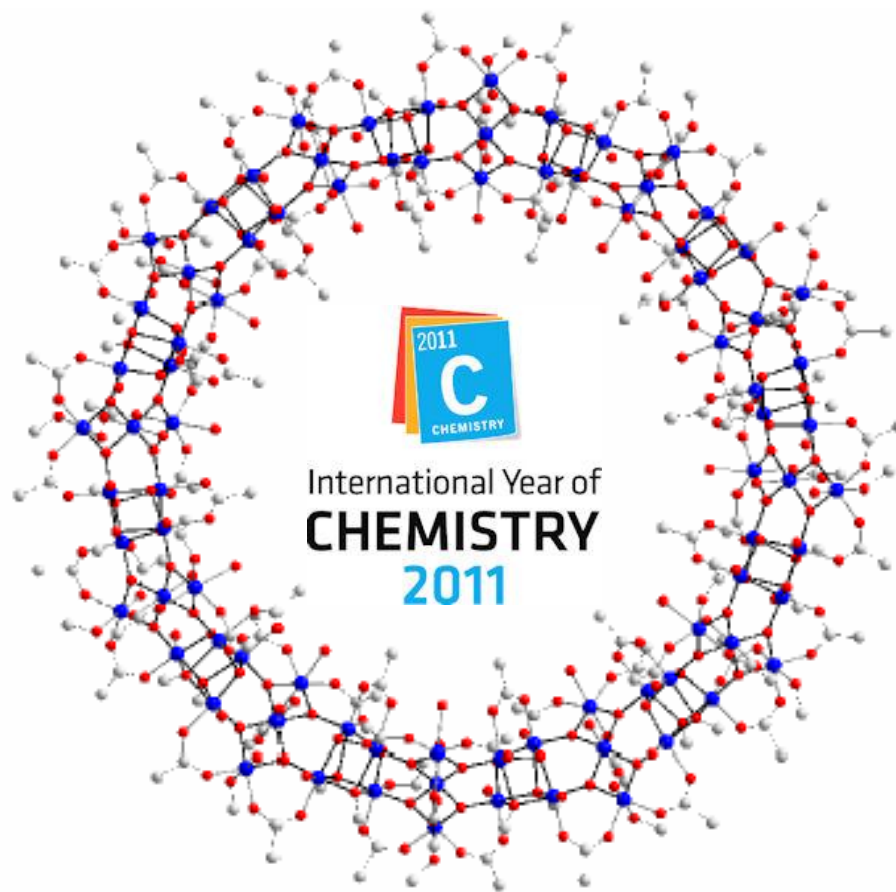




ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ  
ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΑΘΗΝΩΝ

# Πολυπυρηνικές Μεταλλικές Πλειάδες Σύνθεση και Ιδιότητες

Ανδρέας Κωστόπουλος

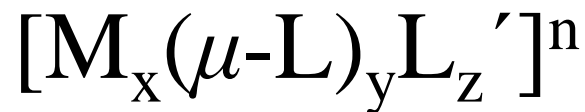


Αθήνα 2011



## Μεταλλικές Πλειάδες

Αποτελούν αντικείμενο έρευνας σε πεδία όπως:  
Βιοανόργανη Χημεία, Μαγνητοχημεία, Επιστήμες Υλικών κ.α.



M = μεταλλικό ιόν

$\mu$ -L = υποκαταστάτης-γέφυρα

L = τερματικός μονοδοντικός ή χηλικός υποκαταστάτης

x = ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 3

y, z = ακέραιοι θετικοί αριθμοί και n = αρνητικός ή θετικός ακέραιος αριθμός ή μηδέν

Τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται μεταξύ τους με υποκαταστάτες-γέφυρες χωρίς τη μεσολάβηση δεσμών μετάλλου-μετάλλου.

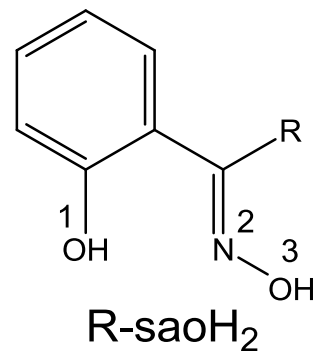


## Γεφυρωτικοί υποκαταστάτες

Μπορούν να γεφυρώσουν τουλάχιστον δύο μεταλλικά ιόντα. Πρέπει να περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων. Χωρίζονται σε:

- Μονοατομικούς (π.χ.  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $X^-$ )
- Πολυατομικούς (π.χ.  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $NO_2^-$ )
- Πολυτοπικούς (με ένα ή περισσότερα κέντρα σύμπλεξης)

π.χ. Σαλικυλοαλδοαξίμες ( $R\text{-saoH}_2$ )





## Συνθετικές Πορείες και Στρατηγικές

Διάφορες ερευνητικές ομάδες (*Brechin, Christou, Decurtins, Escuer και Vicente, Gatteschi, Hendrickson, Julve, Thompson, Verdaguer κ.α.*) έχουν αναπτύξει θαυμάσιες συνθετικές πορείες για τη σύνθεση μεταλλικών πλειάδων.

