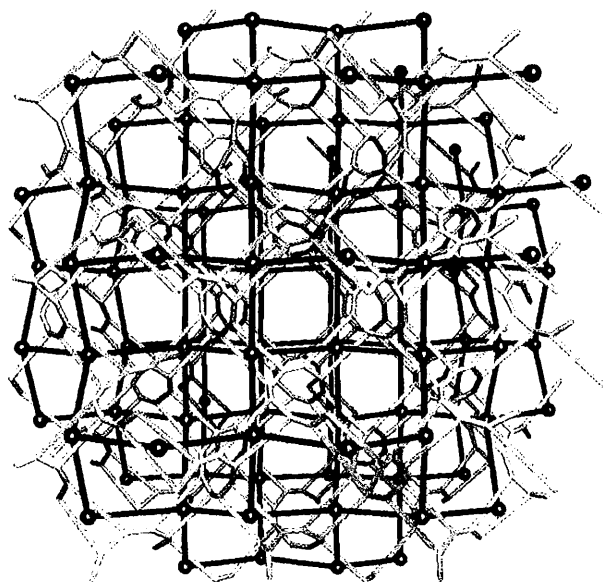


**ΜΙΝΩΣ - ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α. ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ**

**Πολυμερή Ένταξης από Βιολογικά  
Σχετιζόμενους Υποκαταστάτες. Η Επίδραση  
των Βιολογικών Χαρακτηριστικών των  
Υποκαταστατών στις Τοπολογίες Μεταλλο-  
οργανικών Πλεγμάτων**

Διατριβή για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίευσης



**Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Ιωάννινα 2007**



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	VII
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	VIII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	XIII
ABSTRACT	XIV
<b>I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>1</b>
<b>A. ΜΑΛΟΝΙΚΟ ΟΞΥ</b>	<b>2</b>
1. ΓΕΝΙΚΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	2
2. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΛΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ	
ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΜΑΛΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	4
I. ΔΙΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	5
II. ΤΡΙΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	6
III. ΤΕΤΡΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	7
IV. ΠΕΝΤΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	10
V. ΕΞΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	12
VI. ΕΠΤΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ	13
VII. ΟΚΤΑΔΟΝΤΙΚΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΤΑΞΗΣ	14
<b>B. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ</b>	<b>15</b>
1. ΚΑΛΩΠΙΣΜΟΣ, ΠΡΟΣΑΥΞΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ	19
2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	20
I. Πολυμερή ένταξης σύμφωνα με τη διάστασή τους	20
II. Πολυμερή ένταξης σύμφωνα με το αν διεισδύουν το ένα στο άλλο	22
III. Πολυμερή ένταξης σύμφωνα με το φορτίο της δομικής μονάδας που παράγει το πολυμερές	23
IV. Πολυμερή ένταξης σύμφωνα με το δομικό τους τύπο	25
3. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΈΝΤΑΞΗΣ	26
I. Μεταλλοϊόν	26
II. Γεφυρωτικός οργανικός υποκαταστάτης	26
III. Ανόργανο ιόν	27

IV. Διαλύτης	27
4. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ	28
Μέθοδοι αποφυγής της αλληλοδιείσδυσης	28
<b>Γ. ΠΛΕΓΜΑΤΑ</b>	<b>29</b>
1. ΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ, ΑΛΛΑ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΟ ΜΕ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΠΑΡΑ ΜΕ ΧΗΜΕΙΑ	31
2. ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΤΟΝ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΚΟΣΜΟ	33
3. ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΤΟΝ ΕΜΒΙΟ ΚΟΣΜΟ	34
<b>II. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b>	<b>41</b>
<b>III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	<b>44</b>
<b>A. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ</b>	<b>45</b>
<b>B. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ</b>	<b>45</b>
1. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	45
2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	45
3. ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	46
4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ	46
5. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΣΚΟΝΗΣ	49
6. ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	49
<b>Γ. Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	<b>49</b>
1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)	49
2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (2)	50
3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$ (3)	50
<b>IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>52</b>
<b>A. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ</b>	<b>53</b>
<b>B. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ</b>	<b>54</b>
1. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)	54
2. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ (2)	60
3. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$ (3)	68
4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 1-3 ΜΕ ΤΙΣ ΓΝΩΣΤΕΣ ΔΟΜΕΣ	78
<b>Γ. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΣΚΟΝΗ</b>	<b>83</b>

<b>Δ. ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΗΚΑΝ</b>	<b>85</b>
<b>Ε. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ IR ΚΑΙ FAR-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ</b>	<b>87</b>
<b>ΣΤ. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΗΚΑΝ</b>	<b>92</b>
<b>Υ. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>94</b>
<b>VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>97</b>

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Ανοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Οι κυριότερες ευχαριστίες απευθύνονται στον Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννη Χ. Πλακατούρα για την ανάθεση του θέματος της εργασίας αυτής. Η καθοδήγηση και το ενδιαφέρον που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειραματικού μέρους και συγγραφής της διατριβής ήταν σημαντικά για την ολοκλήρωσή της.

Η συλλογή κρυσταλλογραφικών μετρήσεων για τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν σε μορφή μονοκρυστάλλου και σκόνης πραγματοποιήθηκαν στο University of St. Andrews, Scotland από τον Dr. Yang Li και στο Δίκτυο Οριζοντίων Εργαστηριακών Μονάδων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από τον Δρ. Νικόλαο Κουρκουμέλη τους οποίους και ευχαριστώ θερμά

Θα ήθελα βέβαια να ευχαριστήσω και τους συμφοιτητές μου, ιδιαίτερα τον Κωστάκη Γεώργιο, που με βοήθησε ειδικά στην αρχή στην κατανόηση και εκτέλεση πειραματικών τεχνικών, καθώς και τους Σερβετά Γιάννη, Σταμάτη Άγγελο, Τσιούρη Μάνθα, Μπίλη Γιώργο, Παναγοπούλου Μαρία, Παναγιώτου Κατερίνα για το φιλικό κλίμα που επικράτησε στο εργαστήριο και τη συμπαράστασή τους, καθώς και όλους τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές που εκπόνησαν τη διπλωματική τους εργασία και το ερευνητικό τους έργο στο Εργαστήριο Γενικής και Ανοργάνου Χημείας.

Βέβαια, οφείλω πολλές ευχαριστίες και στην οικογένειά μου.

Μίνως-Δημήτριος Α. Ευαγγέλου

Ιωάννινα, Ιούλιος 2007

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	<b>Σελ.</b>
<b><u>Πίνακας 1.</u></b> Τα σημαντικότερα πλέγματα 4-συνδέσεων	30
<b><u>Πίνακας 2.</u></b> Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή	47
<b><u>Πίνακας 3.</u></b> Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο <b>1</b>	54
<b><u>Πίνακας 4.</u></b> Οι δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου <b>1</b>	57
<b><u>Πίνακας 5.</u></b> Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο <b>2</b>	61
<b><u>Πίνακας 6.</u></b> Οι δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου <b>2</b>	65
<b><u>Πίνακας 7.</u></b> Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο <b>3</b>	69
<b><u>Πίνακας 8.</u></b> Δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου <b>3</b>	72
<b><u>Πίνακας 9.</u></b> Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ( <b>1</b> ), $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ ( <b>2</b> ) και $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$ ( <b>3</b> )	88
<b><u>Πίνακας 10.</u></b> Χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβοξυλικού ιόντος RCOO	89
<b><u>Πίνακας 11.</u></b> Οι τιμές της ενεργού μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία δωματίου για τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν	92

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

	Σελ.
<b><u>Σχήμα 1.</u></b> Carboplatin	3
<b><u>Σχήμα 2.</u></b> Το αντικαρκινικό φάρμακο SKI 2053R	4
<b><u>Σχήμα 3.</u></b> Δευτεροταγής δομική μονάδα που χαρακτηρίζεται ως τετράγωνη SBU	18
<b><u>Σχήμα 4.</u></b> (α): Διαδικασία συναρμολόγησης του ασταθούς ΜΟΠ από μεταλλικά ιόντα και την 4,4'-διπυριδίνη. (β): Διαδικασία συναρμολόγησης του άκαμπτου ΜΟΠ από μεταλλικά ιόντα και τον τερεφθαλάτο υποκαταστάτη	19
<b><u>Σχήμα 5.</u></b> Η δομή του υπερτετράεδρου και τμήματα του 3D πολυμερούς που σχηματίζονται	20
<b><u>Σχήμα 6.</u></b> Διάφοροι τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά σπειροειδές, αλυσίδα τύπου zig-zag και σκάλα)	21
<b><u>Σχήμα 7.</u></b> Διάφοροι τύποι δυσδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά οριζόντια τούβλα, διπλοστιβάδα, ψαροκόκαλο, μικρά-μεγάλα τούβλα και πλέξιμο καλαθιού)	21
<b><u>Σχήμα 8.</u></b> Διάφοροι τύποι τρισδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά οκταεδρικό, κυβικό, ρομβικό και εξαγωνικό ρομβικό)	22
<b><u>Σχήμα 9.</u></b> Σχηματική αναπαράσταση δύο τρισδιάστατων πολυμερών που αποτελούνται από δύο ανεξάρτητα ρομβικά δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration) (α) $Zn(ADC)_2 \cdot (HTEA)$ , (β) $Zn_2(ATB) \cdot (H_2O)(H_2O)_3(DMF)_3$	22
<b><u>Σχήμα 10.</u></b> Σχηματική αναπαράσταση όπου φαίνονται τα κανάλια που προκύπτουν με διείδυση (interpenetration) μεταξύ τετραγωνικών δισδιάστατων πλεγμάτων	23
<b><u>Σχήμα 11.</u></b> Η μοριακή δομή (αριστερά) και μία άποψη του πολυμερούς (δεξιά), κατά μήκος του άξονα a, της ένωσης $[Fe^{II}(isonic)_2]_n$	24
<b><u>Σχήμα 12.</u></b> Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ενώσεις. α) $SrSi_2$ , β) $ThSi_2$ , γ) κυψέλη, δ) $Pt_3O_4$ , ε) $NbO$ , στ) ρομβικό, ζ) $PtS$ , η) τετραγωνικό, θ) κυβικό	25



<b><u>Σχήμα 13.</u></b>	Γραφική απεικόνιση του τρόπου ονοματολογίας των πλεγμάτων.	31
<b><u>Σχήμα 14.</u></b>	Μια σχηματική παράσταση ταυτόσημων και διαφορετικών τοπολογιών	32
<b><u>Σχήμα 15.</u></b>	Γραφική απεικόνιση του γένους	32
<b><u>Σχήμα 16.</u></b>	Το συνένζυμο B <sub>12</sub>	35
<b><u>Σχήμα 17.</u></b>	Σύνθεση του συνενζύμου-B <sub>12</sub> από κοβαλαμίνη και ATP	36
<b><u>Σχήμα 18.</u></b>	Αντιδράσεις που καταλύονται από "συνένζυμο-B <sub>12</sub> εξαρτώμενα" ένζυμα	37
<b><u>Σχήμα 19.</u></b>	Γενική σχηματική αποτύπωση της επαναδιευθέτησης των ανθράκων	37
<b><u>Σχήμα 20.</u></b>	Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της 1,2-μετάθεσης που λαμβάνει χώρα σε πολλά "συνένζυμο-B <sub>12</sub> εξαρτώμενα" ένζυμα	38
<b><u>Σχήμα 21.</u></b>	Οι συντακτικοί τύποι μαλονικών οξέων: a) γενικός, b) 2-μεθυλμαλονικό οξύ, c) 1,1-δικαρβοξυκυκλοβουτάνιο, d) 2,2-διμεθυλμαλονικό οξύ, (H <sub>2</sub> dmetmal) e) 2-αιθυλμαλονικό οξύ, (H <sub>2</sub> etmal) και f) 2,2- διαιθυλμαλονικό οξύ (H <sub>2</sub> detmal)	43
<b><u>Σχήμα 22.</u></b>	Ένα διάγραμμα ORTEP της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου [Co(dmetmal)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (2)	55
<b><u>Σχήμα 23.</u></b>	Ένα διάγραμμα ORTEP όπου φαίνεται η ένταξη του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: Co(1)#3 x, ½-y, z-1/2 και Co(1)#4 1-x, y-1/2, ½-z	56
<b><u>Σχήμα 24.</u></b>	Ένα διάγραμμα που δείχνει την ένταξη του μετάλλου. Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα O2#1 1-x, ½+y, ½-z και O4#2 x, ½-y, ½+z	56
<b><u>Σχήμα 25.</u></b>	Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένταξης του 2,2-διμεθυλμαλονάτο υποκαταστάτη (Å). Όπως φαίνεται, παρόλο που οι διαφορές στις αποστάσεις των δεσμών C – O και Co – O είναι μικρές, είναι ταυτόχρονα συστηματικές (δηλαδή η μεγάλη απόσταση Co – O συνδέεται με μικρή απόσταση C – O και το αντίστροφο) και δικαιολογούν την τοποθέτηση των απλών και διπλών δεσμών	57
<b><u>Σχήμα 26.</u></b>	Μέρος του διδιάστατου πολυμερούς του συμπλόκου 1	58

	Τα άτομα υδρογόνου, τα μόρια νερού και τα μεθύλια του υποκαταστάτη έχουν απομακρυνθεί χάριν απλότητας	
<b><u>Σχήμα 27.</u></b>	Το μονοκομβικό πλέγμα Shubnikov με σύμβολο Schlafli [4,8 <sup>2</sup> ]	58
<b><u>Σχήμα 28.</u></b>	Το σύνολο των δεσμών H που σχηματίζονται γύρω από το μέταλλο στη δομή του συμπλόκου <b>1</b>	59
<b><u>Σχήμα 29.</u></b>	Το πακετάρισμα του πολυμερούς <b>1</b> στον κρύσταλλο	60
<b><u>Σχήμα 30.</u></b>	Ένα διάγραμμα ORTEP της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου <b>2</b>	62
<b><u>Σχήμα 31.</u></b>	του ελικοειδούς μονοδιάστατου πολυμερούς του συμπλόκου <b>2</b>	62
<b><u>Σχήμα 32.</u></b>	Τα επίπεδα που ορίζονται από τα καρβοξύλια που εντάσσονται στο οκταεδρικό Co(2). Η γωνία μεταξύ τους είναι 55,4° και φέρει μέρος της ευθύνης για το σχηματισμό της αριστερόστροφης έλικας κατά μήκος του <i>c</i>	64
<b><u>Σχήμα 33.</u></b>	Το σύνολο των δεσμών υδρογόνου που είναι υπεύθυνο για την 3D υπερμοριακή αρχιτεκτονική. Η δομή είναι αρκετά πολύπλοκη και αναλύεται στο κείμενο και σε παρακάτω σχήματα	65
<b><u>Σχήμα 34.</u></b>	Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζει το νερό στο οποίο ανήκει το O(1W) του συμπλόκου <b>2</b>	66
<b><u>Σχήμα 35.</u></b>	Το μονοκομβικό πλέγμα που δημιουργήθηκε για το σύμπλοκο <b>1</b> (πάνω) και η εξιδανικευμένη μορφή του (κάτω) α) και γ) παράλληλα με τον άξονα <i>a</i> , και β) και δ) παράλληλα με τον άξονα <i>b</i>	67
<b><u>Σχήμα 36.</u></b>	α) Το Voronoi – Dirichlet πολύεδρο της τοπολογίας <b>hex</b> . β) Η διάταξη (tilling) των δομικών πολυέδρων (tiles) στο χώρο για τον τοπολογικό τύπο <b>hex</b>	68
<b><u>Σχήμα 37.</u></b>	Ο τρόπος ένταξης των δύο χημικά διαφορετικών ατόμων Co	72
<b><u>Σχήμα 38.</u></b>	Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης των διαιθυλαλονάτο υποκαταστατών. Μόρια B και C: 3.0220 και μόρια H και J: 4.1111. Οι δεσμοί με τις κουκίδες αντιπροσωπεύουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις	74
<b><u>Σχήμα 39.</u></b>	Τμήμα της πολυμερούς έλικας: α) παράλληλα με τον άξονα <i>c</i> , β) κάθετα με τον άξονα <i>c</i> και γ) κάθετα με τον άξονα <i>c</i> και με δεσμούς μεταξύ των μετάλλων. Με κόκκινο χρώμα είναι οι	75

τριδοντικοί υποκαταστάτες ενώ με πράσινο οι τετραδοντικοί. Οι αλειφατικές αλυσίδες και τα ενταγμένα και κρυσταλλικά μόρια νερού δε φαίνονται χάριν απλότητας

- Σχήμα 40.** Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες έλικες κατά μήκος του  $c$ , στο σύμπλοκο **3**. Με διαφορετικά χρώματα είναι τα διαφορετικά οπτικά ισομερή που οδηγούν στο ρακεμικό κρύσταλλο ενώ με γκρι χρώμα είναι τα άτομα άνθρακα που συνδέουν τις έλικες μεταξύ τους 76
- Σχήμα 41.** Η συνδεσιμότητα (δεσμοί πράσινου χρώματος) των υποκαταστατών ως κόμβων 77
- Σχήμα 42.** α. Η πρώτη τοπολογική προσέγγιση του πολυμερούς **3** που προκύπτει με αντικατάσταση των κόμβων, η ασύμμετρη κυψελίδα β. Το πολυμερές ως προς τον  $c$  γ. Το πολυμερές ως προς τον  $b$  78
- Σχήμα 43.** Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς **3** μετά τη δεύτερη απόδοση κόμβων (βλ. κείμενο). Ο τύπος του πλέγματος είναι *dia-f* 79
- Σχήμα 44.** Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς **3** ταυτόχρονα με το βασικό πλέγμα που έχει καλλωπισθεί. α) Παράλληλα με τον  $c$  και β) παράλληλα με τον  $a$  80
- Σχήμα 45.** Η διάταξη (tilling) των δομικών πολυέδρων (tiles) στο χώρο για τον τοπολογικό τύπο *dia-f* 81
- Σχήμα 46.** Η δομή του πολυμερούς  $[\text{Co}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$  82
- Σχήμα 47.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **1** 83
- Σχήμα 48.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **2** 84
- Σχήμα 49.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **3** 84
- Σχήμα 50.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**) 85
- Σχήμα 51.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (**2**) 86
- Σχήμα 52.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$  (**3**) 87
- Σχήμα 53.** Τρόποι συμπλοκοποίησης του ιόντος  $\text{RCOO}^-$  με μεταλλοϊόντα. 88
- Σχήμα 54.** Το φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**) 91

<b><u>Σχήμα 55.</u></b>	Το φάσμα IR του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ ( <b>2</b> )	91
<b><u>Σχήμα 56.</u></b>	Το φάσμα IR του συμπλόκου $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$ ( <b>3</b> )	92

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την παρούσα εργασία ξεκινάει μια συστηματική μελέτη της επίδρασης της υποκατεστημένης αλειφατικής αλυσίδας σε μια σειρά μαλονικών οξέων, στο σχηματισμό μεταλλοργανικών πολυμερών. Ως μεταλλικό ιόν επιλέχτηκε το Co(II) ενώ τα καρβοξυλικά οξέα είναι τα: διμεθυλμαλονικό οξύ (dmetmalH<sub>2</sub>), αιθυλμαλονικό οξύ (etmalH<sub>2</sub>) και διαιθυλμαλονικό οξύ (detmalH<sub>2</sub>). Οι αντιδράσεις πρόσφατα παρασκευασμένου ένυδρου οξειδίου του Co(II) με υδατικά – αλκοολικά διαλύματα των οξέων οδηγούν στο σχηματισμό κρυσταλλικών προϊόντων, τα οποία είναι όλα πολυμερή. Απομονώθηκαν τρία πολυμερή ένταξης με τύπους [Co(dmetmal)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> **(1)**, [Co<sub>2</sub>(etmal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> **(2)**, και {[Co<sub>8</sub>(detmal)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sub>n</sub> **(3)** και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Το σύμπλοκο **(1)** έχει διδιάστατη πολυμερή δομή, ενώ το σύμπλοκο **(2)** είναι πολυμερές μίας διάστασης με ελικοειδή δομή. Στο **(2)** σχηματίζεται μία πολύ ενδιαφέρουσα υπερμοριακή δομή μέσω δεσμών υδρογόνου. Το σύμπλοκο **(3)** είναι ένα τρισδιάστατο μεταλλοργανικό πλέγμα (MOF). Στην εργασία γίνεται παραδοσιακή περιγραφή των δομών καθώς και προσπάθεια για την τοπολογική περιγραφή και μελέτη αυτών. Τα πολυμερή σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν επίσης με μικροανάλυσεις, περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη, φασματοσκοπία υπερύθρου, μαγνητοχημεία σε θερμοκρασία δωματίου και θερμικές μεθόδους (θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση, TGA/TDA). Τα δεδομένα μας συνιστούν ότι η υποκατάσταση στο μεσαίο άτομα άνθρακα του δικαρβοξυλικού οξέος επηρεάζει τον τρόπο ένταξής του μέσω στερικών επιδράσεων και κατά συνέπεια τη διάσταση και την τοπολογία του παραγόμενου πολυμερούς.

## ABSTRACT

With this work, a systematic investigation of the effect of the substituted side chain in a series of malonic acids, on the formation of metal – organic polymers has been initiated. Co(II) was chosen as the metal ion while the carboxylic acids are: dimethylmalonic acid (dmetmalH<sub>2</sub>), ethylmalonic acid (etmalH<sub>2</sub>) and diethylmalonic acid (detmalH<sub>2</sub>). The reactions of freshly prepared hydrated cobalt(II) oxide with aqueous – alcoholic solutions of the acids lead to the formation of crystalline products that are all polymeric. Three coordination polymers were isolated, formulated as [Co(dmetmal)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> **(1)**, [Co<sub>2</sub>(etmal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>n</sub> **(2)**, and {[Co<sub>8</sub>(detmal)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]<sub>n</sub> **(3)** and characterized with single crystal X-ray diffraction. Compound **(1)** has a two dimensional polymeric structure, while compound **(2)** is a 1D polymer with helical structure. A very interesting supramolecular architecture is formed through H-bonds in **(2)**. Compound **(3)** is a 3D metal-organic framework (MOF). The structures are described traditionally in addition to their topological aspects. The compounds were also characterized with microanalyses, XRD powder patterns, IR spectroscopy, magnetochemistry at room temperature and thermal methods (TGA/DTA). It appears that the substitution on the middle carbon of the dicarboxylic acid affects its coordination through steric effects and subsequently the dimensionality and the topology of the produced polymer.

# ***I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## **A. ΜΑΛΟΝΙΚΟ ΟΞΥ**

Τα δικαρβοξυλικά οξέα περιέχουν δύο καρβοξυλομάδες,  $-\text{COOH}$ . Ο γενικός τους τύπος είναι  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , όπου το οξαλικό οξύ έχει  $n=0$ , για το μαλονικό οξύ είναι  $n=1$  κτλ. Μπορούν να παράγουν δύο ειδών άλατα, καθώς περιέχουν δύο καρβοξυλομάδες στο μόριό τους. Το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας ξεκινά από 2, αλλά πάνω από 24 άτομα άνθρακα είναι σπάνιο. Ο όρος μακριά αλυσίδα χρησιμοποιείται συνήθως μεταξύ 12 και 24 ατόμων άνθρακα<sup>(1a)</sup>.

### **1. ΓΕΝΙΚΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Το μαλονικό οξύ (γνωστό ως προπανοδιϊκό οξύ) είναι λευκό κρυσταλλικό δικαρβονικό οξύ με τρία άτομα C. Έχει σημείο τήξεως τους 135-136 °C, είναι εύκολα διαλυτό στο νερό, την αιθανόλη και τον αιθέρα. Το διάλυμά του στο νερό είναι μετρίως όξινο. Μπορεί να προέλθει από οξειδωση του μαλικού οξέος ή από υδρόλυση του κυανοοξικού οξέος. Το μαλικό οξύ μόνο του είναι μάλλον ασταθές και έχει λίγες εφαρμογές. Ο διαιθυλεστέρας του (μαλονικός διαιθυλεστέρας) είναι εμπορικά περισσότερο σημαντικός. Είναι υγρό άχρωμο, με ωραίο άρωμα και βράζει στους 199°C. Παρασκευάζεται από την αντίδραση μονοχλωροοξικού οξέος με μεθανόλη, μονοξείδιο του άνθρακα ή από την αντίδραση κυανοοξικού οξέος με αιθανόλη. Το μαλονικό οξύ και οι εστέρες του περιέχουν δραστικές μεθυλομάδες που έχουν σχετικά όξινα πρωτόνια εξαιτίας των γειτονικών ατόμων H σε δύο καρβοξυλομάδες. Η επαναδραστηριοποίηση των μεθυλομάδων τους οδηγεί σε μία αλληλουχία αντιδράσεων αλκυλίωσης, υδρόλυσης των εστέρων και αποκαρβοξυλίωσης που έχει ως αποτέλεσμα υποκατεστημένες κετόνες. Οι μεθυλενομάδες στο 1,3-δικαρβοξυλικό οξύ χρησιμοποιούνται στη σύνθεση βαρβιτουρικών. Ένα άτομο H απομακρύνεται από ισχυρή βάση και το προϊόν αντιδρά με μία αλκυλομάδα για την παρασκευή διαιθυλαλκυλμαλονικών εστέρων. Από αυτά προκύπτουν τα βαρβιτουρικά μετά από αντίδραση με ουρία. Το μαλονικό οξύ και οι εστέρες του χαρακτηρίζονται από μεγάλο αριθμό προϊόντων συμπύκνωσης. Είναι σημαντικά ενδιάμεσα στη σύνθεση των βιταμινών B1 και B6, βαρβιτουρικών, μη



στεροειδικών φλεγμονωδών παραγόντων, πολλών άλλων φαρμακευτικών, αγροχημικών και αρωματικών προϊόντων<sup>(1b)</sup>.

Ως φυσικό προϊόν το μαλονικό οξύ βρίσκεται σε διάφορους οργανισμούς είτε από κανονικές λειτουργίες είτε ως προϊόν δυσλειτουργιών.

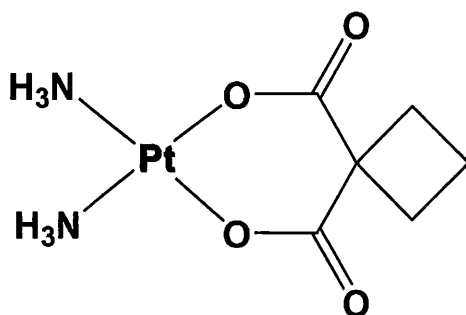
Το μαλονικό οξύ έχει βρεθεί σε μεγάλες ποσότητες σε ιστούς διαφόρων φυτών, ειδικά σε πολλά όσπρια. Ιδιαίτερα σε φύτες 33 ημερών, το μαλονικό είναι ένα από τα πιο σημαντικά οξέα. Η περιεκτικότητά του στις ρίζες και τους σπόρους φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία θειικού ή νιτρικού αμμωνίου<sup>(2)</sup>.

Το ελεύθερο οξύ είναι μία φυσική ουσία που παράγεται στον ανθρώπινο οργανισμό σε σημαντικές ποσότητες όταν δυσλειτουργεί ο κύκλος του Krebs και έχει τοξική μιτοχονδριακή δραστικότητα. Προκαλεί χρόνιες νευρολογικές ασθένειες του ανθρώπου όπως η νόσος του Huntington<sup>(3)</sup>.

Επίσης το μαλονικό οξύ αναστέλλει τη λειτουργία της σουκινικής δεϋδρογονάσης, που λειτουργεί κατά την μεσεγκεφαλική παραγωγή των νευρώνων ντοπαμίνης και GABA<sup>(4)</sup>.

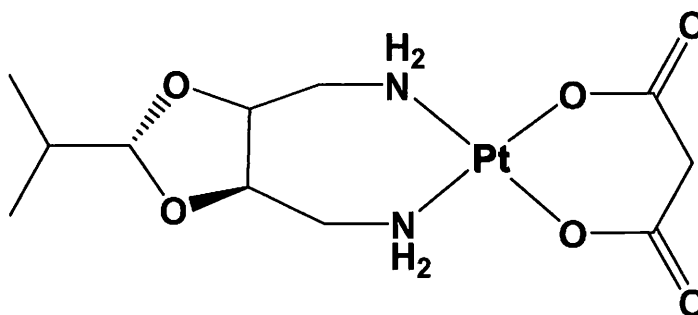
Φαρμακολογικά το μαλονικό οξύ ενσωματώνεται σε υδροτξέλ ακρυλαμιδίου με τεχνική ακτινοβόλησης και χρησιμοποιείται στη θεραπεία οιδημάτων.

Πιστεύουμε ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά του μαλονικού και των υποκατεστημένων μαλονικών οξέων στη φαρμακολογία είναι η χρήση τους για τη συμπλοκοποίηση του λευκοχρύσου σε διάφορα αντικαρκινικά φάρμακα. Σημαντικός περιοριστικός παράγοντας για τη δόση του cis-platin είναι η νευροτοξικότητά του. Αυτό το γεγονός οδήγησε τους επιστήμονες στη δημιουργία αντικαρκινικών φαρμάκων λευκοχρύσου δεύτερης και τρίτης γενιάς<sup>(5)</sup>. Στη δεύτερη ανήκει το carboplatin<sup>(6)</sup> (Σχήμα 1) το οποίο βρέθηκε ότι έχει αντικαρκινική δράση ανάλογη με το cis-platin, αλλά μειωμένη τοξικότητα<sup>(7)</sup>.



**Σχήμα 1.** Carboplatin

Η τρίτη γενιά αντικαρκινικών φαρμάκων περιέχει διάφορα σύμπλοκα που περιέχουν ως αποχωρούσα ομάδα μαλονικούς υποκαταστάτες. Ως παράδειγμα αναφέρουμε το φάρμακο που βρίσκεται σε στάδιο κλινικών δοκιμών και παρουσιάζεται στο σχήμα 2, SKI 2053R<sup>(8)</sup>.



**Σχήμα 2.** Το αντικαρκινικό φάρμακο SKI 2053R

Τέλος το μαλονικό οξύ και διάφορα παράγωγά του έχουν χρησιμοποιηθεί από βιοανόργανους χημικούς για τη μοντελοποίηση της ένταξης του ασπαρτικού οξέος, καθώς και πεπτιδίων που το περιέχουν.

## **2. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΑΛΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΜΑΛΟΝΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ**

Το μαλονικό οξύ σχηματίζει μεγάλο αριθμό συμπλόκων με διάφορα μεταλλικά ιόντα. Στα σύμπλοκα που έχουν απομονωθεί τα μεταλλικά ιόντα βρίσκονται σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες και το μαλονικό οξύ βρίσκεται κυρίως στην διονισμένη του μορφή. Η ένταξη του μαλονάτο υποκαταστάτη μπορεί να είναι διδοντική, τριδοντική ή και πολυδοντικότερη. Πρέπει να σημειωθεί ότι έρευνά μας, που έγινε στην Κρυσταλλογραφική Βάση Δεδομένων του Cambridge (CSD), έδειξε ότι σε όλες τις περιπτώσεις (εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις) σχηματίζεται ο γνωστός εξαμελής χηλικός δακτύλιος των β-δικαρβονυλικών ενώσεων.

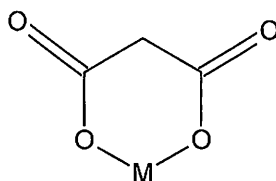
Τα παραδείγματα που αναφέρονται παρακάτω προέρχονται από τη χημεία του μαλονικού οξέος, αλλά και των υποκατεστημένων στον αλειφατικό άνθρακα μαλονικών οξέων. Η μελέτη της βιβλιογραφίας που αναφέρεται παρακάτω μας δείχνει ότι ο αριθμός των παραμέτρων που επηρεάζουν τον τρόπο ένταξης της δικαρβοξυλικής ομάδας είναι ιδιαίτερα μεγάλος. Μερικοί από αυτούς τους

παράγοντες είναι: 1) το μεταλλοϊόν (π.χ. διαφορές μεταξύ συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης, λανθανιδίων και αλκαλικών γαιών), 2) η υποκατάσταση στον κεντρικό άνθρακα (π.χ. ογκώδεις ή περιορισμένου μεγέθους υποκαταστάσεις και συζυγιακά και επαγωγικά φαινόμενα), 3) ο διαλύτης (πολικοί διαλύτες όπως το νερό και οι αλκοόλες βοηθούν στη συμπλήρωση της σφαίρας ένταξης των μετάλλων και την αποφυγή σχηματισμού πολυμερών το αντίθετο συμβαίνει σε μη πολικούς ή μη εντάξιμους διαλύτες), 4) οι συνθήκες που γίνονται οι αντιδράσεις παρασκευής των συμπλόκων (π.χ. υψηλή πίεση και θερμοκρασία ευνοούν τον σχηματισμό εντροπικών καταστάσεων), 5) η παρουσία περισσότερων από ένα μέταλλα (στα συστήματα των αντιδράσεων που περιέχονται διάφορα μέταλλα έχουμε εκμετάλλευση περισσότερων ατόμων δοτών) κ.α.

Στο σημείο αυτό κρίνουμε σκόπιμο να αναφερθούμε στον τρόπο ονοματολογίας των υποκαταστατών που προτάθηκε από τον Harris. Σύμφωνα με αυτόν, ο τρόπος σύνδεσης (ένταξης) των υποκαταστατών μπορεί να περιγραφεί ως  $X.Y_1Y_2Y_3\dots Y_n$  όπου  $X$  είναι ο συνολικός αριθμός των δεσμών των μεταλλικών ιόντων με τον υποκαταστάτη και κάθε τιμή του  $Y$  αναφέρεται στον αριθμό των μεταλλικών ιόντων που είναι συνδεδεμένα με τα διαφορετικά άτομα δότες κατά σειρά. Η σειρά για τα  $Y$  βρίσκεται στους κανόνες προτεραιότητας Cahn-Ingold-Prelog, όπου πάντα το  $O$  είναι πριν από το  $N^{(9)}$ .

### ***I. ΔΙΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ***

Στην κατηγορία αυτή των συμπλόκων του μαλονικού οξέος περιλαμβάνονται αυτά στα οποία το μαλονικό οξύ εντάσσεται με διδοντικό τρόπο ως προς το μεταλλικό ιόν. Στις ενώσεις αυτές το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τα οξυγόνα των δύο καρβοξυλικών ομάδων του. Στο σχήμα φαίνεται ο γενικός τύπος των συμπλόκων αυτής της κατηγορίας.



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 1.0110

Τα περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης σχηματίζουν σύμπλοκα με το μαλονικό και διάφορα υποκατεστημένα μαλονικά οξέα που περιέχουν τον παραπάνω τρόπο ένταξης. Τα χαρακτηριστικά τους σε γενικές γραμμές είναι ίδια. Οι ιδιότητές τους

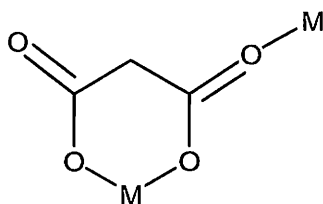
διαφέρουν κυρίως λόγω της φύσης των διαφορετικών μεταλλοϊόντων. Μερικές από τις ιδιότητες αυτές είναι οι εξής:

- Είναι μονοπυρηνικά σύμπλοκα
- Οι αποστάσεις M-O ποικίλλουν συστηματικά ανάλογα με το μέταλλο.
- Πολλές φορές μόρια νερού συμπληρώνουν την πρώτη σφαίρα ένταξης του συμπλόκου.

## II. ΤΡΙΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ

Εδώ συγκαταλέγονται τα σύμπλοκα στα οποία το μαλονικό ιόν εντάσσεται τριδοντικά. Είναι αρκετά συχνός τρόπος ένταξης. Σε αυτή την κατηγορία διακρίνονται τρεις διαφορετικές υποκατηγορίες ένταξης του μαλονικού και των υποκατεστημένων μαλονικών ιόντων ως προς το μεταλλικό ιόν.

**IIα.** Στην περίπτωση αυτή ο υποκαταστάτης εντάσσεται με τα δύο υδροξυλικά οξυγόνα του με ένα άτομο μέταλλου και μέσω ενός καρβονυλικού οξυγόνου με δεύτερο άτομο μέταλλου, δηλαδή ως η<sup>2</sup>:η<sup>1</sup>:μ<sub>2</sub> γέφυρα. Ο γενικός τύπος των συμπλόκων αυτής της κατηγορίας φαίνεται στο σχήμα:

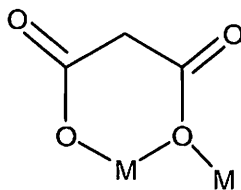


Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 2.1110

Σύμπλοκα αυτής της υποκατηγορίας είναι ευρέως διαδεδομένα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η παραπάνω ένταξη οδηγεί σε σχηματισμό πολυμερών συμπλόκων σε σπάνιες περιπτώσεις σχηματίζονται διμερή. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα σύμπλοκα  $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ <sup>(10)</sup> και  $[\text{Cu}_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ <sup>(11)</sup>.

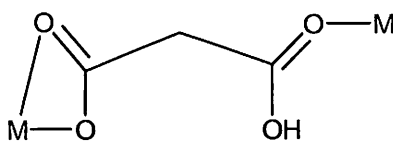
**IIβ.** Στην κατηγορία αυτή ο υποκαταστάτης εντάσσεται μόνο μέσω των δύο υδροξυλικών ατόμων οξυγόνου από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που διαθέτει συνολικά. Το ένα οξυγόνο δρα ως γέφυρα για δύο διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Τα σύμπλοκα αυτά είναι σπάνια. Η περίπτωση αυτή εντοπίστηκε στο διμερές του Cu με τύπο  $\text{Cu}_2\text{mal}_2(\text{NH}_2)_4$ <sup>(12)</sup>. Σχηματίζεται ο συνήθης χηλικός εξαμελής δακτύλιος.

