραγματικών συστημάτων, χρησιμοποιούνται όροι όπως, το μήκος της αλυσίδας,  $L$ , και το μήκος συσχέτισης,  $\xi$ . Το μήκος της αλυσίδας,  $L$ , δεν είναι ποτέ άπειρο λόγω ατελειών στον κρύσταλλο ενώ ο παράγοντας,  $\xi$ , δείχνει την απόσταση μεταξύ δύο ομόρροπων σπινς εντός της αλυσίδας του πολυμερούς. Τα μονοδιάστατα πολυμερή συμπεριφέρονται ως άπειρες αλυσίδες, στην περίπτωση που ισχύει  $\xi \ll L$ , ενώ αν ισχύει  $\xi \gg L$ , οι αλυσίδες θεωρούνται ένα σύνολο πεπερασμένων τμημάτων. Ο διαχωρισμός των τμημάτων της αλυσίδας με βάση τον προσανατολισμό του σπιν πραγματοποιείται από τον λόγο  $L/\xi$ .

Στους SCM's η χαλάρωση της μαγνήτισης ακολουθεί τη δυναμική Glauber, κατά την οποία η διαδικασία χαλάρωσης της μαγνήτισης ξεκινάει από μια και μόνο αναστροφή ενός σπιν εντός της αλυσίδας, με επακόλουθη μετάδοση της αναστροφής κατά μήκος της αλυσίδας. Η πιθανότητα αναστροφής του σπιν εξαρτάται τόσο από το περιβάλλον όσο και τη θερμοκρασία. Σε ένα σύστημα τύπου Ising, η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός τμήματος ομόρροπων σπινς εντός της αλυσίδας, είναι  $\Delta\xi = 4|J|S^2$ , ενώ εφόσον πραγματοποιηθεί η πρώτη αναστροφή ενός σπιν, τα γειτονικά σπινς αναστρέφονται χωρίς ενεργειακό κόστος έως τα πλησιέστερα γειτονικά σπιν τα οποία έχουν αντίθετη φορά (Εικόνα 8). Αυτού του είδους η χαλάρωση ακολουθεί το νόμο του Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(\Delta\xi/k_B T) \quad \text{Εξίσωση 2}$$

όπου:  $\tau_0$  ο προεκθετικός παράγοντας που αντιπροσωπεύει την αναστροφή ενός σπιν, απουσία αλληλεπιδράσεων.



**Εικόνα 8:** Επάνω αριστερά: Ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια άπειρη αλυσίδα. Επάνω δεξιά: Ενέργεια που απαιτείται για την αναστροφή ενός σπιν σε μια πεπερασμένη αλυσίδα. Κάτω: Αφού δημιουργηθεί ο τομέας, στην αλυσίδα, ‘μεταφέρεται’ η αναστροφή του σπιν χωρίς δαπάνη ενέργειας.

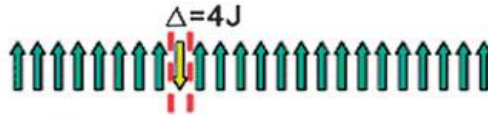
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένα μονοδιάστατο σύστημα συμπεριφέρεται ως μια αλυσίδα μήκους,  $L$ , με μήκος συσχέτισης,  $\xi$ , και συγκέντρωση των ατελειών στον κρύσταλλο,  $c$ . Η συγκέντρωση των ατελειών και η θερμοκρασία επιδρούν σημαντικά στη μαγνητική δυναμική του συστήματος. Η πιθανότητα να υπάρχει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

$$P_L = c^2(1-c)^L \quad \text{Εξίσωση 3}$$

Σε πραγματικά συστήματα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων δεν μπορούν να εξαλειφθούν πλήρως, μιας και οι αλυσίδες δεν μπορούν να διαχωριστούν. Όταν παρατηρηθεί αύξηση στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, το μονοδιάστατο σύστημα, μετατρέπεται σταδιακά σε σύστημα υψηλότερης διάστασης με εντυπωσιακά διαφορετικές ιδιότητες.<sup>22</sup>

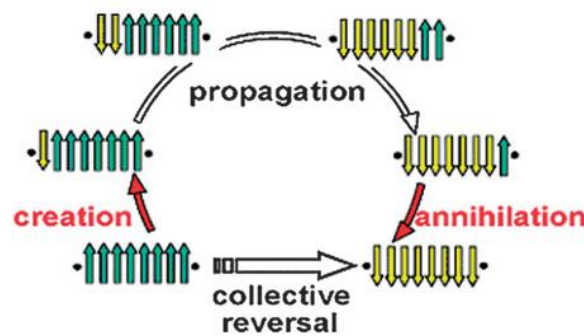
Όπως αναφέραμε ήδη, σημαντική ιδιότητα των SCMs είναι η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, η οποία σχετίζεται με την ενέργεια που απαιτείται για να δημιουργηθεί ένας τομέας ομόρροπων σπινς κατά μήκος της αλυσίδας. Η χαμηλότερη ενέργεια που απαιτείται για την δημιουργία αυτού του τομέα είναι η απόλυτη διαφορά στην ενέργεια μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης και της πρώτης διεγερμένης κατάστασης.<sup>23</sup>

Στα SCMs η διαδικασία αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης ξεκινάει από την αναστροφή ενός σπιν της αλυσίδας με αποτέλεσμα το ενεργειακό κόστος να είναι  $\Delta=4JS^2$  (Εικόνα 9).



**Εικόνα 9:** Μηχανισμός χαλάρωσης της μαγνήτισης σε μαγνήτη μοναδιαίας αλυσίδας.

Μέχρι τώρα έχει προταθεί ακόμη ένας μηχανισμός, ο οποίος φαίνεται να είναι ιδανικός για μικρές μαγνητικές αλυσίδες (Εικόνα 10).



**Εικόνα 10:** Εναλλακτικός μηχανισμός χαλάρωσης της μαγνήτισης σε SCMs.

Για τα μαγνητικά πολυμερή, χρησιμοποιείται η Χαμιλτονιανή Ising (Εξίσωση 4):

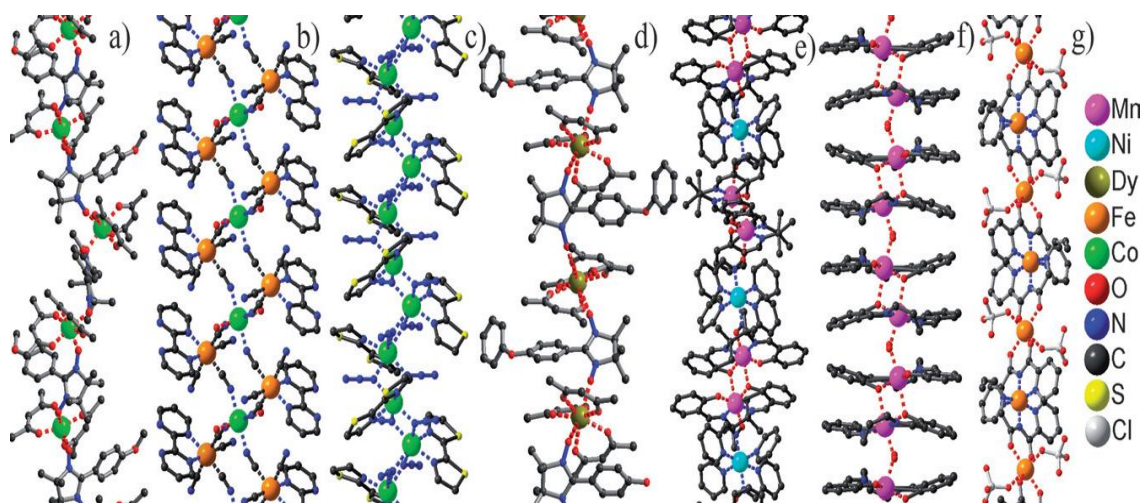
$$H = -J \sum_{i=1}^L (\sigma_i^n \cdot \sigma_{i+1}^n) - g\mu H \sum_{i=1}^L (\sigma_i^n) \quad \text{Εξίσωση 4}$$

όπου:  $H$  το μαγνητικό πεδίο,  $g$  ο παράγοντας Lande,  $\mu_B$  η μαγνητόνη Bohr,  $J$  η μαγνητική αλληλεπίδραση και  $L$  το μήκος της αλυσίδας.<sup>24</sup>

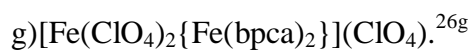
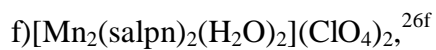
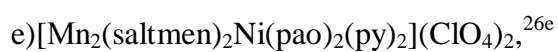
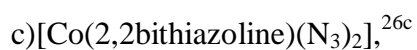
Σήμερα πλέον, το πεδίο των SCMs αποτελεί ένα θερμό ερευνητικό πεδίο. Τα αποτελέσματα των ερευνητικών ομάδων των Yamashita, Miyasaka, Clèrac, και Gatteschi, έχουν αναπτύξει το πεδίο των SCMs, συμβάλλοντας στην πρόοδο της σύνθεσης, του χαρακτηρισμού και της θεωρητικής κατανόησης των SCMs. Ορισμένες κρυσταλλικές δομές χαρακτηριστικών SCMs παρατίθενται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 11),<sup>25</sup> ενώ στον Πίνακα 1 παρατίθενται χαρακτηριστικά



παραδείγματα Μαγνητών Μοναδιαίας αλυσίδας τα οποία έχουν δημοσιευτεί μέχρι σήμερα.



**Εικόνα 11:** Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα κρυσταλλικών δομών, επιλεγμένων μαγνητικών υλικών. Δεξιά: Χρωματικός κώδικας των μεταλλικών ιόντων.<sup>26</sup>



**Πίνακας 1:** Επιλεγμένα παραδείγματα Μαγνητών Μοναδιαίας Αλυσίδας.

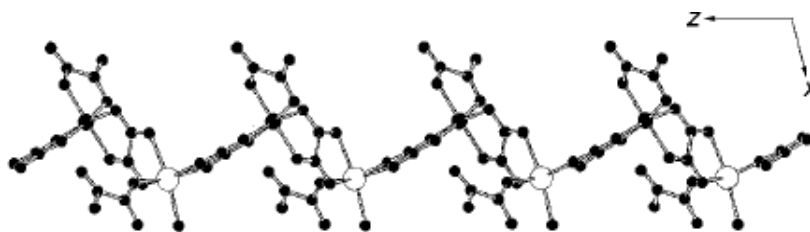
ΕΝΩΣΗ	$\Delta E_1/K_B$ [K]	$\tau_{01}$ [s]	$\Delta E_2/K_B$ [K]	$\tau_{02}$ [s]	$\alpha$	$J$ [cm <sup>-1</sup> ]	Ref
Co(bt)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	94(2)	3.4 · 10 <sup>-12</sup>	-	-	0.65-0.7	+6.2	27a
[Co(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](bpeado)	56	2.5 · 10 <sup>-9</sup>	-	-	-	-10.0	27b
[Co(trans-1,2-chdc)]	80.9	5.19 · 10 <sup>-11</sup>	50.2	5.59 · 10 <sup>-8</sup>	0.10	-	27c
Mn <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sup>3+</sup> (L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	50.5(5)	3.4 · 10 <sup>-10</sup>	-	-	0.3	+0.96	27d
[Fe(bpy)(CN) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Co(H <sub>2</sub> O) · 4H <sub>2</sub> O	142	9.4 · 10 <sup>-12</sup>	-	-	-	-0.06	27e
[Fe(Tp)(CN) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Cu(CH <sub>3</sub> OH)	112.3	2.8 · 10 <sup>-13</sup>	-	-	0.52	-	27f
[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cr(ox) <sub>3</sub> ]	46.9	4.4 · 10 <sup>-10</sup>	-	-	0.3	-	27g
[Mn <sub>2</sub> (5-MeOsalen) <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	31	3.7 · 10 <sup>-7</sup>	25	3 · 10 <sup>-8</sup>	0.06	+6.5	27h
{[Mn(L) <sub>2</sub> [Ru(L') <sub>2</sub> ]][ Ru(L') <sub>2</sub> ]	16.4	3.04 · 10 <sup>-7</sup>	-	-	-	-	27i
[Mn <sub>2</sub> (saltmen) <sub>2</sub> Ni(pao) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]	72(1)	5.5 · 10 <sup>-11</sup>	-	-	-	-18.8	27j
[Mn <sub>6</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>2</sub> (dpkd) <sub>2</sub> (dpkme) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ]	42	3.5 · 10 <sup>-11</sup>	-	-	0.35	-	27k
Co(hfac) <sub>2</sub> (NITPhOMe)	153(2)	3.0 · 10 <sup>-11</sup>	-	-	-	-	27l
[Mn(5-TMAMsaltmen)(TCNQ)]	91.4	2.1 · 10 <sup>-10</sup>	67.7	6.8 · 10 <sup>-6</sup>	0.10	-35.0	27m
[CoCu(2,4,6-tmpa) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	23.5	4.0 · 10 <sup>-9</sup>	-	-	0.05	-	27n
[W(CN) <sub>6</sub> (bpy)][Mn(L4)]	25.8	3.9 · 10 <sup>-10</sup>	-	-	0.057	-35.7	27o
[Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> {Fe(bpca) <sub>2</sub> }]	27(1)	1.6 · 10 <sup>-8</sup>	-	-	0.09-0.13	-10.5	27p
[Co <sub>3</sub> (bime) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (OH-BDC) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	76(1)	1.1 · 10 <sup>-9</sup>	-	-	0.50	-	27q
[Co(H <sub>2</sub> L)(H <sub>2</sub> O)]	45.2	1.13 · 10 <sup>-13</sup>	-	-	0.15-0.35	-16.0	27r
[Dy(hfac) <sub>3</sub> NITet]	69	1.9 · 10 <sup>-12</sup>	42	5.6 · 10 <sup>-10</sup>	0.16	-	27s
[Mn(TPP)O <sub>2</sub> PHPh]	36.8(6)	1.6 · 10 <sup>-10</sup>	-	-	0.01-0.07	-2.55	27t
[Co <sub>2</sub> (Hbdt) <sub>3</sub> ]	43.5	5.1 · 10 <sup>-9</sup>	-	-	0.1	-	27u
[Mn <sub>3</sub> O(tBusaO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>4</sub> ]	96.6	3.7 · 10 <sup>-11</sup>	-	-	0.17	-	27v

## A5. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΤΟΥ 3d ΤΟΜΕΑ

Στο παρόν μέρος της εργασίας αναφέρουμε χαρακτηριστικά παραδείγματα ετερομεταλλικών πολυμερών συναρμογής του χρωμίου, με στοιχεία μετάπτωσης της τρίτης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα (Mn, Fe, Co, Ni).

### A5.1. Πολυμερή Cr/Mn:

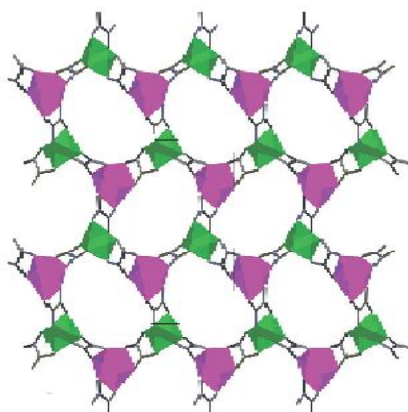
Η σύνθεση ετερομεταλλικών πολυμερών ένταξης έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών επιστημονικών προσπαθειών τις τελευταίες δεκαετίες, από τις οποίες προκύπτουν σημαντικά αποτελέσματα για αλυσίδες με δύο διαφορετικά είδη παραμαγνητικών ιόντων. Μια χαρακτηριστική οικογένεια ετερομεταλλικών πολυμερών του Cr<sup>III</sup> είναι αυτή που περιέχει οξαλάτο, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, υποκαταστάτες, με αντιπροσωπευτικό παράδειγμα το σύμπλοκο [Mn(H<sub>2</sub>O)Cr(ox)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O. Το ετερομεταλλικό πολυμερές εκτείνεται σε μια διάσταση, με τη μορφή της αλυσίδας που φαίνεται στην Εικόνα 12. Τα μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται μέσω οξαλάτο ανιόντων (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>), τα οποία δρουν διδοντικά προς το χρώμιο και μονοδοντικά προς το μαγγάνιο. Το μέγεθος της γέφυρας (τρία άτομα), επιτρέπει την μαγνητική επικοινωνία μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Το χρώμιο βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα Cr<sup>III</sup>, ενώ το μαγγάνιο σε οξειδωτική βαθμίδα Mn<sup>II</sup>, ενώ τέλος ένα μόριο νερού συμπληρώνει την σφαίρα συναρμογής του δισθενούς μαγγανίου.<sup>28</sup>



**Εικόνα 12:** Στην παρούσα εικόνα παρατίθεται η μοριακή δομή [Mn(H<sub>2</sub>O)Cr(ox)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O.

