

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Γεώργιος Ε. Κωστάκης  
ΧΗΜΙΚΟΣ

(23)

**Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες  
Πολυμερών Ένταξης με Βιολογικά  
Σχετιζόμενους Υποκαταστάτες**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2006



ΕΠΙΣΤΟΛΗ

ΤΟΙΣ ΑΓΓΛΟΙΣ

ΑΠΟ ΤΟΝ

ΚΑΡΔΙΑΚΟΝ ΑΓΙΟΝ ΠΑΤΕΡΑ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΤΗΝ

ΚΑΙ ΑΡΧΙΕΡΕΤΗΝ ΤΗΣ ΕΚΚΛΗΣΙΑΣ ΤΗΣ ΑΓΙΑΣ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΗΣ

ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΟΛΙΚΗΣ

ΚΑΙ ΑΠΟΣΤΟΛΙΚΗΣ

ΕΚΚΛΗΣΙΑΣ

ΤΗΣ

1. ΟΙ

2. ΟΙ

3. ΟΙ

4. ΟΙ

5. ΟΙ

6. ΟΙ

7. ΟΙ

8. ΟΙ

9. ΟΙ

10. ΟΙ

11. ΟΙ

12. ΟΙ

13. ΟΙ

14. ΟΙ

15. ΟΙ

16. ΟΙ

17. ΟΙ

18. ΟΙ

19. ΟΙ

20. ΟΙ

21. ΟΙ

22. ΟΙ

23. ΟΙ

24. ΟΙ

25. ΟΙ

26. ΟΙ

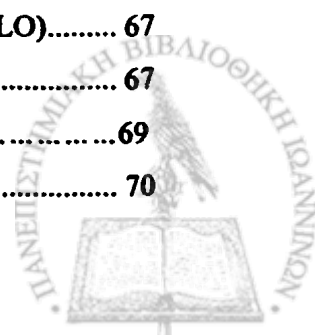
27. ΟΙ

στη γη μου  
στην καρδιά σου

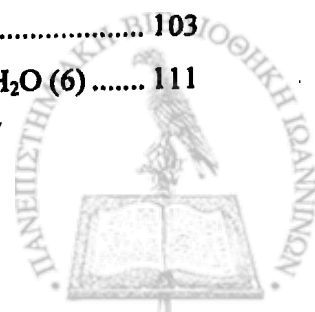


## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	I
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	IV
Η ΒΑΣΙΚΗ ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....	VII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	X
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	XII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XXVI
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	XXIX
ABSTRACT .....	XXXI
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
1.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	2
1.2. ΜΕΤΑΛΛΟ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (ΜΟΠ).....	3
1.2.1. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ.....	5
1.2.2. ΚΑΛΩΠΙΣΜΟΣ, ΠΡΟΣΑΥΞΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ .	6
1.2.3. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΟΠ – ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ.....	8
1.2.4. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ .....	20
1.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ.....	21
1.2.6. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ .....	21
1.3. ΠΛΕΓΜΑΤΑ .....	28
1.3.1. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 3 –ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ .....	29
1.3.2. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 4 –ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ .....	33
1.3.3. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 4 – ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΑ ΠΟΛΥΕΔΡΑ .....	43
1.3.4. ΠΛΕΓΜΑΤΑ (3, 4) – ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ.....	45
1.3.5. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 5, 6, 8– ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ .....	49
1.3.6. ΠΛΕΓΜΑΤΑ (3,6), (4,6), (4,8)– ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ .....	51
1.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	54
1.4.1. ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΓΡΩΝ - ΑΕΡΙΩΝ .....	54
1.4.2. ΧΕΙΡΙΚΟΤΗΤΑ.....	63
1.4.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ .....	65
1.4.4. ΙΟΝΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ.....	66
1.4.5. ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (NLO).....	67
1.4.6. ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	67
<b>2. ΣΤΟΧΟΙ – ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....</b>	<b>69</b>
2.1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ .....	70



2.2.	ΕΠΛΟΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ.....	70
2.3.	ΕΠΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ .....	74
3.	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	75
3.1.	ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ .....	76
3.2.	ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	76
3.2.1.	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	76
3.2.2.	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	76
3.2.3.	ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	77
3.2.4.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ.....	77
3.2.5.	ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ.....	77
3.2.6.	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ΚΑΙ $^{113}\text{Cd}$ ΦΑΣΜΑΤΑ NMR .....	78
3.2.7.	ΦΑΣΜΑΤΑ EPR.....	78
3.2.8.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (ES-MS).....	78
3.2.9.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	79
3.2.10.	ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	79
3.3.	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	79
3.4.	ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	83
3.4.1.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ <i>TRANS</i> - ΑΚΟΝΙΤΙΚΟ ΟΞΥ( $\text{L}^2\text{H}_3$ ) .....	83
3.4.2.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ $\text{Cd(II)-L}^2\text{H}_3$ .....	83
3.5.	ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ .....	83
3.6.	ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{BGH}_2$ ( $\text{L}^1\text{H}_2$ ) .....	84
4.	<b>ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ <math>\text{TBGH}_2</math></b> .....	87
4.1.	Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{TBGH}_2$ .....	88
4.2.	ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{TBGH}_2$ .....	92
4.3.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{TBGH}_2$ .....	94
4.3.1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $[\text{Mn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_4]$ .....	94
4.3.2.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ $[\text{Zn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ΚΑΙ $[\text{Cd}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	99
4.3.3.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΜΟΠ $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) ΚΑΙ $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3) .....	103
4.3.4.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΟΠ $[\text{Pb}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6).....	111
4.4.	ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ -ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ	



	ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	117
4.5.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΚΑΙ FAR - IR .....	124
4.6.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	134
4.7.	ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(6) .....	137
4.8.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ EPR – ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	143
4.9.	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	149
	4.9.1. ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ – ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ .....	150
	4.9.2. ΚΑΤΑΛΥΣΗ.....	159
5.	ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ ( $L^2H_3$ ) .....	168
	5.1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ ( $L^2H_3$ ) ....	169
	5.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ ( $L^2H_3$ ).....	171
	5.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ( $L^2H_3$ ) .....	173
	5.3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΟΠ [ $Cd_3L^2_2(H_2O)_6$ ] (7).....	173
	5.3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ $\{[Cd(HL)(1,10-$ phen)( $H_2O$ )] $_n \cdot n(H_2O)\}$ (8) ΚΑΙ $\{[Cd(HL)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n \cdot n(H_2O)\}$ (9) ...	177
	5.3.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ $\{[Zn(HL)(1,10-$ phen)( $H_2O$ )] $_n \cdot n(H_2O)\}$ (10) ΚΑΙ $\{[Zn(HL)(2,2'-bipy)(H_2O)]_n \cdot n(H_2O)\}$ (11) .	184
	5.3.4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ $\{[Zn(HL)(1,10-$ phen)( $H_2O$ )] $\cdot 3(H_2O)\}_2$ (12).....	190
	5.4. ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ – ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	196
	5.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR .....	201
	5.6. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (7)-(12).....	209
	5.7. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΕΞΑΜΕΡΕΣ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΜΟΡΙΩΝ ΝΕΡΟΥ ΤΗΣ ΔΙΜΕΡΟΥΣ ΕΝΩΣΗΣ (12).....	215
	5.8. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cd (II) – $L^2H_3$ .....	218
	5.8.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ $pK_a$ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ ( $L^2H_3$ ) .....	218
	5.8.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $L^2H_3$ ΜΕ ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΙΟΝ Cd(II) .....	219
6.	ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	232
7.	ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΠΑΡΕΜΦΕΡΗ ΘΕΜΑΤΑ.....	236
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	242



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

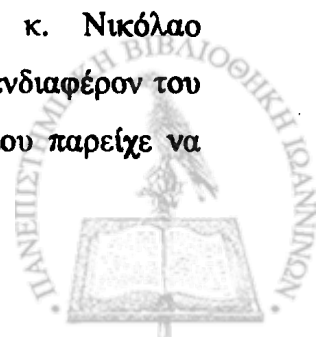
Η χημεία είναι μία επιστήμη η οποία συνεχώς εξελίσσεται. Παραφράζοντας τα λόγια ενός διάσημου Βρετανού συγγραφέα : «Η χημεία περιγράφεται αλλά δεν εξηγείται. Μιλώ για τη ζωντανή χημεία, τη χημεία που φτιάχνεται επί του εργαστηρίου, από εξίσου ζωντανούς ανθρώπους. Απαραίτητη προϋπόθεση για να επιτευχθεί το ζητούμενο, είναι η αυστηρή πειθαρχία. Αυτή απελευθερώνει τη φαντασία και το ταλέντο του χημικού. Είμαστε υπεύθυνοι για τις επόμενες γενεές. Για όλους αυτούς που θέλουν να προσπαθήσουν έστω και αν τελικά αποτύχουν. Προκειμένου να πετύχουμε, είναι σημαντικό να κοιτάξουμε πίσω, να δούμε από πού έρχεται η χημεία, να εκτιμήσουμε τα δώρα του παρελθόντος και του παρόντος έχοντας επίγνωση πως όλα αυτά αποτελούν ακριβές υποθήκες για το μέλλον...».

Το ενδιαφέρον μου για την επιστήμη της Χημείας, γενικότερα, ξεκίνησε από τα φοιτητικά μου χρόνια, και με σύμμαχο τον ενθουσιασμό και την αφοσίωση για αυτήν την επιστήμη, έλαβα την απόφαση να πραγματοποιήσω αυτή την Διδακτορική Διατριβή.

Η εργασία που περιγράφεται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2003 – Ιούνιος 2006, καθώς επίσης και στα εργαστήρια, Γενικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Ραβία στην Ιταλία, κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος 2004 – Οκτώβριος 2004 και στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας και Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου του Lund στη Σουηδία, κατά το χρονικό διάστημα Μάιος 2005 – Ιούλιος 2005.

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

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Ανόργανης Χημείας κ. Νικόλαο Χατζηλιάδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για το ενδιαφέρον του και τη συμπαράσταση, καθώς επίσης και για τη δυνατότητα που μου παρέιχε να



επισκεφθώ τα εργαστήρια στην Ραβία και στο Lund, μέσω του ευρωπαϊκού προγράμματος ανταλλαγής μεταπτυχιακών φοιτητών Marie Curie.

Η συνεργασία με την Επίκουρο Καθηγήτρια κα. Μαρία Λουλούδη, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, και τον Λέκτορα κ. Γεράσιμο Μαλανδρίνο, υπήρξε άριστη και τους ευχαριστώ για τις πολύτιμες συμβουλές τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων καθώς επίσης και σε θέματα που σχετίζονται με τα ερευνητικά τους ενδιαφέροντα.

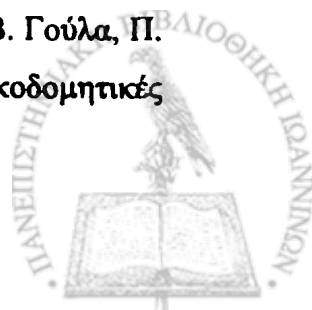
Θερμές ευχαριστίες οφείλω στο Λέκτορα κ. Αθανάσιο Τσίπη, μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τους θεωρητικούς υπολογισμούς, στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη για την καταγραφή των φασμάτων EPR και την πολύτιμη βοήθειά του κατά την ερμηνεία τους, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αναστάσιο Τρογκάνη για τη λήψη φασμάτων  $^{113}\text{Cd}$  – NMR καθώς επίσης και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ιωάννη Ελεμέ, για την πολύτιμη βοήθειά του μέσω των συζητήσεων μας κατά τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διατριβής.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Luigi Casella και ιδιαιτέρως τον ερευνητή Enrico Monzani για την υποδοχή και την φιλοξενία τους κατά το χρονικό διάστημα παραμονής μου στην Ραβία, καθώς επίσης και τον Λέκτορα Ebbe Nordlander για την υποδοχή και την φιλοξενία του κατά το χρονικό διάστημα παραμονής μου στο Lund.

Από τις δώδεκα κρυσταλλοδομές της Διατριβής, οι τρεις πραγματοποιήθηκαν επί πληρωμή στο Centro di Grandi Strumenti, του Τμήματος Γενικής Χημείας του Πανεπιστημίου της Ραβία, κατά τη διάρκεια της παραμονής μου στην Ιταλία, τρεις από αυτές πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Γλασκώβης, Σκωτία, από τον Καθηγητή Kenneth W. Muir, τον οποίο ευχαριστώ θερμά και οι έξι από αυτές επιλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Joensuu, Φιλανδία, από τον Dr. Matti Haukka, τον οποίο επίσης ευχαριστώ θερμά.

Τα φάσματα EPR ελήφθησαν στο CEA, Saclay, στη Γαλλία και τα μαγνητικά δεδομένα συναρτήσεως της θερμοκρασίας στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» από τον Δρ. Α. Μπουντάλη.

Ευχαριστώ πάρα πολύ τους φίλους και συναδέλφους Γ. Σερβετά, Μ. Τσιούρη, Μ. Ευαγγέλου, Β. Ντόκορου, Κ. Παναγιώτου, Μ. Παναγοπούλου, Σ. Βαρτζούμα, Α. Σταμάτη, Γ. Μπίλη καθώς επίσης και τους Χ. Καλόγηρο, Χ. Μπατσίλα, Β. Γούλα, Π. Χαρισιάδη και Ζ. Συργιάννη για την άριστη συνεργασία και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μαζί τους κατά τη διάρκεια της διατριβής.



Θεωρώ τιμή μου, το γεγονός ότι υπήρξα υπότροφος του ιδρύματος Γεωργίου Σταύρου και το οποίο ευχαριστώ θερμά για την οικονομική ενίσχυση του όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ εγκάρδια την οικογένειά μου και όσους με στήριξαν σε όλες τις δύσκολες και εύκολες στιγμές αυτής της Διατριβής.

Τελειώνοντας επιθυμώ να αναφέρω ότι όλα τα σημεία που μου υποδείχθηκαν από τα μέλη της τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, κατά τη διάρκεια της παρουσίας των αποτελεσμάτων της Διατριβής για την λήψη άδειας συγγραφής, ελήφθησαν υπόψη στη διαμόρφωση του περιεχομένου της.

Γεώργιος Ε. Κωστάκης

Ιωάννινα, Ιούνιος 2006





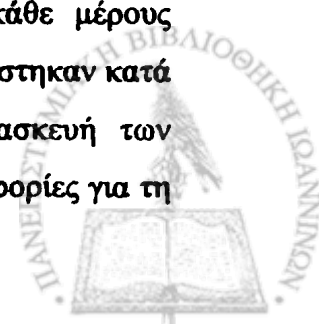
## Η ΒΑΣΙΚΗ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Για την καλύτερη αρχική ενημέρωση του αναγνώστη αυτής της Διατριβής παραθέτουμε μερικές πληροφορίες που αφορούν τον τρόπο διάρθρωσης και οργάνωσής της.

Η Διατριβή διαιρείται σε επτά μέρη (1 – 7). Στην ΕΙΣΑΓΩΓΗ το περιεχόμενο αναπτύσσεται από τα “γενικά” προς τα “ειδικά”. Στο κεφάλαιο 1.1. γίνεται μία γενική εισαγωγή για το νέο ερευνητικό πεδίο, το οποίο ονομάζεται μεταλλο – οργανικά πλέγματα (ΜΟΠ) ή “πολυμερή ένταξης”. Στο κεφάλαιο 1.2 αναπτύσσονται εν συντομία ο τρόπος ονοματολογίας των ΜΟΠ, ο τρόπος παρουσίασής τους, η στρατηγική σύνθεσής τους, ενώ γίνεται ειδική αναφορά στο φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης, το οποίο για μία κατηγορία ερευνητών αποτελεί πρόβλημα για τη σύνθεση “συμπαγών” ΜΟΠ, όμως μία άλλη κατηγορία ερευνητών αντιμετωπίζουν το φαινόμενο από τη σκοπιά του *crystal engineering*, της πολυπλοκότητας των δομών και τον τρόπο περιπλοκής των ανεξάρτητων πλεγμάτων, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο πεδίο να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς επίσης γίνεται αναφορά στον τρόπο αποφυγής του φαινομένου της αλληλοδιείσδυσης. Στο κεφάλαιο 1.3. γίνεται αναφορά στις κυριότερες κατηγορίες πλεγμάτων, τα οποία αποτελούν τον στόχο και το αντικείμενο όλων των ερευνητών που ασχολούνται με αυτό το πεδίο, ενώ στο κεφάλαιο 1.4. αναπτύσσονται οι ιδιότητες των ΜΟΠ, που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα, δίνοντας περισσότερη έμφαση στην δομική σταθερότητα και την προσρόφηση και ανταλλαγή υγρών – αερίων.

Στο Κεφάλαιο 2, το οποίο αποτελείται από τρία υποκεφάλαια, αναλύεται ο σκοπός της παρούσας Διατριβής και η επιλογή των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ στο Κεφάλαιο 3 παρέχονται όλες οι πειραματικές πληροφορίες που αφορούν την πραγματοποίηση των αναλυτικών, φυσικών, φασματοσκοπικών μετρήσεων για τις ενώσεις που απομονώθηκαν, καθώς επίσης η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη  $TBGH_2 (L^1H_2)$ .

Τα μέρη 4 και 5 περιέχουν τα σύμπλοκα των ενώσεων των υποκαταστατών  $TBGH_2 (L^1H_2)$  και *trans* – ακονιτικού οξέος ( $L^2H_3$ ), αντίστοιχα και έχουν ανάλογη διάρθρωση. Το υποκεφάλαιο Σύμπλοκα των Υποκαταστατών του κάθε μέρους παρέχει όλες τις πληροφορίες σχετικά με τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά τη σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων, ενώ το υποκεφάλαιο Παρασκευή των Συμπλόκων Ενώσεων του κάθε μέρους περιέχει όλες τις ακριβείς πληροφορίες για τη



σύνθεση των ενώσεων που απομονώθηκαν. Το υποκεφάλαιο Περιγραφή των Δομών περιλαμβάνει την κρυσταλλογραφική περιγραφή των δομών των συμπλόκων ενώσεων που απομονώθηκαν, ενώ το υποκεφάλαιο Τοπολογική Απεικόνιση των ΜΟΠ, αναλύει τη δομή και το είδος των πλεγμάτων που σχηματίζονται.

Για το κεφάλαιο 4, ακολουθούν η επιμέρους μελέτη των ενώσεων με φασματοσκοπία IR και far-IR, φασματοσκοπία UV/Vis σε στερεά κατάσταση, η θερμοσταθμική τους ανάλυση, η μελέτη με φασματοσκοπία EPR, η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων τους και τελευταίο μέρος αποτελούν η μελέτη της δομικής σταθερότητας των ενώσεων και οι καταλυτικές ιδιότητες .

Για το κεφάλαιο 5, ακολουθούν η επιμέρους μελέτη των ενώσεων με φασματοσκοπία IR, η θερμοσταθμική τους ανάλυση, θεωρητικοί υπολογισμοί και τέλος η ποτενσιομετρική μελέτη του υποκαταστάτη και του συστήματος Cd(II) - L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>.

Στο Κεφάλαιο 6, ακολουθεί ανακεφαλαίωση και τα γενικά συμπεράσματα της Διατριβής, ενώ στο Κεφάλαιο 7, αναφέρονται ορισμένα προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε παρεμφερή θέματα και των οποίων τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά.

Η σχετικά μεγάλη διαίρεση της Διατριβής σε κεφάλαια και υποκεφάλαια ταξινομεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο το κείμενο και δίνει μεγαλύτερη σαφήνεια.

Υπάρχουν 211 βιβλιογραφικές παραπομπές, οι περισσότερες των οποίων είναι πρόσφατες, ενώ πρέπει να τονιστεί ότι καταβλήθηκε προσπάθεια να υπάρχουν ελάχιστες παραπομπές για θέματα ρουτίνας. Η Διατριβή είναι βιβλιογραφικά ενημερωμένη μέχρι τον Μάιο του 2006 και περιλαμβάνει 179 σχήματα και 41 Πίνακες. Ο μεγάλος αριθμός σχημάτων αποτελεί ενδεικτικό δείγμα, της πρωτοτυπίας του ερευνητικού αντικειμένου καθώς επίσης, θέλουμε να πιστεύουμε, και του όγκου της δουλειάς.

Η σωστή απόδοση στην Ελληνική γλώσσα της ορολογίας των πλεγμάτων παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες και ιδιομορφίες. Στην προκειμένη περίπτωση ο υποψήφιος διδάκτορας, απέδωσε την Ελληνική ορολογία ακολουθώντας τις οδηγίες που του δόθηκαν από τον Επιβλέποντα. Όσον αφορά τον όρο μεταλλο – οργανικά πλέγματα ή πολυμερή ένταξης θεωρούμε ότι και οι δύο όροι είναι σωστοί με τον πρώτο να δίνει έμφαση μόνο στα δομικά συστατικά του πολυμερούς και όχι στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, επιτρέποντας επιστήμονες άλλων ειδικοτήτων να κατανοήσουν από την αρχή περί τίνος πρόκειται.



Τέλος, τονίζεται ότι προσπαθήσαμε να είμαστε όσο το δυνατόν πιο σύντομοι πιστεύοντας πως η “φλυαρία” στο γράψιμο δεν συμβιβάζεται με την επιστημονική δεοντολογία και πως πιστεύουμε ότι η παρούσα Διατριβή αποτελεί ένα χρήσιμο “εργαλείο” για επόμενες μελέτες στο ίδιο αντικείμενο.



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

apo	: a- πολώνιο
cds	: πλέγμα CdSO <sub>4</sub>
CHCl <sub>3</sub>	: χλωροφόρμιο
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	: μεθυλενοχλωρίδιο
δ	: δόνηση παραμόρφωσης (IR)
δ(ppm)	: χημική μετατόπιση (NMR)
dia	: πλέγμα αδάμαντα
ΔΔΜ	: δευτεροταγής δομική μονάδα
DMF	: διμεθυλοφορμαμίδιο
DMSO	: διμεθυλοσουλφοξείδιο
DRS	: φάσμα διάχυτης ανάκλασης
Et <sub>3</sub> N	: τριαιθυλαμίνη
Et <sub>2</sub> O	: διαιθυλαιθέρας
EtOAc	: οξικός αιθυλεστέρας
EtOH	: αιθανόλη
EPR	: φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού
IR	: υπέρυθρος (φασματοσκοπία)
ΜΔΤ	: μοριακό δομικό τμήμα
MeCN	: ακετονιτρίλιο
MeNO <sub>2</sub>	: νιτρομεθάνιο
MeOH	: μεθανόλη
ΜΟΠ	: μεταλλο – οργανικό πλέγμα
mog	: πλέγμα μογγανίτη
MS	: φασματοσκοπία μάζας
Ion	: πλέγμα λονσδαλίτη
ν <sub>as</sub>	: αντισυμμετρική δόνηση τάσης (IR)
ν <sub>s</sub>	: συμμετρική δόνηση τάσης (IR)
nbo	: πλέγμα NbO
NMR	: φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
ΠΕ	: πολυμερές ένταξης
Py	: πυριδίνη
pts	: πλέγμα PtS



qts	: πλέγμα χαλαζία
sod	: πλέγμα σοδαλίτη
sra	: πλέγμα $SrAl_2$
srs	: πλέγμα $SrSi_2$
TAA	: trans – ακονιτικό οξύ
TBGH <sub>2</sub>	: N,N' - δις – γλυκινυλ – τερεφθαλικό οξύ
TG	: θερμοσταθμική ανάλυση
ths	: πλέγμα $ThSi_2$
THF	: τετραϋδροφουράνιο
UV / Vis	: υπεριώδες / ορατό (φασματοσκοπία)
w	: ασθενής κορυφή (φασματοσκοπία)
$\chi_s$	: μαγνητική επιδεκτικότητα ανα γραμμάριο
$\chi_M$	: γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα
1,10 – phen	: 1,10 – φαινανθρολίνη
2,2' – bipy	: 2,2' – διπυριδίνη



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

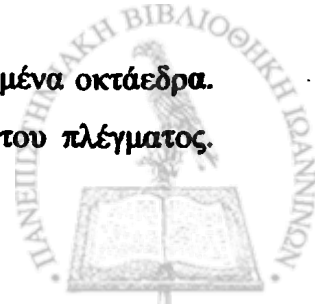
- Σχήμα 1.** Γραφική παράσταση του φυσικού λογαρίθμου του αριθμού των ΜΟΠ που αναφέρονται στη βάση CSD, συναρτήσει του χρόνου. ....3
- Σχήμα 2.** Ραβδικό γράφημα του αριθμού των δημοσιεύσεων που παρουσιάζουν τον όρο ‘πολυμερή ένταξης’ και ΜΟΠ ανά χρόνο (κόκκινη ράβδος πολυμερή ένταξης, πράσινη ράβδος ΜΟΠ) (Πηγή ISI Web of Science, το έτος 2006 αναφέρεται μέχρι και τον 5<sup>ο</sup> μήνα). ....4
- Σχήμα 3.** Αριστερά ένα τμήμα του πλέγματος *dia* με τρεις εξαμελείς δακτυλίους και δεξιά ένα τμήμα ενός συμμετρικού πλέγματος *srs* με μόνο δύο κορυφές να έχουν τρεις συνδέσεις. ....6
- Σχήμα 4.** Υπερτετράεδρο *T3*. ....6
- Σχήμα 5.** Η δομή της ένωσης  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ . ....7
- Σχήμα 6.** Η δομή της ένωσης  $\text{MnGe}_4\text{S}_{10}\cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{N}$ . ....7
- Σχήμα 7.** Απεικόνιση του πλέγματος  $\text{CaB}_6$  και η δημιουργία ενός κυβικού πλέγματος. ....8
- Σχήμα 8.** Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Συνδυασμός μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί σε 1D πολυμερή, συνδυασμός μεταλλοϊόντος με τρεις ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη ή μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και τριδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί στη σύνθεση 2D πολυμερών και συνδυασμός μεταλλοϊόντων με τρεις ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις και τρι- ή τέτρα-δοντικών υποκαταστατών οδηγεί σε 3D πολυμερή. ....9
- Σχήμα 9.** Παραδείγματα άκαμπτων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ΜΟΠ. ....11
- Σχήμα 10.** Η ένωση  $\text{Ag}(1)(\text{NO}_3)$ , με δεσμό  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  σε απόσταση 2.970(2) Å. ....12
- Σχήμα 11.** Εξαγωνικός δακτύλιος με διάμετρο 34 - 37 Å. ....12



<b>Σχήμα 12.</b> Οι στοιβάδες εξαγωνικών πλεγμάτων (αριστερά) και το πλέγμα 3-διαστάσεων (δεξιά).....	13
<b>Σχήμα 13.</b> Τα ΜΟΠ $Mn_3(6)_3(DEF)_2$ (αριστερά) και $Pb(6)(EtOH)\cdot(EtOH)$ (δεξιά). 15	
<b>Σχήμα 14.</b> Το ΜΟΠ $[Cu_3(7)_2(H_2O)_3]_n$ .....	15
<b>Σχήμα 15.</b> Το ΜΟΠ – 11 με τύπο $Cu_2(8)2(H_2O)\cdot 4(H_2O)$ και το αφυδατωμένο προϊόν, στο οποίο είναι περισσότερο ευδιάκριτοι οι πόροι. ....	16
<b>Σχήμα 16.</b> Η δομική μονάδα του $Zn_4O(BDC)_3$ : (α) Μία κεντρική μονάδα $OZn_4$ (οι μαύροι κύκλοι είναι Zn) συνδέεται με έξι $CO_2$ μονάδες της ομάδας του BDC (οι γκρι κύκλοι είναι C). (β) Το ίδιο σχήμα με γκριζο χρώμα τέσσερα τετράεδρα $ZnO_4$ . (γ) Το ίδιο σχήμα με γκριζο οκτάεδρο με $C_6$ . (δ) Το ανιόν BDC (λευκοί κύκλοι είναι O και οι γκριζοί είναι C). (ε) Το ίδιο με τα καρβοξυλικά άτομα C να ενώνονται με ένα δεσμό. Ενώνοντας τα οκτάεδρα (γ) με τους δεσμούς προκύπτει η τοπολογική απεικόνιση $CaB_6$ (Σχήμα 7). ....	18
<b>Σχήμα 17.</b> Η διμεταλλική τετρακαρβοξυλική μονάδα $M_2(O_2CR)_4$ , μία επαναλαμβανόμενη ΔΔΜ. ....	19
<b>Σχήμα 18.</b> Η ΔΔΜ $Fe_3O(CO_2)_3$ .....	19
<b>Σχήμα 19.</b> ΔΔΜ $ML_2$ .....	19
<b>Σχήμα 20.</b> Σχηματισμός του ενδιαμέσου προϊόντος και πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου ( $P=PPh_2$ ). ....	20
<b>Σχήμα 21.</b> Επίδραση του ανιόντος στη σύνθεση των πολυμερών ένταξης. Αριστερά παράλληλες αλυσίδες και δεξιά ελικοειδής δομή. ....	21
<b>Σχήμα 22.</b> Δύο αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα dia. ....	23
<b>Σχήμα 23.</b> Αλληλοδιείσδυση 5 πλεγμάτων στην ένωση $Cu(12)BF_4$ . ....	23
<b>Σχήμα 24.</b> Σχηματική απεικόνιση παράλληλης τοποθέτησης στοιβάδων έτσι ώστε να μειώνεται ο κενός χώρος στον κρύσταλλο. ....	24



- Σχήμα 25.** Μία άποψη της δομής  $[\text{Ni}(\text{I})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{πυρένια}$  στην οποία εμφανίζεται π – π αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων πυρενίου και των επίπεδων πλευρών του πλέγματος. ....25
- Σχήμα 26.** Το 4,4'-αζοδιβενζοϊκό οξύ (13), η ΔΔΜ και το αλληλοδιεισδύων ΜΟΠ. ....26
- Σχήμα 27.** Οι υποκαταστάτες 14 και 15.....27
- Σχήμα 28.** Μία σειρά κυβικών ΜΟΠ με δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες και οκταεδρική ΔΔΜ  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ . ....27
- Σχήμα 29.** Το πλέγμα *ths* με τις πλευρές να διασταυρώνονται στις κορυφές σε μία T διαμόρφωση. ....30
- Σχήμα 30.** Τοποτακτική απεικόνιση του πλέγματος 3 – συνδέσεων  $4 \cdot 12_2 \cdot 12_2$ . ....30
- Σχήμα 31.** Μία διαμόρφωση του πλέγματος  $12^3$ . Οι ελεύθεροι δακτύλιοι είναι σε κορυφές με  $120^\circ$  και οι συμπληρωμένοι δακτύλιοι είναι σε κορυφές T. Επίσης απεικονίζονται δύο 12 - δακτύλιοι που συνδέονται. ....31
- Σχήμα 32.** Απεικόνιση διπλά αλληλοδιεισδυόντων πλεγμάτων *srs* (αριστερά) και *ths* (δεξιά). ....32
- Σχήμα 33.** Σύγκριση πλεγμάτων αριστερά *dia* και δεξιά *lon*. Φαίνεται το ανάκλινδρο στη περίπτωση του *dia* και ο λουτήρας στη περίπτωση του *lon* που σχηματίζονται από τους εξαμελείς δακτυλίους. ....35
- Σχήμα 34.** Πάνω: Ένα T2 υπερτετράεδρο  $T_4X_{10}$ , το οποίο σχηματίζεται από τη συμπύκνωση – σύνοψη τεσσάρων  $TX_4$  τετραέδρων. Κάτω: Ένα T3 υπερτετράεδρο  $T_8X_{20}$ . ....35
- Σχήμα 35.** Το πλέγμα 4 – συνδέσεων *nbo*. ....36
- Σχήμα 36.** Ο υποκαταστάτης 9-ακριδενκαρβοξυλικό οξύ (16) και το διπλά αλληλοδιεισδύων πλέγμα με διάταξης *nbo*. ....37
- Σχήμα 37.** Απεικονίσεις του πλέγματος *sod*. Πάνω αριστερά: Πακτωμένα οκτάεδρα. Πάνω δεξιά: Απεικόνιση των κορυφών και των εδρών του πλέγματος.

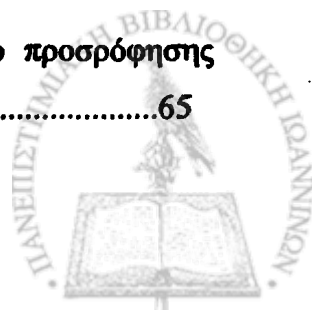




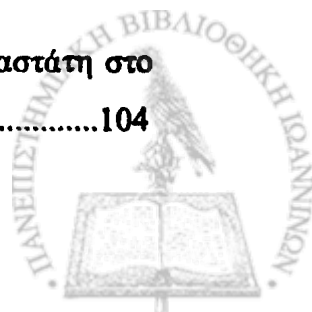
Κάτω αριστερά: Ένα πλήρες οκτάεδρο. Κάτω μέση και δεξιά: Τμήματα της τετραεδρικής δομής $TX_4$ με $T - X - T = 160.6^\circ$ (μέση) και $109.5$ (αριστερά).....	38
<b>Σχήμα 38.</b> Αριστερά: Ένα τμήμα $pho$ και δεξιά το πλέγμα 3 – συνδέσεων 4.12.12 που προέρχεται από την αντικατάσταση των άκρων του πλέγματος $pho$ με τετράγωνα. ....	39
<b>Σχήμα 39.</b> Τμήματα δύο αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων $qtz$ . ....	39
<b>Σχήμα 40.</b> Αριστερά το πλέγμα $mog$ . Δεξιά: μία απλούστερη διαμόρφωση του πλέγματος $mog$ με συμμετρία $Cmmm$ . ....	40
<b>Σχήμα 41.</b> Απεικόνιση των δομών $sra$ (αριστερα) και $CrB_4$ (δεξιά).....	41
<b>Σχήμα 42.</b> Αριστερά το πλέγμα $eds$ ( $CdO_4$ μπλε τετράεδρα και $SO_4$ κόκκινα τετράεδρα) και δεξιά decorated $eds$ .....	42
<b>Σχήμα 43.</b> Αριστερά το καλλωπισμένο πλέγμα $pts$ και το προσαυξημένο $pts$ .....	42
<b>Σχήμα 44.</b> (α) Η $C10$ υπομονάδα (αδαμαντάνιο) της δομής του αδάμαντα. (β) Η ίδια δομή ως τοπολογικό πολύεδρο. (γ) Πέντε τοπολογικά πολύεδρα που ενώνονται μαζί και δείχνουν το «χτίσιμο» του πλέγματος $dia$ . (δ) Η ίδια δομή με μειωμένο το μέγεθος των τοπολογικών πολυέδρων ώστε να φαίνεται πως ενώνονται μεταξύ τους.....	44
<b>Σχήμα 45.</b> Τα τέσσερα πολύεδρα, που δεν έχουν τριγωνικές η τετραγωνικές πλευρές, που μπορούν να συνδυαστούν το $tile\ space$ . Οι αριθμοί υποδεικνύουν των αριθμό των πλευρών. ....	45
<b>Σχήμα 46.</b> Η δομή $ReO_3$ ( $J$ ). ....	46
<b>Σχήμα 47.</b> Αριστερά το πλέγμα βορασίτη και δεξιά το παραμορφωμένο πλέγμα του βορασίτη. ....	47
<b>Σχήμα 48.</b> Προσαυξημένα πλέγματα βορασίτη (αριστερά) και παραμορφωμένου βορασίτη (δεξιά).....	47



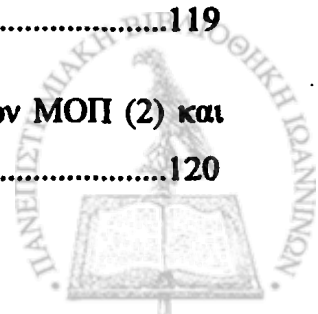
Σχήμα 49. Αριστερά το πλέγμα 3, 4 –συνδέσεων $Pt_3O_4$ και δεξιά σε προσαυξημένη μορφή. ....	48
Σχήμα 50. Δύο απλά πλέγματα 5 – συνδέσεων. Αριστερά το πλέγμα BN και δεξιά το bct (με τετραγωνική πυραμιδική ένταξη). ....	49
Σχήμα 51. Η δομή T με τετράεδρα που συνδέονται στις γωνίες. ....	51
Σχήμα 52. Προσαυξημένα πλέγματα ρουτιλίου και κορουνδίου.....	52
Σχήμα 53. Το πλέγμα (4,6) – συνδέσεων με άτομα που έχουν αριθμό ένταξης 4 και 6. ....	52
Σχήμα 54. Ο υποκαταστάτης (16).....	55
Σχήμα 55. Ο υποκαταστάτης (17).....	56
Σχήμα 56. Αντιστρέψιμη προσρόφηση της αιθανόλης $[Ni_2(1)_3(NO_3)_4]$ .....	58
Σχήμα 57. Ολίσθηση των στρωμάτων που προκαλείται από προσρόφηση μορίων $Ni(18)_2(NO_3)_2$ . ....	60
Σχήμα 58. Παρουσίαση της δομικής συστολής και της επέκτασης που προκαλούνται από την προσρόφηση μορίων διαλύτη στην αλληλοδιεισδύουσα δομή $(ZnI_2)_3(3)_2$ . ....	61
Σχήμα 59. Μετατροπή $[Zn_3(6)_3(H_2O)_3] \cdot 4DMF$ σε $[Zn(6)(H_2O)] \cdot DMF$ από τη μερική απώλεια του ύδατος και του DMF, που απαιτεί την αναδιοργάνωση των μεταλλοϊόντων και των γεφυρωμένων υποκαταστατών σε ευδιάκριτα διαφορετική τοποτακτική απεικόνιση.....	62
Σχήμα 60. Η υστέρηση στην ισόθερμο προσρόφησης μεθανόλης του ΜΟΠ Cu -19. ....	62
Σχήμα 61. Ο υποκαταστάτης (20) και η δομή $Zn_3(\mu_3-O)(20)_6 \cdot 2H_3O \cdot 12H_2O$ , η οποία αποτελείται από χειρικά κανάλια.....	64
Σχήμα 62. Το ΜΟΠ $[Cu(1)_2(SiF_6)]$ και σύγκριση της ισόθερμου προσρόφησης μεθανίου με αυτή του ζεόλιθου 5A. ....	65



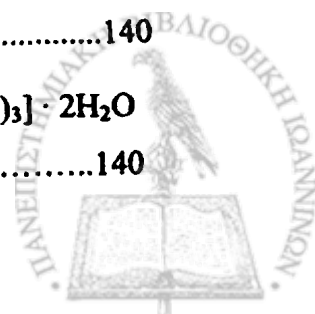
Σχήμα 63. Οι διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του καρβοξυλικού ανιόντος. ....	71
Σχήμα 64. Ο διτοπικός υποκαταστάτης που επιλέχθηκε να συντεθεί. ....	72
Σχήμα 65. Ο υποκαταστάτης <i>trans</i> – ακονιτικό οξύ.....	73
Σχήμα 66. Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη BGTH <sub>2</sub> .....	85
Σχήμα 67. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του υποκαταστάτη BGTH <sub>2</sub> .....	85
Σχήμα 68. Φάσμα <sup>13</sup> C-NMR του υποκαταστάτη BGTH <sub>2</sub> .....	86
Σχήμα 69. Φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη BGTH <sub>2</sub> .....	86
Σχήμα 70. Η σφαίρα ένταξης του Mn(II) και η ασύμμετρη μονάδα στο πολυμερές ένταξης (1). .....	95
Σχήμα 71. Ο τρόπος που τα μόρια νερού συγκρατούν τρεις αλυσίδες μέσω τεσσάρων δεσμών υδρογόνου.....	96
Σχήμα 72. Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμοριακής δομής που σχηματίζεται μέσω όλων των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ασύμμετρη μονάδα του (1). Οι σφαίρες είναι τα άτομα Mn, οι πλήρεις δεσμοί είναι οι γέφυρες του υποκαταστάτη και οι διακεκκριμένοι δεσμοί είναι οι δεσμοί υδρογόνου. ....	98
Σχήμα 73. Η σφαίρα ένταξης του Zn(II) στο πολυμερές ένταξης (4).....	100
Σχήμα 74. Η σφαίρα ένταξης του Cd και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (5).....	101
Σχήμα 75. Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμοριακής δομής που σχηματίζεται μέσω όλων των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στις ασύμμετρες μονάδες των (4) και (5). Οι σφαίρες είναι τα άτομα Zn ή Cd, οι πλήρεις δεσμοί είναι οι γέφυρες του υποκαταστάτη και οι διακεκκριμένοι δεσμοί είναι οι δεσμοί υδρογόνου. ....	103
Σχήμα 76. Η σφαίρα ένταξης του Co και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (2).....	104



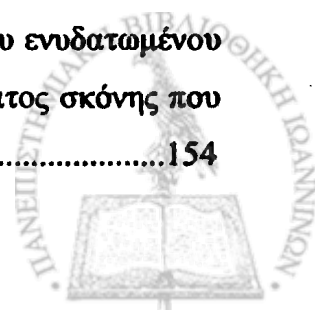
Σχήμα 77. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (2).....	105
Σχήμα 78. Απεικόνιση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων Α και Β στο (2) με απόσταση των δύο γεωμετρικών κέντρων κάθε υποκαταστάτη να είναι 3.986 Å.....	106
Σχήμα 79. Απεικόνιση των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το κρυσταλλικό μόριο νερού στο (2), και η αλληλεπίδραση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων.....	107
Σχήμα 80. Η σφαίρα ένταξης του Cu και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (3).....	108
Σχήμα 81. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (3).....	109
Σχήμα 82. Απεικόνιση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων Α (μαύρο χρώμα) και Β (γκρι χρώμα) στο (3) με απόσταση των δύο γεωμετρικών κέντρων κάθε υποκαταστάτη να είναι 4.088Å.....	110
Σχήμα 83. Η σφαίρα ένταξης του Pb και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (6).....	111
Σχήμα 84. Το πολύεδρο ένταξης του Pb(II) (παραμορφωμένο δωδεκάεδρο). ....	112
Σχήμα 85. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (6).....	114
Σχήμα 86. Απεικόνιση των τεσσάρων δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού O(3W) και O(4W). ....	114
Σχήμα 87. Απεικόνιση της 1D αλυσίδας των κυκλικών τετραμερών μορίων νερού. ....	116
Σχήμα 88. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος 4 συνδέσεων των ΜΟΠ (2) και (3) (με ροζ χρώμα απεικονίζεται ο μικρότερος δακτύλιος του πλέγματος). ....	117
Σχήμα 89. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος cds των ΜΟΠ (2) και (3). ....	118
Σχήμα 90. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος cds. ....	119
Σχήμα 91. Απεικόνιση των αλληλοδιεισδύοντων cds πλεγμάτων των ΜΟΠ (2) και (3).....	120



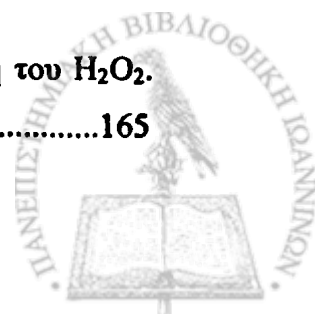
<b>Σχήμα 92.</b> Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος pts του ΜΟΠ (6).....	121
<b>Σχήμα 93.</b> Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος pts.....	122
<b>Σχήμα 94.</b> Απεικόνιση του αλληλοδιδεισδύοντος pts πλέγματος του ΜΟΠ (6).....	123
<b>Σχήμα 95.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (1) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> . .....	127
<b>Σχήμα 96.</b> Το IR φάσμα του ΜΟΠ (2) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	128
<b>Σχήμα 97.</b> Το IR φάσμα του ΜΟΠ (3) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	129
<b>Σχήμα 98.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (4) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	130
<b>Σχήμα 99.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (5) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	131
<b>Σχήμα 100.</b> Το IR φάσμα του ΜΟΠ (6) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	132
<b>Σχήμα 101.</b> Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΠΕ (1) στην περιοχή 200 – 860 nm.....	134
<b>Σχήμα 102.</b> Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (2) στην περιοχή 200 – 800 nm. ....	135
<b>Σχήμα 103.</b> Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (3) στην περιοχή 200 – 860 nm. ....	136
<b>Σχήμα 104.</b> Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Mn(μ-TBG)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (1) στην περιοχή 25 – 600 °C.....	137
<b>Σχήμα 105.</b> Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Co(μ-TBG)(μ-H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (2) στην περιοχή 25 – 600 °C. ....	138
<b>Σχήμα 106.</b> Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Cu(μ-TBG)(μ-H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (3) στην περιοχή 25 – 450 °C. ....	139
<b>Σχήμα 107.</b> Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Zn(μ-TBG)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (4) στην περιοχή 25 – 600 °C.....	140
<b>Σχήμα 108.</b> Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Cd(μ-TBG)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O (5) στην περιοχή 25 – 600 °C.....	140



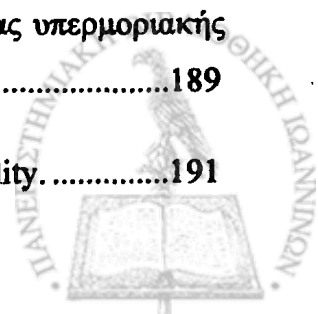
- Σχήμα 109.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[Pb(\mu-TBG)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$  (6) στην περιοχή 25 – 600 °C.....142
- Σχήμα 110.** EPR φάσματα σε στερεά κατάσταση του ΜΟΠ (2) (κάτω) και του ΜΟΠ (3) (πάνω). Πειραματικές συνθήκες: Θερμοκρασία 4.3K, συχνότητα μικροκυμάτων 9.45 GHz, προσαρμογή Ampl. 12.5 Gpp, ισχύς μικροκυμάτων 32mW, προσαρμογή συχνότητας 100KHz.....143
- Σχήμα 111.** Διαγράμματα της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας (κόκκινο χρώμα) και του γινομένου  $\chi_M T$  (μπλέ χρώμα) συναρτήσει της θερμοκρασίας.....144
- Σχήμα 112.** Διάγραμμα του αντιστρόφου της επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ΜΟΠ (2). .....145
- Σχήμα 113.** Το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας του ΜΟΠ (3). .....147
- Σχήμα 114.** Το διάγραμμα του γινομένου  $\chi T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διαφορετικές τιμές χαμηλού μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και το διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (δεξιά) του ΜΟΠ (3). .....148
- Σχήμα 115.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X του ΠΕ (5) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (5α) (μπλε γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (5β) (πράσινη γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή). .....150
- Σχήμα 116.** Το IR φάσμα του ΜΟΠ (2), του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) στην περιοχή 4000 – 370  $cm^{-1}$ . .....152
- Σχήμα 117.** Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (2) του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) στην περιοχή 200 – 800 nm. ....153
- Σχήμα 118.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X του ΜΟΠ (2) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) (μπλε γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) (πράσινη γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή). .....154



- Σχήμα 119.** Ηλεκτρονικό φάσμα διαχτυκτής ανάκλασης του ΜΟΠ (3) του αφυδατωμένου προϊόντος (3α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (3β) στην περιοχή 200 – 870 nm.....155
- Σχήμα 120.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων Χ του ΜΟΠ (3) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (3α) (πράσινη γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (3β) (μπλε γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή).....156
- Σχήμα 121.** Το IR φάσμα του ΜΟΠ (6), του αφυδατωμένου προϊόντος (6α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (6β) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .....157
- Σχήμα 122.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων Χ του ΜΟΠ (6) (πράσινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (6α) (κόκκινη γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (6β) (μπλε γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή).....158
- Σχήμα 123.** Η αντίδραση οξειδωσης της 3,5 δι-tert-βουτυλκατεχόλης που μελετήθηκε με τη χρήση καταλυτικής ποσότητας του ΜΟΠ (3).....159
- Σχήμα 124.** Γραφική παράσταση απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου στα 396nm (μαύρη γραμμή) και 560 nm (κόκκινη γραμμή) και η διαφορά τους (πράσινη γραμμή) .....161
- Σχήμα 125.** Γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος για την εξέταση του φαινομένου της διάχυσης (πρότυπο: μαύρη γραμμή, καταλύτης : κόκκινη γραμμή).....163
- Σχήμα 126.** Ταχύτητα οξειδωσης της DTBC σε διαφορετικές ποσότητες καταλύτη.....163
- Σχήμα 127.** Ταχύτητα σχηματισμού DTBQ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις DTBC .....164
- Σχήμα 128.** Μηχανισμός οξειδωσης της DTBC με συνεργασία δύο κατιόντων Cu.....164
- Σχήμα 129.** Εξάρτηση της ταχύτητας σχηματισμού από τη συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$ .....165

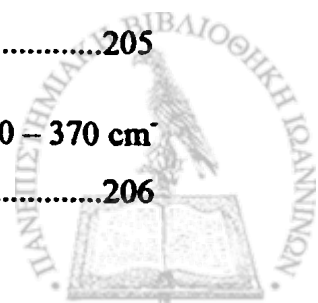


Σχήμα 130. Οι σφαίρες ένταξης των δύο ανεξάρτητων ατόμων Cd(II) .....	173
Σχήμα 131. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $L^2$ .....	174
Σχήμα 132. Απεικόνιση ενός τμήματος του πολυμερούς τριών διαστάσεων. Οι τέσσερις υποκαταστάτες συνδέονται, ο καθένας, με τέσσερα μεταλλικά κέντρα (Τα μόρια νερού και τα άτομα υδρογόνου έχουν απομακρυνθεί για καθαρότητα).....	176
Σχήμα 133. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (8), με 40% probability.....	178
Σχήμα 134. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (9) με 40% probability.....	179
Σχήμα 135. Ένα τμήμα των δύο αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα $a$ μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το κρυσταλλικό μόριο νερού.....	181
Σχήμα 136. Ένα τμήμα των τριών αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα $a$ μέσω δεσμών υδρογόνου του (8).....	182
Σχήμα 137. Ένα τμήμα των τριών αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα $a$ μέσω δεσμών υδρογόνου του (9).....	183
Σχήμα 138. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη $L^2H^2$ στις ενώσεις (8) και (9) ...	184
Σχήμα 139. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (10) με 40% probability.....	185
Σχήμα 140. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του 11 με 40% probability. ....	186
Σχήμα 141. Μία άποψη των στοιβάδων που σχηματίζονται στο (10), μέσω δεσμών υδρογόνου, παράλληλα προς τον άξονα $b$ , με τους αρωματικούς δακτυλίους να βρίσκονται εκτός στοιβάδας. ....	188
Σχήμα 142. Μια άποψη της (11) κατά τη διεύθυνση του άξονα $b$ . Οι στοιβάδες που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου έχουν σχεδιαστεί με διαφορετικό χρώμα, με σκοπό να τονιστεί η $\pi - \pi$ αλληλεπίδραση μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, η οποία οδηγεί στη σύνθεση μιας υπερμοριακής δομής.....	189
Σχήμα 143. Η ασύμμετρη μονάδα του διμερούς (12) με 40% probability.....	191

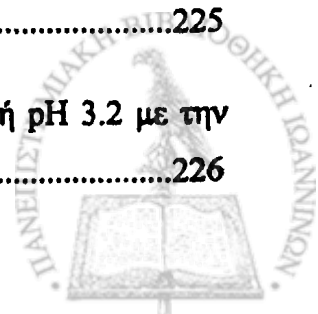




<b>Σχήμα 144.</b> Απεικόνιση του διμερούς της ένωσης (12).....	193
<b>Σχήμα 145.</b> Το επίπεδο εξαμερές σύμπλεγμα μορίων νερού.....	194
<b>Σχήμα 146.</b> Απεικόνιση της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής της ένωσης (12)..	195
<b>Σχήμα 147.</b> Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος 4 συνδέσεων ποσ.....	196
<b>Σχήμα 148.</b> Αριστερά Ο κόμβος Α (κόκκινο χρώμα) συμμετέχει σε τετραμελείς (πράσινο χρώμα) και σε εξαμελείς δακτυλίους (ροζ χρώμα). Δεξιά Ο κόμβος Α συμμετέχει σε οκταμελείς δακτυλίους (μπλέ χρώμα). .....	197
<b>Σχήμα 149.</b> Ο κόμβος Α (κόκκινο χρώμα) συμμετέχει σε εξαμελείς δακτυλίους (ροζ χρώμα). εξαμελείς και οι οκταμελείς δακτυλίους (μπλέ χρώμα).....	198
<b>Σχήμα 150.</b> Με πράσινο χρώμα είναι η κεντρική κορυφή Β, η οποία συμμετέχει σε τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους (κορυφές με κόκκινο χρώμα), έναν οκταμελή (εναπομείναντες κορυφές με κίτρινο χρώμα) και έναν τετραμελή (μπλέ χρώμα) .....	198
<b>Σχήμα 151.</b> Ο καλωπισμός της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου (12) που οδηγεί στον σχηματισμό τρισδιάστατου πλέγματος μέσω δεσμών υδρογόνου. Με μπλέ σφαίρες παρίσταται το γεωμετρικό κέντρο του διμερούς συμπλόκου ενώ με πράσινες το γεωμετρικό κέντρο του εξαμερούς του νερού. Τα μόρια της 1,10-φαινανθρολίνης και τα οργανικά πρωτόνια απαλήφθηκαν χάρην απλότητας.....	200
<b>Σχήμα 152.</b> Η τοπολογική απεικόνιση του τρισδυστάτου, μέσω δεσμών υδρογόνου, πλέγματος στο σύμπλοκο (12). Τα χρώματα είναι όπως και στο σχήμα 151.....	201
<b>Σχήμα 153.</b> Το IR φάσμα του ΜΟΠ (7) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	203
<b>Σχήμα 154.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (8) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> . .....	204
<b>Σχήμα 155.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (9) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	205
<b>Σχήμα 156.</b> Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (10) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	206



Σχήμα 157. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (11) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	207
Σχήμα 158. Το IR φάσμα του διμερούς (12) στην περιοχή 4000 – 370 cm <sup>-1</sup> .....	208
Σχήμα 159. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Cd <sub>3</sub> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sub>n</sub> (7) στην περιοχή 25 – 500 °C .....	209
Σχήμα 160. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Cd(HL)(1,10-phen)(H <sub>2</sub> O)]·(H <sub>2</sub> O) (8) στην περιοχή 30 – 500 °C .....	210
Σχήμα 161. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Cd(HL)(2,2'-bi-ry)(H <sub>2</sub> O)]·(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (9) στην περιοχή 30 – 500 °C .....	211
Σχήμα 163. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο [Zn(HL)(2,2'-bi-ry)] <sub>n</sub> ·2n(H <sub>2</sub> O) (11) στην περιοχή 20 – 700 °C .....	213
Σχήμα 164. Οι καμπύλες TG και DTA για το διμερές {[Zn(HL)(1,10-phen)(H <sub>2</sub> O)]·3(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> (12) στην περιοχή 25 – 600 °C .....	214
Σχήμα 165. Δομικά και ενεργειακά δεδομένα των σύμπλεγμας (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> (n=1-6) στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p) .....	216
Σχήμα 166. Τα φάσματα <sup>113</sup> Cd – NMR για τα συστήματα 1:1 και 1:2 σε τιμές pH 1.8 (μαύρη γραμμή) και 2.56 (κόκκινη γραμμή) .....	221
Σχήμα 167. Φάσμα ESI–MS(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:1 σε pH 1.5 σε θετική mode .....	222
Σχήμα 168. Φάσμα ESI–MS(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:2 σε pH 1.5 σε θετική mode .....	223
Σχήμα 169. Τα φάσματα <sup>113</sup> Cd – NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμές pH 1.8 (μαύρη γραμμή), 3.2 (κόκκινη γραμμή) και 5.8 (πράσινη γραμμή) .....	224
Σχήμα 170. Τα φάσματα <sup>113</sup> Cd – NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2 με την πάροδο του χρόνου (Θερμοκρασία 25°C) .....	225
Σχήμα 171. Τα φάσματα <sup>113</sup> Cd – NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2 με την πάροδο του χρόνου (Θερμοκρασία 36°C) .....	226

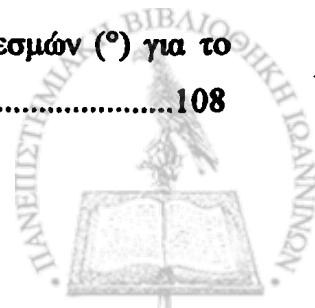


<b>Σχήμα 173.</b> Διάγραμμα κατανομής σωματιδίων του συστήματος Cd – TAA (1:1) σε συγκέντρωση 1 mM.....	228
<b>Σχήμα 174.</b> Διάγραμμα κατανομής σωματιδίων του συστήματος Cd – LH <sub>3</sub> (1:2)...	229
<b>Σχήμα 175.</b> Τα φάσματα <sup>113</sup> Cd – NMR για το σύστημα 1:2 σε τιμές pH 2.56 (μαύρη γραμμή), 4.5 (κόκκινη γραμμή) και 6.5 (πράσινη γραμμή).....	230
<b>Σχήμα 176.</b> Φάσμα ESI–MS(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:2 σε pH 7.0 σε θετική mode .....	231
<b>Σχήμα 177.</b> Ο υποκαταστάτης N,N'-δισ- γλυκινυλ-μαλονικό οξύ. ....	237
<b>Σχήμα 178.</b> Η διάταξη των μορίων της ένωσης [Gd <sub>2</sub> (CuL <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·14.5(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (13) στη μοναδιαία κυψελίδα. ....	238
<b>Σχήμα 179.</b> Η τοποτακτική απεικόνιση της ένωσης [Gd <sub>2</sub> (CuL <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·14.5(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (13) διδιάστατο μονοκομβικό επίπεδο πλέγμα 3 – συνδέσεων Shubnikov, με συμβολισμό κατά Schläfli (4,8 <sup>2</sup> ).....	239



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Τα δύο σημαντικότερα πλέγματα 3 – συνδέσεων.....	29
Πίνακας 2. Τα σημαντικότερα πλέγματα 4 – συνδέσεων.....	34
Πίνακας 3. Τα σημαντικότερα πλέγματα (3,4) – συνδέσεων.....	45
Πίνακας 4. Τα απλά πλέγματα 5-,6- και 8-συνδέσεων.....	50
Πίνακας 5. Τα βασικά πλέγματα με ένα ή δύο είδη κόμβων.....	53
Πίνακας 6. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (1) – (6).....	81
Πίνακας 7. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (7) – (12).....	82
Πίνακας 8. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης 1.....	94
Πίνακας 9. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (1).....	97
Πίνακας 10. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (4).....	99
Πίνακας 11. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (5).....	101
Πίνακας 12. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (4).....	102
Πίνακας 13. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (5).....	102
Πίνακας 14. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για την ένωση (2).....	104
Πίνακας 15. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (2).....	106
Πίνακας 16. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το (3).....	108



Πίνακας 17. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (3).....	110
Πίνακας 18. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για την (6).....	113
Πίνακας 19. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (6).....	115
Πίνακας 20. Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR (KBr) του υποκαταστάτη $L^1H_2$ , των $L^1Na_2$ και $L^1K_2$ , και των ενώσεων (1) – (6).....	126
Πίνακας 21. Δόνηση τάσης του δεσμού M – O των ενώσεων (1) – (6).....	133
Πίνακας 22. Τιμές της ενεργού μαγνητικής ροπής ( $\mu_{eff}$ ) και πληροφορίες για τα d – d φάσματα των ενώσεων (1) – (3) στη στερεά κατάσταση. ....	134
Πίνακας 23. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (7). ....	175
Πίνακας 24. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (7).....	177
Πίνακας 25. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (8). ....	178
Πίνακας 26. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (9). ....	180
Πίνακας 27. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (8).....	181
Πίνακας 28. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (9).....	183
Πίνακας 29. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (10). ....	185
Πίνακας 31. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (10).....	187
Πίνακας 32. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (11).....	190
Πίνακας 33. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το διμερές (12).....	192
Πίνακας 34. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο διμερές (12).....	193



Πίνακας 35. Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR (KBr) του υποκαταστάτη $L^2H_3$ και των ενώσεων (7) – (12).....	202
Πίνακας 36. Σταθερές αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη <i>trans</i> – ακονιτικό οξύ στους 25°C.....	218
Πίνακας 37. Χημικές μετατοπίσεις $^{13}C$ ( $\delta$ , ppm) του υποκαταστάτη <i>trans</i> – ακονιτικό οξύ σε διαλύματα $D_2O$ .....	219
Πίνακας 38. Ολικές σταθερές σχηματισμού ( $\log\beta \pm \text{std. dev.}$ ) του συστήματος Cd : $L^2H_3$ .....	220
Πίνακας 39. Χημικές μετατοπίσεις $^{13}C$ ( $\delta$ , ppm) του υποκαταστάτη και των συμπλόκων σε διάφορες τιμές pH, σε διαλύματα $D_2O$ (σε συγκέντρωση διαλυμάτων 20mM).....	220
Πίνακας 40. Χημικές μετατοπίσεις $^{113}Cd$ ( $\delta$ , ppm) για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2, σε διαλύματα $D_2O$ , σε δύο θερμοκρασίες.....	227
Πίνακας 41. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ( $^\circ$ ) για το διμεταλλικό πολυμερές.....	240



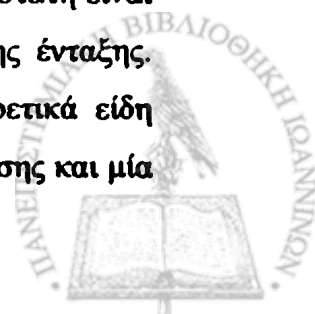
## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στην χημεία των μεταλλο – οργανικών πολυμερών, εξαιτίας της ομορφιάς των δομών που προκύπτουν, καθώς επίσης και για τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες και τις ενδεχόμενες εφαρμογές τους. Η ανάπτυξη λογικών συνθετικών μεθόδων με αυτοσυναρμολόγηση έχει οδηγήσει στη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού πολυμερών ένταξης με ποικιλία τοπολογικών απεικονίσεων. Στη διαδικασία της αυτοσυναρμολόγησης εκτεταμένων πορωδών μέταλλο – οργανικών πλεγμάτων έχει χρησιμοποιηθεί πάρα πολύ η ένταξη μετάλλου – υποκαταστάτη. Η δυνατότητα ελέγχου της δομής του πλέγματος, προκύπτει μέσω του ελέγχου της ένταξης μετάλλου και υποκαταστάτη. Η σχεδίαση ή η επιλογή των αυτοσυναρμολογούμενων συστατικών αποτελεί ένα βασικό σημείο για αυτές τις μελέτες. Η επιλογή εύκαμπτων υποκαταστατών, οι οποίοι θα επιτρέπουν επιπρόσθετες αλληλεπιδράσεις σταθεροποίησης και θα “οικοδομούν” πλέγματα τριών διαστάσεων αποτελεί τη δική μας προσέγγιση στο παρόν πεδίο.

Ο υποκαταστάτης  $N,N'$ -δισ γλυκινυλ-τερεφθαλικό οξύ ( $L^1H_2$ ), ο οποίος έχει καρβοξυλικές ομάδες που είναι ελεύθερες να περιστραφούν και αμιδικούς δεσμούς, που μπορούν να αποτελέσουν πηγή δεσμών υδρογόνου και να επιφέρουν επιπρόσθετη σταθεροποίηση στο πλέγμα, αποτελεί την πρώτη προσέγγιση. Η αντίδραση μεταξύ των αλάτων  $M(NO_3)_2 \cdot x(H_2O)$  [ $M$ : Cu ή Co] και υποκαταστάτη ( $L^1H_2$ ), οδηγεί στη σύνθεση ενώσεων με τύπο  $[M(\mu-L^1)(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ , οι οποίες απαρτίζονται από ένα διπλά αλληλοδιδύων πλέγμα με τοποτακτική απεικόνιση *eds*, ενώ όταν χρησιμοποιηθεί το νιτρικό άλας του Pb(II), τότε συντίθεται ένα διπλά αλληλοδιδύων πλέγμα με τοποτακτική απεικόνιση *pts*.

Μονοδιάστατα πολυμερή απομονώνονται στις περιπτώσεις των Mn(II), Zn(II), Cd(II), με τύπους  $[Mn(\mu-TBG)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Zn(\mu-TBG)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cd(\mu-TBG)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ , τα οποία δημιουργούν υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου.

Το *trans*-ακονιτικό οξύ ( $L^2H_3$ ), το οποίο έχει βρεθεί ότι αποτελεί συναγωνιστικό αναστολέα της ακονιτάσης στον κύκλο του Krebs και του οποίου μηχανισμός δράσης δεν έχει διευκρινιστεί, αποτελεί τη δεύτερη προσέγγιση. Έχει βρεθεί ότι σε στερεά κατάσταση ότι το διανιόν ή το τριανιόν του υποκαταστάτη είναι ένα αρκετά εύκαμπτα ως πηγή δεσμών υδρογόνου ή ως υποκαταστάτης ένταξης. Παρουσιάζονται πέντε νέες ενώσεις, οι οποίες εμφανίζουν δύο διαφορετικά είδη αλληλεπιδράσεων, δεσμούς υδρογόνου και  $\pi - \pi$  συσσώρευσης καθώς επίσης και μία



νέα ένωση 3D με τύπο  $[Cd_3L^2_2(H_2O)_6]$  και με τοποτακτική απεικόνιση *rac*. Όλες οι νέες ενώσεις που απομονώθηκαν μελετήθηκαν εκτός από κρυσταλλογραφία ακτίνων X και με φασματοσκοπικές μεθόδους (IR, far - IR,  $^{13}C$ -NMR,  $^{113}Cd$ -NMR, EPR), θερμοσταθμικά και εξερευνήθηκαν οι ιδιότητές τους.





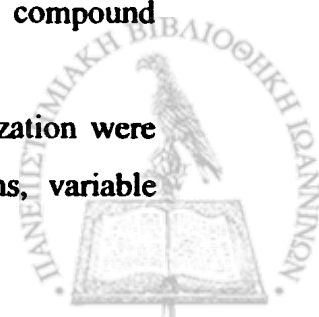
## ABSTRACT

In recent years there has been extensive interest in metal–organic polymer chemistry due to the variety of the composition and topology of the produced compounds, and also to their interesting functional properties and potential applications. The development of rational synthetic routes by self-assembly has afforded an important number of coordination polymers with specific topologies. Metal–ligand coordination has been well used in the directed assembly of extended porous metal–organic networks. The ability to control the design of coordination networks arises from the management of the coupling of the coordination properties of individual metal ions and ligand functionality. One of the key points for such studies is the design or choice of components that organize themselves into desired patterns with useful functions. Our synthetic strategy is to utilize flexible ligands that would allow extra stabilizing interactions and eventually to build up a higher dimensional motif through metal–ligand interactions.

The first approach is terephthaloylbisglycine ( $L^1H_2$ ), the carboxylate groups are reasonably free to rotate and the amide bond can be the source of hydrogen bonds that would be able to stabilize a network. The reaction between  $M(NO_3)_2 \cdot x(H_2O)$  [ $M$ : Cu or Co] and ( $L^1H_2$ ) produces a compound formulated as  $[M(\mu-L^1)(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ . The structure possess a two fold interpenetrated *cds* MOF. Utilizing Pb(II) instead of Cu(II) or Co(II), a crystalline solid formulated as  $[Pb(\mu-L^1)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  is formed possessing a two fold interpenetrated *pts* topology. 1D polymers have been isolated for Mn(II), Zn(II) and Cd(II) with formula type  $[Mn(\mu-TBG)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Zn(\mu-TBG)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ ,  $[Cd(\mu-TBG)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ , which formulate supramolecular architectures through H-bonding interactions

*Trans* – aconitic acid ( $L^2H_3$ ), has been found to be a competitive inhibitor of aconitase in the Krebs cycle, and the mechanism of its action is still unclear, represents the second approach. It has been found, in the solid state, that partially deprotonated *trans*-aconitate is rather flexible as hydrogen – bonded building block or as a coordinated ligand. Herein are presented, five new compounds with two different kinds of interactions that lead to the formation of 3D supramolecular architectures through hydrogen bonding and stacking interactions and a novel compound formulated as  $[Cd_3L^2_2(H_2O)_6]$  is isolated possessing a *mog* topology.

The new compounds apart from their crystallographic characterization were also studied by thermogravimetric analyses, X – ray powder patterns, variable



temperature magnetochemistry, and spectroscopic (IR, far - IR,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{113}\text{Cd-NMR}$ , EPR) methods.

The text in this section is extremely faint and largely illegible. It appears to be a detailed scientific discussion, possibly describing the synthesis, characterization, and properties of a specific compound or material. The text is organized into several paragraphs, with some lines starting with a bullet point. The content likely covers experimental procedures, results, and conclusions related to the study of the material's structure and behavior under various conditions.



# **1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**



## 1.1. ΓΕΝΙΚΑ

«Το σύμπαν αποτελείται από ουσίες (μορφές ύλης) και ακτινοβόλο ενέργεια. Η χημεία είναι η επιστήμη των ουσιών, της δομής, των ιδιοτήτων και των αντιδράσεων τους, οι οποίες τις μετατρέπουν σε άλλες ουσίες». Σχεδόν μισός αιώνας έχει περάσει από τότε που ο Linus Pauling έδωσε αυτόν τον γενικό ορισμό στην έννοια της Χημείας, έναν διαχρονικό ορισμό. Από τότε όμως είναι εφικτή η παρακολούθηση αντιδράσεων σε τάξη μεγέθους fs ( $10^{-15}$  sec, βραβείο Nobel 1999) και, ως επί το πλείστον, τα ενδιαφέροντα των χημικών διασταυρώνονται, πλέον, με αυτά της επιστήμης των υλικών και της βιολογίας.

Ένα από τα σπουδαιότερα επιστημονικά και ερευνητικά πεδία της επιστήμης της Χημείας αποτελεί το τμήμα της στερεάς κατάστασης. Για να γίνει αντιληπτή η σπουδαιότητα του συγκεκριμένου πεδίου, αρκεί να ληφθούν υπόψη ότι α) τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, περίπου το 90%, και η πλειονότητα των ανόργανων ενώσεων είναι στερεά σε κανονικές θερμοκρασίες, β) στις περισσότερες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε διαλύματα ή σε αέρια κατάσταση, τα αντιδρώντα ή και τα προϊόντα είναι στερεά, και γ) το γεγονός ότι όλα τα στοιχεία και οι ενώσεις μπορούν να περάσουν στη στερεά κατάσταση κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

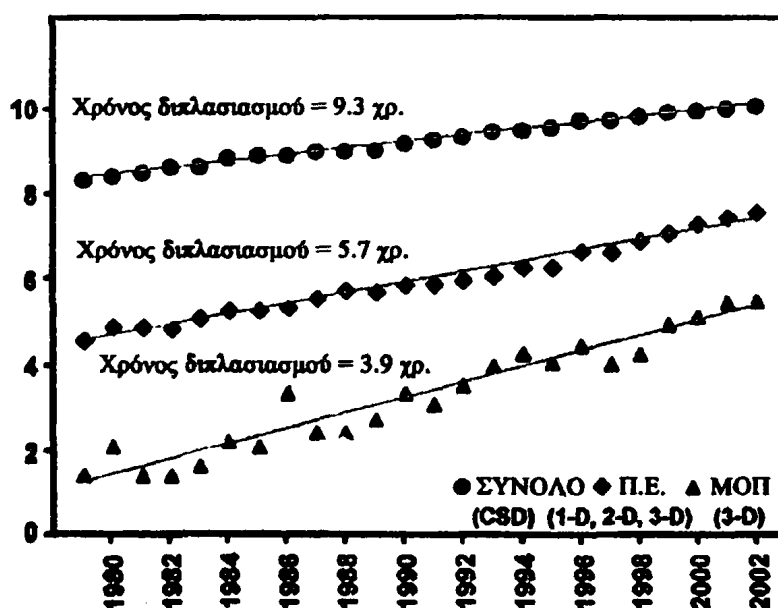
Στο πεδίο των στερεών στοιχείων, ο προμελετημένος έλεγχος της δομής τους και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων και των λειτουργιών που αυτά έχουν, αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνητικών ομάδων. Όλο και περισσότερες δομές στερεών επινοούνται και κατασκευάζονται, αντί να ανακαλύπτονται. Το ενδιαφέρον για αυτές τις στερεές ενώσεις προέρχεται κυρίως από τις ιδιότητες τους που είναι ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές, καταλυτικές κ.α., αλλά και από τη δομή τους που πολλές φορές δεν έχει προβλεφθεί ούτε καν από τη γεωμετρία.

Η χρήση των στερεών αυτών στοιχείων με βάση τις ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές και καταλυτικές ιδιότητες τους, επικεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον των ερευνητών, αλλά και από δομικής πλευράς υπάρχει εξίσου μεγάλο ενδιαφέρον και δίνεται εξαιρετική σημασία. Τα δομημένα στερεά στοιχεία, τα οποία συχνά αποκτώνται από αυτοσυναρμολόγηση δομικών μονάδων κάτω από υπερβολικά ήπιες συνθήκες, αποτελούν ένα ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας εξαιτίας της χημικής και δομικής ποικιλίας τους, της αισθητικής ελκυστικότητας τους και του ενδεχόμενου ελέγχου της δομής τους.



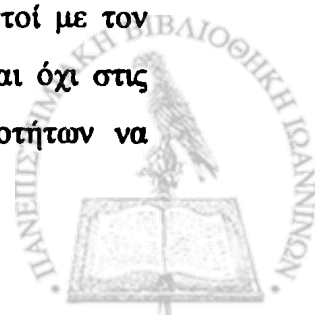
## 1.2. ΜΕΤΑΛΛΟ – ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (ΜΟΠ)

Η ραγδαία εξέλιξη των επιστημών και της τεχνολογίας, σε συνδυασμό με την παγκόσμια τάση συγχώνευσης παραδοσιακών όρων, όπως παραδείγματος χάρι Ανόργανης και Οργανικής Χημείας, υπό τη σκέπη της γενικότερης έννοιας της Σύνθεσης, συμπεριλαμβανομένου του γεγονότος ότι η πλειονότητα των στερεών ανόργανων ενώσεων εμφανίζουν δομές, οι οποίες εκτείνονται, με ή χωρίς έλεγχο, προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, έδωσαν το έναυσμα ανάπτυξης ενός ερευνητικού πεδίου, το οποίο ονομάζεται μεταλλο – οργανικά πολυμερή (ΜΟΠ).

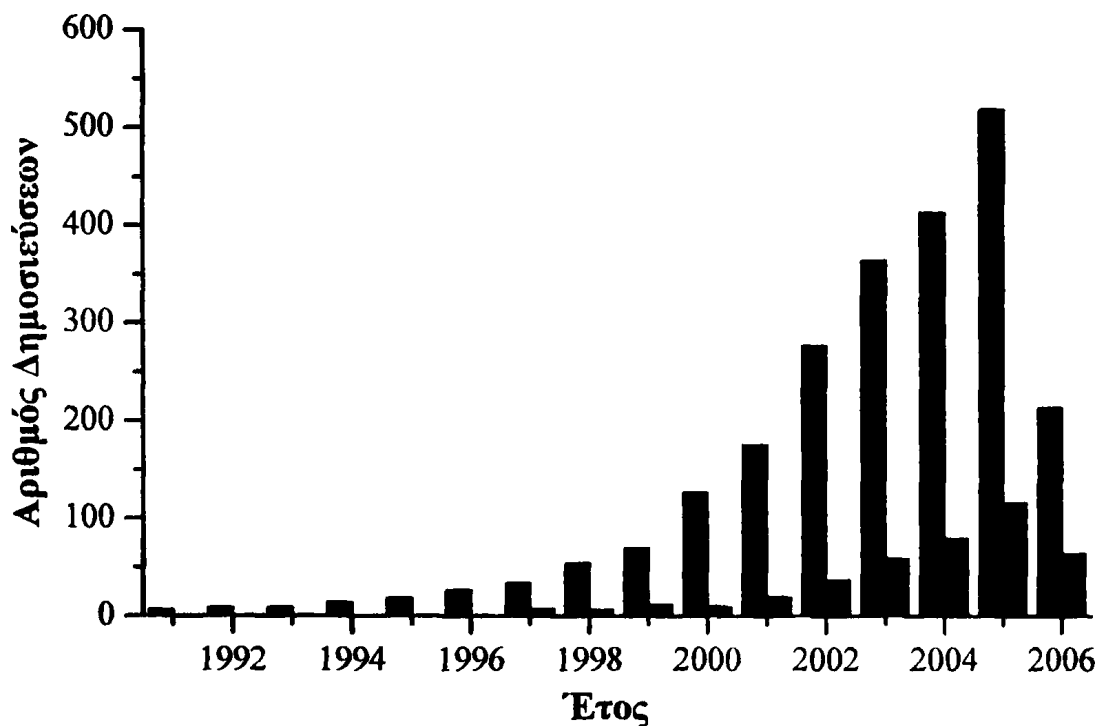


Σχήμα 1. Γραφική παράσταση του φυσικού λογαρίθμου του αριθμού των ΜΟΠ που αναφέρονται στη βάση CSD, συναρτήσει του χρόνου.

Η ώθηση προς αυτή την κατεύθυνση δίνεται από τη δυνατότητα σύνθεσης δομικών μονάδων με προμελετημένη δομή και χρήσιμες ιδιότητες όπως, ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές. Ο όρος αυτός βρίσκει αντίθετους πολλούς ανόργανους χημικούς που ασχολούνται με τη χημεία ένταξης και προτιμούν τον όρο «πολυμερή ένταξης». Θεωρούμε ότι και οι δύο όροι είναι σωστοί με τον πρώτο να δίνει έμφαση μόνο στα δομικά συστατικά του πολυμερούς και όχι στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, επιτρέποντας επιστήμονες άλλων ειδικοτήτων να κατανοήσουν από την αρχή περί τίνος πρόκειται.



Πιο συγκεκριμένα, τα ΜΟΠ αποτελούν την κοινή προσέγγιση μεταξύ της μοριακής χημείας εντάξεως και της επιστήμης των υλικών και πρόσφατα έχουν αναγνωριστεί ως μία τάξη πορωδών πολυμερών υλικών, τα οποία συγκροτούνται από μεταλλικά ιόντα που ενώνονται με οργανικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Ουσιαστικά τα δύο συστατικά των ΜΟΠ, οι οργανικοί υποκαταστάτες και τα μεταλλικά κέντρα λειτουργούν ως ‘δοκάρια’ και ‘αρμοί’. Στα πλαίσια αυτά, έχουν παρασκευασθεί νέες δομές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλους πόρους, υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, μεγάλη ικανότητα ιοντικής και μοριακής απορρόφησης και καταλυτικές ιδιότητες. Οι ζεόλιθοι, που είναι οι αντίστοιχες συγκρίσιμες κλασικές ενώσεις, εμφανίζουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε αρκετό μικρό βαθμό και είναι σημαντικό να τονιστεί ότι μόνο το 2002 στη κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge αναφερθήκαν περίπου στις 1500 δομές ΜΟΠ αριθμός που είναι πολύ μεγαλύτερος από τον συνήθη αριθμό αύξησης τους, ο οποίος έχει μέσο χρόνο διπλασιασμού 3.9 χρόνια (Σχήμα 1).



**Σχήμα 2.** Ραβδικό γράφημα του αριθμού των δημοσιεύσεων που παρουσιάζουν τον όρο ‘πολυμερή ένταξης’ και ΜΟΠ ανά χρόνο (κόκκινη ράβδος πολυμερή ένταξης, πράσινη ράβδος ΜΟΠ) (Πηγή ISI Web of Science, το έτος 2006 αναφέρεται μέχρι και τον 5<sup>ο</sup> μήνα).



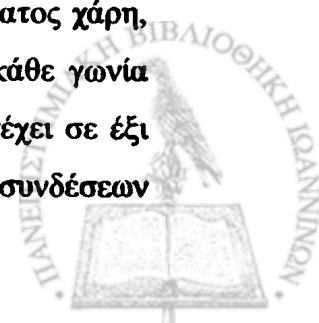
Αρχικά, για να περιγραφούν οι νέες αυτές δομές, χρησιμοποιήθηκε ο όρος 'πολυμερή ένταξης', ένας ορισμός ο οποίος περιλαμβάνει και προσδιορίζει όλες τις ενώσεις μίας, δύο και τριών διαστάσεων. Το 1997 εισήχθη για πρώτη φορά ο ορισμός ΜΟΠ, που περιγράφει κυρίως τις ενώσεις 3 διαστάσεων που παρουσιάζουν μεγάλους πόρους, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο διαχωρισμός μεταξύ ΠΕ και ΜΟΠ (Σχήμα 2). Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται η έννοια «πλέγμα», η οποία αναφέρεται σε όλα τα πολυμερή ένταξης δύο και τριών διαστάσεων. Στο σημείο αυτό πρέπει να διευκρινιστεί ότι στη διατριβή χρησιμοποιούνται οι ορισμοί ΠΕ και ΜΟΠ, και πολλές φορές γίνεται χρήση της έννοιας πλέγμα, καθώς εναρμονίζεται καλύτερα με το νόημα κάθε πρότασης.

### 1.2.1. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

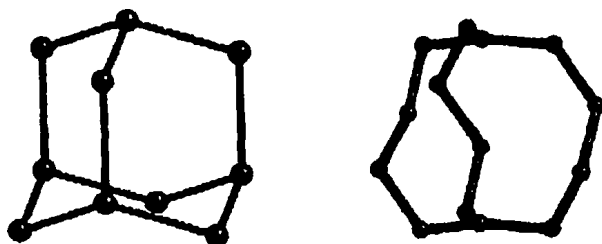
Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται ο τρόπος ονοματολογίας των πλεγμάτων και αναφέρονται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα πλεγμάτων τα οποία υφίστανται (μία εκτενής αναφορά γι' αυτά, γίνεται σε επόμενο κεφάλαιο της εισαγωγής).

Ένα πλέγμα στο οποίο όλες κορυφές συνδέονται με  $N$  – γειτονικές κορυφές ονομάζεται πλέγμα  $N$  –συνδέσεων. Όταν ένα πλέγμα συμβολίζεται ως  $(N, M)$  τότε  $(M)$  είναι ο αριθμός των συνδέσεων κάθε κορυφής και  $(N)$  ο αριθμός των κορυφών που αποτελούν τον μικρότερο κυκλικό δακτύλιο. Μία ειδική γεωμετρία του πλέγματος είναι αυτή που όλες οι πλευρές, δηλαδή οι συνδέσεις μεταξύ των κορυφών, έχουν ίδιο μήκος και αυτό αντιστοιχεί στην μικρότερη απόσταση μεταξύ κορυφών. Η δομή συνήθως αναφέρεται σε μία  $N$  – συμπλοκοποιημένη σφαίρα ένταξης, η οποία έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την κρυσταλλογραφία. Τα πλέγματα που έχουν όλες τις πλευρές συμμετρικές, δηλαδή ένα είδος κορυφών, ονομάζονται μονοκομβικά και η αντίστοιχη σφαίρα ένταξης, ονομάζεται *ομογενής*.

Τα πλέγματα 3 και 4 συνδέσεων, τα μονοκομβικά κυρίως, μπορούν πολύ εύκολα να χαρακτηριστούν από ένα σύμβολο, το οποίο θα περιέχει το είδος των κορυφών (3,4). Σε αυτό το συμβολισμό ένας αριθμός καθορίζει το μέγεθος του μικρότερου δακτυλίου που περιέχεται σε μία γωνία, και ένα δείκτης δηλώνει τον αριθμό των δακτυλίων που περιέχουν τη συγκεκριμένη γωνία. Παραδείγματος χάρη, στη δομή του αδάμαντα (*dia*), ένα πλέγμα 4 – συνδέσεων (Σχήμα 3), κάθε γωνία περιέχεται σε δύο εξαμελής δακτυλίου, και καθώς κάθε κορυφή συμμετέχει σε έξι δακτυλίου, ο συμβολισμός είναι  $\delta_2 \delta_2 \delta_2 \delta_2 \delta_2 \delta_2$ . Σε ένα πλέγμα 3 – συνδέσεων



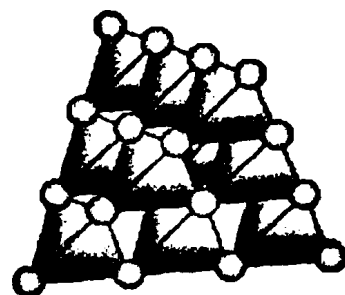
υπάρχουν τρεις γωνίες και ο συμβολισμός για το πιο συμμετρικό πλέγμα  $\text{SrSi}_2$  (**srs**) είναι  $10_5 \cdot 10_5 \cdot 10_5$ . Τα πλέγματα στα οποία οι κορυφές, οι πλευρές και οι γωνίες είναι συμμετρικά ισοδύναμες, ονομάζονται *κανονικά*. Τα πλέγματα που έχουν όλες τις πλευρές, αλλά όχι όλες τις γωνίες, ισοδύναμες ονομάζονται *ημικανονικά*.



**Σχήμα 3.** Αριστερά ένα τμήμα του πλέγματος dia με τρεις εξαμελείς δακτυλίους και δεξιά ένα τμήμα ενός συμμετρικού πλέγματος srs με μόνο δύο κορυφές να έχουν τρεις συνδέσεις.

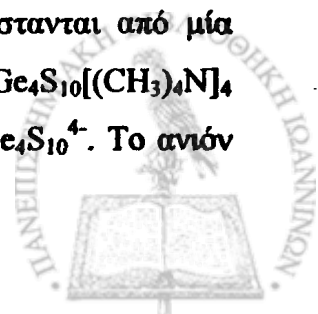
### 1.2.2. ΚΑΛΩΠΙΣΜΟΣ, ΠΡΟΣΑΥΞΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ

Ο όρος *καλλωπισμός* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία αντικατάστασης σε ένα πλέγμα της έννοιας της κορυφής από ένα συγκρότημα κορυφών.<sup>1</sup> Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση δομών με μικρή πυκνότητα.<sup>2</sup> Παραδείγματος χάρη, όταν δέκα τετράεδρα σουλφίδια του ινδίου, ενωθούν, τότε δημιουργείται ένα T3 υπερτετράεδρο  $\text{In}_{10}\text{S}_{20}^{10-}$  (Σχήμα 4) και, όταν αυτό το T3 υπερτετράεδρο «πολυμεριστεί», σχηματίζεται μία δομή με γιγαντιαίες εσοχές και η οποία έχει τη δομή του πλέγματος dia (Σχήμα 3). Στην ουσία, κάθε κορυφή του πλέγματος έχει αντικατασταθεί από μία τετραεδρική μονάδα  $\text{In}_{10}\text{S}_{16}^{2-}$ .



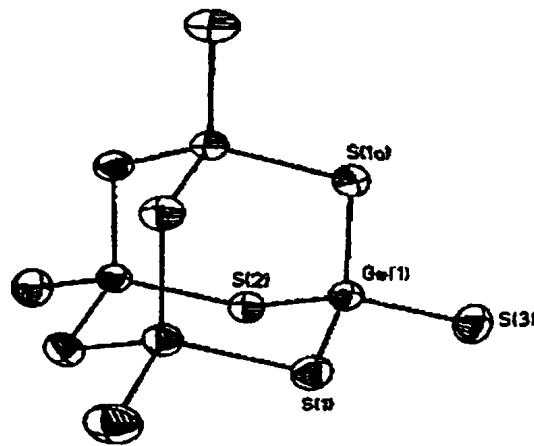
**Σχήμα 4.** Υπερτετράεδρο T3

Μια ειδική κατηγορία του *καλλωπισμού* αποτελεί η *προσαύξηση* κατά την οποία οι κορυφές ενός N – συναρμοσμένου πλέγματος αντικαθίστανται από μία ομάδα N – κορυφών. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της ένωσης  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4$  έδειξε την ύπαρξη διακριτών κατιόντων  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  και ανιόντων  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ . Το ανιόν



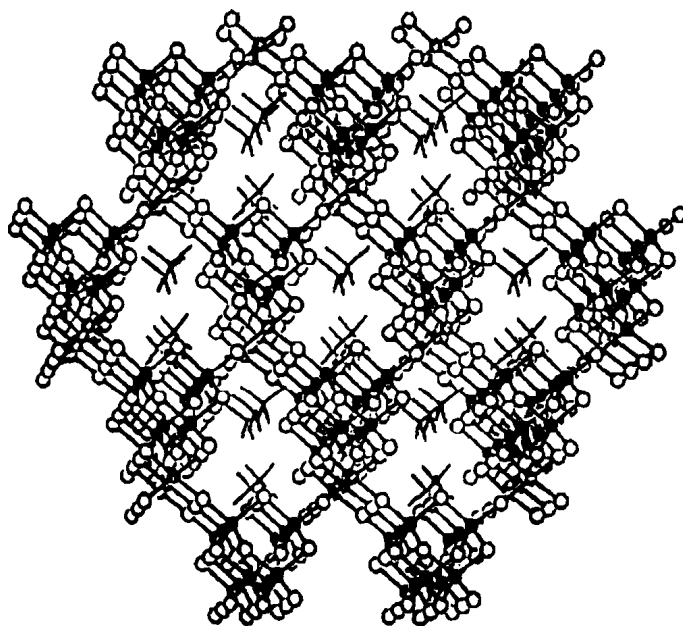


αποτελείται από 4 σχεδόν κανονικά τετραεδρικά κέντρα Ge(IV) (σχήμα 5), που το καθένα συνδέεται με ένα τερματικό άτομο S και τρία γεφυρωμένα άτομα S. Η δομή του ανιόντος, μπορεί να συγκριθεί καλύτερα με το 1,4,7,10-τετραϋποκατεστημένο «αδαμαντένιο».



Σχήμα 5. Η δομή της ένωσης  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ .

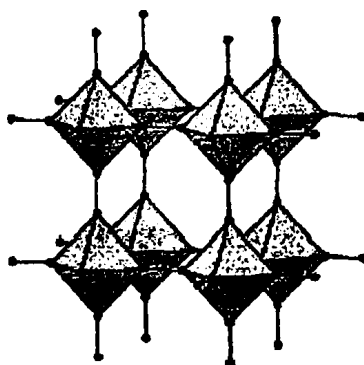
Κατά την αντίδραση της ένωσης  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4$  με  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  σε θερμοκρασία δωματίου, δημιουργούνται κρύσταλλοι με δομή  $\text{MnGe}_4\text{S}_{10} \cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{N}$ , των οποίων η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι σχηματίζουν ένα πλέγμα τριών διαστάσεων, καθώς κάθε παραμορφωμένο τετραεδρικό κέντρο Mn(II) συνδέεται ομοιοπολικά με τέσσερα τερματικά άτομα θείου από τέσσερα διαφορετικά «αδαμαντάνια».



Σχήμα 6. Η δομή της ένωσης  $\text{MnGe}_4\text{S}_{10} \cdot 2(\text{CH}_3)_4\text{N}$ .

Συνεπώς, με τη διαδικασία της *προσαύξησης* σχηματίζεται το πλέγμα 4 – συνδέσεων **dia** με τις μισές θέσεις του πλέγματος να καταλαμβάνονται από την μονάδα  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$  και τις άλλες μισές να καταλαμβάνονται από κέντρα  $\text{Mn(II)}$ , ενώ οι συνδέσεις των κορυφών του πλέγματος έχουν αντικατασταθεί από διπλά γεφυρωμένα άτομα θείου. Οι πόροι που δημιουργούνται καταλαμβάνονται από τα κατιόντα  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  (σχήμα 6).<sup>3</sup> Αντίστοιχα στη δομή του  $\text{CaB}_6$ , οι  $\text{B}_6$  μονάδες προσαυξάνουν τις εξαενταγμένες κορυφές σε ένα απλό κυβικό πλέγμα με μεγάλους πόρους (σχήμα 7).

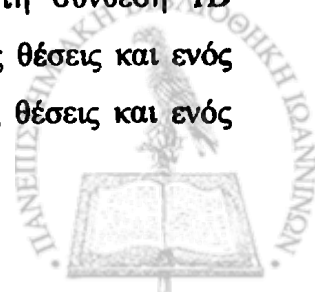
Η *επέκταση* είναι μία διαδικασία αύξησης του χώρου ανάμεσα στις κορυφές του πλέγματος με τη χρήση μακρύτερων συνδέσμων, γεγονός που σημαίνει ότι ένας δεσμός αντικαθίσταται από μία αλληλουχία δεσμών. Στο προηγούμενο παράδειγμα το  $\text{MnGe}_4\text{S}_{10}^{2-}$  μπορεί να επεκταθεί, καθώς οι κορυφές (τα μεταλλοϊόντα) γεφυρώνονται με άτομα S.



**Σχήμα 7.** Απεικόνιση του πλέγματος  $\text{CaB}_6$  και η δημιουργία ενός κυβικού πλέγματος.

### 1.2.3. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΟΠ – ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

Ένα πολυμερές ένταξης μπορεί να συντεθεί από την αντίδραση ενός γεφυρωτικού υποκαταστάτη με ένα μεταλλοϊόν, το οποίο έχει παραπάνω από μία μη κατειλημμένη θέση ή κατειλημμένες θέσεις από υποκαταστάτες που μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν, και ανάλογα από τη φύση του συστήματος που χρησιμοποιείται, μπορεί να προκύψουν είτε απεριόριστα εκτεταμένα πολυμερή είτε ξεχωριστές ολιγομερείς ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο συνδυασμός ενός μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και ενός διδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί στη σύνθεση 1D πολυμερών. Ο συνδυασμός ενός μεταλλοϊόντος με τρεις ελεύθερες θέσεις και ενός διδοντικού υποκαταστάτη ή ενός μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και ενός



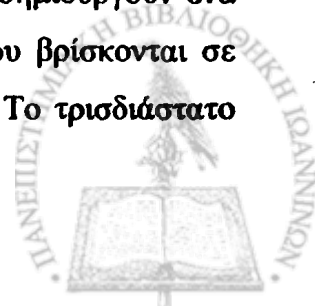


Ο χαρακτηρισμός των ΠΕ γίνεται με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ και είναι πολύ δύσκολο να εξηγηθούν οποιεσδήποτε ιδιότητες που παρουσιάζουν, χωρίς την επίγνωση της δομής τους, και για το λόγο αυτό, αποφεύγεται η σύνθεση άμορφων προϊόντων. Η σύνθεση των ΜΟΠ πρέπει να γίνεται σε ένα στάδιο, εξαιτίας των αδιάλυτων προϊόντων, καθώς είναι πιθανό να παρατηρηθεί η σύνθεση του κινητικά ευνοούμενου ενδιάμεσου ΜΟΠ έναντι του θερμοδυναμικά ευνοούμενου προϊόντος. Κυρίως χρησιμοποιούνται μεταλλοϊόντα τα οποία εμφανίζουν ποικίλους αριθμούς ένταξης και γεωμετρίες ένταξης όπως  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$ . Επιπλέον, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, η ευκαμψία του υποκαταστάτη, καθώς αν έχει παραπάνω από μία διαμόρφωση, τότε δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της γεωμετρίας του ΜΟΠ, ενώ ο τύπος του ανιόντος, η συγκέντρωση και η θερμοκρασία του μπορούν να επηρεάσουν τη δομή του ΜΟΠ.

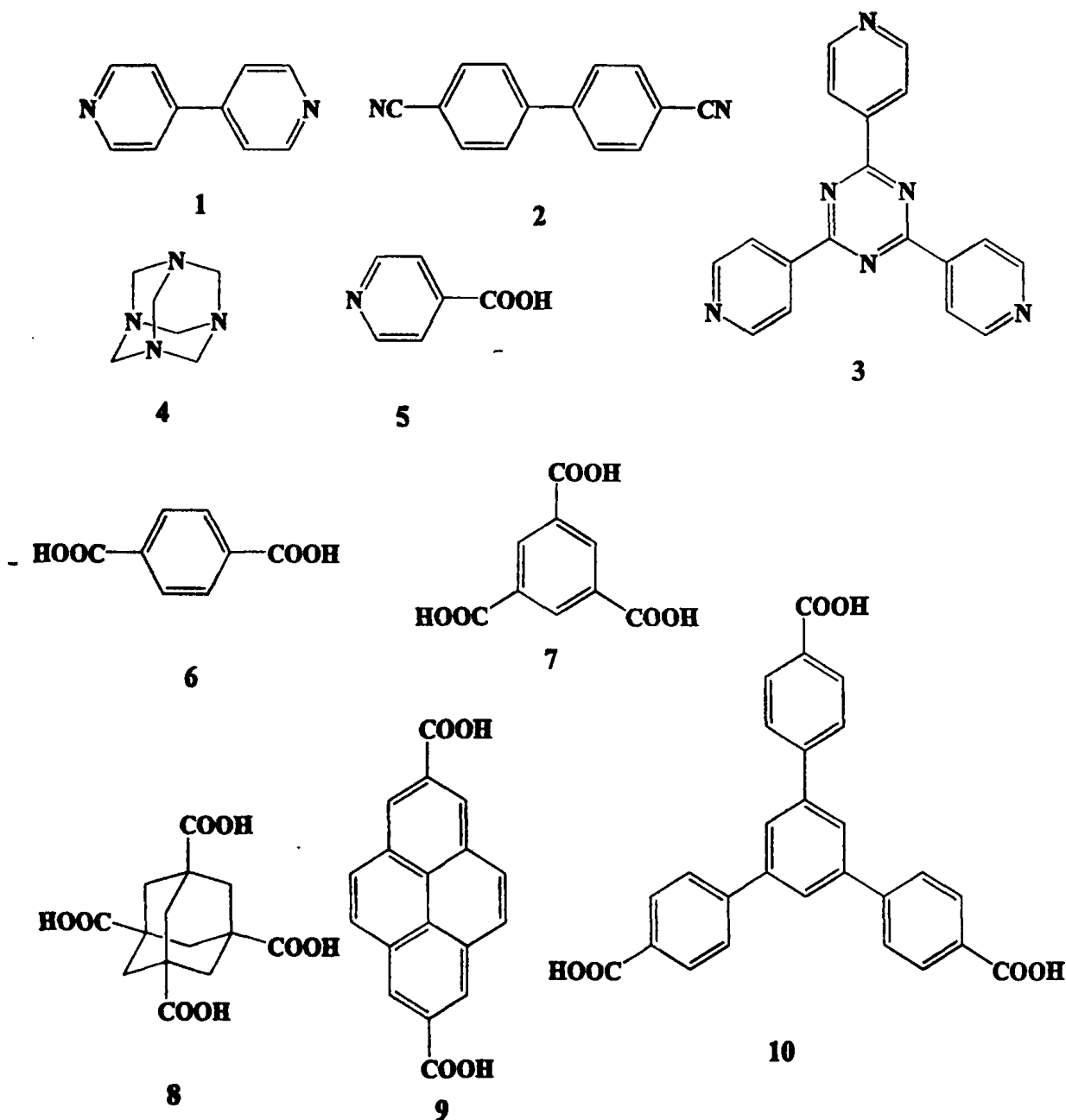
### 1.2.3α ΑΚΑΜΠΤΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Απαραίτητη προϋπόθεση για την σύνθεση ΜΟΠ είναι η χρήση άκαμπτων υποκαταστατών. Η ακαμψία που εμφανίζει ο βενζολικός δακτύλιος και τα υποκατεστημένα παράγωγά του καθώς επίσης και ένας μεγάλος αριθμός μη αρωματικών άκαμπτων υποκαταστατών αναφέρεται στη βιβλιογραφία, εκ των οποίων ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα παρουσιάζονται στο σχήμα 9 και μπορούν να ταξινομηθούν κυρίως σε δύο κατηγορίες : α) στους ουδέτερους υποκαταστάτες 4,4' – διπυριδίνη (1), 4,4' - διφαινυλδικαρβονιτρίλιο (2), [2,4,6-τρικ(4 – πυριδυλ) – 1,3,5 – τριαζίνη] (3) και εξαμεθυλενοτετραμίνη (4), β) στους ανιονικούς υποκαταστάτες τερεφθαλικό οξύ (6), τριμεσικό οξύ (7), δικυκλο[3.3.1]εννεα-1,3,5,7-τετρακαρβοξυλικό οξύ (8), 3α,5-διυδροπυρεν-2,7-δικαρβοξυλικό οξύ (9) και 1,3,5 – τριβενζοϊκόβενζόλιο (10), ενώ το ισονικοτινικό οξύ (5), αποτελεί υβρίδιο των δύο κατηγοριών.

Η 4,4' – διπυριδίνη (1) και το 4,4' - διβενζονιτρίλιο (2) είναι υποκαταστάτες 2 – συνδέσεων και έχουν συμμετέχει στο σχηματισμό αρκετών πλεγμάτων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.<sup>4,5,6,7,8,9</sup> Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση που απεικονίζεται στο σχήμα 10, με τύπο  $\text{Ag}(1)(\text{NO}_3)$ , όπου οι ευθύγραμμες αλυσίδες που σχηματίζονται από την τύπο ένταξης  $\text{N} - \text{Ag} - \text{N}$ , δημιουργούν ένα πλέγμα 3 – διαστάσεων καθώς αναπτύσσονται δεσμοί  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  που βρίσκονται σε γειτονικές γραμμικές αλυσίδες, με μήκος δεσμού στα 2.970(2) Å. Το τρισδιάστατο



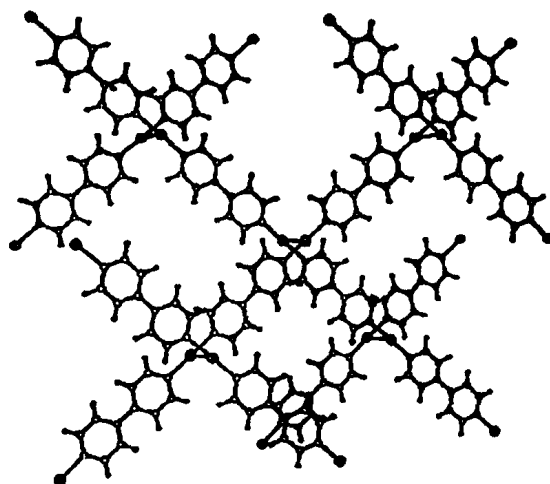
πλέγμα της ένωσης σχηματίζει «κανάλια» διαστάσεων  $23 \times 6 \text{ \AA}^2$  στα οποία συγκρατούνται τα νιτρικά ανιόντα που αντισταθμίζουν το θετικό φορτίο του ΜΟΠ.



Σχήμα 9. Παραδείγματα άκαμπτων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των ΜΟΠ.

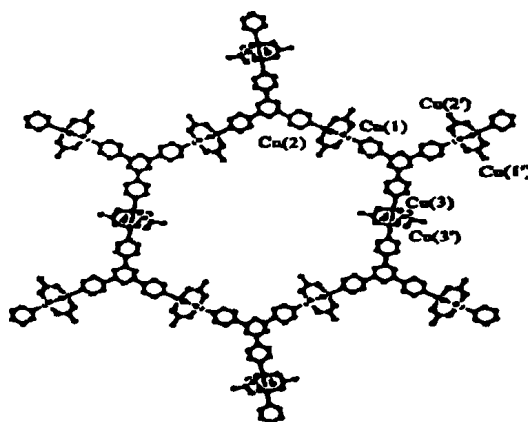
Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι πειράματα ιοντικής ανταλλαγής έδειξαν ότι είναι εφικτή η αντιστρεπτή ανταλλαγή των νιτρικών ιόντων με  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ . Επιπροσθέτως το ΜΟΠ παρουσιάζει αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα, καθώς παραμένει σταθερό έως τους  $238^\circ\text{C}$ .<sup>6</sup>





**Σχήμα 10.** Η ένωση  $\text{Ag}(1)(\text{NO}_3)$ , με δεσμό  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  σε απόσταση  $2.970(2) \text{ \AA}$ .

Η [2,4,6-τρεις(4 - πυριδυλ) - 1,3,5 - τριαζίνη] (3),<sup>10,11,12</sup> μία ένωση με τρεις πυριδινικές μονάδες  $\text{NC}_6\text{H}_4^-$ , που συνδέονται με τρία άτομα άνθρακα ενός κεντρικού τριαζινικού δακτυλίου, είναι ένας τριδοντικός υποκαταστάτης ο οποίος κατά την αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου, με  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ , σε μίγμα μεθανόλης / βενζυλικής αλκοόλης και σε θερμοκρασία δωματίου, σχηματίζει πράσινους κρυστάλλους, που χαρακτηρίζονται ως η ένωση δύο διαστάσεων  $[\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}_3(3)_2] \cdot 2\text{MeOH}$  (σχήμα 11) και η οποία σχηματίζει εξαγωνικές οπές και υπολογίζεται ότι η διάμετρος του δακτυλίου που σχηματίζεται είναι περίπου 34 με 37  $\text{ \AA}$ .<sup>11</sup>

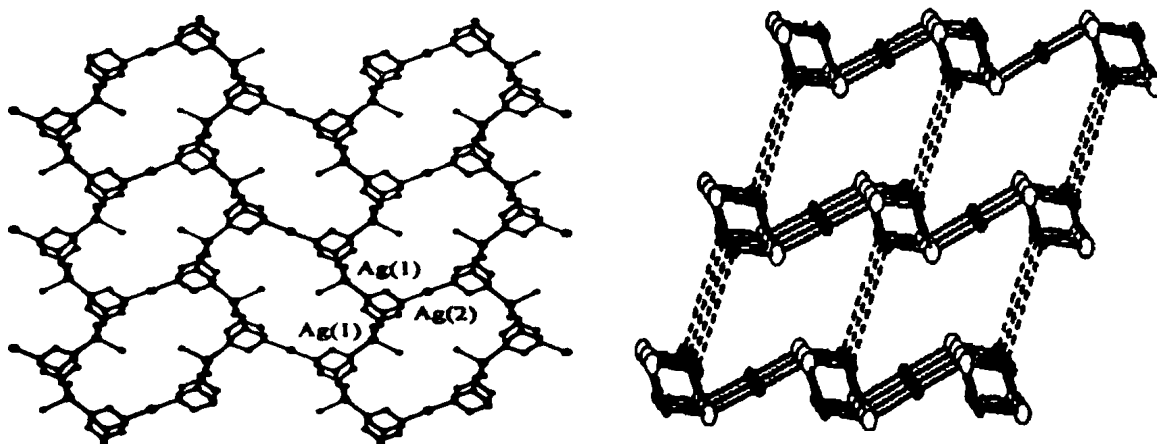


**Σχήμα 11.** Εξαγωνικός δακτύλιος με διάμετρο 34 - 37  $\text{ \AA}$ .

Η εξαμεθυλενοτετραμίνη (4), ένας υποκαταστάτης 4 - συνδέσεων, ο οποίος στην αντίδραση με  $\text{AgPF}_6$  σε θερμοκρασία δωματίου και σε αναλογία 2 : 1,

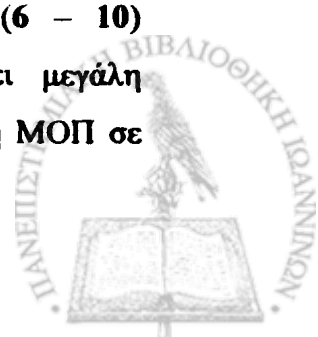
σχηματίζει στοιβάδες δύο διαστάσεων με μεγάλα εξαγωνικά πλέγματα. Υπάρχουν δύο διαφορετικά κρυσταλλογραφικά άτομα Ag : ο Ag(2) που εμφανίζει διδοντική ένταξη με δύο μόρια υποκαταστάτη, με το μήκος δεσμού Ag – N να υπολογίζεται στα 2.170(5)Å, και ενώ ο Ag(1) που εμφανίζει αριθμό ένταξης 4, καθώς ενώνεται με 2 άτομα N (Ag – N 2.270 Å) από διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη και 2 μόρια νερού (Ag – O 2.585 Å). Σε κάθε κορυφή του κάθε πλέγματος βρίσκεται ένα μόριο υποκαταστάτη, το οποίο ενώνεται με τρία μεταλλικά κέντρα Ag, δύο Ag(1) και ένα Ag(2), λειτουργώντας με αυτόν τον τρόπο ως κορυφή 3 – συνδέσεων, ενώ ένα από τα τρία μεταλλικά κέντρα Ag, λειτουργεί ως ‘δοκάρι’ και εκτείνει τη δομή προς τη δεύτερη διάσταση, ενώ κάθε πλευρά του εξαγωνικού πλέγματος έχει μήκος 7.17 Å.<sup>13</sup> Η διαφορά στον τρόπο ένταξης των δύο μεταλλικών κέντρων ευθύνεται για την απόκλιση από το επίπεδο των στοιβάδων, ενώ το 2D πολυμερές μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύστημα παράλληλων ελικοειδών αλυσίδων (4)–Ag(1)–(4)–Ag(1)–(4), το οποίο εκτείνεται κατά τον άξονα *b*, μέσω του δεύτερου μεταλλικού κέντρου Ag(2).

Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ δύο στοιβάδων, συμπεριλαμβανομένων και των μορίων νερού, οδηγούν στη σύνθεση ενός πολυμερούς 3 διαστάσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 12β.



**Σχήμα 12.** Οι στοιβάδες εξαγωνικών πλεγμάτων (αριστερά) και το πλέγμα 3-διαστάσεων (δεξιά).

Η δεύτερη κατηγορία υποκαταστατών αποτελείται από ενώσεις που φέρουν παραπάνω από μία καρβοξυλική ομάδα και ορισμένες από αυτές (6 – 10) απεικονίζονται στο σχήμα 8. Η ερευνητική ομάδα του Yaghi, έχει δώσει μεγάλη έμφαση στη χρήση πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών και στη σύνθεση ΜΟΠ σε υδρο – ή διαλυτοθερμικές συνθήκες.<sup>14,15,16,17,18,19,20,21,22</sup>



Οι υδροθερμικές αντιδράσεις του τερεφθαλικού οξέος (6) με άλατα Mn και Pb οδηγούν στη σύνθεση ΜΟΠ, με μοριακούς τύπους  $Mn_3(6)_3(DEF)_2$  και  $Pb(6)(EtOH)(EtOH)$  αντίστοιχα (Σχήμα 13).<sup>14</sup> Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι το πρώτο αποτελείται από δύο διαφορετικά κρυσταλλογραφικά μεταλλικά κέντρα Mn και δύο διαφορετικά ενταγμένα διανιόντα υποκαταστάτη. Το πρώτο μεταλλικό κέντρο Mn(1) βρίσκεται στο κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα. Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο με τέσσερα οξυγόνα από τρεις διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες, ενώ οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από ένα οξυγόνο ενός μορίου διαιθυλφορμαμίδιου και ένα οξυγόνο μίας τέταρτης καρβοξυλικής ομάδας. Το δεύτερο μεταλλικό κέντρο Mn(2) εντοπίζεται σε απόσταση 3.522 Å από το πρώτο, βρίσκεται στο κέντρο ενός ελαφρά παραμορφωμένου οκταέδρου και συνδέεται με έξι άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε έξι διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες έξι διαφορετικών υποκαταστατών. Το πρώτο διανιόν του τερεφθαλικού οξέος δρα τετραδοντικά ( $\mu_4$ ), καθώς κάθε καρβοξυλικό ανιόν συνδέεται με δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα σε *syn - anti* διαμόρφωση με κάθε οξυγόνο να λειτουργεί ως  $\eta^1$ , ενώ το δεύτερο διανιόν δρα πενταδοντικά ( $\mu_5$ ), καθώς το ένα καρβοξυλικό ανιόν συνδέεται με δύο διαφορετικά μεταλλικά κέντρα σε *syn - anti* διαμόρφωση ( $\mu_2$ ), ενώ το δεύτερο διανιόν δρα τριδοντικά ( $\mu_3$ ), χηλικά και δις γεφυρωτικά, και συνδέεται με δύο Mn(1) και ένα Mn(2). Με τον τρόπο αυτό κάθε πολύεδρο  $MnO_6$  (Σχήμα 13), ενώνεται με τέσσερα γειτονικά πολύεδρα, συνθέτοντας ένα πλέγμα με διάταξη με στοιχειώδη κυβική γεωμετρία *pcu*, όπου τα ρομβικά «κανάλια» που σχηματίζονται έχουν διαστάσεις  $11.2 \times 5.9 \text{ \AA}^2$  και καταλαμβάνονται από μόρια διαιθυλφορμαμίδιου.

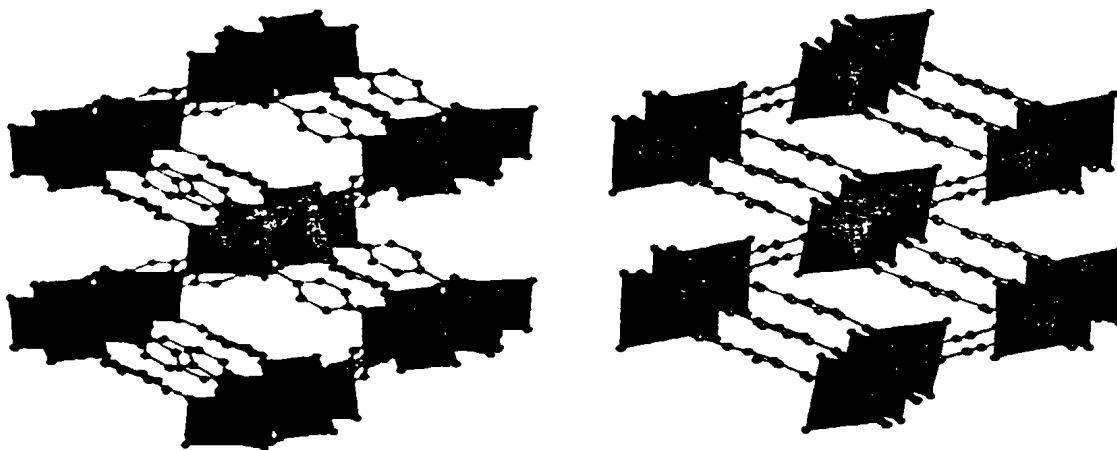
Το δεύτερο ΜΟΠ αποτελείται από οκταενταγμένα κέντρα Pb(II) και κάθε μεταλλικό κέντρο συνδέεται με 8 οξυγόνα εκ των οποίων τα έξι ανήκουν σε τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες και τα δύο σε δύο μόρια αιθανόλης. Το διανιόν του τερεφθαλικού οξέος λειτουργεί τετραδοντικά ( $\mu_4$ ), καθώς κάθε καρβοξυλικό ανιόν δρα διδοντικά ( $\mu_2$ ) χηλικά και γεφυρωτικά. Με τον τρόπο αυτό κάθε πολύεδρο  $PbO_8$  (Σχήμα 13), ενώνεται με τέσσερα γειτονικά πολύεδρα συνθέτοντας ένα πλέγμα με διάταξη *sra*, ενώ τα ρομβικά «κανάλια» που σχηματίζονται έχουν διαστάσεις  $13.1 \times 5.4 \text{ \AA}^2$  και καταλαμβάνονται από μόρια αιθανόλης.

