

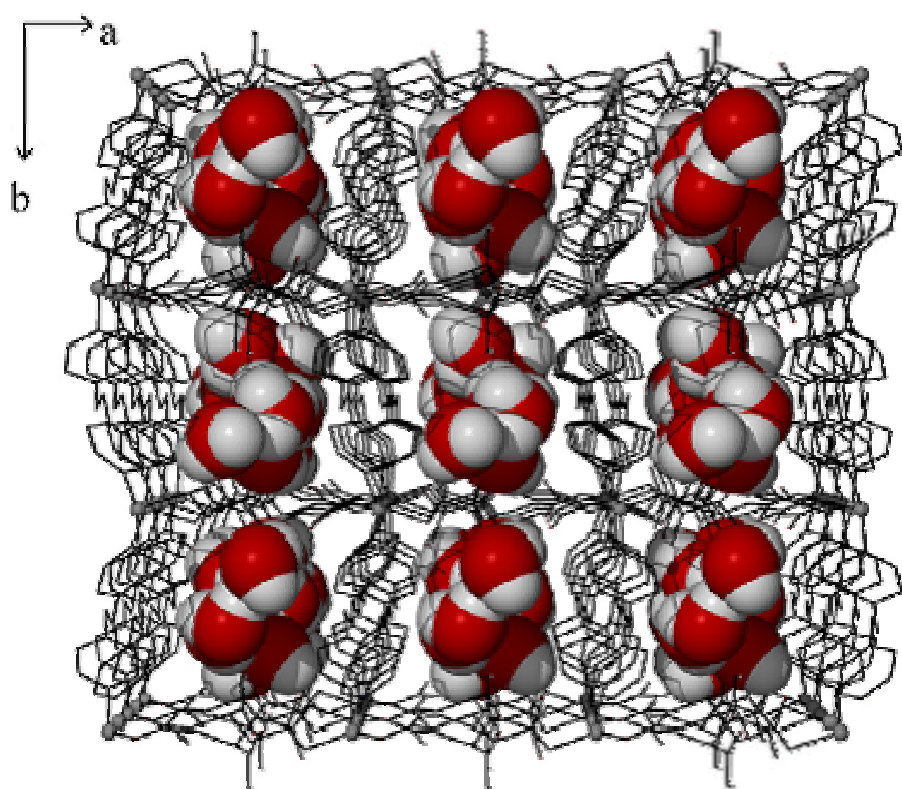
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Βιοανόργανης Χημείας

Διδακτορική Διατριβή

**Πολυμερή Ένταξης από
Εύκαμπτους Πολυκαρβοξυλικούς Υποκαταστάτες –
Συστήματα που περιέχουν 1,2,3-Τρικαρβοξυπροπάνιο
και 1,2,3,4-Τετρακαρβοξυβουτάνιο**



Ειρήνη Β. Βλάχου

Χημικός

Ιωάννινα 2009

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Ιωάννης Πλακατούρας, Αναπλ. Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Νικόλαος Χατζηλιάδης, Ομότιμος Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Σπύρος Περλεπές, Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Ιωάννης Πλακατούρας, Αναπλ. Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Νικόλαος Χατζηλιάδης, Ομότιμος Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Σπύρος Περλεπές, Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

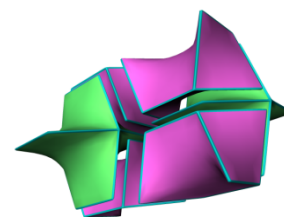
Δήμητρα Κόβαλα-Δεμερτζή, Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Θεμιστοκλής Καμπανός, Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μαρία Λουλούδη, Αναπλ. Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Αχιλλέας Γαρούφης, Επικ. Καθ. Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Στη μνήμη του πατέρα μου
Βησσαρίωνα Δ. Βλάχου



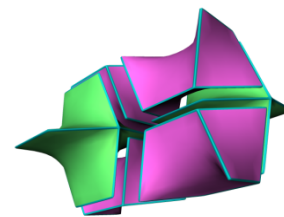
Περιεχόμενα

1	Εισαγωγικό Μέρος	1
1.1	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ - COORDINATION POLYMERS	3
1.1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
1.2	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	13
1.2.1	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥΣ	13
1.2.2	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΑΝ ΔΙΕΙΣΔΥΟΥΝ ΤΟ ΕΝΑ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΑΛΛΟ ..	15
1.2.3	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.	18
1.2.4	ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΔΟΜΙΚΟ ΤΟΥΣ ΤΥΠΟ	21
1.3	ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ	23
1.3.1	ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝ	23
1.3.2	ΓΕΦΥΡΩΤΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ	24
1.3.2.1	Ανόργανο ανιόν	26
1.3.2.2	Ρόλος του διαλύτη	27
1.3.3	ΠΛΕΓΜΑΤΑ	30
1.3.3.1	Τι είναι ένα πλέγμα	30
1.3.3.2	Προσέγγιση μέσω των πλεγμάτων/δικτύων	32
1.3.3.3	Ελκυστικές ιδιότητες των τρισδιάστατων πλεγμάτων	34
1.3.3.4	Αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στα πλέγματα	35
1.3.3.5	Εφαρμογές των πλεγμάτων	41
1.4	ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	46
1.4.1	ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ	46
1.4.1.1	Τρόποι συμπλοκοποίησης του ιόντος RCO_2^- με μεταλλοϊόντα [132, 133].	46

1.4.1.2	Η IR φασματοσκοπία ως διαγνωστικό εργαλείο για τη διερεύνηση του τρόπου συμπλοκοποίησης του ιόντος RCO_2^-	48
1.4.1.3	Τρικαρβαλλυλικό οξύ	52
1.5	Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ [151-155]	57
1.5.1	Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΚΑΙ Η ΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΠΙΝΑΚΑ ..	57
1.5.2	ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ	58
1.5.2.1	Αριθμοί ένταξης και στερεοχημεία	59
1.5.3	ΚΑΡΒΟΞΥΛΑΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ Ln(III)	60
1.5.3.1	Γενικά.....	60
1.5.3.2	Διαδικά Σύμπλοκα $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{RCOO}^-$	61
1.5.3.3	Τριαδικά Σύμπλοκα $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{RCOO}^-/\text{phen}$	66
1.5.3.4	Διαδικά Σύμπλοκα $\text{Ln}^{\text{III}} / \text{N,N}'$ - διοξειδικούς υποκαταστάτες.....	71
2	Σκοπός	75
3	Πειραματικό Μέρος	81
3.1	ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	83
3.2	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟ-ΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	83
3.2.1	ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ	83
3.2.2	ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	83
3.2.3	ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	83
3.2.4	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ	84
3.2.5	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ ΣΚΟΝΗΣ	84
3.2.6	ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	84
3.3	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	85
3.3.1	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na^+ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ 1,2,3-ΤΡΙΚΑΡΒΟΞΥΠΡΟΠΑΝΙΟΥ (Na_3PTC)	85
3.3.2	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na^+ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ 1,2,3,4 ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΒΟΥΤΑΝΙΟΥ (Na_4BTC)	85
3.3.3	$[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1)	85
3.3.4	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})].4\text{H}_2\text{O}$ (2)	86
3.3.5	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})].\text{H}_2\text{O}$ (3)	86
3.3.6	$[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})].1.5\text{H}_2\text{O}$ (4)	87

3.3.7	[Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5)	88
3.3.8	[Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6)	89
3.3.9	[Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7)	90
3.3.10	[Cd(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (8)	91
3.3.11	[Co(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (9)	92
3.3.12	[Zn(etmal)(H ₂ O) _{2.5}] (10)	93
3.3.13	[Zn(dimetmal)(H ₂ O)] (11)	93
3.4	Ο ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(11)	94
4	Αποτελέσματα & Συζήτηση	103
4.1	Η ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	105
4.1.1	ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ PTCH ₃ / Μ (ΟΠΟΥ Μ: Zn(II) & Pr(III)) ΚΑΙ PTCH ₃ / Μ / L (ΟΠΟΥ Μ: Zn(II) & Mn(II), L: terpy & bpy-eta)	105
4.1.2	ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ BTCH ₄ / Μ (ΟΠΟΥ Μ: Zn(II), Cd(II) & Co(II)) ΚΑΙ BTCH ₄ / Μ / phen (ΟΠΟΥ Μ: Cd(II) & Co(II)).....	108
4.1.3	ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ malH ₂ / Zn(II) (ΟΠΟΥ malH ₂ : etmal & dimetmal).....	110
4.2	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	111
4.2.1	Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ [Zn ₃ (PTC) ₂ (H ₂ O) ₄]. 2H ₂ O, [Pr(PTC)(H ₂ O) ₂] (1) , [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ 4H ₂ O, [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] .3H ₂ O, [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H ₂ O (2) , [Zn(PTCH)(terpy)].H ₂ O (3) & [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H ₂ O (4)	111
4.2.1.1	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn ₃ (PTC) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O	111
4.2.1.2	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Pr(PTC)(H ₂ O) ₂] (1)	119
4.2.1.3	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ .4H ₂ O.....	129
4.2.1.4	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)].3H ₂ O.....	135
4.2.1.5	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H ₂ O (2)	139
4.2.1.6	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn(PTCH)(terpy)].H ₂ O (3)	145
4.2.1.7	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H ₂ O (4)	152
4.2.2	Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄]. 2H ₂ O (5) , [Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6) , [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7) , [Cd(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (8) & [Co(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (9)	161
4.2.2.1	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5)	161
4.2.2.2	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6)	168
4.2.2.3	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7)	176

4.2.2.4	Η περιγραφή της δομής των συμπλόκων $[M(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ {M = Cd (8) , M = Co (9) }.....	184
4.2.3	Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $[Zn(etmal)(H_2O)_{2.5}]$ (10) & $[Zn(dimetmal)(H_2O)]$ (11)	193
4.2.3.1	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn(etmal)(H_2O)_{2.5}]$ (10)	193
4.2.3.2	Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn(dimetmal)(H_2O)]$ (11)	199
4.3	ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ IR ΚΑΙ FAR-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ	204
4.4	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	230
4.5	ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	241
5	Τελικά Συμπεράσματα	245
6	Βιβλιογραφία.....	251
7	Παράρτημα	263
	Κατάλογος Συμβόλων & Συντομογραφιών	264
	Κατάλογος Σχημάτων	267
	Κατάλογος Πινάκων.....	279



Πρόλογος

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ στη Βιοανόργανη Χημεία. Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο Γενικής και Ανοργάνου Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η ολοκλήρωση ενός Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης αρκετές φορές συνεπάγεται την εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής. Στη δική μου περίπτωση η συνέχιση της ερευνητικής μου ενασχόλησης «ήρθε» εντελώς φυσιολογικά. Για την υλοποίηση, ωστόσο, αυτού του εγχειρήματος καθοριστικός ήταν ο ρόλος αρκετών ανθρώπων, χωρίς τη συμπαράσταση των οποίων θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της Διατριβής.

Οι πρώτες ευχαριστίες ανήκουν στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής:

- στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ιωάννη Χ. Πλακατούρα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Καταρχήν τον ευχαριστώ για την ανάθεση του θέματος. Ο κ. Πλακατούρας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης τόσο του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης όσο και της Διδακτορικής Διατριβής, δεν άσκησε τυπικά μόνο τα καθήκοντα του ως μέλος της τριμελούς επιτροπής, αλλά υπήρξε άριστος και ενεργός επιστημονικός καθοδηγητής. Επίσης, τον ευχαριστώ γιατί με βοήθησε στην κατανόηση κυρίως ορισμένων δυσνόητων κρυσταλλογραφικών εννοιών,
- στον κ. Νικόλαο Χατζηλιάδη, Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχτώ στο πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών της Βιοανόργανης Χημείας και
- στον κ. Σπύρο Περλεπέ, Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, για τις ουσιαστικές και καλοπροαίρετες, επιστημονική φύσεως, παρατηρήσεις.

Η συλλογή δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ των κρυσταλλικών δομών της Διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Δίκτυο Οριζοντίων Εργαστηριακών Μονάδων του Παν/μίου Ιωαννίνων από τον κ. Άδωνη Μιχαηλίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και την κ. Σταυρούλα Σκούλικά, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του ίδιου τμήματος. Ευχαριστώ και τους δύο θερμά για την άριστη συνεργασία και την επιμονή τους προκειμένου να απομονώσουν κρυστάλλους κατάλληλους για ανάλυση. Ακόμη, ευχαριστώ τους κ.κ. Θωμά Μπάκα, Καθηγητή του τμήματος Φυσικής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Δημήτριο Γουρνή, Επίκ. Καθηγητή του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Παν/μίου Ιωαννίνων και Νικόλαο Κουρκουμέλη, Λέκτορα του τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη λήψη ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων Χ σε ορισμένα από τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να αναφερθώ στους συνεργάτες μου στο εργαστήριο. Καταρχήν ευχαριστώ αφενός τα μέλη ΔΕΠ του εργαστηρίου Γενικής και Ανοργάνου Χημείας, κ.κ.

Α. Γαρούφη, Α. Τσίπη, Μ. Λουλούδη και Σ. Χατζηκακού για τις επιστημονικές συζητήσεις και την ενθάρρυνση τους και αφετέρου τους συναδέλφους μου, κ.κ. Α. Σταμάτη, Χ. Βαρτζούμα και Μ. Τσιούρη, για τη συνεργασία, τη συμπαράσταση και τη φιλική διάθεση τους. Καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης της Διατριβής με τους συναδέλφους μου ανταλλάσαμε απόψεις, γεγονός το οποίο ενίσχυε το ερευνητικό και φιλικό κλίμα του εργαστηρίου.

Ιδιαίτέρως θέλω να ευχαριστήσω τον κ. Γεράσιμο Μαλανδρίνο, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η βοήθεια του ήταν πολύπλευρη. Καταρχήν ως μέλος ΔΕΠ με βοήθησε αρκετές φορές στην εύρεση απαντήσεων σε θέματα επιστημονικής φύσεως. Ως συνεργάτης ενίσχυε το ερευνητικό, αλλά και το πραγματικά φιλικό κλίμα διεκπεραίωσης της Διατριβής. Πέραν των παραπάνω τον ευχαριστώ εγκάρδια για την ηθική συμπαράσταση, την οποία μου παρείχε.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιστημονικό υπεύθυνο του Κέντρου Διαχείρισης Δικτύων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Ι. Ρίζο, Αναπληρωτή Καθηγητή καθώς και στους υπαλλήλους κ.κ. Βασίλη Κόλλια, Ιωάννη Σίντο, Κων/νο Γεροδήμο, Γεράσιμο Αλεξανδρόπουλο και Ιωσήφ Ανδρουλιδάκη τόσο για τη συμπαράσταση και την υποστήριξη τους όσο και για τη διευκόλυνση μου σε θέματα χρόνου «μεταξύ» συγγραφής της Διατριβής και εργασίας. Ιδιαίτέρως ευχαριστώ τον κ. Θεόδωρο Κουκούλη για την επεξεργασία των σχημάτων, των πινάκων και γενικότερα για τη μορφοποίηση του τελικού κειμένου.

Θα ήταν σημαντική παράλειψη να μην αναφερθώ και ευχαριστήσω τις κ.κ. Γιώτα Κίτσιου και Σταυριάνθη Βαίτη. Και οι δύο φρόντιζαν τα παιδιά μου με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, ενώ εγώ μελετούσα για την υλοποίηση της παρούσας Διατριβής.

Ακόμη ευχαριστώ την αδελφή μου Λιάνα και τη μητέρα μου Μαρία για την αγάπη, την ηθική τους συμπαράσταση καθώς και για τη φροντίδα των παιδιών μου, όποτε αυτό ήταν απαραίτητο.

Με μεγάλη συγκίνηση, αγάπη και χαρά θα αναφερθώ στο σύντροφο μου Γιώργο και στα μωρά μου Μαρία και Αντιγόνη. Ο σύντροφος μου εκτός του ότι με παρακίνησε να ξεκινήσω αυτό το δύσκολο «ταξίδι», με στήριξε έμπρακτα ηθικά και οικονομικά σε όλη τη διαδρομή του και παρέμεινε ακούραστος συνεπιβάτης μέχρι το τέλος δίπλα μου. Για τους παραπάνω λόγους θεωρώ ότι ο ρόλος του ήταν καθοριστικός στη δύσκολη πορεία πραγμάτωσης αυτής της Διατριβής και τον ευχαριστώ θερμά. Τέλος, με γλυκύτητα ευχαριστώ τα κοριτσάκια μου, τα οποία απέκτησα κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της παρούσας Διατριβής, και η ύπαρξη τους μου έδωσε τη δύναμη να καταφέρω να την ολοκληρώσω.

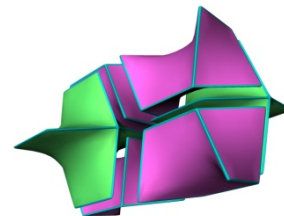
Τελειώνοντας θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους πίστεψαν σε εμένα, δηλαδή ότι θα κατάφερνα να ολοκληρώσω με επιτυχία την εργασία αυτή.

Η παρούσα Διατριβή αποτελεί μια περιορισμένη αφήγηση ενός ταξιδιού αυτογνωσίας, η επιστημονική διάσταση του οποίου καταγράφεται και μπορεί να συναντήσει κριτές, συνοδοιπόρους ή ακόμη και διαφωνούντες. Προσωπική ευχή και επιθυμία είναι να βρεθούν αναγνώστες που θα εμπλουτίσουν το ταξίδι αυτό.

Ειρήνη Β. Βλάχου

Δεκέμβριος 2009

Διάρθρωση της Διατριβής



Ο τρόπος κατάταξης και παράθεσης των ερευνητικών αποτελεσμάτων, καθώς και των σχετικών θεωρητικών πορισμάτων που τεκμηριώνουν αυτά τα αποτελέσματα, αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στη συγγραφή μιας Διατριβής, προκειμένου αυτή να μπορέσει να αποβεί χρήσιμο και ευέλικτο εργαλείο στα χέρια μελλοντικών αναγνωστών-ερευνητών.

Η παρούσα Διατριβή, από άποψη περιεχομένου, κατατάσσεται στη χημεία ένταξης (coordination chemistry) που αποτελεί έναν από τους πιο βασικούς και ραγδαία εξελισσόμενους κλάδους της Ανόργανης Χημείας. Η Διατριβή διαιρείται σε επτά μέρη.

Το πρώτο μέρος (*Εισαγωγικό Μέρος*) αποτελείται από τρία κεφάλαια (Α, Β, Γ).

Το κεφάλαιο Α αναφέρεται στα πολυμερή ένταξης και υποδιαιρείται σε 4 υποκεφάλαια. Στα υποκεφάλαια αυτά παρουσιάζεται:

- ένα σύντομο ιστορικό των πολυμερών ένταξης (υποκεφάλαιο Α1)
- οι κατηγορίες των πολυμερών ένταξης (υποκεφάλαιο Α2)
- οι συνθετικές παράμετροι που καθορίζουν τη δομική τοπολογία των πολυμερών ένταξης και
- γενικά στοιχεία για τα πλέγματα (για παράδειγμα τι είναι ένα πλέγμα, ποιες είναι οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των τρισδιάστατων πλεγμάτων και ποιες είναι οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στα πλέγματα)

Στο κεφάλαιο Β μελετώνται οι βιολογικά σχετιζόμενοι υποκαταστάτες. Ειδικότερα, αναλύεται αφενός ο όρος βιολογικά σχετιζόμενοι υποκαταστάτες και αφετέρου οι ιδιότητες υποκαταστατών, οι οποίοι διαθέτουν τουλάχιστον μία ελεύθερη καρβοξυλομάδα. Τέλος, στο κεφάλαιο Β μελετάται (απομόνωση, χρήσεις και γενικά χαρακτηριστικά) ο βιολογικά σχετιζόμενος υποκαταστάτης τρικαρβαλλυλικό οξύ (PTCH_3), καθώς χρησιμοποιείται στα περισσότερα σύμπλοκα της Διατριβής.

Το κεφάλαιο Γ αποτελείται από τρία υποκεφάλαια, στα οποία παρουσιάζεται ένα αρκετά σύντομο ιστορικό της χημείας των λανθανιδίων που ξεκινάει από την αρχική ανακάλυψη τους από τον C.A. Arrhenious το 1787 και φτάνει έως τις ημέρες μας. Ειδικότερα, περιλαμβάνονται:

- η ανακάλυψη των λανθανιδίων και η θέση τους στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (υποκεφάλαιο Γ1),
- η προέλευση και τα βασικά χαρακτηριστικά τους (υποκεφάλαιο Γ2) και
- παραδείγματα καρβοξυλάτο συμπλόκων ενώσεων των λανθανιδίων με ποικιλία αριθμών ένταξης και στερεοχημικών δομών (υποκεφάλαιο Γ3).

Στο δεύτερο μέρος (*Σκοπός*) παρατίθενται, ελπίζουμε με επάρκεια και σαφήνεια, τα κίνητρα και οι στόχοι για τη μελέτη των συστημάτων αντίδρασης που παρατίθενται στο αντίστοιχο μέρος της Διατριβής.

Το τρίτο μέρος (*Πειραματικό Μέρος*) αποτελείται από τέσσερα επιμέρους κεφάλαια. Μέσα από τα κεφάλαια αυτά παρέχονται όλες οι πειραματικές πληροφορίες που αφορούν τόσο τη σύνθεση και το δομικό χαρακτηρισμό των συμπλόκων της Διατριβής όσο και την πραγματοποίηση των αναλύσεων και των φυσικών και φασματοσκοπικών μετρήσεων των συμπλόκων αυτών.

Ακολουθεί το τέταρτο μέρος (*Αποτελέσματα και Συζήτηση*), το οποίο περιλαμβάνει την εκτίμηση, αξιολόγηση, περιγραφή, ερμηνεία και μελέτη των συνθετικών πορειών, καθώς και των φυσικών, κρυσταλλογραφικών και φασματοσκοπικών δεδομένων. Η μεγάλη έκταση του συγκεκριμένου μέρους οφείλεται στην προσδοκία μας να αναπτύξουμε με κατανοητό και τεκμηριωμένο τρόπο τη χημική λογική, τη φιλοσοφία και τη στρατηγική που ακολουθήσαμε κατά την παρασκευή των συμπλόκων.

Στο πέμπτο μέρος της Διατριβής (*Τελικά Συμπεράσματα*) αναφέρονται τα συμπεράσματα, τα οποία σχετίζονται με τη χημεία που περιγράφηκε στο αντίστοιχο μέρος. Τέλος, προτείνονται κατευθύνσεις, στις οποίες θα μπορούσαν μελλοντικά να επεκταθούν τα θέματα της Διατριβής.

Συνολικά υπάρχουν περίπου 200 ανεξάρτητες βιβλιογραφικές παραπομπές, οι οποίες παρατίθενται με τρόπο ενιαίο, για διευκόλυνση του αναγνώστη, στο έκτο μέρος (*Βιβλιογραφία*). Η Διατριβή είναι ενημερωμένη βιβλιογραφικά μέχρι το έτος 2008.

Στο έβδομο και τελευταίο μέρος της Διατριβής (*Παράρτημα*) για ομοιομορφία και ευκολία στον αναγνώστη παρατίθεται:

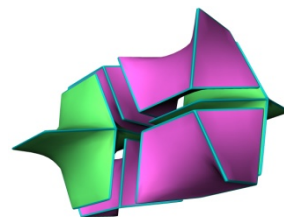
- κατάλογος συμβόλων και συντομογραφιών
- κατάλογος σχημάτων και
- κατάλογος πινάκων.

Η Διατριβή περιέχει αναλογικά μεγάλο αριθμό Πινάκων και Σχημάτων. Επιλέξαμε το συγκεκριμένο τρόπο συγγραφής, προκειμένου να αποφύγουμε τα εκτενή και κουραστικά κείμενα και να ταξινομήσουμε καλύτερα την ύλη. Με τον τρόπο αυτό, κατά τη γνώμη μας, δίδεται στον αναγνώστη η ευχέρεια να μελετά, να κρίνει, να συγκρίνει ή / και να επιλέγει με ευκολία τα θέματα της Διατριβής.

Για την αποφυγή συνεχούς αναγραφής των ίδιων χημικών τύπων, τα νέα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Διατριβή αριθμούνται με τον κλασικό τρόπο. Μάλιστα, τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ο αριθμός τους και όχι ο χημικός τους τύπος.

Αρκετές φορές η σωστή απόδοση στην Ελληνική γλώσσα αρκετών όρων της χημείας και της φασματοσκοπίας παρουσιάζει δυσκολίες και ιδιομορφίες. Για το λόγο αυτό, σε ορισμένες περιπτώσεις, κρίθηκε σκόπιμη η παράθεση ξενόγλωσσων όρων μαζί με την Ελληνική απόδοση.

Η έρευνα σε θέματα επιστημονικής φύσεως είναι αδιαμφισβήτητα δύσκολη και ατελείωτη. Θέτοντας ένα στόχο ελπίζεις σε μία απάντηση. Και τη στιγμή ακριβώς που έχεις την απάντηση «αναβλύζουν» καινούργια ερωτήματα και απορίες που έχουν σχέση με την απάντηση αυτή. Το επιθυμητό αποτέλεσμα της παρούσας Διατριβής θα ήταν να καταφέρει να αποτελέσει στο μέλλον πηγή μικρών απαντήσεων στις πορείες άλλων ερευνητών, πηγή πληροφοριών και εναυσμάτων για δημιουργικές σκέψεις και ιδέες μελλοντικών ερευνητών.



Περίληψη

Η παρούσα Διατριβή ασχολείται με τη χημεία ένταξης των μεταλλοϊόντων Zn(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) και Pr(III) με τους βιολογικά σχετιζόμενους υποκαταστάτες 1,2,3-τρικαρβοξυπροπάνιο ή τρικαρβαλλυλικό οξύ (PTCH₃), 1,2,3,4-τετρακαρβοξυβουτάνιο (BTCH₄), αιθυλμαλονικό οξύ (etmalH₂) και διμεθυλμαλονικό οξύ (dimetmalH₂).

Τα σύμπλοκα που απομονώθηκαν είναι όλα πολυμερή και οι χημικοί τους τύποι είναι οι: [Pr(PTC)(H₂O)₂] (**1**), [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H₂O (**2**) (όπου bpy-eta=1,2-bis(4-pyridine)ethane), [Zn(PTCH)(terpy)].H₂O (**3**) (όπου terpy=terpyridine), [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H₂O (**4**), [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (**5**), [Cd₂(BTC)(H₂O)₄].3H₂O (**6**), [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O (**7**), [Cd(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (**8**), [Co(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (**9**), [Zn(etmal)(H₂O)_{2.5}] (**10**), [Zn(dimetmal)(H₂O)] (**11**).

Όλα τα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν κάτω από ήπιες συνθήκες εκτός από το (**1**) το οποίο απομονώθηκε με υδροθερμικές μεθόδους και χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακές αναλύσεις, φασματοσκοπικές μεθόδους (IR, far-IR), θερμικές τεχνικές (TG / DTG / DTA), τις τιμές της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε θερμοκρασία δωματίου καθώς και με κρυσταλλογραφία ακτίνων X (μονοκρυστάλλου και σκόνης).

- Τα συστήματα αντιδράσεων PTCH₃ / M (όπου M: Zn(II) & Pr(III)) και PTCH₃ / M / L (όπου M: Zn(II) & Mn(II), L: terpy & bpy-eta) οδήγησαν στην απομόνωση των συμπλόκων (**1**)-(4).

Το σύμπλοκο (**1**) είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) και στη δομή του υπάρχει ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο άτομο Pr: το Pr(1), του οποίου η γεωμετρία είναι παραμορφωμένη τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική. Ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος, δρα ως μ₅-επταδοντικός υποκαταστάτης, και εντάσσεται με τρόπο χηλικό, *syn-anti* γεφυρωτικό και ταυτόχρονα χηλικό και γεφυρωτικό.

Το σύμπλοκο (**2**) είναι ένα πολυμερές που αναπτύσσεται στις δύο διαστάσεις. Η γεωμετρία ένταξης του Zn είναι παραμορφωμένη τετραεδρική. Ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης L₁H₃ είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και συμπεριφέρεται ως δις-μονοδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης (n¹:n¹:μ₂). Ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης bpy-eta δρα με το συνήθη γεφυρωτικό τρόπο.

Όσον αφορά τα σύμπλοκα (**3**) και (**4**) η κρυσταλλική δομή τους αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες που αλληλεπιδρούν στον κρύσταλλο μέσω δεσμών H και αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς. Η γεωμετρία ένταξης του Zn (σύμπλοκο (**3**)) είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική, ενώ του Mn είναι σχεδόν «τέλεια» τετραγωνική πυραμιδική (σύμπλοκο (**4**)). Ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και συμπεριφέρεται ως δις-μονοδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης (η¹:η¹:μ₂), ενώ ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης terpy δρα με το συνήθη τρις χηλικό τρόπο. Στη σταθεροποίηση

της κρυσταλλικής δομής και των δύο συμπλόκων συμβάλλουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις όπως οι δεσμοί υδρογόνου στους οποίους συμμετέχουν ως δότες οι ουδέτερες καρβοξυλομάδες και τα μόρια νερού και οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς που υφίστανται ανάμεσα στους παράλληλους, συμμετρικά σχετιζόμενους, αρωματικούς δακτυλίους των μορίων *terpy*.

- Τα συστήματα αντιδράσεων BTCH_4 / M (όπου M : Zn(II) , Cd(II) & Co(II)) και $\text{BTCH}_4 / \text{M} / \text{rhen}$ (όπου M : Cd(II) & Co(II)) οδήγησαν στην απομόνωση των συμπλόκων **(5)**-**(9)**.

Το σύμπλοκο **(5)** είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D). Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς διαφορετικά άτομα Zn : ο Zn(1) και ο Zn(2) , τα οποία έχουν οκταεδρική γεωμετρία. Ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L_2H_4 συμπεριφέρεται ως μ_6 -υποκαταστάτης και εντάσσεται μέσω όλων των ατόμων οξυγόνων του με τρόπο χηλικό και *syn-anti* γεφυρωτικό.

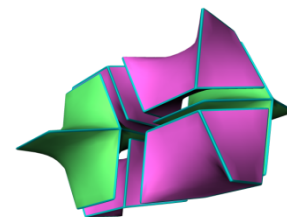
Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων **(6)** και **(7)** αναπτύσσεται κατά μήκος δύο διαστάσεων (2D). Στο σύμπλοκο **(6)** τα δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Cd της δομής, Cd(1) και Cd(2) , έχουν αριθμούς ένταξης 8 και 7 αντίστοιχα, ενώ στο σύμπλοκο **(7)** και τα δύο μεταλλικά ιόντα, Co(1) και Co(2) , έχουν αριθμό ένταξης 6. Και στα δύο σύμπλοκα ο υποκαταστάτης L_2H_4 είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος και εντάσσεται με δύο διαφορετικούς τρόπους ($\text{L}_2\text{H}_4\text{A}$ και $\text{L}_2\text{H}_4\text{B}$). Στο σύμπλοκο **(6)** δρα αποκλειστικά ως μ_6 -υποκαταστάτης ($\text{L}_2\text{H}_4\text{A} = \mu_6$ -δωδεκαδοντικός, $\text{L}_2\text{H}_4\text{B} = \mu_6$ -δεκαδοντικός), ενώ στο σύμπλοκο **(7)** συμπεριφέρεται άλλοτε ως μ_4 - ($\text{L}_2\text{H}_4\text{B}$) και άλλοτε ως μ_8 -υποκαταστάτης ($\text{L}_2\text{H}_4\text{A}$). Τέλος, στο σύμπλοκο **(7)** τα δύο μεταλλικά κέντρα μαζί με τους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες σχηματίζουν έναν ατελή περυγιοτροχό, στη σταθερότητα του οποίου βοηθά ένα γεφυρωτικό μόριο νερού.

Συγκρίνοντας τις κρυσταλλικές και μοριακές δομές των συμπλόκων **(8)** και **(9)** παρατηρούμε ότι τα δύο αυτά σύμπλοκα είναι ισόμορφα και μάλιστα η κρυσταλλική δομή τους αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες. Η γεωμετρία ένταξης του μεταλλικού ιόντος (σύμπλοκο **(8)**= Cd , σύμπλοκο **(9)**= Co) είναι οκταεδρική. Ο L_2H_4 υποκαταστάτης είναι διπλά αποπρωτονιωμένος, συνδέει δύο άτομα μετάλλου μέσω τριών οξυγόνων του και εντάσσεται με τρόπο χηλικό και γεφυρωτικό. Πρόκειται, λοιπόν, για έναν τριδοντικό $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ υποκαταστάτη. Ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης *rhen* εντάσσεται με το συνήθη χηλικό τρόπο.

- Το τελευταίο σύστημα αντίδρασης $\text{malH}_2 / \text{Zn(II)}$ (όπου malH_2 : *etmal* & *dimetmal*) οδήγησε στη σύνθεση των συμπλόκων **(10)** και **(11)**.

Το σύμπλοκο **(10)** είναι ένα μονοδιάστατο ελικοειδές πολυμερές (1D). Στην κρυσταλλική δομή του υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Zn . Πρόκειται για τον Zn(1) και τον Zn(2) , των οποίων οι γεωμετρίες ένταξης είναι οκταεδρική και παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμιδική, αντίστοιχα. Ο δικαρβοξυλικός υποκαταστάτης etmalH_2 είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και γεφυρώνει τα δύο μεταλλικά κέντρα Zn (Zn(1) & Zn(2)) μέσω τριών οξυγόνων του. Πρόκειται, λοιπόν, για ένα τριδοντικό γεφυρωτικό ($\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$) υποκαταστάτη.

Το τελευταίο σύμπλοκο (σύμπλοκο **(11)**) είναι επίσης, πολυμερές και αναπτύσσεται κατά μήκος δύο διαστάσεων. Το πολυέδρο ένταξης γύρω από το μεταλλικό Zn έχει γεωμετρία μεταξύ τετραγωνικής πυραμίδας και τριγωνικής διπυραμίδας. Ο οργανικός υποκαταστάτης δρα ως τετραδοντικός μ_3 -υποκαταστάτης και οι δύο καρβοξυλάτο ομάδες του εντάσσονται μέσω των οξυγόνων τους με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό. Ο συγκεκριμένος τρόπος ένταξης του dimetmal^{2-} ανιόντος οδηγεί στη δημιουργία εξαμελούς δακτυλίου.



Abstract

The present thesis deals with the coordination chemistry between Zn(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) and Pr(III) and the biological related ligands 1,2,3-propanetricarboxylic acid or tricarballic acid (PTCH₃), 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCH₄), ethylmalonic acid (etmalH₂) and dimethylmalonic acid.

The isolated complexes are all polymeric with formulae: [Pr(PTC)(H₂O)₂] (**1**), [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H₂O (**2**) (where bpy-eta=1,2-bis(4-pyridine)ethane), [Zn(PTCH)(terpy)].H₂O (**3**), [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H₂O (where terpy=terpyridine) (**4**), [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (**5**), [Cd₂(BTC)(H₂O)₄].3H₂O (**6**), [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O (**7**), [Cd(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (**8**), [Co(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (**9**), [Zn(etmal)(H₂O)_{2.5}] (**10**), [Zn(dimetmal)(H₂O)] (**11**).

All polymers were prepared under mild conditions except (**1**) which isolated with hydrothermal methods and characterized with elemental analyses, spectroscopic (IR, far-IR), and physicochemical methods (thermal, TG / DTG / DTA, and room temperature effective magnetic moments), and X-ray crystallography (single crystal and powder).

- The reaction systems PTCH₃ / M (where M: Zn(II) & Pr(III)) and PTCH₃ / M / L (where M: Zn(II) & Mn(II), L: terpy & bpy-eta) lead to the formation of complexes (**1**)-(4).

Complex (**1**) is a 3D polymers and its crystal structure is only one symmetry independent Pr atom with a tricapped trigonal prismatic geometry. The tricarballic moiety is completely deprotonated and acts as a μ_5 -heptadentate ligand with the carboxylate groups being, chelating, *syn-anti* bridging and chelating bridging.

Complex (**2**) is a 2D polymer. The coordination geometry about Zn is distorted tetrahedral while PTCH₃ is doubly deprotonated and behaves as bis-monodentate bridging ligand ($\eta^1:\eta^1:\mu_2$). The heterocyclic ligand bpy-eta acts with the usual bridging mode.

As far as complexes (**3**) and (**4**) are concerned, their crystal structure consist of 1D chains that interact in the lattice with both H-bonds and stacking interactions. The coordination geometry about (compound (**3**)) is distorted square pyramidal, whilst Mn's is almost ideal square pyramidal (compound (**4**)). The carboxylate molecule is doubly deprotonated and behaves as bis-monodentate ligand ($\eta^1:\eta^1:\mu_2$), while terpy is bis-chelated as usually. The crystal structure of both complexes is additionally stabilized by weaker interactions such as H-bonds in which the neutral carboxylic group and the water molecules do participate as donors and stacking interactions between parallel symmetry related terpy rings.

- The reaction systems BTCH₄ / M (where M: Zn(II), Cd(II) & Co(II)) and BTCH₄ / M / phen (where M: Cd(II) & Co(II)) lead to the formation of complexes (**5**)-(9).

Complex (**5**) is a 3D polymer. There are two independent Zn atoms, both with octahedral coordination geometry. The tetracarboxylate ligand PTC⁴⁻ behaves as a μ_6 -ligand and is

coordinated through two chelating and two *syn-anti* bridging carboxylates.

Complexes **(6)** and **(7)** are 2D polymers. In **(6)** the two symmetry independent Cd atoms are 7- and 8- coordinated, while in **(7)** both symmetry independent Co atoms are 6-coordinated. BTC^{4-} is coordinated in two different ways in both compounds; in **(6)** as μ_6 - dodecadentate and decadentate and in **(7)** as μ_4 -tetradentate and as μ_8 -octadentate. A defect paddle wheel is formed in **(7)** which stability is assisted by a bridging water molecule.

Compounds **(8)** and **(9)** are isomorphous and their crystal structure consists of 1D chains interacting with each other with H-bonds and stacking interactions. The coordination geometry about the metal ions (Cd for **(8)**, Co for **(9)**) is distorted octahedral. The ligand BTCH_2^{2-} is bridging two metal ions through one chelating and one monodentate carboxylate group ($\eta^1:\eta^2:\mu_2$ mode). phen is coordinated the familiar way.

- The last reaction system $\text{malH}_2 / \text{Zn(II)}$ (where malH_2 : etmalH_2 & dimetmalH_2) lead to the synthesis of complexes **(10)** and **(11)**.

Complex **(10)** is a 1D helical chain. In the crystal structure there are two independent Zn atoms, one octahedral and one trigonal bipyramidal. The dicarboxylate ligand etmal^{2-} bridges the two metal ions through three oxygen atoms as a $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$ ligand.

The last compound **(11)** is a 2D polymer. The coordination polyhedron about Zn is distorted resembling neither a square pyramid nor a trigonal bipyramid. The organic ligand is a tetradentate μ_3 and the two carboxylates are coordinated as *syn-anti* bridges.

1 Εισαγωγικό Μέρος

1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ - COORDINATION POLYMERS

1.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Είναι γνωστό ότι πριν από δύο δεκαετίες οι επιστήμονες θεωρούσαν τη χημεία της στερεάς κατάστασης και τη μοριακή χημεία ως δύο διαφορετικούς κλάδους της χημείας. Η χημεία της στερεάς κατάστασης ήταν προσανατολισμένη στις επιστήμες των υλικών, ενώ η μοριακή χημεία ήταν προσανατολισμένη στη χημική δραστικότητα, στην ομογενή κατάλυση και στις βιοεπιστήμες. Τα τελευταία χρόνια, όμως, διαμορφώθηκε ένας νέος τομέας, που ουσιαστικά αποτελεί τη γέφυρα ανάμεσα στα δύο παραπάνω πεδία και καλείται «επιστήμη των υπερμοριακών υλικών» [1].

Η υπερμοριακή χημεία [2] ως ένας ξεχωριστός, ιδιαίτερος κλάδος της επιστήμης των υπερμοριακών υλικών, είναι ένα σχετικά καινούργιο πεδίο της χημείας, το οποίο ασχολείται με μεγάλη ακρίβεια με θέματα πέραν της μοριακής χημείας. Συγκεκριμένα, είναι ο κλάδος της χημείας που μελετά συστήματα που περιέχουν περισσότερα του ενός μορίου, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και βοηθά στην κατανόηση της δομής, της λειτουργικότητας και των ιδιοτήτων αυτών των συστημάτων σε κλίμακα μεγαλύτερη από τη μοριακή. Η υπερμοριακή χημεία αναπτύχθηκε σημαντικά από τη στιγμή που η «χημεία» θεωρούνταν πλέον ως ένα σχετικά ώριμο πεδίο καθώς η σύνθεση και οι ιδιότητες των μοριακών ενώσεων μελετήθηκαν με μεγάλη λεπτομέρεια και ήταν καλά κατανοητές.

Την επανάσταση στην υπερμοριακή χημεία έφεραν οι Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn και Charles J. Pedersen το 1987, οπότε και βραβεύτηκαν με το βραβείο Nobel Χημείας προς τιμήν της ενασχόλησης τους με συγκροτήματα «υποδοχέα-φιλοξενούμενου» (host-guest assemblies). 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. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι τα υπερμοριακά υλικά κατέχουν εξέχουσα θέση στο εργαστήριο της φύσης. Οι επιστήμονες που ασχολούνται με την υπερμοριακή χημεία είναι άνθρωποι, των οποίων σκοπός είναι να ξεπεράσουν τα παραδοσιακά όρια του μοριακού επιπέδου και να στραφούν σε πιο εξειδικευμένα αντικείμενα. Παραδείγματα υπερμοριακών συστημάτων είναι οι βιολογικές μεμβράνες, τα πολυπυρηνικά μεταλλικά σύμπλοκα, οι υγροί κρύσταλλοι και οι μοριακοί κρύσταλλοι. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι ένα κύτταρο αποτελεί ένα υπερμοριακό (αρκετά περίπλοκο) σύστημα, δεδομένου ότι ορισμένα βιοπολυμερή, όπως τα νουκλεϊνικά οξέα και οι πρωτεΐνες αποτελούνται από συγκροτήματα μικρότερων μορίων.

Η υπερμοριακή χημεία [2] ή διαφορετικά «η χημεία πέραν των μορίων» συμβάλλει στη δημιουργία και την ανάπτυξη αρκετά σύνθετων χημικών συστημάτων. Ένα υπερμοριακό συγκρότημα αποτελείται από ένα σύστημα πολλών ατόμων, ιόντων και/ή μορίων, μεταξύ των οποίων υφίστανται μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals, π-π αλληλεπιδράσεις και/ή ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Αυτού του τύπου οι

αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά ασθενέστερες από τις αντίστοιχες ομοιοπολικές (που συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους) με αποτέλεσμα τα υπερμοριακά συγκροτήματα να είναι συνήθως λιγότερο σταθερά από τις μοριακές ενώσεις. Η υπερμοριακή χημεία γίνεται κατανοητή χημεία ως μία επιστήμη πληροφορίας, εφαρμόζοντας την έννοια της μοριακής πληροφορίας. Αυτό γίνεται λαμβάνοντας σταδιακά τον έλεγχο των χαρακτηριστικών στο χώρο και στο χρόνο καθώς και με τη διαδικασία της αυτό-οργάνωσης. Η ανάπτυξη της υπερμοριακής χημείας απαιτεί τις εξής τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες φάσεις [2]:

- η πρώτη αφορά τη μοριακή αναγνώριση και τα επακόλουθα της (υπερμοριακή δραστηριότητα, κατάλυση και μεταφορά). Η φάση αυτή βασίζεται στο σχεδιασμό και την προ-οργάνωση.
- η δεύτερη φάση περιλαμβάνει την αυτό-συναρμολόγηση και την αυτό-οργάνωση. Η φάση αυτή βασίζεται, επίσης, στο σχεδιασμό και εφαρμόζεται σε προγραμματισμένα συστήματα.
- η τρίτη και τελευταία φάση περιλαμβάνει την υιοθέτηση και την εξέλιξη και βασίζεται στην αυτό-οργάνωση μέσω σχεδιασμού και επιλογής.

Στις μέρες μας το ενδιαφέρον των ερευνητών διαρκώς μεγαλώνει σε διεθνές επίπεδο και αποσκοπεί στην ανάπτυξη «λογικών» συνθετικών μεθόδων για τη σύνθεση υπερμοριακών συγκροτημάτων (supramolecular assemblies). Το ενδιαφέρον των ερευνητών γίνεται ολοένα και μεγαλύτερο καθώς οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες λειτουργίες τις οποίες δεν είναι δυνατόν να εμφανίσει ένα απλό μόριο ή ιόν. Οι λειτουργίες αυτές βασίζονται σε νέες μαγνητικές ιδιότητες, σε καταλυτική δραστηριότητα, σε φθορισμό, σε οξειδοαναγωγικές ιδιότητες κ.τ.λ. των υπερμοριακών συστημάτων. Εξ αιτίας των χρήσιμων ιδιοτήτων τους, τα υπερμοριακά συγκροτήματα χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως υψηλής τεχνολογίας αισθητήρες για μολυντές του αέρα και του νερού, ως μηχανές αποθήκευσης συμπιεσμένης πληροφορίας για της επόμενης γενιάς υπολογιστές, ως υψηλής λειτουργικότητας καταλύτες για τη βιομηχανία κ.τ.λ. Η υπερμοριακή χημεία είναι στενά συνδεδεμένη με τη νανοτεχνολογία καθώς αρκετά από τα επινοήματα της νανοτεχνολογίας στηρίζονται στις αρχές που διέπουν την υπερμοριακή χημεία.

Όπως προαναφέρθηκε το χαρακτηριστικό των υπερμοριακών υλικών είναι ότι αποτελούνται από (ή βασίζονται σε) μοριακές δομικές υπομονάδες [3]. Γενικά, παρασκευάζονται με τη διαδικασία της αυτοσυναρμολόγησης (self-assembly) από τα συστατικά τους. Η αυτοσυναρμολόγηση [4] μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

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

Εξ' αιτίας αυτής της δομικής τους ιδιότητας τα υπερμοριακά υλικά, έχοντας καλά καθορισμένες δομές, έλκουν το ενδιαφέρον των ερευνητών, όχι μόνο από αισθητικής σκοπιάς, αλλά κυρίως γιατί τους δίνουν τη δυνατότητα να ρυθμίσουν τις συνολικές ιδιότητες τους (bulk properties), ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές. Αυτό, βεβαίως, γίνεται με κατάλληλη επιλογή των μορίων από τα οποία αποτελούνται τα υλικά αυτά. Εκτός από τα παραπάνω πρόκληση για τους ερευνητές αποτελεί και η ανάπτυξη αρκετών συνθετικών στρατηγικών που επιτρέπουν τη

ρύθμιση της κατανομής των μορίων στο πλέγμα. Ουσιαστικά, οι συνολικές ιδιότητες των υπερμοριακών υλικών καθορίζονται πάντοτε από τις συνεργατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών τους μορίων. Συγκεκριμένα, τα τελευταία πρέπει να «συναρμολογούνται» στο πλέγμα κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να μεγιστοποιείται η συνολική ανταπόκριση (bulk response).

Η οικογένεια των υπερμοριακών υλικών είναι αρκετά μεγάλη και περιλαμβάνει εκτός από τα πολυμερή ένταξης (coordination polymers), τα υβριδικά οργανικά-ανόργανα υλικά καθώς και τα ανάλογα των οργανικών ζεολίθων [5]. Παρότι και οι τρεις κατηγορίες ενώσεων που προαναφέρθηκαν παρουσιάζουν πολλά κοινά σημεία, είναι δυνατόν να γίνει διάκριση αυτών βάσει του τρόπου παρασκευής τους. Για παράδειγμα ο όρος πολυμερές ένταξης, ο οποίος είναι αναμφισβήτητο ο πιο «θολός», αναφέρεται σε ενώσεις που προκύπτουν από την εκτεταμένη σύνδεση μετάλλου και υποκαταστάτη μέσω δεσμών ένταξης, οι οποίοι δεν έχουν καμία σχέση με την τελική δομή και μορφολογία του πολυμερούς.

Η λέξη πολυμερές εισήχθη το 1833 από τον Berzelius. Μετά από περίπου 100 χρόνια, κατά τη διάρκεια της κλασσικής περιόδου της επιστήμης των πολυμερών, ο Wallace Carothers συνόψισε και δημοσίευσε το μέχρι τότε, σχετικό με την χημεία των πολυμερών, υλικό στο περιοδικό *Chemical Reviews* (Carothers, W. H. Polymerization, *Chem. Rev.*, 1931, 8, 353). Σήμερα το πεδίο των συνθετικών και βιολογικών πολυμερών περιλαμβάνει διάφορα επιμέρους πεδία, όπως αυτό της χημείας, της βιοχημείας, της μοριακής βιολογίας, της νανοτεχνολογίας, της ηλεκτρονικής, της ιατρικής, των υλικών κ.τ.λ..

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

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

Τα πολυμερή της κατηγορίας που μελετούμε είναι ευρέως διαδεδομένα και έχουν ποικίλες εφαρμογές. Έχειδειχθεί ότι οι ιδιότητες τους είναι συνάρτηση της υπερμοριακής δομής τους και **εφόσον αυτή μπορεί να σχεδιαστεί και να ρυθμιστεί, τότε μπορούν να «κατασκευαστούν» υλικά με τις επιθυμητές ιδιότητες και εφαρμογές**. Συγκεκριμένα, τα πολυμερή ένταξης βρίσκουν εφαρμογή:

- α) στη σύνθεση και την ανάπτυξη των λειτουργικών υλικών (functional materials)
- β) στη χημεία των μοριακών μαγνητικών υλικών
- γ) στην κατάλυση
- δ) σε διεργασίες διαχωρισμού ιόντων, ουδετέρων μορίων, αερίων ή υγρών και
- ε) στη σύνθεση μη κεντροσυμμετρικών στερεών και κατά συνέπεια στη δημιουργία υλικών με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες [4] (NLO, non-linear optics). Τα NLO αποτελούν το «κλειδί» στην τεχνολογία της φωτονικής.

Όπως όλα τα υπερμοριακά υλικά, έτσι και τα πολυμερή ένταξης παρασκευάζονται με τη διαδικασία της αυτό-συναρμολόγησης, που προαναφέρθηκε, από πρόδρομα αρχικά αντιδραστήρια (starting materials). Στα τελευταία συμπεριλαμβάνονται τα άλατα των μετάλλων

μετάπτωσης, οι δυνητικά γεφυρωτικοί οργανικοί υποκαταστάτες ή οι πρόδρομες σύμπλοκες ενώσεις.

Βέβαια, η διαδικασία της αυτό-συναρμολόγησης δεν είναι πάντοτε εύκολη υπόθεση. Η πρώτη δυσκολία έγκειται στο ότι περιλαμβάνει μια σειρά σταδίων, τα οποία μόνο εφόσον πραγματοποιηθούν με επιτυχία οδηγούν στο σχηματισμό των προσχεδιασμένων υλικών. Αναλυτικότερα, τα στάδια της αυτό-συναρμολόγησης των υπερμοριακών υλικών περιλαμβάνουν:

α) αναγνώριση μεταξύ των συστατικών της αντίδρασης

β) σωστή διευθέτηση των συστατικών της αντίδρασης, η οποία να οδηγεί σε ανάπτυξη του υλικού και

γ) τερματισμό της διαδικασίας

Η δεύτερη δυσκολία προέρχεται από τις διαμοριακές δυνάμεις που ελέγχουν τα παραπάνω στάδια. Οι δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αρωματικών ηλεκτρονικών νεφών, οι ηλεκτροστατικές έλξεις, οι δυνάμεις van der Waals και οι αλληλεπιδράσεις οικοδεσπότη-φιλοξενούμενου «host-guest interactions» είναι συνήθως αρκετά ασθενείς και ανεπαρκώς κατευθυντικές (non-directional). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αλλάζοντας ελαφρώς τις συνθήκες της αντίδρασης, να αλλάζει και η ταυτότητα των προϊόντων.

Ακόμη και στις μέρες μας η σύνθεση των πολυμερών ένταξης παραμένει μια διαδικασία δύσκολη, διότι η συνθετική μεθοδολογία πάνω στην οποία βασίζεται δεν υπακούει σε συγκεκριμένους κανόνες. Επειδή *a priori* δεν υπάρχει εύκολος τρόπος πρόβλεψης των προϊόντων οι επιστήμονες βασίζονται στα συνεχή πειράματα, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως στρατηγική αδυναμία. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η γνώση που υπάρχει μέχρι σήμερα στο πεδίο των πολυμερών ένταξης βασίζεται σε δομές προϊόντων αντιδράσεων που έτυχε να είναι κρυσταλλικά, ενώ δεν είναι διαθέσιμες μηχανιστικές πληροφορίες.

Ωστόσο, σε γενικές γραμμές η δομική τοπολογία (*structural topology*) των πολυμερών ένταξης είναι δυνατόν να σχεδιαστεί και να ρυθμιστεί επιτυχώς, επιλέγοντας κατάλληλα καθεμιά από τις ακόλουθες συνθετικές παραμέτρους:

α) το μεταλλοϊόν (κυρίως χρησιμοποιούνται μεταλλοϊόντα, τα οποία εμφανίζουν ποικίλους αριθμούς ένταξης και συγκεκριμένες γεωμετρίες ένταξης, όπως Cu^+ , Cu^{+2} , Ag^+ , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} και Ni^{+2}).

β) τον οργανικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη (πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη αφενός η ακαμψία του και αφετέρου το αν έχει παραπάνω από μία διαμορφώσεις, καθώς τότε δεν είναι δυνατή η πρόβλεψη της γεωμετρίας)

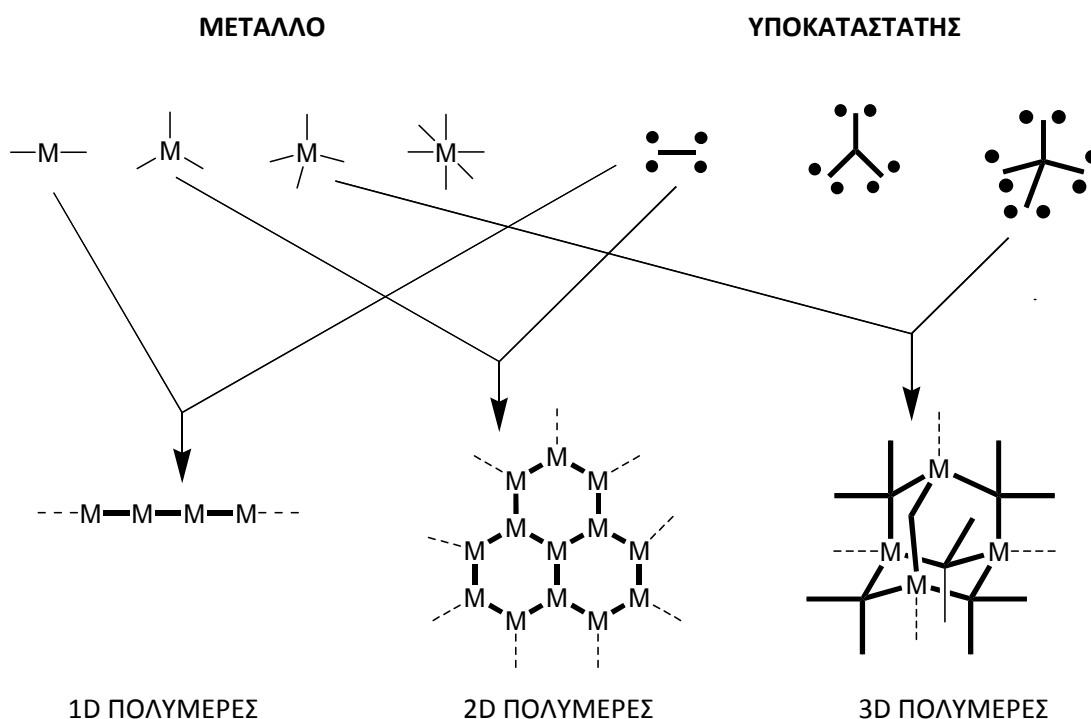
γ) τον τύπο του ανόργανου ανιόντος και

δ) τις συνθήκες της αντίδρασης (διαλυτής, συγκέντρωση και θερμοκρασία).

Λαμβάνοντας υπ' όψη τις παραπάνω συνθετικές παραμέτρους και ανάλογα με τη φύση του συστήματος, μπορούν να προκύψουν είτε απεριόριστης έκτασης πολυμερή, είτε ξεχωριστές ολιγομερείς ενώσεις. 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 οδηγεί πολλές φορές στη σύνθεση 2D πολυμερών. Τέλος, ο «συνδυασμός» ενός μεταλλοϊόντος με τρεις ή περισσότερες ελεύθερες θέσεις και ενός τρι- ή τετραδοντικού υποκαταστάτη οδηγεί στη σύνθεση 3D πολυμερών (σχήμα 1).

Υπάρχουν πολυμερή ένταξης τα οποία χαρακτηρίζονται ως MOCN's (metal-organic coordination networks) ή MOF's (metal-organic frameworks). Τα πολυμερή αυτά είναι σύμπλοκες ενώσεις μετάλλου/οργανικού υποκαταστάτη, οι οποίες εκτείνονται «απείρως» σε μία, δύο ή και στις τρεις διαστάσεις μέσω δεσμών ένταξης (σχήμα 2). Ο υποκαταστάτης πρέπει να περιέχει τουλάχιστον μία γεφυρωτική οργανική ομάδα, η οποία να γεφυρώνει δύο μεταλλικά ιόντα κατά μήκος μιας διάστασης. Επιπλέον, από το σχήμα 2 φαίνεται ότι μεταξύ δύο ατόμων δότη πρέπει να παρεμβάλλεται ένα άτομο άνθρακα. Ουσιαστικά τα συστατικά των MOFs, οργανικοί υποκαταστάτες και μεταλλικά κέντρα, λειτουργούν ως δοκάρια και αρμοί.

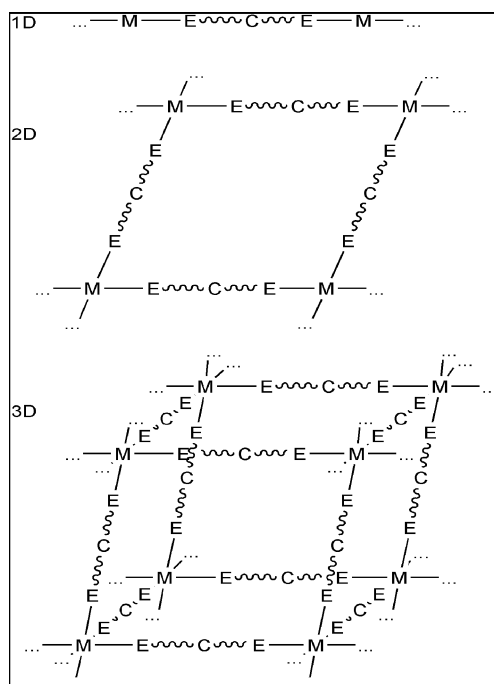


Σχήμα 1 Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Διάφοροι συνδυασμοί μεταλλοϊόντος με υποκαταστάτη, οι οποίοι οδηγούν στο σχηματισμό 1D, 2D και 3D πολυμερών.

Διαφορετικά, προκειμένου να χαρακτηριστεί ένα πολυμερές ένταξης ως MOF πρέπει α) να υφίστανται σ' αυτό ισχυροί δεσμοί ώστε να είναι άκαμπτη η δομή του β) οι συνδετικές μονάδες να είναι σε θέση να τροποποιηθούν μέσω οργανικής σύνθεσης και γ) να έχει γεωμετρικώς καλά καθορισμένη δομή, δηλαδή να είναι κρυσταλλικό [5].

Τα MOF's όντας εκτεταμένα πολυμερή με υψηλό πορώδες και ιδιαίτερα ανθεκτικές μέταλλο-οργανικές δομές έχουν ευρείες εφαρμογές και είναι σπουδαίας σημασίας για την παγκόσμια οικονομία. Συγκεκριμένα, μιμούνται τη συμπεριφορά των ζεολιθών και βρίσκουν

εφαρμογή στον τομέα της κατάλυσης, της χειρικότητας, της αγωγιμότητας, της φωταύγειας, του μαγνητισμού, της μεταπτώσεως του σπιν (spin- transition) και των υλικών με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (NLO). Επίσης, τα MOF's εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες ως προς την προσρόφηση διαφόρων αερίων και υγρών καθώς στους πόρους τους είναι δυνατόν να γίνει εκλεκτική προσρόφηση και αποθήκευση ή χημικός μετασχηματισμός διαφόρων μορίων και κυρίως υδρογόνου [6].

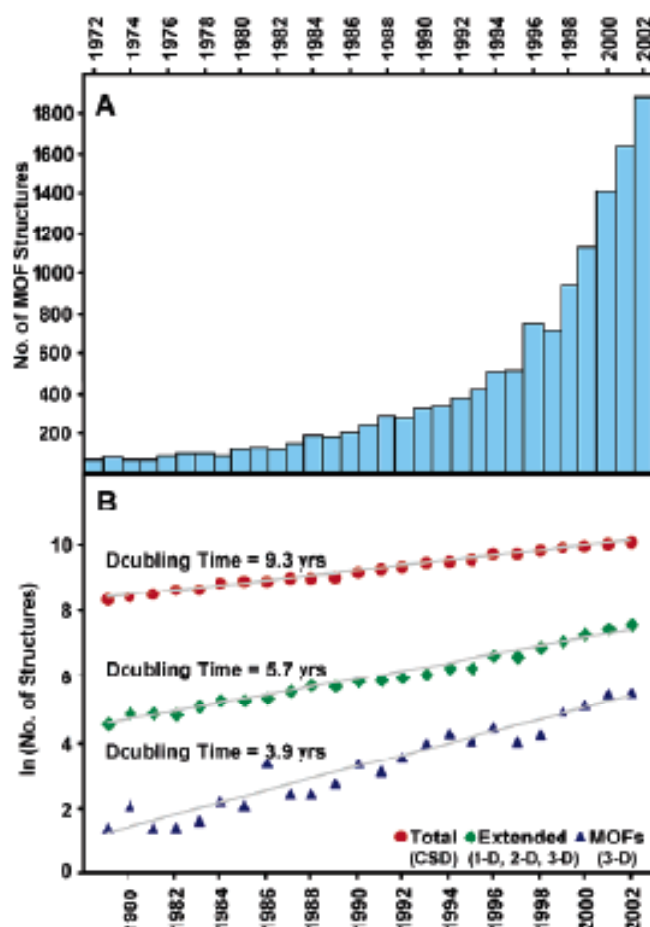


Σχήμα 2 Σχηματική αναπαράσταση πολυμερών ένταξης μίας, δύο και τριών διαστάσεων. Οι οργανικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες έχουν τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα μεταξύ των ατόμων δότη (E). Το άτομο δότη (E) μπορεί να είναι O, N, S, Se κ.τ.λ..

Τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότεροι ερευνητές στρέφουν το ενδιαφέρον τους στη μελέτη και την ανακάλυψη MOF's με νέες, ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Σύμφωνα με στοιχεία που προκύπτουν από την Τράπεζα Κρυσταλλογραφικών Δεδομένων του Cambridge (CSD- Cambridge Structure Database), τα τελευταία 30 χρόνια [7], οι αναφορές των MOF's κρυσταλλικών δομών αυξήθηκαν ραγδαία. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το έτος 2002 δημοσιεύτηκαν περίπου 1500 νέες μέταλλο-οργανικές κρυσταλλικές δομές (σχήμα 3α). Πράγματι, από το 1978 ο αριθμός των δημοσιευμένων τρισδιάστατων MOFs διπλασιάζονταν κάθε 3.9 χρόνια, ενώ όλων των διαστάσεων τα MOFs διπλασιάζονταν κάθε 5.7 χρόνια. Στο σχήμα 3β γίνεται σύγκριση αυτών με το χρόνο διπλασιασμού όλων των δομικά χαρακτηρισμένων ενώσεων που υπάρχουν στη CSD και ο οποίος ανέρχεται στα 9.3 χρόνια. Αυτή η δυσανάλογη ανάπτυξη των MOFs έναντι όλων των ενώσεων αντανakλά τη σπουδαιότητα αυτών στην επιστήμη και την τεχνολογία [7].

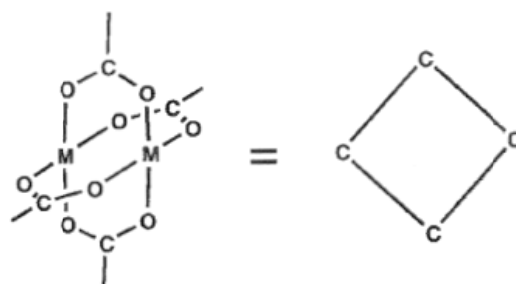
Η κατασκευή των πολυμερών αυτών βασίζεται σε μοριακές, δευτερεύουσες δομικές μονάδες (molecular SBU's: secondary building units) και είναι μια ιδιαίτερα ελκυστική

συνθετική μέθοδος, επειδή οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε ή κοντά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ταυτόχρονα, σημαντικό είναι ότι η δομική ακεραιότητα των SBUs διατηρείται σε όλη τη διάρκεια των αντιδράσεων [8].

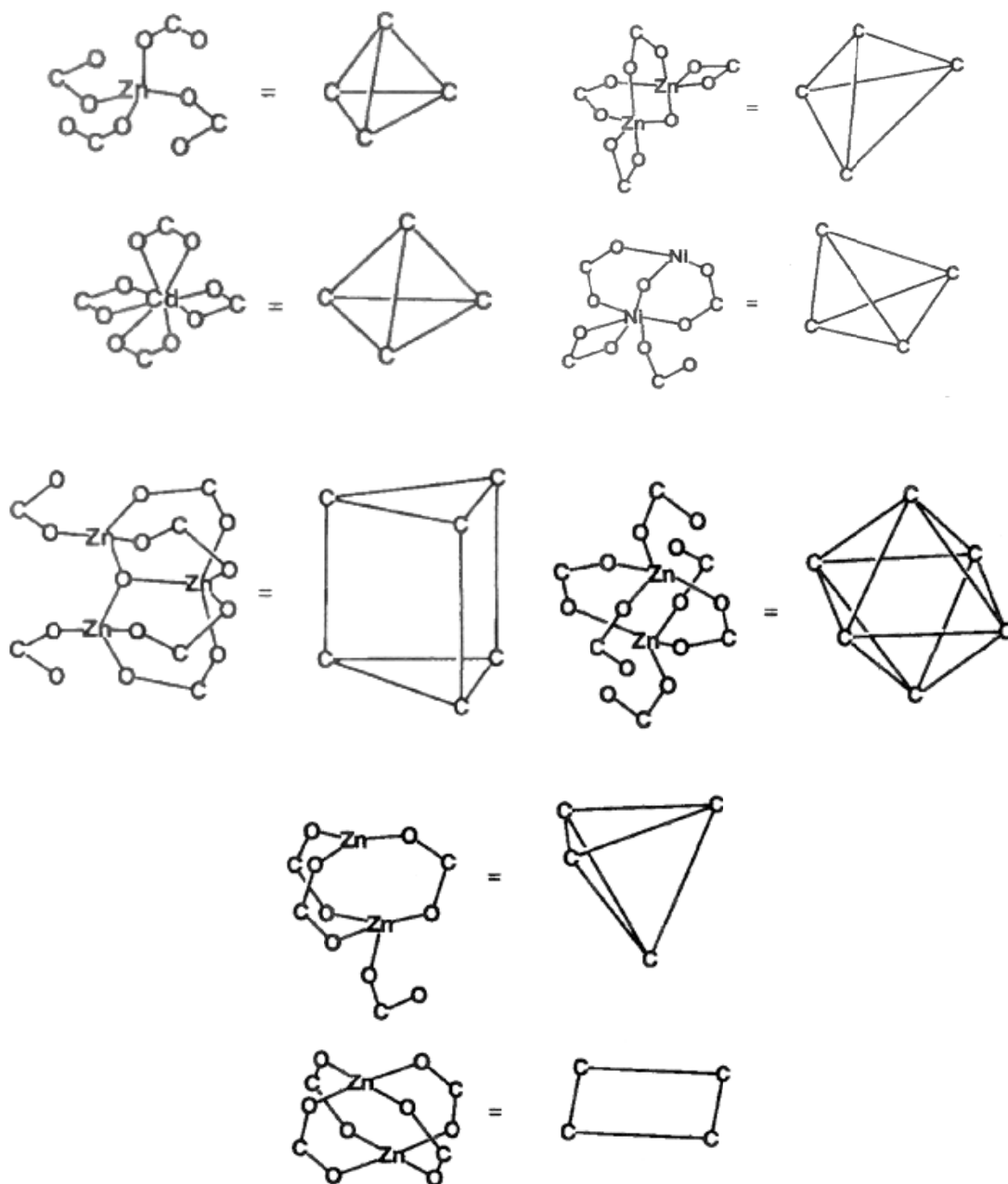


Σχήμα 3 Πρόοδος (α) των μέταλλο-οργανικών δομών (MOF's) που δημοσιεύτηκαν στην CSD από το 1972 έως το 2002. Η ανακάλυψη των MOF's είναι εκθετική και τα τελευταία χρόνια ραγδαία (β) του χρόνου διπλασιασμού όλων των δομών (κόκκινο), των εκτεταμένων μέταλλο-οργανικών δομών (1-D, 2-D, 3-D MOF's) (πράσινο) και των τρισδιάστατων μέταλλο-οργανικών δομών (3-D MOF's) (μπλε).

Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBU's) είναι μοριακά σύμπλοκα ή συγκροτήματα ατόμων, τα οποία σε συνδυασμό με πολυτοπικούς συνδέσμους (για παράδειγμα το τереφθαλικό οξύ και το 1,3,5,7-αδαμαντάντετρακαρβοξυλικό οξύ) οδηγούν στο σχηματισμό των MOF's. Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας συγκεκριμένης SBU είναι ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη και το περιβάλλον ένταξης του μετάλλου. Γενικά, η γεωμετρία και τα «χημικά» χαρακτηριστικά τόσο της SBU όσο και του συνδέσμου είναι τα στοιχεία εκείνα στα οποία στηρίζεται η πρόβλεψη, ο σχεδιασμός και η σύνθεση των MOF's. Στη συνέχεια παρατίθεται μια δευτερεύουσα δομική μονάδα (SBU) [9] (σχήμα 4), η οποία χαρακτηρίζεται ως τετράγωνη SBU, εξ' αιτίας της θέσεως των καρβοξυλικών ατόμων C.



Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση μιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας SBU.

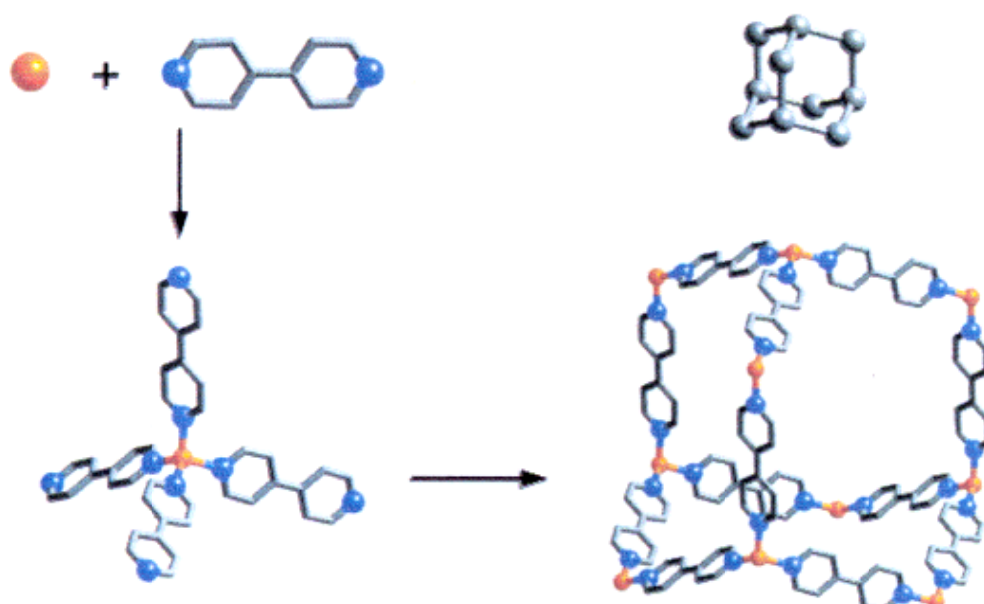


Σχήμα 5 Σχηματικές απεικονίσεις διαφόρων τύπων ανόργανων SBU's καθώς και οι τοπολογίες τους [9]

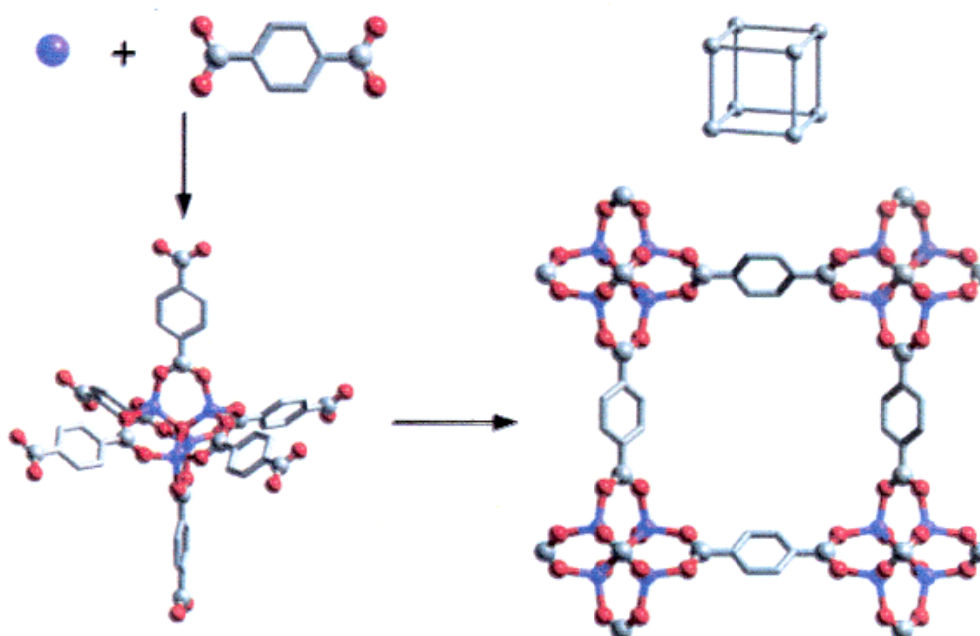
Τόσο η SBU του σχήματος 4 όσο και κάποιες άλλες (π.χ. η τετραεδρική) είναι συμμετρικές, σχετικά απλές και γι' αυτό αποτελούν χρήσιμα εργαλεία για την κατανόηση και το σχεδιασμό των MOF. Καθώς η συμμετρία της SBU μειώνεται, η γεωμετρία των αντίστοιχων MOF είναι δύσκολο να προβλεφθεί. Τέλος, όπως είναι αναμενόμενο, στην περίπτωση των SBU με ασυνήθιστες γεωμετρίες παράγονται MOF με τοπολογίες που δεν έχουν παρατηρηθεί ξανά. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι εφόσον οι δομικές μονάδες μπορεί να έχουν οποιοδήποτε μέγεθος, στερεοχημεία, σχήμα και ικανότητα σύνδεσης είναι δυνατόν να σχεδιαστεί και να συντεθεί μια μεγάλη ποικιλία λειτουργικών MOF's [9] (σχήμα 5).

Βεβαίως, βρέθηκε ότι τα MOFs είναι δυνατόν να σχηματιστούν και με συναρμολόγηση μεταλλοϊόντων με δι-, τρι- και πολυτοπικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι περιέχουν άτομα δότες αζώτου, όπως η 4,4'-διπυριδίνη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όμως, σχηματίζονται κατιονικές δομές, οι οποίες «καταρρέουν» κατά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν μέσα στους πόρους τους. Μετά από μελέτες διαπιστώθηκε ότι μόνο πολυδοντικοί καρβοξυλικοί σύνδεσμοι σχηματίζουν άκαμπτες δομές, επειδή δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα και σχηματίζουν συσσωματώματα του τύπου μέταλλο-οξυγόνο-άνθρακας (SBU's). Επιπλέον, ενώ στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μόνο ένα μεταλλικό ιόν σε κάθε κορυφή του εκτεταμένου πολυμερούς με ρομβική συμμετρία, στη δεύτερη οι SBU's δρουν ως μεγάλες, άκαμπτες κορυφές που ενώνονται με επίσης άκαμπτους οργανικούς υποκαταστάτες και σχηματίζουν εκτεταμένες δομές με κυβική συμμετρία και υψηλή δομική σταθερότητα. Τέλος, στην περίπτωση των SBU's, τα πολυμερή που σχηματίζονται είναι ουδέτερα και κατά συνέπεια δεν είναι απαραίτητη η παρουσία αντισταθμιστικών ιόντων στις κοιλότητες τους [8]. Σχηματικά αυτή η διαφορά φαίνεται στο σχήμα 6.

Συγκεκριμένα, βλέπουμε το σχηματισμό MOF's με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς συνδέσμους. Στο σχήμα 6α βλέπουμε την εύκαμπτη δομή με εκτεταμένη ρομβική τοπολογία που σχηματίζεται από το μέταλλο και την 4,4'-διπυριδίνη. Αντίθετα, στο σχήμα 6β βλέπουμε τα άκαμπτα συγκροτήματα των μετάλλων με τα καρβοξυλικά, τα οποία καθώς ενώνονται με τα βενζολικά «υποστυλώματα» οδηγούν στο σχηματισμό άκαμπτων εκτεταμένων δομών. Ο πυρήνας M-O-C του κάθε συγκροτήματος δρα ως ένα μεγάλο οκτάεδρο και αποτελεί την κορυφή ενός κύβου.



(α)



(β)

Σχήμα 6 (α) Διαδικασία συναρμολόγησης του εύκαμπτου MOF από μεταλλικά ιόντα και την 4,4'-διπυριδίνη [8]. **(β)** Διαδικασία συναρμολόγησης του άκαμπτου MOF από μεταλλικά ιόντα και τον τереφθαλato υποκαταστάτη [8].

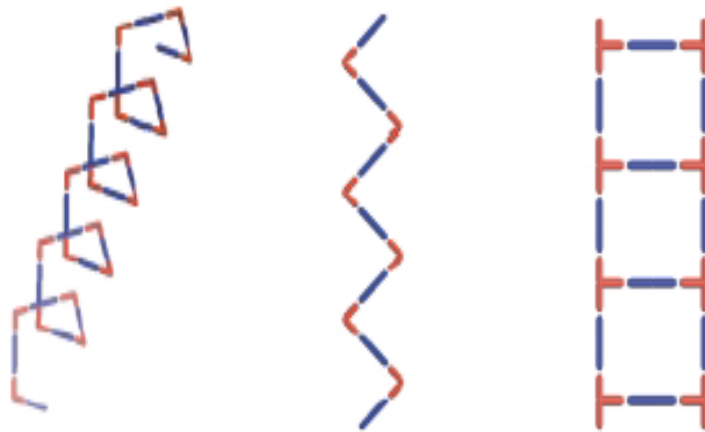
1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

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

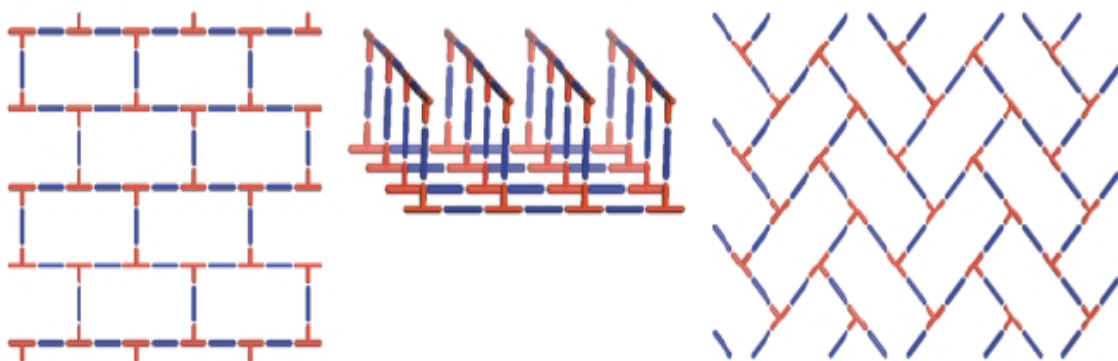
- την διάσταση τους
- το αν διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο
- το φορτίο της δομικής μονάδας που παράγει το πολυμερές
- το δομικό τους τύπο.

1.2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥΣ

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με τη διάστασή τους.

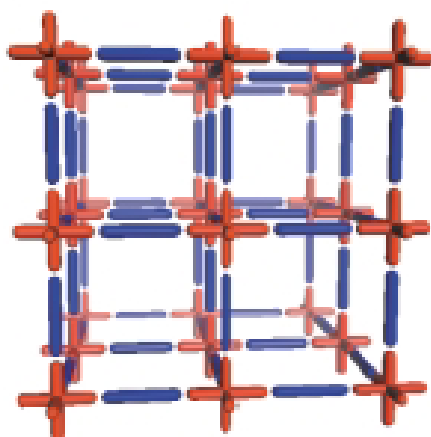


Σχήμα 7 Διάφοροι τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων (έλικα, αλυσίδα τύπου zig-zag και σκάλα από αριστερά προς τα δεξιά)

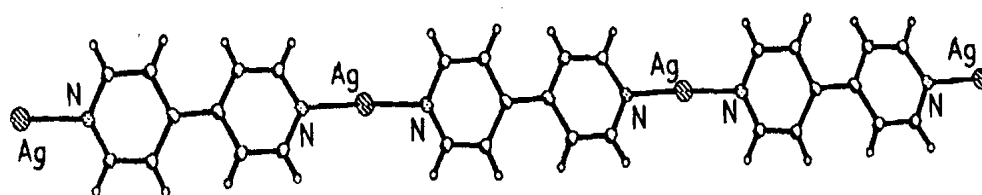


Σχήμα 8 Διάφοροι τύποι δισδιάστατων πλεγμάτων (οριζόντια τούβλα, διπλοστιβάδα και ψαροκόκαλο από αριστερά προς τα δεξιά).

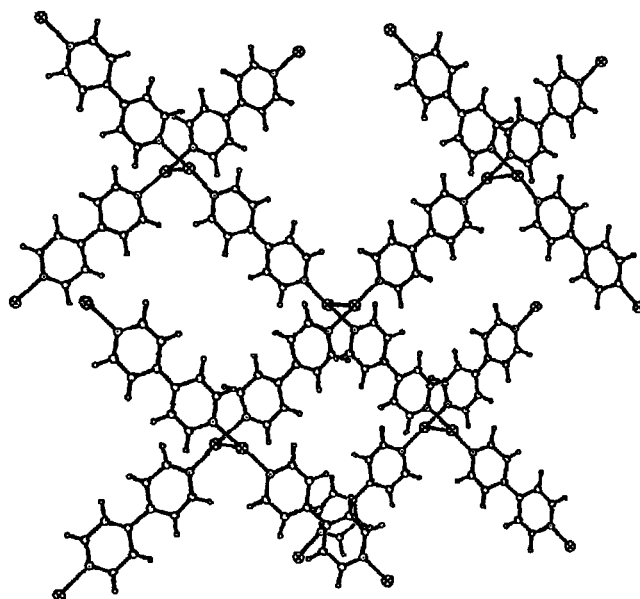
Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα πολυμερή ένταξης μίας διάστασης (1D polymers), τα πολυμερή ένταξης δύο διαστάσεων (2D polymers) και τα πολυμερή ένταξης τριών διαστάσεων (3D polymers). Στα σχήματα 7, 8 και 9 φαίνονται οι απεικονίσεις μερικών απλών μονοδιάστατων, δισδιάστατων και τρισδιάστατων πλεγμάτων αντίστοιχα, τα οποία συνήθως απαντούν στα πολυμερή ένταξης [10].



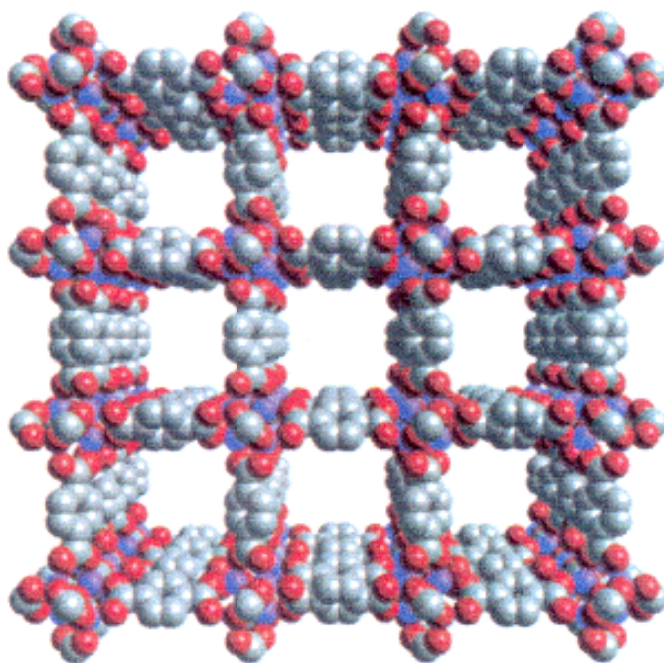
Σχήμα 9 Το κλασικό τρισδιάστατο κυβικό πλέγμα.



Σχήμα 10 Άποψη της δομής του 1D πολυμερούς συμπλόκου $\{[Ag(4,4'-bpy)]BF_4\}_\infty$ [11]



Σχήμα 11 Άποψη της δομής του 2D πολυμερούς συμπλόκου $\{[Ag(4,4'-bpy)]NO_3\}_\infty$ [12]



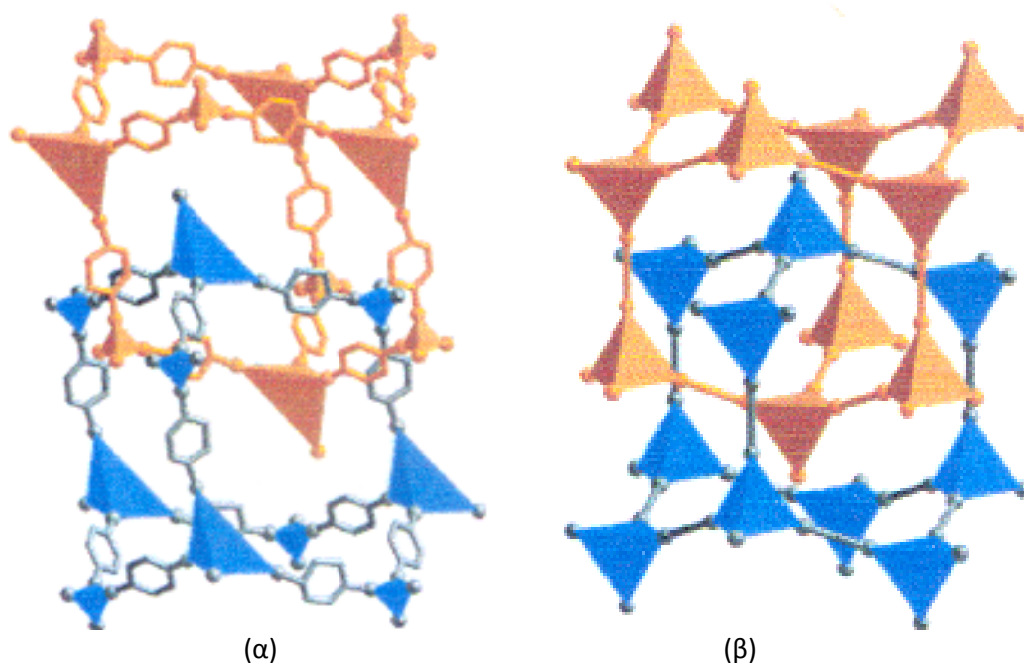
Σχήμα 12 Άποψη της δομής του 3D πολυμερούς συμπλόκου $Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8 (C_6H_5Cl)$, ($BDC =$ τερεφθαλικό διανιόν) [8].

Στα σχήματα 10, 11 και 12 απεικονίζονται αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ορισμένων πολυμερών ένταξης.

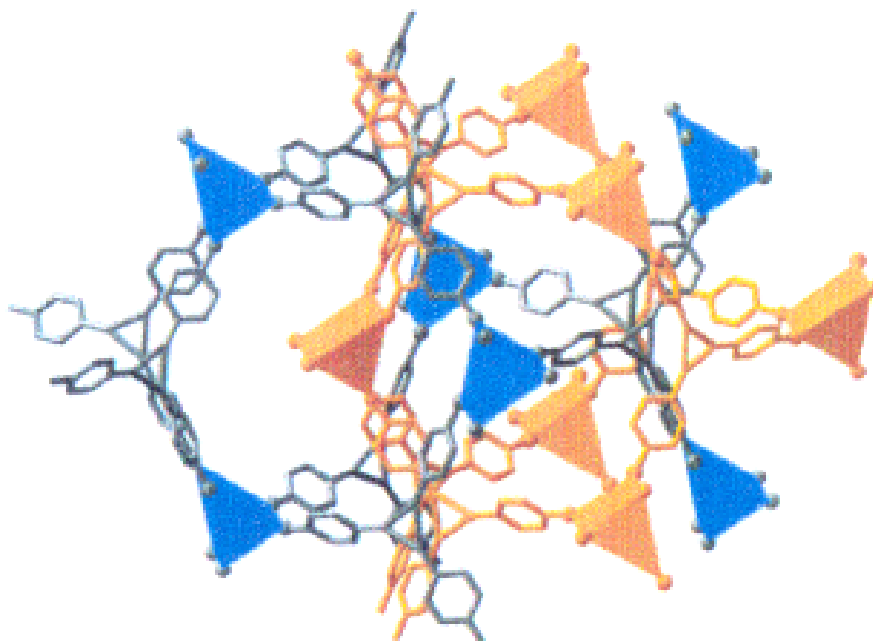
1.2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΑΝ ΔΙΕΙΣΔΥΟΥΝ ΤΟ ΕΝΑ ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΑΛΛΟ

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με το αν διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο κατά το σχηματισμό τους. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα πολυμερή ένταξης που διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο (αλληλοδιεισδύοντα πολυμερή) [13] και αυτά που δεν διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο (μη αλληλοδιεισδύοντα πολυμερή). Ο σχηματισμός των αλληλοδιεισδύοντων πολυμερών είναι αποτέλεσμα της προσπάθειας των επιστημόνων να συνθέσουν πορώδη πολυμερή ένταξης. Η εξήγηση είναι σχετικά απλή. Σύμφωνα με την άποψη του Παρμενίδη (5^{ος} αιώνας π.Χ.), η οποία υποστηρίχτηκε από τον Αριστοτέλη : «Η φύση απεχθάνεται το κενό». Έτσι, η φύση στην προσπάθεια της να αποφύγει το σχηματισμό κενού χώρου (ή να γεμίσει τον κενό χώρο), ωθεί δύο ή περισσότερα πανομοιότυπα ανεξάρτητα δίκτυα ενός πολυμερούς στο να διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο και όχι στο να σχηματίζουν ένα ανεξάρτητο πορώδες δίκτυο. Αυτού του είδους η διείσδυση που καλείται «πλέξιμο των δομών» οδηγεί στο σχηματισμό «σφικτών» δομών (close packed) και σχηματικά φαίνεται στα σχήματα 13 και 14.

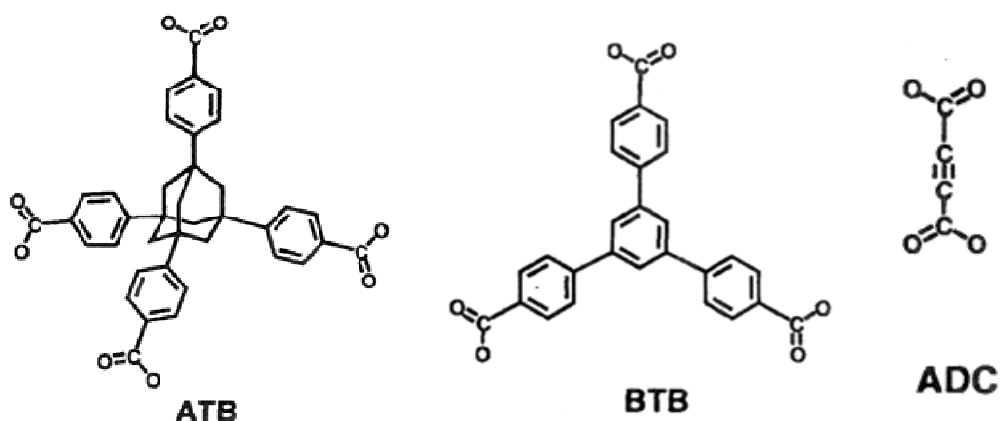
Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό των παραπάνω πολυμερών ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών καρβοξυλάτο υποκαταστατών και οι δομές τους παρουσιάζονται στο σχήμα 15.



Σχήμα 13 Σχηματική παρουσίαση δύο τρισδιάστατων πολυμερών [9] που αποτελούνται από δύο ανεξάρτητα αδαμαντοειδή δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration) (α) $\text{Zn}(\text{ADC})_2 \cdot (\text{HTEA})_2$, (β) $\text{Zn}_2(\text{ATB}) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3$.

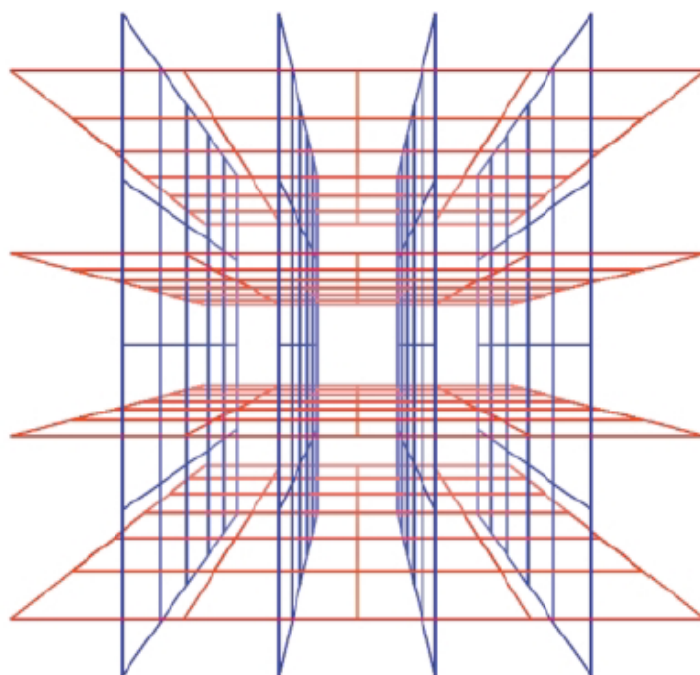


Σχήμα 14 Σχηματική παρουσίαση του κεντροσυμμετρικού τρισδιάστατου πολυμερούς [9] $\text{Zn}_3\text{O}(\text{HBTB})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_3$. Το πολυμερές αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, ταυτόσημα δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration).