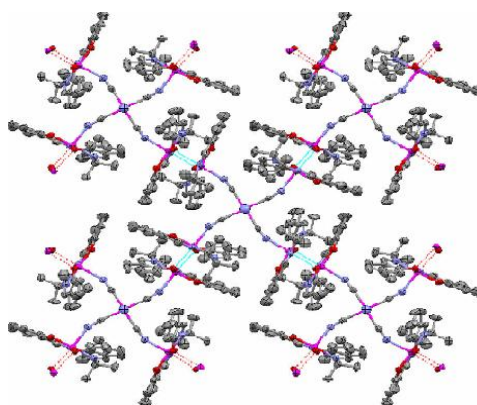
Παρακάτω παρουσιάζεται μια εναλλακτική στρατηγική σύνθεσης που αναφέρει τη χρήση συνυποκαταστάτη. Η δομή που απομονώθηκε αποτελείται τόσο από οξαλάτο ανιόντα όσο και από 1-(υδροξυαιθύλο)-4 (N,N-διμεθυλάμινο) πυριδίνη ως συνυποκαταστάτη. Η κρυσταλλική δομή (Εικόνα 13) έχει χαρακτηριστεί με

Περίθλαση Ακτινών X και κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα  $Pna2_1$  ομάδα χώρου συμμετρίας.<sup>29</sup>



**Εικόνα 13:** Μοριακή δομή του συμπλόκου 1-(hydroxyethyl)-4-(N,N-dimethylamino)pyridinium-  $[MnCr(ox)_3(CH_3CH_2OH)]$

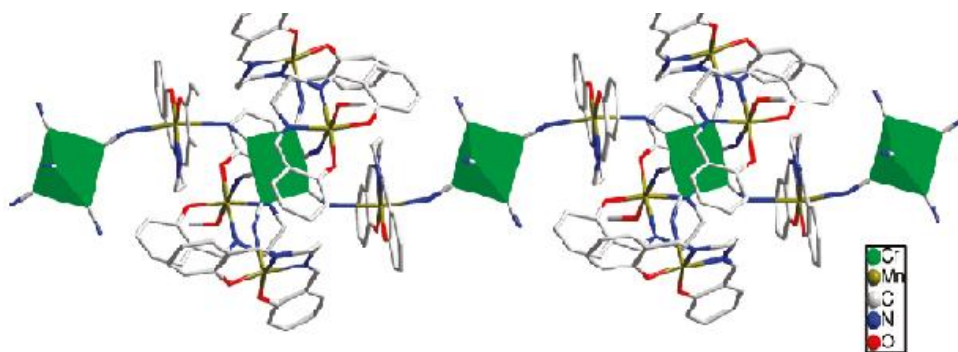
Άλλο παράδειγμα αποτελεί το δισδιάστατο πολυμερές  $[Mn(saltmen)_4Cr(CN)_6]ClO_4$  της Εικόνας 14, το οποίο απομονώθηκε με την μορφή καφέ κρυστάλλων, από την στοιχειομετρική αντίδραση του  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  και του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[Mn_2(saltmen)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$ . Η σφαίρα συναρμογής του ιόντος  $Cr^{III}$  απαρτίζεται από τέσσερις κυάνο υποκαταστάτες (CN) οι οποίοι το συνδέουν με τα ιόντα  $Mn^{II}$  κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Το ιόν  $Mn^{II}$  εμφανίζει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, όπου οι ισημερινές θέσεις καταλαμβάνονται από την βάση Schiff (saltmen) και οι αξονικές θέσεις από ένα άτομο αζώτου προερχόμενο από κυάνο γέφυρα.<sup>30</sup>



**Εικόνα 14:** Η κρυσταλλική δομή του  $[Mn(saltmen)_4Cr(CN)_6]ClO_4$ .

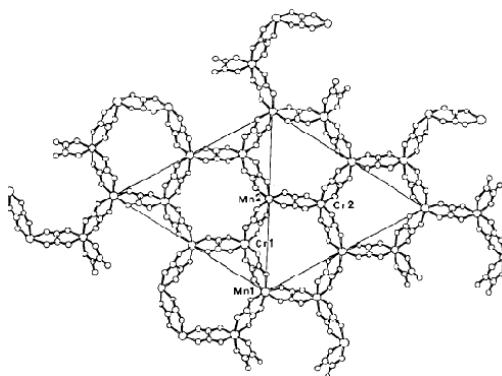
Στα παραδείγματα που έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα δεν έχει γίνει καμία σαφής αναφορά στο ρόλο του διαλύτη κατά την σύνθεση πολυμερών. Η απομόνωση του

μονοδιάστατου πολυμερούς της Εικόνας 15 πραγματοποιείται μόνο όταν κατά την σύνθεση χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης, μείγμα MeCN/H<sub>2</sub>O σε αναλογία 3:1. Στην συγκεκριμένη ένωση όλα τα ιόντα Mn<sup>III</sup> διαθέτουν οκταεδρική γεωμετρία, στα οποία παρατηρείται φαινόμενο Jahn- Teller.<sup>31</sup>



**Εικόνα 15:** Η μοριακή δομή της ένωσης [Mn(salen)]<sub>6</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·6CH<sub>3</sub>OH·3H<sub>2</sub>O.

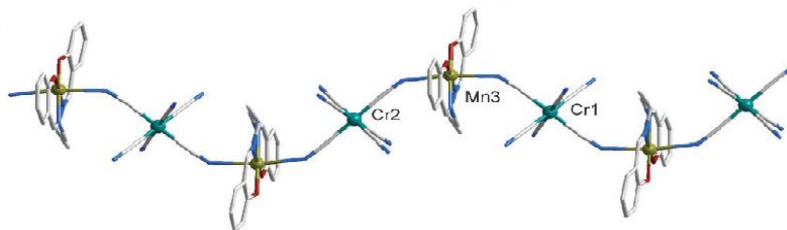
Η ένωση {[P(Ph<sub>4</sub>)] [MnCr(ox)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub> που παρουσιάζεται παρακάτω, παρουσιάζει ενδιαφέρον τόσο για τις μαγνητικές όσο και για τις οπτικές της ιδιότητες. Οι θέσεις των ιόντων Mn και Cr αποδεικνύουν ένα τρισδιάστατο πολυμερές (Εικόνα 16). Οι σκούροι μπλε κρύσταλλοι διαθέτουν μορφολογία εξαγωνικά επιστεγασμένης πυραμίδας, τα οποία εμφανίζουν κόκκινο-μπλε διχρωϊσμό σε εξέταση κάτω από πολωμένο φως. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Περίθλασης Ακτινών Χ, το πολυμερές κρυσταλλώνει σε ρομβοεδρικό σύστημα, κεντροσυμμετρικής R3c ομάδας χώρου συμμετρίας.<sup>32</sup>



**Εικόνα 16:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης {[P(Ph<sub>4</sub>)] [MnCr(ox)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub>.

Το σύμπλοκο που παρατίθεται στην Εικόνα 17, με τύπο {[Mn(salpn)][Cr(CN)<sub>6</sub>]}<sub>n</sub>·2n[Mn(salpn)(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]·2nH<sub>2</sub>O, αποτελείται από την επαναλαμβανόμενη μονάδα [(CN)<sub>5</sub>Cr<sup>III</sup>-CN-Mn<sup>III</sup>(salpn)]<sub>n</sub><sup>2n-</sup>, σχηματίζοντας

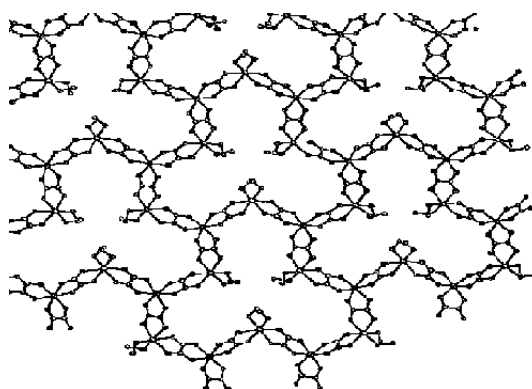
ανιοντικές αλυσίδες. Κάθε μονάδα  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  συνδέεται με δύο μονάδες  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})]^+$ , μέσω κυάνο ομάδων, CN, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα δισδιάστατο πολυμερές με μορφή κύματος. Τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται σε οξειδωτική βαθμίδα III και εμφανίζουν φαινόμενο Jahn- Teller.<sup>33</sup>



**Εικόνα 17:** Η κρυσταλλική δομή  $\{[\text{Mn}(\text{salpn})][\text{Cr}(\text{CN})_6]\}_n \cdot 2n[\text{Mn}(\text{salpn})(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ .

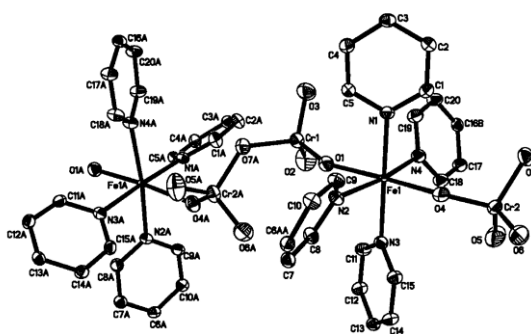
#### A5.2. Πολυμερή Cr/Fe:

Το επόμενο παράδειγμα δισδιάστατου πολυμερούς ανήκει στην κατηγορία πολυμερών με τύπο  $\text{cat}[\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$  όπου  $\text{cat}^+ = \text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{PPh}_4^+$ ,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ,  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Mn}, \text{V}$ . Το σύμπλοκο της Εικόνας 18, αποτελείται από την επαναλαμβανόμενη μονάδα  $\{[\text{Fe}(\text{MeOH})_2]_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]_2\}_n$ . Τα ιόντα σιδήρου βρίσκονται σε οξειδωτική βαθμίδα II και η σφαίρα ένταξης τους συμπληρώνεται από έξι άτομα οξυγόνου, που προέρχονται από δύο χηλικά συναρμοσμένες οξαλάτο ομάδες και δύο συναρμοσμένα μόρια μεθανόλης. Το χρώμιο βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα III με την σφαίρα ένταξης του να απαρτίζεται μόνο από άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από τους οξαλάτο υποκαταστάτες. Στο δισδιάστατο πολυμερές τα συγκρυσταλλωμένα μόρια μεθανόλης τοποθετούνται ανάμεσα στα επιμέρους φύλλα του πολυμερούς. Αυτό οδηγεί την αλληλεπίδραση των φύλλων του πολυμερούς μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων οξυγόνου των συναρμοσμένων μορίων μεθανόλης και των συγκρυσταλλωμένων μορίων μεθανόλης.<sup>34</sup>



**Εικόνα 18:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $\{[Fe(MeOH)_2]_3[Cr(ox)_3]_2\}_n$ .

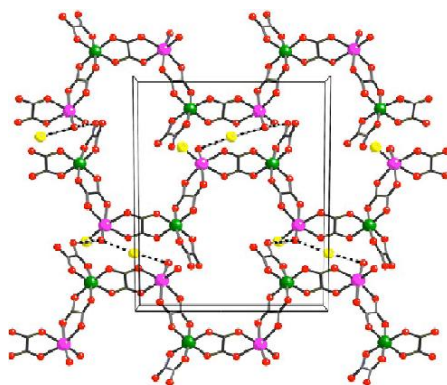
Στο παρακάτω δισδιάστατο πολυμερές, το οποίο αποτελείται από την επαναλαμβανόμενη μονάδα  $[Fe(4,4'\text{-bpy})_2Cr_2O_7]_n$  (Εικόνα 19), τα άτομα του σιδήρου εμφανίζουν οκταεδρική γεωμετρία. Τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου,  $Cr^{VI}$ , υιοθετούν μια σχεδόν κανονική τετραεδρική γεωμετρία. Η παρούσα δομή απαρτίζεται από παραλληλόγραμμα φύλλα, στα οποία τα δομικά στοιχεία  $[Fe(4,4'\text{-bpy})_2]$  είναι 'διασταυρωμένα' με τα διχρωμικά ανιόντα, με αποτέλεσμα να διαμορφώνονται ρομβοειδή κανάλια με διαστάσεις 8.859 Å και 11.472 Å.<sup>35</sup>



**Εικόνα 19:** Η δομή της ένωσης  $[Fe(4,4\text{-bpy})_2Cr_2O_7]_n$ .

### A5.3. Πολυμερές Cr/Co:

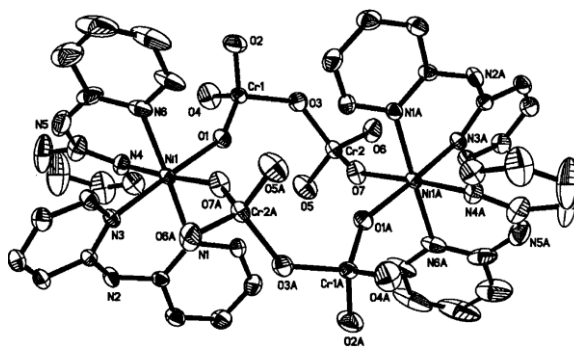
Η κρυσταλλική δομή που φαίνεται στην Εικόνα 20,  $[Co_2(H_2O)_3ClCr_2(ox)_6]Cl \cdot nH_2O \cdot 2C_2H_6O$ . Η μονάδα  $[Cr(ox)_3]_3$ , λειτουργεί ως διδοντικός υποκαταστάτης στις αλυσίδες του πολυμερούς, γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό cis ισομερών των μεταλλικών κέντρων. Κάθε μεταλλικό ιόν τρισθενούς χρωμίου,  $Cr^{III}$ , συνδέεται με τα υπόλοιπα, διαφορετικής φύσης μέταλλα, σχηματίζοντας αλυσίδες ζιγκ-ζαγκ. Σύμφωνα με τα δεδομένα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης, η ένωση κρυσταλλώνει στην  $P2_1/c$  ομάδα χώρου συμμετρίας.<sup>36</sup>



**Εικόνα 20:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClCr}_2(\text{ox})_6]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

#### A5.4. Πολυμερή Cr/Ni:

Μια ένωση με διαμόρφωση στέμματος (Εικόνα 21), αποτελεί το πρώτο παράδειγμα για αυτή την κατηγορία πολυμερών, η μοριακή δομή της είναι  $[\text{Ni}(\text{dpa})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Έντονο ενδιαφέρον υπάρχει για τη χημεία των ενώσεων αυτών, λόγω των πιθανών εφαρμογών τους ως χημικά τροποποιημένα ηλεκτρόδια, ανιόν-εκλεκτικούς παράγοντες διαχωρισμού, πρόδρομες ενώσεις υγρών κρυστάλλων καθώς και ως μαγνητικά υλικά. Η οξειδωτική βαθμίδα των ιόντων νικελίου είναι II και η γεωμετρία τους είναι οκταεδρική, με τις ισημερινές θέσεις να είναι κατειλημμένες από τρία άτομα αζώτου, από τους δύο υποκαταστάτες (dpaH) και ένα άτομο οξυγόνου από έναν συνυποκαταστάτη (διχρωμικό ανιόν). Οι αξονικές θέσεις στα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  καταλαμβάνονται από άτομο αζώτου του υποκαταστάτη και ένα άτομο οξυγόνου από το συνυποκαταστάτη. Το χρώμιο βρίσκεται σε οξειδωτική βαθμίδα 6+ υιοθετώντας μια σχεδόν κανονική τετραεδρική γεωμετρία.<sup>37</sup>

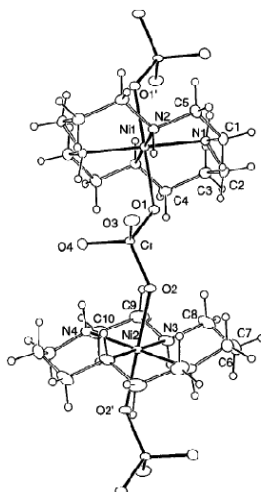


**Εικόνα 21:** Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[\text{Ni}(\text{dpa})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Το παρακάτω πολυμερές catena-( $\mu$ - $\text{CrO}_4$ - $\text{O},\text{O}'$ )[ $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})$ ] $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , αποτελείται από την επαναλαμβανόμενη μονάδα της Εικόνας 22, στην οποία όλα τα ιόντα

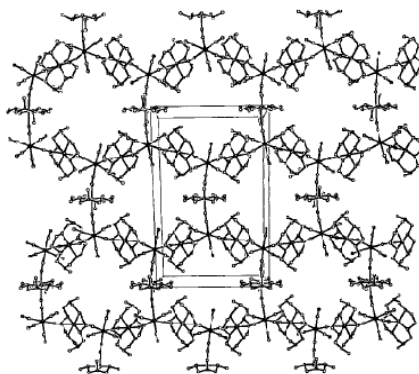


νικελίου είναι δισθενή και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία με τις ισημερινές θέσεις να συμπληρώνονται με τέσσερα άτομα αζώτου από τον κυκλαμικό υποκαταστάτη και τις αξονικές θέσεις να συμπληρώνονται από δύο άτομα οξυγόνου από το ανιόν  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ . Τα διχρωμικά ανιόντα γεφυρώνουν τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , σχηματίζοντας μια μονοδιάστατη δομή η οποία κρυσταλλώνει σε τρικλινές P-1 κρυσταλλικό σύστημα.<sup>38</sup>



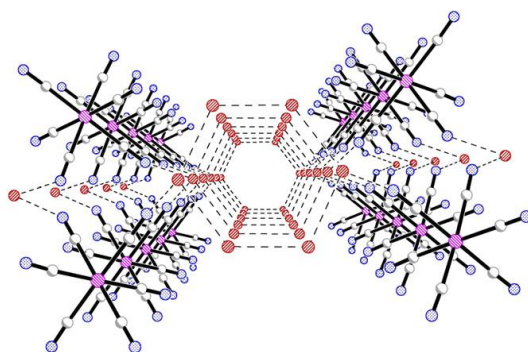
**Εικόνα 22:** Η δομή της ένωσης  $\text{catena}-(\mu\text{-CrO}_4\text{-O,O}')[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Στο επόμενο παράδειγμα (Εικόνα 23) κάθε μονάδα  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3$  συναρμόζεται με τρεις μονάδες  $[\text{NiL}]^{2+}$  μέσω των κυανο ομάδων, CN, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο,  $[\text{NiL}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Η οξειδωτική βαθμίδα του χρωμίου είναι III και η γεωμετρία του είναι διαστρεβλωμένη οκταεδρική. Μόρια νερού είναι τοποθετημένα μεταξύ των φύλλων του δισδιάστατου πολυμερούς, με αποτέλεσμα τα γειτονικά φύλλα να αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου.<sup>39</sup>



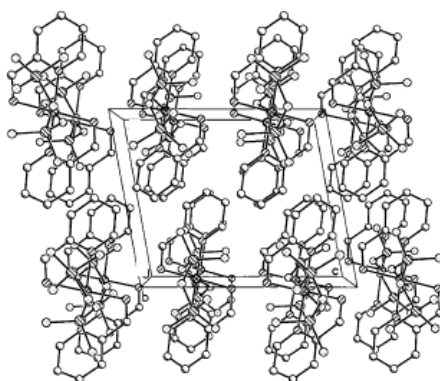
**Εικόνα 23:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $[\text{NiL}]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Το σύμπλοκο  $\{[\text{Ni}(\text{tacn})_2]_5[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3\}\text{ClO}_4 \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$  (tacn = 1,4,7-triazacyclononane) της Εικόνας 24 αποτελεί ένα τρισδιάστατο δίκτυο, στο οποίο οι μονάδες  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  συνδέονται μέσω εξακυκλικών δακτυλίων με τα μόρια του νερού. Έπειτα από αργή εξάτμιση του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου απομονώνονται ροζ κρύσταλλοι, οι οποίοι χαρακτηρίστηκαν δομικά με Περίθλαση Ακτινών Χ, η οποία έδειξε την ύπαρξη πέντε ιόντων  $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ , τριών μονάδων  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  και 18.5 μορίων νερού σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα. Η ένωση κρυσταλλώνει σε τρικλινές σύστημα και στην P-1 ομάδα χώρου συμμετρίας.<sup>40</sup>



**Εικόνα 24:** Η μοριακή δομή της ένωσης  $\{[\text{Ni}(\text{tacn})_2]_5[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3\}\text{ClO}_4 \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$ .

