

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μη πολυμερείς ενώσεις με περισσότερα από δύο μεταλλικά ιόντα που συνδέονται μεταξύ τους με υποκαταστάτες-γέφυρες χωρίς τη μεσολάβηση δεσμών μετάλλου-μετάλλου

	IA	IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
Περίοδος								VIII B										
2																		
3			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB			IB	IIB							
4			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn						
5			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd						
6			La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
7			Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	(110)	(111)	(112)						

\*Λανθανίδια

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*\*Ακτινίδια

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Μεταβατικά στοιχεία

Εσωτερικά μεταβατικά στοιχεία  
(λανθανίδια και ακτινίδια)

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



**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

**n** = αρνητικός ή θετικός ακέραιος  
αριθμός ή μηδέν

- **Βιοανόργανη Χημεία**

*Δομή και δραστικότητα των  
μεταλλικών πλειάδων ενεργών  
κέντρων των μεταλλοβιομορίων*

- **Χημεία των Υλικών**

*Μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές  
ιδιότητες*

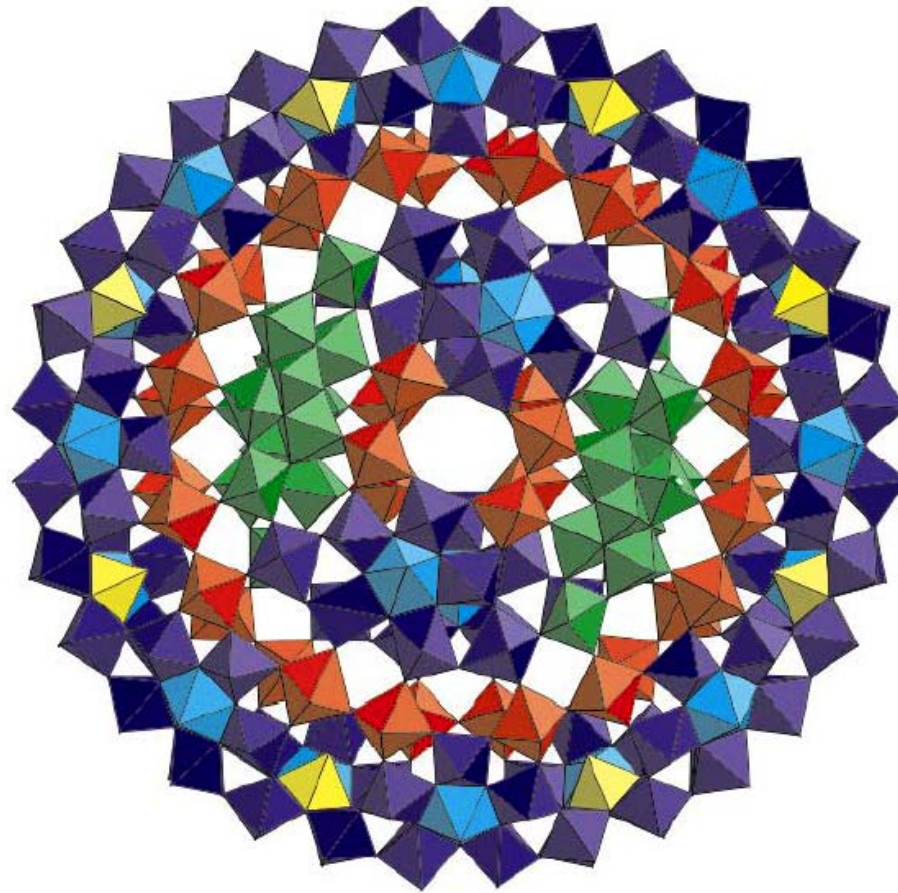
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες  
ενδιάμεσες οξειδωτικές βαθμίδες  
υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							+1	+1	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

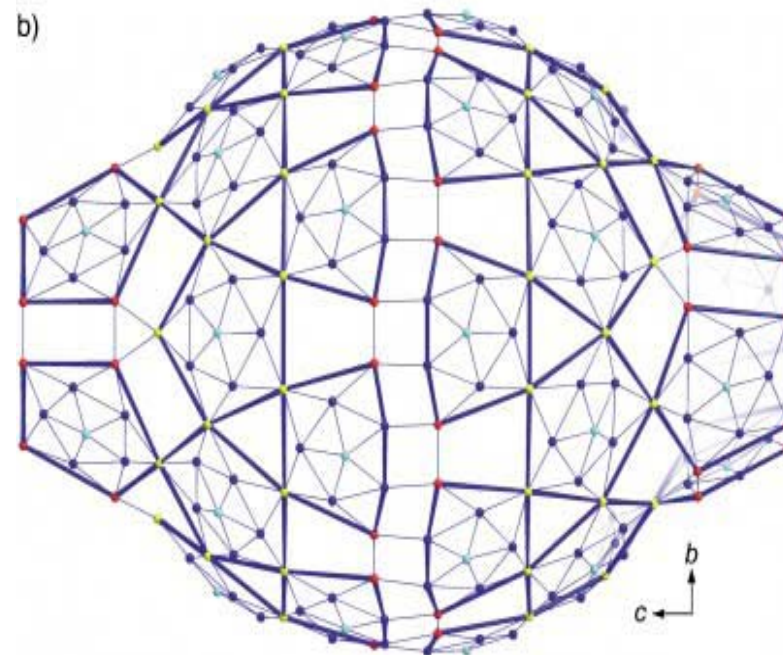
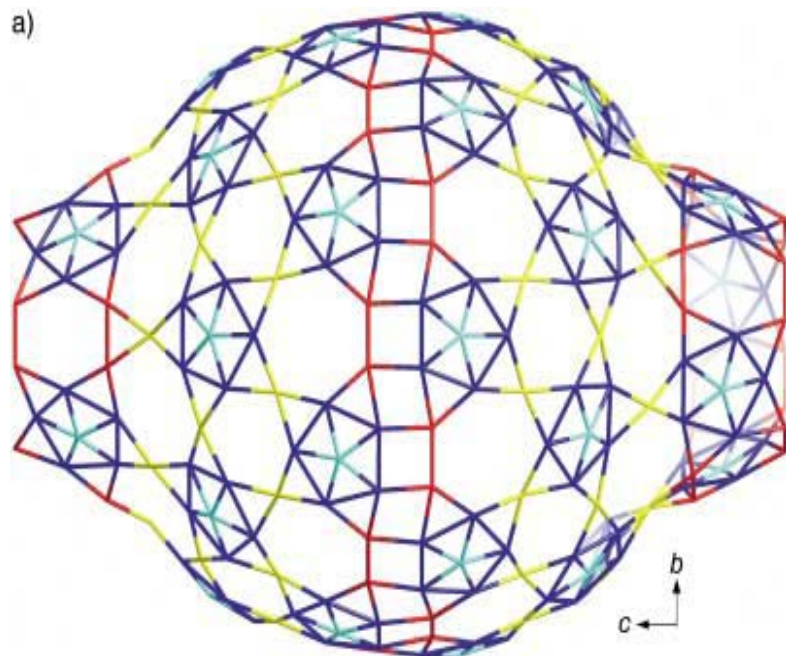
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **υψηλές** οξειδωτικές βαθμίδες



(Mo<sup>IV/V</sup>)<sub>248</sub>

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

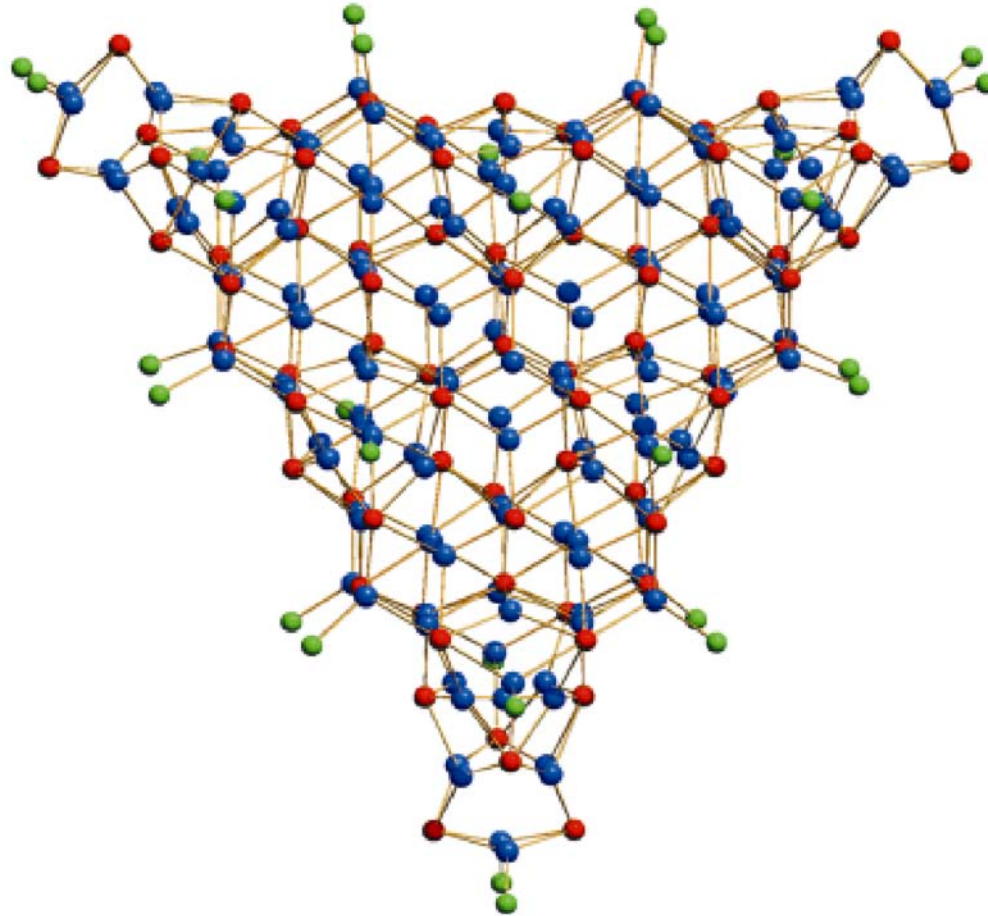
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **υψηλές** οξειδωτικές βαθμίδες



112Mo<sup>V</sup> και 256Mo<sup>VI</sup>

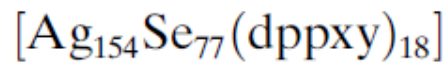
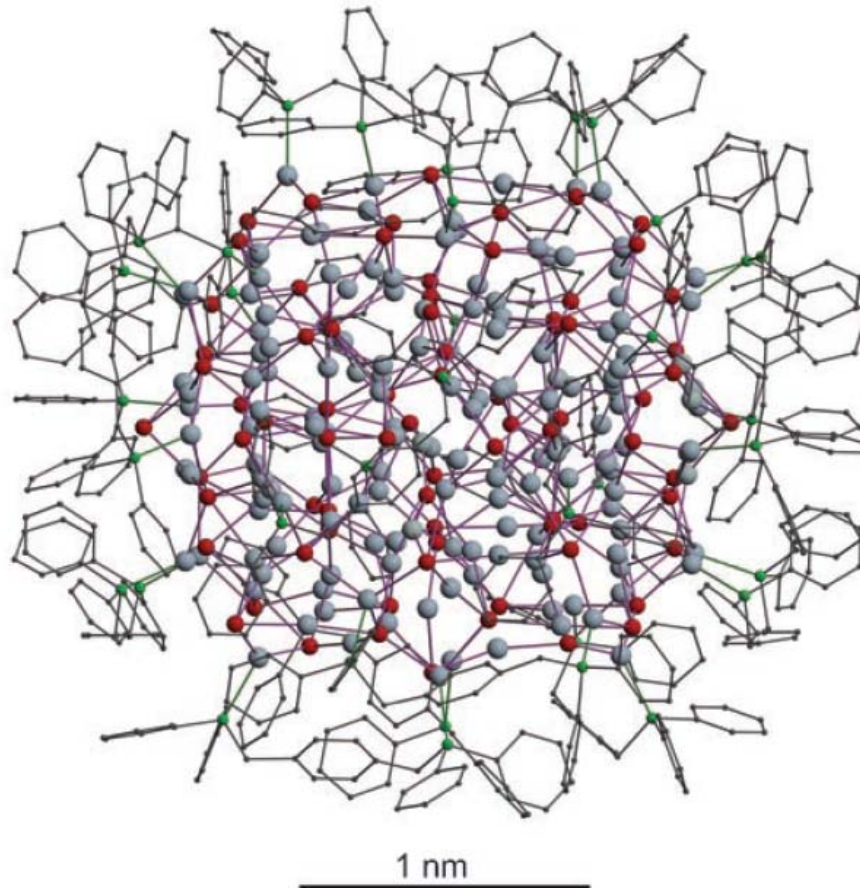
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες



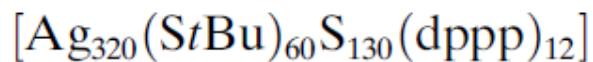
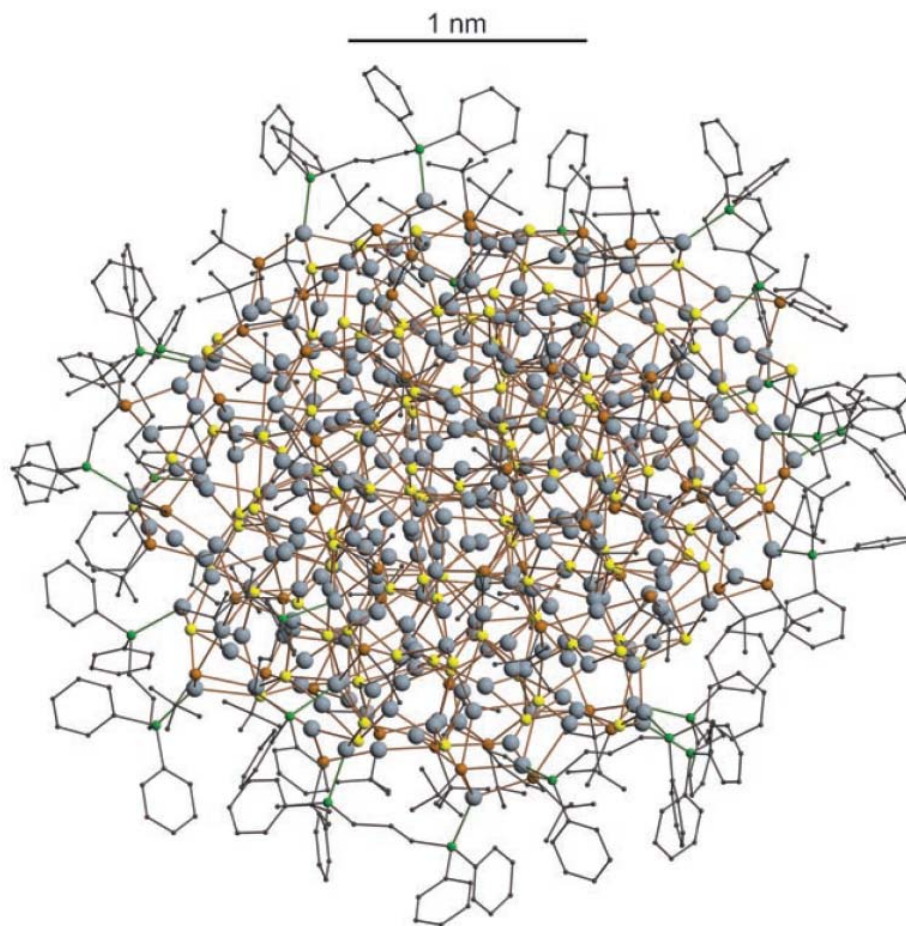
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

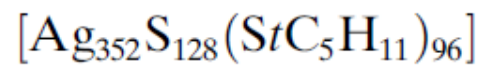
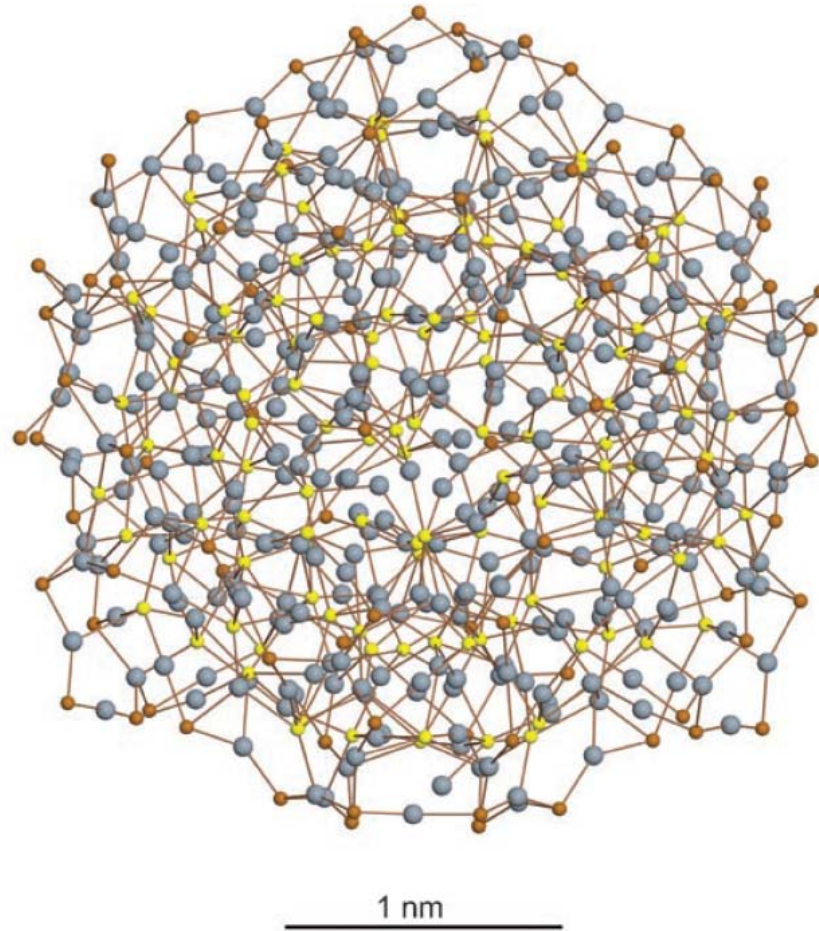
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες





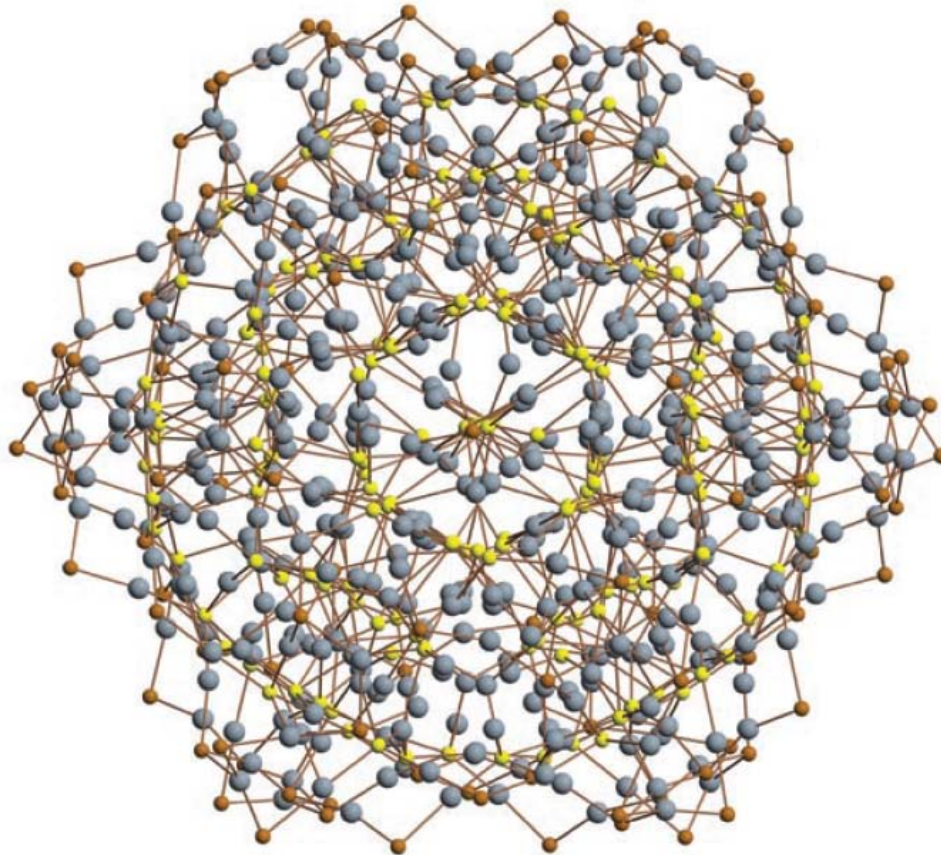
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες

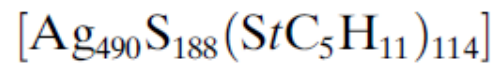


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες

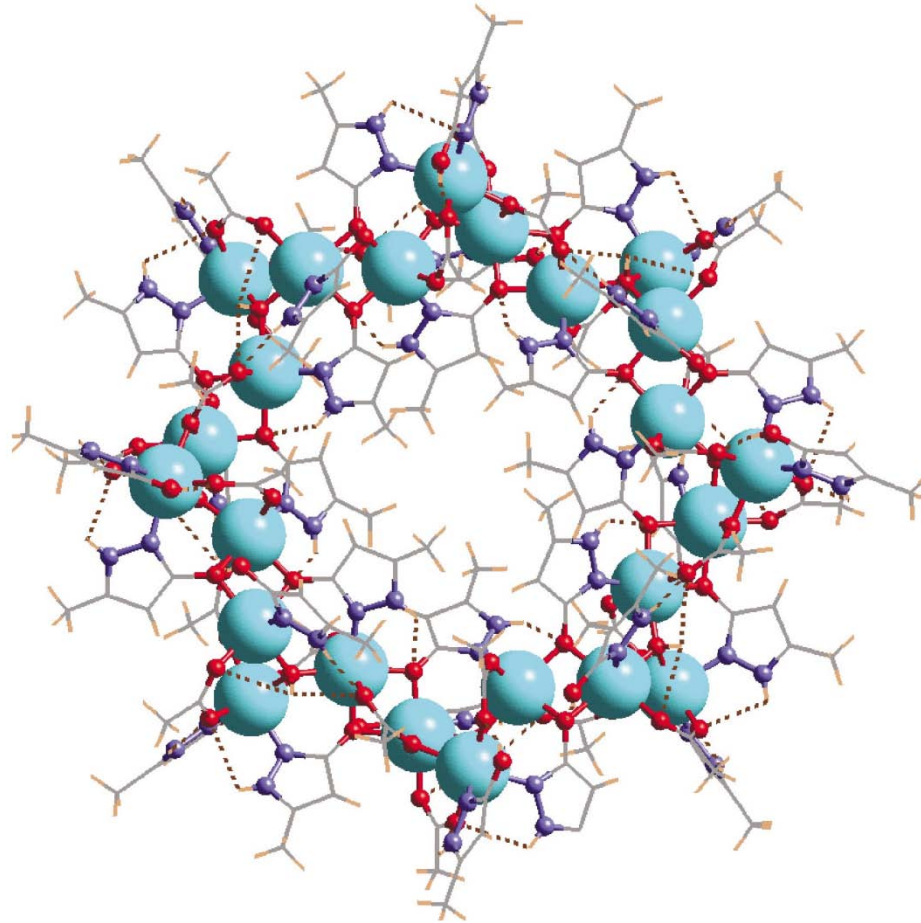


1 nm



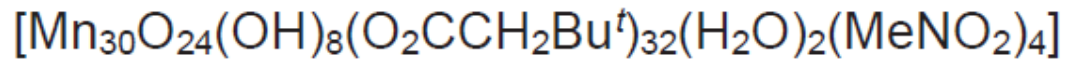
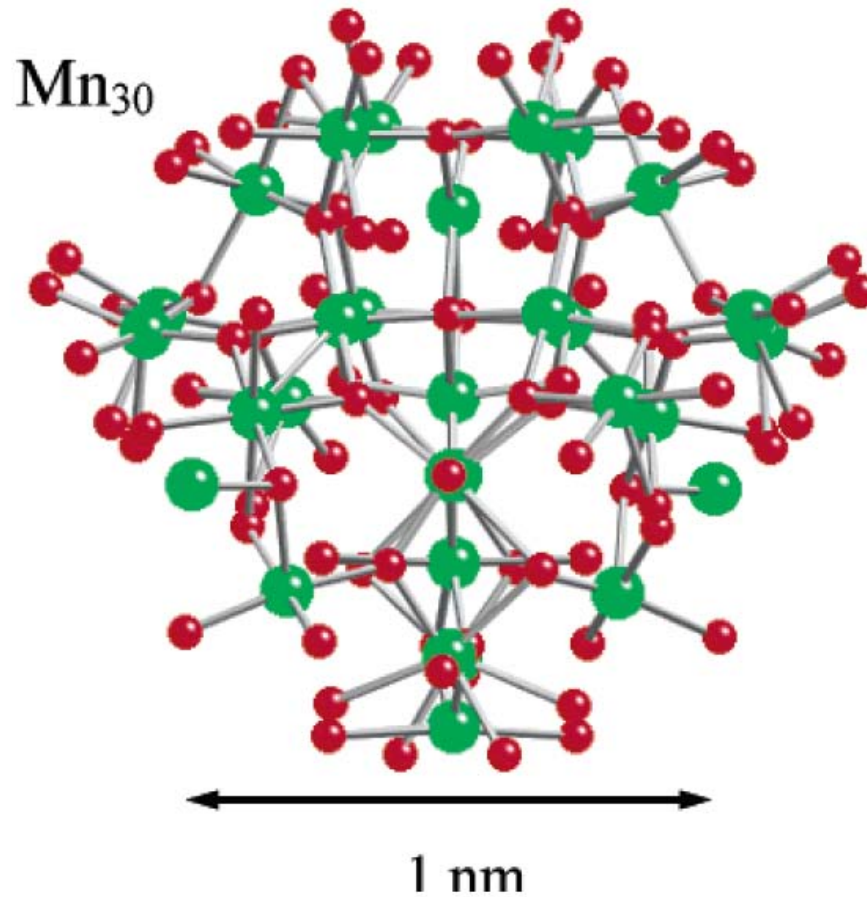
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