Σχήμα 15 Οι δομές των οργανικών καρβοξυλάτο υποκαταστατών BTB^{3-} , ATB^{4-} και ADC^{2-} .

Από τα προηγούμενα παραδείγματα έγινε φανερό ότι το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης ενός πολυμερούς μέσα σε ένα άλλο (interpenetration) είναι ευρέως διαδεδομένο και οδηγεί στην



Σχήμα 16 Σχηματικό διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα κανάλια που προκύπτουν με αλληλοδιείσδυση (interpenetration) τετραγωνικών δισδιάστατων πλεγμάτων μεταξύ τους.

πλήρωση του κενού χώρου [13]. Ωστόσο, μερικές φορές ακόμα και παρουσία της αλληλοδιείσδυσης σχηματίζονται πορώδη υλικά τριών διαστάσεων. Ένα τυπικό σχηματικό διάγραμμα των πολυμερών αυτής της κατηγορίας φαίνεται στο σχήμα 16 [10].

Από το σχήμα είναι προφανές ότι τα τρισδιάστατα αυτά πορώδη πολυμερή προκύπτουν από δισδιάστατα πολυμερή με τετράγωνα πλέγματα και μεγάλους υποκαταστάτες, όπως το 1,2-δισ(4-πυριδyl)αιθάνιο (bpy-eta) και το 1,2-δισ(4-πυριδyl)αιθυλένιο (bpy-ete).

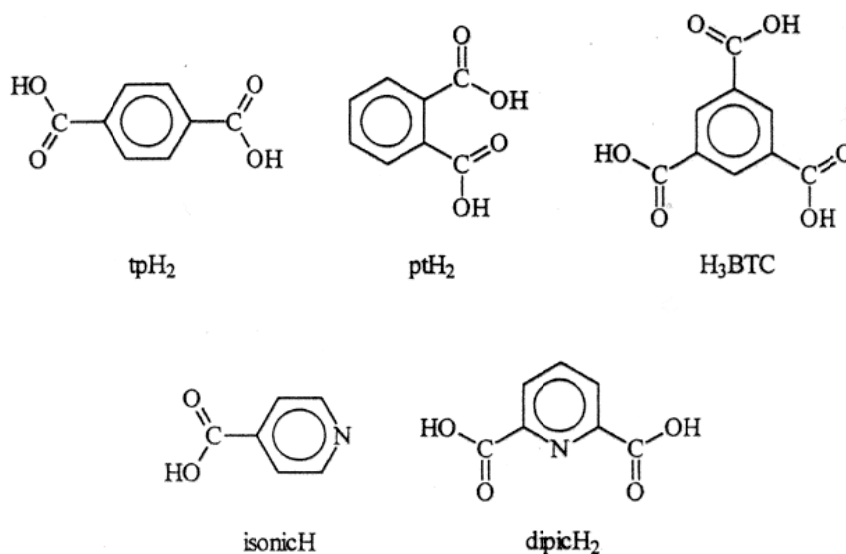
1.2.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΦΟΡΤΙΟ ΤΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ.

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με το φορτίο τους. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα ουδέτερα, τα κατιονικά και τα ανιοντικά πολυμερή ένταξης.

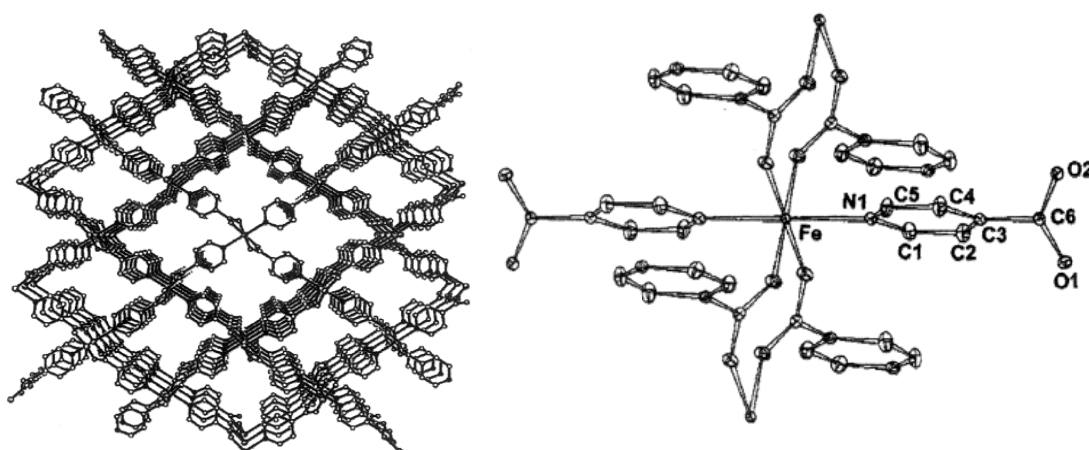
Τα ουδέτερα πολυμερή ένταξης σχηματίζονται:

- όταν ο γεφυρωτικός οργανικός υποκαταστάτης είναι δυνατόν να αποπρωτονιωθεί

Στο σχήμα 17 που ακολουθεί φαίνονται ορισμένοι τύποι οργανικών υποκαταστατών, οι οποίοι με αποπρωτονίωση τους οδηγούν στο σχηματισμό ουδέτερων πολυμερών ένταξης.



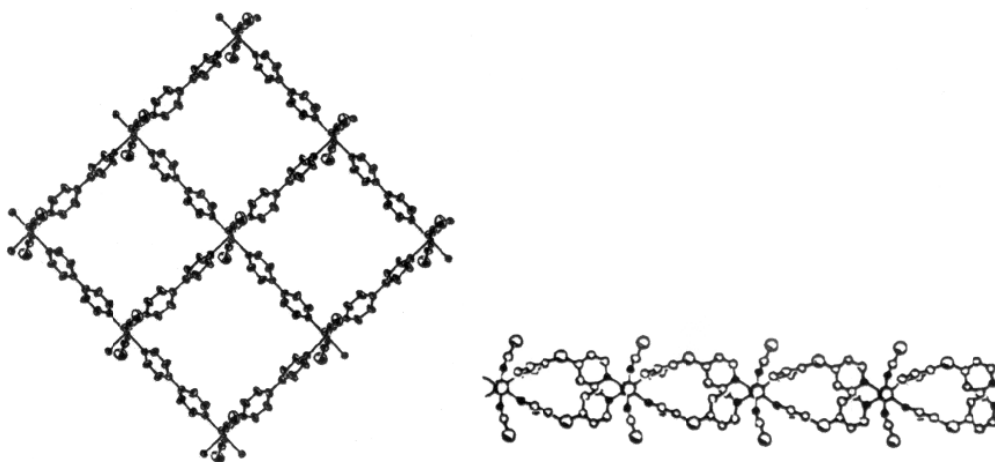
Σχήμα 17 Μερικοί δυναμικά ανιοντικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ουδέτερων πολυμερών ένταξης.



Σχήμα 18 Η μοριακή δομή (αριστερά) και μια άποψη του πολυμερούς [16] (δεξιά), κατά μήκος του άξονα a , της ένωσης $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isonic})_2]_n$.

Μετά από μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι τα ουδέτερα πολυμερή ένταξης [14], [15], [16] είναι ενώσεις με μεγάλους κενούς πόρους. Το φαινόμενο αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχουν αντισταθμιστικά ιόντα για να καλύψουν τον κενό χώρο που δημιουργείται μέσα στο δίκτυο του πλέγματος. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ουδέτερου πολυμερούς με μεγάλους κενούς πόρους είναι αυτό που παριστάνεται στο σχήμα 18 και έχει τύπο $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isonic})_2]_n$.

- όταν το ανόργανο ανιόν έχει μεγάλη τάση να εντάσσεται με το μεταλλοϊόν



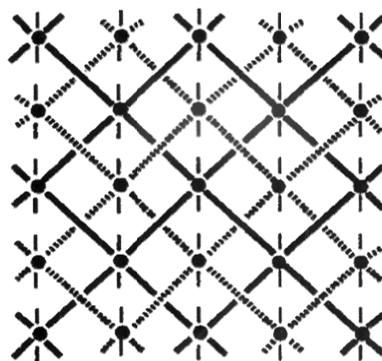
Σχήμα 19 Απεικόνιση δύο ουδέτερων πολυμερών ένταξης με τύπους $[\text{Co}(\text{SCN})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n \cdot 2n\text{Et}_2\text{O}$ [17] (αριστερά) και $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{py}_2\text{S})_2]_n$ [18] (δεξιά).

Υπάρχει μια κατηγορία ανιόντων, τα οποία καθώς εντάσσονται με τα μεταλλοϊόντα οδηγούν στο σχηματισμό ουδέτερων πολυμερών ένταξης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ιόντα των αλογόνων (Cl^- , Br^- και I^-), των ψευδοαλογόνων (N_3^- , SCN^- , SeCN^-) και τα NO_2^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν απομονωθεί αρκετά ουδέτερα πολυμερή ένταξης και αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτών παρουσιάζονται στα σχήματα 19, 20 και 21.



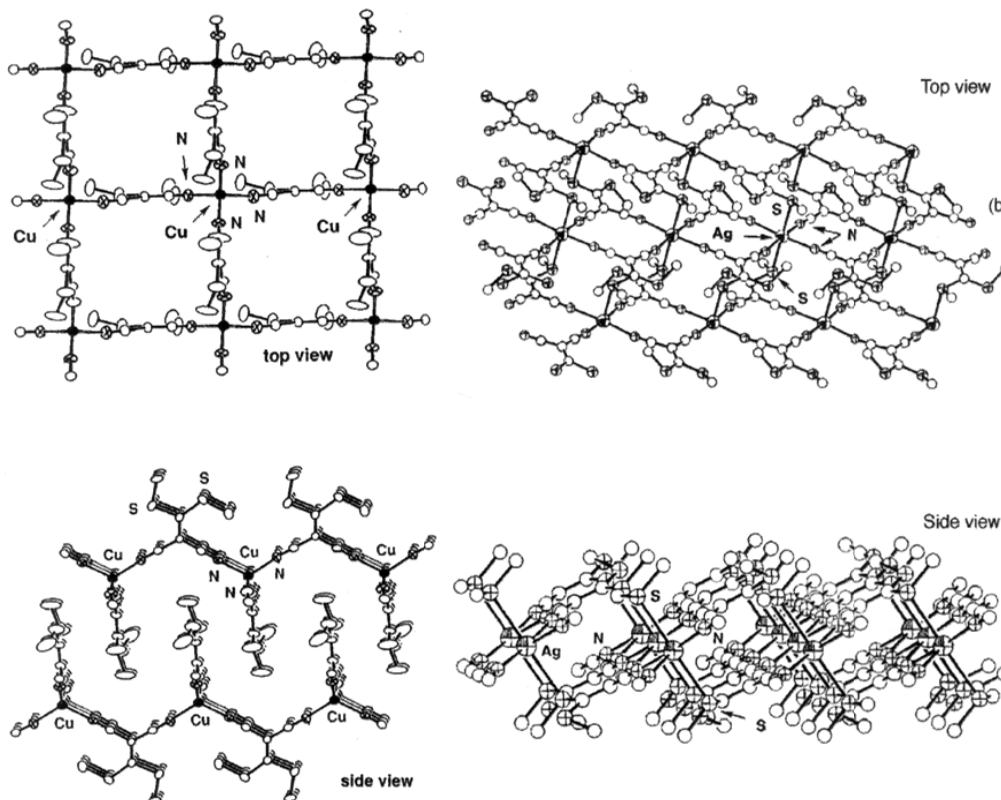
Σχήμα 20 Απεικόνιση του 1D ουδέτερου πολυμερούς με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{N}_3)(\text{salpn})]_n$ [19].

Σχήμα 21 Απεικόνιση του 2D ουδέτερου πολυμερούς με τύπο $[\text{CoCl}_2(\text{py}_2\text{S})]_n$ [20], το οποίο αποτελείται από δύο ανεξάρτητα επίπεδα δίκτυα τετραγώνων που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο.



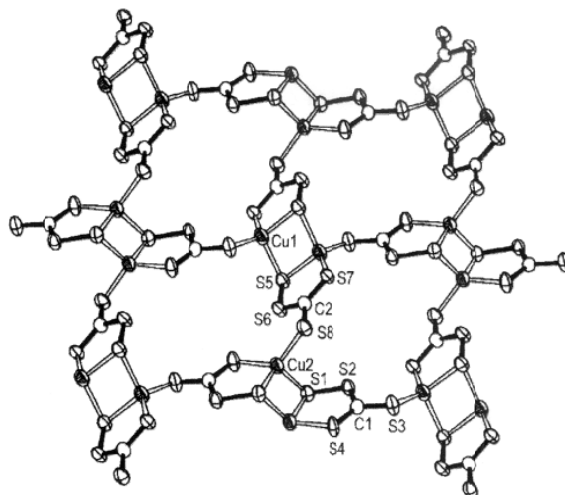
- με συνδυασμό των δύο παραπάνω προϋποθέσεων.

Τα κατιονικά πολυμερή ένταξης είναι ευρέως διαδεδομένα και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των πολυμερών ένταξης, επειδή ο σχηματισμός τους είναι διαδικασία εύκολη και απλή. Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας, συνήθως, συντίθενται με αντιδράσεις ανάμεσα σε ουδέτερους γεφυρωτικούς υποκαταστάτες (όπως για παράδειγμα 4,4'-bpy, 2,4'-bpy, py_2S , btmpr και TCNB) και σε άλατα μετάλλων μετάπτωσης με ανιόντα που είτε δεν εντάσσονται είτε δεν έχουν μεγάλη τάση να εντάσσονται (όπως για παράδειγμα ClO_4^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{Ph})_4^-$, SiF_6^- και AsF_6^-). Το κυρίως δίκτυο τους αποτελείται από τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης και τον ουδέτερο οργανικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη. Σε αντίθεση με τα τελευταία τα αντισταθμιστικά ανιόντα διαχέονται στους κενούς/πόρους που δημιουργούνται στο εσωτερικό ή και γύρω από το δίκτυο του πολυμερούς. Στο σχήμα 22 παρουσιάζονται δύο παραδείγματα κατιονικών πολυμερών ένταξης.



Σχήμα 22 Δύο διαφορετικές απεικονίσεις των πολυμερών κατιονικών συμπλόκων [20] $[\text{Cu}(\text{btmpr})_2]_n^+$ (2D) (αριστερά) και $[\text{Ag}(\text{btmpr})_2]_n^+$ (3D) (δεξιά)

Τέλος, στη συγκεκριμένη κατηγορία των πολυμερών ένταξης ανήκουν και τα ανιοντικά πολυμερή. Τα τελευταία απαντώνται αρκετά σπάνια και συντίθενται με αντιδράσεις ανάμεσα σε άλατα ανιοντικών γεφυρωτικών οργανικών υποκαταστατών και σε «άλατα» των μετάλλων μετάπτωσης. Το κυρίως δίκτυο των ανιοντικών πολυμερών αποτελείται από τα ιόντα των



Σχήμα 23 Σχηματική απεικόνιση του 2D ανιοντικού πολυμερούς $\{[NHMe_3][Cu(CS_4)]\}_n$. Τα ιόντα $NHMe_3^+$ έχουν παραληφθεί.

μετάλλων μετάπτωσης και τον ανιοντικό γεφυρωτικό υποκαταστάτη. Σε αντίθεση με τα τελευταία τα αντισταθμιστικά κατιόντα διαχέονται στους πόρους που δημιουργούνται στο εσωτερικό ή και γύρω από το δίκτυο του πολυμερούς. Στο σχήμα 23 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα ανιοντικού πολυμερούς ένταξης [21].

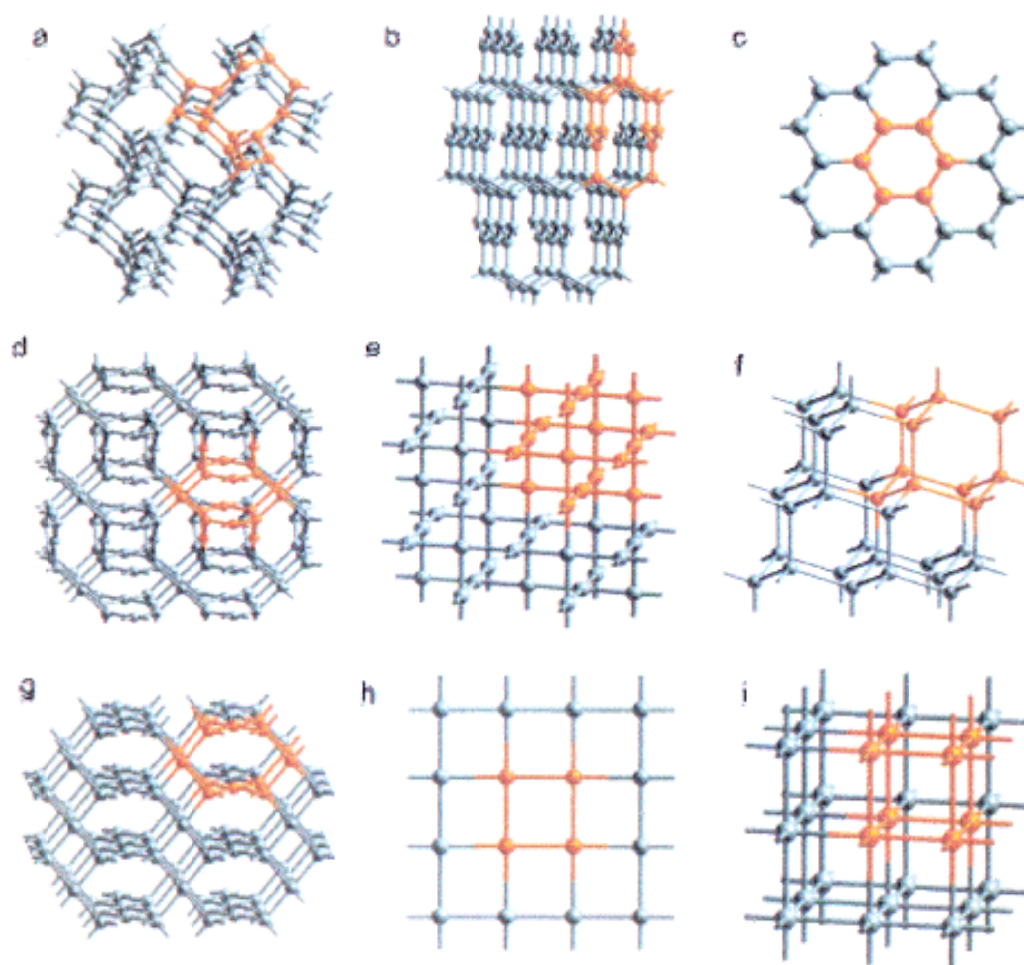
1.2.4 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΕΝΤΑΞΗΣ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΟ ΔΟΜΙΚΟ ΤΟΥΣ ΤΥΠΟ

Τα πολυμερή ένταξης κατατάσσονται σε αρκετές κατηγορίες σύμφωνα με το δομικό τους τύπο. Εδώ και αρκετά χρόνια ο Wells [22a] ταξινόμησε τις δομές απλών ανόργανων ενώσεων, π.χ. των ρουτιλίου, SiO_2 , PtS , $CaCuP$, $ThSi_2$, $SrSi_2$, Pt_3O_4 , NbO κ.τ.λ. σε διάφορες κατηγορίες. Σήμερα, η κατάταξη του Wells δεν είναι αρκετή για να κατατάξει τα πολυμερή ένταξης. Έτσι, γίνονται προσπάθειες για να αναπτυχθεί ένας παγκόσμιος τρόπος κατάταξης των τοπολογικών δομών που σχηματίζονται. Δύο είναι οι σημαντικότερες τοπολογικές βάσεις δεδομένων η RCSR [22b] και η EPINET Project [22c], που περιέχουν και τις ευρεθείσες πειραματικά τοπολογίες και τις υπολογισμένες θεωρητικά. Έτσι, ταυτόχρονα χρησιμοποιούνται και τα σύμβολα Schlafli και οι κωδικοί τριών γραμμάτων.

Στο σχήμα 24 απεικονίζεται μια σειρά από δομές, οι οποίες είναι συμμετρικές και αντιστοιχούν στις δομές των απλών ανόργανων ενώσεων [8].

Ωστόσο, ο συγκεκριμένος τρόπος κατάταξης των πολυμερών, παρότι επιτρέπει την ακριβή περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών ακόμη και μιας πολύπλοκης δομής απαιτεί πολύ καλή γνώση δομικής χημείας. Επιπλέον, αρκετές φορές πρόβλημα στην αναγνώριση της

δομικής τοπολογίας μιας ένωσης αποτελεί και η παραμόρφωση της (distortion).



Σχήμα 24 Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ανόργανες ενώσεις (a: srs, b: ths, c: hex, d: pto, e: nbo, f: dia, g: pts, h: sqc και i: pcu)

1.3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗ ΔΟΜΙΚΗ ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΤΑΞΗΣ

Όπως προαναφέρθηκε η σύνθεση ενός πολυμερούς με συγκεκριμένη δομική τοπολογία είναι συχνά επίπονη υπόθεση. Ωστόσο, τις περισσότερες φορές ρυθμίζοντας κάποιες συνθετικές παραμέτρους (μεταλλοϊόν, γεφυρωτικός οργανικός υποκαταστάτης, ανόργανο ανιόν, φύση του διαλύτη και θερμοκρασία) οδηγούμαστε στο επιθυμητό αποτέλεσμα. Στη συνέχεια αναφέρεται αναλυτικά ο ρόλος καθεμιάς από τις παραπάνω συνθετικές παραμέτρους στη διαδικασία σύνθεσης ενός πολυμερούς ένταξης.

1.3.1 ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝ

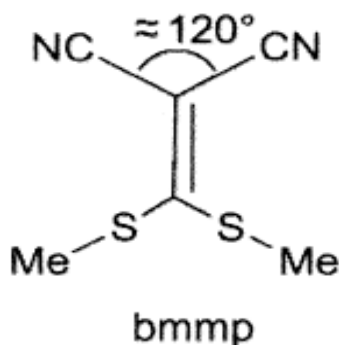
Οι παράμετροι ενός μεταλλοϊόντος που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ως «εργαλεία» για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με επιθυμητές δομές και ιδιότητες είναι οι εξής:

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

Από το επόμενο παράδειγμα γίνεται φανερό ότι η γεωμετρία ένταξης που υιοθετεί ένα μεταλλοϊόν επηρεάζει / καθορίζει το είδος του πολυμερούς που προκύπτει. Είναι γνωστό ότι κάποια μεταλλοϊόντα παρουσιάζουν προτίμηση για συγκεκριμένες γεωμετρίες ένταξης. Για παράδειγμα τα ιόντα Cu^I και Ag^I εντάσσονται συνήθως, αλλά όχι πάντοτε, με τρόπο τετραεδρικό. Βέβαια, ακόμη και στις περιπτώσεις που το μεταλλοϊόν δεν έχει την προβλεπόμενη γεωμετρία, έχουμε ένα μερικό έλεγχο αυτής, αφού μπορούμε να αποκλείσουμε κάποιες άλλες. Έτσι, δεν θα περιμέναμε ποτέ τα ιόντα του Cu^I να ενταχθούν με τρόπο οκταεδρικό. Από το επόμενο παράδειγμα [20] καταλαβαίνουμε ότι η προτίμηση του μεταλλοϊόντος για μία συγκεκριμένη γεωμετρία ένταξης είναι δυνατόν να επηρεάσει την τοπολογία του πλέγματος (network topology) του πολυμερούς.

Στο σχήμα 22, που είδαμε προηγουμένως (υποκεφάλαιο 2.III), βλέπουμε ότι στο (2D) σύμπλοκο $[\text{Cu}^I(\text{btmp})_2]_n(\text{ClO}_4)_n$ η γεωμετρία ένταξης γύρω από το ιόν του Cu^I είναι τετραεδρική. Πιο αναλυτικά στο περιβάλλον ένταξης του Cu^I βρίσκονται τέσσερα άτομα N, τα οποία προέρχονται από τέσσερα διαφορετικά μόρια btmp. Κάθε μόριο υποκαταστάτη συμπεριφέρεται ως N,N'- διδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης που γεφυρώνει δύο ιόντα Cu^I . Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός επιπέδου δικτύου τετραγώνων (square-grid) δύο διαστάσεων. Σε αντίθεση με τη συμπεριφορά του Cu^I , στο (3D) σύμπλοκο $[\text{Ag}^I(\text{btmp})_2]_n(\text{ClO}_4)_n$ η γεωμετρία ένταξης γύρω από το ιόν του Ag^I είναι παραμορφωμένη οκταεδρική. Συγκεκριμένα, στο ισημερινό επίπεδο του οκταέδρου διευθετούνται τέσσερα άτομα N, τα οποία προέρχονται από τέσσερα διαφορετικά μόρια btmp και στο αξονικό δύο άτομα S, τα οποία προέρχονται από δύο άλλα διαφορετικά μόρια btmp. Τα μόρια των υποκαταστατών δρουν ως N,N',S- τριδοντικές γέφυρες που γεφυρώνουν τρία ιόντα Ag^I . Στην περίπτωση του συμπλόκου

$[Ag^I(bmmp)_2]_n(ClO_4)_n$ το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός ενός τρισδιάστατου πορώδους πλέγματος. Η δομή του υποκαταστάτη *bmmp*, που χρησιμοποιείται στα παραπάνω σύμπλοκα φαίνεται στη συνέχεια (σχήμα 25).



Σχήμα 25 Σχηματική απεικόνιση του υποκαταστάτη *bmmp*

1.3.2 ΓΕΦΥΡΩΤΙΚΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ

Κατά τη σύνθεση των πολυμερών ένταξης τα βασικά χαρακτηριστικά ενός γεφυρωτικού υποκαταστάτη, τα οποία την επηρεάζουν και μπορούν να προεπιλεγούν είναι:

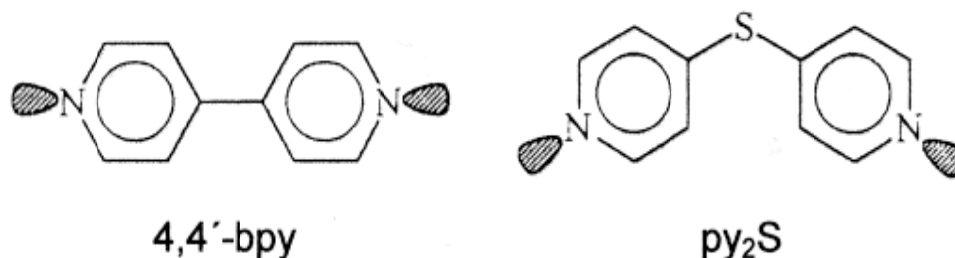
- η δυνατότητα γεφύρωσης περισσότερων από δύο μεταλλοϊόντων
- η φύση των ατόμων δοτών (π.χ. O, N, S)
- το φορτίο του
- η στερεοχημεία του (δηλαδή αν πρόκειται για γραμμικό ή κεκαμμένο υποκαταστάτη)
- η ικανότητα του να σχηματίζει χηλικούς δακτυλίους με τα μεταλλοϊόντα και
- η δυνατότητα του να αλληλεπιδρά με δευτερεύοντες αλληλεπιδράσεις (δεσμούς υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις, S-S αλληλεπιδράσεις) με άλλους υποκαταστάτες ή με τα ανόργανα ανιόντα ή τέλος με τα μόρια του διαλύτη που τυχόν υπάρχουν στο τελικό προϊόν.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα παράδειγμα από το οποίο γίνεται φανερό ότι η στερεοχημεία του υποκαταστάτη επηρεάζει σημαντικά την ταυτότητα των τελικών προϊόντων. Οι υποκαταστάτες 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy) και 4,4'-διπυριδυλοσουλφίδιο (py_2S) έχουν μικρές δομικές διαφορές όπως φαίνεται και από το σχήμα 26.

Στο σχήμα 19, που παρουσιάστηκε παραπάνω (υποκεφάλαιο 2.III) φαίνονται οι δομές των πολυμερών ένταξης με τύπους $[\text{Co}(\text{SCN})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n \cdot 2\text{nEt}_2\text{O}$ **[17]** και $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{py}_2\text{S})_2]_n$ **[18]**. Τα πολυμερή αυτά, που είναι προϊόντα αντιδράσεων των υποκαταστατών 4,4'-bpy και py_2S με το $\text{Co}(\text{SCN})_2$, διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δομή τους.

Το πολυμερές $[\text{Co}(\text{SCN})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n \cdot 2\text{nEt}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων, το οποίο χαρακτηρίζεται ως επίπεδο δίκτυο τετραγώνων (square-grid network). Το περιβάλλον

ένταξης γύρω από το Co^{II} είναι οκταεδρικό, καθώς τέσσερα άτομα N από τέσσερα διαφορετικά μόρια 4,4'-bpy καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις και δύο άτομα N από δύο ιόντα SCN^- καταλαμβάνουν τις αξονικές. Κάθε υποκαταστάτης δρα ως N,N'-διδοντική γέφυρα. Τέλος, τα ουδέτερα μόρια του διαλύτη καταλαμβάνουν τον κενό χώρο, που υπάρχει ανάμεσα στα τετράγωνα του πλέγματος.



Σχήμα 26 Οι δομές των υποκαταστατών 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy) και 4,4'-διπυριδυλοσουλφίδιο (py₂S)

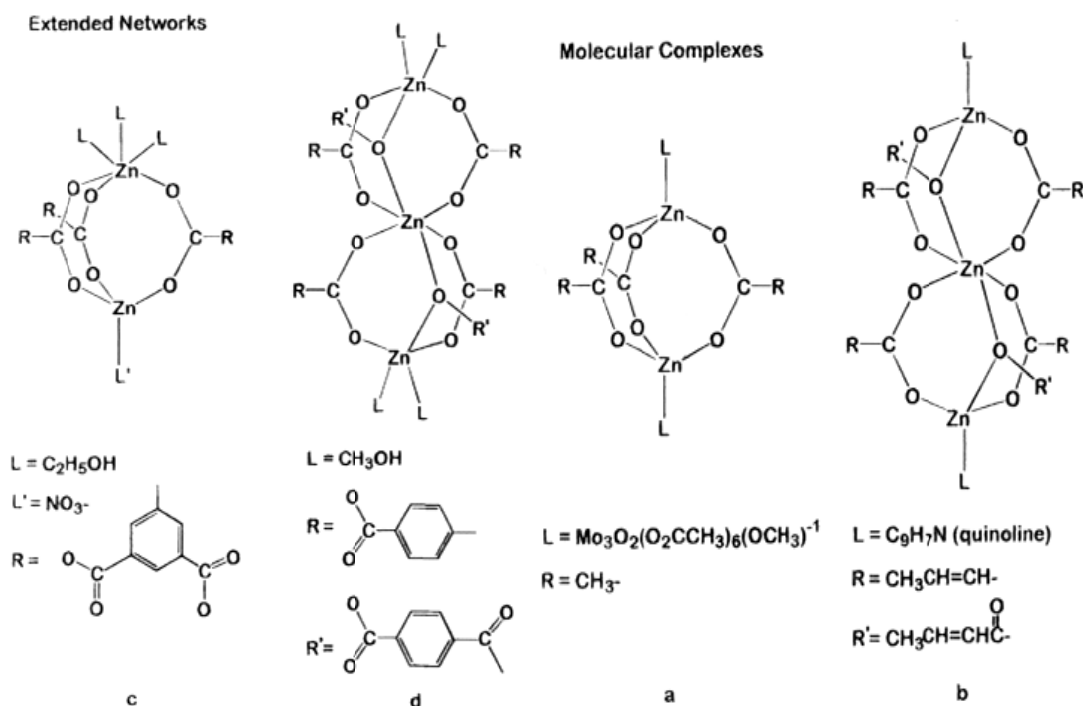
Αντίθετα, το πολυμερές $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{py}_2\text{S})_2]_n$ ανήκει στην κατηγορία των μονοδιάστατων πολυμερών. Το περιβάλλον ένταξης γύρω από το Co^{II} είναι, επίσης, οκταεδρικό και μάλιστα ο τρόπος συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη py₂S και των ιόντων SCN^- είναι πανομοιότυπος με αυτόν που περιγράψαμε για το πολυμερές $[\text{Co}(\text{SCN})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n \cdot 2n\text{Et}_2\text{O}$.

Η διαφορά στις δομές των δύο πολυμερών είναι συνέπεια του ότι η γεφύρωση δύο ιόντων Co^{II} γίνεται μέσω ενός υποκαταστάτη 4,4'-bpy στην πρώτη και δύο υποκαταστατών py₂S στη δεύτερη περίπτωση. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η 4,4'-bpy είναι ένα γραμμικό μόριο, ενώ το py₂S είναι κεκαμμένο (ο διαφορετικός προσανατολισμός των δεσμικών τροχιακών των ατόμων N στο py₂S επιβάλλεται από το άτομο του S, που παρεμβάλλεται ανάμεσα στις δύο 4-πυριδυλο ομάδες).

Μέσα από ένα δεύτερο παράδειγμα φαίνεται η επιρροή του υποκαταστάτη στο σχηματισμό των πολυμερών ένταξης. Στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα 27) απεικονίζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα από τη χημεία ένταξης του $\text{Zn}(\text{II})$ [23].

Στα σχήματα 27a και 27b παρουσιάζονται διπυρηνικά και τριπυρηνικά μεταλλικά συσσωματώματα (aggregates) του $\text{Zn}(\text{II})$. Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται μονοκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες, όπως οξικά [24] και κροτονικά [25], αντίστοιχα. Αν στη θέση των μονοκαρβοξυλικών χρησιμοποιηθούν πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες, όπως το τρικαρβοξυλικό BTC (1,3,5-benzenetricarboxylate) και το δικαρβοξυλικό BDC (1,4-benzenedicarboxylate), τότε τα συσσωματώματα των σχημάτων 27a και 27b πολυμερίζονται προς εκτεταμένα πορώδη δίκτυα με δομές $\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5$ [26] και $\text{Zn}_2(\text{BDC})_3 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ [27] (σχήματα 27c και 27d αντίστοιχα). Τα δίκτυα των δύο αυτών πολυμερών «περιέχουν», κατά αντιστοιχία, τα μοτίβα $\text{M}_2\text{O}_6\text{C}_3$ και $\text{M}_3\text{O}_{10}\text{C}_4$, τα οποία μοιάζουν εκπληκτικά με εκείνα των

μοριακών συμπλόκων α και β.



Σχήμα 27 Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών συμπλόκων α και β (αριστερά) και των εκτεταμένων δικτύων c και d (δεξιά).

1.3.2.1 Ανόργανο ανιόν

Ο σχηματισμός των πολυμερών ένταξης επηρεάζεται, εκτός των άλλων, από τα παρακάτω χαρακτηριστικά των ανόργανων ανιόντων [28-30]:

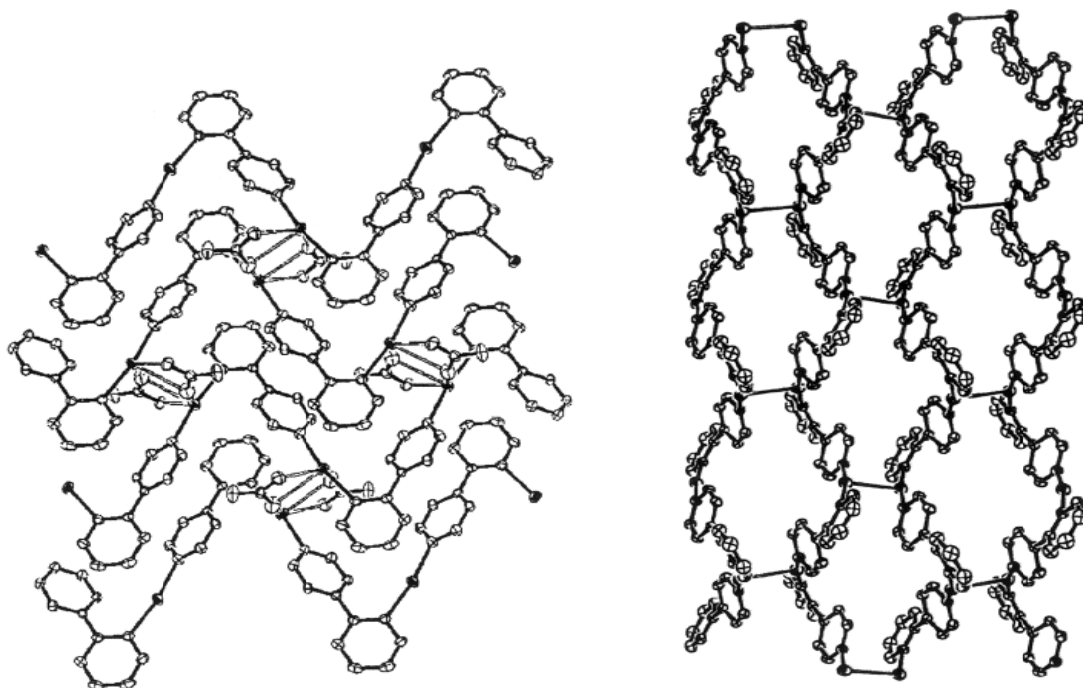
- την ικανότητα ένταξης τους
- τη δυνατότητα γεφύρωσης δύο ή και περισσότερων μεταλλοϊόντων
- τη δυνατότητα να σχηματίζουν έναν ή και περισσότερους δεσμούς υδρογόνου
- το φορτίο τους και
- τον όγκο τους.

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

Ως παράδειγμα στην περίπτωση αυτή [30] αναφέρουμε τα πολυμερή $[Ag(2,4'-bpy)(NO_3)]_n$ και $[Ag(2,4'-bpy)(ClO_4)]_n$, των οποίων οι δομές παρουσιάζονται στο σχήμα 28.

Το πρώτο πολυμερές αποτελείται από ελικοειδείς αλυσίδες $[Ag(2,4'-bpy)]_n^{n+}$, οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος του άξονα α. Είναι προφανές ότι κάθε ιόν Ag^I εντάσσεται με δύο άτομα

N (ένα της 2-πυρίδυλο και ένα της 4'-πυρίδυλο ομάδας) που ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια 2,4'-bpy και με ένα άτομο O ενός NO_3^- . Το περιβάλλον ένταξης του Ag^I περιγράφεται ως παραμορφωμένο σχήμα T (T-shaped). Η παραμόρφωση του σχήματος T προέρχεται από την ασθενή ένταξη ενός δεύτερου ατόμου O του ίδιου NO_3^- . Το ασθενώς ενταγμένο άτομο O εντάσσεται, επιπλέον, και με ένα άλλο ιόν Ag^I που ανήκει σε γειτονική αλυσίδα. Δηλαδή, τα ιόντα NO_3^- δρουν ως γέφυρες μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})]_n^{n+}$ και οδηγούν στο σχηματισμό ενός δισδιάστατου πολυμερούς.



Σχήμα 28 Οι δομές των δισδιάστατων πολυμερών $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_n$ (αριστερά) και $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})(\text{ClO}_4)]_n$ (δεξιά).

Στην περίπτωση του δεύτερου πολυμερούς τα ιόντα Ag^I εντάσσονται κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, δηλαδή εντάσσονται με δύο άτομα N (ένα της 2-πυρίδυλο και ένα της 4'-πυρίδυλο ομάδας) που ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια 2,4'-bpy καθώς και με ένα άτομο O ενός ClO_4^- . Επιπλέον, σχηματίζονται αλυσίδες $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})]_n^{n+}$ με τη μόνη διαφορά ότι σ'αυτή την περίπτωση η γεφύρωση τους δεν επιτυγχάνεται μέσω των ανιόντων ClO_4^- , αλλά μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων $\text{Ag}^I \dots \text{Ag}^I$ (ligand-unsupported metal-metal interactions ή αρτζεντοφιλικές αλληλεπιδράσεις).

1.3.2.2 Ρόλος του διαλύτη

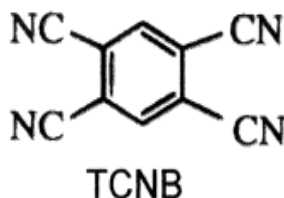
Ο διαλύτης «μέσα» στον οποίο πραγματοποιείται μια χημική αντίδραση, επηρεάζει και αυτός με διάφορους τρόπους την πορεία της αντίδρασης και κατ' επέκταση την ταυτότητα των προϊόντων της. Οι παράμετροι ενός διαλύτη, που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του και οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχηματισμό των πολυμερών ένταξης είναι οι

εξής:

- η διαλυτότητα των αντιδρώντων στο συγκεκριμένο διαλύτη
- η πολικότητα του
- η δυνατότητα του να συμμετέχει στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή να αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος μιας αντίδρασης
- η ικανότητα του να εντάσσεται στο μεταλλοϊόν
- η πτητικότητα του και τέλος
- ο όγκος του.

Πρέπει να γίνει κατανοητό ότι ο διαλύτης δεν αποτελεί απλώς το μέσον, μέσα στο οποίο έρχονται σε επαφή τα αντιδρώντα προς σχηματισμό του ή των προϊόντων. Υπάρχουν παραδείγματα στα οποία ο διαλύτης απαντάται στον εμπειρικό τύπο μιας ένωσης. Κάποιες άλλες φορές εντάσσεται με κάποιο μεταλλοϊόν ή απλώς καταλαμβάνει τους κενούς χώρους που δημιουργούνται στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος ενός πολυμερούς. Τέλος, υφίστανται περιπτώσεις, όπου ο διαλύτης συμμετέχει στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ή αλληλεπιδρά με άλλου τύπου αλληλεπιδράσεις με τους υποκαταστάτες ή τα ανόργανα ανιόντα.

Από το επόμενο παράδειγμα γίνεται φανερό πώς η πραγματοποίηση μιας αντίδρασης σε διαφορετικούς διαλύτες είναι δυνατόν να οδηγήσει σε διαφορετικά προϊόντα. Έτσι, η αντίδραση του Cu^I με τον υποκαταστάτη TCNB (TCNB=1,2,4,5-τετρακυανοβενζόλιο) [31] οδηγεί στη σύνθεση δύο διαφορετικών πολυμερών, όταν χρησιμοποιούνται οι διαλύτες ακετόνη και μεθυλοαιθυλοακετόνη. Ο τύπος του υποκαταστάτη παρουσιάζεται στο σχήμα 29.



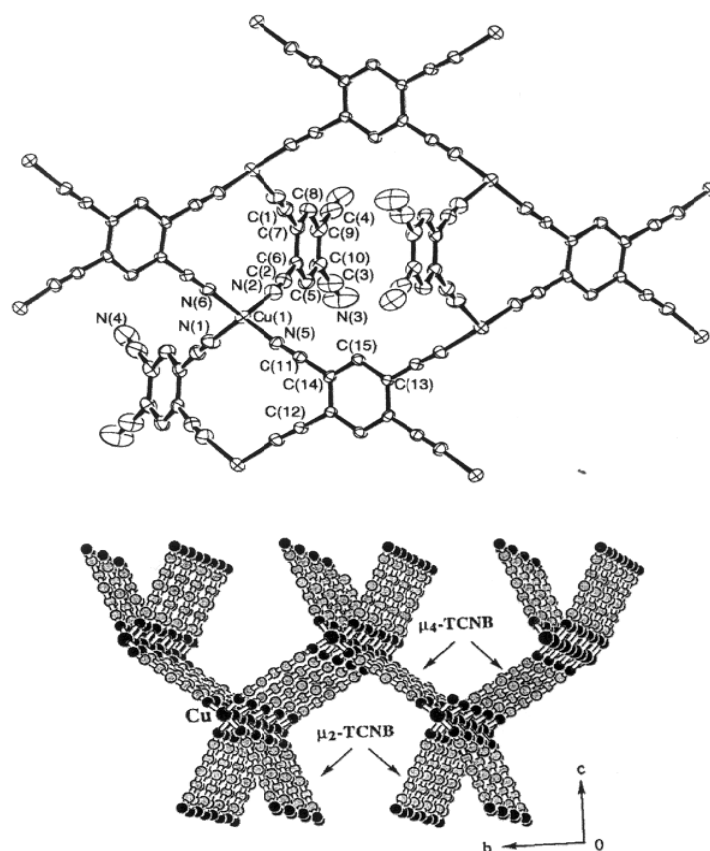
Σχήμα 29 Η δομή του υποκαταστάτη TCNB.

Κατά την αντίδραση του $[\text{Cu}^I(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ με τον υποκαταστάτη TCNB σε ακετόνη παράγεται το διδιάστατο πολυμερές με τύπο $\{[\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3](\text{PF}_6)_2(\text{Me}_2\text{CO})_4\}_n$ του σχήματος 30.

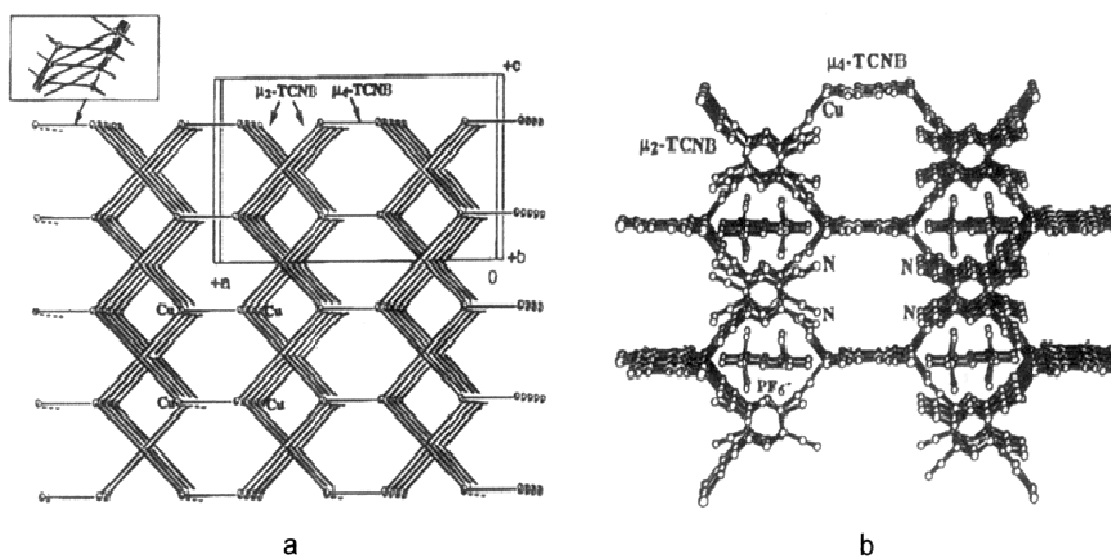
Όπως φαίνεται και από το σχήμα το πολύεδρο ένταξης γύρω από τα ιόντα Cu^I είναι τετράεδρο. Το TCNB δρα i) ως $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_4$ υποκαταστάτης και καθώς γεφυρώνει τέσσερα ιόντα Cu^I σχηματίζεται ένα zig zag πλέγμα που εκτείνεται στο επίπεδο ab και ii) ως $n^1:n^1:\mu_2$ υποκαταστάτης και γεφυρώνει δύο ιόντα Cu^I μόνο κατά μήκος του άξονα a. Τόσο τα μόρια του διαλύτη όσο και τα αντισταθμιστικά ανιόντα καταλαμβάνουν τους κενούς πόρους που δημιουργούνται ανάμεσα στα διδιάστατα πλέγματα του πολυμερούς.

Όταν η αντίδραση του Cu^I με το TCNB γίνεται υπό τις ίδιες συνθήκες, αλλά σε διαλύτη

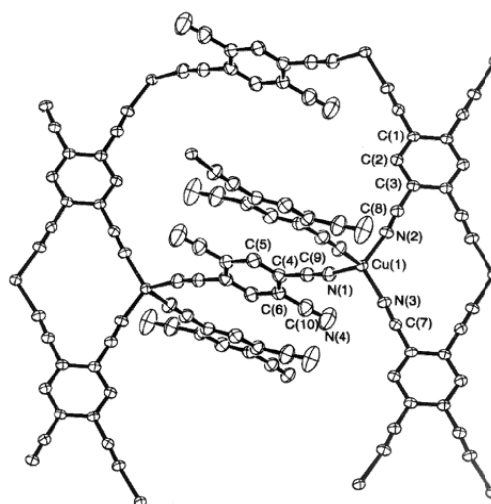
μεθυλοαιθυλοκετόνη (MeEtCO), τότε το προϊόν είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων. Ο τύπος του είναι $\{[\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3](\text{PF}_6)_2\}_n$ και η δομή του παρουσιάζεται στο σχήμα 31.



Σχήμα 30 Η μοριακή δομή (επάνω) και ένα διάγραμμα πλήρωσης χώρου κατά μήκος του άξονα *a* (κάτω) του δισδιάστατου πολυμερούς $\{[\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3](\text{PF}_6)_2(\text{Me}_2\text{CO})_4\}_n$. Τα αντισταθμιστικά ανιόντα PF_6^- και τα μόρια της Me_2CO έχουν παραληφθεί



Σχήμα 31 Η μοριακή δομή (δεξιά) και η τοπολογική απεικόνιση (πάνω) του συμπλόκου $\{[Cu_2(TCNB)_3](PF_6)_2\}_n$. Στο επάνω διάγραμμα φαίνονται (α) η διείσδυση του ενός ανεξάρτητου δικτύου μέσα στο άλλο και (b) η τρισδιάστατη Πορώδης δομή του συμπλόκου. Τα ανιόντα PF_6^- καταλαμβάνουν τους πόρους του πολυμερούς.



Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, το πολύεδρο ένταξης που υφίσταται γύρω από τα ιόντα Cu^I είναι τετράεδρο. Το TCNB δρα i) ως $n^1:n^1:n^1:n^1:\mu_4$ υποκαταστάτης καθώς γεφυρώνει τέσσερα ιόντα Cu^I και ii) ως $n^1:n^1:\mu_2$ υποκαταστάτης, αφού γεφυρώνει δύο ιόντα Cu^I . Τα αντισταθμιστικά ανιόντα καταλαμβάνουν τους κενούς πόρους που δημιουργούνται ανάμεσα στα δίκτυα του πολυμερούς.

Συνοπτικά, συμπεραίνουμε ότι η αλλαγή του διαλύτη επιφέρει όντως κάποιες αλλαγές στη φύση των προϊόντων. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα η πρώτη διαφορά είναι ότι το σύμπλοκο $\{[Cu_2(TCNB)_3](PF_6)_2(Me_2CO)_4\}_n$ είναι πολυμερές δύο διαστάσεων, ενώ το σύμπλοκο $\{[Cu_2(TCNB)_3](PF_6)_2\}_n$ είναι πολυμερές τριών διαστάσεων και αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, τριών διαστάσεων δίκτυα, τα οποία διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο. Μια δεύτερη, εμφανής, διαφορά είναι ότι στο πρώτο σύμπλοκο ο διαλύτης συγκρυσταλλώνεται μαζί με το κυρίως πολυμερές ένταξης, ενώ στο δεύτερο όχι. Η τρίτη και σημαντικότερη διαφορά είναι ότι στην περίπτωση του πρώτου συμπλόκου οι υποκαταστάτες μ_2^- TCNB εντάσσονται μέσω των N των κυανο-ομάδων που βρίσκονται σε ortho θέση, ενώ στο δεύτερο μέσω των N των κυανο-ομάδων που βρίσκονται σε para θέση.

1.3.3 ΠΛΕΓΜΑΤΑ

1.3.3.1 Τι είναι ένα πλέγμα

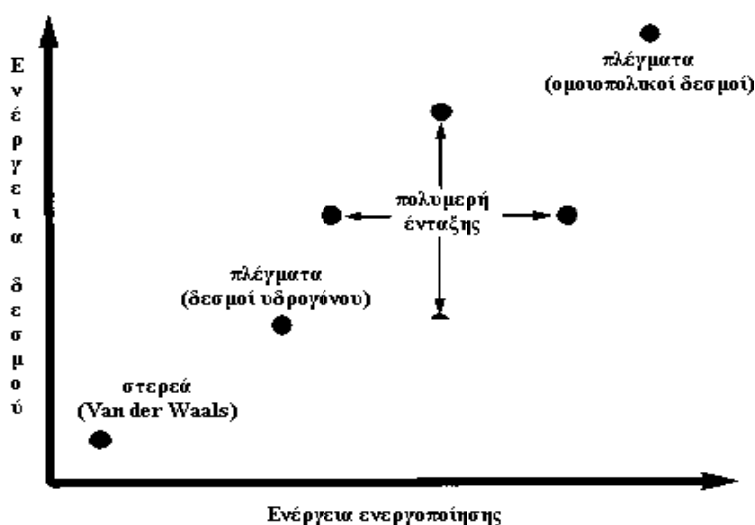
Όπως είδαμε παραπάνω όλα τα πολυμερή ένταξης δύο και τριών διαστάσεων μπορούν να παρασταθούν ως πλέγματα. Αλλά δεν είναι μόνο οι ομοιοπολικοί δεσμοί και οι δεσμοί ένταξης που οδηγούν σε σχηματισμό πλεγμάτων. Υπάρχει ένας αριθμός ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων που όταν ληφθούν υπ' όψη, τότε δημιουργούνται πλέγματα με ιδιαίτερα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά.

Στο παρόν κεφάλαιο ασχολούμαστε με τα πλέγματα ανακεφαλαιώνοντας αυτά που περιγράψαμε για τα πολυμερή ένταξης και συνδέοντας τα με την υπερμοριακή χημεία. Στο τέλος γίνεται μία προσπάθεια απλούστευσης της μαθηματικής περιγραφής των πλεγμάτων και

της ονοματολογίας τους.

Κατά την επίλυση μιας κρυσταλλικής δομής είναι προφανές ότι κάποια μόρια φέρονται ως κόμβοι και κάποια άλλα φέρονται ως σύνδεσμοι, οι οποίοι συνδέουν αυτούς τους κόμβους. Όταν το γεωμετρικό μοντέλο που δημιουργείται εκτείνεται απείρως στις x , y , z διαστάσεις τότε αυτό που προκύπτει είναι ένα 3D πλέγμα.

Για το χημικό η ανάλυση των πλεγμάτων καθώς και των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται σε αυτά βοηθά στο σχεδιασμό και την κατανόηση νέων πλεγμάτων με προκαθορισμένες ιδιότητες. Με άλλα λόγια ο σχηματισμός πλεγμάτων είναι μία οργανωτική αρχή ακολουθούμενη από τη φύση όπου υπάρχουν δυνατές κατευθυντήριες ενδομοριακές δυνάμεις. Στο σχήμα 32 παρουσιάζονται μερικές σχετικές ενεργειακές σχέσεις που χρησιμοποιούνται στη διαμόρφωση των πλεγμάτων.



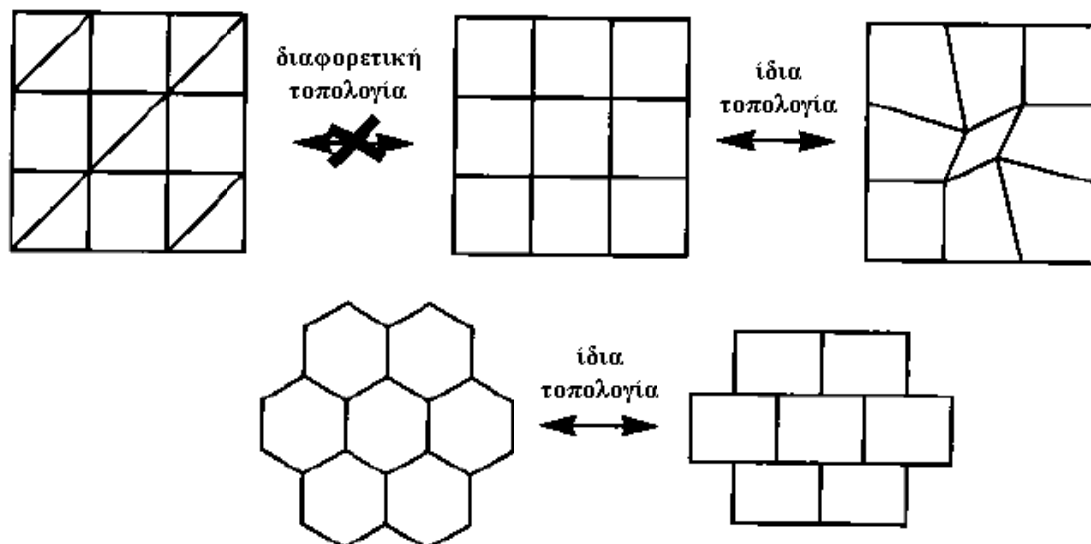
Σχήμα 32 Σχηματική παράσταση της ενέργειας των δεσμικών αλληλεπιδράσεων για διαφορετικούς τύπους πλεγμάτων (γ) και οι ενέργειες ενεργοποίησης για τον σχηματισμό σύνδεσης δικτύου. Η σχέση δεν είναι γραμμική.

Προκειμένου να σχεδιαστεί και να χαρακτηριστεί ένα πλέγμα:

- ακολουθείται το μονοπάτι των ομοιοπολικών δεσμών
- ακολουθείται το μονοπάτι των δεσμών ένταξης
- δίνεται η απαιτούμενη προσοχή στους ορισμούς δεσμών που προτείνουν τα διάφορα προγράμματα του H/Y
- ακολουθείται το μονοπάτι των ισχυρών δεσμών υδρογόνου
- ακολουθείται το μονοπάτι των ασθενέστερων δεσμών υδρογόνου
- λαμβάνονται υπ' όψη ασθενείς, αλλά κατευθυντήριες αλληλεπιδράσεις όπως π-π θυμωνιάς, π-σ θυμωνιάς και φαινυλικοί εναγκαλιασμοί
- δεν πρέπει να λαμβάνεται ως δεδομένο ότι μια κοντινή αλληλεπίδραση ανιόντος-κατιόντος συνεπάγεται μια ισχυρή κατευθυντικότητα κατά μήκος ενός τέτοιου άξονα δεσμού. Οι δυνάμεις Coulomb είναι εκτεταμένες και επηρεάζουν αρκετές στιβάδες γύρω από ένα

συγκεκριμένο ιόν

- δεν πρέπει να αγνοούνται άλλες ισχυρές αλληλεπιδράσεις εκτός αυτών που συνδέουν τους κόμβους του δακτυλίου.



Σχήμα 33 Σχηματική παράσταση πλεγμάτων με ίδιες και διαφορετικές τοπολογίες.

Συνοπτικά, ένα μονοπάτι κατά μήκος του πλέγματος πρέπει να ακολουθεί τις πιο ισχυρές κατευθυντήριες ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις (ή δεσμούς), οι οποίες να είναι σημαντικά ισχυρότερες από όλες τις άλλες κατευθυντήριες, μικρής εμβέλειας, ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις.

Τέλος, δύο πλέγματα χαρακτηρίζονται ως όμοια ή διαφορετικά παρουσιάζουν, δηλαδή την ίδια ή διαφορετική τοπολογία, αν το ένα μπορεί να μεταμορφωθεί στο άλλο (με τη διαδικασία της συμπίεσης, της κάμψης κ.λ.π.) χωρίς να σπάσει κανένας από τους δεσμούς ή τις γέφυρες του (σχήμα 33).

1.3.3.2 Προσέγγιση μέσω των πλεγμάτων/δικτύων

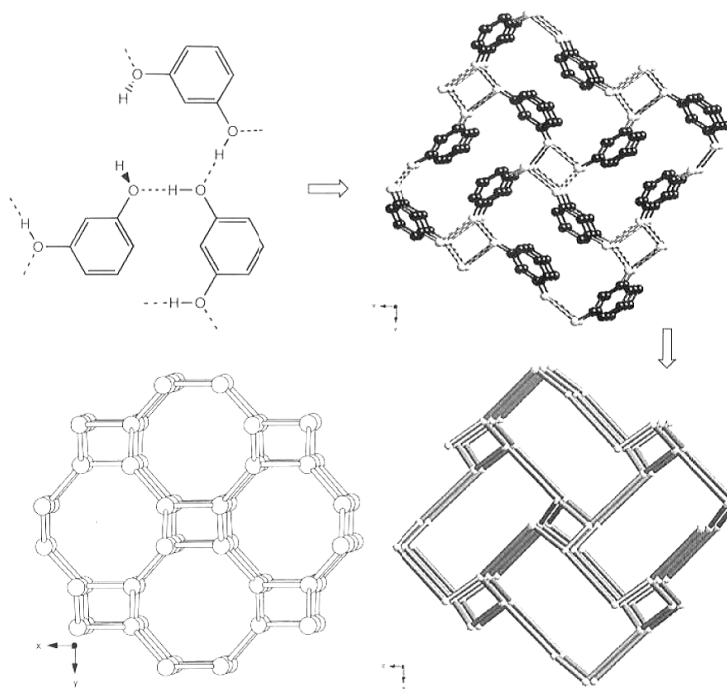
Η ανάλυση μιας δομής, γίνεται στις μέρες μας, από όλο και περισσότερους ερευνητές με όρους που ανήκουν στα πλέγματα για τρεις κυρίως λόγους.

Ο πρώτος λόγος είναι ότι αντικειμενικά είναι πιο πρακτικό να έχει ο ερευνητής μια νοερή εικόνα για μέρος από μια συγκεκριμένη δομή, ειδικά αν πρέπει να κατανοήσει τη μοριακή διάταξη της δομής στις τρεις διαστάσεις. Για παράδειγμα, σχεδιάζοντας τα περιεχόμενα της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής της ρεσορκινόλης (σχήμα 34), είναι φανερό ότι για να γίνει κατανοητό το πακετάρισμα σε τρεις διαστάσεις, πρέπει νοερά να γίνει πολλαπλασιασμός της μοναδιαίας κυψελίδας στις τρεις διαστάσεις. Αντίθετα, όπως φαίνεται και από το σχήμα 35, το αντίστοιχο τρισδιάστατο πλέγμα ως κρυμμένο δομικό θέμα είναι

σαφώς πιο ξεκάθαρο. Με τον τρόπο αυτό μελετώντας και κατανοώντας μικρό σχετικά αριθμό από τρισδιάστατα πλέγματα (οι περισσότερες τέτοιες δομές αντιστοιχούν στις 10-15 πιο κοινές μορφές πλεγμάτων) λογικοποιούνται πολλές μοριακές διατάξεις στη στερεά κατάσταση.



Σχήμα 34 Ο συμβατικός τρόπος παρουσίασης της δομής της ρεσορκινόλης. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι δεσμοί υδρογόνου, ενώ παραλείπονται τα άτομα υδρογόνου.



Σχήμα 35: Η ρεσορκινόλη σχηματίζει ένα τρισδιάστατο πλέγμα τριών συνδέσεων μέσω δεσμών υδρογόνου, με κάθε μόριό της να βρίσκεται σε δακτύλιο που περιέχει 10 κόμβους. Τα δεκάγωνα είναι οι μικρότεροι δακτύλιοι που υπάρχουν στο πλέγμα και αυτό ονομάζεται (10,3)-d ή utr. Το συγκεκριμένο πλέγμα αποτελεί ένα από τα πρώτα οργανικά πλέγματα που μελετήθηκαν.

Ο δεύτερος λόγος για τον οποίο ένας ερευνητής χρησιμοποιεί τα τρισδιάστατα πλέγματα είναι προκειμένου να κατανοήσει γιατί ορισμένα μόρια σχηματίζουν μια ιδιαίτερη

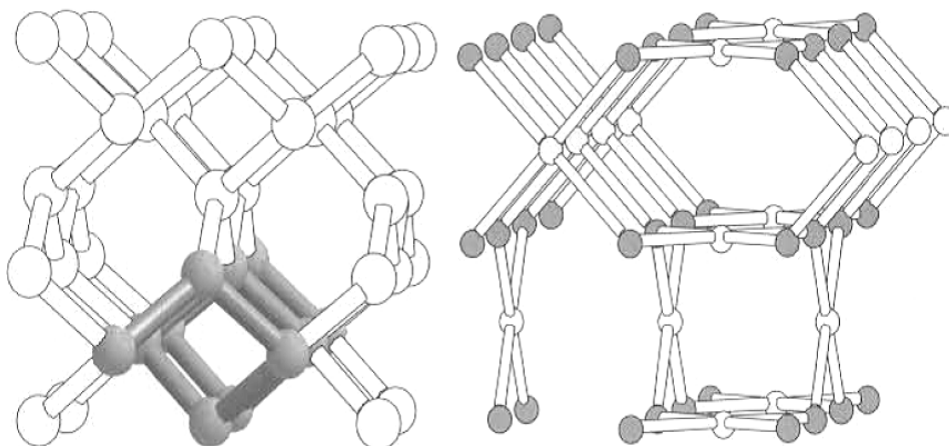
δομή. Ο ερευνητής χρειάζεται κάποια κριτήρια για το τι είναι και τι δεν είναι πλέγμα και δεν αρκείται στο να βρει ένα πρότυπο-υπόδειγμα. Αυτό το πρότυπο πρέπει να είναι σημαντικό για το σχηματισμό και τη σταθερότητα της δομής. Σε πολλές, όμως, περιπτώσεις αυτό δεν είναι ξεκάθαρο, αφού οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις δεν μεταφέρουν ετικέτες, που να δίνουν πληροφορίες για τις δυνάμεις τους. Τα πλέγματα που σχηματίζονται με δεσμούς ένταξης φαίνονται πιο εύκολα στο να ερμηνευθούν, αλλά συχνά έχουν και αντισταθμιστικά ιόντα εκτός του πλέγματος, τα οποία περιπλέκουν τη μελέτη. Παραβλέποντας αυτά τα εμπόδια μία δευτέρου επιπέδου ανάλυση του πλέγματος «δίνει» ένα καλό εργαλείο για την πρόβλεψη της δομής και των δυνάμεων που είναι σημαντικές για το σχηματισμό του.

Ο τρίτος λόγος έχει να κάνει με μια πιο ενεργή κατανόηση, η οποία βοηθά τον ερευνητή στα προκαταρκτικά του πειράματα στο εργαστήριο. Η ανάλυση των πλεγμάτων καθώς και των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται ανάμεσα τους δίνει πληροφορίες σχετικά με την ακριβή τοποθέτηση των μοριακών δομικών λίθων, προκειμένου να προκύψουν ενώσεις στερεάς κατάστασης με προκαθορισμένες ιδιότητες.

1.3.3.3 Ελκυστικές ιδιότητες των τρισδιάστατων πλεγμάτων

Η κατασκευή τρισδιάστατων πλεγμάτων είναι μια διαδικασία ιδιαίτερα «ελκυστική» για το σχεδιαστή υλικών, εξ αιτίας των χρήσιμων ιδιοτήτων τους άσχετα από τα μοριακά συστατικά. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται και από το σχήμα 36.

- ένα τρισδιάστατο πλέγμα εξ' ορισμού δεν είναι πυκνά παραταγμένο και γι' αυτό έχει δυνητικά μεγάλους πόρους και κανάλια
- σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα η τοποθέτηση των μορίων ή/και των συμπλόκων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως δομικοί λίθοι είναι ακριβής και τέλος
- σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται και στις τρεις διαστάσεις είναι συνήθως ισχυρές.



Σχήμα 36 Δύο τρισδιάστατα πλέγματα, τα οποία δείχνουν α) γενικές ιδιότητες και β) ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως χειρικήτητα των καναλιών (qtz, αριστερά) και διαφορετικούς δομικούς λίθους (pto, δεξιά).

Επίσης, συγκεκριμένα πλέγματα μπορεί να παρουσιάζουν επιπλέον χαρακτηριστικά, τα οποία έχουν σχέση με τη συμμετρία τους. Αναλυτικότερα:

- ορισμένα πλέγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν πολυσύνθετα συστήματα με ακριβή διάταξη
- μη κεντρο-συμμετρικά πλέγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία μη γραμμικών οπτικών υλικών
- χειρικά πλέγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαχωρισμό εναντιομερών καθώς και εναντιοεκλεκτική σύνθεση και κατάλυση
- χειρικά πλέγματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον άμεσο διαχωρισμό ρακεμικών μιγμάτων.

1.3.3.4 Αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στα πλέγματα

Παρότι τόσο οι ομοιοπολικοί δεσμοί ένταξης όσο και οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι γνωστές στους επιστήμονες που ασχολούνται με την κατασκευή και τη μελέτη των πλεγμάτων, ωστόσο θα γίνει μια μικρή αναφορά σε αυτούς. Ο λόγος είναι η μεγάλη σημασία τους για την κατανόηση των πλεγμάτων και ο γενικότερος ρόλος που παίζουν στη μηχανική των κρυστάλλων [32], [33] (σχήμα 32).

- **Ομοιοπολικοί δεσμοί**

Όσον αφορά τους ομοιοπολικούς δεσμούς υπάρχουν δύο σημεία στα οποία αξίζει να γίνει αναφορά. Το πρώτο είναι ότι υπάρχει ακόμα ένας αξιόλογος αριθμός στοιχείων του περιοδικού πίνακα που είτε ποτέ δεν συνδέθηκαν μεταξύ τους με ένα ομοιοπολικό δεσμό, είτε τα παραδείγματα είναι ελάχιστα. Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν υπάρχουν αποδεκτοί ορισμοί «κανονικών» μηκών δεσμών και γωνιών και οι δεσμοί που προτείνονται είναι υπό αμφισβήτηση.

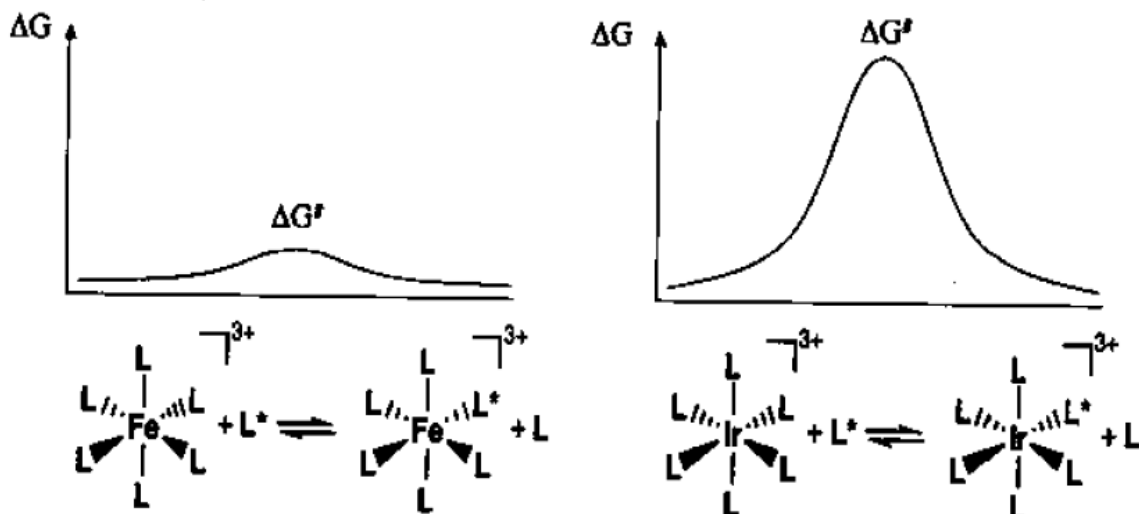
Το δεύτερο είναι ότι ο σχηματισμός των ομοιοπολικών δεσμών είναι συνήθως αμετάκλητος και προχωράει μέσω μεταβατικών καταστάσεων και ασταθών ενδιάμεσων με πολύ διαφορετική γεωμετρία μεταξύ αρχικού υλικού και προϊόντος. Για παράδειγμα στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης σε sp^3 άνθρακες η γεωμετρία τόσο του αντιδρώντος όσο και του τελικού προϊόντος είναι τετραεδρική, ενώ το ενδιάμεσο προϊόν μπορεί να έχει τριγωνική ή πεντασυνδεδεμένη γεωμετρία. Το γεγονός αυτό μπορεί να έχει φοβερές συνέπειες στο κλείσιμο των δακτυλίων των πλεγμάτων, αν η διαμόρφωση του δεσμού μεσολαβεί και οι γεωμετρικοί περιορισμοί που επιβάλλονται από το πλέγμα είναι ασύμβατοι.

- **Δεσμοί ένταξης**

Είναι γνωστό ότι η υπερμοριακή Χημεία έχει χαρακτηριστεί και ως «η Χημεία του μη ομοιοπολικού δεσμού». Ωστόσο, η χημεία αυτή χρησιμοποιεί τη χημεία ένταξης και τους δεσμούς ένταξης κατά κόρον. Συνεπώς, η παραπάνω έκφραση είναι αντιφατική, καθώς ο δεσμός ένταξης είναι ομοιοπολικός δεσμός. Ο δεσμός ένταξης είναι συχνά αντιστρεπτός, δηλαδή τα ενεργειακά φράγματα για τη διάσπαση και τη δημιουργία δεσμού είναι χαμηλά. Ωστόσο, για μερικά μεταλλικά ιόντα σε συγκεκριμένες καταστάσεις οξείδωσης ο σχηματισμός

και η διάσπαση δεσμού είναι εξαιρετικά αργές διαδικασίες. Για παράδειγμα το $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ έχει την πιο αργή κινητική ανταλλαγής από οποιοδήποτε ομολεπτικό μονοπυρηνικό μεταλλικό κέντρο με χρόνο ημίσειας ζωής των ενταγμένων μορίων νερού περισσότερο από τρία χρόνια.

Κανονικά τα μόρια του νερού ανταλλάσσονται αρκετά γρήγορα στα σύμπλοκα και μια σύγκριση των ταχυτήτων ανταλλαγής στα $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ δίνει τη γενική εικόνα των ταχυτήτων ανταλλαγής άλλων υποκαταστατών. Βέβαια αυτό δεν πρέπει να συγχέεται με τη θερμοδυναμική σταθερότητα των δεσμών.



Σχήμα 37 Τα σύμπλοκα γενικά χαρακτηρίζονται από χαμηλά κινητικά φράγματα για τη διάσπαση και το σχηματισμό δεσμών.

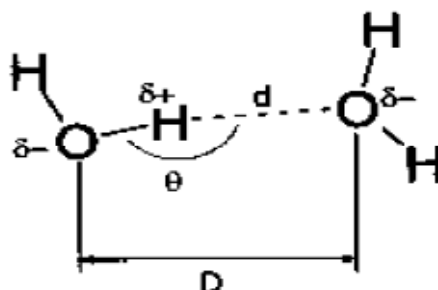
Δεδομένου ότι ένα μεγάλο μέρος των μετάλλων του περιοδικού συστήματος, απ' τα ελαφριά αλκαλικά μεταλλικά ιόντα μέχρι τα λανθανίδια, είναι δυνατόν να συνδεθούν με δεσμούς ένταξης είναι αναμενόμενο να μην υπάρχουν γενικοί κανόνες για τις ενέργειες δεσμών, τα μήκη δεσμών και τις γεωμετρίες ένταξης. Γι' αυτό ορισμένες φορές είναι δύσκολο να κρίνει ο ερευνητής αν μια συγκεκριμένη αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα μεταλλικό ιόν και σε μια βάση κατά Lewis είναι δεσμός ή όχι και αν μπορεί να ληφθεί υπ' όψη σαν σχηματισμός δομής πλέγματος ή όχι.

Για παράδειγμα τα ανιόντα των όξυ-οξέων, όπως το HNO_3 είναι εξαιρετικά ασθενείς βάσεις και υπολογίζονται κανονικά ως μη εντάξιμοι ή ασθενώς εντάξιμοι υποκαταστάτες. Σε ενώσεις, όπως σύμπλοκα του $\text{Ag}(\text{I})$, όπου τα συγκεκριμένα ανιόντα είναι αντισταθμιστικά, είναι γνωστό ότι υπάρχουν κάπως ακανόνιστες γεωμετρίες ένταξης και μπορεί να υφίστανται αλληλεπιδράσεις $\text{Ag}\cdots\text{O}$. Ακόμη και σε περιπτώσεις όπου οι αποστάσεις $\text{Ag}-\text{O}$ είναι μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων Van der Waals [34], δεν είναι απαραίτητο αυτή η αλληλεπίδραση να χρησιμεύει στην παραγωγή του πλέγματος, και γι' αυτό απαιτείται προσεκτική μελέτη.

- **«Φυσιολογικοί» δεσμοί υδρογόνου**

Η δημιουργία ενός δεσμού υδρογόνου είναι μια εξαιρετικά κατευθυντήρια αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ένα υδρογόνο, το οποίο είναι δεσμευμένο με ένα άτομο X με

υψηλή ηλεκτραρνητικότητα και σε ένα δέκτη Α με παρόμοια υψηλή ηλεκτραρνητικότητα. Ο δεσμός αυτός σχηματικά χαρακτηρίζεται ως $X-H^{\cdots}A$. Στο σχήμα 38 εκτός από τον τύπο του κλασικού δεσμού υδρογόνου, περιγράφονται και κάποιες από τις γεωμετρικές παραμέτρους του δεσμού.



Σχήμα 38 Ο κλασικός δεσμός υδρογόνου. Όταν ο δεσμός είναι πολύ ισχυρός η απόσταση d είναι μικρή και η γωνία θ πλησιάζει τις 180° .

Είναι γνωστό ότι ο κλασικός δεσμός υδρογόνου είναι κυρίως ηλεκτροστατικής φύσεως. Παρόλα αυτά η πολλαπλότητα αυτού του τύπου δεσμού είναι υψηλή, ποικίλλοντας από ομοιοπολικός σε ασθενώς ηλεκτροστατικό και από διπολικό σε διασποράς, καθώς ο προσδιορισμός του είναι περισσότερο γεωμετρικός παρά βασισμένος σε ένα συγκεκριμένο τύπο αλληλεπίδρασης. Στον πίνακα 1 αναφέρονται δεδομένα για κάποιους δεσμούς υδρογόνου, καθώς επίσης και ένα σύστημα ταξινόμησης [35]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές που αναγράφονται στον πίνακα είναι κατά προσέγγιση, αφού δεν υπάρχουν ξεκάθαρα όρια ανάμεσα σε ισχυρές, μετρίου μεγέθους και ασθενείς αλληλεπιδράσεις.

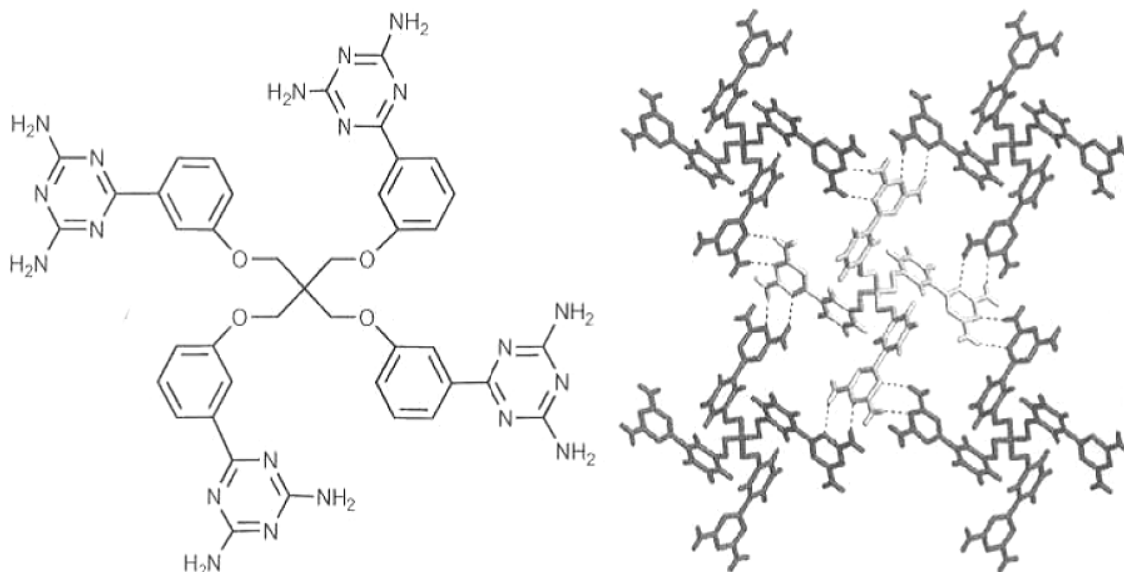
Πίνακας 1 Οι δεσμοί υδρογόνου σύμφωνα με την ισχύ και τα χαρακτηριστικά τους [35]

	Ισχυροί	Ενδιάμεσοι	Ασθενείς
Τύπος αλληλεπίδρασης	Ισχυρά ομοιοπολικοί	Κυρίως ηλεκτροστατικοί	Ηλεκτροστατικοί / διασποράς
Ενέργεια δεσμού [kJ mol^{-1}]	60 - 170	15 - 60	< 15
Μήκος δεσμού, $D X^{\cdots}A$ [$\text{\AA}$]	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
Μήκος δεσμού, $d H^{\cdots}A$ [$\text{\AA}$]	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
Γωνία δεσμών, θ [$^\circ$]	170 - 180	> 130	> 90

Όταν το X και το A είναι κάποιο από τα στοιχεία F, N, ή O [36], τότε οι δεσμοί υδρογόνου καλούνται «φυσιολογικοί» δεσμοί υδρογόνου. Ένα τρισδιάστατο πλέγμα αυτού του τύπου φαίνεται στο σχήμα 39 [37].

Στο συγκεκριμένο τύπο δεσμού είναι σημαντικό να λαμβάνεται υπ' όψη η διαφοροποίηση ανάμεσα σε φορτισμένους και μη φορτισμένους τύπους π.χ. $X-H^{\oplus\cdots}A^-$ και $X-H^{\cdots}A$. Αυτό συμβαίνει, επειδή τα φορτία αλλάζουν το ηλεκτρονιακό περιβάλλον (πόλωση) γύρω από

το δεσμό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η άπωση ή η έλξη και καλείται «charge assisted hydrogen bonding», δηλαδή δεσμούς υδρογόνου υποβοηθούμενους από το φορτίο.



Σχήμα 39 Ένα τρισδιάστατο πλέγμα μέσω δεσμών υδρογόνου.

Περαιτέρω σχετικά με τους δεσμούς υδρογόνου καθώς και παραδείγματα πολυμερών ενώσεων, στις οποίες υφίστανται δεσμοί υδρογόνου, θα συζητηθούν διεξοδικά σε επόμενο υποκεφάλαιο.

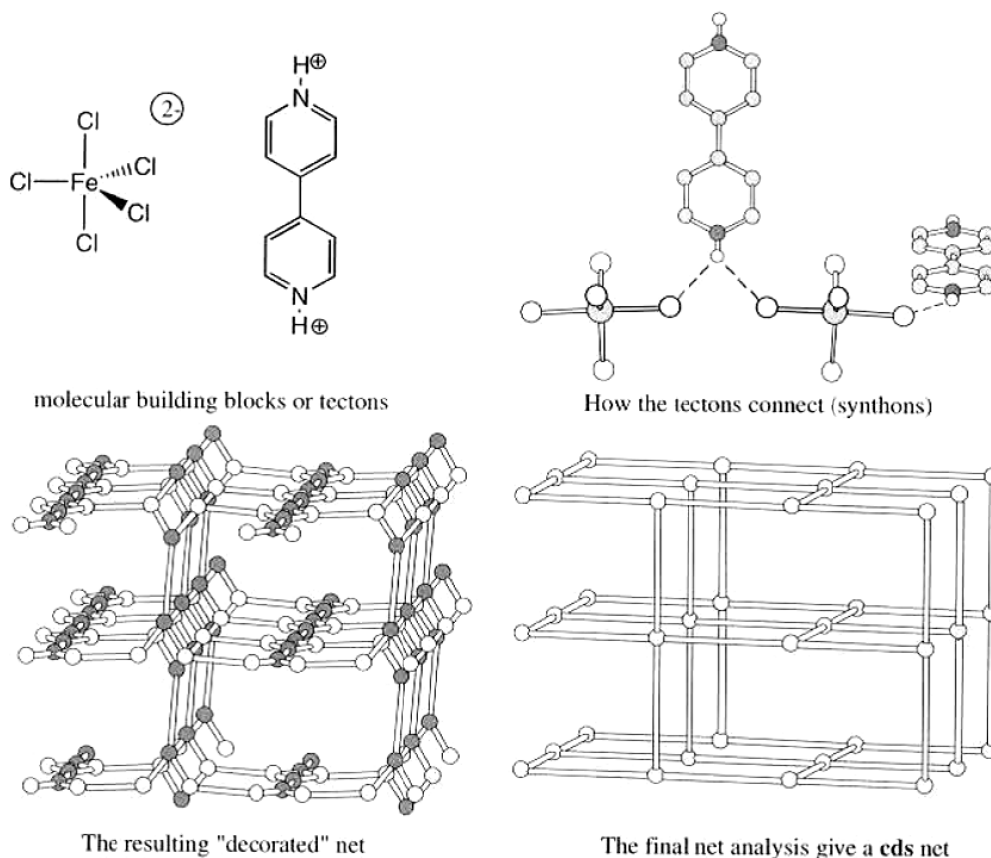
- **«Ασθενείς» δεσμοί υδρογόνου**

Άτομα δότες ή δέκτες στο δεσμό υδρογόνου δεν είναι απαραίτητα μόνο το O, το N και το F [38], [39]. Αυτό που «χρειάζεται» ο δέκτης είναι ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων, ενώ το υδρογόνο «θέλει» να κάνει δεσμό με ένα άτομο με υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από αυτό. Για παράδειγμα C-H δότες είναι πιθανοί και αναγνωρίζεται πλέον ότι παίζουν σπουδαίο ρόλο στην Οργανική Χημεία στερεάς κατάστασης. Ένας συχνά απαντώμενος δέκτης, ο οποίος μάλιστα θεωρείται σημαντικός δομικός παράγοντας στην υπερμοριακή Χημεία ένταξης είναι το ενταγμένο ιόν χλωρίου, π.χ. στο MCl_4^{2-} . Τέλος, είναι δυνατόν να θεωρηθούν ως δέκτες οριακά ακόμη και τα π-συστήματα.

Υπάρχουν δύο παράγοντες, οι οποίοι πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη κατά τη μελέτη των ασθενέστερων αλληλεπιδράσεων. Ο πρώτος είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές γίνονται σημαντικές όταν απουσιάζουν ισχυρότερες και ο δεύτερος ότι μπορούν να «κερδίσουν» με τον αριθμό τους, ότι χάνουν από ενέργεια. Έτσι, σε ορισμένες περιπτώσεις παρά την παρουσία ενός ισχυρού δεσμού υδρογόνου, οι ασθενέστερες δυνάμεις μπορεί να καθορίσουν τη συνολική δομή αν είναι πολυπληθέστερες.

Στο σχήμα 40 [40] παρουσιάζεται ένα παράδειγμα δημιουργίας πλέγματος από τέτοιου είδους ασθενέστερους ή μη κλασικούς δεσμούς υδρογόνου. Από το σχήμα προκύπτει ότι η λέξη τεκτόνη είναι συνώνυμο του δομικού λίθου, η λέξη συνθόνη χρησιμοποιείται για τις συνδέσεις

και το διακοσμημένο δίκτυο είναι ένα πλέγμα που περιέχει επιπλέον δακτυλίου, οι οποίοι μπορούν να αναχθούν σε ένα πιο βασικό πλέγμα.



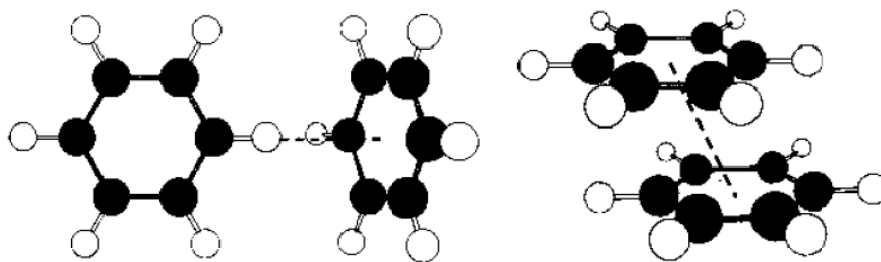
Σχήμα 40 Παράδειγμα πλέγματος που δημιουργείται από ασθενείς δεσμούς υδρογόνου στην ένωση $[H_2bpy][FeCl_5]$. Το σχήμα δείχνει επίσης τη χρήση των όρων «συνθόνη» και «τεκτόνη».

- **π-π και π-σ αλληλεπιδράσεις**

Οι π-π και π-σ αλληλεπιδράσεις, οι οποίες ονομάζονται επίσης και φαινυλικοί παράγοντες σε κάποια συστήματα, εμφανίζονται ανάμεσα στα αρωματικά π-συστήματα. Η συνολική αλληλεπίδραση είναι το αποτέλεσμα μιας αλληλεπίδρασης διασποράς και μιας κουλομπικής $C^{\delta-} / C^{\delta+}$ πόλωσης. Σε όρους ενέργειας αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι τόσο ισχυρές όσο οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου. Στο σχήμα που ακολουθεί (σχήμα 41) παρουσιάζονται αυτές οι δύο κατηγορίες αλληλεπιδράσεων, δηλαδή οι π...π και οι C-H...π. Η «π...π» αλληλεπίδραση συχνά περιλαμβάνει μία μετατόπιση των αρωματικών δακτυλίων. Αυτό συμβαίνει πιθανόν, επειδή ένα υδρογόνο μιας C-H ομάδας τοποθετείται κοντά στο κέντρο του π-συστήματος, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση. Η μετατόπιση αυτή είναι ακόμη πιο έντονη σε ετεροαρωματικές ενώσεις. Σύμφωνα με την CSD, για αρωματικά μόρια που περιέχουν N, τυπικές τιμές για τη μετατόπιση (offset) είναι περίπου 1,3Å, ενώ για την απόσταση των κεντροειδών είναι περίπου 3,7Å [41].

Παρότι στη βιβλιογραφία υπάρχει παράδειγμα σχηματισμού πλέγματος 4-συνδέσεων από ένα μονοδιάστατο πολυμερές ένταξης και δύο sets από στενές π-π αλληλεπιδράσεις, είναι

ιδιαίτερα δύσκολο να εφαρμοστεί φορμαλισμός πλεγμάτων σε συστήματα με π-αλληλεπιδράσεις.



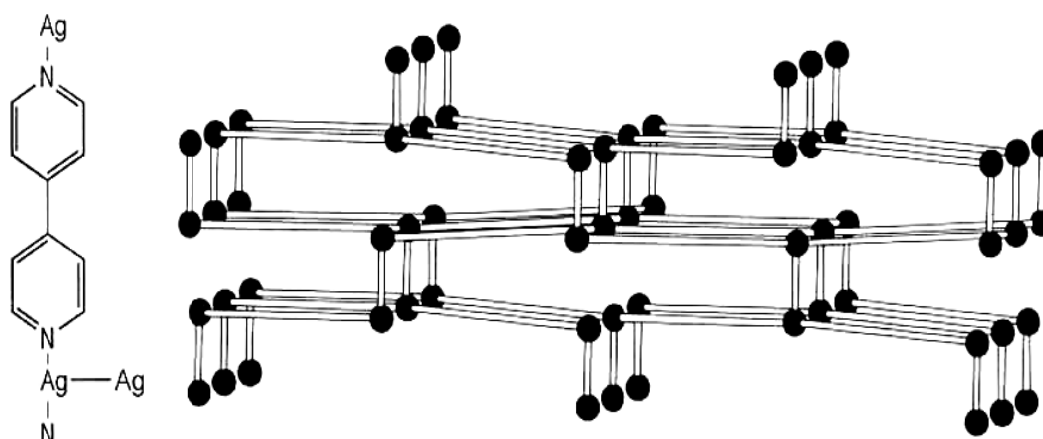
Σχήμα 41 Οι δύο κατηγορίες π – αλληλεπιδράσεων.

- **Φαινυλικοί «εναγκαλισμοί»**

Οι φαινυλικοί «εναγκαλισμοί» μπορούν να θεωρηθούν ως ένας ειδικός τύπος αρωματικής C-H...π αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνει διάφορους φαινυλικούς δακτυλίου (κανονικά κατά κανόνα έξι) συνδεδεμένους με δύο γειτονικά ετεροάτομα. Κλασικό παράδειγμα είναι αυτό της ύπαρξης δύο μορίων PPh_3 ή δύο PPh_4^+ [42]. Ο συγκεκριμένος τύπος αλληλεπίδρασης είναι ένα καλό παράδειγμα, όπου πολλές μικρές ελκτικές ασθενείς αλληλεπιδράσεις είναι σε θέση να υπερνικήσουν μια μεγάλη απωστική αλληλεπίδραση (για παράδειγμα δύο όμοια φορτισμένα PPh_4^+ ιόντα, τα οποία στην πραγματικότητα έλκουν το ένα το άλλο). Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι πάνω στην ίδια αρχή στηρίζεται και ο σχηματισμός πληθώρας πλεγμάτων, τα οποία συγκρατούνται πλήρως μεταξύ τους [43].

- **Δεσμοί μετάλλου-μετάλλου και μεταλλοφιλικές αλληλεπιδράσεις**

Τέλος, υφίστανται και οι ισχυροί σ, π και δ δεσμοί, οι οποίοι απαντώνται ανάμεσα στα μέταλλα μετάπτωσης σε πολλές διμερείς ενώσεις, καθώς και ο δεσμός μετάλλου – μέταλλου



Σχήμα 42 Το πλέγμα που σχηματίζεται στο πολυμερές $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]\text{NO}_3$ από τις αρτζεντοφιλικές αλληλεπιδράσεις (μήκος δεσμού 2,98Å).

στα clusters. Αυτού του τύπου ο δεσμός είναι η ασθενής έλξη που καλείται μεταλλοφιλική και απαντάται ανάμεσα στα πιο βαριά μεταπτώτικα μεταλλικά ιόντα. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 42.

