



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ ΕΥΚΑΜΠΤΟΥΣ ΔΙΤΟΠΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΟΥ ΕΛΕΝΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ ΕΥΚΑΜΠΤΟΥΣ ΔΙΤΟΠΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΟΥ ΕΛΕΝΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ ΕΥΚΑΜΠΤΟΥΣ ΔΙΤΟΠΙΚΟΥΣ
ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΣΤΙΣ ΧΗΜΙΚΕΣ
ΚΑΙ ΒΙΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

ΑΠΟΣΤΟΛΙΔΟΥ ΕΛΕΝΗ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. της κ. Αποστολίδου Ελένης: 17 -10-2012

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ: κ. Ιωάννης Χ. Πλακατούρας

Θέμα: «ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ ΜΕ ΕΥΚΑΜΠΤΟΥΣ ΔΙΤΟΠΙΚΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ
ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 908/15-5-
2015

1. κ. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής
2. κ. Γαρούφης Αχιλλέας, Αναπληρωτής Καθηγητής
3. κ. Μαλανδρίνος Γεράσιμος, Επίκουρος Καθηγητής

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις :-...-.....

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Λέκκα Μαρία - Ελένη, Καθηγήτρια

Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	vii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	xv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xvii
ABSTRACT	xviii
I ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	1
1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	1
1.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ	2
1.3 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ	4
2. ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)	6
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	7
2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	7
2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	9
2.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	11
2.6 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	17
2.7 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	18
2.8 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ	20
3. ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΑΤΟΜΑ ΔΟΤΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	23
3.1 ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	23

3.2 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	26
3.2.1 Τρόποι ένταξης καρβοξυλικής ομάδας	27
3.2.2 Είδη καρβοξυλικών υποκαταστατών	29
4. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΑΡΟΜΟΙΟΥΣ ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	33
4.1 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΑΜΙΝΟ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	33
4.2 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	41
II ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	49
III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
1. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	51
2. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	51
3. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ	53
4. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	60
4.1 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	60
4.2 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟΝ ΔΙΑΜΙΝΟ -ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$ (LH_4)	70
IV ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	75
1.ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	75
2. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΜΙΝΟ-ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (LH_4)	77
2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	79

2.1.1 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)	79
2.1.2 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Ni}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2)	87
2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ ΣΚΟΝΗΣ	89
2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	92
2.3.1 Το σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)	92
2.3.2 Το σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2)	93
2.3.3 Το σύμπλοκο $[\text{Mn}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (3)	94
2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	95
2.4.1 Μελέτη φασμάτων υπερύθρου	95
2.4.2 Μελέτη φασμάτων Ορατού-Υπεριώδους	97
V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	101

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία που περιγράφεται στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το θέμα της Διατριβής μου το ανέθεσε ο Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννης Χ. Πλακατούρας, στον οποίο εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψή του καθώς επίσης και το μεγάλο ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια της πραγματοποίησης αυτής της διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στην κα. Σμαράγδα Γ. Λυμπεροπούλου, υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την εκπόνηση των πειραμάτων και τη διόρθωση του συγγράματος.

Ευχαριστώ πάρα πολύ τους συμφοιτητές μου για τη βοήθεια τους και για την άριστη συνεργασία που είχαμε στο εργαστήριο καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστω οφείλω στους φίλους μου για την αμέριστη ηθική και υλική συμπαράσταση που μου πρόσφεραν.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένειά μου που είναι δίπλα μου, σε αυτήν αφιερώνω τη διατριβή μου με όλη μου τη αγάπη.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 : Μερικές γνωστές υπερμοριακές συνθόνες.	4
Σχήμα 2: Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Διάφοροι συνδυασμοί μεταλλοϊόντος με υποκαταστάτη που οδηγούν στο σχηματισμό 1D, 2D και 3D πολυμερών.	6
Σχήμα 3: Η δυνατότητα ελέγχου των γεωμετρικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών στα MOFs.	11
Σχήμα 4: Τα βασικά μέρη που απαρτίζουν τα πολυμερή ένταξης.	12
Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση μιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας SBU.	12
Σχήμα6: Διάφοροι υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί στον σχηματισμό πολυμερών ένταξης.	13
Σχήμα 7: Τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων.	14
Σχήμα 8: Τύποι δισδιάστατων πλεγμάτων.	14
Σχήμα 9: Το κλασικό τρισδιάστατο κυβικό πλέγμα.	15
Σχήμα10: Σχηματική αναπαράσταση δομών που προκύπτουν από αλληλοσδιείσδυση σκελετικών δομών α) δομή μιας επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας β) δομή με τις μέγιστες αποστάσεις των δύο σκελετών γ) δομή με τις ελάχιστες αποστάσεις μεταξύ των δύο σκελετών και δ) εναλλακτική αλληλοσδιεισδυόμενη δομή που προκύπτει με μείωση των ελάχιστων επαφών μόνο σε ένα τμήμα των πρωτοταγών δομικών μονάδων.	15
Σχήμα 11: Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ανόργανες ενώσεις.	16
Σχήμα 12: Τυπικές γεωμετρίες σε πολυμερή ένταξης.	19
Σχήμα 13: Παραδείγματα διδοντικών υποκαταστατών.	20
Σχήμα14: Παραδείγματα τριδοντικών υποκαταστατών.	21
Σχήμα 15: Παραδείγματα υποκαταστατών με τέσσερα άτομα δότες.	21
Σχήμα 16: Υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου N.	22
Σχήμα 17: Υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνου O.	22
Σχήμα18 : Οργανικοί υποκαταστάτες με επιπλέον λειτουργικές ομάδες	23
Σχήμα 19: Μερικοί τρόποι ένταξης καρβοξυλικών μορίων	23
Σχήμα 20: Πολυμερές ένταξης $Zn(LH_3)_2H_2O$ μιας διάστασης, του Zn(II) με τον υποκαταστάτη $H_5L=4-HO_2C-C_6H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$.	24
Σχήμα 21: Πολυμερές, δύο διαστάσεων 2D, του Co(II) με τον υποκαταστάτη $NC_5H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$, όπου τα μεταλλικά οκτάεδρα γεφυρώνονται απο τετραεδρικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες.	24

Σχήμα 22: Τριών διαστάσεων 3D πολυμερές ένταξης Zn ₄ O(bt _b) ₂ .	25
Σχήμα 23: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο RN(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	26
Σχήμα 24: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο (H ₂ O ₃ PCH ₂) ₂ N-R-N(CH ₂ PO ₃ H ₂).	26
Σχήμα 25: Δομή της καρβοξυλικής ένωσης του νατρίου.	27
Σχήμα 26: Διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του RCO ₂ ⁻ : I) <i>anti</i> μονοδοντικός τερματικός, II) <i>syn</i> μονοδοντικός τερματικός, III) διδοντικός συμμετρικός χηλικός, IV) διδοντικός μη συμμετρικός χηλικός, V) <i>syn-syn</i> διδοντικός γεφυρωτικός, VI) <i>anti-anti</i> διδοντικός γεφυρωτικός, VII) <i>syn-anti</i> διδοντικός γεφυρωτικός, VIII) το ένα μόριο απο τα καρβοξυλάτα οξυγόνα γεφυρώνει δύο μεταλλοίοντα, IX) το ελεύθερο άτομο οξυγόνου αλληλεπιδρά ασθενώς με το ένα μεταλλοίον X) <i>syn-syn</i> διδοντική γέφυρα και μονοατομική γέφυρα, XI) <i>anti-anti</i> χηλική και μονοατομική γέφυρα, XII) <i>syn-anti</i> χηλική και διπλή μονοατομική γέφυρα.	28
Σχήμα 27: Τρικαρβαλλυλικό οξύ.	29
Σχήμα 28: Παραδείγματα καρβοξυλικών υποκαταστατών με αρωματικούς δακτυλίους .	30
Σχήμα 29: H ₄ btec = 1,2,4,5-τετρακαρβοξυβενζόλιο.	30
Σχήμα 30: Μικτός υποκαταστάτης πυριδίνης και καρβοξυλικού οξέος.	31
Σχήμα 31: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο 6.	32
Σχήμα 32: Υποκαταστάτης με δύο πικολιναμιδικές ομάδες.	32
Σχήμα 33: Ο υποκαταστάτης [(H ₂ O ₃ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₄] ₂ (ODTMPH ₈).	33
Σχήμα 34: Κρυσταλλική δομή της ένωσης Mg(ODTMPH ₆).2H ₂ O.0.5DMF	34
Σχήμα 35: Τρόπος σύνδεσης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ατόμων P με τα μεταλλικά ιόντα στην ένωση Mg(ODTMPH ₆).2H ₂ O.0.5DMF	34
Σχήμα 36: Σχηματισμός της τρισδιάστατης διαμόρφωσης της ένωσης Mg(ODTMPH ₆).2H ₂ O.0.5DMF	35
Σχήμα 37: Ο υποκαταστάτης {(H ₂ O ₃ PCH ₂) ₂ NCH ₂ } ₂ -1,4-C ₆ H ₄ , L ² H ₈	35
Σχήμα 38: Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής της ένωσης Cu ₂ (H ₂ O) ₂ (H ₈ L ²).Cu(H ₂ O).2H ₂ O κατά μήκος του <i>b</i> άξονα.	36
Σχήμα 39: Τρόπος σύνδεσης των ιόντων χαλκού στο σύμπλοκο Cu ₂ (H ₂ O) ₂ (H ₂ L ²).Cu(H ₂ O).2H ₂ O.	37
Σχήμα 40: Ο υποκαταστάτης NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ , L ³ H ₄ .	37
Σχήμα 41: Η κρυσταλλική δομή της ένωσης {[Cu(C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ P ₂)] ₂ .2H ₂ O} _n .	38
Σχήμα 42: Η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος του Cu ²⁺ στην ένωση {[Cu(C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ P ₂)] ₂ .2H ₂ O} _n	38

Σχήμα 43: Σχηματισμός διπλής αλυσίδας στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.	39
Σχήμα 44: Συναρμολόγηση των διπλών αλυσίδων προς σχηματισμό τρισδιάστατης δομής του συμπλόκου $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.	39
Σχήμα 45: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	40
Σχήμα 46: Ο τρόπος ένταξης του μεταλλικού ιόντος κοβαλτίου στο $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	40
Σχήμα 47: 2D διπλό στρώμα παράλληλο προς το επίπεδο <i>ab</i> στην κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	41
Σχήμα 48: Συναρμολόγηση των διπλών στρωμάτων προς σχηματισμό τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	41
Σχήμα 49: Ο υποκαταστάτης οξαμιδο-N,N'-διοξικό οξύ.	42
Σχήμα 50: Δομή της ένωσης $\{[\text{Ni}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$.	42
Σχήμα 51: Οι δομές των ενώσεων 3 : $\{[\text{Zn}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (α) και 4 : $\{[\text{Cd}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (β).	44
Σχήμα 52: Δομή της ένωσης 5 : $\{[\text{Ca}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ α) σε επίπεδο 2D και β) σε 40% ελλειψοειδή διαμόρφωση.	45
Σχήμα 53: Ο υποκαταστάτης μαλοναμιδο-N',N'-διοξικό οξύ με Cu(II) ως μεταλλικό κέντρο.	46
Σχήμα 54: Τρόποι σύνδεσης του υποκαταστάτη μαλοναμιδο-N',N'-διοξικό οξύ με λανθανίδια.	46
Σχήμα 55 : Δομή της ένωσης $[\text{Gd}_2(\text{CuL})_3(\text{H}_2\text{O})_9]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3).	47
Σχήμα 56: Δομή του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{LH})(\text{H}_2\text{O})]_n$.	47
Σχήμα 57: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$.	53
Σχήμα 58: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη $\{(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_{2-1,4-\text{C}_6\text{H}_4}$.	54
Σχήμα 59: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.	55
Σχήμα 60: Ο υποκαταστάτης LH_4 .	56
Σχήμα 61: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 .	57
Σχήμα 62: Το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 .	58
Σχήμα 63: Το $^{13}\text{C-NMR}$ φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 και η απόδοση των κορυφών του.	58
Σχήμα 64: Το φάσμα μάζας (ESI, αρνητικό ιόν) του υποκαταστάτη LH_4 .	58
Σχήμα 65: Θεωρητικό φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο ιόν $[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2 - \text{H}]^-$ του υποκαταστάτη LH_4 .	59

Σχήμα 66: Θερμογράφημα του υποκαταστάτη LH ₄ .	59
Σχήμα 67: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Ba ²⁺ , που προέκυψε από BaCl ₂ H ₂ O, με τον υποκαταστάτη [(H ₂ O ₃ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₄] ₂ .	61
Σχήμα 68: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Ba ²⁺ , που προέκυψε από BaCO ₃ με τον υποκαταστάτη [(H ₂ O ₃ PCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₄] ₂ .	62
Σχήμα 69: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Ba ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και BaCO ₃ αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	63
Σχήμα 70: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Sr ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Sr(CH ₃ COO) ₂ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	64
Σχήμα 71: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Ba ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Ba(OH) ₂ .9H ₂ O αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	65
Σχήμα 72: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Mg ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	66
Σχήμα 73: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Ba ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Ba(CH ₃ COO) ₂ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	67
Σχήμα 74: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Ca ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	68
Σχήμα 75: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Sr ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Sr(OH) ₂ .8H ₂ O αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	69
Σχήμα 76: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu ²⁺ και του Cd ²⁺ που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ .	70
Σχήμα 77: Το IR Φάσμα του συμπλόκου [{Co(H ₂ O) ₃] ₂ L].	71
Σχήμα 78 : Το IR Φάσμα του συμπλόκου [{Ni(H ₂ O) ₃] ₂ L].	72
Σχήμα 79: Το IR Φάσμα του συμπλόκου [{Mn(H ₂ O) ₃] ₂ L].	73
Σχήμα 80: Θερμογράφημα του προϊόντος της αντίδρασης του υποκαταστάτη NC ₅ H ₄ -CH ₂ N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₂ με Cu ²⁺ και Ba ²⁺ , που προέκυψαν από Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O και BaCO ₃ αντίστοιχα.	76

Σχήμα 81: Φάσμα UV-VIS του προϊόντος της αντίδρασης του υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ με Cu^{2+} και Sr^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sr}$ αντίστοιχα.	76
Σχήμα 82 : Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου 1 . Παρουσιάζεται μόνο η μία θέση της απεντοπισμένης ανθρακικής αλυσίδας χωρίς τα άτομα υδρογόνου της, χάριν απλότητας.	79
Σχήμα 83: Η μοριακή δομή του συμπλόκου 1 , που προσομοιάζει αλτήρα. Υπάρχει κέντρο συμμετρίας στη μέση της ανθρακικής αλυσίδας, ενώ τα απεντοπισμένα άτομα άνθρακα παρουσιάζονται ως σφαίρες και όχι ως θερμικά ελλειψοειδή.	81
Σχήμα 84 : Η σφαίρα ένταξης του κοβαλτίου(II) στο σύμπλοκο 1 . Είναι προφανής η παραμόρφωση που προκαλείται στο οκτάεδρο από την δις-χηλική ένταξη του ιμινοδιοξικού τμήματος του L^4 .	82
Σχήμα 85: Ενεργειακό διάγραμμα των d τροχιακών του $\text{Co}(\text{II})$ στο σύμπλοκο 1 .	83
Σχήμα 86: Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται γύρω από τη σφαίρα ένταξης του $\text{Co}(\text{II})$ στη κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 1 . Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδυνάμων ατόμων: #1 $-1/2-x, 1/2+y, -z$ #2 $1/2+x, 1/2-y, z$ #3 $-x, -y, -z$ #4 $x, 1+y, z$	84
Σχήμα 87 : Οι «σκαλόμορφες» μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζονται κατά μήκος του άξονα <i>b</i> τις μοναδιαίας κυψελίδας από τους δεσμούς υδρογόνου της πρώτης κατηγορίας.	85
Σχήμα 88: Οι δεσμοί υδρογόνου της δεύτερης κατηγορίας, που συνδέουν τις «σκαλόμορφες» μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζονται κατά μήκος του άξονα <i>b</i> , και σχηματίζουν πλατιά δισδιάστατα φύλλα κάθετα στο επίπεδο <i>ac</i> της μοναδιαίας κυψελίδας.	85
Σχήμα 89 : Η τρισδιάστατη φυλλόμορφη δομή που σχηματίζεται από την ένωση των πλατιών φύλλων μέσω της τρίτης κατηγορίας των δεσμών υδρογόνου.	86
Σχήμα 90: Η τοπολογική απεικόνιση της τρισδιάστατης αρχιτεκτονικής που σχηματίζεται μέσω των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο 1 . Οι γκρι μπάρες αντιστοιχούν στις ανθρακικές αλυσίδες, οι μωβ μπάρες στους δεσμούς υδρογόνου της πρώτης κατηγορίας, οι κόκκινες στους δεσμούς υδρογόνου της δεύτερης κατηγορίας και οι πράσινες στην τρίτη κατηγορία.	86
Σχήμα 91: Η ιδανική τοπολογία ven που σχηματίζεται στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου 1 .	87
Σχήμα 92: Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου 2 . Τα άτομα υδρογόνου της απεντοπισμένης ανθρακικής αλυσίδας παραλείπονται χάριν απλότητας.	89
Σχήμα 93: Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων X του συμπλόκου $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (1).	90
Σχήμα 94: Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων X του συμπλόκου $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (2).	91
Σχήμα 95 : Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων X του συμπλόκου $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (3).	92

Σχήμα 96 : Η προσομοίωση του ακτινογραφήματος σκόνης ακτίνων X του συμπλοκου 2 , από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου	93
Σχήμα 97: Θερμογράφημα του συμπλόκου $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (1).	94
Σχήμα 98 : Θερμογράφημα του συμπλόκου $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (2).	94
Σχήμα 99 : Θερμογράφημα του συμπλόκου $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (3).	95
Σχήμα 100: Φάσμα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1).	97
Σχήμα 101: Φάσμα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου $[\text{Ni}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (2).	98
Σχήμα 102. Οι αμινοφωσφονικοί υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή.	99
Σχήμα 103. Ο αμινοκαρβοξυλικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.	100

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τα σπουδαιότερα είδη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και οι ενέργειες τους.	3
Πίνακας 2: Μέταλλα μετάπτωσης και τρόπος ένταξης τους.	19
Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.	78
Πίνακας 4 : Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο 1.	79
Πίνακας 5: Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο 1. Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων : #1 $-1/2-x, 1/2+y, -z$ #2 $1/2+x, 1/2-y, z$ #3 $-x, -y, -z$ #4 $x, 1+y, z$.	83
Πίνακας 6: Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο 2.	87

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

MOF: Μεταλλοργανικό πλέγμα

MeOH: Μεθανόλη

EtOH: Αιθανόλη

Et₂O: Διεθλαιθέρας

DMF: Διμεθυλοφορμαμίδιο

IR: Υπέρυθρο (φασματοσκοπία)

UV / Vis: Υπεριώδες / Ορατό (φασματοσκοπία)

TG: Θερμοσταθμική ανάλυση

ν : Δόνηση τάσης (IR)

ν_{as} : Αντισυμμετρική δόνηση τάσης (IR)

ν_s : Συμμετρική δόνηση τάσης (IR)

δ : Δόνηση παραμόρφωσης.

r : Δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (IR)

ρ : Δόνηση κάμψης εντός επιπέδου (IR)

C: Συγκέντρωση

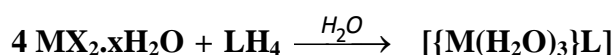
M: Μέταλλο

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το θέμα της παρούσας διατριβής, είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σύμπλοκων ενώσεων εύκαμπτων οργανικών υποκαταστατών με μέταλλα μετάπτωσης. Πιο συγκεκριμένα, έγινε σύνθεση τριών αμινοφωσφονικών υποκαταστατών $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$ (1,8-διάμινookτάνιο-N,N,N',N'-τετραμεθυλφωσφονικό οξύ), $\{(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2-1,4-\text{C}_6\text{H}_4$, L^1H_8 (1,8-διάμινο-1,4-διμέθυλ-φαίνυλ-N,N,N',N'-τετραμέθυλφωσφονικό οξύ), $\text{NC}_5\text{H}_4-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, L^2H_4 (4-πυριδύλ-αμινομέθυλ-N,N-διμέθυλφωσφονικό οξύ) και ενός αμινοτετρακαρβοξυλικού υποκαταστάτη (LH_4), του $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$: 1,8-διαμινookτανιοτετραοξικό οξύ. Τέλος, για την παρασκευή των συμπλόκων έλαβαν χώρα διαλυτοθερμικές αντιδράσεις.

Τα τρία νέα σύμπλοκα που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφικές μεθόδους (Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X και Ακτινογραφήματα σκόνης Ακτίνων X).

Η μέθοδος που έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



όπου: $\text{LH}_4 = [(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ και $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$.

Και τα τρία σύμπλοκα είναι διπηρυνικά με μορφή αλτήρα και σχηματίζουν τρισδιάστατες υπερμοριακές αρχιτεκτονικές μέσω δεσμών υδρογόνου, με την κρυσταλλική δομή να προσομοιάζει φυλλόμορφο υλικό. Ο υποκαταστάτης δρά ως γεφυρωτικός εξαδοντικός και τετραηλικός, συνδέοντας κάθε φορά δύο μεταλλικά κέντρα. Η γεφύρωση προκύπτει από τις δύο ιμινοδιοξικές ομάδες που εντάσσονται με δις-ηλικό τρόπο και βρίσκονται στα άκρα της απεντοπισμένης ανθρακικής αλυσίδας. Η συνολική αρχιτεκτονική σταθεροποιείται από εκτεταμένο και πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου που αναφέρθηκε παραπάνω.

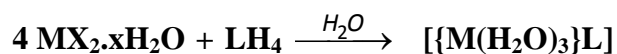
Τα σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακές αναλύσεις C, H, και N, φυσικοχημικές {θερμοσταθμική ανάλυση (TG)} και φασματοσκοπικές (φασματοσκοπία υπερύθρου, φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους) μεθόδους. Τα δεδομένα σχολιάστηκαν βάση δομικών χαρακτηριστικών και κριτηρίων σταθερότητας.

ABSTRACT

The subject of this thesis lies in the general field of coordination polymers and supramolecular chemistry. Specifically, is the synthesis and characterization of complex compounds, with flexible organic ligands. Three aminophosphonic ligands have been synthesized, namely $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$ (octamethylene-1,8-diamine-N,N,N',N'-tetrakis(methylene-phosphonic acid), $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}-1,4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ (1,4-di(methylamino)benzene-N,N,N',N'-tetrakis(methylenephosphonic acid), $4-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ (4- pyridyl-methylamino-N,N- dimethylenephosphonic acid) and one amino carboxylic ligand (LH_4), $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$: (octamethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid). Unfortunately all the attempts to crystallize complexes with the aminophosponate ligands met with failure both under normal and solvothermal conditions. The utilization of the aminocarboxylate ligand under solvothermal conditions, lead to dimmers which interact with each other with H-bonds.

The three new complexes which were synthesised, are fully characterised with crystallographic methods (single X-ray crystallography and X-ray powder patterns).

The synthetic method that produced the new complexes can be summarized in the following reaction:



where: $\text{LH}_4 = [(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ and $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$

All three complexes are binuclear resembling a dumbbell and form 3D supramolecular architectures via hydrogen bonds, with the overall crystal structure being layered. The organic molecule acts as a bridging hexadentate – tetrachelating ligand, connecting two metal centers. The bridging results from the two iminodiacetate groups being coordinated in a bis-chelating fashion and are found at the end of the delocalized carbon chain. The overall architecture is stabilized by an extended and complex array of hydrogen bonds as noted above.

The compounds were characterised with compound microanalyses C, H, and N, physicochemical (TG, and magnetic) and spectroscopic (IR, UV/Vis) methods. The data are commented in terms of structural characteristics and stability criteria.

Ι ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Χημεία είναι η επιστήμη των αλληλεπιδράσεων, των μετατροπών και των μοντέλων. Η Χημεία αποτελεί μία από τις κλασικές επιστήμες η οποία ασχολείται με την ύλη και τους μετασχηματισμούς της. Τα τελευταία χρόνια έχει ταξινομηθεί σε δύο μεγάλους κλάδους, τη Μοριακή και την Υπερμοριακή Χημεία. Η Μοριακή Χημεία, δηλαδή η χημεία των μοριακών δεσμών, βασίζεται στους ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ η Υπερμοριακή Χημεία βασίζεται κυρίως στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις, van der Waals κ.α.). Σύμφωνα με τον ορισμό του βραβευθέντος με το βραβείο Nobel Χημείας το 1987 καθηγητή J.M. Lehn, ως Υπερμοριακή Χημεία χαρακτηρίζεται η Χημεία πέραν του μορίου [1].

Ο P. Ehrlich ήταν ο πρώτος που πρότεινε πως τα μόρια δεν δρουν αν δεν αλληλεπιδράσουν και αν δεν δεσμεύσει το ένα το άλλο “*Corpora non agunt nisi fixata*” [2]. Η δέσμευση όμως πρέπει να γίνεται εκλεκτικά, μια ιδέα η οποία διατυπώθηκε από τον E. Fischer το 1894. Ο Fischer παρουσίασε την εκλεκτική δέσμευση των μορίων παρομοιάζοντάς τη με τη σχέση «κλειδιού-κλειδαριάς», δίνοντας έτσι πιο σαφή εικόνα σε αυτή τη λειτουργία και βοηθώντας να γίνει αντιληπτός ο ρόλος της στερεοχημείας των μορίων [3]. Με αυτή τη θεώρηση, δόθηκε μια άλλη διάσταση στον τρόπο αλληλεπίδρασης των μορίων κατά την οποία συνυπολογίζεται και η γεωμετρία του μορίου αναλόγως με το περιβάλλον που δρα, θέτοντας έτσι τις βάσεις για την έννοια της μοριακής αναγνώρισης. Η τελική διαμόρφωση και ο τρόπος σύνδεσης είναι απόρροια των αλληλεπιδράσεων και της συγγένειας ανάμεσα στα μόρια, μια αντίληψη που οδηγεί στον όρο ένταξη (coordination), ο οποίος διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον A. Werner [4].

Ο τρόπος οργάνωσης των μορίων έχει μελετηθεί και αποσαφηνιστεί εδώ και πολλά χρόνια. Ο όρος “*Übermoleküle*” (υπερμόριο) επινοήθηκε περίπου στα μέσα της δεκαετίας του 1930, οπότε έγινε δυνατή η περιγραφή ανώτερων μοριακών συγκροτημάτων, ως αποτέλεσμα αυτοοργάνωσης κορεσμένων συστημάτων, ενώ η έννοια της υπερμοριακής χημείας εισήχθη το 1978 [5].

Το πεδίο της Υπερμοριακής Χημείας άρχισε να αναπτύσσεται με τις συμπλοκοποιήσεις μεταλλοκατιόντων από μακροδακτυλίους, ενώ στη συνέχεια μελετήθηκαν σταδιακά τα χημικά, φυσικά, και βιολογικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των χημικών δομών, οι οποίες αυτοσυγκροτούνται και αυτοοργανώνονται με τη βοήθεια διαμοριακών, μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Οι αρχές του κλάδου επεκτείνονται σε πολλούς τομείς της επιστήμης όπως είναι

η οργανική χημεία (σύνθεση, ταυτοποίηση), η ανόργανη χημεία (μεταλλοϋπερμοριακή χημεία), η κατάλυση, η χημεία των πολυμερών (τρισδιάστατα πολυμερή για αποθήκευση και διαχωρισμούς αερίων), η χημεία περιβάλλοντος (απομάκρυνση ρυπογόνων ουσιών), η φυσικοχημεία (θεωρητικές μελέτες των αλληλεπιδράσεων), η βιοχημεία, η φαρμακευτική (αλληλεπιδράσεις δραστικών ουσιών των φαρμάκων) και η επιστήμη των υλικών (μαγνητικά και οπτικά υλικά). Όλες αυτές οι εφαρμογές καθιστούν την Υπερμοριακή Χημεία Υπερμοριακή Επιστήμη.

1.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Η κρυσταλλική μηχανική (crystal engineering) είναι ο κλάδος της υπερμοριακής χημείας που αναφέρεται στη στρατηγική σχεδιασμού ενός κρυσταλλικού υλικού με επιθυμητές ιδιότητες και βασίζεται στην κατανόηση και έλεγχο των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των μορίων σε κρυσταλλική κατάσταση. Ειδικότερα ο G. Desiraju στο βιβλίο του περιγράφει τον όρο κρυσταλλική μηχανική ως: «*Η κατανόηση της δράσης των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διευθέτηση των μορίων στο κρυσταλλικό υλικό και η αξιοποίηση της παραγόμενης γνώσης στο σχεδιασμό νέων υλικών με επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες*»[7].

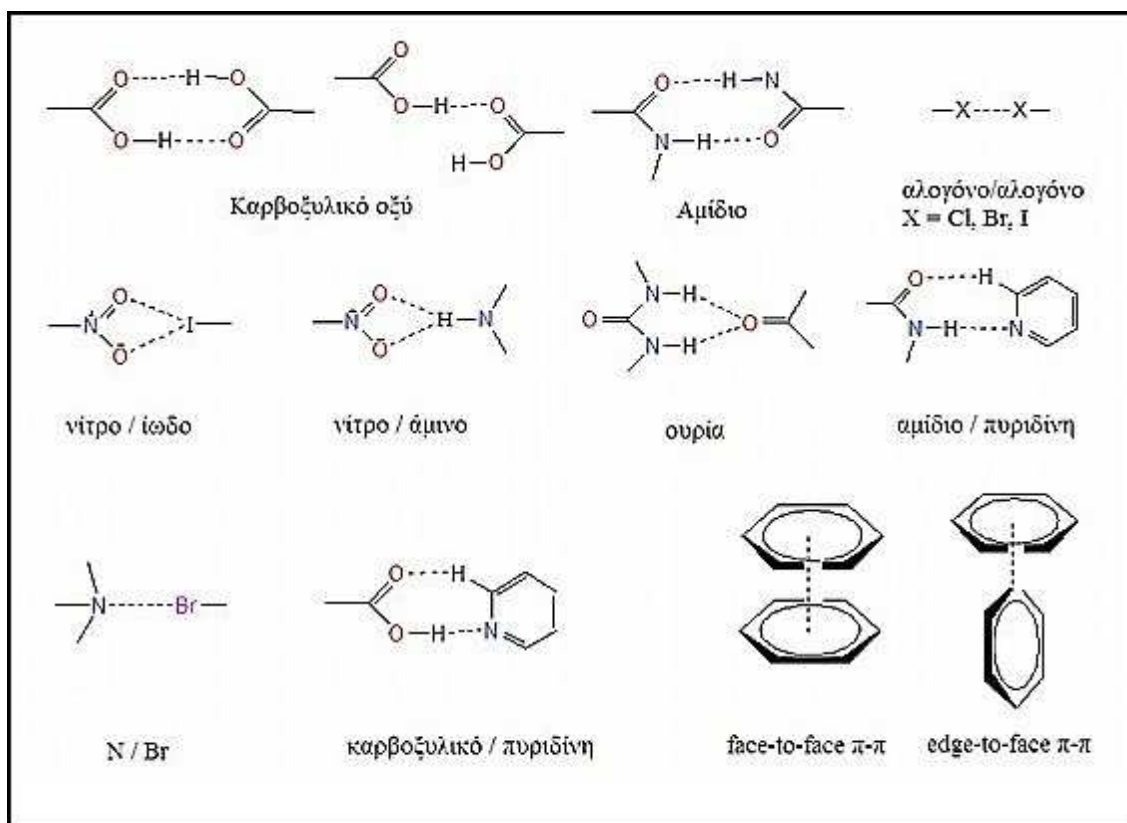
Οι ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι καθοριστικής σημασίας για τη συγκρότηση, τη δομική σταθερότητα και τη λειτουργία των υπερμοριακών δομών. Οι περισσότερες εξ' αυτών είναι ηλεκτροστατικής φύσης και μπορούν να αξιοποιηθούν στο πεδίο της κρυσταλλικής μηχανικής βάσει της ισχύος και της κατευθυντικότητάς τους. Στην κατηγορία αυτή, εντάσσονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος και ιόντος-διπόλου, οι δυνάμεις van der Waals, οι αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και ανιόντος-π αρωματικών δακτυλίων, οι υδροφοβικοί παράγοντες και βεβαίως οι δεσμοί υδρογόνου και οι π-π αλληλεπιδράσεις αρωματικών δακτυλίων. Η ισχύς των παραπάνω αλληλεπιδράσεων είναι αρκετά μικρότερη από αυτή ενός ομοιοπολικού δεσμού (ως γνωστόν C–C ~ 80 kcal mol⁻¹ και C≡C ~ 200 kcal mol⁻¹) και εκτείνεται από ~ 1 kcal mol⁻¹ για τις δυνάμεις van der Waals έως και 40 kcal mol⁻¹ για τους πολύ ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, όπως F–H···F, ή και περισσότερο για τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος [8].

Πίνακας 1: Τα σπουδαιότερα είδη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και οι ενέργειες τους.

Είδος αλληλεπίδρασης	Ενέργεια (kcal mol ⁻¹)
Ασθενείς δεσμοί υδρογόνου	1–4
Ισχυροί δεσμοί υδρογόνου	5–15
Πολύ ισχυροί δεσμοί υδρογόνου	15–40
π-π	2–10
ιόν–ιόν	25–80
ιόν–δίπολο	10–50
δίπολο–δίπολο	1–10
van der Waals	< 2
κατιόν–π	1–20
Ανιόν–π	5–10
δεσμοί ένταξης	20–45

Κατά το σχεδιασμό ενός μοριακού στερεού, προσπαθούμε να επισημάνουμε σταθερές και επαναλαμβανόμενες μοριακές αλληλεπιδράσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή του κρυσταλλικού υλικού. Τα σταθερά αυτά μοτίβα διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ονομάζονται στην κρυσταλλική μηχανική υπερμοριακές συνθόνες (supramolecular synthons) και τα μόρια, ή τμήματα μορίων, που συμμετέχουν στις συνθόνες ονομάζονται τεκτόνες (tectons). Ο όρος tecton (συνώνυμο του builder: αυτός που οικοδομεί) προτάθηκε από τον J.D. West το 1991 [6] και ο όρος supramolecular synthons από τον G. Desiraju το 1995 [7] (παραφράζοντας τον ορισμό του E.J. Corey για τις μοριακές συνθόνες). Οι συνθόνες καθοδηγούν τον ορθολογικό σχεδιασμό της υπερμοριακής αρχιτεκτονικής και ως εκ τούτου, μπορούν να αξιοποιηθούν κατά το σχεδιασμό (crystal engineering) ή την πρόβλεψη (crystal structure prediction) μιας κρυσταλλικής δομής. Υπό άλλη οπτική, η τεκτόνη περιέχει θέσεις αναγνώρισης (recognition sites) και έναν ειδικό αλγόριθμο συναρμολόγησης (assembling algorithm) ο οποίος όταν αναγνωρίσει γειτονικά μόρια με συμπληρωματικές θέσεις (complementarity sites) ενεργοποιείται και τα καθοδηγεί να διευθετηθούν γύρω του, μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, με σταθερό και επαναλαμβανόμενο τρόπο, παρά τα ανταγωνιστικά φαινόμενα άλλων ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων. Ένα μικρό μόριο μπορεί να λειτουργεί είτε από μόνο του ως τεκτόνη (π.χ. το νερό, λόγω της σταθερής τετραεδρικής διευθέτησης των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει), είτε συνεργατικά αφού προσκολληθεί σε κάποιο μόριο με κατάλληλη γεωμετρία και επιλεγμένες λειτουργικές ομάδες οι οποίες μπορούν να

συμμετέχουν αξιόπιστα στο σχηματισμό συνθονίων, π.χ. δεσμοί υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις κτλ.



Σημια 1 : Μερικές γνωστές υπερμοριακές συνθόνες.

1.3 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Τα μέταλλα, και ιδιαίτερα τα μέταλλα μετάπτωσης, μπορούν να συνεισφέρουν με δύο, συχνά συμπληρωματικούς τρόπους στην υπερμοριακή χημεία: α) ως πηγή ιδιοτήτων της υπερμοριακής δομής και β) ως δομικά συστατικά. Η ερευνητική αυτή περιοχή συνήθως ονομάζεται μεταλλοϋπερμοριακή χημεία (metallo-supramolecular chemistry). Πιο αναλυτικά:

α) Τα μέταλλα μπορούν να αξιοποιηθούν λόγω των ιδιοτήτων που μπορούν να προσδώσουν στην υπερμοριακή δομή: π.χ. ως χρωμοφόρα ή ως οξειδοαναγωγικά κέντρα για φωτογεία ή μαγνητικές ιδιότητες, ως κέντρα καταλυτικών αντιδράσεων, ως κέντρα πρόσδεσης φιλοξενούμενων μορίων/ιόντων κλπ.

β) Τα μέταλλα μπορούν να χρησιμεύσουν ως δομικά συστατικά. Ενώ τα μοριακά (οργανικά) και βιολογικά υπερμοριακά συστήματα οργανώνονται και σταθεροποιούνται μέσω ασθενών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (κυρίως δεσμών υδρογόνου με ενέργειες που κυμαίνονται

από 1-5 kcal/mol), οι δεσμοί ένταξης που σχηματίζουν τα μέταλλα με τους υποκαταστάτες (coordination bonds) είναι πολύ ισχυρότεροι (συνήθως 40-50 kcal/mol). Οι δεσμοί αυτοί έχουν συνήθως υψηλή κατευθυντικότητα και έτσι βοηθούν να διαμορφωθούν καλοσχηματισμένες και σταθερές γεωμετρίες.

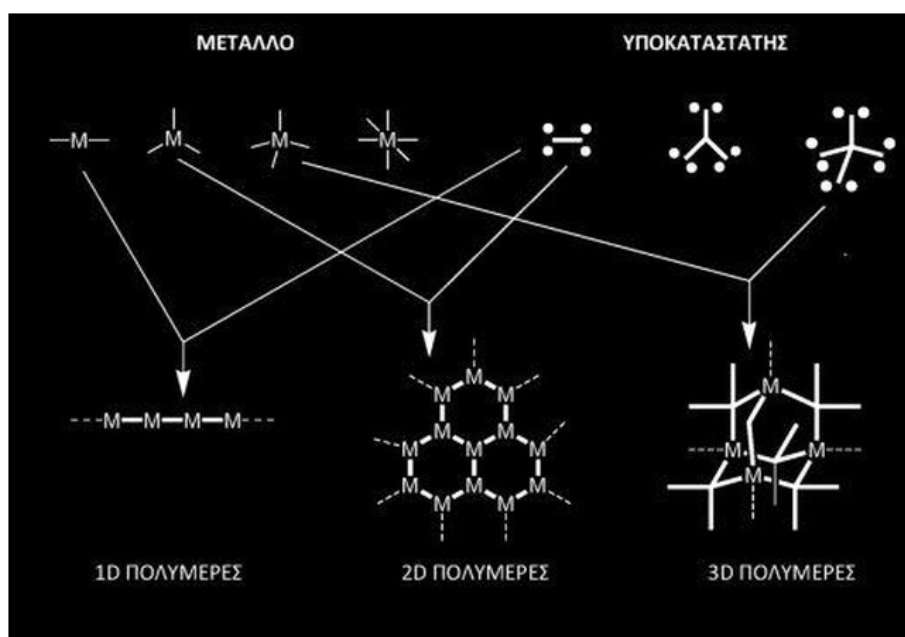
Παράλληλα, αρκετά μέταλλα έχουν σαφείς προτιμήσεις για συγκεκριμένους δότες και γεωμετρίες ένταξης. Παραδείγματος χάριν, είναι γνωστό ότι ο Cu(I) προτιμά την τετραεδρική γεωμετρία, ενώ ο Cu(II) την οκταεδρική ή την ένταξη με πέντε άτομα-δότες και το Pd(II) προτιμά σχεδόν αποκλειστικά την τετραγωνική επίπεδη γεωμετρία. Συνεπώς, με κατάλληλη επιλογή οργανικών υποκαταστατών, οι προτιμήσεις αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν για να κατευθύνουν την αυτοοργάνωση δομών με μεγάλη ποικιλία μεγέθους και εφαρμογών όπως π.χ. τα κατενάγια, τα ροταξάνια, οι μοριακοί κόμβοι, οι μοριακοί δακτύλιοι τύπου Borrome κλπ, οι σύμπλοκες ενώσεις, τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα, τα πολυμερή ένταξης και τα πορώδη οργανομεταλλικά πλέγματα (MOFs) [9],[10].

2. ΟΡΓΑΝΟΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση μιας νέας κατηγορίας πορωδών υλικών έχει δημιουργήσει ένα νέο και πολύ ενεργό ερευνητικό πεδίο. Η κατηγορία των υλικών αυτών είναι ευρύτερα γνωστή ως οργανομεταλλικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks) αλλά και με την ονομασία πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers) [11].

Τα πολυμερή ένταξης δημιουργούνται από την αντίδραση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών κατιόντων. Έτσι, δημιουργούνται δομές που περιέχουν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα τμήματα συνδεδεμένα μέσω δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη. Επομένως, πολυμερή ένταξης ονομάζονται τα υλικά που περιέχουν μέταλλο και υποκαταστάτη και εκτείνονται προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις (1D, 2D, 3D αντίστοιχα), με τον υποκαταστάτη να είναι ένα πολυδοντικό οργανικό μόριο και τα άτομα του μετάλλου να γεφυρώνονται αποκλειστικά μέσω του οργανικού υποκαταστάτη τουλάχιστον σε μία από τις τρεις διαστάσεις [12].



Σχήμα 2: Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Διάφοροι συνδυασμοί μεταλλοϊόντος - υποκαταστάτη που οδηγούν στο σχηματισμό 1D, 2D και 3D πολυμερών.

Γενικά ένα υλικό για να ονομαστεί οργανομεταλλικό πλέγμα θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

α) ισχυρούς δεσμούς που θα του προσδίδουν σταθερότητα (robustness)

β) γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (linking units)

γ) υψηλή κρυσταλλικότητα, ώστε να είναι δυνατός ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός τους με ανάλυση Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων Χ [13].

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ήδη από το 1965, ο Tomic et al [14], παρουσίασαν υλικά τα οποία σήμερα χαρακτηρίζονται ως MOFs. Δικαρβοξυλικά και τετρακαρβοξυλικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν για να σχηματιστούν σκελετικές δομές με ψευδάργυρο, νικέλιο, σίδηρο, αργίλιο, φθόριο και ουράνιο. Η μελέτη των υλικών αποκάλυψε ότι πρόκειται για στερεά με μεγάλη θερμική σταθερότητα και με υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο. Επίσης, την ίδια περίοδο οι Biondi et al [15], παρουσίασαν το στερεό Cu(II)tricyanomethanide, το οποίο ήταν και κρυσταλλικό και πολυμερές.

Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων μεταλλοργανικών υλικών αναθερμάνθηκε στις αρχές του 1990 ως εξέλιξη των τρισδιάστατων στερεών «Prussian Blue», τα οποία περιλαμβάνουν κυανίδια ως υποκαταστάτες. Πολλές ερευνητικές ομάδες αναγνώρισαν ότι αν χρησιμοποιηθούν οργανικοί υποκαταστάτες μεγαλύτερου μήκους, βασισμένοι σε νιτρίλια, αμίνες και καρβοξύλια, θα επιτευχθεί η δημιουργία τρισδιάστατου πλέγματος με μεγαλύτερες κοιλότητες. Με βάση την προσέγγιση αυτή, δημιουργήθηκε πληθώρα στερεών, ανοίγοντας σταδιακά το δρόμο για την εδραίωση της κατηγορίας των μεταλλοργανικών υλικών [16].

Καθοριστικό σημείο στην ανάπτυξη των μεταλλοργανικών στερεών και στη μετέπειτα καθιέρωση του πεδίου αποτέλεσε η δημοσίευση από την ομάδα του Yaghi της δομής του MOF-5 στα τέλη του 1999 και κατόπιν η παρουσίαση των δομικών υλικών του τύπου του [15].

Τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότεροι ερευνητές στρέφουν το ενδιαφέρον τους στη μελέτη και την ανακάλυψη MOFs με νέες, ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Σύμφωνα με στοιχεία που προκύπτουν από την Τράπεζα Κρυσταλλογραφικών Δεδομένων του Cambridge, τα τελευταία 30 χρόνια, οι κρυσταλλικές δομές των MOFs αυξήθηκαν ραγδαία. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι κατά το έτος 2002 δημοσιεύτηκαν περίπου 1500 νέες οργανομεταλλικές κρυσταλλικές δομές [18].

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

Ο σχηματισμός των MOFs ακολουθεί συγκεκριμένο συνθετικό πρωτόκολλο και

περιλαμβάνει συνήθως την ανάμιξη των αρχικών αντιδραστηρίων (άλας του μετάλλου και τον οργανικό υποκαταστάτη) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια την αντίδραση υπό διαλυτοθερμικές (solvohtermal) συνθήκες. Αρχικά, τα πρωτογενή είδη (μεταλλικά ιόντα και μόρια υποκαταστάτη) αυτοοργανώνονται στο διάλυμα (in-situ) δημιουργώντας δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBUs, Secondary Building Units), οι οποίες στη συνέχεια συμπολυμερίζονται δημιουργώντας κρυσταλλικά MOFs [13].

Οι αντιδράσεις σε "solvohtermal" συνθήκες διεξάγονται σε φιαλίδια σφραγισμένα με επένδυση τεφλόν σε θερμοκρασίες 100-220 °C υπό πίεση 10-30 atm. Το μειωμένο ιξώδες των διαλυτών υπό αυτές τις συνθήκες ενισχύει τις διαδικασίες διάχυσης έτσι ώστε να ευνοείται η κρυσταλλική ανάπτυξη. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, οι κρύσταλλοι σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σε υψηλή θερμοκρασία και όχι κατά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου. Μικρές αλλαγές σε μία ή περισσότερες από τις μεταβλητές της αντίδρασης όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, η στοιχειομετρία και η διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να έχει σοβαρή επίδραση στην πορεία της και φυσικά στο αποτέλεσμά της.

Πιο αναλυτικά, η σύνθεση των MOFs μπορεί να χαρακτηριστεί σχετικά απλή, χρησιμοποιώντας διαλυτά άλατα ως πηγή μετάλλου, π.χ. νιτρικά, χλωριούχα ή οξικά. Τα οργανικά συστατικά, τα οποία είναι ως επί το πλείστον μονο-, δι-, τρι- και τετρακαρβοξυλικά οξέα, περιέχονται σε ένα πολικό οργανικό διαλύτη, τυπικά μία αμίνη (τριαιθυλαμίνη), αμίδιο (διαιθυλφορμαμίδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο) ή νερό. Μετά από συνδυασμό αυτών των ανόργανων και οργανικών συστατικών υπό ανάδευση, τα οργανομεταλλικά κρυσταλλικά στερεά σχηματίζονται σε θερμοκρασίες που ξεκινούν από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι και τους 220 °C, μέσα σε λίγες ώρες [36].

Τα MOFs έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα προκειμένου να μειωθεί το πλήθος των πιθανών δομών που δύναται να προκύψουν από τους διαφορετικούς συνδυασμούς μεταλλικών ιόντων και οργανικών υποκαταστατών. Με ανάλογο τρόπο, και στους ζεόλιθους γίνονται αντικαταστάσεις ομάδων από άλλες, με αποτέλεσμα να διατηρείται η ίδια τοπολογία στο στερεό που προκύπτει μετά την αντικατάσταση. Αντικατάσταση μπορεί επίσης να συμβεί και στον οργανικό υποκαταστάτη. Το αρχικό οργανικό πολυδοντικό μόριο αντικαθίστανται από άλλο οργανικό μόριο μεγαλύτερου μήκους με τις ίδιες ή και περισσότερες χαρακτηριστικές ομάδες ή από κάποιον άλλο τύπο υποκαταστάτη που θεωρείται δομικό ανάλογο του αρχικού. Εάν ο τρόπος σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών παραμείνει αμετάβλητος, τότε δημιουργούνται σειρές ισοδομικών στερεών, που ονομάζονται «isoreticular solids» και διαφοροποιούνται στον κορμό του οργανικού τμήματος (reticular synthesis) [13].

2.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

Τα πολυμερή ένταξης έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν πόρους μεγέθους μεγαλύτερου από 10 Å, μεταβάλλοντας το μέγεθος είτε των ανόργανων είτε των οργανικών δομικών μονάδων του σκελετού. Η δυνατότητα αυτή αποδεικνύεται από τη σύνθεση μιας ολόκληρης ομάδας Isorecticular μεταλλοργανικών υλικών, γνωστά και ως IRMOF-n (n=1,...20). Τα υλικά αυτά έχουν δείξει ότι μπορούν να διατηρήσουν την ίδια τρισδιάστατη μορφολογία ενώ μεταβάλλεται το μέγεθος των οργανικών δομικών μονάδων.

Από την ανάλυση της δομής των MOFs με τη μέθοδο περίθλασης Ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου, διαπιστώνεται ότι όσα είναι δισδιάστατα ή τρισδιάστατα διαθέτουν πόρους ομοιόμορφου μεγέθους και κατανομής σε όλη την έκταση του στερεού. Ακόμη, από το δομικό χαρακτηρισμό τους γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχουν συμπαγή τοιχώματα, γεγονός που τα κατατάσσει σε υλικά με τη χαμηλότερη πυκνότητα ανάμεσα στο σύνολο των πορωδών κρυσταλλικών υλικών μέχρι σήμερα [29].

Μετρήσεις για την ύπαρξη μόνιμου πορώδους, κατόπιν εκκένωσης των πόρων που συνήθως είναι κατειλημμένοι από μόρια διαλύτη, φανερώνει τη μεγάλη ειδική επιφάνεια που έχουν τα MOFs. Από τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς συμπεραίνεται ότι σε μερικές περιπτώσεις έχουν υψηλή θερμική αντοχή έως 500 °C αλλά δεν προσεγγίζουν τη σταθερότητα των ζεολιθών.

Σημαντικό κεφάλαιο στα MOFs αποτελούν οι μαγνητικές τους ιδιότητες. Η μαγνητική συμπεριφορά μπορεί να προέρχεται τόσο από το μεταλλικό κατιόν και γενικότερα από την ανόργανη δευτερογενή μονάδα όσο και από τον τύπο του οργανικού υποκαταστάτη. Γενικά, εξαρτάται κυρίως από το είδος του μετάλλου, συνηθέστερα από τα παραμαγνητικά μέταλλα της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης. Επίσης, η επιλογή οργανικού υποκαταστάτη με φαινολικούς δακτυλίους συμβάλλει στην εμφάνιση μαγνητικών ιδιοτήτων, λόγω των πηλεκτρονίων που μεταφέρουν τη μαγνητική πληροφορία μεταξύ των ανόργανων δομικών μονάδων και δημιουργούν με αυτό τον τρόπο αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας. Αντιθέτως, η χρήση μεγάλου μήκους οργανικού υποκαταστάτη εξασθενεί τη μαγνητική συμπεριφορά [31].

Τέλος, τα MOFs εμφανίζουν ιδιότητες φωταύγειας. Ο συνδυασμός οργανικού μορίου και μετάλλων μετάπτωσης ή λανθανιδίων στα πολυμερή ένταξης οδηγεί στην απόκτηση νέων τύπων υλικών που εμφανίζουν φωταύγεια. Η παρατήρηση φαινομένων φωταύγειας ενισχύεται συχνά από το σταθεροποιημένο πορώδες, όπου μπορεί να προσροφηθούν μόρια κοντά στα κέντρα που προκαλούν φωταύγεια. Τα προσροφημένα μόρια μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες εκπομπής στα MOFs επιφέροντας μετατόπιση στα μήκη κύματος ή μεταβολή στην ένταση ή ακόμη και νέες

εκπομπές. Επίσης, η σταθερότητα του πλέγματος στα πολυμερή ένταξης «κλειδώνει» τους οργανικούς υποκαταστάτες σε μορφές που δεν παρατηρούνται στα αντίστοιχα σύμπλοκα σε διάλυμα, αυξάνοντας το χρόνο ζωής φθορισμού αλλά και τις κβαντικές επιδόσεις [32].

Οι σημαντικότερες εφαρμογές των MOFs είναι:

α) Κατάλυση

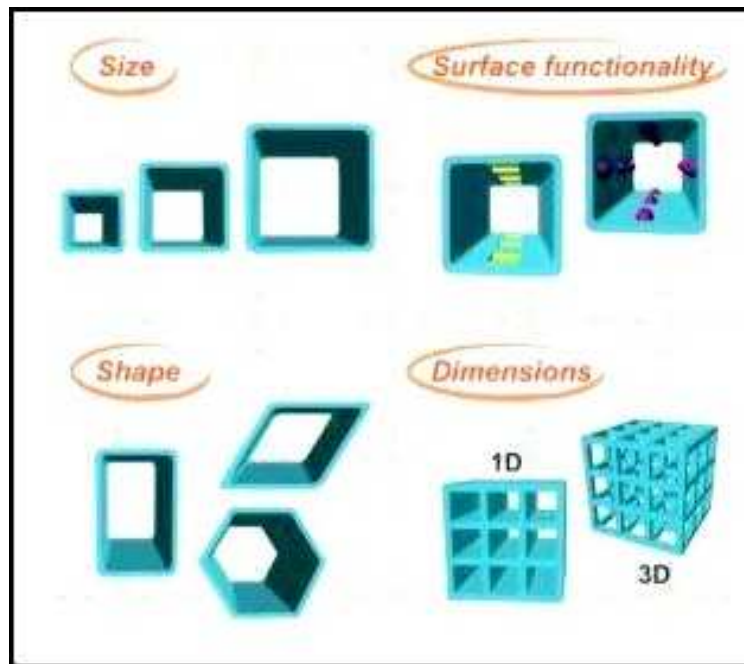
Η χρήση των MOFs σε καταλυτικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα λόγω πέντε ιδιαιτεροτήτων που απαντώνται σε αυτά. Οι ιδιαιτερότητες αυτές είναι, η εναντιομέρεια που εμφανίζουν ορισμένα μεταλλοργανικά υλικά που έχουν παρασκευαστεί με χρήση χειρόμορφων οργανικών υποκαταστατών, τα μεταλλικά κέντρα και το οργανικό τμήμα που διαθέτουν, τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα που δημιουργούνται μετά την απομάκρυνση μορίων διαλύτη που είναι συμπλοκοποιημένα πάνω τους, η δυνατότητα διασποράς νανοσωματιδίων μετάλλου ή οξειδίων του μετάλλου στο πορώδες και η ύπαρξη μεταλλικών συμπλόκων μέσα στο σκελετό του πολυμερούς ένταξης [30].

β) Χρήση ως Νανο-αντιδραστήρες

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή των MOFs είναι η χρήση τους ως νανο-αντιδραστήρες για την παραγωγή πολυμερών και νανοσωματιδίων. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των πολυμερών ένταξης όπως το ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, το σχήμα τους, οι διαστάσεις και το είδος των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται εκτεθειμένες στους πόρους τα καθιστούν ελκυστικά για ένα τέτοιο πεδίο και χρήσιμα στη δημιουργία μοναδικών νανοκοιλοτήτων αντίδρασης. Παρέχεται λοιπόν η δυνατότητα πολυεπίπεδου ελέγχου στον πολυμερισμό και δημιουργία νανοδομών και νανουβριδίων, που ευνοούν την παραγωγή νέων υλικών [33].

γ) Προσρόφηση αερίων

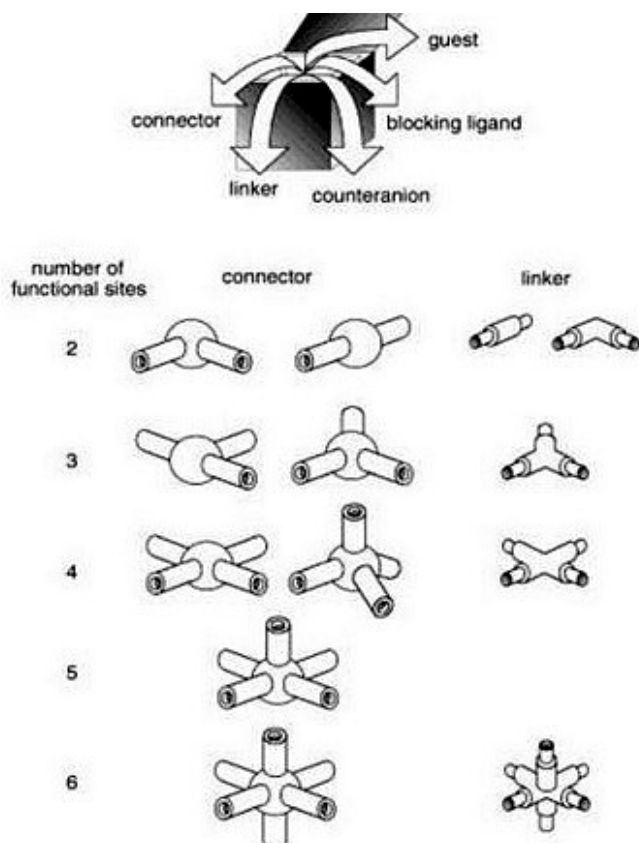
Οι σημαντικές δομικές ιδιότητες των πορωδών προσελκύουν τεράστιο ενδιαφέρον για τη μελέτη προσρόφησης αερίων με στόχο την πιθανή εφαρμογή τους σε τεχνολογικά πεδία όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων. Συγκεκριμένα, τα MOFs μπορούν να βρουν εφαρμογή στην προσρόφηση υδρογόνου, μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα [34].



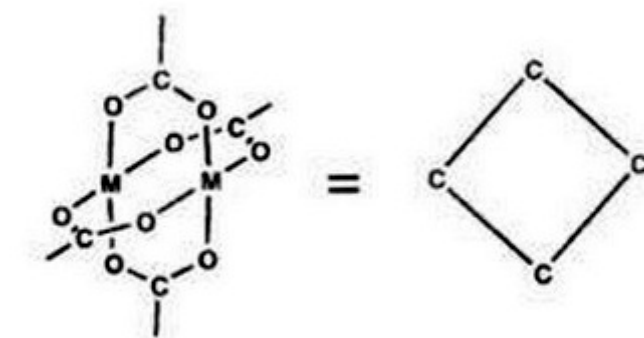
Σχήμα 3: Η δυνατότητα ελέγχου των γεωμετρικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών στα MOFs.

2.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

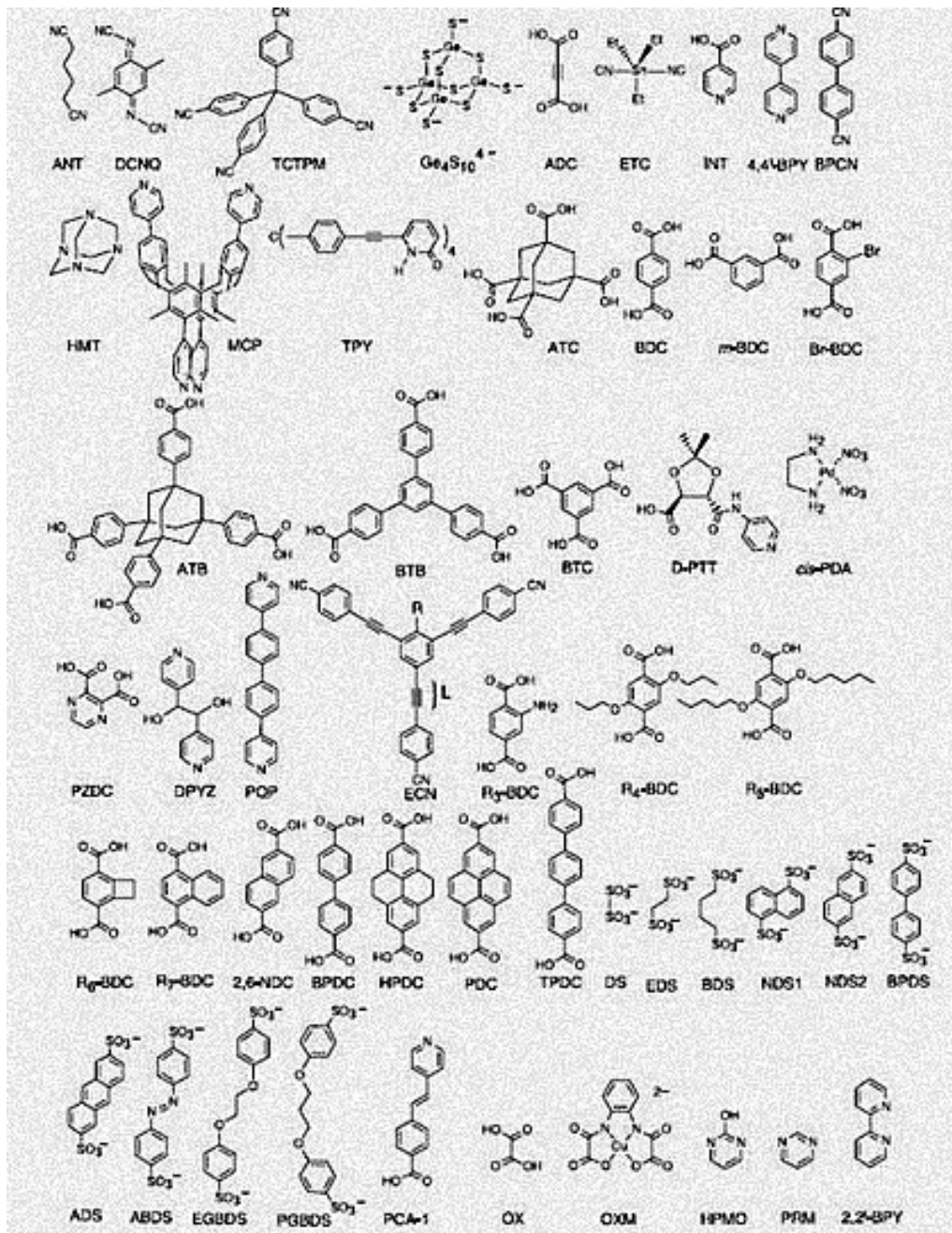
Τα MOFs αποτελούνται κυρίως από δύο βασικές δομικές μονάδες. Η πρώτη είναι η πρωτοταγής δομική μονάδα (PBU, primary building unit), η οποία αποτελεί το συνδετικό μέσο μεταξύ των διαδοχικών δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBU, Secondary Building Unit). Επίσης, υπάρχουν και άλλα συμπληρωματικά στοιχεία, τα οποία μπορεί να είναι μη δεσμευόμενα μόρια, τα οποία δρουν σαν εκμαγείο ή ακόμα κάποια ανιόντα ή και βοηθητικοί οργανικοί υποκαταστάτες. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό, τόσο της πρωτοταγούς όσο και της δευτεροταγούς δομικής μονάδας είναι ο αριθμός και ο προσανατολισμός των σημείων για την ένωσή τους, δηλαδή ο αριθμός και η γεωμετρία ένταξής τους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η πρωτοταγής δομική μονάδα αποτελεί το οργανικό μέρος του υλικού ενώ οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης.



Σχήμα 4: Τα βασικά μέρη που απαρτίζουν τα πολυμερή ένταξης



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση μιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας SBU.

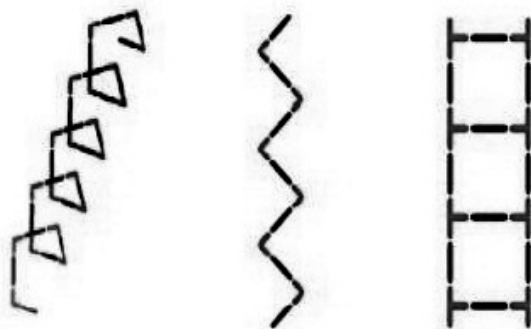


Σχήμα 6: Διάφοροι υποκαταστάτες που έχουν χρησιμοποιηθεί στον σχηματισμό πολυμερών ένταξης.

Ο συνδυασμός των διάφορων πρωτοταγών και δευτεροταγών δομικών μονάδων σε συνδυασμό με τις πειραματικές συνθήκες που θα επιλεγούν, μπορούν να οδηγήσουν σε ένα πολύ μεγάλο αριθμό διαφορετικών δομών [11].

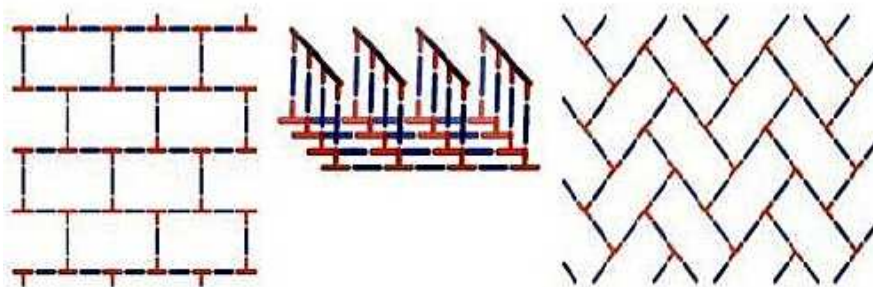
Τα πολυμερή ένταξης είναι δυνατόν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες λαμβάνοντας υπόψη τη διάστασή τους, το φορτίο της δομικής μονάδας που παράγει το πολυμερές, την πιθανότητα αλληλοδιείσδυσης αλλά και το δομικό τους τύπο. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τη διάταξή τους στο χώρο, τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Τα πολυμερή ένταξης μίας διάστασης (1D)



Σχήμα 7: Τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων.

- Τα πολυμερή ένταξης δύο διαστάσεων (2D)

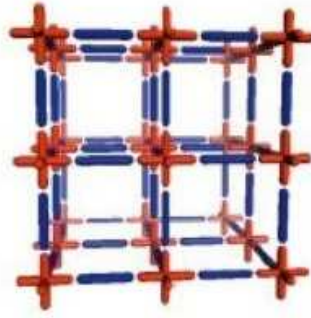


Σχήμα 8: Τύποι δισδιάστατων πλεγμάτων.

Τα πολυμερή ένταξης δύο διαστάσεων σχηματίζουν δισδιάστατο πλέγμα (όπως το φύλλο γραφίτη), όπου τα φύλλα μπορεί να είναι διατεταγμένα (όπως στα διαδοχικά φύλλα στο γραφίτη) ή προσωρινά υποστυλωμένα (αντιστρεπτά, με μόρια διαλύτη, ιόντα ή με οργανικούς υποκαταστάτες).

- Τα πολυμερή ένταξης τριών διαστάσεων (3D)

Ο σχηματισμός μιας τρισδιάστατης δομής μπορεί να προκύψει από την ομοιοπολική σύνδεση οργανικών υποκαταστατών κατάλληλου αριθμού ένταξης μεταξύ δισδιάστατων πλεγμάτων. Οι τρισδιάστατες δομές μπορούν να έχουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών τοπολογιών, όπως για παράδειγμα κυβική ή και άλλες πιο πολύπλοκες τοπολογίες [19],[11].

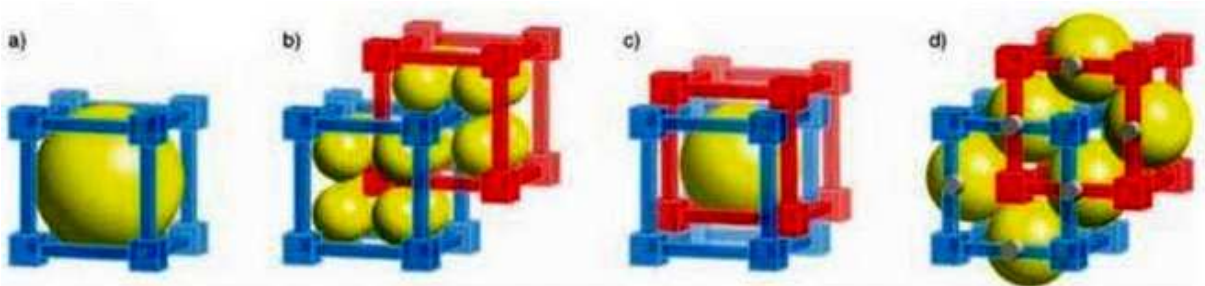


Σχήμα 9: Το κλασικό τρισδιάστατο κυβικό πλέγμα.

Ένα άλλο δομικό χαρακτηριστικό, που συναντάται στην περίπτωση τρισδιάστατων δομών είναι η αλληλοδιείσδυση (catenation) πλεγμάτων ίδιας τοπολογίας προς σχηματισμό μίας πιο σύνθετης δομής, κατά την οποία το ένα πλέγμα καταλαμβάνει τον ελεύθερο όγκο στο πορώδες του άλλου και αντίστροφα [20]. Ως εκ τούτου, τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με το αν διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο κατά το σχηματισμό τους.

Υπάρχουν λοιπόν, α) τα πολυμερή ένταξης που διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο (αλληλοσδιεισδύοντα πολυμερή) και β) τα πολυμερή που δεν διεισδύουν (μη αλληλοσδιεισδύοντα πολυμερή).

Η αλληλοσδιείσδυση μπορεί να έχει δύο μορφές. Στην πρώτη, (interpenetration) τα μέρη των δύο πλεγμάτων απέχουν μεταξύ τους τη μέγιστη δυνατή απόσταση, ενώ στη δεύτερη (interweaving) τα δύο πλέγματα είναι ελάχιστα απομακρυσμένα μεταξύ τους έτσι ώστε τα μέρη που τα αποτελούν να έχουν το μέγιστο αριθμό συνδέσεων μεταξύ τους. Το φαινόμενο της αλληλοσδιείσδυσης είναι ευρέως διαδεδομένο και οδηγεί στην πλήρωση κενού χώρου [20],[21].

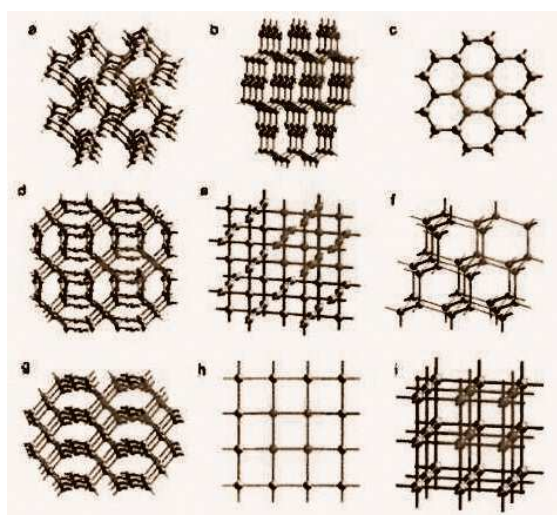


Σχήμα10: Σχηματική αναπαράσταση δομών που προκύπτουν από αλληλοσδιείσδυση πλεγμάτων α) δομή μιας επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας β) δομή με τις μέγιστες αποστάσεις των δύο πλεγμάτων γ) δομή με τις ελάχιστες αποστάσεις μεταξύ των δύο πλεγμάτων και δ) εναλλακτική αλληλοσδιεισδύομενη δομή που προκύπτει με μείωση των ελάχιστων συνδέσεων μόνο σε ένα τμήμα των πρωτοταγών δομικών μονάδων.

Επίσης, σύμφωνα με το φορτίο τους τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις ακόμα μεγάλες κατηγορίες. Υπάρχουν τα ουδέτερα, τα κατιονικά και τα ανιονικά πολυμερή ένταξης.

1. Τα ουδέτερα πολυμερή σχηματίζονται όταν ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης είναι δυνατόν να αποπρωτονιωθεί ή όταν το ανόργανο ανιόν έχει μεγάλη τάση να εντάσσεται με το μεταλλοϊόν ή με συνδυασμό των παραπάνω .
2. Τα κατιονικά πολυμερή ένταξης αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πολυμερών, επειδή ο σχηματισμός τους είναι σχετικά πιο εύκολος. Συντίθενται, συνήθως, με αντιδράσεις ανάμεσα σε ουδέτερους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και σε άλατα μετάλλων μετάπτωσης με ανιόντα που είτε δεν εντάσσονται είτε δεν έχουν μεγάλη τάση να εντάσσονται.
3. Τα ανιονικά πολυμερή απαντώνται αρκετά σπάνια και συντίθενται με αντιδράσεις ανάμεσα σε άλατα ανιονικών γεφυρωτικών υποκαταστατών και σε άλατα μετάλλων μετάπτωσης [22].

Τέλος, σύμφωνα με το δομικό τους τύπο τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε αρκετές κατηγορίες. Ο Wells, εδώ και αρκετά χρόνια, είχε ταξινομήσει τις δομές των απλών ανόργανων ενώσεων σε διάφορες κατηγορίες. Σήμερα όμως, η κατάταξη αυτή δεν είναι αρκετή. Συνεπώς, γίνονται προσπάθειες να αναπτυχθεί ένας παγκόσμιος τρόπος κατάταξης των τοπολογικών δομών που σχηματίζονται με σημαντικότερες τοπολογικές βάσεις δεδομένων τις RCSR και EPINET Project που περιέχουν τις ευρεθείσες πειραματικά και τις υπολογισμένες θεωρητικά τοπολογίες. Ο τρόπος αυτός κατάταξης παρότι επιτρέπει την ακριβή περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών ακόμη και μιας πολύπλοκης δομής απαιτεί πολύ καλή γνώση επίλυσης κρυσταλλογραφικών δομών, ενώ πρόβλημα στην αναγνώριση της ένωσης αποτελεί συχνά και η παραμόρφωσή της [23] .



Σχήμα 11: Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ανόργανες ενώσεις.

2.6 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

Οι κύριες παράμετροι που καθορίζουν την τοπολογία των πολυμερών ένταξης κατά τη σύνθεσή τους είναι:

Το μεταλλοϊόν

Οι παράμετροι ενός μεταλλοϊόντος που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με επιθυμητές δομές και ιδιότητες είναι, η γεωμετρία ένταξης, η φύση και η οξειδωτική του βαθμίδα. Η γεωμετρία ένταξης που υιοθετεί ένα μεταλλοϊόν καθορίζει το είδος του πολυμερούς που προκύπτει. Σε περίπτωση, όμως, που το μεταλλοϊόν δεν έχει την προβλεπόμενη γεωμετρία γίνεται να υπάρχει μερικός έλεγχος αυτής, αποκλείοντας κάποιες άλλες πιθανές γεωμετρίες [24].

Ο οργανικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης

Τα χαρακτηριστικά ενός οργανικού γεφυρωτικού υποκαταστάτη που επηρεάζουν τη σύνθεση των πολυμερών ένταξης είναι η δυνατότητα γεφύρωσης περισσότερων από δύο μεταλλοϊόντων, η φύση των ατόμων δοτών, το φορτίο του, η στρεωοχημεία του, η ικανότητά του να σχηματίζει χηλικούς δακτυλίους με τα μεταλλοϊόντα και η δυνατότητά του να σχετίζεται με δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις με άλλους υποκαταστάτες, ανόργανα ιόντα ή μόρια διαλύτη.

Το ανόργανο ανιόν

Τα χαρακτηριστικά των ανόργανων ανιόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό των πολυμερών ένταξης είναι, η ικανότητα ένταξής τους, η δυνατότητα γεφύρωσης δύο ή και περισσότερων μεταλλοϊόντων, η δυνατότητα να σχηματίζουν έναν ή και περισσότερους δεσμούς υδρογόνου, το φορτίο και ο όγκος τους. Η θέση που καταλαμβάνουν στα πολυμερή δεν είναι συγκεκριμένη, μερικές φορές αποτελούν μέρος του βασικού δικτύου του πολυμερούς, καταλαμβάνουν τον κενό χώρο που δημιουργείται εντός του πολυμερούς ή γύρω από αυτό ενώ άλλες φορές προσδίδουν επιπλέον σταθερότητα στη συνολική δομή μέσω δεσμών υδρογόνου.

Ο διαλύτης

Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του διαλύτη και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχηματισμό των πολυμερών είναι η πλήρης διαλυτότητα των αντιδρώντων σε αυτόν, η πολικότητά του, η δυνατότητά του να συμμετέχει στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή να

αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα αντιδρώντα, η ικανότητά του να εντάσσεται στο μεταλλοϊόν, η πτητικότητα του και ο όγκος του. Η διεξαγωγή μιας αντίδρασης σε διαφορετικούς διαλύτες είναι δυνατό να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα [26],[27],[28].

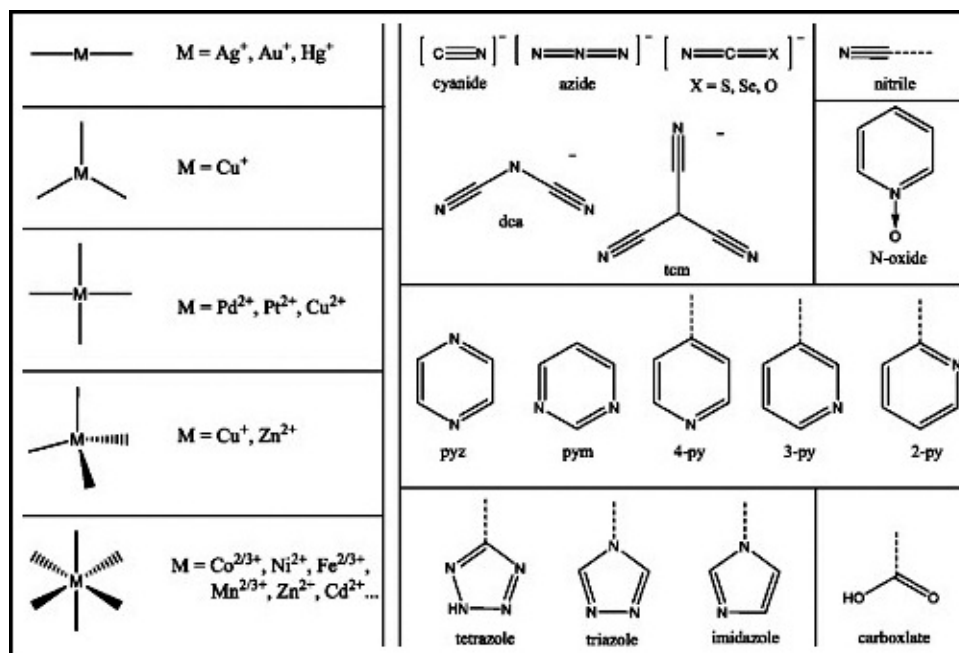
2.7 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ

Το μεταλλοϊόν είναι ένα από τα δύο κεντρικά συστατικά σε ένα πολυμερές ένταξης και αποτελεί το σημείο συνένωσής του (κόμβο). Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των κόμβων είναι ο αριθμός ένταξης του μετάλλου. Μία ενδιαφέρουσα ομάδα μεταλλικών ιόντων είναι η οικογένεια των λανθανιδίων, λόγω του μεγάλου αριθμού ένταξης που εμφανίζουν, συνήθως από 7 έως 12 δίνοντάς τους το πλεονέκτημα να παρουσιάζουν ιδιαίτερα ασυνήθιστες δομές. Τελευταία, οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί και στην παρασκευή μεταλλοργανικών στερεών με αλκάλια και αλκαλικές γαίες, ενώ αρκετό ενδιαφέρον συγκεντρώνουν και τα μέταλλα του p τομέα του περιοδικού πίνακα όπως αργίλιο, γάλλιο και κασσίτερος.