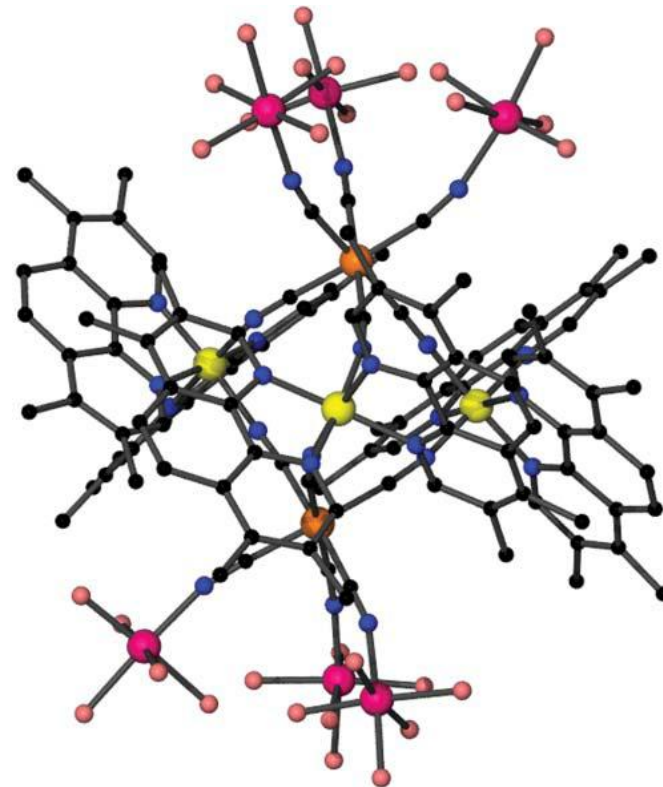
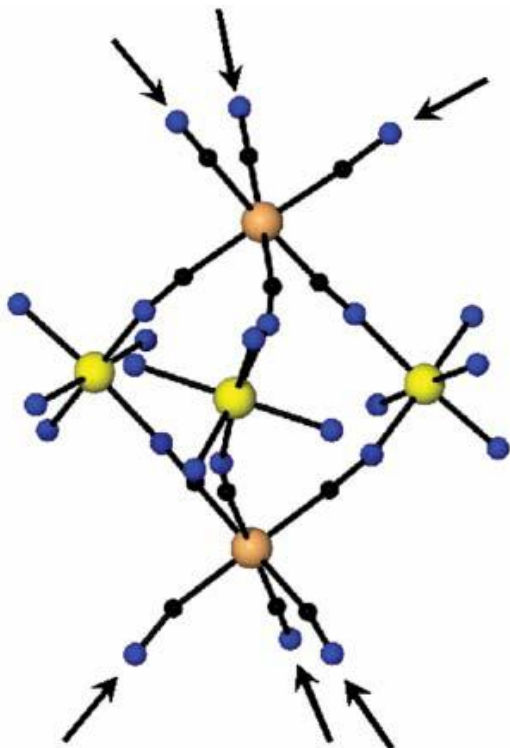
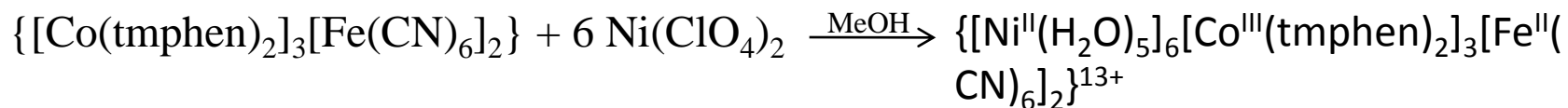
Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε *συνθετικές στρατηγικές* που συνήθως οδηγούν στην απομόνωση μεταλλικών πλειάδων:

- Συσσωμάτωση μικρότερων υπομονάδων
- Χρησιμοποίηση συμπλόκων ως υποκαταστατών
- Χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών



