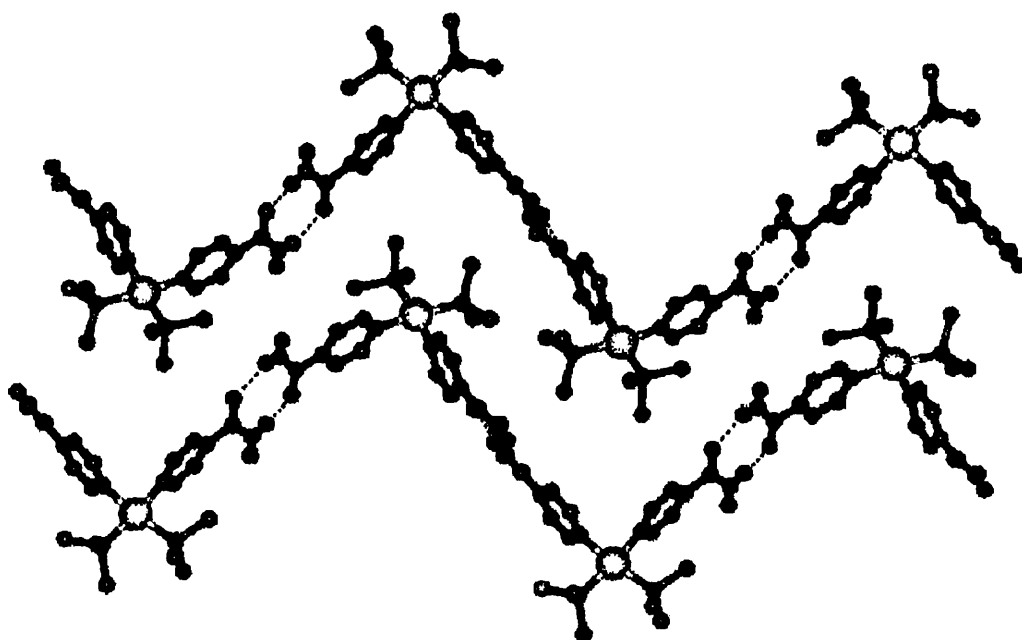


ΣΕΡΒΕΤΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών Ένταξης με
Ψευδοπεπτιδικό Υποκαταστάτη

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΤΜΣ «ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ»



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Ιωάννινα 2007

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|-------|
| ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ..... | II |
| ΠΡΟΛΟΓΟΣ..... | V |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ..... | VII |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ..... | VIII |
| ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ..... | XV |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... | XVI |
| ABSTRACT..... | XVIII |
| | |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 1 |
| 1.1. ΓΕΝΙΚΑ..... | 2 |
| 1.2. ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (ΜΟΠΤ)..... | 4 |
| 1.3. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ..... | 6 |
| 1.4. ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΟΠΤ - ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ..... | 9 |
| 1.5. ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΦΥΓΗΣ.. | 11 |
| 1.6. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ..... | 14 |
| 1.6.1. Ο ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΣ ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ..... | 15 |
| 1.6.2. ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΙΑΣ ΚΑΙ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ..... | 16 |
| 1.6.3. ΟΙ Π-Π ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ..... | 20 |

| | |
|---|----|
| 1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΟΠ..... | 22 |
| 1.7.1 ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΓΡΩΝ-ΑΕΡΙΩΝ..... | 23 |
| 1.7.2. ΧΕΙΡΙΚΟΤΗΤΑ..... | 40 |
| 1.7.3 ΙΟΝΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ..... | 42 |
| 1.7.4 ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (NLO)..... | 43 |
| 1.7.5. ΚΑΤΑΛΥΣΗ..... | 45 |
| 2. ΣΤΟΧΟΙ - ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ..... | 47 |
| 2.1. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ..... | 48 |
| 2.2. ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ..... | 49 |
| 2.3. ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ..... | 53 |
| 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 55 |
| 3.1. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ..... | 56 |
| 3.2. ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ..... | 56 |
| 3.2.1. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ..... | 56 |
| 3.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ..... | 56 |
| 3.2.3. ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ..... | 57 |
| 3.2.4. ^1H , ^{13}C ΦΑΣΜΑΤΑ NMR..... | 57 |
| 3.2.5. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.. | 57 |
| 3.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ..... | 58 |
| 3.4. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ..... | 60 |
| 3.5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΟΒGH ₂ (LH ₂)..... | 60 |

| | |
|---|-----|
| 4. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ OBGH ₂ | 63 |
| 4.1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ OBGH ₂ | 64 |
| 4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ OBGH ₂ | 67 |
| 4.2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [Co(μ-OBG)(H ₂ O) ₄]-2H ₂ O ΚΑΙ [Ni(OBG)(H ₂ O) ₄] 2H ₂ O..... | 67 |
| 4.2.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ [Zn(μ-OBG)(H ₂ O) ₃]-2H ₂ O ΚΑΙ OBG)(H ₂ O) ₃] 2H ₂ O..... | 75 |
| 4.2.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ [Ca(μ- OBG)(H ₂ O) ₂]-2H ₂ O..... | 85 |
| 4.3. ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ - ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ..... | 91 |
| 4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ MID-IR ΚΑΙ FAR-IR.... | 97 |
| 4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ..... | 105 |
| 4.6. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(5)..... | 107 |
| 5. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 113 |
| 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 116 |

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία που περιγράφεται στο παρόν Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα Ιούνιος 2005 - Ιούνιος 2007.

Το θέμα πάνω στο οποίο εργάσθηκα, μου το ανέθεσε ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ιωάννης Χ. Πλακατούρας, στον οποίο εκφράζω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επίβλεψή του, το μεγάλο ενδιαφέρον του κατά την διάρκεια της πραγματοποίησης αυτής της ερευνητικής προσπάθειας.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Ανόργανης Χημείας κ. Νικόλαο Χατζηλιάδη, για τη δυνατότητα που μου παρείχε να ενταχθώ στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα της Βιοανόργανης Χημείας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον διδάκτορα και φίλο Γεώργιο Ε. Κωστάκη για την άριστη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε.

Οφείλω να ευχαριστήσω τον Dr. Matti Hauka, του Πανεπιστημίου του Joensuu, Φινλανδία, για τη συλλογή των δεδομένων των κρυσταλλικών δομών που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Ευχαριστώ πάρα πολύ τους φίλους και συναδέλφους Μ. Τσιούρη, Μ. Ευαγγέλου, Β. Ντόκορου, Κ. Παναγιώτου, Μ. Παναγοπούλου, Σ. Βαρτζούμα, Α. Σταμάτη, Γ. Μπίλη καθώς

επίσης και τους Β. Γούλα, Π. Χαρισιάδη, Ι. Νυχά, Χ. Μπατσίλα, Χ. Καλόγηρο για την άριστη συνεργασία κατά την διάρκεια της ερευνητικής μου εργασίας.

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια την οικογένειά μου που μου έδωσε και μου δίνει την δυνατότητα να πραγματοποιώ τα όνειρα μου παρά τις δυσκολίες.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

| | |
|----------------|--|
| ΜΟΠ | : μέταλλο-οργανικό πλέγμα |
| ΠΕ | : πολυμερές ένταξης |
| dia | : πλέγμα αδάμαντα |
| srs | : πλέγμα τύπου $SrSi_2$ |
| H_3TMA | : 1,3,5-βενζοτρίκαρβοξυλικό οξύ |
| diaz | : διάζαπυρένιο |
| MeCN | : ακετονιτρίλιο |
| 4,4' - bipy | : 4,4'-διπυριδίνη |
| XRPD | : φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ |
| DMF | : διμέθυλοφορμαμίδιο |
| KDP | : διδευτεριωμένο δισόξινο φωσφορικό κάλιο |
| NMR | : φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού |
| IR | : υπέρυθρος φασματοσκοπία |
| $OBGH_2$ | : N,N'-οξαλυλ-δισ-γλυκίνη |
| EtOH | : αιθανόλη |
| TG | : θερμοστατική ανάλυση |
| EtOAc | : οξικός αιθυλεστέρας |
| ν_{as} | : αντισυμμετρική δόνηση τάσης (IR) |
| ν_s | : συμμετρική δόνηση τάσης (IR) |
| δ | : δόνηση παραμόρφωσης (IR) |
| δ (ppm) | : χημική μετατόπιση (NMR) |
| w | : ασθενής κορυφή (φασματοσκοπία) |
| Py | : πυριδίνη |
| Nbo | : πλέγμα τύπου NbO |

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.** Η διαφορά μεταξύ της διαδρομής (abcdefgh) και του βασικού δακτυλίου (abcdh)..... 6
- Σχήμα 2.** Τμήματα ενός μονοκομβικού (αριστερά) και ενός ενός πολυκομβικού (δεξιά) πλέγματος. Η τιμή του ρ είναι 4 για το πρώτο πλέγμα, ενώ είναι 3 και 4 για το δεύτερο..... 7
- Σχήμα 3.** Αριστερά ένα πλέγμα αδάμαντα, τύπου dia με έμφαση σε δύο εξαμελείς δακτυλίου. Στα δεξιά οι δύο εξαμελείς δακτύλιοι που παρατηρούμε ότι μία γωνία είναι κοινή και για τους δύο δακτυλίου..... 8
- Σχήμα 4.** Διάφοροι τρόποι απεικόνισης srs πλέγματος. Δεξιά απεικονίζεται ένα τμήμα συμμετρικού πλέγματος srs με μόνο δύο κορυφές να έχουν τρεις συνδέσεις..... 9
- Σχήμα 5.** Διάφοροι τρόποι απεικόνισης rsu πλέγματος..... 9
- Σχήμα 6.** Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Συνδυασμός με δύο ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη , οδηγεί σε 1D πολυμερή, συνδυασμός μεταλλοϊόντος με τρεις ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη ή μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και τριδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί στη σύνθεση 2D πολυμερών και συνδυασμός μεταλλοϊόντων με τρεις ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις και τρι- ή τετρα- δοντικών υποκαταστατών οδηγεί σε 3D πολυμερή..... 11

| | |
|--|----|
| Σχήμα 7. Δύο αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα dia..... | 12 |
| Σχήμα 8. Οι υποκαταστάτες 1 και 2..... | 14 |
| Σχήμα 9. Ένας κλασικός δεσμός υδρογόνου. Οι ισχυροί δεσμοί H έχουν μικρές τιμές d και γωνίες α κοντά στις 180 μοίρες..... | 16 |
| Σχήμα 10. Παραδείγματα υπερμοριακών συνθονών..... | 17 |
| Σχήμα 11. Α. Διμερές OD. και Β.1D αλυσίδα μονοκαρβοξυλικών οξέων σε διάταξη «κεφάλι-ουρά» (head-to-tail)..... | 18 |
| Σχήμα 12. Το πλέγμα που σχηματίζουν το μόρια του τριμεσικού οξέος με δεσμούς υδρογόνου. Έχει σχήμα κερήθρας και τοπολογία (6, 3)..... | 19 |
| Σχήμα 13. Πλέγμα 3D τριμεσικού οξέος, μετά από κρυστάλλωση αλκαλίων..... | 20 |
| Σχήμα 14. Οι δύο βασικοί τρόποι π-π stacking.(Α) η αλληλεπίδραση πρόσωπο πρόσωπο και (Β) η αλληλεπίδραση μέτωπο πρόσωπο..... | 21 |
| Σχήμα 15. Ο υποκαταστάτης 2,7-διαζαπυρένιο..... | 21 |
| Σχήμα 16. Οι 1D αλυσίδες του συμπλόκου [Ag(diaz)]BF ₄ | 21 |
| Σχήμα 17. Ο τρόπος πακεταρίσματος του γραμμικού πολυμερούς [Ag(diaz)]BF ₄ το οποίο λόγο π-π διαμοριακών αλληλεπιδράσεων δίνει μια 2D δομή..... | 22 |
| Σχήμα 18. Ο υποκαταστάτης (4)..... | 24 |
| Σχήμα 19. Ο υποκαταστάτης (5)..... | 25 |
| Σχήμα 20. Οι υποκαταστάτες (6) και (7)..... | 26 |
| Σχήμα 21. (αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση του NbO-πλέγματος. (δεξιά) ο υποκαταστάτης tmbpz (8).. | 28 |

- Σχήμα 22.** Οι μοναδιαίες κυψελίδες του **A** ($2/3\text{MeCN}$) {αριστερά} και του **A** μετά την απώλεια των μορίων διαλύτη κατά την θέρμανση του κρυστάλλου στους 400K {δεξιά}..... 29
- Σχήμα 23.** Σχηματική απεικόνιση των δυναμικών πλεγμάτων Πάνω:(**1a-1b**) δομή αποτελούμενη από φύλλα των οποίων ο ενδιάμεσος χώρος εξαρτάται από τα φιλοξενούμενα μόρια. Κάτω:(**2a-2b**) Δύο αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα των οποίων ο ενδιάμεσος χώρος εξαρτάται από τα φιλοξενούμενα μόρια..... 30
- Σχήμα 24.** Ο υποκαταστάτης **9** Hdhbc 31
- Σχήμα 25.** Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του **1a** (α) 1D αλυσίδα αποτελούμενη από μόρια χαλκού (με πράσινο χρώμα), 4,4'-bpy (μόρια αζώτου με το μπλέ χρώμα), και μόρια dhbc (μόρια άνθρακα με γκρι και οξυγόνου με κόκκινο χρώμα αντίστοιχα) με κατά μήκος του άξονα c,(b) Η 2D δομή (c). Η 3D απεικόνιση του **1a**..... 31
- Σχήμα 26.** Απεικόνιση στο χώρο της κρυσταλλικής δομής του ΜΟΠ τύπου Β του σχήματος 23..... 32
- Σχήμα 27.** (α) ΧRPD φάσμα για το **1a** (b) ΧRPD φάσμα για το άνυδρο **1b**..... 33
- Σχήμα 28.** α) Ισόθερμες προσρόφησης (μαύρα στίγματα) και εκρόφησης (λευκά στίγματα) για το **1b** στους 298K. Οι μπλε και κόκκινες διακεκομμένες γραμμές έχουν προέλθει από την προσαρμογή (fitting) των ευθειών κομματιών της καμπύλης Langmuir. β) Ισόθερμες

| | | |
|-----------|---|----|
| | προσρόφησης (έγχρωμα στίγματα) και εκρόφησης (λευκά στίγματα) των: N_2 , CH_4 , και O_2 στους 298K.. | 34 |
| Σχήμα 29. | Ο υποκαταστάτης 10..... | 36 |
| Σχήμα 30. | Ολίσθηση των στρωμάτων που προκαλείται από την προσρόφηση μορίων αερίου..... | 37 |
| Σχήμα 31. | Ο υποκαταστάτης 11..... | 38 |
| Σχήμα 32. | Παρουσίαση της δομικής συστολής και της επέκτασης που προκαλούνται από την προσρόφηση μορίων διαλύτη στην αλληλοδιεισδύουσα δομή $(ZnI_2)_3(11)_2$.. | 38 |
| Σχήμα 33. | Ο υποκαταστάτης 12..... | 39 |
| Σχήμα 34. | Ο υποκαταστάτης 13..... | 42 |
| Σχήμα 35. | Ο υποκαταστάτης 14..... | 44 |
| Σχήμα 36. | Ο υποκαταστάτης (15) (LH_2) N,N'-οξάλυλ-δισ-γλυκίνη $(OBGH_2)$ | 49 |
| Σχήμα 37. | Οι διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του καρβοξυλικού ανιόντος..... | 50 |
| Σχήμα 38. | Φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη $(OBGH_2)$ | 61 |
| Σχήμα 39. | Φάσμα 1H - NMR του υποκαταστάτη $(OBGH_2)$ | 62 |
| Σχήμα 40. | Φάσμα ^{13}C - NMR του υποκαταστάτη $(OBGH_2)$ | 62 |
| Σχήμα 41. | Η σφαίρα ένταξης του Ni(II) στο πολυμερές ένταξης (4)..... | 69 |
| Σχήμα 42. | Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου γύρο από τον υποκαταστάτη L..... | 71 |
| Σχήμα 43. | Η σφαίρα ένταξης του Co(II) στο πολυμερές ένταξης (3)..... | 71 |
| Σχήμα 44. | Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου γύρο από τον | |

| | |
|---|----|
| υποκαταστάτη L..... | 70 |
| Σχήμα 45. Η σφαίρα ένταξης του Zn(II) στο πολυμερές ένταξης (5)..... | 74 |
| Σχήμα 46. Η σφαίρα ένταξης του Cd(II) στο πολυμερές ένταξης (2)..... | 76 |
| Σχήμα 47. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (5)..... | 77 |
| Σχήμα 48. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (2)..... | 79 |
| Σχήμα 49. Τα κρυσταλλικά και τα ενταγμένα μόρια νερού του ΠΕ (5)..... | 79 |
| Σχήμα 50. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου γύρω από τον υποκαταστάτη L..... | 81 |
| Σχήμα 51. Ο τρόπος σύνδεσης των μεταλλικών κέντρων μέσω δεσμών υδρογόνου..... | 82 |
| Σχήμα 52. Διατομικές αποστάσεις μετάλλου καρβοξυλομάδας.. | 83 |
| Σχήμα 53. Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη ΟΒG με το κατιόν Ca^{2+} | 84 |
| Σχήμα 54. Η σφαίρα ένταξης του Ca(II) και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (1) | 86 |
| Σχήμα 55. Το πολύεδρο ένταξης του Ca(II) (παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα)..... | 86 |
| Σχήμα 56. Το πλέγμα δύο διαστάσεων του ΜΟΠ (1) χωρίς τα τερματικά μόρια νερού..... | 88 |
| Σχήμα 57. Τοπολογική απεικόνιση του 2D πλέγματος..... | 88 |
| Σχήμα 58. Το πλέγμα δύο διαστάσεων του ΜΟΠ (5) χωρίς τα | |

| | |
|---|-----|
| τερματικά μόρια νερού..... | 90 |
| Σχήμα 59. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (5)..... | 92 |
| Σχήμα 60. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος υποκαταστάτη (L) και μορίων νερού για τα ΜΟΠ (3) και (4)..... | 93 |
| Σχήμα 61. Τοπολογική απεικόνιση του μονοκομβικού πλέγματος των μεταλλικών κέντρων για τα ΜΟΠ (3) και (4)..... | 94 |
| Σχήμα 62. Τοπολογική απεικόνιση του 3D πλέγματος των ΜΟΠ (3)-(4)..... | 94 |
| Σχήμα 63. Τοπολογική απεικόνιση του 2D πλέγματος..... | 95 |
| Σχήμα 64. Τοπολογική απεικόνιση του 3D πλέγματος του ΜΟΠ (5)..... | 96 |
| Σχήμα 65. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (1)..... | 100 |
| Σχήμα 66. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (2)..... | 101 |
| Σχήμα 67. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (3)..... | 102 |
| Σχήμα 68. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (4)..... | 103 |
| Σχήμα 69. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (5)..... | 104 |
| Σχήμα 70. Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (1) στην περιοχή 200-800 nm..... | 105 |
| Σχήμα 71. Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠ (2) στην περιοχή 200-800 nm..... | 107 |
| Σχήμα 72. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[Co(\mu-OBG) (H_2O)_4] 2H_2O$ (1) στην περιοχή 24 - 650 °C..... | 108 |

- Σχήμα 73.** Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_4] 2\text{H}_2\text{O}$ (2) στην περιοχή 24 - 650 °C..... 109
- Σχήμα 74.** Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_3] 2\text{H}_2\text{O}$ (3) στην περιοχή 24 - 650 °C..... 110
- Σχήμα 75.** Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Cd}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_3] 2\text{H}_2\text{O}$ (4) στην περιοχή 24 - 650 °C..... 111
- Σχήμα 76.** Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_2] 2\text{H}_2\text{O}$ (5) στην περιοχή 24 - 650 °C..... 112

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 1. Ταξινόμηση των δεσμών υδρογόνου..... | 16 |
| Πίνακας 2. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (1)-(5)..... | 59 |
| Πίνακας 3. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το πολυμερές ένταξης (1)..... | 70 |
| Πίνακας 4. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (1)..... | 70 |
| Πίνακας 5. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το πολυμερές ένταξης (2)..... | 73 |
| Πίνακας 6. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (2)..... | 74 |
| Πίνακας 7. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το πολυμερές ένταξης (3)..... | 75 |
| Πίνακας 8. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το πολυμερές ένταξης (4)..... | 78 |
| Πίνακας 9. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (3)..... | 80 |
| Πίνακας 10. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (4)..... | 80 |
| Πίνακας 11. Αποστάσεις αλληλεπιδράσεων και δεσμών της καρβοξυλομάδας με τα μέταλλα..... | 84 |
| Πίνακας 12. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για το πολυμερές ένταξης (5)..... | 87 |
| Πίνακας 13. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (5)..... | 90 |
| Πίνακας 14. Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR του υποκαταστάτη LH_2 και των ενώσεων (1) - (5)..... | 99 |
| Πίνακας 15. Δόνηση τάσης Δεσμού M - O..... | 105 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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

Ο υποκαταστάτης N,N'-οξαλυλ-δισ-γλυκίνη (LH₂), ο οποίος έχει καρβοξυλικές ομάδες που είναι ελεύθερες να περιστραφούν και αμιδικούς δεσμούς, που μπορούν να αποτελέσουν πηγή δεσμών υδρογόνου και να επιφέρουν επιπλέον σταθεροποίηση στο πλέγμα, αποτελεί την βασική μας προσέγγιση. Η αντίδραση μεταξύ των αλάτων M(NO₃)₂ × (H₂O) [M: Co, Ni, Zn, Cd,] και υποκαταστάτη (LH₂), οδηγεί στη σύνθεση ενώσεων με τύπο [M(μ-L)(H₂O)_x]·x H₂O οι οποίες είναι πολυμερή μίας διάστασης τα οποία

δημιουργούν υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου. Στην περίπτωση που $M = Ca$, έχουμε την δημιουργία πολυμερούς δύο διαστάσεων το οποίο επίσης δημιουργεί υπομοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου.

Όλες οι νέες ενώσεις που απομονώθηκαν μελετήθηκαν εκτός από κρυσταλλογραφία αντίνων - X και με φασματοσκοπικές μεθόδους (MID-IR, far-IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR,).

ABSTRACT

In recent years there has been given extensive interest in metal - organic polymer chemistry due to the beauty of the resulting structures, as well as for the interesting properties and their potential applications. The development of reasonable synthetic methods with self-assembly has led to the preparation of a large number of coordination polymers with specific topologies. Metal - ligand coordination has been well used in the directed assembly of extended porous metal - organic networks. The ability to control the design of coordination networks arises from the management of the coupling of the coordination properties of individual metal ions and ligand functionality. The designing or the choice of the self-assembled components constitutes a fundamental point for those studies. Our synthetic strategy is to utilize flexible ligands that would allow extra stabilizing interactions and eventually to build up a higher dimensional motif through metal - ligand interactions.

The approach described here is N,N'-oxalyl-bis-glycine (LH₂), who has carboxylic groups that are reasonably free to rotate, and amidic bonds, that can be a source of hydrogen bonds that would be able to stabilize a network. The reaction between metal salts $M(NO_3)_2 \cdot x(H_2O)$ [M: Co, Ni, Zn, Cd,] and (LH₂), produces compounds formulated as $[M(\mu-L)(H_2O)_x] \cdot xH_2O$ what are covalently 1D polymers but they form 3D supramolecular architectures via hydrogen bonds. In case M

= Ca, we have the formation of a 2D polymer which also forms supermolecular structures through H-bonding interactions.

The new compounds apart from their crystallographic characterization were also studied by thermogravimetric analyses and spectroscopic (MID-IR, far-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) methods.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η υπερμοριακή χημεία είναι ένας από τους πιο διαδεδομένους και ταχύτατα αναπτυσσόμενους κλάδους της σύγχρονης χημείας. Το πεδίο αυτό φαίνεται ότι θα παίξει πρωταγωνιστικό ρόλο στην εξέλιξη της έρευνας στα επόμενα χρόνια. Μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας ασχολείται με την υπερμοριακή χημεία. Το ενδιαφέρον αυτό των επιστημόνων γίνεται φανερό από την ραγδαία αύξηση των δημοσιεύσεων πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο. Κάποιες από τις αιτίες που οδήγησαν τους επιστήμονες να στραφούν προς το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας είναι ότι η υπερμοριακή χημεία είναι αισθητικά ελκυστική, άμεσα οπτικοποιήσιμη και οδηγεί από μόνη της στην κατανόηση των καθημερινών εννοιών, αναγάγωντάς τες σε μοριακό επίπεδο.

Βέβαια θα ήταν σωστό να επισημάνουμε ότι η υπερμοριακή χημεία είναι ένα πολύ απαιτητικό πεδίο έρευνας, το οποίο προσελκύει το ενδιαφέρον όχι μόνο των χημικών αλλά και επιστημόνων άλλων κλάδων όπως, βιολόγων, βιοχημικών, περιβαλλοντολόγων, μηχανικών, φυσικών, θεωρητικών χημικών, ακόμα και μαθηματικών. Αυτό αποδεικνύει ότι τα υπερμοριακά υλικά έχουν σημαίνουσα θέση στο εργαστήριο της φύσης.

Αυτοί όλοι οι επιστήμονες που ασχολούνται με την υπερμοριακή χημεία είναι άνθρωποι που σκοπός τους είναι να ξεπεράσουν τα παραδοσιακά όρια της επιστήμης και να στραφούν σε πιο εξειδικευμένα αντικείμενα.

Το μεγάλο αυτό ενδιαφέρον, ενισχύθηκε και υποβοηθήθηκε από έναν ελκυστικό και συνάμα χρηστικό ορισμό για την υπερμοριακή χημεία, *‘ η χημεία πέραν των μορίων ’*. Ο ορισμός αυτός δίνει στους επιστήμονες την ελευθερία να ερευνήσουν εκτενέστερα και άλλα είδη αλληλεπιδράσεων πλην των ομοιοπολικών.

Ένα από τα σπουδαιότερα επιστημονικά και ερευνητικά πεδία της επιστήμης της Χημείας αποτελεί το τμήμα της στερεάς κατάστασης. Στο πεδίο των στερεών στοιχείων, ο προμελετημένος έλεγχος της δομής τους και κατ' επέκταση των ιδιοτήτων και των λειτουργιών που αυτά έχουν, αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνητικών ομάδων. Όλο και περισσότερες δομές στερεών επινοούνται και κατασκευάζονται αντί να ανακαλύπτονται. Το ενδιαφέρον για αυτές τις στερεές ενώσεις προέρχεται κυρίως από τις ιδιότητες τους (ηλεκτρονικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές, καταλυτικές), αλλά και από τη δομή τους που πολλές φορές δεν έχει προβλεφθεί ούτε καν από τη γεωμετρία.

Τα δομημένα στερεά στοιχεία, τα οποία συχνά αποκτώνται από αυτοσυναρμολόγηση δομικών μονάδων κάτω από υπερβολικά ήπιες συνθήκες, αποτελούν ένα ενδιαφέρον αντικείμενο έρευνας εξαιτίας της χημικής και δομικής ποικιλίας τους, της αισθητικής ελκυστικότητας τους και του ενδεχόμενου ελέγχου της δομής τους.

Τέλος τα τελευταία χρόνια επιστήμονες όπως π.χ ο Robson, ο Len Barbour, ο Scott Dalgarno και πολλοί άλλοι κατάφεραν να «παντρέψουν» την υπερμοριακή χημεία με την μηχανική των

κρυστάλλων και τη χημεία ένταξης, ανοίγοντας νέα πεδία έρευνας.(π.χ: χημεία των φουλερενοπορφυρίνων κ.α)

1.2 ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (ΜΟΠΤ)

Η ραγδαία εξέλιξη των επιστημών και της τεχνολογίας, σε συνδυασμό με την παγκόσμια τάση συγχώνευσης παραδοσιακών όρων, όπως παραδείγματος χάριν ανόργανης και οργανικής χημείας, υπό την σκέπη της γενικότερης έννοιας της σύνθεσης ,συμπεριλαμβανομένου του γεγονότος ότι η πλειονότητα των στερεών ανόργανων ενώσεων εμφανίζουν δομές, οι οποίες εκτείνονται, με ή χωρίς έλεγχο, προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις, έδωσαν το έναυσμα ανάπτυξης ενός ερευνητικού πεδίου το οποίο ονομάζεται μέταλλο-οργανικά πολυμερή (ΜΟΠΤ).

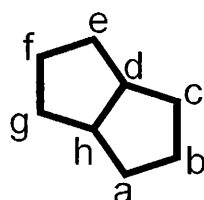
Η ώθηση προς αυτή την κατεύθυνση δίνεται από τη δυνατότητα σύνθεσης δομικών μονάδων με προμελετημένη δομή και χρήσιμες ιδιότητες όπως ηλεκτρονικές, μαγνητικές, οπτικές και καταλυτικές. Ο όρος αυτός βρίσκει αντίθετους πολλούς ανόργανους χημικούς που ασχολούνται με την χημεία ένταξης και προτιμούν τον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

Πιο συγκεκριμένα, τα ΜΟΠ αποτελούν την κοινή προσέγγιση μεταξύ της μοριακής χημείας και της επιστήμης των υλικών και πρόσφατα έχουν αναγνωριστεί ως μία τάξη πορωδών πολυμερών υλικών, τα οποία συγκροτούνται από μεταλλικά ιόντα που ενώνονται με οργανικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες. Ουσιαστικά τα δύο συστατικά των ΜΟΠ, οι οργανικοί υποκαταστάτες και τα μεταλλικά κέντρα λειτουργούν ως *‘δοκάρια’* και *‘αρμοί’*. Στα πλαίσια αυτά, έχουν παρασκευαστεί νέες δομές, οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλους πόρους, υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, μεγάλη ικανότητα ιοντικής και μοριακής απορρόφησης και καταλυτικές ιδιότητες. Οι ζεόλιθοι, που είναι οι αντίστοιχες συγκρίσιμες κλασικές ενώσεις, εμφανίζουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε πολύ μικρότερο βαθμό από τα ΜΟΠ.

Αρχικά, για να περιγραφούνε οι νέες αυτές δομές, χρησιμοποιήθηκε ο όρος *‘πολυμερή ένταξης’*, ένας ορισμός ο οποίος περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις μίας, δύο και τριών διαστάσεων. Το 1997 εισήχθη για πρώτη φορά ο ορισμός ΜΟΠ, που περιγράφει κυρίως τις ενώσεις τριών διαστάσεων που παρουσιάζουν μεγάλους πόρους, έτσι ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός μεταξύ ΠΕ και ΜΟΠ. Επιπροσθέτως, χρησιμοποιείται η έννοια «πλέγμα», η οποία αναφέρεται σε όλα τα πολυμερή ένταξης δύο και τριών διαστάσεων.

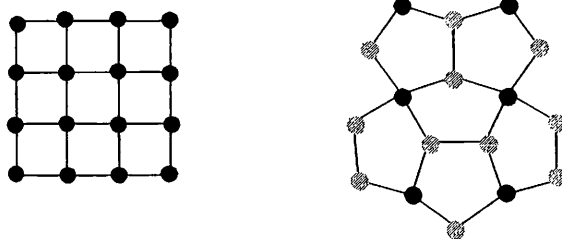
1.3 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Στο σημείο αυτό παρουσιάζεται ο τρόπος ονοματολογίας των πλεγμάτων και αναφέρονται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα πλεγμάτων. Ένα πλέγμα, όπως φαίνεται στο **σχήμα 1**, μπορούμε να πούμε ότι αποτελείται από δεσμούς οι οποίοι διασταυρώνονται στις περιοχές που λέγονται κόμβοι ή κορυφές. Από την σύνδεση διαδοχικών αλληλουχιών κόμβων δημιουργείται ένα μονοπάτι. Το μονοπάτι με n -αριθμό κόμβων που αρχίζει και τελειώνει στον ίδιο κόμβο λέγεται n -περιφέρεια.(διαδρομή)¹



Σχήμα 1. Η διαφορά μεταξύ της διαδρομής (abcdefgh) και του βασικού δακτυλίου (abcdh)

Οι μέθοδοι για την περιγραφή ενός πλέγματος είναι βασισμένες στον καθορισμό του μεγέθους της μικρότερης διαδρομής η οποία περνά από ένα κόμβο και η οποία ορίζεται ως « *βασικός δακτύλιος* ». ² Ο βασικός δακτύλιος είναι μια διαδρομή η οποία δεν μπορεί να διαιρεθεί σε μικρότερες.(**Σχήμα 2**) Ένα πλέγμα στο οποίο όλες οι κορυφές συνδέονται με n - γειτονικές κορυφές ονομάζεται πλέγμα n - συνδέσεων.

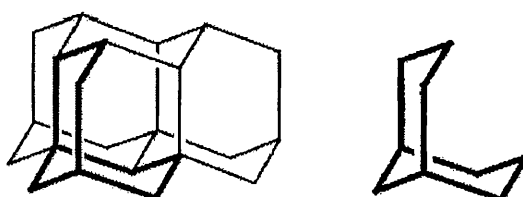


Σχήμα 2. Τμήματα ενός μονοκομβικού (αριστερά) και ενός (δεξιά) πλέγματος. Η τιμή του p είναι 4 για το πρώτο πλέγμα, ενώ είναι 3 και 4 για το δεύτερο

Όταν ένα πλέγμα συμβολίζεται ως (n, p) τότε (p) είναι ο αριθμός των συνδέσεων κάθε κορυφής και (n) ο αριθμός των κορυφών που αποτελούν τον μικρότερο κυκλικό δακτύλιο. Μία απλή γεωμετρία πλέγματος είναι αυτή που όλες οι πλευρές, δηλαδή οι συνδέσεις μεταξύ των κορυφών, έχουν το ίδιο μήκος και αυτό αντιστοιχεί στην μικρότερη απόσταση μεταξύ των κορυφών. Η δομή συνήθως αναφέρεται ως n - συμπλοκοποιημένη σφαίρα ένταξης, η οποία έχει και τα μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την κρυσταλλογραφία. Τα πλέγματα που έχουν όλες τις πλευρές συμμετρικές, δηλαδή έχουν ένα είδος κορυφών, ονομάζονται μονοκομβικά (*uninodal*) και η αντίστοιχη σφαίρα ένταξης τους, ονομάζεται *ομογενής*.