Το τριμεσικό οξύ (7) στην υδροθερμική αντίδραση του με  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$  οδηγεί στη σύνθεση ενός συμπαγούς ΜΟΠ με μοριακό τύπο  $[Cu_3(7)_2(H_2O)_3]_n$  με



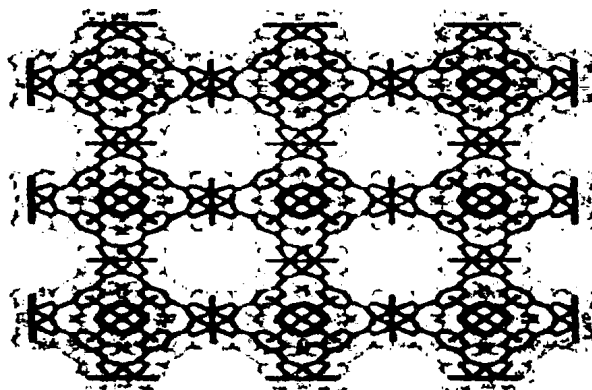


αρκετά μεγάλους πόρους οι οποίοι υπολογίστηκαν να έχουν εμβαδό  $9 \times 9 \text{ \AA}$  (Σχήμα 14).<sup>19</sup>



Σχήμα 13. Τα ΜΟΠ  $\text{Mn}_3(6)_3(\text{DEF})_2$  (αριστερά) και  $\text{Pb}(6)(\text{EtOH})(\text{EtOH})$  (δεξιά).

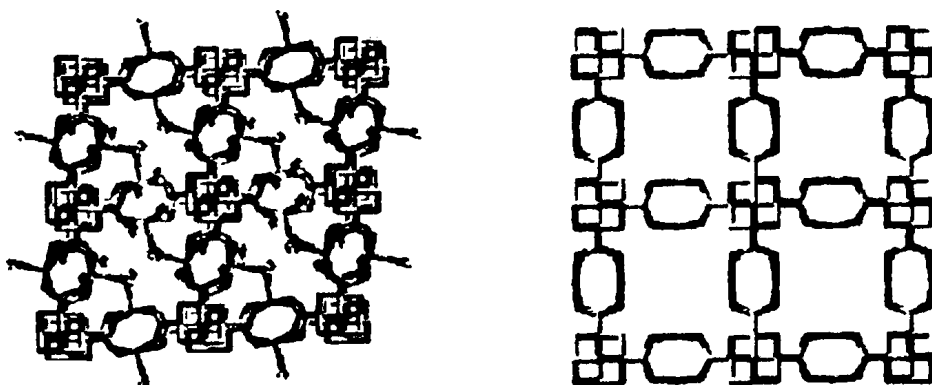
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι κάθε μεταλλικό κέντρο  $\text{Cu}(\text{II})$  βρίσκεται στο κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου, όπου τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες γεφυρώνουν δύο μεταλλικά κέντρα  $\text{Cu}(\text{II})$ , με την απόσταση των δύο μετάλλων να βρίσκεται στα  $2.628(2) \text{ \AA}$  και ένα μόριο νερού να συμπληρώνει την σφαίρα ένταξης του  $\text{Cu}(\text{II})$ . Κάθε τριανιόν υποκαταστάτη συνδέεται συνολικά με έξι μεταλλικά κέντρα και το ΜΟΠ είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, καθώς στα τρία  $\text{Cu}^{2+}$  εντάσσονται τα 12 καρβοξυλικά οξυγόνα δύο υποκαταστατών. Στους πόρους του συστήματος περιέχονται επιπλέον 10 μόρια νερού ανά δομική μονάδα, ενώ το ΜΟΠ παρουσιάζει αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα έως τους  $240^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 14. Το ΜΟΠ  $[\text{Cu}_3(7)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

Το δικυκλο[3.3.1]εννεα-1,3,5,7-τετρακαρβοξυλικό οξύ (8) στην υδροθερμική αντίδραση με  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$  οδηγεί στην σύνθεση ΜΟΠ με τύπο  $\text{Cu}_2(8)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ . Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι κάθε μεταλλικό κέντρο  $\text{Cu}(\text{II})$  βρίσκεται στο κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου, όπου αντίστοιχα με το προαναφερθέν ΜΟΠ, τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες γεφυρώνουν δύο μεταλλικά κέντρα  $\text{Cu}(\text{II})$ , ενώ το τετρανιόν του υποκαταστάτη συνδέεται με οκτώ μεταλλικά κέντρα  $\text{Cu}(\text{II})$  και το ΜΟΠ είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Με τον τρόπο αυτό το ΜΟΠ σχηματίζει «κανάλια» με διάμετρο 6.0 – 6.5 Å, στα οποία συγκρατούνται επιπλέον τέσσερα μόρια νερού, σχήμα 15.<sup>16</sup> Το θερμογράφημα της ένωσης δείχνει ότι τα μόρια νερού απομακρύνονται σε δύο στάδια (22 και 120°C) και το άνυδρο προϊόν είναι σταθερό μέχρι τους 260°C. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 15, το αφυδατωμένο προϊόν διαθέτει ακόμη μεγαλύτερους πόρους, και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης οργανικών διαλυτών, όπως  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4.0 Å),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (5.8 Å),  $\text{CCl}_4$  (6.0 Å) και  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (6.2 Å), τα αποτελέσματα των οποίων ήταν αρκετά ικανοποιητικά.

Ο Zaworotko, συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω κατηγορίες υποκαταστατών, χρησιμοποίησε σε υδροθερμικές συνθήκες, το 1,3 – τερεφθαλικό οξύ και πυριδίνη, κατασκευάζοντας ΜΟΠ με τύπο  $\{[\text{M}_2(1,3\text{-b})_2(\text{py})_2]_4\}_n$  (όπου  $\text{M} : \text{Cu}$  ή  $\text{Zn}$ ), τα οποία σχηματίζουν υδρόφοβους πόρους, που αντιστοιχούν στο 23% του όγκου της κυψελίδας.<sup>23</sup>



**Σχήμα 15.** Το ΜΟΠ – 11 με τύπο  $\text{Cu}_2(8)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  και το αφυδατωμένο προϊόν, στο οποίο είναι περισσότερο ευδιάκριτοι οι πόροι.

Η αντίδραση του υβριδικού υποκαταστάτη ισονικοτινικό οξύ (5), ο οποίος διαθέτει και N – δότη αλλά και καρβοξυλική ομάδα, σε υδροθερμικές συνθήκες, με  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$  σε αιθανόλη, οδηγεί στη σύνθεση ενός ΜΟΠ, στο οποίο ο  $\text{Cu}$

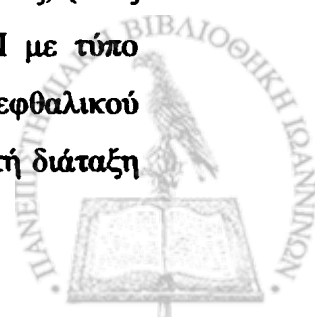
εντάσσεται με δύο N από δύο πυριδινικές ομάδες, με δύο οξυγόνα από δύο καρβοξυλικές ομάδες με μονοδοντικό τρόπο ένταξης και με ένα οξυγόνο μίας γεφυρωτικής καρβοξυλικής ομάδας, συμπληρώνοντας έτσι μία παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Η ένωση αυτή, δημιουργεί στο χώρο «κανάλια» με μορφή αδάμαντα, τα οποία καταλαμβάνονται από μόρια διαλύτη, εν προκειμένου αιθανόλης.<sup>24</sup>

### 1.2.3β ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΠΑΝΑΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΤΜΗΜΑΤΩΝ

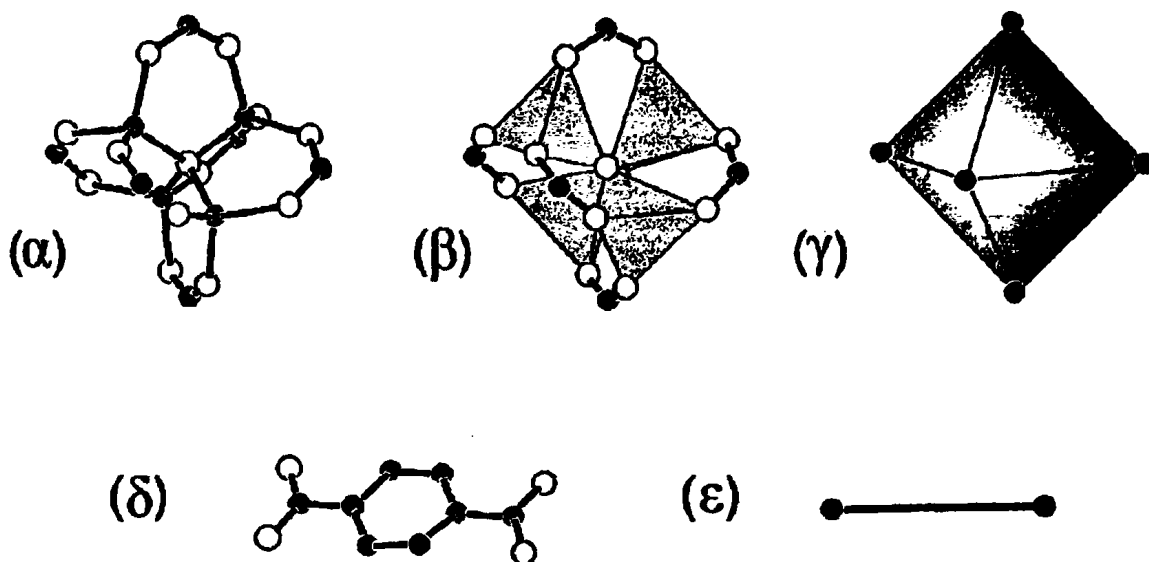
Παρόλο που η ένταξη ενός υποκαταστάτη σε ένα μέταλλο είναι διαφορετική, ορισμένες φορές είναι δυνατό να αναγνωρίζονται επαναλαμβανόμενα μοριακά δομικά τμήματα (ΜΔΤ) είτε στις ήδη υπάρχουσες δομές πολυμερών, είτε σε μεγάλο αριθμό ξεχωριστών δομών. Για το λόγο αυτό γίνεται αναφορά στον τρόπο αξιοποίησης των ΜΔΤ αλλά και των δευτεροταγών δομικών μονάδων (ΔΔΜ), οι οποίες προκύπτουν από τα ΜΔΤ. Ο όρος ΔΔΜ, έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει θεμελιώδη τμήματα των ζεόλιθων, ενώ στην έννοια των ΜΟΠ αναφέρεται στην γεωμετρία των μονάδων που ορίζουν τα σημεία της επέκτασης.

Για να γίνουν απολύτως κατανοητοί οι όροι ΜΔΤ και ΔΔΜ, σε αυτό το σημείο γίνεται αναφορά σε ένα γνωστό προαναφερθέν παράδειγμα της ένωσης  $MnGe_4S_{10}^{2-}$ . Το τετράεδρο  $Ge_4S_{10}^{4-}$  μπορεί να θεωρηθεί ως μοριακό δομικό τμήμα (ΜΔΤ) καθώς αποτελεί τη συνθετική μονάδα που συμπολυμερίζεται με το  $Mn(II)$ , έτσι ώστε να σχηματιστεί το εκτεταμένο πλέγμα  $MnGe_4S_{10}^{2-}$  με δομή *dia*. Όταν πολυτοπικές μονάδες, δηλαδή συγκροτήματα που έχουν περισσότερες από μία θέσεις για ένταξη, είτε βάσεις κατά Lewis είτε οξέα κατά Lewis, συμπολυμερίζονται με 'αρμούς' είναι αναγκαία η παραδοχή της ύπαρξης προσχηματισμένων ομάδων στο συναρμολογημένο στερεό. Κάθε τέτοια ομάδα λαμβάνεται ως δευτεροταγής δομική μονάδα (ΔΔΜ) και χρησιμοποιείται για την οικοδόμηση ΜΟΠ ως ξεχωριστή γεωμετρική οντότητα.

Η σκοπιμότητα των ΔΔΜ στη σύνθεση ΜΟΠ με εξαιρετικά μικρή πυκνότητα και υψηλή σταθερότητα διευκρινίζεται στο παρακάτω παράδειγμα. Ο συμπολυμερισμός του  $Zn(II)$  με το γραμμικό ανιόν του τερεφθαλικού οξέος, (ένας διτοπικός σύνδεσμος)  $[OOC-C_6H_4-COO]^{2-}$  (BDC), οδηγεί σε ένα ΜΟΠ με τύπο  $Zn_4O(BDC)_3$ . Το cluster  $Zn_4O^{6+}$  το οποίο συνδέεται με έξι ανιόντα τερεφθαλικού οξέος, έχει οκταεδρική γεωμετρία (Σχήμα 13) και έχει την ίδια τοποτακτική διάταξη

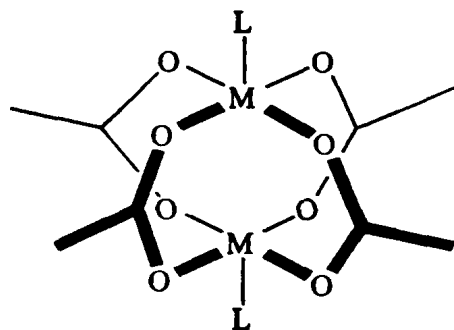


όπως το B στο πλέγμα  $\text{CaB}_6$  (Σχήμα 7). Από τοπολογική άποψη η δομή αυτή προέρχεται από τη σύνδεση του οκταεδρικού ΔΔΜ  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$  με γέφυρα το δακτύλιο  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ .<sup>22</sup>



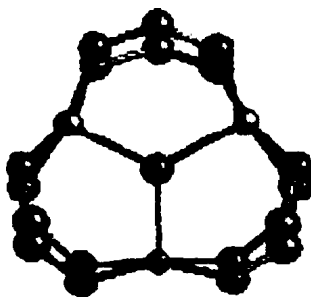
**Σχήμα 16.** Η δομική μονάδα του  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ : (α) Μία κεντρική μονάδα  $\text{OZn}_4$  (οι μαύροι κύκλοι είναι Zn) συνδέεται με έξι  $\text{CO}_2$  μονάδες της ομάδας του BDC (οι γκρι κύκλοι είναι C). (β) Το ίδιο σχήμα με γκριζο χρώμα τέσσερα τετράεδρα  $\text{ZnO}_4$ . (γ) Το ίδιο σχήμα με γκριζο οκτάεδρο με  $\text{C}_6$ . (δ) Το ανιόν BDC (λευκοί κύκλοι είναι O και οι γκριζοί είναι C). (ε) Το ίδιο με τα καρβοξυλικά άτομα C να ενώνονται με ένα δεσμό. Ενώνοντας τα οκτάεδρα (γ) με τους δεσμούς προκύπτει η τοπολογική απεικόνιση  $\text{CaB}_6$  (Σχήμα 7).

Μία επαναλαμβανόμενη ΔΔΜ η οποία είναι πολύ κοινή για διάφορα μέταλλα σε χαρακτηριστικά σύμπλοκα και η οποία εμφανίζεται πολύ συχνά στα ΜΟΠ, είναι η διμεταλλική τετρακαρβοξυλική μονάδα  $\text{M}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  (Σχήμα 17). Η ειδική αυτή γεωμετρία έχει παρατηρηθεί στο οξεικό άλας του Cu και η ονομασία της είναι «περυγιοτροχός». Αρκετά παραδείγματα δι - και τρι - καρβοξυλικών υποκαταστατών, σχηματίζουν αυτή τη ΔΔΜ όταν αντιδρούν με  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>14-23</sup>



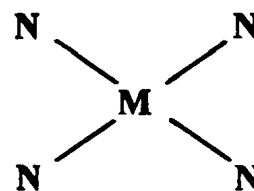
Σχήμα 17. Η διμεταλλική τετρακαρβοξυλική μονάδα  $M_2(O_2CR)_4$ , μία επαναλαμβανόμενη ΔΔΜ.

Πρόσφατα,<sup>25</sup> παρουσιάστηκε μία νέα τριτοπική ΔΔΜ, που δημιουργήθηκε κατά την υδροθερμική αντίδραση  $FeCl_3 (H_2O)_6$  και του τερεφθαλικού οξέος (6) σε μίγμα διμεθυλοφορμαμίδιου / αιθανόλης, και η οποία εμφανίζει τριγωνική πρισματική διαμόρφωση (Σχήμα 18).



Σχήμα 18. Η ΔΔΜ  $Fe_3O(CO_2)_3$

Μία ακόμη ΔΔΜ με τύπο  $ML_2$ , σχηματίζεται όταν ξεχωριστά κέντρα  $Cu(I)$  ή  $Ag(I)$  εντάσσονται σε μη ογκώδεις γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, σχηματίζοντας τετράεδρα με  $N_4$  σφαίρα ένταξης (Σχήμα 19).<sup>5,26,27,28</sup> Εντούτοις, προσπάθειες να συντεθεί το αντίστοιχο ΔΔΜ με τον υποκαταστάτη 1,4-δισ (4-πυριδύλ)βουταδιένιο και



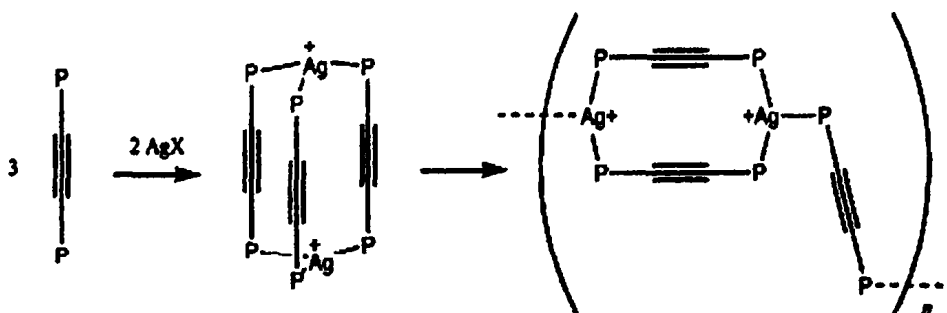
Σχήμα 19. ΔΔΜ  $ML_2$

$Cu(I)$ , αποδείχθηκαν άκαρπες, καθώς το μέταλλο συνδέεται με τρεις αντί για τέσσερις πυριδυλικούς υποκαταστάτες, και ένα μόριο ακετονιτριλίου,<sup>6</sup> ενώ το μόνο παράδειγμα τριγωνικής επίπεδης ένταξης του  $Cu(I)$  παρατηρήθηκε στο πολυμερές  $Cu(I)_{1.5}(NO_3)(H_2O)_{1.5}$ .<sup>7</sup>



#### 1.2.4. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

Όταν χρησιμοποιήθηκαν φωσφινικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, στην αντίδραση τους με Ag σε ήπιες συνθήκες, σχηματίστηκε ένα τριπλά γεφυρωμένο προϊόν (Σχήμα 20), το οποίο χαρακτηρίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, φασματοσκοπία NMR και MS.<sup>29</sup> Κατά την παραμονή αυτών των κρυστάλλων στο μητρικό τους υγρό, για αρκετές εβδομάδες, παρατηρήθηκε αργή μετατροπή τους, μέσω επαναδιάλυσης και ανακρυστάλλωσης, σε ένα δεύτερο προϊόν που βρέθηκε να είναι το πολυμερές που απεικονίζεται στο σχήμα 20.



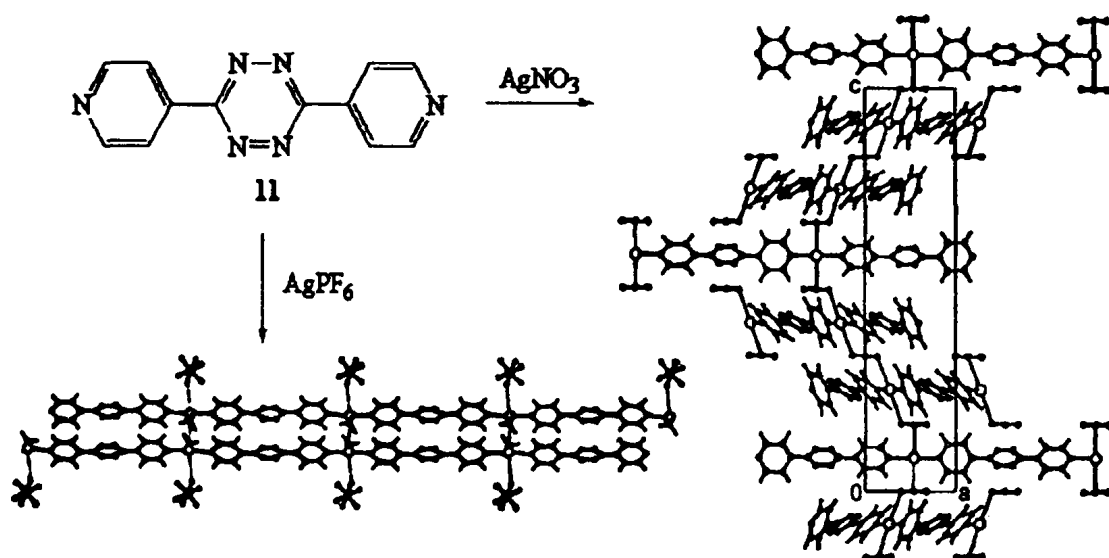
**Σχήμα 20.** Σχηματισμός του ενδιάμεσου προϊόντος και πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (P=PPh<sub>2</sub>).

Παρόμοιοι μηχανισμοί προτάθηκαν και για άλλες ενώσεις του Au, αλλά τα ενδιάμεσα προϊόντα δεν χαρακτηρίστηκαν πλήρως.<sup>30</sup> Ο ταυτόχρονος σχηματισμός μονομερών ή ολιγομερών και πολυμερών οφείλεται στη δυνατότητα ελεύθερης περιστροφής του ζεύγους ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη. Λαμβάνοντας υπόψη και την ευκινησία των μετάλλων που χρησιμοποιούνται, φαίνεται ότι ο σχηματισμός πολυμερών οφείλεται στην θερμοδυναμική και εντροπική σταθερότητα των προϊόντων και ότι το εντροπικό κέρδος που προκύπτει από τον σχηματισμό του πολυμερούς υπερκαλύπτει την ενέργεια σχηματισμού ενός δακτυλίου.

Αποτελεί ενδιαφέρον, να αποδειχθεί εάν η έννοια του πολυμερισμού μέσω διάνοιξης δακτυλίου, οδηγεί σε όσο το δυνατόν περισσότερο προβλεπόμενες δομές και σε έλεγχο των πολυμερών ένταξης, καθώς επίσης και αν μπορεί να βοηθήσει στη διαλεύκανση της διαδικασίας κρυστάλλωσης των πολυμερών ένταξης.

### 1.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΙΟΝΤΟΣ

Τα ανιόντα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη σύνθεση της πολυμερούς δομής, διότι εκτός από τις εμφανείς διαφορές του όγκου και του σχήματος σε σχέση με παραδοσιακούς ουδέτερους υποκαταστάτες και διαλύτες εμφανίζουν σημαντικές ιδιότητες όπως : α) διαφορετικό τρόπο ένταξης και β) ικανότητά να γεφυρώνουν μεταλλικά κέντρα, δηλαδή να λειτουργούν ως αυτόνομοι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες. Παραδείγματος χάρη, η ελικοειδής δομή της ένωσης [Ag(11)(NO<sub>3</sub>)] (11 : δις(4 – πυριδύλ)τετραζίνη), αποδίδεται στην ικανότητα του νιτρικού ανιόντος να γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα Ag<sup>+</sup>, ενώ τα φθοροανιόντα BF<sub>4</sub><sup>-</sup> και PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, εντάσσονται με πολύ πιο ασθενή τρόπο, με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις στις ενώσεις [Ag(11)(φθοροανιόν)], να μην μπορούν να ληφθούν υπόψη για την εκτίμηση της δομής και οι αλυσίδες μίας διάστασης που δημιουργούνται να εκτείνονται παράλληλα.<sup>31</sup>



Σχήμα 21. Επίδραση του ανιόντος στη σύνθεση των πολυμερών ένταξης. Αριστερά παράλληλες αλυσίδες και δεξιά ελικοειδής δομή.

### 1.2.6. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ

Αναλύοντας τη στρατηγική σύνθεσης πλεγμάτων δύο ή τριών διαστάσεων, με προμελετημένη γεωμετρία, χρήση άκαμπτων συνδέσμων και με αύξηση του μήκους του γεφυροποιού υποκαταστάτη, είναι λογικό να συντεθούν ενώσεις με πολύ

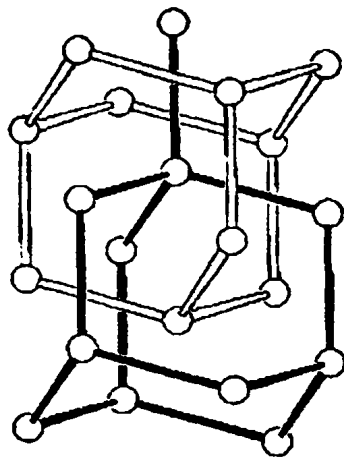
μεγάλους πόρους, μεγαλύτερους ακόμα και από αυτούς που φέρουν οι ζεόλιθοι. Εντούτοις, ένα μέρος των δομημένων στερεών, το οποίο γίνεται όλο και περισσότερο γνωστό, καθώς όλο και περισσότερα από αυτά επινοούνται ή ανακαλύπτονται, αποτελούν τα στερεά τα οποία τείνουν να σχηματίσουν πολύπλοκες δομές, στις οποίες δύο ή περισσότερα ανεξάρτητα πλέγματα, αλληλοδιεισδύουν μεταξύ τους. Το φαινόμενο αυτό αντιμετωπίζεται ως πρόβλημα για τη σύνθεση των ΜΟΠ, από τη στιγμή που μειώνεται ο όγκος των πόρων που υπάρχουν στο πλέγμα, όμως οι Batten και Proserpio,<sup>32,33,34,35,36,37</sup> αντιμετωπίζουν το φαινόμενο από τη σκοπιά του crystal engineering, της πολυπλοκότητας των δομών και τον τρόπο περιπλοκής των ανεξάρτητων πλεγμάτων, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο πεδίο να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον. Επιπροσθέτως, πολλές αλληλοδιεισδύουσες δομές οι οποίες αποτελούν μία υπομονάδα σε μία μεγαλύτερη τάξη ενός πολύπλοκου συστήματος, εμφανίζουν αυξημένο ενδιαφέρον. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τους αποτελούν : ο πολύπλοκος κλώνος της διπλής έλικας του DNA, τα δενδριμερή, (με τεράστιο επίκαιρο ενδιαφέρον),<sup>38,39,40</sup> επίσης τα κατενάια, τα ροταζάνια και οι μοριακοί κόμποι,<sup>41,42</sup> τα οποία κατέχουν εξέχουσα θέση στο πεδίο της μοριακής πολυπλοκότητας, καθώς μπορούν να διαχωριστούν μόνο με σπάσιμο εσωτερικών συνδέσεων, σε αντίθεση με τη διπλή έλικα του DNA, στην οποία δεν είναι απαραίτητη η διάσπαση της έλικας για το διαχωρισμό των κλώνων.

### 1.2.6α ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ

Η αλληλοδιείσδυση είναι ο κυριότερος παράγοντας που λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την προμελετημένη σύνθεση ΜΟΠ, καθώς η προμελετημένη σύνθεση μεγάλων πόρων είναι εφικτή. Όμως τα μεγάλα διάκενα που δημιουργούνται, έχουν την τάση να καλύπτονται από ένα (Σχήμα 22) ή και περισσότερα αντίστοιχα πλέγματα (Σχήμα 23), έτσι ώστε να προσφέρουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο σύστημα.<sup>4,26-28,43</sup> Ορισμένες πληροφορίες για τα αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα μπορούν να εξηγηθούν λαμβάνοντας υπόψη το παράδειγμα της ένωσης  $Zn(CN)_2$ ,<sup>43,44</sup> το οποίο περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα πλέγματα, τα οποία εμφανίζουν τοπολογία *dia* (Σχήμα 22). Στην περίπτωση του  $[Zn(CN)_2]$  το μεταλλοϊόν ορίζει την τετραεδρική γεωμετρία και οι κυανομάδες λειτουργούν ως γραμμικές γέφυρες ανάμεσα στα μεταλλοϊόντα.

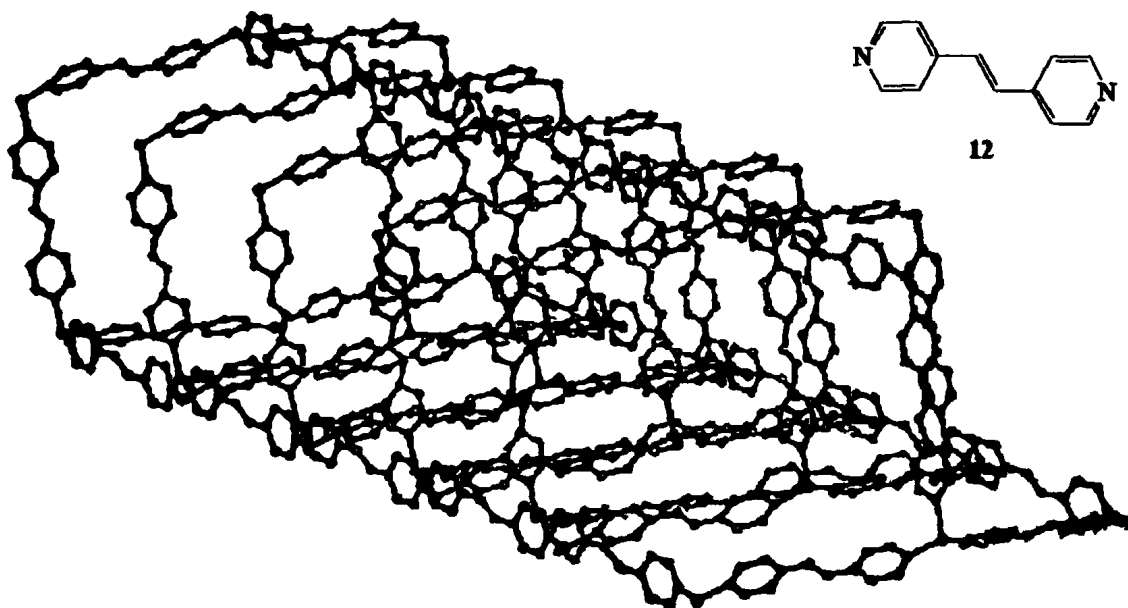






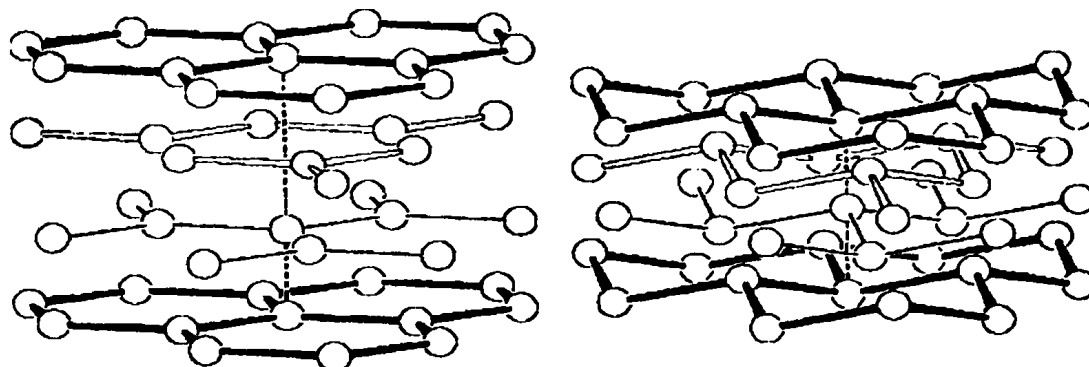
Σχήμα 22. Δύο αλληλοδισδύοντα πλέγματα dia.

Αυξάνοντας το μήκος του υποκαταστάτη και χρησιμοποιώντας την 4,4' – διπυριδίνη (1), ως γέφυρα, στις ενώσεις  $\text{Cu}(1)_2\text{PF}_6$ ,<sup>5</sup> και  $\text{Ag}(1)_2\text{O}_3\text{SCF}_3$ ,<sup>26</sup> παρατηρείται η σύνθεση ενός τετραπλού αλληλοδισδύοντος πλέγματος, ενώ επιλέον αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη και χρήση του 1,2 – trans – διπυριδυλαιθένιο (12), οδηγεί σε ένα πενταπλό αλληλοδισδύον πλέγμα,<sup>27</sup> (Σχήμα 23) και με χρήση 4,4' – διφαινυλδικαρβονιτριλίου (2) δημιουργείται ένα εννεαπλό πλέγμα  $\text{Ag}(2)_2\text{PF}_6$ .<sup>9</sup>



Σχήμα 23. Αλληλοδισδύση 5 πλεγμάτων στην ένωση  $\text{Cu}(12)\text{BF}_4$ .

Επιπροσθέτως, ένας διαφορετικός τρόπος περιορισμού των μεγάλων πόρων έχει αναφερθεί από τον Robson.<sup>12</sup> Στην ένωση  $[\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\}_3(\text{Z})_2] \cdot 2\text{MeOH}$  (Σχήμα 11), η οποία αποτελείται από εξαγωνικούς δακτυλίους με περίμετρο 3.4 – 3.7nm, παρόλο που υπάρχει η δυνατότητα αλληλοδιείσδυσης, παρατηρείται αντιθέτως μία παράλληλη διεύθυνση στοιβάδων, επιτρέποντας στους ‘κόμβους’ μίας στοιβάδας να βρίσκονται πάνω από τον κενό χώρο της διπλανής στοιβάδας. (Σχήμα 24)

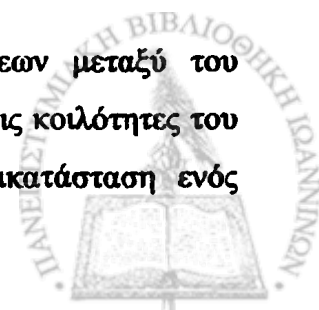


Σχήμα 24. Σχηματική απεικόνιση παράλληλης τοποθέτησης στοιβάδων έτσι ώστε να μειώνεται ο κενός χώρος στον κρύσταλλο.

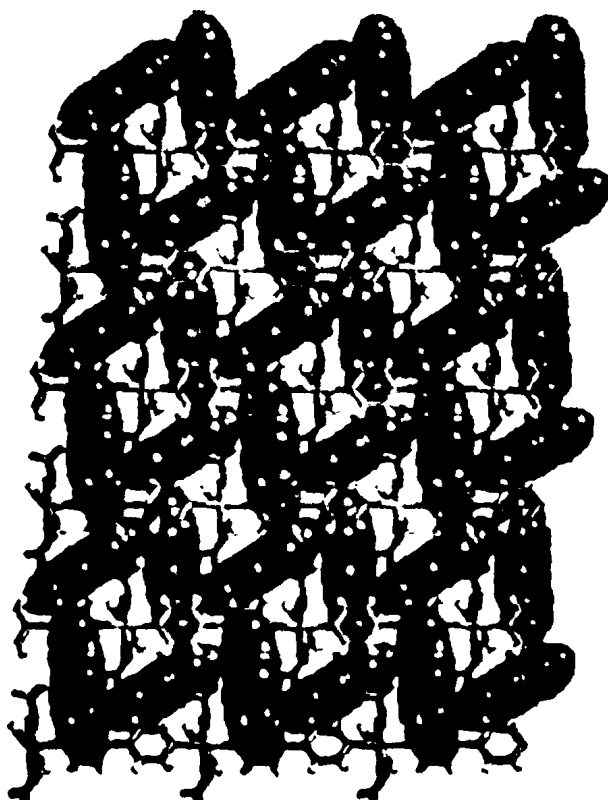
### 1.2.6β ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΦΥΓΗΣ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ

Το ηλεκτρονιακά ουδέτερο ΜΟΠ  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  σχηματίζει ένα διπλά αλληλοδιεισδύον πλέγμα με διαμόρφωση *dia* (Σχήμα 22). Ο Robson,<sup>43</sup> περιέγραψε ένα τρόπο αποφυγής του φαινομένου της αλληλοδιείσδυσης, με αντικατάσταση των ελεύθερων κοιλοτήτων από ογκώδη ιόντα έναντι ενός δεύτερου πλέγματος. Για το σκοπό αυτό, συντέθηκε το εσωτερικό άλας  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{CuZn}(\text{CN})_4]$  και όπως είχε προβλεφθεί, τα ογκώδη αμμωνιακά κατιόντα καταλάμβαναν το χώρο του πλέγματος *dia*, αποτρέποντας έτσι την αλληλοδιείσδυση. Είναι σημαντικό να τονιστεί, από πλευράς ηλεκτρονιακής ουδετερότητας, ότι η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε πως τα κατιόντα κατέλαβαν μόνο το μισό χώρο των κοιλοτήτων, ενώ ο υπόλοιπος χώρος παρέμεινε ελεύθερος.

Είναι κατανοητό ότι η ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πλέγματος και των φιλοξενούμενων μορίων δίνει τη δυνατότητα στις κοιλοότητες του ΜΟΠ να καταληφθούν από τα φιλοξενούμενα μόρια, σε αντικατάσταση ενός

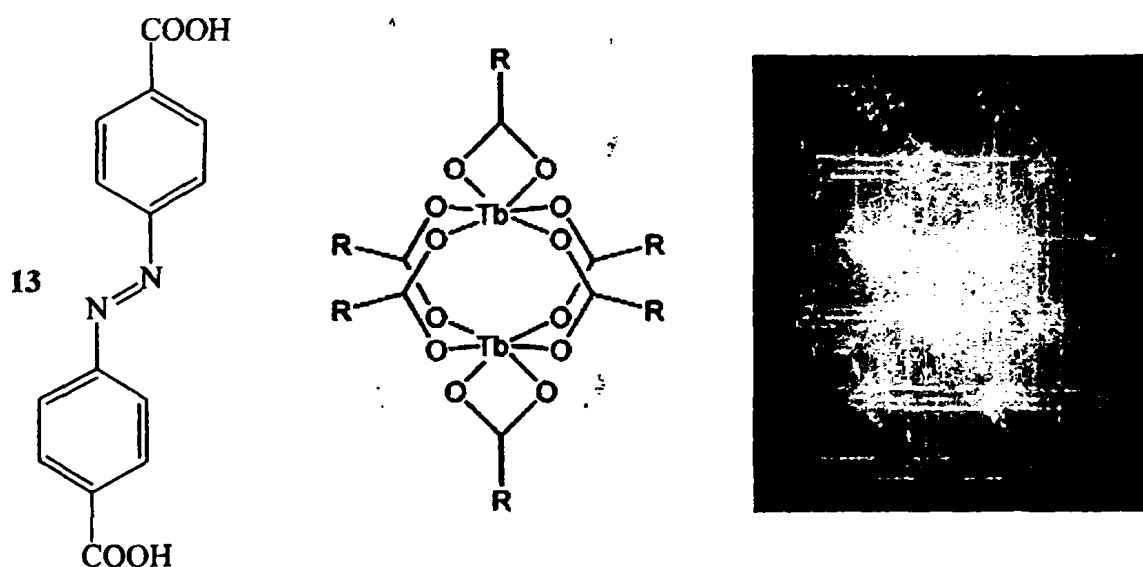


επιπλέον πλέγματος. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της ένωσης  $\text{Ni(1)}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5(1) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (1 : 4,4' – διπυριδίνη) έδειξε ότι μεγάλοι τετράγωνοι πόροι, διαστάσεων  $11 \times 11 \text{ \AA}$ , που σχηματίζονται καταλαμβάνονται από υπερχλωρικά ανιόντα, μόρια νερού και 4,4' – διπυριδίνη, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του πλέγματος και των φιλοξενούμενων μορίων,<sup>45</sup> ενώ είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι πόροι της αντίστοιχης ένωσης  $\text{Zn(1)}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6$ ,<sup>46</sup> είναι αρκετά μεγάλοι, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να αποφευχθεί η αλληλοδιείσδυση. Αντίστοιχα, ο Zawojsko,<sup>47</sup> έδειξε ότι έναντι των διάφορων φιλοξενούμενων μορίων, αρωματικά μόρια, όπως το ναφθαλένιο, το πυρένιο, η ανισόλη κ.α., μπορούν να καταλάβουν τις κοιλότητες των ΜΟΠ, όπως στην περίπτωση  $[\text{Ni(1)}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{πυρένια}$ . Τα αρωματικά μόρια βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους με αρωματική επίδραση κορυφής – πλευράς, έτσι ώστε να δημιουργούν ένα δεύτερο, μη ομοιοπολικό πλέγμα, το οποίο αλληλοδιεισδύει με το ΜΟΠ, ενώ δεν παρατηρείται αλληλοδιείσδυση στο ΠΕ (Σχήμα 25).



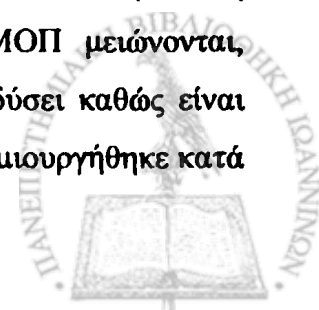
**Σχήμα 25.** Μία άποψη της δομής  $[\text{Ni(1)}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{πυρένια}$  στην οποία εμφανίζεται π – π αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων πυρενίου και των επίπεδων πλευρών του πλέγματος.

Επίσης, η αλληλοδιείσδυση μπορεί να αποφευχθεί από τις διαστάσεις του ίδιου του πλέγματος και αυτό προϋποθέτει ότι το μέγεθος ή η διάμετρος του πολυμερούς, που πρόκειται να αλληλοδιεισδύσει, να είναι μικρότερο από το μέγεθος της κοιλότητας. Η χρήση ογκωδών κορυφών μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του μεγέθους των κοιλότητων, όσο υπάρχει ταυτόχρονος έλεγχος του φυσικού μεγέθους της κοιλότητας της δομής (αυτή η προσέγγιση προϋποθέτει ότι, ακόμα και αν απαγορεύεται από την αλληλοδιείσδυση, το μέταλλο και ο υποκαταστάτης υιοθετούν την αναμενόμενη γενική τοπολογία). Παραδείγματος χάρη, η υδροθερμική αντίδραση του 4,4'-αζοδιβενζοϊκού οξέος (13), με άλας Tb,<sup>48</sup> οδηγεί στη σύνθεση μιας οκταεδρικής εξατοπικής ΔΔΜ (Σχήμα 26) και σε ένα ΜΟΠ με πολύ μεγάλες κυβικές κοιλότητες (20Å σε κάθε πλευρά), όπου μόνο δύο πλέγματα αλληλοδιεισδύουν, ενώ αρκετά μόρια DMSO καταλαμβάνουν τις εναπομείναστες κοιλότητες. Η εξήγηση για την ύπαρξη αυτού του ελεύθερου όγκου ήταν ότι, παρά το πολύ μεγάλο μέγεθος κοιλότητων, ο μεγάλος όγκος της ΔΔΜ επέτρεψε μόνο σε ένα πλέγμα να αλληλοδιεισδύσει στο αρχικό πλέγμα, αφήνοντας έναν σχετικά μεγάλο όγκο μη κατειλημμένο.

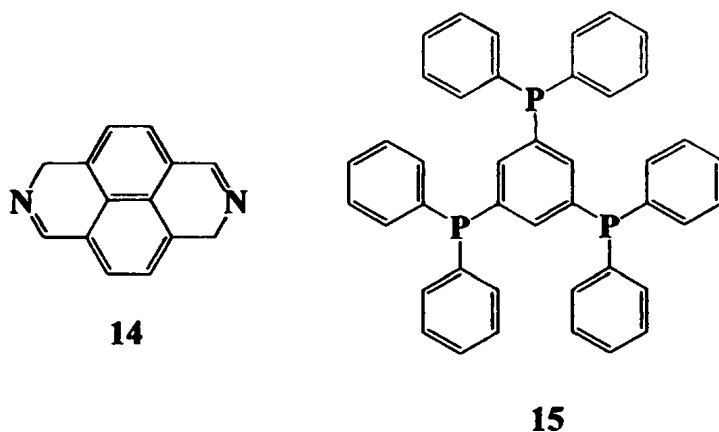


Σχήμα 26. Το 4,4'-αζοδιβενζοϊκό οξύ (13), η ΔΔΜ και το αλληλοδιεισδύων ΜΟΠ.

Η χρήση ογκωδών υποκαταστατών μπορεί επίσης να μειώσει την τάση αλληλοδιείσδυσης. Με αυτή την προϋπόθεση, οι κοιλότητες των ΜΟΠ μειώνονται, αλλά δεν δίνεται η δυνατότητα σε ένα δεύτερο πλέγμα να διεισδύσει καθώς είναι αρκετά ογκώδες. Μόνο ένα τριπλό αλληλοδιεισδύων πλέγμα **dia** δημιουργήθηκε κατά

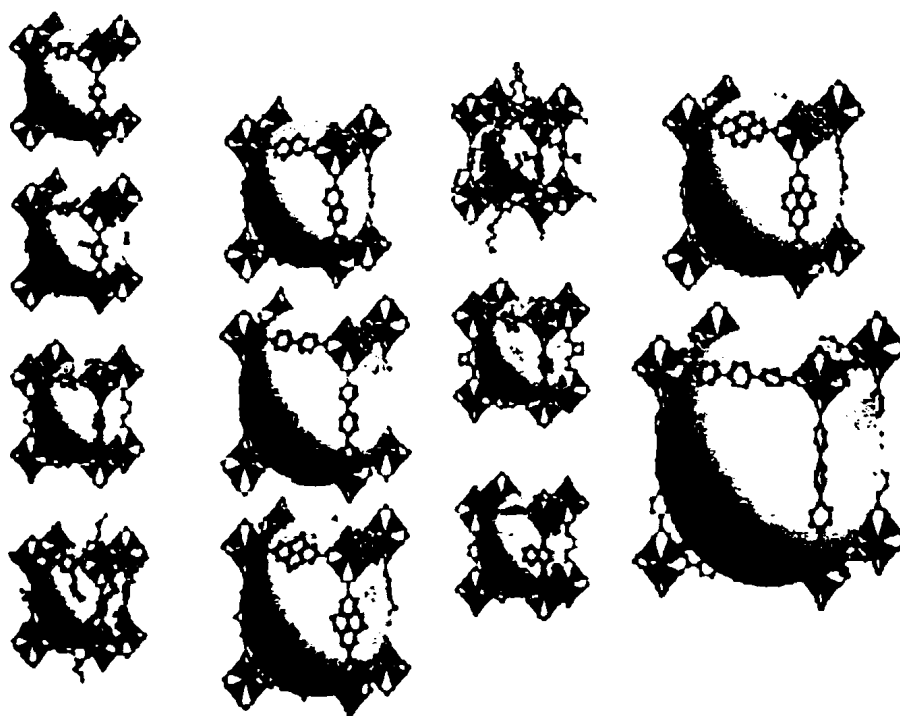


την αντίδραση του 2,7-διαζαπυρενίου (14) (Σχήμα 27), με τύπο  $\text{Cu}(14)_2\text{PF}_6$ ,<sup>28</sup> έναντι ενός τετραπλά αλληλοδιδεισδύοντος πλέγματος *dia*, με χρήση της 4,4' - διπυριδίνης (1) ως υποκαταστάτη.<sup>5,26</sup>



Σχήμα 27. Οι υποκαταστάτες 14 και 15.

Η χρήση του φωσφινικού ογκώδους υποκαταστάτη 1,3,5-τρिस(διφαινυλφωσφίνο)βενζολίου (15),<sup>29</sup> στην αντίδραση με  $\text{Ag(I)}$ , οδηγεί στη σύνθεση της ένωσης  $\text{Ag}_4(15)_3(\text{OTf})_4$ , όπου η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι σχηματίζονται εξαγωνικοί δακτύλιοι, αποτελούμενοι από 72 άτομα, με διάμετρο 16 – 18.4 nm.



Σχήμα 28. Μία σειρά κυβικών ΜΟΠ με δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες και οκταεδρική ΔΔΜ  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ .

Παρόλο που είναι δύσκολο να καθοριστούν οι διαστάσεις των ακανόνιστων σχηματισμένων στοιβάδων, φαίνεται ότι η μεγάλη πυκνότητα και το βάθος των στοιβάδων, προστατεύει το ΜΟΠ από την αλληλοδιείσδυση.

Τα πιο εντυπωσιακά ΜΟΠ που έχουν συντεθεί έως τώρα, έχουν τετράγωνες κοιλότητες διαμέτρου έως  $19.1 \text{ \AA}$  και πόρους διαμέτρου  $28.6 \text{ \AA}$ .<sup>17</sup> Οι υπολογισμένες πυκνότητες αυτών των υλικών είναι  $0.21 \text{ gr cm}^{-3}$  και αποτελούν τα παραδείγματα με την μικρότερη πυκνότητα, σε σύγκριση με οποιαδήποτε κρυσταλλικό υλικό. Τα ΜΟΠ αυτά αποτελούνται από άκαμπτους δικαυροξυλικούς υποκαταστάτες και την οκταεδρική  $\Delta\Delta\text{M Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$  (Σχήμα 16α) και σχηματίζουν κύβους (Σχήμα 28). Ενώ σε μερικές περιπτώσεις δημιουργούνται διπλά αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα, γεγονός που οφείλεται στη σύνθεση κάτω από αραιές συνθήκες.

### 1.3. ΠΛΕΓΜΑΤΑ

Στο σημείο αυτό της διατριβής κρίνεται σκόπιμη η αναφορά στα διάφορα είδη πλεγμάτων – δικτύων, έτσι ώστε ο αναγνώστης της παρούσας διατριβής να αποκτήσει κάποια άνεση με την ονοματολογία και την τοπολογία τους. Οι Wells<sup>49</sup> και O' Keefe<sup>50</sup> έχουν ασχοληθεί εκτενώς με την απαρίθμηση και την περιγραφή δομών και δικτύων που περιέχουν κόμβους με μικρό αριθμό ένταξης. Ορισμένα παραδείγματα απλών 3D δικτύων είναι :

- το πλέγμα α- πολώνιο (apo) (ή NaCl) με εξαενταγμένους οκταεδρικούς κόμβους
- τα πλέγματα του αδάμαντα (dia) και του χαλαζία, τα οποία έχουν τετραενταγμένους τετραεδρικούς κόμβους.
- το πλέγμα NbO (nbo), το οποίο έχει επίπεδους τετραγωνικούς κόμβους με  $90^\circ$  γωνία ανάμεσα στα επίπεδα των κόμβων
- ένας αριθμός δικτύων που περιέχει περισσότερο από ένα τύπο κόμβων, όπως το πλέγμα PtS (pts) το οποίο περιέχει ίδιο αριθμό τετραεδρικών και επίπεδων τετραγωνικών κόμβων, το πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου που περιέχει οκταεδρικούς και τριγωνικούς κόμβους, το πλέγμα " $\text{Pt}_3\text{O}_4$ " με επίπεδους τετραγωνικούς και τριγωνικούς κόμβους και το πλέγμα  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  με τετραεδρικούς και τριγωνικούς κόμβους.



Όλα αυτά τα πλέγματα, αποτελούν ρεαλιστικούς στόχους για σχεδιασμό ΜΟΠ, καθώς στόχος πρέπει να αποτελεί η σύνθεση τρισδιάστατων πλεγμάτων, εκτός και αν ο στόχος είναι η σύνθεση ενώσεων μιας ή δύο διαστάσεων.

### 1.3.1. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 3 –ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ

Μία ακριβής απαρίθμηση όλων των ομογενών πλεγμάτων 3 – συνδέσεων,<sup>51</sup> υποδεικνύει την ύπαρξη 52 δομών, στις οποίες οι 46 έχουν κορυφές 3 – συνδέσεων στο μεγαλύτερο μέρος της μορφής τους. Οι πιο βασικές ομάδες είναι οι εξής δύο: α) η  $SrSi_2$  (srs) και β) η  $ThSi_2$  (ths). Το srs έχει θέση συμμετρίας σε μια κορυφή που περιέχει ένα τριών διαστάσεων άξονα και είναι η μοναδική δομή, κατά την οποία οι τρεις γωνίες είναι ισοδύναμες, καθώς σχετίζονται από τη συμμετρία, και έχει το μοναδικό κανονικό πλέγμα 3 – συνδέσεων. (Πίνακας 1)

Το πλέγμα srs απεικονίζεται στο σχήμα 3. Η μέγιστη συμμετρία του πλέγματος είναι η  $I4_132$  και οι κορυφές είναι είτε στις θέσεις 8 α ( $1/8, 1/8, 1/8$ , κλπ.) είτε στις θέσεις 8 β ( $7/8, 7/8, 7/8$ ) και η ομάδα συμμετρίας της κορυφής είναι η  $32 (D_3)$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι το πλέγμα εμφανίζει χειρικότητα και ότι οι δύο θέσεις είναι εναντιομορφικές άχειρες υπομονάδες με τριπλή συμμετρία, που καταλήγει σε χειρική δομή.

Πίνακας 1. Τα δύο σημαντικότερα πλέγματα 3 – συνδέσεων.

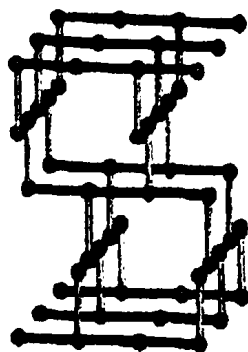
Όνομα	ο.χ.	Wyckoff	ο.σ.	Z	Σύμβολο κορυφής	ο.χ. (AB)
$SrSi_2$	$I4_132$	a ή b	$32 (D_3)$	4	$10_5 \cdot 10_5 \cdot 10_5$	$P2_13$
$ThSi_2$	$I4_1/amd$	e	$mm2 (C_{2v})$	4	$10_2 \cdot 10_4 \cdot 10_4$	$I4_1md$

Σημείωση το ο.χ. είναι ομάδα χώρου, το ο.σ. είναι ομάδα σημείου, Z είναι ο αριθμός των κορυφών στην τοπολογική μονάδα και ο.χ. (AB) είναι η ομάδα χώρου για την δομή AB με δύο είδη κορυφών.

Από τα εναπομείναντα πλέγματα μόνο δύο έχουν θέση συμμετρίας με τάξη μεγαλύτερη του 2, έχουν θέση συμμετρίας  $mm2 (C_{2v})$  και ονομάζονται ths (Σχήμα 29), ενώ υπάρχει και ένα τρίτο πλέγμα με σύμβολο Schläfli το  $4 \cdot 12_2 \cdot 12_2$  (Σχήμα 30).

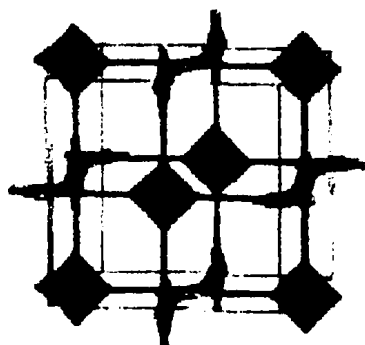
Ο μικρότερος αριθμός κορυφών που βρίσκεται στην επαναλαμβανόμενη μονάδα ενός πλέγματος 3 – συνδέσεων είναι τέσσερα,<sup>49</sup> και μόνο τα πλέγματα srs και ths έχουν αυτόν τον αριθμό κορυφών στην επαναλαμβανόμενη μονάδα.





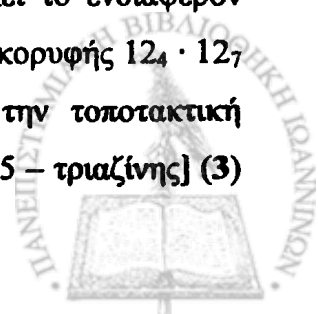
**Σχήμα 29.** Το πλέγμα *ths* με τις πλευρές να διασταυρώνονται στις κορυφές σε μία  $T$  διαμόρφωση.

Τα δύο πλέγματα περιγράφουν την τοπολογική απεικόνιση της πλειοψηφίας των γνωστών δομών που βασίζονται σε πλέγματα 3 – συνδέσεων και αποτελούν τον στόχο για επιτυχημένη προμελετημένη σύνθεση. Οι δακτύλιοι και στις δύο δομές είναι δεκαμελής και ο συμβολισμός Schläfli είναι για το *srs*  $10_5 \cdot 10_5 \cdot 10_5$  και για το *ths*  $10_2 \cdot 10_4 \cdot 10_4$ . Το *ths* εμφανίζεται συνήθως στις δομές, στις οποίες υπάρχουν δύο ξεχωριστές συνδέσεις, που σχηματίζουν ένα  $T$ , ενώ κάθε κόμβος συνδέεται με δύο γειτονικούς σε επίπεδη zigzag διαμόρφωση, ενώ με ο τρίτος κόμβος βρίσκεται σε κάθετο επίπεδο σε σχέση με το πρώτο.<sup>8,52,53</sup> ενώ υπάρχουν και παραδείγματα δομών με τριγωνική ένταξη.<sup>49</sup>



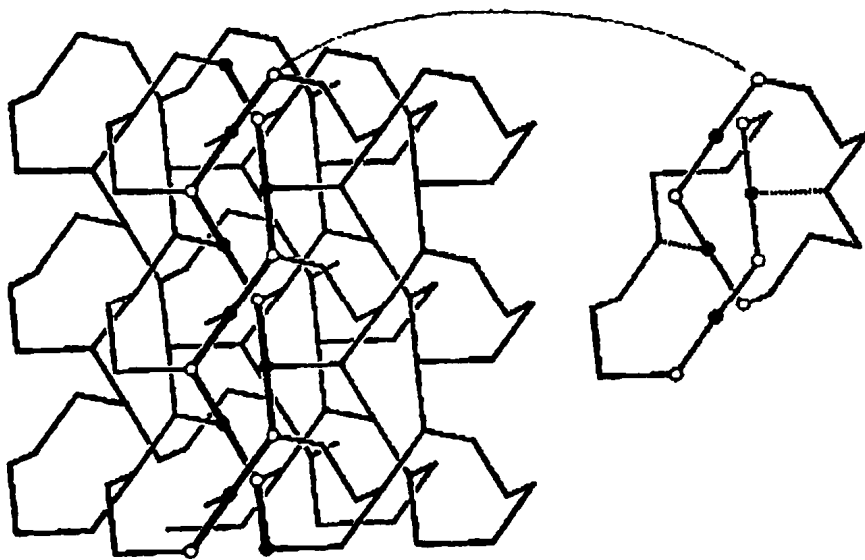
**Σχήμα 30.** Τοποτακτική απεικόνιση του πλέγματος 3 – συνδέσεων  $4 \cdot 12_2 \cdot 12_2$ .

Ένα παράδειγμα προμελετημένης σύνθεσης, το οποίο έλκει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, είναι ένα μονοκομβικό πλέγμα με συμβολισμό κορυφής  $12_4 \cdot 12_7 \cdot 12_7$  και συμμετρία  $P6_222$ ,<sup>50</sup> το οποίο περιγράφεται και με την τοποτακτική απεικόνιση  $(12^3)$ .<sup>54</sup> Η αντίδραση της [2,4,6-τρις(4 – πυριδύλ) – 1,3,5 – τριαζίνης] (3)





με άλας του Ni(II) σε αιθανόλη, οδηγεί στη σύνθεση ενός τρισδιάστατου ΜΟΠ, στο οποίο ο αριθμός των μεταλλικών κέντρων Ni(II) είναι ίδιος με αυτόν του υποκαταστάτη. Κάθε μεταλλικό κέντρο Ni(II) συνδέεται με τρία διαφορετικά μόρια, ενώ κάθε μόριο υποκαταστάτη συνδέεται με τρία μεταλλικά κέντρα Ni(II). Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα πλέγμα με συμμετρία  $P3_221$ , στο οποίο οι μισοί κόμβοι, που προέρχονται από την αντικατάσταση του υποκαταστάτη, είναι τριγωνικοί, δηλαδή έχουν τρεις γωνίες ίσες με  $120^\circ$  και οι άλλοι μισοί, που αντιστοιχούν στα μεταλλικά κέντρα Ni(II) έχουν διαμόρφωση T.

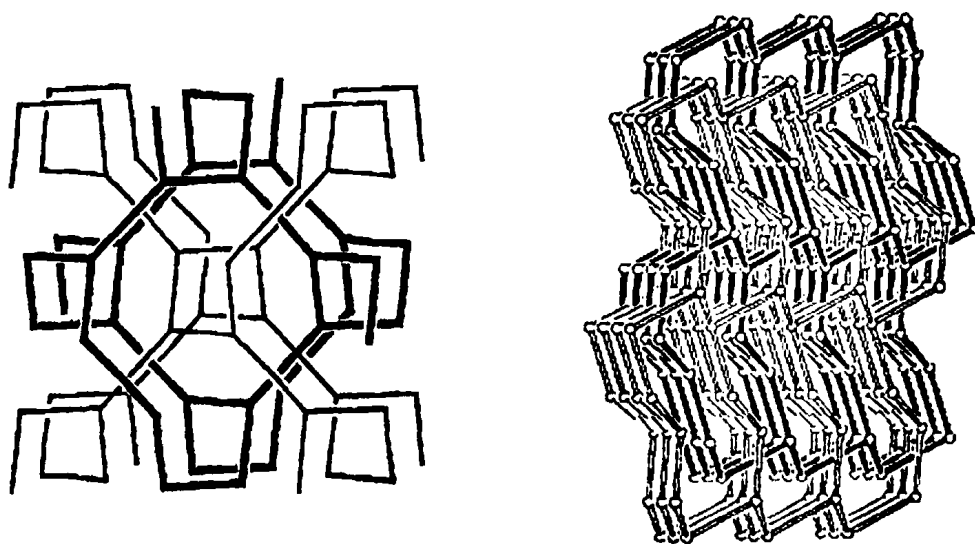


**Σχήμα 31.** Μία διαμόρφωση του πλέγματος  $12^3$ . Οι ελεύθεροι δακτύλιοι είναι σε κορυφές με  $120^\circ$  και οι συμπληρωμένοι δακτύλιοι είναι σε κορυφές T. Επίσης απεικονίζονται δύο 12 - δακτύλιοι που συνδέονται.

Το συγκεκριμένο παράδειγμα είναι μοναδικό και αποτελεί ένα ελκυστικό στόχο για την προμελετημένη σύνθεση, καθώς υπάρχουν πολλά σημεία που εμφανίζουν ενδιαφέρον : α) Στη διαμόρφωση με την εναλλαγή των ισόπλευρων τριγώνων, τις κορυφές T και τις ισοδύναμες άκρες, η απόσταση ανάμεσα σε κάποια ζεύγη κορυφών, που δεν συνδέονται απευθείας, είναι ίση με το μήκος των άκρων. β) Το πλέγμα εκτός από δακτυλίους των 12, περιέχει και δακτυλίους των 14. Ένας εκτεταμένος συμβολισμός κορυφών, ο οποίος περιλαμβάνει όλους τους δακτυλίους είναι ο  $12_4 14_{12} \cdot 12_7 14_8 \cdot 12_7 14_8$  και γ) οι δακτύλιοι των 12 διέρχονται μεταξύ τους. Στο

σχήμα 31 απεικονίζεται το συγκεκριμένο πλέγμα και είναι προφανές ότι η απαρίθμηση των δακτυλίων είναι πολύ δύσκολη διαδικασία.

Η δομή, που δημιουργείται όταν αλληλοδισδύουν δύο εναντιόμορφα πλέγματα *srs* εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον. Στο σχήμα 32 απεικονίζονται δύο αλληλοδισδύοντα πλέγματα *srs*, στην πιο συμμετρική μορφή (κυβική), στην οποία κάθε κόμβος εμφανίζει τριγωνική γεωμετρία με τρεις γωνίες ίσες με  $120^\circ$ . Το χαρακτηριστικό γνώρισμα του πλέγματος είναι η τετραπλή έλικα, η οποία αναπτύσσεται δεξιόστροφα προς τις τρεις διαστάσεις του κύβου. Η κρυσταλλική δομή του κυαναμιδίου  $\text{NH}_2\text{CN}$  σχηματίζει ένα διπλά αλληλοδισδύον ρακεμικό πλέγμα *srs*, όταν κάθε άτομο αζώτου θεωρηθεί ως κόμβος 3 – συνδέσεων, καθώς το ένα πλέγμα αναπτύσσεται δεξιόστροφα και το δεύτερο αριστερόστροφα.<sup>55</sup> Ένα ακριβώς πανομοιότυπο πλέγμα δημιουργείται από την κρυσταλλική ένωση  $[\text{Ag}_2(2,3\text{-Me}_2\text{Pz})_3](\text{SbF}_6)_2$  στην οποία κάθε μεταλλικό κέντρο  $\text{Ag(I)}$  αποτελεί κόμβο τριών συνδέσεων,<sup>56</sup> ενώ αρκετά παραδείγματα διπλά αλληλοδισδύοντων.<sup>57,58,59,60,61,62,63,64,65</sup> ή και μεγαλύτερου βαθμού αλληλοδισδύσης,<sup>66</sup> ρακεμικών ή κανονικών πλεγμάτων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα.



Σχήμα 32. Απεικόνιση διπλά αλληλοδισδύοντων πλεγμάτων *srs* (αριστερά) και *ths* (δεξιά).

Ένα διπλά αλληλοδισδύον πλέγμα με δομή *ths* εμφανίζεται στην κρυσταλλική δομή της ένωσης  $[(\text{ZnCl}_2)_3(3)_2]$ .<sup>67</sup> Οι κόμβοι τριών συνδέσεων δημιουργούνται από το μόριο του υποκαταστάτη, ενώ τα μεταλλικά κέντρα  $\text{Zn(II)}$  τα



οποία έχουν τετραεδρική γεωμετρία, καθώς συνδέονται με δύο άτομα χλωρίου και δύο πυραζινικούς δακτυλίους, λειτουργούν ως γέφυρα μεταξύ των δύο κόμβων. (Σχήμα 32) Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διπλά αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα **ths**,<sup>10,68,69,70,71,72</sup> καθώς επίσης και μεγαλύτερου βαθμού αλληλοδιείσδυσης, τρία, τέσσερα και έξι.<sup>66</sup>

### 1.3.2. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 4 -ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ

Τα πλέγματα 4 – συνδέσεων μπορούν πολύ εύκολα να κατηγοριοποιηθούν από τους κόμβους που σχετίζονται με διεργασία συμμετρίας (κανονική ή ημικανονική). Όταν όλες οι κορυφές είναι ισοδύναμες το σύμβολο κορυφής πρέπει να είναι  $222 (D_2)$  ή μεγαλύτερο (π.χ. μία υπερομάδα του  $222$ ) και επιπλέον να έχουν συμμετρία σημείου, ένα δηλαδή σταθερό σημείο έναντι μίας σταθερής γραμμής ή επιπέδου. Αφού όλες οι κορυφές σχετίζονται με συμμετρία, είναι επακόλουθο ότι η δομή που προκύπτει, αντιστοιχεί σε ένα σταθερό δικτυωτό πλέγμα. Αυτά τα δικτυωτά πλέγματα έχουν κατηγοριοποιηθεί,<sup>73</sup> και όσα από αυτά αντιστοιχούν σε πλέγματα 4 – συνδέσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Για το πλέγμα του αδάμαντα όλες οι γωνίες που σχετίζονται με συμμετρία, πρέπει να έχουν ομάδα σημείου  $43m (Td)$ . Όπως φαίνεται και στο σχήμα 33, η δομή **dia** είναι το μοναδικό κανονικό πλέγμα 4 – συνδέσεων. Πολλά υλικά, όπως νιτρίδια, φωσφίδια, αλογονίδια, το οξείδιο του πυριτίου, βασίζονται στη δομή του αδάμαντα,<sup>74</sup> ενώ παραπάνω από 230 ΜΟΠ έχουν κατατεθεί στην κρυσταλλογραφική βάση του Cambridge.<sup>75</sup> Στην περίπτωση του σφαλερίτη ( $ZnS$ ), μία ένωση τύπου  $AB$ , όπως επίσης και για μία αλλοτροπική μορφή του  $SiO_2$  η οποία ανήκει στην κατηγορία των κρυστοβαλιτών (**crb**)  $TX_2$ , το πλέγμα που σχηματίζεται είναι **dia**. Στην κατηγορία αυτή οποία ανήκουν οι ενώσεις που είναι κανονικά τετράεδρα  $TX_4$  και με ευρεία διακύμανση στο μήκος της γωνίας  $X-T-X$ , με αποτέλεσμα το πλέγμα **dia** που δημιουργείται είναι μοναδικό.<sup>50,60</sup> Όταν η γωνία είναι  $180^\circ$ , η δομή έχει τον μέγιστο όγκο και η συμμετρία είναι  $Fd\bar{3}m$ . Η γωνία μπορεί να ελαττωθεί με διάφορους τρόπους μείωσης της συμμετρίας. Σε δύο ειδικά συστήματα, όταν η γωνία  $T-X-T$  είναι  $109.5^\circ$ , η διευθέτηση του  $X$  αντιστοιχεί σε γειτονικό στοίβαγμα. Στο πρώτο, η συμμετρία είναι  $I42d$ , το στοίβαγμα είναι κυβικό (**csp**) και στο δεύτερο, με συμμετρία  $Pna2_1$ , το στοίβαγμα είναι εξαγωνικό (**hcr**). Αυτή η δυνατότητα διευθέτησης ευρέος φάσματος γωνιών  $T-X-T$ , επιτρέπει στη συγκεκριμένη



τοπολογία να βρίσκεται εφαρμογή σε διαφορετικά υλικά όπως το  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \approx 145^\circ$ ) και το  $\text{ZnCl}_2$  ( $\text{Zn} - \text{Cl} - \text{Zn} \approx 109^\circ$ ).

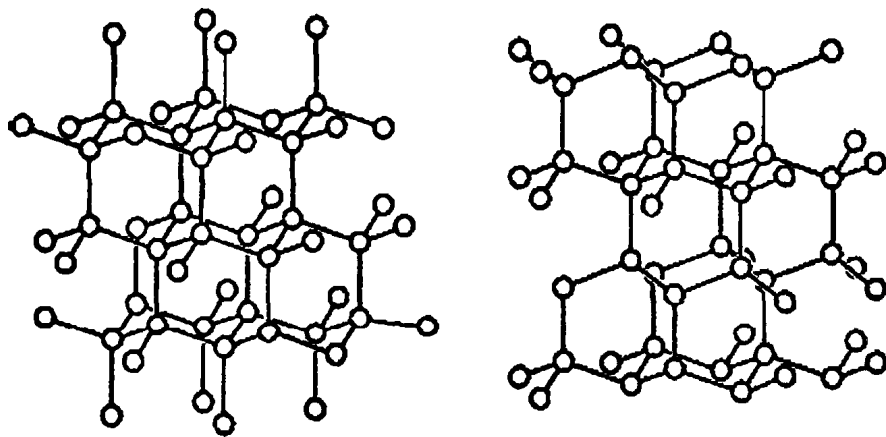
Πίνακας 2. Τα σημαντικότερα πλέγματα 4 – συνδέσεων.

Σύμβολο	Όνομα	ο.χ.	Wyc	ο.σ.	Z	Σύμβολο κορυφής
D	Αδάμαντας	$Fd\bar{3}m$	<i>a</i>	$4\bar{3}m (T_d)$	2	$6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2$
J*	NbO	$Im\bar{3}m$	<i>b</i>	$4/m\bar{3}m (D_{4h})$	3	$6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$
Q	Χαλαζίας	$P6_222$	<i>a</i>	$222 (D_2)$	3	$6 \cdot 6 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_7 \cdot 8_7$
W*	Σοδαλίτης	$Im\bar{3}m$	<i>d</i>	$4\bar{m}2 (D_{2d})$	6	$4 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6$
V		$I4_132$	<i>c</i>	$222 (D_2)$	6	$3 \cdot 3 \cdot 10_2 \cdot 10_2 \cdot 10_3 \cdot 10_3$
S*		$Ia\bar{3}d$	<i>d</i>	$4 (S_4)$	12	$6 \cdot 6 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2$
	Λονσδαλίτης	$P6_3/m\bar{m}c$	<i>f</i>	$3m (C_{3v})$	4	$6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2$
	CdSO <sub>4</sub>	$P4_2/m\bar{m}c$	<i>a</i>	$m\bar{3}m (D_{2h})$	2	$6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6_2^*$
	CrB <sub>4</sub>	$I4/m\bar{3}m$	<i>g</i>	$m\bar{3}2 (C_{2v})$	4	$4 \cdot 6_2 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6$
	SrAl <sub>2</sub>	$Im\bar{m}a$	<i>i</i>	<i>m</i>	4	$4 \cdot 6 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 8_2 \cdot 6_2$
	Μογγανίτης	$Cm\bar{m}m$	<i>a</i>	$m\bar{3}m$	1	$4 \cdot 4 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_4 \cdot 8_4$
			<i>h</i>	$m\bar{3}2$	2	$4 \cdot 8_6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6$
	PtS	$P4_2/m\bar{m}c$	<i>c</i>	$m\bar{3}m (D_{2h})$	2	$4 \cdot 4 \cdot 8_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$
			<i>f</i>	$4\bar{m}2 (D_{2d})$	2	$4 \cdot 4 \cdot 8_7 \cdot 8_7 \cdot 8_7 \cdot 8_7$

Σημείωση : Η πρώτη σειρά αντιστοιχεί σε κανονικό πλέγμα και οι επόμενες πέντε σε ημικανονικά. Το τελευταίο πλέγμα έχει δύο κορυφές και γι' αυτό εμφανίζεται σε δύο σειρές

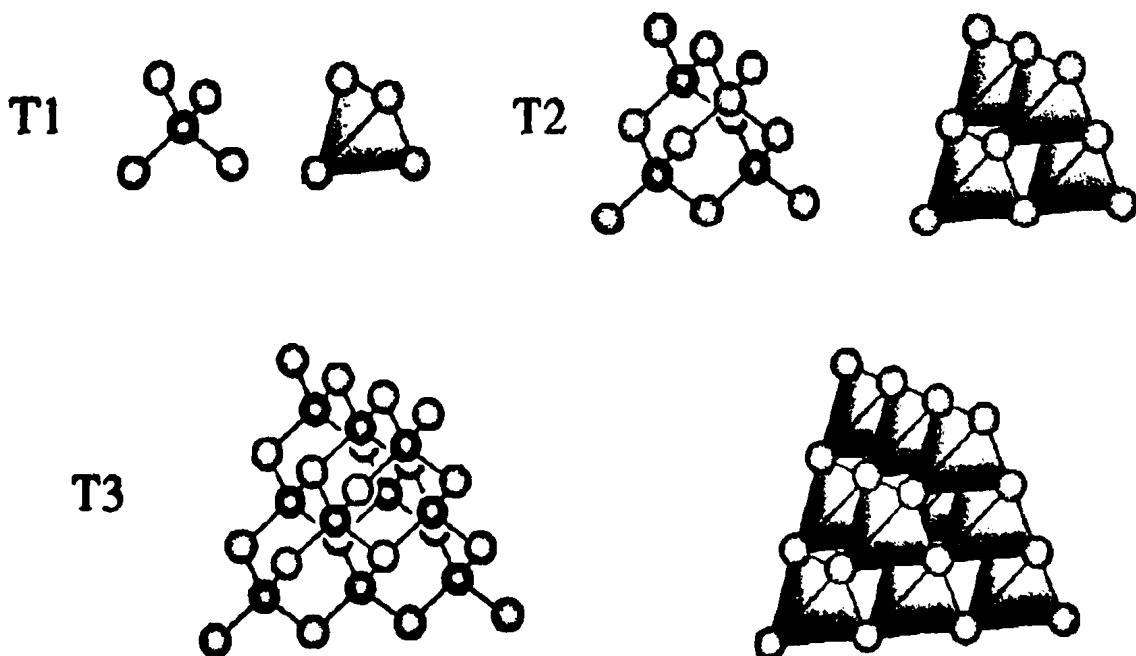
Το προσαυξημένο πλέγμα **dia** εμφανίζεται σε δομές, στις οποίες δύο πλέγματα ενδοαναπτύσσονται. Η δομή **crb**  $\text{TX}_2$  έχει ελάχιστη πυκνότητα όταν  $T - X - T = 180^\circ$  και η αλληλοδιείσδυση δύο τέτοιων πλεγμάτων οδηγεί σε κυβικό στοίβαγμα  $X(\text{ccp})$ . Σε απλά πλέγματα με συμμετρία  $I4\bar{2}d$  και γωνία  $T - X - T = 109.5^\circ$  τα άτομα  $X$  έχουν κυβικό στοίβαγμα. Σε ενώσεις με τη δομή του  $\text{ZnI}_2$ ,<sup>76</sup> (ένα άλλο παράδειγμα είναι το  $\text{GeS}_2$ ) υπάρχουν τέσσερα τετράεδρα  $\text{ZnI}_4$ , που συνοψίζονται σε ένα  $T_2$  υπερτετράεδρο  $\text{Zn}_4\text{I}_{10}$  (Σχήμα 34), το οποίο επεκτείνεται σε στοιχειομετρία  $T_4X_8$ . Άλλα παραδείγματα αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων με παρόμοια δομή είναι τα  $\beta\text{-Ca}_3\text{Ga}_2\text{N}_4$ <sup>77</sup> και  $\text{Na}_2\text{SnAs}_2$ ,<sup>78</sup> στα οποία το Ca ή το Na βρίσκονται ανάμεσα στο κενό των δύο πλεγμάτων.





**Σχήμα 33.** Σύγκριση πλεγμάτων αριστερά *dia* και δεξιά *lon*. Φαίνεται το ανάκλινδρο στη περίπτωση του *dia* και ο λουτήρας στη περίπτωση του *lon* που σχηματίζονται από τους εξαμελείς δακτυλίους.

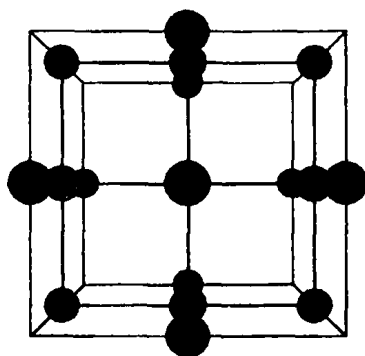
Συμπυκνώνοντας οκτώ τετράεδρα παράγεται ένα  $T_3$  υπερτετράεδρο (Σχήμα 34) και όταν αυτά συμπυκνώνονται σε ένα πλαίσιο, η στοιχειομετρία είναι  $T_{10}X_{18}$ , για κάθε μονάδα.



**Σχήμα 34.** Πάνω: Ένα  $T_2$  υπερτετράεδρο  $T_4X_{10}$ , το οποίο σχηματίζεται από τη συμπύκνωση - σύνοψη τεσσάρων  $TX_4$  τετραέδρων. Κάτω: Ένα  $T_3$  υπερτετράεδρο  $T_8X_{20}$ .

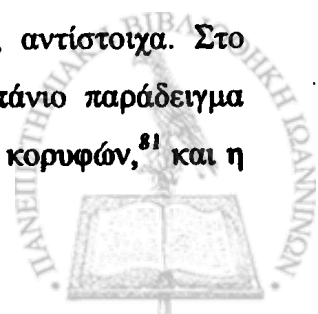
Τα σουλφίδια του ινδίου μπορούν να σχηματίσουν πλέγματα, με τοποτακτική απεικόνιση αδάμαντα, και να έχουν δύο αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα,<sup>79</sup> είτε ένα απλό πλέγμα αδάμαντα,<sup>80</sup> κάτω το οποίο εξαρτάται από την επιλογή της βάσης για την ισοστάθμιση του  $\text{In}_{10}\text{S}_{18}^{6-}$  και στην περίπτωση της απλής δομής σχηματίζονται πολύ μεγάλες κοιλότητες.

Το  $\text{Iop}$  είναι μία σπάνια μορφή του τεταρτοταγούς άνθρακα,<sup>50</sup> το οποίο έχει μία δομή που σχετίζεται, αλλά και συγχρόνως διαφέρει, από το  $\text{dia}$ . Όπως φαίνεται και στο σχήμα 33, το πλέγμα  $\text{dia}$  έχει διάταξη λουτήρα ενώ το  $\text{Iop}$  έχει διάταξη ανάκλιντρου. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις με τύπο  $\text{AB}$ , όπου το χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αποτελεί η πιο κοινή μορφή του  $\text{ZnS}$ , ο βουρτσιτής, καθώς επίσης και ο τριδυμίτης μία αλλοτροπική μορφή του  $\text{SiO}_2$ . Αντίθετα προς το  $\text{crb}$ , ο τριδυμίτης του  $\text{SiO}_2$  δεν μπορεί να κατασκευαστεί εύκολα, καθώς όλες οι γωνίες  $T-X-T$  πρέπει να είναι ίσες και μικρότερες από  $180^\circ$  και για αυτό το λόγο είναι πολύπλοκη η δομή του και τα αντίστοιχα αλογονοπαράγωγα και σουλφίδια δεν είναι γνωστά. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι σε πολλές ενώσεις με δομή  $\text{NaFeO}_2$ <sup>60</sup> το πλέγμα όλων των ατόμων είναι  $\text{Iop}$ , αλλά τα υλικά αυτής της κατηγορίας είναι προτιμότερο να λαμβάνονται ως εκτεταμένη μορφή του “ $\text{FeO}_2$ ”, καθώς το  $\text{FeO}_2$  είναι στην πραγματικότητα η  $\text{Pna}2_1$  μορφή του  $\text{crb}$ , το οποίο, φυσικά, βασίζεται στο πλέγμα του αδάμαντα.



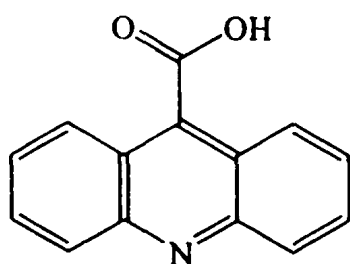
Σχήμα 35. Το πλέγμα 4 – συνδέσεων  $\text{nbo}$ .

Από τα υπόλοιπα πλέγματα 4 – συνδέσεων, τα δύο σημαντικότερα είναι αυτά με υψηλό σημείο συμμετρίας, συγκεκριμένα το  $\text{nbo}$  και ο σοδαλίτης ( $\text{sod}$ ) με σύμβολο κορυφής κατά Schläfli  $6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 6_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$  και  $4 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6$ , αντίστοιχα. Στο σχήμα 35 απεικονίζεται η δομή του  $\text{nbo}$ , που αποτελεί ένα σπάνιο παράδειγμα πλέγματος 4 – συνδέσεων με επίπεδη τετραγωνική συναρμογή των κορυφών,<sup>81</sup> και η

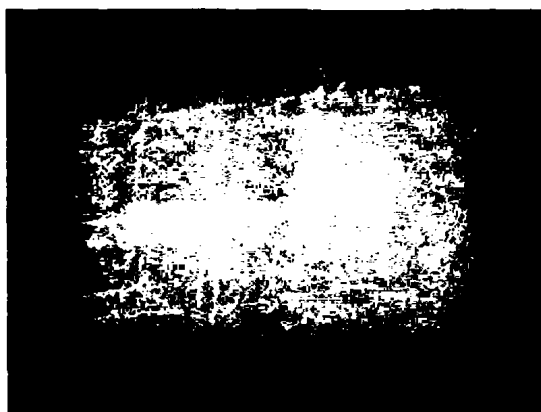


σπουδαιότητά του έγκειται στην τοπολογία του, καθώς συνεπάγεται τη δημιουργία περίπλοκων δομών από κυβική συμμετρία, όπως το πλέγμα  $\text{AgTe}_3$ .<sup>82</sup> Πρόσφατα,<sup>83</sup> αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία η σύνθεση ενός ΜΟΠ με δομή **nbo**, με χημικό τύπο  $\text{Cu}_2(\text{TCPPDA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{DMSO}) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ , (όπου TCPPDA η διαστερομερής μορφή (λ,δ) ή (δ,λ) του υποκαταστάτη: N,N',N'',N'''-τετρακίς(4-καρβοξυφαινυλ)-1,4-φαινυλενοδιαμίνη), το οποίο αποτελείται από διμεταλλικές τετρακαρβοξυλικές μονάδες  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  και από μόρια υποκαταστάτη, τα οποία ενώνονται με 8 συνολικά μεταλλικά κέντρα και λειτουργούν ως επίπεδοι τετραγωνικοί κόμβοι, ενώ ελάχιστα είναι τα παραδείγματα **nbo** πλεγμάτων που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.<sup>75</sup>

Αντίστοιχα, τα παραδείγματα αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων **nbo**, εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς λίγα είναι τα γνωστά παραδείγματα.<sup>37</sup> Ένα διπλά ενδοαναπτυσσόμενο πλέγμα με δομή **nbo**, σχηματίζεται κατά την στοιχειομετρική αντίδραση  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  και του υβριδικού υποκαταστάτη 9-ακριδενκαρβοξυλικού οξέος (**16**). Ο περυγιοτροχός (ΔΔΜ) που σχηματίζεται αποτελεί τον κόμβο του πλέγματος και κάθε υποκαταστάτης συνδέει τέσσερις κόμβους σε επίπεδη τετραγωνική διάταξη, ενώ παρόλο που εμφανίζεται αλληλοδιεισδυσση, το ΜΟΠ σχηματίζει κανάλια με ελάχιστη διάμετρο 5.3Å

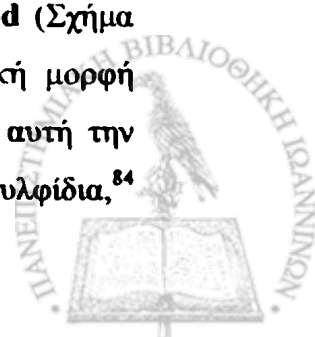


16



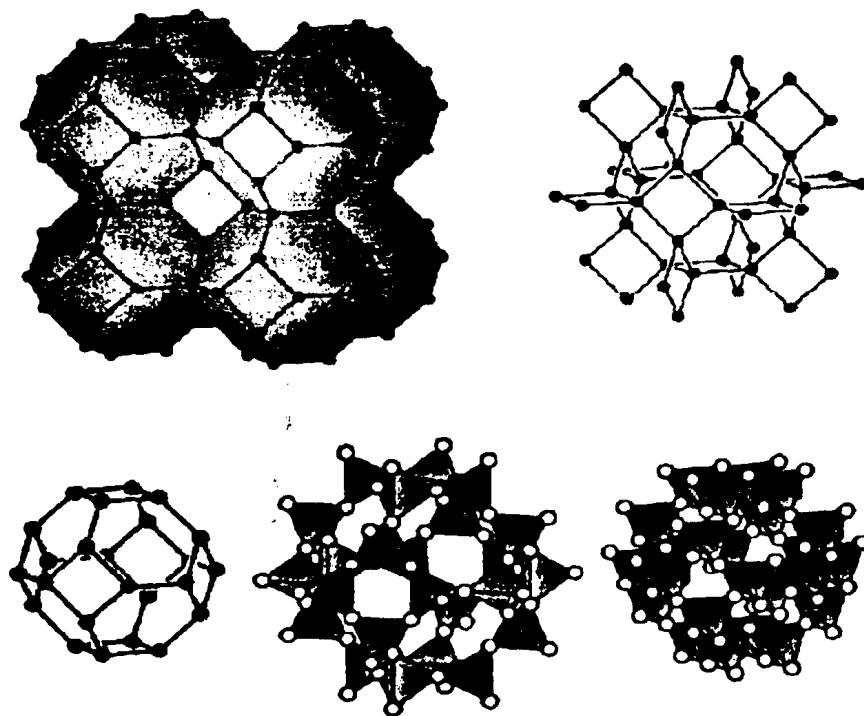
**Σχήμα 36.** Ο υποκαταστάτης 9-ακριδενκαρβοξυλικό οξύ (**16**) και το διπλά αλληλοδιεισδύων πλέγμα με διάταξης **nbo**.

Το εναπομείναν πλέγμα με υψηλό σημείο συμμετρίας είναι το **sod** (Σχήμα 37). Είναι το πλέγμα των τετραεδρικών ατόμων (Al και Si) με ιδανική μορφή  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ . Οι δομές ενός μεγάλου αριθμού ενώσεων βασίζεται σε αυτή την εξελιγμένη τοποτακτική απεικόνιση, οι οποίες περιλαμβάνουν οξείδια, σουλφίδια,<sup>84</sup>



νιτρίδια,<sup>85,86</sup> αλογόνα,<sup>87</sup> υδροξείδια μετάλλων και διμεταλλικές δομές. Το πλέγμα αυτό, όπως και στο *dia*, μπορεί να προσαρμοστεί σε μία ποικιλία γωνιών  $T - X - T$ ,<sup>50,88</sup> και σε αυτή την ιδιότητα οφείλει την εκτεταμένη εμφάνισή του σε πολλές δομές. Σε ενώσεις που περιέχουν Al και Si καθώς επίσης και στα σχετικά υλικά η γωνία  $T - X - T$  είναι περίπου  $145^\circ$ , αλλά σε υλικά όπως σουλφίδια και αλογόνα μειώνεται στις  $109^\circ$ . Πρόσφατα, αναφέρθηκε μία δομή *sod* με τεράστιους πόρους που προήλθε από σουλφίδια, τα οποία τοποθετήθηκαν σε υπερτετραεδρικά συμπλέγματα (με τη γωνία  $T - X - T$  να είναι κοντά στις  $109^\circ$ ).<sup>89</sup>

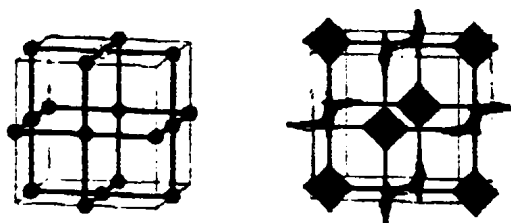
Η εκτεταμένη δομή *sod* εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς οι θέσεις των κορυφών της εμφανίζονται στην ελάχιστη πυκνότητα σταθερής πακτωμένης σφαίρας,<sup>1,62</sup> (σε μία σταθερή σφαίρα πάκτωσης κάθε σφαίρα περιστοιχίζεται από το ελάχιστο 4 άλλες σφαίρες με σημεία επαφής που δεν είναι όλα στο ίδιο ημισφαίριο). Έχει ήδη αναφερθεί,<sup>3</sup> το παράδειγμα της δομής σουλφίδιο του ινδίου, η οποία εμφανίζει τεράστιους πόρους, και στις κορυφές του πλέγματος *sod* έχουν τοποθετηθεί υπερτετράεδρα  $In_{10}S_{20}$ .



**Σχήμα 37.** Απεικονίσεις του πλέγματος *sod*. Πάνω αριστερά: Πακτωμένα οκτάεδρα. Πάνω δεξιά: Απεικόνιση των κορυφών και των εδρών του πλέγματος. Κάτω αριστερά: Ένα πλήρες οκτάεδρο. Κάτω μέση και δεξιά: Τμήματα της τετραεδρικής δομής  $TX_4$  με  $T - X - T = 160.6^\circ$  (μέση) και  $109.5^\circ$  (αριστερά).

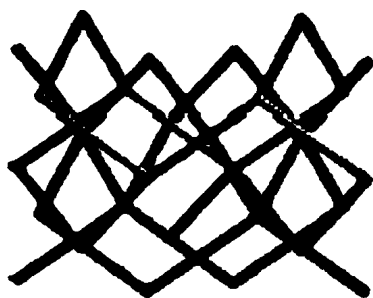


Αν τα πραγματικά πλέγματα 4 – συνδέσεων είχαν επίπεδη ένταξη τότε η προσαύξηση γίνεται με αντικατάσταση των κορυφών με τετράγωνα. Το απλούστερο παράδειγμα είναι η μετατροπή του πλέγματος **nbo** σε ένα πλέγμα 3 – συνδέσεων (Σχήμα 38), όπου εμφανίζει υψηλή συμμετρία. Ένα παράδειγμα αυτής της μετατροπής,<sup>90</sup> αποτελεί η δομή του  $Zn(C_4O_4^{2-})$ , στο οποίο τα τετράγωνα  $ZnO_4$  και  $C_4$  συνδέονται με τους δεσμούς C – O. Οι μεγάλες κοιλότητες που δημιουργούνται στη δομή, συμπληρώνονται από μόρια νερού και οξικού οξέος.



Σχήμα 38. Αριστερά: Ένα τμήμα **nbo** και δεξιά το πλέγμα 3 – συνδέσεων 4.12.12 που προέρχεται από την αντικατάσταση των άκρων του πλέγματος **nbo** με τετράγωνα.

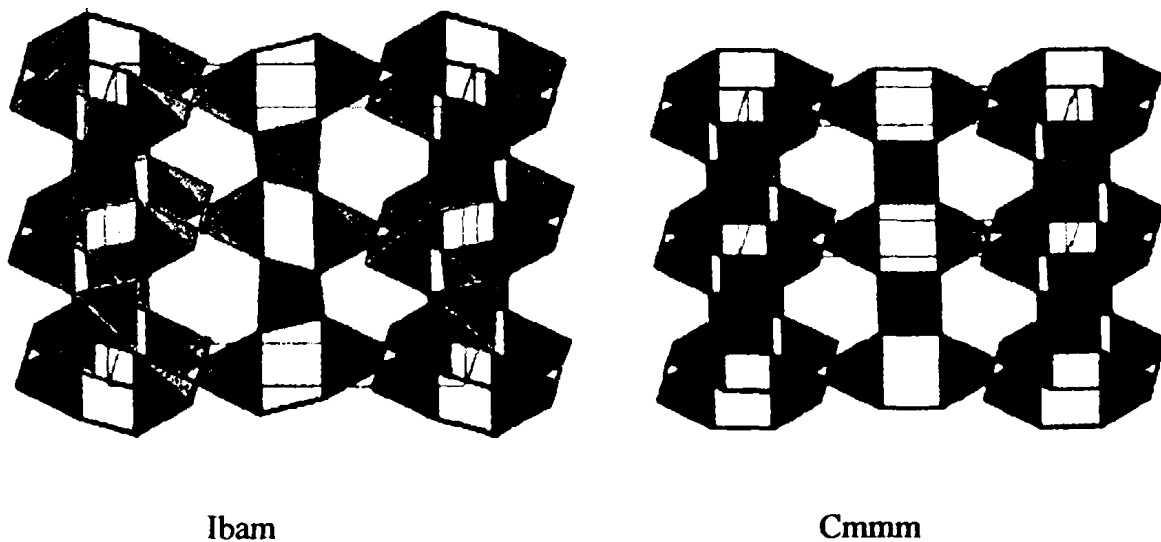
Στον Πίνακα 2 αναφέρονται τα υπόλοιπα ημικανονικά πλέγματα 4 – συνδέσεων. Το πλέγμα *χαλαζία* (qtz) (Σχήμα 39) είναι το σημαντικότερο εξ' αυτών, καθώς παρουσιάζει την τοπολογική απεικόνιση της πιο σταθερής μορφής του  $SiO_2$ , του δεύτερου πιο κοινότυπου κρυσταλλικού υλικού στην επιφάνεια της γης, ενός υλικού με μεγάλη τεχνολογική σημασία. Η δομή αυτή δεν μπορεί να δημιουργηθεί από σουλφίδια ή χλωρίδια, καθώς οι μικρές γωνίες  $T - X - T$  δεν είναι δυνατόν να δημιουργηθούν με μικρές αποστάσεις  $X \cdots X$ , παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι μία μορφή του  $BeF_2$ , έχει δομή qtz.



Σχήμα 39. Τμήματα δύο αλληλοδιδεισδύοντων πλεγμάτων qtz.

Ένα ωραίο παράδειγμα,<sup>91</sup> εκτεταμένης έκδοσης της δομής *qtz* αποτελεί η ένωση  $ZnAu_2(CN)_4$  στην οποία τα τετραεδρικά άτομα Zn συνδέονται μεταξύ τους με την περίπου γραμμική ομάδα  $-N-C-Au-C-N-$ , όπου στην πραγματικότητα έξι τέτοια πλέγματα αλληλοδιεισδύουν και δημιουργούν ένα πολυπληθές υλικό. Η ίδια δομή είχε αναφερθεί στη βιβλιογραφία και νωρίτερα,<sup>92</sup> στην ένωση  $CoAu_2(CN)_4$  αλλά δεν είχε αναγνωριστεί η δομή *qtz*.

Μία παραλλαγή της δομής *qtz* είναι η δομή του *μογγανίτη (mog)* (Σχήμα 40), η οποία στην απλούστερη διαμόρφωσή της με συμμετρία *Cmmm* έχει μόνο τρεις κορυφές στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, δύο τετραεδρικές και μία τετραγωνική, με σύμβολο κορυφής  $4\cdot6_4\cdot8$  και  $4_2\cdot6_2\cdot8_2$  αντίστοιχα, με αποτέλεσμα να υπάρχουν δύο είδη από αυτή τη δομή.<sup>1</sup> Το πλέγμα αυτό μπορεί να δημιουργηθεί από την ένωση  $Cd(CN)_2$ ,<sup>93</sup> παρόλο που είχε αναφερθεί ως ένα νέο κυψελοειδές πλέγμα. Η δυσκολία να αναγνωριστεί το πλέγμα αυτό έγκειται στο γεγονός ότι εκτεταμένη δομή *mog* εμφανίζεται με διαφορετικές συμμετρίες σε διαφορετικό περιβάλλον : συμμετρία *I 2/a* στο  $SiO_2$  και *I bam* στο  $BeH_2$ . Ο συμβολισμός του πλέγματος για την πρώτη κορυφή είναι  $4\cdot4\cdot6_2\cdot6_2\cdot8_4\cdot8_4$  και για τη δεύτερη κορυφή είναι  $4\cdot8_6\cdot6\cdot6\cdot6\cdot6$ . Μόνο εννέα παραδείγματα πλεγμάτων με δομή *mog* έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία,<sup>75,94</sup> και η σπουδαιότητα του πλέγματος έγκειται και στο γεγονός ότι μόνο ένα παράδειγμα διπλά αλληλοδιεισδύοντος πλέγματος, έχει παρατηρηθεί μέχρι σήμερα.<sup>95</sup>



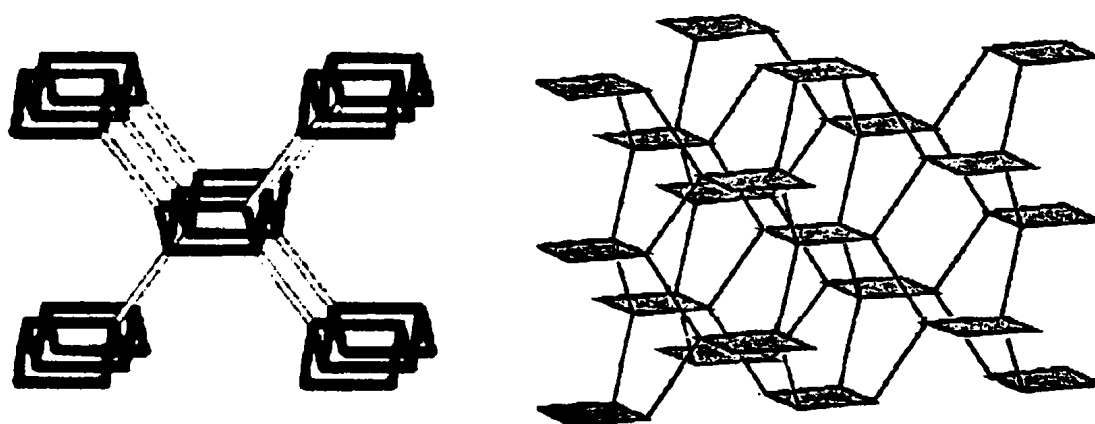
Σχήμα 40. Αριστερά το πλέγμα *mog*. Δεξιά: μία απλούστερη διαμόρφωση του πλέγματος *mog* με συμμετρία *Cmmm*.

Στον Πίνακα 2 αναφέρονται ακόμη 3 απλές δομές. Η δομή με τοπολογία και ονομασία  $SrAl_2$  (*sra*) σχηματίζεται σε διαφορετικά περιβάλλοντα από υλικά που



μπορούν να σχηματίσουν τη συγκεκριμένη διάταξη (Σχήμα 16). Επίσης, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και δομές αλληλοδισιδύοντων πλεγμάτων  $SrAl_2$ ,<sup>96</sup> οι οποίες σχηματίζονται από ιόντα Ag και μακριά αλειφατικά δινιτρίλια,  $[NC-(CH_2)_{10}-CN]$ . Η τοπολογική απεικόνιση *sra* υπάρχει και στην ένωση  $MnGe_4S_{10}^{2-}$  κατά τη σύνδεση τετραεδρικών  $MnS_4$  και υπερτετραεδρικών  $Ge_4S_{10}$ ,<sup>97</sup> ενώ πρόσφατα αναφέρθηκε η σύνθεση τεσσάρων πλεγμάτων με διάταξη *sra* (Σχήμα 13).<sup>14</sup>

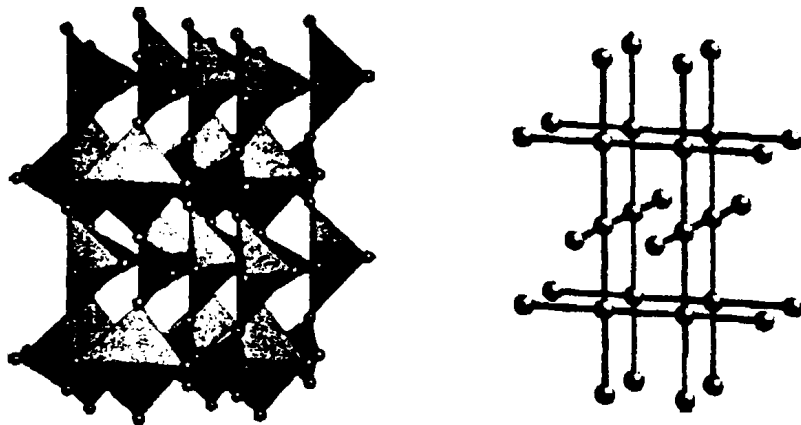
Το πλέγμα  $CrB_4$  (Σχήμα 41) δημιουργείται από τα άτομα βορίου, που ανήκουν στο πλέγμα, δημιουργείται επίσης στο οξείδιο του βηρυλλίου  $BeO$  και σε άλλα υλικά.<sup>60</sup> Εκτεταμένες μορφές αυτών των τοπολογικών τύπων αποτελούν τα ορυκτά ανορθίτης  $Ca(Al_2Si_2O_8)$  και  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ .<sup>50</sup>



Σχήμα 41. Απεικόνιση των δομών *sra* (αριστερα) και  $CrB_4$  (δεξιά).

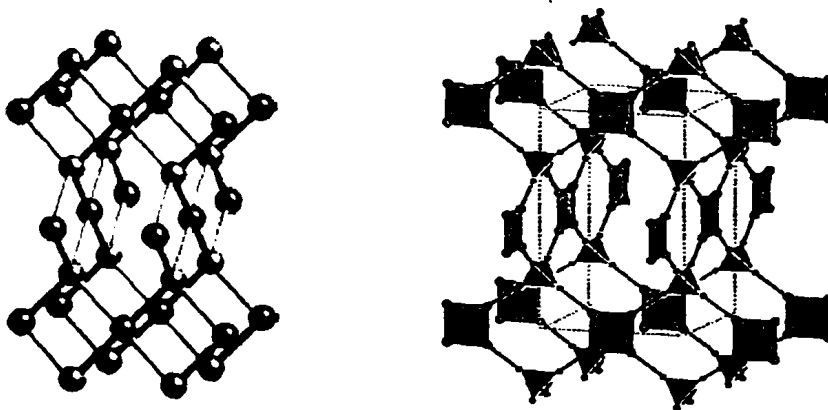
Το πλέγμα  $CdSO_4$  (*cds*) αποτελεί το δεύτερο παράδειγμα, το πρώτο είναι το *dia*, ενός πλέγματος 4 – συνδέσεων με τον ελάχιστο αριθμό (2) των κορυφών που βρίσκονται στην επαναλαμβανόμενη μονάδα (Σχήμα 42). Η απλή δομή του πλέγματος *cds*, αποτελείται από τετράεδρα  $CdO_4$  και  $SO_4$ , τα οποία ενώνονται και μοιράζονται γωνίες, έτσι ώστε η σύνδεση  $Cd - O - S$ , να σχηματίζει το πλέγμα 4 – συνδέσεων. Στην πιο συμμετρική μορφή του, το πλέγμα έχει συμμετρία  $P4_2 / mnc$ , ενώ οι δύο κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας έχουν σχήμα τετράγωνο. Το πλέγμα *cds* συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία καθώς είναι αρκετά εύκολη η σύνθεση του, απαιτούνται τετραεδρικοί κόμβοι<sup>98,99,100,101,102,103,104</sup> ενώ αρκετά παραδείγματα αλληλοδισιδύοντων πλεγμάτων, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.<sup>105,106,107,108,109, 110,111,112,113,114,115,116</sup>





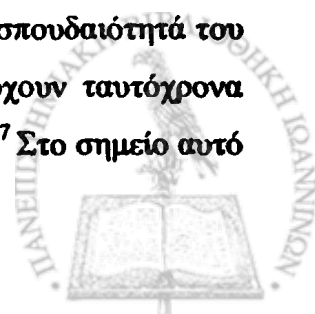
Σχήμα 42. Αριστερά το πλέγμα cds ( $\text{CdO}_4$  μπλε τετράεδρα και  $\text{SO}_4$  κόκκινα τετράεδρα) και δεξιά decorated cds.

Τα πλέγματα που αποτελούνται από τετραεδρικές και επίπεδες τετραγωνικές κορυφές συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον. Σε αυτά τα πλέγματα πρέπει να υπάρχουν τουλάχιστον δύο διαφορετικοί τύποι κορυφών, αλλά αν οι διαφορετικοί τύποι κορυφών είναι ισοδύναμοι, τότε θα πρέπει να υπάρχει ένα είδος κορυφής.



Σχήμα 43. Αριστερά το καλλωπισμένο πλέγμα pts και το προσαυξημένο pts.

Το μοναδικό πλέγμα που υπάρχει σε αυτήν την κατηγορία είναι το  $\text{PtS}$  (pts) στο οποίο ο Pt σχηματίζει τετράγωνα  $\text{PtS}_4$  και το S σχηματίζει τετράεδρα  $\text{SPt}_4$  (Σχήμα 43) και κάθε κόμβος συνδέεται με άλλους τέσσερις κόμβους, με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζεται ένα πλέγμα με συμβολισμό Schläfli  $4 \cdot 4 \cdot 8_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2 \cdot 8_2$ . Η σπουδαιότητά του πλέγματος οφείλεται στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν ταυτόχρονα τέλεια τετράγωνα και τετράεδρα.<sup>78,83,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127</sup> Στο σημείο αυτό



πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα το γεγονός ότι η χρήση του υποκαταστάτη TCPDA (N,N',N'',N'''-τετρακίς(4-καρβοξυφαινυλ)-1,4-φαινυλενοδιαμίνη υπο την εναντιομερή του μορφή) και των διμεταλλικών τετρακαρβοξυλικών μονάδων  $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4$  οδηγεί στη σύνθεση ενός ΜΟΠ με δομή pts, καθώς ο υποκαταστάτης λειτουργεί ως τετραεδρικός κόμβος και όχι ως επίπεδος τετραγωνικός, όπως στην προαναφερθείσα περίπτωση του πλέγματος *nbo*.<sup>83</sup>

Στον Πίνακα 2 απεικονίζονται τα δεδομένα γι' αυτό το πλέγμα. Πολλά παραδείγματα στερεών με εκτεταμένους νανοπόρους, τα οποία έχουν αυτή τη δομή, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Όμως το πιο καλοδιαμορφωμένο παράδειγμα τέτοιου πλέγματος αποτελεί το παράδειγμα  $\text{CuPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{NMe}_4$ , στο οποίο τα τετράεδρα  $\text{CuN}_4$  συνδέονται με τα τετράγωνα  $\text{PtC}_4$ , με δεσμούς N – C, παρ' όλα αυτά η ίδια δομή μπορεί να περιγραφεί ως ένα διογκωμένο pts με το Pt να αποτελεί το Pt και το Cu το S, και οι δεσμοί – C – N – να αποτελούν τις ενώσεις του πλέγματος.<sup>97</sup> Στην περίπτωση του πλέγματος pts είναι πολύ σπάνια η σύνθεση αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων, καθώς μόνο επτά παραδείγματα έχουν αναφερθεί έως τώρα στη βιβλιογραφία.<sup>121-127</sup>

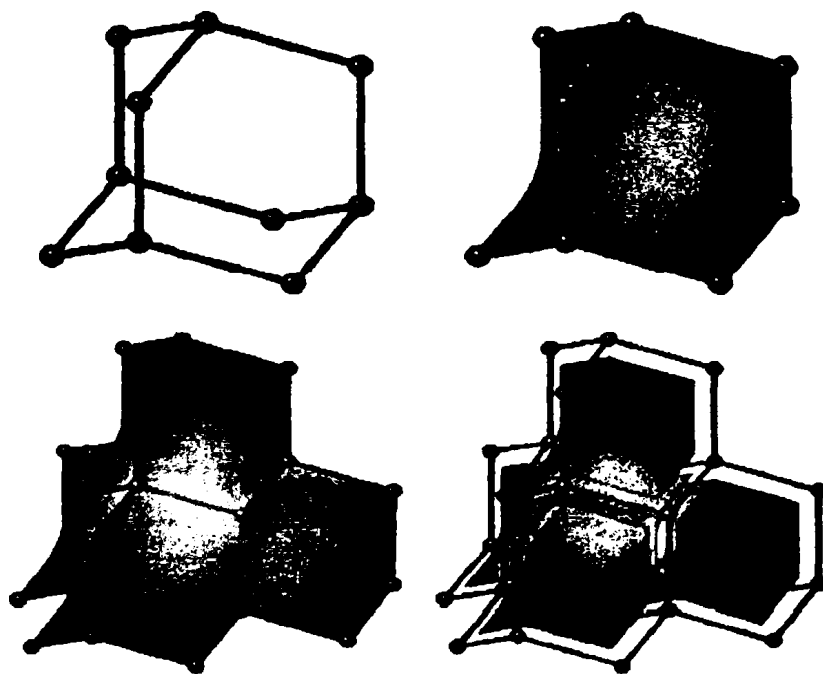
### 1.3.3. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 4 – ΣΥΝΔΕΣΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΑ ΠΟΛΥΕΔΡΑ

Το σύμβολο κορυφής για το πλέγμα *sod* δεν έχει δείκτες, δείχνοντας ότι κάθε γωνία περιέχεται σε μόνο ένα δακτύλιο, αυτό συμβαίνει επειδή η δομή δημιουργείται από «συσσώρευση» απλών πολύεδρων, δηλαδή το πολύεδρο δημιουργείται με τρεις πλευρές να συναντιούνται σε κάθε κορυφή (Σχήμα 37). Οι δομές που δημιουργούνται από «συσσώρευση» απλών πολύεδρών, όπου δύο πολύεδρα συναντιούνται στις όψεις, τρία πολύεδρα ενώνονται στις άκρες και τέσσερα σε κάθε κορυφή, έχουν μεγάλη σημασία. Η δομή του φαουσαζίτη,<sup>80</sup> μία ένωση με πολύ μικρή πυκνότητα, βασίζεται σε τοπολογικά πολύεδρα τριών διαστάσεων. Τα πολύεδρα αντιστοιχούν στις κοιλότητες της δομής και οι όψεις τους στους πόρους που ενώνουν τις κοιλότητες.

Η δομή *sod* είναι το μοναδικό πλέγμα που προέρχεται από απλά πολύεδρα στα οποία όλες οι κορυφές και όλα τα πολύεδρα είναι τα ίδια. Αρκετά πλέγματα 4 – συνδέσεων που προέρχονται από «συσσώρευση» των πανομοιότυπων πολύεδρων, έχουν αναφερθεί αλλά γενικά έχουν διαφορετικά είδη κορυφών και δεν εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην κρυσταλλική χημεία. Εντούτοις, η πλήρωση του χώρου από πολύεδρα είναι μία πολύ ισχυρή μέθοδος για την απαρίθμηση των κρυσταλλικών

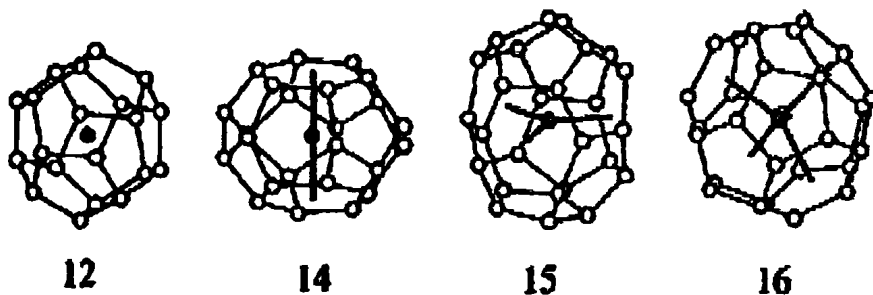


πλεγμάτων, ειδικά όταν ο αλγόριθμος απαριθμεί τις δομές με ένα, δύο ή και περισσότερους κόμβους.<sup>128</sup> Για το λόγο αυτό είναι γνωστό ότι υπάρχουν μόνο 9 πλέγματα 4 – συνδέσεων, που προέρχονται από «συσσώρευση» απλών πολυέδρων. Έξι από αυτά αντιστοιχούν σε γνωστές δομές ζεόλιθων. Η μέθοδος μπορεί πολύ εύκολα να εφαρμοστεί, αντικαθιστώντας τα τοπολογικά πολύεδρα,<sup>129,130</sup> από πολύεδρα με πλευρές στις οποίες συναντιούνται μόνο δύο κορυφές (Σχήμα 44).