1.3.3.5 Εφαρμογές των πλεγμάτων

- **Μαγνητικά υλικά βασιζόμενα σε μόρια**

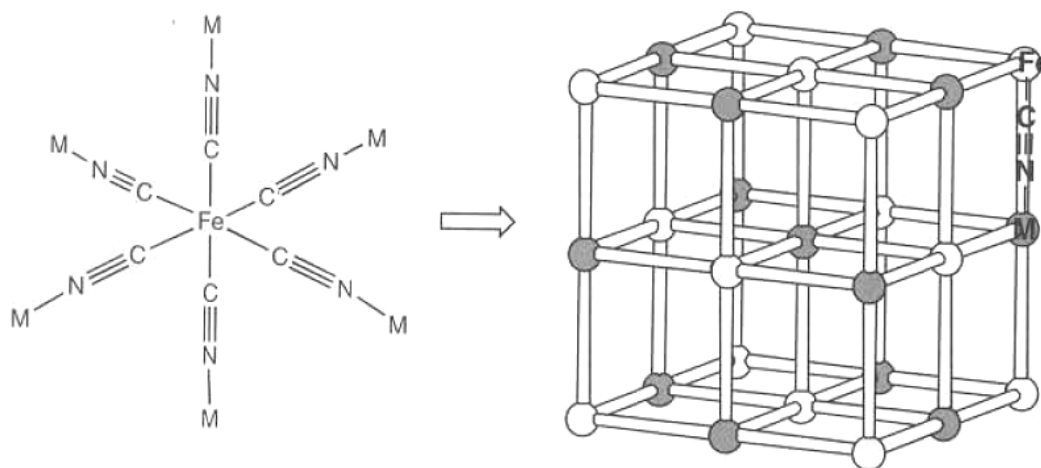
Τα μαγνητικά υλικά που βασίζονται σε μόρια είναι συνθετικά υλικά και έχουν διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τους μεταλλικούς μαγνήτες [44-51]. Οι τρέχουσες συνθετικές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία τους περιλαμβάνουν οργανική χημεία [52, 53] οργανομεταλλική χημεία [54, 55], χημεία ένταξης [56-59] ή συνδυασμούς οργανικών ριζών και μεταλλικών παραμαγνητικών ιόντων [60-65]. Ασφαλώς τα συγκεκριμένα υλικά δεν πρόκειται ποτέ να αντικαταστήσουν τον κύριο όγκο των μεταλλικών μαγνητών, οι οποίοι είναι συχνά παρόντες στην σύγχρονη κοινωνία. Αφενός η προετοιμασία και ο σχεδιασμός αυτών των εντελώς νέου τύπου υλικών και αφετέρου οι προοπτικές συνδυασμού του μαγνητισμού με άλλες ιδιότητες (χαμηλή πυκνότητα, μόνωση, διαφάνεια, μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα) «ανοίγουν» πόρτες σε νέες εφαρμογές.

Ο μαγνητισμός είναι ιδιότητα του συνόλου, που στηρίζεται σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες υφίστανται και στις τρεις διαστάσεις στο στερεό. Παρόλα τα διστάμενα μοντέλα που προτάθηκαν, βάση των παραγόντων που ευνοούν παραλληλισμό σπιν ανάμεσα σε διακριτές μονάδες που φέρουν ηλεκτρόνια, τα τελευταία χρόνια έχουν προαχθεί σημαντικά αλυσίδες ή και μεγαλύτερα συσσωρεύματα. Οι στρατηγικές προκειμένου να αποκτηθούν σιδηρομαγνητικές συζεύξεις συνοψίζονται στα εξής: διπλανά σπιν σε ορθογώνια τροχιακά (στην ίδια χωρική περιοχή), ορθογωνικά απεντοπισμένες ή πολωμένες πυκνότητες σπιν καθώς και αλληλεπιδράσεις διαμόρφωσης που εμπεριέχουν διαφορετικούς τύπους διεγέρσεων απ' το ένα κέντρο ελεύθερης ρίζας στο άλλο [66].

Μέχρι σήμερα έχει παρασκευαστεί ένας μεγάλος αριθμός υλικών που βασίζονται σε μόρια με μαγνητική τάξη σε χαμηλή θερμοκρασία [51], καθώς επίσης και μερικοί μαγνήτες σε θερμοκρασία δωματίου [67]. Κοινός παρονομαστής για τις ενώσεις χαμηλής θερμοκρασίας είναι ότι οι ισχυρές σιδηρομαγνητικές συζεύξεις σε αλυσίδες ή φύλλα υποστηρίζονται μόνο από ασθενείς αλληλεπιδράσεις εντός της αλυσίδας. Έτσι, ο μαγνητισμός καταστέλλεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η θερμική κίνηση σπάει την ασθενή δύναμη που παραλληλίζει τα σπιν.

Αντίθετα, για τα υλικά υψηλών θερμοκρασιών, έχουν βρεθεί τρισδιάστατα ομοιοπολικά δίκτυα. Σαν συνέπεια αυτού, απαιτείται μεγάλη προσοχή στην ανάμιξη οργανικών ή ανόργανων μεταφορέων σπιν σε 3D πλέγματα [68-71]. Η λογική είναι ότι οι ισχυρές μαγνητικές αλληλεπιδράσεις απαιτούν στενές συνδέσεις ανάμεσα στα σπιν και στις τρεις διαστάσεις. Αν και στις μέρες μας υπάρχουν παραδείγματα ισχυρών ενδομοριακών μαγνητικών συζεύξεων ανάμεσα σε ελεύθερες ρίζες με αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς και δεσμών υδρογόνου, παρ' όλα αυτά η επικρατέστερη άποψη είναι ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί (ένταξης ή άλλοι) είναι απαραίτητοι προκειμένου να μεταδώσουν αυτή την αλληλεπίδραση.

Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι πολλοί μαγνήτες που βασίζονται στην οικογένεια «Prussian blue» (σχήμα 43)[71, 73-76]. Ένα δεύτερο παράδειγμα «μοριακού μαγνήτη» σε θερμοκρασία δωματίου είναι η ένωση $V(tcn).x(CH_2Cl_2)$, η οποία έχει τρισδιάστατη δομή και δεν είναι κρυσταλλική [77].



Σχήμα 43 Οι διμεταλλικές ενώσεις τύπου πρωσικού μπλε αποτελούν σημαντική κατηγορία μοριακών μαγνητών με δομή πλέγματος τύπου *pcu*.

- **Υλικά με μεταπτώσεις σπιν**

Τα υλικά με μεταπτώσεις σπιν [78] είναι υλικά μερικώς σχετιζόμενα με τα μαγνητικά υλικά, αφού και τα δύο έχουν σχέση με το σπιν ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο από μόνο του δεν είναι νέο και μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει μία αμιγώς μοριακή καταγωγή. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί σε διαφορετικά συστήματα της πρώτης σειράς των μετάλλων μετάπτωσης, αλλά τα συστήματα του $Fe(II)$ είναι αυτά, στα οποία έχει μελετηθεί περισσότερο. Στα συστήματα του $Fe(II)$ υφίσταται είτε σύζευξη σπιν των $6d$ ηλεκτρονίων στα τρία ελαφρώς σταθερά d -τροχιακά (t_{2g}^6) είτε, εάν η ενεργειακή διαφορά του ζεύγους των d -τροχιακών με τα υψηλότερης ενέργειας (e_g) είναι μικρή, μία υψηλού σπιν διαμόρφωση-διάταξη $t_{2g}^4e_g^2$ με τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια.

Μετάπτωση σπιν εκδηλώνεται όταν η ενέργεια σύζευξης ταιριάζει με την ενεργειακή διαφορά του τροχιακού και τέτοιες ενώσεις μπορεί να διεγείρονται μεταξύ των δύο καταστάσεων του σπιν χρησιμοποιώντας θερμότητα, πίεση ή ακτινοβολία.

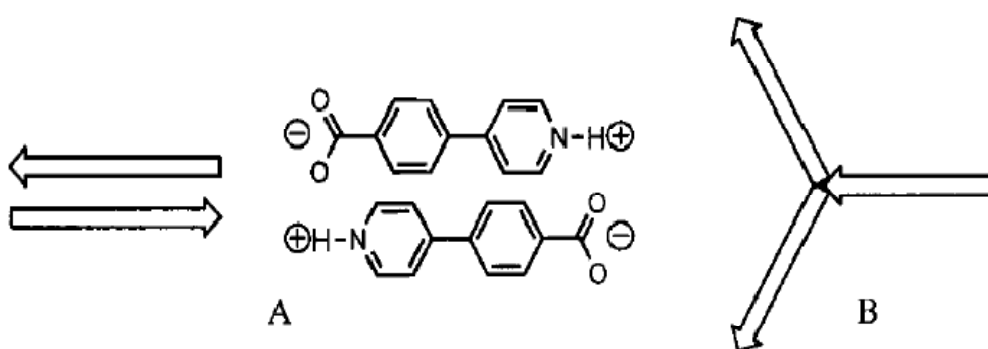
Η σχέση με τα δίκτυα είναι η συνεργασία ή η επικοινωνία μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που φαίνεται από την καμπύλη υστέρησης για τις μεταπτώσεις σπιν. Οι δύο καταστάσεις του σπιν έχουν διαφορετικού μήκους δεσμούς μετάλλου-υποκαταστάτη και αν όλα τα σύμπλοκα ένταξης συνδεθούν σ' ένα 3D πλέγμα, μια αλλαγή της κατάστασης του σπιν για ένα μεταλλικό κέντρο επηρεάζει τις καταστάσεις των σπιν των άλλων κέντρων.

Συνεπώς, η δομή της μετάπτωσης σπιν 1D, 2D ή 3D πολυμερών ένταξης προσελκύει όλο και περισσότερο την προσοχή των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια και είναι σε θέση να

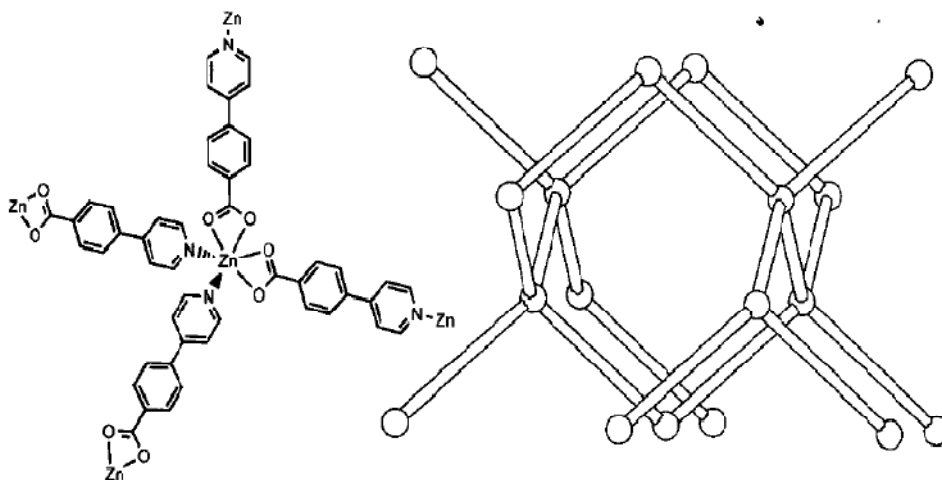
διαμορφώσει τη βάση για νέες ανακαλύψεις στο χώρο της μαγνητικής μνήμης, επιδεικνύοντας και άλλες οπτικο-μαγνητικές εφαρμογές [79-87].

- **Μη γραμμικά οπτικά υλικά - NLO**

Η τοποθέτηση των «ενεργών» μορίων είναι, επίσης, μεγάλης σημασίας καθώς οδηγεί στην παρασκευή μη γραμμικών οπτικών υλικών. Τα τελευταία είναι υλικά, τα οποία αλλάζουν το μήκος κύματος μιας εισερχόμενης ακτινοβολίας, τόσο ώστε η ακτίνα που εξέρχεται απ' την άλλη πλευρά της συσκευής να έχει για παράδειγμα διπλασιάσει τη συχνότητά της. Τέτοιου είδους υλικά παρουσιάζουν σήμερα αρκετές εμπορικές εφαρμογές. Ωστόσο, καθώς προβάλλει ανάγκη βελτίωσης και επέκτασης των ιδιοτήτων τους, τα καινούργια μη γραμμικά οπτικά υλικά αποτελούν μια ενεργή ερευνητική περιοχή.



Σχήμα 44 Η κατασκευή ενός υλικού NLO. A: αλληλοαναιρούμενα δίπολα, B: Μη αναιρούμενα δίπολα.



Σχήμα 45 Ένα υλικό με NLO ιδιότητες. Έχει δομή dia.

Αυτό που απαιτείται αρχικά για την κατασκευή ενός NLO υλικού βασισμένο σε μόριο, είναι πρώτα απ' όλα ένα μόριο που να είναι ισχυρό δίπολο. Όμως, αυτό δεν είναι αρκετό, καθώς τα δίπολα έχουν την τάση να συγκεντρώνονται έτσι ώστε οι διπολικές ροπές τους να ακυρώνονται (σχήμα 44) και μια τέτοια διάταξη επίσης ακυρώνει την NLO επίδραση.

Η προσέγγιση μέσω των δικτύων, επομένως, μπορεί να είναι ελκυστική όταν οργανικές ή ενώσεις ένταξης χρησιμοποιούνται για NLO υλικά [88]. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 45 [89].

- **Αγωγιμότητα, υπεραγωγιμότητα, ημιαγωγοί, φθορισμός**

Πρόσφατα αρκετές ερευνητικές ομάδες μελέτησαν την υπεραγωγιμότητα [90], την αγωγιμότητα [91], τους ημιαγωγούς [92] καθώς και το φθορισμό [93-103] σε συνδυασμό με τα τρισδιάστατα πλέγματα, που προέρχονται είτε από δεσμούς ένταξης είτε από δεσμούς υδρογόνου. Όλες αυτές οι ιδιότητες είναι σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό εξαρτώμενες όχι μόνο απ' τις ιδιότητες των συγκεκριμένων μορίων, αλλά και απ' τις δικές τους αλληλεπιδράσεις με γειτονικά μόρια. Για τον σχηματισμό τέτοιων υλικών η δομική προσέγγιση μέσω των δικτύων είναι πιθανόν η καταλληλότερη.

- **Πορώδη υλικά**

Όπως ακριβώς και οι μαγνήτες έτσι και τα πορώδη στερεά είναι ευρέως διαδεδομένα στη σύγχρονη κοινωνία. Οι εφαρμογές τους εκτείνονται από την καταλυτική υποστήριξη στο σύστημα εξάτμισης ενός αυτοκινήτου και τη χημική βιομηχανία μέχρι τους ζεολίθους που χρησιμοποιούνται ως αποσκληρυντικά νερού στη σκόνη πλυσίματος. Η αναζήτηση τέτοιων νέων πορωδών υλικών είναι τελευταία ένα πολύ ενεργό πεδίο, το οποίο συμπεριλαμβάνει κλασικά υλικά τύπου ζεολιθών [104], ανόργανη [105] και οργανική χημεία [106] ακόμη και πρωτεΐνες [107].

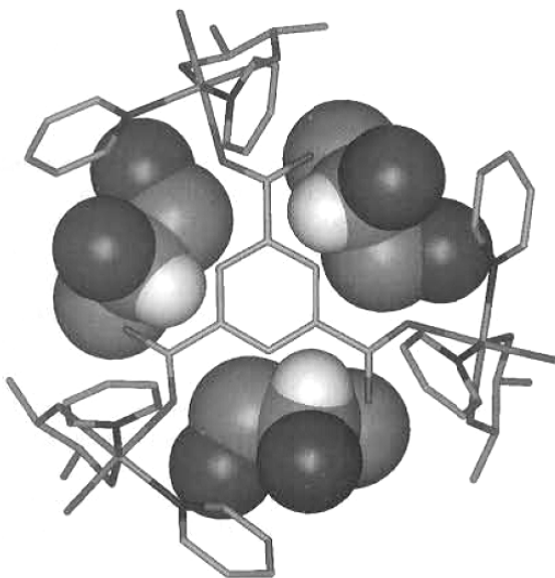
Τα μοριακά κόσκινα και άλλα πορώδη υλικά που βασίζονται σε ανόργανα αλουμινοπυριτικά, αλουμινοφωσφορικά άλατα και συναφή πλέγματα έχουν πόρους διαφορετικών διαστάσεων [108, 109] και χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές, όπως επίσης και στο εργαστήριο [110].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υλικά που βασίζονται στα μόρια. Οργανικά, οργανομεταλλικά ή μεταλλοργανικά πορώδη υλικά που σχηματίζονται από τέτοιους δομικούς λίθους είναι σπουδαία, αφού παρουσιάζουν μεγαλύτερη ελαστικότητα και διαφορετικές ιδιότητες απ' τους παραδοσιακούς ζεολίθους [5, 111, 112]. Πιθανά πλεονεκτήματα αυτών των υλικών είναι τα εξής:

- Οι διαφορετικές ιδιότητες των καναλιών της επιφάνειας σε τόσο πορώδη υλικά συγκρινόμενες με τα αλουμινοπυριτικά και τα αλουμινοφωσφορικά άλατα.
- Η πιθανότητα να γίνει ειδική προσαρμογή της επιφάνειας για ορισμένες εφαρμογές (θέσεις δημιουργίας δεσμού υδρογόνου, πολυφθοριωμένες επιφάνειες)
- Τα πλέγματα μπορούν να φορτιστούν θετικά, ουδέτερα ή αρνητικά.
- Η πιθανότητα να γίνει ειδική προσαρμογή του μεγέθους των καναλιών
- Η πιθανότητα να διαλέξει κάποιος τις γεωμετρικές ιδιότητες των καναλιών, ειδικά για να παρασκευαστούν χειρικά κανάλια και να αποκτηθούν εναντιομερώς καθαρά πορώδη υλικά.
- Η σχετική άνεση με την οποία τέτοια πλέγματα μπορούν να καταστραφούν με τη χρήση οξέος ή βάσεως. Αυτό τους δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως καλούπια για πολυμερή [113] τα οποία θα μπορούσαν να δώσουν πορώδη πολυμερή με πολύ καλά

καθορισμένο μέγεθος πόρων.

- Η πιθανότητα να χρησιμοποιηθούν βιοσυμβατά υλικά όπως τα αμινοξέα, τα νουκλεοτίδια και οι πρωτεΐνες. Για παράδειγμα τελευταία υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παρασκευή υλικών για τη μεταφορά φαρμάκων [114]. Μεταξύ αυτών 3D διασταυρούμενα gel [115, 116] και πορώδη 3D πλέγματα φτιαγμένα από βιοσυμβατά μόρια ενωμένα με δεσμούς υδρογόνου, ίσως θα μπορούσαν να λειτουργήσουν σε παρόμοιες οδούς με καλύτερο έλεγχο του κενού χώρου και κατ' επέκταση των εγκλωβισμένων μορίων.



Σχήμα 46 1,2-προπανοδιόλη παγιδευμένη σε πορώδες πλέγμα *srs* της ένωσης $[Ni_3(1,3,5\text{-καρβοξυβενζόλιο})_2]$

Μερικές απ' αυτές τις ιδιότητες έχουν χρησιμοποιηθεί για να δημιουργηθούν υλικά που χρησιμοποιούνται για / ως:

- Αποθήκευση υδρογόνου [117-119]
- Προσρόφηση αερίων και διαχωρισμό [120-122]
- Ρόφηση οργανικών μορίων [126, 127]
- Καταλύτες για ασύμμετρη σύνθεση [123-125]
- Υλικά για εναντιομερή διαχωρισμό [128-130]
- Υλικά για επιλεκτική ανίχνευση οργανικών και ανόργανων ενώσεων [82, 131].

1.4 ΒΙΟΛΟΓΙΚΑ ΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

Με τον όρο βιολογικά σχετιζόμενοι υποκαταστάτες εννοούμε, συνήθως οργανικά μόρια, που είτε είναι αυτούσια βιολογικά μόρια, όπως τα αμινοξέα και το κιτρικό οξύ, είτε έχουν τροποποιηθεί με οργανική χημεία, ώστε να εξυπηρετούν διάφορους σκοπούς της χημείας ένταξης, όπως τα ψευδοπεπτίδια.

Κατά κανόνα ως υποκαταστάτες είναι πολύ πιο εύκαμπτοι από τους παραδοσιακούς υποκαταστάτες στη χημεία ένταξης, όπως η bry, η rhen, το τερεφθαλικό οξύ ή η acacH και συνήθως διαθέτουν και ομάδες, οι οποίες παρότι δεν εντάσσονται δημιουργούν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις (όπως π.χ. δεσμούς υδρογόνου). Μάλιστα, βρέθηκε ότι οι τελευταίες συνεργιστικά σταθεροποιούν καλύτερα κάποιο πλέγμα.

Σημαντικό πρόβλημα στη δημιουργία πλεγμάτων, μέσω βιολογικά σχετιζόμενων υποκαταστατών είναι η ευκαμψία τους, η οποία οδηγεί συνήθως σε πολύ παραμορφωμένα πλέγματα, τα οποία είναι δύσκολο να μελετηθούν. Από την άλλη σκοπιά, όμως, τα παραμορφωμένα πλέγματα αποκτούν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως η ελαστικότητα και η αυξημένη αντοχή.

1.4.1 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

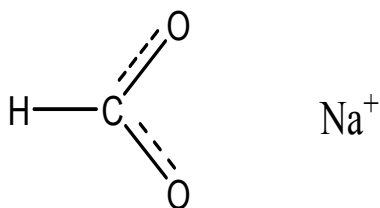
1.4.1.1 Τρόποι συμπλοκοποίησης του ιόντος RCO_2^- με μεταλλοϊόντα [132, 133].

Μέχρι σήμερα έχει απομονωθεί και χαρακτηριστεί ένας τεράστιος αριθμός καρβοξυλάτο συμπλόκων διαφόρων μετάλλων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ιόν RCO_2^- συμπλέκεται με τα μέταλλα με πολλούς και διαφορετικούς τρόπους. Σε όλες τις περιπτώσεις τα ιόντα RCO_2^- χρησιμοποιούν ως δότες τα άτομα οξυγόνου. Τα απλά καρβοξυλικά ιόντα είναι δυνατόν να δράσουν ως μονοδοντικοί, χηλικοί ή / και γεφυρωτικοί υποκαταστάτες, χρησιμοποιώντας τα άτομα οξυγόνου. Οι διάφοροι τρόποι με τους οποίους απαντούν τα καρβοξυλικά ιόντα στις χημικές ενώσεις τους παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- **Ιοντικά και μη ενταγμένα ιόντα RCO_2^-**

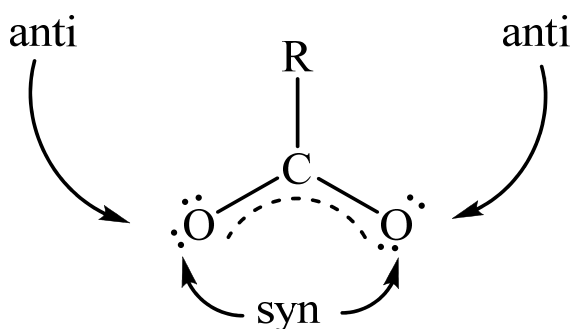
Δεν έχουν προσδιοριστεί πολλές κρυσταλλικές δομές για καρβοξυλικά άλατα. Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ότι το κατιόν π.χ. Na^+ είναι αρκετά κοντά στα οξυγόνα του ανιόντος ή αυτά συμμετέχουν σε εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Ωστόσο, από φασματοσκοπικές μελέτες τόσο σε διάλυμα όσο και στη στερεά κατάσταση, φαίνεται ότι, για παράδειγμα στο οξικό νάτριο υπάρχει μια μικρή αλληλεπίδραση κατιόντος ανιόντος. Οι καρβοξυλικές ενώσεις των ισχυρά ηλεκτροθετικών στοιχείων, όπως του K και του Na, έχουν χαρακτηριστεί ως ιοντικές με δομή αντίστοιχη με αυτή που φαίνεται στο σχήμα 47.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των καρβοξυλάτο συμπλόκων απέδειξε ότι ένα απλό ιόν RCO_2^- είναι δυνατόν να ενωθεί το πολύ με τρία μεταλλοϊόντα μετάπτωσης.

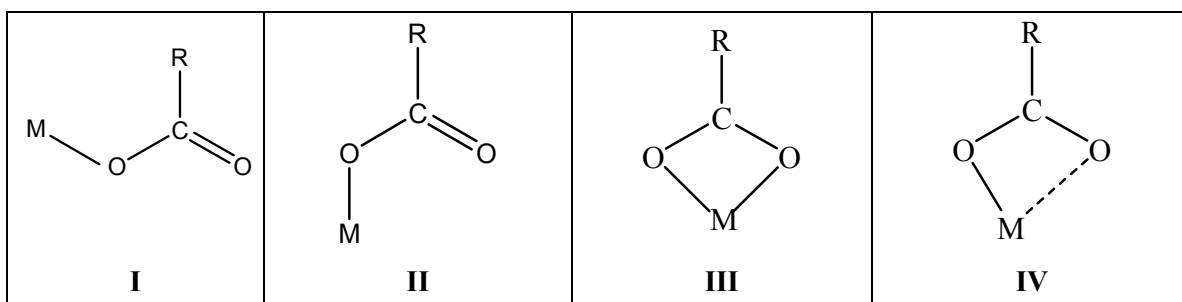


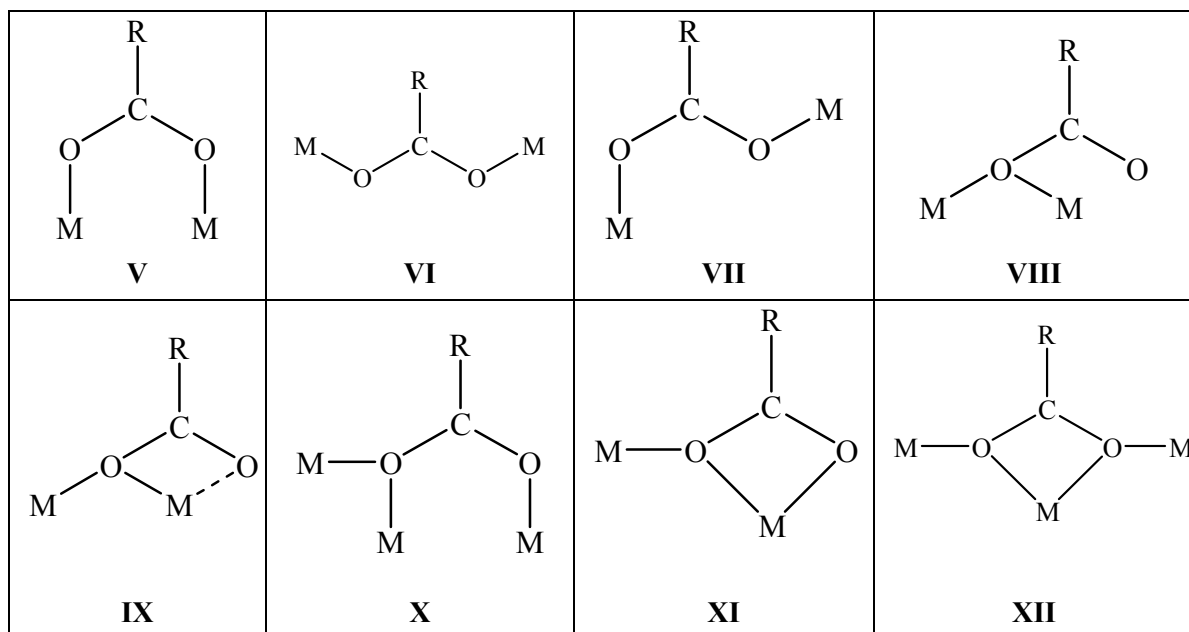
Σχήμα 47 Ιοντικό $Na(O_2CMe)$.

Το καρβοξυλικό ανιόν έχει τέσσερα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων στα δύο άτομα οξυγόνου που διατίθενται για χημικό δεσμό με το μέταλλο και σ' αυτά οφείλει τη μεγάλη ποικιλία των τρόπων συμπλοκοποίησης του. Καθένα από τα μονήρη αυτά ζεύγη βρίσκεται στο επίπεδο της καρβοξυλικής ομάδας. Σύμφωνα με στερεοηλεκτρονιακά δεδομένα έχει προταθεί ότι τα *syn* μονήρη ζεύγη είναι περισσότερο βασικά από τα αντίστοιχα ζεύγη που βρίσκονται σε θέση *anti*. Θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν εδραιώσει αυτή την πρόταση.



Έχει παρατηρηθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα προτιμούν τα *syn* ζεύγη ηλεκτρονίων, γεγονός το οποίο οφείλεται στη μεγαλύτερη βασικότητα των τελευταίων. Τα *syn* μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων συμμετέχουν στους πιο συνήθεις τρόπους ένταξης των καρβοξυλικών ιόντων που είναι ο μονοδοντικός τερματικός, ο χηλικός και ο διδοντικός γεφυρωτικός. Από την άλλη οι *anti* μονοδοντικός τερματικός, *syn-anti* διδοντικός γεφυρωτικός και *anti-anti* διδοντικός γεφυρωτικός τρόποι συμπλοκοποίησης είναι πιο σπάνιοι πιθανόν λόγω της μικρότερης βασικότητας των *anti* μονήρων ζευγών. Η συμπλοκοποίηση υπό τη μορφή μονοατομικής γέφυρας είναι η μόνη που χρησιμοποιεί τα *syn* και *anti* μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του ενός ατόμου οξυγόνου για το σχηματισμό των δεσμών ένταξης (σχήμα 48).





Σχήμα 48 Διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του RCO_2^- : I: *anti* μονοδοντικός τερματικός II: *syn* μονοδοντικός τερματικός III: διδοντικός συμμετρικός χηλικός IV: διδοντικός μη συμμετρικός χηλικός V: *syn,syn* διδοντικός γεφυρωτικός VI: *anti,anti* διδοντικός γεφυρωτικός VII: *syn,anti* διδοντικός γεφυρωτικός VIII: το ένα μόνο από τα καρβοξυλάτο οξυγόνα γεφυρώνει δύο μεταλλοϊόντα IX: το ελεύθερο άτομο οξυγόνου αλληλεπιδρά ασθενώς με το ένα μεταλλοϊόν X: *syn,syn* διδοντική-γέφυρα & μονοατομική γέφυρα XI: *anti,anti* χηλική & μονοατομική γέφυρα XII: *syn,anti* χηλική & διπλή μονοατομική γέφυρα.

1.4.1.2 Η IR φασματοσκοπία ως διαγνωστικό εργαλείο για τη διερεύνηση του τρόπου συμπλοκοποίησης του ιόντος RCO_2^- .

Η υπέρυθρη (IR) και η Raman φασματοσκοπία είναι δύο τεχνικές για τη μελέτη των δονητικών μεταπτώσεων. Εφόσον ο αριθμός και οι εντάσεις των ταινιών σε αυτές τις δύο τεχνικές καθορίζονται από διαφορετικά φαινόμενα, όπως για παράδειγμα μεταβολές της διπολικής ροπής, της πολωσιμότητας και της μοριακής γεωμετρίας, οι τεχνικές αυτές θεωρούνται συμπληρωματικές [134].

Η διέγερση των μοριακών δονήσεων και περιστροφών ενός μορίου έχει ως συνέπεια την εμφάνιση ταινιών απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Τα IR φάσματα εξαρτώνται από τη διευθέτηση των ατόμων στο χώρο (μήκη και γωνίες δεσμού), τη μάζα τους και την ισχύ των μεταξύ τους δυνάμεων. Η χρησιμότητα της IR φασματοσκοπίας οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη συμπλοκοποίηση ενός μορίου υποκαταστάτη με ένα ιόν μετάλλου επέρχονται μεταβολές, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τη γεωμετρία του μορίου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη πληροφοριών τόσο για τη δομή των συμπλόκων όσο και τον τρόπο συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη.

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο υποκεφάλαιο το καρβοξυλικό ιόν μπορεί να ενωθεί με τα μέταλλα με διάφορους τρόπους [132, 133]. Οι πιο αντιπροσωπευτικοί από αυτούς είναι οι τρόποι II, III και V. Οι τύποι III και V έχουν την ίδια συμμετρία C_{2v} . Αυτοί παρουσιάζουν ορισμένες φασματοσκοπικές ομοιότητες μεταξύ τους, αλλά τα φάσματα τους διαφέρουν

αρκετά από αυτά του τύπου II (C_s). Παρόλα αυτά έχουν γίνει προσπάθειες [134] να συσχετιστούν οι συχνότητες των δονήσεων C-O με τη φύση της καρβοξυλικής ομάδας. Οι διάφοροι τρόποι ένταξης της ομάδας $-COO^-$ δίνουν δονήσεις σε διαφορετικές συχνότητες από αυτές που δίνει η δόνηση του ελεύθερου ιόντος που προέρχεται συνήθως από τα καρβοξυλικά άλατα Na^+ και K^+ .

Οι πιο χαρακτηριστικοί τύποι [134, 135] δόνησης του ιόντος $RCOO^-$ συνοψίζονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2 Χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβοξυλικού ιόντος $RCOO^-$.

Βασικές ιδιότητες	Περιοχή (cm^{-1})	IR	Raman
$\nu_{as}(CO_2)$	1650-1600	vs	w
$\nu_s(CO_2)$	1400-1350	m	s
$\delta_s(CO_2)$	850-600	α	α

^a Η ένταση της ταινίας ποικίλει

Το ελεύθερο καρβοξυλικό ιόν έχει δύο ισοδύναμους δεσμούς CO και οι χαρακτηριστικές δονήσεις του είναι η $\nu_{as}(CO_2)$ και η $\nu_s(CO_2)$. Η πρώτη ταινία είναι ισχυρή και γενικά ευρεία στο IR φάσμα και μέτριας ένταξης στο φάσμα Raman. Η δεύτερη ταινία είναι πολύ ισχυρή στο φάσμα Raman και λιγότερο έντονη στο IR φάσμα. Η δόνηση $\delta(CO_2)$ συζεύγνυται ισχυρά με άλλες δονήσεις παραμόρφωσης του μορίου και έτσι αυτός ο τύπος δόνησης δεν είναι χαρακτηριστικός.

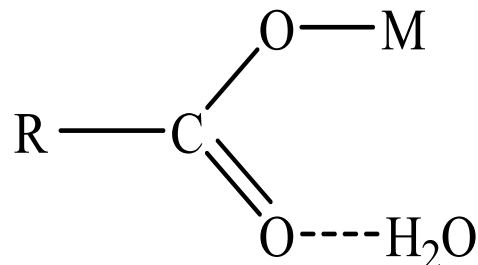
Οι Deason και Philips [133] πραγματοποίησαν μια λεπτομερή μελέτη των IR φασμάτων εκατοντάδων οξικών και τριφθοροοξικών συμπλόκων διαφόρων μετάλλων και συσχέτισαν τη διαφορά Δ [$\Delta = \nu_{as}(CO_2) - \nu_s(CO_2)$] με τον τρόπο συμπλοκοποίησης της καρβοξυλομάδας. Τα συμπεράσματα τους αναλυτικά για κάθε περίπτωση συνοψίζονται παρακάτω:

- **Μονοδοντικός τρόπος συμπλοκοποίησης του RCO_2^-**

Τα σύμπλοκα που έχουν μονοδοντικές καρβοξυλικές ομάδες του τύπου II παρουσιάζουν αύξηση της συχνότητας της $\nu_{as}(CO_2)$ και μείωση της συχνότητας της $\nu_s(CO_2)$ σε σχέση με τις συχνότητες των αντίστοιχων δονήσεων του ελεύθερου καρβοξυλικού ιόντος (ως ελεύθερο καρβοξυλικό ιόν θεωρείται αυτό που υπάρχει στο μετά Na^+ ή K^+ άλας του). Συνεπώς, η διαφορά Δ του συμπλόκου είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά Δ του μετά Na^+ ή K^+ άλατος ($\Delta_{\text{συμπλόκου}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$). Για παράδειγμα έχει διαπιστωθεί ότι τα οξικά σύμπλοκα με $\Delta_{\text{συμπλόκου}} > 200 \text{ cm}^{-1}$ έχουν μονοδοντικά $MeCO_2^-$ ($=164 \text{ cm}^{-1}$). Αυτό συμβαίνει, διότι, κατά τη μονοδοντική ένταξη αίρεται η ισοδυναμία των δύο καρβοξυλάτο O και στην πραγματικότητα έχουμε την ψευδο-εστερική διαμόρφωση II. Η καρβοξυλάτο ομάδα δεν μπορεί πλέον να περιγραφεί από τους τύπους δόνησης $\nu_{as}(CO_2)$ και $\nu_s(CO_2)$, αλλά από τους τύπους δόνησης $\nu(C=O)$ και $\nu(C-O)$, όπου $\nu(C=O) > \nu_{as}(CO_2)$ και $\nu(C-O) < \nu_s(CO_2)$. Έτσι, εάν διαπιστωθεί ότι $\Delta_{\text{συμπλόκου}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$, αυτό αποτελεί ισχυρότατη ένδειξη μονοδοντικής συμπλοκοποίησης της καρβοξυλομάδας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μεγάλες τιμές Δ εμφανίζονται και στις περιπτώσεις που η καρβοξυλομάδα συμπεριφέρεται ως πολύ ασύμμετρη διδοντική γέφυρα («ψευδομονοδοντική» ένταξη). Υπάρχουν, όμως, σύμπλοκα με διαπιστωμένη κρυσταλλογραφικά μονοδοντική ένταξη

που εμφανίζουν μικρές τιμές Δ , π.χ. τα σύμπλοκα $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ και $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2\{(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2\}]$. Στις περιπτώσεις αυτές το καρβοξυλάτο O που δεν εντάσσεται με το μέταλλο συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου δίνοντας μια «ψευδογεφυρωτική» διευθέτηση (σχήμα 49).



Σχήμα 49 Ψευδογεφυρωτική διευθέτηση του καρβοξυλάτο O που δεν εντάσσεται με το μέταλλο.

- **Διδοντικός χηλικός τρόπος συμπλοκοποίησης του RCO_2^-**

Στα σύμπλοκα που περιέχουν διδοντικές χηλικές καρβοξυλάτο ομάδες του τύπου **III** οι τιμές Δ είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές $\Delta_{\text{ιονικό}}$. Για παράδειγμα, το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ εμφανίζει τις ταινίες $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ στα 1520 και 1437 cm^{-1} αντίστοιχα. Δηλαδή, η τιμή $\Delta_{\text{συμπλόκου}} = 83 \text{ cm}^{-1}$ είναι πολύ μικρότερη από την τιμή (164 cm^{-1}).

- **Διδοντικός γεφυρωτικός τρόπος συμπλοκοποίησης του RCO_2^-**

Στα σύμπλοκα που περιέχουν περίπου συμμετρικές διδοντικές καρβοξυλάτο γέφυρες του τύπου **V** οι τιμές Δ είναι μεγαλύτερες από εκείνες των διδοντικών χηλικών καρβοξυλάτο ομάδων του τύπου **III** και παρόμοιες με εκείνες των ιοντικών.

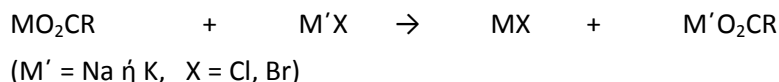
Η μείωση της παραμέτρου Δ κατά τη μετάβαση από τον τρόπο συμπλοκοποίησης της καρβοξυλάτο ομάδας, υπό τη μορφή διδοντικής γέφυρας **V** στο διδοντικό χηλικό τρόπο συμπλοκοποίησης δεν έχει εξηγηθεί θεωρητικά. Η γωνία O-C-O στον τρόπο συμπλοκοποίησης **III** είναι μικρότερη από αυτή στον τρόπο συμπλοκοποίησης **V**. Διάφοροι υπολογισμοί έχουν δείξει ότι η τιμή της παραμέτρου Δ μειώνεται όσο μικραίνει η γωνία O-C-O. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι οι κρυσταλλογραφικές δομικές μελέτες έδειξαν ότι οι μικρές τιμές Δ δε σχετίζονται απαραίτητα με μικρές γωνίες. Για παράδειγμα, το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{O}_2\text{CMe})_3]$ έχει τη μικρότερη τιμή Δ (65 cm^{-1}) από όλα τα δομικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα με διδοντικά χηλικά MeCO_2^- , αλλά μία από τις μεγαλύτερες γωνίες O-C-O (121°).

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την παράμετρο Δ είναι πιο πολύπλοκοι από τις διαφορές στα μήκη δεσμών C-O ή στις γωνίες O-C-O.

Τέλος, από την εκτενή μελέτη και ερμηνεία των φασμάτων δόνησης των καρβοξυλάτο συμπλόκων προκύπτουν διάφορα προβλήματα. Τα τελευταία ταξινομούνται **[133]** ως εξής:

- Ανταλλαγή ανιόντων Η φασματοσκοπική εξέταση των καρβοξυλικών συμπλόκων σε διάλυμα ή υπό μορφή πυκνών αιωρημάτων (mulls) μεταξύ πλακιδίων αλογονούχων αλκαλίων ή

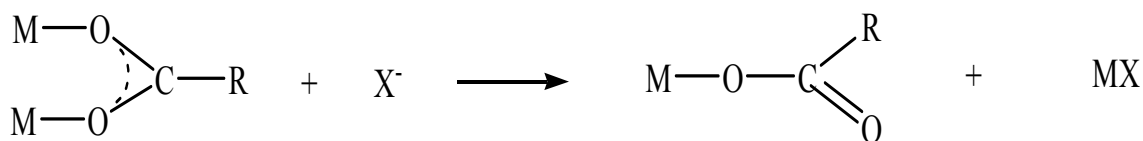
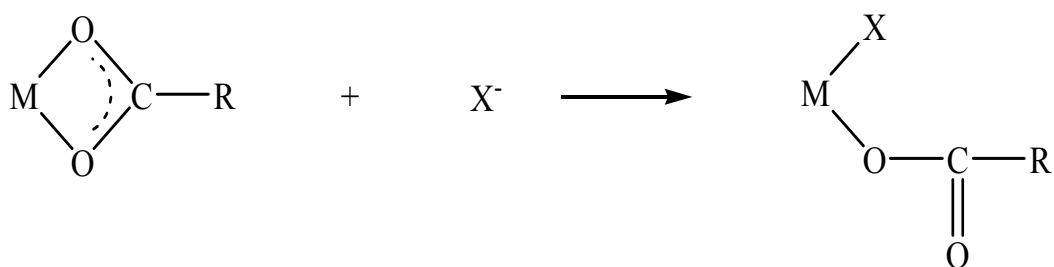
σε παστίλιες αλογονούχου καλίου είναι δυνατόν να οδηγήσει σε ανταλλαγή ανιόντων:



Όταν λαμβάνονται φάσματα υψηλής ανάλυσης, όπου ο χρόνος σάρωσης είναι μεγάλος, τότε υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να συμβεί η αντίδραση ανταλλαγής. Παράδειγμα αποτελούν οι δύο ανεξάρτητες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον πενταφθοροβενζοϊκό άργυρο (I) και έδωσαν $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ στις ίδιες συχνότητες με αυτές του μετά Na^+ άλατος. Επανεξέταση, όμως, του φάσματος που λήφθηκε με τη χρησιμοποίηση αιωρημάτων σε Nujol μεταξύ αδρανών πλακιδίων AgCl έδωσε άλλες απορροφήσεις.

Επίσης, η σχάση της απορρόφησης $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ έχει αποδοθεί κατά καιρούς από διαφόρους ερευνητές σε ποικίλες αιτίες όπως: σε δύο τρόπους ένταξης, σε ισορροπία πολυμερούς-διμερούς, σε σύζευξη μεταξύ γειτονικών καρβοξυλικών ομάδων ή σε «φαινόμενα στερεάς κατάστασης». Πιθανότατα, σε αυτές τις περιπτώσεις έχει συμβεί μερική ανταλλαγή των RCO_2^- με ανιόντα.

- Μεταβολές προκαλούμενες από την πίεση Η πίεση που εφαρμόζεται κατά την παρασκευή των δισκίων μπορεί να προκαλέσει ανταλλαγή ανιόντων μεταξύ του συμπλόκου και του υλικού του δισκίου. Για παράδειγμα, η ταινία $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ του KO_2CH εμφανίζεται στα 1581 cm^{-1} σε Nujol, αλλά μετατοπίζεται στα 1630 cm^{-1} όταν το φάσμα λαμβάνεται σε δισκίο με KBr. Επίσης, η πίεση μπορεί να προκαλέσει υδρόλυση των ομάδων $\text{M}(\text{O}_2\text{CR})$ από ενταγμένο H_2O ή από ίχνη υγρασίας στο υλικό του δισκίου. Τέλος, η ένταξη αλογονοϊόντων στο καρβοξυλάτο σύμπλοκο που προκαλείται από την πίεση μπορεί να οδηγήσει, εκτός από τη λήψη ιοντικών καρβοξυλικών ομάδων λόγω ανταλλαγής, και στη μεταβολή του τρόπου συμπλοκοποίησης της καρβοξυλάτο ομάδας:



Στα παραπάνω δύο βασικά προβλήματα πρέπει να προστεθεί και η λανθασμένη απόδοση ταινιών που συχνά απαντάται στη βιβλιογραφία.

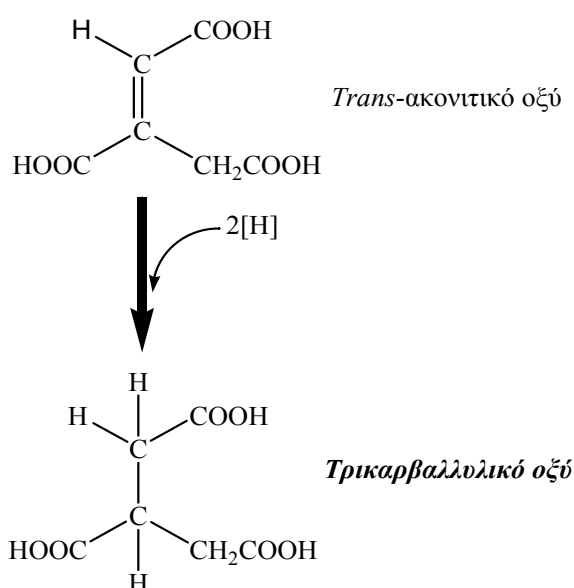
1.4.1.3 Τρικαρβαλλυλικό οξύ

1.4.1.3.1 Απομόνωση και χρήσεις

Μελέτες *in vitro* έδειξαν ότι το *trans*-ακονιτικό οξύ παράγεται, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα, κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παρουσία μικροοργανισμών στα έντερα των μυρηκαστικών [136, 137]. Ένα μικρό ποσοστό του *trans*-ακονιτικού οξέος μετατρέπεται σε οξικά, ενώ περίπου το 50% μετατρέπεται σε τρικαρβαλλυλικό οξύ σύμφωνα με την απλή αντίδραση αναγωγής του σχήματος 50. Το τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι ένα προϊόν ζύμωσης του *trans*-ακονιτικού οξέος και όχι άλλων οργανικών οξέων *in vitro*. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η παρουσία εντερικών μικροοργανισμών δεν ευνοεί τον περαιτέρω μεταβολισμό του τρικαρβαλλυλικού οξέος.

Πειράματα που έγιναν σε πρόβατα και βοοειδή έδειξαν ότι το *trans*-ακονιτικό οξύ, που λαμβάνουν τα παραπάνω ζώα με την τροφή τους, μετατρέπεται γρήγορα σε τρικαρβαλλυλικό οξύ. Το τελευταίο, σε αντίθεση με το *trans*-ακονιτικό οξύ παραμένει στα έντερα των μηρυκαστικών για μεγάλο χρονικό διάστημα, απορροφάται πολύ εύκολα από αυτά και συμπλέκεται ισχυρά με τα στοιχεία μαγνήσιο, ασβέστιο και ψευδάργυρος [139]. Η μεταλλοπενία είναι ένα φαινόμενο το οποίο παρατηρείται, κυρίως, στα μηρυκαστικά όπου η παραγωγή εντερικών βακτηρίων είναι αυξημένη και είναι γνωστή ως «grass tetany» ή «lactation tetany» ή «grass staggers».

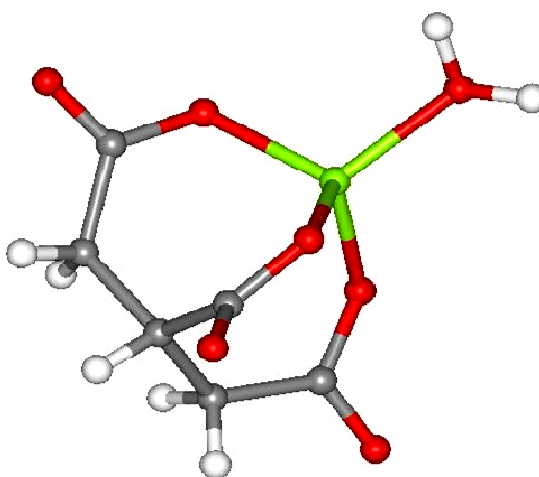
Η χημική δομή του τρικαρβαλλυλικού οξέος και η αντίστοιχη του κιτρικού διαφέρουν μόνο κατά μία υδροξυλομάδα. Βασιζόμενοι σε αυτή την ομοιότητα και σύμφωνα με διάφορες *in vitro* μελέτες που έγιναν σε ηπατοκύτταρα παρουσία καθαρών ενζύμων, φαίνεται ότι το τρικαρβαλλυλικό οξύ δρα ως ανταγωνιστικός αναστολέας του ενζύμου ακονιτάση [140]. Συγκεκριμένα, το οξύ που μελετάμε παρεμβαίνει στον κύκλο του κιτρικού οξέος των ζώων και αναστέλλει την οξείδωση των οξικών (acetate oxidation).



Σχήμα 50 Μετατροπή του *trans*-ακονιτικού οξέος σε τρικαρβαλλυλικό οξύ [138].

Τα τρία μέταλλα που προαναφέρθηκαν σχηματίζουν σταθερά ιονικά σύμπλοκα με το τρικαρβαλλυλικό οξύ (σταθερά σχηματισμού $K=115$) και ο τύπος τους απεικονίζεται στο σχήμα 51.

Ακόμη, το τρικαρβαλλυλικό οξύ βρέθηκε ότι είναι παραπροϊόν της αντίδρασης οξείδωσης του αρωματικού μεταβολίτη DHS (3-dehydroshikimic acid, *trans* - 4,5-dihydroxy-3-oxocyclohex-1-enecarboxylic acid) σε γαλλικό οξύ [141]. Όταν η αντίδραση γίνεται παρουσία καταλύτη, τότε δεν παράγεται καθόλου τρικαρβαλλυλικό οξύ. Απουσία του καταλύτη παράγονται πυρογαλλόλη, φωτοκατεχοϊκό οξύ και κυρίως τρικαρβαλλυλικό οξύ. Μάλιστα, παρατηρήθηκε ότι όταν το οξειδωτικό μέσο είναι το μοριακό οξυγόνο και όχι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, τότε σχηματίζονται μεγαλύτερες ποσότητες τρικαρβαλλυλικού οξέος. Αναλυτικά η πορεία οξείδωσης του αρωματικού μεταβολίτη DHS σε γαλλικό οξύ [141] φαίνεται στο σχήμα 52.



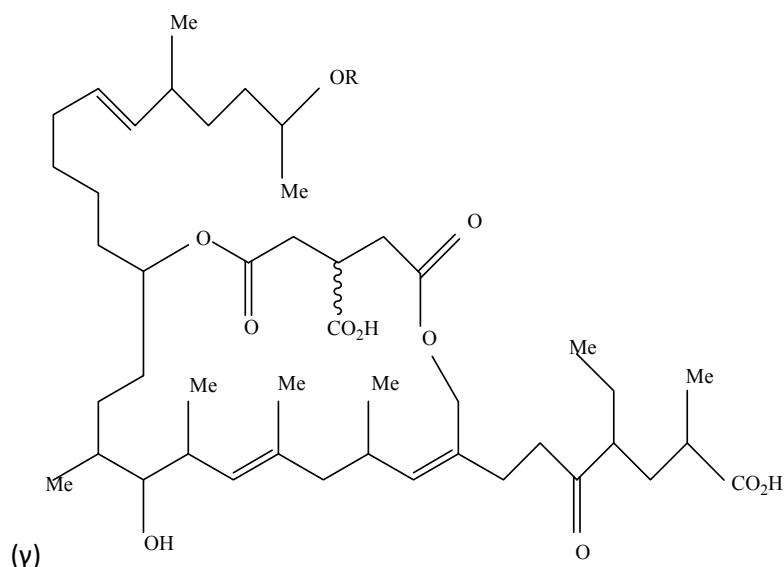
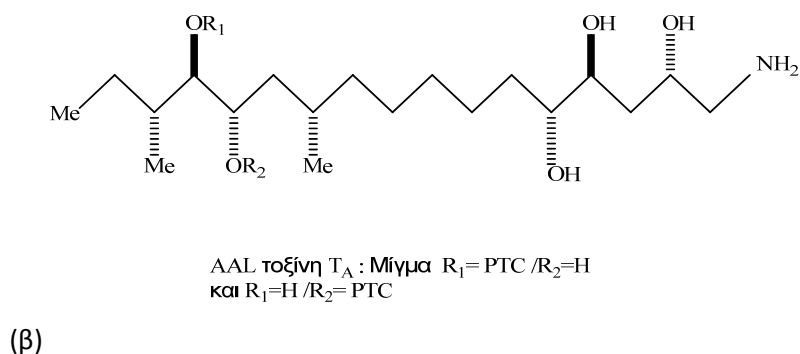
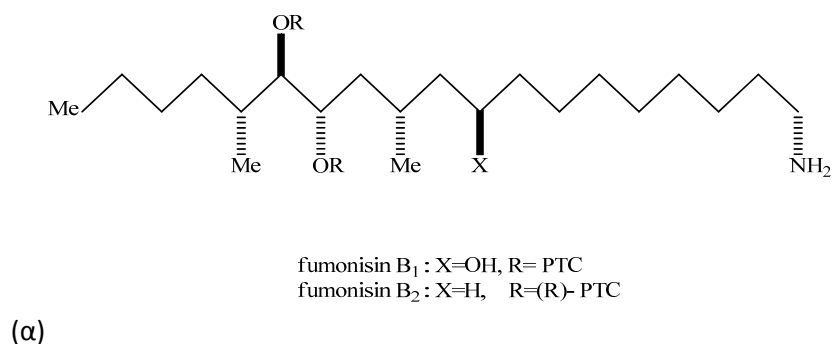
Σχήμα 51 Η προτεινόμενη δομή του συμπλόκου του τρικαρβαλλυλικού οξέος με δισθενή ιόντα M^{2+} (όπου M : Zn, Mg, Ca).

Ως επί το πλείστον το παραπάνω οξύ πιστεύεται ότι αποτελεί την πλευρική αλυσίδα στις μυκοτοξίνες και τις φουμονισίνες, οι οποίες είναι τοξικοί μεταβολίτες και ανήκουν στην οικογένεια των μυκοτοξινών [142]. Επίσης, απαντάται στις AAL τοξίνες και σε ένα μακροκυκλικό πολυκαρβοξυλικό οξύ, το οποίο δρα ως αναστολέας μιας τρανσφεράσης (FPTase: farnesyl-protein transferase) [143] και μοιάζει με το ακτινοπλανικό οξύ. Οι φουμονισίνες βρίσκονται στο καλαμπόκι ως παθογόνες προσμίξεις (*fusarium moniliforme*) και εμφανίζουν μια σειρά από βιολογικές ιδιότητες. Η ομάδα των φουμονοσινών περιλαμβάνει 7 δομικά παρόμοια ανάλογα, από τα οποία μόνο οι φουμονισίνες B_1 (FB_1), B_2 (FB_2), B_3 (FB_3) ανιχνεύτηκαν σε υπολογίσιμες συγκεντρώσεις στο καλαμπόκι και τα παράγωγα του [144]. Στο σχήμα 53 παρουσιάζονται οι τύποι α) των FB_1 και FB_2 β) της τοξίνης T_A και γ) του ακτινοπλανικού οξέος αντίστοιχα.

Είναι προφανές ότι οι FB_1 και FB_2 είναι διεστέρες του καρβαλλυλικού οξέος. Επίσης, είναι τα σημαντικότερα μέλη των φουμονοσινών και ο ρόλος τους είναι πολλαπλός. Συγκεκριμένα, οι FB_1 και FB_2 :

-
- O[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O (D-Γλυκόζη) $\xrightarrow{\alpha}$ OC(=O)C1=CC(=C(C=C1)O)O (DHS) $\xrightarrow{\beta}$ OC(=O)C1=CC(=C(C=C1)O)O (Φωτοκαφεϊκό οξύ) + H_2O
OC(=O)C1=CC(=C(C=C1)O)O $\xrightarrow{\beta}$ OC(=O)C1=CC(=C(C=C1)O)O (Γαλλικό οξύ) $\xrightarrow{\beta}$ OC(=O)C1=CC(=C(C=C1)O)O (Τρικαρβαλλνικό οξύ) $\xrightarrow{\beta}$ Oc1cc(O)c(O)cc1 (Πυρογαλλόλη)

Εκτός από τα παραπάνω, τόσο οι φουμονισίνες B₁, B₂, B₃, B₄, C₄ όσο και η μυκοτοξίνη TA είναι ισχυροί ανταγωνιστικοί αναστολείς της ceramide συνθάσης, η οποία καταλύει τη μετατροπή της sphinganine και της sphingosine σε ceramide. Οι οπισθοδεσμοί που υφίστανται στις φουμονισίνες είναι δομικά όμοιοι με τους αντίστοιχους δεσμούς της σφιγγοσίνης. Με βάση αυτή την ομοιότητα εξηγείται ο ανταγωνιστικός ρόλος της σφιγγοσίνης και των φουμονισινών απέναντι στην ceramide συνθάση [147]. Βρέθηκε, ακόμη, ότι καθεμία από τις παραπάνω μυκοτοξίνες διακόπτει το μεταβολισμό των σφιγγολιπιδίων και μάλιστα κατά τον ίδιο τρόπο και



Σχήμα 53 Οι χημικοί τύποι των (α) φουμονισινών B₁ και B₂ [146], (β) τοξίνης T_A [146], και (γ) ακτινοπλανικού οξέος [142].

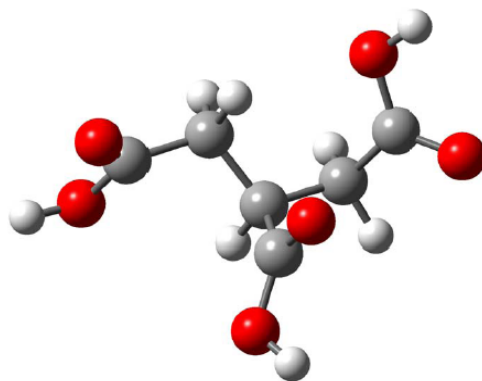
σε παρόμοιο βαθμό. Επιπλέον, στις περιπτώσεις που εμφανίζουν τις ίδιες τοξικοκινητικές ιδιότητες, πιστεύεται ότι παρουσιάζουν και τον ίδιο βαθμό τοξικότητας. Σύμφωνα με μελέτες μαγνητικού συντονισμού, προτείνεται ότι ο ρόλος του τρικαρβαλλυλικού οξέος στα άκρα των φουμονισινών είναι να μιμείται τη δομή των πολικών ομάδων των φωσfolιπιδίων [148]. Απομάκρυνση του τρικαρβαλλυλικού οξέος από τα μόρια των φουμονισινών συνεπάγεται μείωση, αλλά όχι εξαφάνιση αφενός της βιολογικής δραστηρότητας των τελευταίων και αφετέρου της τοξικότητας τους. Συγκεκριμένα, οι φουμονισίνες από τις οποίες έχει

απομακρυνθεί το τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι κατά (60-70)% λιγότερο τοξικές απ' τις αντίστοιχες αρχικές φουμονισίνες. Δηλαδή, η παρουσία του τρικαρβαλλυλικού οξέος στο μόριο των φουμονισινών τις καθιστά ιδιαίτερα τοξικές.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι μέχρι σήμερα έχουν απομονωθεί μόνο τρεις μεταβολίτες της FB₁. Δύο από τους τρεις μεταβολίτες (PHFB₁ και PHFB₂) είναι προϊόντα μερικής υδρόλυσης, ενώ το τρίτο είναι προϊόν πλήρους υδρόλυσης (HFB₁). Αναλυτικότερα, ο τελευταίος μεταβολίτης παράγεται με θέρμανση κατά την παραδοσιακή επεξεργασία του καλαμποκιού με υδροξείδιο του ασβεστίου [149, 150]. Μελέτες *in vivo* τεκμηριώνουν την άποψη ότι ο μεταβολίτης HFB₁ είναι το ίδιο τοξικός με τη φουμονισίνη FB₁ [149].

Τέλος, το τρικαρβαλλυλικό οξύ, ως τρικαρβοξυλικό οξύ, σχηματίζει ισχυρούς διασταυρούμενους εστερικούς δεσμούς με την κυτταρίνη που υπάρχει στις ίνες των υφασμάτων. Εκτός από την ανθεκτικότητα, το οξύ που μελετάμε, με την παρουσία του προσδίδει στα μάλλινα υφάσματα σημαντικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα τελευταία μετά την κατεργασία τους με τρικαρβαλλυλικό οξύ διατηρούν το χρώμα τους, χωρίς να ξεθωριάζουν, καθώς και την ελαστικότητα τους. Ωστόσο, η χρήση του τρικαρβαλλυλικού οξέος για την κατεργασία των υφασμάτων είναι περιορισμένη, επειδή είναι σχετικά ακριβό και απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα συγκριτικά με άλλα τρικαρβοξυλικά και τετρακαρβοξυλικά οξέα.

1.4.1.3.2 Γενικά χαρακτηριστικά



Σχήμα 54 Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος (MM⁺ βελτιστοποιημένη δομή).

Το τρικαρβαλλυλικό οξύ (PTC) είναι ένα τρικαρβοξυλικό οξύ. Όπως φαίνεται και από το όνομα του περιέχει τρεις καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες ιονίζονται σε φυσιολογικές τιμές pH. Κατά τον ιονισμό του παράγεται ένα μικρό μόριο με τρία αρνητικά φορτία, του οποίου η δομή είναι παρόμοια με αυτή του ισχυρού χηλικού παράγοντα NTA. Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος φαίνεται στο σχήμα 54.

Όπως φαίνεται, το τρικαρβαλλυλικό οξύ παρουσιάζει δομικές ομοιότητες με αρκετές βιολογικά δραστικές ενώσεις όπως το κιτρικό οξύ, τα αμινοξέα, κάποιες τοξίνες και οι ενζυμικοί αναστολείς [145]. Τόσο τα μήκη όσο και οι γωνίες δεσμών που υφίστανται στο μόριο του τρικαρβαλλυλικού οξέος είναι συνηθισμένα χωρίς καμία ιδιαιτερότητα.

1.5 Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ [151-155]

Ο αναγνώστης από την μέχρι τώρα μελέτη της παρούσας διατριβής εύκολα αντιλαμβάνεται ότι δεν γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στα μέταλλα μετάπτωσης (χαρακτηριστικά και καρβοξυλάτο σύμπλοκα αυτών) τα οποία «χρησιμοποιήθηκαν» στην παρασκευή των συμπλόκων της. Ωστόσο, στο σημείο αυτό κρίνουμε σκόπιμο ότι πρέπει να παραθέσουμε ορισμένα στοιχεία σχετικά με τη χημεία των τρισθενών λανθανιδίων (π.χ. ανακάλυψη, προέλευση και χαρακτηριστικά αυτών καθώς και παραδείγματα καρβοξυλάτο συμπλόκων τους). Η ανάγκη αυτή απορρέει από το γεγονός ότι, ανά την Ελλάδα, ο αριθμός των διδακτορικών διατριβών στα οποία μελετώνται σύμπλοκα των τρισθενών λανθανιδίων είναι πολύ περιορισμένος, σε αντίθεση με αυτό των μετάλλων μετάπτωσης.

1.5.1 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΚΑΙ Η ΘΕΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟ ΠΙΝΑΚΑ

Η ανακάλυψη των λανθανιδίων βοήθησε σημαντικά τόσο στη θεμελίωση του σύγχρονου Περιοδικού Πίνακα όσο και στην ανάπτυξη της χημείας των μετάλλων. Η ιστορία των λανθανιδίων ξεκινά τον 18^ο αιώνα με την ανακάλυψη δύο ορυκτών. Το πρώτο ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1787 στην περιοχή Ytterby κοντά στη Στοκχόλμη. Το 1794 ο Φιλανδός Johan Gadolin ασχολήθηκε και μελέτησε διεξοδικά το μαύρο και σκληρό αυτό ορυκτό με αποτέλεσμα να διαχωρίσει από τα δείγματα του ορυκτού μία νέα «γαία» (οξείδιο με τη σημερινή ορολογία). Ο A. G. Ekeberg ονόμασε το ορυκτό γαδολινίτη και τη «γαία» ύττρια. Με το δεύτερο ορυκτό, ασχολήθηκε ο Σουηδός χημικός J. J. Berzelius καθώς και ο Γερμανός ερευνητής M. H. Klaproth. Το αποτέλεσμα της έρευνας ήταν η απομόνωση μίας κάπως διαφορετικής «γαίας» η οποία ονομάστηκε ceria και το ορυκτό από το οποίο προήλθε σερίτης. Τόσο η «γαία ύττρια» όσο και η «γαία ceria», όπως αποδείχθηκε αργότερα, ήταν μείγματα οξειδίων αρκετών νέων στοιχείων, τα περισσότερα από τα οποία απομονώθηκαν το 19^ο αιώνα.

Η διαχωρισμός και η απομόνωση των λανθανιδίων σε καθαρή μορφή ήταν αρκετά δύσκολος εξ αιτίας των παρόμοιων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Ο Moseley τοποθέτησε τα λανθανίδια στον Περιοδικό Πίνακα χρησιμοποιώντας τα φάσματα ακτίνων Χ αυτών. Συγκεκριμένα, έδειξε ότι υπήρχαν 14 στοιχεία μεταξύ του λανθανίου και του αφνίου, χωρίς όμως να έχει ανακαλυφθεί το στοιχείο με ατομικό αριθμό 61.

Τα λανθανίδια ανοικοδομούνται από το La με ατομικό αριθμό 57 έως το Hf με ατομικό αριθμό 72 με βαθμιαία πλήρωση των 4f τροχιακών με ένα ηλεκτρόνιο από το Ce έως το Lu με δεκατέσσερα ηλεκτρόνια. Η ατομική (και ιοντική) ακτίνα των λανθανιδίων μειώνεται παράδοξα από το λανθάνιο προς το λουτέτιο. Το φαινόμενο αυτό καλείται «λανθανιδική συστολή». Τα ηλεκτρόνια στα f τροχιακά παρέχουν πολύ λίγη προστασία από το πυρηνικό φορτίο σε άλλα ηλεκτρόνια, είτε αυτά βρίσκονται σε f είτε σε άλλου είδους τροχιακά. Αυτό οφείλεται, στο διαχυμένο «ακτινικά» στο χώρο, σχηματικό χαρακτήρα των f τροχιακών.

Η έκταση του φαινομένου της «λανθανιδικής συστολής» είναι τόσο μεγάλη, ώστε το Y^{3+} ($n=5$) έχει το ίδιο μέγεθος με τα βαρύτερα Ho^{3+} και Er^{3+} ($n=6$). Η λανθανιδική συστολή αποτελεί

την κύρια αιτία των διαφόρων ποσοτικών αλλαγών ορισμένων ιδιοτήτων των λανθανιδίων. Έτσι, με τη μείωση της ιοντικής ακτίνας παρατηρούνται τα εξής: μείωση του αριθμού ένταξης, μείωση της βασικότητας, μείωση του ιοντικού χαρακτήρα στις στερεές δυαδικές ενώσεις και μείωση της ευκολίας οξειδωσης.

Με βάση φασματοσκοπικά δεδομένα (πίνακας 3) προκύπτει ότι υπάρχει γενική συμφωνία για την ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ατόμων των λανθανιδίων. Όπως φαίνεται, η σειρά αρχίζει με το La, του οποίου η διαμόρφωση της θεμελιώδους κατάστασης είναι $[\text{Xe}]5d^16s^2$, και τελειώνει με το Lu, το οποίο έχει ηλεκτρονική απεικόνιση $[\text{Xe}]4f^{14}5d^15s^2$. Τέλος, το Y έχει δομή ανάλογη με αυτή του λανθανίου, δηλαδή $[\text{Kr}]4d^15s^2$.

Πίνακας 3 Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητες των ατόμων και των ιόντων τους.

Ατομικός αριθμός	Όνομα	Σύμβολο	Ηλεκτρονική διαμόρφωση Ln	Ηλεκτρονική διαμόρφωση ^α Ln ³⁺	E ^ο (V) ^β	Ακτίνα ^γ Ln ³⁺ (Å)
57	Λανθάνιο	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$4f^0$	-2.38	1.17
58	Δημήτριο	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$4f^1$	-2.34	1.15
59	Πρασεοδύμιο	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$4f^2$	-2.35	1.13
60	Νεοδύμιο	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$4f^3$	-2.32	1.12
61	Προμήθειο	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$4f^4$	-2.29	1.11
62	Σαμάριο	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$4f^5$	-2.30	1.10
63	Ευρώπιο	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$4f^6$	-1.99	1.09
64	Γαδολίνιο	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$4f^7$	-2.28	1.08
65	Τέρβιο	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$4f^8$	-2.31	1.06
66	Δυσπρόσιο	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$4f^9$	-2.29	1.05
67	Όλμιο	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$4f^{10}$	-2.33	1.04
68	Έρβιο	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$4f^{11}$	-2.32	1.03
69	Θούλιο	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$4f^{12}$	-2.32	1.02
70	Υττέρβιο	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$4f^{13}$	-2.22	1.01
71	Λουτέτιο	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$4f^{14}$	-2.30	1.00

^α Μόνο για τα ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή αυτά που είναι έξω από τη διαμόρφωση $[\text{Xe}]$, ^β $\text{Ln}^{3+} + 3e^- = \text{Ln}$ (άλλες τιμές: Sc=-1.88V και Y=-2.37V), ^γ $\text{Sc}^{3+}=0.89\text{\AA}$ και $\text{Y}^{3+}=1.04\text{\AA}$.

1.5.2 ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ

Έχει βρεθεί ότι το Y και τα βαρύτερα λανθανίδια, Gd-Lu, απαντώνται στη φύση σε μικρότερη αφθονία σε σχέση με τα ελαφρύτερα λανθανίδια, La-Eu. Αν και είναι γνωστά περισσότερα από 150 ορυκτά, τα οποία περιέχουν λανθανίδια, τα τρία πιο σπουδαία είναι ο

μπαστνεσίτης CeFCO_3 , ο μοναζίτης CePO_4 και ο ξενοτίμης YPO_4 . Όσον αφορά την προέλευση των λανθανιδίων, αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία με ζυγό ατομικό αριθμό υπάρχουν σε αφθονία σε σχέση με εκείνα με μονό ατομικό αριθμό, γεγονός το οποίο αντανακλά τη μεγάλη σταθερότητα αυτών των πυρήνων. Η παλιά ονομασία «σπάνιες γαίες» για αυτά τα στοιχεία, η οποία στην πραγματικότητα αναφερόταν στα οξείδια, είναι παραπλανητική, αφού το Lu (το σπανιότερο των λανθανιδίων) είναι πιο άφθονο από το Ta και το Nd είναι πιο άφθονο από το Au και τον Hg.

Τα λανθανίδια παρουσιάζουν μια σειρά χαρακτηριστικών στη χημική τους συμπεριφορά, τα οποία τα διαφοροποιούν από τα στοιχεία μετάπτωσης του d τομέα. Ορισμένα από τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα εξής:

- Οι διαφορές στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των λανθανιδίων είναι μικρές και μεταβάλλονται βαθμιαία καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός.
- Η οξειδωτική βαθμίδα +3 είναι η επικρατέστερη για όλα τα λανθανίδια.
- Οι αριθμοί ένταξης των λανθανιδίων στις ενώσεις τους είναι μεγαλύτεροι από 6 (συνήθως 8 και 9). Ωστόσο, έχουν απομονωθεί και ενώσεις στις οποίες τα λανθανίδια έχουν αριθμό ένταξης 3 και 4.
- Τα πολύεδρα ένταξης καθορίζονται κυρίως από τις στερεοχημικές απαιτήσεις του υποκαταστάτη παρά από τις επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου.
- Υπάρχει τάση να μειώνεται ο αριθμός ένταξης κατά μήκος της σειράς, όταν μειώνεται η ακτίνα των ιόντων των λανθανιδίων.
- Τα υδροξείδια των τρισθενών λανθανιδίων είναι δυσδιάλυτα και καταβυθίζονται από ουδέτερα διαλύματα σε περίπτωση απουσίας συμπλεκτικών αντιδραστηρίων, που συνήθως είναι χηλικοί υποκαταστάτες.
- Τα ιόντα των τρισθενών λανθανιδίων δε σχηματίζουν πολλαπλούς δεσμούς $\text{Ln}=\text{O}$ ή $\text{Ln}=\text{N}$, οι οποίοι είναι διαδεδομένου για πολλά d μέταλλα μετάπτωσης και μερικά ακτινίδια.

1.5.2.1 Αριθμοί ένταξης και στερεοχημεία

Στις περισσότερες ενώσεις τους τα λανθανίδια εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ένταξης, εξ αιτίας του μεγάλου μεγέθους των ιόντων τους. Η εφαρμογή ενός μοντέλου κωνικής πλήρωσης (cone packing) στα σύμπλοκα των λανθανιδίων έδειξε, ότι ο αριθμός ένταξης που υιοθετούν είναι αποτέλεσμα κορεσμού της σφαίρας ένταξης.

Οι αριθμοί ένταξης 3, 4 και 5 έχουν αναφερθεί σε περιπτώσεις που οι υποκαταστάτες είναι αρκετά ογκώδεις, όπως για παράδειγμα τα αλκοξείδια. Στις περιπτώσεις αυτές τα σύμπλοκα έχουν τετραεδρική γεωμετρία και λιγότερο συχνά την αναμενόμενη επίπεδη τριγωνική. Σε μεγαλύτερη συχνότητα απαντούν σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 6 και γεωμετρία συνήθως οκταεδρική. Σε πολλά παραδείγματα, φαινομενικά ο αριθμός ένταξης είναι 6, στην πραγματικότητα όμως, μόρια διαλύτη είναι ενταγμένα και ανεβάζουν τον αριθμό ένταξης σε 7, 8 ή 9. Από τα επταενταγμένα σύμπλοκα των λανθανιδίων ορισμένα έχουν γεωμετρία γενικά επιστεγασμένη οκταεδρική ή επιστεγασμένη τριγωνική πρισματική, ενώ κάποια άλλα (με ουδέτερους δότες) έχουν πενταγωνική διπυραμιδική. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης

είναι οι 8 και 9. Οι αριθμοί αυτοί εμφανίζονται το ίδιο συχνά σε ποσοστό πάνω από το 60% των γνωστών μέχρι σήμερα δομών. Σε αριθμό ένταξης 8 αντιστοιχούν ενώσεις με γεωμετρία είτε δωδεκαεδρική είτε τετραγωνική αντιπρισματική. Τέλος, η τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική είναι η πιο συνηθισμένη γεωμετρία για σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 9.

Ο παράγων «στερεοχημική παρεμπόδιση» καθιστά δύσκολη την ύπαρξη συμπλόκων των τρισθενών λανθανιδίων με αριθμό ένταξης ≥ 10 . Παραδείγματα τέτοιων δομών υφίστανται πολύ λίγα, και εξ αιτίας μικρών διαφορών μεταξύ των διαφορετικών τύπων πολυέδρων, η απόδοση μιας συγκεκριμένης γεωμετρίας καθίσταται αρκετά δύσκολη.

1.5.3 ΚΑΡΒΟΞΥΛΑΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΩΝ Ln(III)

1.5.3.1 Γενικά

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980 είχε δημοσιευτεί ένας μικρός, σχετικά, αριθμός δομών καρβοξυλάτο συμπλόκων των Ln(III). Η πιθανότερη εξήγηση των ερευνητών που ασχολήθηκαν με αυτά είναι ότι η σφαίρα ένταξης των κατιόντων των Ln(III) είναι δύσκολο να «ελεγχθεί». Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια ο αριθμός των δομικά χαρακτηρισμένων συμπλόκων των Ln(III) έχει αυξηθεί θεαματικά. Όσον αφορά την πυρηνικότητα αυτών των καρβοξυλάτο συμπλόκων, ελάχιστα από αυτά είναι μονομερή ή διμερή. Στη συντριπτική πλειοψηφία τους είναι πολυμερή. Είναι γνωστό, ότι η θέση κάθε συστατικού σε ένα τέτοιο πολυμερές υλικό καθορίζει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού αυτού. Γι' αυτό η «λογική» σχεδίαση πολυδιάστατων και πολυλειτουργικών μοριακών αρχιτεκτονμάτων είναι σπουδαίας σημασίας στη σύνθεση τέτοιου είδους νέων υλικών. Επιπλέον, οι μοναδικές ιδιότητες των Ln(III) (μεγάλοι αριθμοί ένταξης, ασυνήθιστες γεωμετρίες, φθορισμός, μαγνητισμός κ.τ.λ.) οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερών ένταξης με μη αναμενόμενες και ταυτόχρονα ασυνήθιστες δομές και ιδιότητες. Γενικά, τα καρβοξυλάτο σύμπλοκα του Y(III) είναι ισόμορφα με τα αντίστοιχα των βαρυτέρων τρισθενών λανθανιδίων και κυρίως των συμπλόκων των Dy(III), Ho(III) και Er(III).

Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα των 3d μεταλλοϊόντων, στα σύμπλοκα των Ln(III) σπάνια παρατηρείται μονοδοντική ένταξη. Επικρατέστερη είναι τόσο η χηλική ένταξη όσο και η γεφυρωτική. Πιθανές αιτίες που ευνοούν τους συγκεκριμένους τρόπους ένταξης είναι το υψηλό φορτίο των Ln(III) και οι μεγάλοι αριθμοί ένταξης που συνήθως υιοθετούν τα συγκεκριμένα μεταλλοϊόντα.

Όπως και στα υπόλοιπα σύμπλοκα των Ln(III), έτσι και στα καρβοξυλάτο, οι αριθμοί ένταξης με τους οποίους συνήθως απαντούν είναι οι 8 και 9. Σε αρκετές περιπτώσεις συμπλόκων μία ή και περισσότερες αποστάσεις Ln-O_{καρβοξυλάτο} βρίσκονται λίγο μεγαλύτερες από τις κανονικές. Αυτό δημιουργεί το ερώτημα εάν αυτές παριστάνουν κανονικό (έστω και ασθενή) χημικό δεσμό ή όχι. Συνήθως, αυτά τα άτομα O λανθάνονται υπ όψιν στον υπολογισμό του αριθμού ένταξης.

Όσον αφορά τις γεωμετρίες ένταξης, η πιο συνηθισμένη από αυτές για αριθμό ένταξης 8 είναι η τετραγωνική αντιπρισματική και για αριθμό ένταξης 9 η τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική. Η πρώτη απαντάται σε περιπτώσεις όπου ο καρβοξυλάτο υποκαταστάτης έχει ένα

σχετικώς μεγάλο υδρόφοβο τμήμα, π.χ. βενζολικό δακτύλιο, ενώ η δεύτερη σε σύμπλοκα με μικρού μεγέθους καρβοξυλάτο υποκαταστάτες. Υπάρχουν και μερικά καρβοξυλάτο σύμπλοκα των Ln(III) με άλλου είδους γεωμετρίες. Αυτές που έχουν αναφερθεί είναι η δωδεκαεδρική για αριθμός ένταξης 8 και η μονοεπιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική για αριθμό ένταξης 9. Έχουν, επίσης, χαρακτηριστεί δομικά και ελάχιστα καρβοξυλάτο σύμπλοκα στα οποία ο αριθμός ένταξης του Ln(III) είναι 10. Οι γεωμετρίες που αντιστοιχούν σε αυτό τον αριθμό ένταξης είναι η cis-διεπιστεγασμένη κυβική και η cis-διεπιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική.

Στις πολυμερείς δομές των καρβοξυλάτο συμπλόκων των Ln(III) εμφανίζονται αρκετοί τύποι διαμεταλλικών γεφυρών. Σε ορισμένες, μάλιστα, περιπτώσεις στο ίδιο σύμπλοκο υπάρχουν περισσότεροι από ένας (συνήθως δύο) τύποι γεφυρών που συχνά εναλλάσσονται κατά μήκος της πολυμερούς αλυσίδας. Ο απλούστερος τύπος γέφυρας είναι αυτός στον οποίο κάθε ζεύγος Ln(III) γεφυρώνεται από ένα διδοντικό RCO_2^- . Συνήθως, όμως, τα ζεύγη των μεταλλοϊόντων γεφυρώνονται από δύο, τρία ή τέσσερα RCO_2^- , τα οποία συμπλοκοποιούνται με $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ ή $\eta^2: \eta^1: \mu_2$ τρόπους ή με συνδυασμό τους.

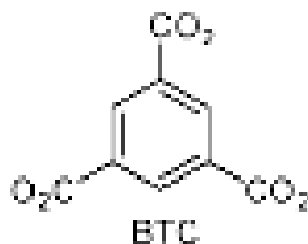
Γενικά η απόσταση Ln...Ln στα πολυμερή σύμπλοκα μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των γεφυρωτικών υποκαταστατών. Ο $\eta^2: \eta^1: \mu_2$ τρόπος συμπλοκοποίησης οδηγεί, κατά κύριο λόγο, σε μικρότερες αποστάσεις Ln...Ln σε σχέση με το syn,syn $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ τρόπο. Προσπάθειες, προκειμένου να γίνει ποσοτική συσχέτιση μεταξύ της απόστασης Ln...Ln και του είδους της γέφυρας (για δεδομένο αριθμό καρβοξυλάτο γεφυρών) απέβησαν άκαρπες.

Η φύση του δεσμού στα καρβοξυλάτο σύμπλοκα των Ln(III) δεν είναι απολύτως ξεκάθαρη. Οι περισσότεροι ερευνητές πιστεύουν ότι ο δεσμός αυτός είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Το γεγονός ότι το μεγάλο μέγεθος των Ln^{3+} είναι παρόμοιο με το μέγεθος μεταλλοϊόντων που σχηματίζουν ιοντικές ενώσεις, αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης ιοντικού δεσμού. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όμως, ο δεσμός στα σύμπλοκα των Ln^{3+} έχει εν μέρει και ομοιοπολικό χαρακτήρα. Αυτό προκύπτει από τα αποτελέσματα διαφόρων φυσικών και φασματοσκοπικών μετρήσεων, π.χ. μαγνητοχημεία και φάσματα απορρόφησης. Γενικά, ομοιοπολικός δεσμός αναμένεται, κυρίως, στα σύμπλοκα που σχηματίζονται από πολυδοντικούς χηλικούς υποκαταστάτες καθώς και σε περιπτώσεις που υφίσταται δεσμός επαναφοράς (back bonding) μέσω π αλληλεπιδράσεων. Τελικά, πιστεύεται, ότι ο χημικός αυτός δεσμός είναι ενδιάμεσος μεταξύ ιοντικού και ομοιοπολικού, με επικρατέστερο τον πρώτο. Η έννοια του υβριδισμού των τροχιακών, που είναι χρήσιμη στα σύμπλοκα των 3d μετάλλων, δεν χρησιμοποιείται σ' αυτή την περίπτωση (σύμπλοκα των 4f μετάλλων) για την περιγραφή της φύσης του δεσμού και της γεωμετρίας. Η γεωμετρία καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από τις στερεοχημικές απαιτήσεις των υποκαταστατών.

1.5.3.2 Δυσαιδικά Σύμπλοκα $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{RCOO}^-$

Όπως προαναφέρθηκε, ο αριθμός των δομικά χαρακτηρισμένων καρβοξυλάτο συμπλόκων των Ln(III) δεν είναι μικρός. Τα περισσότερα από αυτά, όμως, αφορούν μονοκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες και η σφαίρα ένταξης τους συμπληρώνεται από άλλες

βάσεις Lewis. Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμένα επιλεγμένα παραδείγματα συμπλόκων των Ln(III) με πολυκαρβοξυλικά οξέα, τα οποία έχουν πολυμερείς δομές.

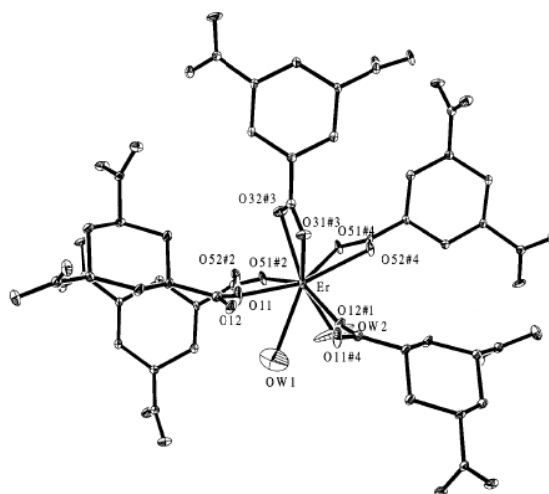


Σχήμα 55 Το τριανιόν του οργανικού υποκαταστάτη H_3BTC .

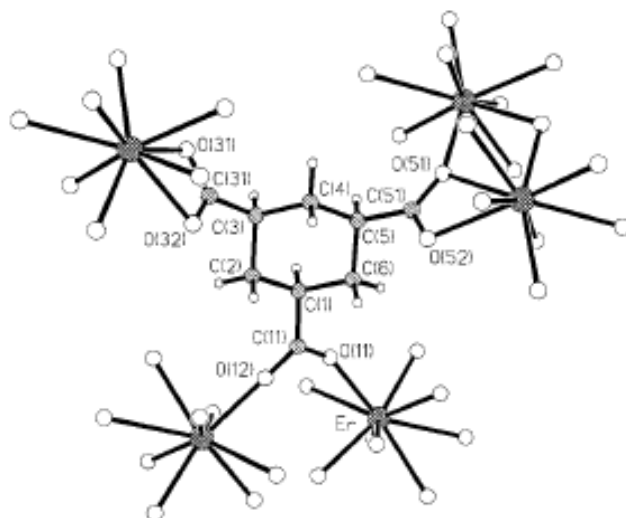
Η υδροθερμική αντίδραση μεταξύ των $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ και του *cis-cis*-1,3,5-κυκλοεξανιοτρίκαρβοξυλικού οξέος (H_3BTC) (σχήμα 55) οδηγεί στην απομόνωση **[156]** του 3D πολυμερούς $[Er(BTC)(H_2O)_2]_n \cdot 2.5nH_2O$. Το περιβάλλον ένταξης κάθε ιόντος Er^{III} φαίνεται στο σχήμα 56, ενώ ο τρόπος ένταξης του τριανιοντικού υποκαταστάτη σκιαγραφείται στο σχήμα 57.

Στη δομή υπάρχουν 1D «κανάλια» παράλληλα προς τους κρυσταλλογραφικούς άξονες a, b, c (σχήματα 58 και 59). Τα «κανάλια», κατά μήκος του άξονα c, είναι τα μεγαλύτερα (διάμετρος 4.7 Å) και σε αυτά είναι εγκλωβισμένα τα πλεγματικά μόρια H_2O .

Τα ανοικτά «κανάλια» που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του συγκεκριμένου 3D συμπλόκου, του δίνουν τη δυνατότητα δημιουργίας «πόρων», εφόσον απομακρυνθούν τα πλεγματικά ή/και τα ενταγμένα μόρια H_2O . Με τη βοήθεια θερμικών τεχνικών, IR φασματοσκοπίας και ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων X, διαπιστώθηκε ότι με την εφαρμογή κενού σε θερμοκρασία δωματίου απομακρύνονται τελείως τα «φιλοξενούμενα» μόρια H_2O και

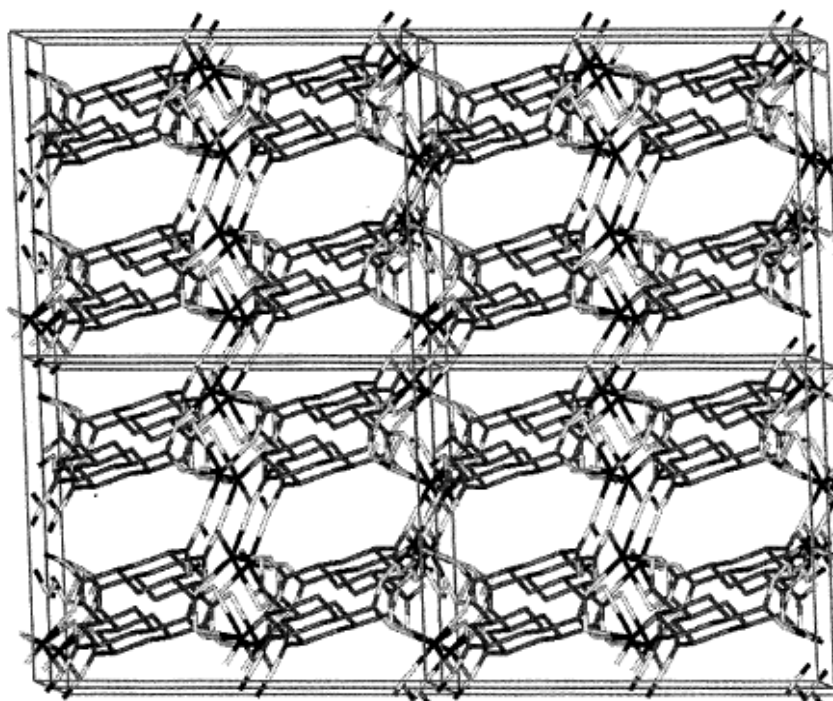


Σχήμα 56 Το περιβάλλον ένταξης του 9-ενταγμένου Er^{III} στο 3D σύμπλοκο $[Er(BTC)(H_2O)_2]_n \cdot 2.5nH_2O$.



Σχήμα 57 Οι τρόποι ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη BTC^{3-} στο σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$.

το σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ διατηρεί την ίδια δομή με το $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι με την επίδραση υγρασίας στο πρώτο, λαμβάνεται το δεύτερο. Η απομάκρυνση του ενός ενταγμένου H_2O (στους 150°C) δεν τροποποιεί την κρυσταλλική αρχιτεκτονική του συστήματος, με το σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ να μετατρέπεται εύκολα με την επίδραση υγρασίας στο $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$.

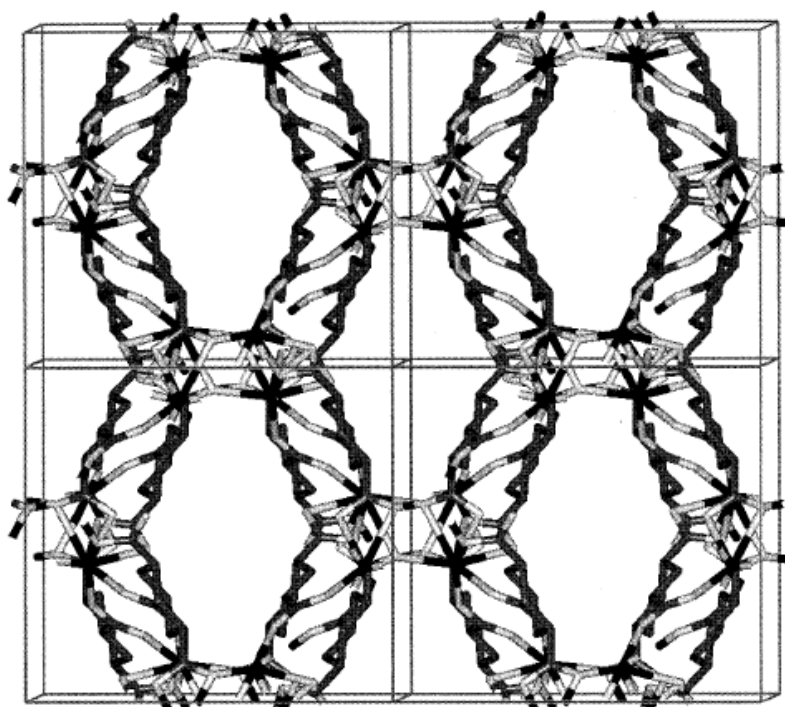


Σχήμα 58 Το πολυμερές δίκτυο του συμπλόκου $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$, όπως παρατηρείται κατά μήκος του άξονα b .

Αντίθετα, η απομάκρυνση και του δεύτερου ενταγμένου H_2O (στους $150-440^\circ\text{C}$) οδηγεί

σε ακορεστικότητα ως προς την ένταξη (coordination unsaturation) και προκειμένου το ιόν του Er^{III} να διατηρήσει το μεγάλο αριθμό ένταξης του (8 ή 9), η δομή στη στερεά κατάσταση μεταβάλλεται. Η συγκεκριμένη μεταβολή είναι μη αντιστρεπτή, αφού η αντίδραση μεταξύ του $[\text{Er}(\text{BTC})]_n$ με το H_2O οδηγεί σε στερεό, το οποίο δεν έχει καμία σχέση με τα $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ή $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$.

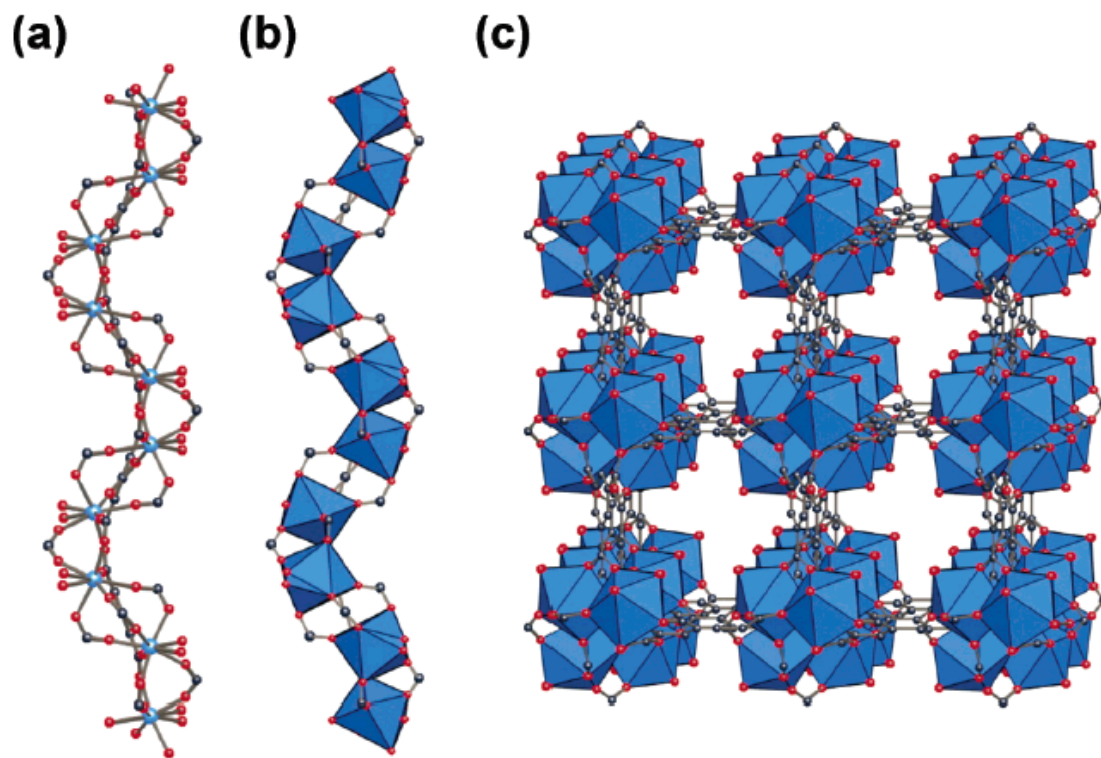
Όσον αφορά το $\text{Tb}(\text{III})$, η υδροθερμική αντίδραση μεταξύ των $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και του ιδίου υποκαταστάτη, δηλ. του *cis-cis*-1,3,5-κυκλοεξανιοτρίκαρβοξυλικού οξέος (H_3BTC) οδηγεί στο σχηματισμό **[157]** του 3D πολυμερούς $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\text{DMF}]_n$. Στο σχήμα 60 παρουσιάζονται η συναρμολόγηση των SBU's σε ράβδους (σχήματα 60a και 60b) καθώς και το πολυμερές δίκτυο του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\text{DMF}]_n$ (σχήμα 60c).



