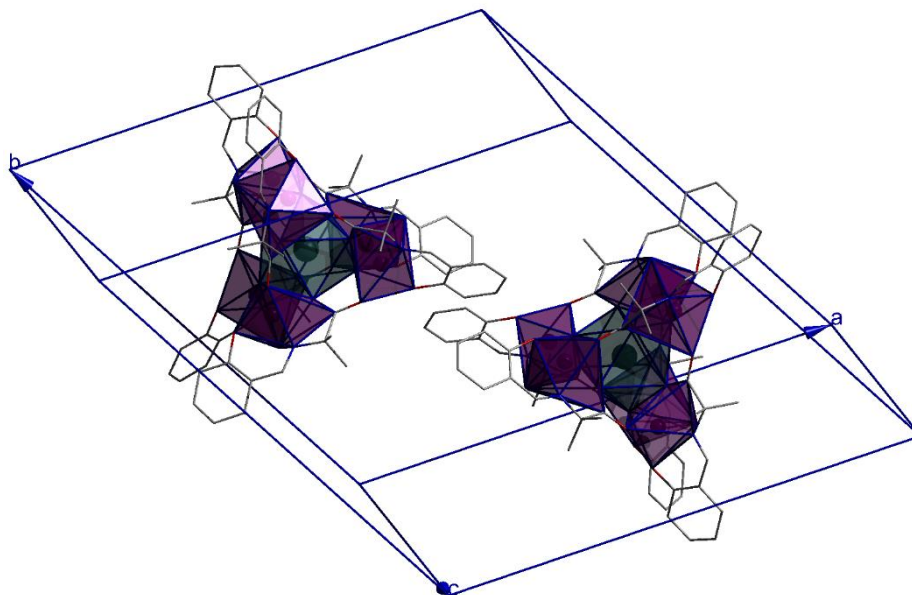




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μοντέλων Ενώσεων του Ενεργού Κέντρου του Φωτοσυστήματος II



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ευάγγελος Κ. Ανδρέου
Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νος Ι. Μήλιος

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

Στην οικογένειά μου...

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μήλιος Κωνσταντίνος (Επιβλέπων)

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Στούμπος Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Τεχνολογίας και Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Χατζηκακού Σωτήρης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στη Βιολογική Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2018-2020. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος .

Τα λόγια και οι ευχαριστίες δεν είναι αρκετά για να αποδώσουν αυτά που αξίζει να αποδοθούν σε κάποιους ανθρώπους. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο, η τύχη και η τιμή της γνωριμίας μου μαζί του δεν μπορεί να αποδοθεί σε μία μόνο παράγραφο. Η ανεκτίμητη επιστημονική του βοήθεια, η συνεχής και υπομονετική καθοδήγησή του, τόσο στα πρώτα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, όσο και σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής συνέβαλλαν τα μέγιστα για το τελικό αποτέλεσμα αυτής, το οποίο δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς τη δική του συμβολή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Σωτήρη Χατζηκακού και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Στούμπο, που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής, καθώς επίσης και για τις επιστημονικές τους γνώσεις που μου παρείχαν συμβάλλοντας έτσι στη διεκπεραίωση της εργασίας μου.

Η εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμβολή των ερευνητών που πραγματοποίησαν τόσο τη συλλογή των δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ, όσο και των μαγνητικών δεδομένων των ενώσεων που παρουσιάζονται. Για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Dr. Milosz Siczek και τον καθηγητή Tadeusz Lis από το University of Wroclaw, Department of Chemistry, για την πολύτιμη βοήθειά τους στο κομμάτι της κρυσταλλογραφικής επίλυσης των δομών. Επίσης, τον ερευνητή Dr. Ross Inglis (University of Edinburgh), για τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων, και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής μου έρευνας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα άτομα που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν με το δικό τους τρόπο όλα αυτά τα χρόνια και ιδιαίτερα τους γονείς μου.

Ευάγγελος Κ. Ανδρέου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.1 Μαγγάνιο	10
1.2 Ασβέστιο	11
1.3 Το μαγγάνιο στη βιολογική ανόργανη χημεία	12
1.4 Σύμπλοκες ενώσεις μαγγανίου/ ασβεστίου (Mn/ Ca)	24
1.5 Εισαγωγή στις μαγνητικές ιδιότητες	29
2. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	38
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	41
4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	48
4.1 Συνθετική Προσέγγιση	49
4.2 Περιγραφή δομών	54
4.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων	79
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	98
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	101

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και μελέτη ετερομεταλλικών ενώσεων μαγγανίου/ασβεστίου εξακολουθεί να ελκύει το ενδιαφέρον του πεδίου της βιολογικής ανόργανης χημείας. Η ανακάλυψη του πενταπυρηνικού ετεροπυρηνικού συμπλόκου μαγγανίου-ασβεστίου στο ενεργό κέντρο του Φωτοσυστήματος II προσέδωσε τεράστια ώθηση στην ερευνητική κοινότητα προς τη σύνθεση και χαρακτηρισμό ετερομεταλλικών πλειάδων μαγγανίου-ασβεστίου, οι οποίες θα μπορούσαν να λειτουργούν είτε ως δομικά είτε ως λειτουργικά μοντέλα του ενεργού κέντρου του ενζύμου. Ωστόσο, το εγχείρημα αυτό έχει αποδεχθεί αρκετά δύσκολο καθώς έως και σήμερα έχουν δημοσιευτεί ελάχιστες δομές οι οποίες περιέχουν ιόντα μαγγανίου και ασβεστίου στο μεταλλικό πυρήνα, ενώ δεν έχει δημοσιευτεί ακόμα κάποια ετερομεταλλική ένωση Mn/Ca η οποία να περιέχει κάποιο τεχνητό ή φυσικό αμινοξύ ως υποκαταστάτη.

Στόχος της παρούσης εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μοντέλων ενώσεων του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II, και πιο συγκεκριμένα η σύνθεση και χαρακτηρισμός ετεροπυρηνικών πλειάδων Mn/Ca με υποκαταστάτες φυσικά ή τεχνητά αμινοξέα.

Από το τριαδικό σύστημα αντιδράσεων Mn/Ca/H₂Salen παρουσία αμινοξέων ή/και καρβοξυλικών υποκαταστατών καταφέραμε να συνθέσουμε τα σύμπλοκα [Mn^{III}₂(Salen)₂Cl₂] \cdot 2MeCN (1), [Mn^{III}₂(Salen)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ \cdot H₂O (2) και [Mn^{III}₄(prop)₂(Salen)₄](ClO₄)₂ (3).

Εν συνεχεία στραφήκαμε στη χρήση των οξιμικών υποκαταστατών SaOH₂ και Et-SaOH₂, οι οποίοι έχουν δείξει μεγάλη γεφυρωτική ικανότητα σύμφωνα με προηγούμενη ερευνητική δραστηριότητα του Εργαστηρίου μας. Από το σύστημα αντιδράσεων Mn/Ca/SaOH₂(/Et-SaOH₂) και τεχνητών/φυσικών αμινοξέων καταφέραμε να απομονώσουμε τα σύμπλοκα [Mn^{III}₃O(SaO)₃Cl₂(H₂O)₄] \cdot HNEt₃ \cdot 2H₂O (4), [Mn^{III}₃O(SaO)₃(NO₃)(H₂O)₅] \cdot 3MeCN (5), [Mn^{III}₆O₂(SaO)₆(H₂O)₄Br₂] \cdot 4MeCN (6), [Mn^{III}₆O₂(Et-SaO)₆(H₂O)₆Br₂] \cdot 2MeCN (7) και [Mn^{III}₃Mn^{IV}₂O₂(Et-SaO)₆(2-phenylglycine)] (8). Το πενταπυρηνικό σύμπλοκο μικτού σθένους 8 αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ετεροπυρηνικού συμπλόκου το οποίο φέρει ως το τεχνητό αμινοξύ 2-phenylglycine.

Τέλος, στραφήκαμε στη χρήση κατάλληλων αλδεϋδικών υποκαταστατών, καθώς είναι γνωστή η ικανότητά τους να δημιουργούν βάσεις Schiff *in situ* παρουσία αμινοξέων. Από σύστημα αντιδράσεων Mn/Ca /salicylaldehyde (ή 5-Br-salicylaldehyde)/ methylala (μεθυλαλανίνη) καταφέραμε και απομονώσαμε τα σύμπλοκα $[Mn^{III}_6CaO_3L_6Cl_3] \cdot HNEt$ (**9**), $[Mn^{III}_6CaO_3L'_6Cl_3] \cdot HNEt$ (**10**), $[Mn^{III}_6CaO_3L'_6Br_3] \cdot HNEt$ (**11**) και το 1D-πολυμερές συναρμογής $[Mn^{III} L'(5-Br-sal)]_n$ (**12**). Τα ετεροπυρηνικά σύμπλοκα **9**, **10** και **11** εμφανίζουν έντονο ενδιαφέρον στον τομέα της βιολογικής ανόργανης χημείας καθώς αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ενώσεων οι οποίες περιέχουν ταυτόχρονα ιόντα μαγγανίου, ασβεστίου παρουσία αμινοξέων

ABSTRACT

The synthesis and study of manganese/ calcium heterometallic compounds continues to attract interest in the field of biological inorganic chemistry. The discovery of the manganese-calcium pentanuclear complex in the active center of Photosystem II has given immense boost to the research community towards the synthesis and characterization of heterometallic manganese-calcium clusters, which could either function as functional or structural models of the active site of the enzyme. However, this task has proven to be extremely difficult to accomplish, as only a handful of heterometallic manganese/calcium complexes have been reported to date, while no heterometallic Mn/ Ca compound containing any artificial or natural amino acid ligands has yet been reported.

The aim of the present MSc Thesis was the synthesis, isolation and characterization of heterometallic manganese/calcium clusters bearing natural occurring or artificial amino acid ligands, as a means of modelling the active site of the PSII enzyme.

From the ternary system of reactions Mn/ Ca H₂Salen system in the presence of amino acids and/ or carboxylic acids as ligands, we were able to synthesize complexes [Mn^{III}₂(Salen)₂Cl₂].2MeCN (**1**), [Mn^{III}₂(Salen)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂.H₂O (**2**) and [Mn^{III}₄(prop)₂(Salen)₄](ClO₄)₂ (**3**).

Upon employment of the oximate ligands SaOH₂ and Et-SaOH₂, which have shown excellent bridging ability, according to our previous experience, we were able to isolate complexes [Mn^{III}₃O(SaO)₃Cl₂(H₂O)₄].HNEt₃.2H₂O (**4**), [Mn^{III}₃O(SaO)₃(NO₃)(H₂O)₅].3MeCN (**5**), [Mn^{III}₆O₂(SaO)₆(H₂O)₄Br₂].4MeCN (**6**), [Mn^{III}₆O₂(Et-SaO)₆(H₂O)₆Br₂].2MeCN (**7**) and [Mn^{III}₃Mn^{IV}₂O₂(Et-SaO)₆(2-phenylglycine)] (**8**), from the Mn/Ca/SaOH₂(/Et-SaOH₂) reaction system in the presence of artificial/ natural amino acids. The penta-nuclear mixed valence complex **8** is the first example of a heteronuclear complex bearing the 2-phenylglycine artificial amino acid.

Finally, we turned to the use of suitable aldehyde ligands as their ability to form Schiff bases *in situ* with the presence of amino acids is well established. Investigation of the Mn/Ca / salicylaldehyde (or 5 -Br-salicylaldehyde)/ methylala (methlyalanine) reaction system led us to

the synthesis of complexes $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}_6\text{Cl}_3]\cdot\text{HNEt}$ (**9**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}'_6\text{Cl}_3]\cdot\text{HNEt}$ (**10**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}'_6\text{Br}_3]\cdot\text{HNEt}$ (**11**) and the 1D-coordination polymer $[\text{Mn}^{\text{III}} \text{L}'(5\text{-Br-sal})]_n$ (**12**). The heteronuclear complexes **9**, **10** and **11** are of great interest in the field of biological inorganic chemistry as they represent the very first examples of compounds containing both manganese and calcium ions in the presence of amino acids.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (Mn) είναι το χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54.938043. Εμφανίζει θερμοκρασία τήξεως 1246°C και θερμοκρασία βρασμού 2061°C. Ιστορικά, το μαγγάνιο ονομάζεται πυρολουσίτης. Ο Johan Gottlieb Gahn ήταν ο πρώτος ο οποίος απομόνωσε ακάθαρτο δείγμα μετάλλου μαγγανίου το 1774. Στα βιολογικά συστήματα τα ιόντα Mn(II) λειτουργούν ως συμπαραγόντες για μεγάλη ποικιλία ενζύμων με πολλές λειτουργίες.¹ Τα ένζυμα του μαγγανίου είναι ιδιαίτερα σημαντικά στην αποτοξίνωση των ελεύθερων ριζών υπεροξειδίου σε οργανισμούς. Επίσης υπάρχουν ιόντα μαγγανίου στο OEC (Oxygen Evolving Complex) των φωτοσυνθετικών φυτών, αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε όλους τους γνωστούς οργανισμούς, μπορεί να δρα ως νευροτοξίνη σε μεγαλύτερες ποσότητες και ειδικότερα κατά την εισπνοή, και να προκαλέσει μαγγανισμό, μια κατάσταση στα θηλαστικά που οδηγεί σε νευρολογική βλάβη η οποία μερικές φορές είναι μη αναστρέψιμη.

Ισότοπα

Το μαγγάνιο αποτελείται από ένα σταθερό ισότοπο, το ⁵⁵Mn. Έχουν απομονωθεί και περιγράφει 18 ραδιοϊσότοπα που κυμαίνονται από ⁴⁶Mn έως ⁶⁵Mn. Οι σταθερότεροι χρόνοι ημιζωής αυτών των ισότοπων είναι: ⁵³Mn (3.7 εκατομμύρια έτη), ⁵³Mn (312.3 ημέρες) και ⁵²Mn (5.591 ημέρες). Τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερη των τριών ωρών και η πλειοψηφία λιγότερο από ένα λεπτό.

Ενώσεις

Οι πιο κοινές οξειδωτικές καταστάσεις του μαγγανίου είναι +2, +3, +4, +6, και +7, αν και έχουν παρατηρηθεί όλες οι καταστάσεις οξειδώσεως από -3 έως +7. Οι ενώσεις του μαγγανίου στην οξειδωτική βαθμίδα +7 περιορίζονται ως επί το πλείστον στο ασταθές οξείδιο Mn₂O₇. Ενώσεις του υπερμαγγανικού ανιόντος MnO₄⁻ και μερικών οξυαλογονιδίων (MnO₃F και MnO₃Cl) αποτελούν ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες. Η οξειδωτική κατάσταση του Mn(III) σταθεροποιείται μόνο υπό τη μορφή συμπλόκων, ενώ η οξειδωτική βαθμίδα του Mn(VI) υπό τη μορφή μαγγανικών ιόντων, MnO₄⁻ και υφίσταται μόνο σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα καθώς

δεν είναι ιδιαίτερα σταθερή. Τέλος, η οξειδωτική βαθμίδα του Mn(IV) είναι σταθερή στη μορφή στερεών ενώσεων, όπως για παράδειγμα το MnO₂.

1.2 Ασβέστιο

Οι ενώσεις του ασβεστίου είναι γνωστές από την αρχαιότητα παρόλο που δεν ήταν τίποτα γνωστό για τη χημική τους φύση έως τον 17^ο αιώνα. Το όνομα του στοιχείου δόθηκε από τον H. Davy το 1808² όταν απομόνωσε Mg(II) και Ca(II) μαζί με Sr(II) και Ba(II) μέσω ηλεκτρολυτικής μεθόδου σύμφωνα με την ερευνητική εργασία των J. J. Berzelius και M. M. Pontin. Το ασβέστιο έχει ατομικό αριθμό 20, ηλεκτρονική διαμόρφωση [Ar] 4s² και ατομικό βάρος 40.078. Επίσης εμφανίζει θερμοκρασία τήξης 842°C και θερμοκρασία βρασμού 1484°C. Το ασβέστιο είναι το πιο άφθονο μέταλλο στη γη και το πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό. Ως ηλεκτρολύτες, τα ιόντα ασβεστίου διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στις φυσιολογικές και βιοχημικές διεργασίες των οργανισμών και των κυττάρων: i) στις οδούς μεταγωγής σήματος όπου ενεργούν ως δεύτερος αγγελιοφόρος, ii) στην απελευθέρωση νευροδιαβιβαστών από τους νευρώνες iii) στη συστολή όλων των τύπων μυϊκών κυττάρων, και iv) ως συμπαραγοντες σε πολλά ένζυμα. Τέλος, τα ιόντα ασβεστίου είναι σημαντικά για τη διατήρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των διεγερτικών κυτταρικών μεμβρανών καθώς και στον κατάλληλο σχηματισμό οστών.

Ισότοπα

Το φυσικό ασβέστιο είναι ένα μείγμα πέντε σταθερών ισότοπων (⁴⁰Ca, ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca και ⁴⁶Ca) και ενός ισότοπου με χρόνο ημιζωής τόσο μεγάλο που μπορεί να θεωρηθεί σταθερό για όλους τους πρακτικούς σκοπούς (⁴⁸Ca t_{1/2}= 4.3 10¹⁹ χρόνια). Επιπλέον, αποτελεί το μοναδικό στοιχείο το οποίο έχει έξι φυσικά ισότοπα, με συνηθέστερο το ⁴⁰Ca, το οποίο βρίσκεται στη φύση σε ποσοστό 96.941% του συνολικού φυσικού ασβεστίου. Όσον αφορά τα φυσικά ισότοπα ⁴²Ca, ⁴³Ca, ⁴⁴Ca και ⁴⁶Ca, αυτά είναι σπανιότερα και καθένα από αυτά περιλαμβάνει λιγότερο από 1% του συνολικού φυσικού ασβεστίου.

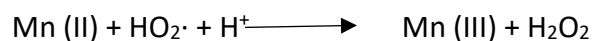
Ενώσεις

Η χημεία του ασβεστίου είναι τυπική ενός βαρέως ατόμου αλκαλικής γαίας. Για παράδειγμα, το ασβέστιο αντιδρά αυθόρμητα με το νερό, γρηγορότερα από το μαγνήσιο και λιγότερο γρήγορα από το στρόντιο για να παράγει υδροξείδιο του ασβεστίου και αέριο υδρογόνο. Αντιδρά επίσης με το οξυγόνο και το άζωτο στον αέρα για να σχηματίσει μείγμα οξειδίου του ασβεστίου και νιτριδίου ασβεστίου. Λόγω του μεγάλου μεγέθους του ιόντος Ca^{2+} , οι υψηλοί αριθμοί «συναρμογής» είναι συνηθισμένοι στις ενώσεις του ασβεστίου. Το ασβέστιο εύκολα συναρμόζεται με άτομα οξυγόνου χηλικών υποκαταστατών όπως το EDTA, τα οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στην αναλυτική χημεία για την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου από το νερό.

1.3 Το μαγγάνιο στην βιολογική ανόργανη χημεία

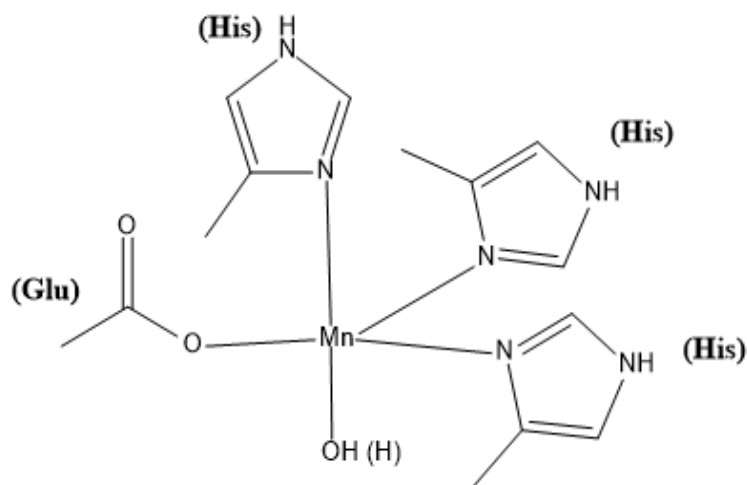
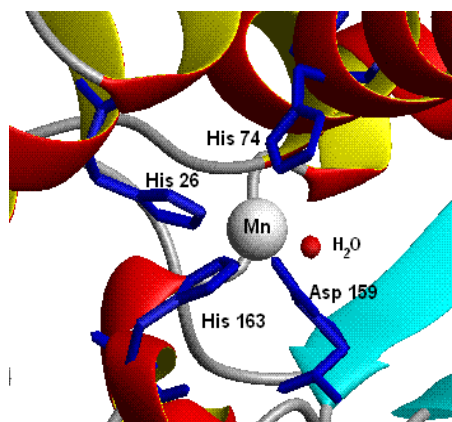
A. Υπεροξειδική δισμουτάση του μαγγανίου (MnSOD)

Η υπεροξειδική δισμουτάση του μαγγανίου (MnSOD) είναι οξειδοαναγωγικό ένζυμο του μαγγανίου το οποίο έχει ένα ιόν μαγγανίου στο ενεργό του κέντρο. Ανακαλύφθηκε το 1970,³ και καταλύει τη διάσπαση του υπεροξειδίου του διοξυγόνου και του υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Το MnSOD βρίσκεται σε ευρύ φάσμα ειδών, από τα βακτήρια μέχρι τους ανώτερους οργανισμούς.⁴ Είναι μέλος σε μια από τις δύο οικογένειες των ενζύμων υπεροξειδικών δισμουτασών, η πρώτη από τις οποίες περιέχει την MnSOD και την FeSOD. Το MnSOD συχνά βρίσκεται ως ομοδιμερές ή ομοτετραμερές, με περίπου ένα μαγγάνιο ανά υπομονάδα μονομερούς. Μερικά από αυτά τα ένζυμα έχουν χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικά, συμπεριλαμβανομένου του ενζύμου από τα ανθρώπινα μιτοχόνδρια και το ένζυμο από το βακτήριο *Thermusthermophilus*. Οι δραστικές θέσεις αυτών των ενζύμων περιέχουν ένα ιόν μαγγανίου το οποίο συναρμόζεται από τρεις ιστιδίνες, ένα ασπαρτικό και είτε ένα μόριο νερού ή ένα υδροξείδιο υιοθετώντας τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία με βάση τη δομή του T.

Thermophilus (Σχήμα 1).⁵ Στην συγκεκριμένη δομή, δύο από τα κατάλοιπα ιστιδίνης και το ασπαρτικό καταλαμβάνουν το ισημερινό επίπεδο, με την τρίτη ιστιδίνη και το υδροξείδιο/νερό να καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις.

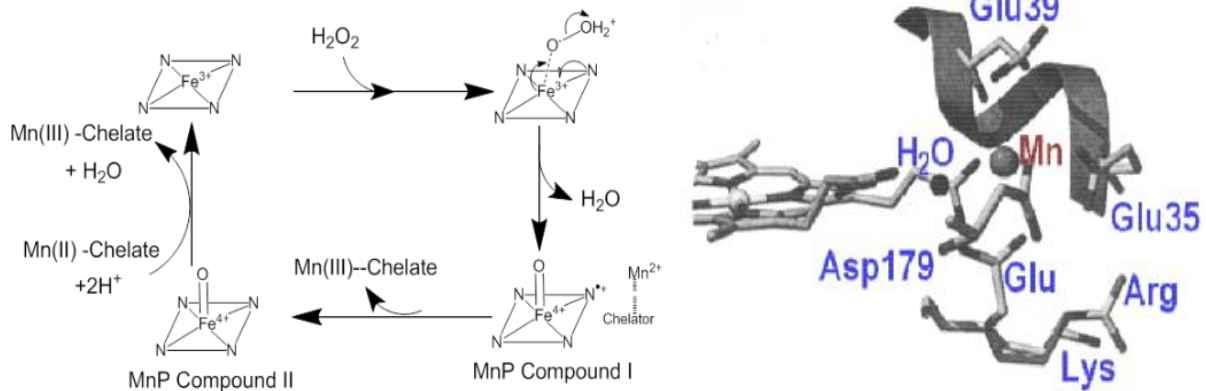


Σχήμα 1. (Αριστερά) Ενεργό κέντρο του Mn υπεροξειδικής δισμουτάσης στα ανθρωπινά μιτοχόνδρια. (Δεξιά) Δομή του Mn υπεροξειδικής δισμουτάσης στο βακτήριο *T. Thermophilus*.

B. Υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP)

Η υπεροξειδάση του μαγγανίου (MnP) είναι ένα μοναδικό ένζυμο από πολλές απόψεις. Πρόκειται για εξωκυττάριο ένζυμο το οποίο περιλαμβάνει ένα μόριο αίμης, την πρωτοπορφυρίνη IX. Το ένζυμο αυτό συμβάλλει στην οξείδωση του Mn(II) σε Mn(III).^{6,7} Το ενεργό κέντρο και η συνολική δομή του MnP είναι παρόμοια με την υπεροξειδάση της λιγνίνης (LipP), ένα ένζυμο στο οποίο το MnP μοιράζεται ένα σημαντικό ποσοστό ομόλογης αλληλουχίας. Το ένζυμο MnP είναι μόνο ένα από τα τρία ένζυμα τα οποία αποικοδομούν την λιγνίνη. Η λειτουργικότητα του βασίζεται στην οξείδωση της αίμης από το υπεροξείδιο του υδρογόνου προς σχηματισμό της ένωσης ($\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}(\text{P}^{\bullet})$) (I). Η οξειδωμένη αίμη στην πορεία οξειδώνει ένα ιόν Mn(II) το οποίο είναι δεσμευμένο με τουλάχιστον δύο βραχίονες της αίμης σε μία θέση που βρίσκεται κοντά στην άκρη του ενζύμου.⁸ Αυτό σχηματίζει ένα ιόν Mn(III) και την ένωση ($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$) (II). Ακολούθως το ιόν του Mn(III) διαχέεται μακριά από το ένζυμο για την οξείδωση της λιγνίνης.

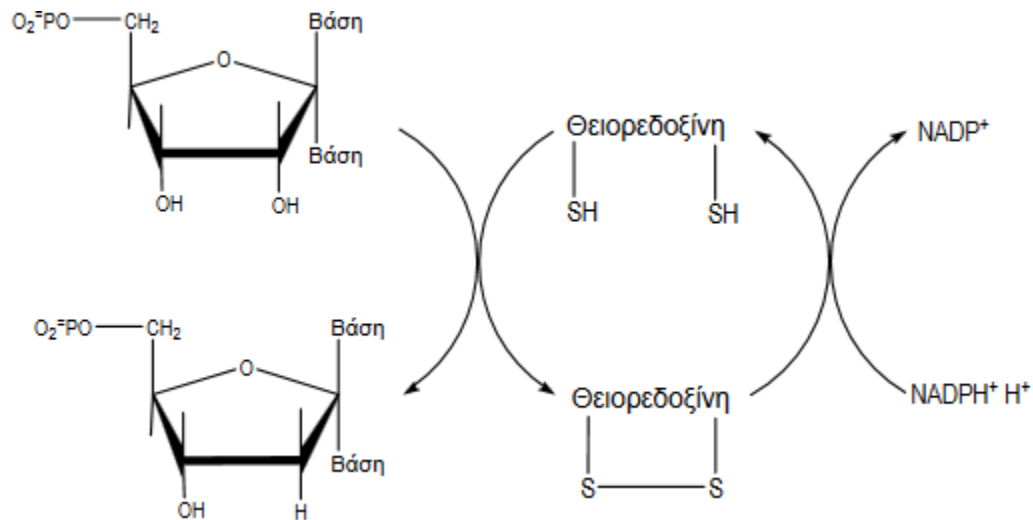
Εν συνεχεία, το ιόν του Mn(II) ξεκινάει μια οξειδωση ενός ηλεκτρονίου σχηματίζοντας πιθανότατα μια φαινόξυ κατιονική ρίζα, προκαλώντας ένα καταρράκτη οξειδώσεων, όπου τελικά διασπά τις συνδέσεις μεταξύ των υπομονάδων της λιγνίνης. Η ένωση I σε επόμενο στάδιο ανάγεται στην οξειδωτική κατάσταση +3 οξειδώνοντας ένα δεύτερο ισοδύναμο Mn(II) (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. (Αριστερά) Ο καταλυτικός κύκλος της MnP. (Δεξιά) Η δομή του μονοπυρηνικού συμπλόκου Mn(II) του ενεργού κέντρου της MnP.

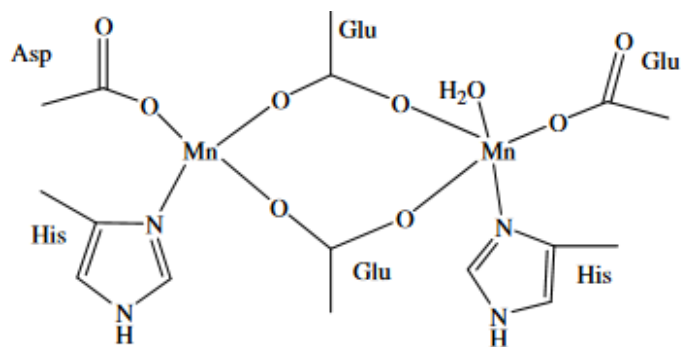
Γ. Ριβονουκλεοτιδική αναγωγή του μαγγάνιου (MnRR)

Η μετατροπή των ριβονουκλεοτιδίων σε δεοξυριβονουκλεοτίδια για τη σύνθεση του DNA αποτελεί το κλειδί για την επιβίωση της ζωής. Αυτή η διαδικασία ολοκληρώνεται από ποικιλία ριβονουκλεοτιδικών ρεδοκτάσεων που ανάγουν το δακτύλιο της φουρανόζης ενός μονομερούς ριβονουκλεϊκού διφωσφορικού οξέος αντικαθιστώντας μια ομάδα υδροξυλίου (στη θέση 2) με ένα υδρογόνο (Σχήμα 3) προκειμένου να παραχθούν τα μονομερή του δεοξυριβονουκλεϊκού οξέος τα οποία είναι απαραίτητα για τη σύνθεση του DNA.⁹⁻¹²



Σχήμα 3. Η Mn-αναγωγή του DNA καταλύει τη μετατροπή του ριβονουκλεοτιδίου προς δεοξυριβονουκλεοτίδιο κατά τη σύνθεση του DNA.

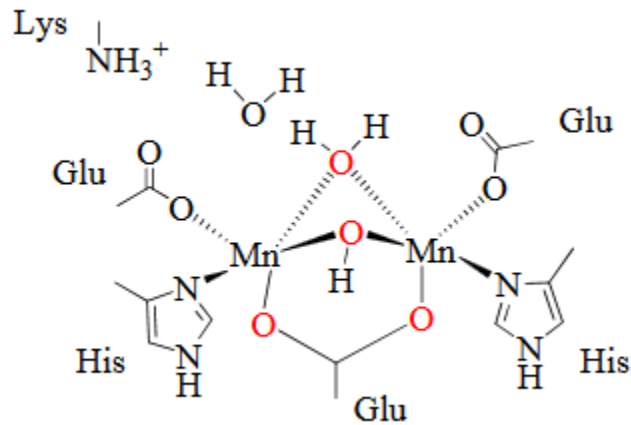
Οι ριβονουκλεοτιδικές ρεδουκτάσες έχουν ταυτοποιηθεί σε ευρεία ποικιλία πρωτεϊνικών δομών και ενεργών κέντρων. Έχει βρεθεί ότι πολλά ενεργά κέντρα περιέχουν έναν πυρήνα από δύο άτομα σιδήρου, μια σταθερή ρίζα τυροσίνης και δυνητικά οξειδοαναγωγικές δραστικές θειόλες υπό τη μορφή κυστεινών.^{12,13} Το ένζυμο MnRR είναι βακτηριακό ένζυμο και κατανέμεται ευρέως μεταξύ των Coryneform βακτηρίων.^{9,14,15} Αρκετά βακτήρια από την παραπάνω βακτηριακή ομάδα έχει αποδειχθεί ότι απαιτούν την παρουσία μαγγανίου για το μετασχηματισμό του RNA σε DNA. Αν και η κρυσταλλογραφική δομή μέσω ακτίνων X δεν έχει επιλυθεί μέχρι σήμερα, έχει αναφερθεί δομή με Mn υποκατεστημένο στη ριβονουκλεοτιδική ρεδουκτάση του σιδήρου. Όσον αφορά τη δομή της MnRR από τη συγκεκριμένη δημοσίευση, αποτελεί ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του Mn(III) στο οποίο τα δύο ιόντα μαγγανίου γεφυρώνονται από δύο καρβοξυλικές γέφυρες οι οποίες προέρχονται από πρωτεϊνικά κατάλοιπα. Τέλος, η MnRR μετατρέπει και τις τέσσερις βάσεις του RNA στα αντίστοιχα προϊόντα του DNA^{9,16} και θεωρείται δομικό παρόμοιο με το βακτηριακό ένζυμο της FeRR (Σχήμα 4).



Σχήμα 4. Το διπυρηνικό σύμπλοκο του Mn(III), το οποίο υπάρχει στη δομή του ενεργού κέντρου της MnRR.

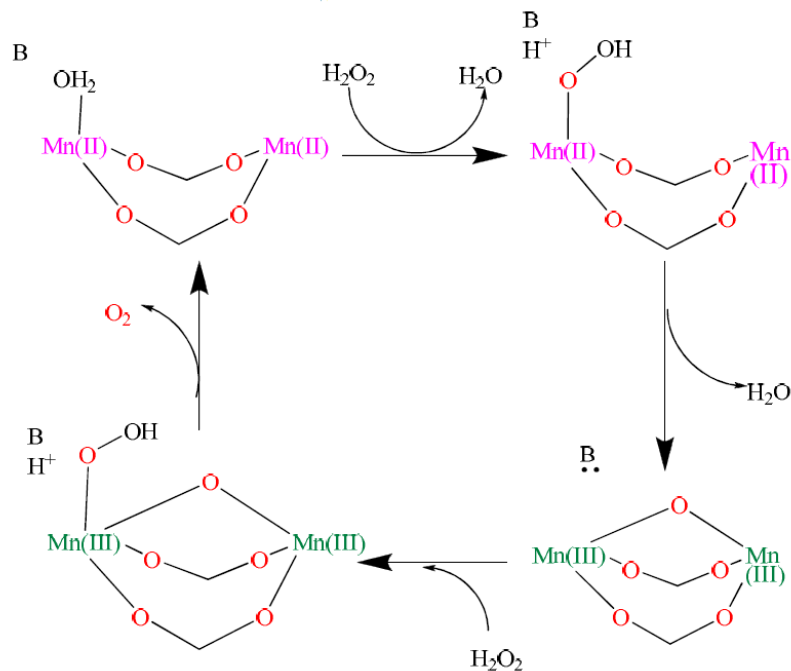
Δ. Καταλάση του μαγγάνιου (Manganese Catalase)

Η καταλάση είναι ακόμα ένα ένζυμο το οποίο περιέχει μαγγάνιο και αλληλεπιδρά με το διοξυγόνο ή τις ανηγμένες μορφές του. Ο ρόλος του ενζύμου είναι να προστατεύει τον οργανισμό από οξειδωτική βλάβη που προκαλείται παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το ένζυμο της καταλάσης το οποίο χρησιμοποιεί ιόντα μαγγανίου αντί μιας ομάδας αίμης για να καταλύσει τη δυσαναλογία του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε διοξυγόνο και νερό ήταν γνωστό πριν ακόμα επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μαγγανίου το 1983.¹⁷ Το 1985 διαπιστώθηκε από την επίλυση της δομής, σε σχετικά χαμηλή ανάλυση ότι το ένζυμο από το βακτήριο *T. Thermophilus* περιείχε μια διπυρηνική ένωση του μαγγανίου, με τα δύο ιόντα μαγγανίου να απέχουν 3.6 Å. Έπειτα, κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής του ενζύμου σε ανάλυση 1.6 Å για το ανηγμένο διπυρηνικό σύμπλοκο [Mn₂^{II}] και σε ανάλυση 1.4 Å για το οξειδωμένο σύμπλοκο [Mn₂^{III}] του ενζύμου *T. Thermophilus*, επιβεβαίωσαν τη δομή που προτάθηκε για το ενεργό κέντρο της καταλάσης.¹⁸ Το ενεργό κέντρο της καταλάσης του μαγγανίου στην ανηγμένη του μορφή περιέχει δύο, πέντε- ή έξα- ενταγμένα ιόντα μαγγανίου γεφυρωμένα από μία καρβοξυλάτο ομάδα ενός κατάλοιπου πρωτεΐνης, ένα μόριο νερού και ένα ιόν υδροξειδίου. Το ιόν υδροξειδίου έχει προταθεί ότι μετατρέπεται σε όξο γέφυρα στην οξειδωμένη μορφή του ενζύμου. Ένα επιπλέον μόριο νερού, ομάδες καρβοξυλίου και ιμιδαζόλια συμπληρώνουν την πρώτη σφαίρα συναρμογής των ιόντων μαγγανίου. Τέλος, η γεωμετρία και των δύο ιόντων μαγγανίου είναι τετραγωνική πυραμιδική (Σχήμα 5).