Τα πλέγματα 3 και 4 συνδέσεων, τα μονοκομβικά κυρίως μπορούν πολύ εύκολα να χαρακτηριστούν από ένα σύμβολο, το οποίο θα περιέχει το είδος των κορυφών $(3, 4)$. Σε αυτό το συμβολισμό ένας αριθμός καθορίζει το μέγεθος του μικρότερου δακτυλίου που περιέχεται σε μια γωνία, και ο δείκτης δηλώνει τον αριθμό των δακτυλίων που περιέχουν τη συγκεκριμένη γωνία. Παραδείγματος χάρη, στη δομή του διαμαντιού (*dia*), πλέγμα 4 -

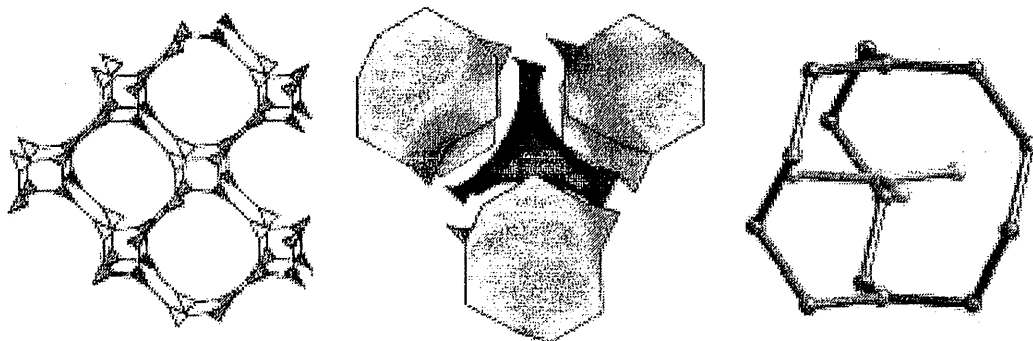
συνδέσεων (**Σχήμα 3**), κάθε γωνία περιέχει δύο εξαμελείς δακτυλίους, και καθώς κάθε κορυφή συμμετέχει σε έξι δακτυλίους, ο συμβολισμός είναι $6_2 6_2 6_2 6_2 6_2 6_2$. Σε ένα πλέγμα 3 - συνδέσεων υπάρχουν τρεις γωνίες και ο συμβολισμός για το συμμετρικό πλέγμα $SrSi_2$ (srs)³ είναι $10_5 10_5 10_5$. (**Σχήμα 4**). Τα πλέγματα στα οποία οι κορυφές, οι πλευρές και οι γωνίες είναι τοπολογικά ισοδύναμες, ονομάζονται *κανονικά*. Τα πλέγματα που έχουν όλες τις πλευρές, αλλά όχι τις γωνίες, ισοδύναμες, ονομάζονται *ημικανονικά*.



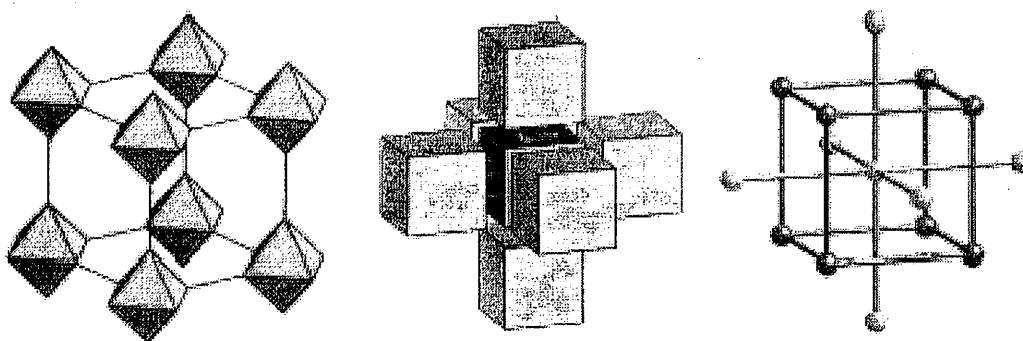
Σχήμα 3. Αριστερά ένα πλέγμα αδάμαντα, τύπου d_{1a} με έμφαση σε δύο εξαμελείς δακτυλίους. Στα δεξιά οι δύο εξαμελείς δακτύλιοι, όπου παρατηρούμε ότι μία γωνία είναι κοινή και για τους δύο δακτυλίους.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο τρόπος ονοματολογίας είναι πολύ διαφορετικός από την ονοματολογία των τυπικών ανόργανων δομών. Όταν παραδείγματος χάρη έχουμε μια δομή ενός ορυκτού άλατος λέμε ότι η διευθέτηση των ατόμων στη δομή αυτή είναι παρόμοια με τη δομή του **NaCl**

Ένα πλέγμα που έχει παρόμοια δομή με το **NaCl** θα το ονομάσουμε **psu** πλέγμα ή α - πολώνιο. (ο όρος **pcu** αναπαριστά πρωταρχικές κυβικές διαμορφώσεις.) (**Σχήμα 5**)



Σχήμα 4. Διάφοροι τρόποι απεικόνισης srs πλέγματος. Δεξιά απεικονίζεται ένα τμήμα συμμετρικού πλέγματος srs με μόνο δύο κορυφές να έχουν τρεις συνδέσεις.



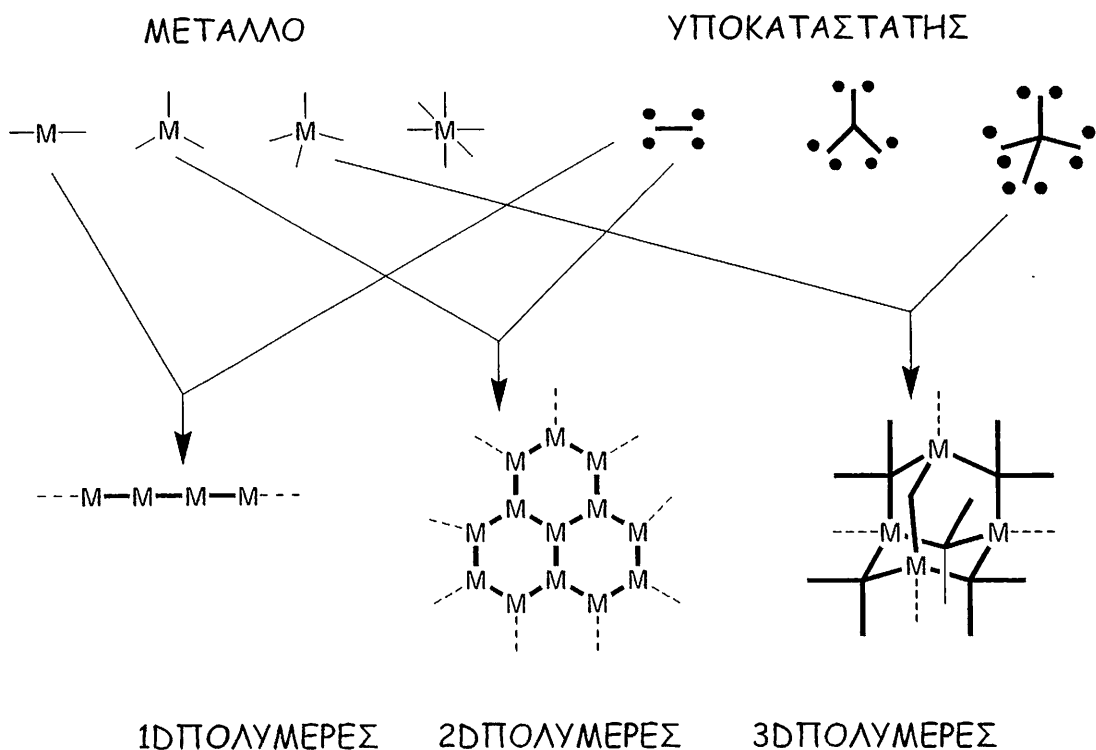
Σχήμα 5. Διάφοροι τρόποι απεικόνισης rsu πλέγματος.

1.4 ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΟΤΠ - ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

Ένα πολυμερές ένταξης μπορεί να συντεθεί από την αντίδραση ενός γεφυρωτικού υποκαταστάτη με ένα μεταλλοϊόν, το οποίο έχει παραπάνω από μια ελεύθερη θέση για ένταξη ή έχει θέσεις κατειλημμένες από υποκαταστάτες που μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν. Ανάλογα από τη φύση του συστήματος μπορεί να προκύψουν είτε απεριόριστης έκτασης πολυμερή είτε ξεχωριστές ολιγομερείς ενώσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο συνδυασμός ενός

μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και ενός διδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί στη σύνθεση 1D πολυμερών. Ο συνδυασμός ενός μεταλλοϊόντος με τρεις ελεύθερες θέσεις και ενός διδοντικού υποκαταστάτη ή ενός μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και ενός τριδοντικού υποκαταστάτη, οδηγούν στη σύνθεση 2D πολυμερών. Τέλος ο συνδυασμός μεταλλοϊόντων με τρεις ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις και Τρι- ή τετραδοντικών υποκαταστατών οδηγούν στη σύνθεση 3D πολυμερών. (Σχήμα 6). Ο χαρακτηρισμός των ΠΕ γίνεται με κρυσταλλογραφία ακτινών Χ και είναι πολύ δύσκολο να εξηγηθούν οι ιδιότητες που παρουσιάζουν, χωρίς να προσδιοριστεί η δομή τους και για το λόγο αυτό αποφεύγεται η σύνθεση άμορφων προϊόντων. Η σύνθεση των ΜΟΠ πρέπει να γίνεται σε ένα στάδιο, εξαιτίας των αδιάλυτων προϊόντων, καθώς είναι πιθανό να παρατηρηθεί το κινητικά ευνοούμενο ενδιάμεσο ΜΟΠ έναντι του θερμοδυναμικά ευνοούμενου προϊόντος.

Κυρίως χρησιμοποιούνται μεταλλοϊόντα τα οποία τα οποία εμφανίζουν ποικίλους αριθμούς ένταξης, όπως Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} και Ni^{2+} . Επιπλέον πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ακαμψία του υποκαταστάτη, καθώς αν έχει παραπάνω από μια διαμόρφωση, τότε δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της γεωμετρίας του ΜΟΠ. Επίσης η δομή του ΜΟΠ επηρεάζεται από τον τύπο του ανιόντος, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία.

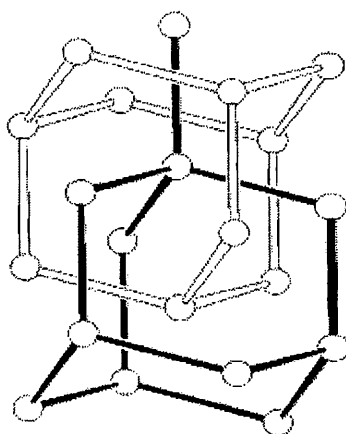


Σχήμα 6. Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Συνδυασμός μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί σε 1D πολυμερή, συνδυασμός μεταλλοϊόντος με τρεις ελεύθερες θέσεις και διδοντικού υποκαταστάτη ή μεταλλοϊόντος με δύο ελεύθερες θέσεις και τριδοντικού υποκαταστάτη, οδηγεί στη σύνθεση 2D πολυμερών και συνδυασμός μεταλλοϊόντων με τρεις ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις και τρι- ή τετραδοντικών υποκαταστατών οδηγεί σε 3D πολυμερή.

1.5 ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΦΥΓΗΣ

Η αλληλοδιείσδυση είναι ο κυριότερος παράγοντας που λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την προμελετημένη σύνθεση ΜΟΠ, καθώς η σύνθεση μεγάλων πόρων είναι εφικτή. Όμως τα μεγάλα διάκενα που δημιουργούνται, έχουν την τάση να καλύπτονται από ένα (**Σχήμα 7**) ή και περισσότερα αντίστοιχα πλέγματα, έτσι ώστε να προσφέρουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο

σύστημα.^{4,5-7,8} Ορισμένες πληροφορίες για τα αλληλοδισιδύοντα πλέγματα, μπορούμε να πάρουμε μελετώντας το παράδειγμα της ένωσης $Zn(CN)_2$,^{8,9} το οποίο περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα πλέγματα, τα οποία εμφανίζουν τοπολογία **dia** (**Σχήμα 7**). Στην περίπτωση του $[Zn(CN)_2]$ το μεταλλοϊόν ορίζει την τετραεδρική γεωμετρία και οι κυανομάδες λειτουργούν ως γραμμικές γέφυρες ανάμεσα στα μεταλλοϊόντα.



Σχήμα 7. Δύο αλληλοδισιδύοντα πλέγματα **dia**

Η αποφυγή της αλληλοδισιδύσης είναι ένα μείζον θέμα για τους επιστήμονες που ασχολούνται με τα ΜΟΠ. Εφόσον μας ενδιαφέρει ο χώρος στο εσωτερικό των πλεγμάτων, θα πρέπει αυτός ο χώρος να είναι ο μεγαλύτερος δυνατός οπότε η αποφυγή της αλληλοδισιδύσης καθίσταται απαραίτητη.

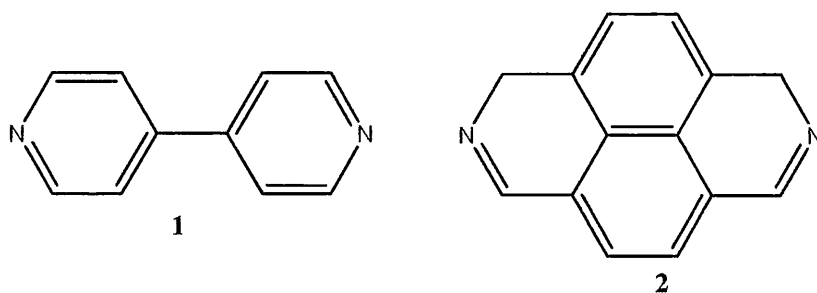
Το ηλεκτρονιακά ουδέτερο ΜΟΠ $Zn(CN)_2$ σχηματίζει ένα διπλά αλληλοδισιδύον πλέγμα με διαμόρφωση **dia** (**Σχήμα 7**). Ο Robson,^{8,9} περιέγραψε ένα τρόπο αποφυγής του φαινομένου της αλληλοδισιδύσης, με αντικατάσταση των ελεύθερων κοιλοτήτων από ογκώδη ιόντα έναντι του δεύτερου πλέγματος. Για το σκοπό

αυτό, συντέθηκε το εσωτερικό άλας $[N(CH_3)_4][CuZn(CN)_4]$ και όπως είχε προβλεφθεί, τα ογκώδη αμμωνιακά κατιόντα κατέλαβαν το χώρο του πλέγματος *dia*, αποτρέποντας έτσι την αλληλοδιείσδυση. Είναι σημαντικό να τονισθεί, από πλευράς ηλεκτρονιακής ουδετερότητας, ότι η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε πως τα κατιόντα κατέλαβαν το μισό χώρο των κοιλοτήτων, ενώ ο υπόλοιπος χώρος παρέμενε ελεύθερος.

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

Επίσης η αλληλοδιείσδυση μπορεί να αποφευχθεί από τις διαστάσεις του ίδιου του πλέγματος και αυτό προϋποθέτει ότι το μέγεθος ή η διάμετρος του πολυμερούς, που πρόκειται να αλληλοδιεισδύσει, να είναι μικρότερο από το μέγεθος της κοιλότητας.

Η χρήση επίσης ογκωδών υποκαταστατών μπορεί να μειώσει την τάση για αλληλοδιείσδυση. Με αυτή την προϋπόθεση, οι κοιλοότητες των ΜΟΠ μειώνονται, αλλά δεν δίνεται η δυνατότητα σε ένα δεύτερο πλέγμα να διεισδύσει, καθώς είναι αρκετά ογκώδες. Μόνο ένα τριπλό αλληλοδιεισδύων πλέγμα *dia* δημιουργήθηκε κατά την επίδραση του 2, 7 - διαζαπυρενίου (**2**) (**Σχήμα 8**), με τύπο $Cu(2)_2PF_6$,⁷ έναντι ενός τετραπλά αλληλοδιεισδύοντος πλέγματος *dia*, με χρήση της 4, 4' - διπυριδίνης (**1**) ως υποκαταστάτη.



Σχήμα 8. Οι υποκαταστάτες 1 και 2.

1.6 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Στη μηχανική των κρυστάλλων (και πολύ περισσότερο στην υπερμοριακή χημεία), η συνεργατική αλληλεπίδραση των μη ομοιοπολικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια μοναδική αλληλοσυσχετιζόμενη οντότητα. Η απουσία κάποιας κύριας αλληλεπίδρασης κάνει την ανάλυση και την πρόβλεψη μιας κρυσταλλικής δομής εξαιρετικά δύσκολη. Οι κυριότερες μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις^{10,11} είναι, οι αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος ($100 - 350 \text{ KJ mol}^{-1}$), ιόντος-διπόλου ($50 - 200 \text{ KJ mol}^{-1}$), διπόλου-διπόλου ($5 - 50 \text{ KJ mol}^{-1}$), δεσμοί υδρογόνου ($4 - 120 \text{ KJ mol}^{-1}$), οι δυνάμεις Van der Waals ($<5 \text{ KJ mol}^{-1}$), και οι $\pi - \pi$ stacking ($0 - 50 \text{ KJ mol}^{-1}$),

Γενικά οι περισσότερες δυνάμεις στις αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ηλεκτροστατικής φύσης. Για τους σκοπούς της κρυσταλλικής ανάλυσης, αυτό που ενδιαφέρει είναι απόσταση και η κατεύθυνση των δυνάμεων αυτών.

Η μικρής κλίμακας δυνάμεις και ειδικότερα οι Van der Waals αλληλεπιδράσεις καθορίζουν την διαμόρφωση των μορίων και συμβάλλουν στη γενική σταθερότητα των κρυσταλλικών δομών.

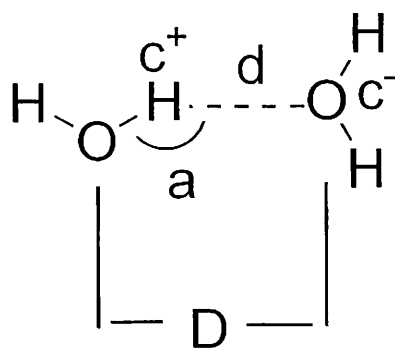
Η ευρύτερης κλίμακας δυνάμεις όπως οι δεσμοί υδρογόνου, είναι ισχυρότερα κατευθυνόμενες δυνάμεις στις οποίες μπορεί να αποδοθεί και ένας ομοιοπολικός χαρακτήρας.

Τέλος οι πολύ ισχυρές ιοντικές δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις ιόντος-ιόντος, επιδρούν πολύ έντονα πάνω στις κρυσταλλικές δομές.

1.6.1 Ο ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΣ ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ο δεσμός υδρογόνου^{12,13}, έχει περιγραφεί ως η αλληλεπίδραση κλειδί-κλειδί, στην υπερμοριακή χημεία. Κύρια χαρακτηριστικά του είναι, η μεγάλη του ισχύς (πάνω από 120 KJ/mol) και η ισχυρή κατευθυντικότητα. Η αλληλεπίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός υδρογόνου το οποίο είναι ενωμένο με ένα ετεροάτομο Χ, μεγάλης ηλεκτροαρνητικότητας και ενός δέκτη, Α επίσης μεγάλης ηλεκτροαρνητικότητας. Σχηματικά ο δεσμός περιγράφεται ως εξής $X - H \cdots A$.¹⁴ Στο **σχήμα 9** βλέπουμε τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του.

Στον **πίνακα 1**¹⁵ βλέπουμε μερικούς τύπους δεσμών υδρογόνου, είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι τιμές αυτές είναι προσεγγιστικές διότι δεν υπάρχει σαφές όριο μεταξύ ισχυρού, ενδιάμεσου και ασθενούς δεσμού Η.



Σχήμα 9. Ένας κλασικός δεσμός υδρογόνου. Οι ισχυροί δεσμοί H έχουν μικρές τιμές d και γωνίες a κοντά στις 180 μοίρες.

Πίνακας 1. Ταξινόμηση των δεσμών υδρογόνου

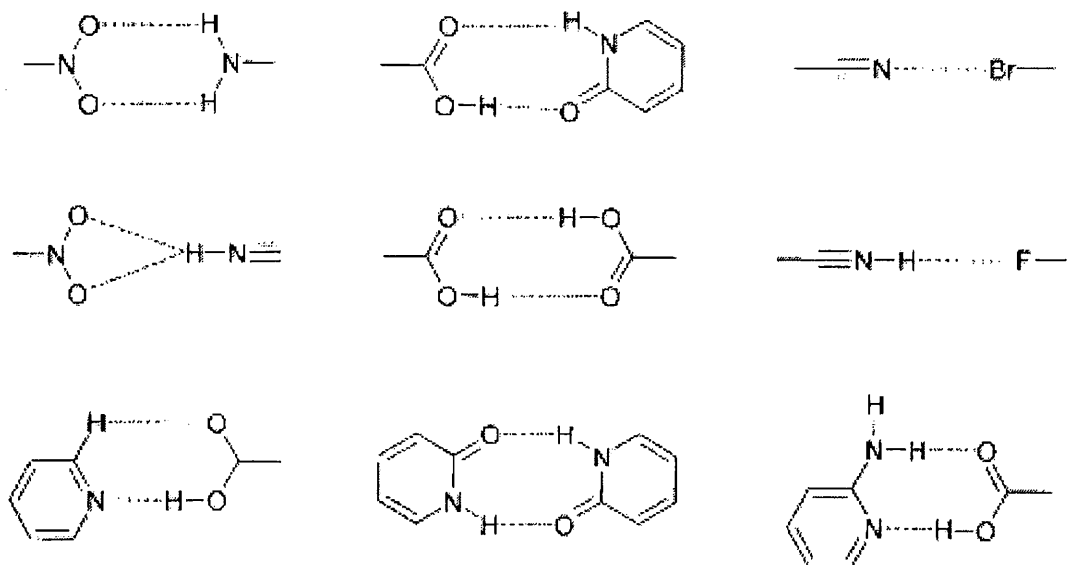
| | Ισχυρός | Μέτριος | Ασθενής |
|---|---------------------|------------------------|------------------------|
| Τύπος αλληλεπίδρασης | Ισχυρά ομοιοπολικός | Κυρίως ηλεκτροστατικός | Καθαρά Ηλεκτροστατικός |
| Ενέργεια δεσμού(kJ mol^{-1}) | 60-170 | 15-60 | <15 |
| Μήκος δεσμού, $\text{DX}\cdots\text{A}[\text{\AA}]$ | 2.2-2.5 | 2.5-3.2 | >3.2 |
| Μήκος δεσμού, $\text{dH}\cdots\text{A}[\text{\AA}]$ | 1.2-1.5 | 1.5-2.2 | >2.2 |
| Γωνία δεσμού, θ [°] | 170-180 | >130 | >90 |

1.6.2 ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΜΕ ΔΕΣΜΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΜΙΑΣ ΚΑΙ ΔΥΟ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ

Σε αυτό το σημείο θα δούμε, πως οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να συμβάλουν στη δημιουργία πλεγμάτων μίας και δύο διαστάσεων.

Είναι προφανές ότι οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου,¹⁶⁻²¹ οι π-π αλληλεπιδράσεις^{22,23,24} και οι αλληλεπιδράσεις αλογόνου-αλογόνου^{25,26} μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη και δημιουργία δομών, παρ όλα αυτά εμείς θα επικεντρωθούμε στις

δομές που σχηματίζονται από ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Στο **σχήμα 10** βλέπουμε κάποιες από τις πιο κοινές υπερμοριακές συνθόνες²⁷ (δομικές μονάδες σύνθεσης πλεγμάτων).

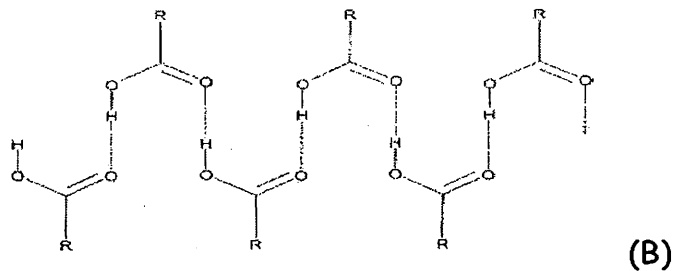
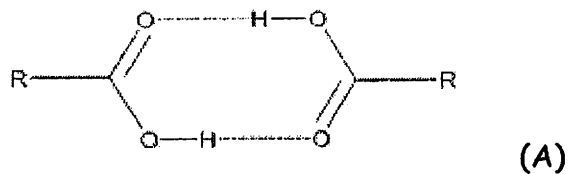


Σχήμα 10. Παραδείγματα υπερμοριακών συνθονών

Οι συνθόνες αυτές σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου τύπου $\text{NH}\cdots\text{O}$ και $\text{OH}\cdots\text{O}$ και έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρων από τους χημικούς για την σχεδίαση και δόμηση μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Η καρβοξυλ- ομάδα δε, είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη συνθόνη.

Στο **σχήμα 11B** βλέπουμε ένα πλέγμα 1D το οποίο σχηματίζεται από μονοκαρβοξυλικές ομάδες, ενωμένες με δεσμούς υδρογόνου.

Τα μονοκαρβοξυλικά οξέα έχουν μελετηθεί διεξοδικά από τους κρυσταλλογράφους και έχει αποδειχθεί ότι δύο κοινά μοτίβα εμφανίζονται στην στερεά τους κατάσταση και φαίνονται στο **σχήμα 11**.



Σχήμα 11. Α. Διμερές OD. και Β.1D αλυσίδα μονοκαρβοξυλικών οξέων σε διάταξη «κεφάλι-ουρά» (head-to-tail).

Τα υπερμοριακά αυτά ισομερή συμβάλλουν στο ειδικό πακετάρισμα των μορίων των κρυστάλλων και καθορίζουν τις ιδιότητες τους.

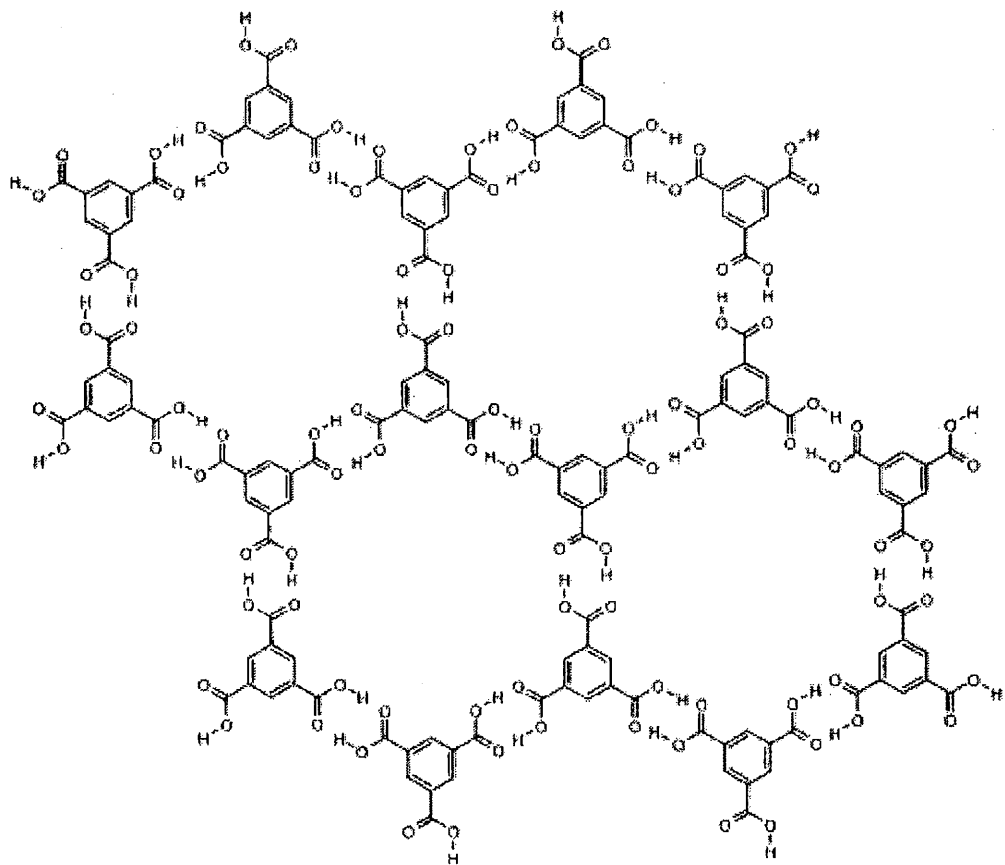
Όπως είναι αναμενόμενο το καρβοξυλικό διμερές Α, είναι το πιο συχνά απαντόμενο υπερμοριακό ισομερές το οποίο σχηματίζει κεντροσυμμετρικές δομές²⁸ οι οποίες δίνουν μη πολικούς κρυστάλλους OD. (**Σχήμα 11Α**)

Τα πλέγματα δύο διαστάσεων που σχηματίζονται από μόρια με δεσμούς υδρογόνου, δημιουργούνται από τμήματα οργανικών μορίων με πολλαπλές τερματικές δραστικές ομάδες., οι οποίες λόγω γεωμετρίας, οργανώνονται σε δύο διαστάσεις.

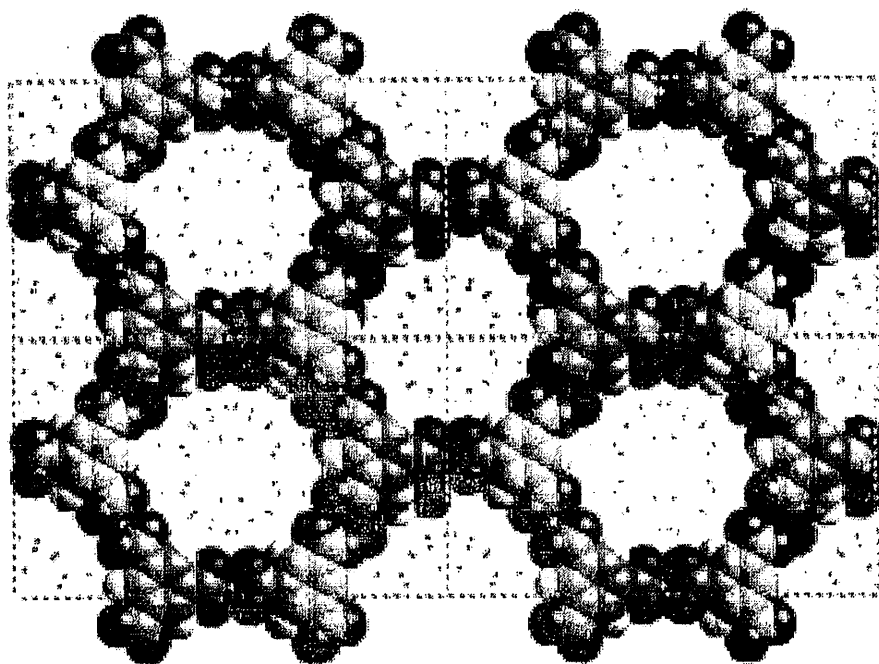
Σαν παράδειγμα θα μελετήσουμε το στερεό τριμεσικό οξύ. (1, 3, 5 - βενζοτρικαρονυλικό οξύ, H_3TMA), το οποίο είναι ένα καρβοξυλικό οξύ με πολλαπλές θέσεις ένταξης και με δομή που έχει μελετηθεί διεξοδικά από πολλούς επιστήμονες. Το H_3TMA ²⁹ εμφανίζει τριγωνική διαμόρφωση και έχει έξι ελεύθερες θέσεις ένταξης οι οποίες του δίνουν τη δυνατότητα να αυτοσυναρμόζεται σε δύο διαστάσεις. (**Σχήμα 12**)

Στο σχήμα 12 μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε τις κάβιτες των 14Å σε σχήμα κερήθρας οι οποίες δημιουργούνται από την συναρμογή των μορίων του H₃TMA σε δύο διαστάσεις, λόγω των δεσμών υδρογόνου.

Όταν η κρυστάλλωση του H₃TMA^{30,31} γίνει παρουσία αλκανίων, το δίκτυο των 'κερήθρων' σχηματίζει στρώματα, τα οποία ευθυγραμμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να επικαλύπτει το ένα το άλλο οπότε το πλέγμα εκτείνεται και στις 3 διαστάσεις.(
Σχήμα 13)



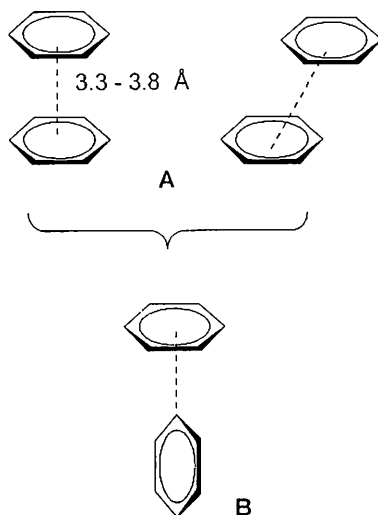
Σχήμα 12. Το πλέγμα που σχηματίζουν τα μόρια του τριμεσεικού οξέος με δεσμούς υδρογόνου. Έχει σχήμα κερήθρας και τοπολογία (6₃).



Σχήμα 13. Πλέγμα 3D τριμεσικού οξέος, μετά από κρυστάλλωση παρουσία αλκαλίων.

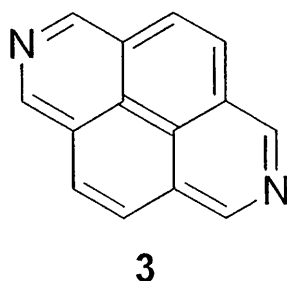
1.6.3 ΟΙ Π-Π ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ

Σε αυτό το σημείο θα μιλήσουμε για ένα ιδιαίτερο τύπο διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, τις π-π και π-σ (π-stacking)^{32,33}, οι οποίες εμφανίζονται σε συστήματα που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ηλεκτροστατικής φύσης και είναι αποτέλεσμα διάχυσης φορτίων και πόλωσης coulomb $C^{\delta-} / H^{\delta+}$. Με όρους ενέργειας οι π-π αλληλεπιδράσεις μπορούν να συγκριθούν με τους ασθενείς δεσμούς υδρογόνου (περίπου 2 KJ mol^{-1}) και παίζουν σημαντικό ρόλο στη δόμηση και τη διαμόρφωση νουκλεϊκών οξέων, πρωτεϊνών και βενζενίων³⁴. Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι π-stacking: 'πρόσωπο με πρόσωπο' και 'μέτωπο με πρόσωπο' (Σχήμα 14).



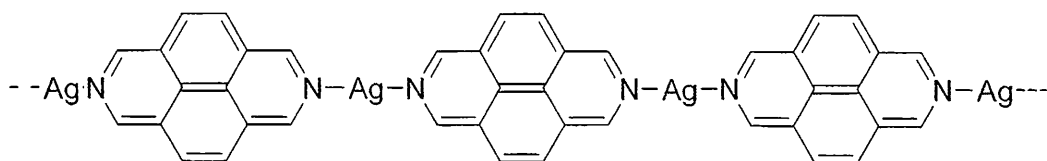
Σχήμα 14. Οι δύο βασικοί τρόποι π-π stacking.(A) η αλληλεπίδραση πρόσωπο με πρόσωπο και (B) η αλληλεπίδραση μέτωπο - πρόσωπο.