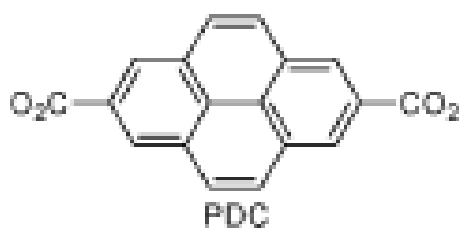
Σχήμα 59 Απεικόνιση των «καναλιών» του συμπλόκου $[\text{Er}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$, όπως αυτά παρατηρούνται κατά μήκος του άξονα *c*. Τα «φιλοξενούμενα» (*guest*) μόρια H_2O παραλείπονται χάριν απλότητας.

Στις δομικές μονάδες Tb-O-C κάθε μεταλλικό κέντρο $\text{Tb}(\text{III})$ είναι επταενταγμένο (σχήμα 60a). Στο περιβάλλον ένταξης κάθε ιόντος $\text{Tb}(\text{III})$ βρίσκονται έξι καρβοξυλικές ομάδες, οι οποίες δρουν με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό και ένα τερματικό μόριο νερού. Από το σχήμα 60c εύκολα γίνεται αντιληπτό, ότι κάθε ράβδος συνδέεται με τέσσερις γειτονικούς μέσω του βενζολικού δακτυλίου του τρικαρβοξυλικού υποκαταστάτη. Οι ράβδοι «πακετάρονται» με τέτοιο τρόπο στο πλέγμα του πολυμερούς, ώστε να δημιουργούνται τετράγωνα κανάλια διαστάσεων $6.6 \times 6.6 \text{ \AA}$, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*. Τα κανάλια αυτά πληρούνται από μόρια DMF. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που οι ράβδοι είναι έλικες 4_1 , η τοπολογία του πολυμερούς είναι περίπλοκη, εξ αιτίας της τριτοπικής (tritopic) φύσεως της οργανικής SBU.

Κατά την υδροθερμική αντίδραση μεταξύ των $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ και ενός δικαρβοξυλικού υποκαταστάτη, του 2,7-πυρενεδικαρβοξυλικού οξέος (H_2PDC) (σχήμα 61), απομονώνεται [157] το 3D πολυμερές με τύπο $[\text{Tb}(\text{PDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{DMF}]_n \cdot n\text{DMF}$.



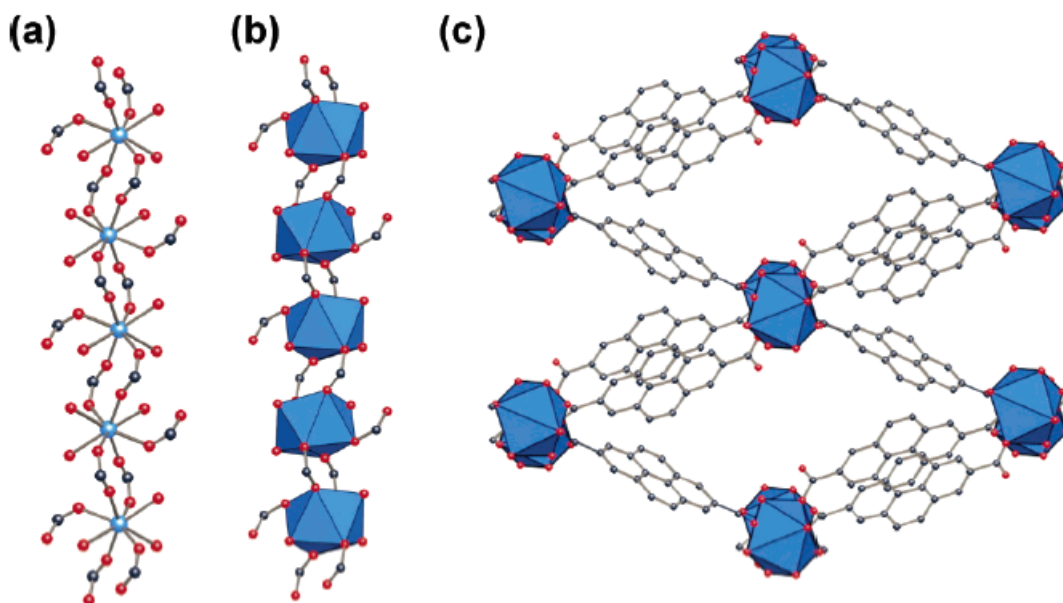
Σχήμα 60 (α) Απεικόνιση των SBUs που σχηματίζουν μία ράβδο (b) οι SBUs με τα ιόντα $\text{Tb}(\text{III})$ απεικονίζονται ως πολύεδρα (c) άποψη του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}\text{DMF}]_n$ στο οποίο οι ανόργανες SBUs συνδέονται μέσω του βενζολικού δακτυλίου του οργανικού υποκαταστάτη H_3BTC . Τα «φιλοξενούμενα» (guest) μόρια H_2O και DMF παραλείπονται χάριν απλότητας. (κόκκινο: O, μαύρο: C, μπλε: Tb).



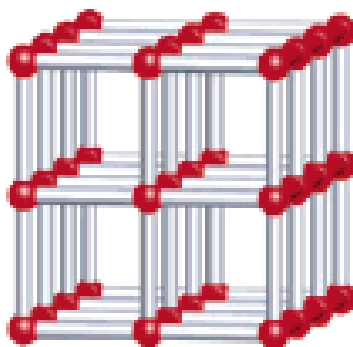
Σχήμα 61 Το διανιόν του οργανικού υποκαταστάτη H_2PDC .

Κάθε ιόν $\text{Tb}(\text{III})$ είναι οκταενταγμένο (σχήμα 62a) και η γεωμετρία του είναι τετραγωνική αντιπρισματική. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση η σύνδεση αυτών των πολυέδρων οδηγεί σε πρώτη φάση στο σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων (σχήμα 62b). Στο περιβάλλον ένταξης κάθε ιόντος $\text{Tb}(\text{III})$ βρίσκονται πέντε καρβοξυλικές ομάδες, τέσσερις από τις οποίες δρουν με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό και μία με τρόπο μονοδοντικό, ένα τερματικό μόριο DMF και δύο τερματικά μόρια νερού. Οι ράβδοι «πακετάρονται» με τέτοιο τρόπο κατά

μήκος του επιπέδου [0 1 1], μέσω των οργανικών υποκαταστάτων PDC, ώστε το πολυμερές $[\text{Tb}(\text{PDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{DMF}]_n \cdot n\text{DMF}$ να έχει τοπολογία τύπου *pcu* (σχήμα 63). Τα κανάλια που σχηματίζονται έχουν διαστάσεις $19.3 \times 5.8 \text{ \AA}$, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*.



Σχήμα 62 (α) Απεικόνιση των SBUs που σχηματίζουν μία ράβδο (β) οι SBUs με τα ιόντα Tb(III) απεικονίζονται ως πολύεδρα (γ) άποψη του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκου $[\text{Tb}(\text{PDC})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{DMF}]_n \cdot n\text{DMF}$, στο οποίο οι ανόργανες SBUs συνδέονται μέσω του πυρενικού συγκροτήματος του οργανικού υποκαταστάτη H_2PDC . Τα «φιλοξενούμενα» (guest) μόρια DMF παραλείπονται χάριν απλότητας. (κόκκινο: O, μαύρο: C, μπλε: Tb).



Σχήμα 63 Κρυσταλλικό πλέγμα με τοπολογία τύπου *pcu*.

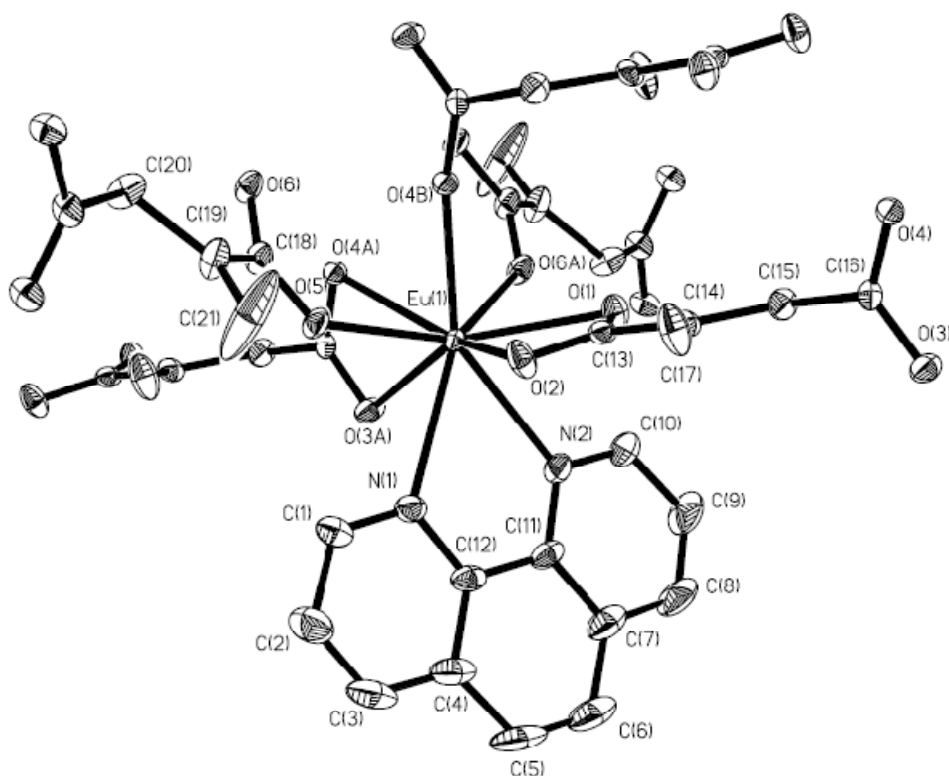
1.5.3.3 Τριαδικά Σύμπλοκα $\text{Ln}^{\text{III}}/\text{RCOO}^-/\text{phen}$

Η χρήση υποκαταστάτων με δότες άτομα N για το σχηματισμό συμπλόκων των $\text{Ln}(\text{III})$ δεν έχει μελετηθεί συστηματικά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν παρασκευαστεί μόνο λίγα, θερμοδυναμικά σταθερά, σύμπλοκα σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας ιόντα RCOO^- και ασθενώς βασικές αμίνες. Αυτό συμβαίνει, επειδή η χρήση ισχυρά βασικών αμινών οδηγεί, συνήθως, στο σχηματισμό οξειδίων ή υδροξειδίων των τρισθενών λανθανιδίων.

The ORTEP diagram illustrates the molecular structure of the lanthanum complex. The structure features two lanthanum ions, La(1) and La(2), which are coordinated by a variety of ligands. The coordination environment around each lanthanum ion is complex, involving multiple oxygen atoms from the ligands. The ligands include a 1,3-bis(4-methylphenyl)-4,5-dihydroxybenzene derivative, a 1,3-bis(4-methylphenyl)-4,5-dihydroxybenzene derivative, and a 1,3-bis(4-methylphenyl)-4,5-dihydroxybenzene derivative. The thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level, and the structure is shown with the 50% probability level ellipsoids.

Οι αντιδράσεις χλωριούχων «αλάτων» των Ln(III) (όπου Ln: La, Eu, Dy, Er, Yb) με τον υποκαταστάτη ιτακονικό οξύ (H₂IA) κάτω από συνθήκες υδροθερμικής σύνθεσης (120°C, 3 ημέρες, «βόμβα» από Teflon) οδηγούν **[158]** στο σχηματισμό των συμπλόκων {[La₂(IA)₃(phen)₂}.2H₂O}_n(1), {[Eu(IA)_{1.5}(phen)].H₂O}_n(2), {[Dy(IA)_{1.5}(phen)].0.25H₂O}_n (3) και {[Ln(IA)_{1.5}(phen)]_n, όπου Ln=Er(4), Yb(5). Τα σύμπλοκα έχουν ενδιαφέρουσες δομές μίας και δύο διαστάσεων.

Η δομή του συμπλόκου (1) καθώς και το περιβάλλον ένταξης των δύο κρυσταλλογραφικά διαφορετικών ιόντων La(III) φαίνονται στο σχήμα 64. Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου οι υποκαταστάτες εντάσσονται με τετρα-, πεντα- και εξαδοντικό τρόπο σε αναλογία 1: 3 :2. Καθένα από τα δύο ιόντα La^{3+} εντάσσεται με διαφορετικό τρόπο και η μεταξύ τους απόσταση είναι 4.526 Å. Το ιόν του La1 έχει αριθμό ένταξης 9, ενώ του La2 έχει 10. Η μίας διάστασης διπλή αλυσίδα του συμπλόκου αποτελείται από δομικές μονάδες με τύπο $[\text{La}_2(\text{IA})_3(\text{phen})_2]$. Για το σύμπλοκο αυτό τόσο οι δεσμοί υδρογόνου όσο και οι π-π αλληλεπιδράσεις των αρωματικών δακτυλίων της φαινανθρολίνης οδηγούν στο σχηματισμό μιας τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής.

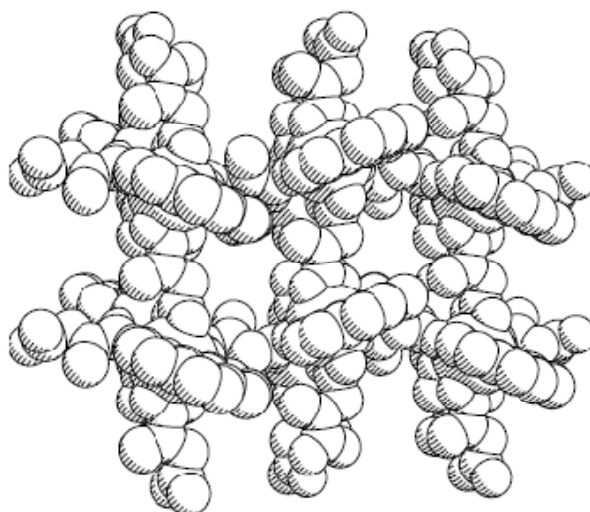


Σχήμα 65 Το περιβάλλον ένταξης του εννεα-ενταγμένου ιόντος Eu(III) στο 2D πολυμερές σύμπλοκο (2)

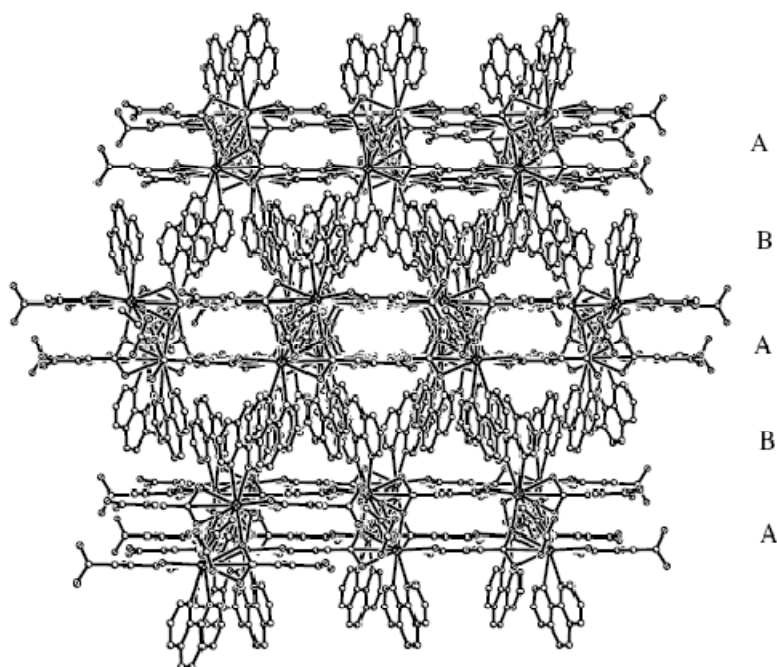
Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων (2) και (3) σχηματίζεται από δύο διαστάσεων διπλές «στοιβάδες», οι οποίες αποτελούνται από κανονικά βομβοειδή πλέγματα. Στο σχήμα 65 παρουσιάζεται, για το σύμπλοκο (2), το περιβάλλον ένταξης του κάθε ιόντος Eu(III). Είναι προφανές ότι το ιόν του Eu(III) είναι εννεαενταγμένο, ενώ ο υποκαταστάτης εντάσσεται με τρόπο τετραδοντικό και πενταδοντικό.

Δύο πολυέδρα με τύπο EuO_7N_2 «μοιράζονται» από κοινού το ίδιο άκρο με αποτέλεσμα το σχηματισμό της διμερούς μονάδας $\text{Eu}_2\text{O}_{12}\text{N}_4$. Οι διμερείς αυτές μονάδες συνδέονται μέσω των καρβοξυλικών ομάδων των τετρα- και πεντα-ενταγμένων υποκαταστατών και οδηγούν στο σχηματισμό μονοδιάστατων καναλιών, τα οποία φαίνονται στο σχήμα 66(α). Συγκεκριμένα,

κατά μήκος της $[0\ 0\ 1]$ διεύθυνσης, οι διμερείς μονάδες συνδέονται ανά δύο μέσω του τετραενταγμένου υποκαταστάτη, ενώ μέσω της $[0\ 1\ 0]$ διεύθυνσης συνδέονται μέσω του πενταενταγμένου. Ο παραπάνω συνδυασμός οδηγεί στο σχηματισμό μιας διδιάστατης δομής με διπλές «στοιβάδες», οι οποίες αποτελούνται από κανονικά πλέγματα διαστάσεων $10.05 \times 9.41\ \text{\AA}$.

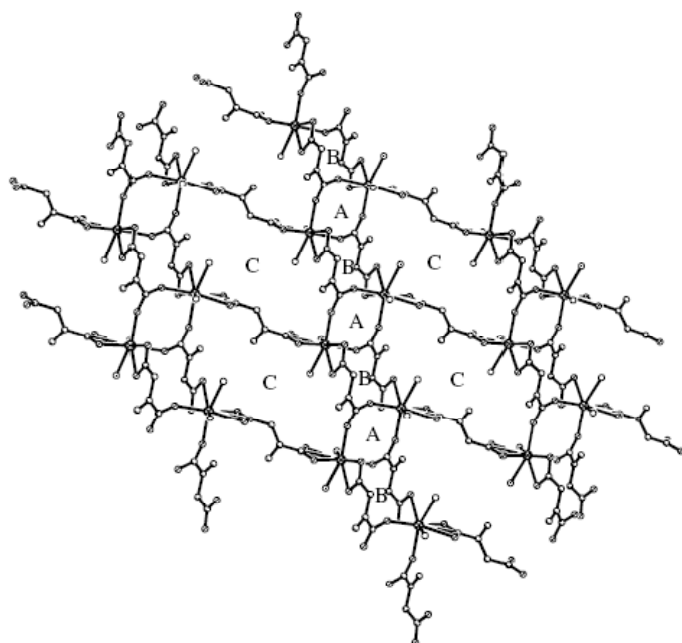


(α)

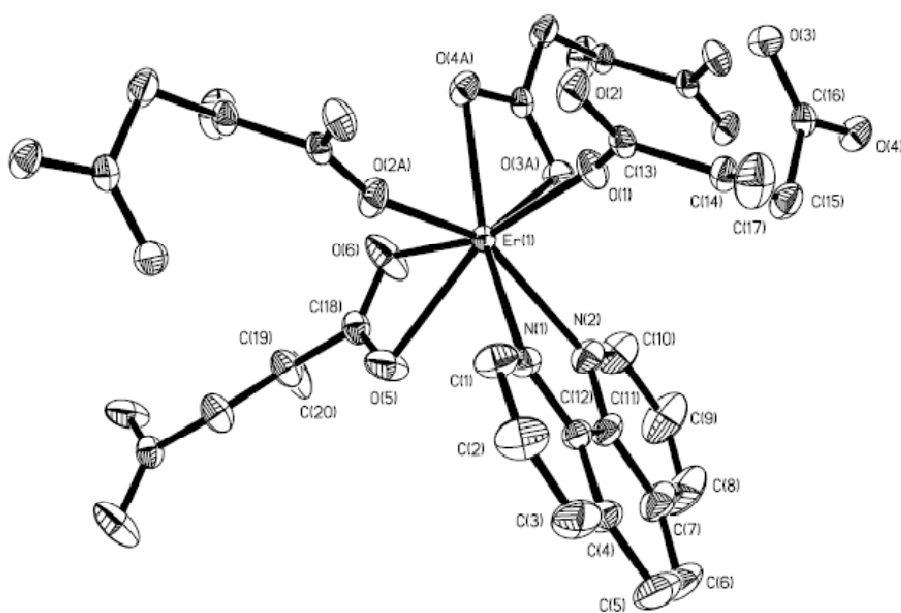


(β)

Σχήμα 66 (α) Μοντέλο πλήρωσης χώρου του συμπλόκου (2) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a . (β) Αποψη του συμπλόκου (2) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c .



(α)



(β)

Σχήμα 67 (α) Το 2D πολυμερές δίκτυο του συμπλόκου (4), όπως παρατηρείται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *b*. (β) Το περιβάλλον ένταξης του οκταενταγμένου ιόντος Er(III) στο 2D πολυμερές σύμπλοκο (4).

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (2), κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*, αποτελείται από Α και Β τμήματα. Από το σχήμα 66(β) φαίνεται ότι τα τμήματα Α παριστάνουν μονοδιάστατα υδρόφιλα κανάλια ($3.96 \times 9.41 \text{ \AA}$) που περιέχουν μόρια νερού και τα τμήματα Β υδρόφοβες μοριακές στοιβάδες φαινανθρολίνης.

Τόσο στο σύμπλοκο (2) όσο και στο (3) οι π-π αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στα παράλληλα μόρια φαινανθρολίνης οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων υπερμοριακών δομών.

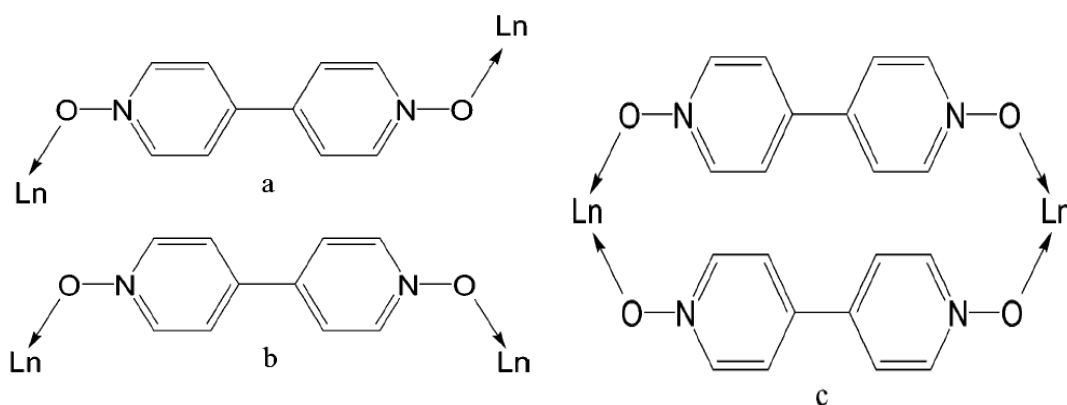
Η κρυσταλλική δομή των συμπλόκων (4) και (5) αποτελείται από δύο διαστάσεων μονές «στοιβάδες», οι οποίες αποτελούνται από τριών διαφορετικών ειδών δακτυλίου. Στο σχήμα 67(β) σκιαγραφείται, για το συμπλόκο (4), το περιβάλλον ένταξης του κάθε οκταενταγμένου ιόντος Er(III). Στην περίπτωση αυτή, ο υποκαταστάτης εντάσσεται με δύο διαφορετικού είδους τετραδοντικούς τρόπους.

Κάθε ιόν Er(III) συνδέονται με πέντε γειτονικά ιόντα Er(III), μέσω τεσσάρων γεφυρωτικών υποκαταστατών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δισδιάστατου πλέγματος, το οποίο περιέχει τριών ειδών δακτυλίου: 8-μελείς (A), 14-μελείς (B) και 28-μελείς (C) δακτυλίου (σχήμα 67(α)).

Όπως και προηγουμένως, στα σύμπλοκα (4) και (5) οι ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα στα παράλληλα μόρια φαινανθρολίνης και οι δεσμοί υδρογόνου οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων υπερμοριακών δομών.

1.5.3.4 Δυναμικά Σύμπλοκα Ln^{III} / $\text{N,N}'$ -διοξειδικούς υποκαταστάτες

Πρόσφατα η μελέτη των συστημάτων της αντίδρασης Ln^{III} / N,N διοξειδικούς - υποκαταστάτες οδήγησε στο σχηματισμό μιας σειράς συμπλόκων με ασυνήθιστες δομές. Τα συγκεκριμένα συστήματα επελέγησαν για δύο λόγους. Αφενός, το κατιόν του Ln^{III} και ο N - οξείδιο δότης συμπεριφέρονται ως σκληρό οξύ / σκληρή βάση και αφετέρου ο υποκαταστάτης έχει τόσο μικρό μέγεθος, (small steric size) ώστε αποφεύγεται ο «συνωστισμός» γύρω από το μεταλλικό κέντρο.



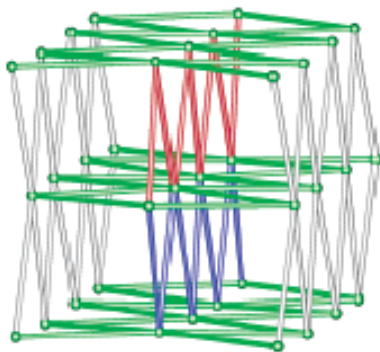
Σχήμα 68 (α) anti (b) syn διαμόρφωση και (c) διπλή γέφυρα του υποκαταστάτη 4,4'-bipyridine- $\text{N,N}'$ -διοξειδίου, όταν ενώνεται με μεταλλικά κέντρα λανθανιδίων.

Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται από το σύστημα της αντίδρασης Ln / 4,4'-bipyridine- $\text{N,N}'$ -dioxide (L), όπου Ln: La, Yb, Eu, έχουν πολυμερείς δομές τριών διαστάσεων. Ο υποκαταστάτης 4,4'-bipyridine- $\text{N,N}'$ -dioxide, γεφυρώνει δύο μεταλλικά κέντρα τόσο με τη syn όσο και με την anti διαμόρφωση (σχήμα 68a, 68b). Επιπλέον, σε ορισμένα σύμπλοκα σχηματίζει

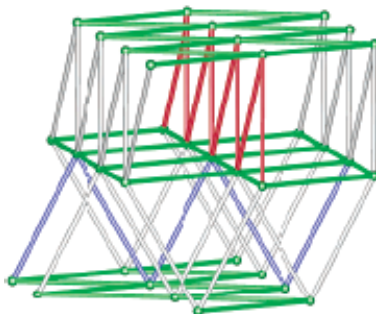
και διπλές γέφυρες (σχήμα 68c).

Η δομή του συμπλόκου **[159]** $\{[La(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4.2MeOH\}_\infty$, που φαίνεται στο σχήμα 69, είναι σχετικά απλή. Κάθε άτομο La(III) έχει συμπιεσμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία και εντάσσεται με οκτώ υποκαταστάτες L, οι οποίοι σχηματίζουν γέφυρες με οκτώ διαφορετικά γειτονικά μεταλλικά κέντρα La(III). Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο πλέγμα τύπου CsCl με τοπολογία $4^{24}6^4$.

Η δομή του συμπλόκου **[159]** $\{[La(L)_4](ClO_4)_3 \cdot MeOH \cdot 4CHCl_2CHCl_2\}_\infty$ (σχήμα 70) είναι πιο πολύπλοκη σε σχέση με την προηγούμενη. Η ασύμμετρη μονάδα του πλέγματος $\{[La(L)_4](ClO_4)_3\}_\infty$ περιέχει ένα μοναδικό κέντρο La(III), το οποίο υιοθετεί ένα περίπου δωδεκαεδρικό, ομολεπτικό (τύπου LaO_8) περιβάλλον ένταξης. Κάθε άτομο La(III) συνδέεται με οκτώ γειτονικά μεταλλικά κέντρα, προκειμένου να σχηματίσει το τρισδιάστατο δίκτυο οκτώ συνδέσεων του σχήματος 70 και του οποίου η δομή δεν είναι τύπου CsCl. Η δομή του CsCl αποτελείται αποκλειστικά από τετράγωνα μοτίβα με τοπολογία $4^{24}6^4$ (σχήμα 69), ενώ η δομή του $\{[La(L)_4](ClO_4)_3\}_\infty$ περιέχει τριγωνικές και πενταγωνικές υπομονάδες και τοπολογία $3^34^{15}5^86^2$ (σχήμα 14). Από τα σχήματα 69 και 70 είναι προφανές, ότι και οι δύο δομές αποτελούνται από δύο παράλληλα (4^4) δίκτυα, τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με αλυσίδες τύπου zig-zag.



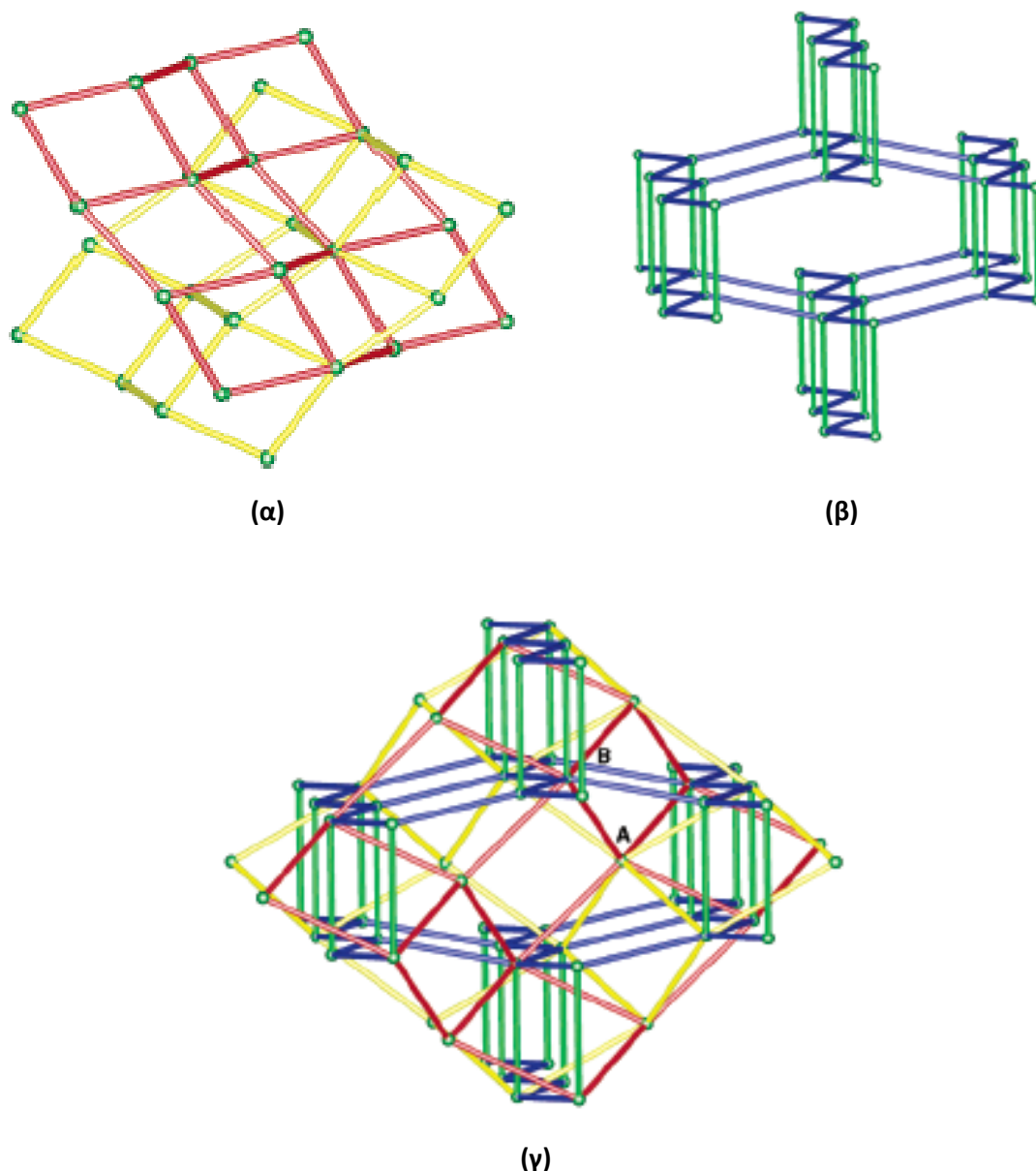
Σχήμα 69 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης ανάμεσα στα 4^4 -δίκτυα του οκτασυνδεδεμένου τρισδιάστατου συμπλόκου $\{[La(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4.2MeOH\}_\infty$.



Σχήμα 70 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης ανάμεσα στα 4^4 -δίκτυα του οκτασυνδεδεμένου τρισδιάστατου συμπλόκου $\{[La(L)_4](ClO_4)_3 \cdot MeOH \cdot 4CHCl_2CHCl_2\}_\infty$.

Ωστόσο, στις δύο αυτές δομές η σχετική «μεταφορά» των συνδεόμενων zig-zag αλυσίδων διαφέρει σημαντικά. Έτσι, στη δομή του σχήματος 69 τα παράλληλα 4^4 δίκτυα μετατοπίζονται μόνο με μεταφορά, ενώ στη δομή του σχήματος 70 τα αντίστοιχα δίκτυα μετατοπίζονται με μεταφορά και περιστροφή κατά 61.5° .

Το σύμπλοκο **[160]** $\{[Ln(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4MeOH \cdot C_2Cl_4\}_\infty$, Ln: Yb, Eu, η δομή του οποίου φαίνεται στο σχήμα 71γ, αποτελείται από τρία ανεξάρτητα μεταξύ τους δίκτυα: δύο 4^4 και ένα 6^3 .

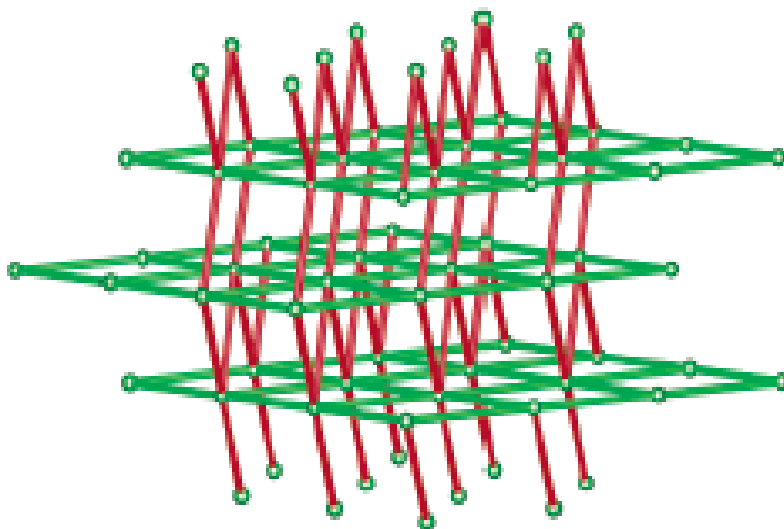


Σχήμα 71 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται: (α) τα δύο 4^4 -δίκτυα (κόκκινο και κίτρινο) (β) τα 6^3 δίκτυα (μπλε και πράσινο) και (γ) η διασύνδεση των δύο 4^4 δικτύων και τα αλληλοσυνδεόμενα (interconnected) 6^3 δίκτυα στο σύμπλοκο $\{[Ln(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4MeOH \cdot C_2Cl_4\}_\infty$ (Ln: Yb, Eu). A είναι ο κόμβος μεταξύ των δύο 4^4 δικτύων και B ο κόμβος μεταξύ των 4^4 και 6^3 δικτύων.

Στην ασύμμετρη μονάδα του δικομβικού αυτού συστήματος υπάρχουν δύο οκταεναγμένα μεταλλικά κέντρα, γύρω από τα οποία υπάρχουν αποκλειστικά μόρια υποκαταστάτη L. Ο ένας μεταλλικός κόμβος (Α, σχήμα 71α) είναι κοινός για τα δύο 4^4 δίκτυα (σύνδεση με 8 L). Ο δεύτερος (Β, σχήμα 71β) είναι κοινός για το ένα 4^4 δίκτυο (σύνδεση με 4 L) και το 6^3 δίκτυο (σύνδεση με 3 L) και τη σφαίρα ένταξης του συμπληρώνει ένα μόριο υποκαταστάτη L, ο οποίος συνδέει γειτονικά 6^3 δίκτυα με αποτέλεσμα τη δημιουργία δικτύου τεσσάρων συνδέσεων με τοπολογία $SrAl_2$. Τελικά, η διασύνδεση των δύο 4^4 και των 6^3 δικτύων οδηγούν στη δημιουργία ενός πλέγματος με τοπολογία $(3^5 4^{14} 5^9) (3^5 4^{13} 5^{10})_2$ (σχήμα 71γ). Το γεγονός ότι τόσο το Yb(III) όσο και το Eu(III) σχηματίζουν πλέγματα με τόσο περίπλοκη τοπολογία, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αρκετά αντίστοιχα υλικά ενδεχομένως να παρουσιάζουν, επίσης, τέτοιου τύπου τοπολογίες.

Τα παραδείγματα που προαναφέρθηκαν αφορούν πολυμερή με δομές στις οποίες υφίστανται κέντρα οκτώ συνδέσεων. Στη χημεία των υλικών είναι εξαιρετικά σπάνια η εύρεση δομής με κέντρα επτά και πέντε συνδέσεων. Η δυσκολία αυτή αίρεται, εν μέρει, μόνο στην περίπτωση που το μεταλλικό κέντρο είναι στοιχείο που ανήκει στην οικογένεια των λανθανιδίων.

Το πλέγμα της ένωσης **[159]** $\{[Ln(L)_4](BPh_4)(ClO_4)_3 \cdot 2.75MeOH\}_\infty$ σχηματίζεται από ένα και μοναδικό κέντρο La(III) επτά συνδέσεων. Κάθε ιόν La(III) εντάσσεται με οκτώ μόρια υποκαταστάτη, έξι από τα οποία δρουν ως γέφυρες για έξι γειτονικά άτομα La(III) και τα άλλα δύο σχηματίζουν μία διπλή γέφυρα με ένα γειτονικό άτομο La(III). Έτσι, σχηματίζεται το δίκτυο της ένωσης $\{[Ln(L)_4](BPh_4)(ClO_4)_3 \cdot 2.75MeOH\}_\infty$ (σχήμα 72), το οποίο αποτελείται από τεμνόμενα 4^4 και 6^3 δίκτυα.



Σχήμα 72 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης των 4^4 -δικτύων στο τρισδιάστατο πλέγμα επτά συνδέσεων του συμπλόκου $\{[Ln(L)_4](BPh_4)(ClO_4)_3 \cdot 2.75MeOH\}_\infty$.

2 Σκοπός

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί συνέχεια της ερευνητικής «δουλειάς» που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια εκπόνησης Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στο Ερευνητικό εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Όπως φάνηκε στην εισαγωγή, η χημεία των πολυμερών ένταξης και η υπερμοριακή χημεία είναι δύο συναφή ερευνητικά πεδία, τα οποία αναπτύσσονται την τελευταία εικοσαετία με εντυπωσιακούς ρυθμούς. Οι λόγοι που έχουν προσεγγίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- η «ομορφιά» των δομών που παράγονται
- η απουσία συγκεκριμένων και αυστηρών στρατηγικών σύνθεσης, που να οδηγούν σε ελεγχόμενες δομές και κατά συνέπεια τοπολογίες των παραγομένων πλεγμάτων
- η πληθώρα εφαρμογών που μπορούν να έχουν τα πολυμερή ένταξης και που εκτείνονται από υλικά αποθήκευσης υδρογόνου και υλικά για διαχωρισμούς αερίου μέχρι μαγνητικά υλικά και υλικά με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες.

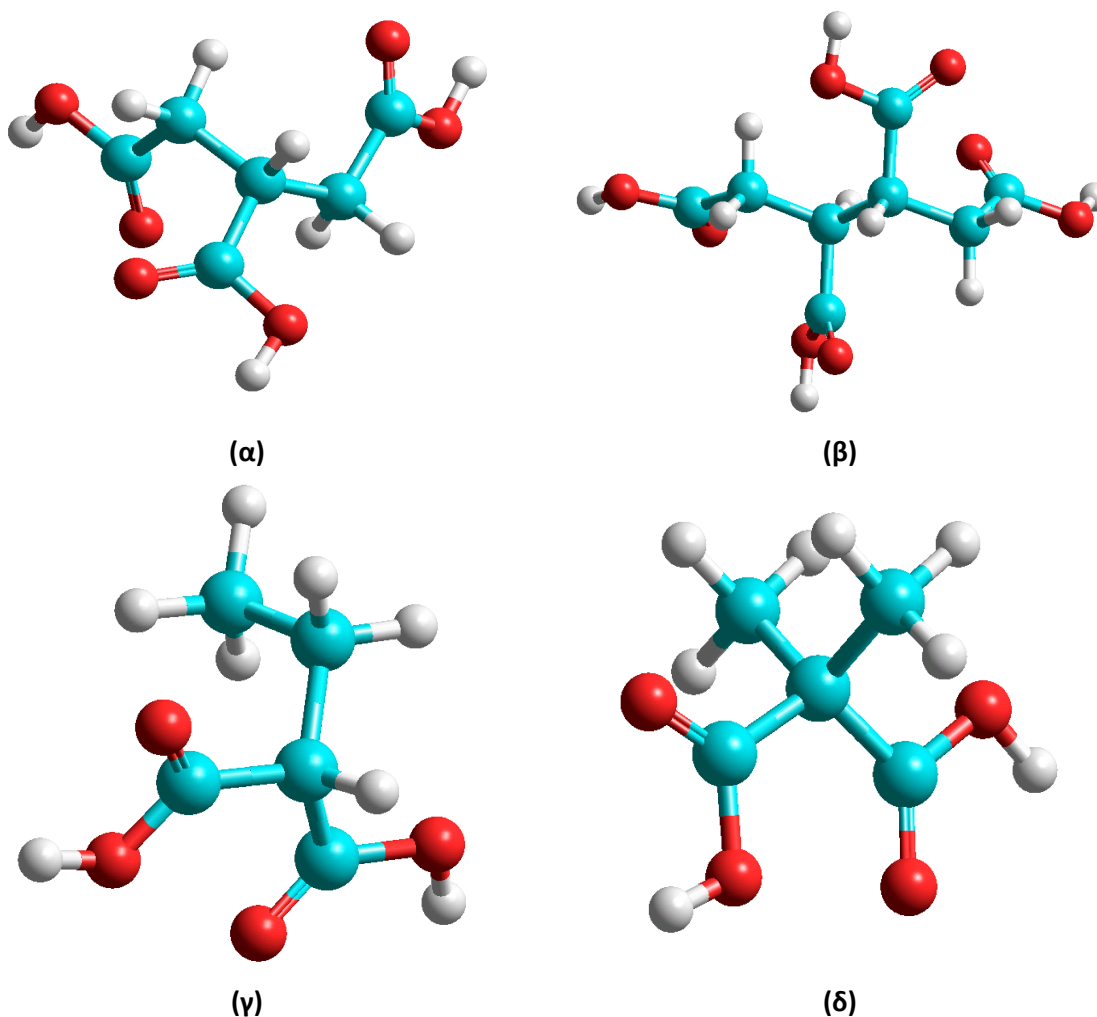
Η παρούσα έρευνα κατευθύνεται στη σύνθεση και στο χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης που προέρχονται από βιολογικά σχετιζόμενους υποκαταστάτες. Αυτοί μπορεί να είναι είτε αυτούσια βιολογικά μόρια είτε οργανικά μόρια που περιέχουν τμήματα βιολογικών μορίων. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι η ευκαμψία τους και η μεγάλη ποικιλία τρόπων ένταξης, που μπορεί να οδηγήσουν σε νέα πολυμερή ένταξης ή / και πλέγματα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Επίσης, είναι δυνατόν να περιέχουν ομάδες, οι οποίες ενώ δεν εντάσσονται μπορούν να δώσουν ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις (όπως π.χ. δεσμούς υδρογόνου) και να σταθεροποιήσουν ένα πλέγμα.

Ο μεθοδικός σχεδιασμός -με έμφαση στην επιλογή του υποκαταστάτη- πολυμερών δομών που εκτείνονται σε μία, δύο και κυρίως σε τρεις διαστάσεις μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία υπερμοριακών συστημάτων με εξαιρετικές ιδιότητες και εφαρμογές. Ο δεύτερος βασικός στόχος της διατριβής αποσκοπεί σε συνεισφορά στον τομέα της χημείας των πλεγμάτων με ιδιαίτερα έμφαση στα τρισδιάστατα πλέγματα. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον μας για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό δομών με όρους που ανήκουν στα πλέγματα γίνεται για τρεις κυρίως λόγους.

Ο πρώτος είναι ότι αντικειμενικά είναι πιο πρακτικό να έχουμε μια νοερή εικόνα για μέρος από μια συγκεκριμένη δομή, ειδικά όταν πρέπει να κατανοήσουμε τη μοριακή διάταξη της δομής στις τρεις διαστάσεις. Επιπλέον, μέσω των τρισδιάστατων πλεγμάτων κατανοούμε το γιατί ορισμένα μόρια σχηματίζουν μια ιδιαίτερη δομή. Συχνά ως ερευνητές χρειαζόμαστε κάποια κριτήρια για το τι είναι και τι δεν είναι πλέγμα και δεν αρκούμαστε στο να βρούμε ένα πρότυπο-υπόδειγμα. Αυτό το πρότυπο πρέπει να είναι σημαντικό για το σχηματισμό και τη σταθερότητα της δομής. Σε πολλές, όμως, περιπτώσεις αυτό δεν είναι ξεκάθαρο, αφού οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις δεν μεταφέρουν ετικέτες, που να δίνουν πληροφορίες για τις δυνάμεις τους. Τα πλέγματα που δημιουργούνται από δεσμούς ένταξης φαίνονται πιο εύκολα στο να ερμηνευθούν, αλλά συχνά έχουν και αντισταθμιστικά ιόντα εκτός του πλέγματος, τα οποία περιπλέκουν τη μελέτη. Παραβλέποντας αυτά τα εμπόδια μία δεύτερου επιπέδου ανάλυση του πλέγματος μας «δίνει» ένα καλό εργαλείο για την πρόβλεψη της δομής και των

δυνάμεων που είναι σημαντικές για το σχηματισμό του. Ο τρίτος λόγος έχει να κάνει με μια πιο ενεργή κατανόηση, η οποία μας βοηθά στα προκαταρκτικά μας πειράματα στο εργαστήριο. Η ανάλυση των πλεγμάτων καθώς και των αλληλεπιδράσεων που υφίστανται ανάμεσα τους μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με την ακριβή τοποθέτηση των μοριακών δομικών λίθων, προκειμένου να προκύψουν ενώσεις στερεάς κατάστασης με προκαθορισμένες ιδιότητες.

Θεωρώντας ως δεδομένη την «ευκαμψία» των πολυκαρβοξυλικών ιόντων στη χημεία ένταξης των μετάλλων και τα αντίστοιχα σύμπλοκα ιδιαίτερα «ελκυστικά», αποφασίσαμε να συνεχίσουμε τη μελέτη των συστημάτων που περιέχουν το 1,2,3-προπάνιο τρικαρβοξυλικό οξύ (PTCH₃) (σχήμα 73α) διευρύνοντας τη γκάμα των μετάλλων. Έτσι, επιλέχθησαν μέταλλα μετάπτωσης, όπως το Mn(II), το Co(II), ο Zn(II) και το Cd(II), που όπως είναι γνωστό εμφανίζουν συνήθως αριθμούς ένταξης 4-8 με εξαίρεση ίσως το Cd(II), το οποίο μπορεί να εμφανίσει και μεγαλύτερους αριθμούς ένταξης, όπως 7 και 8. Επίσης, επιλέχθησαν τα λανθανίδια, τα οποία όντας στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα και με πολύ μεγαλύτερους αριθμούς ένταξης από τα μέταλλα μετάπτωσης αναμενόταν ότι θα μπορούσαν να παράγουν ιδιαίτερα εντυπωσιακά πολυμερή ένταξης. Δυστυχώς, παρόλες τις πειραματικές μας προσπάθειες καταφέραμε να απομονώσουμε κρυστάλλους μόνο για ένα σύμπλοκο του Pr(III).



Σχήμα 73 Οι τύποι των υποκαταστατών α) PTCH₃ β) BTCH₄, γ) etmalH₂ και δ) dimetmalH₂.

Στο παρελθόν απομονώθηκε το σύμπλοκο $[Zn_{1.5}(PTC)(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$, το οποίο είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) που αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[Zn_3L_2(H_2O)_6]$. Ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης είναι μ_6 -υποκαταστάτης και εντάσσεται με ένα ιδιαίτερα εντυπωσιακό τρόπο, που δεν είχε βρεθεί μέχρι τότε στη βιβλιογραφία. Η δομή του συγκεκριμένου συμπλόκου μπορεί να παρομοιαστεί με αυτή των υποστηριγμένων φυλλόμορφων υλικών. Αξιοσημείωτη είναι και η απομόνωση του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$, το οποίο είναι το μοναδικό διμερές του Zn με δομή ελιπούς πτερυγιοτροχού. Η δομή του διμερούς σταθεροποιείται αφενός από το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου και αφετέρου από τις αλληλεπιδράσεις που υφίστανται μεταξύ των ετεροκυκλικών υποκαταστατών. Τέλος, απομονώθηκε το διδιάστατο πολυμερές με τύπο $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$, στο οποίο ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης δρα μόνο γεφυρωτικά (έλλειψη χηλικού δακτυλίου).

Το επόμενο μας βήμα στην επιλογή υποκαταστατών ήταν η αύξηση του αριθμού των ατόμων δοτών του καρβοξυλικού υποκαταστάτη και η προφανής επιλογή ήταν το 1,2,3,4-βουτάνιο τετρακαρβοξυλικό οξύ (BTCH₄) (σχήμα 73β). Το BTCH₄ είναι ένας υποκαταστάτης, ο οποίος έχει τα ίδια χαρακτηριστικά με το PTCH₃ με μόνη διαφορά την τέταρτη καρβοξυλική ομάδα. Ως μεταλλοϊόντα εργασίας επιλέχθηκαν τα ίδια, όπως και για το PTCH₃, με τη διαφορά όμως ότι παρόλες τις προσπάθειες μας δεν μπορέσαμε να απομονώσουμε κανένα σύμπλοκο με λανθανίδια.

Η βιβλιογραφική έρευνα έδειξε ότι υπάρχει μια μεγάλη οικογένεια υβριδικών υλικών που βασίζονται τόσο στο τριμεσικό οξύ (1,3,5-τρικαρβοξυβενζόλιο) όσο και στο 1,3,5,7-αδαμαντάντετρακαρβοξυλικό οξύ. Στα οξέα αυτά οι καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται πάνω σε άκαμπτο ανθρακοσκελετό και η απόσταση μεταξύ τους είναι αρκετά μεγάλη. Σε αντίθεση με αυτά τόσο στο τρικαρβαλλυλικό όσο και στο τετρακαρβοξυλικό οξύ οι καρβοξυλικές ομάδες βρίσκονται πάνω σε ένα ιδιαίτερα εύκαμπτο αλειφατικό σκελετό στήριξης. Πιστεύουμε, λοιπόν, ότι στην περίπτωση των PTCH₃ και BTCH₄ αφενός η μικρή σχετικά απόσταση μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων και αφετέρου η ευκινησία του ανθρακικού σκελετού μπορεί να επηρεάσει το σχηματισμό πολυμερών δομών καθώς και τη γενική συμπεριφορά τους ως τρικαρβοξυλικού και τετρακαρβοξυλικού υποκαταστάτη [161, 162] αντίστοιχα.

Εκτός από τα παραπάνω από τη βιβλιογραφία [163-165] είναι ήδη γνωστό ότι υποκαταστάτες παραπλήσιοι με αυτούς τους οποίους επιλέξαμε να ασχοληθούμε, οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων κυρίως πλεγμάτων με ποικίλα μεγέθη και δομικές προτιμήσεις. Τα πλέγματα αυτά δεν είναι πυκνά παρατεταγμένα και γι'αυτό έχουν δυνητικά μεγάλους πόρους και κανάλια. Ένα δεύτερο χαρακτηριστικό τέτοιων ενώσεων με εκτεταμένες δομές είναι ότι βρίσκουν σπουδαία εφαρμογή τόσο στην κατάλυση όσο και στο διαχωρισμό διαφόρων προϊόντων. Επίσης, είναι σημαντικές επειδή έχουν συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες και μιμούνται τα ανόργανα ομόλογα τους, ζεολίθους και μοριακά κόσκινα (molecular sieves), αλλά με μεγαλύτερη ποικιλία μεγεθών και σχημάτων.

Είναι προφανές ότι η δομή του τρικαρβαλλυλικού και του τετρακαρβοξυλικού οξέος δεν τους δίνει τη δυνατότητα σχηματισμού σταθερών χηλικών δακτυλίων (οι χηλικοί δακτύλιοι που

μπορούν να σχηματισθούν με τους Ο-δότες είναι 4μελείς ή τουλάχιστον 7μελείς). Έτσι, στην περίπτωση του τρικαρβαλλυλικού οξέος, οι προβλεπόμενες δομές από την ανόργανη χημεία για τα σύμπλοκα του δε συμφωνούν με τις δομές που προτείνουν επιστήμονες άλλων ειδικοτήτων, οι οποίοι προτείνουν το σχηματισμό χηλικών δακτυλίων με το μέταλλο.

Επόμενο στάδιο της έρευνας μας ήταν η προσθήκη στα συστήματα των αντιδράσεων των πολυμερών ενός τρίτου συστατικού, το οποίο θα μπορούσε να δεσμεύσει θέσεις ένταξης από τα μεταλλοϊόντα. Σε προηγούμενη μας δουλειά είδαμε ότι όταν προστίθεται 1,10-φαινανθρολίνη σε συστήματα $Zn(II)$ / $PTCH_3$, τότε το προϊόν που απομονώνεται είναι ένα διμερές, ενώ όταν προστίθεται 4,4'-διπυριδίνη απομονώνεται πολυμερές δύο διαστάσεων. Έτσι, θεωρήσαμε ότι συστηματικοποιώντας και μελετώντας τη συμπεριφορά των τριαδικών πλέον συστημάτων, θα μπορούσαμε να αυξήσουμε τον έλεγχο σχηματισμού πολυμερών. Για το λόγο αυτό επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε αρχικά βάσεις Lewis που περιέχουν ετεροκυκλικά άτομα N. Συγκεκριμένα, επιλέξαμε τα: 1,2-(2-πυριδυλ)αιθάνιο, 1,10-φαινανθρολίνη, 2,2',5',2''-τριπυριδίνη. Έχοντας πετύχει συνθετικά με τη χρήση των ουδέτερων χηλικών υποκαταστατών προσπαθήσαμε να χρησιμοποιήσουμε ανιονικούς χηλικούς υποκαταστάτες. Επιλέχθηκαν το 2,2-διμέθυλμαλονικό οξύ (σχήμα 73γ) και το 2-αιθυλμαλονικό οξύ (σχήμα 73δ). Η υποκατάσταση στο αλειφατικό άτομο άνθρακα χρησιμοποιήθηκε για να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο η χηλική συμπεριφορά των δικαρβοξυλικών οξέων. Αναμέναμε ότι θα μπορούσαμε να απομονώσουμε τριαδικά συστήματα, τα οποία να περιέχουν ταυτόχρονα PTC^{3-} ή BTC^{4-} και έναν από τους δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Δυστυχώς, όμως, όπως φαίνεται στο πειραματικό μέρος και στη συζήτηση απομονώθηκαν μόνο δυαδικά συστήματα.

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα στερεά αντιδραστήρια ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (τρικαρβαλλυλικό οξύ ή 1,2,3-τρικαρβοξυ-προπάνιο ή PTCH₃), $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ (τετρακαρβοξυλικό οξύ ή 1,2,3,4-τετρακαρβοξυ-βουτάνιο ή BTCH₄), $\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$ (αιθυλμαλονικό οξύ ή etmalH₂), $\text{HOOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (διμεθυλμαλονικό οξύ ή dimetmalH₂), $\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$ (δισαιθυλμαλονικό οξύ ή dietmalH₂), 1,2-δισ(4-πυριδυλ)αιθάνιο (bpy-eta), 2,2' διπυριδίνη (2,2'-bpy), 4,4' διπυριδίνη (4,4'-bpy), τερπυριδίνη (terpy) και φαινανθρολίνη (phen) που χρησιμοποιήθηκαν για συνθετικούς σκοπούς ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας. Η προμήθεια των αντιδραστηρίων αυτών έγινε από τις εταιρίες Aldrich και Sigma. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας και η προμήθεια τους έγινε από την εταιρία LabScan. Τόσο τα στερεά αντιδραστήρια όσο και οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν. Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απλά αποιονισμένο στο εργαστήριο.

3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟ-ΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

3.2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι μικροανλύσεις C, H, και N έγιναν στο Εργαστήριο Στοιχειακών Αναλύσεων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων σε αναλυτή της Carlo Erba Model EA1108.

3.2.2 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Οι καμπύλες TG, DTG και DTA ελήφθησαν με όργανο DTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus της εταιρείας Shimadzu. Στο όργανο βρίσκεται προσαρμοσμένος προσωπικός υπολογιστής εφοδιασμένος με το κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της λειτουργίας του οργάνου. Χρησιμοποιήθηκε ροή ξηρού N₂ (50 ml / min). Τα βάρη των ενώσεων που μετρήθηκαν ήταν της τάξεως των 5 mg.

3.2.3 ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Τα IR φάσματα όλων των συμπλόκων καταγράφηκαν με φασματόμετρο Perkin-Elmer FT-IR στην περιοχή 4000-370 cm⁻¹. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφανή δισκία από KBr φασματοσκοπικής ποιότητας.

Επίσης, τα far-IR φάσματα των συμπλόκων καταγράφηκαν με του ιδίου τύπου φασματόμετρο στην περιοχή 710-30 cm⁻¹. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαφανή δισκία από πολυαιθυλενίου φασματοσκοπικής ποιότητας.

3.2.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

Για τη συλλογή δεδομένων περίθλασης ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκαν:

- αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου τύπου P4 της εταιρείας Siemens (τώρα Bruker) του ΔΙΚΤΥΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΙΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΤΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ. Το όργανο αποτελείται από μια γεννήτρια ακτίνων-Χ ισχύος 3KW, ένα γωνιόμετρο τεσσάρων κύκλων, έναν ανιχνευτή σπινθηρισμού και έναν υπολογιστή Pentium εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της λειτουργίας του οργάνου και
- αυτόματο Kappa CCD περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου της εταιρείας Enraf Nonius (Matti Haukka, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Joensuu, Φινλανδία).

Για την επεξεργασία των αρχικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό των οργάνων.

3.2.5 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ ΣΚΟΝΗΣ

Για την λήψη ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων Χ των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ σκόνης τύπου D8 Advance της εταιρείας Siemens, του ΔΙΚΤΥΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΙΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΟΝΑΔΩΝ ΤΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ.

Το σύστημα του περιθλασιμέτρου λειτουργεί στη γεωμετρία θ - 2θ και είναι ικανό να μετράει από ελάχιστη γωνία 1° έως 150° .

3.2.6 ΜΑΓΝΗΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

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

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

3.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

3.3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na⁺ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ 1,2,3-ΤΡΙΚΑΡΒΟΞΥΠΡΟΠΑΝΙΟΥ (Na₃PTC)

Σε 10 ml υδατικού διαλύματος PTCH₃ (0.50 gr, 2.84 mmol) προστίθενται αργά και υπό ανάδευση 8 ml υδατικού διαλύματος NaOH (0.34 gr, 8.52 mmol). Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές και άχρωμο. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα μέχρις ότου εμφανιστεί θόλωμα. Το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και στη συνέχεια ξηραίνεται διαδοχικά στον αέρα και στους 70 °C υπό κενό πάνω από silica gel.

Η ταυτοποίηση του αλάτος στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 29.99 % και H : 2.39 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο Na₃(PTC) είναι C : 29.77 % και H : 2.09 %.

3.3.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na⁺ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ 1,2,3,4-ΤΕΤΡΑΚΑΡΒΟΞΥΒΟΥΤΑΝΙΟΥ (Na₄BTC)

Σε 10 ml υδατικού διαλύματος BTCH₄ (0.50 gr, 2.14 mmol) προστίθενται αργά και υπό ανάδευση 8 ml υδατικού διαλύματος NaOH (0.34 gr, 8.54 mmol). Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές και άχρωμο. Ακολουθεί εξάτμιση του διαλύτη σε περιστροφικό ξηραντήρα μέχρις ότου εμφανιστεί θόλωμα. Το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και στη συνέχεια ξηραίνεται διαδοχικά στον αέρα και στους 70 °C υπό κενό πάνω από silica gel.

Η ταυτοποίηση του αλάτος στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 29.93 % και H : 2.09 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο Na₄(BTC) είναι C : 29.83 % και H : 1.88 %.

3.3.3 [Pr(PTC)(H₂O)₂] (1)

Στερεό Pr₆O₁₁ (0.0050 gr, 4.90 pmol), στερεό PTCH₃ (0.0052 gr, 129.40 pmol) και 50 μl H₂O προστίθενται σε γυάλινο σωλήνα διαμέτρου 2 mm, κλειστό από τη μία άκρη. Το σύστημα ψύχεται με υγρό N₂ και η άλλη άκρη του κλείνεται υπό κενό με φλόγα προπανίου. Στη συνέχεια ο κλειστός σωλήνας τοποθετείται στους 180 °C για 3 ημέρες και κατόπιν ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αργά (10 min / hr). Στο σωλήνα βρέθηκαν μερικοί πράσινοι κρύσταλλοι, οι οποίοι εκπλύθηκαν με H₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν στον αέρα. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.

Απόδοση = 70% ως προς το Pr₆O₁₁.

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(1)** στηρίχθηκε σε:

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.4 [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H₂O (2)

Στερεός ZnCl₂ (0.50 gr, 3.67 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 8ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M, καταβυθίζεται λευκό στερεό Zn(OH)₂·xH₂O. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 10 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται PTCH₃ (0.65 gr, 3.67 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 10 ml H₂O. Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min. Το διάλυμα που προκύπτει έχει χρώμα υποκίτρινο. Μετά από λίγα λεπτά και ενώ το διάλυμα δεν έχει υποστεί καμία αλλαγή, προσθέτω σε αυτό στάγδην μια ποσότητα bpy-eta (0.135 gr, 0.734 mmol) διαλυμένη σε 25 ml H₂O (με ανάδευση και ελαφριά θέρμανση). Το τελικό διάλυμα έχει υποκίτρινο χρώμα και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 30 περίπου ημέρες, καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.291 gr, 80 % ως προς τη bpy-eta

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(2)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 42.97 %, N : 5.59 % & H : 5.45 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H₂O είναι C : 43.60 %, N : 5.65 % & H : 5.29 %.

- **Φασματοσκοπία IR (cm⁻¹):**

3569w, 3435sb, 3286mb, 3099w, 3065w, 2966m, 2921m, 2663w, 2533mb, 2018mb, 1729s, 1697m, 1669w, 1636s, 1620s, 1591s, 1506m, 1456m, 1431s, 1420s, 1409s, 1391s, 1376w, 1311s, 1261s, 1248s, 1230m, 1194s, 1173m, 1097w, 1072s, 1030s, 1010m, 992m, 941s, 888s, 861m, 839s, 818s, 703m, 656m, 580m, 545s, 493m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**

1.	40 – 85 °C,	0.42 mg,	14.8 %
2.	150 – 365 °C,	0.90 mg,	31.7 %
3.	365 – 405 °C,	0.92 mg,	32.2 %
4.	405 – 485 °C,	0.46 mg,	16.0 %

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης**

3.3.5 [Zn(PTCH)(terpy)].H₂O (3)

Στερεός Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.50 gr, 1.91 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 8ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M, καταβυθίζεται λευκό στερεό Zn(OH)₂·xH₂O. Ακολουθεί φυγοκέντριση και

έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 10 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται PTCH₃ (0.34 gr, 1.91 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 20 ml H₂O. Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10min. Το διάλυμα που προκύπτει έχει χρώμα υποκίτρινο. Μετά από λίγα λεπτά και ενώ το διάλυμα δεν έχει υποστεί καμία αλλαγή, προσθέτω σε αυτό στάγδην μια ποσότητα terpy (0.015 gr, 0.064 mmol) διαλυμένη σε 10 ml MeOH. Το τελικό διάλυμα έχει υποκίτρινο χρώμα και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 περίπου ημέρες καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.026 gr, 83 % ως προς την terpy

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(3)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 51.07 %, N : 8.00 % & H : 3.75 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Zn(PTC)(terpy)].H₂O είναι C : 51.39 %, N : 8.56 % & H : 3.91 %.

- **Φασματοσκοπία IR(cm⁻¹):**

3524w, 3423sb, 3099w, 3073m, 3025m, 2951w, 2924m, 1724s, 1619s, 1597s, 1561m, 1507w, 1498m, 1477s, 1452m, 1436w, 1381s, 1339m, 1318w, 1302m, 1260s, 1223m, 1185m, 1161m, 1131w, 1093m, 1053m, 1027mh, 1016sh, 998w, 970w, 951m, 904m, 837s, 779sh, 737mh, 664m, 650sh, 638s, 587w, 515m, 446mb. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**

- | | | | |
|----|---------------|----------|--------|
| 1. | 135 – 170 °C, | 0.07 mg, | 4.8 % |
| 2. | 230 – 310 °C, | 0.23 mg, | 15.4 % |
| 3. | 350 – 490 °C, | 1.16 mg, | 78.5 % |

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.6 [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H₂O (**4**)

Στερεό (CH₃COO)₂Mn.4H₂O (0.30 gr, 1.22 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο (διάλυμα Α). Στερεό PTCH₃ (0.21 gr, 1.22 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10ml H₂O, οπότε προκύπτει διάλυμα διαυγές και άχρωμο (διάλυμα Β). Μετά την αργή προσθήκη του διαλύματος Β στο διάλυμα Α προκύπτει το διάλυμα Γ, το οποίο είναι επίσης διαυγές με χρώμα υποκίτρινο. Μετά από λίγα λεπτά και ενώ το διάλυμα δεν έχει υποστεί καμία αλλαγή, προσθέτω σε αυτό στάγδην μια ποσότητα terpy (0.057gr, 0.25 mmol) διαλυμένη σε 5ml MeOH. Το τελικό διάλυμα έχει έντονο κίτρινο χρώμα και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 3 περίπου μήνες καταβυθίζονται πορτοκαλοκόκκινοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.095 gr, 78 % ως προς την terpy.

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(4)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**
Βρέθηκε C : 51.81 %, N : 8.53 % & H : 4.01 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ είναι C : 51.54 %, N : 8.59 % & H : 4.13 %
- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**
3430sb, 3303w, 3071m, 2963w, 2942m, 2334w, 1729sh, 1618s, 1595m, 1576m, 1561s, 1498m, 1479sh, 1451s, 1438s, 1402w, 1377s, 1329w, 1314s, 1251s, 1205m, 1182w, 1146s, 1100m, 1074m, 1054m, 1013sh, 978w, 939m, 866s, 836w, 791w, 776sh, 732m, 671s, 637m, 589m, 551w, 510m, 486m, 428m, 401m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.
- **Φασματοσκοπία Far-IR (cm^{-1}):**
671mb, 656w, 651w, 638w, 617wb, 587mb, 557mb, 510m, 481mb, 428m, 401m, 376w, 336m, 304m, 279m, 256mb, 249w, 241w, 227w, 200mb, 177m, 152mh, 139m, 131w, 124m, 116m, 105w, 98sh, 88sh, 74sh, 56sh, 39sh. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.
- **Μαγνητοχημικές Μετρήσεις:**
 $\mu_{\text{eff}} = 5.91 \text{ BM}$ στους 22 °C.
- **Θερμικές μετρήσεις:**
 1. 75 – 105 °C, 0.14 mg, 2.7 %
 2. 255 – 275 °C, 0.61 mg, 11.1 %
 3. 285 – 380 °C, 3.75 mg, 68.6 %
- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**
- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης**

3.3.7 $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Στερεός $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.50 gr, 1.91 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 8ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται λευκό στερεό $\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (περίπου 3 x 10 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH₄ (1.03 gr, 4.40 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 15 ml H_2O . Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min. Το διάλυμα που προκύπτει έχει χρώμα υποκίτρινο και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 30 περίπου ημέρες καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.537 gr, 60 % ως προς το $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(5)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**
Βρέθηκε C : 20.05 % & H : 3.40 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι C : 20.48 % & H : 3.87 %.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3512mb, 3338sb, 2912w, 1583sb, 1424s, 1334m, 1284s, 1219m, 1178w, 1054w, 998m, 938w, 894m, 808w, 729w, 683m, 574mb, 512m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Φασματοσκοπία Far-IR (cm^{-1}):**

684w, 642w, 570mb, 511mb, 401mb, 279m, 178w, 172w, 151sh, 141w, 131w, 122m, 111w, 103m, 93s, 88s, 79m, 71w, 55m, 38sh. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**

1. 60 – 95 °C, 0.45 mg, 15.3 %
2. 355 – 435 °C, 1.46 mg, 49.0 %

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.8 $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6)

Στερεό $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.20 gr, 0.65 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 5 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 5ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται λευκό στερεό $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (περίπου 3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH_4 (0.46 gr, 1.95 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 15 ml H_2O . Το ίζημα δεν διαλύεται πλήρως μετά από ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και απομόνωση του υπερκείμενου υγρού. Το τελικό διάλυμα, το χρώμα του οποίου είναι υποκίτρινο, αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.215 gr, 57 % ως προς το $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(6)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 16.83 % & H : 3.33 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι C : 16.54 % & H : 3.48 %.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3588m, 3496m, 3299wb, 2974w, 2934w, 2753w, 2640w, 2549w, 1993wb, 1742s, 1697s, 1648w, 1637w, 1617w, 1606mb, 1559mb, 1419sb, 1357m, 1330m, 1306m, 1259m, 1230m, 1211m, 1196w, 1178s, 1026m, 1003m, 951m, 914m, 885m, 837m, 822w, 791w, 769w, 724m, 661m, 613s, 570m, 538m, 511m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Φασματοσκοπία Far-IR (cm^{-1}):**

662mb, 600w, 538m, 511mb, 318wb, 257wb, 247w, 227w, 202w, 171m, 151sh, 145w, 127m, 121sh, 99mh, 93s, 88s, 73m, 56s, 39s. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**
 1. 70 – 105 °C, 0.48 mg, 11.9 %
 2. 365 – 430 °C, 1.30 mg, 32.0 %
- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**
- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης**

3.3.9 [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O (7)

Στερεό Co(NO₃)₂·6H₂O (0.25 gr, 0.86 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 8 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές και έχει χρώμα ροζ. Με την αργή προσθήκη 5ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται στερεό Co(OH)₂·xH₂O το χρώμα του οποίου σταδιακά σκουραίνει. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH₄ (0.40 gr, 1.72 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 15 ml H₂O. Το ίζημα δεν διαλύεται πλήρως μετά από ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντριση και απομόνωση του υπερκείμενου υγρού. Το τελικό διάλυμα, το χρώμα του οποίου είναι ροζ, αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 20 περίπου ημέρες καταβυθίζονται ανοιχτόχρωμοι ροζ κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.22 gr, 54 % ως προς το Co(NO₃)₂·6H₂O

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(7)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**
Βρέθηκε C : 20.03 % και H : 4.59 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O είναι C : 20.26 % και H : 4.26 %.
- **Φασματοσκοπία IR(cm⁻¹):**
3426sb, 3246wb, 2993w, 2923w, 2855w, 2311wb, 2056wb, 1625sb, 1560w, 1543m, 1507m, 1490w, 1417s, 1392s, 1341m, 1285s, 1219s, 1173w, 1086mb, 927m, 870s, 809m, 721w, 677m, 618m, 575m, 511w. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.
- **Φασματοσκοπία Far-IR (cm⁻¹):**
616wb, 574wb, 390wb, 279w, 275w, 249w, 181w, 172m, 156w, 152m, 139w, 101mh, 96m, 88sh, 78m, 74m, 57s, 48w, 39s. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.
- **Μαγνητοχημικές Μετρήσεις:**
 $\mu_{\text{eff}} = 2.09 \text{ BM}$ στους 22 °C.
- **Θερμικές μετρήσεις**
 1. 85 – 185 °C, 0.77 mg, 18.8 %
 2. 330 – 400 °C, 1.62 mg, 39.3 %
- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.10 [Cd(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (8)

Στερεό Cd(NO₃)₂·4H₂O (0.20 gr, 0.65 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 5 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 5ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται λευκό στερεό Cd(OH)₂·xH₂O. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH₄ (0.30 gr, 1.29 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 10 ml H₂O. Το ίζημα δεν διαλύεται πλήρως μετά από ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντριση και απομόνωση του υπερκείμενου υγρού, το χρώμα του οποίου είναι υποκίτρινο. Μετά από λίγα λεπτά και ενώ το διάλυμα δεν έχει υποστεί καμία αλλαγή, προσθέτω σε αυτό στάγδην μια ποσότητα phen (6.40 mgr, 0.032 mmol) διαλυμένη σε 20 ml H₂O (με ανάδευση και ελαφριά θέρμανση). Το τελικό διάλυμα έχει υποκίτρινο χρώμα και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 5 περίπου ημέρες, καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.015 gr, 81 % ως προς τη phen

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(8)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 42.75 %, N : 4.79 % & H : 3.33 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Cd(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O είναι C : 42.83 %, N : 4.99 % & H : 3.60 %.

- **Φασματοσκοπία IR (cm⁻¹):**

3404m, 3179mb, 3063m, 2985w, 2926w, 2653w, 2535mb, 1985w, 1945w, 1729s, 1694s, 1619m, 1580s, 1541s, 1516s, 1430s, 1410m, 1394s, 1346m, 1320w, 1305m, 1282s, 1216s, 1195m, 1150s, 1102m, 1072w, 1051w, 1027w, 1009m, 989m, 953w, 918m, 896m, 864m, 851s, 805m, 779m, 727s, 702m, 655m, 641m, 555m, 539m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Φασματοσκοπία Far-IR(cm⁻¹)**

641mb, 554w, 539w, 473w, 462w, 420m, 304wb, 279m, 240mb, 206w, 200w, 172m, 152mh, 137m, 127m, 120w, 110m, 106m, 98m, 89s, 74s, 64m, 56m, 48w, 39sh. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις:**

- | | | | |
|----|---------------|----------|--------|
| 1. | 95 – 150 °C, | 0.10 mg, | 9.9 % |
| 2. | 220 – 260 °C, | 0.17 mg, | 16.7 % |
| 3. | 375 – 500 °C, | 0.56 mg, | 55.2 % |

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ σκόνης**

3.3.11 [Co(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (9)

Στερεό Co(NO₃)₂·6H₂O (0.25 gr, 0.86 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 8 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές και έχει χρώμα ροζ. Με την αργή προσθήκη 5ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται στερεό Cd(OH)₂·xH₂O το χρώμα του οποίου σταδιακά σκουραίνει. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH₄ (0.40 gr, 1.72 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 10 ml H₂O. Το ίζημα δεν διαλύεται πλήρως μετά από ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντριση και απομόνωση του υπερκείμενου υγρού, το χρώμα του οποίου είναι ροζ. Μετά από λίγα λεπτά και ενώ το διάλυμα δεν έχει υποστεί καμία αλλαγή, προσθέτω σε αυτό στάγδην μια ποσότητα phen (8.50 mgr, 0.043 mmol) διαλυμένη σε 15 ml H₂O (με ανάδευση και ελαφριά θέρμανση). Το τελικό διάλυμα έχει έντονο ροζ χρώμα και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 15 περίπου ημέρες, καταβυθίζονται σκουρόχρωμοι ροζ κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.017 gr, 78 % ως προς τη phen

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου (9) στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 41.35 %, N : 4.79 % & H : 3.98 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Co(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O είναι C : 41.89 %, N : 4.88 % & H : 3.87 %.

- **Φασματοσκοπία IR(cm⁻¹):**

3376m, 3162mb, 3059w, 2987w, 2929m, 2793wb, 2653w, 2539mb, 2345w, 1994w, 1974w, 1951w, 1936w, 1729s, 1694s, 1640w, 1625m, 1585m, 1567s, 1536m, 1513m, 1500w, 1445wh, 1426mh, 1411mb, 1395sh, 1346mh, 1322mh, 1307m, 1284sh, 1213sh, 1196m, 1151sh, 1102m, 1072w, 1048w, 1025w, 1004m, 989mb, 918m, 897s, 868m, 849sh, 805m, 777m, 727sh, 686m, 643m, 605w, 544m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Φασματοσκοπία Far-IR (cm⁻¹):**

687w, 643m, 628w, 604w, 558w, 545mb, 482w, 464mb, 423mb, 354mb, 305wb, 279m, 255m, 244m, 204m, 197w, 186w, 151sh, 125m, 112m, 99sh, 88m, 75s, 58m, 38sh. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Μαγνητοχημικές Μετρήσεις:**

μ_{eff} = 3.81 BM στους 22 °C.

- **Θερμικές μετρήσεις**

- | | | | |
|----|---------------|----------|--------|
| 1. | 150 – 195 °C, | 0.10 mg, | 7.1 % |
| 2. | 220 – 280 °C, | 0.17 mg, | 11.4 % |
| 3. | 280 - 400 °C, | 0.97 mg, | 65.7 % |

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.12 [Zn(etmal)(H₂O)_{2.5}] (10)

Στερεός Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.50 gr, 1.91 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 8ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M, καταβυθίζεται λευκό στερεό Zn(OH)₂·xH₂O. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 10 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται etmalH₂ (0.200 gr, 1.52 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 15ml H₂O. Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, έχει χρώμα υποκίτρινο και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 40 περίπου ημέρες καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.179 gr, 49 % ως προς το etmalH₂.

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(10)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 24.43 % & H : 4.55 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Zn(etmal)].2.5H₂O είναι C : 24.97 % & H : 4.62 %.

- **Φασματοσκοπία IR(cm⁻¹):**

3338sb, 2993m, 2970m, 2947w, 2878w, 2362mb, 2343w, 2204wb, 1585s, 1567s, 1463s, 1443s, 1423s, 1385m, 1358s, 1334m, 1307sb, 1266m, 1243m, 1157w, 1094s, 1037s, 982s, 959s, 897m, 856mb, 800m, 760m, 715m, 689m, 605w, 545mb, 493w, 450m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**

1. 90 – 155 °C, 0.47 mg, 18.3 %
2. 230 – 300 °C, 1.32 mg, 52.3 %

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.3.13 [Zn(dimetmal)(H₂O)] (11)

Στερεός Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.50 gr, 1.91 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 10 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 8ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M, καταβυθίζεται λευκό στερεό Zn(OH)₂·xH₂O. Ακολουθεί φυγοκέντρωση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3 x 10 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται dimetmalH₂ (0.200 gr, 1.52 mmol), το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 20 ml H₂O. Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, έχει χρώμα υποκίτρινο και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 20 περίπου ημέρες καταβυθίζονται άχρωμοι κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.139 gr, 43 % ως προς το dimetmalH₂

Η ταυτοποίηση του συμπλόκου **(11)** στηρίχθηκε σε:

- **Στοιχειακές αναλύσεις:**

Βρέθηκε C : 28.43 % & H : 3.95 %. Οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές για τον τύπο [Zn(dimetmal)].H₂O είναι C : 28.13 % & H : 3.78 %.

- **Φασματοσκοπία IR(cm⁻¹):**

3353sb, 3178sb, 3011m, 2995m, 2984m, 2954m, 2209wb, 1620sb, 1566sb, 1466mh, 1434mh, 1382w, 1365s, 1345sb, 1209sh, 1180sh, 1016m, 966sh, 953sh, 907sh, 866sh, 813s, 797s, 771s, 700s, 664w, 600s, 532s, 474w, 410s. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

- **Θερμικές μετρήσεις**

1. 130 – 230 °C, 0.13 mg, 8.1 %
2. 260 – 330 °C, 0.97 mg, 62.0 %

- **Περίθλαση Ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου**

3.4 Ο ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ (1)-(11)

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων ήταν τα Siemens P4 με πηγή Mo και μονοχρωμάτωρα γραφίτη του Δικτύου Οριζοντίων Εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και Rigaku MM007 με πηγές Mo ή Cu και ανιχνευτή CCD κάμερα Mercury.

Η επίλυση των δομών των ενώσεων **(1) – (11)** πραγματοποιήθηκε με άμεσες μεθόδους (πρόγραμμα **[166α]** SIR-92 και **[166β]** SHELXS-97) και η βελτιστοποίηση τους με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων πλήρους μήτρας πάνω στα F² (πρόγραμμα **[166β]** SHELXL-97). Πολλά από τα άτομα H που περιέχονται στα σύμπλοκα **(1) – (11)** εντοπίστηκαν στους χάρτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας Fourier. Όλα τα οργανικά άτομα H τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες θέσεις και βελτιστοποιήθηκαν εξαρτώμενα από τα γονικά άτομα. Τα όξινα πρωτόνια των υποκαταστατών και τα πρωτόνια του νερού βρέθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά χρησιμοποιώντας περιορισμούς του SHELXL και οι θέσεις τους βελτιστοποιήθηκαν με τη χρησιμοποίηση ιστροπικών θερμικών παραμέτρων, ενώ όλα τα μη-υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν με ανιστροπικές θερμικές παραμέτρους. Στους πίνακες 4 - 7 που ακολουθούν, παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και συνοπτικές πληροφορίες για τη συλλογή των δεδομένων και τη βελτιστοποίηση των δομών των συμπλόκων **(1) – (11)**.

Οι εικόνες που αφορούν τις δομές που παρουσιάζονται σε αυτή τη διατριβή έγιναν με το πρόγραμμα X-Seed **[166γ]** ενώ οι τοπολογίες και τα σχήματα των κενών χώρων των πλεγμάτων έγιναν με τα προγράμματα TOPOS **[166δ]** και Systre **[166ε]**, αντίστοιχα.

Πίνακας 4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[Pr(PTC)(H_2O)_2]$ **(1)** $[Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H_2O$ **(2)** και $[Zn(PTCH)(terpy)].H_2O$ **(3)**.

Παράμετρος	1	2	3
Εμπειρικός Τύπος	C ₆ H ₉ O ₈ Pr	C ₁₈ H ₂₆ N ₂ O ₁₀ Zn	C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₇ Zn
Μοριακό Βάρος	350.04	495.78	490.76
Κρυσταλλικό σύστημα	P-1	P2 ₁ /c	P-1
Ομάδα συμμετρίας χώρου	Τρικλινές	Μονοκλινές	Τρικλινές
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71069	0.71069	0.71073
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας			
a (Å)	6.908 (5)	9.267 (5)	8.6172 (12)
b (Å)	8.774 (5)	16.749 (5)	9.9247 (13)
c (Å)	8.816 (5)	14.159 (5)	12.1183 (15)
α (°)	99.550 (5)	90.000 (5)	87.371 (5)
β (°)	110.210 (5)	90.890 (5)	82.680 (5)
γ (°)	104.460 (5)	90.000 (5)	70.794 (6)
V (Å ³)	466.5 (5)	2197.4 (16)	970.7 (2)
Z	2	4	2
D υπολογισμένη (Mg/m ³)	2.492	1.499	1.679
μ (mm ⁻¹)	5.245	1.174	1.319

Παράμετρος	1	2	3
F(000)	336	1032	504
Crystal size (mm)	0.15 x 0.05 x 0.15	0.05 x 0.05 x 0.10	0.10 x 0.05 x 0.10
Εύρος θ για τη συλλογή δεδομένων (deg.)	2.56-27.46	1.88-25.51	3.83-27.27
Όρια δεικτών	-8 < = h < = 8 -11 < = k < = 11 0 < = l < = 11	-11 < = h < = 11 0 < = k < = 19 0 < = l < = 17	-8 < = h < = 7 -8 < = k < = 11 -14 < = l < = 10
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	2091	3847	1816
Μοναδικές ανακλάσεις	2091 [R(int) = 0.0000]	3847 [R(int) = 0.0000]	1366 [R(int) = 0.0314]
Πληρότητα στοp θ = 25.00	98 %	93.7 %	31.4 %
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²
Δεδομένα / Περιορισμοί / Παράμετροι	2091 / 4 / 152	3847 / 3 / 293	1366 / 5 / 271
Goof	1.176	1.063	1.076
Τελικοί δείκτες R^α [I>2σ(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0789	R1 = 0.0827, wR2 = 0.2080	R1 = 0.0485, wR2=0.1077
R^α δείκτες (all data)	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0791	R1 = 0.1493, wR2 = 0.2935	R1 = 0.0700, wR2=0.1190
(Δρ)_{max} (Δρ)_{min} (e.Å⁻³)	1.145, -3.089	0.725, -0.853	0.268, -0.348

^aΓια τις ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν

Πίνακας 5 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H₂O (**4**), [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (**5**) και [Cd₂(BTC)(H₂O)₄].3H₂O (**6**).

Παράμετρος	4	5	6
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₁ H ₂₀ N ₃ O _{7.5} Mn	C ₈ H ₁₈ O ₁₄ Zn ₂	C ₈ H ₁₉ O ₁₅ Cd ₂
Μοριακό Βάρος	489.34	468.90	580.03
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Ορθορομβικό	P-1
Ομάδα συμμετρίας χώρου	Pbna	P2cb	Τρικλινές
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71069	0.71069	1.54178
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας			
a (Å)	13.505 (5)	8.480 (5)	9.054 (5)
b (Å)	15.182 (5)	13.128 (5)	9.894 (5)
c (Å)	19.432 (5)	13.972 (5)	10.091 (5)
α (°)	90.000 (5)	90.000 (5)	78.790 (5)
β (°)	90.000 (5)	90.000 (5)	63.520 (5)
γ (°)	90.000 (5)	90.000 (5)	75.470 (5)
V (Å ³)	3984 (2)	1554.4 (12)	779.7 (7)
Z	8	4	2
D υπολογισμένη (Mg/m ³)	1.632	2.003	2.471
μ (mm ⁻¹)	0.718	3.157	22.648

Παράμετρος	4	5	6
F(000)	2016	952	566
Crystal size (mm)	0.10 x 0.20 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.20	0.15 x 0.10 x 0.15
Εύρος θ για τη συλλογή δεδομένων (deg.)	4.64-69.10	2.13-25.52	4.64-69.10
Όρια δεικτών	0 < = h < = 10 -11 < = k < = 11 -10 < = l < = 10	-9 < = h < = 10 12 < = k < = 15 -16 < = l < = 16	0 < = h < = 10 -11 < = k < = 11 -10 < = l < = 10
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	2702	8565	2702
Μοναδικές ανακλάσεις	2544 [R(int) = 0.0426]	2512 [R(int) = 0.0593]	2544 [R(int) = 0.0426]
Πληρότητα στο θ = 25.00	87.8 %	93.5 %	87.8 %
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²
Δεδομένα / Περιορισμοί / Παράμετροι	2544 / 11 / 259	2512 / 21 / 245	2544 / 11 / 259
Goof	1.051	1.074	1.051
Τελικοί δείκτες R^α [I>2σ(I)]	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1532	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1407	R1 = 0.0587, wR2 = 0.1532
R^α δείκτες (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1656	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1581	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1656
(Δρ)_{max} (Δρ)_{min} (e.Å⁻³)	2.483, -2.434	0.977, -1.485	2.483, -2.434

^αΓια τις ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν

Πίνακας 6 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[Co_2(BTC)(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ (**7**), $[Cd(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**8**) και $[Co(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**9**).

Παράμετρος	7	8	9
Εμπειρικός Τύπος	C ₈ H ₂₀ O ₁₅ Co ₂	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Cd	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₁₀ Co
Μοριακό Βάρος	474.10	560.78	507.31
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	C2/c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073	0.71073	0.71070
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας			
a (Å)	27.935 (4)	7.7671 (11)	7.668 (5)
b (Å)	8.0797 (8)	23.097 (3)	22.947 (5)
c (Å)	16.039 (2)	12.1690 (16)	11.903 (5)
α (°)	90	90	90.000 (5)
β (°)	119.9200 (10)	107.009 (5)	106.829 (5)
γ (°)	90	90	90.000 (5)
V (Å ³)	3137.7 (7)	2087.6 (5)	2004.7 (16)
Z	4	4	4
D υπολογισμένη (Mg/m ³)	2.007	1.784	1.681
μ (mm ⁻¹)	2.196	1.109	0.921

Παράμετρος	7	8	9
F(000)	1936	1128	1044
Crystal size (mm)	0.15 x 0.15 x 0.10	0.20 x 0.15 x 0.10	0.10 x 0.10 x 0.10
Εύρος θ για τη συλλογή δεδομένων (deg.)	2.55-27.47	3.53-27.43	1.77-28.65
Όρια δεικτών	0 < = h < = 34 -9 < = k < = 5 -18 < = l < = 16	-9 < = h < = 8 -22 < = k < = 27 -14 < = l < = 10	-9 < = h < = 9 -24 < = k < = 28 -10 < = l < = 14
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	4248	9217	13881
Μοναδικές ανακλάσεις	2956 [R(int) = 0.0283]	3138 [R(int) = 0.0590]	4373 [R(int) = 0.1594]
Πληρότητα στο θ = 25.00	82.2 %	66.1 %	84.7 %
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²
Δεδομένα / Περιορισμοί / Παράμετροι	2956 / 0 / 227	3138 / 2 / 320	4373 / 0 / 321
Goof	1.125	1.152	1.024
Τελικοί δείκτες R^α [I>2σ(I)]	R1 = 0.0823, wR2 = 0.1965	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1169	R1 = 0.0798, wR2 = 0.1748
R^α δείκτες (all data)	R1 = 0.1065, wR2 = 0.2138	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1228	R1 = 0.1570, wR2 = 0.2441
(Δρ)_{max} (Δρ)_{min} (e.Å⁻³)	4.564, -1.280	0.977, -1.485	1.002, -1.508

^αΓια τις ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν

Πίνακας 7 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[Zn(etma)](H_2O)_{2.5}$ **(10)** και $[Zn(dimetma)](H_2O)$ **(11)**.

Παράμετρος	10	11
Εμπειρικός Τύπος	C ₅ H ₁₁ O _{6.5} Zn	C ₅ H ₈ O ₅ Zn
Μοριακό Βάρος	240.51	213.48
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	C22 ₂	P2 ₁ /c
Θερμοκρασία (K)	293(2)	293(2)
Μήκος κύματος (Å)	0.71073	0.7107
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας		
a (Å)	10.249 (11)	8.658 (4)
b (Å)	11.901 (6)	8.596 (4)
c (Å)	13.696 (9)	9.497 (4)
α (°)	90	90
β (°)	90	102.268 (14)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	1670 (2)	690.6 (5)
Z	8	4
D υπολογισμένη (Mg/m ³)	1.913	2.053
μ (mm ⁻¹)	2.938	3.524

Παράμετρος	10	11
F(000)	984	432
Crystal size (mm)	0.15 x 0.15 x 0.10	0.10 x 0.10 x 0.15
Εύρος θ για τη συλλογή δεδομένων (deg.)	2.97-28.62	3.23-28.46
Όρια δεικτών	-10 < = h < = 13	-10 < = h < = 8
	-14 < = k < = 14	-11 < = k < = 10
	-17 < = l < = 16	-11 < = l < = 12
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	5675	4532
Μοναδικές ανακλάσεις	1771 [R(int) = 0.0427]	1486 [R(int) = 0.1160]
Πληρότητα στο θ = 25.00	87.4 %	85.1 %
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²	Ελάχιστα τετράγωνα πλήρους μήτρας στο F ²
Δεδομένα / Περιορισμοί / Παράμετροι	1771 / 0 / 136	1486 / 0 / 102
Goof	0.846	0.918
Τελικοί δείκτες R ^α [I>2σ(I)]	R1 = 0.0195, wR2 = 0.0388	R1 = 0.0510, wR2 = 0.0889
R ^α δείκτες (all data)	R1 = 0.0205, wR2 = 0.0392	R1 = 0.0603, wR2 = 0.0926
(Δρ) _{max} (Δρ) _{min} (e.Å ⁻³)	0.249, -0.312	1.112, -0.704

^αΓια τις ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν

4 Αποτελέσματα & Συζήτηση

το σχηματισμό πολυμερών ενώσεων δύο ή και τριών διαστάσεων με ιδιαίτερα μεγάλους πόρους **[167α]**. Η παρατήρηση αυτή αποτέλεσε την κινητήριο δύναμη των προσπαθειών μας, δεδομένου ότι είχαμε ήδη απομονώσει το σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$.

Για την απομόνωση του συμπλόκου $[Zn(TCAH)(bpy-eta)] \cdot 4H_2O$ **(2)** πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές στοιχειομετρικές αναλογίες (3: 3: 1, 5: 5: 1 ή ακόμα και 10:10:1) κυρίως για την απομόνωση μονοκρυστάλλων. Οι δύο πρώτες αναλογίες οδήγησαν στην απομόνωση κρυσταλλικών στερεών, ενώ η τρίτη στην απομόνωση κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφική μελέτη. Έτσι, η 10: 10: 1 αντίδραση του $Zn(II)$ με το $PTCH_3$ και την $bpy-eta$, αντίστοιχα, οδήγησε στο σχηματισμό του δισδιάστατου πολυμερούς συμπλόκου **(2)**, όπως άλλωστε είχε προβλεφθεί. Ο σχηματισμός του συμπλόκου με τύπο $[Zn(TCAH)(bpy-eta)] \cdot 3H_2O$ **(2)** περιγράφεται από την εξίσωση **(I)**.

Το σύμπλοκο **(2)** απομονώθηκε με τη μορφή λευκού, μικροκρυσταλλικού στερεού και είναι ιδιαίτερα σταθερό σε φυσιολογικές συνθήκες. Διαλύεται τόσο σε νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες όπως η $MeOH$, η $EtOH$ και το $MeCN$.