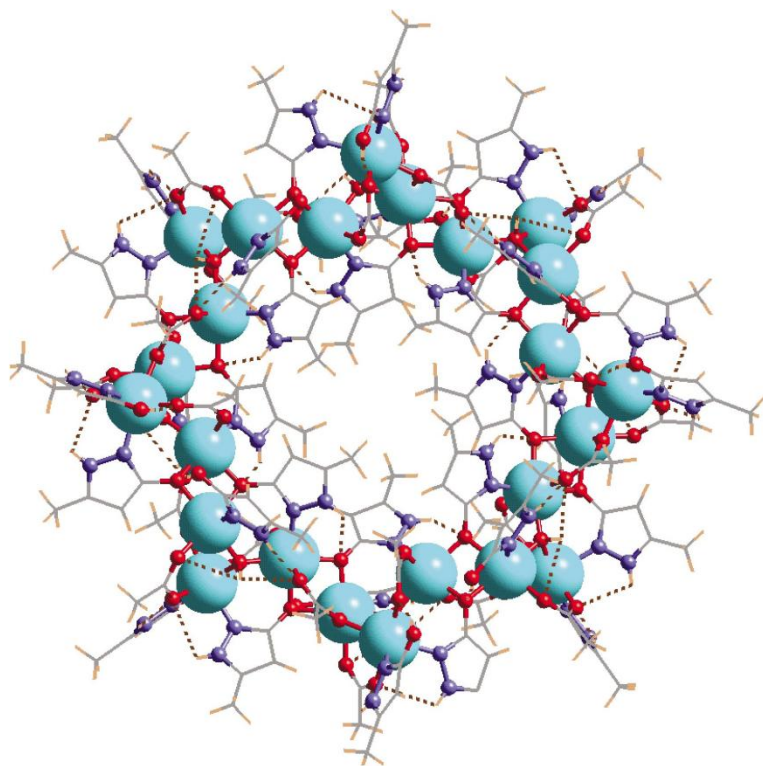
# Πολυπυρηνικές Μεταλλικές Πλειάδες: Σύνθεση και Ιδιότητες

Χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών

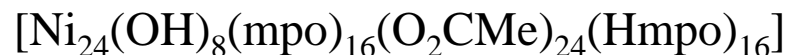




## Προβλεψιμότητα δομής



Ο ορθολογικός σχεδιασμός  
περιορίζεται από την φαντασία  
του συνθετικού χημικού!



Winpenny R. E. P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 1

**Μια διαφορετική προσέγγιση: «*serendipitous assembly*» (Winpenny)**

*serendipity*: η τάση για σημαντικές ανακαλύψεις που γίνονται είτε τυχαία είτε ψάχνοντας για κάτι τελείως διαφορετικό από αυτό που τελικά ανακαλύπτεται



## Σύνθεση

- Ανάμιξη κατάλληλων γεφυρωτικών και τερματικών υποκαταστατών με άλατα μετάλλων. Η απομόνωση των μεταλλικών πλειάδων είναι εφικτή λόγω της μεγάλης θερμοδυναμικής τους σταθερότητας.
- Παράγοντες που επηρεάζουν το τελικό προϊόν και διερευνούνται σε μια συνθετική μέθοδο:  
αναλογία μετάλλου/υποκαταστάτη, θερμοκρασία, πίεση, pH, διαλύτης, συγκεντρώσεις αντιδρώντων, αντισταθμιστικά ιόντα

**Βασικό μειονέκτημα:** έλλειψη συνθετικού ελέγχου, ειδικότερα στα πρώτα στάδια της μελέτης

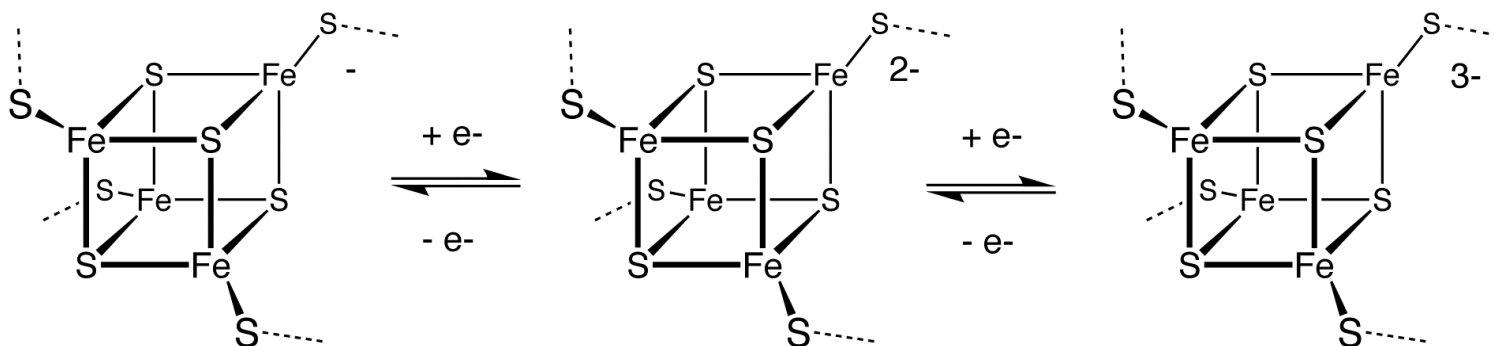
**Πλεονέκτημα:** μεγάλος αριθμός πλειάδων που μπορούν να απομονωθούν από ένα δεδομένο σύστημα αντίδρασης



## Βιοανόργανη Χημεία

- Μεταλλικές πλειάδες υπάρχουν σε πρωτεΐνες με συγκεκριμένο ρόλο και στα ενεργά κέντρα αρκετών ενζύμων.
- Δημιουργείται η ανάγκη σύνθεσης αναλόγων του ενεργού τους κέντρου.