Οι κρυσταλλογραφικές μελέτες για το σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_n$  έδειξαν πως είναι ένα μονοδιάστατο πολυμερές  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  (Εικόνα 25). Στη σφαίρα ένταξης των ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  υπάρχουν τέσσερα άτομα αζώτου από τους υποκαταστάτες 2-αμινομεθυλο-πυριδίνης (2-aminomethylpyridine), καθώς και δύο άτομα οξυγόνου από τα διχρωμικά ανιόντα έτσι ώστε η γεωμετρία του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  να είναι παραμορφωμένη οκταεδρική. Το ιόν του τρισθενούς χρωμίου συμπληρώνει την σφαίρα ένταξης του με τέσσερα άτομα οξυγόνου και η γεωμετρία του είναι παραμορφωμένη τετραεδρική.<sup>41</sup>



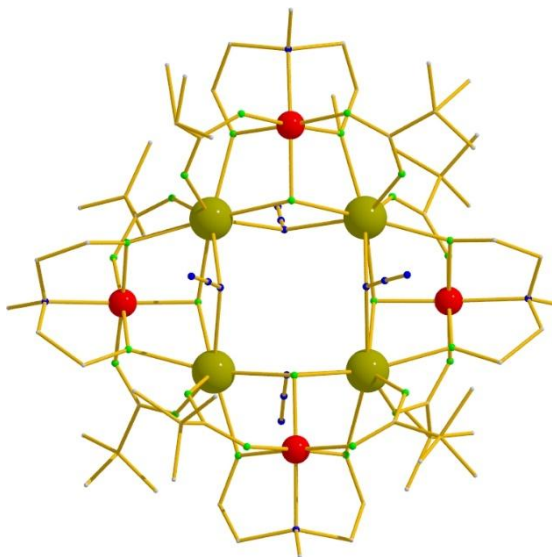
**Εικόνα 25:** Η δομή της ένωσης  $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_n$ .

## Α6. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΧΡΩΜΙΟΥ ΩΣ SMMs

Το 2010, αναφέρθηκε ο πρώτος και ο μοναδικός έως σήμερα μαγνήτης μοναδιαίου μορίου που περιέχει άτομα  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Το σύμπλοκο  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4]\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{H}_2\text{mdea}$ =μέθυλο διαιθανολαμίνη) προήλθε από την αντίδραση  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{H}_2\text{mdea}$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , πιβαλικού οξέος σε μίγμα διαλυτών  $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Το σύμπλοκο το οποίο αποτελεί ετεροπυρηνική ένωση  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Dy}^{\text{III}}$  (Εικόνα 26), απαρτίζεται από ένα κεντρικό τετράγωνο ιόντων  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , στο οποίο κάθε ζεύγος γειτονικών ιόντων  $\text{Dy}$  γεφυρώνεται από ένα μια ομάδα  $\mu_3\text{-OH}^-$  σε ένα ιόν  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , με τα τέσσερα ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  να βρίσκονται εναλλάξ πάνω και κάτω από το τετράγωνο των ιόντων  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . Το σύμπλοκο εμφανίζει σήματα εκτός φάσης  $\chi_M''$ , τα οποία εξαρτώνται τόσο από τη συχνότητα όσο και από τη θερμοκρασία, με το μέγιστο σήμα να εμφανίζεται στους  $\sim 2,2$  K, σε συχνότητα 1500 Hz.

Προκειμένου να αποδειχτεί ο χαρακτήρας SMM πραγματοποιήθηκαν μελέτες μαγνήτισης μονοκρυστάλλου, οι οποίες έδειξαν ότι πρόκειται για μαγνήτη μοναδιαίου μόριο με  $U_{\text{eff}}=15$  K και  $\tau_0=1.9\cdot 10^{-7}$  s.<sup>42</sup>



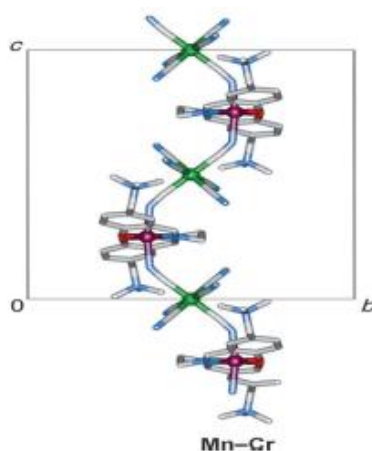
**Εικόνα 26:** Η μοριακή δομή του συμπλόκου  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4]\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$

## A7. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΧΡΩΜΙΟΥ ΩΣ SCMs

Κατά την τελευταία δεκαετία, έχουν αναφερθεί πολυμερή 1D, 2D και 3D των μετάλλων μετάπτωσης που αποτελούνται από κυάνο-γέφυρες και κατατάσσονται στην κατηγορία των μαγνητικών υλικών. Τα συγκεκριμένα πολυμερή, ανήκουν στους μαγνήτες μοναδιαίας αλυσίδας, SCMs, οι οποίοι θα μας απασχολήσουν στην παρούσα εργασία. Στο παρόν τμήμα τη εργασίας, θα εξετάσουμε μια σειρά SCMs του τρισθενούς μαγγανίου με τέσσερα διαφορετικά τρισθενή μέταλλα  $M^{III}$ : Co, Fe, Mn, Cr. Από αυτή την οικογένεια πολυμερών, το ενδιαφέρον στρέφεται στην ένωση  $Mn^{III}$ - $Cr^{III}$  (Εικόνα 27), που αποτελεί το πρώτο παράδειγμα μαγνήτη μοναδιαίας αλυσίδας με τρισθενές χρώμιο, το οποίο έχει δημοσιευτεί από την ερευνητική ομάδα του *R. Clerac*.<sup>43</sup>

Τα ισοδομικά σύμπλοκα  $Mn^{III}(h.s)-M^{III}(l.s)$  γεφυρώνονται από κυάνο ομάδες και αποτελούν τις πρώτες ετερομεταλλικές αλυσίδες μοναδιαίου μορίου, με μοριακό τύπο  $[Mn^{III}(5-TMAMsalen)M^{III}(CN)_6] \cdot 4H_2O$  όπου  $(5-TMAMsalen)^{2-} = N,N'$ -αιθυλενο(5-τριμεθυλαμίνιο-μεθυλ-σαλικιλ-διϊμίνη), και  $M^{III}(l.s) = Co^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}$ , καθώς και  $Cr^{III}$ .

Η ένωση  $Mn^{III}-Cr^{III}$  εμφανίζει αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς. Από την μελέτη των ιδιοτήτων της ένωσης  $Mn^{III}-Cr^{III}$  αποδεικνύεται αναμφίβολα ο χαρακτήρας μαγνήτη μοναδιαίας αλυσίδας (SCM), όπου σε χαμηλές θερμοκρασίες, δείχνει αξιοσημείωτα μεγάλη μαγνήτιση (M) έναντι του πεδίου (H), με τιμές  $U_{eff1} = 48.1 \text{ K}$ ,  $\tau_0 = 2.9 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  και  $U_{eff2} = 34.9 \text{ K}$ ,  $\tau_0 = 1.9 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ .



**Εικόνα 27:** Η δομή της αλυσίδας  $[Mn^{III}(5-TMAMsalen)Cr^{III}(CN)_6] \cdot 4H_2O$ . Τα μόρια των διαλυτών καθώς και τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται.

## Β.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, το 2001 περιγράφηκε για πρώτη φορά η βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης σε ένα σύστημα μια διάστασης,<sup>18</sup> γεγονός το οποίο οδήγησε στη σύνθεση και μελέτη ανάλογων ενώσεων που ονομάστηκαν Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας (SCM).

Στόχος της παρούσας Εργασίας ήταν η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων ετερομεταλλικών συμπλόκων ή/και πολυμερών του τρισθενούς χρωμίου. Το συνθετικό σχήμα το οποίο επιλέξαμε αποτελείται από το  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}/2\text{-OH-naph/aibH}$  σύστημα αντιδράσεων. (2-OH-naph: 2-υδρόξυ-ναφθαλδεΐδη, aibH: 2-αμινο-ισοβουτιρικό οξύ, M(II): Mn, Fe, Co, Ni).

Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε το συγκεκριμένο σύστημα αντίδρασης είναι οι εξής:

- 1) Αποτελείται από δύο είδη παραμαγνητικών κέντρων, εκ των οποίων το ένα ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα  $t_{2g}$  τροχιακά όταν βρεθεί σε οκταεδρική γεωμετρία, ενώ το δεύτερο είδος στα  $e_g$  (ή  $e_g/t_{2g}$ ) τροχιακά ευνοώντας έτσι σιδηρομαγνητικές συζεύξεις.
- 2) Το σύστημα οργανικών υποκαταστατών μπορεί να λειτουργήσει με τρόπο χηλικό σταθεροποιώντας τα μεταλλικά κέντρα, διαθέτοντας ταυτόχρονα κατάλληλες γεφυρωτικές ομάδες οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων ή/και πολυμερών συναρμογής.

## Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Γ1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαθέσιμοι εμπορικά και αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Οι οργανικοί διαλύτες ήταν καθαρότητας pro analysis και ελήφθησαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Η υψηλή καθαρότητά τους μας επέτρεψε τη χρήση τους και δεν χρειάστηκε περαιτέρω καθαρισμός. Τα σύμπλοκα  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{AcOH}$  και  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}((\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  που χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά αντιδραστήρια του  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , συντέθηκαν σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές μεθόδους.<sup>45a,b</sup>

## Γ2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Τα FT-IR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  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 ελήφθησαν στο περιθλασίμετρο STOE IPDS , του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Οι κρυσταλλικές δομές που παρατίθενται στο πειραματικό μέρος επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας στο Πανεπιστήμιο Wrocław της Πολωνίας. Την επίλυση των δομών ανέλαβε η ερευνητική ομάδα στο Εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας Ακτινών X υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Tadeusz Lis. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Xcalibur PX diffractometer, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα.

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

### Γ3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

▪  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  (1):

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{AcOH}$  (208 mg, 0.33 mmol),  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (80 mg, 0.5 mmol), 2-OH-1-naphthaldehyde (172 mg, 2 mmol), aibH (103 mg, 2 mmol), MeOH (10 ml), και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (6 mmol). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους  $120^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Αφού επανήλθε το αυτόκλειστο δοχείο ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, από το σκούρο κόκκινο διάλυμα, απομονώθηκαν σκούροι κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Mn}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  σε απόδοση ~50%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις IR και PXRD. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{Mn}_1\text{N}_4\text{O}_{14}$ : C: 59.86, H: 4.86, N: 4.50 %. Βρέθηκαν: C: 59.79, H: 4.71, N: 4.42 %.

▪  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  (2) :

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{pin})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (277 mg, 0.33 mmol),  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0.5 mmol) 2-OH-1-naphthaldehyde (172 mg, 2 mmol), aibH (103 mg, 2 mmol), MeOH (10 ml), και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (6 mmol). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους  $120^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Αφού επανήλθε το αυτόκλειστο δοχείο ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, από το σκούρο κόκκινο διάλυμα απομονώθηκαν σκούροι κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  σε απόδοση ~50%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις IR και PXRD. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{Fe}_1\text{N}_4\text{O}_{14}$ : C: 59.81, H: 4.86, , N: 4.50%. Βρέθηκαν: C: 59.74, H: 4.69, N: 4.42%



▪  **$[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  (3):**

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (277 mg, 0.33 mmol),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0.5 mmol), 2-OH-1-naphthaldehyde (172 mg, 2 mmol), aibH (103 mg, 2 mmol), MeOH (10 ml), και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (6 mmol). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους  $120^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Αφού επανήλθε το αυτόκλειστο δοχείο ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, από το καφέ διάλυμα απομονώθηκαν, σκούροι κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Co}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  σε απόδοση ~50%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις IR και PXRD. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{Co}_1\text{N}_4\text{O}_{14}$ : C: 59.66, H: 4.85, N: 4.49, %. Βρέθηκαν: C: 59.58, H: 4.71, N: 4.38%

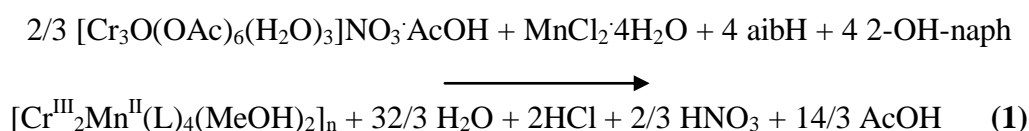
▪  **$[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  (4):**

Σε αυτόκλειστο δοχείο Parr προστέθηκαν  $[\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  (277 mg, 0.33 mmol),  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (115 mg, 0.5 mmol), 2-OH-1-naphthaldehyde (172 mg, 2 mmol), aibH (103 mg, 2 mmol), MeOH (10 ml), και  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (6 mmol). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους  $120^\circ\text{C}$  για 12 ώρες. Αφού επανήλθε το αυτόκλειστο δοχείο ομαλά σε θερμοκρασία δωματίου, από το σκούρο κόκκινο διάλυμα, απομονώθηκαν σκούροι κόκκινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}(\text{L})_4\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2]_n$  σε απόδοση ~40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση, εκπλήθηκαν με μικρή ποσότητα MeOH/Et<sub>2</sub>O (2x5 ml) κι αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν μετρήσεις IR και PXRD. Το δείγμα που προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης για τον τύπο  $\text{C}_{62}\text{H}_{60}\text{Cr}_2\text{Ni}_1\text{N}_4\text{O}_{14}$ : C: 59.68, H: 4.85, N: 4.49, %. Βρέθηκαν: C: 59.60, H: 4.73, N: 4.38%

## Δ.ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

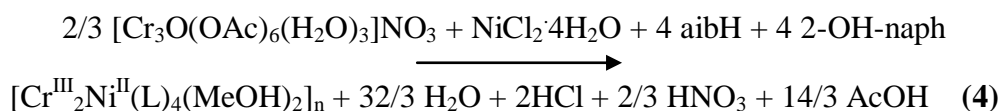
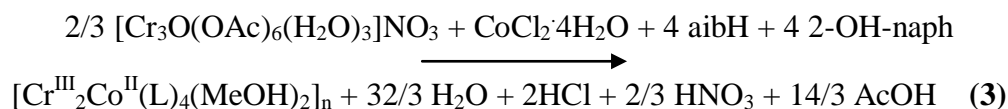
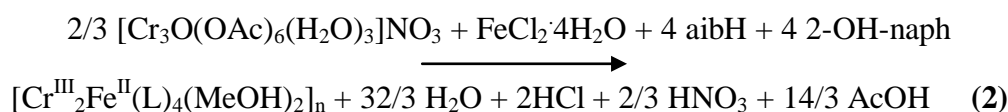
### Δ1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Από τη διερεύνηση του συστήματος Cr<sup>III</sup>/Mn<sup>II</sup>/2-OH-naph/aibH, απομονώθηκε το ετερομεταλλικό πολυμερές [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>(L)<sub>4</sub>Mn<sup>II</sup>(MeOH)<sub>2</sub>] (1) σε πολύ καλή απόδοση σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση που περιγράφεται στη χημική εξίσωση (1):