Επιπλέον, σχηματίζεται μία συνηθισμένη οξογέφυρα από τα υδροξυλικά οξυγόνα των υποκαταστατών. Η γενική μορφή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 2.0210

**Πγ.** Η κατηγορία αυτή αποτελεί την τελευταία υποκατηγορία των συμπλόκων του μαλονικού οξέος, όπου αυτό εντάσσεται με τρόπο τριδοντικό ως προς το μεταλλικό ιόν. Ο υποκαταστάτης είναι μονοαποπρωτονιωμένος και έτσι δεν υπάρχουν πολλά παραδείγματα στη βιβλιογραφία. Στην περίπτωση αυτή δε σχηματίζεται ο παραδοσιακός εξαμελής χηλικός δακτύλιος. Ο υποκαταστάτης εντάσσεται με το ένα μέταλλο μέσω μιας χηλικής αποπρωτονιωμένης καρβοξυλικής ομάδας, ενώ το δεύτερο μέταλλο συμπλέκεται στην ουδέτερη καρβοξυλομάδα. Σύμπλοκο αυτής της μορφής έχει παρατηρηθεί με  $Ba^{(13)}$ . Η μορφή του έχει ως εξής:

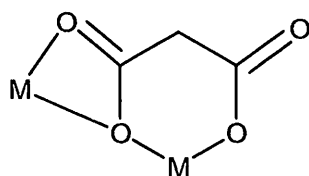


Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 2.1110

### III. ΤΕΤΡΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ

Είναι η τρίτη και πολυπληθέστερη κατηγορία των τρόπων ένταξης του μαλονικού οξέος. Σε αυτή κατατάσσονται τα σύμπλοκα, στα οποία το μαλονικό οξύ εντάσσεται τετραδοντικά. Διακρίνουμε σε αυτήν επτά υποκατηγορίες.

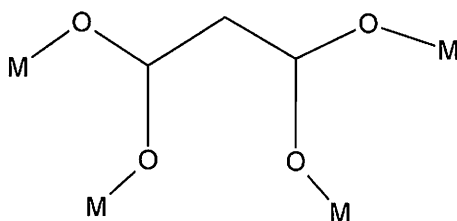
**IIIα.** Εδώ το μαλονικό οξύ δρα ως τετραδοντικός  $\mu_2$  υποκαταστάτης. Ο μαλονάτο υποκαταστάτης ενώνεται με το ένα μεταλλικό ιόν μέσω ενός καρβονυλικού και ενός υδροξυλικού οξυγόνου και με το άλλο μεταλλικό ιόν μέσω δύο υδροξυλικών οξυγόνων. Παράδειγμα αποτελεί το πολυμερές που σχηματίζεται μεταξύ του μαλονάτο υποκαταστάτη και του U(VI) με τύπο:  $[UO_2(mal)_2(Et)_2]_n^{(14)}$ . Η γενική μορφή αυτής της υποκατηγορίας παριστάνεται στο σχήμα:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 2.1210

Κάποια χαρακτηριστικά της μορφής αυτής είναι τα εξής:

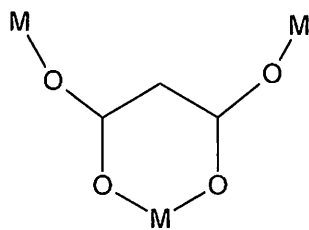
**IIIβ.** Το μαλονικό ιόν στην υποκατηγορία αυτή δρα ως τετραδοντικός  $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_4$  υποκαταστάτης. Δηλαδή το καθένα από τα οξυγόνα, υδροξυλικά και καρβονυλικά (οι όροι υδροξυλικό και καρβονυλικό άτομο οξυγόνου, παρόλο που δεν είναι δόκιμοι, χρησιμοποιούνται εδώ και παρακάτω για να δηλώσουν τη θέση τους στο σχήμα. Όπως είναι γνωστό υπάρχει εκτεταμένος απεντοπισμός του ηλεκτρονιακού νέφους της καρβοξυλομάδας όταν είναι γεφυρωμένη) δρουν με τον ίδιο τρόπο, ώστε τα μεταλλικά ιόντα να είναι τερματικά. Ο γενικός τύπος αυτών των συμπλόκων φαίνεται στο σχήμα:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.1111

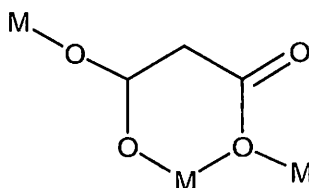
Όπως έγινε προφανές παραπάνω, σε αυτή την περίπτωση δεν σχηματίζεται κανείς χηλικός δακτύλιος.

**IIIγ.** Το μαλονικό ιόν στην περίπτωση αυτή δρα ως τετραδοντικός  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_4$  υποκαταστάτης. Αυτός ενώνεται με δύο τερματικά μεταλλικά ιόντα μέσω των δύο καρβονυλικών οξυγόνων, ενώ το τρίτο μεταλλικό ιόν λειτουργεί ως γέφυρα για τα δύο άλλα καρβοξυλικά οξυγόνα. Παράδειγμα τέτοιου πολυμερούς συμπλόκου είναι με Zn ή με Co. Ο τύπος του πολυμερούς με Zn είναι:  $[\text{Zn}_2(\text{mal})_2(\text{pyrazine})(\text{H}_2\text{O})]_n^{(15)}$ . Στο σχήμα φαίνεται η μορφή αυτής της υποκατηγορίας:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.1111

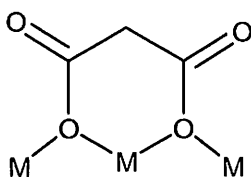
**IIIδ.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν συνδέεται με ένα άτομο μετάλλου μέσω καρβονυλικού οξυγόνου, με δεύτερο άτομο μέσω οξυγόνου του δακτυλίου και με τρίτο άτομο μετάλλου μέσω και των δύο υδροξυλικών οξυγόνων διδοντικά. Η περίπτωση αυτή έχει παρατηρηθεί σε σύμπλοκο πολυμερές με Cu. Ο τύπος του πολυμερούς είναι:  $[Cu_2(mal)_2(phenyl)_2(H_2O)_3]_n^{(16)}$ . Στο σχήμα φαίνεται η μορφή του:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.1120

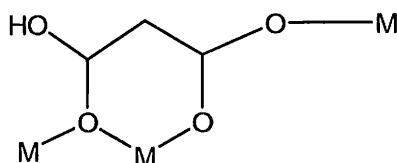
Χαρακτηριστική είναι η ασυμμετρία του τρόπου ένταξης του υποκαταστάτη.

**IIIε.** Στην περίπτωση αυτή εντάσσονται μόνο τα δύο υδροξυλικά οξυγόνα του μαλονικού ιόντος και το καθένα από αυτά διδοντικά με δύο άτομα μετάλλου. Συνολικά εντάσσεται με τρία άτομα μετάλλου, αφού το ένα από αυτά συνδέεται με τα δύο υδροξυλικά οξυγόνα. Η μορφή αυτής της ένταξης εντοπίστηκε με Cu <sup>(17)</sup>. Το σύμπλοκο έχει ως εξής:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.0220

**IIIστ.** Στην υποκατηγορία αυτή ο υποκαταστάτης είναι μονοαποπρωτονιωμένος. Σχηματίζεται ο κλασικός πλέον χηλικός δακτύλιος ένα άτομο του οποίου συνδέεται και σε δεύτερο μεταλλοϊόν. Το τρίτο μέταλλο συνδέεται στο καρβονυλικό οξυγόνο της αποπρωτονιωμένης καρβοξυλομάδας. Έχει εντοπισθεί πολυμερές με Ba<sup>(18)</sup>.

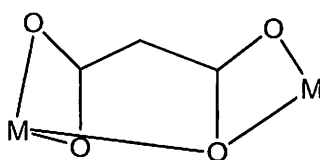


Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.0211

#### IV. ΠΕΝΤΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ

Σε αυτή την κατηγορία κατατάσσουμε τα σύμπλοκα του μαλονικού οξέος, στα οποία αυτό δρα ως πενταδοντικός υποκαταστάτης. Διακρίνουμε τέσσερις υποκατηγορίες:

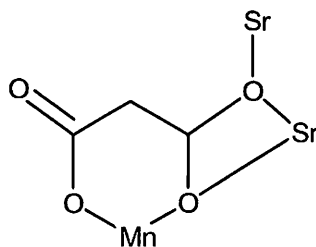
**IVα.** Στην περίπτωση αυτή το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τρόπο τριδοντικό σε ένα μεταλλικό ιόν και διδοντικό με ένα δεύτερο μεταλλικό ιόν. Αυτός ο τρόπος ένταξης έχει εντοπισθεί με Ca<sup>(19)</sup>. Το ένα υδροξυλικό οξυγόνο λειτουργεί ως γέφυρα για τα δύο μεταλλικά ιόντα. Η σχηματική αναπαράσταση του συμπλόκου είναι η εξής:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 2.2111

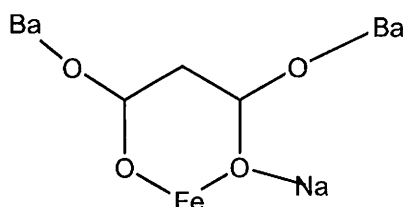
**IVβ.** Το μαλονικό ιόν εντάσσεται με το ένα μέταλλο μέσω των δύο υδροξυλικών οξυγόνων και με δυο ακόμη μεταλλοϊόντα μέσω του ενός καρβονυλικού οξυγόνου. Ένα μοναδικό σύμπλοκο μικτού μετάλλου έχει βρεθεί με Sr και Mn<sup>(20)</sup>. Η διαφορετική φύση των μετάλλων αυτών οδηγεί και σε διαφορετικές ιδιότητες των συμπλόκων τους. Η σχηματική αναπαράστασή του είναι η εξής:





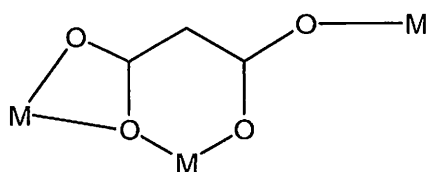
Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.2210

**IVγ.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τρία μεταλλικά ιόντα μονοδοντικά, τα οποία είναι τερματικά και με ένα τέταρτο μεταλλικό ιόν διδοντικά. Δηλαδή, στην ένταξη αυτή συμμετέχουν τα δύο καρβονυλικά και τα δύο υδροξυλικά οξυγόνα του υποκαταστάτη. Έχει αναφερθεί το σύμπλοκο αυτό με Ba, Fe και Na <sup>(21)</sup>. Σχηματίζεται ο γνωστός εξαμελής χηλικός δακτύλιος. Σχηματικά ο τρόπος ένταξης του παρουσιάζεται παρακάτω:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.2111

**IVδ.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν εντάσσεται με δύο μεταλλικά ιόντα διδοντικά χηλικά και με το τρίτο μεταλλικό ιόν μονοδοντικά. Ο τύπος της ένταξης του είναι  $\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_4$ . Σύμπλοκο τέτοιας μορφής έχει περιγραφεί με Cd και είναι πολυμερές. Ο τύπος του είναι  $[\text{Cd}_4(\text{mal})_4(\text{H}_2\text{O})_8]_n$  <sup>(22)</sup>. Το σχήμα του συμπλόκου είναι το εξής:

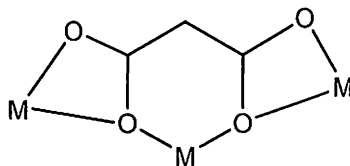


Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.1211

## V. ΕΞΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ

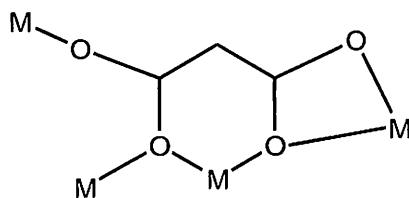
Στην πέμπτη κατηγορία των συμπλόκων του μαλονικού οξέος κατατάσσονται τα σύμπλοκα, στα οποία ο μαλονάτο υποκαταστάτης εντάσσεται εξαδοντικά ως προς το μεταλλικό ιόν. Δεν είναι αρκετά συχνή αυτή η περίπτωση συμπλοκοποίησης. Η κατηγορία αυτή χωρίζεται σε τρεις υποκατηγορίες που καθεμία μελετάται ξεχωριστά.

**Vα.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τρία μεταλλικά ιόντα και μάλιστα διδοντικά με το καθένα από αυτά. Δηλαδή δρα ως  $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_3$  υποκαταστάτης. Τα ιόντα αυτά συνδέονται με κοινό τρόπο στο σύμπλοκο σχηματίζοντας τρεις χηλικούς δακτύλιους, έναν εξαμελή και δύο τετραμελείς. Παράδειγμα μετάλλου αυτής της κατηγορίας είναι το Cd, καθώς και το La<sup>(23)</sup>. Σχηματικά παρουσιάζεται στη συνέχεια:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 3.2211

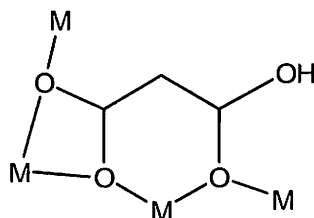
**Vβ.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν εντάσσεται σε τέσσερα μεταλλικά κέντρα. Ως παράδειγμα αυτής της σύνδεσης μπορεί να αναφερθεί το πολυμερές σύμπλοκο με Al και K<sup>(24)</sup>. Το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τα δύο καρβονυλικά οξυγόνα του με μεταλλικά ιόντα, όπως και με τα δύο υδροξυλικά οξυγόνα. Δρα ως  $\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1:\mu_4$  υποκαταστάτης. Παρακάτω αποδίδεται σχηματικά η μορφή του:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.2211

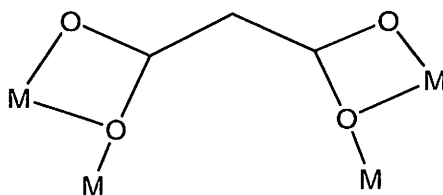
**Vγ.** Στην υποκατηγορία αυτή το μαλονικό ιόν είναι μονοαποπρωτονιωμένο και εντάσσεται με τέσσερα μεταλλικά ιόντα. Τρία οξυγόνα του μαλονικού (δύο υδροξυλικά και ένα καρβονυλικό) εντάσσονται ενώ ένα παραμένει μη ενταγμένο και συνδεδεμένο στο όξινο πρωτόνιο. Δύο από τα μεταλλικά ιόντα συμπλέκονται

γεφυρωτικά ενώ δύο ακόμη είναι τερματικά. Δηλαδή το μαλονικό ιόν είναι  $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_3$  υποκαταστάτης. Παράδειγμα πολυμερούς συμπλόκου είναι στην περίπτωση αυτή με ιόντα K και Pt<sup>(25)</sup>. Ο τύπος του είναι:  $K_2Pt(mal)_2(CH_3)_2(H_2O)_2$ . Παρακάτω φαίνεται σχηματικά ο τρόπος ένταξης:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.2220

**Υδ.** Στην τέταρτη και τελευταία υποκατηγορία ανήκουν τα σύμπλοκα του μαλονικού οξέος που υπακούουν στο γενικό τύπο που παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα. Εδώ το μαλονικό ιόν εντάσσεται με δύο μεταλλικά ιόντα μονοδοντικά και με ακόμη δύο μεταλλικά ιόντα διδοντικά. Δηλαδή ο υποκαταστάτης δρα ως εξαδοντικός  $\eta^2:\eta^2:\eta^2:\mu_4$ . Πολυμερές σύμπλοκο με αυτό τον τρόπο σχηματίζει το ιόν του Eu(III)<sup>(26)</sup>. Ο τύπος είναι ο εξής:  $[Eu_2(mal)_3(H_2O)_6]$ . Το γενικό σχήμα του είναι:

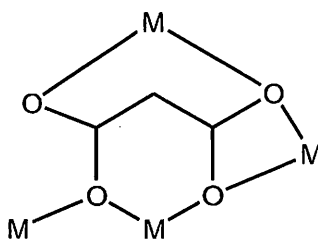


Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.1221

## VI. ΕΠΤΑΔΟΝΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΕΝΤΑΞΗΣ

Στην έκτη κατηγορία συμπλόκων του μαλονικού οξέος κατατάσσονται τα σύμπλοκα στα οποία το μαλονικό ιόν εντάσσεται με τρόπο επταδοντικό ως προς το μεταλλικό ιόν. Σπάνια εντάσσονται με τέτοιο τρόπο τα μαλονικά ιόντα. Διακρίνουμε μόνο ένα τρόπο ένταξης του μαλονικού ιόντος. Σε αυτόν εντάσσονται βέβαια με όλα τους τα οξυγόνα. Τρία μεταλλικά ιόντα συνδέονται γεφυρωτικά στον υποκαταστάτη και ένα μεταλλικό ιόν είναι τερματικό. Το σύμπλοκο που εντοπίστηκε είναι πολυμερές με το μεταλλικό ιόν του Ba<sup>(27)</sup>. Ο τύπος του πολυμερούς είναι:

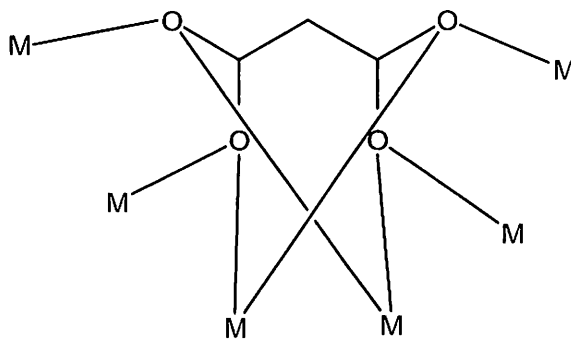
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{mal})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Στη συνέχεια φαίνεται ο τύπος ένταξης του μαλονικού στο σύμπλοκο:



Συμβολισμός ένταξης κατά Harris: 4.2221

### VII. ΟΚΤΑΔΟΝΤΙΚΟΣ ΤΡΟΠΟΣ ΕΝΤΑΞΗΣ

Ένας τελευταίος τρόπος ένταξης του μαλονικού οξέος που μπορούμε να αναφέρουμε είναι η περίπτωση που αυτό εντάσσεται με μεταλλικά ιόντα με οκταδοντικό τρόπο. Σε αυτή την ένταξη δύο μεταλλικά ιόντα είναι γεφυρωτικά και τέσσερα μεταλλικά ιόντα είναι τερματικά. Το καθένα από τα τέσσερα μαλονικά οξυγόνα εντάσσεται με δύο μεταλλικά ιόντα. Ο οκταδοντικός τρόπος ένταξης εντοπίστηκε σε πολυμερές με το μέταλλο του  $\text{Ag}^{(28)}$ . Ο τύπος του πολυμερούς είναι:  $[\text{Ag}_2\text{mal}]_n$ . Η σχηματική του απεικόνιση έχει ως εξής:



Συμβολισμός του συμπλόκου: 6.2222

## ***B. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ***

Όπως φάνηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, σε καμία περίπτωση δε βρέθηκε μονοδοντικός τερματικός τρόπος ένταξης και οι περιπτώσεις στις οποίες έχουμε διδοντική χηλική τερματική ένταξη είναι περιορισμένες. Στις περισσότερες περιπτώσεις σχηματίζονται **πολυμερή ένταξης** ενώ οι ολιγοπυρηνικές ενώσεις είναι επίσης περιορισμένες.

Πριν από δύο δεκαετίες οι επιστήμονες θεωρούσαν τη χημεία στερεάς κατάστασης και τη μοριακή χημεία ως δύο διαφορετικούς κλάδους της χημείας. Η χημεία στερεάς κατάστασης ήταν προσανατολισμένη στις επιστήμες των υλικών ενώ η μοριακή χημεία ήταν προσανατολισμένη στη χημική δραστηριότητα, την ομογενή κατάλυση και τις βιοεπιστήμες. Τα τελευταία χρόνια διαμορφώθηκε ένας νέος κλάδος που αποτελεί τη γέφυρα ανάμεσα στους τομείς αυτούς και ονομάζεται «επιστήμη των υπερμοριακών υλικών»<sup>(29)</sup>.

Σήμερα το ενδιαφέρον των μελετητών είναι αυξημένο σχετικά με την ανάπτυξη λογικών συνθετικών μεθόδων για τη σύνθεση υπερμοριακών δομών (supramolecular architectures) και τα πολυμερή ένταξης αποτελούν μεγάλη κατηγορία τους. Το χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι ότι αποτελούνται από μοριακές δομικές υπομονάδες<sup>(30)</sup>. Κατασκευάζονται με τη διαδικασία της αυτοσυναρμολόγησης (self-assembly) από τα συστατικά τους. Η αυτοσυναρμολόγηση<sup>(31)</sup> μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

1. αυθόρμητα ή μη προγραμματισμένα (spontaneous or non programmed assembly)
2. διαδοχικά ή προγραμματισμένα (step-wise or programmed assembly).

Εξ' αιτίας των δομικών τους ιδιοτήτων τα υπερμοριακά υλικά, που έχουν καλά καθορισμένες δομές, έλκουν το ενδιαφέρον των ερευνητών, όχι μόνο από αισθητικής πλευράς, αλλά κυρίως γιατί τους δίνεται η δυνατότητα να ρυθμίσουν τις συνολικές ιδιότητές τους (bulk properties) π.χ. ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές. Αυτό, βεβαίως, γίνεται με κατάλληλη επιλογή των μορίων για την κατασκευή των υλικών αυτών. Πρόκληση για τους ερευνητές αποτελεί και η ανάπτυξη συνθετικών στρατηγικών που επιτρέπουν την κατανομή των μορίων στο πλέγμα, δηλαδή τον έλεγχο των δομών. Οι συνολικές ιδιότητες των υπερμοριακών υλικών καθορίζονται πάντα από τις συνεργατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους μορίων.

Τα μόρια αυτά πρέπει να συναρμολογούνται στο πλέγμα κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μεγιστοποιείται η συνολική ανταπόκριση (bulk response) σε ιδιότητες.

Τα πολυμερή ένταξης (coordination polymers) αποτελούν τα νεότερα μέλη της οικογένειας των υπερμοριακών υλικών. Η δομή αυτών μπορεί να είναι μιας (1D), δύο (2D), ή τριών διαστάσεων (3D) και αποτελείται συνήθως από:

- α) ιόντα μετάλλων μετάπτωσης
- β) ανόργανα ιόντα (υποκαταστάτες ή αντισταθμιστικά ιόντα) και
- γ) δυνητικά γεφυρωτικούς οργανικούς υποκαταστάτες.

Τα πολυμερή της κατηγορίας που μελετάμε είναι ευρέως διαδεδομένα και έχουν ποικίλες εφαρμογές. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται εφαρμογές τους στα εξής:

1. στη σύνθεση και την ανάπτυξη λειτουργικών υλικών (functional materials)
2. στη χημεία των μοριακών μαγνητικών υλικών
3. στην κατάλυση
4. σε διεργασίες διαχωρισμού ιόντων, ουδέτερων μορίων, αερίων ή υγρών και
5. στη σύνθεση μη κεντροσυμμετρικών στερεών και κατά συνέπεια στη δημιουργία υλικών με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες<sup>(31)</sup> (NLO, non-linear optics). Τα NLO αποτελούν το κλειδί στην τεχνολογία της φωτονικής.

Τα πολυμερή ένταξης, όπως όλα τα υπερμοριακά υλικά, παρασκευάζονται από πρόδρομα αρχικά αντιδραστήρια (starting materials). Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται τα άλατα των στοιχείων μετάπτωσης, οι δυνητικά γεφυρωτικοί οργανικοί υποκαταστάτες ή οι πρόδρομες σύμπλοκες ενώσεις

Μια σημαντική δυσκολία στη διαδικασία της αυτοσυναρμολόγησης εντοπίζεται στην ύπαρξη διαφόρων σταδίων, τα οποία μόνο εφόσον πραγματοποιηθούν με επιτυχία οδηγούν στο σχηματισμό των υλικών που σχεδιάστηκαν. Τα στάδια της αυτοσυναρμολόγησης περιλαμβάνουν:

1. αναγνώριση μεταξύ των συστατικών της αντίδρασης
2. σωστή διεύθυνση των συστατικών της αντίδρασης, ώστε να οδηγήσει σε σχηματισμό του υλικού και
3. τερματισμό της διαδικασίας

Η δεύτερη δυσκολία οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις που ελέγχουν τα παραπάνω στάδια. Οι δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς, οι ηλεκτροστατικές έλξεις, οι δυνάμεις Van der Waals και οι αλληλεπιδράσεις οικοδεσπότη-φιλοξενούμενου “host-guest interactions” είναι αρκετά ασθενείς και

ανεπαρκώς κατευθυνόμενες (non-directional) με αποτέλεσμα να αλλάζει η ταυτότητα των προϊόντων μεταβάλλοντας ελαφρώς τις συνθήκες της αντίδρασης.

Η συνθετική διαδικασία στη σύνθεση των πολυμερών ένταξης δεν υπακούει σε συγκεκριμένη μεθοδολογία, επομένως είναι δύσκολη διαδικασία. Οι επιστήμονες βασίζονται σε συνεχή πειράματα προκειμένου να τα παρασκευάσουν και αυτό αποτελεί στρατηγική αδυναμία. Βασίζονται σε γνώσεις από δομές προϊόντων που έτυχε να είναι κρυσταλλικά και όχι σε μηχανιστικές πληροφορίες.

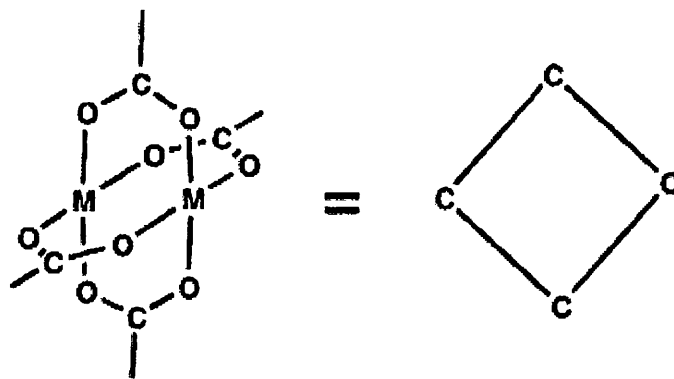
Οι συνθετικές παράμετροι που θα επιλεγούν για το σχεδιασμό των πολυμερών ένταξης είναι οι εξής:

1. το μεταλλοϊόν
2. ο οργανικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης
3. οι συνθήκες της αντίδρασης (διαλύτης και θερμοκρασία)

Μία κατηγορία πολυμερών ένταξης έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Πρόκειται για πολυμερή με υψηλό πορώδες και ανθεκτικές μεταλλο-οργανικές δομές (ΜΟΠ, μεταλλο-οργανικά πλέγματα), τα οποία είναι σπουδαία ως υλικά για την παγκόσμια οικονομία. Στους πόρους των ΜΟΠ γίνεται εκλεκτική δέσμευση ή χημικός μετασχηματισμός διαφόρων μορίων, κάτι το οποίο προσδίδει σε αυτά σημαντικές ιδιότητες<sup>(32)</sup>. Η κατασκευή των πολυμερών αυτών βασίζεται στις μοριακές δευτεροταγείς δομικές μονάδες (molecular SBUs: secondary building units) και είναι ιδιαίτερα ελκυστική μέθοδος κατασκευής, επειδή οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή κοντά σε αυτήν. Η δομή των SBUs διατηρείται σταθερή σε όλη τη διάρκεια των αντιδράσεων. Ο όρος SBUs έχει χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει ζητήματα των ζεολίθων, ενώ στην έννοια των ΜΟΠ αναφέρεται στη γεωμετρία των μονάδων που ορίζουν τα σημεία της επέκτασης.

Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες SBUs είναι μοριακά σύμπλοκα ή συγκροτήματα ατόμων, που σε συνδυασμό με πολυτοπικούς συνδέσμους οδηγούν στο σχηματισμό ΜΟΠ. Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας συγκεκριμένης SBU είναι ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη και το περιβάλλον ένταξης του μετάλλου. Γενικά, η γεωμετρία και τα χαρακτηριστικά τόσο της SBU όσο και του συνδέσμου είναι τα στοιχεία στα οποία βασίζεται η σύνθεση των ΜΟΠ. Παρατίθεται μία δευτεροταγής δομική μονάδα που χαρακτηρίζεται ως τετράγωνη SBU, λόγω της θέσης των καρβοξυλικών ατόμων C. (Σχήμα 3)

Οι SBUs που είναι συμμετρικές και απλές όπως αυτή του σχήματος 3, συνεισφέρουν στην κατανόηση και το σχεδιασμό των ΜΟΠ<sup>(33)</sup>. Όσο η συμμετρία των

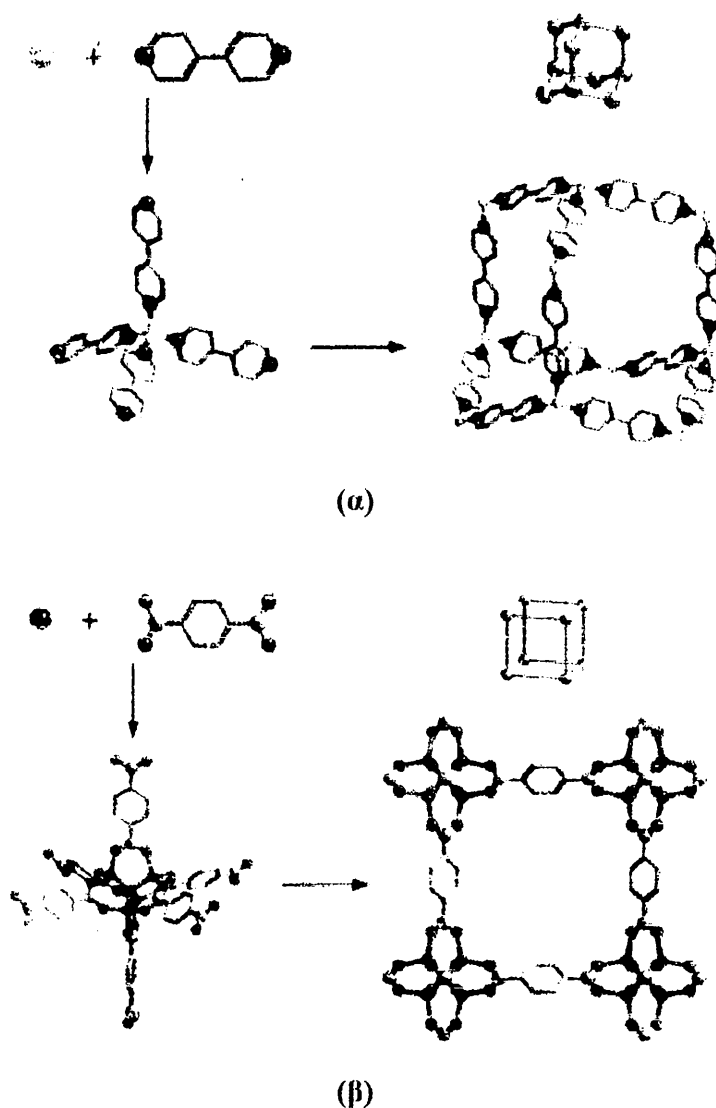


**Σχήμα 3.** Δευτεροταγής δομική μονάδα που χαρακτηρίζεται ως τετράγωνη SBU.

SBUs μειώνεται, τόσο η γεωμετρία των αντίστοιχων ΜΟΠ γίνεται δυσκολότερο να προβλεφθεί. Βέβαια, χρησιμοποιώντας SBUs με ασυνήθιστες γεωμετρίες παράγονται ΜΟΠ με τοπολογίες που δεν έχουν ξαναπαρατηρηθεί. Επομένως, σε περίπτωση που οι δομικές μονάδες έχουν μεγάλη ποικιλία μεγέθους, σχήματος, στερεοχημείας και ικανότητας σύνδεσης μπορούν να σχεδιαστούν και να παραχθούν προϊόντα με μεγάλη ποικιλία δομών<sup>(33)</sup>.

Βρέθηκε ότι τα ΜΟΠ είναι δυνατό να σχηματισθούν και με συναρμολόγηση μεταλλοϊόντων με δι-, τρι- και πολυτοπικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι περιέχουν άτομα δότες αζώτου όπως η 4,4'-διπυριδίνη. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, σχηματίζονται κατιονικές δομές που «καταρρέουν» κατά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν μέσα στους πόρους τους. Διαπιστώθηκε ότι μόνο πολυδοντικοί καρβοξυλικοί σύνδεσμοι σχηματίζουν άκαμπτες δομές, διότι δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα και σχηματίζουν συνδέσεις του τύπου M-O-C (SBU). Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μόνο ένα μεταλλικό ιόν σε κάθε κορυφή του εκτεταμένου πολυμερούς με ρομβική συμμετρία, στη δεύτερη οι SBUs δρουν ως μεγάλες, άκαμπτες κορυφές που ενώνονται με επίσης άκαμπτους οργανικούς υποκαταστάτες και σχηματίζουν εκτεταμένες δομές με κυβική συμμετρία και υψηλή δομική σταθερότητα. Στην περίπτωση των SBUs τα πολυμερή που σχηματίζονται είναι ουδέτερα, επομένως δεν είναι απαραίτητη η παρουσία αντισταθμιστικών ιόντων στις κοιλότητές τους. Αυτή η διαφορά φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:





**Σχήμα 4.** (α): Διαδικασία συναρμολόγησης του ασταθούς ΜΟΠ από μεταλλικά ιόντα και την 4,4'-διπυριδίνη. (β) Διαδικασία συναρμολόγησης του άκαμπτου ΜΟΠ από μεταλλικά ιόντα και τον τερεφθαλάτο υποκαταστάτη<sup>(32)</sup>.

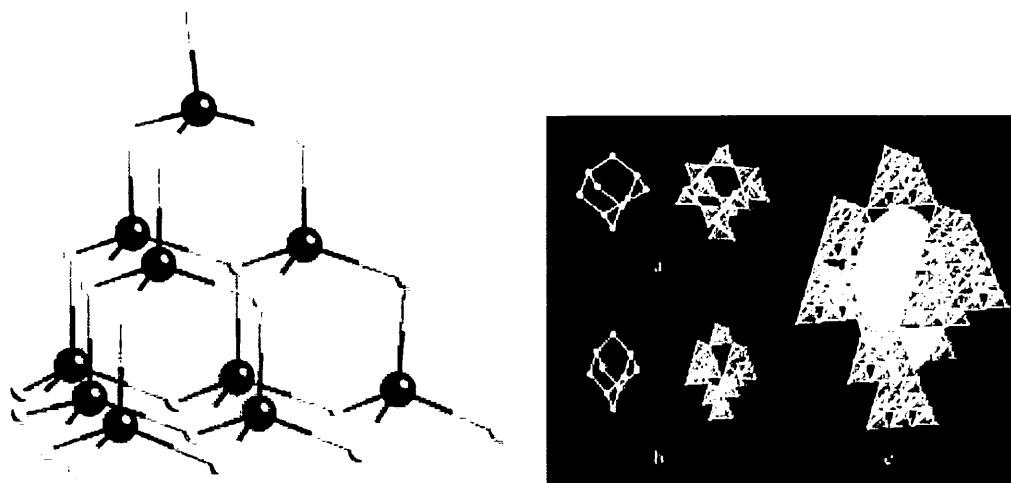
### ***1 ΚΑΛΩΠΙΣΜΟΣ, ΠΡΟΣΑΥΞΗΣΗ ΚΑΙ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ***

Ο όρος *καλλωπισμός* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία αντικατάστασης σε ένα πλέγμα της έννοιας της κορυφής από ένα συγκρότημα κορυφών<sup>(34)</sup>. Η διαδικασία αυτή μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση δομών με μικρότερη πυκνότητα<sup>(35)</sup>. Για παράδειγμα, όταν ενωθούν δέκα τετράεδρα σουλφίδια του ινδίου, τότε δημιουργείται ένα T3 υπερτετράεδρο  $\text{In}_{10}\text{S}_{20}$  και όταν αυτό το τετράεδρο «πολυμερισθεί», σχηματίζεται μία δομή με γιγαντιαίες εσοχές η οποία έχει

τη δομή του πλέγματος dia. Στην ουσία, κάθε κορυφή του πλέγματος έχει αντικατασταθεί από μία τετραεδρική μονάδα  $\text{In}_{10}\text{S}_{16}^{2-}$ . (Σχήμα 5)

Μία κατηγορία του καλλωπισμού αποτελεί η *προσαύξηση* κατά την οποία οι κορυφές ενός N-συναρμοσμένου πλέγματος αντικαθίστανται από μία ομάδα N-κορυφών.

Η *επέκταση* είναι μία διαδικασία αύξησης του χώρου ανάμεσα στις κορυφές του πλέγματος με τη χρήση μακρύτερων συνδέσμων, το οποίο σημαίνει ότι ένας δεσμός αντικαθίσταται από μία αλληλουχία δεσμών.