Ωστόσο, συνηθέστερη επιλογή αποτελούν τα κατιόντα των μεταβατικών στοιχείων. Ανάλογα με τη φύση του μετάλλου και την οξειδωτική κατάσταση στη οποία βρίσκεται, μπορεί να έχει αριθμό ένταξης από 2 έως 7, λαμβάνοντας διάφορες γεωμετρίες όπως τετραεδρική, επίπεδη τετραγωνική, τριγωνική διπυραμίδα, οκταεδρική κ.α. [25]. Τα μέταλλα μετάπτωσης παίζουν πρωταγωνιστικό ρόλο στην καθημερινή ζωή, ενώ η μεγάλη ποικιλία που χαρακτηρίζει τις ιδιότητές τους, τόσο γεωμετρικής όσο και ηλεκτρονιακής φύσης, τα καθιστά ικανά να ενσωματωθούν σε πολυμερή ένταξης. Η ενσωμάτωση των μετάλλων μετάπτωσης σε πολυμερή ακολουθεί δύο προσεγγίσεις. Πρώτον, μπορεί κανείς να τα χρησιμοποιήσει ως δομικά στοιχεία για να κατευθύνουν μια ορισμένη τοπολογία και δεύτερον, μπορεί να επιλεγούν με βάση τις ηλεκτρονιακές ιδιότητές τους όπως ο μαγνητισμός ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

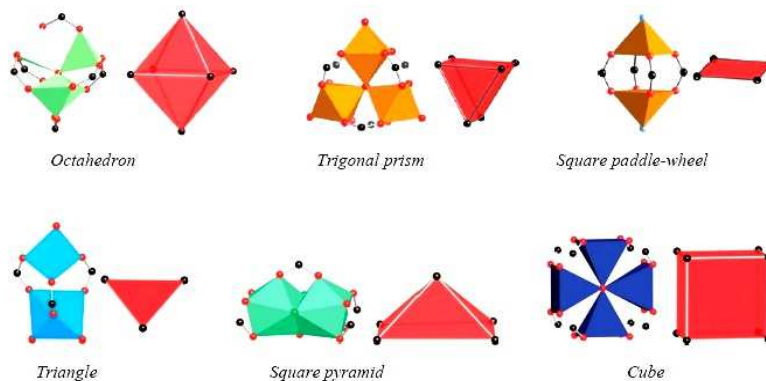
Τα συνηθέστερα μέταλλα μετάπτωσης που έχουν αναφερθεί σε πολυμερή ένταξης είναι το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το παλλάδιο, ο άργυρος, το κάδμιο, ο χρυσός και ο υδράργυρος. Κάποια από τα μέταλλα αυτά εμφανίζουν περισσότερες από μία οξειδωτικές βαθμίδες, γεγονός που δημιουργεί ένα ακόμα μεγαλύτερο φάσμα επιλογών. Ωστόσο, αν και η έκταση των δυνατοτήτων είναι τεράστια, στο επίκεντρο για τη σύνθεση πολυμερών φαίνεται γενικά να βρίσκονται τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, ενδεχομένως λόγω του χαμηλότερου κόστους, της αφθονίας τους στη φύση και της ευκολίας που παρουσιάζουν στη χρήση.

Πίνακας 2: Μέταλλα μετάπτωσης και τρόπος ένταξης τους.



Τυπικές γεωμετρίες που εμφανίζονται σε πολυμερή ένταξης που περιέχουν μέταλλα μετάπτωσης είναι η γραμμική, η τριγωνική, η τετραεδρική, η επίπεδη τετραγωνική, η τριγωνική διπυραμίδα και η οκταεδρική. Για κάθε μεταλλικό ιόν και την αντίστοιχη κατάσταση οξειδώσής του, οι πιθανές γεωμετρίες συντονισμού είναι καλά εδραιωμένες.

Ένα πρόσθετο χαρακτηριστικό το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για τη σύνθεση πολυμερών και επιτρέπει ένα ακόμη μεγαλύτερο εύρος διακύμανσης στη γεωμετρία του πολυμερούς είναι η χρήση ενός μίγματος γεφυρωτικών υποκαταστατών, έτσι ώστε μερικές από τις αποκλίνουσες θέσεις του μετάλλου να μπλοκαριστούν. Επιπλέον, ως προς αυτό, αντί να χρησιμοποιούνται τα μέταλλα μετάπτωσης ως μεμονωμένοι κόμβοι, μπορούν να ενσωματωθούν σε ανόργανες πλειάδες, όπως είναι ο οξικός ψευδάργυρος, που μπορεί να δράσει ως οκταεδρικός κόμβος.



Σχήμα 12: Τυπικές γεωμετρίες σε πολυμερή ένταξης.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των μετάλλων μετάπτωσης πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κατά τη χρήση τους στη σύνθεση πολυμερών ένταξης, ενώ σημαντική παράμετρο αποτελούν και οι αλληλεπιδράσεις τους με τους οργανικούς υποκαταστάτες.

Τέλος, τα μεταλλοργανικά πολυμερή μπορούν να δεσμεύουν κάποιο μη ενταγμένο ιόν εντός των πόρων του, μέσω της αλληλεπίδρασης με κάποιο κενό *d* τροχιακό του μετάλλου μετάπτωσης [35].

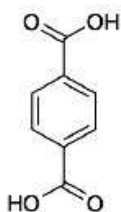
2.8 ΕΙΔΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Μεγάλη είναι η ποικιλία των οργανικών μορίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες για τη σύνθεση μεταλλοργανικών υλικών. Κατάλληλοι υποκαταστάτες είναι οι πολυδοντικοί με δύο και περισσότερα άτομα δότες για συναρμογή.

Έτσι υπάρχουν υποκαταστάτες:

α) με δύο ομάδες δότες (διδοντικοί)

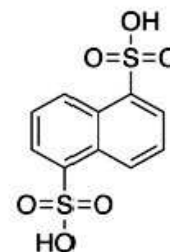
Ditopic linkers



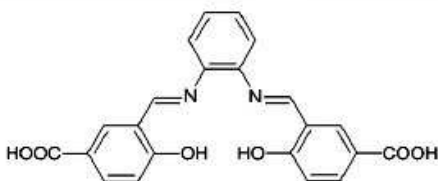
1,4-benzenedicarboxylic acid



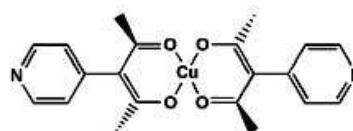
1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane



1,5-naphthalenedisulfonic acid



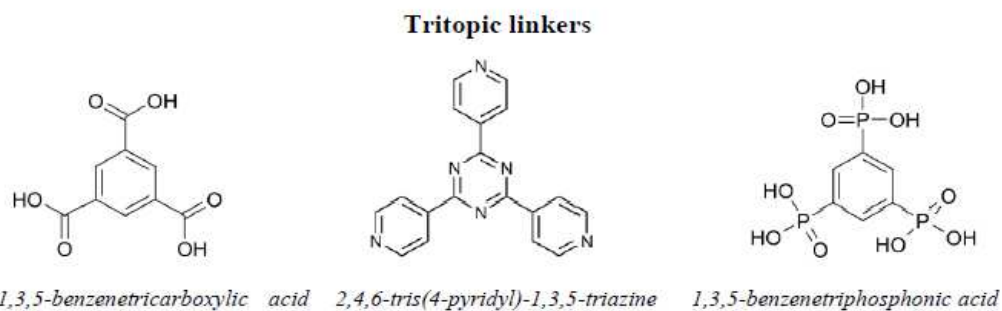
N,N'-phenylenebis(salicylideneimine)dicarboxylic acid



Bis[3-(4-pyridyl)pentane-2,4-dionato]copper(II)

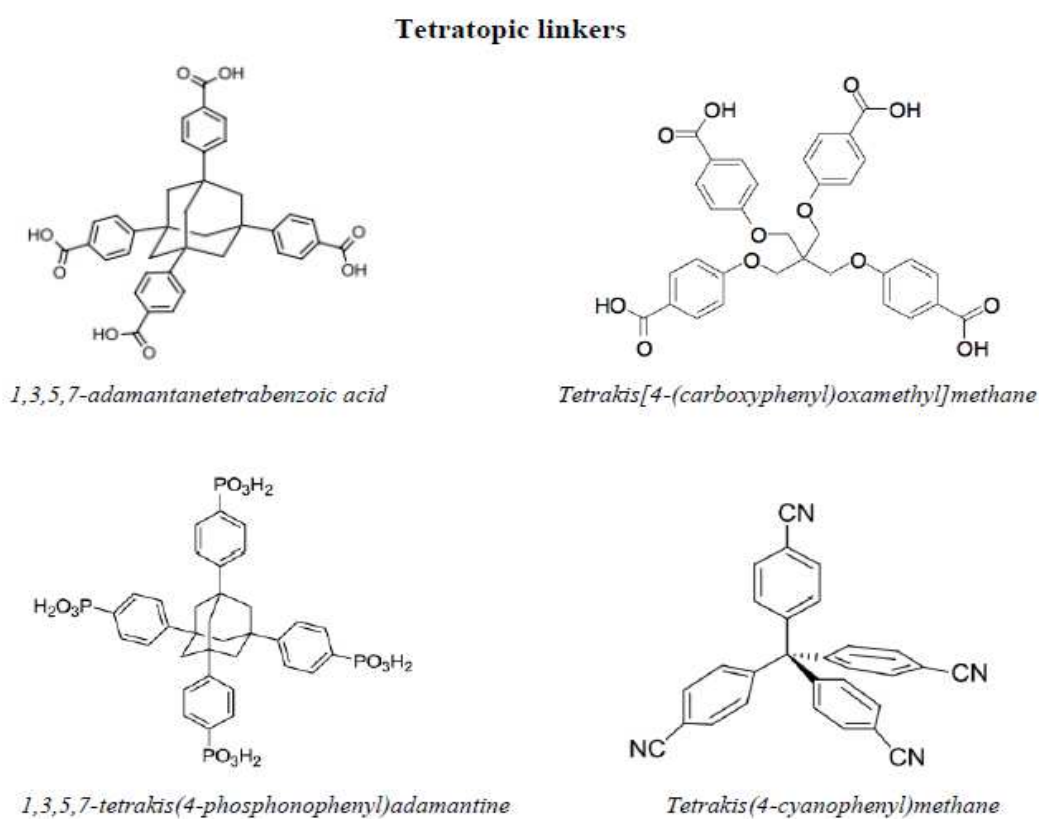
Σχήμα 13: Παραδείγματα διδοντικών υποκαταστατών.

β) Με τρεις ομάδες δότες (τριδοντικοί)



Σχήμα 14: Παραδείγματα τριδοντικών υποκαταστατών.

γ) Με τέσσερις ομάδες δότες



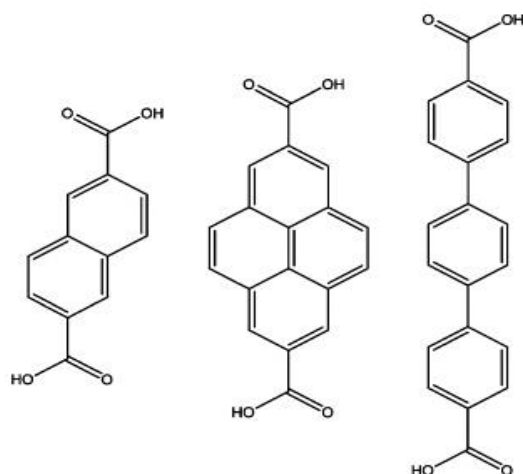
Σχήμα 15: Παραδείγματα υποκαταστατών με τέσσερα άτομα δότες.

Οι υποκαταστάτες ποικίλουν επίσης, στο είδος των ατόμων μέσω των οποίων συνδέονται με το μέταλλο. Συνήθως, πρόκειται για μόρια με δότες άτομα οξυγόνου ή αζώτου, ενώ περιορισμένες

είναι οι περιπτώσεις όπου η σύνδεση πραγματοποιείται μέσω ατόμων θείου. Στα αζωτούχα οργανικά μόρια όπως τα κυανίδια, μιδαζόλια, διπυριδίνες κ.α., το άτομο του αζώτου ενώνεται άμεσα στο μεταλλικό κατιόν.



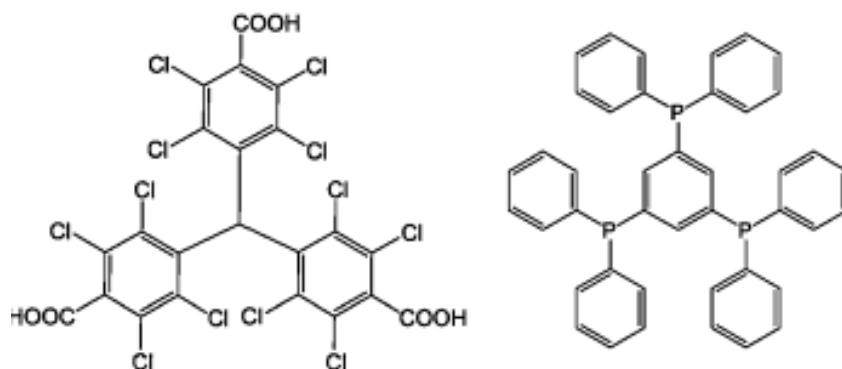
Σχήμα 16: Υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου N.



Σχήμα 17: Υποκαταστάτες με άτομα δότες οξυγόνου O.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες δε διαφοροποιούνται μόνο στο είδος του ατόμου μέσω του οποίου γεφυρώνεται με το μέταλλο, αλλά και στο φορτίο. Έτσι, υπάρχουν οι ανιονικοί, οι ουδέτεροι ενώ ελάχιστοι είναι οι κατιονικοί οργανικοί υποκαταστάτες. Επιπλέον, τα οργανικά μόρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν στον προσανατολισμό των λειτουργικών ομάδων (π.χ. γραμμικά ή τριγωνικά) όπως και στο μήκος τους.

Η ποικιλία των οργανικών υποκαταστατών ενισχύεται ακόμα περισσότερο με τη δυνατότητα τροποποίησης του καθαρά οργανικού μέρους του υποκαταστάτη. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει η εισαγωγή επιπλέον λειτουργικών ομάδων ή ακόμα και να επιμηκυνθεί ο αρχικός κορμός του υποκαταστάτη.

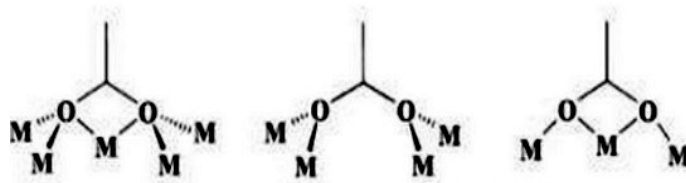


Σχήμα18 : Οργανικοί υποκαταστάτες με επιπλέον λειτουργικές ομάδες

Είναι γνωστό επίσης, ότι συνδυάζοντας διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες επιτυγχάνεται μεγαλύτερη σταθερότητα στη δομή του μεταλλοργανικού προϊόντος, έναντι της χρήσης ενός απλού υποκαταστάτη. Επιπροσθέτως, τα μεταλλοργανικά υλικά που περιέχουν μεικτούς υποκαταστάτες αναμένεται να εμφανίσουν περαιτέρω χρήσιμες οπτικές και ηλεκτρονιακές ιδιότητες [30].

3. ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΜΕ ΑΤΟΜΑ ΔΟΤΕΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Στην περίπτωση του οξυγόνου υπάρχουν κύριως τα μονο- ή πολυ-καρβοξυλικά, μονο- ή πολυ-φωσφονικά και σπάνια τα σουλφονικά οργανικά μόρια, όπου όλα ή σε συνδυασμό μπορούν να δώσουν διαφορετικούς τρόπους σύνδεσης με το ανόργανο τμήμα, χηλικά ή γεφυρωτικά μεταξύ διαφορετικών μετάλλων. Επιπλέον, σημαντικό στοιχείο είναι οι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες να είναι δύσκαμπτοι, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στη σταθερότητα της σκελετικής δομής.



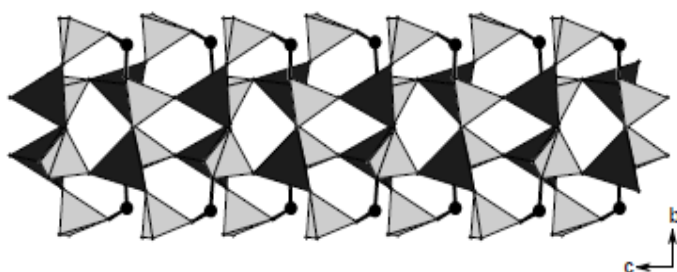
Σχήμα 19: Μερικοί τρόποι ένταξης καρβοξυλικών μορίων.

3.1 ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

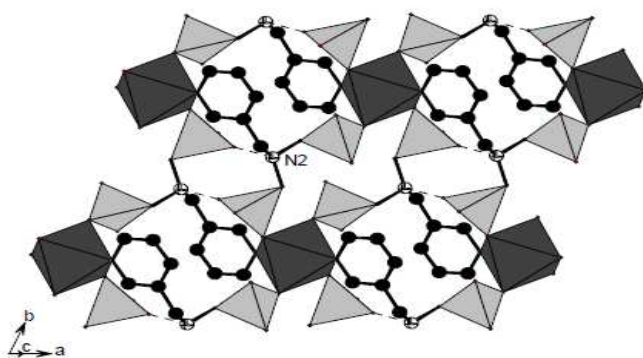
Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, η χημεία των μεταλλοφωσφονικών υλικών έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω των πιθανών εφαρμογών τους στην κατάλυση, τη μοριακή

αναγνώριση, την ανταλλαγή ιόντων, την προσρόφηση, το διαχωρισμό, την αποθήκευση φυσικού αερίου αλλά και τη χημειοφωταύγεια. Αρκετές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στη σύνθεση των μεταλλοφωσφονικών υλικών μικροπορώδους δομής λόγω των ιδιαίτερος σημαντικών ιδιοτήτων τους. Ωστόσο, φαίνεται να υπάρχουν ακόμα αρκετοί άγνωστοι παράγοντες για τον έλεγχο της δομής, όπως είναι η ευελιξία της φωσφονικής ομάδας [40].

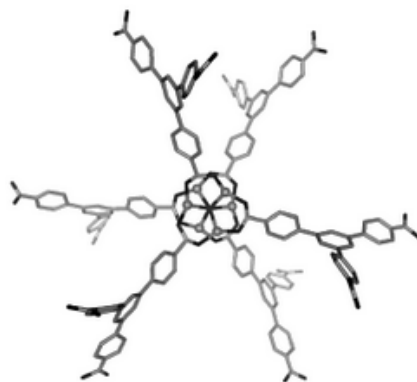
Τα μεταλλοφωσφονικά σύμπλοκα παρουσιάζουν διάφορα δομικά είδη όπως 1D αλυσίδες, 2D φύλλα και 3D πλέγματα. Στις περισσότερες από τις ενώσεις που έχουν μελετηθεί, τα μεταλλικά οκτάεδρα γεφυρώνονται από φωσφονικούς τετραεδρικούς υποκαταστάτες για να σχηματίσουν φύλλα δύο διαστάσεων που διαχωρίζονται από τις υδρόφοβες περιοχές του οργανικού τμήματος [41].



Σχήμα 20: Πολυμερές ένταξης $Zn(LH_3)2H_2O$ μίας διαστάσης 1 D, του $Zn(II)$ με τον υποκαταστάτη $H_5L=4-HO_2C-C_6H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$.



Σχήμα 21: Πολυμερές, δύο διαστάσεων 2D, του $Co(II)$ με τον υποκαταστάτη $NC_5H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$, όπου τα μεταλλικά οκτάεδρα γεφυρώνονται από τετραεδρικούς φωσφονικούς υποκαταστάτες.



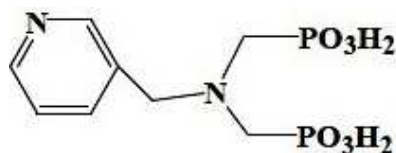
Σχήμα 22: Τριών διαστάσεων 3D πολυμερές ένταξης Zn₄O(btbt)₂.

Οι πολυφωσφονικοί υποκαταστάτες εμφανίζουν συνήθως μια αυξημένη δομική μεταβλητότητα, γεγονός που καθιστά δύσκολο τον έλεγχο της δομής στο πλαίσιο της κρυσταλλικής μηχανικής.

Η στρατηγική της προσάρτησης λειτουργικών ομάδων όπως αιθέρας, αμίνη, υδροξύλιο και καρβοξυλικών ομάδων στο φωσφονικό οξύ έχει αποδειχθεί ότι είναι μία αρκετά αποτελεσματική μέθοδος για την απομόνωση μιας ποικιλίας μεταλλοφωσφονικών υλικών με μικροπορώδεις δομές. Ο συνδυασμός φωσφονικών οξέων με πρόσθετες καρβοξυλικές ομάδες δίνει μια μεγάλη ποικιλία κρυσταλλικών ενώσεων.

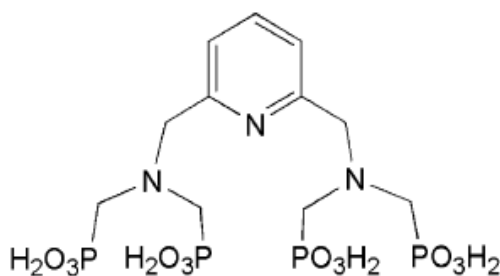
Πρόσφατα, στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ένας αρκετά σημαντικός αριθμός ενώσεων δισθενών μετάλλων με υποκατεστημένα αμινοδιφωσφονικά οξέα. Τα αμινοφωσφονικά οξέα αποτελούν μια ενδιαφέρουσα κατηγορία βιολογικών δραστικών ενώσεων και η σύνθεσή τους αποτέλεσε το επίκεντρο της προσοχής στη συνθετική οργανική χημεία. Τα οξέα αυτά, θεωρούνται δομικά ανάλογα των αντίστοιχων αμινοξέων και δρώντας ως ανταγωνιστικοί αναστολείς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ψευδή υποστρώματα κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού των αμινοξέων. Επίσης, τα αμινοφωσφονικά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση μετάλλων όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το νικέλιο και το ουράνιο και ακόμα μπορούν να θεωρηθούν πρόδρομες ενώσεις για οργανομεταλλικά πλέγματα (MOFs) [39].

Ακόμα, μεγάλη προσοχή έχει επικεντρωθεί στη χρήση διαμινο μεθυλοφωσφονικών ομάδων με γενικό τύπο RN(CH₂PO₃H₂)₂, όπου το R = αλκύλιο, καρβοξυαλκύλιο, καρβοξυφαίνυλο κ.ο.κ. Τέτοια φωσφονικά οξέα είναι ευέλικτοι συνδέτες και μπορούν να παρασκευαστούν με σχετικά απλό τρόπο.



Σχήμα 23: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο $RN(CH_2PO_3H_2)_2$.

Αρκετοί συγγραφείς έχουν παρασκευάσει μεταλλοργανικά υλικά με χρήση αμινο-φωσφονικών υποκαταστατών με γενικό τύπο $N(R-CH_2-PO_3H_2)_3$ ή $(H_2O_3PCH_2)_2N-RN(CH_2PO_3H_2)_2$ για τη σύνθεση νέων υλικών με πόρους μεγάλων διαστάσεων. Οι μελέτες βέβαια σε μεταλλο-αμινο-καρβοξυλικο-φωσφονικές ενώσεις είναι ακόμη ελάχιστες. Αποτελέσματα ερευνών, βέβαια, έχουν δείξει ότι τα αμινο-καρβοξυλικά φωσφονικά οξέα είναι αρκετά καλοί υποκαταστάτες για τη σύνθεση ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών.



Σχήμα 24: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο $(H_2O_3PCH_2)_2N-R-N(CH_2PO_3H_2)_2$.

Τέλος, οι μελέτες με ενώσεις λανθανιδίων και φωσφονικούς υποκαταστάτες είναι πολύ περιορισμένες και βασίζονται κυρίως σε περίθλαση Ακτίνων Χ σκόνης, καθώς η χαμηλή διαλυτότητα και η μειωμένη κρυσταλλικότητα των προϊόντων είναι δύο μεγάλα εμπόδια για τις δομικές μελέτες αυτών των ενώσεων [41].

3.2 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες ανήκουν στην κατηγορία των εύκαμπτων οργανικών υποκαταστατών. Η ευκαμψία τους οδηγεί συνήθως σε παραμορφωμένα πλέγματα τα οποία είναι δύσκολο να μελετηθούν. Παρόλα αυτά διαθέτουν χρήσιμες ιδιότητες, όπως είναι η ελαστικότητα και η αυξημένη αντοχή, λόγω της ευελιξίας και της ελευθερίας διαμόρφωσής τους έναντι των άκαμπτων γεφυρωτικών υποκαταστατών. Μέχρι σήμερα έχουν απομονωθεί και χαρακτηριστεί ένας τεράστιος αριθμός καρβοξυλάτο συμπλόκων διαφόρων μετάλλων [37].

3.2.1 ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΗΣ ΟΜΑΔΑΣ

Η ουδέτερη καρβοξυλομάδα, όταν εντάσσεται, δρα ως μονοδοντικός υποκαταστάτης. Το καρβοξυλάτο ιόν RCO_2^- προκύπτει εύκολα από το ουδέτερο μόριο RCOOH και μπορεί να δράσει ως υποκατάστατης με αρκετούς τρόπους. Τα ιόντα RCO_2^- χρησιμοποιούν ως δότες άτομα οξυγόνου. Το καρβοξυλικό ανιόν RCO_2^- , μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με τα μεταλλοϊόντα με πολλούς διαφορετικούς τρόπους, όπως μονοδοντικά, χηλικά, γεφυρωμένα διδοντικά σε διαμόρφωση *syn-syn*, *syn-anti*, *anti-anti* και ως μονατομικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Επίσης μπορεί να συμπλοκοποιηθεί και μόνο του, είτε με επιπρόσθετη γέφυρα, είτε ακόμα σε διάταξη που περιλαμβάνει χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο ένταξης. Η καρβοξυλομάδα μπορεί να συνδεθεί με ένα, δύο ή και τρία μέταλλα [37].

Όταν αναφερόμαστε στα ιοντικά και μη ενταγμένα RCO_2^- πρέπει να σημειωθεί ότι δεν έχουν προσδιοριστεί πολλές κρυσταλλικές δομές για καρβοξυλικά άλατα. Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ότι το κατιόν π.χ. Na^+ είναι αρκετά κοντά στα οξυγόνα του ανιόντος ή τα οξυγόνα συμμετέχουν σε εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

Ωστόσο, από φασματοσκοπικές μελέτες φαίνεται ότι για παράδειγμα στο οξικό νάτριο υπάρχει μια μικρή αλληλεπίδραση κατιόντος-ανιόντος. Οι καρβοξυλικές ενώσεις των ισχυρά ηλεκτροθετικών στοιχείων όπως του K και του Na έχουν χαρακτηριστεί ως ιοντικές, με δομή αντίστοιχη με αυτή που παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.

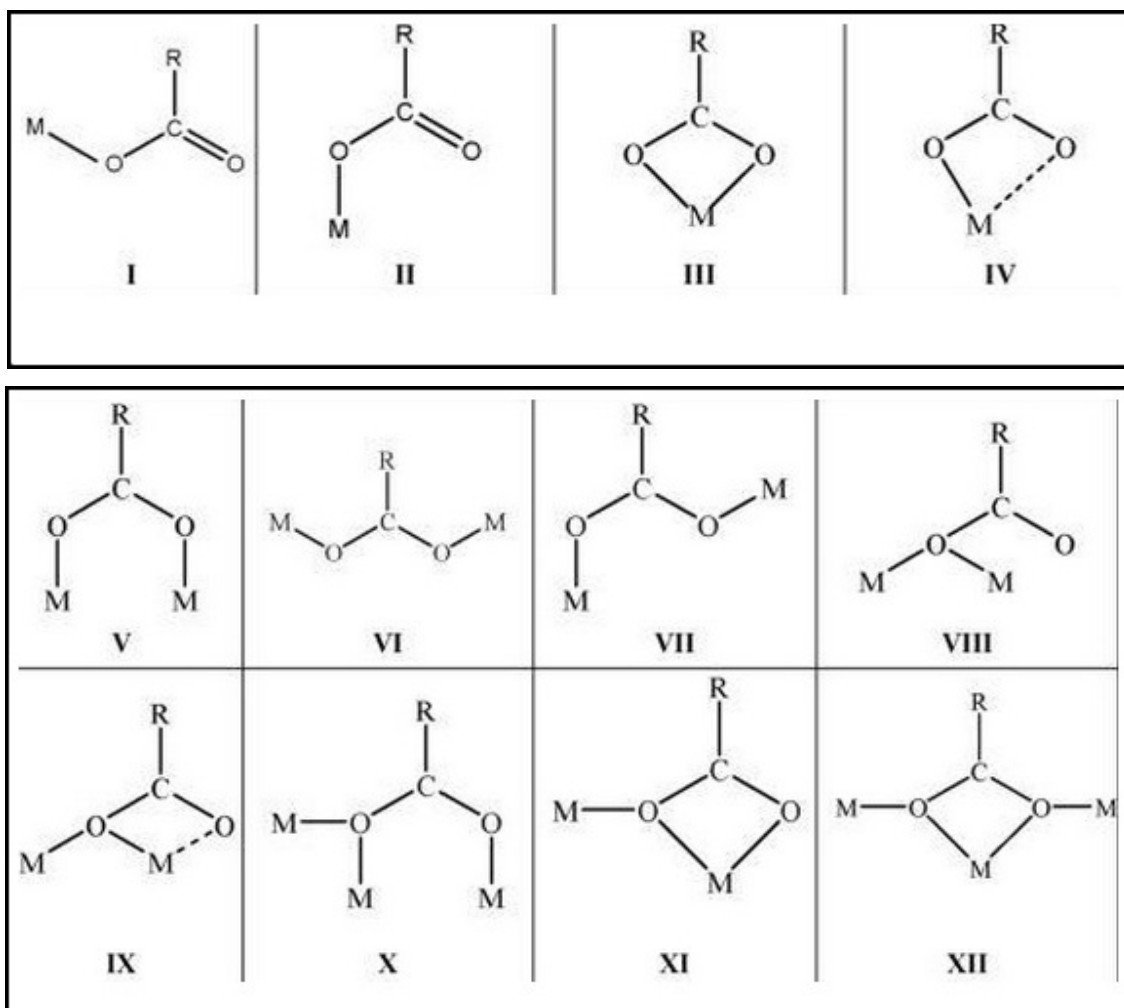


Σχήμα 25: Δομή της καρβοξυλικής ένωσης του νατρίου.

Αναλυτικότερα, το καρβοξυλικό ανιόν έχει τέσσερα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στα δύο άτομα οξυγόνου που διατίθεται για χημικό δεσμό με το μέταλλο και σε αυτά οφείλει τη μεγάλη ποικιλία των τρόπων συμπλοκοποίησής του. Κάθε ένα από τα μονήρη ζεύγη βρίσκεται στο επίπεδο της καρβοξυλομάδας. Τα *syn* μονήρη ζεύγη είναι περισσότερο βασικά από τα αντίστοιχα ζεύγη που βρίσκονται σε θέση *anti*.

Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα προτιμούν τα *syn* ζεύγη ηλεκτρονίων λόγω της μεγαλύτερης βασικότητάς τους. Τα *syn* μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων συμμετέχουν στους πιο συνήθεις τρόπους ένταξης των καρβοξυλικών ιόντων (μονοδοντικός τερματικός, χηλικός,

διδοντικός γεφυρωτικός). Από την άλλη οι *anti* (μονοδοντικός τερματικός), *syn-anti* (διδοντικός γεφυρωτικός), και *anti-anti* (διδοντικός γεφυρωτικός) τρόποι συμπλοκοποίησης είναι πιο σπάνιοι πιθανόν λόγω της μικρότερης βασικότητας των *anti* μονήρων ζευγών. Η συμπλοκοποίηση υπό μορφή μονοατομικής γέφυρας είναι η μόνη που χρησιμοποιεί τα *syn* και *anti* μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του ενός ατόμου οξυγόνου για το σχηματισμό των δεσμών ένταξης [37].



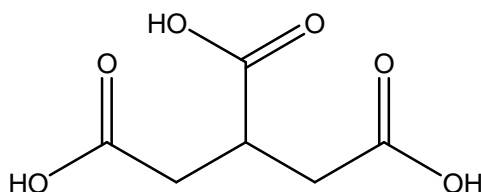
Σχήμα 26: Διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του RCO_2^- : I) *anti* μονοδοντικός τερματικός, II) *syn* μονοδοντικός τερματικός, III) διδοντικός συμμετρικός χηλικός, IV) διδοντικός μη συμμετρικός χηλικός, V) *syn-syn* διδοντικός γεφυρωτικός, VI) *anti-anti* διδοντικός γεφυρωτικός, VII) *syn-anti* διδοντικός γεφυρωτικός, VIII) το ένα μόριο από τα καρβοξυλάτα οξυγόνα γεφυρώνει δύο μεταλλοίοντα, IX) το ελεύθερο άτομο οξυγόνου αλληλεπιδρά ασθενώς με το ένα μεταλλοίον X) *syn-syn* διδοντική γέφυρα και μονοατομική γέφυρα, XI) *anti-anti* χηλική και μονοατομική γέφυρα, XII) *syn-anti* χηλική και διπλή μονοατομική γέφυρα.

3.2.2 ΕΙΔΗ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

Η ποικιλία στον τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας αποτέλεσε το βασικό κριτήριο επιλογής για τη σύνθεση υποκαταστατών που περιέχουν παραπάνω από μία καρβοξυλικές ομάδες. Στην κατηγορία των καρβοξυλικών υποκαταστατών συναντάμε υποκαταστάτες ανοιχτής αλυσίδας, υποκαταστάτες με αρωματικούς δακτυλίους, μικτούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και N-υποκατεστημένους (ψευδοπεπτιδικούς) καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

- **Υποκαταστάτες ανοιχτής αλυσίδας**

Οι υποκαταστάτες που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία αποτελούνται από εύκαμπτο σκελετό και συνήθως πολλές καρβοξυλομάδες. Η ευκινησία του ανθρακικού σκελετού οδηγεί σε σχηματισμό τρισδιάστατων πλεγμάτων με ποικίλα μεγέθη και δομικές ιδιαιτερότητες. Με κύρια χαρακτηριστικά τους την ευκαμψία και τη μεγάλη ποικιλία τρόπων ένταξης των καρβοξυλομάδων οι υποκαταστάτες αυτοί μας δίνουν πολυμερή ένταξης με πλέγματα τα οποία δεν είναι πυκνά διατεταγμένα με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλους πόρους και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Επίσης, μπορούν να περιέχουν ομάδες οι οποίες ενώ δεν εντάσσονται (π.χ. -N) μπορούν να δώσουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις (π.χ. δεσμούς H) και να σταθεροποιήσουν το πλέγμα. Παράδειγμα καρβοξυλικού υποκαταστάτη ανοιχτής αλυσίδας αποτελεί το τρικαρβαλλυλικό οξύ [45].

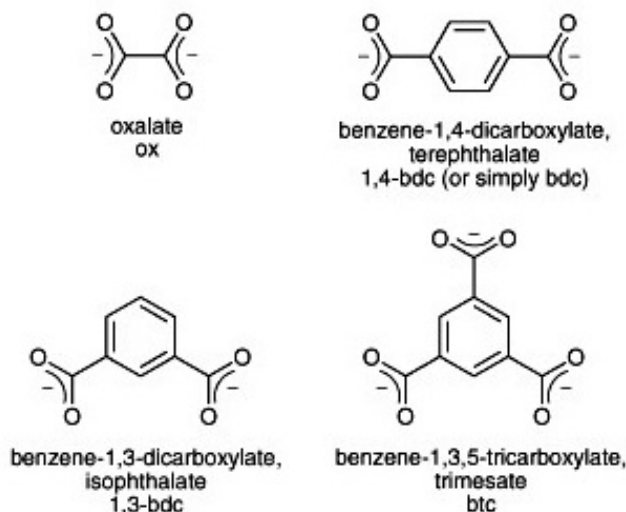


Σχήμα 27: Τρικαρβαλλυλικό οξύ.

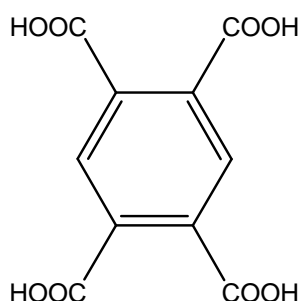
- **Καρβοξυλικοί υποκαταστάτες με αρωματικούς δακτυλίους**

Αυτού του είδους οι οργανικοί υποκαταστάτες ευνοούν τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με μεγάλη επιφάνεια πόρων και σταθερότητα που επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης των άκαμπτων αρωματικών δακτυλίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι δικαρβοξυλικοί αρωματικοί υποκαταστάτες όπως το 1,3-δικαρβοξύβενζόλιο (ισοφθαλικό οξύ) και το 1,4-δικαρβοξυβενζόλιο (τερεφαλικό οξύ, 1,4-bdc), στα οποία οι δύο καρβοξυλομάδες μπορούν να σχηματίσουν είτε βραχείες γέφυρες ενώνοντας μέχρι και τέσσερα μεταλλικά ιόντα, είτε μακριές γέφυρες μέσω του αρωματικού δακτυλίου δίνοντας με αυτό τον τρόπο μία μεγάλη ποικιλία δομών. Στην κατηγορία αυτή συναντάμε και τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες όπως το 1,3,5-τρικαρβοξυβενζόλιο

(τριμεσικό οξύ, btcH_3), ένα άκαμπτο μόριο που χρησιμοποιεί τις τρεις καρβοξυλικές ομάδες του ως γεφυρωτικούς συνδέτες για τη σύνθεση πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης, καθώς και τετρακαρβοξυλικούς υποκαταστάτες όπως το H_4btcc : 1,2,4,5-τετρακαρβοξυβενζόλιο [42].



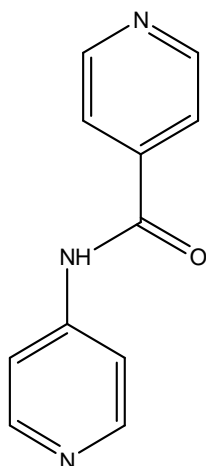
Σχήμα 28: Παραδείγματα καρβοξυλικών υποκαταστατών με αρωματικούς δακτυλίους.



Σχήμα 29: H_4btcc = 1,2,4,5-τετρακαρβοξυβενζόλιο.

- **Μικτοί καρβοξυλικοί υποκαταστάτες**

Είναι γνωστό ότι συνδυάζοντας οργανικά τμήματα με διαφορετικά άτομα δότες επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ποικιλομορφία αλλά και σταθερότητα των σκελετικών δομών σε σχέση με τη χρήση ενός απλού υποκαταστάτη.



Σχήμα 30: Μικτός υποκαταστάτης πυριδίνης και καρβοξυλικού οξέος.

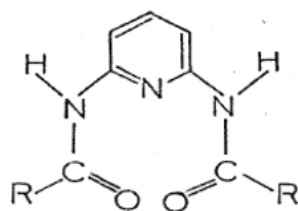
Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση της πυριδίνης, όπου οι δεσμοί μετάλλου-πυριδίνης δεν είναι επαρκείς για να σταθεροποιήσουν την κρυσταλλική δομή ενός οργανομεταλλικού πλέγματος και να την προφυλάξουν από την κατάρρευση. Επιπλέον, ο συνδυασμός της πυριδίνης με ανιόντα πολυκαρβοξυλικών οξέων οδηγεί στο σχηματισμό μεικτών οργανικών υποκαταστατών που εξασφαλίζουν την απαιτούμενη σταθερότητα καθώς και το ικανοποιητικό μέγεθος πόρων [43].

- **N-υποκατεστημένοι αμινοκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες**

Με τη χρήση N-υποκατεστημένων αμινοκαρβοξυλικών υποκαταστατών επιτυγχάνεται η σύνθεση μικροπορωδών πολυμερών, με επιμήκυνση της ανθρακικής αλυσίδας και μεγαλύτερη σταθερότητα μέσω του αμιδικού δεσμού.