Στο σημείο θα δούμε ένα παράδειγμα π-π αλληλεπιδράσεων μελετώντας το σύμπλοκο του $Ag(I)$ με υποκαταστάτες 2,7-διάζαπυρένια.³⁵ (**Σχήμα 15**)



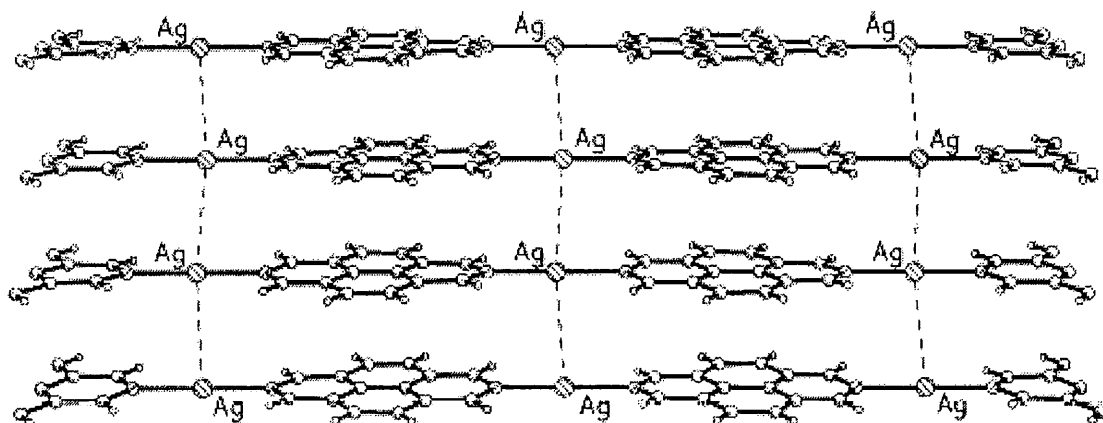
Σχήμα 15. Ο υποκαταστάτης 2,7-διάζαπυρένιο

Το σύμπλοκο αυτό δίνει ευθύγραμμες 1D αλυσίδες (**Σχήμα 16**)



Σχήμα 16. Οι 1D αλυσίδες του συμπλόκου $[Ag(diaz)]BF_4$

Οι 1D αλυσίδες προσανατολίζονται μεταξύ τους παράλληλα και ενώνονται με πρόσωπο-πρόσωπο π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών 2,7-διάζαπυρενίων. Στη νέα αυτή διάταξη των δύο διαστάσεων τα άζωτα των υποκαταστατών παρατάσσονται παράλληλα το ένα στο άλλο, σε μία απόσταση 3.380\AA^{36} . Στη συγκεκριμένη περίπτωση βέβαια, το πλέγμα ενισχύεται και από τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου - μετάλλου (Σχήμα 17)



Σχήμα 17. Ο τρόπος πακεταρίσματος του γραμμικού πολυμερούς $[\text{Ag}(\text{diaz})]\text{BF}_4$ το οποίο λόγω π-π διαμοριακών αλληλεπιδράσεων δίνει μια 2D δομή.

1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΟΠ.

Η σύνθεση ενός ΜΟΠ με αξιόλογο μέγεθος κοιλοτήτων και με έλεγχο του φαινομένου της αλληλοδιείσδυσης είναι εφικτή, όμως και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μία παράμετρος, η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη, και είναι η δομική σταθερότητα. Εκτός από τα αντισταθμιστικά ιόντα, μόρια διαλύτη περιέχονται στις κοιλότητες, οι οποίες είναι αρκετά μεγάλες για να μπορέσουν να τα δεχτούν οπότε τα ΜΟΠ αναπτύσσονται γύρω από αυτά τα μόρια.

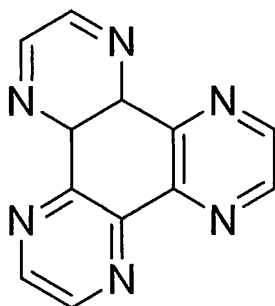
Ένα συχνό πρόβλημα είναι ότι αυτά τα πλέγματα δεν είναι σταθερά κατά την απώλεια των μορίων διαλύτη που περιέχονται σε αυτά και για το λόγο αυτό θεωρείται αναγκαία η αναφορά στα ΜΟΠ, τα οποία παρουσιάζουν σταθερότητα κατά την απώλεια των μορίων διαλύτη ή τουλάχιστον κατά την αντιστρεπτή ανταλλαγή μορίων, καθώς επίσης και για τα ΜΟΠ, τα οποία χάνουν την κρυσταλλικότητά τους, κατά την απομάκρυνση των « φιλοξενούμενων » μορίων, και την επανακτούν. Σε αυτό το σημείο θα μελετήσουμε τις ιδιότητες των ΜΟΠ.

1.7.1 ΔΟΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ - ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΥΓΡΩΝ-ΑΕΡΙΩΝ

Η υψηλή κινητική σταθερότητα των ζεόλιθων οφείλεται στο υψηλό ενεργειακό φράγμα για το σπάσιμο των ισχυρών δεσμών Si - O και Al - O. Η ισχύς των δεσμών ένταξης είναι αρκετά μικρότερη, με αποτέλεσμα τα ΜΟΠ, όπως είναι αναμενόμενο, να είναι λιγότερο θερμικά σταθερά, γεγονός που παρατηρείται αφού η διάσπασή τους υφίσταται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι των ζεόλιθων. Η σταθερότητα του πλέγματος θα μπορούσε να μεγιστοποιηθεί με την μεγιστοποίηση της ισχύος του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη, φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί σε κάποια ΠΕ, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν λανθανίδια και καρβοξυλικά οξέα, αντιστοίχως.^{37,38,39,40}

Ο Robson⁴¹, πρότεινε μία γενική στρατηγική για την αύξηση της σταθερότητας των ΜΟΠ, η οποία βασίζεται στην

εκμετάλλευση του χηλικού φαινομένου. Πρότεινε τον υποκαταστάτη 4 (Σχήμα 18) για την σύνθεση των ΜΟΠ, έναν υποκαταστάτη τύπου φαινανθρολίνης, μέσω των τριών χηλικών πλευρών του.



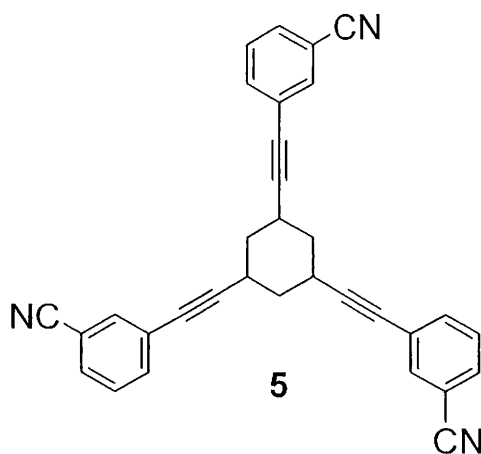
4

Σχήμα 18. Ο υποκαταστάτης (4)

Το ΜΟΠ με τύπο $[Ag(4)(ClO_4)] 2CH_3NO_2$, συντέθηκε έχει πορώδη δομή, με μόρια νιτρομεθανίου και υπερχλωρικά ανιόντα να καταλαμβάνουν τους πόρους. Η μελέτη σταθερότητας του ΜΟΠ ήταν ενθαρρυντική, όσον αφορά τη γενική στρατηγική των χηλικών ενώσεων. Μία ποσότητα της ένωσης, αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και παρατηρήθηκε ανταλλαγή των μορίων νιτρομεθανίου με μόρια ύδατος του αέρα, ενώ η κρυσταλλογραφική ανάλυση του προϊόντος, έδειξε ότι παρέμενε κρυσταλλικό, παρόλο που παρατηρήθηκε αλλαγή στη μοναδιαία κυψελίδα η οποία μετατράπηκε από τετραγωνική σε κυβική, καθώς επίσης και μείωση του όγκου της κυψελίδας. Επανεκθεση του προϊόντος σε νιτρομεθάνιο προκάλεσε την αύξηση στον αρχικό όγκο της κυψελίδας, ωστόσο η μοναδιαία κυψελίδα παρέμεινε κυβική, ενώ δεύτερη ένθεση στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο οδήγησε ξανά σε

μείωση του όγκου της κυβικής κυψελίδας. Αυτή η διαρκής ανταλλαγή μορίων νιτρομεθανείου-νερού δείχνει ότι το χηλικό ΜΟΠ είναι αρκετά σταθερό και δεν καταρρέει κατά τις συνεχείς ανταλλαγές των μορίων διαλύτη.

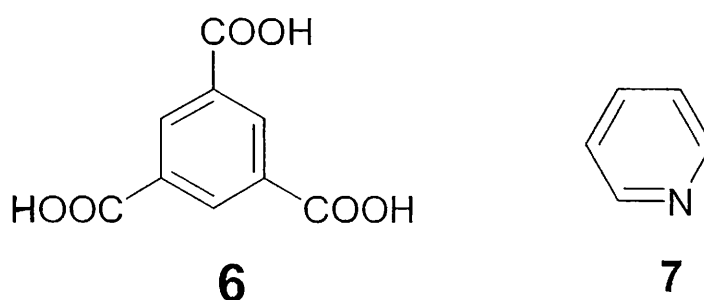
Ένα άλλο παράδειγμα, μερικής απώλειας των δεσμευμένων μορίων διαλύτη, από ένα σταθερό ΜΟΠ, αποτελεί η ένωση $[Ag(5)(O_3SCF_3)] \cdot 2C_6H_6$.^{42,43} Το ΜΟΠ εμφανίζει μεγάλες κοιλότητες, οι οποίες αποτελούνται από 16 μόρια βενζολίου ανά μοναδιαία κυψελίδα, 4 εκ των οποίων βρίσκονται σε αταξία. Η θερμοστατική ανάλυση έδειξε μερική απώλεια 4 μορίων βενζολίου στους 110 °C και των επιπλέον 12 μορίων στους 145 °C. Το ακτινογράφημα σκόνης έδειξε ότι το ΜΟΠ παραμένει άθικτο κατά την πρώτη απώλεια, των άτακτα τοποθετημένων μορίων βενζολίου, αλλά καταρρέει κατά την απώλεια της δεύτερης ομάδας των μορίων διαλύτη.



Σχήμα 19. Ο υποκαταστάτης (5)

Έχουν αναφερθεί πολλά παραδείγματα ΜΟΠ, τα οποία διατηρούν τη δομή κατά την μερική ή ολική απομάκρυνση των

μορίων διαλύτη. Ορισμένα από αυτά τα υλικά δείχνουν ότι έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν μικρά μόρια, ορισμένες φορές με ιδιαίτερη εκλεκτικότητα. Η αντίδραση του τριμεσικού οξέος [TMA] (6) (Σχήμα 20) με άλατα των Co, Ni ή Zn έδωσε τα ισοδομικά ενυδατωμένα προϊόντα, με τύπο $M_3(6)_2 \cdot 12H_2O$, πολυμερής αλυσίδες zig - zag, οι οποίες αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους.⁴⁴ Η μερική αφυδάτωση των προϊόντων αυτών έδωσε τα μονοενυδατωμένα παράγωγα με τύπο $M_3(6)_2 \cdot H_2O$, ενώ το ακτινογράφημα σκόνης έδειξε ελάχιστη κρυσταλλικότητα. Εντούτοις, η επανατοποθέτηση σε υδατικό περιβάλλον, οδήγησε σε επαναδιευθέτηση της αρχικής δομής, μόνο στην περίπτωση του Zn και σε ατελή μορφή στις περιπτώσεις των δομών με Co και Ni. Το μονοενυδατωμένο παράγωγο του Zn εκτέθηκε σε περιβάλλον αμμωνίας για να παράγει ένα υλικό που η στοιχειακή ανάλυση έδειξε τον τύπο $Zn_3(6)_2 \cdot 2H_2O \cdot 10NH_3$, ενώ καμία αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε με ογκωδέστερους υποκαταστάτες, όπως πυριδίνη (7) (Σχήμα 20), γεγονός που αποδόθηκε στις περιορισμένου μεγέθους κοιλότητες που δημιουργούνται, με βάση το αρχικό δωδεκαενυδατωμένο προϊόν.

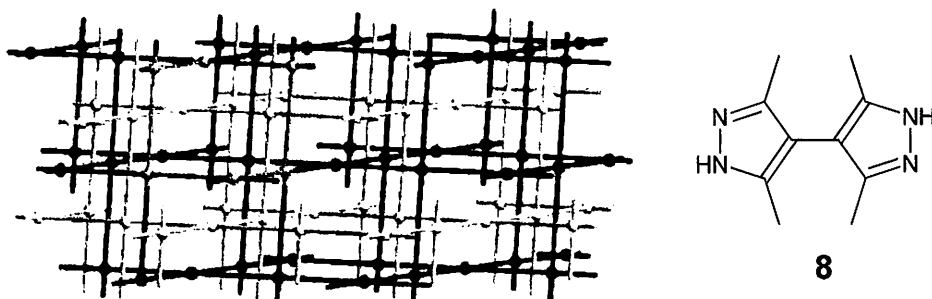


Σχήμα 20. Οι υποκαταστάτες 6 και 7

Κάτω από διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή με παρουσία πυριδίνης ο υποκαταστάτης H_3TMA αντέδρασε με $Co(NO)_3$ και έδωσε ένα διαφορετικό ΠΕ, με τύπο $Co(6^{-2})(NC_5H_5)_2(2/3)NC_5H_5$.⁴⁵ Βρέθηκε ότι η πυριδίνη εντάσσεται στο Co και σχηματίζονται στοιβάδες $Co - (6^{-2}) -$ πυριδίνης, καθώς επίσης και ότι ένα μόριο πυριδίνης καταλαμβάνει τον ελεύθερο χώρο στις κοιλότητες. Με θέρμανση του ΠΕ στους $200^\circ C$, απομακρύνονται τα μη ενταγμένα μόρια πυριδίνης, και το ακτινογράφημα σκόνης δείχνει ότι το υλικό διατηρεί την αρχική δομή, ενώ έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει εκ νέου μόρια πυριδίνης και να αναπαράγει το αρχικό υλικό. Σε ανταγωνιστικά πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, το υλικό παρουσίασε επιλεκτική προσρόφηση στα αρωματικά μόρια σε μίγματα, όπως βενζόλιο-νιτρομεθάνιο ή βενζόλιο-ακετονιτρίλιο. Αυτή η εκλεκτικότητα αποδόθηκε στη δυνατότητα των αρωματικών μορίων να παίρνουν μέρος στις $\pi -$ αλληλεπιδράσεις, που αναπτύσσονται στο πλέγμα.

Το ΜΟΠ με τύπο $\{[Fe(NCS)_2(tmbpz)_2] 2/3MeCN\}^{46} = A(2/3MeCN)$, ($tmbpz = 3,3',5,5'$ -τετραμέθυλ-4-διπυριδαζόλιο) (**Σχήμα 21**) αποτελείτε από δύο αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα τύπου NbO ⁴⁷ έχει πορώδη δομή με μόρια ακετονιτριλίου να καταλαμβάνουν τους πόρους.(**Σχήμα 21**) Θερμοστατική ανάλυση του $A(2/3MeCN)$ κάτω από αδρανείς συνθήκες έδειξε ότι η ολική εκρρόφηση του $MeCN$ (5% μεταβολή της μάζας) λαμβάνει χώρα στους $80^\circ C$ και το προκύπτων σύστημα A παραμένει σταθερό

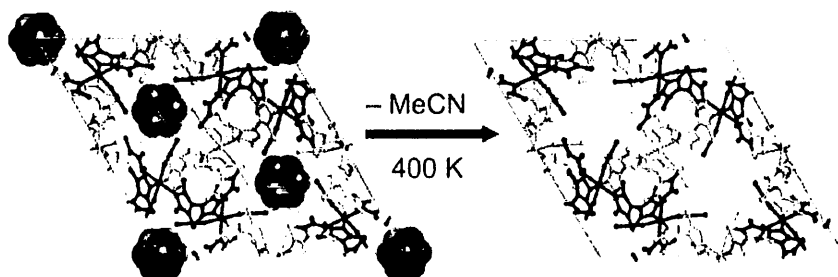
μέχρι τους 200 °C. Με θέρμανση του A παρουσία ατμών MeCN επέρχεται ολική επαναπροσρόφηση MeCN.



Σχήμα 21 (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση του NbO-πλέγματος. (Δεξιά) ο υποκαταστάτης tmbpz (**8**)

Για να μελετηθούν οι συνέπειες της απώλειας του διαλύτη στη δομή του ΜΟΠ, ένας κρύσταλλος A (2/3MeCN) θερμάνθηκε στους 400K για 48h για να δώσει το A, στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε να ψυχθεί στους 150K και στη συνέχεια τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που συλλέχθηκαν έδειξαν ότι η απώλεια του διαλύτη δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στη δομή του ΜΟΠ. (Σχήμα 22). Η μεταβολή του χώρου των καναλιών⁴⁸ του ΜΟΠ που παρατηρήθηκε ήταν πολύ μικρή, από 824.4 Å³ στο A·2/3MeCN σε 832.5 Å³ στο A (μεταβολή κατά 0.10%). Όσον αφορά τις παραμέτρους της μοναδιαίας κυψελίδας, η παράμετρος *a* παραμένει ίδια (μέσα πάντα στο όρια του επιτρεπτού σφάλματος) παρόλο που η παράμετρος *c* μειώνεται κατά 0.016Å (0.15%)(3) Αυτές οι μικρές αλλαγές στην δομή του συγκεκριμένου ΜΟΠ επιβεβαιώνουν τη σταθερότητά του κατά τις διαδικασίες προσρόφησης και εκρόφησης μορίων διαλύτη, επίσης η ομοιότητα των δομών του A (2/3MeCN) και του A έκανε τους επιστήμονες

να συμπεράνουν ότι οι πόροι του ΜΟΠ (3.5\AA) έχουν σχεδόν το μέγεθος του μεθυλίου του MeCN. Παρ όλα αυτά δεν αποδείχθηκε ακόμη εκλεκτικότητα του συγκεκριμένου ΜΟΠ στα μεθύλια.

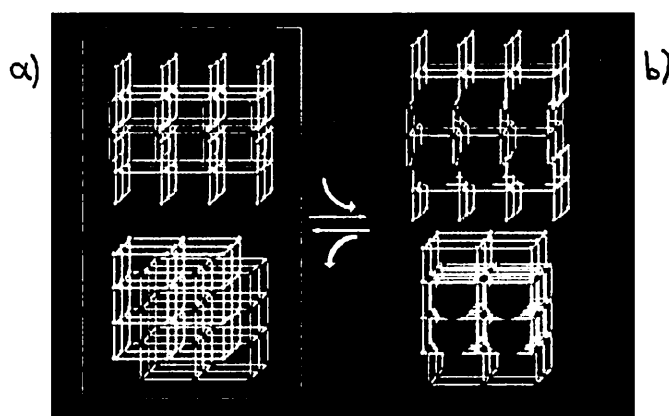


Σχήμα 22. Οι μοναδιαίες κυψελίδες του A ($2/3\text{MeCN}$) {αριστερά} και του A μετά την απώλεια των μορίων διαλύτη κατά την θέρμανση του κρυστάλλου στους 400K {δεξιά}

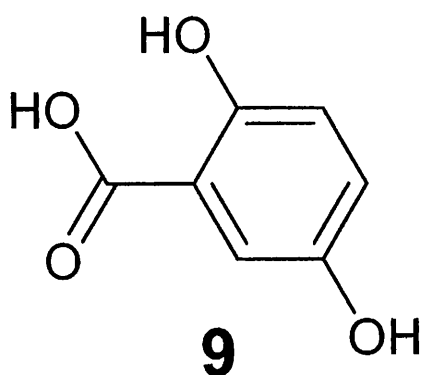
Το ΜΟΠ $[\text{Ag}_4(\mathbf{9})_3(\text{OTf})_4]$,⁴⁹ το οποίο παρουσιάζει ασυνήθιστα μεγάλα «κανάλια» ($1.6-1.8\text{ nm}$), διατηρεί επίσης την δομική σταθερότητα μετά την απομάκρυνση των μορίων διαλυτών. Η θερμική διάσπαση του ΜΟΠ, παρατηρήθηκε ανάμεσα στους 170 και 200 °C. Το ΜΟΠ αυτό έχει τη δυνατότητα ανταλλαγής των μορίων της αιθανόλης, με άλλους υγρούς διαλύτες όπως διαίθυλαιθέρας, με εμφύσηση του ΜΟΠ σε περίσσεια διαλύτη. Έπειτα από εμφύσηση ποσότητας του ΜΟΠ σε δίχλωρομεθάνιο, το δείγμα θερμάνθηκε στους 170 °C για 24 ώρες σε πίεση 0.001 mmHg και μία ποσότητα του διαλύθηκε σε CD_3CN και με φασματοσκοπία ^1H NMR δεν παρατηρήθηκε κανένα μόριο αιθανόλης ή δίχλωρομεθανίου, αν και ίχνη ύδατος ήταν παρόντα, ενώ το ακτινογράφημα σκόνης εμφάνισε την κρυσταλλική φάση του αρχικού ΜΟΠ.

Στη συνέχεια θα δούμε ένα δυναμικό σύστημα του οποίο αλλάζει το μέγεθος των πόρων του ανάλογα με τα μόρια που φιλοξενεί στους πόρους του, αυτό το σύστημα είναι το ΜΟΠ $[Cu(dhbc)_2(4,4'-bpy)] \cdot 2H_2O^{50}$ (Σχήμα 23, 1α) όπου $Hdhbc = 2,5$ -διυδροξυβενζοϊκό οξύ(9) (Σχήμα 24)

Τα ιόντα Cu^{II} ενώνονται αρχικά με την 4,4'-bpy (1) σχηματίζοντας ευθείες αλυσίδες. Στη συνέχεια το σύμπλοκο ενώνεται με μόρια $Hdhbc$ και δίνει το μοτίβο των δύο διαστάσεων που φαίνεται στο σχήμα 25α. Το συγκεκριμένο μοτίβο έχει κοιλότητες οι οποίες δημιουργούνται από τις επίπεδες επιφάνειες (αρωματικά μόρια) του $dhbc$ σε κάθετη στοίχιση (Σχήμα 25b).

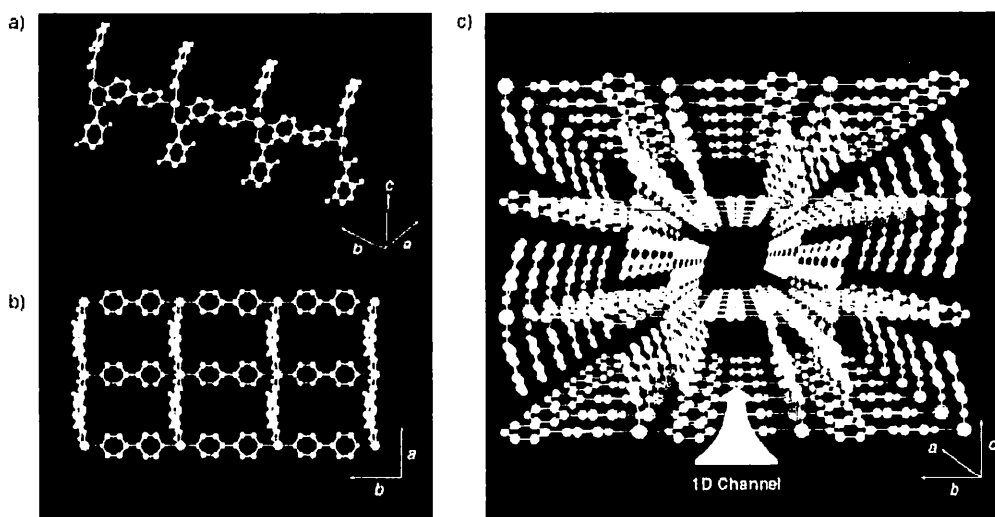


Σχήμα 23. Σχηματική απεικόνιση των δυναμικών πλεγμάτων. Πάνω: (1α-1b) δομή αποτελούμενη από φύλλα των οποίων ο ενδιάμεσος χώρος εξαρτάται από τα φιλοξενούμενα μόρια. Κάτω: (2α-2b) Δύο αλληλοδιδύοντα πλέγματα των οποίων ο ενδιάμεσος χώρος εξαρτάται από τα φιλοξενούμενα μόρια.



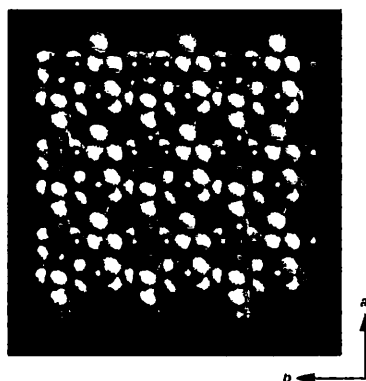
Σχήμα 24. Ο υποκαταστάτης 9 Hdhbc.

Οι κάβιτες που δημιουργούνται στο μοτίβο 25b έχουν διατομές $3.6 \times 4.2 \text{ \AA}$. Στη συνέχεια λόγω, π-π διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, μεταξύ των αρωματικών αμάδων του dhbc τα μοτίβα του σχήματος 25b αλληλοσυνδέονται σχηματίζοντας μια 3D δομή (Σχήμα 25c) της οποίας τα 1D κανάλια κατά μήκος του άξονα a δεσμεύουν ένα μόριο νερού για κάθε ένα μόριο χαλκού.



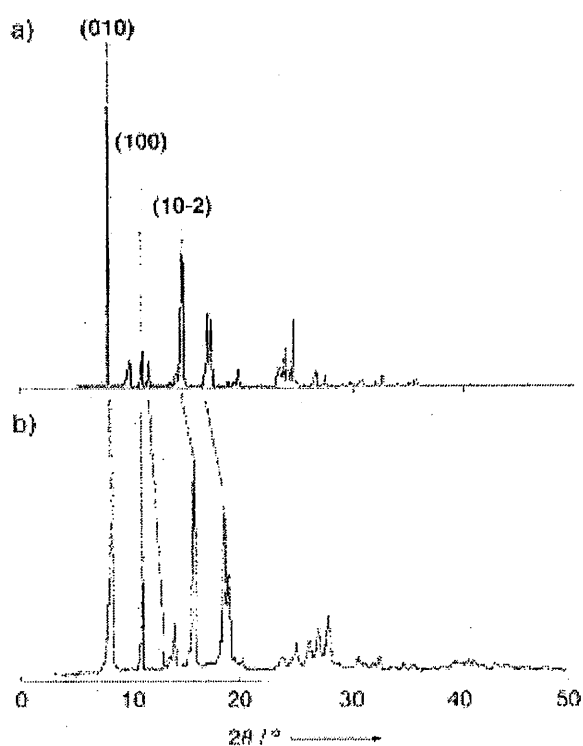
Σχήμα 25. Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του 1a (a) 1D αλυσίδα αποτελούμενη από μόρια χαλκού (με πράσινο χρώμα), 4,4'-bpy (μόρια αζώτου με το μπλέ χρώμα), και μόρια dhbc (μόρια άνθρακα με γκρι και οξυγόνο με κόκκινο χρώμα αντίστοιχα) με κατά μήκος του άξονα c,(b) Η 2D δομή (c) Η 3D απεικόνιση του 1a.

Στον τύπο Β του ΜΟΠ (Σχήμα 23,2α),ένα 2D φύλλο το οποίο συγκροτείται από μόρια Cu^{II} και dHbc παρουσία της (1) η οποία ενώνει τα 2D φύλλα, δίνει μια δομή 3D που αποτελείτε από δύο αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα τα οποία σχηματίζουν κυλινδρικά κανάλια διατομής $3,4 \times 3,4 \text{ \AA}$ κατά μήκος του άξονα c .⁵¹ (Σχήμα 26)



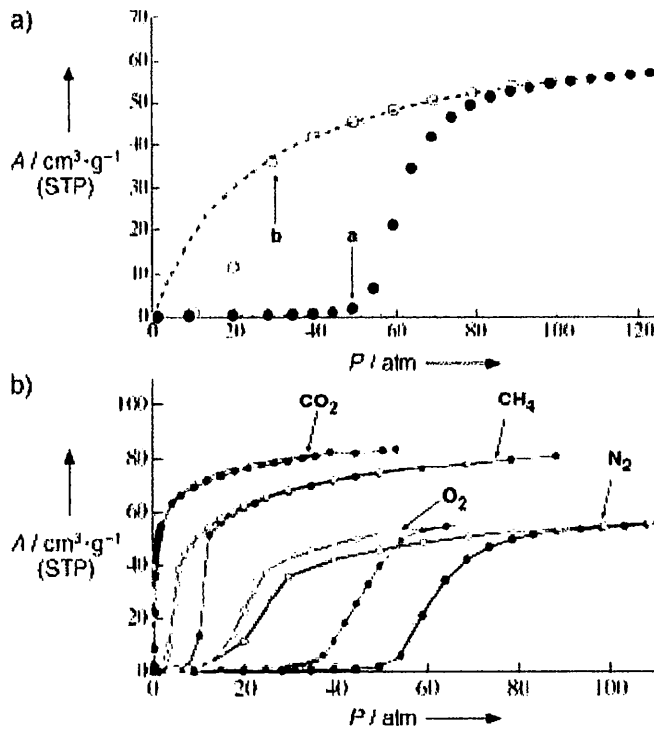
Σχήμα 26. Απεικόνιση στο χώρο της κρυσταλλικής δομής του ΜΟΠ τύπου Β του σχήματος 23.

Θερμογραφική ανάλυση του 1a έδειξε απελευθέρωση μορίων νερού από τον κρύσταλλο κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από $120 \text{ }^\circ\text{C}$ οπότε πάρθηκε το άνυδρο προϊόν 1b. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από 120 σε $170 \text{ }^\circ\text{C}$ δεν παρατηρήθηκε επιπλέον απώλεια μορίων νερού, πράγμα που σημαίνει ότι ο κρύσταλλος χωρίς τα φιλοξενούμενα μόρια παραμένει σταθερός. Επίσης το φάσμα ακτίνων-Χ, ΧRPD του 1b (Σχήμα 27b) έδειξε οξείες κορυφές περίθλασης, σχεδόν ίδιες με αυτές του 1a (Σχήμα 27a), πράγμα που δείχνει ότι το πορώδες πλέγμα διατηρείτε ακόμα και χωρίς τα μόρια νερού.



Σχήμα 27. (α) XRPD φάσμα για το **1a** (β) XRPD φάσμα για το άνυδρο **1b**

Η ένωση **1b** μελετήθηκε ως προς την προσρόφηση N_2 , η ισόθερμη προσρόφησης, τύπου II, έδειξε προσρόφηση αζώτου στους 77 K, και υπολογισμοί με τη μέθοδο BET έδειξαν ότι η ειδική ενεργή επιφάνεια του προσροφητικού είναι $24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Αυτή η χαμηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα μόρια αζώτου (με μέγεθος 3.3 \AA) δεν διαχέονται καθόλου στους μικροπόρους του κρυστάλλου. Αν η αρχική δομή του **1a** είχε διατηρηθεί θα υπήρχε ολική διάχυση αζώτου στους μικροπόρους αυτό επίσης απαιτεί συστολή των πόρων κατά την αφυδάτωση, πράγμα που φαίνεται και από το XRPD φάσμα.



Σχήμα 28. α) Ισόθερμες προσρόφησης (μαύρα στίγματα) και εκρόφησης (λευκά στίγματα) για το 1b στους 298K. Οι μπλε και κόκκινες διακεκομμένες γραμμές έχουν προέλθει από την προσαρμογή (fitting) των ευθειών κομματιών της καμπύλης Langmuir. β) Ισόθερμες προσρόφησης (έγχρωμα στίγματα) και εκρόφησης (λευκά στίγματα) των: N_2 , CH_4 , και O_2 στους 298K.

Στο σχήμα 28 βλέπουμε την ισόθερμο προσρόφησης για το 1b σε πίεση μεταξύ 1 έως 120 atm στους 298K. Αντίθετα προς το προφίλ της προσρόφησης στους 77K, η ισόθερμη δείχνει ένα προφίλ αντίθετο προς το συνηθισμένο. Η επίπεδο τμήμα της καμπύλης Langmuir δείχνει ότι δεν υπάρχει προσρόφησης σε χαμηλές περιοχές πίεσης, κόμη και με απότομη αύξηση της πίεσης στις 50 atm (Σχήμα 28,σημείο α). Η καμπύλη Langmuir είναι σχεδόν ευθεία και σε περιοχές υψηλής πίεσης δίνοντας μια τιμή

ειδικής επιφάνειας ίση με $320 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Αυτή η υψηλή τιμή της ειδικής επιφάνειας δείχνει καθαρά ότι η μη πορώδης φάση του άνυδρου **1b** μετατρέπεται σε πορώδης φάση **1a**^{52,53}. Η πίεση στην οποία τα κλειστά κανάλια του **1b** μετατρέπονται σε ανοιχτά κανάλια, λέγεται: κρίσιμη πίεση διάνοιξης καναλιών, (Κ.Π.Δ.Κ)[gate-open pressure]

Η ισόθερμη εκρόφησης δείχνει μια απότομη μείωση εκρόφησης σε πίεση 30 atm [Σχήμα 28α, σημείο b = κρίσιμη πίεση κλεισίματος καναλιών.(gate-close pressure)] ενδεικτική της υστέρησης των ισόθερμων προσρόφησης-εκρόφησης.

Οι κόκκινες και μπλε διακεκομμένες γραμμές του σχήματος **28α** αναπαριστούν τις ισόθερμες προσρόφησης για τη μη πορώδη (1b) και την πορώδη (1a) φάση, αντίστοιχα. Κάτω από την Κ.Π.Δ.Κ η ισόθερμη προσρόφησης παριστάνετε με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή για την πορώδη φάση. Πάνω από την Κ.Π.Δ.Κ η ισόθερμη αρχίζει να προσεγγίζει την μπλε γραμμή (πορώδης φάση) όπου ταυτίζετε μαζί της όταν η πίεση φθάσει στις 100atm. Στην Κ.Π.Δ.Κ τα μόρια αζώτου οδηγούν τον κρύσταλλο σε παραμόρφωση, από 1b (μη πορώδης φάση) σε 1a (πορώδης φάση).

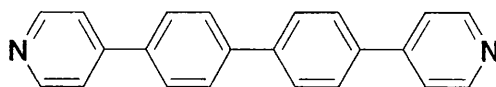
Μόλις αέριο άζωτο απορροφηθεί στους μικροπόρους του 1a σταθεροποιεί την πορώδη φάση. Για το λόγο αυτό, στην ισόθερμο εκρόφησης η πορώδης φάση διατηρείτε μέχρι η πίεση να φτάσει στις 30 atm (Κ.Π.Δ.Κ). Αυτή η κρυσταλλική παραμόρφωση προκαλείτε από τα «φιλοξενούμενα» μόρια στα κανάλια του κρυστάλλου και αποδεικνύετε από τα φάσματα ακτίνων - Χ (XRPD)

σε κρυστάλλους 1b οι οποίοι περιείχαν προσροφημένα μόρια μεθανόλης (μέγεθος μορίων 4.2Å).