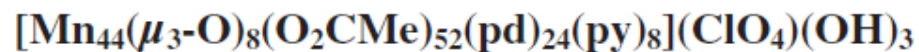
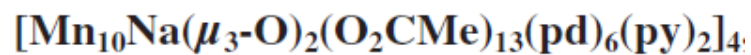
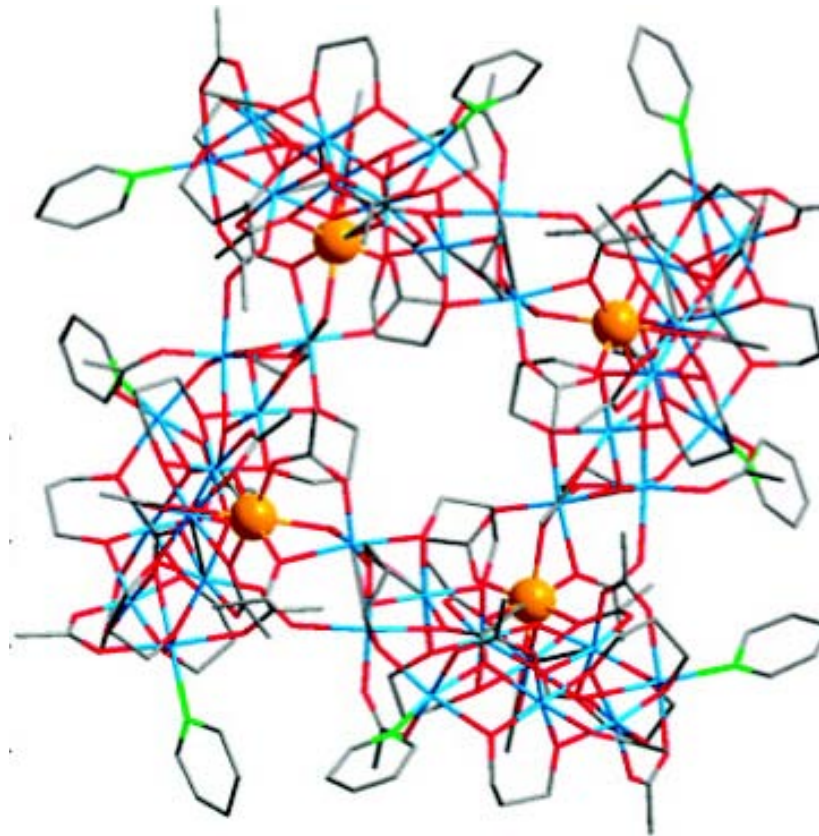
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



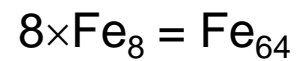
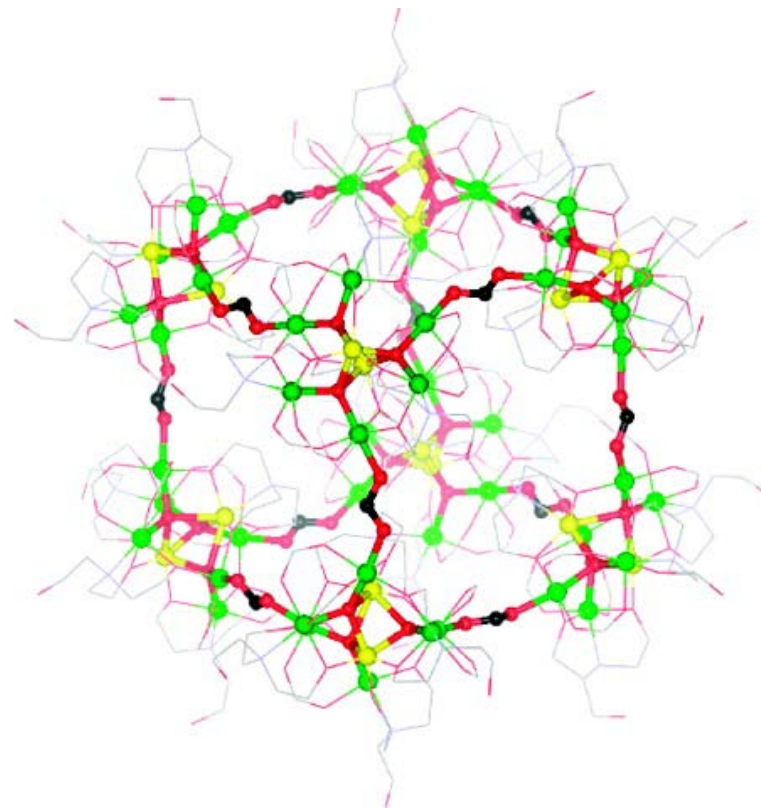
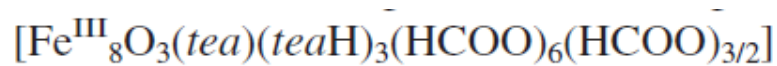
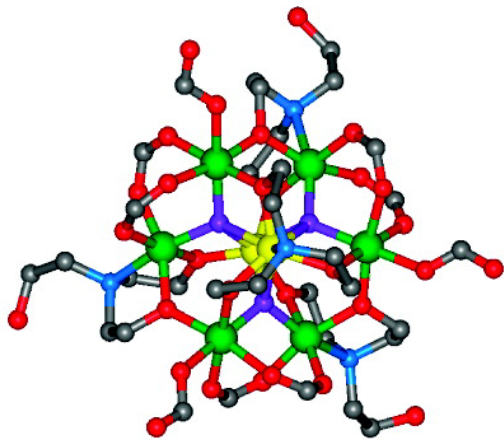
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



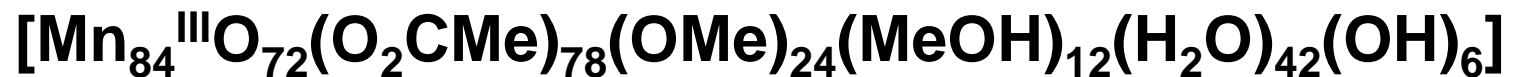
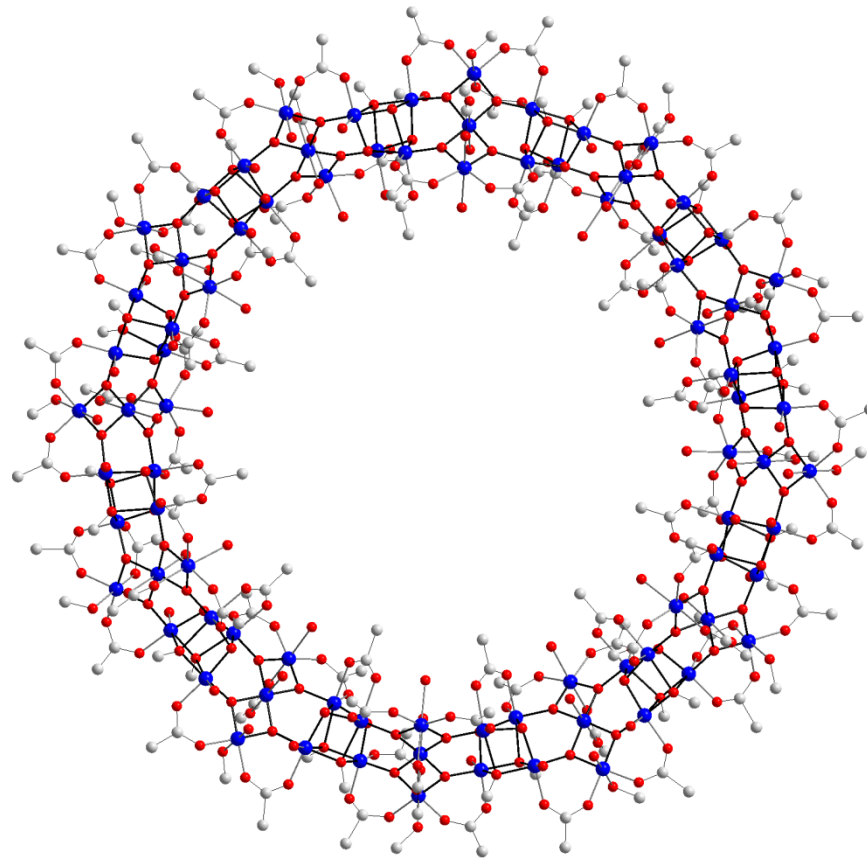
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



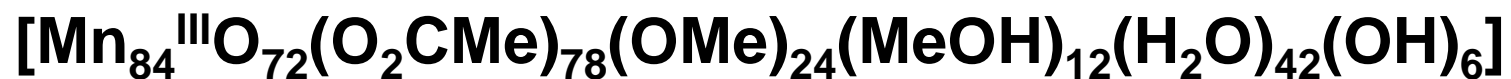
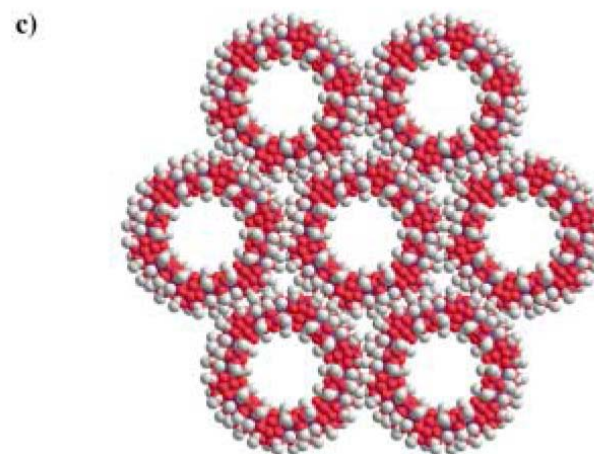
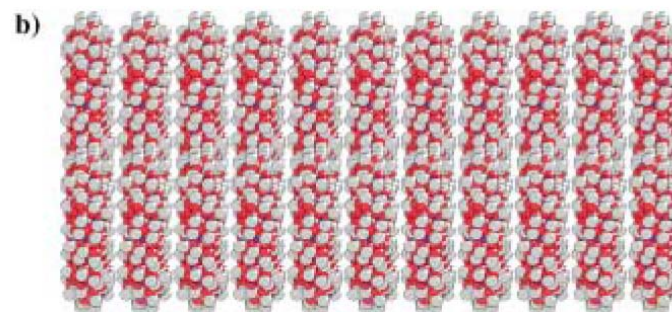
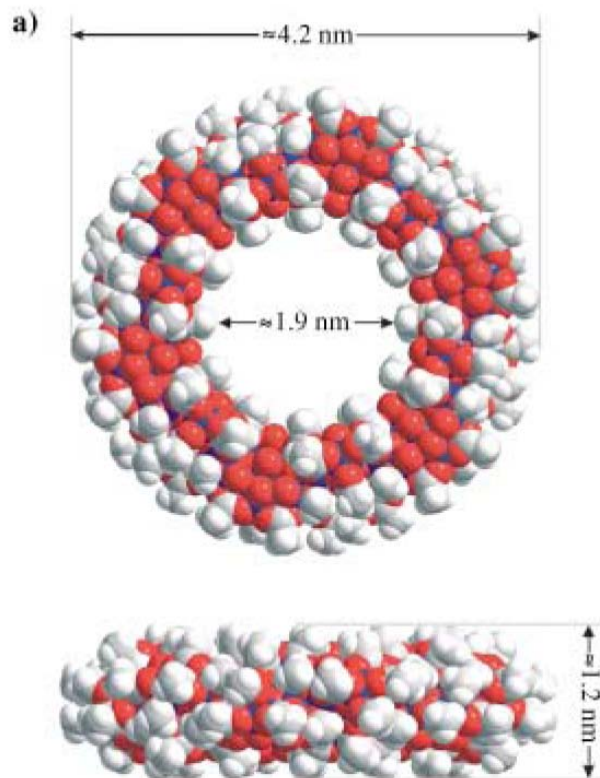
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

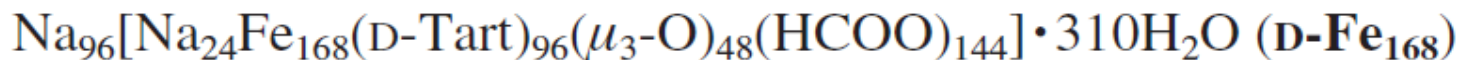
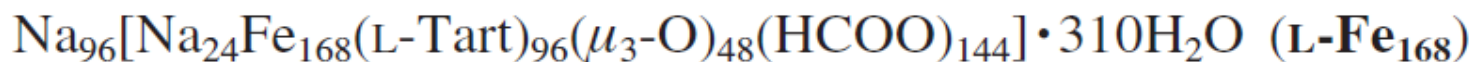
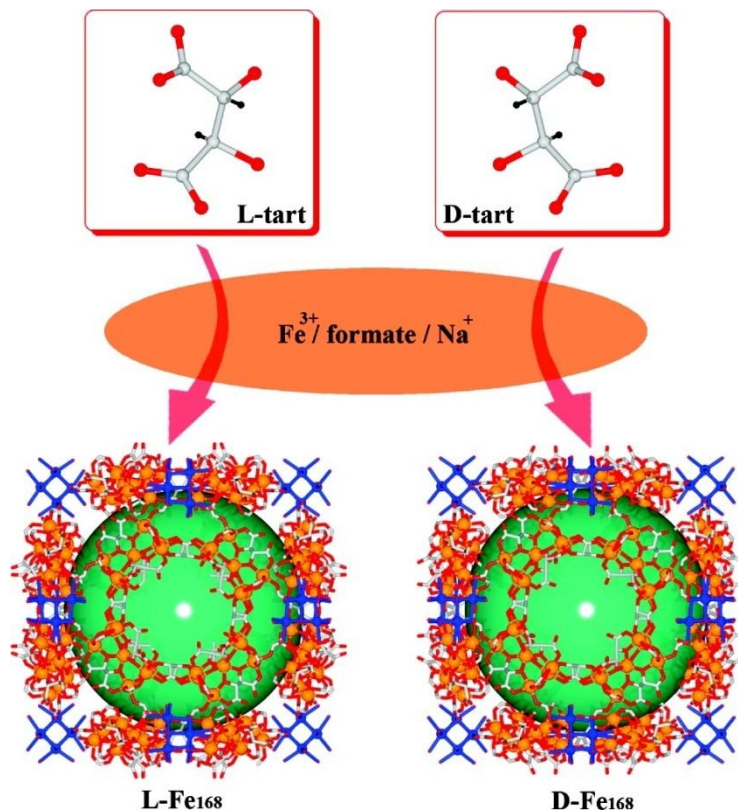
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες





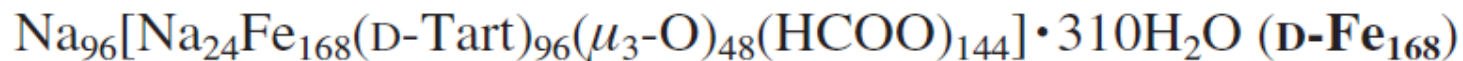
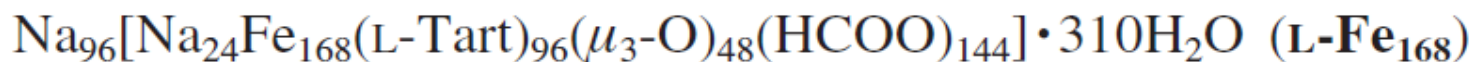
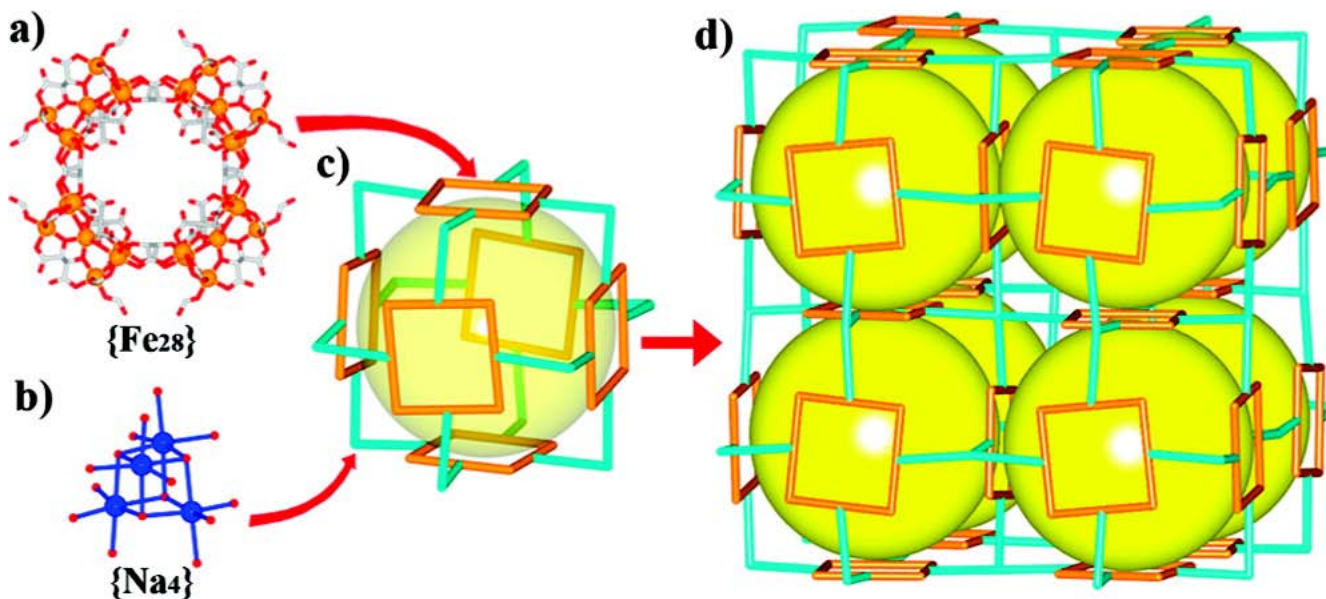
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



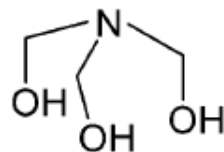
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες

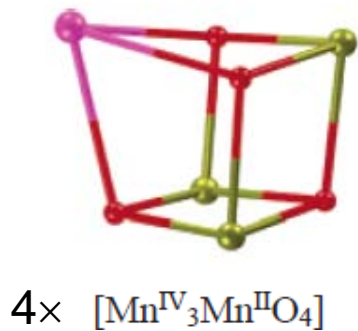


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

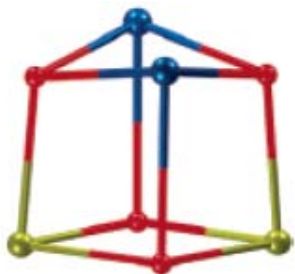
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



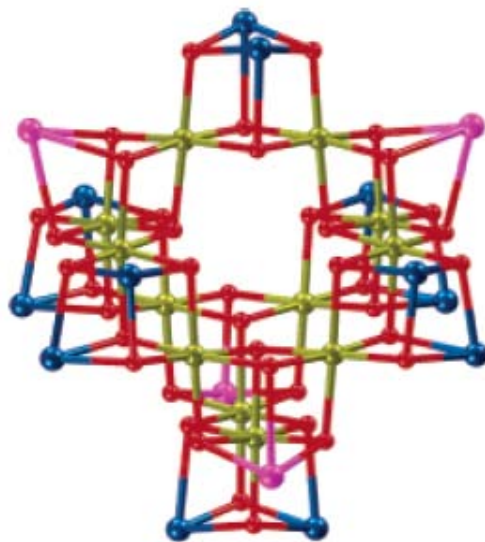
H<sub>3</sub>tea



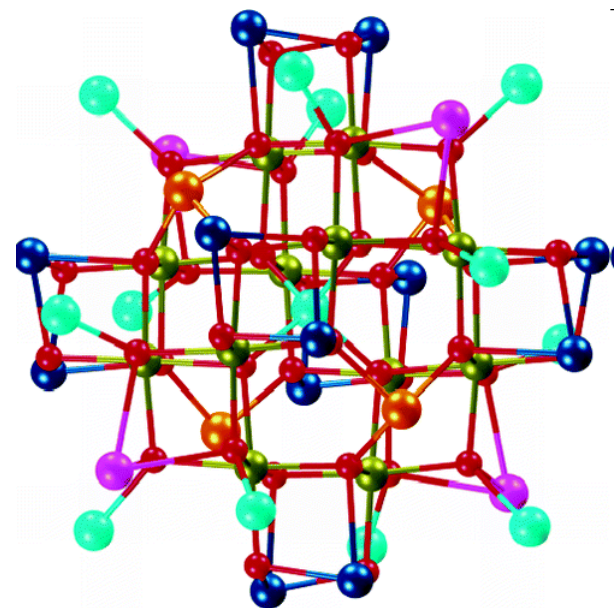
4× [Mn<sup>IV</sup><sub>3</sub>Mn<sup>II</sup>O<sub>4</sub>]



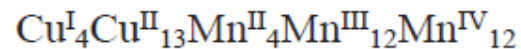
6× [Mn<sup>IV</sup><sub>2</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>]



Mn<sub>28</sub>

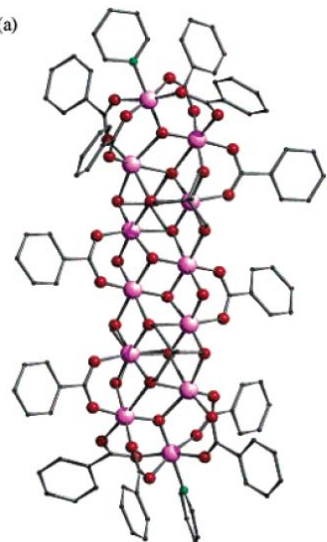


[Cu<sub>17</sub>Mn<sub>28</sub>O<sub>40</sub>]<sup>42+</sup>

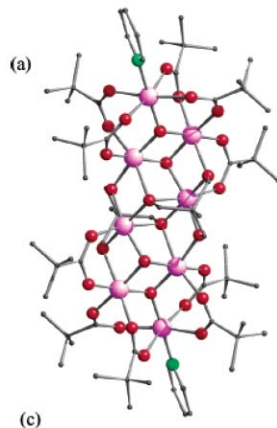
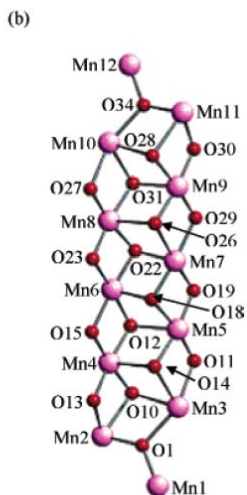


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

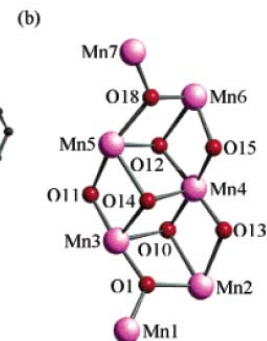
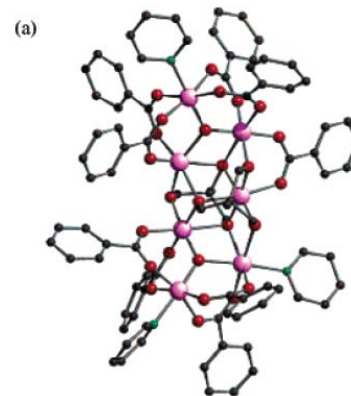
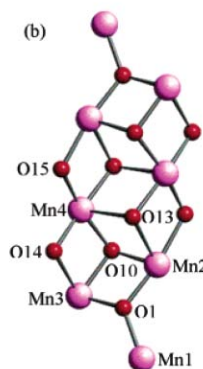
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



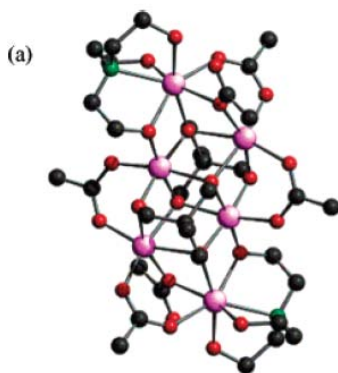
$[Mn_{12}O_4(OH)_2(PhCOO)_{12}(thme)_4(py)_2]$  1



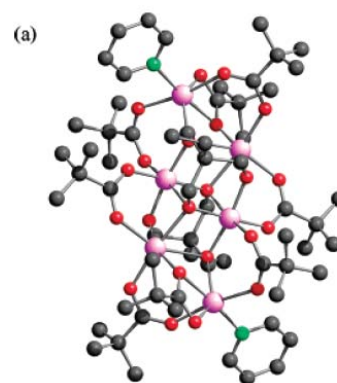
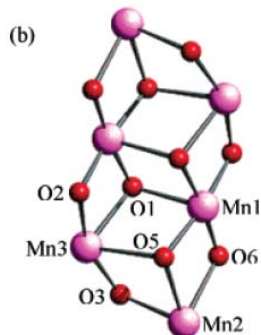
$[Mn_8O_4((CH_3)_3CCO_2)_{10}(thme)_2(py)_2]$  2