**Σχήμα 5.** Η δομή του υπερτετράεδρου<sup>(36)</sup> και τμήματα του 3D πολυμερούς που σχηματίζονται<sup>(37)</sup>.

## 2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

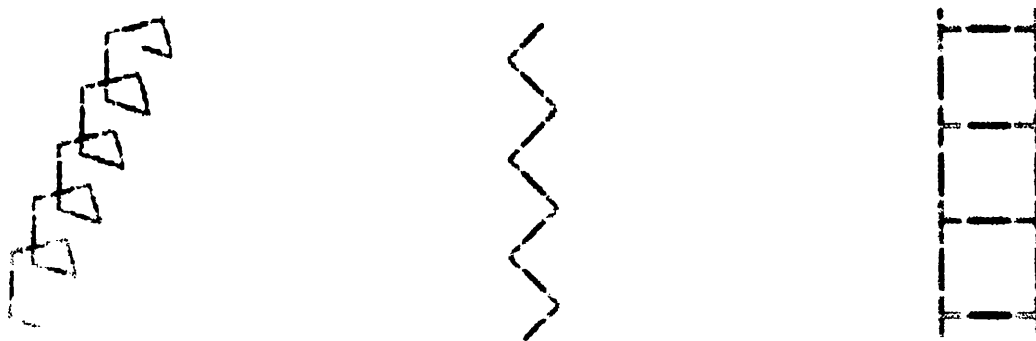
Τα πολυμερή ένταξης είναι δυνατό να καταταγούν σε διάφορες κατηγορίες σύμφωνα με:

- τη διάστασή τους
- το αν διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο
- το φορτίο της δομικής μονάδας που παράγει το πολυμερές
- το δομικό τους τύπο

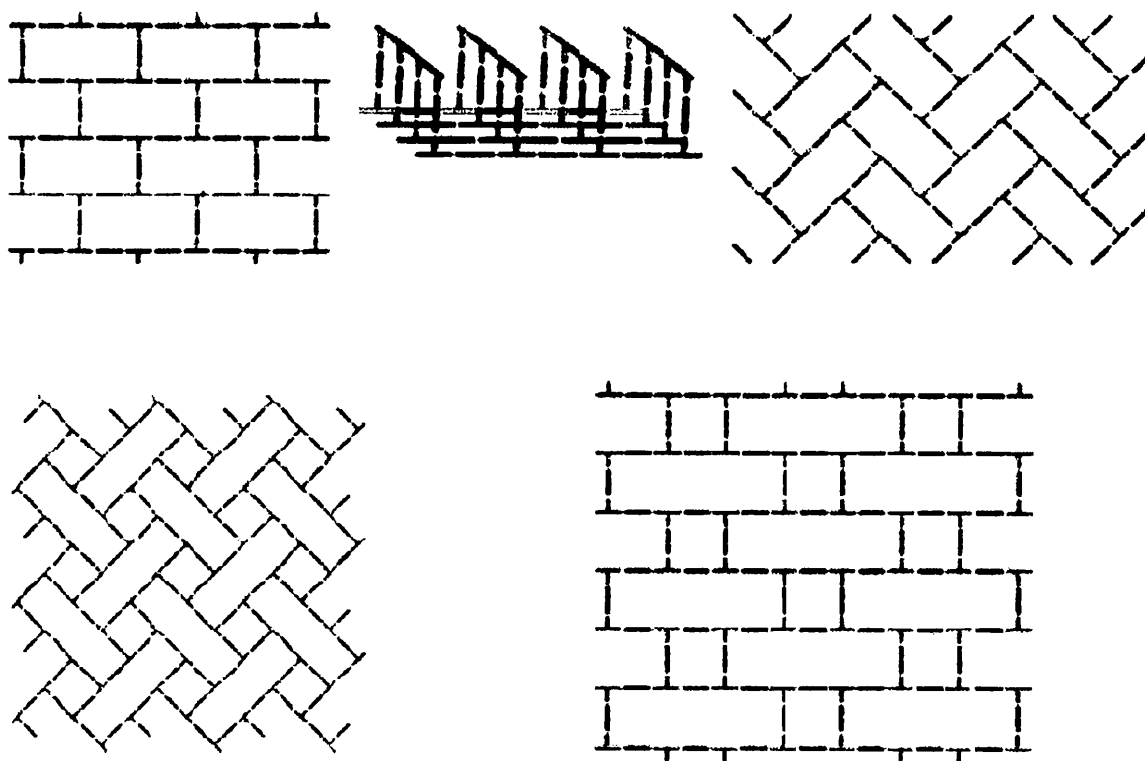
### 1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥΣ

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τη διάστασή τους. Υπάρχουν τα πολυμερή ένταξης μιας διάστασης (1D polymers), τα

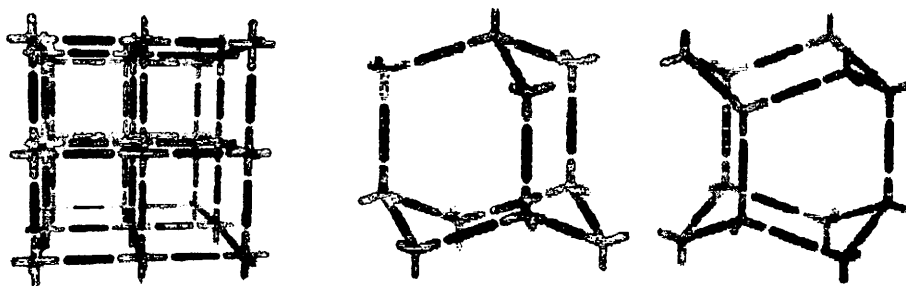
πολυμερή ένταξης δύο διαστάσεων (2D polymers) και τα πολυμερή ένταξης τριών διαστάσεων (3D polymers). Στα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται μερικά απλά μονοδιάστατα, δισδιάστατα και τρισδιάστατα πλέγματα αντίστοιχα τα οποία απαντούν στα πολυμερή ένταξης<sup>(38)</sup>.



**Σχήμα 6.** Διάφοροι τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά σπειροειδές, αλυσίδα τύπου zig-zag και σκάλα).



**Σχήμα 7.** Διάφοροι τύποι δυσδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά οριζόντια τούβλα, διπλοστιβάδα, ψαροκόκαλο, μικρά-μεγάλα τούβλα και πλέξιμο καλαθιού).



**Σχήμα 8.** Διάφοροι τύποι τρισδιάστατων πλεγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά οκταεδρικό, κυβικό, ρομβικό και εξαγωνικό ρομβικό).

## II. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΑΝ ΔΙΕΙΣΔΥΟΥΝ ΤΟ ΕΝΑ ΣΤΟ ΑΛΛΟ

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες με βάση το αν διεισδύουν το ένα στο άλλο κατά το σχηματισμό τους. Υπάρχουν τα πολυμερή που διεισδύουν το ένα στο άλλο (interpenetrated polymers)<sup>(39)</sup> και αυτά που δε διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο (non-interpenetrated polymers). Τα πολυμερή της πρώτης κατηγορίας σχηματίστηκαν λόγω των προσπαθειών των επιστημόνων να συνθέσουν πορώδη πολυμερή ένταξης. Η εξήγηση είναι η εξής: Η φύση στην προσπάθεια της να αποφύγει την ύπαρξη κενού χώρου οδηγεί δύο ή περισσότερα πανομοιότυπα ανεξάρτητα πλέγματα ενός πολυμερούς να διεισδύσουν το ένα στο άλλο και όχι να



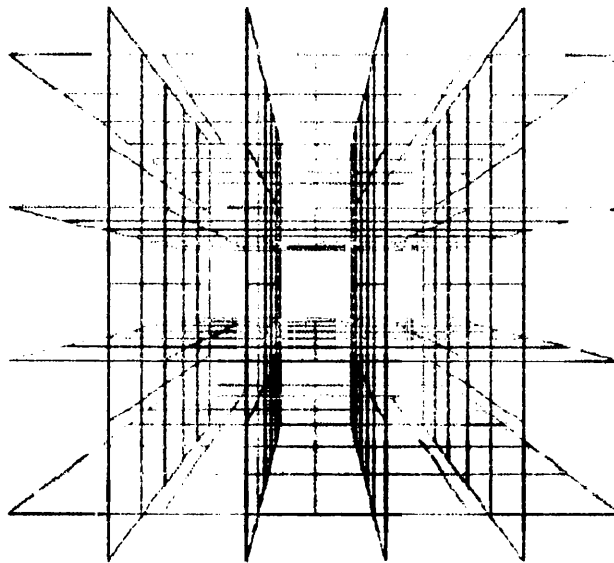
(α)

(β)

**Σχήμα 9.** Σχηματική αναπαράσταση δύο τρισδιάστατων πολυμερών<sup>(33)</sup> που αποτελούνται από δύο ανεξάρτητα ρομβικά δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration) (α)  $\text{Zn(ADC)}_2 \cdot (\text{HTEA})$ , (β)  $\text{Zn}_2(\text{ATB}) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3$ .

σχηματισθεί ανεξάρτητο πορώδες δίκτυο. Αυτή η διείδυση ονομάζεται «πλέξιμο των δομών» και οδηγεί στο σχηματισμό «σφικτών» δομών (close packing) και φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.

Συνεπώς, το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης ενός πολυμερούς μέσα σε άλλο είναι διαδεδομένο και οδηγεί στην πλήρωση του κενού χώρου<sup>(39)</sup>. Ωστόσο, μερικές φορές εξαιτίας του ίδιου φαινομένου σχηματίζονται πορώδη πολυμερή τριών διαστάσεων. Ένα διάγραμμα των πολυμερών αυτής της κατηγορίας φαίνεται στη συνέχεια<sup>(38)</sup>.



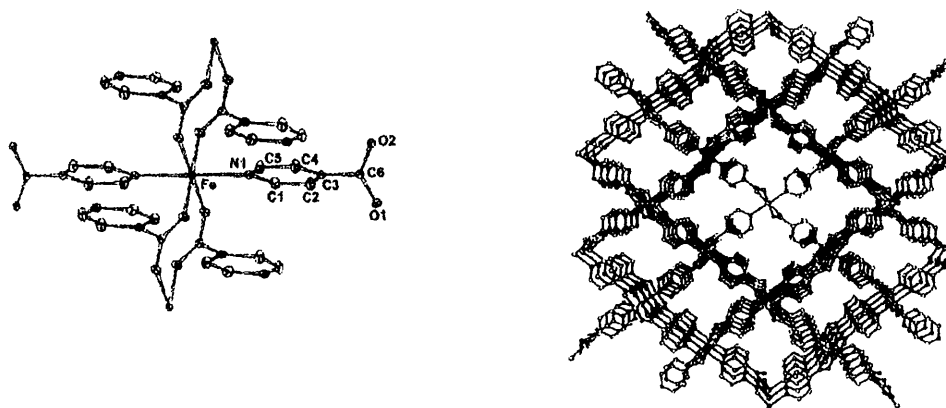
**Σχήμα 10.** Σχηματική αναπαράσταση όπου φαίνονται τα κανάλια που προκύπτουν με διείδυση (interpenetration) μεταξύ τετραγωνικών δισδιάστατων πλεγμάτων.

### **III. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΗΣ ΔΟΜΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΓΕΙ ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ**

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με αυτό το κριτήριο. Αυτές είναι τα ουδέτερα, τα κατιονικά και τα ανιονικά πολυμερή ένταξης. Τα ουδέτερα πολυμερή ένταξης σχηματίζονται:

a) Όταν ο γεφυρωτικός οργανικός υποκατάστατης είναι δυνατό να αποπρωτονιωθεί

Μετά από έρευνες διαπιστώθηκε ότι τα ουδέτερα πολυμερή ένταξης είναι ενώσεις με μεγάλους κενούς πόρους<sup>(40),(41),(42)</sup>. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην απουσία αντισταθμιστικών ιόντων για να καλύψουν τον κενό χώρο που δημιουργείται μέσα στο πλέγμα. Παράδειγμα ουδέτερου πολυμερούς με μεγάλους κενούς πόρους είναι αυτό που παριστάνεται στο σχήμα και έχει τύπο  $[Fe(isonic)_2]_n$ .



**Σχήμα 11.** Η μοριακή δομή (αριστερά) και μία άποψη του πολυμερούς<sup>(42)</sup> (δεξιά), κατά μήκος του άξονα *a*, της ένωσης  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isonic})_2]_n$ .

*β) Όταν το ανόργανο ιόν έχει μεγάλη τάση να εντάσσεται με το μεταλλοϊόν*

Υπάρχει μία κατηγορία ανιόντων, που καθώς εντάσσονται με τα μεταλλοϊόντα οδηγούν στο σχηματισμό ουδέτερων πολυμερών ένταξης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ιόντα των αλογόνων ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  και  $\text{I}^-$ ), των ψευδοαλογόνων ( $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ) και τα  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ . Έχουν απομονωθεί αρκετά ουδέτερα πολυμερή ένταξης και παραδείγματα αυτών παρουσιάζονται στη συνέχεια.

*γ) Σε συνδυασμό των δύο παραπάνω προϋποθέσεων*

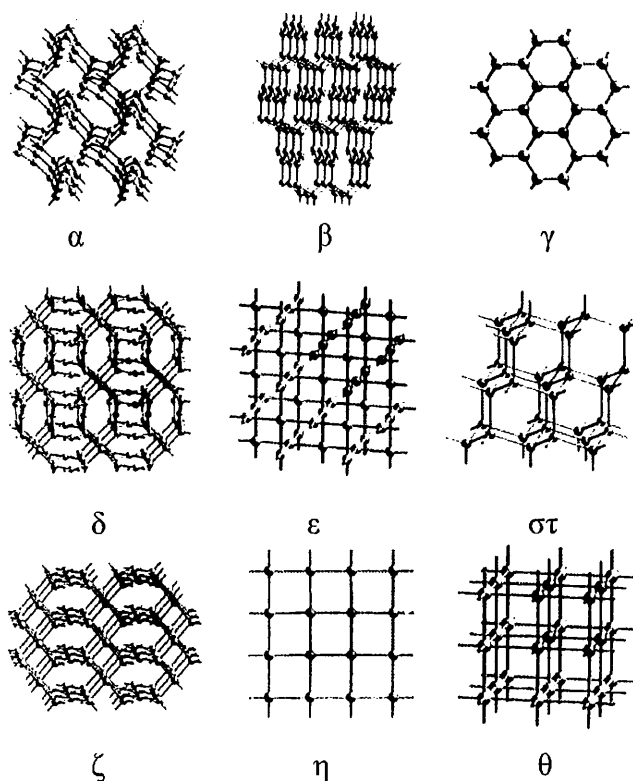
Τα κατιονικά πολυμερή ένταξης αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πολυμερών ένταξης, διότι ο σχηματισμός τους είναι εύκολος. Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας, συνήθως, συντίθενται με αντιδράσεις ανάμεσα σε ουδέτερους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (4,4'-bipy, 2,4'-bipy,  $\text{py}_2\text{S}$ , bmmmp, TCNB) και σε «άλατα» των μετάλλων μετάπτωσης με ανιόντα που είτε δεν εντάσσονται είτε δεν έχουν μεγάλη τάση να εντάσσονται (για παράδειγμα  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). Το κυρίως δίκτυό τους αποτελείται από τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης και τον ουδέτερο οργανικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη. Σε αντίθεση με τα ουδέτερα πολυμερή ένταξης τα αντισταθμιστικά ιόντα εδώ διαχέονται στους κενούς χώρους που δημιουργούνται στο εσωτερικό ή και γύρω από το δίκτυο του πολυμερούς.

Σε αυτήν την κατηγορία των πολυμερών ένταξης ανήκουν και τα ανιονικά πολυμερή. Αυτά δεν απαντώνται συχνά. Συντίθενται με αντιδράσεις ανάμεσα σε άλατα ανιονικών οργανικών γεφυρωτικών υποκαταστατών και σε «άλατα» των μετάλλων μετάπτωσης. Το κυρίως δίκτυο των πολυμερών αυτών αποτελείται από τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης και το γεφυρωτικό υποκαταστάτη. Σε αυτά τα

αντισταθμιστικά κατιόντα διαχέονται στους πόρους που δημιουργούνται στο εσωτερικό ή και γύρω από το δίκτυο του πολυμερούς.

#### IV. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΔΟΜΙΚΟ ΤΟΥΣ ΤΥΠΟ

Οι δομές απλών ανόργανων ενώσεων έχουν ταξινομηθεί από τον Wells<sup>(43)</sup>, π.χ. του ρουτιλίου,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PtS}$ ,  $\text{CaCuP}$ ,  $\text{ThSi}_2$ ,  $\text{SrSi}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NbO}$  κ.τ.λ. Σε αυτές τις κατηγορίες εντάσσονται σήμερα σχεδόν όλα τα πολυμερή ένταξης που έχουν παρόμοιες ή τις ίδιες δομικές τοπολογίες με αυτές των απλών ανόργανων ενώσεων.



**Σχήμα 12.** Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ενώσεις. α)  $\text{SrSi}_2$ , β)  $\text{ThSi}_2$ , γ) κνψέλη, δ)  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ , ε)  $\text{NbO}$ , στ) ρομβικό, ζ)  $\text{PtS}$ , η) τετραγωνικό, θ) κυβικό.

Στο σχήμα 12 απεικονίζεται μια σειρά από δομές που είναι συμμετρικές και αντιστοιχούν στις δομές των απλών ανόργανων ενώσεων.

Ο τρόπος αυτός όμως κατάταξης των πολυμερών δε χρησιμοποιείται, παρά την ακρίβειά του, διότι απαιτεί πολύ καλή γνώση δομικής χημείας. Αρκετές φορές συμβαίνει παραμόρφωση της δομικής τοπολογίας (distortion), οπότε προκύπτει πρόβλημα στην αναγνώρισή της.

### **3. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΈΝΤΑΞΗΣ**

Η σύνθεση ενός πολυμερούς με συγκεκριμένη δομική τοπολογία είναι δύσκολη υπόθεση. Ωστόσο, πολλές φορές ρυθμίζοντας τις συνθετικές παραμέτρους (μεταλλοϊόν, γεφυρωτικός οργανικός υποκαταστάτης, ανόργανο ανιόν, φύση του διαλύτη και θερμοκρασία) μπορούμε να πετύχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Στη συνέχεια αναφέρεται αναλυτικά ο ρόλος του καθενός από αυτούς τους παράγοντες στη διαδικασία σύνθεσης των πολυμερών ένταξης.

#### **I. ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝ**

Οι παράγοντες ενός μεταλλοϊόντος που μπορούμε να μεταβάλλουμε για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με τις επιθυμητές ιδιότητες είναι οι εξής:

- η γεωμετρία ένταξης
- η φύση του
- η οξειδωτική βαθμίδα του.

Κάποια μεταλλοϊόντα παρουσιάζουν προτίμηση σε συγκεκριμένες γεωμετρίες. Τα ιόντα  $\text{Cu}^1$  και  $\text{Ag}^1$  εντάσσονται συνήθως με τρόπο τετραεδρικό.

Σε πολλές περιπτώσεις μπορούμε βέβαια να έχουμε έναν έλεγχο της γεωμετρίας με το να αποκλείουμε κάποια από αυτές. Τα ιόντα του  $\text{Cu}^1$  δε θα περιμέναμε ποτέ να ενταχθούν οκταεδρικά.

#### **II. ΓΕΦΥΡΩΤΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ**

Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός γεφυρωτικού οργανικού υποκαταστάτη που μπορούν να επιλεγούν είναι:

- η δυνατότητα γεφύρωσης περισσότερων από δύο μεταλλοϊόντων
- η φύση των ατόμων δοτών (π.χ. O, N, S)
- το φορτίο του
- η στερεοχημεία του (γραμμικός ή κεκαμμένος υποκαταστάτης)
- η ικανότητά του να σχηματίζει χηλικούς δακτυλίους με τα μεταλλοϊόντα και
- η δυνατότητά του να αλληλεπιδρά με δευτερεύοντες δεσμούς (δεσμούς υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις, S-S αλληλεπιδράσεις) με άλλους



υποκαταστάτες ή με τα ανόργανα ανιόντα ή με τα μόρια του διαλύτη του τελικού προϊόντος.

### **III. ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΙΟΝ**

Ο σχηματισμός των πολυμερών ένταξης επηρεάζεται και από τα παρακάτω χαρακτηριστικά των ανόργανων ιόντων

- την ικανότητα ένταξης τους
- την ικανότητα γεφύρωσης δύο ή και περισσότερων μεταλλοϊόντων
- τη δυνατότητα σχηματισμού ενός ή περισσότερων δεσμών υδρογόνου
- το φορτίο τους και
- τον όγκο τους

Η θέση που καταλαμβάνουν τα ανόργανα ιόντα στα πολυμερή δεν είναι συγκεκριμένη. Μερικές φορές αποτελούν μέρος του κυρίως δικτύου του πολυμερούς ενώ κάποιες άλλες φορές καταλαμβάνουν τον κενό χώρο που δημιουργείται μέσα (πόροι του πολυμερούς) ή και γύρω από αυτό. Στη δεύτερη περίπτωση η σύνδεση των ανόργανων ανιόντων γίνεται με δεσμούς υδρογόνου προσδίδοντας έτσι, επιπλέον σταθερότητα στη συνολική δομή του πολυμερούς.

### **IV. ΔΙΑΛΥΤΗΣ**

Ο διαλύτης εντός του οποίου πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις, επηρεάζει με διάφορους τρόπους την πορεία της αντίδρασης και τα προϊόντα της. Τα χαρακτηριστικά του διαλύτη που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχηματισμό των πολυμερών ένταξης είναι οι εξής:

- η διαλυτότητα των αντιδρώντων στο συγκεκριμένο διαλύτη
- η πολικότητά του
- η δυνατότητά του να συμμετέχει στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή να αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος μιας αντίδρασης
- η ικανότητά του να εντάσσεται
- η πτητικότητά του και
- ο όγκος του

Σε πολλές περιπτώσεις ο διαλύτης εμφανίζεται στον εμπειρικό τύπο μιας ένωσης. Σε άλλες εντάσσεται με κάποιο μεταλλοϊόν ή καταλαμβάνει τους κενούς χώρους στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος του πολυμερούς Υπάρχουν

περιπτώσεις όπου ο διαλύτης συμμετέχει στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή αλληλεπιδρά με κάποιο τρόπο με τους υποκαταστάτες ή τα ανόργανα ανιόντα.

#### **4. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ**

Κατά τη σύνθεση πλεγμάτων δύο ή τριών διαστάσεων συντίθενται ενώσεις με μεγάλους πόρους, μεγαλύτερους και από αυτούς ακόμα των ζεόλιθων. Συνεχώς όμως, ανακαλύπτονται στερεά που σχηματίζουν πολύπλοκες δομές, στις οποίες δύο ή περισσότερα ανεξάρτητα πλέγματα αλληλοδιεισδύουν μεταξύ τους. Αυτό το φαινόμενο αντιμετωπίζεται ως πρόβλημα στη σύνθεση των ΜΟΠ, διότι μειώνεται ο όγκος των πόρων του πλέγματος.

Η αλληλοδιείσδυση λοιπόν, αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα που λαμβάνεται υπόψη κατά την προμελετημένη σύνθεση ΜΟΠ, καθώς σχηματίζονται ταυτόχρονα μεγάλα διάκενα. Τα διάκενα αυτά, όμως καλύπτονται συχνά από ένα ή περισσότερα αντίστοιχα πλέγματα, έτσι ώστε να προσφέρεται μεγαλύτερη σταθερότητα στο σύστημα.

##### **Μέθοδοι αποφυγής της αλληλοδιείσδυσης:**

Ο Robson<sup>(44)</sup> περιέγραψε έναν τρόπο αποφυγής της αλληλοδιείσδυσης με αντικατάσταση των ελεύθερων κοιλοτήτων από ογκώδη ιόντα έναντι ενός δευτέρου πλέγματος. Για το σκοπό αυτό συντέθηκε ένα εσωτερικό άλας  $[N(CH_3)_4][CuZn(CN)_4]$  και όπως είχε προβλεφθεί, τα ογκώδη αμμωνιακά κατιόντα καταλάμβαναν το χώρο του πλέγματος *dia*, αποτρέποντας έτσι την αλληλοδιείσδυση. Από πλευράς ηλεκτρονιακής ουδετερότητας μπορούμε να πούμε ότι η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα κατιόντα κατέλαβαν μόνο το μισό χώρο των κοιλοτήτων, ενώ ο υπόλοιπος χώρος παρέμενε ελεύθερος.

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

Επίσης η αλληλοδιείσδυση μπορεί να αποφευχθεί με βάση τις διαστάσεις του ίδιου του πλέγματος. Αυτό προϋποθέτει ότι το μέγεθος του πολυμερούς που πρόκειται να αλληλοδιεισδύσει να είναι μικρότερο από το μέγεθος της κοιλότητας.

Η χρήση ογκωδών υποκαταστατών μπορεί επίσης να μειώσει την άση αλληλοδιείσδυση. Με αυτή την προϋπόθεση, οι κοιλότητες των ΜΟΠ μειώνονται, αλλά εμποδίζεται ένα δεύτερο πλέγμα να διεισδύσει καθώς είναι αρκετά ογκώδες

## ***Γ. ΠΛΕΓΜΑΤΑ***

Είναι απαραίτητο να αναφερθούμε στα διάφορα είδη των πλεγμάτων-δικτύων. Οι Wells και O' Keefe έχουν ασχοληθεί ιδιαίτερα με την απαρίθμηση και την περιγραφή δικτύων που περιέχουν κόμβους με μικρό αριθμό ένταξης. Κάποια παραδείγματα απλών δικτύων 3D 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° γωνία ανάμεσα στα επίπεδα των κόμβων
- ένας αριθμός δικτύων που περιέχει περισσότερο από ένα τύπο κόμβων, όπως το πλέγμα PtS (pts) που περιέχει ίδιο αριθμό τετραεδρικών και επίπεδων τετραγωνικών κόμβων, το πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου που περιέχει οκταεδρικούς και τριγωνικούς κόμβους, το πλέγμα "Pt<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" με επίπεδους τετραγωνικούς και τριγωνικούς κόμβους και το πλέγμα Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> με τετραγωνικούς και τριγωνικούς κόμβους.

Τα πλέγματα αυτά αποτελούν ρεαλιστικούς στόχους για την παρασκευή ΜΟΠ, αν σκοπός είναι η σύνθεση τρισδιάστατων πλεγμάτων.

Ένας απλός και εύκολος, για τον συνθετικό χημικό, τρόπος διάκρισης μεταξύ των πλεγμάτων είναι αυτός που ορίζει τα πλέγματα σύμφωνα με τους αριθμούς ένταξης των κόμβων τους. Έτσι υπάρχουν:

- **Πλέγματα 3-Συνδέσεων:** Οι βασικότερες ομάδες είναι δύο: α) η SrSi<sub>2</sub> (**srs**) και β) η ThSi<sub>2</sub> (**ths**). Το **srs** είναι η μοναδική δομή κατά την οποία οι τρεις γωνίες είναι ισοδύναμες και είναι το μοναδικό κανονικό πλέγμα 3-συνδέσεων.
- **Πλέγματα 4-Συνδέσεων:** Τα πλέγματα 4-συνδέσεων μπορούν εύκολα να κατηγοριοποιηθούν από τους κόμβους που σχετίζονται με διεργασία συμμετρίας (κανονική ή ημικανονική). Όταν όλες οι κορυφές είναι

ισοδύναμες έχουν συμμετρία σημείου, δηλαδή ένα σημείο έναντι μιας σταθερής γραμμής ή επιπέδου. Αφού όλες οι κορυφές σχετίζονται με συμμετρία, η δομή που προκύπτει αντιστοιχεί σε ένα σταθερό δικτυωτό πλέγμα. Από αυτά τα πλέγματα όσα αντιστοιχούν σε πλέγματα 4-συνδέσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

**Πίνακας 1.** Τα σημαντικότερα πλέγματα 4-συνδέσεων.

Όνομα	ο.χ.	Σύμβολο κορρυφής
Αδάμαντας	<i>Fd3m</i>	6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub>
NbO	<i>Im3m</i>	6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .8 <sub>2</sub> .8 <sub>2</sub>
Χαλαζίας	<i>P6<sub>2</sub>22</i>	6.6.6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .8 <sub>7</sub> .8 <sub>7</sub>
Σοδαλίτης	<i>Im3m</i>	4.4.6.6.6.6
Λονσδαλίτης	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub>
CdSO <sub>4</sub>	<i>P4<sub>2</sub>/mmc</i>	6.6.6.6.6 <sub>2</sub>
CrB <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	4.6 <sub>2</sub> .6.6.6.6
SrAl <sub>2</sub>	<i>Imma</i>	4.6.4.6.6.8 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub>
Μογγανίτης	<i>Cmmm</i>	4.4.6 <sub>2</sub> .6 <sub>2</sub> .8 <sub>4</sub> .8 <sub>4</sub>
PtS	<i>P4<sub>2</sub>/mmc</i>	4.4.8 <sub>2</sub> .8 <sub>2</sub> .8 <sub>2</sub> .8 <sub>2</sub>

- **Πλέγματα (3,4)-Συνδέσεων:** Αποτελεί μία ενδιαφέρουσα κατηγορία πλεγμάτων προμελετημένης σύνθεσης η κατηγορία των δικομβικών πλεγμάτων και μάλιστα τα πλέγματα στα οποία όλες οι κορυφές 4-συνδέσεων ενώνονται με κορυφές 3-συνδέσεων.
- **Πλέγματα με κόμβους μεγαλύτερου ΑΕ:** Όσο αυξάνεται η συνδεσιμότητα των κόμβων ενός πλέγματος τόσο αυξάνεται και η πολυπλοκότητά του. Έτσι υπάρχουν πλέγματα 5-, 6- και 8- συνδέσεων, καθώς και δικομβικά με συνδυασμούς αυτών. Η μελέτη τους είναι γενικά αντικείμενο ειδικών.

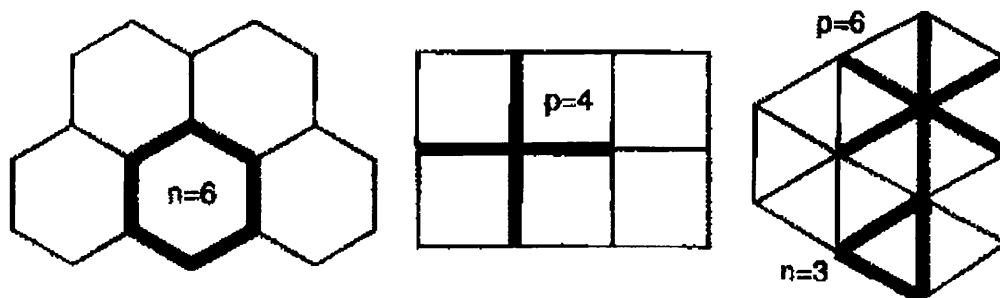
## **1. ΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΣΗΣ, ΑΛΛΑ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΟ ΜΕ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΑ ΠΑΡΑ ΜΕ ΧΗΜΕΙΑ**

Θα αναφερθούμε σε μερικούς μαθηματικούς ορισμούς για τα πολυμερή 3 διαστάσεων (3D), που χρειάζονται για τους διαφορετικούς τύπους των πολυμερών αυτών και για την ταυτοποίησή τους με βάση τη συμμετρία, την τοπολογία ή άλλα κριτήρια.

Αυτό είναι χρήσιμο:

- Για την εύρεση νέων πολυμερών
- Για τη διαφοροποίηση των πολυμερών μεταξύ τους
- Για τον εντοπισμό ομοιοτήτων μεταξύ πολυμερών
- Για την ανάλυση φαινομένων όπως αλληλοδιείσδυση, πορώδες κλπ.

Ορισμοί: Σχετικά με τα πλέγματα 2D που έχουν κορυφές με την ίδια συνδεσιμότητα και όλα τα μικρότερα πολύγωνα είναι ίδια ο αριθμός των ακμών με τις οποίες συνδέεται μία κορυφή ονομάζεται  $p$  και ο αριθμός των πλευρών του μικρότερου πολυγώνου είναι  $n$ . Το συνολικό δίκτυο ονομάζεται  $(n,p)$ . Στο σχήμα 13 φαίνονται τα τρία μοναδικά σχήματα που περιέχουν ένα τύπο κορυφών και ένα τύπο πολυγώνων. Η ίδια ονοματολογία χρησιμοποιείται και στις 3 διαστάσεις.

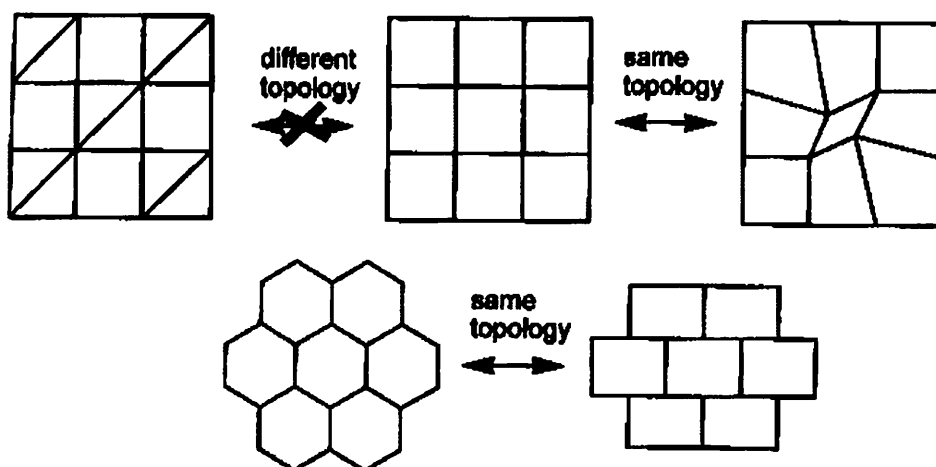


**Σχήμα 13.** Γραφική απεικόνιση του τρόπου ονοματολογίας των πλεγμάτων.

Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν μόνο 5 πολύεδρα με ακέραιες τιμές  $n$  και  $p$ . Πολλά άλλα πολύεδρα έχουν 2 ή περισσότερες τιμές  $n$  και  $p$ . Ένα πολύεδρο καθορίζεται πλήρως από αυτές τις τιμές. Αυτό γίνεται αντιληπτό αν υπολογίσουμε το άθροισμα των γωνιών για κάθε κορυφή. Για πολύεδρο που καταλαμβάνει πλήρως ένα τμήμα του χώρου το άθροισμα των γωνιών είναι μικρότερο των  $360^\circ$ . Για ένα επίπεδο πολύεδρο το άθροισμα είναι  $360^\circ$ . Γενικά, υπολογισμοί οδηγούν στο συμπέρασμα

ότι: οι πιθανοί συνδυασμοί  $p$  και  $h$  για πολύεδρα είναι (3,3) (3,4) (3,5) (4,3) και (5,3). Για επίπεδα δίκτυα οι δυνατές ακέραιες λύσεις είναι (3,6) (4,4) και (6,3).

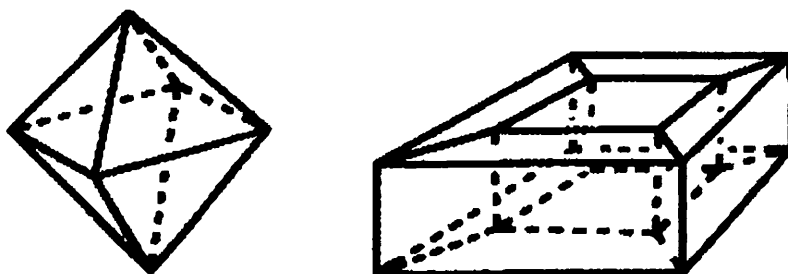
**Τοπολογία:** η λέξη τοπολογία σχετίζεται με το σχήμα. Η τοπολογία ενός αντικειμένου παραμένει ίδια αν αυτό λυγίσει, τεντωθεί, συμπιεστεί, αλλά όχι αν σπάσει ή σχιστεί. Ένα δίκτυο μπορεί να αναγνωριστεί ακόμη κι αν παραμορφωθεί, αλλά όχι αν σπάσει κάποιος χημικός δεσμός (Σχήμα 14). Σε πρώτη φάση θα πρέπει να βρούμε τις τοπολογικές μεταβλητές. Αυτές είναι το σύνολο αριθμών ή ομάδων που διαφοροποιούν διάφορες τοπολογίες. Με βάση το θεώρημα του Euler για τα πολύεδρα ισχύει  $F-E+V=2$  (1), όπου  $F$  είναι ο αριθμός των εδρών,  $E$  ο αριθμός των ακμών και  $V$  ο αριθμός των κορυφών σε ένα πολύεδρο.



**Σχήμα 14.** Μια σχηματική παράσταση ταυτώσεων και διαφορετικών τοπολογιών.

**Δομικός λίθος:** είναι το τμήμα του πλέγματος το οποίο επαναλαμβανόμενο μπορεί να μας δώσει το πλέγμα.

**Γένος:** Πρακτικά το γένος ενός πλέγματος σχετίζεται με τις οπές που υπάρχουν σε έναν δομικό λίθο. Έτσι το οκτάεδρο ως δομικός λίθος έχει γένος 0, ενώ ένας τρισδιάστατος δακτύλιος έχει γένος 1. (Σχήμα 15)



**Σχήμα 15.** Γραφική απεικόνιση του γένους.

## **2. ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΤΟΝ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΚΟΣΜΟ**

Στο σημείο αυτό και πριν από το τέλος της εισαγωγής κρίνουμε σκόπιμο να αναφέρουμε λίγα στοιχεία για το κοβάλτιο, καθώς θα περιγράψουμε στη συνέχεια της διατριβής σύμπλοκα του μαλονικού οξέος με κοβάλτιο.