π.χ. φερρεδοξίνες

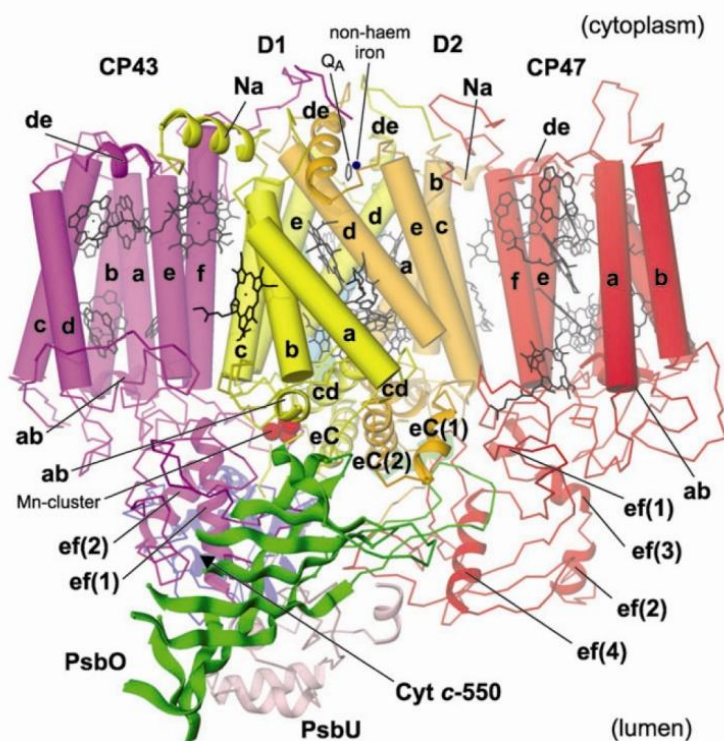


*Οξειδοαναγωγικό σχήμα συστήματος αναερόβιας μεταφοράς  $e^-$  σε βακτήρια*





## Φωτοσύστημα II (PS II)



Δομή του μονομερούς του Φωτοσυστήματος II

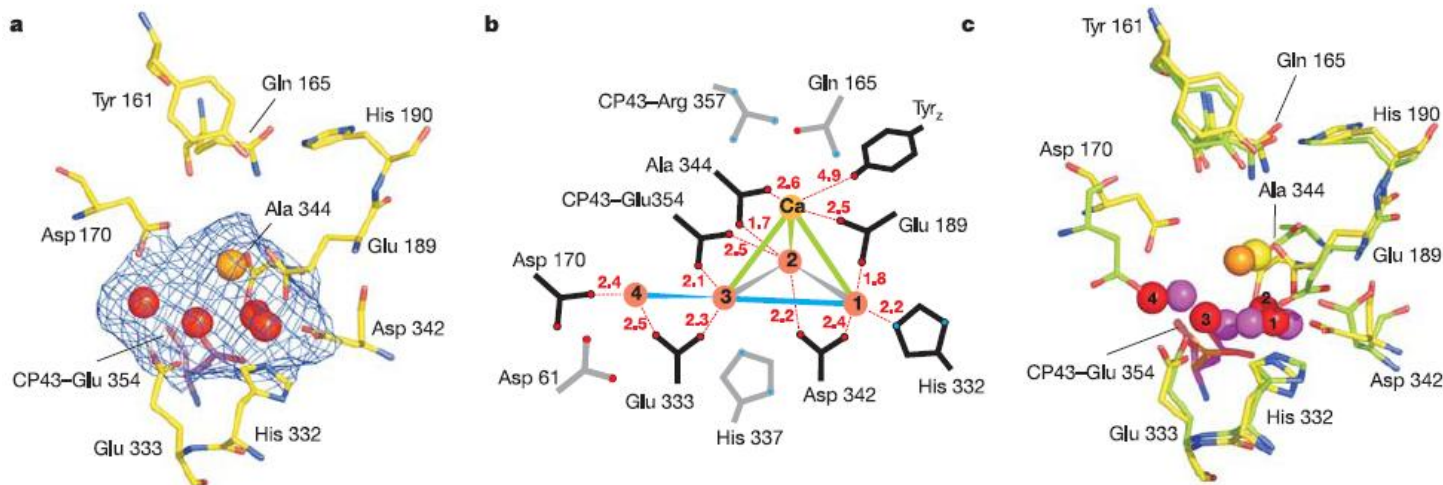
- Βρίσκεται στους χλωροπλάστες των ανώτερων φυτών, των κυανοβακτηρίων και των πράσινων φυκιών.
- Το «Κέντρο Παραγωγής Οξυγόνου» (Oxygen Evolving Center, OEC) καταλύει φωτοχημικά την οξείδωση του νερού προς μοριακό οξυγόνο με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας υπό τη μορφή ATP και αναγωγικό δυναμικό υπό τη μορφή ανηγμένης φερρεδοξίνης που θα χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του CO<sub>2</sub>.