Σχήμα 5. Η δομή του ενεργού κέντρου της καταλάσης του μαγγανίου περιέχει ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Mn(II).

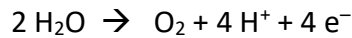
Κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου, η καταλάση του Mn εναλλάσσεται μεταξύ των +2 και +3 οξειδωτικών καταστάσεων σε δύο αντιδράσεις δυο-ηλεκτρονίων.¹⁹ Συνολικά γίνεται μετατροπή δύο μορίων υπεροξειδίου του υδρογόνου σε ένα μόριο διοξυγόνου και δύο μόρια νερού (Σχήμα 6).



Σχήμα 6. Ο καταλυτικός κύκλος της καταλάσης του μαγγανίου.

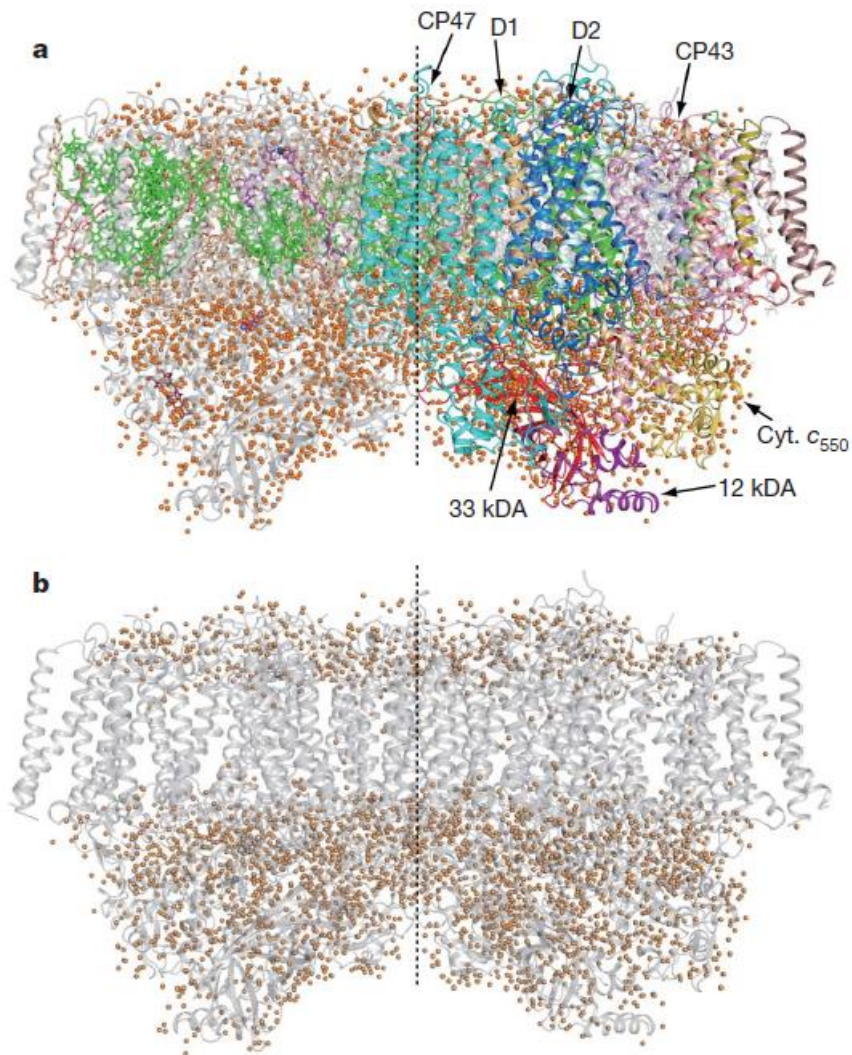
Ε. Φωτοσύστημα II (PSII)

Το Φωτοσύστημα II είναι σύμπλεγμα μεμβρανικών πρωτεϊνών που βρίσκονται στη θυλακοειδή μεμβράνη των οξυγονούχων φωτοσυνθετικών οργανισμών και εκτελεί μια σειρά αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων που προκαλούνται από την ακτινοβολία του φωτός και οδηγούν στη διάσπαση του νερού σε πρωτόνια και μοριακό οξυγόνο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Τα προϊόντα του PSII, δηλαδή η χημική ενέργεια και το μοριακό οξυγόνο, είναι απαραίτητα για τη διατήρηση της ζωής στη γη. Το Φωτοσύστημα II από τα κυανοβακτήρια αποτελείται από 17 διαμεμβρανικές υπομονάδες, τρεις περιφερειακές πρωτεΐνες και έναν αριθμό συμπαραγόντων με συνολικό μοριακό βάρος 350 kDa. Η επαγόμενη από το φως οξείδωση του νερού καταλύεται από ένα σύμπλοκο Mn_4Ca μέσω διάφορων κύκλων οξειδοαναγωγής.

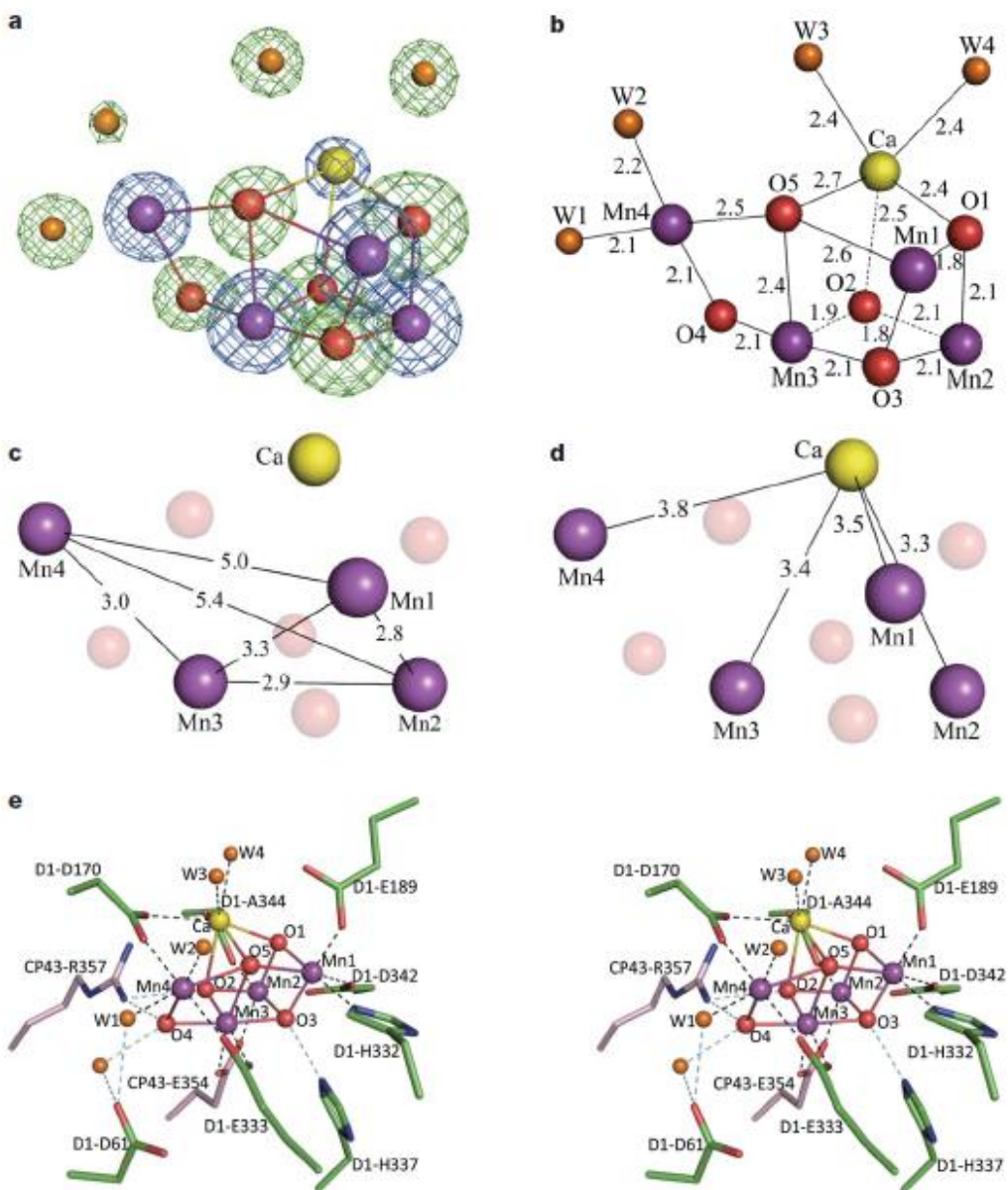
Το Φωτοσύστημα II απομονώθηκε για πρώτη φορά με τη μορφή μονοκρυστάλλου και μελετήθηκε η κρυσταλλική του δομή με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ και διακριτική ικανότητα 8 Å το 1998²⁰ από το κέντρο αντίδρασης ενός ανώτερου φυτικού οργανισμού. Η δομή του PSII μέχρι το 2005 είχε επιλυθεί σε αναλύσεις από 3.8 έως 2.9 Å^{21,22} από δύο συγγενή θερμόφιλα κυανοβακτήρια *T. elongatus*. Αυτές οι δομικές μελέτες παρείχαν τη διάταξη όλων των πρωτεϊνικών υπομονάδων και των θέσεων των χλωροφυλλών και άλλων συμπαραγόντων, αποτελώντας τη βάση για περαιτέρω έρευνες στις λειτουργίες του Φωτοσυστήματος II. Τέλος, το 2011 δημοσιεύτηκε η κρυσταλλική δομή του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II σε ανάλυση 1.9 Å από το κυανοβακτήριο *Thermosynechococcus vulcanus* (Σχήμα 7).²³



Σχήμα 7. Η συνολική δομή του διμερούς του Φωτοσυστήματος II από το κυανοβακτήριο *T. Vulcanus* σε ανάλυση 1.9 Å. (Πάνω) Συνολική δομή: Οι πρωτεϊνικές υπομονάδες είναι μεμονωμένα χρωματισμένες στα δεξιό τμήμα και στο ανοιχτό γκρι χρώμα και οι συμπαραγοντες είναι χρωματισμένοι στο αριστερό τμήμα σε ανοιχτό γκρι χρώμα. Οι πορτοκαλί μπάλες αντιπροσωπεύουν μόρια νερού. (Κάτω) Διευθέτηση των μορίων νερού στο διμερές του PSII. Οι πρωτεϊνικές υπομονάδες είναι χρωματισμένες σε ανοιχτό γκρι και όλοι οι άλλοι συμπαραγοντες παραλείπονται.

Δομή του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II (Κέντρο παραγωγής οξυγόνου, OEC).

Η δομή του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II από την ερευνητική δημοσίευση στο περιοδικό Nature το 2011 και σε ανάλυση 1.9 Å παρουσιάζει δομή τύπου Mn_4CaO_5 . Από τα πέντε αυτά άτομα μετάλλων, τα τρία άτομα μαγγανίου και το ένα άτομο ασβεστίου μαζί με τέσσερα άτομα οξυγόνου σχηματίζουν μια δομή η οποία μοιάζει με κυβάνιο στην οποία τα άτομα των μετάλλων καταλαμβάνουν τις τέσσερις κορυφές του κυβανίου και τα άτομα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τις άλλες τέσσερις (Σχήμα 7).



Σχήμα 7. Η δομή του συμπλόκου Mn_4CaO_5 . Α. Προσδιορισμός των ατόμων που σχετίζονται με το σύμπλοκο Mn_4CaO_5 . Β. Αποστάσεις (Å) μεταξύ των μετάλλων και των όξο γεφυρών και των μορίων νερού. Γ. Αποστάσεις (Å) μεταξύ κάθε ζεύγους μαγγανίου. Δ. Αποστάσεις (Å) μεταξύ των ατόμων μαγγανίου και ασβεστίου. Ε. Όψη της μεταλλικής πλειάδας Mn_4CaO_5 και του περιβάλλον πρόσδεσης του. Χρωματικός κώδικας: Μαγγάνιο (μωβ), Ασβέστιο (Κίτρινο), Οξυγόνο (κόκκινο), D1 (πράσινο), CP43 (ροζ).

Στο κυβάνιο Mn_4CaO_5 οι αποστάσεις Ca-O κυμαίνονται $\sim 2.4 - 2.5 \text{ \AA}$, ενώ οι αποστάσεις Mn-O εντοπίζονται στο εύρος $\sim 1.8 - 2.1 \text{ \AA}$. Ωστόσο, το μήκος του δεσμού μεταξύ ενός οξυγόνου στην γωνία του κυβανίου (O5) και του ασβεστίου είναι 2.7 \AA , και εκείνων μεταξύ του O5 και των ιόντων μαγγανίων είναι $2.4 - 2.6 \text{ \AA}$. Λόγω αυτών των διαφορών στα μήκη των δεσμών το Mn_3CaO_4 δεν μπορεί να θεωρεί ως ιδανικό συμμετρικό κυβάνιο. Το τέταρτο μαγγάνιο (Mn4) βρίσκεται έξω από το κυβάνιο και συνδέεται με δύο ιόντα μαγγανίου (Mn1 και Mn3) εντός του κυβανίου μέσω του O5 και του πέμπτου ατόμου οξυγόνου (O4) μέσω μιας μ_2 -όξο γέφυρας. Με αυτόν τον τρόπο κάθε ζευγάρι γειτονικών ιόντων μαγγανίου επικοινωνεί μέσω μ_2 -όξο γεφυρών. Πιο συγκεκριμένα το Mn1 και Mn2 γεφυρώνονται μέσω μιας μ -όξο γέφυρας και μέσω του O1 και O3, ενώ το Mn2 και Mn3 γεφυρώνονται μέσω του O2 και O3. Τέλος, το Mn3 και Mn4 γεφυρώνονται μέσω των O4 και O5. Το ασβέστιο επικοινωνεί με τα ιόντα μαγγανίου μέσω όξο γεφυρών. Πιο συγκεκριμένα με το Mn1 μέσω μ_2 -όξο γέφυρών από τα O1 και O5, με το Mn2 μέσω των O1 και O2, με το Mn3 μέσω O2 και O5, και με το Mn4 μέσω μόνο της όξο γέφυρας O5. Η δομή του συμπλόκου Mn_4CaO_5 μοιάζει με παραμορφωμένη καρέκλα, με το ασύμμετρό κυβάνιο να χρησιμεύει ως βάση του καθίσματος και τα απομονωμένα άτομα Mn4 και O4 να χρησιμεύουν ως το πίσω μέρος της καρέκλας. Οι αποστάσεις για τα τέσσερα ιόντα μαγγανίου βρέθηκαν: 2.8 \AA (Mn1–Mn2), 2.9 \AA (Mn2–Mn3), 3.0 \AA (Mn3–Mn4), 3.3 \AA (Mn1–Mn3) και 5.0 \AA (Mn1–Mn4). Όσον αφορά τις αποστάσεις μεταξύ του ασβεστίου και των τεσσάρων μαγγανίων είναι: 3.5 \AA (Ca–Mn1), 3.3 \AA (Ca–Mn2), 3.4 \AA (Ca–Mn3) και 3.8 \AA (Ca–Mn4). Οι συγκεκριμένες αποστάσεις είναι σε μεγάλο βαθμό διαφορετικές από αυτές που αναφέρθηκαν σε προηγούμενες κρυσταλλικές δομές, ωστόσο είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν αναφερθεί από τις εκτεταμένες μελέτες απορρόφησης ακτίνων Χ. Εκτός από τα πέντε άτομα οξυγόνου, τέσσερα μόρια νερού (W1-W4) βρέθηκαν να αλληλεπιδρούν με την πλειάδα του Mn_4CaO_5 , με

τα OW1 και OW2 να συναρμολογούνται στο Mn4 σε απόσταση 2.1 και 2.2 Å. Αντίστοιχα, βρέθηκε ότι τα μόρια νερού OW3 και OW4 συναρμολογούνται με το ιόν ασβεστίου σε απόσταση 2.4 Å. Κανένα άλλο μόριο νερού δεν έχει βρεθεί να συναρμολογείται με τα άλλα τρία άτομα μαγγανίου, υποδηλώνοντας ότι κάποια από τα τέσσερα μόρια ύδατος χρησιμεύει ως υπόστρωμα για την φωτοεπαγόμενη οξειδωση του νερού. Τα κατάλοιπα των αμινοξέων τα οποία συναρμολογούνται με την πλειάδα Mn₄CaO₅ είναι : το D1-Glu 189 (D1 είναι μια από τις υπομονάδες στο κέντρο αντίδρασης του PSII), το οποίο λειτουργεί ως μονοδοντικός υποκαταστάτης του Mn1, σε αντίθεση με την προηγούμενη αναφορά η οποία έδειχνε ότι δρα ως διδοντικός υποκαταστάτης, και τα παρακάτω καρβοξυλικά κατάλοιπα τα οποία λειτουργούν ως διδοντικοί υποκαταστάτες : D1- Asp 170 συναρμολογείται με το Mn4 και το Ca, D1-Glu 333 συναρμολογείται με το Mn3 και Mn4, D1-Asp 342 συναρμολογείται στο Mn1 και Mn2, D1-Ala 344 συναρμολογείται με το Mn2 και Ca , και CP43-Glu 354 συναρμολογείται στο Mn2 και Mn3 (CP43 είναι μία από τις υπομονάδες κεραίας του πυρήνα του PSII). Επιπρόσθετα, η D1-His 332 είναι συναρμοσμένη στο Mn1, ενώ η D1-His 337 δεν είναι άμεσα συναρμοσμένη με την μεταλλική πλειάδα. Οι περισσότερες αποστάσεις μεταξύ των υποκαταστατών και του μαγγανίου είναι 2.0 – 2.3 Å, με τις δύο βραχύτερες αποστάσεις να είναι 1.9 Å μεταξύ του D1-Glu 189 – Mn1 και 2.0 Å μεταξύ D1-Ala 344 – Mn2. Οι αποστάσεις των δύο καρβοξυλικών υποκαταστατών οι οποίοι συναρμολογούνται στο ιόν ασβεστίου D1-Asp 170 και D1-Ala 344 είναι ελαφρώς μεγαλύτερες (2.3- 2.4 Å) από τις αποστάσεις μεταξύ υποκαταστάτη-μαγγάνιο. Ο συνδυασμός όξο-γεφυρών και μορίων νερού δημιουργούν περιβάλλον κορεσμού για το σύμπλοκο Mn₄CaO₅ όπου: κάθε ένα από τα τέσσερα μαγγάνια εμφανίζει αριθμό συναρμογής έξι ενώ το ασβέστιο επτά. Το μοτίβο της ένταξης των υποκαταστατών αλλά και οι γεωμετρικές θέσεις των μεταλλικών ατόμων στην παρούσα δομή μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες για του μηχανισμούς διάσπασης του νερού και του σχηματισμού του δεσμού O-O. Εκτός από τους άμεσους υποκαταστάτες οι οποίοι συναρμολογούνται στο σύμπλοκο του Mn/Ca, βρέθηκαν ότι τα D1-Asp 61, D1-His 337 και CP43-Arg 357 βρίσκονται στη δεύτερη σφαίρα συναρμογής και μπορεί να παίζουν σημαντικούς ρόλους στη διατήρηση της δομής του μεταλλικού πυρήνα.²⁴⁻²⁸

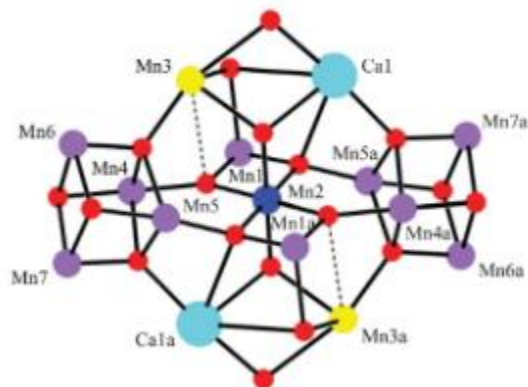
Αναφορικά με τους δεσμούς υδρογόνου και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που επικρατούν στο ενεργό κέντρο ενζύμου, ένα από τα γ-άζωτα του γουανιδίου της CP43-Arg 357 εμφανίζει

δεσμούς υδρογόνου με το O2 και O4 του κέντρου παραγωγής οξυγόνου, ενώ το άλλο άτομο αζώτου εμφανίζει δεσμό υδρογόνου με το καρβοξυλικό οξυγόνο της D1-Asp 170 και εκείνο της D1-Ala 344. Επίσης, το ιμιδαζολικό ε-άζωτο της D1-His 337 εμφανίζει δεσμούς υδρογόνου με το σύμπλοκο Mn/Ca. Αυτά τα δύο κατάλοιπα μπορούν να λειτουργήσουν προς τη σταθεροποίηση της δομής του κυβανίου, καθώς και για την παροχή μερικών θετικών φορτίων για την αντιστάθμιση των αρνητικών φορτίων που προκαλούνται από τις όξο-γέφυρες και του καρβοξυλικούς υποκαταστάτες της μεταλλικής πλειάδας. Επιπλέον, το καρβοξυλικό οξυγόνο της D1-Asp 61 εμφανίζει δεσμό υδρογόνου με το OW1, και έμμεσα με το O4 μέσω ενός άλλου μορίου νερού, υποδεικνύοντας ότι αυτό το κατάλοιπο μπορεί να συμβάλει στην σταθεροποίηση του συμπλόκου. Επιπλέον, η D1-Asp 61 βρίσκεται στην είσοδο ενός προτεινόμενου καναλιού εξόδου πρωτονίων όπου περιλαμβάνει ιόντα χλωρίου, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι αυτό το κατάλοιπο μπορεί να λειτουργήσει διευκολύνοντας την έξοδο των πρωτονίων από τη πλειάδα Mn/Ca.²⁹⁻³¹ Το πιο σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II, το οποίο μπορεί να είναι σημαντικό για την αποσαφήνιση του μηχανισμού αντίδρασης διάσπασης του ύδατος, είναι η μορφή της παραμορφωμένης καρέκλας. Η μεγάλη αυτή παραμόρφωση προκαλείται κυρίως από την ύπαρξη ασβεστίου και του O5 όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Οι προφανώς μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ του O5 και των μεταλλικών ατόμων υποδηλώνουν ότι αυτοί οι δεσμοί είναι ασθενείς και ότι το O5 μπορεί να έχει χαμηλότερο αρνητικό φορτίο από το αναμενόμενο για τα άτομα οξυγόνου σε όξο-γέφυρες. Αυτό με τη σειρά του υποδεικνύει ότι το O5 μπορεί να υπάρχει ως ιόν υδροξειδίου στην S₁ κατάσταση και μπορεί να παρέχει ένα από τα υποστρώματα για το σχηματισμό του διοξυγόνου. Λόγω ότι τόσο το W2 όσο και το W3 βρίσκονται μέσα στις αποστάσεις για δεσμό υδρογόνου με το O5, ένα από τα δύο αυτά μόρια ύδατος μπορεί να παρέχει ένα ακόμα υπόστρωμα για το σχηματισμό διοξυγόνου. Επειδή η μετάβαση μεταξύ S₀ και S₁ είναι η ταχύτερη στον κύκλο του Kok, το πρωτόνιο το οποίο απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια αυτής της μετάβασης μπορεί να γίνει αποδεκτό από τη D1-Tyr 161 (που ονομάζεται επίσης YZ), η οποία αποπρωτονιώνεται μέσω PCET (Proton-coupled electron transfer).

1.4 Σύμπλοκες ενώσεις μαγγανίου/ασβεστίου (Mn/ Ca)

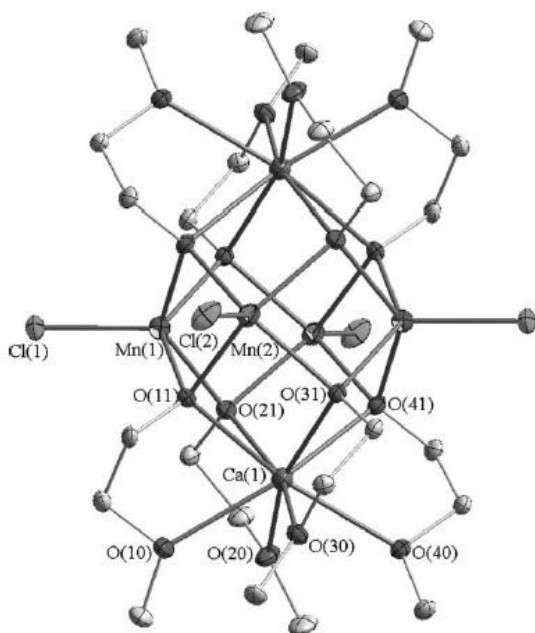
Ένα από το πιο σημαντικά πεδία έρευνας της βιολογικής ανόργανης χημείας αποτελεί το ενεργό κέντρο του Φωτοσυστήματος II (PSII) το οποίο περιέχει ένα πενταπυρηνικό σύμπλοκο $\{Mn_4Ca\}$, υπεύθυνο για την καταλυτική οξείδωση του νερού σε μοριακό οξυγόνο, όπως αναφέραμε ήδη. Για πολλές δεκαετίες ο κύριος στόχος των βιοανόργανων χημικών ήταν η σύνθεση δομικών ή/και καταλυτικών μιμητικών μοντέλων του ετεροπυρηνικού συμπλόκου. Ενώ πολλές ενώσεις του μαγγανίου έχουν προταθεί ως μοντέλα του Φωτοσυστήματος II,³²⁻³⁵ παρόλα αυτά μέχρι και σήμερα δεν έχει συντεθεί κάποιο ικανοποιητικό μοντέλο του ενεργού κέντρου του PSII. Παρακάτω θα αναφερθούν κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα μεταλλικών πλειάδων μαγγανίου/ ασβεστίου.

Το πρώτο ετεροπυρηνικό σύμπλοκο Mn/Ca δημοσιεύτηκε το 2005 από την ερευνητική ομάδα του G. Christou.³⁶ Το σύμπλοκο αυτό είναι ένα δεκαπενταπυρηνικό σύμπλοκο με δομικό πυρήνα $\{Mn_{13}Ca_2\}$ του οποίου ο μεταλλικός πυρήνας παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.



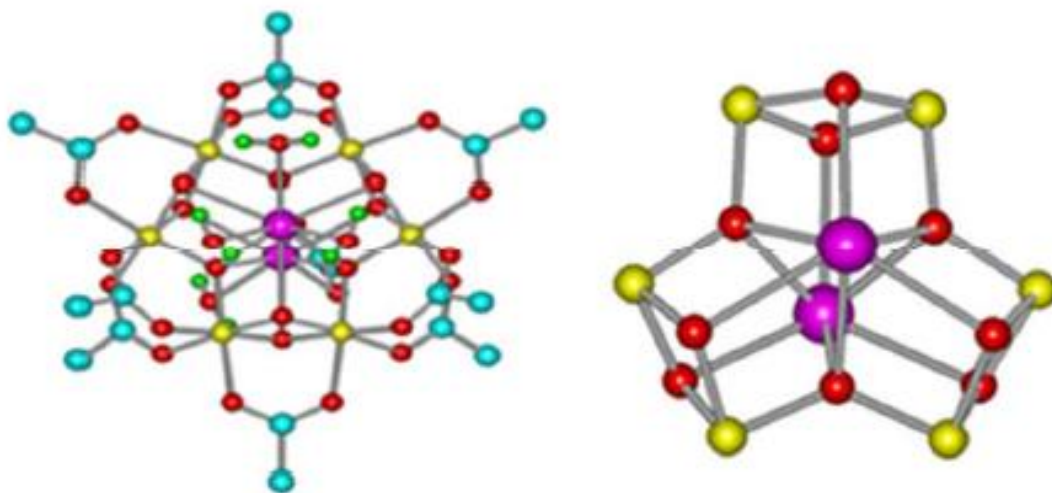
Σχήμα 8. Η δομή του μεταλλικού πυρήνα συμπλόκου $\{Mn_{13}Ca_2\}$.

Το 2007 απομονώθηκε μια μεταλλική πλειάδα με δομικό πυρήνα $\{Mn_4Ca_2\}$ (Σχήμα 9).³⁷ Το εξαπυρηνικό σύμπλοκο και ειδικότερα ο δομικός πυρήνας $\{Mn_4Ca_2\}$ είναι τοποθετημένος εντός μια κυβικής διάταξης οκτώ αλκόξυ ομάδων. Η απόσταση Mn-(μ_3 -O) της γέφυρας Mn-(μ_3 -O)-Ca είναι 2.151 Å και η απόσταση Mn-Cl 2.341 Å. Τα άτομα Ca^{2+} εμφανίζουν αριθμό συναρμογής οκτώ με τις αποστάσεις Ca-(μ_3 -O) να κυμαίνονται ~2.416-2.436 Å. Η μέση απόσταση Mn ... Ca είναι 3.590 Å, το οποίο είναι πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό καθώς η απόσταση Mn-Ca στο ενεργό κέντρο του PSII είναι ~ 3.4 Å.



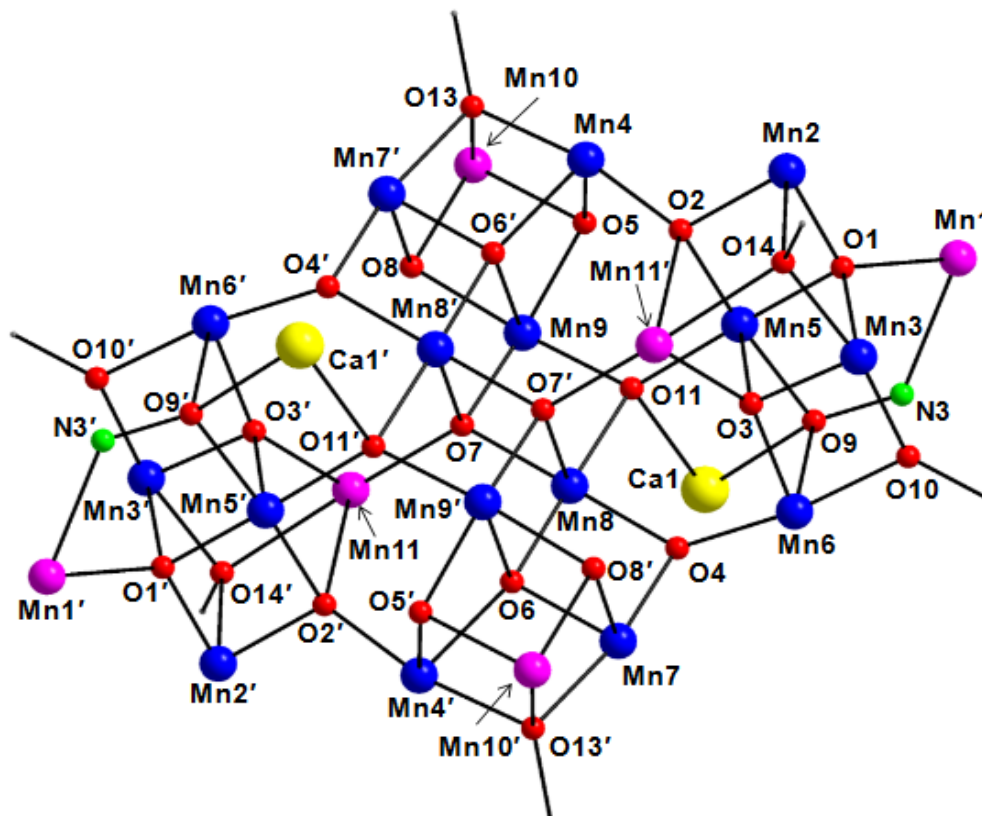
Σχήμα 9. Η δομή του συμπλόκου $\{Mn_4Ca_2\}$.

Το 2015 δημοσιεύθηκε ένα σύμπλοκο με μεταλλικό πυρήνα $\{Mn_6Ca_2\}$ (Σχήμα 10).³⁸ Ο δομικός πυρήνας του συμπλόκου αποτελείται από τρία παραμορφωμένα κυβάνια $[Mn_2Ca_2O_4]$ τα οποία μοιράζονται μια τριγωνική διπυραμιδική μονάδα $[Ca_2O_3]$. Τα δύο ιόντα Ca^{2+} γεφυρώνονται με τα ιόντα Mn μέσω τριών μ_3-O και τριών μ_4-O γεφυρών, ενώ συναρμοσμένα βρίσκονται δέκα καρβοξυλικά ανιόντα και μόρια H_2O . Τα συναρμοσμένα μόρια νερού αλληλεπιδρούν με πέντε μη συναρμοσμένα μόρια πιβαλικού οξέος μέσω δεσμών υδρογόνου. Στο κυβάνιο $[Mn_2Ca_2O_4]$ οι αποστάσεις $Mn \cdots Mn$ και $Mn \cdots Ca$ είναι 2.71 Å και 3.46 Å, αντίστοιχα. Τα μήκη των δεσμών $Mn-O_{\text{οξειδίου}}$ βρέθηκαν 2.42-2.64 Å και $Ca^{2+}-OH_2$ 2.38-2.44 Å, τα οποία είναι παρόμοια με το ενεργό κέντρο του PSII.