Αυτή η δομική παραμόρφωση προκαλείτε από υπερκρίσιμα αέρια (supercritical gases), τα οποία εκδηλώνουν ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις εντός των καναλιών των κρυστάλλων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές διευκολύνονται από την ασυνήθιστη ελαστικότητα των δομών αυτών, λόγο των π-π συστημάτων που δομούν τους συγκεκριμένους κρυστάλλους.

Το **σχήμα 28b** αναπαριστά τις ισόθερμες προσρόφησης για μερικά αέρια ως προς το σύστημα 1b, σε πίεση από 1 έως 100 atm, στους 298K (**28a**), με μοναδική διαφορά στις τιμές της κρίσιμης πίεσης διάνοιξης και κλεισίματος καναλιών, όπου για το N₂, O₂, και CO₂ η Κ.Π.Δ.Κ είναι 50, 35 και 0.4 atm και η Κ.Π.Κ.Κ είναι 30, 25 και 0.2 atm αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή οφείλετε στην διαφορά ισχύος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των φιλοξενουμένων μορίων στα κανάλια του κρυστάλλου.

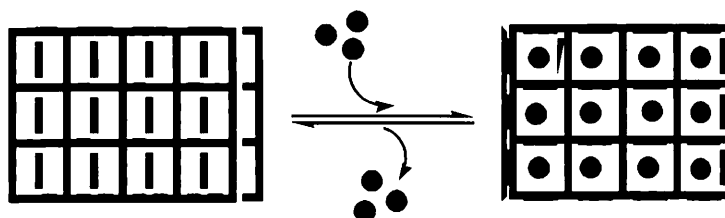
Στη συνέχεια θα μελετήσουμε ένα ΜΟΠ που δημιουργείτε κατά την αντίδραση του υποκαταστάτη 4,4' - δισ(4-πυριδυλ)διφαινυλίου (**10**) με Ni(NO₃)₂ σε μίγμα μεθανόλης και ξυλολίου όπου σχηματίζετε ένα μη αλληλοδιεισδύον ΜΟΠ με τετράγωνους πόρους (**Σχήμα 30**).⁵⁴



10

Σχήμα 29. Ο υποκαταστάτης 10

Τα ορθογώνια κανάλια, τα οποία είναι κάθετα στις στοιβάδες, καταλαμβάνονται από μόρια ξυλολίου και μεθανόλης, τα οποία απομακρύνονται με θέρμανση στους 70-150 °C. Το ΜΟΠ διατηρεί την ακεραιότητά του μέχρι 300 °C, ενώ με κρυσταλλογραφία ακτίνων - Χ διαπιστώνεται ότι η απώλεια των προσροφημένων μορίων, οδηγεί σε μία μικρή αλλαγή του πλέγματος. Εντούτοις, μετά από εμφάνιση σε μεσιτυλένιο, διαπιστώθηκε μια ευδιάκριτη αλλαγή και λήφθηκε μια νέα δομή, η οποία έμοιαζε με την αρχική, αλλά με δραματική ολίσθηση των στρωμάτων του ενός πάνω στο άλλο. Οι πόροι «κανάλια» στο τελευταίο υλικό ήταν πολύ ευρύτεροι από ότι στο αρχικό. (Σχήμα 30)

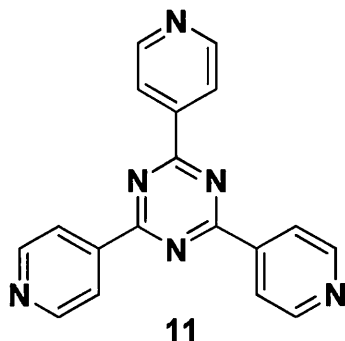


Σχήμα 30. Ολίσθηση των στρωμάτων που προκαλείται από την προσρόφηση μορίων αερίου.

Η δομική αλλαγή αποδείχθηκε με χρήση ακτίνων - Χ σε μονοκρύσταλλο του αρχικού υλικού ο οποίος σφραγίσθηκε σε τριχοειδή σωλήνα που περιείχε ποσότητα μεσιτυλενίου. Το πείραμα αυτό στηρίζει τον ισχυρισμό, ότι λαμβάνει χώρα ένας γνήσιος μετασχηματισμός κρυστάλλου σε νέο κρύσταλλο, παρά την διάλυση του πρώτου κατά την ανακρυστάλλωσή του.

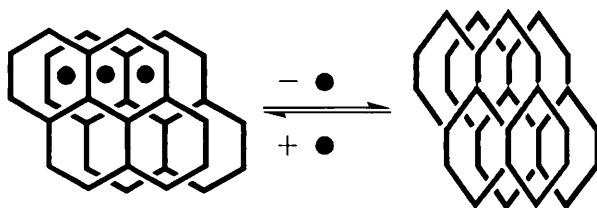
Ένα δεύτερο παράδειγμα δομικής αλλαγής κρυστάλλου σε νέο κρύσταλλο αναφέρετε επίσης σε ένα ΜΟΠ όπου χρησιμοποιείτε

Zn(II) και ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης 2,4,6-τρι(πυριδίνη)-1,3,5-τριαζίνη (11)⁵⁵ (Σχήμα 31)



Σχήμα 31. Ο υποκαταστάτης 11

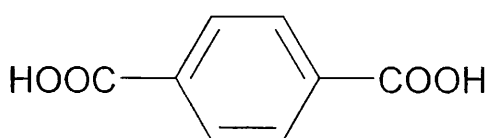
Σε αυτή την περίπτωση δημιουργείτε ένα διπλά αλληλοδιδεισδύων πλέγμα, του οποίου τα «κανάλια» καταλαμβάνονται, είτε από μόρια νιτροβενζολίου είτε από μόρια κυανοβενζολίου, ανάλογα με το ποιος διαλύτης έχει επιλεχθεί για την σύνθεση του ΜΟΠ. Κατά την έκθεση κρυστάλλων στην ατμόσφαιρα, παρατηρείται μετατροπή των πολύχρωμων κρυστάλλων σε κίτρινους και η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι τα μόρια που είχαν προσροφηθεί, απομακρύνθηκαν. (Σχήμα 32)



Σχήμα 32. Παρουσίαση της δομικής συστολής και της επέκτασης που προκαλούνται από την προσρόφηση μορίων διαλύτη στην αλληλοδιδεισδύουσα δομή $(ZnI_2)_3(11)_2$

Επίσης παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις παραμέτρους των μοναδιαίων κυψελίδων, όπως η μείωση του όγκου τους κατά 20 - 23% και μείωση των αποστάσεων μετάλλου-μετάλλου των δύο αλληλοδιδεισδύοντων πλεγμάτων. Η αναγέννηση του ΜΟΠ μπορεί να επιτευχθεί με εμφύσηση του «ξηραμένου» υλικού σε νιτροβενζόλιο.

Παρόλο που είναι εφικτή η μελέτη δομών, μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων - Χ, τόσο των αρχικών όσο και των «ξηραμένων» δομών, γεγονός που ενισχύει τον ισχυρισμό ότι τα ΜΟΠ εμφανίζουν μόνιμους πόρους, η παρατήρηση της αντιστρέψιμης προσρόφησης μορίων δεν δείχνει ότι ένα υλικό έχει μόνιμους πόρους. Παρατηρήθηκε ότι μία σειρά ΜΟΠ με βασικό τύπο $Zn(12)$, είναι ιδιαίτερα δραστικά και ευέλικτα υλικά.⁵⁶ Η μερική απώλεια των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων νερού και DMF, κατά τη μετατροπή του ΜΟΠ $[Zn_3(12)_3(H_2O)_3] \cdot 4DMF$ σε $[Zn(12)(H_2O)] \cdot DMF$, επιφέρουν δραματικές αλλαγές στη δομή. Στην πραγματικότητα τα δύο ΜΟΠ είναι τοποτακτικά αρκετά ευδιάκριτα.



12

Σχήμα 33. Ο υποκαταστάτης 12

Η δομική αλλαγή περιλαμβάνει το σπάσιμο και τον μετασχηματισμό αρκετών δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη, δηλαδή η απώλεια των

δεσμών υδρογόνου προκαλεί την αναδημιουργία των μεταλλοϊόντων και των γεφυρωμένων υποκαταστατών σε μια νέα ευδιάκριτη τοπολογική απεικόνιση.

Επομένως σε ένα ΜΟΠ μπορεί να ληφθεί υπόψη ότι, ακόμα και αν κάποια μόρια μπορούν να απορροφηθούν αντιστρεπτά, δεν πρέπει σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν ως «φιλοξενούμενοι» μέσα στους πόρους των ΜΟΠ, αλλά αντίθετα ως ακέραια συστατικά των ΜΟΠ. Η απώλεια τέτοιων μορίων μπορεί ακόμη και να οδηγήσει σε υλικά με χαμηλή κρυσταλλικότητα που μπορούν, εντούτοις με προσεκτική ανακρυστάλλωση να αναγεννήσουν την αρχική ένωση.

Μια αξιόλογη σειρά δομών βασισμένων σε ιόντα Ag και σε γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι φέρουν τρεις ομάδες νιτριλίου, αναφέρονται στη βιβλιογραφία.⁵⁷ Τα ΜΟΠ αυτά έχουν δραστικές ομάδες και εμφανίζουν μία σειρά διαφορετικών μεγεθών πόρων. Ένα ΜΟΠ από αυτά, το οποίο φέρει υδροξυλική ομάδα, έδειξε ότι έχει τη δυνατότητα να μετετρέψει την υδροξυλική ομάδα σε εστερική, με απλή έκθεση του ΜΟΠ σε τριφθοροοξικό ανυδρίτη, χωρίς αναδιοργάνωση του πλέγματος.

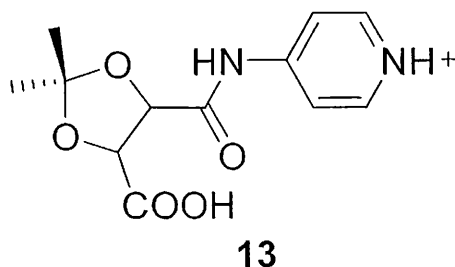
1.7.2. ΧΕΙΡΙΚΟΤΗΤΑ

Τα χειρόμορφα ΜΟΠ παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον κατά τη χρήση τους σε εναντιοεκλεκτικούς διαχωρισμούς, καθώς είναι δύσκολη η σύνθεση ζεόλιθων, υψηλής καθαρότητας, που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό. Η εισαγωγή χειρικότητας στα

ΜΟΤΠ μπορεί εύκολα να επιτευχθεί με χρήση χειρόμορφων οργανικών υποκαταστατών. Διάφορα παραδείγματα χειρόμορφων ΜΟΤΠ έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.^{58,59} Ο Rosseinsky,⁶⁰ με χρήση του τριμεσικού οξέος (6), νικελίου και διαφόρων διολών συνέθεσε αρκετά χειρόμορφα ΜΟΤΠ. Το ΜΟΤΠ, που προήρθε με χρήση αιθυλένογλυκόλης, εμφανίζει τετραπλή αλληλοδιείσδυση, ενώ η διόλη εντάσσεται μονοδοντικά στο μέταλλο και η σφαίρα ένταξης του μετάλλου συμπληρώνεται από δύο μόρια πυριδίνης. Παρά την αλληλοδιείδυση, σχηματίζονται ψευδο-τετραεδρικοί πόροι με διάμετρο 12Å, οι οποίοι αποτελούν το 28% του όγκου της κυψελίδας και ενώνονται μεταξύ τους για να σχηματίσουν συνεχόμενα κανάλια. Η ελικοειδής φύση των πλεγμάτων, υποδεικνύει ότι το ΜΟΤΠ, δομικά, είναι χειρικό και αποτελείται από πλέγμα σε 50/50 αναλογία των εναντιομερών κρυστάλλων. Η χρήση ρακεμικής διόλης 1,2-προπανοδιόλη οδήγησε σχηματισμό παρόμοιας ελικοειδούς δομής, αλλά η αλκοόλη εντάσσεται χηλικά και ο αριθμός των πλεγμάτων που αλληλοδιεισδύουν είναι δύο. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της δομής έδειξε ότι το υλικό αυτό αποτελείται από απλά εναντιομερή και κάθε κρυσταλλική μονάδα περιέχει μόνο ένα εναντιομερές της διόλης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η διόλη επιδρά στη σταθερότητα του ΜΟΤΠ, και ο έλεγχος της χειρικότητας των οργανικών υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει στη σύνθεση εναντιομερών πορώδων ΜΟΤΠ.

Η χρήση του εναντιομερούς υποκαταστάτη 13, ο οποίος προέρχεται από το D-τρυγικό οξύ, στην αντίδραση με $Zn(NO_3)_2$ οδηγεί στη σύνθεση ενός πορώδους ΜΟΤΠ με παραμορφωμένη

διαμόρφωση. Το υλικό αυτό περιέχει χειρικά κανάλια. Οι πυριδινικοί δακτύλιοι βρίσκονται στα κανάλια και έχουν την δυνατότητα ανταλλαγής των πρωτονίων που φέρουν, με άλλα κατιόντα.



Σχήμα 34. Ο υποκαταστάτης 13

Η χειρομορφία του υλικού δοκιμάσθηκε με το διαχωρισμό, έως ένα βαθμό, των εναντιομερών $[\text{Ru}(2,2\text{-bipy})_3]^{2+}$. Εμβάπτιση του ΜΟΠ σε μεθανολικό διάλυμα ρακεμικού μίγματος $[\text{Ru}(2,2\text{-bipy})_3]^{2+}$ οδηγεί σε αλλαγή στο χρώμα των κρυστάλλων από άχρωμο σε κίτρινο και σε σχηματισμό σε περίσσεια 66% του εναντιομερούς Δ.

1.7.3 ΙΟΝΙΚΗ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ

Όταν οι κρύσταλλοι του ΜΟΠ $[\text{Ag}(1)(\text{NO}_3)]$ εμβάπτιστηκαν σε υδατικά διαλύματα που περιείχαν τα ανιόντα PF_6^- , MoO_4^- , BF_4^- ή SO_4^{2-} , παρατηρήθηκε ανταλλαγή των ανιόντων, δηλαδή τα νιτρικά ανιόντα μεταφέρθηκαν στο διάλυμα, ενώ τα υδατικά ανιόντα, τα οποία βρίσκονταν σε περίσσεια, τα αντικατέστησαν. Για το ανιόν PF_6^- η ανταλλαγή είναι σχεδόν πλήρης μετά από 6 ώρες, ενώ οι κρύσταλλοι έχουν θαμπώσει και τα ακτινογράφημα σκόνης έχει αλλάξει πλήρως. Έκθεση του σχηματισθέντος προϊόντος σε

υδατικό διάλυμα, που περιέχει νιτρικά ανιόντα, επαναφέρει το υλικό στην αρχική του διαμόρφωση, όπως φαίνεται από το ακτινογράφημα σκόνης. Η διαδικασία αυτή, μελετήθηκε με μικροσκόπια ,TEM και AFM και με φασματοσκοπική εξέταση της επιφάνειας του ΜΟΠ.⁶¹ Η διαδικασία ανταλλαγής πραγματοποιείται στην υδατική φάση, δηλαδή προηγείται διάλυση του αρχικού πολυμερούς σώματος και ακολουθεί κρυστάλλωση του νέου πολυμερούς, επίσης δεν παρατηρείται ιοντική διάχυση και ανταλλαγή των ανιόντων μέσα στο αδρανές ΜΟΠ, φαινόμενο που λαμβάνει χώρα στους ζεόλιθους. Τα ΜΟΠ συνήθως είναι αδιάλυτα, όπως προκύπτει από την οπτική παρατήρηση της σταθερότητας κρυστάλλων σε διάφορους διαλύτες. Το γεγονός αυτό δείχνει πόσο σημαντική είναι η εξέταση του επιφανειακού διαλύματος. Σαφώς η σταθερότητα των ΜΟΠ, κατά την εμβάπτιση σε διαλύματα, αποτελεί το κρίσιμο σημείο όσον αφορά τις πιθανές εφαρμογές ιοντικής ανταλλαγής ή καθαρισμό του νερού ή διαλυμάτων.

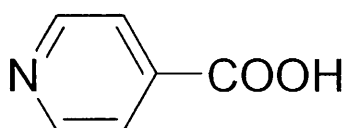
1.7.4 ΦΩΤΑΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ (NLO)

Ο συνδυασμός μεγέθους ή σχήματος - εκλεκτικής απορρόφησης με φωταύγεια, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι μπορούν να συντεθούν ΜΟΠ ως εκλεκτικοί αισθητήρες. Το ΠΕ $[Au_2(Ph_2P(CH_2)_4PPh_2)_3][Au(CN)_2]_2$ το οποίο συντέθηκε με στόχο να έχει παρόμοια δομή με το $Au(PR_3)_3^+$, με

τριγωνικά κέντρα AuP_3 , παρουσιάζει ισχυρό μπλε - πορφυρό φθορισμό στερεάς κατάστασης, ο οποίος μπορεί να συγκρηθεί με αυτή που επιδεικνύει το μονομερές σύμπλοκο $[Au(PPh_3)_3]^+$. Εντούτοις, το ΠΕ δεν είναι πορώδες με αποτέλεσμα να μην παρατηρηθεί καμία συμπεριφορά πολλαπλασιασμού του φαινομένου.⁶² Επίσης η παρουσία λανθανιδικών κέντρων στο ΜΟΠ $[Tb(12)_2]$, προκαλεί φθορισμό.⁶³ Το υλικό αυτό έχει την ικανότητα να απορροφήσει νερό και αμμωνία, κάθε ένα από τα οποία οδηγεί σε προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες φθορισμού.

Ο Lin,⁶⁴ επιθυμώντας να εκμεταλλευτεί το γεγονός ότι τα πλέγματα **dia** στερούνται κέντρα συμμετρίας, συνέθεσε ΜΟΠ που παρουσιάζουν μη γραμμική οπτική συμπεριφορά δευτέρας τάξης. Τα αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα **dia** με μονό αριθμό πλεγμάτων να αλληλοδιεισδύουν, δεν παρουσιάζουν κέντρο συμμετρίας, ιδιότητα που είναι απαραίτητη για την ύπαρξη μη γραμμικής οπτικής συμπεριφοράς δευτέρας τάξης. Συντέθηκαν επίσης πλέγματα που παρουσιάζουν τριπλή ή τετραπλή αλληλοδιείσδυση βασισμένα σε $Zn(II)$ ή $Cd(II)$ και υβριδικούς υποκαταστάτες (**14**) και έδειξαν



14

Σχήμα 35. ο υποκαταστάτης **14**

ότι μπορούν να δώσουν μη γραμμική οπτική συμπεριφορά δευτέρας τάξης, τρεις φορές περισσότερη από αυτή του δευτεριωμένου

δισόξινου φωσφορικού καλίου (KD_2PO_4 , KDP) της μοναδικής μέχρι τότε γνώστης ένωσης με γραμμικές οπτικές ιδιότητες την οποία δομούσαν αλληλοδιεισδύοντα ασύμμετρα πλέγματα **dia(4)**.

1.7.5. ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Η κατάλυση αναφέρεται συχνά ως επιθυμητό χαρακτηριστικό των ΜΟΠ και αποτελεί αιτία για έρευνα σε αυτά τα υλικά. Όμως υπάρχουν ακόμα σχετικά λίγες αναφορές πραγματικής καταλυτικής δραστηριότητας, ενώ το πεδίο αυτό, το οποίο θα απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα για την επόμενη δεκαετία,⁶⁵ βρίσκεται στο στάδιο της λεπτομερούς έρευνας.

Ο Fujita και η ομάδα του παρατήρησε ότι το ΜΟΠ [$\text{Cd(1)}_2(\text{NO}_3)_2$] μπορεί να καταλύσει την κυανοσιλυλίωση αλδευδών.⁶⁶ Ειδικότερα η κατεργασία βενζαλδεύδης και κυανοτριμεθυλοσιλανίου, παρουσία σκόνης ΜΟΠ [$\text{Cd(1)}_2(\text{NO}_3)_2$] σε διχλωρομεθάνιο στους 40 °C, πάνω από 24h, έδωσε το αντίστοιχο κυανοσιλυλο- παράγωγο με απόδοση 77% και θεωρήθηκε ότι η αντίδραση γίνεται λόγω της μερικής διάλυσης του ΜΟΠ σε ενεργά καταλυτικά διαλυτά σύμπλοκα. Συνεπώς, οι επιστήμονες εξέτασαν την καταλυτική δραστηριότητα του υπερκείμενου διαλύματος διχλωρομεθανίου και βρήκαν ότι δεν έδωσε καμία δραστηριότητα που να στηρίζει τον ισχυρισμό ότι η κατάλυση εμφανιζόταν στο στερεό. Επίσης καμία καταλυτική δραστηριότητα δεν παρατηρήθηκε για τις πρόδρομες ενώσεις $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ και για την 4,4'-διπυριδίνη (1). Κάποια επιλεκτικότητα

παρατηρήθηκε στην καταλυτική συμπεριφορά, δεδομένου ότι η 2 - τολουολοαλδεύδη είναι ένα πιο ενεργό υπόστρωμα από την 3 - τολουολοαλδεύδη και αν οι α- και β- ναφθαλαλδεύδη είναι καλά υποστρώματα, δε υπήρξε σχεδόν καμία μετατροπή της 9-ανθραλδεύδης. Η επιλεκτικότητα αυτή οφείλεται στο περιορισμένο μέγεθος των κοιλοτήτων του υλικού. Η γεωμετρία του καδμίου είναι ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο με σφαίρα ένταξης N_4O_2 , η οποία αν εμπλέκεται στην κατάλυση, υποδεικνύει ότι υπάρχει αποσύνδεση των τερματικών νιτρικών ανιόντων, τα οποία σχηματίζουν ενεργά κέντρα, δηλαδή οξέα κατά Lewis.

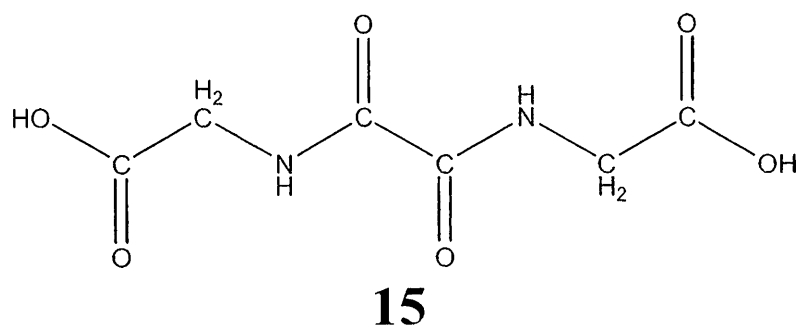
Στο προαναφερθέν παράδειγμα του υποκαταστάτη **13**,¹³⁵ το εναντιομερές ΜΟΠ εμφανίζει κανάλια, στα οποία εμπεριέχονται οι πυριδινικές ομάδες και δοκιμάστηκαν σε καταλυτικά πειράματα τρανσεστεροποίησης. Παρατηρήθηκε καταλυτική συμπεριφορά στο σύστημα, ακόμη και όταν υπήρχε περίσσεια εναντιομερούς 8% στο προϊόν, όταν χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης η ρακεμική 1 - φαινυλ-2- προπανόλη. Επίσης υπάρχουν δεδομένα που δείχνουν ότι οι πυριδινικές ομάδες μπορούν να αλκυλοποιηθούν, παραδείγματος χάρη με CH_3I , όμως τα πειράματα αυτά παρουσίασαν ελάχιστη ή μηδενική καταλυτική δραστηριότητα.

2. ΣΤΟΧΟΙ-ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

2.1 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

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

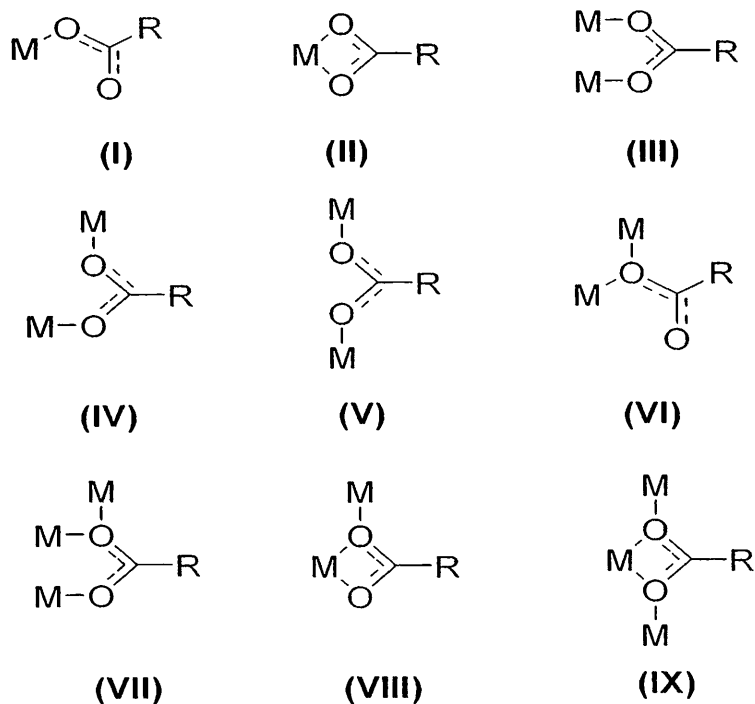
Στο συγκεκριμένο μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης ασχοληθήκαμε με έναν δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη με βιολογική σημασία. (Σχήμα 36). Ο σκελετός του υποκαταστάτη LH_2 αποτελείται από δύο μόρια γλυκίνης ενωμένα σε ένα σκελετό οξαλδεύδης. Ο υποκαταστάτης LH_2 έχει μεγάλο μήκος (περίπου 9.6 \AA) και οι καρβοξυλικές ομάδες είναι ελεύθερες να περιστρέφονται, καθώς επίσης οι πεπτιδικοί δεσμοί που υπάρχουν, μπορούν να αποτελέσουν πηγή δεσμών υδρογόνου, γεγονός το οποίο θα συνεισέφερε στην επιπλέον σταθερότητα στα αναμενόμενα πλέγματα. Επιπροσθέτως, λαμβάνοντας υπόψη τη δυνατότητα δημιουργίας του γνωστού, από τα αμινοξέα και τα πεπτίδια, χηλικού δακτυλίου της γλυκίνης, μπορούν να εμφανίσουν δις χηλική γεφυρωτική συμπεριφορά, γεγονός το οποίο θα είχε σαν συνέπεια την δημιουργία νέων ΜΟΠ.



Σχήμα 36 Ο υποκαταστάτης (15) (LH₂) N,N'-οξάλυλ-δισ-γλυκίνη (OBGH₂).

2.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΚΑΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

Το καρβοξυλικό ανιόν, RCO_2^- , μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με τα μεταλλοκατιόντα με διάφορους τρόπους, όπως μονοδοντικά (**I**), χηλικά (**II**), γεφυρωμένα διδοντικά σε διαμόρφωση *syn-syn* (**III**), *syn-anti* (**IV**), ή *anti-anti* (**V**), είτε ως μονοατομικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης είτε μόνο του (**VI**) είτε με επιπρόσθετη γέφυρα (**VII**), είτε ακόμη και σε διάταξη που περιλαμβάνει χηλικό (**VIII**) ή γεφυρωτικό τρόπο ένταξης (**IX**), όπως φαίνεται στο **σχήμα 37**. Η ποικιλία στον τρόπο συναρμογής της καρβοξυλικής ομάδας, αποτέλεσε το βασικό κριτήριο επιλογής σύνθεσης υποκαταστατών που περιέχουν παραπάνω από μία καρβοξυλικές ομάδες, καθώς όπως φαίνετε στο **σχήμα 37** η καρβοξυλική ομάδα μπορεί να συνδεθεί με ένα μέταλλο (**I** και **II**), με δύο μέταλλα (**III**, **IV**, **V**, **VI** και **VIII**) και με τρία μέταλλα (**VII**, **IX**).



Σχήμα 37 Οι διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του καρβοξυλικού ανιόντος.

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

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, σε αρκετά ΜΟΠ, εμφανίζονται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όπως οι δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση του συστήματος και στη διαμόρφωση των πλεγμάτων, με αποτέλεσμα η επιλογή του συγκεκριμένου υποκαταστάτη να γίνει με γνώμονα την ύπαρξη των διαμοριακών αυτών αλληλεπιδράσεων.

Έχοντας ως δεδομένη τη χρήση μορίων με βιολογική σημασία, επιλέχθηκε να συντεθεί ο διδοντικός υποκαταστάτης LH_2

($OBGH_2$) που απεικονίζετε στο σχήμα 36. Ο υποκαταστάτης LH_2 αποτελείται από δύο μόρια γλυκίνης ενωμένα σε έναν δικαρβονυλικό σκελετό. Ο υποκαταστάτης LH_2 έχει μεγάλο μήκος (περίπου 9.6 \AA) και οι καρβοξυλικές ομάδες είναι ελεύθερες να περιστρέφονται, καθώς επίσης οι πεπτιδικό δεσμοί που υπάρχουν, μπορούν να αποτελέσουν πηγή δεσμού υδρογόνου, γεγονός το οποίο θα συνεισέφερε επιπλέον σταθερότητα στα δημιουργούμενα πλέγματα. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε πολύ αραιές συνθήκες, παρουσία ασθενούς βάσης και σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ύδωρ, το οποίο είναι μια καλή πηγή σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

Στο σχήμα 6 της εισαγωγής, απεικονίζονται οι διάφορες πιθανές δομές που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση διτοπικών ή τριτοπικών υποκαταστατών ή μετάλλων, ενώ μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η χρήση ευκίνητων μετάλλων της πρώτης σειράς μετάπτωσης και για το λόγο αυτό επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν τα μέταλλα με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^7 και d^8 όπως τα Co^{2+} , Ni^{2+} . Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τα μέταλλα Zn^{2+} , και Cd^{2+} . με d^{10} ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και στα οποία οι σταθεροποιητικές επιδράσεις από τις μερικώς συμπληρωμένες ομάδες των τροχιακών δεν μπορεί να είναι υπεύθυνες για την επιλογή γεωμετρίας γύρο από το κεντρικό άτομο του μετάλλου παρα μόνο η γεωμετρία του υποκαταστάτη ('άνοιγμα' του χηλικού δακτυλίου) και οι πιθανές ηλεκτρονιακές επιδράσεις. Τέλος χρησιμοποιήσαμε το κατιόν Ca^{2+} , το οποίο είναι αλκαλική γαία και μπορεί να συμπλοκοποιηθεί με πολυδοντικούς

υποκαταστάτες. Επίσης το Ca^{2+} έχει σφαιρική κατανομή φορτίου και δεν επηρεάζεται καθόλου από φαινόμενα κρυσταλλικού πεδίου.

Το Ca^{2+} είναι ένα σημαντικό δομικό συστατικό στα ζώα που ποικίλλουν από πρωτόζωα μέχρι μαλάκια και εχινόδερμα, είναι επίσης ένα δευτερεύων συστατικό των οστών των σπονδυλωτών. Το βρίσκουμε, επίσης στα τοιχώματα των κυττάρων, ως συστατικό που βοηθά στην πήξη του αίματος, ακόμη και σαν μεταγωγέα σημάτων μεταξύ των κυττάρων. της ζωής.⁶⁷

Γιατί όμως η φύση επέλεξε το ιόν του ασβεστίου ως ενδιάμεσο πολλών μηνυματοφόρων διεργασιών ;

Η απάντηση είναι, λόγω της ικανότητας ισχυρής δέσμευσης του με πρωτεΐνες. Τα αρνητικά φορτισμένα οξυγόνα (των πλευρικών αλυσίδων του γλουταμινικού και ασπαραγινικού οξέος) καθώς και τα μη φορτισμένα οξυγόνα (καρβονύλια της κύριας αλυσίδας) έχουν την ικανότητα να συμπλοκοποιούνται με ιόντα ασβεστίου. Η ικανότητα του ασβεστίου να σχηματίζει σύμπλοκα συναρμογής με πολλούς προσδέτες, έξι ως οκτώ ατόμων οξυγόνου, του επιτρέπει να διασυνδέει διάφορα τμήματα μιας πρωτεΐνης και να επιφέρει δραματικές αλλαγές στη στερεοδιάταξή της.

Το Cd(II) είναι απαραίτητο στα τρωκτικά⁶⁸ όμως εξαιρετικά τοξικό για τον άνθρωπο. Απορροφάται από το συκώτι, ενώ βρίσκει άμεσα το δρόμο προς τα νεφρά, τα οποία αποτελούν το κρίσιμο όργανο κατά την τοξική δηλητηρίαση⁶⁹. Οι ακριβείς μηχανισμοί της τοξικής δράσης του Cd(II) παραμένουν άγνωστοι.

Ο Zn^{70} είναι ένα εξέχων μέταλλο στις βιολογικές διαδικασίες όπως ο σίδηρος και ο χαλκός και έχει βρεθεί ότι είναι απαραίτητο

στοιχείο σε όλες τις μορφές της ζωής. Ο Ζη(II) διαδραματίζει, δομικό αλλά και καταλυτικό ρόλο στην χημεία των βιολογικών συστημάτων. Αποτελεί κύριο συστατικό πολλών υδρολυτικών ενζύμων όπως η καρβοξυπεπτιδάση Α και η θερμολυσίνη.

Το νικέλιο⁶⁸ επίσης είναι ένα από τα απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τα θηλαστικά, διότι σταθεροποιεί τα ριβοσώματα⁷¹ και η έλλειψη του επιφέρει την κακή λειτουργία του ήπατος.⁷²

Τέλος το Co(II) συγκαταλέγεται στα απαραίτητα ιχνοστοιχεία, μπορεί και ενεργοποιεί μερικά ένζυμα της βιταμίνης B₁₂, είναι επίσης εξαιρετικά τοξικό για τα φυτά.

Ο τεράστιος βιολογικός ρόλος των παραπάνω μετάλλων μας παρακίνησε να ασχοληθούμε με τη χημεία ένταξης τους. Η σύνθεση νέων ΜΟΠ με πρωτότυπες ιδιότητες και βιολογική σημασία ήταν ο στόχος αυτής της ερευνητικής προσπάθειας. Όμως καθώς γίνεται χρήση ενός εύκαμπτου υποκαταστάτη, δεν είναι εφικτή η πρόβλεψη της δομής των προϊόντων.