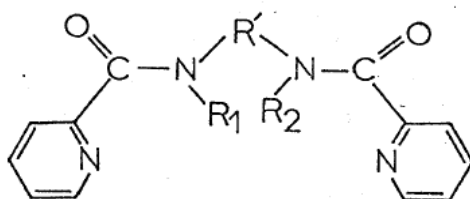
Κατάλληλα σχεδιασμένοι αμιδικοί υποκατάστατες δίνουν σύμπλοκα με ασυνήθιστα και μοναδικά, μερικές φορές, δομικά χαρακτηριστικά. Έτσι, για παράδειγμα, υποκατάστατες του γενικού τύπου 6 ευνοούν το σχηματισμό συμπλοκών με αριθμό ένταξης 5.

Η ένταξη ορισμένων μεταλλοϊόντων με το αποπρωτονιωμένο αμιδικό (πεπτιδικό) άζωτο μπορεί να σταθεροποιήσει ασυνήθιστες οξειδωτικές βαθμίδες, κυρίως τις βαθμίδες Ni(III) και Cu(III). Σύμπλοκα των Cu(III) και Ni(III) έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί κυρίως σε διάλυμα, μερικά όμως, έχουν απομονωθεί και σε στερεά κατάσταση.



Σχήμα 31: Παράδειγμα υποκαταστάτη με γενικό τύπο 6.

Πολλά σύμπλοκα των N-υποκατεστημένων πικολιναμιδίων έχουν παρασκευαστεί και μελετηθεί εκτενώς, ενώ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χημεία ένταξης υποκαταστατών που περιέχουν δύο πικολιναμιδικές ομάδες.



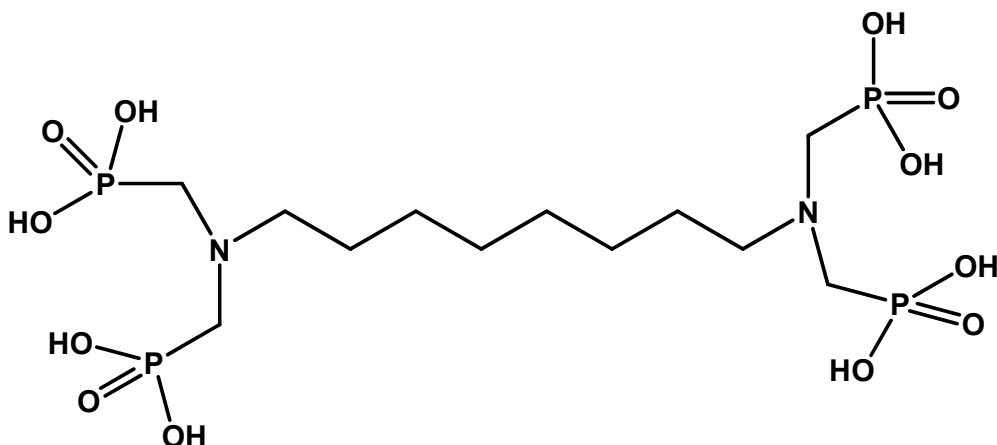
Σχήμα 32: Υποκαταστάτης με δύο πικολιναμιδικές ομάδες.

Οι μη αρωματικοί πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες περιέχουν ομάδες (-N), οι οποίες ενώ δεν εντάσσονται μπορούν να δώσουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις (π.χ. δεσμούς H) και να σταθεροποιήσουν το πλέγμα. Στην περίπτωση αρωματικών καρβοξυλικών υποκαταστατών η συνθετική στρατηγική είναι να εισάγει ευελιξία στον άκαμπτο αρωματικό δακτύλιο. Οι καρβοξυλομάδες με αυτόν τον τρόπο θα είναι ελεύθερες να περιστρέφονται και ο αμιδικός δεσμός θα μπορούσε να είναι πηγή δεσμών υδρογόνου για την καλύτερη σταθεροποίηση του πλέγματος [44].

4. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΑΡΟΜΟΙΟΥΣ ΜΕ ΤΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

4.1 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΑΜΙΝΟ-ΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

1. Σύμπλοκες ενώσεις με υποκαταστάτη: $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$ (ODTMPH_8) (L^1H_8)



Σχήμα 33: Ο υποκαταστάτης $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$ (ODTMPH_8).

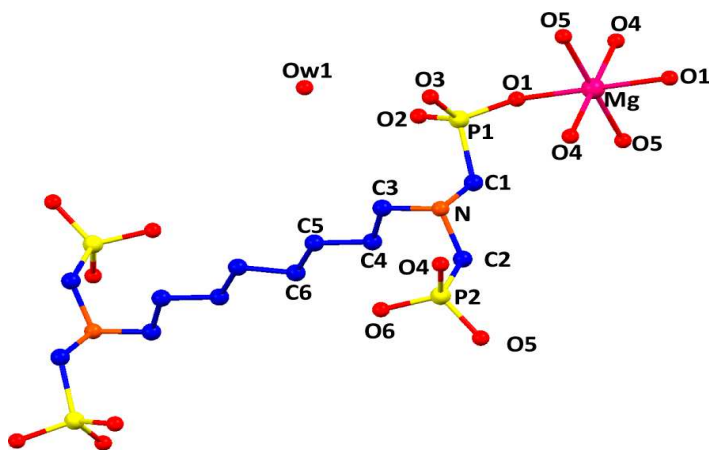
Το σύμπλοκο $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{DMF}$ (**1**) με υποκαταστάτη τον (ODTMPH_8), χαρακτηρίζεται από μια τρισδιάστατη διαμόρφωση που σχηματίζεται από διασταυρωμένα κανάλια (1D) που γεμίζουν με μίγμα διαλυτών, H_2O και DMF. Κατόπιν, με αφαίρεση του H_2O και του DMF και επακόλουθη επανενυδάτωση, σχηματίζονται οι ενώσεις: $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) και $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Αυτές οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα μέσω ενός κρυσταλλικού μετασχηματισμού, κατά τον οποίο διατηρείται η ακεραιότητα του πλέγματος. Η παρουσία μιας αλειφατικής αλυσίδας $(\text{CH}_2)_8$ στην ένωση παρέχει ευκαμψία καθώς οι δομές προσαρμόζονται στα φιλοξενούμενα μόρια του διαλύτη H_2O . Έτσι, κατά την εκκένωση του πλέγματος από τα μόρια διαλυτών H_2O και DMF, θερμικά ή υπό κενό, η επανενυδάτωση της ένωσης οδηγεί σε μία νέα κρυσταλλική δομή με υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό, $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Οι ενώσεις **1**, **2** και **3** είναι ισοδομικές, συνεπώς μόνο η δομή της ένωσης **1** θα περιγραφεί λεπτομερώς.

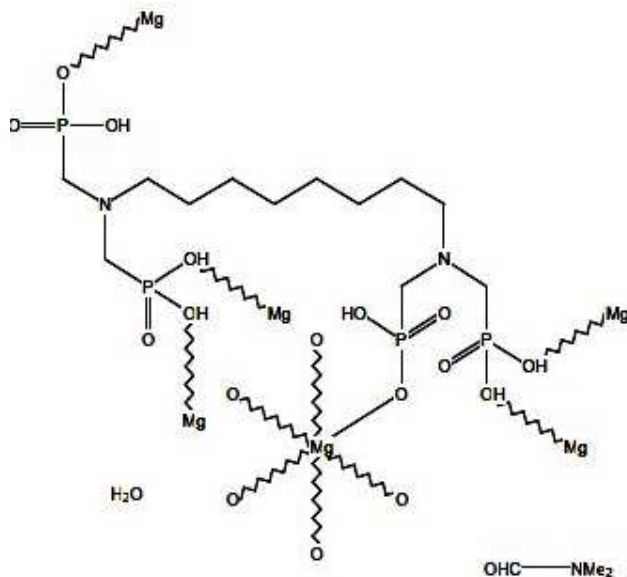
Κρυσταλλική δομή της ένωσης **1**

Η ένωση **1** κρυσταλλώνει σε ένα μονοκλινές σύστημα C2/c. Τα φασμάτα περίθλασης σκόνης δείχνουν ότι η ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει: ένα ιόν Mg^{2+} , που βρίσκεται σε μια ειδική θέση, ένα μόριο υποκαταστάτη $\text{H}_6\text{ODTMP}^{2-}$, και ένα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο μόριο νερού. Τα ιόντα Mg^{2+} που περιβάλλονται από έξι άτομα οξυγόνου τα οποία ανήκουν στις φωσφονικές

ομάδες του υποκαταστάτη, έχουν μια ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Κάθε μόριο υποκαταστάτη μπορεί να λειτουργήσει με μορφή διπολικού ιόντος με το αρνητικό φορτίο να εντοπίζεται στις μονοαποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες και το θετικό φορτίο στα άτομα N. Η παρουσία κορυφών μέσης ένταξης στην περιοχή 2600-2200 cm^{-1} στο φάσμα IR, θα μπορούσε να στηρίξει την υπόθεση αυτή.



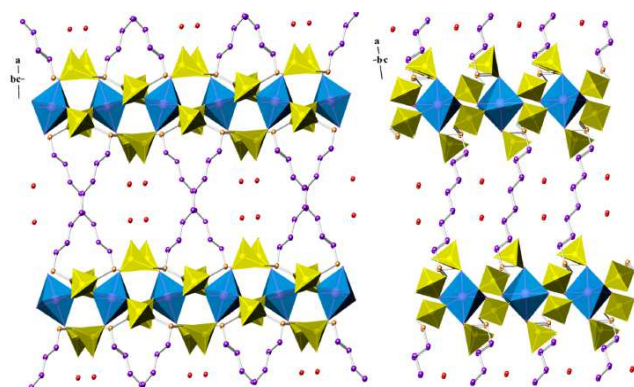
Σχήμα 34: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{DMF}$.



Σχήμα 35: Τρόπος σύνδεσης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ατόμων P με τα μεταλλικά ιόντα στην ένωση $\text{Mg}(\text{ODTMPH}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{DMF}$.

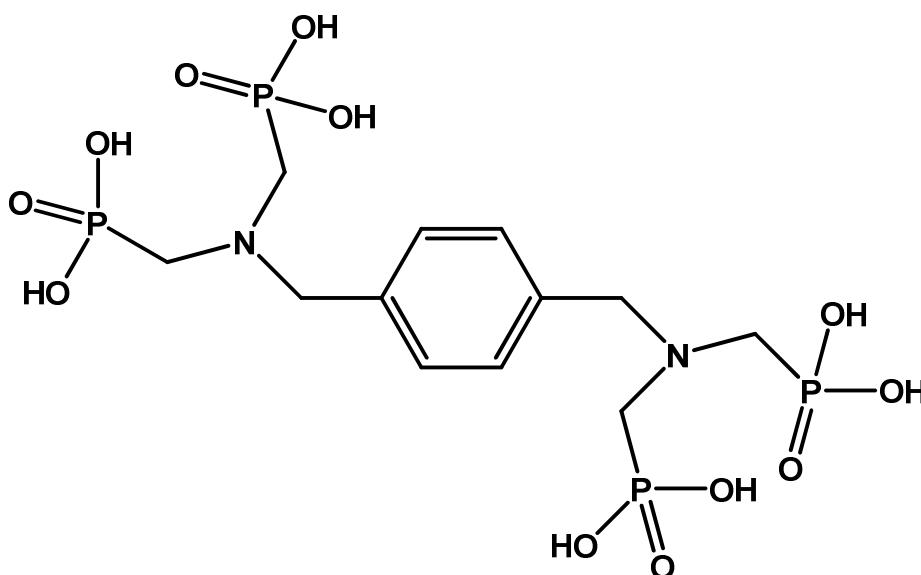
Υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα φωσφόρου. Το άτομο P1 συνδέεται με το μεταλλικό ιόν Mg^{2+} μέσω ενός ατόμου οξυγόνου, ενώ το άτομο P2 χρησιμοποιεί τα δύο από τα τρία οξυγόνα του για να συνδεθεί με δύο ιόντα Mg^{2+} . Το ανόργανο τμήμα του σκελετού

αποτελείται από οκτάεδρα MgO_6 που είναι τοποθετημένα σε μια τετραγωνική διάταξη. Τα ιόντα Mg^{2+} που βρίσκονται στις γωνίες του κάθε τετραγώνου αλληλοσυνδέονται με δύο αμινο-δι-(μεθυλενοφωσφονικά) τμήματα μέσω των δύο φωσφονικών ομάδων σχηματίζοντας ένα κεντρικό 16-μελή δακτύλιο και δύο 12-μελείς δακτυλίους. Τα γειτονικά αυτά τμήματα συνδέονται κατά μήκος του άξονα από τις οργανικές ομάδες $-(CH_2)_2NH-(CH_2)_8-NH-(CH_2)_2-$ με εγκάρσιο διαγώνιο τρόπο. Η σύνδεση αυτή οδηγεί σε μία τρισδιάστατη διαμόρφωση με δύο τύπους μονοδιάστατων καναλιών τα οποία γεμίζουν με μόρια νερού και DMF. Τα μόρια του νερού που βρίσκονται κοντά στο κέντρο των καναλιών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς H [49].



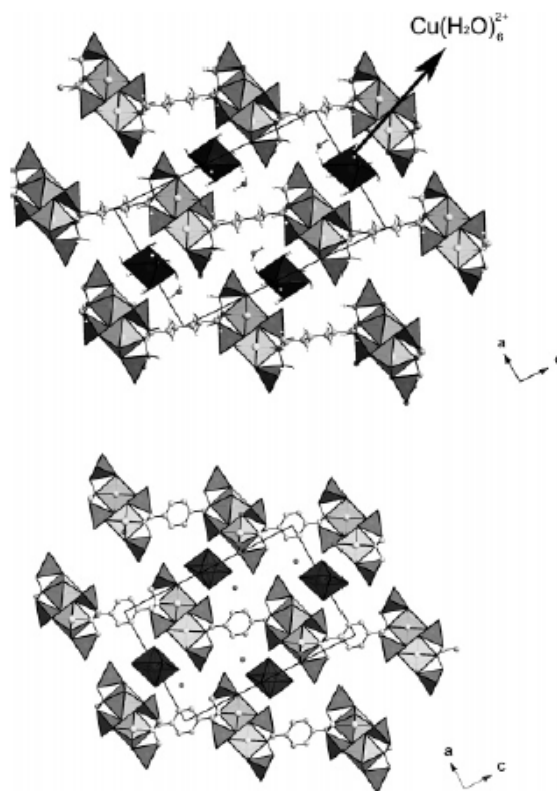
Σχήμα 36: Σχηματισμός της τρισδιάστατης διαμόρφωσης της ένωσης $MgH_6ODTMP.2H_2O.0.5DMF$.

2. Σύμπλοκη ένωση με τον διαμινο-τετραφωσφονικό υποκαταστάτη: $\{(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2\}_2-1,4-C_6H_4$, L^2H_8).



Σχήμα 37: Ο υποκαταστάτης $\{(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2\}_2-1,4-C_6H_4$, L^2H_8

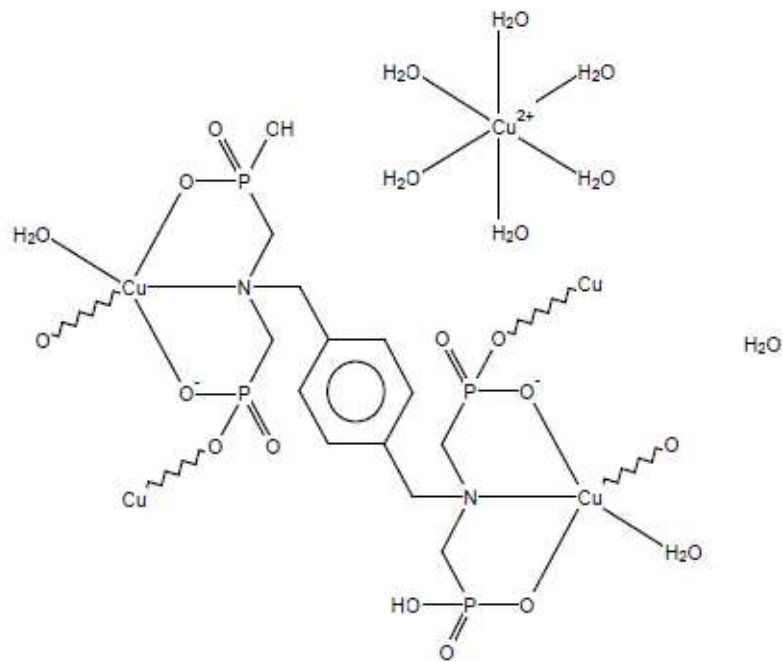
Με χρήση του υποκαταστάτη L^2H_8 : $\{(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2\}_2-1,4-C_6H_4$ συντέθηκε η σύμπλοκη ένωση $Cu_2(H_2O)_2(H_8L^2).Cu(H_2O).2H_2O$.



Σχήμα 38: Πολυεδρική αναπαράσταση της δομής της ένωσης $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_8\text{L}^2)\cdot\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά μήκος του b άξονα.

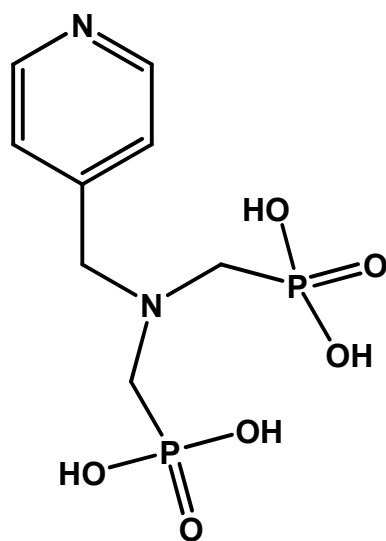
Η δισδιάστατη δομή της ένωσης μπορεί να περιγραφεί με τη μορφή ανιονικών ανόργανων-οργανικών υβριδικών φύλλων στα οποία οι τετραφωσφονικοί υποκαταστάτες συνδέουν ιόντα χαλκού, ενώ μόρια νερού ενσωματώνονται μεταξύ των παράλληλων στρωμάτων.

Τα φύλλα αυτά διευθετούνται με μια αλληλουχία ABA σε αποστάσεις περίπου 6 Å. Μέσα σε κάθε φύλλο, οι οργανικές ομάδες συνδέουν παράλληλα ανόργανες ομάδες $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3\text{CH}_2)_4\text{N}_2]$ κατά μήκος του b άξονα. Οι ομάδες αυτές αποτελούνται από δύο πυραμίδες CuO_4N που συνδέονται εσωτερικά με δύο γεφυρωτικές και δύο τερματικές τετραεδρικές ομάδες PO_3C που ανήκουν στους τετραφωσφονικούς υποκαταστάτες. Κάθε άτομο χαλκού συνδέεται με δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο παρακείμενες φωσφονικές ομάδες και με ένα άτομο αζώτου της αμινικής ομάδας. Η τετραφωσφονική ομάδα συνεπώς λειτουργεί ως ένας ενδοτριδοντικός σύνδεσμος. Η σφαίρα ένταξης του ιόντος χαλκού συμπληρώνεται από ένα μόριο νερού και από ένα άτομο οξυγόνου που προέρχεται από τη φωσφονική ομάδα του γειτονικού υποκαταστάτη. Κάθε τετραφωσφονικός υποκαταστάτης περιέχει δύο διπλά και δύο μονά αποπρωτονιωμένες φωσφονικές ομάδες [50].



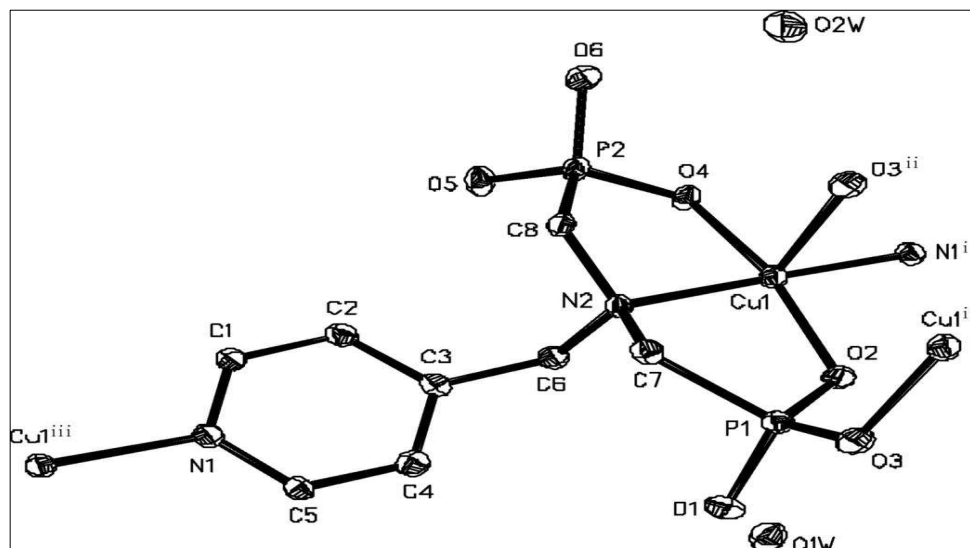
Σχήμα 39: Τρόπος σύνδεσης των ιόντων χαλκού στο σύμπλοκο $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_8\text{L}^2) \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Σύμπλοκες ενώσεις με τον υποκαταστάτη : $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, L^3H_4

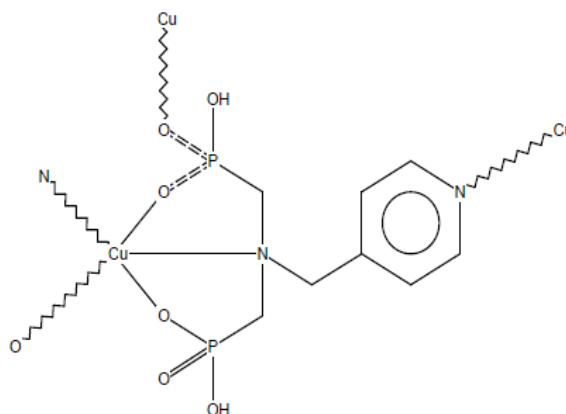


Σχήμα 40: Ο υποκαταστάτης $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, L^3H_4

α) Το σύμπλοκο $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$



Σχήμα 41: Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

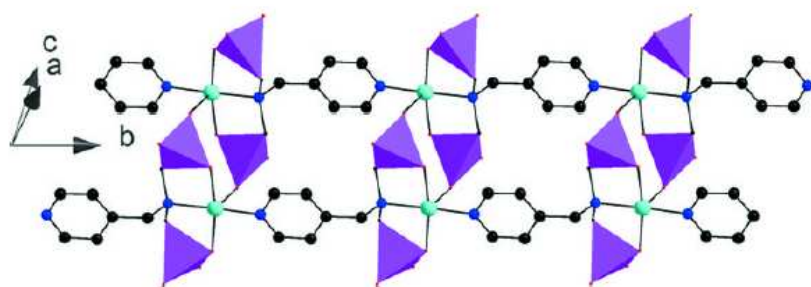


Σχήμα 42: Η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος του Cu^{2+} στην ένωση $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

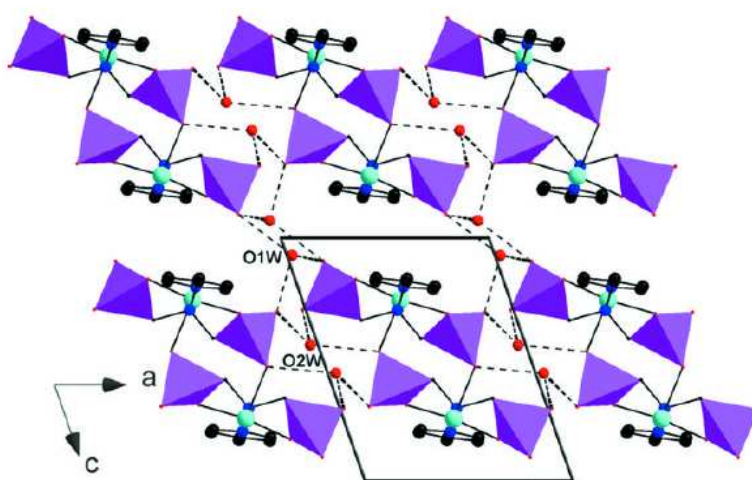
Η ένωση διαθέτει μονοδιάστατη δομή διπλής αλυσίδας. Το μεταλλικό ιόν του χαλκού έχει αριθμό ένταξης 5 και συνδέεται με ένα ανιόν H_2L^{3-} και δύο μόρια νερού. Η γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού ιόντος μπορεί να περιγραφεί ως διαστρεβλωμένη πυραμίδα με το τετράγωνο επίπεδο να αποτελείται από ένα άτομο N και δύο άτομα O που ανήκουν στην ομάδα $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2$ ενός ανιόντος υποκαταστάτη H_2L^{3-} καθώς και ένα άτομο N που ανήκει στο πυριδινικό δακτύλιο ενός δεύτερου υποκαταστάτη H_2L^{3-} . Η κορυφή της πυραμίδας είναι κατειλημμένη από ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει σε ένα τρίτο ιόν H_2L^{3-} . Ο πεντασχιδής χηλικός και γεφυρωτικός υποκαταστάτης H_2L^{3-} , συνδέει χηλικά ένα ιόν χαλκού με την ομάδα του $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2$ ενώ δρα

γεφυρωτικά για άλλα δύο ιόντα Cu^{2+} μέσω του N του πυριδινικού δακτυλίου και του O της μιας φωσφονικής του ομάδας. Και οι δύο φωσφονικές ομάδες είναι αποπρωτονιωμένες για να επιτευχθεί η απαιτούμενη ισορροπία και σταθερότητα στη δομή και χαρακτηρίζονται από δύο διαφορετικά μήκη δεσμών P-O. Είναι σημαντικό να σημειωθεί επίσης ότι το ισχυρά βασικό άτομο N στον υποκαταστάτη H_2L^{3-} δεν πρωτονιώνεται αλλά συνδέεται σε ένα ιόν Cu^{2+} , κάτι που σπάνια παρατηρείται στους φωσφονικούς υποκαταστάτες.

Ο τρόπος αυτός με τον οποίο τα ιόντα χαλκού συνδέονται μέσω του φωσφονικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας μονοδιάστατης διπλής αλυσίδας κατά μήκος του άξονα *b* στην οποία οι δύο υπο-αλυσίδες συνδέονται από ζεύγη φωσφονικών ομάδων ενώ και το εξωτερικό της κάθε υπο-αλυσίδας περιβάλλεται με άλλες ομάδες PO_3 . Αυτές οι διπλές αλυσίδες δημιουργούν μια τρισδιάστατη υπερμοριακή δομή μέσω των δεσμών υδρογόνου O-H μεταξύ των φωσφονικών ομάδων και των μορίων νερού του κρυσταλλικού πλέγματος [51].

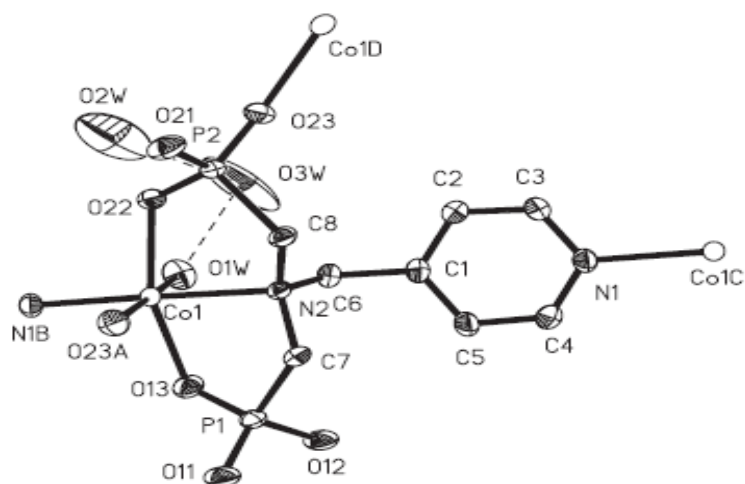


Σχήμα 43: Σχηματισμός διπλής αλυσίδας στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

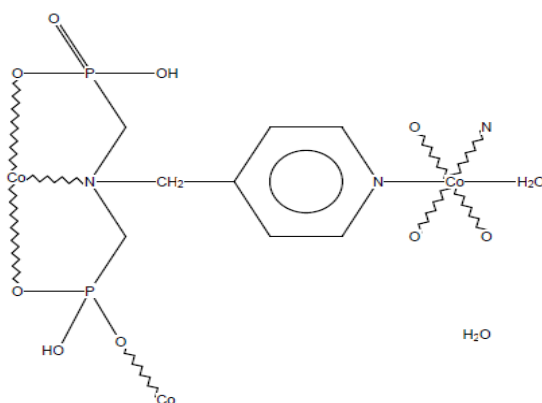


Σχήμα 44: Διάταξη των διπλών αλυσίδων προς σχηματισμό της τρισδιάστατης δομής του συμπλόκου $\{[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2)].2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

β) Το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ όπου L^3H_4 : $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)$



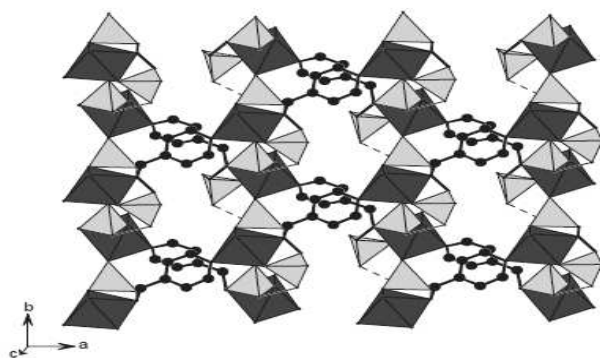
Σχήμα 45: Κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 46: Ο τρόπος ένταξης του μεταλλικού ιόντος κοβαλτίου στο $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

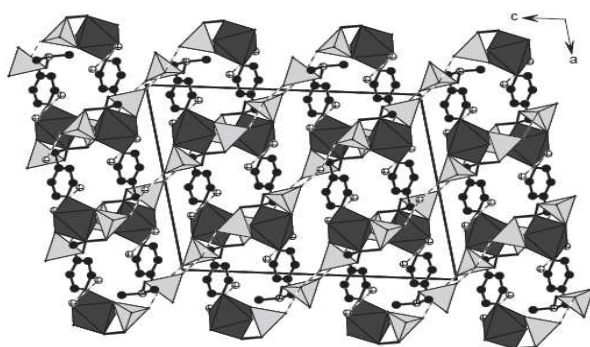
Η ένωση $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ διαθέτει μια δισδιάστατη δομή στην οποία τα ιόντα κοβαλτίου συνδέονται μέσω φωσφονικών ομάδων σε μία μονοδιάστατη αλυσίδα κατά μήκος του άξονα *b*. Οι γειτονικές αλυσίδες κατόπιν συνδέονται μέσω των πυριδινικών δακτυλίων σε μια μορφολογία διπλού στρώματος κάθετο προς τον άξονα *c*.

Κάθε μεταλλικό ιόν κοβαλτίου έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης καθώς συνδέεται με τριδοντικό χηλικό τρόπο με δύο άτομα οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου που ανήκουν σε ένα μόριο L^3H_4 , με ένα άτομο οξυγόνου της φωσφονικής ομάδας που ανήκει σε ένα δεύτερο LH_2 και με ένα άτομο αζώτου από ένα τρίτο L^3H_4 . Ο υποκαταστάτης L^3H_4 λειτουργεί ως πενταδοντικός χηλικός και γεφυρωτικός υποκαταστάτης, ενώ και οι δύο φωσφονικές ομάδες του είναι μονοαποπρωτονιωμένες.



Σχήμα 47: 2D διπλό στρώμα παράλληλο προς το επίπεδο ab στην κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

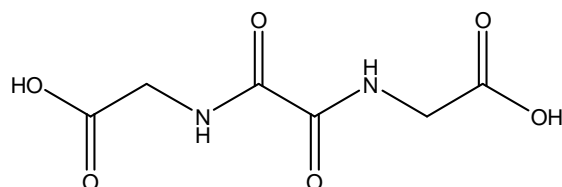
Κατ' αυτό τον τρόπο σχηματίζεται μια μονοδιάστατη αλυσίδα κατά μήκος του άξονα b . Τέτοιες γειτονικές αλυσίδες συνδέονται με τις οργανικές ομάδες των ανιόντων L^3H_4 σε ένα 2D διπλό στρώμα παράλληλο προς το επίπεδο ab . Αυτά τα στρώματα αλληλοσυνδέονται περαιτέρω σε μια τρισδιάστατη δομή μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των φωσφονικών ατόμων οξυγόνου και των μορίων νερού που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα [52].



Σχήμα 48: Διάταξη των διπλών στρωμάτων προς σχηματισμό τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[\text{Co}(\text{L}^3\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

4.2 ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΜΕ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

1. Σύμπλοκες ενώσεις με τον υποκαταστάτη οξαμιδο- $\text{N,N}'$ -διοξικό οξύ

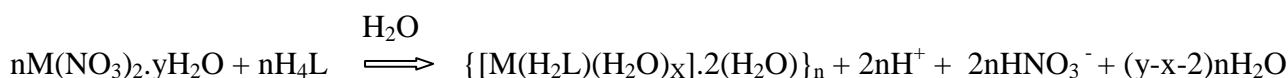


Σχήμα 49: Ο υποκαταστάτης οξαμιδο-N,N'-διοξικό οξύ.

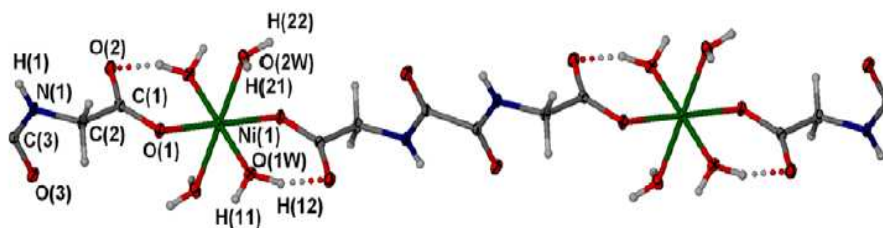
Η ευελιξία του συγκεκριμένου υποκαταστάτη βασίζεται στα διαφορετικά άτομα δότες που περιέχει, στους διαφορετικούς τρόπους ένταξης, στην *trans* διαμόρφωση των αμιδικών ομάδων και στον αντιπαράλληλο προσανατολισμό των καρβοξυλομάδων του. Επιπλέον, οι αμιδικές ομάδες μπορεί να αποτελέσουν πηγή δεσμών υδρογόνου και να οδηγήσουν στη σταθεροποίηση της δομής του συμπλόκου. Μελέτες που διεξάγονται απουσία ιόντων μετάλλου υποδηλώνουν συνολική αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη σε pH=13.

Οι συνθετικές προσπάθειες που πραγματοποιήθηκαν είχαν ως αποτέλεσμα την παρασκευή 5 συμπλόκων με γενικό τύπο: $\{[M(LH_2)(H_2O)_x].2(H_2O)]_n$ όπου: M=Co(II) (**1**), Ni(II) (**2**) και το x=4, M=Zn(II) (**3**), Cd(II) (**4**) και x=3 και M=Ca(II) (**5**) και x=2.

Οι ενώσεις **1-4** αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες μιας διάστασης με τον υποκαταστάτη να είναι διπλά αποπρωτονιωμένος. Η ένωση **5** είναι ένα πολυμερές που αποτελείται από πολυμερικές αλυσίδες δύο διαστάσεων με τον υποκαταστάτη να χρησιμοποιεί όλα τα διαθέσιμα άτομα οξυγόνου για το συντονισμό. Εκτεταμένα δίκτυα δεσμών H υπάρχουν σε όλες τις παραπάνω δομές. Η συνθετική μέθοδος περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



• **Σύμπλοκα 1-2**



Σχήμα 50: Δομή της ένωσης $\{[Ni(LH_2)(H_2O)_2].2(H_2O)]_n$.

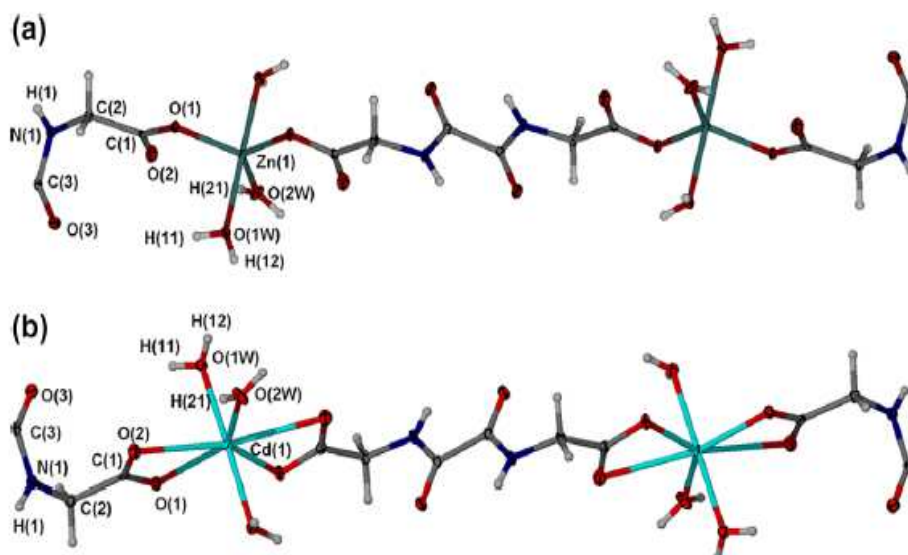
Οι ενώσεις **1** και **2** είναι ισοδομικές και συνεπώς μόνο η δομή της ένωσης **2** θα περιγραφεί λεπτομερώς. Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **2** αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες παράλληλες

προς το επίπεδο του μορίου με δύο μόρια νερού ανά ιόν μετάλλου να συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Κάθε μεταλλικό ιόν έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης με δύο άτομα οξυγόνου, που ανήκουν σε δύο μονοαποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες από δύο μόρια υποκαταστάτη LH_2 , και τέσσερα μόρια νερού. Ο υποκαταστάτης αποπρωτονιώνεται μόνο στις τερματικές καρβοξυλομάδες και συνδέει δύο μεταλλικά ιόντα. Υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών H που σταθεροποιούν τη συνολική κρυσταλλική δομή και οδηγούν σε μια τρισδιάστατη υπερμοριακή διαμόρφωση. Πρακτικά, κάθε μονοδιάστατη αλυσίδα είναι συνδεδεμένη με τέσσερις γειτονικές μέσω δεσμών H. Επίσης, τα μόρια νερού συμμετέχουν στη συνολική δομή μέσω δεσμών υδρογόνου ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο τη συνολική 3D υπερμοριακή δομή.

- **Σύμπλοκα 3-4**

Οι ενώσεις **3** και **4** είναι ισοδομικές με ελάχιστες διαφορές που οφείλονται στη μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του Cd^{2+} . Συνεπώς θα περιγραφεί λεπτομερώς μόνο η δομή της ένωσης **3** και επιπλέον θα αναφερθούν οι μικρές διαφορές μεταξύ των δύο δομών.

Οι κρυσταλλικές δομές των ενώσεων **3** και **4** αποτελούνται από ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες παράλληλες προς την κρυσταλλογραφική κατεύθυνση της μοναδιαίας κυψελίδας [1,0,1] και δύο μόρια νερού ανά ιόν μετάλλου που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, στην ένωση **3**, κάθε άτομο Zn(II) , είναι συνδεδεμένο με δύο καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες LH_2 και τρία μόρια νερού, σχηματίζοντας μια τριγωνική διπυραμίδα. Στην ένωση **4**, το άτομο Cd(II) μπορεί να θεωρηθεί πως εντάσσεται σε ένα πενταγωνικό διπυραμιδικό περιβάλλον και είναι συνδεδεμένο χηλικά με ασύμμετρες καρβοξυλικές ομάδες που ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη LH_2 (δρουν ως ασύμμετροι διδοντικοί υποκαταστάτες) και τρία μόρια νερού. Ο υποκαταστάτης αποπρωτονιώνεται μόνο στις τερματικές καρβοξυλομάδες και λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ δύο μεταλλικών ιόντων και στις δύο δομές.