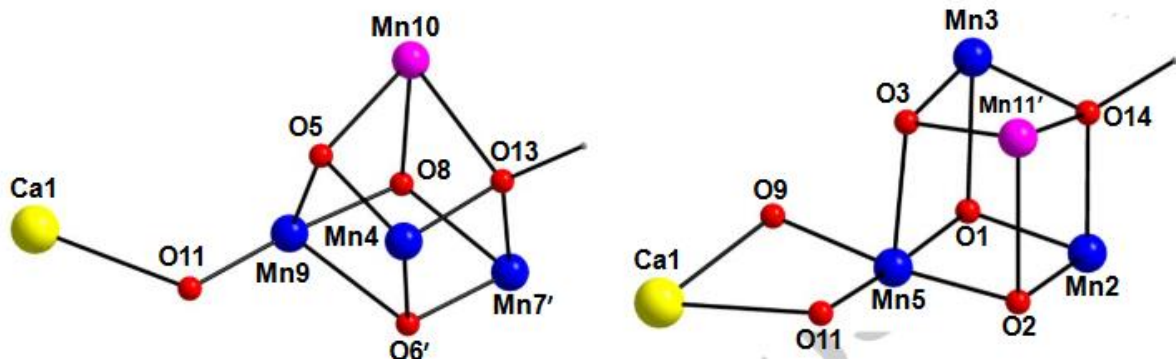


Σχήμα 10. (Αριστερά) Η δομή του συμπλόκου $\{Mn_6Ca_2O_9\}$ και ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου (δεξιά)

Το μεγαλύτερο ετεροπυρηνικό σύμπλοκο Mn/Ca δημοσιεύτηκε το 2018 με το μεταλλικό πυρήνα της συγκεκριμένης πλειάδας να είναι $\{Mn^{II/III}_{22}Ca_2\}$ (Σχήμα 11).³⁹ Η περιφερειακή πρόσδεση των υποκαταστατών γύρω από το μεταλλικό πυρήνα παρέχεται από 22 $PhCO_2^-$ υποκαταστάτες μέσω μ - ή μ_3 γεφυρών. Επίσης, υπάρχουν τέσσερα τερματικά ενταγμένα μόρια MeCN και H_2O τα οποία προσομοιάζουν την ύπαρξη των τεσσάρων ενταγμένων μορίων H_2O στο OEC. Η τοπολογία της μεταλλικής πλειάδας μπορεί να περιγραφεί ως τέσσερα $\{Mn^{II}Mn^{III}_3O_4\}$ κυβάνια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω μια κεντρικής μονάδας $\{Mn_2O_4\}$. Κάθε μία από τις εξωτερικές υπομονάδες κυβανίου συνδέεται περαιτέρω με μία μονάδα $\{Mn^{II}Mn^{III}Ca(\mu_3-NO)\}$ μέσω γεφυρωτικών ομάδων οξειδίου, μεθοξειδίου και οξίμης (Σχήμα 12). Οι υπομονάδες $\{Mn_4CaO_5\}$ και $\{Mn_4CaO_6\}$ κατέχουν εκτεταμένη τοπολογία κυβανίου με αποστάσεις $Mn \cdots Mn$ και $Mn \cdots Ca$ 2.876-3.686 Å και 3.376-3.756 Å, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές 2.7-3.3 Å και ~3.4 Å για το ενεργό κέντρο του OEC.



Σχήμα 11. Η δομή του πυρήνα $\{Mn_{22}Ca_2\}$. Χρωματικός κώδικας : Mn^{II} = μωβ, Mn^{III} = μπλε, Ca^{II} = κίτρινο, O= κόκκινο, N = πράσινο.



Σχήμα 12. Οι δύο τύποι $\{Mn_4Ca\}$ επιμηκυμένων κυβανίων.

Τέλος, έχουν απομονωθεί και δημοσιευτεί 21 ετεροπυρηνικά σύμπλοκα Mn/Ca, αλλά παρόλα αυτά δεν έχει συντεθεί ακόμα κάποιο ικανοποιητικό μοντέλο του ενεργού κέντρου του PSII, καθώς και κάποιο ετεροπυρηνικό σύμπλοκο Mn/Ca που να φέρει αμινοξέα ως υποκαταστάτες.⁴⁰⁻⁴⁴

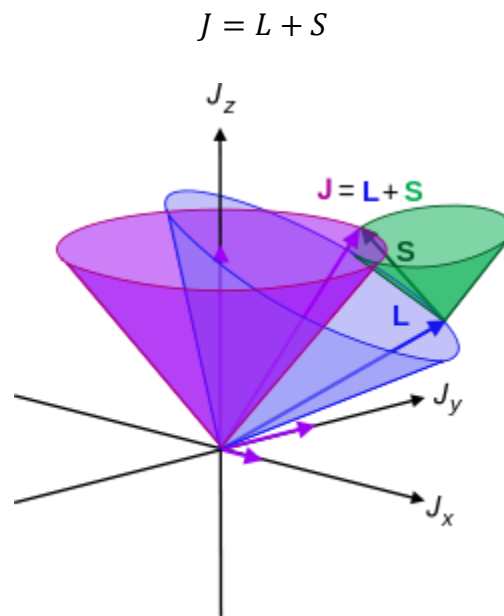
1.5 Εισαγωγή στις μαγνητικές ιδιότητες

Το ηλεκτρόνιο αποτελεί φορτισμένο κινούμενο σωματίδιο που επάγει ένα μαγνητικό πεδίο κατά την κίνησή του με δύο τρόπους στο χώρο:

I) Γύρω από τον άξονα του, προκύπτοντας έτσι ο κβαντικός αριθμός S ,

II) γύρω από την τροχιά του πυρήνα, προκύπτοντας ο κβαντικός αριθμός L .

Η σύζευξη μεταξύ των δύο αυτών παραμέτρων καθορίζει τη συνολική στροφορμή J (Σχήμα 13).

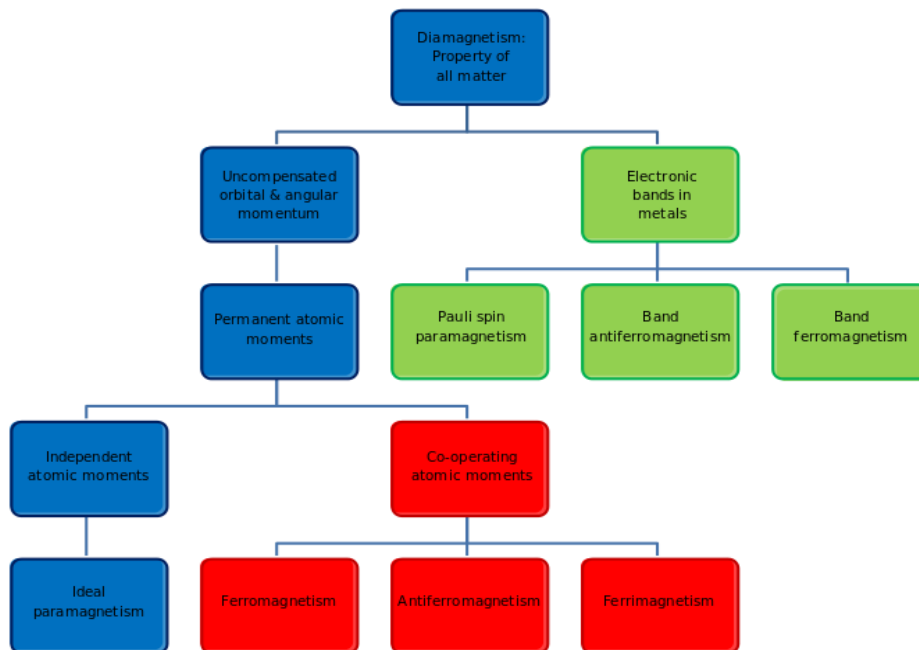


Σχήμα 13. Απεικόνιση της σύζευξης spin-τροχιάς (J). Χρωματικός κώδικας: στροφορμή J = μωβ, κβαντικός αριθμός L = μπλε, κβαντικός αριθμός S = πράσινο.

Μαγνητικά υλικά

Όλα τα υλικά παρουσιάζουν κάποιο είδος μαγνητικής δραστηριότητας. Σε πολλά υλικά η μαγνητική δραστηριότητα είναι τόσο ασθενής ώστε τα υλικά αυτά να θεωρούνται μη μαγνητικά. Το μόνο μη μαγνητικό μέσο είναι το κενό. Η κατάταξη των υλικών σε κατηγορίες με βάση τη μαγνητική τους συμπεριφορά, καθώς και τα αντίστοιχα είδη μαγνητισμού καθορίζονται: α) από το αν υπάρχουν ή όχι μόνιμες ατομικές μαγνητικές ροπές, β) από τη διάταξη των ατομικών μαγνητικών ροπών. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών εξαρτάται από το πόσο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αν η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο γειτονικών ροπών είναι ισχυρή,

έχει ως αποτέλεσμα να διατάσσονται γειτονικές ροπές παράλληλα ή αντιπαράλληλα (ομόρροπα ή αντίρροπα). Ανάλογα με τη μαγνητική τους συμπεριφορά τα διάφορα υλικά διακρίνονται σε διαμαγνητικά, παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά, σιδηριμαγνητικά και υπερπαραμαγνητικά (Σχήμα 14).



Σχήμα 14. Οι ιεραρχικοί τύποι του μαγνητισμού.

Διαμαγνητισμός

Ο διαμαγνητισμός εμφανίζεται σε όλα τα υλικά και είναι η τάση του υλικού να αντιτίθεται στο εφαρμοσμένο μαγνητικό πεδίο και επομένως να απωθείται από αυτό. Ωστόσο, στα υλικά με παραμαγνητικές ιδιότητες, η παραμαγνητική συμπεριφορά κυριαρχεί. Σε ένα διαμαγνητικό υλικό, δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, επομένως οι μαγνητικές ροπές των ηλεκτρονίων δεν μπορούν να προκαλέσουν καμία επίδραση. Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο μαγνητισμός προκύπτει από τις κινήσεις των ηλεκτρονίων στα τροχιακά, οι οποίες μπορούν να αναλυθούν ως εξής: όταν κάποιο υλικό τοποθετείται μέσα σε μαγνητικό πεδίο τα ηλεκτρόνια που περιβάλλουν τον πυρήνα θα νιώσουν εκτός από τις δυνάμεις Coulomb, τη δύναμη Lorentz από την επίδραση του μαγνητικού πεδίου. Ανάλογα με την κατεύθυνση της περιστροφής του ηλεκτρονίου γύρω

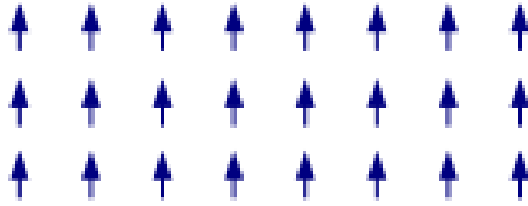
από την τροχιά του, αυτή η δύναμη μπορεί να αυξήσει την κεντρομόλο δύναμη στα ηλεκτρόνια και να τα τραβήξει προς τον πυρήνα ή να μειώσει τη δύναμη αυτή, τραβώντας τα μακριά από τον πυρήνα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο αυξάνει συστηματικά τις τροχιακές μαγνητικές ροπές οι οποίες ευθυγραμμίζονται αντίθετα από το μαγνητικό πεδίο και μειώνει εκείνες οι οποίες είναι παράλληλα με το πεδίο (σύμφωνα με τον νόμο του Lenz). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να δημιουργείται μικρή μαγνητική ροπή αντίθετης κατεύθυνσης προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Παραμαγνητισμός

Στα παραμαγνητικά υλικά υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, δηλαδή ατομικά ή μοριακά τροχιακά με ένα ηλεκτρόνιο σε αυτά. Ενώ τα συζευγμένα ηλεκτρόνια χρειάζονται από την απαγορευτική αρχή του Pauli για να έχουν τις μαγνητικές ροπές τους να δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις, προκαλώντας την εξουδετέρωση των μαγνητικών πεδίων τους, το μη συζευγμένο ηλεκτρόνιο είναι ελεύθερο να ευθυγραμμίσει τη μαγνητική του ροπή προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αυτές οι μαγνητικές ροπές θα τείνουν να ευθυγραμμίζονται προς την ίδια κατεύθυνση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, ενισχύοντας το.

Σιδηρομαγνητισμός

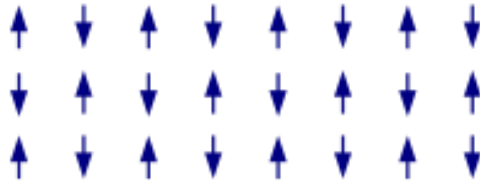
Ένας σιδηρομαγνήτης όπως μια παραμαγνητική ουσία, έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Ωστόσο, εκτός από την τάση της εσωτερικής μαγνητικής ροπής των ηλεκτρονίων να είναι παράλληλες με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, υπάρχει τάση των μαγνητικών ροπών να προσανατολίζονται παράλληλα μεταξύ τους για να διατηρήσουν κατάσταση χαμηλής ενέργειας. Έτσι, ακόμη και αν δεν υπάρχει εφαρμοσμένο πεδίο, οι μαγνητικές ροπές των ηλεκτρονίων αυτομάτως ευθυγραμμίζονται παράλληλα μεταξύ τους (Σχήμα 15). Κάθε σιδηρομαγνητική ένωση έχει τη δική της κρίσιμη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται θερμοκρασία Curie ή σημείο Curie, πάνω από την οποία η ένωση χάνει τις σιδηρομαγνητικές της ιδιότητες.



Σχήμα 15. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών σε κάποιο σιδηρομαγνητικό υλικό .

Αντισιδηρομαγνητισμός

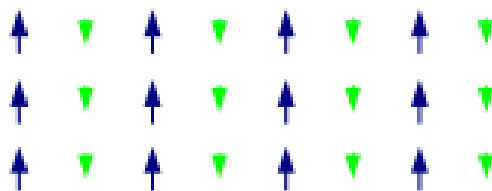
Σε έναν αντισιδηρομαγνήτη, σε αντίθεση με το σιδηρομαγνήτη, υπάρχει η τάση οι εσωτερικές μαγνητικές ροπές των γειτονικών ηλεκτρονίων σθένους να είναι αντιπαράλληλες μεταξύ τους (Σχήμα 16). Οι αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις έχουν μηδενική καθαρή μαγνητική ροπή, το οποίο σημαίνει ότι δεν παράγεται κάποιο πεδίο από αυτές τις ενώσεις.



Σχήμα 16. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών για αντισιδηρομαγνητική ένωση.

Σιδηριμαγνητισμός

Οι σιδηριμαγνητικές ενώσεις διατηρούν τη μαγνήτιση τους απουσία μαγνητικού πεδίου. Ωστόσο, όπως στις αντισιδηρομαγνητικές ενώσεις, τα γειτονικά ζεύγη ηλεκτρονίων τείνουν να είναι αντιπαράλληλα. Αυτές οι δύο ιδιότητες δεν είναι αντιφατικές, διότι στη βέλτιστη γεωμετρική διάταξη υπάρχει περισσότερη μαγνητική ροπή των ηλεκτρονίων που δείχνουν προς τη μία κατεύθυνση, παρά από αυτά που δείχνουν αντίρροπα (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Η διάταξη των μαγνητικών ροπών στο σιδηριμαγνητισμό.

Μαγνητική επιδεκτικότητα

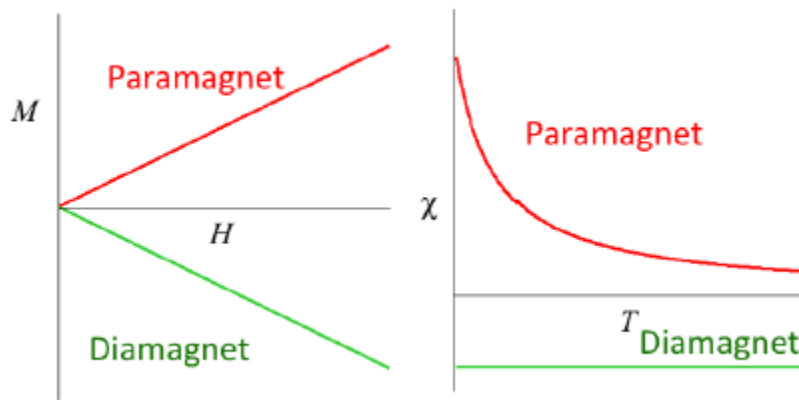
Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι το μέτρο το οποίο μας δείχνει το «πόσο» κάποιο υλικό θα μαγνητιστεί όταν εφαρμοστεί σε αυτό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Μαθηματικά, είναι ο λόγος της μαγνήτισης M (μαγνητική ροπή ανά μονάδα όγκου) στην εφαρμοζόμενη ένταση του μαγνητικού πεδίου H (εξ.1).

$$\chi = \frac{dM}{dH} \text{ (εξ. 1)}$$

Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι ασθενές, τότε η μαγνητική επιδεκτικότητα χ είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη της μεταβολής του H , και η παραπάνω σχέση γίνεται (εξ.2):

$$\chi = \frac{M}{H} \text{ (εξ.2)}$$

Αυτό επιτρέπει μια απλή ταξινόμηση της απόκρισης των περισσότερων υλικών υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου σε δύο κατηγορίες : ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών με το μαγνητικό πεδίο, $\chi_M > 0$, το οποίο ονομάζεται παραμαγνητισμός, ή ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών αντίθετα του μαγνητικού πεδίου, $\chi_M < 0$ το οποίο ονομάζεται διαμαγνητισμός (Σχήμα 18).



Σχήμα 18. (Αριστερά) Διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου για παραμαγνητικές και διαμαγνητικές ενώσεις. (Δεξιά) Διάγραμμα εξάρτησης της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα δύο είδη ενώσεων .

Αυτή η ευθυγράμμιση των ροπών έχει διάφορα αποτελέσματα. Καταρχάς, η μαγνητική επιδεκτικότητα υποδεικνύει εάν ένα υλικό έλκεται ή απωθείται από το μαγνητικό πεδίο. Στα παραμαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές είναι παράλληλες με το μαγνητικό πεδίο και έλκονται. Στα διαμαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες με το μαγνητικό πεδίο και απωθούνται. Ποσοτικές μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή των προς μελέτη ενώσεων ή υλικών και επιπλέον χρησιμοποιείται ευρέως στη γεωλογία για παλεομαγνητικές μελέτες.

Συνιστώσες της μαγνητικής επιδεκτικότητας

Η μαγνητική επιδεκτικότητα εμπεριέχει δύο συνιστώσες, εκ των οποίων η μια συνιστώσα αντιπροσωπεύει τη διαμαγνητική ευαισθησία και η άλλη αντιπροσωπεύει την παραμαγνητική ευαισθησία (εξ.3).

$$\chi_M = \chi^D + \chi^P \text{ (εξ. 3)}$$

Ο διαμαγνητισμός είναι ουσιαστικά ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία και την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου. Την εκτίμηση του μεγέθους της διαμαγνητικής επιδεκτικότητας μπορούμε να την υπολογίσουμε με βάση τις θεωρητικές παραμέτρους του Pascal.⁴⁵ Η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα χ_M εκφράζεται σε $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Νόμος Curie

Οι πρώτες συστηματικές μετρήσεις της μαγνήτισης (M), και συνεπώς της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε μεγάλο αριθμό ουσιών και σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών έγιναν από τον Curie το 1895. Τα αποτελέσματά έδειξαν ότι η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα, χ_M , είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία για τις διαμαγνητικές ουσίες, ενώ μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα προς τη θερμοκρασία για τις παραμαγνητικές. Εφόσον η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως $\chi = M/T$, προκύπτει (εξ.4):

$$\chi = \frac{C}{T} \text{ (εξ. 4)}$$

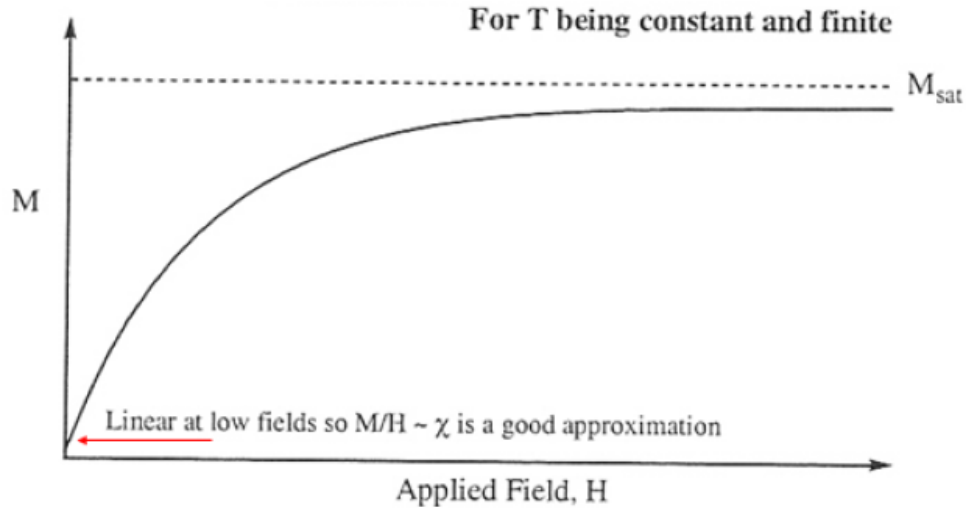
όπου T η απόλυτη θερμοκρασία και C η σταθερά Curie ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$), χαρακτηριστική ενός δεδομένου συστήματος.

Η σχέση ποιοτικά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η τυχαία θερμική κίνηση αντιτίθεται στην τάση των ατομικών μαγνητικών ροπών να προσανατολιστούν προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Μετά την ευθυγράμμιση όλων των spin, αυξάνοντας το εξωτερικό πεδίο η ολική μαγνήτιση παραμένει σταθερή, καθώς έχει επέλθει κορεσμός της μαγνήτισης. Ο νόμος δεν ισχύει σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, εφόσον τα spin μπορούν να επικοινωνούν μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, η μαγνητική επιδεκτικότητα πρέπει να μετράται σε ασθενή μαγνητικά πεδία και όχι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η σταθερά Curie μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από τη γραφική παράσταση χ_M^{-1} συναρτήσει της θερμοκρασίας T , όπου η κλίση της ευθείας ισούται με την παράμετρο Curie (C). Η σταθερά Curie είναι συλλογή από άλλες σταθερές, όπου όταν η τροχιακή στροφορμή αποσβήνεται ισχύει (εξ.5):

$$C = \chi T = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 S(S+1) \approx \frac{g^2}{8} S(S+1) \rightarrow \frac{4}{g^2} \chi T = \frac{S(S+1)}{2} \text{ (εξ. 5)}$$

όπου N ο αριθμός Avogadro, ($6.022140857(74) \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$), μ_B η μαγνητόνη Bohr, ($e\hbar/m_e$), k η σταθερά Boltzman, ($1.38064852 \times 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), g ο παράγοντας Lande, (χαρακτηριστικό για κάθε δείγμα) και S ο κβαντικός αριθμός spin. Ο συγκεκριμένος νόμος ισχύει μόνο όταν το πηλίκο H/kT είναι πολύ μικρό, δηλαδή όταν ισχύει $M = \chi H$. Σε μεγάλες τιμές H/kT η μαγνήτιση φτάνει σε κατάσταση κορεσμού M_{sat} (Σχήμα 19) και δίνεται από τον τύπο (εξ.6):

$$M_{\text{SAT}} = Ng\beta S \text{ (εξ. 6)}$$



Σχήμα 19. Διάγραμμα μαγνήτισης M συναρτήσει του πεδίου H , σε μεγάλες τιμές H/kT η μαγνήτιση φτάνει σε κατάσταση κορεσμού, M_{sat} .

Νόμος Curie-Weiss

Ο νόμος Curie ουσιαστικά διαχωρίζει τη διαμαγνητική από την παραμαγνητική συμπεριφορά, ωστόσο παύει να ισχύει στην περίπτωση όπου τα spin των παραμαγνητικών κέντρων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτό συμβαίνει διότι σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ο προσανατολισμός των ατομικών μαγνητικών ροπών, επηρεάζεται από τον τρόπο αλληλεπίδρασης των γειτονικών spin, με αποτέλεσμα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τα spin να επικοινωνούν μεταξύ τους είτε σιδηρομαγνητικά είτε αντισιδηρομαγνητικά. Η ανάγκη εισαγωγής αυτής της μαγνητικής αλληλεπίδρασης στο νόμο Curie για τις παραμαγνητικές ενώσεις, αποτέλεσαν την εξελιγμένη μορφή του νόμου Curie-Weiss. Ο νόμος αυτός προκύπτει από τον συνδυασμό εξισώσεων που σχετίζονται με τη μαγνήτιση (M) (εξ.7), τη σταθερά Curie (C) (εξ.8), καθώς και την παράμετρο Weiss (θ) (εξ.9):

$$M = C \frac{H}{T-\theta} \quad (\text{εξ. 7}) \quad C = \frac{N\mu_B^2 g^2}{4k} \quad (\text{εξ. 8}) \quad \theta = \frac{zJ}{2k} \quad (\text{εξ. 9})$$

Συνεπώς, σύμφωνα με το νόμο Curie-Weiss η μαγνητική επιδεκτικότητα ορίζεται ως εξής (εξ.10):

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad (\text{εξ. 10})$$

όπου θ η σταθερά Weiss, T η απόλυτη θερμοκρασία, και C η σταθερά Curie.

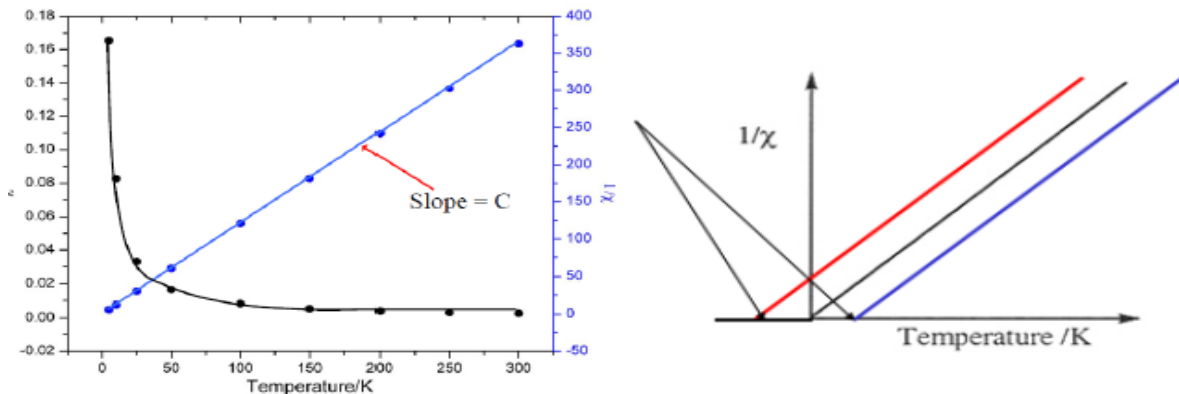
Ο νόμος Curie-Weiss αποτελεί ποιοτικό κριτήριο για τον προσδιορισμό των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων που επικρατούν εντός της ένωσης. Συγκεκριμένα η παράμετρος θ είναι αυτή που θα καθορίσει το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων.

Εάν υπάρχουν περισσότερα του ενός κέντρου τότε η παραπάνω σχέση παίρνει τη μορφή (εξ.11):

$$\chi T = \frac{g^2 n S(S+1)}{8} \quad (\text{εξ. 11})$$

Μέσω του διαγράμματος $1/\chi_M$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T σε ένα εύρος θερμοκρασιών 300-5 K, μπορεί να εξαχθεί ένα αξιόπιστο συμπέρασμα για το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου.

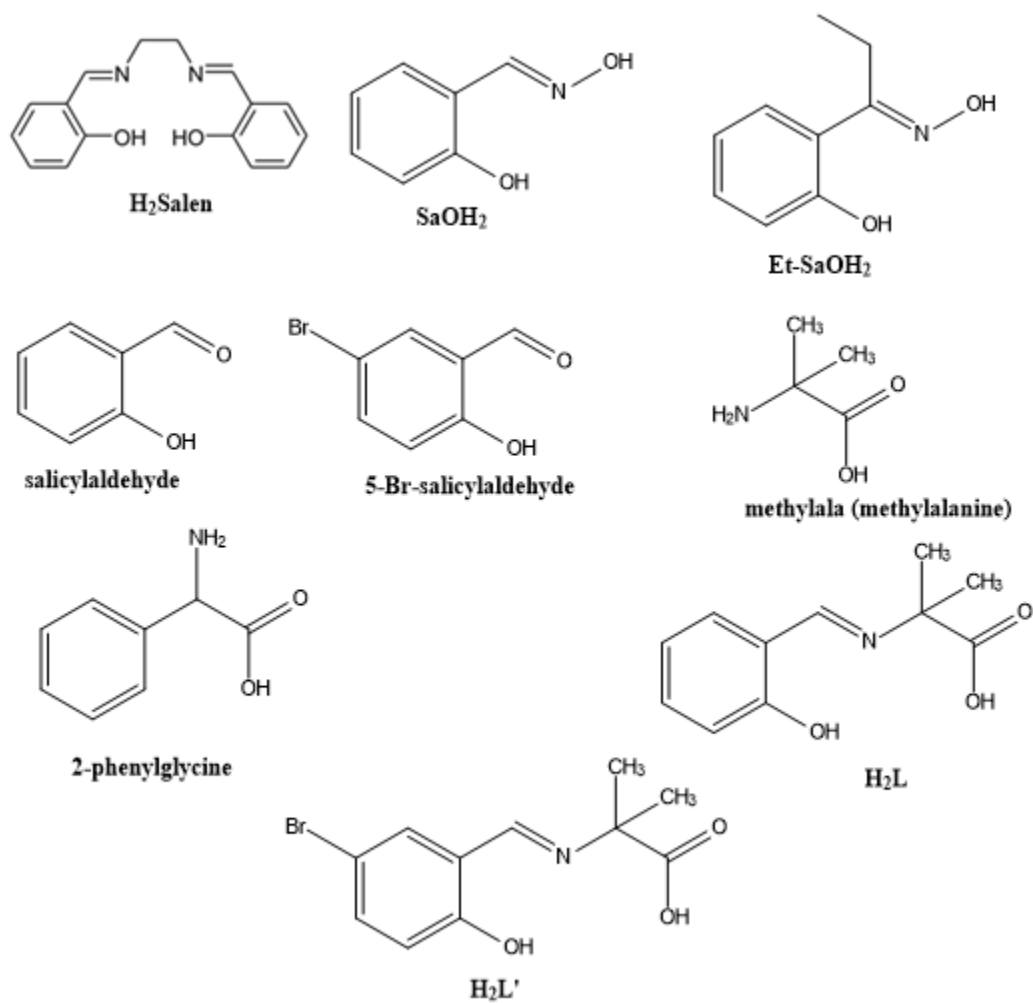
Η τομή της γραφικής παράστασης στον άξονα των τετμημένων συμπίπτει με τη σταθερά Weiss θ (K). Η σταθερά θ μπορεί να πάρει είτε θετικές είτε αρνητικές τιμές. Όταν $\theta > 0$ δηλαδή η ευθεία για $\gamma=0$ τέμνει τον άξονα χ σε τιμές $\chi > 0$, και τότε οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις είναι σιδηρομαγνητικής φύσης, ενώ για τιμές $\theta < 0$ οι αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν είναι αντισιδηρομαγνητικής φύσης (Σχήμα 20).



Σχήμα 20. (Αριστερά) Διάγραμμα μαγνητικής επιδεκτικότητας (χ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (μαύρη καμπύλη), διάγραμμα $1/\chi$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας (μπλε ευθεία). (Δεξιά) Διάγραμμα Curie Weiss, η τομή των ευθειών επί τον άξονα χ είναι χαρακτηριστική της σταθερά Weiss (θ), υποδηλώνοντας το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου .

2. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός, μοντέλων ενώσεων του ενεργού κέντρου του Φωτοσυστήματος II. Μέχρι σήμερα πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν ασχοληθεί με τη σύνθεση δομικών ή λειτουργικών ανάλογων του Φωτοσυστήματος II. Παρόλο αυτά, στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μόνο σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες περιέχουν ιόντα μαγγανίου σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες, και ετεροπυρηνικές ενώσεις μαγγανίου/ασβεστίου. Αίσθηση προκαλεί το γεγονός ότι δεν έχει συντεθεί και χαρακτηριστεί ακόμα σύμπλοκη ένωση η οποία να περιέχει ταυτόχρονα μαγγάνιο, ασβέστιο και φυσικά ή τεχνητά αμινοξέα ως υποκαταστάτες, καθώς θα πλησίαζε αρκετά στα «συστατικά» του ενεργού κέντρου του OEC. Συνεπώς, η παρούσα Εργασία αποσκοπούσε στο να διερευνήσει αυτό το «κενό» και στη σύνθεση ετεροπυρηνικών ενώσεων μαγγανίου/ασβεστίου παρουσία φυσικών ή τεχνητών αμινοξέων. Για την επίτευξη του στόχου μας υιοθετήσαμε δυο γενικές μεθόδους σύνθεσης: η πρώτη μέθοδος βασίστηκε στο σχεδιασμό συμπλόκων ενώσεων με τη χρήση του χηλικού υποκαταστάτη H_2Salen και τη χρήση φυσικών ή τεχνητών αμινοξέων, ενώ η δεύτερη μέθοδος βασίστηκε στη σύνθεση ετεροπυρηνικών συμπλόκων μαγγανίου/ασβεστίου παρουσία αμινοξέων και βάσεων Schiff και οξιμών ως συνυποκαταστάτες (Σχήμα 21).



Σχήμα 21. Οι υποκαταστάτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ή συντεθήκαν in situ κατά τη διάρκεια της παρούσης εργασίας.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια

Τα άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά διαθέσιμα. Το NBu_4MnO_4 παρασκευάστηκε σύμφωνα με βιβλιογραφικές μεθόδους.⁴⁶

Διαλύτες

Οι περισσότεροι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν καθαρότητας proanalysis και ελήφθησαν από την εταιρία Sigma-Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Φασματοσκοπικές και Φυσικοχημικές Τεχνικές

-Τα ATR-FTIR φάσματα των συμπλόκων στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ καταγράφηκαν με Φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FTIR με ανιχνευτή φασματοσκοπικής καθαρότητας DTGS KBr, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

-Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) πραγματοποιήθηκε από το Department of Chemistry, University of Edinburgh.

-Η θερμική εξάρτηση (300 - 2 K) της μαγνητικής επιδεκτικότητας και της μαγνήτισης των συμπλόκων υπό τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο τύπου Quantum Design MPMS – XL SQUID σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία στην περιοχή 1000 – 50.000 G.

-Οι μετρήσεις EDS πραγματοποιήθηκαν σε JEOL ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του Πανεπιστημίου Κρήτης.

-Τα διαγράμματα Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης ελήφθησαν στο περιθλασίμετρο STOE IPDS, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Οι κρυσταλλικές δομές που παρατίθενται στο πειραματικό μέρος επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Την επίλυση των δομών επιλήφθηκε η ερευνητική ομάδα στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Κων/νου Ι. Μήλιου. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Brucker Venture D8, εφοδιασμένο με Onyx CCD κάμερα.

[Mn^{III}₂(Salen)₂Cl₂]₂MeCN (**1**)

Σε 20 ml MeCN προστέθηκαν H₂Salen (268 mg, 1 mmol) και methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία πυριδίνης (0.5 ml, 1 mmol). Στο προκύπτον κίτρινο διάλυμα προστέθηκε MnCl₂·4H₂O (160 mg, 1 mmol), Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' σχηματίζοντας σκούρο καφέ διάλυμα. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού τετράγωνου σχήματος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 1 μέρα σε απόδοση ~ 40 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₃₆H₃₄Cl₂Mn₂N₆O₆ (βρέθηκαν): C 52.25 (52.04), H 4.14 (4.01), N 10.16 (10.08) %.