2.3 ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ

Η μελέτη της βιβλιογραφίας μας έδειξε ότι οι πειραματικές συνθήκες για την σύνθεση ΜΟΠ δεν είναι δυνατόν να συστηματικοποιηθούν. Χρησιμοποιούνται κυρίως συμβατικές συνθετικές πορείες και διαλυτοθερμικές μέθοδοι, ενώ οι δραστικές συνθήκες (υψηλή πίεση και θερμοκρασία) μπορούν να οδηγήσουν σε ΜΟΠ σχετικά ευκολότερα από τις συμβατικές μεθόδους αλλά παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα. Π.χ. οι ποσότητες των παραγόμενων στερεών είναι μικρές και η

παραγωγή ποσοτήτων που μπορούν να χαρακτηριστούν και με άλλες μεθόδους εκτός από κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Τα προϊόντα αυτών των μεθόδων είναι συχνά μίγματα και σε αρκετές περιπτώσεις οι πορείες δεν είναι επαναλήψιμες.

Αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε ήπιες μεθόδους^{73,74} γιατί τα πειράματα μπορούν να επαναληφθούν ευκολότερα, τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι πιο καθαρά και η αύξηση της ποσότητας τους δεν δημιουργεί γενικότερα προβλήματα χειρισμού.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα οργανικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν η γλυκίνη και ο οξικός διεθυλεστέρας, επίσης το στερεό NaOH και τα ένυδρα άλατα των μετάλλων ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας.

Το H₂O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο, ενώ ο οργανικός διαλύτης EtOH ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας (proanalysis) και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

3.2 ΟΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΑ ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

3.2.1. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι θερμικές μετρήσεις στην περιοχή 20 - 700 °C έγιναν σε θερμοζυγό της Shimadzu DTG υπό ροή N₂ (50 cm³/min) με ταχύτητα θέρμανσης 0.5, 5.0 και 10 °C/min. Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 5 έως 15 mg. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.2. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Τα ηλεκτρονικά φάσματα διαχυτικής ανάκλασης (diffuse reflectance spectra, DRS) στην περιοχή 200 - 900 nm

ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UVPC 2401, υπό μορφή στερεού διαλύματος σε BaSO₄.

3.2.3. ΔΟΝΗΤΙΚΑ ΦΑΣΜΑΤΑ

Τα IR φάσματα όλων των ενώσεων στην περιοχή 4000 - 370 cm⁻¹ ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX με την μορφή παστίλιας KBr (4000 - 400 cm⁻¹) και στην περιοχή 710 - 30 cm⁻¹ με τη μορφή παστίλιας πολυαιθυλενίου. Τα φάσματα FT - IR και FAR - IR ελήφθησαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.4. ¹H, ¹³C ΦΑΣΜΑΤΑ NMR

Τα φάσματα ¹H-NMR και ¹³C-NMR του υποκαταστάτη ελήφθησαν με το φασματογράφο Bruker AM - 400 με συχνότητα συντονισμού πρωτονίου 400 MHz και άνθρακα 100 MHz. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε DMSO - d₆ της Aldrich με ισοτοπική καθαρότητα >99.5%. Τα φάσματα ελήφθησαν στο εργαστήριο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.2.5. ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΣΚΟΝΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X

Για την λήψη των ακτινογραφημάτων σκόνης (powder diffractometer) Siemens D8 ADVANCE. Η πηγή ακτινοβολίας

ήταν λυχνία Cu που λειτουργούσε με φίλτρο Ni σε τάση 40 KV και ρεύμα 40 mA (CuK_{α} , $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Σαρώθηκε περιοχή γωνίας ανακλάσεως 2θ 5-90° με βήματα 0.02° σε σταθερό χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Περίθλασης ακτίνων Χ, του οριζόντιου Δικτύου Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

3.3. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ

Τα δεδομένα για τις κρυσταλλογραφικές δομές που παρουσιάζονται στο παρόν μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης, των πέντε δομών ($[Co(\mu-OBG)(H_2O)_4].2(H_2O)$ (1), $[Ni(\mu-OBG)(H_2O)_4].2(H_2O)$ (2), $[Zn(\mu-OBG)(H_2O)_3].2(H_2O)$ (3), $[Cd(\mu-OBG)(H_2O)_3].2(H_2O)$ (4) και $[Ca(\mu-OBG)(H_2O)_2].2(H_2O)$ (5), συλλέχθηκαν στο Department of Chemistry, University of Joensuu, στη Φινλανδία. (9)

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε στο Department of Chemistry, University of Joensuu ήταν KappaCCD 95 mm με CCD κάμερα και k - γωνιοστάτη και η ακτινοβολία ήταν MoK α . Οι δομές επιλύθηκαν με άμεσες μεθόδους, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS - 97. Η βελτίωση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα SHELXS - 97. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, καθώς και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων.

Πίνακας 2 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα από τη συλλογή δεδομένων των ενώσεων (1)-(5)

| Ένωση | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Τύπος | C6 H18 Co N2 O12 | C6 H18 N2 Ni O12 | C12 H32 N4 O22 Zn | C12 H32 Cd2 N4 O22 | C6 H14 Ca N2 O10 |
| ΜΒ | 369.15 | 368.93 | 715.16 | 809.22 | 314.27 |
| Κρυστ.Χρώμα | Ελαφρύ Κόκκινο | Γαλάζιο | Άχρωμο | Άχρωμο | Άχρωμο |
| Κρυστ.Σύστημα | Τρικλινές | Τρικλινές | Μονοκλινές | Μονοκλινές | Ορθορομβικό |
| Ομάδα χώρου | P-1 | P-1 | C2/c | C2/c | Pbcn |
| Θερμοκρασία(K) | 120(2) | 120(2) | 120(2) | 120(2) | 120(2) |
| Διαστάσεις (mm) | 0.20 x 0.09 x 0.04 | 0.20 x 0.09 x 0.04 | 0.25 x 0.18 x 0.09 | 0.16 x 0.07 x 0.06 | 0.23 x 0.18 x 0.05 |
| a (Å) | 4.9688(5) | 4.9548(10) | 6.9185(2) | 7.0333(3) | 12.0318(3) |
| b (Å) | 5.4759(4) | 5.5428(11) | 7.6934(3) | 7.9908(3) | 6.8082(4) |
| c (Å) | 12.0615(11) | 11.998(2) | 23.2758(7) | 23.2776(6) | 14.5930(8) |
| α (°) | 86.876(7) | 86.75(3) | 90 | 90 | 90 |
| β (°) | 78.724(7) | 78.98(3) | 94.120(2) | 92.812(3) | 90 |
| γ (°) | 86.800(8) | 86.93(3) | 90 | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 321.02(5) | 322.61(11) | 1235.69(7) | 1306.67(8) | 1195.38(10) |
| Z | 1 | 1 | 2 | 2 | 4 |
| F (000) | 191 | 192 | 736 | 808 | 656 |
| Συντελεστής απορρόφησης (cm ⁻¹) | 14.08 | 15.74 | 20.51 | 17.31 | 5.80 |
| 2θ _{max} (°) | 27.48 | 27.47 | 27.50 | 27.50 | 27.46 |
| R (F) | 0.0290 | 0.0465 | 0.0274 | 0.0257 | 0.0480 |
| R _w (F) | 0.0508 | 0.1029 | 0.0492 | 0.0409 | 0.0831 |

3.4. ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ

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

3.5. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΟΒGH₂ (LH₂)

Σε 30ml υδατικού διάλυμα γλυκίνης (7.5g, 0.1 mol) προστίθεται 10ml υδατικού διαλύματος NaOH (4g, 0.1 mol). Στο αλκαλικό διάλυμα γλυκίνης που προκύπτει, προστίθεται εθανολικό διάλυμα οξικού διαιθυλεστέρα (7.307g, 6.79ml, 0.05 mol) και το προκύπτων σύστημα θερμαίνεται με Reflux σε σταθερή θερμοκρασία 65°C για 3 ώρες. Έπειτα από ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα, η EtOH εξατμίζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα και το διάλυμα αφήνεται στους 4-5°C για μία μερικές ώρες, το λευκό στερεό που σχηματίζεται διηθείται και στη συνέχεια ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού. Βάρος λευκού στερεού = 8.6g, Απόδοση = 84%

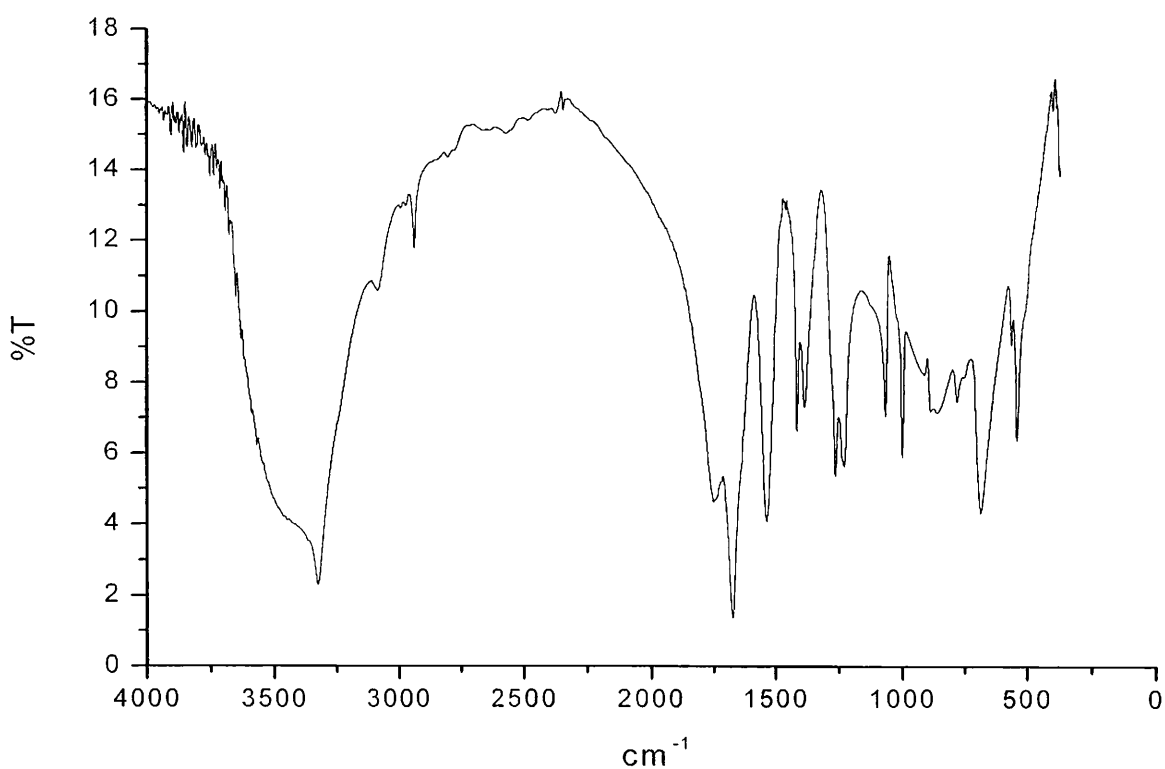
Σ.Τ. = 252°C

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

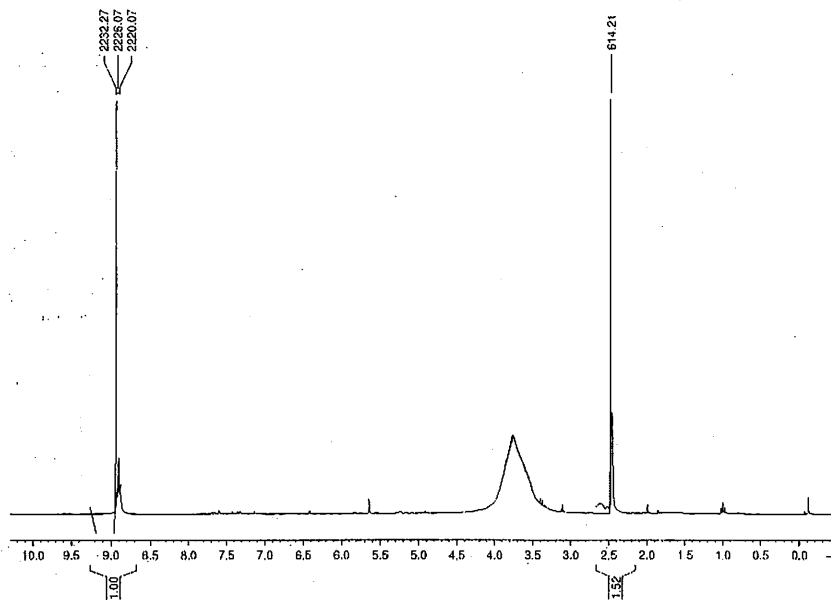
IR (cm⁻¹) : 3440, 3328 (N-H) (s), 3092 (w), 2930 (w) (O-H), 1750 (m) (C=O), 1675 (C=O amide), 1536 (s), 1415(m), 1384 (m), 1265(w), 1230(s) (C-O), 1000(w), 859(w), 686(w).

Φασματοσκοπία N.M.R.: Τα φάσματα ¹H - NMR και ¹³C-NMR ελήφθησαν σε DMSO και παρουσιάζονται στα **σχήματα 39 και 40**, αντίστοιχα με τις εξής κορυφές : ¹H - NMR (400.13 MHz, DMSO) : δ = 2.50 (s 2H), 8.80 (t, J = 6.2 Hz, 1H(N))

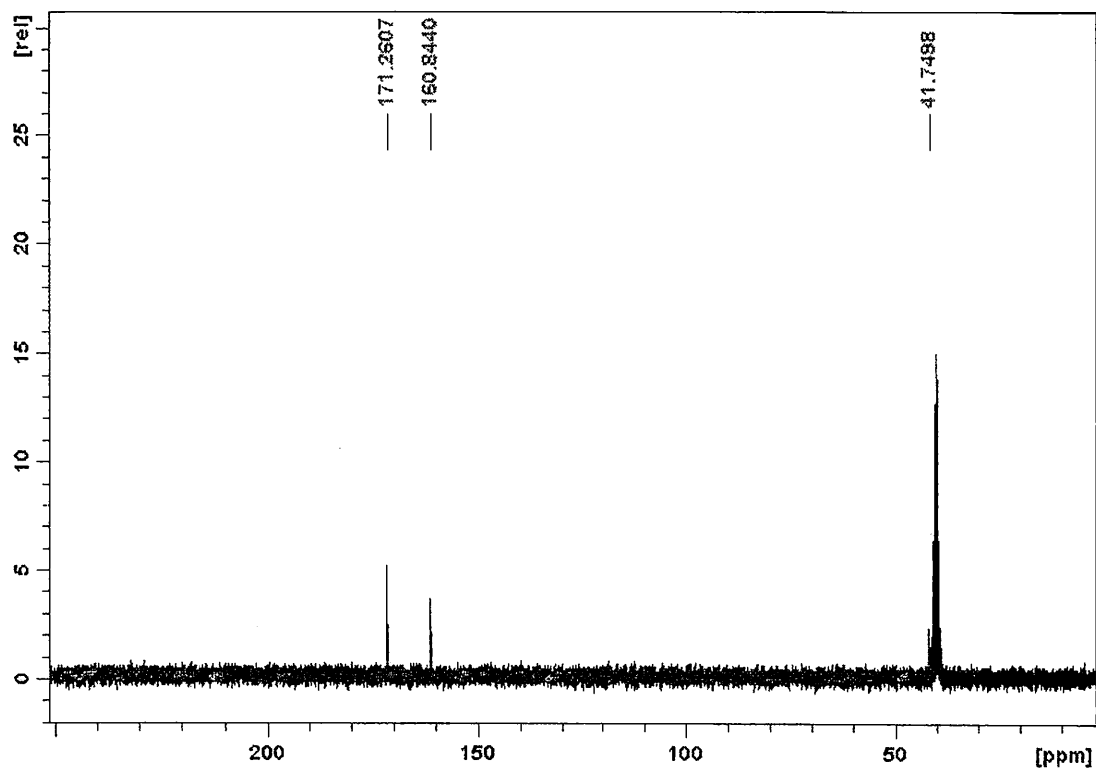
¹³C-NMR : δ = 41.75, 160.84, 171.26



Σχήμα 38. Φάσμα υπέρυθρου του υποκαταστάτη (OBGH₂)



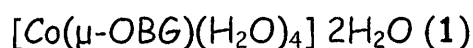
Σχήμα 39. Φάσμα ^1H - NMR του υποκαταστάτη (OBGH_2)



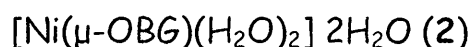
Σχήμα 40. Φάσμα ^{13}C - NMR του υποκαταστάτη (OBGH_2)

4. ΣΥΜΠΛΟΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ
ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ
ΟΒΓΗ₂

4.1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΟΒGΗ₂

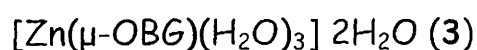


Σε ένα αιώρημα LH₂ (0.204g, 1 mmol) σε H₂O (5 ml), προστίθεται βάση Na₂CO₃ (26mg, 0.25 mmol) έως το διάλυμα να γίνει διαυγές και στη συνέχεια προστίθεται σταγόνην διάλυμα Co(NO₃)₂·6H₂O (0.291g, 1 mmol) σε 5ml H₂O υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 1 ώρα, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH (10 ml) και Et₂O (2 x 10 ml) και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.20g (80% βασισμένη στον υποκαταστάτη). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σε ένα διάλυμα LH₂ (20.4mg, 0.1mmol) σε H₂O (5 ml), προστίθεται σταγόνην διάλυμα Co(NO₃)₂ (29.1mg, 0.1mmol) σε 5ml H₂O υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν 40 ημέρες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και Et₂O (2 x 5 ml) και ξηράνθηκαν στον αέρα.



Σε ένα αιώρημα LH₂ (0.204g, 1 mmol) σε H₂O (5 ml), προστίθεται βάση Na₂CO₃ (26mg, 0.25 mmol) έως το διάλυμα να

γίνει διαυγές και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.290g, 1 mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 1 ώρα, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH (10 ml) και Et_2O (2 x 10 ml) και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.20g (78% βασισμένη στον υποκαταστάτη). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σε ένα διάλυμα LH_2 (20.4mg, 0.1mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.0mg, 0.1mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν 40 ημέρες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και Et_2O (2 x 5 ml) και ξηράνθηκαν στον αέρα.

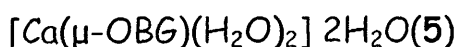


Σε ένα αιώρημα LH_2 (0.204g, 1 mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται βάση Na_2CO_3 (26mg, 0.25 mmol) έως το διάλυμα να γίνει διαυγές και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.261g, 1 mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 1 ώρα, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH (10 ml) και Et_2O (2 x 10 ml) και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.21g (70% βασισμένη στον υποκαταστάτη). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

ελήφθησαν ως εξής : Σε ένα διάλυμα LH_2 (20.4mg, 0.1mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (26.1mg, 0.1mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν 40 ημέρες, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και Et_2O (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα.

$[\text{Cd}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_3] 2\text{H}_2\text{O}$ (4)

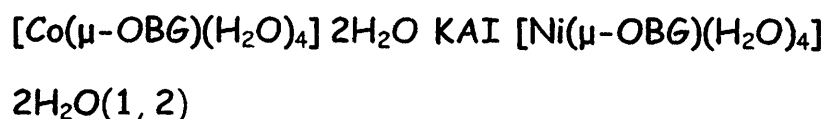
Σε ένα αιώρημα LH_2 (0.204g, 1 mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται βάση Na_2CO_3 (26mg, 0.25 mmol) έως το διάλυμα να γίνει διαυγές και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.308g, 1 mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 1 ώρα, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH (10 ml) και Et_2O (2 x 10 ml) και ξηράθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.25g (61% βασισμένη στον υποκαταστάτη). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σε ένα διάλυμα LH_2 (20.4mg, 0.1mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (30.8mg, 0.1mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν μία εβδομάδα, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και Et_2O (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα



Σε ένα αιώρημα LiH_2 (0.204g, 1 mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.240g, 1 mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Μικροκρυσταλλικό στερεό λευκού χρώματος σχηματίζεται έπειτα από 1 ώρα, το οποίο διηθήθηκε και εκπλύθηκε με EtOH (10 ml) και Et_2O (2 x 10 ml) και ξηράνθηκε υπό κενό πάνω από silica gel. Απόδοση : 0.19g (66% βασισμένη στον υποκαταστάτη). Κατάλληλοι κρύσταλλοι για μελέτη με κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ ελήφθησαν ως εξής : Σε ένα διάλυμα LiH_2 (20.4mg, 0.1mmol) σε H_2O (5 ml), προστίθεται στάγδην διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (24.0mg, 0.1 mmol) σε 5ml H_2O υπό ανάδευση. Το παραπάνω διάλυμα αφέθηκε να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δίνοντας διαφανείς κρυστάλλους έπειτα από σχεδόν ένα μήνα, οι οποίοι διηθήθηκαν και εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και Et_2O (2 x 5 ml) και ξηράνθηκαν στον αέρα.

4.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ OBGH_2

4.2.1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

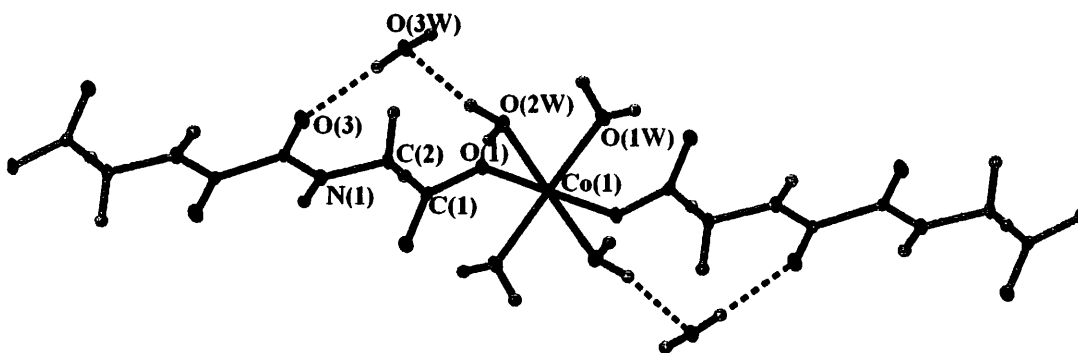


Οι δομές των ενώσεων (1) και (2) παρουσιάζεται στα σχήματα 41 και 43 αντίστοιχα και στους πίνακες 3 και 5

παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (\AA) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Το κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι ότι σχηματίζουν πολυμερή ένταξης μίας διάστασης. Οι δύο ενώσεις είναι ισοδομικές και έχουν τα παρακάτω κοινά χαρακτηριστικά. Πρώτον, δύο μόρια του L εντάσσονται μονοδοντικά στο ισημερινό επίπεδο. Δεύτερον, η σφαίρα ένταξης κάθε μετάλλου είναι ένα παραμορφωμένο trans-οκτάεδρο. Τρίτον, στη σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων υπάρχουν τέσσερα γεφυρωτικά μόρια νερού και τέταρτων, σε κάθε ασύμμετρη μονάδα εντοπίζεται ένα κρυσταλλικό μόριο νερού το οποίο σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου και δύο μόρια νερού ενταγμένα στο μέταλλο.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (1) ανήκει στο τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου P-1 με μισό μόριο στην ασύμμετρη μονάδα, ενώ ένα μόριο κρυσταλλικού νερού περιλαμβάνεται και συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου.

Το Co(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός trans- κανονικού οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα (**Σχήμα 41**). Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο μονοδοντικά με δύο οξυγόνα που προέρχονται από δύο διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες L με μήκος δεσμού Co-O(1) στα 2.086\AA και με δύο οξυγόνα τερματικών μορίων νερού με το μήκος δεσμού Co-O(1W) να είναι 2.098\AA , ενώ στο αξονικό επίπεδο συνδέεται με δύο μόρια νερού O(2W) με το μήκος Co-O(2W) να βρίσκεται στα 2.083\AA , όλες οι απέναντι γωνίες O-Co-O είναι γραμμικές, όπως επιβάλλεται από το κέντρο συμμετρίας πάνω στο μέταλλο.



Σχήμα 41. Η σφαίρα ένταξης του Co(II) στο πολυμερές ένταξης (1)

Όπως παρατηρούμε στο **σχήμα 42** γύρω από τον υποκαταστάτη L δημιουργείται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τρεις δεσμοί δημιουργούνται από τα κρυσταλλικά μόρια νερού [N(1)-H(1)···O(3W), O(3W)-H(31)···O(3)#5, O(3W)-H(32)···O(2)#6], δύο δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται από τα ενταγμένα μόρια νερού, [O(1W)-H(12) O(2)#2, O(2W)-H(22)···O(1)#4]. Επίσης δημιουργείται και ένας ασθενέστερος δεσμός υδρογόνου O(1W)-H(11)···O(2). (Πίνακας 4)

Επίσης, όπως φαίνεται και στο **σχήμα 43** η ανάπτυξη της υπερμοριακής δομής του (1) προς τις δύο διαστάσεις γίνεται μέσω οκταμελών δακτυλίων οι οποίοι δημιουργούνται από δεσμούς

υδρογόνου μεταξύ των τερματικών μορίων νερού της ασύμμετρης μονάδας του ΜΟΠ.

Πίνακας 3. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (1)

| | | | |
|----------------------|------------|-----------------------|----------|
| Co(1)-O(2W) | 2.0817(11) | O(2W)#1-Co(1)-O(1) | 87.86(4) |
| Co(1)-O(2W)#1 | 2.0817(11) | O(1)#1-Co(1)-O(1) | 180.0 |
| Co(1)-O(1)#1 | 2.0873(10) | O(2W)-Co(1)-O(1W) | 91.82(5) |
| Co(1)-O(1) | 2.0873(10) | O(2W)#1-Co(1)-O(1W) | 88.18(5) |
| Co(1)-O(1W) | 2.0963(11) | O(1)#1-Co(1)-O(1W) | 81.31(5) |
| Co(1)-O(1W)#1 | 2.0963(11) | O(1)-Co(1)-O(1W) | 98.69(5) |
| | | O(2W)-Co(1)-O(1W)#1 | 88.18(5) |
| O(2W)-Co(1)-O(2W)#1 | 180.00(6) | O(2W)#1-Co(1)-O(1W)#1 | 91.82(5) |
| O(2W)-Co(1)-O(1)#1 | 87.86(4) | O(1)#1-Co(1)-O(1W)#1 | 98.69(5) |
| O(2W)#1-Co(1)-O(1)#1 | 92.14(4) | O(1)-Co(1)-O(1W)#1 | 81.31(5) |
| O(2W)-Co(1)-O(1) | 92.14(4) | O(1W)-Co(1)-O(1W)#1 | 180.0 |

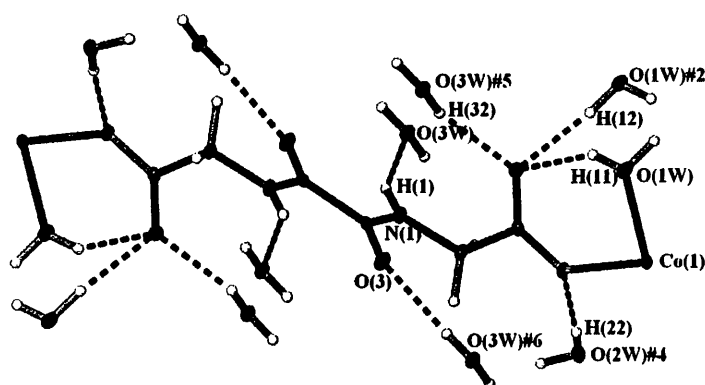
Διεργασίες συμμετρίας: #1 -x+2,-y,-z+1, #2 -x+2,-y+1,-z

Πίνακας 4 Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (1)

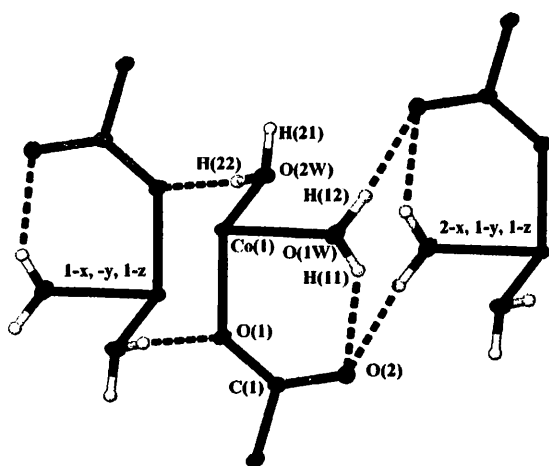
| D - H...A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|--------------------------|---------|---------|------------|-----------|
| N(1)-H(1) O(3W) | 0.82(2) | 2.28(2) | 2.9940(17) | 146(3) |
| Intra 1 N(1)-H(1) O(3)#1 | 0.82(2) | 2.34(2) | 2.6974(16) | 360(3) |
| Intra 1 O(1W)-H(11) O(2) | 0.75(3) | 2.25(2) | 2.8640(16) | 140(3) |
| O(1W)-H(11) O(2W)#2 | 0.75(3) | 2.47(3) | 2.0289(16) | 358(3) |
| O(1W)-H(12) O(2)#3 | 0.84(3) | 2.00(3) | 2.8149(17) | 163(2) |
| O(2W)-H(21) O(3W)#4 | 0.82(3) | 1.93(2) | 2.7364(17) | 169(2) |
| O(2W)-H(22) O(1)#5 | 0.81(3) | 1.97(2) | 2.7652(15) | 172(2) |
| O(3W)-H(31) O(3)#6 | 0.80(2) | 2.02(2) | 2.8143(16) | 173(2) |
| O(3W)-H(32) O(2)#7 | 0.83(3) | 2.02(2) | 2.7549(15) | 148(2) |

Διεργασίες συμμετρίας : : #1 2-x,1-y,1-z, #2 2-x,1-y,1-z, #3 2-x,1-y,1-z, #4 1-x,1-y,1-z, #5 1-x,-y,1-z, #6 -1+x,1+y,z, #7, -1+x,1+y,z

Όλοι αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου δημιουργούν ένα πολύπλοκο δίκτυο που σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή υπό την μορφή ενός υπερμοριακού πολυμερούς. Η τοπολογία του περιγράφεται παρακάτω.



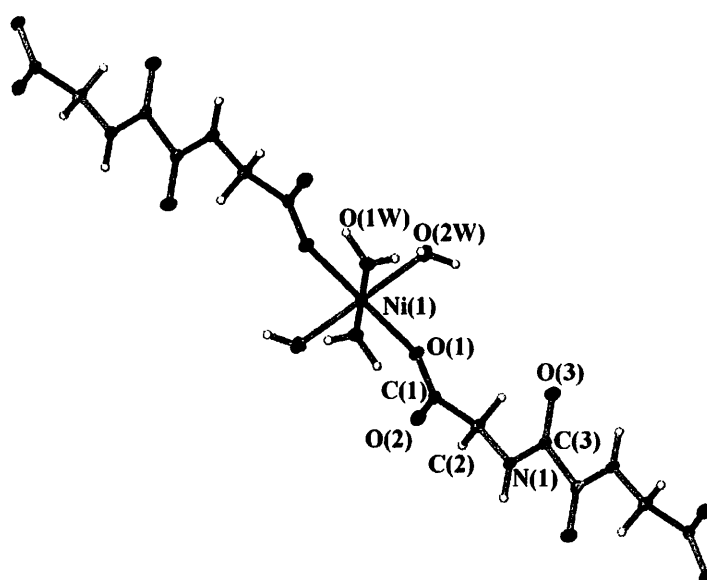
Σχήμα 42. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου γύρω από τον υποκαταστάτη L



Σχήμα 43. Οι δακτύλιοι δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στην ασύμμετρη κυψελίδα του ΜΟΠ (1)

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (2) ανήκει στο τρικλινές σύστημα με ομάδα χώρου P-1 με μισό μόριο στην ασύμμετρη μονάδα, ενώ ένα μόριο κρυσταλλικού νερού που περιλαμβάνεται, συγκρατείται με δεσμούς υδρογόνου.

Το Ni(II) βρίσκεται στο κέντρο ενός trans- κανονικού οκταέδρου και είναι συνδεδεμένο με έξι οξυγόνα (Σχήμα 44). Στο ισημερινό επίπεδο είναι συνδεδεμένο με τέσσερα τερματικά μόρια νερού με το μέσο μήκος δεσμού Ni-O(1W) να είναι 2.065Å, ενώ σε αξονικές θέσεις εντάσσονται μονοδοντικά δύο καρβοξυλομάδες, με μήκος δεσμών Ni-O(1) στα 2.049Å, που ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια υποκαταστατών.



Σχήμα 44. Η σφαίρα ένταξης του Ni(II) στο πολυμερές ένταξης (2)

Πίνακας 5. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (2)

| | | | |
|----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Ni(1)-O(1)#1 | 2.049(2) | O(1)-Ni(1)-O(1W) | 96.63(10) |
| Ni(1)-O(1) | 2.049(2) | O(1W)#1-Ni(1)-O(1W) | 180.00(14) |
| Ni(1)-O(1W)#1 | 2.062(3) | O(1)#1-Ni(1)-O(2W)#1 | 91.25(10) |
| Ni(1)-O(1W) | 2.062(3) | O(1)-Ni(1)-O(2W)#1 | 88.75(10) |
| Ni(1)-O(2W)#1 | 2.068(3) | O(1W)#1-Ni(1)-O(2W)#1 | 92.33(11) |
| Ni(1)-O(2W) | 2.068(3) | O(1W)-Ni(1)-O(2W)#1 | 87.67(11) |
| | | O(1)#1-Ni(1)-O(2W) | 88.75(10) |
| O(1)#1-Ni(1)-O(1) | 180.000(1) | O(1)-Ni(1)-O(2W) | 91.25(10) |
| O(1)#1-Ni(1)-O(1W)#1 | 96.63(10) | O(1W)#1-Ni(1)-O(2W) | 87.67(11) |
| O(1)-Ni(1)-O(1W)#1 | 83.37(10) | O(1W)-Ni(1)-O(2W) | 92.33(11) |
| O(1)#1-Ni(1)-O(1W) | 83.37(10) | O(2W)#1-Ni(1)-O(2W) | 180.00(12) |

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

Το μόριο του νερού σχηματίζει τέσσερις δεσμούς υδρογόνου, δύο ως δότης, τον πρώτο με το μη ενταγμένο οξυγόνο της καρβοξυλικής ομάδας O(2) μέσω του H(32) και τον δεύτερο μέσω του H(31) με το οξυγόνο της αμιδικής ομάδας ενός διαφορετικού μορίου υποκαταστάτη, επιπλέον το κρυσταλλικό νερό σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου ως δέκτης, με ένα τερματικό μόριο νερού της αρχικής αλυσίδας και με ένα αμιδικό υδρογόνο του αζώτου μίας δεύτερης αλυσίδας.