Ανάμεσα στα μέταλλα που υπάρχουν στο ανθρώπινο πλάσμα και επηρεάζουν σημαντικές βιολογικές λειτουργίες είναι το κοβάλτιο. Το κοβάλτιο είναι σχετικά σπάνιο μέταλλο και κατατάσσεται τριακοστό στη σειρά εμφάνισης στοιχείων στη φύση. Απαντά, μαζί με το αρσενικό και το νικέλιο, ως παραπροϊόν κατά την εξόρυξή τους. Το σπουδαιότερο από τα ορυκτά του είναι ο σμαλτίτης. Κυριότερη ένωσή του είναι το χλωριούχο κοβάλτιο ( $\text{CoCl}_2$ ), το οποίο εμφανίζεται με την μορφή κυανών κρυστάλλων. Το  $^{59}\text{Co}$  είναι το ισότοπο του κοβαλτίου που απαντά στη φύση, ενώ το  $^{60}\text{Co}$  είναι ραδιενεργό ισότοπο που χρησιμοποιείται ευρύτατα στη θεραπευτική, τη βιοϊατρική τεχνολογία και την αποστείρωση υλικών μέσω εκπομπής γ-ακτινοβολίας<sup>(45)</sup>.

Το μεγαλύτερο ποσοστό Co χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή κραμάτων υψηλής θερμοκρασίας, γνωστών ως υπεραγωγίμων κραμάτων, τα οποία περιέχουν Co σε αναλογία μέχρι 60 % και Cr, Ni ή W 15-20 %. Εξαιτίας της ανθεκτικότητας των κραμάτων αυτών στις υψηλές θερμοκρασίες, τα τελευταία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κινητήρων αεριοθουμένων και γενικά στη βιομηχανία κατασκευής αεροπλάνων. Επίσης, τα κράματα του Co με Cr, W, Mo και Si είναι ανθεκτικά στη διάβρωση και χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εργαλείων. Το βιτάλιο το οποίο περιέχει 65 % Co, 30 % Cr, και 5% Mo, λόγω της μη ερεθιστικής δράσης και αντοχής του, βρίσκει εφαρμογή στις χειρουργικές και οδοντιατρικές προσθήκες.

Το κοβάλτιο χρησιμοποιείται, ακόμη, ως συνδετικό υλικό στην τσιμεντοποίηση του καρβιδίου του βολφραμίου, καθώς και άλλων καρβιδίων με σκοπό την παραγωγή ανθεκτικών «σκληρών μετάλλων», που βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή εργαλείων και γενικότερα υλικού εξοπλισμού για ορυχεία, γεωτρήσεις κ.λ.π. Εξαιτίας των σιδηρομαγνητικών του ιδιοτήτων, το Co θεωρείται άριστο υλικό για την κατασκευή μονίμων μαγνητών, καθώς και μαλακών μαγνητών που βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία των ηλεκτρονικών συσκευών.

Σε συγκέντρωση μικρότερη των 2 ppm χρησιμοποιείται στην κατασκευή υάλου, για την κάλυψη του κίτρινου χρώματος, που οφείλεται στην παρουσία οξειδίων του σιδήρου σε ίχνη. Σε μεγαλύτερες, δε, συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται για τη δημιουργία της κυανής απόχρωσης της υάλου και των κεραμικών. Μίγματα CoO με άλλα οξείδια δίνουν διάφορες χρωστικές που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία χρωμάτων.

Σε ζωοτροφές και εδάφη πτωχά σε Co προστίθεται  $\text{CoCl}_2$  σε μικρές ποσότητες. Ακόμη, το  $\text{CoSO}_4$  και το  $\text{CoCl}_2$  χρησιμοποιούνταν παλαιότερα στην παρασκευή ζύθου για τη βελτίωση του δείκτη αφρισμού του, αλλά λόγω της τοξικότητάς τους η χρήση τους αυτή έχει εγκαταλειφθεί. Έχει επίσης εγκαταλειφθεί η παλαιότερη χρήση του  $\text{CoSO}_4$  στη θεραπευτική αντιμετώπιση της απλαστικής αναιμίας.

Οι οργανικές ενώσεις του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ως στεγνωτικά στα χρώματα, τα βερνίκια και τα μελάνια και ως συνδετικά μεταξύ των μετάλλων και του καουτσούκ (π.χ. στην κατασκευή ελαστικών). Επίσης, άλατα του κοβαλτίου χρησιμοποιούνται ως δείκτες στους ξηραντήρες, εξαιτίας της ιδιότητάς τους να μεταβάλλουν το χρώμα τους από κυανό σε ροζ, λόγω της προσάρτησης ύδατος.

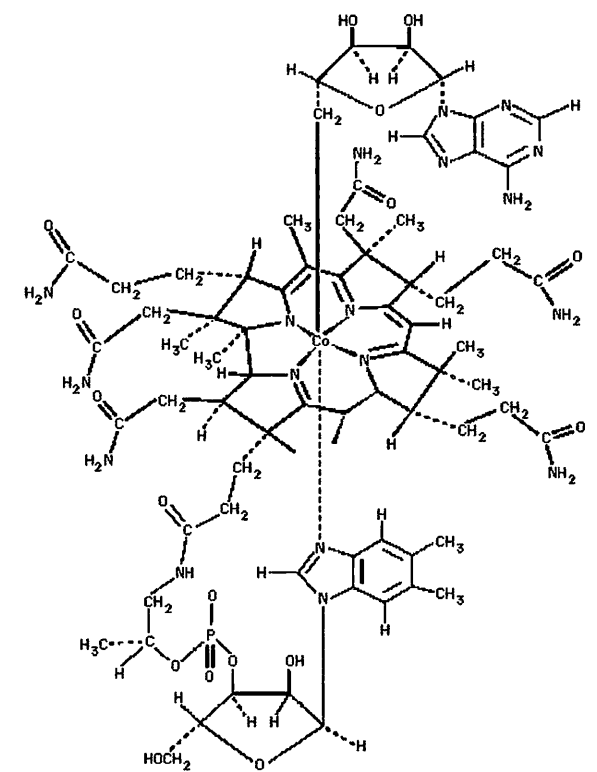
### **3. ΤΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ ΣΤΟΝ ΕΜΒΙΟ ΚΟΣΜΟ**

Το κοβάλτιο έχει επιβεβαιωθεί ότι υπάρχει στον ανθρώπινο οργανισμό ως μεταλλικό ιόν και απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Συναντάται τόσο στο συνένζυμο- $\text{B}_{12}$  (Σχήμα 16), όσο και στην βιταμίνη  $\text{B}_{12}$ <sup>(46),(47),(48),(49)</sup>. Η συγκέντρωση του κοβαλτίου στο πλάσμα είναι 0.5  $\mu\text{M}$ , ενώ η επιτρεπτή ημερήσια δόση είναι 3  $\mu\text{g}$  σε βιταμίνη  $\text{B}_{12}$ <sup>(50)</sup>. Το συνένζυμο- $\text{B}_{12}$  είναι ένα μετρίου μεγέθους μη-πρωτεϊνικό μόριο με μοριακή μάζα γύρω στα 1580 Da. Παρουσιάζει χαρακτηριστική εξειδίκευση και υψηλή δραστικότητα μόνο σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα αποένζυμα. Η ύπαρξη του κοβαλτίου στον κορρινικό δακτύλιο είναι αξιοσημείωτη, δεδομένου ότι το συγκεκριμένο μέταλλο είναι πολύ σπάνιο και εξ αυτού θα μπορούσε κανείς να περιμένει υψηλή λειτουργική ικανότητα. Ο κορρινικός δακτύλιος από μόνος του παρουσιάζει ιδιαίζον ενδιαφέρον σε σύγκριση με το μέγεθος και τη δομή του πορφυρινικού δακτυλίου. Ο τελευταίος αξίζει να σημειωθεί ότι δίνει σταθερά



σύμπλοκα με το κοβάλτιο, τα οποία όμως δεν παρουσιάζουν δράση παρόμοια με αυτή του συνενζύμου-B<sub>12</sub>.

Ερωτήματα που αφορούν τη βιοσύνθεση του κορινικού δακτυλίου, καθώς και τον τρόπο εισαγωγής του κοβαλτίου σε αυτόν, απασχόλησαν αρκετούς ερευνητές και σήμερα γνωρίζουμε αρκετές πληροφορίες σχετικά. Ο κορινικός δακτύλιος είναι ένας παραλλαγμένος τετραπυρρολικός δακτύλιος του οποίου η βιοσυνθετική πορεία είναι κοινή με αυτή των υπόλοιπων τετραπυρρολικών παραγώγων αίμης και χλωροφύλης με κοινό

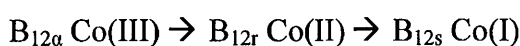


**Σχήμα 16.** Το συνένζυμο B<sub>12</sub>

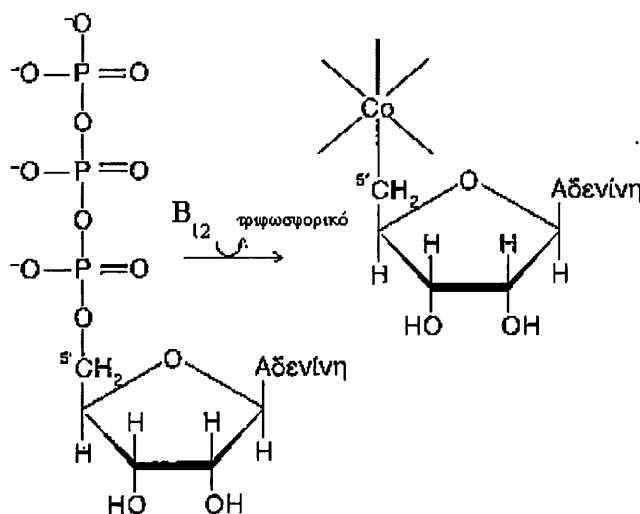
πρόγONO μόριο το ουροπροφοχολινογόνο III<sup>(51)</sup>. Υπάρχουν δύο βιοσυνθετικά μονοπάτια που αφορούν τη σύνθεση της βιταμίνης B<sub>12</sub>: το αερόβιο και το αναερόβιο. Οι βασικές διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα σε αυτές τις δύο πορείες συνδέονται με τον τρόπο εισαγωγής του κοβαλτίου στον κορινικό δακτύλιο, αλλά και το στάδιο της βιοσύνθεσης που αυτή λαμβάνει χώρα<sup>(52)</sup>. Ανεξάρτητα πάντως από τη χρονική στιγμή κατά την οποία το κοβάλτιο εισέρχεται μέσα στον κορινικό υποκαταστάτη, είναι γνωστό ότι για την εισαγωγή του παίζει καταλυτικό ρόλο μία χηλατάση του κοβαλτίου. Το ένζυμο αυτό αναγνωρίζει σαν υπόστρωμα ένα τετραπυρρολικό

παράγωγο, το διαμίδιο του υδρογενοβυρινικού οξέος. Η εισαγωγή του κοβαλτίου γίνεται σε αυτό το υπόστρωμα α) χωρίς να είναι γνωστός ο μηχανισμός και β) χωρίς να έχει αποσαφηνισθεί το αν λαμβάνει χώρα οξειδοαναγωγική χημεία.

Το άτομο του κοβαλτίου στην κοβαλαμίνη μπορεί να έχει αριθμό οξείδωσης +1, +2, ή +3. Στην υδροξυκοβαλαμίνη το άτομο του κοβαλτίου βρίσκεται στην κατάσταση οξείδωσης +3 (με το υδροξύλιο να καταλαμβάνει την έκτη θέση ένταξης). Η μορφή αυτή, που καλείται  $B_{12a}$  (Co(III)), ανάγεται σε μια δυσθενή κατάσταση που ονομάζεται  $B_{12r}$  (Co(II)), από μία αναγωγή με δομή φλαβινοπρωτεΐνης. Η μορφή  $B_{12r}$  (Co(II)) ανάγεται από μία δεύτερη αναγωγή με δομή φλαβινοπρωτεΐνης σε  $B_{12s}$  (Co(I)). Το αναγωγικό μέσο και στις δύο αντιδράσεις είναι το  $NADH^{(53)}$ .



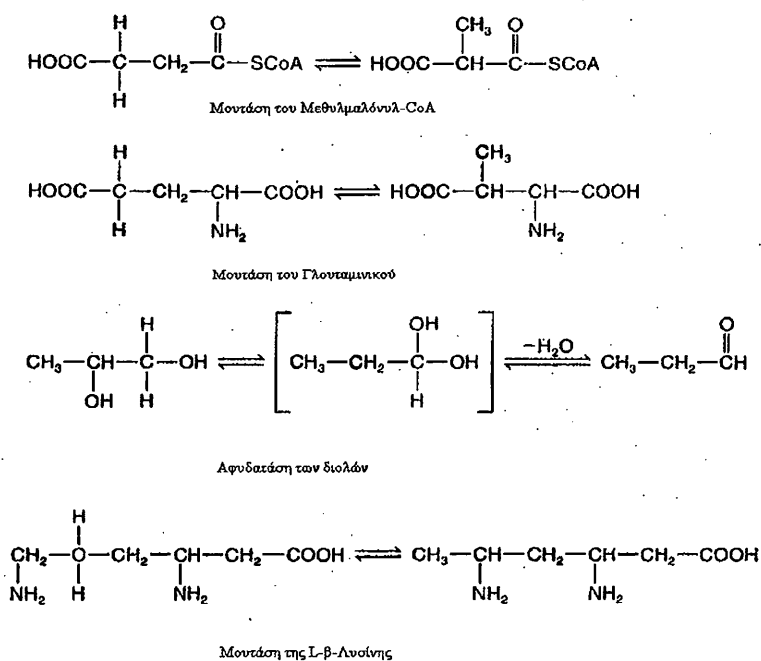
Η μορφή  $B_{12s}$  είναι το υπόστρωμα για την τελική ενζυμική αντίδραση από την οποία προκύπτει το ενεργό συνένζυμο. Το Co(I) προσβάλλει τον 5' - άνθρακα του ATP και αντικαθιστά την τριφωσφορική ομάδα για να σχηματιστεί η 5'-δεοξυαδενοσυλοκοβαλαμίνη, γνωστή και ως συνένζυμο- $B_{12}$  (Σχήμα 17).



**Σχήμα 17.** Σύνθεση του συνενζύμου- $B_{12}$  από κοβαλαμίνη και ATP.

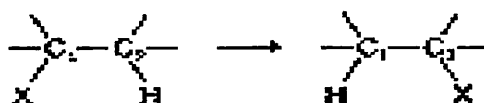
Η έκτη θέση ένταξης του μετάλλου στο συνένζυμο- $B_{12}$  καταλαμβάνεται από μία πρωτοταγή αλκυλο-ομάδα, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα σύμπλοκα να είναι τα μοναδικά παραδείγματα φυσικών οργανομεταλλικών ενώσεων στη βιοχημεία. Ο δεσμός άνθρακα-κοβαλτίου είναι πολύ σταθερός και εμφανίζει μία πολύ ειδική δραστηριότητα. Αυτός είναι και ο λόγος που το συγκεκριμένο σύστημα αποτέλεσε το επίκεντρο έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Έτσι, από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα μέχρι σήμερα έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την

αποσαφήνιση της δομής και του ρόλου της βιταμίνης B<sub>12</sub>, του συνένζυμου-B<sub>12</sub>, ως και του ρόλου και της λειτουργίας των βιοχημικών οδών στις οποίες υπάρχει συμμετοχή του συνένζυμου-B<sub>12</sub>. Μερικές από τις αντιδράσεις που καταλύονται από τα "συνένζυμο-B<sub>12</sub> εξαρτώμενα" ένζυμα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 18). Παρόλο που υπάρχουν αρκετές ενζυμικές αντιδράσεις στις οποίες συνεργεί το συνένζυμο-B<sub>12</sub> και οι οποίες περιλαμβάνουν οξειδοαναγωγική χημεία, όπως π.χ., η αναγωγή ενός ριβονουκλεοτίδιου σε τριφωσφορικό δεοξυριβονουκλεοτίδιο, οι



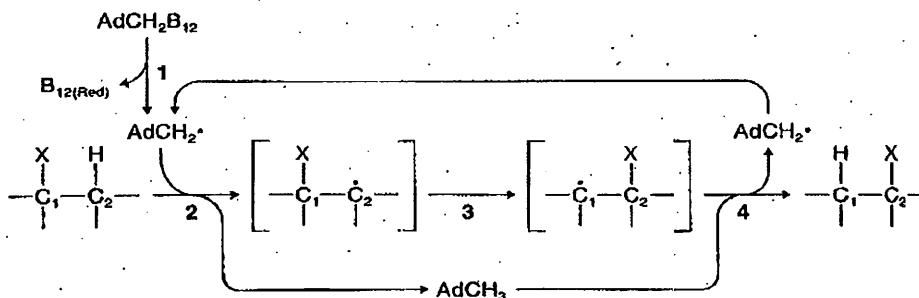
**Σχήμα 18.** Αντιδράσεις που καταλύονται από "συνένζυμο-B<sub>12</sub> εξαρτώμενα" ένζυμα.

περισσότερες αντιδράσεις περιλαμβάνουν απλές επαναδιευθετήσεις και μπορούν να αναπαρασταθούν από μια γενική μορφή όπως φαίνεται στο σχήμα 19.



**Σχήμα 19.** Γενική σχηματική αποτύπωση της επαναδιευθέτησης των ανθράκων.

Όπως μπορούμε να δούμε στο παραπάνω σχήμα αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν την 1,2-μετάθεση άνθρακα, στην οποία ο υποκαταστάτης X μεταφέρεται στο γειτονικό άνθρακα, ενώ το υδρογόνο του τελευταίου μεταφέρεται στον άνθρακα ο οποίος αρχικά είχε τον υποκαταστάτη X. Στο σχήμα 20 φαίνεται μία σχηματική αναπαράσταση του εν λόγω μηχανισμού.



**Σχήμα 20.** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού της 1,2-μετάθεσης που λαμβάνει χώρα σε πολλά "συνένζυμο-B<sub>12</sub> εξαρτώμενα" ένζυμα.

Το πρώτο βήμα του μηχανισμού περιλαμβάνει την ομολυτική διάσπαση του δεσμού Co-C κατά την οποία δημιουργείται μια δεοξυαδενόσυλο ρίζα και κοβάλτιο σε δισθενή κατάσταση (Co(II)). Η δεοξυαδενόσυλο ρίζα, στη συνέχεια, αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το υπόστρωμα μετατρέποντάς το με τη σειρά του και αυτό σε ρίζα, με τελικό στάδιο την επαναδιευθέτηση του υποστρώματος. Πολλοί μηχανισμοί είναι πιθανοί για αυτό το στάδιο και ο ακολουθούμενος μηχανισμός μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το είδος της ενζυμικής αντίδρασης. Οι παραπάνω πιθανοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν και το μηχανισμό που αφορά την άμεση επαναδιευθέτηση του υποστρώματος-ρίζας προς το σχηματισμό του προϊόντος. Αυτό μπορεί να συμβαίνει: είτε α) με μεταφορά ηλεκτρονίου από το υπόστρωμα-ρίζα στο κοβάλτιο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοσθενούς κατάστασης του κοβαλτίου (Co(I)) και υπόστρωμα-καρβοκατιόν, το οποίο στη συνέχεια επαναδιευθετείται, είτε β) με μεταφορά ηλεκτρονίου από το κοβάλτιο στο υπόστρωμα και τη δημιουργία τρισθενούς κατάστασης του κοβαλτίου (Co(III)) και υπόστρωμα-καρβανιόν, το οποίο στη συνέχεια επαναδιευθετείται, είτε γ) με δημιουργία ενός νέου οργανομεταλλικού είδους ανάμεσα στο κοβάλτιο και το υπόστρωμα-ρίζα το οποίο διαμεσολαβεί στην επαναδιευθέτηση. Ανεξάρτητα από το πώς τελικά γίνεται η επαναδιευθέτηση κατά το

τελικό στάδιο σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο προϊόν ρίζα, το οποίο αποσπά πίσω το υδρογόνο από τη δεοξυαδενοσίνη, ώστε αφενός να δώσει το τελικό προϊόν και αφετέρου να δημιουργήσει την αρχική δεοξυαδενοσύλο ρίζα, η οποία θα πυροδοτήσει εκ νέου την αντίδραση. Όπως γίνεται κατανοητό, η σύνθεση του προϊόντος και η απελευθέρωση, στο τελικό στάδιο, της ρίζας της δεοξυαδενοσίνης επαναπυροδοτεί την αντίδραση χωρίς να χρειάζεται εκ νέου ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-C. Παρότι πρέπει ακόμη να διασαφηνιστεί καλύτερα ο τρόπος με τον οποίο δρα το κοβάλτιο στο συνένζυμο-B<sub>12</sub>, αυτό που είναι ξεκάθαρο είναι ότι ο ρόλος του κοβαλτίου είναι να παρέχει ένα σημείο για αποθήκευση και απελευθέρωση ριζών και όχι να αποτελεί το ενεργό κέντρο στο οποίο λαμβάνει χώρα η μετατροπή του υποστρώματος.

Παρόλο που το κοβάλτιο είναι ένα από τα πιο σπάνια ιχνοστοιχεία, η σημασία του στη βιοχημική δραστηριότητα των παραπάνω μορίων και κατ' επέκταση στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι εξαιρετικά μεγάλη, τέτοια ώστε η απουσία του να επιφέρει παθοφυσιολογικές καταστάσεις. Πολλές φορές μπορεί να οδηγήσει σε συμπτώματα μεγαλοβλαστικής αναιμίας. Κατά την ασθένεια αυτή, η οποία μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο, παρουσιάζεται σταδιακή μείωση της παραγωγής ερυθρών κυττάρων ή και μείωση των επιπέδων αιμογλοβίνης σε αυτά. Η ασθένεια συνδέεται άμεσα με την έλλειψη βιταμίνης B<sub>12</sub>. Το στομάχι εκκρίνει μια γλυκοπρωτεΐνη, που ονομάζεται εσωτερικός παράγοντας, η οποία ενώνεται με την κοβαλαμίνη στο έντερο, και έπειτα το σύμπλοκο πλέον του εσωτερικού παράγοντα και της κοβαλαμίνης δεσμεύεται σε ένα ειδικό υποδοχέα στα τοιχώματα του ειλεού. Τέλος το σύμπλοκο διασπάται, με τη συνεισφορά ενός απελευθερωτικού παράγοντα και περνά ενεργό μέσα από τη μεμβράνη του ειλεού. Το είδος αυτό της αναιμίας οφείλεται στην έλλειψη του εσωτερικού παράγοντα. Χωρίς την απαραίτητη ποσότητα αυτής της βιταμίνης, ο οργανισμός αδυνατεί να συνθέσει κανονικά τις πουρίνες, και θυμίνες και κατά συνέπεια το DNA. Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει την παραγωγή των ερυθρών κυττάρων, τα οποία πλέον, και σε καταστάσεις ασθένειας, διαθέτουν ανώριμους πυρήνες ως αποτέλεσμα λανθασμένης κυτταρικής διαίρεσης. Αυτά τα κύτταρα ονομάζονται μεγαλοβλαστοί και σε μεγάλο ποσοστό καταστρέφονται μέσα στο μυελό των οστών.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι η μεθυλοκοβαλαμίνη, που αποτελεί μία μορφή της βιταμίνης B<sub>12</sub> και φέρει στην πάνω αξονική θέση μία μεθυλομάδα, συμμετέχει στις λεγόμενες βιο-μεθυλιώσεις, οι οποίες είναι πολύ

σημαντικές διεργασίες τόσο στη βιοσύνθεση όσο και στην εμφάνιση τοξικότητας. Πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι οντότητες όπως η μεθυλοκοβαλαμίνη βρίσκονται μέσα στο πλάσμα σε αντίθεση με το συνένζυμο  $B_{12}$  που βρίσκεται στο συκώτι. Το γεγονός αυτό ενισχύει τη δράση της, μια και βρίσκεται μέσω του πλάσματος σε κάθε σημείο ενός οργανισμού. Πέρα από τη συνεισφορά της μεθυλοκοβαλαμίνης στη βιοσύνθεση μέσω της μεθυλίωσης είναι σημαντικό να αναφερθούμε στην εμφάνιση τοξικότητας. Η τοξικότητα αυτή εμφανίζεται όταν βαρέα μέταλλα, όπως το σελήνιο, το κάδμιο ή ο υδράργυρος, μεθυλιωθούν. Η μεθυλίωση των μεταλλικών αυτών ιόντων, τα οποία έχουν οξειδωτικά δυναμικά  $E_o > 0$  V, προχωρά μέσω των καρβανιονικών βιο-μεθυλίωσεων<sup>(54),(55)</sup> παρουσία της μεθυλοκοβαλαμίνης, η οποία ουσιαστικά προσφέρει το μεθυλικό υποκαταστάτη της για τη δημιουργία ενός νέου οργανομεταλλικού δεσμού στον οποίο συμμετέχει ο μεθυλικός άνθρακας και τα εν λόγω μεταλλικά ιόντα. Όταν τα είδη που προκύπτουν από τη διαδικασία αυτή είναι σταθερά, κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, και λόγω της μικτής υδρόφιλης και υδρόφοβης ιδιότητάς τους είναι ικανά να διαπεράσουν τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό<sup>(56)</sup> ή τον πλακούντα και να απενεργοποιήσουν ένζυμα που φέρουν θείο, είτε σε δομικό ρόλο, είτε στο ενεργό τους κέντρο. Η αλληλεπίδραση οφείλεται στη μεγάλη συγγένεια που έχει ο υδράργυρος, όπως και τα υπόλοιπα μεταλλικά ιόντα που αναφέρθηκαν παραπάνω, με το θείο και αναφερόμαστε στη σχέση μαλακού οξέος-μαλακής βάσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό ειδών που ευνοούνται θερμοδυναμικά, είναι σταθερά και το κυριότερο αλλάζουν τραγικά το ρόλο και τη λειτουργία του θείου μέσα στις πρωτεΐνες στις οποίες συμμετέχει, οδηγώντας ουσιαστικά στην απενεργοποίησή τους.

Όταν το κοβάλτιο δεν είναι συνδεδεμένο με τη βιταμίνη  $B_{12}$  βρίσκεται στα βιολογικά συστήματα με τη μορφή του ιόντος  $Co(II)$ <sup>(57)</sup>. Με τη μορφή του ιόντος αυτού μπορεί να δεσμεύσει μόρια με 4, 5 ή 6 άτομα δότες και με ποικίλες γεωμετρικές δομές (οκταεδρικά, τετραεδρικά κ.ά. σύμπλοκα). Το μέταλλο αυτό μπορεί, επίσης, να αντικαταστήσει άλλα μεταλλικά κατιόντα στο ενεργό κέντρο διαφόρων ενζύμων, κυρίως ενζύμων του ψευδάργυρου, λόγω της παρόμοιας ιονικής του ακτίνας<sup>(58),(59)</sup>. Εναλλακτικά, μεγάλες ποσότητες κοβαλτίου στους ανθρώπους, το οποίο μπορεί να προέλθει είτε με το συνήθη τρόπο, είτε λόγω του περιβάλλοντος εργασίας, είναι γνωστό ότι έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικότητας. Η τοξικότητα αυτή εκφράζεται με την εκδήλωση καρδιοπαθειών και την αύξηση σχηματισμού ερυθρών αιμοσφαιρίων<sup>(60),(61)</sup>.

## ***II. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ***

Όπως φάνηκε στην εισαγωγή η χημεία ένταξης του μαλονικού και των υποκατεστημένων μαλονικών οξέων είναι ιδιαίτερα πλούσια.

Ο εξαμελής χηλικός δακτύλιος που μπορεί να σχηματισθεί από τις δύο καρβοξυλικές ομάδες δίνει αρκετά καλή σταθερότητα στα σύμπλοκα που σχηματίζονται και η πολικότητά τους που προέρχεται από τα ελεύθερα άτομα οξυγόνου παρέχει αρκετά καλή διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες.

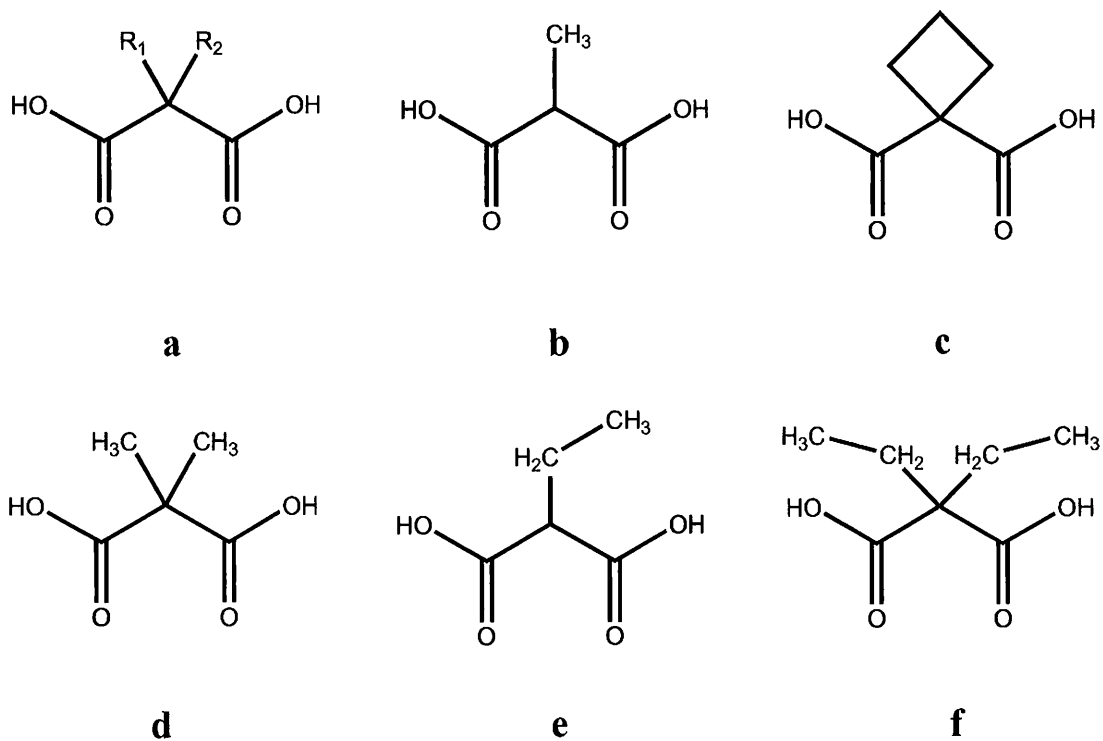
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ένταξη του δικαρβοξυλικού οξέος καλύπτουν μία ευρεία περιοχή από το μεταλλοκατιόν και τις υποκαταστάσεις στην ανθρακική αλυσίδα μέχρι και την πειραματική πορεία και τις συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση.

Η ανασκόπηση της βιβλιογραφίας μας έδειξε ότι, ενώ ο αριθμός των συμπλόκων που έχουν παρασκευασθεί είναι αρκετά μεγάλος, σε καμία περίπτωση δεν έχουν γίνει συστηματικές μελέτες που να αφορούν το μέγεθος της υποκατάστασης στο κεντρικό άτομο άνθρακα (Σχήμα 21a). Μία σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τη μελέτη της κρυσταλλογραφικής βάσης δεδομένων του Cambridge είναι ότι για το κοβάλτιο, που είναι γενικά ένα μέταλλο μετάπτωσης που έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στη χημεία ένταξης, υπάρχουν 30 κρυσταλλικές δομές που περιέχουν δεσμούς του με μαλονικά οξέα. Από αυτές οι 28 περιέχουν δεσμούς κοβαλτίου με μαλονικό οξύ, 1 με 2-μεθυλμαλονικό οξύ και 1 με 1,1-δικαρβοξυκυκλοβουτάνιο. (Σχήμα 21c)

Έτσι αποφασίσαμε να συνεισφέρουμε στη χημεία ένταξης του κοβαλτίου (II) με άλλα υποκατεστημένα μαλονικά οξέα. Συνεχίζοντας τη βιβλιογραφία επιλέξαμε το 2,2-διμεθυλμαλονικό οξύ αυξάνοντας την υποκατάσταση στο κεντρικό άτομο άνθρακα και κατόπιν το 2-αιθυλμαλονικό οξύ, του οποίου η ισχύς ένταξης των ατόμων δοτών είναι περίπου ίδια με αυτή του 2-μεθυλμαλονικού οξέος, αλλά με μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση. Τέλος, το 2,2-διαιθυλμαλονικό οξύ (Σχήμα 21f), το οποίο έχει αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση.

Έχοντας δεδομένη την εμπειρία του εργαστηρίου μας στη χρήση ήπιων συνθηκών για τη σύνθεση ενώσεων ένταξης αποφασίσαμε αρχικά να ακολουθήσουμε αυτή τη συνθετική προσέγγιση. Όπως φαίνεται παρακάτω αυτή η επιλογή μας δικαίωσε.





**Σχήμα 21.** Οι συντακτικοί τύποι μαλονικών οξέων: a) γενικός, b) 2-μεθυλμαλονικό οξύ, c) 1,1-δικαρβοξυκυκλοβουτάνιο, d) 2,2-διμεθυλμαλονικό οξύ, (H<sub>2</sub> dmetmal) e) 2-αιθυλμαλονικό οξύ, (H<sub>2</sub> etmal) και f) 2,2- δαιθυλμαλονικό οξύ (H<sub>2</sub> detmal).

### ***III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## **A. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ**

Τα στερεά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας. Η προμήθεια των αντιδραστηρίων αυτών έγινε από τις εταιρείες Aldrich και Sigma. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας, η προμήθειά τους έγινε από τις εταιρείες Fluka και Merck και ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας. Τα στερεά αντιδραστήρια και οι οργανικά διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν όπως παραληφθήκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Το νερό ήταν απλά απιονισμένο από το εργαστήριο.

## **B. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ**

### **1. ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ**

Οι μικροαναλύσεις C, H και N έγιναν στο εργαστήριο στοιχειακών αναλύσεων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε αναλυτή της Carlo Erba Model EA 1108.

### **2. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

Οι καμπύλες TG και DTG ελήφθησαν με όργανο DTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus της εταιρείας Shimadzu. Στο όργανο είναι προσαρμοσμένος ηλεκτρονικός υπολογιστής εφοδιασμένος με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της λειτουργίας του οργάνου. Χρησιμοποιήθηκε επίσης ροή ξηρού N<sub>2</sub> (50ml/min). Τα βάρη των ενώσεων που μετρήθηκαν ήταν της τάξεως των 5 mg.

### **3. ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΙΟΝΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ**

Τα IR φάσματα όλων των συμπλόκων καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer FT-IR στην περιοχή  $4000-370\text{ cm}^{-1}$ . Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφανή δισκία από KBr φασματοσκοπικής ποιότητας.

### **4. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ**

Για τη συλλογή δεδομένων περιθλάσης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων X μονοκρυστάλλου τύπου SMART CCD της εταιρείας Bruker του Πανεπιστημίου του St. Andrews, Scotland. Η θερμοκρασία συλλογής δεδομένων ήταν 125 K και για τη ρύθμισή της χρησιμοποιήθηκε κρυστάτης της Oxford Instruments. Έγινε διόρθωση απορρόφησης με το πρόγραμμα SADABS<sup>(62)</sup>. Για την επίλυση των δομών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα WinGX<sup>(63)</sup>. Οι δομές που παρουσιάζονται στη παρούσα διατριβή επιλύθηκαν με το SHELXS<sup>(64)</sup> και βελτιστοποιήθηκαν με το SHELXL<sup>(64)</sup>. Τα σχήματα που παρουσιάζονται προέρχονται από το POVRay<sup>(65)</sup>, οι οδηγίες για το οποίο έγιναν με το X-Seed<sup>(66a)</sup>. Η τοπολογική μελέτη των πολυμερών και μερικά από τα σχήματα έγιναν με το πρόγραμμα TOPOS 4.0 Pro<sup>(66b)</sup>.

**Πίνακας 2.** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τις ενώσεις που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Εμπειρικός Τύπος	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Co	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>114</sub> O <sub>49</sub> Co <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g mol <sup>-1</sup> )	207.06	468.18	2043.14
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Ορθορομβικό	Τετραγωνικό
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	C222 <sub>1</sub>	P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2
Θερμοκρασία (Κ)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71069	0.71069	0.71069
<i>a, b, c</i> <i>a, β, γ</i>	8.658(4), 8.596(4), 9.497(4) 90, 102.268(14), 90	10.249(5), 11.901(5), 13.696(5) 90, 90, 90	26.8009(2), 26.8009(2), 23.3197(3) 90, 90, 90
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	690.6 (5)	1670.5 (12)	16750.3 (24)
Z	4	4	8
Πυκνότητα υπολογισμ (Mgm <sup>-3</sup> )	2.053	1.861	1.579
μ (Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	3.524	2.052	1.639
F(000)	432	1952	8163
Συλλεχθείσες ανακλάσεις/μοναδικές (R <sub>int</sub> )	4532/1486 (0.1160)	5797/1799 (0.0424)	37851/22001 (0.073)

**Πίνακας 2.** (Συνεχίζεται)

---

Δεδομένα/restraints/παράμ ετροι	1486 / 0 / 102
Goof on F <sup>2</sup>	0.918
R <sub>1</sub> /wR2 [I>2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0889
R <sub>1</sub> /wR2 (all data)	RI = 0.0603, wR2 = 0.0926
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1.112/-0.704

---

---

1799/0/119

22001/0/1105

1.027

1.071

0.0302/0.0839

0.0450/0.0907

0.0313/0.0849

0.0534/0.1099

0.447/-0.456

0.906/-2.015

---

## 5. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X ΣΕ ΣΚΟΝΗ

Για τη λήψη ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων X του συμπλόκου χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων X σκόνης τύπου D8 Advance της εταιρείας Siemens του δικτύου οριζοντίων εργαστηριακών μονάδων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Το σύστημα του περιθλασίμετρου λειτουργεί στη γεωμετρία  $\theta$ - $2\theta$  και είναι ικανό να μετράει από ελάχιστη γωνία  $1^\circ$  έως  $150^\circ$ .