[Mn^{III}₂(Salen)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O (**2**)

Σε 20 ml H₂O διαλύθηκαν H₂Salen (268 mg, 1 mmol) και methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία πυριδίνης (0.5 ml, 1 mmol). Στο κίτρινο διάλυμα προστέθηκαν Mn(ClO₄)₂·6H₂O (362 mg, 1 mmol), Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol) και KMnO₄ (39 mg, 0.25 mmol). Το σκούρο κόκκινο διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' και εν συνεχεία διηθήθηκε και αφέθηκε προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος βελόνας κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από περίπου 1 μήνα σε απόδοση ~ 15 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν για ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₃₂H₃₆Mn₂N₄O₁₆Cl₂ (βρέθηκαν): C 42.08 (41.99), H 3.97 (3.84), N 6.13 (6.06) %.

[Mn^{III}₄(prop)₂(Salen)₄](ClO₄)₂ (**3**)

Σε 20 ml MeCN προστέθηκαν H₂Salen (268 mg, 1 mmol) και ακολούθως πυριδίνη (0.5 ml, 1 mmol). Στο κίτρινο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε Mn(ClO₄)₂·6H₂O (362 mg, 1 mmol), Ca(prop)₂ (558 mg, 3 mmol) και στάγδην διάλυμα NBu₄ⁿMnO₄ σε MeCN συγκέντρωσης 0.05 M (1.5 ml, 0.08 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' σχηματίζοντας σκούρο καφέ

διάλυμα το οποίο διηθήθηκε και αφέθηκε προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού τετράγωνου σχήματος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 3 μέρες σε απόδοση ~ 45%. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₇₀H₆₆Mn₄N₈O₂₀Cl₂ (βρέθηκαν): C 51.58 (51.44), H 4.08 (3.89), N 6.87 (6.78) %.

[Mn^{III}₃O(SaO)₃Cl₂(H₂O)₄]·HNEt₃ (**4**)

Σε MeCN (20 ml) διαλύθηκε SaOH₂ (68 mg, 0.5 mmol), methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol) και εν συνεχεία ακολούθησε προσθήκη MnCl₂·2H₂O (80 mg, 0.5 mmol) και Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' λαμβάνοντας σκούρο καφέ, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος βελόνας κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 1 ημέρα σε απόδοση ~ 50%. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₂₇H₄₁Cl₂Mn₃N₃O₁₂ (βρέθηκαν): C 38.82 (38.67), H 4.95 (4.69), N 5.03 (4.97) %.

[Mn^{III}₃O(SaO)₃NO₃(H₂O)₅]·3MeCN (**5**)

Σε 20 ml MeCN διαλύθηκε SaOH₂ (68 mg, 0.5 mmol), methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol) και στο διάλυμα προστέθηκε Mn(NO₃)₂·6H₂O (121mg, 0.5 mmol) και Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol). Ύστερα από 30' ανάδευση σχηματίστηκε σκούρο καφέ διάλυμα το οποίο διηθήθηκε και αφέθηκε σε προς αργή εξάτμιση. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος βελόνας κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 2 ημέρες σε απόδοση ~ 40 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες

τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο $C_{21}H_{25}Mn_3N_4O_{15}$ (βρέθηκαν): C 34.17 (34.08), H 3.41 (3.49), N 7.59 (7.65) %.

$[Mn^{III}_6O_2(SaO)_6(H_2O)_4Br_2] \cdot 4MeCN$ (**6**)

Σε MeCN (20 ml) προστεθήκαν SaOH₂ (68 mg, 0.5 mmol), methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol) και στο διάλυμα προστέθηκαν MnBr₂ · 4H₂O (143 mg, 0.5 mmol) και Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (354 mg, 1.5 mmol). Έπειτα, το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' σχηματίζοντας σκούρο καφέ διάλυμα το οποίο στη συνέχεια διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ ραβδοειδείς κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν μετά από 1 ημέρα σε απόδοση ~ 45%. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (3 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο $C_{42}H_{38}Mn_6N_6O_{18}$ (βρέθηκαν): C 40.54 (40.43), H 3.08 (3.04), N 6.75 (6.70) %.

$[Mn^{III}_6O_2(Et-SaO)_6(H_2O)_6Br_2] \cdot 2MeCN$ (**7**)

Σε 20 ml MeCN διαλύθηκαν Et-SaOH₂ (83mg, 0.5 mmol), methylala (25 mg, 0.5 mmol) παρουσία βάσης NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol) και στο διάλυμα προστέθηκαν MnBr₂ · 4H₂O (143 mg, 0.5 mmol) και Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (354 mg, 1.5 mmol). Έπειτα, το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' σχηματίζοντας λαμβάνοντας σκούρο καφέ χρώμα, και στη συνέχεια διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος βελόνας κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν μετά από 3 ημέρες σε απόδοση ~ 40 %, οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο $C_{54}H_{78}Mn_6N_6O_{20}$ (βρέθηκαν): C 44.40 (44.22), H 5.38 (5.30), N 5.75 (5.69) %

$[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{Et-SaO})_6(2\text{-phenylglycine})]$ (**8**)

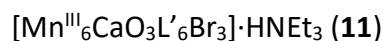
Σε 20 ml MeCN διαλύθηκαν 2-phenylglycine (92 mg, 0.5 mmol) και Et-SaOH₂ (86mg, 0.5 mmol) παρουσία NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol). Εν συνεχεία ακολούθησε προσθήκη MnCl₂·2H₂O (80 mg, 0.5 mmol), Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol) και το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' για να λάβει σκούρο καφέ χρώμα. Το διάλυμα διηθήθηκε και αφέθηκε προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ εξαγωνικοί κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 1 εβδομάδα σε απόδοση ~ 30 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₆₂H₇₂Cl₂Mn₅N₇O₁₆ (βρέθηκαν): C 49.75 (49.67), H 4.78 (4.70), N 6.46 (6.39) %.

$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}_6\text{Cl}_3]\cdot\text{HNEt}_3$ (**9**)

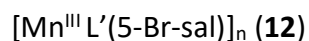
Σε 20 ml MeCN διαλύθηκαν methylala (25 mg, 0.5 mmol), salicylaldehyde(0.060 ml, 0.5 mmol) παρουσία βάσης NEt₃ (0.5 ml, 1 mmol) και στο κίτρινο διάλυμα προστέθηκαν MnCl₂·2H₂O (80 mg, 0.5 mmol), Ca(NO₃)₂·4H₂O (354 mg, 1.5 mmol) και στάγδην διάλυμα NBu₄⁺MnO₄ σε MeCN συγκέντρωσης 0.05 M (1.0 ml, 0.05 mmol), και το προκύπτον καφέ σκούρο διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30' , διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος ράβδων κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σχηματίστηκαν μετά από 1 μέρα σε απόδοση ~ 45 %. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο C₆₆H₆₆Mn₆CaN₆O₂₁Cl₃ (βρέθηκαν): C 45.16 (44.98), H 3.79 (3.62), N 4.79 (4.68) %.

$[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}'_6\text{Cl}_3]\cdot\text{HNEt}_3$ (**10**)

Όπως το σύμπλοκο **9**, αλλά με χρήση 5-Br-salicylaldehyde (100 mg, 0.5 mmol).



Όπως το σύμπλοκο **9**, αλλά με χρήση 5-Br-salicylaldehyde (100 mg, 0.5 mmol) και CaBr_2 (300 mg, 1.5 mmol).

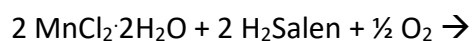


Σε 20 ml MeCN διαλύθηκαν methylala (25 mg, 0.5 mmol), 5-Br-salicylaldehyde (100 mg, 0.5 mmol) παρουσία βάσης NEt_3 (0.5 ml, 1 mmol) και εν συνεχεία στο κίτρινο διάλυμα προστέθηκαν $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (121 mg, 0.5 mmol), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (354 mg, 1.5 mmol) και στάγδην διάλυμα $\text{NBu}_4^+\text{MnO}_4^-$ σε MeCN συγκέντρωσης 0.05 M (1.0 ml, 0.05 mmol) σχηματίζοντας σκούρο καφέ διάλυμα. Το προκύπτον διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 30', διηθήθηκε και αφέθηκε προς αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι καφέ κρύσταλλοι διακριτού σχήματος βελόνας κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X σχηματίστηκαν μετά από 1 μέρα σε απόδοση ~70-75%. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με μικρή ποσότητα Et_2O (3 x 5 ml) και αφέθηκαν για ξήρανση στον αέρα. Το δείγμα το οποίο προοριζόταν για κρυσταλλογραφική ανάλυση παρέμεινε μέσα στο διάλυμα. Υπολογισμένες τιμές στοιχειακής ανάλυσης (C, N, H) για τον τύπο $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{MnNO}_6$ (βρέθηκαν): C 39.09 (38.97), H 2.19 (2.01), N 2.53 (2.40) %.

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

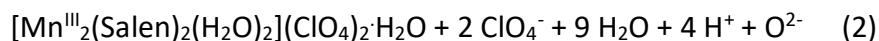
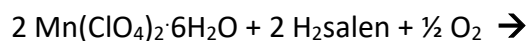
4.1 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ

Το συνθετικό σύστημα που αρχικά επιλέξαμε να διερευνήσουμε ήταν το τριαδικό σύστημα Mn/Ca/H₂Salen παρουσία φυσικών ή τεχνητών αμινοξέων. Ο λόγος που επιλέξαμε το χηλικό υποκαταστάτη H₂Salen ήταν γιατί αποσκοπούσαμε στον κορεσμό αρκετών θέσεων του περιβάλλοντος συναρμογής των ιόντων μαγγανίου, και εν συνεχεία τη γεφύρωση των ιόντων μαγγανίου με τα ιόντα ασβεστίου μέσω των καρβοξυλικών ομάδων των αμινοξέων. Κατά την αντίδραση MnCl₂·2H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, H₂Salen και methylala σε διαλυτή MeCN, παρουσία πυριδίνης, καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο [Mn^{III}₂(Salen)₂Cl₂]·2MeCN (**1**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 1:



Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **1**, παρατηρήσαμε την απουσία κέντρων ασβεστίου καθώς και υποκαταστατών methylala. Ο υποκαταστάτης H₂Salen (στη διανιονική του μορφή) όντως λειτουργεί όπως αναμέναμε (καταλαμβάνοντας τέσσερις θέσεις ένταξης ανά ιόν μαγγανίου (βλ. Σχήμα 22), και επιπλέον γεφυρώνει μέσω της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας το γειτονικό κέντρο μαγγανίου. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη των τερματικών ιόντων χλωρίου (ένα ανά κέντρο μαγγανίου) ολοκληρώνει τις σφαίρες ένταξης των μετάλλων, με αποτέλεσμα την απουσία των υποκαταστατών methylala. Τέλος, η ύπαρξη στο σύμπλοκο **1** μόνο τρισθενών ιόντων μαγγανίου και όχι και ασβεστίου, πιθανόν οφείλεται στο σκληρότερο χαρακτήρα του Mn^{III} συγκριτικά με τα δισθενή ιόντα ασβεστίου.

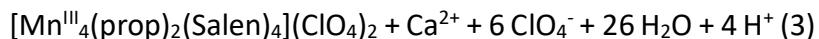
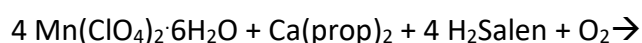
Συνεπώς, το επόμενο βήμα μας ήταν να επαναλάβουμε αντιδράσεις παρόμοιες με αυτήν που περιγράψαμε παραπάνω i) απουσία ιόντων χλωρίου, και ii) παρουσία περίσσειας ασβεστίου και υποκαταστάτη methylala. Κατά την αντίδραση Mn(ClO₄)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, H₂Salen και methylala απομονώσαμε το σύμπλοκο [Mn^{III}₂(Salen)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O (**2**), όπως περιγράφεται στη στοιχειομετρική αντίδραση 2:



Προς μεγάλη μας έκπληξη, η απουσία τερματικών ιόντων χλωρίου δεν οδήγησε στην αλλαγή της ταυτότητας του συμπλόκου, αναφορικά με τα κύρια χαρακτηριστικά του, και απομονώσαμε το ανάλογο του συμπλόκου **1**, όπου: 1) τα δυο τερματικά ιόντα χλωρίου στο **1** έχουν πλέον αντικατασταθεί με δυο τερματικά μόρια νερού, και 2) το φορτίο του συμπλόκου ισοσταθμίζεται από δυο υπερχλωρικά ανιόντα.

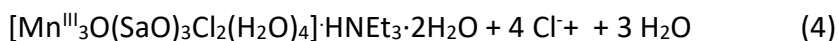
Όταν χρησιμοποιήσαμε περίσσεια υποκαταστάτη methylala συγκριτικά με το άλας μαγγανίου (1:2 και 1:3) οδηγηθήκαμε στο ίδιο προϊόν με το σύμπλοκο **2**, όπως έδειξαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης (pXRD). Επίσης, η προσθήκη βάσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, δεν οδήγησε σε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν, αλλά σε άμορφο καφέ σκούρο ίζημα.

Καθώς δεν υπήρχε συναρμογή του τεχνητού αμινοξέος methylala και των ιόντων ασβεστίου στα προηγούμενα δύο σύμπλοκα **1** και **2**, αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε αντιδράσεις παρουσία καρβοξυλικού άλατος ασβεστίου, $\text{Ca}(\text{prop})_2$, για να ερευνήσουμε αν αυτό θα οδηγούσε στο επιθυμητό προϊόν. Κατά την αντίδραση $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{prop})_2$ και H_2Salen απομονώσαμε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{prop})_2(\text{Salen})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), το οποίο περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση 3:



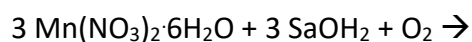
Παρατηρούμε ότι η προσθήκη προπιονικών ανιόντων στο σύστημα αντίδρασης οδήγησε στην επέκταση της διπυρηνικής μονάδας την οποία είχαμε απομονώσει προηγουμένως. Αίσθηση προκαλεί το γεγονός ότι τα προπιονικά ανιόντα είναι ικανά να γεφυρώσουν τα μεταλλικά κέντρα ενώ το methylala όχι. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το προπιονικό οξύ εμφανίζει pK_a 4.88 ενώ το methylala 2.36, με αποτέλεσμα η συζυγής βάση του προπιονικού οξέος να είναι ισχυρότερη και να έχει τη τάση να εντάσσεται ευκολότερα.

Από τα σύμπλοκα **1**, **2** και **3** γίνεται σαφές ότι ο υποκαταστάτης H₂Salen δεν είναι ιδανικός, τουλάχιστον στα συστήματα αντιδράσεων που μελετήσαμε, για την σύνθεση και απομόνωση ετεροπυρηνικών πλειάδων μαγγανίου/ασβεστίου. Συνεπώς στραφήκαμε στη χρήση άλλων υποκαταστατών που πιθανόν να παρουσίαζαν μεγαλύτερη γεφυρωτική ικανότητα. Έτσι, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε τον οξιμικό υποκαταστάτη σαλικυλική αλδοξίμη, SaOH₂, ο οποίος από ερευνητική δραστηριότητα του Εργαστηρίου μας έχει δείξει μεγάλη ικανότητα γεφυρωτικής συναρμογής.⁴⁷⁻⁴⁹ Κατά την αντίδραση MnCl₂·2H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, SaOH₂ και methylala καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο [Mn^{III}₃O(SaO)₃Cl₂(H₂O)₄]·HNEt₃·2H₂O (**4**) το οποίο περιγράφεται από την μη-στοιχειομετρική εξίσωση 4:



Μέσω της επίλυσης της κρυσταλλική δομής του συμπλόκου **4**, παρατηρήθηκε πάλι η απουσία κέντρων ασβεστίου και υποκαταστατών methylala. Ο υποκαταστάτης SaOH₂ λειτούργησε όπως αναμέναμε, γεφυρώνοντας δύο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου μέσω της οξιμικής ομάδας οξυγόνου (βλ. Σχήμα 30). Η παρουσία μόνο τρισθενών ιόντων μαγγανίου στο σύμπλοκο **3** ίσως να οφείλεται στο ότι το Mn^{III} είναι σκληρότερο οξύ κατά Pearson σε σχέση με τα δισθενή ιόντα ασβεστίου.

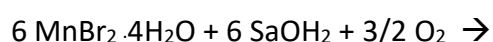
Εν συνεχεία, επαναλάβαμε την αντίδραση η οποία οδήγησε στη σύνθεση του συμπλόκου **4**, αντικαθιστώντας τα ιόντα χλωρίου με νιτρικά ανιόντα, καθώς τα τελευταία παρουσιάζουν αυξημένη γεφυρωτική ικανότητα. Κατά την αντίδραση Mn(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, SaOH₂ και methylala καταφέραμε να απομονώσουμε το σύμπλοκο [Mn^{III}₃O(SaO)₃NO₃(H₂O)₄]·3MeCN (**5**) το οποίο περιγράφεται από την παρακάτω στοιχειομετρική εξίσωση 5:



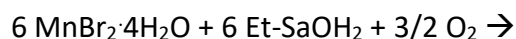
Παρατηρούμε ότι η αντικατάσταση τερματικών ιόντων χλωρίου από νιτρικά ιόντα δεν οδήγησε στην αλλαγή του δομικού πυρήνα του συμπλόκου καθώς τα δύο σύμπλοκα **4** και **5** στην ουσία περιγράφουν την ίδια δομική μονάδα με τις εξής διαφορές : 1) τα δύο τερματικά χλώρια στο

σύμπλοκο **4** αντικαταστάθηκαν με ένα τερματικό ιόν νιτρικού οξέος και ένα τερματικό μόριο νερού στο σύμπλοκο **5**, και 2) στο σύμπλοκο **5** δεν υπάρχει αντισταθμιστικό ιόν.

Εν συνεχεία, το επόμενο βήμα ήταν η αντικατάσταση των νιτρικών ανιόντων με τη μαλακότερη βάση κατά Pearson και λιγότερο ευκίνητο ανιόν βρωμίου, αποσκοπώντας στη συναρμογή των ιόντων βρωμίου στα μεταλλικά κέντρα ασβεστίου τα οποία είναι λιγότερο σκληρά οξέα κατά Pearson σε σχέση με τα τρισθενή ιόντα μαγγανίου. Από την αντίδραση $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaBr_2 , SaOH_2 και methylala απομονώθηκε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{SaO})_6(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2] \cdot 4\text{MeCN}$ (**6**) και περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση 6:



Στο ίδιο αποτέλεσμα οδηγηθήκαμε και με τη χρήση της αίθυλο-υποκατεστημένης οξίμης, Et-SaOH₂, και κατά την αντίδραση μεταξύ $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Et-SaOH₂ και 2-phenylglycine σχηματίστηκε η εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-SaO})_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Br}_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**7**), όπως περιγράφεται στη στοιχειομετρική αντίδραση 7:

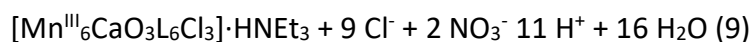


Στη συνέχεια στραφήκαμε στην αντικατάσταση των ιόντων βρωμίου με ιόντα χλωρίου, στη χρήση περίσσειας άλατος ασβεστίου, και στη χρήση του υποκαταστάτη 2-phenylglycine. Κατά την αντίδραση μεταξύ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Et-SaOH₂ και 2-phenylglycine απομονώσαμε τη μεταλλική πλειάδα $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{Et-SaO})_6(2\text{-phenylglycine})]$ (**8**), όπως περιγράφεται στη στοιχειομετρική εξίσωση 8:



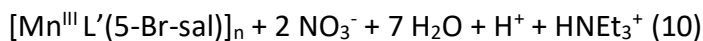
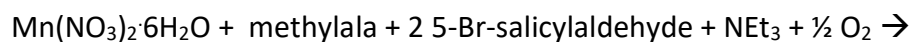
Το σύμπλοκο **8** το οποίο απομονώθηκε περιέχει το τεχνητό αμινοξύ 2-phenylglycine, και αποτελεί την πρώτη μεταλλική πλειάδα που καταφέραμε να απομονώσουμε με συναρμοσμένο αμινοξικό υποκαταστάτη.

Τέλος, στραφήκαμε στη χρήση αλδεϋδικών υποκαταστατών, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν in situ βάση Schiff παρουσία αμινοξέων. Από την αντίδραση $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, salicylaldehyde και methylala απομονώσαμε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}_6\text{Cl}_3] \cdot \text{HNEt}_3$ (**9**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 9:

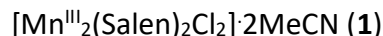


Το σύμπλοκο **9** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ετεροπυρηνικών συμπλόκων μαγγανίου-ασβεστίου στο οποίο βρίσκονται συναρμοσμένοι υποκαταστάτες αμινοξέος, έστω και σε μορφή βάσης Schiff, δικαιολογώντας απόλυτα την επιλογή μας. Εν συνεχεία, έγινε αντικατάσταση της salicylaldehyde με το ογκώδες παράγωγο 5-Br-salicylaldehyde για να διερευνήσουμε αν είναι δυνατή η αλλαγή του δομικού πυρήνα του συμπλόκου εξαιτίας των στερικών παρεμποδίσεων και κατά την αντίδραση $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5-Br-salicylaldehyde και methylala απομονώσαμε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}'_6\text{Cl}_3] \cdot \text{HNEt}_3$ (**10**). Τέλος έγινε αντικατάσταση και των ιόντων χλωρίου με ιόντα βρωμίου και απομονώθηκε το σύμπλοκο $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}'_6\text{Br}_3] \cdot \text{HNEt}_3$ (**11**). Και στις δύο περιπτώσεις δεν οδηγήθηκε στην αλλαγή του μεταλλικού πυρήνα, πιθανόν λόγω της παρουσίας των ογκωδών υποκαταστατών στο εξωτερικό περίβλημα του συμπλόκου.

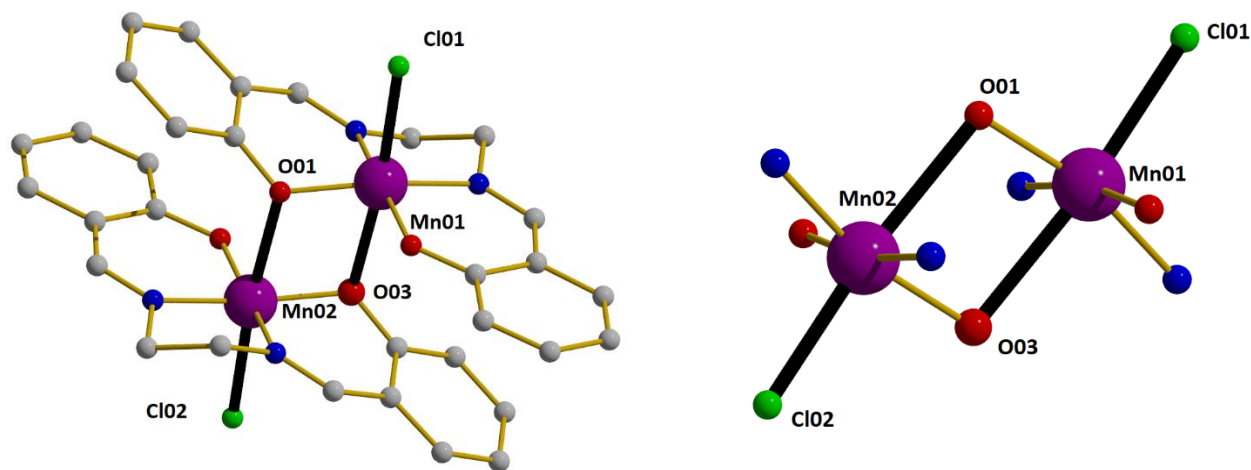
Τέλος, από το σύστημα αντιδράσεων Mn/ Ca/ 5-Br-salicyl aldehyde/methylala συνθέσαμε το πολυμερές συναρμογής μιας διάστασης $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}'(5\text{-Br-sal.})]_n$ (**12**), όπως περιγράφεται στη στοιχειομετρική αντίδραση 12:



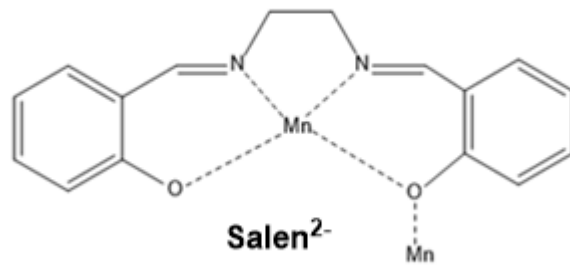
4.2 Περιγραφή δομών



Το σύμπλοκο **1** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/n$. Αποτελεί μια διπυρηνική ένωση (Σχήμα 22), στην οποία τα δυο κέντρα μαγγανίου γεφυρώνονται από δύο αλκόξυ ομάδες δυο Salen^{2-} υποκαταστατών, με τη μεταξύ τους απόσταση να είναι ίση με $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = 3.409 \text{ \AA}$, σχηματίζοντας έναν επίπεδο δακτύλιο $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2\}$. Οι δυο υποκαταστάτες βρίσκονται στη διανιονική τους μορφή, Salen^{2-} , υιοθετώντας τρόπο ένταξης $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^2$: μ μέσω των ατόμων N της βάση Schiff και των ατόμων O των αποπρωτονιωμένων αρωματικών υδροξυλίων, σχηματίζοντας δύο εξαμελείς και έναν πενταμελή χηλικούς δακτυλίου σε κάθε ιόν μαγγανίου (Σχήμα 23). Τα δυο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου βρίσκονται στην 3+ οξειδωτική βαθμίδα, όπως βρέθηκε μέσω υπολογισμών Bond Valence Sum⁵⁰ ($\text{BVS} = 2.76$), είναι έξα-ενταγμένα με $\{\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}\}$ περιβάλλον συναρμογής και υιοθετούν *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με τις αξονικές επιμηκύνσεις να εμφανίζονται στις αποστάσεις $\text{Mn}-\text{O}_{001/(003)}$ ($= 2.520 \text{ \AA}$) και $\text{Mn}-\text{Cl}_{1/(2)}$ ($= 2.463 \text{ \AA}$).

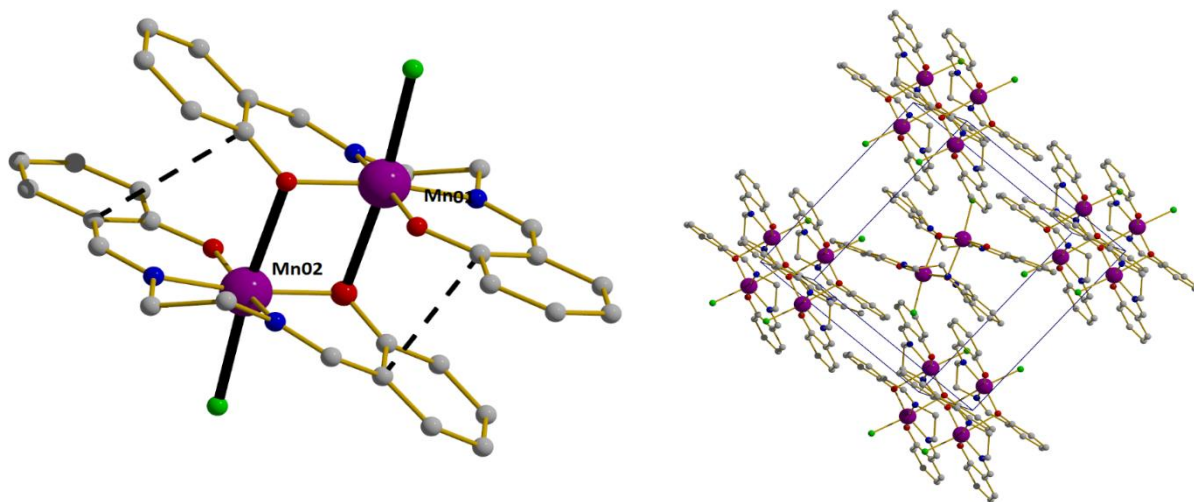


Σχήμα 22. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **1**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Cl = πράσινο.

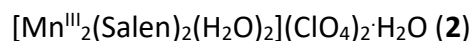


Σχήμα 23. Ο τρόπος συναρμογής της διανιονικής μορφής του υποκαταστάτη, Salen^{2-} , στο σύμπλοκο **1**.

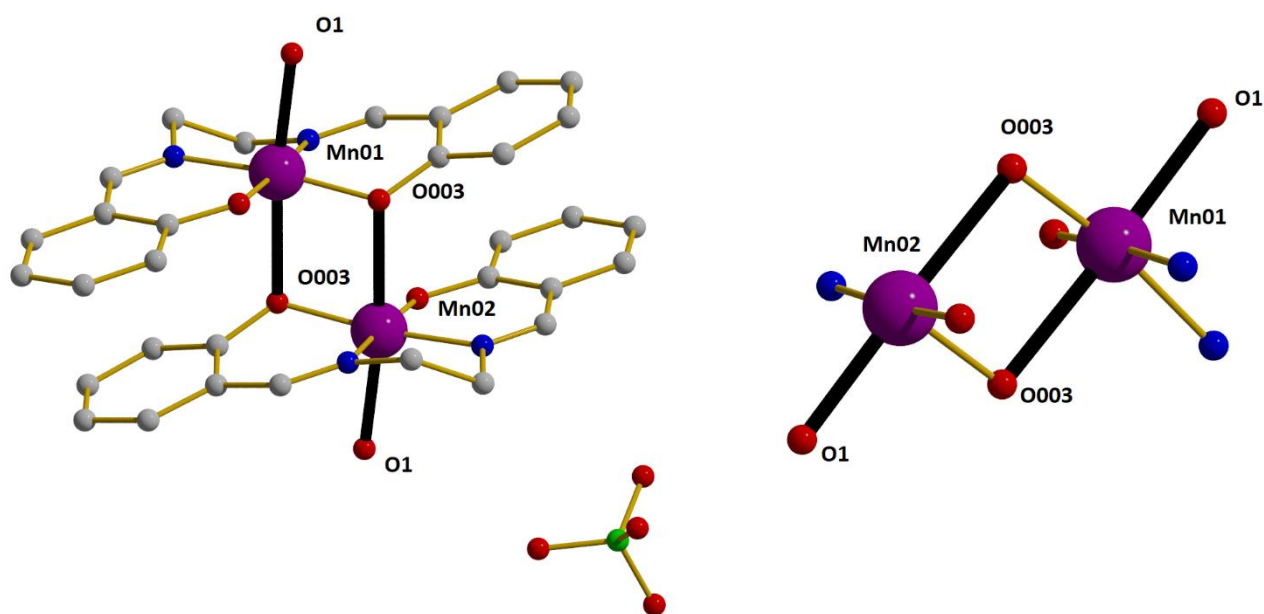
Τέλος, σημαντική είναι και η παρουσία $\pi \cdots \pi$ αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών ανθράκων του κάθε υποκαταστάτη Salen^{2-} (C00A \cdots C009, C00B \cdots C018) οι οποίοι σταθεροποιούν τη δομή του συμπλόκου, με την απόσταση μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων να είναι 3.3 Å (Σχήμα 24).



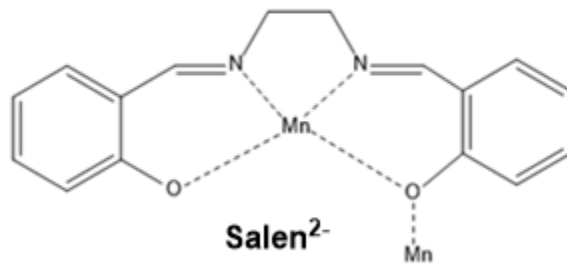
Σχήμα 24. (Αριστερά) Σχηματική απεικόνιση αλληλεπιδράσεων τύπου $\pi \cdots \pi$ με απόσταση των κεντροειδών των αρωματικών δακτυλίων 3.3 Å. (Δεξιά) Η διεύθυνση των μορίων του συμπλόκου **1** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Το σύμπλοκο **2** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/n$. Αποτελεί ένα διπυρηνικό σύμπλοκο (Σχήμα 25) στο οποίο τα δύο ιόντα μαγγανίου συνδέονται μέσω δύο αλκόξυ γεφυρών από δύο υποκαταστάτες Salen^{2-} . Η απόσταση των μεταλλικών κέντρων είναι $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = 3.336 \text{ \AA}$, και βρίσκονται σε έναν επίπεδο δακτύλιο $\{\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_2\}$. Ο τρόπος ένταξης των υποκαταστατών είναι $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^2: \mu$ μέσω των ατόμων N της βάση Schiff και των ατόμων O των αποπρωτονιωμένων αρωματικών υδροξυλίων, σχηματίζοντας δύο εξαμελείς και έναν πενταμελή χηλικούς δακτυλίους σε κάθε ιόν μαγγανίου (Σχήμα 26) καθώς και οι δύο υποκαταστάτες βρίσκονται στη διανιονική τους μορφή, Salen^{2-} , όπως και στο προηγούμενο σύμπλοκο **1**. Μέσω υπολογισμών Bond Valence Sum ($\text{BVS} = 3.02$), τα δύο μεταλλικά κέντρα μαγγανίου βρίσκονται στην 3+ οξειδωτική βαθμίδα και είναι έξα-ενταγμένα με σφαίρα ένταξης $\{\text{O}_4\text{N}_2\}$ υιοθετώντας *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, με χαρακτηριστικές αξονικές επιμηκύνσεις σε αποστάσεις $\text{Mn-O03} (= 2.462 \text{ \AA})$ και $\text{Mn-O1} (= 2.189 \text{ \AA})$.