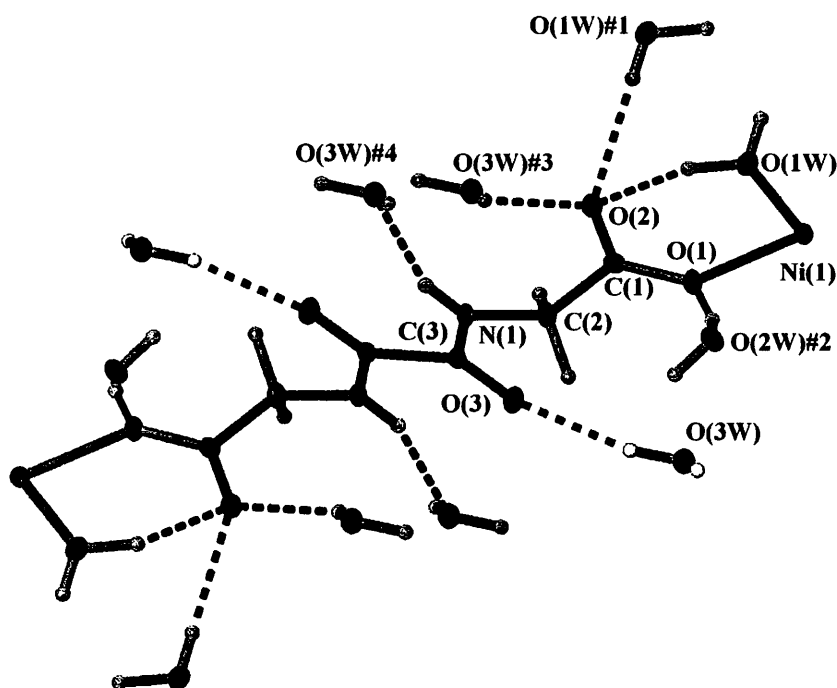
Όπως παρατηρούμε στο **σχήμα 45** γύρο από τον υποκαταστάτη L δημιουργείται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τρεις δεσμοί δημιουργούνται από τα κρυσταλλικά μόρια νερού [N(1)-H(1) O(3W), O(3W)-H(31) O(3)#4, O(3W)-H(32) O(2)#5], δύο δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται από τα ενταγμένα μόρια νερού, [O(1W)-H(12) O(2)#1, O(2W)-H(22) O(1)#3]. Επίσης

δημιουργείται και ένας ασθενής δεσμός υδρογόνου O(1W)-H(11)···O(2).

Πίνακας 6 Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (2)

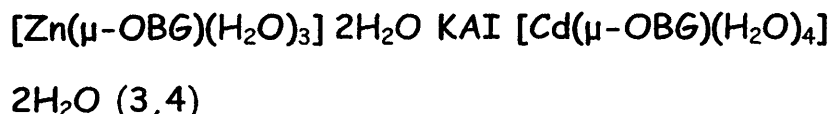
| D - H...A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| N(1)-H(1) O(3W) | 0.87(5) | 2.07(5) | 3.003(4) | 138(5) |
| Intra O(1W)-H(11)-O(2) | 0.94(6) | 1.97(6) | 2.778(4) | 143(5) |
| O(1W)-H(11) O(2W)#1 | 0.94(6) | 2.47(6) | 3.065(4) | 121(7) |
| O(1W)-H(12) O(2)#1 | 0.74(5) | 2.15(5) | 2.857(3) | 161(5) |
| O(2W)-H(21) O(3W)#2 | 0.81(6) | 1.96(6) | 2.761(3) | 176(6) |
| O(2W)-H(22) O(1)#3 | 0.78(5) | 2.03(5) | 2.796(4) | 169(5) |
| O(3W)-H(31) O(3)#4 | 0.85(7) | 1.99(7) | 2.828(4) | 169(7) |
| O(3W)-H(32) O(2)#5 | 0.89(5) | 2.16(5) | 2.775(3) | 157(4) |

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



Σχήμα 45. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου γύρω από τον υποκαταστάτη L

4.2.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΩΝ



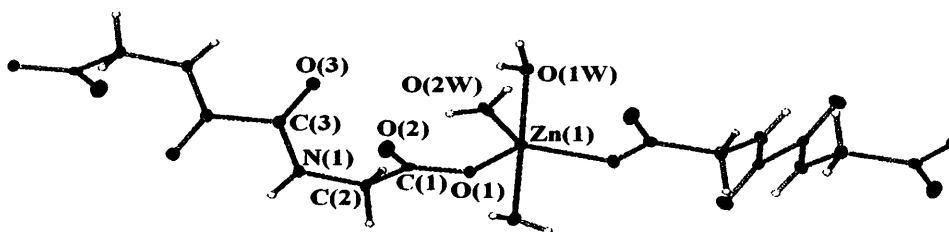
Τμήματα της πολυμερούς αλυσίδας των ενώσεων (3) και (4) παρουσιάζονται στα σχήματα 46 και 47 αντίστοιχα και στους πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για τα παραπάνω σύμπλοκα. Το κοινό χαρακτηριστικό των παραπάνω ενώσεων είναι ότι σχηματίζουν πολυμερή ένταξης μίας διάστασης. Οι ενώσεις (3) και (4) χαρακτηρίσθηκαν κρυσταλλογραφικά και βρέθηκε ότι ανήκουν σε μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου $C 2/c$.

Το κατιόν $Zn(II)$ στο ΠΕ (3) βρίσκεται στο κέντρο μίας ελαφρώς παραμορφωμένης τριγωνικής διπυραμίδας και είναι συνδεδεμένο με πέντε οξυγόνα (Σχήμα 43)

Πίνακας 7. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (3)

| | | | |
|--------------------|------------|---------------------|-----------|
| Zn(1)-O(1) | 2.0032(11) | O(1)-Zn(1)-O(1)#1 | 104.53(6) |
| Zn(1)-O(1)#1 | 2.0032(11) | O(2W)-Zn(1)-O(1W) | 89.04(3) |
| Zn(1)-O(1W) | 2.1601(11) | O(1)-Zn(1)-O(1W) | 89.00(5) |
| Zn(1)-O(1W)#1 | 2.1601(11) | O(1)#1-Zn(1)-O(1W) | 92.18(4) |
| | | O(2W)-Zn(1)-O(1W)#1 | 89.04(3) |
| O(2W)-Zn(1)-O(1) | 127.74(3) | | |
| O(2W)-Zn(1)-O(1)#1 | 127.74(3) | | |

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

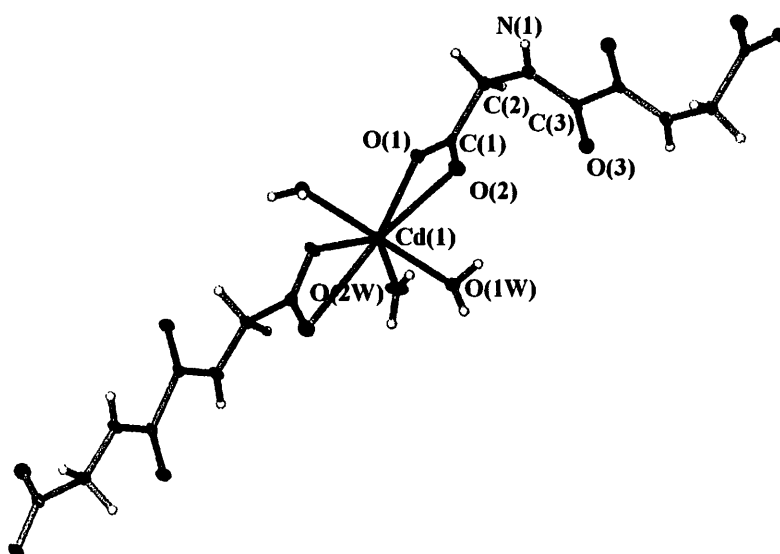


Σχήμα 46. Η σφαίρα ένταξης του Zn(II) στο πολυμερές ένταξης (5)

Στο ισημερινό επίπεδο το κατιόν του μετάλλου, συνδέεται μονοδοντικά με δύο οξυγόνα από δύο καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών L και με ένα οξυγόνο O (2W) ενός τερματικού μορίου νερού, ενώ στο αξονικό επίπεδο συνδέεται με δύο τερματικά μόρια νερού O (1W) και O (1W)#1 [1-x, γ, 3/2-z]. Η γωνία O (1W)-Zn(1)- O (1W)#1 [1-x, γ, 3/2-z] η οποία ορίζεται στις 178.08° προσεγγίζει την ιδανική γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας.

Το Cd(II) στο ΠΕ (4) βρίσκεται στο κέντρο μίας ελαφρώς παραμορφωμένης πενταγωνικής διπυραμίδας και είναι συνδεδεμένο με επτά οξυγόνα (Σχήμα 47), καθώς η απόσταση του Cd(1) με το καρβονυλικό οξυγόνο O(2) της καρβοξυλικής ομάδας είναι 2.665Å. Στην αντίστοιχη περίπτωση του Zn(II) η απόσταση είναι 2.782Å και η γωνία Zn(1)- O (1)- O (2) είναι

82.25°. έτσι στην περίπτωση του (3) έχουμε μονοδοντική ένταξη του καρβοξυλίου ενώ διδοντική στο (4).



Σχήμα 47. Η σφαίρα ένταξης του Cd(II) στο πολυμερές ένταξης (4)

Στη κρυσταλλική δομή των ΠΕ (3) και (4) εμφανίζονται σημαντικότερες αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου (Πίνακες 9 και 10) που οδηγούν στη σύνθεση υπερμοριακών δομών τριών διαστάσεων και κρίνεται σκόπιμη η περιγραφή του περίπλοκου δικτύου δεσμών υδρογόνου. (Σχήματα 48-49)

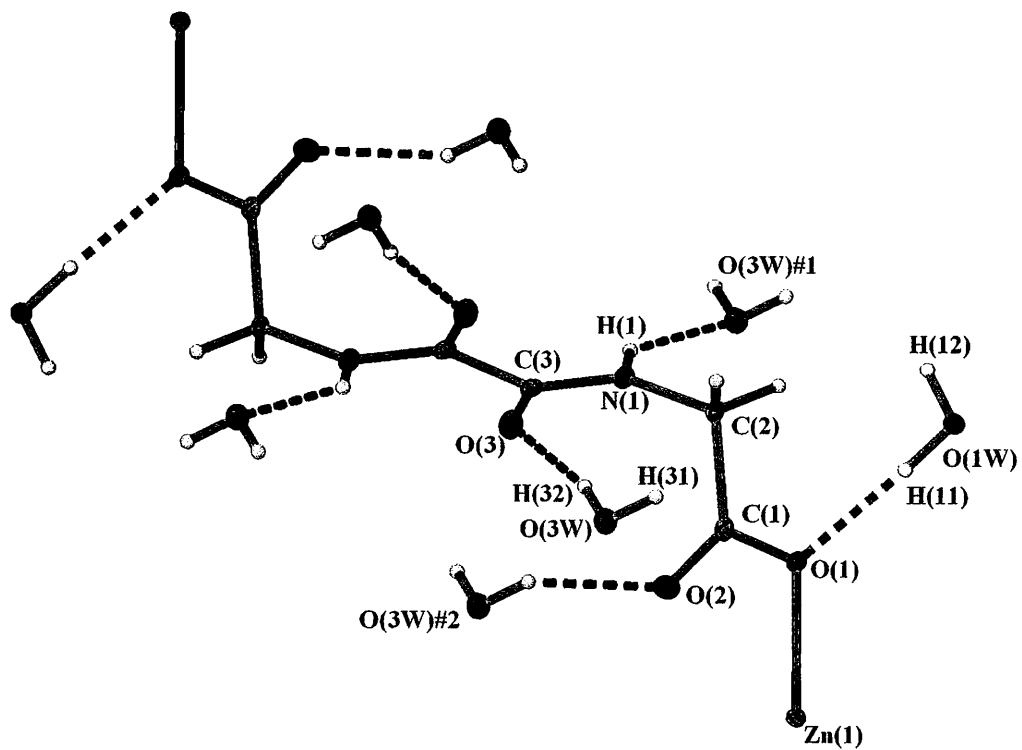
Στην ασύμμετρη μονάδα και των δύο ενώσεων εντοπίζεται ένα μόριο κρυσταλλικού νερού το οποίο συγκρατείται στο πολυμερές μίας διάστασης με δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 8. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης (4)

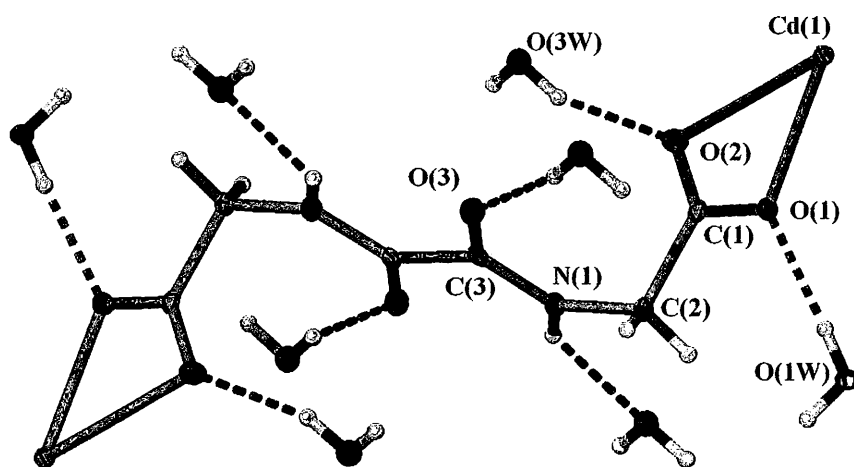
| | | | |
|--------------------|------------|----------------------|-----------|
| Cd(1)-O(2W) | 2.18900(2) | O(2W)-Cd(1)-O(1W) | 91.06(4) |
| Cd(1)-O(1) | 2.2635(14) | O(1)-Cd(1)-O(1W) | 84.59(6) |
| Cd(1)-O(1)#1 | 2.2635(14) | O(1)#1-Cd(1)-O(1W) | 93.96(5) |
| Cd(1)-O(1W) | 2.3138(15) | O(2W)-Cd(1)-O(1W)#1 | 91.06(4) |
| Cd(1)-O(1W)#1 | 2.3138(15) | O(1)-Cd(1)-O(1W)#1 | 93.96(5) |
| | | O(1)#1-Cd(1)-O(1W)#1 | 84.59(6) |
| O(2W)-Cd(1)-O(1) | 132.87(4) | O(1W)-Cd(1)-O(1W)#1 | 177.89(9) |
| O(2W)-Cd(1)-O(1)#1 | 132.87(4) | | |
| O(1)-Cd(1)-O(1)#1 | 94.25(7) | | |

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

Το μοτίβο των δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι σχηματίζονται από τα μόρια νερού, είναι το ίδιο και για τις δύο ενώσεις. Συνολικά 2.5 μόρια νερού που εντοπίζονται στην ασύμμετρη μονάδα του κάθε πολυμερούς ένταξης, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι λειτουργούν ως γέφυρες μεταξύ πέντε αλυσίδων μίας διάστασης. Μελετώντας το ΠΕ (4) βλέπουμε ότι το οξυγόνο του κρυσταλλικού μορίου νερού O(3W) λειτουργεί ως δέκτης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, έναν με το υδρογόνο της αμιδικής ομάδας H(1) το οποίο ανήκει στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, και τον δεύτερο με το H(12) του ενταγμένου μορίου νερού O(1W), το οποίο ανήκει σε μία δεύτερη πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 48. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (3)



Σχήμα 49. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (4)

Πίνακας 9. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο ΠΕ (3)

| D - H...A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|---------------------------|---------|---------|------------|-----------|
| O(3W)-H(32) O(3) | 0.82(3) | 1.96(3) | 2.7743(16) | 168(2) |
| (Intra) N(1)-H(1) O(3)#2* | 0.84(2) | 2.32(2) | 2.6952(18) | 107(3)* |
| O(1W)-H(11) O(1)#3 | 0.86(2) | 1.87(2) | 2.7242(16) | 174(2) |
| O(1W)-H(12) O(3W) | 0.78(2) | 1.94(2) | 2.7205(17) | 176(2) |
| O(2W)-H(21) O(1W)#4 | 0.79(2) | 1.98(2) | 2.7538(16) | 166(2) |
| O(3W)-H(31) O(2)#5 | 0.75(2) | 2.04(2) | 2.7318(17) | 153(2) |
| N(1)-H(1) O(3W)#1 | 0.84(2) | 2.18(2) | 2.9143(18) | 144.9(19) |

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

-*Πολύ ασθενής ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου*-

Πίνακας 10. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο 4

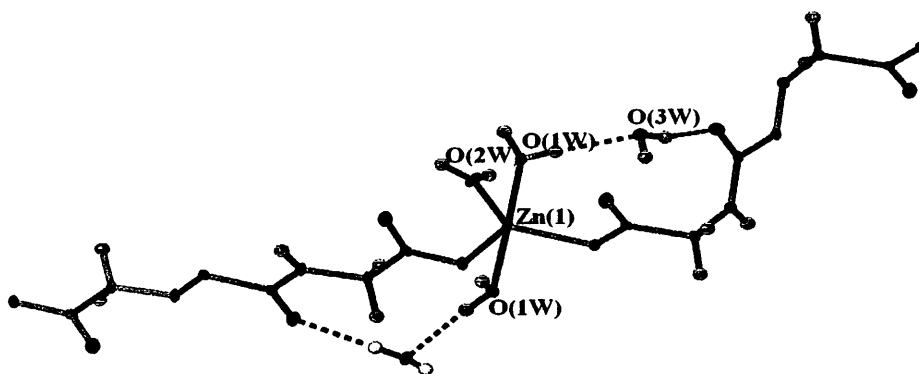
| D - H...A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|---------------------------|---------|---------|-----------|-----------|
| N(1)-H(1) O(3W) #1 | 0.81(3) | 2.30(3) | 2.982(3) | 144(2) |
| (Intra) N(1)-H(1) O(3) #2 | 0.81(3) | 2.37(2) | 2.707(2) | 360(3) |
| O(1W)-H(11) O(1) #3 | 0.76(3) | 1.89(3) | 2.639(2) | 171(3) |
| O(1W)-H(12) O(3W) | 0.77(3) | 1.95(3) | 2.719(19) | 174(3) |
| O(2W)-H(21) O(1W) #4 | 0.82(3) | 1.90(3) | 2.702(2) | 169(3) |
| O(3W)-H(31) O(3) | 0.79(3) | 2.04(3) | 2.815(2) | 170(3) |
| O(3W)-H(32) O(2) #5 | 1.79(3) | 2.09(3) | 3.841(3) | 158(3) |

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

Επιπροσθέτως το κρυσταλλικό μόριο νερού λειτουργεί και ως δότης σχηματίζοντας άλλους δύο δεσμούς υδρογόνου, ο πρώτος με το H(31) του οξυγόνου O(2)#5 $[x-1/2,y+1/2,z]$, και ο δεύτερος με το H(32) του οξυγόνου O(3)

Το δεύτερο οξυγόνο του μορίου του νερού $O(1W)$ το οποίο εντοπίζεται στην ασύμμετρη μονάδα είναι ενταγμένο στο μέταλλο και σχηματίζει 3 δεσμούς υδρογόνου, ο πρώτος με το $H(12)$ του νερού $O(3W)$, ο δεύτερος με το $H(11)$ του $O(1)\#3 [x-1/2,y+1/2,z]$, και ο τρίτος με το $H(21)$ του $O(2W)\#4 [x+1/2,y-1/2,z]$. Τέλος το μισό άτομο νερού της ασύμμετρης μονάδας, σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου μεταξύ του $H(21)$ του νερού $O(2W)$ και του $O(1W) [x+1/2,y-1/2,z]$.

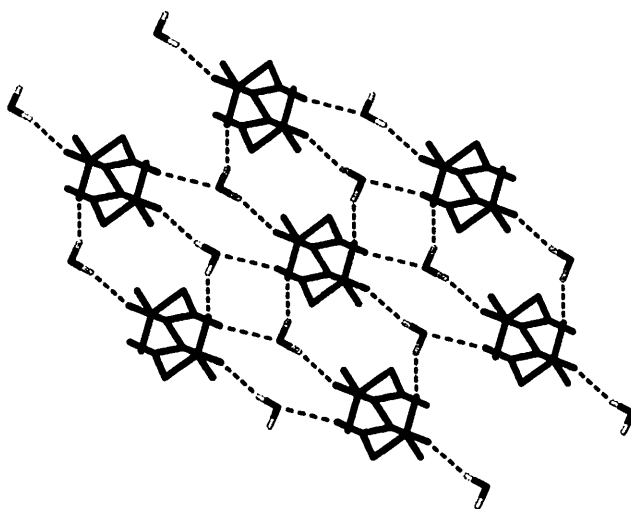
Συνολικά δηλαδή, για κάθε ένα μέταλλο έχουμε πέντε μόρια νερού, από τα οποία τα τρία είναι ενταγμένα και τα δύο κρυσταλλικά (**Σχήμα 50**). Χάριν ευκολίας οι αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου θα μελετηθούν ξεχωριστά για το μέταλλο και ξεχωριστά για τον υποκαταστάτη.



Σχήμα 50. Τα κρυσταλλικά και τα ενταγμένα μόρια νερού του ΠΕ (3)

Τα κρυσταλλικά μόρια νερού μπορούνε να σχηματίσουν 6 δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι είναι ανά δύο συμμετρικοί [O(3W)-H(31) O(2)#5, O(3W)-H(32) O(3), N(1)-H(1) O(3W)#1] ενώ άλλοι δύο συμμετρικοί δεσμοί υδρογόνου [O(1W)-H(11) O(1)#3] σχηματίζονται από τα ενταγμένα μόρια νερού. Γύρο από τον υποκαταστάτη L δημιουργείται ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου όπως φαίνεται στο **σχήμα 51**.

Ο κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με άλλους 6 υποκαταστάτες μέσω ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου οι οποίοι δημιουργούνται από τα 6 κρυσταλλικά μόρια νερού, σχηματίζοντας ένα 6^3 δικομβικό πλέγμα. Το κάθε μόριο νερού σχηματίζει 3 δεσμούς υδρογόνου με τρεις διαφορετικούς υποκαταστάτες.

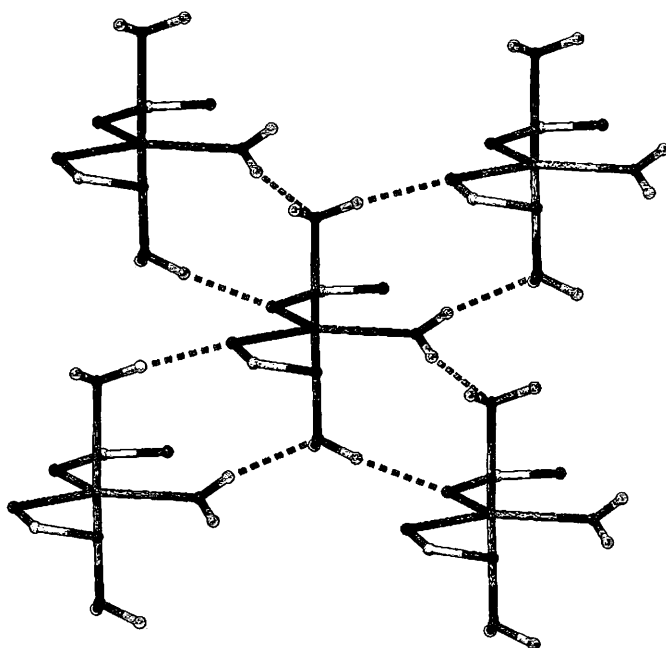


Σχήμα 51. Το δίκτυο δεσμών υδρογόνου γύρο από τον υποκαταστάτη L.

Για την περιγραφή της παραπάνω δομής αγνοήσαμε τα ενταγμένα στο μέταλλο μόρια νερού. Τα μόρια νερού της σφαίρας ένταξης ενώνουν το κάθε μεταλλικό κέντρο με άλλα τέσσερα (**Σχήμα 52**), μέσω δεσμών υδρογόνου. Δηλαδή το κάθε μεταλλικό

κέντρο $Zn(II)$ ή $Cd(II)$ ενώνεται με άλλα τέσσερα μέσω των γεφυρωτικών δεσμών υδρογόνου.

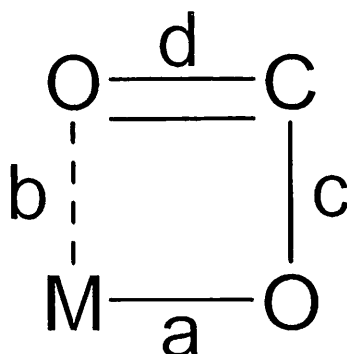
Προσπαθώντας να συγκρίνουμε το δύο πολυμερή βλέπουμε ότι παρ όλο που φαίνονται ισοδομικά υπάρχει προφανείς διαφορά στη σφαίρα ένταξης των δύο μετάλλων. Έτσι ο $Zn(II)$ στο σύμπλοκο (3) έχει αριθμό ένταξης 5 σε τριγωνική διπυραμιδική ένταξη, ενώ το $Cd(II)$ στο σύμπλοκο (4) έχει αριθμό ένταξης 7 σε πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία.



Σχήμα 52. Ο τρόπος σύνδεσης των μεταλλικών κέντρων μέσω δεσμών υδρογόνου.

Η διαφορά μεταξύ των δύο τρόπων ένταξης της καρβοξυλικής ομάδας δεν είναι προφανής αφού και στην περίπτωση του Zn το μη-ενταγμένο άτομο οξυγόνου κατευθύνεται προς τον Zn . Σε βοήθεια για την διευκρίνιση αυτού του γεωμετρικού προβλήματος

έρχονται οι αποστάσεις δεσμών της σφαίρας ένταξης και της καρβοξυλομάδας.(Σχήμα 53-Πίνακας 11)



Σχήμα 53. Διατομικές αποστάσεις μετάλλου καρβοξυλομάδας.

Πίνακας 11. Αποστάσεις αλληλεπιδράσεων και δεσμών της καρβοξυλομάδας με τα μέταλλα.

| Μ | a | b | c | d |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| Zn(II) | 2.003 | 2.782 | 1.288 | 1.229 |
| Cd(II) | 2.263 | 2.665 | 1.275 | 1.241 |

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, με βάση τις διατομικές αποστάσεις γίνεται εμφανές ότι το κάδμιο εντάσσεται χηλικά διδοντικά ενώ ο ψευδάργυρος μονοδοντικά αυτό προκύπτει από τις διατομικές αποστάσεις α και β οι οποίες για τον Zn διαφέρουν κατά πολύ και δεν δίνουν την αίσθηση ότι ο Zn μπορεί να ενταχθεί με άλλο τρόπο παρά μόνο μονοδοντικά σε αντίθεση με το Cd του οποίου οι διατομικές αποστάσεις α και β δηλώνουν ότι έχουμε χηλική γεφυρωτική ένταξη.

4.2.3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ [Ca(μ-OBG)(H₂O)₂] (5)

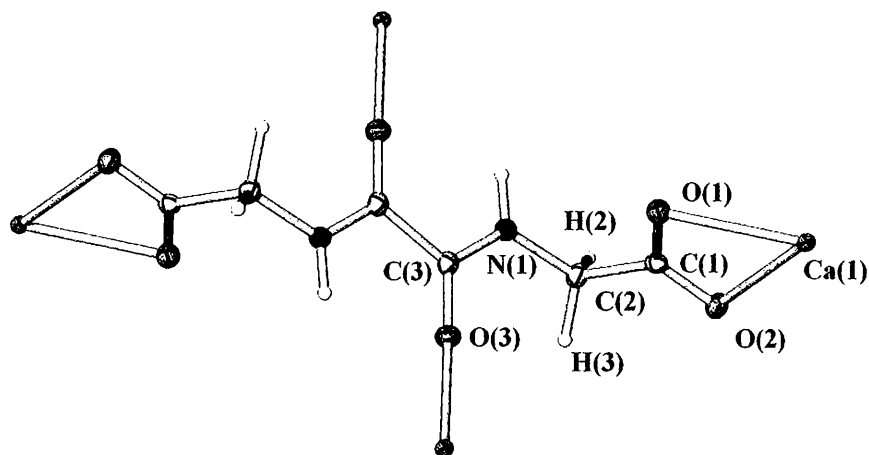
Τμήμα της πολυμερούς αλυσίδας της ένωσης (5) παρουσιάζεται στο σχήμα 54 και στον πίνακα 12 παρουσιάζονται επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°), ενώ στον πίνακα 13 παρουσιάζονται όλοι οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται εντός της μοναδιαίας κυψελίδας.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση δείχνει ότι η κρυσταλλική δομή της ένωσης (5) ανήκει στο ορθορομβικό σύστημα με ομάδα χώρου Pbcn ($P2_1/b 2/c 2_1/n$) και συγκροτείται ως πολυμερές δύο διαστάσεων. Η κρυσταλλική δομή αποτελείται από αλυσίδες δύο διαστάσεων, οι οποίες αναπτύσσονται κατά την διεύθυνση των αξόνων *b* και *c*. Στο σχήμα 54 μπορούμε να δούμε τον τρόπο με τον οποίο ο υποκαταστάτης OBG μπορεί να συμπλεχθεί με το κατιόν ασβεστίου. Όπως παρατηρούμε η ένταξη είναι διδοντική χηλική O(1) και O(2) και μονοδοντική O(3)

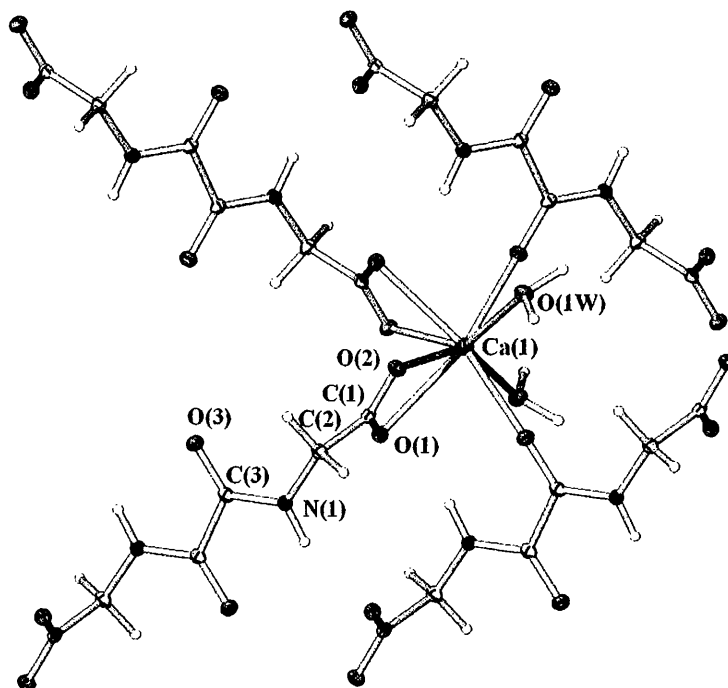
Στο σχήμα 55 βλέπουμε τη δομή του συμπλόκου (5), το Ca(II) ενώνεται διδοντικά χηλικά με δύο μόρια του υποκαταστάτη L και μονοδοντικά με άλλα δυο μόρια του υποκαταστάτη, επίσης ενταγμένα είναι και δύο μόρια νερού. Η σφαίρα ένταξης του Ca(II) αποτελείται από οκτώ οξυγόνα.

Όλα τα μήκη δεσμού είναι διαφορετικά και το μήκος τους κυμαίνεται από 2.3970 Å ως 2.5155 Å. Τα τέσσερα οξυγόνα ανήκουν σε δύο συμμετρικές καρβοξυλικές ομάδες δύο υποκαταστατών L και συνδέονται χηλικά γεφυρωτικά με το κατιόν,

με μήκη δεσμών Ca - O(1) και Ca - O(2) 2.5155 Å και 2.4919 Å, αντίστοιχα και γωνία O(2)-Ca(1)-O(1) ίση με 52.34°.



Σχήμα 54 Οι τρόποι συναρμογής του υποκαταστάτη OBG με το κατιόν Ca^{2+}



Σχήμα 55 Η σφαίρα ένταξης του Ca(II) και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη στο (5)

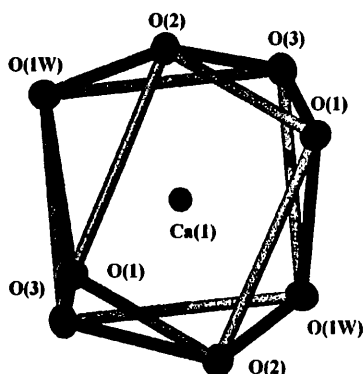
Πίνακας 12. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το πολυμερές ένταξης 1

| | | | |
|----------------------|------------|----------------------|-----------|
| Ca(1)-O(1W)#1 | 2.3970(14) | O(1W)#1-Ca(1)-O(2) | 76.15(5) |
| Ca(1)-O(1W) | 2.3970(14) | O(1W)-Ca(1)-O(2) | 143.70(5) |
| Ca(1)-O(3) | 2.4343(13) | O(3)-Ca(1)-O(2) | 80.65(4) |
| Ca(1)-O(3)#1 | 2.4343(13) | O(3)#1-Ca(1)-O(2) | 136.99(4) |
| Ca(1)-O(2)#1 | 2.4919(13) | O(2)#1-Ca(1)-O(2) | 107.62(6) |
| Ca(1)-O(2) | 2.4919(13) | O(1W)#1-Ca(1)-O(1) | 125.18(5) |
| Ca(1)-O(1) | 2.5155(14) | O(1W)-Ca(1)-O(1) | 95.68(4) |
| Ca(1)-O(1)#1 | 2.5155(14) | O(3)-Ca(1)-O(1) | 75.57(4) |
| | | O(3)#1-Ca(1)-O(1) | 157.94(4) |
| O(1W)#1-Ca(1)-O(1W) | 122.66(7) | O(2)#1-Ca(1)-O(1) | 77.29(4) |
| O(1W)#1-Ca(1)-O(3) | 79.20(5) | O(2)-Ca(1)-O(1) | 52.34(4) |
| O(1W)-Ca(1)-O(3) | 74.06(5) | O(1W)#1-Ca(1)-O(1)#1 | 95.68(4) |
| O(1W)#1-Ca(1)-O(3)#1 | 74.06(5) | O(1W)-Ca(1)-O(1)#1 | 125.18(5) |
| O(1W)-Ca(1)-O(3)#1 | 79.20(5) | O(3)-Ca(1)-O(1)#1 | 157.94(4) |
| O(3)-Ca(1)-O(3)#1 | 122.43(7) | O(3)#1-Ca(1)-O(1)#1 | 75.57(4) |
| O(1W)#1-Ca(1)-O(2)#1 | 143.70(5) | O(2)#1-Ca(1)-O(1)#1 | 52.34(4) |
| O(1W)-Ca(1)-O(2)#1 | 76.15(5) | O(2)-Ca(1)-O(1)#1 | 77.29(4) |
| O(3)-Ca(1)-O(2)#1 | 136.99(4) | O(1)-Ca(1)-O(1)#1 | 90.56(6) |
| O(3)#1-Ca(1)-O(2)#1 | 80.65(4) | | |

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

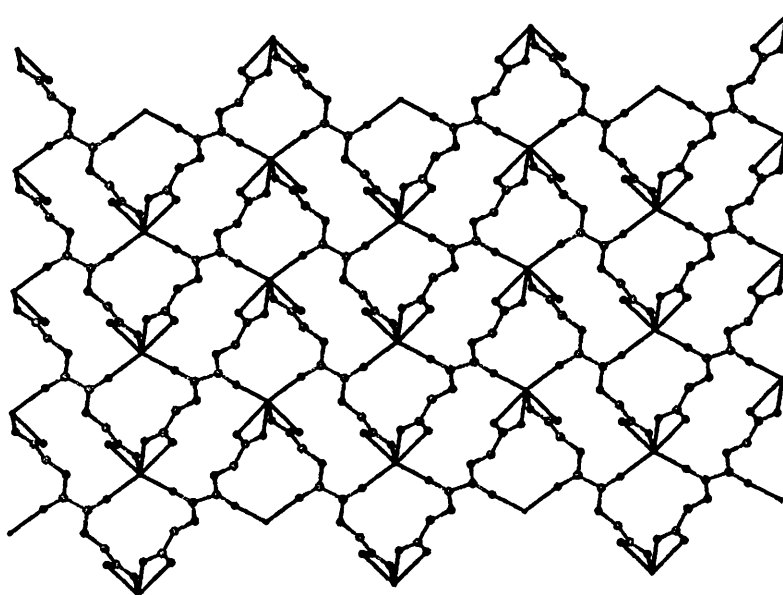
Τα δύο άλλα οξυγόνα προέρχονται από τις οξαλδευδικές ομάδες δύο μορίων υποκαταστάτη L και συνδέονται με το μέταλλο, μονοδοντικά, με μήκη δεσμών Ca - O(3) ίσο με 2.4343 Å και τα εναπομείναντα μόρια οξυγόνου ανήκουν σε δύο τερματικά μόρια νερού με μήκη δεσμών Ca - O(1W) 2.3970 Å.