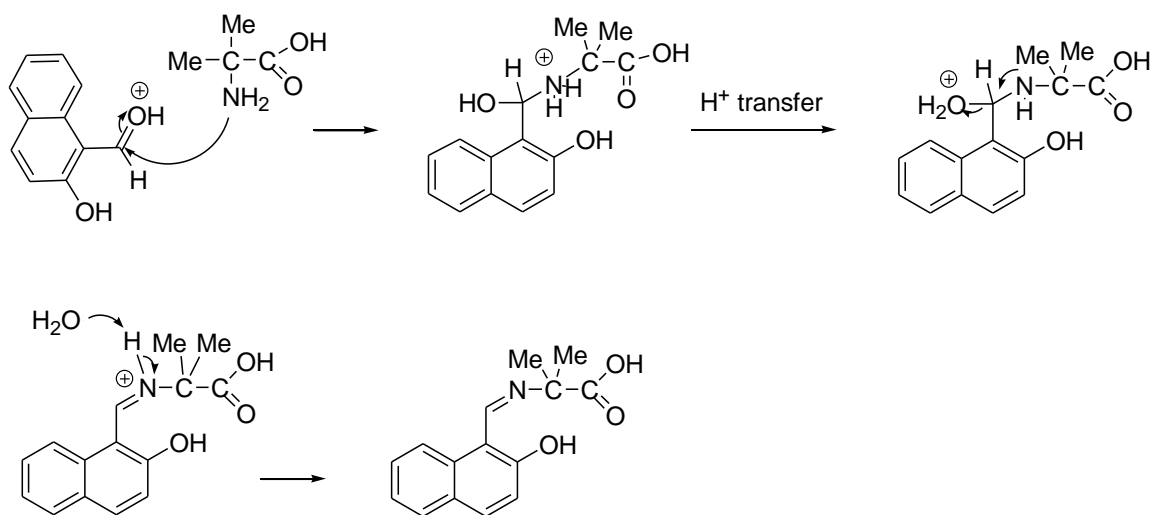


Η επιλογή του διαλύτη στην παραπάνω αντίδραση βασίστηκε στη διαλυτότητα των αρχικών στερεών αντιδραστηρίων. Η αντικατάσταση του μεθοξειδίου του νατρίου CH<sub>3</sub>ONa από άλλες οργανικές βάσεις δεν οδήγησε στην απομόνωση κάποιου προϊόντος σε κρυσταλλική μορφή, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός του. Επίσης, μεταβάλλοντας τη στοιχειομετρία της αντίδρασης δεν οδηγηθήκαμε σε κάποιο άλλο προϊόν.

Με ανάλογες συνθήκες καταφέραμε να απομονώσουμε τα ισοδομικά ετερομεταλλικά πολυμερή [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2), [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3), [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4), σε διαλύτη MeOH, υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Οι αποδόσεις αυτών κυμαίνονταν από 40-50%. Οι στοιχειομετρικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό τους παρουσιάζονται παρακάτω:

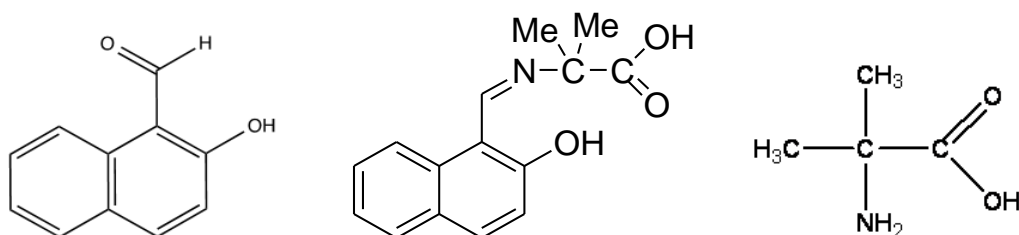


Παρατηρούμε ότι σε όλα τα προϊόντα που απομονώσαμε έλαβε χώρα ο μετασχηματισμός του υποκαταστάτη 2-OH-naph και aibH στη βάση Schiff (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene)amino)-2-methylpropionate η οποία προκύπτει από την αντίστοιχη 2-υδροξυ-ναφθαλδεΐδη (2-OH-1naphthaldehyde) και το τεχνητό αμινοξύ 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ (aibH) σύμφωνα με το μηχανισμό που προτείνεται στην Εικόνα 28.



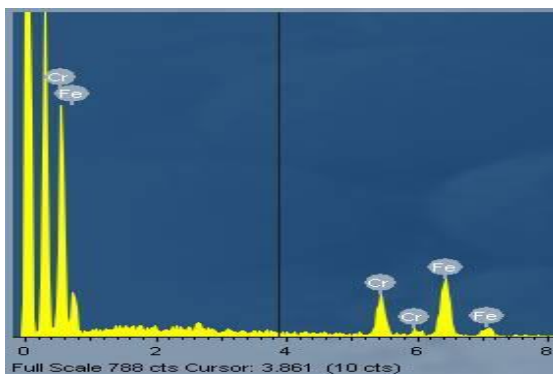
**Εικόνα 28:** Μηχανισμός σχηματισμού της βάσης Schiff.

Στην Εικόνα 29 παρατίθενται οι δομές όλων των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εργασίας μας.

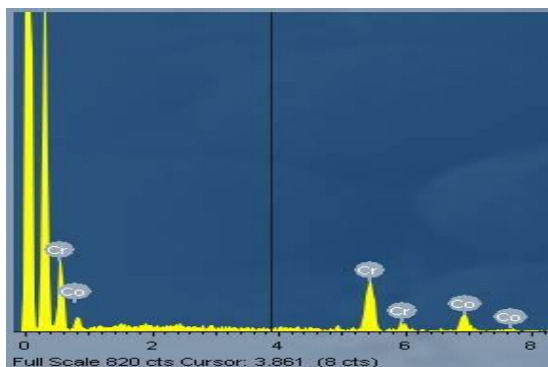


**Εικόνα 29:** Η δομές των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία μας. Αριστερά: 2-υδροξυ-ναφθαλδεΐδη. Κέντρο: βάση Schiff (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene)amino)-2-methylpropionate. Δεξιά: 2-αμινο-ισοβουτυρικό οξύ.

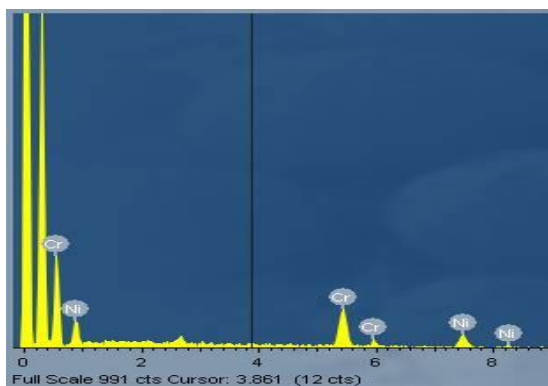
Τέλος, η καθαρότητα όλων των δειγμάτων ελέγχθηκε με φασματοσκοπία Electron Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, η οποία έδειξε τις αναμενόμενες τιμές του λόγου  $\text{Cr}^{\text{III}}:\text{M}^{\text{II}}$  για κάθε δείγμα. Ενδεικτικά παρατίθενται οι αναλύσεις EDS των συμπλόκων **2, 3, 4** (Εικόνες 30, 31,32), ο πίνακας με τις αναλογίες % των μεταλλικών ιόντων στα σύμπλοκα **1-4** παρατίθεται στο Παράρτημα (Πίνακας 6) .



**Εικόνα 30:** Ανάλυση EDS του συμπλόκου **2**.



**Εικόνα 31:** Ανάλυση EDS του συμπλόκου **3**.

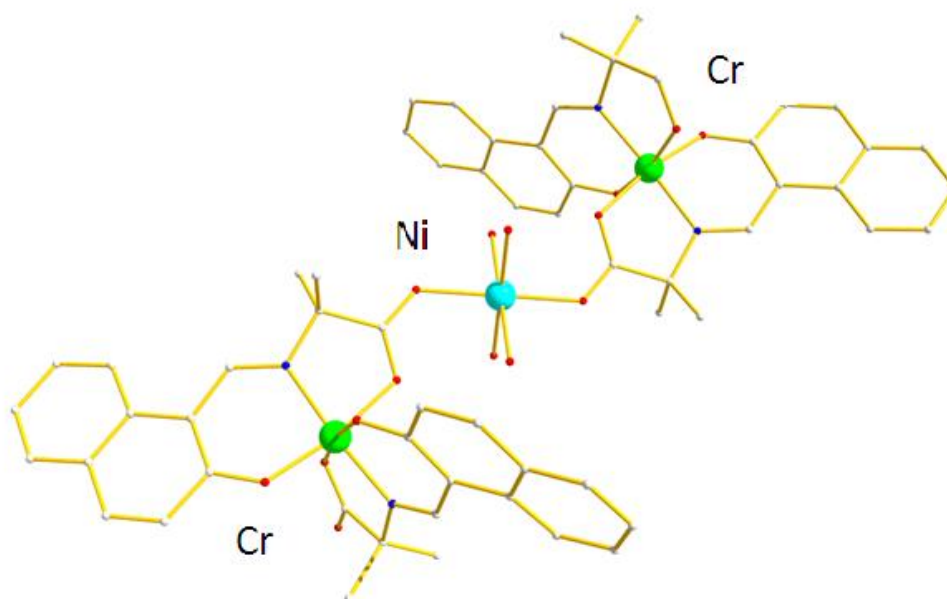


**Εικόνα 32:** Ανάλυση EDS για το σύμπλοκο **4**.

## Δ2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

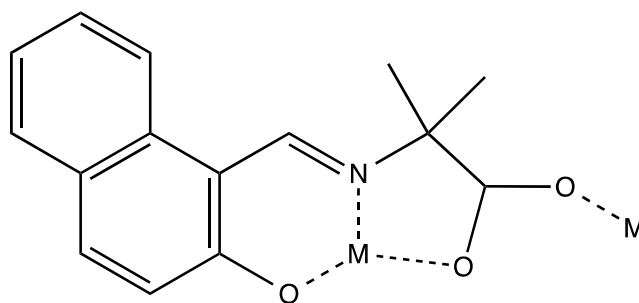
### ▪ $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ (1-4):

Το σύμπλοκο **4** κρυσταλλώνεται στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς αποτελείται από τη γραμμική διάταξη  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$  (**4**), της οποίας η σύνδεση σε γειτονικές μονάδες επιτυγχάνεται μέσω τεσσάρων δεσμών συναρμογής (Εικόνα 33). Εντός της τριμεταλλικής μονάδας το κεντρικό άτομο  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , βρίσκεται σε απόσταση  $\sim 5.3 \text{ \AA}$  από τα τερματικά άτομα  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Κάθε άτομο  $\text{Cr}^{\text{III}}$  είναι συνδεδεμένο με το κεντρικό άτομο  $\text{Ni}^{\text{II}}$  μέσω δύο καρβοξυλάτο ομάδων, από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες  $\text{L}^{2-}$ , υιοθετώντας τρόπο ένταξης  $\text{syn,anti}:\eta^1:\eta^1:\mu$ .

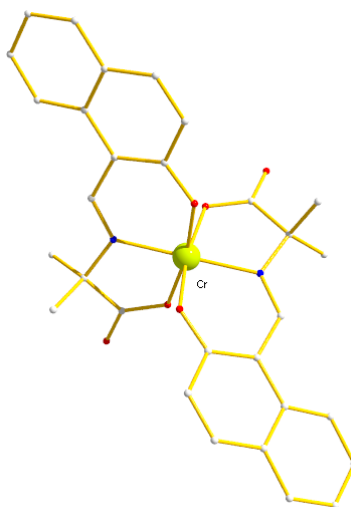


**Εικόνα 33:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$  (**4**).

Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα, τα ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  βρίσκονται ισχυρά συνδεδεμένα σε δύο εξαμελείς και δύο πενταμελείς χηλικούς δακτυλίους, από δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους  $\text{L}^{2-}$  υποκαταστάτες οι οποίοι υιοθετούν τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ . (Εικόνες 34, 35)

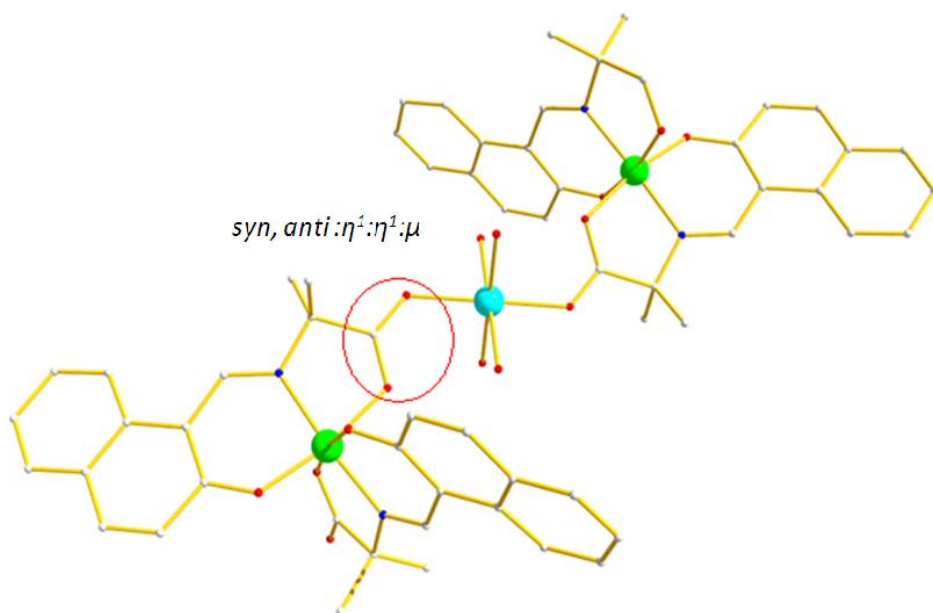


**Εικόνα 34:** Τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L.

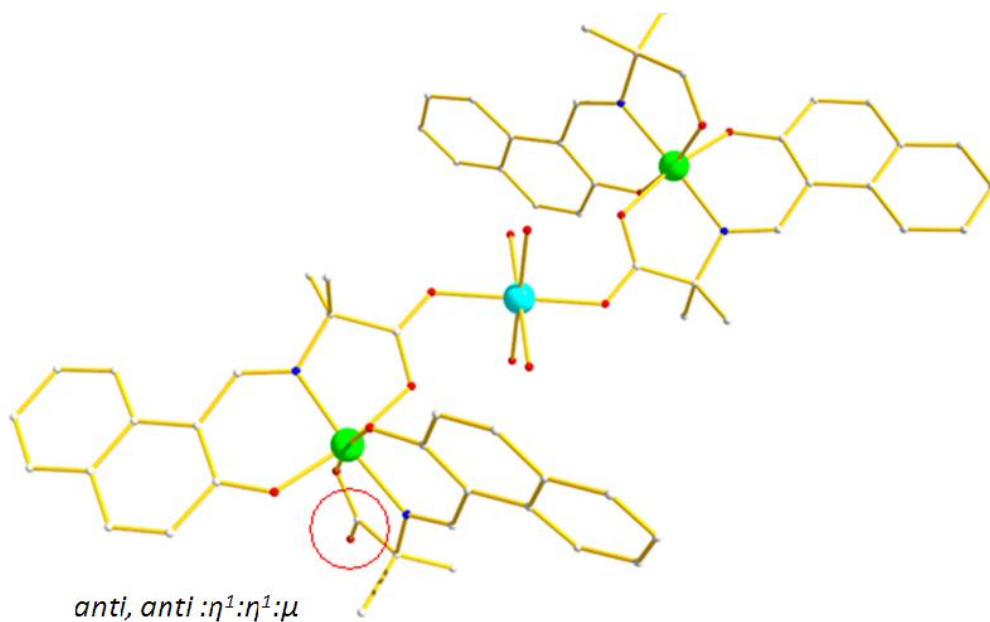


**Εικόνα 35:** Η σφαίρα ένταξης των ιόντων Cr<sup>III</sup>.

Οι δύο από τους τέσσερις υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι, για την επικοινωνία των μεταλλικών ιόντων εντός της τριμεταλλικής μονάδας, ενώ οι υπόλοιποι δύο για τη σύνδεση των επιμέρους τριμεταλλικών μονάδων μέσω των anti,anti η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ καρβοξυλάτο ομάδων, των υποκαταστατών (Εικόνες 36, 37).



**Εικόνα 36:** Τρόπος ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη L, εντός της τριμεταλλικής μονάδας  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .



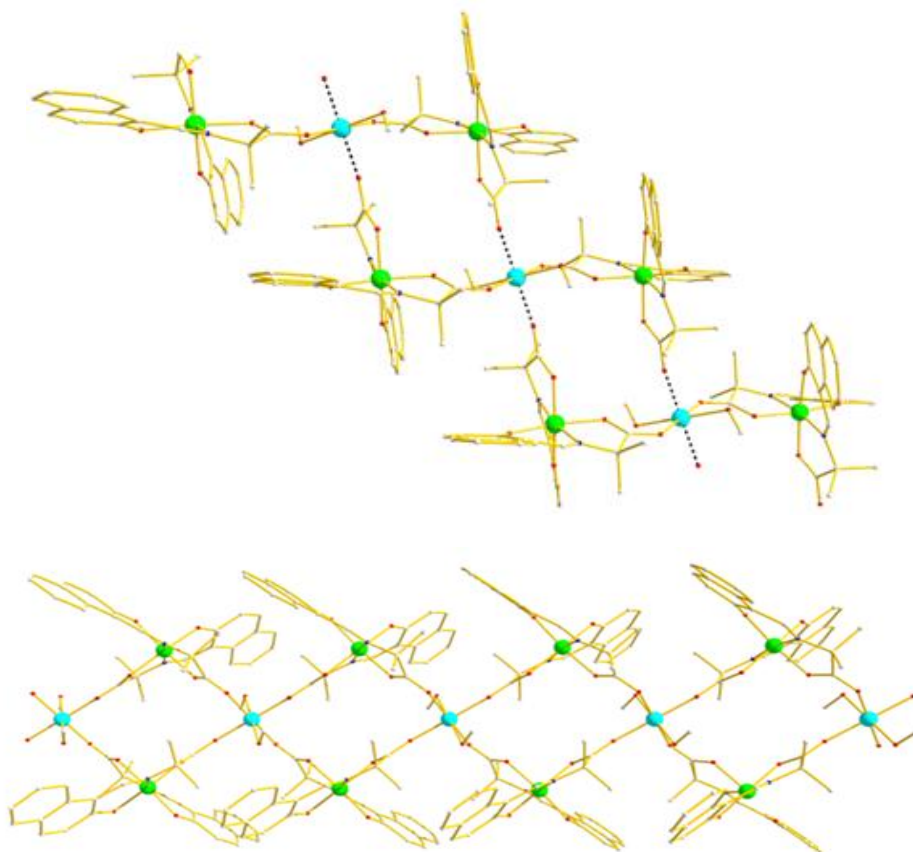
**Εικόνα 8:** Τρόπος ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη L, μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μονάδων του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .

Όλα τα μεταλλικά κέντρα είναι εξαενταγμένα, υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία. Τα ιόντα Cr<sup>III</sup>, βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ (Bond Valence Sum, BVS=3.41)<sup>46</sup>, ενώ το κεντρικό άτομο Ni βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση 2+. Η σφαίρα ένταξης του Ni<sup>II</sup> συμπληρώνεται από έξι άτομα οξυγόνου, τέσσερα από τα οποία προέρχονται από τους δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους L<sup>2-</sup> υποκαταστάτες, ενώ τα υπόλοιπα δύο άτομα οξυγόνου από δύο τερματικά μόρια MeOH. Η υποκατάσταση, γύρω από τα άτομα του Cr<sup>III</sup>, πραγματοποιείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου και δύο άτομα αζώτου, τα οποία προέρχονται από τους δύο πλήρως αποπρωτονιωμένους L<sup>2-</sup> υποκαταστάτες. Τέλος, σε κάθε τριμεταλλική μονάδα τα μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στην ίδια ευθεία.

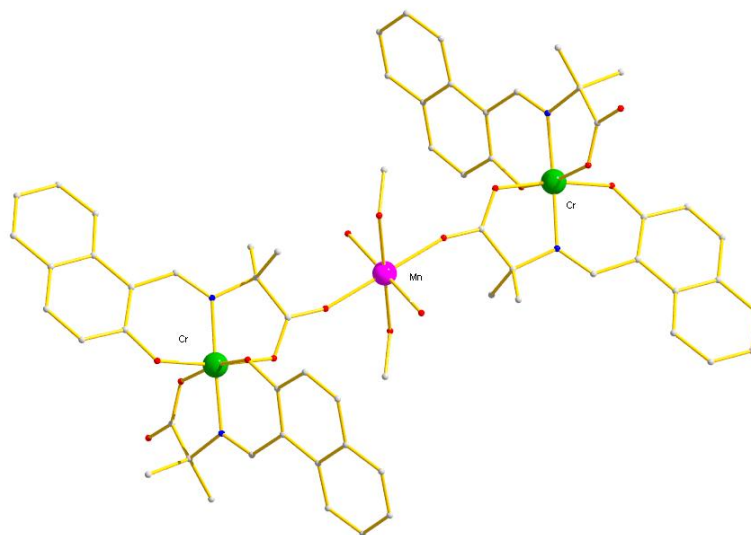
Το μονοδιάστατο πολυμερές, μπορεί να περιγραφεί ως μια ‘ταινία’, αποτελούμενη από επαναλαμβανόμενες μονάδες [Cr<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>], με αποστάσεις Cr-Cr και Ni-Ni 7.2 Å και 8.9Å, αντίστοιχα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα, η μέση απόσταση των μεταλλικών επιπέδων, στις γειτονικές αλυσίδες είναι ~2.4 Å, ενώ η μικρότερη απόσταση των μετάλλων μεταξύ των αλυσίδων είναι ~8 Å (Εικόνα 38). Στις Εικόνες 39-41, παρουσιάζονται τα ισοδομικά σύμπλοκα **1**, **3**, **4**.

Τέλος, στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **4** ενώ στους Πίνακες 3, 4 και 5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές τιμές και μήκη δεσμών για τα παραπάνω σύμπλοκα. Η δομή του συμπλόκου **2** επιβεβαιώνεται με Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγμα σκόνης του δείγματος. Στο Παράρτημα της Εργασίας παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα του συμπλόκου **2**, με το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου **1**.

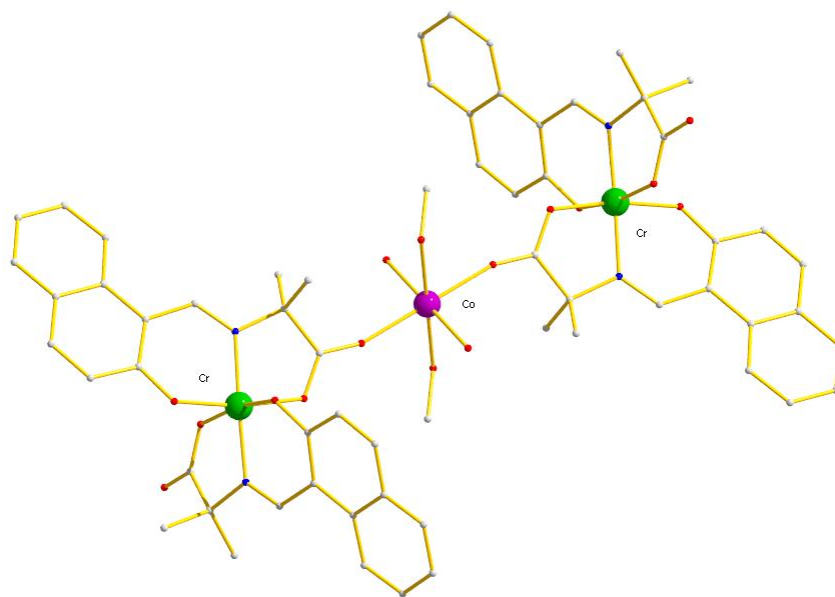




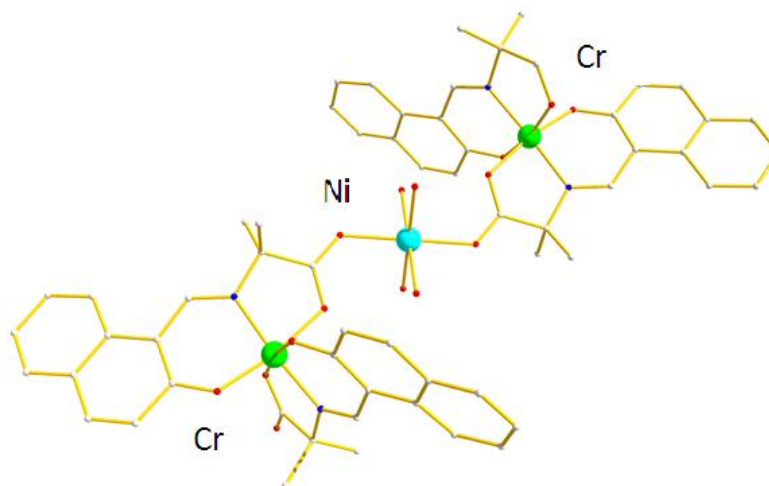
**Εικόνα 38:** Η δομή ταινίας του μονοδιάστατου πολυμερούς (4).



**Εικόνα 39:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .



**Εικόνα 40:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .



**Εικόνα 41:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του μονοδιάστατου πολυμερούς  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_4(\text{MeOH})_2]_n$ .

**Πίνακας 2:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1**, **3**, **4**.

	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Formula	$C_{62}H_{60}Cr_2MnN_4O_{14}$	$C_{62}H_{60}CoCr_2N_4O_{14}$	$C_{62}H_{60}Cr_2N_4NiO_{14}$
$M_w$	1244.08	1248.07	1247.85
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P -1	P -1	P -1
$a/\text{\AA}$	8.9278(18)	8.8430(18)	8.8254(18)
$b/\text{\AA}$	13.344(4)	13.424(4)	13.450(4)
$c/\text{\AA}$	13.769(4)	13.743(4)	13.684(4)
$\alpha^\circ$	117.58(4)	117.81(3)	118.00(3)
$\beta^\circ$	104.03(3)	104.00(2)	103.87(2)
$\gamma^\circ$	92.43(3)	92.40(2)	92.20(2)
$V/\text{\AA}^3$	1387.6(9)	1377.2(8)	1370.6(6)
$Z$	1	1	1
$T/K$	100(2)	80(2)	100(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
$D_c/g\text{ cm}^{-3}$	1.489	1.505	1.512
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.682	0.759	0.804
Meas./indep. ( $R_{int}$ ) refl.	11736 (0.0266)	24367 (0.0238)	21844 (0.0446)
Obs. refl. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	6400	8106	10843
$wR2$	0.1190	0.0775	0.1359
$R1$	0.0519	0.0357	0.0591
Goodness of fit on $F^2$	1.110	1.061	1.007
$\Delta\rho_{\text{max,min}}/e\text{\AA}^{-3}$	0.52, -0.39	0.52, -0.49	1.14, -0.78

**Πίνακας 3:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **1**.

<b>Mn-O15B</b>	<b>2.1489(16)</b>
<b>Mn-O15B</b>	2.1489(16)
<b>Mn-O16A</b>	2.1725(19)
<b>Mn-O16A</b>	2.1725(19)
<b>Mn-O1M</b>	2.2033(15)
<b>Mn-O1M</b>	2.2033(15)
<b>Cr-O2A</b>	1.9213(15)
<b>Cr-O2B</b>	1.9298(15)
<b>Cr-O16B</b>	1.9833(15)
<b>Cr-O15A</b>	1.9929(15)
<b>Cr-N1B</b>	1.995(2)
<b>Cr-N1A</b>	2.008(2)
<b>O15B-Mn-O15B</b>	180.0
<b>O15B-Mn-O16A</b>	96.11(7)
<b>O15B-Mn-O16A</b>	83.89(7)
<b>O16A-Mn-O16A</b>	96.11(7)
<b>O15B-Mn-O1M</b>	94.66(6)
<b>O15B-Mn-O1M</b>	85.34(6)
<b>O2A-Cr-O2B</b>	90.81(7)
<b>O2A-Cr-O16B</b>	90.57(7)
<b>O2A-Cr-O15A</b>	170.33(6)
<b>O2A-Cr-N1B</b>	81.03(7)
<b>O2A-Cr-N1A</b>	90.04(8)
<b>O2B-Cr-N1A</b>	96.96(8)
<b>O16B-Cr-N1A</b>	92.27(7)
<b>O15A-Cr-N1A</b>	80.60(7)
<b>N1B-Cr-N1A</b>	170.14(7)

**Πίνακας 4:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

<b>Co-O15B</b>	<b>2.0639(11)</b>
<b>Co-O15B</b>	2.0639(11)
<b>Co-O1M</b>	2.0959(11)
<b>Co-O1M</b>	2.0959(11)
<b>Co-O16A</b>	2.1077(13)
<b>Co-O16A</b>	2.1077(13)
<b>Cr -O2A</b>	1.9205(11)
<b>Cr- O2B</b>	1.9333(10)
<b>Cr -O16B</b>	1.9849(10)
<b>Cr- O15A</b>	1.9904(10)
<b>Cr- N1B</b>	1.9960(14)
<b>Cr-N1A</b>	2.0058(14)
<b>O15B-Co-O15B</b>	180.0
<b>O15B-Co-O1M</b>	93.96(4)
<b>O15B-Co-O1M</b>	86.04(4)
<b>O15B-Co-O16A</b>	84.05(5)
<b>O15B-Co-O16A</b>	95.95(5)
<b>O1M-Co-O16A</b>	90.02(5)
<b>O15B-Co-O16A</b>	89.98(5)
<b>O2A-Cr-O2B</b>	90.65(5)
<b>O2A-Cr-O16B</b>	90.65(4)
<b>O2A-Cr-O15A</b>	170.38(4)
<b>O2A-Cr-N1B</b>	97.31(5)
<b>O2B-Cr-N1B</b>	89.72(5)
<b>O16B-Cr-N1A</b>	90.11(5)
<b>O15A-Cr-N1A</b>	96.75(5)
<b>N1B Cr N1A</b>	170.11(4)

**Πίνακας 5:** Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.

<b>Ni -O16A</b>	<b>2.0515(14)</b>
<b>Ni -O16A</b>	2.0515(14)
<b>Ni -O1M</b>	2.0639(12)
<b>Ni -O1M</b>	2.0639(12)
<b>Ni -O15B</b>	2.0659(12)
<b>Ni -O15B</b>	2.0659(12)
<b>Cr -O2A</b>	1.9194(12)
<b>Cr- O2B</b>	1.9349(12)
<b>Cr -O16B</b>	1.9835(11)
<b>Cr- O15A</b>	1.9919(12)
<b>Cr- N1B</b>	1.9966(15)
<b>Cr-N1A</b>	2.0094(15)
<b>O16A–Ni-O16A</b>	180.0
<b>O16A-Ni-O1M</b>	89.25(5)
<b>O16A-Ni-O1M</b>	90.75(5)
<b>O16A-Ni-O1M</b>	83.92(5)
<b>O16A-Ni-O15B</b>	96.08(5)
<b>O16A-Ni-O15B</b>	85.55(5)
<b>O2A-Cr-O2B</b>	90.46(5)
<b>O2A-Cr-O16B</b>	170.20(4)
<b>O2A-Cr-O15A</b>	87.87(5)
<b>O2A-Cr-N1B</b>	97.49(6)
<b>O2A-Cr-N1A</b>	90.12(6)
<b>O2B-Cr-N1A</b>	96.91(6)
<b>O16B-Cr-N1A</b>	92.42(5)
<b>O15A-Cr-N1A</b>	80.50(5)
<b>N1B-Cr-N1A</b>	169.93(5)

### Δ3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Για τα σύμπλοκα **1-4** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DC μαγνητικής επιδεκτικότητας σταθερού πεδίου. Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία,  $\chi_M T$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, των συμπλόκων **1-4** παρουσιάζονται στο Εικόνα 42. Από την Εικόνα 42 γίνεται προφανές ότι τα τέσσερα σύμπλοκα μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: i) σε αυτά όπου η τιμή της  $\chi_M T$  μειώνεται κατά την ψύξη (**1** και **2**) γεγονός που υποδηλώνει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και ii) εκείνα των οποίων η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (**3** και **4**), με αποτέλεσμα οι ενώσεις αυτές πιθανώς να χαρακτηρίζονται από σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

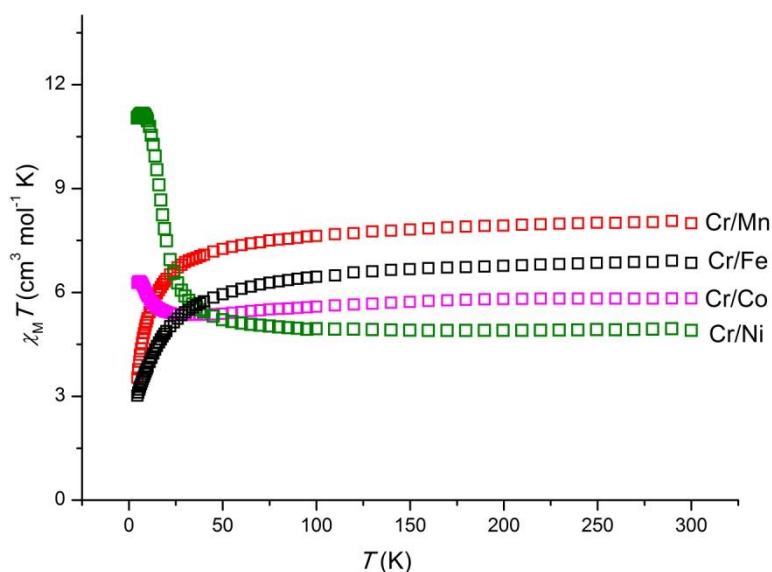
Αναλυτικότερα, η τιμή  $\chi_M T$  του συμπλόκου **1** στους 300 K είναι  $8.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ , πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή  $8.12 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  για δύο ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  και ένα ιόν  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $g=2.00$ ). Η τιμή αυτή μειώνεται σταδιακά, καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή  $3.51 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 5.0 K, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Αντίστοιχα, για το σύμπλοκο **2** η τιμή  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $7.20 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  κοντά στη θεωρητική τιμή  $7.50 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , η οποία παραμένει σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 50 K, όπου αρχίζει να μειώνεται γρήγορα για να φτάσει τελικά την τιμή  $3.01 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 5 K, υποδεικνύοντας αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Αντίστοιχα για το σύμπλοκο **3** η τιμή  $\chi_M T$  στους 300 K είναι  $5.94 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  η οποία παραμένει σταθερή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται μέχρι περίπου τους 50 K, όπου αρχίζει να αυξάνεται προκειμένου να φτάσει τελικά την τιμή  $6.20 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  στους 5 K, υποδεικνύοντας ασθενή σιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Όσον αφορά το σύμπλοκο **4**, αυτό εμφανίζει τελείως διαφορετική συμπεριφορά. Η τιμή  $\chi_M T$ , σε θερμοκρασία δωματίου, είναι  $4.90 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  ελαφρώς μεγαλύτερη από την θεωρητική τιμή  $4.85 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ , η οποία αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση δύο ιόντων  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $g=2.00$ ) και ενός ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $g=2.10$ ). Η τιμή αυτή παραμένει σταθερή μέχρι τους 50 K, στη συνέχεια αυξάνεται, φτάνοντας τη μέγιστη τιμή των 11.17

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 7.0 K ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μειώνεται μέχρις ότου λάβει την ελάχιστη τιμή  $11.03 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$  στους 5.0 K.