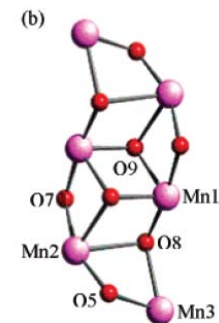
$[Mn_7O_2(PhCO_2)_9(thme)_2(py)_3]$  3



$[Mn_6(CH_3CO_2)_6(thme)_2(H_2tea)_2]$  5

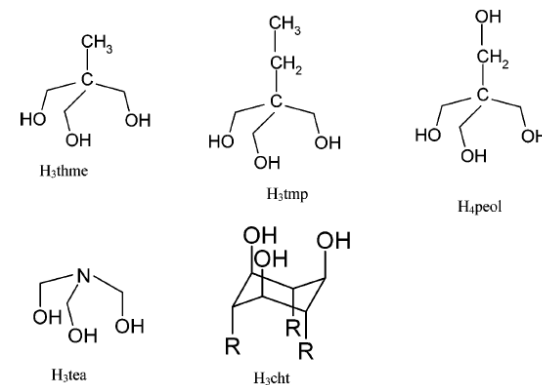
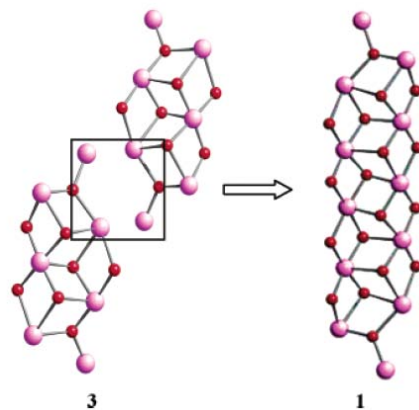
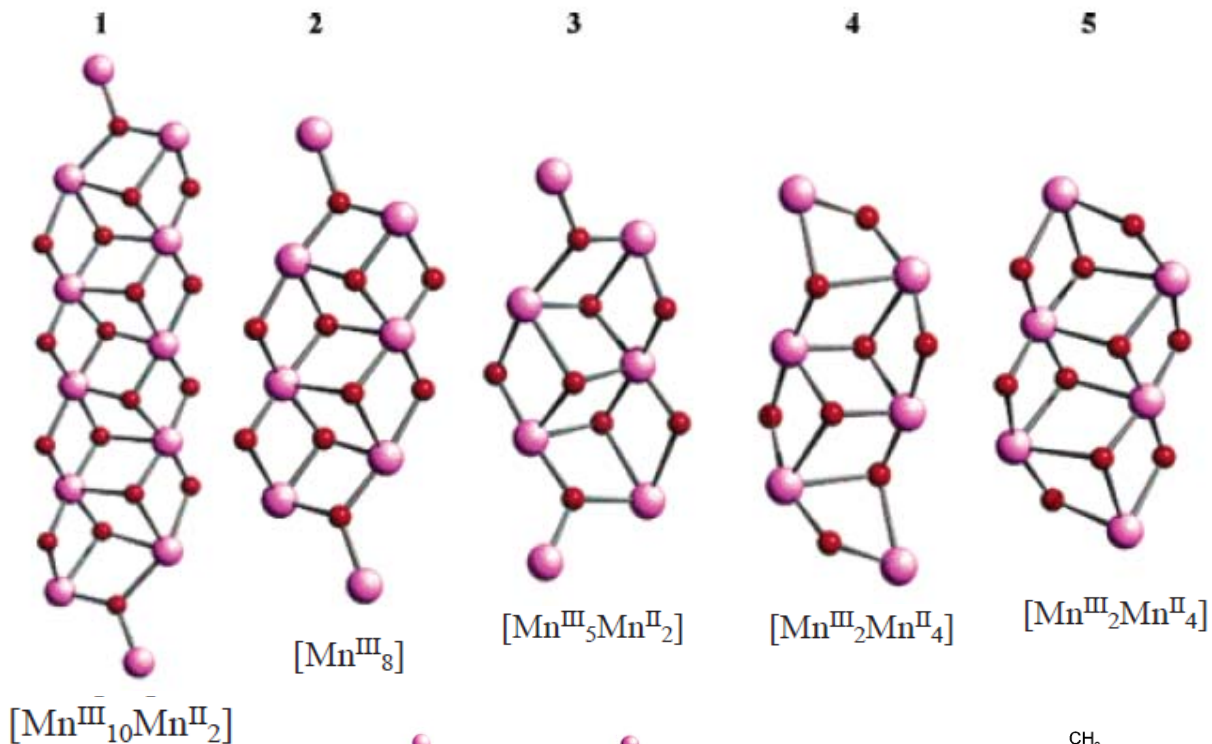


$[Mn_6((CH_3)_3CCO_2)_8(tmp)_2(py)_2]$  4

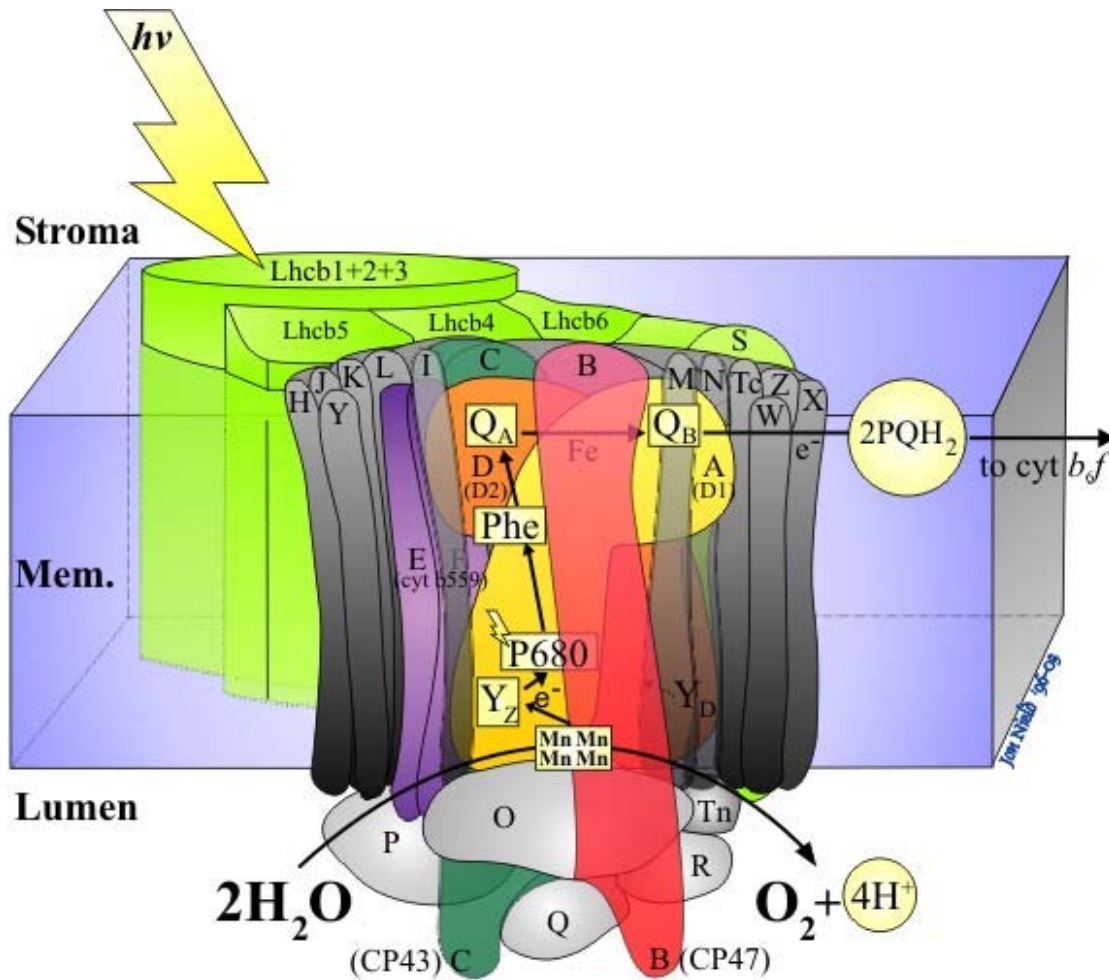


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

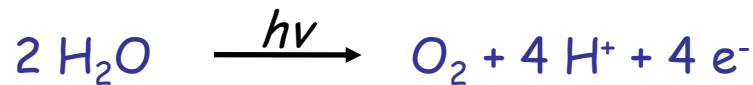
Μεταλλικές πλειάδες μετάλλων σε **ενδιάμεσες** οξειδωτικές βαθμίδες



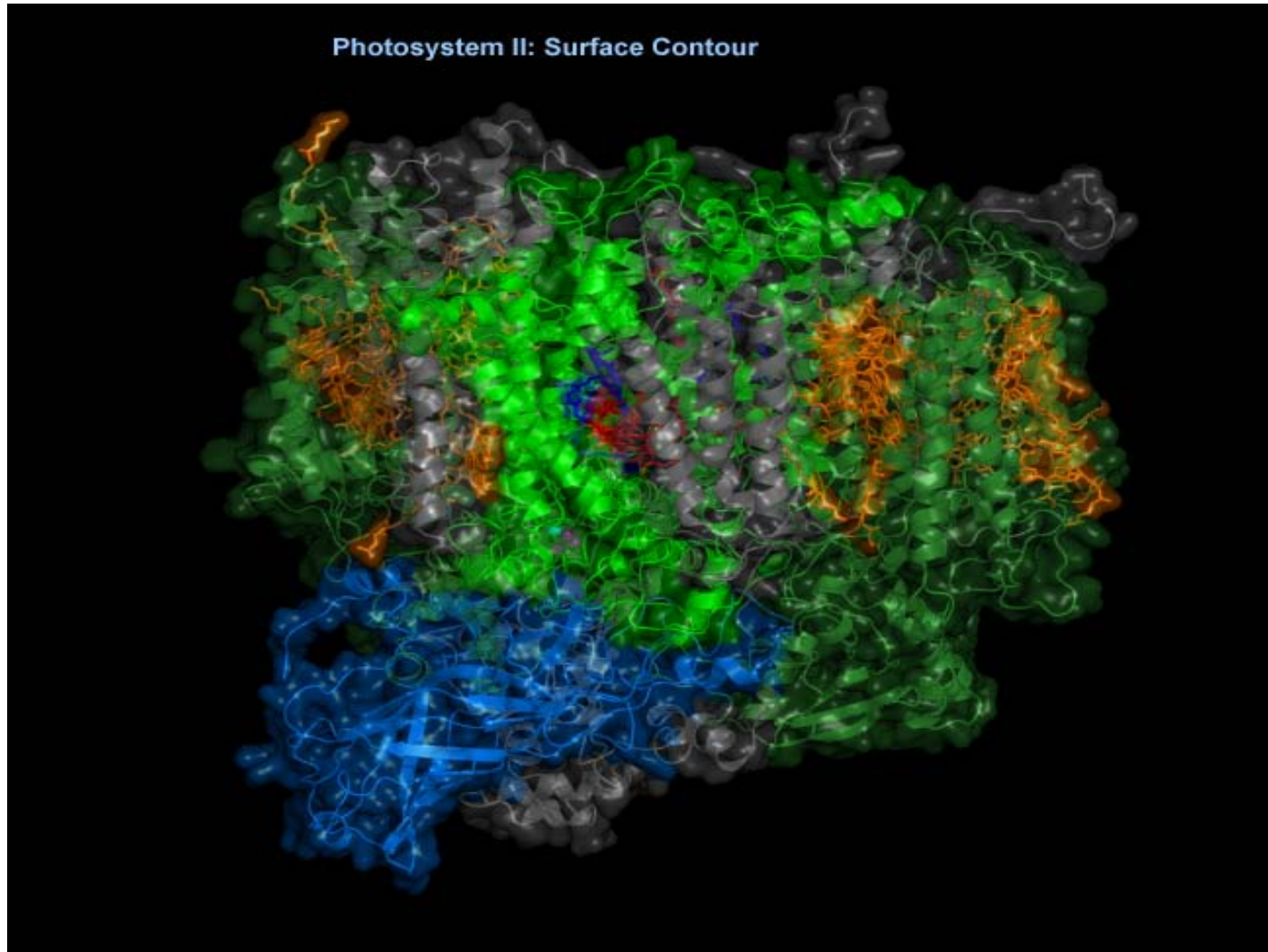
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



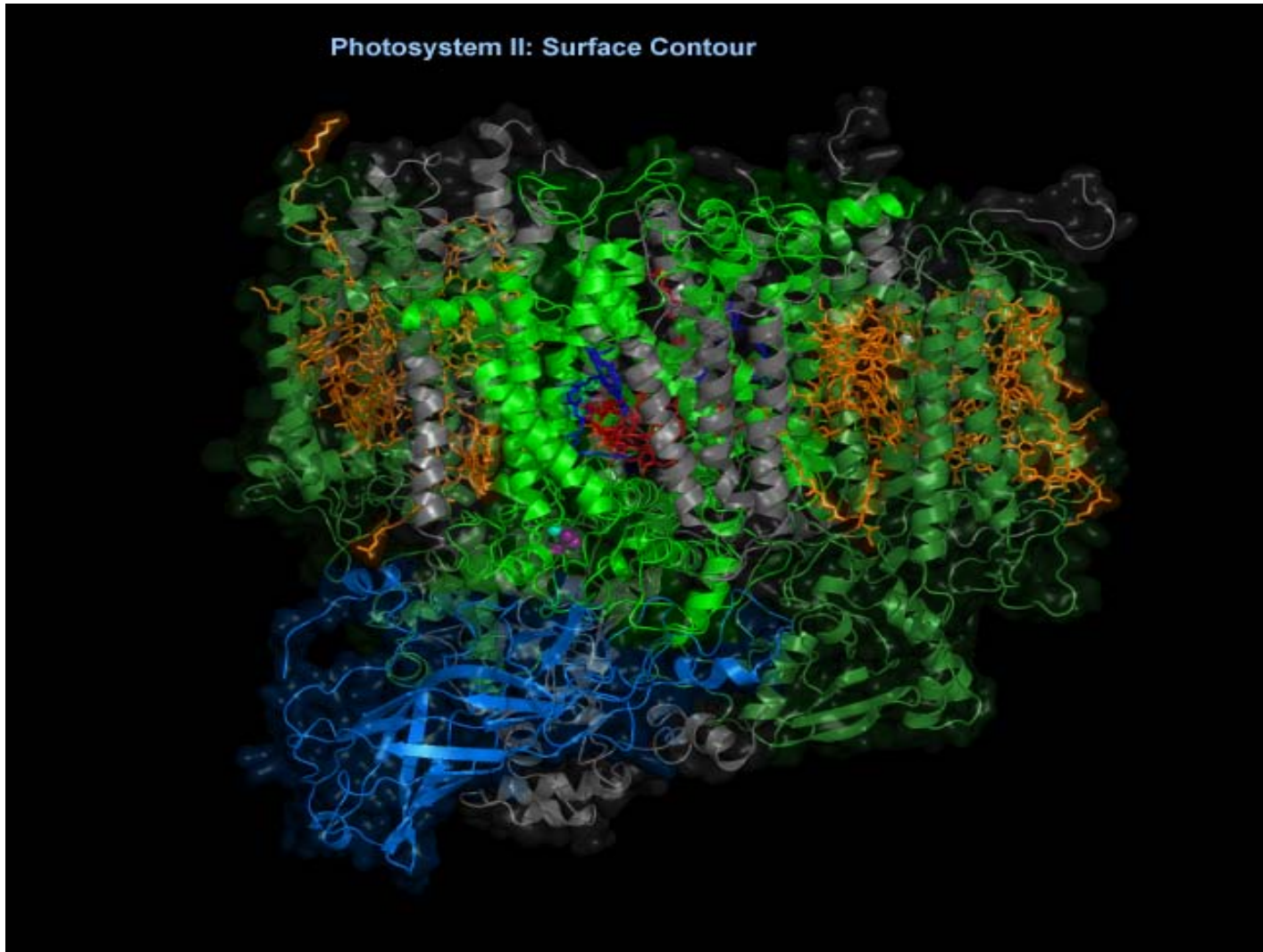
## PSII



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

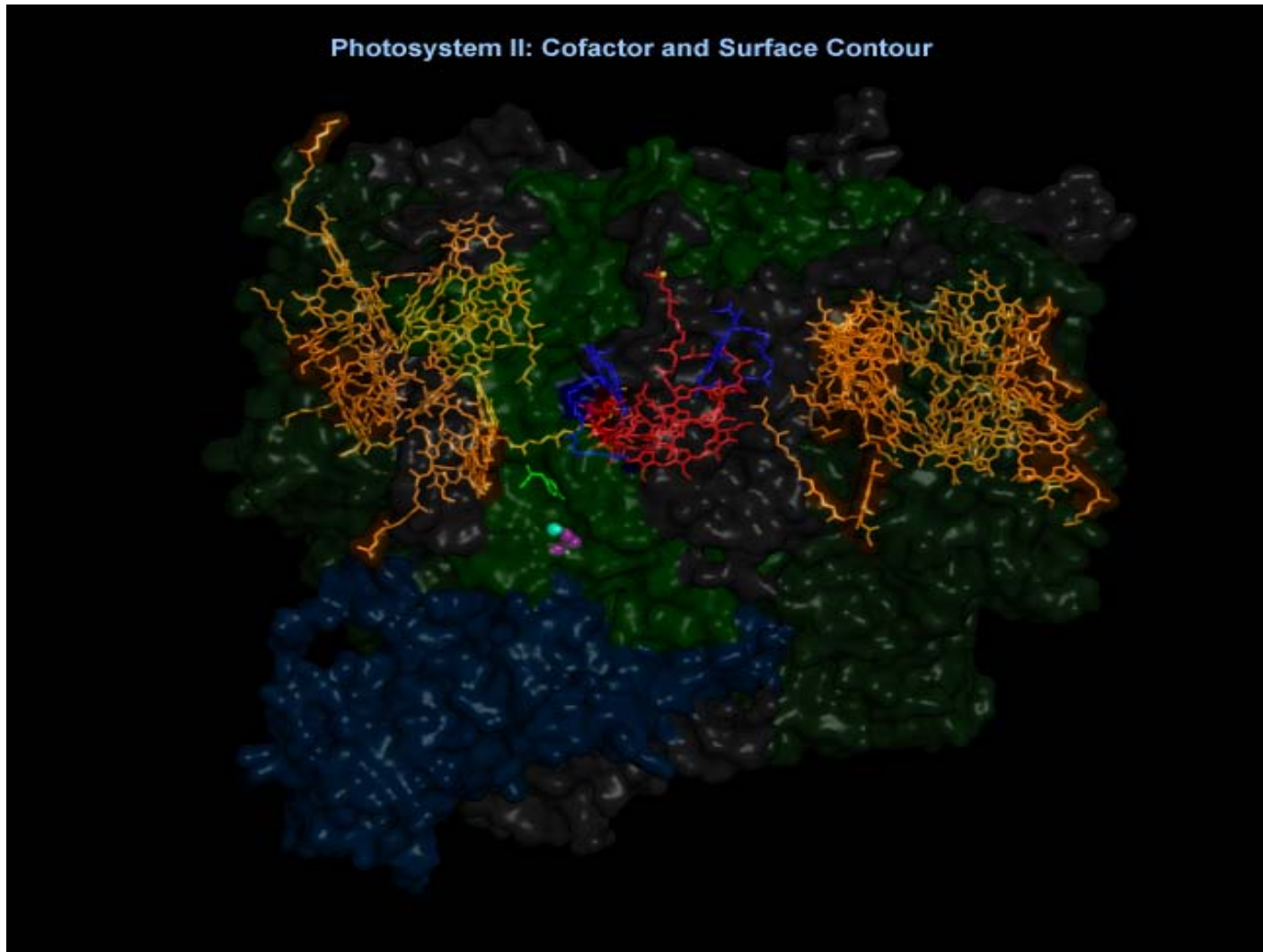


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

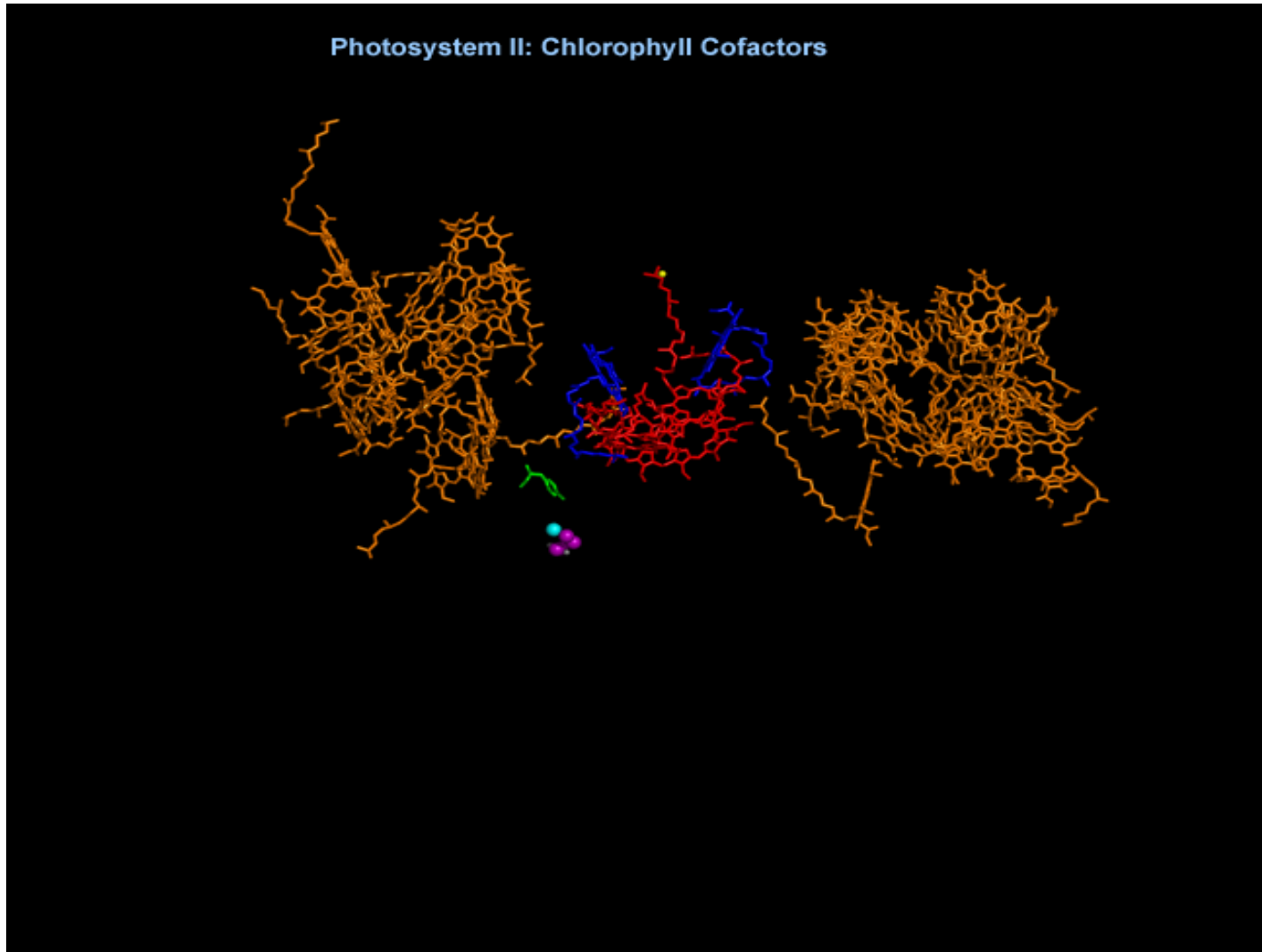




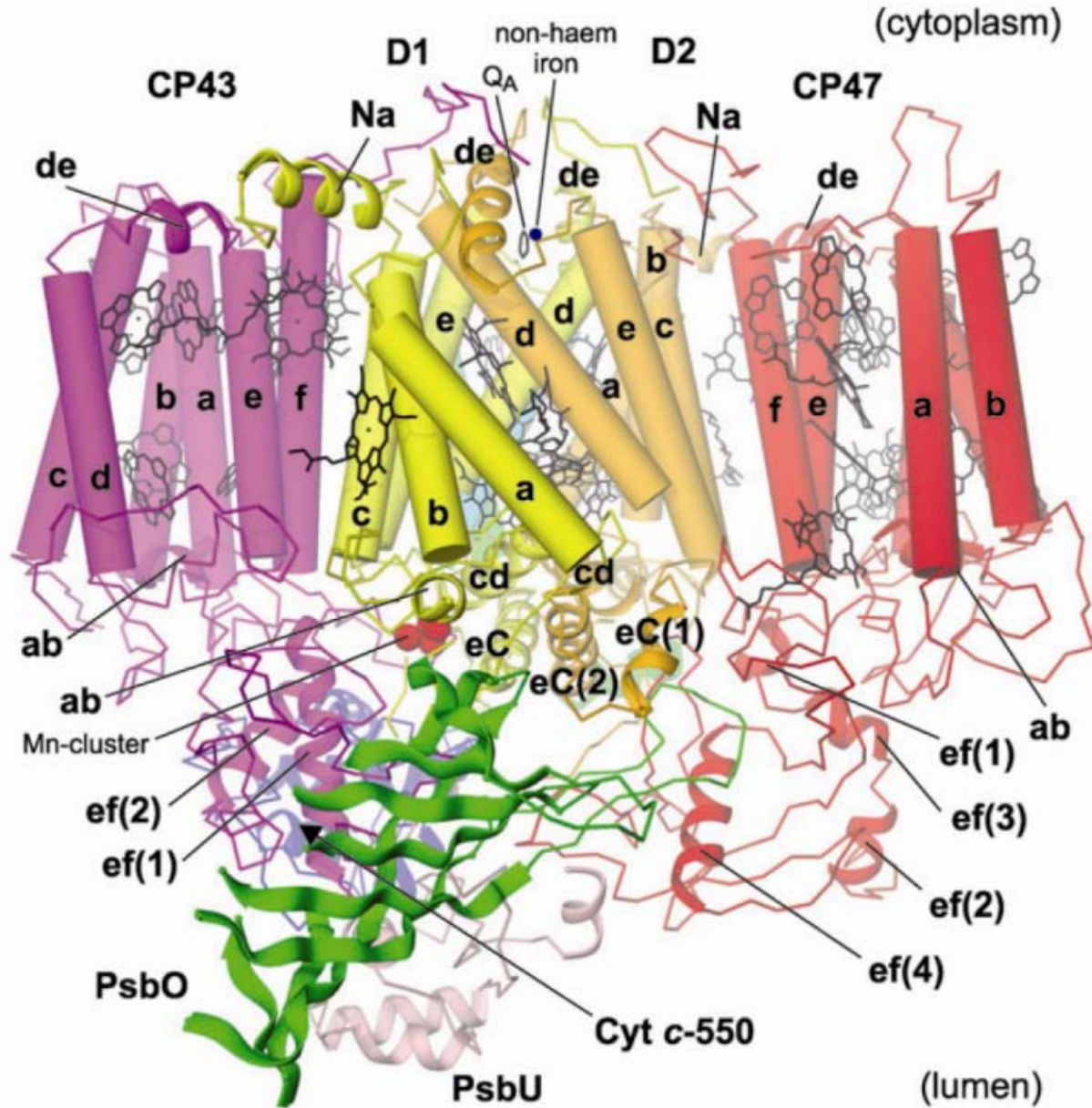
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