Η γεωμετρία του Ca(II) δεν ταιριάζει με κανένα ιδανικό πολυέδρο, όμως παρά την αρκετά μεγάλη παραμόρφωση, το καλύτερο πολυέδρο για να περιγραφεί η γεωμετρία του Ca(II) είναι ένα παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα όπως φαίνεται στο σχήμα 56.



Σχήμα 56 Το πολυέδρο ένταξης του Ca(II) (παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα)

Η δομή του πλέγματος του ΜΟΠ(5) εκτείνεται προς δύο κατευθύνσεις στους άξονες b και c , ως φύλλο $[\text{CaL}_2]$ (Σχήμα 57).



Σχήμα 57 Το πλέγμα δύο διαστάσεων του ΜΟΠ (5) χωρίς τα τερματικά μόρια νερού

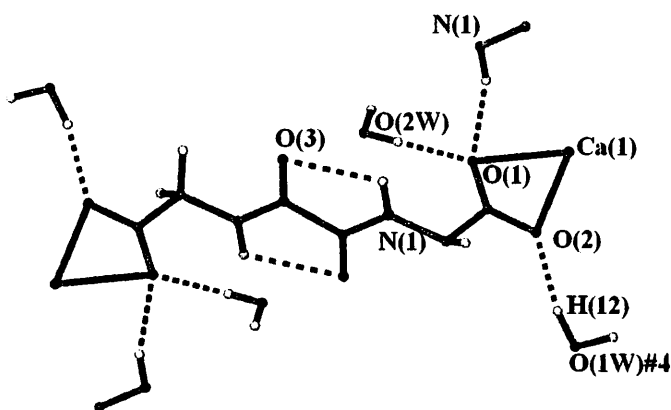
Στην κρυσταλλική δομή του ΜΟΠ (5) εμφανίζονται σημαντικές αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου (Πίνακας 13) που οδηγούν στη σύνθεση μίας υπερμοριακής δομής τριών διαστάσεων, ενώ στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι, όπως αναμενόταν, οι δύο αμιδικές ομάδες αποτελούν πλούσια πηγή δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 58).

Τα δύο τερματικά μόρια νερού, που βρίσκονται στη σφαίρα ένταξης του Ca(II) συνεισφέρουν σημαντικά στην τρισδιάστατη ανάπτυξη της υπερμοριακής δομής. Το κρυσταλλικό μόριο νερού O(1W) λειτουργεί ως δότης και σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, ο πρώτος περιλαμβάνει το H(11) και το οξυγόνο O(2W) #4 $[-x, 1+y, 1/2-z]$ του δεύτερου κρυσταλλικού μορίου νερού και ο δεύτερος περιλαμβάνει το H(12) και το οξυγόνο O(2) #5 $[-1/2+x, 1/2+y, 1/2-z]$ της διδοντικά χηλικά ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας, ταυτόχρονα το κρυσταλλικό μόριο νερού O(1W) λειτουργεί και σαν δέκτης καθώς σχηματίζει ένα τρίτο δεσμό υδρογόνου με το H(22) του δευτέρου τερματικού μορίου νερού O(2W).

Πίνακας 13. Αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου στο (5) (ΠΕ του ασβεστίου)

| D - H...A | D - H | H...A | D...A | D - H...A |
|-------------------------|---------|---------|-----------|-----------|
| N(1)-H(1)··O(1) #1 | 0.90(3) | 2.07(3) | 2.938(2) | 163(2) |
| Intr N(1)-H(1)··O(3) #2 | 0.90(3) | 2.30(3) | 2.715(2) | 108(3) |
| O(1W)-H(11) ·O(2W) #3 | 0.95(3) | 1.76(3) | 2.694(2) | 170(3) |
| O(1W)-H(12)··O(2) #4 | 0.92(3) | 1.87(3) | 2.753(19) | 161(2) |
| O(2W)-H(21)··O(1) #5 | 0.90(3) | 1.84(3) | 2.738(2) | 170(2) |
| O(2W) -H(22)··O(1W) #6 | 0.91(3) | 1.96(3) | 2.849(2) | 166(3) |

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



Σχήμα 58. Μέρος του δικτύου δεσμών υδρογόνου για το ΠΕ (5)

Αντίστοιχα το δεύτερο τερματικό μόριο νερού O(2W)#4 [$-x, 1+y, 1/2-z$] σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου ως δότης, τον έναν μεταξύ του H(22) και του οξυγόνου του πρώτου κρυσταλλικού μορίου νερού O(1W) #6 [$1/2+x, -1/2+y, 1/2-z$] και

τον δεύτερο μεταξύ του του H(21) και του οξυγόνου O(1)#1 [-x,y,1/2-z] της ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας, και ταυτόχρονα λειτουργεί και ως δέκτης σχηματίζοντας έναν τρίτο δεσμό υδρογόνου με το H(11) του ενταγμένου μορίου νερού O(1W)

Τέλος παρατηρήθηκε και η δημιουργία ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του H(1) της αμινομάδας και του οξυγόνου O(3) της ενταγμένης καρβοξυλικής ομάδας.

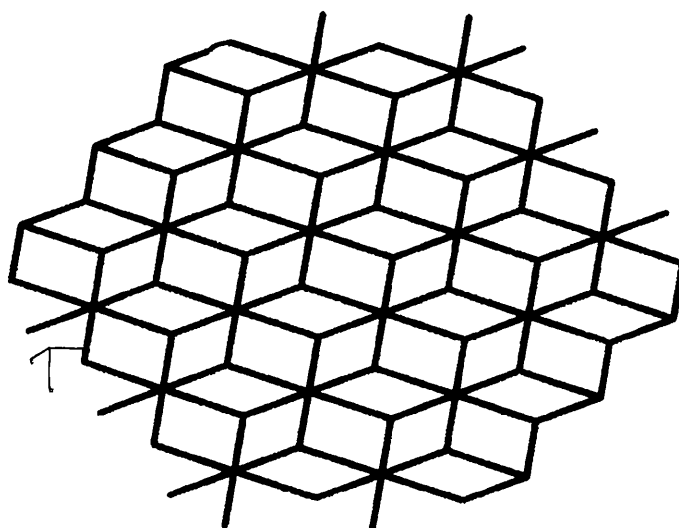
4.3. ΤΟΠΟΛΟΓΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟ - ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα μέταλλο - οργανικά πολυμερή μίας διάστασης (1), (2), (3), και (4) που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, σχηματίζουν μέσω δεσμών υδρογόνου υπερμοριακές δομές, των οποίων η τοπολογική απεικόνιση αναλύθηκε με το πρόγραμμα TOPOS 4.0.

Τα ΜΟΠ (1), (2), (3) και (4) έχουν την ίδια τοπολογία, και το πλέγμα των τριών διαστάσεων είναι το ίδιο για αυτά τα ΜΟΠ. Η ανάπτυξη αυτών των ενώσεων κατά τις τρεις διευθύνσεις γίνεται μέσω του γεφυρωτικού υποκαταστάτη και των μορίων νερού.

Για να γίνει κατανοητή η τοπολογική μελέτη των παραπάνω τρισδιάστατων ΜΟΠ θα μελετήσουμε ξεχωριστά την τοπολογία υποκαταστάτη, κρυσταλλικών μορίων νερού την τοπολογία των μεταλλικών κέντρων και την τοπολογία των μεταλλικών κέντρων με τα τερματικά μόρια νερού.

Με την διαδικασία του καλλωπισμού, το γεωμετρικό κέντρο του ψευδοπεπτιδικού υποκαταστάτη έχει αντικατασταθεί από έναν κόμβο-κορυφή με παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, επίσης τα μόρια νερού έχουν αντικατασταθεί από κόμβους-κορυφές με τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία, προκύπτει δηλαδή ένα δικομβικό πλέγμα Shubnikov έξι και τριών συνδέσεων, αντίστοιχα. Ο μικρότερος δακτύλιος που σχηματίζεται αποτελείται από τέσσερις κορυφές. Μια άποψη του πλέγματος που σχηματίζεται απεικονίζεται στο σχήμα 59.



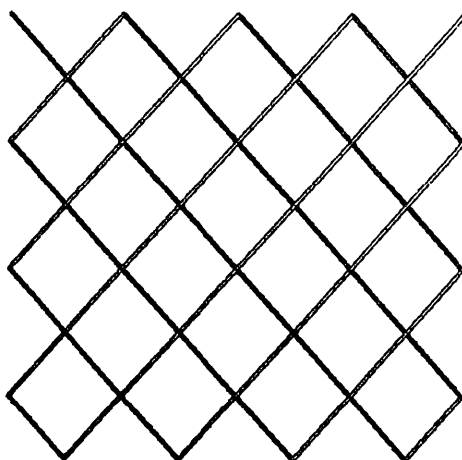
Σχήμα 59. Τοπολογική απεικόνιση του πλέγματος υποκαταστάτη (L) και κρυσταλλικών μορίων νερού για τα ΜΟΠ (1), (2), (3) και (4)

Ο συμβολισμός Schläfli του πλέγματος είναι : $\{ 4^3 \} \{ 4^6, 6^6, 8^3 \}$ και ο συμβολισμός των κορυφών είναι : α) Για τους κόμβους των μορίων νερού είναι $\{ 4_3 \}$ και ο συμβολισμός των κορυφών $[4, 4, 4,]$ και β) για τους κόμβους των υποκαταστατών είναι $\{ 4^6, 6^6,$

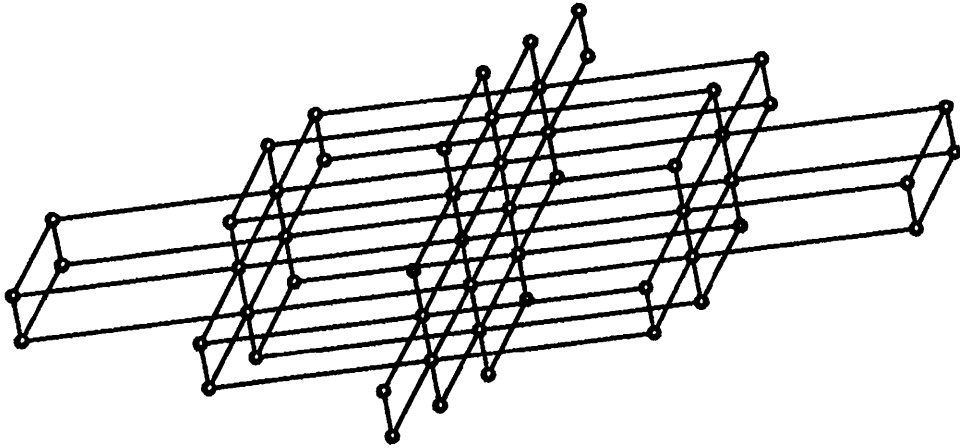
8^3 } με συμβολισμό κορυφών [4, 4, 4, 4, 4, 4, 6₂, 6₂, 6₂, 6₂, 6₂, 6₂, 8₈, 8₈, 8₈]

Όσον αφορά τα μεταλλικά κέντρα, στη διαδικασία του καλλωπισμού, έχουν αντικατασταθεί με κόμβους όπου ο καθένας συνδέεται με άλλους τέσσερις και προκύπτει ένα μονοκομβικό επίπεδο τετραγωνικό πλέγμα Schubnikov τεσσάρων συνδέσεων. (**Σχήμα 60**). Ο συμβολισμός Schläfli του πλέγματος είναι : { 4⁴, 6², } και ο συμβολισμός των τετράγωνων κορυφών είναι [4, 4, 4, 4, 6₂, 6₂,].

Θεωρώντας τα μεταλλικά κέντρα με τα τερματικά μόρια νερού η τοπολογία της καλλωπισμένης δομής που προκύπτει, παρουσιάζεται στο **σχήμα 61** και είναι ένα πλέγμα α-Po (ρου). Το συνολικό σύμβολο Schläfli είναι : { 4¹², 6³ }.



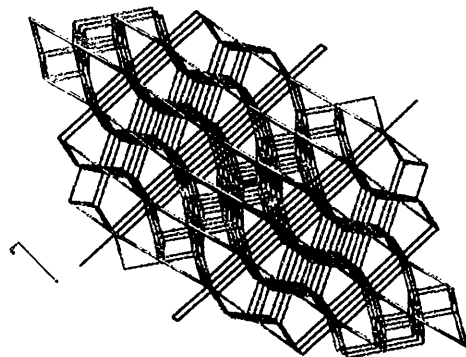
Σχήμα 60. Τοπολογική απεικόνιση του μονοκομβικού πλέγματος των μεταλλικών κέντρων για τα ΜΟΠ (1), (2), (3) και (4)



Σχήμα 61. Η τοπολογική απεικόνιση του τρισδιάστατου, μέσω δεσμών υδρογόνου των τερματικών μορίων νερού, πλέγματος για το σύμπλοκα (1), (2), (3) και (4).

Τελικά αν λάβουμε υπόψη όλων των ειδών τις αλληλεπιδράσεις των μορίων νερού (κρυσταλλικά και τερματικά) με τα μέταλλα και τους υποκαταστάτες που υπάρχουν στα σύμπλοκα, προκύπτει το υπερμοριακό πλέγμα τριών διαστάσεων που φαίνεται στο σχήμα 62.

Το πλέγμα αυτό έχει μία σπάνια απαντόμενη τοπολογία, μη χαρακτηρισμένη.

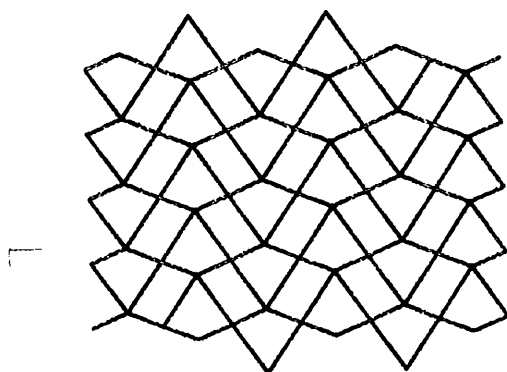


Σχήμα 62. Τοπολογική απεικόνιση του 3D πλέγματος των ΜΟΠΤ (1), (2), (3) και (4).

Το ΜΟΠ (5) έχει διαφορετική διάταξη από τα προαναφερθέντα ΜΟΠ (1, 2, 3, 4), η ανάπτυξη του ΜΟΠ γίνεται στις δύο διαστάσεις μέσω γεφυρωτικών υποκαταστατών και των μεταλλικών κέντρων, στη συνέχεια μόρια νερού συντελούν στη δημιουργία της τελικής τρισδιάστατης δομής.

Εξετάζοντας αρχικά την δομή των δύο διαστάσεων, κατά την διαδικασία του καλλωπισμού, τα μεταλλικά κέντρα έχουν αντικατασταθεί με επίπεδους κόμβους-κορυφές (κόκκινο χρώμα) όπως επίσης και τα γεωμετρικά κέντρα των υποκαταστατών. Με την διαδικασία αυτή, κάθε κορυφή του πλέγματος συνδέεται με τέσσερις γειτονικές, συνεπώς προκύπτει ένα μη ομογενές πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων και ο μικρότερος δακτύλιος που σχηματίζεται αποτελείται από τέσσερις κορυφές.

Μία άποψη του πλέγματος που σχηματίζεται, απεικονίζεται στο σχήμα 63.



Σχήμα 63. Τοπολογική απεικόνιση του 2D πλέγματος.

Ο συμβολισμός Schlafli του πλέγματος των δύο διαστάσεων είναι : $\{4^2,6\}$.

4.4. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ IR ΚΑΙ Far - IR

Οι ενώσεις που παρασκευάσθηκαν μελετήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου. Τα IR φάσματα των ενώσεων (1) - (5) παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα. Γενικά τα IR φάσματα των συμπλόκων είναι πολύπλοκα και είναι πολύ δύσκολος ο πλήρης χαρακτηρισμός όλων των ταινιών, πάντως μια προσεκτική μελέτη μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά δομικά συμπεράσματα.

Στον πίνακα 13 υπάρχουν οι αποδώσεις των περισσοτέρων ταινιών, αρκετές από αυτές είναι ενδεικτικές του τρόπου συμπλοκοποίησης του παρασκευασθέντος υποκαταστάτη με τα μέταλλα. Οι αποδόσεις των ταινιών των φασμάτων IR πραγματοποιήθηκαν με σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων με το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη.

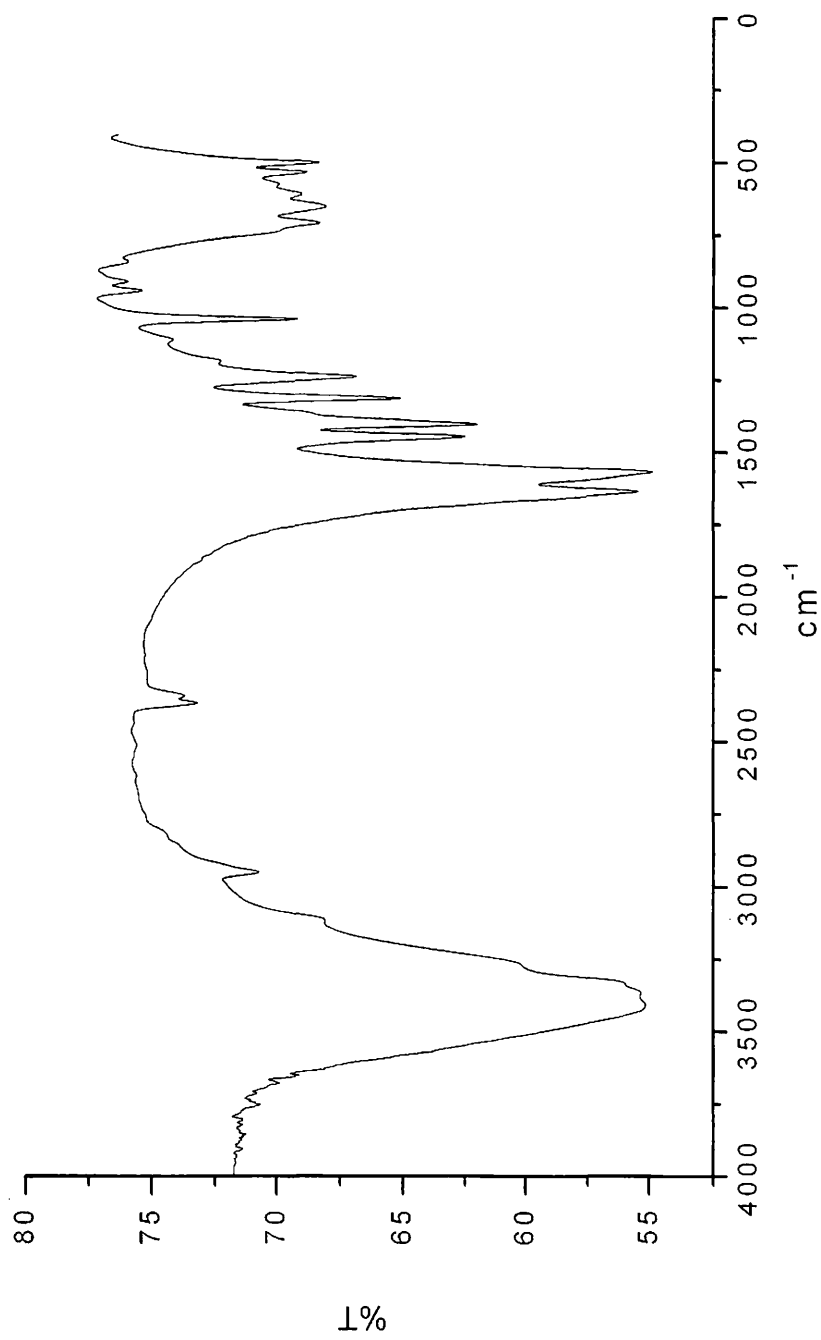
Σε όλα τα φάσματα IR για τις ενώσεις (1) - (5) εμφανίζεται μια κορυφή στην περιοχή των 3400 cm^{-1} , η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη μορίων ύδατος σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ η πολύ ισχυρή κορυφή στην περιοχή των 3340 cm^{-1} υποδηλώνει την παρουσία πρωτονιομένης αμιδικής ομάδας $\nu(\text{NH})-\text{CONH}$, καθώς στον ελεύθερο υποκαταστάτη η κορυφή αυτή εμφανίζεται στους 3360 cm^{-1} . Σε όλες τις ενώσεις, η κορυφή του καρβονυλικού αμιδίου εμφανίζεται στην περιοχή $1581 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ (μέσος όρος 1606 cm^{-1}) ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη εμφανίζεται στους 1640 cm^{-1} κυματάρθρωτους, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η άποψη ότι υπάρχει παρουσία πρωτονιομένης αμιδικής ομάδας, καθώς σε περίπτωση σχηματισμού του πενταμελούς δακτυλίου με τη συμμετοχή της

καρβοξυλικής ομάδας και του αμιδίου, τότε η κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες της τάξεως των 60 cm^{-1} . Επίσης η απουσία κορυφής, σε όλα τα φάσματα IR των ενώσεων, στην περιοχή των 1700 cm^{-1} , υποδηλώνει ότι σε όλες τις ενώσεις υπάρχει ένταξη της καρβοξυλικής ομάδας.⁷⁵

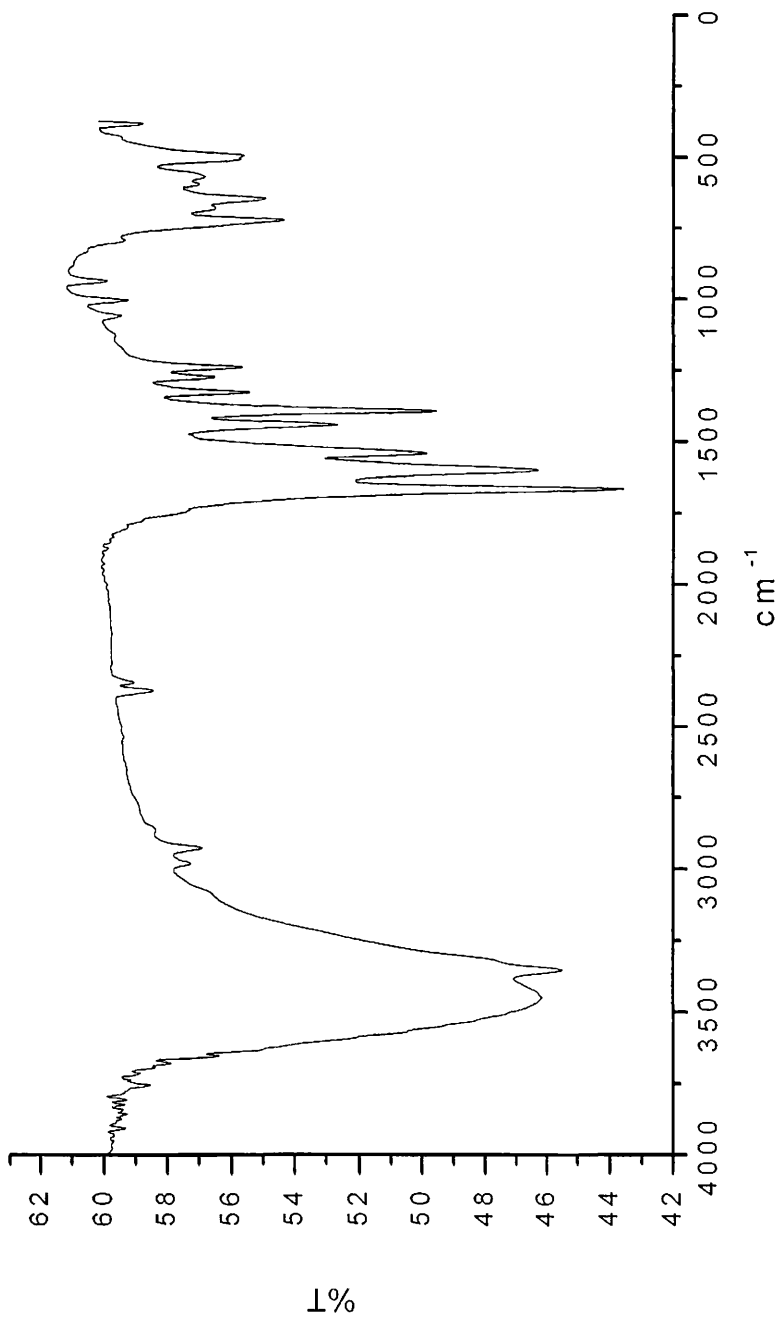
Τέλος στα φάσματα των συμπλόκων εντοπίστηκαν ασθενείς ή και μέτριας έντασης αλληλεπιδράσεις γύρω στα : $1420, 1300, 1250, 730\text{ cm}^{-1}$ που συνδέονται με τους τύπους δόνησης : $\delta(\text{CH}_2)$, $\rho_w(\text{CH}_2)$, $\rho_+(\text{NH})\text{-CONH}$, και $\rho_r(\text{NH})\text{-CONH}$ αντίστοιχα.⁷⁶

Πίνακας 14. Διαγνωστικές ταινίες των φασμάτων IR του υποκαταστάτη LH₂ και των ενώσεων (1) - (5)

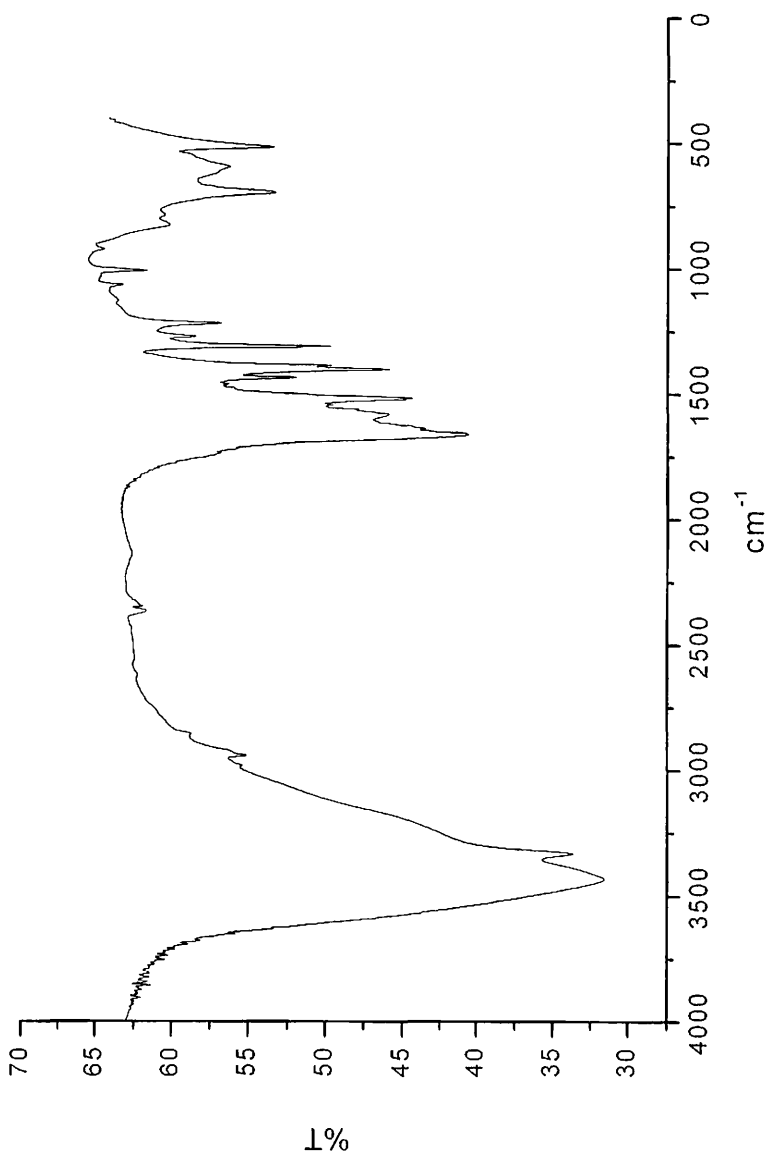
| Δόνηση | LH ₂ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| $\nu(\text{NH})-\text{CONH}$ | 3446(s) | 3362 | 3351 | 3331 | 3321 | 3304 |
| $\nu(\text{CO}_2)_{\text{as}}$ | 1759(m) | 1569 | 1599 | 1589 | 1580 | 1630 |
| $\nu(\text{C=O})-\text{CONH}$ | 1675(s) | 1637 | 1665 | 1663 | 1657 | 1664 |
| $\delta(\text{NH})-\text{CONH}$ | 1536(s) | 1450 | 1539 | 1545 | 1530 | 1524 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1415(m) | 1444 | 1434 | 1448 | 1434 | 1433 |
| $\nu(\text{CO}_2)_s$ | 1384(m) | 1401 | 1390 | 1400 | 1402 | 1395 |
| $\rho_w(\text{CH}_2)$ | 1230(w) | 1311 | 1324 | 1308 | 1309 | 1292 |
| $\rho_t(\text{NH})-\text{CONH}$ | 1265(m) | 1236 | 1272 | 1270 | 1269 | 1234 |
| $\rho_r(\text{NH})-\text{CONH}$ | 686(w) | 705 | 720 | 695 | 697 | 717 |



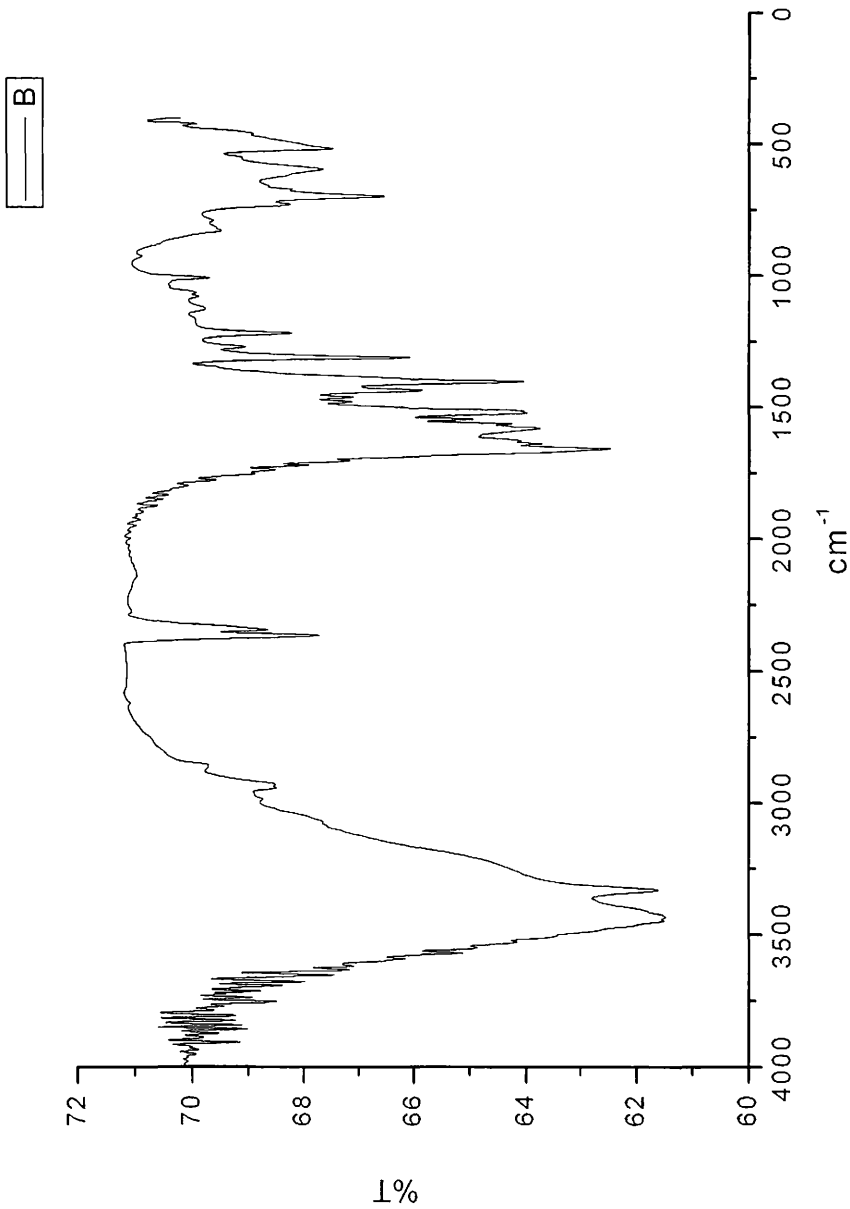
Σχήμα 65. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (1)



Σχήμα 66. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (2)

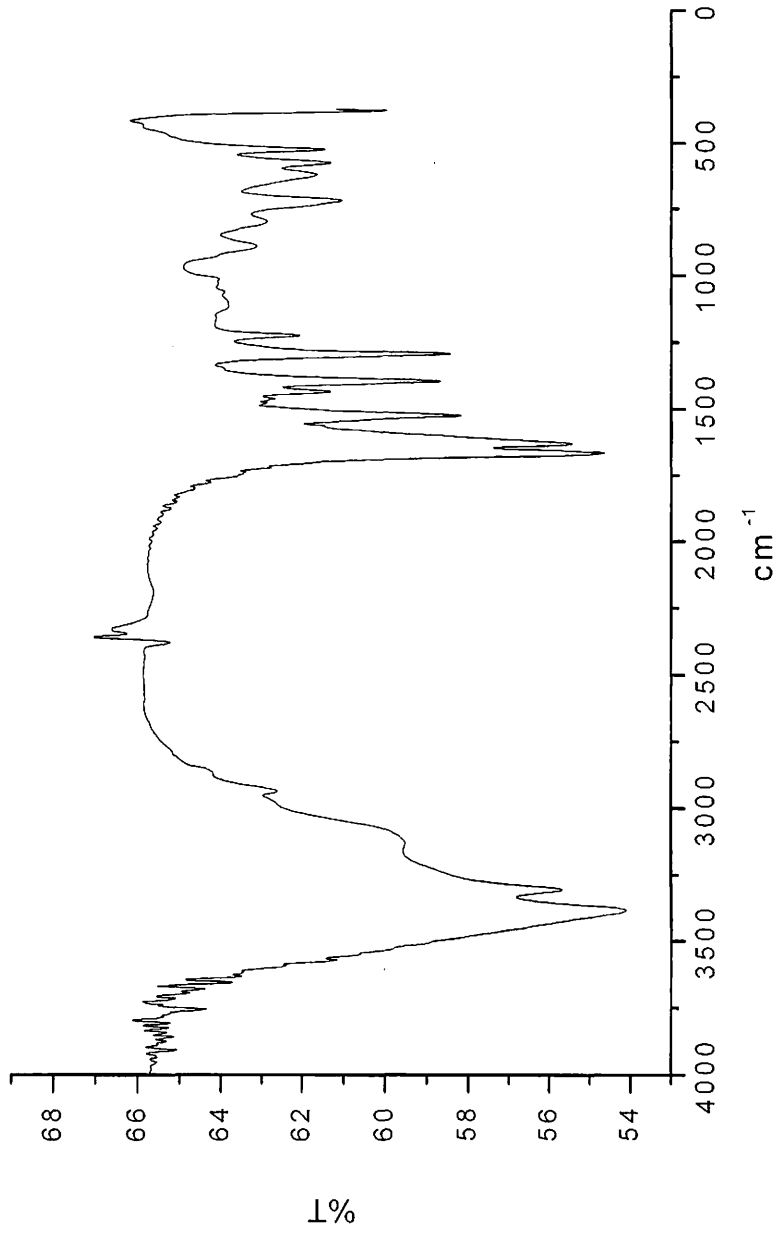


Σχήμα 67. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (3)



Σχήμα 68. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (4)

B



Σχήμα 69. Το IR φάσμα του πολυμερούς ένταξης (5)

Στον **πίνακα 14** αναγράφονται οι κορυφές των φασμάτων far - IR των ενώσεων, που αποδίδονται στη δόνηση τάσης του δεσμού M - O, σε σύγκριση με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.⁷⁷

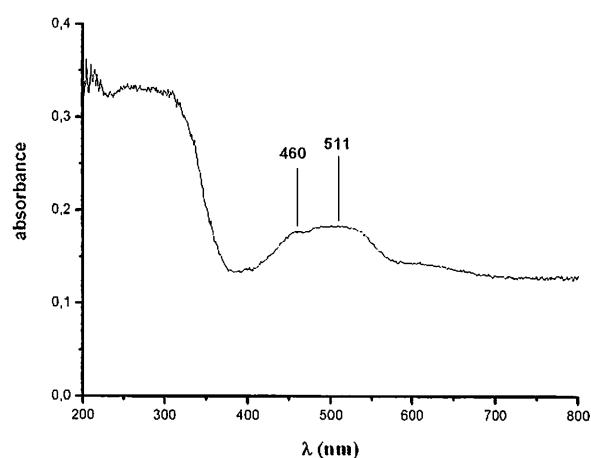
Πίνακας 15. Δόνηση τάσης Δεσμού M - O

| Ένωση | Δόνηση τάσης Δεσμού M - O |
|-------|---------------------------|
| (1) | 270 |
| (2) | 275 |
| (3) | 344 |
| (4) | 316 |

4.5. ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται πληροφορίες για τα ηλεκτρονικά φάσματα των συμπλόκων στη στερεά κατάσταση.