**Σχήμα 44.** (α) Η C10 υπομονάδα (αδαμαντάνιο) της δομής του αδάμαντα. (β) Η ίδια δομή ως τοπολογικό πολύεδρο. (γ) Πέντε τοπολογικά πολύεδρα που ενώνονται μαζί και δείχνουν το «χτίσιμο» του πλέγματος dia. (δ) Η ίδια δομή με μειωμένο το μέγεθος των τοπολογικών πολυέδρων ώστε να φαίνεται πως ενώνονται μεταξύ τους.

Ενδιαφέρουσες δομές προκύπτουν από την αντικατάσταση του χώρου με απλά πολύεδρα, τα οποία δεν έχουν 3 ή 4 πλευρές, έτσι ώστε να δημιουργούνται πλέγματα που έχουν 5 και παραπάνω δακτυλίου (Σχήμα 44).<sup>72</sup> Είναι γνωστό μέχρι τώρα ότι υπάρχουν μόνο 4 πολύεδρα και αυτά μπορούν να συνδυαστούν μόνο με ειδική αναλογία, έτσι όλες οι δομές μπορούν να θεωρηθούν ότι προέρχονται από ενδοανάπτυξη των τριών βασικών πολυέδρων. Τα πολύεδρα (Σχήμα 45) έχουν 12 πενταγωνικές πλευρές και 0, 2, 3 και 4 εξαγωνικές.



**Σχήμα 45.** Τα τέσσερα πολύεδρα, που δεν έχουν τριγωνικές ή τετραγωνικές πλευρές, που μπορούν να συνδυαστούν το tile space. Οι αριθμοί υποδεικνύουν των αριθμό των πλευρών.

Οι βασικές δομές που σχηματίζονται από τη «συσσώρευση» αυτών των πολυέδρων είναι γνωστές ως τύποι πλεγμάτων αερίων υδριδίων I, II και III.<sup>50,72</sup> Οι τύποι I και II είναι οι ζεόλιθοι με κωδική ονομασία MEP και MTN.<sup>80</sup> Πρόσφατα εκτεταμένες μορφές πυριτίου, γερμανίου και κασσιτέρου με μερική ή ολόκληρη κάλυψη των πολυέδρων με άτομα όπως το Na, έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών.<sup>131,132</sup>

### 1.3.4. ΠΛΕΓΜΑΤΑ (3, 4) – ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ

Μία ενδιαφέρουσα κατηγορία πλεγμάτων από την άποψη της προμελετημένης σύνθεσης, αποτελεί η κατηγορία των δικομβικών πλεγμάτων και συγκεκριμένα τα πλέγματα στα οποία όλες οι κορυφές 4 – συνδέσεων ενώνονται με κορυφές 3 – συνδέσεων.

**Πίνακας 3.** Τα σημαντικότερα πλέγματα (3,4) – συνδέσεων.

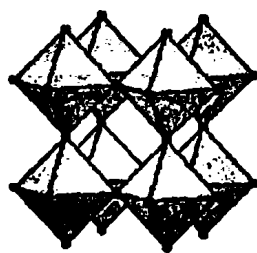
Όνομα	Ο.χ.	4 - κορυφή	3 - κορυφή
Βορασίτης	$P4\ 3m$	$d4\ m2\ (D_{4d})$	$e\ 3m\ (C_{3v})$
Παραμορφωμένος Βορασίτης	$Fm\ 3\ m$	$d\ mmm\ (D_{2h})$	$f\ 3m\ (C_{3v})$
$Pt_3O_4$	$Pm\ 3n$	$c4\ m2\ (D_{2d})$	$e\ 32\ (D_3)$
	$I4\ 3d$	$a\ 4\ (S_4)$	$c\ 3\ (C_3)$

Σημείωση : Το ο.χ. είναι ομάδα χώρου και κάτω από τις κορυφές εμφανίζονται οι θέσεις και η συμμετρία



Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ανάμεσα στα πλέγματα 3 και 4 συνδέσεων παρουσιάζουν οι ενώσεις με τύπο  $A_3B_4$  ή  $Si_3N_4$ . Μόνο 4 πλέγματα είναι γνωστά, τα οποία έχουν ισοδύναμες όλες τις συνδέσεις τους και από αυτά μόνο δύο είναι αρκετά σημαντικά για την κρυσταλλική χημεία, αλλά δεν είναι αρκετά γνωστά. (Πίνακας 3)

Το πρώτο γνωστό παράδειγμα αποτελεί το πλέγμα βορασίτης,<sup>50</sup> το οποίο απεικονίζεται στο σχήμα 21. Ένας τρόπος για να γίνει κατανοητή αυτή η δομή, είναι να ληφθεί υπόψη η δομή του σφαλερίτη  $AB$  και σε αυτή να αφαιρεθεί το  $\frac{1}{4}$  του  $A$  ή  $B$  ατόμου. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο πλέγμα 3,4-συνδέσεων, οι κόμβοι 3 – συνδέσεων μπορεί να έχουν γωνίες με  $120^\circ$  και οι κόμβοι 4 – συνδέσεων να έχουν γωνίες με  $109.53^\circ$  αλλά είναι απαγορευμένη η ταυτόχρονη ύπαρξη αυτών. Η συμμετρία είναι στοιχειώδης κυβική και η ομάδα χώρου είναι  $P4\ 3m$ , ενώ υπάρχουν κορυφές 3 και 4 συνδέσεων στην κυψελίδα. Η εκτεταμένη δομή του βορασίτη, η οποία δημιουργείται από συνδέσμους που ενώνουν τριγωνικούς κόμβους  $BO_3$  και τετραεδρικούς κόμβους  $BO_4$ , έχει στοιχειομετρία  $B_7O_{12}$ . Η μορφή των κόμβων 4 – συνδέσεων είναι παρόμοια με αυτή που εμφανίζει η δομή του  $ReO_3$  (Σχήμα 46), στην οποία κάθε κόμβος βρίσκεται σε σταθερή θέση στην μοναδιαία κυψελίδα. Έχει αναφερθεί,<sup>133</sup> ότι η καλλωπισμένη μορφή της ένωσης  $[Cu_3(3)_4](ClO_4)_3$  δημιουργεί πλέγμα με μεγάλες κοιλότητες, το οποίο έχει τη δομή του βορασίτη. Τα μεταλλικά κέντρα  $Cu$  εντοπίζονται στις κορυφές ενός κανονικού οκταέδρου και οι τριδοντικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες καταλαμβάνουν θέσεις στο ισημερινό επίπεδο, ενώ οι άλλες θέσεις είναι κενές, με μεγάλες κοιλότητες. Με τον τρόπο αυτό κάθε μεταλλικό κέντρο  $Cu$  λειτουργεί ως σύνδεσμος δύο οκταέδρων και κάθε οκτάεδρο  $[Cu_6(3)_4]$ , ενώνεται με άλλα έξι οκτάεδρα μέσω των μεταλλικών κέντρων  $Cu$ . Τα μεγάλα διάκενα που δημιουργούνται καλύπτονται από την αλληλοδιείσδυση ενός δεύτερου ίδιου πλέγματος βορασίτη.



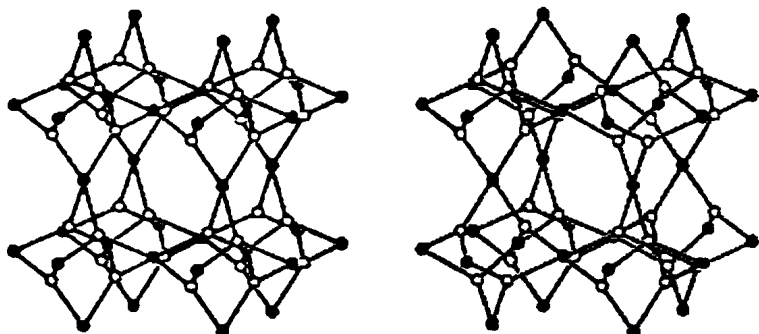
Σχήμα 46. Η δομή  $ReO_3$  (J).

Μία παραλλαγή του πλέγματος βορασίτη, με μικρότερη βέβαια σημασία για την κρυσταλλογραφία, αποτελεί το πλέγμα παραμορφωμένου βορασίτη, στο οποίο



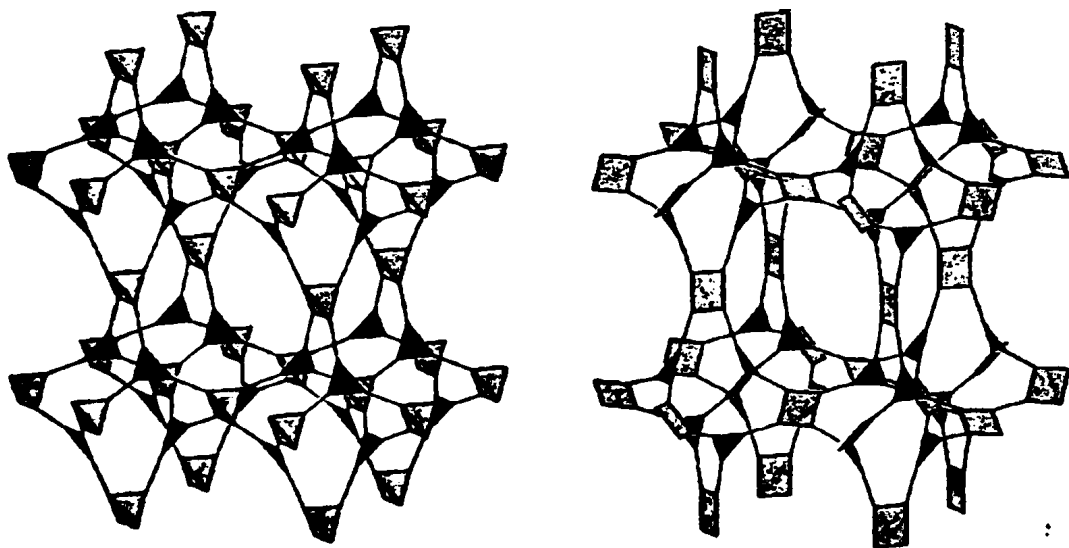


υπάρχει επίπεδη συναρμογή στις κορυφές 4 – συνδέσεων (Σχήμα 47). Το πλέγμα αυτό προέχεται από περιστροφή της κυψελίδας στη δομή του βορασίτη κατά  $90^\circ$  κατά το μήκος ενός άξονα του κύβου και καθώς η πλευρά της κυβικής κυψελίδας διακλασιάζεται, η συμμετρία είναι  $Fm\bar{3}m$ .



**Σχήμα 47.** Αριστερά το πλέγμα βορασίτη και δεξιά το παραμορφωμένο πλέγμα του βορασίτη.

Προσαυξάνοντας το πλέγμα βορασίτη, δημιουργείται μία σύνδεση τριγώνων και τετραέδρων (Σχήμα 48α), ενώ η προσαύξηση του πλέγματος *παραμορφωμένου βορασίτη* οδηγεί σε διαφορετική σύνδεση τετραγώνων και τριγώνων (Σχήμα 48β).

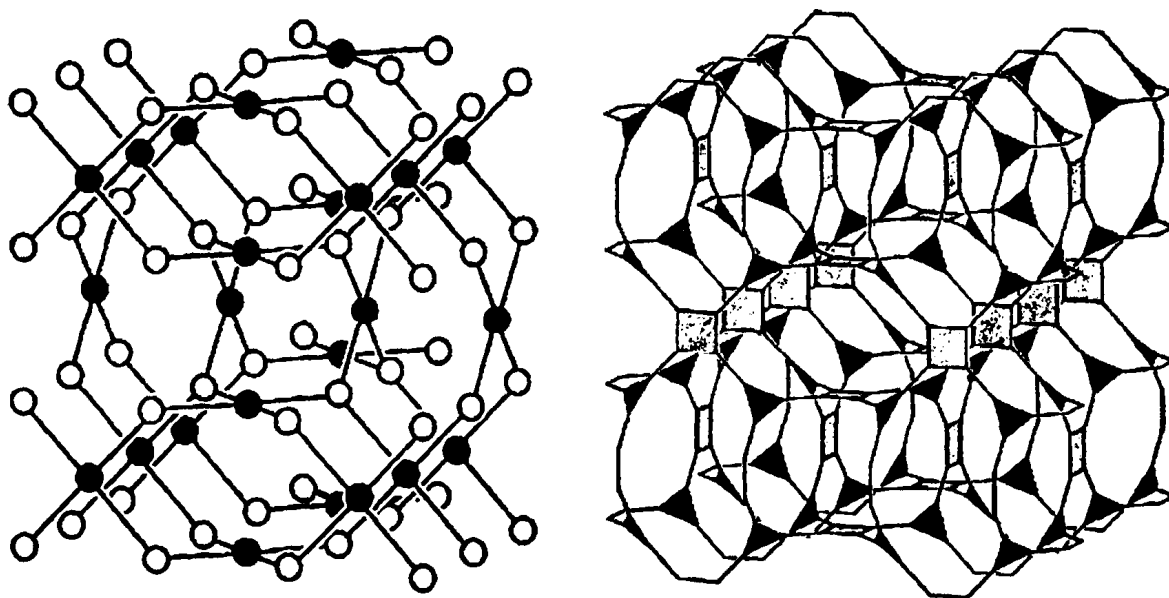


**Σχήμα 48.** Προσαυξημένα πλέγματα βορασίτη (αριστερά) και παραμορφωμένου βορασίτη (δεξιά).

Ένα πολύ καλό παράδειγμα προσαυξημένου πλέγματος βορασίτη αποτελεί η ένωση  $[Cu_3(T)_2(H_2O)_3]_n$  (Σχήμα 14) στην οποία η ΔΔΜ  $Cu_2(O_2CR)_4$  αντιστοιχεί στον

τετράεδρικό κόμβο και το ανιόν του τριμεσικού οξέος (7) αντιστοιχεί στον τριγωνικό κόμβο.<sup>19</sup>

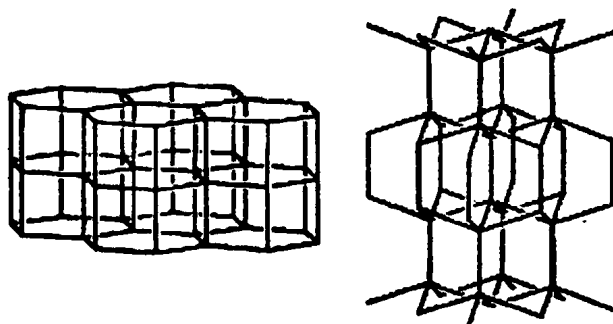
Το πλέγμα  $Pt_3O_4$ <sup>49,50</sup> αποτελεί το απλούστερο πλέγμα 3, 4 –συνδέσεων, με την έννοια ότι είναι το μόνο στο οποίο και τα δύο είδη των κορυφών βρίσκονται σε σταθερές συντεταγμένες. Οι κορυφές 4 συνδέσεων έχουν επίπεδη γεωμετρία, ενώ οι κορυφές 3 – συνδέσεων εμφανίζουν γεωμετρία ισόπλευρου τριγώνου. (Σχήμα 49α). Αντίθετα, το προσαυξημένο πλέγμα αποτελείται από συνδέσεις τριγώνων και τετραγώνων και σχηματίζει ένα πολύ καλοδομημένο – ανοιχτό πλέγμα 3,4–συνδέσεων. (Σχήμα 49β) Το τελευταίο πλέγμα σε αυτή την κατηγορία εμφανίζει μικρό ενδιαφέρον καθώς η συναρμογή του είναι αρκετά απλή.<sup>134</sup> Οι κόμβοι των 4 –συνδέσεων βρίσκονται σε καθορισμένες θέσεις και όλες οι άκρες του πλέγματος είναι ισοδύναμες, ενώ οι κόμβοι των 3 – συνδέσεων βρίσκονται σε καθορισμένες και σταθερές θέσεις στο χώρο της κυψελίδας (x,x,x). Παραδείγματος χάρη, όταν το x είναι 9/32, τότε γύρω από τους κόμβους των 4 – συνδέσεων σχηματίζεται ένα κανονικό τετράεδρο και οι γωνίες των κόμβων 3 – συνδέσεων είναι 119.63°, και η γεωμετρία του πλέγματος τείνει στην ιδανική γεωμετρία, καθώς είναι σπάνιο για ένα πλέγμα 3, 4 – συνδέσεων να έχει ταυτόχρονα κανονικά τετράεδρα, με γωνίες 109.53° και τρίγωνα με γωνίες 120°.



Σχήμα 49. Αριστερά το πλέγμα 3, 4 –συνδέσεων  $Pt_3O_4$  και δεξιά σε προσαυξημένη μορφή.

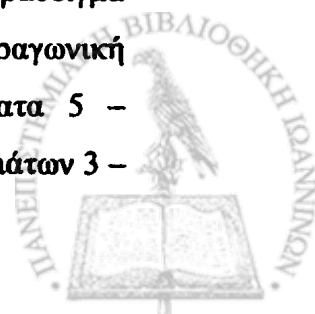
### 1.3.5. ΠΛΕΓΜΑΤΑ 5, 6, 8– ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ

Το πλέγμα  $CaB_6$  αποτελεί το πιο απλό παράδειγμα στην κατηγορία πλεγμάτων 5 – συνδέσεων, καθώς είναι αδύνατη η ύπαρξη πλέγματος 5 – συνδέσεων με ισοδύναμες όλες τις άκρες. Ενώσεις όπως η  $Ga(CN)_3$ ,<sup>135</sup> όπου τα άτομα C και N αντικαθιστούν τα άτομα B και το Ga αντικαθιστά το οκτάεδρο, ονομάζονται Prussian blue. Η δομή  $CaB_6$  (Σχήμα 7) μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από μία απλή κυβική δομή ενός 6 – συνδέσεων οκταέδρου. Ένας μεγάλος αριθμός πλεγμάτων 5 – συνδέσεων μπορεί να προέλθει από άλλες δομές, οι οποίες αποτελούν το οκτάεδρο 6 – συνδέσεων.<sup>50</sup> Μία ακόμη κοινή δομή βοριδίου, με τα άτομα B, 5 – συνδέσεων, να σχηματίζουν ένα μοναδικό πλέγμα, είναι το  $UB_{12}$ , το οποίο είναι δομημένο παρόμοια με ένα  $B_{12}$  κυβοκτάεδρο. Η δομή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως προσαύξηση της 12-συναρμοσμένης κεντροσυμμετρικής κυβικής δομής. Η διεύρυνση της δομής  $CaB_6$  οδηγεί σε ένα πλέγμα, στο οποίο οι κορυφές μοιράζονται τετραγωνικής πυραμίδες  $AX_5$  με στοιχειομετρία  $A_2X_5$ .



Σχήμα 50. Δύο απλά πλέγματα 5 – συνδέσεων. Αριστερά το πλέγμα BN και δεξιά το bct (με τετραγωνική πυραμιδική ένταξη).

Δύο πλέγματα 5 – συνδέσεων τα οποία περιέχουν μόνο ομοιόμορφους δακτυλίους (εναλλακτικά μπορούν να θεωρηθούν ως δομές AB) απεικονίζονται στο σχήμα 50. Τα πλέγματα αυτά περιλαμβάνουν τον ελάχιστο αριθμό κορυφών στην επαναλαμβανόμενη μονάδα. Στο πρώτο πλέγμα η γεωμετρία είναι τριγωνική διπυραμίδα και τα εξάγωνα BN προσεγγίζουν αυτή τη διεύθυνση ως μία κανονική παραλλαγή AB, ενώ η ένωση  $Li_4SeO_5$  αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα κανονικής παραλλαγής της δομής BN,<sup>136</sup> ενώ το δεύτερο πλέγμα έχει τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Στον Πίνακα 4 απεικονίζονται όλα τα πλέγματα 5 – συνδέσεων. Όπως είναι φυσικό μία πρισματική συσσώρευση επίπεδων πλεγμάτων 3 –



συνδέσεων, δημιουργεί πλέγματα 5 – συνδέσεων. Η πιο απλή περίπτωση αποτελεί το πλέγμα BN, το οποίο δημιουργείται από το γραφίτη ( $6^3$ ),<sup>113</sup> ενώ άλλες πηγαίες περιπτώσεις είναι η συσσώρευση σε πλέγματα με διαδοχικά επίπεδα  $4 \cdot 8^2$ ,  $4 \cdot 6 \cdot 12$  και  $3 \cdot 12^2$ .

**Πίνακας 4.** Τα απλά πλέγματα 5-,6- και 8-συνδέσεων

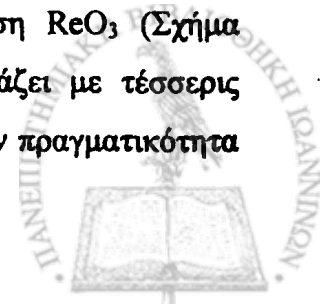
Όνομα	Αρ.Συνδέσεων	ο.χ.	Θέσεις	Συμμετρία	AB
CaB <sub>6</sub>	5	<i>Pm3m</i>	6 <i>e</i>	4 <i>mm</i> ( <i>C</i> <sub>4v</sub> )	
BN	5	<i>P6/mmm</i>	2 <i>c</i>	6 <i>m2</i> ( <i>D</i> <sub>3h</sub> )	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> , <i>c'</i> = 2 <i>c</i>
bct	5	<i>I4/mmm</i>	4 <i>c</i>	4 <i>m2</i> ( <i>D</i> <sub>2d</sub> )	<i>I4mm</i>
<i>P</i>	6	<i>Pm3m</i>	1 <i>a</i>	<i>m3m</i> ( <i>O<sub>h</sub></i> )	<i>Fm3m</i> , <i>a'</i> = 2 <i>a</i>
<i>T</i>	6	<i>Fd3m</i>	16 <i>c</i>	3 <i>m</i> ( <i>D</i> <sub>3d</sub> )	
<i>I</i>	8	<i>Im3m</i>	2 <i>a</i>	<i>m3m</i> ( <i>O<sub>h</sub></i> )	<i>Pm3m</i>
<i>J</i>	8	<i>Pm3m</i>	3 <i>c</i>	4/ <i>mmm</i> ( <i>D</i> <sub>4h</sub> )	

Το AB αναφέρεται στη συμμετρία της δυαδικής δομής

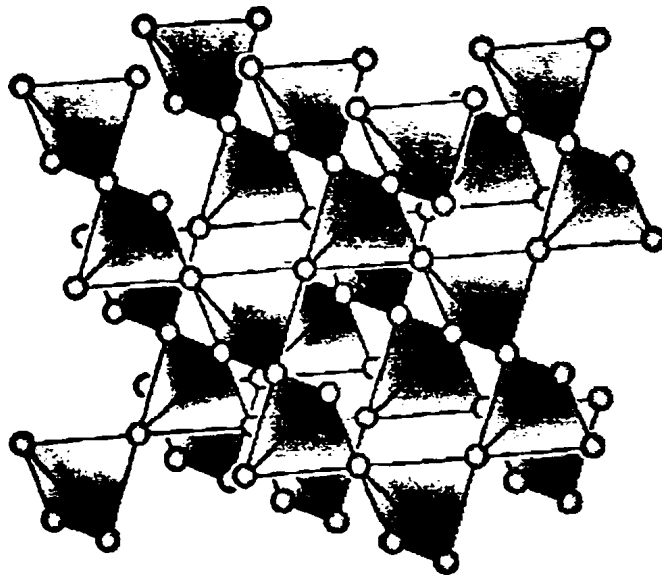
Επιπλέον, στον Πίνακα 4 απεικονίζονται δύο πλέγματα 6 – συνδέσεων με ιδιαίτερη σημασία. Το πρώτο από αυτά είναι το απλό κυβικό πλέγμα, με ονομασία *P* για στοιχειώδεις κύβους και αποτελεί τη βασική δομή που δημιουργείται σε όλες τις δομές τριών διαστάσεων. Δύο αλληλοδισδύοντα πλέγματα *P* δημιουργούν το bcc (σύμβολο *I*) και 2 αλληλοδισδύοντα πλέγματα *P* το fcc (σύμβολο *F*).

Το δεύτερο πλέγμα 6 – συνδέσεων μπορεί να θεωρηθεί ως ένα πλέγμα που προέρχεται από τετράεδρα, τα οποία ενώνονται στις κορυφές (Σχήμα 51), και το οποίο εμφανίζεται σε πολλές περιπτώσεις στην κρυσταλλοχημεία. Οι κορυφές βρίσκονται σε ειδικές θέσεις *Fd3m* και αντιστοιχούν στο αρχικό πλέγμα *T*. Τα κέντρα των τετραέδρων σχηματίζουν ένα πλέγμα αδάμαντα και, αν συμπεριληφθούν και οι κορυφές των τετραέδρων, σχηματίζουν μία κυβική διαμόρφωση του πλέγματος *cub*, το οποίο είναι μία εκτεταμένη μορφή του πλέγματος *dia*.

Τα πιο απλά πλέγματα 8 – συνδέσεων είναι το κυβικό σωματοκεντρωμένο (*bcc*) (σύμβολο *I*) και παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις του CsCl και ο ορείχαλκος-β, ενώ το δεύτερο πλέγμα (*fcc*) με συμβολισμό *J* είναι το στοιχειώδες κυβικό, ψπου σχηματίζεται από τη διάταξη του ανιόντος στην ένωση ReO<sub>3</sub> (Σχήμα 45). Όταν αλληλοδισδύουν δύο *J* δομές, κάθε κορυφή γειτνιάζει με τέσσερις κορυφές από το άλλο πλέγμα, και το μοτίβο που σχηματίζεται στην πραγματικότητα



είναι το πλέγμα NbO. Στην πραγματικότητα, με αυτό τον τρόπο περιγράφεται η δομή του NbO όταν υπάρχει ισχυρός δεσμός Nb – Nb .

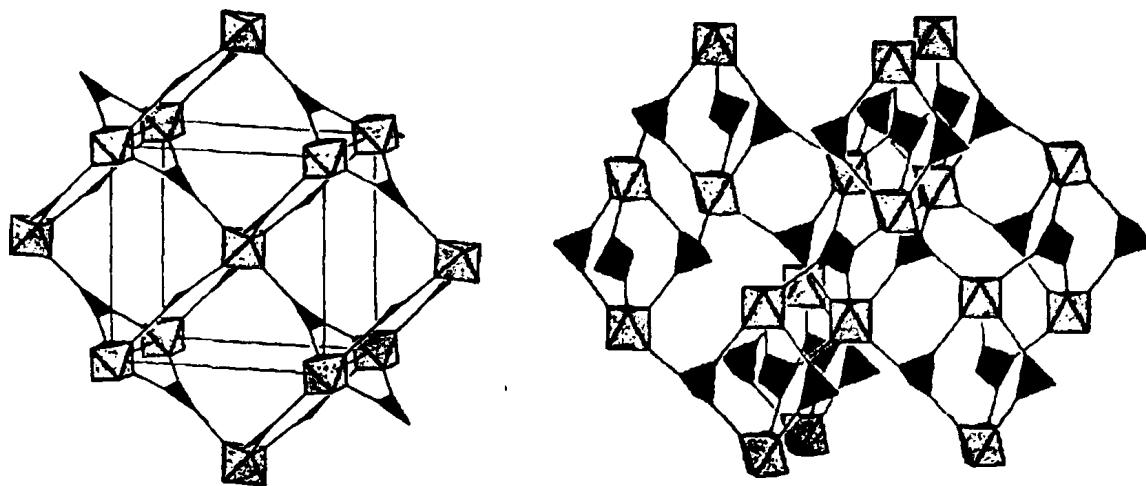


Σχήμα 51. Η δομή T με τετράεδρα που συνδέονται στις γωνίες.

### 1.3.6. ΠΛΕΓΜΑΤΑ (3,6), (4,6), (4,8)– ΣΥΝΔΕΣΕΩΝ

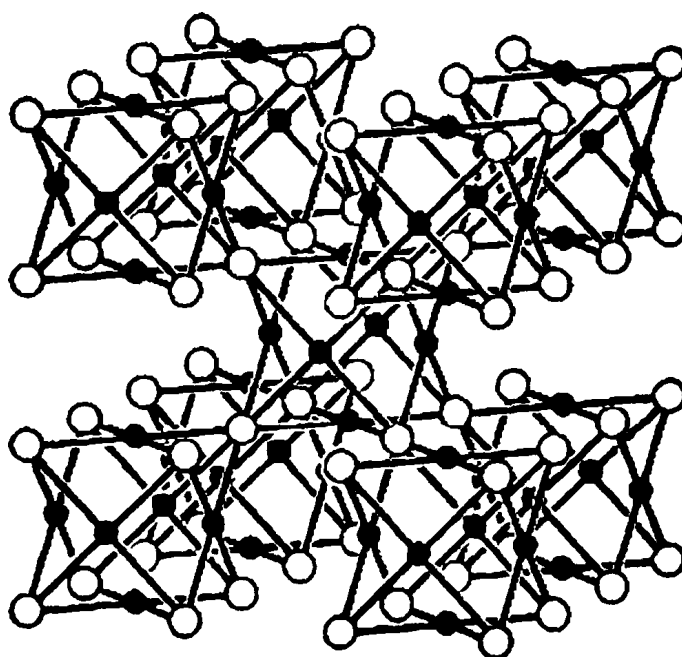
Όσον αφορά τις δομές με μεγάλο αριθμό ένταξης, δεν έχει γίνει μεγάλη και συστηματική εργασία. Ο συνδυασμός κόμβων με ισογώνια τριγωνική ένταξη και με κανονική οκταεδρική ένταξη δεν είναι εφικτός και σίγουρα δεν είναι εφικτός όταν απαιτείται οκταεδρική συμμετρία στον κόμβο 6-συνδέσεων. Το καλύτερο παράδειγμα αυτής της περίπτωσης αποτελεί η δομή του  $TiO_2$ , το οποίο αποτελεί τον ευκολότερο στόχο για την κατευθυνόμενη σύνθεση, παρόλο που υπάρχουν δύο είδη δεσμών  $Ti - O$ . Διπλά αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα με δομή  $TiO_2$  προκύπτουν από τις ενώσεις  $M(ucm)_2$ , όπου M είναι μέταλλα της πρώτης σειράς μετάπτωσης και αντιστοιχούν στους κόμβους 6 – συνδέσεων και  $ucm^-$  είναι το ανιόν  $C(CN)_4^{-3}$  και αντιστοιχεί στους κόμβους 3 – συνδέσεων. Η προσαύξηση του πλέγματος ρουτίλιου, οδηγεί στη σύνδεση τριγώνων και οκταέδρων, όπως φαίνεται στο σχήμα 52.





Σχήμα 52. Προσαυξημένα πλέγματα ρουτλίου και κορουνδίου.

Σε ένα πλέγμα (4,6) – συνδέσεων με τετραεδρική και οκταεδρική συμμετρία και στους δύο κόμβους, είναι απίθανη η συνύπαρξη κανονικών τετραέδρων και κανονικών οκταέδρων. Το καλύτερο παράδειγμα αυτής της περίπτωσης αποτελεί η ένωση  $Al_2O_3$ .



Σχήμα 53. Το πλέγμα (4,6) – συνδέσεων με άτομα που έχουν αριθμό ένταξης 4 και 6.

Η εκτεταμένη δομή του  $Al_2O_3$ , με τα τετράεδρα και τα οκτάεδρα να έχουν κοινούς κόμβους, αντιστοιχεί στην δομή της ένωσης  $Fe_2(SO_4)_3$ .<sup>50</sup> Το ίδιο πλέγμα εμφανίζεται σε μεγάλο αριθμό ενώσεων όπως  $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$  and  $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ .

Παραδείγματα του συγκεκριμένου πλέγματος έχουν βρεθεί και σε ΜΟΠ που σχηματίζονται από κυανίδια, που έχουν αυτή τη δομή  $K_2Fe_2Zn_3(CN)_{12} \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2Fe_2Zn_3(CN)_{12} \cdot 9H_2O$ , και  $Cs_2Fe_2Zn_3(CN)_{12} \cdot 6H_2O$ ,<sup>137</sup> όπου σε αυτές τις ενώσεις ο οκταεδρικά ενταγμένος Fe και ο τετραεδρικά ενταγμένος Zn συνδέονται με γέφυρες – C – N –. Το προσανξημένο πλέγμα κορουνδίου εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς εμφανίζει συνδέσεις τετραέδρων και οκταέδρων (Σχήμα 52). Ένα δεύτερο πλέγμα (4,6) – συνδέσεων, με επίπεδη γεωμετρία για τα τετραενταγμένα άτομα, απεικονίζεται στο σχήμα 53. Ένα θαυμάσιο παράδειγμα αυτής της δομής αποτελεί η ένωση  $Co_3[Re_6Se_8(CN)_6]_2$ , στην οποία το Co και το cluster  $Re_6Se_8$  έχουν αριθμό ένταξης 4 και 6, αντίστοιχα, και συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες – C – N –.<sup>138</sup>

**Πίνακας 5.** Τα βασικά πλέγματα με ένα ή δύο είδη κόμβων.

Αριθμός Ένταξης	Σχήμα Ένταξης	Πλέγμα
3	Τρίγωνο	Y* (SrSi <sub>2</sub> )
3	T	ThSi <sub>2</sub>
3, 3	Τρίγωνο	12 <sub>4</sub> · 12 <sub>7</sub> · 12 <sub>7</sub>
3, 4	Τρίγωνο	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
3, 4	Τρίγωνο	Βορασίτης
3, 6	Τρίγωνο	Ρουτλίο (TiO <sub>2</sub> )
4	Επίπεδο	NbO
4	Τετράεδρο	Αδάμαντας (C)
4, 4	Επίπεδο	(PtS)
4, 6	Τετράεδρο	Κορούνδιο (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
4, 6	Επίπεδο	Σχήμα 53
4, 8	Τετράεδρο	Fluorite (CaF <sub>2</sub> )
6	Οκτάεδρο	Στοιχειώδες κυβικό
8	Κύβος	Κυβικό σωματοκεντρικό

Μόνο ένα παράδειγμα πλέγματος (4,8) – συνδέσεων υπάρχει με κανονική τετραεδρική και κυβική ένταξη, και αυτή είναι η ένωση CaF<sub>2</sub>, και δεν αποτελεί έκπληξη που η φύση επιλέγει για τις μη – μεταλλικές ενώσεις να έχουν στοιχειομετρία AB<sub>2</sub>. Ο καλλωπισμός του πλέγματος CaF<sub>2</sub> οδηγεί σε σύνδεση τετραέδρων και κύβων. Αν καλλωπιστούν μόνο οι οκταενταγμένες κορυφές, τότε



δημιουργείται ένα πλέγμα με κύβους που συνδέονται με σταθερά τετράεδρα και το πλέγμα αυτό έχει παρόμοια δομή με το ζεόλιθο με κωδική ονομασία AST.<sup>80</sup>

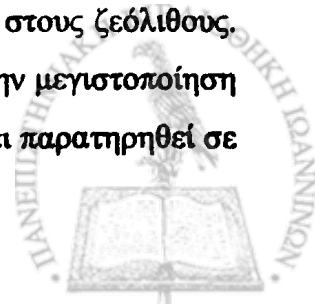
Συνοπτικά στον Πίνακα 5 απεικονίζονται με συντομία όλες οι προαναφερθείσες δομές με απλή τοπολογική απεικόνιση, που μπορούν να σχεδιαστούν και να συντεθούν, καθώς και ο αριθμός συνδέσεων και το πλέγμα τους.

## 1.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η σύνθεση ενός ΜΟΠ με αξιόλογο μέγεθος κοιλοτήτων και με έλεγχο του φαινομένου της αλληλοδιείσδυσης είναι εφικτή, όμως και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μία παράμετρος, η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη, και είναι η δομική σταθερότητα. Εκτός από τα αντισταθμιστικά ανιόντα, μόρια διαλύτη περιέχονται στις κοιλότητες, οι οποίες είναι αρκετά μεγάλες για να μπορέσουν να τα δεχτούν, και καμιά φορά τα ΜΟΠ αναπτύσσονται γύρω από αυτά τα μόρια (templates). Ένα συχνό πρόβλημα είναι ότι τα πλέγματα δεν είναι σταθερά κατά την απώλεια των μορίων διαλύτη που περιέχονται σε αυτά και για το λόγο αυτό θεωρείται αναγκαία η αναφορά στα ΜΟΠ, τα οποία παρουσιάζουν σταθερότητα κατά την απώλεια των μορίων διαλύτη ή τουλάχιστον κατά την αντιστρεπτή ανταλλαγή μορίων, καθώς επίσης και για τα ΜΟΠ, τα οποία χάνουν την κρυσταλλικότητα τους, κατά την απομάκρυνση των «φιλοξενούμενων» μορίων, και την επανακτούν. Και ενώ σε πολλά σημεία της εισαγωγής αναφέρθηκαν, διασκορπισμένα, αρκετές ιδιότητες των ΜΟΠ, στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη μία πιο ειδική αναφορά σε αυτές.

### 1.4.1. ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΓΡΩΝ - ΑΕΡΙΩΝ

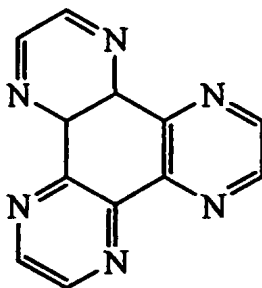
Η υψηλή κινητική σταθερότητα των ζεόλιθων οφείλεται στο υψηλό ενεργειακό φράγμα για το σπάσιμο των ισχυρών δεσμών Si – O και Al – O. Η ισχύς των δεσμών ένταξης είναι αρκετά μικρότερη, με αποτέλεσμα τα ΜΟΠ, όπως είναι αναμενόμενο, να είναι λιγότερο θερμικά σταθερά, γεγονός που παρατηρείται καθώς η διάσπασή τους παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό τι στους ζεόλιθους. Η σταθερότητα του πλέγματος θα μπορούσε να μεγιστοποιηθεί με την μεγιστοποίηση της ισχύς του δεσμού μετάλλου – υποκαταστάτη, φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί σε





κάποια ΠΕ, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν λανθανίδια και καρβοξυλικά οξέα, αντιστοίχως.<sup>96,139,140,141</sup>

Ο Robson,<sup>142</sup> πρότεινε μία γενική στρατηγική για την αύξηση της σταθερότητας των ΜΟΠ, η οποία βασίζεται στην εκμετάλλευση του χηλικού φαινομένου. Πρότεινε τον υποκαταστάτη 16 (Σχήμα 54) για τη σύνθεση των ΜΟΠ, έναν υποκαταστάτη τύπου φαινανθρολίνης, μέσω των τριών χηλικών πλευρών του.



16

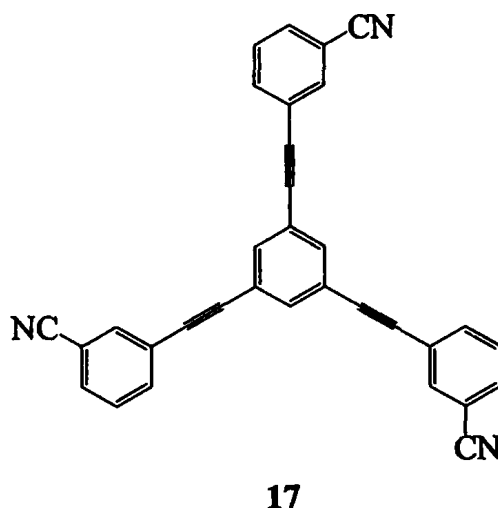
Σχήμα 54. Ο υποκαταστάτης (16).

Το ΜΟΠ, με τύπο  $[Ag(16)(ClO_4)] \cdot 2CH_3NO_2$ , που συντίθεται έχει πορώδη δομή, με μόρια νιτρομεθανίου και υπερχλωρικά ανιόντα να καταλαμβάνουν τους πόρους. Η μελέτη σταθερότητας του ΜΟΠ ήταν ενθαρρυντική, στο μέρος που αφορά αυτή τη γενική στρατηγική των χηλικών ενώσεων. Μία ποσότητα της ένωσης, αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και παρατηρήθηκε ανταλλαγή των μορίων του νιτρομεθανίου, με ατμοσφαιρικά μόρια ύδατος, ενώ η κρυσταλλογραφική ανάλυση του προϊόντος, έδειξε ότι παρέμενε κρυσταλλικό, παρόλο που παρατηρήθηκε αλλαγή στη μοναδιαία κυψελίδα η οποία μετατράπηκε από τετραγωνική σε κυβική, καθώς επίσης και μείωση του όγκου της κυψελίδας. Επανεκθεση του προϊόντος σε νιτρομεθάνιο προκάλεσε την αύξηση στον αρχικό όγκο της κυψελίδας, παρόλα αυτά η μοναδιαία κυψελίδα παρέμεινε κυβική, ενώ δεύτερη έκθεση στην ατμόσφαιρα, οδήγησε ξανά σε μείωση του όγκου της κυβικής κυψελίδας. Αυτή η αλλαγή για άλλη μια φορά συνδέθηκε με την ανταλλαγή των μορίων νιτρομεθανίου με το νερό και δείχνει ότι το χηλικό ΜΟΠ είναι αρκετά σταθερό και δεν καταρρέει κατά τις ανταλλαγές των μορίων διαλύτη.

Ένα άλλο παράδειγμα, μερικής όμως απώλειας των «φιλοξενούμενων» μορίων διαλύτη, από ένα σταθερό ΜΟΠ, αποτελεί η ένωση



$[Ag(17)(O_3SCF_3)] \cdot 2C_6H_6$ .<sup>143,144</sup> Το ΜΟΠ εμφανίζει μεγάλες κοιλότητες, οι οποίες αποτελούνται από 16 μόρια βενζολίου ανά μοναδιαία κυψελίδα, 4 εκ των οποίων βρίσκονται σε αταξία. Η θερμοσταθμική ανάλυση έδειξε μερική απώλεια 4 μορίων βενζολίου στους 110°C και των επιπλέον 12 μορίων στους 145°C. Το ακτινογράφημα σκόνης έδειξε ότι το ΜΟΠ παραμένει άθικτο κατά την πρώτη απώλεια, των άτακτα τοποθετημένων μορίων βενζολίου, άλλα καταρρέει κατά την απώλεια της δεύτερης ομάδας των μορίων του διαλύτη.



Σχήμα 55. Ο υποκαταστάτης (17).

Έχουν αναφερθεί πολλά παραδείγματα ΜΟΠ, τα οποία διατηρούν τη δομή κατά την μερική ή ολική απομάκρυνση των μορίων διαλύτη. Ορισμένα από τα «ψημένα» υλικά δείχνουν ότι έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν μικρά μόρια, ορισμένες φορές με ιδιαίτερη επιλεκτικότητα. Η αντίδραση του τριμεσικού οξέος (7) με άλατα των Co, Ni ή Zn έδωσε τα ισοδομικά ενυδατωμένα προϊόντα, με τύπο  $M_3(7)_2 \cdot 12H_2O$ , πολυμερείς αλυσίδες zig - zag, οι οποίες αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους.<sup>145</sup> Η μερική αφυδάτωση των προϊόντων αυτών έδωσε τα μονοενυδατωμένα παράγωγα με τύπο  $M_3(7)_2 \cdot H_2O$ , ενώ το ακτινογράφημα σκόνης έδειξε ελάχιστη κρυσταλλικότητα. Εντούτοις, η επανατοποθέτηση σε υδατικό περιβάλλον, οδήγησε σε επαναδιευθέτηση της αρχικής δομής, μόνο στην περίπτωση του Zn και σε ατελή μορφή στις περιπτώσεις των δομών με Co και Ni. Το μονοενυδατωμένο παράγωγο του Zn εκτέθηκε σε περιβάλλον αμμωνίας για να παράγει ένα υλικό που η στοιχειακή ανάλυση έδειξε τον τύπο  $Zn_3(7)_2 \cdot 2H_2O \cdot 10NH_3$ , ενώ καμιά αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε με σγκωδέστερους υποκαταστάτες,

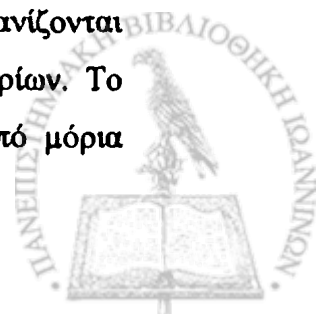


όπως πυριδίνη, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στις περιορισμένου μεγέθους κοιλότητες που δημιουργούνται, με βάση το αρχικό δωδεκαενυδατωμένο προϊόν.

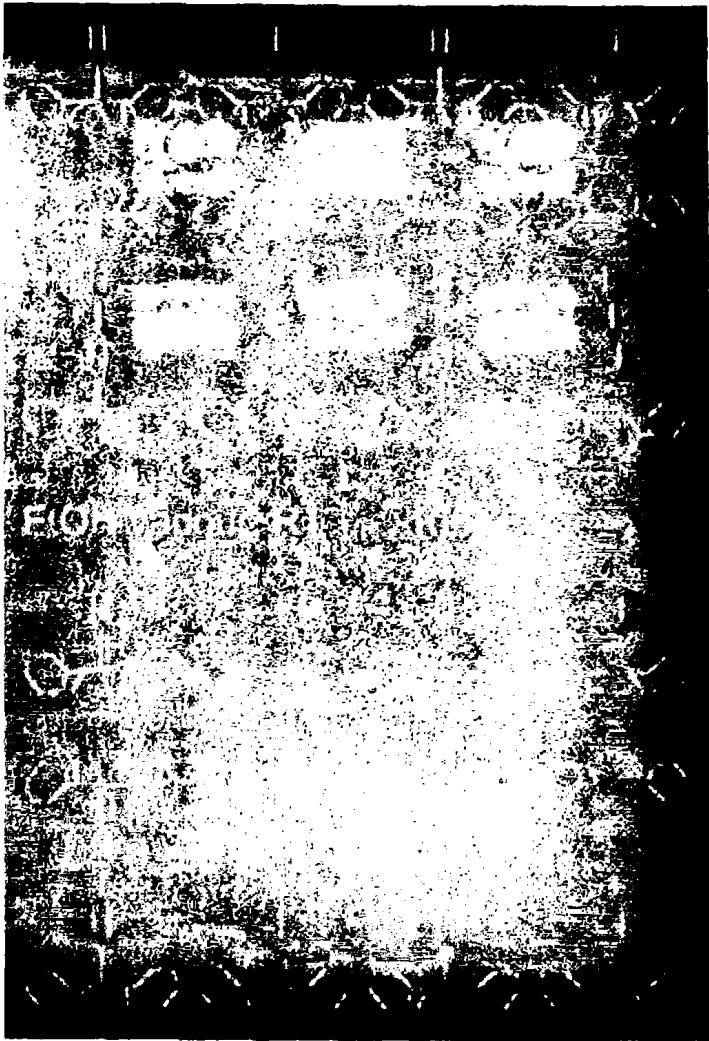
Κάτω από διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή με παρουσία πυριδίνης, ο υποκαταστάτης ( $H_3T$ ) αντέδρασε με  $Co(NO_3)_2$  και έδωσε ένα διαφορετικό ΠΕ, με τύπο  $Co(7^{2-})(NC_5H_5)_2 \cdot (2/3)NC_5H_5$ .<sup>146</sup> Βρέθηκε ότι η πυριδινή εντάσσεται στο  $Co$ , και σχηματίζονται στοιβάδες  $Co-(7^{2-})$ -πυριδίνης, καθώς επίσης και ότι ένα μόριο πυριδίνης καταλαμβάνει τον ελεύθερο χώρο στις κοιλότητες. Με θέρμανση του ΠΕ στους  $200^\circ C$ , απομακρύνονται τα μη ενταγμένα μόρια πυριδίνης, και το ακτινογράφημα σκόνης δείχνει ότι το υλικό διατηρεί την αρχική δομή, ενώ έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει εκ νέου μόρια πυριδίνης και να αναπαράγει το αρχικό υλικό. Σε ανταγωνιστικά πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, το υλικό παρουσίασε επιλεκτική προσρόφηση στα αρωματικά μόρια σε μίγματα, όπως βενζόλιο / νιτρομεθάνιο ή βενζόλιο / ακετονιτρίλιο. Αυτή η επιλεκτικότητα αποδόθηκε στη δυνατότητα των αρωματικών μορίων να παίρνουν μέρος στις  $\pi$ -αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται στο πλέγμα.

Το ΜΟΠ  $[Ag_4(15)_3(OTf)_4]$ ,<sup>147</sup> το οποίο παρουσιάζει ασυνήθιστα μεγάλα «κανάλια» (1.6–1.8 nm), διατηρεί επίσης την δομική του ακεραιότητα μετά την απομάκρυνση των μορίων διαλυτών. Η θερμική διάσπαση του ΜΟΠ, παρατηρήθηκε ανάμεσα στους  $170$  και  $200^\circ C$ . Το ΜΟΠ αυτό έχει τη δυνατότητα ανταλλαγής των μορίων της αιθανόλης, με άλλους υγρούς διαλύτες, όπως διαιθυλαιθέρας, με εμβάπτιση του ΜΟΠ σε περίσσεια του διαλύτη. Έπειτα από εμβάπτιση ποσότητας του ΜΟΠ σε διχλωρομεθάνιο, το δείγμα θερμάνθηκε στους  $170^\circ C$  για 24 ώρες σε  $0,01$  mmHg, και μία ποσότητα του διαλύθηκε σε  $CD_3CN$  και με φασματοσκοπία  $^1H$  NMR δεν παρατηρήθηκε κανένα μόριο αιθανόλης ή διχλωρομεθανίου, αν και ίχνη ύδατος ήταν παρόντα, ενώ το ακτινογράφημα σκόνης εμφάνισε την κρυσταλλική φάση του αρχικού ΜΟΠ.

Τα παραδείγματα των ΜΟΠ που έχουν χαρακτηριστεί δομικά με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, τόσο οι αρχικές, όσο και οι «ψημένες» δομές, είναι ακόμα αρκετά σπάνια. Ο Rosseinsky,<sup>148</sup> περιγράφει κρυσταλλογραφικά, τη δομή του ΜΟΠ  $[Ni_2(1)_3(NO_3)_4]$  τόσο στην αρχική μορφή όσο και στην μορφή στην οποία έχουν απομακρυνθεί τα μόρια αιθανόλης. Το ΜΟΠ αποτελείται από κοιλότητες με δύο στρώματα, τα οποία ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι εμφανίζονται μεταξύ των νιτρικών ανιόντων, της διπυριδίνης και των αιθανολικών μορίων. Το ΜΟΠ έχει κανάλια διαστάσεων  $6 \times 3 \text{ \AA}$ , τα οποία καταλαμβάνονται από μόρια



υνδένονται με δεσμούς υδρογόνου με τα νιτρικά ανιόντα. Τα μόρια κρύνονται με τη θέρμανση σε 100 °C, και επανεισάγονται έπειτα αιθανόλη, ενώ η κρυσταλλογραφική ανάλυση και των δύο ενώσεων, ικρή αλλαγή στην αρχική δομή. (Σχήμα 56)



στρέψιμη προσρόφηση της αιθανόλης  $[\text{Ni}_2(\text{I})_3(\text{NO}_3)_4]$ .

η σύνδεση του ΜΟΠ, διατηρήθηκε κατά τη διαδικασία αυτή, και μόνο η τάξεως του 2.4% παρατηρήθηκε στον όγκο της μοναδιαίας κελύξης, κατά τη λεπτομερή θερμοδυναμική και κινητική ανάλυση της υλικού, αποκαλύφθηκε μία σύνθετη συμπεριφορά με βήματα στις προσρόφησης.<sup>149</sup> Για την προσρόφηση μεθανόλης, εμφανίστηκαν στάδια στα υψηλά επίπεδα φόρτωσης, γεγονός το οποίο συσχετίστηκε με την αλλαγή στην κινητική προσρόφησης σε αυτά τα σημεία. Το φαινόμενο αυτό

υποστηρίζεται ότι οφείλεται στην ταχεία αντικατάσταση των νιτρικών πλευρών (δέκτες δεσμών υδρογόνου) από μόρια μεθανόλης σε χαμηλά επίπεδα φόρτωσης, το οποίο έχει ως επακόλουθο μία δομική προσαρμογή του ΜΟΠ, με συνέπεια να μην επιτρέπεται περαιτέρω προσρόφηση μεθανόλης.

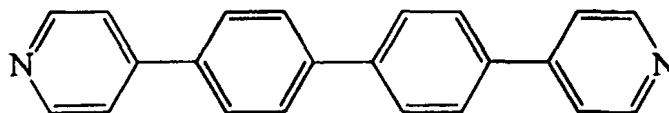
Εάν η σύνθεση του ΜΟΠ, πραγματοποιηθεί σε διαλύτη μεθανόλη, τότε αποκτάται ένα νέο ΜΟΠ με δομή  $[\text{Ni}(\text{I})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , με παρόμοια ψευδο-τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία για το Ni, και επιπλέον παρατηρείται ο σχηματισμός αλυσίδων μετάλλου – υποκαταστάτη.<sup>150</sup> Οι μελέτες προσρόφησης αυτού του υλικού, έδειξαν ιδιαίτερη ευελιξία για το ΜΟΠ. Αν και η «ψημμένη» δομή, εμφανίζει κοιλότητες της τάξεως των  $12.3 \text{ \AA}^2$ , εντούτοις τολουόλιο, με ελάχιστη διατομική περιοχή  $26.6 \text{ \AA}^2$ , μπορεί να απορροφηθεί στη δομή. Το φαινόμενο αυτό έρχεται σε αντίθεση με την προσρόφηση στους ζεόλιθους, όπου το μέγεθος των κοιλοτήτων, λαμβάνεται ως παράμετρος για το ποια μόρια μπορούν να προσροφήσουν.<sup>151</sup> Ενώ, η ιδιαίτερη κάμψη του ΜΟΠ επιτρέπει την πρόσβαση των μορίων διαλύτη μέσω των πόρων, υπολογισμοί Monte Carlo έδειξαν ότι μόλις εισάγεται το μόριο τότε απαιτείται μία σχετικά μικρή δομική επέκταση για να προσαρμοστεί μέσα στους πόρους. Η δομή που σχηματίζεται με την αιθανόλη, μπορεί να μετατραπεί στη δομή με τη μεθανόλη, όταν ποσότητα του ΜΟΠ εκτεθεί σε ατμούς μεθανόλης. Το γεγονός ότι δείγματα που, μετά από κορεσμό με μεθανόλη και ταχεία απομάκρυνση από τους ατμούς μεθανόλης, δεν υπέστησαν αυτήν την δομική αλλαγή, υποδεικνύουν ότι η επιφανειακά προσροφημένη μεθανόλη είναι υπεύθυνη για αυτόν τον ισομερισμό. Παρόλα αυτά, μονοκρύσταλλοι, οι οποίοι παρακολουθούνταν από οπτικό μικροσκόπιο, έδειξαν ότι διατηρούν το σχήμα τους κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, προτείνοντας ότι όλη η διαδικασία δεν οφείλεται στην επαναδιάλυση και ανακρυστάλλωση.

Επίσης, έχουν αναφερθεί,<sup>21</sup> οι κρυσταλλικές δομές του  $\text{Zn}_4(\text{O})(\text{O})_3$  και του «ψημένου» προϊόντος, οι οποίες δεν δείχνουν καμία αλλαγή στις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας, δείχνοντας όμως μία συμπεριφορά προσρόφησης και εκρόφησης, η οποία ταιριάζει περισσότερο με τους ζεόλιθους.

Κατά την αντίδραση του 4,4'-δις(4-πυριδουλ)διφαινυλίου (18) με  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  σε μίγμα μεθανόλης και ξυλολίου, δημιουργείται ένα μη αλληλοδιεισδύον ΜΟΠ με τετράγωνους πόρους (Σχήμα 57).<sup>152</sup> Τα ορθογώνια κανάλια, το οποία είναι κάθετα στις στοιβάδες, καταλαμβάνονται από μόρια ξυλολίου και μεθανόλης, τα οποία απομακρύνονται κατά τη θέρμανση στους 70–150 °C. Το ΜΟΠ διατηρεί την



ακεραιότητά του μέχρι 300°C, ενώ με κρυσταλλογραφία ακτίνων – Χ διαπιστώνεται ότι η απώλεια των προσροφημένων μορίων, οδηγεί σε μια μικρή αλλαγή του πλέγματος

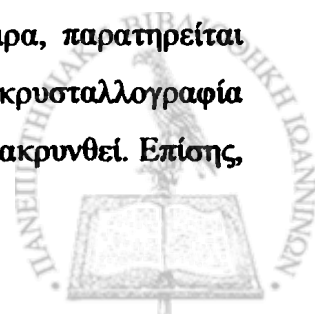


18

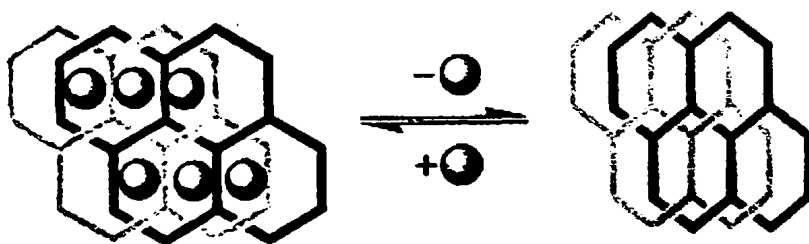


Σχήμα 57. Ολίσθηση των στρωμάτων που προκαλείται από προσρόφηση μορίων  $Ni(18)_2(NO_3)_2$ .

Εντούτοις, μετά από την εμφάνιση σε μεσιτυλένιο, διαπιστώθηκε μια ευδιάκριτη αλλαγή και λήφθηκε μια νέα δομή, η οποία βασιζόταν στην αρχική, με μια δραματική ολίσθηση των στρωμάτων του ενός πάνω από το άλλο. Οι πόροι – «κανάλια» στο τελευταίο υλικό ήταν πολύ ευρύτερα απ' ό,τι στο αρχικό, και περιλαμβάνανε μεσιτυλένιο. Η δομική αλλαγή ελέγχθηκε με χρήση ακτίνων – Χ σε μονοκρύσταλλο του αρχικού υλικού που σφραγίστηκε σε τριχοειδή σωλήνα που περιείχε ποσότητα μεσιτυλενίου. Το πείραμα αυτό στηρίζει τον ισχυρισμό ότι λαμβάνει χώρα ένας γνήσιος μετασχηματισμός κρύσταλλου σε νέο κρύσταλλο, παρά τη διάλυση του πρώτου και την ανακρυστάλλωσή του. Ένα δεύτερο παράδειγμα δομικής αλλαγής κρύσταλλου σε νέο κρύσταλλο αναφέρεται επίσης σε ένα ΜΟΠ, όπου χρησιμοποιείται  $Zn(II)$  και ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης 3.<sup>10</sup> Σε αυτήν την περίπτωση δημιουργείται ένα διπλά αλληλοδιεισδύων πλέγμα, του οποίου τα «κανάλια» καταλαμβάνονται είτε από μόρια νιτροβενζολίου είτε από μόρια κυανοβενζολίου, ανάλογα με το ποιος διαλύτης είχε επιλεγεί για τη σύνθεση του ΜΟΠ. Κατά την έκθεση ποσότητας κρυστάλλων στην ατμόσφαιρα, παρατηρείται μετατροπή των πολύχρωμων κρυστάλλων σε κίτρινους και η κρυσταλλογραφία ακτίνων – Χ δείχνει ότι τα μόρια που προσροφήθηκαν, έχουν απομακρυνθεί. Επίσης,



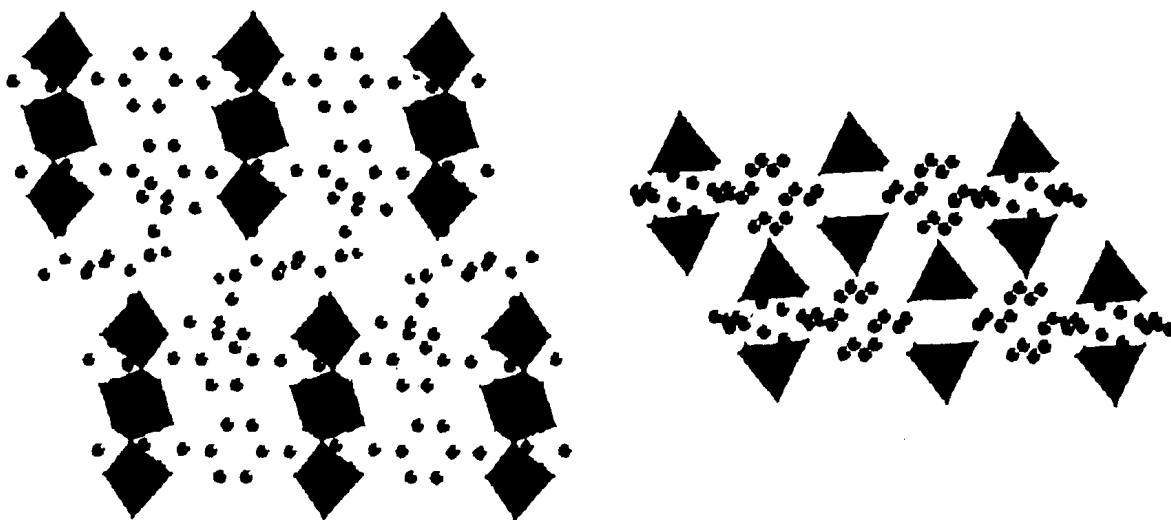
παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις παραμέτρους των μοναδιαίων κυψελίδων, όπως η μείωση του όγκου της κυψελίδας κατά 20–23%, και μείωση των αποστάσεων μετάλλου – μετάλλου των δύο αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων. Η αναγέννηση του ΜΟΠ, μπορεί να επιτευχθεί με εμφύσηση του «ξηραμένου» υλικού σε νιτροβενζόλιο (Σχήμα 58).



**Σχήμα 58.** Παρουσίαση της δομικής συστολής και της επέκτασης που προκαλούνται από την προσρόφηση μορίων διαλύτη στην αλληλοδιεισδύουσα δομή  $(ZnI_2)_3(3)_2$ .

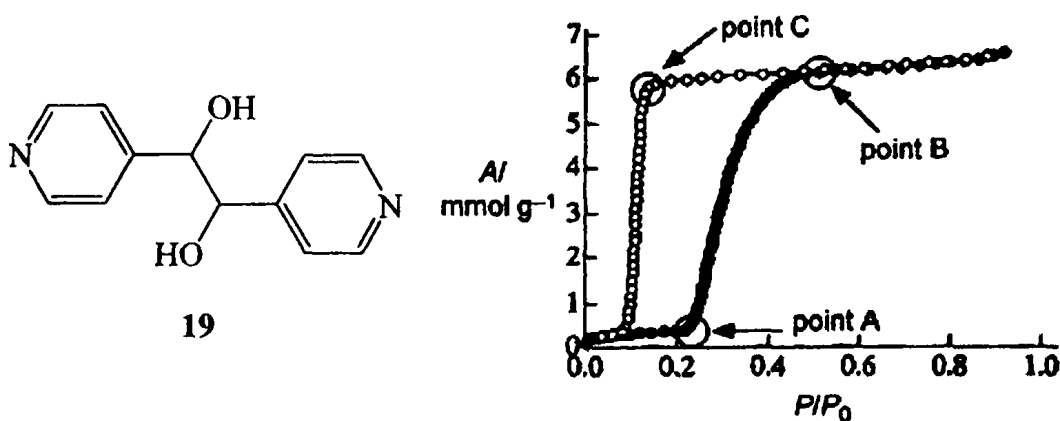
Παρόλο που είναι εφικτή η λήψη δομών, μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων – Χ, τόσο των αρχικών, όσο και των «ξημένων» δομών, γεγονός που ενισχύει τον ισχυρισμό ότι τα ΜΟΠ εμφανίζουν μόνιμους πόρους, η παρατήρηση της αντιστρέψιμης προσρόφησης μορίων δεν δείχνει ότι ένα υλικό έχει μόνιμους πόρους. Παρατηρήθηκε ότι μια σειρά ΜΟΠ με βασικό τύπο  $Zn(6)$ , είναι ιδιαίτερα δραστικά και ευέλικτα υλικά.<sup>153</sup> Η μερική απώλεια των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων νερού και DMF, κατά τη μετατροπή του ΜΟΠ  $[Zn_3(6)_3(H_2O)_3] \cdot 4DMF$  σε  $[Zn(6)(H_2O)] \cdot DMF$ , επιφέρουν δραματικές αλλαγές στη δομή και στην πραγματικότητα τα δύο ΜΟΠ είναι τοποτακτικά αρκετά ευδιάκριτα. (Σχήμα 59) Η δομική αλλαγή περιλαμβάνει το σπάσιμο και τον μετασχηματισμό αρκετών δεσμών μετάλλου – υποκαταστάτη, δηλαδή η απώλεια των δεσμών υδρογόνου προκαλεί την αναδημιουργία των μεταλλοϊόντων και των γεφυρωμένων υποκαταστατών σε μια νέα και ευδιάκριτα διαφορετική τοπολογική απεικόνιση. Επομένως, σε ένα ΜΟΠ πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι, ακόμα κι αν κάποια μόρια μπορούν να απορροφηθούν αντιστρεπτά, δεν πρέπει σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρούνται ως φιλοξενούμενοι μέσα στους πόρους των ΜΟΠ, αλλά αντίθετα ως ακέραια συστατικά των ΜΟΠ. Η απώλεια τέτοιων μορίων μπορεί ακόμη και να οδηγήσει σε υλικά με χαμηλή κρυσταλλικότητα που μπορούν, εντούτοις, με προσεκτική ανακρυστάλλωση να αναγεννήσουν την αρχική ένωση.





**Σχήμα 59.** Μετατροπή  $[Zn_3(6)_3(H_2O)_3] \cdot 4DMF$  σε  $[Zn(6)(H_2O)] \cdot DMF$  από τη μερική απώλεια του ύδατος και του DMF, που απαιτεί την αναδιοργάνωση των μεταλλοϊόντων και των γεφυρωμένων υποκαταστατών σε ευδιάκριτα διαφορετική τοποτακτική απεικόνιση.

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση ενός ΜΟΠ κατά την αντίδραση άλατος του Cu και του γεφυρωτικού υποκαταστάτη 1,2 – διπυριδυλγλυκόλη (19).<sup>154</sup> (Σχήμα 60) Σε αυτό το ΜΟΠ δεν παρατηρήθηκε ένταξη των υδροξυλικών ομάδων με το Cu, αλλά αυτές παρείχαν υδρόφιλο χαρακτήρα στις επιφάνειες των καναλιών, με διατομή 4 x 6 Å.



**Σχήμα 60.** Η υστέρηση στην ισόθερμο προσρόφησης μεθανόλης του ΜΟΠ Cu -19.

Τα κανάλια καταλαμβάνονται από μόρια νερού που μπορούν να απομακρυνθούν και σε αυτή την περίπτωση το «ψημένο» υλικό παρουσιάζει ελαφρά



αλλαγμένο ακτινογράφημα σκόνης, έναντι του ενυδατωμένου υλικού, δηλαδή διατηρείται η αρχική δομή με μόνο μια μικρή αλλαγή στις αποστάσεις των ενδιάμεσων στοιβάδων, επιπρόσθετα έκθεση του «ψημένου» υλικού σε νερό ή μεθανόλη, αναγεννά το αρχικό ΜΟΠ. Κατά τρόπο ενδιαφέροντα, η ισόθερμος προσρόφησης μεθανόλης παρουσίασε υστέρηση (Σχήμα 60), σύμφωνα με την προσρόφηση και την εκρόφηση που συνδέονται με τη δομική αναπροσαρμογή. Αντίθετα, προσρόφηση μεθανίου, παρά το γεγονός ότι είναι μικρότερο, δεν παρατηρήθηκε από αυτό το υλικό.

Μία αξιόλογη σειρά δομών βασισμένων σε ιόντα Ag και σε γεφυρωμένους υποκαταστάτες, οι οποίοι φέρουν τρεις ομάδες νιτριλίου, αναφέρονται στη βιβλιογραφία.<sup>155</sup> Τα ΜΟΠ αυτά έχουν δραστικές ομάδες και εμφανίζουν μια σειρά διαφορετικών μεγεθών πόρων. Ένα ΜΟΠ από αυτά, το οποίο φέρει υδροξυλική ομάδα, έδειξε ότι έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει την υδροξυλική ομάδα σε εστερική, με απλή έκθεση του ΜΟΠ σε τριφθοροοξικό ανυδρίτη, χωρίς αναδιοργάνωση του πλέγματος.

## 1.4.2. ΧΕΙΡΙΚΟΤΗΤΑ

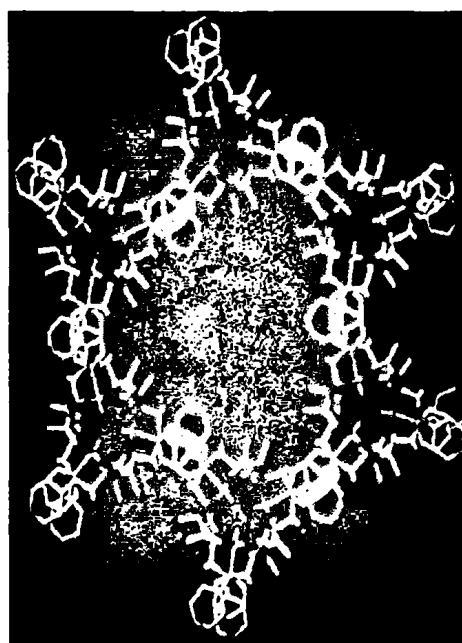
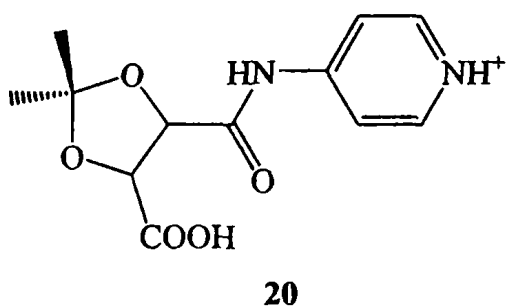
Τα χειρόμορφα ΜΟΠ παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον κατά τη χρήση τους σε εναντιοεκλεκτικούς διαχωρισμούς, καθώς είναι δύσκολη η σύνθεση ζεόλιθων, υψηλής καθαρότητας, που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό. Η εισαγωγή χειρικότητας στα ΜΟΠ μπορεί πολύ εύκολα να επιτευχθεί με την επιλογή χειρικών οργανικών υποκαταστατών.

Διάφορα παραδείγματα χειρόμορφων ΜΟΠ έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.<sup>57,156</sup> Ο Rosseinsky,<sup>134</sup> με χρήση του τριμεσικού οξέος (7), νικελίου και διαφόρων διολών συνέθεσε διάφορα αρκετά χειρόμορφα ΜΟΠ. Το ΜΟΠ, που προέρχεται με χρήση της αιθυλενογλυκόλης, εμφανίζει τετραπλή αλληλοδιείσδυση, ενώ η διόλη εντάσσεται μονοδοντικά στο μέταλλο και η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από δύο μόρια πυριδίνης. Παρά την αλληλοδιείσδυση, σχηματίζονται ψευδο-τετραεδρικοί πόροι με διάμετρο 12 Å, οι οποίοι αποτελούν το 28% του όγκου της κυψελίδας και ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν συνεχόμενα κανάλια. Η ελικοειδής φύση των πλεγμάτων, υποδεικνύει ότι το ΜΟΠ, δομικά, είναι χειρικό και αποτελείται από πλέγματα σε 50 · 50 αναλογία των εναντιομερών κρυστάλλων. Η χρήση της ρακεμικής διόλης 1,2-προπανοδιόλη οδηγεί



σε σχηματισμό παρόμοιας ελικοειδούς δομής, αλλά η αλκοόλη εντάσσεται χηλικά και ο αριθμός των πλεγμάτων που αλληλοδιεισδύουν είναι δύο. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής έδειξε ότι το υλικό αυτό αποτελείται από απλά εναντιομερή και κάθε κρυσταλλική μονάδα περιέχει μόνο ένα εναντιομερές της διόλης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η διόλη επιδρά στη σύνθεση του ΜΟΠ, και ο έλεγχος της χειρικότητας των οργανικών υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση εναντιομερών πορώδων ΜΟΠ.

Η χρήση του εναντιομερούς υποκαταστάτη **20**, ο οποίος προέρχεται από το D-τρυγικό οξύ, στην αντίδραση με  $Zn(NO_3)_2$  οδηγεί στη σύνθεση ενός πορώδους ΜΟΠ με παραμορφωμένη τριγωνική πρισματική ΔΔΜ (Σχήμα 61).<sup>135</sup> Το υλικό αυτό περιέχει χειρικά κανάλια.

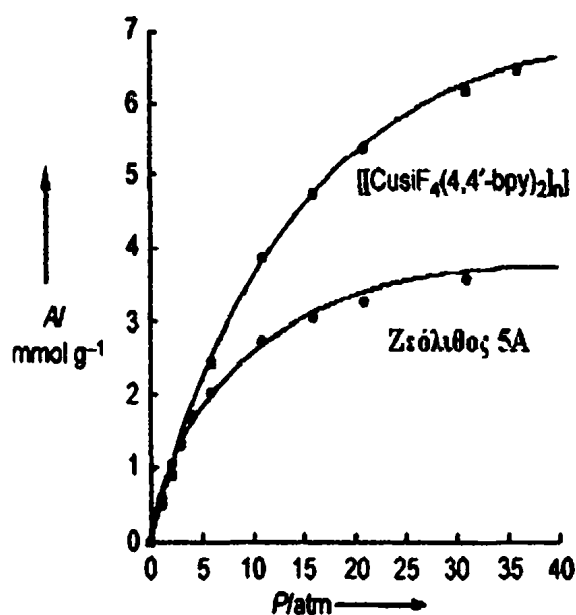


**Σχήμα 61.** Ο υποκαταστάτης (**20**) και η δομή  $Zn_3(\mu_3-O)(20)_6 \cdot 2H_3O \cdot 12H_2O$ , η οποία αποτελείται από χειρικά κανάλια.

Οι πυριδινικοί δακτύλιοι βρίσκονται στα κανάλια και έχουν την δυνατότητα ανταλλαγής των πρωτονίων που φέρουν με άλλα κατιόντα. Η χειρομορφία του υλικού δοκιμάστηκε με το διαχωρισμό, έως ένα ορισμένο βαθμό, των εναντιομερών  $[Ru(2,2'-bipy)_3]^{2+}$ . Εμβάπτιση του ΜΟΠ σε μεθανολικό διάλυμα ρακεμικού μίγματος  $[Ru(2,2'-bipy)_3]^{2+}$  οδηγεί σε αλλαγή στο χρώμα των κρυστάλλων από άχρωμο σε κίτρινο, και σε σχηματισμό σε περίσσεια 66% του εναντιομερούς Δ.

### 1.4.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ

Η προσρόφηση των υγρών και των ατμών έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Επιπροσθέτως, έχει εξετασθεί η αποτελεσματικότητα των ΜΟΠ στην προσρόφηση των αερίων, έτσι ώστε μελλοντικά να χρησιμοποιηθούν στην αποθήκευση αερίων. Παραδείγματος χάρη, το ΜΟΠ  $Zn_4(O)(6)_3$  κατά την προσρόφηση  $N_2$  στους 78 K βρέθηκε να εμφανίζει μία αντιστρεπτή ισόθερμο προσρόφησης τύπου 1, η οποία εμφανίζεται στους περισσότερους ζεόλιθους.<sup>21</sup> Στο σχήμα 62 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης μεθανίου του ΜΟΠ  $[Cu(1)_2(SiF_6)]$  και του ζεόλιθου 5A. Όπως φαίνεται το ΜΟΠ έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες μεθανίου απ' ό,τι ο ζεόλιθος.<sup>157</sup>



Σχήμα 62. Το ΜΟΠ  $[Cu(1)_2(SiF_6)]$  και σύγκριση της ισόθερμου προσρόφησης μεθανίου με αυτή του ζεόλιθου 5A.

Η ώθηση για τη μελέτη αυτού του είδους προσρόφησης δίνεται από την ανάγκη για αποθήκευση αερίων, όπως το μεθάνιο και το υδρογόνο, σε χαμηλή πίεση, λόγω των πιθανών εφαρμογών των τελευταίων ως καθαρά καύσιμα. Ακόμη καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης μεθανίου, επίσης, της τάξεως των  $240 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  παρουσιάζουν τα ΜΟΠ που προέρχονται από Zn και καρβοξυλικά οξέα (Σχήμα 28).<sup>17</sup> Κατά τη σύγκριση αυτών των ΜΟΠ με τον συμβατικό κύλινδρο αερίου, (πίεση 205 atm), τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ενώ ο κύλινδρος αποθηκεύει 100% ποσότητα

μεθανίου, το ΜΟΠ μπορεί να αποθηκεύσει 70% ποσότητας μεθανίου, σε χαμηλότερη και συνεπώς ασφαλέστερη, πίεση της τάξεως των 36 atm.

Πρόσφατα μελετήθηκε και η προσρόφηση οξυγόνου από ΜΟΠ στους 90K.<sup>158</sup> Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε την ύπαρξη μορίων οξυγόνου και βρέθηκε να υφίστανται ως van der Waals διμερή (O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> με διαμοριακή απόσταση 3.28(4) Å, απόσταση η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτή του στερεού O<sub>2</sub>, παρόλο που η μελέτη πραγματοποιείται αρκετά παραπάνω από το καθαρό σημείο τήξης του καθαρού οξυγόνου (54.4K).

#### 1.4.4. ΙΟΝΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Όταν κρύσταλλοι του ΜΟΠ [Ag(1)(NO<sub>3</sub>)]<sup>8</sup> (Σχήμα 10) εμβαπτίστηκαν σε υδατικά διαλύματα που περιείχαν τα ανιόντα PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ή SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, παρατηρήθηκε ανταλλαγή ανιόντων, δηλαδή τα νιτρικά ανιόντα μεταφέρθηκαν στο διάλυμα, ενώ τα υδατικά ανιόντα, τα οποία βρίσκονταν σε περίσσεια, τα αντικατέστησαν. Για το ανιόν PF<sub>6</sub><sup>-</sup> η ανταλλαγή είναι σχεδόν πλήρης μετά από 6 ώρες, ενώ οι κρύσταλλοι έχουν θαμπώσει και το ακτινογράφημα σκόνης έχει αλλάξει πλήρως. Έκθεση του σχηματισθέντος προϊόντος σε υδατικό διάλυμα, που περιέχει νιτρικά ανιόντα, επαναφέρει το υλικό στην αρχική του διαμόρφωση, όπως φαίνεται από το ακτινογράφημα σκόνης. Η διαδικασία αυτή, μελετήθηκε με μικροσκόπια, TEM και AFM και με φασματοσκοπική εξέταση της επιφάνειας του ΜΟΠ.<sup>159</sup> Η διαδικασία ανταλλαγής πραγματοποιείται στην υδατική φάση, δηλαδή προηγείται διάλυση του αρχικού πολυμερούς σώματος και ακολουθεί κρυστάλλωση του νέου πολυμερούς, και δεν παρατηρείται ιοντική διάχυση και ανταλλαγή των ανιόντων μέσα στο αδρανές ΜΟΠ, φαινόμενο που λαμβάνει χώρα με τους ζεόλιθους. Τα ΜΟΠ συνήθως είναι αδιάλυτα, όπως προκύπτει κατά την οπτική παρατήρηση της σταθερότητας κρυστάλλων σε διάφορους διαλύτες. Το γεγονός αυτό δείχνει πόσο σημαντική είναι η εξέταση του επιφανειακού διαλύματος. Σαφώς η σταθερότητα των ΜΟΠ, κατά την εμβάπτιση σε διαλύματα, αποτελεί το κρίσιμο σημείο όσον αφορά τις πιθανές εφαρμογές ιοντικής ανταλλαγής ή καθαρισμού του νερού ή διαλυτών.



### 1.4.5. ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (NLO)

Ο συνδυασμός μεγέθους ή σχήματος – εκλεκτικής απορρόφησης με φωταύγεια, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι μπορούν να συντεθούν ΜΟΠ ως εκλεκτικοί αισθητήρες. Το ΠΕ  $[\text{Au}_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2)_3][\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ , το οποίο συντέθηκε με στόχο να έχει παρόμοια δομή με  $\text{Au}(\text{PR}_3)_3^+$ , με τριγωνικά κέντρα  $\text{AuP}_3$ , παρουσιάζει ισχυρό μπλε – πορφυρό φθορισμό στερεάς κατάστασης, ο οποίος μπορεί να συγκριθεί με αυτή που επιδεικνύει το μονομερές σύμπλοκο  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ . Εντούτοις, το ΠΕ δεν είναι πορώδες με αποτέλεσμα να μην παρατηρηθεί καμία συμπεριφορά πολλαπλασιασμού του φαινομένου.<sup>30</sup> Επίσης, η παρουσία λανθανιδικών κέντρων στο ΜΟΠ  $[\text{Tb}(\text{b})_2]$ , προκαλεί φθορισμό.<sup>117</sup> Το υλικό αυτό έχει την ικανότητα να απορροφήσει νερό και αμμωνία, κάθε ένα από τα οποία οδηγεί σε προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες φθορισμού.

Ο Lin,<sup>160</sup> επιθυμώντας να εκμεταλλευτεί το γεγονός ότι τα πλέγματα *dia*, στερούνται κέντρα συμμετρίας, συνέθεσε ΜΟΠ που παρουσιάζουν μη γραμμική οπτική συμπεριφορά δεύτερης τάξης. Τα αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα *dia* με μονό αριθμό πλεγμάτων να αλληλοδιδεισδύουν, δεν παρουσιάζουν κέντρο συμμετρίας, ιδιότητα που είναι απαραίτητη για την ύπαρξη μη γραμμικής οπτικής συμπεριφοράς δεύτερης τάξης. Συντέθηκαν πλέγματα που παρουσιάζουν τριπλή ή πενταπλή αλληλοδιδεισδυση βασισμένα σε  $\text{Zn}(\text{II})$  ή  $\text{Cd}(\text{II})$  και υβριδικούς υποκαταστάτες (βλέπε 5, σχήμα 9), και έδειξαν ότι μπορούν να δώσουν μη γραμμική οπτική συμπεριφορά δεύτερης τάξης τρεις φορές περισσότερη από ότι αυτή του διδευτεροφωσφορικού καλίου (KDP).

### 1.4.6. ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η κατάλυση αναφέρεται συχνά ως επιθυμητό χαρακτηριστικό των ΜΟΠ, και αποτελεί αιτία για έρευνα σ' αυτά τα υλικά. Όμως, υπάρχουν ακόμα σχετικά λίγες αναφορές πραγματικής καταλυτικής δραστηριότητας, ενώ το πεδίο αυτό, το οποίο θα απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα για την επόμενη δεκαετία,<sup>161</sup> βρίσκεται στο στάδιο της λεπτομερούς έρευνας.

Ο Fujita και η ομάδα του παρατήρησε ότι το ΜΟΠ  $[\text{Cd}(\text{I})_2(\text{NO}_3)_2]$  μπορεί να καταλύσει την κυανοσιλυλίωση αλδευδών.<sup>162</sup> Ειδικότερα, η κατεργασία βενζαλδεύδης και κυανοτρυμεθυλοσιλανίου, παρουσία σκόνης ΜΟΠ  $[\text{Cd}(\text{I})_2(\text{NO}_3)_2]$



σε διχλωρομεθάνιο στους 40°C, πάνω από 24 ώρες, έδωσε το αντίστοιχο κυανοσιλλο- παράγωγο με απόδοση 77% και θεώρηθηκε ότι η αντίδραση γίνεται λόγω της μερικής διάλυσης του ΜΟΠ σε ενεργά καταλυτικά διαλυτά διακριτά σύμπλοκα. Συνεπώς, εξέτασαν την καταλυτική δραστηριότητα του υπερκείμενου διαλύματος διχλωρομεθανίου και βρήκαν ότι δεν έδωσε καμία δραστηριότητα που να υποστηρίζει τον ισχυρισμό ότι η κατάλυση εμφανιζόταν στο στερεό. Επίσης, καμία καταλυτική δραστηριότητα δεν παρατηρήθηκε για τις πρόδρομες ενώσεις  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  και για την 4,4'-διπυριδίνη (1). Κάποια επιλεκτικότητα παρατηρήθηκε στην καταλυτική συμπεριφορά, δεδομένου ότι το 2 – τολουολοαλδεύδη είναι ένα πιο ενεργό υπόστρωμα από το 3 – τολουολοαλδεύδη και, αν και οι α – και β – ναφθαλδεύδη είναι καλά υποστρώματα, δεν υπήρξε σχεδόν καμία μετατροπή του 9-ανθραλδεύδη. Η επιλεκτικότητα αυτή οφείλεται στο περιορισμένο μέγεθος των κοιλοτήτων του υλικού. Η γεωμετρία του καδμίου είναι ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο με σφαίρα ένταξης  $\text{N}_4\text{O}_2$ , η οποία αν εμπλέκεται στην κατάλυση, υποδεικνύει ότι υπάρχει αποσύνδεση των τερματικών νιτρικών ανιόντων, τα οποία σχηματίζουν ενεργά κέντρα, δηλαδή οξέα κατά Lewis.

Στο προαναφερθέν παράδειγμα του υποκαταστάτη 20 (Σχήμα 58),<sup>135</sup> το εναντιομερές ΜΟΠ εμφανίζει κανάλια, στα οποία εμφανίζονται οι πυριδινικές ομάδες και δοκιμάστηκαν σε καταλυτικά πειράματα τρανσεστεροποίησης. Παρατηρήθηκε καταλυτική συμπεριφορά στο σύστημα, ακόμα και όταν υπήρχε εναντιομερική περίσσεια 8% στο προϊόν, όταν χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η ρακεμική 1 – φαινυλ – 2 – προπανόλη. Επίσης, υπάρχουν δεδομένα που δείχνουν ότι οι πυριδινικές ομάδες μπορούν να αλκυλοποιηθούν, παραδείγματος χάρη με  $\text{CH}_3\text{I}$ , όμως τα πειράματα αυτά παρουσίασαν ελάχιστη ή μηδενική δραστηριότητα.



# **2. ΣΤΟΧΟΙ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**



## 2.1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

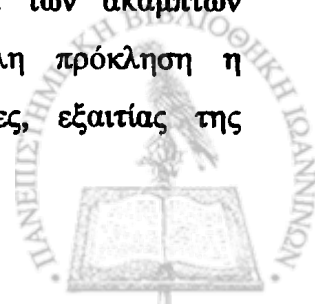
Όπως έχει ήδη λεπτομερώς αναφερθεί στο εισαγωγικό μέρος, η επιλογή ευκίνητων μεταλλοϊόντων και άκαμπτων υποκαταστατών, καθώς επίσης η συγκέντρωση, το αντισταθμιστικό ανιόν και η θερμοκρασία αποτελούν τα βασικότερα κριτήρια για τη σύνθεση μεταλλο – οργανικών πολυμερών (ΜΟΠ) ή πολυμερών ένταξης. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες : α) ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες, β) καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και γ) υποκαταστάτες με άτομα δότες που ανήκουν σε περισσότερες από μία κατηγορίες.

Η προσέγγιση της συγκεκριμένης διατριβής, στο αντικείμενο της σύνθεσης των ΜΟΠ, επιλέχθηκε να γίνει με βάση τα εξής κριτήρια : α) επιλογή καρβοξυλικών υποκαταστατών με βιολογική σημασία, β) εισαγωγή ευκαμψίας στους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, ή / και ομάδων που μπορούν να παρέχουν περαιτέρω σταθεροποίηση ενός πλέγματος.

## 2.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ

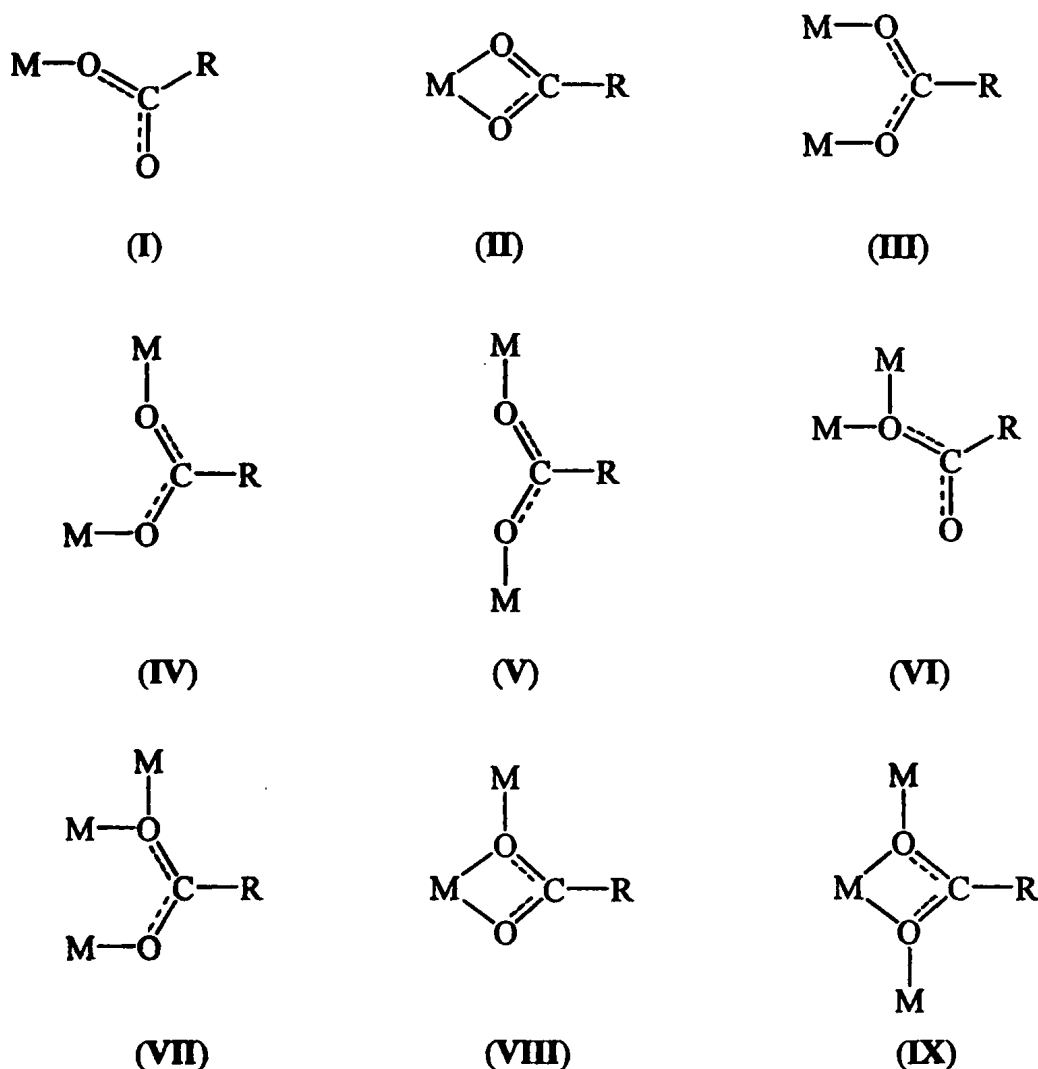
Το καρβοξυλικό ανιόν,  $\text{RCO}_2^-$ , μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με τα μεταλλοκατιόντα με διαφορετικούς τρόπους, όπως μονοδοντικά (I), χηλικά (II), γεφυρωμένα διδοντικά σε διαμόρφωση *syn – syn* (III), *syn – anti* (IV) ή *anti – anti* (V), είτε ως μονοατομικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης είτε μόνο του (VI) είτε με επιπρόσθετη γέφυρα (VII), είτε ακόμη και σε διάταξη που περιλαμβάνει χηλικό (VIII) ή γεφυρωτικό τρόπο ένταξης (IX), όπως φαίνεται στο σχήμα 63.<sup>163</sup> Η ποικιλία στον τρόπο συναρμογής της καρβοξυλικής ομάδας, αποτέλεσε το βασικό κριτήριο επιλογής σύνθεσης υποκαταστατών που περιέχουν παραπάνω από μία καρβοξυλικές ομάδες, καθώς όπως φαίνεται και στο σχήμα 63 και η καρβοξυλική ομάδα μπορεί να συνδεθεί με ένα μέταλλο (περιπτώσεις I και II), με δύο μέταλλα (περιπτώσεις III, IV, V, VI και VIII) και με τρία μέταλλα (περιπτώσεις VII και IX).

Οι εύκαμπτοι γεφυρωτικοί υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσουν στη σύνθεση νέων μοναδικών πλεγμάτων με όμορφη αισθητικά δομή και χρήσιμες ιδιότητες λόγω της ευελιξίας τους και της ελευθερίας διαμόρφωσης, έναντι των άκαμπτων γεφυρωτικών υποκαταστατών. Παρόλα αυτά αποτελεί μεγάλη πρόκληση η προμελετημένη σύνθεση ΜΟΠ με εύκαμπτους υποκαταστάτες, εξαιτίας της δυσκολίας πρόβλεψης της δομής των προϊόντων.<sup>164</sup>





Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, σε αρκετά ΜΟΠ, εμφανίζονται αρωματικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες συνεισφέρουν στην σταθεροποίηση του συστήματος, με αποτέλεσμα η επιλογή των υποκαταστατών να γίνει με γνώμονα την ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων. Μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα ΜΟΠ, και σε πολλά από αυτά ο οργανικός υποκαταστάτης που χρησιμοποιείται για την οικοδόμησή τους είναι το τερεφθαλικό (6).



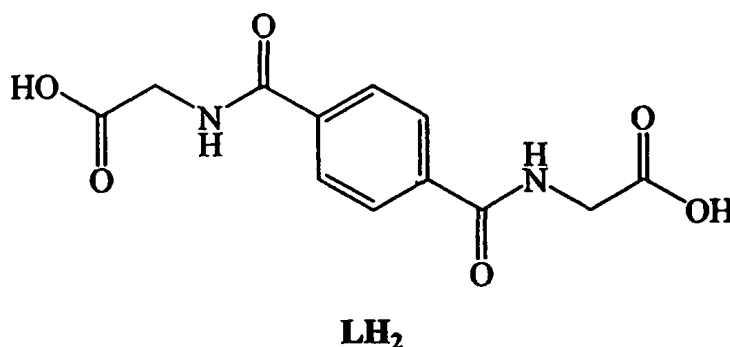
Σχήμα 63. Οι διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του καρβοξυλικού ανιόντος.

Έχοντας ως δεδομένη τη χρήση μορίων με βιολογική σημασία, επιλέχθηκε να συντεθεί ο διτοπικός υποκαταστάτης  $L^1H_2$  ( $BGTH_2$ ) που απεικονίζεται στο σχήμα 64. Ο σκελετός του υποκαταστάτη  $L^1H_2$  αποτελείται από τον άκαμπτο αρωματικό δακτύλιο, του τερεφθαλικού οξέος, στον οποίο γίνεται προσθήκη δύο μορίων γλυκίνης. Ο υποκαταστάτης  $L^1H_2$  είναι σαφώς μεγαλύτερος σε μήκος έναντι του αντίστοιχου τερεφθαλικού οξέος και οι καρβοξυλικές του ομάδες είναι ελεύθερες να



περιστρέφονται, καθώς επίσης οι πεπτιδικοί δεσμοί που υπάρχουν, μπορούν να αποτελέσουν πηγή δεσμών υδρογόνου, γεγονός το οποίο θα συνείσφερε επιπλέον σταθερότητα στα δημιουργημένα πλέγματα. Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψη τη δυνατότητα δημιουργίας του γνωστού, από τα αμινοξέα και τα πεπτίδια, χηλικού δακτυλίου της γλυκίνης, μπορούν να εμφανίσουν δις χηλική γεφυρωτική συμπεριφορά, γεγονός το οποίο θα είχε σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση νέων ΜΟΠ.

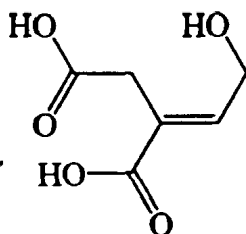
Συνήθως, οι αρωματικοί πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες είναι αδιάλυτοι σε υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου, ιδιότητα η οποία εμφανίστηκε για τον υποκαταστάτη BGTH<sub>2</sub>.



Σχήμα 64. Ο διτοπικός υποκαταστάτης που επιλέχθηκε να συντεθεί.

Ο δεύτερος υποκαταστάτης που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή, είναι ένα φυσικό τρικαρβοξυλικό οξύ, το *trans* - ακονιτικό οξύ (Σχήμα 63). Το *trans* - ακονιτικό οξύ έχει βρεθεί ότι αποτελεί συναγωνιστικό αναστολέα της ακονιτάσης στον κύκλο του Krebs, και ο μηχανισμός δράσης του δεν έχει ακόμη εξετασθεί, ενώ πρόσφατα, έχει προταθεί ότι η μετατροπή του *trans* - ακονιτικού οξέος σε μονομεθυλεστέρες, μειώνει την αναστολική δραση της ακονιτάσης.<sup>165</sup> Η χημεία ένταξης του υποκαταστάτη, δεν έχει μελετηθεί εκτενέστατα και μόνο πρόσφατα υπάρχουν κάποια αποτελέσματα.<sup>166,167</sup> Ο σκελετός του υποκαταστάτη εμφανίζει μεγάλη ευκαμψία και οι καρβοξυλικές ομάδες είναι ελεύθερες να περιστρέφονται.

Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αρκετά αραιές συνθήκες, παρουσία ασθενούς βάσης και χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες, οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν πηγή σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, όπως H<sub>2</sub>O, DMF, MeOH και EtOH.



Σχήμα 65. Ο υποκαταστάτης *trans* – ακονιτικό οξύ

Στο σχήμα 8 της εισαγωγής, απεικονίζονται οι διάφορες πιθανές δομές που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση διτοπικών ή τριτοπικών υποκαταστατών ή μετάλλων, ενώ μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η χρήση labile μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης και για το λόγο επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν τα μέταλλα  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  καθώς επίσης και ο  $Pb^{2+}$ , ένα μέταλλο με μεγάλο όγκο στη σφαίρα ένταξης – γεγονός που θα επέτρεπε στο μόριο της γλυκίνης να εμφανίσει χηλική - γεφυρωτική συμπεριφορά. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι έγιναν προσπάθειες να συντεθούν με  $Fe^{2+}$  ή  $Fe^{3+}$ , οι οποίες δεν είχαν επιτυχή αποτελέσματα.

Όσον αφορά το δεύτερο υποκαταστάτη, η χημεία ένταξης του *trans* – ακονιτικού οξέος δεν έχει μελετηθεί και στόχος της διατριβής αποτελεί η μελέτη της υδατικής χημείας δυαδικών συστημάτων υποκαταστατή με Zn ή Cd με ποτενσιομετρία και η μελέτη της χημείας ένταξης τριαδικών συστημάτων (μέταλλο – υποκαταστάτης – βάση Lewis). Ο Zn είναι ένα εξέχων μέταλλο στις βιολογικές διαδικασίες όπως ο σίδηρος και ο χαλκός και έχει βρεθεί ότι είναι απαραίτητο στοιχείο σε όλες τις μορφές της ζωής.<sup>168</sup> Ένας μεγάλος αριθμός ασθενειών και συγγενών ανωμαλιών, έχει ανιχνευθεί ότι οφείλονται στην έλλειψη του, καθώς επίσης είναι γνωστά μέχρι σήμερα παραπάνω 300 ένζυμα Zn. Το Cd(II) ως τοξικό μέταλλο απορροφάται από το συκώτι, ενώ βρίσκει άμεσα το δρόμο προς τα νεφρά, τα οποία και αποτελούν το κρίσιμο όργανο από πλευράς τοξικότητας,<sup>169</sup> ενώ οι ακριβείς μηχανισμοί της τοξικής δράσης του Cd(II) παραμένουν άγνωστοι.

Η σύνθεση νέων ΜΟΠ με πρωτότυπες δομές και βιολογική σημασία, με βάση όλα τα προαναφερθέντα κριτήρια, αποτελεί το βασικό στόχο αυτής της διατριβής, όμως καθώς γίνεται χρήση εύκαμπτων υποκαταστατών, δεν είναι εφικτή η πρόβλεψη της δομής των προϊόντων. Σε κάθε περίπτωση, ανάλογα τη δομή του κάθε προϊόντος, στόχος της διατριβής αποτελεί η διερεύνηση, η αναζήτηση και η εύρεση των



μαγνητικών, καταλυτικών, προσροφητικών ιδιοτήτων, καθώς επίσης των ιδιοτήτων ιονικής ανταλλαγής και δομικής σταθερότητας.

### 2.3. ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

Η μελέτη της βιβλιογραφίας μας έδειξε ότι οι πειραματικές συνθήκες για τη σύνθεση ΜΟΠ δεν είναι δυνατόν να συστηματικοποιηθούν. Χρησιμοποιούνται κυρίως συμβατικές συνθετικές πορείες και διαλυτοθερμικές μέθοδοι, ενώ οι δραστικές συνθήκες (υψηλή πίεση και θερμοκρασία των διαλυτοθερμικών μεθόδων) μπορούν να οδηγήσουν σε ΜΟΠ σχετικά ευκολότερα από τις συμβατικές μεθόδους παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα. Π.χ. οι ποσότητες των παραγόμενων στερεών είναι μικρές και η παραγωγή ποσοτήτων που μπορούν να χαρακτηριστούν και με άλλες μεθόδους εκτός από κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ (scaling up) είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Τα προϊόντα αυτών των μεθόδων είναι πολύ συχνά μίγματα και σε αρκετές περιπτώσεις οι πορείες δεν είναι επαναλήψιμες. Επίσης απαιτούνται ιδιαίτερα μέτρα ασφαλείας στο εργαστήριο.

Αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε ήπιες μεθόδους γιατί τα πειράματα μπορούν να επαναληφθούν ευκολότερα, τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι πιο καθαρά και η αύξηση της ποσότητας των προϊόντων δεν δημιουργεί γενικότερα προβλήματα χειρισμού.



# 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



### 3.1. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα οργανικά στερεά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς : τερεφθαλοϋλοχλωρίδιο, γλυκίνη, υδροχλωρικός μεθυλεστέρας της γλυκίνης, *trans* – ακονιτικό οξύ, 1,10 – φαινανθρολίνη, 2,2' – διτυριδίνη, το στερεό KOH, το αραιό HCl και τα ένυδρα άλατα των μετάλλων, ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας και η προμήθεια τους έγινε κυρίως από την εταιρεία Aldrich.

Το H<sub>2</sub>O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο, ενώ οι οργανικοί διαλύτες, MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, τολουόλιο, βενζόλιο, ακετόνη, ισοπροπανόλη, EtOAc, THF, DMF και DMSO που αγοράστηκαν από τις εταιρείες Fluka και Merck ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας (proanalysis) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

### 3.2. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

#### 3.2.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H και N των υποκαταστατών και των συμπλοκών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν από τα εργαστήρια στοιχειακών αναλύσεων του Dipartimento di Chimica Generale του Πανεπιστημίου της Ραβία στην Ιταλία και του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

#### 3.2.2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι θερμικές μετρήσεις στην περιοχή 20 – 700 °C έγιναν σε θερμοζυγό της Shimadzu DTG 60 υπό ροή N<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>/min) με ταχύτητα θέρμανσης 0.5, 5.0 και 10°C/min. Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 4 έως 14 mg. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



### 3.2.3. ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας στη στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία δωματίου, πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Evans σε συσκευή Johnson Matthey. Ως μαγνητοχημικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]_n$  ( $x_g = 16.44 \times 10^{-6}$  μονάδες CGS  $\text{g}^{-1}$ ). Για δεδομένο παραμαγνητικό σύμπλοκο, από την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανα γραμμάριο του συμπλόκου,  $x_g$ , υπολογίστηκε η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα  $x_M$  από την εξίσωση  $x_M = x_g \cdot M.B.$ , όπου  $M.B.$  = μοριακό βάρος του συμπλόκου. Η τιμή της  $x_g$  διορθώθηκε για να ληφθεί υπ' όψη η διαμαγνητική συνεισφορά των άλλων ατόμων ή ιόντων – εκτός του μεταλλοϊόντος – και των δεσμών που υπάρχουν στο σύμπλοκο. Οι διορθώσεις έγιναν με χρησιμοποίηση των σταθερών Pascal. Ο υπολογισμός της ενεργού μαγνητικής ροπής,  $\mu_{\text{eff}}$ , ανά μεταλλοϊόν, σε BM έγινε από την εξίσωση  $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot (T \cdot X_M)^{1/2}$  όπου  $x_M$ : η διορθωμένη τιμή της  $x_M$  σε μονάδες CGS και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin.

Οι μαγνητοχημικές μετρήσεις στην περιοχή θερμοκρασιών 300 – 4.2 K για μερικά σύμπλοκα πραγματοποιήθηκαν στο ΕΚΕΦΕ “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ” χρησιμοποιώντας μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS SQUID susceptometer.

### 3.2.4. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Τα ηλεκτρονικά φάσματα διαχυτικής ανάκλασης (diffuse reflectance spectra, DRS) στην περιοχή 900 – 200 nm ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UVPC 2401, υπό μορφή στερεού διαλύματος σε  $\text{BaSO}_4$ .

### 3.2.5. ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Τα IR φάσματα όλων των ενώσεων στην περιοχή  $4000 - 370 \text{ cm}^{-1}$  ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX με την μορφή παστίλιας KBr ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) και στην περιοχή  $710 - 30 \text{ cm}^{-1}$  με την μορφή παστίλιας πολυαιθυλενίου. Τα φάσματα FT – IR και far – IR ελήφθησαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



### 3.2.6. $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ ΚΑΙ $^{113}\text{Cd}$ ΦΑΣΜΑΤΑ NMR

Τα φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR και  $^{13}\text{C}$ -NMR των υποκαταστατών ελήφθησαν με το φασματογράφο Bruker AM – 400 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 400 MHz και άνθρακα 100 MHz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκαν DMSO –  $d_6$  και  $\text{D}_2\text{O}$  της Aldrich με ισοτοπική καθαρότητα >99.5%. Τα φάσματα ελήφθησαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Dipartimento di Chimica Generale του Πανεπιστημίου της Ραβία στην Ιταλία και στο Οριζόντιο Κέντρο Δικτύων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR ελήφθησαν με το φασματογράφο Bruker AM – 400 στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

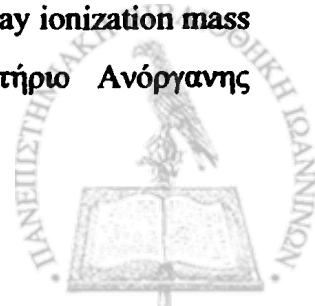
Για τις αποδόσεις των κορυφών χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα,<sup>165</sup> καθώς και πειράματα  $^{13}\text{C}$  DEPT 135° NMR στα οποία οι κορυφές που οφείλονται σε μεθινικές ομάδες εμφανίζονται θετικές, αυτές που οφείλονται σε μεθυλενικές αρνητικές, ενώ δεν εμφανίζονται καθόλου οι κορυφές των τεταρτοταγών ανθράκων. Για τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε κορεσμένο διάλυμα  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  σε  $\text{D}_2\text{O}$ , και οι κορυφή του Cd ορίστηκε στα -100.0ppm, σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Για τις αποδόσεις των κορυφών χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα. Το pH των διαλυμάτων του υποκαταστάτη σε  $\text{D}_2\text{O}$  ρυθμίστηκε με NaOD.

### 3.2.7. ΦΑΣΜΑΤΑ EPR

Τα φάσματα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού συνεχούς κύματος (CW- EPR) των ενώσεων, σε στερεά κατάσταση, καταγράφηκαν σε θερμοκρασία υγρού ηλίου σε ένα φασματογράφο EP-200D X-band της Bruker εφοδιασμένο με έναν κρυοστάτη του οίκου Oxford Instruments στη CEA, Saclay, στη Γαλλία. Η συχνότητα των μικροκυμάτων και η ένταση του μαγνητικού πεδίου μετρήθηκε με έναν μετρητή συχνότητας μικροκυμάτων τύπου HP 5350B της Bruker και με ένα ER035M-NMR μετρητή gauss της Bruker, αντίστοιχα.

### 3.2.8. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ (ES-MS)

Τα φάσματα μάζας μετρήθηκαν σε υδατικά / μεθανολικά διαλύματα σε φασματογράφο μάζας με την μέθοδο ιονισμού σταγόνας (electrospray ionization mass spectroscopy). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης





Χημείας του Dipartimento di Chimica Generale του Πανεπιστημίου της Pavia στην Ιταλία.

Για την ποτενσιομετρική μελέτη τα φάσματα με την τεχνική electronspray (ES – MSI) σε υδατικά διαλύματα καταγράφηκαν σε φασματογράφο του Οριζόντιου Κέντρου Δικτύων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με KOH.

### 3.2.9. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Για τους θεωρητικούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι DFT με το πρόγραμμα Gaussian 2003 στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p).

### 3.2.10. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Για τη λήψη των ακτινογραφημάτων σκόνης Ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο σκόνης (powder diffractometer) Siemens D8 ADVANCE. Η πηγή ακτινοβολίας ήταν λυχνία Cu που λειτουργούσε με φίλτρο Ni σε τάση 40 KV και ρεύμα 40 mA (CuK<sub>α</sub>, λ = 1.542 Å). Σαρώθηκε περιοχή γωνίας ανακλάσεως 2θ 5-90° με βήματα 0.02° σε σταθερό χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Περιθλασης ακτίνων Χ, του Οριζόντιου Δικτύου Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

### 3.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Τα δεδομένα για τις κρυσταλλικές δομές που παρουσιάζονται στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, των τριών ([Co(μ-TBG)(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (2), [Cu(μ-TBG)(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (3) και [Zn(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (4) συλλέχθηκαν στο Centro Grandi Strumenti, Dipartimento di Chimica Generale, University of Pavia, Italy, των τριών ([Mn(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (1), [Cd(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (5) και [Pb(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] · 3H<sub>2</sub>O (6) στο Department of Chemistry, University of Glasgow, G12 8QQ, Glasgow, Scotland και των υπολοίπων έξι [Cd<sub>3</sub>L<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (7), [Cd(HL)(1,10 - phen)(H<sub>2</sub>O)] · (H<sub>2</sub>O) (8), [Cd(HL)(2,2'- bipy)(H<sub>2</sub>O)] · (H<sub>2</sub>O) (9), [Zn(HL)(1,10-phen)]<sub>n</sub> · n(H<sub>2</sub>O) (10), [Zn(HL)(2,2'- bipy)]<sub>n</sub> · 2n(H<sub>2</sub>O) (11) και {[Zn(HL)(1,10-phen)(H<sub>2</sub>O)] · 3(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub> (12) στο Department of Chemistry, University of Joensuu, στη Φιλανδία.

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο Centro Grandi Strumenti ήταν Enraf-Nonius CAD4 και η ακτινοβολία ήταν MoK<sub>α</sub>. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο Department of Chemistry, Glasgow University ήταν



KappaCCD 95mm με CCD κάμερα και k-γωνιοστάτη, και η ακτινοβολία ήταν MoK $\alpha$ . Το ίδιο περιθλασίμετρο χρησιμοποιήθηκε και στο Department of Chemistry, University of Joensuu. Οι δομές επιλύθηκαν με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97. Η βελτίωση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα SHELXL-97.<sup>173</sup> Στους Πίνακες 6 και 7 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων.

Διδυμία και Ψευδοσυμμετρία : Η βελτίωση της δομής του ΜΟΠ (6) έχει γίνει σε ομάδα χώρου P2<sub>1</sub>/c. Η γωνία  $\beta$  είναι πολύ κοντά στην τιμή των 90° και η υπόθεση ότι ο κρύσταλλος έχει ψευδο – μεσημβρινή διδυμία με κανόνα διδυμίας /100/0-10/00-1 και βελτίωση BASF = 0.348(3) μειώνει το συντελεστή R από 0.08 στην τελική του τιμή 0.055. Η δομή που προκύπτει έχει πολύ κοντά τα άτομα του Pb και του O5W σε  $y = \frac{1}{4}$  και η οποία ορίζει ψευδοσυμμετρική δυαδική διεργασία συμμετρίας  $-x, \frac{1}{2}-y, z$ . Η βελτίωση έχει αρκετά προβλήματα. Οι τιμές U<sub>ij</sub> τεσσάρων ατόμων C ορίστηκαν σε τιμές κοντινές με τις ισοτροπικές, με σκοπό να μην πάρουν αρνητικές τιμές. Άλλες τιμές U<sub>ij</sub> είναι, φυσικώς, αδικαιολόγητες και είναι ξεκάθαρο ότι η διόρθωση της απορρόφησης είναι μερικώς επιτυχής. Η εναλλακτική υπόθεση ότι η δομή είναι ορθορομβική, με ομάδα χώρου Pccb, καταλήγει σε τιμή R (all data) = 0.11. Η βελτίωση είναι ασταθής και αποτυγχάνει να καταλήξει σε μία ικανοποιητική λύση. Επιπροσθέτως η πειραματική τιμή του  $\beta$  των 90.331(4)° δείχνει να αποκλείει την ορθορομβική συμμετρία. Αυτή η υπόθεση, συμφωνεί πολύ λίγο με τα πειραματικά δεδομένα. Τόσο τα άτομα υδρογόνου του μορίου νερού O2W και ένα άτομο υδρογόνου του μορίου νερού O3W, δεν εμφανίζονται σε κανένα χάρτη απορροφήσεων και η τοποθέτησή τους από εμάς, δίνει μία αληθοφανή διευθέτηση των δεσμών υδρογόνου.