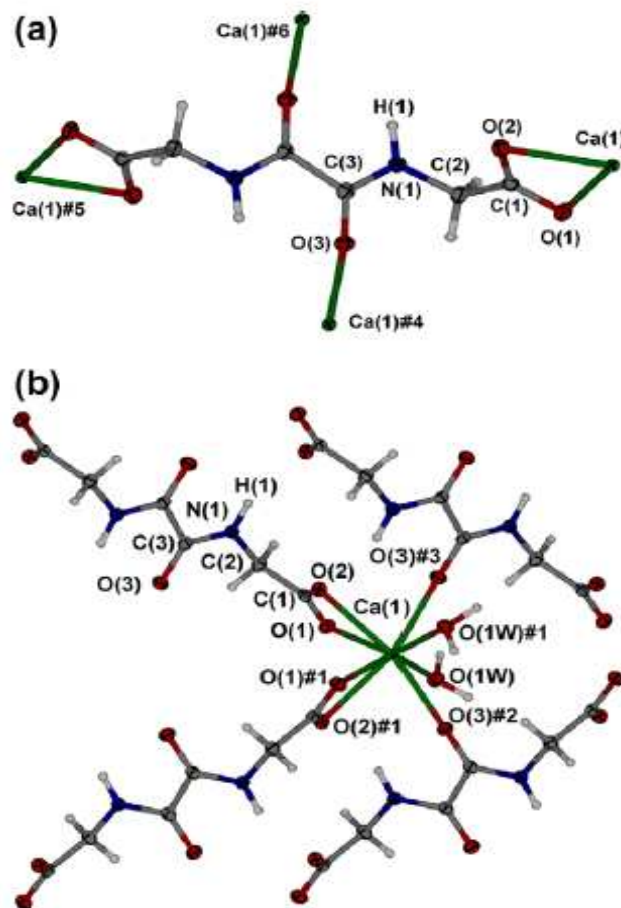


Σχήμα 51: Οι δομές των ενώσεων **3**: $\{[\text{Zn}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (α) και **4**: $\{[\text{Cd}(\text{LH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (β).

Και στις δύο δομές υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών H που σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή και οδηγούν σε μια διαμόρφωση τριών διαστάσεων. Αντί για το κέντρο αναστροφής που υπάρχει στα άτομα μετάλλου στην **1** και **2**, στις ενώσεις **3** και **4** υπάρχει ένας άξονας περιστροφής C_2 που συμπίπτει με τον δεσμό O-M (M = Zn και Cd σε **3** και **4**, αντίστοιχα). Όπως και στις ενώσεις **1** και **2** κάθε αλυσίδα συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με τέσσερις γειτονικές αλυσίδες αλλά αυτό που σχηματίζει ένα διαφορετικό μοτίβο δεσμών υδρογόνου είναι η παρουσία τριών μορίων νερού στη σφαίρα συντονισμού των ιόντων μετάλλου.

- **Σύμπλοκο 5**

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **5** αποτελείται από επίπεδα δύο διαστάσεων παράλληλα προς το επίπεδο του μορίου και δύο μόρια νερού ανά άτομο ασβεστίου που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς H. Ο υποκαταστάτης είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και χρησιμοποιεί όλα τα άτομα οξυγόνου για την ένταξη, γεφυρώνοντας με αυτό τον τρόπο τέσσερα άτομα άτομα Ca(II) (συμμετρικός δις-διδοντικός υποκαταστάτης).



Σχήμα 52: Δομή της ένωσης 5: {[Ca(LH₂)(H₂O)₂].2(H₂O)}_n a) σε επίπεδο 2D και b) σε 40% ελλειψοειδή διαμόρφωση.

Κάθε άτομο Ca(II) έχει μια παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης. Το άτομο ασβεστίου συνδέεται με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες κάθε φορά, στους δύο η σύνδεση γίνεται χηλικά μέσω των καρβοξυλομάδων και στους άλλους δύο απλά γεφυρωτικά μέσω των αμιδικών ατόμων οξυγόνου. Τέλος, τη σφαίρα συντονισμού συμπληρώνουν δύο μόρια νερού. Με αυτό τον τρόπο, σχηματίζονται στρώματα με δισδιάστατη διαμόρφωση. Κυρίαρχο χαρακτηριστικό της δομής αποτελούν οι αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου προς σχηματισμό μιας υπερμοριακής αρχιτεκτονικής τριών διαστάσεων [46].

2. Σύμπλοκες ενώσεις με τον υποκαταστάτη μαλοναμιδο-N',N'-διοξικό οξύ

Αυτός ο υποκαταστάτης συμπλοκοποιείται τρις-χηλικά με το άτομο του Cu(II), με την δημιουργία δύο πενταμελών και ενός εξαμελούς δακτυλίων, με αποτέλεσμα μία σχεδόν επίπεδη διανιονική δομή στην οποία δεν καταλαμβάνονται οι αξονικές θέσεις του μεταλλικού κέντρου του Cu(II). Αυτό το παράδειγμα είναι το πρώτο που περιλαμβάνει μη-αρωματικούς δακτυλίους.

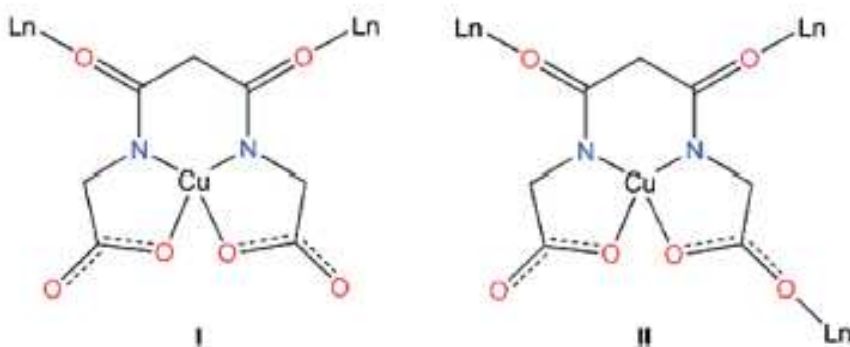


Σχήμα 53: Ο υποκαταστάτης μαλοναμιδο-N',N'-διοξικό οξύ με Cu(II) ως μεταλλικό κέντρο.

Από αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν με τον υποκαταστάτη LH₄ και με άλατα λανθανιδίων, παρασκευάστηκαν τρία ισοδομικά 2D πολυμερή με γενικό τύπο: [Ln₂(CuL)₃(H₂O)₉]₅·5H₂O, όπου Ln: La (**1**), Nd (**2**), και Gd (**3**).

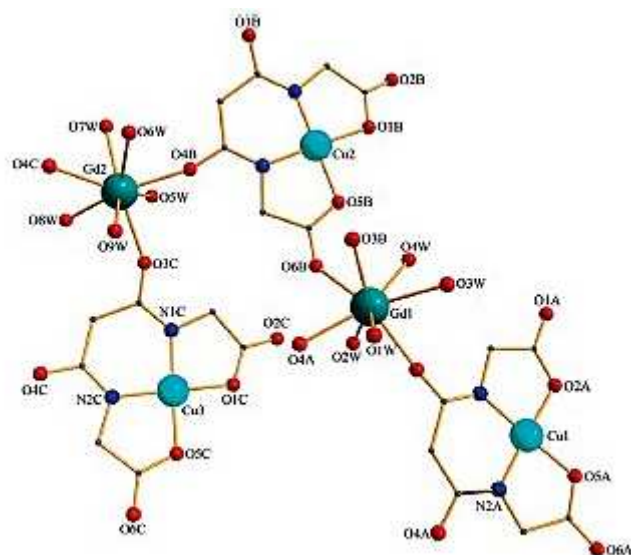
- **Δομές των συμπλόκων 1, 2 και 3**

Από τη μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ τα σύμπλοκα **1**, **2** και **3** είναι ισοδομικά και γι' αυτό το λόγο θα περιγραφεί αναλυτικά μόνο η δομή της ένωσης **3**. Το πολυμερές με διαδιάστατη διαμόρφωση κατασκευάζεται από σχεδόν γραμμικούς διανιοντικούς κόμβους ML που συνδέονται με άτομα λανθανιδίων Ln. Η ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει δύο κατιόντα Gd(III), τρεις διανιοντικούς συνδέτες ML και 14.5 μόρια νερού. Κάθε διανιοντικός συνδέτης ML αποτελείται από ένα ιόν Cu(II) που συνδέεται με τον οργανικό υποκαταστάτη.



Σχήμα 54: Τρόποι σύνδεσης του υποκαταστάτη μαλοναμιδο-N',N'-διοξικό οξύ με λανθανίδια.

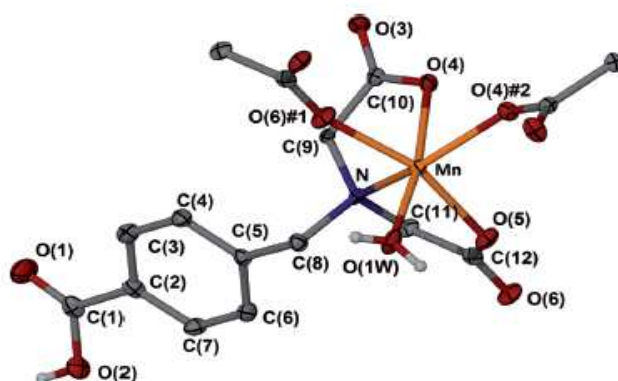
Στη δομή της ένωσης **3** υπάρχουν τρεις ανεξάρτητες διανιοντικές μονάδες, οι A, B και Γ, για Cu(1), Cu(2) και Cu(3), αντίστοιχα. Οι μονάδες A και Γ συνδέονται μέσω των αμιδικών δεσμών των καρβοξυλομάδων με δύο ιόντα Gd(III) και η B είναι προσδεμένη σε δύο ιόντα Gd(III) μέσω των οξυγόνων του καρβονυλίου καθώς και σε ένα καρβοξυλικό ιόν μέσω ενός ατόμου οξυγόνου.



Σχήμα 55 : Δομή της ένωσης $[Gd_2(CuL)_3(H_2O)_9] \cdot 5H_2O$ (3).

Ο αριθμός ένταξης των δύο ιόντων Gd(III) είναι οκτώ. Τα δύο λανθανίδια συνδέονται με τρία άτομα οξυγόνου του καρβονυλίου από τρεις διαφορετικές ομάδες ML και το Gd(1) συνδέεται σε μια πρόσθετη διανιονική μονάδα μέσω ενός ατόμου οξυγόνου του καρβοξυλικού άλατος. Η σφαίρα ένταξης των Gd(1) και Gd(2) ολοκληρώνεται με τέσσερα και πέντε μόρια νερού, αντίστοιχα. Ο τρόπος ένταξης κάθε ατόμου Gd(III) μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από την άποψη μιας τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας, ενώ τα ιόντα χαλκού εμφανίζουν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Η γεωμετρία κάθε μεταλλικού κέντρου Cu(II) υπαγορεύει ότι κάθε ML θα υιοθετήσει μια επίπεδη διαμόρφωση. Οι τρεις κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητες μονάδες ML είναι σχεδόν επίπεδες και στις τρεις ενώσεις. Οι στοιβάδες των 2D πολυμερών ένταξης διευθετούνται μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων σχηματίζοντας μια υπερμοριακή 3D διαμόρφωση [47].

3. Σύμπλοκες ενώσεις του υποκαταστάτη 2,2'-(4-καρβοξυβενζυλαζανδιύλ)διοξικό οξύ (LH₃)



Σχήμα 56: Δομή του συμπλόκου $[Mn(LH)(H_2O)]_n$.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου αποκαλύπτει ότι οι 1D αλυσίδες διαθέτουν ένα διπλό άξονα συμμετρίας κατά μήκος του άξονα B. Η ασύμμετρη κυψελίδα περιλαμβάνει ένα άτομο Mn(II), ένα διπλά αποπρωτονιωμένο μόριο υποκαταστάτη και ένα ενταγμένο μόριο νερού. Το άτομο του Mn(II) υιοθετεί μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, η οποία περιλαμβάνει ένα άτομο αζώτου του υποκαταστάτη, πέντε άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διαφορετικές καρβοξυλομάδες και ένα μόριο νερού. Τα μήκη δεσμών Mn-O καλύπτουν όλο το φάσμα από 2.114 Å έως 2.303 Å, ενώ η απόσταση Mn-N είναι 2.311 Å. Ο υποκαταστάτης χρησιμοποιεί για τη συμπλοκοποίηση μόνο τις ιμινο-οξικές καρβοξυλομάδες του αφήνοντας την αρωματική καρβοξυλομάδα ελεύθερη για υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις. Η μια καρβοξυλομάδα χρησιμοποιεί το συμπλοκοποιημένο άτομο οξυγόνου ως μονοατομική γέφυρα για να συνδεθεί με ένα άτομο Mn(II), ενώ η άλλη χρησιμοποιεί και τα δύο άτομα οξυγόνου [O(5), O(6)], για να γεφυρώσει τα δύο μεταλλικά ιόντα σε μία *syn-anti* διαμόρφωση ώστε να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός μιας κλιμακωτής μορφής. Τέλος, ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου συμβάλλει στη σταθεροποίηση της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου [48].

Η ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Όπως έγινε αντιληπτό από τη δομή του εισαγωγικού μέρους, η υπερμοριακή χημεία αποτελεί έναν κλάδο που αναπτύσσεται με εντυπωσιακούς ρυθμούς τα τελευταία είκοσι χρόνια. Τα μέταλλα συνεισφέρουν με δύο τρόπους στην υπερμοριακή χημεία, πρώτον ως πηγή ιδιοτήτων στο υπερμοριακό πλέγμα και δεύτερον ως δομικά συστατικά. Η ερευνητική αυτή περιοχή ονομάζεται μεταλλοϋπερμοριακή χημεία και η σύνθεση μιας νέας κατηγορίας πορωδών υλικών που είναι ευρύτερα γνωστή ως οργανομεταλλικά πλέγματα (MOFs) έχει δημιουργήσει ένα νέο και πολύ ενεργό ερευνητικό πεδίο.

Οι λόγοι που έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών είναι τόσο η μεγάλη ποικιλία των δομών που παράγονται όσο και η πληθώρα εφαρμογών που μπορούν να έχουν τα πολυμερή ένταξης. Από το διπλό ρόλο των μεταλλοϊόντων στην κρυσταλλική μηχανική μας κεντρίζει το ενδιαφέρον κυρίως ο ρόλος τους ως δομικά συστατικά. Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν κυρίως μέταλλα μετάπτωσης λόγω της μεγάλης ποικιλίας των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, τόσο γεωμετρικής όσο και ηλεκτρονιακής φύσεως. Επίσης, ένα μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης μεταβατικών μεταλλοϊόντων στην κρυσταλλική μηχανική είναι ότι το σχήμα της τεκτονης μπορεί να ρυθμιστεί με συγκεκριμένα συστήματα μετάλλου-υποκαταστάτη παρουσιάζοντας μία δεδομένη γεωμετρία ένταξης.

Για το μεθοδικό σχεδιασμό πολυμερών δομών, έμφαση δίνεται και στην επιλογή του υποκαταστάτη. Το ενδιαφέρον μας εστιάστηκε στη χρήση εύκαμπτων οργανικών υποκαταστατών που οδηγούν σε μεγάλη ποικιλία ιδιαίτερων αρχιτεκτονικών.

Όπως είδαμε και στα υποκεφάλαια της εισαγωγής, η χημεία των μεταλλο-φωσφονικών υλικών έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω του ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν οι ιδιότητές τους. Τα μεταλλο-φωσφονικά σύμπλοκα παρουσιάζουν ποικίλες γεωμετρίες όπως 1D αλυσίδες, 2D φύλλα και 3D πλέγματα, ενώ η στρατηγική της προσάρτησης λειτουργικών ομάδων, όπως αμινομάδων, στο φωσφονικό οξύ έχει αποδειχθεί πολύ αποτελεσματική μέθοδος για τη σύνθεση μεταλλο-φωσφονικών πλεγμάτων με μικροπορώδεις δομές. Τα αμινοφωσφονικά οξέα αποτελούν μία σημαντική κατηγορία βιολογικών δραστικών ενώσεων και η σύνθεσή τους αποτελεί επίκεντρο προσοχής στη συνθετική οργανική χημεία. Συνεπώς, οι αμινοφωσφονικοί υποκαταστάτες είναι η πρώτη κατηγορία οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήσαμε.

Δυστυχώς εστάθη αδύνατο, παρ' όλες τις επίπονες και συστηματικές προσπάθειες που κάναμε να απομονώσουμε μονοκρυστάλλους για τον πλήρη δομικό χαρακτηρισμό των προϊόντων, γεγονός που μας οδήγησε στην αλλαγή της κατηγορίας των υποκαταστατών .

Έτσι στη συνέχεια, επιλέξαμε έναν N-υποκατεστημένο πολυκαρβοξυλικό υποκαταστάτη για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων. Η ποικιλία στον τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας αλλά και η ευκινησία της ανθρακικής αλυσίδας, που οδηγούν σε σχηματισμό τρισδιάστατων πλεγμάτων με ποικίλα μεγέθη και δομικές προτιμήσεις, αποτέλεσαν βασικά κριτήρια για την επιλογή μας.

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, οι πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες ευνοούν τον σχηματισμό κρυσταλλικών δομών με μεγάλο μέγεθος πόρων ενώ πολλές φορές περιέχουν ομάδες (π.χ. -N) οι οποίες μέσω ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων (π.χ. δεσμών H) προσδίδουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ειδικότερα, N-υποκατεστημένοι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες βρίσκουν εφαρμογή στη σύνθεση μικροπορώδων πολυμερών στα οποία προσδίδουν επιπλέον σταθερότητα.

Με αφετηρία τα όσα προαναφέρθηκαν προχωρήσαμε στη σύνθεση τριών αμινοφωσφονικών υποκαταστατών, $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$ (1,8-διάμινοοκτάνιο-N,N,N',N',-τετραμεθυλφωσφονικό οξύ), $\{(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{-1,4-C}_6\text{H}_4$, (1,8-διάμινο-1,4-διμέθυλ-φαίνυλ-N,N,N',N'-τετραμέθυλφωσφονικό οξύ), $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, (4-πυριδύλ-αμινομέθυλ-N,N-διμέθυλφωσφονικό οξύ) καθώς και ενός διαμινο-τετρακαρβοξυλικού (LH_4) υποκαταστάτη $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$ (1,8-διαμινοοκτανιοτετραοξικό οξύ). Τέλος, έγιναν προσπάθειες για τη σύνθεση μέσω διαλυτοθερμικών αντιδράσεων νέων πολυμερών ένταξης με χρήση μετάλλων μετάπτωσης.

III ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια, οι οργανικές ενώσεις, τα άλατα των μετάλλων και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς είναι του εμπορίου.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών προμηθεύτηκαν από τις εταιρείες Sigma Aldrich, Fluka και Merck. Το NaOH, το H₂SO₄, η NH₃ και το HNO₃ προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck. Τα άλατα των μετάλλων προμηθεύτηκαν από τις εταιρείες Sigma Aldrich, Merck και Fluka. Όλα τα χημικά ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας.

Το H₂O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο, ενώ οι οργανικοί διαλύτες αιθανόλη, ακετόνη, μεθανόλη και αιθέρας που αγοράστηκαν από τις εταιρείες Merck, Sigma Aldrich, LabScan και Fisher Scientific ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

2. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Θερμικές μετρήσεις

Οι θερμικές μετρήσεις (TG) στην περιοχή θερμοκρασιών 20-750 °C έγιναν σε θερμοζυγό της Shimadzu DTG 60 υπό ροή N₂ (50 cm³/min) με ταχύτητα θέρμανσης 10 °C/min. Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 5 έως 20 mg. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Φασματοσκοπία υπερύθρου

Τα IR φάσματα όλων των ενώσεων στην περιοχή 4000-400 cm⁻¹ ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX ή Perkin Elmer Spectrum BX II με τη μορφή παστίλιας KBr στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού στερεάς φάσης όλων των ενώσεων ελήφθησαν με φασματοφωτομετρο UV/Vis (Recording Spectrophotometer) Shimadzu 2401 PC με τη μορφή παστίλιας BaSO₄ στην περιοχή 200-800 nm στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος

Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Περίθλαση Ακτίνων X

α) Μονοκρύσταλλοι. Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα συλλέχθηκαν με περιθλασίμετρο Rigaku R-AXIS SPIDER με ανιχνευτή περιοχής (Image Plate), πηγή ακτίνων X λυχνία χαλκού Cu/K α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$), και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν (ω σαρώσεις) και διορθώθηκαν για απορρόφηση με το πρόγραμμα Crystal Clear. Η επίλυση των δομών έγινε με το SHELXS-97 και βελτιστοποιήθηκε, από τον πλήρη πίνακα των ελαχίστων τετραγώνων, με SNELXL-97. Πολλά από τα άτομα υδρογόνου εντοπίστηκαν σε διαφορετικούς χάρτες Fourier αλλά τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες θέσεις και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά, εκτός από τα άτομα υδρογόνου που βρέθηκαν στην απεντοπισμένη ανθρακική αλυσίδα, τα οποία αγνοήθηκαν. Όλα τα υπόλοιπα άτομα, εκτός του υδρογόνου, βελτιστοποιήθηκαν ανιστροπικά.

β) Ακτινογραφήματα σκόνης. Για τη λήψη των ακτινογραφημάτων σκόνης Ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο σκόνης (powder diffractometer) Siemens (τόρα Buker) D8 ADVANCE. Η πηγή ακτινοβολίας ήταν λυχνία Cu που λειτουργούσε με φίλτρο Ni σε τάση 40 KV και ρεύμα 40 mA (CuK α , $\lambda=1.542\text{\AA}$). Σαρώθηκε περιοχή γωνίας ανακλάσεως 2θ 5-90° με βήματα 0.02° σε σταθερό χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Περίθλασης Ακτίνων X, του Οριζόντιου Δικτύου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

^1H και ^{13}C Φάσματα NMR

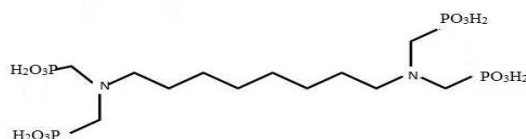
Τα φάσματα ^1H -NMR και ^{13}C -NMR των υποκαταστατών ελήφθησαν με το όργανο Bruker Advance 250 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 250 MHz. Η θερμοκρασία λήψης των φασμάτων NMR ήταν σταθερή (298 K). Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το DMSO- d_6 της Aldrich με ισοτοπική καθαρότητα >99.5%. Τα φάσματα ελήφθησαν στο Οριζόντιο Κέντρο Δικτύων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την επεξεργασία των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Mnova NMR.

Φασματοσκοπία Μάζας (ES-MS)

Τα φάσματα μάζας ελήφθησαν σε φασματόμετρο τύπου Agilent Technology LC/MS Ion-Trap SL με τις τεχνικές Electrospray Ionization (ESI) και υψηλής ανάλυσης, orbit trap, σε αραιά (10^{-5} M) διαλύματα μεθανόλης. Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και την εξαγωγή των θεωρητικών φασμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Xcalibur 2.1.0. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματογράφο του Οριζόντιου Κέντρου Δικτύων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

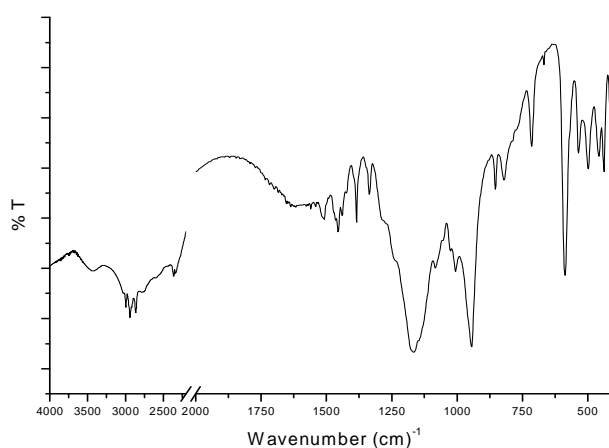
3. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

1. Σύνθεση του αμινο-φωσφονικού υποκαταστάτη: $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2 (\text{L}^1\text{H}_8)$ [49].



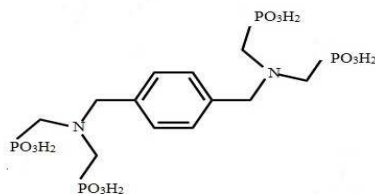
Ο υποκαταστάτης συντέθηκε με μία αντίδραση τύπου Mannich. Ένα μίγμα 1,8-διαμινοοκτάνιο (2.17 g, 15 mmol), φωσφορώδες οξύ (4.92 g, 60 mmol), H_2O (7 mL), πυκνό HCl (7 mL) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, στην οποία έχουμε προσαρμόσει κάθετο ψυκτήρα. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι να παρατηρηθεί ήπια επαναροή (reflux). Εν συνεχεία, στο μίγμα προστίθεται στάγδην φορμαλδεύδη (8.95 mL, 120 mmol), μέσω του κάθετου ψυκτήρα. Η προσθήκη γίνεται πολύ αργά σε διάστημα μίας ώρας. Συνεχίζεται η θέρμανση για ακόμα μια ώρα μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά απο δύο μέρες καθιζάνει λευκό στερεό. Απομονώνουμε το στερεό με διήθηση υπο κενό, ακολουθεί έκπλυση με H_2O και EtOH . Το στερεό ξηραίνεται στους $120\text{ }^\circ\text{C}$ για 30 min. Βάρος 4.27 g, Απόδοση 65% (ως προς την αμίνη).

Φασματοσκοπία IR: 3462 w, 2933 m, 2369 w, 1458 w, 1383 w, 1164 s, 963 s, 849 w, 711 w, 578 s, 434 w cm^{-1} .



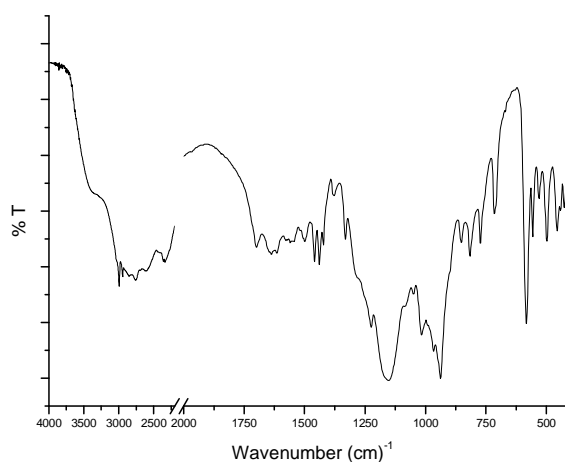
Σχήμα 57: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$

2. Σύνθεση του αμινο-φωσφονικού υποκαταστάτη: $\{(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{-1,4-C}_6\text{H}_4$, (L^2H_8) [50].



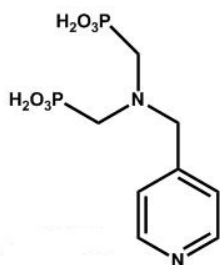
Ο υποκαταστάτης συντέθηκε με μία αντίδραση τύπου Mannich. Ένα μίγμα p-ξυλυλενοδιαμίνης (p-xylylenediamine) (2.00 g, 14.7 mmol), φωσφορώδες οξύ (4.82 g, 58.8 mmol), H₂O (6 mL), πυκνό HCl (6 mL) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, στην οποία έχουμε προσαρμόσει κάθετο ψυκτήρα. Το μίγμα θερμαίνεται έως ότου να διατηρηθεί ήπια επαναροή (reflux). Εν συνεχεία, στο μίγμα προστίθεται στάγδην φορμαλδεύδη (8.75 mL, 117.6 mmol) μέσω του κάθετου ψυκτήρα. Η προσθήκη γίνεται πολύ αργά σε διάστημα μίας ώρας. Η θέρμανση συνεχίζεται για ακόμα μία ώρα μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά απο δύο μέρες λευκό στερεό έχει καθιζάνει. Απομονώνουμε το στερεό με διήθηση υπο κενό, ακολουθεί έκπλυση με H₂O και EtOH. Το στερεό ξηραίνεται (στους 120 °C για 30 min). Βάρος 1.68 g, Απόδοση 22% (υπολογίζεται με βάση την αμίνη).

Φασματοσκοπία IR: 3417 w, 3000 m, 2751 m, 2316 w, 1633 w, 1156 s, 938 s, 811 m, 711m, 582 s, 494 w cm⁻¹.



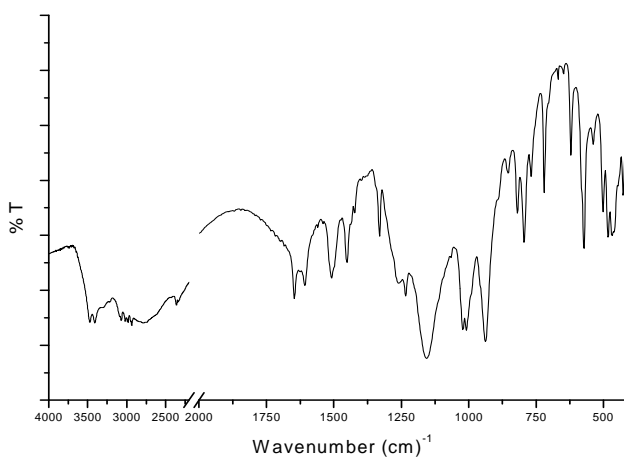
Σχήμα 58: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη $\{(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2\}_2-1,4-C_6H_4$.

3. Σύνθεση του αμινο-φωσφονικού υποκαταστάτη: $NC_5H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2$, (L^3H_4) [51].



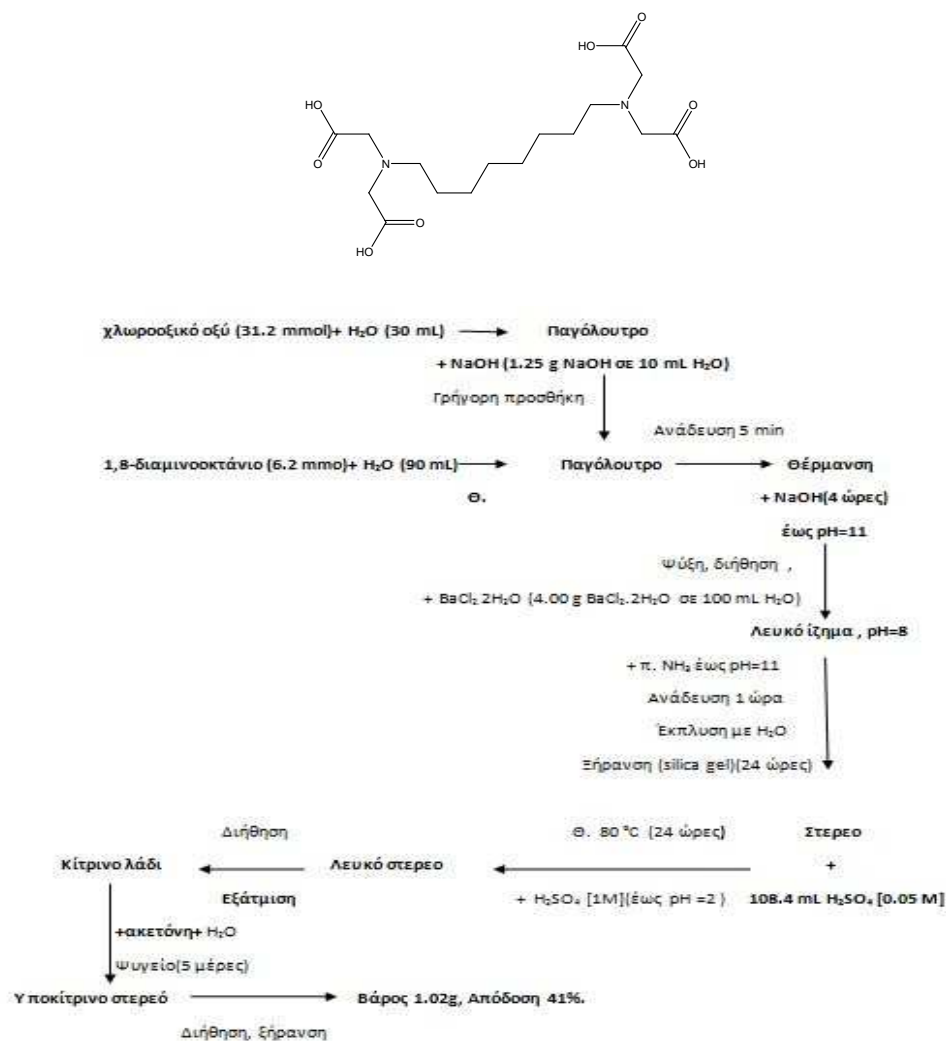
Ο υποκαταστάτης συντέθηκε με μία αντίδραση τύπου Mannich. Ένα μίγμα που αποτελείται από 4-αμινομεθυλπυριδίνη (3 mL, 29.5 mmol), φωσφορώδες οξύ (4.85 g, 58.8 mmol), H₂O (6 mL) και πυκνό HCl (6 mL) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, στην οποία έχουμε προσαρμόσει κάθετο ψυκτήρα. Ακολουθεί reflux και στη συνέχεια στο μίγμα προστίθεται στάγδην φορμαλδεύδη (9 mL, 118.2 mmol) μέσω του κάθετου ψυκτήρα. Η προσθήκη διαρκεί μία ώρα. Η θέρμανση συνεχίζεται για ακόμα μία ώρα αφού ολοκληρωθεί η προσθήκη της φορμαλδεύδης. Το διάλυμα έχει κίτρινο χρώμα και είναι διαυγές. Στη συνέχεια, το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί εξάτμιση του διαλύματος μέχρι ξηρού. Στη σφαιρική φιάλη μετά την εξάτμιση μένει κίτρινο λάδι το οποίο τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά από 24 hr το ελαιώδες προϊόν θερμαίνεται με προσθήκη 5 mL EtOH υπό ανάδευση, παρατηρείται αλλαγή χρώματος και το χρώμα του διαλύματος γίνεται ανοιχτό υποκίτρινο. Προσθέτουμε 5 mL H₂O και αφού ψύξουμε το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου το τοποθετούμε στο ψυγείο. Έπειτα από 24 hr ακόμα, παρατηρούμε ότι έχει σχηματιστεί λευκό στερεό στον πυθμένα της φιάλης. Απομονώνουμε το στερεό με διήθηση υπό κενό, ακολουθεί έκπλυση με παγωμένη EtOH και Et₂O. Το προϊόν ξηραίνεται στον αέρα. Βάρος 6.81 g, Απόδοση 71%.

Φασματοσκοπία IR: 3494 m, 2796 m, 2317 w, 1646 m, 1507 m, 1334 w, 1161 s, 1018 s, 928 s, 795 w, 714 w, 574 m, 469 w cm⁻¹.



Σχήμα 59: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη NC₃H₄-CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂.

4. Σύνθεση του αμινο-τετρα-καρβοξυλικού υποκαταστάτη 1,8-διαμινοοκτανιοτετραοξικό οξύ [(HOOCCH₂)₂N(CH₂)₄]₂, (LH₄)

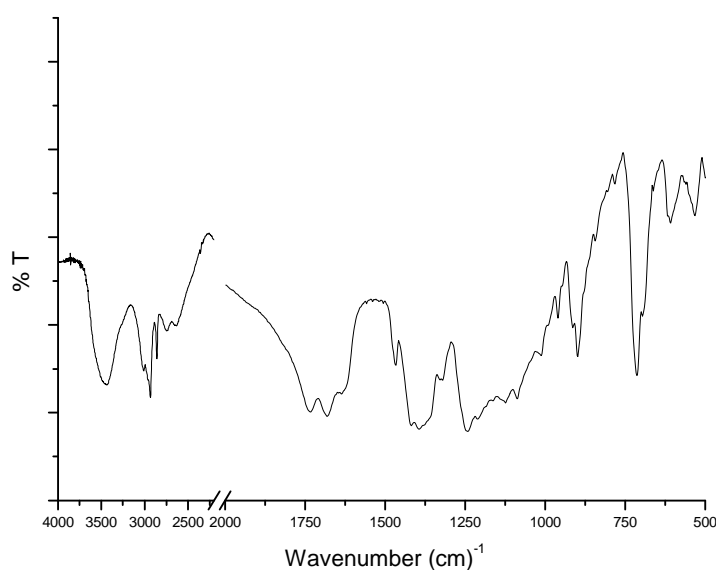


Σχήμα 60: Ο υποκαταστάτης LH₄.

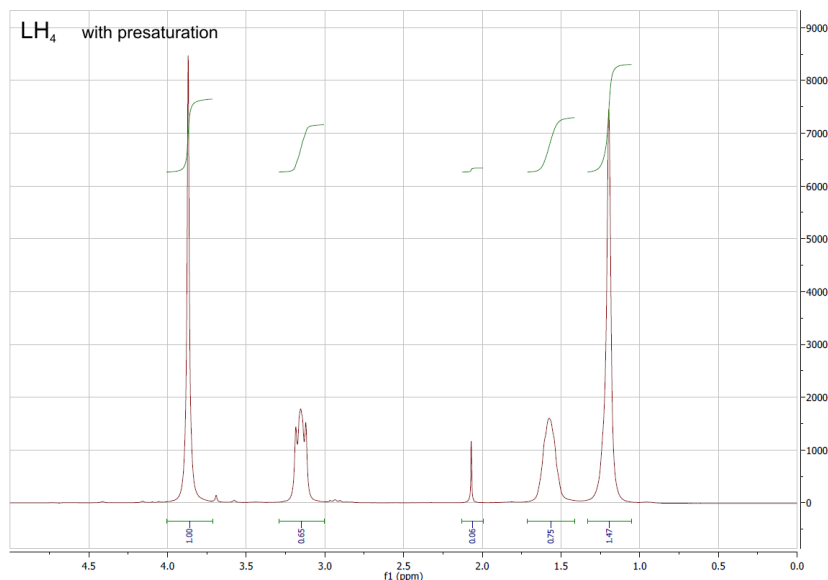
Σε ένα ποτήρι ζέσεως διαλύουμε 1,8-διαμινοοκτάνιο (1.00 g, 6.2 mmol) σε 90 mL H₂O και το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού. Στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετείται σε παγόλουτρο. Σε ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως διαλύουμε χλωροοξικό οξύ (2.95 g, 31.2 mmol) σε 30 mL H₂O και τοποθετείται σε παγόλουτρο. Στο δεύτερο διάλυμα προσθέτουμε στάγδην και υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα NaOH (1.25 g NaOH σε 10 mL H₂O) ενώ παραμένει σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, γίνεται γρήγορη προσθήκη του δεύτερου διαλύματος στο πρώτο διάλυμα που παρασκευάσαμε ενώ αυτό βρίσκεται σταθερά κάτω από 5 °C. Ακολουθεί ανάδευση για 5 min και το pH του τελικού διαλύματος είναι περίπου 11. Το τελικό διάλυμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού και γίνεται ρύθμιση του pH με προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH, μέχρι να παραμείνει και να διατηρηθεί ~10-11. Η προσθήκη του NaOH γίνεται αργά και διαρκεί 4 hr. Το προκύπτον διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και διηθείται για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα. Ακολουθεί

προσθήκη διαλύματος $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.00 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ σε 100 mL H_2O). Η προσθήκη γίνεται αργά και παρατηρούμε ότι δημιουργείται λευκό ίζημα, ενώ το pH του διαλύματος μειώνεται στο 8. Έπειτα ακολουθεί προσθήκη πυκνής NH_3 έως ότου το pH να επανέλθει σε τιμές 10-11. Το διάλυμα αναδεύεται για μία ώρα, διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με H_2O και το στερεό ξηραίνεται πάνω από silica gel σε ξηραντήρα κενού. Μετά από 24 hr, το στερεό διαλύεται σε 108.4 mL H_2SO_4 [0.05 M] και θερμαίνεται στους 80°C . Η θέρμανση συνεχίζεται όλο το βράδυ με ρύθμιση του pH =2 με προσθήκη H_2SO_4 [1M]. Το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου και καθιζάνει λευκό στερεό. Διηθείται για να απομακρυνθεί το ίζημα και στο υπερκείμενο γίνεται εξάτμιση μέχρι ξηρού έως ότου μείνει κιτρινωπό λάδι. Γίνεται προσθήκη ακετόνης και H_2O (περίπου 2 mL) και το διάλυμα τοποθετείται στο ψυγείο. Μετά απο πέντε ημέρες έχει σχηματιστεί υποκίτρινο στερεό το οποίο απομονώνεται με διήθηση υπό κενό, ακολουθεί ξήρανση σε ξηραντήρα κενού και ζύγιση. Βάρος 1.02g, Απόδοση 41%.