Περιέχει ένα πενταπυρηνικό ετεροπυρηνικό σύμπλοκο Mn - Ca.



## Φωτοσύστημα II (PS II)

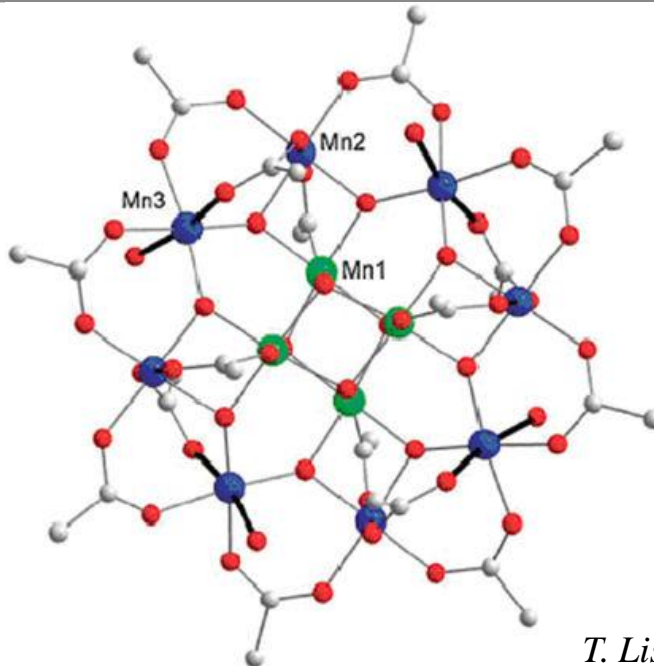
- Αποτελεί πεδίο δράσης για πολλές τεχνικές χαρακτηρισμού (περίθλαση ακτίνων-X, EPR, XAS, EXAFS,  $^{55}\text{Mn}$ -NMR, INS, κβαντοχημικές μελέτες, ηλεκτροχημικές μελέτες)



3.0 Å ανάλυση δομής του PS II από το βακτήριο *Thermosynechococcus elongatus* (Loll et al., *Nature*, 438, 1040, 2005)



## Μοριακός Μαγνητισμός



*T. Lis, Acta Crystallogr. 1980, B36, 2042*

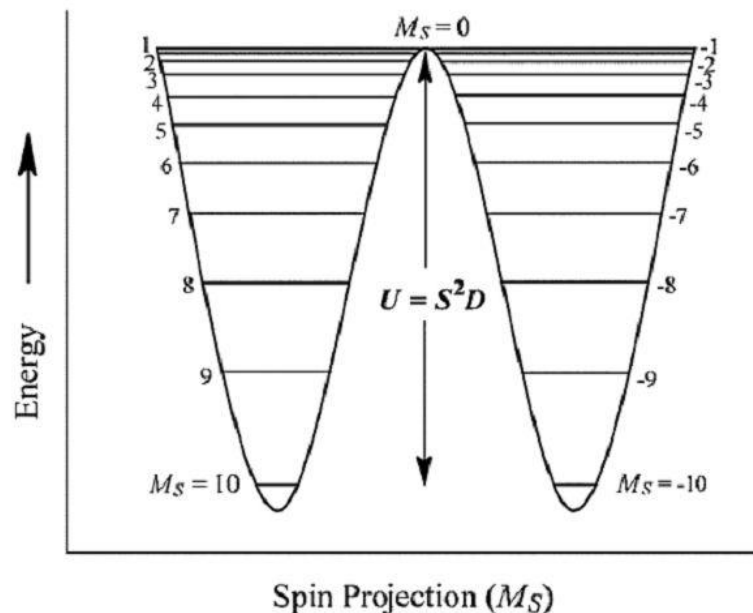
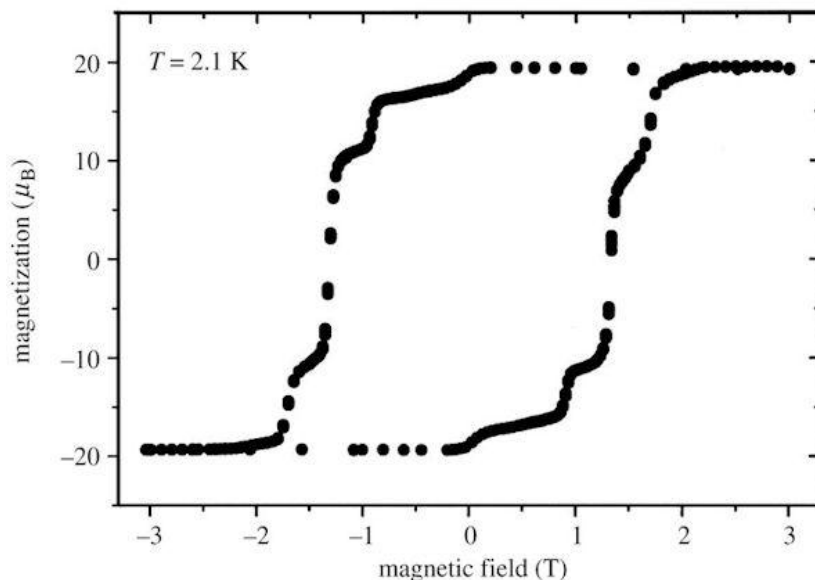


$$S = 10 \text{ και } D = -0.50 \text{ cm}^{-1}$$



## Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (single-molecule magnets, SMMs)