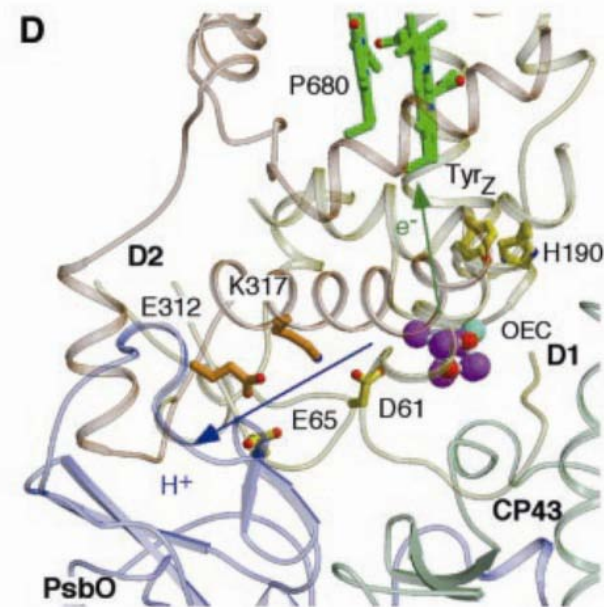
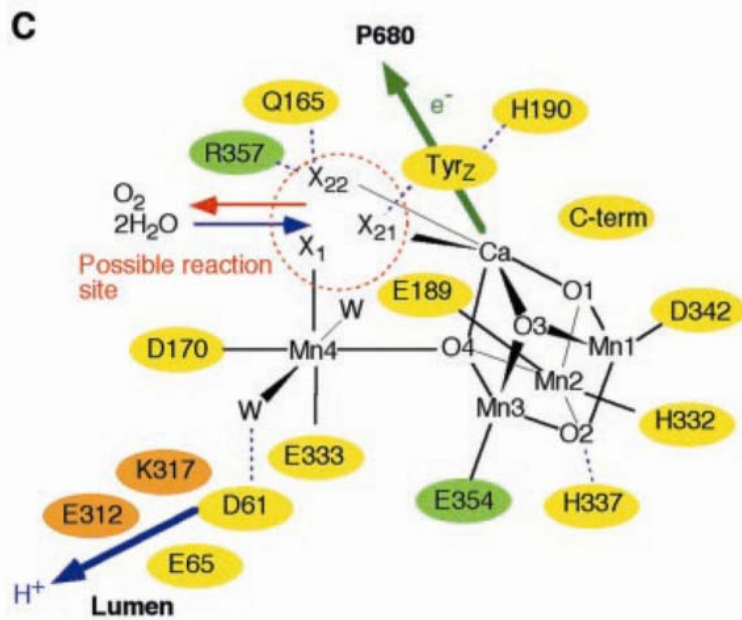
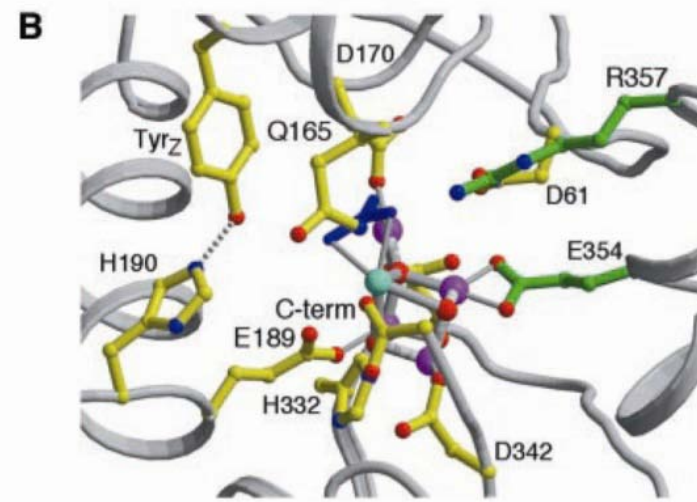
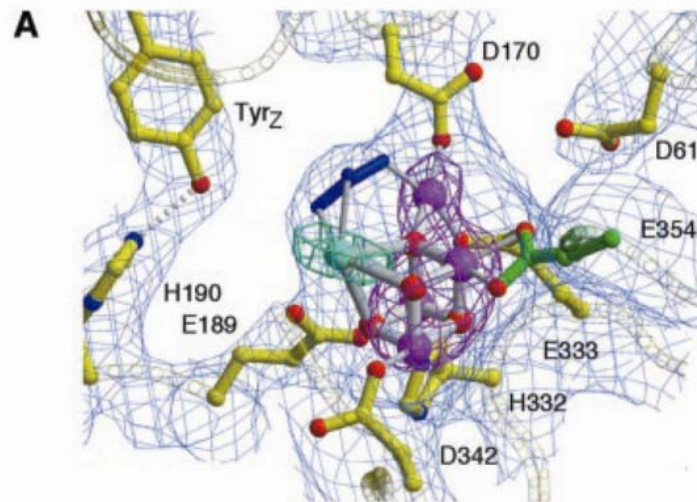
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



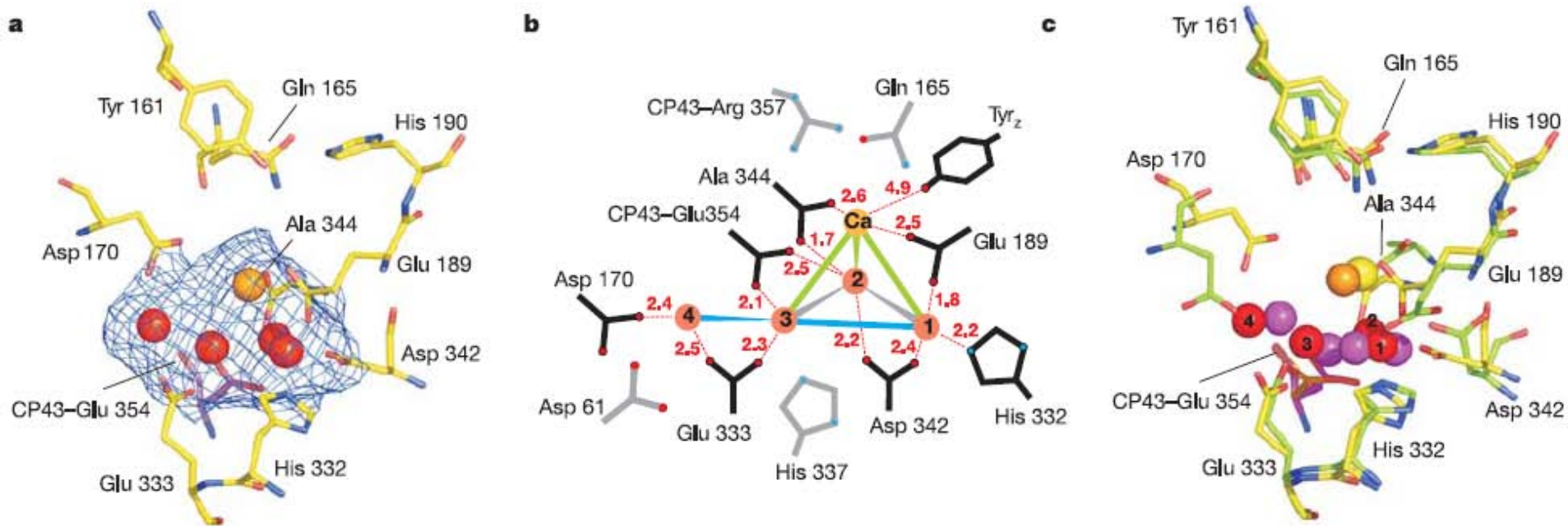
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



## Milestones of the PSII

- i) 3.8 Å resolution from *Thermosynechococcus elongatus*  
(Zouni et al., Nature, 409, 739, 2001)
  
- ii) 3.5 Å resolution from *T. elongatus*  
(Ferreira et al., Science, 303, 1831, 2004)
  
- iii) 3.0 Å resolution from *T. elongatus*  
(Loll et al., Nature, 438, 1040, 2005)

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



3.0 Å resolution structure of the PSII

i) υπάρχει περισσότερα από 3.5 δισεκατομμύρια χρόνια...

ii) χωρίς PSII δεν υπάρχει O<sub>2</sub>...

iii) “Πράσινη τεχνολογία”, φιλικό προς το περιβάλλον: μετατρέπει το CO<sub>2</sub> σε σάκχαρα

iv) “engine of life”: παράγει ~ 260Gt O<sub>2</sub> κάθε χρόνο

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Ίσως το περισσότερο μελετημένο μεταλλο-ένζυμο στην ανόργανη / βιοανόργανη χημεία

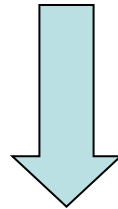
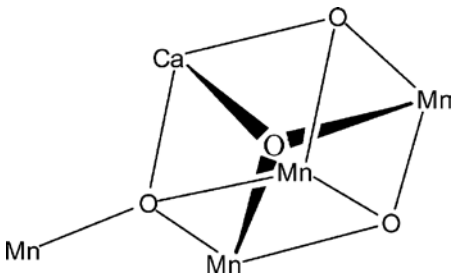
Πως εμπλέκεται η ανόργανη χημεία;

**3 συνθετικές προκλήσεις:**

i)  $Mn_4$  πλειάδες με δομή κυβανίου ή παρόμοια δομή

ii) Σύμπλοκα Mn με αμινοξέα

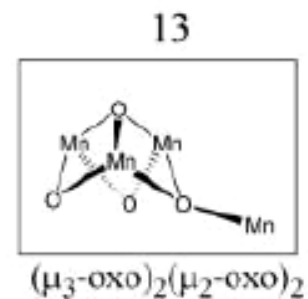
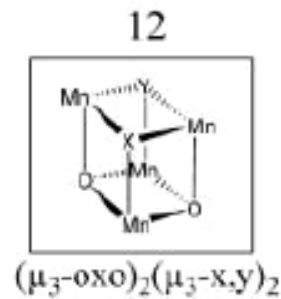
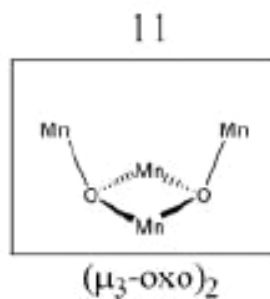
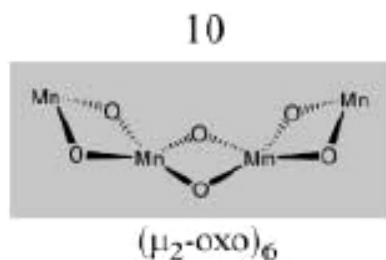
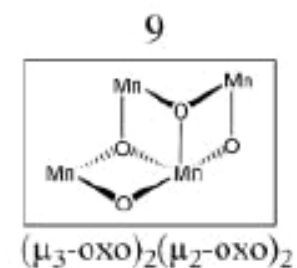
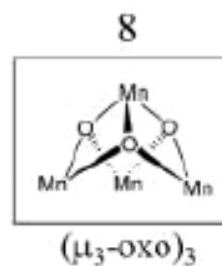
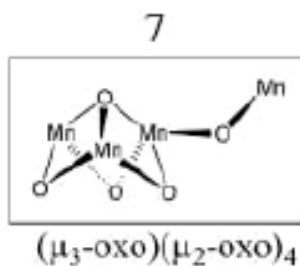
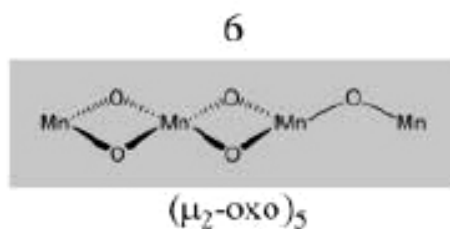
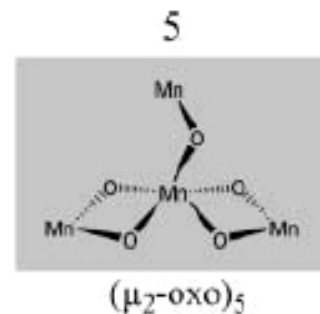
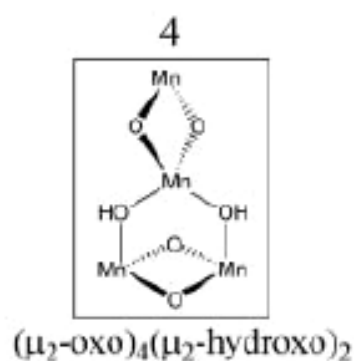
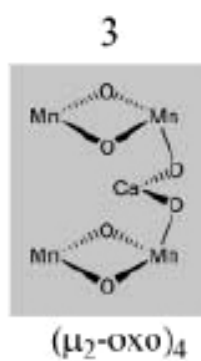
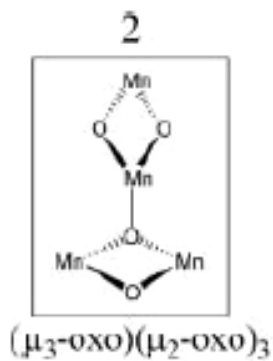
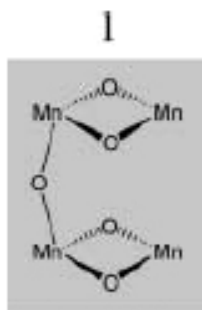
iii) Μικτά σύμπλοκα / πλειάδες Mn/Ca



Πολλές πλειάδες του Mn συντέθηκαν για τους παραπάνω λόγους

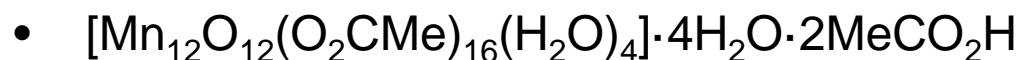
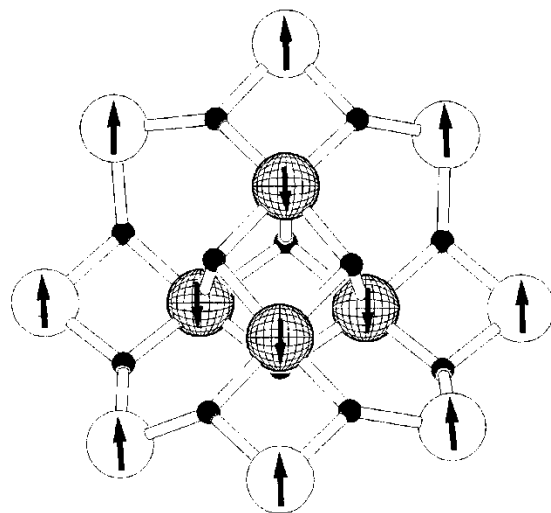
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## i) Mn<sub>4</sub> cube-like structures





# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

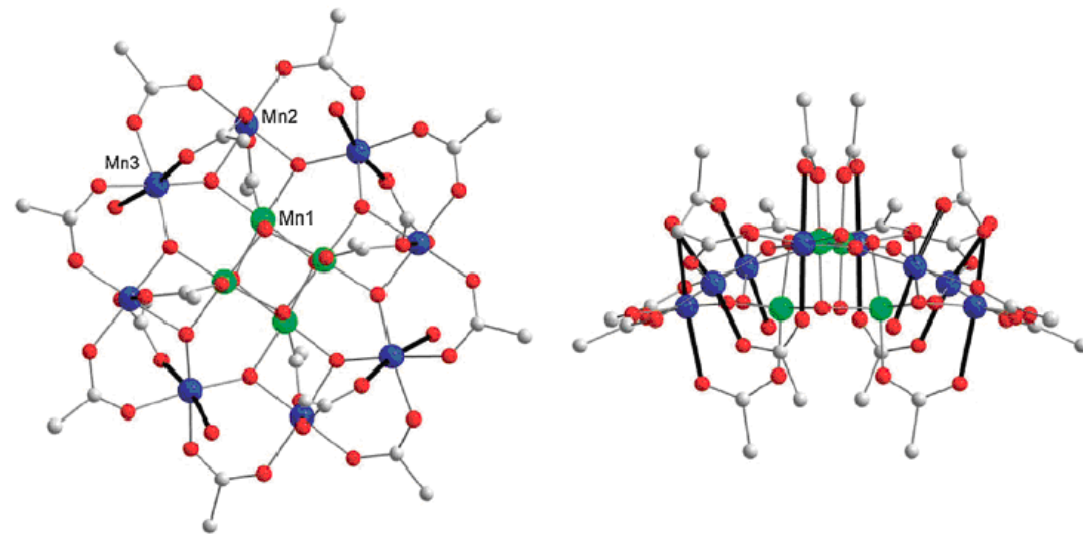


$$S = 10$$

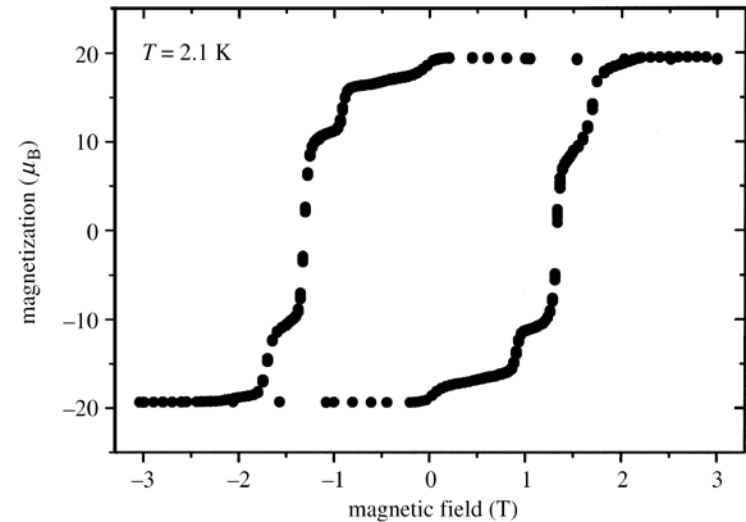
το μόριο αυτό μπορούσε να παραμείνει μαγνητισμένο ακόμα και μετά την αφαίρεση του μαγνητικού πεδίου κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία

Μονομοριακός Μαγνήτης  
Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου  
Single-Molecule-Magnet

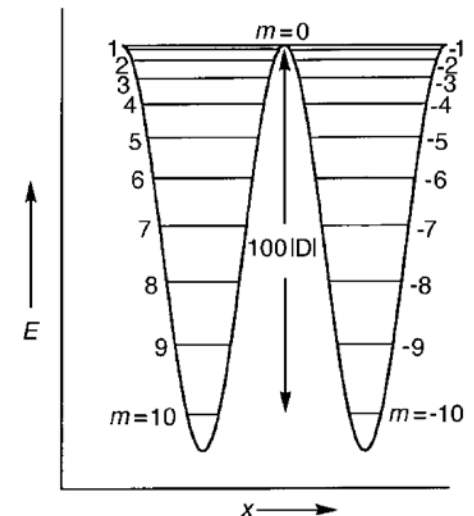
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



8Mn<sup>3+</sup> και 4Mn<sup>4+</sup>



- αποθήκευση πληροφοριών (**information storage**)
- ανάπτυξη νέων υπολογιστικών συστημάτων (**quantum computers**)
- πρόσβαση σε συσκευές μνήμης υψηλής πυκνότητας (**high-density memory devices**)



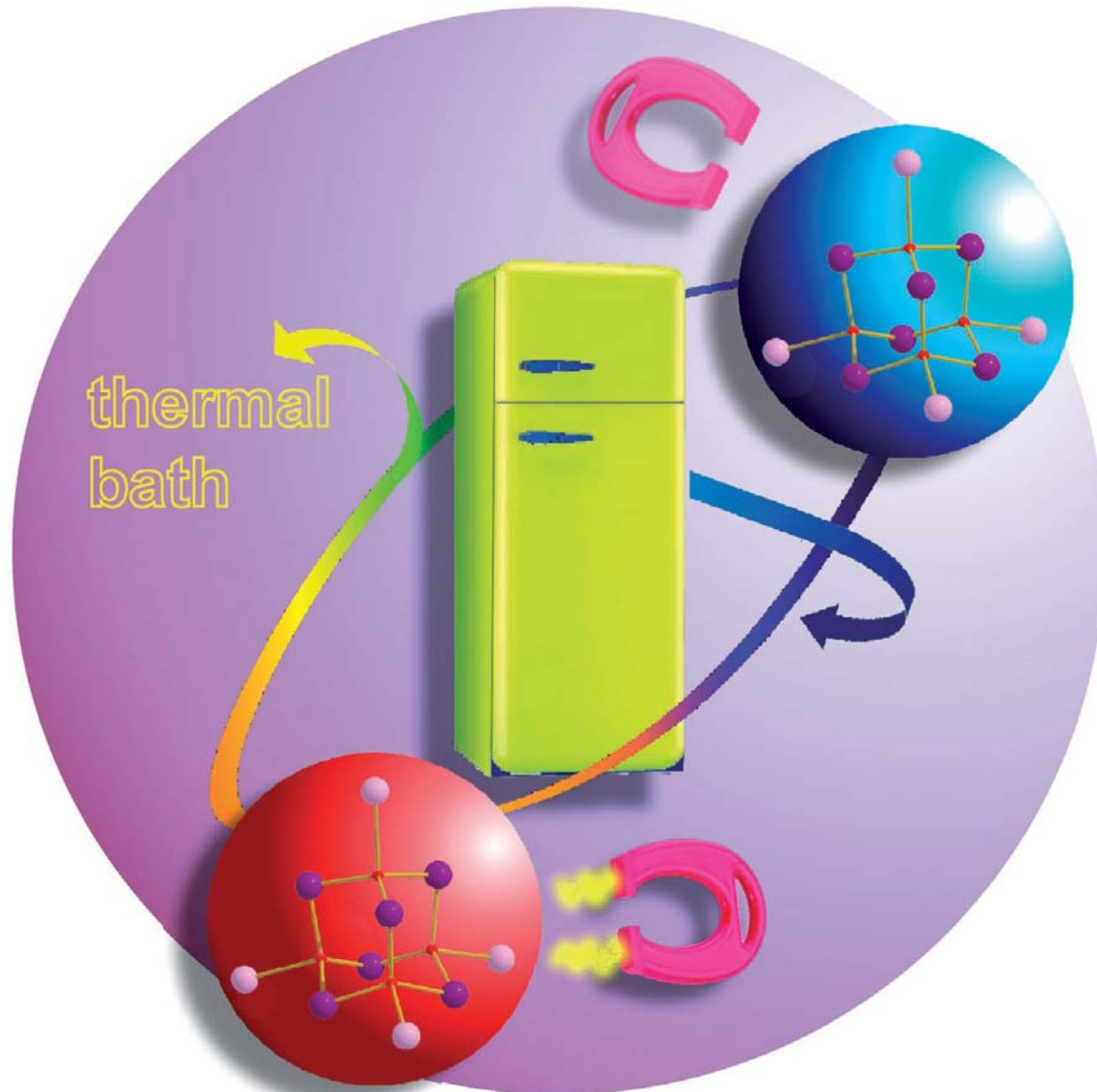
## ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

- $[\text{Mn}_{12}^{\text{III/IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]$  (R = Et, x = 3; R = Ph, x = 4) με S = 9 ή 10
- $[\text{Mn}_{12}^{\text{III/IV}}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$  με S = 19/2
- $[\text{Fe}_8^{\text{III}}\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$  με S = 10
- $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{OMe})_6(\text{dpm})_6]$  με S = 5
- $[\text{Fe}_{10}^{\text{III}}\text{Na}_2\text{O}_6(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{CPh})_{10}(\text{chp})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]$  με S = 11
- $[\text{Mn}_4^{\text{III/IV}}\text{O}_3\text{Cl}(\text{O}_2\text{CMe})_3(\text{dbm})_3]$  με S = 9/2
- $[\text{Mn}_4^{\text{II/III}}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{pdmH})_6](\text{ClO}_4)_2$  με S = 8 ή 9
- $[\text{V}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{bpy})_2]$  and  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{V}_4^{\text{III}}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CEt})_7(\text{pic})_2]$  με S = 3
- $[\text{Ni}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{12}(\text{chp})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{THF})_6]$  με S = 12

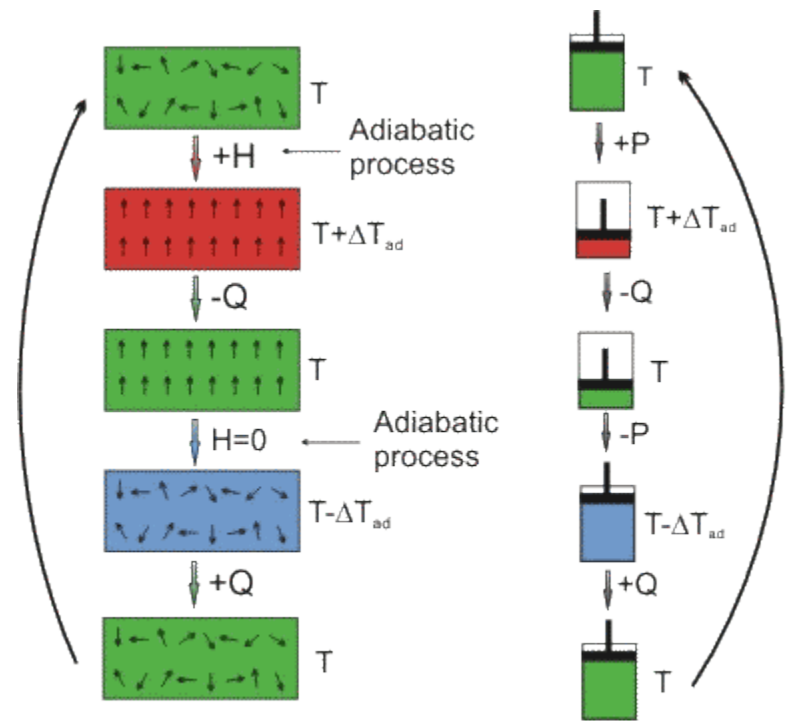
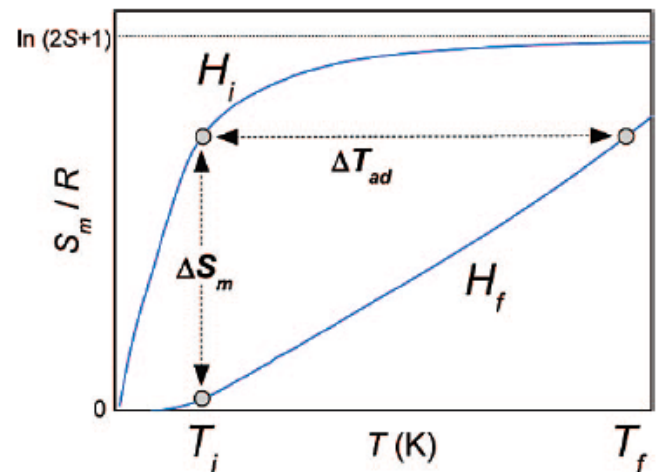
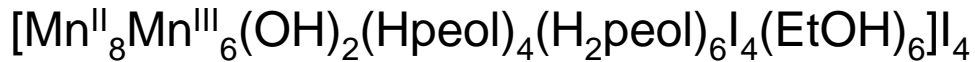
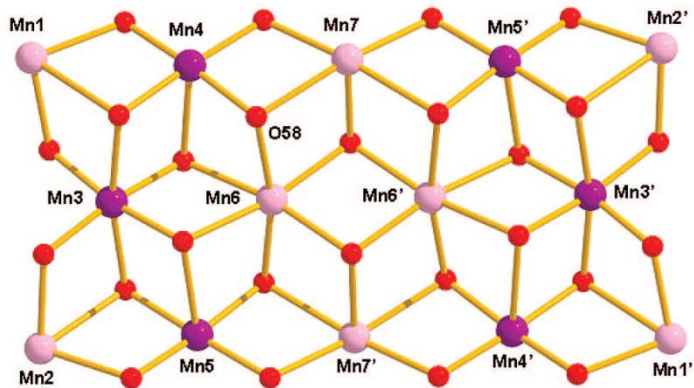
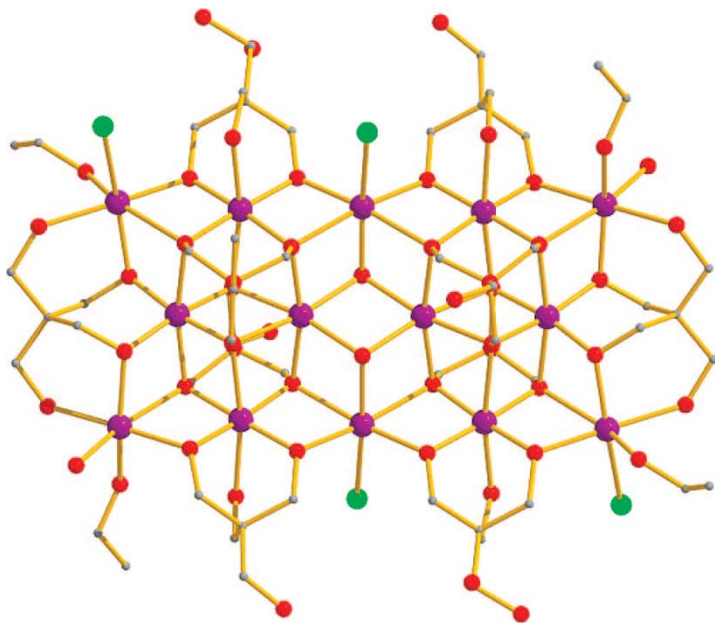
Σήμερα: περισσότεροι από 100 MM, πολλοί από αυτούς είναι πλειάδες του Mn