Στη συνέχεια μελετήσαμε το τριαδικό σύστημα $Zn(II)/ PTCH_3/ terpy$. Η επιλογή της $terpy$ δεν έγινε τυχαία, αλλά οφειλόταν στη χημική μας περιέργεια. Φανταστήκαμε ότι τουλάχιστον τρεις από τις θέσεις ένταξης του $Zn(II)$ θα καταλαμβάνονταν από ένα *τερματικό* μόριο $terpy$. Το γεγονός αυτό, αφενός ελαττώνει τις πιθανότητες σχηματισμού πολυμερών συμπλόκων, αφετέρου ευνοεί το σχηματισμό των περισσότερο ευδιάλυτων πλειάδων ή μονομερών. Παράλληλα, η μεγάλη ικανότητα της $terpy$ να συμμετέχει σε π-π αλληλεπιδράσεις (τύπου θημωνιάς) **[167β, 167γ]**. Θεωρήσαμε ότι ίσως ήταν σε θέση να προσδώσει στο σύμπλοκο επιπλέον σταθερότητα και να κρυσταλλώσει πιο εύκολα. Τέλος, χρησιμοποιήσαμε τον υποκαταστάτη $terpy$, καθώς επιθυμούσαμε να μελετήσουμε τη δομή του συμπλόκου που θα προέκυπτε σε σύγκριση με αυτή του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$.

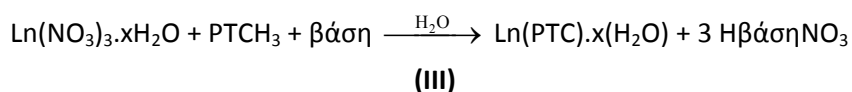
Πράγματι από την αντίδραση του συστήματος $Zn(II)/ TCAH_3/ terpy$ σε γραμμομοριακή αναλογία 25:25:1 απομονώθηκε το μονοδιάστατο πολυμερές με τύπο $[Zn(PTCH)(terpy)] \cdot H_2O$ **(3)**, του οποίου η σύνθεση περιγράφεται από την εξίσωση **(II)**. Όπως φαίνεται από το χημικό του τύπο το σύμπλοκο **(3)** σχηματίζεται από την 1:1:1 αντίδραση μεταξύ $Zn(II)$, $PTCH_3$ και της $terpy$. Η ίδια αντίδραση όταν πραγματοποιήθηκε με συστήματα αντίδρασης που περιείχαν μεγαλύτερη ποσότητα $terpy$ (15:15:1 και 10:10:1) δεν έδωσε «καθαρό» το προϊόν, αλλά μίγματα. Δηλαδή, στην περίπτωση αυτή η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων επηρεάζει την ταυτότητα του προϊόντος.

Το σύμπλοκο **(3)** απομονώθηκε με τη μορφή λευκού, μικροκρυσταλλικού στερεού και είναι ιδιαίτερα σταθερό σε φυσιολογικές συνθήκες. Διαλύεται τόσο σε νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες όπως η $MeOH$, η $EtOH$ και το $MeCN$.

Ολοκληρώνοντας τη μελέτη του συστήματος $Zn(II)/ PTCH_3/$ βάση Lewis, οι πειραματικές μας προσπάθειες στράφηκαν προς τα λανθανίδια και το μαγγάνιο. Αξίζει να σημειώσουμε ότι συστήματα όπως τα $Cd(II) / PTCH_3$ και $Cu(II) / PTCH_3$, είχαν ήδη μελετηθεί στα πλαίσια προηγούμενης ερευνητικής εργασίας και τα προϊόντα που απομονώθηκαν ήταν μικροκρυσταλλικά στερεά και όχι μονοκρυστάλλοι.

Στην περίπτωση των λανθανιδίων μελετήσαμε τα συστήματα $\text{Ln(III)} / \text{PTCH}_3$, $\text{Ln(III)} / \text{PTCH}_3 /$ βάση Lewis και όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν με στοιχειομετρικές αναλογίες των αντιδρώντων. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε ήταν το H_2O . Στην αρχική μας προσέγγιση σ' αυτό το σύστημα προσπαθήσαμε να χρησιμοποιήσουμε παρόμοιες συνθήκες, όπως και στο σύστημα του $\text{Zn(II)} / \text{PTCH}_3$. Η συμπεριφορά των Ln(III) , όμως, ήταν διαφορετική. Έτσι, ενώ στην πραγματικότητα το πρόσφατα παρασκευασμένο οξείδιο των λανθανιδίων $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ φαινόταν ότι αντιδρούσε με τον καρβοξυλικό υποκαταστάτη, δεν περνούσαμε ποτέ από κατάσταση διαλύματος, κάτι το οποίο συνέβαινε στην περίπτωση του Zn(II) . Τα στερεά ένυδρα οξείδια των λανθανιδίων αντιδρούσαν, αλλά μετατρέπονταν σε διαφορετικά στερεά, κυρίως άμορφα, για τα οποία στοιχειακές αναλύσεις μας έδειχναν μοριακούς τύπους $\text{Ln(PTC)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Συνεχίζοντας τις πειραματικές μας προσπάθειες με σκοπό να απομονώσουμε κρυσταλλικά προϊόντα, προσπαθήσαμε να πραγματοποιήσουμε τις αντιδράσεις:



Δηλαδή, σε υδατικό διάλυμα που περιείχε ισοδύναμες ποσότητες νιτρικού άλατος του λανθανιδίου και τρικαρβοξυλικό οξύ προσθέταμε βάση μέχρι που να διαλύεται το θόλωμα που σχηματιζόταν. Ως βάσεις χρησιμοποιήθηκαν το NaOH , η NH_3 και το CH_3COONa . Επαναλήψιμα μικροκρυσταλλικά στερεά παραλήφθηκαν στην περίπτωση της NH_3 και σε $\text{pH} = 3.8$. Ο χημικός τύπος των στερεών που απομονώθηκαν ήταν $\text{La(PTC)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln(PTC)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [$x = 5$ για $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Gd}$ και $x = 3$ για $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$], αλλά παρόλο που αυτά ήταν ταυτοποιημένα από πλευράς σύστασης, σε καμία περίπτωση δεν μπορέσαμε να απομονώσουμε κρυστάλλους κατάλληλους για χαρακτηρισμό με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

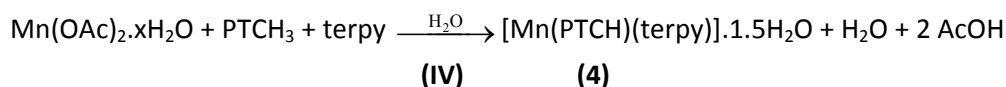
Έτσι, καταφύγαμε στην τρίτη συνθετική μας προσέγγιση, σε υδροθερμικές μεθόδους. Τα αποτελέσματα δικαίωσαν την τρίτη πειραματική μας επιλογή, μόνο κατά ένα μέρος. Καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι απομονώθηκαν στην περίπτωση του Pr(III) . Το σύστημα $\text{Pr}_6\text{O}_{11} / 26 \text{PTCH}_3 / 1500 \text{H}_2\text{O}$ στους 180°C για 3 ημέρες οδήγησε στην απομόνωση κρυστάλλων κατάλληλων για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, με τύπο $[\text{Pr(PTC)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Σε αρκετές περιπτώσεις και κυρίως με τα ελαφρύτερα λανθανίδια απομονώθηκαν μικροκρυσταλλικά στερεά, τα οποία ήταν ισόμορφα με το $[\text{Pr(PTC)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Τέλος, τα βαρύτερα λανθανίδια έδιναν προϊόντα με διαφορετική δομή, όπως ελέγχθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ σε σκόνη.

Στη συνέχεια ασχοληθήκαμε με το σύστημα $\text{Mn(II)} / \text{PTCH}_3$. Όπως ακριβώς και στις προηγούμενες περιπτώσεις, η πρώτη συνθετική προσέγγιση που έγινε στο σύστημα αυτό περιελάμβανε την αντίδραση νιτρικών και χλωριούχων αλάτων του Mn(II) με το οξύ παρουσία βάσης για την αποπρωτονίωση του. Σε όλες, όμως, τις περιπτώσεις απομονώναμε προϊόντα, τα οποία περιείχαν αντισταθμιστικά ιόντα του μητρικού άλατος και επιπλέον, η σύσταση τους ήταν μη επαναλήψιμη. Έχοντας την υποψία ότι τα παραπάνω στερεά είναι πολυμερή (κυρίως λόγω της δυσδιαλυτότητας τους) στραφήκαμε στη μελέτη των τριαδικών συστημάτων $\text{Mn(II)} / \text{PTCH}_3 /$ βάση Lewis. Όπως ακριβώς και στην περίπτωση του Zn ελπίζαμε ότι τουλάχιστον δύο

από τις θέσεις ένταξης του Mn θα καταλαμβάνονταν από τερματικά μόρια της βάσης Lewis. Υποθέσαμε ότι αυτό αφενός θα ευνοούσε το σχηματισμό ευδιάλυτων πλειάδων ή μονομερών και αφετέρου θα μείωνε τις πιθανότητες σχηματισμού πολυμερών συμπλόκων. Επιπλέον, από τις πιο συνηθισμένες βάσεις Lewis χρησιμοποιήσαμε κυρίως τη phen και την terpy, καθώς έχουν μεγάλη ικανότητα να συμμετέχουν σε π-π αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς [167β, 167γ] και να σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή των συμπλόκων στα οποία περιέχονται.

Μετά από αρκετά ανεπιτυχή πειράματα (από την πλευρά της δυνατότητας κρυστάλλωσης), βρέθηκε ότι το σύμπλοκο **(4)** σχηματίζεται με την απ' ευθείας αντίδραση των συστατικών του, δηλαδή αντίδραση μεταξύ του τρικαρβαλλυλικού οξέος, του $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και της terpy (διαλυμένη σε MeOH). Η στοιχειομετρική αντίδραση παρασκευής του συμπλόκου **(4)** σκιαγραφείται στη χημική εξίσωση (IV).

Όπως φαίνεται και από το χημικό του τύπο το σύμπλοκο **(4)** σχηματίζεται από την 1:1:1 αντίδραση των $\text{Mn}(\text{II})$, PTCH₃ και terpy αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το μίας διάστασης σύμπλοκο $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **(4)** προκύπτει μόνο με αντίδραση των συστατικών του σε γραμμομοριακή αναλογία 5: 5: 1. Η ίδια αντίδραση όταν πραγματοποιήθηκε με συστήματα αντίδρασης που περιείχαν μεγαλύτερη (3: 3: 1 και 1: 1: 1) αλλά και μικρότερη (10: 10: 1 και 15: 15: 1) ποσότητα terpy δεν έδωσε «καθαρό» το προϊόν, αλλά μίγματα. Δηλαδή, και στην περίπτωση του συμπλόκου **(4)** η γραμμομοριακή αναλογία των αντιδρώντων επηρεάζει την ταυτότητα του προϊόντος.



Αξίζει να σημειωθεί ότι το σύμπλοκο **(4)** κρυσταλλώθηκε με τελείως ανάλογο τρόπο με αυτό των συμπλόκων **(1)-(3)** που περιγράφησαν προηγουμένως. Το μοναδικό διαφορετικό σημείο είναι ο χρόνος απομόνωσης του προϊόντος. Στην τελευταία περίπτωση το προϊόν λήφθηκε σε διάστημα 3 μηνών, ενώ στις προηγούμενες απαιτήθηκε διάστημα μόλις λίγων ημερών.

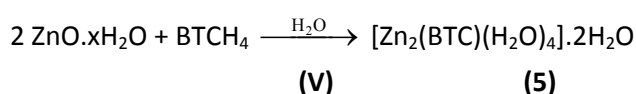
4.1.2 ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ BTCH₄ / M (ΟΠΟΥ M: Zn(II), Cd(II) & Co(II)) ΚΑΙ BTCH₄ / M / phen (ΟΠΟΥ M: Cd(II) & Co(II))

Όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά στο υποκεφάλαιο II. Σκοπός, το ερευνητικό ενδιαφέρον για τη σύνθεση συμπλόκων του τετρακαρβοξυλικού υποκαταστάτη BTCH₄ ήταν διττό. Επιδιώκαμε: α) να απομονώσουμε πολυμερή ένταξης, που περιέχουν αυτόν τον εύκαμπτο πολυκαρβοξυλικό υποκαταστάτη και να μελετήσουμε τις τοπολογίες και τις ιδιότητες τους και β) τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη σύγκριση των δομικών ιδιοτήτων των συμπλόκων M(II) / BTCH₄ / βάση Lewis που θα παρασκευάζαμε με αυτές των γνωστών συμπλόκων M(II) / PTCH₃ / βάση Lewis.

Ακολουθώντας την ίδια στρατηγική με αυτή του υποκεφαλαίου Α (συστήματα αντιδράσεων με PTCH₃) πραγματοποιήσαμε αντιδράσεις μεταξύ των ευδιάλυτων νιτρικών και

χλωριούχων «αλάτων» των μετάλλων με το οξύ παρουσία βάσης για την αποπρωτονίωση του, καθώς και της ετεροκυκλικής βάσης phen σε ορισμένες περιπτώσεις. Δυστυχώς, όμως, σε όλες τις περιπτώσεις απομονώναμε προϊόντα (σκόνης ή μίγματα) ακατάλληλα για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων – Χ. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις το τελικό προϊόν είτε περιείχε αντισταθμιστικά ιόντα του μητρικού άλατος είτε η σύσταση του ήταν μη επαναλήψιμη. Τη λύση και σε αυτή την περίπτωση έδωσε το πρόσφατα παρασκευασμένο ένυδρο υδροξείδιο του M(II), το οποίο διαλύεται παρουσία του BTCH₄ και οδηγεί στο σχηματισμό διαυγούς διαλύματος.

Καταρχήν μελετήσαμε το σύστημα Zn(II) / BTCH₄. Η χημική εξίσωση (V) που φαίνεται παρακάτω περιγράφει τη στοιχειομετρική αντίδραση μεταξύ Zn(II) και BTCH₄ και κατά συνέπεια το σχηματισμό του συμπλόκου [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O **(5)**. Το σύμπλοκο **(5)** απομονώθηκε σε σχετικά μεγάλη κλίμακα.

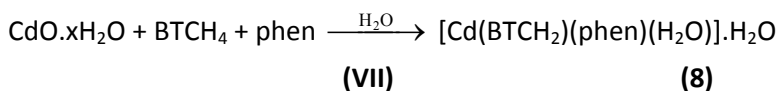
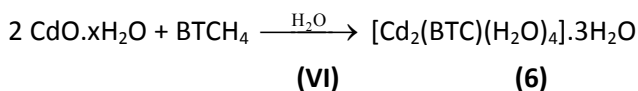


Η αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση (V) πραγματοποιήθηκε και σε μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία μετάλλου : υποκαταστάτη (π.χ. 3:1 και 2:1). Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρήσαμε ότι μια ποσότητα του υδροξειδίου παρέμενε αδιάλυτη και κατά συνέπεια η απομόνωση του προϊόντος απαιτούσε την απομάκρυνση της περίσσειας του ψευδαργύρου. Το σύμπλοκο **(5)** παραλήφθηκε με εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου. Αξίζει τέλος, να σημειώσουμε ότι το ίδιο προϊόν απομονώνεται και στην περίπτωση που ο διαλύτης απομακρύνεται βίαια από το σύστημα, ή μετά από καταβύθιση με ακετόνη, διήθηση και έκπλυση με διαιθυλαιθέρα. Το σύμπλοκο **(5)** απομονώθηκε ως ιδιαίτερα σταθερό μικροκρυσταλλικό στερεό και σε συμφωνία με την τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του είναι αδιάλυτο στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες.

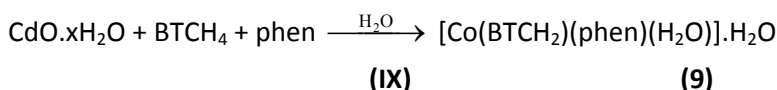
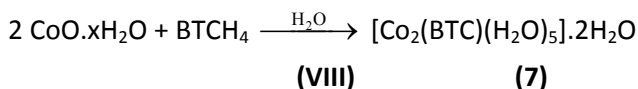
Τα επόμενα πειράματα που πραγματοποιήσαμε αφορούσαν συστήματα με Cd(II) και Co(II). Και στις δύο περιπτώσεις η συνθετική πορεία που ακολουθήσαμε ήταν ανάλογη με αυτή του συμπλόκου **(5)**.

Στην περίπτωση του Cd μελετήσαμε τα συστήματα της αντίδρασης Cd(II) / BTCH₄ και Cd(II) / BTCH₄ / phen. Οι χημικές εξισώσεις (VI) και (VII), σκιαγραφούν τις αντιδράσεις του παραπάνω δυαδικού και τριαδικού συστήματος αντίστοιχα. Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι τα σύμπλοκα **(6)** και **(8)**. Όπως και στην περίπτωση του Zn(II) τα σύμπλοκα παρασκευάζονται με απ' ευθείας αντιδράσεις των συστατικών τους από απλή εξουδετέρωση οξέος (το τετρακαρβοξυλικό οξύ) και βάσης (το ένυδρο οξύδιο του καδμίου).

Οι αντιδράσεις των συστημάτων Cd(II) / BTCH₄ και Cd(II) / BTCH₄ / phen. πραγματοποιήθηκαν σε ποικιλία γραμμομοριακών αναλογιών. Τελικά μόνο οι αναλογίες 2 : 1 και 20 : 20 : 1, αντίστοιχα οδήγησαν στην απομόνωση μονοκρυστάλλων, των οποίων η δομή επιλύθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τα σύμπλοκα **(6)** και **(8)** παραλήφθηκαν με αργή εξάτμιση του διαλύτη μέσα σε διάστημα 2 μηνών ως λευκά μικροκρυσταλλικά στερεά.

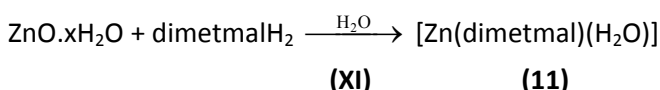
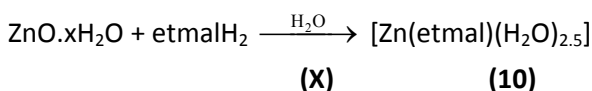


Όσον αφορά τα πειράματα με Co(II) ξεκινήσαμε από τα συστήματα Co(II) / BTCH₄ και Co(II) / BTCH₄ / phen. Τελικά, τα σύμπλοκα του Co(II) που απονομώσαμε ((7) και (9)) παρασκευάστηκαν και κρυσταλλώθηκαν με τελείως ανάλογο τρόπο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των συμπλόκων του Cd(II) ((6) και (8) αντίστοιχα). Οι στοιχειομετρικές χημικές εξισώσεις της παρασκευής των συμπλόκων (7) και (9) είναι οι (VIII) και (IX) αντίστοιχα. Τέλος, αναφέρουμε ότι όπως και στην περίπτωση του καδμίου μόνο οι αναλογίες 2 : 1 και 20 : 20 : 1 (για τα συστήματα που αναφέραμε) οδήγησαν στην απομόνωση μονοκρυστάλλων. Τα σύμπλοκα (7) και (9) παραλήφθησαν με αργή εξάτμιση του διαλύτη μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα (10 ημερών) με τη μορφή ροζ κρυστάλλων.



4.1.3 ΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ malH₂ / Zn(II) (ΟΠΟΥ malH₂: etmal & dimetmal)

Έχοντας επιτυχία με τα συστήματα που περιείχαν ουδέτερες χηλικές βάσεις, κρίναμε σκόπιμο να μελετήσουμε συστήματα που θα είχαν χηλικές ανιονικές βάσεις. Έτσι, επιλέχθησαν το 2 – αιθυλμαλονικό οξύ και το 2,2 – διμεθυλμαλονικό οξύ. Σε όλα τα συστήματα που δοκιμάσαμε και σε οποιαδήποτε ρεαλιστική γραμμομοριακή αναλογία είχαμε το σύστημα Zn(II) / PTC³⁻ / δικαρβοξυλικό οξύ ή άλας ή το σύστημα Zn(II) / BTC⁴⁻ / δικαρβοξυλικό οξύ ή άλας, πάντοτε απομονώναμε από τα διαλύματα κρυσταλλικά στερεά που ήταν είτε το γνωστό τρικαρβοξυλικό και το τετρακαρβοξυλικό πολυμερές, είτε τα δικαρβοξυλικά πολυμερή ή μίγμα αυτών. Σε καμία περίπτωση δεν εστάθη δυνατόν να απομονώσουμε πολυμερές με δύο διαφορετικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Έτσι, επαναλήφθησαν οι συνθέσεις των δύο πολυμερών ((10) και (11)) σύμφωνα με τις αντιδράσεις (X) και (XI):



Το γεγονός ότι παρόλες τις προσπάθειες μας ήταν αδύνατη η απομόνωση συμπλόκων δείχνει ότι τα «ομολεπτικά» συστήματα είναι σταθερότερα από τα «ετερολεπτικά», τουλάχιστον στις περιπτώσεις που έχουμε δύο ανιονικούς υποκαταστάτες.

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

4.2.1 Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1), $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) & $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4)

Οι δομές των συμπλόκων (1), (2), (3) και (4) προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

Όπως προαναφέρθηκε (στο μέρος II, δηλαδή στο σκοπό), η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί συνέχεια της ερευνητικής «δουλειάς» που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια εκπόνησης Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης. Συγκεκριμένα, απομονώσαμε τα σύμπλοκα με τύπους $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και στη συνέχεια μελετήσαμε και περιγράψαμε εκτενώς τη δομή καθώς και τις ιδιαίτερες ιδιότητες, τις οποίες εμφανίζουν. Στην παρούσα διατριβή γίνεται αναφορά στα συγκεκριμένα σύμπλοκα για δύο κυρίως λόγους. Ο πρώτος αφορά τη συνέχιση της μελέτης τους, δεδομένου ότι δεν είχε γίνει τοπολογική μελέτη αυτών και ο δεύτερος αφορά τη σύγκριση της δομής αυτών με τις δομές των συμπλόκων (1)-(4).

4.2.1.1 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Στους πίνακες 8 και 9 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο πολυμερές $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αντίστοιχα. Στα σχήματα 74 – 81 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D), αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[\text{Zn}_3(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, όπου L_1 : PTC^{3-} και κρυσταλλώνεται στην τρικλινή ομάδα χώρου $\text{P}\bar{1}$. Στη δομή της ένωσης $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά διαφορετικά άτομα Zn: ο Zn(1) και ο Zn(2).

Η γεωμετρία ένταξης του Zn(1) είναι οκταεδρική. Αναλυτικότερα, η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, που ανήκουν σε τέσσερα ενταγμένα μόρια νερού και δύο οξυγόνα, που ανήκουν σε δύο *syn-anti* γεφυρωμένες καρβόξυ ομάδες δύο διαφορετικών τρικαρβαλλυλικών ανιόντων (το *syn* άτομο οξυγόνου). Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί κέντρο συμμετρίας.

Ο Zn(2) εντάσσεται με τελείως διαφορετικό τρόπο. Η γεωμετρία του είναι τετραγωνική πυραμιδική και η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από πέντε οξυγόνα, που ανήκουν σε πέντε διαφορετικές καρβόξυ ομάδες, τέσσερις *syn-syn* γεφυρωμένες και μία *syn-anti* γεφυρωμένη, πέντε διαφορετικών PTC^{3-} ανιόντων (O(2)#4, O(4)#5, O(3), O(5)#2, O(6)#6).

Πίνακας 8 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$.

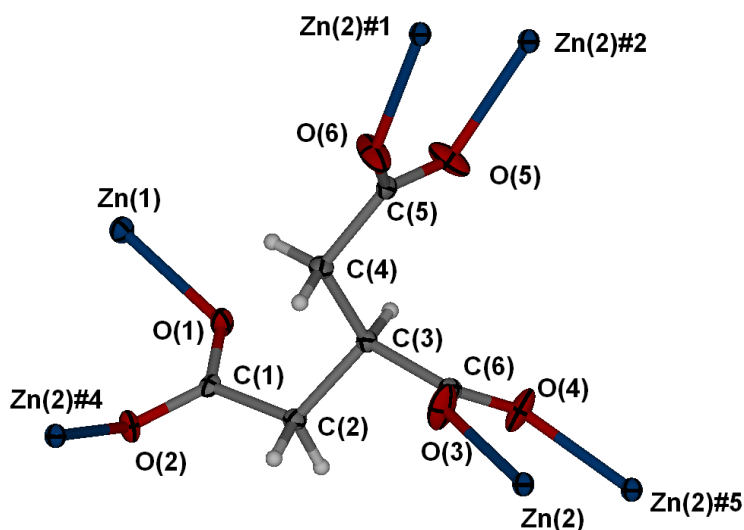
Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(1)	2.105(2)	O(8)-Zn(1)-O(8)#3	180.0(2)	O(3)-Zn(2)-O(6)#6	87.7(1)
Zn(1)-O(7)	2.137(3)	O(8)-Zn(1)-O(1)	92.90(1)	O(4)#5-Zn(2)-O(6)#6	87.0(1)
Zn(1)-O(8)	2.057(3)	O(8)#3-Zn(1)-O(1)	87.10(1)	O(5)#2-Zn(2)-O(6)#6	159.3(1)
Zn(2)-Zn(2)#5	2.929(9)	O(1)#3-Zn(1)-O(1)	180.00(1)	O(2)#4-Zn(2)-O(6)#6	101.3(1)
Zn(2)-O(2)#4	1.984(2)	O(8)-Zn(1)-O(7)	90.88(1)	O(6)#6-Zn(2)-Zn(2)#5	74.07(8)
Zn(2)-O(4)#5	2.023(3)	O(8)#3-Zn(1)-O(7)	89.12(1)	O(2)#4-Zn(2)-Zn(2)#5	174.59(8)
Zn(2)-O(3)	1.998(3)	O(1)-Zn(1)-O(7)	91.01(1)	O(3)-Zn(2)-Zn(2)#5	77.36(8)
Zn(2)-O(5)#2	2.045(3)	O(1)#3-Zn(1)-O(7)	88.99(1)	O(4)#5-Zn(2)-Zn(2)#5	81.61(8)
Zn(2)-O(6)#6	2.047(3)	O(7)-Zn(1)-O(7)#3	180.0(3)	O(5)#2-Zn(2)-Zn(2)#5	85.36(9)
C(1)-O(1)	1.253(4)	O(2)#4-Zn(2)-O(3)	105.65(1)	C(5)-O(6)-Zn(2)#1	135.5(3)
C(1)-O(2)	1.277(4)	O(2)#4-Zn(2)-O(4)#5	95.36(1)	C(5)-O(5)-Zn(2)#2	120.4(3)
C(5)-O(5)	1.257(5)	O(3)-Zn(2)-O(4)#5	158.96(1)	C(6)-O(3)-Zn(2)	131.4(3)
C(5)-O(6)	1.239(5)	O(2)#4-Zn(2)-O(5)#2	99.05(1)	C(1)-O(1)-Zn(1)	129.2(2)
C(6)-O(3)	1.250(4)	O(3)-Zn(2)-O(5)#2	89.90(1)	C(6)-O(4)-Zn(2)#5	124.9(2)
C(6)-O(4)	1.233(5)	O(4)#5-Zn(2)-O(5)#2	87.91(1)	C(1)-O(2)-Zn(2)#4	128.0(2)

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

Πίνακας 9 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$.

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O7 – H7A...O4	0.83 (1)	2.28 (1)	3.085 (5)	164 (1)	1
O7 – H7B...O2	0.79 (9)	2.35 (9)	3.065 (5)	169 (7)	2
O8 – H8A...O2	0.73 (5)	2.32 (5)	2.884 (4)	135 (6)	
O8 – H8B...O9	0.76 (5)	2.02 (6)	2.755 (6)	165 (6)	3
O9 – H9A...O1	0.61 (5)	2.43 (5)	3.033 (5)	170 (6)	4
O9 – H9B...O5	0.79 (6)	2.03 (6)	2.825 (5)	179 (8)	5
O3W - H6W...O2W	0.80 (1)	1.96 (1)	2.715 (9)	160 (8)	

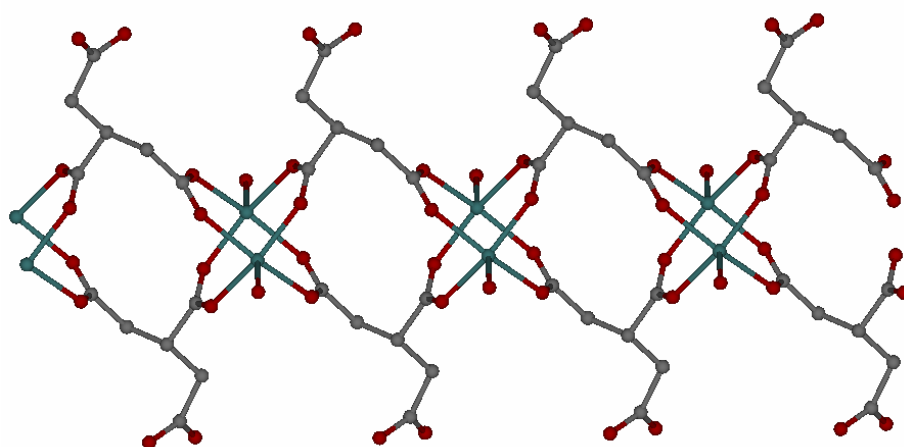
Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, y-1, z, #2: x-1, y, z, #3: -x+1, -y, -z, #4: -x+1, -y+1, -z, #5: x+1, y, z,



Σχήμα 74 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη PTC^{3-} στο σύμπλοκο $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 % (#1: $x-1, y, z$, #2: $-x, -y+1, -z+1$, #3: $-x, -y, -z$, #4: $-x+1, -y, -z+1$).

Ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης εντάσσεται με ένα ιδιαίτερα εντυπωσιακό τρόπο, ο οποίος δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία. Στο σχήμα 74 παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του PTC^{3-} ανιόντος. Είναι προφανές ότι πρόκειται για ένα μ_6 -υποκαταστάτη, καθώς γεφυρώνει έξι διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Δύο από τις τρεις καρβοξυλάτο ομάδες του εντάσσονται με τρόπο *syn-syn* και οδηγούν στο σχηματισμό της πολύ γνωστής από τη χημεία των μετάλλων μετάπτωσης δομικής υπομονάδας «πτερυγιотροχός» (paddlewheel) $[\text{Zn}_2(-\text{RCOO})_4]$. (σχήμα 75).

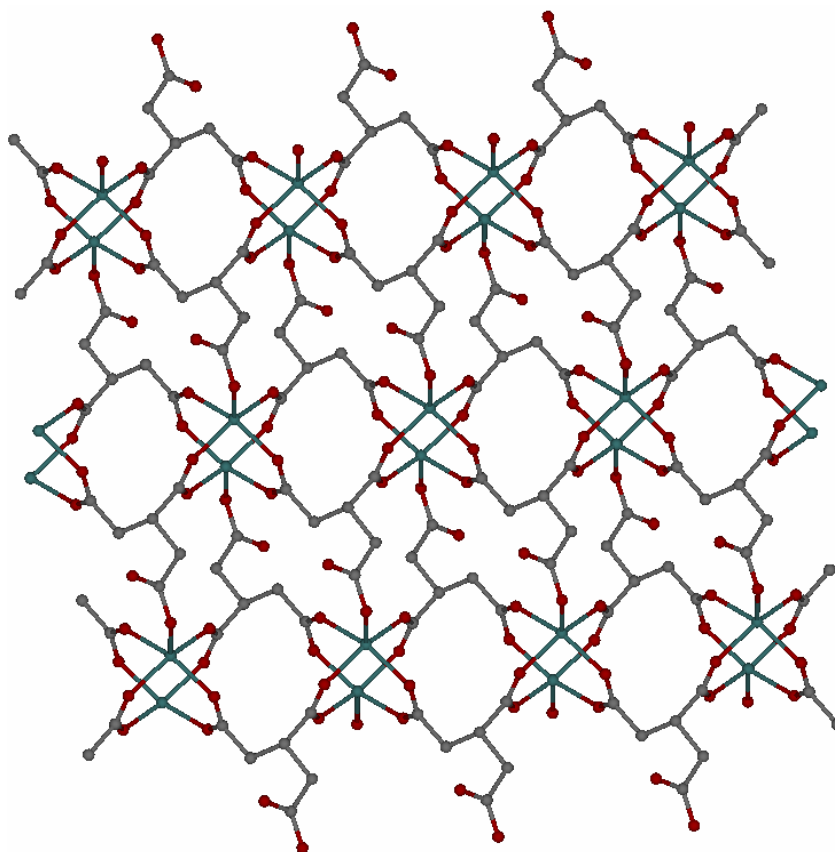
Δεδομένου ότι η ανάπτυξη του τρισδιάστατου πολυμερούς της ένωσης $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι αρκετά πολύπλοκη, για την κατανόηση της προχωρούμε χτίζοντας σταδιακά διάφορα μέρη της δομής της.



Σχήμα 75 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι πτερυγιотροχοί (paddlewheels) $[\text{Zn}_2(-\text{RCOO})_4]$ και σχηματίζουν μονοδιάστατες αλυσίδες, κατά μήκος του άξονα a .

Κάθε μόριο υποκαταστάτη γεφυρώνει μέσω δύο διαδοχικών καρβοξυλικών ομάδων του δύο ανεξάρτητους πτερυγιοτροχούς, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο μονοδιάστατες αλυσίδες που εκτείνονται κατά μήκος του άξονα *a* (σχήμα 75). Η τρίτη καρβοξυλική ομάδα εντάσσεται μέσω των οξυγόνων της (O(1) και O(2)) τόσο με τον Zn(1) όσο και με τον Zn(2), αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, με το *anti* άτομο οξυγόνου (O(2)) εντάσσεται στις αξονικές θέσεις ενός γειτονικού πτερυγιοτροχού. Αυτό συνεπάγεται τη σύνδεση διαδοχικών μονοδιάστατων αλυσίδων (σχήμα 75) και κατ' επέκταση τη δημιουργία *zig-zag* φύλλου που εκτείνεται στο επίπεδο που ορίζουν οι άξονες *ab* (σχήμα 76).

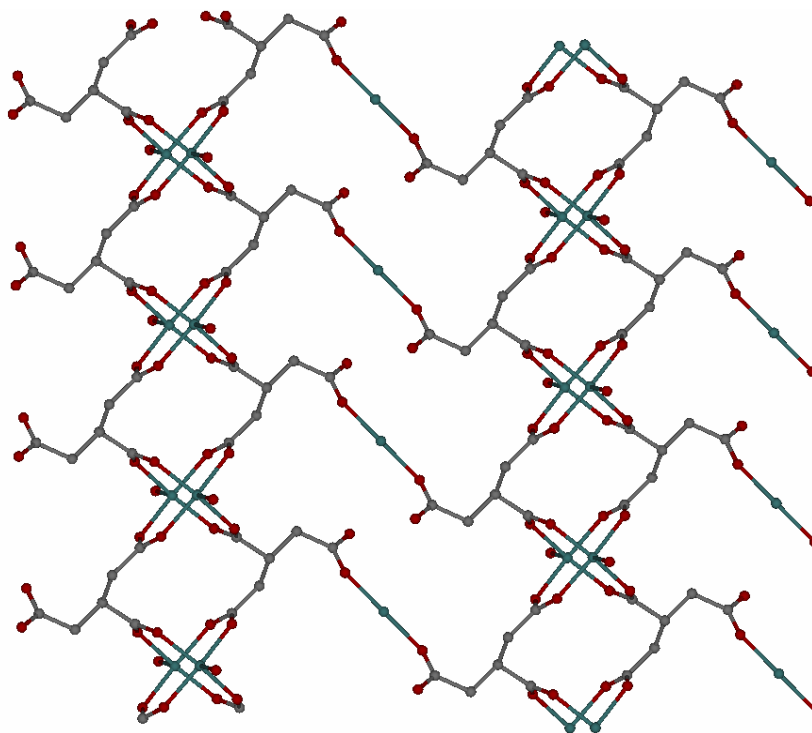
Το άτομο οξυγόνου που απομένει, δηλαδή το O(1), εντάσσεται με τρόπο *syn* στον Zn(1) (σχήμα 77), συνδέοντας έτσι τα δυσδιάστατα φύλλα των πτερυγιοτροχών $[Zn_2(-RCOO)_4]$ μεταξύ τους. Δηλαδή, το ελεύθερο άτομο οξυγόνου της τρίτης καρβοξυλικής ομάδας (O(1)) χρησιμοποιείται από ολόκληρο το φύλλο (σχήμα 76) για πολυμερισμό στην τρίτη διάσταση. Μάλιστα, παρατηρούμε ότι δύο διαφορετικά φύλλα εντάσσονται σε θέσεις *trans* ως προς τον οκταεδρικό Zn(1). Σύμφωνα με το σχήμα 77, είναι προφανές, ότι οι οκταεδρικές δομικές υπομονάδες «παίζουν το ρόλο» της κολώνας, η οποία υποστηρίζει ένα φυλλόμορφο πολυμερές.



Σχήμα 76 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες και σχηματίζουν τα δυσδιάστατα φύλλα των πτερυγιοτροχών στο επίπεδο *ab*.

Στο σχήμα 78, πλέον, παρουσιάζεται ολόκληρη η τρισδιάστατη δομή του συμπλόκου **(1)**

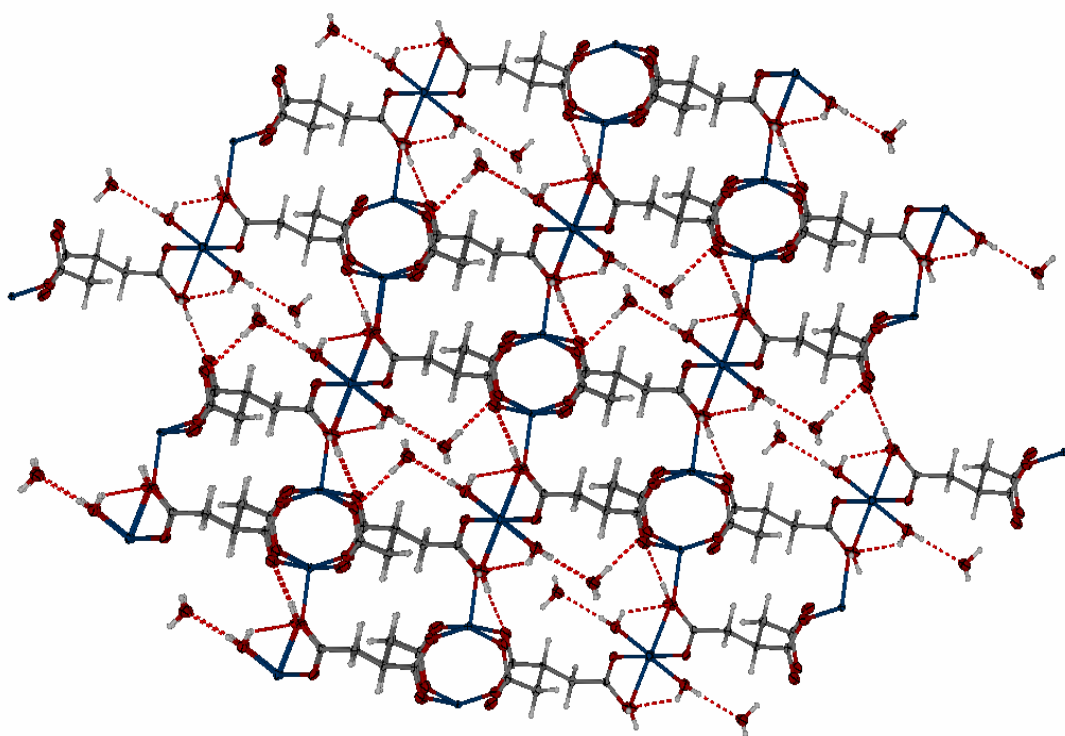
(βιοπολυμερές), κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα a , συμπεριλαμβανομένων και των δεσμών υδρογόνου.



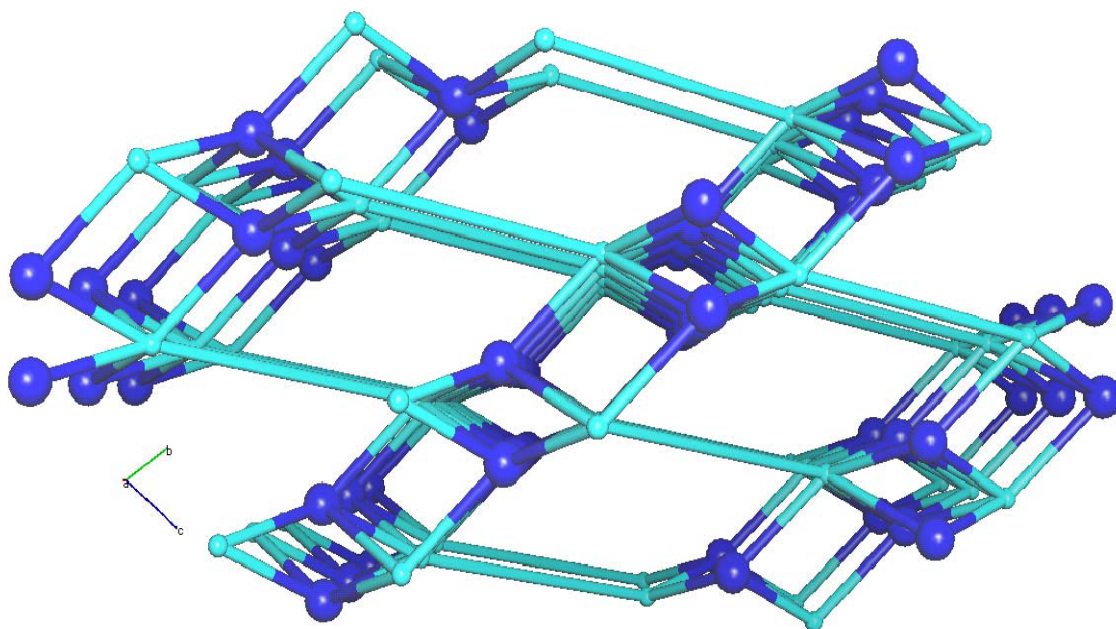
Σχήμα 77 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι δομικές υπομονάδες «πτερυγιοτροχοί», μέσω των οκταεδρικών δομικών υπομονάδων και σχηματίζουν τα δυσδιάστατα φύλλα στο επίπεδο (011).

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ υφίστανται στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Οι διαστάσεις των δεσμών υδρογόνου παρουσιάζονται στον πίνακα 6. Δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τα άτομα οξυγόνου των συμπλοκοποιημένων και πλεγματικών μορίων H_2O [O(7), O(8) και O(9): οξυγόνα συμπλοκοποιημένων και πλεγματικού μορίου νερού αντίστοιχα], ενώ δέκτες είναι το οξυγόνο του πλεγματικού μορίου νερού (O9) και τα συμπλοκοποιημένα καρβοξυλάτο οξυγόνα (O(1), O(2), O(3), O(4) και O5).

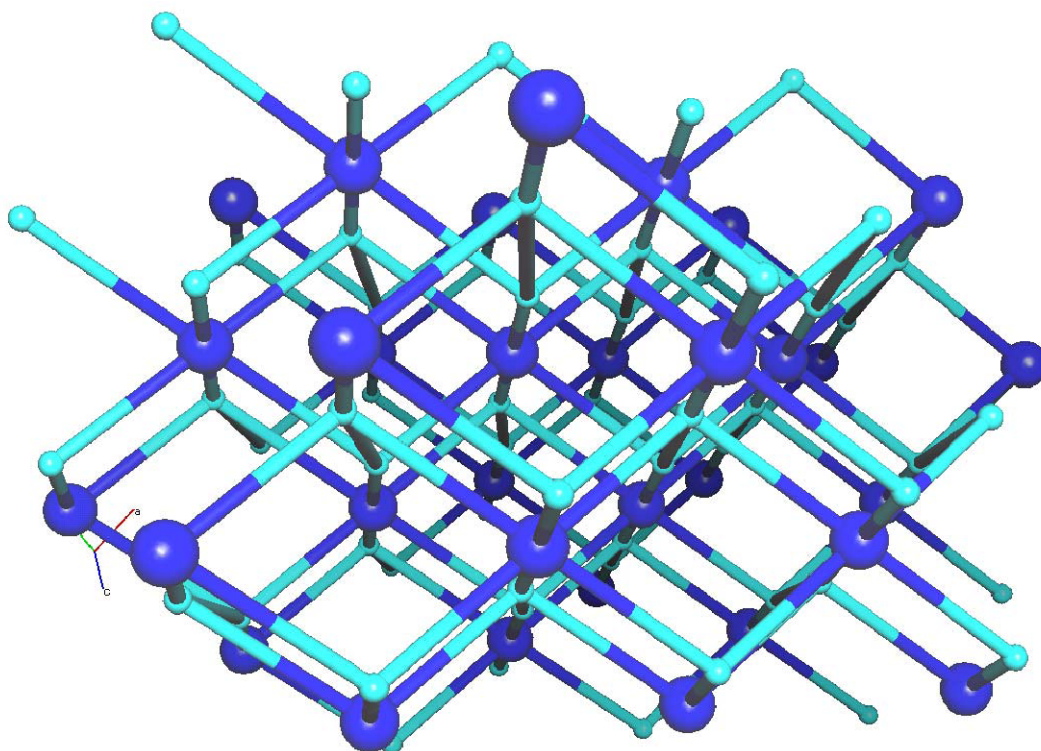
Η απόσταση Zn(2)-Zn(2) είναι 2.929 Å. Τα μήκη των δεσμών Zn(2)-O κυμαίνονται γύρω στα 2.100 Å. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μικρότερος, σε μήκος δεσμός, απαντάται ανάμεσα στον Zn(2) και το καρβοξυλάτο άτομο O που εντάσσεται στις αξονικές θέσεις των πτερυγιοτροχών (δηλαδή το O(2)). Όσον αφορά τον Zn(1), τα μήκη δεσμών ανάμεσα σε αυτόν και τα οξυγόνα της σφαίρας ένταξης του [O(1), O(7) και O(8)] είναι παραπλήσια και μάλιστα, επίσης, γύρω στα 2.100 Å. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Zn-O βρίσκονται στην περιοχή των (1.984-2.137) Å και συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα [168-176]. Όλες οι γωνίες O- Zn(1)-O είναι περίπου 90° και κατά συνέπεια το πολύεδρο ένταξης του Zn(1) περιγράφεται ως κανονικό οκτάεδρο.



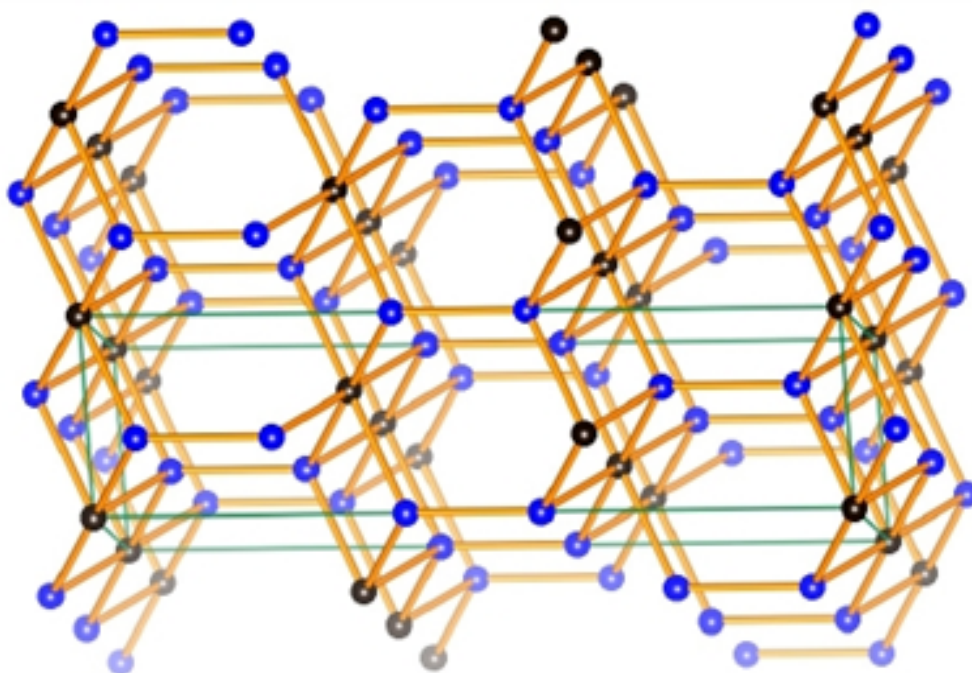
Σχήμα 78 Διάγραμμα πακεταρίσματος της ένωσης $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα a , στο οποίο φαίνονται και οι δεσμοί υδρογόνου.



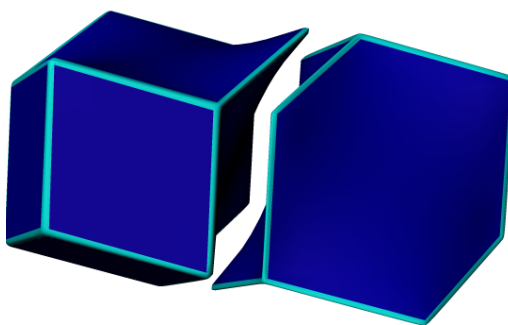
Σχήμα 79 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (5 συνδέσεις) παριστάνουν τον $\text{Zn}(2)$ και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντοειδές του υποκαταστάτη).



Σχήμα 80 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ όταν γίνεται αντικατάσταση των δύο ατόμων μετάλλου του πτερυγιοτροχού με το κεντροειδές τους (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του πτερυγιοτροχού).



Σχήμα 81 Τοπολογική παρουσίαση του ιδανικού πλέγματος τύπου fsh



Σχήμα 82 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (*tilling*) σε ένα πλέγμα *fsh*. Τα παραμορφωμένα πολύεδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου.

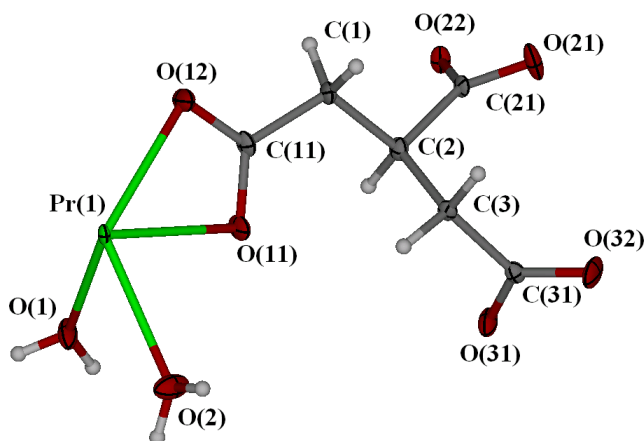
Στο σχήμα 79 παρουσιάζεται η δομική τοπολογία του τρισδιάστατου πολυμερούς, το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους το ένα από τα δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα Zn και συγκεκριμένα τον Zn(2). Το τελικό πλέγμα είναι ένα νέο δίκτυο 5, 6 συνδέσεων με συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^8, 6^2\}\{4^8, 6^7\}$.

Αντικαθιστώντας τα δύο άτομα μετάλλου του πτερυγιοτροχού με το κεντροειδές τους, προκύπτει ένα δίκτυο 4, 6 συνδέσεων με τοπολογία τύπου *fsh* και συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^3, 6^3\}^2\{4^6, 6^6, 8^3\}$. Η δομική τοπολογία αυτού φαίνεται στο σχήμα 80.

Τέλος, στο σχήμα 81 παρουσιάζεται η δομική τοπολογία του ιδανικού πλέγματος τύπου *fsh*.

4.2.1.2 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**)

Στους πίνακες 10 και 11 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο (**1**) αντίστοιχα. Στα σχήματα 83 – 92 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.



Σχήμα 83 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (**1**). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Πίνακας 10 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο $[Pr(PTC)(H_2O)_2] (1)$.

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών		Γωνίες δεσμών	
Pr(1)-O(32)#1	2.387(3)	O(32)#1-Pr(1)-O(31)#2	86.5(1)	O(21)#4-Pr(1)-O(22)#4	49.5(1)
Pr(1)-O(31)#2	2.490(3)	O(32)#1-Pr(1)-O(2)	71.3(1)	O(32)#1-Pr(1)-O(11)	80.2(1)
Pr(1)-O(2)	2.510(4)	O(31)#2-Pr(1)-O(2)	142.7(1)	O(31)#2-Pr(1)-O(11)	126.4(1)
Pr(1)-O(1)	2.521(3)	O(32)#1-Pr(1)-O(1)	136.2(1)	O(2)-Pr(1)-O(11)	79.9(1)
Pr(1)-O(12)	2.545(4)	O(31)#2-Pr(1)-O(1)	137.2(1)	O(1)-Pr(1)-O(11)	72.3(1)
Pr(1)-O(22)#3	2.572(3)	O(2)-Pr(1)-O(1)	70.8(1)	O(12)-Pr(1)-O(11)	50.0(1)
Pr(1)-O(21)#4	2.612(3)	O(32)#1-Pr(1)-O(12)	80.3(1)	O(22)#3-Pr(1)-O(11)	101.3(1)
Pr(1)-O(22)#4	2.623(3)	O(31)#2-Pr(1)-O(12)	76.8(1)	O(21)#4-Pr(1)-O(11)	147.5(1)
Pr(1)-O(11)	2.637(3)	O(2)-Pr(1)-O(12)	125.9(1)	O(22)#4-Pr(1)-O(11)	146.6(1)
O(22)-C(21)	1.268(5)	O(1)-Pr(1)-O(12)	105.2(1)	C(21)-O(22)-Pr(1)#3	144.7(3)
C(21)-O(21)	1.256(5)	O(32)#1-Pr(1)-O(22)#3	153.1(1)	C(21)-O(22)-Pr(1)#5	93.9(2)
O(32)-C(31)	1.242(5)	O(31)#2-Pr(1)-O(22)#3	71.0(1)	Pr(1)#3-O(22)-Pr(1)#5	115.2(1)
O(31)-C(31)	1.268(5)	O(2)-Pr(1)-O(22)#3	135.5(1)	O(21)-C(21)-O(22)	120.5(4)
O(11)-C(11)	1.266(6)	O(1)-Pr(1)-O(22)#3	67.5(1)	O(21)-C(21)-C(2)	121.1(4)
O(12)-C(11)	1.258(6)	O(12)-Pr(1)-O(22)#3	80.5(1)	O(22)-C(21)-C(2)	118.4(4)
		O(32)#1-Pr(1)-O(21)#4	77.0(1)	O(31)-O(32)-Pr(1)#1	159.1(3)
		O(31)#2-Pr(1)-O(21)#4	75.1(1)	C(31)-O(31)-Pr(1)#6	132.8(3)
		O(2)-Pr(1)-O(21)#4	71.0(1)	C(11)-O(11)-Pr(1)	91.5(2)

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών		Γωνίες δεσμών	
		O(1)-Pr(1)-O(21)#4	110.0(1)	C(21)-O(21)-Pr(1)#5	94.7(3)
		O(12)-Pr(1)-O(21)#4	144.6(1)	C(11)-O(12)-Pr(1)	96.0(3)
		O(22)#3-Pr(1)-O(21)#4	109.6(1)	O(12)-C(11)-O(11)	120.4(4)
		O(32)#1-Pr(1)-O(22)#4	126.4(1)	O(12)-C(11)-C(1)	117.8(4)
		O(31)#2-Pr(1)-O(22)#4	79.5(1)	O(11)-C(11)-C(1)	121.8(4)
		O(2)-Pr(1)-O(22)#4	89.8(1)	O(32)-C(31)-O(31)	123.7(4)
		O(1)-Pr(1)-O(22)#4	74.3(1)	O(32)-C(31)-C(3)	119.0(4)
		O(12)-Pr(1)-O(22)#4	142.8(1)	O(31)-C(31)-C(3)	117.4(4)
		O(22)#3-Pr(1)-O(22)#4	64.8(1)		

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

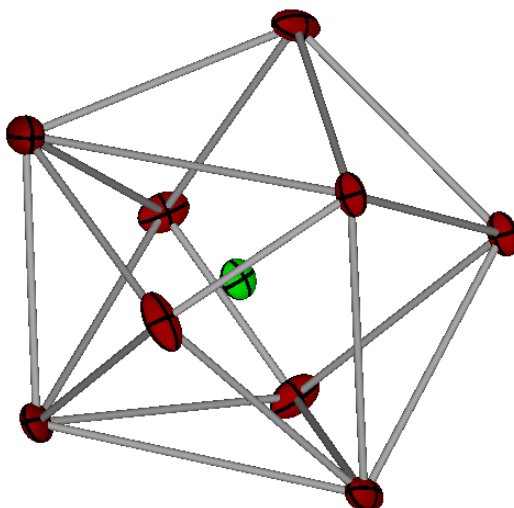
Πίνακας 11 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Pr(PTC)(H_2O)_2]$ (**1**).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O1 – H11...O31	0.81 (7)	1.96 (7)	2.738 (5)	161 (8)	1
O1 – H12...O11	0.88 (9)	1.94 (10)	2.809 (6)	169 (11)	1
O2 – H21...O21	0.89 (5)	1.97 (6)	2.817 (5)	160 (8)	2
O2 – H22...O12	0.82 (9)	1.90 (9)	2.714 (6)	172 (7)	3

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1, -y+1, -z+1, #2: -x+1, -y+1, -z, #3: x-1, y, z

Το σύμπλοκο **(1)** είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) και η ασύμμετρη του κυψελίδα έχει τύπο $[\text{PrL}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Στο σχήμα 83 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(1)**. Στη δομή της ένωσης **(1)** υπάρχει ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο άτομο Pr: το Pr(1), του οποίου η γεωμετρία και κατ'επέκταση το πολύεδρο ένταξης μπορεί να περιγραφεί ως παραμορφωμένο τριεπιστεγασμένο τριγωνικό πρισματικό (σχήμα 84).

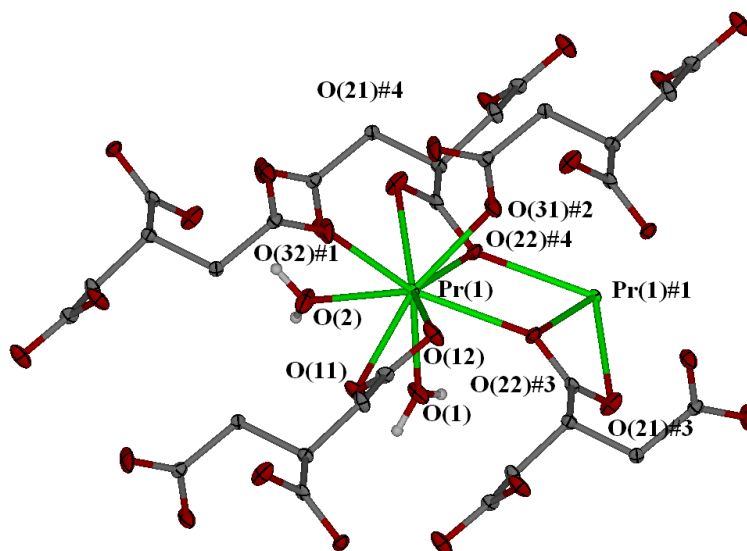
Αναλυτικότερα, η σφαίρα ένταξης του Pr(1) αποτελείται από εννέα οξυγόνα, από τα οποία τα δύο (δηλαδή το O(1) και το O(2)) ανήκουν στα ενταγμένα μόρια νερού και τα υπόλοιπα επτά ανήκουν στις καρβόξυ ομάδες τριών διαφορετικών τρικαρβαλλυλικών ανιόντων. Συγκεκριμένα τα δύο από τα επτά οξυγόνα ανήκουν στην ίδια ακραία καρβοξυλομάδα του πρώτου υποκαταστάτη (O(11) και O(12)) και εντάσσονται στο μέταλλο με τρόπο χηλικό. Η μεσαία καρβοξυλομάδα είναι τριδοντική χηλική γεφυρωμένη και ένα μέταλλο ενώνεται με τρία οξυγόνα που ανήκουν σε δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες που σχετίζονται με διεργασία συμμετρίας με τον πρώτο (O(21)#3, O(22)#3 και O(22)#4) {#3: -x+2, -y+1, -z+1, #4: x-1, y-1, z}. Τα τελευταία άτομα οξυγόνου (O(31)#2 και O(32)#1) της σφαίρας ένταξης ανήκουν στην άλλη ακραία καρβοξυλομάδα του υποκαταστάτη, η οποία είναι διδοντική γεφυρωτική και ανήκουν σε δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες που σχετίζονται με διαφορετικές διεργασίες συμμετρίας {#1: -x+1, -y+1, -z, #2: x, y-1, z}. Συνολικά, δηλαδή, πέντε διαφορετικοί υποκαταστάτες συμπλέκονται στο ίδιο άτομο Pr (III). Η σφαίρα ένταξης του πρασεοδυμίου στο σύμπλοκο **(1)** συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων φαίνεται στο σχήμα 85.



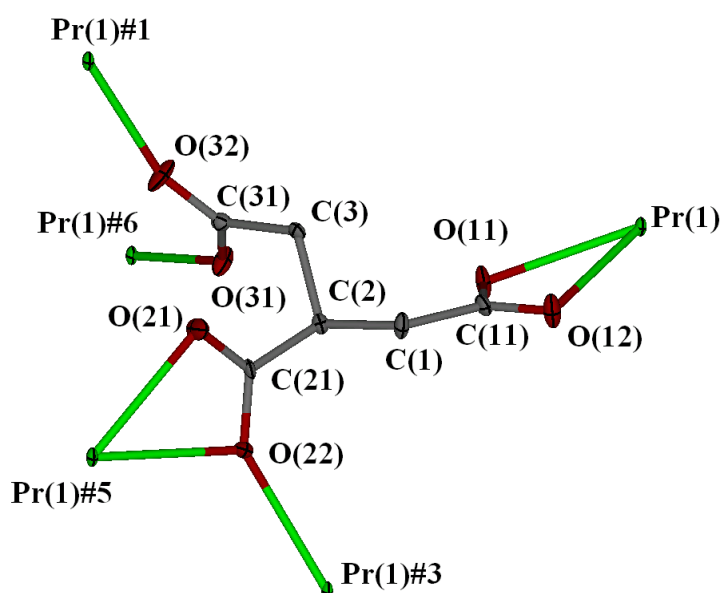
Σχήμα 84 Το πολύεδρο ένταξης του πρασεοδυμίου.

Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης εντάσσεται με τρόπο εντυπωσιακό. Στο σχήμα 86 παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του PTC^{3-} ανιόντος. Είναι προφανές ότι πρόκειται για ένα μ_5 -επταδοντικό υποκαταστάτη, καθώς γεφυρώνει πέντε διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Η μία τερματική καρβοξυλάτο ομάδα του εντάσσονται μέσω των οξυγόνων της (O(11) και O(12)) με τρόπο

χηλικό. Η δεύτερη τερματική καρβοξυλάτο ομάδα εντάσσεται μέσω των οξυγόνων της με τρόπο *syn-anti* (με τρόπο *syn* μέσω του O(31) και με τρόπο *anti* μέσω του O(32)). Τέλος, η μεσαία καρβοξυλάτο ομάδα εντάσσεται μέσω των οξυγόνων της (O(21) και O(22)) με τρόπο χηλικό και ταυτόχρονα μέσω του ενός από τα δύο οξυγόνα (O(22)) με τρόπο γεφυρωτικό. Ο συγκεκριμένος τρόπος ένταξης της μεσαίας καρβοξυλομάδας οδηγεί στη δημιουργία διμερών μονάδων Pr (σχήμα 87).



Σχήμα 85 Η σφαίρα ένταξης του πρασεοδυμίου στο σύμπλοκο (**1**), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1: $-x+1, -y+1, -z$, #2: $x, y-1, z$, #3: $-x+2, -y+1, -z+1$, #4: $x-1, y-1, z$).

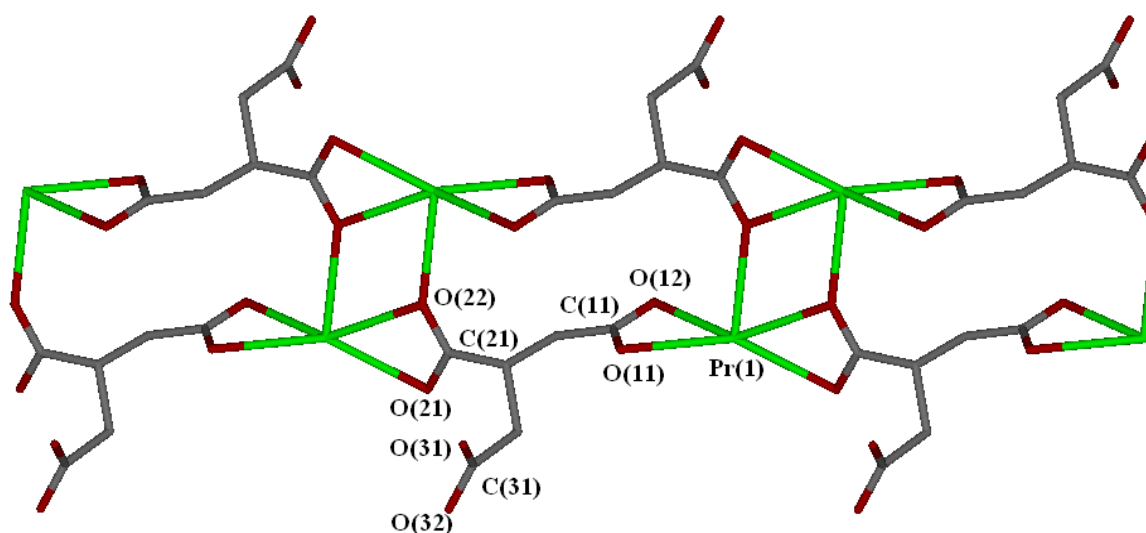


Σχήμα 86 Διάγραμμα στο οποίο φαίνεται ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L_1 στο σύμπλοκο (**1**). Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1: $-x+1, -y+1, -z$, #3: $-x+2, -y+1, -z+1$, #5: $x+1, y+1, z$, #6: $x, y+1, z$).

Όπως και στην περίπτωση του 3D συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ η ανάπτυξη του πολυμερούς της ένωσης (**1**) είναι επίσης πολύπλοκη, οπότε για την κατανόηση της προχωρούμε χτίζοντας σταδιακά διάφορα μέρη της δομής της.

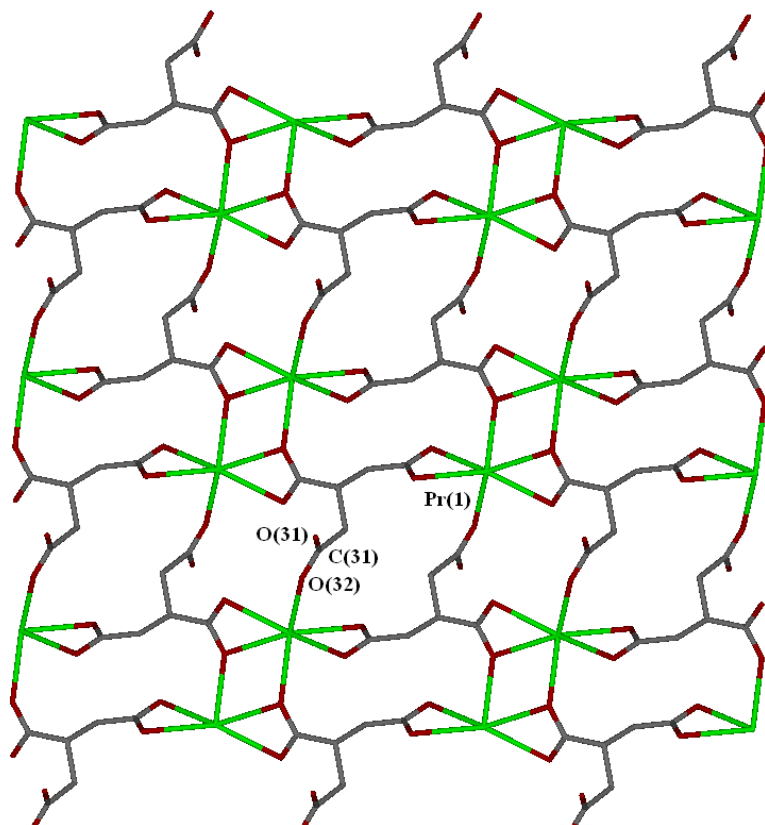
Κάθε μόριο υποκαταστάτη γεφυρώνει μέσω δύο διαδοχικών καρβοξυλικών ομάδων του δύο ανεξάρτητες διμερές μονάδες, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο μονοδιάστατες ταινίες παράλληλα στη διεύθυνση $[1\ 1\ 0]$ (σχήμα 87). Η τρίτη καρβοξυλική ομάδα, όπως προαναφέρθηκε εντάσσεται μέσω και των δύο οξυγόνων της (δηλ. του O(31) και του O(32)). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιεί το *anti* άτομο οξυγόνου (O(32)) και εντάσσεται στις αξονικές θέσεις μιας γειτονικής διμερούς μονάδας. Αυτό συνεπάγεται τη σύνδεση διαδοχικών μονοδιάστατων αλυσίδων διμερών και κατ' επέκταση τη δημιουργία δυδιάστατα φύλλου στο επίπεδο $[-1\ 1\ 1]$ (σχήμα 88). Το άτομο οξυγόνου που απομένει (O(31)), εντάσσεται με τρόπο *syn* στο πραιοεδύμιο (σχήμα 89), δηλαδή συνδέει τα δυσδιάστατα φύλλα των διμερών μονάδων του Pr μεταξύ τους και τελικά οδηγεί στο σχηματισμό της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου (**1**). Το ελεύθερο άτομο οξυγόνου της τρίτης καρβοξυλικής ομάδας (O(31)), λοιπόν, χρησιμοποιείται από ολόκληρο το φύλλο (σχήμα 88) για πολυμερισμό στην τρίτη διάσταση.

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (**1**) υφίστανται κανάλια, τα οποία είναι σχετικά στενά. Η ύπαρξη των δύο ενταγμένων μορίων νερού στη δομή της ένωσης (**1**) συνεπάγεται τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι προσδίδουν στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Οι διαστάσεις των δεσμών υδρογόνου παρουσιάζονται στον πίνακα 11.



Σχήμα 87 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι διμερές μονάδες του Pr και σχηματίζουν μονοδιάστατες ταινίες παράλληλα στη διεύθυνση $[1\ 1\ 0]$.

Δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τα άτομα οξυγόνου των συμπλοκοποιημένων μορίων H_2O (O(1) και O(2)), ενώ δέκτες είναι αφενός και τα δύο οξυγόνα της μίας ακραίας καρβοξυλομάδας (O(11) και O(12)) και αφετέρου το ένα οξυγόνο της μεσαίας καρβοξυλομάδας (O(21)) και το ένα οξυγόνο της άλλης ακραίας καρβοξυλικής ομάδας (O(31)).

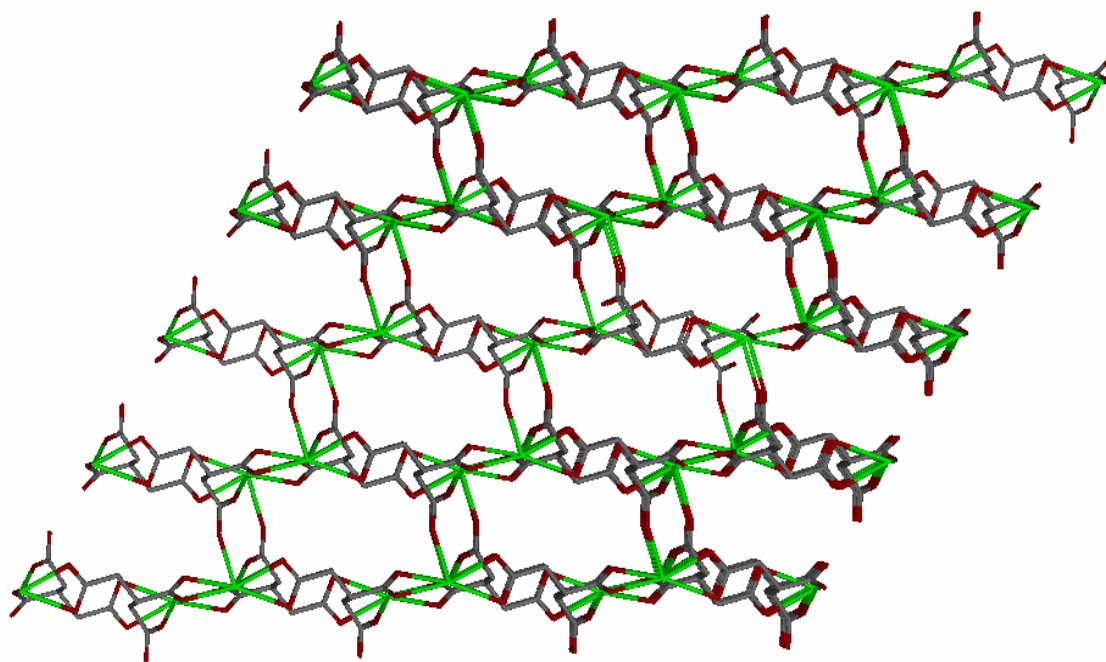


Σχήμα 88 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες ταινίες των διμερών και σχηματίζουν τα δυδιάστατα φύλλα στο επίπεδο $[-1\ 1\ 1]$.

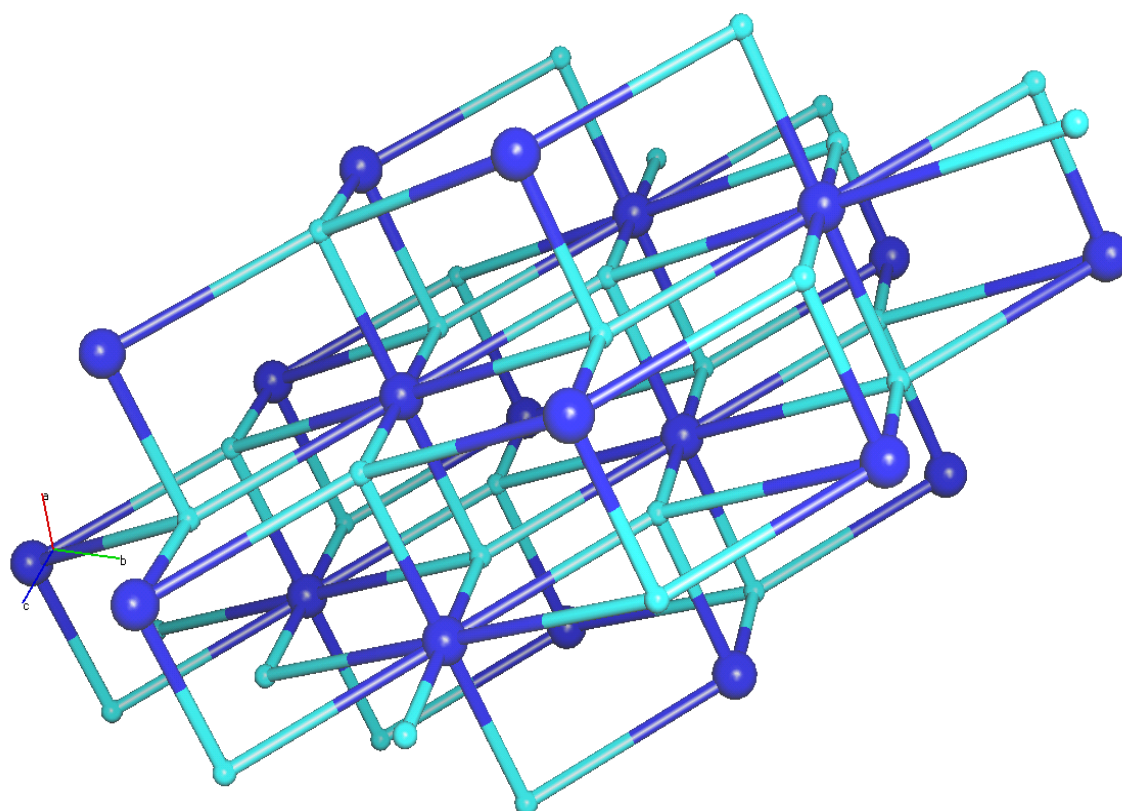
Η απόσταση Pr-Pr σε κάθε διμερή μονάδα είναι 5.533 Å. Τα μήκη των δεσμών Pr-O κυμαίνονται από 2.387 Å έως 2.637 Å. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μικρότερος, σε μήκος δεσμός, απαντάται ανάμεσα στο Pr και το καρβοξυλάτο άτομο O που εντάσσεται στις 'άξονικές' θέσεις των διμερών μονάδων (δηλαδή το O(32)). Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ο ασθενέστερος δεσμός απαντάται ανάμεσα στο Pr και το ένα οξυγόνο της ακραίας χηλικής καρβοξυλομάδας (δηλαδή ο δεσμός Pr - O(11)=2.637 Å). Αυτό πιθανώς οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζει.

Οι τιμές των γωνιών O-Pr-O κυμαίνονται στη σχετικά ευρεία περιοχή $[49.5(1)^\circ - 153.1(1)^\circ]$. Οι δύο μικρότερες γωνίες δεσμών γύρω από το πρασεοδύμιο είναι η O(12) – Pr (1)– O(11) $[50.0(1)^\circ]$ και η O(21) – Pr (1)– O(22) $[49.5(1)^\circ]$, οι οποίες σχηματίζονται από τη χηλική και την $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ καρβοξυλάτο ομάδα αντίστοιχα.

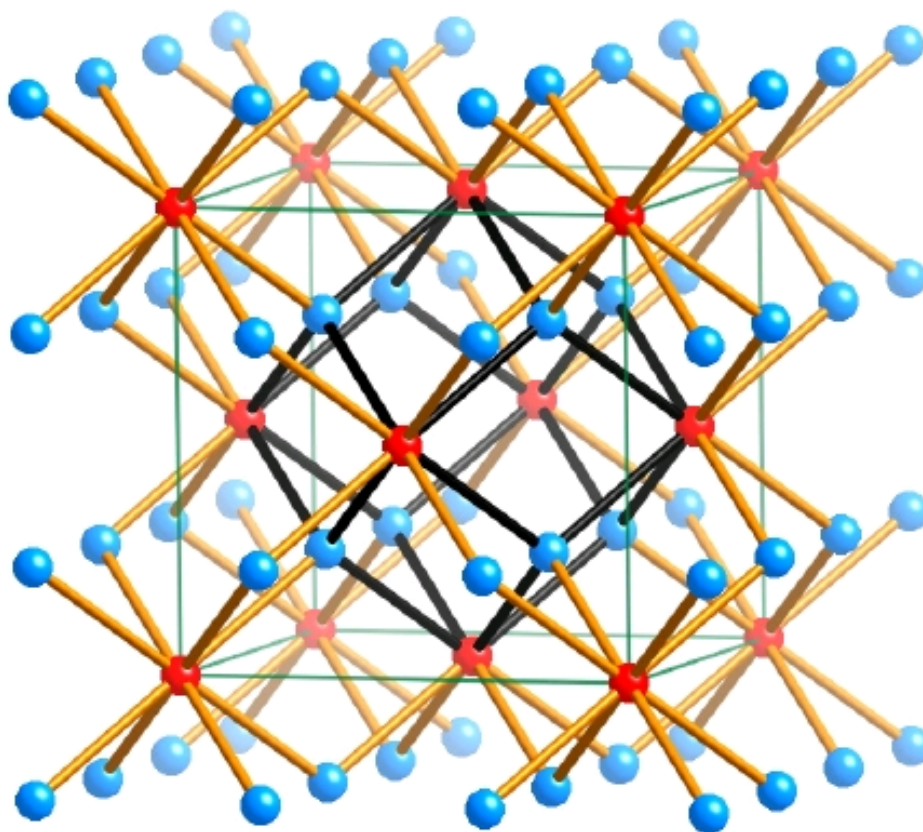
Στο σχήμα 90 φαίνεται η δομική τοπολογία του τρισδιάστατου πολυμερούς του συμπλόκου **(1)**, το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους τα κέντρα των διπυρηνικών μεταλλικών μονάδων και το κεντροειδές του υποκαταστάτη. Το τελικό πλέγμα είναι δικομβικό 4,8-συνδέσεων με στοιχειομετρία $(4-c)_2(8-c)$ και συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^{12}, 6^{12}, 8^4\} \{4^6\}^2$. Η δομική τοπολογία του συγκεκριμένου πλέγματος είναι ίδια με την τοπολογία πλέγματος τύπου flu/fluorite. Στο σχήμα 91 φαίνεται το «ιδανικό» πλέγμα τύπου flu.



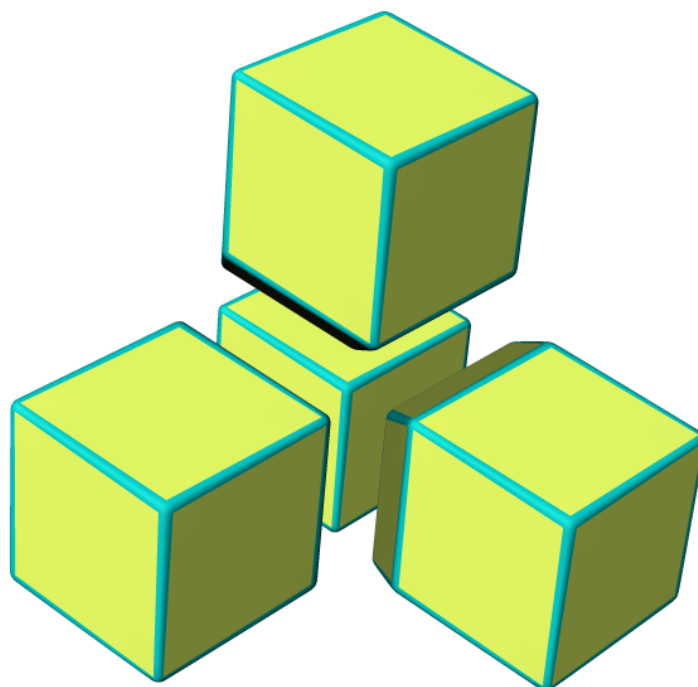
Σχήμα 89 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα δυσδιάστατα φύλλα και σχηματίζουν την τρισδιάστατη υπερμοριακή δομή του συμπλόκου **(1)**.



Σχήμα 90 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου **(1)** (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (8 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές της διπυρηνικής μεταλλικής μονάδας και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).



Σχήμα 91 Τοπολογική παρουσίαση του ιδανικού 3D πλέγματος τύπου *flu*

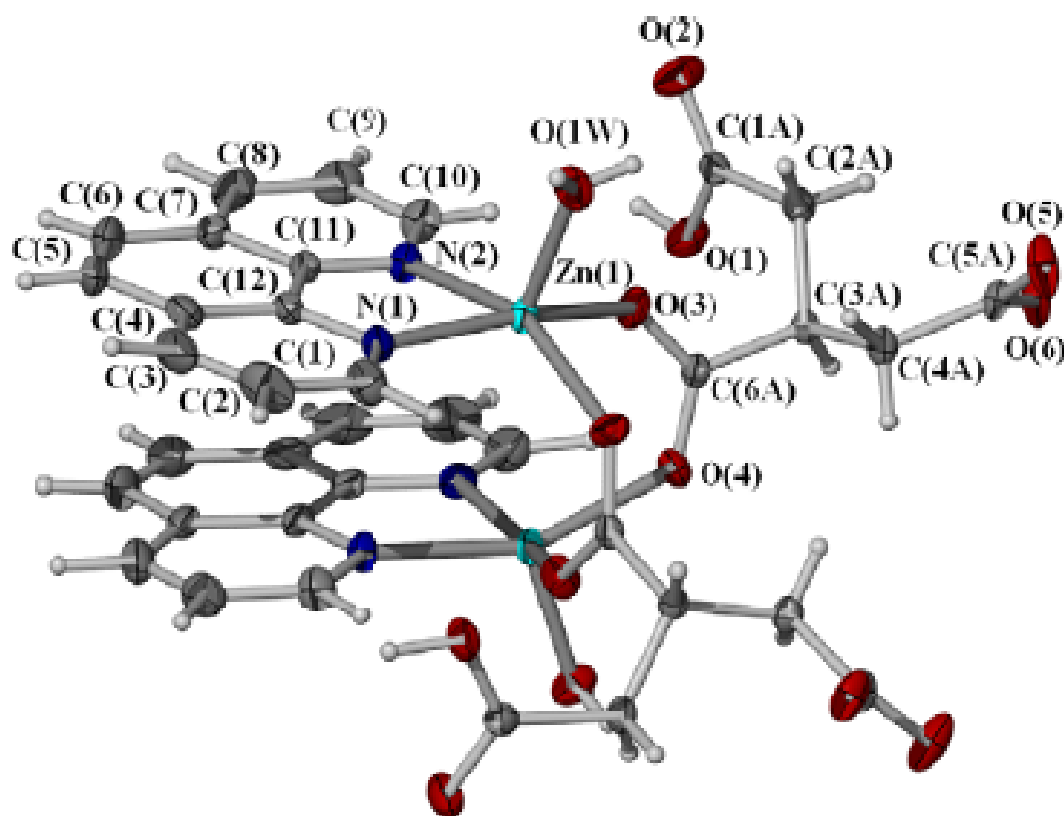


Σχήμα 92 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (*tilling*) σε ένα πλέγμα *flu*. Τα παραμορφωμένα πολύεδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου.

4.2.1.3 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$

Στους πίνακες 12 και 13 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ αντίστοιχα. Στα σχήματα 93 – 97 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ αποτελείται από διμερείς $[Zn(L_1H)(phen)(H_2O)]_2$ μονάδες, οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς. Στη δομή του συμπλόκου υπάρχουν και δύο πλεγματικά μόρια νερού. Στο σχήμα 93 παρουσιάζεται μια άποψη του διμερούς συστήματος. Η γεωμετρία της σφαίρας ένταξης του ψευδαργύρου περιγράφεται καλύτερα ως τετραγωνική πυραμιδική. Το ισημερινό επίπεδο της σφαίρας ένταξης καταλαμβάνεται από δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν στο ίδιο διδοντικό χηλικό μόριο phen και δύο άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε δύο καρβόξυ ομάδες δύο διαφορετικών $PTCH_2^-$, ενώ η αξονική θέση καταλαμβάνεται από ένα συμπλοκοποιημένο μόριο νερού. Ο υποκαταστάτης $L_1H_2^-$ συμπεριφέρεται ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης και χρησιμοποιεί για ένταξη μόνο ένα από τα καρβοξύλια του με *syn-syn* τρόπο ένταξης.



Σχήμα 93 Η διμερής μονάδα στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Πίνακας 12 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο **[Zn(phen)(PTCH)(H₂O)]₂·4H₂O**.

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(1W)	1.962(4)	O(1W)-Zn(1)-O(3)	98.63(2)	N(1)-Zn(1)-N(2)	78.01(2)
Zn(1)-O(3)	2.005(3)	O(1W)-Zn(1)-N(1)	98.26(2)	O(3)-Zn(1)-O(4)#1	93.48(1)
Zn(1)-N(1)	2.109(4)	O(3)-Zn(1)-N(1)	160.35(2)		
Zn(1)-N(2)	2.138(4)	O(1W)-Zn(1)-N(2)	108.97(2)		
O(4)-C(6A)	1.260(5)	O(3)-Zn(1)-N(2)	87.05(1)		
Zn(1)#1-O(4)	2.040(3)	C(6A)-O(3)-Zn(1)	137.5(3)		
O(3)-C(6A)	1.242(5)	C(1)-N(1)-Zn(1)	126.9(4)		
N(1)-C(1)	1.314(6)	C(12)-N(1)-Zn(1)	113.9(3)		
N(2)-C(10)	1.329(6)	C(10)-N(2)-Zn(1)	128.7(4)		
N(2)-C(11)	1.348(6)	O(2)-C(1A)-C(2A)	120.2(5)		
O(1)-C(1A)	1.284(6)	C(11)-N(2)-Zn(1)	113.5(3)		
O(6)-C(5A)	1.261(6)	O(3)-C(6A)-O(4)	124.7(4)		
O(5)-C(5A)	1.233(5)	O(1W)-Zn(1)-O(4)#1	97.26(2)		
N(1)-C(12)	1.365(6)	O(4)#1-Zn(1)-N(1)	94.27(2)		
O(2)-C(1A)	1.218(6)	O(4)#1-Zn(1)-N(2)	153.40(1)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1, y, -z+1/2

Πίνακας 13 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Zn(phen)(PTCH)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$.

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O1 - H1C...O6	0.94 (7)	1.56 (7)	2.494 (5)	171 (7)	1
O1W - H1W...O5	0.75 (6)	1.86 (6)	2.613 (7)	172 (5)	2
O1W - H2W...O3W	0.78 (6)	1.85 (6)	2.621 (8)	170 (6)	
O2W - H4W...O6	0.90 (1)	2.40 (1)	2.977 (5)	123 (1)	3
O2W - H4W ...O2	0.90 (1)	2.10 (1)	2.921 (7)	150 (1)	4
O3W - H5W ...O4	0.66 (8)	2.21 (9)	2.855 (7)	166 (9)	5
O3W - H6W...O2W	0.80 (1)	1.96 (1)	2.715 (9)	160 (8)	

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

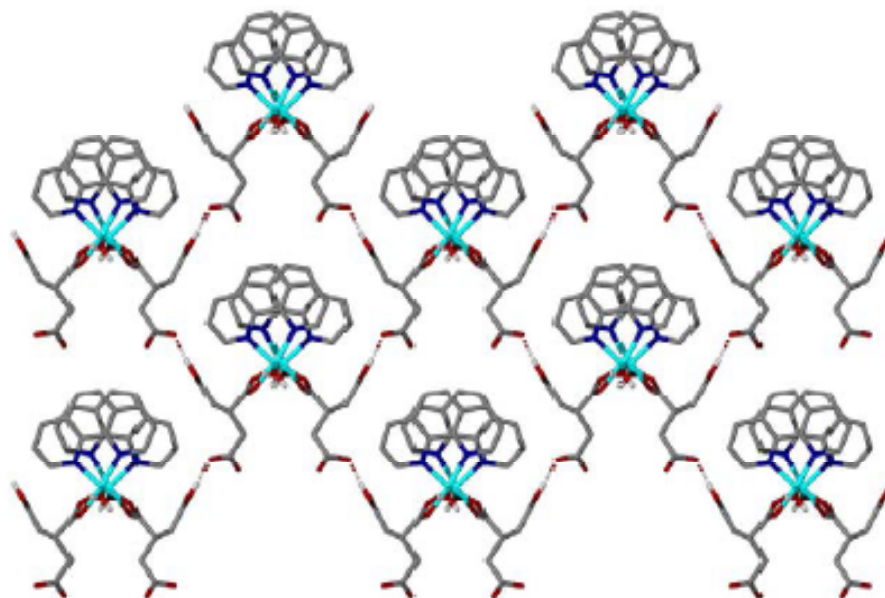
Η ανάλυση των γωνιών που ορίζουν το γεωμετρικό σχήμα, σύμφωνα με την προσέγγιση [177] του Reedijk και των συνεργατών του, οδηγεί σε μια τιμή $s=0.12$ για τον Zn(1) (είναι $s = 0$ και 1 για τέλεια τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα). Ο αξονικός δεσμός είναι ο μικρότερος και αυτό είναι σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε ανάλογα σύμπλοκα του χαλκού [178]. Ο Zn(1) βρίσκεται 0.378 Å έξω από το αντίστοιχο επίπεδο που υπολογίζεται με ελάχιστα τετράγωνα προς τη μεριά του νερού [η μέγιστη απόκλιση από τη βάση της πυραμίδας είναι 0.002 Å για το N(2)]. Η δίεδρη γωνία μεταξύ των δύο N₂O₂ επιπέδων του διμερούς είναι 25.82(7)° και η γωνία μεταξύ των μέσων επιπέδων δυο μορίων phen είναι 7.02(5)°. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα επίπεδα των N₂O₂ και phen να μην είναι παράλληλα, σχηματίζοντας μία γωνία 10.08(8)°. Η απόσταση μεταξύ των ατόμων Zn στο διμερές είναι 3.519(1) Å. Καθώς τα επίπεδα της phen δεν είναι παράλληλα μεταξύ τους, η μέση απόσταση τους είναι 3.578 Å, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς. Το σύμπλοκο [Zn(PTCH)(phen)(H₂O)]₂·4H₂O είναι το πρώτο δομικά χαρακτηρισμένο παράδειγμα της οικογένειας των [Zn₂(syn,syn-η¹:η¹:μ₂-O₂CR)(L-L)₂] συμπλόκων, που θεωρούνται ότι σχηματίζονται από τους πτερυγιότροχούς με αντικατάσταση δύο διαδοχικών γεφυρωτικών καρβοξυλομάδων από δύο χηλικούς υποκαταστάτες. Από τη βιβλιογραφία μας είναι είδη γνωστά μερικά τέτοια παραδείγματα για τη χημεία του Cu(II) [178], [179].

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Zn(PTCH)(phen)(H₂O)]₂·4H₂O σταθεροποιείται επιπρόσθετα τόσο από δεσμούς υδρογόνου όσο και από π-π αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς, οι οποίες υφίστανται μεταξύ διμερών. Τα δύο αυτά είδη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων δημιουργούν ένα τρισδιάστατο (3D) δίκτυο (σχήμα 96). Παρά το γεγονός ότι η απόδοση της θέσης των ατόμων υδρογόνου από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα είναι δύσκολη και μερικές φορές ακατόρθωτη, υπάρχουν σίγουρα δομικά κριτήρια, τα οποία μας επιτρέπουν να εκτιμήσουμε τα γονικά τους άτομα και τις κατευθύνσεις των δεσμών O—H. Σαν παράδειγμα στη δική μας περίπτωση, αναλύουμε την περίπτωση των δύο μη ενταγμένων καρβοξυλικών ομάδων.