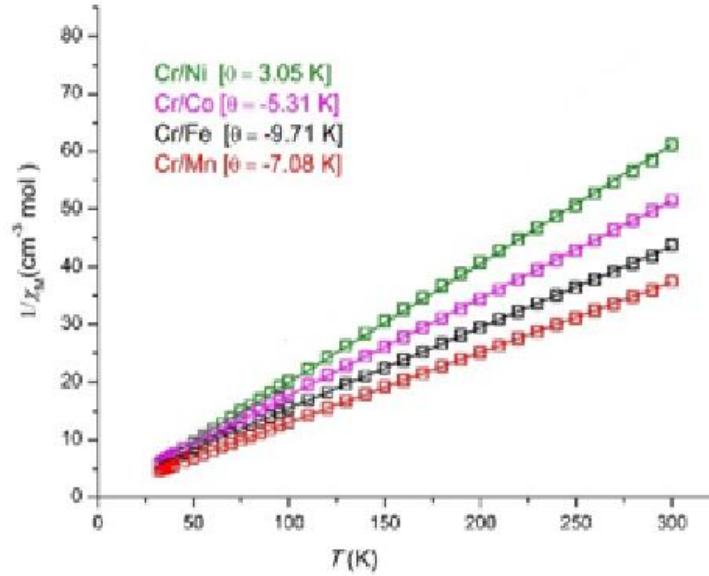


**Εικόνα 42:** Γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  για τα σύμπλοκα **1-4**.

Οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμπλόκων εφαρμόζοντας τη σχέση Curie-Weiss,  $\chi_M = C/(T-\theta)$  από την οποία υπολογίστηκε η σταθερά Weiss,  $\theta$ , σε K για τα τέσσερα σύμπλοκα επιβεβαιώνοντας τις υποθέσεις μας. Η γραφική παράσταση  $1/\chi_M$  συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στην Εικόνα 43. Θετικές τιμές της σταθεράς  $\theta$  υποδηλώνουν κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, ενώ αντίθετα αρνητικές τιμές της σταθεράς  $\theta$  υποδηλώνουν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.

Για τα σύμπλοκα **1**, **2** και **3**, η αντίστοιχη σταθερά  $\theta$  βρέθηκε ίση με -7.08 K, -9.71 K και -5.31 K, ενδεικτική των κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στα σύμπλοκα αυτά. Για το σύμπλοκο **4** η τιμή της σταθεράς  $\theta$  είναι 3.05 K γεγονός που επιβεβαιώνει κυρίαρχες σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών ιόντων κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς.



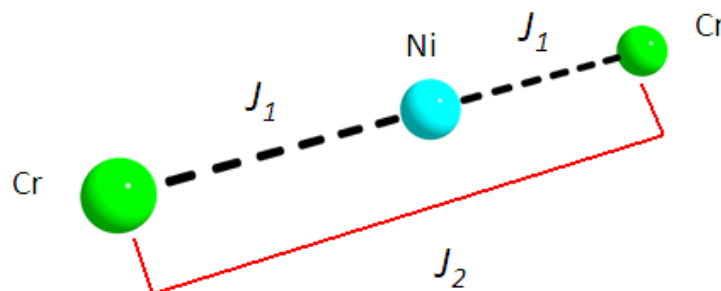


**Εικόνα 43:** Γραφική παράσταση  $1/\chi_M$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  των συμπλόκων 1-4.

Για το σύμπλοκο 4 προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα υιοθετήσαμε ένα μοντέλο 2 μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) \quad \text{Εξίσωση 5}$$

Θεωρούμε ότι τα δύο ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S=3/2$ ) επικοινωνούν με το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ( $S=1$ ) με μια αλληλεπίδραση,  $J_1$ , ενώ μεταξύ τους τα δύο ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  με μια αλληλεπίδραση,  $J_2$ , μέσω χώρου.



**Σχήμα 1:** Μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J_1$  και  $J_2$  μεταξύ των μεταλλικών ιόντων  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$  στο σύμπλοκο 4.

Ορίζουμε ως:  $\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3$

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

$$\hat{S}_A^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_3^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3$$

Εφαρμόζουμε την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = a(a+1)$ :

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

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

Ορίζουμε ως:  $\hat{S}_T = \hat{S}_2 + \hat{S}_A$

$$\hat{S}_T^2 = (\hat{S}_2 + \hat{S}_A)^2$$

$$\hat{S}_T^2 = \hat{S}_2^2 + \hat{S}_A^2 + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_A$$

Εφαρμόζουμε την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = a(a+1)$ :

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2+1) + S_A(S_A+1) + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_A$$

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2+1) + S_A(S_A+1) + 2\hat{S}_2 \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_3)$$

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2+1) + S_A(S_A+1) + 2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$$

$$2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) = S_T(S_T+1) - S_2(S_2+1) - S_A(S_A+1) \quad (2)$$

Από τις σχέσεις 1, 2 αντικαθιστούμε στην εξίσωση 5:

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

### Εξίσωση 6

Από την εξίσωση 6 βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και για κάθε κατάσταση  $S_A$ :

$S_A$	$S_T$
	4
3	3
	2
	3
2	2
	1

	2
1	1
	0
0	1

Για  $S_A=3$  και  $S_T=4$ :

$$E_{ST=4,S_A=3} = -J_1 \cdot [4(4+1) - 3(3+1) - 1(1+1)] - J_2 \cdot [3(3+1) - 2 \cdot 3/2(3/2+1)] = -6J_1 - 9/2J_2$$

Ομοίως για όλες τις καταστάσεις  $S_T$  και  $S_A$ :

$E_{ST=3,S_A=3} = 2J_1 - 9/2J_2$
$E_{ST=2,S_A=3} = 8J_1 - 9/2J_2$
$E_{ST=3,S_A=2} = -4J_1 + 3/2J_2$
$E_{ST=2,S_A=2} = 2J_1 + 3/2J_2$
$E_{ST=1,S_A=2} = 6J_1 + 3/2J_2$
$E_{ST=2,S_A=1} = -2J_1 + 1/2J_2$
$E_{ST=1,S_A=1} = 2J_1 + 1/2J_2$
$E_{ST=0,S_A=1} = 4J_1 + 1/2J_2$
$E_{ST=1,S_A=0} = 15/2J_2$

Έπειτα εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell- Boltzmann για το ετερομεταλλικό πολυμερές 4:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)}{\sum (2S_T+1)e^{-E_{ST}/kT}} e^{-E_{ST}/kT} \quad (7)$$

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

Οπότε προκύπτει η εξίσωση (8):

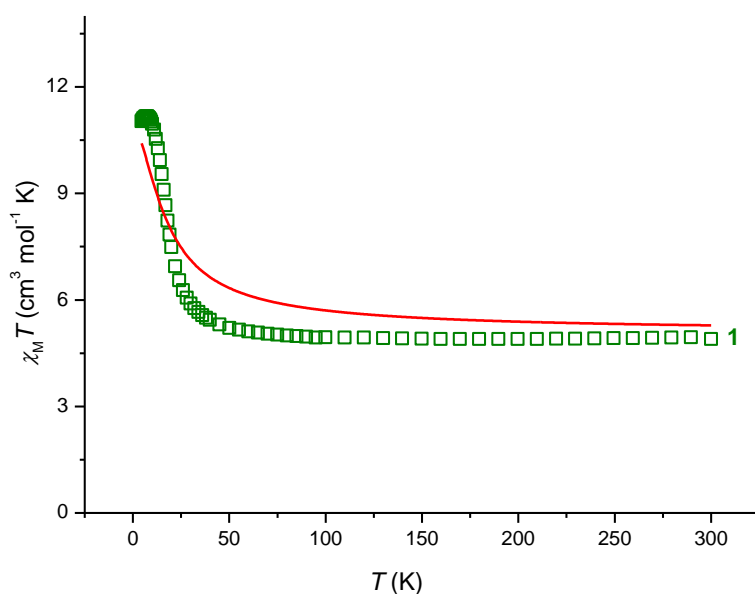
$$x = C \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1) e^{-E_{ST}/kT}}{\sum (2S_T+1) e^{-E_{ST}/kT}} \quad (8)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες  $E_{S_T S_A}$  τις οποίες υπολογίσαμε παραπάνω, στην εξίσωση (8) προκύπτει:

$$\chi = C \frac{\left( \begin{array}{l} 180e^{\frac{6J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} + 84e^{\frac{-2J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} + 30e^{\frac{-8J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} + \\ 84e^{\frac{4J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + 30e^{\frac{-2J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + 6e^{\frac{-6J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + \\ 30e^{\frac{2J_1-\frac{11J_2}{2}}{kT}} + 6e^{\frac{-2J_1-\frac{11J_2}{2}}{kT}} + 0 + 6e^{\frac{-15J_2}{2kT}} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{l} 5e^{\frac{-8J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} + 7e^{\frac{4J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + 5e^{\frac{-2J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + \\ 3e^{\frac{-6J_1-\frac{3J_2}{2}}{kT}} + 5e^{\frac{2J_1-\frac{11J_2}{2}}{kT}} + 3e^{\frac{-2J_1-\frac{11J_2}{2}}{kT}} + \\ e^{\frac{-4J_1-\frac{15J_2}{2}}{kT}} + 3e^{\frac{-15J_2}{2kT}} + 9e^{\frac{6J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} + 7e^{\frac{-2J_1+\frac{9J_2}{2}}{kT}} \end{array} \right)}$$

### Εξίσωση 9

Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου μας, ελέγξαμε το άθροισμα  $\sum E_{ST}(2S+1)$  το οποίο πρέπει να είναι ίσο με μηδέν. Όντως, το άθροισμα μηδενίστηκε επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του μοντέλου μας. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε fit των δεδομένων  $\chi_{MT}$  στην εξίσωση 9 μέσω του προγράμματος Origin, το οποίο οδήγησε στις τιμές  $J_1=5.67\text{cm}^{-1}$ ,  $J_2=0\text{cm}^{-1}$  και  $g=2.1$  (Εικόνα 44).



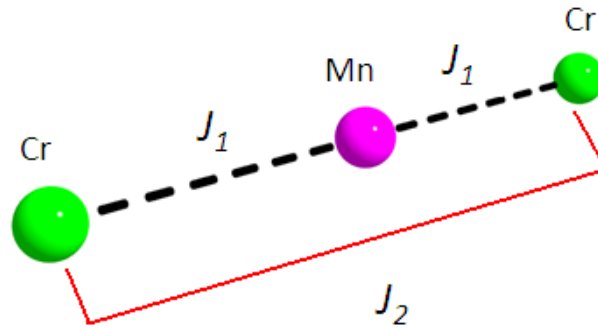
**Εικόνα 44:** Διάγραμμα του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **4**. Η γραμμή αντιπροσωπεύει το fit των δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση 9.

Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 45, με τη μέθοδο Van Vleck δεν οδηγούμαστε σε ικανοποιητική προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι το απλό μοντέλο Van Vleck δεν ισχύει πιθανών λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων κατά μήκος του πολυμερούς

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων μαγνητικής αλληλεπίδρασης  $J$  μεταξύ των μεταλλικών ιόντων στο σύμπλοκο **1** παρατίθεται παρακάτω. Προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα υιοθετήσαμε ένα μοντέλο 2 μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου **4** προηγουμένως, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - 2J_2 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Θεωρούμε ότι τα δύο ιόντα  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ( $S=3/2$ ) επικοινωνούν με το ιόν  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S=5/2$ ) μέσω μιας αλληλεπίδρασης,  $J_1$ , ενώ μεταξύ τους με μια αλληλεπίδραση,  $J_2$ , μέσω χώρου.



**Σχήμα 2:** Μαγνητικές αλληλεπιδράσεις  $J_1$  και  $J_2$  μεταξύ των μεταλλικών ιόντων  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$  στο σύμπλοκο **1**.

Ορίζουμε ως:  $\hat{S}_A = \hat{S}_1 + \hat{S}_3$

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

$$\hat{S}_A^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_3^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3$$

Εφαρμόζουμε την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = \alpha(\alpha + 1)$ :

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

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

Ορίζουμε ως:  $\hat{S}_T = \hat{S}_2 + \hat{S}_A$

$$\hat{S}_T^2 = (\hat{S}_2 + \hat{S}_A)^2$$

$$\hat{S}_T^2 = \hat{S}_2^2 + \hat{S}_A^2 + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_A$$

Εφαρμόζουμε την ταυτότητα  $\hat{a}^2 = \alpha(\alpha + 1)$ :

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_A$$

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2\hat{S}_2 \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_3)$$

$$S_T(S_T+1) = S_2(S_2 + 1) + S_A(S_A + 1) + 2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$$

$$2(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) = S_T(S_T+1) - S_2(S_2 + 1) - S_A(S_A + 1) \quad (2)$$

Από τις σχέσεις 1, 2 αντικαθιστούμε στην εξίσωση 10:

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

**Εξίσωση 11**

Από την εξίσωση 6 βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$  και για κάθε κατάσταση  $S_A$  :

$S_A$	$S_T$
3	11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2
2	9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2
1	7/2, 5/2, 3/2
0	5/2

Για  $S_A=3$  και  $S_T = 11/2$ :

$$E_{ST=4,SA=3} = -J_1 \cdot [11/2(11/2+1) - 3(3+1) - 5/2(5/2+1)] - J_2 \cdot [3(3+1) - 2 \cdot 3/2(3/2+1)] = -15J_1 - 9/2J_2$$

Ομοίως για όλες τις καταστάσεις  $S_T$  και  $S_A$  :

$$E_{ST=9/2,SA=3} = -4J_1 - 9/2J_2$$

$$E_{ST=7/2,SA=3} = 5J_1 - 9/2J_2$$

$$E_{ST=5/2,SA=3} = 12J_1 - 9/2J_2$$

$$E_{ST=3/2,SA=3} = 17J_1 - 9/2J_2$$

$$E_{ST=1/2,SA=3} = 20J_1 - 9/2J_2$$

$$E_{ST=9/2,SA=2} = -10J_1 + 3/2J_2$$

$$E_{ST=7/2,SA=2} = -J_1 + 3/2J_2$$

$$E_{ST=5/2,SA=2} = 6J_1 + 3/2J_2$$

$$E_{ST=3/2,SA=2} = 11J_1 + 3/2J_2$$

$$E_{ST=1/2,SA=2} = 14J_1 + 3/2J_2$$

$$E_{ST=7/2,SA=1} = -5J_1 + 11/2J_2$$

$$E_{ST=5/2,SA=1} = 2J_1 + 11/2J_2$$

$$E_{ST=3/2,SA=1} = 7J_1 + 11/2J_2$$

$$E_{ST=5/2,SA=0} = 15/2J_2$$

Έπειτα εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για το ετερομεταλλικό πολυμερές **4**:

$$x = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)}{\sum (2S_T+1)e^{-E_{ST}/kT}} e^{-E_{ST}/kT} \quad \mathbf{12}$$

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

Οπότε προκύπτει η εξίσωση **13**:

$$x = C \frac{\sum S_T(S_T+1)(2S_T+1)}{\sum (2S_T+1)e^{-E_{ST}/kT}} e^{-E_{ST}/kT} \quad \mathbf{13}$$