Η διατήρηση της μαγνήτισής τους είναι μια καθαρά μοριακή ιδιότητα.



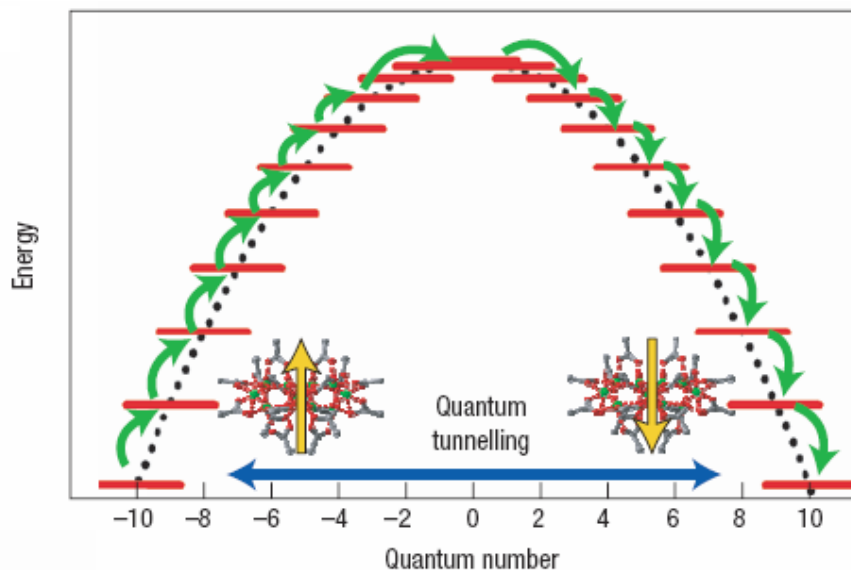
Αργή χαλάρωση της μαγνήτισης, με την αναστροφή της μαγνήτισης να εξαρτάται από κβαντομηχανικά φαινόμενα, δίνοντας χαρακτηριστικό, βαθμωτό βρόγχο υστέρησης (όπως αυτόν των κλασικών μαγνητών).



## Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (single-molecule magnets, SMMs)

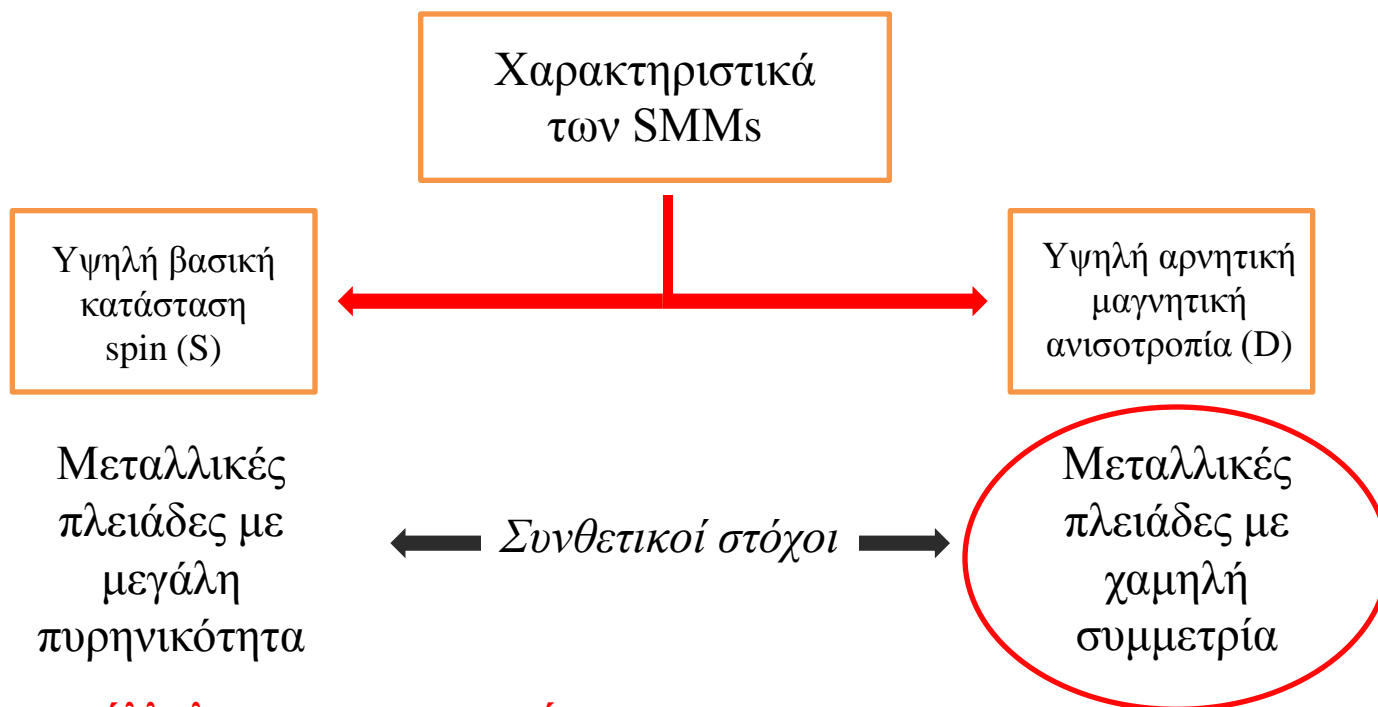
Πολλαπλή σταθερότητα συστήματος SMM.