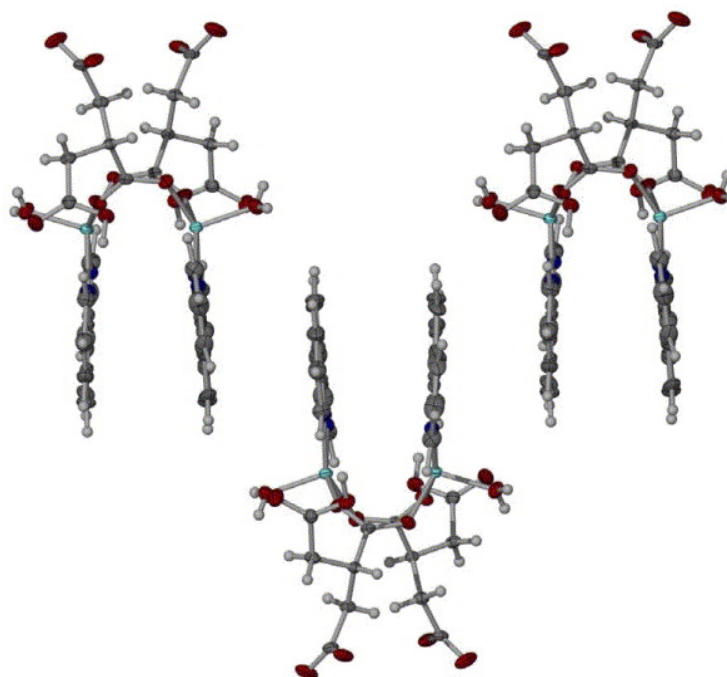
Η διαφορά ανάμεσα στις αποστάσεις δεσμού των δεσμών C—O ενός καρβοξυλίου είναι μία καλή ένδειξη για τη θέση του πρωτονίου. Στο πρωτονιωμένο καρβοξύλιο αυτές οι αποστάσεις είναι: C(1A)—O(1) 1.284(6) Å, C(1A)—O(2) 1.218(6) Å. Η διαφορά των τιμών υποδηλώνει απλό και διπλό δεσμό, αντίστοιχα. Συμπερασματικά, το πρωτόνιο συνδέεται με το O(1). Για την αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα οι αποστάσεις είναι: C(5A)—O(5), 1.233(5) Å, C(5A)—O(6) 1.261(6) Å και υποδηλώνουν απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου.

Κάθε ουδέτερη καρβοξυλική ομάδα της διμερούς μονάδας σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το αποπρωτονιωμένο καρβοξύλιο μιας γειτονικής διμερούς μονάδας [O(6)]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός 2D φύλλου παράλληλου προς το επίπεδο *ab* (σχήμα 94). Αφενός οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς και αφετέρου οι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο αξονικό μόριο νερού και την αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα [O(5)], ενισχύουν τη δομή και οδηγούν στο σχηματισμό μιας τρισδιάστατης (3D) υπερμοριακής αρχιτεκτονικής. Η απόσταση ανάμεσα στα μόρια phen που ανήκουν σε διαφορετικά διμερή είναι 3.66 Å. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στη δημιουργία μονοδιάστατων (1D) πακέτων

(stacks) παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *c* (σχήμα 95). Τα κρυσταλλικά μόρια νερού ενώνονται μέσω δεσμών υδρογόνου με το ενταγμένο μόριο νερού και με την ουδέτερη καρβοξυλική ομάδα (σχήμα 94).

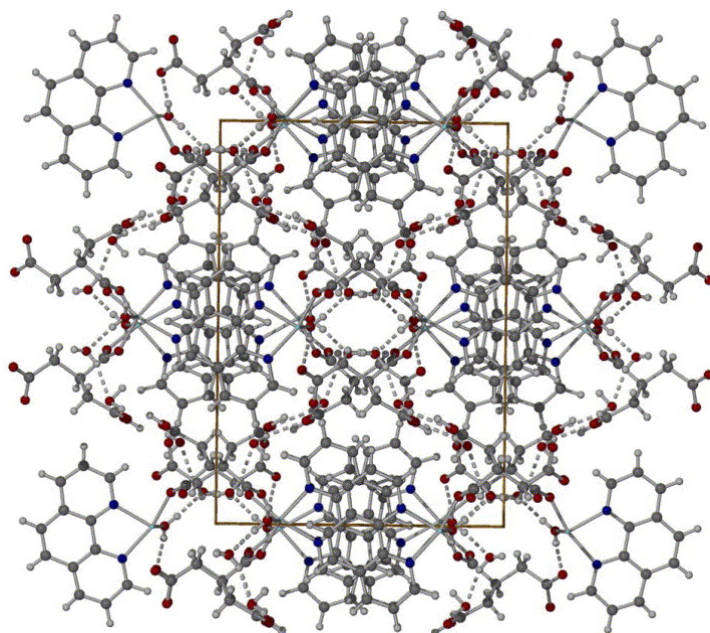


Σχήμα 94 Το δυσδιάστατο φύλλο που προκύπτει μέσω δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$, παράλληλα προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο *ab*. Τα πρωτόνια του οργανικού υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.

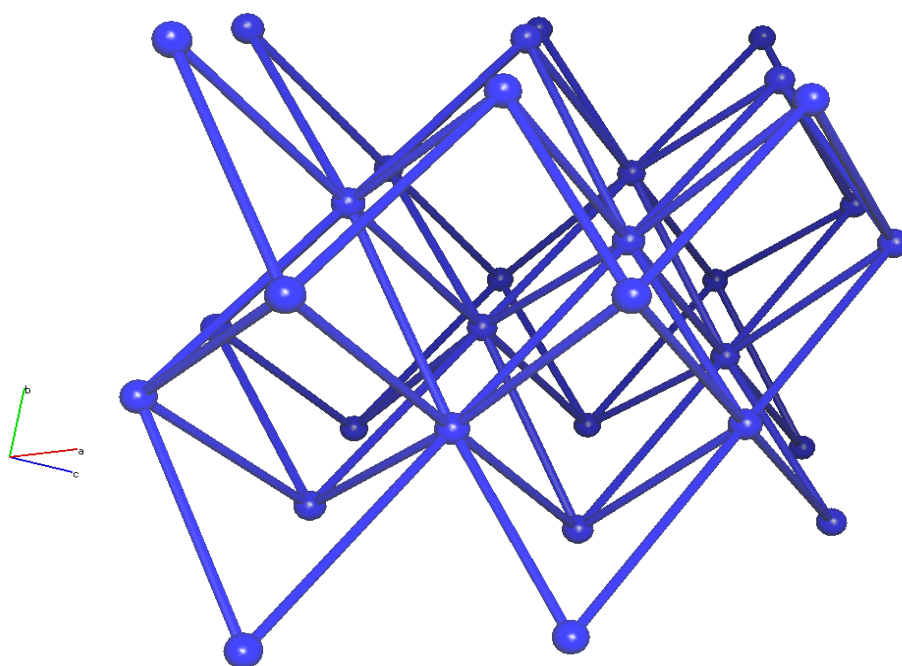


Σχήμα 95 Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς ανάμεσα στα επίπεδα της *phen* στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$, παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *c*.

Στο σχήμα 96 παρουσιάζεται η δομική τοπολογία του τρισδιάστατου πλέγματος, το οποίο προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς στα διπυρηνικά μόρια $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2$.



Σχήμα 96 Διάγραμμα πακεταρίσματος της ένωσης $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c , στο οποίο φαίνονται τόσο οι δεσμοί υδρογόνου, όσο και οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς.



Σχήμα 97 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (προκύπτει από την επίδραση δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς).

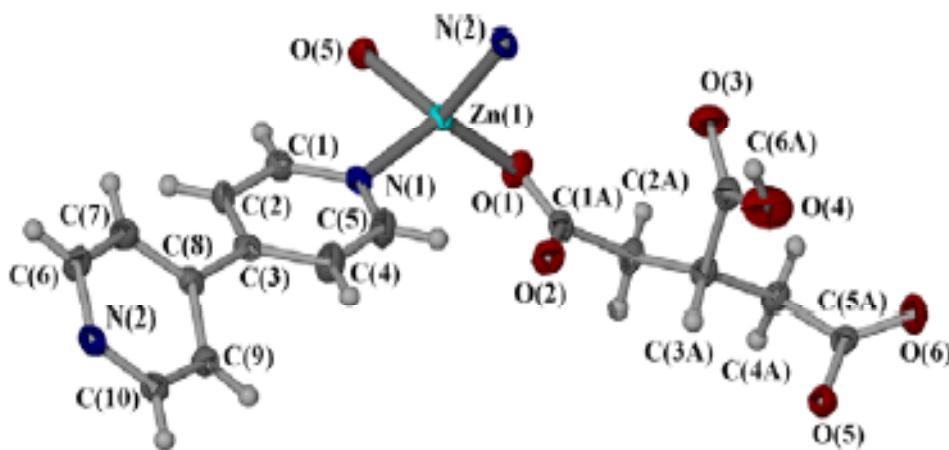
Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{PTCH})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ υπάρχουν αρκετές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες οδηγούν σε υπερμοριακή δομή τριών διαστάσεων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι δεσμοί υδρογόνου και τύπου θημωνιάς, όπως περιγράφησαν παραπάνω. Θεωρώντας ως κόμβο το διμερές βλέπουμε ότι συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου, είτε άμεσα είτε μέσω γεφυρών νερού, με έξι ακόμα διμερές μονάδες και μέσω π-π αλληλεπιδράσεων με δύο ακόμα διμερές μονάδες. Έτσι, αποτελεί κόμβο οκτώ συνδέσεων και το πλέγμα που προκύπτει είναι σωματοκεντρωμένο κυβικό (bodycentred cubic) *bcc* με συνολικό σύμβολο Schläfli $[4^{24}, 6^4]$ (σχήμα 97).

4.2.1.4 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Στον πίνακα 14 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών που υπάρχουν στο πολυμερές $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Στα σχήματα 98 – 101 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων (2D) και η δομή του στηρίζεται σε ένα πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων. Στο σχήμα 98 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του πολυμερούς, η οποία αποτελείται από ένα άτομο ψευδαργύρου ενωμένο με ένα PTCH^{2-} ανιόν, ένα μόριο *bpy* και τρία κρυσταλλικά μόρια νερού. Στη σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου, της οποίας η γεωμετρία είναι τετραεδρική, υπάρχουν δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια *bpy* και δύο άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικά PTCH^{2-} ανιόντα.

Η παραμόρφωση, η οποία παρατηρείται στο τετράεδρο, είναι προφανής εάν συγκριθούν οι γωνίες της σφαίρας ένταξης (πίνακας 14) με την ιδανική (109.23°) τετραεδρική γωνία. Η αιτία αυτής της παραμόρφωσης, εκτός από τη διαφορά των ατόμων δοτών, ίσως να



Σχήμα 98 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Πίνακας 14 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο **[Zn(TCAH)(4,4'-bpy)]·3H₂O**.

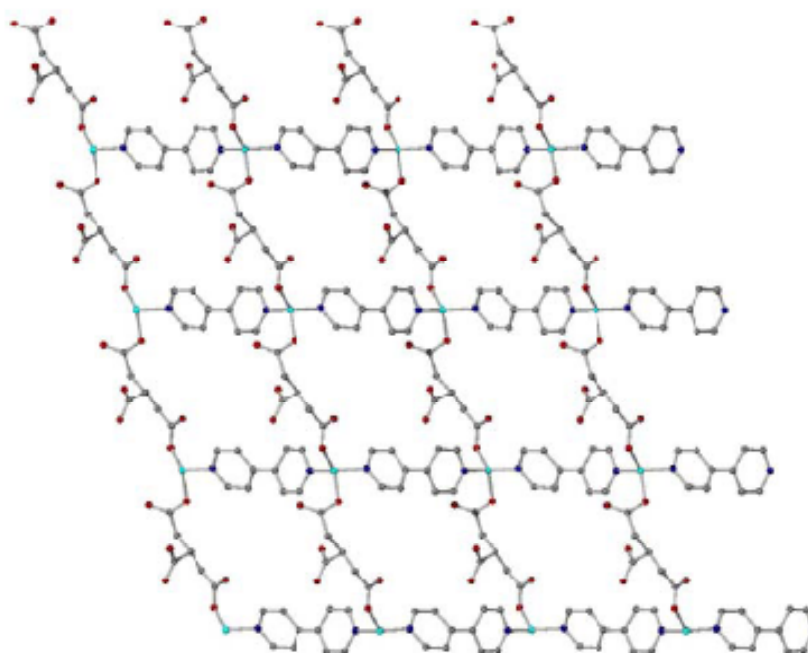
Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(1)	1.922(2)	O(1)-Zn(1)-O(5)#1	109.0(1)	C(5B)-N(2)-Zn(1)#4	120.7(2)
Zn(1)-O(5)#1	1.934(2)	O(1)-Zn(1)-N(1)	125.9(1)	C(5A)-N(1)-Zn(1)	121.0(2)
Zn(1)-N(1)	2.041(3)	O(5)#1-Zn(1)-N(1)	96.7(1)	C(1A)-N(1)-Zn(1)	121.0(2)
Zn(1)-N(2)#2	2.049(3)	O(5)#1-Zn(1)-N(2)#2	113.7(1)		
N(1)-C(5A)	1.329(5)	N(1)-Zn(1)-N(2)#2	104.2(1)		
N(1)-C(1A)	1.340(5)	O(1)-Zn(1)-N(2)#2	107.23(1)		
N(2)-C(5B)	1.327(5)	C(5)-O(5)-Zn(1)#3	121.4(2)		
N(2)-C(1B)	1.343(5)	C(1)-O(1)-Zn(1)	115.0(2)		
C(1)-O(1)	1.261(4)	O(2)-C(1)-O(1)	123.4(3)		
C(1)-O(2)	1.238(4)	O(6)-C(5)-O(5)	123.8(3)		
C(5)-O(5)	1.280(4)	O(3)-C(6)-O(4)	124.8(4)		
C(5)-O(6)	1.224(4)	O(5)-C(5)-C(4)	113.8(3)		
C(6)-O(3)	1.244(6)	O(1)-C(1)-C(2)	115.9(3)		
C(6)-O(4)	1.260(5)	C(1B)-N(2)-Zn(1)#4	120.9(2)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x+1, y, z, #2: x-1/2, -y-1/2, z-1/2, #3: x-1, y, z, #4: x+1/2, -y-1/2, z+1/2

είναι και μια κοντινή αλλά όχι δεσμική απόσταση, ανάμεσα στον Zn(1) και σε ένα μη ενταγμένο καρβοξυλικό άτομο οξυγόνου [Zn(1) – O(2) 2.859(2) Å]. Η προσέγγιση του O(2) κοντά σε ένα μόριο 4,4'-bpy μειώνει τις γωνίες N(1) – Zn(1) – N(2) και N(1) – Zn(1) – O(5).

Ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και εντάσσεται μέσω δύο ατόμων οξυγόνου (O(1) και O(5)), τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικές καρβοξυλομάδες. Η κεντρική καρβοξυλική ομάδα του PTCH²⁻ ανιόντος παραμένει πρωτονιωμένη. Ο υποκαταστάτης bpy δρα με το συνήθη [180-183] γεφυρωτικό τρόπο. Οι δύο δακτύλιοι της 4,4'-bpy δεν είναι συνεπίπεδοι και η διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων που ορίζονται από τους δύο δακτυλίους είναι 35.38°.

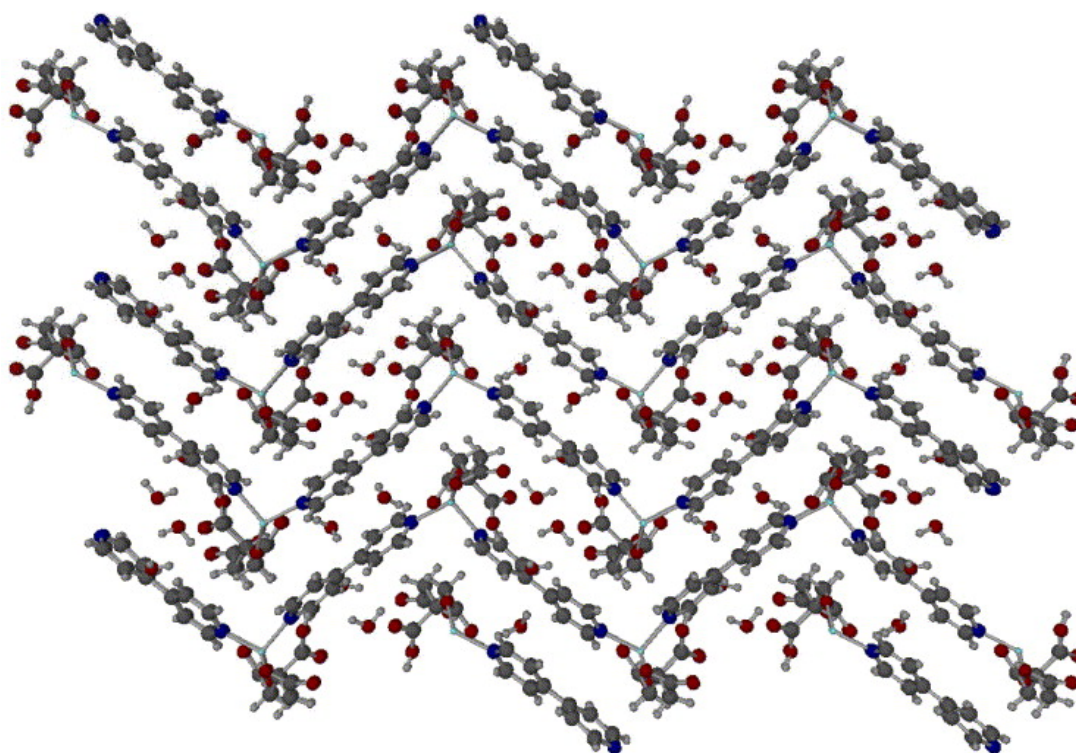
Η σύνδεση διαδοχικών ατόμων Zn από μόρια 4,4'-bpy οδηγεί στο σχηματισμό αλυσίδων τύπου *zig-zag*, οι οποίες εκτείνονται κατά μήκος της διχοτόμου της γωνίας που σχηματίζεται από τους κρυσταλλογραφικούς άξονες *a* και *c*. Οι μονοδιάστατες αυτές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους μέσω του τρικαρβαλλυλάτο υποκαταστάτη και σχηματίζουν τελικά 2D φύλλα. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 99 το κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)].3H₂O είναι ένα πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων με συνολικό σύμβολο Schlafli [4⁴,6²].



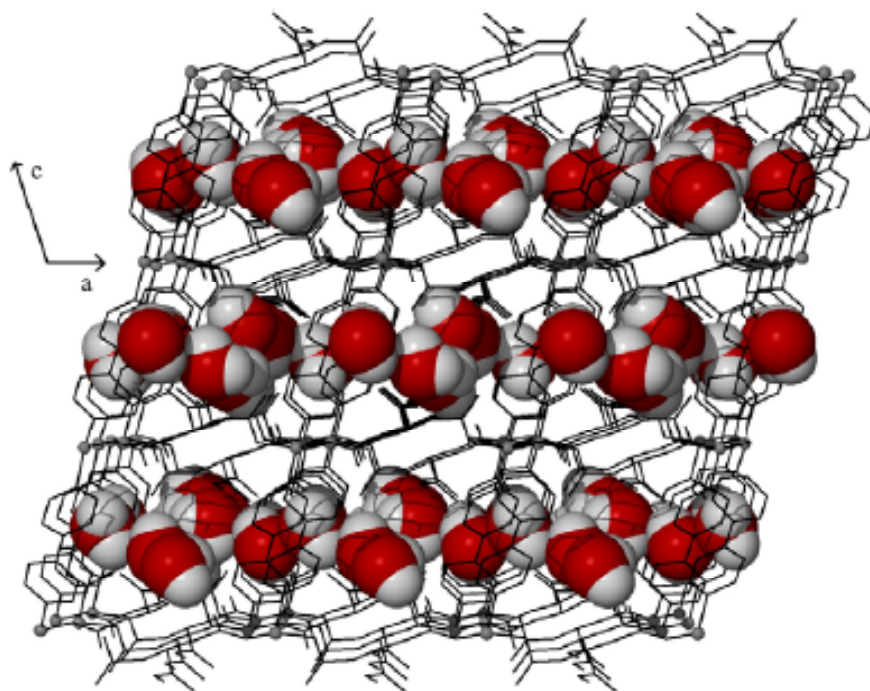
Σχήμα 99 Τμήμα του δυσδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)].3H₂O. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.

Τα κυματοειδή φύλλα που προκύπτουν αλληλεπιδρούν στενά (σχήμα 100), μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς. Ο δακτύλιος της 4,4'-bpy, ο οποίος περιέχει το N(1), αλληλεπιδρά με ένα συμμετρικά σχετιζόμενο δακτύλιο (διεργασία συμμετρίας για τη δημιουργία δακτυλίου: 1-x, -y, 2-z). Η απόσταση των αντίστοιχων επιπέδων, που υπολογίζεται με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, είναι 3.488(5) Å και η μετατόπιση των κεντροειδών

είναι 0.78 Å.



Σχήμα 100 Ένα σχήμα στο οποίο φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a .



Σχήμα 101 Άποψη της δομής του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$. Τα κανάλια, κατά μήκος του άξονα b , πληρούνται από κρυσταλλικά μόρια νερού, τα οποία εμφανίζονται στο σχήμα, σε μορφή πλήρωσης χώρου.

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ υφίστανται κανάλια διαμέτρου περίπου 6.5 Å παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b*. Η 4,4'-bpy συγκρινόμενη με την bry-eta είναι σχετικά κοντός υποκαταστάτης και κατά συνέπεια τα κανάλια που σχηματίζονται στη δομή του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι μικρότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα της δομής του συμπλόκου **(2)**. Τα κρυσταλλικά μόρια νερού του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, τα οποία βρίσκονται στα κανάλια, συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου με τα μη ενταγμένα άτομα οξυγόνου των ενταγμένων καρβοξυλομάδων και με την ουδέτερη καρβοξυλική ομάδα (σχήμα 101). Αναλυτικά, το O(1W) δρα ως δέκτης για την ουδέτερη καρβοξυλική ομάδα, ενώ τα O(2W) και O(3W) σχηματίζουν ένα διμερές μέσω δεσμών υδρογόνου, το οποίο συνδέει μέσω δεσμών υδρογόνου δύο ανεξάρτητα φύλλα, που αλληλεπιδρούν με το καρβονύλιο της ουδέτερης καρβοξυλικής ομάδας και τα μη ενταγμένα άτομα οξυγόνου δύο ενταγμένων καρβοξυλομάδων, οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικούς υποκαταστάτες.

4.2.1.5 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bry-eta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ **(2)**

Στους πίνακες 15 και 16 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και επιλεγμένες γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο **(2)**, αντίστοιχα. Στα σχήματα 102 - 107 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο **(2)** είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων (2D) και η δομή του στηρίζεται σε ένα πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων. Στο σχήμα 102 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του πολυμερούς. Αναλυτικότερα η τελευταία αποτελείται από ένα άτομο ψευδαργύρου, το οποίο ενώνεται με ένα PTCH^{2-} ανιόν, ένα μόριο bry-eta και τέσσερα κρυσταλλικά μόρια νερού. Η γεωμετρία ένταξης του ψευδαργύρου είναι παραμορφωμένη τετραεδρική και στη σφαίρα ένταξης του υπάρχουν δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια bry-eta και δύο άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικά ανιόντα PTCH^{2-} .

Ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης L_1H_3 είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και συνδέεται με τον ψευδάργυρο μέσω δύο οξυγόνων (O(1) και O(5)), τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικές καρβοξυλομάδες. Η κεντρική καρβοξυλική ομάδα του ανιόντος PTCH^{2-} παραμένει πρωτονιωμένη. Στην περίπτωση του συμπλόκου **(2)**, λοιπόν, ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως δις-μονοδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης ($n^1:n^1:\mu_2$). Ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης bry-eta δρα με το συνήθη **[184-186]** γεφυρωτικό τρόπο.

Η ανάπτυξη του δισδιάστατου πολυμερούς της ένωσης **(2)** είναι αρκετά απλή. Ο διδοντικός τρικαρβαλλυλάτο υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο άτομα Zn και οδηγεί στο σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *a*. Τα δύο άτομα αζώτου του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη γεφυρώνουν δύο διαδοχικές μονοδιάστατες αλυσίδες και σχηματίζουν κατά αυτό τον τρόπο αλυσίδες τύπου *zig-zag*. Τελικά, όπως φαίνεται και από το σχήμα 103, η ένωση **(2)** αποτελείται από δισδιάστατα φύλλα. Η γωνία μεταξύ τριών διαδοχικών ατόμων ψευδαργύρου είναι 78.47°. Η σχετικά μικρή τιμή αυτής της γωνίας οδηγεί σε

Πίνακας 15 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H₂O (**2**).

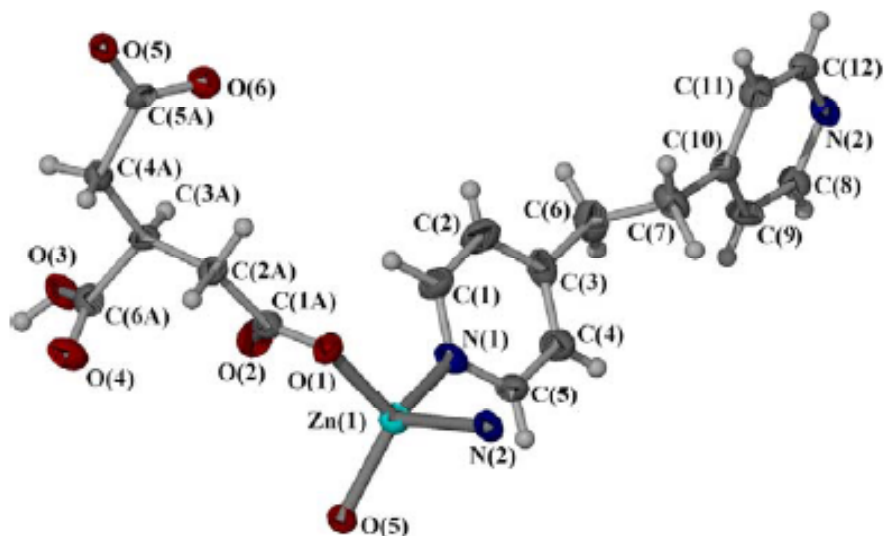
Μήκη δεσμών			Γωνίες δεσμών		
Zn(1)-O(5)#1	1.931(6)	C(1A)-O(2)	1.230(1)	O(1)-Zn(1)-O(5)#1	109.0(3)
Zn(1)-O(1)	1.975(6)	C(5A)-O(5)	1.261(1)	O(1)-Zn(1)-N(1)	109.2(3)
Zn(1)-N(1)	2.052(7)	C(6A)-O(3)	1.296(1)	O(1)-Zn(1)-N(2)#2	98.1(3)
Zn(1)-N(2)#2	2.065(7)			N(1)-Zn(1)-O(5)#1	128.0(3)
C(1A)-O(1)	1.284(1)			N(2)#2-Zn(1)-O(5)#1	110.7(3)
C(6A)-O(4)	1.212(1)			N(2)#2-Zn(1)-N(1)	97.2(3)

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x-1, γ, z, #2: -x+1, γ-1/2, -z-1/2

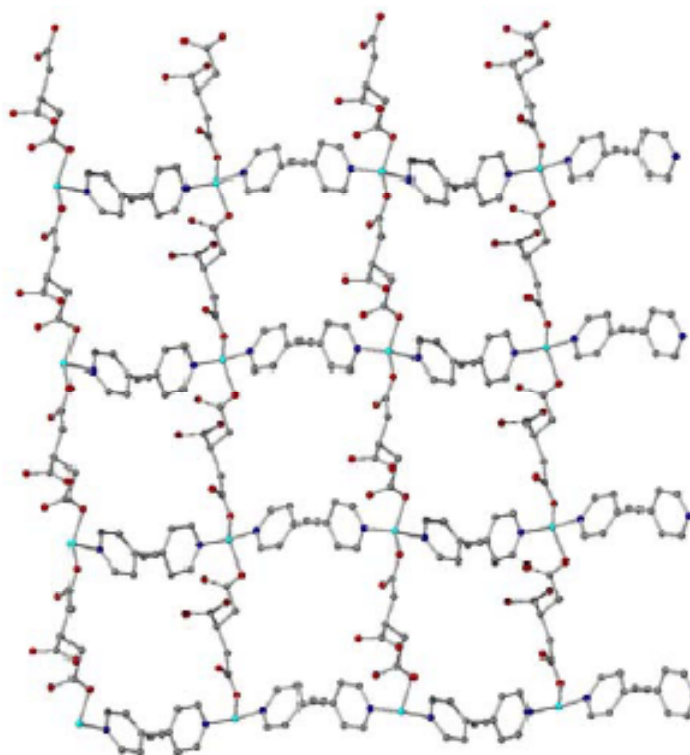
Πίνακας 16 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(bpy-eta)], 4H₂O (2).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O(3) – H(3C)...O(1W)	0.89	1.67	2.558(9)	174	3
O(1W) – H(11W)...O(1)	0.85	1.88	2.735(9)	179	
O(2W) – H(12W)...O(6)	0.85	1.92	2.766(1)	172	1
O(3W) – H(13W)...O(2W)	0.85	2.01	2.846(1)	167	3
O(4W) – H(14W)...O(3)	0.86	2.13	2.983(1)	171	6
O(1W) – H(21W)...O(4W)	0.85	1.94	2.768(1)	168	5
O(2W) – H(22W)...O(4)	0.85	1.98	2.804(1)	165	4
O(3W) – H(23W)...O(2W)	0.86	2.14	2.974(1)	164	7
O(4W) – H(24W)...O(3W)	0.86	1.91	2.768(1)	176	

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x-1, y, z, #2: -x+1, y-1/2, -z-1/2, #3: x, -y+1/2, z+1/2, #4: x-1, -y+1/2, z-1/2, #5: x+1, y, z, #6: -x+1, y-1/2, -z+1/2, #7: -x, y-1/2, -z+1/2



Σχήμα 102 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο **(2)**, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

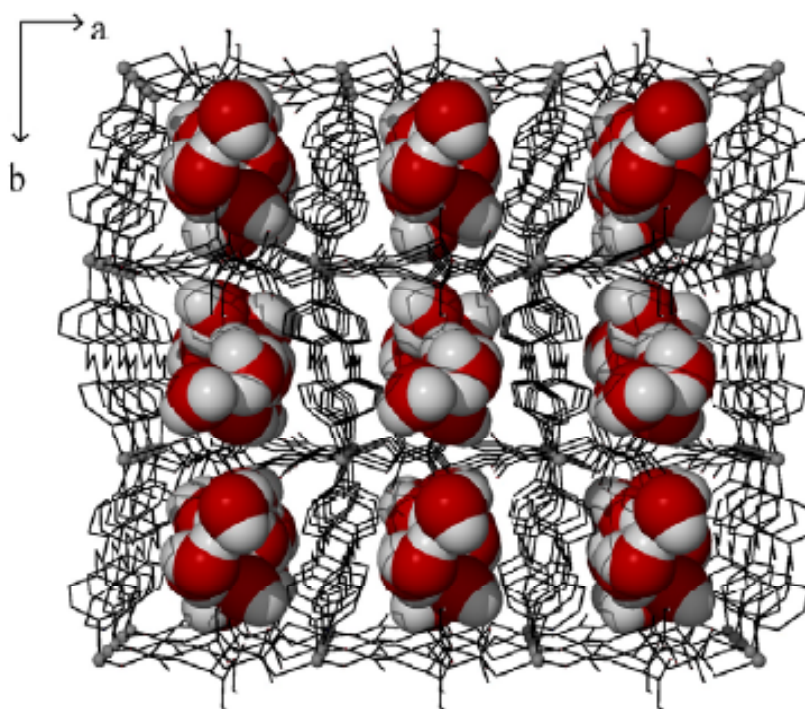


Σχήμα 103 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(2)**. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.

δίπλωμα του φύλλου με πιο οξεία γωνία..Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(2)** σταθεροποιείται από αλληλεπιδράσεις που υφίστανται ανάμεσα σε παράλληλους, συμμετρικά σχετιζόμενους, αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι ανήκουν σε γειτονικά φύλλα. Η πλεγματική

απόσταση είναι $3.91\text{\AA}$. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 104 τα κανάλια που υφίστανται στη δομή του συμπλόκου **(2)** πληρούνται από τα τέσσερα κρυσταλλικά μόρια νερού. Τα τελευταία συνδέονται στο πλέγμα, μέσω δεσμών υδρογόνου, τόσο με τα καρβοξύλια του PTCH^{2-} όσο και μεταξύ τους.

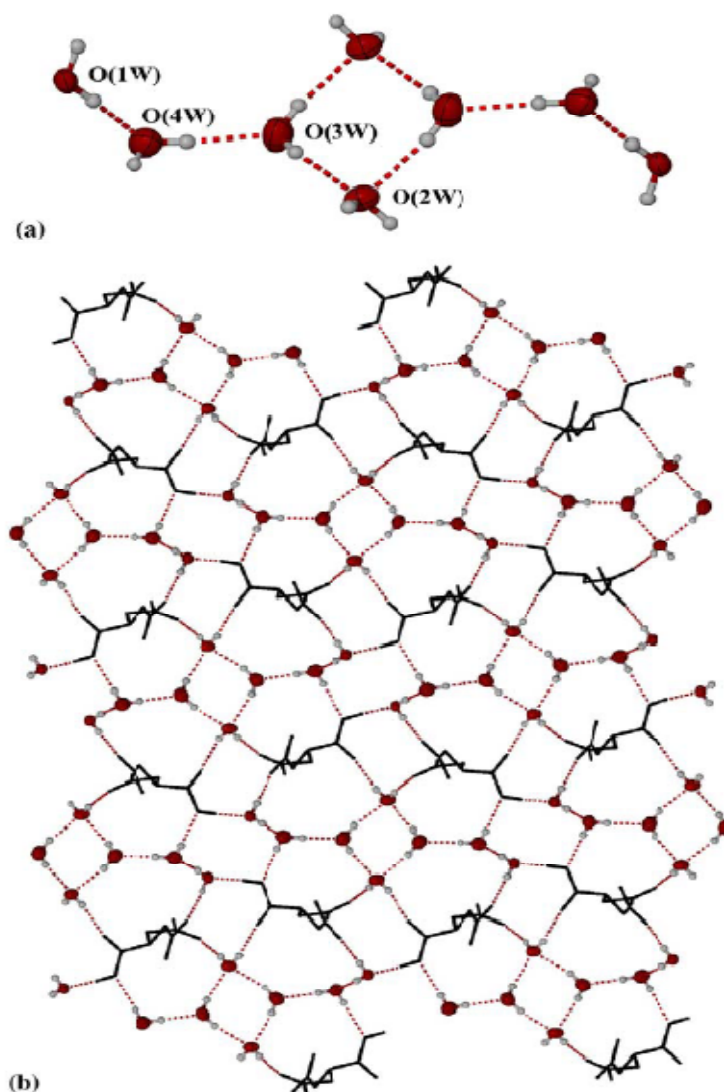
Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα και δημιουργεί ένα μοναδικό συγκρότημα μορίων νερού **[187]**. Τα τέσσερα μόρια νερού συναρμολογούμενα δημιουργούν ένα κεντροσυμμετρικό οκταμερές (σχήμα 105a). Το οκταμερές αυτό έχει στο κέντρο του ένα επίπεδο τετραμερές με τις αποστάσεις $\text{O}\cdots\text{O}$ να κυμαίνονται από $2.846(10)$ έως $2.974(11)$ $\text{\AA}$. Δύο επιπρόσθετα ζεύγη μορίων νερού συνδέονται σε δύο διαγώνια αντίθετα άκρα του τετραμερούς σε απόσταση $2.983(11)$ $\text{\AA}$. Βάση των παραπάνω αποστάσεων $\text{O}\cdots\text{O}$, μπορούμε να αναφερόμαστε στο συγκρότημα των μορίων νερού ως ένα οκταμερές και όχι ως δύο τετραμερείς αλυσίδες, οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τα συγκροτήματα αλληλεπιδρούν με τον ενταγμένο καρβοξυλικό υποκαταστάτη, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός 2D φύλλου, παράλληλο προς το επίπεδο bc (σχήμα 105b).



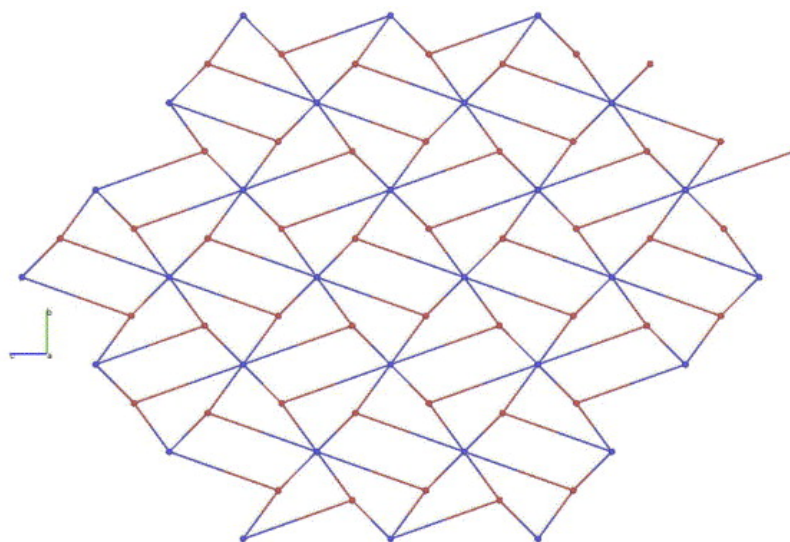
Σχήμα 104 Αποψη της δομής του συμπλόκου **(2)**. Τα κανάλια, κατά μήκος του άξονα c , πληρούνται από κρυσταλλικά μόρια νερού, που φαίνονται στο σχήμα, σε μορφή πλήρωσης χώρου.

Ο καλλωπισμός του επίπεδου δικτύου γίνεται θεωρώντας το συγκρότημα των μορίων νερού ως ένα κόμβο έξι συνδέσεων (αλληλεπιδρά με καρβοξύλια έξι υποκαταστατών) και τον υποκαταστάτη ως ένα κόμβο τριών συνδέσεων (αλληλεπιδρά με τρία οκταμερή). Το τελικό πλέγμα (σχήμα 106) είναι ένα επίπεδο Shubnikov δίκτυο με σύμβολο Schläfli $(4^3)_2(4^6,6^6,8^3)$.

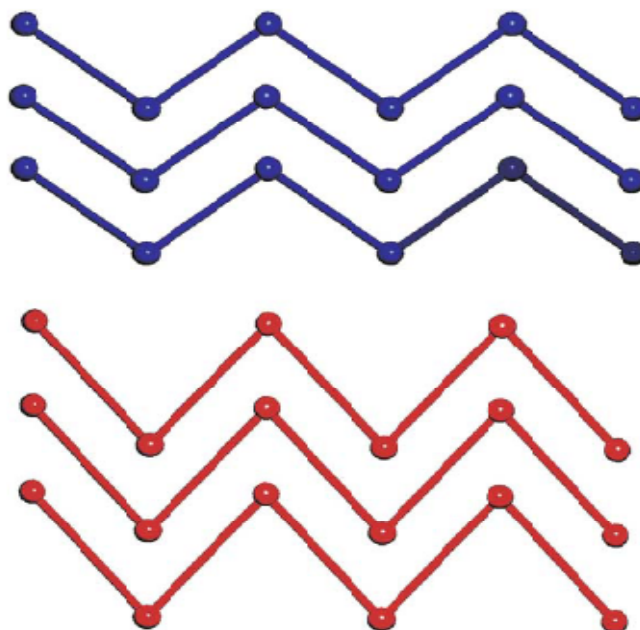
Συγκρίνοντας τα σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και **(2)**, είναι προφανές, ότι η διαμόρφωση της αλειφατικής αλυσίδας του τρικαρβοξυλικού υποκαταστάτη οδηγεί σε διαφορετικές δομές αυτού. Στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ το ανιόν PTCH^{2-} υιοθετεί την *anti-anti* διαμόρφωση (οι αντίστοιχες διέδρες γωνίες είναι: $\text{C}(1\text{A})-\text{C}(2\text{A})-\text{C}(3\text{A})-\text{C}(4\text{A}) = 177.4^\circ$, $\text{C}(5\text{A})-\text{C}(4\text{A})-\text{C}(3\text{A})-\text{C}(2\text{A}) = 164.0^\circ$), ενώ στο σύμπλοκο **(2)** υιοθετεί την *anti-gauche* διαμόρφωση (οι αντίστοιχες διέδρες γωνίες είναι: $\text{C}(1\text{A})-\text{C}(2\text{A})-\text{C}(3\text{A})-\text{C}(4\text{A}) = 173.4^\circ$, $\text{C}(5\text{A})-\text{C}(4\text{A})-\text{C}(3\text{A})-\text{C}(2\text{A}) = 71.3^\circ$). Επιπλέον, στην περίπτωση του συμπλόκου **(2)** η γωνία μεταξύ τριών διαδοχικών ατόμων ψευδαργύρου είναι 78.47° , ενώ στην περίπτωση του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ η αντίστοιχη γωνία είναι 104.76° . Η διαφορά αυτή οδηγεί σε δίπλωμα του φύλλου με πιο οξεία γωνία στην περίπτωση του συμπλόκου **(2)**. Μια τοπολογική σύγκριση των δύο αυτών δομών παρουσιάζεται στο σχήμα 107.



Σχήμα 105 (a) Το οκταμερές που σχηματίζουν τα κρυσταλλικά μόρια νερού στο σύμπλοκο **(2)**. (b) Προβολή του 2D φύλλου που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου μέσω των αλληλεπιδράσεων του οκταμερούς του νερού και του ενταγμένου καρβοξυλικού υποκαταστάτη (PTCH^{2-}) στο σύμπλοκο **(2)** (παράλληλη προς το επίπεδο bc).



Σχήμα 106 Το καλλωπισμένο επίπεδο δίκτυο Shubnikov με σύμβολο Schlafli $(4^3)_2(4^6,6^6,8^3)$, το οποίο σχηματίζεται μέσω των αλληλεπιδράσεων του οκταμερούς του νερού και του ενταγμένου καρβοξυλικού υποκαταστάτη ($PTCH^2$) στο σύμπλοκο **(2)**. Οι μπλε και οι κόκκινες σφαίρες παριστάνουν το συγκρότημα των μορίων νερού και τον $PTCH^2$ υποκαταστάτη, αντίστοιχα.



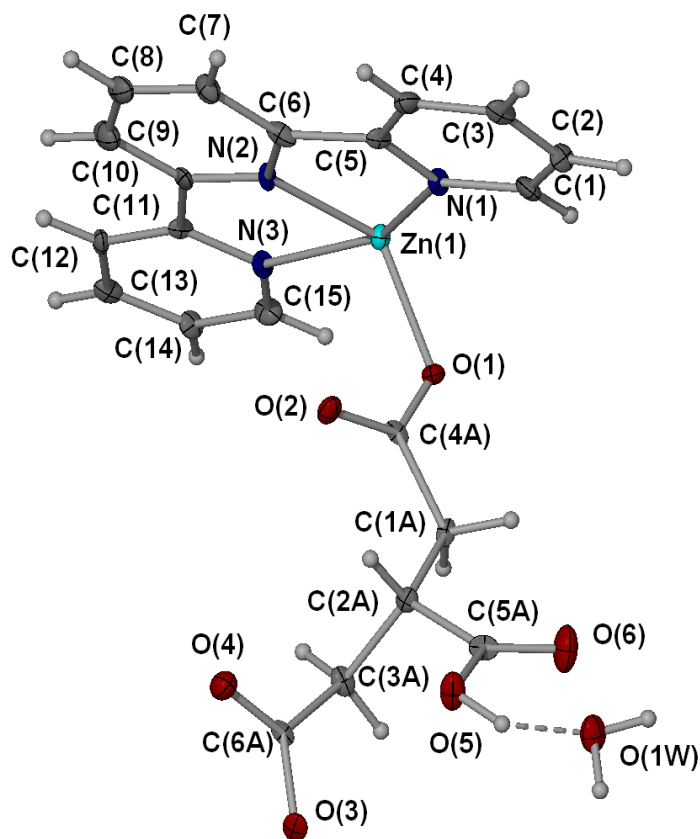
Σχήμα 107 Τοπολογική παρουσίαση των 2D πολυμερών φύλλων του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)].3H_2O$ (μπλε) και του συμπλόκου **(2)** (κόκκινο) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα α. Οι συμπαγείς κύκλοι παριστάνουν τα μεταλλικά κατιόντα και οι ευθείες γραμμές παριστάνουν την αντίστοιχη οργανική βάση.

4.2.1.6 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(terpy)].H_2O$ **(3)**

Στους πίνακες 17 και 18 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και επιλεγμένες γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο **(3)**, αντίστοιχα. Στα σχήματα 108 - 112 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής

όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης **[Zn(PTCH)(terpy)].H₂O** αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες και κρυσταλλικά μόρια νερού (ένα νερό ανά μεταλλοϊόν) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.



Σχήμα 108 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(3)**, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Το σύμπλοκο **(3)** είναι ένα πολυμερές μίας διάστασης (1D). Στο σχήμα 108 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του πολυμερούς. Αναλυτικότερα η τελευταία αποτελείται από ένα άτομο ψευδαργύρου, το οποίο ενώνεται με ένα PTCH²⁻ ανιόν, ένα μόριο terpy και ένα κρυσταλλικό μόριο νερού. Η ανάλυση των γωνιών που ορίζουν το γεωμετρικό σχήμα γύρω από τον Zn, σύμφωνα με την προσέγγιση **[177]** του Reedijk και των συνεργατών του, οδηγεί σε μια τιμή $s=0.28$ (είναι $s=0$ και 1 για τέλεια τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα). Κατά συνέπεια η γεωμετρία ένταξης του ψευδαργύρου είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική. Στη σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου υπάρχουν τρία άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν σε ένα μόριο terpy και δύο άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε δύο διαφορετικά PTCH²⁻ ανιόντα. Ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και γεφυρώνει δύο άτομα ψευδαργύρου μέσω δύο οξυγόνων (O(1) και O(3)), τα οποία ανήκουν στις δύο ακραίες καρβοξυλομάδες του. Η κεντρική καρβοξυλική

Πίνακας 17 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(PTCH)(terpy)].H₂O (**3**).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(1)	2.002(5)	O(1)-Zn(1)-O(3)	95.6(2)	C(4A)-O(1)-Zn(1)	115.1(5)
Zn(1)-O(3)#1	2.015(6)	O(1)-Zn(1)-N(2)	130.3(3)	C(6A)-O(3)-Zn(1)#2	109.9(4)
Zn(1)-N(1)	2.164(7)	O(3)#1-Zn(1)-N(2)	134.1(3)	C(15)-N(3)-Zn(1)	124.0(5)
Zn(1)-N(2)	2.091(6)	O(1)-Zn(1)-N(1)	98.7(3)	O(2)-C(4A)-O(1)	123.4(7)
Zn(1)-N(3)	2.165(7)	O(3)#1-Zn(1)-N(1)	102.7(2)	O(2)-C(4A)-C(1A)	121.1(8)
O(1)-C(4A)	1.280(1)	N(2)-Zn(1)-N(1)	75.2(2)	O(1)-C(4A)-C(1A)	115.4(6)
O(2)-C(4A)	1.238(9)	O(1)-Zn(1)-N(3)	98.9(2)	C(1)-N(1)-Zn(1)	124.9(5)
O(3)-C(6A)	1.290(9)	O(3)#1-Zn(1)-N(3)	98.5(3)	O(4)-C(6A)-O(3)	123.0(7)
O(4)-C(6A)	1.234(9)	N(2)-Zn(1)-N(3)	75.7(3)	O(4)-C(6A)-C(3A)	120.4(7)
C(4A)-C(1A)	1.530(1)	N(1)-Zn(1)-N(3)	150.9(2)	O(3)-C(6A)-C(3A)	116.6(6)
C(6A)-C(3A)	1.510(1)				

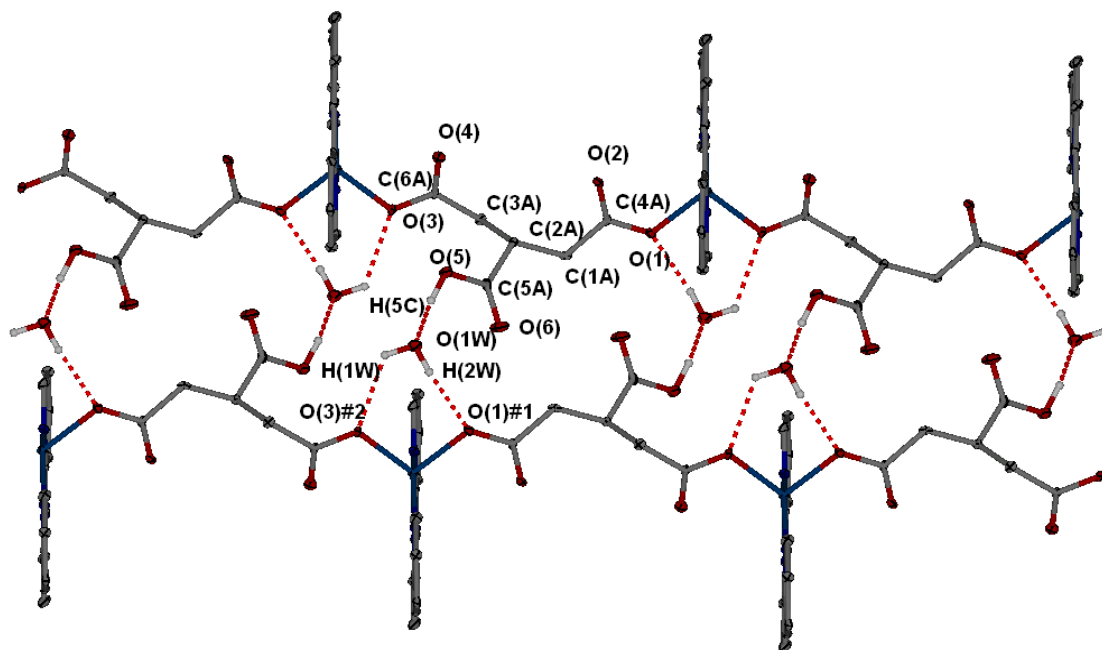
Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, y-1, z, #2: x, y+1, z

Πίνακας 18 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(terpy)].H_2O$ (3).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	A...H...A* (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O1W – H1W...O3	0.84	2.24	2.8288	127		1
O1W – H2W...O1	0.83	1.94	2.7577	169		2
O1W – H2W...O3	0.83	2.53	2.2888	103'	82'	1
O5 – H5C...O1W	0.90	1.82	2.6321	149		3

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, y-1, z-1, #2: x, y, z-1, #3: -x+1, -y+1, -z+1

ομάδα του PTCH^{-2} ανιόντος παραμένει πρωτονιωμένη. Είναι προφανές ότι στην περίπτωση του συμπλόκου **(3)** ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ως δις-μονοδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης ($\eta^1:\eta^1:\mu_2$). Ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης terpy δρα με το συνήθη [188-190] τριδοντικό χηλικό τρόπο. Η ανάπτυξη του μονοδιάστατου πολυμερούς της ένωσης **(3)** είναι απλή. Ο διδοντικός τρικαρβαλλυλάτο υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο άτομα Zn και οδηγεί στο σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b (σχήμα 109).

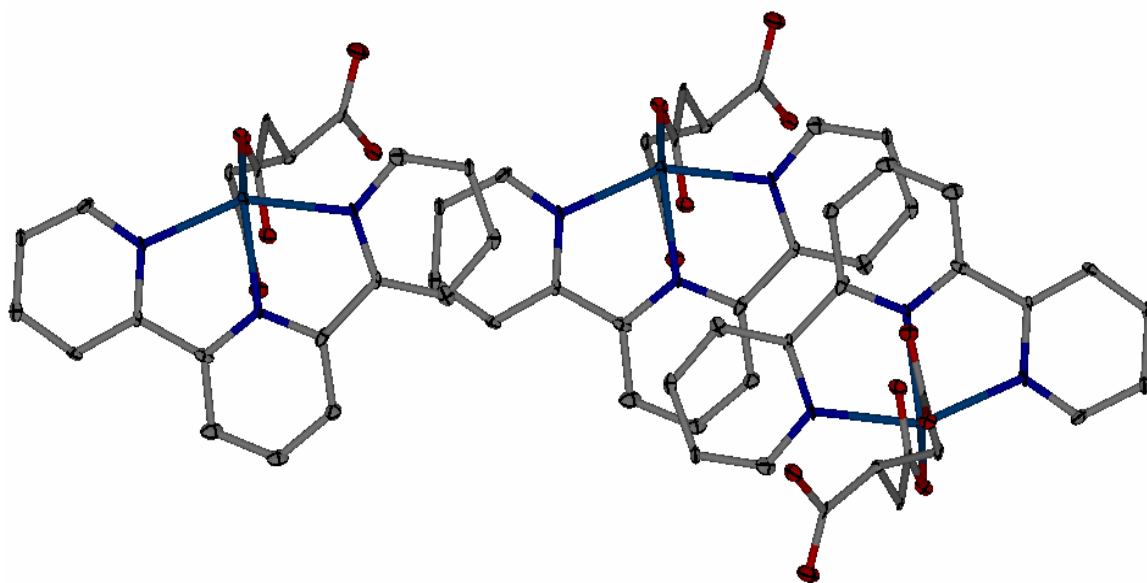


Σχήμα 109 Άποψη των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν ανάμεσα σε δύο μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου **(3)**. Τα οργανικά άτομα υδρογόνου παραλείπονται χάριν απλότητας.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 109 στη δομή του συμπλόκου **(3)** υπάρχει και ένα κρυσταλλικό μόριο νερού. Το τελευταίο συνδέεται στο πλέγμα, μέσω δεσμών υδρογόνου, με τα καρβοξύλια δύο PTCH_2^- ανιόντων, τα οποία ανήκουν σε γειτονικές αλυσίδες. Συγκεκριμένα, δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τόσο το οξυγόνο του κρυσταλλικού μορίου νερού (O1W) όσο και το οξυγόνο της κεντρικής καρβοξυλομάδας του PTCH_2^- ανιόντος (O5), ενώ δέκτες είναι τα οξυγόνα των ακραίων καρβοξυλομάδων, τα οποία εντάσσονται στον Zn (O1 και O3), και το οξυγόνο του κρυσταλλικού μορίου νερού (O1W), αντίστοιχα. Θα μπορούσαμε, λοιπόν, να πούμε ότι το νερό λειτουργεί ως *γέφυρα* για 2 αλυσίδες, σχηματίζοντας έτσι ταινίες (σχήμα 109). Το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(3)** πρόσθετη σταθερότητα, ενώ δομικά χαρακτηριστικά αυτών δίνονται στον πίνακα 18.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(3)** σταθεροποιείται, επιπλέον, από αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς που υφίστανται ανάμεσα στους παράλληλους, συμμετρικά σχετιζόμενους, αρωματικούς δακτυλίους των μορίων terpy, τα οποία ανήκουν σε διαδοχικές αλυσίδες / ταινίες (σχήμα 111). Κατά μήκος μιας ταινίας τα επίπεδα των μορίων της terpy είναι

παράλληλα μεταξύ τους και η μέση απόσταση τους είναι $3.337\text{\AA}$ (απόσταση η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη «ισχυρού» stacking). Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(3)** υφίστανται δύο ειδών αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς. Ένα μόριο terpy που ανήκει σε μία δεδομένη ταινία αλληλεπιδρά με ένα δεύτερο μόριο terpy που ανήκει σε μία δεύτερη αλυσίδα μέσω αλληλεπιδράσεων δύο δακτυλίων. Επιπλέον, το δεύτερο μόριο terpy αλληλεπιδρά με ένα τρίτο μόριο που ανήκει σε μία τρίτη αλυσίδα μέσω αλληλεπιδράσεων ενός δακτυλίου. Τα δύο διαφορετικά αυτά είδη αλληλεπιδράσεων παρουσιάζονται στο σχήμα 110.

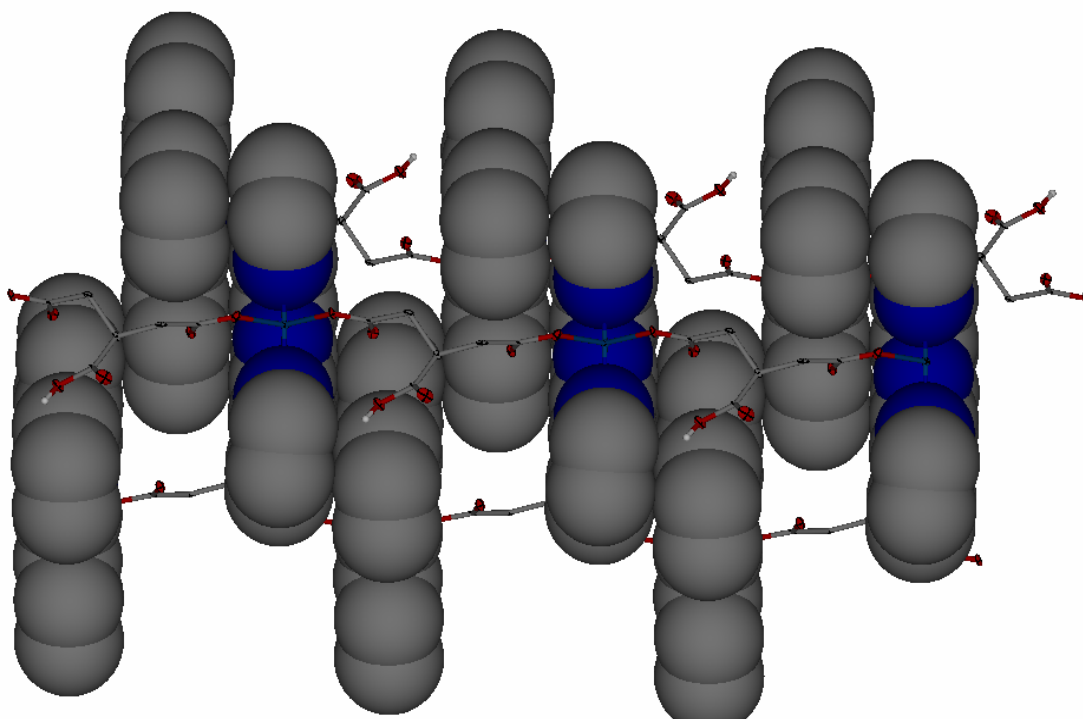


Σχήμα 110 Δύο διαφορετικά είδη αλληλεπιδράσεων (δύο και ενός δακτυλίου) τύπου θημωνιάς που υφίστανται ανάμεσα σε τρία μόρια terpy, τα οποία ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες στο σύμπλοκο **(3)**.

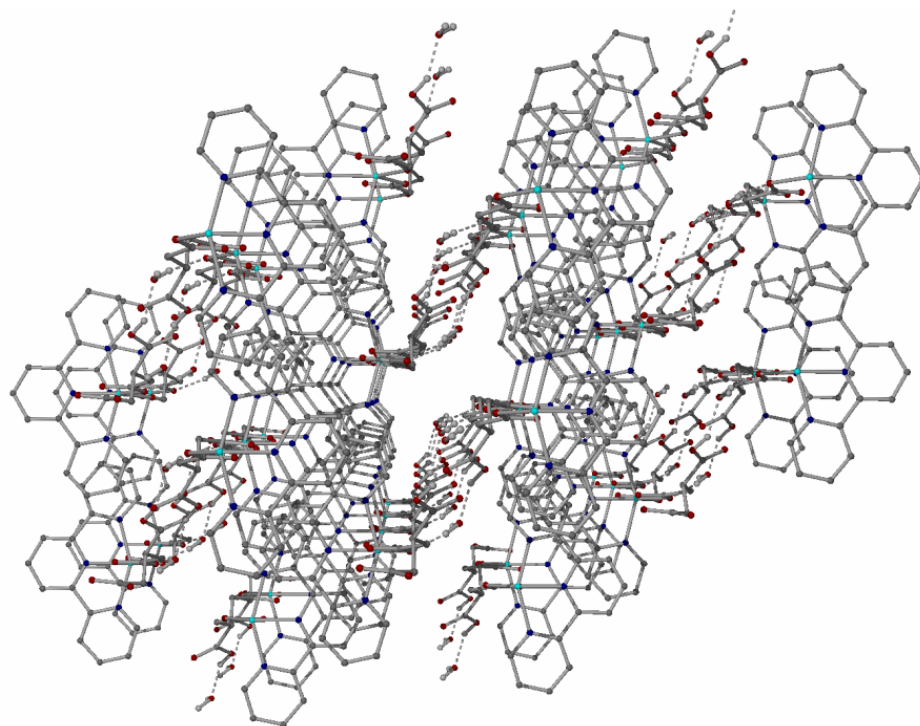
Σύμφωνα με το ίδιο σχήμα είναι προφανές, ότι και τα δύο είδη αλληλεπιδράσεων που υφίστανται ανάμεσα στους δακτυλίους των μορίων της terpy είναι μη πλήρεις (offset). Αυτό σημαίνει ότι τα επίπεδα μόρια terpy δεν βρίσκονται ακριβώς «το ένα πάνω από το άλλο», αλλά είναι μετατοπισμένα το ένα ως προς το άλλο. Στην πρώτη περίπτωση (αλληλεπίδραση δύο δακτυλίων) η μετατόπιση (offset) είναι $1.71\text{\AA}$, ενώ στη δεύτερη (αλληλεπίδραση ενός δακτυλίου) η μετατόπιση είναι $1.13\text{\AA}$. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι αποστάσεις των κεντροειδών (centroids) είναι $3.739\text{\AA}$ και $3.514\text{\AA}$ για τις περιπτώσεις των δύο διαφορετικών αλληλεπιδράσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 112 παρουσιάζεται η δομή του υπερμοριακού συστήματος, το οποίο προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς στις μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου **(3)**.

Όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφαίρας ένταξης του Zn, τα μήκη των δεσμών Zn-O κυμαίνονται στη σχετικά στενή περιοχή $2.002(5)$ - $2.015(6)$ $\text{\AA}$, ενώ τα μήκη των δεσμών Zn-N στην περιοχή $2.091(6)$ - $2.165(7)$ $\text{\AA}$ (πιο ασθενείς δεσμοί). Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα μήκη και τις γωνίες δεσμών παρατίθενται στον πίνακα 17.



Σχήμα 111 Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς ανάμεσα στα επίπεδα των μορίων της terpy, τα οποία βρίσκονται σε τρεις αλυσίδες, στο σύμπλοκο **(3)**. Τα άτομα στα μόρια της terpy είναι σχεδιασμένα με την ακτίνα Van der Waals.



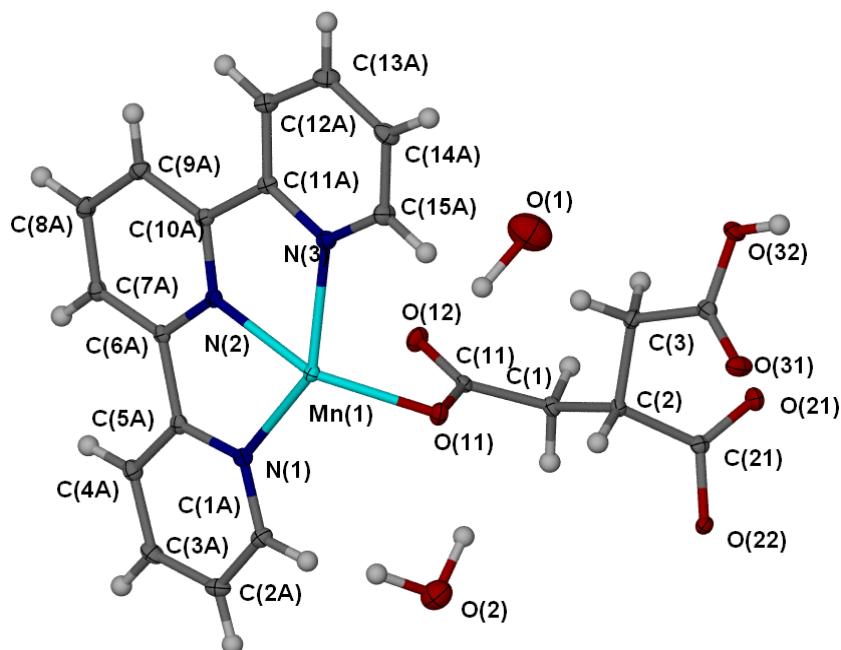
Σχήμα 112 Μια άποψη της 3D υπερμοριακής δομής που προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς στις μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου **(3)**. Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*.

4.2.1.7 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4)

Στους πίνακες 19 και 20 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και επιλεγμένες γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο (4), αντίστοιχα. Στα σχήματα 113 - 122 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες και κρυσταλλικά μόρια νερού (ενάμιση νερό ανά μεταλλοϊόν) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.

Το σύμπλοκο (4) είναι ένα πολυμερές, το οποίο αναπτύσσεται κατά μήκος μίας διάστασης (1D). Όπως φαίνεται και από το σχήμα 113 η ασύμμετρη κυψελίδα του συγκεκριμένου πολυμερούς αποτελείται από ένα άτομο μαγγανίου, το οποίο ενώνεται με ένα PTCH^{2-} ανιόν, ένα μόριο terpy και ενάμιση κρυσταλλικό μόριο νερού. Η ανάλυση των γωνιών που ορίζουν το γεωμετρικό σχήμα γύρω από το Mn, σύμφωνα με την προσέγγιση [177] του Reedijk και των συνεργατών του, οδηγεί σε μια τιμή $s=0.0083$ (είναι $s = 0$ και 1 για τέλεια τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα). Κατά συνέπεια η γεωμετρία ένταξης του μαγγανίου είναι σχεδόν «τέλεια» τετραγωνική πυραμιδική. Στη σφαίρα ένταξης του μαγγανίου υπάρχουν τρία άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν σε ένα μόριο terpy και δύο άτομα οξυγόνου, από τα οποία το ένα ανήκει στην τερματική καρβοξυλομάδα ενός PTCH^{2-} ανιόντος ($\text{O}(11)$) και το άλλο στη μεσαία καρβοξυλομάδα ενός δευτέρου PTCH^{2-} ανιόντος ($\text{O}(22)\#1$) $\{\#1: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2\}$. Είναι προφανές ότι στην περίπτωση του συμπλόκου (4)



Σχήμα 113 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (4). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Πίνακας 19 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Mn(PTCH)(terpy)]·1.5H₂O (**4**).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Mn(1)-O(11)	2.115(2)	O(11)-Mn(1)-O(22)#1	107.13(7)	C(10A)-N(2)-Mn(1)	120.0(2)
Mn(1)-O(22)#1	2.119(2)	O(11)-Mn(1)-N(2)	145.38(7)	C(6A)-N(2)-Mn(1)	119.7(2)
Mn(1)-N(2)	2.204(2)	O(22)#1-Mn(1)-N(2)	107.27(7)	C(21)-O(22)-Mn(1)#2	120.3(2)
Mn(1)-N(1)	2.253(2)	O(11)-Mn(1)-N(1)	104.60(7)	C(11)-O(11)-Mn(1)	102.0(2)
Mn(1)-N(3)	2.267(2)	O(22)#1-Mn(1)-N(1)	100.48(7)	O(12)-C(11)-O(11)	121.2(2)
O(12)-C(11)	1.240(3)	N(2)-Mn(1)-N(1)	72.69(8)	O(12)-C(11)-C(1)	121.3(2)
O(21)-C(21)	1.230(3)	O(11)-Mn(1)-N(3)	101.97(8)	O(11)-C(11)-C(1)	117.5(2)
O(22)-C(21)	1.299(3)	O(22)#1-Mn(1)-N(3)	93.14(7)	C(1A)-N(1)-Mn(1)	124.7(2)
O(11)-C(11)	1.288(3)	N(2)-Mn(1)-N(3)	72.37(8)	O(21)-C(21)-O(22)	124.2(2)
		N(1)-Mn(1)-N(3)	144.88(8)	O(21)-C(21)-C(2)	119.9(2)
		C(15A)-N(3)-Mn(1)	124.70(2)	O(22)-C(21)-C(2)	115.8(2)

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+3/2, -z+1/2, γ+1/2, #2: -x+3/2, γ-1/2, -z+1/2

Πίνακας 20 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H₂O (**4**).

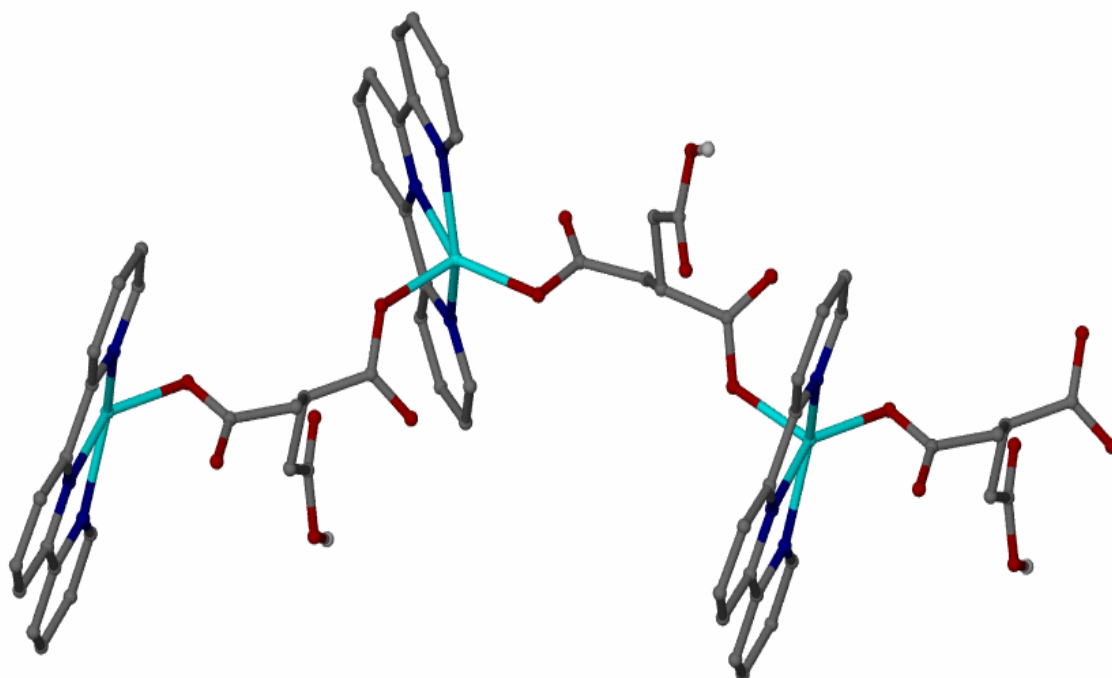
D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O32 – H32...O22	0.85 (4)	1.86 (4)	2.668 (3)	159 (3)	1
O2 – H21W...O21	1.09 (5)	1.65 (5)	2.741 (3)	176 (6)	2
O2 – H22W...O11	1.09 (5)	2.01 (4)	2.941 (3)	141 (5)	
O1 – H1W...O12	1.23 (5)	1.72 (5)	2.895 (3)	158 (4)	

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x+1/2, y, -z+1/2, #2: -x+3/2, y+1/2, -z+1/2

πρωτονιωμένη παραμένει η μία ακραία καρβοξυλομάδα σε αντίθεση με το σύμπλοκο **(3)**, του οποίου πρωτονιωμένη παραμένει η μεσαία καρβοξυλική ομάδα. Συγκρίνοντας τις δομές των συμπλόκων **(3)** και **(4)** παρατηρούμε ομοιότητες, αλλά και διαφορές, οι οποίες προέρχονται από τη διαφορετική θέση της πρωτονιωμένης καρβοξυλομάδας στα συγκεκριμένα σύμπλοκα. Η πιο χαρακτηριστική διαφορά αφορά τη γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους τα μέσα επίπεδα των μορίων της terpy στα δύο σύμπλοκα.

Όπως ακριβώς και στο σύμπλοκο **(3)** έτσι και στην περίπτωση του συμπλόκου **(4)** ο τρικαρβαλλυλικός υποκαταστάτης εντάσσεται με τρόπο δις-μονοδοντικό γεφυρωτικό ($\eta^1:\eta^1:\mu_2$ υποκαταστάτης), ενώ ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης terpy εντάσσεται με το συνήθη [188 - 190] τριδοντικό χηλικό τρόπο. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 114, ο διδοντικός τρικαρβαλλυλάτο υποκαταστάτης γεφυρώνει δύο άτομα Mn και οδηγεί στο σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων.

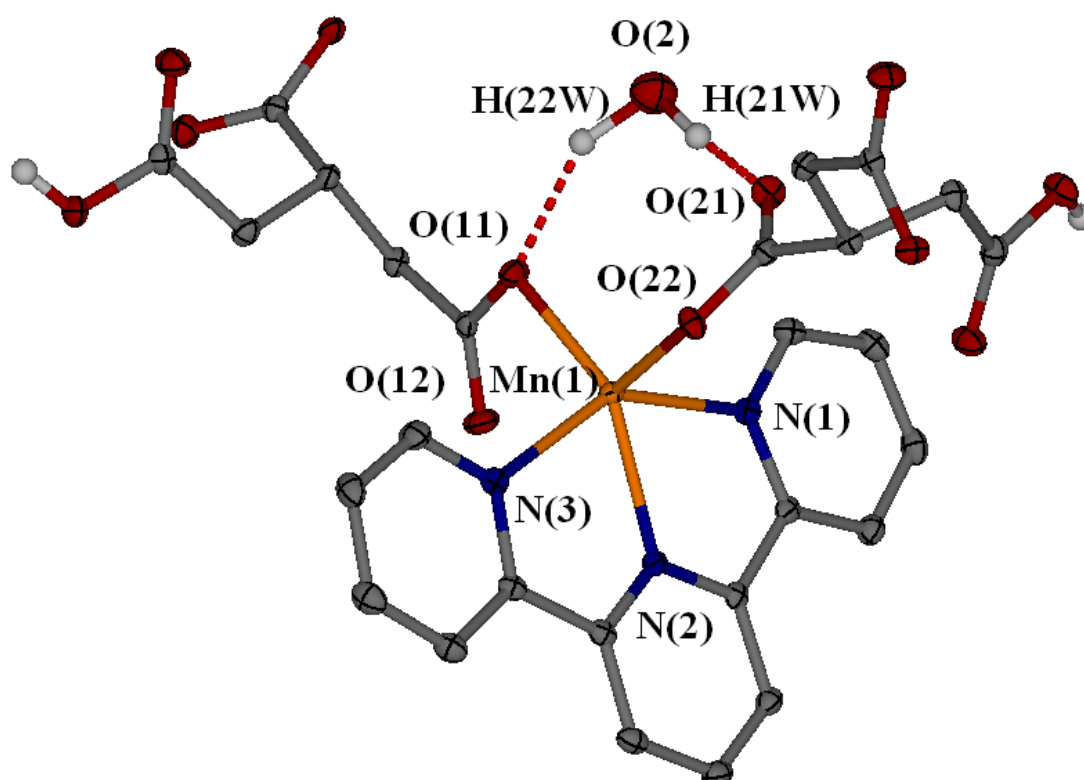
Τα μήκη των δεσμών Mn-O κυμαίνονται στη σχετικά στενή περιοχή 2.115(2)-2.119(2) Å, ενώ τα μήκη των δεσμών Mn-N στην περιοχή 2.204(2)-2.267(2) Å (πιο ασθενείς δεσμοί). Συγκρίνοντας τις αποστάσεις M-O και M-N στα παρόμοια σύμπλοκα **(3)** και **(4)** παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του Mn και οι δύο αποστάσεις είναι ελαφρώς μεγαλύτερες, γεγονός το οποίο συνεπάγεται πιο ισχυρούς δεσμούς στην περίπτωση του συμπλόκου **(3)**. Όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφαίρας ένταξης του Mn όλες οι γωνίες O- Mn -O πλησιάζουν αυτές της ιδανικής τετραγωνικής πυραμίδας. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τα μήκη και τις γωνίες δεσμών του συμπλόκου **(4)** παρουσιάζονται στον πίνακα 19.



Σχήμα 114 Η δημιουργία της 1D αλυσίδας του συμπλόκου **(4)** κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *b*. Τα οργανικά άτομα υδρογόνου παραλείπονται χάριν απλότητας.

Τόσο οι δεσμοί υδρογόνου (πίνακας 20) όσο και οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς (stacking) συμβάλλουν στη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **(4)** και δημιουργούν ένα ιδιαίτερα περίπλοκο δίκτυο.

Το ένα κρυσταλλικό μόριο νερού συμμετέχει σε δύο δεσμούς υδρογόνου ως δότης. Συγκεκριμένα συνδέει δύο καρβοξυλομάδες δύο διαφορετικών PTCH^{2-} ιόντων που εντάσσονται στο ίδιο Mn [(O2-H22W...O11) και (O2-H21W...O21 #2) {#2: $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ }], μέσω ενός ενταγμένου [O(11)] και ενός μη ενταγμένου οξυγόνου [O(21)]. Με τον τρόπο αυτό και όπως φαίνεται και από το σχήμα 115, δημιουργείται ένας 8μελής δακτύλιος (H-bond ring).

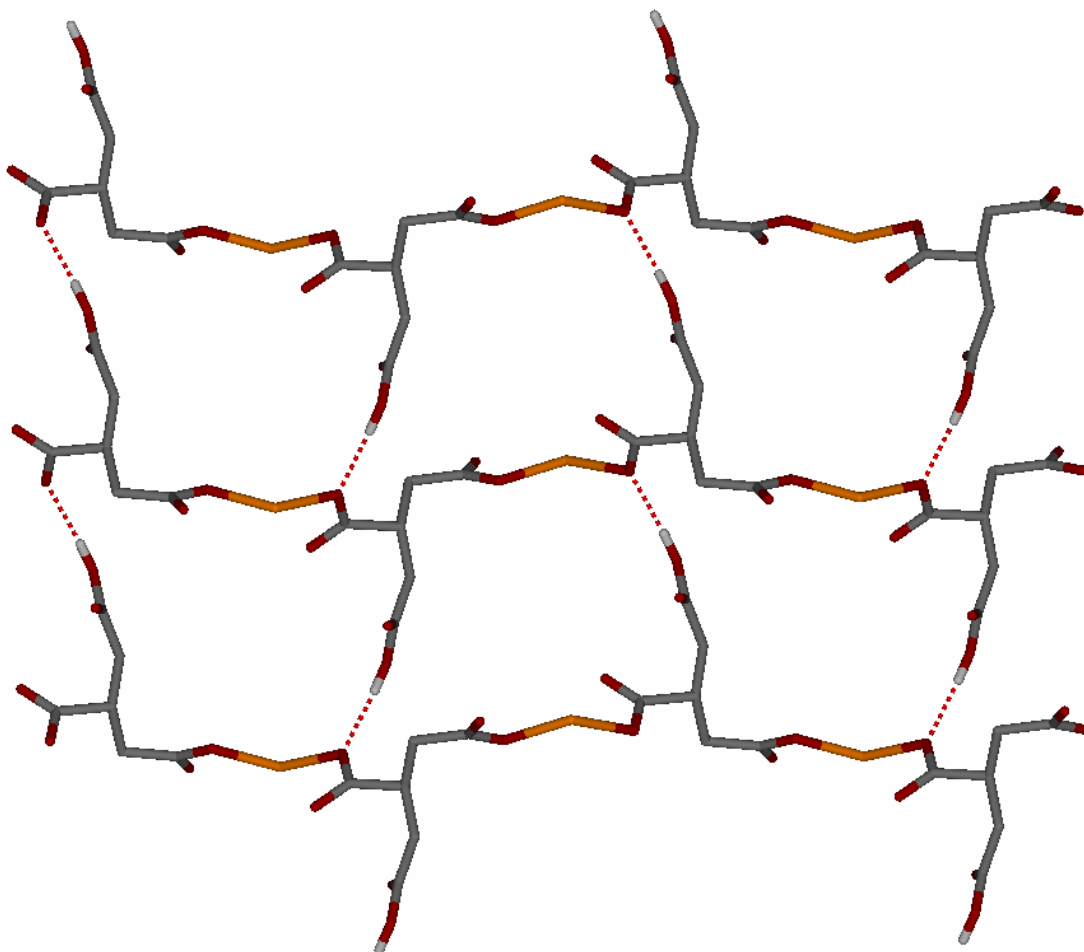


Σχήμα 115 Ο οκταμελής δακτύλιος που σχηματίζει το ένα κρυσταλλικό μόριο νερού μέσω δεσμών υδρογόνου με ένα ενταγμένο και ένα μη ενταγμένο άτομο O δύο διαφορετικών PTCH^{2-} ιόντων. {#1: $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ }.

Σε δεσμό υδρογόνου συμμετέχουν και τα καρβοξύλια δύο διαφορετικών PTCH_2^- ανιόντων. Αναλυτικότερα, στο σύμπλοκο **(4)** υφίσταται δεσμός υδρογόνου ανάμεσα στην τερματική καρβοξυλομάδα, η οποία δεν εντάσσεται στο μεταλλοϊόν, (δότης) ενός PTCH_2^- ανιόντος και τη μεσαία καρβοξυλική ομάδα (δέκτης) ενός δεύτερου PTCH_2^- ανιόντος [O32-H32...O22 (#1) {#1: $x+1/2, y, -z+1/2$ }. Μέσω της συγκεκριμένης αλληλεπίδρασης πλέγματος συνδέονται δύο διαφορετικές 1D αλυσίδες (σχήμα 116). Πρακτικά, μπορούμε να πούμε ότι σχηματίζεται ένα 2D πλέγμα από διασταυρούμενες αλυσίδες του τύπου: M-L-M-L-M-L και H-L...H-L...H-L, κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c (σχήμα 116).

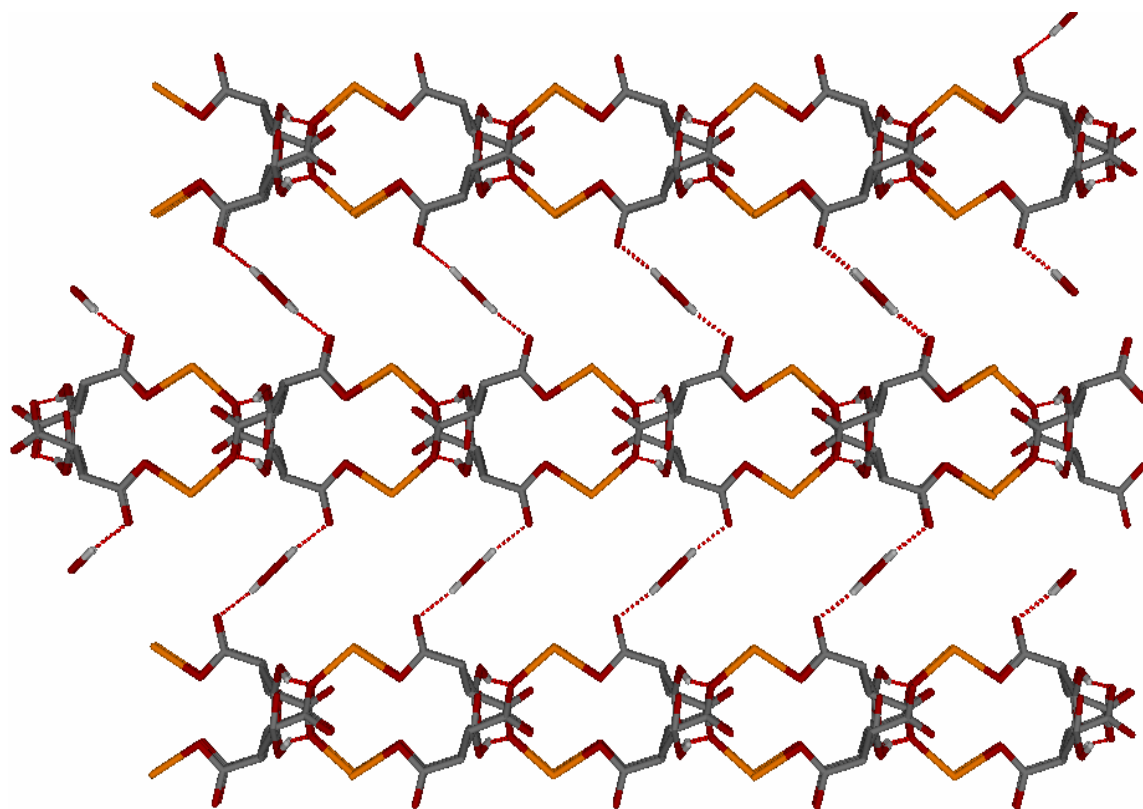
Τέλος, και το δεύτερο κρυσταλλικό μόριο νερού συμμετέχει σε δύο δεσμούς υδρογόνου

ως δότης [O1-H1W...O12]. Το συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο μόριο νερού βρίσκεται πάνω σε ένα C2 άξονα που περνάει από τη διχοτόμο της γωνίας H1W-O1-H1W ($x, -y-1/2, -z$) και συνδέει τα διαδοχικά φύλλα που περιγράφησαν προηγουμένως. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης **(4)** που παρουσιάζεται στα σχήματα 117 και 118.

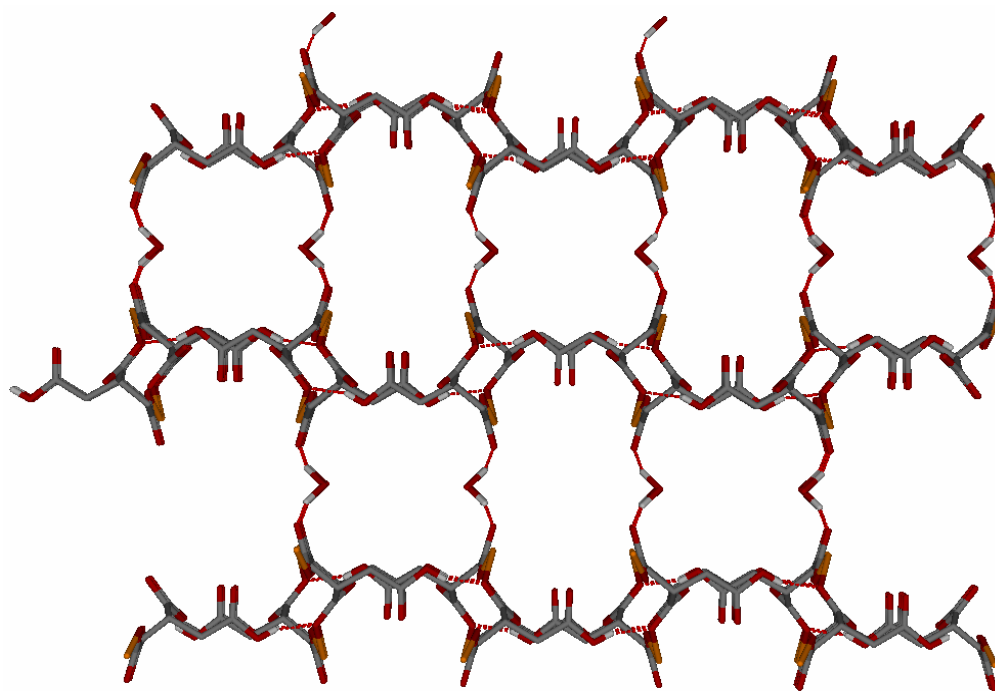


Σχήμα 116 Μια άποψη του διδιάστατου φύλλου, το οποίο προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο **(4)**. Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα του κρυσταλλογραφικού άξονα c . Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη *terpy* δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.

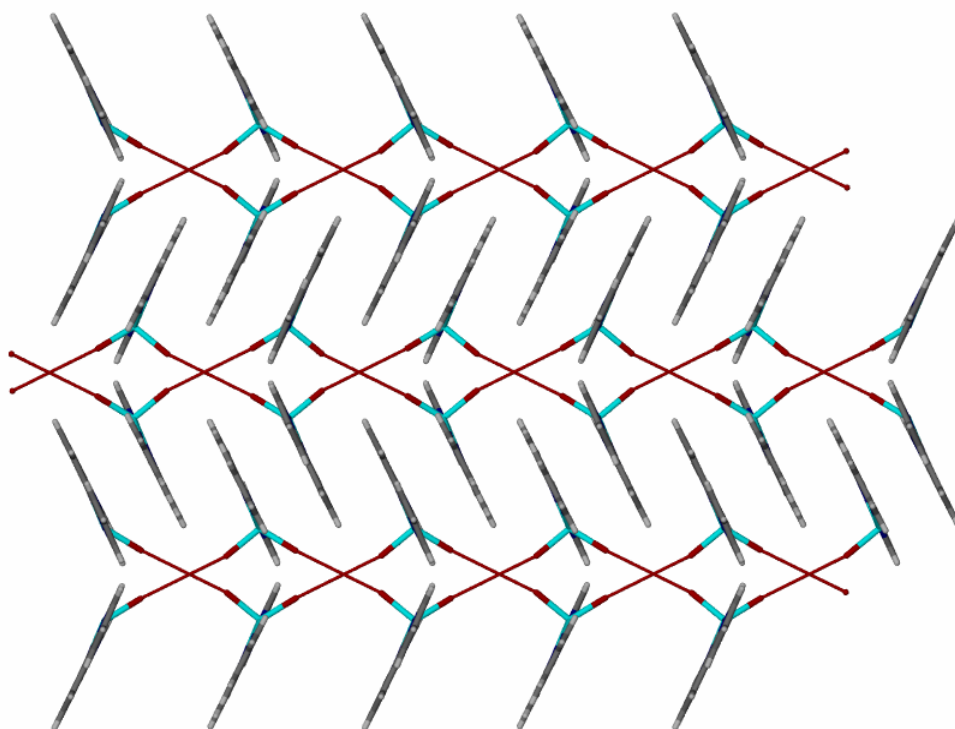
Όπως προαναφέρθηκε εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου, στη σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **(4)**, συμβάλλουν και οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς (stacking). Υπάρχουν 3 ειδών διαφορετικές αλληλεπιδράσεις stacking, οι οποίες ωστόσο δεν θα περιγραφούν αφενός επειδή η ισχύς τους είναι μικρή σε σχέση με τους δεσμούς υδρογόνου και τους δεσμούς ένταξης και αφετέρου επειδή η τοπολογία που προκύπτει είναι ιδιαίτερα περίπλοκη. Στα σχήματα 119 και 120 που ακολουθούν φαίνεται η τρισδιάστατη αρχιτεκτονική που σχηματίζεται μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς κάθετα στους κρυσταλλογραφικούς άξονες a και b αντίστοιχα.



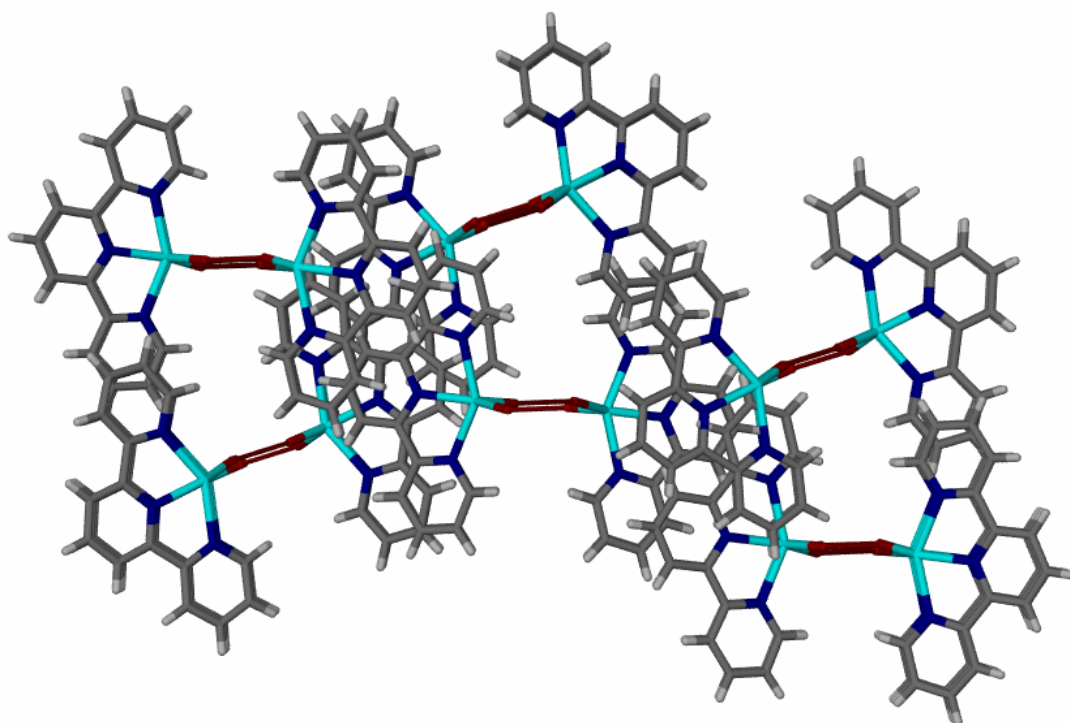
Σχήμα 117 Το τρισδιάστατο πλέγμα που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα μόριο νερού και τα διδιάστατα φύλλα παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *a* (το δεύτερο μόριο νερού, τα υδρογόνα του υποκαταστάτη και η *terpy* παραλείπονται χάριν απλότητας).



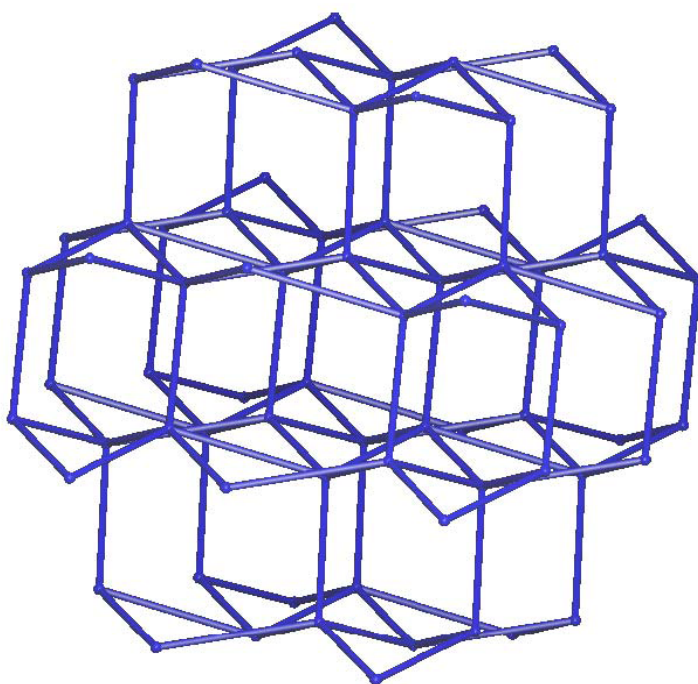
Σχήμα 118 Το τρισδιάστατο πλέγμα που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα μόριο νερού και τα διδιάστατα φύλλα παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b* (το δεύτερο μόριο νερού, τα υδρογόνα του υποκαταστάτη και η *terpy* παραλείπονται χάριν απλότητας).