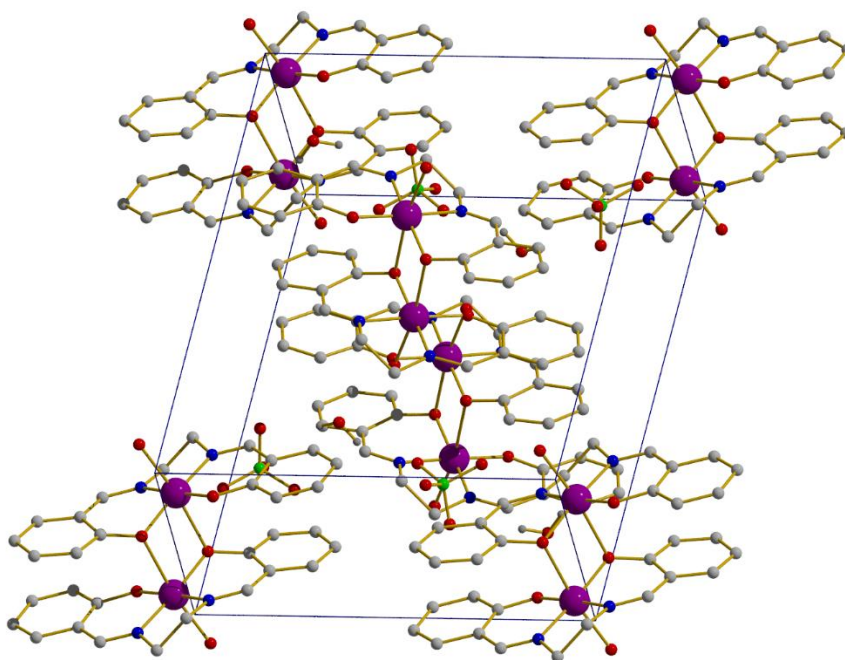
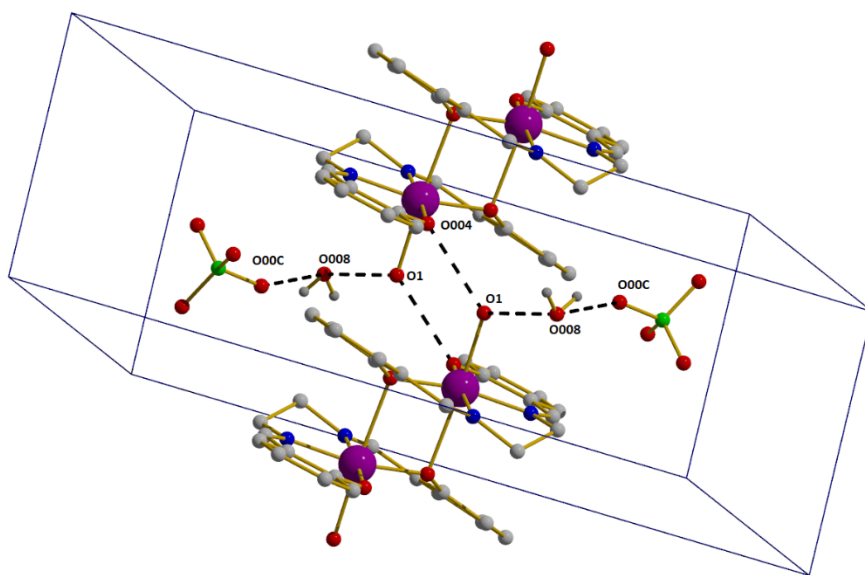


Σχήμα 25. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **2**, με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **2**. Χρωματικός κώδικας του συμπλόκου : Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Cl = πράσινο.



Σχήμα 26. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη Salen^{2-} στο σύμπλοκο **2**.

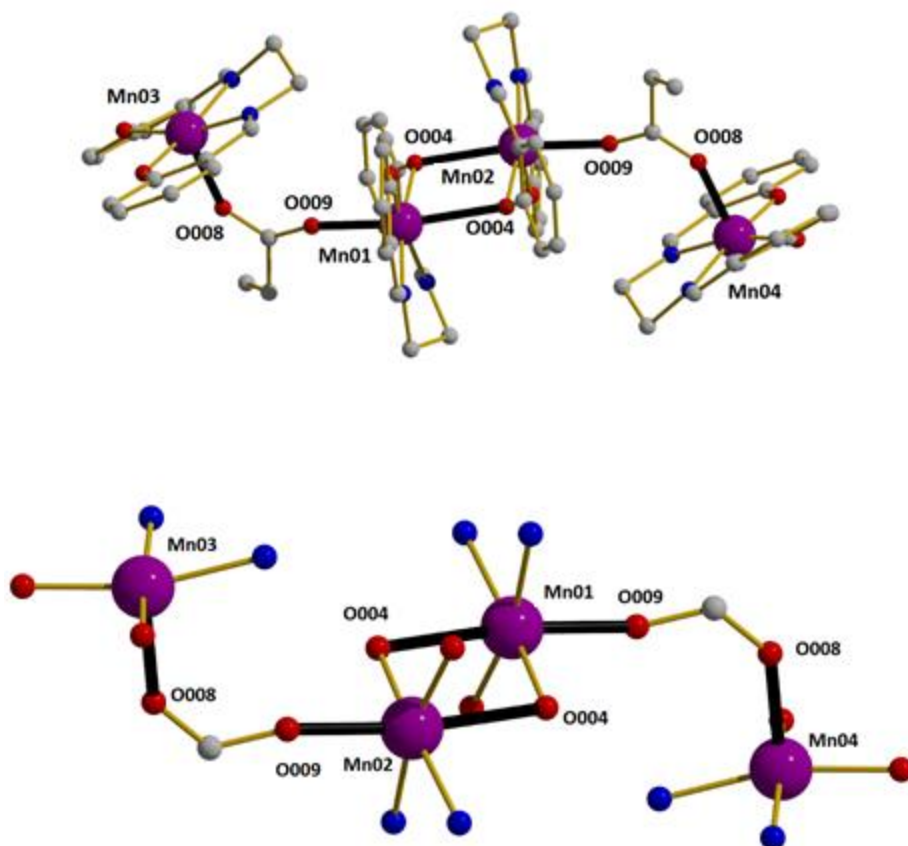
Χαρακτηριστικό της δομής αποτελεί το πλήθος των ένδο- και δια-μοριακών δεσμών υδρογόνου που φαίνεται να σταθεροποιούν τη δομή του σύμπλοκου. Το τερματικό οξυγόνο (O1) κάθε μονάδας $[\text{MnSalen}]^+$ αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου σε απόσταση 2.767 Å με ένα μόριο νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα, και επίσης με το αλκόξυ οξυγόνο (O004) μιας άλλης μονάδας $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Salen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ σε απόσταση 2.764 Å. Τέλος, το μόριο νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα αλληλεπιδρά επίσης με το οξυγόνο του υπερχλωρικού ανιόντος (O00C) με μήκος δεσμού 2.889 Å (Σχήμα 27).



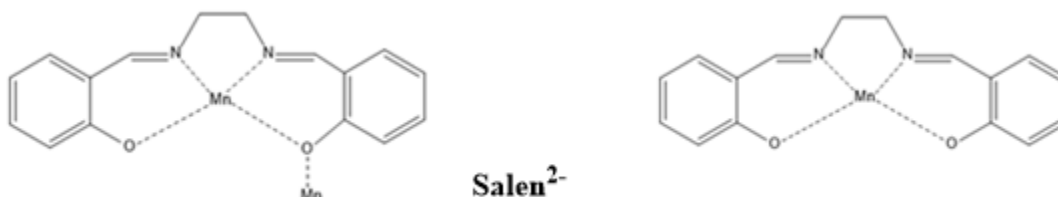
Σχήμα 27. (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου με μέση απόσταση 2.750 Å. (Κάτω) Η διεύθυνση των μορίων του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



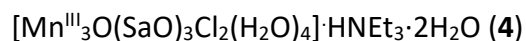
Το σύμπλοκο **3** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$. Είναι ένα τετραπυρηνικό σύμπλοκο (Σχήμα 28). Το ισημερινό επίπεδο των ιόντων μαγγανίου αποτελείται από δύο άτομα αζώτου και δύο άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη Salen^{2-} , ενώ οι αξονικές θέσεις των εξα-ενταγμένων μεταλλικών κέντρων είναι κατειλημμένες από ένα καρβοξυλικό οξυγόνο το οποίο προέρχεται από τον προπανάτο υποκαταστάτη και από το φαινολικό οξυγόνο της μονάδας $[\text{Mn}(\text{III})(\text{Salen})]^+$ με μήκη δεσμών $\text{Mn1-O}_{\text{προπ}}$ 2.11 Å, $\text{Mn2-O}_{\text{προπ}}$ 2.114 Å, $\text{Mn1-O}_{\text{φαιν}}$ 2.45 Å και $\text{Mn2-O}_{\text{φαιν}}$ 2.45 Å, και $\text{Mn3-O}_{\text{προπ}}$ 2.109 Å, $\text{Mn4-O}_{\text{προπ}}$ 2.109 Å. Η γωνία $\text{Mn1-O}_{\text{φαιν}}-\text{Mn2}$ είναι 45.12°, ενώ ο τετραμελής δακτύλιος $\{\text{Mn}_2\text{O}_2\}$ που σχηματίζεται είναι επίπεδος. Το σύμπλοκο **3** αποτελείται από ένα κεντρικό διμερές $[\text{Mn}_2(\text{III})(\text{Salen})_2]^{2+}$ στο οποίο κάθε ιόν μαγγανίου γεφυρώνεται με μια ακόμα υπομονάδα $[\text{Mn}(\text{III})(\text{Salen})]^+$. Κάθε υπομονάδα $[\text{Mn}(\text{III})(\text{Salen})]^+$ στο διμερές αλληλεπιδρά με δύο μονάδες $[\text{Mn}_2(\text{III})(\text{Salen})_2]^{2+}$ και μία $[\text{Mn}(\text{III})(\text{Salen})]^+$ μέσω γεφύρωσης του προπιονικού ανιόντος. Οι άξονες Jahn-Teller στο διμερές είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Οι δύο από τους τέσσερις υποκαταστάτες Salen^{2-} βρέθηκαν να υιοθετούν τρόπο ένταξης $\eta^1: \eta^1: \eta^1: \eta^2: \mu$, μέσω των ατόμων N της βάση Schiff και των O των αποπρωτονιωμένων υδροξυλίων, σχηματίζοντας δύο εξαμελείς κι έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε ιόν μαγγανίου (Σχήμα 29). Οι υπόλοιποι δύο υποκαταστάτες εντάσσονται χηλικά σε κάθε ιόν μαγγανίου. Τα ιόντα προπιονικού οξέος δρουν γεφυρωτικά με *syn*, αντί διδοντικό τρόπο. Τέλος, δύο μόρια υπερχλωρικού ανιόντος δρουν ως αντισταθμιστικά ιόντα του συμπλόκου. Τα ιόντα μαγγανίου εμφανίζουν αριθμό συναρμογής έξι και πέντε, με περιβάλλον συναρμογής $\{\text{O}_4\text{N}_2\}$ για τα Mn1 και Mn2, και $\{\text{O}_3\text{N}_2\}$ για τα Mn3 και Mn4. Τα τέσσερα ιόντα μαγγανίου βρέθηκαν στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ (BVS : 3.00 για τα Mn1, Mn2 και 2.91 για τα Mn3, Mn4), με τα δύο εξα-ενταγμένα τρισθενή ιόντα μαγγανίου να υιοθετούν *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία με αξονικές επιμηκύνσεις Mn-O (= 2.520 Å) και Mn-O_{καρβ} (= 2.11 Å), και τα υπόλοιπα πεντα-ενταγμένα ιόντα μαγγανίου τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ($\tau = 0.053$).^{51,52}



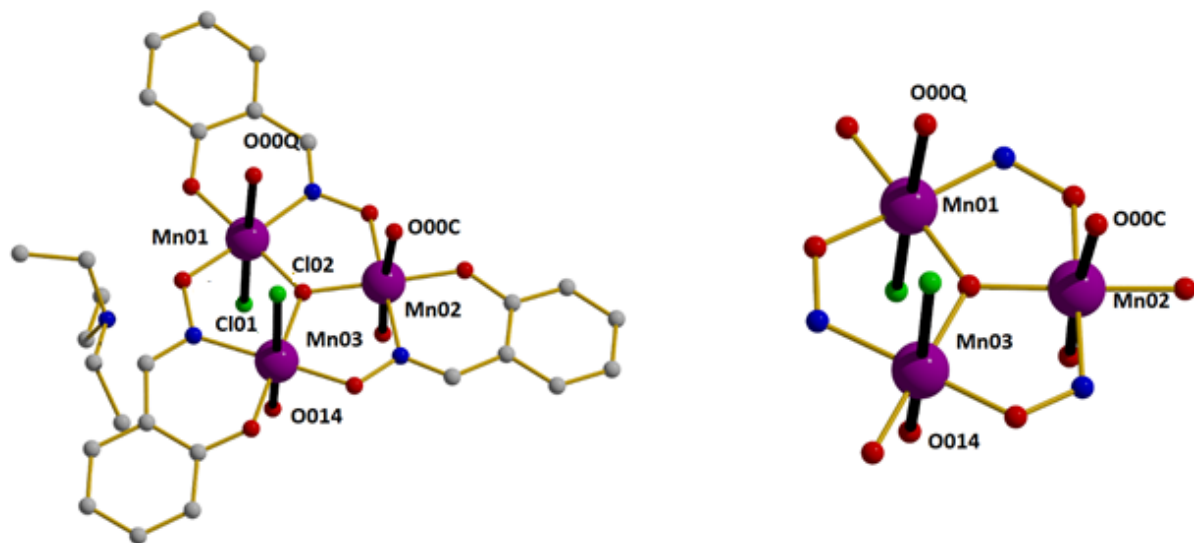
Σχήμα 28. (Πάνω) Η μοριακή δομή του δικατιονικού μέρους του συμπλόκου **3**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Κάτω) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **3**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Cl = πράσινο.



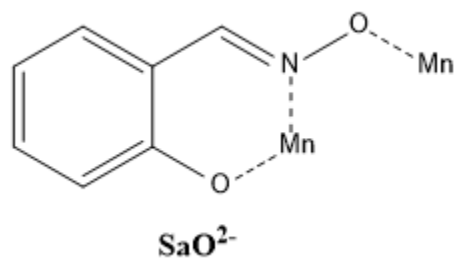
Σχήμα 29. Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη Salen²⁻ στο σύμπλοκο **3**.



Το σύμπλοκο **4** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$ και αποτελεί ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο τρισθενούς μαγγανίου (Σχήμα 30). Τα τρία ιόντα μαγγανίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_3 -όξο γέφυρας προς σχηματισμό ενός σκαληνού τριγώνου (Mn1 ... Mn2 3.265 Å, Mn2 ... Mn3 3.257 Å και Mn1 ... Mn3 3.241 Å) στο οποίο τα τρία μεταλλικά κέντρα μαγγανίου εμφανίζουν περιβάλλον συναρμογής $\{\text{O}_4\text{NCl}\}$ (για τα Mn1 και Mn2) και $\{\text{O}_5\text{N}\}$ (Mn3), ενώ μέσω υπολογισμών BVS βρέθηκε ότι και τα τρία μεταλλικά κέντρα βρίσκονται στην 3+ οξειδωτική κατάσταση (BVS : 3.11, 3.06 και 3.28 αντίστοιχα για τα Mn1, Mn2 και Mn3) υιοθετώντας *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Οι τρεις οξιμικοί υποκαταστάτες προσφέρουν περιφερειακή στήριξη στο μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mn}_3\text{O}\}^{7+}$ γεφυρώνοντας κάθε άκρο μέσω $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ ένταξης, με κάθε υποκαταστάτη να προσδέεται χηλικά γύρω από ένα ιόν μαγγανίου μέσω των ατόμων N,O σχηματίζοντας έναν εξαμελή δακτύλιο, και γεφυρώνοντας ένα δεύτερο ιόν μαγγανίου μέσω του αποπρωτονιωμένου οξιμικού οξυγόνου (Σχήμα 31). Η συναρμογή του οξειδίου αλλά και των οξιμικών υποκαταστατών προκαλεί κορεσμό στο ισημερινό επίπεδο του παραμορφωμένου οκταέδρου γύρω από κάθε ιόν μαγγανίου, αφήνοντας έτσι τις αξονικές θέσεις να καταληφθούν από ευκίνητους μονοδοντικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι καθορίζουν τους επιμηκυμένους *Jahn-Teller* άξονες για τα τρία άτομα μαγγανίου. Από αυτούς τους υποκαταστάτες, τέσσερις είναι μόρια νερού και οι υπόλοιποι δύο είναι άτομα χλωρίου. Οι τρεις άξονες *Jahn-Teller* είναι παράλληλοι μεταξύ. Τέλος, οι γωνίες στρέψης είναι : Mn1-N-O-Mn2 18.70°, Mn2-N-O-Mn3 -10.67° και Mn1-N-O-Mn3 -10.83°, υποδεικνύοντας ότι ο δακτύλιος $\{\text{Mn-N-O}\}_3$ δεν είναι επίπεδος.

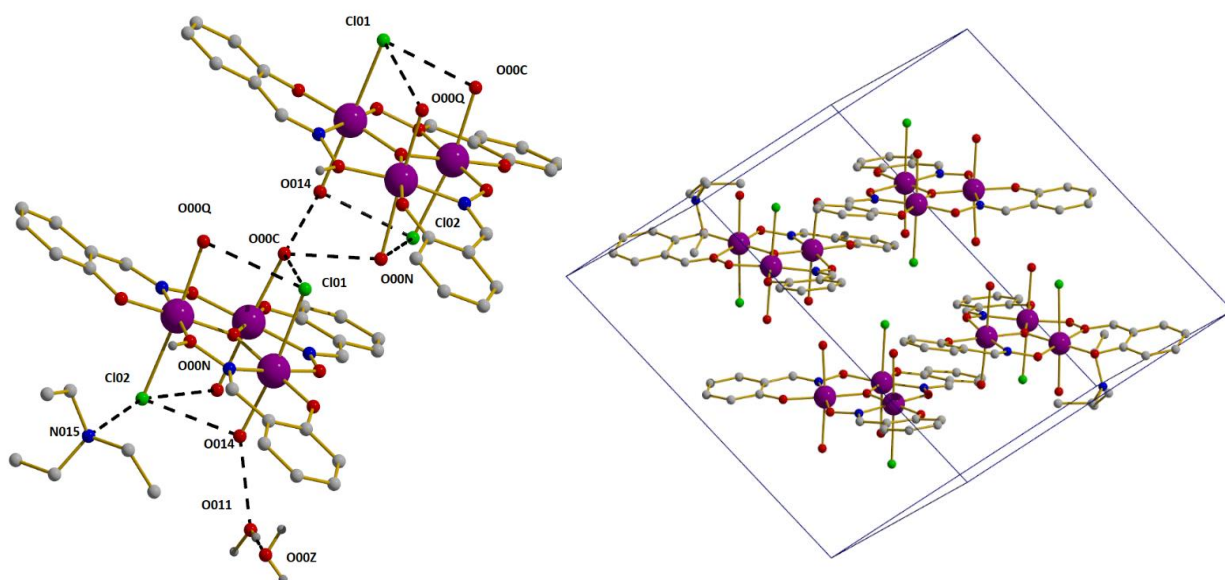


Σχήμα 30. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **4**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Cl = πράσινο.

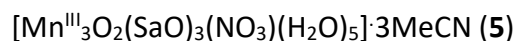


Σχήμα 31. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη στο σύμπλοκο **4**.

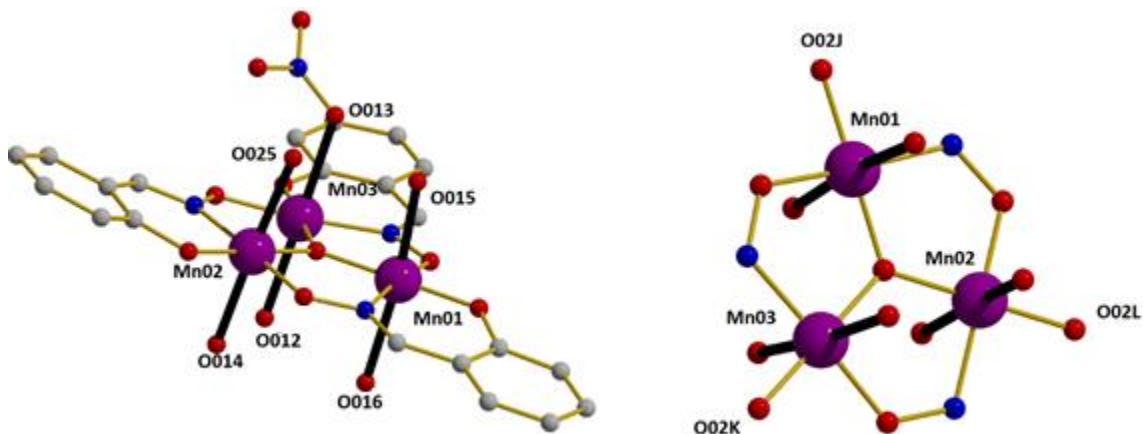
Το σύμπλοκο **4** χαρακτηρίζεται από το πλήθος ένδο- και δια-μοριακών δεσμών υδρογόνου. Ειδικότερα, κάθε τερματικό χλώριο (Cl01 και Cl02) αλληλεπιδρά με τα τερματικά μόρια νερού με παραμέτρους Cl01...O00Q 3.165 Å, Cl01...H00Q 2.254 Å και γωνία Cl01-H00Q-O00Q 163.10°, Cl01...O00C 3.137 Å, Cl01...H00C 2.253 Å και γωνία Cl01-H00C-O00C 136.75° Cl02...O014 3.338 Å, Cl02...H014 3.280 Å και γωνία Cl01-H014-O014 86.02° και Cl02...O00N 3.333 Å, Cl02...H00N 3.404 Å και γωνία Cl02-H00N-O00N 77.94° και τέλος το Cl02 αλληλεπιδρά με το υδρογόνο του πρωτονιωμένου άζωτου της τριαιθυλαμίνης με αποστάσεις Cl02...N015 3.160 Å, Cl02...H015 2.193 Å και γωνία Cl01-H015-N015 162.0°. Τέλος, κάθε τερματικό μόριο νερού μιας τριπυρηνικής πλειάδας αλληλεπιδρά με ένα τερματικό μόριο νερού γειτονικής πλειάδας (Σχήμα 32).



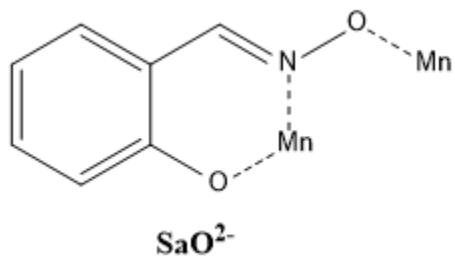
Σχήμα 32. (Αριστερά) Σχηματική απεικόνιση των δεσμών-Η με μέση απόσταση 3.0 Å. (Δεξιά) Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **4** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



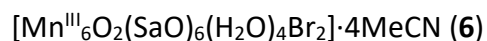
Το σύμπλοκο **5** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$. Αποτελεί μια τριπυρηνική πλειάδα (Σχήμα 33). Τα τρία ιόντα μαγγανίου συνδέονται μεταξύ τους μέσω μιας μ_3 -όξο γέφυρας για να σχηματιστεί ένα ισοσκελές τρίγωνο ($\text{Mn1} \cdots \text{Mn2}$ 3.246 Å, $\text{Mn2} \cdots \text{Mn3}$ 3.241 Å και $\text{Mn1} \cdots \text{Mn3}$ 3.246 Å). Στο μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mn}_3\text{O}\}^{7+}$ οι τρεις οξιμικοί υποκαταστάτες εντάσσονται σε κάθε κέντρο μαγγανίου με τρόπο συναρμογής $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$, με κάθε υποκαταστάτη να συναρμόζεται χηλικά γύρω από κάθε ιόν μαγγανίου μέσω των ατόμων N,O σχηματίζοντας έναν εξαμελή δακτύλιο, και γεφυρώνοντας ένα δεύτερο ιόν μαγγανίου μέσω του αποπρωτονιωμένου οξιμικού οξυγόνου (Σχήμα 34). Τα τρία ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ (BVS: 3.14, 3.16 και 3.17 αντίστοιχα για τα Mn1, Mn2 και Mn3), με εξα-ενταγμένο περιβάλλον συναρμογής $\{\text{O}_5\text{N}\}$, υιοθετώντας *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η παρουσία του οξειδίου και των οξιμικών υποκαταστατών συμπληρώνουν το ισημερινό επίπεδο του παραμορφωμένου οκταέδρου γύρω από κάθε ιόν μαγγανίου, αφήνοντας έτσι τις αξονικές θέσεις να καταληφθούν από μονοδοντικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι καταλαμβάνουν τις θέσεις *Jahn-Teller* για τα τρία ιόντα μαγγανίου. Πέντε από αυτούς τους υποκαταστάτες είναι μόρια νερού και ένα ιόν NO_3^- , με τους άξονες *Jahn-Teller* να βρίσκονται παράλληλοι μεταξύ τους. Τέλος, στον $\{\text{Mn-N-O}\}_3$ περιφερειακό δακτύλιο οι γωνίες στρέψης είναι Mn1-N-O-Mn2 -6.28° , Mn2-N-O-Mn3 -4.17° και Mn1-N-O-Mn3 1.30° , υποδεικνύοντας ξανά όπως στην περίπτωση του συμπλόκου **3** ότι ο δακτύλιος δεν είναι επίπεδος.



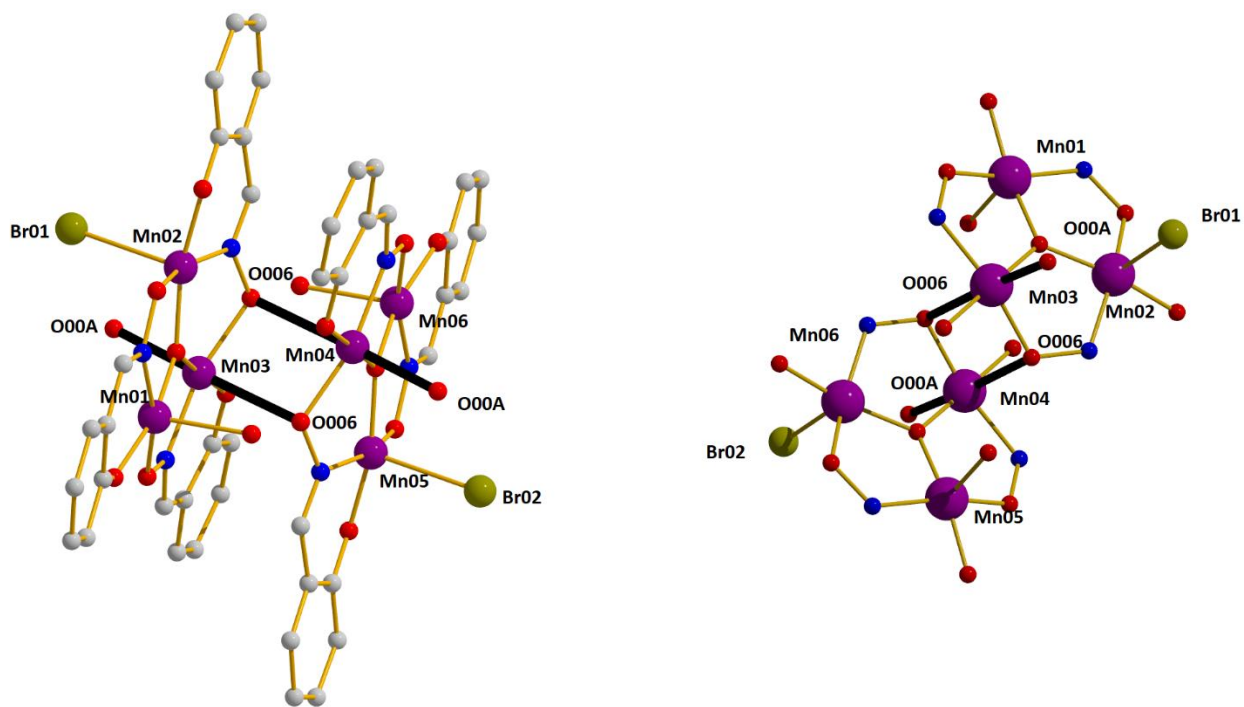
Σχήμα 33. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **5**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **5**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι.



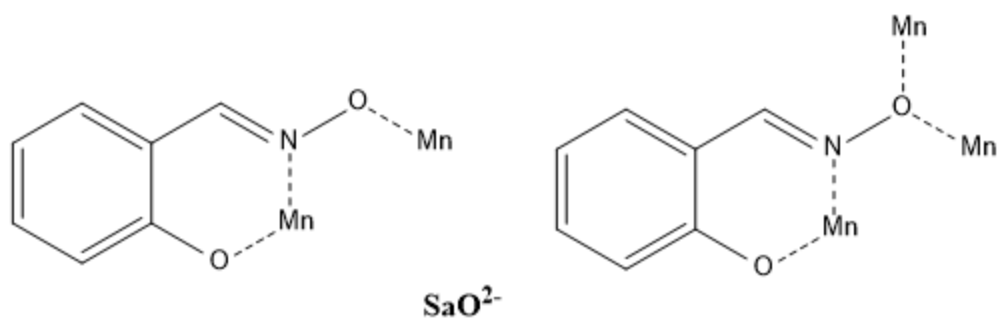
Σχήμα 34. Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη SaO²⁻ στο **5**.



Το σύμπλοκο **6** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$, και περιγράφει ένα εξαπυρηνικό σύμπλοκο (Σχήμα 35). Η σύμπλοκη ένωση αποτελείται από δύο τριγωνικές μονάδες $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}\}^{7+}$, οι οποίες είναι διευθετημένες με “off-set” τρόπο. Σε κάθε τριγωνική μονάδα $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{SaO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}\}$ υπάρχουν τρεις οξιμικές ομάδες οι οποίες γεφυρώνουν γειτονικά μαγγάνια, σχηματίζοντας ένα $\{\text{Mn-N-O}\}_3$ δακτύλιο. Η σύνδεση των δύο $\{\text{Mn}_3\}$ μονάδων συμβαίνει μέσω δύο οξιμικών οξυγόνων, με καθένα να ανήκει σε μία μονάδα $\{\text{Mn}_3\}$, σχηματίζοντας το τελικό μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(-\text{NO}_{\text{οξιμάτο}})_6\}^{8+}$. Το περιβάλλον συναρμογής για τα ιόντα μαγγανίου είναι $\{\text{O}_5\text{N}\}$ για τα Mn1 και Mn4, για τα Mn2 και Mn5 η σφαίρας ένταξης είναι $\{\text{O}_3\text{NBr}\}$ και τέλος $\{\text{O}_4\text{N}\}$ για τα Mn3 και Mn6. Για τα έξι μεταλλικά κέντρα μαγγανίου η οξειδωτική βαθμίδα βρέθηκε 3+ (BVS : 3.07 για τα Mn1, Mn4 και 3.08 για τα Mn2, Mn5 και 2.78 για τα Mn3 και Mn5). Μόνο δύο από τα έξι ιόντα μαγγανίου υιοθετούν *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα υπόλοιπα μεταλλικά κέντρα έχουν τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία ($\tau = 0.062$). Οι οξιμικοί υποκαταστάτες εμφανίζουν δύο τρόπους συναρμογής (Σχήμα 36), με τέσσερις από τους έξι υποκαταστάτες να εμφανίζουν τρόπο ένταξης $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ κατά το μήκος κάθε τριγωνικής υπομονάδας, σχηματίζοντας έναν εξαμελή χηλικό δακτύλιο γύρω από το μεταλλικό κέντρο και γεφυρώνοντας το γειτονικό, ενώ οι υπόλοιποι δύο οξιμικοί υποκαταστάτες εντάσσονται με $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο και είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των τριγωνικών μονάδων $\{\text{Mn}_3\}$ μεταξύ τους (Σχήμα 36).

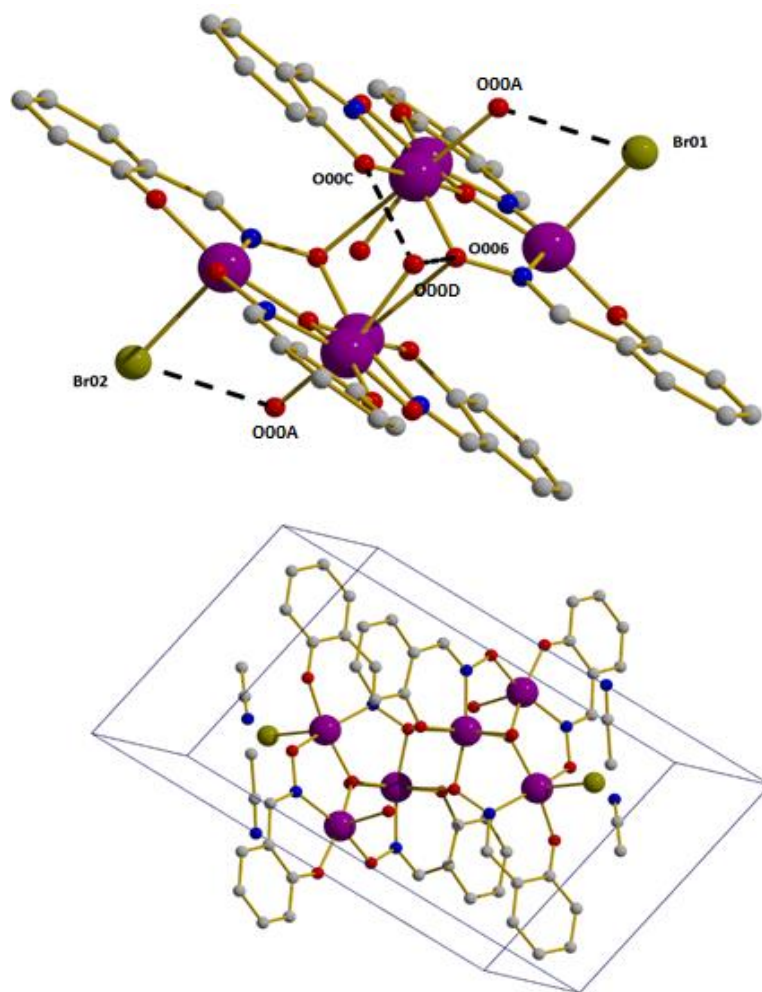


Σχήμα 35. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **6**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **6**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Br = σκούρο πράσινο.

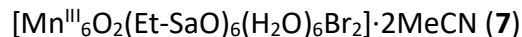


Σχήμα 36. Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη SaO^{2-} στο σύμπλοκο **6**.

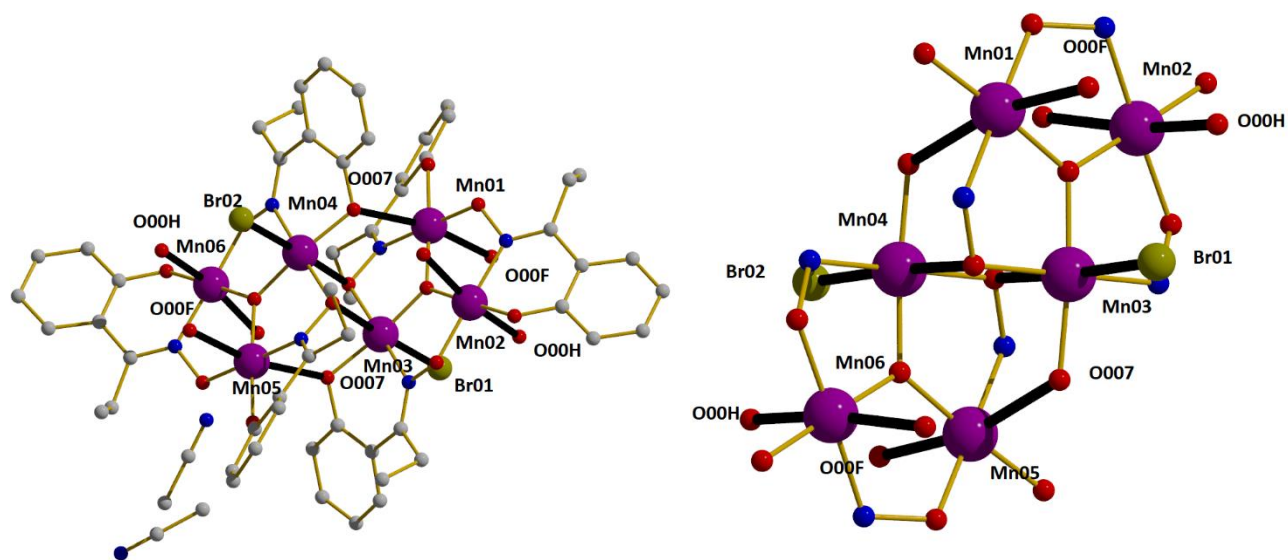
Το σύμπλοκο **6** σταθεροποιείται μέσω αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου μεταξύ των τερματικών ατόμων Br (Br01 και Br02) και των τερματικών μορίων νερού (O00A) σε απόσταση 3.22 Å. Επίσης τα υδρογόνα του συναρμοσμένο μόριο νερού (O00D) αλληλεπιδρά με δύο οξυμικά οξυγόνα μορίων υποκαταστατών (O006 και O00C) με αποστάσεις 3.029 Å και 3.036 Å (Σχήμα 37). Αναλυτικότερα, τα Br01 και Br02 αλληλεπιδρούν με το τερματικό μόριο νερού (O00A) με παραμέτρους Br01(/Br02) ...O00A 3.217 Å, Br01(/Br02)···H00A 2.394 Å και γωνία Br01(/Br02)-H00A-O00A 157.29°. (Σχήμα 37).