Φασματοσκοπία IR: 3446 m, 2967 m, 1677 m, 1468 w, 1394 s, 1241 s, 898 m, 709 m, 610 w cm^{-1} .

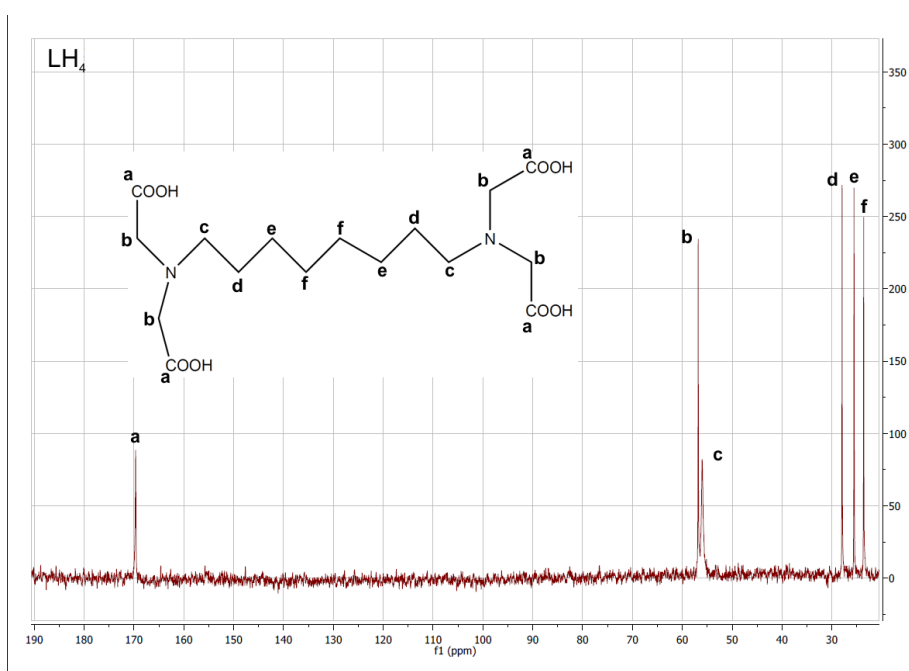


Σχήμα 61: Το IR φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 .



Σχήμα 62: Το ^1H -NMR φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 .

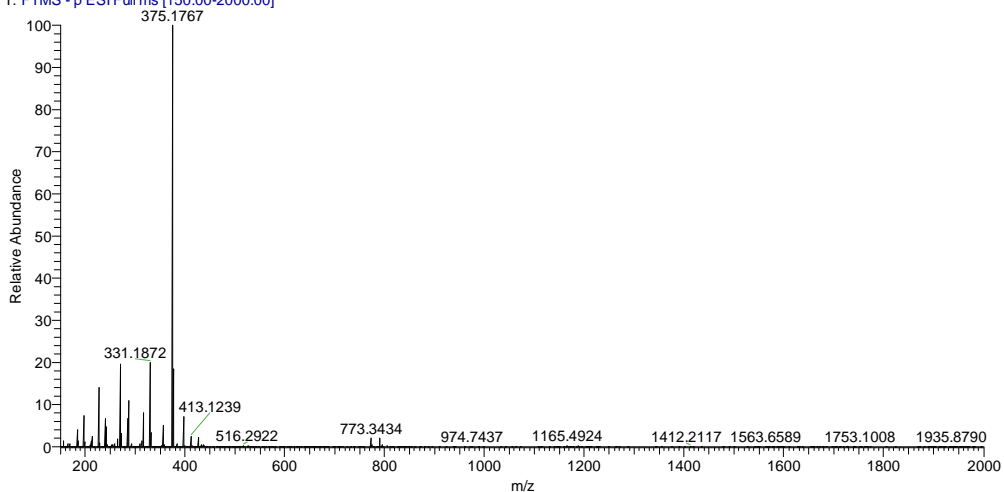
Όπως γίνεται εμφανές από το φάσμα ^1H -NMR του υποκαταστάτη δεν μπορούμε να έχουμε υπολογισμό καθαρής απόδοσης διότι ο υποκαταστάτης LH_4 είναι μίγμα των δυο αποπρωτονιωμένων δομών.



Σχήμα 63: Το ^{13}C -NMR φάσμα του υποκαταστάτη LH_4 και η απόδοση των κορυφών του.

Στο φάσμα ^{13}C -NMR φαινονται καθαρά οι αποδόσεις των κορυφών του υποκαταστάτη LH_4 .

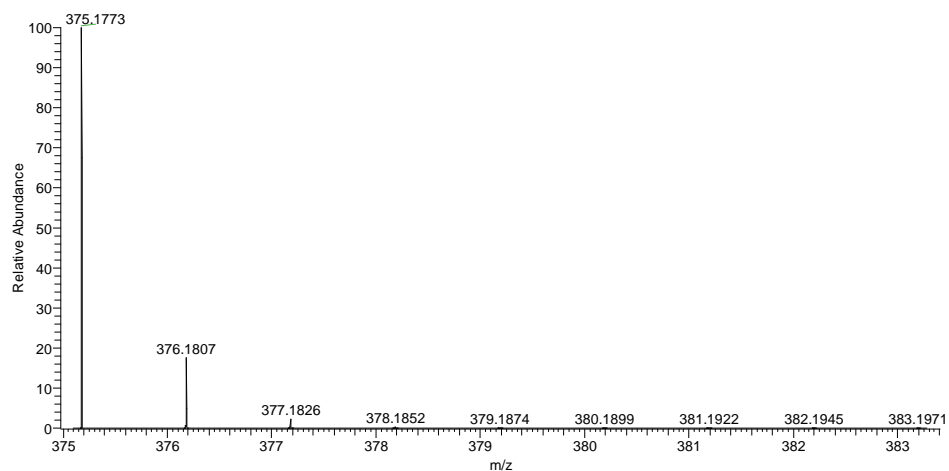
JCP217_140716091125 #14 RT: 0.44 AV: 1 NL: 2.60E6
T: FTMS - p ESI Full ms [150.00-2000.00]



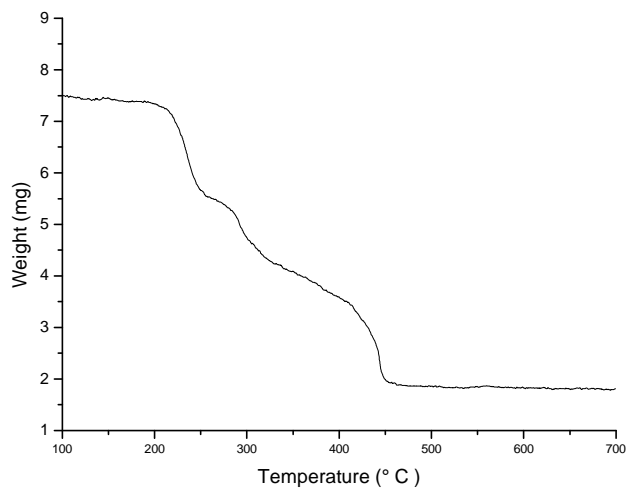
Σχήμα 64: Το φάσμα μάζας (ESI, αρνητικό ιόν) του υποκαταστάτη LH₄.

Το φάσμα μάζας επιβεβαιώνει την ύπαρξη του μοριακού ιόντος [L-H⁺]⁻, m/z=375.1767 amu.

C16H28O8N2 +H: C16 H27 O8 N2 p(gss, s/p:40) Chrg -1 ...



Σχήμα 65: Θεωρητικό φάσμα μάζας που αντιστοιχεί στο ιόν [C₁₆H₂₈O₈N₂ - H]⁻ του υποκαταστάτη LH₄.



Σχήμα 66: Θερμογράφημα του υποκαταστάτη LH₄.

Το θερμογράφημα του υποκαταστάτη μας δείχνει ότι η ένωση είναι σταθερή μέχρι τους 210 °C περίπου, οπότε αρχίζει η πρώτη απώλεια βάρους που συνεχίζεται μέχρι τους 250 °C περίπου. Η απώλεια βρέθηκε 23% και αντιστοιχεί στην απώλεια των δύο μορίων νερού και τη μερική αποσύνθεση του υποκαταστάτη. Το ενδιάμεσο της θερμικής διάσπασης είναι σταθερό μέχρι τους 280 °C περίπου οπότε ακολουθούν δύο συνεχόμενες απώλειες βάρους που αντιστοιχούν στο 50% του αρχικού βάρους της ένωσης, και κατά τις οποίες έχουμε καύση του υποκαταστάτη. Το τελικό υπόλειμμα βρέθηκε 26%.

4. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

4.1 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

1. Σύμπλοκες ενώσεις με τον οργανικό υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2 (\text{L}^1\text{H}_8)$.

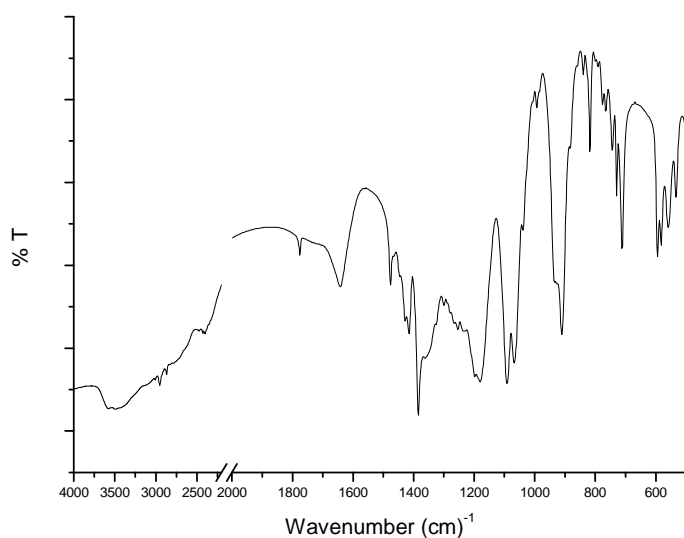
Για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων με τον οργανικό υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$ έλαβαν χώρα αρκετές αντιδράσεις με άλατα μετάλλων μετάπτωσης. Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ σε H_2O , σε συνθήκες όξινης ($\text{pH}=2$) και βασικής ($\text{pH}=10$) pH και δεν έδωσαν κρυσταλλικό προϊόν κατάλληλο για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 90 °C σε υδροθερμικές συνθήκες και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πειράματα που περιελάμβαναν αντίδραση του υποκαταστάτη με άλατα $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και BaCO_3 οδήγησαν σε μικροκρυσταλλικά προϊόντα.

Πιο αναλυτικά:

α) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη L^1H_8 (0.3 g, 0.7 mmol) σε H_2O (20mL) προστίθεται σταγόδην διάλυμα $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.34 g, 0.4 mmol) σε H_2O (10mL) υπό ανάδευση. Το τελικό διάλυμα είναι θολό με $\text{pH}=1-2$. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν και αφήνεται στο φούρνο σε θερμοκρασία 90 °C. Στο υπόλοιπο διάλυμα γίνεται αρχικά προσθήκη πυκνού διαλύματος NaOH έως ότου αποκτήσει $\text{pH}=8-10$, οπότε και παρατηρείται σχηματισμός ίζηματος. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO_3 και σταδιακή μείωση του pH έως την αρχική του τιμή $\text{pH}=2$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ίζημα να διαλυθεί και το τελικό διάλυμα να είναι διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν και αφήνεται στο φούρνο σε θερμοκρασία 90 °C. Το υπόλοιπο διάλυμα αφήνεται για εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Τα διαλύματα που είχαν τοποθετηθεί στους 90

°C δεν έδωσαν κρυσταλλικό προϊόν, ενώ η ποσότητα του διαλύματος που είχε αφεθεί για εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (μετά απο δύο εβδομάδες) έδωσε μικροκρυσταλλικό προϊόν. Οι λευκοί μικροκρύσταλλοι εκπλύθηκαν με νερό, συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού.

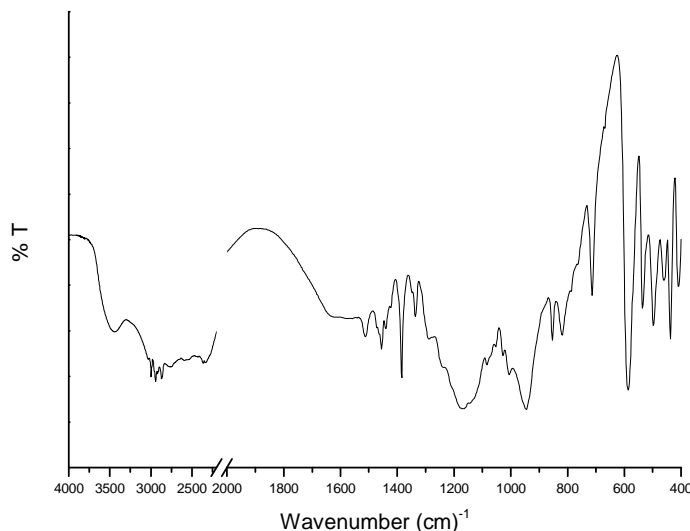
Φασματοσκοπία IR: 3496 s, 2967 m, 2402 m, 1774 w, 1631 m, 1486 m, 1420 m, 1396 s, 1188 s, 1088 s, 907 s, 821 w, 709 m, 583 w, cm^{-1} .



Σχήμα 67: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Ba^{2+} , που προέκυψε από $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, με τον υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]^{2-}$.

β) Σε διάλυμα L^1H_8 (0.3 g, 0.7 mmol) σε H_2O (20mL) προστίθεται αργά διάλυμα BaCO_3 (0.55 g, 2.8 mmol) σε H_2O (10mL) υπό ανάδευση. Το τελικό διάλυμα είναι θολό με $\text{pH}=2$. Ποσότητα διαλύματος διηθείται και τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 90°C . Στο υπόλοιπο διάλυμα γίνεται αρχικά προσθήκη πυκνού διαλύματος NaOH έως ότου αποκτήσει $\text{pH}=4$. Το τελικό διάλυμα είναι διαυγές και μικρή ποσότητα διαλύματος (mL) τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 90°C . Στο υπόλοιπο διάλυμα ακολουθεί προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO_3 και σταδιακή μείωση του pH έως αρχικής τιμής $\text{pH}=2$. Το διάλυμα αφήνεται προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Τα διαλύματα που είχαν τοποθετηθεί στους 90°C έδωσαν μικροκρυσταλλικό προϊόν. Το διάλυμα που εξατμίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου μετά απο τέσσερις εβδομάδες οδήγησε σε λευκούς μικροκρυστάλλους που συλλέχθηκαν με σπάτουλα, εκπλύθηκαν με νερό και τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε ξηραντήρα κενού.

Φασματοσκοπία IR: 3446 w, 2933 m, 1378 m, 1156 s, 948 s, 849 w, 711 m, 577 s, 434 m cm^{-1} .



Σχήμα 68: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Ba^{2+} , που προέκυψε από BaCO_3 με τον υποκαταστάτη $[(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]_2$.

2. Σύμπλοκες ενώσεις με τον οργανικό υποκαταστάτη $\{(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{NCH}_2\}_2\text{-1,4-C}_6\text{H}_4$, L^2H_8 .

Για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις του οργανικού υποκαταστάτη με άλατα μετάλλων μετάπτωσης και αλκαλικών γαιών και πιο συγκεκριμένα με $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ με διαλύτη H_2O , σε συνθήκες όξινου ($\text{pH}=2$) και βασικού ($\text{pH}=7-9$) pH τα οποία δεν έδωσαν κρυσταλλικά προϊόντα. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 90°C (solvothermal) σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3. Σύμπλοκες ενώσεις με οργανικό υποκαταστάτη: $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$, L^3H_4 .

Για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις του οργανικού υποκαταστάτη με άλατα λανθανιδίων και άλατα μετάλλων μετάπτωσης. Αρχικά πειράματα του οργανικού υποκαταστάτη με $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και άλατα των μεταβατικών μετάλλων $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία: 1:1:0.5 καθώς και αντιδράσεις του υποκαταστάτη με $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και άλατα των μετάλλων $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία: 1:1:0.5 δεν έδωσαν κρυσταλλικά προϊόντα.

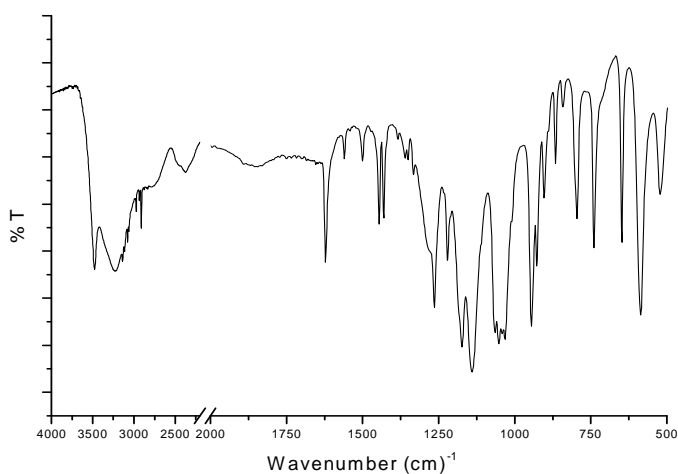
Επίσης, αντιδράσεις του υποκαταστάτη με BaCO_3 και άλατα των μετάλλων $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ δεν έδωσαν κρυσταλλικά προϊόντα. Όλες οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε solvothermal συνθήκες σε θερμοκρασίες 90°C και 60°C και $\text{pH}=1-2$ και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα που περιλάμβαναν αντίδραση του οργανικού υποκαταστάτη με $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και άλατα μετάλλων και αλκαλικών γαιών: BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:1:2 για τα οποία προέκυψε κρυσταλλικό προϊόν (γαλάζιου χρώματος βελονοειδείς κρύσταλλοι).

Αναλυτικότερα:

α) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.18 g, 0.6 mmol) σε H_2O (10mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα BaCO_3 (0.24 g, 1.2 mmol) σε H_2O (5mL). Το τελικό διάλυμα είναι διαυγές, γαλάζιου χρώματος με $\text{pH} = 1$. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά από διάστημα μιας ημέρας σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς κρύσταλλοι. Το διάλυμα αφήνεται στους 60°C για ακόμα τρεις ημέρες οπότε και οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα κενού για ξήρανση.

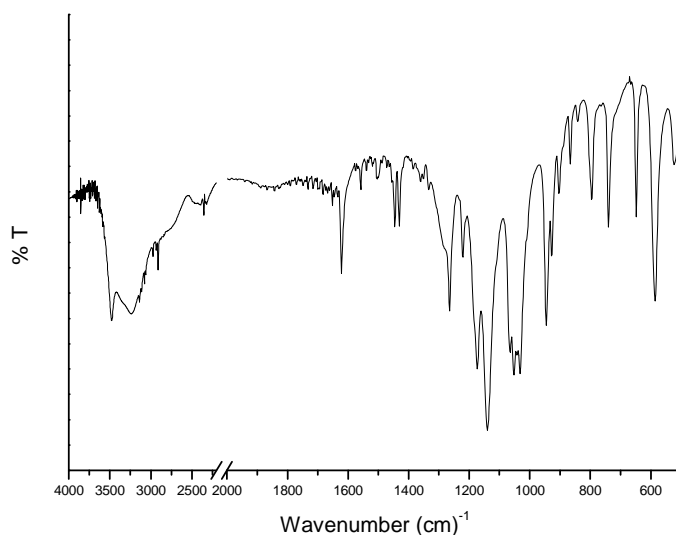
Φασματοσκοπία IR: 3479 m, 3322 m, 2385 w, 1621 m, 1450 m, 1260 m, 1139 s, 1046 s, 944 s, 861 w, 796 m, 736 m, 652 m, 592 m, 518 w cm^{-1} .



Σχήμα 69: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Ba^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και BaCO_3 αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

β) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.18 g, 0.6 mmol) σε H₂O (10mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.15 g, 0.6 mmol) σε H₂O (5mL) και διάλυμα Sr(CH₃COO)₂, (0.25 g, 1.2 mmol) σε H₂O (5mL), οπότε σχηματίζεται ίζημα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό, γαλάζιου χρώματος με pH =4. Στη συνέχεια γίνεται αργή προσθήκη πυκνού HNO₃ έως pH =1, και διήθηση του διαλύματος. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60 °C. Μετά απο διάστημα μιας ημέρας σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς μικροκρύσταλλοι. Το διάλυμα αφήνεται στους 60 °C για ακόμα τέσσερις ημέρες οπότε και οι μικροκρύσταλλοι συλλέγονται με διήθηση τοποθετούνται σε ξηραντήρα.

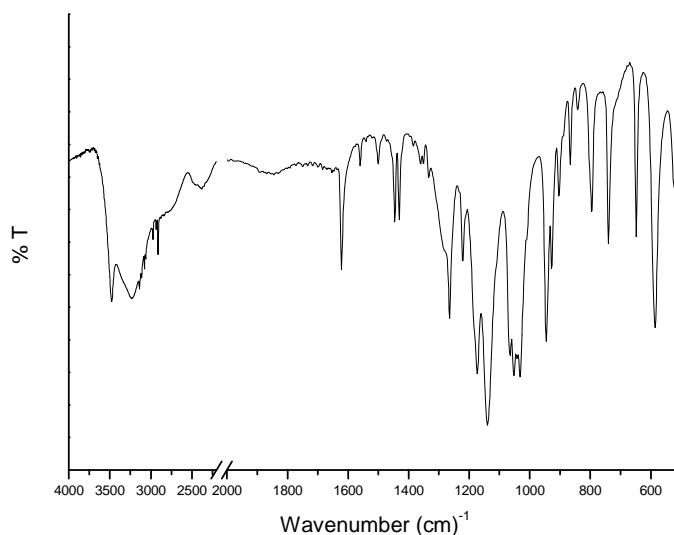
Φασματοσκοπία IR: 3461 m, 3238 m, 2914 w, 1616 m, 1431 m, 1264 m, 1144 s, 1051 s, 939 m, 796 w, 735 w, 652 w, 587 w, 518 w cm⁻¹.



Σχήμα 70: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu²⁺ και του Sr²⁺, που προέκυψαν από Cu(NO₃)₂·3H₂O και Sr(CH₃COO)₂ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη NC₃H₄-CH₂N(CH₂PO₃H₂)₂.

γ) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.18 g, 0.6 mmol) σε H₂O (10mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.15 g, 0.6 mmol) σε H₂O (5mL) και διάλυμα Ba(OH)₂·9H₂O (0.38 g, 1.2 mmol) σε H₂O (5mL), οπότε σχηματίζεται ίζημα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό με pH =6. Ακολουθεί αργή προσθήκη πυκνού HNO₃ έως pH =2. Το ίζημα διαλύεται και το τελικό διάλυμα είναι διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60 °C. Μετά απο διάστημα μιας ημέρας σχηματίζονται γαλάζιοι μικροκρύσταλλοι. Το διάλυμα αφήνεται στους 60 °C για ακόμα τέσσερις ημέρες οπότε και οι μικροκρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

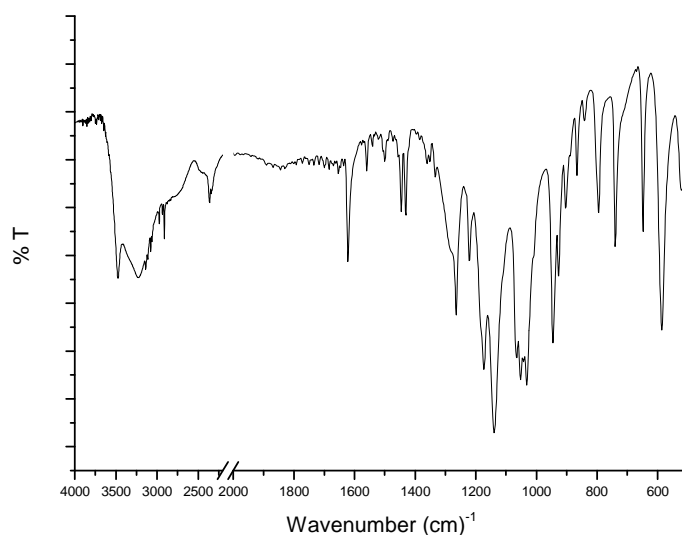
Φασματοσκοπία IR: 3440 m, 3223 m, 2915 w, 2368 w, 1853 w, 1621 m, 1449 m, 1260 s, 1130 s, 1041 s, 944 m, 796 w, 736 w, 648 w, 592 m, 518 w cm^{-1} .



Σχήμα 71: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Ba^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

δ) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.09 g, 0.3 mmol) σε H_2O (10mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.13 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL), οπότε σχηματίζεται λευκό ίζημα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό, γαλάζιου χρώματος με $\text{pH}=4$. Γίνεται προσθήκη στάγδην πυκνού HNO_3 έως $\text{pH}=1$. Το ίζημα διαλύεται και το τελικό διάλυμα είναι γαλάζιο διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά από διάστημα 4 ημερών σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς μικροκρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

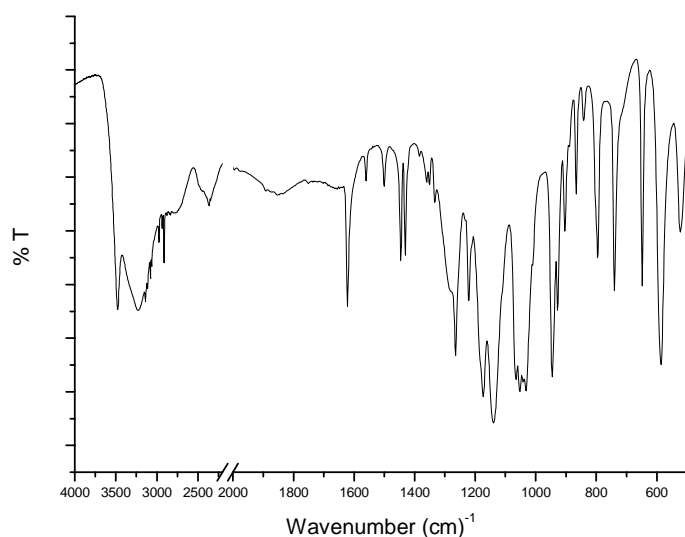
Φασματοσκοπία IR: 3460 m, 3204 m, 2898 w, 2368 w, 1854 w, 1621 m, 1440 w, 1269 m, 1130 s, 1051 s, 940 s, 791 w, 727 m, 643 w, 587 m, 513 w cm^{-1} .



Σχήμα 72: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Mg^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

ε) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.09 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.15 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL), οπότε σχηματίζεται λευκό θόλωμα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό, γαλάζιου χρώματος με $\text{pH} = 4$. Ακολουθεί προσθήκη πυκνού HNO_3 έως $\text{pH} = 2$. Το ίζημα διαλύεται και το τελικό διάλυμα είναι ανοιχτό γαλάζιο και διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά από διάστημα 4 ημερών σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς μικρικρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

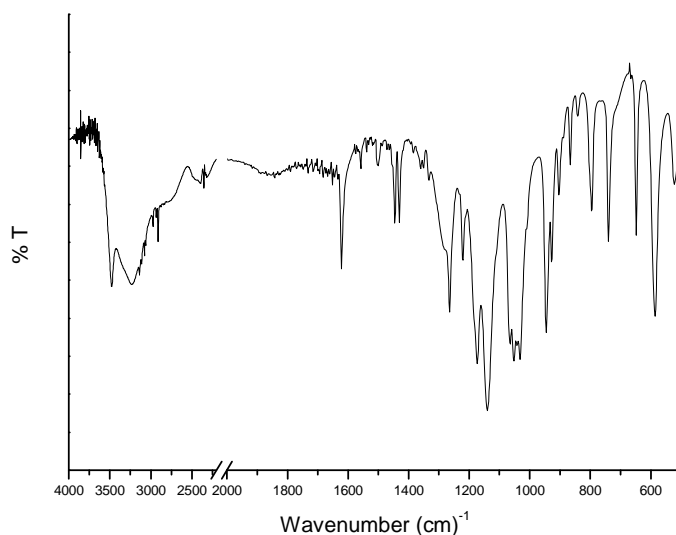
Φασματοσκοπία IR: 3496 m, 3206 m, 2933 w, 2368 w, 1862 w, 1612 m, 1422 w, 1269 m, 1139 s, 1046 s, 944 s, 796 w, 731 m, 639 m, 578 s, 518 w cm^{-1} .



Σχήμα 73: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Ba^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

στ) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.09 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.09 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL), οπότε σχηματίζεται λευκό ίζημα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό, γαλάζιου χρώματος με $\text{pH} = 4$. Γίνεται προσθήκη πυκνού HNO_3 έως $\text{pH} = 1$. Το ίζημα διαλύεται και το τελικό διάλυμα είναι διαυγές γαλάζιο. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά απο διάστημα 3 ημερών σχηματίζονται γαλάζιοι μικροκρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

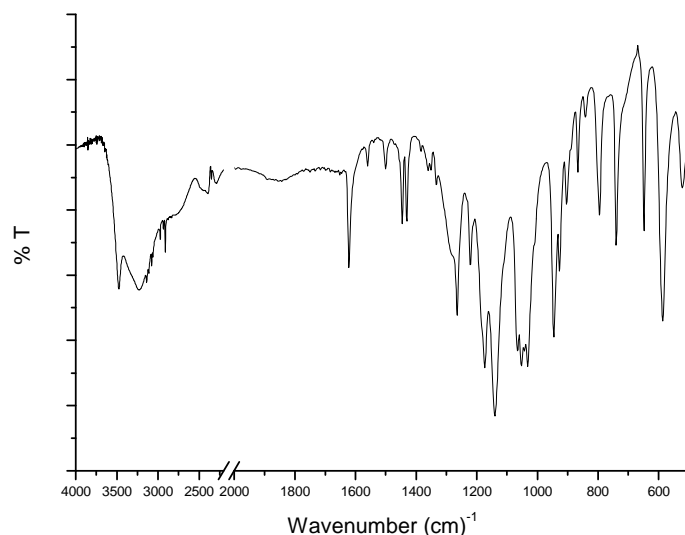
Φασματοσκοπία IR: 3461 m, 3240 m, 2933 w, 2351 w, 1617 m, 1426 m, 1264 s, 1139 s, 1042 s, 944 s, 791 m, 736 m, 648 m, 587 s, 527 w cm^{-1} .



Σχήμα 74: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Ca^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

ζ) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.09 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.16 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL), οπότε σχηματίζεται λευκό θόλωμα. Το τελικό διάλυμα είναι θολό, γαλάζιου χρώματος με $\text{pH} = 6$. Γίνεται προσθήκη στάγδην πυκνού HNO_3 έως $\text{pH} = 2$. Το ίζημα διαλύεται και το τελικό διάλυμα είναι διαυγές με χρώμα ανοιχτό γαλάζιο. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά απο διάστημα 3 ημερών σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς μικροκρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

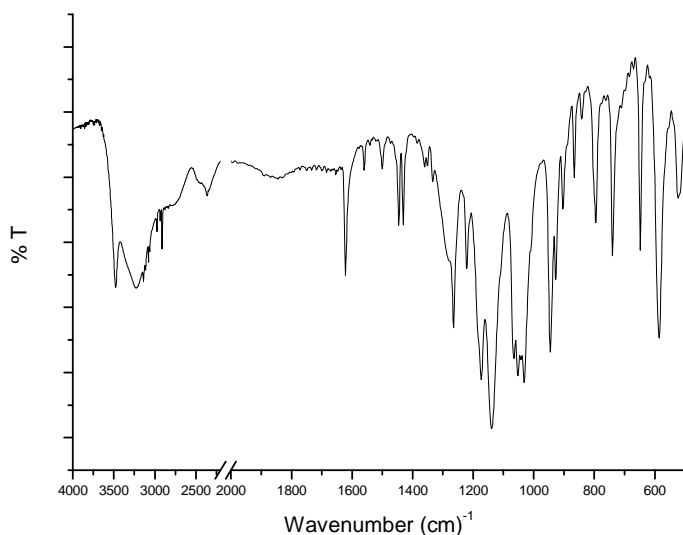
Φασματοσκοπία IR: 3496 m, 3223 m, 2898 w, 2402 w, 1626 m, 1456 m, 1260 m, 1135 s, 1065 s, 940 s, 791 m, 736 m, 643 m, 597 m, 518 w cm^{-1} .



Σχήμα 75: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Sr^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα, με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

η) Σε διάλυμα του οργανικού υποκαταστάτη (0.09 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) προστίθεται υπό ανάδευση διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.3 mmol) σε H_2O (5mL) και διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.19 g, 0.6 mmol) σε H_2O (5mL). Το τελικό διάλυμα είναι διαυγές, γαλάζιο με $\text{pH} = 1$. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 60°C . Μετά απο διάστημα 3 ημερών σχηματίζονται γαλάζιοι βελονοειδείς μικροκρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέχθηκαν με διήθηση και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα.

Φασματοσκοπία IR: 3479 m, 3206 m, 2351 w, 1656 m, 1436w, 1269 m, 1130 s, 1028 s, 949 s, 796 m, 736 m, 652 m, 587 s, 518 w cm^{-1} .



Σχήμα 76: Το IR Φάσμα του συμπλόκου του Cu^{2+} και του Cd^{2+} που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα με τον υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$.

4.2 ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΜΙΝΟ-ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$, (LH_4).

Έγιναν αρκετές προσπάθειες για τη σύνθεση συμπλοκών ενώσεων με τον υποκαταστάτη $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-]_2$ με άλατα μετάλλων μετάπτωσης και λανθανιδίων. Πιο συγκεκριμένα, τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ σε συνθήκες ουδέτερου και όξινου pH και θερμοκρασία 90°C (solvohtermal). Κρυσταλλικά προϊόντα έδωσαν μόνο οι αντιδράσεις του $(\text{COOH})_2(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ με τα άλατα μετάλλων: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογία 1:4 .

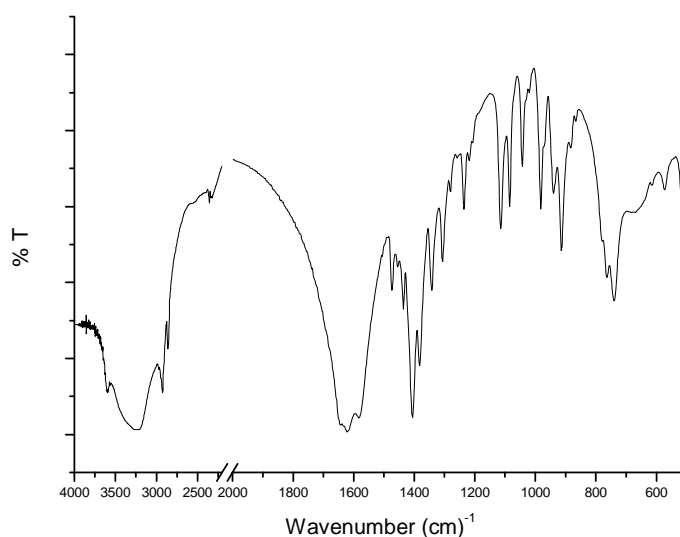
$[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$

Διάλυμα $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.4 mmol) σε 2.5 mL H_2O προστίθεται υπό ανάδευση σε διάλυμα του LH_4 (0.04 g, 0.1 mmol) σε 2.5 mL H_2O . Το προκύπτον διάλυμα είναι διαυγές, με χρώμα ανοιχτό ροζ και με pH=2. Ακολουθεί προσθήκη διαλύματος NaOH έως pH=7. Δεν παρατηρείται αλλαγή χρώματος και το διάλυμα παραμένει διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 90°C . Την επόμενη μέρα ροζ κρύσταλλοι έχουν σχηματιστεί κατάλληλοι για ανάλυση με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι απομακρύνονται με διήθηση από το μητρικό διάλυμα, ακολουθεί έκπλυση με H_2O και ξήρανση

στον αέρα. Μάζα 0.40 g, Απόδοση 75%.

Αναλυτικά δεδομένα: C, 34.94%; H, 6.01% και N, 5.11%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο $[\text{Co}_2\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{14}]$ (541,87) : C, 35.4; H, 6.28; Co, 21.1 ; N, 5.17;.

Φασματοσκοπία IR: 3599 m, 3257 s, 2915 m, 2847 m, 1621 s, 1473 w, 1408 s, 1107 m, 982 w, 912 m, 731 m, 509 w cm^{-1} .



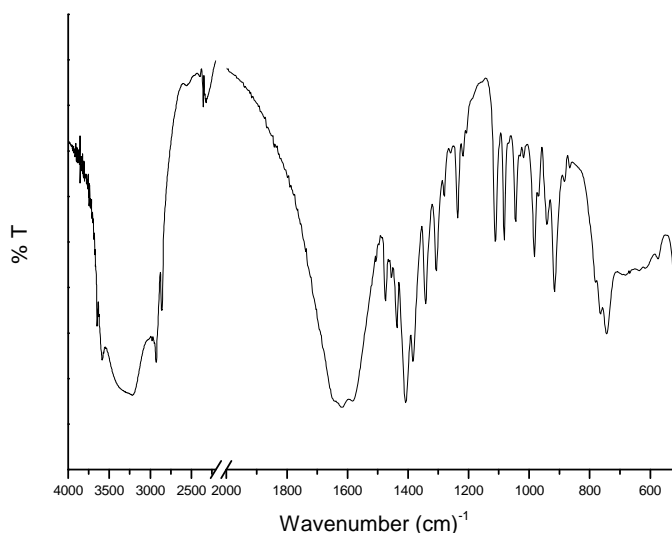
Σχήμα 77: Το IR Φάσμα του συμπλόκου $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$.

$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$

Διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.05 g, 0.4 mmol) σε 3mL H_2O προστίθεται υπό ανάδευση σε διάλυμα του LH_4 (0.04 g, 0.1 mmol) σε 3mL H_2O . Το προκύπτον διάλυμα είναι διαυγές, ανοιχτό γαλάζιο, με $\text{pH}=3$. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη διαλύματος NaOH έως $\text{pH}=7$. Δεν παρατηρείται αλλαγή χρώματος και το διάλυμα παραμένει διαυγές. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους 90°C . Την επόμενη ημέρα γαλάζιοι κρύσταλλοι έχουν σχηματιστεί, κατάλληλοι για ανάλυση με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι απομακρύνονται με διήθηση από το μητρικό διάλυμα, ακολουθεί έκπλυση με H_2O και κατόπιν ξήρανση στον αέρα. Βάρος 0.45 g, Απόδοση 83%.

Αναλυτικά δεδομένα: C, 34.98%; H, 6.07% και N, 5.21%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο $[\text{Ni}_2\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_{14}]$ (541,67) : C, 35.4; H, 6.28; Ni, 21.7 ; N, 5.17; .