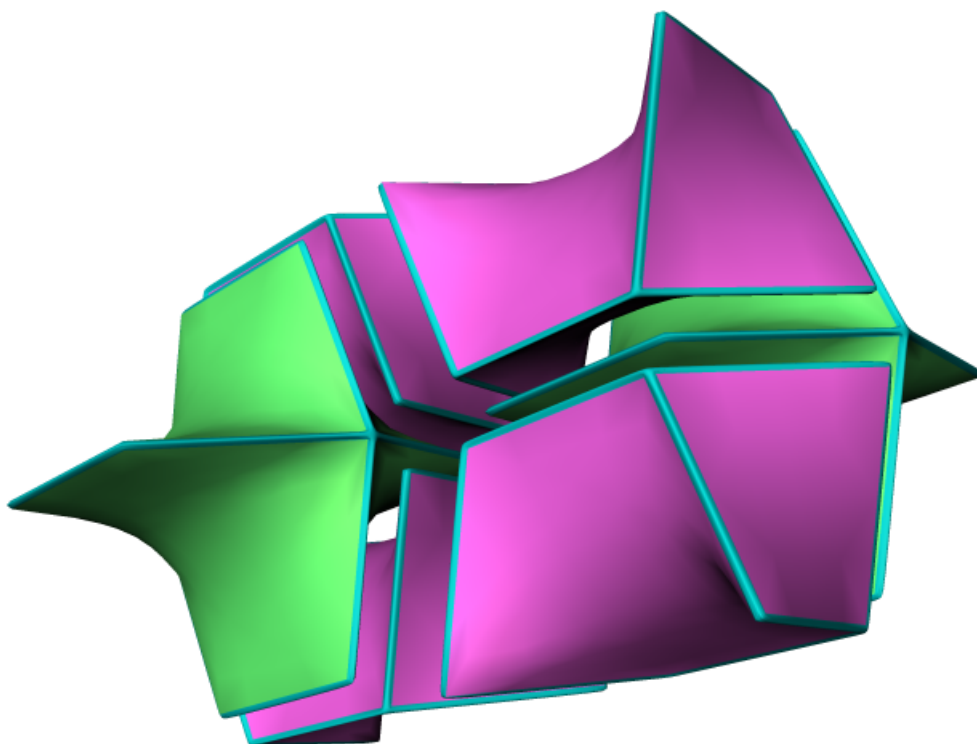
Σχήμα 119 Μια άποψη των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς μεταξύ μορίων *terpy* που σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(4)**. Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *a*.



Σχήμα 120 Μια άποψη των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς μεταξύ μορίων *terpy* που σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(4)**. Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b*.



Σχήμα 121 Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμορφιακής δομής του συμπλόκου (4) που προκύπτει από την επίδραση δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς.



Σχήμα 122 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (tilling) στο πλέγμα του συμπλόκου (4). Τα παραμορφωμένα πολύεδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου.

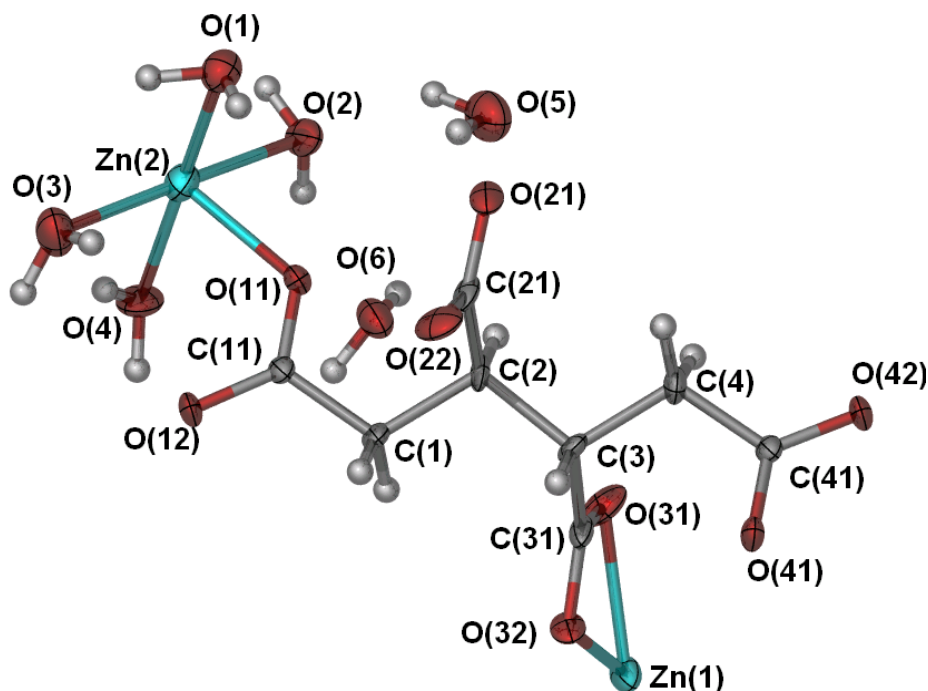
4.2.2 Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6), $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) & $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)

4.2.2.1 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)

Στους πίνακες 21 και 22 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο (5), αντίστοιχα. Στα σχήματα 123 – 127 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) και αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[\text{Zn}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, όπου $\text{L}_2 : \text{BTC}^{4-}$. Στο σχήμα 123 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (5). Στη δομή της ένωσης (5) υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς διαφορετικά άτομα Zn: ο Zn(1) και ο Zn(2).

Η γεωμετρία ένταξης του Zn(1) είναι οκταεδρική και η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από έξι καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου, τέσσερα χηλικά και δύο γεφυρωμένα. Συγκεκριμένα τα χηλικά οξυγόνα (O(21)#3, O(22)#3, O(31) και O(32)) {#3: $x, -y+1/2, z-1/2$ } ανήκουν στις κεντρικές καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών, ενώ τα γεφυρωμένα (O(12)#1 και O(42)#2) {#1: $x, -y+1, -z+1$, #2: $x, y+1/2, -z+1/2$ } ανήκουν στις ακραίες *syn-anti* καρβοξυλικές ομάδες δύο επίσης διαφορετικών υποκαταστατών (και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για το *anti* άτομο οξυγόνου). Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί κέντρο συμμετρίας.



Σχήμα 123 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (5). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Πίνακας 21 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (**5**).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(12)#1	1.986(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(42)#2	100.7(3)	O(41)#4-Zn(2)-O(4)	93.3(4)
Zn(1)-O(42)#2	2.033(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(21)#3	90.6(4)	O(11)-Zn(2)-O(4)	90.7(3)
Zn(1)-O(21)#3	2.133(8)	O(42)#2-Zn(1)-O(21)#3	111.4(3)	O(3)-Zn(2)-O(4)	88.9(4)
Zn(1)-O(32)	2.168(8)	O(12)#1-Zn(1)-O(32)	115.8(3)	O(2)-Zn(2)-O(4)	87.8(3)
Zn(1)-O(31)	2.221(9)	O(42)#2-Zn(1)-O(32)	91.2(4)	O(41)#4-Zn(2)-O(1)	89.1(3)
Zn(1)-O(22)#3	2.299(9)	O(21)#3-Zn(1)-O(32)	141.8(2)	O(11)-Zn(2)-O(1)	87.2(3)
Zn(1)-C(31)	2.520(1)	O(12)#1-Zn(1)-O(31)	95.3(4)	O(3)-Zn(2)-O(1)	87.9(4)
Zn(1)-C(21)#3	2.540(1)	O(42)#2-Zn(1)-O(31)	150.5(4)	O(2)-Zn(2)-O(1)	95.4(3)
Zn(2)-O(41)#4	2.064(8)	O(21)#3-Zn(1)-O(31)	92.9(3)	O(4)-Zn(2)-O(1)	175.9(4)
Zn(2)-O(11)	2.082(9)	O(32)-Zn(1)-O(31)	59.4(3)	C(41)-O(41)-Zn(2)#5	130.0(7)
Zn(2)-O(1)	2.138(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(22)#3	149.1(4)	C(41)-O(42)-Zn(1)#6	133.4(8)
Zn(2)-O(2)	2.115(8)	O(42)#2-Zn(1)-O(22)#3	95.5(4)	C(11)-O(11)-Zn(2)	124.8(7)
Zn(2)-O(3)	2.110(1)	O(21)#3-Zn(1)-O(22)#3	58.8(3)	C(11)-O(12)-Zn(1)#1	133.3(9)
Zn(2)-O(4)	2.130(8)	O(32)-Zn(1)-O(22)	89.7(3)	C(31)-O(32)-Zn(1)	90.1(8)
O(41)-C(41)	1.240(1)	O(31)-Zn(1)-O(22)#3	82.7(3)	C(21)-O(21)-Zn(1)#7	93.6(7)
O(42)-C(41)	1.250(1)	O(41)#4-Zn(2)-O(11)	173.3(3)	O(41)-C(41)-O(41)	121.0(1)
O(11)-C(11)	1.240(1)	O(41)#4-Zn(2)-O(3)	88.3(4)	O(41)-C(41)-C(4)	119.1(9)
O(12)-C(11)	1.260(1)	O(11)-Zn(2)-O(3)	97.4(4)	O(42)-C(41)-C(4)	120.0(1)

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
O(32)-C(31)	1.270(2)	O(41)#4-Zn(2)-O(2)	90.7(4)	O(11)-C(11)-O(12)	124.0(1)
O(21)-C(21)	1.260(2)	O(11)-Zn(2)-O(2)	83.8(3)	O(11)-C(11)-C(1)	118.3(9)
C(2)-C(21)	1.510(2)	O(3)-Zn(2)-O(2)	176.5(4)	O(12)-C(11)-C(1)	118.0(1)
C(41)-C(4)	1.520(2)	C(31)-O(31)-Zn(1)	88.9(8)	C(21)-O(22)-Zn(1)#7	86.1(7)
C(11)-C(1)	1.510(1)	O(31)-C(31)-O(32)	121.0(1)	O(22)-C(21)-O(21)	120.0(1)
O(31)-C(31)	1.230(2)	O(31)-C(31)-C(3)	120.0(1)	O(22)-C(21)-C(2)	120.0(1)
C(3)-C(31)	1.530(1)	O(32)-C(31)-C(3)	120.0(1)	O(21)-C(21)-C(2)	120.0(1)
O(22)-C(21)	1.260(2)				

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, -γ+1, -z+1, #2: x, γ+1/2, -z+1/2, #3: x, -γ+1/2, z-1/2, #4: x+1, -γ+1/2, z+1/2, z-1/2, #5: x-1, -γ+1/2, z-1/2, #6: x, γ-1/2, -z+1/2, #7: x, -γ+1/2, z+1/2

Πίνακας 22 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Zn_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (5).

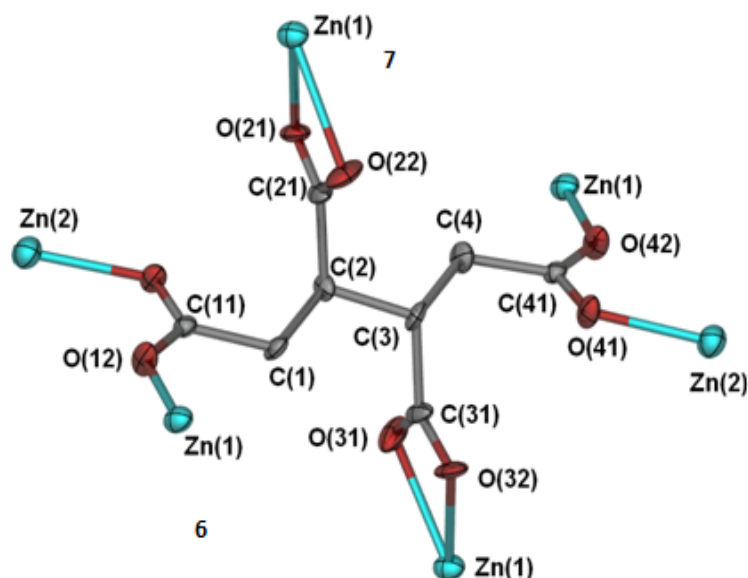
D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	A...H...A* (°)	A'..H..A'' (°)	Sum(XY, YZ)	Διεργ. Συμ.
O1 - H2O1...O22	0.94	1.84	2.7748	173				1
O2 - H1O2...O3	0.88	1.12	1.8192	130				
O2 - H1O2...O6	0.88	2.08	2.8828	150'	74'		354.00	2
O3 - H1O3...O5	0.89	2.13	2.8888	142				3
O3 - H1O3...O6	0.89	2.49	3.1673	133'	14'		289.00	3
O3 - H2O3...O12	0.85	2.53	2.8387	102				
O4 - H1O4...O1	0.92	2.36	2.9896	126				3
O4 - H1O4...O5	0.92	1.87	2.6052	136'	63'		325.00	3
O4 - H1O4...O6	0.92	2.42	3.1464	137'	71''	10	334.00	3
O4 - H2O4...O4	0.96	0.96	1.5279	105				4
O4 - H2O4...O1	0.96	2.50	3.2556	135'	111'		351.00	5
O4 - H2O4...O1	0.96	2.50	2.9896	111''	135''	57	351.00	3
O5 - H1O5...O21	0.90	1.95	2.7119	142				4
O5 - H1O6...O5	1.09	2.26	3.3197	166				6
O5 - H1O6...O6	1.09	2.08	3.0667	149'	17'		332.00	6
O5 - H1O6...O3	1.09	2.13	2.7260	112''	82''	97	360.00	2
O5 - H2O6...O21	0.91	2.01	2.7119	133				4

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1/2, -y, z, #2: -x+1, -y+1, -z+1, #3: x, -y+1, z-1/2, #4: -x+1/2, -y+1, z, #5: -x+1/2, y, z-1/2, #6: -x+1, y,

-z+3/2

Η γεωμετρία ένταξης του Zn(2) είναι, επίσης, οκταεδρική. Στη σφαίρα ένταξης του υπάρχουν τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν στα 4 ενταγμένα μόρια νερού (O(1), O(2), O(3) και O(4)) που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του και δύο οξυγόνα που ανήκουν στις ακραίες γεφυρωμένες καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών L_2^{4-} ανιόντων (και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για το *syn* άτομο οξυγόνου) (O(11) και O(41)#4) {#4: $x+1, -y+1/2, z+1/2$ }. Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί, επίσης, κέντρο συμμετρίας.

Ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L_2H_4 εντάσσεται με ένα ιδιαίτερα «όμορφο» και συμμετρικό τρόπο. Στο σχήμα 124 παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του BTC^{4-} ανιόντος. Είναι προφανές ότι πρόκειται για ένα μ_6 -υποκαταστάτη, καθώς γεφυρώνει έξι διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Δύο από τις τέσσερις καρβοξυλάτο ομάδες του (οι μεσαίες) εντάσσονται με τρόπο χηλικό, ενώ οι άλλες δύο (οι ακραίες) εντάσσονται με το γνωστό *syn-anti* γεφυρωτικό τρόπο.



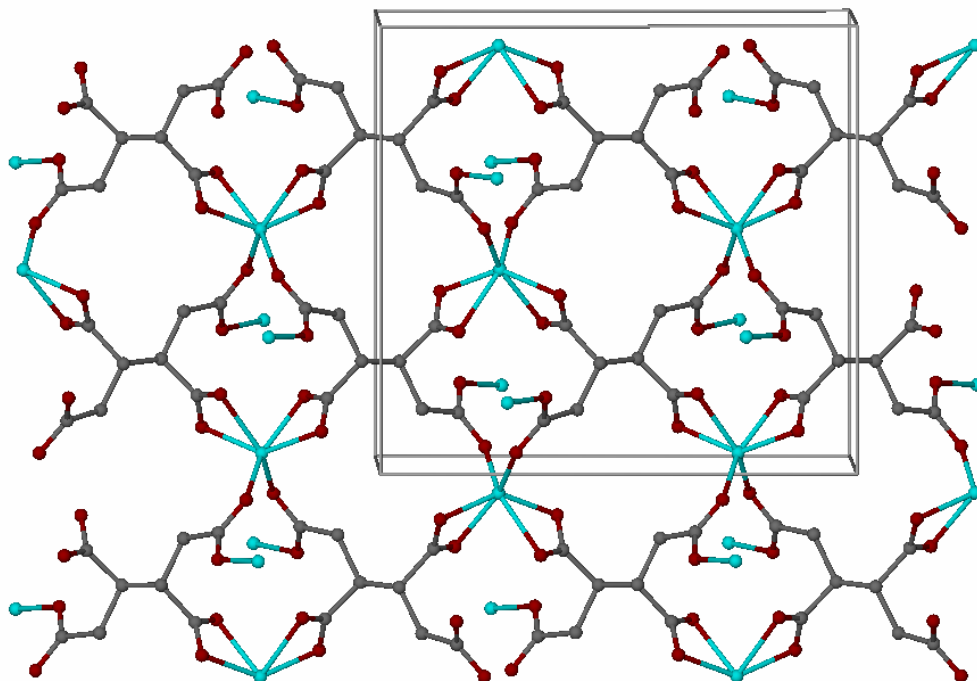
Σχήμα 124 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη BTC^{4-} στο σύμπλοκο (5). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Η ένταξη τόσο των χηλικών όσο και των γεφυρωτικών καρβοξυλομάδων μέσω των *anti* ατόμων οξυγόνου στον Zn(1) οδηγεί στο σχηματισμό του 2D φύλλου τεσσάρων συνδέσεων της ένωσης (5), το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 125.

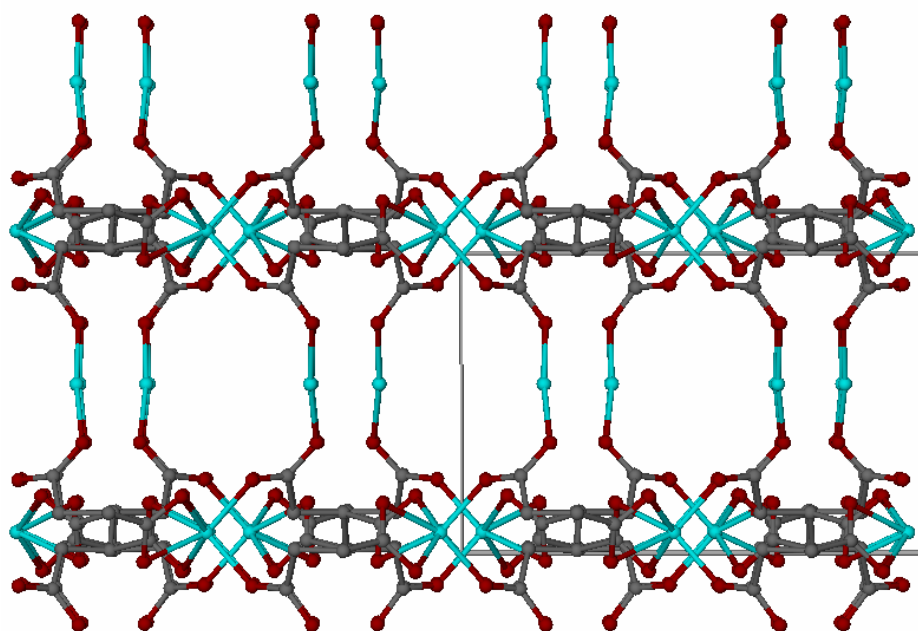
Τα *syn* άτομα οξυγόνου των ακραίων γεφυρωτικών *syn-anti* καρβοξυλομάδων που απομένουν εντάσσονται στο δεύτερο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο ψευδαργύρου (Zn(2)) σε θέσεις *trans*. Με αυτό τον τρόπο ενώνονται τα διδιάστατα φύλλα που περιγράφησαν προηγουμένως και σχηματίζεται τελικά το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης (5) (σχήμα 126).

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (5) υφίστανται στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη

σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 22 και δεν θα συζητηθούν περαιτέρω εξαιτίας της πολυπλοκότητάς τους. Αξίζει απλώς να αναφέρουμε ότι στους δεσμούς υδρογόνου συμμετέχουν όλα τα νερά (2 κρυσταλλικά και 4 ενταγμένα) τόσο ως δότες όσο και ως δέκτες.

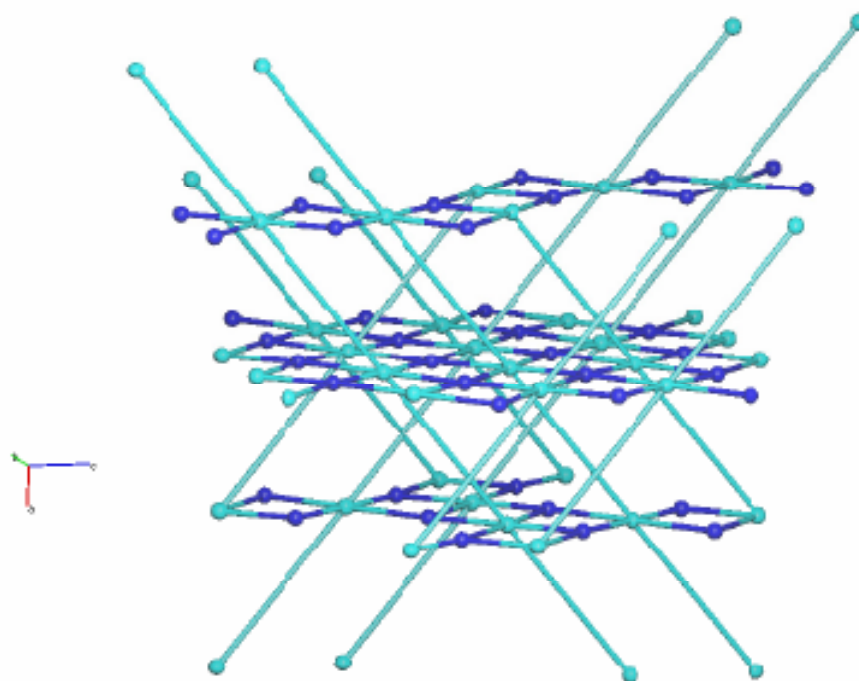


Σχήμα 125 Το διδιάστατο φύλλο, το οποίο σχηματίζεται από την ένταξη έξι διαφορετικών οξυγόνων στον Zn1, παράλληλα στο επίπεδο bc .



Σχήμα 126 Η σύνδεση των διδιάστατων φύλλων μέσω του Zn(2) και ο σχηματισμός της τριδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου (5) παράλληλα στο επίπεδο ab .

Τα μήκη των δεσμών Zn(1) - O κυμαίνονται από 1.986 Å έως 2.221 Å. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι μικρότεροι, σε μήκος δεσμοί (ισχυρότεροι δεσμοί) απαντώνται ανάμεσα στον Zn(1) και τα άτομα O των γεφυρωτικών καρβοξυλομάδων. Στην περίπτωση του Zn(2) τα μήκη των δεσμών Zn - O κυμαίνονται σε ελαφρώς στενότερη περιοχή, δηλαδή από 2.064 Å έως 2.138 Å. Όπως και στην περίπτωση του Zn(1), οι μικρότεροι σε μήκος δεσμοί απαντώνται ανάμεσα στον Zn(2) και τα άτομα O των τερματικών καρβοξυλομάδων (τα *syn* O), δηλαδή τα οξυγόνα που εντάσσονται με τρόπο γεφυρωτικό στο μέταλλο. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Zn-O στο σύμπλοκο **(5)** βρίσκονται στην περιοχή των (1.986-2.221) Å και συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα [165]-[173]. Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμών Zn(1)-O (2.140 Å) είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από το μέσο όρο των μηκών Zn(2)-O (2.107 Å). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο Zn(1) είναι συνδεδεμένος με περισσότερα άτομα οξυγόνου, που φέρουν αρνητικό φορτίο.



Σχήμα 127 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου **(5)** (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (4 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).

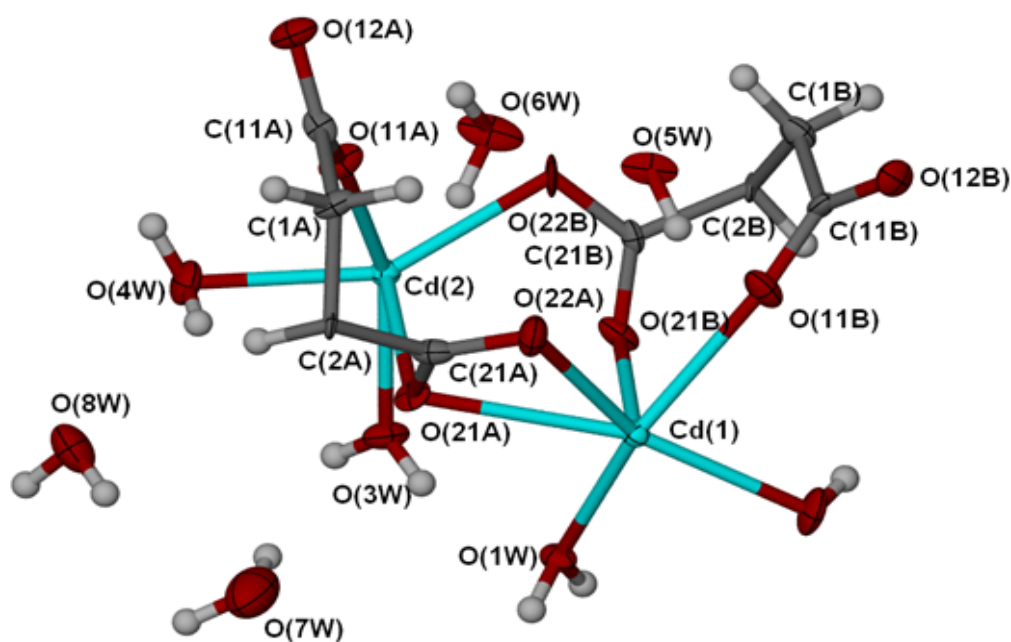
Στην περίπτωση του Zn(1) οι γωνίες O- Zn(1)-O κυμαίνονται σε μια αρκετά ευρεία περιοχή, δηλαδή από 58.8° – 150.5°, ενώ στην περίπτωση του Zn(2) οι αντίστοιχες γωνίες O- Zn(2)-O είναι αυτές ενός σχεδόν κανονικού οκταέδρου. Κατά συνέπεια μόνο το πολύεδρο ένταξης γύρω από τον Zn(2) μπορεί να περιγραφεί ως κανονικό οκτάεδρο. Η παραμόρφωση του οκταέδρου γύρω από τον Zn(1) οφείλεται στην ύπαρξη δύο χηλικών καρβοξυλομάδων.

Στο σχήμα 127 παρουσιάζεται η τοπολογία του τρισδιάστατου πολυμερούς, το οποίο

προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους τα μεταλλικά ιόντα. Το τελικό πλέγμα είναι ένα δικομβικό (4,6) δίκτυο με καινούρια τοπολογία (TOPOS) και συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^4, 6^{10}, 8\}\{4^4, 6^2\}$.

4.2.2.2 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**)

Στους πίνακες 23 και 24 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο (**6**), αντίστοιχα. Στα σχήματα 127 – 134 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.



Σχήμα 128 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (**6**). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Στην κρυσταλλική δομή της ένωσης (**6**) βρέθηκε ένα άτακτο (disordered) μόριο νερού. Η βελτιστοποίηση του μορίου αυτού έγινε ελευθερώνοντας τον παράγοντα κατάληψης (occupancy factor). Τελικά, βρέθηκε ότι βρίσκεται σε δύο θέσεις (O5 και O6) και τα δύο αυτά μόρια νερού ελαχιστοποιήθηκαν με OF=0.5. Οπότε θεωρούμε μισό μόριο νερού σε καθεμία από αυτές τις θέσεις (του $\text{H}_2\text{O}(5)$ και του $\text{H}_2\text{O}(6)$) και γι'αυτό τελικά ο τύπος είναι $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Το σύμπλοκο $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων (2D), αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[\text{Cd}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_7]$ και η δομή του στηρίζεται σε ένα πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων. Στο σχήμα 128 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (**6**), στην οποία υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Cd: το Cd(1) και το Cd(2).

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και από το σχήμα 128 η σφαίρα ένταξης του Cd(1) αποτελείται από οκτώ άτομα οξυγόνου, από τα οποία τα δύο (O(1W) και O(2W)) ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια νερού και τα υπόλοιπα σε 4 καρβόξυ ομάδες τριών διαφορετικών BTC^{4-}

Πίνακας 23 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο $[Cd_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**6**).

Μήκη δεσμών	Γωνίες δεσμών				
Cd(1)-O(1W)	2.334(7)	O(1W)-Cd(1)-O(22A)	126.0(3)	O(22B)-Cd(2)-O(21A)	99.9(3)
Cd(1)-O(22A)	2.345(9)	O(1W)-Cd(1)-O(12B)#1	81.3(3)	O(3W)-Cd(2)-O(21A)	77.3(3)
Cd(1)-O(12B)#1	2.351(8)	O(22A)-Cd(1)-O(12B)#1	84.0(3)	O(4W)-Cd(2)-O(21A)	95.4(3)
Cd(1)-O(21B)	2.351(7)	O(1W)-Cd(1)-O(21B)	77.3(3)	O(11A)-Cd(2)-O(21A)	79.5(2)
Cd(1)-O(2W)	2.358(9)	O(22A)-Cd(1)-O(21B)	105.1(3)	O(12A)#2-Cd(2)-O(21A)	156.1(3)
Cd(1)-O(11B)	2.388(8)	O(12B)#1-Cd(1)-O(21B)	158.2(3)	O(22B)-Cd(2)-O(11A)#2	78.2(3)
Cd(1)-O(11B)#1	2.539(8)	O(1W)-Cd(1)-O(2W)	83.5(3)	O(3W)-Cd(2)-O(11A)#2	128.8(3)
Cd(1)-O(21A)	2.644(8)	O(22A)-Cd(1)-O(2W)	147.6(3)	O(4W)-Cd(2)-O(11A)#2	76.3(3)
Cd(2)-O(22B)	2.293(8)	O(12B)#1-Cd(1)-O(2W)	88.4(3)	O(11A)-Cd(2)-O(11A)#2	72.0(3)
Cd(2)-O(3W)	2.299(8)	O(21B)-Cd(1)-O(2W)	93.5(3)	O(12A)-Cd(2)-O(11A)#2	52.1(3)
Cd(2)-O(4W)	2.325(9)	O(1W)-Cd(1)-O(11B)	150.3(3)	O(21A)-Cd(2)-O(11A)#2	151.3(2)
Cd(2)-O(11A)	2.359(8)	O(22A)-Cd(1)-O(11B)	77.9(3)	C(21A)-O(21A)-Cd(2)	114.2(6)
Cd(2)-O(12A)#2	2.362(8)	O(12B)-Cd(1)-O(11B)	122.4(3)	C(21A)-O(21A)-Cd(1)	85.3(7)
Cd(2)-O(21A)	2.383(7)	O(21B)-Cd(1)-O(11B)	79.3(3)	Cd(2)-O(21A)-Cd(1)	102.6(3)
Cd(2)-O(11A)#2	2.550(8)	O(2W)-Cd(1)-O(11B)	79.9(3)	C(21B)-O(21B)-Cd(1)	114.3(6)
O(21A)-C(21A)	1.260(1)	O(1W)-Cd(1)-O(11B)#1	129.0(3)	C(21B)-O(22B)-Cd(2)	107.3(7)
O(21B)-C(21B)	1.230(1)	O(22A)-Cd(1)-O(11B)#1	74.6(3)	O(12A)-C(11A)-O(11A)	121.0(1)
O(22B)-C(21B)	1.260(1)	O(12B)#1-Cd(1)-O(11B)#1	52.5(3)	O(12A)-C(11A)-C(1A)	120.6(9)

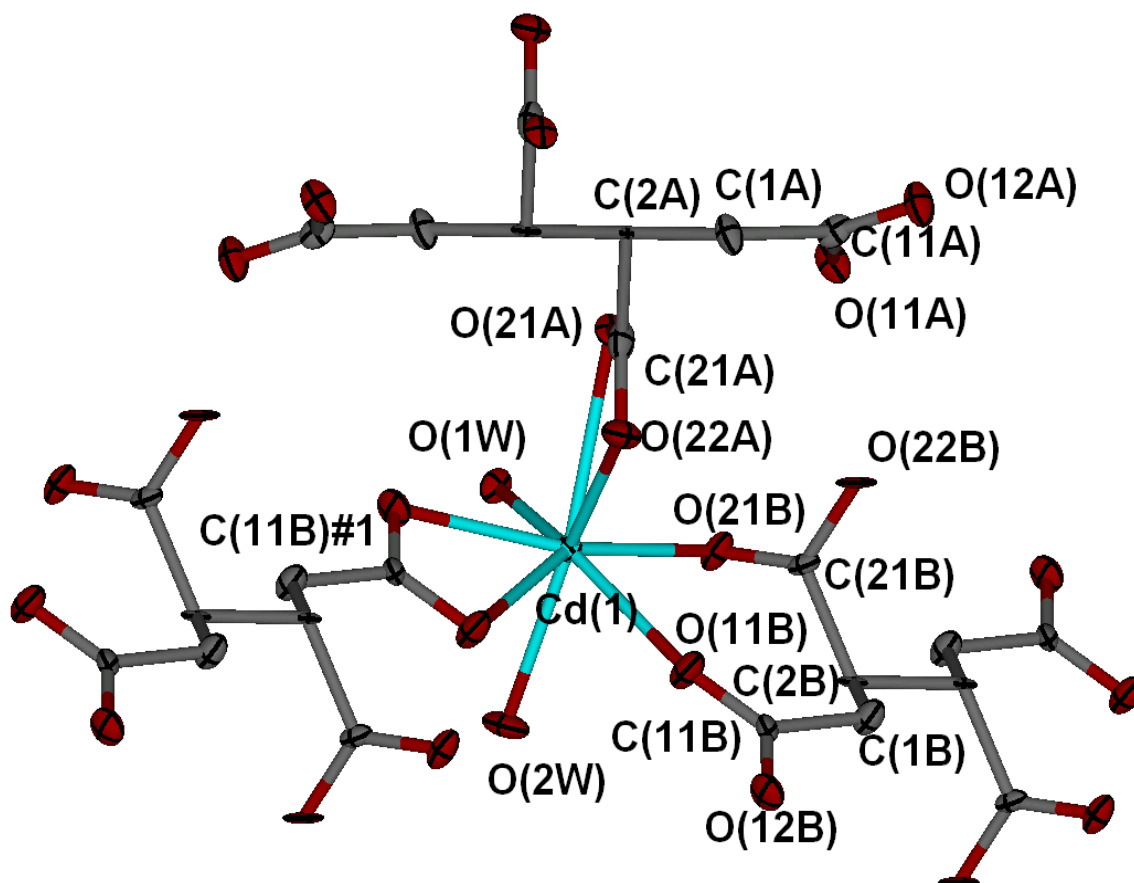
Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
C(11A)-O(12A)	1.220(1)	O(21B)-Cd(1)-O(11B)#1	148.7(2)	O(11A)-C(11A)-C(1A)	118.0(1)
C(11A)-O(11A)	1.260(1)	O(2W)-Cd(1)-O(11B)#1	75.8(3)	C(11A)-O(12A)-Cd(2)#2	98.2(6)
C(11A)-C(1A)	1.530(1)	O(11B)-Cd(1)-O(11B)#1	70.0(3)	C(11A)-O(11A)-Cd(2)	163.6(8)
O(22A)-C(21A)	1.240(2)	O(1W)-Cd(1)-O(21A)	76.5(3)	C(11A)-O(11A)-Cd(2)#2	88.2(7)
C(21B)-C(2B)	1.530(1)	O(22A)-Cd(1)-O(21A)	51.5(3)	Cd(2)-O(11A)-Cd(2)#2	108.0(3)
C(21A)-C(2A)	1.550(2)	O(12B)#1-Cd(1)-O(21A)	89.0(3)	C(21A)-O(22A)-Cd(1)	99.8(7)
C(2A)-C(2A)#3	1.570(2)	O(21B)-Cd(1)-O(21A)	81.7(3)	O(21B)-C(21B)-O(22B)	122.0(1)
O(11B)-C(11B)	1.240(1)	O(2W)-Cd(1)-O(21A)	160.0(3)	O(21B)-C(21B)-C(2B)	120.0(1)
O(12B)-C(11B)	1.230(1)	O(11B)-Cd(1)-O(21A)	117.9(3)	O(22B)-C(21B)-C(2B)	118.1(9)
C(11B)-C(1B)	1.540(1)	O(11B)#1-Cd(1)-O(21A)	117.5(3)	O(22A)-C(21A)-O(21A)	123.0(1)
C(2B)-C(2B)#4	1.560(2)	O(22B)-Cd(2)-O(3W)	119.9(3)	O(22A)-C(21A)-C(2A)	119.0(1)
		O(22B)-Cd(2)-O(4W)	150.6(3)	O(21A)-C(21A)-C(2A)	118.0(1)
		O(3W)-Cd(2)-O(4W)	87.7(3)	C(11B)-O(11B)-Cd(1)	162.0(8)
		O(22B)-Cd(2)-O(11A)	79.4(3)	C(11B)-O(11B)-Cd(1)#1	87.9(7)
		O(3W)-Cd(2)-O(11A)	152.0(3)	Cd(1)-O(11B)-Cd(1)#1	110.0(3)
		O(4W)-Cd(2)-O(11A)	79.0(3)	C(11B)-O(12B)-Cd(1)#1	97.1(6)
		O(22B)-Cd(2)-O(12A)#2	89.1(3)	O(12B)-C(11B)-O(11B)	123.0(1)
		O(3W)-Cd(2)-O(12A)#2	79.0(3)	O(12B)-C(11B)-C(1B)	119.1(9)
		O(4W)-Cd(2)-O(12A)#2	86.8(3)	O(11B)-C(11B)-C(1B)	118.0(1)

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x, -y+2, -z, #2: -x, -y+1, -z+1, #3: -x, -y+2, -z+1, #4: -x, -y+1, -z

Πίνακας 24 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Cd_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (6)

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O5W - H2W5_a...O11B	0.854	1.467	2.059	122.74	
O5W - H2W5_a...O2W	0.854	2.101	2.591	115.95	1
O5W - H1W5_a...O22B	0.855	2.004	2.714	139.90	
O6W - H1W6_b...O22A	0.857	2.027	2.657	129.57	
O6W - H2W6_b...O12A	0.847	2.091	2.643	122.42	
O7W - H2W7...O5W_a	0.860	1.749	2.273	117.09	2
O7W - H2W7...O6W_b	0.860	2.222	3.066	167.02	3
O3W - H1W3...O1W	0.831	2.052	2.824	154.33	
O3W - H2W3...O21B	0.825	2.626	3.049	113.33	4
O4W - H1W4...O22B	0.850	1.981	2.809	164.58	5
O4W - H2W4...O8W	0.860	2.246	2.808	122.90	
O1W - H1W1...O12B	0.854	1.951	2.704	146.45	6
O1W - H2W1...O12A	0.853	1.859	2.693	165.39	7
O2W - H1W2...O22A	0.835	1.923	2.755	174.45	8
O8W - H1W8...O4W	0.861	2.211	2.925	140.18	9
O8W - H1W8...O12A	0.861	2.616	3.283	135.16	10
O8W - H2W8...O7W	0.865	2.202	2.773	123.25	

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x, -y+2, -z, #2: x+1, y, z, #3: x+1, y, z, #4: -x+1, -y+1, -z, #5: -x, -y+1, -z+1, #6: x+1, y, z #7: x+1, y, z-1, #8: -x, -y+2, -z, #9: -x+1, -y+1, -z+1, #10: x+1, y, z

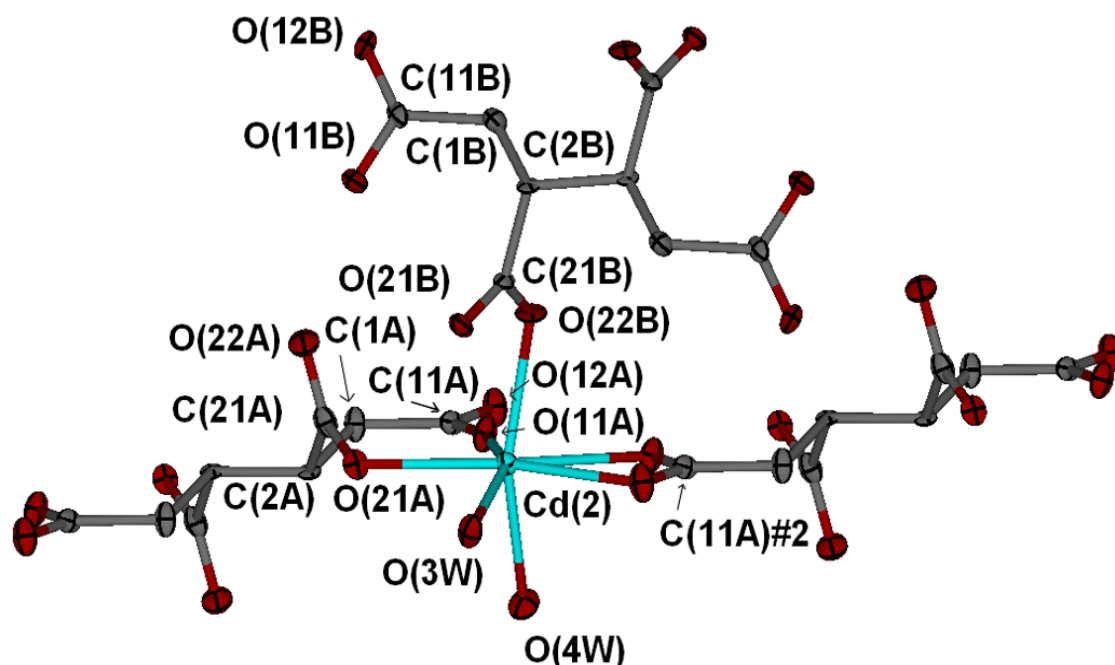


Σχήμα 129 Η σφαίρα ένταξης του Cd(1) στο σύμπλοκο (6), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1:- x, -y+2, -z).

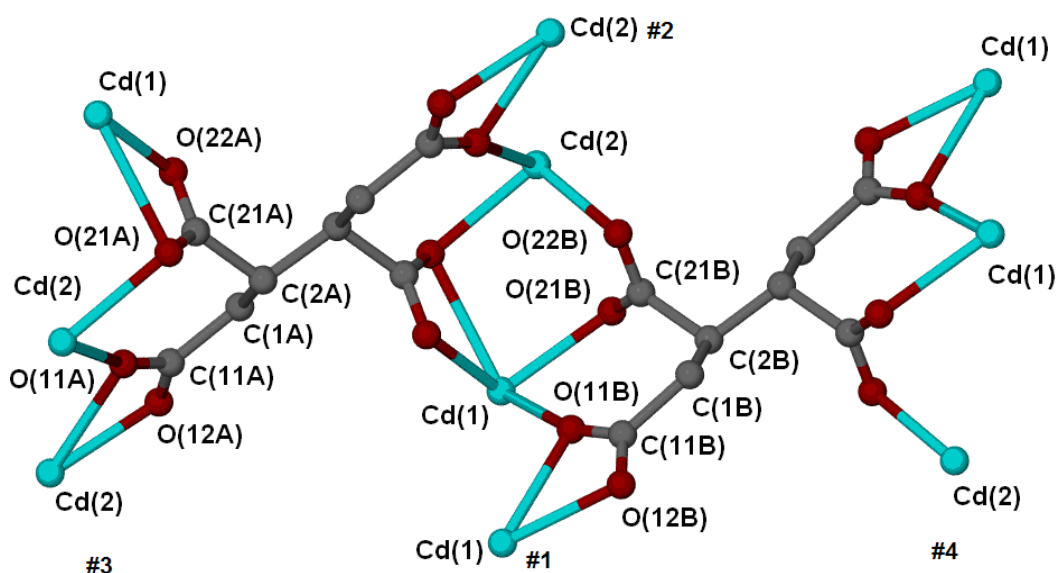
ανιόντων. Δύο από τα καρβόξυ οξυγόνα (O(21A) και O(22A)) της σφαίρας ένταξης του Cd(1) ανήκουν στη μεσαία καρβοξυλομάδα ενός υποκαταστάτη (L_2H_4A) και εντάσσονται στο μέταλλο με τρόπο χηλικό. Τα επόμενα δύο οξυγόνα (O(11B) και O(21B)) ανήκουν σε δύο διαδοχικές καρβόξυ ομάδες (μία τερματική και μία μεσαία) ενός δεύτερου μορίου υποκαταστάτη (L_2H_4B) και εντάσσονται στο μέταλλο με τον ίδιο γεφυρωτικό τρόπο. Τα δύο τελευταία οξυγόνα της σφαίρας ένταξης (O(11B)#1 και O(12B)#1) ανήκουν στην ακραία χηλική καρβοξυλομάδα ενός τρίτου υποκαταστάτη, ο οποίος σχετίζεται με τον L_2H_4B με διεργασία συμμετρίας {#1:-x, -y+2, -z}.

Το Cd(2) εντάσσεται με τρόπο διαφορετικό σε σχέση με αυτόν του Cd(1) (σχήμα 129). Η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από επτά άτομα οξυγόνου και το πολύεδρο ένταξης του έχει γεωμετρία πενταγωνικής διπυραμίδας. Αναλυτικά, δύο άτομα οξυγόνου (O(3W) και O(4W)) ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια νερού και τα υπόλοιπα σε 4 καρβόξυ ομάδες τριών διαφορετικών BTC^{4-} ανιόντων. Δύο από τα καρβόξυ οξυγόνα της σφαίρας ένταξης του Cd(2) ανήκουν σε μία τερματική (O(11A)) και την αμέσως επόμενη μεσαία (O(21A)) ομάδα ενός υποκαταστάτη (L_2H_4A) και εντάσσονται στο μέταλλο με τρόπο γεφυρωτικό. Ένα ακόμη άτομο οξυγόνου της σφαίρας ένταξης (O(22B)) ανήκει στη μεσαία καρβόξυ ομάδα ενός δεύτερου

υποκαταστάτη (L_2H_4B) και εντάσσεται με τρόπο επίσης γεφυρωτικό. Τη σφαίρα ένταξης του Cd(2) συμπληρώνουν δύο οξυγόνα (O(12A)#2 και O(11A)#2)), τα οποία ανήκουν στην ακραία χηλική καρβοξυλομάδα ενός τρίτου υποκαταστάτη, ο οποίος σχετίζεται με τον L_2H_4A με διεργασία συμμετρίας {#2: -x, -y+1, -z+1}.



Σχήμα 130 Η σφαίρα ένταξης του Cd(2) στο σύμπλοκο (6), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#2: -x, -y+1, -z+1).



Σχήμα 131 Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη BTC^{4-} στο σύμπλοκο (6). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x, -y+2, -z, #2: -x, -y+1, -z+1, #3: -x, -y+2, -z+1, #4: -x, -y+1, -z).

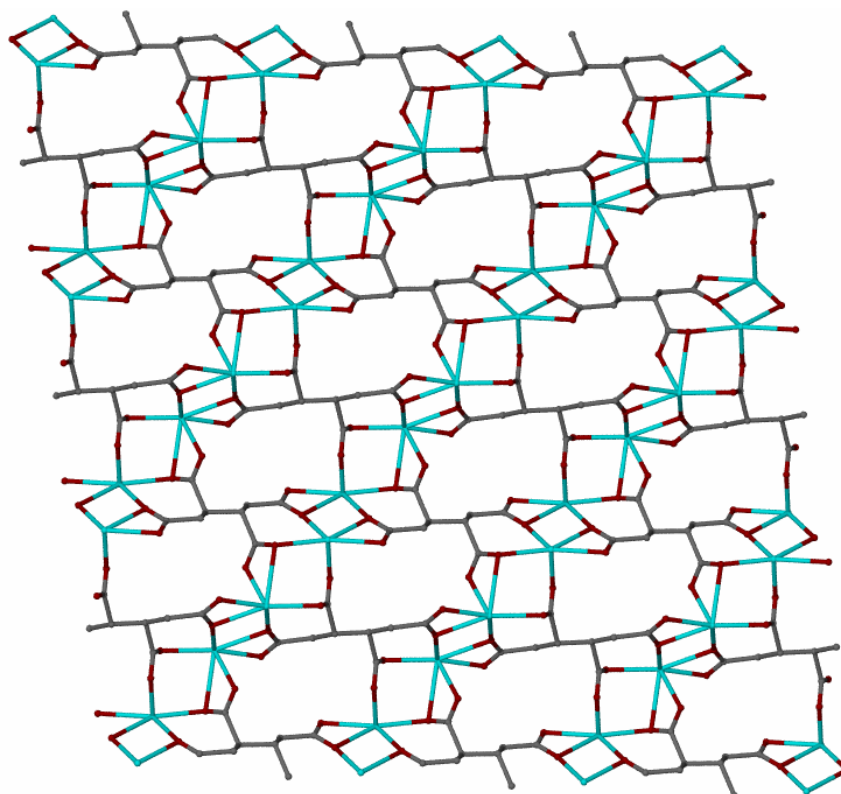
Στο σύμπλοκο **(6)** ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L_2H_4 εντάσσεται με δύο διαφορετικούς τρόπους, οι οποίοι παρουσιάζονται στο σχήμα 131. Όπως είναι φανερό στη συγκεκριμένη δομή ο υποκαταστάτης L_2H_4 παρουσιάζει και στις δύο περιπτώσεις (L_2H_4A και L_2H_4B) κέντρο συμμετρίας στο κέντρο του, δηλαδή στο κέντρο του δεσμού C2B-C2B. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **(5)** είναι ένας μ_6 -υποκαταστάτης, καθώς γεφυρώνει έξι διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Ειδικότερα ο L_2H_4A είναι μ_6 -δωδεκαδοντικός (δώδεκα δεσμοί Cd-O), ενώ ο L_2H_4B είναι μ_6 -δεκαδοντικός (δέκα δεσμοί Cd-O). Αξίζει να σημειωθεί ότι και οι τέσσερις καρβοξυλομάδες του L_2H_4A εντάσσονται με τον ίδιο χηλικό γεφυρωμένο τρόπο. Όσον αφορά τον L_2H_4B οι δύο μεσαίες καρβοξυλομάδες του εντάσσονται με *syn-anti* γεφυρωτικό τρόπο, ενώ οι άλλες δύο τερματικές καρβοξυλομάδες εντάσσονται με τρόπο χηλικό γεφυρωμένο (σχήμα 131). Τέλος, ο τρόπος ένταξης τόσο του L_2H_4A όσο και του L_2H_4B οδηγεί στο σχηματισμό επταμελών δακτυλίων, οι οποίοι φαίνονται ξεκάθαρα στα σχήματα 130 και 129 αντίστοιχα.

Στο σχήμα 132 παρουσιάζεται η εναλλάξ σύνδεση των υποκαταστατών L_2H_4A και L_2H_4B μέσω των μεταλλικών ιόντων Cd(1) και Cd(2), η οποία οδηγεί στο διδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **(6)**. Διαφορετικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι στην κρυσταλλική δομή της ένωσης **(6)** υπάρχουν ανόργανες και οργανικές περιοχές, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους εναλλάξ και οδηγούν τελικά στο διδιάστατο πλέγμα αυτής.

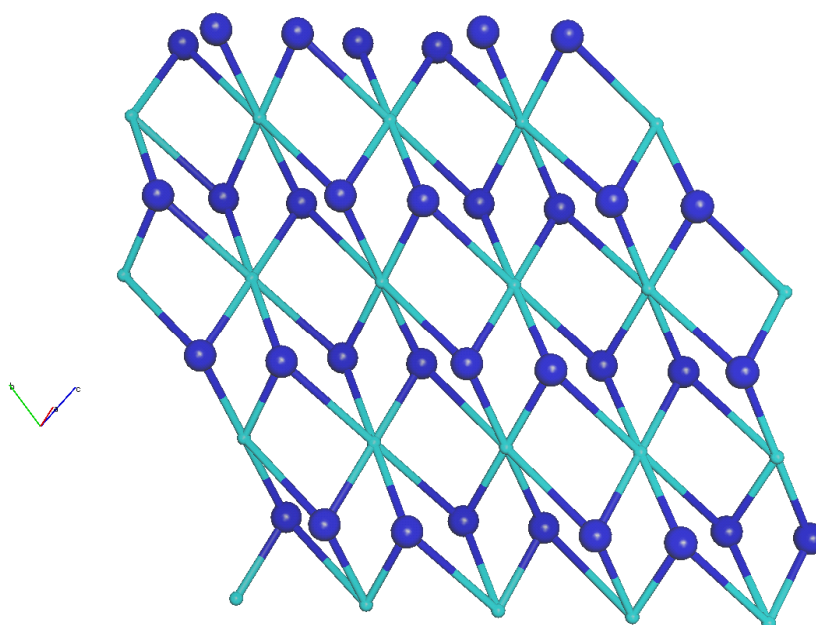
Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(6)** υπάρχουν στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 24 και όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου **(5)**, δεν θα συζητηθούν λεπτομερώς εξαιτίας της πολυπλοκότητάς τους. Αναφέρουμε απλώς ότι στους δεσμούς υδρογόνου συμμετέχουν όλα τα νερά (3 κρυσταλλικά και 4 ενταγμένα) τόσο ως δότες όσο και ως δέκτες.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 23 τα μήκη των δεσμών Cd(1) - O κυμαίνονται από 2.334 Å έως 2.644 Å. Στην περίπτωση του Cd(2) τα μήκη των δεσμών Cd - O κυμαίνονται σε ελαφρώς στενότερη περιοχή, δηλαδή από 2.293 Å έως 2.550 Å. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Cd-O στο σύμπλοκο **(5)** βρίσκονται στην περιοχή των (2.293-2.644) Å και συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα **[168]-[176]**. Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμών Cd(1)-O (2.414 Å) είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από το μέσο όρο των μηκών Cd(2)-O (2.367 Å). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο αριθμό ένταξης του Cd(2), γεγονός το οποίο συνεπάγεται ισχυρότερους δεσμούς.

Όσον αφορά τις γωνίες δεσμών της σφαίρας ένταξης, στην περίπτωση του Cd(1) οι γωνίες O- Cd(1) -O κυμαίνονται στην ευρεία περιοχή από 52.5° έως 158.2°, ενώ στην περίπτωση του Cd(2) οι αντίστοιχες γωνίες O- Cd(2) -O κυμαίνονται στην επίσης, ευρεία περιοχή από 52.1° έως 156.1°. Η παραμόρφωση που υφίστανται τα πολυέδρα ένταξης των μετάλλων Cd(1) και Cd(2) οφείλεται στην ύπαρξη χηλικών καρβοξυλομάδων, οι οποίες εντάσσονται σε αυτά και έχουν μικρή γωνία χήλισης.



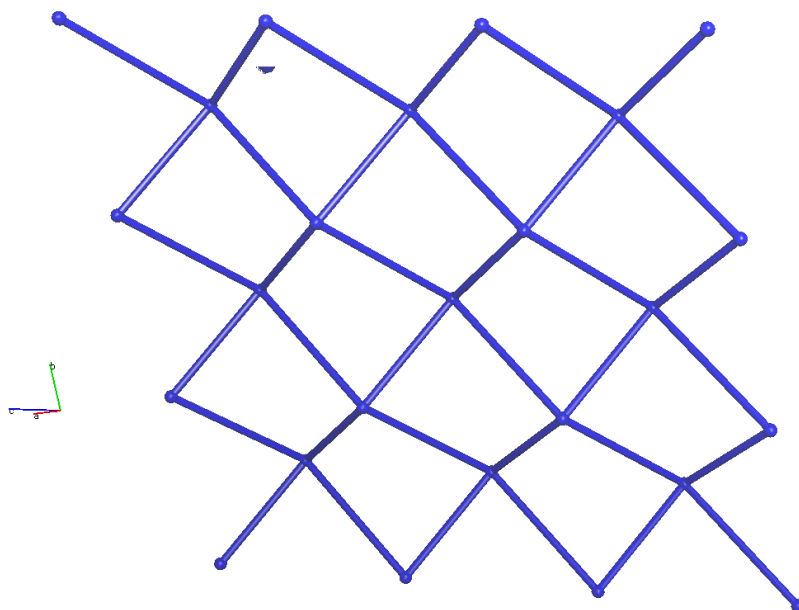
Σχήμα 132 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(6)**. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.



Σχήμα 133 Τοπολογική παρουσίαση του 2D πολυμερούς του συμπλόκου **(6)** (οι συμπαγείς μπλε σφαίρες (3 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).

Στο σχήμα 133 παρουσιάζεται η δομική τοπολογία του διδιάστατου πολυμερούς, το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους αφενός το κεντροειδές του υποκαταστάτη και αφετέρου τα μέταλλα. Είναι προφανές ότι κάθε μέταλλο ενώνεται με τρία μόρια υποκαταστάτη, ενώ κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με έξι μεταλλικά ιόντα. Το τελικό πλέγμα είναι δικομβικό 6,3-συνδέσεων με στοιχειομετρία $(3-c)_2(6-c)$ και συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^3\}^2\{4^6,6^6,8^3\}$. Η δομική τοπολογία του συγκεκριμένου πλέγματος είναι ίδια με την τοπολογία επίπεδου κατά Shubnikov πλέγματος τύπου kgd.

Εκτός από το παραπάνω, υπάρχει και ένα δεύτερο σενάριο τοπολογικής περιγραφής του συμπλόκου **(6)**. Σύμφωνα με το σενάριο αυτό θεωρούμε ως κόμβο την ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(6)**, το πλέγμα του σχήματος 133 απλοποιείται και τελικά προκύπτει ένα μονοκομβικό πλέγμα τεσσάρων συνδέσεων με συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4^4,6^2\}$. Το πλέγμα αυτό παρουσιάζεται στο σχήμα 134 και η δομική τοπολογία του είναι ίδια με την τοπολογία επίπεδου τετραγωνικού κατά Shubnikov πλέγματος τύπου sql.



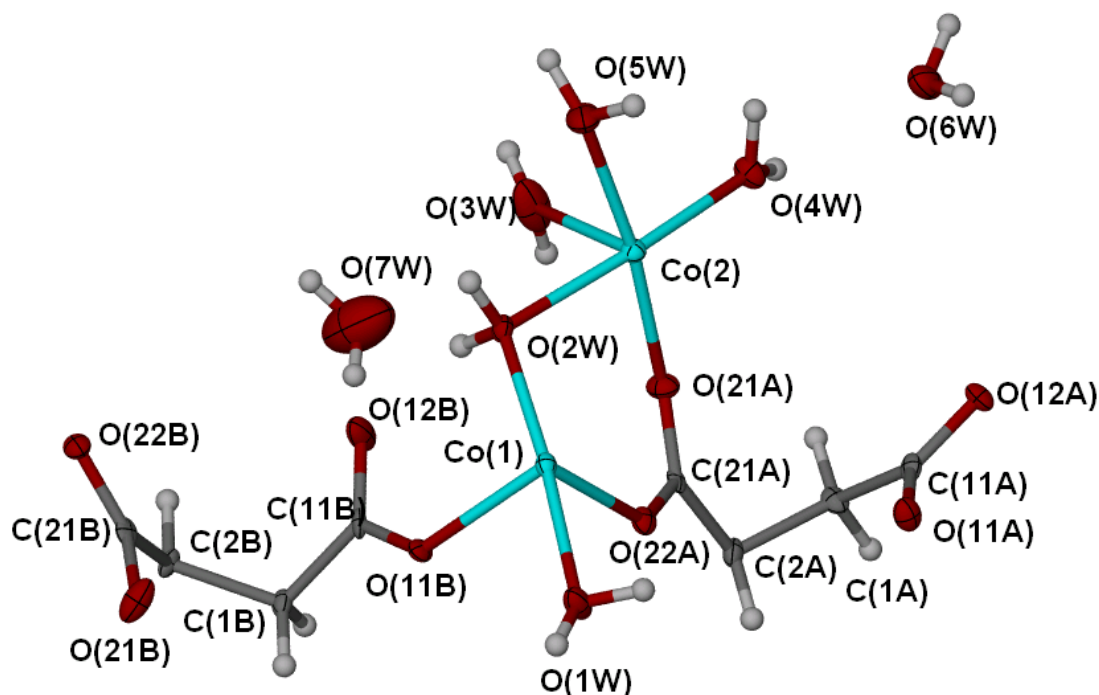
Σχήμα 134 Τοπολογική παρουσίαση του 2D πολυμερούς του συμπλόκου **(6)** (οι συμπαγείς μπλε σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν την ασύμμετρη κυψελίδα).

4.2.2.3 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Στους πίνακες 25 και 26 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο **(7)**, αντίστοιχα. Στα σχήματα 135 – 139 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ είναι ένα πολυμερές, το οποίο αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις (2D) και αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[\text{Co}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_7]$. Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(7)** παρουσιάζεται στο σχήμα 135, από το οποίο είναι φανερό ότι

στην κρυσταλλική δομή του υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Co, το Co(1) και το Co(2). Επίσης, κέντρα συμμετρίας υπάρχουν στο κέντρο του κάθε υποκαταστάτη.



Σχήμα 135 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (7). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Το πρώτο άτομο Co, δηλ. το Co(1), έχει αριθμό ένταξης 6 και κατά συνέπεια το πολύεδρο ένταξης που σχηματίζεται γύρω από αυτό είναι οκτάεδρο. Από τα έξι άτομα οξυγόνου της σφαίρας ένταξης τα δύο ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια νερού (ένα τερματικό: O(1W) και ένα γεφυρωτικό: O(2W)) και τα υπόλοιπα τέσσερα ανήκουν στις καρβόξυ ομάδες τεσσάρων διαφορετικών BTC^{4-} ανιόντων (σχήμα 136). Συγκεκριμένα, το πρώτο από αυτά (O(22A)) ανήκει στη μεσαία καρβοξυλική ομάδα ενός BTC^{4-} ανιόντος (L_2^{4-}A), η οποία εντάσσεται με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό (γεφυρώνει το Co(1) με το Co(2)). Το δεύτερο άτομο οξυγόνου (O(12A)) ανήκει στην τερματική καρβοξυλομάδα ενός άλλου BTC^{4-} ανιόντος (L_2^{4-}A), το οποίο σχετίζεται με διεργασία συμμετρίας με το προηγούμενο (#1: $-x+1/2, -y+1/2, -z$), και εντάσσεται στο μέταλλο με τον ίδιο διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο. Το επόμενο άτομο οξυγόνου (O(11B)) ανήκει στην ακραία καρβοξυλομάδα ενός δεύτερου BTC^{4-} ανιόντος (L_2^{4-}B), η οποία εντάσσεται με τρόπο μονοδοντικό. Τέλος, στη σφαίρα ένταξης του Co(1) υπάρχει ένα άτομο οξυγόνου (O(22B)), που ανήκει σε μια μεσαία μονοδοντική καρβόξυ ομάδα ενός υποκαταστάτη που συνδέεται με διεργασία συμμετρίας με το δεύτερο υποκαταστάτη $\text{L}_2\text{H}_4\text{B}$ (#2: $-x, -y, -z$).

Πίνακας 25 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Co₂(BTC)(H₂O)₅]·2H₂O (**7**).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Co(1)-O(12A)#1	2.039(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(22A)	95.2(2)	O(21A)-Co(2)-O(3W)	86.5(3)
Co(1)-O(22A)	2.074(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(11B)	173.8(2)	O(11A)#1-Co(2)-O(3W)	172.6(3)
Co(1)-O(11B)	2.114(6)	O(22A)-Co(1)-O(11B)	88.0(2)	O(4W)-Co(2)-O(3W)	84.7(3)
Co(1)-O(22B)#2	2.115(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(22B)#2	89.1(2)	O(5W)-Co(2)-O(3W)	90.2(3)
Co(1)-O(2W)	2.115(6)	O(22A)-Co(1)-O(22B)#2	174.4(2)	O(2W)-Co(2)-O(3W)	87.6(3)
Co(1)-O(1W)	2.126(6)	O(11B)-Co(1)-O(22B)#2	87.4(2)	C(11B)-O(11B)-Co(1)	129.3(5)
Co(2)-O(21A)	2.027(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(2W)	95.4(2)	C(11A)-O(12A)-Co(1)#1	133.4(5)
Co(2)-O(11A)#1	2.045(6)	O(22A)-Co(1)-O(2W)	92.7(2)	Co(2)-O(2W)-Co(1)	112.3(3)
Co(2)-O(4W)	2.048(6)	O(11B)-Co(1)-O(2W)	89.8(2)	C(21B)-O(22B)-Co(1)#2	127.9(5)
Co(2)-O(5W)	2.072(7)	O(22B)#2-Co(1)-O(2W)	90.4(2)	C(21A)-O(22A)-Co(1)	132.7(5)
Co(2)-O(2W)	2.079(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(1W)	87.1(2)	C(11A)-O(11A)-Co(2)#1	135.0(6)
Co(2)-O(3W)	2.188(7)	O(22A)-Co(1)-O(1W)	90.7(2)	C(21A)-O(21A)-Co(2)	132.3(5)
O(11B)-C(11B)	1.270(1)	O(11B)-Co(1)-O(1W)	87.5(2)	O(22B)-C(21B)-O(21B)	123.7(8)
O(12B)-C(11B)	1.250(1)	O(22B)#2-Co(1)-O(1W)	86.0(2)	O(22B)-C(21B)-C(2B)	119.7(7)
O(12A)-C(11A)	1.280(1)	O(2W)-Co(1)-O(1W)	175.6(2)	O(21B)-C(21B)-C(2B)	116.4(8)
O(22B)-C(21B)	1.250(1)	O(21A)-Co(2)-O(11A)#1	98.1(3)	O(12B)-C(11B)-O(11B)	123.6(8)
O(22A)-C(21A)	1.250(1)	O(21A)-Co(2)-O(4W)	90.9(2)	O(12B)-C(11B)-C(1B)	118.2(7)
O(21A)-C(21A)	1.250(1)	O(11A)#1-Co(2)-O(4W)	89.4(2)	O(11B)-C(11B)-C(1B)	118.1(7)

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
O(11A)-C(11A)	1.260(1)	O(21A)-Co(2)-O(5W)	172.8(3)	O(22A)-C(21A)-O(21A)	126.1(8)
C(21B)-O(21B)	1.280(1)	O(11A)#1-Co(2)-O(5W)	85.9(3)	O(22A)-C(21A)-C(2A)	117.6(7)
C(21B)-C(2B)	1.510(1)	O(4W)-Co(2)-O(5W)	95.1(3)	C(21A)-C(21A)-C(2A)	116.3(7)
		O(21A)-Co(2)-O(2W)	86.9(2)	O(11A)-C(11A)-O(12A)	124.3(7)
		O(11A)#1-Co(2)-O(2W)	98.4(2)	O(11A)-C(11A)-C(1A)	118.3(7)
		O(4W)-Co(2)-O(2W)	172.1(2)	O(12A)-C(11A)-C(1A)	117.3(7)
		O(5W)-Co(2)-O(2W)	86.5(3)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1/2, -y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z, #4: -x+1/2, -y-1/2, -z

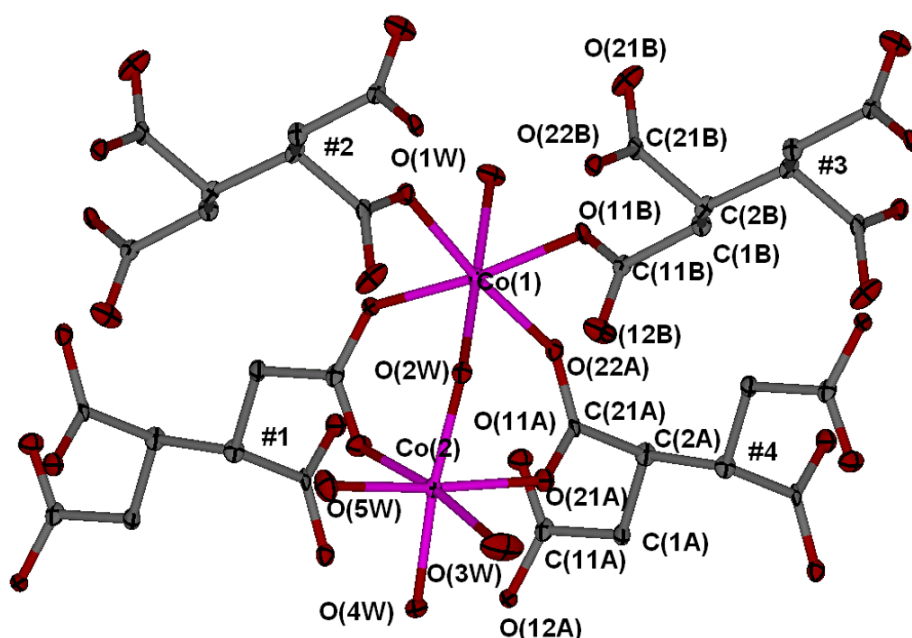
Πίνακας 26 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Co_2(BTC)(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ (7).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O2W – H1W2...O12B	0.856	1.792	2.557	147.78	
O2W – H2W2...O21B	0.853	1.801	2.531	142.38	1
O1W – H1W1...O21A	0.855	2.533	3.284	147.17	2
O1W – H2W1...O6W	0.851	2.428	3.032	128.58	3
O5W – H1W5...O21B	0.852	1.999	2.688	137.24	4
O5W – H2W5...O7W	0.861	2.308	2.848	120.95	5
O4W – H1W4...O1W	0.853	2.496	3.081	126.56	6
O3W – H1W3...O22B	0.853	2.567	3.085	120.18	7
O3W – H2W3...O1W	0.861	2.543	3.145	127.81	8
O6W – H1W6...O22A	0.855	2.270	2.767	117.21	9
O6W – H2W6...O12A	0.850	2.165	2.927	149.18	10
O7W – H1W7...O7W	0.831	1.650	2.205	121.90	11
O7W – H1W7...O12B	0.831	2.098	2.838	148.08	12
O7W – H2W7...O12B	0.852	1.868	2.659	153.81	

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x, -y, -z, #2: x, -y, z+1/2, #3: x, -y+1, z+1/2, #4: x, -y, z-1/2, #5: x, y+1, z, #6: x, -y, z-1/2, #7: -x, y, -z-1/2, #8: x, -y, z-1/2, #9: -x+1/2, -y+1/2, -z, #10: -x+1/2, y+1/2, -z-1/2, #11: -x, y, -z-1/2, #12: -x, y, -z-1/2

Σύμφωνα με το ίδιο σχήμα (σχήμα 136) και το δεύτερο άτομο Co παρουσιάζει αριθμό ένταξης 6, αλλά εντάσσεται με διαφορετικό τρόπο σε σχέση με το Co(1). Τα τέσσερα από τα έξι άτομα οξυγόνου της σφαίρας ένταξης του Co(2) ανήκουν σε τέσσερα ενταγμένα μόρια νερού (τρία τερματικά: O(3W), O(4W), O(5W) και ένα γεφυρωτικό: O(2W)). Το πέμπτο άτομο οξυγόνου της σφαίρας ένταξης (O(21A)) ανήκει στη μεσαία καρβοξυλική ομάδα του πρώτου BTC⁴⁻ ανιόντος (L₂⁴⁻A), η οποία όπως και στην περίπτωση του Co(1), εντάσσεται με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό (όπως φαίνεται και από το σχήμα 136 γεφυρώνει το Co(1) με το Co(2)). Τέλος, τη σφαίρα ένταξης του Co(2) συμπληρώνει ένα άτομο οξυγόνου (O11A), που ανήκει σε μια τερματική καρβόξυ ομάδα ενός άλλου υποκαταστάτη, που συνδέεται με διεργασία συμμετρίας με τον πρώτο υποκαταστάτη L₂H₄A (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z) και η οποία εντάσσεται με το διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο που προαναφέρθηκε (γεφυρώνει δηλαδή το Co(1) με το Co(2)). Όπως φάνηκε παραπάνω τα δύο μεταλλικά κέντρα μαζί με τους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες σχηματίζουν έναν ατελή πτερυγιοτροχό, στη σταθερότητα του οποίου βοηθά το γεφυρωτικό μόριο νερού (O(2W)).

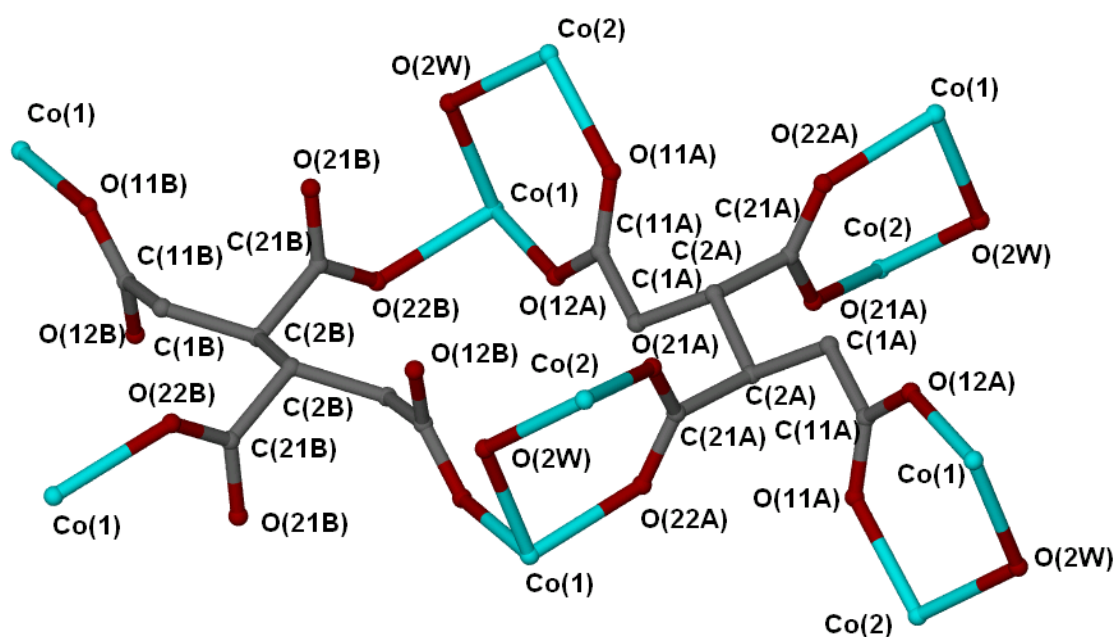
Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(7)** ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L₂H₄ εντάσσεται με δύο διαφορετικούς τρόπους (σχήμα 137). Και στις δύο περιπτώσεις (L₂H₄A και L₂H₄B) ο υποκαταστάτης L₂H₄ παρουσιάζει κέντρο συμμετρίας στο κέντρο του, δηλαδή στο κέντρο του δεσμού C2B-C2B. Σε αντίθεση με τις περιπτώσεις των συμπλόκων **(5)** και **(6)** (όπου M: Zn και Cd αντίστοιχα), στις οποίες ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης συμπεριφέρονταν αποκλειστικά ως μ₆-υποκαταστάτης, στην περίπτωση του συμπλόκου **(7)** συμπεριφέρεται άλλοτε ως μ₄- (L₂H₄B) και άλλοτε ως μ₈-υποκαταστάτης (L₂H₄A).



Σχήμα 136 Η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων Co(1) και Co(2) στο σύμπλοκο **(7)**, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z, #4: -x+1/2, -y-1/2, -z).

Στο σχήμα 138 παρουσιάζεται η εναλλάξ σύνδεση των υποκαταστατών L_2H_4A και L_2H_4B μέσω των μεταλλικών ιόντων $Co(1)$ και $Co(2)$, η οποία οδηγεί στο διδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **(7)**. Με άλλα λόγια, όπως και στο σύμπλοκο **(6)**, έτσι και στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(7)** υπάρχουν ανόργανες και οργανικές ταινίες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους εναλλάξ και οδηγούν τελικά στο διδιάστατο πλέγμα αυτής. Στο σχήμα 139 πλέον, στο οποίο παρουσιάζεται ξανά τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(7)**, φαίνονται ξεκάθαρα οι ταινίες, οι οποίες δείχνουν την εναλλαγή των μ_4 και μ_8 καρβοξυλικών υποκαταστατών.

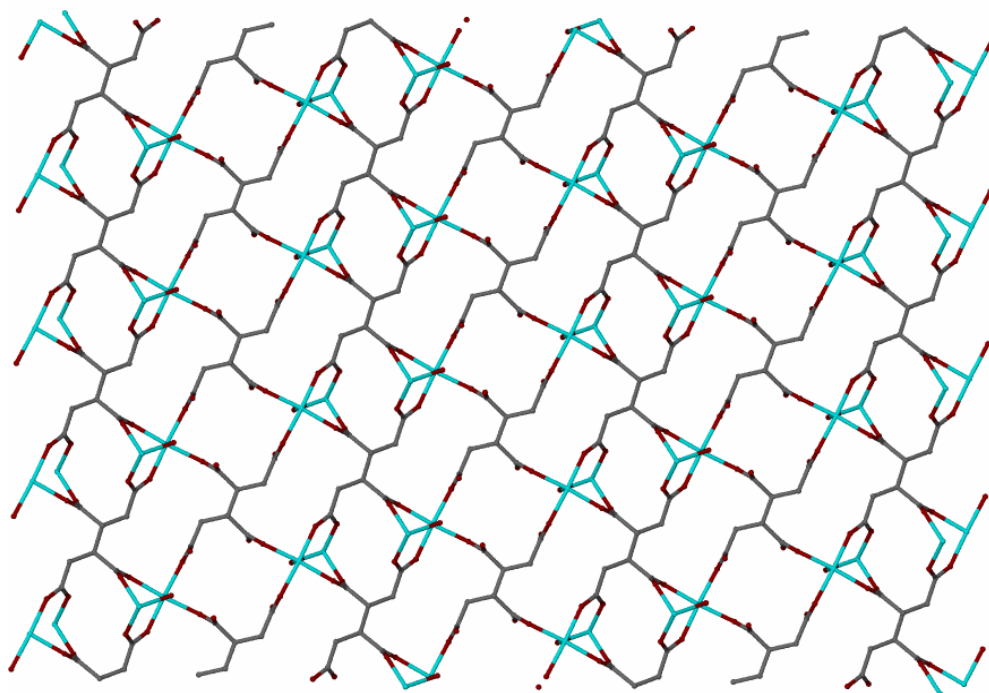
Στη δομή του συμπλόκου **(7)** υπάρχουν στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 26. Δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τα άτομα οξυγόνου όλων των μορίων νερού που συμμετέχουν στη δομή (κρυσταλλικά και ενταγμένα), ενώ δέκτες είναι τα άτομα οξυγόνου μόνο τριών μορίων νερού ($O1W$, $O6W$ και $O7W$) και τα άτομα σχεδόν όλων των καρβοξυλομάδων και των δύο διαφορετικών υποκαταστατών (L_2H_4A και L_2H_4B).



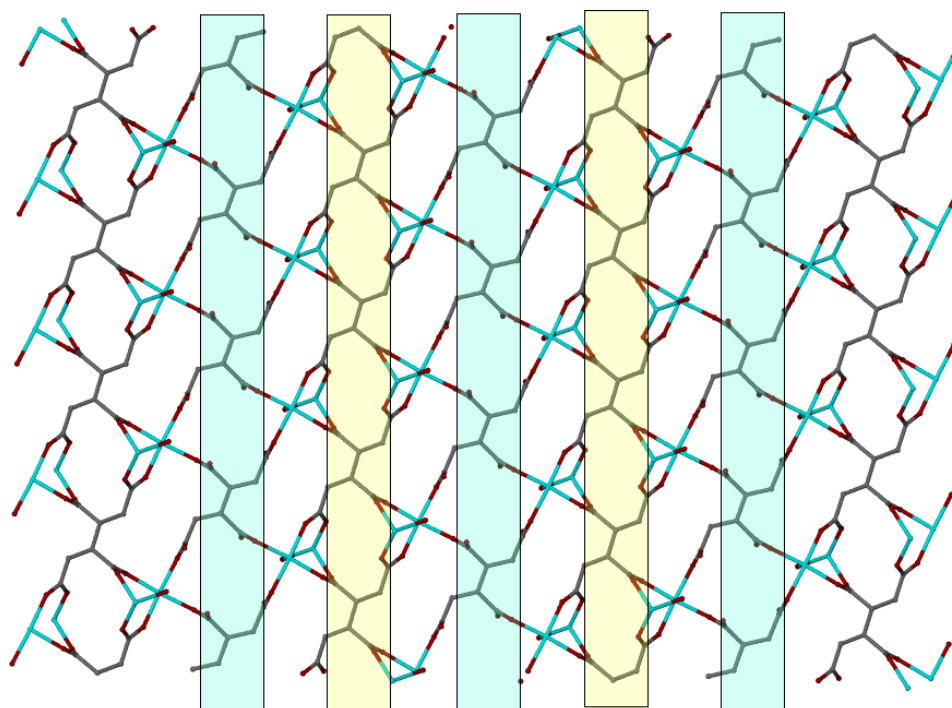
Σχήμα 137 Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη BTC^{4-} στο σύμπλοκο **(7)**. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.

Από τον πίνακα, στον οποίο παρουσιάζονται τα μήκη και οι γωνίες δεσμών (πίνακας 25), παρατηρούμε ότι τα μήκη των δεσμών $Co(1) - O$ κυμαίνονται από 2.039 Å έως 2.126 Å. Στην περίπτωση του $Co(2)$ τα μήκη των δεσμών $Co - O$ κυμαίνονται σε ελαφρώς ευρύτερη περιοχή, δηλαδή από 2.027 Å έως 2.188 Å. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί $Co-O$ στο σύμπλοκο **(7)** βρίσκονται εντός μιας στενής σχετικά περιοχής. Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμών $Co(1)-O$

(2.097 Å) είναι περίπου ίσος με το μέσο όρο των μηκών Co(2)-O (2.076 Å).



Σχήμα 138 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(7)**. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.



Σχήμα 139 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(7)**. Οι ταινίες δείχνουν την εναλλαγή των μ_4 και μ_8 καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.

Πίνακας 27 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Cd(BTCH₂)(phen)(H₂O)].H₂O (**8**).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Cd(1)-O(1)	2.262(3)	O(1)-Cd(1)-O(1A)#1	88.3(1)	C(11)-O(1A)-Cd(1)#2	127.1(3)
Cd(1)-O(1A)#1	2.277(3)	O(1)-Cd(1)-N(2)	110.6(1)	C(21)-O(4A)-Cd(1)	88.3(3)
Cd(1)-N(2)	2.277(5)	O(1A)#1-Cd(1)-N(2)	100.8(1)	C(21)-O(3A)-Cd(1)	96.6(3)
Cd(1)-O(3A)	2.284(3)	O(1)-Cd(1)-O(3A)	101.6(1)	C(1P)-N(1)-Cd(1)	127.7(4)
Cd(1)-N(1)	2.364(4)	O(1A)#1-Cd(1)-O(3A)	94.3(1)	C(12P)-N(1)-Cd(1)	113.0(3)
Cd(1)-O(4A)	2.471(3)	N(2)-Cd(1)-O(3A)	144.7(1)	C(10P)-N(2)-Cd(1)	124.0(3)
O(1A)-C(11)	1.257(6)	O(1)-Cd(1)-N(1)	83.7(1)	C(11P)-N(2)-Cd(1)	116.4(3)
O(4A)-C(21)	1.257(6)	O(1A)#1-Cd(1)-N(1)	166.8(1)	O(4A)-C(21)-O(3A)	120.3(4)
O(5A)-C(31)	1.326(6)	N(2)-Cd(1)-N(1)	72.5(1)	O(4A)-C(21)-C(2)	120.9(4)
O(6A)-C(31)	1.201(6)	O(3A)-Cd(1)-N(1)	97.5(1)	O(3A)-C(21)-C(2)	118.5(4)
O(3A)-C(21)	1.272(6)	O(1)-Cd(1)-O(4A)	155.1(1)	O(8A)-C(41)-O(7A)	123.6(4)
O(2A)-C(11)	1.251(6)	O(1A)#1-Cd(1)-O(4A)	86.3(1)	O(2A)-C(11)-O(1A)	125.4(4)
O(8A)-C(41)	1.230(6)	N(2)-Cd(1)-O(4A)	94.3(1)	O(2A)-C(11)-C(1)	118.2(4)
N(1)-C(1P)	1.322(7)	O(3A)-Cd(1)-O(4A)	54.8(1)	O(1A)-C(11)-C(1)	116.4(4)
N(1)-C(12P)	1.352(7)	N(1)-Cd(1)-O(4A)	105.3(1)	O(6A)-C(31)-O(5A)	124.8(5)
O(7A)-C(41)	1.315(6)				
N(2)-C(10P)	1.330(7)				

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x+1, y, z, #2: x-1, y, z

Πίνακας 28 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Cd(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**8**).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O2 – H1O2...O7A	0.84 (10)	2.43 (10)	3.258 (6)	169 (11)	1
O2 – H2O2...O8A	0.87 (8)	1.97 (7)	2.818 (5)	163 (11)	2
O1 – H1O1...O2A	0.71 (7)	1.94 (7)	2.617 (5)	158 (7)	
O1 – H2O1...O3A	0.99 (8)	1.74 (8)	2.676 (5)	156 (8)	3
O5A – H1O5...O2	0.76 (7)	1.85 (7)	2.598 (6)	168 (8)	
O7A – H1O7...O4A	0.73 (7)	1.91 (7)	2.632 (5)	172 (9)	4

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x-1, -y+1/2, z+1/2, #2: x-1, y, z, #3: -x+1, -y, -z, #4: x, -y+1/2, z-1/2

Πίνακας 29 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Co(BTCH₂)(phen)(H₂O)]·H₂O **[9]**.

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Co(1)-O(1)	2.065(5)	O(1)-Co(1)-N(2)	107.4(2)	C(21)-O(21)-Co(1)#2	87.5(4)
Co(1)-N(2)	2.076(6)	O(1)-Co(1)-O(22)#1	102.7(2)	C(11)-O(12)-Co(1)	129.2(4)
Co(1)-O(22)#1	2.107(5)	N(2)-Co(1)-O(22)#1	146.1(2)	C(1A)-N(1)-Co(1)	130.6(5)
Co(1)-O(12)	2.109(4)	O(1)-Co(1)-O(12)	90.4(2)	C(12A)-N(1)-Co(1)	111.6(4)
Co(1)-N(1)	2.172(5)	N(2)-Co(1)-O(12)	97.9(2)	O(21)-C(21)-O(22)	117.8(6)
Co(1)-O(21)#1	2.296(4)	O(22)#1-Co(1)-O(12)	97.1(2)	O(21)-C(21)-C(2)	122.9(6)
O(22)-C(21)	1.285(8)	O(1)-Co(1)-N(1)	82.9(2)	O(22)-C(21)-C(2)	119.2(6)
O(22)-Co(1)#2	2.107(5)	N(2)-Co(1)-N(1)	77.9(2)	C(10A)-N(2)-Co(1)	126.8(5)
O(21)-C(21)	1.261(8)	O(22)#1-Co(1)-N(1)	90.9(2)	C(11A)-N(2)-Co(1)	115.1(4)
O(21)-Co(1)#2	2.296(4)	O(12)-Co(1)-N(1)	170.6(2)	O(11)-C(11)-O(12)	123.8(6)
O(32)-C(31)	1.198(8)	O(1)-Co(1)-O(21)#1	161.2(2)	O(11)-C(11)-C(1)	118.3(6)
O(12)-C(11)	1.283(8)	N(2)-Co(1)-O(21)#1	91.4(2)	O(12)-C(11)-C(1)	117.9(5)
O(11)-C(11)	1.259(7)	O(22)#1-Co(1)-O(21)#1	59.2(2)		
O(41)-C(41)	1.305(9)	O(12)-Co(1)-O(21)#1	87.1(2)		
O(31)-C(31)	1.326(9)	N(1)-Co(1)-O(21)#1	101.3(2)		
O(42)-C(41)	1.216(8)	C(21)-O(22)-Co(1)#2	95.5(4)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x-1, y, z, #2: x+1, y, z

Πίνακας 30 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Co(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**9**).

D - H...A	D – H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O41 – H41A...O21	0.600	2.071	2.663	169.92	1
O1 – H1O...O22	0.889	1.832	2.680	158.96	2
O31 – H31A...O2	0.846	1.849	2.576	143.17	3
O2 – H4O...O12	0.736	2.108	2.784	153.11	
O2 – H3O...O42	0.918	1.867	2.781	173.99	4
O1 – H2O...O11	0.720	1.879	2.575	162.71	
O1 - H2O...O12	1.720	2.418	2.963	133.91	

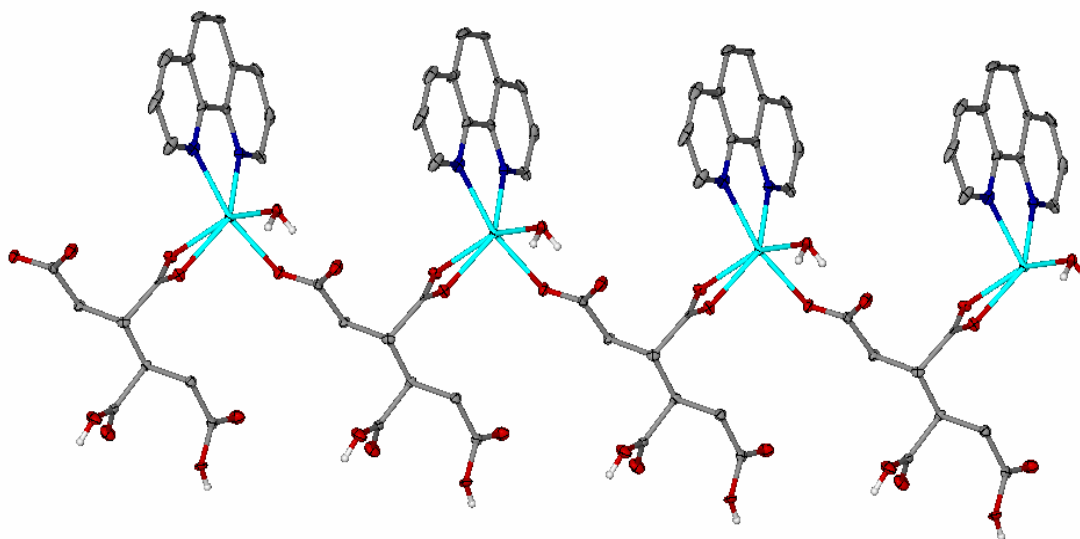
Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, -y+1/2, z-1/2, #2: -x+1, -y, -z, #3: x, -y+1/2, z-1/2, #4: x-1, y, z

Το σύμπλοκο **(8)** είναι ένα πολυμερές μίας διάστασης (1D). Στο σχήμα 140 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του πολυμερούς, η οποία όπως είναι προφανές αποτελείται από ένα άτομο καδμίου, το οποίο ενώνεται με ένα BTCH_2^{-2} ανιόν, ένα μόριο phen, ένα ενταγμένο μόριο νερού και ένα κρυσταλλικό μόριο νερού.

Η γεωμετρία ένταξης του Cd είναι οκταεδρική. Αναλυτικότερα, η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από δύο άτομα αζώτου, τα οποία ανήκουν σε ένα μόριο phen, δύο άτομα οξυγόνου που ανήκουν στη μεσαία καρβοξυλομάδα ενός BTCH_2^{-2} ανιόντος (O(3A), O(4A)) και εντάσσονται με τρόπο χηλικό στο μέταλλο, ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει στην ακραία καρβοξυλομάδα ενός δεύτερου BTCH_2^{-2} ανιόντος (O(1A)#1, όπου #1: $x+1, y, z$) και εντάσσεται με γεφυρωτικό τρόπο και τέλος ένα άτομο οξυγόνου που ανήκει στο ενταγμένο μόριο νερού (O(1)).

Ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L_2H_4 είναι διπλά αποπρωτονιωμένος, συνδέει δύο άτομα Cd μέσω τριών οξυγόνων του, τα οποία ανήκουν σε μία τερματική (O(1A)) και μία μεσαία καρβοξυλομάδα του (O(3A) και O(4A)) και εντάσσεται ως χηλικός και γεφυρωτικός. Πρόκειται, λοιπόν, για έναν τριδοντικό $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ υποκαταστάτη. Τέλος, ο ετεροκυκλικός υποκαταστάτης phen εντάσσεται με το συνήθη χηλικό τρόπο.

Η ανάπτυξη του μονοδιάστατου πολυμερούς της ένωσης **(8)** είναι απλή. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 141, ο τριδοντικός τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L_2H_4 γεφυρώνει δύο άτομα Cd, τα οποία σχετίζονται με διεργασία συμμετρίας $[x-1, y, z]$, και οδηγεί στο σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων.

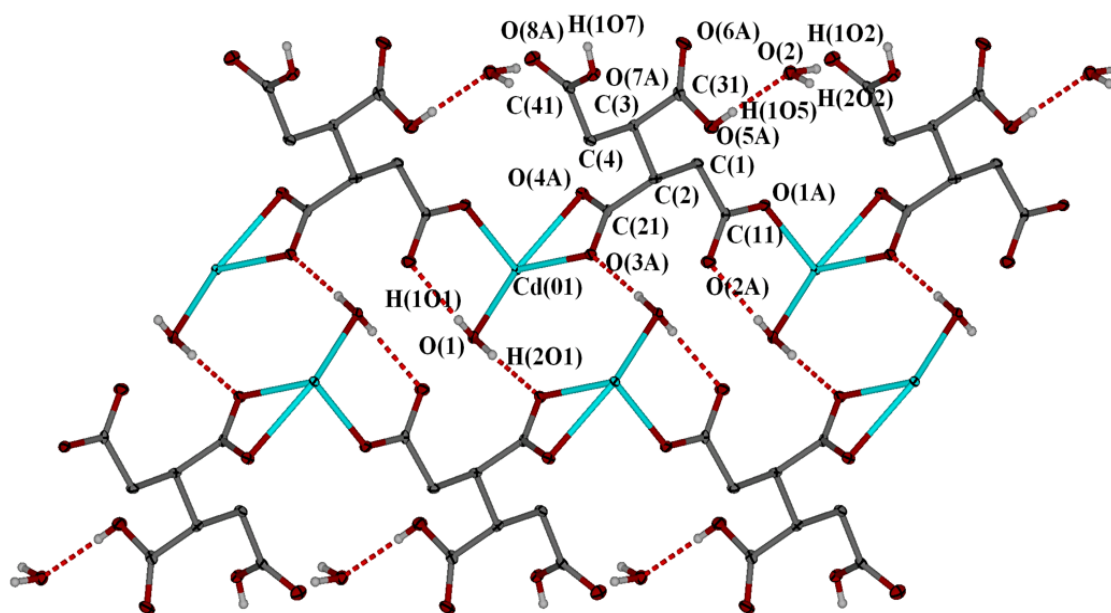


Σχήμα 141 Τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο **(8)**. Τα οργανικά άτομα υδρογόνου και το κρυσταλλικό μόριο νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.