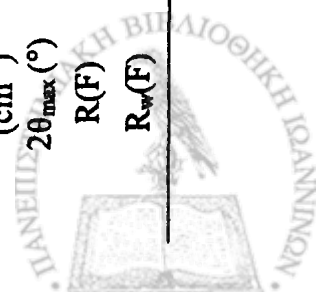


Πίνακας 6. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (1) – (6)

Ένωση	1	2	3	4	5	6
Τύπος	$C_{12}H_{22}MnN_2O_{12}$	$C_{12}H_{20}CoN_2O_{11}$	$C_{12}H_{20}CuN_2O_{11}$	$C_{12}H_{20}N_2O_{11}Zn$	$C_{12}H_{22}CdN_2O_{12}$	$C_{12}H_{20}N_2O_{11}Pb$
MB	441.26	427.22	431.85	433.69	480.7	575.49
Κρυστ. Χρώμα	Έγχρωμο	Ελαφρώς Ροζ	Γαλάζιο	Έγχρωμο	Έγχρωμο	Έγχρωμο
Κρυστ. Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 <sub>1</sub> /n	P 2/a	P 2/a	C 2/c	C 2/c	P 2 <sub>1</sub> /c
Θερμοκρασία (Κ)	120(2)	295(2)	295(2)	293(2)	120(2)	120(2)
Διαστάσεις (mm)	0.48 x 0.28 x 0.05	0.3 x 0.14 x 0.07	0.21 x 0.18 x 0.10	0.38 x 0.30 x 0.30	0.20 x 0.18 x 0.09	0.50 x 0.40 x 0.20
a (Å)	6.8863(5)	7.971(4)	8.1755(6)	6.9062(13)	6.922(5)	6.7914(6)
b (Å)	30.987(2)	6.907(2)	6.8256(14)	7.7528(8)	7.970(5)	30.287(3)
c (Å)	8.0216(6)	16.012(4)	15.795(2)	30.302(8)	30.190(5)	8.1676(8)
α (°)	90	90	90	90	90	90
β (°)	93.210(4)	103.899(19)	102.996(7)	93.47(3)	93.841(5)	90.331(4)
γ (°)	90	90.00	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1709.0(2)	855.7(5)	858.8(2)	1619.5(6)	1661.8(16)	1680.0(3)
Z	4	2	2	4	4	4
F(000)	916	442	446	896	968	1104
Συντελεστής απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )	8.43	10.65	13.34	15.83	13.79	10.107
2θ <sub>max</sub> (°)	26.373	29.95	29.97	30.07	27.46	35.96
R(F)	0.0499	0.0217	0.0255	0.0287	0.0212	0.0426
R <sub>w</sub> (F)	0.1015	0.0660	0.0471	0.0636	0.046	0.1115

Πίνακας 7. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (7) – (12)

Ένωση	7	8	9	10	11	12
Τύπος	$C_{12}H_{18}Cd_3O_{18}$	$C_{16}H_{16}CdN_2O_8$	$C_{18}H_{16}CdN_2O_8$	$C_{16}H_{16}N_2O_8Zn$	$C_{18}H_{14}N_2O_7Zn$	$C_{36}H_{40}N_4O_{20}Zn_2$
MB	787.46	476.71	500.73	429.68	435.68	979.50
Κρυστ. Χρώμα	Έγχρωμο	Έγχρωμο	Έγχρωμο	Έγχρωμο	Έγχρωμο	Έγχρωμο
Κρυστ. Σύστημα	Μονοκλινές	Τρικλινές	Τρικλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	P-1	P-1	P 21/n	P 21/n	P-1
Θερμοκρασία (Κ)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)
Διαστάσεις (mm)	0.17 x 0.14 x 0.11	0.19 x 0.19 x 0.06	0.18 x 0.06 x 0.04	0.38 x 0.11 x 0.08	0.14 x 0.13 x 0.10	0.21 x 0.16 x 0.11
a (Å)	16.9640(19)	9.0776(3)	8.759(5)	a = 15.3283(7) Å	14.3419(5) Å	9.4346(4)
b (Å)	9.5416(8)	9.9059(6)	10.531(3)	b = 7.0748(2) Å	7.1096(9) Å	9.7944(6)
c (Å)	14.0203(15)	10.6343(6)	10.698(5)	c = 16.1364(7) Å	17.2325(10) Å	10.7849(7)
$\alpha$ (°)	90	115.523(5)°	66.15(2)°	90°	90°	91.919(3)
$\beta$ (°)	115.982(12)	91.855(4)°	89.46(4)°	106.972(2)°	109.212(4)°	98.971(4)
$\gamma$ (°)	90°	94.671(4)°	85.17(4)°	90°	90°	94.679(4)
V (Å <sup>3</sup> )	2040.0(4)	857.65(9)	899.0(7)	1673.69(12)	1659.3(2)	980.04(10)
Z	4	2	2	4	4	2
F(000)	1512	476	500	880	888	504
Συντελεστής απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )	3.191	1.323	1.267	1.518	1.529	1.315
$2\theta_{max}$ (°)	27.54	27.50	27.47	25.00	26.00	27.43
R(F)	0.0238	0.0263	0.0453	0.0318	0.0406	0.0509
R <sub>w</sub> (F)	0.0537	0.0479	0.0686	0.0643	0.0894	0.0635



### 3.4. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

#### 3.4.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ *TRANS* - ΑΚΟΝΙΤΙΚΟ ΟΞΥ(L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα υποκαταστάτη σε HNO<sub>3</sub> συγκεντρώσεως 4mM. Η τιτλοδότηση έγινε 2 φορές σε ml του διαλύματος του υποκαταστάτη με KOH συγκεντρώσεως 0.1M παρουσία KNO<sub>3</sub> 0.1M. Πριν και κατά την χρησιμοποίηση του διαλύματος σε κάθε τιτλοδότηση είναι απαραίτητη η απαέρωση αυτού με διαβίβαση Ag καθώς και η διαρκής και ήπια ανάδευσή του. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ποτενσιόμετρο METLER TOLEDO DL50 χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο συνδυασμού ύαλου / Ag // AgCl και προχοΐδα. Η βαθμονόμηση του ηλεκτροδίου ελέγχονταν καθημερινά με συγκεντρώσεις υδρογονοκατιόντων μέσω τιτλοδοτήσεων με HNO<sub>3</sub>, και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονταν οι σταθερές E<sup>0</sup> και s του ηλεκτροδίου (Εξίσωση Nernst :  $E = E^0 + s \log[H^+]$ ), οι οποίες στη συνέχεια χρησιμοποιούνταν κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων με το πρόγραμμα *HYPERQUAD*.

#### 3.4.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Cd(II)-L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>

Οι σταθερές σχηματισμού των σωματιδίων του υποκαταστάτη με Cd(II) παρουσία KNO<sub>3</sub> 0.1M στους 25°C, προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας pH-μετρικές τιτλοδοτήσεις σε εύρος pH με συνεχή διαβίβαση αερίου Ag και με KNO<sub>3</sub> 0.1M ως τιτλοδότη. Οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν όπως και στον υποκαταστάτη. Παρασκευάστηκαν και τιτλοδοτήθηκαν δύο όμοια διαλύματα Cd(II) : L<sup>2</sup>H<sub>3</sub> σε αναλογία 1 : 1, καθώς επίσης και σε αναλογία 1 : 2. Όλα τα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα *HYPERQUAD*.

### 3.5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των σχημάτων – εικόνων των κρυσταλλοδομών είναι το X-Seed,<sup>174</sup> και το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία της τοπολογικής απεικόνισης των δομών είναι το TOPOS – 4.0.<sup>175</sup> Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων X είναι το WINPLOT – R.



### 3.6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΒΓΤΗ<sub>2</sub> (L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>)

Σε διάλυμα μεθυλεστέρα της υδροχλωρικής γλυκίνης (2.512 g, 0.02 mol) σε CHCl<sub>3</sub> και Et<sub>3</sub>N (5.53 mL, 0.04 mol), προστίθεται στάγδην ποσότητα τερεφθαλοϋλοχλωριδίου (2.03 g, 0.01 mmol) σε CHCl<sub>3</sub> διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία στους 0°C. Έπειτα από 2 ώρες ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου [παρακολούθηση της αντίδρασης με TLC (CHCl<sub>3</sub> : AcOEt, 4 : 1)], ο διαλύτης εξατμίζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα και το υποκίτρινο στερεό υπόλειμμα ανακρυσταλλώνεται με νερό. Το στερεό στη συνέχεια διαλύεται σε MeOH και προστίθεται στάγδην KOH (1.68 g, 0.03 mol) σε MeOH διατηρώντας τη θερμοκρασία στους 0°C. Το υποκίτρινο διάλυμα αφήνεται σε ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Η μεθανόλη εξατμίζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα και το λευκό στερεό διαλύεται σε H<sub>2</sub>O και το υδατικό διάλυμα οξινίζεται με αραιό HCl έως pH=2. Το διάλυμα αφήνεται στους 4°C για 5 ώρες και το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται. Η στερεή λευκή ουσία ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού. Βάρος λευκού στερεού = 2.66 g, Απόδοση = 95%

Σ.Τ. = 273°C (Αποσύνθεση)

**Στοιχειακή ανάλυση :** Υπολογίσθηκε για τον τύπο C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, C: 51.43%, H : 4.32% και N : 10.00 %, βρέθηκε C : 51.13%, H : 4.20% και N : 9.87%.

**Φασματοσκοπία IR:** Το φάσμα IR του προϊόντος που λήφθηκε με τη μορφή δισκίων KBr παρουσιάζεται στο σχήμα 66 και δίνει τις εξής κορυφές :

IR (cm<sup>-1</sup>): 3358, 3307 (N-H) (s), 3086 (w), 2944 (w), 2749 (w) (O-H), 2637 (w), 2563 (w), 1711 (s) (C=O), 1639 (s) (C=O amide), 1554 (s) (d N-H), 1501 (w), 1408 (m), 1355 (m), 1328 (m), 1275 (w), 1228 (s) (C-O), 1002 (w), 936 (m), 866 (w), 832 (w), 730 (m).

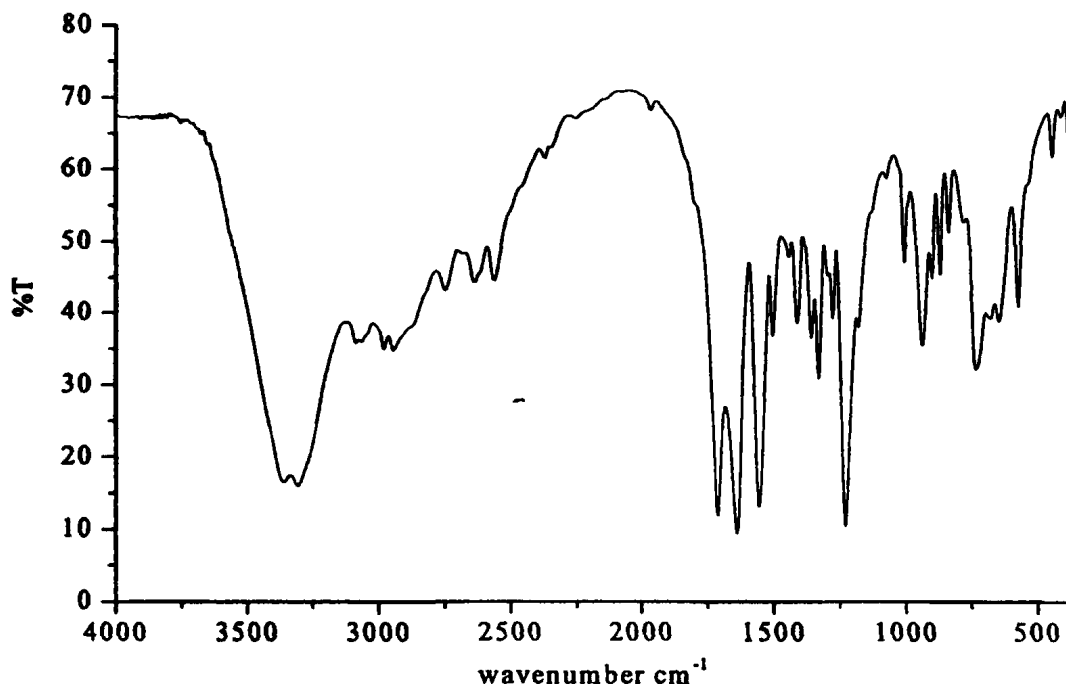
**Φασματοσκοπία N.M.R. :** Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR ελήφθησαν σε DMSO και παρουσιάζονται στα σχήματα 67 και 68, αντίστοιχα με τις εξής κορυφές :

<sup>1</sup>H NMR (400.13MHz, DMSO) δ = 3.94 (d, J = 5.92 Hz, 4H), 7.96 (s, 4H), 8.97 (t, J = 5.86 Hz, 2H), 12.62 (bs, 2H).

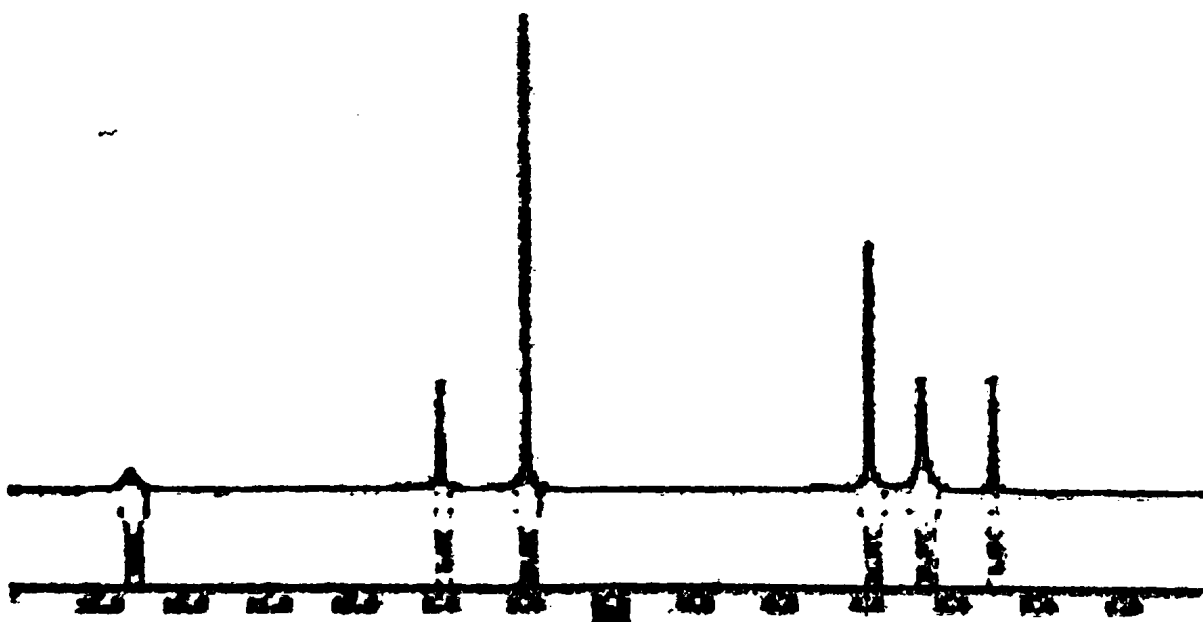
<sup>13</sup>C NMR (100MHz, DMSO) δ = 42.1, 128.2, 137.1, 166.7, 172.1.



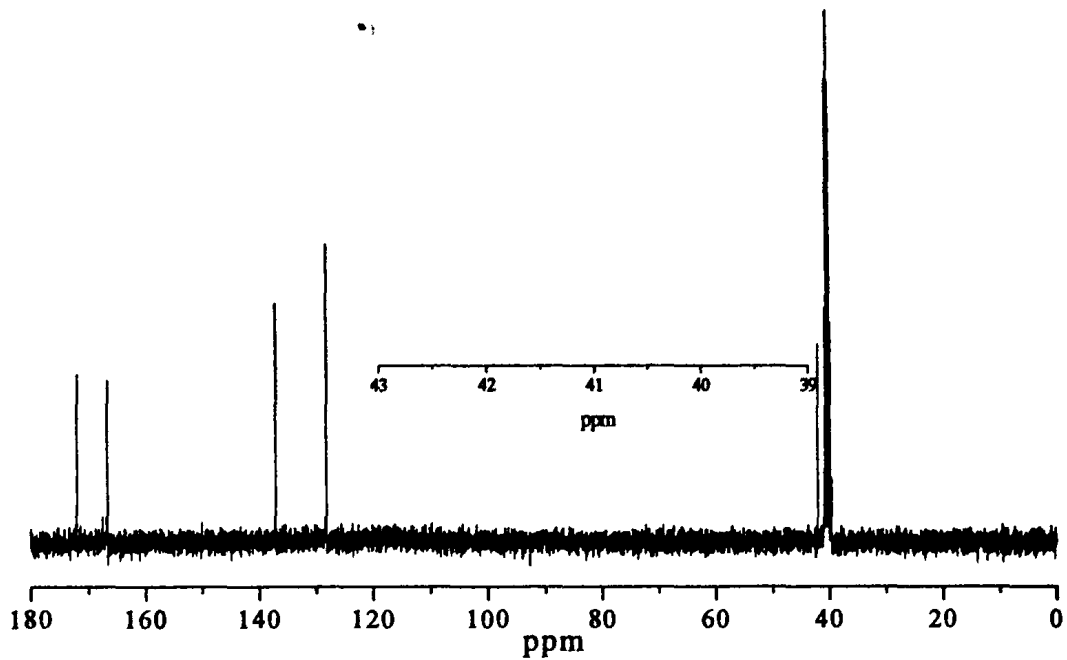
**Φασματοσκοπία ESI-MS :** Το ESI-MS φάσμα ελήφθη σε θετική mode και παρουσιάζεται στο σχήμα 69.  $560.9 (2M + H)^+$ ,  $319.0 (M + H + K)^+$ ,  $281.2 (M + H)^+$



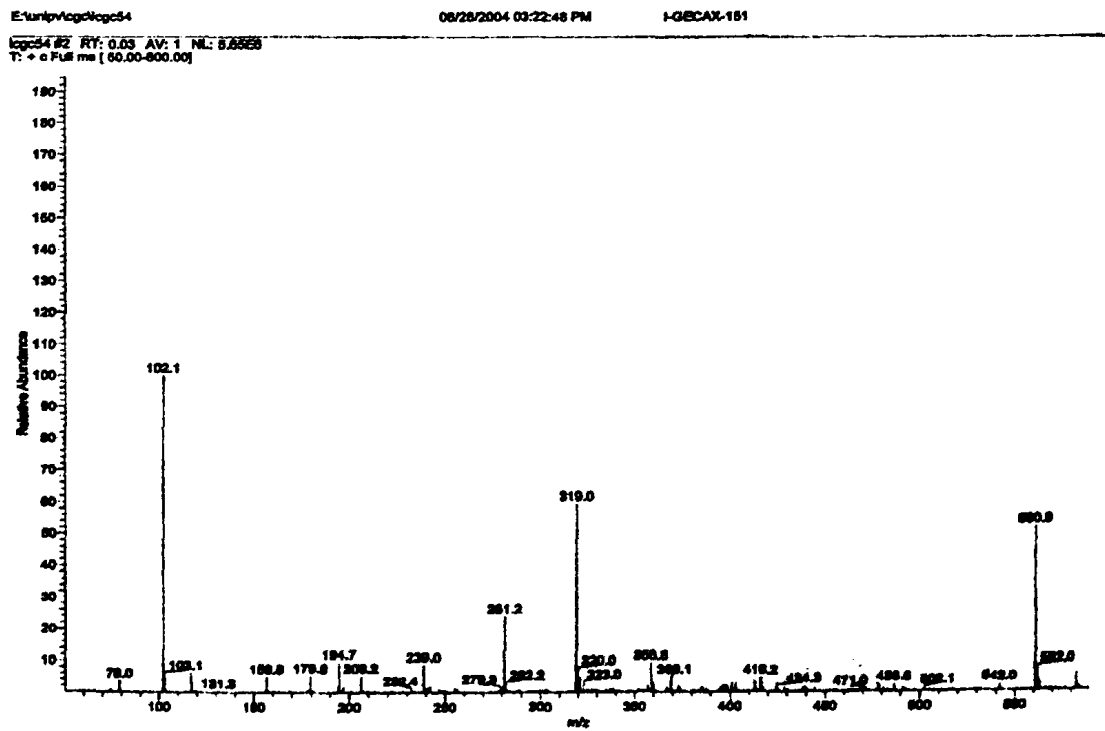
**Σχήμα 66.** Φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη BGTH<sub>2</sub>



**Σχήμα 67.** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του υποκαταστάτη BGTH<sub>2</sub>



Σχήμα 68. Φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  του υποκαταστάτη BGTH<sub>2</sub>



Σχήμα 69. Φάσμα ESI-MS του υποκαταστάτη BGTH<sub>2</sub>

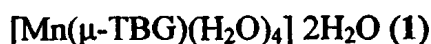




# **4. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ TBGH<sub>2</sub>**



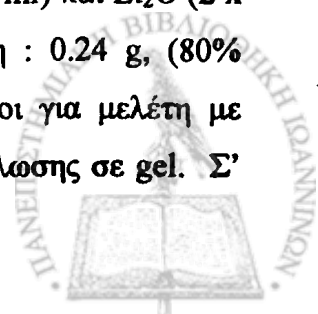
#### 4.1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ TBGH<sub>2</sub>



Σ' ένα αιώρημα  $\text{L}^1\text{H}_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.35 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 3 ώρες, το οποίο διηθήθηκε και εκκλύθηκε με  $\text{EtOH}$  (10 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 10 ml), και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.24 g, (77% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $\text{L}^1\text{H}_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σ' ένα διάλυμα  $\text{TBGH}_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml), προστίθεται πυριδίνη έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (2 – 3 σταγόνες). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (88 mg, 0.36mmol) σε 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν δύο μήνες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκκλύθηκαν με  $\text{EtOH}$  (2 x 5 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση : 0.25 g, (80% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $\text{TBGH}_2$ ). Αναλυτικά δεδομένα : C, 32.23%; H, 4.97% και N, 6.27%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{MnN}_2\text{O}_{12}$  : C, 32.66; H, 5.03; Mn, 12.45; N, 6.35; O, 43.51. Η τιμή της αποτελεσματικής μαγνητικής ροπής  $\mu_{\text{eff}}$  στους 28°C είναι 5.97BM.



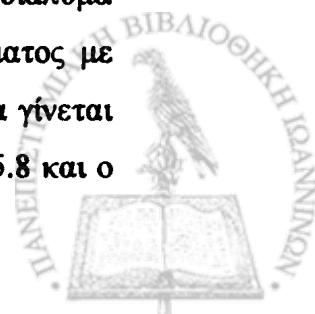
Σ' ένα αιώρημα  $\text{L}^1\text{H}_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.41 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό ροζ χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 3 ώρες, το οποίο διηθήθηκε και εκκλύθηκε με  $\text{EtOH}$  (10 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 10 ml), και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.24 g, (80% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $\text{TBGH}_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν με τη μέθοδο κρυστάλλωσης σε gel. Σ'



ένα διάλυμα  $L^1H_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $H_2O$  (5 ml), σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται υδατικό διάλυμα  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  2 M (περίπου 2 ml) και γίνεται ογκομέτρηση του διαλύματος με διάλυμα  $HNO_3$  2 M (2 ml), έως το pH να φτάσει την τιμή 4.0. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη αραιού διαλύματος  $NaOH$  0.5 M έως το pH να φτάσει την τιμή 5.8 και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε μία μέρα σε ηρεμία. Την επόμενη ημέρα γίνεται πολύ αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος  $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (104 mg, 0.36 mmol) σε  $H_2O$  (5 ml), και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου ένα μήνα. Σχηματίζονται ροζ κρύσταλλοι, οι οποίοι αποχωρίστηκαν από το gel, εκπλύθηκαν με  $EtOH$  (2 x 5 ml), ακετόνη (2 x 5 ml) και  $Et_2O$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα : C, 33.25%; H, 4.57% και N, 6.47%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $C_{12}H_{20}CoN_2O_{11}$  : C, 33.74; H, 4.72; Co, 13.79; N, 6.56; O, 41.19. Η τιμή της αποτελεσματικής μαγνητικής ροπής  $\mu_{eff}$  στους  $28^\circ C$  είναι 4.5824BM.

### $[Cu(\mu-TBG)(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (3)

Σ' ένα αιώρημα  $L^1H_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $H_2O$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $NaOH$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (0.35 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $H_2O$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό γαλάζιου χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 3 ώρες, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με  $EtOH$  (10 ml) και  $Et_2O$  (2 x 10 ml), και ξηράθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.22 g, (71% βασισόμενη στον υποκαταστάτη  $L^1H_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν με δύο τρόπους. Α) Σ' ένα διάλυμα  $TBGH_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε μίγμα  $H_2O$  (10 ml) και DMF (3 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (85 mg, 0.36 mmol) σε  $H_2O$  (5 ml). Σχηματίστηκε ένα απαλό γαλάζιο διάλυμα. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας γαλάζιους κρυστάλλους, έπειτα από σχεδόν 3 μήνες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με  $EtOH$  (2 x 5 ml) και  $Et_2O$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση : 60 mg, (77%). Β) Κατάλληλοι κρύσταλλοι ελήφθησαν και με τη μέθοδο κρυστάλλωσης σε gel. Σ' ένα διάλυμα  $TBGH_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $H_2O$  (5 ml), σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται υδατικό διάλυμα  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  2 M (περίπου 2 ml) και γίνεται τιτλοδότηση του διαλύματος με διάλυμα  $HNO_3$  2 M (2 ml), έως το pH να φτάσει την τιμή 4.0. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη αραιού διαλύματος  $NaOH$  0.5 M έως το pH να φτάσει την τιμή 5.8 και ο



δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε μία μέρα σε ηρεμία. Την επόμενη ημέρα γίνεται πολύ αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (85 mg, 0.36 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml), και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου ένα μήνα. Σχηματίζονται γαλάζιοι κρύσταλλοι, οι οποίοι αποχωρίστηκαν από το gel, εκπλύθηκαν με  $\text{EtOH}$  (2 x 5 ml), ακετόνη (2 x 5 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα: C, 33.13%; H, 4.47% και N, 6.37%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_{11}$ : C, 33.38; H, 4.67; Cu, 14.72; N, 6.49; O, 40.75. Η τιμή της αποτελεσματικής μαγνητικής ροπής  $\mu_{\text{eff}}$  στους  $28^\circ\text{C}$  είναι 1.794BM.

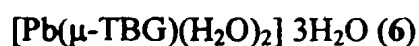
#### $[\text{Zn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

Σ' ένα αιώρημα  $\text{L}^1\text{H}_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.37 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 3 ώρες, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με  $\text{EtOH}$  (10 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 10 ml), και ξηράθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση: 0.26 g, (84% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $\text{TBGH}_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X ελήφθησαν με τη μέθοδο κρυστάλλωσης σε gel. Σ' ένα διάλυμα  $\text{L}^1\text{H}_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml), σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται υδατικό διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  2 M (περίπου 2 ml) και γίνεται τιτλοδότηση του διαλύματος με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  2 M (2 ml), έως το pH να φτάσει την τιμή 4.0. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη αραιού διαλύματος  $\text{NaOH}$  0.5 M έως το pH να φτάσει την τιμή 5.8 και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε μία μέρα σε ηρεμία. Την επόμενη ημέρα γίνεται πολύ αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (104 mg, 0.36 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml), και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου ένα μήνα. Σχηματίζονται λευκοί κρύσταλλοι, οι οποίοι αποχωρίστηκαν από το gel, εκπλύθηκαν με  $\text{EtOH}$  (2 x 5 ml), ακετόνη (2 x 5 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα : C, 33.25%; H, 4.57% και N, 6.47%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Zn}$  : C, 33.23; H, 4.65; N, 6.46; O, 40.58; Zn, 15.08.

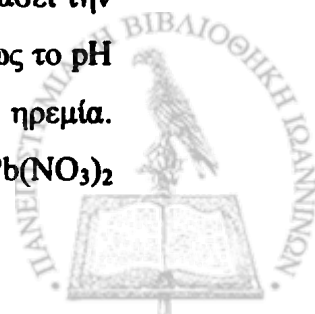
#### $[\text{Cd}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)



Σ' ένα αιώρημα  $L^1H_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $H_2O$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $NaOH$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). προστίθεται πυριδίνη έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (2 – 3 σταγόνες). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (0.44 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $H_2O$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 3 ώρες, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με  $EtOH$  (10 ml) και  $Et_2O$  (2 x 10 ml), και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.29 g, (85% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $L^1H_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σ' ένα διάλυμα  $TBGH_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $H_2O$  (10 ml), προστίθεται πυριδίνη έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (2 – 3 σταγόνες). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $Cd(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (110 mg, 0.36 mmol) σε 5 ml  $H_2O$  υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν έξη εβδομάδες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με  $EtOH$  (2 x 5 ml) και  $Et_2O$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση : 0.28 g, (82% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $TBGH_2$ ). Αναλυτικά δεδομένα : C, 32.23%; H, 4.97% και N, 6.27%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $C_{12}H_{22}CdN_2O_{12}$  : C, 29.98; H, 4.19; Cd, 23.38; N, 5.83; O, 36.61.



Σ' ένα αιώρημα  $L^1H_2$  (0.2 g, 0.71 mmol) σε  $H_2O$  (10 ml), προστίθεται διάλυμα  $NaOH$  0.5 M έως το διάλυμα να γίνει πλήρως διαυγές (περίπου 1.5 ml). Σε αυτό το διάλυμα προστίθεται στάγδην διάλυμα  $Pb(NO_3)_2$  (0.73 g, 1.43 mmol) σε 5 ml  $H_2O$  υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 30 λεπτά, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με  $EtOH$  (10 ml) και  $Et_2O$  (2 x 10 ml), και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.33 g, (81% βασιζόμενη στον υποκαταστάτη  $TBGH_2$ ). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν με τη μέθοδο κρυστάλλωσης σε gel. Σ' ένα διάλυμα  $L^1H_2$  (50 mg, 0.18 mmol) σε  $H_2O$  (5 ml), σε δοκιμαστικό σωλήνα, προστίθεται υδατικό διάλυμα  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  2 M (περίπου 2 ml) και γίνεται τιτλοδότηση του διαλύματος με διάλυμα  $HNO_3$  2 M (2 ml), έως το pH να φτάσει την τιμή 4.0. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη αραιού διαλύματος  $NaOH$  0.5 M έως το pH να φτάσει την τιμή 5.8 και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε μία μέρα σε ηρεμία. Την επόμενη ημέρα γίνεται πολύ αργή προσθήκη υδατικού διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$



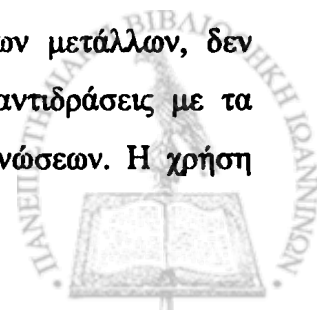
(119 mg, 0.36 mmol) σε  $\text{H}_2\text{O}$  (5 ml), και ο δοκιμαστικός σωλήνας αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου ένα μήνα. Σχηματίζονται λευκοί κρύσταλλοι, οι οποίοι αποχωρίστηκαν από το gel, εκπλύθηκαν με  $\text{EtOH}$  (2 x 5 ml), ακετόνη (2 x 5 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Αναλυτικά δεδομένα : C, 33.25%; H, 4.57% και N, 6.47%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Pb}$  : C, 25.04; H, 3.50; N, 4.87; O, 30.58; Pb, 36.00.

## 4.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{TBGH}_2$

Ο  $\text{TBGH}_2$  ( $\text{L}^1\text{H}_2$ ) είναι ένας υποκαταστάτης που έχει δύο καρβοξυλικές ομάδες και δύο αμιδικές ομάδες. Ο υποκαταστάτης  $\text{TBGH}_2$ , εκτός από τους πιθανούς τρόπους ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας, οι οποίοι έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, εμφανίζει τη δυνατότητα δημιουργίας δύο χηλικών δακτυλίων, μέσω του μορίου της γλυκίνης, με ταυτόχρονη αποπρωτονίωση του αμιδικού αζώτου και σχηματισμό σταθερού πενταμελούς δακτυλίου. Από όλες τις αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν και μελετήθηκαν, σε καμία από αυτές δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του χηλικού δακτυλίου, με ταυτόχρονη αποπρωτονίωση των αμιδικών ομάδων. Ανάλογα με τον όγκο της σφαίρας ένταξης του μεταλλικού κέντρου που χρησιμοποιήθηκε, παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά στον τρόπο ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων, καθώς στις ενώσεις (1), (2), (3) και (4) με  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  και  $\text{Zn(II)}$  αντίστοιχα, εμφανίζεται μονοδοντική ένταξη των καρβοξυλικών ομάδων, στην ένωση (5) εμφανίζεται χηλικός τρόπος ένταξης και στην ένωση (6) εμφανίζεται διδοντικός τρόπος ένταξης χηλικός – γεφυρωτικός. Αντιδρώντας με  $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , και  $\text{M(NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} : \text{Co, Cu, Zn, Cd, Pb}$  και  $x = 0, 3$  ή  $4$ ) δίνει τις ενώσεις 1 – 6 με γραμμομοριακή αναλογία  $\text{M} : \text{TBG} = 1 : 1$ . Τα παρακάτω σημεία έχουν συνθετικό ενδιαφέρον.

Οι ουδέτερες ενώσεις, των οποίων η συνθετική πορεία περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι οι μόνες που μπορούν να απομονωθούν στα συγκεκριμένα συστήματα διαλυτών, ανεξάρτητα από τις χρησιμοποιούμενες συνθήκες αντίδρασης. Παραδείγματος χάρη, συνθετικές προσπάθειες με γραμμομοριακές αναλογίες μετάλλου προς υποκαταστάτη 3 : 1, 2 : 1, 1.5 : 1, 1 : 1.5 και 1 : 2, πάντα έδιναν τα 1 : 1 προϊόντα.

Α. Παρόλο που το αντισταθμιστικό ιόν των αλάτων των μετάλλων, δεν συμμετέχει στο σχηματισμό των ενώσεων, εντούτοις μόνο οι αντιδράσεις με τα νιτρικά άλατα των μετάλλων, οδήγησαν στο σχηματισμό των ενώσεων. Η χρήση



υπερχλωρικών και οξικών αλάτων των μετάλλων, με εξαίρεση την περίπτωση του Μη, πάντοτε οδηγούν σε άμεση συμπλοκοποίηση, με αποτέλεσμα να είναι ανέφικτος ο σχηματισμός κρυστάλλων.

Β. Η φύση των προϊόντων εξαρτάται σημαντικά από τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται. Ο υποκαταστάτης  $L^1H_2$  εμφανίζει ελάχιστη διαλυτότητα και διαλύεται μόνο σε DMF και DMSO, καθώς προσπάθειες διαλυτοποίησής του σε MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, τολουόλιο, βενζόλιο, ακετόνη, ισοπροπανόλη, EtOAc και THF απέβησαν άκαρπες. Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι ο υποκαταστάτης είναι διαλυτός στους παραπάνω διαλύτες και σε άλλους πολικούς οργανικούς διαλύτες, όταν όμως αυξηθεί το pH του διαλύματος σε 7, με κάποιες σταγόνες ασθενούς βάσης NaOH ή πυριδίνης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μίγματα DMF / H<sub>2</sub>O ή υδατικά διαλύματα παρουσία βάσεως.

Γ. Η συγκέντρωση των διαλυμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στις προσπάθειες κρυστάλλωσης των προϊόντων. Όπως, ήδη έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, οι κρύσταλλοι που αποκτήθηκαν σε υδατικά διαλύματα, η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν  $C = 10^{-4}$  M, καθώς όλα τα διαλύματα των αντιδράσεων με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγούσαν σε άμεση καταβύθιση του προϊόντος.

Δ. Το τελευταίο σημείο συνθετικού ενδιαφέροντος είναι το γεγονός ότι η συγκέντρωση H<sub>2</sub>O επιδρά στην ταυτότητα του προϊόντος, καθώς απουσία νερού δεν απομονώνονται τα προϊόντα 1 – 6, όπως διαπιστώνεται από τις θερμοσταθμικές και στοιχειακές αναλύσεις και επιβεβαιώνεται από τα φάσματα IR.

Οι ενώσεις 1 – 6 είναι αδιάλυτες σε πολικούς και μη πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, EtOAc, ισοπροπανόλη, THF, ακετόνη, Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, τολουόλιο, βενζόλιο και σε μίγματα αυτών. Προσπάθειες διαλυτοποίησης αυτών ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες (80 – 100), απέβησαν άκαρπες. Το φαινόμενο αυτό υπογραμμίζει τον σημαντικό ρόλο του διαλύτη για τη σύνθεση των πολυμερών ένταξης καθώς επίσης επιβεβαιώνει την επισήμανση της εισαγωγής ότι τα πολυμερή ένταξης και τα ΜΟΠ εμφανίζουν ελάχιστη διαλυτότητα.



### 4.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ TBGH<sub>2</sub>

#### 4.3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ [Mn(μ- TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

Η δομή της ένωσης (1) παρουσιάζεται στο σχήμα 70, ενώ στο σχήμα 71 παρουσιάζεται ένα τμήμα από το πλούσιο μοτίβο δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσεται στην μοναδιαία κυψελίδα και στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°), ενώ στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται όλοι οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται εντός της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (1) ανήκει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου P 2<sub>1</sub>/n και συγκροτείται ως πολυμερές μίας διάστασης. Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από αλυσίδες μίας διάστασης, οι οποίες αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα *b* και από δύο μόρια νερού ανά ασύμμετρη μονάδα που συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου. Τα μήκη δεσμού και οι γωνίες δεσμών διαφέρουν ελάχιστα από το ένα μισό μόριο στο άλλο (Πίνακας 8).

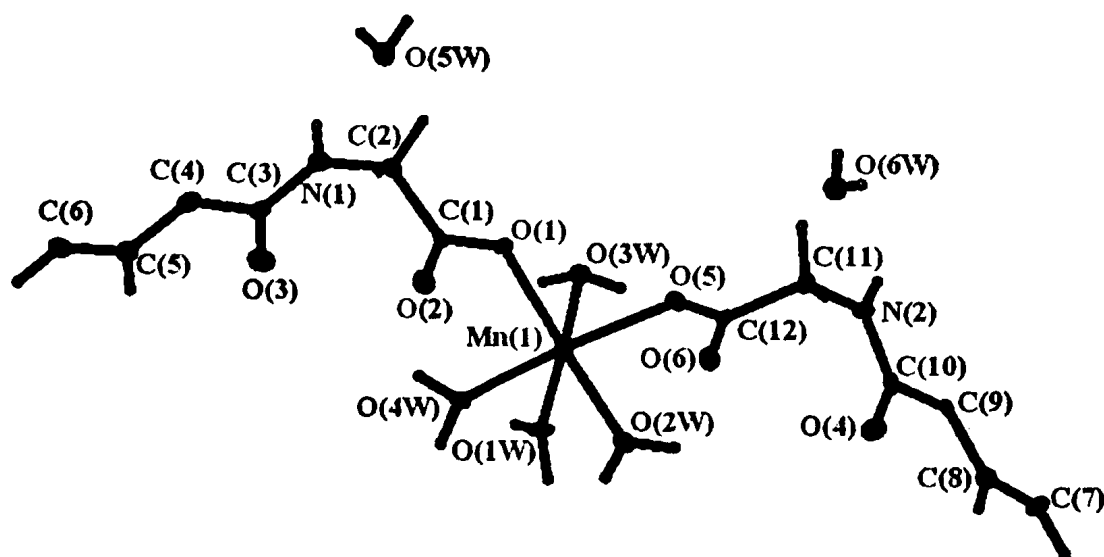
**Πίνακας 8.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης 1.

Mn(1)-O(1)	2.141(2)	O(1)-Mn(1)-O(4W)	95.61(10)
Mn(1)-O(1W)	2.160(2)	O(5)-Mn(1)-O(1W)	103.22(10)
Mn(1)-O(5)	2.162(2)	O(5)-Mn(1)-O(2W)	88.50(10)
Mn(1)-O(4W)	2.194(3)	O(5)-Mn(1)-O(3W)	81.70(9)
Mn(1)-O(3W)	2.205(3)	O(5)-Mn(1)-O(4W)	167.83(10)
Mn(1)-O(2W)	2.222(3)	O(1W)-Mn(1)-O(2W)	89.22(10)
		O(1W)-Mn(1)-O(3W)	173.76(10)
O(1)-Mn(1)-O(5)	92.11(10)	O(1W)-Mn(1)-O(4W)	84.55(10)
O(1)-Mn(1)-O(1W)	100.96(10)	O(3W)-Mn(1)-O(2W)	87.06(10)
O(1)-Mn(1)-O(2W)	169.36(10)	O(4W)-Mn(1)-O(2W)	82.19(11)
O(1)-Mn(1)-O(3W)	82.52(9)	O(4W)-Mn(1)-O(3W)	89.99(10)





Το Mn(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός *cis*-οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα (Σχήμα 70). Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο με δύο οξυγόνα από δύο μονοδοντικές καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών L<sub>1</sub> και με δύο οξυγόνα τερματικών μορίων νερού O(2W) και O(4W) και στις αξονικές θέσεις συνδέεται με δύο τερματικά μόρια νερού O(1W) και O(3W). Όλα τα μήκη δεσμού είναι διαφορετικά και το μήκος τους κυμαίνεται από 2.141 έως 2.222 Å. Μία μικρή απόκλιση από την οκταεδρική γεωμετρία υποδεικνύεται από τη γωνία O(1W)-Mn(1)-O(3W) η οποία είναι 173.76(10)°, καθώς υπάρχει απόκλιση από τη γραμμικότητα, ενώ η γωνία O(1)-Mn(1)-O(5) που εντοπίζεται στις 92.11(10)° υποδεικνύει ότι οι δύο διαφορετικοί υποκαταστάτες L<sub>1</sub> βρίσκονται σε *cis* διαμόρφωση. Στο γεωμετρικό κέντρο κάθε υποκαταστάτη υπάρχουν κέντρα συμμετρίας τα οποία εφαρμοζόμενα διαδοχικά οδηγούν σε σχηματισμό 1D zig – zag αλυσίδας Mn – L<sub>1</sub>, στην οποία η γωνία Mn – Mn – Mn είναι στις 127.21° και οι αποστάσεις Mn ... Mn κατά τον άξονα *b* είναι 17.230Å και 17.364Å, ενώ οι πιο κοντινές γειτονικές αποστάσεις μετάλλου – μετάλλου, εντός της μοναδιαίας κυψελίδας είναι 5.138 Å κατά τον άξονα *c*, 5.431 Å κατά τον άξονα *b* και 6.886 Å κατά τον άξονα *a*.



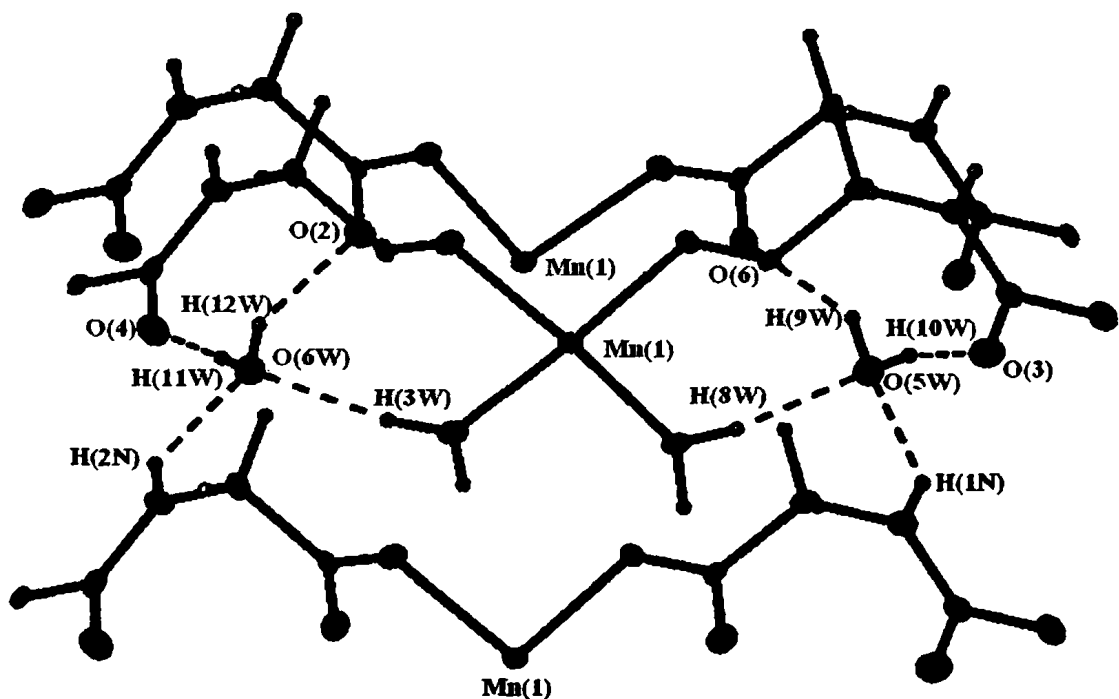
Σχήμα 70. Η σφαίρα ένταξης του Mn(II) και η ασύμμετρη μονάδα στο πολυμερές ένταξης (1).

Στην κρυσταλλική δομή του (1) εμφανίζονται σημαντικές αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου που οδηγούν στη σύνθεση μίας υπερμοριακής δομής τριών



διαστάσεων και κρίνεται σκόπιμη η περιγραφή του περίπλοκου δικτύου δεσμών υδρογόνου.

Τα δύο μόρια νερού, που εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα, σχηματίζουν, το κάθε ένα, από τέσσερις δεσμούς υδρογόνου και λειτουργούν ως γέφυρες για την ένωση τριών διαφορετικών αλυσίδων μίας διάστασης. Το οξυγόνο O(5W), λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, έναν με το υδρογόνο της αμιδικής ομάδας H(1N), το οποίο ανήκει στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, και τον δεύτερο με το υδρογόνο H(8W) του ενταγμένου μορίου νερού O(4W), το οποίο ανήκει σε μία δεύτερη πολυμερική αλυσίδα. Επιπροσθέτως, το κρυσταλλικό μόριο νερού λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, ο πρώτος με το υδρογόνο H(10W) και το οξυγόνο O(3) της καρβονυλικής ομάδας της πρώτης αλυσίδας και ο δεύτερος με H(9W) και το μη ενταγμένο οξυγόνο O(6)#5  $[x-1/2, 1/2-y, z-1/2]$  της μονοδοντικής καρβοξυλικής ομάδας μίας τρίτης πολυμερικής αλυσίδας, αντίστοιχα. Το δεύτερο μόριο νερού που εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου με τις ίδιες αλυσίδες, σε παρόμοιο μοτίβο, το οποίο περιγράφηκε προηγουμένως. (Σχήμα 71)



**Σχήμα 71.** Ο τρόπος που τα μόρια νερού συγκρατούν τρεις αλυσίδες μέσω τεσσάρων δεσμών υδρογόνου.

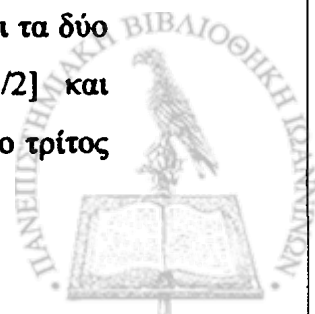
Επιπροσθέτως, τα τέσσερα μόρια νερού, που βρίσκονται στην σφαίρα ένταξης του Mn(II), συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου και συνεισφέρουν σημαντικά στην τρισδιάστατη ανάπτυξη της υπερμοριακής δομής, ενώ στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι, όπως αναμενόταν, οι δύο αμιδικές αποτελούν πλούσια πηγή δεσμών υδρογόνου. (Πίνακας 9)

Πίνακας 9. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (1).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D- H...A
N(1)-H(1N) ... O(5W)	0.82(4)	2.18(4)	2.873(4)	142(4)
O(4W)-H(8W) ... O(5W)#6	0.80(4)	1.94(4)	2.730(4)	167(5)
O(5W)-H(9W) ... O(6)#5	0.88(4)	1.99(5)	2.784(4)	149(4)
O(5W)-H(10W) ... O(3)#6	0.80(4)	1.96(5)	2.735(4)	163(5)
N(2)-H(2N) ... O(6W)	0.87(4)	2.19(4)	2.920(4)	142(4)
O(2W)-H(3W) ... O(6W)#3	0.86(5)	1.90(5)	2.758(4)	171(4)
O(6W)-H(11W) ... O(4)#6	0.74(4)	2.02(5)	2.759(4)	176(5)
O(6W)-H(12W) ... O(2)#5	0.73(4)	2.12(5)	2.781(4)	150(5)
O(1W)-H(1W) ... O(1)#1	0.86(4)	1.90(4)	2.738(3)	166(4)
O(1W)-H(2W) ... O(2W)#2	0.72(4)	2.26(5)	2.975(4)	167(5)
O(2W)-H(4W) ... O(3W)#1	0.79(4)	2.16(4)	2.827(3)	161(5)
O(3W)-H(5W) ... O(2)#4	0.82(4)	2.04(4)	2.849(3)	167(5)
O(3W)-H(6W) ... O(6)#4	0.87(4)	1.93(4)	2.713(4)	149(4)
O(3W)-H(7W) ... O(5)#1	0.86(4)	2.03(4)	2.865(3)	163(4)

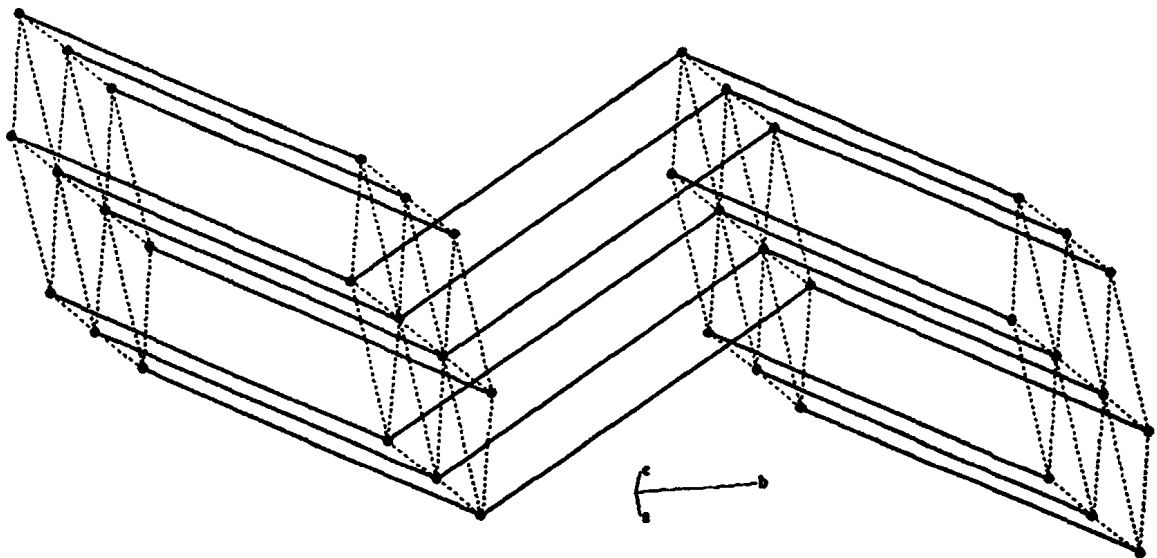
Διεργασίες συμμετρίας : #1  $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$  #2  $x-1/2, 1/2-y, z+1/2$  #3  $x+1, y, z$   
 #4  $x+1/2, 1/2-y, z-1/2$  #5  $x-1/2, 1/2-y, z-1/2$  #6  $x-1, y, z$

Το αξονικό κρυσταλλικό μόριο νερού O(1W) λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, ο πρώτος περιλαμβάνει το υδρογόνο H(1W) και το οξυγόνο O(1)#1 [ $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ] της μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας, μιας τέταρτης πολυμερικής αλυσίδας, και ο δεύτερος το υδρογόνο H(2W) και το οξυγόνο O(2W)#2 [ $x-1/2, 1/2-y, z+1/2$ ] του ενταγμένου μορίου νερού μιας πέμπτης πολυμερικής αλυσίδας. Το δεύτερο αξονικό μόριο νερού συμμετέχει σε τρεις δεσμούς υδρογόνου, δύο ως δότης με τα δύο υδρογόνα H(5W) και H(6W) και τα δύο μη ενταγμένα μονοδοντικά καρβοξυλικά οξυγόνα O(2)#4 [ $x+1/2, 1/2-y, z-1/2$ ] και O(6)#4, αντίστοιχα, τα οποία ανήκουν σε μία έκκτη πολυμερική αλυσίδα και ο τρίτος



ως δέκτης, ο οποίος σχηματίζεται με το υδρογόνο  $H(4W)$  του κρυσταλλικού μορίου νερού  $O(2W)$  της τρίτης πολυμερικής αλυσίδας.

Τα δύο ισημερινά μόρια νερού  $O(2W)$  και  $O(4W)$ , σχηματίζουν από τρεις και δύο δεσμούς υδρογόνου, αντίστοιχα. Το οξυγόνο  $O(2W)$  λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο  $H(2W)$  του τερματικού μορίου νερού  $O(1W)\#4 [x+1/2, 1/2-y, z-1/2]$ , της έκτης πολυμερικής αλυσίδας και το μόριο νερού λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, έναν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, με το υδρογόνο  $H(3W)$  και το ενταγμένο μόριο νερού  $O(6W)$  και το δεύτερο με το υδρογόνο  $H(4W)$  και το οξυγόνο του τερματικού μορίου νερού  $O(W3)\#1 [1/2+x, 1/2-y, 1/2+z]$  της τέταρτης πολυμερικής αλυσίδας. Το δεύτερο ισημερινό μόριο νερού, εκτός από το δεσμό υδρογόνου που σχηματίζει με το ενταγμένο μόριο νερού  $O(5W)$ , σχηματίζει, ως δότης, έναν επιπλέον δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο  $H(7W)$  και το οξυγόνο  $O(5)\#1 [1/2+x, 1/2-y, 1/2+z]$  μίας μονοδοντικής καρβοξυλικής ομάδας, της τέταρτης πολυμερικής αλυσίδας.



**Σχήμα 72.** Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμοριακής δομής που σχηματίζεται μέσω όλων των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στην ασύμμετρη μονάδα του (1). Οι σφαίρες είναι τα άτομα  $Mn$ , οι πλήρεις δεσμοί είναι οι γέφυρες του υποκαταστάτη και οι διακεκριμένοι δεσμοί είναι οι δεσμοί υδρογόνου.



Συμπερασματικά, μέσω αυτού του πλούσιου και περίπλοκου μοτίβου δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι μεσαίας τάξης, σύμφωνα με την κατανομή Jeffrey,<sup>170</sup> συνδέονται επτά αλυσίδες μίας διάστασης δημιουργώντας την 3D υπερμοριακή δομή, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 72. Κάθε μεταλλικό κέντρο Mn(II), ενώνεται με άλλα δύο μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη TBG<sup>2-</sup> (μακριές ράβδοι), και με ακόμη έξι μέσω των γεφυρωτικών δεσμών υδρογόνου (βραχείς ράβδοι). Η υπερμοριακή δομή που δημιουργείται είναι 8 συνδέσεων με συμβολισμό Schläfli 3<sub>6</sub>·4<sub>18</sub>·5<sub>3</sub>·6 και είναι ένα κανονικό εξαγωνικό πλέγμα (hexagonal primitive).

#### 4.3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [Zn(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O ΚΑΙ [Cd(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O

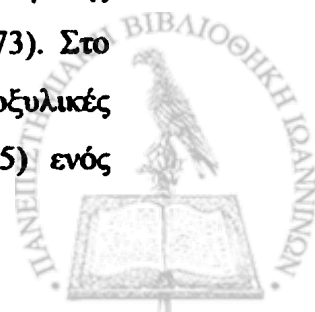
Οι δομές των ενώσεων (4) και (5) παρουσιάζονται στα σχήματα 73 και 74, αντίστοιχα και στους Πίνακες 10 και 11 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Το κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι ότι σχηματίζουν πολυμερή ένταξης μίας διάστασης. Στο ΠΕ (4) το μόριο του L<sup>1</sup> εντάσσεται δις μονοδοντικά, ενώ στο (5), ο L<sup>1</sup> εντάσσεται δις χηλικά.

Οι ενώσεις (4) και (5) χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά και βρέθηκε να ανήκουν σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου C 2/c. Κοινό χαρακτηριστικό και των δύο ενώσεων είναι ότι στην ασύμμετρη μονάδα, εντοπίζεται ένα μισό μόριο υποκαταστάτη και ένα μόριο νερού, ενώ όπως έχει ήδη αναφερθεί σχηματίζουν αλυσίδες μίας διάστασης, κατά τη κατεύθυνση τον άξονα c.

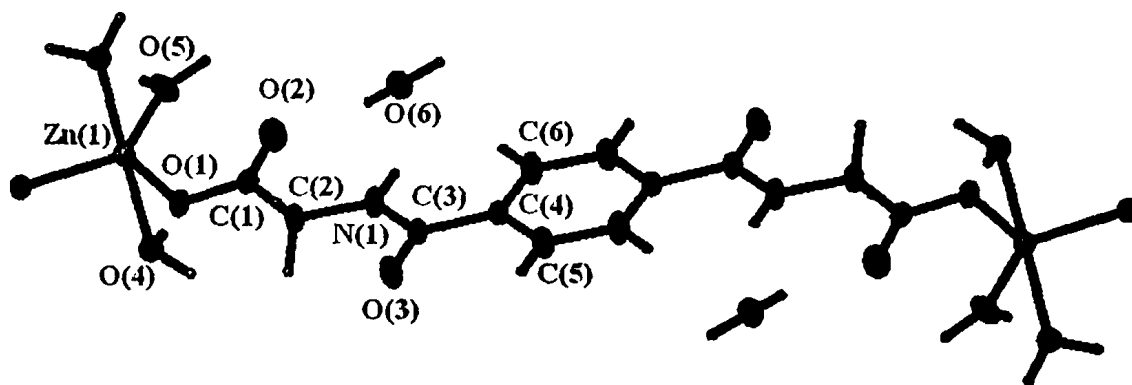
**Πίνακας 10.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (4).

Zn(1)–O(1)	1.985(1)	O(1)–Zn(1)–O(4)	88.74(5)
Zn(1)–O(4)	2.186(1)	O(1)–Zn(1)–O(5)	127.38(3)
Zn(1)–O(5)	1.983(2)	O(4)–Zn(1)–O(5)	89.10(3)

Το Zn(II) στο ΠΕ (4) βρίσκεται στο κέντρο μιας ελαφρώς παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας και είναι συνδεδεμένο με πέντε οξυγόνα (Σχήμα 73). Στο ισημερινό επίπεδο συνδέεται μονοδοντικά με δύο οξυγόνα από δύο καρβοξυλικές ομάδες δυο διαφορετικών υποκαταστατών L<sup>1</sup> και με ένα οξυγόνο O(5) ενός



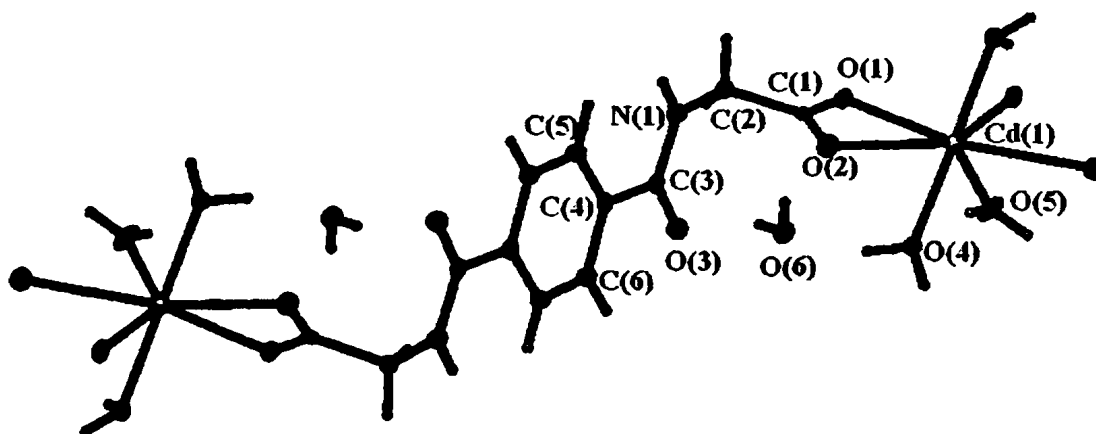
τερματικού μορίου νερού, ενώ στο αξονικό επίπεδο συνδέεται με δύο τερματικά μόρια νερού O(4) και O(4)#1 [1 - x, y, 3/2 - z]. Η γωνία O(4)-Zn(1)-O(4)#1 [1 - x, y, 3/2 - z] η οποία ορίζεται στις 178.2° προσεγγίζει την ιδανική γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας καθώς εφαρμόζοντας το κριτήριο διαμόρφωσης του Reedijk,<sup>171</sup> η τιμή της παραμέτρου τ είναι 0.847. Κάθε γεωμετρικό κέντρο του υποκαταστάτη L<sup>1</sup> βρίσκεται σε ένα κέντρο αναστροφής και ενώνεται μονοδοντικά με δύο μεταλλικά κέντρα Zn, σχηματίζοντας την 1D zig - zag αλυσίδα Zn - TBG, στην οποία η γωνία Zn - Zn - Zn είναι στις 160.36° και η απόσταση Zn ... Zn κατά τον άξονα c είναι 16.508Å, ενώ η πιο κοντινή γειτονική απόσταση εντός της μοναδιαίας κυψελίδας είναι 5.171Å κατά τη διεύθυνση του άξονα b και η αμέσως επόμενη στα 6.906Å κατά τη διεύθυνση του άξονα a.



Σχήμα 73. Η σφαίρα ένταξης του Zn(II) στο πολυμερές ένταξης (4).

Το Cd(II) στο ΠΕ (5) βρίσκεται στο κέντρο μιας ελαφρώς παραμορφωμένης πενταγωνικής διπυραμίδας και είναι συνδεδεμένο με επτά οξυγόνα (Σχήμα 74), καθώς η απόσταση του Cd(1) με το καρβονυλικό οξυγόνο O(2) της καρβοξυλικής ομάδας είναι 2.719(2)Å. Στην αντίστοιχη περίπτωση του Zn(II) η απόσταση είναι 2.799(2)Å και η γωνία O(1) - Zn(1) - O(2) είναι 83.49°. Έτσι στην περίπτωση του (4) έχουμε μονοδοντική ένταξη του καρβοξυλίου ενώ διδοντική χηλική στο (5). Στο ισημερινό επίπεδο συνδέεται χηλικά με τις δύο καρβοξυλικές ομάδες, δύο διαφορετικών υποκαταστατών και με ένα τερματικό μόριο νερού και σε αξονικές θέσεις συνδέεται με δύο τερματικά μόρια νερού. Η γωνία O(4) - Cd(1) - O(4)#1 [1 - x, y, 1/2 - z] η οποία είναι 178.15(15)° έχει ελάχιστη απόκλιση από τη γραμμικότητα. Αντίστοιχα με την ένωση (4), κάθε γεωμετρικό κέντρο του υποκαταστάτη L<sup>1</sup> βρίσκεται σε ένα κέντρο αναστροφής και ο L<sup>1</sup> ενώνεται τετραδοντικά διχηλικά με δύο μεταλλικά κέντρα Cd, σχηματίζοντας την 1D zig - zag αλυσίδα Cd - L<sup>1</sup>, στην οποία

η γωνία Cd – Cd – Cd είναι στις 160.00° και η απόσταση Cd ... Cd κατά τον άξονα *c* είναι 16.429Å, ενώ η πιο κοντινή γειτονική απόσταση εντός της μοναδιαίας κυψελίδας είναι 5.278Å κατά τη διεύθυνση του άξονα *b* και 6.922Å κατά τον άξονα *a*.



Σχήμα 74. Η σφαίρα ένταξης του Cd και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (5).

Πίνακας 11. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (5).

Cd(1)–O(1)	2.241(2)	O(1)–Cd(1)–O(4)	83.73(5)
Cd(1)–O(2)	2.719(2)	O(1)–Cd(1)–O(5)	132.19(3)
Cd(1)–O(4)	2.325(2)	O(2)–Cd(1)–O(4)	88.37(5)
Cd(1)–O(5)	2.181(3)	O(2)–Cd(1)–O(5)	80.36(3)
O(1)–Cd(1)–O(2)	52.11(4)	O(4)–Cd(1)–O(5)	90.93(4)

Στην ασύμμετρη μονάδα και των δύο ενώσεων εντοπίζεται ένα μόριο νερού το οποίο συγκρατείται στο πολυμερές μίας διάστασης με δεσμούς υδρογόνου. Το μοτίβο των δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι σχηματίζονται από το κρυσταλλικό μόριο νερού, είναι το ίδιο και στις δύο ενώσεις, (Πίνακες 12 και 13) και είναι παρόμοιο με αυτό που περιγράφηκε για το ΠΕ (1), και το οποίο είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία μιας υπερμοριακής δομής.

**Πίνακας 12.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (4).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D- H...A
N(1) - H(1N) ... O(6) #1	0.90(3)	2.10(3)	2.911(3)	149(2)
O(4) - H(4WB) ... O(6) #2	0.89(3)	1.87(3)	2.749(3)	170(3)
O(6) - H(6WB) ... O(2)	0.87(3)	1.93(3)	2.742(3)	155(3)
O(6) - H(6WA) ... O(3) #4	0.89(3)	1.86(3)	2.744(3)	171(3)
O(4) - H(4WA) ... O(1) #3	0.88(3)	1.90(3)	2.767(3)	170(2)
O(5) - H(5W) ... O(4) #4	0.89(3)	1.90(3)	2.768(3)	166(3)

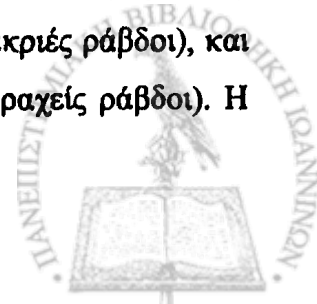
Διεργασίες συμμετρίας : #1  $x-1/2, 1/2+y, z$  #2  $1/2+x, 1/2+y, z$  #3  $1/2+x, y-1/2, z$   
#4  $x-1/2, y-1/2, z$

**Πίνακας 13.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (5).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D- H...A
N(1) - H(1N) ... O(6) #1	0.83(3)	2.16(3)	2.908(3)	150(2)
O(4) - H(1W) ... O(6) #2	0.82(3)	1.92(3)	2.736(3)	173(2)
O(6) - H(3W) ... O(2)	0.78(3)	2.12(3)	2.842(3)	154(3)
O(6) - H(4W) ... O(3) #4	0.75(3)	2.02(3)	2.773(3)	175(3)
O(4) - H(2W) ... O(1) #3	0.81(3)	1.84(3)	2.645(3)	168(3)
O(5) - H(5W) ... O(4) #4	0.82(3)	1.88(3)	2.690(3)	173(3)

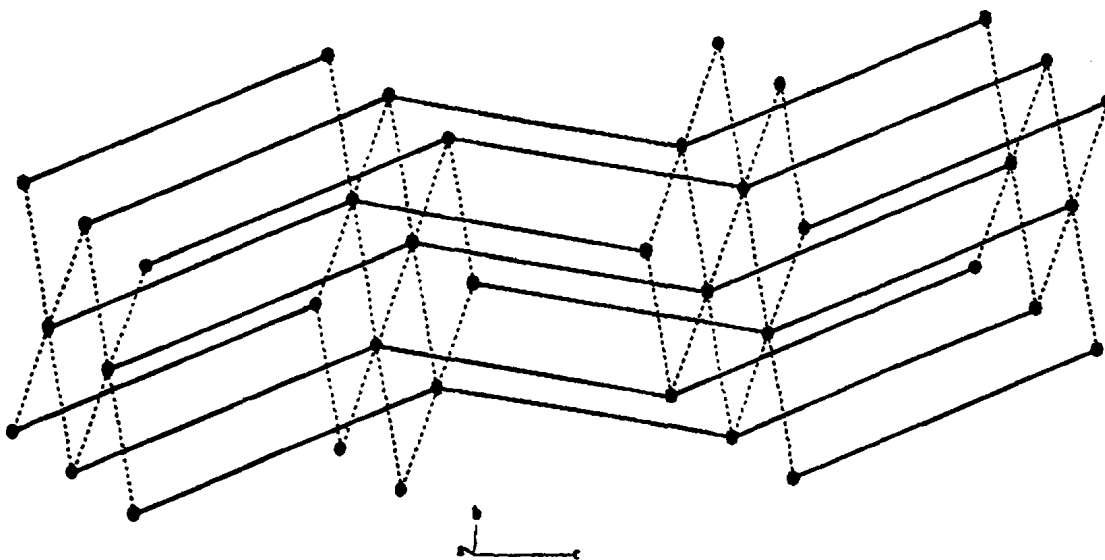
Διεργασίες συμμετρίας : #1  $x-1/2, 1/2+y, z$  #2  $1/2+x, 1/2+y, z$  #3  $3/2-x, y-1/2, 1/2-z$   
#4  $x-1/2, y-1/2, z$  #5  $1-x, y, 1/2-z$

Εκτός από αυτούς τους τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, ακόμη μόνο δύο δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται και στις δύο ενώσεις. Το κρυσταλλικό μόριο νερού O(4) λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου μέσω του υδρογόνου H(2W) και το οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδος O(1)#3, και ταυτόχρονα λειτουργεί και ως δέκτης, καθώς σχηματίζει ένα δεύτερο δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο H(5W), του κρυσταλλικού μορίου νερού O(5). Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται και στις δύο περιπτώσεις είναι μεσαίες τάξης και σε αντίθεση με το ΠΕ (1), στα ΠΕ (4) και (5) συνδέονται πέντε αλυσίδες μίας διάστασης οδηγώντας στην υπερμοριακή δομή του σχήματος 75. Κάθε μεταλλικό κέντρο Zn(II) ή Cd(II) ενώνεται με άλλα δύο μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη  $L^1$  (μακριές ράβδοι), και με ακόμη τέσσερα μέσω των γεφυρωτικών δεσμών υδρογόνου (βραχείς ράβδοι). Η





υπερμοριακή δομή που δημιουργείται είναι 6 συνδέσεων με συμβολισμό Schläfli  $4_{12} \cdot 6_3$  και είναι ένα κανονικό κυβικό πλέγμα (alpha-Po primitive cubic, pcu)

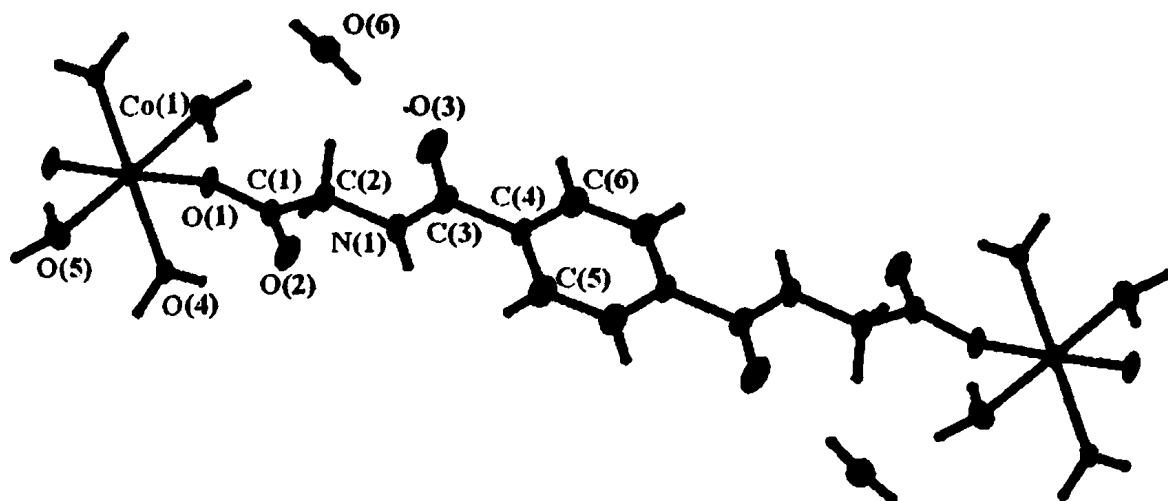


**Σχήμα 75.** Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμοριακής δομής που σχηματίζεται μέσω όλων των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται στις ασύμμετρες μονάδες των (4) και (5). Οι σφαίρες είναι τα άτομα Zn ή Cd, οι πλήρεις δεσμοί είναι οι γέφυρες του υποκαταστάτη και οι διακεκριμένοι δεσμοί είναι οι δεσμοί υδρογόνου.

#### 4.3.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΜΟΠ $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) ΚΑΙ $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

Οι δομές των ενώσεων  $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) και  $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) παρουσιάζονται στα σχήματα 76 και 80, αντίστοιχα. Στους Πίνακες 14 και 16 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ( $^\circ$ ) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Οι δύο ενώσεις είναι ισοδομικές και έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά. Πρώτον, το μόριο του  $\text{L}^1$  δρα ως διδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Δεύτερον, η σφαίρα ένταξης κάθε μετάλλου είναι ένα ελαφρώς παραμορφωμένο *trans* - οκτάεδρο. Τρίτον, στη σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων υπάρχουν δύο γεφυρωτικά μόρια νερού και τέταρτο, σε κάθε ασύμμετρη μονάδα εντοπίζεται ένα μόριο νερού, το οποίο σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου.





Σχήμα 76. Η σφαίρα ένταξης του Co και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (2).

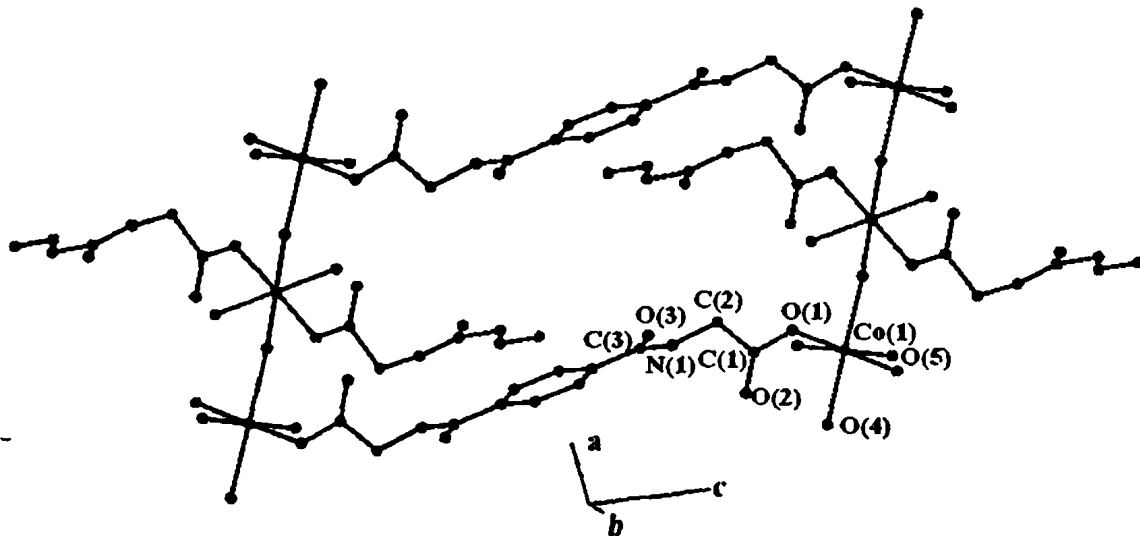
Πίνακας 14. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για την ένωση (2).

Co(1)–O(1)	2.0528	O(1)–Co(1)–O(5)#1	90.02
Co(1)–O(4)	2.1829(16)	O(4)–Co(1)–O(5)	89.99
Co(1)–O(5)	2.0697	O(4)–Co(1)–O(1)#1	87.87
Co(1)–O(1)#1	2.0528	O(4)–Co(1)–O(4)#1	180.00
Co(1)–O(4)#1	2.1829(16)	O(4)–Co(1)–O(5)#1	90.01
Co(1)–O(5)#1	2.0697	O(5)–Co(1)–O(1)#1	90.02
		O(5)–Co(1)–O(4)#1	90.01
O(1)–Co(1)–O(4)	92.13	O(5)–Co(1)–O(5)#1	180.00
O(1)–Co(1)–O(5)	89.98	O(1)#1–Co(1)–O(4)#1	92.13
O(1)–Co(1)–O(1)#1	180.00	O(1)#1–Co(1)–O(5)#1	89.98
O(1)–Co(1)–O(4)#1	87.87	O(4)#1–Co(1)–O(5)#1	89.99

Διεργασία συμμετρίας : #1 -x, -y, 1-z

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (2) ανήκει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου  $P 2_1/a$  με μισό μόριο στην ασύμμετρη μονάδα, ενώ ένα μόριο νερού περιλαμβάνεται και συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου. Το Co(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός *trans* - κανονικού οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα (Σχήμα 76). Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο με δύο οξυγόνα από δύο μονοδοντικές καρβοξυλικές ομάδες δύο

διαφορετικών υποκαταστατών  $L^1$  με μήκος δεσμού  $Co - O(1)$  στα  $2.053(3) \text{ \AA}$  και με δύο οξυγόνα τερματικών μορίων νερού με το μήκος δεσμού  $Co - O(5)$  να είναι  $2.069(4) \text{ \AA}$ , ενώ στο αξονικό επίπεδο συνδέεται με δύο μόρια νερού  $O(4)$ , με το μήκος δεσμού  $Co - O(4)$  να βρίσκεται στα  $2.182(2) \text{ \AA}$ . Οι διαφορές στα μήκη δεσμών  $Co - O$  αποδίδονται στα δύο διαφορετικά είδη μορίων νερού που υπάρχουν στην σφαίρα ένταξης του  $Co$  και αποκλείουν το ενδεχόμενο ύπαρξης υδροξειδίου του  $Co$ .



Σχήμα 77. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (2).

Όλες οι γωνίες  $O - Co - O$  είναι γραμμικές. Στην κρυσταλλική δομή του (2) υπάρχουν δύο διαφορετικές αποστάσεις  $Co - Co$ , η πρώτη στα  $3.986(2) \text{ \AA}$ , μέσω του γεφυρωτικού μορίου νερού, και η δεύτερη στα  $17.438(9) \text{ \AA}$ , μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη  $L^1$ . Η δομή επεκτείνεται προς μία κατεύθυνση ως αλυσίδα  $[Co(L^1)]$ , μέσω του υποκαταστάτη  $L^1$ . Οι ευθύγραμμες αλυσίδες μίας διάστασης ενώνονται διαδοχικά μέσω μίας zig - zag αλυσίδας  $[Co(H_2O)]^{2+}$  και η δομή επεκτείνεται προς της δεύτερη κατεύθυνση, ενώ τα επίπεδα δύο γειτονικών αλυσίδων  $[Co(L^1)]$  διασταυρώνονται, υπό γωνία περίπου  $48^\circ$  κατά τη κατεύθυνση του άξονα  $c$ . Τα γεφυρωτικά μόρια νερού αναπτύσσουν τη δομή κατά την κατεύθυνση του άξονα  $a$  και οι γέφυρες  $L^1$  αναπτύσσουν εναλλάξ τη δομή παράλληλα στις δύο διαγώνιες κατευθύνσεις της  $bc$  πλευράς (Σχήμα 77).

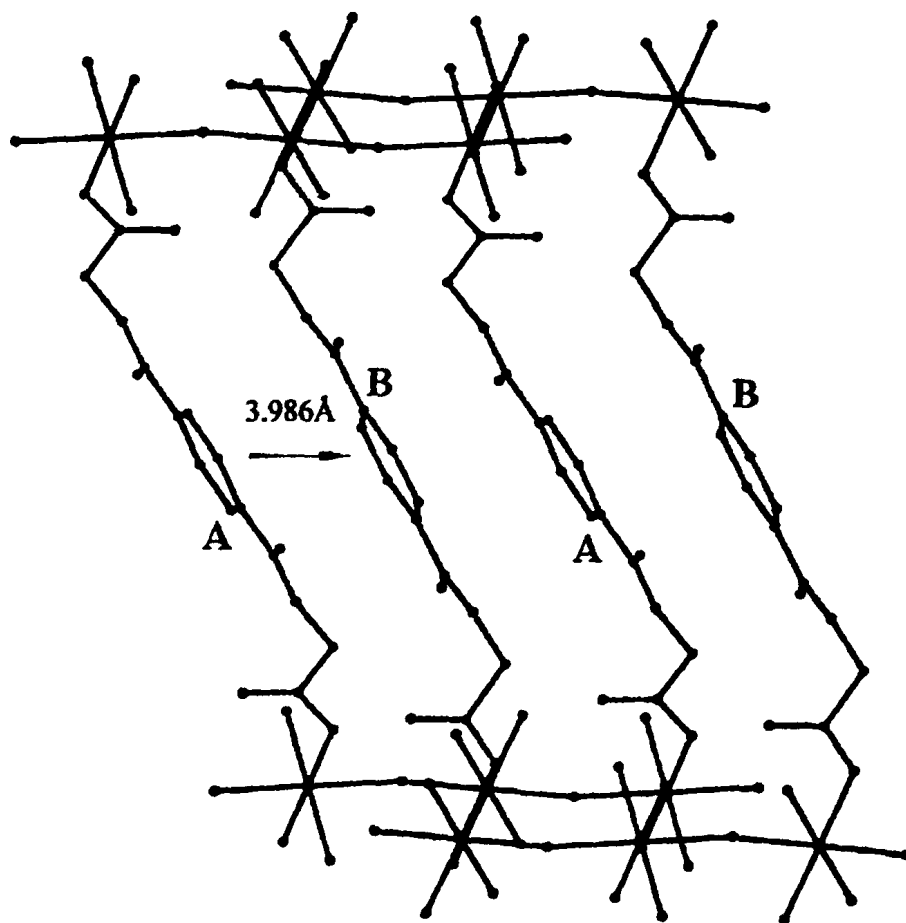
Το πλέγμα τριών διαστάσεων που δημιουργείται, εμφανίζει κανάλια με διάμετρο της τάξεως των  $50 \text{ \AA}^2$ , όμως παρόλο που οι κοιλότητες είναι πολύ μεγάλες, ο ελεύθερος χώρος είναι πολύ μικρός, καθώς ένα δεύτερο όμοιο πλέγμα τριών διαστάσεων αλληλοδιεισδύει με το πρώτο. Τα δύο κρυσταλλογραφικά σχετιζόμενα

πλέγματα (A και B, Σχήμα 78), συνδέονται χημικά μεταξύ τους, με δεσμούς υδρογόνου, μέσω του μορίου νερού που εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα (Πίνακας 15, Σχήμα 79).

**Πίνακας 15.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (2).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D- H...A
N(1) - H(1N) ... O(6)	0.86	2.12	2.8941	150
O(4) - H(41) ... O(2)#1	0.84	1.87	2.6491	153
O(5) - H(51) ... O(6)#2	0.84	1.94	2.7778	175
O(5) - H(52) ... O(1) #3	0.88	1.85	2.7284	174
O(6) - H(61) ... O(2) #4	0.86	2.19	2.9185	142
O(6) - H(62) ... O(3) #5	0.83	1.98	2.7242	150

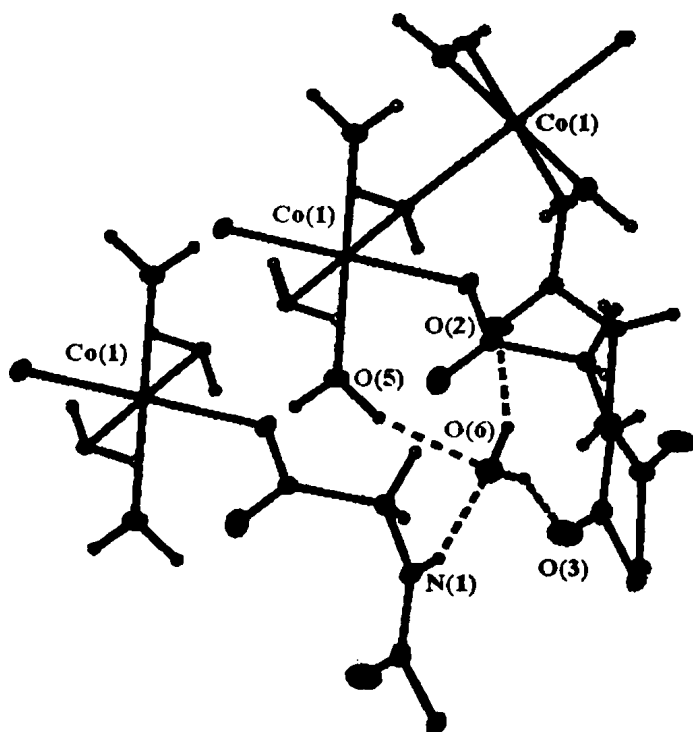
Διεργασίες συμμετρίας : #1 -x,y,3/2-z #2 -x,1-y,1-z #3 -x,y,1/2-z #4 x,1-y,-1/2+z #5 x,1+y,z



**Σχήμα 78.** Απεικόνιση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων A και B στο (2) με απόσταση των δύο γεωμετρικών κέντρων κάθε υποκαταστάτη να είναι 3.986 Å.

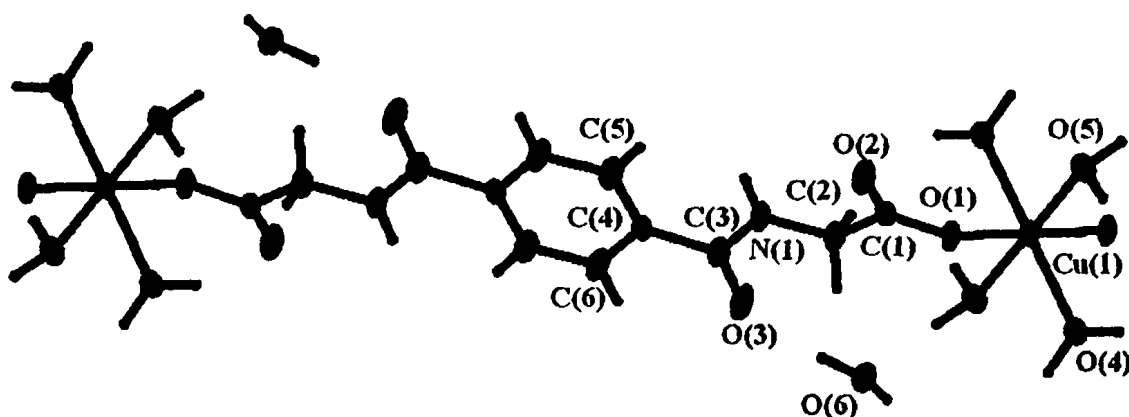
Η  $\pi - \pi$  αλληλεπίδραση των αρωματικών δακτυλίων είναι πολύ ασθενής, καθώς η απόσταση δύο γεωμετρικών κέντρων κάθε υποκαταστάτη των δύο πλεγμάτων είναι 3.986 Å, και το offset των δύο διαδοχικών φαινυλικών δακτυλίων είναι 2.12 Å

Το μόριο νερού σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, δύο ως δότης, τον πρώτο με το μη ενταγμένο οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας O(2), μέσω του υδρογόνου H(61) και τον δεύτερο, μέσω του υδρογόνου H(62), με το οξυγόνο της αμιδικής ομάδας ενός διαφορετικού μορίου υποκαταστάτη, το επίπεδο του οποίου σχηματίζει γωνία 48° με το επίπεδο του υποκαταστάτη που εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα, και δύο ως δέκτης, με ένα τερματικό μόριο νερού του αρχικού πλέγματος και με ένα αμιδικό άζωτο ενός δεύτερου πλέγματος, το οποίο αλληλοδιδεισδύει το πρώτο. (Σχήμα 79)



**Σχήμα 79.** Απεικόνιση των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το κρυσταλλικό μόριο νερού στο (2), και η αλληλεπίδραση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (3) ανήκει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου  $P 2_1/a$  με μισό μόριο στην ασύμμετρη μονάδα, ενώ ένα μόριο νερού περιλαμβάνεται και συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου.



Σχήμα 80. Η σφαίρα ένταξης του Cu και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (3).

Πίνακας 16. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ( $^{\circ}$ ) για το (3).

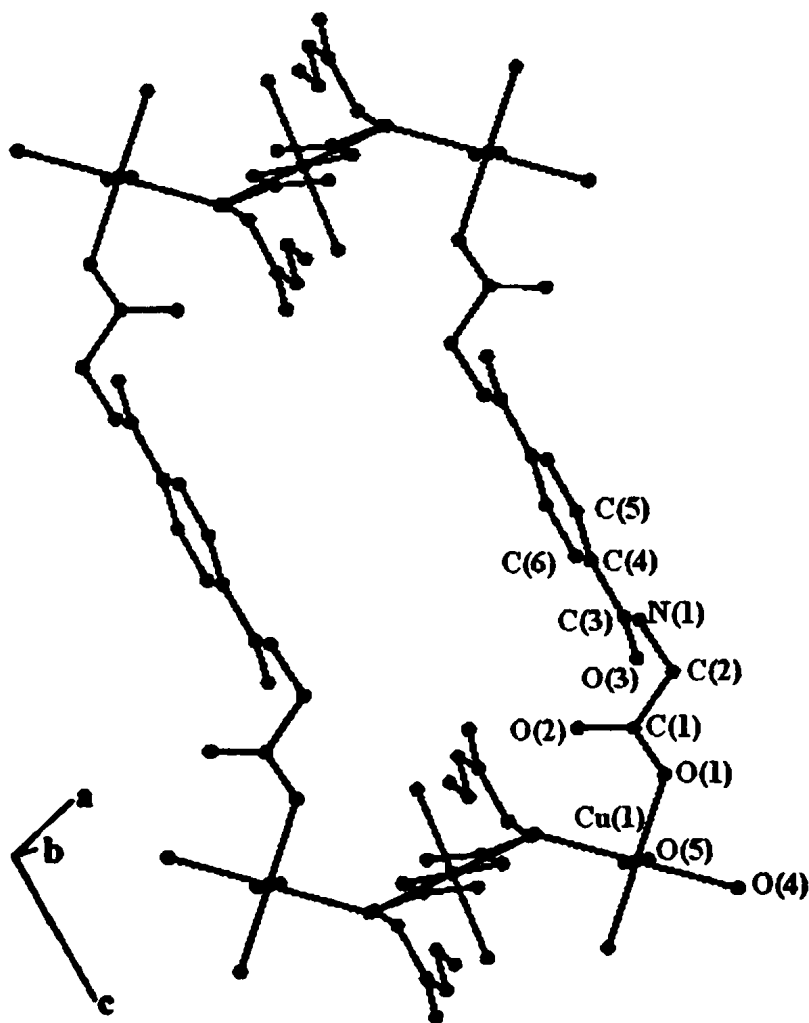
Cu(1)–O(1)	1.9866	O(1)–Cu(1)–O(5)#1	91.20
Cu(1)–O(4)	2.2912(5)	O(4)–Cu(1)–O(5)	89.72
Cu(1)–O(5)	1.9974	O(4)–Cu(1)–O(1)#1	86.83
Cu(1)–O(1)#1	1.9866	O(4)–Cu(1)–O(4)#1	180.00
Cu(1)–O(4)#1	2.2912(5)	O(4)–Cu(1)–O(5)#1	90.28
Cu(1)–O(5)#1	1.9974	O(5)–Cu(1)–O(1)#1	91.20
		O(5)–Cu(1)–O(4)#1	90.28
O(1)–Cu(1)–O(4)	93.17	O(5)–Cu(1)–O(5)#1	180.00
O(1)–Cu(1)–O(5)	88.80	O(1)#1–Cu(1)–O(4)#1	93.17
O(1)–Cu(1)–O(1)#1	180.00	O(1)#1–Cu(1)–O(5)#1	88.80
O(1)–Cu(1)–O(4)#1	86.83	O(4)#1–Cu(1)–O(5)#1	89.72

Διεργασία συμμετρίας : #1  $-x, 1-y, -z$

Το Cu(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός σχεδόν κανονικού οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα (Σχήμα 80). Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο με

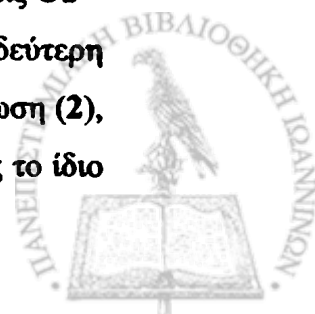


δύο οξυγόνα από δύο μονοδοντικές καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών  $L^1$  με μήκος δεσμού Cu – O(1) στα 1.987(2) Å και με δύο οξυγόνα τερματικών μορίων νερού με το μήκος δεσμού Cu – O(5) να είναι 1.998(2) Å, ενώ στο αξονικό επίπεδο συνδέεται με δύο μόρια νερού O(4), με το μήκος δεσμού Cu – O(4) να είναι 2.291(2)Å. Οι διαφορές στα μήκη δεσμών Cu – O αποδίδονται στα δύο διαφορετικά είδη μορίων νερού που υπάρχουν στην σφαίρα ένταξης του Cu και αποκλείουν το ενδεχόμενο ύπαρξης υδροξειδίου του Cu. Η μεγάλη διαφορά στα μήκη δεσμών του Cu με τα αξονικά και τα ισημερινά μόρια νερού της τάξεως των 0.304 Å, οφείλεται καθαρά στο φαινόμενο Jahn – Teller, φαινόμενο που δεν είναι τόσο έντονο στην ένωση (2) καθώς η διαφορά του μήκους των δεσμών είναι 0.113Å



Σχήμα 81. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (3).

Στην κρυσταλλική δομή του (3) υπάρχουν δύο διαφορετικές αποστάσεις Cu – Cu, η πρώτη στα 4.0878(8)Å, μέσω του γεφυρωτικού μορίου νερού, και η δεύτερη στα 17.207(4)Å, μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη  $L^1$ . Όπως και στην ένωση (2), η δομή της ένωσης (3) επεκτείνεται προς τις τρεις διευθύνσεις, σχηματίζοντας το ίδιο

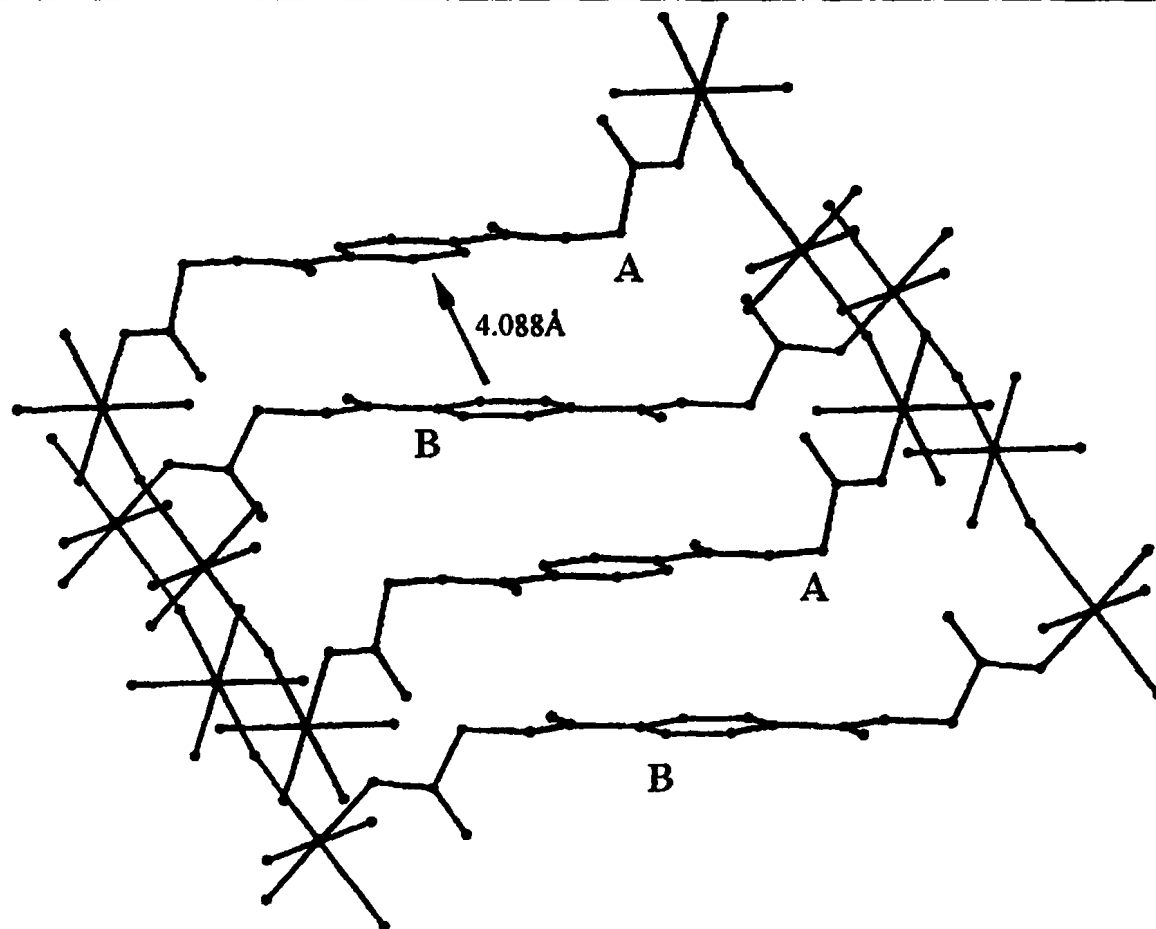


ακριβώς πλέγμα, το οποίο αλληλοδιεισδύει σε ένα δεύτερο πλέγμα, λόγω των μεγάλων διάκενων που δημιουργούνται. Το μοτίβο των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσεται στην ένωση (3) είναι αντίστοιχο με αυτό που αναπτύσσεται στην ένωση (2) (Πίνακας 17).

**Πίνακας 17.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (3)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D- H...A
N(1) - H(1N) ... O(6)#1	0.86	2.10	2.8827	150
O(4) - H(41) ... O(2)	0.83	1.90	2.6745	154
O(5) - H(51) ... O(1)#2	0.83	1.90	2.7189	170
O(5) - H(52) ... O(6) #3	0.84	1.95	2.7908	176
O(6) - H(61) ... O(2) #4	0.78	2.20	2.8948	149
O(6) - H(62) ... O(3)	0.81	1.92	2.72	170

Διεργασίες συμμετρίας : #1  $x, 1+y, z$  #2  $-x, y, 1/2-z$  #3  $-x, 1-y, 1-z$  #4  $x, 1-y, -1/2+z$



**Σχήμα 82.** Απεικόνιση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων A (μαύρο χρώμα) και B (γκρι χρώμα) στο (3) με απόσταση των δύο γεωμετρικών κέντρων κάθε υποκαταστάτη να είναι 4.088Å.

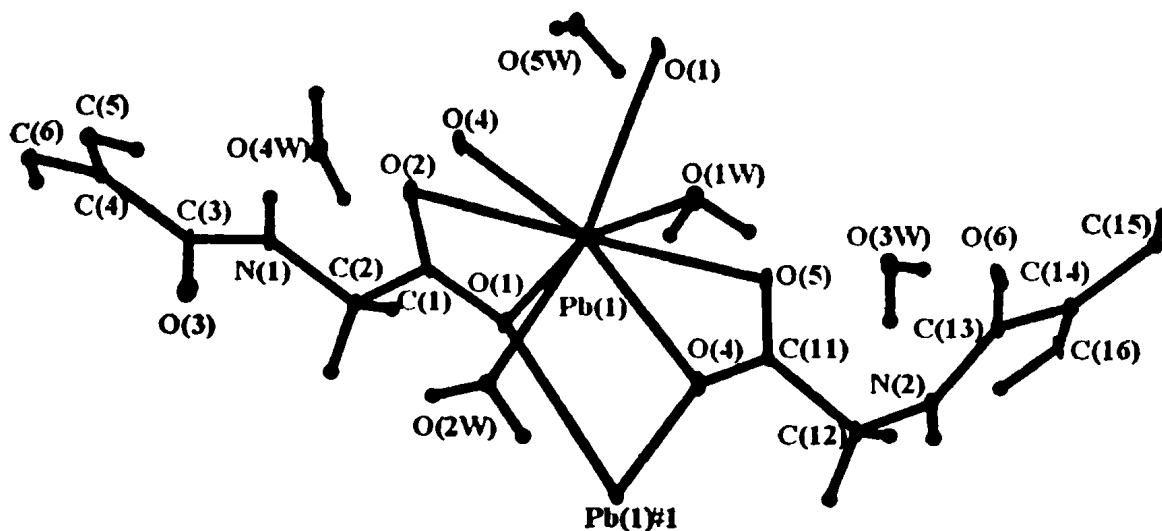


#### 4.3.4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΟΠ $[Pb(\mu-TBG)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$

(6)

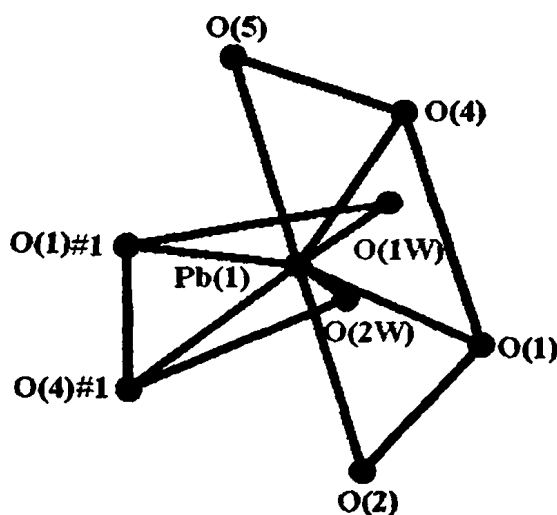
Η δομή της ένωσης (6) παρουσιάζεται στο σχήμα 83, και στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται επλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ( $^\circ$ ).

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (6), περιλαμβάνει ένα κατιόν  $Pb(II)$ , δύο μισά μόρια υποκαταστάτη  $L^1$ , δύο ενταγμένα μόρια νερού και τρία κρυσταλλικά μόρια νερού, τα οποία συγκρατούνται στο πλέγμα με δεσμούς υδρογόνου, ενώ η κρυσταλλική δομή του ΜΟΠ (6) ανήκει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου  $P2_1/c$ . Η σφαίρα ένταξης του  $Pb(II)$  αποτελείται από οκτώ οξυγόνα. Τα τέσσερα άτομα οξυγόνου, ανήκουν σε δύο καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών  $L^1$  υποκαταστατών, με το μήκος δεσμού  $Pb - O$  να βρίσκεται στα  $2.461(5) - 2.800(5)$  Å για την πρώτη, και στα  $2.469(5) - 2.776(5)$  Å για την δεύτερη, τα δύο άτομα οξυγόνου με μήκος δεσμού  $Pb - O$  στα  $2.746$  και  $2.750$  Å, ανήκουν σε άλλες δύο καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών  $L^1$  υποκαταστατών, και τα εναπομείναντα δύο άτομα οξυγόνου, ανήκουν σε δύο τερματικά μόρια νερού. Κάθε διανιόν του υποκαταστάτη  $L^1$  λειτουργεί εξαδοντικά και ενώνεται με τέσσερα κατιόντα  $Pb(II)$ , καθώς κάθε καρβοξυλική ομάδα δρα χηλικά και γεφυρωτικά, ενώνοντας δύο μεταλλικά κέντρα. Ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας είναι διαφορετικός έναντι των ΜΟΠ (2) και (3).



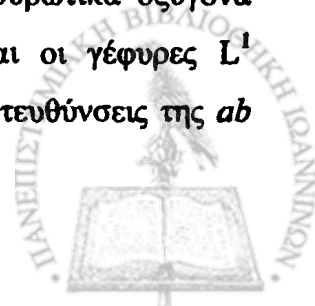
Σχήμα 83. Η σφαίρα ένταξης του  $Pb$  και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (6).

Ο Drew <sup>172</sup> υπέδειξε ότι η τιμή των γωνιών  $\phi$ , οι οποίες καθορίζουν την επιπεδότητα δύο τραπεζοειδών που σχηματίζονται σε οκταενταγμένα μέταλλα, αποτελούν ένα καλό κριτήριο για τον καθορισμό του σχήματος του πολυέδρου. Οι γωνίες  $\phi$ , οι οποίες έχουν υπολογιστεί με το μοντέλο HSM, είναι  $0.0^\circ$  και  $24.5^\circ$  για το ιδανικό δωδεκάεδρο και το ιδανικό τετραγωνικό αντίπρισμα, αντίστοιχα, ενώ για την ένωση 6 οι τιμές των γωνιών  $\phi$  είναι  $5.29^\circ$  και  $20.80^\circ$ . Η γεωμετρία του Pb(II) δεν ταιριάζει με κανένα ιδανικό πολύεδρο, όμως παρά την αρκετά μεγάλη παραμόρφωση, το καλύτερο πολύεδρο για να περιγραφεί η γεωμετρία Pb(II) είναι ένα αρκετά παραμορφωμένο δωδεκάεδρο. (Σχήμα 84)



Σχήμα 84. Το πολύεδρο ένταξης του Pb(II) (παραμορφωμένο δωδεκάεδρο).

Στην κρυσταλλική δομή του (6) υπάρχουν δύο διαφορετικές αποστάσεις Pb – Pb, η πρώτη στα  $4.085(4)\text{\AA}$  μέσω του γεφυρωτικού οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας, και η δεύτερη στα  $16.530(4)\text{\AA}$  μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη  $L^1$ . Η δομή του ΜΟΠ (6) επεκτείνεται προς μία κατεύθυνση ως αλυσίδα  $[\text{Pb}(L^1)]$ , μέσω του υποκαταστάτη  $L^1$ . Οι ευθύγραμμες αλυσίδες μίας διάστασης ενώνονται διαδοχικά μέσω των δύο γεφυρωτικών οξυγόνων, δύο διαφορετικών καρβοξυλικών ομάδων, και η δομή επεκτείνεται προς της δεύτερη κατεύθυνση, ενώ τα επίπεδα δύο γειτονικών αλυσίδων  $[\text{Pb}(L^1)]$ , διασταυρώνονται, υπό γωνία  $51.55^\circ$ . Τα γεφυρωτικά οξυγόνα αναπτύσσουν τη δομή κατά την κατεύθυνση του άξονα  $c$  και οι γέφυρες  $L^1$  αναπτύσσουν εναλλάξ τη δομή παράλληλα στις δύο διαγώνιες κατευθύνσεις της  $ab$  πλευράς (Σχήμα 85).



Το πλέγμα τριών διαστάσεων που δημιουργείται, εμφανίζει μεγάλες κοιλότητες και ένα δεύτερο όμοιο πλέγμα τριών διαστάσεων αλληλοδιεισδύει με το πρώτο. Τα δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα πλέγματα, συνδέονται μεταξύ τους, με δεσμούς υδρογόνου, μέσω των τριών μορίου νερού που εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα, ενώ η  $\pi - \pi$  αλληλεπίδραση των αρωματικών δακτυλίων, δύο διαφορετικών πλεγμάτων, είναι πολύ ασθενής, καθώς η απόσταση τους είναι 4.084Å και το offset των δύο κέντρων είναι 1.90Å.

**Πίνακας 18.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για την (6).

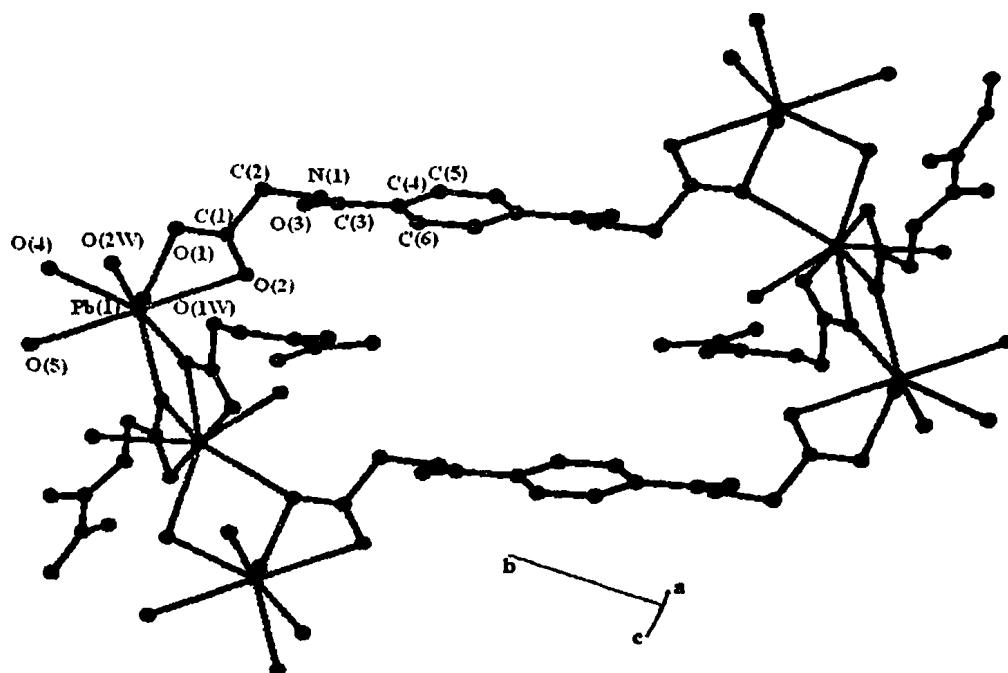
Pb(1)-O(1)	2.469(5)	O(2)-Pb(1)-O(1W)	91.31(13)
Pb(1)-O(4)	2.461(5)	O(2)-Pb(1)-O(2W)	87.26(13)
Pb(1)-O(2)	2.776(5)	O(2)-Pb(1)-O(1)#1	100.53(14)
Pb(1)-O(5)	2.800(5)	O(2)-Pb(1)-O(4)#1	74.03(13)
Pb(1)-O(1W)	2.608(5)	O(4)-Pb(1)-O(1W)	77.15(15)
Pb(1)-O(2W)	2.595(4)	O(4)-Pb(1)-O(2W)	74.30(15)
Pb(1)-O(1)#1	2.746(5)	O(4)-Pb(1)-O(1)#1	121.47(15)
Pb(1)-O(4)#1	2.750(5)	O(4)-Pb(1)-O(4)#1	139.30(19)
		O(5)-Pb(1)-O(1W)	77.07(15)
O(1)-Pb(1)-O(4)	81.85(14)	O(5)-Pb(1)-O(2W)	94.35(14)
O(1)-Pb(1)-O(1W)	73.23(19)	O(5)-Pb(1)-O(1)#1	78.52(15)
O(1)-Pb(1)-O(2W)	76.18(15)	O(5)-Pb(1)-O(4)#1	106.92(19)
O(1)-Pb(1)-O(1)#1	134.99(19)	O(1W)-Pb(1)-O(1)#1	75.63(14)
O(1)-Pb(1)-O(4)#1	117.01(15)	O(1W)-Pb(1)-O(4)#1	140.94(14)
O(1)#1-Pb(1)-O(4)#1	71.98(13)	O(2W)-Pb(1)-O(4)#1	76.02(14)
O(1)-Pb(1)-O(5)	130.53(14)	O(2W)-Pb(1)-O(1W)	140.50(13)
O(2)-Pb(1)-O(4)	130.89(13)	O(2W)-Pb(1)-O(1)#1	143.32(14)
O(2)-Pb(1)-O(5)	178.28(12)		

Διεργασία συμμετρίας : #1 x,-y+1/2,z+1/2

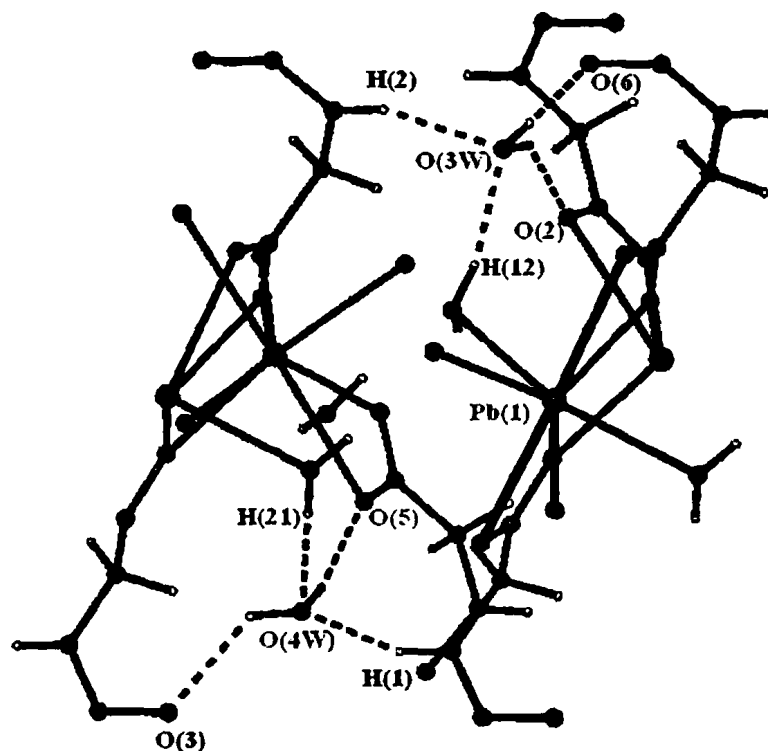
Τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού O(3W) και O(4W), σχηματίζει το καθένα τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, δύο ως δότες – με το αμιδικό οξυγόνο, O(6) για το O(3W) και O(3) για το O(4W), του υποκαταστάτη και με το ενταγμένο άτομο οξυγόνου O(2) της καρβοξυλικής ομάδος διαφορετικού μορίου υποκαταστάτη, αλλά



του ιδίου πλέγματος, και δύο ως δέκτης με ένα τερματικό μόριο νερού, το οποίο ανήκει στο προαναφερθέν πλέγμα, και με το άτομο αζώτου της αμιδικής ομάδας, του δεύτερου πλέγματος. (Πίνακας 19 και Σχήμα 86).