## 6. ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου έγιναν με μαγνητικό ζυγό της εταιρείας Johnson-Matthey που βασίζεται στη μέθοδο Evans. Ως μαγνητοχημικό πρότυπο χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο  $[\text{HgCo}(\text{SCN})_4]_n$ . Για δεδομένο παραμαγνητικό σύμπλοκο από την πειραματικά προσδιορισμένη τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας ανά γραμμάριο του συμπλόκου,  $\chi_g$ , υπολογίστηκε η γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi_M$  από την εξίσωση  $\chi_M = \chi_g \cdot \text{MB}$  όπου  $\text{MB} = \text{μοριακό ή τυπικό βάρος του συμπλόκου}$ .

Η τιμή της  $\chi_M$  διορθώθηκε για να ληφθεί υπόψη η διαμαγνητική συνεισφορά των άλλων ατόμων ή ιόντων, εκτός του μεταλλοϊόντος και των δεσμών που υπάρχουν στο σύμπλοκο. Οι διορθώσεις έγιναν με τη χρήση των σταθερών Pascal. Ο υπολογισμός της ενεργού μαγνητικής ροπής  $\mu_{\text{eff}}$  ανά μεταλλοϊόν σε BM έγινε από την εξίσωση  $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{x'_M \cdot T}$ , όπου  $x'_M$  η διορθωμένη τιμή της  $x_M$  και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin.

## Γ. Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

### 1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5 gr, 1,72 mmol) διαλύθηκε σε 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  με ανάδευση. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε με ανάδευση  $\text{NaOH}$  1M μέχρι που ολοκληρώθηκε η καταβύθιση του ροζ ζελατινώδους  $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (περίπου 2 ml).



Το μείγμα που προέκυψε φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε επισταμένως με απιονισμένο νερό (4x5 ml). Το ροζ στερεό επαναιωρήθηκε σε 10 ml H<sub>2</sub>O και στο αιώρημα προστέθηκαν στάγδην υπό ανάδευση 0,23 gr (1,75 mmol) διαλύματος H<sub>2</sub>dmetmal σε 10 ml μείγματος MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1. Το ροζ στερεό διαλύθηκε βαθμιαία και προέκυψε ένα σκούρο ροζ διάλυμα το οποίο αφέθηκε να εξατμισθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ροζ κρύσταλλοι σχηματίστηκαν μετά από περίπου 10 ημέρες. Το κρυσταλλικό στερεό διηθήθηκε με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκε με ελάχιστη ποσότητα παγωμένου νερού (~ 10 σταγόνες), EtOH (2x5 ml) και ξηράθηκε στον αέρα. Απόδοση=0,20 gr ή 55%. Αναλυτικά δεδομένα (% βρέθηκαν/υπολογίσθηκαν): C: 28,09/28,99, H: 3,98/3,90.

## **2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $[Co_2(etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (2)**

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,5 gr, 1,72 mmol) διαλύθηκε σε 5 ml H<sub>2</sub>O με ανάδευση. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε με ανάδευση NaOH 1M μέχρι που ολοκληρώθηκε η καταβύθιση του ροζ ζελατινώδους Co(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (περίπου 2 ml).

Το μείγμα που προέκυψε φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε επισταμένως με απιονισμένο νερό (4x5 ml). Το ροζ στερεό επαναιωρήθηκε σε 10 ml H<sub>2</sub>O και στο αιώρημα προστέθηκαν στάγδην υπό ανάδευση 0,23 gr (1,75 mmol) διαλύματος H<sub>2</sub>etmal σε 10 ml μείγματος MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1. Το ροζ στερεό διαλύθηκε βαθμιαία και προέκυψε ένα σκούρο ροζ διάλυμα το οποίο αφέθηκε να εξατμισθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ροζ κρύσταλλοι σχηματίστηκαν μετά από περίπου 10 ημέρες. Το κρυσταλλικό στερεό διηθήθηκε με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκε με ελάχιστη ποσότητα παγωμένου νερού (~10 σταγόνες), EtOH (2x5 ml) και ξηράθηκε στον αέρα. Απόδοση=0,31 gr ή 77%. Αναλυτικά δεδομένα (% βρέθηκαν/υπολογίσθηκαν): C: 24,97/25,65, H: 5,00/4,74.

## **3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ $\{[Co_8(detmal)_8(H_2O)_8](H_2O)_9\}_n$ (3)**

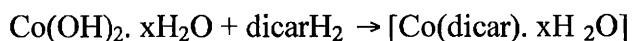
Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,5 gr, 1,72 mmol) διαλύθηκε σε 5 ml H<sub>2</sub>O με ανάδευση. Σε αυτό το διάλυμα προστέθηκε με ανάδευση NaOH 1M μέχρι που ολοκληρώθηκε η καταβύθιση του ροζ ζελατινώδους Co(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (περίπου 2 ml).

Το μείγμα που προέκυψε φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε επισταμένως με απιονισμένο νερό (4x5 ml). Το ροζ στερεό επαναιωρήθηκε σε 10 ml H<sub>2</sub>O και στο αιώρημα προστέθηκαν στάγδην υπό ανάδευση 0,28 gr (1,75 mmol) διαλύματος H<sub>2</sub>detmal σε 10 ml μείγματος MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1. Το ροζ στερεό διαλύθηκε βαθμιαία και προέκυψε ένα σκούρο ροζ διάλυμα το οποίο αφέθηκε να εξατμισθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Σκούροι ροζ (φούξια) κρύσταλλοι σχηματίστηκαν μετά από περίπου 3 ημέρες. Το κρυσταλλικό στερεό διηθήθηκε με χάρτινο ηθμό, εκπλύθηκε με ελάχιστη ποσότητα παγωμένου νερού (~10 σταγόνες), EtOH (2x5 ml) και ξηράθηκε στον αέρα. Απόδοση=0,21 gr ή 48%. Αναλυτικά δεδομένα (% βρέθηκαν/υπολογίσθηκαν): C: 32,47/32,92, H: 5,82/5,64.

## ***IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ***

## **A. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ**

Ο σχηματισμός των συμπλόκων ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:



Αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση (εξουδετέρωση) πρόσφατα παρασκευασμένου υδροξειδίου του μετάλλου με καρβοξυλικό οξύ. Η συγκεκριμένη προσέγγιση για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά στο εργαστήριό μας.

Ξεκινήσαμε τις συνθετικές μας προσπάθειες χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα κοβαλτίου (νιτρικά, χλωριούχα, οξικά και υπερχλωρικά) και βάσεις (υδροξείδια νατρίου και καλίου, ανθρακικά και οργανικές αμίνες) που προστέθηκαν στα μείγματα των αντιδράσεων. Απομονώσαμε αρκετά στερεά, τα οποία μετά από λεπτομερή μελέτη των αναλυτικών τους δεδομένων, φασμάτων δόνησης και προτύπων ακτίνων X διαπιστώσαμε ότι είναι μείγματα ή σύμπλοκα που δεν μπορούν να αναπαραχθούν. Οπότε, αποφασίσαμε να αποφύγουμε κάθε χημικό συστατικό που πιθανώς να επηρέαζε την ταυτότητα του προϊόντος. Ο ευκολότερος τρόπος να γίνει αυτό είναι να διαλύσουμε το υδροξείδιο του μετάλλου σε διάλυμα του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Όταν το υδροξείδιο του μετάλλου έχει παρασκευασθεί πρόσφατα, αντιδρά αμέσως με το διάλυμα του υποκαταστάτη και, εάν οι συγκεντρώσεις είναι σχετικά μικρές, το άλας που λαμβάνεται παραμένει στο διάλυμα.

Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζονται προϊόντα υψηλής καθαρότητας και κρυσταλλικότητας.

## ***B. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ***

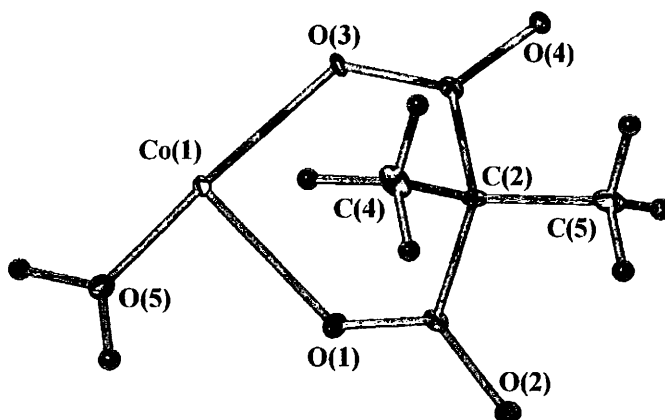
### ***1. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ [Co(dmetmal)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (1)***

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (1) αποτελείται από διδιάστατα φύλλα που αναπτύσσονται παράλληλα με το επίπεδο που ορίζεται από τους άξονες *bc* και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις van der Waals. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών και στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου που περιέχει ένα άτομο κοβαλτίου έναν διπλά αποπρωτονιωμένο διμεθυλμαλονικό υποκαταστάτη και ένα συμπλοκοποιημένο μόριο νερού.

**Πίνακας 3.** Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο 1.

Αποστάσεις δεσμών (Å)			
Co(1)-O(3)	1.981(2)	Co(1)-O(1)	2.090(2)
Co(1)-O(2)#1	1.998(3)	O(2)-Co(1)#3	1.998(3)
Co(1)-O(5)	2.026(3)	O(4)-Co(1)#4	2.082(2)
Co(1)-O(4)#2	2.082(2)		
Γωνίες δεσμών (°)			
O(3)-Co(1)-O(2)#1	120.97(9)	O(5)-Co(1)-O(1)	86.72(11)
O(3)-Co(1)-O(5)	133.90(11)	O(4)#2-Co(1)-O(1)	169.70(9)
O(2)#1-Co(1)-O(5)	105.13(10)	C(1)-O(2)-Co(1)#3	120.7(2)
O(3)-Co(1)-O(4)#2	90.09(10)	C(3)-O(4)-Co(1)#4	126.5(2)
O(2)#1-Co(1)-O(4)#2	92.74(10)	C(1)-O(1)-Co(1)	126.9(2)
O(5)-Co(1)-O(4)#2	88.20(11)	C(3)-O(3)-Co(1)	127.2(2)
O(3)-Co(1)-O(1)	86.98(10)	Co(1)-O(5)-H(1O5)	122(3)
O(2)#1-Co(1)-O(1)	97.24(9)	Co(1)-O(5)-H(2O5)	108(3)

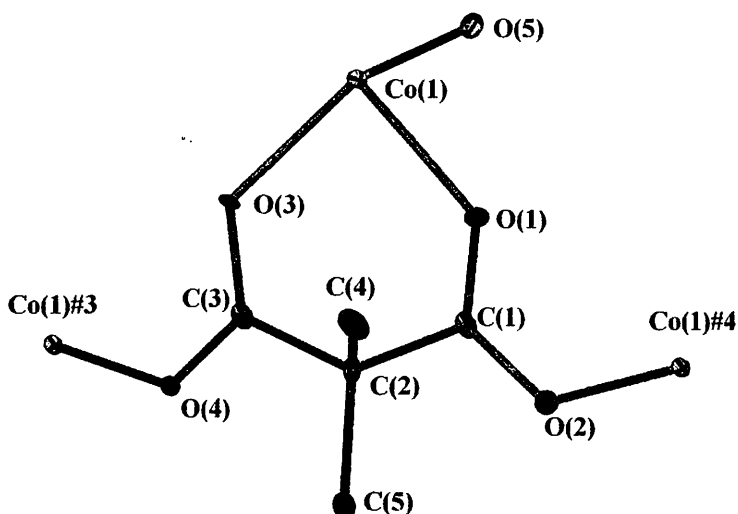
Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: #1  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$  #2  $x, -y+1/2, z+1/2$  #3  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$  #4  $x, -y+1/2, z-1/2$ .



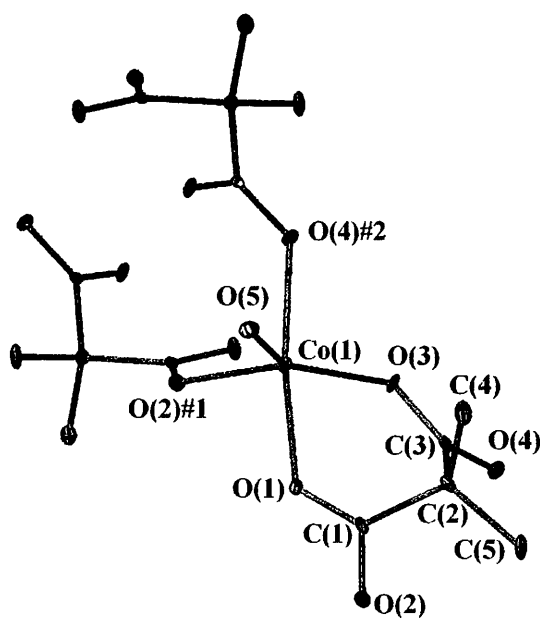
**Σχήμα 22.** Ένα διάγραμμα ORTEP της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**2**).

Ο υποκαταστάτης (Σχήμα 23) συμπεριφέρεται ως τετραδοντικός χηλικός γεφυρωμένος, (γεφυρώνει τρία διαφορετικά άτομα κοβαλτίου) και ο συμβολισμός Harris για την ένταξή του είναι 4.1111. Δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες συνδέονται με το ίδιο άτομο Co και σχηματίζουν εξαμελή χηλικό δακτύλιο, ενώ τα δύο άτομα οξυγόνου που απομένουν συνδέονται με δύο ακόμα άτομα κοβαλτίου.

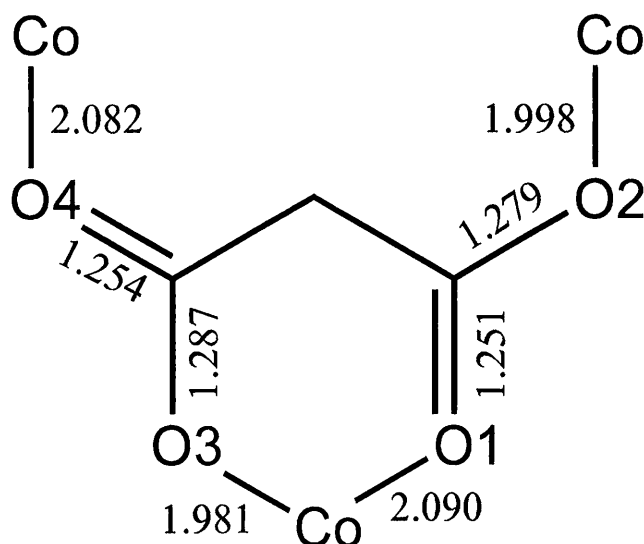
Από δεύτερη σκοπιά, το μεταλλοϊόν συνδέεται με πέντε άτομα οξυγόνου, (Σχήμα 24) σε τριγωνικό διπυραμιδικό περιβάλλον. Ένα από αυτά ανήκει σε ένα τερματικό μόριο νερού {Co(1)-O(5) : 2.026(3) Å}, δύο (O(1) και O(3)) ανήκουν στον ίδιο διμεθυλμαλονάτο υποκαταστάτη {μέση απόσταση Co – O : 2.036 Å} και δύο (O(2) και O(4)) ανήκουν σε δύο άλλους διαφορετικούς υποκαταστάτες {μέση απόσταση Co – O : 2.040 Å}. Αναγκαστικά ο τρόπος ένταξης της καρβοξυλομάδας είναι syn – anti. Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη παρουσιάζεται γραφικά στο σχήμα 25, μαζί με τις αντίστοιχες αποστάσεις που εξηγούν ότι τα νέφη των ηλεκτρονίων στις δύο καρβοξυλομάδες, δεν είναι πλήρως απεντοπισμένα.



**Σχήμα 23.** Ένα διάγραμμα ORTEP όπου φαίνεται η ένταξη του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: Co(1)#3  $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$  και Co(1)#4  $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$ .



**Σχήμα 24.** Ένα διάγραμμα που δείχνει την ένταξη του μετάλλου. Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: O2#1  $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$  και O4#2  $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .



**Σχήμα 25.** Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ένταξης του 2,2-διμεθυλμαλονάτο υποκαταστάτη (Å). Όπως φαίνεται, παρόλο που οι διαφορές στις αποστάσεις των δεσμών C – O και Co – O είναι μικρές, είναι ταυτόχρονα συστηματικές (δηλαδή η μεγάλη απόσταση Co – O συνδέεται με μικρή απόσταση C – O και το αντίστροφο) και δικαιολογούν την τοποθέτηση των απλών και διπλών δεσμών.

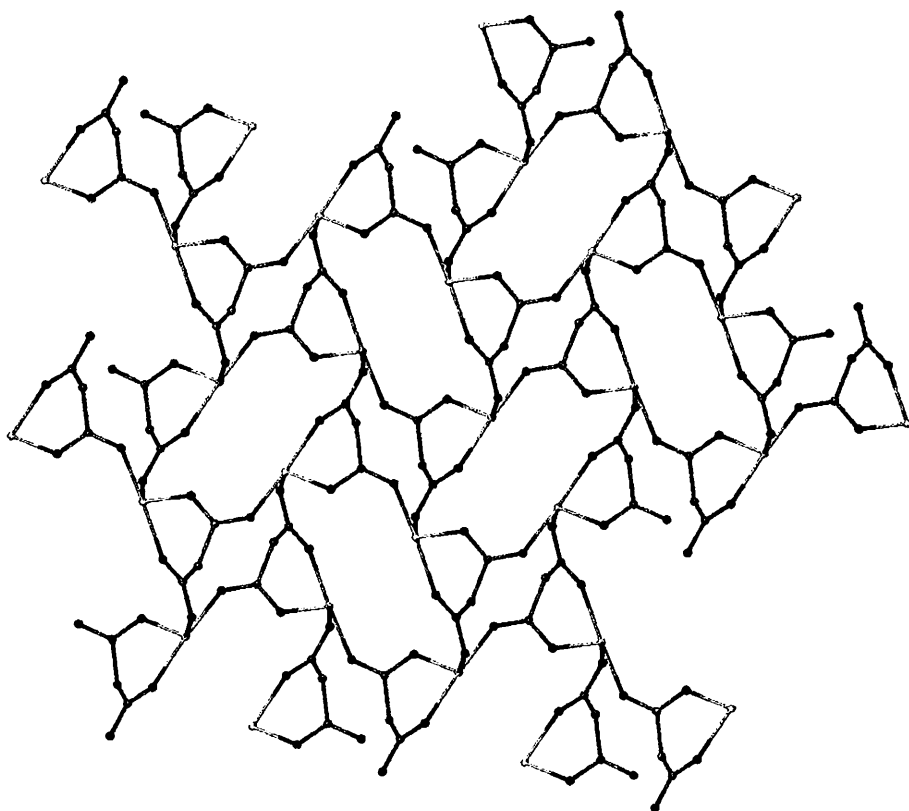
Το διδιάστατο πολυμερές που τελικά σχηματίζεται παρουσιάζεται στο σχήμα 23. Θεωρώντας δύο κόμβους (το Co και τον υποκαταστάτη) οι οποίοι όμως έχουν την ίδια συνδεσιμότητα, παράγεται ένα μονοκομβικό, επίπεδο πλέγμα Shubnikov, 3 συνδέσεων με σύμβολο Schlafli  $[4,8^2]$  (Σχήμα 27).

**Πίνακας 4.** Οι δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου 1.

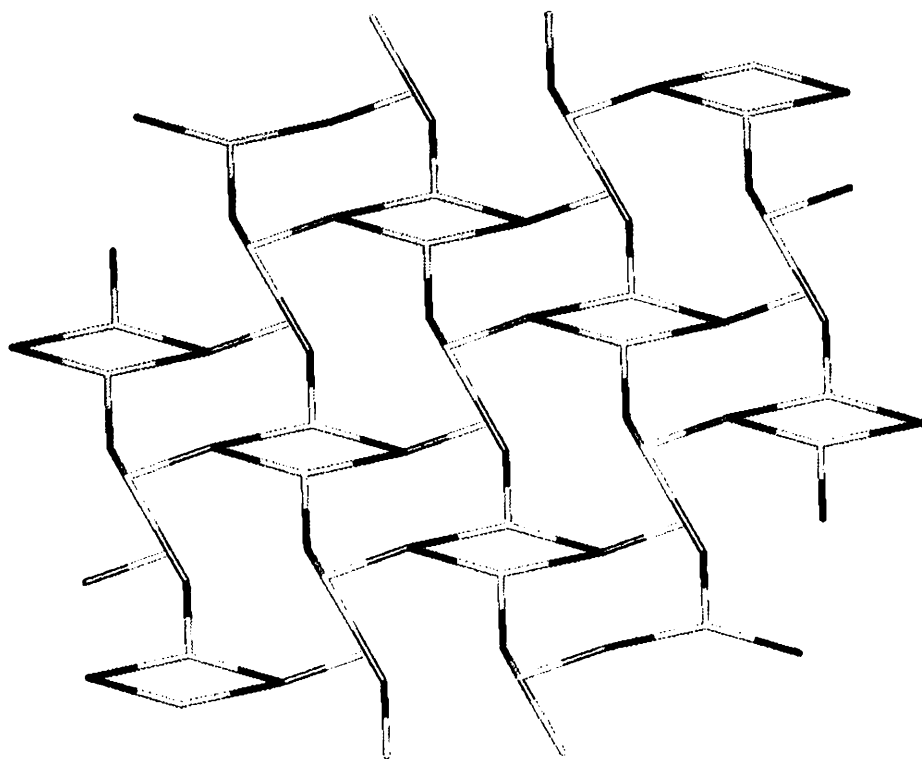
Δότης – H $\cdots$ Δέκτης	D – H	H $\cdots$ A	D $\cdots$ A	D – H $\cdots$ A
O(5) – H(1O5) $\cdots$ O(2)#6	0.79	1.98	2.7576	168
O(5) – H(2O5) $\cdots$ O(3)#2	0.91	1.83	2.6429	147

Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα #6:  $x, 3/2-y, -1/2+z$ , #2:  $x, 1/2-y, 1/2+z$ .



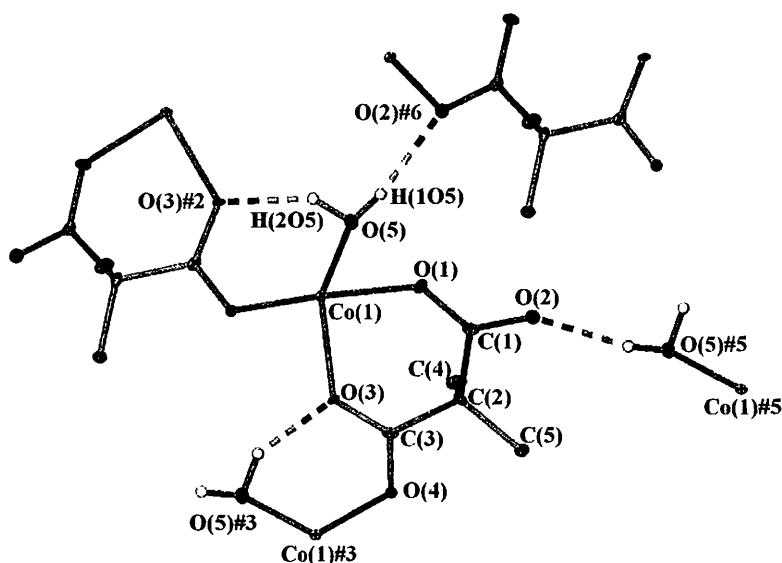


**Σχήμα 26.** Μέρος του διδιάστατου πολυμερούς του συμπλόκου **1**. Τα άτομα υδρογόνου, τα μόρια νερού και τα μεθύλια του υποκαταστάτη έχουν απομακρυνθεί χάριν απλότητας.



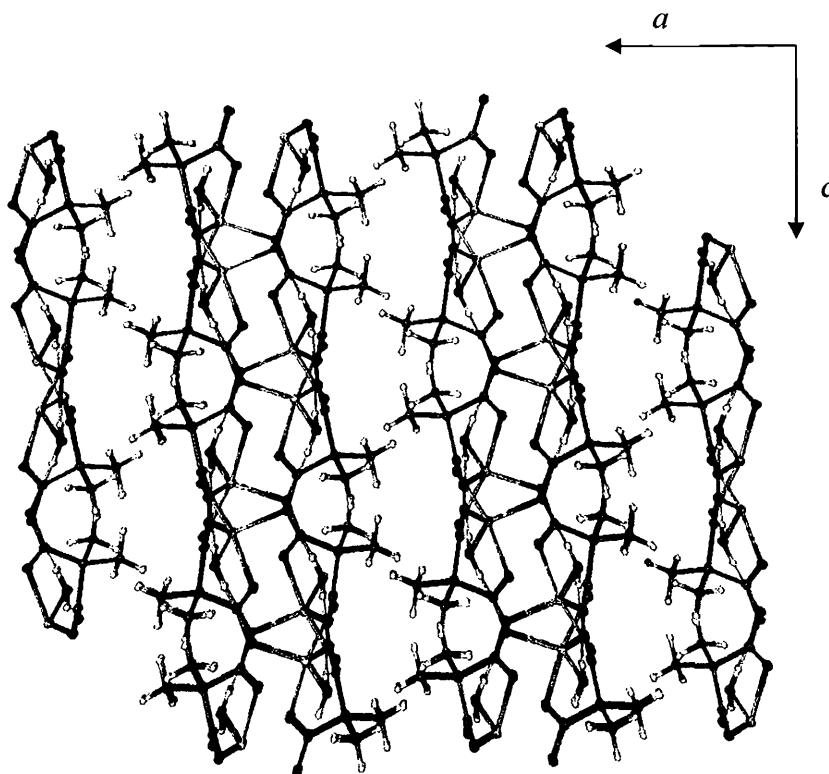
**Σχήμα 27.** Το μονοκομβικό πλέγμα Shubnikov με σύμβολο Schlafli  $[4,8^2]$ .

Και τα δύο άτομα υδρογόνου που ανήκουν στο συμπλοκοποιημένο μόριο νερού συμμετέχουν σε ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου (Πίνακας 4) και σταθεροποιούν περισσότερο τη φυλλόμορφη δομή. Οι δεσμοί υδρογόνου γύρω από κάθε άτομο Co παρουσιάζονται στο σχήμα 28.



**Σχήμα 28.** Το σύνολο των δεσμών H που σχηματίζονται γύρω από το μέταλλο στη δομή του συμπλόκου (1).

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή αυτού του υποκεφαλαίου τα φύλλα του πολυμερούς συγκρατούνται στον κρύσταλλο με αλληλεπιδράσεις van der Waals. Το πακετάρισμα τις μοναδιαίας κυψελίδας που δείχνει αυτές τις αλληλεπιδράσεις παρουσιάζεται στο σχήμα 29.



**Σχήμα 29.** Το πακετάρισμα του πολυμερούς (1) στον κρύσταλλο.

## **2. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $[Co_2(etmal)_2(H_2O)_5]_n$ (2)**

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2) αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες που αναπτύσσονται παράλληλα με τον άξονα  $c$  και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι μία τρισδιάστατη υπερμοριακή δομή. Όλες οι έλικες είναι αριστερόστροφες και αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την ομάδα χώρου του συμπλόκου  $C222_1$ , που είναι χειρική. Ο άξονας  $c$  είναι δηλαδή ο  $2_1$  άξονας της έλικας.

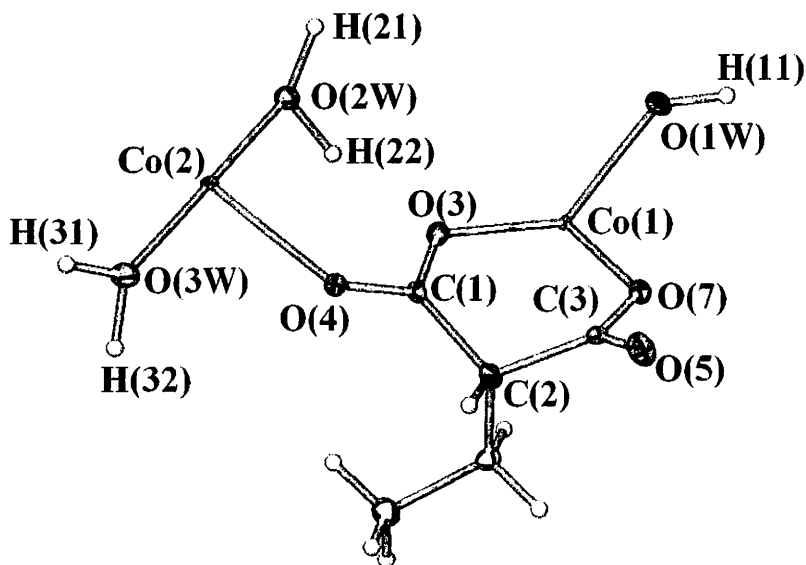
Η ασύμμετρη μονάδα κρυστάλλου που παρουσιάζεται στο σχήμα 30 περιέχει δύο μισά (half occupancy) άτομα Co, ένα διπλά αποπρωτονιωμένο μόριο 2-αιθυλμαλονικού οξέος και 2,5 ενταγμένα μόρια νερού. Το μισό από αυτά βρίσκεται πάνω σε έναν άξονα συμμετρίας  $C2$ . Επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

**Πίνακας 5.** Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο **2**.

Αποστάσεις δεσμών (Å)			
Co(1)-O(3)	1.993 (3)	Co(2)-O(4)	2.224(2)
Co(1)-O(3) #1	1.993 (3)	Co(2)-O(4) #2	2.224(2)
Co(1)-O(1W)	2.018 (4)	O(3)-C(1)	1.276(4)
Co(1)-O(7)	2.043 (3)	O(4)-C(1)	1.260(4)
Co(1)-O(7) #1	2.043 (3)	O(5)-C(3)	1.236(5)
Co(2)-O(3W)	2.038 (3)	O(7)-C(3)	1.290(4)
Co(2)-O(3W) #2	2.038 (3)	C(4)-C(5)	1.535(5)
		C(4)-C(2)	1.544(5)
Co(2)-O(2W)	2.075(3)	C(2)-C(3)	1.527(5)
Co(2)-O(2W) #2	2.075(3)	C(2)-C(1)	1.529(6)
Γωνίες δεσμών (°)			
O(3)-Co(1)-O(3)#1	117.16(16)	O(2W)#2-Co(2)-O(4)	85.99(10)
O(3)-Co(1)-O(1W)	121.42(8)	O(3W)-Co(2)-O(4)#2	93.45(10)
O(3)#1-Co(1)-O(1W)	121.42(8)	O(3W)#2-Co(2)-O(4)#2	84.42(11)
O(3)-Co(1)-O(7)	90.07(11)	O(2W)-Co(2)-O(4)#2	85.99(10)
O(3)#1-Co(1)-O(7)	92.56(11)	O(2W)#2-Co(2)-O(4)#2	96.34(10)
O(1W)-Co(1)-O(7)	87.48(7)	O(4)-Co(2)-O(4)#2	176.91(13)
O(3)-Co(1)-O(7)#1	92.56(11)	C(1)-O(3)-Co(1)	128.7(2)
O(3)#1-Co(1)-O(7)#1	90.07(11)	C(1)-O(4)-Co(2)	124.3(2)
O(1W)-Co(1)-O(7)#1	87.48(7)	C(3)-O(7)-Co(1)	124.6(2)
O(7)-Co(1)-O(7)#1	174.96(15)	C(5)-C(4)-C(2)	112.7(3)
O(3W)-Co(2)-O(3W)#2	92.99(16)	C(3)-C(2)-C(1)	112.2(3)
O(3W)-Co(2)-O(2W)	174.53(11)	C(3)-C(2)-C(4)	110.0(3)
O(3W)#2-Co(2)-O(2W)	92.38(11)	C(1)-C(2)-C(4)	109.4(3)
O(3W)-Co(2)-O(2W)#2	92.38(11)	O(5)-C(3)-O(7)	122.4(3)
O(3W)#2-Co(2)-O(2W)#2	174.53(11)	O(5)-C(3)-C(2)	118.5(3)
O(2W)-Co(2)-O(2W)#2	82.28(15)	O(7)-C(3)-C(2)	119.0(3)
O(3W)-Co(2)-O(4)	84.42(11)	O(4)-C(1)-O(3)	122.7(3)
O(3W)#2-Co(2)-O(4)	93.45(10)	O(4)-C(1)-C(2)	118.4(3)

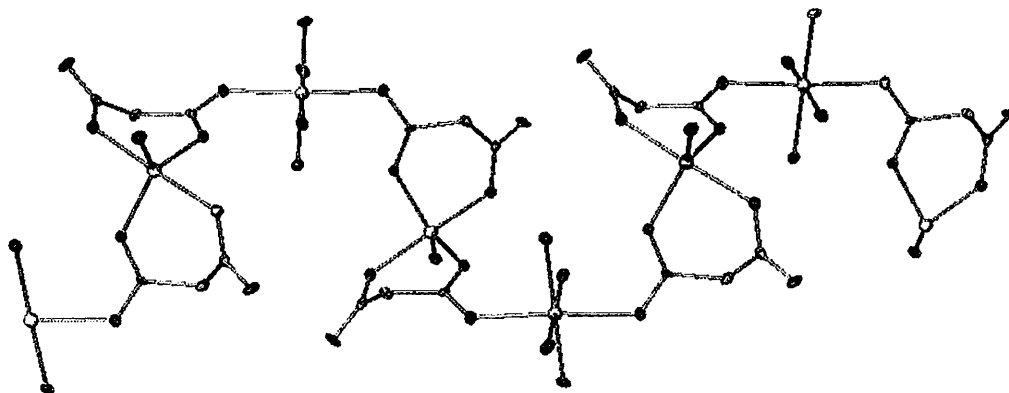
**Πίνακας 5.** (Συνεχίζεται)

O(2W)-Co(2)-O(4)	96.34(10)	O(3)-C(1)-C(2)	118.9(3)
Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: #1 -x,y,-z+1/2 #2 x,-y,-z			



**Σχήμα 30.** Ένα διάγραμμα ORTEP της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου (2).

Μέρος της μονοδιάστατης έλικας που παράγεται από την εναλλαγή των δύο διαφορετικών ατόμων Co παρουσιάζεται στο σχήμα 31.



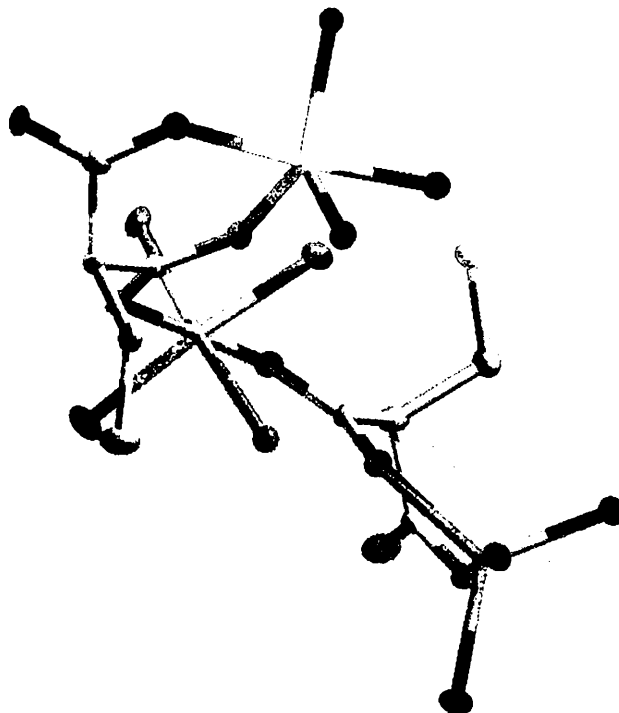
**Σχήμα 31.** Τμήμα του ελικοειδούς μονοδιάστατου πολυμερούς του συμπλόκου (2).

Το πρώτο άτομο κοβαλτίου Co(1) έχει αριθμό ένταξης 5 σε τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία και συνδέεται με δύο 2-αιθυλ-μαλονάτο υποκαταστάτες [Co(1)-O(3), 1,993(3), Co(1)-O(7), 2,043] και με ένα τερματικό μόριο νερού [Co(1)-O(1W), 2,018(4)Å]. Η εφαρμογή του δείκτη τριγωνικότητας, όπως αναφέρθηκε από τον J. Reedijk και τους συνεργάτες του μας δείχνει ότι  $\tau=0,89$ . (Στην ιδανική τριγωνική διπυραμίδα  $\tau=1$  και στην ιδανική τετραγωνική πυραμίδα  $\tau=0$ ). Άρα, η γεωμετρία γύρω από το Co(1) είναι τριγωνική διπυραμιδική<sup>(67)</sup>. Το δεύτερο άτομο κοβαλτίου είναι οκταεδρικό και συνδέεται με τέσσερα τερματικά μόρια [Co(2)-O(2W), 2,075(3), Co(2)-O(3W), 2,038Å] στο ισημερινό επίπεδο και με δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε δύο διαφορετικούς 2-αιθυλ-μαλονάτο υποκαταστάτες σε αξονικές θέσεις [Co(2)-O(4) 2,224(2)Å].

Ο υποκαταστάτης συμπλοκοποιείται ως τριδοντικός χηλικός γεφυρωμένος (3.1110) χρησιμοποιώντας μόνο τρία από τα διαθέσιμα άτομα οξυγόνου για την ένταξη. Ενώ το οργανικό μόριο δεν είναι οπτικά ενεργό, ο τρόπος ένταξής του δημιουργεί χειρικό κέντρο στο αλειφατικό άτομο άνθρακα με αποτέλεσμα όλη η υπερμοριακή δομή που προκύπτει να είναι οπτικά ενεργή.