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

Μεταλλικές πλειάδες ως μοριακά μαγνητικά ψυγεία

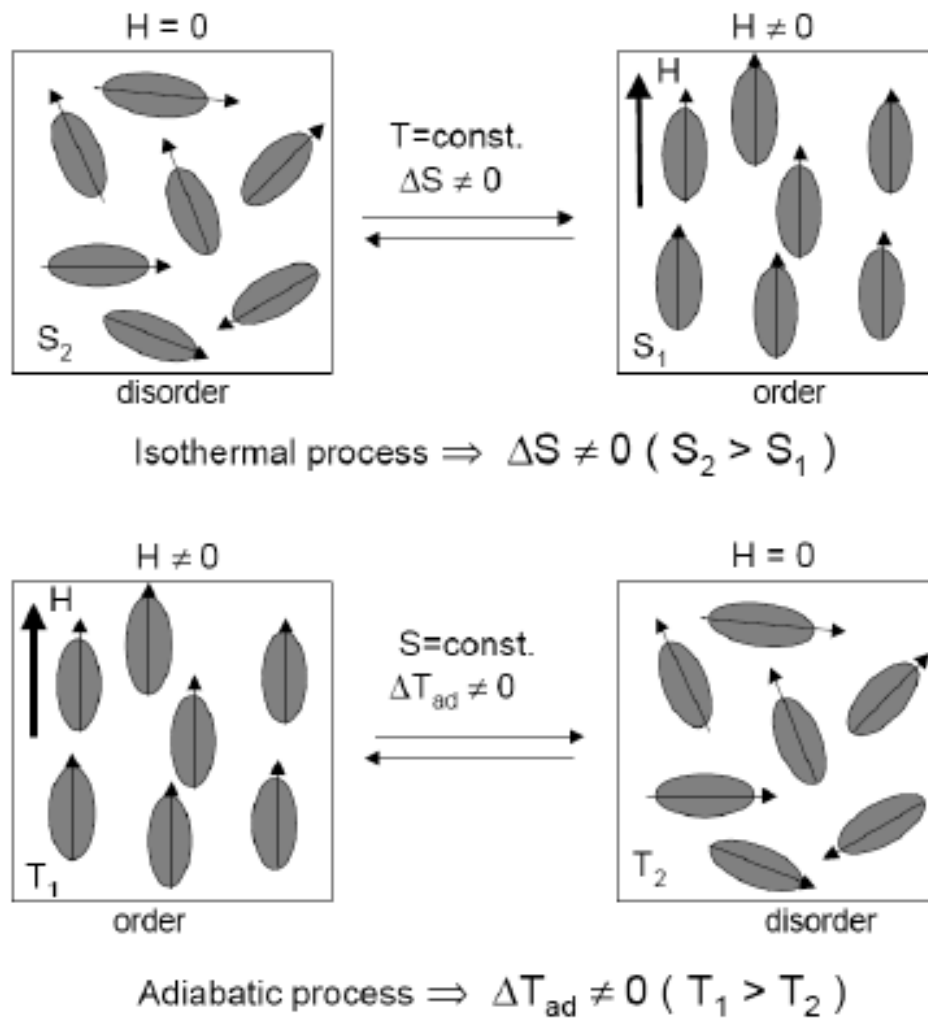


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



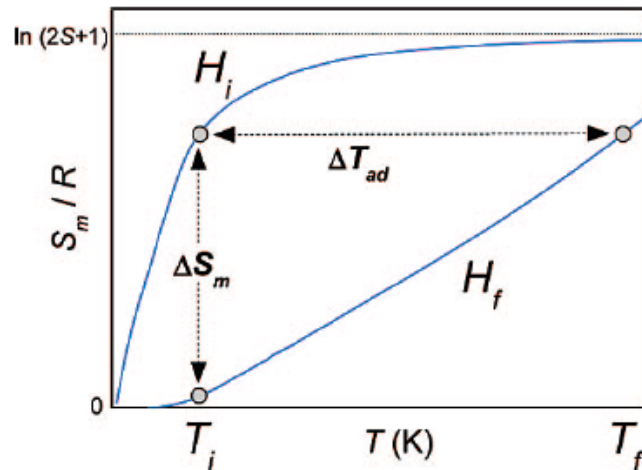
Magnetic refrigeration

Vapor cycle refrigeration



**Figure 1 – Schematic picture that shows the two basic processes of the magnetocaloric effect when a magnetic field is applied or removed in a magnetic system: the isothermal process, which leads to an entropy change, and the adiabatic process, which yields a variation in temperature.**

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M



Το Μαγνητο-Θερμικό Φαινόμενο βασίζεται στην παρατήρηση ότι η μαγνητική εντροπία  $S_m$  ενός παραμαγνητικού υλικού μεταβάλλεται όταν αυτό μαγνητιστεί. Ένα υλικό με κατάσταση spin  $S$  διαθέτει  $2S + 1$  εκφυλισμένες καταστάσεις σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο και μαγνητική εντροπία  $S_m$  η τιμή της οποίας είναι  $R \ln(2S + 1)$  (μέγιστη εντροπία). Όταν σε αυτό ασκηθεί μαγνητικό πεδίο τα spin προσανατολίζονται με αυτό οπότε και η εντροπία αρχίζει να μειώνεται μέχρι να μαγνητιστούν όλα τα spin στο σημείο κορεσμού της μαγνήτισης (μηδενική εντροπία). Εάν στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα θερμικό λουτρό σε θερμοκρασία  $T_i$  σε μαγνητικό πεδίο  $H_i$ , ασκηθεί μαγνητικό πεδίο  $H_f$  τότε η μαγνητική εντροπία μειώνεται ισόθερμα. Εάν το δείγμα είναι θερμικά απομονωμένο και το πεδίο αλλάξει σε  $H_f$  σε μια αντιστρεπτή διαδικασία τότε προκαλείται αδιαβατική μαγνήτιση. Όταν η ολική εντροπία του συστήματος παραμείνει σταθερή κατά τη διάρκεια της μεταβολής του μαγνητικού πεδίου,  $\Delta H$ , η μεταβολή της μαγνητικής εντροπίας πρέπει να αντισταθμιστεί από μια ίση αλλά αντίστροφη μεταβολή της εντροπίας στο κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της θερμοκρασίας  $\Delta T_{ad}$  του υλικού. Κατά συνέπεια, εάν η μεταβολή του μαγνητικού πεδίου μειώνει την εντροπία τότε η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι θετική, ενώ αν αυξάνει την εντροπία η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι αρνητική.

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*

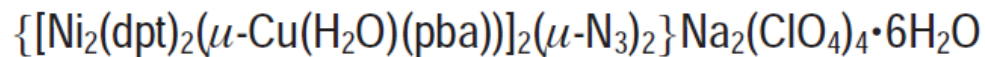
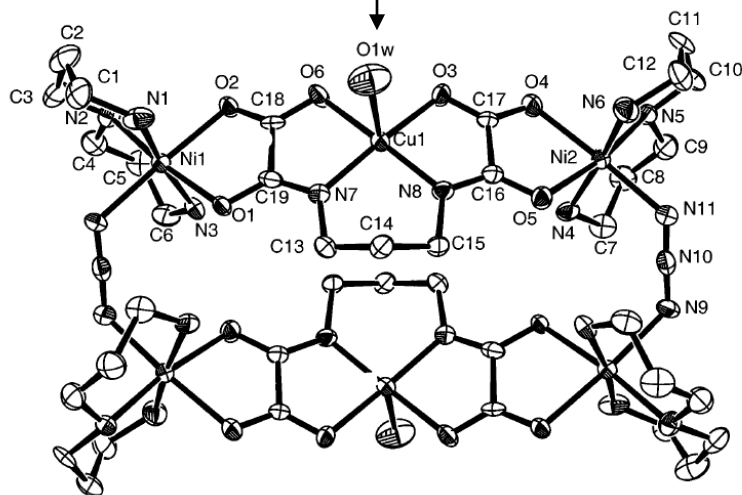
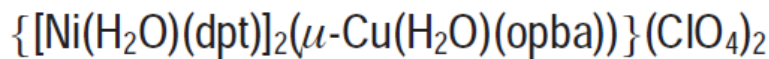
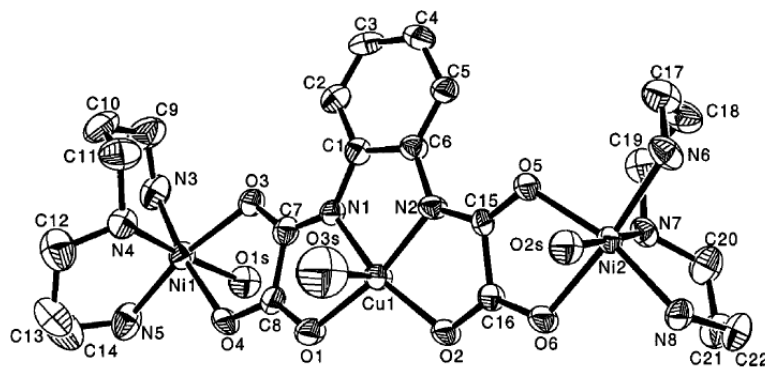
- χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων (complexes as metals strategy)
- χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών (complexes as metals and complexes as ligands strategy)
- συσσωμάτωση σχετικά μικρότερων υπομονάδων (aggregation of relatively small building-block complexes strategy)
- διάσπαση μεγαλύτερων πολυπυρηνικών συμπλόκων (fragmentation of higher nuclearity clusters strategy)
- αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες (ligand substitution of preformed species strategy) / Χημική δραστικότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων (complexes as metals strategy)

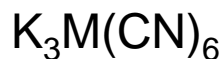


Inorg. Chem. 2003, 3366

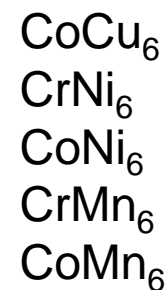
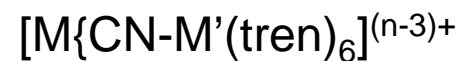
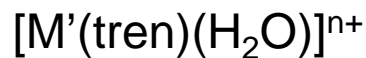
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών  
(complexes as metals and complexes as ligands strategy)



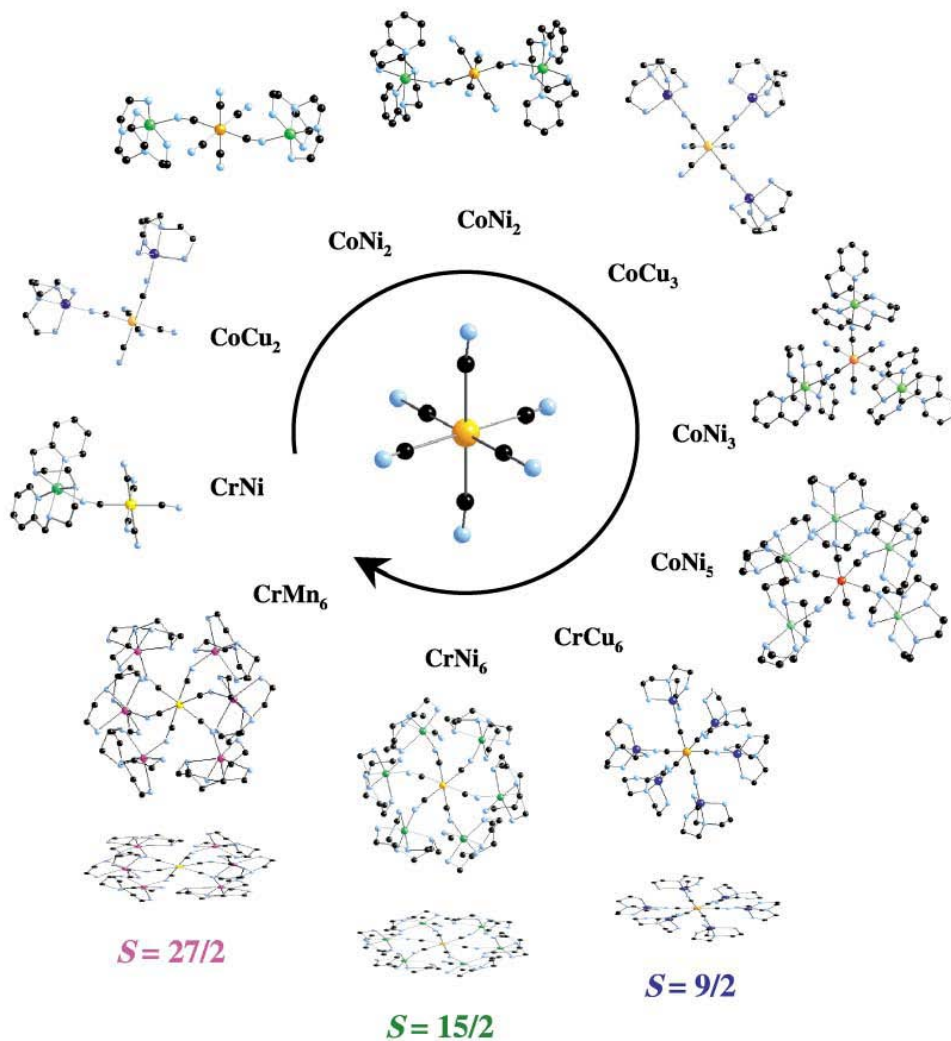
+



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

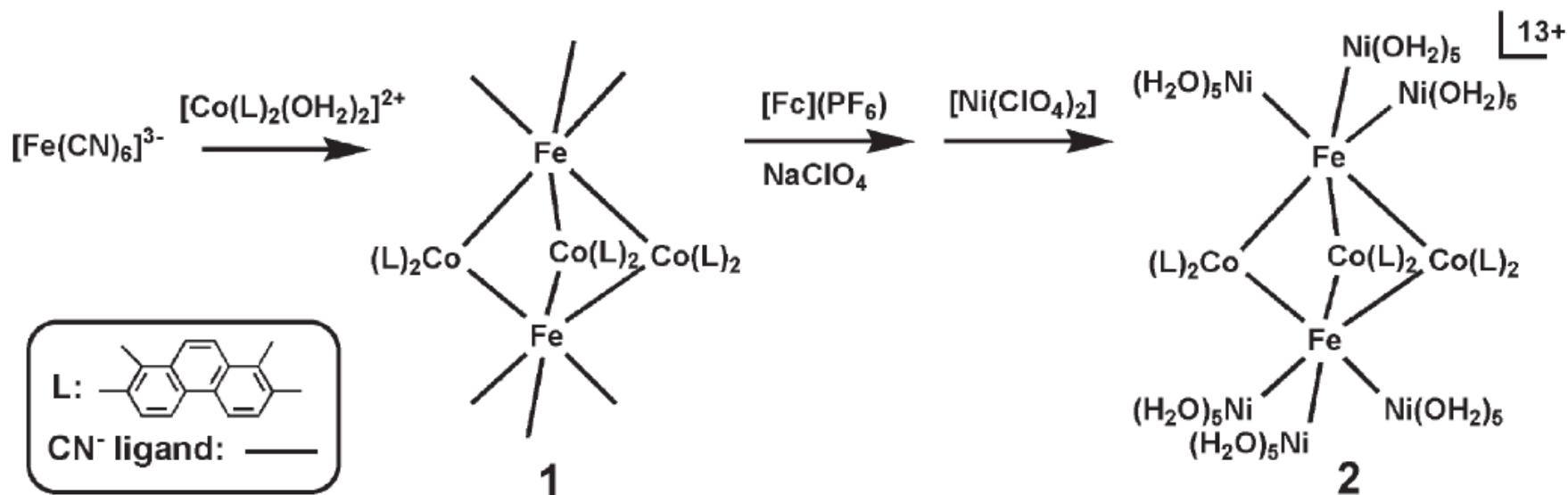
χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών  
(complexes as metals and complexes as ligands strategy)



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

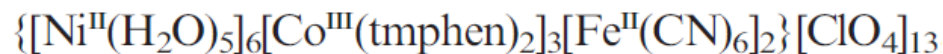
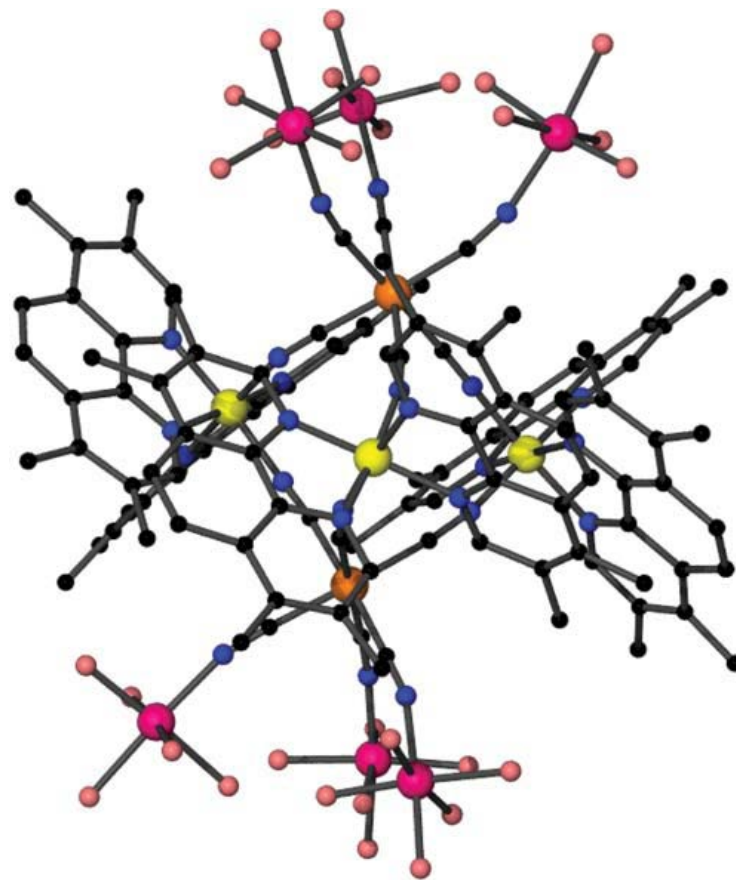
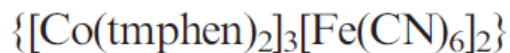
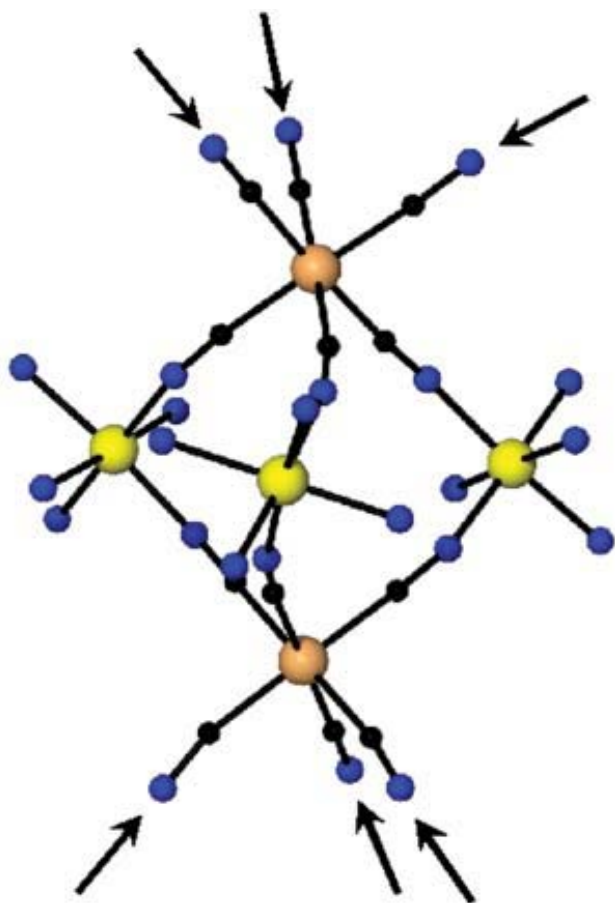
χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών  
(complexes as metals and complexes as ligands strategy)



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

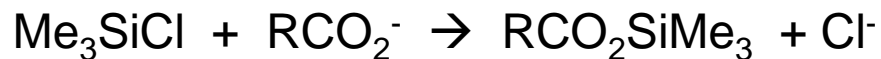
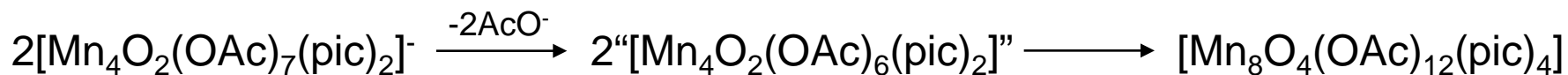
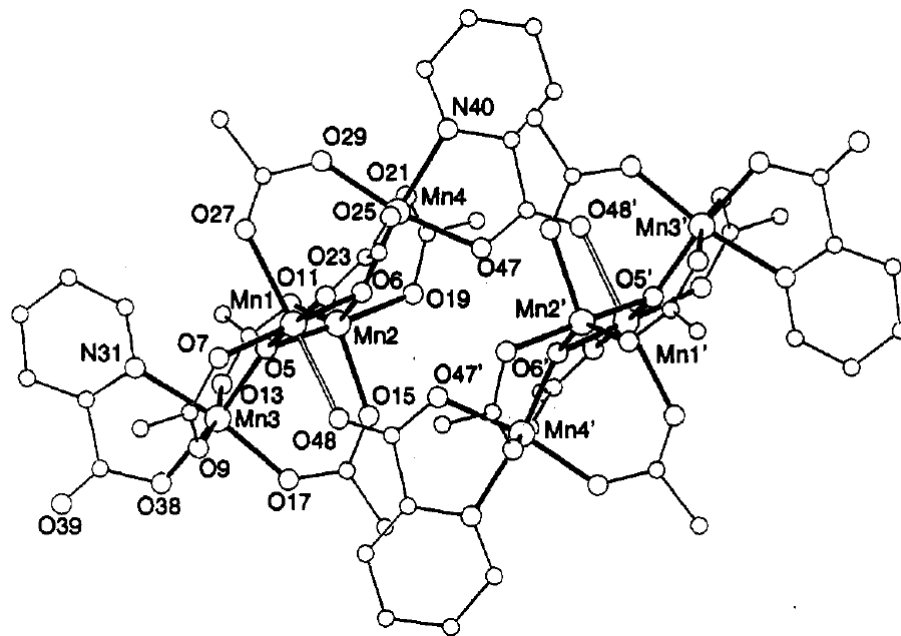
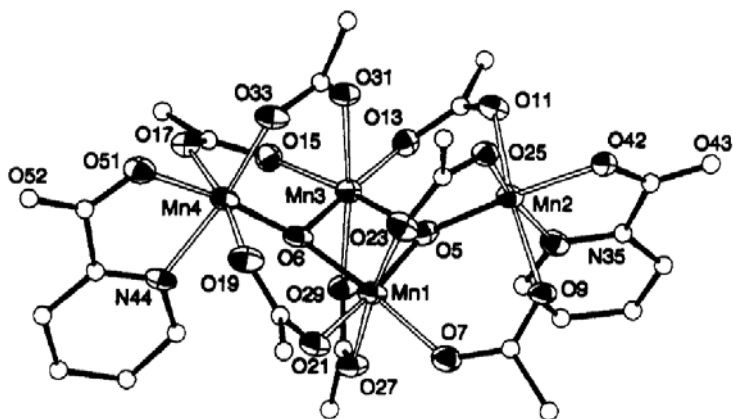
χρησιμοποίηση συμπλόκων ως μετάλλων και συμπλόκων ως υποκαταστατών  
(complexes as metals and complexes as ligands strategy)



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

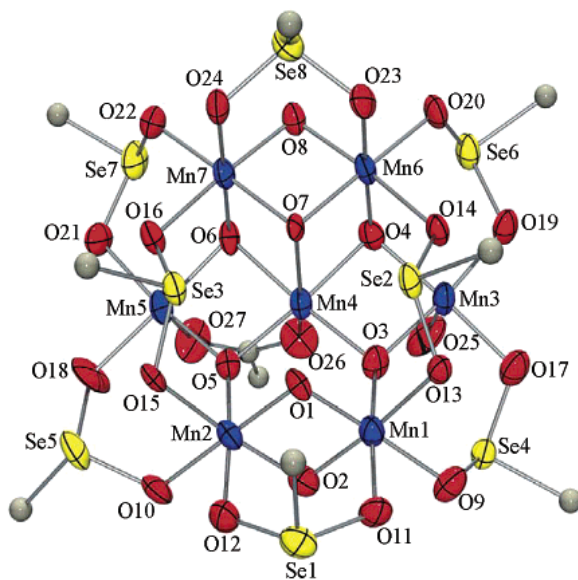
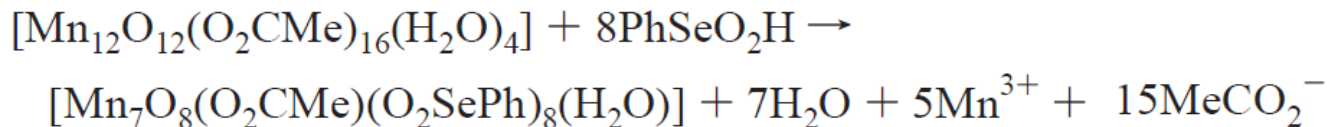
συσσωμάτωση σχετικά μικρότερων υπομονάδων  
(aggregation of relatively small building-block complexes strategy)