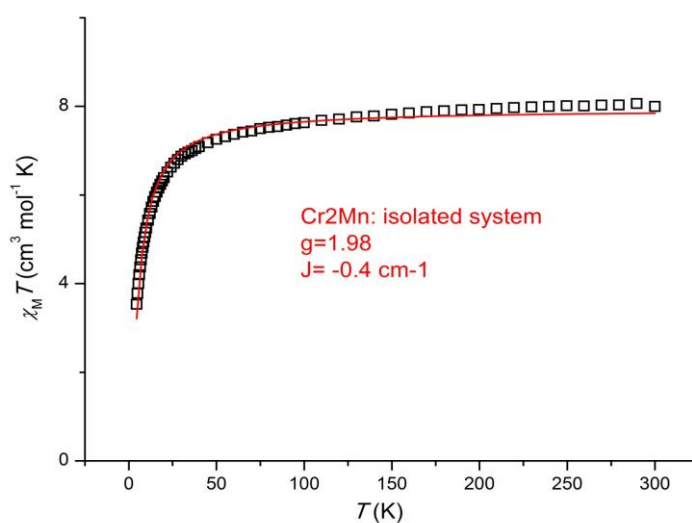
Αντικαθιστώντας τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες  $E_{S_T S_A}$  τις οποίες υπολογίσαμε παραπάνω, στην εξίσωση **13** προκύπτει:



$$\chi = C \frac{\left( \begin{array}{l} 429e^{\frac{15J_1 + 9J_2}{2kT}} + 247.5e^{\frac{4J_1 + 9J_2}{kT}} + 126e^{\frac{-5J_1 + 9J_2}{kT}} + \\ 52.5e^{\frac{-12J_1 + 9J_2}{kT}} + 15e^{\frac{-17J_1 + 9J_2}{kT}} + 1.5e^{\frac{-20J_1 + 9J_2}{kT}} + \\ 247.5e^{\frac{10J_1 - 3J_2}{kT}} + 126e^{\frac{J_1 - 3J_2}{kT}} + 52.5e^{\frac{-6J_1 - 3J_2}{kT}} \\ + 15e^{\frac{-11J_1 - 3J_2}{kT}} + 1.5e^{\frac{-14J_1 - 3J_2}{kT}} + 126e^{\frac{5J_1 - 11J_2}{kT}} \\ + 52.5e^{\frac{-2J_1 - 11J_2}{kT}} + 15e^{\frac{-7J_1 - 11J_2}{kT}} + 52.5e^{\frac{-15J_2}{2kT}} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{l} 12e^{\frac{15J_1 + 9J_2}{2kT}} + 10e^{\frac{4J_1 + 9J_2}{kT}} + 8e^{\frac{-5J_1 + 9J_2}{kT}} + \\ 6e^{\frac{-12J_1 + 9J_2}{kT}} + 4e^{\frac{-17J_1 + 9J_2}{kT}} + 2e^{\frac{-20J_1 + 9J_2}{kT}} + \\ 10e^{\frac{10J_1 - 3J_2}{kT}} + 8e^{\frac{J_1 - 3J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-6J_1 - 3J_2}{kT}} \\ + 4e^{\frac{-11J_1 - 3J_2}{kT}} + 2e^{\frac{-14J_1 - 3J_2}{kT}} + 8e^{\frac{5J_1 - 11J_2}{kT}} \\ + 6e^{\frac{-2J_1 - 11J_2}{kT}} + 4e^{\frac{-7J_1 - 11J_2}{kT}} + 6e^{\frac{-15J_2}{2kT}} \end{array} \right)}$$

#### Εξίσωση 14

Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου μας, ελέγξαμε το άθροισμα  $\Sigma E_{ST}(2S+1)$  το οποίο πρέπει να είναι ίσο με μηδέν. Όντως, το άθροισμα μηδενίστηκε επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του μοντέλου μας. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε fit των δεδομένων  $\chi_{MT}$  στην εξίσωση 14 μέσω του προγράμματος Origin, το οποίο οδήγησε στις τιμές  $J_1 = -0.4^{-1}$ ,  $J_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 1.98$  (Εικόνα 45).



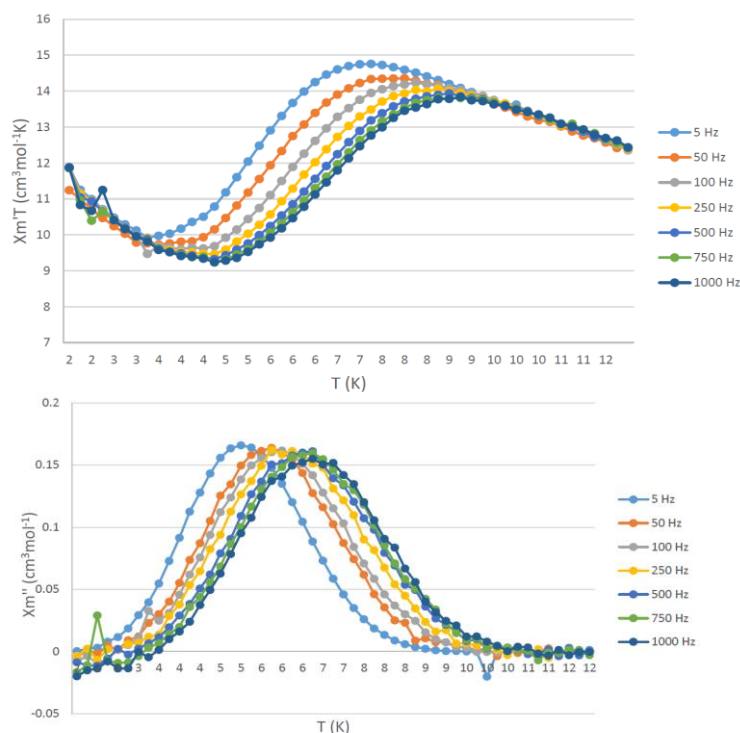
**Εικόνα 45:** Διάγραμμα του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει  $T$  για το σύμπλοκο **1**. Η γραμμή αντιπροσωπεύει το fit των δεδομένων σε θεωρητικό μοντέλο σύμφωνα με την εξίσωση 14.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις AC μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος για όλα τα σύμπλοκα, προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη μαγνητικής υστέρησης. Από τα τέσσερα σύμπλοκα που μετρήθηκαν μόνο το σύμπλοκο **4** έδειξε ενδιαφέρουσα συμπεριφορά η οποία αναλύεται παρακάτω. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό μηδενικό στατικό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο 3.5G, στην περιοχή θερμοκρασιών 2-12 K και σε εύρος συχνοτήτων 5-1000 Hz.

Η εμφάνιση «εκτός φάσεως» σημάτων,  $\chi_M''$ , αποτελεί χαρακτηριστικό αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης του μορίου και ένδειξη του φαινομένου μαγνητισμού μοναδιαίας αλυσίδας. Η εξάρτηση των «εντός φάσεως» σημάτων,  $\chi_M'$ , καθώς και των «εκτός φάσεων» σημάτων,  $\chi_M''$ , στην ίδια περιοχή θερμοκρασιών (2-12K), από τις συχνότητες του εναλλασσόμενου πεδίου, δηλώνει τη βραδεία χαλάρωση της μαγνήτισης, και πιθανή εκδήλωση ιδιοτήτων SCM (Εικόνα 46).

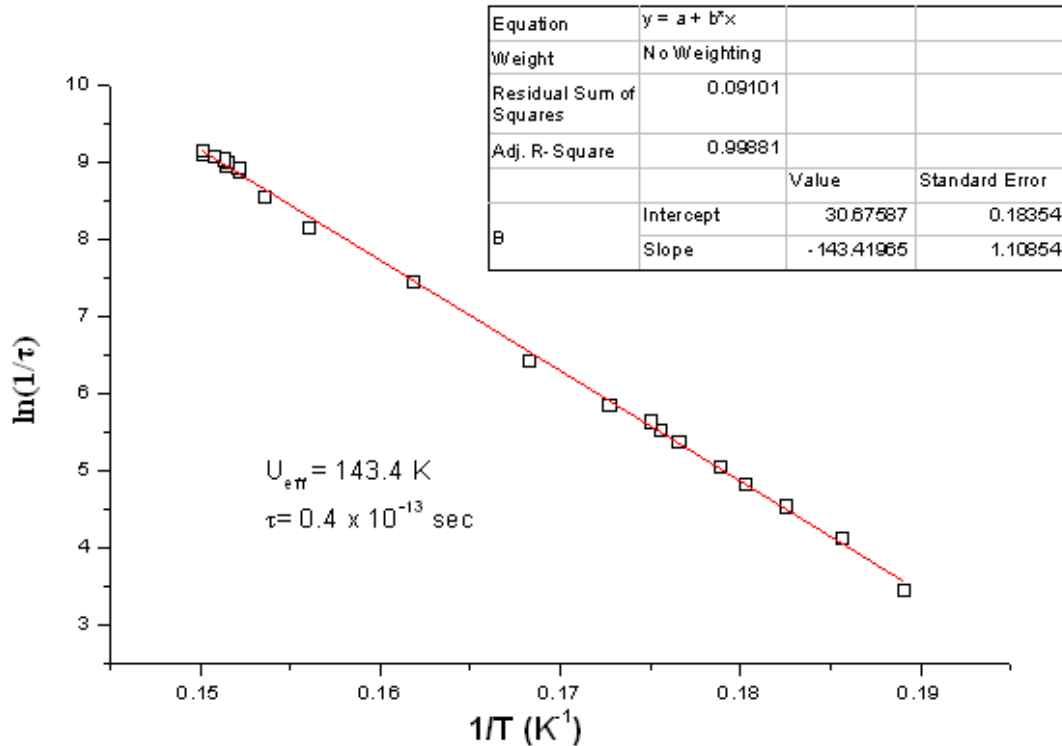
Αυτό που μπορούμε να παρατηρήσουμε στα δύο διαγράμματα που φαίνονται στην Εικόνα 47 είναι ότι σε θερμοκρασία 9 K, τα εντός φάσης σήματα αρχίζουν να μειώνονται και τα εκτός φάσης σήματα να αυξάνονται. Η εμφάνιση σήματος εκτός φάσης στο σύμπλοκο **4** αποτελεί ισχυρή ένδειξη μαγνήτη μοναδιαίας αλυσίδας,

SCM,. Εν συνεχεία, προχωρήσαμε στον υπολογισμό της ενέργειας  $U_{\text{eff}}$  του συμπλόκου **4**, από τον τύπο του Arrhenius,  $\tau = \tau_0 \exp(U_{\text{eff}}/kT)$ , όπου  $\tau_0$  ο προεκθετικός παράγοντας χαλάρωσης και  $U_{\text{eff}}$  το φράγμα αναστροφής της μαγνήτισης.



**Εικόνα 46:** Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου πεδίου του συμπλόκου **4**. Επάνω: τα εντός φάσης σήματα. Κάτω: τα εκτός φάσης σήματα.

Η ανάλυση των δεδομένων οδήγησε σε  $U_{\text{eff}}=143.4 \text{ K}$  και  $\tau_0=0.4 \cdot 10^{-13} \text{ s}$  (Εικόνα 47). Οι παραπάνω τιμές  $U_{\text{eff}}$  και  $\tau_0$ , κατατάσσουν το πολυμερές **4** ανάμεσα στους Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας (SCM's) με τις μεγαλύτερες τιμές  $U_{\text{eff}}$ . Επίσης, αποτελεί το πρώτο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας  $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ , και μόλις το δεύτερο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας που περιέχει τρισθενές χρώμιο.<sup>47</sup>



**Εικόνα 47:** Γραφική παράσταση του  $\ln(1/\tau)$  συναρτήσει του  $1/T$ .

Ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, μαγνητική ανισοτροπία καθώς και φαινόμενα spin-frustration, είναι ευρέως διαδεδομένες ως spin-glass ενώσεις, στις οποίες κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, το σπιν των ενώσεων αυτών ακινητοποιείται ή ‘παγώνει’ δημιουργώντας περιοχές ‘παγωμένων’ σπινς. Για να ελέγξουμε αν το σύμπλοκο **4** είναι spin glass ή μαγνήτης μοναδιαίας αλυσίδας υπολογίσαμε την παράμετρο Mydosh,  $\varphi$ ,<sup>48</sup> σύμφωνα με τη Εξίσωση 15:

$$\varphi = (\Delta T_P / T_P) / \Delta \log f \quad \text{Εξίσωση 15}$$

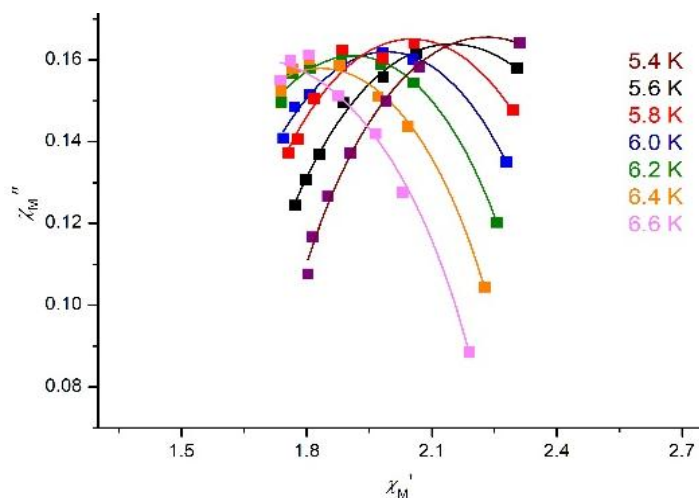
όπου  $T_P$  η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της καμπύλης στα εντός φάσης σήματα σε μετρήσεις εναλλασσόμενου πεδίου, και  $f$  η συχνότητα της εκάστοτε μέτρησης. Σύμφωνα με τον παραπάνω υπολογισμό, η τιμή  $\varphi$  για το σύμπλοκο **4** είναι 0.14. Η τιμή αυτή είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτές που χαρακτηρίζουν συνήθως τις ενώσεις spin-glass.

Σύμφωνα με τα δεδομένα από τις μετρήσεις εναλλασσόμενου πεδίου στις θερμοκρασίες από 5.4-6.6 K (όπου παρατηρούνται τα μέγιστα στα εκτός φάσης σήματα) σε επτά διαφορετικές συχνότητες από 5-1000 Hz, κατασκευάσαμε το

παρακάτω γράφημα (Εικόνα 48), Cole-Cole (ή Argand plot)<sup>49</sup> στο οποίο απεικονίζεται η γραφική παράσταση των εντός και εκτός φάσεως σημάτων. Καταφέραμε να κάνουμε fit σε κάθε θερμοκρασία εφαρμόζοντας την εξίσωση 16

$$\chi''(\chi) = \frac{\chi_T - \chi_S}{2 \tan [(1+a)\pi/2]} \left\{ (\chi' - \chi_S)(\chi_T - \chi') + \left( \frac{(\chi_T - \chi_S)^2}{4 \tan^2 \left[ \frac{(1+a)\pi}{2} \right]} \right) \right\}^{1/2} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

όπου  $\chi_T$  η ισόθερμη μαγνητική επιδεκτικότητα,  $\chi_S$  η αδιαβατική μαγνητική επιδεκτικότητα.



**Εικόνα 48:** Το Cole-Cole διάγραμμα για το σύμπλοκο 4.

Η τιμή του  $a$  παίρνει τιμές από 0 έως 1, όπου η τιμή 1 αντιστοιχεί σε ένωση spin-glass, ενώ τιμές κοντά στο μηδέν αντιστοιχούν σε 'μοριακά' είδη. Για το σύμπλοκο 4, οι τιμές  $a$  κυμαίνονται από 0.27-0.38, γεγονός που κατατάσσει το πολυμερές στα 'μοριακά' μαγνητικά είδη, και όχι σε spin glass ενώσεις.

## E. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας Εργασίας ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων μιας οικογένειας ετερομεταλλικών πολυμερών ένταξης του Cr<sup>III</sup>.

Η οικογένεια των ισοδομικών ετερομεταλλικών πολυμερών που συνθέσαμε αποτελείται από τα εξής πολυμερή ένταξης: [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Mn<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Co<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**), [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**) (L: (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene)amino)-2-methylpropionate). Τα σύμπλοκα κρυσταλλώνουν στην τρικλινή P-1 ομάδα, με την επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς να αποτελείται από τη γραμμική διάταξη [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>M<sup>II</sup>(L)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>2</sub>]. Η σύνδεση των μεταλλικών κέντρων επιτυγχάνεται μέσω δεσμών συναρμογής με τους πλήρως αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες L<sup>2-</sup>. Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα τα ιόντα Cr<sup>III</sup> βρίσκονται ισχυρά συνδεδεμένα σε δύο εξαμελής και δύο πενταμελής δακτυλίους. Κάθε ισοδομικό πολυμερές περιγράφεται ως μια 'ταινία' με μέση απόσταση των μεταλλικών επιπέδων στις γειτονικές αλυσίδες ~2.4 Å.

Επίσης, σε όλα τα πολυμερή παρατηρήθηκε η δημιουργία τη βάσης Schiff (Z)-2-(((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene)amino)-2-methylpropionate, από την αντίδραση της 2-υδρόξυναφθαλδεΐδης και του τεχνητού αμινοξέος 2-αμινοισοβουτυρικό οξύ.

Οι μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών ιόντων εντός της αλυσίδας του πολυμερούς για τα σύμπλοκα **1**, **2**, **3**, και σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις για το **4**.