Σχήμα 85. Ένα τμήμα του πλέγματος τριών διαστάσεων του (6).



Σχήμα 86. Απεικόνιση των τεσσάρων δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα δύο κρυσταλλικά μόρια νερού O(3W) και O(4W).

Πίνακας 19. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (6).

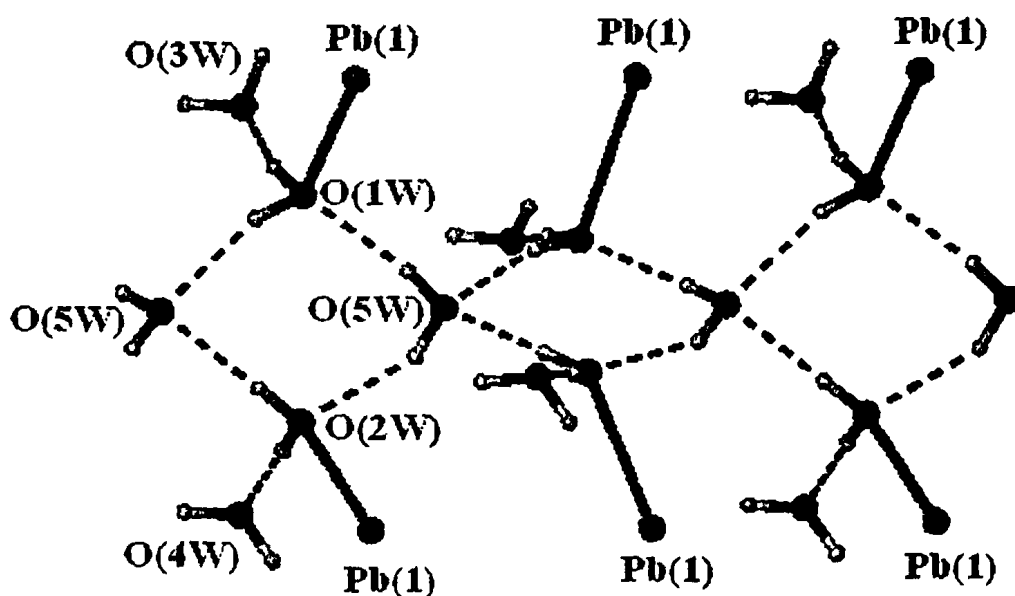
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(4W)#2	0.88	2.06	2.875(7)	153.4
N(2)-H(2)...O(3W)#3	0.88	2.05	2.875(7)	154.9
O(1W)-H(11)...O(5W)#4	0.84	2.01	2.818(6)	162.2
O(1W)-H(12)...O(3W)	0.84	1.95	2.755(7)	161.7
O(2W)-H(21)...O(4W)	0.84	1.92	2.763(6)	179.7
O(2W)-H(22)...O(5W)#1	0.84	1.93	2.768(6)	179.8
O(3W)-H(31)...O(2)#1	0.84	2.06	2.757(7)	140.4
O(3W)-H(32)...O(6)	0.84	1.93	2.768(7)	179.9
O(4W)-H(41)...O(3)	0.84	2.09	2.727(6)	132.2
O(4W)-H(42)...O(5)#1	0.84	1.96	2.767(7)	159.9
O(5W)-H(51)...O(2W)	0.84	2.04	2.800(6)	149.7
O(5W)-H(52)...O(1W)#3	0.84	1.98	2.804(6)	167.5

Διεργασίες συμμετρίας : #1 x,-y+1/2,z-1/2 #2 x-1,y,z #3 x+1,y,z #4 x-1,-y+1/2,z-1/2

Η συγκράτηση των δύο ανεξάρτητων πλεγμάτων, ενισχύεται επιπροσθέτως από τους δεσμούς υδρογόνου που δημιουργεί το τρίτο κρυσταλλικό μόριο νερού O(5W), το οποίο είναι υπεύθυνο για δημιουργία ενός πολύ ενδιαφέροντος μοτίβου δεσμών υδρογόνου, το οποίο αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως πενταμερές *Walrafen*,<sup>173</sup> και το οποίο αξίζει να περιγραφεί (Σχήμα 87). Η αλληλεπίδραση των δεσμών υδρογόνου, οδηγεί στο σχηματισμό μίας αλυσίδας μορίων νερού, κατά τη διεύθυνση του άξονα c. Η αλυσίδα αποτελείται από κυκλικές τετραμερείς μονάδες νερού, οι οποίες σχηματίζονται από δύο τύπους νερού, το κρυσταλλικό μόριο O(5W) και τα τερματικά συμπλοκοποιημένα μόρια O(1W) και O(2W). Το άτομο οξυγόνου O(5W) εντοπίζεται στον άξονα της αλυσίδας των μορίων του νερού και συμμετέχοντας σε τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, δύο ως δότης με τα O(1W) και O(2W) μίας τετραμερούς μονάδας και δύο ως δέκτης με τα O(1W) και O(2W) της επόμενης τετραμερούς μονάδας, ενώ τα O(1W) και O(2W), που συμμετέχουν στη δημιουργία της αλυσίδας, σχηματίζουν συνολικά τρεις δεσμούς υδρογόνου, και ο τρίτος δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται με τα γειτονικά κρυσταλλικά μόρια νερού O(3W) και O(4W), αντίστοιχα. Τα επίπεδα των εναλλάξ κυκλικών μονάδων (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> σχηματίζουν γωνία περίπου 86.7° και οι αποστάσεις O ... O, μέσω των δεσμών

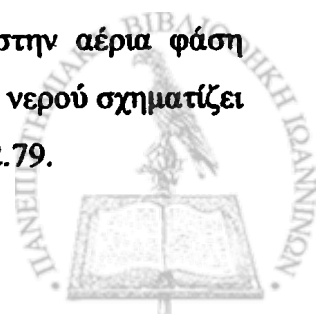


υδρογόνου, είναι  $O(2W) \cdots O(5W) = 2.767\text{\AA}$ ,  $O(2W) \cdots O(5W) = 2.799\text{\AA}$ ,  $O(1W) \cdots O(5W) = 2.804\text{\AA}$  και  $O(1W) \cdots O(5W) = 2.818\text{\AA}$  και όπως φαίνεται στον Πίνακα 19 οι αλληλεπιδράσεις του  $O(5W)$  είναι ίδιες τόσο με το  $O(1W)$  όσο και με το  $O(2W)$ . Σε αυτό το «γεφυρωτικό τετραμερές» ο μέσος όρος του μήκους  $O \cdots O$  είναι  $2.797(5)\text{\AA}$  και είναι πολύ μικρότερος από το μέσο όρο των τετραμερών μονάδων μορίων νερού, οι οποίες εκτείνονται ως αλυσίδες μίας διάστασης, που έχουν περιγραφεί  $2.874\text{\AA}$ ,<sup>174</sup>  $2.887\text{\AA}$ ,<sup>175</sup> και  $3.004\text{\AA}$ <sup>176</sup> και παρόμοιος με τις περιπτώσεις  $2.794\text{\AA}$ <sup>177</sup> και  $2.803\text{\AA}$ ,<sup>178</sup> ενώ βρίσκεται μέσα στα όρια των απλών τετραμερών μονάδων μορίων νερού ( $2.768\text{\AA} - 2.834\text{\AA}$ ).<sup>179,180,181,182</sup> Οι αποστάσεις των μη δεσμικών οξυγόνων είναι  $O(1W) \cdots O(2W) = 3.823\text{\AA}$  και  $O(5W) \cdots O(5W) = 4.084\text{\AA}$ , οι οποίες είναι πολύ μικρότερες έναντι αυτών που μέχρι σήμερα έχουν περιγραφεί,<sup>175,176,183</sup> και οι γωνίες  $O(1W)-O(5W)-O(2W)$ ,  $O(5W)-O(2W)-O(5W)$ ,  $O(2W)-O(5W)-O(1W)$  και  $O(5W)-O(1W)-O(5W)$  είναι  $86.38^\circ$ ,  $94.38^\circ$ ,  $86.05^\circ$  και  $93.18^\circ$ , αντίστοιχα, δείχνουν ότι η αλυσίδα αποτελείται από τετραμερή με κοινές κορυφές, όπου τα επίπεδα των γειτονικών τετραμερών μονάδων είναι κάθετα και όχι από γεφυρωμένα τετραμερή.



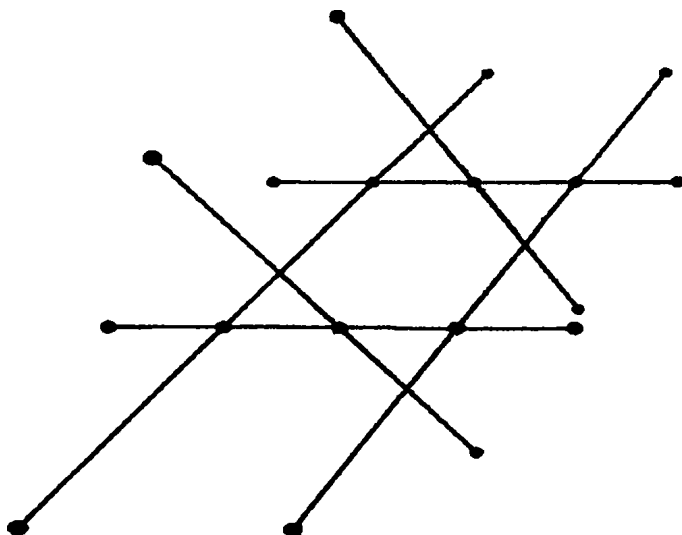
Σχήμα 87. Απεικόνιση της 1D αλυσίδας των κυκλικών τετραμερών μορίων νερού.

Επιπροσθέτως, πρέπει να αναφερθεί ότι οι τετραμερείς μονάδες του νερού έχουν μελετηθεί θεωρητικά,<sup>184</sup> και οι θεωρητικοί υπολογισμοί στην αέρια φάση υποδεικνύουν μία ημιεπίπεδη κυκλική δομή, στην οποία κάθε μόριο νερού σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου και ο μέσος όρος του μήκους  $O \cdots O$  είναι  $2.79$ .



#### 4.4. ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ - ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο της διατριβής περιγράφηκαν εκτενέστερα όλες οι δομές που ελήφθησαν με τη χρήση του υποκαταστάτη  $TBGH_2$  ( $L^1H_2$ ). Τα μεταλλο - οργανικά πολυμερή μίας διάστασης (1), (4) και (5), που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, σχηματίζουν μέσω δεσμών υδρογόνου υπερμοριακές δομές, των οποίων η τοπολογική απεικόνιση είναι ένα κανονικό εξαγωνικό πλέγμα (hexagonal primitive), για το (1) και ένα κανονικό κυβικό πλέγμα (alpha-Po primitive cubic,  $pcu$ ) για τα (4) και (5). Η τοπολογική απεικόνιση των (1), (4) και (5) δεν παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον καθώς δημιουργούν πολύ συνηθισμένα πλέγματα, σε αντίθεση όμως με τις δομές τριών διαστάσεων (2), (3) και (6), οι οποίες εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο όσον αφορά την τοπολογική τους απεικόνιση, καθώς επίσης και για το είδος του πλέγματος που σχηματίζουν, διότι τα πλέγματα που δημιουργούνται προέρχονται από δεσμούς ένταξης και είναι αρκετά σπάνια στη βιβλιογραφία.



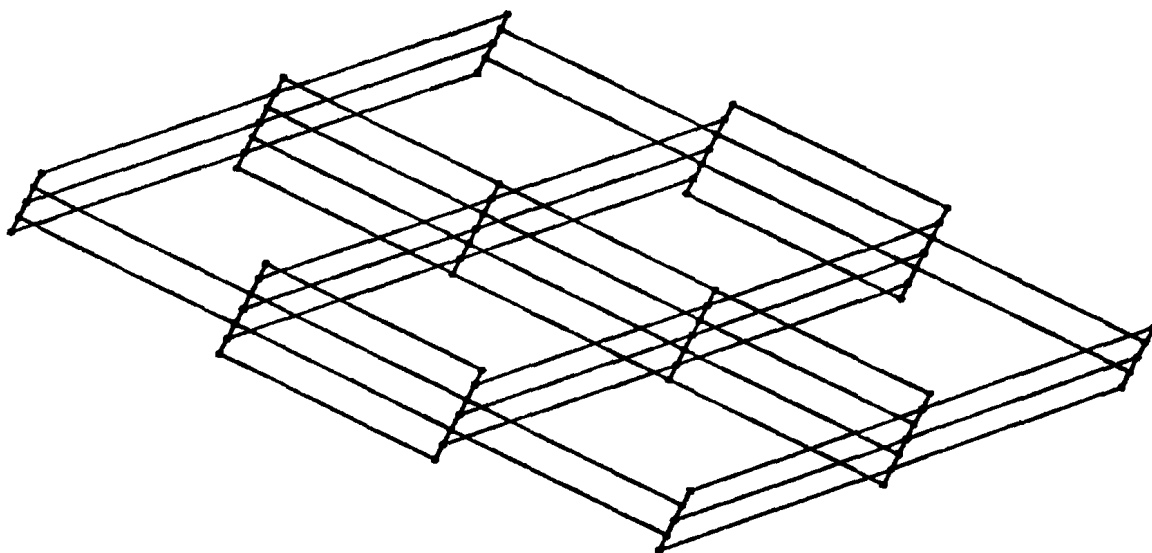
Σχήμα 88. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος 4 συνδέσεων των ΜΟΠ (2) και (3) (με ροζ χρώμα απεικονίζεται ο μικρότερος δακτύλιος του πλέγματος).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην εισαγωγή, ο όρος *καλλωπισμός* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία αντικατάστασης σε ένα πλέγμα της έννοιας της κορυφής από μία ομάδα κορυφών. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιείται

για τα πλέγματα τριών διαστάσεων που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή και η ανάλυσή τους γίνεται με το πρόγραμμα TOPOS 4.0.<sup>α</sup>

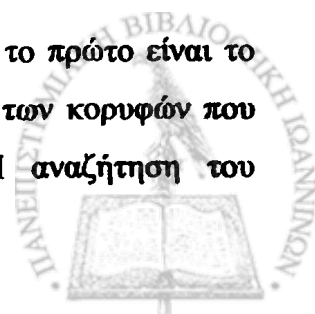
Οι ενώσεις (2), (3) και (6) δημιουργούν πλέγματα τριών διαστάσεων, στα οποία ένα δεύτερο πλέγμα αλληλοδιεισδύει στο πρώτο.

Τα ΜΟΠ (2) και (3) είναι ισοδομικά και το πλέγμα τριών διαστάσεων είναι το ίδιο. Η ανάπτυξη και των δύο ενώσεων κατά τις τρεις διευθύνσεις γίνεται μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη και του γεφυρωτικού μορίου του νερού. Στη διαδικασία του καλλωπισμού τα μεταλλικά κέντρα έχουν αντικατασταθεί από σφαίρες, ενώ ο ψευδοπεπτιδικός υποκαταστάτης και το γεφυρωτικό μόριο νερού έχουν αντικατασταθεί από μακριές και βραχείες ράβδους, αντίστοιχα. Με τη διαδικασία αυτή, κάθε κορυφή του πλέγματος συνδέεται μέσω δύο βραχέων και δύο μακρών ράβδων με τέσσερις γειτονικές κορυφές, συνεπώς είναι μη ομογενές πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων και ο μικρότερος δακτύλιος που σχηματίζεται αποτελείται από 6 κορυφές (Σχήμα 88) και μία άποψη του πλέγματος που σχηματίζεται απεικονίζεται στο σχήμα 89. Οι κορυφές του πλέγματος 4 συνδέσεων έχουν επίπεδη γεωμετρία και η διάταξη του είναι παρόμοια με αυτή του πλέγματος τεσσάρων συνδέσεων  $cds$  (Σχήμα 90), ενώ ο συμβολισμός Schlafli είναι :  $\{6_5,8\}$  και το σύμβολο των κορυφών είναι  $6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6_2 \cdot 8_2$ .



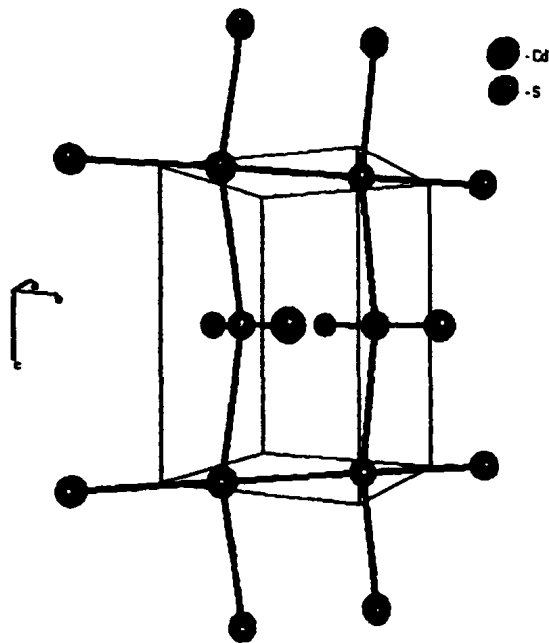
Σχήμα 89. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος  $cds$  των ΜΟΠ (2) και (3).

Το πλέγμα  $CdSO_4$  ( $cds$ ) αποτελεί το δεύτερο παράδειγμα, το πρώτο είναι το  $dia$ , ενός πλέγματος 4 - συνδέσεων με τον ελάχιστο αριθμό (2) των κορυφών που βρίσκονται στην επαναλαμβανόμενη μονάδα (Σχήμα 90). Η αναζήτηση του





πλέγματος  $cds$  στην κρυσταλλογραφική βάση της Καρλορούης δείχνει ότι η απλή δομή αποτελείται από τετράεδρα  $CdO_4$  και  $SO_4$ , τα οποία ενώνονται και μοιράζονται γωνίες, έτσι ώστε η σύνδεση  $Cd - O - S$ , να σχηματίζει το πλέγμα 4 - συνδέσεων και τα μήκη των δεσμών κυμαίνονται από  $3.241\text{\AA}$ ,  $3.397\text{\AA}$  και  $3.427\text{\AA}$ . Στην πιο συμμετρική μορφή του, το πλέγμα έχει συμμετρία  $P4_2 / mnc$ , ενώ οι δύο κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας έχουν σχήμα τετράγωνο. (Σχήμα 41)



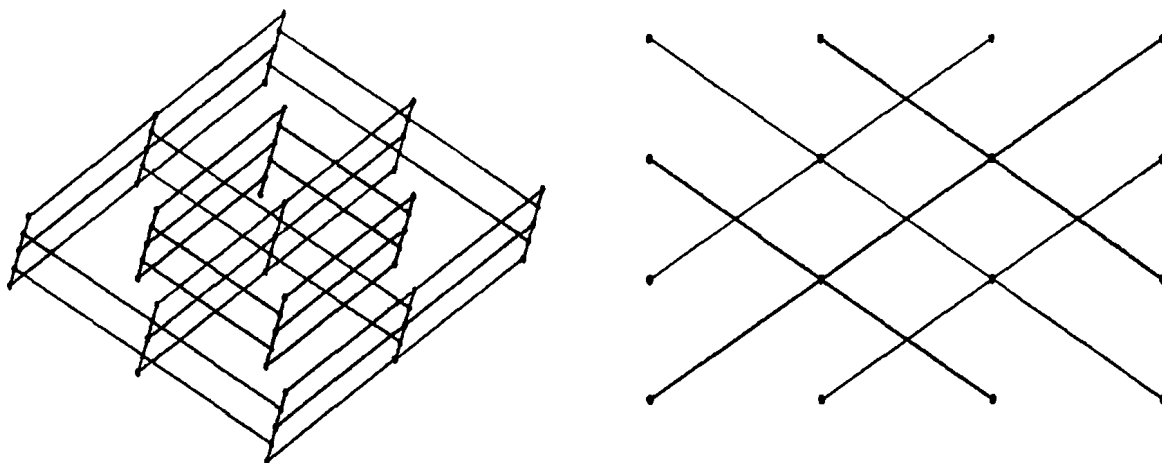
Σχήμα 90. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος  $cds$ .

Τα ΜΟΠ (2) και (3) σχηματίζουν το πλέγμα  $cds$  στην πιο συμμετρική του μορφή, καθώς οι δύο κορυφές της μοναδιαίας κυψελίδας, έχουν σχήμα τετράγωνο και ταυτόχρονα αποτελούν την πιο παραμορφωμένη περίπτωση  $cds$  πλέγματος καθώς τα μήκη δεσμών διαφέρουν σημαντικά ( $3.986\text{\AA}$  και  $17.438\text{\AA}$  για το (2) και  $4.088\text{\AA}$  και  $17.207\text{\AA}$  για το (3)).

Τα μεγάλα διάκενα που σχηματίζονται, όπως έχει ήδη περιγραφεί, συμπληρώνονται από την αλληλοδιδύση ενός δεύτερου πλέγματος, τα οποία συγκρατούνται μέσω δεσμών υδρογόνου. Στο σχήμα 91 απεικονίζεται ο τρόπος αλληλοδιδύσης των δύο πλεγμάτων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα δυλά αλληλοδιδύοντων πλεγμάτων με  $cds$  διάταξη, όμως τα ΜΟΠ (2) και (3) κατέχουν αρκετά μοναδικά χαρακτηριστικά. Αρχικά, παρόλο που το πλέγμα  $cds$  κατέχει σημαντική θέση στα πλέγματα 4 συνδέσεων και έχει λάβει σημαντική προσοχή τα ΜΟΠ (2) και (3) αποτελούν τα πιο παραμορφωμένα παραδείγματα.<sup>92-116</sup> Κατά δεύτερο λόγο, αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα

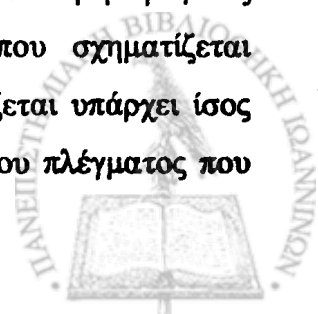


αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων τα οποία συντίθενται από μεταλλικά ιόντα και δύο διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, με εμφανή τη διαφορά στο μέγεθος τους και τρίτον, αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ΜΟΠ, τα οποία προέρχονται από ένα ψευδοπεπτιδικό υποκαταστάτη. Τέλος, ενώ τα γεφυρωτικά μόρια νερού εμφανίζονται σε πολλές κρυσταλλικές δομές,<sup>185</sup> και στα ΜΟΠ εμφανίζονται μόνο όταν υποστηρίζονται ταυτόχρονα από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες,<sup>186</sup> η ύπαρξη των γεφυρωτικών μορίων νερού στα ΜΟΠ (2) και (3), αποτελεί πολύ σπάνιο παράδειγμα, καθώς μόνο δύο παραδείγματα στη βιβλιογραφία εμφανίζουν γέφυρες νερού σε πολυμερή μίας διάστασης.<sup>187,188</sup>

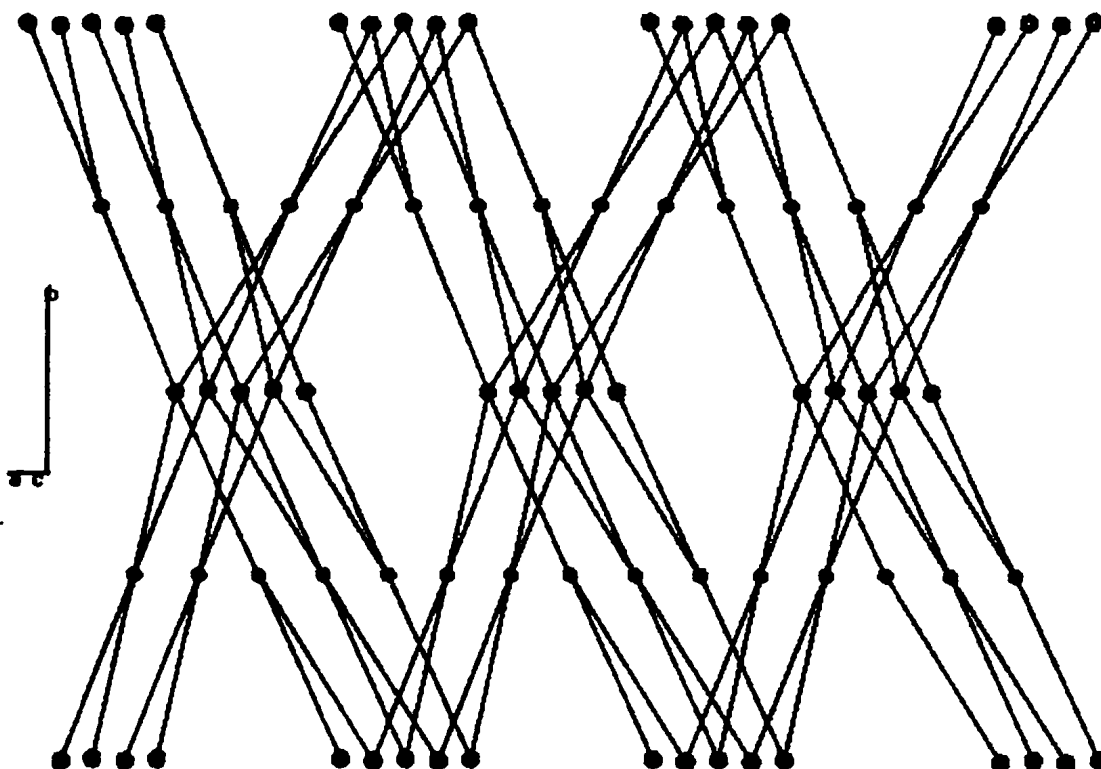


**Σχήμα 91.** Απεικόνιση των αλληλοδιεισδύοντων cds πλεγμάτων των ΜΟΠ (2) και (3).

Το ΜΟΠ (6) έχει διαφορετική διάταξη από τα προαναφερθέντα ΜΟΠ (2) και (3). Η ανάπτυξη του ΜΟΠ κατά τις τρεις διευθύνσεις γίνεται μόνο μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη. Στη διαδικασία του *καλλωπισμού* τα μεταλλικά κέντρα έχουν αντικατασταθεί από σφαίρες – κορυφές με τετραεδρική γεωμετρία, ενώ το γεωμετρικό κέντρο του ψευδοπεπτιδικού υποκαταστάτη έχει αντικατασταθεί από μία σφαίρα – κορυφή με επίπεδη γεωμετρία. Με τη διαδικασία αυτή, κάθε κορυφή του πλέγματος συνδέεται με τέσσερις γειτονικές κορυφές, συνεπώς είναι μη ομογενές πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων και ο μικρότερος δακτύλιος που σχηματίζεται αποτελείται από 4 κορυφές, ενώ σε κάθε δακτύλιο που σχηματίζεται υπάρχει ίσος αριθμός τετραεδρικών και τετραγωνικών κορυφών. Μία άποψη του πλέγματος που



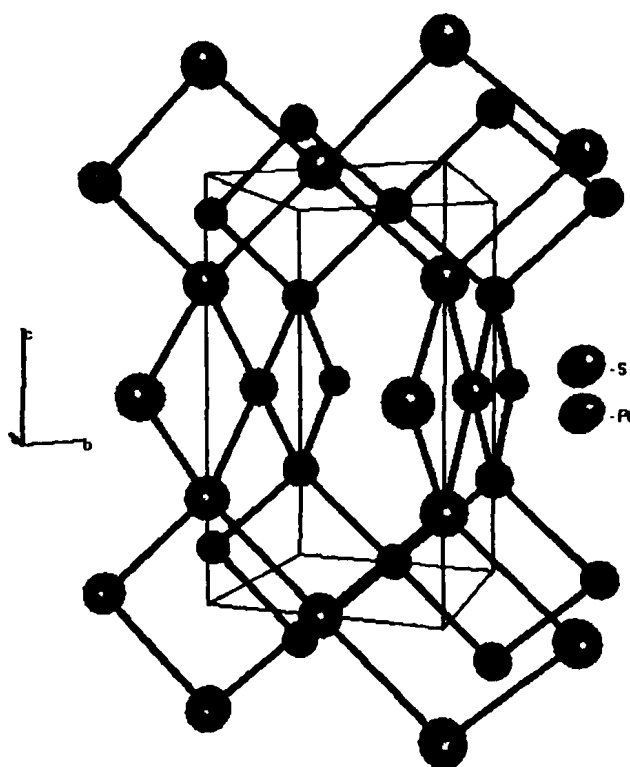
σχηματίζεται απεικονίζεται στο σχήμα 92 η διάταξη του οποίου είναι παρόμοια με αυτή του πλέγματος pts. Ο συμβολισμός Schläfli του πλέγματος είναι :  $\{4_2; 8_4\}$  και ο συμβολισμός των κορυφών είναι : α) για την τετράγωνη κορυφή  $4 \cdot 4 \cdot 8_2 \cdot 8_2 \cdot 8_8 \cdot 8_8$  και β) για την τετραεδρική  $4 \cdot 4 \cdot 8_7 \cdot 8_7 \cdot 8_7 \cdot 8_7$ .



Σχήμα 92. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος pts του ΜΟΠ (6).

Τα πλέγματα που αποτελούνται από τετραεδρικές και επίπεδες κορυφές συγκεντρώνουν μεγάλο ενδιαφέρον. Το μοναδικό πλέγμα που υπάρχει σε αυτήν την κατηγορία είναι το  $PtS$  (pts) και η σπουδαιότητά του οφείλεται στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν ταυτόχρονα τέλεια τετράγωνα και τετράεδρα. Η αναζήτηση του πλέγματος pts στην κρυσταλλογραφική βάση της Καρλσρούης δείχνει ο Pt σχηματίζει τετράγωνα  $PtS_4$  και το S σχηματίζει τετράεδρα  $SPt_4$ , ενώ το μήκος δεσμού Pt - S είναι 2.312Å. (Σχήμα 93)

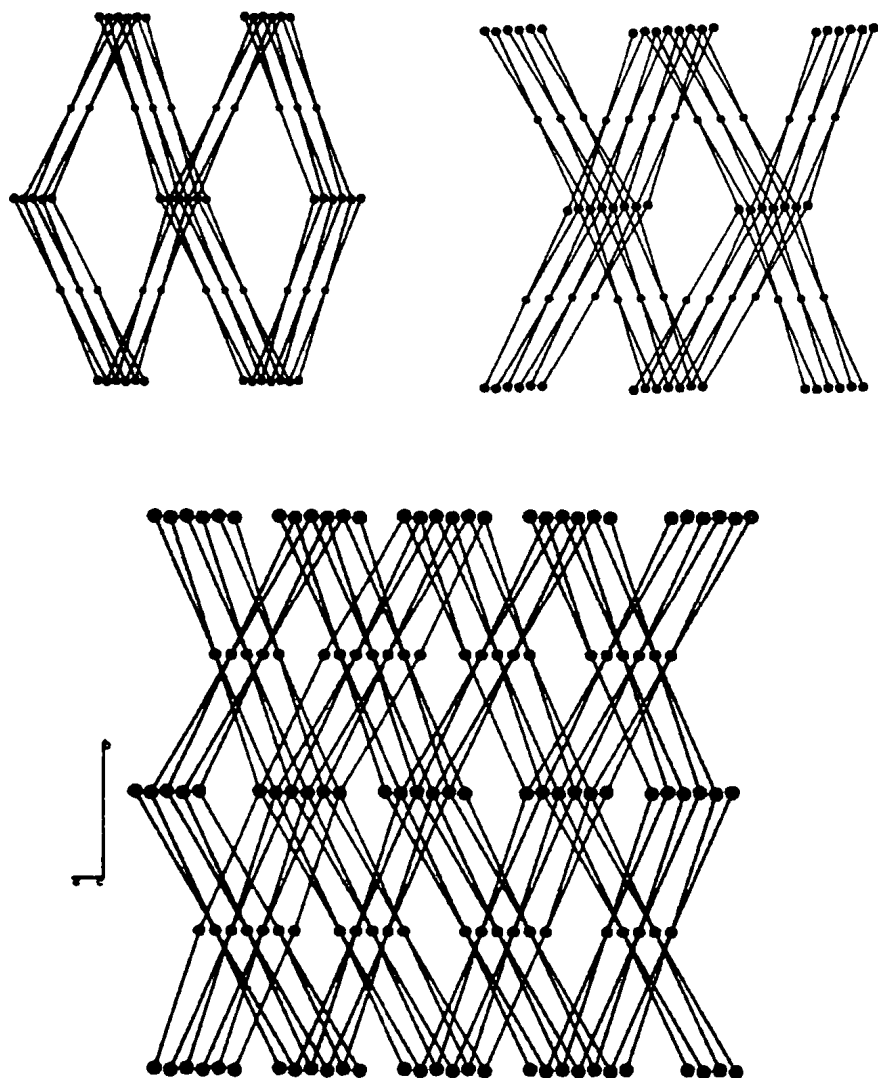




Σχήμα 93. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος pts.

Το ΜΟΠ (6) αποτελεί την πιο παραμορφωμένη περίπτωση pts πλέγματος καθώς τα μήκη δεσμών διαφέρουν σημαντικά καθώς είναι 8.265Å, 8.366Å, 9.479Å και 9.517 Å.

Τα μεγάλα διάκενα που σχηματίζονται, όπως έχει ήδη περιγραφεί, συμπληρώνονται από την αλληλοδιείσδυση ενός δεύτερου πλέγματος, τα οποία συγκρατούνται μέσω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται από τα τρία κρυσταλλικά μόρια νερού. Στο σχήμα 94 απεικονίζεται ο τρόπος αλληλοδιείσδυσης των δύο πλεγμάτων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μόνο επτά παραδείγματα διπλά αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων με pts διάταξη,<sup>121-127</sup> όμως το ΜΟΠ (6), εκτός του ότι αποτελεί την πιο παραμορφωμένη περίπτωση, αποτελεί και το πρώτο παράδειγμα ΜΟΠ το οποίο παράγεται από δικαρβοξυλικό οξύ



Σχήμα 94. Απεικόνιση του αλληλοδιδυόντος pts πλέγματος του ΜΟΠ (6).



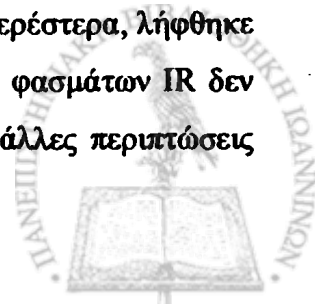
#### 4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΚΑΙ far - IR

Οι ενώσεις που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου και το IR φάσμα του, παρουσιάζεται στο σχήμα χχ. Τα IR φάσματα των ενώσεων (1) – (6) παρουσιάζονται στα σχήματα, αντίστοιχα. Γενικά τα IR φάσματα των συμπλόκων είναι πολύπλοκα και είναι πολύ δύσκολος ο πλήρης χαρακτηρισμός όλων των ταινιών, πάντως μία προσεκτική μελέτη μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά δομικά συμπεράσματα.

Στον πίνακα 20 υπάρχουν οι αποδόσεις των περισσότερων ταινιών, αρκετές από αυτές είναι διαγνωστικές του τρόπου συμπλοκοποίησης των παρασκευασθέντων υποκαταστατών με τα μέταλλα. Οι αποδόσεις των ταινιών IR πραγματοποιήθηκαν με βάση α) τη σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων με τα φάσματα των ελεύθερων υποκαταστατών και β) τα βιβλιογραφικά δεδομένα, όπου ο τρόπος συμπλοκοποίησης των υποκαταστατών με τα μέταλλα, συγκρίνεται με τα άλατα νατρίου ή καλίου αυτών.<sup>163</sup>

Σε όλα τα φάσματα IR για τις ενώσεις (1) – (6) εμφανίζεται μία κορυφή στην περιοχή των  $3400\text{ cm}^{-1}$ , η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη μορίων νερού σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ η πολύ ισχυρή κορυφή στην περιοχή των  $3340\text{ cm}^{-1}$  κυματαρίθμων υποδηλώνει την παρουσία πρωτόνιομένης αμιδικής ομάδας  $\nu(\text{NH})-\text{CONH}$ , καθώς στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους  $3363\text{ cm}^{-1}$ . Σε όλες τις ενώσεις, η κορυφή του καρβονυλικού αμιδίου εμφανίζεται στην περιοχή  $1626\text{ cm}^{-1}$  με  $1650\text{ cm}^{-1}$  (μέσος όρος  $1639$ ) ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους  $1639\text{ cm}^{-1}$  κυματαρίθμους, με αποτέλεσμα να ενισχύεται το συμπέρασμα ότι υπάρχει παρουσία πρωτόνιομένης αμιδικής ομάδας, καθώς σε περίπτωση σχηματισμού του πενταμελούς δακτυλίου με τη συμμετοχή της καρβοξυλικής ομάδας και του αμιδίου, τότε η κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες της τάξεως των  $60\text{ cm}^{-1}$ .

Η απουσία κορυφής, σε όλα τα φάσματα IR των ενώσεων, στην περιοχή των  $1710\text{ cm}^{-1}$ , υποδηλώνει ότι σε όλες τις ενώσεις υπάρχει ένταξη της καρβοξυλικής ομάδος, ενώ η διαφορά της ασύμμετρης και της συμμετρικής δόνησης τάσης της καρβοξυλικής ομάδας, χρησιμοποιείται ως κριτήριο για τη διάκριση του τρόπου ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας.<sup>163</sup> Εφαρμόζοντας το κριτήριο αυτό, με σκοπό να εξετασθεί η εφαρμογή του κριτηρίου στις ενώσεις (1) – (6) λεπτομερέστερα, λήφθηκε το φάσμα IR του αλάτος του  $\text{L}^1\text{H}_2$  με Na, όμως η σύγκριση των φασμάτων IR δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα, όπως συμβαίνει συνήθως σε άλλες περιπτώσεις



και για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμη η λήψη του φάσματος του άλας του  $L^1H_2$  με Κ. Όπως φαίνεται στα δεδομένα του Πίνακα 20, η διαφορά ασύμμετρης και συμμετρικής δόνησης τάσης της καρβοξυλικής ομάδος του άλας του  $L^1H_2$  με Κ είναι  $203\text{ cm}^{-1}$ . Το κριτήριο διάκρισης του τρόπου ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας διατείνει ότι : όταν η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}]$  μίας ένωσης είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά ασύμμετρης και συμμετρικής δόνησης τάσης του αντίστοιχου άλατος  $\Delta_{\text{άλατος}}$ , τότε ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδος είναι μονοδοντικός και όταν  $\Delta < \Delta_{\text{άλατος}}$  τότε ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδος είναι χηλικός. Για τις ενώσεις (1), (2), (3), (4) η διαφορά  $\Delta$  είναι 213, 212, 212 και 213  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει τον μονοδοντικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλικής ομάδος και το οποίο συμφωνεί πλήρως με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Για την ένωση (5) διαφορά  $\Delta$  είναι 194, δηλαδή χηλική ένταξη, γεγονός που συμφωνεί με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα ένταξης του Cd. Τέλος, για την ένωση (6), η διαφορά  $\Delta$  είναι  $236\text{cm}^{-1}$  »  $\Delta_{\text{άλατος}}$  και συμφωνεί με το κριτήριο για διδοντική χηλικά γεφυρωμένη ένταξη, καθώς επίσης και με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα.

Στα φάσματα όλων των συμπλόκων εντοπίστηκαν ασθενείς ή και μέτριες ένταξης ταινίες περί τα 1500, 1422, 1307, 1259 και  $736\text{cm}^{-1}$  που συνδέονται με τους τύπους δόνησης  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ,  $\rho_w(\text{CH}_2)$ ,  $\rho_r(\text{NH})-\text{CONH}$  και  $\rho_r(\text{NH})-\text{CONH}_2$  αντίστοιχα..<sup>189</sup>

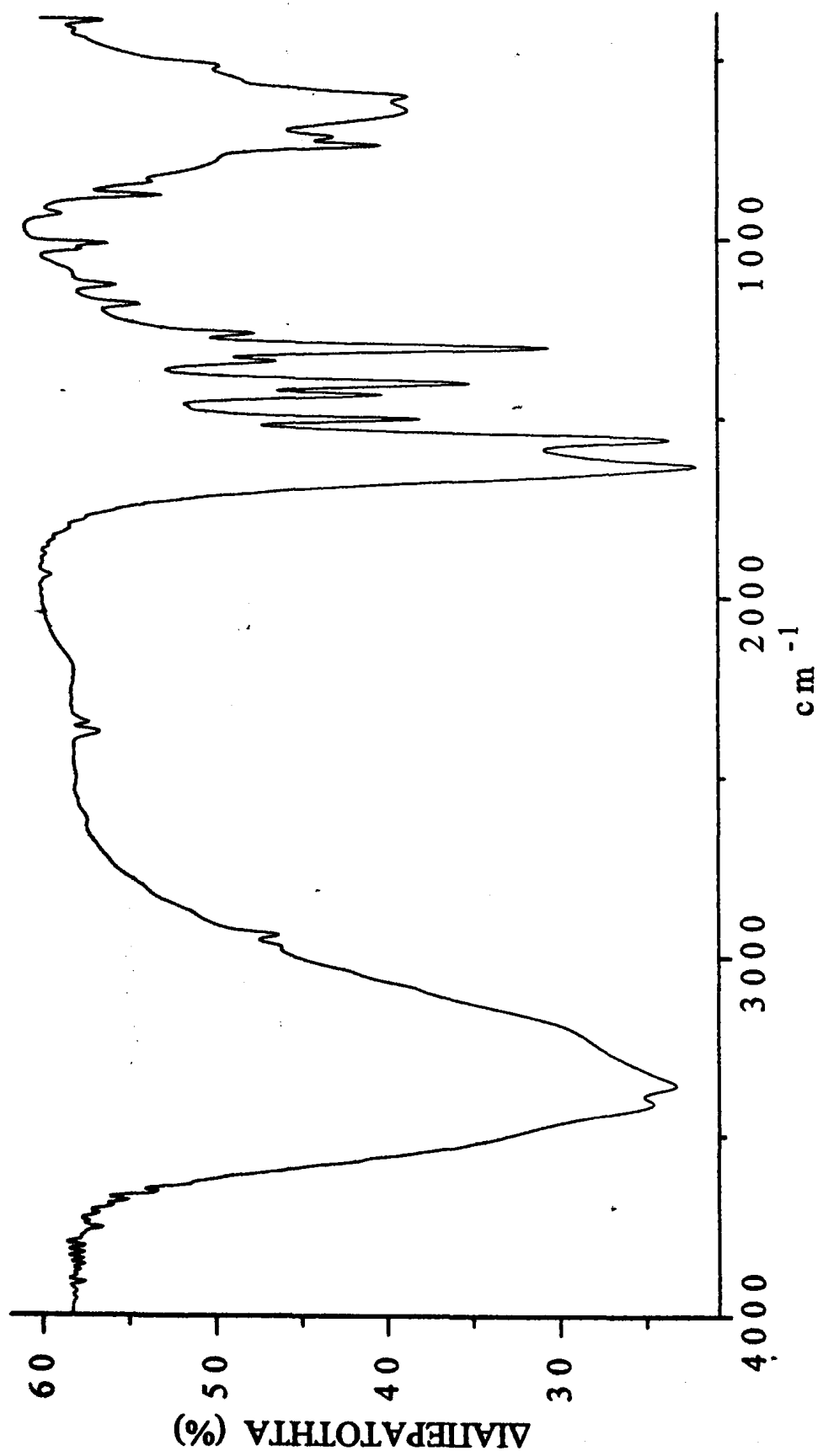
Ειδικότερα, όσον αφορά το φάσμα IR του ΜΟΠ 6 οι κορυφές στους 3531 και  $3459\text{ cm}^{-1}$  μπορούν να αποδοθούν στην δόνηση τάσης του δεσμού O-H των μορίων νερού της αλυσίδας. Οι κορυφές αυτές εντοπίζονται αρκετά ψηλότερα έναντι αυτών του πάγου ( $3220\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>182,190,191</sup> και είναι όμοιες με αυτές που έχουν βρεθεί στην ελικοειδή αλυσίδα του νερού ( $3368$  and  $3429\text{ cm}^{-1}$ )<sup>176</sup> και στο κυκλικό τετραμερές του νερού ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>175</sup>



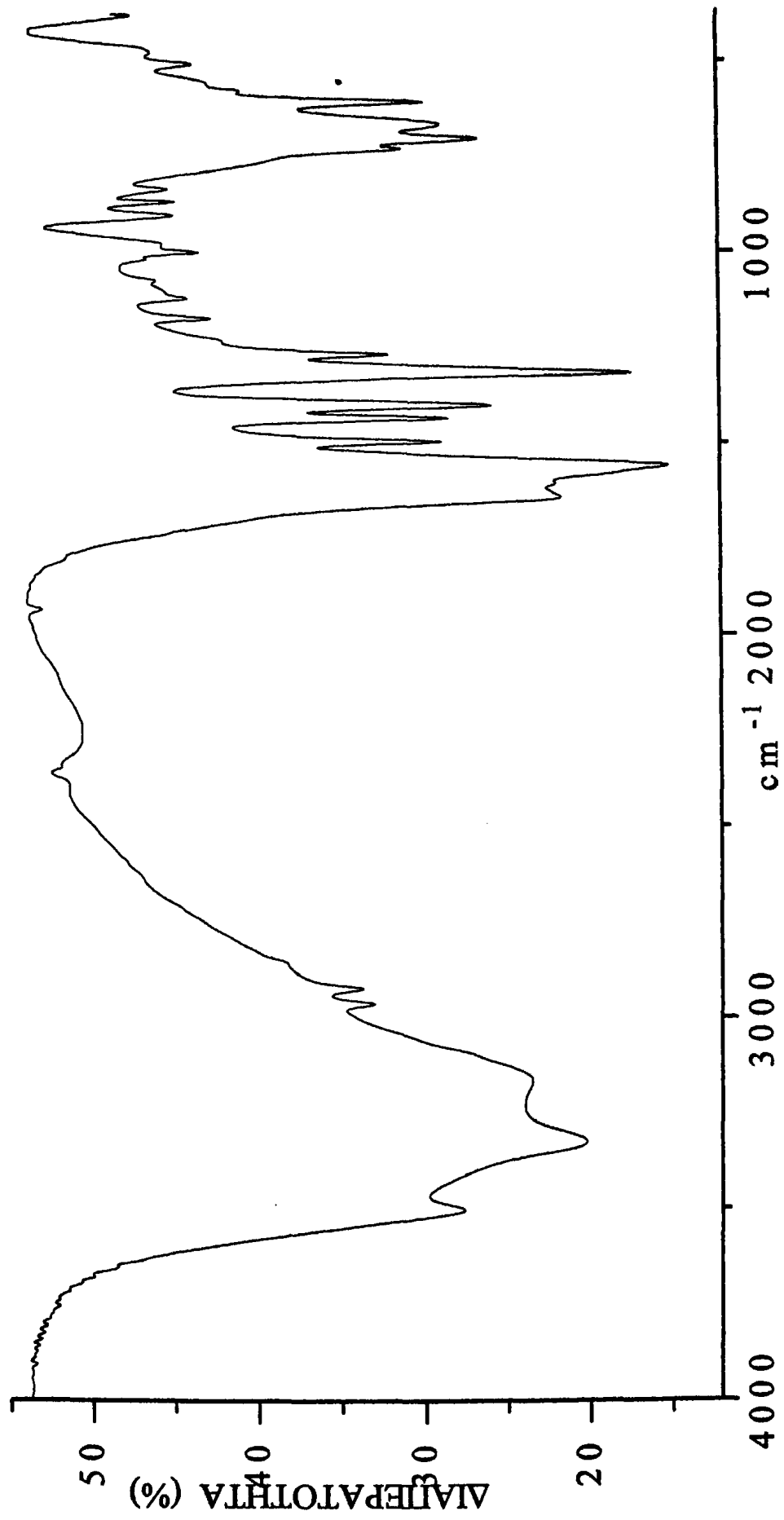
**Πίνακας 20.** Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR (KBr) του υποκαταστάτη L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>, των L<sup>1</sup>Na<sub>2</sub> και L<sup>1</sup>K<sub>2</sub>, και των ενώσεων (1) – (6)

Δόνηση	L <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	L <sup>1</sup> Na <sub>2</sub>	L <sup>1</sup> K <sub>2</sub>	1	2	3	4	5	6
ν(NH)-CONH	3363(s)	3461	3338	3358	3327	3338	3356	3370	3297
ν(CO <sub>2</sub> ) <sub>as</sub>	1711(s)	1575	1602	1611	1607	1608	1610	1592	1630
ν(C=O)-CONH	1639(s)	1621	1636	1633	1643	1642	1639	1628	1650
δ(NH)-CONH	1555(s)	1565	1566	1559	1559	1559	1558	1554	1554
ν(C=C)	1501(m)	1502	1500	1498	1497	1498	1498	1497	1504
δ(CH <sub>2</sub> )	1434(w)	1423	1422	1431	1436	1432	1433	1433	1434
ν(CO <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	1328	1385	1399	1398	1395	1396	1397	1398	1394
ρ <sub>w</sub> (CH <sub>2</sub> )	1229(s)	1310	1307	1301	1318	1310	1294	1302	1312
ρ <sub>l</sub> (NH)-CONH	1273	1265	1259	1257	1271	1267	1265	1265	1268
ρ <sub>l</sub> (NH)-CONH	732	720	736	735	720	732	734	736	734



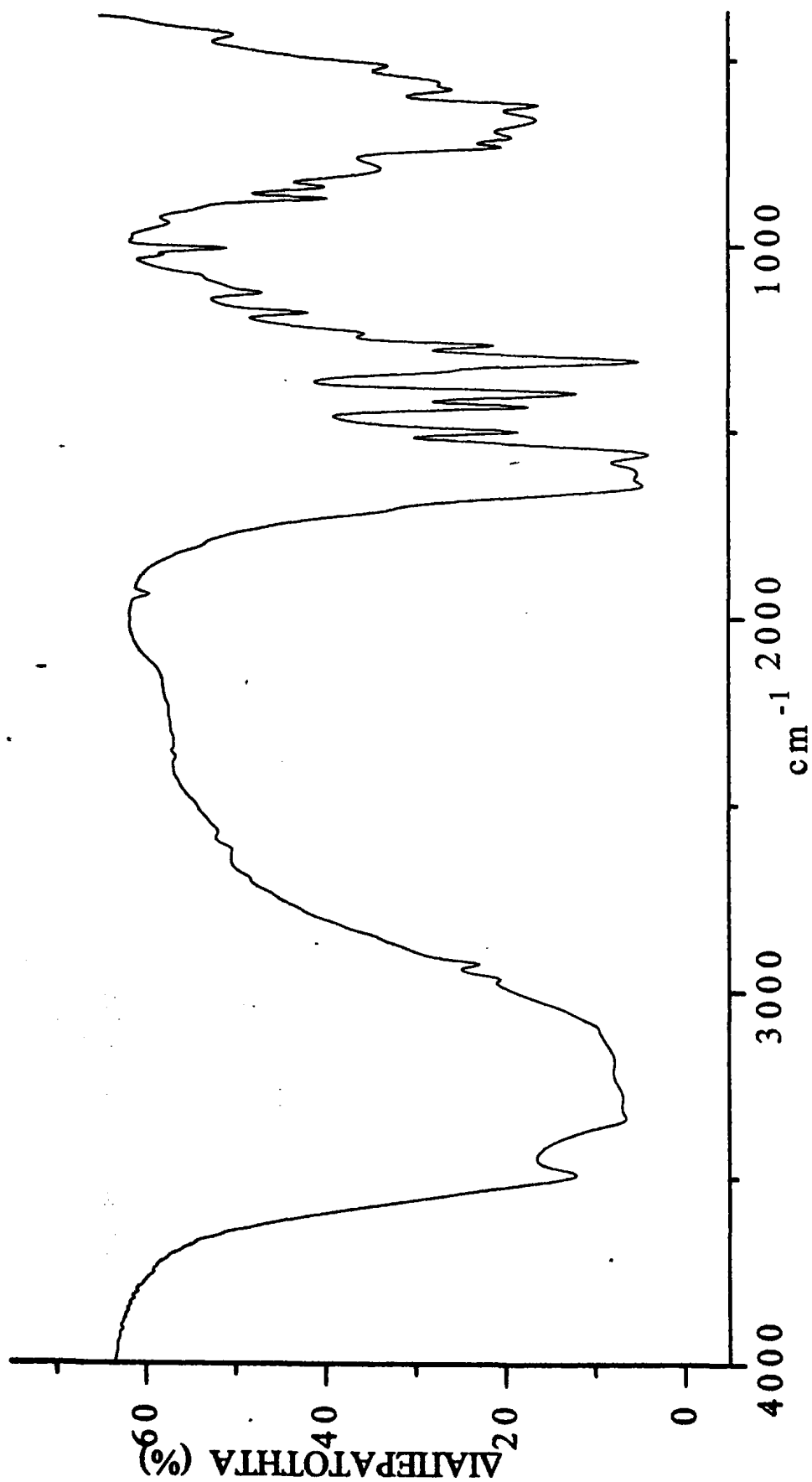


Σχήμα 95. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (1) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.

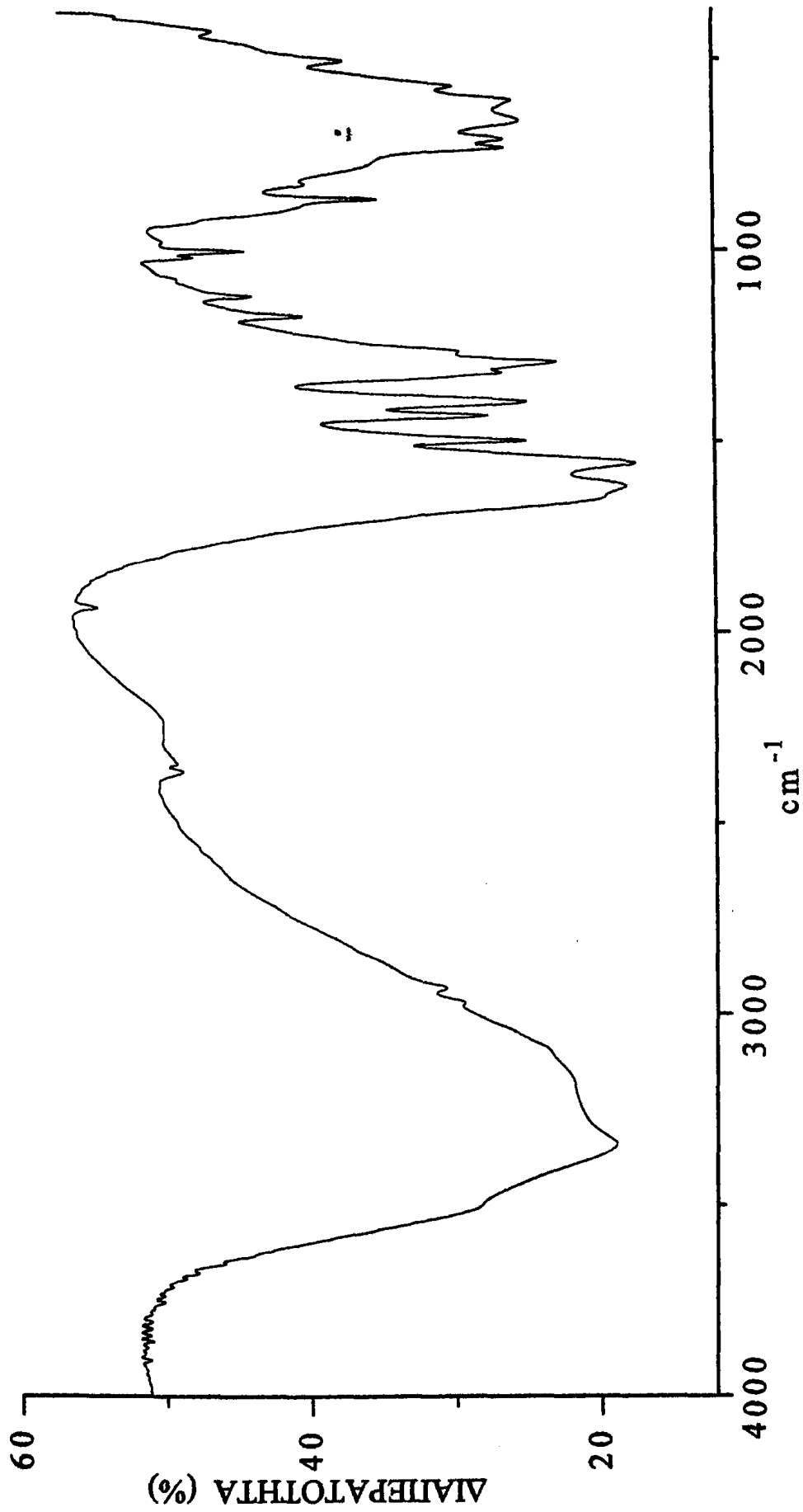


Σχήμα 96. Το IR φάσμα του ΜΟΠ (2) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .

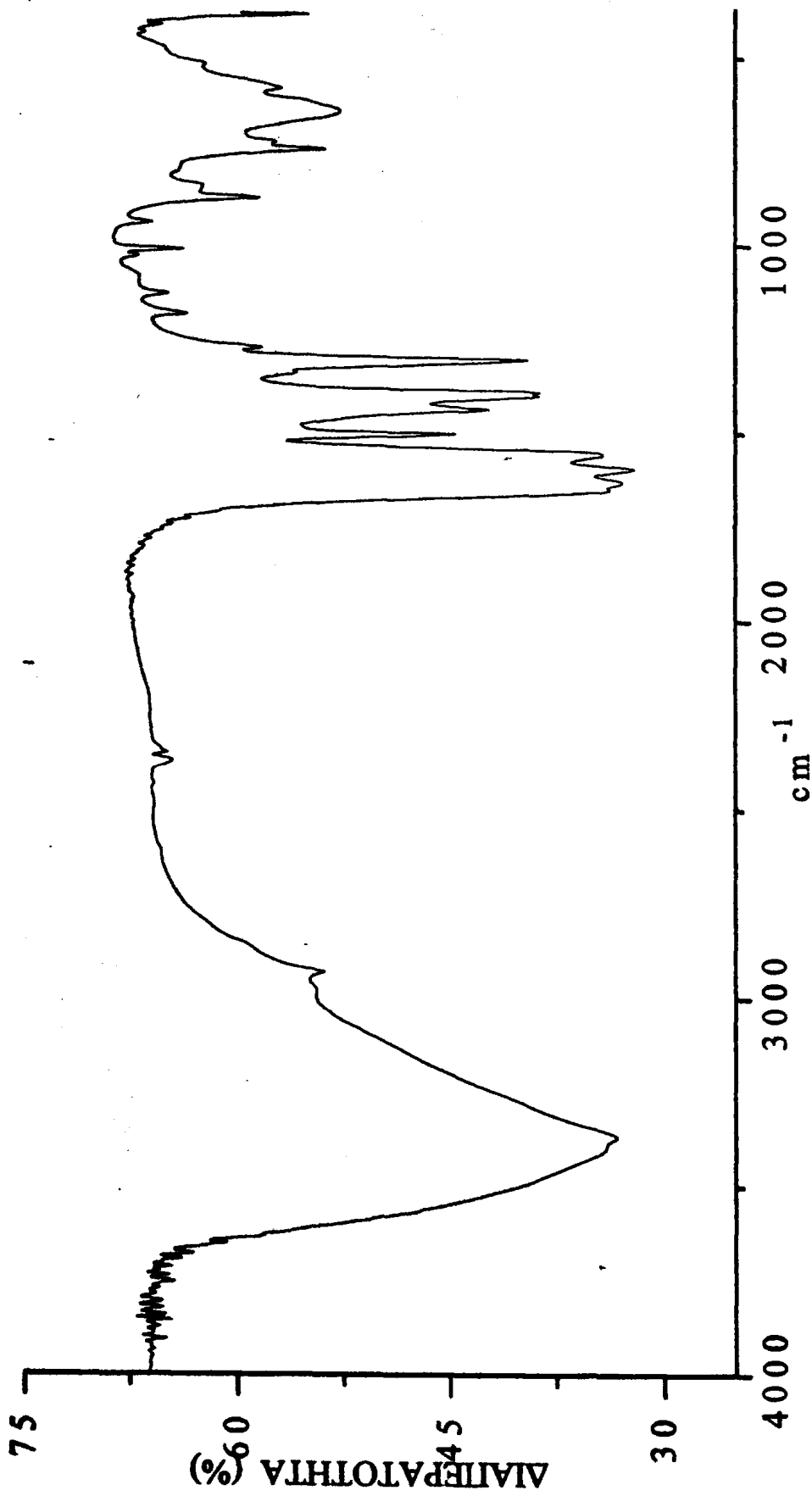




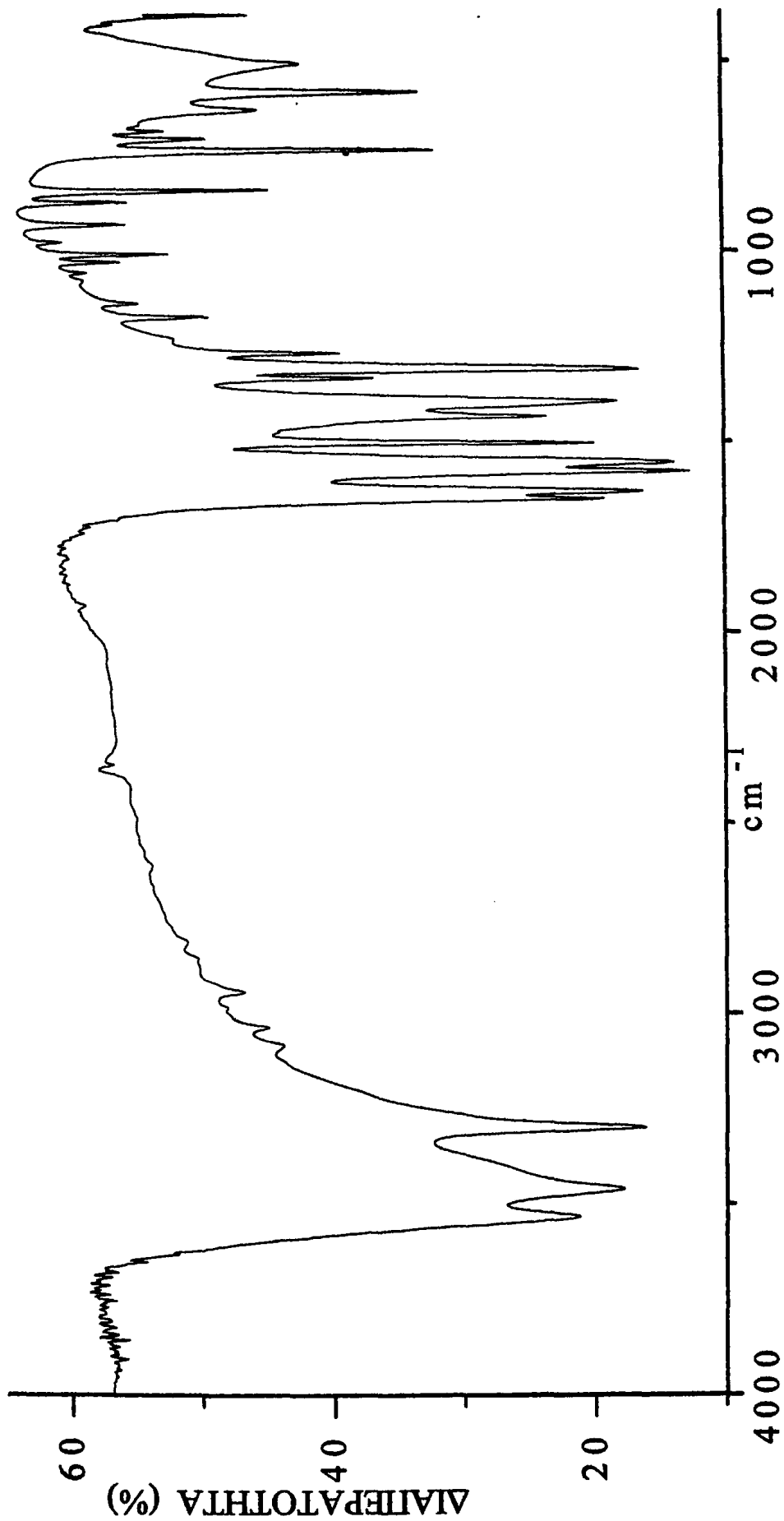
Σχήμα 97. Το IR φάσμα του ΜΟΠ (3) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.



Σχήμα 98. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (4) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.



Σχήμα 99. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (5) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.



Σχήμα 100. Το IR φάσμα του ΜΟΠ (6) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .

Στον Πίνακα 21 αναγράφονται οι κορυφές των φασμάτων far - IR των ενώσεων, που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού M - O, σε σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.<sup>192</sup>

Πίνακας 21. Δόνηση τάσης του δεσμού M - O των ενώσεων (1) - (6).

Ένωση	Δόνηση τάσης δεσμού M - O
(1)	272
(2)	279
(3)	345, 252
(4)	318, 255
(5)	321, 255
(6)	322, 255



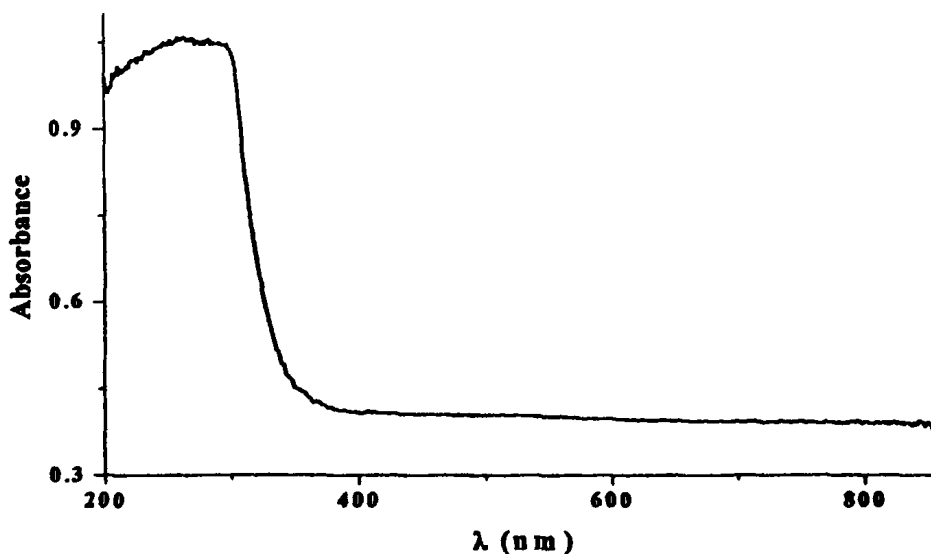
#### 4.6. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι τιμές της ενεργού μαγνητικής ροπής ( $\mu_{\text{eff}}$ ) στη θερμοκρασία περιβάλλοντος για όλες τις ενώσεις. Επίσης, παρουσιάζονται πληροφορίες για τα ηλεκτρονιακά φάσματα των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση.

**Πίνακας 22.** Τιμές της ενεργού μαγνητικής ροπής ( $\mu_{\text{eff}}$ ) και πληροφορίες για τα d-d φάσματα των ενώσεων (1) – (3) στη στερεά κατάσταση.

Ένωση	$\mu_{\text{eff}} / \text{BM}$	Ηλεκτρονιακά φάσματα
$[\text{Mn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	5.902	-
$[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	5.013	522, 482 (sh), 450(sh)
$[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	1.794	775

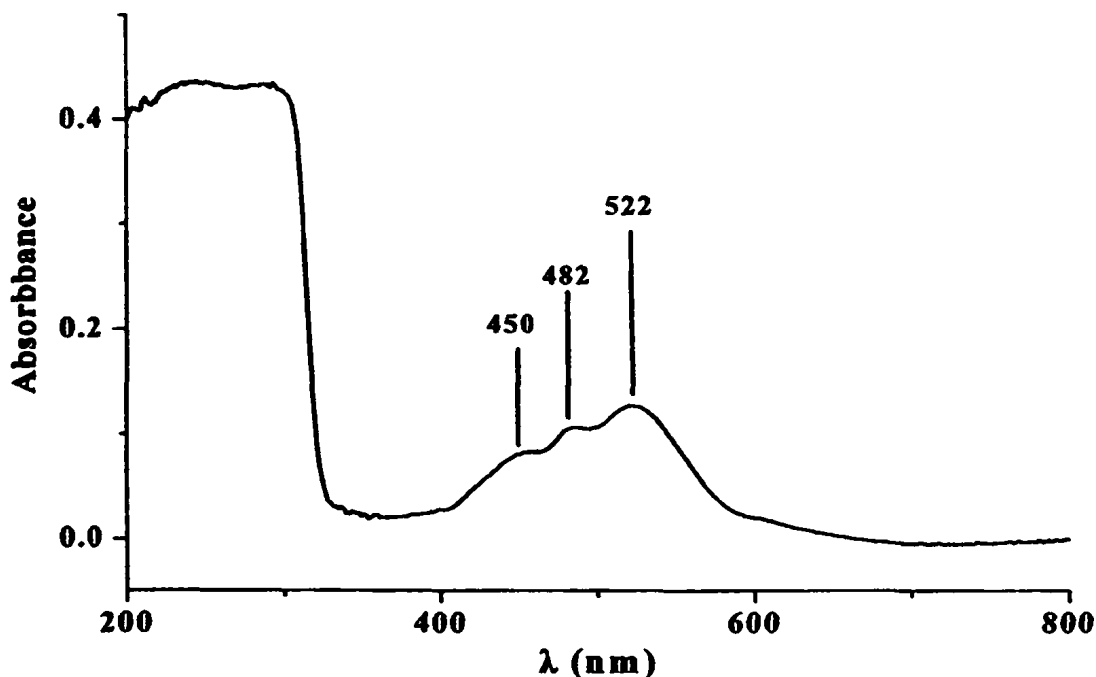
Η ενεργός μαγνητική ροπή του οκταεδρικού συμπλόκου  $[\text{Mn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στην περιοχή που αναμένεται για τα οκταεδρικά σύμπλοκα,<sup>193</sup> και το ηλεκτρονιακό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης (Σχήμα 101) δεν εμφανίζει καμία ταινία στην περιοχή του ορατού, καθώς όλες οι μεταπτώσεις είναι απαγορευμένες, γεγονός που εξηγεί και το λευκό χρώμα του ΠΕ (1).



**Σχήμα 101.** Ηλεκτρονιακό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΠΕ (1) στην περιοχή 200 – 860 nm.



Η ενεργός μαγνητική ροπή του οκταεδρικού συμπλόκου  $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκεται στην περιοχή που αναμένεται για οκταεδρικά σύμπλοκα,<sup>193</sup> και το ηλεκτρονιακό φάσμα στη στερεά κατάσταση (Σχήμα 102) είναι χαρακτηριστικό για οκταεδρικό σύμπλοκο.<sup>194</sup>

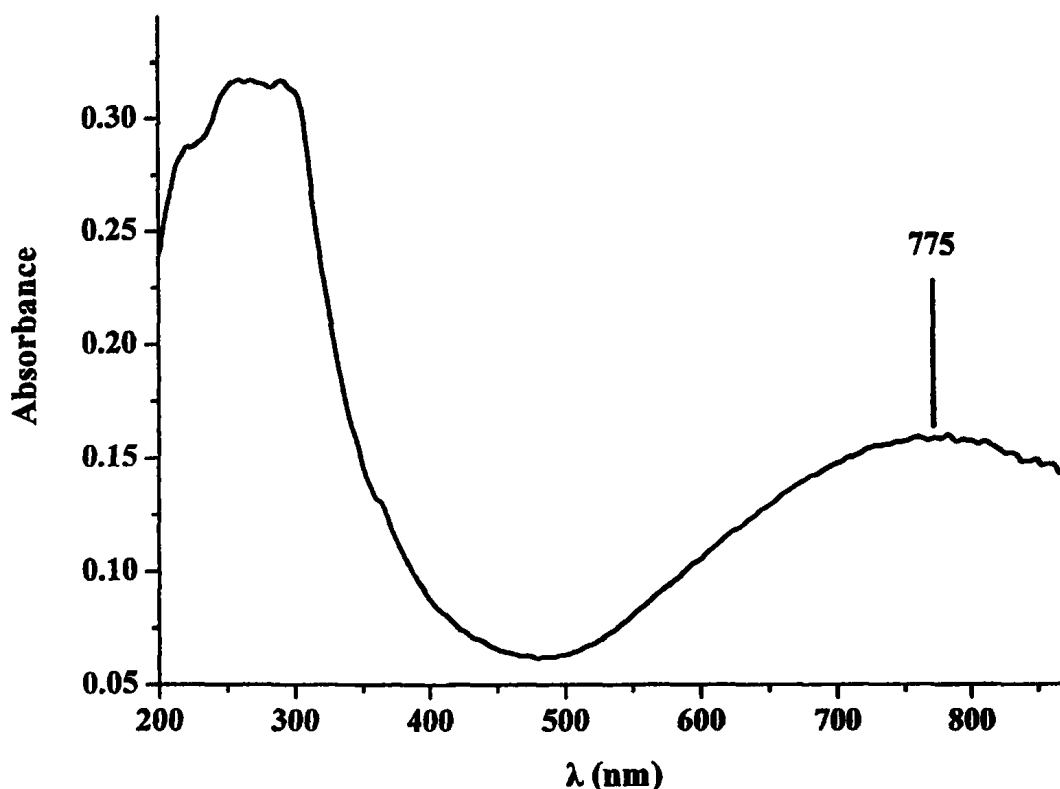


Σχήμα 102. Ηλεκτρονιακό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (2) στην περιοχή 200 – 800 nm.

Η κύρια ταινία στα περίπου 522 nm αντιστοιχεί την μετάπτωση  ${}^4\text{T}_{1g}(F) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(P)$ . Στα οκταεδρικά συστήματα η στάθμη  ${}^4\text{A}_{2g}$  βρίσκεται κοντά στη  ${}^4\text{T}_{1g}(P)$  με συνέπεια οι μεταπτώσεις σε αυτά τα δύο επίπεδα είναι πολύ κοντινές. Καθώς η  ${}^4\text{A}_{2g}$  στάθμη προέρχεται από μία ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $t_{2g}^3 e_g^4$  και η βασική στάθμη  ${}^4\text{T}_{1g}(F)$  προέρχεται κυρίως από μία  $t_{2g}^5 e_g^2$  διαμόρφωση, η  ${}^4\text{T}_{1g}(F) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  είναι μία μετάπτωση δύο ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να είναι κατά 100 φορές ασθενέστερη έναντι της μετάπτωσης  ${}^4\text{T}_{1g}(F) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(P)$  και εμφανίζεται ως ώμος (482 nm). Στο σχήμα 102, παρατηρείται, ως δεύτερος ώμος, μία ταινία στην περιοχή των 450 nm, η οποία μπορεί να αποδοθεί σε σύζευξη σπιν - τροχιακού ή σε μετάπτωση σε διπλές ενεργειακές καταστάσεις ( ${}^4\text{T}_{1g}(F) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ ). Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι τα ηλεκτρονιακά φάσματα οκταεδρικών συμπλόκων  $\text{Co}^{2+}$  εμφανίζουν ακόμη μία ταινία στην περιοχή των 1250 nm και η οποία οφείλεται στην μετάπτωση  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ , η

οποία δεν παρουσιάζεται στο σχήμα 102 καθώς η δυνατότητα του οργάνου διάχυτης ανάκλασης φτάνει ως τα 900 nm.

Στα οκταεδρικά σύμπλοκα του  $\text{Cu}^{2+}$  εμφανίζεται μόνο μία ταινία απορρόφησης στο φάσμα ορατού που αντιστοιχεί στην μετάπτωση  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ . Συγχρόνως όμως παρατηρείται το φαινόμενο της παραμόρφωσης Jahn - Teller, με αποτέλεσμα τα εξαενταγμένα σύμπλοκα του  $\text{Cu}^{2+}$  να δίνουν ευρείες ταινίες που προκύπτουν από αλληλεπικάλυψη αρκετών απορροφήσεων.



Σχήμα 103. Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (3) στην περιοχή 200 – 860 nm.

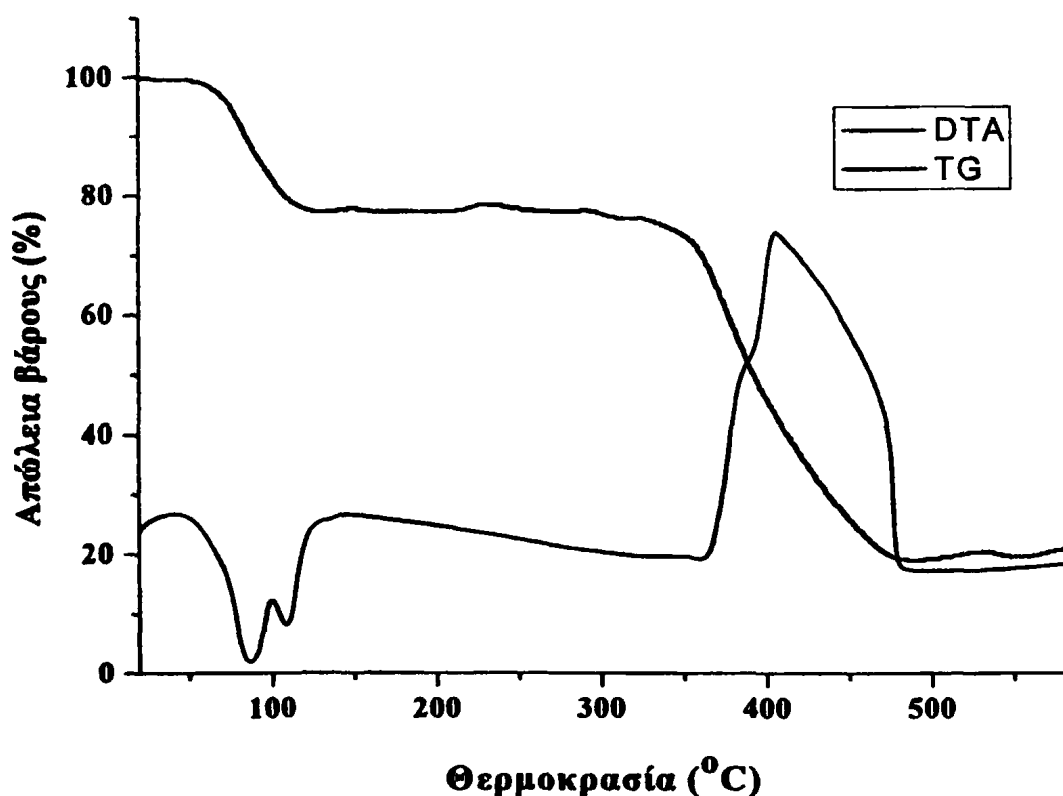
Στο σχήμα 103, απεικονίζεται το ηλεκτρονικό φάσμα διάχυτης ανάκλασης της ένωσης  $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3), και όπως φαίνεται εμφανίζει μία ευρεία ταινία με μέγιστο στα 775 nm. Η μείωση της ενέργειας με παραμόρφωση Jahn - Teller γίνεται με επιμήκυνση των δύο αξονικών υποκαταστατών (αξονικοί Cu - O4 : 2.290Å, επίπεδο : Cu - O1 1.986, Cu - O5 1.999), οπότε αποσταθεροποιείται το τροχιακό  $d_{x^2-y^2}$  και σταθεροποιείται το  $d_z^2$ .

Η ενεργός μαγνητική ροπή βρίσκεται στην περιοχή που αναμένεται για οκταεδρικά σύμπλοκα.<sup>193</sup>

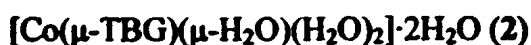
#### 4.7. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(6)



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 23.7%, στην περιοχή 50 – 146°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους έξι μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 24.5%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια βάρους, 57.4%, στην περιοχή 325 – 487 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



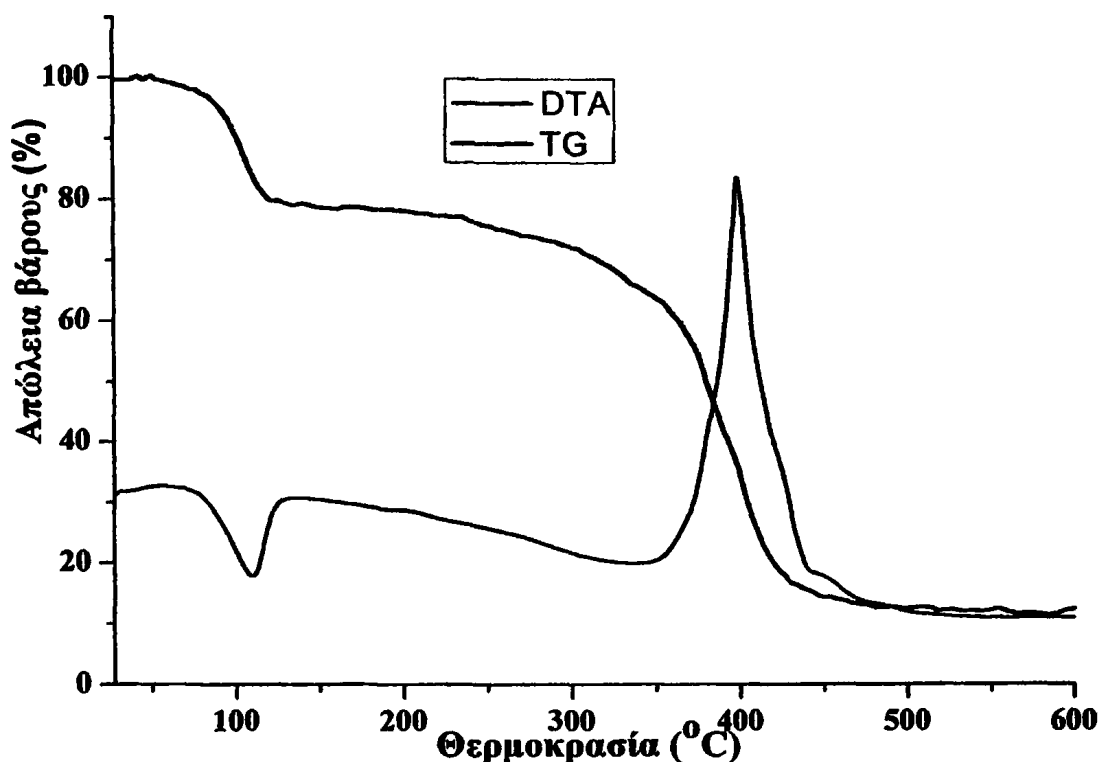
Σχήμα 104. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Mn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) στην περιοχή 25 – 600 °C.



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 21.0%, στην περιοχή 75 – 125 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους πέντε μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 21.1%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια



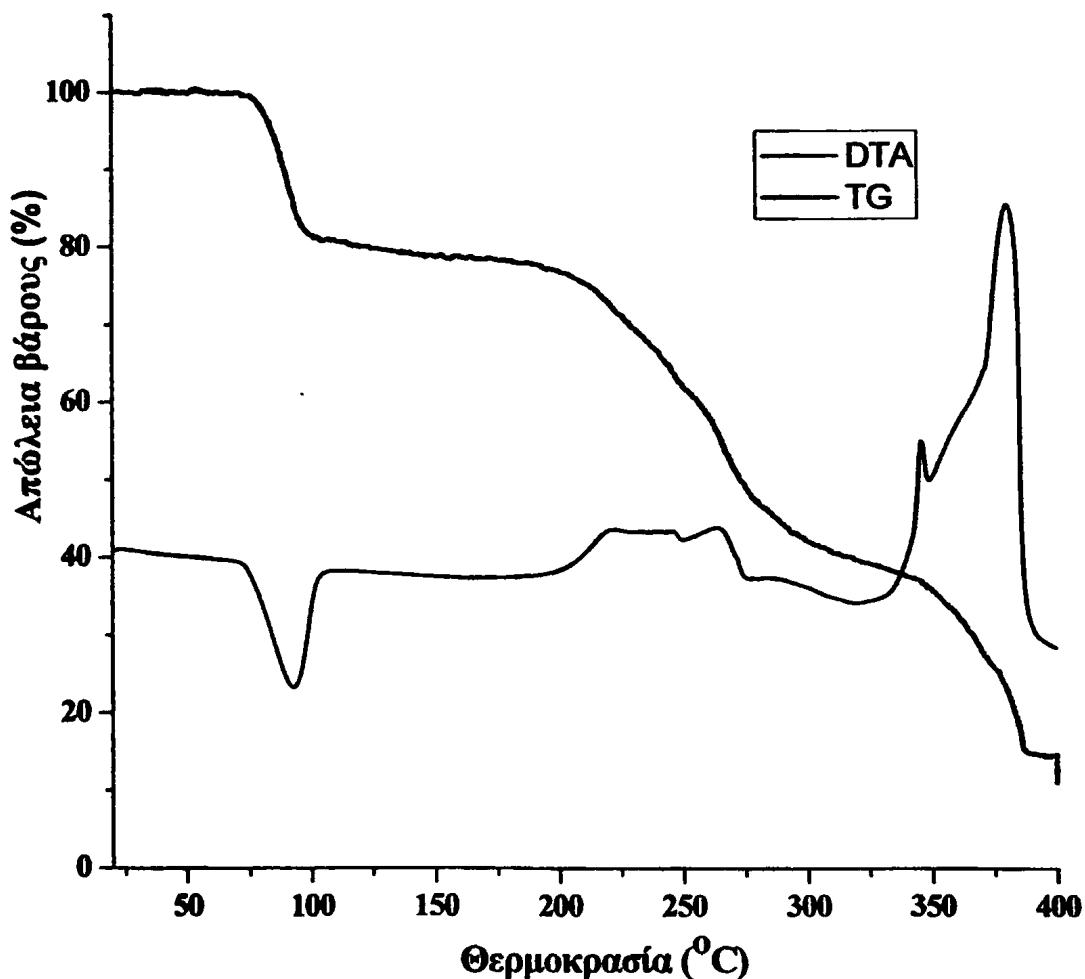
βάρους, 58.9%, στην περιοχή 310 – 438 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



Σχήμα 105. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2) στην περιοχή 25 – 600 °C.

### $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

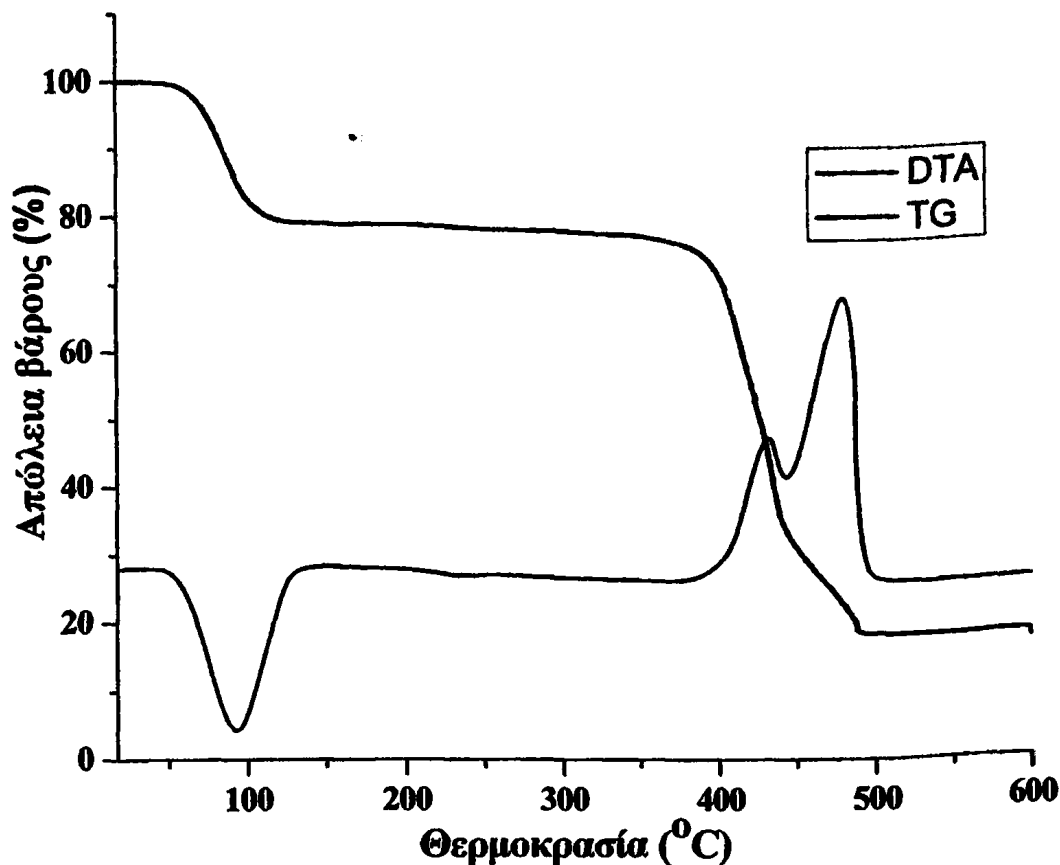
Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 19.6%, στην περιοχή 80 – 120 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους πέντε μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 20.8%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια βάρους, 38.1%, στην περιοχή 180 – 320 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



**Σχήμα 106.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) στην περιοχή 25 – 450 °C.

#### $[\text{Zn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

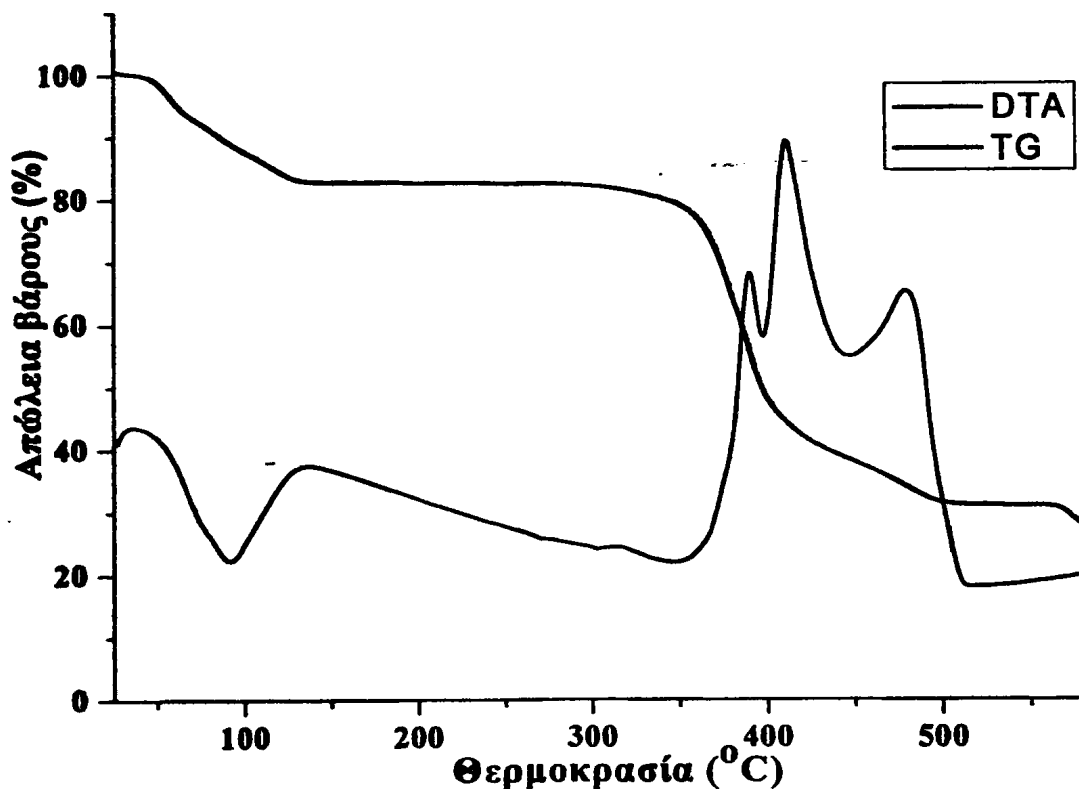
Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 20.8%, στην περιοχή 51 – 135 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους πέντε μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 20.7%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια βάρους, 58.1%, στην περιοχή 380 – 496 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



Σχήμα 107. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Zn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4) στην περιοχή 25 – 600 °C.

$[\text{Cd}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5)

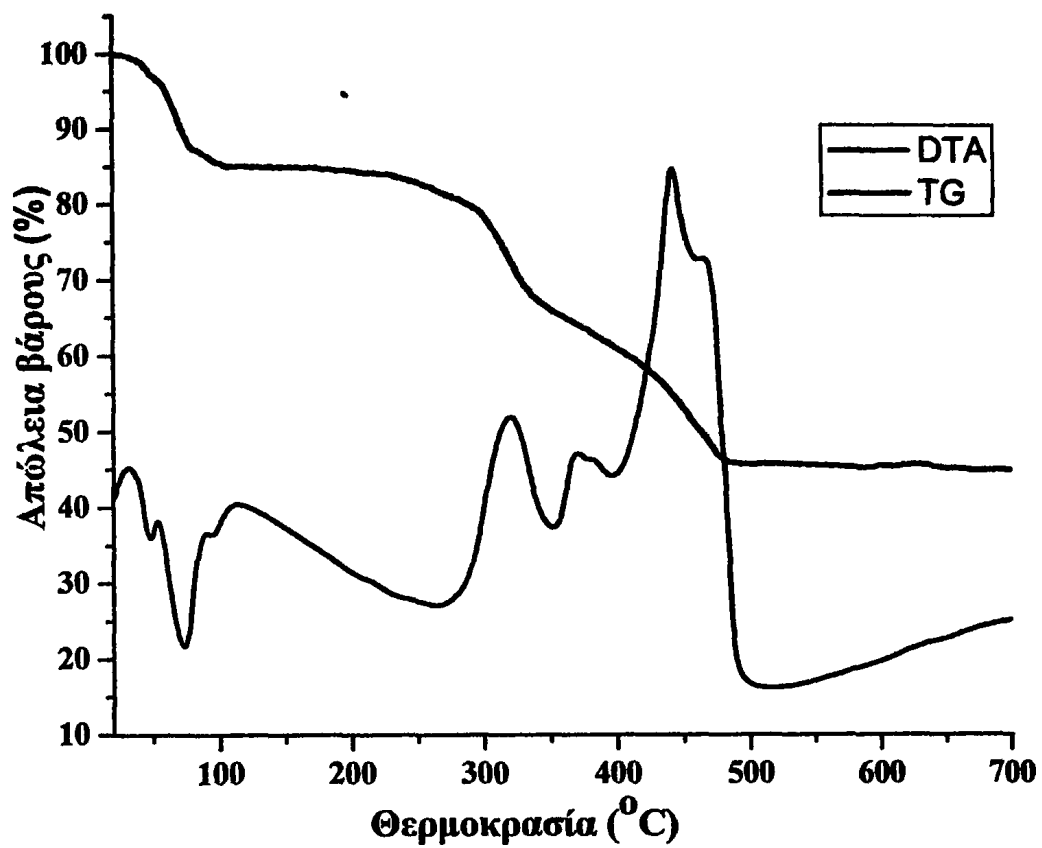
Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 18.2%, στην περιοχή 60 – 134°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους πέντε μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 18.7%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια βάρους, 52.9%, στην περιοχή 331 – 514 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



Σχήμα 108. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Cd}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5) στην περιοχή 25 – 600 °C.



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 15.5%, στην περιοχή 50 – 120 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους πέντε μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 15.6%). Στη συνέχεια παρατηρείται μία δεύτερη απώλεια βάρους, 39.8%, στην περιοχή 240 – 507 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.

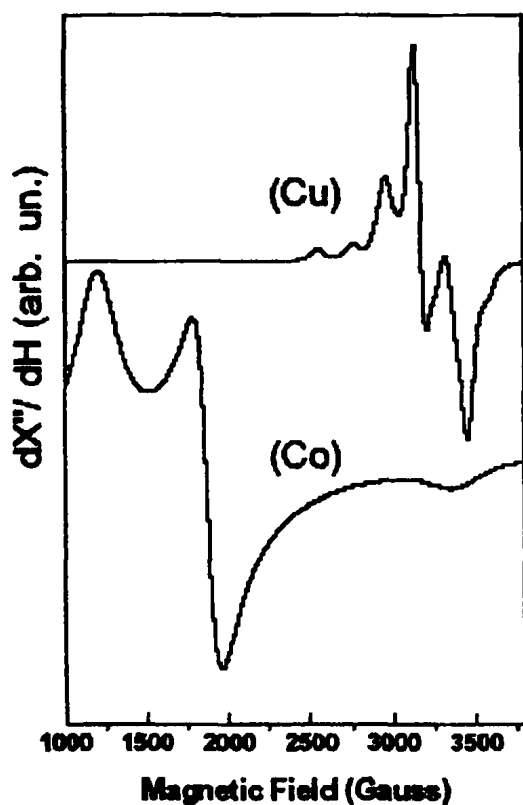


Σχήμα 109. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[Pb(\mu-TBG)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$  (6) στην περιοχή 25 – 600 °C.



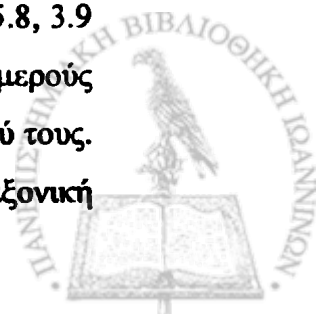
#### 4.8. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ EPR – ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Η προσεκτική μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών των ΜΟΠ (2) και (3), και οι μικρές αποστάσεις των μεταλλικών κέντρων, μέσω του γεφυρωτικού μορίου νερού 3.896(2)Å για το (2) και 4.088(8)Å για το (3), μας οδήγησαν στη μελέτη των δύο αυτών ΜΟΠ με EPR φασματοσκοπία. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στο σχήμα 110, ενώ πρέπει να αναφερθεί ότι τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία υγρού He.



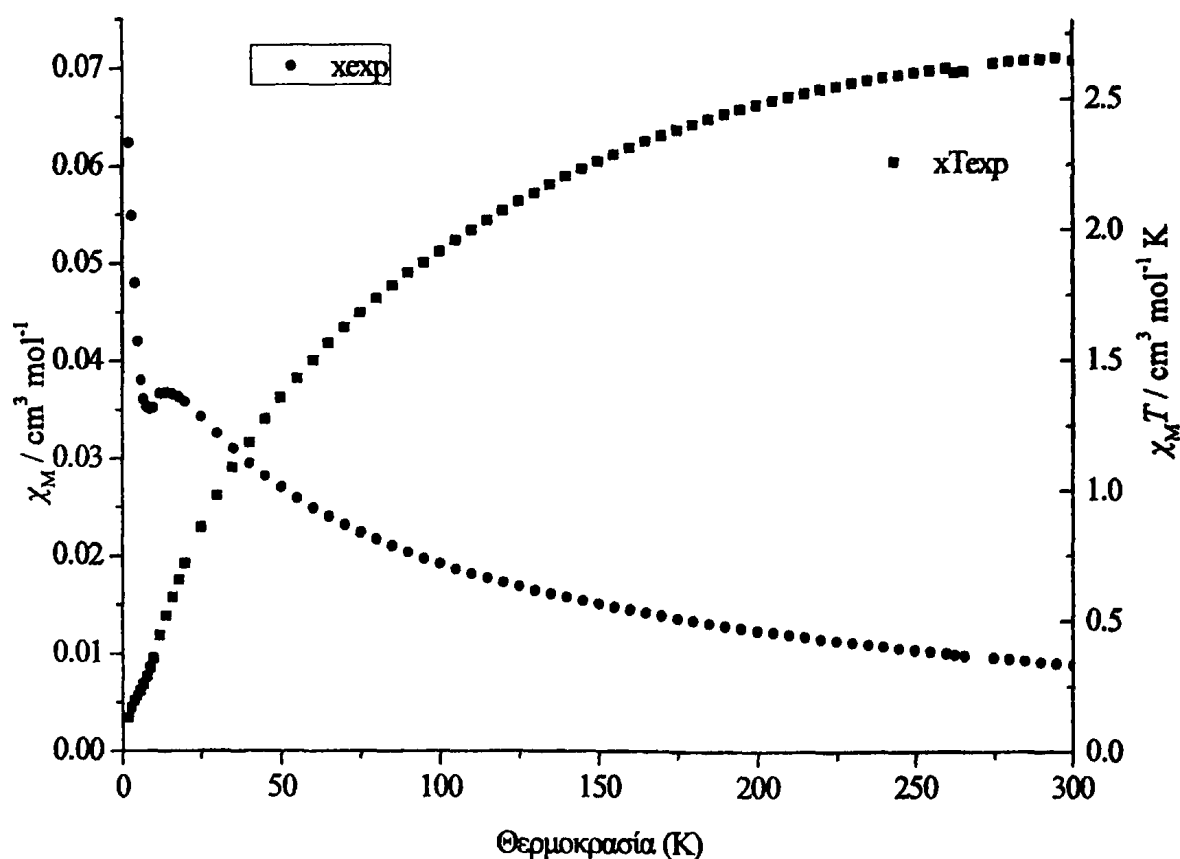
**Σχήμα 110.** EPR φάσματα σε στερεά κατάσταση του ΜΟΠ (2) (κάτω) και του ΜΟΠ (3) (πάνω). Πειραματικές συνθήκες: Θερμοκρασία 4.3K, συχνότητα μικροκυμάτων 9.45 GHz, προσαρμογή Ampl. 12.5 Gpp, ισχύς μικροκυμάτων 32mW, προσαρμογή συχνότητας 100KHz.

Το EPR φάσμα του ΜΟΠ (2) χαρακτηρίζεται από τις τιμές του  $g$  στα 5.8, 3.9 και μία ασθενή τιμή  $g$  στα 2. Το φάσμα αυτό είναι ένα τυπικό φάσμα μονομερούς  $\text{Co}^{2+}$  υψηλού σπιν, στο οποίο δεν διακρίνεται μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Οι τιμές του  $g$  στα 5.8 και 3.9 υποδηλώνουν σημαντική απόκλιση από την αξονική



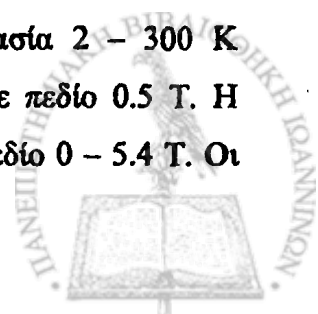
συμμετρία και αυτό οφείλεται στην ρομβικότητα του πεδίου γύρω από το Co, καθώς όπως φαίνεται στην κρυσταλλική δομή, η σφαίρα ένταξης του μετάλλου αποτελείται από τρία διαφορετικά είδη υποκαταστατών σε *trans* διαμόρφωση.

Το EPR φάσμα του ΜΟΠ (3) χαρακτηρίζεται από ένα ευρύ διασπασμένο σήμα με κέντρο σε τιμή  $g \approx 2$ . Το φάσμα αυτό φανερώνει την αλληλεπίδραση ενός ζεύγους παραμαγνητικών κέντρων Cu(II). Η «ημιαπαγορευμένες» μεταπτώσεις σε τιμή  $g = 4$ , η οποία εμφανίζεται σε περιπτώσεις όπου υπάρχει καθαρή τριπλή κατάσταση  $S = 1$ , δεν μπορούν να ξεκαθαρίσουν ούτε σε υψηλή ισχύ μικροκυμάτων,<sup>195</sup> γεγονός που υποδεικνύει ότι η σύζευξη Cu – Cu είναι συγκρίσιμη ή μικρότερη από ενέργεια μικροκυμάτων  $0.3\text{cm}^{-1}$ .

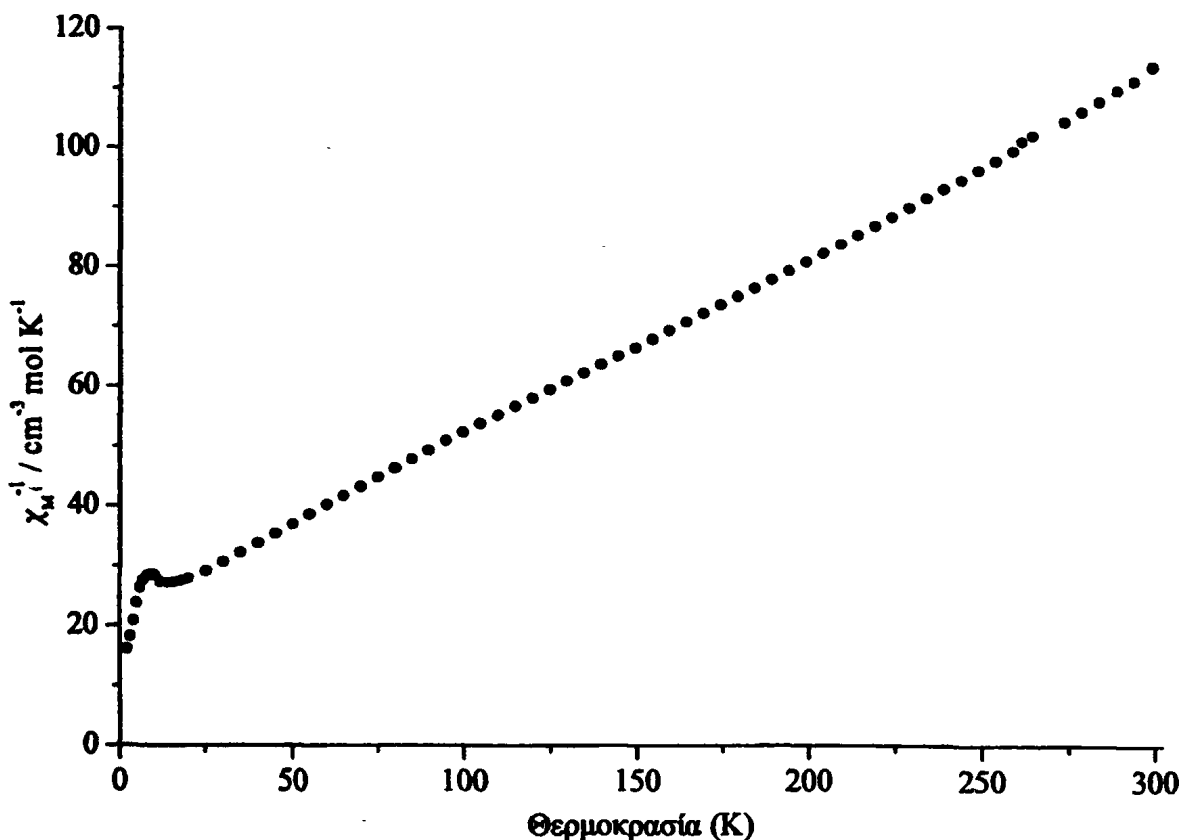


**Σχήμα 111.** Διαγράμματα της μοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας (κόκκινο χρώμα) και του γινομένου  $\chi_M T$  (μπλέ χρώμα) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η μαγνητική επιδεκτικότητα του ΜΟΠ (2) σε θερμοκρασία 2 – 300 K μετρήθηκε με Quantum Design MPMS SQUID susceptometer, σε πεδίο 0.5 T. Η μέτρηση της μαγνήτισης στους 2 K, καταγράφηκε σε μαγνητικό πεδίο 0 – 5.4 T. Οι



διαμαγνητικές διορθώσεις για το σύμπλοκο (2) υπολογίστηκαν με τις σταθερές Pascal. Η τελική μορφή της μεθόδου βελτιστοποίησης των ελαχίστων τετραγώνων έγινε με την προσαρμοσμένη έκδοση του προγράμματος ελαχιστοποίησης MINUIT,<sup>196</sup> και ο συντελεστής σφάλματος  $R$  ορίζεται ως  $R = \sum(x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}})^2 / N x_{\text{exp}}^2$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των πειραματικών σημείων.



**Σχήμα 112.** Διάγραμμα του αντιστρόφου της επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας του ΜΟΠ (2).

Το γινόμενο  $\chi_M T$  για το ΜΟΠ (2) στους 300 K είναι  $2.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , αρκετά παραπάνω από την τιμή  $1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , με συνεισφορά μόνο του spin, εξαιτίας της σημαντικής τροχιακής συνεισφοράς στη βασική κατάσταση  ${}^4T_{1g}$  του Co(II) σε οκταεδρικά πεδία.

Τα δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας, σε θερμοκρασίες άνω των 20 K, μπορούν να εναρμονιστούν με την αναλυτική έκφραση,<sup>197</sup> που προέρχεται με εφαρμογή της θεωρίας που έχει προτείνει ο Figgis.<sup>198</sup>

$$\chi_{\text{mono}} = (N_A \mu_B^2 / 3kT) (N/D), \text{ όπου}$$

$$N = 3 \{ [7(3 - A)^2 / 5] + [12(A + 2)^2 / 25Ax] + [2(11 - 2A)^2 / 45 + 176(A + 2)^2 / 675Ax] e^{-5/2 Ax} + [(A + 5)^2 / 9 - 20(A + 2)^2 / 27Ax] e^{-4Ax} \}$$

$D = 3 + 2 e^{-5/2 Ax} + e^{-4Ax}$ ,  $x = \lambda/kT$  και  $1 \leq A \leq 3/2$  είναι μία χαρακτηριστική παράμετρος της ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου, με  $A = 1$  να αντιστοιχεί στο όριο του ισχυρού πεδίου και  $A = 3/2$  να αντιστοιχεί στο όριο του ασθενούς πεδίου.

Η μαγνητική ανταλλαγή εσωτερικά του μεταλλο - οργανικού πλέγματος ερμηνεύεται με το διαδοχικό συνυπολογισμό της αλληλεπίδρασης του μέσου - πεδίου  $zJ$ :

$$\chi_M = \chi_{\text{mono}} / [1 - (2zJ / Ng^2 \beta^2) \chi_{\text{mono}}]$$

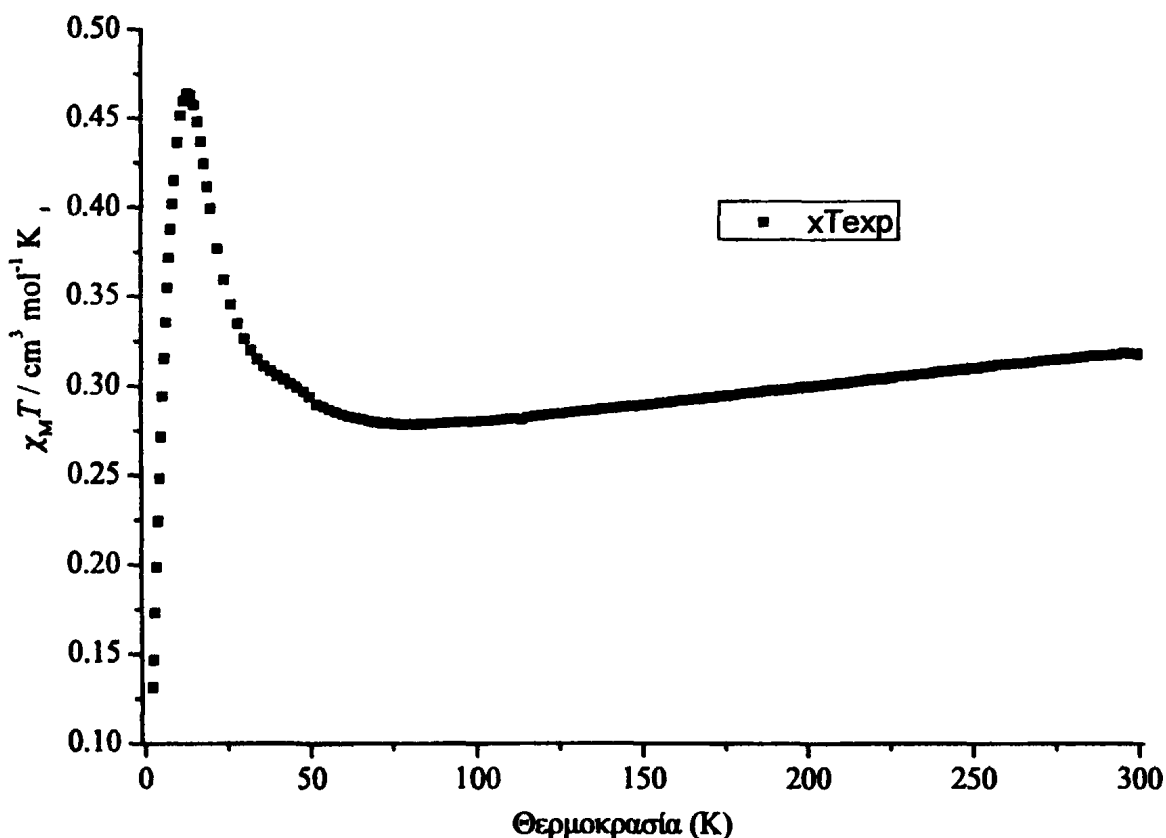
Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της πολυπλοκότητας του προβλήματος, τροχιακή συνεισφορά του Co(II) και τρισδιάστατη δομή του ΜΟΠ, η προσέγγιση του μέσου - πεδίου χρησιμοποιείται για να αποδώσει μία αποτελεσματική αλληλεπίδραση, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως ημιοσοτική.