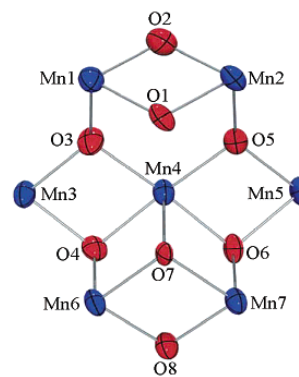
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

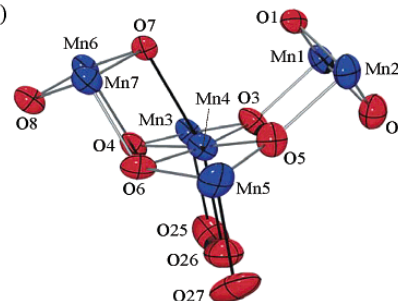
διάσπαση μεγαλύτερων πολυπυρηνικών συμπλόκων  
(fragmentation of higher nuclearity clusters strategy)



(a)



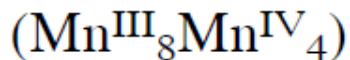
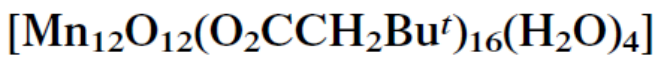
(b)



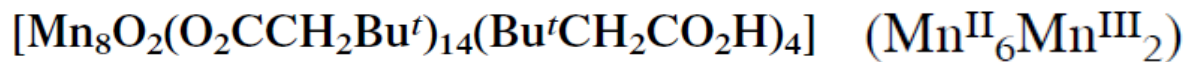
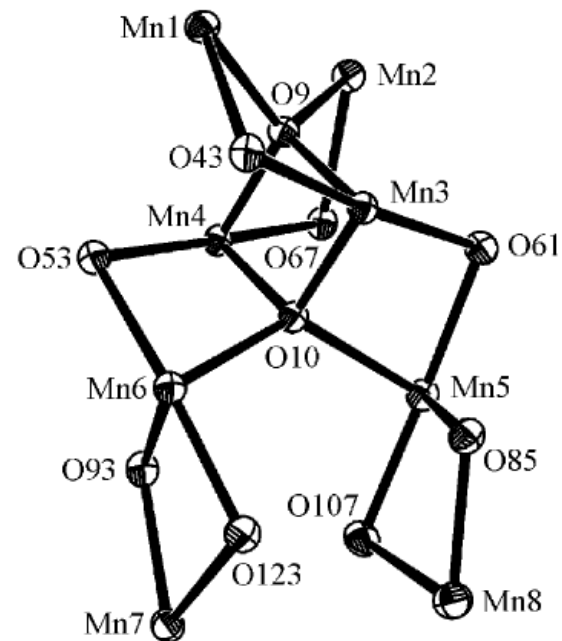
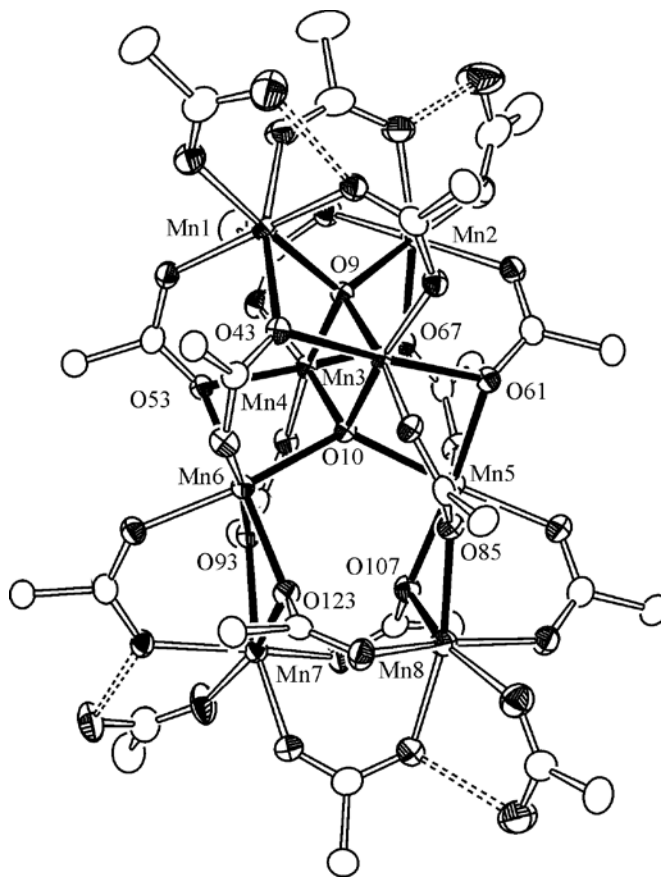
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

διάσπαση μεγαλύτερων πολυπυρηνικών συμπλόκων  
(fragmentation of higher nuclearity clusters strategy)



αναγωγική  
διάσπαση

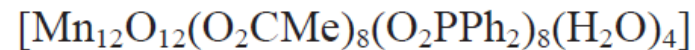
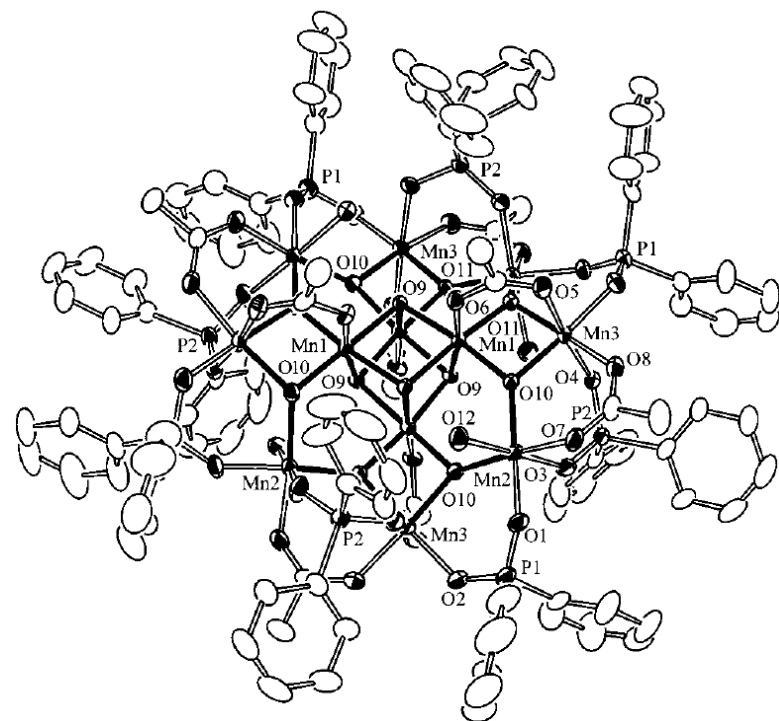
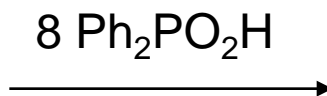
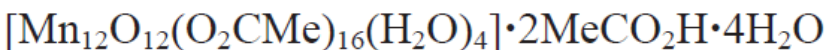
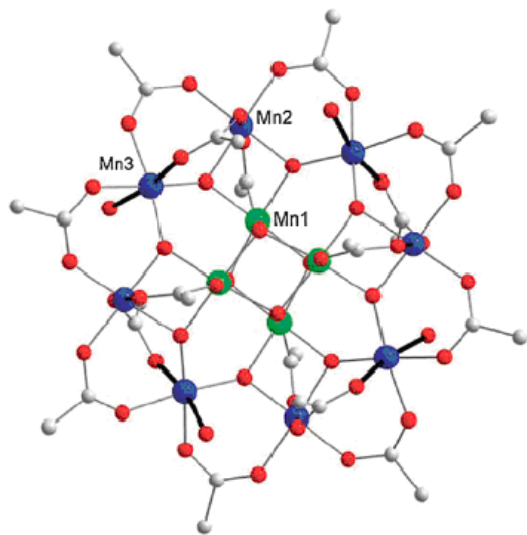




# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

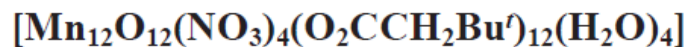
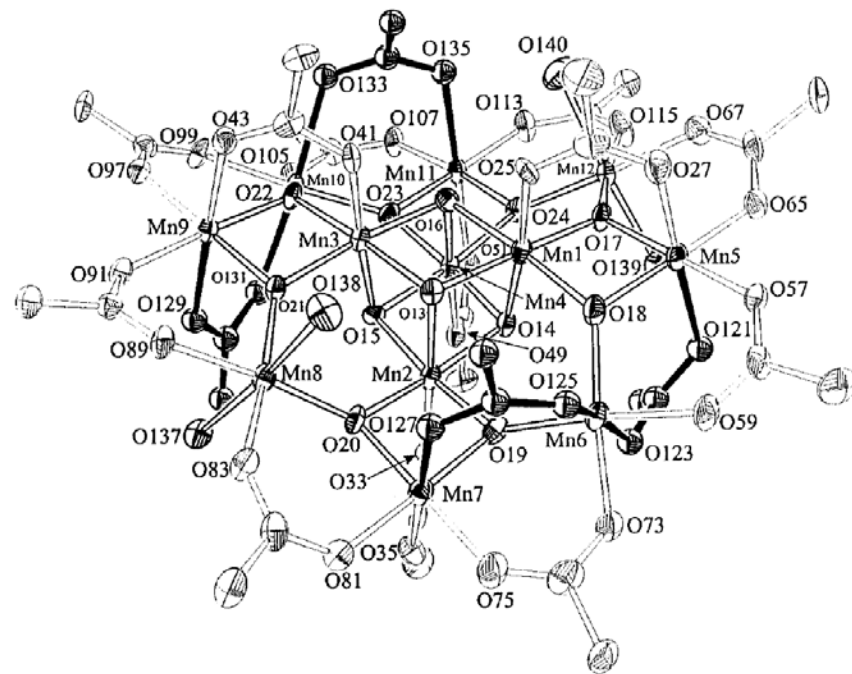
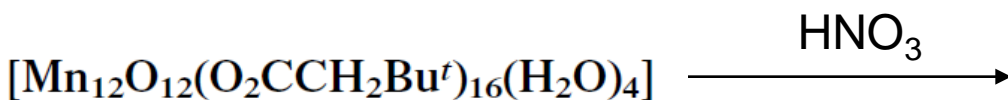
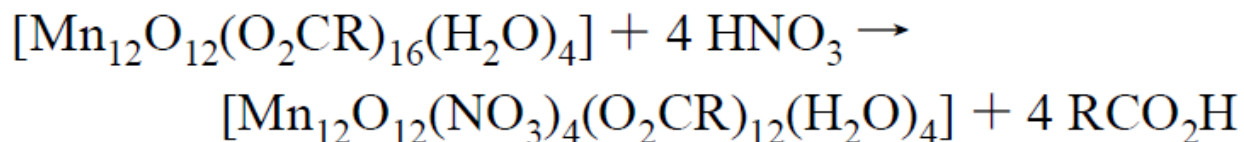
αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

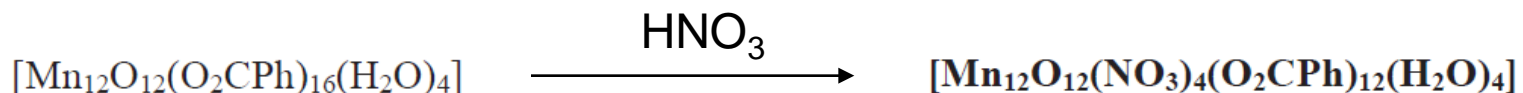
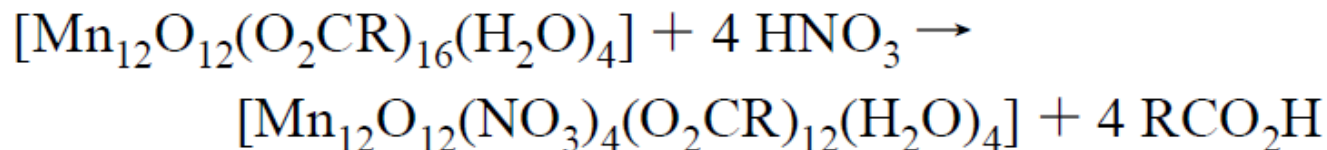
αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

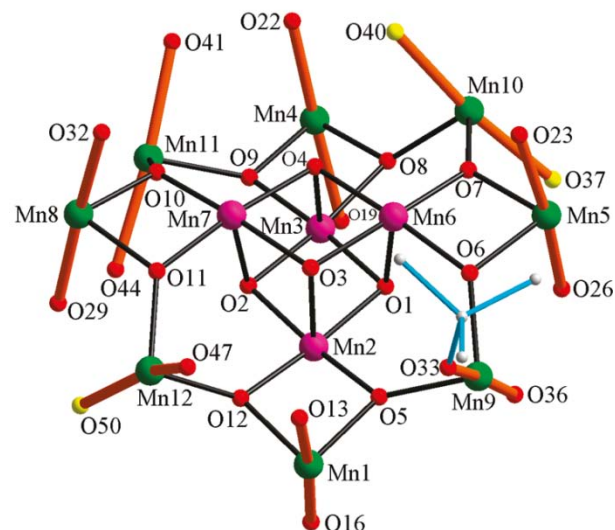
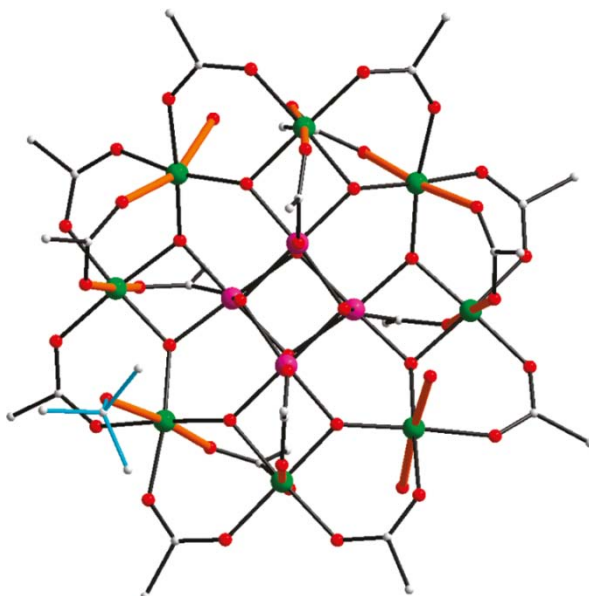
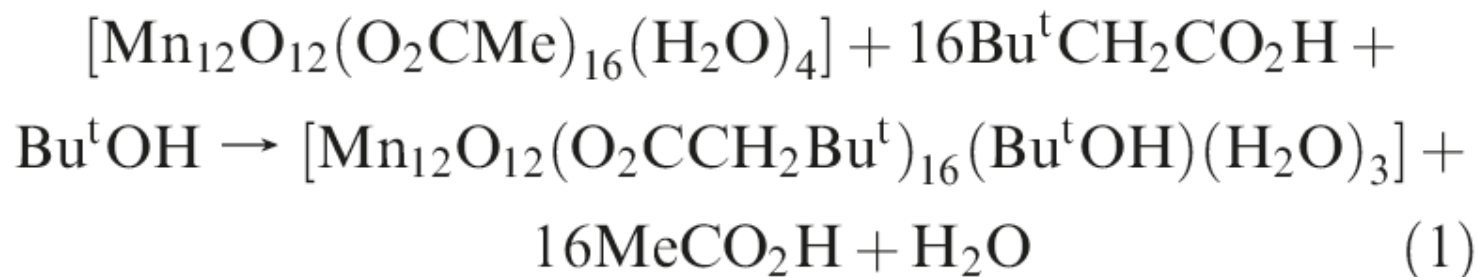
αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

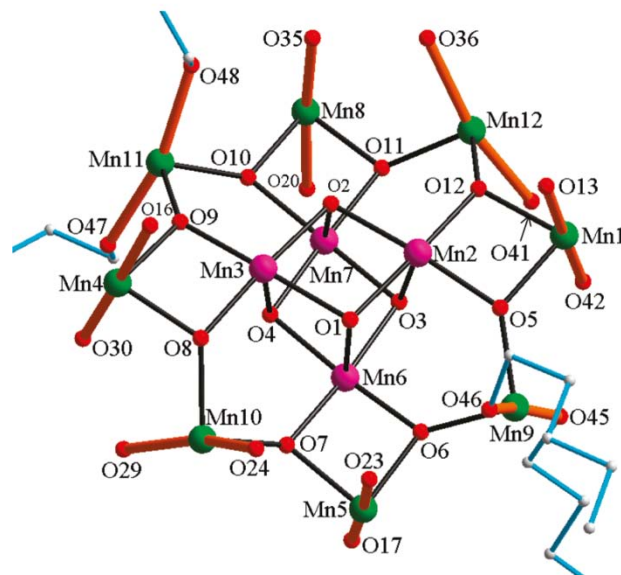
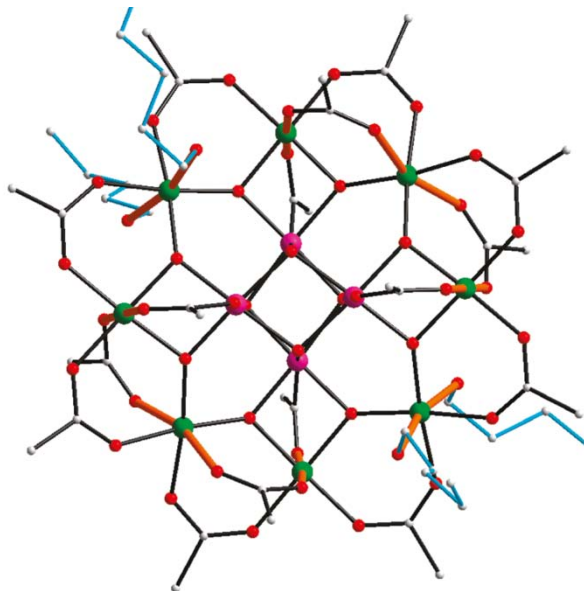
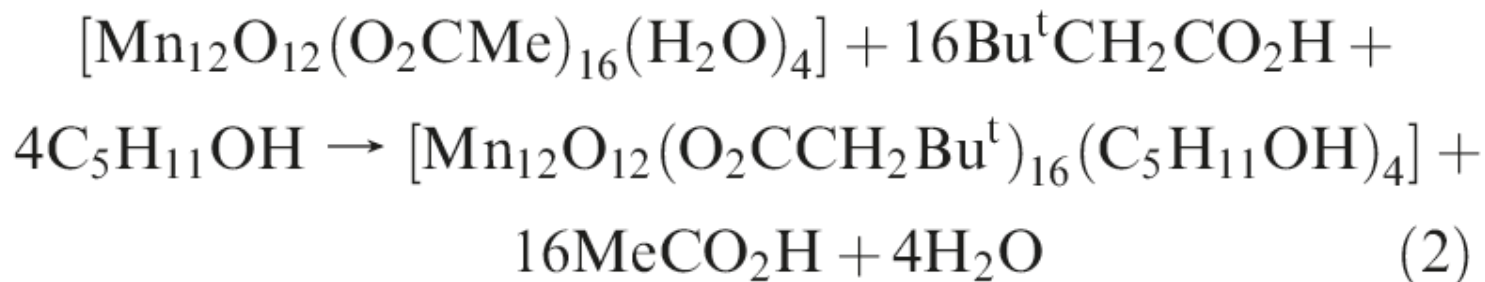
αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων

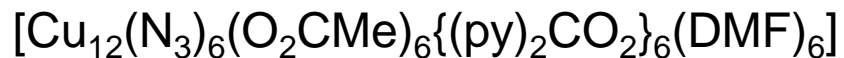
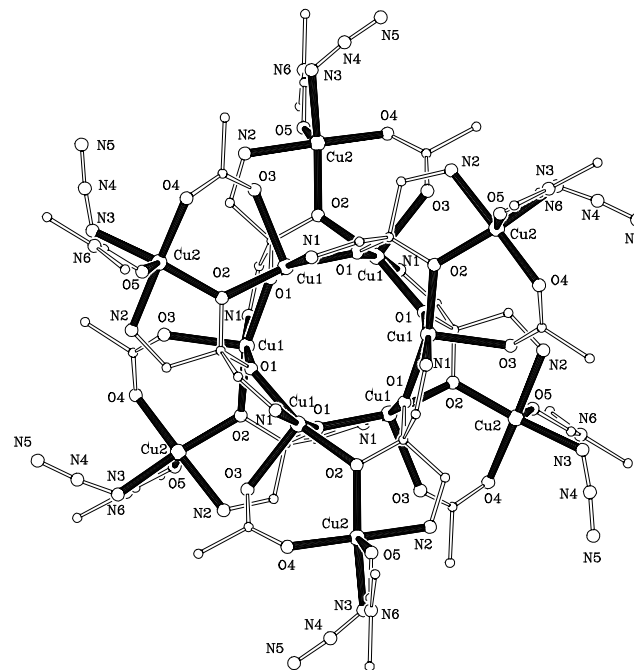
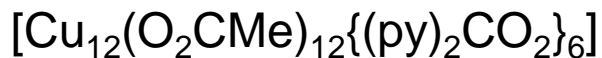
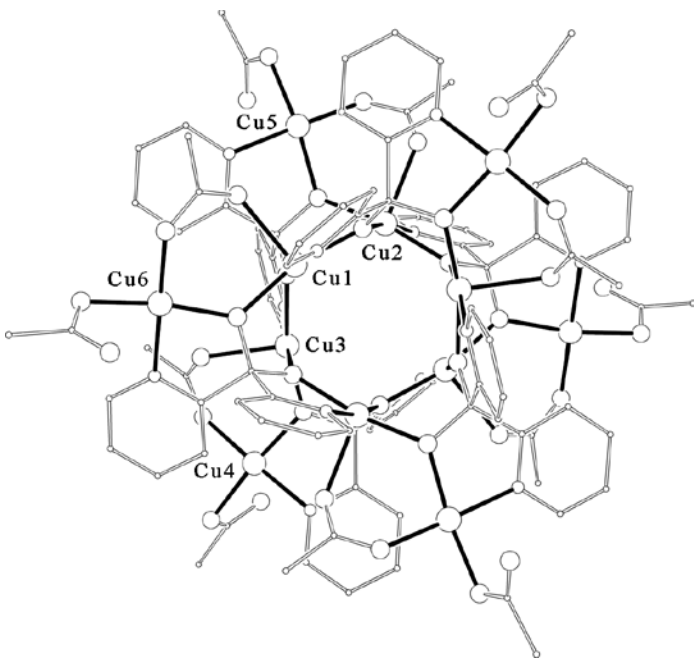


# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)

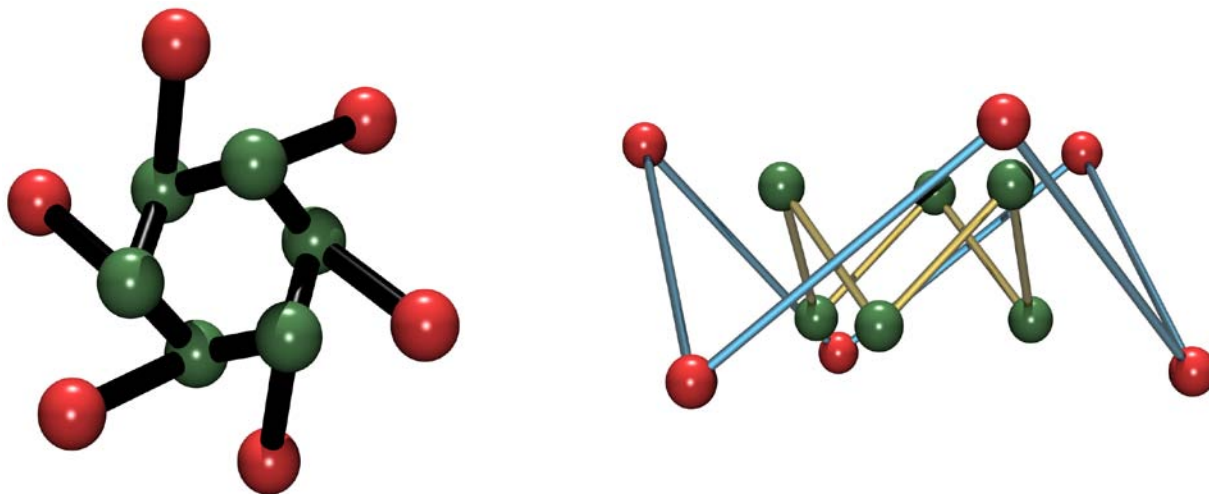
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

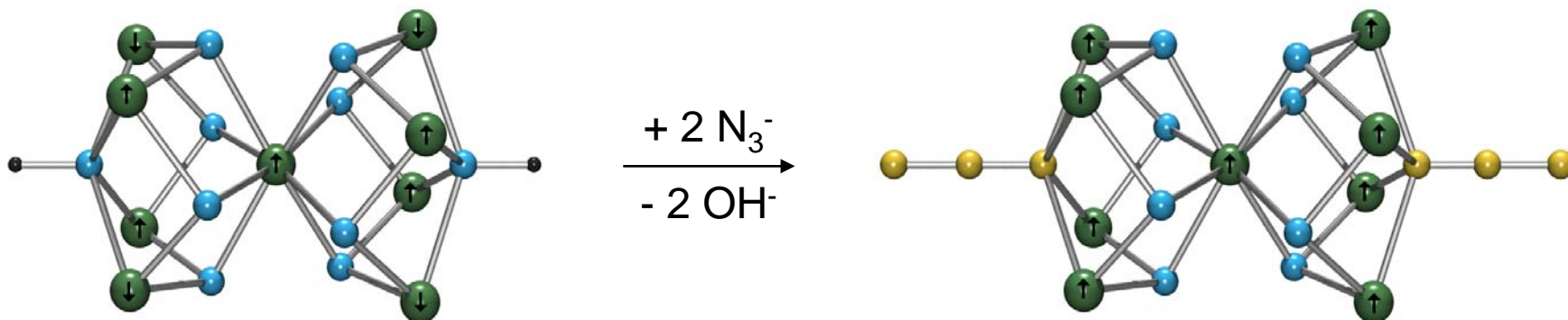
αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

αντικατάσταση «επιλεγμένων» υποκαταστατών σε ήδη σχηματισμένες πλειάδες  
(ligand substitution of preformed species strategy)  
Χημική δραστηριότητα πολυπυρηνικών συμπλόκων





# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

### *Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*

χρησιμοποίηση απλών γεφυρωτικών υποκαταστατών: βασίζεται στη διαίσθηση

βασικό μειονέκτημα: έλλειψη συνθετικού ελέγχου ειδικότερα στα πρώτα στάδια της μελέτης

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

έλλειψη “αυστηρού σχεδιασμού” χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες που μπορούν να συμπλοκοποιηθούν με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους σε συνδυασμό με μεταλλικά κέντρα τα οποία έχουν τη δυνατότητα να υιοθετήσουν μια ποικιλία γεωμετριών ένταξης

τροποποίηση ορισμένων από τις μεταβλητές (συνθετικές παραμέτρους) του συστήματος: θερμοκρασία, πίεση, φύση διαλύτη, αντισταθμιστικά ιόντα, αναλογία αντιδρώντων, κ.λ.π.