- Άριστοι υποψήφιοι για:
- αποθήκευση πληροφορίας, πρώτη ύλη ως κβαντικό bit (qubit) σε κβαντικούς υπολογιστές
  - χρήση σε νανοσυσκευές αξιοποιώντας τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες (molecular spintronics).





## Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου (single-molecule magnets, SMMs)



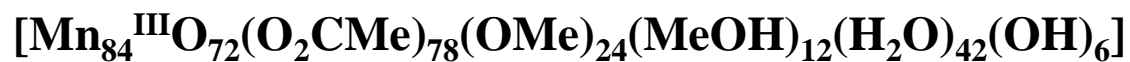
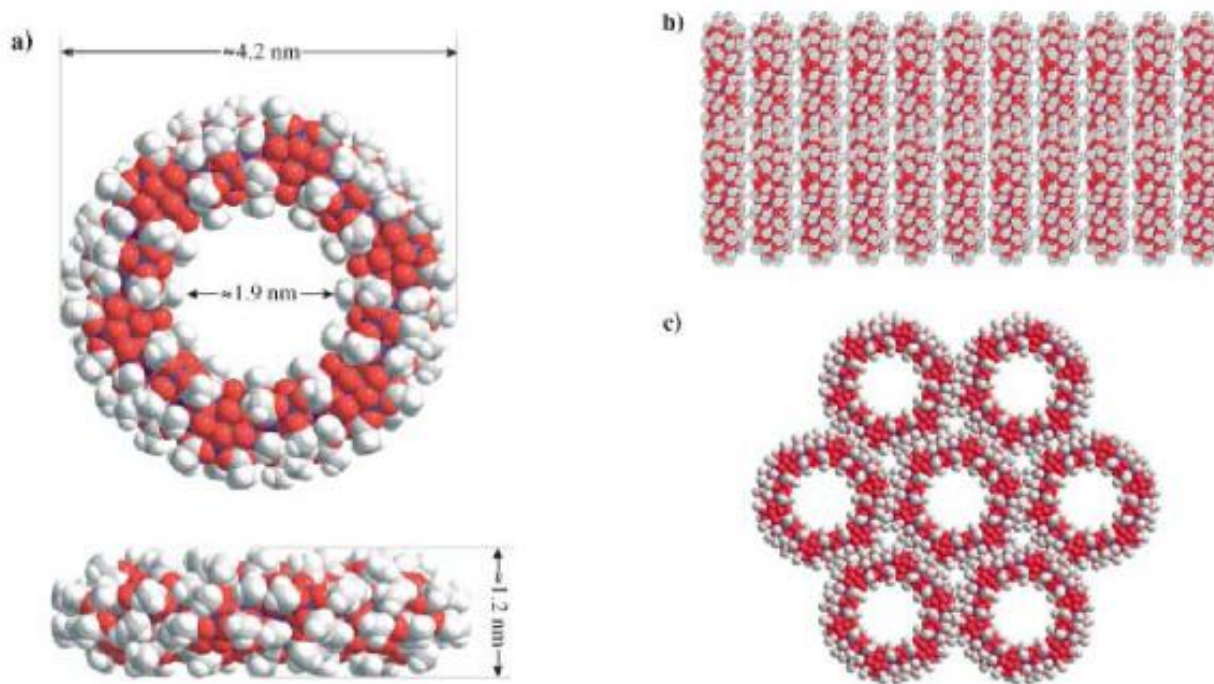
**Χρήση κατάλληλων υποκαταστατών και σιδηρομαγνητική σύζευξη των μεταλλικών κέντρων.**

**Δύσκολα προβλέψιμο!**  
**Εξάρτηση της μαγνητικής ανισοτροπίας από:**

- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Ανισοτροπία μοναδικού ιόντος