Προσαρμόζοντας τα δεδομένα άνω των 20 K λαμβάνονται οι εξής τιμές για τις παραμέτρους:  $A = 1.28$ ,  $\lambda = -125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $zJ = -8.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 1.4 \times 10^{-4}$ , με την τιμή του  $g$  να λαμβάνεται ως σταθερά και να παίρνει τιμή 2. Οι τιμές αυτές συνιστούν ένα ενδιάμεσα ισχυρό κρυσταλλικό πεδίο και μία σημαντική μείωση της τροχιακής ορμής, καθώς για το ελεύθερο ιόν, η τιμή  $\lambda$  είναι  $\lambda_0 = -170 \text{ cm}^{-1}$  και ο συντελεστής τροχιακής ελάττωσης  $k$  είναι 0.73. Επιπροσθέτως, η αρνητική τιμή του  $zJ$  συνιστά την αλληλεπίδραση αντισηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων εντός του ΜΟΠ (3). Η παραδοχή αυτή βρίσκεται σε ποιοτική συμφωνία με την γραφική παράσταση  $\chi_M^{-1}$  έναντι  $T$ , η οποία στους 25K εμφανίζει συμπεριφορά Curie - Weiss με παραμέτρους  $\Theta = -73$ ,  $K = -51 \text{ cm}^{-1}$  και  $C = 3.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , συνιστώντας μία αντισηρομαγνητική σύζευξη. Εντούτοις, καθώς οι παράμετροι  $C$  και  $\Theta$  επηρεάζονται αρκετά από τη σύζευξη spin - τροχιακού, δεν μπορούν να συγκριθούν



με το  $zJ$  με ποσοτικό τρόπο. Η προσαρμογή των δεδομένων εξαιρώντας την παράμετρο  $zJ$ , καταλήγει σε πολύ φτωχά αποτελέσματα.

Το γινόμενο  $\chi_M T$  για το ΜΟΠ (3) στους 300 K είναι  $0.318 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , κοντά στην τιμή  $0.375 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , χωρίς σημαντικές αλληλεπιδράσεις στη βασική κατάσταση  $^2E_g$  του Cu(II) σε οκταεδρικό πεδίο. Κατά τη μείωση της θερμοκρασίας, παρατηρείται αύξηση στην τιμή του γινομένου  $\chi_M T$ , η οποία αυξάνει έως  $0.4643 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 13K και στη συνέχεια μειώνεται απότομα και λαμβάνει τιμή  $0.1315 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  στους 2K. Το διάγραμμα αυτό δείχνει αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου για τα ιόντα Cu(II) και σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες.

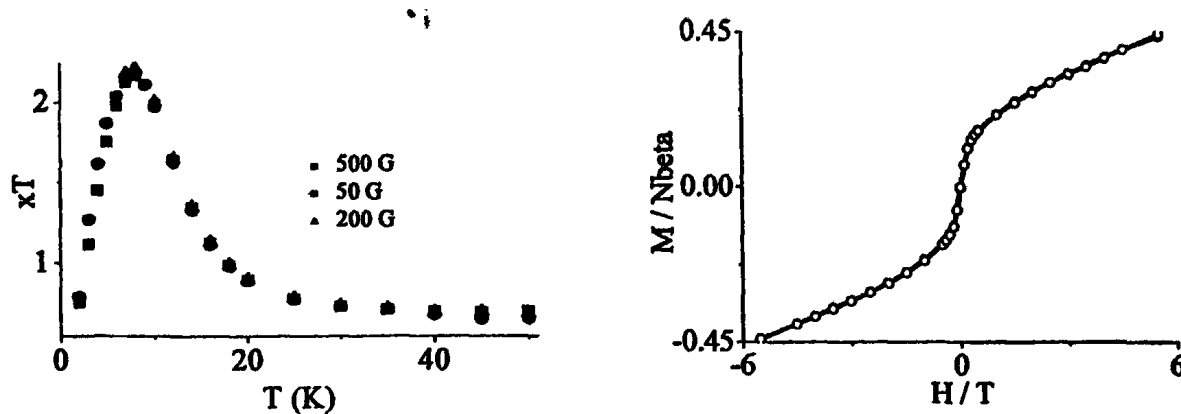


Σχήμα 113. Το διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας του ΜΟΠ (3).

Περαιτέρω μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες, δείχνουν ότι το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή της ταυτόχρονης συνύπαρξης σιδηρο και αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων καθώς δεν υπάρχει long-range magnetic ordering ή relaxation, διότι σε χαμηλές τιμές μαγνητικού πεδίου η τιμή του γινομένου  $\chi T$  δεν παρουσιάζει καμία μεταβολή (Σχήμα



114 αριστερά) ενώ συγχρόνως στο διάγραμμα μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου δεν παρατηρείται υστέρηση (Σχήμα 114 δεξιά).



Σχήμα 114. Το διάγραμμα του γινομένου  $xT$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διαφορετικές τιμές χαμηλού μαγνητικού πεδίου (αριστερά) και το διάγραμμα της μαγνήτισης συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου (δεξιά) του ΜΟΠ (3).

#### 4.9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Όπως έχει λεπτομερώς αναφερθεί στην εισαγωγή, τα ΜΟΠ εμφανίζουν διάφορες ιδιότητες όπως υψηλή δομική σταθερότητα – προσρόφηση και ανταλλαγή υγρών και αερίων, ιονική ανταλλαγή και διαλυτότητα, φωταύγεια και μη γραμμικές ιδιότητες, μαγνητικές ιδιότητες, καθώς επίσης και καταλυτικές ιδιότητες, ένα ερευνητικό πεδίο το οποίο θα απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα την επόμενη δεκαετία.

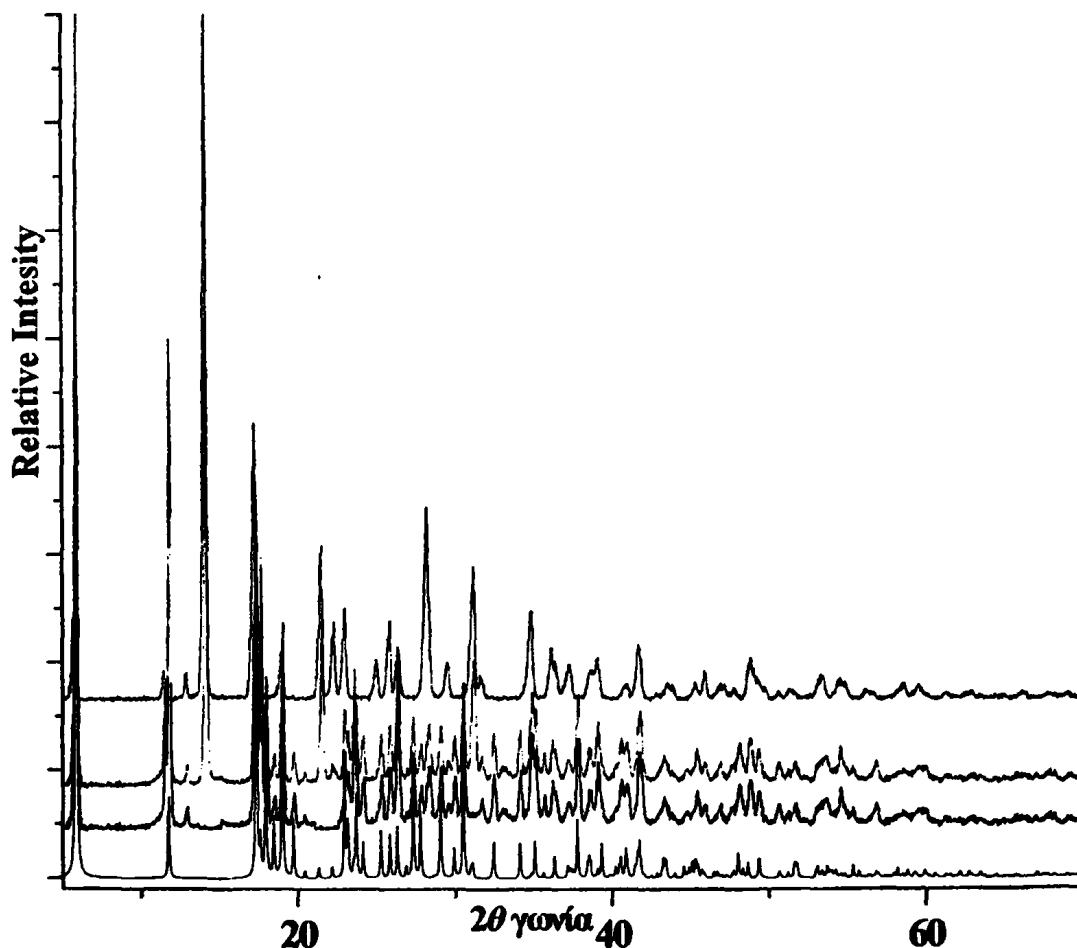
Η σύνθεση νέων ΜΟΠ με χρήση εύκαμπτων υποκαταστατών αποτελεί αντικείμενο της διατριβής, όμως στρατηγική επιλογή και αντικείμενο – στόχος της διατριβής αποτελεί η εύρεση και η μελέτη των ιδιοτήτων των νέων αυτών ενώσεων, γεγονός που προσδίδει μία ιδιαίτερη ομορφιά στο αντικείμενο των ΜΟΠ, αλλά και συγχρόνως τονίζει την αναγκαιότητα αποφυγής σύνθεσης άμορφων προϊόντων, διότι όλες οι ιδιότητες των ΜΟΠ, μπορούν να διερευνηθούν έπειτα από την επίγνωση της δομής τους.

Στα πλαίσια αυτά, λαμβάνοντας υπόψη τις δομές των ΜΟΠ που συντέθηκαν στην παρούσα διατριβή, όπως έχουν ήδη αναφερθεί μελετήθηκαν οι μαγνητικές τους ιδιότητες, ενώ στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ο έλεγχος της δομικής σταθερότητάς και οι καταλυτικές τους ιδιότητες.



#### 4.9.1. ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ – ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Σε όλα τα πολυμερή ένταξης μίας διάστασης και τα ΜΟΠ, που συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν, έγινε έλεγχος της δομικής σταθερότητας τους και τις ιδιότητες αντιστρεπτής ανταλλαγής. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η αναφορά ενός χαρακτηριστικού πειρά ατος και των συνθηκών του. Αρχικά, μια ποσότητα περίπου 50 mg ενός δείγματος θερμαίνεται σε 140°C στο φούρνο, για 4 ώρες.. Αφότου ελέγχεται η ταυτότητα του ενδιάμεσου προϊόντος, το ξηρό δείγμα τοποθετείται σε 5 ml διαλύτη και τοποθετείται στους υπέρηχους για 30 λεπτά και στη συνέχεια



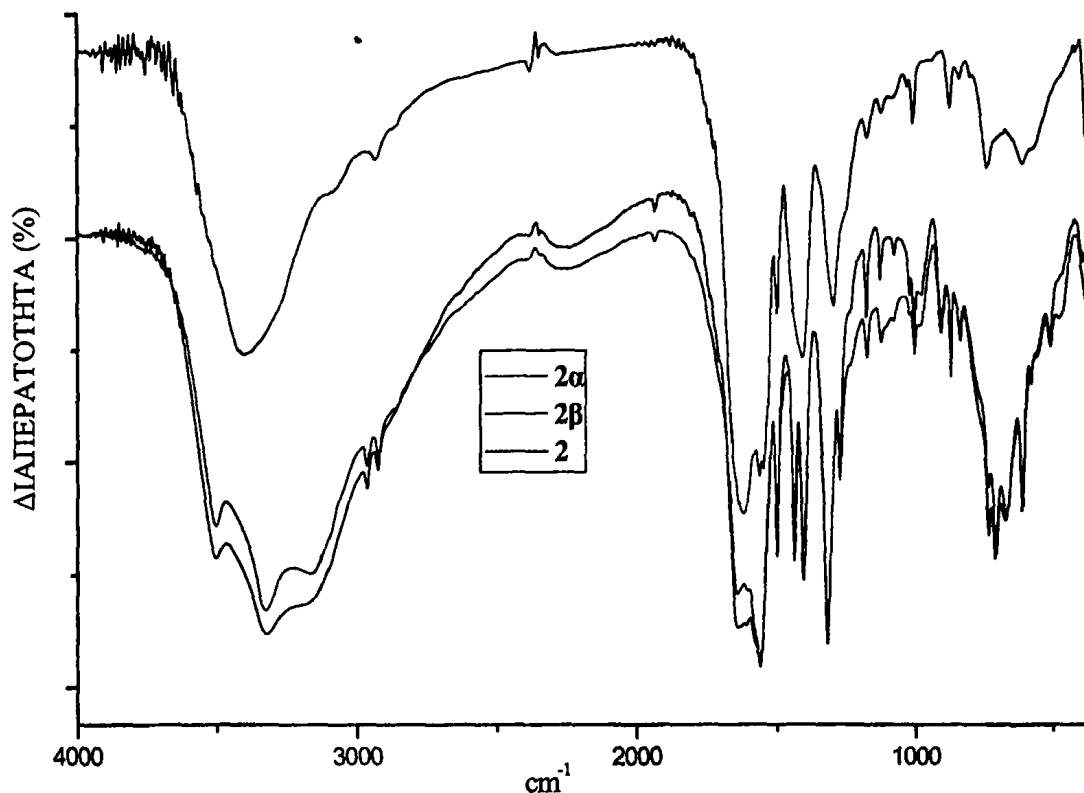
Σχήμα 115. Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X του ΠΕ (5) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (5α) (μπλε γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (5β) (πράσινη γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή).



ελέγχεται ξανά η ταυτότητα του τελικού προϊόντος. Ο έλεγχος της ταυτότητας των ενδιάμεσων και των τελικών προϊόντων γίνεται με λήψη ακτινογραφημάτων σκόνης και σύγκριση αυτών, ενώ πολύ χρήσιμα εργαλεία για την ταυτοποίηση των προϊόντων αποτελούν η φασματοσκοπία υπερύθρου, η φασματοσκοπία ορατού σε στερεά κατάσταση (DRS) και η θερμική μελέτη, καμπύλες TG/DTA.

Σε όλα τα πολυμερή ένταξης μίας διάστασης παρατηρείται απομάκρυνση των μορίων νερού και όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των φασμάτων IR, η καρβοξυλική ομάδα στις περιπτώσεις του  $[\text{Mn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) και  $[\text{Zn}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (4) ενώ αρχικά εντάσσονταν μονοδοντικά η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}]$  της καρβοξυλικής ομάδος είναι στα  $212\text{ cm}^{-1}$ , στις αφυδατωμένες ενώσεις (1α) και (4α), ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας διαφοροποιείται, και σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία είναι χηλικός καθώς η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}]$  της καρβοξυλικής ομάδος μειώνεται πάρα πολύ και είναι  $140\text{ cm}^{-1}$ .<sup>163</sup> Οι καμπύλες TG/DTA των (1α) και (4α) δείχνουν απουσία μορίων νερού, ενώ οι καμπύλες TG/DTA των ενυδατωμένων προϊόντων (1β) και (4β) δείχνουν ανάκτηση των αρχικών 6 και 5 μορίων νερού, αντίστοιχα. Τα φάσματα IR των ενυδατωμένων προϊόντων δείχνουν ότι ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας επανέρχεται ( $\Delta \approx 210\text{ cm}^{-1}$ ), όμως η σύγκριση των ακτινογραφημάτων σκόνης υποδεικνύει ότι τα ενυδατωμένα προϊόντα (1β) και (4β) δεν έχουν παρόμοια δομή με αυτή των αρχικών προϊόντων (1) και (4). Παρόμοια επεξεργασία έγινε και για το πολυμερές μίας διάστασης  $[\text{Cd}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5), κατά το οποίο παρατηρήθηκε απομάκρυνση των 5 μορίων νερού από την ασύμμετρη μονάδα και διατήρηση της χηλικής συμπεριφοράς της καρβοξυλικής ομάδας στο αφυδατωμένο προϊόν (5α).

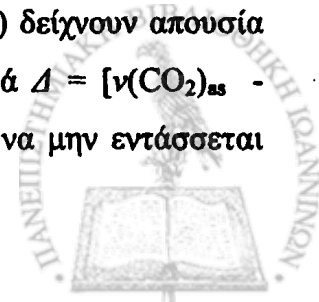




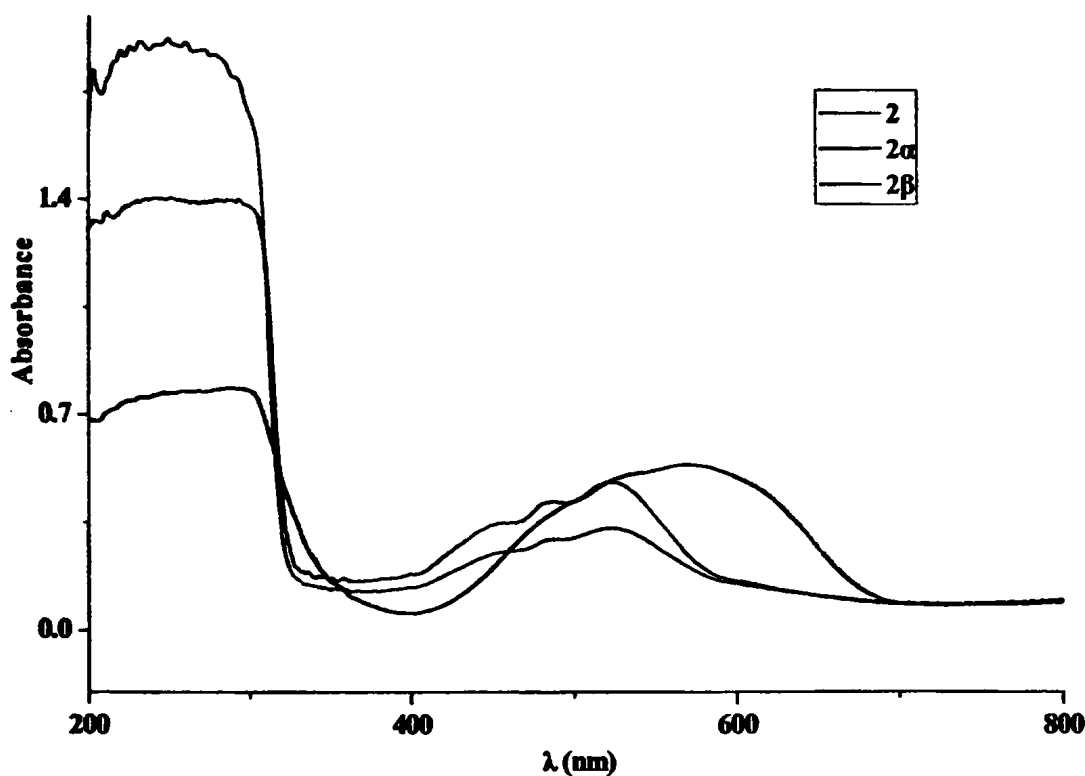
Σχήμα 116. Το IR φάσμα του ΜΟΠ (2), του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .

Από την καμπύλη TG/DTA του ενυδατωμένου προϊόντος (5β) προκύπτει ότι γίνεται επαναφορά των 5 μορίων νερού, όμως η σύγκριση των ακτινογραφημάτων σκόνης υποδεικνύει ότι το ενυδατωμένο προϊόν (5β) δεν έχει όμοια δομή με αυτή του αρχικού προϊόντος (5).

Αντίστοιχη επεξεργασία έγινε και για τα ΜΟΠ  $[\text{Co}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}(\mu\text{-TBG})(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) και  $[\text{Pb}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6). Τα παραμορφωμένα cds πλέγματα (2) και (3), αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα *a* λόγω του γεφυρωτικού μορίου νερού και για το λόγο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στη μελέτη της δομικής σταθερότητας και της αντιστρεπτής ανταλλαγής. Τα ΜΟΠ (2) και (3), κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης των μορίων νερού, μετατρέπονται σε αφυδατωμένα προϊόντα (2α) και (3α). Οι καμπύλες TG/DTA των (2α) και (3α) δείχνουν απουσία μορίων νερού, ενώ στο φάσμα IR των (2α) και (3α) η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_s]$  της καρβοξυλικής ομάδος είναι  $138 \text{ cm}^{-1}$ , με συνέπεια να μην εντάσσεται

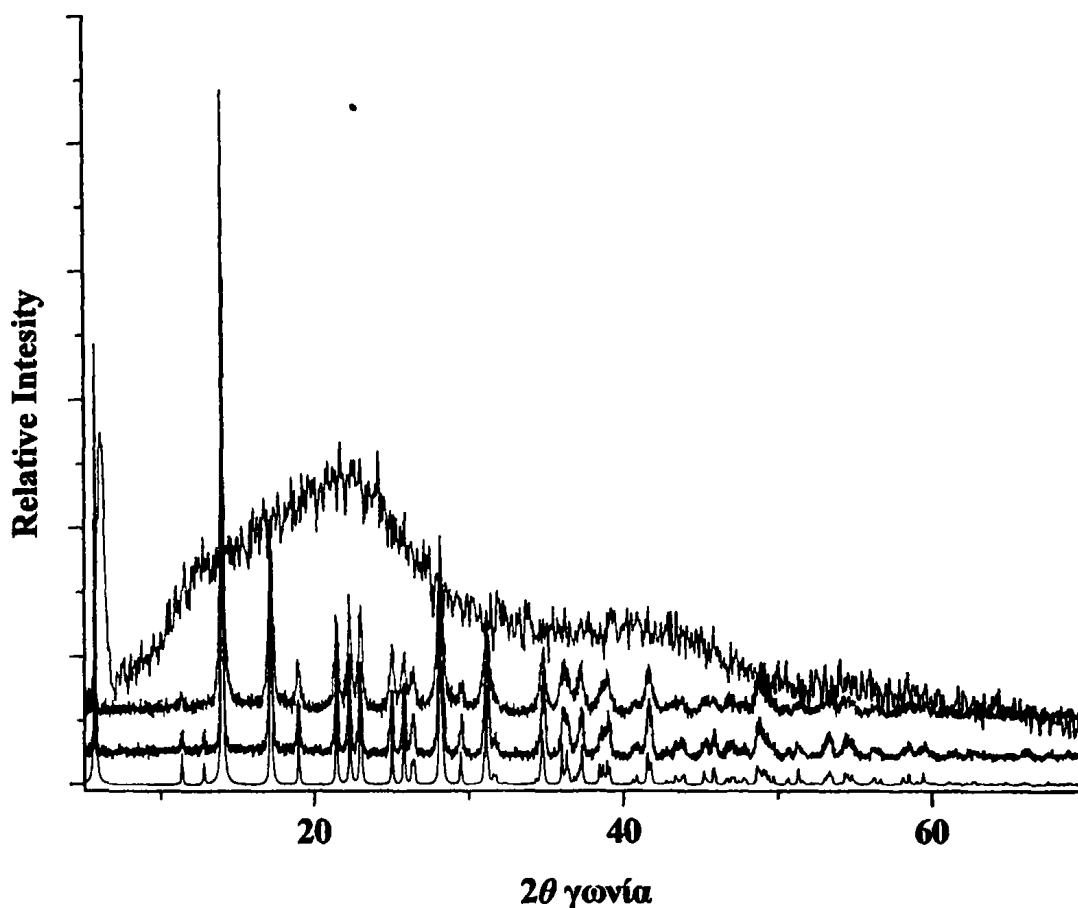


μονοδοντικά και σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία, σχηματίζεται μία διδοντική χηλική ένωση στην οποία ο αμιδικός δεσμός παραμένει πρωτόνιωμένος.<sup>1</sup> (Σχήμα 116)



**Σχήμα 117.** Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (2) του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) στην περιοχή 200 – 800 nm.

Τα μεταλλικά κέντρα των (2) και (3), ενώ αρχικά βρίσκονται στο κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου, η σύγκριση των φασμάτων υπεριώδους – ορατού των αφυδατωμένων προϊόντων (2α) και (3α) με τα αρχικά προϊόντα, δείχνει αλλαγές στη γεωμετρία τους. Το ηλεκτρονικό φάσμα του (2α) στη στερεά κατάσταση διαφέρει από το d – d φάσμα του (2), εμφανίζοντας μία ταινία με μεγάλη ένταση στα 570nm, η οποία στην υφή της είναι παρόμοια με την ταινία  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$  άλλων τετραεδρικών συμπλόκων του Co(II), καθώς εμφανίζει δύο ακόμη ταινίες ως ώμους στα 524 και 491 nm, η οποία όμως βρίσκεται σε μικρότερο μήκος κύματος από αυτό που αναμένεται.<sup>194</sup> (Σχήμα 117)

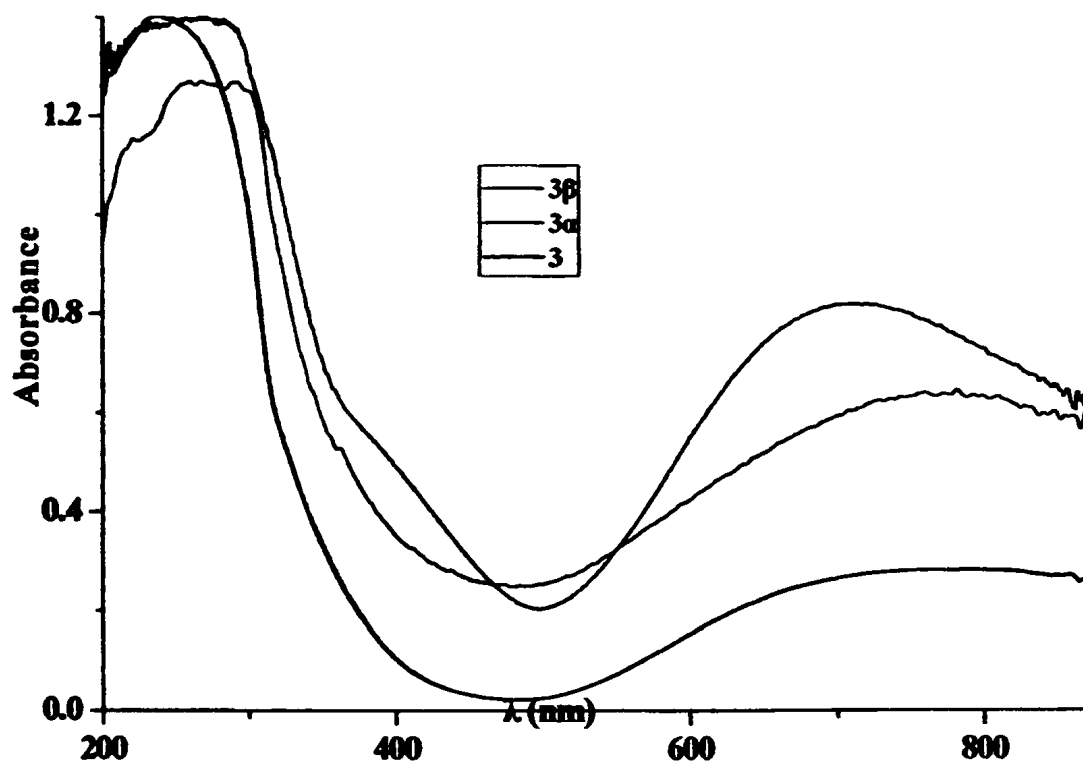


**Σχήμα 118.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων Χ του ΜΟΠ (2) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) (μπλε γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (2β) (πράσινη γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή).

Επιπροσθέτως η ενεργός μαγνητική ροπή του (2α) υπολογίζεται στα 4.62BM και βρίσκεται στην περιοχή που αναμένεται για τετραεδρικά σύμπλοκα.<sup>193</sup> Τέλος, το άμορφο ακτινογράφημα σκόνης του αφυδατωμένου προϊόντος (2α) δείχνει απώλεια της κρυσταλλικότητας της αρχικής ένωσης (Σχήμα 118). Τα δεδομένα αυτά συγκλίνουν στην άποψη ότι το αφυδατωμένο προϊόν (2α) πιθανότατα είναι ένα πολυμερές ένταξης μίας διάστασης, με τετραεδρική γεωμετρία για το Co(II) και το οποίο μπορεί να σταθεροποιηθεί μέσω της π - π αλληλεπίδρασης των αρωματικών δακτυλίων.

Αντίστοιχα, για το ΜΟΠ (3), το φάσμα υπερίθρου εμφανίζει μία παραπλήσια εικόνα με αυτή του (2), το ηλεκτρονιακό φάσμα στη στερεά κατάσταση του

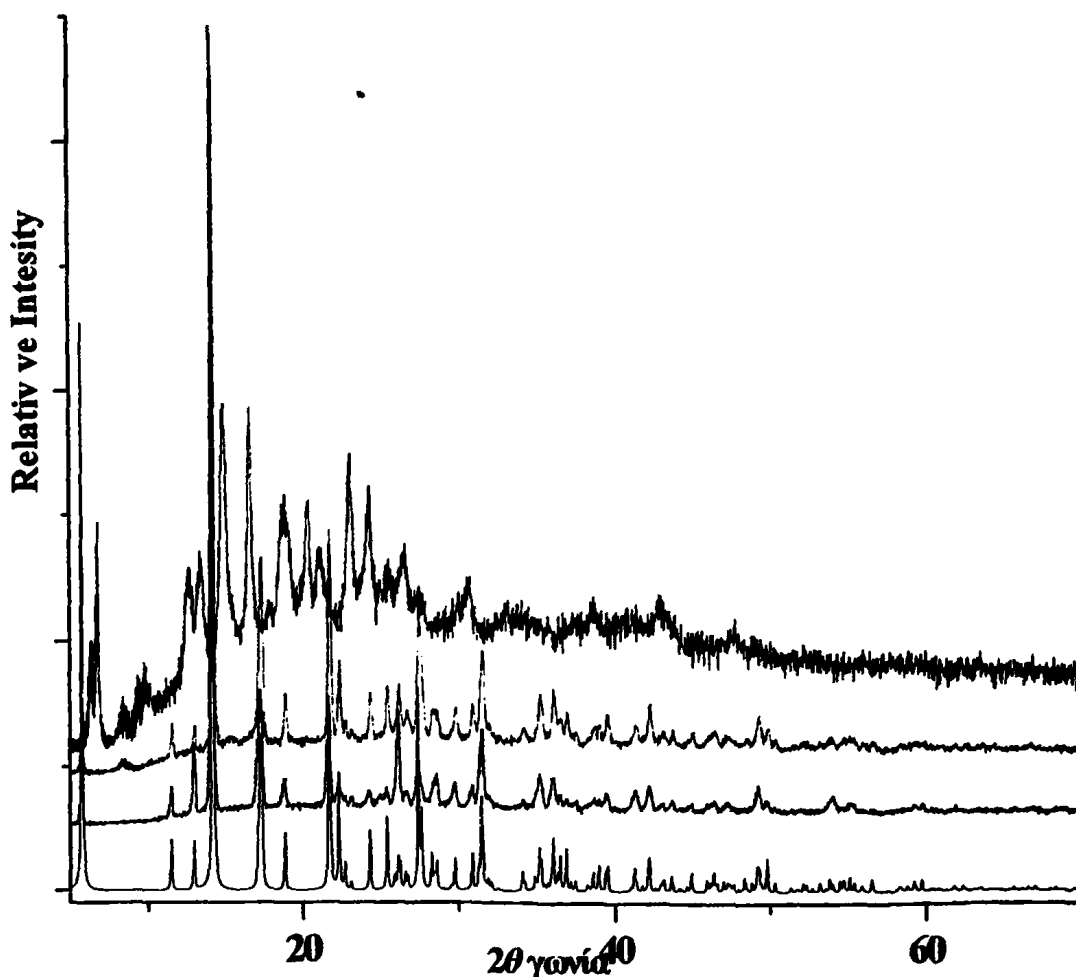
αφυδατωμένου προϊόντος (3α) διαφέρει από το d – d φάσμα του (3), εμφανίζοντας μία ευρεία ταινία, εξαιτίας του φαινομένου Jahn – Teller, από τα 870 έως τα 500 nm, η οποία είναι παρόμοια με την ταινία  ${}^2E - {}^2T_2$ , άλλων επίπεδων τετραενταγμένων συμπλόκων του Cu(II).<sup>194</sup> (Σχήμα 119) Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν ότι το αφυδατωμένο προϊόν (3α) είναι ένα πολυμερές μίας διάστασης με τετραγωνική γεωμετρία για το Cu(II).



**Σχήμα 119.** Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (3) του αφυδατωμένου προϊόντος (3α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (3β) στην περιοχή 200 – 870 nm.

Η μελέτη της αντιστρεπτής απώλειας του γεφυρωτικού μορίου του νερού αποτέλεσε το επόμενο στάδιο της μελέτης. Ποσότητες από τα αφυδατωμένα δείγματα (2α) και (3α) εμβαπτίστηκαν σε 5 ml διαλύτη (H<sub>2</sub>O) και τοποθετήθηκαν στους υπέρηχους για 30 λεπτά.

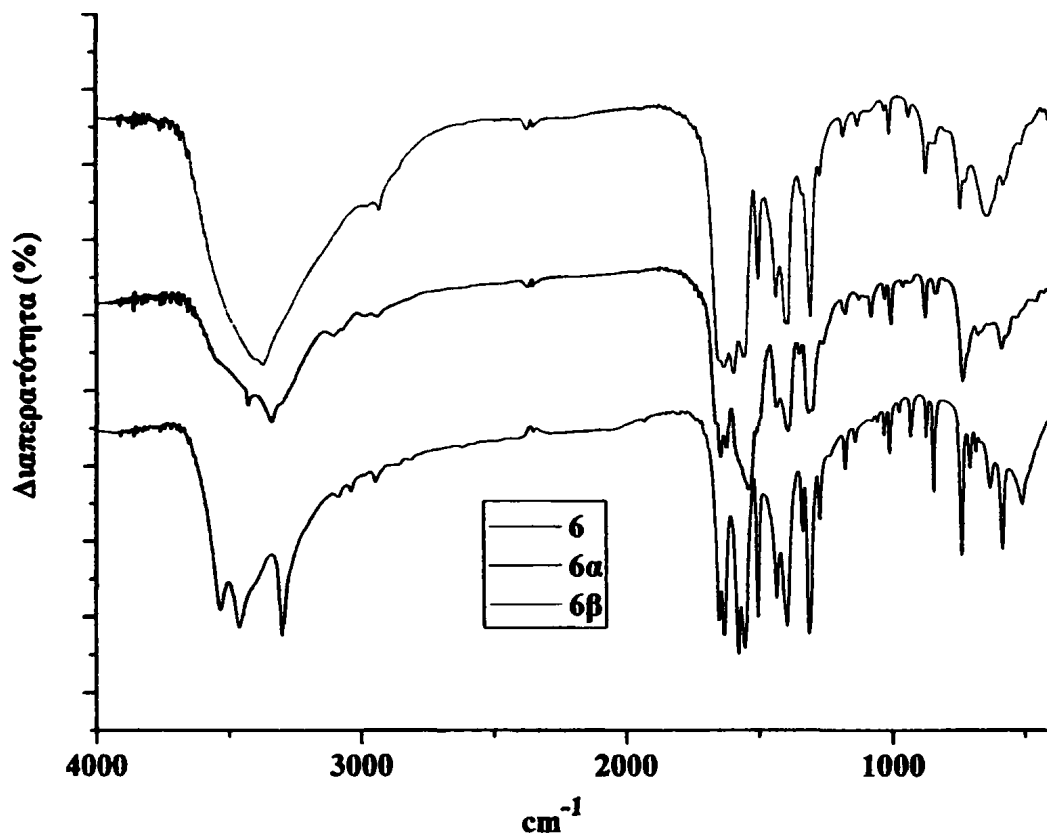
Το βάρος των δειγμάτων (2β) και (3β) είναι ίσο με το αρχικό βάρος των δειγμάτων (2) και (3). Τα ενυδατωμένα προϊόντα (2β) και (3β), όπως προκύπτει από το φάσμα υπέρυθρου (Σχήμα 116), επανακτούν μονοδοντική ένταξη στην καρβοξυλική ομάδα, καθώς η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}]$  της καρβοξυλικής ομάδος βρίσκεται στα 212 cm<sup>-1</sup>, ενώ η αμιδική ομάδα παραμένει πρωτόνιαμένη.



**Σχήμα 120.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X του ΜΟΠ (3) (κόκκινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (3α) (πράσινη γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (3β) (μπλε γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή)

Τα ηλεκτρονικά φάσματα προϊόντων (2β) και (3β) (Σχήματα 117 και 119), δείχνουν ότι τα μεταλλικά κέντρα επανέρχονται στην αρχική οκταεδρική γεωμετρία, ενώ από τις καμπύλες TG/DTA η απώλεια βάρους στην περιοχή των 100°C υποδεικνύει ότι τα προϊόντα (2β) και (3β) έχουν πέντε μόρια νερού, όσα δηλαδή και τα αρχικά προϊόντα (2) και (3), αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά, σε συνδυασμό με τα ακτινογραφήματα σκόνης (Σχήματα 118 και 120), υποδεικνύουν ότι τα προϊόντα (2β) και (3β) επανακτούν την αρχική τους δομή.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα ότι αυτή η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί τουλάχιστον τρεις φορές χωρίς οποιοδήποτε σημαντικό θόρυβο στα ακτινογραφήματα σκόνης των νέων δειγμάτων, καθώς επίσης ότι η αντιστρεπτή απώλεια μορίων διαλυτών είναι πολύ συχνό φαινόμενο στα μεταλλο – οργανικά πολυμερή, όμως η αντιστρεπτή απώλεια γεφυρωτικών υποκαταστατών είναι πολύ σπάνια, καθώς δεν έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία αντίστοιχο φαινόμενο.

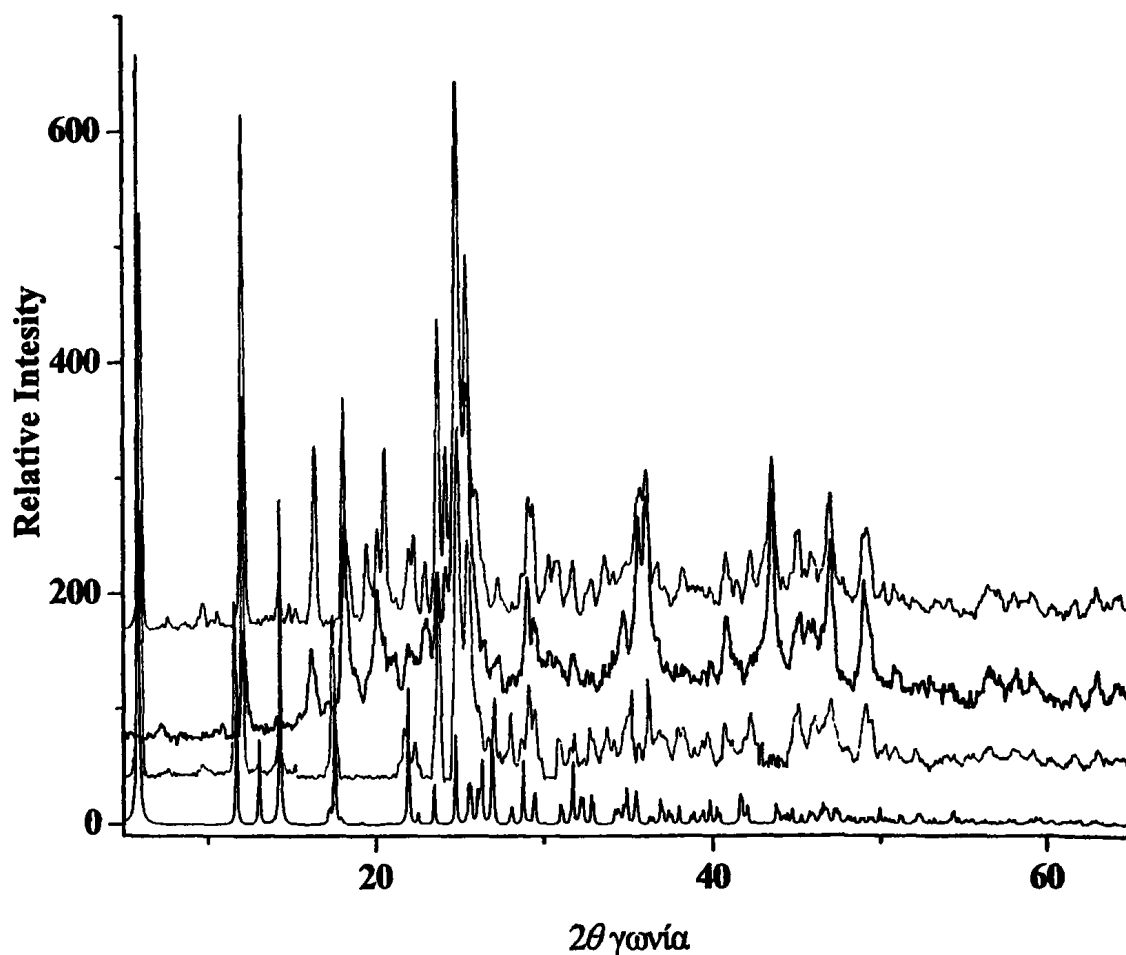


**Σχήμα 121.** Το IR φάσμα του ΜΟΠ (6), του αφυδατωμένου προϊόντος (6α) και του ενυδατωμένου προϊόντος (6β) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .

Αντίστοιχη επεξεργασία πραγματοποιήθηκε για το διπλά αλληλοδισιδύων ΜΟΠ  $[\text{Pb}(\mu\text{-TBG})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6), στο οποίο δεν εμφανίζονται γεφυρωτικά μόρια νερού, αλλά υπάρχουν κυκλικές τετραμερείς μονάδες νερού, οι οποίες αναπτύσσονται προς την διεύθυνση του άξονα *c* σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο μία ατελείωτη αλυσίδα μορίων νερού. Το ΜΟΠ (6), κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης των μορίων νερού, μετατρέπεται στο αφυδατωμένο προϊόν (6α). Οι καμπύλες TG/DTA του (6α) δείχνουν απουσία μορίων νερού, ενώ στο φάσμα IR του (6α) η διαφορά  $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}]$  της καρβοξυλικής ομάδος είναι  $152 \text{ cm}^{-1}$ , με συνέπεια να μην εντάσσεται



χηλικά και γεφυρωτικά αλλά διδοντικά χηλικά, στην οποία ο αμιδικός δεσμός παραμένει πρωτόνιομένος.<sup>163</sup> (Σχήμα 121)



**Σχήμα 122.** Ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X του ΜΟΠΙ (6) (πράσινη γραμμή), του αφυδατωμένου προϊόντος (6α) (κόκκινη γραμμή), και του ενυδατωμένου προϊόντος (6β) (μπλε γραμμή) και του ακτινογραφήματος σκόνης που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή (μαύρη γραμμή)

Το ακτινογράφημα σκόνης του αφυδατωμένου προϊόντος 6α, παρουσιάζει σημαντικές διαφορές έναντι του αρχικού προϊόντος (6) και εμφανίζει σχετικά υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 122, το ενυδατωμένο προϊόν (6β) διατηρεί την κρυσταλλικότητα του (6α), παρόλο που στο φάσμα υπερύθρου παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές, οι οποίες υποδεικνύουν ότι το προϊόν (6β) διατηρεί το χηλικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας, ( $\Delta = [\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}} - \nu(\text{CO}_2)_{\text{s}}] = 186 \text{ cm}^{-1}$ ) αλλά η υφή των ταινιών που αντιστοιχούν στα μόρια του νερού, δεν είναι η ίδια όπως στο αρχικό προϊόν (6).





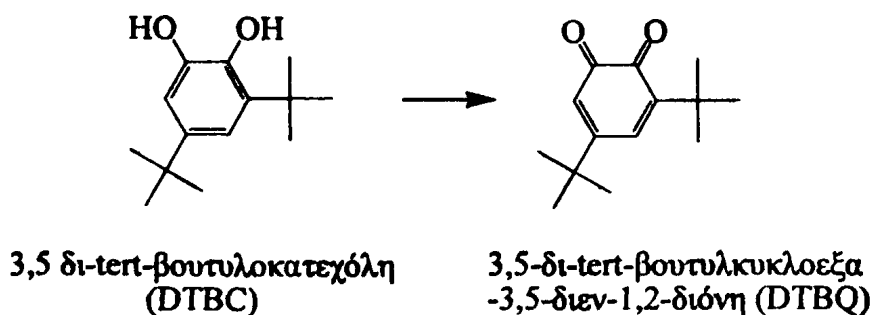
## 4.9.2. ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Στην εισαγωγή, έγινε αναφορά στην κατάλυση κυανοσιλυλίωσης αλδεϋδών από το ΜΟΠ  $[Cd(1)_2(NO_3)_2]$ , διότι υπάρχουν ακόμα σχετικά λίγες αναφορές πραγματικής καταλυτικής δραστηριότητας. Το πεδίο αυτό, θα απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα για την επόμενη δεκαετία,<sup>161</sup> βρίσκεται στο στάδιο της λεπτομερούς έρευνας.

Σε προηγούμενο κεφάλαιο της διατριβής, αναφέρθηκε η σύνθεση του  $[Cu(\mu-TBG)(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  ενός διπλά αλληλοδισυνδύοντος ΜΟΠ με τοπολογία *eds*. Παρατηρώντας τα κρυσταλλικά δεδομένα και τη δομή του ΜΟΠ, η απόσταση Cu ... Cu από τον γεφυρωτικό υποκαταστάτη BGT είναι 17.207Å, ενώ η απόσταση των ατόμων Cu, που γεφυρώνονται από το μόριο νερού, είναι 4.088Å και οι ενδομοριακές αποστάσεις ενός ατόμου Cu με άλλα γειτονικά άτομα Cu είναι 6.826Å και 7.956Å, αντίστοιχα.

### 4.9.2.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ 3,5 ΔΙ-*tert*-ΒΟΥΤΥΛΟΚΑΤΕΧΟΛΗΣ

Το μοντέλο αντίδρασης τυροσινάσης, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενέστατα, προτείνει ότι οι οξειδωση πραγματοποιείται από δύο μεταλλικά κέντρα Cu τα οποία βρίσκονται σε απόσταση 3 - 4 Å.<sup>199</sup> Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η μελέτη της αντίδρασης οξειδωσης της 3,5 δι-*tert*-βουτυλοκατεχόλης (DTBC) με τη χρήση του  $[Cu(\mu-TBG)(\mu-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ , μία αντίδραση που έχει μελετηθεί με τη χρήση ετερογενών καταλυτών μόνο μία φορά.<sup>200</sup>



Σχήμα 123. Η αντίδραση οξειδωσης της 3,5 δι-*tert*-βουτυλκατεχόλης που μελετήθηκε με τη χρήση καταλυτικής ποσότητας του ΜΟΠ (3)

#### 4.9.2.2. ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ 3,5 ΔΙ-tert-ΒΟΥΤΥΛΟΚΑΤΕΧΟΛΗΣ

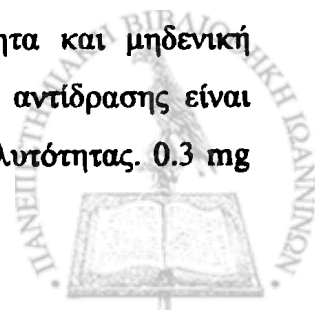
Τα κινητικά πειράματα παρακολουθούνται φασματοσκοπικά από μία δίοδο HP8452 και πραγματοποιούνται με τη χρήση ενός μαγνητικού αναδευτήρα (400 rpm), ενός ποτηριού 150 ml και ενός αισθητήρα UV-Vis. Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου και ο συνολικός όγκος του δείγματος δεν ξεπερνά τα 60 ml. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για κινητικά πειράματα ήταν μίγμα 30: 1 (v/v) μεθανόλης / υδατικού ρυθμιστικού φωσφορικού διαλύματος (50mM) pH 5.1. Η χρήση του υδατικού φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος, κρίθηκε απαραίτητη καθώς η οξείδωση και η αναγωγή του καταλύτη απαιτούν την ύπαρξη υδρογονοκατιόντων, ενώ αποφεύχθηκε η χρήση άλλων ρυθμιστικών διαλυμάτων όπως, οξικού αμμωνίου, για να αποφευχθεί η πιθανή συμπλοκοποίηση με το μεταλλοκατιόν.

Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 4 mg. Ο σχηματισμός της κινόνης παρακολούθηθηκε από την αύξηση της απορρόφησης στα 396 nm. Με σκοπό να μειωθεί η επίδραση του θορύβου στην ανάγνωση της απορρόφησης κατά τη διάρκεια της κινητικής μέτρησης, παρακολουθούνταν η απορρόφηση σε ένα μήκος κύματος που ήταν μηδενική (800 nm). Επίσης, για να ελαχιστοποιηθεί το φαινόμενο της διάχυσης που προκαλείται από τον καταλύτη, ο ρυθμός παρακολούθησης του αισθητήρα τοποθετήθηκε στα 4 sec. Για τα σύμπλοκα του Cu(II) η ταχύτητα της αντίδρασης προκύπτει από την κλίση της απορρόφησης στα 396 nm. Η μετατροπή της γραφικής παράστασης από  $\Delta A/s$  σε M/s, δηλαδή από διαφορά απορρόφησης σε ταχύτητας της αντίδρασης έγινε με διαίρεση του  $\Delta A$  με  $\epsilon = 1500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  που είναι ο συντελεστής για την κίνηση σε μεθανόλη.

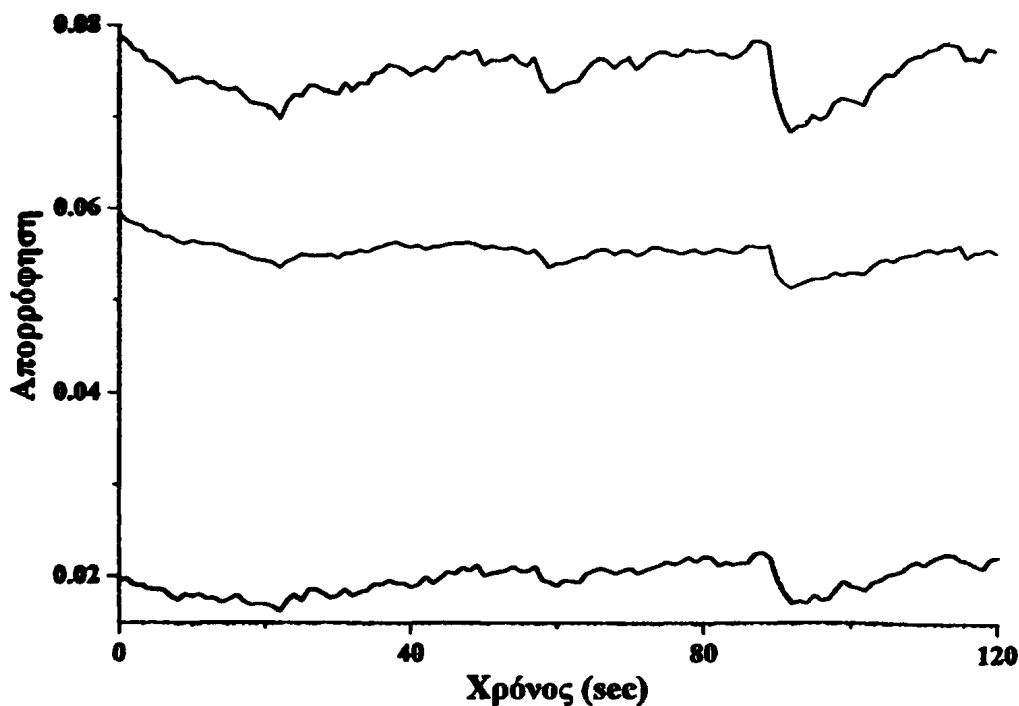
Η επίδραση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην καταλυτική οξείδωση της DTBC μελετήθηκε από την παρακολούθηση της ταχύτητας της αντίδρασης, με χρήση των ίδιων συνθηκών, αλλά παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Η συγκέντρωση της DTBC διατηρήθηκε στα 10mM, ενώ η συγκέντρωση του  $\text{H}_2\text{O}_2$  μεταβάλλονταν από 0 έως 32mM.

#### 4.9.2.3. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ

Παρόλο που τα ΜΟΠ εμφανίζουν η υψηλή σταθερότητα και μηδενική διαλυτότητα, αλλά και για να αποδειχθεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ετερογενής και όχι ομογενής, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα διαλυτότητας. 0.3 mg



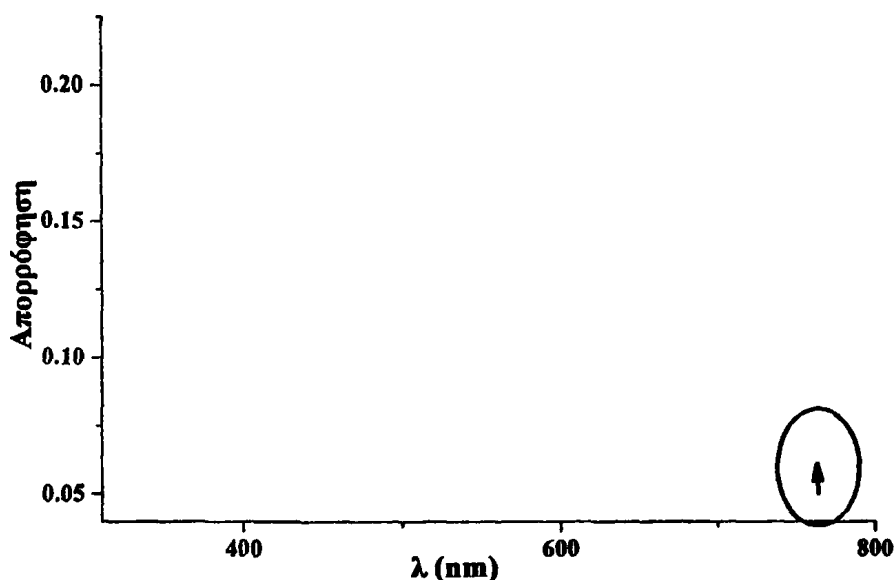
ένωσης σε 2 ml διαλύτη τοποθετήθηκαν σε υπέρηχους για 2 ώρες, και στη συνέχεια το αιώρημα διηθήθηκε, και εξετάστηκε αν το διήθημα εμφανίζει καταλυτική δράση. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί (Σχήμα 124), ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ετερογενής, καθώς δεν παρατηρείται μετατροπή της DTBC προς DTBQ. Συνεπώς, η καταλυτική δραστηριότητα του ΜΟΠ προέρχεται από την παρουσία του στερεού καταλύτη και δεν προκύπτει από μόρια που έχουν διαλυθεί στο διάλυμα.



Σχήμα 124. Γραφική παράσταση απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου στα 396nm (μαύρη γραμμή) και 560 nm (κόκκινη γραμμή) και η διαφορά τους (πράσινη γραμμή)

#### 4.9.2.4. ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

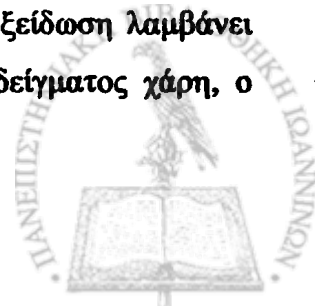
Αρχικά, η μελέτη της αντίδρασης έγινε σε κυψελίδα 1 cm, όμως η σύγκριση των φασμάτων UV-Vis στα 0 και 120 sec, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της απορρόφησης της DTBQ δεν οφείλεται μόνο στη δραστηριότητα του καταλύτη, αλλά οφείλεται και στην διάχυση του φωτός που προσπίπτει στο δείγμα, φαινόμενο που προκαλεί ο καταλύτης, με συνέπεια να εμφανίζεται αύξηση της απορρόφησης της DTBQ (Σχήμα 125) και για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο οι αντιδράσεις να παρακολουθούνται με αισθητήρα και να πραγματοποιούνται σε ποτήρι ζέσεως.

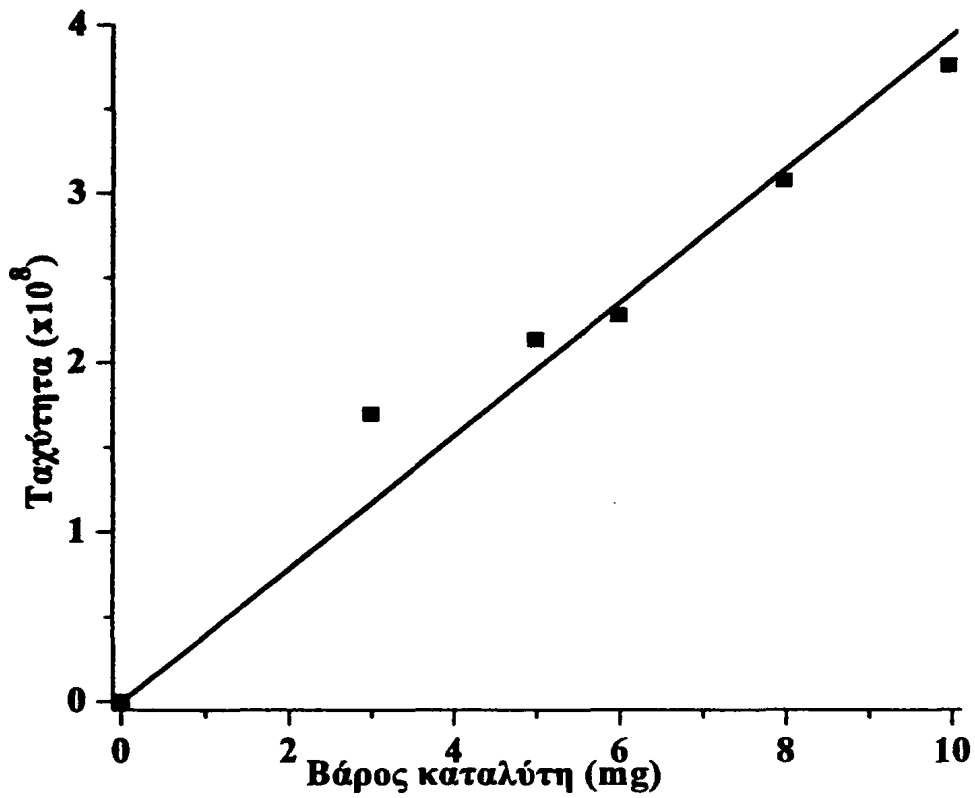


Σχήμα 125. Γραφική παράσταση της απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος για την εξέταση του φαινομένου της διάχυσης (πρότυπο: μαύρη γραμμή, καταλύτης : κόκκινη γραμμή)

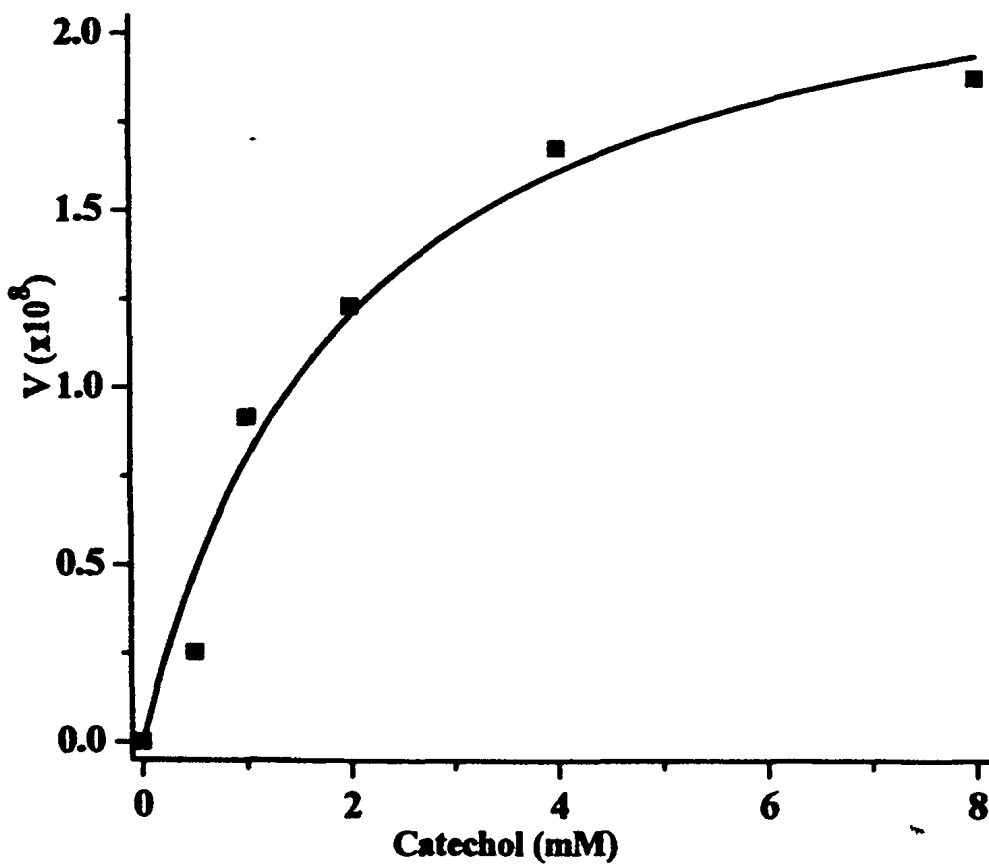
Για τα σύμπλοκα του Cu βρέθηκε ότι η ταχύτητα οξείδωσης της DTBC, εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από την ποσότητα του καταλύτη (Σχήμα 126) και για τη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων επιλέχθηκε η χρήση της ποσότητας των 4 mg.

Η καταλυτική αντίδραση οξείδωσης της κατεχόλης, είναι μία αντίδραση που απαιτεί 2 ηλεκτρόνια από το σύμπλοκο. Η γραμμική εξάρτηση της ταχύτητας οξείδωσης από την ποσότητα του καταλύτη, υποδεικνύει ότι η οξείδωση λαμβάνει χώρα με συνεργασία δύο γειτονικών κατιόντων Cu, όταν παραδείγματος χάρη, ο υποκαταστάτης ενώνεται μαζί τους, υπό γεφυρωμένη μορφή.





Σχήμα 126. Ταχύτητα σχηματισμού DTBQ με συγκέντρωση DTBC στα 10mM

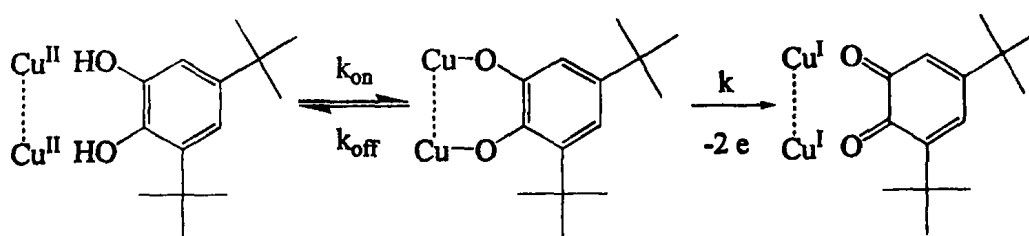


Σχήμα 127. Ταχύτητα σχηματισμού DTBQ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις DTBC



Παρατηρώντας τα κρυσταλλικά δεδομένα και τη δομή του *cds* πλέγματος, η απόσταση Cu ••• Cu από τον υποκαταστάτη είναι 17.207Å. Η απόσταση των ατόμων Cu, που γεφυρώνονται από το μόριο νερού, είναι 4.088Å, ενώ οι ενδομοριακές αποστάσεις ενός ατόμου Cu με άλλα γειτονικά άτομα Cu είναι 6.826Å και 7.956Å, αντίστοιχα. Τα άτομα αυτά βρίσκονται αρκετά κοντά για να μπορέσουν να προσεγγιστούν από το υπόστρωμα υπό γεφυρωμένη μορφή.

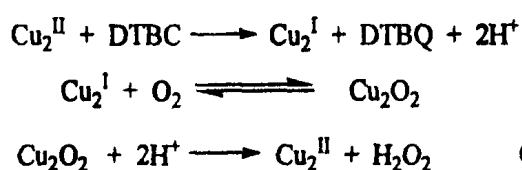
Όλες οι αντιδράσεις έδειξαν ότι η αντίδραση προχωρά ως ένα σημείο και έπειτα επέρχεται κορεσμός (Σχήμα 127). Αυτή η παρατήρηση υποδεικνύει ότι το υπόστρωμα ενώνεται πρώτα με τα κατιόντα Cu και στη συνέχεια οξειδώνεται προς την κινόνη (Σχήμα 128). Σύμφωνα με τη γραφική παράσταση, η τιμή της ταχύτητας στο σημείο κορεσμού, ορίζεται ως η σταθερά *k* της αντίδρασης ή *V<sub>max</sub>* και είναι  $2.41691 \times 10^{-8} \pm 0.25961 \times 10^{-8}$  για το Cu(BGT)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>. Η κλίση της γραφικής παράστασης, δίνει μία ένδειξη για τη σταθερά σχηματισμού της γεφυρωμένης μορφής κατεχόλης – κατιόντων Cu  $k_{on} = 2.01474 \pm 0.57082$ , η οποία όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο ασθενέστερος είναι ο δεσμός που δημιουργείται.



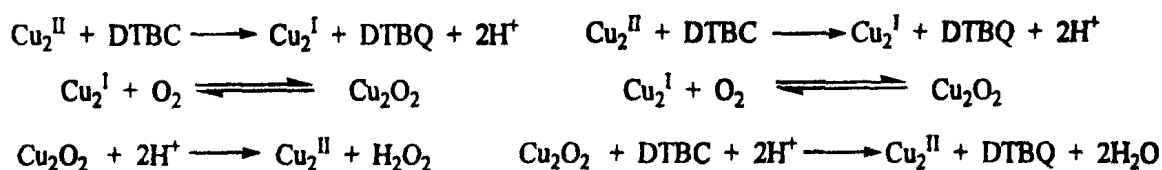
**Σχήμα 128.** Μηχανισμός οξείδωσης της DTBC με συνεργασία δύο κατιόντων Cu.

Ο μηχανισμός της κατάλυσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικούς μηχανισμούς, οι οποίοι εξαρτώνται από τη δραστηριότητα των διαφορετικών αντιδραστικών οξειδωσης. Οι πιθανοί μηχανισμοί είναι ο μηχανισμός A και ο μηχανισμός B

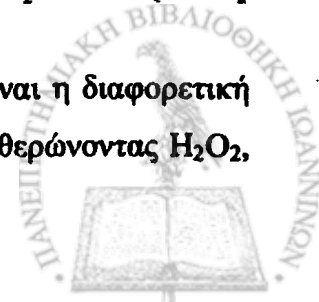
#### Μηχανισμός A



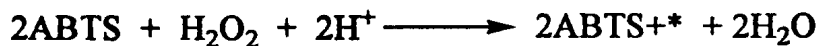
#### Μηχανισμός B



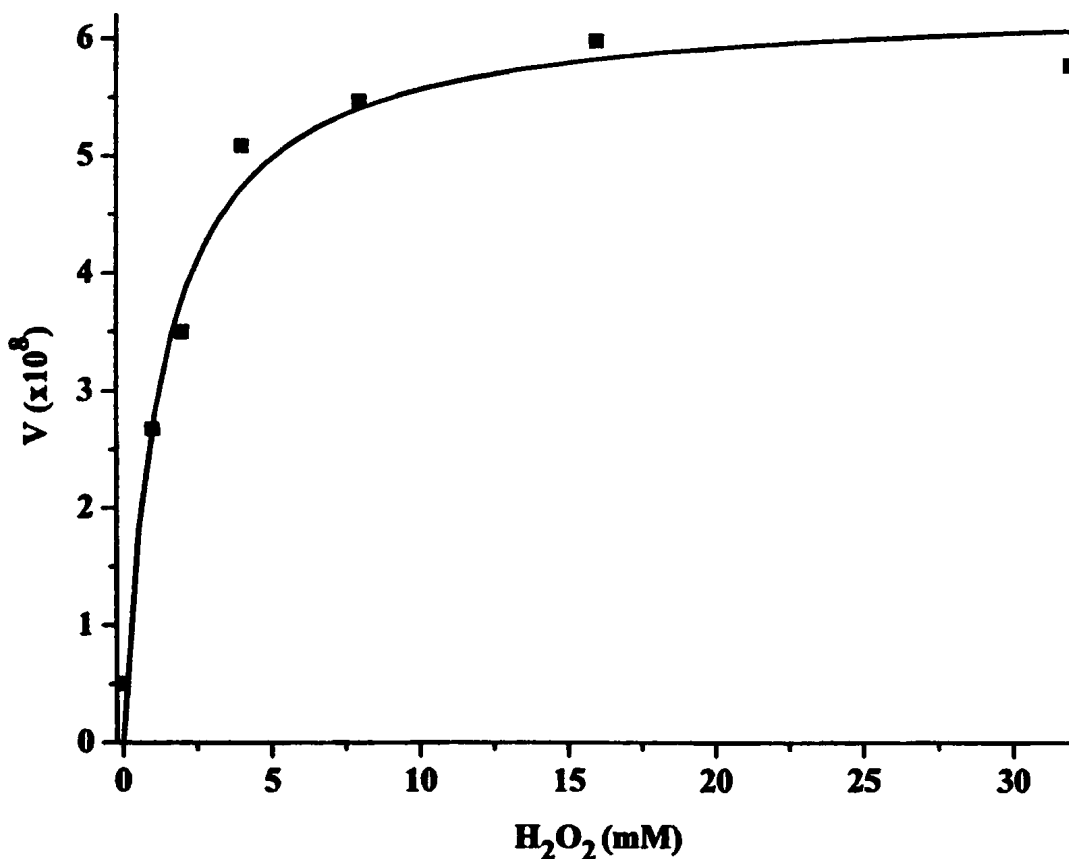
Η διαφορά μεταξύ των δύο προτεινόμενων μηχανισμών είναι η διαφορετική συμπεριφορά του Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Στο μηχανισμό A αντιδρά με H<sup>+</sup> απελευθερώνοντας H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,



ενώ στο μηχανισμό B προτιμά να αντιδράσει με ένα νέο μόριο DTBC και να οδηγήσει στη σύνθεση ενός νέου μορίου DTBQ. Η εύρεση του μηχανισμού της αντίδρασης, προκύπτει από το πείραμα ανίχνευσης του  $H_2O_2$ , χρησιμοποιώντας την ισχυρή απορρόφηση της κατιονική ρίζας  $ABTS^{+\bullet}$ , η οποία παράγεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



Όλα τα πειράματα έδωσαν αρνητικά αποτελέσματα, τεκμηριώνοντας ότι δεν παράγεται  $H_2O_2$  κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης.



Σχήμα 129. Εξάρτηση της ταχύτητας σχηματισμού από τη συγκέντρωση του  $H_2O_2$ .

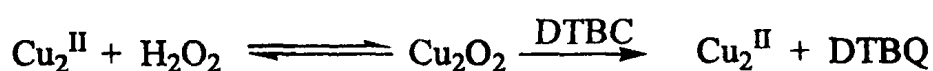
Αφού το ενδιάμεσο προϊόν  $Cu_2O_2$  έχει την ικανότητα να αντιδράσει με την DTBC, το επόμενο στάδιο αποτελεί η μελέτη της επίδρασης του  $H_2O_2$  στην δραστηριότητα του καταλύτη, καθώς είναι δυνατόν να προκαλέσει παραγωγή του  $Cu_2O_2$  σύμφωνα με την αντίδραση :





Η μελέτη της επίδρασης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην ταχύτητα οξείδωσης έγινε με επανάληψη των αντιδράσεων σε συγκεντρώσεις DTBC 10mM, με σταθερή την ποσότητα του καταλύτη (4mg) και διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το οξειδωτικό έχει θετική συμβολή στην κατάλυση, καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνει κατά περίπου 3 φορές. Είναι επίσης ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται κορεσμός της αντίδρασης έπειτα από κάποια τιμή συγκέντρωσης του  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Σχήμα 129).

Συνεπώς, η αύξηση τη σύνθεσης του ενδιάμεσου προϊόντος  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  με τη χρήση  $\text{H}_2\text{O}_2$ , οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης



Από τη γραφική παράσταση, η ταχύτητα στο σημείο κορεσμού είναι  $6.30435 \times 10^{-8} \pm 0.27007 \times 10^{-8}$  η κλίση της γραφική παράστασης συνδέεται με τη σταθερά σχηματισμού του  $\text{H}_2\text{O}_2$  έναντι του συμπλόκου του  $\text{Cu}(\text{II})$  και είναι  $1.33216 \pm 0.26001$ . Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί ότι η  $V_{\text{max}}$  είναι πολύ υψηλότερη έναντι της τιμής απουσία  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στο μηχανισμό B, το αργό – καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης είναι η πρώτη αντίδραση π.χ.



Η τελευταία παρατήρηση φανερώνει ότι το ενδιάμεσο προϊόν  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  είναι ισχυρότερο οξειδωτικό έναντι του  $\text{Cu}_2^{\text{II}}$ . Αυτό υποδεικνύει ότι ο καταλύτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε δυσκολότερους τύπους αντίδρασης, όπως η ορθο-υδροξυλίωση φαινολών, η οποία ακολουθείται από την 2 ηλεκτρονίων οξείδωση προς κινόνη. Για το λόγο αυτό 3,5-δι-*tert*-βουτυλοφαινόλη τοποθετήθηκε σε σωλήνα παρουσία καταλυτικής ποσότητας και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Από τη λήψη φασμάτων UV-Vis δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός της DTBQ, συνεπώς το ενδιάμεσο προϊόν  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  δεν είναι αρκετά ισχυρό οξειδωτικό για να καταλύσει με αξιοσημείωτη ταχύτητα την υδροξυλίωση φαινολών.

Η χρήση μεγάλων συγκεντρώσεων DTBC και  $\text{H}_2\text{O}_2$  οδηγούν σε καταστροφή του καταλύτη καθώς αποδεσμεύουν το μεταλλοκατιόν, ενώ η επαναχρησιμοποίηση





του καταλύτη, εμφανίζει ελάχιστη έως μηδαμινή καταλυτική δράση, καθώς ο καταλύτης κατά την πραγματοποίηση των αντιδράσεων χάνει μόρια νερού από την σφαίρα ένταξης, φαινόμενο που παρατηρείται με τη μετατροπή του γαλάζιου χρώματος σε μπλέ, αλλά και επιβεβαιώνεται από τα φάσματα IR, όπου παρατηρείται μερική εξαφάνιση των ταινιών απορρόφησης του νερού, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η δομή του αλληλοδιδύοντος 3D πολυμερούς.

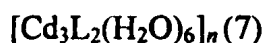
ΕΠΙΣΤΗΜΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ  
ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ



# **5. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ ( $L^2 H_3$ )**



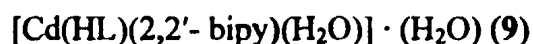
## 5.1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ (L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)



Διάλυμα H<sub>3</sub>L (17.4 mg, 0.1 mmol) σε H<sub>2</sub>O (5mL) γίνεται προσθήκη σε υδατικό διάλυμα Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (46.4 mg, 0.15 mmol) (5mL) και το pH του διαλύματος που προκύπτει ρυθμίζεται στο 6.5 με την προσθήκη μερικών σταγόνων NaOH (1M) και το διάλυμα αφήνεται για αργή εξάτμιση. Σταδιακά σχηματίζονται έγχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι συλλέγονται σταδιακά, σε σύνολο 4 εβδομάδων και εκπλένονται με Et<sub>2</sub>O (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση 80% (31.4 mg σε σχέση με τον υποκαταστάτη L). Αναλυτικά δεδομένα : C, 17.96; H, 2.22%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>18</sub>Cd<sub>3</sub>: C, 18.30; H, 2.30.



Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (46.4 mg, 0.15 mmol) διαλύεται σε H<sub>2</sub>O (4 mL) και στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται θερμό υδατικό διάλυμα 1,10-phen (15mg, 0.075 mmol) (1 mL). Σε δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, *trans*-ακονιτικό οξύ, H<sub>3</sub>L (17.4 mg, 0.1 mmol) διαλύεται σε H<sub>2</sub>O (5 mL) και προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου. Το διάλυμα που προκύπτει (pH 4.5) αφήνεται για αργή εξάτμιση. Έγχρωμοι κρύσταλλοι σχηματίζονται έπειτα σχεδόν από 7 εβδομάδες, οι οποίοι συλλέγονται και εκπλένονται με Et<sub>2</sub>O (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση 28.1 mg (75% σε σχέση με την 1,10-phen) Αναλυτικά δεδομένα : C, 42.96; H, 3.18%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cd : C, 43.17; H, 3.22.



Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (46.4 mg, 0.15 mmol) διαλύεται σε H<sub>2</sub>O (4 mL) και στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται θερμό υδατικό διάλυμα 2,2'- bipy (11.7mg, 0.075 mmol) (1 mL). Σε δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, *trans*-ακονιτικό οξύ, L<sup>2</sup>H<sub>3</sub> (17.4 mg, 0.1 mmol) διαλύεται σε H<sub>2</sub>O (5 mL) και προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου. Το διάλυμα που προκύπτει (pH 4.5) αφήνεται για αργή εξάτμιση. Έγχρωμοι κρύσταλλοι σχηματίζονται έπειτα σχεδόν από 8 εβδομάδες, οι οποίοι συλλέγονται και εκπλένονται με Et<sub>2</sub>O (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω



από silica gel. Απόδοση 23.2 mg (72% σε σχέση με την 2,2'-bipy) Αναλυτικά δεδομένα : C, 39.96; H, 3.23%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $C_{16}H_{15}N_2O_8Cd$  : C, 40.31; H, 3.38.

$[Zn(HL)(1,10\text{-phen})]_n \cdot n(H_2O)$  (10)

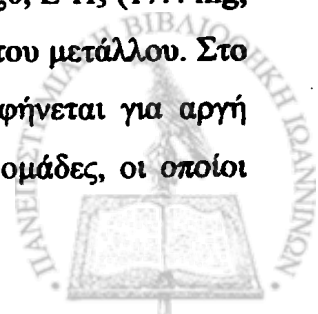
$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (39.2 mg, 0.15 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (4 mL) και στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται θερμό υδατικό διάλυμα 1,10-phen (15mg, 0.075 mmol) (1 mL). Σε δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, *trans*-ακονιτικό οξύ,  $L^2H_3$  (17.4 mg, 0.1 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (5 mL) και προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου. Το διάλυμα που προκύπτει (pH 4.5) αφήνεται για αργή εξάτμιση. Έγχρωμοι κρύσταλλοι σχηματίζονται έπειτα από 6 εβδομάδες, οι οποίοι συλλέγονται και εκπλένονται με  $Et_2O$  (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση 17.5 mg (80% σε σχέση με την 1,10-phen) Αναλυτικά δεδομένα : C, 49.31; H, 3.19%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $C_{18}H_{14}N_2O_7Zn$  : C, 49.62; H, 3.24.

$[Zn(HL)(2,2'\text{-bipy})]_n \cdot 2n(H_2O)$  (11)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (39.2 mg, 0.15 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (4 mL) και στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται θερμό υδατικό διάλυμα 2,2'-bipy (11.7mg, 0.075 mmol) (1 mL). Σε δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, *trans*-ακονιτικό οξύ,  $L^2H_3$  (17.4 mg, 0.1 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (5 mL) και προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου. Το διάλυμα που προκύπτει (pH 4.5) αφήνεται για αργή εξάτμιση. Έγχρωμοι κρύσταλλοι σχηματίζονται έπειτα από 8 εβδομάδες, οι οποίοι συλλέγονται και εκπλένονται με  $Et_2O$  (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση 17.1 mg (72% σε σχέση με την 2,2'-bipy) Αναλυτικά δεδομένα : C, 44.23; H, 3.69%. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $C_{16}H_{16}N_2O_8Zn$  : C, 44.72; H, 3.75.

$\{[Zn(HL)(1,10\text{-phen})(H_2O)] \cdot 3(H_2O)\}_2$  (12)

$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (39.2 mg, 0.15 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (4 mL) και στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται θερμό υδατικό διάλυμα 1,10-phen (15mg, 0.075 mmol) (1 mL). Σε δεύτερο δοκιμαστικό σωλήνα, *trans*-ακονιτικό οξύ,  $L^2H_3$  (17.4 mg, 0.1 mmol) διαλύεται σε  $H_2O$  (5 mL) και προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου. Στο διάλυμα που προκύπτει, γίνεται ρύθμιση του pH στο 5.5 και αφήνεται για αργή εξάτμιση. Έγχρωμοι κρύσταλλοι σχηματίζονται έπειτα από 6 εβδομάδες, οι οποίοι



συλλέγονται και εκπλένονται με Et<sub>2</sub>O (2 x 10 ml), και ξηραίνονται υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση 171.5 mg (76% σε σχέση με την 1,10-phen).

## 5.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ (L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

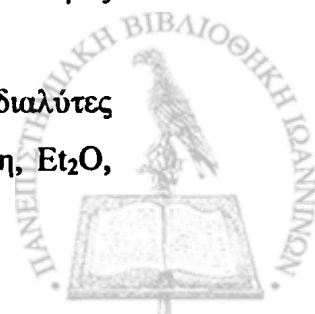
Ο L<sup>2</sup>H<sub>3</sub> είναι ένας βιολογικός εύκαμπος υποκαταστάτης που έχει τρεις καρβοξυλικές ομάδες και οι οποίες έχουν πολλούς πιθανούς τρόπους ένταξης τους οι οποίοι έχουν αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Εξαιτίας της βιολογικής σημασίας του υποκαταστάτη και των ποτενσιομετρικών μελετών που πραγματοποιήθηκαν, και παρόλο το γεγονός ότι είναι διαλυτός σε όλους τους κοινούς διαλύτες όπως MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, τολουόλιο, βενζόλιο, ακετόνη, ισοπροπανόλη, EtOAc, THF, DMF και DMSO, επιλέχθηκε οι αντιδράσεις να πραγματοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα.

Ανάλογα με τον όγκο της σφαίρας ένταξης του μεταλλικού κέντρου που χρησιμοποιήθηκε και τις συνθήκες του υδατικού διαλύματος, pH, αναλογία μετάλλου – υποκαταστάτη – ετεροκυκλικής βάσης, παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά στον τρόπο ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων, καθώς στις ενώσεις (8), (9), (10), (11) και (12) με Cd(II) και Zn(II) αντίστοιχα, εμφανίζεται μονοδοντική και χηλική ένταξη διαφορετικών όμως καρβοξυλικών ομάδων, ενώ στην ένωση (7) με Cd(II), εμφανίζεται μία καρβοξυλική ομάδα εμφανίζει χηλικό τρόπο ένταξης, η δεύτερη χηλικό – γεφυρωτικό και η τρίτη διδοντικό *syn* – *anti* γεφυρωμένο.

Η ουδέτερη ένωση (7) της οποίας η συνθετική πορεία περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι οι μόνη που μπορεί να απομονωθεί στις διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης σε γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη 1 : 1. Οι υπόλοιπες ενώσεις, μπορούν να εμφανίζουν διαφορετικό τρόπο ένταξης, όμως τα ουδέτερα απομονωμένα προϊόντα, η επαναδιάλυσή τους σε νερό, δεν επιφέρει καμία μεταβολή στη σύσταση του τελικού προϊόντος, καθώς επανασηματίζεται το ίδιο προϊόν, σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X.

Η συγκέντρωση των διαλυμάτων παίζει σημαντικό ρόλο στις προσπάθειες κρυστάλλωσης των προϊόντων. Όπως, ήδη έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος, οι κρύσταλλοι που αποκτήθηκαν σε υδατικά διαλύματα, η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν C = 10<sup>-4</sup> M, καθώς όλα τα διαλύματα των αντιδράσεων με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οδηγούσαν σε άμεση καταβύθιση του προϊόντος.

Η ένωση (7) είναι αδιάλυτη σε πολικούς και μη πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως MeOH, EtOH, MeCN, MeNO<sub>2</sub>, EtOAc, ισοπροπανόλη, THF, ακετόνη, Et<sub>2</sub>O,



$\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , τολουόλιο, βενζόλιο και σε μίγματα αυτών. Προσπάθειες διαλυτοποίησης αυτών ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες ( $80 - 100^\circ\text{C}$ ), απέβησαν άκαρπες. Το φαινόμενο αυτό υπογραμμίζει τον σημαντικό ρόλο του διαλύτη για τη σύνθεση των πολυμερών ένταξης καθώς επίσης επιβεβαιώνει την επισήμανση της εισαγωγής ότι τα πολυμερή ένταξης και τα ΜΟΠ εμφανίζουν ελάχιστη διαλυτότητα

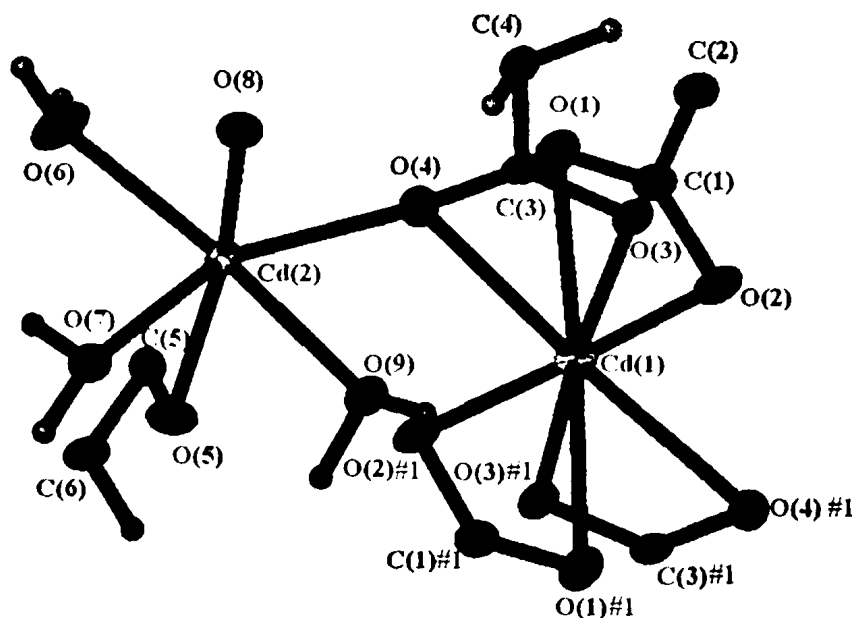


### 5.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΤΑΑ(L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

#### 5.3.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΜΟΠ [Cd<sub>3</sub>L<sup>2</sup><sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (7)

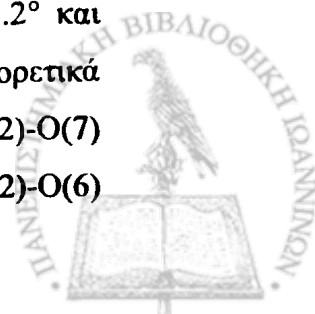
Η ένωση (7) είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων η δομή της οποίας παρουσιάζεται στο σχήματα 130 – 132 και στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°).

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (7) αποτελείται από ένα ουδέτερο πολυμερές τριών διαστάσεων, ανήκει σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου C 2/c, ενώ δύο ανεξάρτητα άτομα Cd(II) εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα. (Σχήμα 129) Το Cd(2) βρίσκεται στο κέντρο ενός παραμορφωμένου οκταέδρου και περιβάλλεται από τρία μόρια νερού και από τρία διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη. Οι τέσσερις θέσεις του ισημερινού επιπέδου καταλαμβάνονται από τρία οξυγόνα που ανήκουν στα τρία τερματικά μόρια νερού και από το γεφυρωτικό οξυγόνο μίας χηλικής-γεφυρωτικής καρβοξυλικής ομάδας.



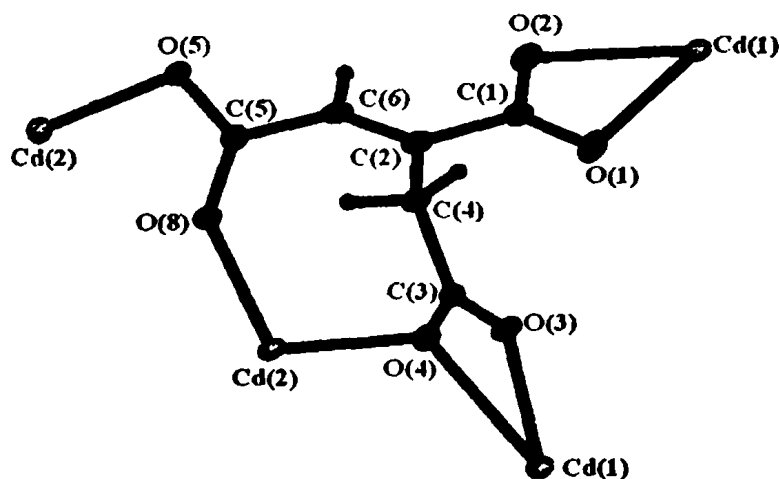
Σχήμα 130. Οι σφαίρες ένταξης των δύο ανεξάρτητων ατόμων Cd(II)

Η torsion angle των τεσσάρων υποκαταστατών είναι πολύ μικρή 2.2° και ορίζουν ένα επίπεδο στο οποίο τα τέσσερα μήκη δεσμού Cd – O είναι διαφορετικά μεταξύ τους, και η σημαντική διαφορά του μήκους των δεσμών Cd(2)-O(7) 2.337(2)Å και Cd(2)-O(9) 2.3568(19)Å έναντι Cd(2)-O(4) 2.295(2)Å και Cd(2)-O(6)



2.262(2) Å. Οι δύο θέσεις του αξονικού επιπέδου του οκταέδρου καταλαμβάνονται από δύο οξυγόνα δύο διαφορετικών διδοντικών γεφυρωτικών (*syn - anti* διαμόρφωση) καρβοξυλικών -ομάδων, ενώ η γωνία O(5)-Cd(2)-O(8) η οποία είναι 163.91(7) υποδεικνύει σημαντική απόκλιση από τη γραμμικότητα και παραμόρφωση από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία. Το δεύτερο ανεξάρτητο άτομο Cd(1) περιβάλλεται από τέσσερα διαφορετικά ανιόντα υποκαταστάτη και συνδέεται με οκτώ οξυγόνα, από τα οποία τα τέσσερα ανήκουν σε δύο χηλικές και τα υπόλοιπα σε δύο χηλικές - γεφυρωτικές καρβοξυλικές ομάδες. Η γεωμετρία γύρω από το Cd(1), σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, μπορεί να περιγραφεί ως ένα παραμορφωμένο δωδεκάεδρο.<sup>201</sup>

Κάθε τριανιόν του υποκαταστάτη  $L^{3-}$  μέσω των έξι καρβοξυλικών οξυγόνων γεφυρώνει τέσσερα άτομα Cd ( $\mu_4$ ). Ειδικότερα, το τριανιόν του υποκαταστάτη συνδέεται με ένα μεταλλικό κέντρο Cd(2) μέσω του καρβοξυλικού οξυγόνου O(8), ενώ το δεύτερο καρβοξυλικό οξυγόνο O(5) συνδέεται με ένα δεύτερο Cd(2) [1/2-x, y-1/2, 1/2-z]. Η καρβοξυλική ομάδα του αλειφατικού άνθρακα δρά χηλικά και συνδέεται με ένα μεταλλικό κέντρο Cd(1), ενώ το οξυγόνο O(4) λειτουργεί και ως  $\eta^1 : \mu_2$  γεφυρώνοντας τα δύο άτομα Cd(1) και Cd(2) με την ενδοατομική απόσταση των μεταλλικών κέντρων Cd(1) ... Cd(2) να είναι 4.468Å. Η κεντρική καρβοξυλική ομάδα λειτουργεί χηλικά και συνδέεται με ένα δεύτερο Cd(1) [-x, 1-y, -z]. Συμπερασματικά οι τρόποι ένταξης των τριών καρβοξυλικών ομάδων του υποκαταστάτη μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρία είδη ως εξής : ο πρώτος ( $\mu_2$ ) είναι διδοντικός γεφυρωτικός σε *syn - anti* διαμόρφωση με κάθε οξυγόνο να λειτουργεί ως  $\eta^1$ , ο δεύτερος είναι χηλικός και ο τρίτος περιλαμβάνει χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο ένταξης.



Σχήμα 131. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη  $L^2$



Ο τρόπος ένταξης του τριανιόντος του υποκαταστάτη (Σχήμα 131) είναι μοναδικός στην χημεία ένταξής του.<sup>166,167</sup> Η καρβοξυλική ομάδα στο κεντρικό άτομο του ανθρακικού σκελετού, συνδέεται χηλικά με ένα άτομο Cd(II), ενώ οι καρβοξυλικές ομάδες στις γειτονικές θέσεις, γεφυρώνονται από ένα άτομο Cd και ενώνονται με ακόμη ένα. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται ένα ουδέτερο πολυμερές τριών διαστάσεων. Όπως αναμένεται, τα μήκη δεσμού C-O κυμαίνονται και εξαρτώνται από το περιβάλλον των οξυγόνων.

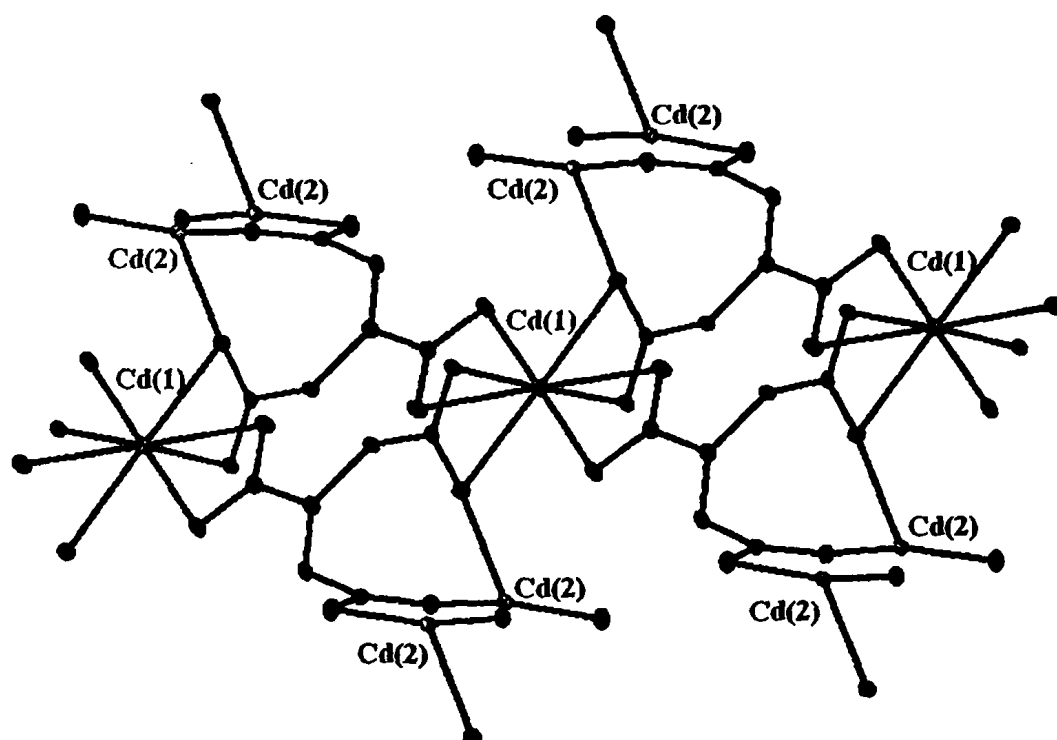
**Πίνακας 23.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (7).

Cd(1)-O(1)	2.469(2)	Cd(2)-O(4)	2.295(2)
Cd(1)-O(1) <sup>#1</sup>	2.469(2)	Cd(2)-O(5)	2.272(2)
Cd(1)-O(2)	2.325(2)	Cd(2)-O(6)	2.262(2)
Cd(1)-O(2) <sup>#1</sup>	2.325(2)	Cd(2)-O(7)	2.337(2)
Cd(1)-O(3)	2.319(2)	Cd(2)-O(8)	2.284(2)
Cd(1)-O(3) <sup>#1</sup>	2.319(2)	Cd(2)-O(9)	2.3568(19)
Cd(1)-O(4)	2.671(0)		
Cd(1)-O(4) <sup>#1</sup>	2.671(0)		
O(3) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(3)	83.70(10)	O(6)-Cd(2)-O(5)	93.60(8)
O(3) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(2) <sup>#1</sup>	98.49(7)	O(6)-Cd(2)-O(8)	87.85(8)
O(3)-Cd(1)-O(2) <sup>#1</sup>	148.08(7)	O(5)-Cd(2)-O(8)	163.91(7)
O(3) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(2)	148.08(7)	O(6)-Cd(2)-O(4)	111.20(8)
O(3)-Cd(1)-O(2)	98.49(7)	O(5)-Cd(2)-O(4)	95.55(7)
O(2) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(2)	96.04(11)	O(8)-Cd(2)-O(4)	98.86(7)
O(3) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(1) <sup>#1</sup>	79.07(7)	O(6)-Cd(2)-O(7)	93.29(8)
O(3)-Cd(1)-O(1) <sup>#1</sup>	154.49(7)	O(5)-Cd(2)-O(7)	87.23(8)
O(2) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(1) <sup>#1</sup>	54.36(7)	O(8)-Cd(2)-O(7)	76.69(7)
O(2)-Cd(1)-O(1) <sup>#1</sup>	86.71(7)	O(4)-Cd(2)-O(7)	155.06(7)
O(3) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(1)	154.48(7)	O(6)-Cd(2)-O(9)	166.74(7)
O(3)-Cd(1)-O(1)	79.07(7)	O(5)-Cd(2)-O(9)	92.02(7)
O(2) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(1)	86.71(7)	O(8)-Cd(2)-O(9)	83.47(7)
O(2)-Cd(1)-O(1)	54.36(7)	O(4)-Cd(2)-O(9)	80.14(7)
O(1) <sup>#1</sup> -Cd(1)-O(1)	122.82(10)	O(7)-Cd(2)-O(9)	74.99(7)

Διεργασία συμμετρίας : #1 -x,y,-z+1/2



Στην κρυσταλλική δομή του (7) υπάρχουν επιπροσθέτως πέντε διαφορετικές αποστάσεις Cd – Cd. Ο διδοντικός – γεφυρωτικός τρόπος ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας στη θέση C(6), γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα Cd(2) – Cd(2) σε απόσταση 4.979(4)Å. Μέσω του ευκίνητου ανθρακικού σκελετού του υποκαταστάτη σημειώνονται ακόμη τέσσερις μεταλλικές αποστάσεις, η πρώτη απόσταση Cd(1)–Cd(1) στα 7.012(3)Å μέσω των καρβοξυλικών ομάδων στις θέσεις C(4) και C(6), η δεύτερη Cd(1) – Cd(2) στα 7.321(3)Å, C(4) και C(2), η τρίτη Cd(1) – Cd(2) στα 8.451(2)Å, C(4) και C(6), και η τέταρτη Cd(1) – Cd(2) στα 9.321(3)Å, θέσεις C(2) και C(6) (Σχήμα 132).



**Σχήμα 132.** Απεικόνιση ενός τμήματος του πολυμερούς τριών διαστάσεων. Οι τέσσερις υποκαταστάτες συνδέονται, ο καθένας, με τέσσερα μεταλλικά κέντρα (Τα μόρια νερού και τα άτομα υδρογόνου έχουν απομακρυνθεί για καθαρότητα)

Τα τερματικά μόρια νερού στο Cd(2) σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεσαίας τάξης,<sup>170</sup> και συνεισφέρουν στη συγκράτηση του τρισδιάστατου πλέγματος (Πίνακας 24).

**Πίνακας 24.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (7).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6A)...O(9)#1	0.86	2.24	3.088(3)	166.7
O(6)-H(6B)...O(2)#2	0.90	1.79	2.672(3)	166.5
O(7)-H(7A)...O(1)#3	0.92	2.22	2.819(3)	122.3
O(7)-H(7B)...O(3)#3	0.93	1.97	2.868(3)	161.3
O(9)-H(9A)...O(5)#4	0.98	1.78	2.750(3)	166.2
O(9)-H(9B)...O(3)#5	0.81	2.00	2.787(3)	163.61

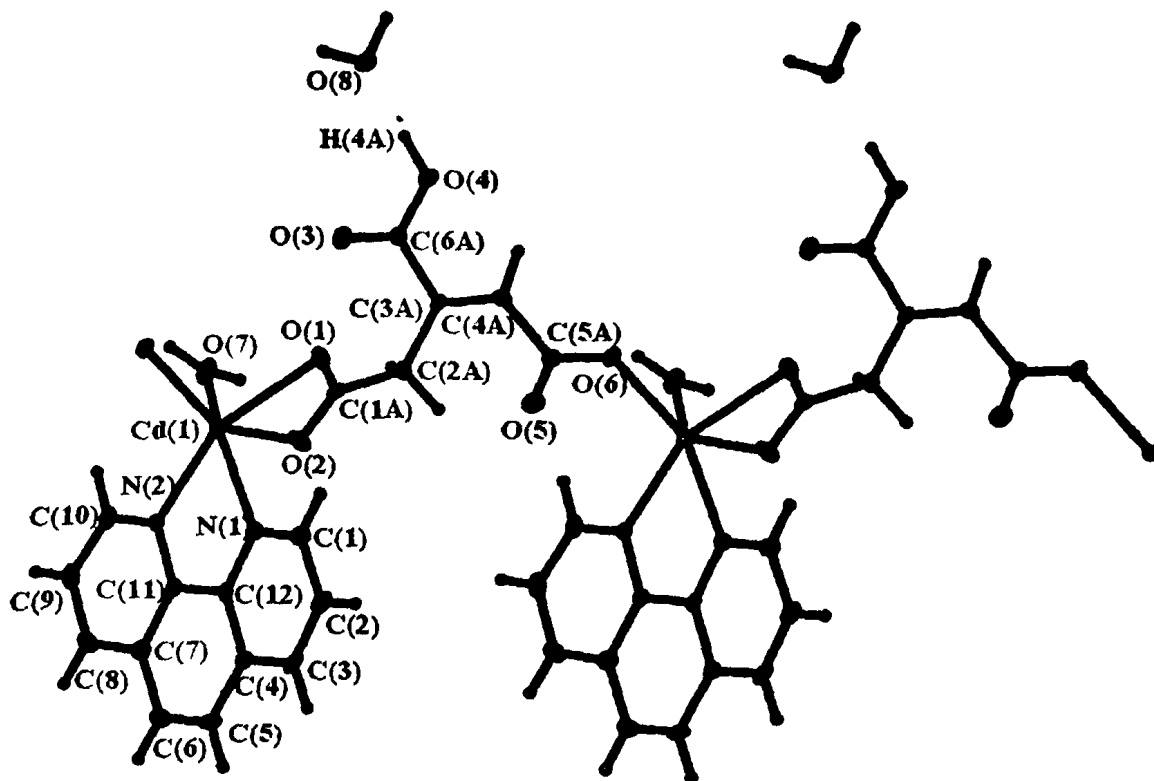
Διεργασίες συμμετρίας : #1 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z #2 1/2-x, 1/2-y, -z #3 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z #4 x, -y, 1/2+z #5 -x, y, 1/2+z

### 5.3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ - $\{[\text{Cd}(\text{HL})(1,10 - \text{phen})(\text{H}_2\text{O})]n \cdot n(\text{H}_2\text{O})\}$ (8) ΚΑΙ $\{[\text{Cd}(\text{HL})(2,2' - \text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]n \cdot n(\text{H}_2\text{O})\}$ (9)

Οι δομές των ενώσεων (8) και (9) παρουσιάζονται στα σχήματα 133 και 134, αντίστοιχα. Στους Πίνακες 25 και 26 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Οι δομές των ενώσεων (8) και (9) σχηματίζουν πολυμερή μίας διάστασης και εμφανίζουν τον ίδιο τρόπο ένταξης του διανιόντος του υποκαταστάτη  $\text{L}_2\text{H}^{2-}$ .

Οι ενώσεις (8) και (9) κρυσταλλώνονται στο τρικλινές σύστημα P-1 και εμφανίζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι οι ενώσεις  $\{[\text{Cd}(\text{HL})(1,10 - \text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$  (8) και  $\{[\text{Cd}(\text{HL})(2,2' - \text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}$  (9) είναι ισοδομικές και αποτελούνται από ευθύγραμμες αλυσίδες  $[\text{Cd}(\text{LH})(\text{N-N})]$ , οι οποίες εκτείνονται κατά τη διαγώνιο του επιπέδου *ac*, ενώ ένα κρυσταλλικό μόριο νερού συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου (Σχήματα 133 και 134).





Σχήμα 133. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (8), με 40% probability.

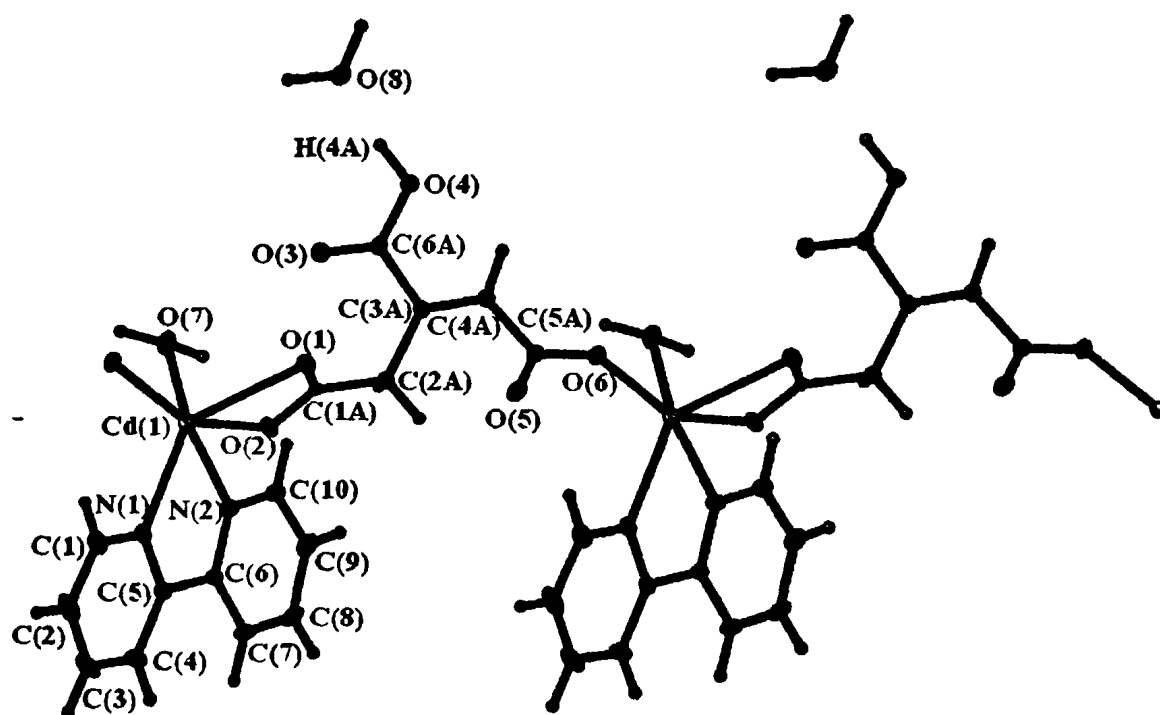
Πίνακας 25. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (8).

Cd(1)-O(1)#1	2.353(3)	O(7)-Cd(1)-N(1)	90.45(11)
Cd(1)-O(2)#1	2.395(3)	N(2)-Cd(1)-N(1)	72.26(12)
Cd(1)-N(1)	2.344(3)	O(6)-Cd(1)-O(1)#1	93.64(10)
Cd(1)-N(2)	2.303(3)	O(7)-Cd(1)-O(1)#1	86.50(11)
	2.260(3)	N(2)-Cd(1)-O(1)#1	140.91(10)
Cd(1)-O(7)	2.271(3)	N(1)-Cd(1)-O(1)#1	106.31(11)
		O(6)-Cd(1)-O(2)#1	98.02(10)
O(6)-Cd(1)-O(7)	90.21(10)	O(7)-Cd(1)-O(2)#1	141.09(11)
O(6)-Cd(1)-N(2)	92.69(11)	N(2)-Cd(1)-O(2)#1	85.72(11)
O(7)-Cd(1)-N(2)	132.02(11)	N(1)-Cd(1)-O(2)#1	93.94(11)
O(6)-Cd(1)-N(1)	160.04(11)	O(1)#1-Cd(1)-O(2)#1	55.19(10)

Διεργασία συμμετρίας : #1 x+1,y,z

Κάθε άτομο Cd(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός αρκετά παραμορφωμένου οκταέδρου [CdN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Οι ισημερινές θέσεις καταλαμβάνονται από ένα άτομο αζώτου N(1) για την (8) και N(2) για την (9), το οποίο ανήκει στη βάση Lewis και από τρία

οξυγόνα, δύο από τα οποία ανήκουν σε μία χηλική καρβοξυλική ομάδα και ένα τερματικό μόριο νερού. Οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από το δεύτερο άτομο αζώτου της βάσης και από ένα οξυγόνο μίας μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας. Η αξονική γωνία N–Cd–O φανερώνει σημαντική απόκλιση από την γραμμικότητα,  $160.04(11)^\circ$  για την (8) και  $160.51(6)^\circ$  για την (9), ενώ οι ισημερινές γωνίες ποικίλουν από  $55.19(10)^\circ$  σε  $141.09(11)^\circ$  για την (8) και  $54.48(5)^\circ$  σε  $136.54(7)^\circ$  για την (9).



Σχήμα 134. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (9) με 40% probability.

Η χημική συμπεριφορά των τριών καρβοξυλικών ομάδων είναι διαφορετική. Η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C1A) εντάσσεται χηλικά, αυτή στη θέση (C5A) εντάσσεται μονοδοντικά, ενώ η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C3A) παραμένει πρωτονιωμένη. Με αυτόν τον τρόπο κάθε υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα Cd και σχηματίζει πολυμερείς αλυσίδες μιας διάστασης, ενώ ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη είναι μοναδικός σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία.

**Πίνακας 26.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (9).

Cd(1)-O(1)	2.4773(16)	O(6)-Cd(1)-N(2)	160.51(6)
Cd(1)-O(2)	2.2887(17)	O(2)-Cd(1)-N(2)	102.21(6)
Cd(1)-O(6)	2.2581(16)	O(7)-Cd(1)-N(1)	136.54(7)
Cd(1)-O(7)	2.2546(16)	O(6)-Cd(1)-N(1)	94.08(6)
Cd(1)-N(1)	2.3271(19)	O(2)-Cd(1)-N(1)	89.98(6)
Cd(1)-N(2)	2.3203(19)	N(2)-Cd(1)-N(1)	70.70(7)
		O(7)-Cd(1)-O(1)	82.14(6)
O(7)-Cd(1)-O(6)	90.11(6)	O(6)-Cd(1)-O(1)	109.73(6)
O(7)-Cd(1)-O(2)	133.35(6)	O(2)-Cd(1)-O(1)	54.48(5)
O(6)-Cd(1)-O(2)	89.52(6)	N(2)-Cd(1)-O(1)	89.76(6)
O(7)-Cd(1)-N(2)	92.90(7)	N(1)-Cd(1)-O(1)	135.39(6)

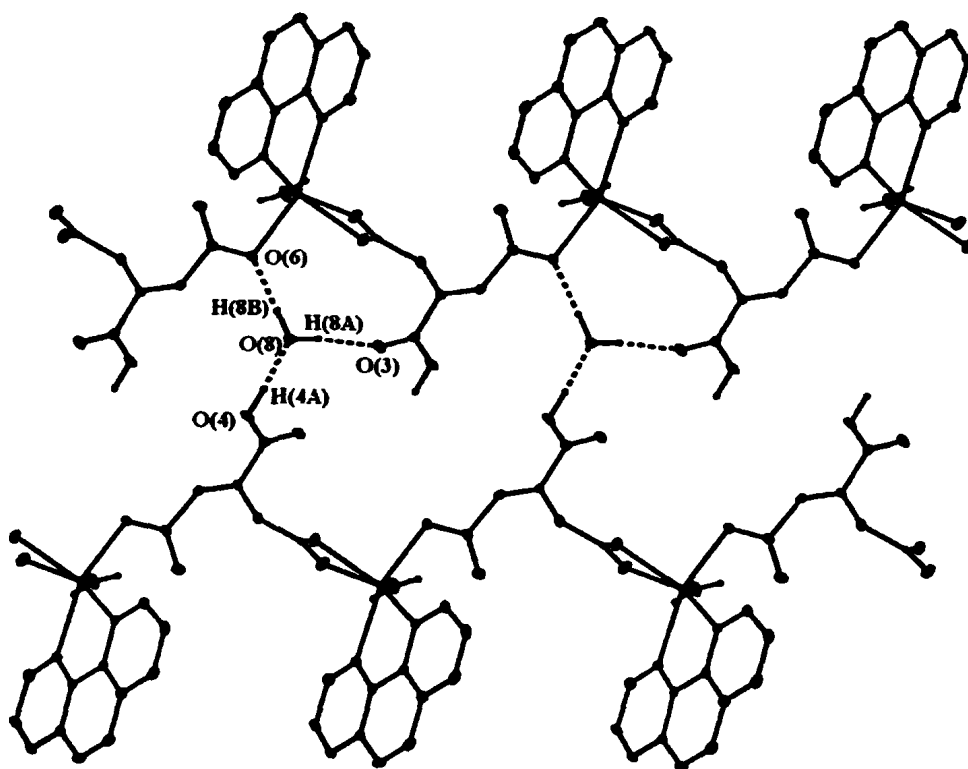
Στις δύο ενώσεις εμφανίζονται δύο είδη αλληλεπιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στη σύνθεση υπερμοριακών τρισδιάστατων δομών, οι δεσμοί υδρογόνου και οι  $\pi - \pi^*$  αλληλεπιδράσεις. Το κρυσταλλικό μόριο νερού και το μόριο νερού που εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα, δημιουργούν δύο και τρεις δεσμούς υδρογόνου, αντίστοιχα. (Πίνακας 27) Το κρυσταλλικό μόριο νερού λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ δύο πολυμερών αλυσίδων μίας διάστασης, καθώς σχηματίζει ένα δεσμό υδρογόνου με το οξυγόνο O(1) της χηλικής καρβοξυλικής ομάδας μέσω του υδρογόνου H(7A), μίας δεύτερης αλυσίδας και έναν δεσμό με το μη ενταγμένο οξυγόνο O(5) της μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας μέσω του υδρογόνου H(7B), της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας. Το ενταγμένο μόριο νερού σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου, εκ των οποίων οι δύο είναι ενδομοριακοί, δηλαδή εντοπίζονται στην ίδια πολυμερική αλυσίδα και ο τρίτος γεφυρώνει μία τρίτη πολυμερική αλυσίδα. Οι δύο ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται είναι μεταξύ του υδρογόνου H(8A) και του καρβονυλικού οξυγόνου O(3) της πρωτωνιομένης καρβοξυλικής ομάδας και του υδρογόνου H(8B) και του ενταγμένου οξυγόνου O(6) της μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας, ενώ το οξυγόνο O(8) λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο H(4A) της πρωτωνιομένης καρβοξυλικής ομάδας, συνδέοντας την αρχική πολυμερική αλυσίδα με την τρίτη κατά σειρά πολυμερική αλυσίδα.