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*

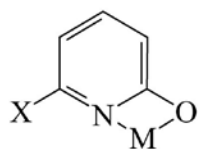
It is only a slight exaggeration to say that at present the “designed assembly” approach is strong on design, and weak on making molecules that have interest beyond the fact that their formation was predicted.

A further danger of the designed assembly approach is that it relies on a limited range of experience and on the imagination of the scientists involved. The comment from Siegel and coworkers in a recent issue of *Angewandte Chemie*, “**the concept of an accessible and controllable molecular program, even within the limited arena of metal coordination structures, seems premature**”, is entirely apposite. It is apposite for two reasons: as highlighted in the article, **designed assembly can make incorrect predictions**; secondly, and more importantly, **it limits our horizons. If we only use ligands where we are confident of their behaviour, we will restrict ourselves to a limited number of products. The inevitable result if we only target predictable molecules, is that our synthetic work will become first predictable and then dull.**

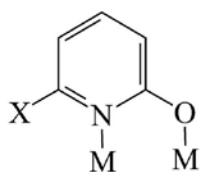
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

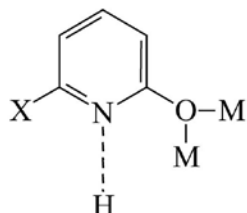
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



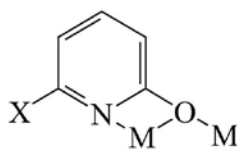
**1.11**



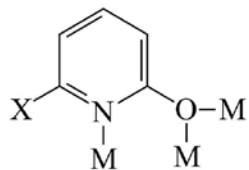
**2.11**



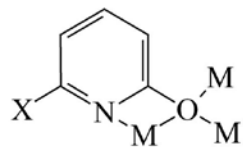
**2.20**



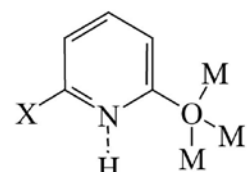
**2.21**



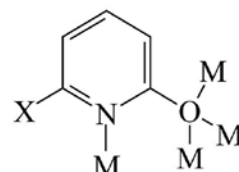
**3.21**



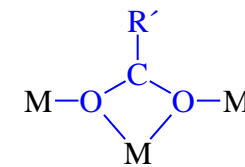
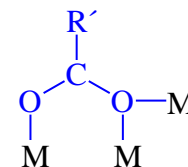
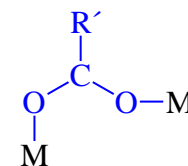
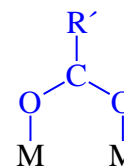
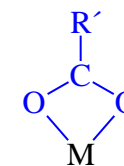
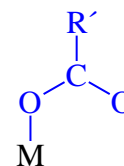
**3.31**



**3.30**



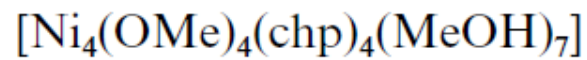
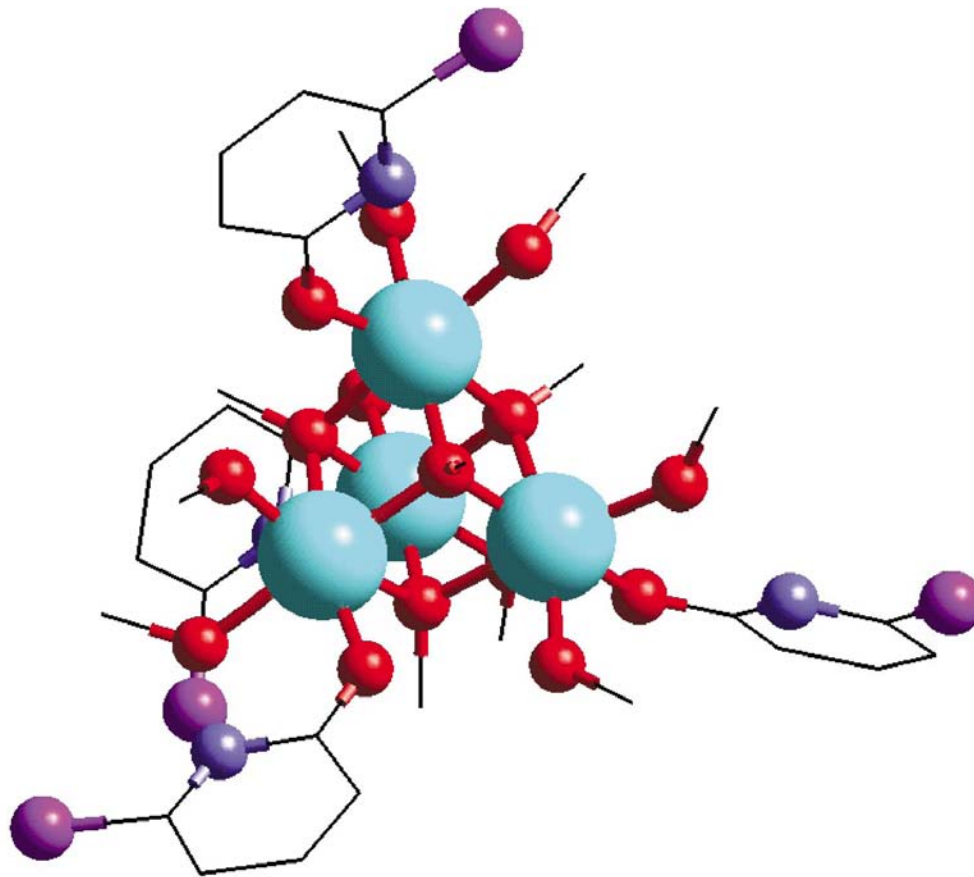
**4.31**



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

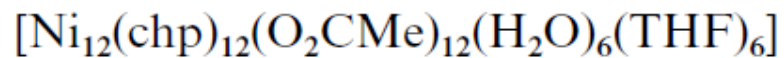
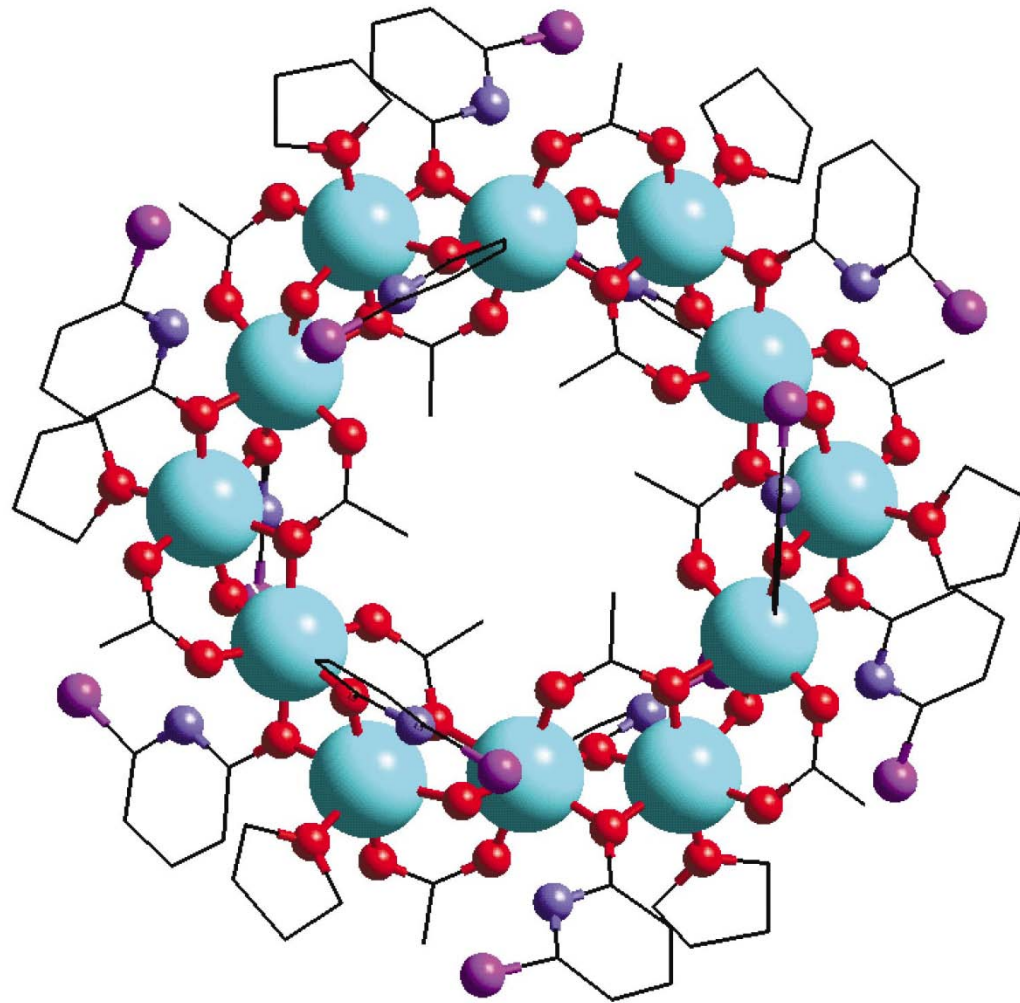
*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

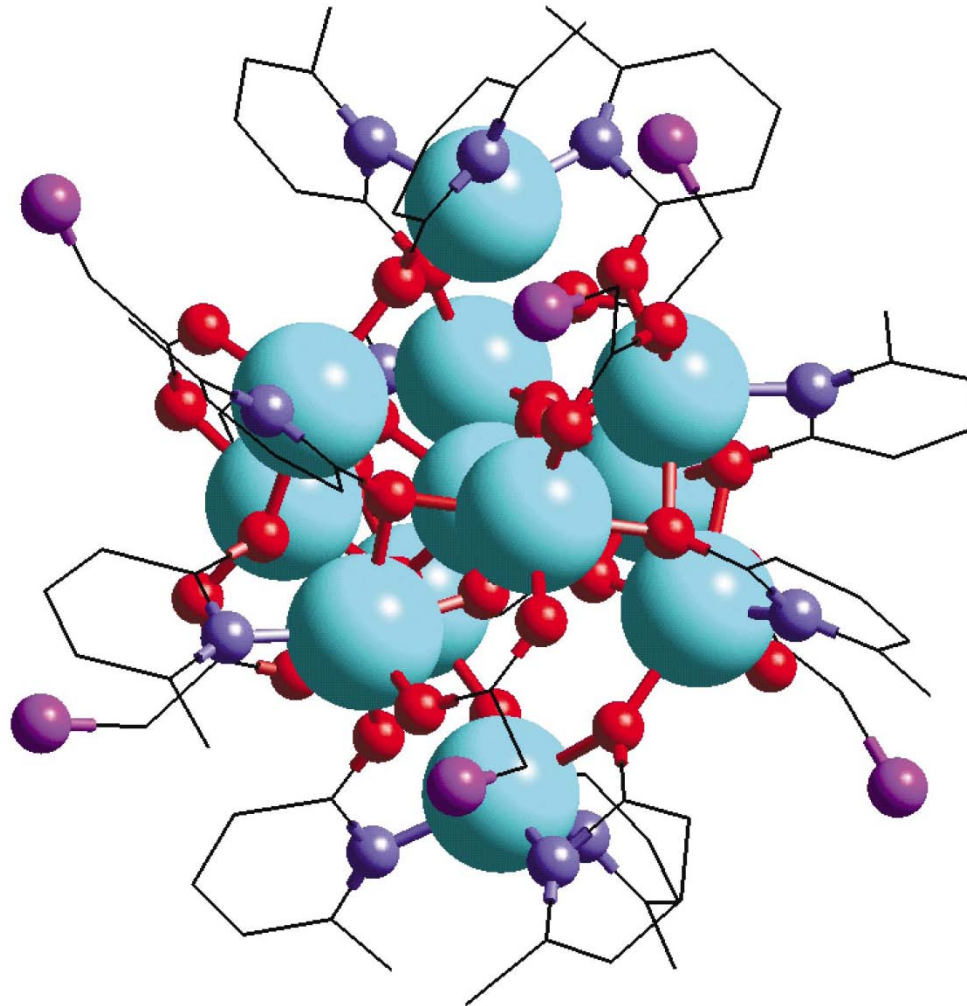
*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

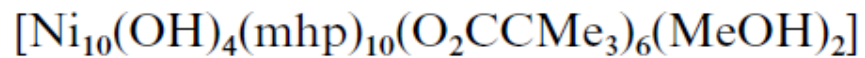
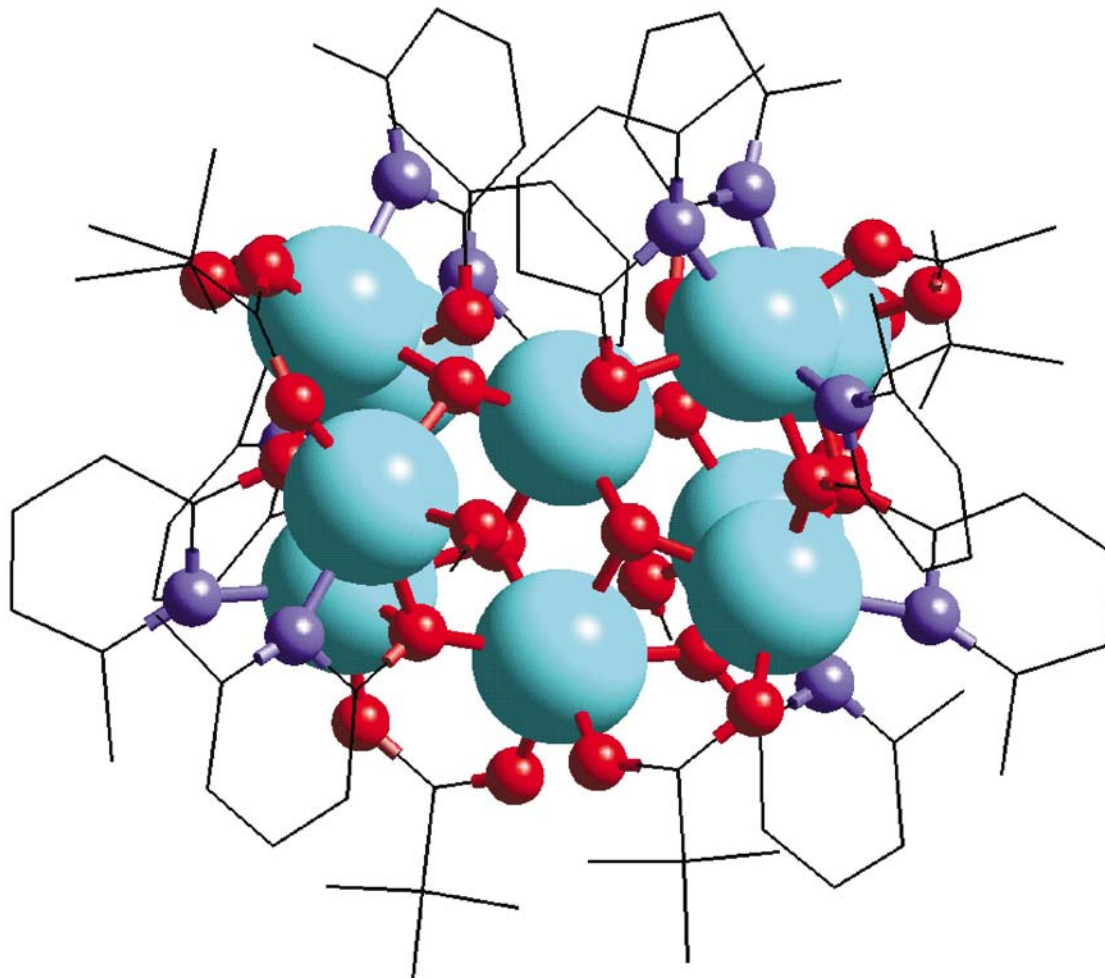
*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

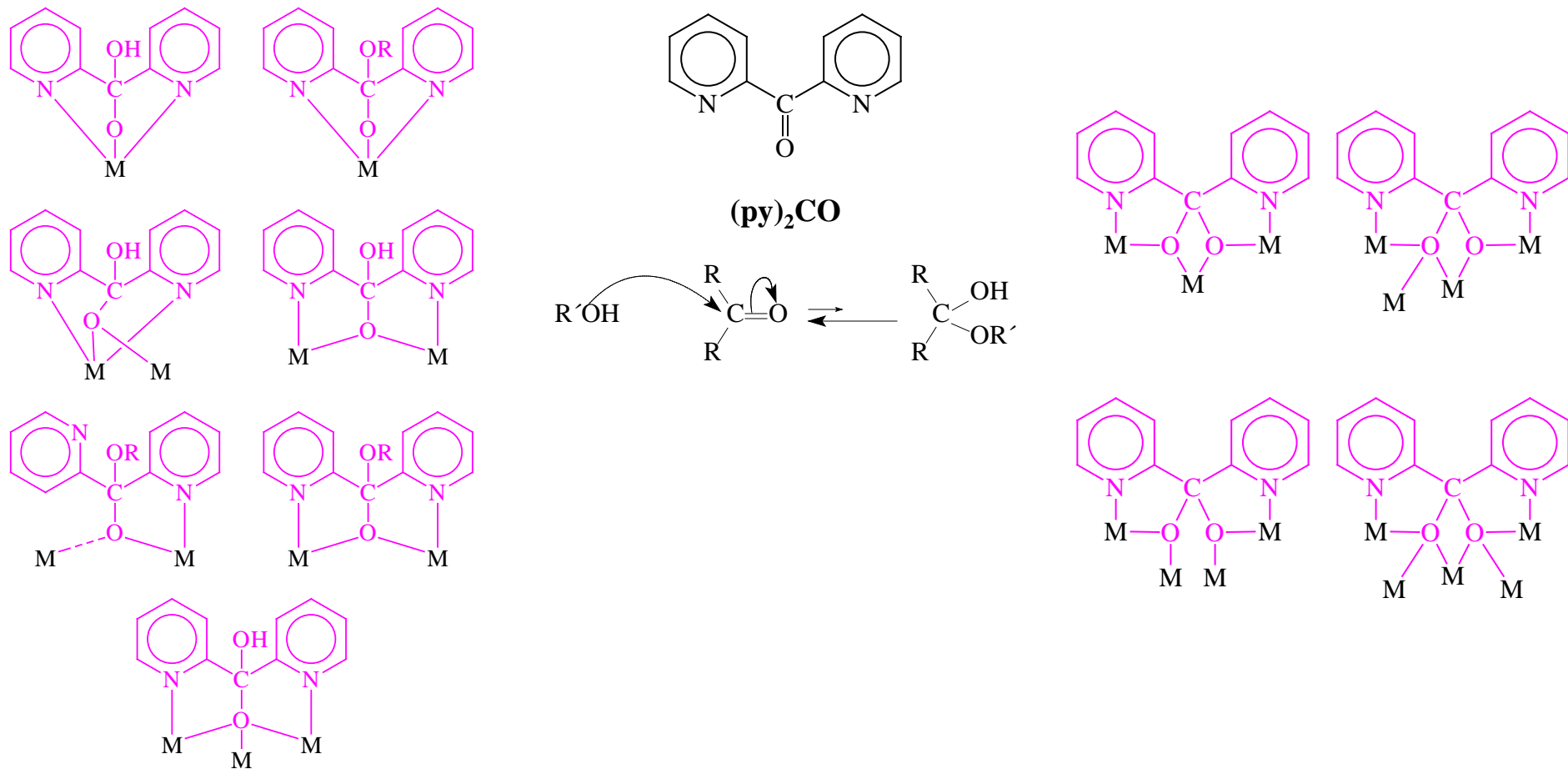
*Τυχαία “Συναρμολόγηση” (Serendipitous Assembly)*



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands

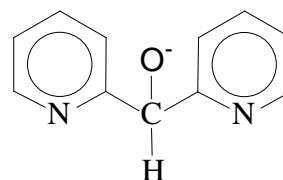
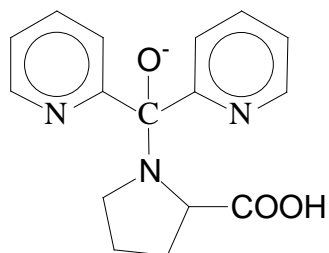
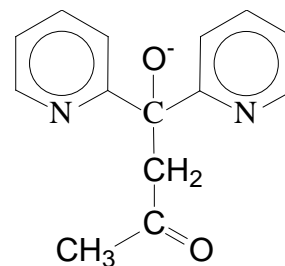
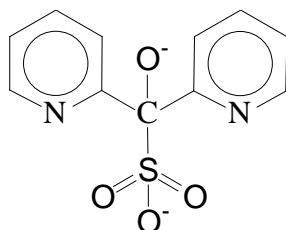
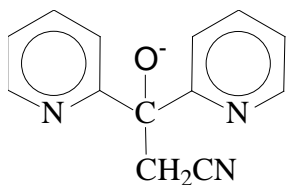




# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

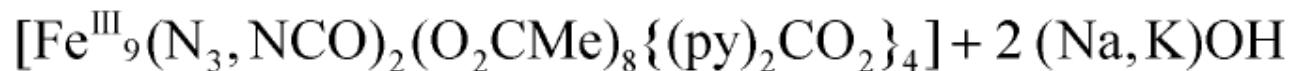
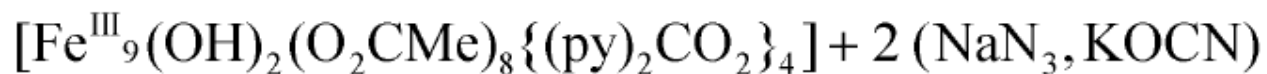
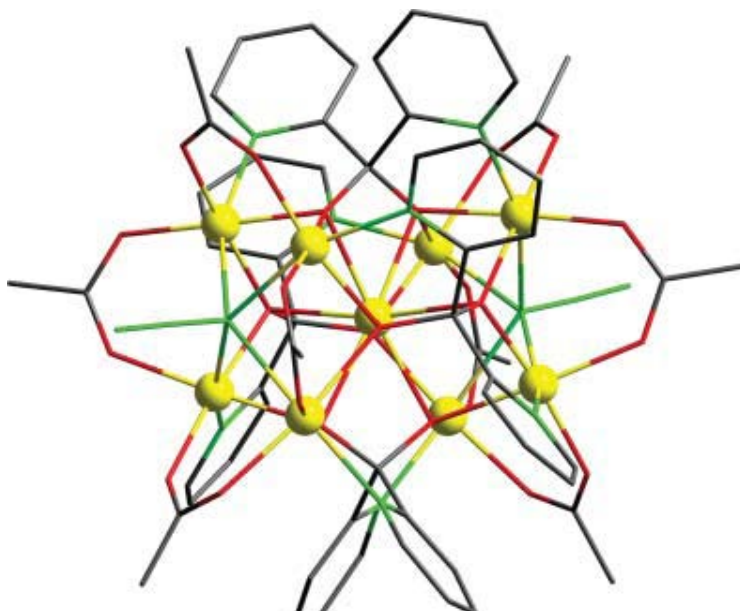
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

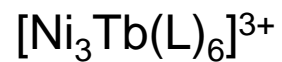
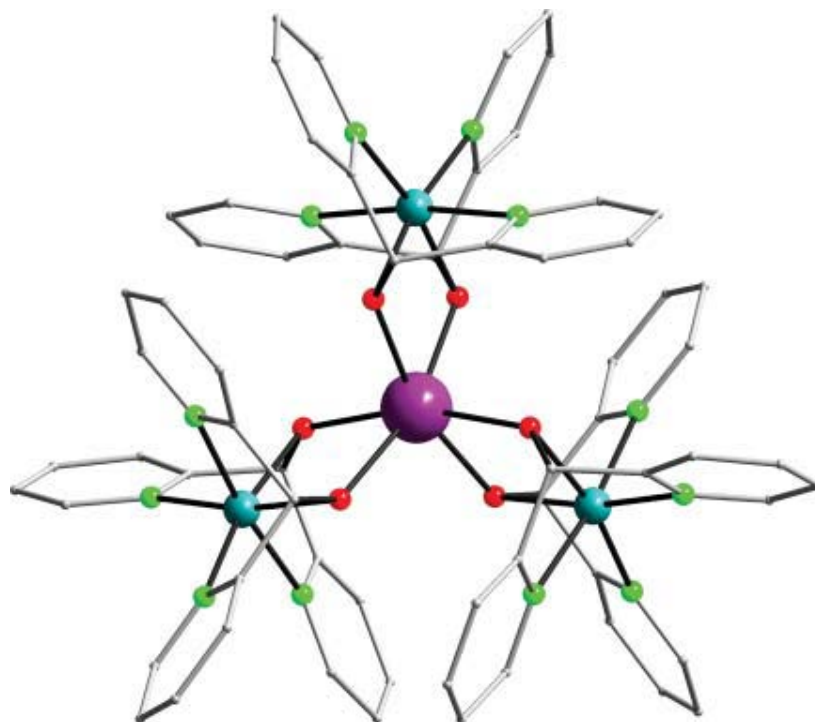
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