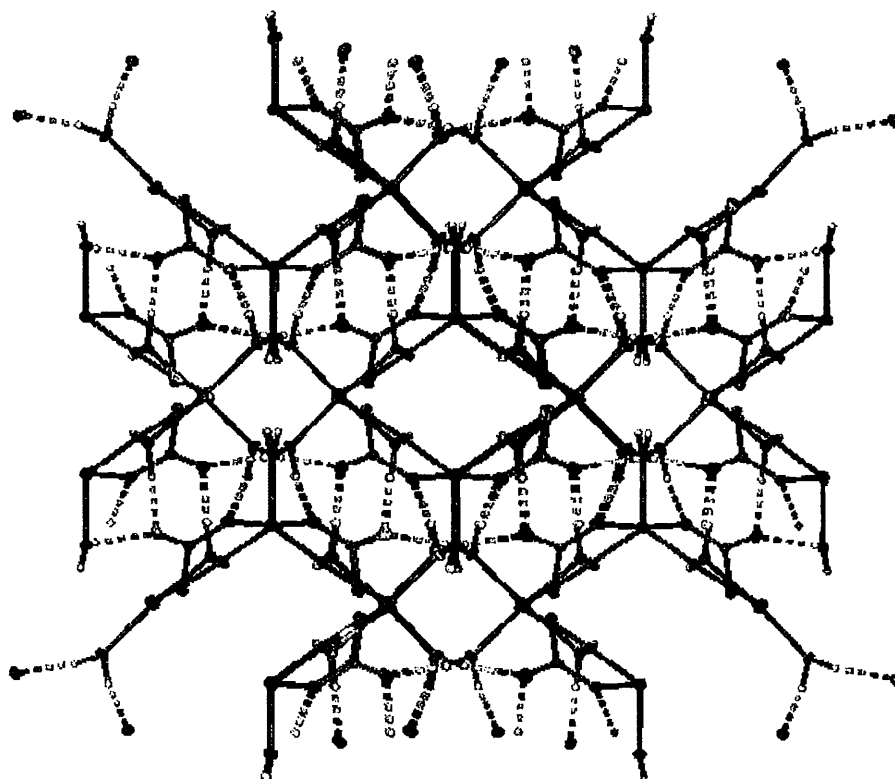
Φαίνεται ότι η έλικα δημιουργείται για δύο λόγους. Όπως φαίνεται στα σχήματα 30 και 31 το χηλικό μέρος της ένταξης του υποκαταστάτη κατευθύνεται προς το τριγωνικό διπυραμιδικό Co. Ενώ η τρίτη θέση ένταξης του C (η anti θέση του syn-anti καρβοξυλίου) κατευθύνεται προς το οκταεδρικό Co. Α) Ο προφανής λόγος είναι η τριγωνική διπυραμιδική ένταξη του Co(1). Β) Ο μη προφανής λόγος είναι η διεδρη γωνία που σχηματίζεται από τα επίπεδα που ορίζονται από τα διδοντικά καρβοξύλια και το οκταεδρικό Co(2) που είναι 55,4°.

Στο σχήμα 32 παρουσιάζονται τα δύο επίπεδα και η τομή τους. Αν η γωνία αυτή ήταν 0° ή 180° θα οδηγούμαστε σε zig-zag αλυσίδα και όχι σε έλικα.



**Σχήμα 32.** Τα επίπεδα που ορίζονται από τα καρβοξύλια που εντάσσονται στο οκταεδρικό Co(2). Η γωνία μεταξύ τους είναι  $55,4^\circ$  και φέρει μέρος της ευθύνης για το σχηματισμό της αριστερόστροφης έλικας κατά μήκος του  $c$ .

Υπάρχει ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου που συνδέει τις έλικες μεταξύ τους και οδηγεί στο σχηματισμό μιας τρισδιάστατης μοριακής αρχιτεκτονικής (Σχήμα 33). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται τα δομικά χαρακτηριστικά όλων των δεσμών υδρογόνου.



**Σχήμα 33.** Το σύνολο των δεσμών υδρογόνου που είναι υπεύθυνο για την 3D υπερμοριακή αρχιτεκτονική. Η δομή είναι αρκετά πολύπλοκη και αναλύεται στο κείμενο και σε παρακάτω σχήματα.

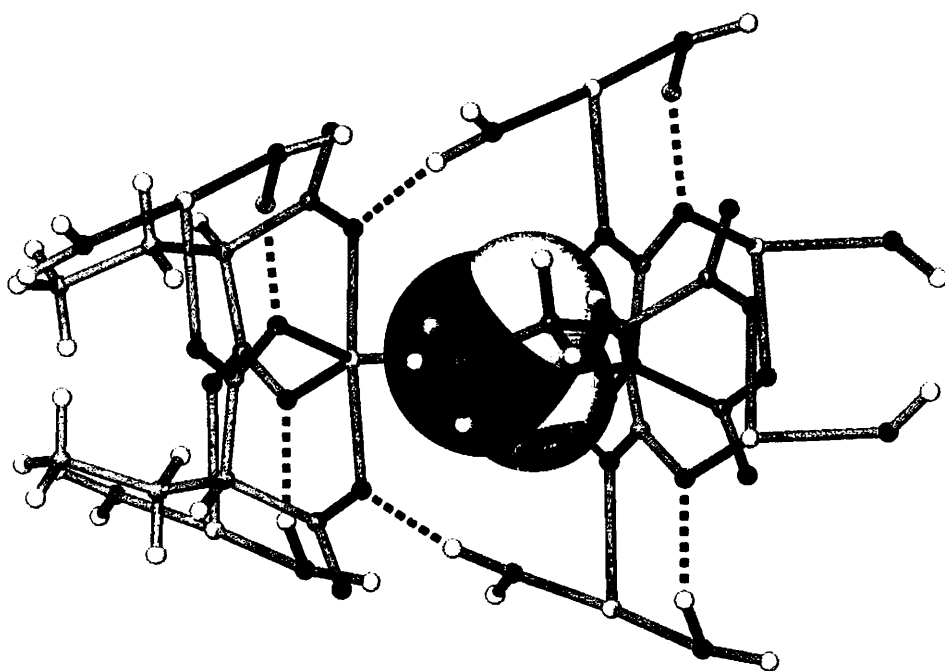
**Πίνακας 6.** Οι δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου **2**.

Δότης-H...Δέκτης	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1W)-H(11)...O(4)#2	0.91	2.32	2.802 (4)	113
O(2W)-H(21)...O(5)#3	1.03	1.64	2.669 (4)	176
O(2W)-H(22)...O(3)	0.98	1.82	2.701 (4)	148
O(3W)-H(31)...O(5)#4	0.96	1.77	2.697 (4)	161
O(3W)-H(32)...O(7)#5	0.98	1.79	2.756 (4)	167
C(4)-H(42)...O(3)#1	0.97	2.48	3.401 (5)	159

Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα #1,  $-x, y, 1/2-z$  #2,  $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$  #3,  $1/2-x, 1/2-y, 1/2+z$  #4,  $1-x, -y, 1/2+z$  #5,  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ .



Όπως φαίνεται στον πίνακα 6, το μόριο νερού που ανήκει το O(1W) σχηματίζει σχετικά ασθενείς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι όμως είναι σημαντικοί στη δημιουργία του υπερμοριακού πλέγματος. Αιτία της μικρής ισχύος αυτών των δεσμών υδρογόνου είναι το ότι το νερό δότης είναι εγκλωβισμένο ανάμεσα σε δύο αλειφατικές αλυσίδες δύο διαφορετικών οξέων με αποτέλεσμα να μην υπάρχει χώρος για ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις (Σχήμα 34)



**Σχήμα 34.** Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζει το νερό στο οποίο ανήκει το O(1W) του συμπλόκου 2.

Ενώ, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς είναι μία έλικα (Σχήμα 31), αν λάβουμε υπ' όψη και τις υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι μόνο δεσμοί υδρογόνου τότε η τοπολογία του υπερμοριακού πλέγματος πλέον, γίνεται ιδιαίτερα πολύπλοκη.

Η διεργασία που ακολουθήθηκε για τον ορισμό των κόμβων του πλέγματος είναι η ακόλουθη:

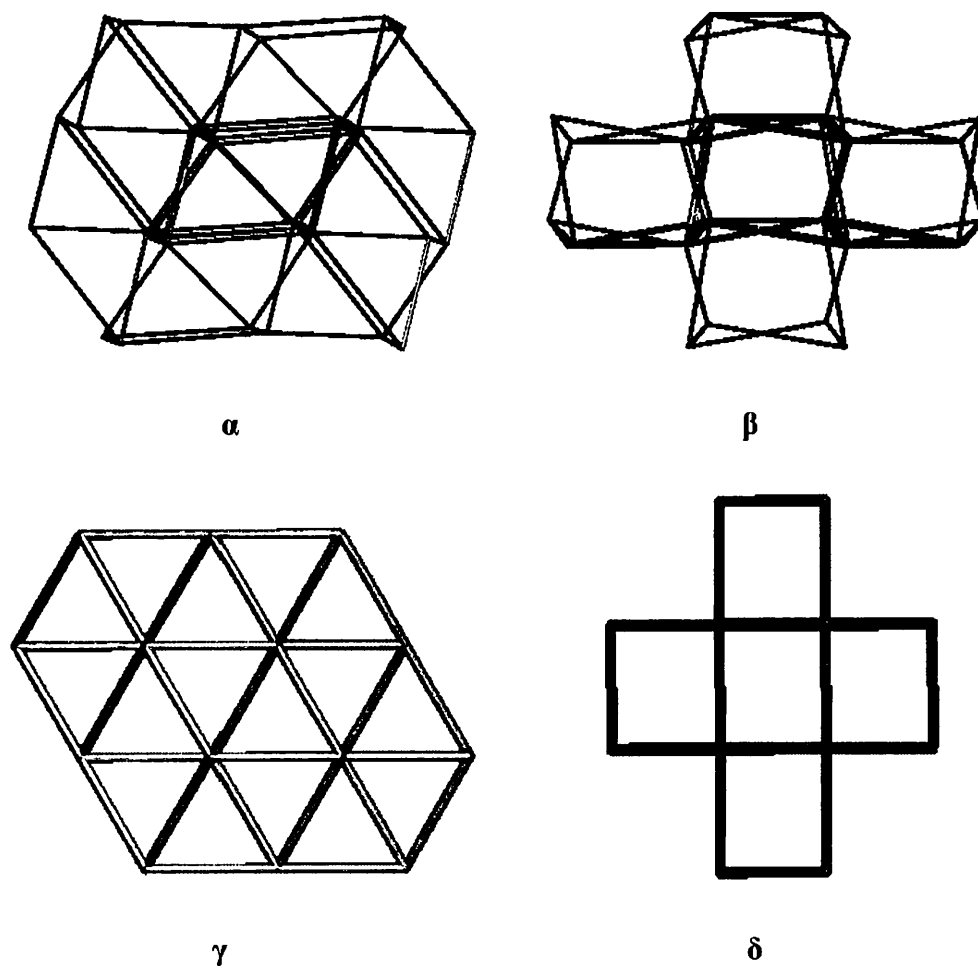
α. Ως κόμβοι αρχικά ορίστηκαν τα δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα μεταλλοϊόντα και ο υποκαταστάτης.

β. Ελέγχθηκαν οι συνδέσεις τους λαμβάνοντας υπ' όψη και τους δεσμούς ένταξης και τους δεσμούς υδρογόνου.

γ. Οι δύο κόμβοι των μεταλλοϊόντων ελαχιστοποιήθηκαν στο κεντροειδές τους, με αποτέλεσμα το πλέγμα να γίνει δικομβικό από τρικομβικό.

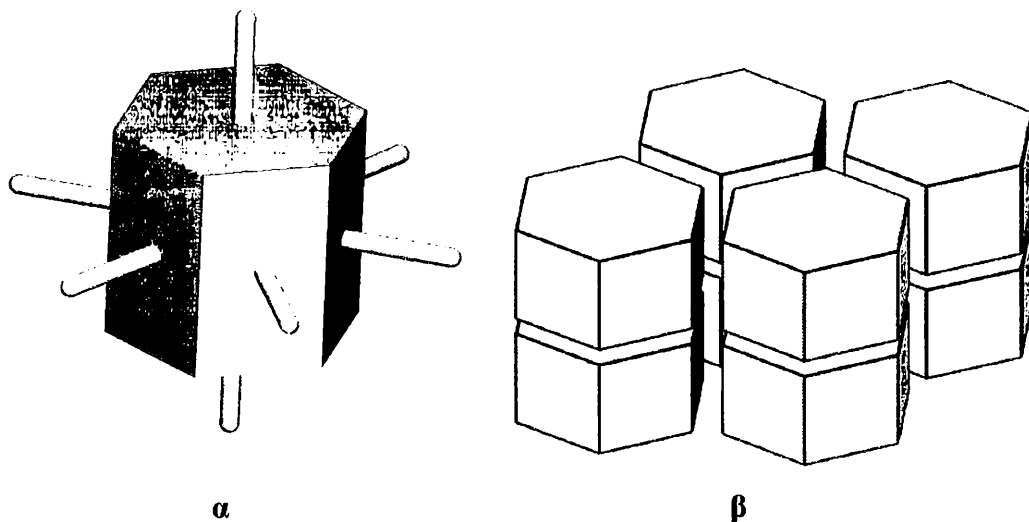
δ. Επανελέγχθηκαν οι συνδέσεις του πλέγματος και βρέθηκε ότι σε μία μόνο περίπτωση (ο ενταγμένος υποκαταστάτης στα μεταλλοϊόντα) η απόστασή τους ήταν ιδιαίτερα μικρή.

ε. Ορίστηκε νέος κόμβος στο κεντροειδές της μικρότερης απόστασης με αποτέλεσμα να παραχθεί ένα μονοκομβικό πλέγμα 7-συνδέσεων. (Σχήμα 35)



**Σχήμα 35.** Το μονοκομβικό πλέγμα που δημιουργήθηκε για το σύμπλοκο 1 (πάνω) και η εξιδανικευμένη μορφή του (κάτω). α) και γ) παράλληλα με τον άξονα α, και β) και δ) παράλληλα με τον άξονα β.

Η τοπολογία του πλέγματος μελετήθηκε με το πρόγραμμα TOPOS και βρέθηκε ότι το σύμβολο Schlafli της είναι  $[3^3, 4^{11}, 5^6, 6]$  ενώ ο τοπολογικός του τύπος είναι *hex*. Το Voronoi – Dirichlet πολύεδρο της τοπολογίας *hex* παρουσιάζεται στο σχήμα 36.



**Σχήμα 36.** α) Το Voronoi – Dirichlet πολύεδρο της τοπολογίας *hex*. β) Η διάταξη (tilling) των δομικών πολυέδρων (tiles) στο χώρο για τον τοπολογικό τύπο *hex*.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 36α, οι κόμβοι της ιδανικής τοπολογίας *hex* είναι οκταενταγμένοι, ενώ στη δική μας περίπτωση έχουμε κόμβους 7-συνδέσεων. Αυτό οφείλεται στην παραμορφωμένη γεωμετρία των κόμβων και στις μη συμμετρικές αλληλεπιδράσεις των ελίκων μέσω δεσμών υδρογόνου. Τοπολογικά οι έλικές μας μετατρέπονται σε αλυσίδες zig – zag. Η δική μας τοπολογία όμως έχει ίδια διάταξη (tilling) των δομικών πολυέδρων (tiles) στον χώρο, οπότε και μπορούμε να αγνοήσουμε την έλλειψη ενός δεσμού (Σχήμα 36β).

### 3. Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ $\{[Co_8(detmal)_8(H_2O)_8](H_2O)_9\}_n$ (3)

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (3) είναι εντυπωσιακή. Είναι ένα τρισδιάστατο πολυμερές με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τοπολογία. Η ασύμμετρη κυψελίδα περιέχει 8 άτομα κοβαλτίου, 8 διπλά αποπρωτονιωμένους υποκαταστάτες, 8 συμπλοκοποιημένα μόρια νερού και 9 κρυσταλλικά μόρια νερού που συγκρατούνται στο πλέγμα με δεσμούς υδρογόνου.

Δύο από τους διαιθυλαλονικούς υποκαταστάτες έχουν απεντοπισμένες τις αλειφατικές αλυσίδες και αυτός είναι πιθανά ο λόγος που το πολυμερές έχει τόσο μεγάλη ασύμμετρη κυψελίδα. Για την απλοποίηση της περιγραφής της δομής του πολυμερούς και των σχημάτων οι αλειφατικές αλυσίδες, παρόλο που προφανώς παίζουν το ρόλο τους στη σταθεροποίηση του πολυμερούς δε θα συμπεριληφθούν. Επιλεγμένες αποστάσεις και γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στον πίνακα 7.

**Πίνακας 7.** Επιλεγμένες αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο 3.

Αποστάσεις δεσμών (Å)			
Co1 – O1A	2.0928	Co5 – O1C	2.1456
Co1 – O1I	2.0674	Co5 – O1H	2.0554
Co1 – O1W	2.0712	Co5 – O2G	2.0844
Co1 – O2W	2.0899	Co5 – O3C	2.0928
Co1 – O3A	2.1361	Co5 – O5W	2.0777
Co1 – O4I	2.0969	Co5 – O6W	2.0971
Co2 – O1B	1.9923	Co6 – O1D	1.9884
Co2 – O2F	1.9657	Co6 – O1E	1.9708
Co2 – O2I	1.9672	Co6 – O1G	1.9810
Co2 – O3A	1.9939	Co6 – O3C	1.999
Co2 – C3A	2.6366	Co6 – C3C	2.5664
Co3 – O1B	2.0663	Co7 – O3F	2.1162
Co3 – O1F	2.0745	Co7 – O7W	2.0454
Co3 – O2J	2.0450	Co7 – O8W	2.0456
Co3 – O3B	2.0815	Co7 – O1D_f	2.0854
Co3 – O3W	2.0993	Co7 – O2E_f	2.1137
Co3 – O4W	2.0922	Co7 – O3D_f	2.0888
Co4 – O1C	1.9830	Co8 – O1A	1.9925
Co4 – O1J	1.9704	Co8 – O3I	2.0065
Co4 – O2H	1.9755	Co8 – C1A	2.5393
Co4 – O3B	1.9971	Co8 – O3D_a	1.9858
Co4 – C1C	2.6177	Co8 – C3D_a	2.6491
Co4 – C3B	2.6388	Co8 – O4F_c	1.9667

**Πίνακας 7.** (Συνεχίζεται)

Γωνίες δεσμών (°)			
O1A – Co1 – O1I	170.33	O1W – Co1 – O2W	177.45
O1A – Co1 – O1W	91.67	O1W – Co1 – O3A	89.12
O1A – Co1 – O2W	89.53	O1W – Co1 – O4I	90.88
O1A – Co1 – O3A	78.60	O2W – Co1 – O3A	93.32
O1A – Co1 – O4I	94.36	O2W – Co1 – O4I	86.79
O1I – Co1 – O1W	87.43	O3A – Co1 – O4I	172.96
O1I – Co1 – O2W	91.77	O1B – Co2 – O2F	113.98
O1I – Co1 – O3A	91.76	O1J – Co4 – O3B	110.93
O1I – Co1 – O4I	95.28	O1J – Co4 – C1C	96.16
O1B – Co2 – O2I	98.26	O1J – Co4 – C3B	137.39
O1B – Co2 – O3A	126.34	O2H – Co4 – O3B	100.13
O1B – Co2 – C3A	103.66	O2H – Co4 – C1C	139.84
O1B – Co3 – O3W	93.91	O2H – Co4 – C3B	98.71
O1B – Co3 – O4W	89.50	O3B – Co4 – C1C	104.80
O1F – Co3 – O2J	89.16	O3B – Co4 – C3B	28.49
O1F – Co3 – O3B	175.92	C1C – Co4 – C3B	89.10
O1F – Co3 – O3W	89.87	O1C – Co5 – O1H	92.70
O1F – Co3 – O4W	87.25	O1C – Co5 – O2G	171.33
O2J – Co3 – O3B	94.92	O1C – Co5 – O3C	79.08
O2J – Co3 – O3W	87.13	O1C – Co5 – O5W	89.91
O2J – Co3 – O4W	89.61	O1C – Co5 – O6W	88.18
O3B – Co3 – O3W	90.32	O1H – Co5 – O2G	94.99
O3B – Co3 – O4W	92.78	O1H – Co5 – O3C	171.76
O3W – Co3 – O4W	175.69	O1H – Co5 – O5W	89.32
O1C – Co4 – O1J	100.65	O1H – Co5 – O6W	87.79
O1C – Co4 – O2H	112.07	O2G – Co5 – O3C	93.25
O1C – Co4 – O3B	127.42	O2G – Co5 – O5W	86.20
O1C – Co4 – C1C	28.80	O2G – Co5 – O6W	96.09

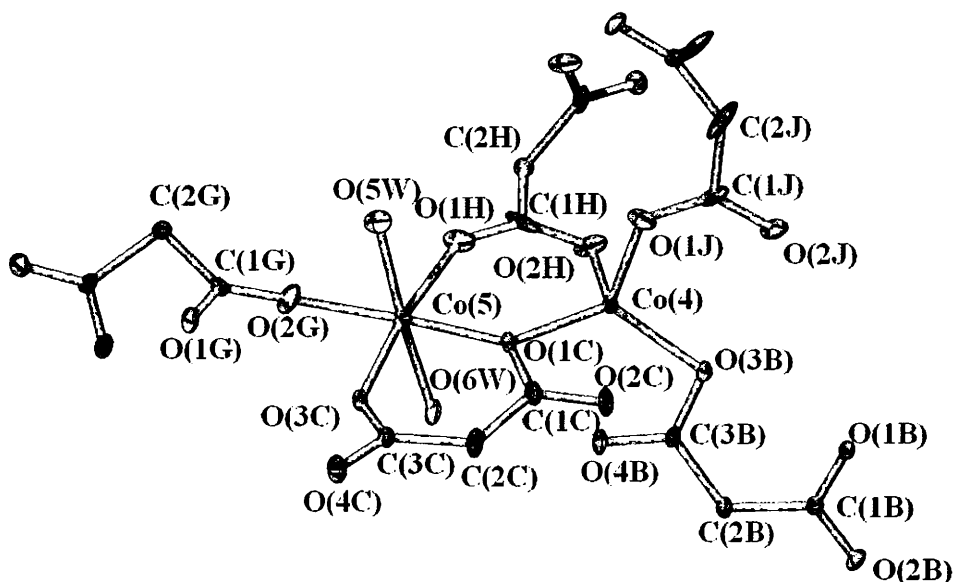
**Πίνακας 7.** (Συνεχίζεται)

O1C – Co4 – C3B	103.75	O3C – Co5 – O5W	91.31
O1J – Co4 – O2H	103.74	O3C – Co5 – O6W	91.26
O2E_f – Co7 – O3D_f	173.52	O5W – Co5 – O6W	176.46
O1A – Co8 – O3I	108.66	O1D – Co6 – O1E	115.44
O1A – Co8 – C1A	30.35	O1D – Co6 – O1G	94.83
O1A – Co8 – O3D_a	130.46	O1D – Co6 – O3C	128.18
O1A – Co8 – C3D_a	109.30	O1D – Co6 – C3C	106.26
O1A – Co8 – O4F_c	104.89	O1E – Co6 – O1G	97.25
O3I – Co8 – C1A	137.76	O1E – Co6 – O3C	106.56
O3D_a – Co8 – O3I	95.94	O1E – Co6 – C3C	106.70
O3I – Co8 – C3D_a	87.39	O1G – Co6 – O3C	108.94
O3I – Co8 – O4F_c	96.57	O1G – Co6 – C3C	136.52
O3D_a – Co8 – C1A	108.31	O3C – Co6 – C3C	29.69
C1A – Co8 – C3D_a	97.91	O3F – Co7 – O7W	89.62
O4F_c – Co8 – C1A	103.69	O3F – Co7 – O8W	87.91
O3D_a – Co8 – C3D_a	28.16	O1D_f – Co7 – O3F	174.84
O3D_a – Co8 – O4F_c	114.39	O2E_f – Co7 – O3F	86.95
O4F_c – Co8 – C3D_a	142.25	O3D_f – Co7 – O3F	95.86
		O7W – Co7 – O8W	176.52
		O1D_f – Co7 – O7W	94.65
		O2E_f – Co7 – O7W	87.22
		O3D_f – Co7 – O7W	86.96
		O1D_f – Co7 – O8W	87.96
		O2E_f – Co7 – O8W	90.20
		O3D_f – Co7 – O8W	95.73
		O1D_f – Co7 – O2E_	96.15
		O1D_f – Co7 – O3D_f	81.49

Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα: a:  $x, y, -1+z$ , b:  $x, y, 1+z$ , c:  $1/2-y, -1/2+x, -1/4+z$ , d:  $1/2-y, -1/2+x, 3/4+z$ , e:  $-x, -y, 1/2+z$ , f:  $1/2+y, 1/2-x, -3/4+z$ , g:  $1/2+y, 1/2-x, 1/4+z$ , h:  $-1/2+x, -1/2-y, 5/4-z$ , i:  $y, x, 1-z$ , j:  $1/2-x, -1/2+y, 3/4-z$ , k:  $-y, -x, 3/2-z$ , l:  $y, x, 1-z$ , m:  $1/2-x, -1/2+y, 3/4-z$ , n:  $1/2-y, -1/2+x, -1/4+z$ , s:  $1/2-y, -1/2+x, 3/4+z$ , t:

$1/2-y, -1/2+x, 3/4+z$ ,  $v: 1/2-x, 1/2+y, 3/4-z$ ,  $w: 1-x, -y, -1/2+z$ ,  $y: 1-x, -y, 1/2+z$ ,  $z: -y, -x, 1/2-z$ .

Υπάρχουν δύο κατηγορίες χημικά διαφορετικών ατόμων κοβαλτίου: οκταεδρικά άτομα κοβαλτίου (τα Co(2), Co(4), Co(6), Co(8)), τα οποία εναλλάσσονται κατά μήκος του άξονα  $c$  και τετραεδρικά. Στο σχήμα 37 παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά το ζευγάρι των ατόμων Co(4) και Co(5).



**Σχήμα 37.** Ο τρόπος ένταξης των δύο χημικά διαφορετικών ατόμων Co.

**Πίνακας 8.** Δεσμοί υδρογόνου που υπάρχουν στον κρύσταλλο του συμπλόκου 3.

Δότης-H...Δέκτης	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1W) -- H1(W1)...O(1)L	0.84	1.8	2.6297	168
O(5W) -- H5(W1)...O(2)D	0.84	1.94	2.7554	165
O(5W) -- H5(W2)...O(8)L	0.85	1.88	2.5963	141
O(5W) -- H5(W2)...O(9)L	0.85	2.15	2.7873	131
O(3W) -- H3(W1)...O(2)C	0.84	2.08	2.8679	155
O(3W) -- H3(W2)...O(2)L	0.85	1.77	2.6165	171
O(4W) -- H4(W1)...O(4)A	0.84	2.01	2.8457	177
O(4W) -- H4(W2)...O(7)L	0.85	2.28	2.7947	119

**Πίνακας 8.** (Συνεχίζεται)

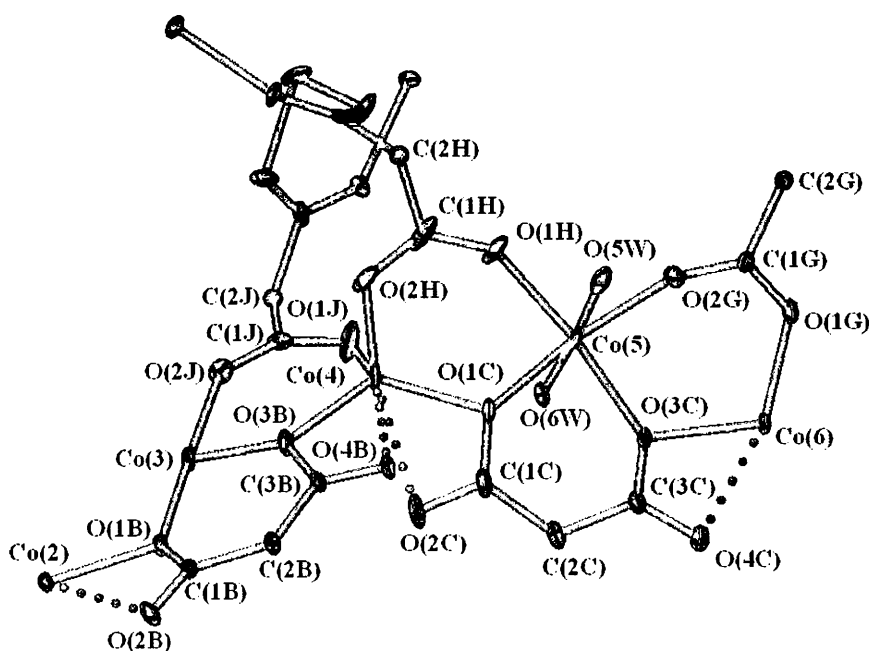
O(4W) -- H4(W2)...O(8)L	0.85	2.06	2.6319	124
O(4W) -- H4(W2)...O(9)L	0.85	2.52	3.0513	122
O(6W) -- H6(W1)...O(4)B	0.84	2.04	2.8767	173
O(6W) -- H6(W2)...O(3)L	0.85	2.27	2.9023	131
O(6W) -- H6(W2)...O(4)L	0.85	2.32	2.6467	103
O(2W) -- H2(W1)...O(6)L	0.84	1.82	2.6587	172
O(2W) -- H2(W2)...O(4)D	0.85	1.98	2.8131	166
O(2L) -- H2(L1)...O(2)I	0.88	1.97	2.8397	173
O7(W) -- H7W1 ... O3I	0.79	1.98	2.7688	176
O1W -- H1W2 ... O2B	0.89	1.95	2.8279	169
O8W -- H8W1 ... O1G	0.95	1.82	2.7752	178
O7W -- H7W2 ... O5L	0.8	1.84	2.6317	170
O1L -- H1L1 ... O1F	0.96	2.38	2.9659	119
O1L -- H1L1 ... O3W	0.96	2.25	3.0579	141
O1L -- H1L2 ... O1F	0.94	2.59	2.9659	104
O1L -- H1L2 ... O4F	0.94	1.99	2.9093	165
O4L -- H4L1 ... O1E	0.8	2.15	2.9039	157
O8W -- H8W2 ... O3L	0.92	1.71	2.6173	169
O6L -- H6L1 ... O2F	1	1.94	2.8985	160
C4F -- H4F2 ... O6L	0.99	2.58	3.5327	160
C6D -- H6D2 ... O4D	0.99	2.49	2.8526	101
C6A -- H6A1 ... O4A	0.99	2.51	2.865	101
C4D -- H4D2 ... O2D	0.99	2.51	2.8522	100
C5A -- H5A3 ... O6L	0.98	2.48	3.3638	150
C7C -- H7C3 ... O9L	0.98	2.48	3.2395	134

Διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα a:  $x,y,-1+z$ , b:  $x,y,1+z$ , c:  $1/2-y,-1/2+x,-1/4+z$ , d:  $1/2-y,-1/2+x,3/4+z$ , e:  $-x,-y,1/2+z$ , f:  $1/2+y,1/2-x,-3/4+z$ , g:



$1/2+y, 1/2-x, 1/4+z$ , h:  $-1/2+x, -1/2-y, 5/4-z$ , i:  $y, x, 1-z$ , j:  $1/2-x, -1/2+y, 3/4-z$ , k:  $-y, -x, 3/2-z$ , l:  $y, x, 1-z$ , m:  $1/2-x, -1/2+y, 3/4-z$ , n:  $1/2-y, -1/2+x, -1/4+z$ , s:  $1/2-y, -1/2+x, 3/4+z$ , t:  $1/2-y, -1/2+x, 3/4+z$ , v:  $1/2-x, 1/2+y, 3/4-z$ , w:  $1-x, -y, -1/2+z$ , y:  $1-x, -y, 1/2+z$ , \*:  $-y, -x, 1/2-z$ .

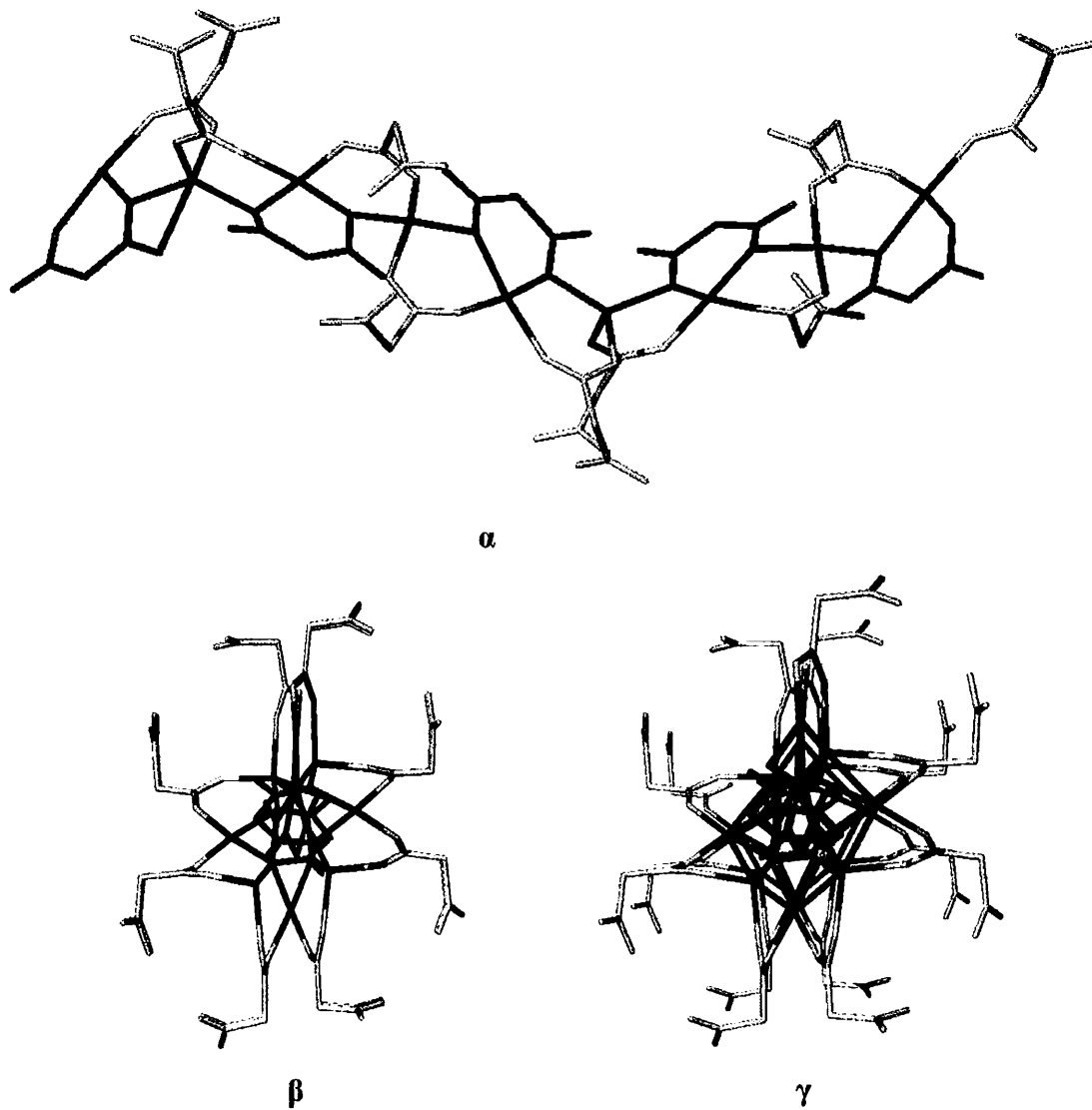
Οι αλειφατικές αλυσίδες των καρβοξυλικών οξέων και το τετράεδρο κοβάλτιο (Co(4)) είναι συμπλοκοποιημένα σε τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τέσσερις διαφορετικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι χημικά ισοδύναμοι ανά δύο. Το οκταεδρικό κοβάλτιο είναι συμπλοκοποιημένο σε trans θέσεις με δύο τερματικά μόρια νερού ενώ οι θέσεις ένταξης του ισημερινού επιπέδου καλύπτονται από τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τρεις διαφορετικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες δύο διαφορετικών χημικών ειδών. Οι αποστάσεις των δεσμών Co-O βρίσκονται σε συμφωνία με βιβλιογραφικά δεδομένα και με τις προηγούμενες δομές της παρούσας εργασίας. Η σφαίρα ένταξης του τετραεδρικού Co είναι ελαφρώς παραμορφωμένη και αυτό οφείλεται σε δύο άτομα οξυγόνου που ενώ δε βρίσκονται σε δεσμική απόσταση από το κοβάλτιο, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχει κάποια αλληλεπίδραση ( $\text{Co}^{\text{d}}-\text{O} \sim 25\text{\AA}$ ). (Σχήμα 38)



**Σχήμα 38.** Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης των διαιθυλμαλονάτο υποκαταστατών. Μόρια Β και C: 3.0220 και μόρια Η και J: 4.1111. Οι δεσμοί με τις κουκίδες αντιπροσωπεύουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

Υπάρχουν δύο χημικά διαφορετικά είδη δικαρβοξυλάτο υποκαταστάτων. Ένα τετραδοντικό τριπλά γεφυρωτικό με σύμβολο κατά Harris 3.0220 (οι υποκαταστάτες A, B, C και D) και ένα τετραδοντικό τετραπλά γεφυρωτικό με σύμβολο κατά Harris 4.1111. (οι υποκαταστάτες E, F, G, H, I και J). Ο τρόπος ένταξης των υποκαταστατών παρουσιάζεται στο σχήμα 38.