**Πίνακας 27.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (8).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(7)-H(7A)...O(1)#3	0.83	1.89	2.707(4)	167.1
O(7)-H(7B)...O(5)#3	0.98	1.88	2.775(4)	151.1
O(4)-H(4A)...O(8)#4	0.94	1.64	2.578(4)	176.8
O(8)-H(8A)...O(3)#5	0.90	1.87	2.755(4)	169.2
O(8)-H(8B)...O(6)#6	0.94	1.79	2.728(4)	176.7

Διεργασίες συμμετρίας : #3 -x,-y,-z+1 #4 x,y-1,z #5 -x-1,-y,-z+2 #6 -x,-y,-z+2

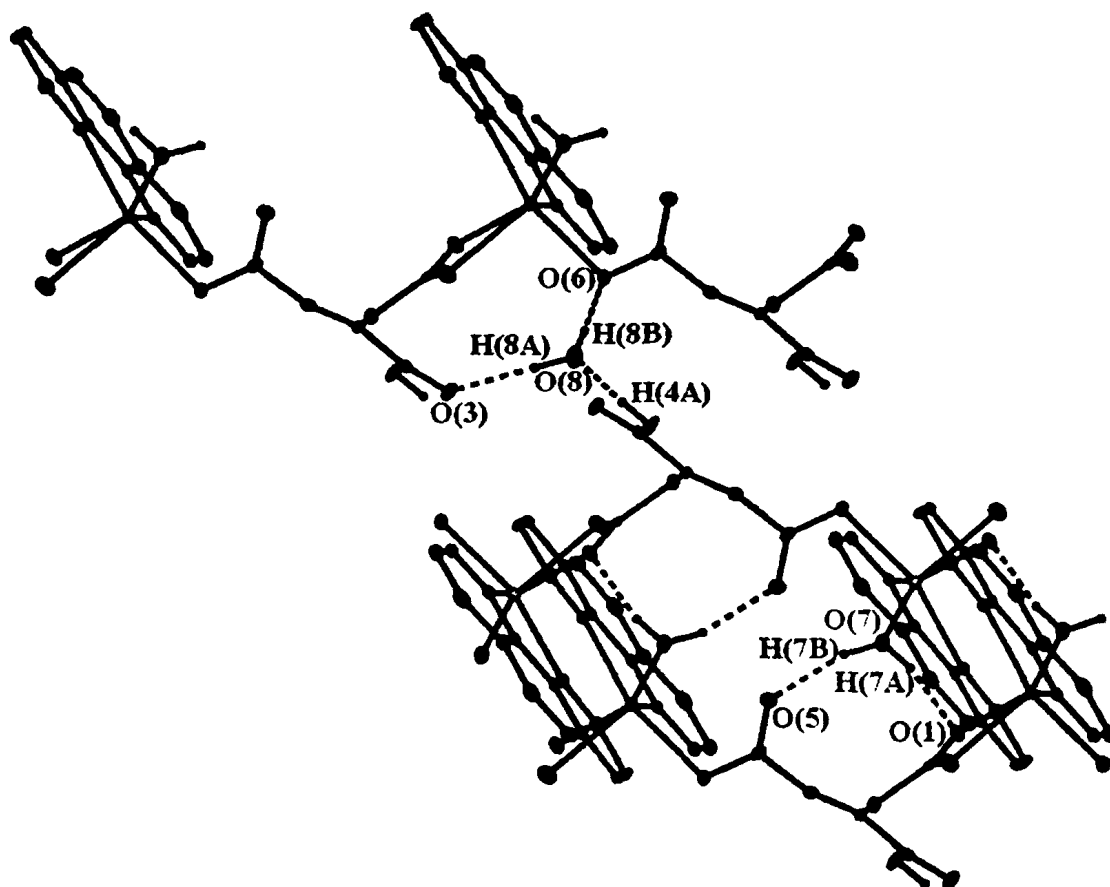


**Σχήμα 135.** Ένα τμήμα των δύο αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα *a* μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το κρυσταλλικό μόριο νερού.

Οι διδιάστατες στοιβάδες που σχηματίζονται μέσω των δεσμών υδρογόνου, αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα *a* και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω των  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται στους αρωματικούς δακτυλίους της 1,10-φαινανθρολίνης. Οι αρωματικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούν τον κεντρικό και έναν γειτονικό δακτύλιο για την  $\pi - \pi$  αλληλεπίδραση και η απόσταση μεταξύ των



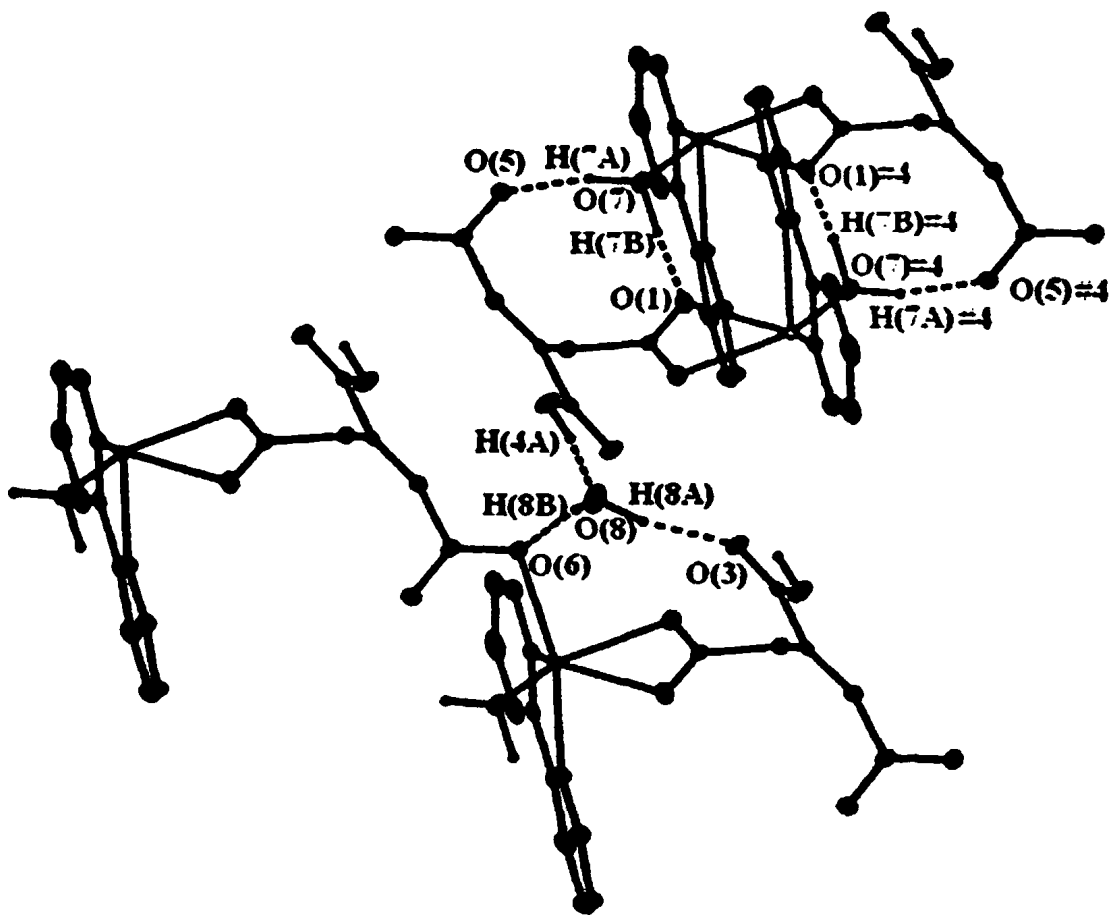
square planes είναι 3.489 Å, ενώ το offset των γεωμετρικών κέντρων των δύο κεντρικών δακτυλίων είναι 1.25 Å



Σχήμα 136. Ένα τμήμα των τριών αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα a μέσω δεσμών υδρογόνου του (8).

Παρόμοιες αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου (Πίνακας 28) και  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεις εμφανίζονται και στο πολυμερές μίας διάστασης (9). Οι αρωματικοί δακτύλιοι μίας αλυσίδας βρίσκονται σε απόσταση 9.078 Å περίπου, με συνέπεια, στον ενδιάμεσο χώρο να διεισδύει το αρωματικό τμήμα μίας δεύτερης αλυσίδας, αναπτύσσοντας  $\pi - \pi$  αλληλεπίδραση και σχηματίζοντας μία υπερμοριακή δομή τριών διαστάσεων. Η απόσταση των square planes είναι 3.636 Å, ενώ το offset των γεωμετρικών κέντρων δύο δακτυλίων είναι 1.09 Å.





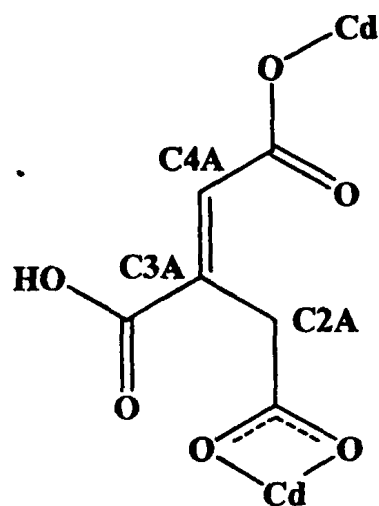
Σχήμα 137. Ένα τμήμα των τριών αλυσίδων που αναπτύσσονται κατά τη διεύθυνση του άξονα a μέσω δεσμών υδρογόνου του (9).

Πίνακας 28. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (9).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(4)-H(4A)...O(5)#3	1.00	1.80	2.765(2)	163.1
O(4)-H(4B)...O(1)#4	1.02	1.77	2.673(2)	145.9
O(1)-H(1A)...O(8)	0.96	1.60	2.546(2)	170.4
O(8)-H(8A)...O(2)#5	1.00	1.80	2.751(2)	157.9
O(8)-H(8B)...O(3)#5	1.00	1.76	2.705(2)	156.2

Διεργασίες συμμετρίας : #3 -x+2,-y,-z+1 #4 -x+1,-y,-z+1 #5 -x+1,-y-1,-z

Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη είναι μοναδικός και πολύ διαφορετικός από ανάλογες ενώσεις. Η καρβοξυλική ομάδα στη θέση C2A, εντάσσεται χηλικά, ενώ στη θέση C4A, μονοδοντικά σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο το μονοδιάστατο πολυμερές, ενώ η καρβοξυλική ομάδα στη θέση 2 παραμένει πρωτονιωμένη.



8-9

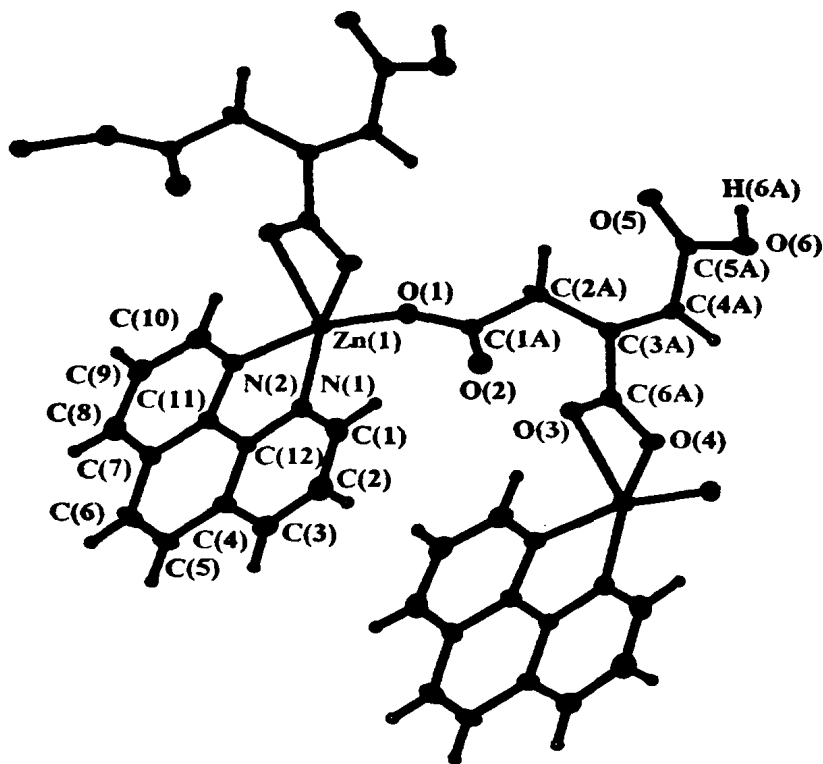
Σχήμα 138. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη  $L^2H^{2-}$  στις ενώσεις (8) και (9)

### 5.3.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ $\{[Zn(HL)(1,10\text{-phen})(H_2O)]_n \cdot n(H_2O)\}$ (10) ΚΑΙ $\{[Zn(HL)(2,2'\text{-bipy})(H_2O)]_n \cdot n(H_2O)\}$ (11)

Οι δομές των ενώσεων (10) και (11) παρουσιάζονται στα σχήματα 138 και 139, αντίστοιχα. Στους Πίνακες 29 και 30 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ( $^\circ$ ) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Οι δομές των ενώσεων (10) και (11) σχηματίζουν πολυμερή μίας διάστασης και εμφανίζουν τον ίδιο τρόπο ένταξης του διανιόντος του υποκαταστάτη  $L_2H^{2-}$ .

Οι ενώσεις (10) και (11) κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα P21/n και εμφανίζουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Η κρυσταλογραφική ανάλυση έδειξε ότι οι ενώσεις  $\{[Zn(HL)(1,10\text{-phen})] \cdot (H_2O)\}$  (10) και  $\{[Zn(HL)(2,2'\text{-bipy})] \cdot 2(H_2O)\}$  (11) είναι ισοδομικές και αποτελούνται από ευθύγραμμες αλυσίδες  $[Zn(LH)(N-N)]$ , οι οποίες εκτείνονται παράλληλα κατά τη διεύθυνση του άξονα b, ενώ ένα μόριο νερού εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα της (10) και δύο σε αυτήν της (11).

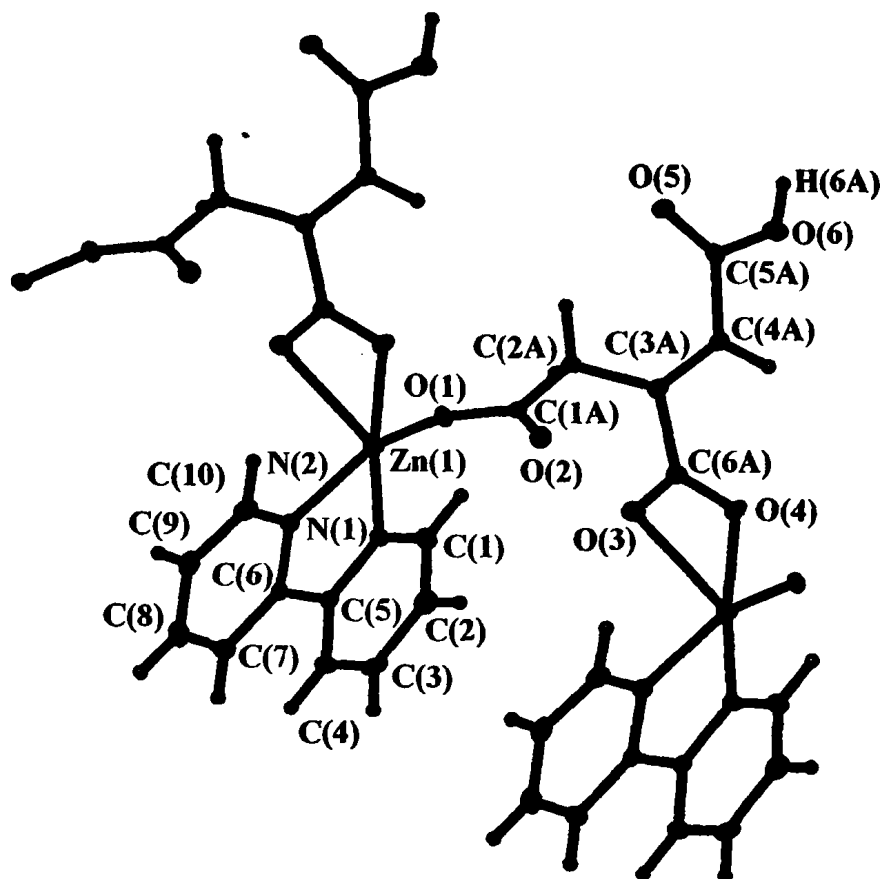




Σχήμα 139. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του (10) με 40% probability.

Πίνακας 29. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (10).

Zn(1)-O(1)	1.935(2)	N(1)-Zn(1)-N(2)	80.43(11)
Zn(1)-N(1)	2.045(3)	O(1)-Zn(1)-O(3)	105.22(10)
Zn(1)-N(2)	2.100(3)	N(1)-Zn(1)-O(3)	130.34(10)
Zn(1)-O(3)	2.132(2)	N(2)-Zn(1)-O(3)	92.70(10)
Zn(1)-O(4)	2.172(2)	O(1)-Zn(1)-O(4)	101.26(10)
		N(1)-Zn(1)-O(4)	97.63(10)
O(3)-Zn(1)-N(1)	123.54(11)	N(2)-Zn(1)-O(4)	144.21(10)
O(3)-Zn(1)-N(2)	109.55(10)	O(3)-Zn(1)-O(4)	61.24(9)



Σχήμα 140. Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας του 11 με 40% probability.

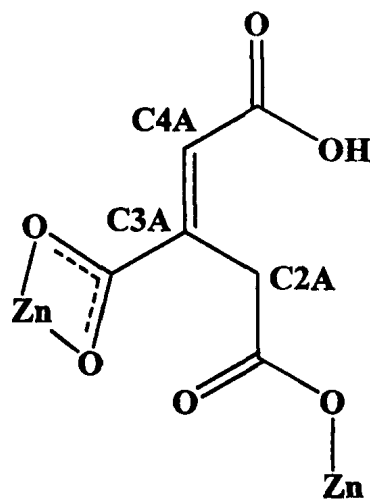
Πίνακας 30. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (11).

Zn(1)-O(1)	1.959(2)	N(1)-Zn(1)-N(2)	79.91(9)
Zn(1)-N(1)	2.051(2)	O(1)-Zn(1)-O(4)	100.28(7)
Zn(1)-N(2)	2.059(2)	N(1)-Zn(1)-O(4)	102.93(8)
Zn(1)-O(3)	2.288(2)	N(2)-Zn(1)-O(4)	141.34(8)
Zn(1)-O(4)	2.075(2)	O(1)-Zn(1)-O(3)	98.99(7)
		N(1)-Zn(1)-O(3)	129.06(8)
O(1)-Zn(1)-N(1)	131.94(8)	N(2)-Zn(1)-O(3)	87.77(8)
O(1)-Zn(1)-N(2)	105.99(8)	O(4)-Zn(1)-O(3)	60.15(7)

Κάθε άτομο Zn(II) συνδέεται με δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν στις χηλικές βάσεις κατά Lewis και με τρία άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Ο προσδιορισμός του γεωμετρικού σχήματος με την προσέγγιση του Reedijk,<sup>171</sup> καταλήγει σε μία τιμή τριγωνικότητας τ,

0.23 για το (10) και 0.16 για το (11), υποδεικνύοντας μία παραμορφωμένη επίπεδη τετραγωνική διαμόρφωση για τη γεωμετρία του Zn και στις δύο ενώσεις. Το κύριο επίπεδο κάθε πολυέδρου ορίζεται από τα δύο οξυγόνα, της χηλικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδος και από τα δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν είτε στην 1,10 - φαινανθρολίνη (10) είτε στην 2,2' - διπυριδίνη (11). Η αξονική θέση καταλαμβάνεται από ένα οξυγόνο μιας μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας

Η χημική συμπεριφορά των τριών καρβοξυλικών ομάδων είναι διαφορετική. Η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C1A) εντάσσεται μονοδοντικά, αυτή στη θέση (C6A) εντάσσεται χηλικά, ενώ η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C5A) παραμένει πρωτονιωμένη. Με αυτόν τον τρόπο κάθε υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα Zn και σχηματίζει πολυμερείς αλυσίδες μιας διάστασης, ενώ ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη είναι μοναδικός σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία και διαφορετικός με αυτόν που παρατηρήθηκε στις 1D πολυμερείς αλυσίδες των (8) και (9).



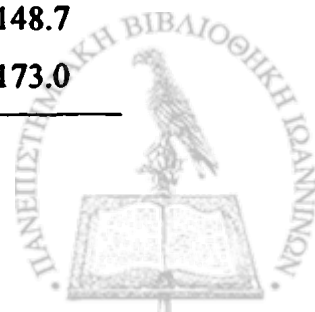
10-11

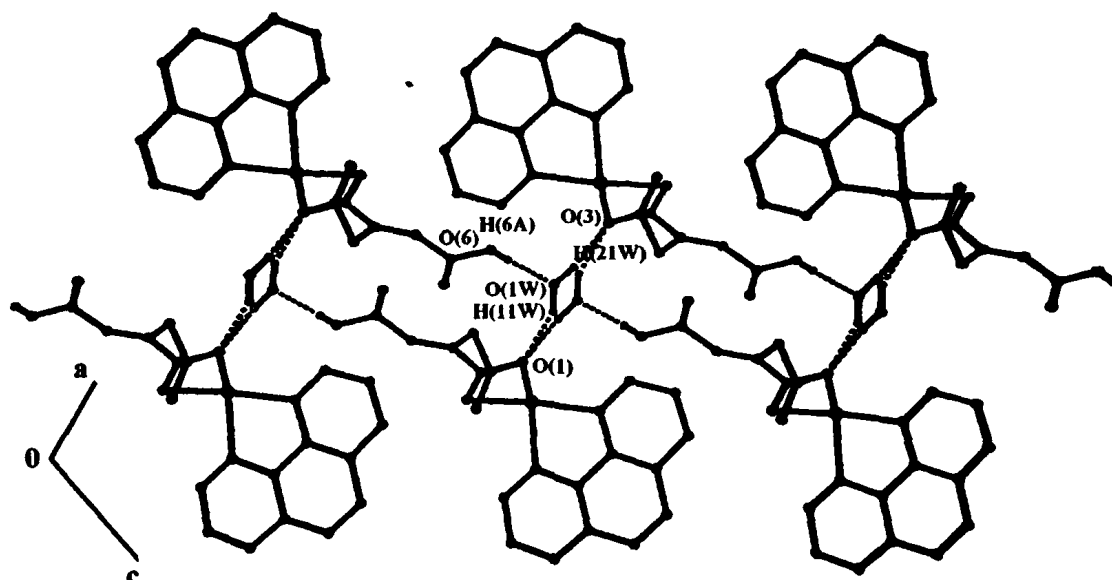
Όπως είναι αναμενόμενο, τα μήκη δεσμού C – O κάθε καρβοξυλικής ομάδος διαφέρουν. Στο πολυμερές (10) οι βραχείες αποστάσεις [C(5A) – O(5), 1.213(4) και C(1A) – O(2), 1.225(4) Å] αντιστοιχούν στους τερματικούς δεσμούς C – O και οι επιμηκυμένοι [C(1A) – O(1), 1.291(4) και C(5A) – O(6), 1.332(4) Å] αντιστοιχούν στη μονοδοντικά ενταγμένη και στην πρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα, ενώ τα μήκη δεσμού της χηλικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας έχουν μία ενδιάμεση τιμή [C(6A) – O(3), 1.267(4) και C(6A) – O(4), 1.260(4) Å], υποδεικνύοντας απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου.

Πίνακας 31. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (10).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6A)...O(1W)#1	0.83	1.80	2.600(3)	162.4
O(1W)-H(11W)...O(1)#2	0.97	1.85	2.720(3)	148.7
O(1W)-H(21W)...O(3)	0.90	1.95	2.840(4)	173.0

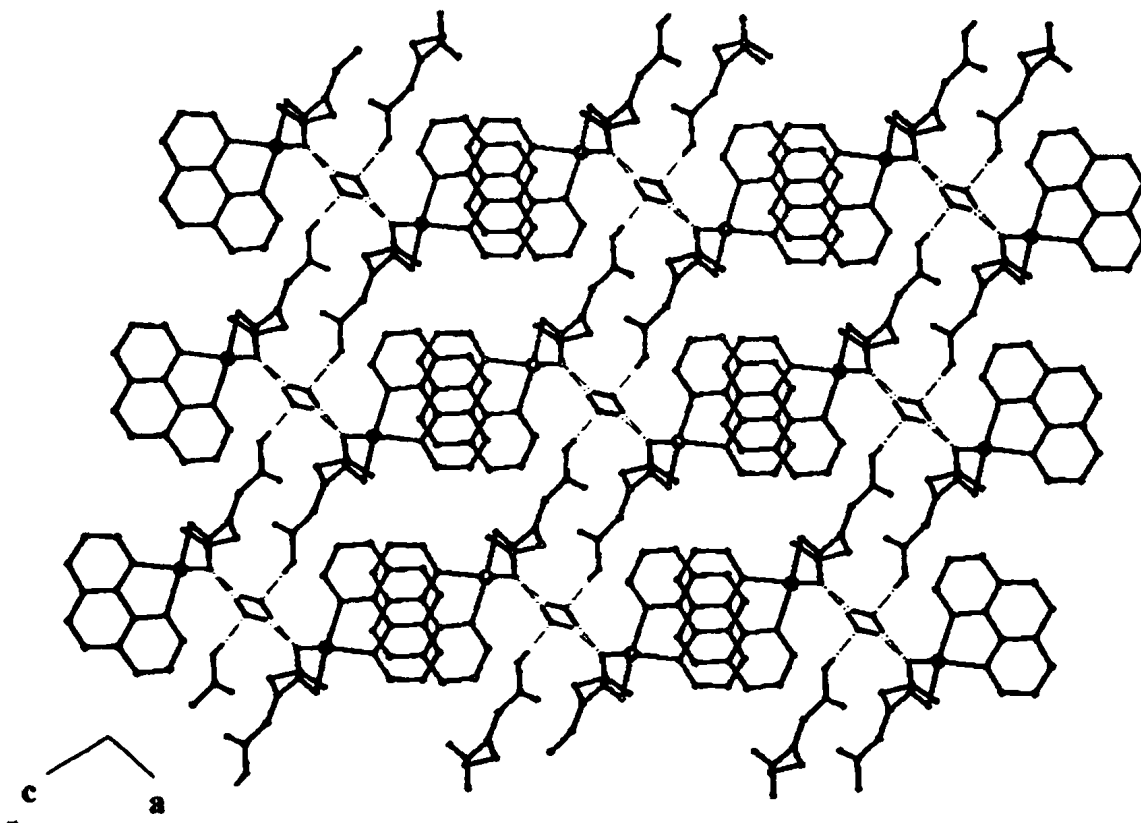
Διεργασίες συμμετρίας : #1: x+1/2, -y+1/2, z+1/2; #2: -x+3/2, y-1/2, -z+1/2





**Σχήμα 141.** Μία άποψη των στοιβάδων που σχηματίζονται στο (10), μέσω δεσμών υδρογόνου, παράλληλα προς τον άξονα *b*, με τους αρωματικούς δακτυλίους να βρίσκονται εκτός στοιβάδας.

Στις δύο ενώσεις (10) και (11), εμφανίζονται  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεις και δεσμοί υδρογόνου, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία 3D υπερμοριακών δομών. Το κρυσταλλικά ενταγμένο νερό, που εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα της (10), σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου και λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ τριών διαφορετικών 1D πολυμερών αλυσίδων. Ο πρώτος δεσμός περιλαμβάνει το υδρογόνο H(21W) και το καρβοξυλικό οξυγόνο της χηλικής καρβοξυλικής ομάδας O(3), ο δεύτερος το άλλο υδρογόνο του κρυσταλλικού μορίου νερού H(11W) και το ενταγμένο καρβοξυλικό οξυγόνο της μονοδοντικής καρβοξυλικής ομάδας, O(1) μίας δεύτερης πολυμερικής αλυσίδας. Το οξυγόνο του μορίου νερού λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει ένα τρίτο δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο της ελεύθερης καρβοξυλικής ομάδος H(6A), η οποία ανήκει σε μία τρίτη διαφορετική αλυσίδα, καταλήγοντας στο σχηματισμό στοιβάδων.



**Σχήμα 142.** Μια άποψη της (11) κατά τη διεύθυνση του άξονα *b*. Οι στοιβάδες που ενώνονται με δεσμούς υδρογόνου έχουν σχεδιαστεί με διαφορετικό χρώμα, με σκοπό να τονιστεί η  $\pi - \pi$  αλληλεπίδραση μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων, η οποία οδηγεί στη σύνθεση μιας υπερμοριακής δομής.

Οι σχηματισθέντες στοιβάδες, δύο διαστάσεων, αναπτύσσονται παράλληλα προς το επίπεδο, το οποίο σχηματίζεται από τον άξονα *b* και τη διχοτόμο της γωνίας  $aOc$ , επιδρούν η μία με την άλλη με  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεις, οι οποίες εμφανίζονται στο μέρος της 1,10-φαινανθρολίνης. Ο αρωματικός υποκαταστάτης χρησιμοποιεί για την αλληλεπίδραση, τον κεντρικό και έναν γειτονικό δακτύλιο, καθώς η απόσταση των επιπέδων δύο αρωματικών δακτυλίων είναι 3.471 Å, και η μετατόπιση των γεωμετρικών κέντρων των κεντρικών δακτυλίων είναι 0.64Å. (Σχήμα 142)

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (11) περιλαμβάνει δύο κρυσταλλικά μόρια νερού. Το πρώτο μόριο νερού, O(1W), σχηματίζει δύο εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου, συνδέοντας με αυτόν τον τρόπο δύο καρβοξυλικές ομάδες του ίδιου οργανικού υποκαταστάτη. Το δεύτερο μόριο νερού, O(2W), σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου και λειτουργεί γεφυρωτικά μεταξύ τριών διαφορετικών πολυμερών

αλυσίδων 1D. Ο πρώτος περιλαμβάνει το υδρογόνο H(12W) και το ενταγμένο οξυγόνο της μονοδοντικής καρβοξυλικής ομάδας O(1), ο δεύτερος το άλλο υδρογόνο H(22W) και το καρβοξυλικό οξυγόνο της χηλικής καρβοξυλικής ομάδας, O(3) μιας δεύτερης αλυσίδας. Δρώντας ως δέκτης το μόριο νερού σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο H(6A) της ελεύθερης καρβοξυλικής ομάδας, η οποίας ανήκει σε μία τρίτη διαφορετική πολυμερική αλυσίδα, σχηματίζοντας στοιβάδες, όπως και στις ενώσεις (8), (9) και (11), με τους αρωματικούς δακτυλίους να βρίσκονται στην επιφάνεια των στοιβάδων. Οι αλυσίδες βρίσκονται σε παράλληλες θέσεις με τέτοιο τρόπο ώστε οι αρωματικοί δακτύλιοι της μίας αλυσίδας να τοποθετούνται στον ελεύθερο χώρο μίας δεύτερης, με συνέπεια να εμφανίζονται π – π αλληλεπιδράσεις. Η απόσταση των δύο επιπέδων είναι 3.496 Å, η απόσταση των γεωμετρικών κέντρων των δύο δακτυλίων είναι 3.622 Å και η μετατόπιση είναι 0.95 Å.

**Πίνακας 32.** Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (11).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)-H(6A)...O(2W)#2	0.87	1.78	2.613(3)	158.7
O(2W)-H(12W)...O(1)	0.85	1.91	2.744(3)	167.6
O(2W)-H(22W)...O(3)#3	0.76	2.06	2.815(3)	170.7
O(1W)-H(11W)...O(4)	1.00	1.95	2.903(3)	158.5
O(1W)-H(22W)...O(3)#1	0.90	1.96	2.845(3)	168.7

Διεργασίες συμμετρίας : #1 x, y+1, z #2 -x, -y+1, -z #3 1 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2

#### 5.3.4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ {[Zn(HL)(1,10-phen)(H<sub>2</sub>O)]·3(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub> (12)

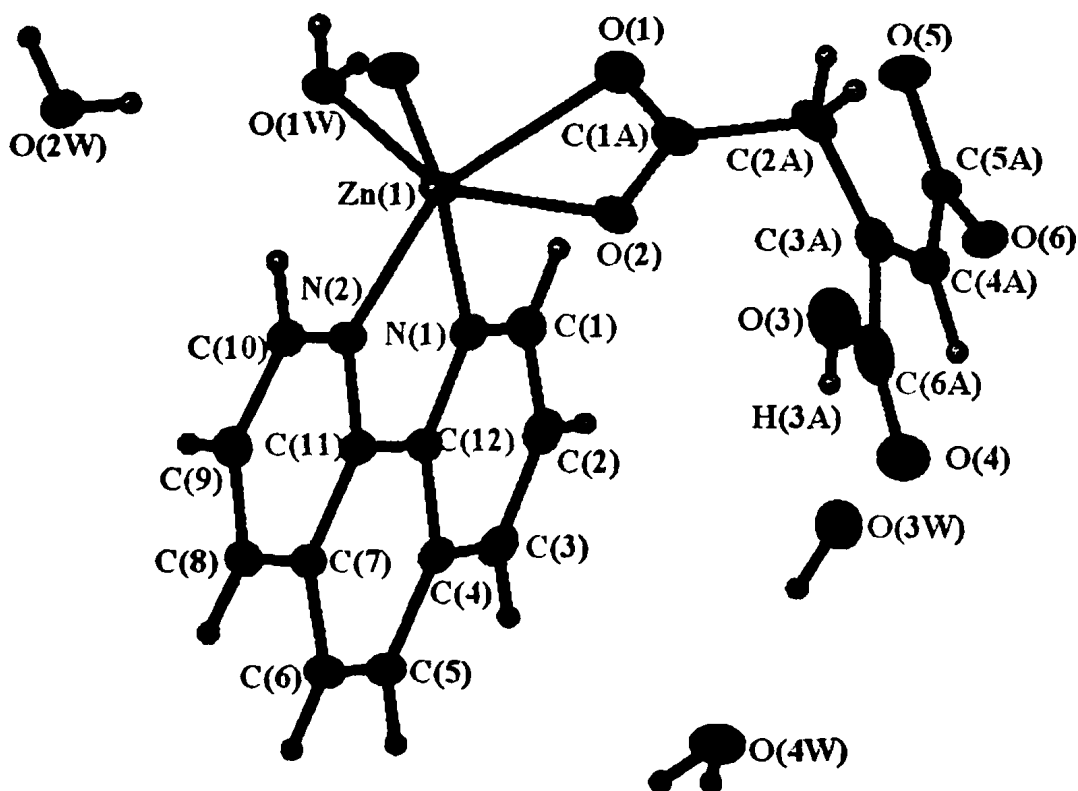
Η δομή της ένωσης (12) παρουσιάζεται στο σχήμα 142 και στον Πίνακα 32 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°). Η δομή της ένωσης (12) σχηματίζει ένα διμερές και εμφανίζει διαφορετικό τρόπο ένταξης του διανιόντος του υποκαταστάτη L<sub>2</sub>H<sup>2-</sup>, έναντι των προαναφερθέντων δομών.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (12) ανήκει σε τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου P-1 και αποτελείται από





ουδέτερες διμερείς μονάδες  $\{[Zn(HL)(phen)(H_2O)] \cdot 3(H_2O)\}_2$ , οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεις, ενώ και τρία μόρια νεορύ εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα. (Σχήμα 143 - Πίνακας 33) Κάθε άτομο Zn(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός αρκετά παραμορφωμένου οκταέδρου  $[ZnN_2O_4]$ . Οι ισημερινές θέσεις καταλαμβάνονται από ένα άτομο αζώτου N(2) το οποίο ανήκει στη βάση Lewis και από τρία οξυγόνα, δύο από τα οποία ανήκουν σε μία χηλική καρβοξυλική ομάδα και ένα οξυγόνο που ανήκει σε μία μονοδοντικά ενταγμένη καρβοξυλική ομάδα.. Οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από το δεύτερο άτομο αζώτου της βάσης N(1) και από ένα τερματικό μόριο νεορύ. Η αξονική γωνία N(1)-Zn-O(5) φανερώνει απόκλιση από την γραμμικότητα,  $1711.04(11)^\circ$ , ενώ οι ισημερινές γωνίες ποικίλουν από  $58.08(10)^\circ$  σε  $154.98(11)^\circ$ .



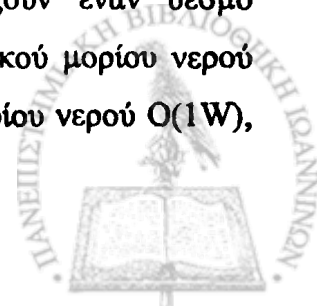
Σχήμα 143. Η ασύμμετρη μονάδα του διμερούς (12) με 40% probability.

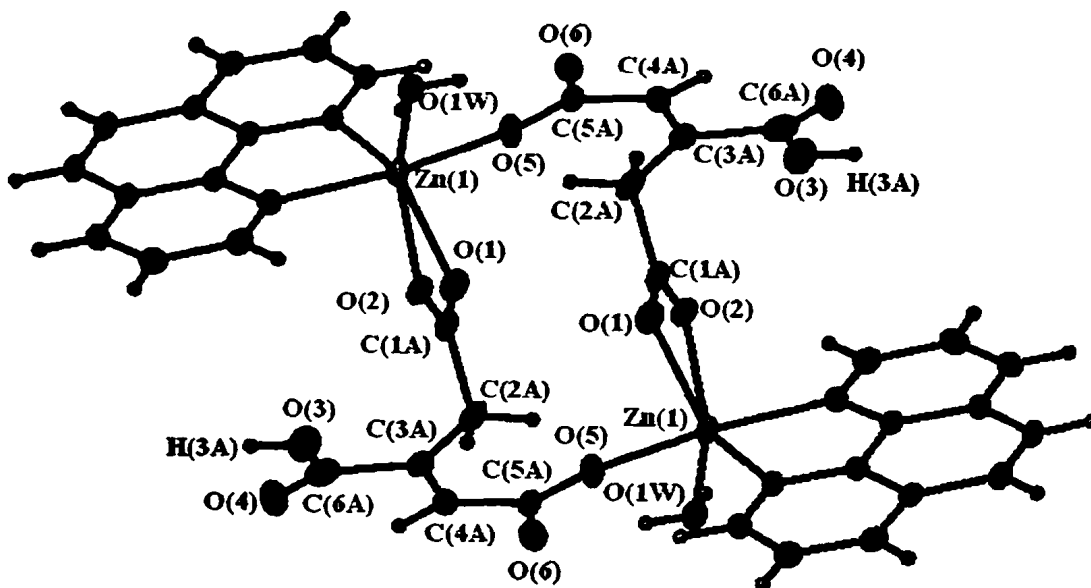
**Πίνακας 33.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το διμερές (12).

Zn(1)-N(1)	2.152(2)	O(1)-Zn(1)-O(2)	58.080
Zn(1)-N(2)	2.080(2)	O(1)-Zn(1)-O(1W)	92.040
Zn(1)-O(1)	2.3890	O(1)-Zn(1)-O(5)	95.300
Zn(1)-O(2)	2.0800	N(1)-Zn(1)-O(5)	171.000
Zn(1)-O(5)	2.0530	N(2)-Zn(1)-O(5)	92.250
Zn(1)-O(1W)	2.0900	O(5)-Zn(1)-O(1W)	89.020
		N(2)-Zn(1)-O(2)	98.260
O(1)-Zn(1)-N(1)	93.390	N(1)-Zn(1)-O(2)	93.070
O(1)-Zn(1)-N(2)	154.980	O(1W)-Zn(1)-O(2)	149.800
N(1)-Zn(1)-N(2)	78.850		

Η χημική συμπεριφορά των τριών καρβοξυλικών ομάδων και σε αυτήν την ένωση είναι διαφορετική. Η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C1A) εντάσσεται χηλικά, αυτή στη θέση (C5A) εντάσσεται μονοδοντικό μέσω του οξυγόνου O(5), ενώ η καρβοξυλική ομάδα στη θέση (C6A) παραμένει πρωτονιωμένη. Με αυτόν τον τρόπο ένταξης ο κάθε υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα Zn, με απόσταση 6.953Å και σχηματίζει διμερές, ενώ ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη είναι διαφορετικός με αυτόν που παρατηρήθηκε στις 1D πολυμερείς αλυσίδες των (10) και (11), και ομοίως με αυτόν που παρατηρήθηκε στις 1D πολυμερείς αλυσίδες των (8) και (9).

Τα τρία μόρια νερού που εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (12) αποτελούν πλούσια πηγή δεσμών υδρογόνου και οι αρωματικοί δακτύλιοι πηγή π-π αλληλεπιδράσεων και οδηγούν στη δημιουργία μιας υπερμοριακής τρισδιάστατης δομής. Ο οργανικός υποκαταστάτης συμμετέχει συνολικά στη δημιουργία πέντε δεσμών υδρογόνου. Το οξυγόνο O(3) της πρωτονιομένης καρβοξυλικής ομάδας λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει μέσω του υδρογόνου H(3A) ένα δεσμό υδρογόνου με το οξυγόνο O(3W), ενώ το καρβονυλικό οξυγόνο της μη ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας O(4) και το οξυγόνο O(2) της χηλικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας, λειτουργούν ως δέκτες και σχηματίζουν έναν δεσμό υδρογόνου, το μεν πρώτο με το υδρογόνο H(41) του κρυσταλλικού μορίου νερού O(4W) και το δεύτερο με το υδρογόνο H(11) του τερματικού μορίου νερού O(1W), μίας δεύτερης διμερούς μονάδας.





Σχήμα 144. Απεικόνιση του διμερούς της ένωσης (12).

Τέλος το μη ενταγμένο καρβονυλικό οξυγόνο της μονοδοντικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδος, λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου ο πρώτος με το H(22) του κρυσταλλικού μορίου νερού O(2W) και ο δεύτερος με το υδρογόνο H(12) του τερματικού μορίου νερού του O(1W), που ανήκει στο δεύτερο μεταλλικό κέντρο Zn του αρχικού διμερούς.

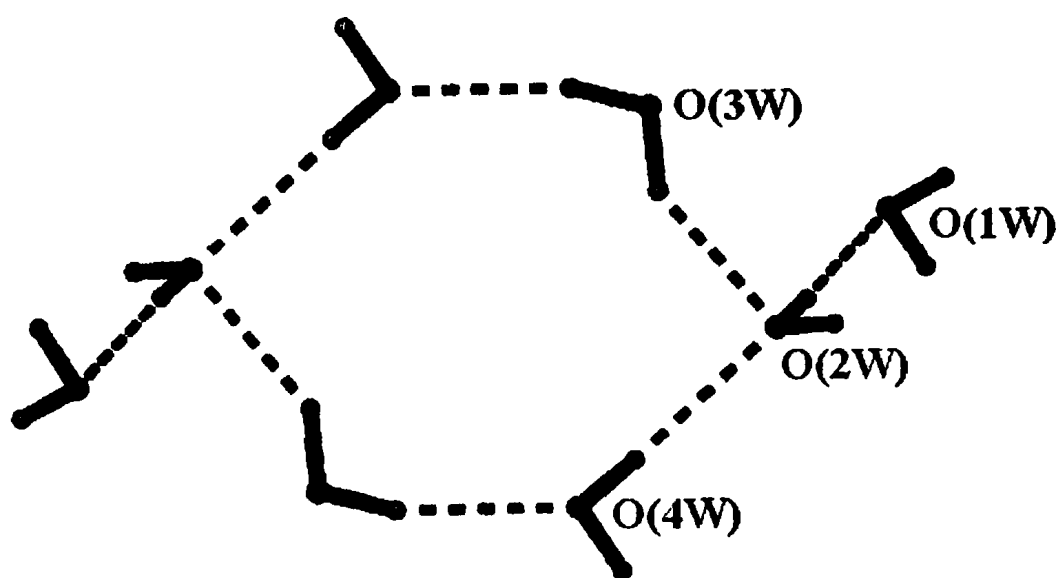
Πίνακας 34. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο διμερές (12).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3A)...O(3W)	0.86	1.77	2.6232(0)	172
O(1W)-H(11)...O(2)#1	0.90	1.75	2.6505(0)	178
O(1W)-H(12)...O(6)#2	0.78	1.85	2.6159(0)	166
O(2W)-H(21)...O(1W)	0.74	2.10	2.8353(0)	176
O(2W)-H(22)...O(6)#3	0.88	1.89	2.7504(0)	166
O(3W)-H(31)...O(2W)#4	0.90	1.92	2.7200(0)	146
O(3W)-H(32)...O(4W)	0.87	1.89	2.7240(0)	162
O(4W)-H(41)...O(4)#5	0.81	2.05	2.8154(0)	158
O(4W)-H(42)...O(2W)	0.81	2.01	2.8011(0)	165

Διεργασίες συμμετρίας : #1 1-x, -y, 2-z, #2 -x, -y, 2-z, #3 1+x, 1+y, z, #4 x, y-1, z  
 #5 -x, y-1, 1-z, #6 1-x, y, 1-z

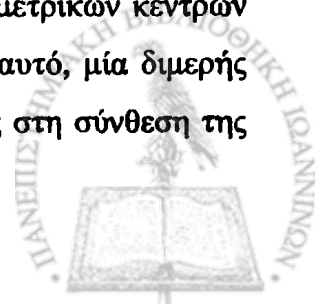


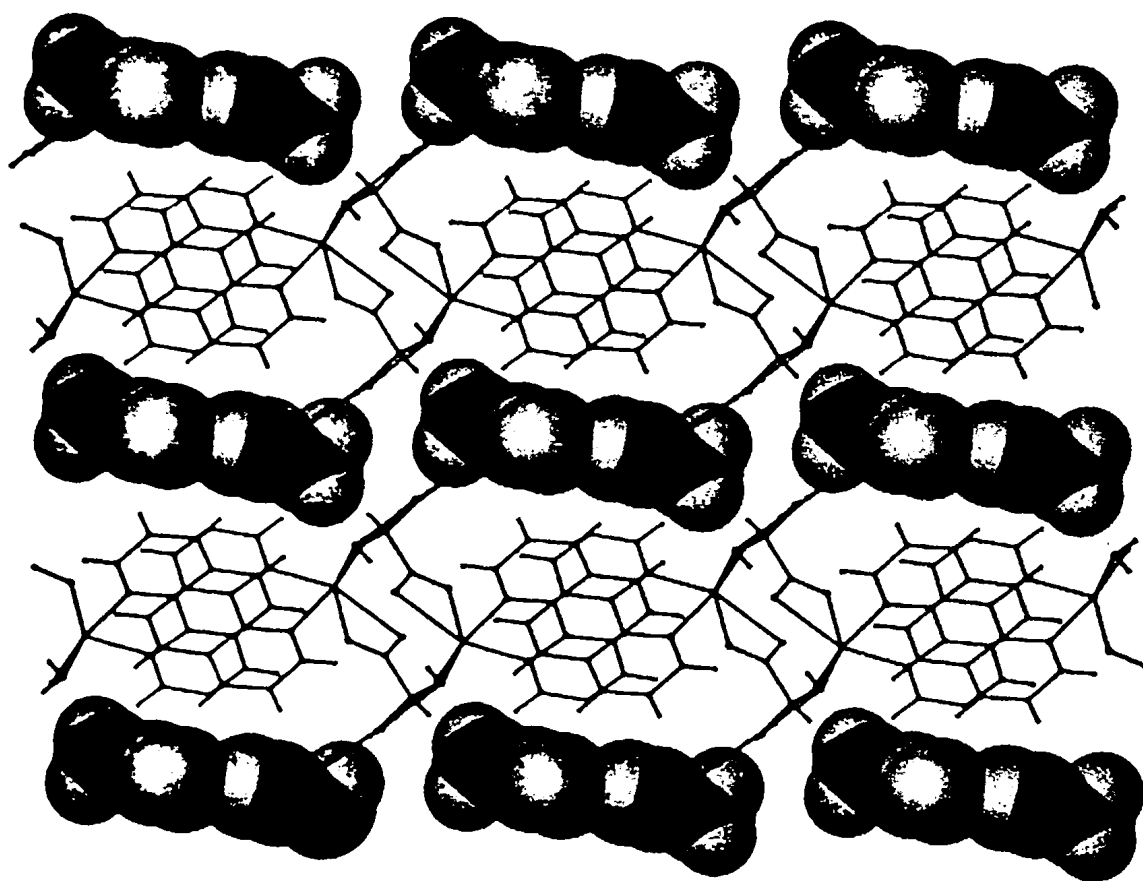
Το οξυγόνο O(2W) του κρυσταλλικού μορίου νερού λειτουργεί ως δότης και συμμετέχει στη δημιουργία δύο δεσμών υδρογόνου, ο πρώτος με το υδρογόνο H(31) που ανήκει στο οξυγόνο O(3W) και ο δεύτερος με το υδρογόνο H(42) του οξυγόνου O(4W) και συγχρόνως το οξυγόνο O(4W) λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο H(32) του κρυσταλλικού μορίου νερού O(3W). Αυτό το μοτίβο δεσμών υδρογόνου, μέσω διεργασίας συμμετρίας, δημιουργεί ένα επίπεδο εξαμερές σύμπλεγμα μορίων νερού (Σχήμα 145), στο οποίο το οξυγόνο O(2W) λειτουργεί ως δότης και δημιουργεί έναν δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο H(21) και το κρυσταλλικό μόριο νερού O(1W), συγκρατώντας με αυτόν τον τρόπο δύο μόρια νερού, μέσω διεργασίας συμμετρίας, στο επίπεδο εξαμερές σύμπλεγμα μορίων νερού. Το επίπεδο αυτό εξαμερές σύμπλεγμα μορίων νερού, έχει παρατηρηθεί και σε άλλες 17 ενώσεις στην κρυσταλλογραφική βάση του Cambridge, αλλά σε καμία από αυτές δεν έχει παρατηρηθεί.<sup>174</sup>



Σχήμα 145. Το επίπεδο εξαμερές σύμπλεγμα μορίων νερού.

Οι αρωματικοί δακτύλιοι της φαινανθρολίνης βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση και αναπτύσσονται ισχυρές π – π αλληλεπιδράσεις κατά τη διεύθυνση του άξονα *a*. Ο αρωματικός υποκαταστάτης χρησιμοποιεί για την αλληλεπίδραση, τον κεντρικό και έναν γειτονικό δακτύλιο, καθώς η απόσταση των επιπέδων δύο αρωματικών δακτυλίων είναι 3.695 Å, και η μετατόπιση των γεωμετρικών κέντρων των κεντρικών δακτυλίων είναι 0.Å . (Σχήμα 145) Με τον τρόπο αυτό, μία διμερής μονάδα συνδέεται με άλλες τέσσερις διμερείς μονάδες, οδηγώντας στη σύνθεση της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής.

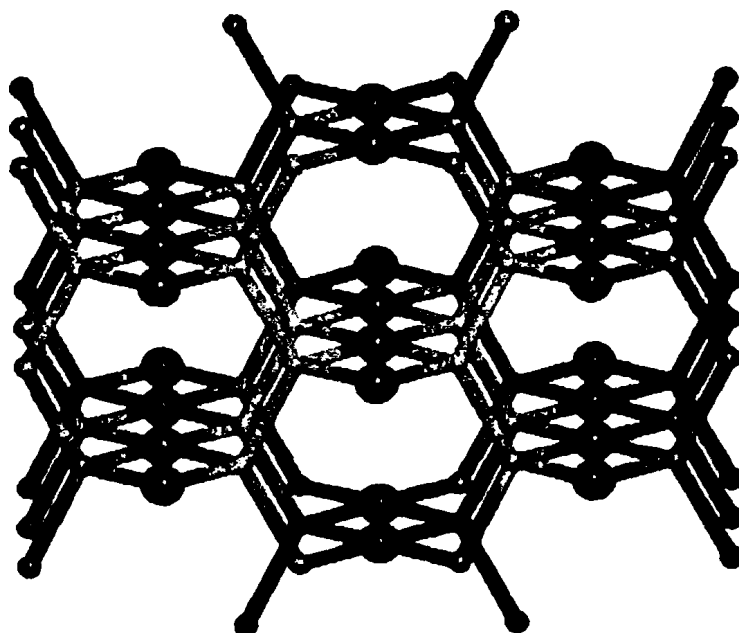




Σχήμα 146. Απεικόνιση της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής της ένωσης (12).

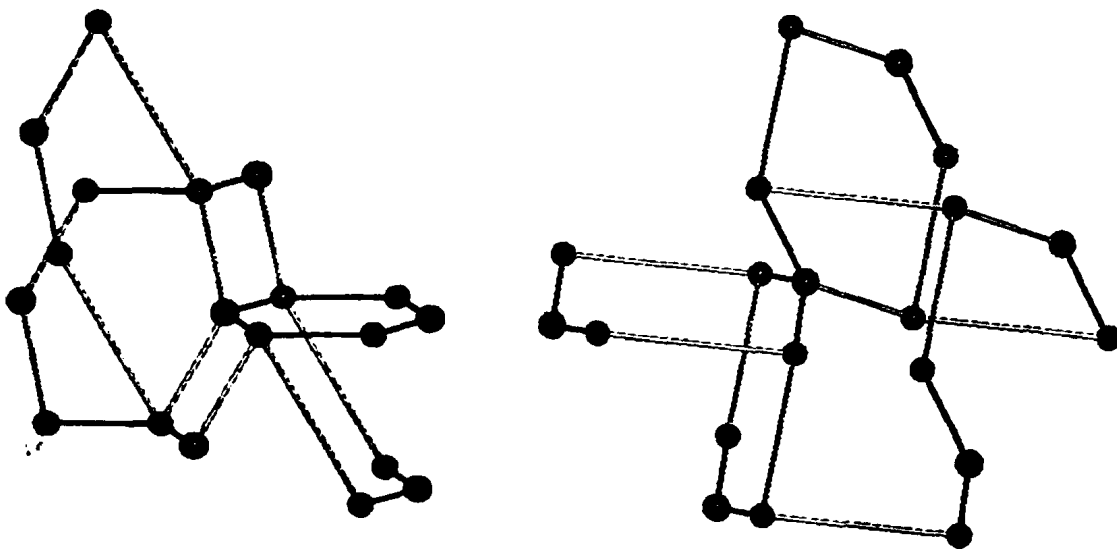
## 5.4. ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ - ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η ανάπτυξη της ένωσης (7) κατά τις τρεις διευθύνσεις γίνεται μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη και του μεταλλικού κέντρου Cd(1). Στη διαδικασία του καλλωπισμού το μεταλλικό κέντρο Cd(1) έχει αντικατασταθεί από μία σφαίρα (A) και το γεωμετρικό κέντρο του τρικαρβοξυλικού υποκαταστάτη από μία δεύτερη σφαίρα (B). Το δεύτερο μεταλλικό κέντρο Cd(2) λειτουργεί ως γέφυρα και συνυπολογίζεται στις μακριές ράβδους, οι οποίες ενώνουν δύο καλλωπισμένους υποκαταστάτες, ενώ η βραχεία ράβδος αντιστοιχεί στην ελάχιστη απόσταση του μεταλλικού κέντρου με το γεωμετρικό κέντρο του υποκαταστάτη. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται ένα πλέγμα το οποίο αποτελείται από δύο κορυφές, A και B (δικομβικό), με τις δύο κορυφές να έχουν τετραεδρική διαμόρφωση. Η κορυφή του πλέγματος, A, συνδέεται μέσω τεσσάρων βραχέων ράβδων με τέσσερις B, ενώ κάθε κορυφή B, συνδέεται μέσω δύο βραχέων και δύο μακριών ράβδων με δύο γειτονικές κορυφές A και δύο B, αντίστοιχα. Το πλέγμα που δημιουργείται είναι ένα δικομβικό μη ομογενές πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων και η διάταξη B<sub>2</sub>A είναι παρόμοια με αυτή του πλέγματος τεσσάρων συνδέσεων mog, μίας μορφής του SiO<sub>2</sub> (Σχήμα 146), ενώ ο συμβολισμός Schlafli είναι : (4,6<sup>4</sup>,8)<sub>2</sub>(4<sup>2</sup>,6<sup>2</sup>,8<sup>2</sup>) και ο συμβολισμός της κορυφής A είναι (4,4,6<sub>2</sub>,6<sub>2</sub>,8<sub>2</sub>,8<sub>2</sub>) ενώ της κορυφής B είναι (4,8<sub>6</sub>,6,6,6,6)



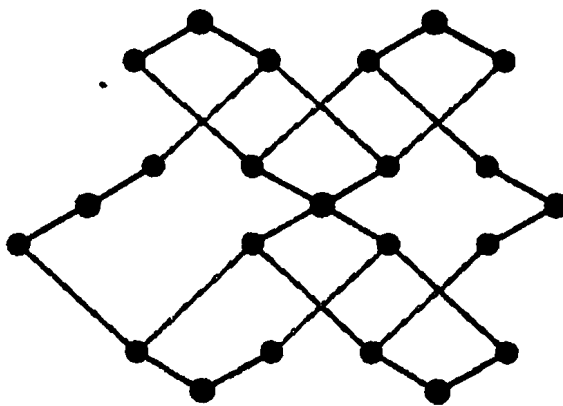
Σχήμα 147. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος 4 συνδέσεων mog.

Ο συμβολισμός της κορυφής A ( $4,4,6_2,6_2,8_2,8_2$ ) υποδηλώνει ότι η κορυφή A συμμετέχει σε δύο τετραμελείς, δύο εξαμελείς και δύο οκταμελείς δακτυλίους. Στο σχήμα 147 αριστερά, η κορυφή A έχει σημειωθεί με κόκκινο χρώμα, ενώ με πράσινο χρώμα έχουν σημειωθεί οι κορυφές που σχηματίζουν τους τετραμελείς δακτυλίους, και με ροζ χρώμα οι κορυφές που απαρτίζουν τους εξαμελείς δακτυλίους, στους οποίους συμμετέχει η κεντρική κορυφή A.



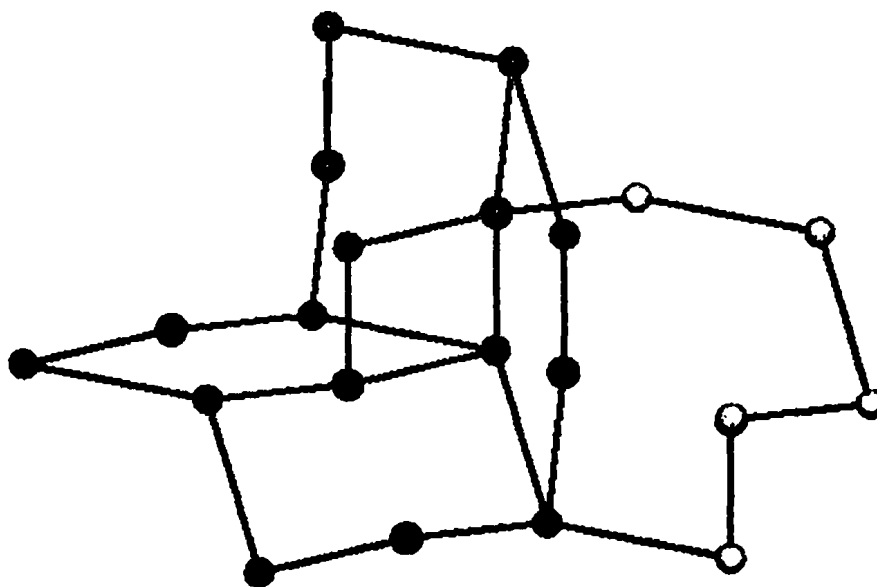
**Σχήμα 148.** Αριστερά Ο κόμβος A (κόκκινο χρώμα) συμμετέχει σε τετραμελείς (πράσινο χρώμα) και σε εξαμελείς δακτυλίους (ροζ χρώμα). Δεξιά Ο κόμβος A συμμετέχει σε οκταμελείς δακτυλίους (μπλέ χρώμα).

Ο δείκτης δίπλα στην αριθμό που δηλώνει το μέγεθος του δακτυλίου, υποδηλώνει ότι η συγκεκριμένη γωνία συμμετέχει σε τόσους δακτυλίους, δηλαδή το  $6_2$  υποδηλώνει ότι η μία γωνία του εξαμελούς δακτυλίου, συμμετέχει και σε έναν δεύτερο εξαμελή δακτύλιο, και για το λόγο αυτό στο σχήμα αριστερά η κεντρική κορυφή συμμετέχει σε τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους. Στο ίδιο σχήμα, δεξιά, με μπλε χρώμα έχουν σημειωθεί οι κορυφές που απαρτίζουν έναν οκταμελή δακτύλιο από τους δύο, ενώ στο σχήμα 149 απεικονίζονται μόνο οι εξαμελείς και οι οκταμελείς δακτύλιοι.



**Σχήμα 149.** Ο κόμβος A (κόκκινο χρώμα) συμμετέχει σε εξαμελείς δακτυλίους (ροζ χρώμα). εξαμελείς και οι οκταμελείς δακτυλίους (μπλέ χρώμα)

Ο συμβολισμός της κορυφής B είναι  $(4,8_6,6,6,6,6)$  υποδηλώνει ότι η κορυφή B συμμετέχει σε ένα τετραμελή, έναν οκταμελή και τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους, ενώ η γωνία που συμμετέχει στον οκταμελή δακτύλιο, συμμετέχει και σε άλλους πέντε οκταμελείς δακτυλίους.



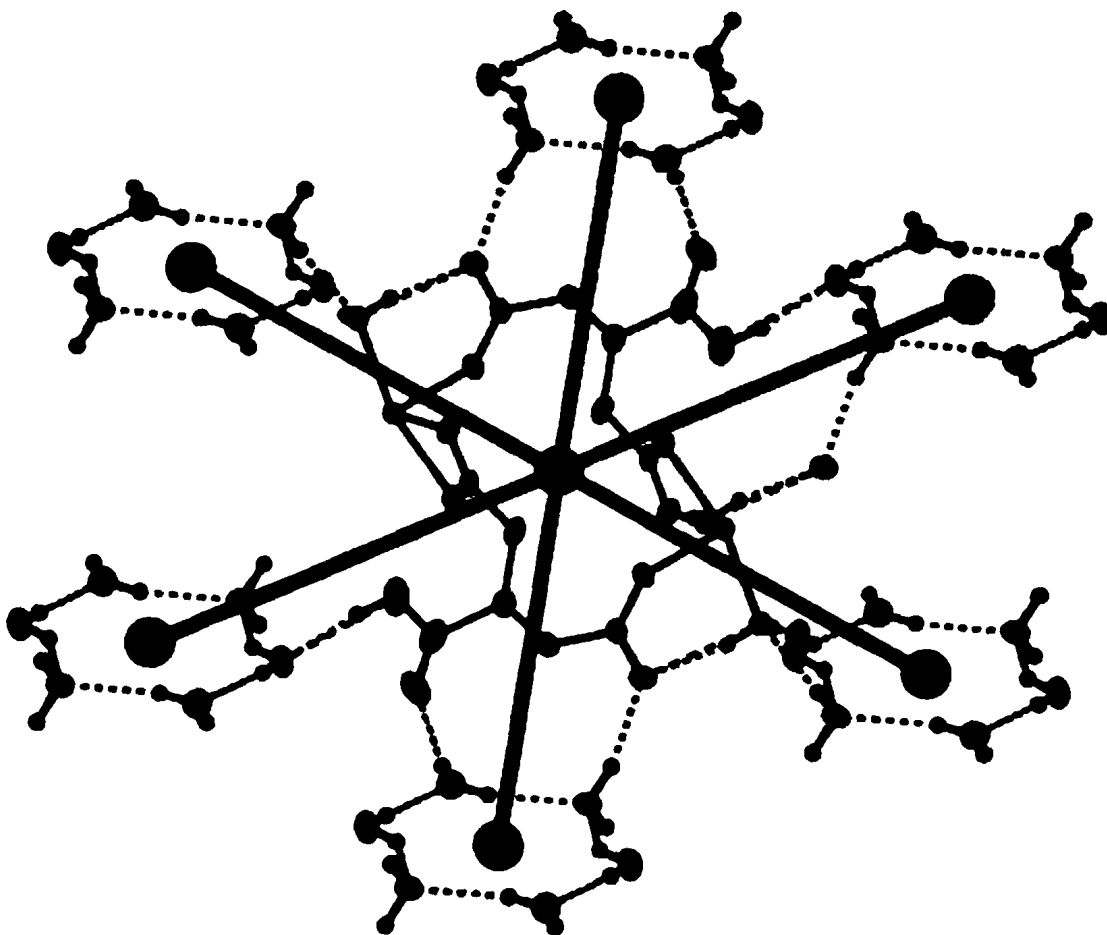
**Σχήμα 150.** Με πράσινο χρώμα είναι η κεντρική κορυφή B, η οποία συμμετέχει σε τέσσερις εξαμελείς δακτυλίους (κορυφές με κόκκινο χρώμα), έναν οκταμελή (εναπομείναντες κορυφές με κίτρινο χρώμα) και έναν τετραμελή (μπλέ χρώμα)





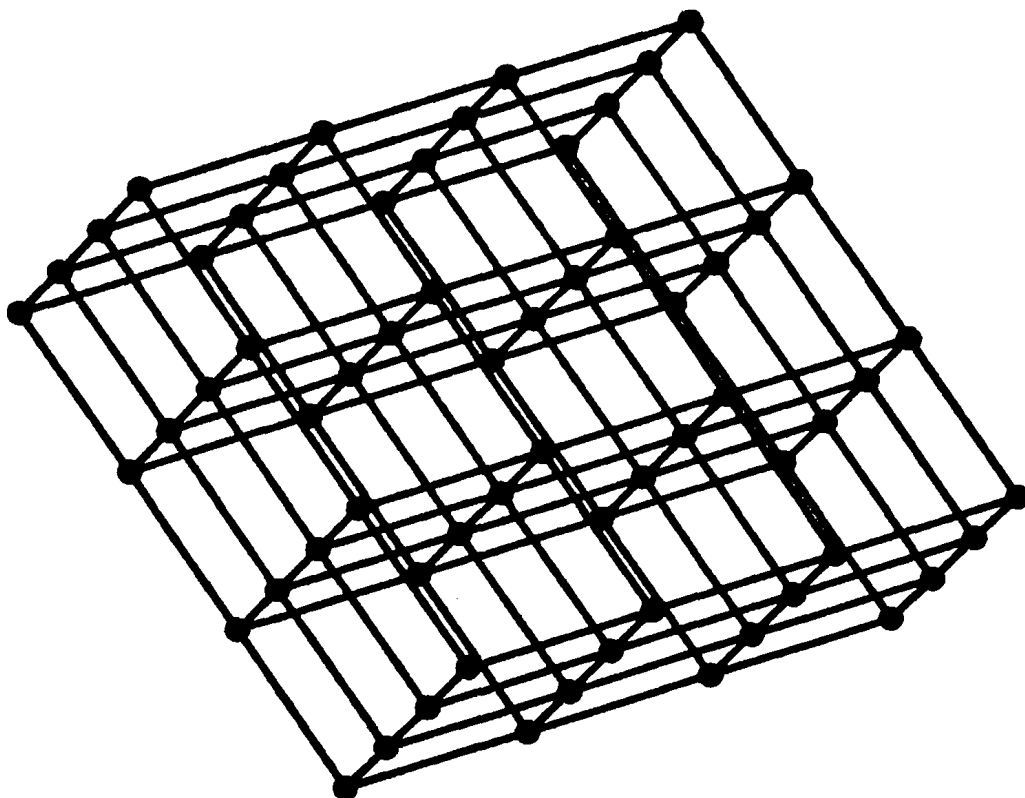
Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί δέκα παραδείγματα πλεγμάτων με μοσ διάταξη,<sup>75,94</sup> και από αυτά τα οκτώ εμφανίζουν δύο είδη κορυφών, τετραγωνική και τετραεδρική, και δύο εμφανίζουν δύο τετραεδρικές κορυφές. Με βάση τη βιβλιογραφία το ΜΟΠ (7), εμφανίζει τα εξής μοναδικά χαρακτηριστικά : α) είναι το πιο παραμορφωμένο πλέγμα με τετραεδρικές κορυφές και β) είναι το πρώτο παράδειγμα ΜΟΠ το οποίο δημιουργείται από τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη.

Παρόλο που το σύμπλοκο (12) είναι διμερές μέσω ομοιοπολικών δεσμών, οι δεσμοί υδρογόνου οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατου πλέγματος. Το πλέγμα είναι ομοιογενές δικομβικό 6-συνδέσεων. Με τη διαδικασία καλλωπισμού, ο πρώτος κόμβος είναι το σύμπλοκο διμερές ενώ ο δεύτερος κόμβος είναι το εξαμερές συσώρευμα του νερού. (Σχήμα 151).



**Σχήμα 151.** Ο καλλωπισμός της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου (12) που οδηγεί στον σχηματισμό τρισδιάστατου πλέγματος μέσω δεσμών υδρογόνου. Με μπλε σφαίρες παρίσταται το γεωμετρικό κέντρο του διμερούς συμπλόκου ενώ με πράσινες το γεωμετρικό κέντρο του εξαμερούς του νερού. Τα μόρια της 1,10-φαινανθρολίνης και τα οργανικά πρωτόνια απαλείφθηκαν χάριν απλότητας.

Το συνολικό σύμβολο Schlafli είναι:  $\{4^{12};6^3\}$  και η τοπολογία της καλωπισμένης δομής που παρουσιάζεται στο σχήμα 152 είναι  $\alpha$ -Po (pcu).



**Σχήμα 152.** Η τοπολογική απεικόνιση του τρισδυστάτου, μέσω δεσμών υδρογόνου, πλέγματος στο σύμπλοκο (12). Τα χρώματα είναι όπως και στο σχήμα 151.

## 5.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR

Οι ενώσεις που παρασκευάστηκαν με τον υποκαταστάτη  $L^2H_3$  μελετήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου. Τα IR φάσματα των ενώσεων (7) – (12) παρουσιάζονται στα σχήματα 153 έως 158. Γενικά τα IR φάσματα των συμπλόκων είναι πολύπλοκα και είναι πολύ δύσκολος ο πλήρης χαρακτηρισμός όλων των ταινιών, πάντως μία προσεκτική μελέτη μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά δομικά συμπεράσματα.

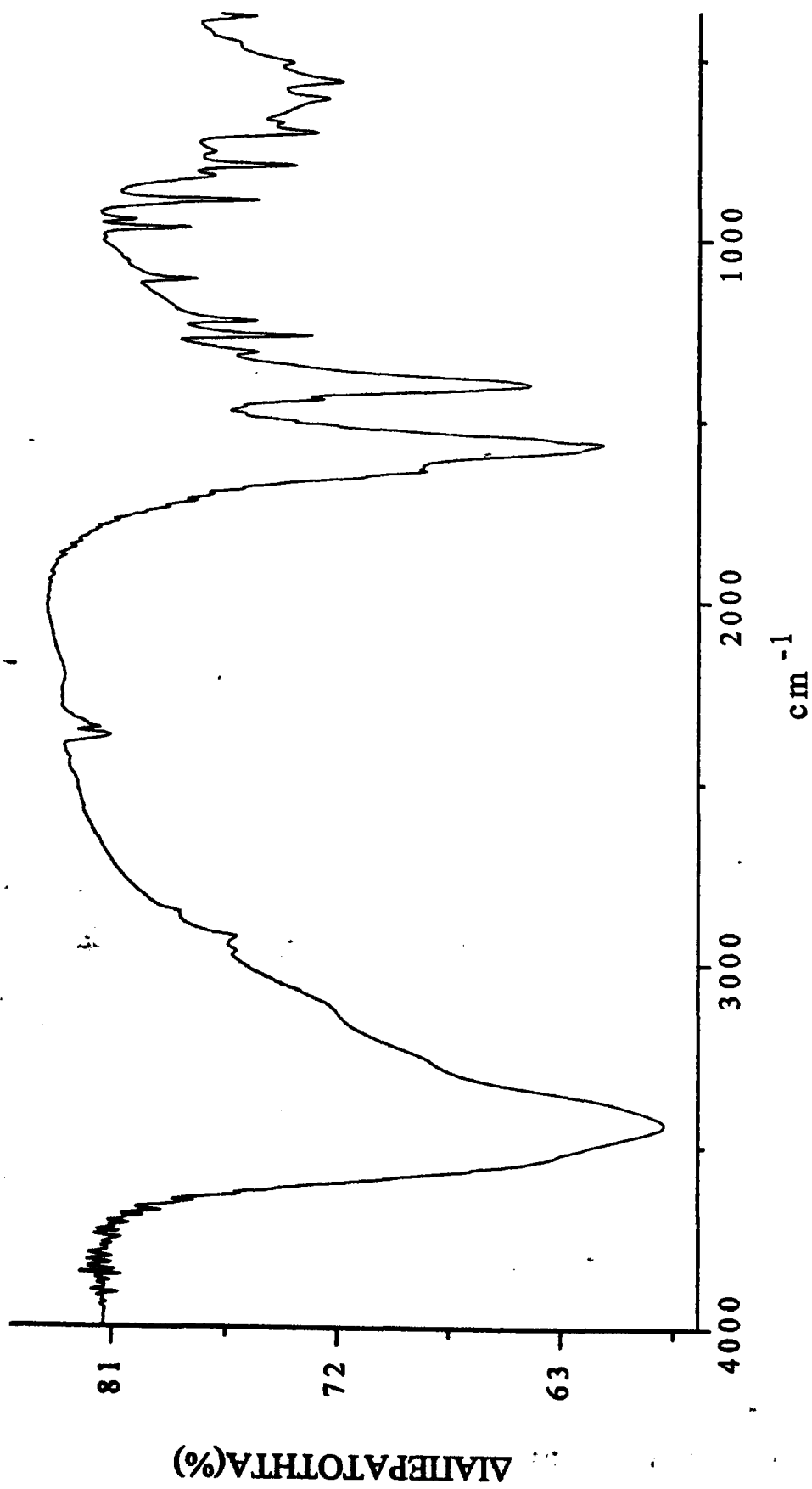
Στον πίνακα 35 υπάρχουν οι αποδόσεις των περισσότερων ταινιών, αρκετές από αυτές είναι διαγνωστικές του τρόπου συμπλοκοποίησης των παρασκευασθέντων υποκαταστατών με τα μέταλλα. Οι αποδόσεις των ταινιών IR πραγματοποιήθηκαν με βάση τη σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων με τα φάσματα των ελεύθερων υποκαταστατών.<sup>163</sup>

Σε όλα τα φάσματα IR για τις ενώσεις (7) – (12) εμφανίζεται μία κορυφή στην περιοχή των 3430 κυματαρίθμων, η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη μορίων νερού σε όλες τις περιπτώσεις. Στις ενώσεις (8) – (12) εμφανίζεται μία κορυφή στην περιοχή των 1700 κυματαρίθμων, η οποία είναι χαρακτηριστική της ελεύθερης καρβοξυλικής ομάδας, ενώ η απουσία κορυφής στο φάσμα της ένωσης (7) στην ίδια περιοχή των 1700 κυματαρίθμων υποδηλώνει ότι υπάρχει ένταξη όλων των καρβοξυλικών ομάδων. Το κριτήριο για τη διάκριση του τρόπου ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων, δεν μπορεί να οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα, καθώς σε όλες τις ενώσεις (7) – (12), η διαφορά συμμετρικής και ασύμμετρης δόνησης τάσης των συμπλοκοποιημένων καρβοξυλικών ομάδων, είναι μικρότερη από 165 κυματαρίθμους, όμως όπως έχει ήδη περιγραφεί όλες οι ενώσεις εμφανίζουν παραπάνω από ένα τρόπο ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων.

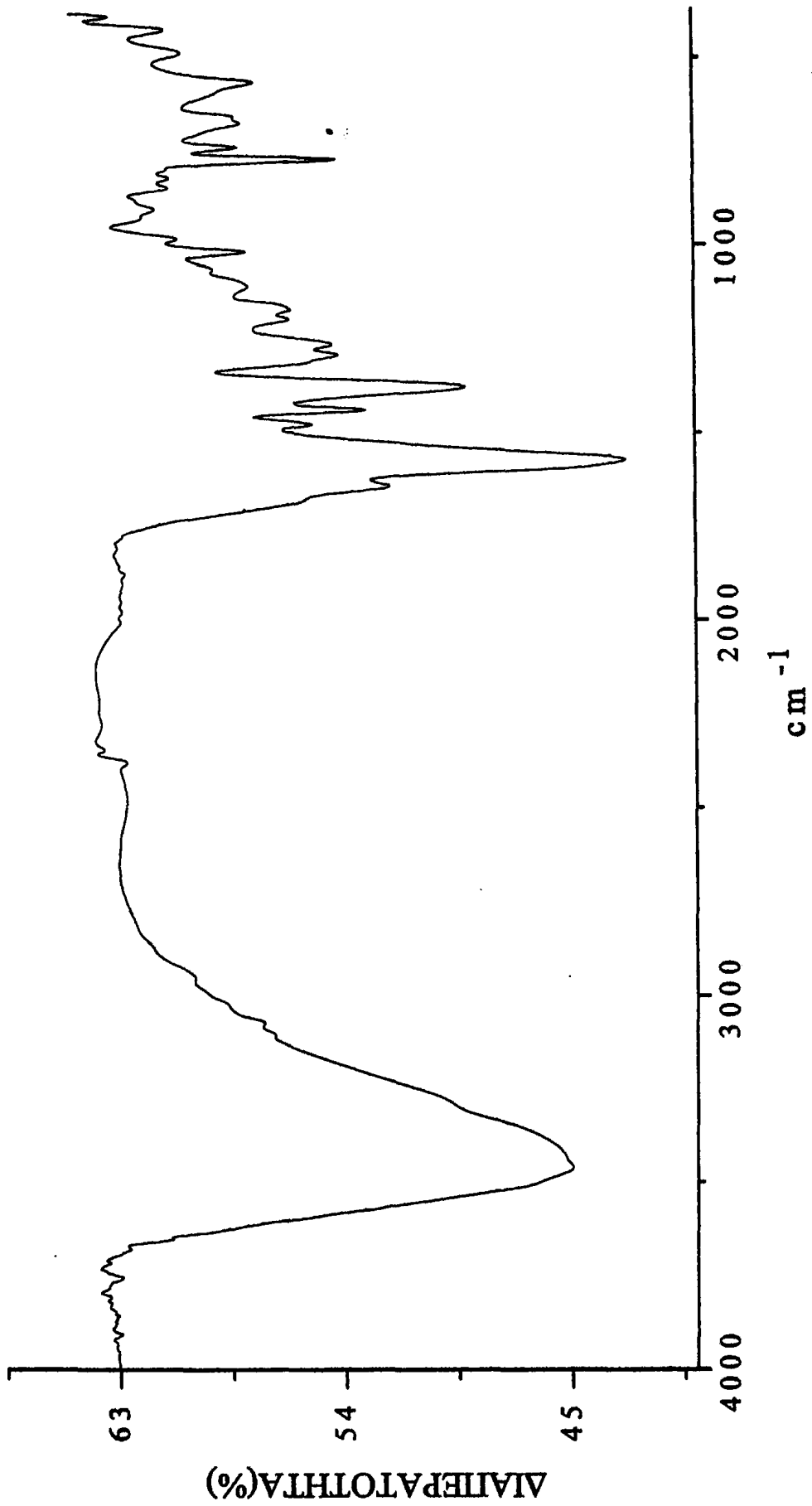


**Πίνακας 35.** Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR (KBr) του υποκαταστάτη  $L^2H_3$  και των ενώσεων (7) – (12).

Δόνηση	$L^2H_3$	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)
$\nu(OH)-H_2O$	-	3438	3448	3425	3427	3447	3447
$\nu(CO_2)_{as-ελειθερο}$	1728(s)	-	1700	1703	1714	1713	1713
$\nu(CO_2)_{as}$	1694(s)	1564	1567	1576	1552	1562	1563
$\nu(CO_2)_s$	1417(s)	1400	1411	1438	1425	1423	1425
$\nu(C-C)$	1242(m)	1264	1210	1210	1241	1242	1243

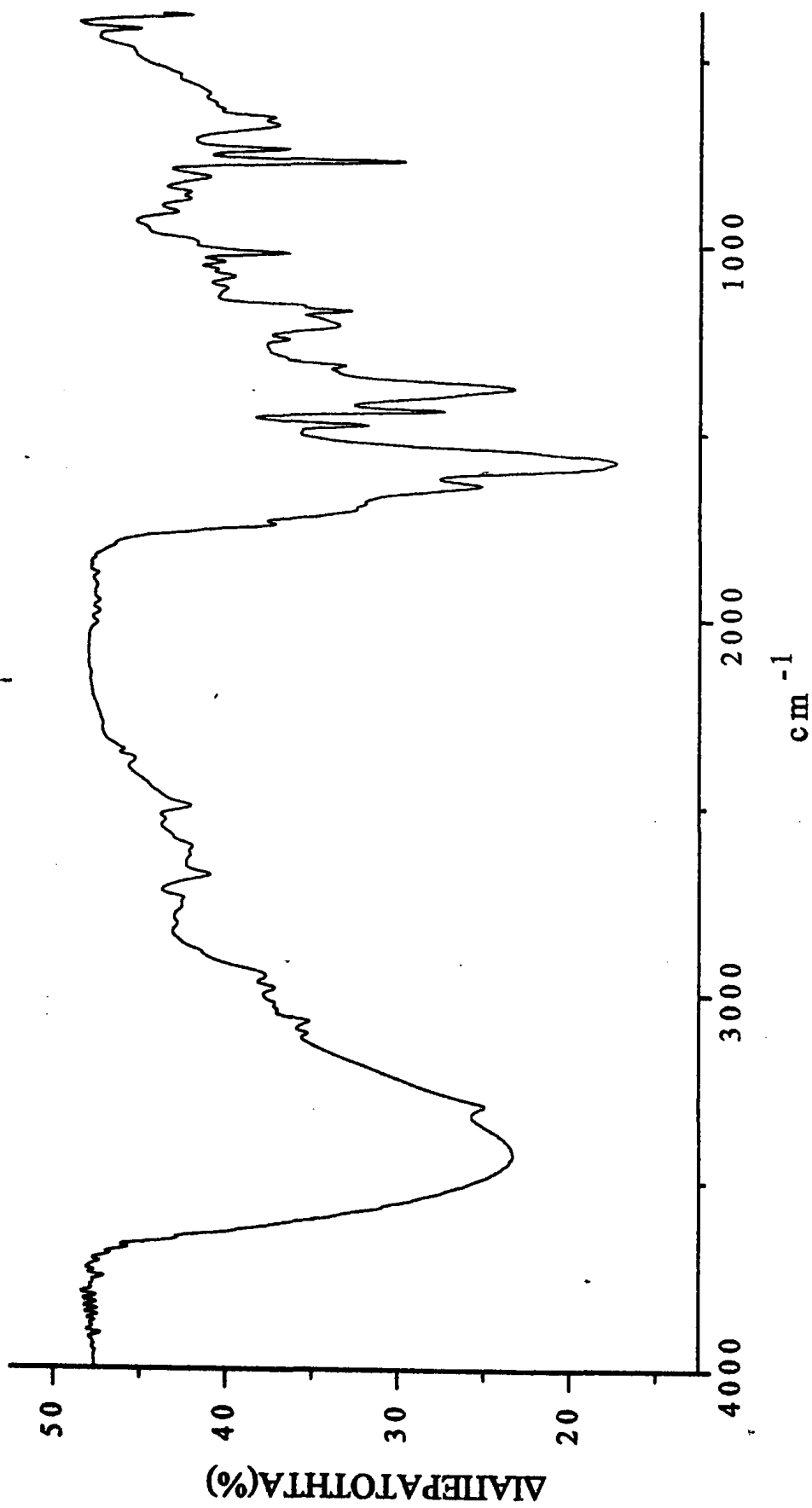


Σχήμα 153. Το IR φάσμα του ΜΟΠ (7) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.

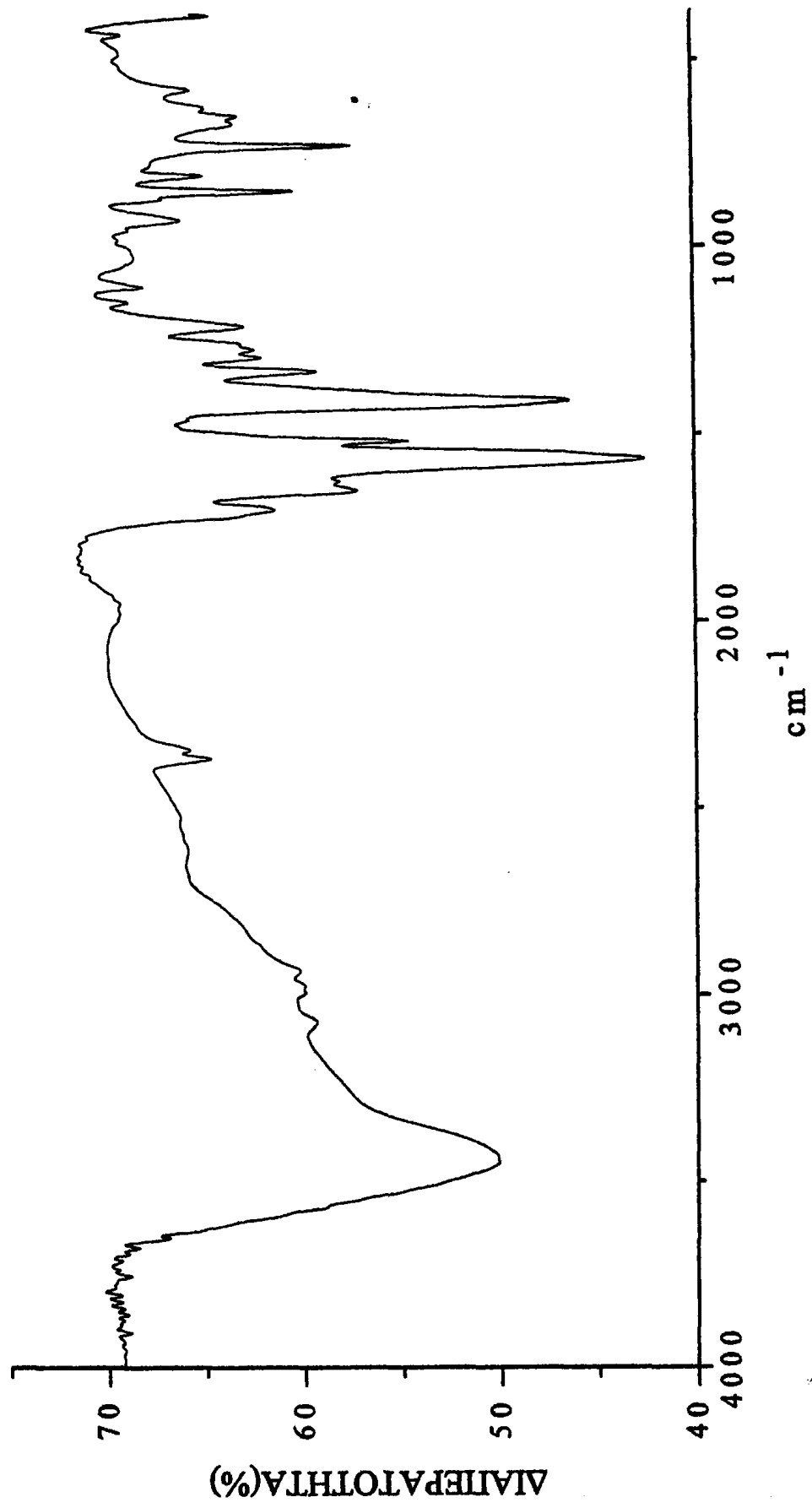


Σχήμα 154. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (8) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.





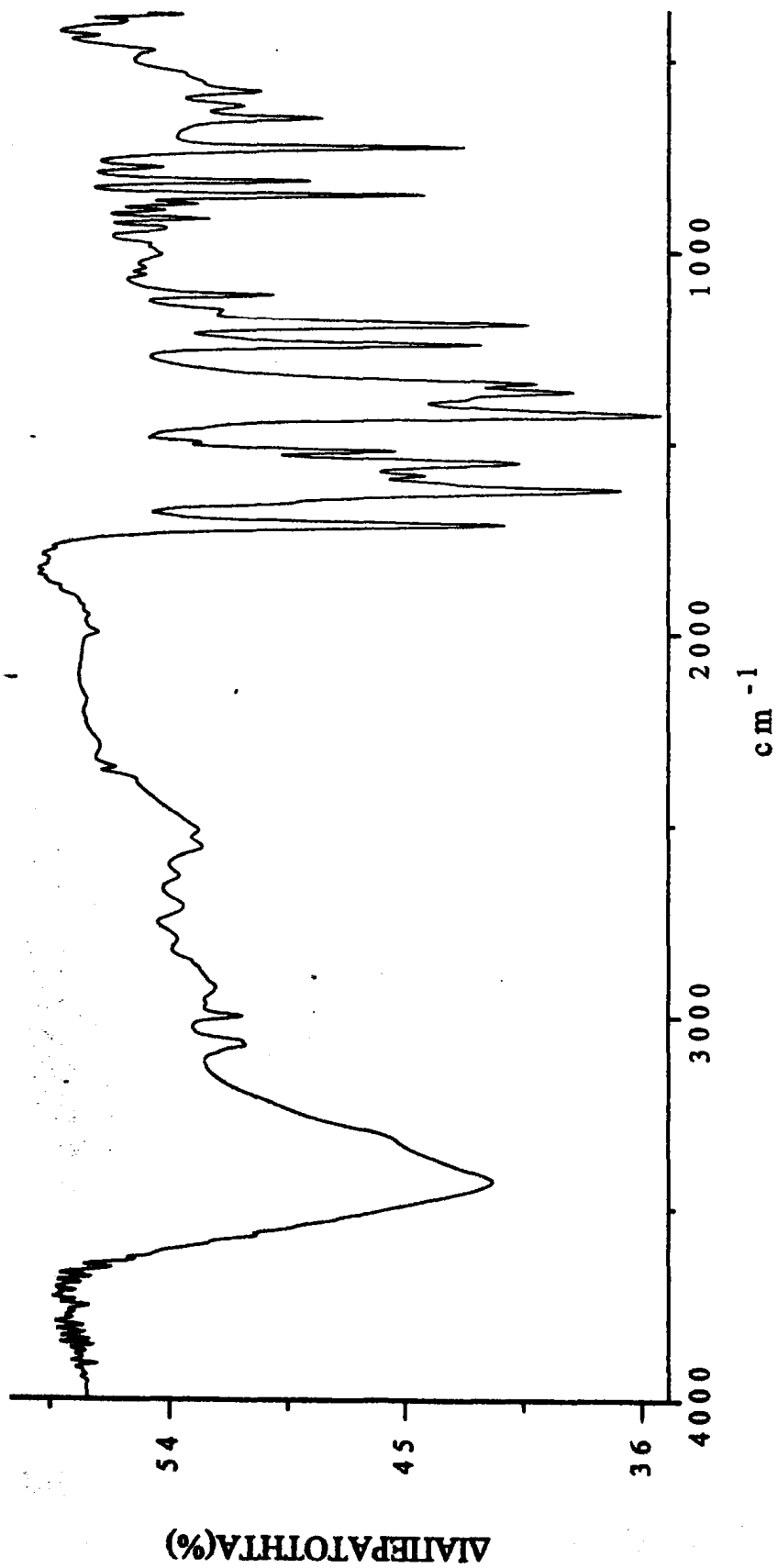
Σχήμα 155. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (9) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.



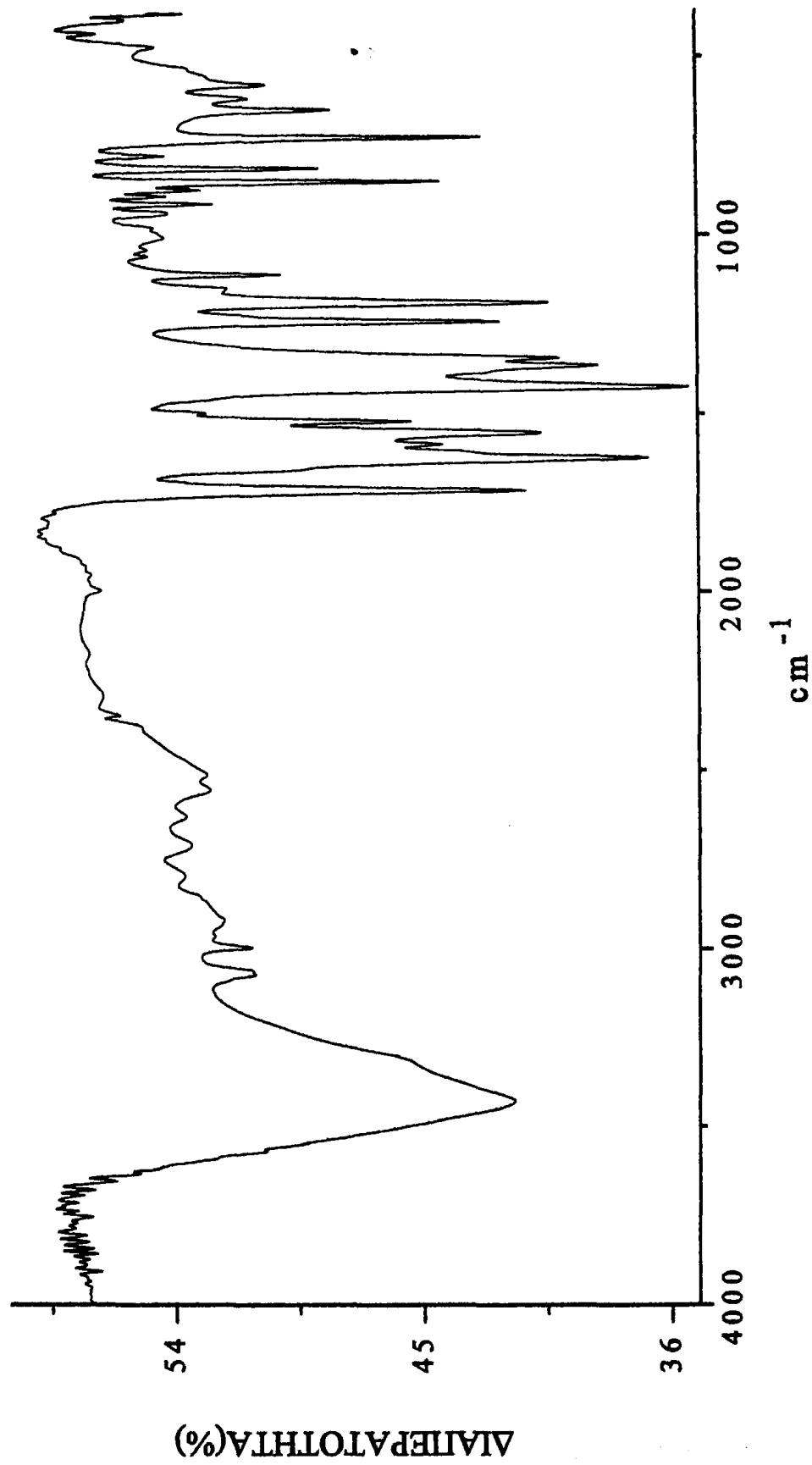
Σχήμα 156. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (10) στην περιοχή 4000 – 370 cm<sup>-1</sup>.







Σχήμα 157. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (11) στην περιοχή 4000 – 370  $\text{cm}^{-1}$ .



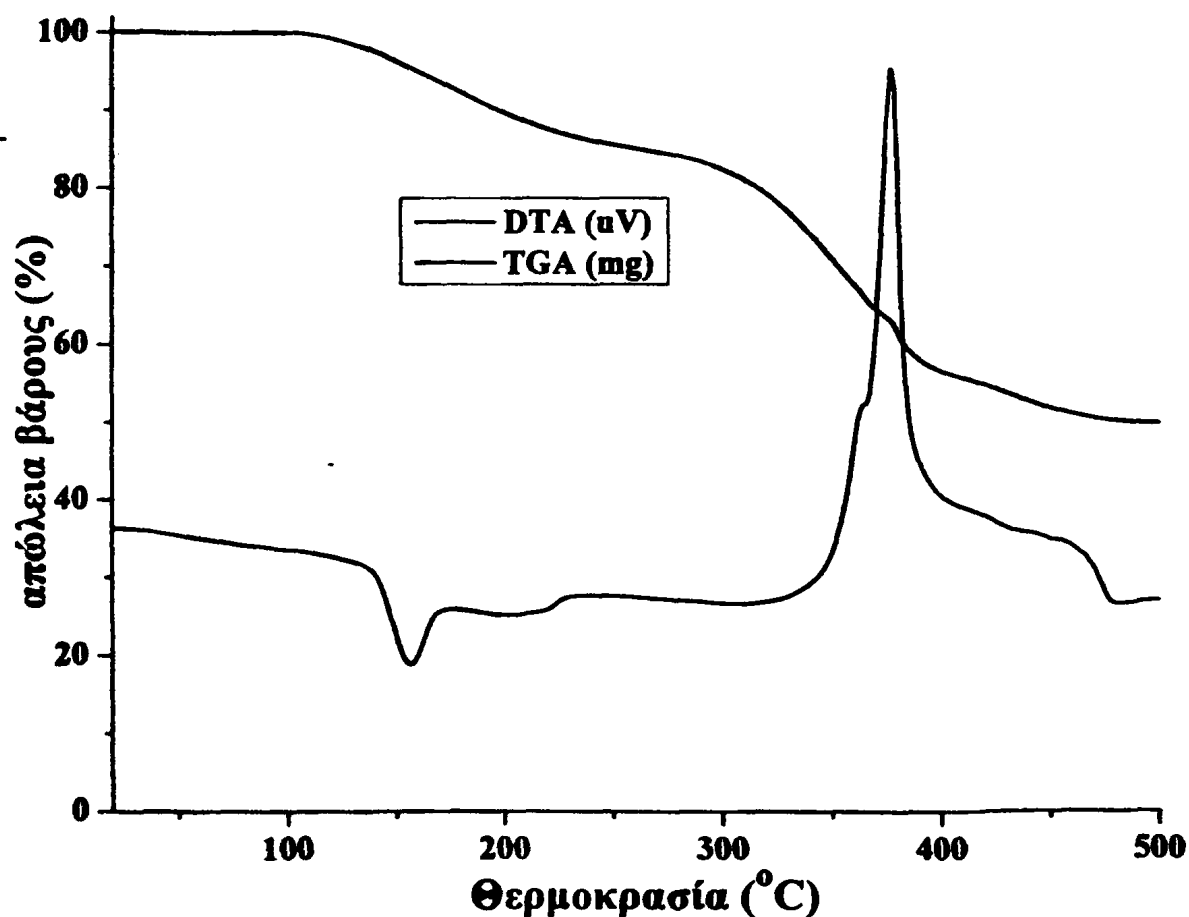
Σχήμα 158. Το IR φάσμα του διμερούς (12) στην περιοχή 4000 – 370  $cm^{-1}$ .



## 5.6. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (7)– (12)



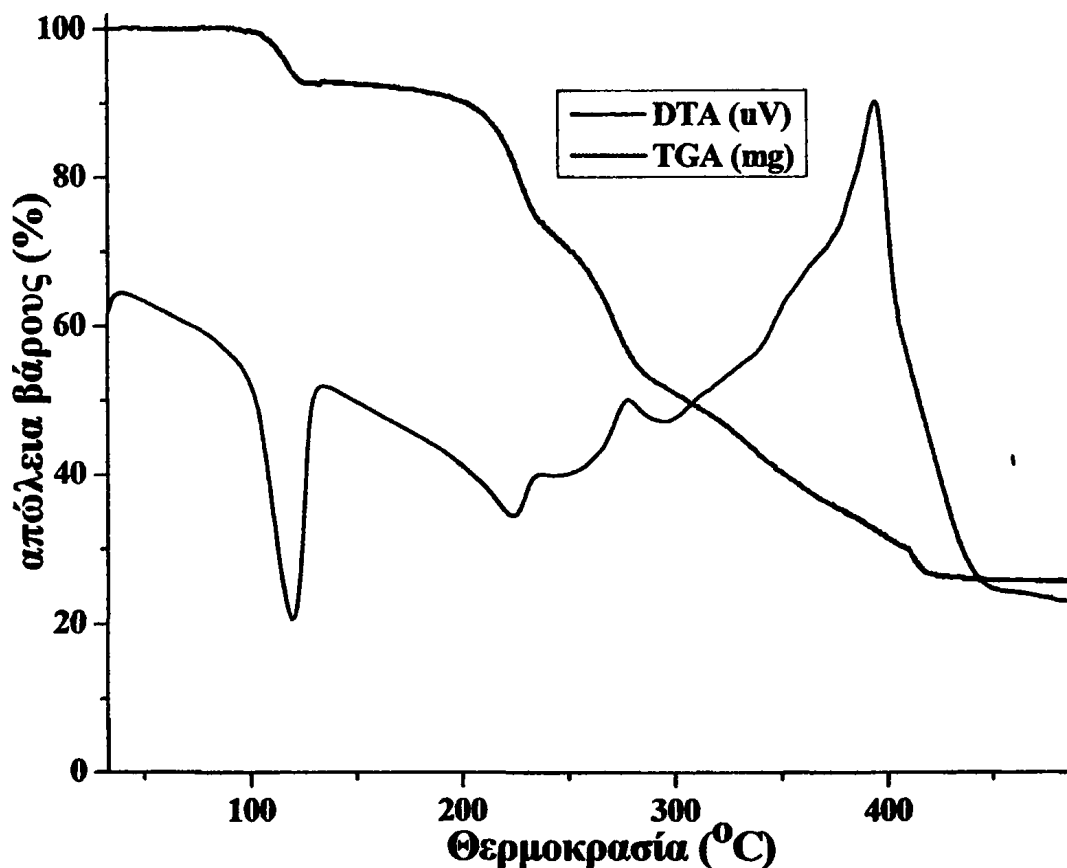
Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν απώλεια βάρους, 13.52%, στην περιοχή 116 – 230°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους έξι μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 13.72%). Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως τους 280°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει η διάσπαση του συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου CdO. (Βρέθηκε 49.1%, υπολογισθέν 48.79%).



Σχήμα 159. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Cd}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]_n$  (7) στην περιοχή 25 – 500 °C.



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 7.23%, στην περιοχή 35 – 140°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους ενός μορίου νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 7.13%). Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως τους 203°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει μία περίπλοκη διάσπαση του συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου CdO. (Βρέθηκε 27.1%, υπολογισθέν 26.5%).



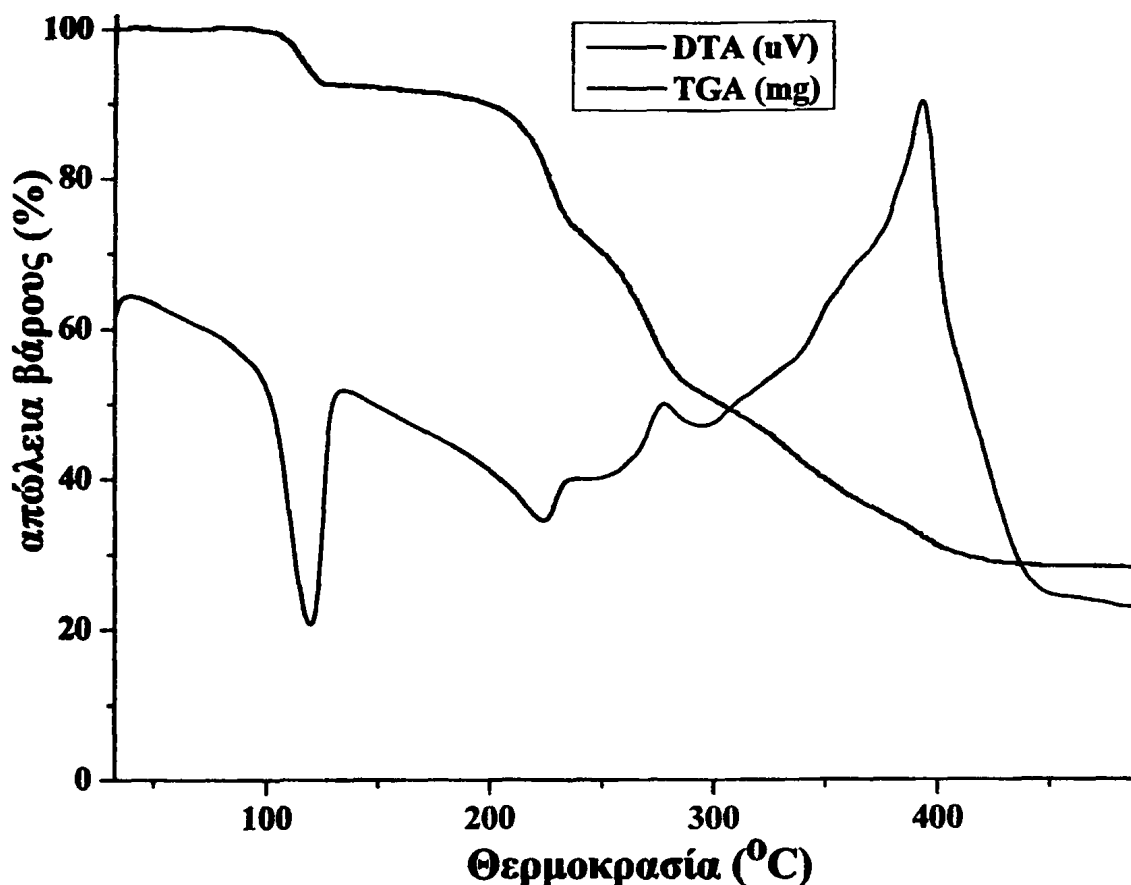
Σχήμα 160. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Cd}(\text{HL})(1,10\text{-phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (8) στην περιοχή 30 – 500 °C



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 7.71%, στην περιοχή 35 – 143°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους δύο μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 7.56%). Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως τους 182°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει μία περίπλοκη διάσπαση του



συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου CdO. (Βρέθηκε 28.14%, υπολογισθέν 26.89%).

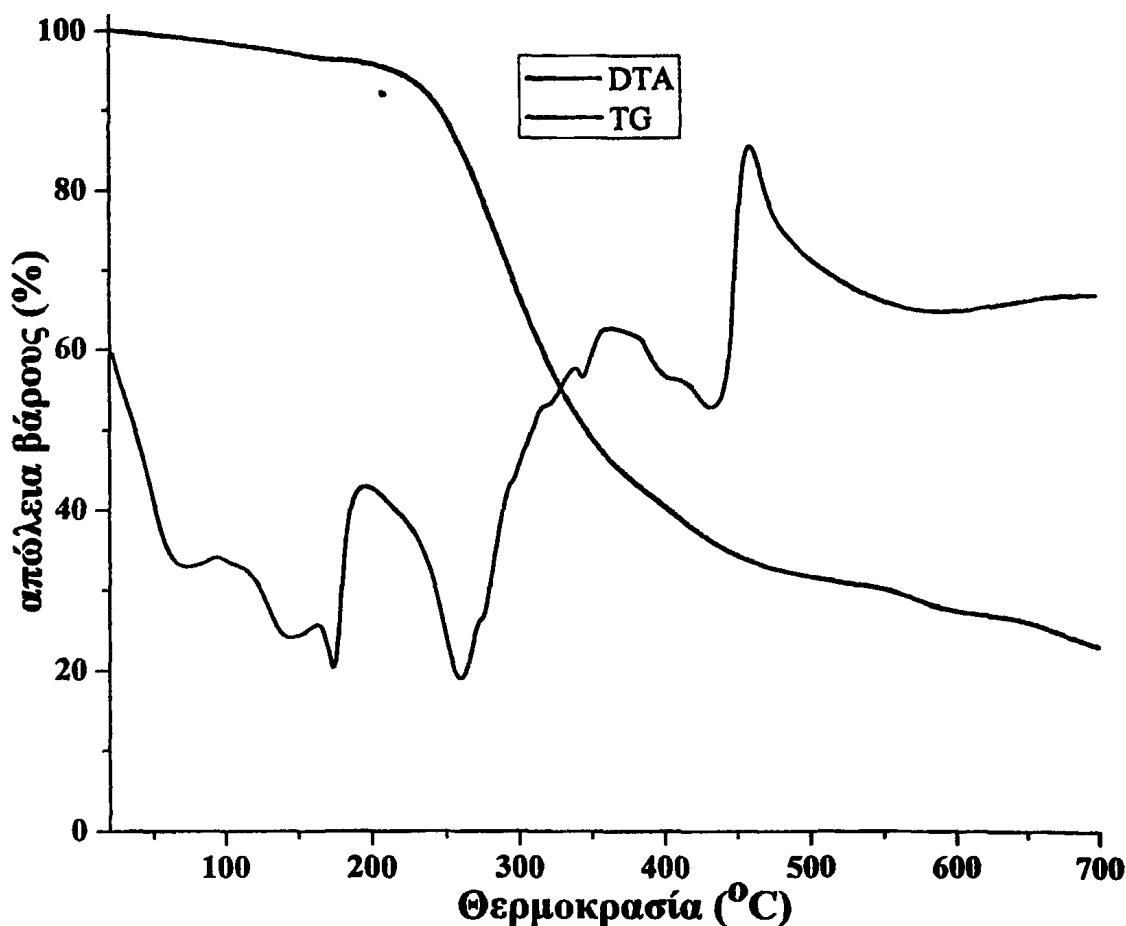


Σχήμα 161. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[Cd(HL)(2,2'-biy)(H_2O)] \cdot (H_2O)_n$  (9) στην περιοχή 30 – 500 °C.

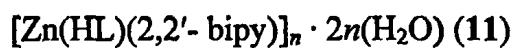
$[Zn(HL)(1,10-phen)]_n \cdot n(H_2O)$  (10)

Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 4.17%, στην περιοχή 35 – 180°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους ενός μορίου νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 4.13%). Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως τους 203°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει μία περίπλοκη διάσπαση του συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου ZnO. (Βρέθηκε 19.1%, υπολογισθέν 18.5%).