Επιπλέον μαγνητικές μετρήσεις για το σύμπλοκο **4**, απέδειξαν ότι το σύμπλοκο **4** είναι Μαγνήτης Μοναδιαίας Αλυσίδας με  $U_{\text{eff}}=143.4$  K και  $\tau_0=0.4 \cdot 10^{-13}$ s. Οι παραπάνω τιμές  $U_{\text{eff}}$  και  $\tau_0$ , κατατάσσουν το πολυμερές **4** ανάμεσα στους Μαγνήτες Μοναδιαίας Αλυσίδας με τις μεγαλύτερες τιμές  $U_{\text{eff}}$ . Επίσης, το **4** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας Cr<sup>III</sup>/Ni<sup>II</sup>, και μόλις το δεύτερο παράδειγμα Μαγνήτη Μοναδιαίας Αλυσίδας που περιέχει τρισθενές χρώμιο

## ΣΤ.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) D. Mingos, D.Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Prentice-Hall, 1990, ISBN 13: 9780134743059.
- 2) G. Gonzalez, J. Biol. Chem., 1993, 268, 1293-7.
- 3) B. Wallar, J. Lipscomb, Chem. Rev., 1996, 96, 2625.
- 4) C. Boskovic, W. Wernsdorfer, K. Folting, J. Huffman, D. Hendrickson, G. Christou, Inorg. Chem. 2002, 41, 5107.
- 5) C. Boskovic, J. Huffman, G. Christou, Chem. Commun. 2002, 124, 2502-3.
- 6) C. Milios, T. Stamatatos, P. Kyritsis, A. Terzis, C. Raptopoulou, R. Vicente, A. Escuer, S. Perlepes, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, 2885.
- 7) J. Long, Chemistry of Nanostructured Materials, 2003, 291-315.
- 8) H. Zhao, K. Saatch, O. HÄafeli, J. Magn. Magn. Mater., 2009, 321, 1356-1363,.
- 9) L. Bogani, W. Wernsdorfer, Nanostruct. Mater. 2008, 7, 179-186.
- 10) W. Wernsdorfer, Nature Nanotechnology, 2009, 4, 145-146.
- 11) D.Gatteschi, R. Sessoli, Angew., Chem., 2003, 42, 268-297.
- 12) N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. Brechin, A. Yamaguchi, E. Rumberger, S. Aubin. M. Sun, G. Aromi, Liq. Cryst., 2002, 376, 301-313.
- 13) R. Sessoli, H. Tsai., R. Schake, S. Wang, B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 1804–1816.
- 14) W. Ashcroft, D. Mermin, Solid State Phys., 1976, 31-33
- 15) G. Christou, D. Gatteschi, D. Hendrickson, R. Sessoli, MRS Bulletin, 2000, 25, 66-71.
- 16) T. Lioni, F. Ballou, R. Gatteschi, D. Sessoli, R. Barbara, B. Nature, 1996, 383, 145.
- 17) a) D. Gatteschi, R. Sessoli, 1996, 484, 411-430 b) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, A. Novak, Nature, 1993, 365, 141-143.
- 18) D. Gatteschi, J. Alloys Compd., 2001, 317-318, 8-12.
- 19) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 12837-12844.
- 20) L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi, J. Mater.Chem., 2008, 18, 4750–4758.
- 21) H. Miyasaka, M. Julve, M. Yamashita, R. Clérac, Inorg. Chem., 2009, 48, 3420–3437.

- 22) A. Vindigni, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, 361, 3731–3739.
- 23) H. Sun, Z. Wang, M. Gao, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, 254, 1081–1100.
- 24) A. Cornia, A. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Pennino, V. Renzi, L. Gurevich, H. Zant, *Angew. Chem.*, 203, 42, 1645.
- 25) L. Bogani, L. Cavigli, M. Gurioli, R. Novak, M. Mannini, A. Caneschi, F. Pineider, R. Sessoli, M. Clemente-Leon, E. Coronado, A. Cornia, D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 3906.
- 26) L. Bogani, A. Vindigni, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 4750–4758. a) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini and M. A. Novak, *Angew. Chem.*, 2001, 40, 1760. b) i) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12837. ii) L. M. Toma, L. D. Toma, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, J. Sletten, J. Cano, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 2176. c) R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.*, 2003, 42, 1483. d) T. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 13976. e) L. Bogani, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem.*, 2005, 44, 5817. f) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3090. g) T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10150.
- 27) (a) T. Liu, D. Fu, S. Gao, Y. Zhang, H. Sun, G. Su, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2003, 13976. (b) H. Sun, Z. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 1757. (c) Y. Zheng, M. Tong, W. Zhang, X. Chen, *Angew. Chem.*, 2006, 45, 6310. (d) N. Shaikh, A. Panja, S. Goswami, P. Banerjee, P. Vojtisek, Y. Zhang, G. Su, S. Gao, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 849. (e) R. Lescouezec, J. Vaissermann, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, R. Carrasco, M. Julve, M. Verdaguer, Y. Dromzee, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.*, 2003, 42, 1483. (f) S. Wang, J. Zuo, S. Gao, Y. Song, H. Zhou, Y. Zhang, X. You, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 8900. (g) H. Wen, C. Wang, Y. Song, S. Gao, J. Zuo, X. You, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 8942. (h) E. Coronado, J. Galan-Mascaros, C. Martv-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14987. (i) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M.



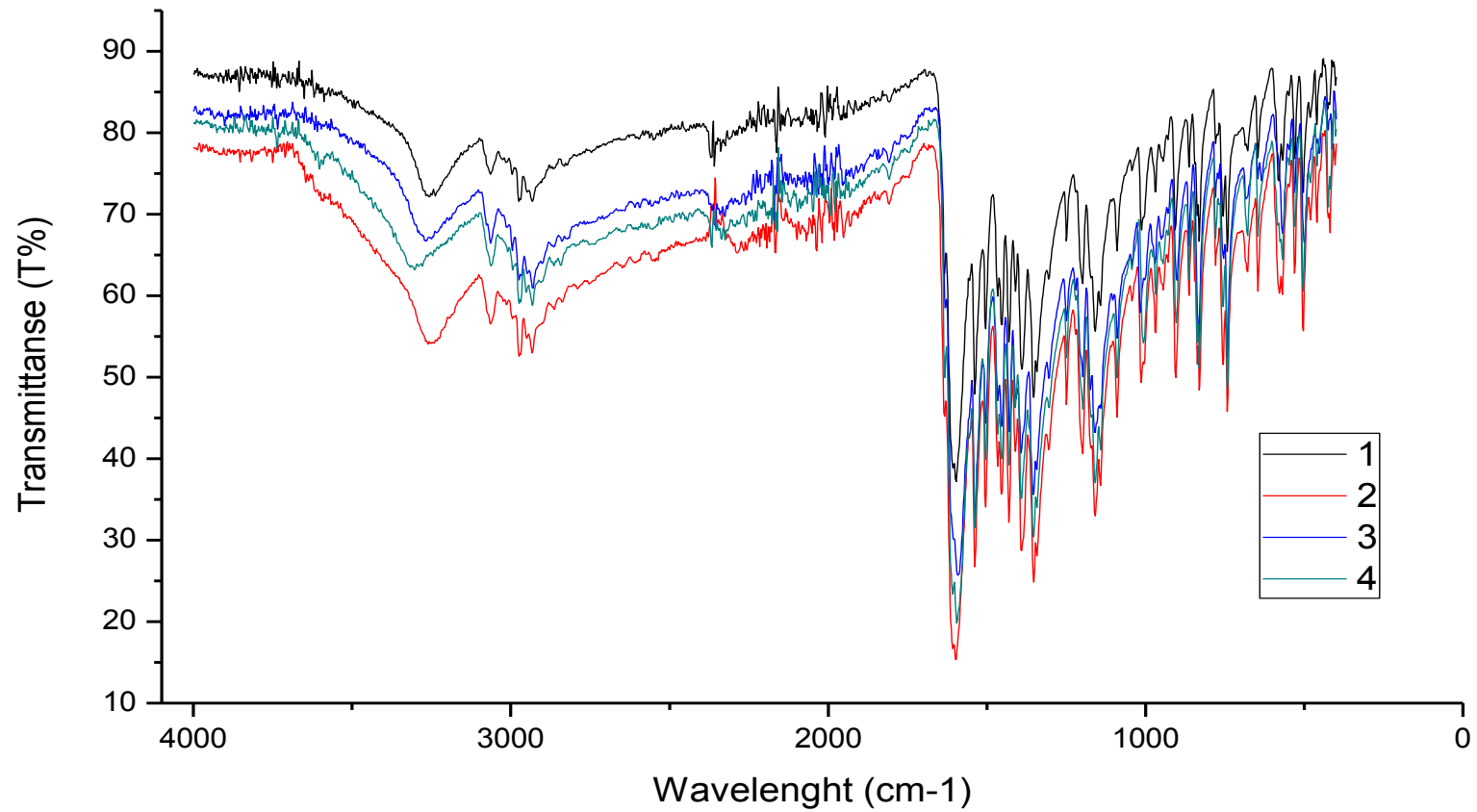
- Yamashita, C. Coulon, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3090. (j) J. Guo, X. Wang, B. Wang, S. Gao, L. Szeto, W. Wong, W. Wong, T. Lau, *Chem. Eur. J.*, 2010, 46, 4484–4486. (k) R. Clerac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 12837. (l) T. Stamatatos, K. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 807. (m) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. Pini, M. Novak, *Angew. Chem.*, 2001, 40, 1760. (n) H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clerac, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7028. (o) E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, F.S. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1597. (p) E. Pardo, R. Ruiz-Garcia, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. Novak, F. Delgado, C. Ruiz-Perez, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 2054. (q) S. Choi, H. Kwak, J. Yoon, H. Kim, E. Koh, C. Hong, *Inorg. Chem.* 47, 2008, 10214. (r) T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Kaneko, S. Takaishi, T. Ito, M. Yamashita, A. Igashira-Kamiyama, H. Nojiri, Y. Ono, N. Kojima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10150. (s) H. Tanaka, T. Kajiwara, Y. Kaneko, S. Takaishi, M. Yamashita, *Polyhedron*, 2007, 26, 2105. (t) X. Li, X. Wang, S. Gao, R. Cao, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 1508. (u) S. Hu, L. Yun, Y. Zheng, Y. Lan, A. Powell, M. Tong, *Dalton Trans.* 2009, 11, 1897. (v) Z. Sun, A. Prosvirin, H. Zhao, J. Mao, K. Dunbar, *J. Appl. Phys.*, 2005, 97, 10B305.
- 28) G. Ballester, E. Coronado, C. Gime Ânez-Saiz, F. Romero, *Angew. Chem.* 2001, 4, 40.
- 29) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdaguer, *Angew. Chem.*, 2012, 51, 1 – 6.
- 30) X. Liu, O. Roubeau, R. Clerac, *C. Chimie*, 2008, 11, 1182-1191.
- 31) H. Zhou, J. Wang, H. Wang, Y. Xu, X. Song, Y. Song, X. You, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 6868–6877.
- 32) S. Decurtins, H. Schmalle, H. Oswald, *Inorg. Chim. Acta*, 1994, 216, 65-73.
- 32) X. Shen, Q. Zhang, H. Zhou, H. Zhou, A. Yuan, *New J. Chem.*, 2012, 36, 1180 – 1186.
- 33) H. Kou, J. Tao, O. Sato, *Dalton Trans.*, 2008, 28, 3652–3654.
- 34) X. Chen, B. Zhao, P. Cheng, B. Ding, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3, 562-569.
- 35) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. Chamoreau, Br. Dkhil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, M. Verdaguer, *Angew. Chem.*, 51, 2012, 1 – 6.

- 36) X. Chen, B. Zhao, P. Cheng, B. Ding, D. Liao, S. Yan, Z. Jiang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3, 562-569.
- 37) H. Oshio, H. Okamoto, T. Kikuchi, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 3201-3203.
- 38) H. Kou, S. Gao, O. Bai, Z. Wang, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 6287-6294.
- 39) J. Qu, W. Gu, L. Zhang, X. Liu, D. Liao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 971-974.
- 40) R. Karmakar, C. Choudhury, V. Gramlich, S. Mitra, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 3785-3788.
- 41) C. Liu, S. Gao, H. Kou, D. Zhang, H. Sun, D. Zhu, *Crystal Growth & Design*, 2006, 6, 1.
- 42) A. K. Powell, *Angew.*, 2010, 49, 7583.
- 43) H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Clerac, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 3942-3954.
- 44) a) L. Toma, L. Toma, R. Lescouezec, D. Armentano, G. Munno, M. Andruh, J. Cano, F. Lloreta, M. Julve, *Dalton Trans*, 2005, 42, 1357-1364. b) H. Zhou, J. Wang, H. Wang, Y. Xu, X. Song, Y. Song, X. You, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 6868-6877. c) L. Toma, R. Lescouezec, J. Vaissermann, P. Herson, V. Marvaud, F. Lloreta, M. Julve, *New J. Chem.*, 2005, 29, 210-219. d) H. Choi, J. Sokol, J. Long, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 1606-1608. e) Min-Xia Yao, Qi. Zheng, Xu-Min Cai, Yi-Zhi Li, Y. Song, Jing-Lin Zuo, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 2140-2149.
- 45) a) M. Maah, C. Abdullah, S. Gan, A. Jelani, S. Weng, *Acta. Cryst.*, 2008, E64, m1310. b) T. Fujihara, J. Aonahata, S. Kumakura, A. Nagasawa, K. Murakami, T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3779-3784.
- 46) a) I. Brown, *Acta. Cryst.*, 1985, B41, 244-247, b) H. Thorp, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1585-1588. c) S. Urusov, *Acta. Cryst.*, 1995, B51, 641-649. d) M. O'Keeffe, *Acta Cryst.* 1991, B47, 192-197.
- 47) A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, N. Sangregorio, C. Sessoli, R. Venture, G. Vindigni, A. Rettori, A. Pini, M. Novak, *Angew. Chem.*, 2001, 40, 1760.
- 48) a) J. Guo, X. Wang, B. Wang, G. Xu, S. Gao, L. Szeto, W. Wong, W. Wong T. Lau, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 3524. b) D. Visinescu, A. Madalan, M. Andruh, C. Duhayon, J. Sutter, L. Ungur, W. Heuvel, L. F. Chibotaru, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 11808.
- 49) a) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, 2006, 122, 1-67. b) K. Cole, R. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 341. c) S. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J.

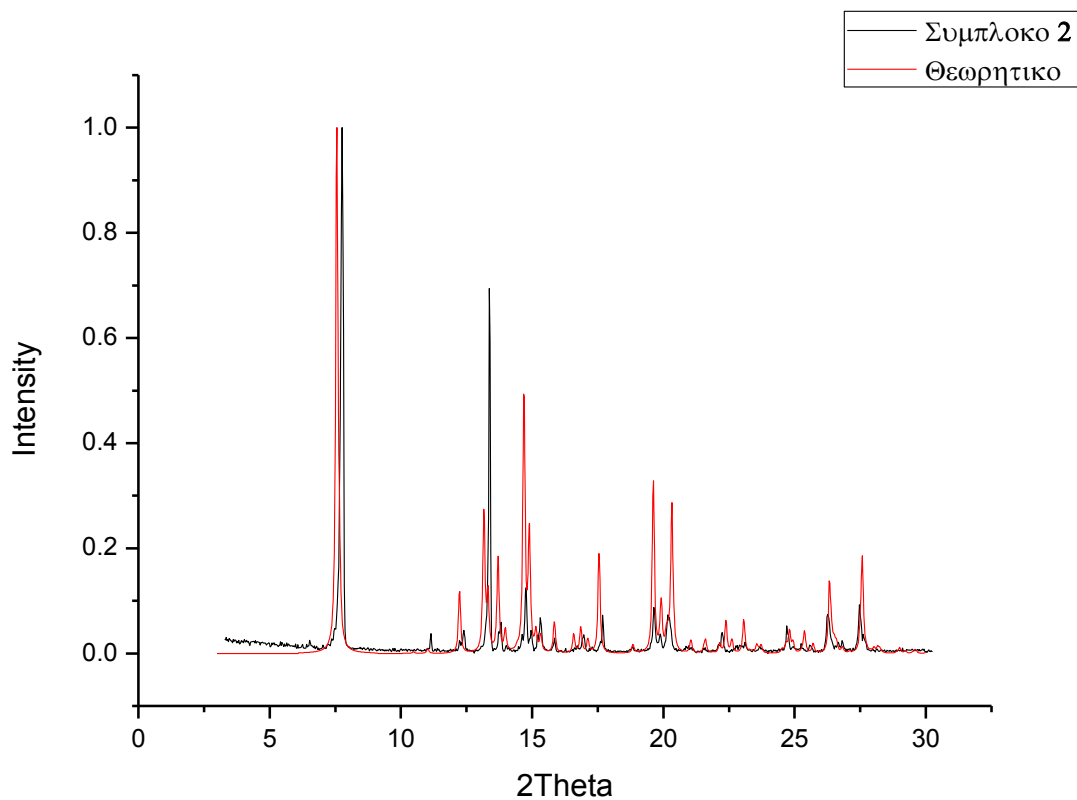
Krzysteck, K. Folting, L. Brunel, A. Rheingold, G. Christou, D. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 5329.

## Z. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Συγκεντρωτικό FT-IR φάσμα των συμπλόκων **1-4**



Συγκριτικό διάγραμμα PXRD του συμπλόκου **2** με το θεωρητικό διάγραμμα του συμπλόκου **1**.



**Πίνακας 6:** Αναλογίες % των μεταλλικών ιόντων στα πολυμερή **1-4** από ανάλυση EDS.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Atomic %</b>	<b>Cr:68.37</b>	<b>Cr:65.08</b>	<b>Cr:67.04</b>	<b>Cr:64.87</b>
	<b>Mn:31.63</b>	<b>Fe:34.92</b>	<b>Co:32.96</b>	<b>Ni:35.13</b>