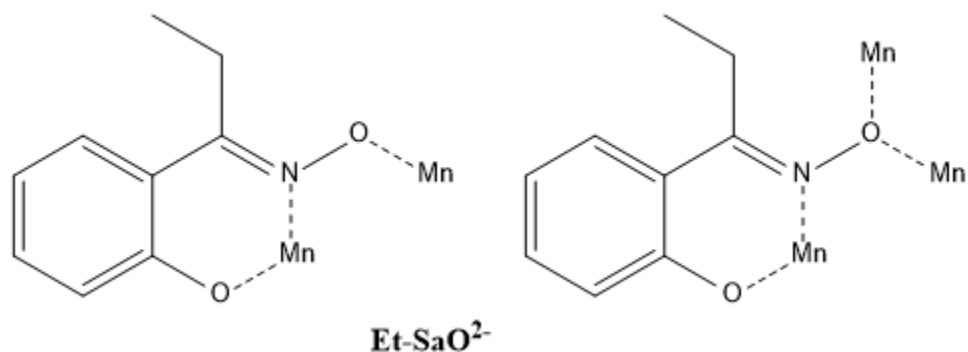
Σχήμα 37. (Πάνω) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου στο **6** με μέση απόσταση 3.1 Å. (Κάτω) Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **6** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Το σύμπλοκο **7** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/c$. Είναι ένα εξαπυρηνικό σύμπλοκο (Σχήμα 38), στο οποίο οι δύο τριγωνικές μονάδες $\{\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Et-SaO})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}\}$ βρίσκονται διευθετημένες "off-set" και σε κάθε μονάδα υπάρχουν τρεις οξιμικές ομάδες οι οποίες συνδέουν τα γειτονικά μεταλλικά κέντρα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός $\{\text{Mn-N-O}\}_3$ δακτυλίου. Τέσσερα οξιμικά οξυγόνα είναι υπεύθυνα για την γεφύρωση των δύο μονάδων $\{\text{Mn}_3\}$, δημιουργώντας το τελικό μεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(-\text{NO}_{\text{οξιμικό}})_6\}^{8+}$. Σε αντίθεση με το προηγούμενο σύμπλοκο **6**, και τα έξι ιόντα μαγγανίου τώρα εμφανίζουν αριθμό συναρμογής έξι, με περιβάλλον συναρμογής $\{\text{O}_5\text{N}\}$ για τα Mn1, Mn3, Mn4 και Mn6 και $\{\text{O}_4\text{NBr}\}$ για τα Mn2 και Mn5. Η οξειδωτική κατάσταση των μεταλλικών κέντρων βρέθηκε να είναι 3+ (BVS : 3.07 για τα Mn1, Mn4 και 3.08 για τα Mn2, Mn5 και 2.78 για τα Mn3 και Mn5), με τα έξι ιόντα μαγγανίου να υιοθετούν *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Τέλος, οι οξιμικοί υποκαταστάτες εμφανίζουν δύο τρόπους ένταξης, με δύο εξ αυτών να εντάσσονται με τρόπο $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ κατά μήκος κάθε τριγωνικής υπομονάδας, σχηματίζοντας έναν εξαμελή χηλικό δακτύλιο γύρω από το μεταλλικό κέντρο και γεφυρώνοντας ταυτόχρονα το γειτονικό κέντρο, ενώ οι υπόλοιποι τέσσερις οξιμικοί υποκαταστάτες εμφανίζουν $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπο συναρμογής και είναι υπεύθυνοι για τη σύνδεση των τριγωνικών μονάδων $\{\text{Mn}_3\}$ μεταξύ τους (Σχήμα 39).



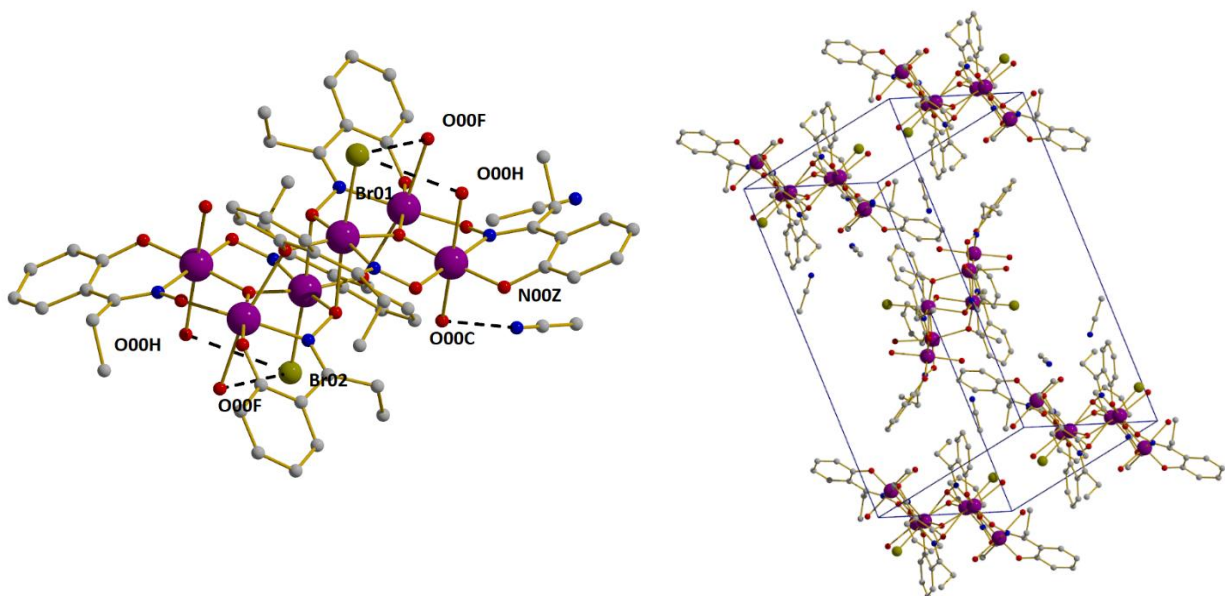
Σχήμα 38. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **7**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Br = σκούρο πράσινο.



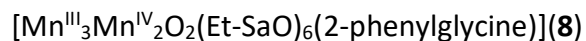
Σχήμα 39. Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη Et-SaO²⁻ στο σύμπλοκο **7**.

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου **7**, εμφανίζεται πληθώρα ένδο- και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Ειδικότερα, τα Br01 και Br02 αλληλεπιδρούν με τα τερματικά μόρια νερού (O00F και O00H) με παραμέτρους Br01 ...O00F 3.369 Å, Br01...H00F 2.264 Å και γωνία Br01-H00F-O00F 153.52°, Br01 ...O00H 3.250 Å, Br01...H00H 2.248 Å και γωνία Br01-H00H-O00H 169.89° οι αντίστοιχες τιμές των παραπάνω παραμέτρων αντιστοιχούν και για την

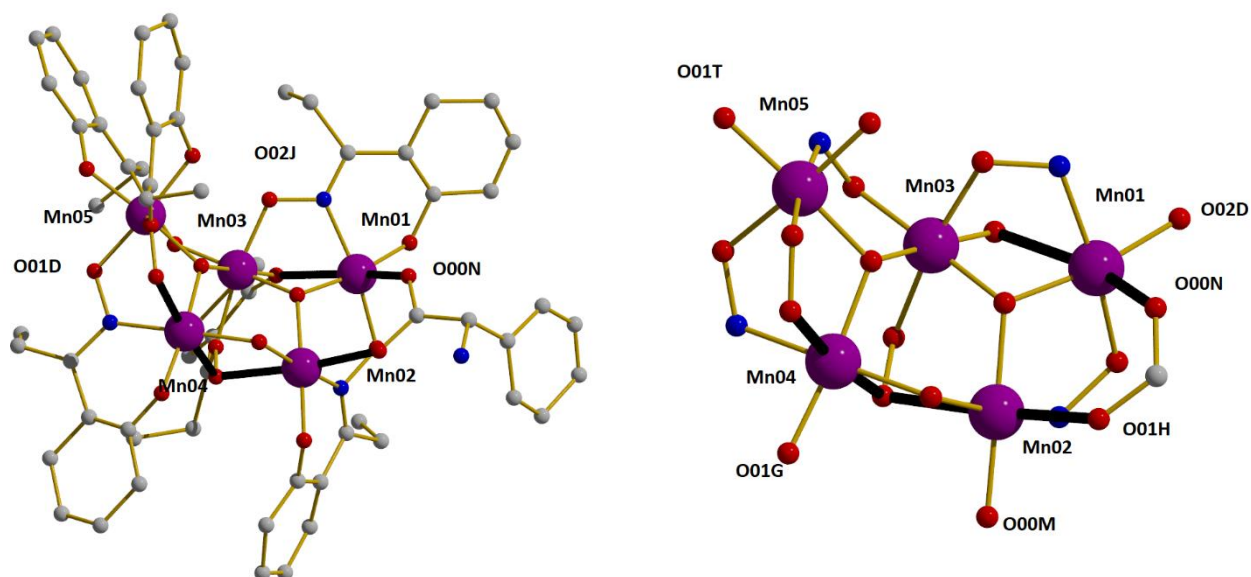
αλληλεπίδραση Br02 με τα τερματικά μόρια νερού O00F και O00H . Τέλος, το τερματικό μόριο νερού (O00C) αλληλεπιδρά με το άζωτο του ακετονιτριλίου (N00Z) που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης με παραμέτρους , N00Z ...O00C 2.925 Å, N00Z...H00A 3.212 Å και γωνία N00Z-H00A-O00C 100.39° (Σχήμα 40).



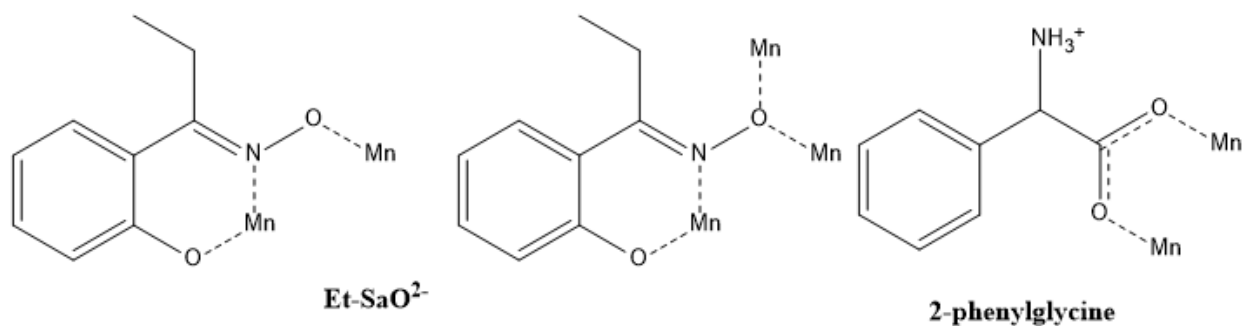
Σχήμα 40. (Αριστερά) Σχηματική απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων δεσμού υδρογόνου με μέση απόσταση 3.15 Å. (Δεξιά) Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **7** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Το σύμπλοκο **8** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$. Αποτελεί μια πενταπυρηνική πλειάδα (Σχήμα 41). Ο κεντρικός πυρήνας του συμπλόκου περιγράφεται ως ένα ελαττωματικό $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2(\eta^2:\eta^1:\mu_3\text{-NO})]^{4+}$ κυβάνιο (το οποίο περιέχει τα Mn1, Mn2 και Mn3) το οποίο γεφυρώνεται μέσω δύο $\mu_3\text{-O}^{2-}$ όξο ιόντων με τα εξωτερικά Mn(III) και Mn(IV) (Mn5 και Mn4, αντίστοιχα). Η σύνδεση των περιφερειακών ιόντων μαγγανίου γίνεται επίσης μέσω δύο $\eta^1:\eta^1:\mu$ Et-SaO²⁻ υποκαταστατών και ενός $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ υποκαταστάτη 2-phenylglycine στην αμφοτερική του μορφή για το Mn5, και τρεις διπλά αποπρωτονιομένους $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu$ Et-SaO²⁻ υποκαταστάτες για το Mn4 (Σχήμα 42). Τέλος, η 2-phenylglycine καταλαμβάνει μια από τις θέσεις Jahn-Teller στο Mn1 και την αξονική θέση του Mn2 (Mn1-O_{καρβ.} 2.182 Å, Mn2-O_{καρβ.} 2.117 Å). Μέσω των δεσμικών αποστάσεων σε κάθε μεταλλικού κέντρου και υπολογισμών BVS βρέθηκε ότι τρία ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ και τα υπόλοιπα δύο στην 4+ (BVS : 3.00 για τα Mn1, Mn2, Mn4 και 3.98 για τα Mn3, Mn5). Τα τρισθενή κέντρα μαγγανίου υιοθετούν *Jahn-Teller* παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, ενώ τα τετρασθενή μεταλλικά κέντρα υιοθετούν ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.



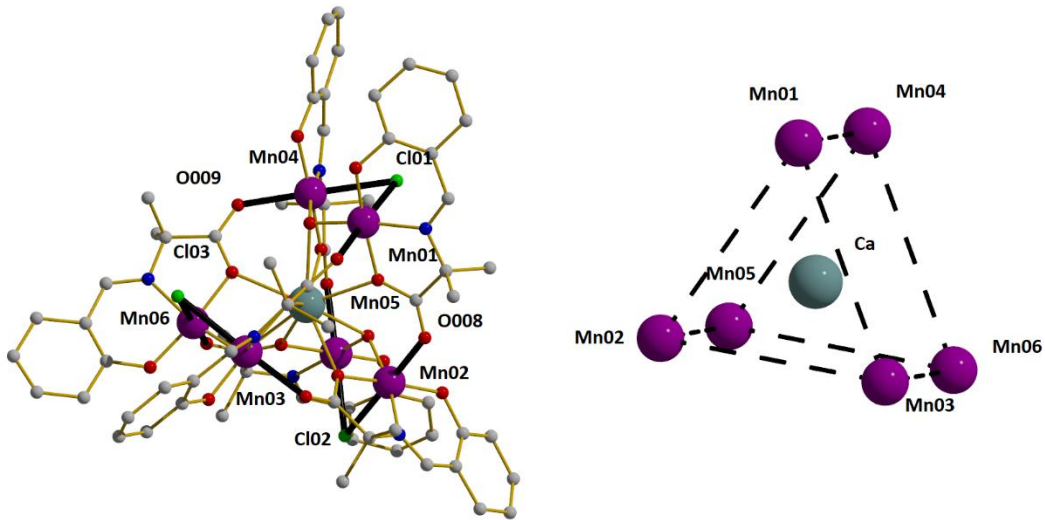
Σχήμα 41. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός πυρήνας του συμπλόκου **8**. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι.



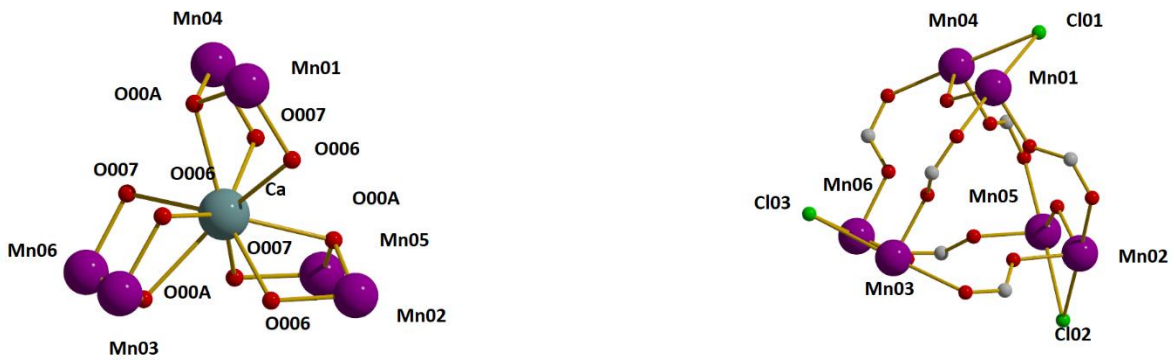
Σχήμα 42. Οι τρόποι συναρμογής των υποκαταστατών στο σύμπλοκο **8**.

[Mn^{III}₆CaO₃L₆Cl₃]·HNEt₃ (**9**), [Mn^{III}₆CaO₃L'₆Cl₃]·HNEt₃ (**10**) και [Mn^{III}₆CaO₃L'₆Br₃]·HNEt₃ (**11**)

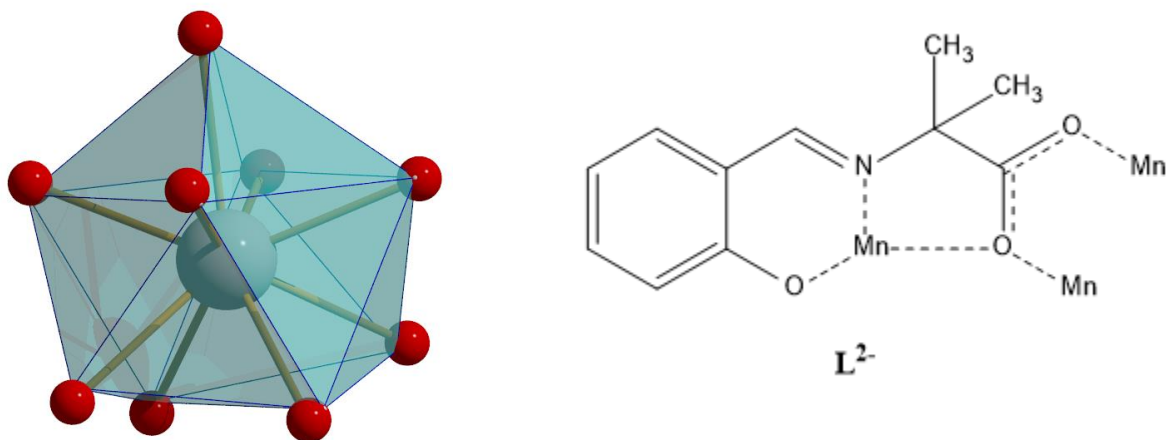
Τα σύμπλοκα **9**, **10** και **11** είναι ισοδομικά ανάλογα, και για λόγους συντομίας θα περιγράψουμε μόνο τη δομή του συμπλόκου **9**. Το σύμπλοκο **9** κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα χώρου συμμετρίας $P6_3/m$. Αποτελεί επταπυρηνικό σύμπλοκο στο οποίο ο μεταλλικός σκελετός περιγράφεται από ένα τριγωνικό πρίσμα {Mn^{III}₆} το οποίο εγκλωβίζει ένα ιόν Ca^{II} στο κέντρο του (Σχήμα 43). Κάθε τριγωνική έδρα του πρίσματος αποτελεί ένα ισόπλευρο τρίγωνο (Mn^{III} ... Mn^{III} ~ 5.36 Å), με τα ιόντα μαγγανίου να γεφυρώνονται από μία syn, anti καρβοξυλική ομάδα της methylala του υποκαταστάτη Schiff, η οποία γεφυρώνει επιπρόσθετα το κεντρικό άτομο ασβεστίου μέσω $\eta^2: \eta^1: \eta^1: \mu_3$ τρόπου. Οι δυο τριγωνικές έδρες είναι συνδεδεμένες μέσω τριών μ -Cl- ιόντων (Mn-Cl-Mn, ~73°) και τριών μ_3 -OH υποκαταστατών (Mn-O-Mn, 114-155°) οι οποίοι συνδέονται επίσης με το κεντρικό άτομο ασβεστίου (Σχήμα 44). Οι κατά διαστάσεις του κλωβού είναι ~5.4 Å x 3.1 Å με την απόσταση Mn-Ca περίπου 3.5 Å. Τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην +3 οξειδωτική κατάσταση (BVS : 3.02) με περιβάλλον συναρμογής {O₄NCl} , υιοθετώντας *Jahn-Teller* παραμορφωμένες γεωμετρίες με τους άξονες Jahn-Teller να εντοπίζονται στις αξονικές αποστάσεις Cl-Mn-O_{καρβοξυλικό} και διευθετούνται παράλληλα και κάθετα στο επίπεδο [Mn₃]. Τέλος, το κεντρικό ιόν ασβεστίου εμφανίζει αριθμό συναρμογής 9 με γεωμετρία {CaO₉} τριεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα (SHAPE ανάλυση με αποστάσεις δεσμών Ca-O σε εύρος 2.433-2.624 Å) (Σχήμα 45).⁵³



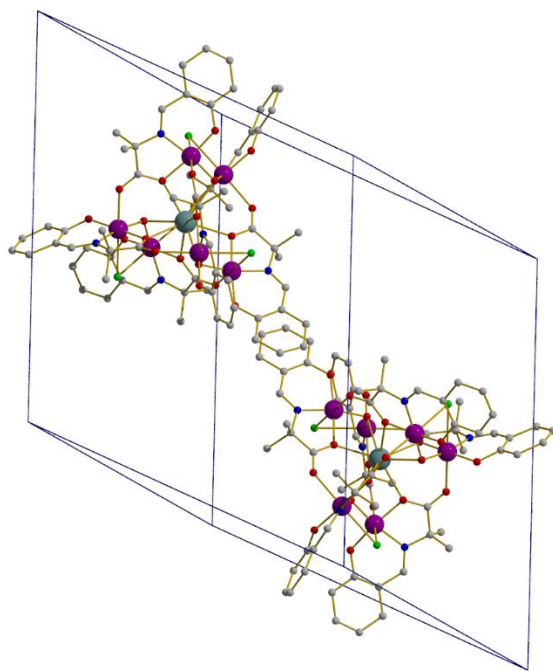
Σχήμα 43. (Αριστερά) Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9**. Με έντονο μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι άξονες Jahn-Teller. (Δεξιά) Ο μεταλλικός σκελετός του συμπλόκου **9** ο οποίος εγκλωβίζει ένα ιόν Ca^{II} στο κέντρο του τριγωνικού πρίσματος. Χρωματικός κώδικας: Mn= μωβ, Ca = σκούρο γαλάζιο, O= κόκκινο, N= μπλε, C = γκρι, Cl = πράσινο.



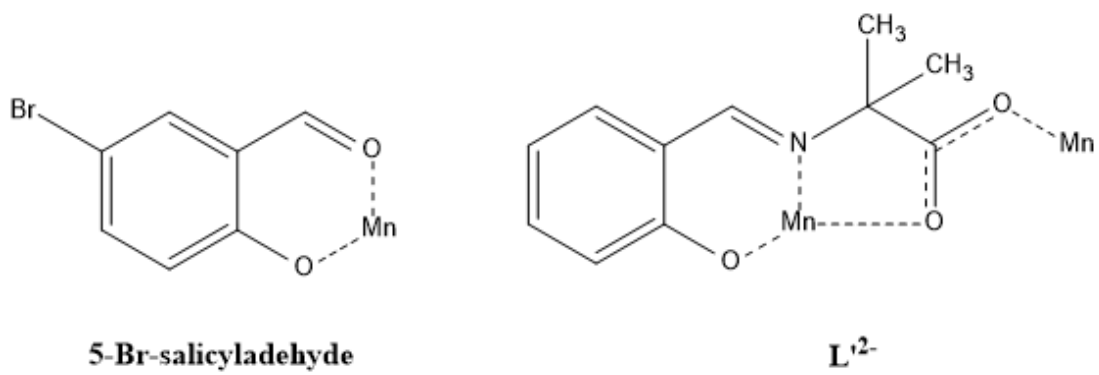
Σχήμα 44. (Αριστερά) Ο πυρήνας $\{\text{Mn}_6\text{Ca}\}$ υιοθετεί διευθέτηση προπέλας γύρω από το κέντρο ασβεστίου. (Δεξιά) Εναλλακτικά ο πυρήνας $\{\text{Mn}_6\text{Ca}\}$ αποτελείται από τρεις μακροκυκλικούς δακτυλίους



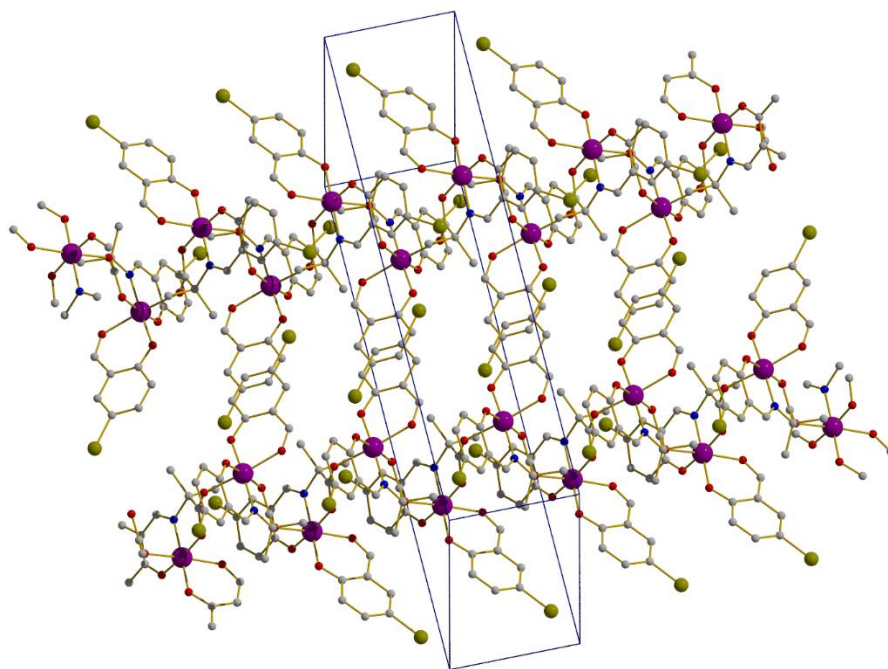
Σχήμα 45. (Αριστερά) Το πολύεδρο συναρμογής του ατόμου ασβέστιου του συμπλόκου **9**. (Δεξιά) Ο τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη L^{2-} στο σύμπλοκο **9**.



Σχήμα 46. Η διευσθέτηση των μορίων του συμπλόκου **9** στο κρυσταλλικό πλέγμα.



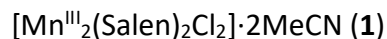
Σχήμα 48. Οι τρόποι συναρμογής των υποκαταστατών 5-Br-salicylaldehyde και L'2- στην ένωση **12**.



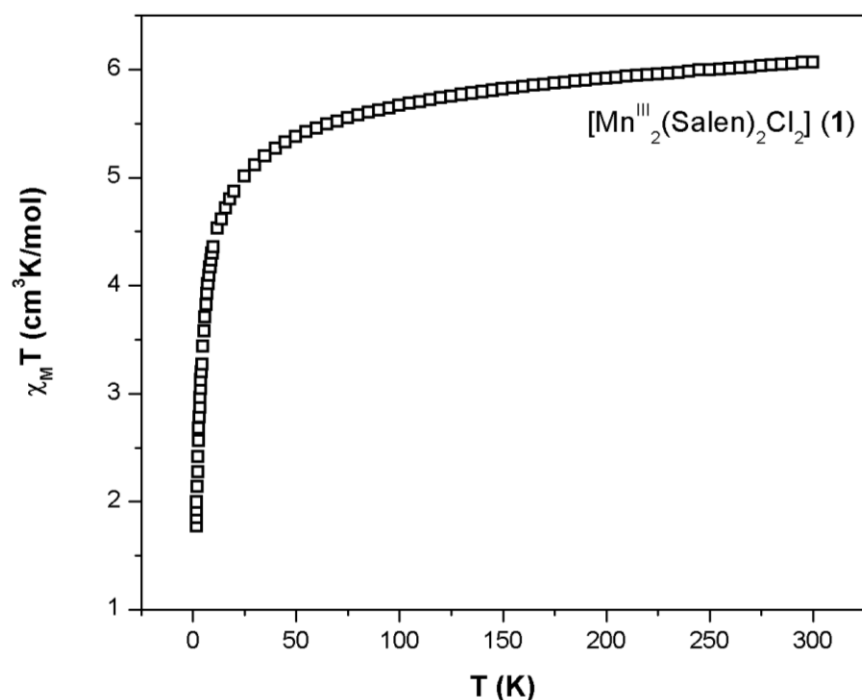
Σχήμα 49. Η κρυσταλλική διεύθυνση του 1D πολυμερούς **12**.

4.3 Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Salen})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{MeCN}$ (**1**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{prop})_2(\text{salen})_4](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{sao})_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{HNEt}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-Sao})_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Br}_2\cdot 2\text{MeCN}$ (**7**), $[\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{Mn}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(2\text{-phenylglycine})]$ (**8**) και $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{CaO}_3\text{L}_6\text{Cl}_3]\cdot \text{HNEt}_3$ (**9**) πραγματοποιήθηκε μέσω της μέτρησης του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_{\text{M}}T$) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (T). Σε ορισμένες περιπτώσεις κρίθηκε απαραίτητο να γίνει μέτρηση της μαγνήτισης (M) συναρτήσεως του πεδίου (H), καθώς και μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας εναλλασσόμενου ρεύματος (*ac magnetic susceptibility measurement*), συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Στα σύμπλοκα τα οποία ήταν εφικτό έγινε εκτός από ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και υπολογισμός των σταθερών σύζευξης (παραμέτρων ανταλλαγής) J μεταξύ των μαγνητικών κέντρων, και συσχετισμός αυτών με τα δομικά χαρακτηριστικά τους. Η ποσοτική αυτή μελέτη, η οποία αποσκοπούσε στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi⁵⁴ και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Kambe⁵⁵ και την εξίσωση Van Vleck,⁵⁶ όπου αυτό ήταν εφικτό.



Για το συγκεκριμένο σύμπλοκο, με γενικό μοριακό τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\text{Salen})_2\text{Cl}_2]$, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο. Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_{\text{M}}T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , του συμπλόκου **1** παρουσιάζεται στο Σχήμα 50. Από μια γρήγορη ματιά μπορούμε να δούμε ξεκάθαρα ότι το γινόμενο $\chi_{\text{M}}T$ μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου. Για το **1** η πειραματική τιμή $\chi_{\text{M}}T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι πολύ κοντά με τη θεωρητική τιμή $\chi_{\text{M}}T$ που αναμενόταν για δύο αλληλοεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($g = 2.00$).

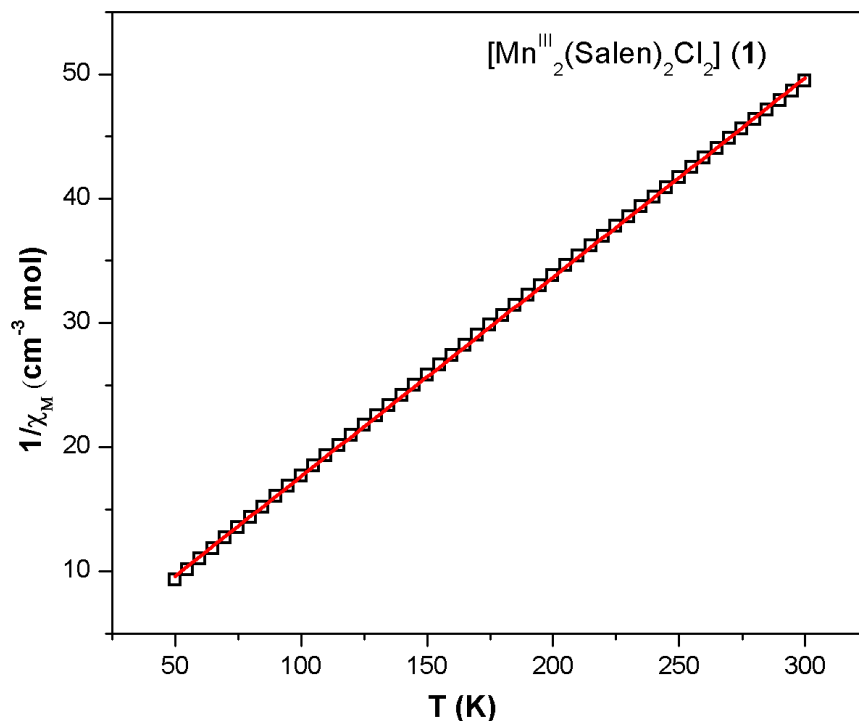


Σχήμα 50. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για το σύμπλοκο **1**.

Αναλυτικότερα, η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ του συμπλόκου **1** στους 300 K βρέθηκε $6.06 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $6.00 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ που αναμένεται για δύο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($g = 2.00$). Η τιμή αυτή μεταβάλλεται ελαφρώς μέχρι τους $\sim 150 \text{ K}$ και έπειτα μειώνεται απότομα

καθώς μειώνεται η θερμοκρασία λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $1.76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.8 K , γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Για να αποκτήσουμε "ποιοτική" άποψη για το είδος των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων που επικρατούν σε κάθε σύμπλοκο πραγματοποιήσαμε ανάλυση Curie-Weiss ($\chi_M = C/(T-\theta)$), για τα δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας που προέκυψαν, στο εύρος θερμοκρασιών $50\text{-}300 \text{ K}$. Από την ανάλυση αυτή υπολογίστηκε η σταθερά Weiss, $\theta = -5.3 \text{ K}$, για το σύμπλοκο **1**, επιβεβαιώνοντας τις αρχικές μας υποψίες για την αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων. Η γραφική παράσταση του $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στο Σχήμα 51.