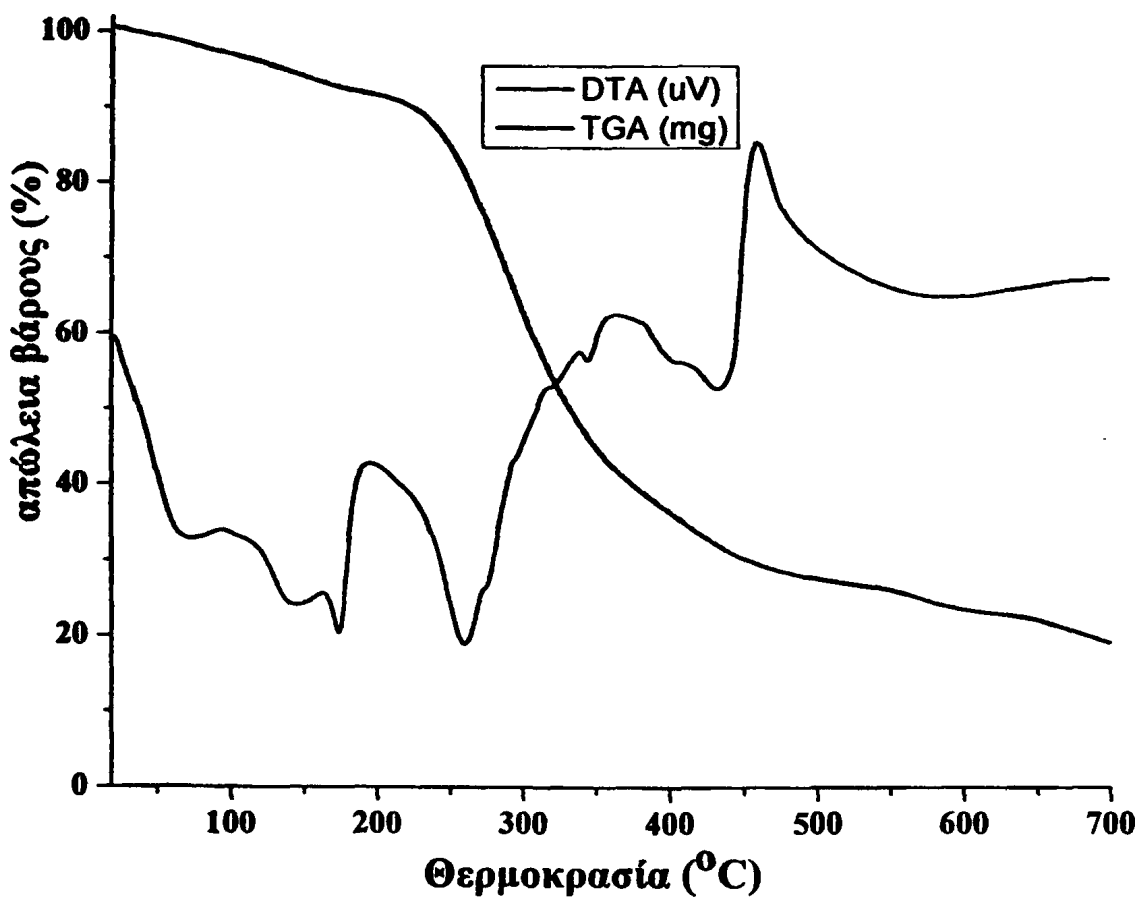




Σχήμα 162. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{phen})]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (10) στην περιοχή 25 – 700 °C.



Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 4.17%, στην περιοχή 35 – 180°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους ενός μορίου νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 4.13%) Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως 218°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει μία περίπλοκη διάσπαση του συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου ZnO. (Βρέθηκε 19.1%, υπολογισθέν 18.5%).

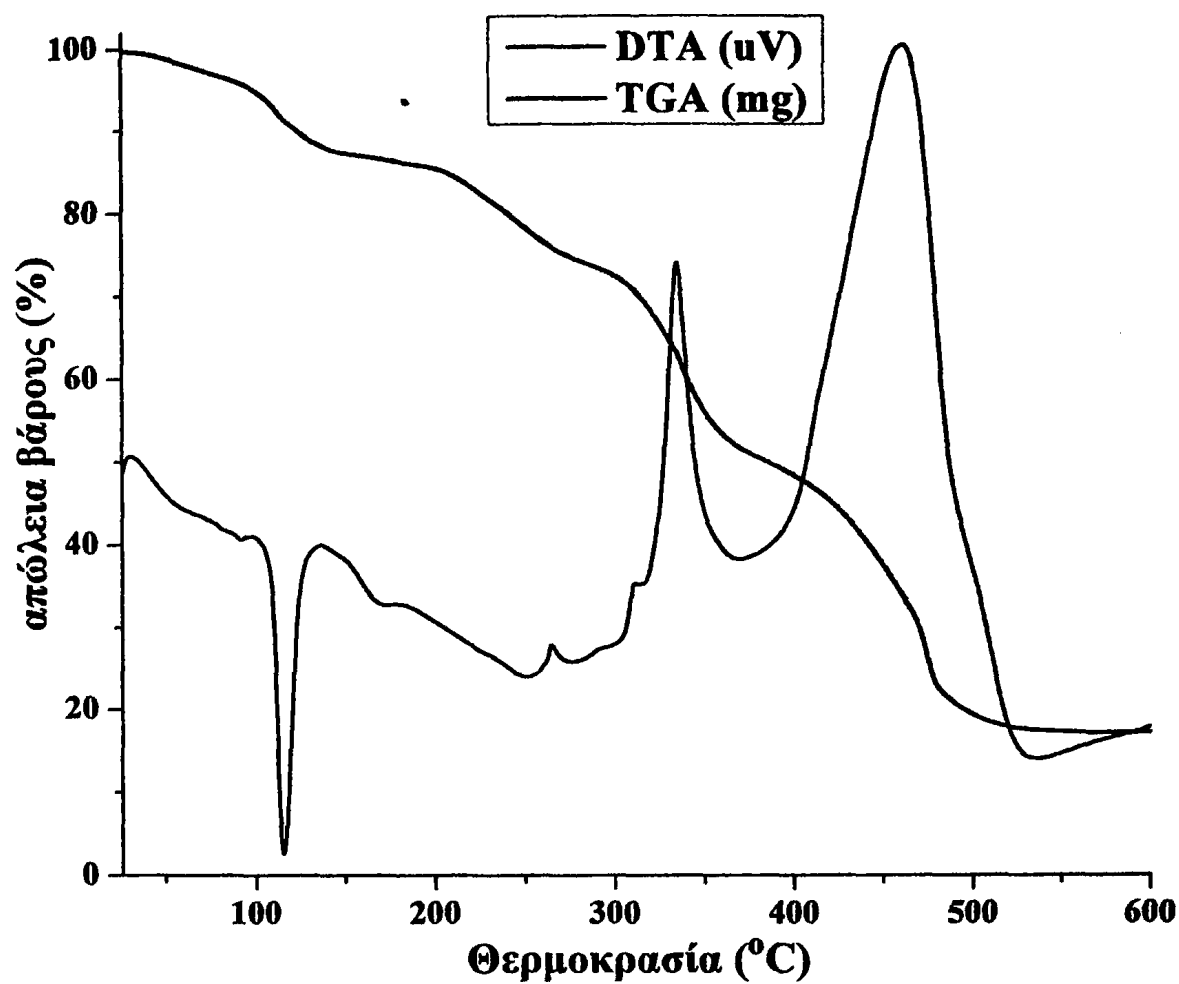


Σχήμα 163. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[Zn(HL)(2,2'-biy)] \cdot 2n(H_2O)$  (11) στην περιοχή 20 – 700 °C.

$\{[Zn(HL)(1,10-phen)(H_2O)] \cdot 3(H_2O)\}_2$  (12)

Οι καμπύλες TG/DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 14.67%, στην περιοχή 35 – 180°C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους τεσσάρων μορίων νερού (Υπολογισμένη απώλεια : 14.72%). Στη συνέχεια το αφυδατωμένο προϊόν είναι σταθερό ως τους 203°C, σημείο στο οποίο ξεκινάει μία περίπλοκη διάσπαση του συμπλόκου, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου ZnO. (Βρέθηκε 17.1%, υπολογισθέν 16.6%).





Σχήμα 164. Οι καμπύλες TG και DTA για το διμερές  $\{[Zn(HL)(1,10\text{-phen})(H_2O)] \cdot 3(H_2O)\}_2$  (12) στην περιοχή 25 – 600 °C.



## 5.7. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΕΞΑΜΕΡΕΣ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑ ΜΟΡΙΩΝ ΝΕΡΟΥ ΤΗΣ ΔΙΜΕΡΟΥΣ ΕΝΩΣΗΣ (12)

Ο ‘εγκλωβισμός’ των εξαμερών συμπλεγμάτων νερού (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> στον κρύσταλλο μελετήθηκε περαιτέρω με υπολογιστικές τεχνικές ηλεκτρονιακής δομής στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p). Το φαινόμενο του “εγκλωβισ ού” συμπλεγμάτων νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα πολυπυρηνικών συμπλόκων ενώσεων έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιπτώσεις και αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης τόσο με πειραματικές όσο και με θεωρητικές τεχνικές.<sup>202</sup> Η μελέτη των ουδέτερων συμπλεγμάτων νερού είναι δυνατό να μας παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη «σχίζοφρενική» συμπεριφορά του νερού. Ας σημειωθεί ότι το δομικό μοτίβο της δομής I<sub>h</sub> του πάγου αποτελείται από κυκλικά εξαμερή νερού<sup>202,203</sup>. Στο Σχήμα 165 δίνεται η δομή του επίπεδου εξαμερούς σύμπλεγμα νερού, (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> το οποίο θεωρείται ότι ‘εγκλωβίζεται’ στον κρύσταλλο, καθώς επίσης και οι δομές ισορροπίας των συμπλεγμάτων (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1-6) που υπολογίσθηκαν στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p). Ο υπολογισμός των συχνοτήτων δόνησης για το ‘πραγματικό’ εξαμερές έδειξε ότι η συγκεκριμένη δομή αντιστοιχεί σε σαγμοειδές σημείο (saddle point) δέκατης όγδοης τάξης (NImag = 18) στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας (PES) σε αντιστοιχία και με άλλες θεωρητικές μελέτες που έχουν προηγηθεί.<sup>203</sup> Η συγκεκριμένη δομή είναι, όπως θα αναμενόταν, πολύ υψηλής ενέργειας, ασταθέστερη κατά 246.5 και 249.4 kcal/mol από τις δομές ισορροπίας του ‘ανάκλιτρου’ και του ‘λουτήρα’ αντίστοιχα, οι οποίες αποτελούν τοπικά ελάχιστα στην PES. Οι δυο αυτές δομές προέκυψαν από την πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του εξαμερούς σύμπλεγμα (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p). Η δομή του ‘ανάκλιτρου’ βρέθηκε σταθερότερη κατά 2.9 kcal/mol από τη δομή του ‘λουτήρα’ σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες θεωρητικές μελέτες.<sup>204,173,205,206,207</sup> Επομένως είναι πιθανόν η υψηλής ενέργειας επίπεδη δομή του εξαμερούς συμπλέγματος (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> να είναι αποτέλεσμα των περισταλτικών επιδράσεων (restrained influence) οι οποίες εξασκούνται από τις κοιλότητες (cavities) του κρυστάλλου μέσω επιπλέον δεσμών υδρογόνου (εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου που απαντούν στο εξαμερές).





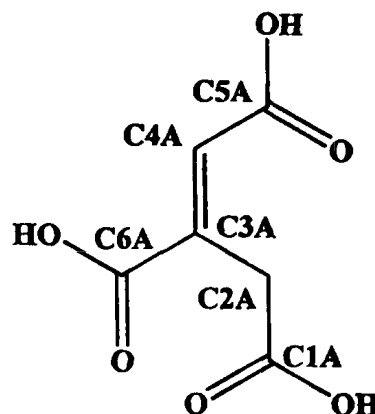
Στη συνέχεια θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η σταδιακή αποικοδόμηση του εξαμερούς προς το μονομερές στο επίπεδο B3LYP/6-311++G(2d,2p) ώστε να διαπιστωθεί ο τρόπος σχηματισμού του μέσα στον κρύσταλλο (Σχήμα 165). Η αντίστροφη πορεία, δηλαδή ο σταδιακός σχηματισμός του εξαμερούς συμπλέγματος  $(\text{H}_2\text{O})_6$  έχει γίνει αντικείμενο εκτεταμένων πειραματικών μελετών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διάφορα μέσα 'ανάπτυξης' του συμπλέγματος όπως π.χ. υγρό ήλιο<sup>206</sup> ή υδροκυάνιο<sup>208</sup>. Στις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι το εξαμερές σύμπλεγμα  $(\text{H}_2\text{O})_6$  σχηματίζεται σταδιακά με την εισχώρηση μορίων νερού σε μικρότερα κυκλικά συμπλέγματα. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 165 το υψηλότερο ενεργειακό φράγμα αντιστοιχεί στην εισχώρηση ενός μορίου νερού στο τετραμερές σύμπλεγμα  $(\text{H}_2\text{O})_4$  για το σχηματισμό του πενταμερούς συμπλέγματος. Το ίδιο ενεργειακό φράγμα απαιτείται και για την εισχώρηση ενός μορίου νερού στο τριμερές για το σχηματισμό του τετραμερούς συμπλέγματος. Αντίθετα, ο σχηματισμός των δυο ισομερών εξαμερών συμπλεγμάτων με την εισχώρηση νερού στο πενταμερές απαιτεί χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα. Επομένως το πέμπτο και το έκτο μόριο νερού φαίνεται ότι συνδέονται ποιο 'χαλαρά' στο τετραμερές.



## 5.8. ΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ Cd (Π) – L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>

### 5.8.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ pK<sub>a</sub> ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ Τ4Α (L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>)

Ο υποκαταστάτης *trans* – ακονιτικό οξύ (L<sup>2</sup>H<sub>3</sub>) φέρει τρεις καρβοξυλικές ομάδες και αναμένεται να εμφανίζει τρεις τιμές pK<sub>a</sub>. Τα πειραματικά αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών ογκομετρήσεων του ελεύθερου υποκαταστάτη, επιβεβαιώνουν το γεγονός αυτό. Στον Πίνακα 36 παρουσιάζονται οι σταθερές ιονισμού και το σφάλμα στον προσδιορισμό τους, για τις τρεις καρβοξυλικές ομάδες, όπως αυτές προσδιορίστηκαν μετά τις ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το πρόγραμμα *HYPERQUAD*.



Πίνακας 36. Σταθερές ιονισμού του υποκαταστάτη *trans* – ακονιτικό οξύ στους 25°C

Σωματίδια	logβ	pK <sub>a</sub>	Σφάλμα
L <sup>2</sup> H <sub>3</sub> pH 1.5	12.280	2.720	±0.010
Na[L <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ] pH 3.8	9.560	3.950	±0.006
Na <sub>2</sub> [L <sup>2</sup> H] pH 4.5	5.610	5.610	±0.002

Οι χημικές μετατοπίσεις των κορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα <sup>13</sup>C – NMR του υποκαταστάτη και τα οποία καταγράφηκαν σε τιμές pH = 1.5, 3.8, 4.5 και 6.5 δίνονται στον Πίνακα 37. Η απόδοση των κορυφών για το δείγμα με pH=1.5, βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα.

Από την μελέτη των φασμάτων <sup>13</sup>C NMR προκύπτουν τα εξής :

A) Η σύγκριση των φασμάτων των L<sup>2</sup>H<sub>3</sub> (pH 1.5) και Na[L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>] (pH 3.8) δείχνει ότι το άτομο άνθρακα C4A προστατεύεται (μετατόπιση της τιμής δ προς υψηλότερα πεδία) και αποκαλύπτει ότι η καρβοξυλική ομάδα C5A που γειτνιάζει στη θέση C4A, αποπρωτονιόνηται πρώτη. Το φαινόμενο οφείλεται στην ύπαρξη του αρνητικού φορτίου και έχει ως αποτέλεσμα την απόπροστασία του δεύτερου άνθρακα

του διπλού δεσμού, C3A. Επιπροσθέτως, οι κορυφές, C1A και C2A, προστατεύονται, λόγω ύπαρξης του αρνητικού φορτίου κατά 2.107 και 2.087 ppm.

Β) Η σύγκριση των φασμάτων των  $\text{Na}[\text{L}^2\text{H}_2]$  (pH 3.8) και  $\text{Na}_2[\text{L}^2\text{H}]$  (pH 4.5) υποδεικνύει ότι η επόμενη καρβοξυλική ομάδα που αποπρωτονιώνεται είναι αυτή στη θέση C6A, καθώς οι δύο κορυφές στην περιοχή των 174 ppm, γίνονται ισοδύναμες και εμφανίζονται ως μία κορυφή.

Γ) Η σύγκριση των φασμάτων των  $\text{L}^2\text{H}_3$  (pH 1.5) και  $\text{Na}_3[\text{L}^2]$  (pH 6.5) υποδεικνύει ότι η ύπαρξη του ανιόντος, έχει ως αποτέλεσμα την προστασία των καρβονυλικών ομάδων και του αλειφατικού άνθρακα κατά περίπου 5ppm.

Πίνακας 37. Χημικές μετατοπίσεις  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$ , ppm) του υποκαταστάτη *trans* – ακονιτικό οξύ σε διαλύματα  $\text{D}_2\text{O}$

	C1A	C6A	C5A	C3A	C4A	C2A
$\text{L}^2\text{H}_3$ pH 1.5	174.978	169.589	168.799	139.533	130.789	33.483
$\text{Na}[\text{L}^2\text{H}_2]$ pH 3.8	177.085	173.520	173.302	137.894	132.470	35.572
$\text{Na}_2[\text{L}^2\text{H}]$ pH 4.5	177.620	174.540	174.540	137.582	132.592	36.342
$\text{Na}_3[\text{L}^2]$ pH 6.5	179.808	176.615	176.423	139.173	131.405	37.881

### 5.8.2. ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ $\text{L}^2\text{H}_3$ ΜΕ ΤΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΙΟΝ $\text{Cd}(\text{II})$

Για τη μελέτη του συστήματος  $\text{Cd}(\text{II}) : \text{L}^2\text{H}_3$  πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές ογκομετρήσεις σε υδατικά διαλύματα  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{L}^2\text{H}_3$ , σε γραμμομοριακές αναλογίες 1:1 και 1:2, και έγινε ο ακριβής προσδιορισμός των ολικών σταθερών σχηματισμού των σωματιδίων ( $\log\beta$ ) που σχηματίζονται. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την pH-μετρική μελέτη των δύο συστημάτων, παρατηρήθηκε καταβύθιση στερεού ιζήματος σε υψηλές τιμές pH.

Η προσομοίωση των πειραματικών καμπυλών ογκομέτρησης σε γραμμομοριακή αναλογία υποκαταστάτη -  $\text{Cd}(\text{II})$  1:1, οδηγεί σε δύο μοντέλα σωματιδίων, το μοντέλο  $\text{CdL}^2\text{H}_4$ ,  $\text{Cd}_3\text{L}^2\text{H}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{L}^2\text{H}$  και  $\text{Cd}_3\text{L}^2$  και το παραλλαγμένο  $\text{CdL}^2\text{H}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{L}^2\text{H}_2$ ,  $\text{Cd}_3\text{L}^2\text{H}$ ,  $\text{Cd}_3\text{L}^2$ , ενώ σε γραμμομοριακή αναλογία υποκαταστάτη -  $\text{Cd}(\text{II})$  1:2, οδηγεί σε τρία μοντέλα σωματιδίων. (Πίνακας 38)



Πίνακας 38. Ολικές σταθερές σχηματισμού (logβ±τυπ. αποκλ.) του συστήματος Cd :

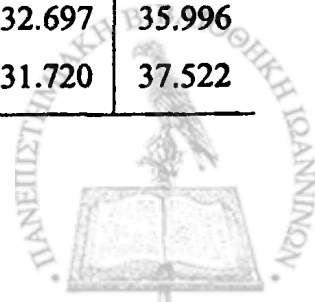


Σωματίδια	1 : 1		1 : 2		
	Μοντέλο 1	Μοντέλο 2	Μοντέλο 1	Μοντέλο 2	Μοντέλο 3
$L^2H_3$	12.28(0.01)	12.28(0.01)	12.28(0.01)	12.28(0.01)	12.28(0.01)
$L^2H_2$	9.57(0.006)	9.57(0.006)	9.57(0.006)	9.57(0.006)	9.57(0.006)
$L^2H$	5.61(0.002)	5.61(0.002)	5.61(0.002)	5.61(0.002)	5.61(0.002)
$CdL^2H_2$	-	13.06(0.03)	-	-	-
$Cd_3L^2_2H_2$	25.45(0.08)	25.34(0.09)	23.63(0.07)	-	-
$Cd_3L^2_2H$	20.15(0.10)	20.25(0.1)	18.34(0.08)	-	-
$Cd_3L^2_2$	15.01(0.11)	14.81(0.12)	13.51(0.07)	-	-
$Cd_2L^2_2H_4$	-	-	27.99(0.04)	28.44(0.05)	-
$CdL^2_2H_4$	26.11(0.04)	-	-	-	24.98(0.04)
$CdL^2_2H_3$	-	-	-	21.25(0.06)	21.15(0.07)
$CdL^2_2H_2$	-	-	-	17.40(0.05)	17.37(0.07)
$CdL^2_2H$	-	-	-	12.38(0.06)	12.34(0.07)
$CdL^2_2$	-	-	-	6.90(0.06)	6.88(0.08)

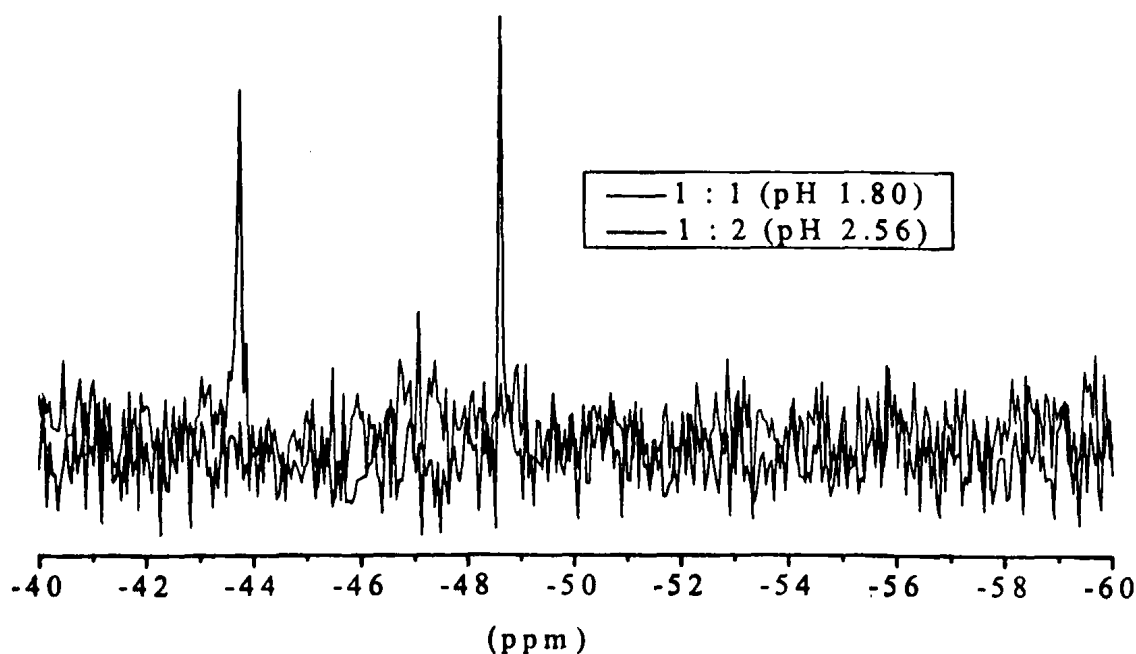
Η επιλογή των κατάλληλων μοντέλων έγινε από τη μελέτη των φασμάτων  $^{113}Cd - NMR$  και  $^{13}C - NMR$  (Πίνακας 38) και των φασμάτων ESI - MS (Σχήματα 167-168) στις τιμές pH που εμφανίζεται το μέγιστο της κατανομής κάθε σωματιδίου.

Πίνακας 39. Χημικές μετατοπίσεις  $^{13}C$  ( $\delta$ , ppm) του υποκαταστάτη και των συμπλόκων σε διάφορες τιμές pH, σε διαλύματα  $D_2O$  (συγκέντρωση διαλυμάτων 20mM)

Σύστημα	C1A	C6A	C5A	C3A	C4A	C2A
1:1						
pH 1.5	175.185	169.902	169.134	139.529	130.976	33.725
pH 3.8	177.179	173.674	173.535	137.692	132.554	35.803
1:2						
pH 1.5	175.104	169.818	169.048	139.510	130.944	33.661
pH 4.5	177.118	175.544	174.009	137.412	132.697	35.996
pH 6.5	179.595	176.142	175.973	138.730	131.720	37.522



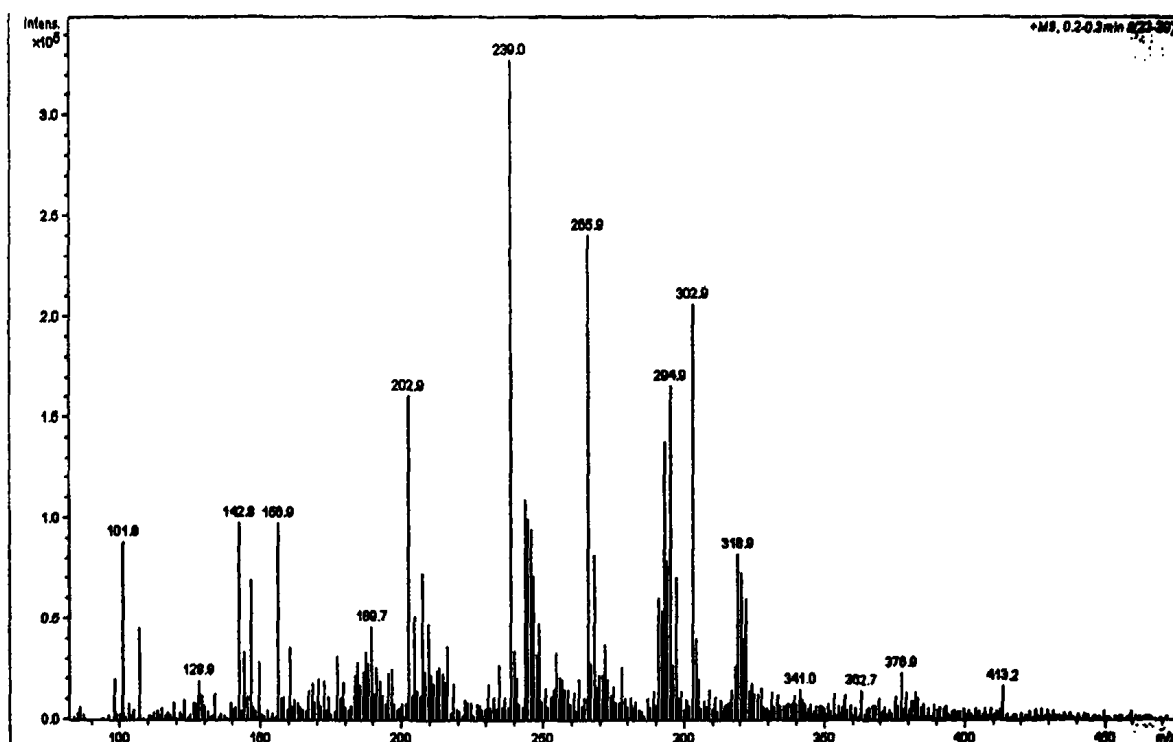
Η σύγκριση των φασμάτων  $^{13}\text{C}$  – NMR των δύο συστημάτων (1:1 και 1:2) σε τιμή pH 1.5, με το φάσμα  $^{13}\text{C}$  – NMR του μονοαποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη (pH 3.8, Πίνακας 38), αποκαλύπτει μετατόπιση των καρβονυλικών ανθράκων C6A και C5A της τάξεως περίπου των -4 ppm (προς χαμηλότερα πεδία), ενδεικτική της ένταξης και των δύο καρβοξυλικών ομάδων. Συγχρόνως, η διαφορά στις μετατοπίσεις των καρβονυλικών ανθράκων -3.618 ppm για τον C6A και -4.168 ppm για τον C5A, για το σύστημα 1:1, υποδεικνύει τη διαφορά στον τρόπο ένταξης των δύο καρβοξυλικών ομάδων και με δεδομένη την αποπρωτονίωση μίας καρβοξυλικής ομάδας, συνεπάγεται ότι η αλληλεπίδραση της δεύτερης καρβοξυλικής ομάδας στο μεταλλικό ιόν γίνεται με την πρωτονιομένη της μορφή. Η απόδοση του πρωτονίου στις δύο καρβοξυλικές ομάδες γίνεται εύκολα, μελετώντας τη διαφορά στις μετατοπίσεις των δύο ανθράκων που είναι 0.55 ppm. Αυτοί οι δύο άνθρακες βρίσκονται σε *trans* – θέση και η ένταξη της μίας από αυτές σε ένα μεταλλικό ιόν Cd(II) απορρίπτει το ενδεχόμενο ένταξης και της δεύτερης στο ίδιο μέταλλο. Ως εκ τούτου, δύο μονοανιόντα υποκαταστάτη ( $\text{L}^2\text{H}_2^-$ ) εντάσσονται στο ίδιο μεταλλικό κέντρο Cd(II).



**Σχήμα 166.** Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR για τα συστήματα 1:1 και 1:2 σε τιμές pH 1.8 (μαύρη γραμμή) και 2.56 (κόκκινη γραμμή).

Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR σε τιμές pH 1.8 για το σύστημα 1:1 και 2.56 για το 1:2 και σε συγκέντρωση διαλυμάτων 100mM, εμφανίζουν από μία κορυφή το καθένα σε τιμή -43.77 και -48.63 ppm, οι οποίες σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα,<sup>209,210</sup> υποδεικνύουν ότι η σφαίρα ένταξης του μετάλλου απαρτίζεται μόνο από άτομα οξυγόνου και ο αριθμός των ατόμων είναι επτά. (Σχήμα 166)

Επιπροσθέτως, τα φάσματα ESI – MS των δύο συστημάτων (1:1 και 1:2) σε τιμή pH 1.5 (σε συγκέντρωση διαλυμάτων της τάξεως των 2 mM) τόσο σε θετική (Σχήματα 167 και 168), όσο και σε αρνητική mode, ενισχύουν την προηγούμενη παραδοχή καθώς η κορυφή σε  $m/z = 239$  αντιστοιχεί σε ένα διμερές τετρακατιόν  $\{[\text{CdL}^2_2\text{H}_2 + \text{Na}]_2\}^{4+}$ , η κορυφή στα  $m/z = 265.9$  αντιστοιχεί στο διμερές τετρακατιόν  $\{[\text{CdL}^2_2\text{H}_4 + 3\text{Na} + 5\text{H}]_2\}^{4+}$  και η κορυφή στα  $m/z = 302.9$  στο διμερές τετρακατιόν  $\{[\text{CdL}^2_2\text{H}_4 + 3\text{Na} + 2\text{K} + \text{H}]_2\}^{4+}$ .

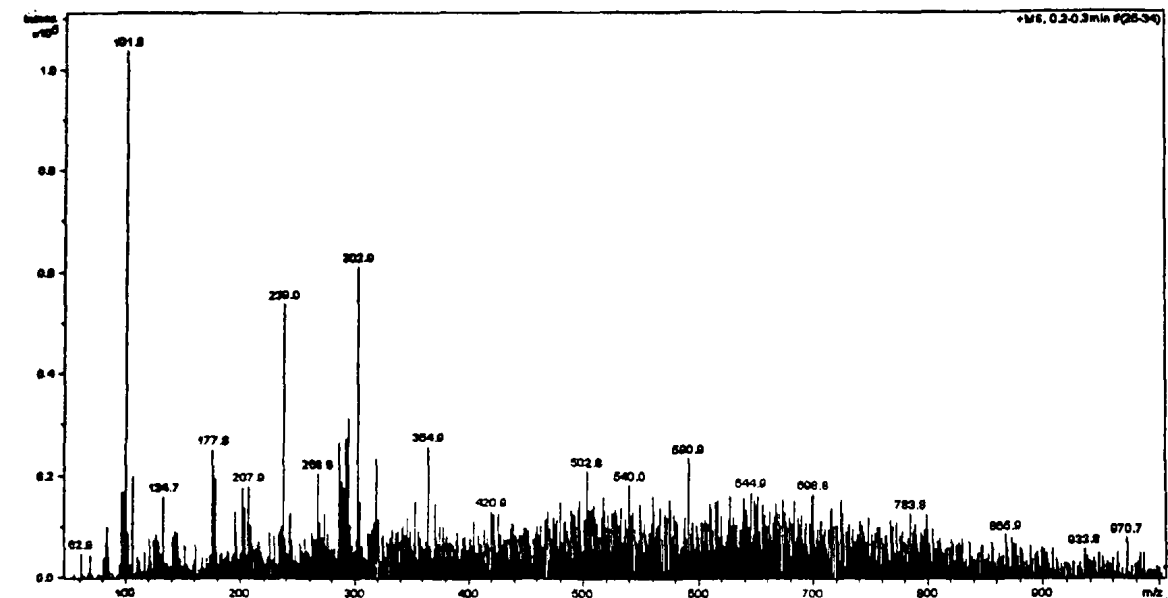


**Σχήμα 167.** Φάσμα ES-MSI(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:1 σε pH 1.5 σε θετική mode.

Οι παραπάνω ενδείξεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στη συγκεκριμένη τιμή pH, δημιουργείται ένα σωματίδιο  $\text{CdL}^2_2\text{H}_4$ , το οποίο είναι κοινό και στα δύο συστήματα.



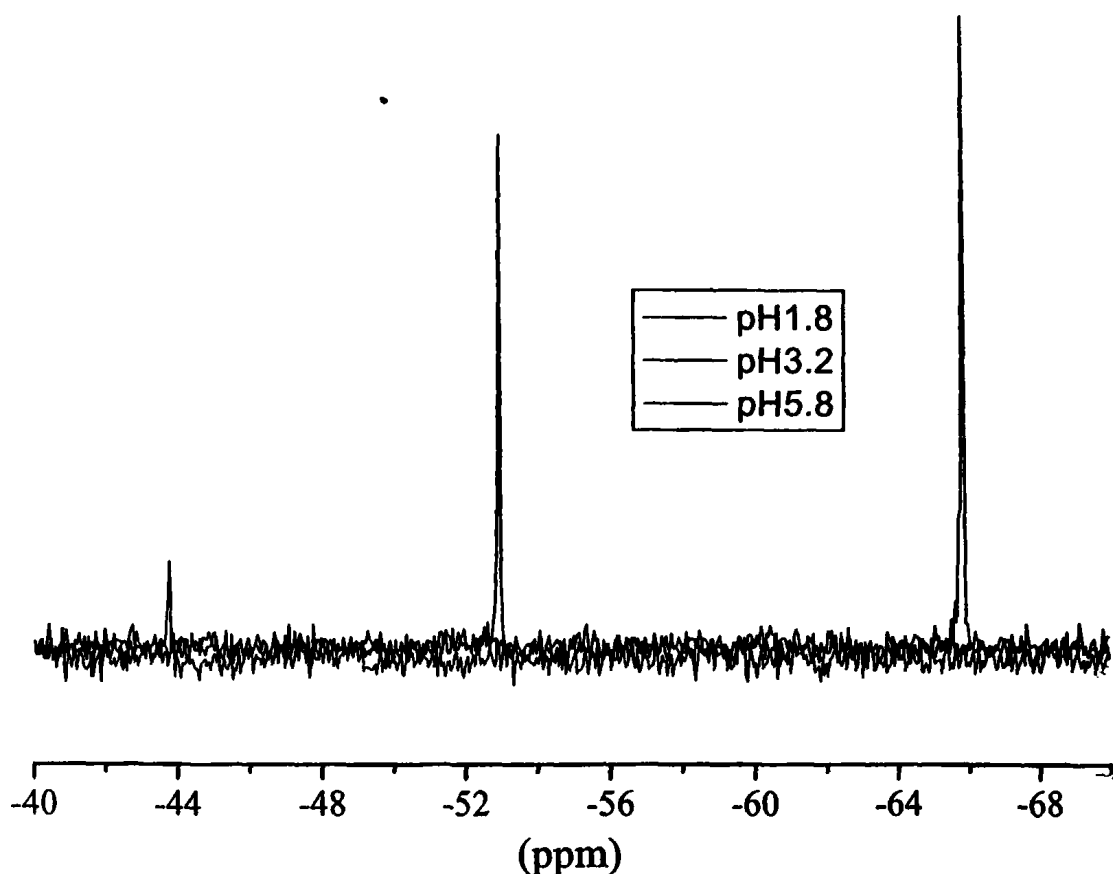




**Σχήμα 168.** Φάσμα ES-MSI(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:2 σε pH 1.5 σε θετική mode.

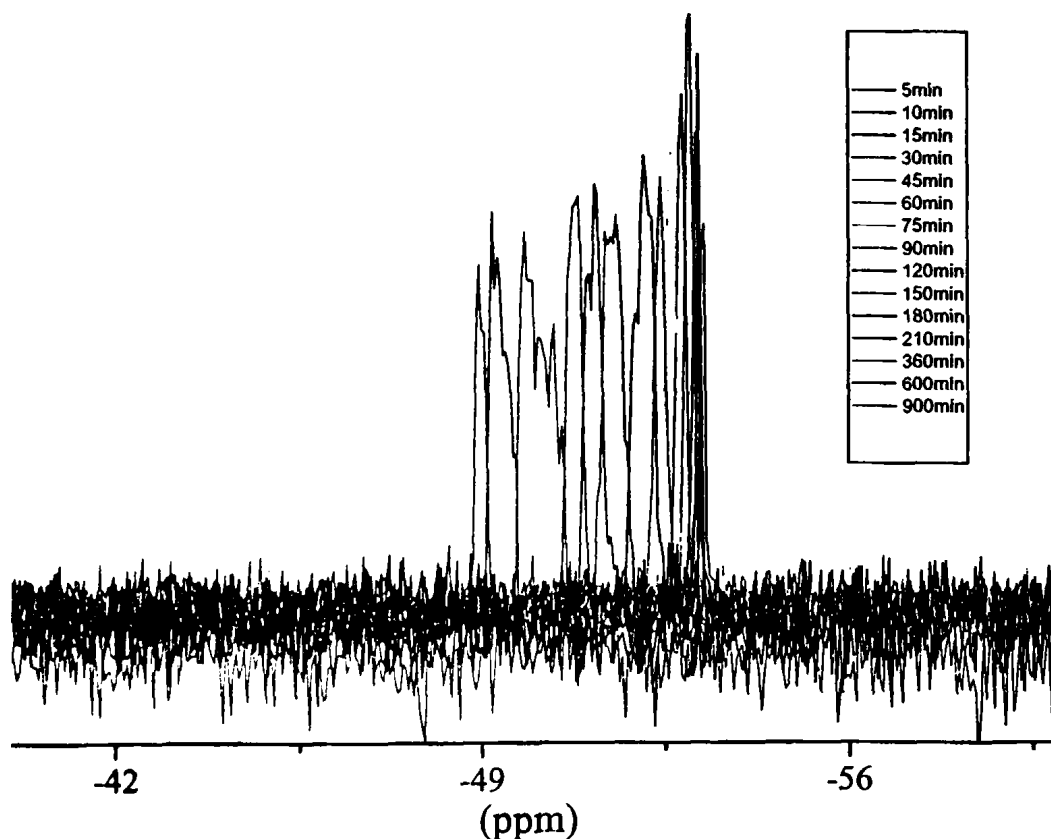
Η σύγκριση του φάσματος  $^{13}\text{C}$  - NMR σε pH 3.8 του συστήματος 1:1 με το φάσμα  $^{13}\text{C}$  - NMR του διανιόντος του υποκαταστάτη ( $\text{L}^2\text{H}^{2-}$ ), φανερώνει μετατοπίσεις στους ενταγμένους καρβονυλικούς άνθρακες C6A και C5A, σε μικρότερο βαθμό, της τάξεως του 1 ppm, 0.866 και 1.005 αντίστοιχα, και το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ανιονικό φορτίο των υποκαταστατών. Η ρύθμιση του pH με διαφορετικό υδατικό διάλυμα βάσης, οδηγεί στα ίδια αποτελέσματα, συνεπώς το σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2\text{H}_2$  που σχηματίζεται σε pH=3.8, αποτελείται από τρία μεταλλοϊόντα τα οποία εντάσσονται μέσω των δύο καρβοξυλικών ομάδων C6A και C5A. Το φάσμα  $^{113}\text{Cd}$  - NMR, εμφανίζει μόνο μία κορυφή στα -52.92ppm, η οποία είναι ενδεικτική για σφαίρα ένταξης επτά ατόμων οξυγόνου.

Το φάσμα  $^{113}\text{Cd}$  - NMR του συστήματος 1:1 σε τιμή pH 5.8 εμφανίζει μία κορυφή σε τιμή -65.80ppm, η οποία είναι κατά πολύ μετατοπισμένη έναντι αυτής σε pH 1.8, και η οποία, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα αντίστοιχων συστημάτων υποδεικνύει ότι η σφαίρα ένταξης του Cd αποτελείται από οκτώ οξυγόνα.<sup>210</sup> (Σχήμα 169)



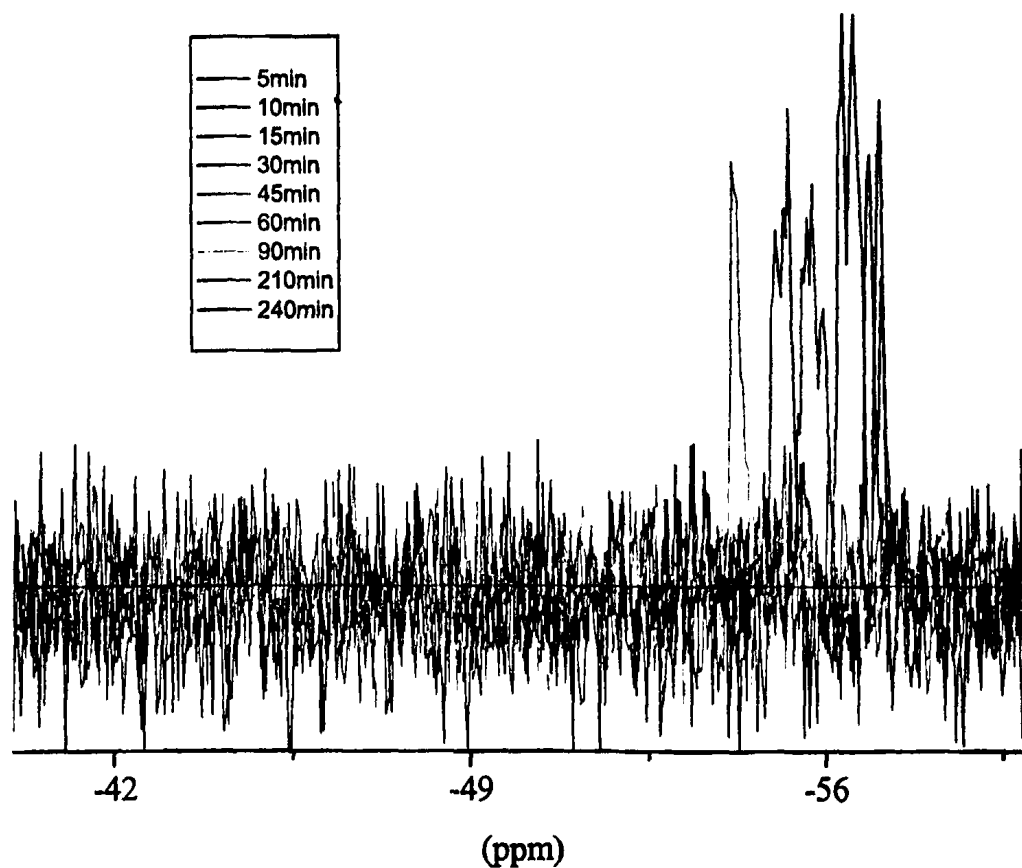
Σχήμα 169. Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμές pH 1.8 (μαύρη γραμμή), 3.2 (κόκκινη γραμμή) και 5.8 (πράσινη γραμμή).

Η λήψη του φάσματος  $^{113}\text{Cd}$  – NMR, του συστήματος 1:1 σε pH 5.8 έγινε με πρόσφατο παρασκευασθέν διάλυμα, καθώς έπειτα από μικρό χρονικό διάστημα παρατηρείται σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού, το οποίο ταυτοποιείται, σύμφωνα με το θερμογράφημά του και το φάσμα υπερύθρου, ως το ΜΟΠ (7). Ο χαρακτηρισμός του κρυσταλλικού προϊόντος, με τα τρία οκταενταγμένα κέντρα Cd(II), ενισχύει την παραδοχή ότι η κορυφή στα  $-65.80\text{ppm}$ , αντιστοιχεί σε μεταλλικά κέντρα Cd(II) με οκτώ οξυγόνα στη σφαίρα ένταξης. Συγχρόνως, κατά τη λήψη του φάσματος  $^{113}\text{Cd}$  – NMR του συστήματος 1:1 σε pH 3.2, παρατηρήθηκε σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού έπειτα από την πάροδο τεσσάρων ωρών και το οποίο ταυτοποιήθηκε ως το ΜΟΠ (7), ενώ το pH του διαλύματος είχε μεταβληθεί προς χαμηλότερη τιμή. Στο σχήμα 168, απεικονίζονται τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR, που ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και στα οποία είναι εμφανής η μετατόπιση της αρχικής κορυφής ( $-53.22\text{ppm}$ ) προς κορυφές με υψηλότερη τιμή ( $-48.94\text{ppm}$  έπειτα από 15 ώρες).



**Σχήμα 170.** Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2 με την πάροδο του χρόνου (Θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$ )

Η μετατόπιση της κορυφής προς υψηλότερες τιμές χημικής μετατόπισης, λαμβάνοντας υπόψη την απομόνωση του κρυσταλλικού στερεού  $\text{Cd}_3\text{L}_2$  και τη μεταβολή της τιμής του pH προς χαμηλότερες τιμές, μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι το σχηματισθέν σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2\text{H}_2$  με την πάροδο του χρόνου αποπρωτονιώνεται σταδιακά στο διάλυμα, μετατρέπόμενο προς το σταθερότερο σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2$ , το οποίο καταβυθίζεται. Η μετατοπισμένη, με την πάροδο του χρόνου, κορυφή στο φάσμα  $^{113}\text{Cd}$  – NMR αντιστοιχεί στην ποσότητα που απομένει του σωματιδίου  $\text{Cd}_3\text{L}_2\text{H}_2$  και η μετατόπιση οφείλεται στην αλλαγή της ιονικής ισχύος και του pH του διαλύματος, αλλά και της κατάστασης πρωτονίωσης του υποκαταστάτη καθώς η μέτρηση ενός δείγματος, μετά την πάροδο έξι ωρών και την φυγοκέντρησή του, εμφανίζει την κορυφή στα  $-52.20\text{ppm}$ , μετατοπισμένη από την αρχική ένδειξη κατά  $1.02\text{ppm}$ , η οποία μετατόπιση οφείλεται όμως στην αλλαγή της τιμής του pH (2.95).



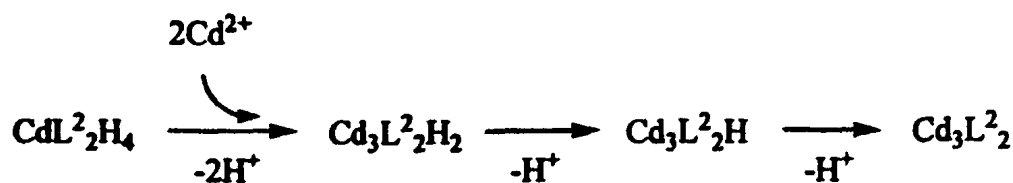
Σχήμα 171. Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  - NMR για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2 με την πάροδο του χρόνου (Θερμοκρασία  $36^\circ\text{C}$ )

Οι ίδιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $36^\circ\text{C}$  (Σχήμα 171). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 40, η μετατροπή του σωματιδίου  $\text{Cd}_3\text{L}^2_2\text{H}_2$  προς το  $\text{Cd}_3\text{L}^2_2$ , θα πρέπει να ευνοείται εντροπικά με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς η μεταβολή στην τιμή  $\delta$  της κορυφής μετά την πάροδο 210 λεπτών είναι της τάξεως των 2.37ppm σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  και 7.97ppm σε θερμοκρασία  $36^\circ\text{C}$ .

**Πίνακας 40.** Χημικές μετατοπίσεις  $^{113}\text{Cd}$  ( $\delta$ , ppm) για το σύστημα 1:1 σε τιμή pH 3.2, σε διαλύματα  $\text{D}_2\text{O}$ , σε δύο θερμοκρασίες.

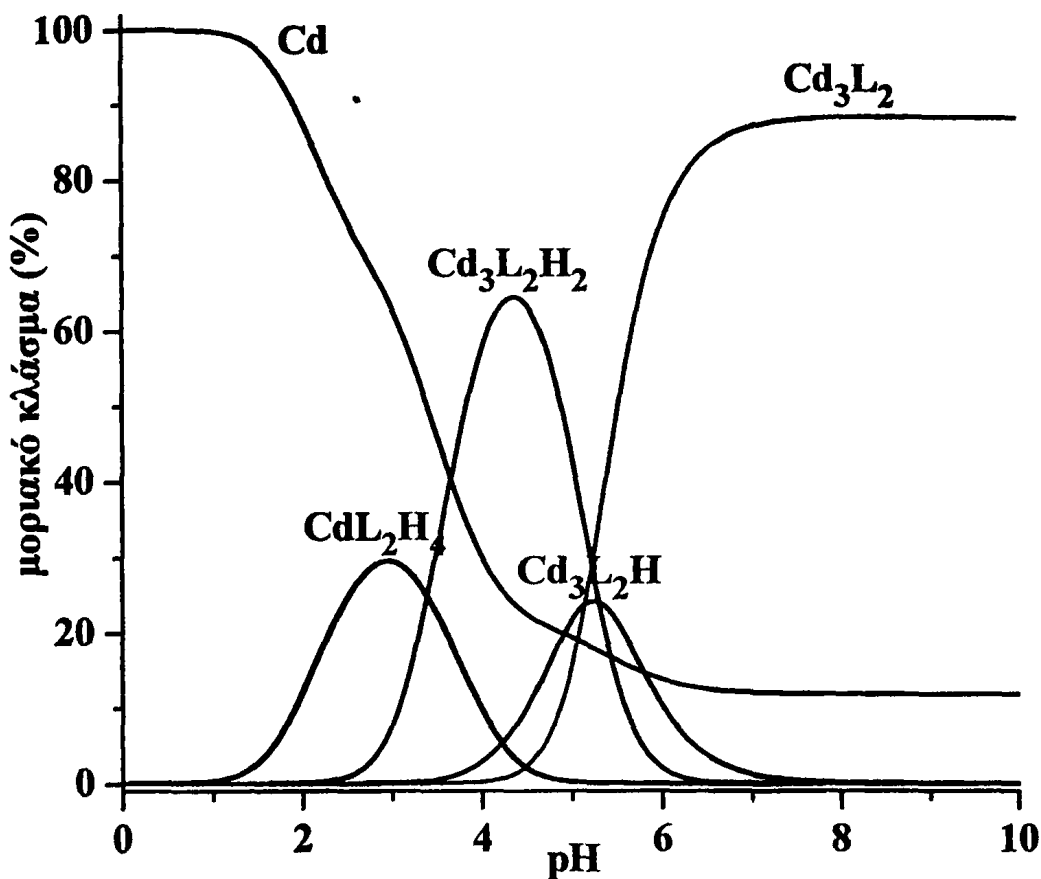
Χρόνος (λεπτά)	Θερμοκρασία 25 °C	Θερμοκρασία 36 °C
5	-53.22	-57.11
10	-53.12	-57.11
15	-53.12	-56.90
30	-53.07	-56.38
45	-52.97	-55.76
60	-52.81	-55.03
75	-52.61	
90	-52.40	-54.16
120	-52.09	
150	-51.47	
180	-51.16	
210	-50.85	-49.14
240		-48.00
360	-49.82	
600	-49.20	
900	-48.94	

Όλα τα παραπάνω δεδομένα σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη απομόνωση και κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό του αδιάλυτου τρισδιάστατου πολυμερούς σωματιδίου  $\text{Cd}_3\text{L}_2$  σε τιμή  $\text{pH} \approx 7$ , υποδεικνύουν ότι η ποτενσιομετρική μελέτη του συστήματος (1:1), καλύπτεται πλήρως από το μοντέλο 1 (Πίνακας 38). Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα κατανομής των σωματιδίων (Σχήμα 173), το 3D – πολυμερές σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2$  οικοδομείται σταδιακά στο υδατικό διάλυμα, καθώς σε τιμή pH 4 σχηματίζεται το σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2\text{H}_2$  και σε pH 5 το σωματίδιο  $\text{Cd}_3\text{L}_2\text{H}$  και ένας πιθανός μηχανισμός οικοδόμησης του ΜΟΠ (7) απεικονίζεται στο σχήμα 172.



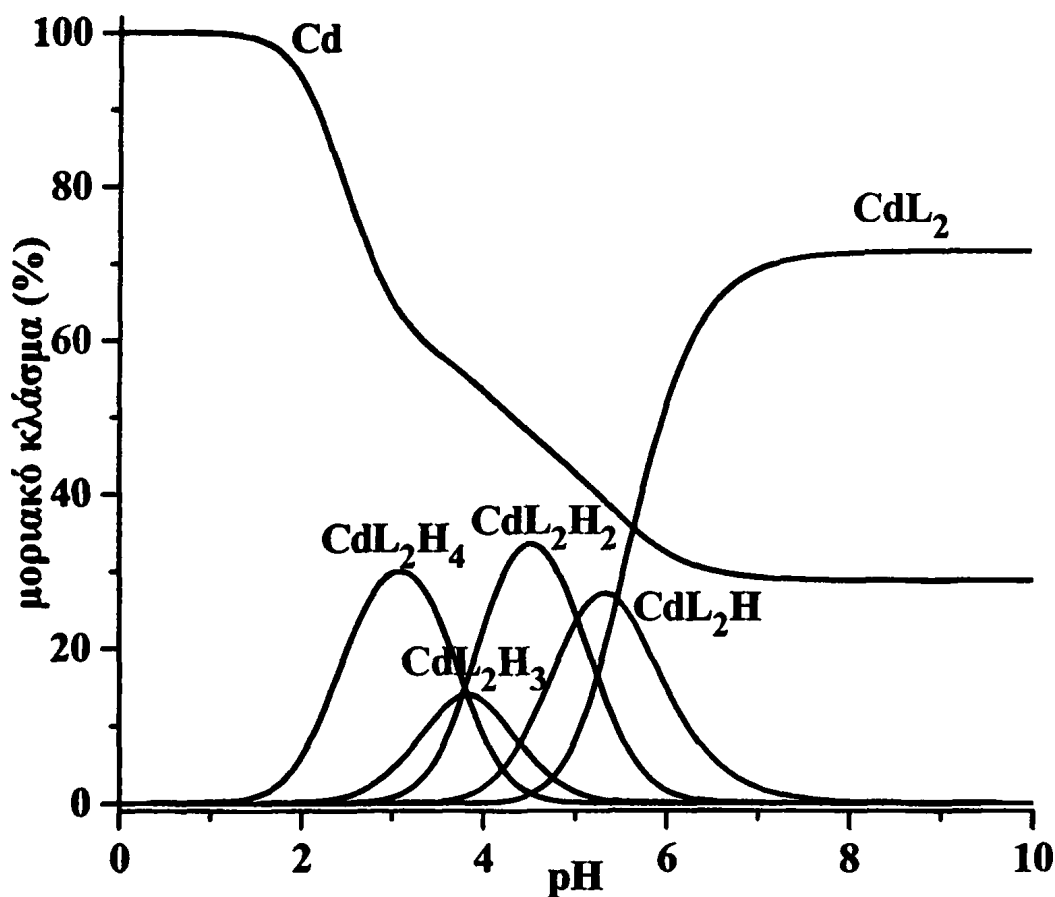
**Σχήμα 172.** Προτεινόμενος μηχανισμός οικοδόμησης του ΜΟΠ (7).





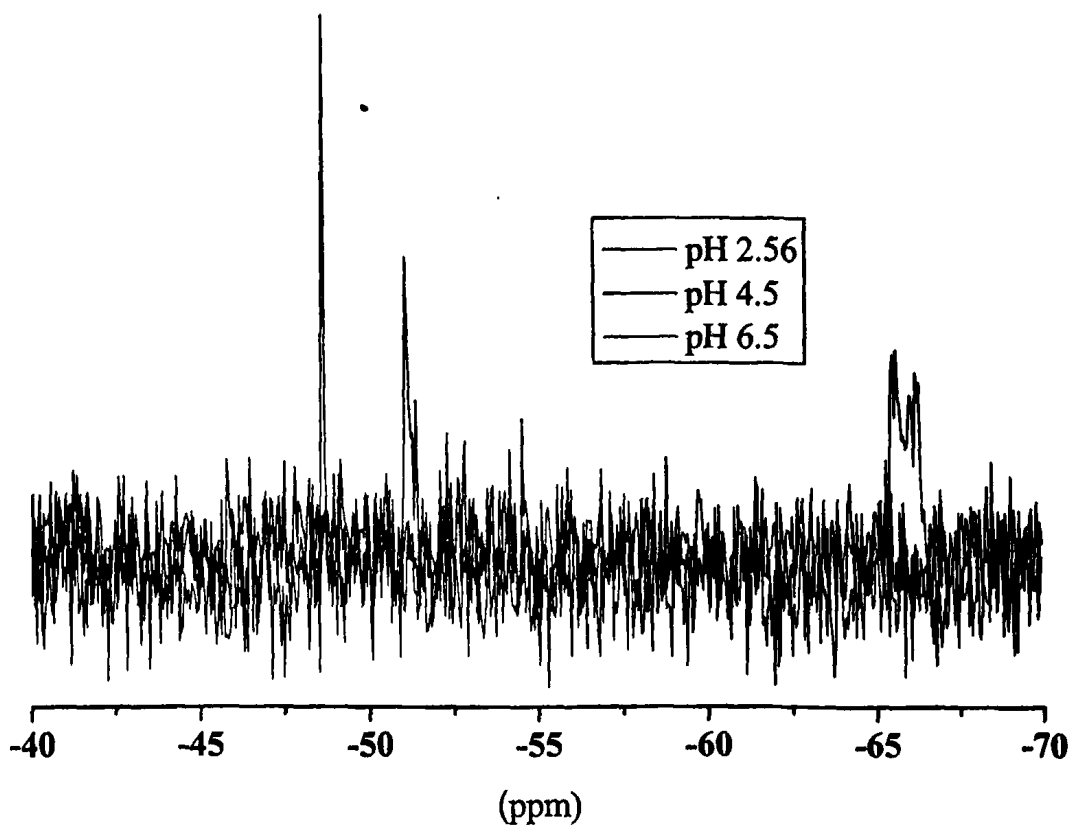
Σχήμα 173. Διάγραμμα κατανομής σωματιδίων του συστήματος Cd – TAA (1:1) σε συγκέντρωση 1mM

Για την προσομοίωση των πειραματικών καμπυλών ογκομέτρησης του συστήματος 1:2, απαιτείται η επιλογή ενός κατάλληλου μοντέλου σωματιδίων. Στον Πίνακα 38 απεικονίζονται τα τρία πιθανά μοντέλα σωματιδίων. Το μοντέλο 1 εμφανίζει παρόμοια χημική συμπεριφορά με το σύστημα 1:1, όμως δεν απομονώνεται το προϊόν με τύπο  $Cd_3L^2_2$ , με αποτέλεσμα το μοντέλο αυτό να απορρίπτεται. Η σύγκριση των φασμάτων  $^{13}C$  – NMR, του συστήματος 1:1 και του 1:2, σε  $pH=1.5$ , φανερώνει παρόμοια χημική συμπεριφορά και συγχρόνως τα φάσματα ESI – MS (+) σε  $pH=1.5$ , δείχνουν ότι και στο σύστημα 1:2, δημιουργείται το διμερές σωματίδιο  $\{CdL_2H_4\}_2$  (Πίνακας 38), το οποίο ανήκει στο προτεινόμενο μοντέλο 3.



Σχήμα 174. Διάγραμμα κατανομής σωματιδίων του συστήματος Cd – LH<sub>3</sub> (1:2)

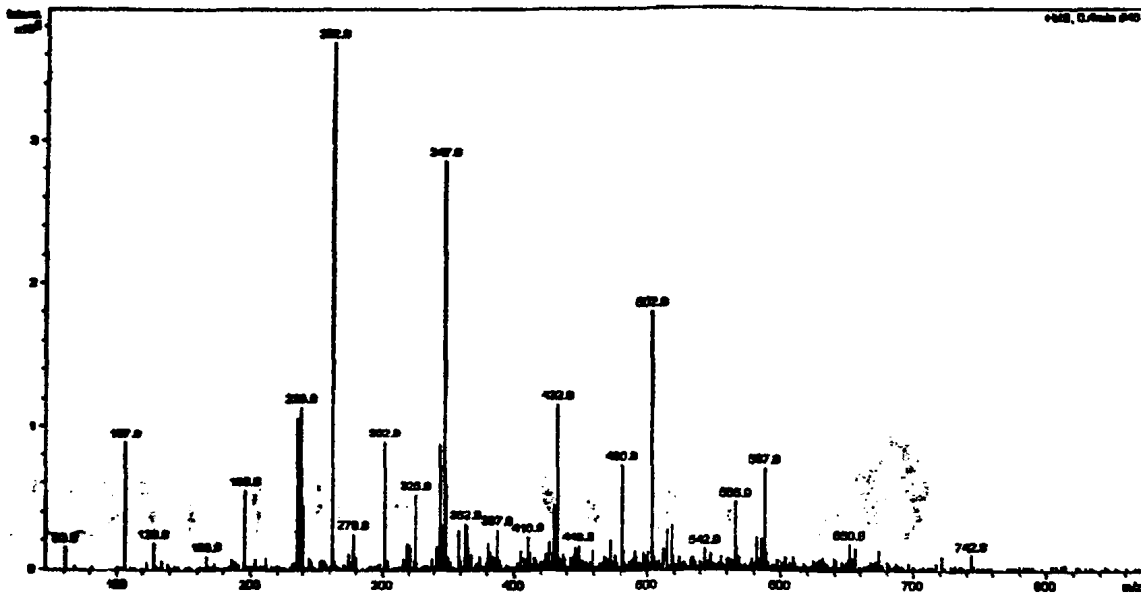
Τα φάσματα <sup>113</sup>Cd – NMR σε τιμές pH 1.8, 2.56 και 4.5 για το σύστημα 1:2 (Σχήμα 175) σε πρόσφατα παρασκευασθέντα υδατικά διαλύματα, εμφανίζουν από μία κορυφή στην περιοχή των -50ppm, η οποία αντιστοιχεί σε επταενταγμένα κέντρα Cd(II), ενώ η κορυφή στο φάσμα <sup>113</sup>Cd – NMR σε τιμή pH 6.5, έχει μετατοπιστεί κατά πολύ και εμφανίζεται στα -65ppm, τιμή που υποδεικνύει ότι ο αριθμός της σφαίρας ένταξης του Cd(II) είναι οκτώ.



**Σχήμα 175.** Τα φάσματα  $^{113}\text{Cd}$  - NMR για το σύστημα 1:2 σε τιμές pH 2.56 (μαύρη γραμμή), 4.5 (κόκκινη γραμμή) και 6.5 (πράσινη γραμμή).

Η λήψη φασμάτων ESI - MS (+) σε τιμές pH 4.0 και 7.0, δείχνουν ότι στις συγκεκριμένες τιμές σχηματίζονται τα σωματίδια  $\text{CdL}_2\text{H}_2$  και  $\text{CdL}_2$ , καθώς σε τιμή pH 7 (Σχήμα 176) η κορυφή σε  $m/z = 262.8$  αντιστοιχεί σε ένα διμερές τετρακατιόν  $\{[\text{CdL}_2 + 3\text{Na} + 3\text{H}]_2\}^{4+}$ , η κορυφή στα  $m/z = 347.8$  αντιστοιχεί στο διμερές τρικατιόν  $\{[\text{CdL}_2 + 3\text{Na}]_2\}^{3+}$  και η κορυφή στα  $m/z = 502.8$  στο κατιόν  $[\text{CdL}_2 + 3\text{Na} + 3\text{H}]^+$ .





Σχήμα 176. Φάσμα ES-MSI(+) υδατικού διαλύματος του συστήματος 1:2 σε pH 7.0 σε θετική mode

Όλες οι παραπάνω ενδείξεις, δείχνουν ότι κατά την ποτενσιομετρική μελέτη του συστήματος Cd - LH<sub>3</sub> σε αναλογίες 1:2, αρχικά σχηματίζεται το σωματίδιο CdL<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, το οποίο με την αύξηση του pH απόμακρύνει υδρογονοκατιόντα και μετατρέπεται σταδιακά στο τελικό σωματίδιο CdL<sup>2-</sup>.

**6. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ  
ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ  
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**



Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται ανακεφαλαίωση και θεώρηση των αποτελεσμάτων της Διατριβής, καθώς και μία εκτίμηση για το αν επιτεύχθηκαν οι στόχοι που τέθηκαν στο κεφάλαιο 2.

Συνολικά παρουσιάστηκαν 12 δομικά χαρακτηριμένα σύμπλοκα. Από αυτά όλα είναι πολυμερή μέσω δεσμών ένταξης, εκτός από το διμερές του Zn με το *trans*-ακονιτικό οξύ (Ενώση 12). Σε όλες τις περιπτώσεις που δεν έχουμε 3D πολυμερή ένταξης, δημιουργούνται τρισδιάστατες υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνιάς.

Πιστεύουμε ότι εκπληρώθηκαν όλοι οι στόχοι που τέθηκαν. Η στρατηγική της επιλογής εύκαμπτων υποκαταστατών για τη σύνθεση μέταλλο – οργανικών πλεγμάτων, επιβραβεύθηκε από τη σύνθεση ενώσεων με σπάνια τοπολογική απεικόνιση και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

Οι αντιδράσεις του υποκαταστάτη TBGH<sub>2</sub> (L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) με τα άλατα Mn(II), Zn(II) και Cd(II), οδηγούν στη σύνθεση πολυμερών μίας διάστασης, τα οποία μέσω του -πλούσιου μοτίβου δεσμών υδρογόνου που εμφανίζουν, σχηματίζουν υπερμοριακές δομές τριών διαστάσεων.

Οι αντιδράσεις του L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> με τα νιτρικά άλατα Co(II) και Cu(II) οδηγούν στη σύνθεση των ενώσεων [Co(μ-TBG)(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (2) και [Cu(μ-TBG)(μ-H<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (3), οι οποίες σχηματίζουν διπλά αλληλοδιεισδύον ΜΟΠ με τοπολογική απεικόνιση eds. Παρόλο που το πλέγμα eds κατέχει σημαντική θέση στα πλέγματα 4 συνδέσεων και έχει λάβει σημαντική προσοχή τα ΜΟΠ (2) και (3) αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά παραδείγματα. Τα δύο σύμπλοκα, αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων τα οποία συντίθενται από μεταλλικά ιόντα και δύο διαφορετικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, με εμφανή τη διαφορά στο μέγεθος τους, μία μονοατομική γέφυρα και μία γέφυρα μήκους 13 δεσμών (~14Å), αποτελούν τα πρώτα παραδείγματα ΜΟΠ, τα οποία προέρχονται από ένα ψευδοπεπτιδικό υποκαταστάτη. Τέλος, εμφανίζουν μία καταπληκτική ιδιότητα. Ενώ τα γεφυρωτικά μόρια νερού εμφανίζονται σε πολλές κρυσταλλικές δομές, στα ΜΟΠ εμφανίζονται μόνο όταν υποστηρίζονται ταυτόχρονα από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Επίσης, μ-H<sub>2</sub>O στη βιβλιογραφία αποτελούν πολύ σπάνια παράδειγματα, καθώς μόνο δύο παραδείγματα στη βιβλιογραφία εμφανίζουν γέφυρες νερού σε πολυμερή μίας διάστασης.

Το εντυπωσιακό των παραπάνω πολυμερών βρίσκεται στο γεγονός ότι η μελέτη της δομικής σταθερότητας των ΜΟΠ (2) και (3), έδειξε ότι τα ΜΟΠ



εμφανίζουν αναστρέψιμη απώλεια των γεφυρωτικών μορίων νερού, φαινόμενο το οποίο είναι πολύ σπάνιο στη βιβλιογραφία.

Τέλος το πολυμερές του Cu(II)η καταλύει, σε συνθήκες ετερογενούς κατάλυσης, την οξειδωση της κατεχόλης και παρουσιάζει συμπεριφεροά τυροσινάσης. Πιστεύουμε ότι αυτό οφείλεται στην απόσταση των μεταλλικών κέντρων Cu(II) στο πολυμερές που βρίσκεται πολύ κοντά σε αυτή του φυσιολογικού ενζύμου (~4Å).

Η αντίδραση του L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> με άλας Pb(II) οδηγεί στη σύνθεση της ένωσης [Pb(μ-TBG)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] 3H<sub>2</sub>O (6). Η τοπολογική απεικόνιση της ένωσης είναι ένα διπλά αλληλοδιεισδύον πλέγμα pts. Για τη δημιουργία του ΜΟΠ (6) δεν χρησιμοποιείται γεφυρωτικό μόριο νερού, αλλά η αύξηση του όγκου της σφαίρας ένταξης του μετάλλου οδηγεί σε διαφορετικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας (διδοντικός – γεφυρωτικός), γεγονός που επιβεβαιώνει την επιλογή υποκαταστατών με καρβοξυλικές ομάδες. Το ΜΟΠ (6) αποτελεί την πιο παραμορφωμένη περίπτωση pts πλέγματος στη βιβλιογραφία. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί μόνο επτά παραδείγματα διπλά αλληλοδιεισδύοντων πλεγμάτων με pts διάταξη, όμως το ΜΟΠ (6), εκτός του ότι αποτελεί την πιο παραμορφωμένη περίπτωση, αποτελεί και το πρώτο παράδειγμα ΜΟΠ το οποίο παράγεται από δικαρβοξυλικό οξύ. Η κρυσταλλική δομή του ΜΟΠ (6), εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς σχηματίζεται μία αλυσίδα μορίων νερού, κατά τη διεύθυνση του άξονα c, η οποία είναι πολύ σπάνια στη βιβλιογραφία. Η αλυσίδα αποτελείται από κυκλικές τετραμερείς μονάδες νερού, οι οποίες σχηματίζονται από δύο τύπους νερού, το κρυσταλλικό μόριο O(5W) και τα τερματικά μόρια O(1W) και O(2W).

Όσον αφορά το δεύτερο υποκαταστάτη, η χημεία ένταξης του *trans* – ακονιτικού οξέος δεν έχει μελετηθεί. Η μελέτη της χημείας ένταξης του δυαδικού συστήματος Cd(II) – *trans* – ακονιτικό οξύ και των τριαδικών συστημάτων Zn(II) ή Cd(II) (μέταλλο – υποκαταστάτης – βάση Lewis), οδήγησε στην απομόνωση ενώσεων, οι οποίες εμφανίζουν τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης του υποκαταστάτη, οι οποίοι είναι μοναδικοί στη βιβλιογραφία και μπορούν να ωφελήσουν στην περαιτέρω κατανόηση του μηχανισμού δράσης του.

Η μελέτη της υδατικής χημείας του δυαδικού συστήματος Cd(II) – *trans* – ακονιτικό οξύ, με ποτενσιομετρικές μελέτες, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το προϊόν που σχηματίζεται σε τιμή pH ≈ 5.5, για αναλογίες συστήματος 1:1 είναι το



κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένο ΜΟΠ (7). Όλες οι πειραματικές μετρήσεις υποδεικνύουν ένα σταδιακό σχηματισμό του ΜΟΠ (7).

Από τοπολογική άποψη το ΜΟΠ (7) σχηματίζει ένα πλέγμα με  $po_8$  διάταξη. Μόνο δέκα παραδείγματα από αυτό το πλέγμα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και εμφανίζει τα εξής μοναδικά χαρακτηριστικά : α) είναι το πιο παραμορφωμένο πλέγμα με τετραεδρικές κορυφές και β) είναι το πρώτο παράδειγμα ΜΟΠ το οποίο δημιουργείται από τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη.

Οι υπόλοιπες πέντε νέες ενώσεις σχηματίζουν αλυσίδες μίας διάστασης και μέσω  $\pi - \pi^*$  αλληλεπιδράσεων και δεσμών υδρογόνου, οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων υπερμοριακών δομών.

Επανερχόμενοι στους αρχικούς στόχους της διατριβής και αναλογιζόμενοι τις δυσκολίες που συναντήσαμε στη σύνθεση και στον χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης, πιστεύουμε ότι τα εύκαμπτα βιολογικά σχετιζόμενα μόρια θα αποτελέσουν κατηγορία υποκαταστατών που θα ανοίξει νέους ορίζοντες στο ερευνητικό πεδίο που λέγεται “πολυμερή ένταξης” ή “μέταλλο - οργανικά πλέγματα”. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα που χαρακτηρίζει τις προσπάθειες του εργαστηρίου μας παρουσιάζεται στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας Διατριβής.

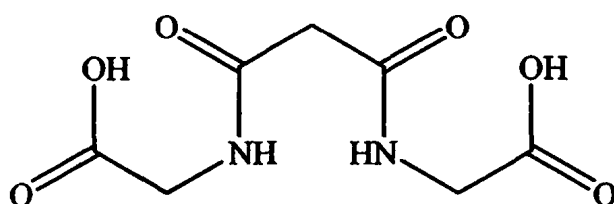


**7. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ  
ΠΑΡΕΜΦΕΡΗ  
ΘΕΜΑΤΑ**



Στο εργαστήριο μας έχουμε αρχίσει μία συστηματική μελέτη για τη σύνθεση μεταλλο – οργανικών πλεγμάτων, με τη χρήση εύκαμπτων και ταυτόχρονα βιολογικά σχετιζόμενων υποκαταστατών με μέταλλα, κυρίως, της πρώτης σειράς μετάπτωσης.

Το επόμενο στάδιο της μελέτης, αποτελεί η αντικατάσταση του άκαμπτου αρωματικού σκελετού με την εύκαμπτη μεθυλενική ομάδα και τη μελέτη των αντιδράσεων του N,N'-δισ- γλυκινυλ-μαλονικού οξέος ( $L^3H_2$ ) (Σχήμα 177). Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τα εξής κριτήρια : α) απομάκρυνση των  $\pi - \pi$  αλληλεπιδράσεων που επιφέρει ο αρωματικός δακτύλιος με ταυτόχρονη διατήρηση του μήκους του υποκαταστάτη και β) διατήρηση του πολλαπλού τρόπου ένταξης των μορίων της γλυκίνης και δυνατότητα τετραδοντικής ένταξης του υποκαταστάτη με μέταλλα τα οποία είναι ικανά να αποπρωτονιώσουν αμιδικές ομάδες, όπως Cu(II).



Σχήμα 177. Ο υποκαταστάτης N,N'-δισ- γλυκινυλ-μαλονικό οξύ.

Μέχρι σήμερα έχει αναφερθεί η απομόνωση ενός μονομερούς διμεταλλικού συστήματος  $[Co(H_2O)_6][Cu(L^3H_2)] \cdot 2H_2O$ ,<sup>211</sup> στο οποίο ο Cu(II) εμφανίζει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία  $[CuN_2O_2]$  και το Co(II) λειτουργεί ως αντισταθμιστικό κατιόν στο σύμπλοκο  $[Cu(L^3H_2)]^{2-}$ .

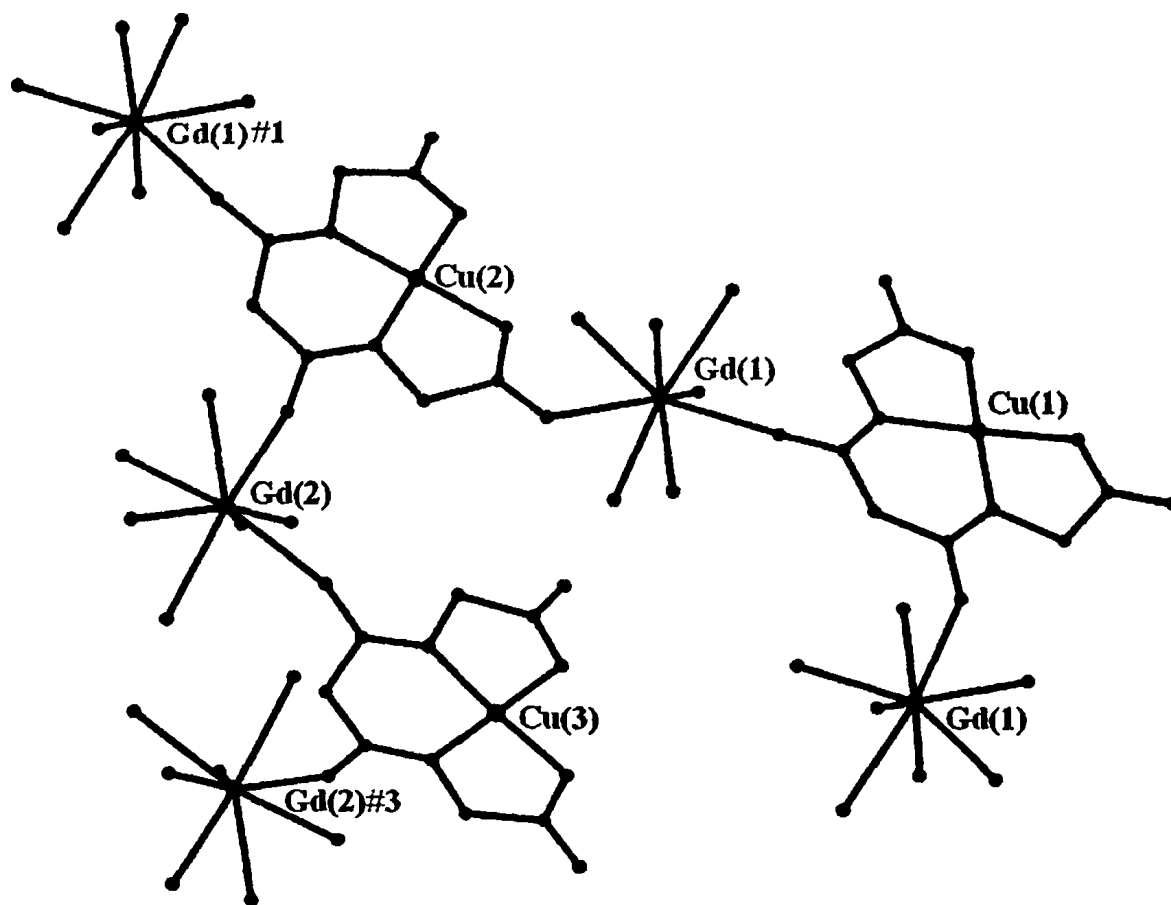
Το προϊόν της αντίδρασης του υποκαταστάτη  $L^3H_2$ , με περίσσεια Cu(II) οδηγεί στην απομόνωση ενός προϊόντος, το οποίο έχει χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία IR και UV-Vis, με θερμοσταθμική ανάλυση και με μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου. Το σύμπλοκο που απομονώνεται φαίνεται να έχει τύπο,  $[Cu_2(L^3H_2) 2(H_2O)]$ , ενώ από το φάσμα ορατού, είναι εμφανής η ύπαρξη δύο διαφορετικών κέντρων Cu(II). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί, ότι έχουν πραγματοποιηθεί και ποτενσιομετρικές μελέτες στο σύστημα Cu(II) –  $L^3H_2$ , των οποίων τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά δεδομένα και τη βιβλιογραφία,<sup>211</sup> οι πειραματικές προσπάθειες κατευθύνθηκαν στη σύνθεση μεταλλο – οργανικών



πολυμερών με δύο διαφορετικά μέταλλα και πιο συγκεκριμένα, με δεδομένη την επίπεδη τετραγωνική τετραδοντική ένταξη του Cu(II), επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν λανθανίδες, μέταλλα τα οποία εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ένταξης και είναι πρόσφοροι δέκτες ατόμων οξυγόνου.

Η αντίδραση  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{L}^3\text{H}_2$  και  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  σε αναλογίες 3 : 3 : 2, οδηγεί στη σύνθεση ενός διμεταλλικού μεταλλο – οργανικού πλέγματος 2 διαστάσεων, με τύπο  $[\text{Gd}_2(\text{CuL}^3\text{H}_2)_3 \cdot 14.5(\text{H}_2\text{O})]_n$  (13) και στο σχήμα 178 παρουσιάζεται η ασύμμετρη μονάδα της μοναδιαίας κυψελίδας.

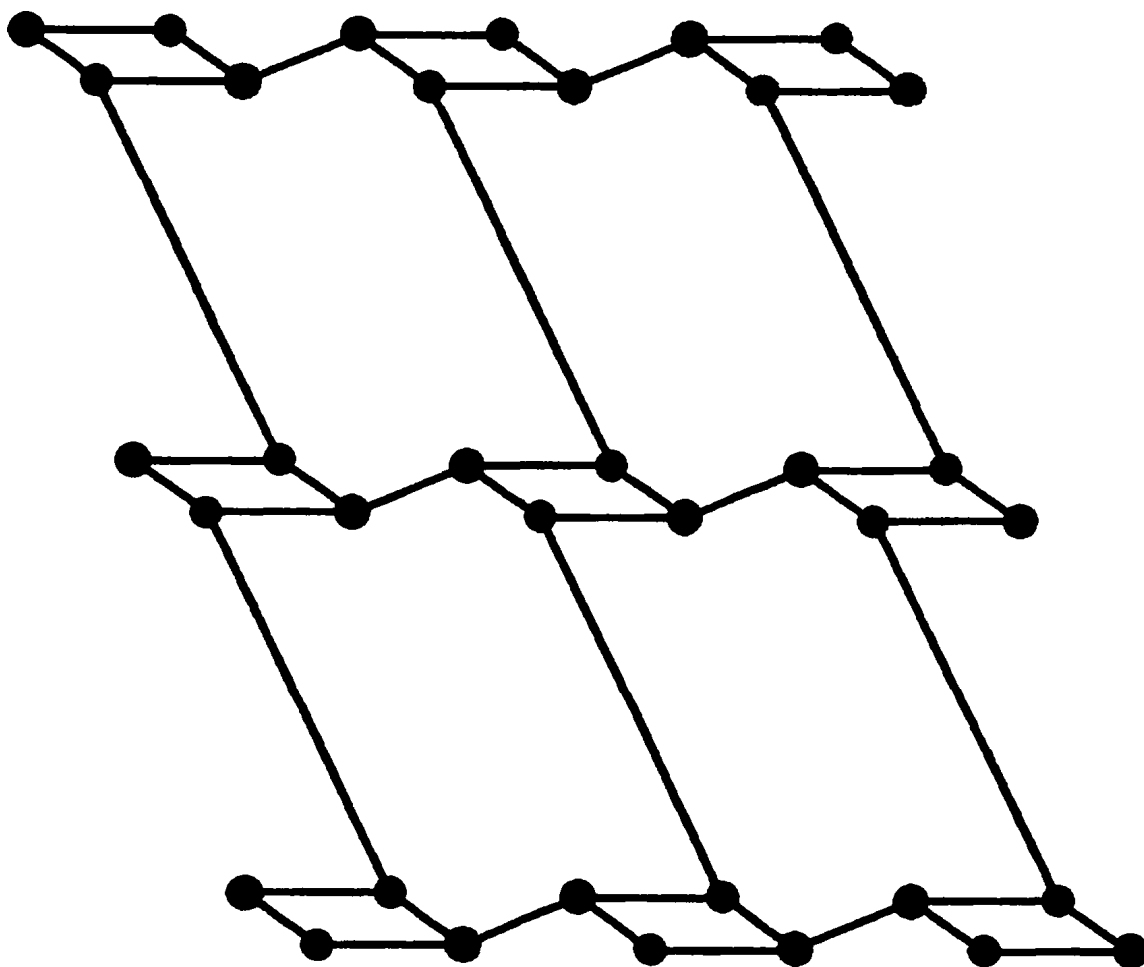


**Σχήμα 178.** Η διάταξη των μορίων της ένωσης  $[\text{Gd}_2(\text{CuL}_3\text{H}_2)_3 \cdot 14.5(\text{H}_2\text{O})]_n$  (13) στη μοναδιαία κυψελίδα.

Στον Πίνακα 41 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμού για το ΜΟΠ (13). Η ένωση κρυσταλλώνεται σε τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου P-1 και η κρυσταλλική δομή αποτελείται από τρία μεταλλικά κέντρα Cu, δύο μεταλλικά κέντρα Gd και τρία διαφορετικά τετρανιόντα  $\text{L}^3\text{H}_2$ . Κάθε μεταλλικό κέντρο Cu εμφανίζει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και περιβάλλεται



από δύο αμιδικά άτομα αζώτου και δύο οξυγόνα των δύο καρβοξυλικών ομάδων του υποκαταστάτη  $L^3$ , σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ένα ΜΔΤ. Το μεταλλικό κέντρο  $Gd(1)$  έχει οκτώ οξυγόνα στη σφαίρα ένταξή του, εκ των οποίων τα τέσσερα ανήκουν σε τερματικά μόρια νερού, τα τρία οξυγόνα ανήκουν σε τρεις διαφορετικές αμιδικές ομάδες τριών διαφορετικών υποκαταστατών και το όγδοο οξυγόνο ανήκει στην καρβοξυλική ομάδα ενός τέταρτου υποκαταστάτη. Το μεταλλικό κέντρο  $Gd(2)$  έχει στη σφαίρα ένταξης του οκτώ οξυγόνα εκ των οποίων τα πέντε ανήκουν σε τερματικά μόρια νερού και τα τρία ανήκουν σε τρεις αμιδικές ομάδες τριών διαφορετικών μορίων υποκαταστάτη.

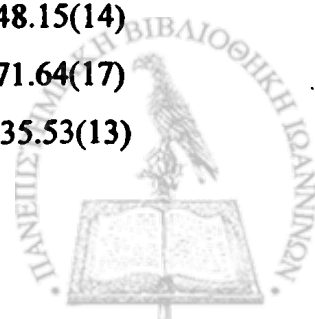


**Σχήμα 179.** Η τοπολογική απεικόνιση της ένωσης  $[Gd_2(CuL^3H_2)_3 \cdot 14.5(H_2O)]_n$  (13). Είναι διδιάστατο δικομβικό ομοιογενές επίπεδο πλέγμα Shubnikov 3 – συνδέσεων, με συμβολισμό κατά Schläfli  $(4,8^2)$ .

Κάθε ένα από τα τρία ΜΔΤ, συνδέεται διαφορετικά, καθώς το πρώτο δρα διδοντικά και συμπλοκοποιείται με δύο μεταλλικά κέντρα Gd(1), το δεύτερο δρα και αυτό διδοντικά, όμως συνδέεται με δύο μεταλλικά κέντρα Gd(2), ενώ το τρίτο ΜΔΤ, δρα τριδοντικά και συνδέεται με δυο μεταλλικά κέντρα Gd(1) και ένα μεταλλικό κέντρο Gd(2). Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ένα διδιάστατο μονοκομβικό επίπεδο πλέγμα 3 – συνδέσεων Shubnikov, με συμβολισμό κατά Schläfli (4,8<sup>2</sup>) (Σχήμα 179).

**Πίνακας 41.** Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το διμεταλλικό πολυμερές.

Gd(1)-O(3A)	2.348(3)	Cu(1)-N(2A)	1.903(4)
Gd(1)-O(4A)#1	2.384(3)	Cu(1)-N(1A)	1.913(4)
Gd(1)-O(3B)#2	2.386(3)	Cu(1)-O(2A)	1.935(3)
Gd(1)-O(6B)	2.444(3)	Cu(1)-O(5A)	1.953(3)
Gd(1)-O(4W)	2.475(3)	O(4A)-Gd(1)#1	2.384(3)
Gd(1)-O(1W)	2.495(4)	Cu(2)-N(2B)	1.897(4)
Gd(1)-O(3W)	2.501(3)	Cu(2)-N(1B)	1.912(4)
Gd(1)-O(2W)	2.504(4)	Cu(2)-O(1B)	1.948(3)
Gd(2)-O(4B)	2.303(4)	Cu(2)-O(5B)	1.963(3)
Gd(2)-O(4C)#3	2.369(3)	O(3B)-Gd(1)#2	2.386(3)
Gd(2)-O(3C)	2.400(3)	Cu(3)-N(2C)	1.905(4)
Gd(2)-O(8W)	2.454(3)	Cu(3)-N(1C)	1.912(4)
Gd(2)-O(7W)	2.469(4)	Cu(3)-O(5C)	1.943(3)
Gd(2)-O(9W)	2.470(3)	Cu(3)-O(1C)	1.963(3)
Gd(2)-O(5W)	2.497(4)	O(4C)-Gd(2)#3	2.369(3)
Gd(2)-O(6W)	2.555(3)		
O(3A)-Gd(1)-O(4A)#1	98.53(12)	O(8W)-Gd(2)-O(7W)	83.55(15)
O(3A)-Gd(1)-O(3B)#2	146.24(12)	O(4B)-Gd(2)-O(9W)	99.18(14)
O(4A)#1-Gd(1)-O(3B)#2	294.58(12)	O(4C)#3-Gd(2)-O(9W)	78.47(12)
O(3A)-Gd(1)-O(6B)	139.01(12)	O(3C)-Gd(2)-O(9W)	69.43(11)
O(4A)#1-Gd(1)-O(6B)	76.37(12)	O(8W)-Gd(2)-O(9W)	106.40(13)
O(3B)#2-Gd(1)-O(6B)	74.37(12)	O(7W)-Gd(2)-O(9W)	148.15(14)
O(3A)-Gd(1)-O(4W)	97.82(13)	O(4B)-Gd(2)-O(5W)	71.64(17)
O(4A)#1-Gd(1)-O(4W)	145.12(13)	O(4C)#3-Gd(2)-O(5W)	135.53(13)



O(3B)#2-Gd(1)-O(4W) 88.57(13)	O(3C)-Gd(2)-O(5W) 72.87(14)
O(6B)-Gd(1)-O(4W) 71.09(12)	O(8W)-Gd(2)-O(5W) 75.89(16)
O(3A)-Gd(1)-O(1W) 79.41(12)	O(7W)-Gd(2)-O(5W) 70.59(16)
O(4A)#1-Gd(1)-O(1W) 73.20(12)	O(9W)-Gd(2)-O(5W) 140.80(13)
O(3B)#2-Gd(1)-O(1W) 74.85(12)	O(4B)-Gd(2)-O(6W) 67.49(13)
O(6B)-Gd(1)-O(1W) 134.20(12)	O(4C)#3-Gd(2)-O(6W) 68.48(11)
O(4W)-Gd(1)-O(1W) 140.35(12)	O(3C)-Gd(2)-O(6W) 132.06(12)
O(3A)-Gd(1)-O(3W) 74.61(11)	O(7W)-Gd(2)-O(6W) 81.19(16)
O(4A)#1-Gd(1)-O(3W) 143.01(12)	O(9W)-Gd(2)-O(6W) 71.72(12)
O(3B)#2-Gd(1)-O(3W) 76.22(12)	O(5W)-Gd(2)-O(6W) 131.66(15)
O(6B)-Gd(1)-O(3W) 132.20(11)	N(2A)-Cu(1)-N(1A) 97.67(17)
O(4W)-Gd(1)-O(3W) 71.35(12)	N(2A)-Cu(1)-O(2A) 175.38(16)
O(1W)-Gd(1)-O(3W) 69.82(12)	N(1A)-Cu(1)-O(2A) 86.26(15)
O(3A)-Gd(1)-O(2W) 69.73(12)	N(2A)-Cu(1)-O(5A) 84.57(16)
- O(4A)#1-Gd(1)-O(2W) 77.36(14)	N(1A)-Cu(1)-O(5A) 177.74(15)
O(3B)#2-Gd(1)-O(2W) 143.86(12)	O(2A)-Cu(1)-O(5A) 91.51(14)
O(6B)-Gd(1)-O(2W) 69.49(12)	N(2B)-Cu(2)-N(1B) 95.34(17)
O(4W)-Gd(1)-O(2W) 79.79(14)	N(2B)-Cu(2)-O(1B) 177.22(16)
O(1W)-Gd(1)-O(2W) 133.07(13)	N(1B)-Cu(2)-O(1B) 85.17(15)
O(3W)-Gd(1)-O(2W) 129.88(12)	N(2B)-Cu(2)-O(5B) 84.94(16)
O(4B)-Gd(2)-O(4C)#3 134.16(12)	N(1B)-Cu(2)-O(5B) 179.02(17)
O(4B)-Gd(2)-O(3C) 92.15(13)	O(8W)-Gd(2)-O(6W) 139.68(11)
O(4C)#3-Gd(2)-O(3C) 127.50(11)	O(1B)-Cu(2)-O(5B) 94.51(14)
O(4B)-Gd(2)-O(8W) 147.53(15)	N(2C)-Cu(3)-N(1C) 95.60(16)
O(4C)#3-Gd(2)-O(8W) 71.71(12)	N(2C)-Cu(3)-O(5C) 85.16(15)
O(3C)-Gd(2)-O(8W) 78.80(12)	N(1C)-Cu(3)-O(5C) 175.88(16)
O(4B)-Gd(2)-O(7W) 85.15(14)	N(2C)-Cu(3)-O(1C) 179.01(16)
O(4C)#3-Gd(2)-O(7W) 76.18(12)	N(1C)-Cu(3)-O(1C) 84.60(15)
O(3C)-Gd(2)-O(7W) 142.27(15)	

Διεργασίες Συμμετρίας : #1 -x,-y,-z+2 #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 -x+1,-y,-z+3



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

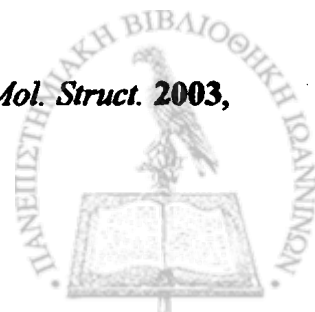
- [1] O' Keefe, M. Z. *Kristallogr.* **1991**, *196*, 21.
- [2] Hansen, S. *Nature* **1990**, *346*, 799.
- [3] Yaghi, O. M.; Sun, Z.; Richardson, D. A.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807.
- [4] Yaghi, O. M.; Richardson, D. A.; Li, G.; Davis, C. E.; Groy, T. L. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 15.
- [5] MacGillivray, L. R.; Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [6] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A.; Li, W. S.; Schröder, M.; Lemenovskii, D. A. *Chem. Commun.* **1997**, 2027.
- [7] Yaghi, O. M.; Li, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [8] Yaghi, O. M.; Li, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.
- [9] Hirsch, K. A.; Venkataraman, D.; Wilson, S. R.; Moore, J. S.; Lee, S. *Chem. Commun.* **1995**, 2199.
- [10] Biradha, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392.
- [11] Batten, S. R.; Hoskins, B. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Robson, R. *Chem. Commun.*, **2000**, 1095.
- [12] Abrahams, B. F.; Batten, S. R.; Hamit, H.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Chem. Commun.* **1996**, 1313.
- [13] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 211.
- [14] Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- [15] Kim, J.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; Li, H. L.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8239.
- [16] Chen, B. L.; Eddaoudi, M.; Reineke, T. M.; Kampf, J. W.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11559.
- [17] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science*, **2002**, *295*, 469.
- [18] Chen, B. L.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2001**, *291*, 1021.



- [19] Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148.
- [20] Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature*, **2003**, *423*, 705.
- [21] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [22] Eddaoudi, M.; Li, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391.
- [23] Bourne, S. A.; Lu, J. J.; Mondal, A.; Moulton B.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2111.
- [24] Chapman, M. E.; Ayyappan, P.; Foxman, B. M.; Yee, G. T.; Lin, W. *Cryst. Growth Des.*, **2001**, *1*, 159.
- [25] Sudik, A. C.; Côté, A. P.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2998.
- [26] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [27] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Chung, S. S. M.; Li, W. S.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1005.
- [28] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A. N.; Lemonovskii, D. A.; Li, W. S.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1339.
- [29] Lozano, E.; Nieuwenhuyzen, M.; James, S. L. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 2644.
- [30] Brandys, M. C.; Puddephatt, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 4839.
- [31] Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W. S.; Schröder, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2327.
- [32] Blatov, V. A.; Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm.* **2004**, *6*, 377.
- [33] Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
- [34] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247.
- [35] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm.* **2003**, *5*, 269.
- [36] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1519.
- [37] Batten, S. R. *CrystEngComm.* **2001**, *18*, 1.
- [38] Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7638.
- [39] Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
- [40] Zimmerman, S. C.; Zheng, F.; Reichert, D. E. C.; Kolotuchin, S. V. *Science* **1996**, *271*, 1095.



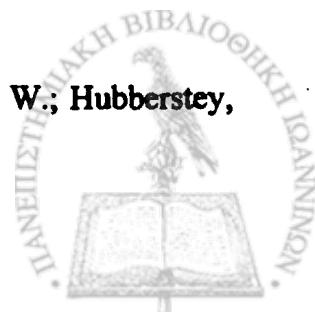
- [41] Amabilino, D. B.; Ashton, P. R.; Reder, A. S.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286.
- [42] Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319.
- [43] Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1546.
- [44] Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029.
- [45] Yaghi, O. M.; Li, H. L.; Groy, T. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4292.
- [46] Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [47] Biradha, K.; Domasevitch, K. V.; Moulton, B.; Seward, C.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1999**, 1327.
- [48] Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Moler, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- [49] Wells, A. F. "Three Dimensional Nets and Polyhedra," Wiley, New York, 1977.
- [50] O'Keeffe, M.; Hyde, B. G. "Crystal Structures I: Patterns and Symmetry," Am. Mineral. Assoc., Washington, DC, 1996.
- [51] Koch, E.; Fischer, W. *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 407.
- [52] Robinson, F.; Zaworotko, M. J. *Chem. Comm.* **1995**, 2413.
- [53] Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474.
- [54] Abrahams, B. F.; Batten, S. R.; Grannas, M. J.; Hamit, H.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1475.
- [55] Brook, M. A.; Faggiani, R.; Lock, C. J. L.; Seebach, D. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1988**, *44*, 1979.
- [56] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *Chem. Commun.* **1996**, 1393.
- [57] Kepert, C. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158.
- [58] Bradshaw, D.; Prior, T. J.; Cussen, E. J.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6106.
- [59] Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1564.
- [60] Tadokoro, M.; Shiomi, T.; Isobe, K.; Nakasuji, K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5476.
- [61] Kheradmandan, S.; Schmalle, H. W.; Jacobsen, H.; Blacque, O.; Fox, T.; Berke, H.; Gross, M.; Decurtins, S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2526.
- [62] Ma, S.-L.; Zhu, W.-X.; Huang, G.-H.; Yuan, D.-Q.; Yan, X. *J. Mol. Struct.* **2003**, *646*, 89



- [63] Halder, G. J.; Neville, S. M.; Kepert, C. J. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 266.
- [64] Li, D.; Shi, W.-J.; Hou, L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3907.
- [65] Mallik, A. B.; Lee, S.; Lobkovsky, E. B. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 609.
- [66] Batten, S. *CrystEngComm*, **2001**, *3*, 67.
- [67] Batten, S.R.; Hoskins, B.F.; Robson, R. *unpublished results*.
- [68] Cannillo, E.; Mazzi, F.; Rossi, G. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 200.
- [69] Kunz, M.; Armbruster, T.; Lager, G. A.; Schultz, A. J.; Goyette, R. J.; Lottermoser, W.; Amthauer, G. *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 199.
- [70] Ohmori, O.; Kawano, M.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16292.
- [71] Zhou, Y.-F.; Lou, B.-Y.; Yuan, D.-Q.; Xu, Y.-Q.; Jiang, F.-L.; Hong, M.-C. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 3057.
- [72] Bai, Y.; Duan, C.; Cai, P.; Dang, D.; Meng, Q. *Dalton Trans.* **2005**, 2678.
- [73] Fischer, W.; Koch, E. "International Tables for Crystallography A" (T. Hahn, Ed.), 4<sup>th</sup> ed. Kluwer, Academic, Dordrecht / Norwell, MA, 1996.
- [74] O'Keefe, M.; Hyde, B. G. *Acta Crystallogr.* **1976**, *B 32*, 2923.
- [75] Ockwig, N. W.; Delgado – Friedrichs, O.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176.
- [76] Fourcroy, P. H.; Carre, D.; Rivet, J. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B 34*, 3160.
- [77] Clarke, S. J.; DiSalvo, F. J. *J. Alloys Comp.* **1998**, *274*, 118.
- [78] Asbrand, M.; Eisenmann, B. *Z. Naturforsch.* **1993**, *B 48*, 452.
- [79] Cahill, C. L.; Ko, Y.; Parise, J. B. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 19.
- [80] Li, H.; Eddaoudi, M.; Laine, A.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6096.
- [81] Eddaoudi, M.; Kim, J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 376.
- [82] Range, K. J.; Zabel, M.; Rau, F.; von Krziwanik, F.; Mart, R.; Pauzer, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 706.
- [83] Sun, D.; Ke, Y.; Mattox, T. M.; Ooro, B. A.; Zhou, H.-C. *Chem. Commun.* **2005**, 5447.
- [84] Johnson, N. E.; Craig, J. R.; Rimstedt, J. D., *Amer. Mineral.* **1988**, *73*, 389.
- [85] Ronis, Y. V.; Tsirkumova, S. E.; Koslov, E. N.; Bondars, B. Y.; Vitola, A. A.; Miller, T. N. *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Khimiyas Seriya ZAKA* **2**, 145 (1989) [ICSD collection code 65838].
- [86] Schnick, W.; J. Lücke, *Angew. Chem.* **1997**, *104*, 208.



- [87] Martin, J. D.; Greenwood, K. B. *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 2072.
- [88] O'Keefe, M.; in «Foams and Emulsions» (J.-F. Sadoc and N. Rivier, Eds.), pp.436. Kluwer Academic, Dordrecht, 1999.
- [89] Li, H.; Laine, A.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **1999**, *283*, 1145.
- [90] Weiss, A.; Riegler, E.; Robl, C. Z. *Naturforsch.* **1986**, *41*, 1329.
- [91] Hoskins, B. F.; Robson, R.; Scarlett, N. V. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1203.
- [92] Abrahams, S. C.; Zyontz, L. E.; Bernstein, J. L. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5485.
- [93] Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 60.
- [94] Su, C. - Y.; Smith, M. D.; Golorth, A. M.; zur Loye, H. - C. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6881.
- [95] Munakata, M.; Ning, G. L.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Horino, T. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5651.
- [96] Carlucci, L.; Ciani, G.; Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 237.
- [97] Cahill, C. L.; Parise, J. B. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 807.
- [98] Thirumurugan, A.; Natarajan, S. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 983.
- [99] Du, M.; Zhang, Z. H.; Zhao, X. J., Cai, H. *Cryst. Growth Des* **2006**, *6*, 114.
- [100] Hung, L. I.; Wang, S. L.; Chen, C. Y.; Chang, B. C.; Lii, K. H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2292.
- [101] Oxtoby N. S.; Champness N. R.; Wilson C. *CrysEngComm* **2005**, 284.
- [102] Zhang, J.; Li, Z. J.; Kang, Y.; Cheng J. K.; Yao, Y. G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8085.
- [103] Cheng, J. K.; Zhang, J.; Kang, Y.; Qin, Y.Y.; Li, Z. J.; Yao, Y. G. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2209.
- [104] Sarkar, M., Biradha, K. *CrysEngComm* **2004**, 310.
- [105] Power, K. N.; Hennigar, T. L.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1998**, 595.
- [106] Hagerman, D.; Hammond, R. P.; Haushalter, R.; Zubieta, J. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2091.
- [107] Long, D.-L.; Blake, A. J.; Champness, N.; Schröder, M. *Chem. Commun.*, **2000**, 1369.
- [108] Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N.; Cunningham, J. W.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *CrysEngComm* **2000**, 6.





- [109] Lu, J. Y.; Babb, A. M.; *Chem. Commun.* **2001**, 821.
- [110] Goodgame, D. M. L.; Grachvogel, D. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6180.
- [111] Plater, M. J.; Foreman, M. R. St J.; Gelbrichand, T.; Hursthouse, M. B. *Crystal Enginnering.* **2001**, *4*, 319.
- [112] Jiang, Y. - C.; Lai, Y. - C.; Wang, S. - L.; Lii, K. - H. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5320.
- [113] Niel, V.; Thompson, A. L.; Muñoz, M. C.; Galet, A.; Goeta, A. E.; Real, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3760.
- [114] Shin, D. M.; Lee, I. S.; Chung, Y. K.; Lah, M. S. *Chem. Commun.* **2003**, 1036.
- [115] Shin, D. M.; Lee, I. S.; Cho, D.; Chung, Y. K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7722.
- [116] Carlucci, L.; Ciani, G.; Prosperio, D. M. *Chem. Commun.* **2004**, 380.
- [117] Carlucci, L.; Ciani, G.; Gudenberg, D. W. V.; Proserpio, D. M. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 397.
- [118] Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2590.
- [119] Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc. Chem Comm.* **1990**, 762.
- [120] Du, M.; Zhao, X. - J.; Guo, J. - H.; Batten, S. R. *Chem. Commun.* **2005**, 4836.
- [121] Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Michail, D. M.; Robson, R. *Nature* **1994**, *369*, 727.
- [122] Heintz, R. A.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Grandinetti, G.; Cowen, J.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 144.
- [123] O'Kane, S. A.; Clerac, R.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Galan-Mascaros, J. R.; Heintz, R. A.; Dunbar, K. R. *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 159.
- [124] Diskin-Posner, Y.; Dahal, S.; Goldberg, I. *Chem. Commun.* **2000**, 585.
- [125] Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, P. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 793.
- [126] Nättinen, K. I.; Rissanen, K.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5126.
- [127] Natarajan, R.; Savitha, G.; Dominiak, P.; Wozniak, K.; Moorthy, J. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2115.
- [128] Friedrichs, O. D.; Dress, A. W. M.; Huson, D. H.; Klinowsky, J.; Mackay, A. L. *Nature* **1999**, *400*, 644.
- [129] Friedrichs, O. D.; Huson, D. H. *Discr. Comb. Geom.* **2000**, 346.



- [130] O'Keefe, M. *Nature* **1999**, *400*, 617.
- [131] Ramachandran, G. K.; Dong, J.; Diefenbacher, J.; Gryko, J.; Marzke, R. F.; Sankey, O. F.; McMillan, P. F. *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 716.
- [132] Bobev, S.; Sevov, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3795.
- [133] Abrahams, B. F.; Batten, S. R.; Hamit, H.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1690.
- [134] Teter, D. M.; Helmley, R. J. *Science* **1996**, *271*, 53.
- [135] Williams, D. J.; Partin, D. E.; Lincoln, F. J.; Kouvetakis, J.; O'Keefe, M. *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 164.
- [136] Haas, H.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1910.
- [137] Graverau, P.; Garnier, E. *Rev. Chim. Min.* **1983**, *20*, 68.
- [138] Naumov, N. G.; Virovets, A. V.; Sokolov, M. N.; Artemkina, S. B.; Fedorov, V. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1943.
- [139] Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Fehr, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [140] Pan, L.; Woodlock, E. B.; Wang, X. T.; Zheng, C. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4174.
- [141] Kiritsis, V.; Michaelides, A.; Skoulika, S.; Golhen, S.; Ouahab, L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3407.
- [142] Abrahams, B. F.; Jackson, P. A.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2656.
- [143] Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600.
- [144] Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; Moore, J. S.; Lee, S. *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [145] Yaghi, O. M.; Li, H.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- [146] Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [147] Xu, X.; Nieuwenhuyzen, M.; James, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764.
- [148] Kepert, C. J.; Rosseinsky, M. J. *Chem. Commun.* **1999**, 375.
- [149] Fletcher, A. J.; Cussen, E. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J.; Kepert, C. J.; Thomas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10001.
- [150] Cussen, E. J.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9574.
- [151] Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites* Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- [152] Biradha, K.; Hongo, Y.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395.



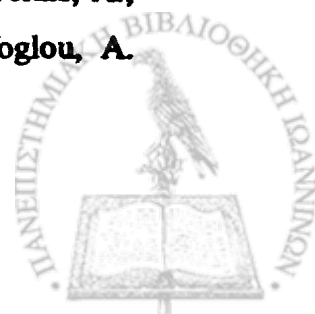
- [153] Edgar, M.; Mitchell, R.; Slawin, A. M. Z.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5168.
- [154] Kitaura, R.; Fujimoto, K.; Noro, S. - I.; Kondo, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133.
- [155] Kiang, Y. - H.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Xu, Z.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8204.
- [156] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature*, **2000**, *404*, 982.
- [157] Noro, S. - I.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Seki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2081.
- [158] Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Kobayashi, T. C.; Kindo, K.; Mita, Y.; Matsuo, A.; Kobayashi, M.; Chang, H. C.; Ozawa, T. C.; Suzuki, M.; Sakata, M.; Takata, M. *Science*, **2002**, *298*, 2358.
- [159] Khlobystov, A. N.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Tandler, S. J. B.; Thompson, C.; Schröder, M. *CrystEngComm.* **2002**, *4*, 426.
- [160] Evans, O. R.; Xiong, R.-G.; Wang, Z. Y.; Wong, G. K.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536.
- [161] O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Introduction *J. Solid State Chem.* **2005**, 178.
- [162] Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [163] Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [164] Bu, 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.
- [165] Cai, H.; Strouse, J.; Dumlao, D.; Jung, M. E.; Clarke, S. *Biochemistry*, **2001**, *40*, 2210.
- [166] Wang, M. - S.; Guo, G. - C.; Fu, M. - L.; Xu, L.; Cai, L. - Z.; Huang, J. - S. *Dalton Trans.* **2005**, 2899.
- [167] Wang, M. - S.; Guo, G. - C.; Cai, L. - Z.; Chen, W. - T.; Liu, B.; Wu, A - Q.; Huang, J. - S. *Dalton Trans.* **2004**, 2230.
- [168] Mills, C. F. ed. "Zinc in Human Biology", Springer - Verlag, New - York, **1989**.
- [169] Bevan, C.; Kinne-Saffran, E.; Foulkes, E. C.; Kinne, R. K. H. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1989**, *101*, 461-469.
- [170] Jeffrey, G. A. "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford University Press, Oxford, **1997**.



- [171] Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J. V.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [172] Drew, M. G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 179.
- [173] Ludwig, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808.
- [174] Mascal, M.; Infantes, L.; Chisholm, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 32.  
[Στην αναφορά 10 της δημοσίευσης, εκτός από τις παραπομπές τις διατριβής 175 – 179 μπορούν να βρεθούν δημοσιευμένες τετραμερείς μονάδες μορίων νερού, που σχηματίζουν αλυσίδα μίας διάστασης και οι οποίες δεν έχουν περιγραφεί].
- [175] Rather, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **2003**, 830.
- [176] Pal, S.; Sankaran, N. B.; Samanta, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1741.
- [177] Konar, S.; Corbella, M.; Zangrando, E.; Ribas, J.; Chaudhuri, N. R. *Chem. Commun.*, **2003**, 1424.
- [178] Braga, D.; Draper, S. M.; Champeil, E.; Grepioni, F. *J. Organ. Chem.* **1999**, *573*, 73.
- [179] Long, L. - S.; Wu, Y. - R.; Huang, R. - B.; Zheng, L. - S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3798.
- [180] Tao, J.; Ma, Z. - J.; Huang, R. - B.; Zheng, L. - S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6133.
- [181] Cruzan, J. D.; Braly, L. B.; Liu, K.; Brown, M. G.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J. *Science* **1996**, *271*, 59.
- [182] Supriya, S.; Das, S. K. *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 1568.
- [183] Ye, B. - H.; Sun, A. - P.; Wu, T. - F.; Weng, Y. - Q.; Chen, X. - M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1230.
- [184] Xantheas, S. S.; Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774.
- [185] Burgess, J. in *Comprehensive Coordination Chemistry*, eds. Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. Pergamon Press, Oxford, **1987**, ch. 15.1.
- [186] Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Inoue, K.; Kurmoo, M. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2146.
- [187] Erre, L. S.; Micera, G.; Cariati, F.; Ciani, G.; Sironi, A.; Kozlowski, H.; Baranowski, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 363.
- [188] Glowiak, T.; Kozlowski, H.; Erre, L. S.; Gulinati, B.; Micera, G.; Pozzi, A.; Bruni, S. *J. Coord. Chem.* **1992**, *25*, 75.
- [189] Nakamoto, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 5<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, **1997**.



- [190] Eisenberg, D.; Kauzmann, W. *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Oxford, 1969
- [191] Sreenivasulu, B.; Vittal, J. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 5769.
- [192] Ferraro, J. R. "Low – Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds" Plenum Press, New York, 1971.
- [193] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. "Advanced Inorganic Chemistry" 6<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, 1999.
- [194] Lever, A. B. P. "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, 2<sup>nd</sup> ed., 1984.
- [195] Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [196] James, F; Roos, M. "MINUIT Program, a System for Function Minimization and Analysis of the Parameters Errors and Correlations" *Comput. Phys. Commun.* 1975, 10, 345.
- [197] Boča, R. *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, in *Current Methods in Inorganic Chemistry*, Elsevier, New York 1999.
- [198] Figgis, B. N.; Gerloch, M.; Lewins, J.; Mabbs, F. E.; Webb, G. A. *J. Chem. Soc., A*, 1968, 2086 και οι αναφορές εκεί.
- [199] Lewis, E. A., Tolman, W. B. *Chem. Rev.* 2004, 104, 1047 και όλες οι αναφορές
- [200] Miyagi, A.; Nishiyama, S.; Tsuruya, S.; Masai, M. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989, 55, 319.
- [201] Drew, M. G. B. *Coord. Chem. Rev.* 1977, 24, 179.
- [202] Nauta, K.; Miller, R. E. *Science* 2000, 287, 293.
- [203] Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Crystal Growth and Design* 2006, 6, 488.
- [204] Saha, B. K.; Nangia, A. *Chem. Commun.* 2006, 1825
- [205] Ludwig, R. *Chem. Phys. Chem.*, 1, 2000, 53
- [206] Kim, J.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys.*, 109, 1998, 5886.
- [207] Kim, K.; Jordan, K. D.; Zwier, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11568.
- [208] Pugliano, N.; Saykally, R. J. *Science* 1992, 257, 1937.
- [209] Summers, M. F. *Coord. Chem. Rev.* 1988, 86, 43.
- [210] Kefalas, E. T.; Dakanali, M.; Panagiotidis, P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Mavromoustakos, T.; Kyrikou, I.; Karligiano, N.; Bino, A.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 4818.



[211] Matovič, Z. D.; Ristič, B.; Josckovič, M.; Trifunovič, S. R.; Pelosi, G.; Ianelli, S.; Ponticelli, G. *Trans. Metal Chem.* 2000, 25, 720.