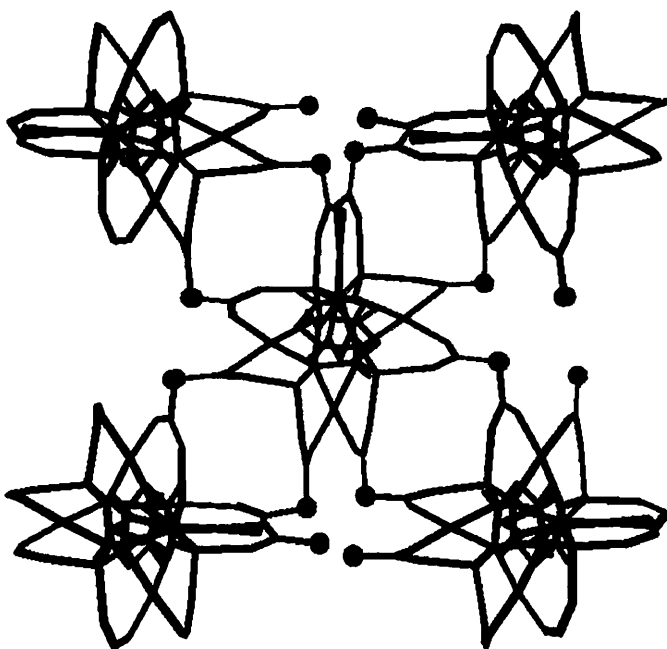
Ο ρόλος των δύο κατηγοριών υποκαταστατών στην κρυσταλλική δομή είναι



**Σχήμα 39.** Τμήμα της πολυμερούς έλικας: **α)** παράλληλα με τον άξονα  $c$ , **β)** κάθετα με τον άξονα  $c$  και **γ)** κάθετα με τον άξονα  $c$  και με δεσμούς μεταξύ των μετάλλων. Με κόκκινο χρώμα είναι οι τριδοντικοί υποκαταστάτες ενώ με πράσινο οι τετραδοντικοί. Οι αλειφατικές αλυσίδες και τα ενταγμένα και κρυσταλλικά μόρια νερού δε φαίνονται χάριν απλότητας.

διαφορετικός. Οι  $\mu_3$  υποκαταστάτες είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό μονοδιάστατων ελίκων παράλληλα με τον άξονα  $c$  σε συνδυασμό με το ένα καρβοξύλιο από τον τετραεδρικό υποκαταστάτη (σχήμα 39) ενώ τα μεθύλια των  $\mu_4$  υποκαταστατών συνδέουν τις έλικες μεταξύ τους σχηματίζοντας έτσι ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Όπως προϋποθέτει η ομάδα χώρου του κρυστάλλου, το σύστημα είναι ρακεμικό, αφού οι αλυσίδες είναι οπτικοί αντίποδες η μία της άλλης. Το βήμα της έλικας είναι 23,32 Å.

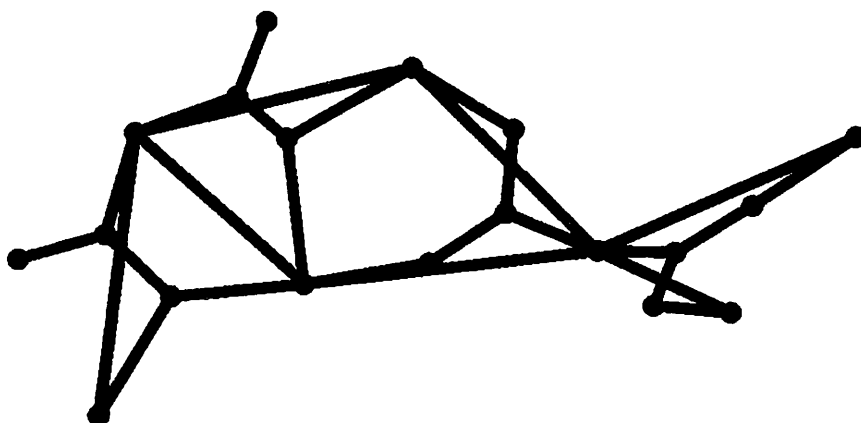
Στο σχήμα 40 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι έλικες μέσω των κεντρικών ατόμων άνθρακα των τετραεδρικών δικαρβοξυλάτο υποκαταστατών.



**Σχήμα 40.** Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες έλικες κατά μήκος του  $c$ , στο σύμπλοκο 3. Με διαφορετικά χρώματα είναι τα διαφορετικά οπτικά ισομερή που οδηγούν στο ρακεμικό κρύσταλλο ενώ με γκρι χρώμα είναι τα άτομα άνθρακα που συνδέουν τις έλικες μεταξύ τους.

Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες, γιατί έχουμε εξαρχής τέσσερις κόμβους από χημική σκοπιά: α) το τετραεδρικό Co που είναι κόμβος τεσσάρων συνδέσεων (συνδέεται με τέσσερα οξέα), β) το οκταεδρικό Co που είναι κόμβος τριών συνδέσεων (συνδέεται με τρία οξέα), γ) το δικαρβοξυλάτο ανιόν που αναπτύσσεται κατά μήκος του  $c$  και είναι κόμβος τριών

συνδέσεων (συνδέεται με τρία Co) και δ) το δικαρβοξυλάτο ανιόν που συνδέει τις έλικες και είναι κόμβος τεσσάρων συνδέσεων (συνδέεται με τέσσερα Co). Η συνδεσιμότητα των καρβοξυλικών κόμβων παρουσιάζεται στο σχήμα 41.

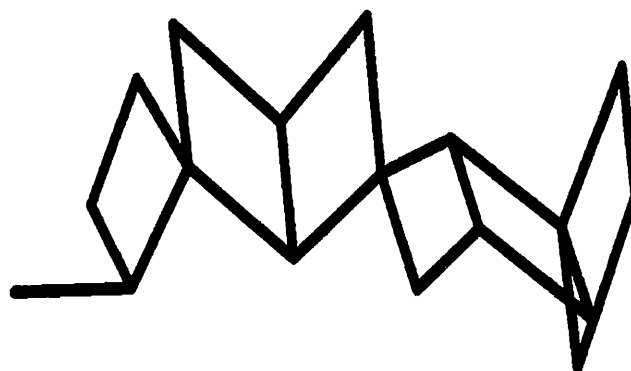


**Σχήμα 41.** Η συνδεσιμότητα (δεσμοί πράσινου χρώματος) των υποκαταστατών ως κόμβων.

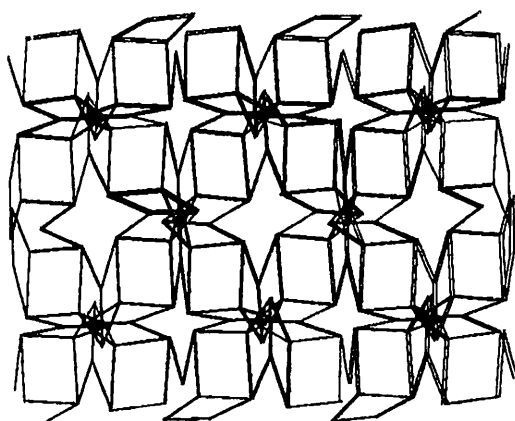
Κάνοντας τις παραπάνω αντικαταστάσεις προκύπτει μία αρχιτεκτονική με ρόμβους σύστασης ( $\text{Co}_2\text{L}_2$ ) που έχουν κοινές κορυφές και πλευρές. (Σχήμα 42β)

Η αρχιτεκτονική που παράγεται είναι επίσης αρκετά πολύπλοκη (Σχήμα 42) με καινούρια τοπολογική απεικόνιση της οποίας το σύμβολο Schlafli είναι  $[4^2, 6] [4^3, 6^2, 8]$ . Το πλέγμα είναι δικομβικό με κόμβους τριών και τεσσάρων συνδέσεων. Παρατηρώντας το βλέπουμε ότι αποτελείται από ταινίες ρόμβων που εκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις. Οπότε, το επόμενο βήμα απλοποίησης για τη μάλει της τοπολογίας είναι η αντικατάσταση αυτών των ρόμβων με κόμβους.

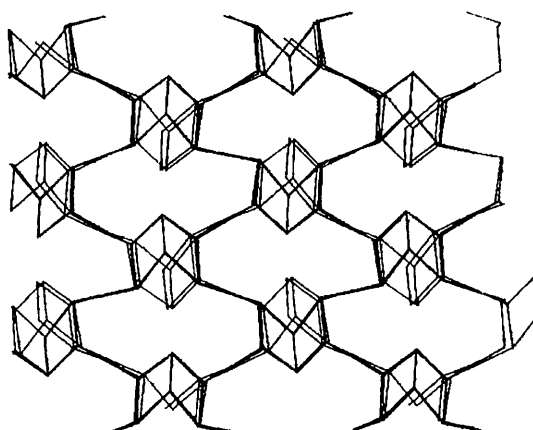
Το προϊόν της παραπάνω αντικατάστασης είναι ένα νέο γνωστό πλέγμα (Σχήμα 43) τύπου dia-f με σύμβολο Schlafli  $[4, 14^2]$ . Εμβαθύνοντας στη δομή του πλέγματος βλέπουμε ότι είναι πλέγμα αδάμαντα που έχει υποστεί καλλωπισμό. Δηλαδή, τα κέντρα των τετραπλεύρων που συνδέουν τις έλικες που φαίνονται στο σχήμα 43 βρίσκονται στους κόμβους ενός πλέγματος κανονικού dia με σύμβολο Schlafli  $[6^6]$  (Σχήμα 43). Τα δομικά πολυέδρα του παραπάνω πλέγματος παρουσιάζονται στο σχήμα 45.



α



β



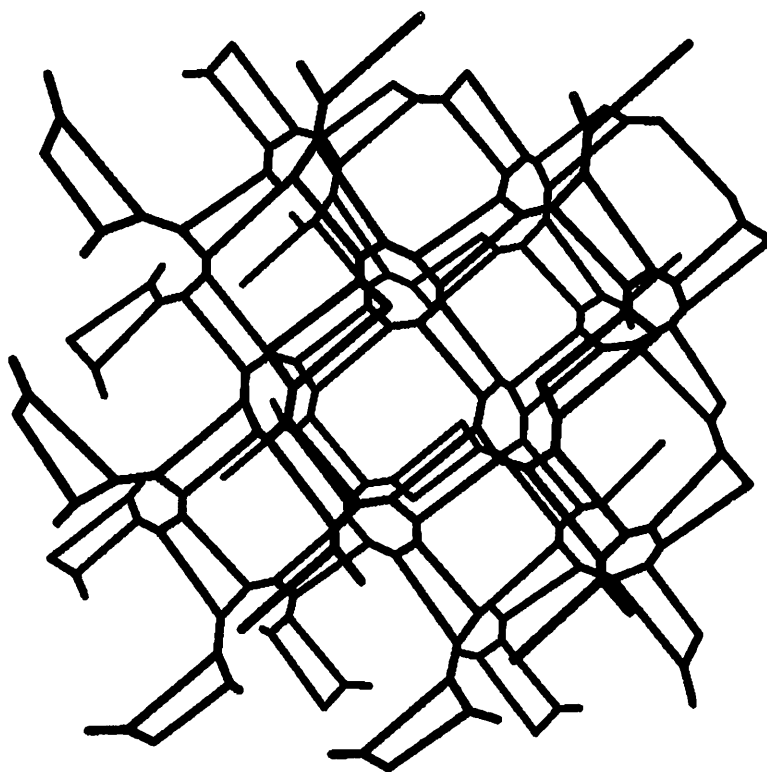
γ

**Σχήμα 42.** Η πρώτη τοπολογική προσέγγιση του πολυμερούς 3 που προκύπτει με αντικατάσταση των κόμβων, α. η ασύμμετρη κυψελίδα β. Το πολυμερές ως προς τον  $c$  γ. Το πολυμερές ως προς τον  $b$ .

#### **4. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 1-3 ΜΕ ΤΙΣ ΓΝΩΣΤΕΣ ΔΟΜΕΣ**

Στην παρακάτω συζήτηση θα αγνοηθούν συστηματικά το κρυσταλλικό και το συμπλοκοποιημένο νερό (σε όσες περιπτώσεις υπάρχει είναι τερματικό), καθώς και άλλοι υποκαταστάτες σε μονομερή σύμπλοκα, και τα αντισταθμιστικά ιόντα που υπάρχουν σε μερικές δομές.

Όπως αναφέρθηκε και στο σκοπό της παρούσας διατριβής υπάρχουν στη κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge 30 παραδείγματα συμπλόκων που περιλαμβάνουν δεσμούς Co – μαλονάτο υποκαταστατών. Από αυτά, τα 16 είναι

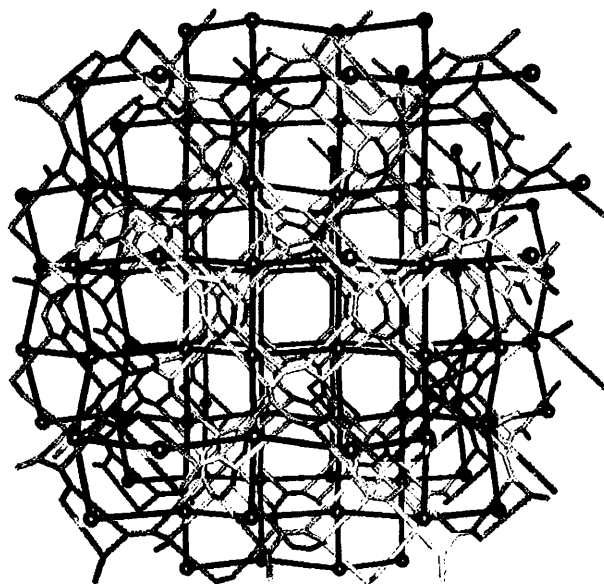


**Σχήμα 43.** Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς 3 μετά τη δεύτερη απόδοση κόμβων (βλ. κείμενο). Ο τύπος του πλέγματος είναι *dia-f*.

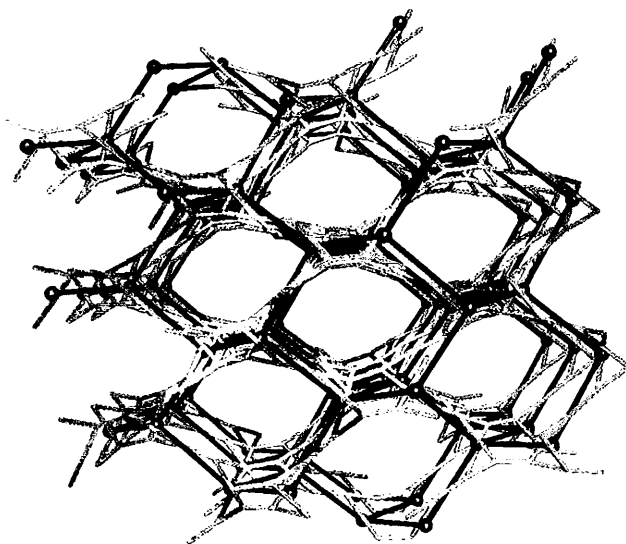
μονομερή και περιέχουν μαλονάτο υποκαταστάτες συμπλοκοποιημένους χηλικά μέσω ενός εξαμελούς δακτυλίου στο κοβάλτιο<sup>(68-80)</sup>.

Τα υπόλοιπα 14 σύμπλοκα που έχουν δημοσιευθεί μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

1α) Σε αυτά που εκτός από μαλονάτο υποκαταστάτες περιέχουν και άλλους ουδέτερους υποκαταστάτες, όπως πυραζίνη, πυριμιδίνη, εξαμεθυλένο τετραμίνη, βενζιμιδαζόλιο και 4,4-διπυριδίνη. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν 5 πολυμερείς σύμπλοκες ενώσεις<sup>(81-84)</sup>. Σε όλες οι μαλονάτο υποκαταστάτες συμπλοκοποιούνται ως χηλικοί τριπλά γεφυρωτικοί με σύμβολο κατά Harris 3.1111 (κεφ. IA2). Στις περιπτώσεις που έχουμε γεφυρωτικούς ουδέτερους υποκαταστάτες σχηματίζονται τρισδιάστατα πολυμερή<sup>(81,82,84)</sup> ενώ στην περίπτωση που έχουμε τετραμαλονάτο ουδέτερο υποκαταστάτη, όπως το βενζιμιδαζόλιο σχηματίζονται διδιάστατα πολυμερή.



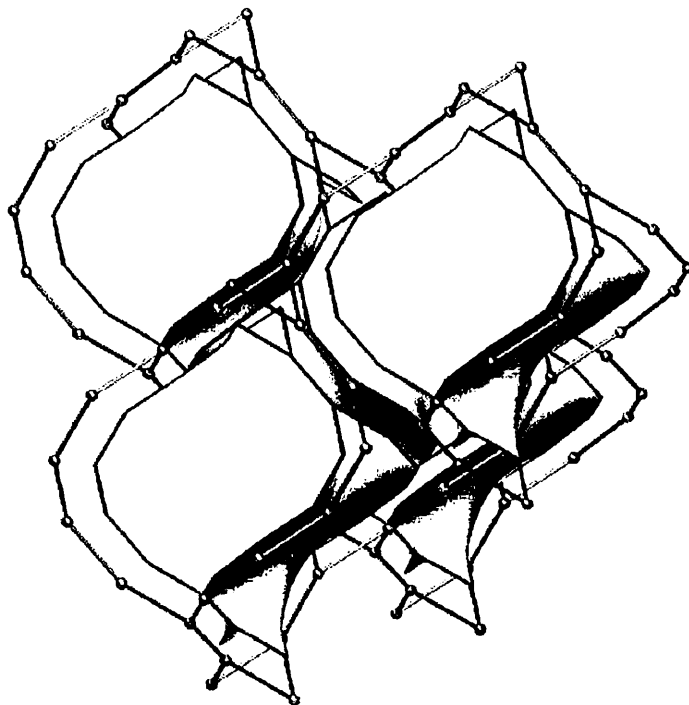
α



β

**Σχήμα 44.** Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς 3 ταυτόχρονα με το βασικό πλέγμα που έχει καλλωπισθεί. α) Παράλληλα με τον  $c$  και β) παράλληλα με τον  $a$ .

β) Σε αυτά που εκτός από κοβάλτιο, περιέχουν και κάποιο άλλο μέταλλο, συνήθως αλκάλιο ή αλκαλική γαία. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν 4 πολυμερείς ενώσεις<sup>(85-88)</sup>. Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ένταξη των μαλονάτο υποκαταστατών σε αυτή την περίπτωση είναι η σφαιρική κατανομή του θετικού φορτίου και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζουν τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες. Παρατηρούνται τρεις τρόποι ένταξης των μαλονάτο



**Σχήμα 45.** Η διάταξη (tilling) των δομικών πολυέδρων (tiles) στο χώρο για τον τοπολογικό τύπο *dia-f*.

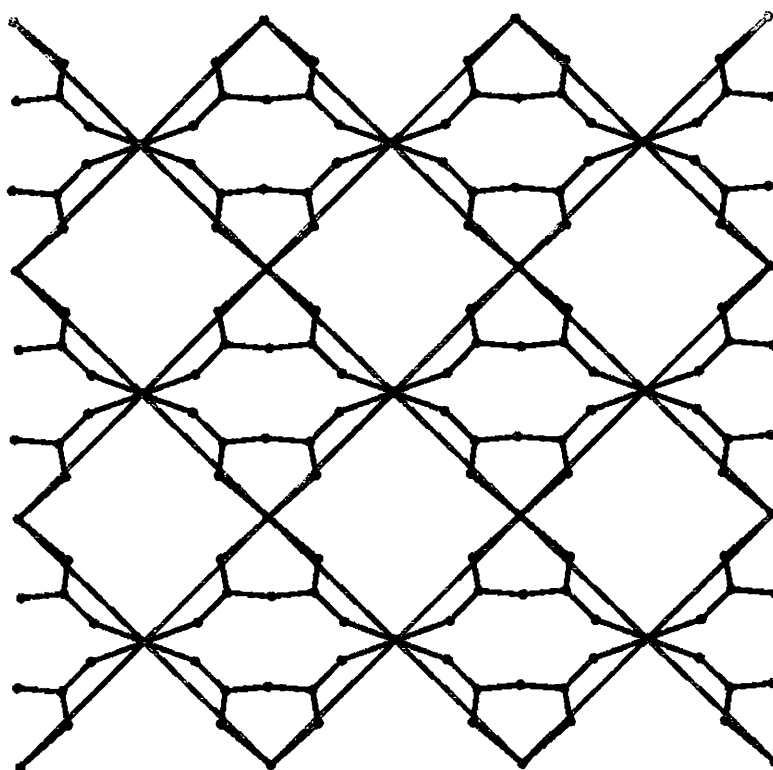
υποκαταστατών: i) 2.1210 για το Sr και δημιουργία 3D πολυμερούς<sup>(85)</sup>, ii) 3.1211 για το Ca και το Ba και δημιουργία 2D και 3D πολυμερών αντίστοιχα<sup>(87,88)</sup> και iii) 6.1222 για το Na και δημιουργία 3D πολυμερούς<sup>(86)</sup>.

γ) Τέλος, στα πολυμερή όπου υπάρχει μόνο το Co και ο μαλονάτο υποκαταστάτης. Στην κατηγορία αυτή εντοπίζονται 5 παραδείγματα<sup>(89-93)</sup> από τα οποία τα 4 είναι ισοδομικά<sup>(90-93)</sup>. Και στις δύο περιπτώσεις οι υποκαταστάτες είναι τριπλά γεφυρωτικοί και οδηγούν στο σχηματισμό διδιάστατων πολυμερών. Στη μία περίπτωση όμως, η ένταξη είναι 3.1210<sup>(89)</sup> ενώ στην άλλη είναι 3.1111<sup>(90-93)</sup>.

Οι δικές μας ενώσεις ανήκουν στην τρίτη κατηγορία και όπως έχει περιγραφεί παραπάνω είναι πολυμερή 2 (το σύμπλοκο 1), 1 (το σύμπλοκο 2) και 3 διαστάσεων (το σύμπλοκο 3). Όσον αφορά τους τρόπους ένταξης των υποκαταστατών, στο σύμπλοκο 1 έχουμε τριπλά γεφυρωτική χηλική 3.1111 ένταξη του μαλονάτο υποκαταστάτη, στο σύμπλοκο 2 έχουμε γεφυρωτική χηλική 2.1110 ένταξη, ενώ στο σύμπλοκο 3 έχουμε δύο διαφορετικούς τρόπους ένταξης: έναν τριπλά γεφυρωτικό χηλικό 3.0220 και έναν τετραπλά γεφυρωτικό 4.1111.

Όσον αφορά στην υποκατάσταση του κεντρικού ατόμου άνθρακα, το μεθυлмаλονικό παρουσιάζεται μόνο σε δύο παραδείγματα μονομερών δομών<sup>(74)</sup>. Το



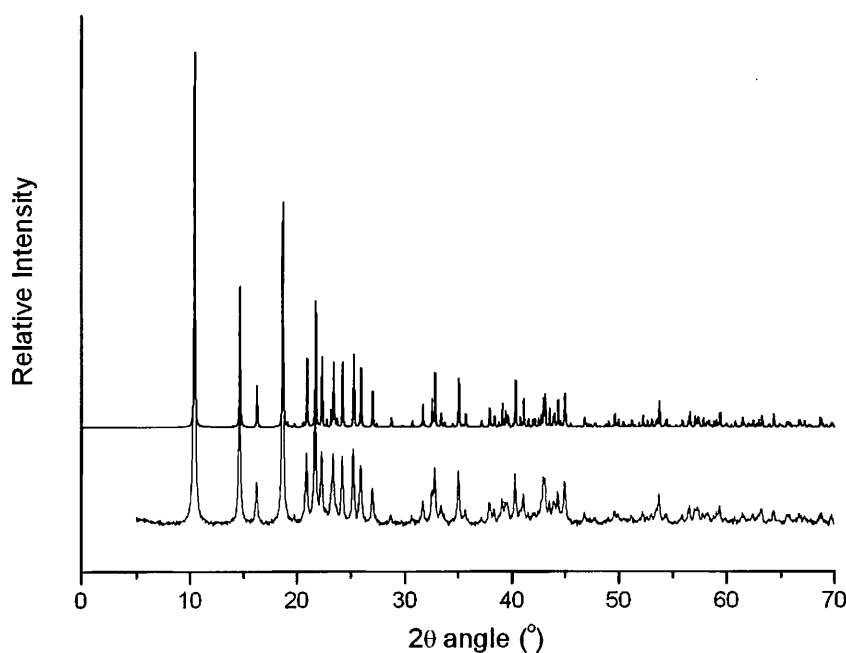


**Σχήμα 46.** Η δομή του πολυμερούς  $[\text{Co}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]^{(90-93)}$ .

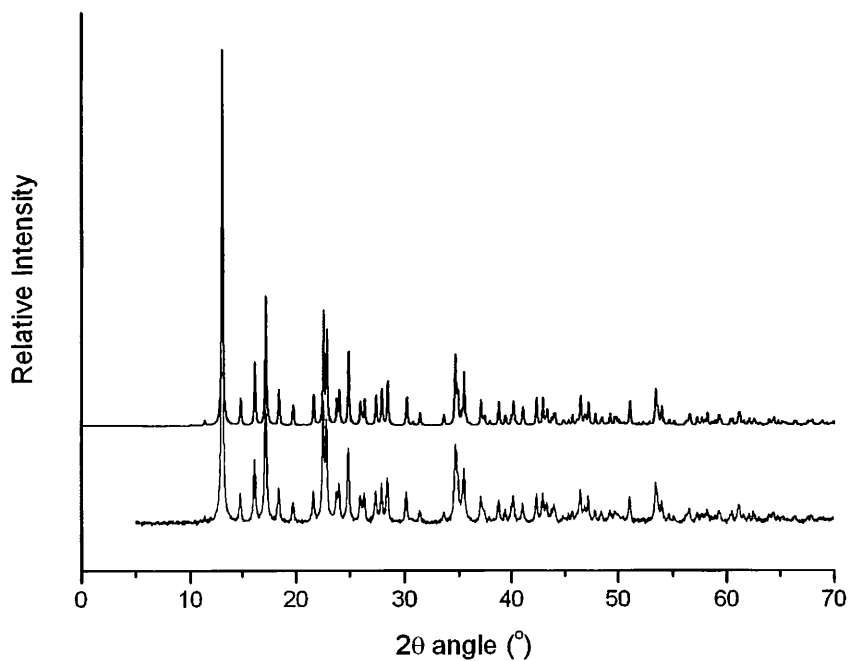
διμεθυλμαλονικό οξύ παρουσιάζει συμπεριφορά ένταξης παρόμοια με αυτή του μη υποκαταστημένου μαλονικού οξέος. Στα πολυμερή που σχηματίζονται διαφοροποιείται η τοπολογία τους, γιατί πιθανώς τα μεθύλια εμποδίζουν την απολύτως συμμετρική ένταξη των υποκαταστατών γύρω από το μέταλλο. Έτσι, στη δική μας περίπτωση (σύμπλοκο 1) έχουμε πλέγμα 3 συνδέσεων. Στην περίπτωση της βιβλιογραφίας<sup>(90-93)</sup> έχουμε *spi* πλέγμα 4 συνδέσεων με σύμβολο Schläfli  $[4^4, 6^2]$ . Περνώντας στο αιθυλμαλονικό βλέπουμε ότι η μονή υποκατάσταση στον κεντρικό άνθρακα σε συνδυασμό με την ασύμμετρη ένταξη του υποκαταστάτη οδηγούν στο σχηματισμό οπτικά ενεργού πολυμερούς μιας διάστασης γεγονός που δεν έχει βρεθεί ξανά στη βιβλιογραφία που μελετήσαμε. Αυξάνοντας και άλλο τον όγκο των υποκαταστημένων ομάδων στο διαιθυλμαλονικό οξύ λαμβάνουμε επίσης μοναδική δομή με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τοπολογία.

## Γ. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΣΚΟΝΗ

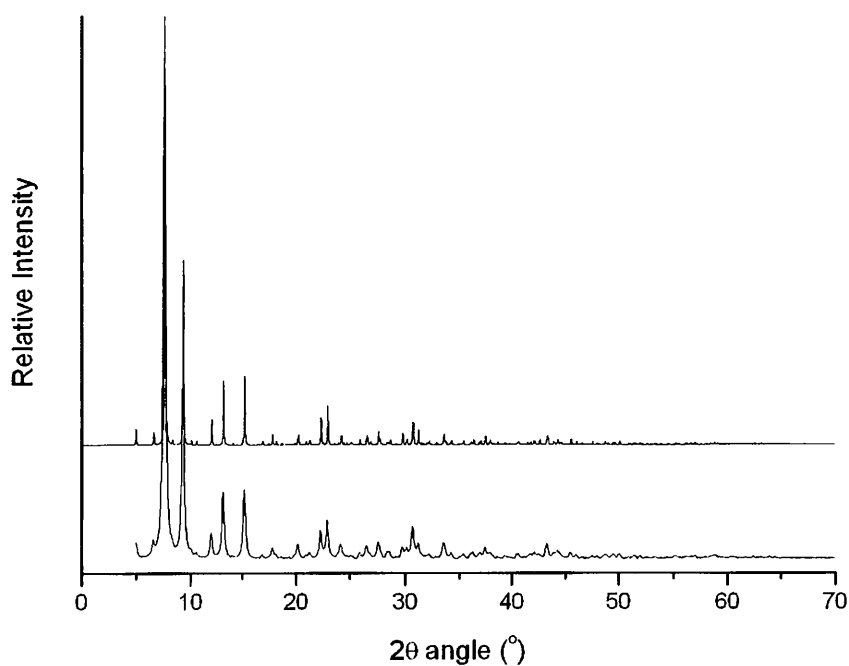
Η παραπάνω τεχνική χρησιμοποιήθηκε κυρίως για τον έλεγχο της καθαρότητας των προϊόντων, καθώς και της ομοιογένειας των μειγμάτων που απομονώνονταν συστηματικά από τις αντιδράσεις παρασκευής. Έτσι, μετά από την επίλυση της δομής των πολυμερών από δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους γινόταν προσομοίωση του φάσματος σκόνης από τα δεδομένα και κατόπιν σύγκριση με το πειραματικό φάσμα. Ταυτόσημα φάσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το προϊόν δεν έχει προσμείξεις από τα αρχικά αντιδραστήρια και από άλλα παραπροϊόντα. Στα σχήματα 47, 48 και 49 παρουσιάζονται τα ακτινογράφημα σκόνης ακτίνων Χ για τα τρία σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.



**Σχήμα 47.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **1**. (κόκκινο: πειραματικό, μαύρο: προσομοιωμένο από δεδομένα μονοκρυστάλλου).



**Σχήμα 48.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **2**. (κόκκινο: πειραματικό, μαύρο: προσομοιωμένο από δεδομένα μονοκρυστάλλου).

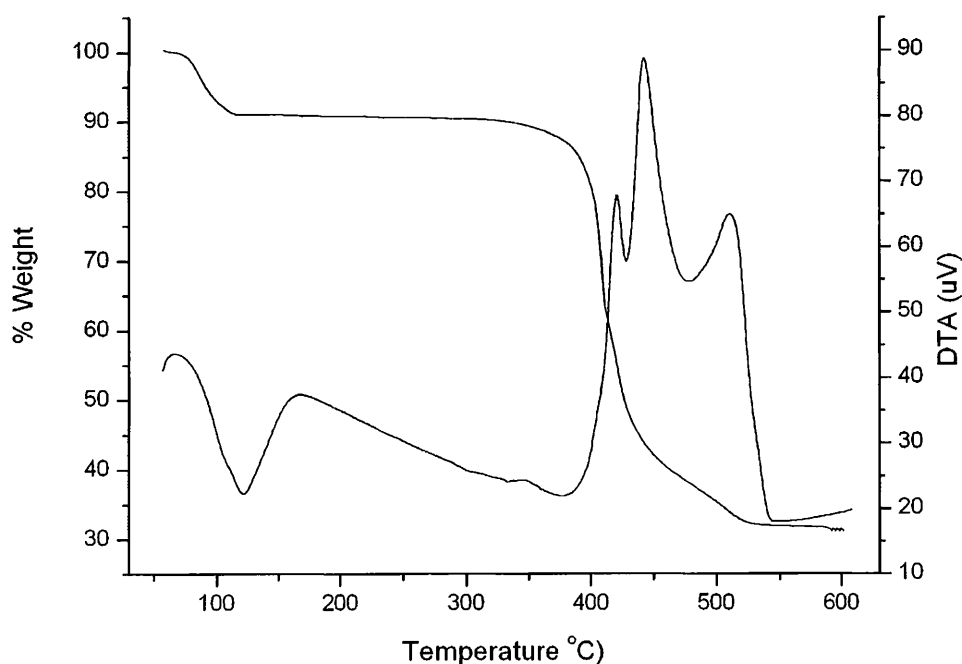


**Σχήμα 49.** Το ακτινογράφημα σκόνης του συμπλόκου **3**. (κόκκινο: πειραματικό, μαύρο: προσομοιωμένο από δεδομένα μονοκρυστάλλου).

## Δ. ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΗΚΑΝ

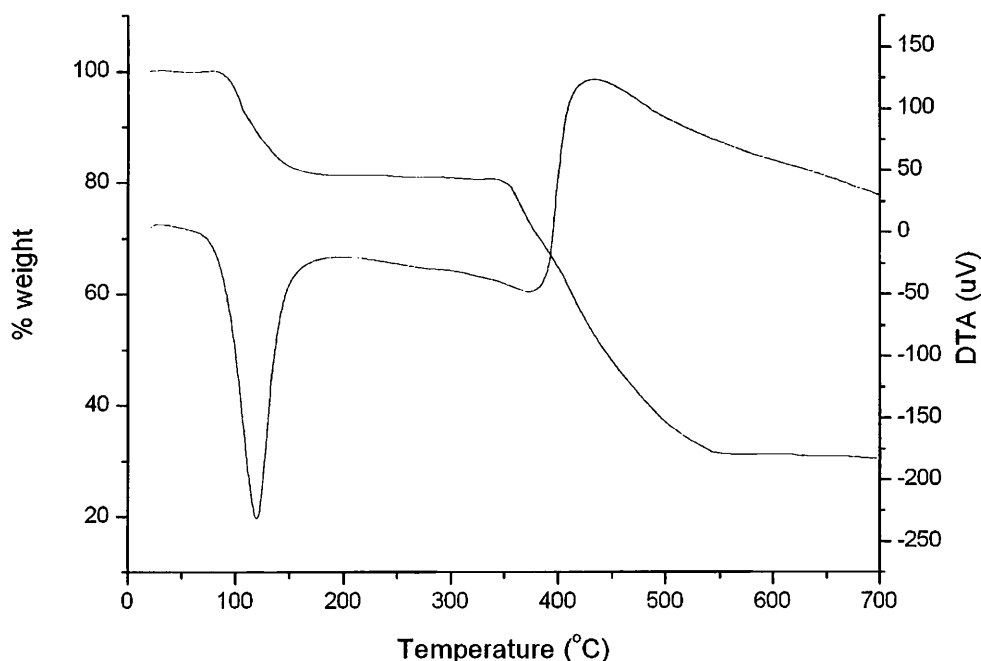
Η θερμική σταθερότητα των συμπλόκων που παρασκευάσθηκαν μελετήθηκε με ταυτόχρονη θερμοσταθμική ανάλυση (TG) και διαφορική θερμική ανάλυση (DTA).

Το σύμπλοκο 1 (Σχήμα 50) είναι σταθερό μέχρι τους 90°C, οπότε και αρχίζει η πρώτη απώλεια βάρους όπως φαίνεται από την καμπύλη TG. Η απώλεια βάρους (9%) αντιστοιχεί πολύ καλά με τη θεωρητικά υπολογισμένη απώλεια ενός μορίου νερού ανά μεταλλοϊόν (8,7%) και ολοκληρώνεται στους 130°C. Παράλληλα συμβαίνει μία ισχυρή ενδόθερμη μεταβολή με κέντρο στους 122°C. Το ενδιάμεσο προϊόν είναι σταθερό μέχρι τους 405°C, οπότε και αρχίζει πολύπλοκη διάσπαση, όπως φαίνεται από την τριπλή κορυφή στην καμπύλη DTA. Το τελικό πλατό λαμβάνεται στους 530°C και αντιστοιχεί σε οξείδιο του μετάλλου (βρέθηκε: 31%, θεωρητικά 36,2%).



Σχήμα 50. Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (1).