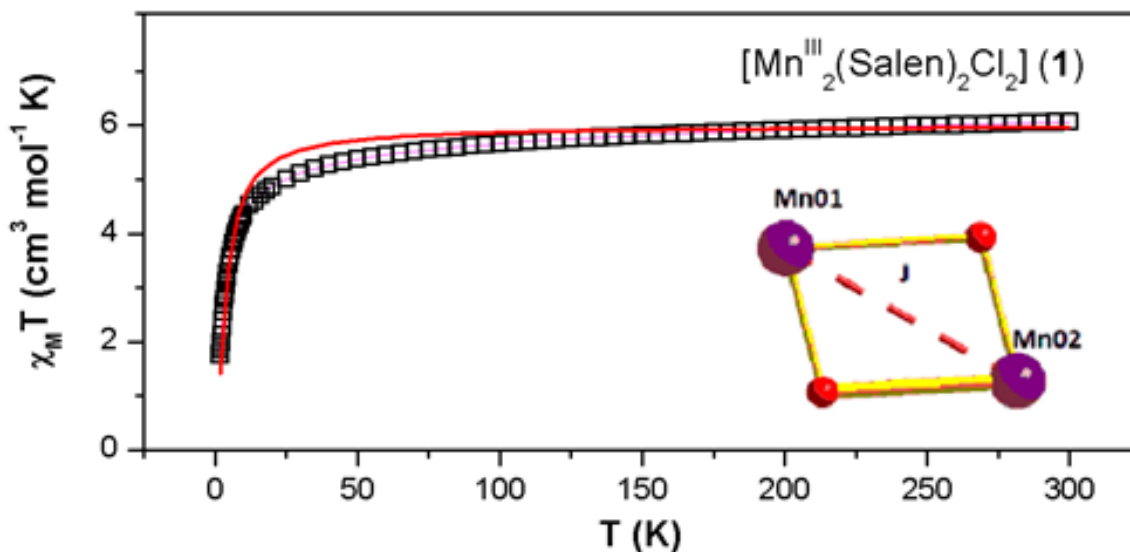
Σχήμα 51. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **1** σε ένα εύρος θερμοκρασιών $50\text{-}300 \text{ K}$. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του προγράμματος Origin.

Επίσης, για το διπυρηνικό σύμπλοκο **1** καταφέραμε να προσδιορίσουμε τη παράμετρο ανταλλαγής J μεταξύ των δυο μεταλλικών κέντρων, πραγματοποιώντας προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της μαγνητικής επιδεκτικότητας βασιζόμενοι στο θεωρητικό μοντέλο της μεθόδου Kambe (εξ. 12):

$$H = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2) \text{ (εξ.12)}$$

Παρατηρώντας τη δομή της μεταλλικής πλειάδας, θεωρούμε μια αλληλεπίδραση J , μεταξύ των Mn1–Mn2 η οποία λαμβάνει χώρα μέσω δύο αλκόξο-γεφυρών με γωνία Mn–O_R–Mn $\sim 100^\circ$.

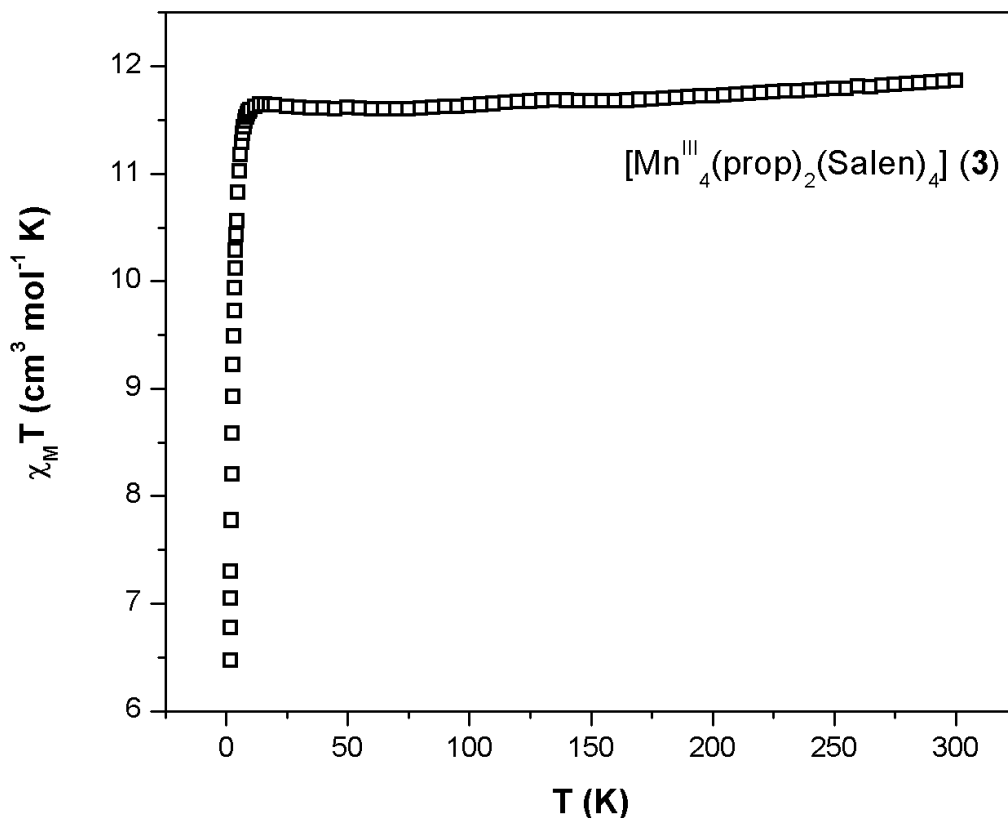
Μέσω του προγράμματος Origin και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.12) προέκυψαν η παράμετρος αλληλεπίδρασης: $J = -0.40 \text{ cm}^{-1}$ και ο γυρομαγνητικός λόγος $g = 1.97$. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν το spin της θεμελιώδους κατάστασης το οποίο βρέθηκε $S=0$ (Σχήμα 52).



Σχήμα 52. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **1**. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Origin και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.12). Επίσης, κάτω δεξιά εμφανίζεται η αλληλεπίδραση ανταλλαγής στο σύμπλοκο **1**.



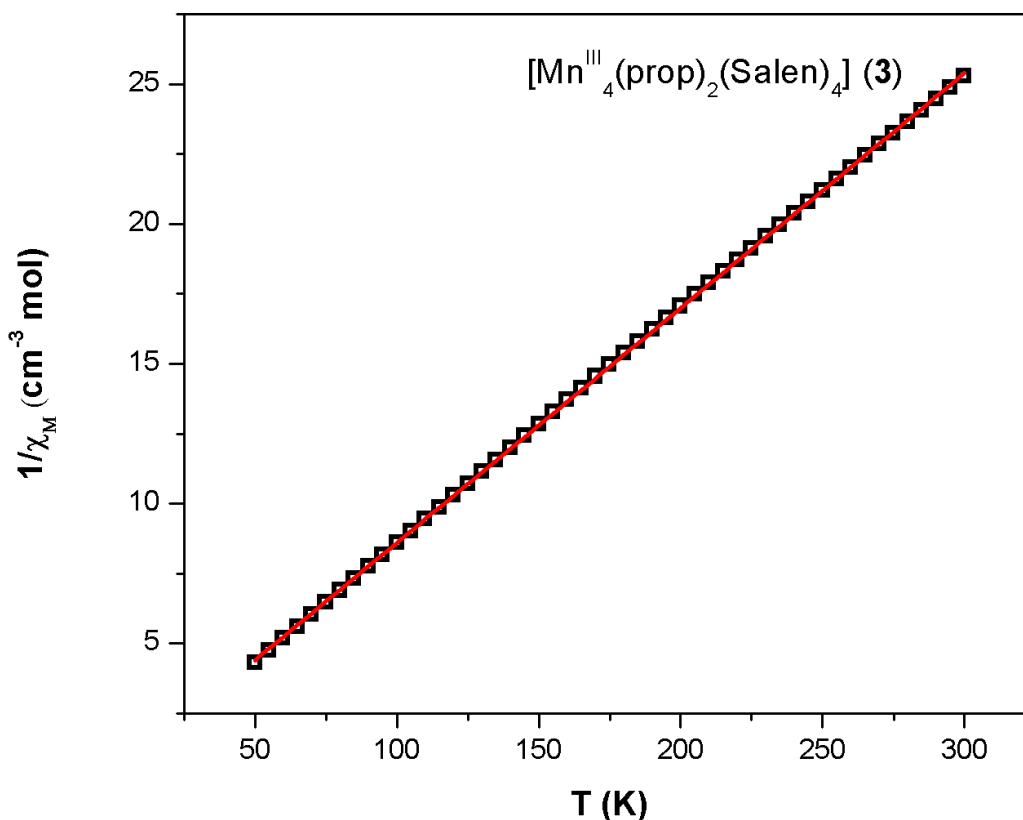
Για τη μεταλλική πλειάδα **3**, το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 53. Από το σχήμα αυτό, μπορούμε να δούμε ότι το γινόμενο $\chi_M T$ μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη κυρίαρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του συμπλόκου.



Σχήμα 53. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για το σύμπλοκο **3**.

Αναλυτικότερα, η τιμή $\chi_M T$ του συμπλόκου **3** στους 300 K βρέθηκε $11.86 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $12.00 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, για τέσσερα μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($g = 2.00$). Η τιμή αυτή παραμένει σταθερή καθώς μειώνεται η θερμοκρασία μέχρι τους $\sim 30 \text{ K}$, και εν συνεχεία με περαιτέρω ψύξη πέφτει απότομα στην τιμή $6.47 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 1.8 K .

Η ανάλυση Curie-Weiss σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K βρέθηκε ίση με $\theta = -2.4$ K, η αρνητική τιμή της οποίας επιβεβαιώνει κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλικών κέντρων (Σχήμα 54).

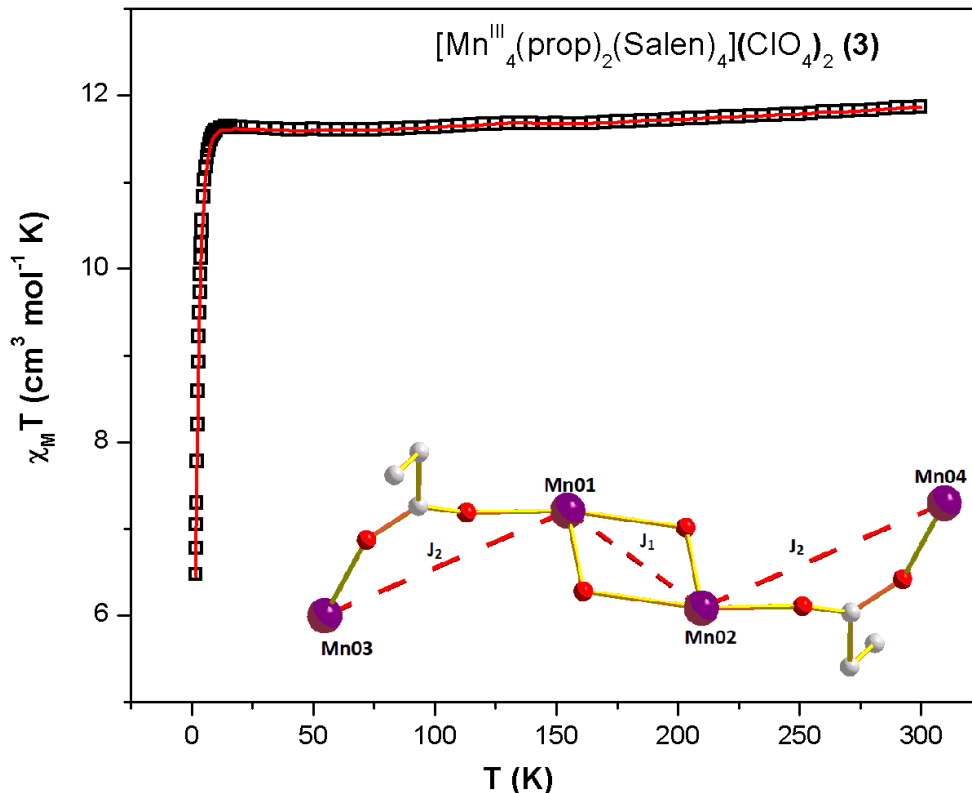


Σχήμα 54. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **3** σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του προγράμματος Origin.

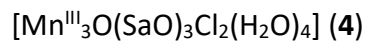
Για το τετραπυρηνικό σύμπλοκο **3** παρατηρώντας προσεκτικά τη δομή του μεταλλικού πυρήνα διαπιστώσαμε την ύπαρξη δύο διαφορετικών αλληλεπιδράσεων ανταλλαγής : (i) μιας J_1 μεταξύ Mn1–Mn2, η οποία πραγματοποιείται μέσω δύο αλκόξο γεφυρών με γωνία Mn1–O_R–Mn2 $\sim 101^\circ$ και (ii) μιας J_2 μεταξύ Mn1–Mn3 και Mn2–Mn4, η οποία λαμβάνει χώρα μέσω η^1 : η^1 : μ προπιονάτο υποκαταστατών.

$$H = -2J_1(\widehat{S}_1 \widehat{S}_2) - 2J_2(\widehat{S}_1 \widehat{S}_3 + \widehat{S}_2 \widehat{S}_4) \quad (\text{εξ.13})$$

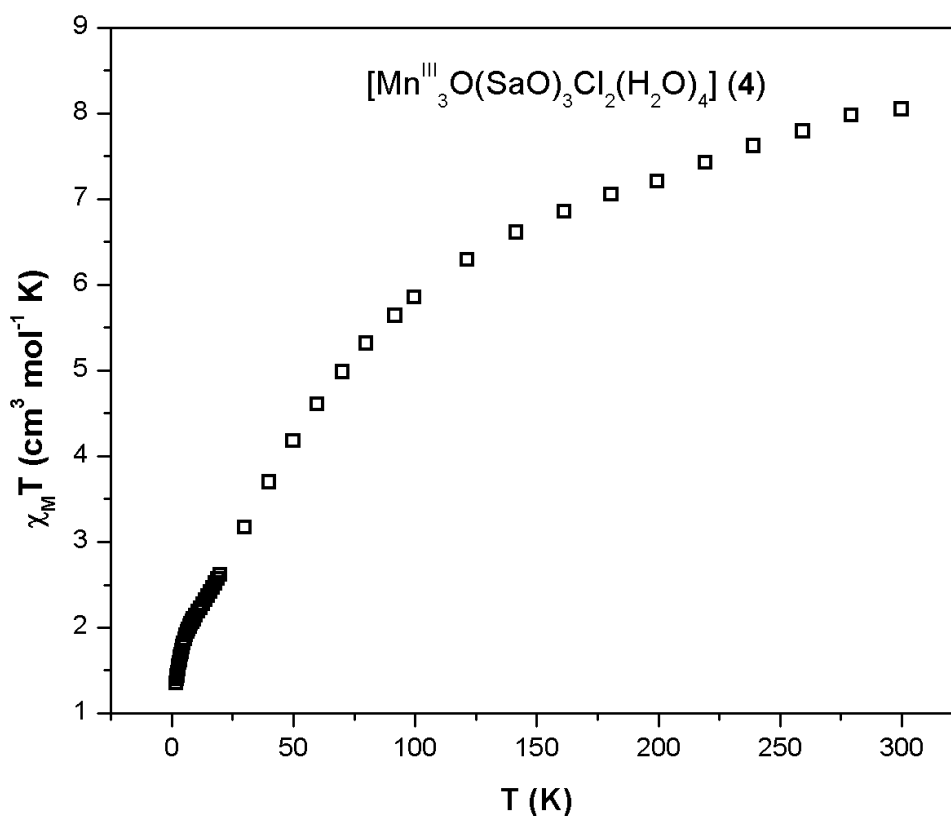
Μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης 13 προέκυψαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης $J_1 = 0.31 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0.18 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.00$. Οι παράμετροι αυτοί καθόρισαν το spin της θεμελιώδους κατάστασης ίσο με $S=0$ (Σχήμα 55).



Σχήμα 55. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **3**. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσομοίωση στα σημεία με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.13). Επίσης, κάτω δεξιά εμφανίζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής στο σύμπλοκο **3**.



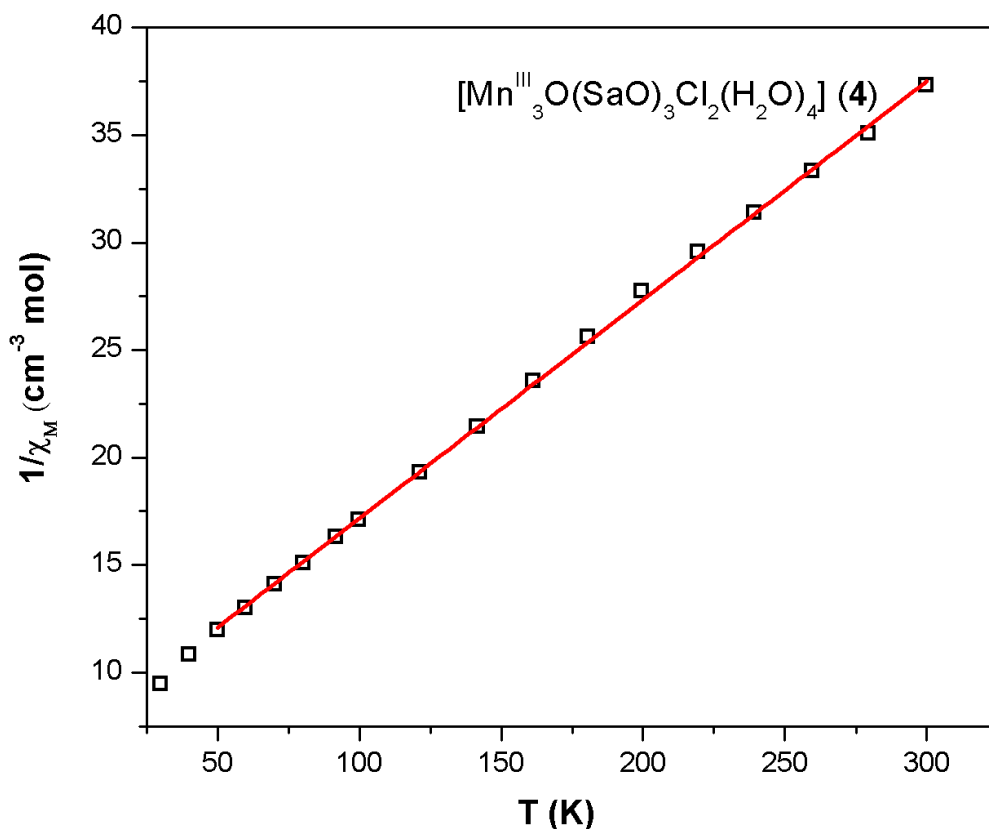
Για το σύμπλοκο **4** το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 56. Μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει γεγονός κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις εντός του συμπλόκου (Σχήμα 56).



Σχήμα 56. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για το σύμπλοκο **4**.

Αναλυτικότερα, η τιμή του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_M T$) για το τριπυρηνικό σύμπλοκο **4** στους 300 K βρέθηκε $8.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ κοντά στη θεωρητική τιμή $9.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αναμένεται για τρία μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} ($g=2.00$). Η τιμή αυτή μειώνεται καθώς το δείγμα ψύχεται και φτάνει στην ελάχιστη τιμή $1.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2.0 K, υποδηλώνοντας αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά.

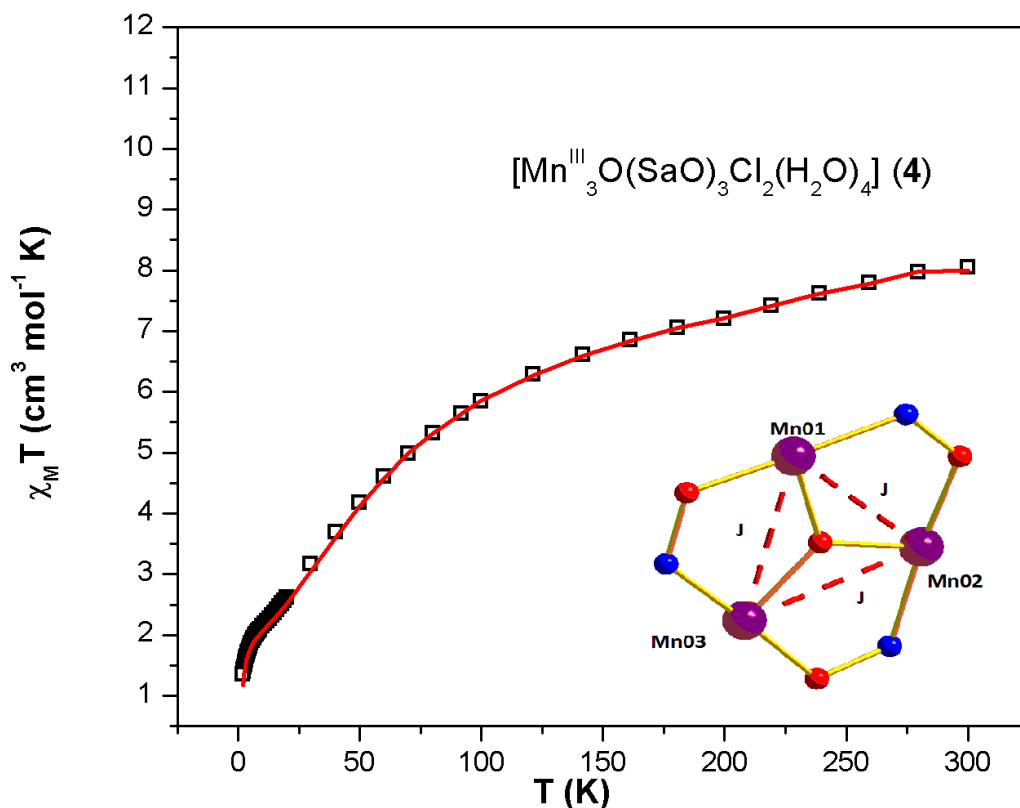
Για να επιβεβαιωθεί το παραπάνω συμπέρασμα πραγματοποιήθηκε ανάλυση Curie-Weiss σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K. Μέσω της ανάλυσης των δεδομένων υπολογίστηκε η σταθερά Weiss, θ , για το σύμπλοκο **4**. Η σταθερά θ παίρνει τη τιμή -70.01 K επιβεβαιώνοντας την αντισιδηρομαγνητική φύση των κυρίαρχων αλληλεπιδράσεων. Η γραφική παράσταση του $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στο Σχήμα 57.



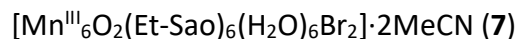
Σχήμα 57. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **3** σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του προγράμματος Origin.

Μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης 14 έγινε προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, θεωρώντας μια αλληλεπίδραση J , μεταξύ Mn1–Mn2, Mn2–Mn3 και Mn1–Mn3 η οποία πραγματοποιείται μέσω μιας οξμικής γέφυρας (Mn–N–O–Mn) και μιας μ_3 -όξο ομάδας (Σχήμα 58). Προέκυψε η παράμετρος αλληλεπίδρασης $J = -3.9 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.02$. Οι παράμετροι αυτοί καθόρισαν το spin της θεμελιώδους κατάστασης ίσο με $S=2$.

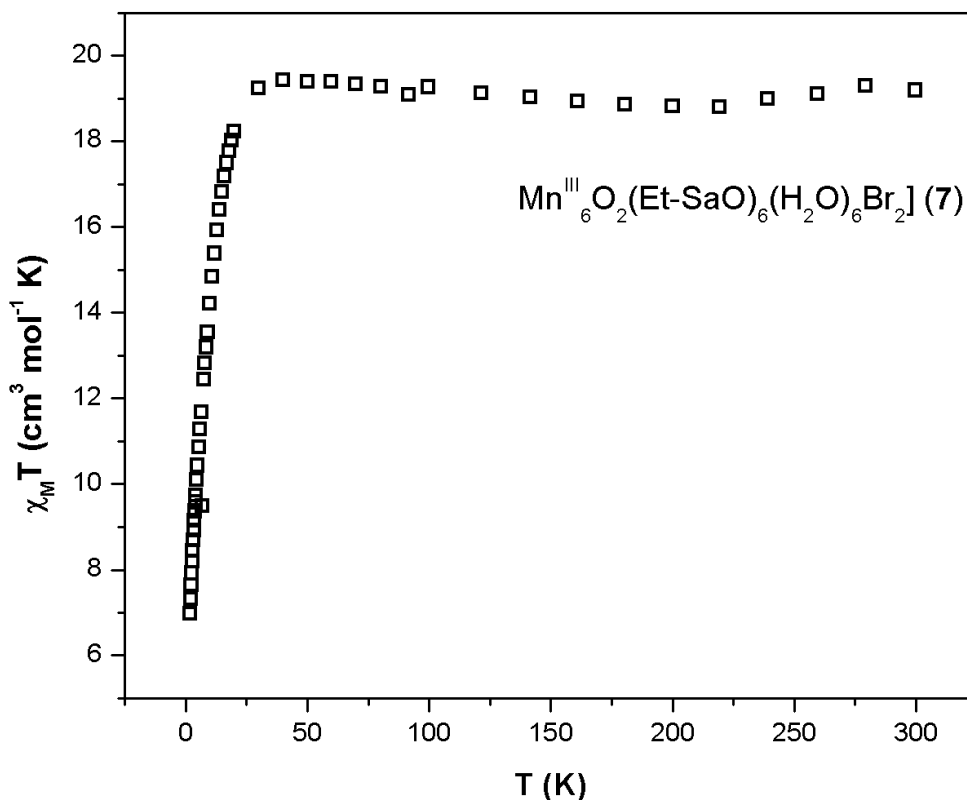
$$H = -2J(\widehat{S}_1 \widehat{S}_2 + \widehat{S}_1 \widehat{S}_3 + \widehat{S}_2 \widehat{S}_3) \text{ (εξ.14)}$$



Σχήμα 58. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **4**. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.14). Επίσης, κάτω δεξιά εμφανίζεται η αλληλεπίδραση ανταλλαγής στο σύμπλοκο **4**.



Για το σύμπλοκο **7**, το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T, παρουσιάζεται στο Σχήμα 59. Το γινόμενο $\chi_M T$ μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας το οποίο υποδεικνύει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου.

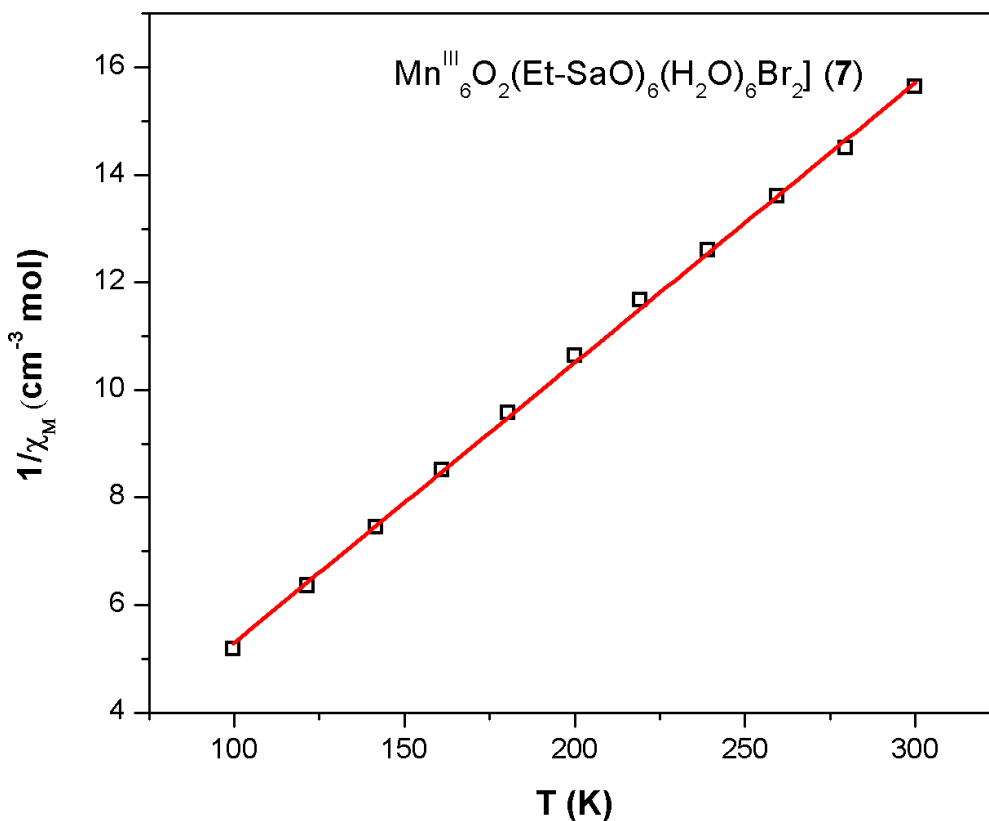


Σχήμα 59. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T, για το σύμπλοκο **7**.

Ειδικότερα, η τιμή $\chi_M T$ του συμπλόκου **7** στους 300 K βρέθηκε 19.18 cm³mol⁻¹K, ελαφρώς μεγαλύτερη από τη θεωρητική τιμή 18.00 cm³mol⁻¹K που αναμένεται για έξι μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III}. Η τιμή αυτή αρχικά μειώνεται ελαφρά μέχρι τους 25 K και έπειτα μειώνεται ραγδαία λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή 6.97 cm³mol⁻¹K στους 1.8 K.

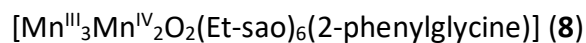
Για να διερευνήσουμε τις κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κέντρων μαγγανίου στο μεταλλικό πυρήνα του συμπλόκου πραγματοποιήσαμε ανάλυση Curie-Weiss σε εύρος θερμοκρασιών 100-300 K για να εξάγουμε τη σταθερά Curie θ . Κατά την ανάλυση των

πειραματικών δεδομένων η σταθερά Curie βρέθηκε ίση με -0.51 K το οποίο επιβεβαιώνει κυρίως αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις στο σύμπλοκο (Σχήμα 60).

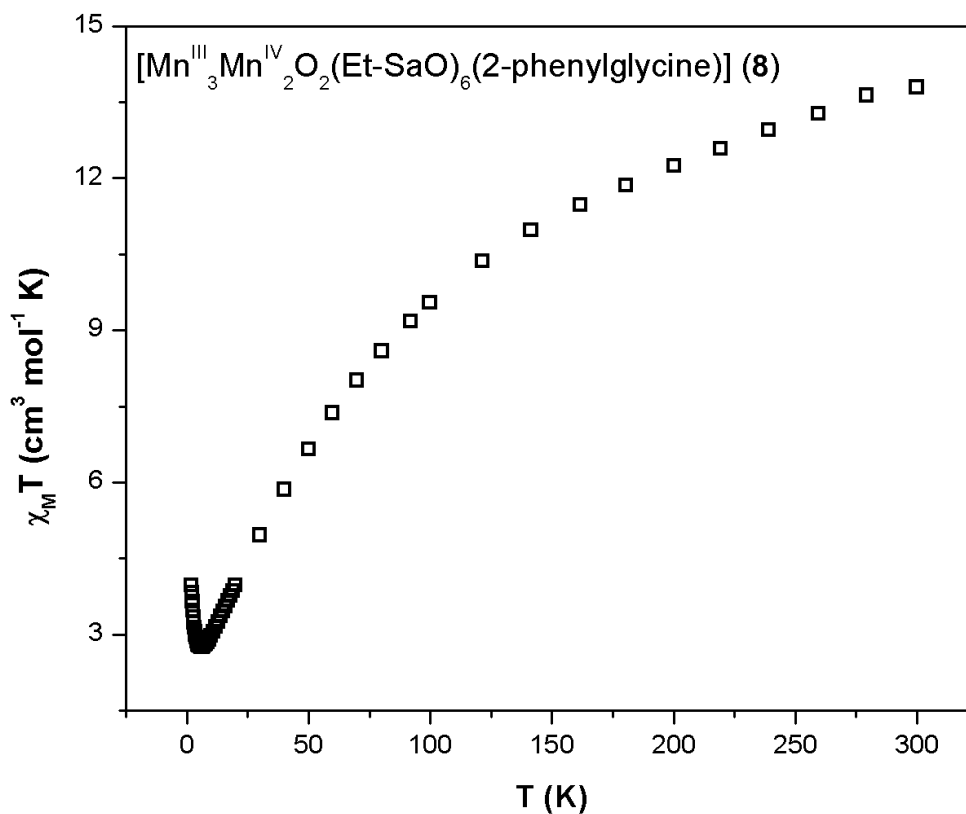


Σχήμα 60. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **7** σε εύρος θερμοκρασιών 100-300 K. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του προγράμματος Origin.

Εξαιτίας του μεγέθους του συμπλόκου, δεν καταφέραμε να προχωρήσουμε σε προσαρμογή ή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα.



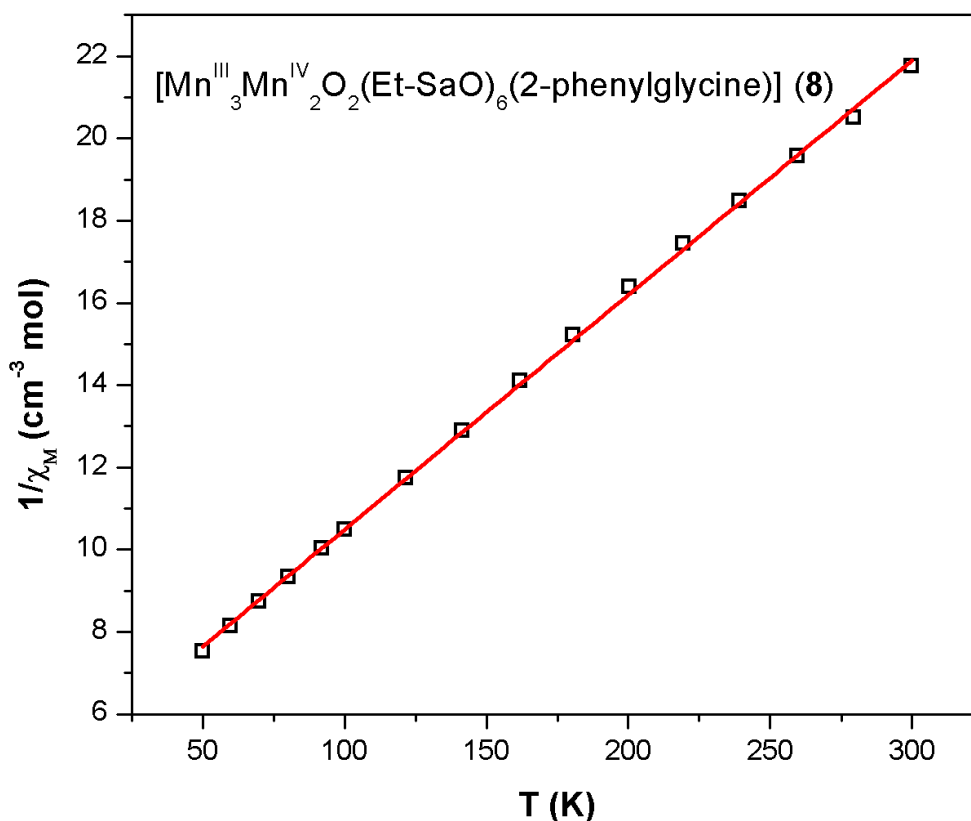
Για το πενταπυρηνικό σύμπλοκο **8**, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο. Στο σχήμα 61 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του γινόμενου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_{\text{M}}T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T του συμπλόκου **8**. Παρατηρώντας το σχήμα 61, διαπιστώνουμε 1) την άμεση μείωση του $\chi_{\text{M}}T$ κατά τη μείωση της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 300 – 20 K, και 2) την αύξηση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ σε τιμές θερμοκρασίας μικρότερες των 20 K. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει την ύπαρξη ανταγωνιστικών αντισιδηρομαγνητικών ή αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στο σύμπλοκο.



Σχήμα 61. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για το σύμπλοκο **8**.