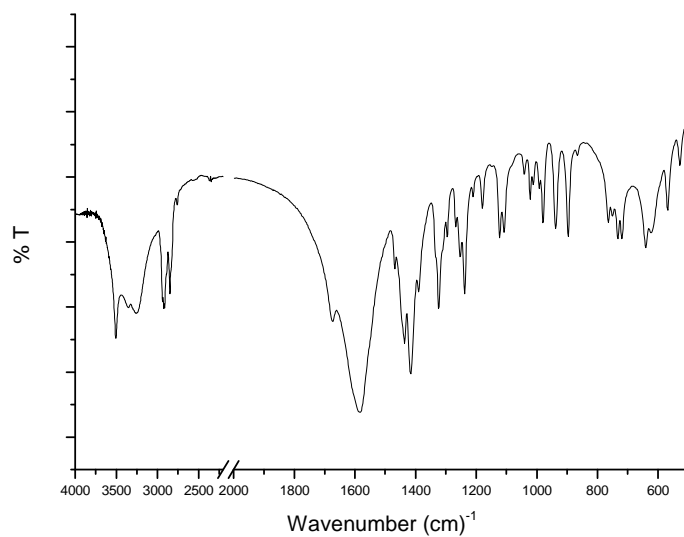
Φασματοσκοπία IR: 3581 m, 3223 s, 2915 m, 2847 m, 1631 s, 1473 w, 1408 s, 1227 m, 982 w, 916 m, 736 m, 513 w cm^{-1} .



Σχήμα 78 : Το IR Φάσμα του συμπλόκου $[\{Ni(H_2O)_3\}_2L]$.

$[\{Mn(H_2O)_3\}_2L]$

Διάλυμα $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.059 g, 0.3 mmol) σε 2.5 mL H_2O προστίθεται υπό ανάδευση σε διάλυμα του υποκαταστάτη LH_4 (0.04 g, 0.1 mmol) σε 2.5 mL H_2O . Το προκύπτον διάλυμα είναι διαυγές, άχρωμο με $pH=2$. Ακολουθεί προσθήκη διαλύματος $NaOH$ έως $pH=5$. Παρατηρείται αλλαγή χρώματος και σχηματισμός αιωρήματος πορτοκαλί χρώματος. Ποσότητα διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο σφραγισμένο με τεφλόν στους $90^\circ C$. Την επόμενη μέρα λευκοί κρύσταλλοι μικρού μεγέθους έχουν σχηματιστεί. Οι κρύσταλλοι απομακρύνονται με διήθηση από το μητρικό διάλυμα, ακολουθεί έκπλυση με H_2O και ξήρανση στον αέρα. Φασματοσκοπία IR: 3513 m, 3240 w, 2915 m, 1677 m, 1584 s, 1413 m, 1311 m, 1241 m, 1121 w, 898 w, 727 m, 639 w cm^{-1} .



Σχήμα 79: Το IR Φάσμα του συμπλόκου $[\{Mn(H_2O)_3\}_2L]$.

IV ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

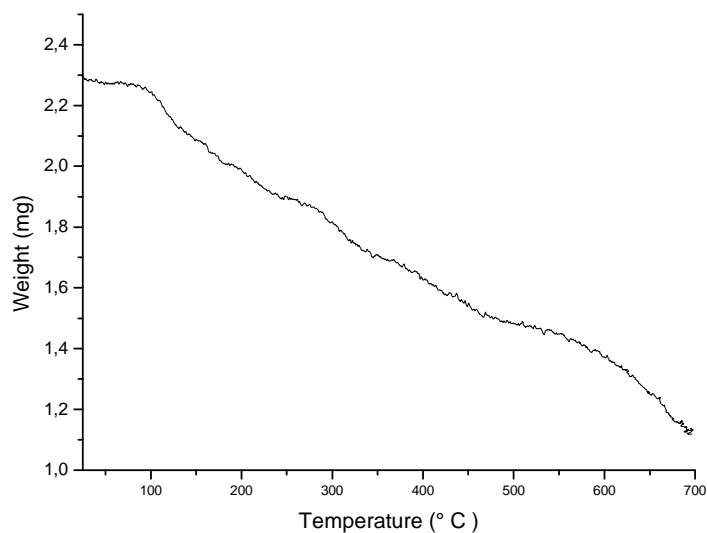
1. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΑΜΙΝΟΦΩΣΦΟΝΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Συνθετικές προσπάθειες που περιλάμβαναν αντιδράσεις του αμινο-φωσφορικού υποκαταστάτη: $\{(H_2O_3PCH_2)_2NCH_2\}_2-1,4-C_6H_4, (L^2H_8)$ με άλατα των μετάλλων Cu(II), Zn(II), Co(II) έδωσαν ως προϊόντα άμορφα στερεά τα οποία δεν μπορέσαμε να κρυσταλλώσουμε.

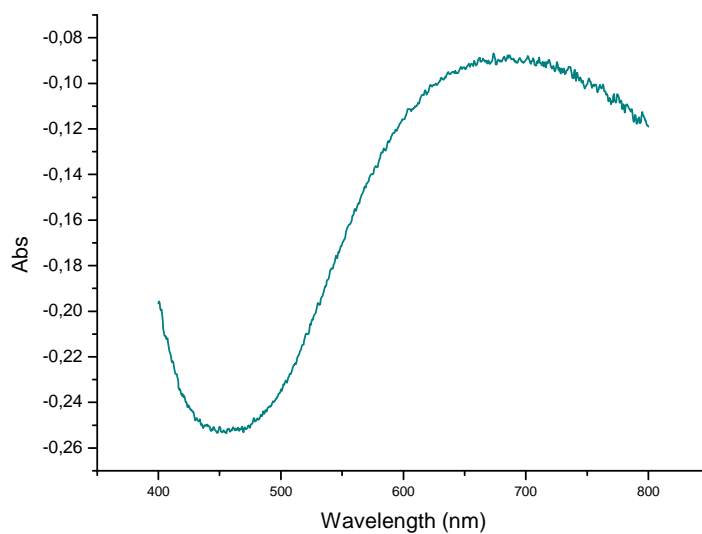
Επίσης κατά τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων του αμινο-φωσφορικού υποκαταστάτη: $[(H_2O_3PCH_2)_2N(CH_2)_4-]_2 (L^1H_8)$ με άλατα μετάλλων μετάπτωσης και ειδικότερα: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $(CH_3CO)_2Mn \cdot 4H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCO_3$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ και $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ απομονώσαμε είτε άμορφα στερεά, είτε μικροκρυσταλλικά προϊόντα που ήταν ακατάλληλα για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.

Πειράματα που περιλάμβαναν αντίδραση του αμινο-φωσφορικού υποκαταστάτη: $NC_5H_4-CH_2N(CH_2PO_3H_2)_2 (L^3H_4)$ με $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ και άλατα μετάλλων: $BaCO_3$, $Ba(OH)_2 \cdot 9H_2O$, $Ba(CH_3COO)_2$, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Sr(CH_3COO)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, σε αναλογία 1:1:2, έδωσαν προϊόντα γαλάζιους βελονοειδείς μικροκρυστάλλους. Τα φάσματα IR, TG, UV, των ενώσεων αυτών ήταν σχεδόν πανομοιότυπα για το λόγο αυτό παρουσιάζονται ενδεικτικά το θερμογράφημα της ένωσης που παρασκευάστηκε με αντίδραση του υποκαταστάτη με $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ και $BaCO_3$ (Σχήμα 80) και το φάσμα UV-VIS του προϊόντος τα αντίδρασης του υποκαταστάτη με $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ και του $C_4H_6O_4Sr$ (Σχήμα 81).

Και στις τρεις προαναφερθείσες περιπτώσεις είναι προφανές ότι ο υποκαταστάτης συμπλοκοποιείται αλλά η ταυτότητα των προϊόντων δεν είναι επαναλήψιμη. Αυτό οφείλεται στους ποικίλους τρόπους ένταξης του υποκαταστάτη. Επίσης δεν προτείνουμε δομές των συμπλόκων γιατί τα φάσματα των συμπλόκων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκα.



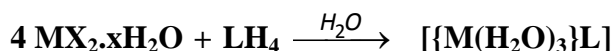
Σχήμα 80: Θερμογράφημα του προϊόντος της αντίδρασης του υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ με Cu^{2+} και Ba^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και BaCO_3 αντίστοιχα.



Σχήμα 81: Φάσμα UV-VIS του προϊόντος της αντίδρασης του υποκαταστάτη $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$ με Cu^{2+} και Sr^{2+} , που προέκυψαν από $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Sr}$ αντίστοιχα.

2. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕ ΤΟΝ ΑΜΙΝΟ-ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ (LH₄).

Στην παρούσα εργασία έγιναν προσπάθειες για τη σύνθεση σύμπλοκων ενώσεων του αμινοκαρβοξυλικού υποκαταστάτη LH₄: [(HOOCCH₂)₂N(CH₂)₄-]₂ μέσω διαλυτοθερμικών αντιδράσεων με άλατα μετάλλων μετάπτωσης: Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, MnCl₂·4H₂O. Η συνθετική μέθοδος που έδωσε τελικά επαναλήψιμα αποτελέσματα και οδήγησε στην απομόνωση κρυσταλλικού προϊόντος και στην ανάλυση κρυσταλλικών δομών περιγράφεται από την αντίδραση:



όπου: LH₄=[(HOOCCH₂)₂N(CH₂)₄-]₂, M=Co, Ni, Mn και X = NO₃⁻, Cl⁻.

Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιείται άμεσα για νιτρικό κοβάλτιο (Co(HNO₃)₂), νιτρικό νικέλιο (Ni(HNO₃)₂) και γλωριούχο μαγγάνιο (MnCl₂·4H₂O) σε διαλυτοθερμικές συνθήκες (θερμοκρασία: 90°C) και με ρύθμιση του pH της αντίδρασης σε pH=7 (με προσθήκη πυκνού διαλύματος NaOH). Η γραμμομοριακή αναλογία υποκαταστάτη προς μέταλλο είναι 1:4.

Τα σύμπλοκα [{Co(H₂O)₃]₂L] (1) και [{Ni(H₂O)₃]₂L] (2) που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφικές μεθόδους (Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X και Ακτινογραφήματα σκόνης Ακτίνων X).

Για το σύμπλοκο [{Mn(H₂O)₃]₂L] (3) για το οποίο ήταν αδύνατο να αναπτυχθούν μονοκρυσταλλοί η ταυτοποίηση της δομής έγινε με βάση τα ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X.

Οι κρυσταλλικές ενώσεις που απομονώθηκαν ήταν σταθερές στο περιβάλλον (στην ατμοσφαιρική υγρασία και στη θερμοκρασία περιβάλλοντος).

Μεταβολές της γραμμομοριακής αναλογίας σε 1:3 και της τιμής pH σε 1 δεν έδωσαν κρυσταλλικά προϊόντα, ενώ όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε pH=4 και γραμμομοριακή αναλογία 1:3 τα προϊόντα ήταν μικροκρυσταλλικά. Τέλος, η αλλαγή του διαλύτη για την παραπάνω αντίδραση από H₂O σε DMF δεν έδωσε προϊόντα.

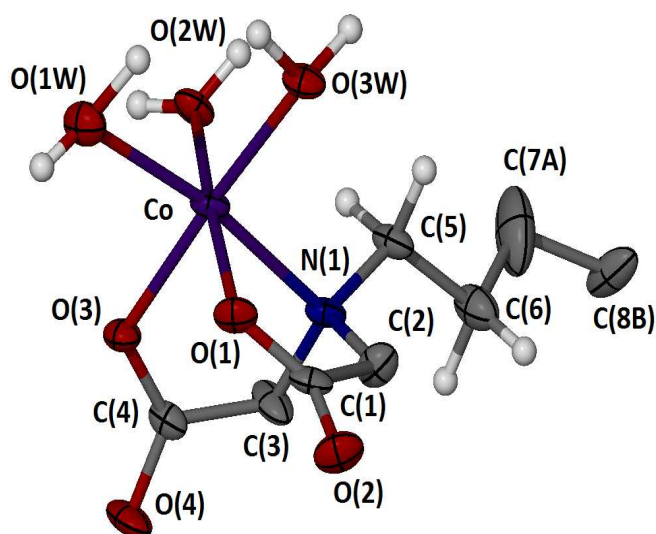
Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν

Δεδομένα	1	2
Τύπος	C ₁₆ H ₁₄ Co ₂ N ₂ O ₁₄	C ₁₆ H ₁₄ Ni ₂ N ₂ O ₁₄
FW	590,26	589.82
T (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54178	1.54178
Κρυσ. Σύστ.	μονοκλινές	μονοκλινές
Ομάδα χώρου	<i>P2₁/a</i>	<i>P2₁/a</i>
<i>a</i>	11.1238 (2)	11.0477 (2)
<i>b</i> (Å)	7.8529 (1)	7.7590 (1)
<i>c</i>	14.8440 (3)	14.8919 (3)
<i>α</i>	90	90
<i>β</i> (°)	106.698 (10)	106.763 (1)
<i>γ</i>	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1242.01 (4) Å ³	1222.28 (4)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> (calcd)	1.578 gr/cm ³	1.603 gr/cm ³
Συντ.αποροφ. (mm ⁻¹)	11.088	2.549
F(000)	608	612
Εύρος Δεικτών	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Ανακλάσεις συλλέχτηκαν	15815	15482
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	1998 [R(int) = 0.0706]	1969 [R(int) = 0.0655]
Πληρότητα στο θ = 25°	98.2	99.5
δεδ/περιορ/παράμετ.	1998 / 10 / 195	1969 / 10 / 202
Goof	1.079	1.053
Τελ. Δεικ. R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0653, wR2 = 0.1698	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1259

2.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

2.1.1[{Co(H₂O)₃}₂L] (1)

Η ένωση κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/a$. Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου αποτελείται από διπυρηνικά μόρια με τύπο $\text{Co}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_6$ που συγκρατούνται στον κρύσταλλο μέσω δεσμών υδρογόνου. Η ανθρακική ομάδα που ενώνει τις δύο ιμνοδιοξικές ομάδες είναι απεντοπισμένη. Ο απεντοπισμός προέρχεται από τη διατάραξη των τεσσάρων κεντρικών ατόμων άνθρακα της ομάδας. Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 82. Επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών του συμπλόκου παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.



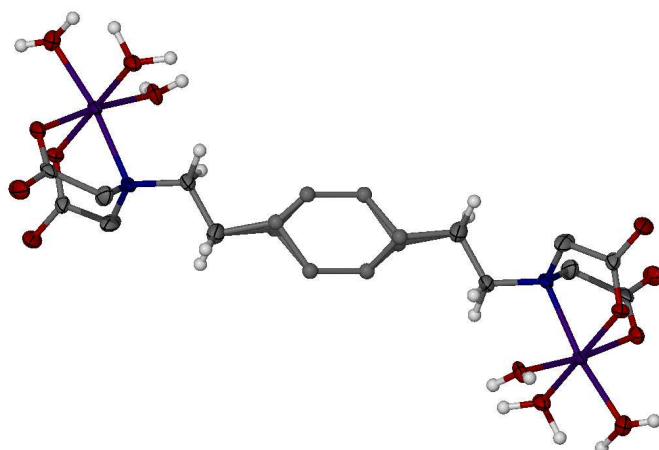
Σχήμα 82: Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **1**. Παρουσιάζεται μόνο η μία θέση της απεντοπισμένης ανθρακικής αλυσίδας χωρίς τα άτομα υδρογόνου της, χάριν απλότητας.

Πίνακας 4 : Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο **1**.

<i>Bond lengths (Å)</i>			
Co – O(3)	2.058(4)	Co – O(2W)	2.059(4)
Co – O(1)	2.064(4)	Co – O(3W)	2.079(4)
Co – O(1W)	2.120(4)	Co – N(1)	2.183(5)
O(1) – C(1)	1.269(7)	O(2) – C(1)	1.240(6)

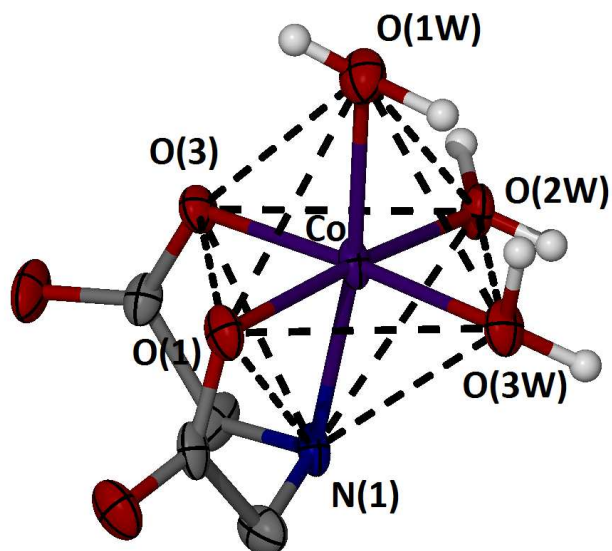
O(3) – C(4)	1.258(7)	O(4) – C(4)	1.265(6)
N(1) – C(2)	1.479(6)	N(1) – C(5)	1.490(7)
N(1) – C(3)	1.496(7)	C(1) – C(2)	1.543(8)
<i>Bond angles (°)</i>			
O(3) – Co – O(2W)	91.20(16)	O(3) – Co – O(1)	86.58(15)
O2W – Co – O1	173.53(16)	O(3) – Co – O(3W)	175.84(15)
O(2W) – Co – O(3W)	92.54(18)	O(1) – Co – O(3W)	89.51(16)
O (3) – Co – O(1W)	89.73(16)	O(2W) – Co –O(1W)	91.42(18)
O(1) – Co – O(1W)	94.64(16)	O(3W) – Co – O(1W)	91.99(18)
O(3) – Co – N(1)	82.29(15)	O(2W) – Co – N(1)	92.77(17)
O(1) – Co – N(1)	80.92(16)	O(3W) – Co – N(1)	95.71(17)
O(1W) – Co – N(1)	171.06(17)	C(1) – O(1) – Co	116.4(3)
C(4) – O(3) – Co	114.6(4)		

Η συνολική μοριακή δομή του συμπλόκου θυμίζει αλτήρα, αφού τα δύο “άνοργανα” τμήματα του μορίου βρίσκονται στα άκρα της ανθρακικής αλυσίδας μήκους 8 ατόμων άνθρακα.



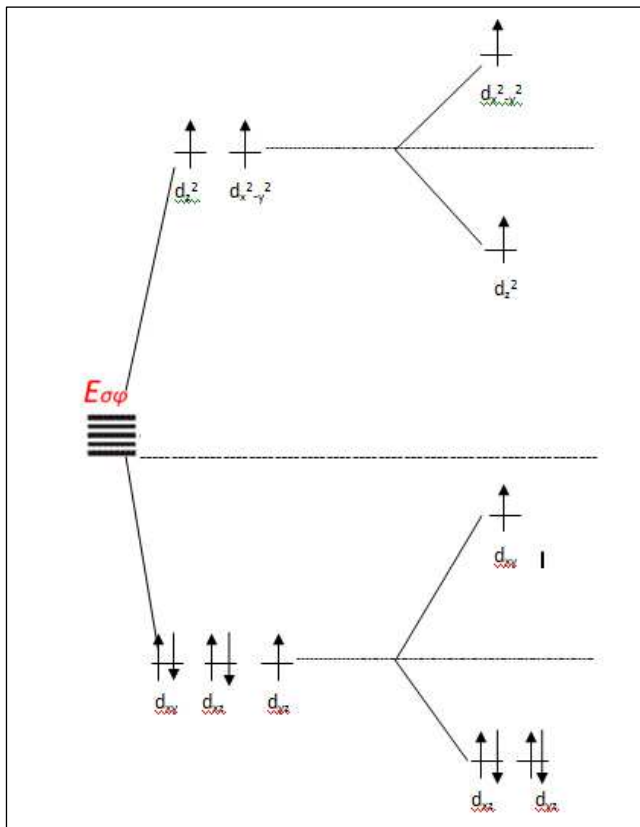
Σχήμα 83: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1**, που προσομοιάζει αλήτρα. Υπάρχει κέντρο συμμετρίας στη μέση της ανθρακικής αλυσίδας, ενώ τα απεντοπισμένα άτομα άνθρακα παρουσιάζονται ως σφαίρες και όχι ως θερμικά ελλειψοειδή.

Η σφαίρα ένταξης του Co(II) είναι παραμορφωμένη οκταεδρική και αποτελείται από ένα άτομο αζώτου [N(1)] και δύο άτομα οξυγόνου [O(1), O(3)], που ανήκουν στον τετρακαρβοξυλικό υποκαταστάτη, και τρία άτομα οξυγόνου [O(1W), O(2W) και O(3W)] που ανήκουν σε τρία συμπλοκοποιημένα μόρια νερού. Τα τρία άτομα του υποκαταστάτη και τα τρία μόρια νερού βρίσκονται σε απέναντι τριγωνικές έδρες του οκταέδρου σχηματίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο το fac ισομερές. Προφανώς η παραμόρφωση οφείλεται στη δις-χηλική ένταξη της μονοδιοξικής ομάδας του υποκαταστάτη και γίνεται αντιληπτή από τη γωνία που σχηματίζουν οι δύο αξονικές θέσεις ένταξης με το κεντρικό μεταλλοϊόν: O(1W)-Co-N(1) που είναι $171,07^\circ$, αρκετά μικρότερη σε σχέση με την ιδανική γωνία των 180° . Επίσης υπάρχει και αρκετή διαφορά στις αποστάσεις των δεσμών Co-N(1) και Co-O(1W), που είναι αντίστοιχα 2.183 και 2.120 Å. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαφορετική ηλεκτρονιακή πυκνότητα και δοτική ικανότητα των ατόμων που συνδέονται με το μεταλλοϊόν.



Σχήμα 84: Η σφαίρα ένταξης του κοβαλτίου(II) στο σύμπλοκο 1. Είναι προφανής η παραμόρφωση που προκαλείται στο οκτάεδρο από την δις-χηλική ένταξη του ιμινοδιοξικού τμήματος του L^{4-} .

Προσεκτική εξέταση των αποστάσεων της σφαίρας ένταξης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μετρήσιμο φαινόμενο Jahn-Teller που προκαλείται στο d^7 σύστημα υψηλού σπίν από την άρση του εκφυλισμού στα t_{2g} τροχιακά του $Co(II)$. Οι αποστάσεις των ατόμων οξυγόνου του ισημερινού επιπέδου από το $Co(II)$ είναι μικρότερες από τις αποστάσεις προς τις αξονικές θέσεις. Πιο συγκεκριμένα ο μέσος όρος των αποστάσεων $Co-O_{ισημ.}$ είναι 2.065 \AA , ενώ ο μέσος όρος των αξονικών αποστάσεων είναι 2.152 \AA . Αυτό μας οδηγεί στο παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα των d τροχιακών του $Co(II)$ (Σχήμα 85).



Σχήμα 85: Ενεργειακό διάγραμμα των d τροχιακών του Co(II) στο σύμπλοκο **1**.

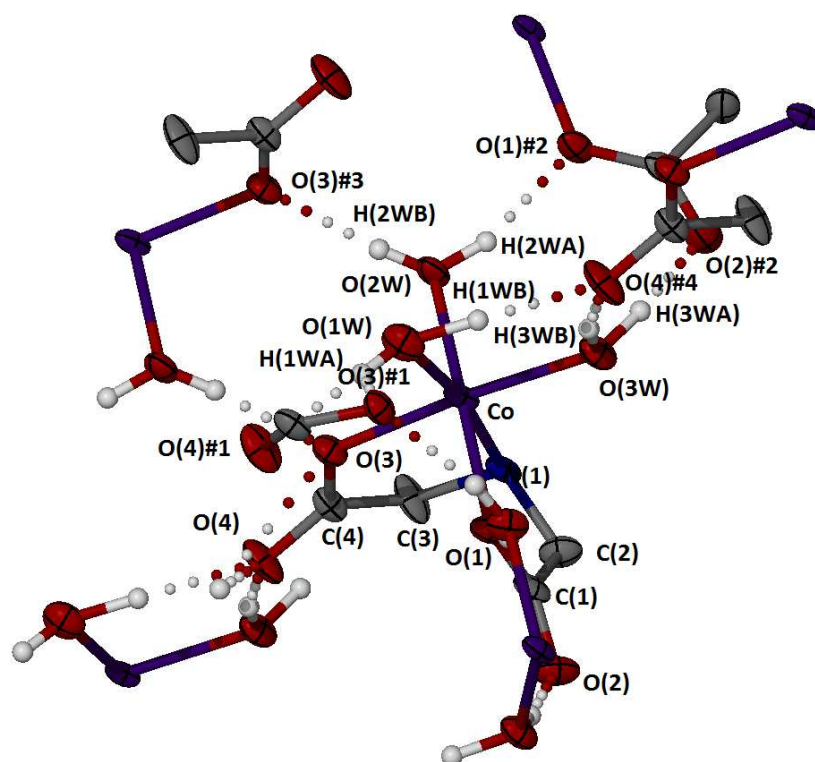
Ο υποκαταστάτης δρά ως γεφυρωτικός εξαδοντικός και τετραηλικός. Η γεφύρωση προκύπτει από τις δύο μινοδιοξεικές ομάδες στα άκρα της C₈ ανθρακικής αλυσίδας.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης σταθεροποιείται από ένα εκτεταμένο και πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Όλα τα συμπλοκοποιημένα μόρια νερού δρουν αποκλειστικά ως δότες και όλα τα καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου δρουν ως δέκτες στους δεσμούς υδρογόνου. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου **1** παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 ενώ το Σχήμα 86 δείχνει όλους τους δεσμούς υδρογόνου γύρω από τη σφαίρα ένταξης του Co(II).

Πίνακας 5: Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου στο στο σύμπλοκο **1**. Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων : #1 -1/2-x, 1/2+y, -z #2 1/2+x, 1/2-y, z #3 -x, -y, -z #4 x, 1+y, z.

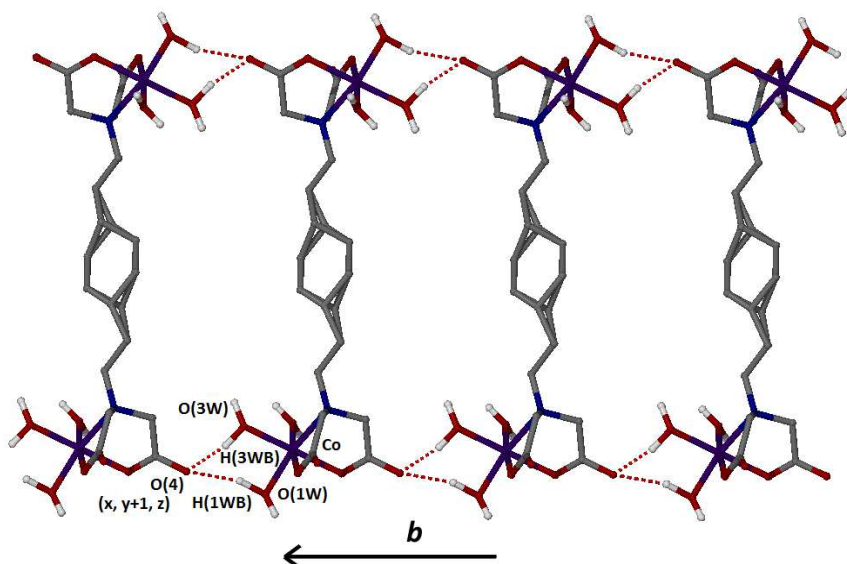
Δεσμοί υδρογόνου				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W) – H(1WA) ... O(3)#1	0.81	2.58	3.0435	118
O(1W) – H1(WA) ... O4#1	0.81	2.10	2.9085	173
O(2W) – H2WA ... O1#2	0.87	1.86	2.6998	163
O(2W) – H2WB ... O3#3	0.82	1.90	2.7161	169
O(3W) – H3WA ... O2#2	0.97	1.72	2.6853	172
O(3W) H3WB ... O4#4	1.00	1.76	2.7363	166

O(1W) – H1WB ... O4#4	1.11	2.11	3.1225	163
-----------------------	------	------	--------	-----



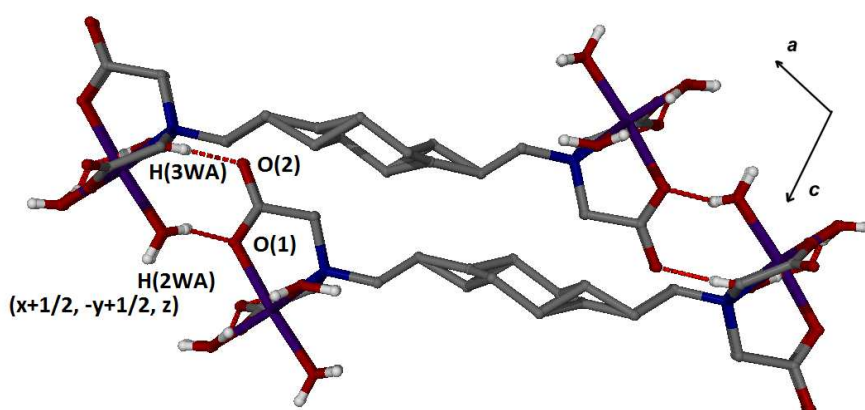
Σχήμα 86. Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται γύρω από τη σφαίρα ένταξης του Co(II) στη κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **1**. Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδυνάμων ατόμων: #1 $-1/2-x, 1/2+y, -z$ #2 $1/2+x, 1/2-y, z$ #3 $-x, -y, -z$ #4 $x, 1+y, z$.

Μέσω των δεσμών υδρογόνου σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο πλέγμα στην κρυσταλλική δομή, η οποία προσομοιάζει φυλόμορφο υλικό. Οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τη διάσταση που επεκτείνουν το πλέγμα, ξεκινώντας από την ασύμμετρη κυψελίδα. Έτσι στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται από τα μόρια νερού των O(1W) και O(3W) με το O(4) ($x, y+1, z$) μέσω των υδρογόνων H(1WB) και H(3WB) αντίστοιχα και σε συνδυασμό με τις ανθρακικές αλυσίδες σχηματίζουν "σκαλόμορφες" διατάξεις κατά μήκος του άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 87.



Σχήμα 87: Οι «σκαλόμορφες» μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζονται κατά μήκος του άξονα b τις μοναδιαίας κυψελίδας από τους δεσμούς υδρογόνου της πρώτης κατηγορίας.

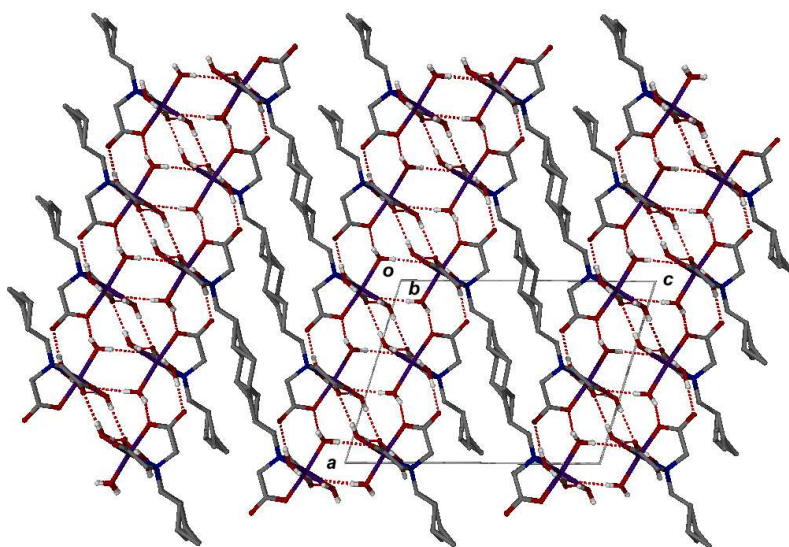
Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται από το $H(3W_A)$ του μορίου νερού του $O(3)$ και από το $H(2W_A)$ του νερού του $O(2W)$, παράλληλα με τη διάσταση $(1,1,0)$ της μοναδιαίας κυψελίδας, και συνδέουν τις «σκαλόμορφες» αλυσίδες μεταξύ τους, σχηματίζοντας κατ'αυτόν τον τρόπο δισδιάστατα πλατιά φύλλα κάθετα στο επίπεδο ac της μοναδιαίας κυψελίδας (Σχήμα 88).



Σχήμα 88: Οι δεσμοί υδρογόνου της δεύτερης κατηγορίας, που συνδέουν τις «σκαλόμορφες» μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζονται κατά μήκος του άξονα b , και σχηματίζουν πλατιά διδιάστατα φύλλα κάθετα στο επίπεδο ac της μοναδιαίας κυψελίδας.

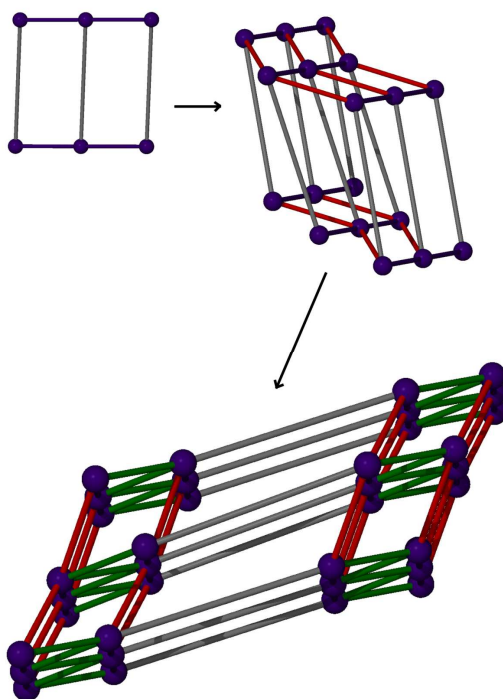
Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν οι υπόλοιποι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται κατά μήκος της διάστασης $(2,0,1)$ της μοναδιαίας κυψελίδας και συνδέουν τα πλατιά φύλλα μεταξύ τους σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη αρχιτεκτονική που θυμίζει φυλλόμορφο υλικό, αφού το ανόργανο και το οργανικό μέρος της δομής, σε μορφή φύλλων, εναλλάσσονται

διαδοχικά (Σχήμα 89).

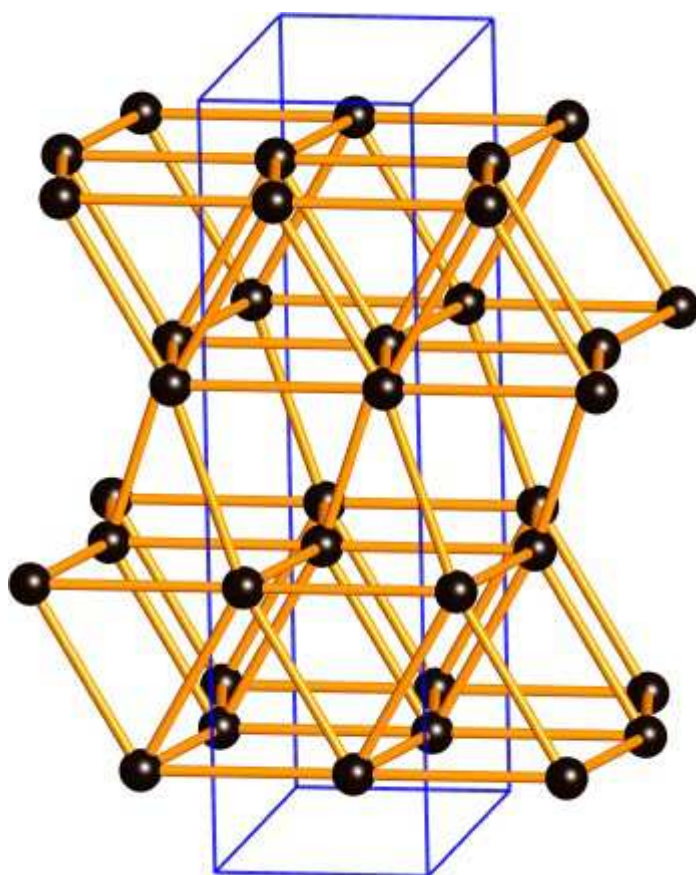


Σχήμα 89: Η τρισδιάστατη φυλλόμορφη δομή που σχηματίζεται από την ένωση των πλατιών φύλλων μέσω της τρίτης κατηγορίας των δεσμών υδρογόνου.

Τοπολογικά το πλέγμα που σχηματίζεται μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοκομβικό 7 συνδέσεων με σύμβολο Schläfli $[3^3, 4^{12}, 5^5, 6]$ και τοπολογία VCN.



Σχήμα 90: Η τοπολογική απεικόνιση της τρισδιάστατης αρχιτεκτονικής που σχηματίζεται μέσω των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο **1**. Οι γκρι μπάρες αντιστοιχούν στις ανθρακικές αλυσίδες, οι μωβ μπάρες στους δεσμούς υδρογόνου της πρώτης κατηγορίας, οι κόκκινες στους δεσμούς υδρογόνου της δεύτερης κατηγορίας και οι πράσινες στην τρίτη κατηγορία.



Σχήμα 91: Η ιδανική τοπολογία vcn που σχηματίζεται στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **1**.

2.1.2 $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (**2**)

Το σύμπλοκο $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (**2**), όσον αφορά την κρυσταλλική του δομή είναι ισοδομικό με το σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**). Αυτό φαίνεται από τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, που είναι πολύ κοντά (Πίνακας 3) και την ομάδα χώρου που είναι $P2_1/a$.

Η προσεκτική μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών του συμπλόκου αποκαλύπτει δομικές διαφορές στη γεωμετρία της σφαίρας ενταξης του $\text{Ni}(\text{II})$, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των αποστάσεων του κεντρικού μεταλλοϊόντος από τα άτομα δότες. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του $\text{Ni}(\text{II})$ που είναι t_{2g}^6, e_g^2 δεν επιτρέπει παραμορφώσεις Jahn Teller. Επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο **2**.

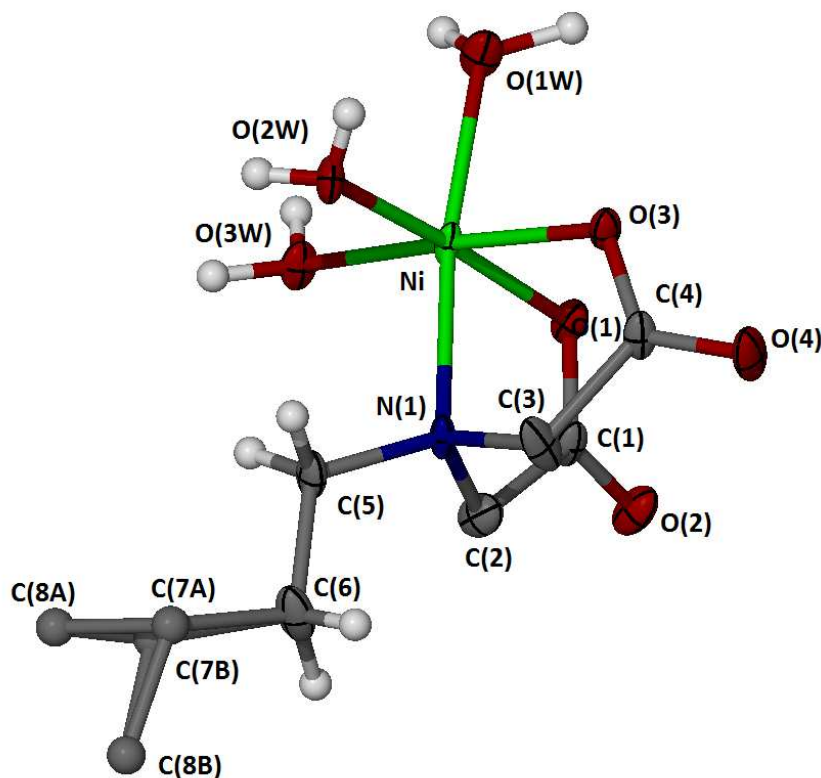
<i>Bond lengths (Å)</i>			
Ni – O(3)	2.028(2)	Ni – O(2W)	2.028(3)
Ni – O(1)	2.041(1)	Ni – O(3W)	2.053(3)

Ni – O(1W)	2.083(3)	Co – N(1)	2.183(5)
Ni – N(1)	2.117(3)	O(2) – C(1)	1.243(4)
O(1) – C(1)	1.268(4)	O(4) – C(4)	1.252(4)
O(3) – C(4)	1.265(4)	N(1) – C(2)	1.480(5)
N(1) – C(3)	1.485(4)	N(1) – C(5)	1.494(4)
C(1) – C(2)	1.525(5)		
<i>Bond angles (°)</i>			
O(2) – Ni – O(1)	174.64(10)	O(3) – Ni – O(1)	86.53(10)
O2W – Ni – O(3)	91.08(11)	O(1W) – Ni – N(1)	171.82(11)
O(2W) – Ni – O(3W)	93.41(11)	O(1) – Ni – O(3W)	175.43(10)
O(3) – Ni – O(1W)	88.67(11)	O(2W) – Ni – O(1W)	90.90(11)
O(1) – Ni – O(1W)	93.84(10)	O(3W) – Ni – O(1W)	92.12(12)
O(3) – Ni – N(1)	83.95(10)	O(2W) – Ni – N(1)	92.76(11)
O(1) – Ni – N(1)	82.23(10)	O(3) – Ni – N(1)	83.95(10)
O(3W) – Ni – N(1)	94.96(11)		

Έτσι οι αποστάσεις Ni-O_(ισημ.) (μέσος όρος 2.037 Å) διαφέρουν λιγότερο από τον μέσο όρο των αποστάσεων των αξονικών υποκαταστατών (2.100Å). Παραμορφώσεις της σφαίρας ένταξης φυσικά υπάρχουν και αποδίδονται στην ύπαρξη τριών μορίων νερού και ενός τριδοντικού χηλικού υποκαταστάτη.