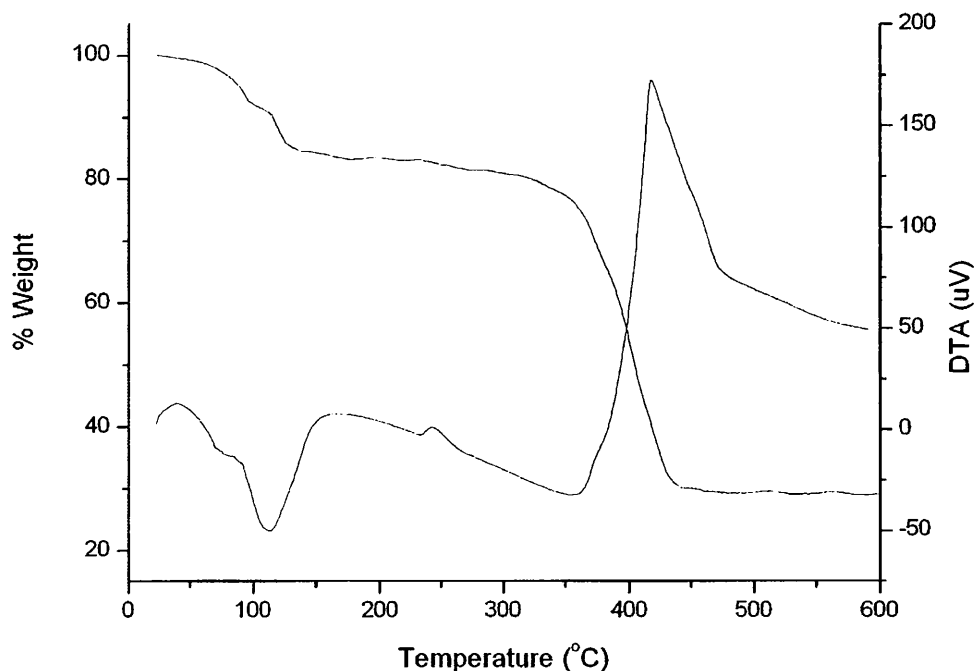
Το σύμπλοκο **2** (Σχήμα 51) είναι σταθερό μέχρι τους 110°C, οπότε και αρχίζει η πρώτη απώλεια βάρους όπως φαίνεται από την καμπύλη TG. Η απώλεια βάρους (19%) αντιστοιχεί πολύ καλά με τη θεωρητικά υπολογισμένη απώλεια ενός μορίου νερού ανά μεταλλοϊόν (19,25%). Η απώλεια συνοδεύεται με μία ενδόθερμη μεταβολή με κέντρο στους 120°C. Το ενδιάμεσο προϊόν είναι σταθερό από τους 145 μέχρι τους 365°C, οπότε και αρχίζει διάσπασή του, όπως φαίνεται από την κορυφή στην καμπύλη DTA. Το τελικό πλατό λαμβάνεται στους 545°C, και αντιστοιχεί σε οξείδιο του μετάλλου (βρέθηκε: 32%, θεωρητικά 32,01%).



**Σχήμα 51.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (**2**).

Το σύμπλοκο **3** (Σχήμα 52) είναι σταθερό μέχρι τους 65°C, οπότε και αρχίζει η πρώτη απώλεια βάρους όπως φαίνεται από την καμπύλη TG. Η απώλεια βάρους γίνεται σε δύο στάδια και είναι χαρακτηριστική των δύο διαφορετικών αδών νερού στον κρύσταλλο. Η συνολική απώλεια (16%) αντιστοιχεί πολύ καλά με τη θεωρητικά υπολογισμένη απώλεια δύο μορίων νερού ανά μεταλλοϊόν (14,99%). Το ενδιάμεσο προϊόν είναι σταθερό μέχρι τους 375°C, οπότε και αρχίζει διάσπαση, όπως φαίνεται από την κορυφή στην καμπύλη DTA. Το τελικό πλατό λαμβάνεται στους 440°C, που

συνοδεύεται από μία ισχυρή εξώθερμη μεταβολή, όπως φαίνεται από την καμπύλη DTA και αντιστοιχεί σε οξείδιο του μετάλλου (βρέθηκε: 29%, θεωρητικά 29,34%).



**Σχήμα 52.** Οι καμπύλες TG και DTA για το σύμπλοκο  $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$  (**3**).

## ***E. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ IR ΚΑΙ FAR-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ***

Τα σύμπλοκα της διατριβής μελετήθηκαν με τη βοήθεια φασματοσκοπίας IR. Τα φάσματα IR των συμπλόκων **1**, **2**, και **3** παρουσιάζονται στα σχήματα 52, 53 και 54 αντίστοιχα.

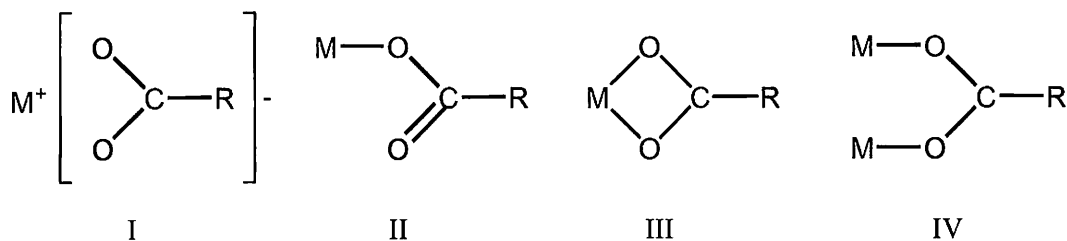
Οι αποδόσεις των ταινιών IR πραγματοποιήθηκαν με βάση:

- A) τη σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων με τα φάσματα των ελεύθερων υποκαταστατών, και
- B) βιβλιογραφικά δεδομένα.

**Πίνακας 9.** Επιλεγμένες, διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**),  $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (**2**) και  $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$  (**3**).

Απόδοση	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
$\nu(\text{OH})_{\text{πλεγμα.νερό}}$	3469 s	3360 s	3422 s
$\nu(\text{OH})_{\text{συμπλ.νερό}}$	3179 s	3360 s	3422 s
$\nu(\text{CH})$	3029 m, 2918 m	2903 m, 2970 m	3062 m, 2964 m
$\nu_{\text{as.}}(\text{CO}_2)$	1656 vs, 1570 vs	1585 vs, 1567 vs	1586 vs, 1519 vs
	1451 s, 1403 sh,	1462 m, 1442 m,	1428 s, 1394sh,
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1373 s	1385 m, 1362 m	1341 s
$\rho_{\text{w}}(\text{CH}_2)$	1284 m	1307 m	1308 m
$\nu_{\text{as.}}(\text{CCC})$	1173 m	1266 m, 1242 w	1225 m, 1199 m
$\nu_{\text{s.}}(\text{CCC})$		1094 w, 1037 w	1051 w
$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_2)$	973 m, 945 m	981 m, 958 m	1004 w
$\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$	886 m, 860 m	897 m	868 m, 850 m

Οι συχνότητες της αντισυμμετρικής και συμμετρικής δόνησης τάσης της ομάδας  $\text{COO}^-$  των συμπλόκων που μελετάμε είναι διαγνωστικές του τρόπου συμπλοκοποίησής της. Υπάρχουν κάποια κριτήρια σύμφωνα με τα οποία είναι δυνατόν να εξακριβώσουμε με ποιον τρόπο εντάσσεται η ομάδα  $\text{COO}^-$  με τα μέταλλα. Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να ενωθεί το καρβοξυλικό όν με τα μέταλλα φαίνονται στο σχήμα 53.



**Σχήμα 53.** Τρόποι συμπλοκοποίησης του ιόντος  $\text{RCOO}^-$  με μεταλλοϊόντα.

Οι περισσότερο αντιπροσωπευτικοί από τους παραπάνω τρόπους ένταξης του  $\text{COO}^-$  είναι οι II και IV. Οι τύποι I, III και IV έχουν συμμετρία  $\text{C}_{2v}$ , ενώ ο τύπος II έχει συμμετρία  $\text{C}_s$ . Τα φάσματα των συμπλόκων που περιέχουν την ομάδα  $\text{COO}^-$  στις μορφές I, III και IV έχουν ομοιότητες μεταξύ τους και αρκετές διαφορές από αυτά του τύπου II. Έχουν γίνει όμως αρκετές προσπάθειες για να συσχετισθούν οι

συχνότητες των δονήσεων C-O με τη φύση της καρβοξυλικής ένταξης. Οι τρόποι ένταξης του  $\text{COO}^-$  δίνουν δονήσεις σε διαφορετικές συχνότητες από αυτές που δίνει η δόνηση του ελεύθερου ιόντος. (Αυτό προέρχεται συνήθως από τα καρβοξυλικά άλατα  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$ ). Οι πιο χαρακτηριστικοί τύποι δόνησης του ιόντος  $\text{RCOO}^-$  συνοψίζονται στον πίνακα 10.

**Πίνακας 10.** Χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβοξυλικού ιόντος  $\text{RCOO}^-$ . <sup>4</sup>H ένταση της ταινίας ποικίλει.

Βασικές ιδιότητες	Περιοχή ( $\text{cm}^{-1}$ )	IR
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1650-1600	vs
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1400-1350	m
$\delta_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	850-600	a

Το ελεύθερο καρβοξυλικό ιόν έχει δύο ισοδύναμους δεσμούς CO και οι χαρακτηριστικές δονήσεις του είναι η  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  και η  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ . Η πρώτη ταινία είναι ισχυρή και ευρεία στο IR φάσμα, ενώ η δεύτερη είναι λιγότερο έντονη. Η δόνηση  $\delta(\text{CO}_2)$  συζεύγνυται ισχυρά με άλλες δονήσεις παραμόρφωσης του μορίου και γι' αυτό ο τύπος αυτός της δόνησης δεν είναι χαρακτηριστικός.

Οι Deacon και Philips αφού πραγματοποίησαν λεπτομερή μελέτη φασμάτων IR εκατοντάδων ακετάτο και τριφθοροακετάτο συμπλόκων διαφόρων μετάλλων, συσχέτισαν τη διαφορά  $\Delta$  [ $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ ] με τον τρόπο συμπλοκοποίησης της καρβοξυλομάδας και κατέληξαν στα επόμενα συμπεράσματα:

Τα σύμπλοκα με μονοδοντικές καρβοξυλικές ομάδες (II) παρουσιάζουν αύξηση της συχνότητας  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  και μείωση της συχνότητας  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  σε σχέση με τις συχνότητες των αντίστοιχων δονήσεων στο ελεύθερο καρβοξυλικό ιόν. Ως ελεύθερο καρβοξυλικό ιόν θεωρείται αυτό που υπάρχει στο μετά  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$  άλας του. Συνεπώς, η διαφορά  $\Delta$  του συμπλόκου είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά  $\Delta$  του μετά  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$  άλατος ( $\Delta_{\text{συμπλόκου}} > \Delta_{\text{ιοντικό}}$ ). Αυτό συμβαίνει διότι κατά τη μονοδοντική ένταξη παύει η ισοδυναμία των δύο καρβοξυλάτο-οξυγόνων και έχουμε ουσιαστικά την ψευδοεστερική διαμόρφωση (II). Η καρβοξυλάτο-ομάδα δεν μπορεί πλέον να περιγραφεί από τους τύπους δόνησης  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  και  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ , αλλά από τους τύπους δόνησης  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $\nu(\text{C}-\text{O})$ , όπου  $\nu(\text{C}=\text{O}) > \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  και  $\nu(\text{C}-\text{O}) < \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ . Επομένως, αν



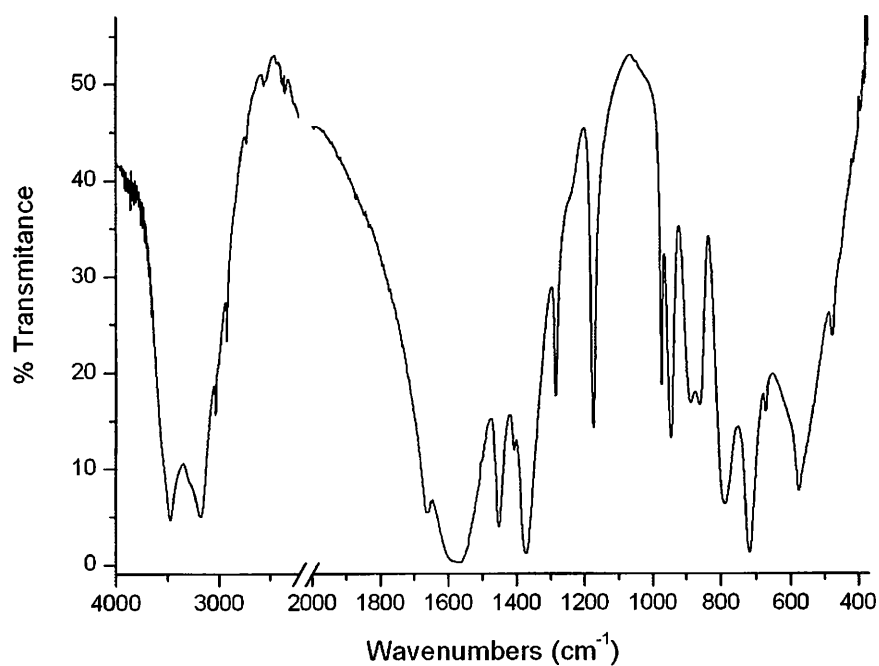
διαπιστωθεί ότι  $\Delta_{\text{συμπλόκου}} > \Delta_{\text{ιοντικό}}$ , αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη μονοδοντικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλομάδας.

Μεγάλες τιμές  $\Delta$  προκύπτουν και στην περίπτωση όπου η καρβοξυλική ομάδα δρα ως πολύ ασύμμετρη διδοντική γέφυρα («ψευδομονοδοντική» ένταξη). Όμως, έχουν βρεθεί σύμπλοκα με διαπιστωμένη κρυσταλλογραφικά μονοδοντική ένταξη να έχουν μικρές τιμές  $\Delta$ . Αυτό συμβαίνει διότι το καρβοξυλάτο-οξυγόνο, που δεν εντάσσεται με το μέταλλο εμπλέκεται σε δασμούς υδρογόνου οδηγώντας έτσι στην «ψευδογεφυρωτική» διευθέτηση που φαίνεται στο σχήμα....

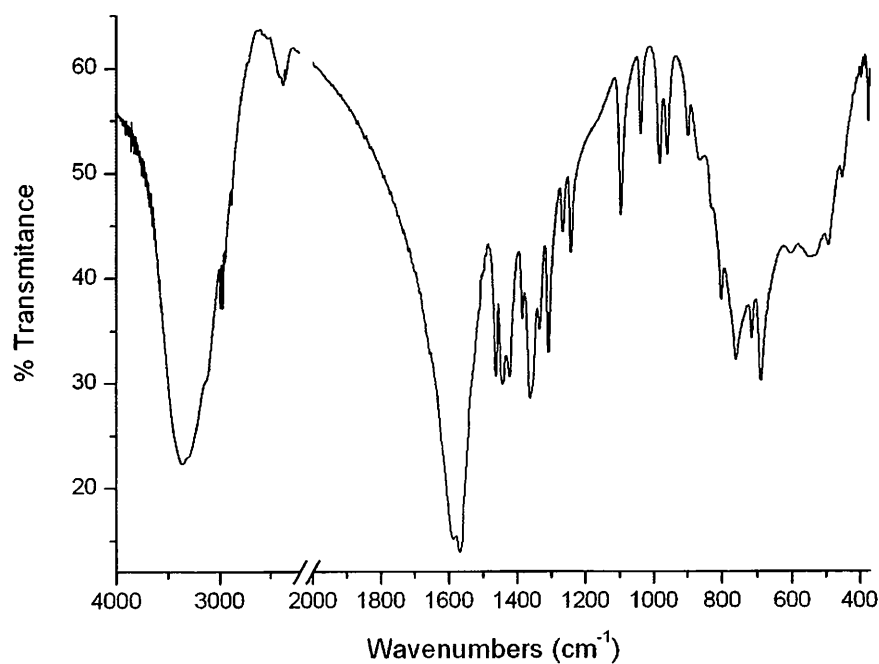
Στα σύμπλοκα που περιέχουν διδοντικές χηλικές καρβοξυλάτο-ομάδες οι τιμές  $\Delta$  είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές  $\Delta_{\text{ιοντικό}}$ , δηλαδή:  $\Delta_{\text{συμπλόκου}} < \Delta_{\text{ιοντικό}}$ .

Στα σύμπλοκα που περιέχουν συμμετρικές διδοντικές καρβοξυλάτο-γέφυρες οι τιμές  $\Delta$  είναι μεγαλύτερες εκείνων των διδοντικών χηλικών καρβοξυλάτο-ομάδων και επομένως παρόμοιες με εκείνες των ιοντικών, δηλαδή  $\Delta_{\text{συμπλόκου}} = \Delta_{\text{ιοντικό}}$ .

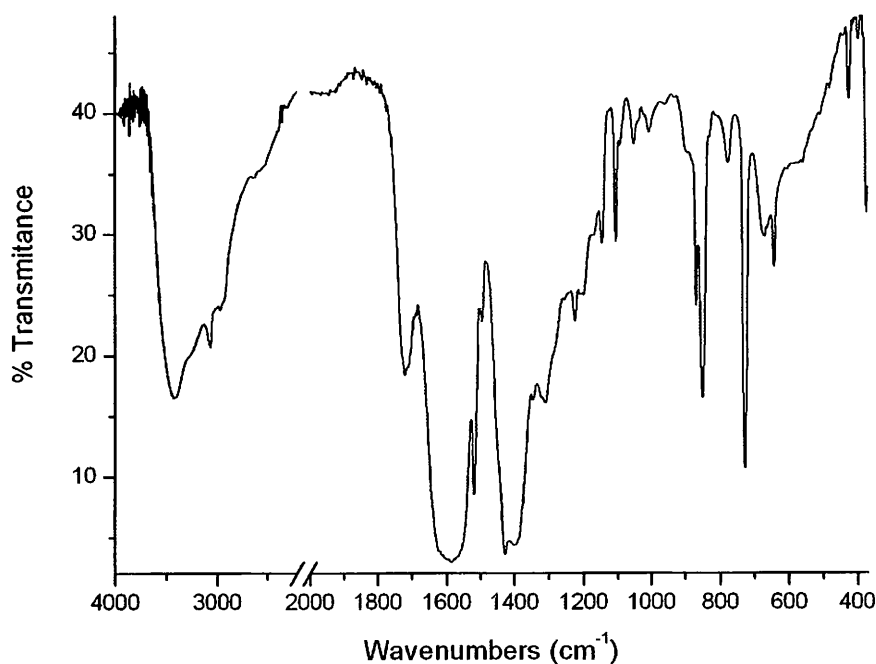
Η μείωση της παραμέτρου  $\Delta$  κατά τη μετάβαση από το διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο συμπλοκοποίησης της καρβοξυλομάδας στο διδοντικό χηλικό δεν έχει εξηγηθεί θεωρητικά. Η γωνία O-C-O στον τρόπο συμπλοκοποίησης III είναι μικρότερη από αυτή στον τρόπο συμπλοκοποίησης IV. Διάφοροι υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η τιμή της παραμέτρου  $\Delta$  μειώνεται όσο μικραίνει η τιμή της γωνίας O-C-O. Ωστόσο, οι κρυσταλλογραφικές δομικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι μικρές τιμές  $\Delta$  δε σχετίζονται απαραίτητα με μικρές γωνίες. Συνεπώς, οι παράγοντες που επηρεάζουν την παράμετρο  $\Delta$  είναι πιο πολύπλοκοι από τις διαφορές στα μήκη δεσμών C-O ή στις γωνίες O-C-O.



**Σχήμα 54.** Το φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**1**).



**Σχήμα 55.** Το φάσμα IR του συμπλόκου  $[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (**2**).



**Σχήμα 56.** Το φάσμα IR του συμπλόκου  $\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$  (**3**).

## **ΣΤ. ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΘΗΚΑΝ**

Στον πίνακα 11 παρουσιάζονται οι ενεργές μαγνητικές ροπές σε θερμοκρασία δωματίου των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν.

**Πίνακας 11.** Οι τιμές της ενεργού μαγνητικής ροπής σε θερμοκρασία δωματίου για τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.

<i>α/α</i>	<b>Χημικός τύπος</b>	<b><math>\mu_{\text{eff}}</math> (B.M.)</b>
1	$[\text{Co}(\text{dmetmal})(\text{H}_2\text{O})]_n$	5,31
2	$[\text{Co}_2(\text{etmal})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$	5,12
3	$\{[\text{Co}_8(\text{detmal})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_9\}_n$	4,98

Και για τα τρία σύμπλοκα φαίνεται ότι οι τιμές της μαγνητικής ροπής αντιστοιχούν σε οκταεδρικό δισθενές κοβάλτιο. Για τα σύμπλοκα **1** και **2** φαίνεται ότι

οι τιμές της  $\mu_{\text{eff}}$  είναι ελαφρώς αυξημένες, αν λάβουμε υπόψη μας και την τροχιακή συνεισφορά. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι οι ενώσεις είναι πολυμερείς και ίσως να εμφανίζεται κάποια μαγνητική τάξη. Δυστυχώς δεν έχουμε στη διάθεσή μας μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες για την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου.

## ***V. ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ***

Στην παρούσα εργασία παρασκευάσθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τρία (3) μαλονάτο σύμπλοκα του Co(II). Χρησιμοποιηθήκαν τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες και συγκεκριμένα το διμεθυλμαλονικό οξύ, το αιθυλμαλονικό οξύ και το διαιθυλμαλονικό οξύ. Όλα τα σύμπλοκα παρουσιάζονται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο και σε σκόνη, με θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση, με φασματοσκοπία υπέρυθρου και μαγνητοχημικές μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια φαίνεται ότι η δομική χημεία των συστημάτων είναι ιδιαίτερα ελκυστική, αφού αυτό το κομμάτι μελετήθηκε σε βάθος.

Συγκρίνοντας τη χημεία του μαλονικού και των υποκατεστημένων μαλονικών οξέων με άλλα δικαρβοξυλικά οξέα, όπως το τερεφθαλικό οξύ (από τα αρωματικά) και αδιπικό οξύ (από τα αλειφατικά με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα μεταξύ των καρβοξυλομάδων) μπορούμε να αμέσως να δούμε ότι στα παραπάνω υπάρχει παντελής έλλειψη χηλικών δακτυλίων μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων. Στην εργασία μας έλλειψη χηλικών δακτυλίων είδαμε μόνο στην περίπτωση του διαιθυλμαλονάτο υποκαταστάτη στο πολυμερές **3** και μόνο στον ένα από τους δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητους υποκαταστάτες. Πιστεύουμε ότι αυτό οφείλεται στη θερμοδυναμική σταθερότητα του πολυμερούς που σχηματίζεται λόγω του όγκου των δύο αιθυλομάδων.

Η σύγκριση των συμπλόκων του απλού μαλονικού οξέος με τα υποκατεστημένα μαλονικά οξέα της παρούσας διατριβής έγινε συστηματικά στο υποκεφάλαιο IV.B.4. Ως ανακεφαλαίωση μπορούμε να πούμε ότι οι δομές που προκύπτουν από το μαλονικό οξύ είναι απλούστερες ως προς την ένταξη του δικαρβοξυλικού οξέος, πυκνότερες και τοπολογικά πιο συμμετρικές, σε σχέση με τα υποκατεστημένα μαλονικά.

Οι τρεις δομές των συμπλόκων που απομονώθηκαν είναι αρκετά διαφορετικές μεταξύ τους. Θεωρώντας τις πειραματικές συνθήκες σύνθεσης των τριών πολυμερών αυστηρά ίδιες, μπορούμε να πούμε ότι η διαφορετική υποκατάσταση στο κεντρικό άτομο άνθρακα είναι αποκλειστικά υπεύθυνη για τη διαφορετική δομή των πολυμερών. Η υποκατάσταση στο κεντρικό άτομο άνθρακα μπορεί και επηρεάζει τη δομή του προϊόντος συμπλόκου μέσω διαφορετικών μηχανισμών όπως: α) αλλαγή της βασικότητας των ατόμων δοτών, β) αλλαγή των σταθερών ιονισμού των

δικαρβοξυλικών οξέων, γ) αλλαγή της διαλυτότητας των ασταθών ολιγομερών ενδιάμεσων που προηγούνται της καταβύθισης του πολυμερούς, δ) αλλαγή της στερεοχημικής παρεμπόδισης λόγω μεταβολής του όγκου της αλειφατικής αλυσίδας, ε) αλλαγή συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μικρής ισχύος, όπως π.χ. ασθενείς δεσμοί υδρογόνου που γενικά αγνοούνται όταν υπάρχουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις, αλλά μπορούν να παίζουν ρόλο στη σταθεροποίηση μιας δομής λόγω του αριθμού τους.

Κοιτάζοντας τις δομές των ενώσεων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή ανεξάρτητα, βλέπουμε ότι η δομή του πολυμερούς **2** είναι αρκετά σπάνια (το πολυμερές είναι οπτικά ενεργό), γιατί ακόμα και στις περιπτώσεις οπτικά ενεργών υποκαταστατών τα προϊόντα είναι συνήθως οπτικά ανενεργά, λόγω κεντροσυμμετρικής ένταξης ή λόγω κρυστάλλωσης σε μη ενεργή ομάδα χώρου.

Η περίπτωση του πολυμερούς **3** είναι μοναδική. Μόνο μία περίπτωση συστήματος με τοπολογία *dia-f* καταφέραμε να βρούμε στη βιβλιογραφία, αλλά το παράδειγμα που βρέθηκε αφορά αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα (δεν έχουμε αλληλοδιείσδυση στην περίπτωσή μας) και συγγραφείς που αγνόησαν την τοπολογία του πλέγματός τους<sup>(94)</sup>.

## ***VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ***



- (1a): [http://eu.wikipedia.org/wiki/Malonic\\_acid](http://eu.wikipedia.org/wiki/Malonic_acid)
- (1b): <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/MALONIC%20ACID.HTM>
- (2): Yu Sam Kim, Sang Won Kang *Journal of Biological Chemistry*, (1994), Vol 269, No 11, issue of March 18, pp 8014-8021
- (3): Fazakas Zita, Szabó Andrea, Lengyel Zsuzsanna, Nagymajtényi László *CEJOEM* (2005), Vol.11. No.2.: p151–158
- (4): James G. Greene, Richard H. P. Porter, Robert V. Eller, J-Timothy Greenamyre *Journal of Neurochemistry*, Volume 61 Issue 3 Page 1151 - September 1993
- (5): Drobnik, J., *Cancer Chemother. Pharmacol.*, (1983), 10, p145.
- (6): Dabrowiak, J. C. and Bradner, W. T., *Progr. Med. Chem.*, (1987), 24, p129.
- (7): Harrap K. R., Jones M., Wilkinson C. R., Clink H. MeD., Sparrow S., Mitchley B. C. V. Clarke S. and Veasey A. in *Cisplatin: Current Status and New Developments*, ed.. Prestayko A. W, Crooke S. T. and Carter S. K. *Academic Press, New York*, (1980), p 193
- (8): Dae-Kee Kim á Hun-Taek Kim áJoo Ho TaiYong-Baik Cho á Taek-Soo Kim á Key H. Kim Jae-Gahb Park á Weon-Seon Hong *Cancer Chemother Pharmacol* (1995) 37: 1Đ6
- (9): Coxall R.A., Harris S.G., Henderson D.K., Parsons S., Tasker P.A., Winpenny R.E.P., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (2000), p 1439
- (10): Hernandez-Molina M., Ruiz-Perez C., Lopez T., Lloret F., Julve M. *Inorg. Chem.* (2003), 42, p 5456
- (11): Yilmaz V.T., Senel E., Thone C. *Transition Met. Chem*(2004) ,29, p 336
- (12): Pajunen A., Nasakkala E. *Finn. Chem. Lett.*, (1977), p 100
- (13): Hodgson D.J., Asplund R.O., *Inorg. Chem.* (1991), 30, p 3577
- (14): Zhang Yingjie, Livens F.R., Collison D., Helliwell M., Heatley F., Powell A.K., Wocadlo S., Eccles H. *Polyhedron* (2002), 21, p 69
- (15): Delgado F.S., Sanchiz J., Rulz-Perez C., Lloret F., Julve M. *CrystEngComm* , (2003), 5, p 280
- (16): Passan J., Sanchiz J., Rulz-Perez C., Lloret F., Julve M. *New J. Chem. (Nouv. J. Chim)*, (2003) 27, p 1557
- (17): Darensbourg D.J., Holtcamp M.W., Khandelwal B., Klausmeyer K.K., Reibenspies J.H. *Inorg. Che.* (1994), 33, p 2036
- (18): Yokomori Y., Flaherty K. A., Hodgson D. J. *Inorg. Chem.* (1988), 27, p 2300

- (19): Curry M.E., Eggleston D.S., Hodgson D.J. *J. Am. Chem. Soc.*, (1985), 107, p 8234
- (20): Gil de Muro I., Insausti M., Lezama L., Pizzaro J.L., Arriortua M.I., Rojo T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), p 935
- (21): Calogero S., Stievano L., Diamandescu L., Mihaila-Tarabasanu D., Valle G. *Polyhedron*, (1997), 16, p 3953
- (22): Kun H. Chung, Eunkee Hong, Youngkyu Do, C.H. Moon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), p 3363
- (23): Marrot F., Trombe J.-C. *Polyhedron*, (1994), 13, p 1931
- (24): Tapparo A., Heath S.L., Jordan P.A., Moore G.R., Powell A.K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996), p 1601
- (25): Dunham S.O., Larsen R.D., Abbott E.H. *Inorg. Chem.* (1991), 30, p 4328
- (26): Hernandez-Molina M., Lorenzo-Luis P., Rulz-Perez C., Lopez T., Martin I.R., Anderson K.M., Orpen A.G., Bocanegra E.H., Lloret F., Julve M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002), p 3462
- (27): Yokomori Y., Flaherty K. A., Hodgson D. G. *Inorg. Chem.*, (1988), 27, p 2300
- (28): Hai-Liang Zhu, Xian-Ming Zhang, Xiu-Ying Liu, Xian-Jiang Wang, Gao-Feng Liu, Usman, A., Hoong-Kun Fun *Inorg. Chem Commun.* (2003), 6, p 1113
- (29): Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry*, (1995), VCH: Weinheim,
- (30): Μεσημέρη Α., «Χημεία Καρβοξυλότο Συμπλόκων των Τρισθενών Λανθανιδίων: Τεχνολογική και Βιολογική Σημασία», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2002)
- (31): E. C. Constable, in Electronic Materials, *The Oligomer Approach* (1998), (editors: Muller K. and Wegner G.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp.273-294
- (32): Eddaoudi M., Moler D. B., Li H., Chen B., Reineke T. M., O' Keeffee M., Yaghi O., *Acc. Chem. Res.*, (2001), Vol. 34, pp. 319-330
- (33): Kim Jaheon, Chen Banglin, M. Reineke Theresa, Li Hailian, Eddaoudi Mohamed, Moler David B., O' Keeffee Michael, Yaghi Omar, *J. Am. Chem Soc.*, (2001), Vol. 123, pp. 8239-8247
- (34): O' Keeffee M. *Z. Kristallogr.* (1991), 196, p 21
- (35): Hansen, S. *Nature* (1990), 346, p 799
- (36): Cahill Christopher L., Ko Younghee, Parise John B., *Chem Mater.*, (1998), 10, p 19-21

- (37): Li Haillan, Eddaoudi Mohamed, Laine Aaron, O' Keeffee M., Yaghi G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), 121, p 6096-6097
- (38): Zaworotko Michael J., *Chem. Comm.*, (2001), pp. 1-9
- (39): Batten S.T., Robson R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1998), 37, p 1461
- (40): Hong C.S., Do Y., *Inorg Chem.*, (1997), p 5684
- (41): Blake A. J., Champness N. R., Crew M., Hanton L. R., Parsons S., Schroder M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998), p 1533
- (42): Xlong R.-G., Wilson S. R., Lin W., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1998), p 4089
- (43): Wells A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, (1975)
- (44): Hoskins B. F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, (1990), 112, p 1546
- (45): Κουτσελίνη Α. *Τοξικολογία*, τόμος Α', Επιστ. Εκδ. «ΓΡ. ΠΑΡΙΣΙΑΝΟΣ», Αθήνα, (1997), p 370-373
- (46): Taylor D. M., Williams D. R. *Trace Element Medicine and Chelation Therapy*, (1995), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK,
- (47): Balachandran S., Vishwakarma R. A., Monaghan S. M., Prella A., Stamford N. P. J., Leeper F. J., Battersby A. R. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, (1994), 1, p 487-491
- (48): Battersby A. R. *Acc. Chem. Res.*, (1993), 26, p 15-21.
- (49): Debussche L., Couder M., Thibaut D., Cameron B., Crouzet J., Blanche F. *J. Bacteriol.*, (1992), 22, p 7445-7451.
- (50): Hamilton E. M. N., Gropper S. A. S. *The Biochemistry of Human Nutrition*, West Pub Company, New York, (1987), p 298-301.
- (51): Warren M. J., Scott A.I. *Trends. Biochem. Sci.*, (1990), 15, p 486-491.
- (52): Raux E., Schubert H. L. Woodcock, S. C., Wilson K. S. Warren M. J. *Eur. J. Biochem.*, (1998), 254, p 341-346.
- (53): Stryer, L. *Βιοχημεία*, Πανεπ Εκδ. Κρήτης, Ηράκλειο, τόμος πρώτος, (1995), p 537-538.
- (54): Singel H., Singel A. *Biological Properties of Metal Alkyl Derivatives*, in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 29, Marcel Dekker, New York, (1993), p 1
- (55): Krlshnamurthy, S. Blomethylation and enviroment transport of metals, *J. Chem. Educ.*, (1992), 69, p 347
- (56): Goldstein G. W., Betz A. L. The blood-brain barrier, *Sci. Am.*, (1986), 255(3), p 70

- (57): Singel H., Singel A. *Metal ions in Biological Systems: Concepts on Metal Ion Toxicity*, Marcel Dekker, Inc, New York, NY, (1995), p 25
- (58): Singel H., Singel A. *Metal ions in Biological Systems: Concepts on Metal Ion Toxicity*, Marcel Dekker, Inc, New York, NY, (1995), p 37
- (59): Bennett B., Holz R. C. *Biochemistry*, (1997), 36, p 9837-9846
- (60): Helis H. M., de Meester P., Hodgson, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, (1976), 99, p 3309-3312
- (61): Waldbott, G. L. *Health Effects on Environmental Pollutants* Mosby, (1973), C V Co., St. Louis, MO, USA
- (62): SADABS: Area-Detector Absorption Correction, *Siemens Industrial Automation*, Inc.: Madison, WI, (1996)
- (63): WINGX Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, (1999), 32, p 837-838
- (64): SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). Sheldrick, G.M., Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 (1998), Göttingen, Germany
- (65): POVray: Persistence of Vision Ray Tracer™ (POV-Ray™), Version 3.6, Windows version Copyright © (1996-2003), Christopher Cason
- (66): a) X – SEED: Barbour L. J., X-Seed - A Software Tool for Supramolecular Crystallography, *J. Supramol. Chem.* (2001), 1, p 189. b) TOPGS 4.0 Pro., Blatov V.A., Shevchenko A.P., Samara State University, Russia.
- (67): Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., Rijn J. V., Veschoor G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984), p 1349.
- (68): Santarsiero B.D., Aruffo A., Schomaker V., Lingafelter E.C. *ACA*, (1980), Ser.2 ,7, p 23
- (69): Butler K.R., Snow M.R. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* (1976), p 259
- (70): Dong-Dong Lin, Yu Liu, Duan-Jun Xu *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* (2003), 59, m, p 771
- (71): Marsh R.E. *Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Sci.* (1999), 55, p 931
- (72): Matsumoto K., Kuroya H. *Bull.Chem.Soc.Jpn.* (1972), 45, p 1755
- (73): Xu-Da Wang, Li-Cun Li, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Peng Cheng *J.Coord.Chem.* (2004), 57, p 1577
- (74): Perkins C.M., Rose N.J., Stenkamp R.E. *Inorg.Chim.Acta* (1990), 172, p 119
- (75): Jing Chen, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan *Inorg.Chem.Commun.* (2005), 8, p 792

- (76): Bernal I., Cai Jiwen, Jordan W.T. *J.Coord.Chem.* (1996), 37, p 283
- (77): Walter-Levy L., Perrotey J., Visser J.W. *C.R.Acad.Sci.,Ser.C (Chim)* (1973), 277, p 1351
- (78): Zi-Liang Wang, Lin-Heng Wei, Jing-Yang Niu *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* , (2005), 61, m, p 1907
- (79): Clarkson A.J., Blackman A.G., Clark C.R. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, (2001), p 758
- (80): Toriumi K., Sato S., Saito Y. *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* (1977) ,33, p 1378
- (81): Delgado F.S., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Lloret F., Julve M., *CrystEngComm* (2003),5, p 280
- (82): Konar S., Mukherjee P.S., Drew M.G.B., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Inorg.Chem.* (2003), 42, 25453, *CrystEngComm* ,5, p 280
- (83): Yu-Hong Xue, Dong-Dong Lin, Duan-Jun Xu *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online*, (2003),59, m, p 750
- (84): Lightfoot P., Snedden A. *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* (1999), p 3549
- (85): Gil de Muro I., Insausti M., Lezama L., Pizarro J.L., Arriortua M.I., Rojo T. *Eur.J.Inorg.Chem.*, (1999), p ,935
- (86): Wang Da-Qi *Acta Crystallogr.,Sect.E:Struct.Rep.Online* (2006), 62, m, p 1530
- (87): Djeghri A., Balegroune F., Laidoudi A.G., Toupet L. *Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun.* (2006), 62, m, p 126
- (88): Djeghri A., Balegroune F., Guehria-Laidoudi A., Toupet L. *J.Chem.Cryst.* (2005) ,35, p 603
- (89): Rzaczyńska Z., Bartyzel A., Olszewska E., Sawka-Dobrowolska W. *Polyhedron*, (2006), 25, p 687
- (90): Walter-Levy L., Perrotey J., Visser J.W. *C.R.Acad.Sci.,Ser.C (Chim)* (1973), 277, p 1351
- (91): Galwey A.K., Jamieson D.M., le Van M., Berro C. *Thermochim.Acta* (1974), 10, p 161
- (92): Delgado F.S., Hernandez-Molina M., Sanchiz J., Ruiz-Perez C., Rodriguez-Martin Y., Lopez T., Lloret F., Julve M *CrystEngComm* (2004),6, p 106
- (93): Yue-Qing Zheng, Hong-Zhen Xie *J.Coord.Chem.* (2004), 57, p 1537
- (94): Kienitz C.O., Thone C., Jones P.G., *Z. Naturforsch.*, B55, (2000), p 587