Το οκταεδρικό σύμπλοκο $[Co(\mu-OBG)(H_2O)_4] 2H_2O$ δίνει ένα χαρακτηριστικό φάσμα για οκταεδρικό σύμπλοκο⁷⁸ (Σχήμα 70).

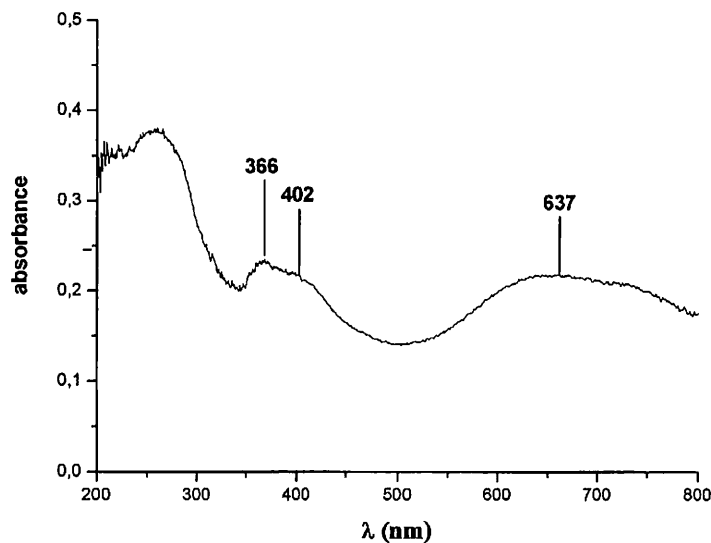


Σχήμα 70. Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠΤ (1) στην περιοχή 200-800 nm

Το κοβάλτιο είναι ένα μέταλλο με d^7 διαμόρφωση και με βασική κατάσταση την $^4T_{1g}$. Η κύρια ταινία στα περίπου 511 nm και αντιστοιχεί στη μετάπτωση $\{^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)\}$. Στα οκταεδρικά συστήματα η στάθμη $^4A_{2g}$ βρίσκεται κοντά στην $^4T_{1g}(P)$ με συνέπεια οι μεταπτώσεις σε αυτά τα δύο επίπεδα είναι πολύ κοντινές. Καθώς η $^4A_{2g}$ στάθμη προέρχεται από μία ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $t_{2g}^3e_g^4$ και η βασική στάθμη $^4T_{1g}(F)$ προέρχεται κυρίως από μία $t_{2g}^5e_g^2$ διαμόρφωση, η $\{^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}\}$ είναι μια μετάπτωση δύο ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα να είναι περίπου κατά 100 φορές ασθενέστερη, έναντι της μετάπτωσης $\{^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)\}$ και εμφανίζεται ως ώμος (460 nm). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα ηλεκτρονιακά φάσματα οκταεδρικών συμπλόκων Co^{2+} εμφανίζουν ακόμη μία ταινία στην περιοχή των 1250 nm και η οποία οφείλεται στην μετάπτωση $\{^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}\}$ η οποία δεν παρουσιάζεται στο σχήμα 42 καθώς η δυνατότητα του οργάνου διάχυτης ανάκλασης φτάνει ως τα 900 nm.

Το οκταεδρικό σύμπλοκο $[Ni(\mu-OBG)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ δίνει ένα χαρακτηριστικό φάσμα για οκταεδρικό σύμπλοκο νικελίου (Σχήμα 71).

Το νικέλιο είναι ένα μέταλλο με d^8 διαμόρφωση και με βασική κατάσταση την $^3A_{2g}$. Στα οκταεδρικά σύμπλοκα του νικελίου παρατηρούνται τρεις βασικές μεταπτώσεις. Η κύρια ταινία στα περίπου 637 nm και αντιστοιχεί στη μετάπτωση $\{^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}\}$. Επίσης βλέπουμε άλλες δύο κορυφές στα 402 και 366 nm οι οποίες αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις $\{^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(F)\}$ και $\{^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)\}$ αντίστοιχα.

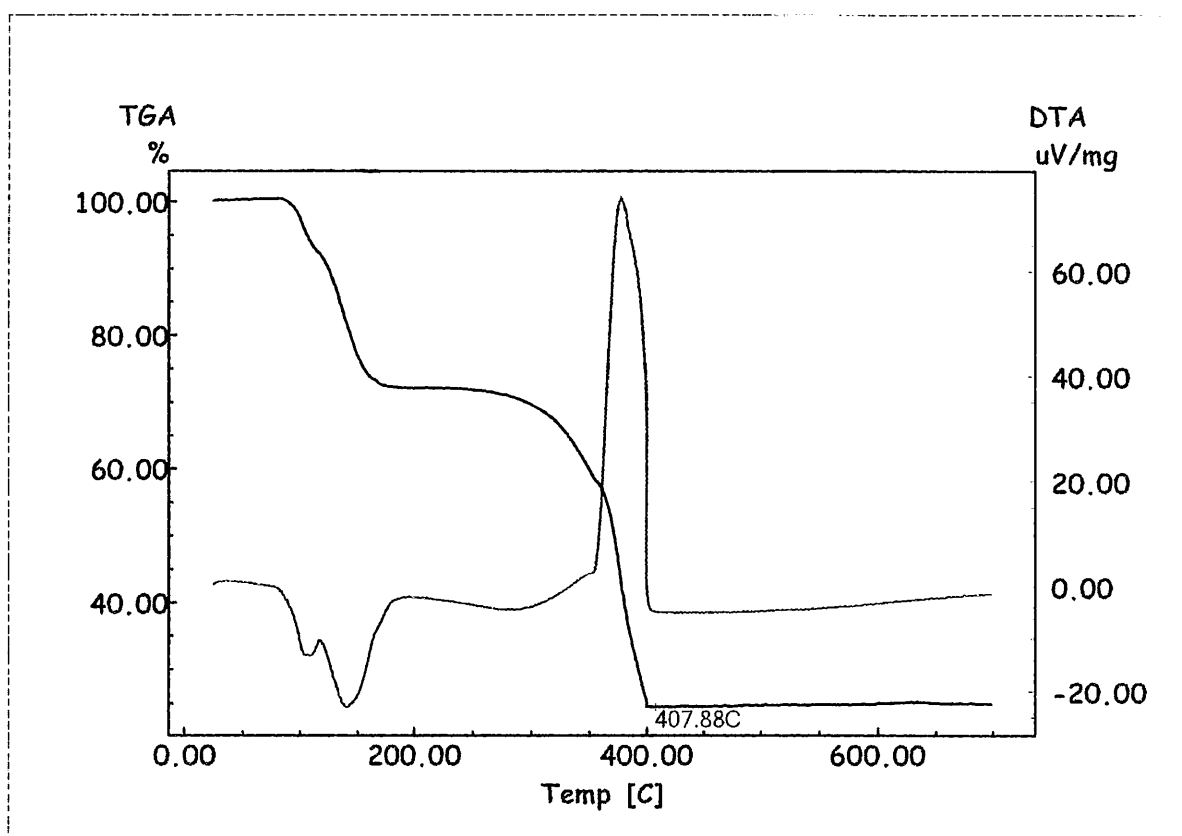


Σχήμα 71. Ηλεκτρονικό φάσμα διαχυτικής ανάκλασης του ΜΟΠΤ (2) στην περιοχή 200-800 nm

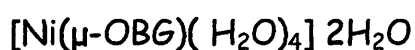
4.6. ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(5)



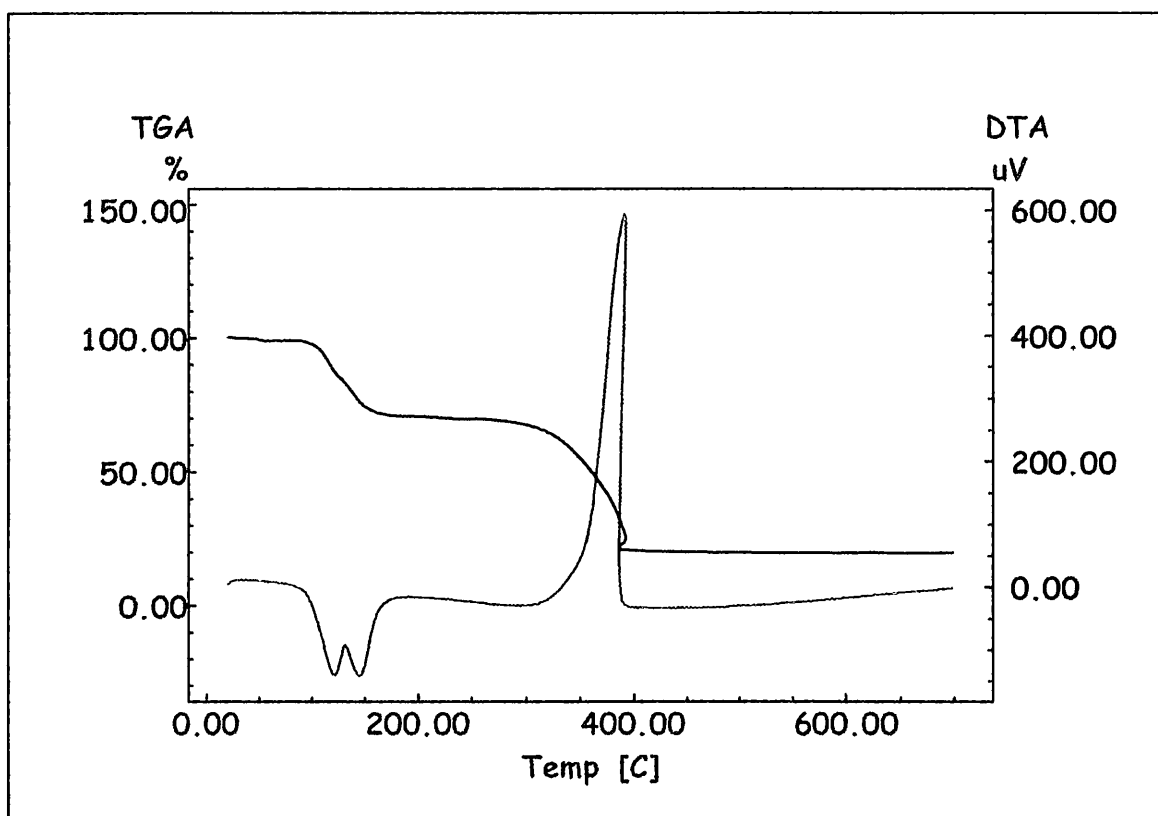
Οι καμπύλες TG\DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 22.25%, στην περιοχή 29.65 - 180.00 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους έξι μορίων νερού. Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια βάρους, 45.50%, στην περιοχή 295.53 - 407.88 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου



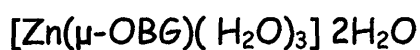
Σχήμα 72. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Co}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) στην περιοχή 24 - 650 °C



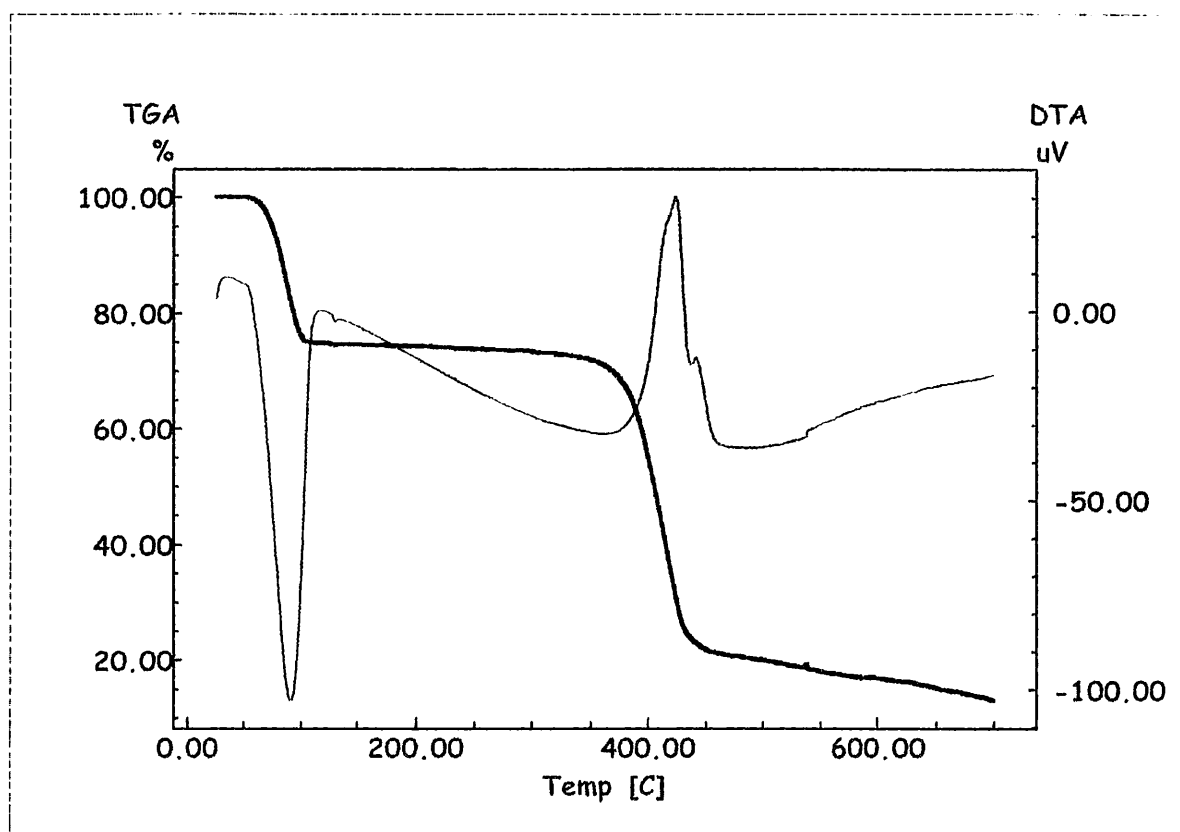
Οι καμπύλες TG\DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 29.91%, στην περιοχή 23.75 - 178.00 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους έξι μορίων νερού. Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια βάρους, 50.375%, στην περιοχή 180.53 - 399.88 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



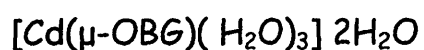
Σχήμα 73. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) στην περιοχή 24 - 650 °C



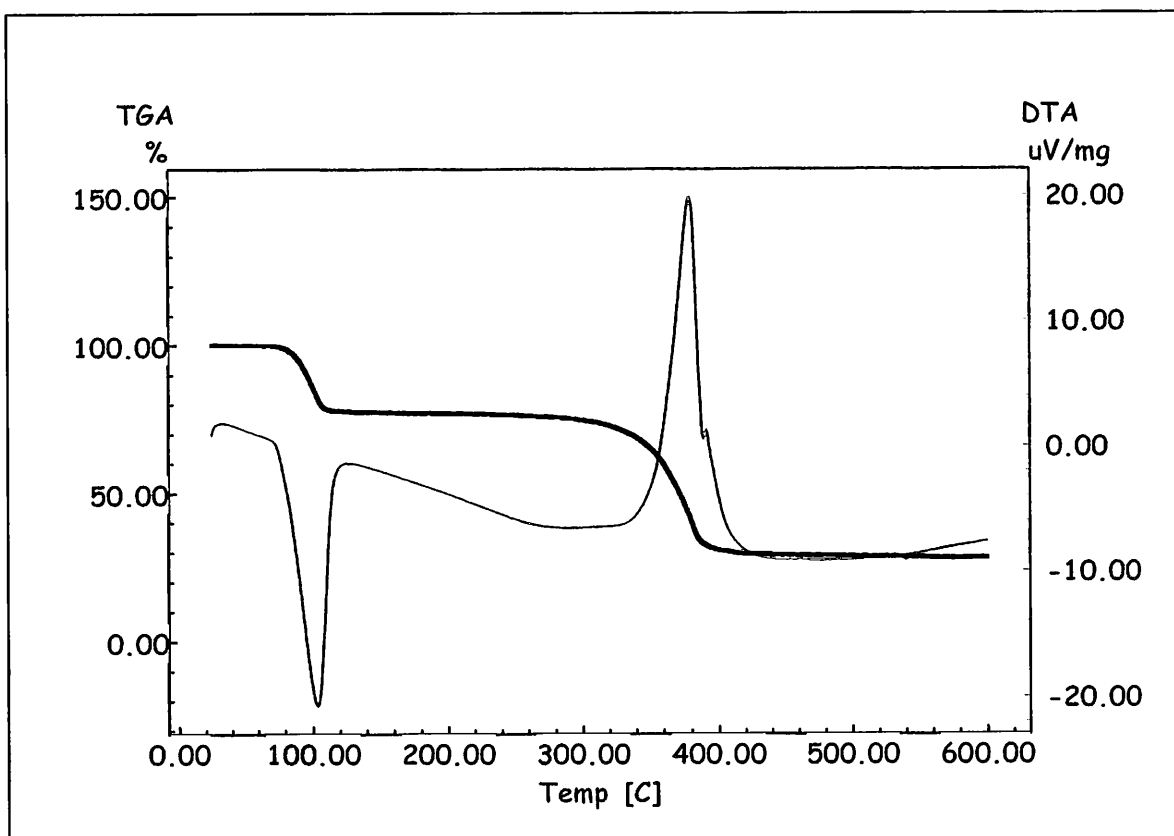
Οι καμπύλες TG\DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 25.005%, στην περιοχή 29.98 - 105.56 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους τριών μορίων νερού. Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια βάρους, 53.97%, στην περιοχή 105.56 - 467.88 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου



Σχήμα 74. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[Zn(\mu\text{-OBG})(H_2O)_3]2H_2O$ (3) στην περιοχή 24 - 650 °C



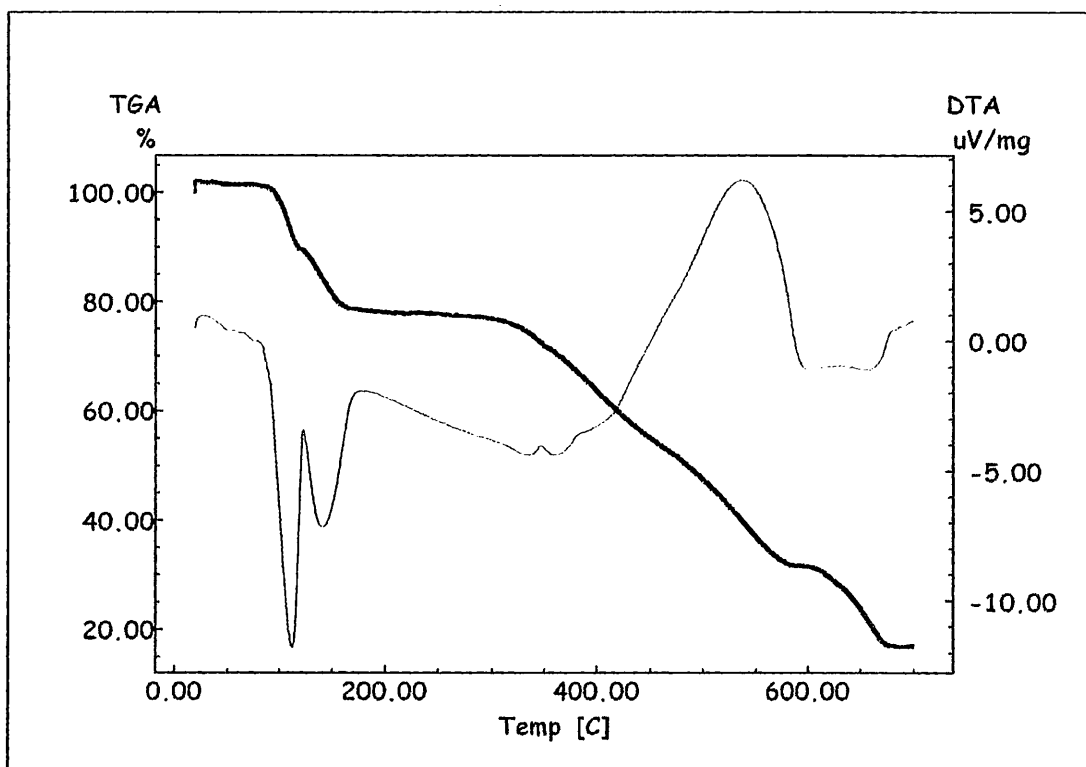
Οι καμπύλες TG\DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 22.247%, στην περιοχή 27.81 - 121.61 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους τριών μορίων νερού. Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια βάρους, 42.783%, στην περιοχή 323 - 426 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου



Σχήμα 75. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο $[Cd(\mu\text{-OBG})(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ (4) στην περιοχή 24 - 650 °C



Οι καμπύλες TG\DTG δείχνουν την πρώτη απώλεια βάρους, 22.858%, στην περιοχή 75 - 177 °C, που αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους δύο μορίων νερού. Στη συνέχεια παρατηρείται μια δεύτερη απώλεια βάρους, 58.2%, στην περιοχή 363 - 597 °C, ενώ το τελικό υπόλειμμα αντιστοιχεί στο βάρος του αντίστοιχου οξειδίου του μετάλλου.



Σχήμα 76. Οι καμπύλες TG (μπλε) και DTA (κόκκινη) για το σύμπλοκο. $[\text{Ca}(\mu\text{-OBG})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) στην περιοχή 24 - 650 °C

5. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται ανακεφαλαίωση των αποτελεσμάτων της επιστημονικής μας έρευνας, καθώς και μία εκτίμηση για το αν επιτεύχθηκαν οι στόχοι που τέθηκαν αρχικά.

Συνολικά παρουσιάστικαν 5 καινούργια, δομικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα, τα οποία είναι πολυμερή μίας και δύο διαστάσεων μέσω δεσμών ένταξης. Σε όλες τις περιπτώσεις, δημιουργούνται τρισδιάστατες υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου.

Πιστεύουμε ότι εκπληρώθηκαν όλοι οι στόχοι που τέθηκαν. Η στρατηγική της επιλογής εύκαμπτων υποκαταστατών για την σύνθεση μέταλλο - οργανικών πλεγμάτων, επιβραβεύθηκε από την σύνθεση ενώσεων με ιδιαίτερη τοπολογική απεικόνιση.

Οι αντιδράσεις του υποκαταστάτη $OBGH_2$ (LH_2) με τα άλατα $Co(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, οδηγούν στη σύνθεση πολυμερών μίας διάστασης, ενώ η αντίδραση του υποκαταστάτη LH_2 με άλας του $Ca(II)$, οδήγησε στη σύνθεση πολυμερούς δύο διαστάσεων. Τα σχηματιζόμενα πολυμερή, δημιουργούν μέσω δεσμών υδρογόνου, υπερμοριακές δομές τριών διαστάσεων.

Σε όλα τα σύμπλοκα που συντέθηκαν, γίνεται εμφανής ο καταλυτικός ρόλος των δεσμών υδρογόνου και ιδιαίτερα ο σπουδαίος ρόλος των κρυσταλικών μορίων νερού, για την δημιουργία τρισδιάστατων δομών.

Επανερχόμενοι λοιπόν στους αρχικούς στόχους του μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης και αναλογιζόμενοι τις δυσκολίες που συναντήσαμε στη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης, πιστεύουμε ότι τα εύκαμπτα βιολογικά

συσχετιζόμενα μόρια θα αποτελέσουν κατηγορία υποκαταστατών που θα ανοίξει νέους ορίζοντες στο ερευνητικό πεδίο που λέγεται «πολυμερή ένταξης» ή «μέταλλο - οργανικά» πολυμερή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. V. Smith, *Am. Miner.* **1978**, *63*, 960
- [2] L. Stixrude.; M. S. T. Bukowinski, *Am. Miner.* **1990**, *75*, 1150.
- [3] A. F. Wells, *Structural Inorganic, 5th ed. Claredon Press, Oxford, 1984.*
- [4] Yaghi, O. M.; Sun, Z.; Richardson, D. A.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807.
- [5] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2755
- [6] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Chung, S. S. M.; Li, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1005
- [7] Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A. N., Lemonovski D. A., Li, W.S.; Schröder, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1339
- [8] Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [9] Kitazawa, T.; Nishikiori, S.; Kuroda, R.; Iwamoto, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029.
- [10] O. M. Yaghi.; M. O'Keeffe.; N. W Ockwig.; H. K. Chae.; M. Eddaoudi.; J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [11] M. O'Keeffe, *Z. Kristall*, **1991**, *21*, 196.
- [12] P. W. Atkins.; L. Jones, *Chemical Principles*, 3rd ed. W. H. Freeman, **2004**
- [13] D. Lalibert.; T. Maris.; J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1776
- [14] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 601
- [15] J. C. Jeffery, *An introduction to Hydrogen Bonding*,

Oxford Press, 1997.

- [16] Steiner, T.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1998**, 891-892.
- [17] Langley, P. J.; Hulliger, J.; Thaimattam, R.; Desiraju, G. R. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1307-1309.
- [18] Steiner, T.; Tamm, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 235-239.
- [19] Steiner, T.; Lutz, B.; Van Der Maas, J.; Schreurs, A. M. M.; Kroon, J.; Tamm, M. *Chem. Commun.* **1998**, 171-172.
- [20] Madhavi, N. N. L.; Katz, A. K.; Carrell, H. L.; Nangia, A.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, 2249.
- [21] Steiner, T. *Chem. Commun.* **1997**, 727-734.
- [22] Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A. *Chem. Commun.* **1989**, 621-623.
- [23] Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A. *Acta Crystallogr.* **1989**, *B45*, 473-482.
- [24] Gavezzotti, A.; Desiraju, G. R. *Acta Crystallogr.* **1988**, *B44*, 427-434.
- [25] Pedireddi, V. R.; Reddy, D. S.; Goud, B. S.; Craig, D. C.; Rae, A. D.; Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2353-2360
- [26] Broder, C. K.; Howard, J. A. K.; Keen, D. A.; Wilson, C. C.; Allen, F. H.; Jetti, R. K. R.; Nangia, A.; Desiraju, G. R. *Acta Crystallogr.* **2000**, *56*, 1080-1084.
- [27] Frankenbach, G. M.; Etter, M. C. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 272- 278.
- [28] Alcalá, R.; Martínez. *s Acta Crystallogr., Sect. B: Struct.*

- Crystallogr. Cryst. Chem.* **1972**, *B 28*, 1671-1679.
- [29] Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5-19.
- [30] Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Reisner, G. M. *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 211-214.
- [31] Herbstein, F. H. *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107-139.
- [32] Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 1207.
- [33] B. J. McNelis, L. C. Nathan and C. J. Clark, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1831.
- [34] C. Janiak, *J Chem Soc., Dalton Trance.* **2000**, 3885.
- [35] A.J. Blake.; N.R. Champness.; S.S.M. Chung.; W.-S.; Li, M. Schro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 1551
- [36] A.J. Blake, N.R. Champness, A.N. Khlobystov, W.-S. Li, M. Schro *Chem. Commun.* **1998**, 621-623.
- [37] Carlucci, L.; Ciani, G.; Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 237.
- [38] Rienke, T. M.; Eddaoudi, M.; Ferm, M.; Kelley, D.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
- [39] Pan, L.; Woodliock, E.B.; Wang, X.T.; Zheng, C. *Inorg.Chem.* **2000**, *39*, 4174.
- [40] Kiritsis, V.; Michailidis, A.; Skoulika, S.; Golhen, S.; Quahab, L. *Inorg.Chem.* **1998**, *37*, 3407.
- [41] Abrahams, B. F.; Jackson, P. A.; Robson, R. *Angew. Chem. Int.Ed.* **1998**, *37*, 2656

- [42] Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1160.
- [43] Gardner, G. B.; Venkataraman, D.; J. S.; Lee, S. *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [44] Yaghi, O. M.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9096.
- [45] Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703
- [46] P. V Ganesan.; G. J. Kepert. *Chem. Commun.* **2004**, 727-734.
- [47] A. F. Wells, *Three-dimensional nets and polyhedra*, John Wiley & Sons, New York, **1977**.
- [48] A. L. Spek, *PLATON for Windows*, The Netherlands, **2000**.
- [49] Xu, X.; Nieuwehuyzen, M.; James, S. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 764
- [50] R. Kitaura.; K. Seki.; G. Akiyama.; S. Kitagawa. *Angew Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428-430.
- [51] K. Seki.; , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1968 - 1972.
- [52] D. Li.; K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 50 - 56.
- [53] R. Kitaura.; K. Fujimoto.; S. Noro.; M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 141 - 143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 133 - 135.
- [54] Biradha, K.; Hongo, Y.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395
- [55] Biradha, K.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392
- [56] Edgar, M.; Mitchell, R.; A. M. Z.; Lightfoot, P.; Wright, P. *A. Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5168.

- [57] Kiang, Y. - H.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Xu, Z.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *41*, 133.
- [58] Kepert, C. J.; Prior, T. J.; Rosseinsky, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5158.
- [59] Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature*, **2000**, *404*, 982.
- [60] Teter, D. M.; Helmley, R. J. *Science* **1996**, *271*, 53
- [61] Khlobystov, A. N.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Tandler, S. J. B.; Thompson, .; Schröder, M. *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, *4*, 426.
- [62] Brandys, M. C.; Puddephatt, R.J.; *J. Am.Chem.Soc.*,**2001**, *123*, 4839
- [63] Carlucci, L.; Ciani, G.;Gudenberg, D. W. V.; Proserpio, D. M. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 397.
- [64] Evans, O. R.; Xiong, R. G.; Wang, Z. Y.; Wong, G. K.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536.
- [65] O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. Introduction *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*
- [66] Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [67] J. E. Huheey. "Principles of Structure and Reactivity, 3rd Edition, **1993**.
- [68] H. J. M. Bowen, "Enviromental Chemistry Of the Elements" , *Academic Press*, New York, **1979**.
- [69] Bevan, C.; Kinne-Saffran, E.; Foulkes, Kinne, R. K. H. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1989**, *101*, 461-469.

- [70] A. M Fiabane and P. R Williams, " The Principles of Bio - Inorganic Chemistry", *Chem. Soc. Monog.* No31, London, **1977**
- [71] K. Schawartz, *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.* **1974**, *33*, 1748.
- [72] F. H. Nielsen.; D. A. Ollerich. *Ibid.* **1974**.
- [73] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. *Cryst. Eng. Comm.* **2003**, *5*,269.
- [74] Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M.; Rizzato, S. *Chem. Eur. J.* **2002**,*8*,1519
- [75] Deacon, G. B.; R. J Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- [76] Nakamoto, K. " Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds " 5th ed.; Wiley, New York, **1997**.
- [77] Ferraro, J. R. "Low - Frequency Vibration of Inorganic and Coordination Compounds" Plenum Press, New York, **1971**.
- [78] Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. "Advanced Inorganic Chemistry" 6th ed.; Willey, New York, **1999**.