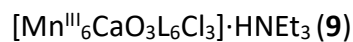
Η τιμή του $\chi_M T$ στους 300 K για το σύμπλοκο **8** βρέθηκε $13.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $12.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αναμένεται για τρία μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{III} και δυο μη-αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn^{IV} . Το γινόμενο της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία φθίνει άμεσα κατά τη ψύξη της μεταλλικής πλειάδας στο θερμοκρασιακό εύρος 300- 20 K λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $2.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 20 K, ενώ εν συνεχεία με περαιτέρω ψύξη η τιμή του γινομένου αυξάνεται για να λάβει την τελική τιμή $4.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K.

Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων μέσω της μεθόδου Curie-Weiss στο εύρος θερμοκρασιών 50-300 K οδήγησε στην εύρεση της παραμέτρου $\theta = -0.1 \text{ K}$, υποδηλώνοντας κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις (Σχήμα 62).

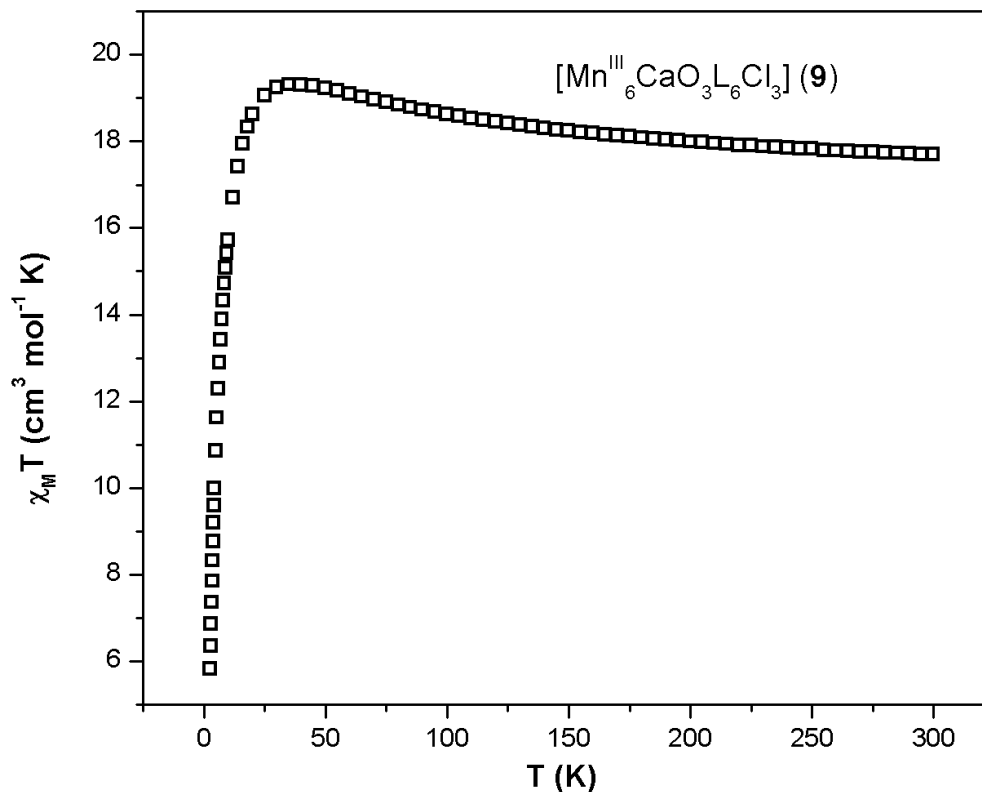


Σχήμα 62. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **8** σε εύρος θερμοκρασιών 50-300 K. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του προγράμματος Origin

Εξαιτίας του μεγέθους του συμπλόκου, δεν καταφέραμε να προχωρήσουμε σε προσαρμογή ή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα.



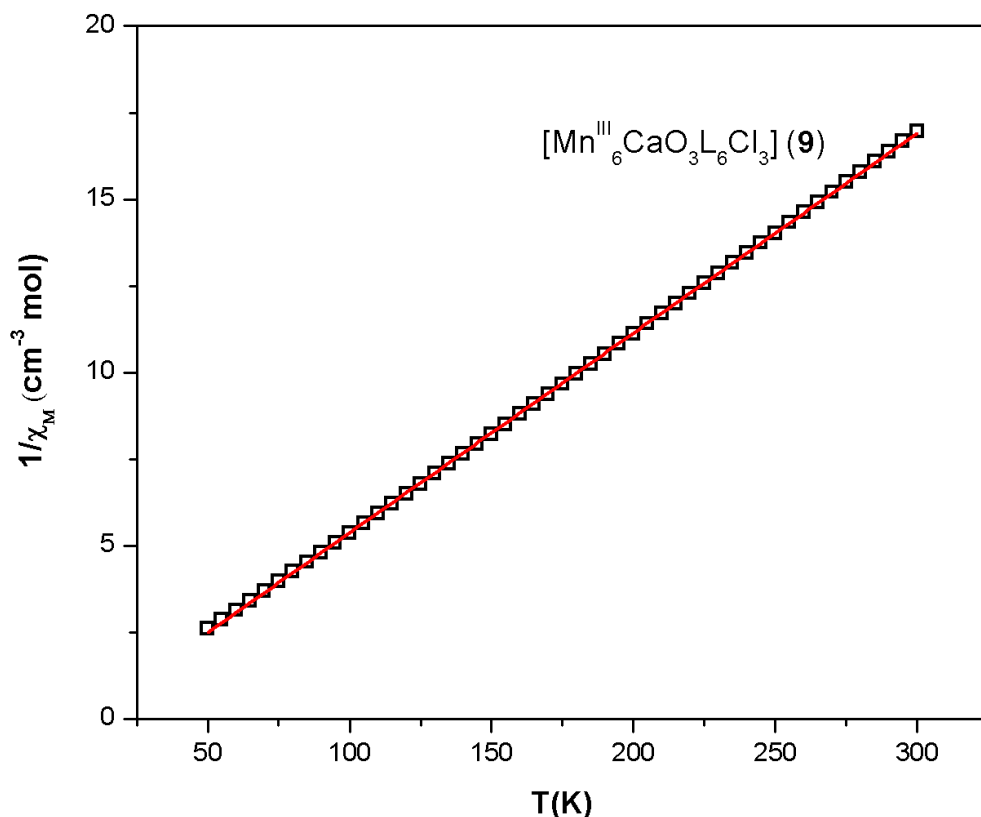
Για το σύμπλοκο **9**, το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_{\text{M}}T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 63.



Σχήμα 63. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_{\text{M}}T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T , για το σύμπλοκο **9**.

Η τιμή $\chi_{\text{M}}T$ του συμπλόκου **9** στους 300 K βρέθηκε $17.68 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $18.00 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, για έξι ανεξάρτητα ιόντα Mn^{III} . Η τιμή αυτή αυξάνεται ελαφρά έως τους 25 K και έπειτα μειώνεται απότομα λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $3.55 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 1.8 K, το οποίο υποδηλώνει την ύπαρξη κυριάρχων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Η ανάλυση Curie-Weiss οδήγησε στην εύρεση της παραμέτρου $\theta = -1.09$ K. Η γραφική παράσταση του $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στο Σχήμα 64.

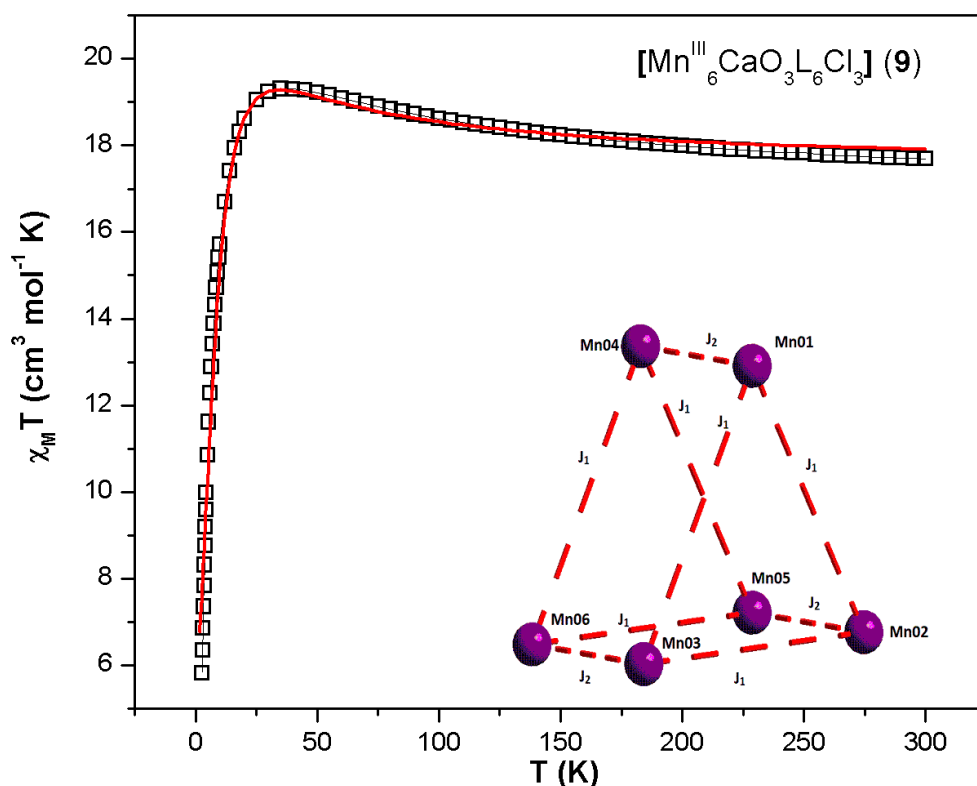


Σχήμα 64. Γραφική παράσταση Curie-Weiss για το σύμπλοκο **8** σε ένα εύρος θερμοκρασιών 50-300 K.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήσαμε προσομοίωση των δεδομένων μαγνητικής επιδεκτικότητας για το σύμπλοκο **9**, προκειμένου να εξάγουμε τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, βασιζόμενοι σε θεωρητικό μοντέλο 2J. Σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο που υιοθετήσαμε, θεωρούμε δύο αλληλεπιδράσεις J : (i) J_1 μεταξύ γειτονικών κέντρων μαγγανίου που βρίσκονται στις γωνίες των τριγωνικών εδρών του τριγωνικού πρίσματος και συμβαίνουν μέσω *syn*, *anti* καρβοξυλικών γεφυρών βάσεων Schiff του υποκαταστάτη, και (ii) J_2 η οποία είναι υπεύθυνη για τη σύνδεση των απέναντι τριγωνικών εδρών, μέσω ενός γεφυρωτικού ιόντος μ -Cl και μιας μ_3 -OH ομάδας (Σχήμα 65). Η Χαμιλτονιανή εξίσωση που περιγράφει το θεωρητικό μοντέλο που υιοθετήσαμε παρουσιάζεται στην εξίσωση 14.

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6) - 2J_2(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) \quad (\text{εξ.14})$$

Μέσω του προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.14) προέκυψαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης $J_1 = -0.35\text{cm}^{-1}$, $J_2 = 1.94\text{cm}^{-1}$ και $g = 1.98$, οι οποίες σταθεροποιούν τη θεμελιώδη κατάσταση με $S=0$ για το σύμπλοκο **9**, με την πρώτη διεγερμένη $S=1$ να βρίσκεται μόνο 0.35cm^{-1} υψηλότερα από τη θεμελιώδη κατάσταση.



Σχήμα 65. Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **9**. Η κόκκινη συνεχόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει τη προσαρμογή στα σημεία με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi και της Χαμιλτονιανής εξίσωσης (εξ.14). Επίσης, κάτω δεξιά εμφανίζονται οι αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής στο σύμπλοκο **9**.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη μελέτη των συστημάτων αντιδράσεων Mn/Ca/H₂Salen, Mn/Ca/SaOH₂(/Et-SaOH₂) και Mn/ Ca / salicylaldehyde (/ 5-Br-salicylaldehyde) παρουσία τεχνητών και φυσικών αμινοξέων, καταφέραμε να συνθέσουμε 12 καινούργιες σύμπλοκες ενώσεις, με πυρηνικότητες που κυμαίνονται από 2 – 7 και αισθητικά όμορφες δομές. Οι κρυσταλλογραφικές δομές των ενώσεων ταυτοποιήθηκαν μέσω Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων Χ, ενώ μελετήθηκαν λεπτομερώς οι μαγνητικές τους ιδιότητες.

Οι τύποι των συμπλόκων που απομονώθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσης Εργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς κατά την παρούσα Εργασία.

Συντακτικός Τύπος Συμπλόκου	Οξειδωτική βαθμίδα μαγγανίου	Σπιν (S)
[Mn ^{III} ₂ (Salen) ₂ Cl ₂]:2MeCN (1)	2 Mn ^{III}	0
[Mn ^{III} ₂ (Salen) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O (2),	2 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} ₄ (prop) ₂ (Salen) ₄](ClO ₄) ₂ (3)	4 Mn ^{III}	0
[Mn ^{III} ₃ O(SaO) ₃ Cl ₂ (H ₂ O) ₄]·HNEt ₃ ·2H ₂ O (4)	3 Mn ^{III}	2
[Mn ^{III} ₃ O(Sao) ₃ (NO ₃)(H ₂ O) ₅]·3MeCN (5)	3 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} ₆ O ₂ (SaO) ₆ (H ₂ O) ₄ Br ₂]·4MeCN (6)	6 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} ₆ O ₂ (Et-SaO) ₆ (H ₂ O) ₆ Br ₂]·2MeCN (7)	6 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} ₃ Mn ^{IV} ₂ O ₂ (Et-SaO) ₆ (2-phenylglycine)] (8)	3 Mn ^{III} , 2 Mn ^{IV}	-
[Mn ^{III} ₆ CaO ₃ L ₆ Cl ₃]·HNEt (9)	6 Mn ^{III}	0
[Mn ^{III} ₆ CaO ₃ L' ₆ Cl ₃]·HNEt (10)	6 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} ₆ CaO ₃ L' ₆ Br ₃]·HNEt (11)	6 Mn ^{III}	-
[Mn ^{III} L'(5-Br-sal.)] _n (12)	Mn ^{III}	-

Από τα συστήματα αντιδράσεων παρουσία του υποκαταστάτη H_2Salen απομονώθηκαν τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Mn^{III}_2(Salen)_2Cl_2] \cdot 2MeCN$ (**1**) και $[Mn^{III}_2(Salen)_2(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**2**), καθώς και το τετραπυρηνικό σύμπλοκο $[Mn^{III}_4(prop)_2(Salen)_4](ClO_4)_2$ (**3**). Παρουσία των οξιμικών υποκαταστατών $SaOH_2$ και $Et-SaOH_2$ καταφέραμε να απομονώσουμε τα δυο τριπυρηνικά σύμπλοκα $[Mn^{III}_3O(SaO)_3Cl_2(H_2O)_4] \cdot HNEt_3 \cdot 2H_2O$ (**4**) και $[Mn^{III}_3O(SaO)_3(NO_3)(H_2O)_5] \cdot 3MeCN$ (**5**), τις δυο εξαπυρηνικές πλειάδες $[Mn^{III}_6O_2(SaO)_6(H_2O)_4Br_2] \cdot 4MeCN$ (**6**) και $[Mn^{III}_6O_2(Et-SaO)_6(H_2O)_6Br_2] \cdot 2MeCN$ (**7**) και το πενταπυρηνικό σύμπλοκο μικτού-σθένους του μαγγανίου $[Mn^{III}_3Mn^{IV}_2O_2(Et-SaO)_6(2\text{-phenylglycine})]$ (**8**). Τέλος, παρουσία αλδεϋδικών υποκαταστατών και μεθυλαλανίνης συνθέσαμε τα τρία ισοδομικά επταπυρηνικά σύμπλοκα $[Mn^{III}_6CaO_3L_6Cl_3] \cdot HNEt_3$ (**9**), $[Mn^{III}_6CaO_3L'_6Cl_3] \cdot HNEt_3$ (**10**) και $[Mn^{III}_6CaO_3L'_6Br_3] \cdot HNEt_3$ (**11**), καθώς και το πολυμερές συναρμογής 1D $[Mn^{III} L'(5\text{-Br-sal})]_n$ (**12**).

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **1**, **3**, **4**, **7**, **8** και **9** έδειξε ότι σε όλα αυτά τα σύμπλοκα επικρατούν κυρίαρχες αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων, σταθεροποιώντας τη θεμελιώδη κατάσταση $S=0$ και $S=2$ για το σύμπλοκο **4**.

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να αναφέρουμε ότι τα σύμπλοκα **9**, **10**, και **11** παρουσιάζουν έντονο βιοανόργανο ενδιαφέρον, καθώς αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ετερομεταλλικών ενώσεων Mn/Ca παρουσία αμινοξέων.

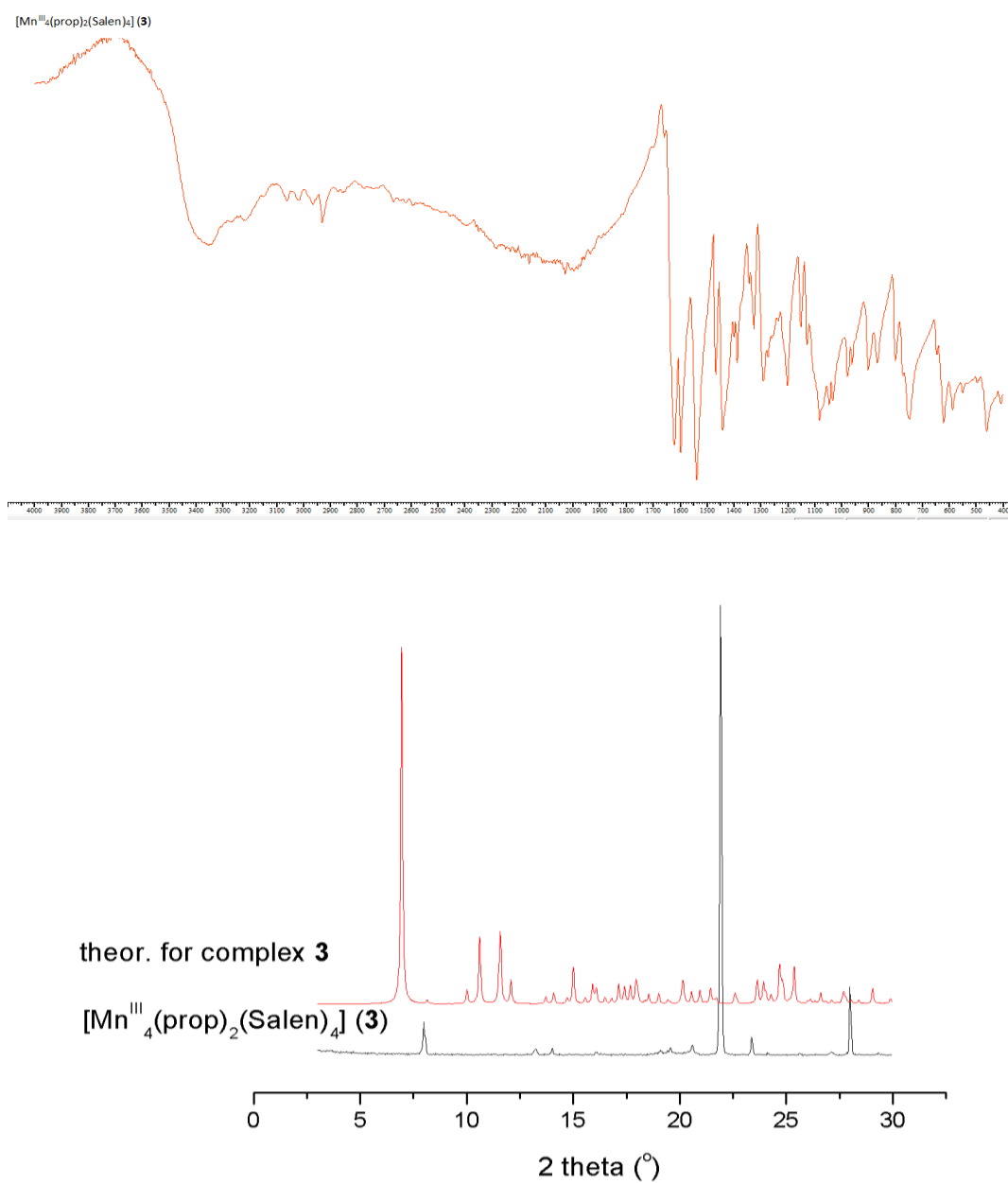
6.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Roth, S. Ponzoni, M. Aschner, in *Metallomics and the Cell*, ed. L. Banci, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013, vol. **12**, pp. 169.
2. H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.*, 1808, **98**, 333.
3. B. B. Keele, J. M. McCord, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, 1970, **245**, 6176.
4. V. L. Schramm, *Manganese in Metabolism and Enzyme Function.*, Elsevier Science, Saint Louis, 2014.
5. M. L. Ludwig, A. L. Metzger, K. A. Patridge, W. C. Stallings, *J. Mol. Biol.*, 1991, **219**, 335.
6. J. K. Glenn, M. H. Gold, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1985, **242**, 329.
7. J. K. Glenn, L. Akileswaran, M. H. Gold, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1986, **251**, 688.
8. M. Sundaramoorthy, K. Kishi, M. H. Gold, T. L. Poulos, *J. Biol. Chem.*, 1994, **269**, 32759.
9. J. R. J. Sorenson, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2000, **43**, 2969.
10. J. Stubbe, *J. Biol. Chem.*, 1990, **265**, 5329.
11. B.-M. Sjöberg, *Structure*, 1994, **2**, 793.
12. B.-M. Sjöberg, in *Metal Sites in Proteins and Models*, eds. H. A. O. Hill, P. J. Sadler and A. J. Thomson, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997, vol. **88**, pp. 139.
13. S. S. Mao, T. P. Holler, G. X. Yu, J. M. Bollinger, S. Booker, M. I. Johnston, J. Stubbe, *Biochemistry*, 1992, **31**, 9733.
14. G. Schimpff-Weiland, H. Follmann, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1981, **102**, 1276.
15. A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *Eur. J. Biochem.*, 1988, **170**, 603.
16. A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *European Journal of Biochemistry*, 1988, **175**, 167.
17. Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, 1983, **258**, 6015.
18. V. V. Barynin, P. D. Hempstead, A. A. Vagin, S. V. Antonyuk, W. R. Melik-Adamyan, V. S. Lamzin, P. M. Harrison, P. J. Artymiuk, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1997, **67**, 196.
19. S. V. Khangulov, M. G. Goldfeld, V. V. Gerasimenko, N. E. Andreeva, V. V. Barynin, A. I. Grebenko, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1990, **40**, 279.

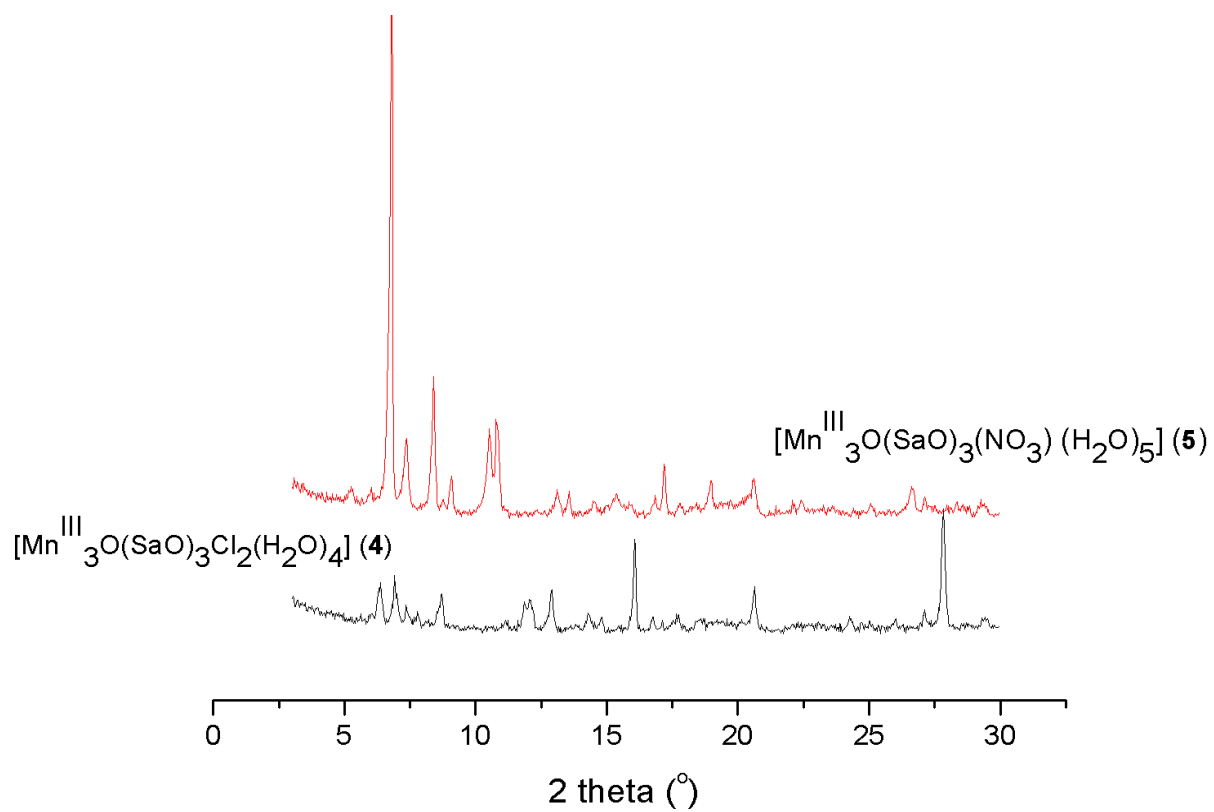
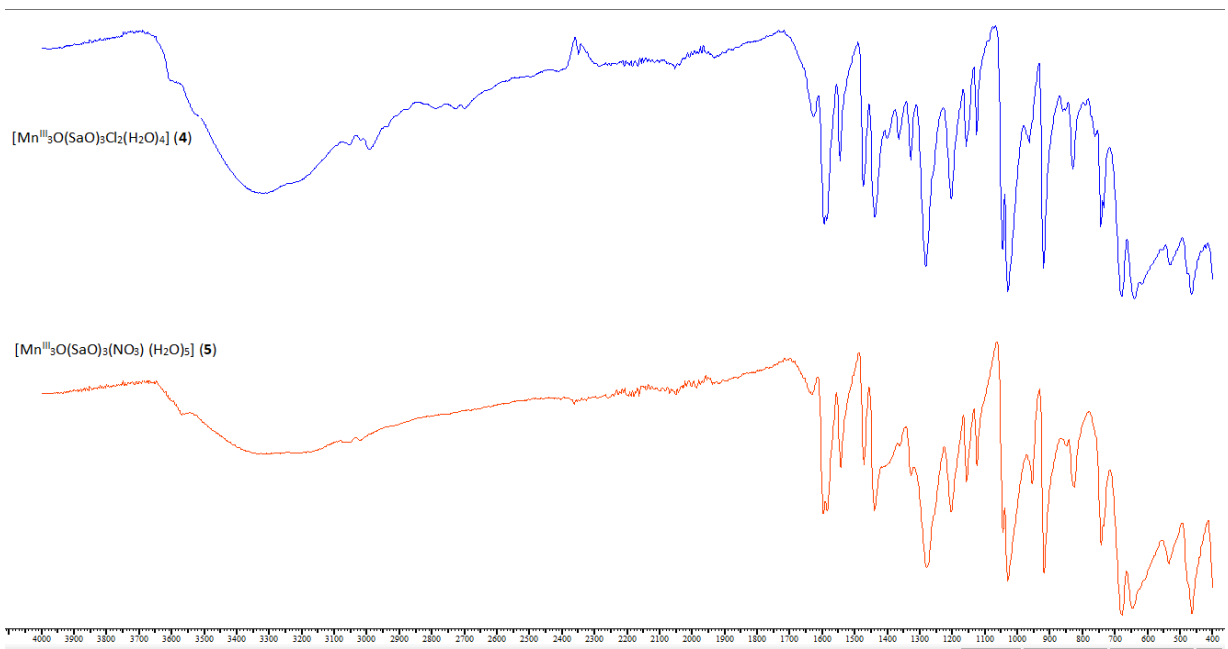
20. K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. Kühlbrandt, *Nature*, 1998, **396**, 283.
21. A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature*, 2001, **409**, 739.
22. J. Biesiadka, B. Loll, J. Kern, K.-D. Irrgang, A. Zouni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 4733.
23. Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, 2011, **473**, 55.
24. P. J. Nixon, B. A. Diner, *Biochemical Society Transactions*, 1994, **22**, 338.
25. H.-A. Chu, A. P. Nguyen, R. J. Debus, *Biochemistry*, 1995, **34**, 5839.
26. H. J. Hwang, P. Dilbeck, R. J. Debus, R. L. Burnap, *Biochemistry*, 2007, **46**, 11987.
27. R. Debus, *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, **252**, 244.
28. R. J. Service, W. Hillier, R. J. Debus, *Biochemistry*, 2014, **53**, 1001.
29. A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zouni, W. Saenger, *Nat Struct Mol Biol*, 2009, **16**, 334.
30. J. W. Murray, J. Barber, *Journal of Structural Biology*, 2007, **159**, 228.
31. F. M. Ho, S. Styring, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2008, **1777**, 140.
32. V. J. DeRose, I. Mukerji, M. J. Latimer, V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5239.
33. L. Sun, H. Berglund, R. Davydov, T. Norrby, L. Hammarström, P. Korall, A. Börje, C. Philouze, K. Berg, A. Tran, M. Andersson, G. Stenhagen, J. Mårtensson, M. Almgren, S. Styring, B. Åkermark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6996.
34. H.-A. Chu, W. Hillier, N. A. Law, G. T. Babcock, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 2001, **1503**, 69.
35. L. V. Kulik, W. Lubitz, J. Messinger, *Biochemistry*, 2005, **44**, 9368.
36. A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.*, 2005, 54.
37. L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2007, 825.
38. C. Chen, C. Zhang, H. Dong, J. Zhao, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 4431.
39. A. A. Alaimo, D. I. Alexandropoulos, C. Lampropoulos, T. C. Stamatatos, *Polyhedron*, 2018, **149**, 39.
40. L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. Sobota, *Dalton Trans.*, 2007, 825.

41. A. Mishra, J. Yano, Y. Pushkar, V. K. Yachandra, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.*, 2007, 1538.
42. J. S. Kanady, E. Y. Tsui, M. W. Day, T. Agapie, *Science*, 2011, **333**, 733.
43. N. E. Chakov, A. E. Thuijs, W. Wernsdorfer, A. L. Rheingold, K. A. Abboud, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 8468.
44. R. O. Fuller, G. A. Koutsantonis, I. Lozić, M. I. Ogden, B. W. Skelton, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2132.
45. G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 532.
46. J. B. Vincent, H. R. Chang, K. Folting, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5703.
47. C. J. Milios, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. P. Perlepes, A. Escuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 210.
48. C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12505.
49. C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2754.
50. R. M. Wood, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4149.
51. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
52. F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S. I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3325.
53. A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 1291.
54. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164.
55. K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1950, **5**, 48.
56. J. H. Van Vleck, *Oxford Press*, 1932

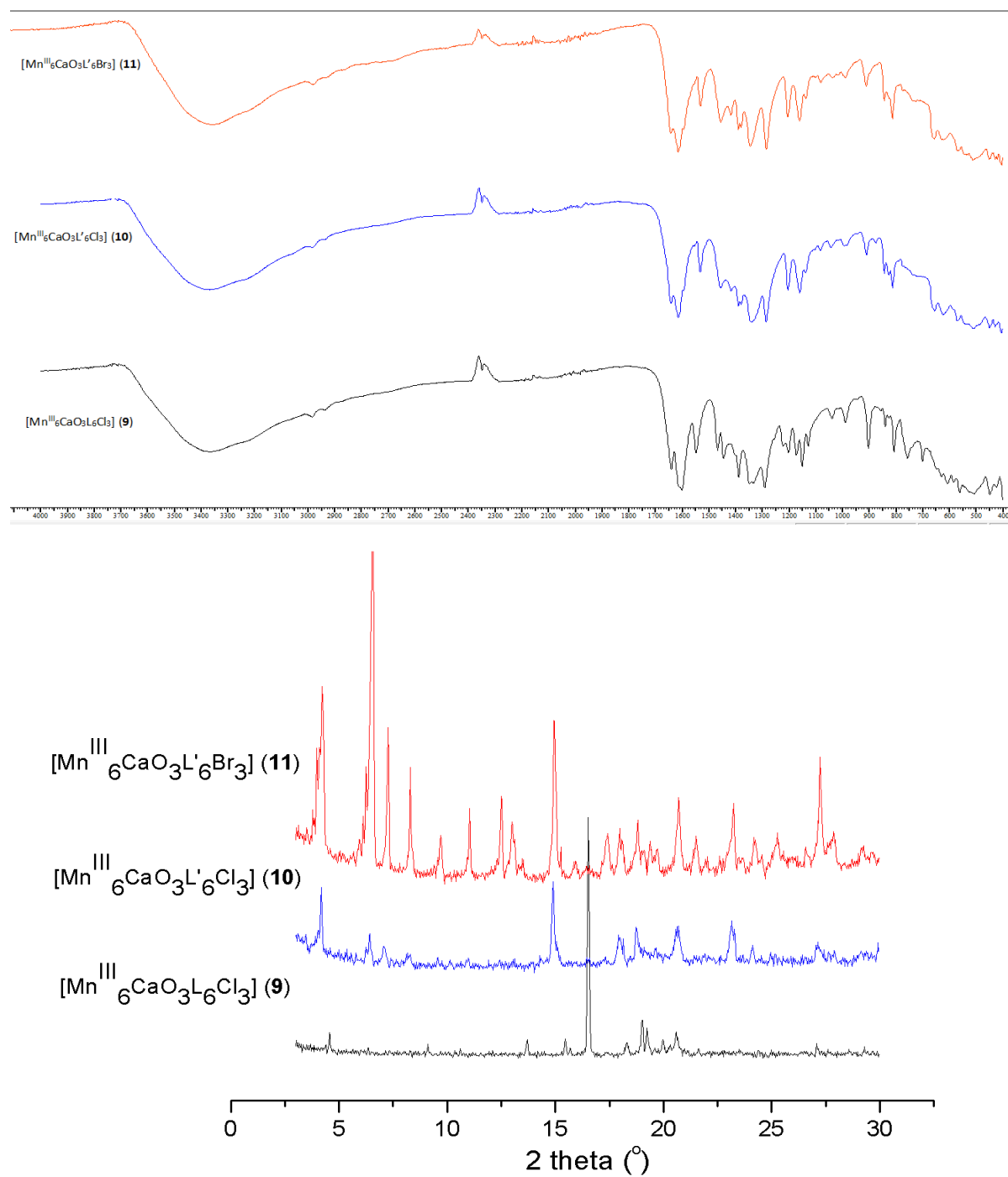
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ



Σχήμα 66. (Πάνω) Διάγραμμα FT-IR του συμπλόκου **3**. (Κάτω) Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD του **3**.



Σχήμα 67. (Πάνω) Διάγραμμα FT-IR των ισοδομικών συμπλόκων **4-5**. (Κάτω) Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD των **4-5**.



Σχήμα 67. (Πάνω) Διάγραμμα FT-IR των ισοδομικών συμπλόκων **9-11**. (Κάτω) Συγκριτικό διάγραμμα p-XRD των **9-11**.