# Πολυπυρηνικές Μεταλλικές Πλειάδες: Σύνθεση και Ιδιότητες

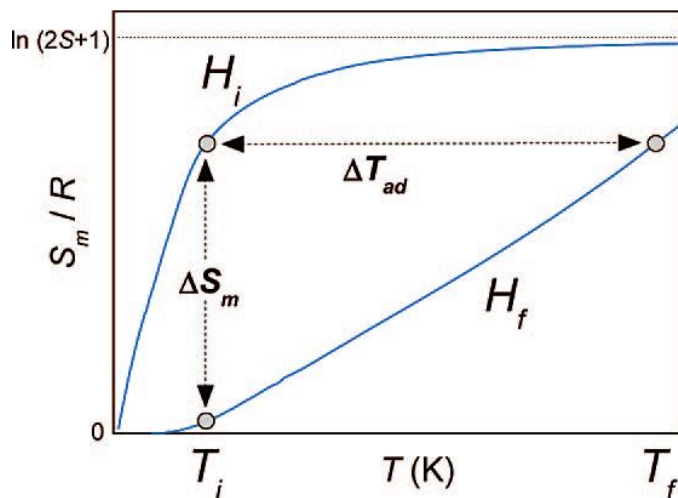


*Όρια nano-micro  $\Rightarrow$  τα κβαντικά φαινόμενα δεν είναι τόσο ισχυρά*



## Μοριακοί καταψύκτες (Molecular Refrigerants)

Μεταλλικές πλειάδες που διαθέτουν υψηλού spin βασική κατάσταση και χαρακτηρίζονται από μαγνητική ισοτροπία εμφανίζουν μαγνητοθερμικές ιδιότητες (Magneto Caloric Effect, MCE).



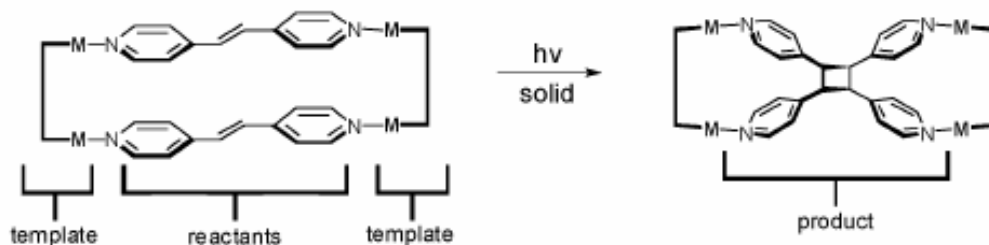
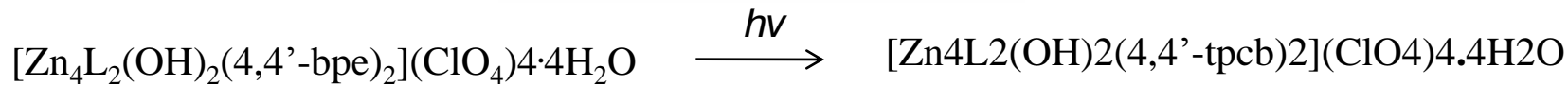
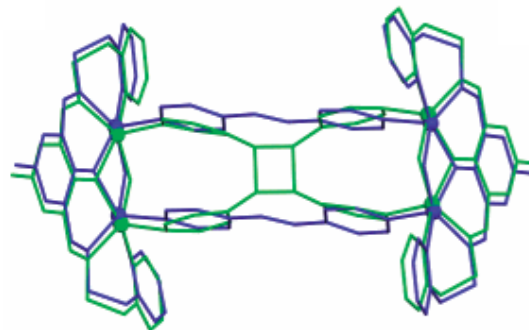
Επίτευξη κρυογενικών θερμοκρασιών ευκολότερη και οικονομικότερη σε ανάλογες εφαρμογές (πχ. θερμοκρασία υγρού He ~ 3 K).





## Φωτοχημικά ενεργές μεταλλικές πλειάδες

Μετατροπή μονοκρυστάλλου σε μονοκρύσταλλο (SCSC) με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία.



Πιθανή εφαρμογή σε συστήματα αποθήκευσης πληροφοριών υψηλής πυκνότητας.



## Επίλογος

Η έντονη ερευνητική δραστηριότητα στην χημεία των μεταλλικών πλειάδων έχει διαμορφώσει ένα νέο πεδίο, με σημεία τομής από πολλούς διαφορετικούς κλάδους της Επιστήμης, τομέων της χημείας ή/και της φυσικής και της βιολογίας.

Στόχος είναι η διερεύνηση της σύνθεσης τέτοιων ενώσεων και η ανάλυση των μαγνητικών, οπτικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους.

*Μέχρι η “καλή μας serendipity”  
να μας οδηγήσει στην ανακάλυψη  
νέων ιδιοτήτων!*