Η συνολική διαφορά των αποστάσεων της σφαίρας ένταξης των συμπλόκων (1) και (2) {(1): μέσος όρος Co-L=2.094Å, (2):Ni-L=2.058Å} καθώς και των αντίστοιχων επιμέρους αποστάσεων π.χ. M-OH₂ (ισημ.) {(1): μέσος όρος Co-OH₂(ισημ.) =2.065Å, (2): μέσος όρος Ni-OH₂(ισημ.) =2.040Å}

βρίσκονται σε συνέπεια με τις διαφορές των ιοντικών ακτίνων των μεταλλοϊόντων Co(II) και Ni(II) που είναι αντίστοιχα 0.745Å και 0.620Å. Στο Σχήμα 92 παρουσιάζεται η σφαίρα ένταξης του συμπλόκου 2.



Σχήμα 92: Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου 2. Τα άτομα υδρογόνου της απεντοπισμένης ανθρακικής αλυσίδας παραλείπονται χάριν απλότητας.

Κατά τα άλλα το μοτίβο των δεσμών υδρογόνου και η συνολική υπερμοριακή δομή που σχηματίζεται στον κρύσταλλο του συμπλόκου 2 είναι η ίδια με αυτή του συμπλόκου 1 και υπάρχουν μόνο ελάχιστες διαφορές στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου.

2.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ ΣΚΟΝΗΣ

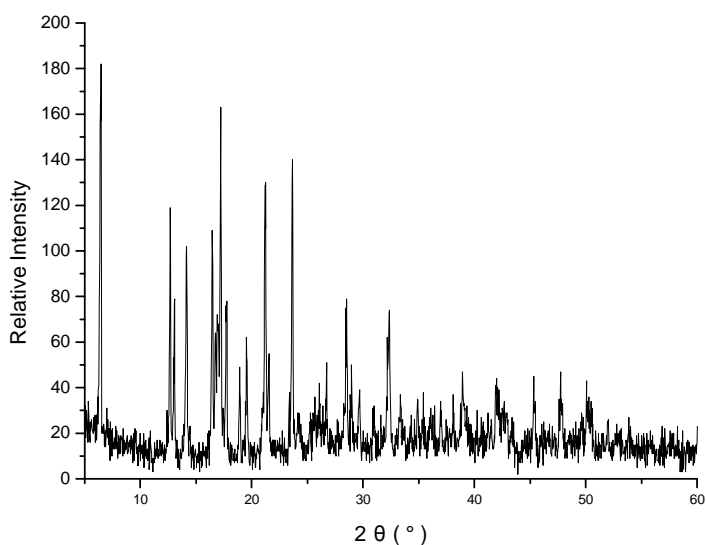
Τα ακτινογραφήματα κόνεως Ακτίνων Χ αποτελούν σημαντικό εργαλείο για την ταυτοποίηση των δομών των συμπλόκων που δίνουν μικροκρυσταλλικά προϊόντα. Έτσι χρησιμοποιούνται:

α) για έλεγχο της ομοιογένειας των δειγμάτων μετά από επίλυση της δομής από μονοκρύσταλλο συγκρίνοντας το ακτινογράφημα κόνεως με αυτό που προσομοιώνεται από τα δεδομένα του μονοκρυστάλλου και

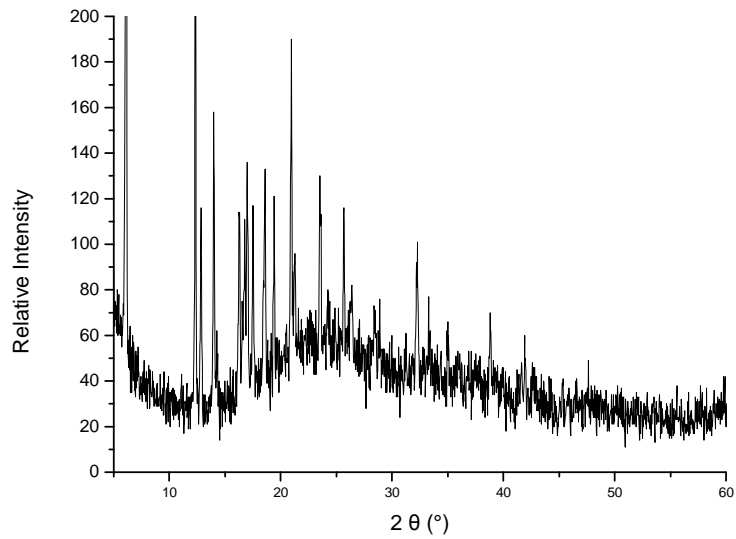
β) ως κριτήριο ισοδυναμικότητας ενώσεων που περιέχουν ίδιους υποκαταστάτες αλλά διαφορετικά μεταλλικά ιόντα.

Στη δική μας περίπτωση για τα σύμπλοκα του Co(II) (**1**) και του Ni(II) (**2**), τα ακτινογραφήματα σκόνης Ακτίνων Χ πιστοποιούν τη δομή των συμπλόκων μας όπως αυτή προσδιορίστηκε με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Τα ακτινογραφήματα των ακτίνων Χ είναι ίδια με αυτά που προσομοιώθηκαν από τα δεδομένα των μονοκρυστάλλων (Σχήμα 96).

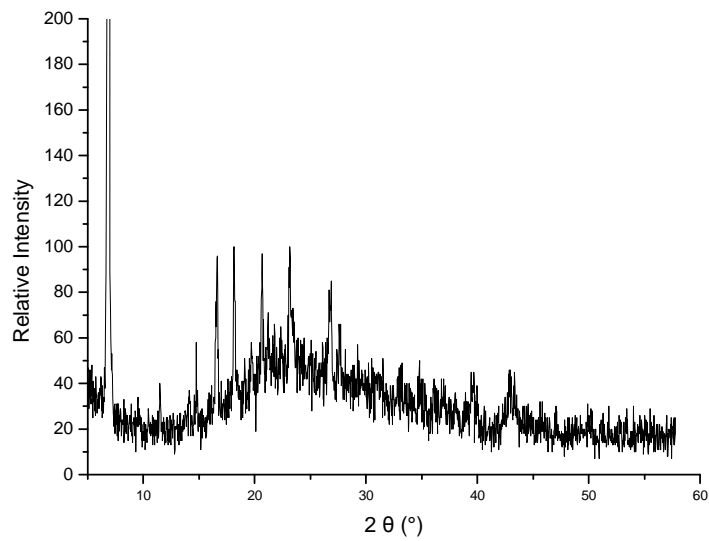
Για το σύμπλοκο του Mn(II) (**3**), για το οποίο δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί ανάλυση μονοκρυστάλλου, το ακτινογράφημα σκόνης της ένωσης λειτουργεί ως κριτήριο ισοδυναμικότητας με τα σύμπλοκα (**1**) και (**2**). Συγκρίνοντας το ακτινογράφημα της ένωσης με αυτά των συμπλόκων (**1**) και (**2**) παρατηρούμε ότι τα ακτινογραφήματα πρακτικά ταυτίζονται, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι ενώσεις είναι ισοδομικές.



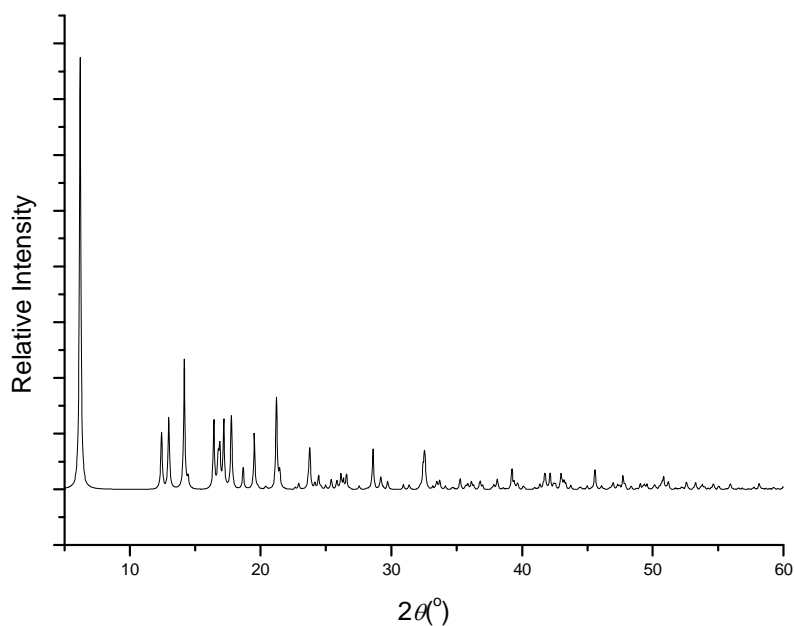
Σχήμα 93: Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων Χ του συμπλόκου $[\{Co(H_2O)_3\}_2L]$ (**1**).



Σχήμα 94: Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων X του συμπλόκου $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (2).



Σχήμα 95: Ακτινογράφημα κόνεως ακτίνων X του συμπλόκου $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (3).

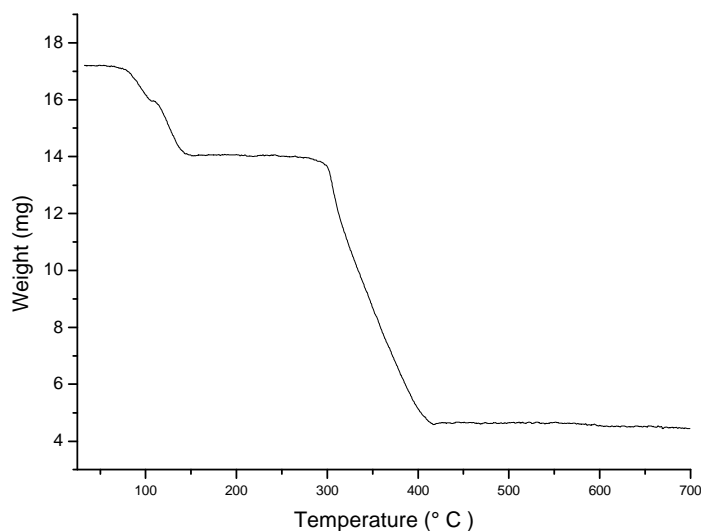


Σχήμα 96: Η προσομοίωση του ακτινογραφήματος σκόνης ακτίνων X του συμπλοκου **2**, από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου.

2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

2.3.1 $[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (**1**)

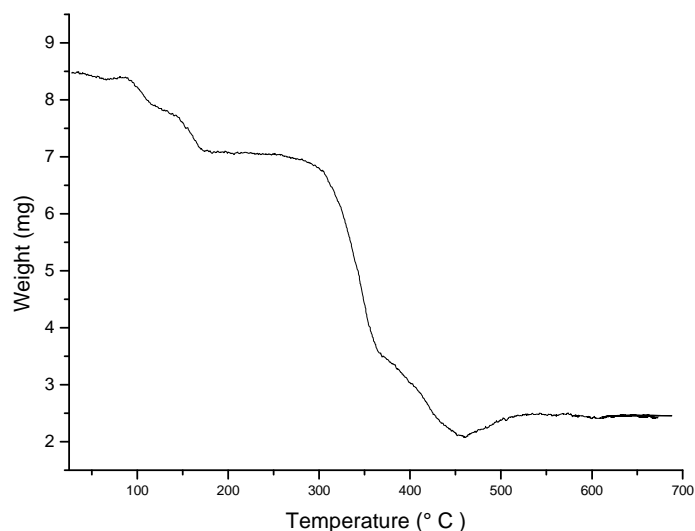
Το θερμογράφημα του συμπλόκου μας δείχνει ότι η ένωση είναι σταθερή μέχρι τους $80\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου, όπου αρχίζει και η πρώτη απώλεια βάρους. Αυτή ολοκληρώνεται στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ και αντιστοιχεί στη μερική απώλεια των συμπλοκοποιημένων μορίων νερού (βρέθηκε απώλεια 17.6%, θεωρητικά υπολογιζόμενη απώλεια για 6 μόρια νερού 20.0%). Το ενδιάμεσο της θερμικής διάσπασης είναι σταθερό μέχρι τους $280\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου οπότε και αρχίζει η δεύτερη απώλεια βάρους που ολοκληρώνεται στους $415\text{ }^\circ\text{C}$ (βρέθηκε απώλεια 55.3%, θεωρητικά υπολογιζόμενη απώλεια για διάσπαση του υποκαταστάτη 58.3%) κατά την οποία έχουμε κατάρρευση του κρυσταλλικού πλαισίου και αποσύνθεση του υποκαταστάτη. Το τελικό υπόλειμμα βρέθηκε 27%, πιθανόν πρόκειται για CoO (θεωρητική τιμή 24.9%) με μικρή πρόσμιξη CoCO_3 (θεωρητική τιμή 39.5%).



Σχήμα 97 : Θερμογράφημα του συμπλόκου $[\{Co(H_2O)_3\}_2L]$ (1).

2.3.2 $[\{Ni(H_2O)_3\}_2L]$ (2)

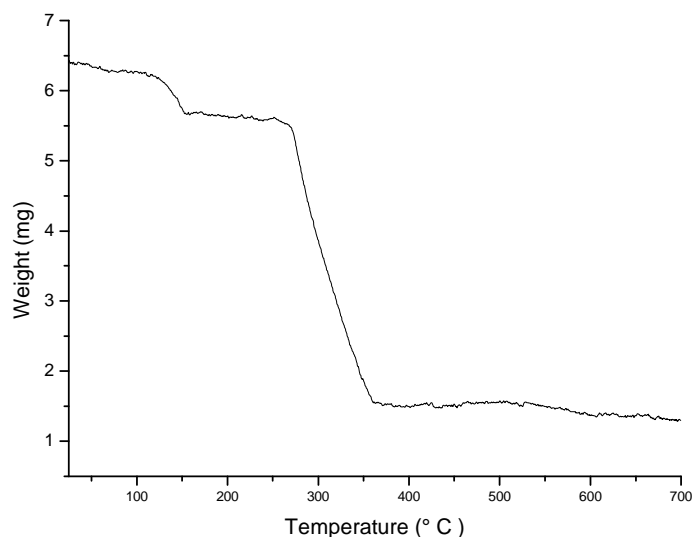
Το θερμογράφημα του συμπλόκου μας δείχνει ότι η ένωση είναι σταθερή μέχρι τους 85 °C περίπου. Ακολουθούν δύο συνεχόμενες απώλειες βάρους που ολοκληρώνονται στους 170 °C και αντιστοιχούν στην μερική απώλεια των συμπλοκοποιημένων μορίων νερού (βρέθηκε απώλεια 15.5%, θεωρητικά υπολογιζόμενη απώλεια για 6 μόρια νερού 20.0%). Το ενδιάμεσο της θερμικής διάσπασης είναι σταθερό μέχρι τους 270 °C περίπου οπότε και αρχίζει η δεύτερη απώλεια βάρους που ολοκληρώνεται στους 450 °C και κατά την οποία έχουμε κατάρρευση του κρυσταλλικού πλαισίου και αποσύνθεση του υποκαταστάτη (βρέθηκε απώλεια 59.5%, θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή για καύση του υποκαταστάτη 58.3%). Το τελικό υπόλειμμα βρέθηκε 28.6%, πιθανόν πρόκειται για NiO (θεωρητική τιμή 29.8%) με πρόσμιξη NiCO₃ (θεωρητική τιμή 39.4%).



Σχήμα 98: Θερμογράφημα του συμπλόκου $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (2).

2.3.3 $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (3)

Το θερμογράφημα του συμπλόκου μας δείχνει ότι η ένωση είναι σταθερή μέχρι τους 120°C περίπου όπου αρχίζει η πρώτη απώλεια βάρους. Αυτή ολοκληρώνεται στους 150°C και αντιστοιχεί στην μερική απώλεια συμπλοκοποιημένων μορίων νερού (βρέθηκε απώλεια 8.1%, θεωρητικά υπολογιζόμενη απώλεια για 6 μόρια νερού 10.0%). Το ενδιάμεσο της θερμικής διάσπασης είναι σταθερό μέχρι τους 267°C οπότε αρχίζει η δεύτερη απώλεια βάρους η οποία ολοκληρώνεται στους 370°C περίπου και κατά την οποία έχουμε αποσύνθεση του υποκαταστάτη (βρέθηκε απώλεια 64.2%, θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή για διάσπαση του υποκαταστάτη 59.2%). Το τελικό υπόλειμμα βρέθηκε 27.7%, πιθανόν πρόκειται για MnO (θεωρητική τιμή 23.9%) με πρόσμιξη MnCO_3 (θεωρητική τιμή 38.7%).



Σχήμα 99: Θερμογράφημα του συμπλόκου[$\{Mn(H_2O)_3\}_2L$] (3).

2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

2.4.1 Μελέτη φασμάτων υπερόθρου

$\{Co(H_2O)_3\}_2L$ (1)

Στην περιοχή υψηλών ενεργειών $3700-2350\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δύο ευρείες κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των δεσμών O-Hν:(OH)_{H2O} στα 3599 (m) και $3257\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$. Επίσης το νερό όταν είναι συμπλοκοποιημένο εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης $\rho_{w(H_2O)}$, $P_{r(H_2O)}$ και $\rho_{t(H_2O)}$ οι δυο πρώτες από τις οποίες στο φάσμα του συμπλόκου μας εντοπίζονται στα 509 (w) και $731\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα.

Δύο ισχυρές ταινίες στα 1621 (s) και $1408\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στην ασύμμετρη $\nu_{as}(CO_2)$ και συμμετρική $\nu_s(CO_2)$ δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας. Η τιμή $\Delta = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2) = 213$ (αυξημένη τιμή της $\nu_{as}(CO_2)$ και μειωμένη τιμή της $\nu_s(CO_2)$) υποδηλώνει τον μονοδοντικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας, η οποία πιστοποιείται και κρυσταλλογραφικά.

Οι ταινίες μέτριας ένταξης στα $1107\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ και $912\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ πιθανόν συνδέονται με τους τύπους δόνησης $\nu_{as}(CCC)$ και $\nu_s(CCC)$ αντίστοιχα. Οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις της ομάδας $-CH_2-$ $\nu_{as}(CH_2)$ και $\nu_s(CH_2)$ εμφανίζονται στο φάσμα του συμπλόκου στα 2915 (m) και $2847\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ αντίστοιχα. Τέλος υπάρχουν και οι ταινίες των δονήσεων $\delta(CH_2)$, $\rho_r(CH_2)$, $\rho_w(CH_2)$ οι δύο πρώτες από τις οποίες εντοπίζονται στα $1473\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$ και $982\text{ (w)}\text{ cm}^{-1}$.

[{Ni(H₂O)₃}₂L] (2)

Στην περιοχή υψηλών ενεργειών 3700-2350 cm⁻¹ εμφανίζονται δύο ευρείες κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των δεσμών O-H ν (OH)_{H₂O} στα 3581 (m) cm⁻¹ και 3223 (s) cm⁻¹. Επίσης το νερό όταν είναι συμπλοκοποιημένο εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης p_{w(H₂O)}, P_{r(H₂O)} και p_{t(H₂O)} οι δυο πρώτες από τις οποίες στο φάσμα του συμπλόκου μας εντοπίζονται στα 513 (w) και 736 (m) cm⁻¹ αντίστοιχα.

Δύο ισχυρές ταινίες στα 1631 (s) cm⁻¹ και 1408 (s) cm⁻¹ αποδίδονται στην ασύμμετρη ν_{as}(CO₂) και συμμετρική ν_s(CO₂) δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας. Η τιμή Δ= ν_{as}(CO₂)-ν_s(CO₂)=223 (αυξημένη τιμή της ν_{as}(CO₂) και μειωμένη τιμή της ν_s(CO₂) υποδηλώνει τον μονοδοντικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας, η οποία πιστοποιείται και κρυσταλλογραφικά.

Οι ταινίες μέτριας ένταξης στα 1227 (m) cm⁻¹ και 916 (m) cm⁻¹ πιθανόν συνδέονται με τους τύπους δόνησης ν_{as}(CCC) και ν_s(CCC) αντίστοιχα. Οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις της ομάδας -CH₂- ν_{as}(CH₂) και ν_s(CH₂) εμφανίζονται στο φάσμα του συμπλόκου στα 2915 (m) και 2847 (m) cm⁻¹ αντίστοιχα.

Τέλος υπάρχουν και οι ταινίες των δονήσεων δ(CH₂), p_r(CH₂), p_w(CH₂) οι δύο πρώτες από τις οποίες εντοπίζονται στα 1473 (w) και 982 (w) cm⁻¹.

[{Mn(H₂O)₃}₂L] (3)

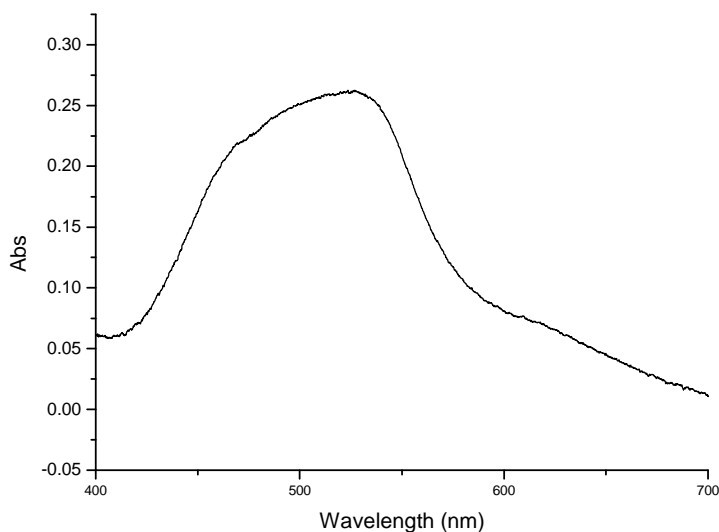
Στην περιοχή υψηλών ενεργειών 3700-2350 cm⁻¹ εμφανίζονται δύο ευρείες κορυφές που αποδίδονται στις δονήσεις τάσεις των δεσμών O-H ν (OH)_{H₂O} στα 3513 (m) cm⁻¹ και 3240 (m) cm⁻¹. Επίσης το νερό όταν είναι συμπλοκοποιημένο εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικούς τρόπους δόνησης p_{w(H₂O)}, P_{r(H₂O)} και p_{t(H₂O)} οι δυο πρώτες από τις οποίες στο φάσμα του συμπλόκου μας εντοπίζονται στα 639 (w) και 727 (m) cm⁻¹ αντίστοιχα.

Δύο ισχυρές ταινίες στα 1584 (s) cm⁻¹ και 1413 (s) cm⁻¹ αποδίδονται στην ασύμμετρη ν_{as}(CO₂) και συμμετρική ν_s(CO₂) δόνηση τάσης της καρβοξυλικής ομάδας. Η τιμή Δ= ν_{as}(CO₂)-ν_s(CO₂)=171 (αυξημένη τιμή της ν_{as}(CO₂) και μειωμένη τιμή της ν_s(CO₂) υποδηλώνει τον μονοδοντικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας. Οι ταινίες μέτριας ένταξης στα 1241 (m) cm⁻¹ και 898 (w) cm⁻¹ συνδέονται με τους τύπους δόνησης ν_{as}(CCC) και ν_s(CCC) αντίστοιχα.

2.4.2 Μελέτη φασμάτων Ορατού-Υπεριώδους και Μαγνητικές μετρήσεις

$[\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (1)

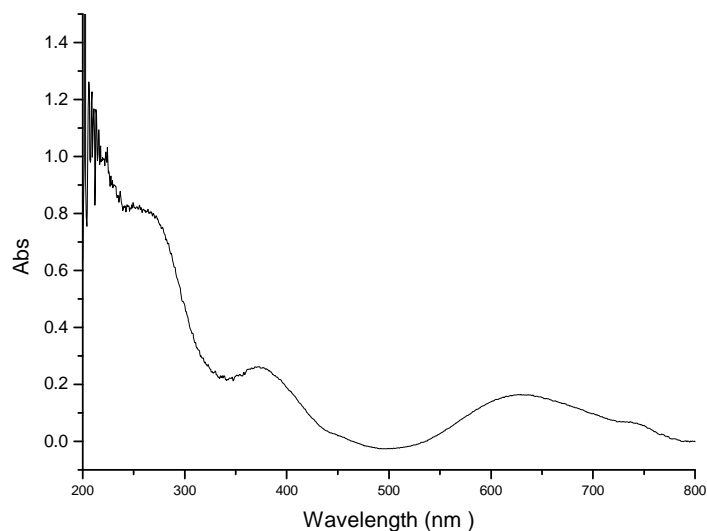
Στη ορατή περιοχή μια ευρεία κορυφή στα 400-700 nm αποδίδεται στην οκταεδρική διαμόρφωση του μεταλλικού κέντρου, Co(II), στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου. Σε αυτή την περιοχή εμφανίζονται οι μεταπτώσεις $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ στα περίπου 620 nm και η $^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ στα περίπου 525 nm, και βρίσκονται σε συμφωνία με παραμορφωμένο οκταεδρικό χρωμοφόρο CoO_5N .



Σχήμα 100 : Φάσμα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)

$[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\text{L}]$ (2)

Στη ορατή περιοχή που λήφθηκε το φάσμα του συμπλόκου εμφανίζονται τρεις κορυφές που αποδίδονται σε d-d μεταπτώσεις. Αυτές είναι οι $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{E}_g$ στα 640 nm που είναι απαγορευμένη, αλλά γενικά παρατηρείται στα σύμπλοκα του νικελίου(II) και οι $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ και $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ στα 745 και 380 nm αντίστοιχα που είναι επιτρεπτές. Αυτές οι απορροφήσεις συμφωνούν με παραμορφωμένο οκταεδρικό χρωμοφόρο NiO_5N .



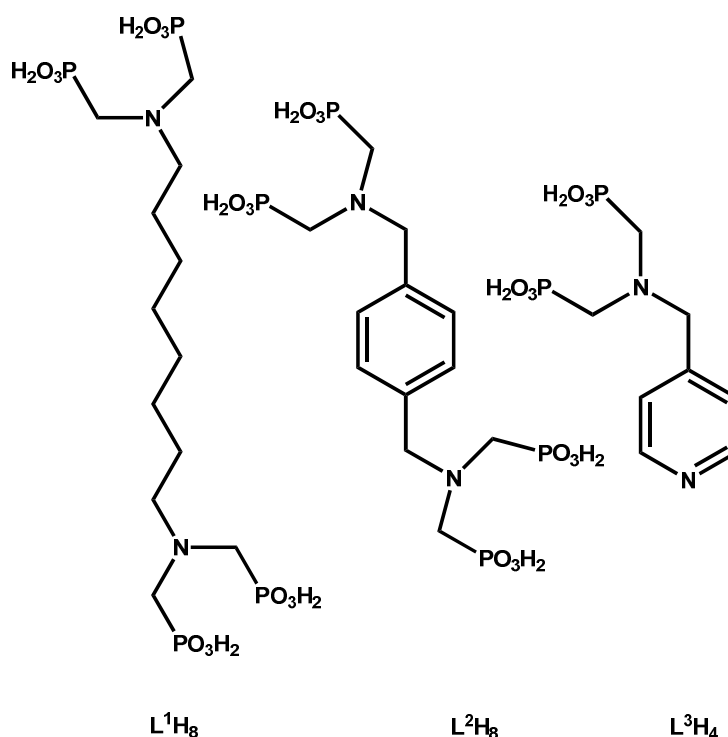
Σχήμα 101: Φάσμα ορατού-υπεριώδους του συμπλόκου $[\text{Ni}_2(\text{L})(3\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**2**).

Οι μαγνητικές επιδεκτικότητες των συμπλόκων **1–3** μετρήθηκαν με μαγνητοζυγό Evans και από αυτές υπολογίστηκαν οι ενεργές μαγνητικές ροπές των συμπλόκων. Αυτές είναι για το σύμπλοκο **1**, $\mu_{\text{eff}} = 3,31 \text{ BM}$, για το **2**, $2,92 \text{ BM}$, και για το **3**, $5,96 \text{ BM}$. Και οι τρεις τιμές πλησιάζουν στις τιμές μαγνητικής ροπής που οφείλονται μόνο στο σπιν και βρίσκονται σε συμφωνία με μαγνητικώς αραιά δείγματα υψηλού σπιν.

V ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια σφαιρική θεώρηση των αποτελεσμάτων της διατριβής, μια εκτίμηση για την επίτευξη των αρχικών στόχων και μια διερεύνηση των προοπτικών που έχει η παρούσα ερευνητική εργασία.

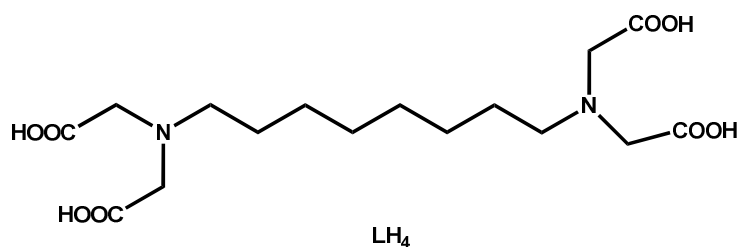
Στο πειραματικό μέρος αυτής της διατριβής παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν πλήρως, αρχικά τρεις αμινοφωσφονικοί υποκαταστάτες που φαίνονται στο Σχήμα 102 με σκοπό την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης.



Σχήμα 102. Οι αμινοφωσφονικοί υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Με αυτούς τους υποκαταστάτες απομονώθηκαν αρκετές στερεές ενώσεις, οι οποίες όπως φαίνεται από τις φυσικές τους ιδιότητες είναι πολυμερή, αλλά στάθηκε αδύνατο παρ' όλες τις συνθετικές μας προσπάθειες να κρυσταλλωθούν και να χαρακτηριστούν πλήρως. Αυτό βρίσκεται σε συνέπεια με βιβλιογραφικά δεδομένα που δείχνουν ότι η κρυστάλλωση των φωσφονικών πολυμερών ένταξης είναι ιδιαίτερα δύσκολη και πολλές φορές απαιτεί οριακές συνθήκες οι οποίες δεν ήταν διαθέσιμες στο εργαστήριο.

Έτσι, και έχοντας κατά νου την κρυστάλλωση ορισμένων ενώσεων παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε πλήρως ο αμινοκαρβοξυλικός υποκαταστάτης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 103. Με αυτόν μπορέσαμε να κρυσταλλώσουμε τρεις σύμπλοκες ενώσεις με γενικό τύπο $\{[M(H_2O)_3]_2L\}$ ($M = Mn, Co, Ni$).



Σχήμα 103. Ο αμινοκαρβοξυλικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Ο υποκαταστάτης συμπλοκοποιείται μέσω και των δύο ιμινοδιοξικών ομάδων ως γεφυρωτικός εξαδοντικός τετραηλικός υποκαταστάτης δίνοντας διπυρηνικά σύμπλοκα με τοπολογία αλτήρα. Τα διπυρηνικά σύμπλοκα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου οδηγώντας σε τρισδιάστατες υπερμοριακές αρχιτεκτονικές.

Οι ενώσεις, εκτός από την κρυσταλλογραφία, χαρακτηρίστηκαν με ποικιλία φασματοσκοπικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που έδειξαν ότι οι ιδιότητες τους βρίσκονται σε συνέπεια με τη δομή τους. Οι μαγνητικές μετρήσεις που έγιναν έδειξαν ότι τα στερεά υλικά είναι μαγνητικώς αραιά και δεν υπάρχουν μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων.

Όπως έδειξαν τα πειραματικά μας αποτελέσματα, το ερευνητικό πεδίο που αφορά στη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης με εύκαμπτους υποκαταστάτες είναι ιδιαίτερα ευρύ και δύσκολο, και είναι απαραίτητη μεγάλη προσπάθεια για την απομόνωση των προϊόντων. Η παρούσα έρευνα συνεχίζεται σε κατευθύνσεις που έχουν στόχο την απομόνωση προϊόντων από αντιδράσεις σε οριακές συνθήκες με μέταλλα μετάπτωσης και λανθανίδια. Επίσης θα γίνουν προσπάθειες για την ενσωμάτωση και βάσεων κατά Lewis στα προϊόντα με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο των ιδιοτήτων τους.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) J. M. Lehn, *VCH, Weinheim Bundesrepublik Deutschland*, **1995**.
- 2) P. Ehrlich, *Studies on Immunity*, Wiley, New York, **1906**.
- 3) E. Fischer, *Ber. Duetsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985.
- 4) A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- 5) M. Simard, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- 6) M. Simard, D. Su, J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- 7) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, **1989**.
- 8) J. W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2009**.
- 9) E. C. Constable, M. J. Hannon, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1994**, 2669.
- 10) J. E. Beves, *Crystal Engineering with 2,2':6',2"-Terpyridine Derivatives and their Metal Complexes: from simple building blocks to coordination polymers and networks*, Doctoral Thesis, Universität Basel, **2008**.
- 11) Kitagawa S., Kitaraua R., Noro S., *Angew. Chem .Int.Ed.* **2004**, 43, 2334.
- 12) a) C. Janiac, *Dalton Trans .*, **2003**, 2781.
b.) A. K. Cheehtmann, C. N. R. Rao and R. K. Feller, *Chem.Comm.*, **2006**, 4780.
- 13) Lesse L. C. Rowsell, Omar M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* , **2004**, 73, 3.
- 14) E. A Tomic, *J.Appl. Polym. Sci.*, **1965**, 9, 3745.
- 15) C. Biondi, M. Bonamico, L. Torrelì and A. Vaciago, *Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
- 16) B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546.
- 17) H. Li, M Eddaoudi, M. O Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **1999** , 402, 276.
- 18) Nathan W. Ockwig, Olaf Delgado-Friedrichs, Michael O Keeffe, Omar M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176.

- 19) Michael J. Zaworotko, *Chem. Comm.*, **2001**, 1.
- 20) Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670.
- 21) S, T. Batten. R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* ,**1998**, *37*, 1461.
- 22) G-C. Guo, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, **1999**, 377.
- 23) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- 24) Suenaga S., G. Yan, L. P. Wu, I. Ino, T. Kuroba-Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1998**, 1121.
- 25) Yin-Feng han, Xin-Hui Zhou, You-Xuan Zheng, Zhen Shen, You Song and Ziao-Zeng You, *Cryst. Eng. Comm.*, **2008**, *10*,1237.
- 26) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J .Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 923.
- 27) D. Whang, K. Kim, *J. Am., Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 451.
- 28) M.L.Tong, X. M. Chen, B.H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5278.
- 29) J. R. Li, R. J.Kuppler and H. C. Zhou. *Chem.Soc.Rev.*, **2009**, *38*, 1477.
- 30) a)G. Ferey, *Chem.Soc.Rev.*, **2008**, *37*,191.
- b)G. Ferey, *Dalton Trans.* , **2009**, 4400.
- c)M. Muller, S. Hermew, K. Kahler, M. W. E. Van den Berg, M. Muhler and R. A. Ficher, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4576.
- 31) a)Mohamedally Kurmoo, *Chem.Soc.Rev.*, **2009**, *38*, 1353.
- b)D. Maspoch, D. Ruiz-Molina and J. Veciana, *J.Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2713.
- 32) a)M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1330.
- b)C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7136.
- c)S. Bordoga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K. P. Lillerud, M.

- Bjorgen and A. Zecchina, *Chem. Comm.*, **2004**, 2300.
- 33) T. Uemura, N. Yanai and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1228.
- 34) a) A. U. Czajka, N. Trukhan and U. Muller, *Chem.Soc.Rev.*, **2009**, 38, 1284.
- b) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Scierle Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626.
- 35) S. R. Batten, S. M. Neville and D. R. Turner, *Coordination Polymers, Design, Analysis and Application*, 144-146.
- 36) Muhammad Arif Nadeem, *Metal-Organic Frameworks Functional Materials by Form and Design*, 3-5.
- 37) B. X. H. Chen, W. Lu, S. L. Zhang, R. H. Liao, D. Z. Bu, W. M. Shionoya, M. Brisse, F. Ribas, *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3201.
- 38) a) R. C. Mehrotra and R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, **1983**.
- b) G. B. Deason and R. J. Philips, *Coordination Chemistry Revolution*, **1980**, 33, 227.
- 39) D. Villemin, B. Moreau, A. Elbilali, M. A. Didi, M. Kaid and P. A. Jaffres, *Green Synthesis of Poly(Aminomethylenephosphonic)Acids*, **2010**, 2510.
- 40) a) J. P. S. Mowat, J. A. Groves, M. T. Wharmby, S. R. Miller, Y. Li., P. Lightfoot, P. A. Wright, *Journal of Solid State Chemistry*, **2009**, 2769.
- b) Jun Ling Song, Jiang Gao Mao, *Journal Molecular Structure*, **2004**, 187.
- c) S. Bauer, T. Bein, N. Strock, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 145.
- 41) a) Jun Ling Song, Jiang Gao Mao, *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 3514.
- b) S. Bauer, T. Bein, N. Strock, *Journal of Solid State Sciences*, **2008**, 837.
- c) J. G. Mao, Z. Wang and A. Clearfield, **2002**.
- 42) C. Janiak and J. K. Vieth, *New Journal of Chemistry*, **2010**, 2367.
- 43) Y. F. Wang, Z. Li, Y. C. Sun, L. S. Zhao, S. C. Zhang, *Inorganic Chemistry Comm.* **2014**, 44, 25.

- 44) C. M. Che and W. K. Cheng, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1986**, 1443.
- 45) a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319.
- b) J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8239.
- 46) J. G. Servetas, G. E. Kostakis, M. Haukka, T. Bakas, J. C. Plakatouras, *Poluedron*, **2009**, *28*, 3322.
- 47) K. F. Konidaris, C. N. Morrison, J. G. Servetas, M. Haukka, Y. Lan, A. K. Powell, J. C. Plakatouras, G. E. Kostakis, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, *14*, 1842.
- 48) S. Lympelopoulou, M. Papastergiou, M. Louludi, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, C. J. Milios, J. C. Plakatouras, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3638.
- 49) Rosario M. P. Colodrero, Pascual Olivera-Pastor, Enrique R. Losilla, Daniel Hernández Alonso, Miguel A. G. Aranda, Laura Leon-Reina, Jordi Rius, Konstantinos D. Demadis, Bernard Moreau, Didier Villemin, Miguel Palomino, Fernando Rey and Aurelio Cabeza, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7689
- 50) Ferdinando Costantino, Thierry Bataille, Nathalie Audebrand, Eric Le Fur, and Claudio Sangregorio, *Cryst. Growth. Des.*, **2007**, *7*, 1881.
- 51) Shi Yong Zhang, Zhong Gao Zhou, Ke Jun Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2012**, *68*, 38.
- 52) Jun Ling Song, Jiang Gao Mao, *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 3514.