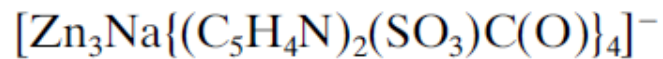
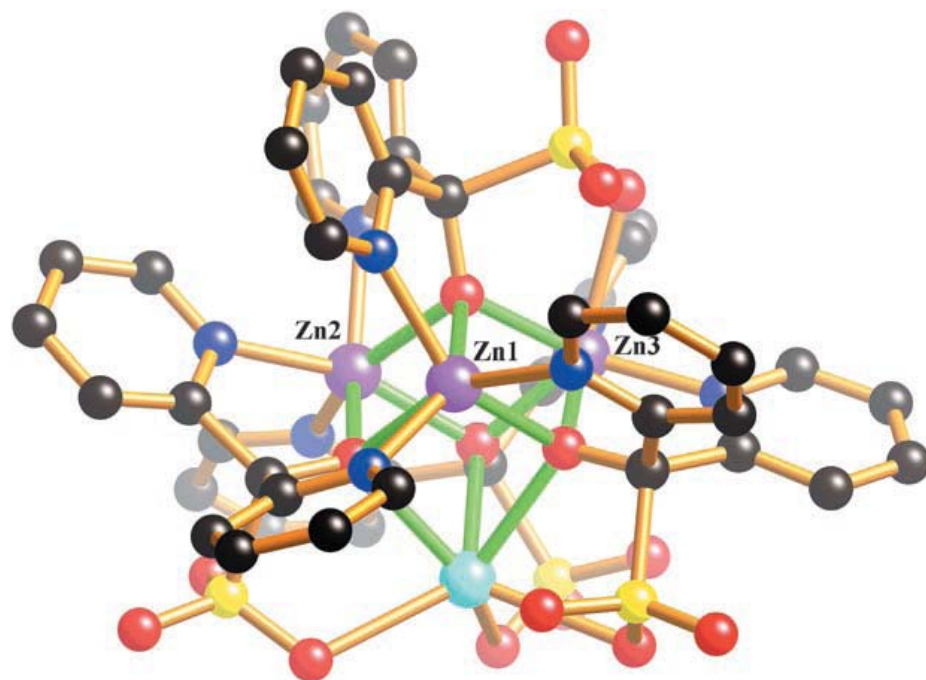
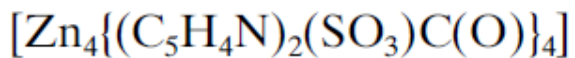
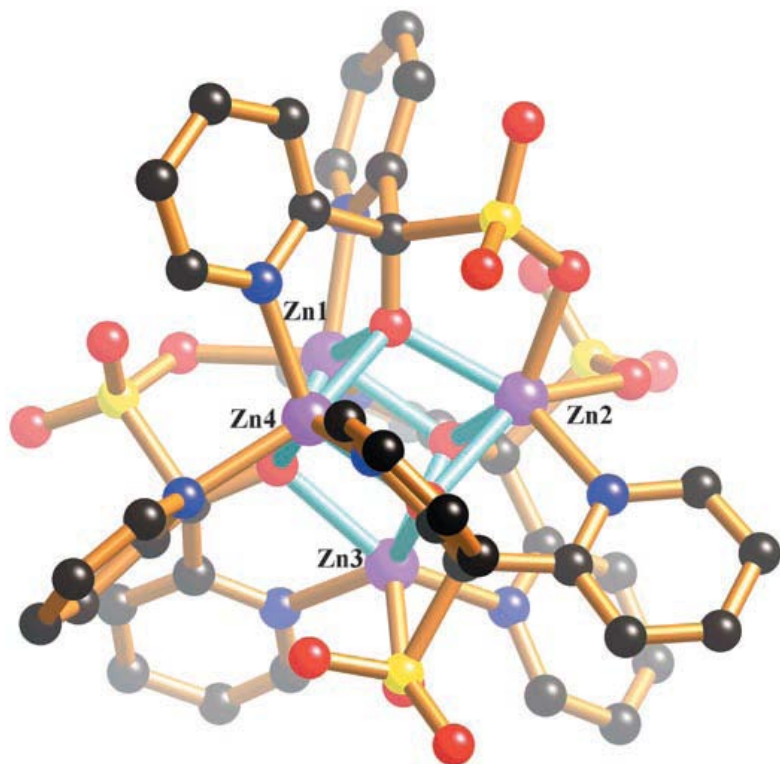
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

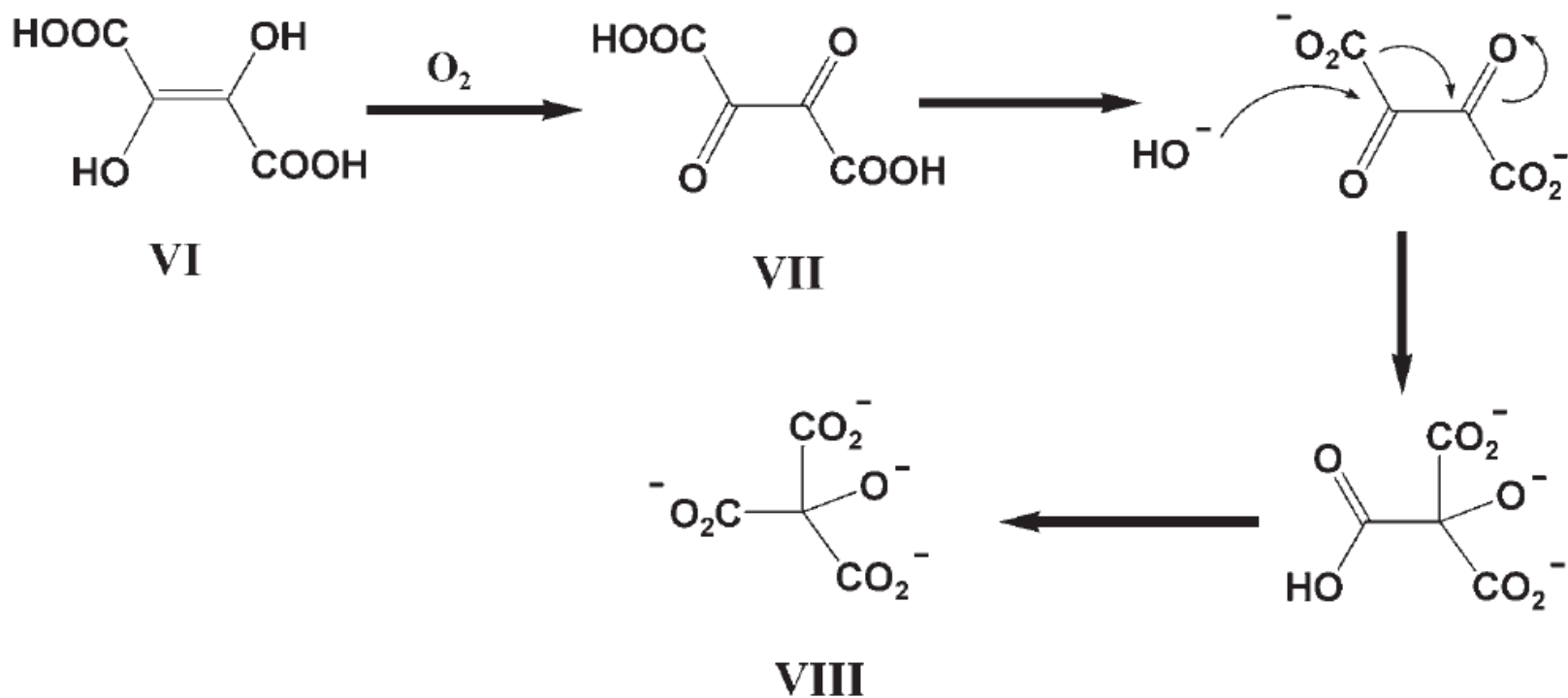
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

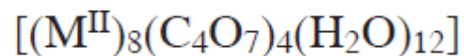
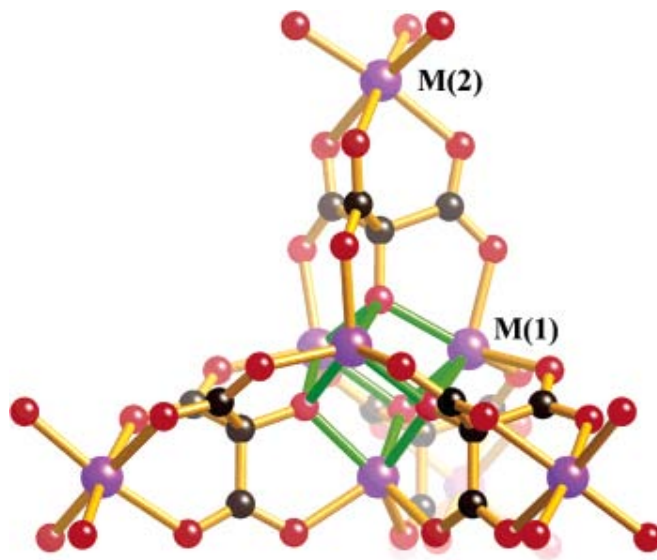
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

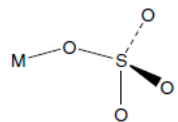
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands



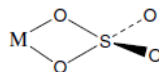
M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

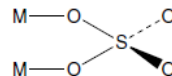
## polynucleating ligands



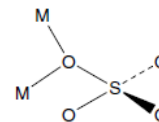
1.1000



1.1100



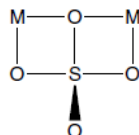
2.1100



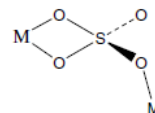
2.2000



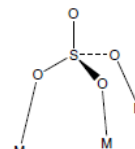
2.1111



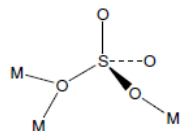
2.2110



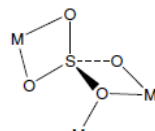
2.1110



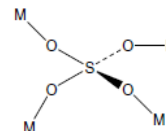
3.1110



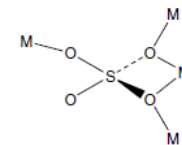
3.2100



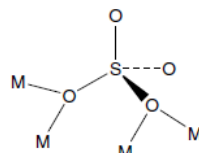
3.2111



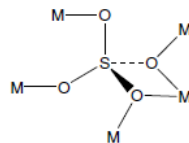
4.1111



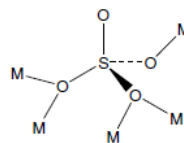
4.2210



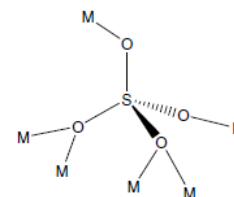
4.2200



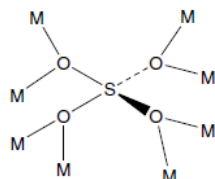
5.2211



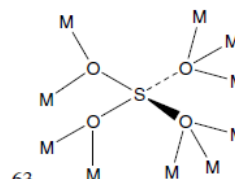
5.2210



6.2211



8.2222



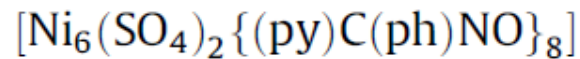
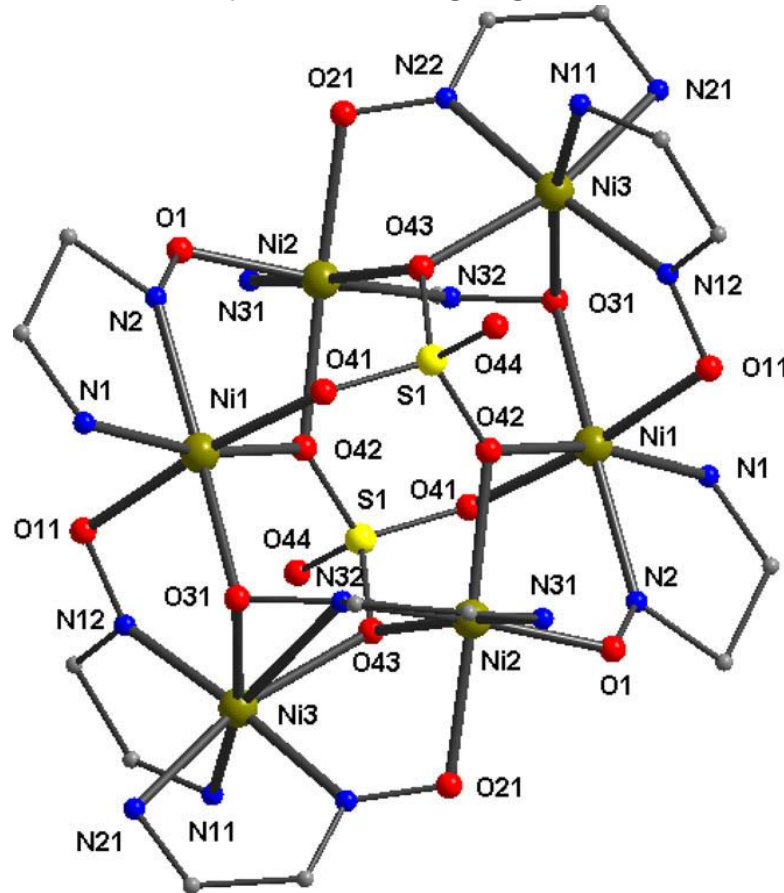
63

10.3322

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ

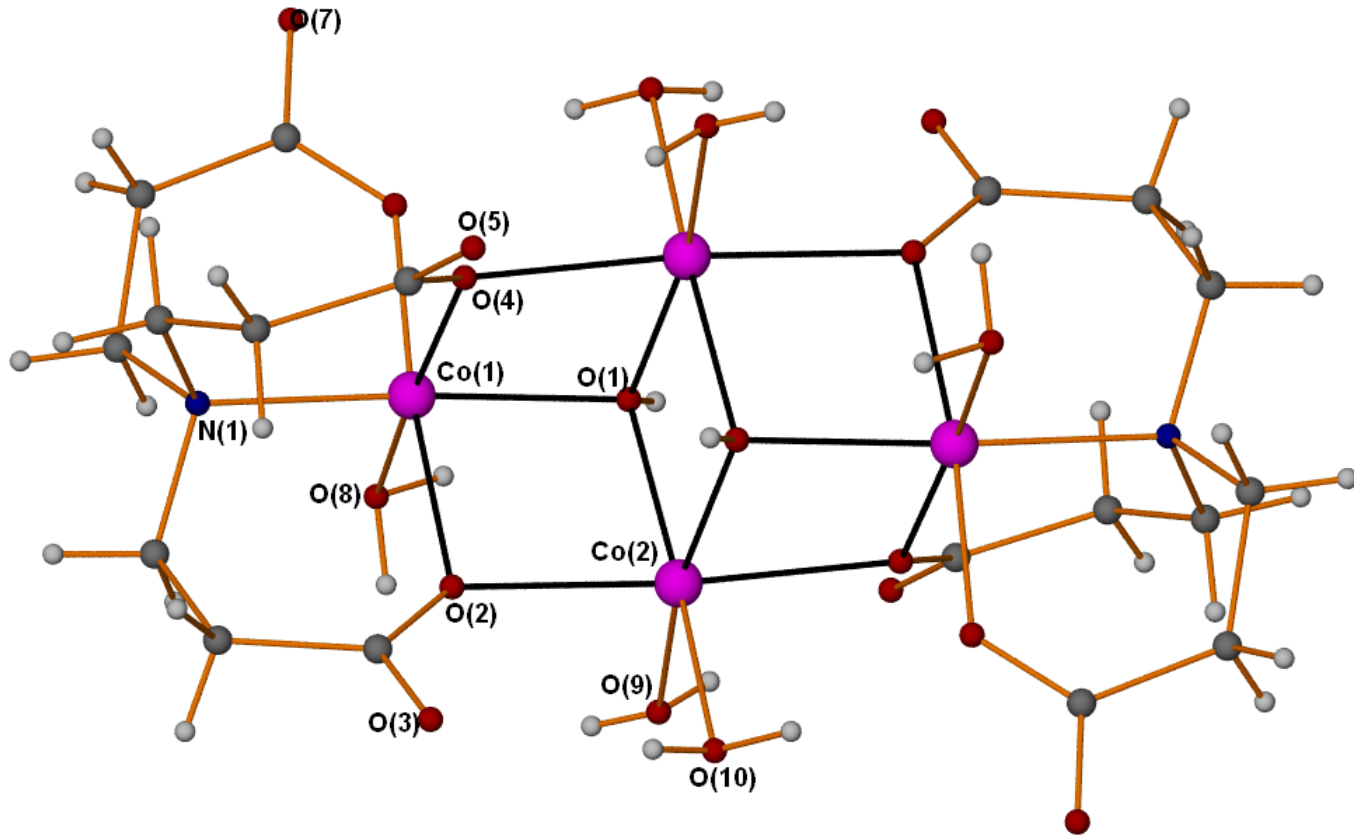
*Τυχαία “Συναρμολόγηση”* (Serendipitous Assembly)  
polynucleating ligands





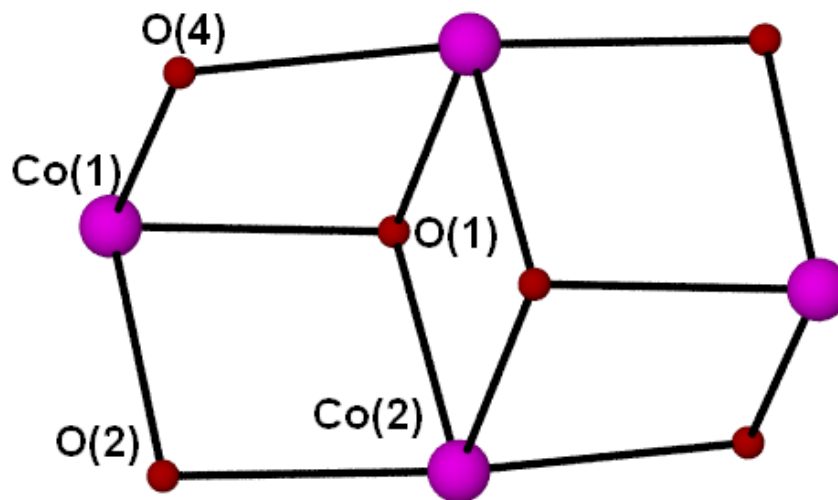
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



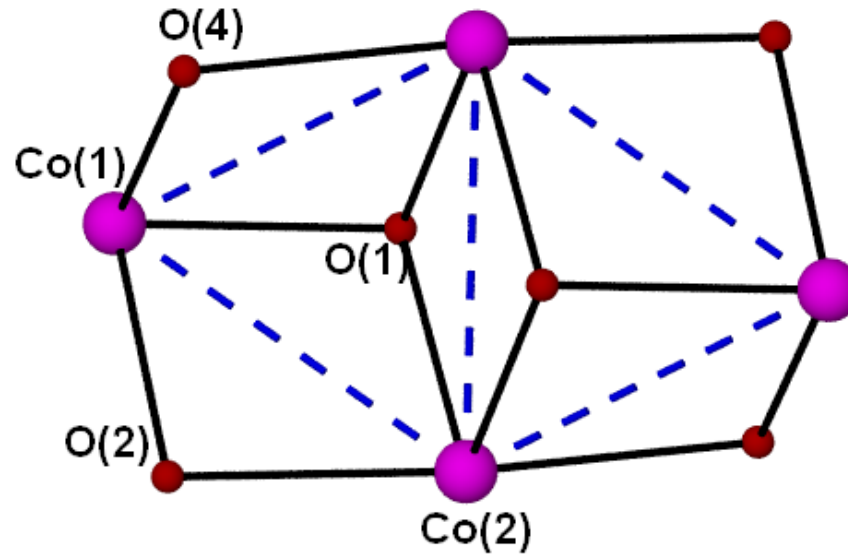
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



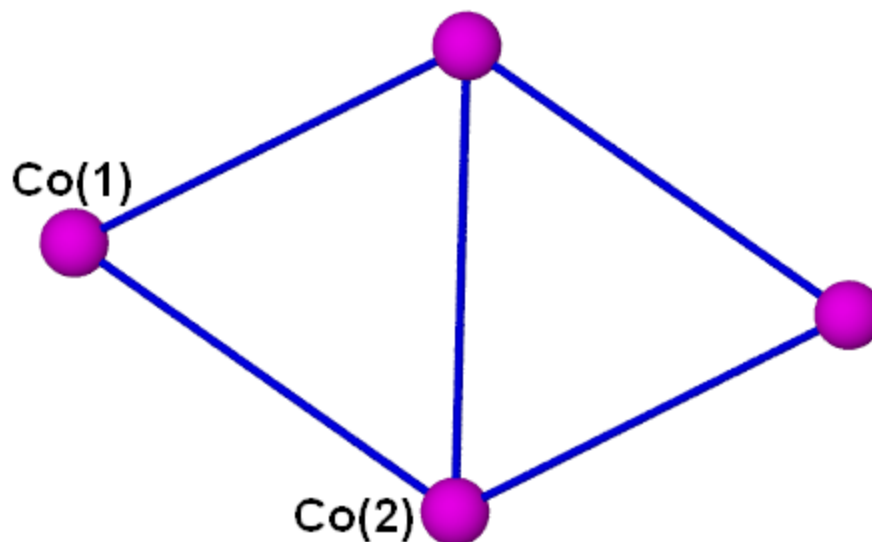
# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

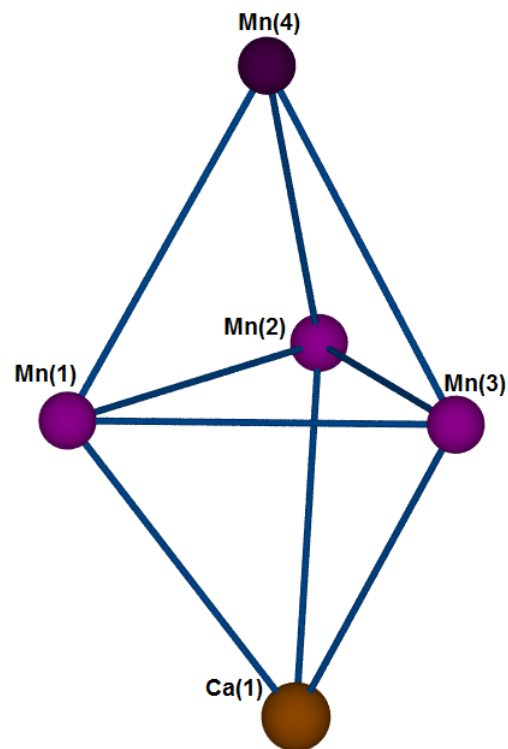
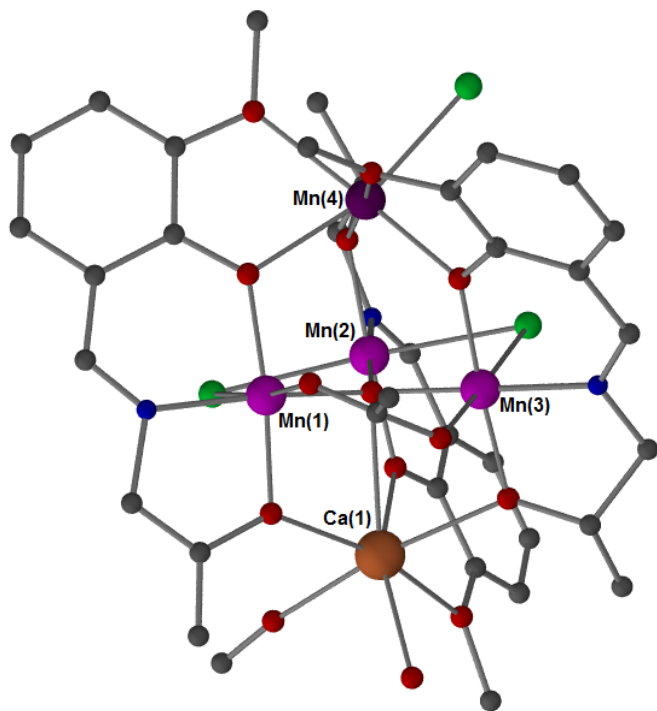
## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



Co(1), Co(1'): 2-connected nodes (c.n.); Co(2), Co(2'): 3- connected nodes Τα Co(1) και Co(1') συμμετέχουν σε ένα τριμελή δακτύλιο. Τα Co(2) και Co(2') συμμετέχουν σε 2 τριμελείς και ένα τετραμελή δακτύλιο. Το σημείο κορυφής (vertex symbol) είναι  $(3^2.4)$ . Έχουμε μία δι-κομβική πλειάδα (binodal)  $(2,3)$  με σημείο κορυφής  $(3)_2(3^2.4)_2$ .

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ M-M

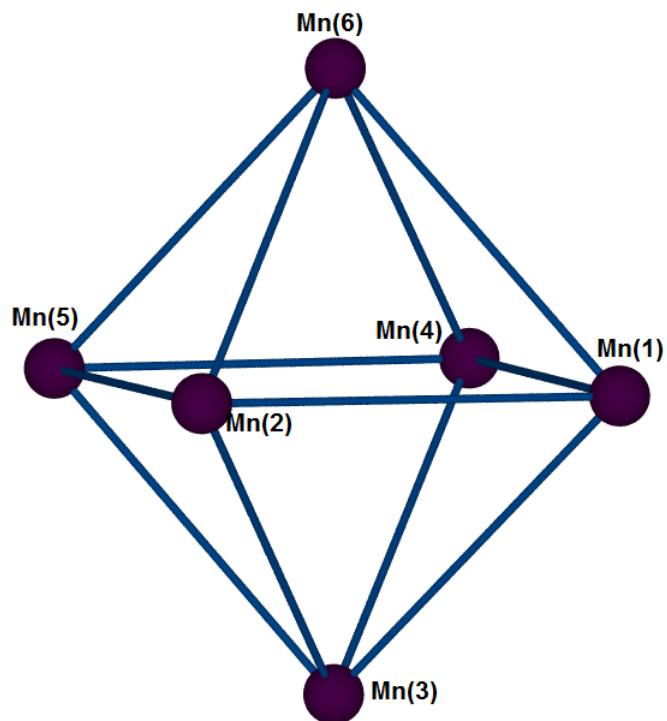
## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



A binodal (3,4) cluster with total symbol  $(3^3)_2(3^5.4)_3$

# ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΧΩΡΙΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Μ-Μ

## ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΣΕ ΠΛΕΙΑΔΕΣ



A uninodal 4 – c.n. cluster  
with total symbol  $(3^4.4^2)_6$

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Coordination Chemistry, J. Ribas Gispert, Wiley-VCH

Transition Metal in Supramolecular Chemistry, Ed. J.-P. Seauvage

Metal Clusters in Chemistry, Eds P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Wiley VCH