Τα μήκη των δεσμών Cd-O κυμαίνονται από 2.262(3) Å έως 2.471(3) Å, ενώ τα μήκη των δεσμών Cd-N σε μια πιο στενή περιοχή, δηλαδή από 2.277(3) Å έως 2.364(2) Å. Στην περίπτωση του συμπλόκου **(9)**, τα μήκη των δεσμών Co-O κυμαίνονται από 2.065(5) Å έως 2.296(4) Å

(ελαφρώς μικρότερα από τα αντίστοιχα μήκη των δεσμών Cd-O), ενώ τα μήκη των δεσμών Co-N κυμαίνονται από 2.076(6) Å έως 2.172(5) Å (παρομοίως ελαφρώς μικρότερα από τα μήκη των δεσμών Cd-N). Παρατηρούμε ότι οι αποστάσεις των μετάλλων με τα άτομα δότες των υποκαταστατών μειώνονται συστηματικά από το Cd στο Co. Θεωρούμε ότι η μείωση αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη ιονική ακτίνα του Cd ή καλύτερα στο μεγαλύτερο λόγο ιοντικής ακτίνας προς φορτίο.

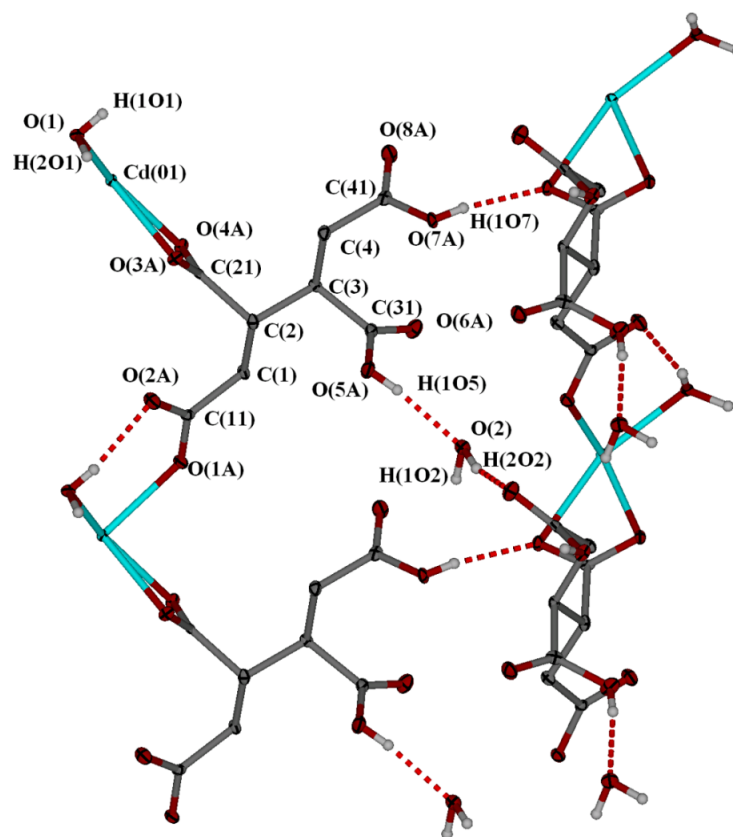
Τέλος, οι γωνίες δεσμών που αφορούν τη σφαίρα ένταξης του Cd κυμαίνονται σε μια ευρεία περιοχή ($54.8(1)^\circ - 166.8(1)^\circ$), γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι το πολύεδρο ένταξης γύρω από το Cd στην περίπτωση του συμπλόκου **(8)** είναι αρκετά παραμορφωμένο. Την ίδια παραμόρφωση υφίσταται και το πολύεδρο ένταξης του Co στην περίπτωση του συμπλόκου **(9)**, καθώς οι γωνίες δεσμών της σφαίρας ένταξης του Co κυμαίνονται σε μια επίσης αρκετά ευρεία περιοχή ($59.2(2)^\circ - 170.6(2)^\circ$). Αυτό οφείλεται στις δύο διαφορετικές χηλικές ομάδες, που έχουν μικρή γωνία χήλισης.



Σχήμα 142 Τα 2D φύλλα που σχηματίζει το ενταγμένο μόριο νερού μέσω δεσμών υδρογόνου, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *a*. Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη *rhen* δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(8)** εκτός από το ενταγμένο υπάρχει και ένα κρυσταλλικό μόριο νερού. Η ύπαρξη των δύο αυτών μορίων σε συνεργασία με τις ουδέτερες καρβοξυλομάδες του υποκαταστάτη οδηγούν στο σχηματισμό μιας 3D υπερμοριακής αρχιτεκτονικής. Αναλυτικά το ενταγμένο νερό σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με άτομα οξυγόνου, τα οποία ανήκουν σε συμπλοκοποιημένες καρβοξυλάτο ομάδες {O1-H1O1...O2A ($x+1, y, z$), O1-H2O1...O3A ($-x+1, -y, -z$)} (σχήμα 142). Με τον τρόπο αυτό ενώνονται οι 1D αλυσίδες που προχωρούν κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *a*, μέσω αλληλεπίδρασης των σφαιρών ένταξης στο πολυμερές ανά δύο και σχηματίζουν τελικά το 2D φύλλο του

σχήματος 142. Οι ουδέτερες καρβοξυλομάδες του υποκαταστάτη και τα κρυσταλλικά μόρια νερού συνεργάζονται αλληλεπιδρώντας {O7A-H1O7...O4A ($x, -y+1/2, z-1/2$), O5A-H1O5...O2, O2-H2O2...O8A ($x-1, -y+1/2, z-1/2$)}, έτσι ώστε τα μονοδιάστατα πολυμερή που μόλις περιγράφησαν να ενώνονται στο επίπεδο bc (σχήμα 143).



Σχήμα 143 Άποψη των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν ανάμεσα σε δύο μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου **(8)**. Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη *rhen* δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.

Το συνολικό αποτέλεσμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων παρουσιάζεται στο σχήμα 144. Από το σχήμα αυτό είναι προφανές ότι στο υπερμοριακό πλέγμα του συμπλόκου **(8)** σχηματίζονται κανάλια, παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα a , τα οποία όμως δεν μένουν ελεύθερα.

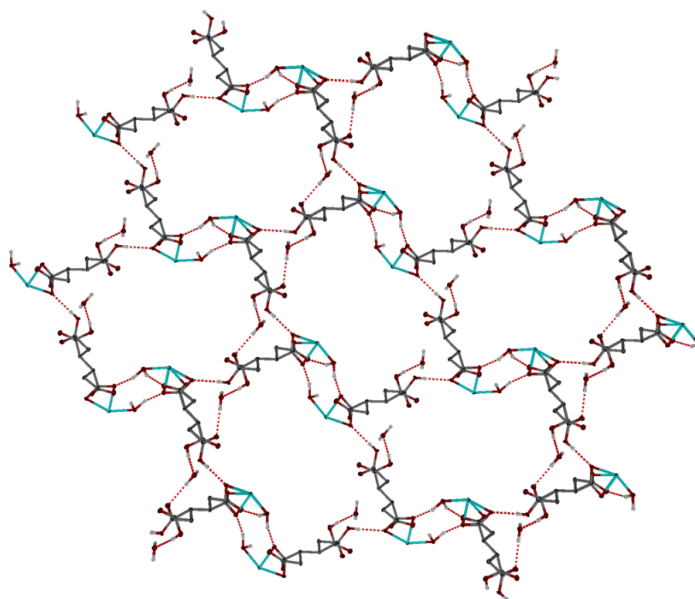
Τα ενταγμένα μόρια της *rhen* εντοπίζονται στα κανάλια που μόλις περιγράφησαν και παρουσιάζονται στο σχήμα 145.

Η τρισδιάστατη υπερμοριακή δομή του συμπλόκου **(8)**, που προκύπτει μέσω των δεσμών υδρογόνου (σχήμα 144) ενισχύεται από αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς μεταξύ μορίων *rhen* που βρίσκονται στα κανάλια αυτής (σχήμα 145). Συγκεκριμένα, κατά μήκος μιας ταινίας τα επίπεδα των μορίων της *rhen*, καθώς είναι παράλληλα μεταξύ τους, αλληλεπιδρούν και σχηματίζεται τελικά η αρχιτεκτονική τύπου «φερμουάρ» που παρουσιάζεται στο σχήμα 146.

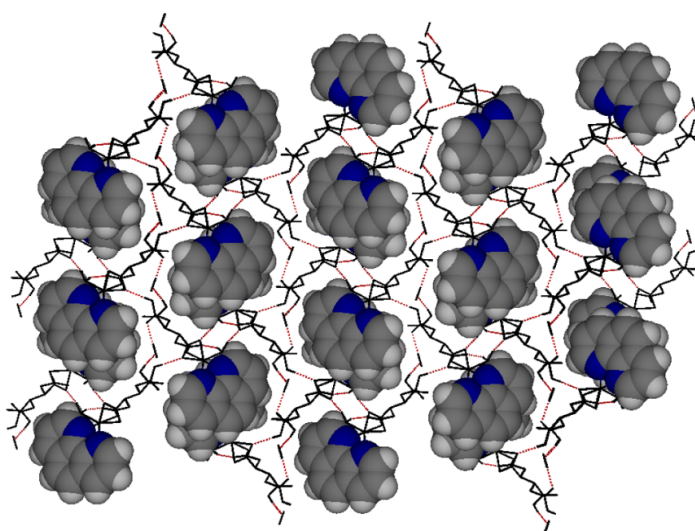
Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(8)** υφίστανται δύο ειδών αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς. Ένα μόριο *rhen* που ανήκει σε μία δεδομένη ταινία αλληλεπιδρά ταυτόχρονα

με άλλα δύο μόρια phen, τα οποία ανήκουν σε μία δεύτερη ταινία μέσω αλληλεπιδράσεων δύο $[2-x, -y, 1-z]$ και ενός $[1-x, -y, 1-z]$ δακτυλίου, αντίστοιχα. Οι δύο διαφορετικοί αυτοί τύποι αλληλεπιδράσεων φαίνονται στο σχήμα 146.

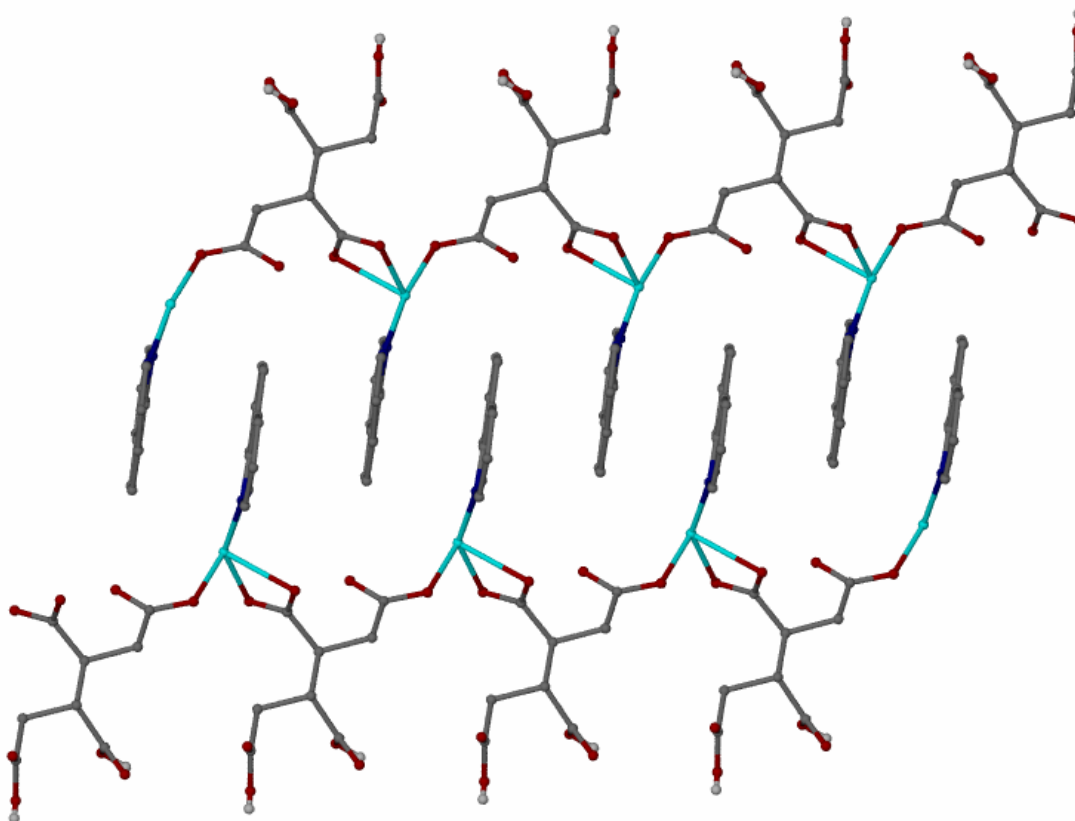
Όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των π-π αλληλεπιδράσεων στην πρώτη περίπτωση (αλληλεπίδραση δύο δακτυλίων) η απόσταση των επιπέδων είναι $3.388\text{\AA}$, των κεντροειδών (centroids) $3.538\text{\AA}$ και η μετατόπιση (offset) $1.02\text{\AA}$, ενώ στη δεύτερη περίπτωση (αλληλεπίδραση ενός δακτυλίου) τα μεγέθη αυτά είναι $3.341\text{\AA}$, $3.473\text{\AA}$ και $0.95\text{\AA}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 144 Μια άποψη της 3D υπερμοριακής αρχιτεκτονικής που προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στις μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου (**8**). Η 3D αρχιτεκτονική φαίνεται κάθετα στο επίπεδο bc . Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη phen δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.



Σχήμα 145 Η πλήρης υπερμοριακή αρχιτεκτονική του συμπλόκου (**8**). Για λόγους έμφασης τα μόρια της phen έχουν σχεδιαστεί με τις ακτίνες τους Van der Waals.



Σχήμα 146 Η αρχιτεκτονική τύπου «φερμουάρ», που σχηματίζεται στο σύμπλοκο **(8)**, εξαιτίας των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς.

Στο σχήμα 145 παρουσιάζεται η συνολική υπερμοριακή δομή του συμπλόκου **(8)**, που προκύπτει από τις ασθενείς αλληλεπιδράσεις που περιγράφησαν (δεσμούς υδρογόνου και π-π αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς).

4.2.3 Η ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (**10**) & $[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**)

4.2.3.1 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (**10**)

Στους πίνακες 31 και 32 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο **(10)** αντίστοιχα. Στα σχήματα 147 – 150 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Η κρυσταλλική δομή της ένωσης $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ αποτελείται από μονοδιάστατες αλυσίδες, που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.

Το σύμπλοκο **(10)** είναι ένα πολυμερές, το οποίο αναπτύσσεται κατά μήκος μίας διάστασης (1D). Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(10)** παρουσιάζεται στο σχήμα 147, από το οποίο είναι φανερό ότι στην κρυσταλλική δομή του υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα άτομα Zn. Πρόκειται για τον Zn(1) και τον Zn(2).

Πίνακας 31 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(etmal)(H₂O)_{2.5}] (**10**).

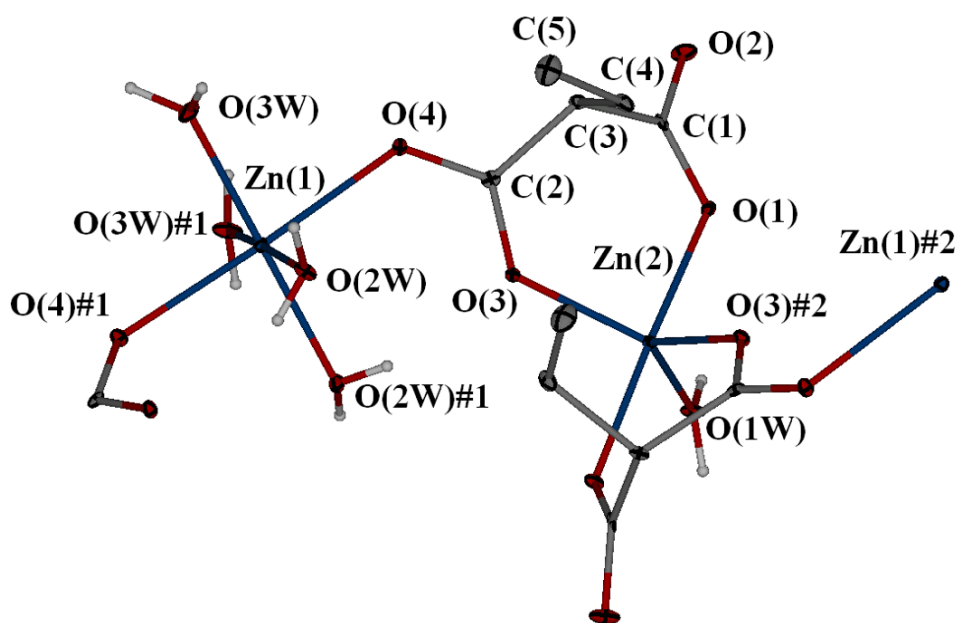
Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(3W)	2.034(2)	O(3W)-Zn(1)-O(3W)#1	92.80(1)	O(3)-Zn(2)-O(3)#2	117.23(9)
Zn(1)-O(3W)#1	2.034(2)	O(3W)-Zn(1)-O(2W)#1	174.68(7)	O(3)-Zn(2)-O(1W)	121.38(5)
Zn(1)-O(2W)#1	2.074(2)	O(3W)#1-Zn(1)-O(2W)#1	92.43(9)	O(3)#2-Zn(2)-O(1W)	121.38(5)
Zn(1)-O(2W)	2.074(2)	O(3W)-Zn(1)-O(2W)	92.43(9)	O(3)-Zn(2)-O(1)#2	92.76(8)
Zn(1)-O(4)#1	2.215(2)	O(3W)#1-Zn(1)-O(2W)	174.68(7)	O(3)#2-Zn(2)-O(1)#2	89.81(8)
Zn(1)-O(4)	2.215(2)	O(2W)#1-Zn(1)-O(2W)	82.36(1)	O(1W)-Zn(2)-O(1)#2	87.53(4)
Zn(2)-O(3)	1.992(2)	O(3W)-Zn(1)-O(4)#1	93.51(6)	O(3)-Zn(2)-O(1)	89.81(8)
Zn(2)-O(3)#2	1.992(2)	O(3W)#1-Zn(1)-O(4)#1	84.52(6)	O(3)#2-Zn(2)-O(1)	92.76(8)
Zn(2)-O(1W)	2.016(2)	O(2W)#1-Zn(1)-O(4)#1	86.04(6)	O(1W)-Zn(2)-O(1)	87.53(4)
Zn(2)-O(1)#2	2.046(2)	O(12W)-Zn(1)-O(4)#1	96.12(6)	O(1)#2-Zn(2)-O(1)	175.06(8)
Zn(2)-O(1)	2.046(2)	O(3W)-Zn(1)-O(4)	84.52(6)	C(2)-O(2)-Zn(1)	125.00(1)
C(2)-O(4)	1.258(2)	O(3W)#1-Zn(1)-O(4)	93.51(6)	C(2)-O(3)-Zn(2)	128.94(1)
C(2)-O(3)	1.278(2)	O(12W)#1-Zn(1)-O(4)	96.12(6)	C(1)-O(1)-Zn(2)	124.74(1)
C(1)-O(1)	1.279(3)	O(2W)-Zn(1)-O(4)	86.04(6)		
C(1)-O(2)	1.241(2)	O(4)#1-Zn(1)-O(4)	177.15(7)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, -y+1, -z, #2: -x+1, y, -z+1/2

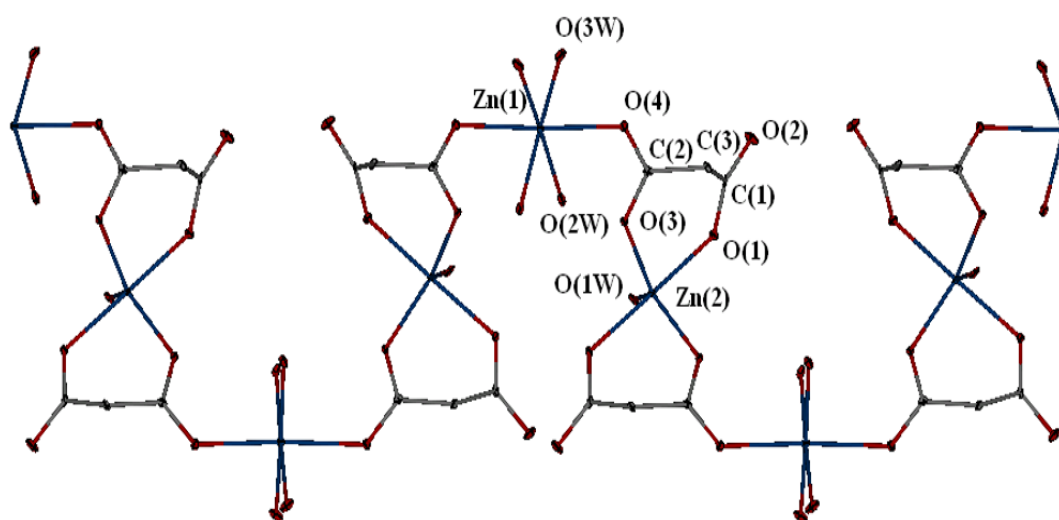
Πίνακας 32 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(etmal)(H₂O)_{2.5}] (**10**).

D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O(2W) - H(21)...O(3)	0.73(2)	2.03(2)	2.702(3)	154(3)	1
O(2W) - H(22)...O(2)	0.88(3)	1.79(3)	2.676(3)	177(2)	3
O(3W) - H(31)...O(2)	0.87(3)	1.84(3)	2.698(3)	168(3)	4
O(3W) - H(32)...O(1)	0.84(3)	1.96(3)	2.762(2)	160(2)	3
O(1W) - H(11)...O(4)	0.79(2)	2.02(2)	2.810(2)	171(3)	5

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



Σχήμα 147 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(10)** εκτεταμένη κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να φαίνονται οι σφαίρες ένταξης των μετάλλων και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

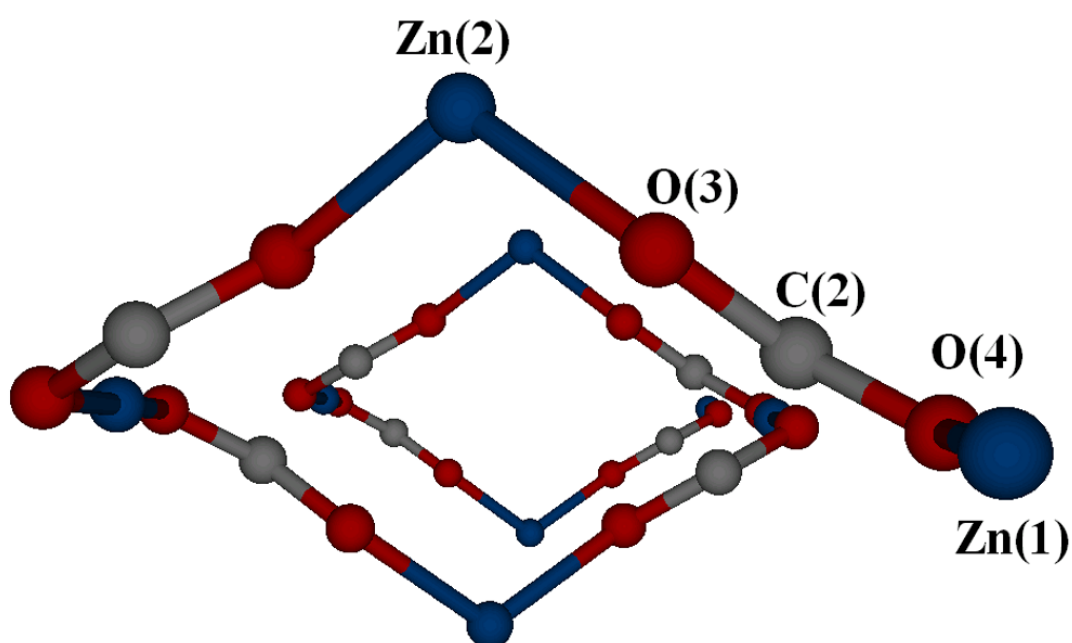


Σχήμα 148 Τμήμα της 1D έλικας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο **(10)**. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη, οι αιθυλομάδες του υποκαταστάτη καθώς και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.

Το πρώτο άτομο Zn, δηλαδή ο Zn(1), παρουσιάζει αριθμό ένταξης 6. Στη σφαίρα ένταξης του υπάρχουν έξι άτομα οξυγόνου, από τα οποία τα δύο ανήκουν στις καρβοξυλομάδες του etmal^{2-} ανιόντος και τα υπόλοιπα τέσσερα στα ενταγμένα μόρια νερού της δομής.

Αναλυτικότερα, ένα άτομο οξυγόνου ανήκει στην καρβοξυλομάδα ενός etmal^{2-} ανιόντος (O(4), η οποία εντάσσεται στο μέταλλο με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (πρόκειται για το *syn* άτομο). Το επόμενο άτομο οξυγόνου της σφαίρας ένταξης ανήκει στην καρβοξυλομάδα ενός δεύτερου etmal^{2-} ανιόντος (O(4)#1, όπου #1: $x, -y+1, -z$), η οποία εντάσσεται στο μέταλλο με τον ίδιο *syn-anti* γεφυρωτικό τρόπο (πρόκειται ξανά για το *syn* άτομο). Τα υπόλοιπα οξυγόνα ανήκουν σε τέσσερα διαφορετικά ενταγμένα μόρια νερού (O(2W), O(2W)#1, O(3W) και O(3W)#1), τα οποία σχετίζονται μεταξύ τους με διεργασία συμμετρίας (#1: $x, -y+1, -z$) (σχήμα 147). Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας.

Ο Zn(2) παρουσιάζει αριθμό ένταξης 5. Η ανάλυση των γωνιών που ορίζουν το γεωμετρικό σχήμα γύρω από τον Zn(2), σύμφωνα με την προσέγγιση [177] του Reedijk και των συνεργατών του, οδηγεί σε μια τιμή $s=0.89$ (είναι $s=0$ και 1 για τέλεια τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα). Κατά συνέπεια η γεωμετρία ένταξης του Zn(2) είναι παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμιδική. Μάλιστα, το ισημερινό επίπεδο της διπυραμίδας απαρτίζεται / αποτελείται από τα O(3), O(3)#2 και O(1W), ενώ οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από τα O(1) και O(1)#2. Στη σφαίρα ένταξης του Zn(2) υπάρχει ένα άτομο οξυγόνου (O(1W)) που ανήκει σε ένα ενταγμένο μόριο νερού, δύο άτομα οξυγόνου (O(1), O(3)), τα οποία ανήκουν στις καρβοξυλομάδες του ίδιου etmal^{2-} ανιόντος και εντάσσονται με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (O(1), O(3): *anti* άτομα) και δύο ακόμη άτομα οξυγόνου (O(1)#2, O(3)#2), που ανήκουν σε ένα δεύτερο etmal^{2-} ανιόν και εντάσσονται με τρόπο επίσης *syn-anti* γεφυρωτικό (O(1)#2, O(3)#2: *anti* άτομα, #2: $-x+1, y, -z+1/2$) (σχήμα 147).

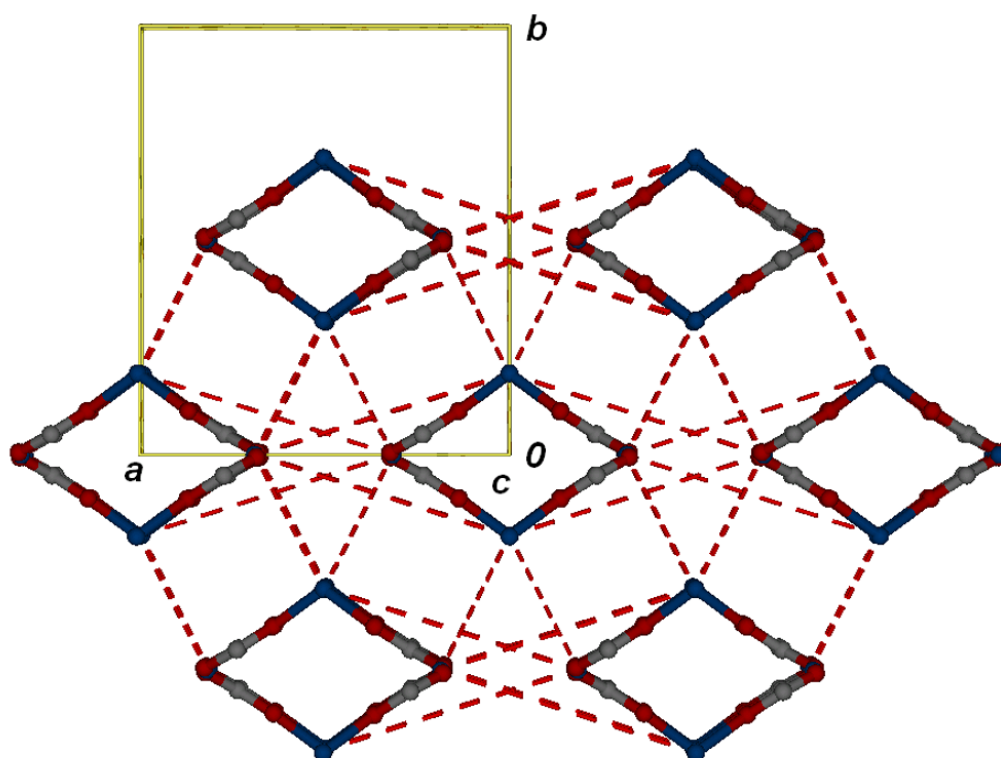


Σχήμα 149 Ο σκελετός της 1D έλικας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο (10).

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (10) ο δικαρβοξυλικός υποκαταστάτης etmalH_2

είναι διπλά αποπρωτονιωμένος και γεφυρώνει δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα ψευδαργύρου (Zn(1) & Zn(2)) μέσω τριών οξυγόνων του (O(4), O(3) και O(1)). Στο σύμπλοκο **(10)**, λοιπόν, ο υποκαταστάτης etmalH_2 δρα ως τριδοντικός γεφυρωτικός ($\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_2$) υποκαταστάτης (σχήμα 147).

Το σύμπλοκο **(10)** αναπτύσσεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να προκύπτει τελικά το μονοδιάστατο ελικοειδές πολυμερές του σχήματος 148. Η έλικα που σχηματίζεται στο σύμπλοκο **(10)** έχει βήμα $13.7\text{\AA}$ και ο σκελετός αυτής παρουσιάζεται στο σχήμα 149. Πρακτικά, μπορούμε να πούμε ότι η έλικα σχηματίζεται από την εναλλάξ σύνδεση των μεταλλικών κέντρων Zn(1) και Zn(2) μέσω του etmal^{2-} ανιόντος (σχήμα 149).



Σχήμα 150 Ο τρόπος που συνδέονται μεταξύ τους οι έλικες στο πλέγμα μέσω δεσμών υδρογόνου.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 30 τα μήκη των δεσμών Zn(1) - O κυμαίνονται από $2.034\text{\AA}$ έως $2.215\text{\AA}$. Στην περίπτωση του Zn(2) τα μήκη των δεσμών Zn - O κυμαίνονται σε ελαφρώς στενότερη περιοχή, δηλαδή από $1.992\text{\AA}$ έως $2.046\text{\AA}$. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Zn-O στο σύμπλοκο **(10)** βρίσκονται στην περιοχή των $(1.992-2.215)\text{\AA}$. Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμών Zn(1)-O ($2.108\text{\AA}$) είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από το μέσο όρο των μηκών Zn(2)-O ($2.018\text{\AA}$). Το γεγονός αυτό μπορεί πιθανώς να οφείλεται στο μικρότερο αριθμό ένταξης του Zn (2), γεγονός το οποίο συνεπάγεται ισχυρότερους δεσμούς.

Σύμφωνα με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφαίρας ένταξης των Zn(1) και Zn(2) του πίνακα 31, όλες οι γωνίες O- Zn(1) -O και O- Zn(2) -O πλησιάζουν αυτές ενός παραμορφωμέ-νου οκταέδρου και μιας τριγωνικής διπυραμίδας αντίστοιχα.

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(10)** υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου, χαρακτηριστικά των οποίων παρατίθενται στον πίνακα 32. Σύμφωνα με αυτόν παρατηρούμε ότι δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τα οξυγόνα των μορίων νερού (O(1W), O(2W) & O(3W)), ενώ δέκτες είναι όλα τα οξυγόνα (ενταγμένα και μη) του οργανικού υποκαταστάτη (O(1), O(2), O(3) & O(4)). Αναλυτικότερα, στη δομή του συμπλόκου **(10)** υπάρχει ένας ενδοελικικός (*intra-helix*) {O(2W) – H(21)...O(3) (x, -y+1, -z)} και τέσσερις διαελικικοί (*inter-helix*) δεσμοί υδρογόνου. Οι τελευταίοι ενώνουν τις έλικες παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b* {O(2W)–H(22)...O(2) (-x+1/2, y-1/2, -z+1/2), O(3W)–H(32)...O(1) (-x+1/2, y-1/2, -z+1/2)}, παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *a* {O(3W)–H(31)...O(2) (-x+1, -y+1, z-1/2)} και τέλος διαγώνια της *ab* {O(1W)–H(11)...O(4) (x+1/2, y+1/2, z)}. Στο σχήμα 150 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους οι έλικες στο πλέγμα μέσω των δεσμών υδρογόνου που μόλις περιγράψαν.

4.2.3.2 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Zn(dimetmal)(H₂O)] (11)

Στους πίνακες 36 και 37 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο **(11)** αντίστοιχα. Στα σχήματα 151 – 156 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο **[Zn(dimetmal)(H₂O)]** είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων (2D). Στο σχήμα 151 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του, σύμφωνα με την οποία ένα άτομο ψευδαργύρου ενώνεται με ένα dimetmal⁻² ανιόν και ένα ενταγμένο μόριο νερού. Η ανάλυση των γωνιών που ορίζουν το γεωμετρικό σχήμα γύρω από τον Zn, σύμφωνα με την προσέγγιση [177] του Reedijk και των συνεργατών του, οδηγεί σε μια τιμή *s*=0.6 (είναι *s* = 0 και 1 για τέλεια τετραγωνική πυραμιδική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία αντίστοιχα). Κατά συνέπεια το πολυέδρο ένταξης γύρω από τον ψευδάργυρο έχει γεωμετρία μεταξύ τετραγωνικής πυραμίδας και τριγωνικής διπυραμίδας.

Η σφαίρα ένταξης του Zn, η οποία παρουσιάζεται στο σχήμα 152, αποτελείται από πέντε άτομα οξυγόνου, εκ των οποίων τα τέσσερα ανήκουν σε καρβοξυλομάδες και το τελευταίο σε μόριο νερού. Συγκεκριμένα, τα δύο πρώτα άτομα οξυγόνου (O(1) και O(3)) ανήκουν στις δύο καρβοξυλομάδες του ιδίου dimetmal⁻² ανιόντος και εντάσσονται στο μέταλλο με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για τα *anti* άτομα οξυγόνου). Το τρίτο οξυγόνο (O(2)#1) {#1: -x+1, y+1/2, -z+1/2} ανήκει στην καρβοξυ ομάδα ενός δεύτερου dimetmal⁻² ανιόντος (το οποίο σχετίζεται με διεργασία συμμετρίας με το πρώτο) και εντάσσεται στον ψευδάργυρο, επίσης με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (πρόκειται για το *syn* άτομο οξυγόνου). Το τέταρτο (O(4)#2) {#2: x, -y+1/2, z+1/2}, όπως ακριβώς και το τρίτο οξυγόνο, ανήκει στην καρβοξυλομάδα ενός τρίτου dimetmal⁻² ανιόντος (το οποίο σχετίζεται με διεργασία συμμετρίας με το πρώτο) και εντάσσεται στον ψευδάργυρο, επίσης με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (πρόκειται για το *syn* άτομο οξυγόνου). Τη σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου συμπληρώνει ένα πέμπτο οξυγόνο (O(5)), το οποίο ανήκει στο ενταγμένο μόριο νερού.

Πίνακας 33 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(dimetmal)(H₂O)] (**11**).

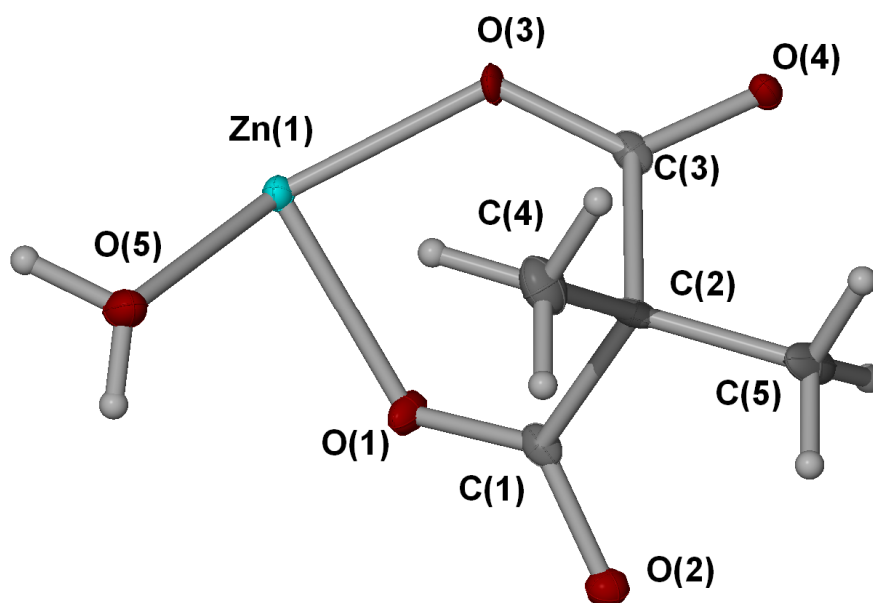
Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Zn(1)-O(3)	1.981(2)	O(3)-Zn(1)-O(2)#1	120.9(9)	C(1)-O(2)-Zn(1)#3	120.7(2)
Zn(1)-O(2)#1	1.998(3)	O(3)-Zn(1)-O(5)	133.9(1)	C(3)-O(4)-Zn(1)#4	126.5(2)
Zn(1)-O(5)	2.026(3)	O(2)#1-Zn(1)-O(5)	105.1(1)	C(1)-O(1)-Zn(1)	126.9(2)
Zn(1)-O(4)#2	2.082(2)	O(3)-Zn(1)-O(4)#2	90.1(1)	C(3)-O(3)-Zn(1)	127.2(2)
Zn(1)-O(1)	2.090(2)	O(2)#1-Zn(1)-O(4)#2	92.7(1)	O(1)-C(1)-O(2)	122.5(3)
C(31)-O(1)	2.090(2)	O(5)-Zn(1)-O(4)#2	88.2(1)	O(1)-C(1)-C(2)	120.5(3)
C(31)-O(2)	1.279(4)	O(3)-Zn(1)-O(1)	87.0(1)	O(2)-C(1)-C(2)	116.9(3)
C(31)-O(4)	1.254(4)	O(2)#1-Zn(1)-O(1)	97.2(9)	O(4)-C(3)-O(3)	122.8(3)
C(11)-O(1)	1.251(4)	O(5)-Zn(1)-O(1)	86.7(1)	O(4)-C(3)-C(2)	118.6(3)
C(11)-O(3)	1.287(4)	O(4)#2-Zn(1)-O(1)	169.7(9)	O(3)-C(3)-C(2)	118.6(3)

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1, γ+1/2, -z+1/2, #2: x, -γ+1/2, z+1/2, #3: -x+1, γ-1/2, -z+1/2, #4: x, -γ+1/2, z-1/2

Πίνακας 34 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(dimetmal)(H₂O)] (**11**).

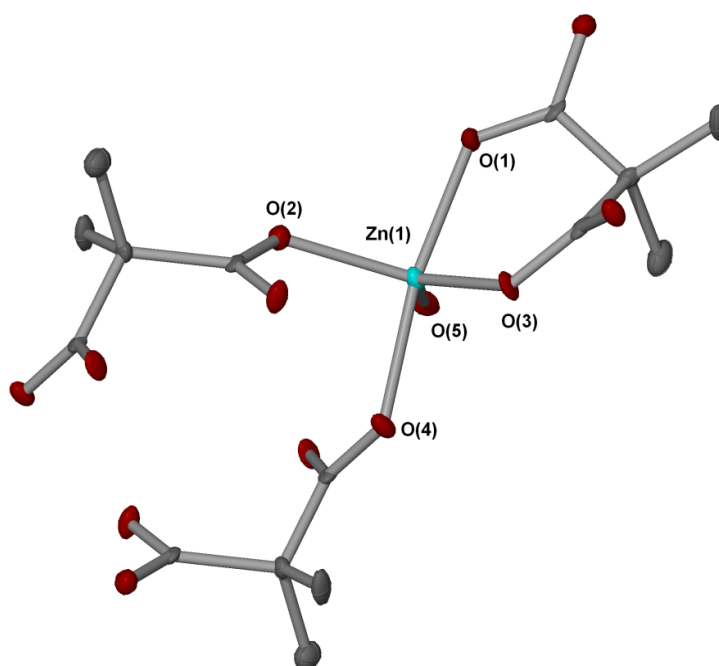
D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O5 - H1O5...O2	0.79 (5)	1.98 (5)	2.758 (4)	168 (4)	1
O5 - H2O5...O3	0.91 (5)	1.83 (5)	2.644 (4)	147 (4)	2

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, -γ-1/2, z+1/2, #2: x, -γ+1/2, z+1/2

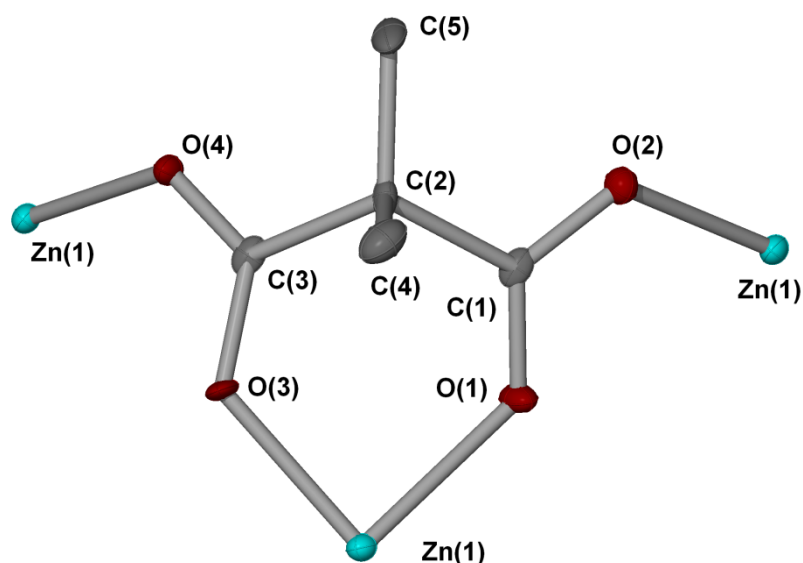


Σχήμα 151 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **(11)**. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Στο σχήμα 153 παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του δικαρβοξυλικού υποκαταστάτη dimetmalH_2 στο σύμπλοκο **(11)**. Είναι προφανές ότι πρόκειται για ένα τετραδοντικό μ_3 -υποκαταστάτη, καθώς γεφυρώνει τρία διαφορετικά άτομα ψευδαργύρου. Και οι δύο καρβοξυλάτο ομάδες του εντάσσονται μέσω των οξυγόνων τους (O(1), O(2) και O(3), O(4)

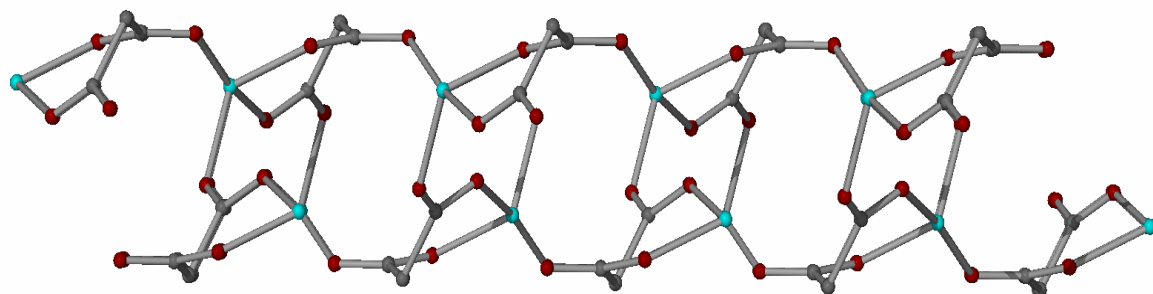


Σχήμα 152 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο **(11)**. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.



Σχήμα 153 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη *dimetmalonic acid* στο σύμπλοκο **(11)**. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.

αντίστοιχα) με τρόπο *syn-anti* γεφυρωτικό (με τρόπο *syn* μέσω των O(2) και O(4) και με τρόπο *anti* μέσω των O(1) και O(3)). Ο συγκεκριμένος τρόπος ένταξης του dimetmal^{2-} ανιόντος (μέσω των O(1) και O(3)) οδηγεί στη δημιουργία εξαμελούς δακτυλίου (σχήμα 153).



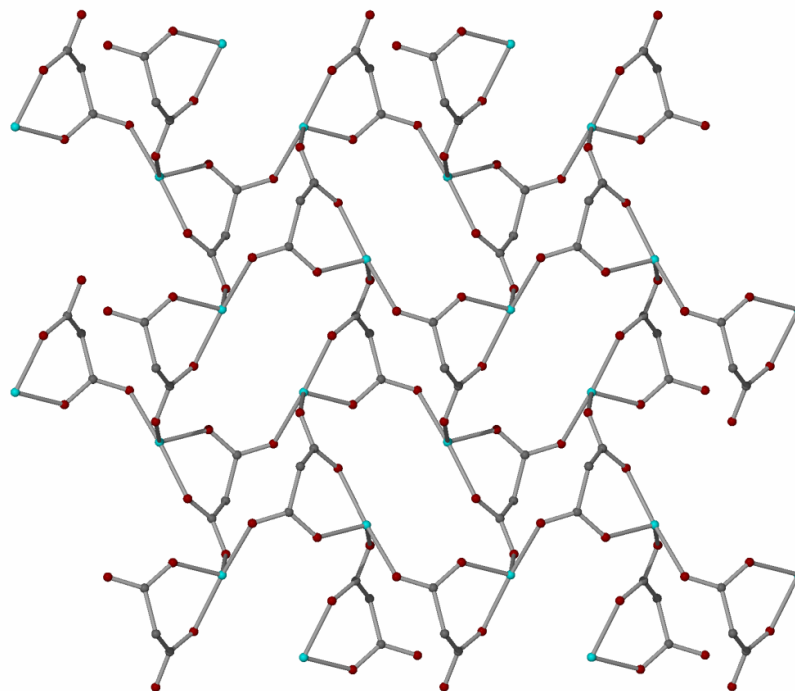
Σχήμα 154 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(11)**, παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b*. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.

Τελικά, στα σχήματα 154 και 155 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο συνδέεται ο υποκαταστάτης dimetmalH_2 με το μεταλλικό Zn και δημιουργείται το διδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης **(11)** παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα *b* και το κρυσταλλογραφικό επίπεδο *bc* αντίστοιχα.

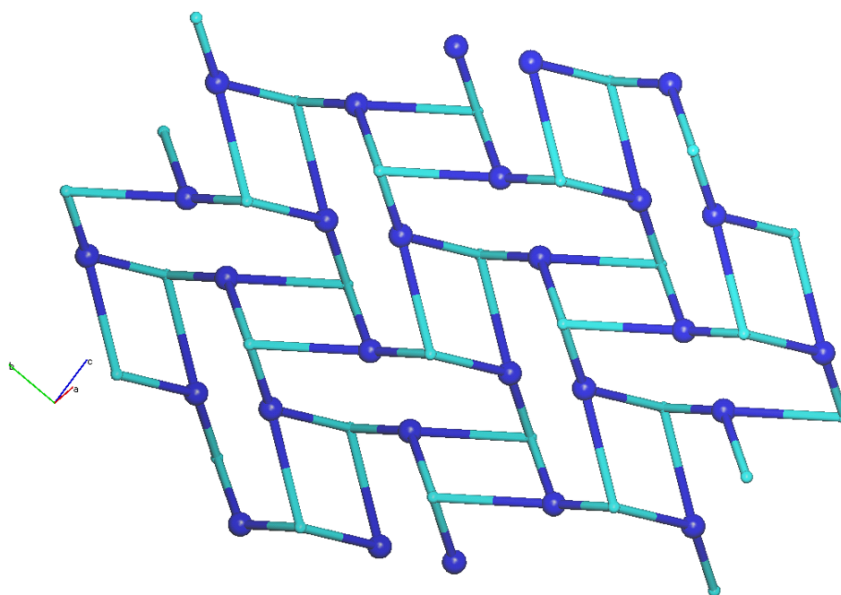
Όσον αφορά τα μήκη των δεσμών Zn - O στο σύμπλοκο **(11)**, αυτά κυμαίνονται από 1.981(2) Å έως 2.090(2) Å και συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα [168]-[176].

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **(11)** υφίστανται δεσμοί υδρογόνου, χαρακτηριστικά των οποίων παρατίθενται στον πίνακα 34. Οι δεσμοί αυτοί {O5 - H1O5...O2 (*x*, -

$\gamma-1/2, z+1/2\}$ και $\{O5 - H_2O \cdots O3 (x, -\gamma+1/2, z+1/2)\}$ είναι ενδο- (*intra*-) δεσμοί υδρογόνου και καθώς δεν προσδίδουν στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα δεν μελετώνται περαιτέρω.



Σχήμα 155 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου **(11)**, παράλληλα προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο *bc*. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.



Σχήμα 156 Το καλλωπισμένο επίπεδο δίκτυο Shubnikov του συμπλόκου **(11)**, το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους αφενός τα μεταλλικά ιόντα (συμπαγείς μπλε κύκλοι) και αφετέρου το κεντροειδές του υποκαταστάτη (συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες).

Η δομική τοπολογία του 2D πολυμερούς της ένωσης **(11)**, η οποία προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους αφενός το κεντροειδές του υποκαταστάτη και αφετέρου τα μέταλλα, φαίνεται στο σχήμα 156. Το καλλωπισμένο πλέγμα του σχήματος είναι ένα μονοκομβικό, τεσσάρων συνδέσεων πλέγμα με συνολικό σύμβολο Schlafli $\{4, 8^2\}$ και η τοπολογία του είναι ίδια με την τοπολογία ενός επίπεδου κατά Shubnikov πλέγματος τύπου fes.

4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ IR ΚΑΙ FAR-IR ΦΑΣΜΑΤΩΝ

Όλα τα σύμπλοκα της παρούσας Διατριβής μελετήθηκαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας IR. Τα IR φάσματα α) του μετά Na^+ άλατος του τρικαρβαλλυλάτο υποκαταστάτη $[\text{Na}_3(\text{PTC})]$ και β) των συμπλόκων $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(1)**, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και **(2)**-**(11)** φαίνονται στα σχήματα 157-171, αντίστοιχα.

Στους πίνακες 35, 36, 37 και 38 υπάρχουν οι αποδόσεις διαγνωστικών ταινιών για όλα τα σύμπλοκα. Οι αποδόσεις των IR ταινιών βασίζονται:

α) στη σύγκριση των φασμάτων των δικαρβοξυλάτο, τρικαρβαλλυλάτο και τετρακαρβοξυλάτο συμπλόκων με τα φάσματα των Na_2etmal , $\text{Na}_2\text{dimetmal}$, Na_3PTC και Na_4BTC αντίστοιχα

β) στη σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(8)**, **(9)**, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ με τα φάσματα των αντίστοιχων «ελεύθερων» ετεροκυκλικών υποκαταστατών phen, terpy, 4,4'-bpy και bpy-eta και

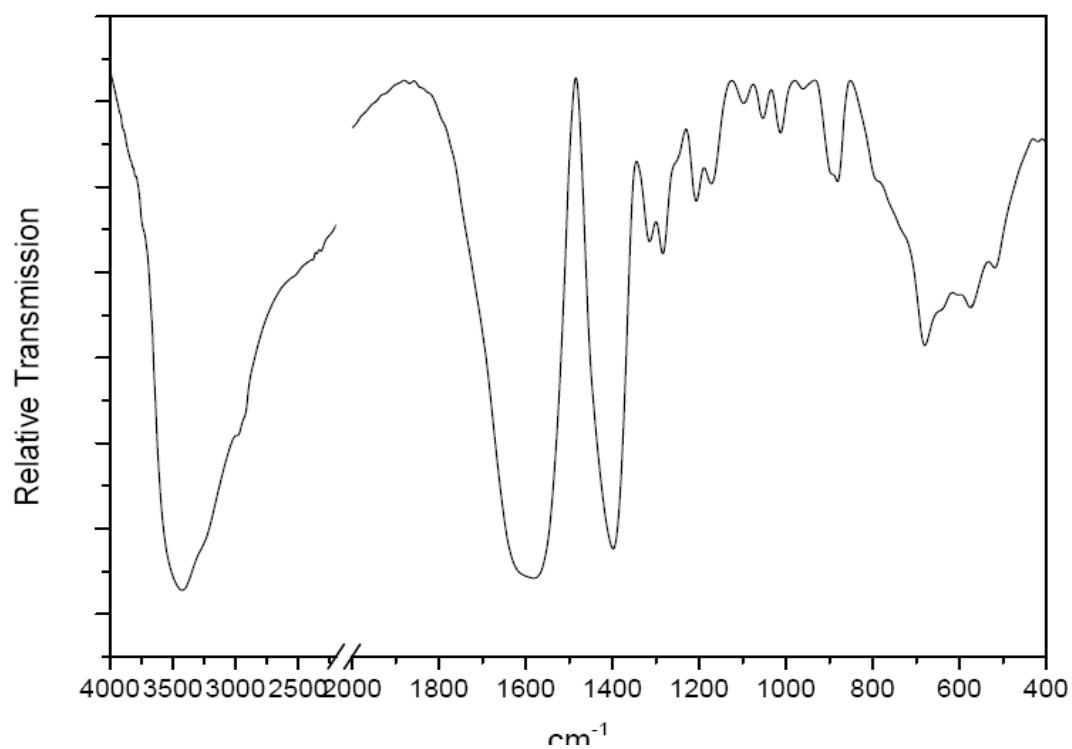
γ) σε βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία αναφέρονται στα επί μέρους σημεία της παρακάτω συζήτησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ότι από τα φάσματα των Na_2etmal , $\text{Na}_2\text{dimetmal}$, Na_3PTC και Na_4BTC λήφθηκαν σημαντικές πληροφορίες που βοήθησαν στην ερμηνεία των φασμάτων όλων των συμπλόκων. Παρόλα αυτά στη συνέχεια παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά μόνο το φάσμα του Na_3PTC , καθώς είναι όλα παραπλήσια μεταξύ τους.

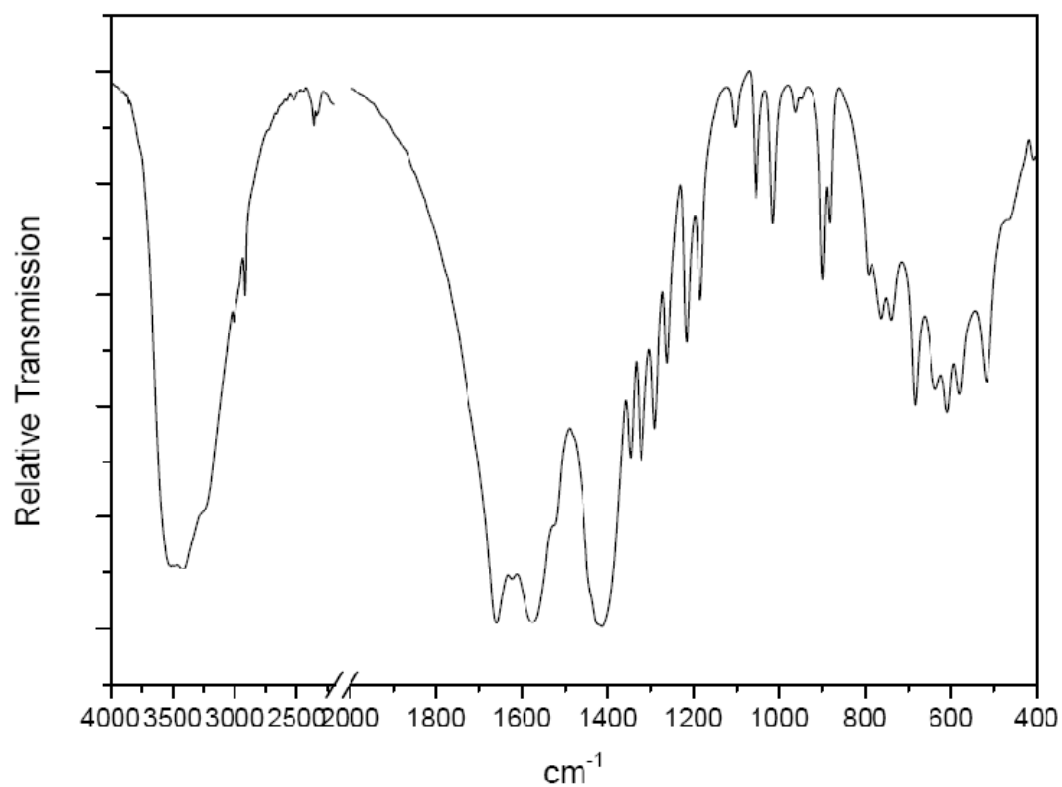
Τα far-IR φάσματα των συμπλόκων **(4)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)** και **(9)** φαίνονται στα σχήματα 173-178, αντίστοιχα. Οι αποδόσεις των ταινιών που οφείλονται σε δονήσεις τάσης M-L για τα παραπάνω σύμπλοκα υπάρχουν στον πίνακα 39. Στην περίπτωση των φασμάτων far-IR οι αποδόσεις των κορυφών γίνεται με τη βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων.

Γενικά, η ύπαρξη αρωματικών δακτυλίων (phen, terpy, 4,4'-bpy και bpy-eta) στα σύμπλοκα καθιστά τα φάσματα πολύπλοκα. Γι' αυτό οι αποδόσεις των ταινιών των συμπλόκων $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(8)**, και **(9)** δίδονται με επιφύλαξη (tentative assignments).

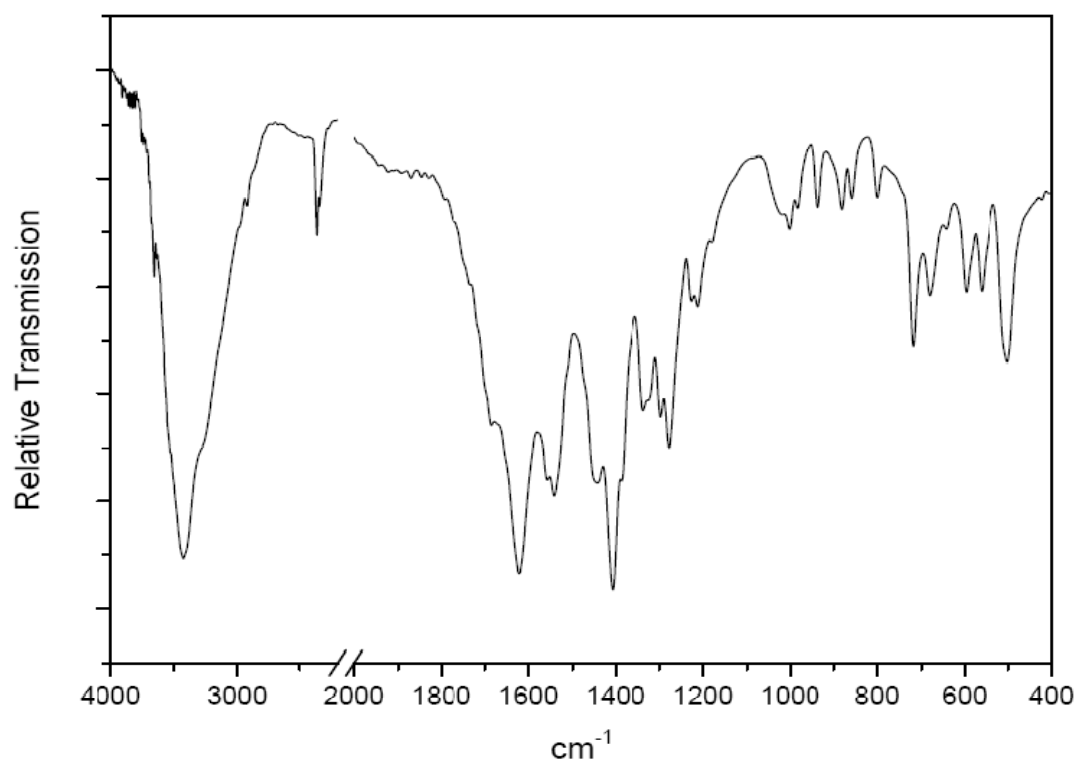
Στην περίπτωση των συμπλόκων $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(1)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(10)** και **(11)** η ερμηνεία των φασμάτων στηρίζεται στις δονήσεις μόνο της ομάδας COO^- , ενώ στην περίπτωση των συμπλόκων $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(8)** και **(9)** χρησιμοποιούνται επιπλέον και οι τύποι δόνησης των χαρακτηριστικών ομάδων που φέρουν οι ετεροκυκλικοί υποκαταστάτες.



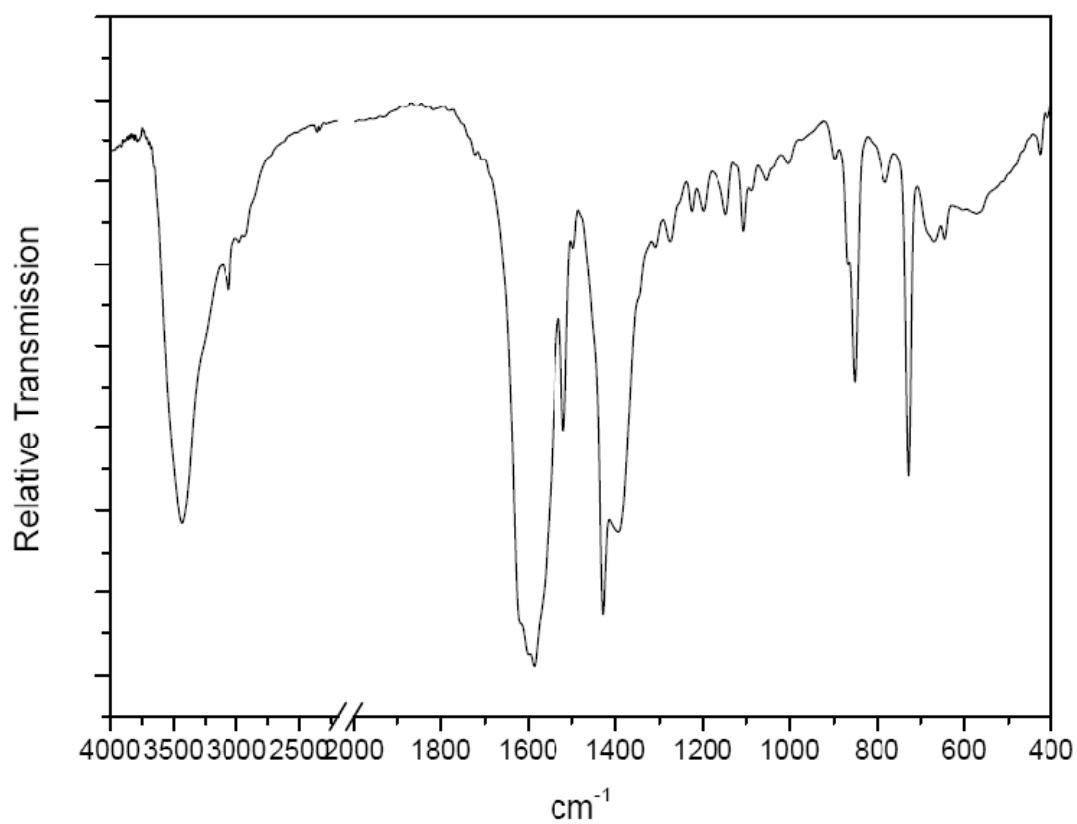
Σχήμα 157 Το IR φάσμα του Na_3PTC .



Σχήμα 158 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Σχήμα 159 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Pr(PTC)(H_2O)_2]$ (**1**).



Σχήμα 160 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$

Στο σημείο αυτό τονίζουμε ότι οι συχνότητες των ταινιών που οφείλονται στην αντισυμμετρική και στη συμμετρική δόνηση τάσης της καρβοξυλάτο ομάδας των υποκαταστατών etmal^{-2} , dimetmal^{-2} , PTC^{-3} και BTC^{-4} είναι διαγνωστικές του τρόπου συμπλοκοποίησης της καρβοξυλάτο ομάδας και καθώς οι ομάδες αυτές υπεισέρχονται σε όλα τα σύμπλοκα της παρούσας Διατριβής, έγινε εκτενής αναφορά στη διαγνωστική αξία των $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ στη χημεία των συμπλόκων στο εισαγωγικό μέρος αυτής.

Ξεκινάμε τη συζήτηση μας από τις ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H. Τα φάσματα όλων των συμπλόκων εμφανίζουν μία ή δύο ταινίες στην περιοχή $(3544-3290) \text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ [134]. Η ευρύτητα των περισσοτέρων κορυφών υποδηλώνει τη συμμετοχή των μορίων H_2O σε δεσμούς υδρογόνου. Στα φάσματα των συμπλόκων $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (5), (6), (7), (8) και (9), τα οποία διαπιστώθηκε ότι έχουν ταυτόχρονα συμπλοκοποιημένα και πλεγματικά μόρια H_2O , περιμένουμε δύο ταινίες που αντιστοιχούν σε όλες τις δονήσεις $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ (η υψηλότερης συχνότητας ταινία στη δόνηση $\nu(\text{OH})_{\text{συμπλοκ.}\text{H}_2\text{O}}$ [134] και η χαμηλότερης συχνότητας ταινία στη δόνηση $\nu(\text{OH})_{\text{πλεγμ.}\text{H}_2\text{O}}$ [191] Πράγματι όπως φαίνεται και από τους πίνακες 35, 36 και 37 στα σύμπλοκα $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (5) και (6) αυτό ισχύει, ενώ στα φάσματα των συμπλόκων ($[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (7), (8) και (9)), εμφανίζεται μία ευρεία ταινία γύρω στα 3400 cm^{-1} , η οποία προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη των δύο ταινιών. Στα φάσματα των υπολοίπων συμπλόκων $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (1), (2), (3), (4), (10), και (11) εμφανίζεται μόνο μία ταινία που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης αφενός μόνο του ενταγμένου (σύμπλοκα (1), (10) και (11)) και αφετέρου μόνο του πλεγματικού μορίου νερού (σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (2), (3) και (4)). Το γεγονός αυτό συμφωνεί απόλυτα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Αξίζει εδώ να τονίσουμε ότι οι ταινίες που οφείλονται στη δόνηση $\nu(\text{OH})_{\text{συμπλοκ.}\text{H}_2\text{O}}$ στα φάσματα των συμπλόκων (1), (10) και (11) εμφανίζονται σε μικρότερα μήκη κύματος [191] από τα αναμενόμενα. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ισχύ των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στα σύμπλοκα.

Η δόνηση κάμψης $\delta(\text{HOH})$ του H_2O , η οποία εμφανίζεται [134] περί τα 1600 cm^{-1} απαντάται στα φάσματα σχεδόν όλων των συμπλόκων. Στα φάσματα των συμπλόκων (5), (10) και (11), που περιέχουν νερό, η ταινία αυτή δεν εμφανίζεται προφανώς επειδή καλύπτεται από τις δονήσεις των δεσμών $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$.

Είναι γνωστό [134] ότι το H_2O εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικούς τύπους δόνησης, όταν είναι συμπλοκοποιημένο. Αυτοί είναι οι τύποι $\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$, $\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$ και $\rho_{\text{t}}(\text{H}_2\text{O})$ και οι ταινίες που αποδίδονται στους δύο πρώτους βρίσκονται γύρω στα 530 cm^{-1} και 850 cm^{-1} , αντίστοιχα. Ταινίες που οφείλονται σε αυτές τις δονήσεις παρουσιάζουν τα φάσματα όλων των συμπλόκων, εκτός των $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (2), (3) και (4).

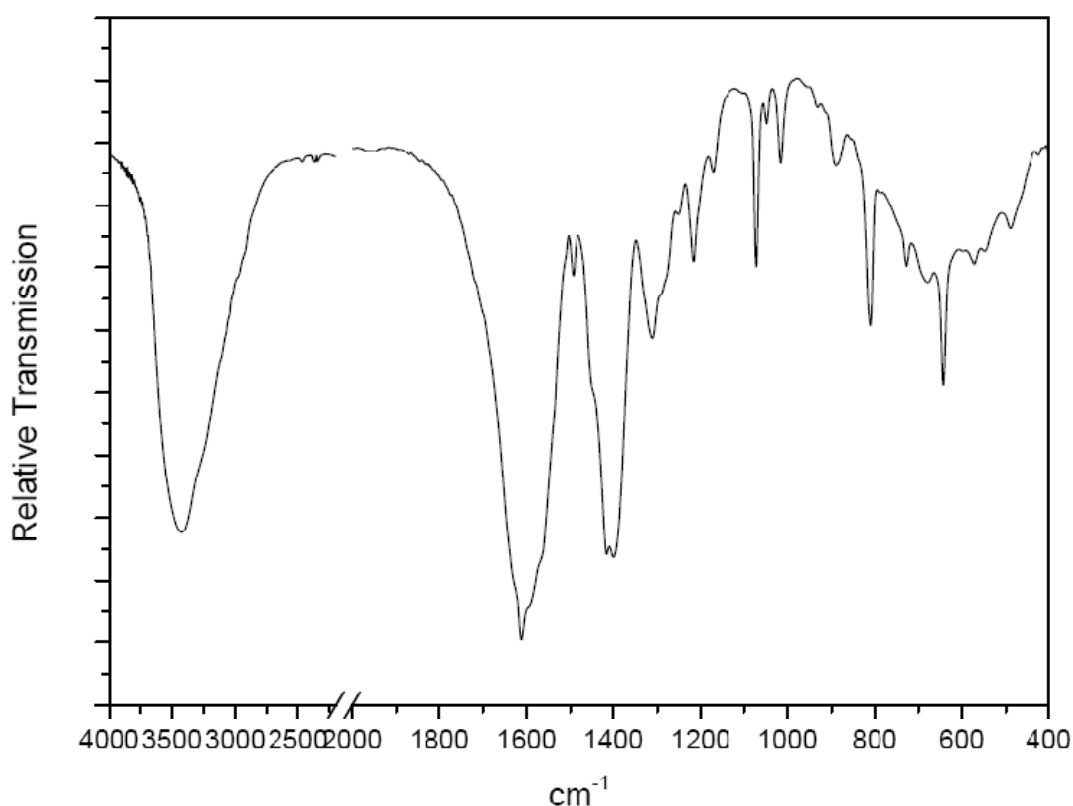
Τα φάσματα όλων των συμπλόκων εμφανίζουν ταινίες που αποδίδονται στην αντισυμμετρική $[\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)]$ και συμμετρική $[\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)]$ δόνηση τάσης της ιονισμένης καρβοξυλομάδας [133, 134], [192-194]. Οι συχνότητες των ταινιών $[\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)]$ είναι χαμηλότερες, όπως αναμένεται, από τις συχνότητες των ταινιών $\nu(\text{C=O})$ (γύρω στα 1732 cm^{-1}) των πολυκαρβοξυλικών οξέων (PTCH_3 / BTCH_4 / etmal / dimetmal). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι

στα φάσματα των συμπλόκων της Διατριβής η εμφάνιση δύο ταινιών [$\nu_{as}(\text{CO}_2)$] δε συνοδεύεται πάντοτε από την εμφάνιση αντίστοιχα δύο ταινιών [$\nu_s(\text{CO}_2)$], πιθανότατα επειδή οι δονήσεις [$\nu_s(\text{CO}_2)$] απορροφούν στην ίδια συχνότητα.

Μελετώντας τα φάσματα των μετά Na^+ αλάτων των πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα Διατριβή, όσον αφορά την τιμή του $\Delta_{\text{LOVΙΚΟ}}$ προκύπτει ότι:

- Στο φάσμα του Na_3PTC οι ταινίες των [$\nu_{as}(\text{CO}_2)$] και [$\nu_s(\text{CO}_2)$] εμφανίζονται στα 1596 cm^{-1} και 1397 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή $\Delta_{\text{LOVΙΚΟ}}=199\text{ cm}^{-1}$

Στο φάσμα του Na_4BTCA οι ταινίες των [$\nu_{as}(\text{CO}_2)$] και [$\nu_s(\text{CO}_2)$] εμφανίζονται στα 1597 cm^{-1} και 1395 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή $\Delta_{\text{LOVΙΚΟ}}=202\text{ cm}^{-1}$

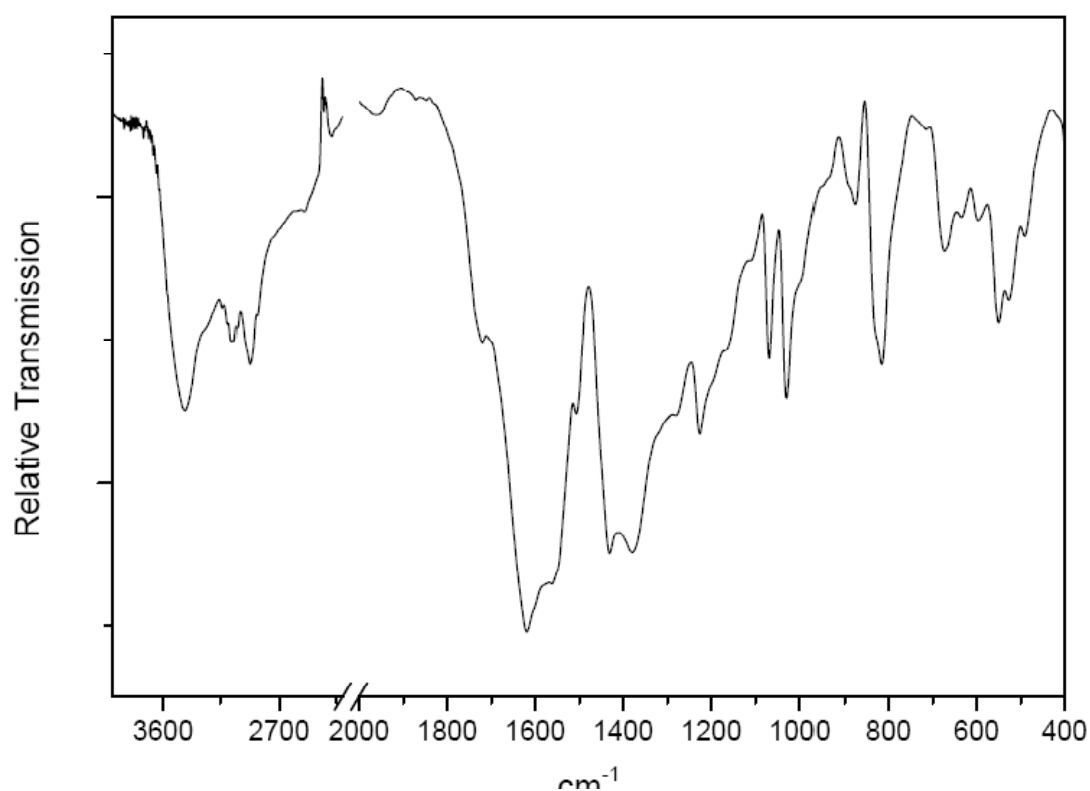


Σχήμα 161 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

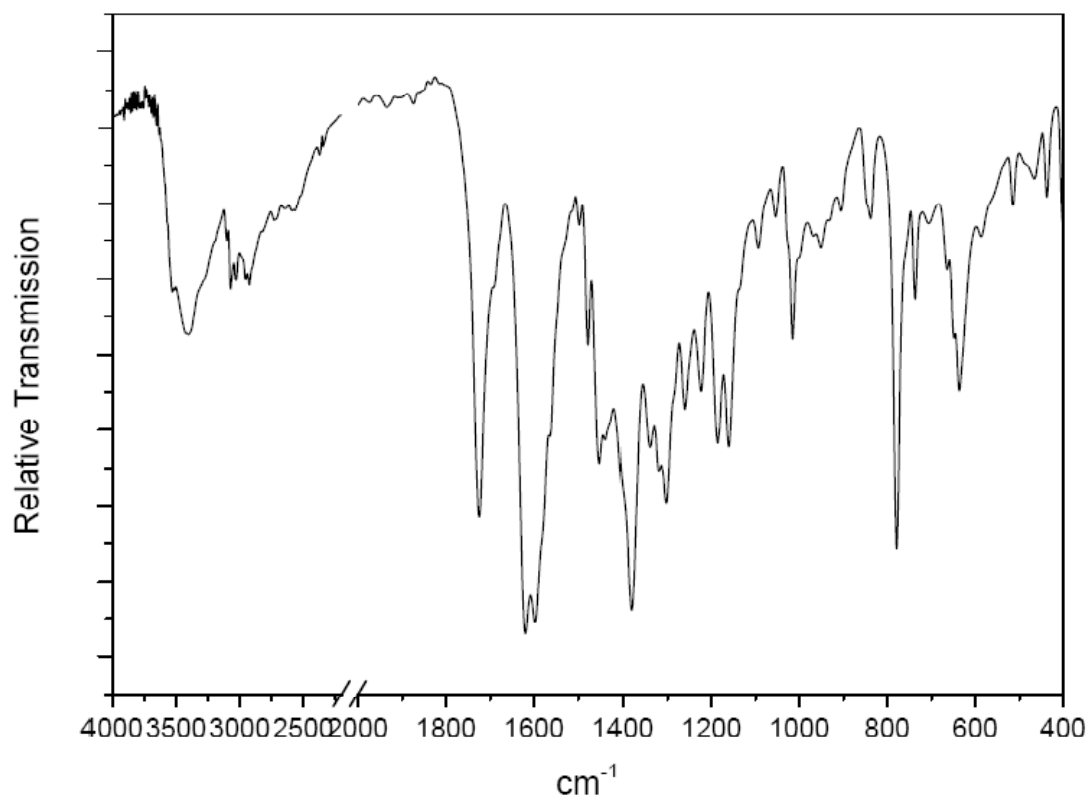
- Στο φάσμα του Na_2etmal οι ταινίες των [$\nu_{as}(\text{CO}_2)$] και [$\nu_s(\text{CO}_2)$] εμφανίζονται στα 1596 cm^{-1} και 1396 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή $\Delta_{\text{LOVΙΚΟ}}=200\text{ cm}^{-1}$ και τέλος
- Στο φάσμα του $\text{Na}_2\text{dimetmal}$ οι ταινίες των [$\nu_{as}(\text{CO}_2)$] και [$\nu_s(\text{CO}_2)$] εμφανίζονται στα 1598 cm^{-1} και 1397 cm^{-1} αντίστοιχα, δηλαδή $\Delta_{\text{LOVΙΚΟ}}=201\text{ cm}^{-1}$

Ξεκινάμε με τη μελέτη των ταινιών $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ και $\nu_s(\text{CO}_2)$ στα φάσματα των συμπλόκων **(1)** - **(4)** (σύμπλοκα του τρικαρβοξυλικού οξέος).

Στο φάσμα του συμπλόκου **(1)** οι ταινίες στα 1686 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} και 1542 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση $\nu_{as}(\text{CO}_2)$. Κατά αντιστοιχία οι ταινίες στα 1406 cm^{-1} , 1386 cm^{-1} και 1339 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση $\nu_s(\text{CO}_2)$. Οι τιμές της φασματοσκοπικής παραμέτρου $\Delta_{\text{συμπλ.}}$



Σχήμα 162 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H_2O$ (**2**).



Σχήμα 163 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(terpy)].H_2O$ (**3**).

(φασματοσκοπικό κριτήριο των Deason και Phillips [133] που προκύπτουν είναι 280 cm^{-1} , 174 cm^{-1} και 203 cm^{-1} , ενώ το $\Delta_{\text{ιονικό}}$ είναι 199 cm^{-1} . Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι για το σύμπλοκο (1) $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$, $\Delta_{\text{συμπλ.}} < \Delta_{\text{ιονικό}}$ και $\Delta_{\text{συμπλ.}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$. Οι σχέσεις αυτές υποδηλώνουν [133] την ύπαρξη μονοδοντικής ($\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$), διδοντικής χηλικής ($\Delta_{\text{συμπλ.}} < \Delta_{\text{ιονικό}}$) και συμμετρικής γεφυρωτικής διδοντικής καρβοξυλάτο ομάδας. Πράγματι στην κρυσταλλογραφική δομή του συμπλόκου (1) υπάρχει μία διδοντική χηλική, μία ταυτόχρονα χηλική-γεφυρωμένη και τέλος μία διδοντική γεφυρωτική καρβοξυλάτο ομάδα. Μάλιστα η τελευταία γεφυρώνει δύο μέταλλα με τρόπο *syn-anti* και γι' αυτό το $\Delta_{\text{συμπλόκου}}$ είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από το $\Delta_{\text{ιονικό}}$. Η μοναδική ασυμφωνία μεταξύ φασματοσκοπικών και κρυσταλλογραφικών δεδομένων είναι η απουσία μονοδοντικής καρβοξυλάτο ομάδας. Αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα των φασμάτων και στην ποικιλία των αλληλεπιδράσεων που υφίστασται στη στερεή κατάσταση.

Στα φάσματα των συμπλόκων (2) - (4) ο εντοπισμός των ταινιών που οφείλονται στις δονήσεις $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ καθίσταται δύσκολος, επειδή στην περιοχή που συνήθως εμφανίζονται ($1600\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$) υπάρχουν και οι ταινίες που αποδίδονται [195, 196] στους τύπους δόνησης $\nu(\text{C-C})$ και $\nu(\text{C-N})$ των ετεροκυκλικών υποκαταστατών.

Όσον αφορά το σύμπλοκο (2) παρατηρούμε ότι οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ εμφανίζονται στα 1636 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} και 1409 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} αντίστοιχα. Κατά συνέπεια η τιμή της φασματοσκοπικής παραμέτρου Δ είναι 227 cm^{-1} και 199 cm^{-1} και όπως προαναφέρθηκε $\Delta_{\text{ιονικό}} = 199\text{ cm}^{-1}$. Η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει μονοδοντική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, η οποία πιστοποιείται και κρυσταλλογραφικά. Η ισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει διδοντική γεφυρωτική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, σε ασυμφωνία με την κρυσταλλική δομή του (2), που έδειξε μόνο μονοδοντική συμπλοκοποίηση. Η «ασυμφωνία» αυτή οφείλεται στη συμμετοχή του μη ενταγμένου οξυγόνου της καρβοξυλομάδας σε ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς H. Δηλαδή παρότι στην κρυσταλλική δομή του (2) υπάρχουν 2 καρβοξυλομάδες ενταγμένες με τον ίδιο μονοδοντικό τρόπο στο φάσμα IR παρατηρούμε δύο ταινίες σε κάθε τύπο δόνησης ($\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$), καθώς η μία καρβοξυλομάδα δεν εντάσσεται με τρόπο μονοδοντικό αλλά βρίσκεται σε «ψευδογεφυρωτική» διευθέτηση.

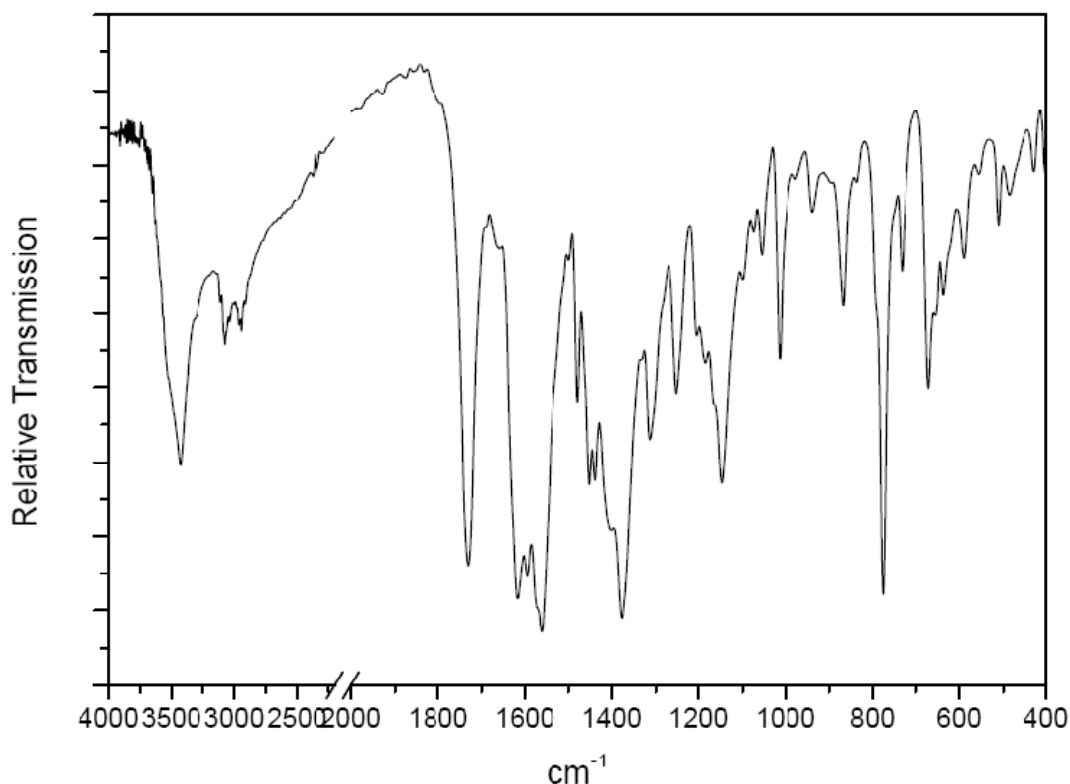
Στο σύμπλοκο (3) οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ εμφανίζονται στα 1597 cm^{-1} και 1381 cm^{-1} αντίστοιχα και επομένως η τιμή της παραμέτρου Δ είναι 216 cm^{-1} . Η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει μονοδοντική ένταξη της καρβοξυλομάδας, η οποία επιβεβαιώνεται και κρυσταλλογραφικά.

Στο φάσμα του συμπλόκου (4) οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ (πίνακας 36) εμφανίζονται σε τέτοιες συχνότητες ώστε $\Delta_{\text{συμπλόκου}} = 218\text{ cm}^{-1}$ και 199 cm^{-1} . Καταρχήν η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει μονοδοντική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, η οποία πιστοποιείται και κρυσταλλογραφικά. Η ισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει διδοντική γεφυρωτική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, σε αντίθεση με την κρυσταλλική δομή του που έδειξε μόνο μονοδοντική συμπλοκοποίηση. Όπως ακριβώς και στην περίπτωση του συμπλόκου (2), η «ασυμφωνία» αυτή οφείλεται στη συμμετοχή του μη ενταγμένου οξυγόνου της καρβοξυλομάδας σε ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς H και στην υιοθέτηση τελικά μιας «ψευδογεφυρωτικής» διευθέτησης.

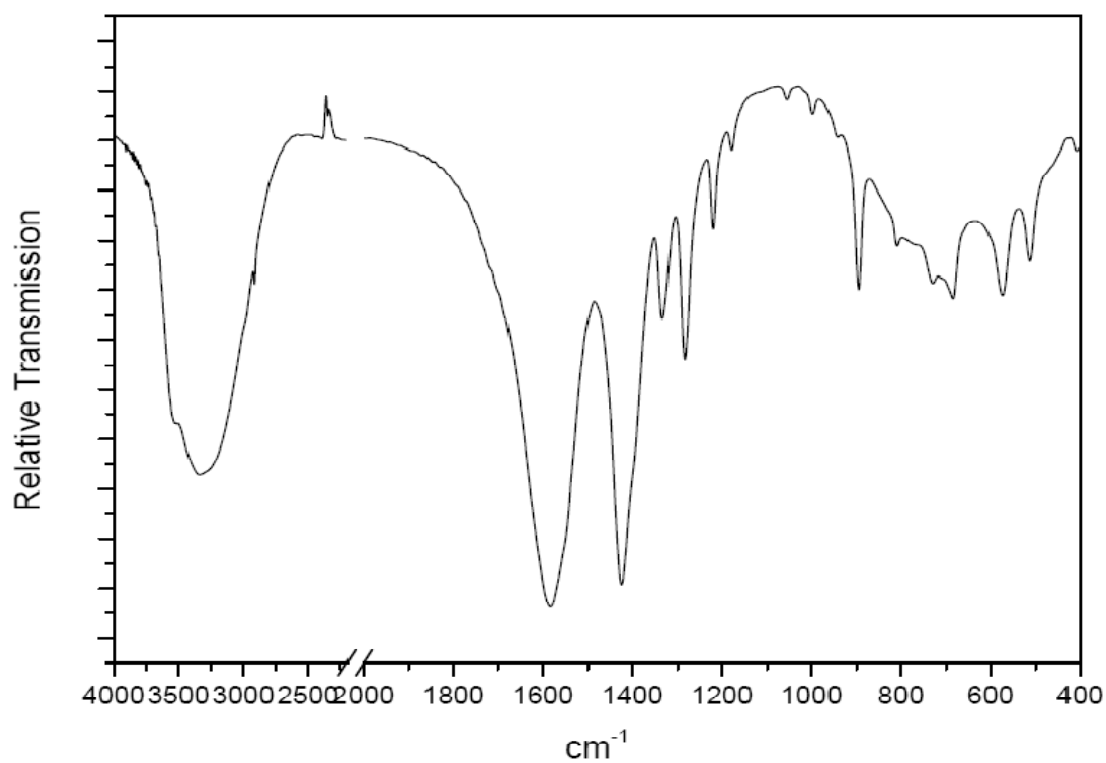
Συνεχίζουμε τη μελέτη των ταινιών $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ και $\nu_s(\text{CO}_2)$ στα φάσματα των συμπλόκων **(5)** - **(9)**, στα οποία καρβοξυλικός υποκαταστάτης είναι το τετρακαρβοξυλικό οξύ.

Στο σύμπλοκο **(5)** οι συχνότητες των δονήσεων $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ και $\nu_s(\text{CO}_2)$ (πίνακας 36) οδηγούν σε δύο διαφορετικές τιμές (249 cm^{-1} και 140 cm^{-1}) της παραμέτρου Δ . Με δεδομένο ότι $\Delta_{\text{ιονικό}} = 202\text{ cm}^{-1}$, ισχύουν οι ανισότητες $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$, $\Delta_{\text{συμπλ.}} < \Delta_{\text{ιονικό}}$. Η πρώτη από αυτές παραπέμπει σε μονοδοντική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλάτο ομάδας, σε ασυμφωνία με την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου που έδειξε διδοντική γεφυρωτική ένταξη αυτής (θα περιμέναμε $\Delta_{\text{συμπλ.}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$). Η αυξημένη τιμή της παραμέτρου Δ αποδίδεται αφενός στο γεγονός ότι η καρβοξυλομάδα του συμπλόκου **(5)** δεν εντάσσεται με διδοντικό συμμετρικό, αλλά με το σχετικά «ασύμμετρο» *syn-anti* τρόπο και αφετέρου στη συμμετοχή ενός ενταγμένου ατόμου οξυγόνου σε ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς H. Η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} < \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει **[133]** διδοντική, χηλική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας και είναι σε πλήρη συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του.

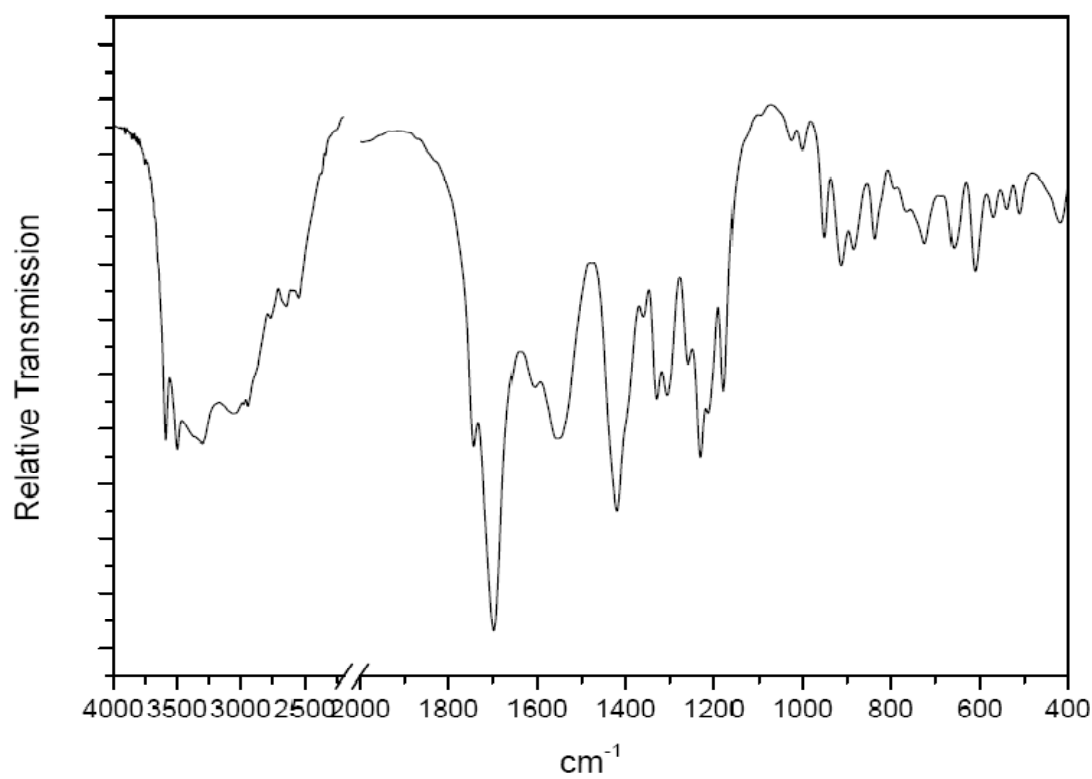
Στο σύμπλοκο **(6)** βρέθηκαν δύο τιμές για τη φασματοσκοπική παράμετρο **[133]** $\Delta_{\text{συμπλόκου}}$ (277 cm^{-1} και 202 cm^{-1}). Δεδομένου ότι $\Delta_{\text{ιονικό}} = 202\text{ cm}^{-1}$ η ισότητα $\Delta_{\text{ιονικό}} = \Delta_{\text{συμπλόκου}}$, επιβεβαιώνει την ύπαρξη της κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένης διδοντικής γεφυρωτικής καρβοξυλομάδας. Από την άλλη η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ δείχνει **[133, 134]** την ύπαρξη καρβοξυλομάδας, η οποία εντάσσεται ταυτόχρονα με τρόπο χηλικό και μονοδοντικό γεφυρωτικό, σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του.



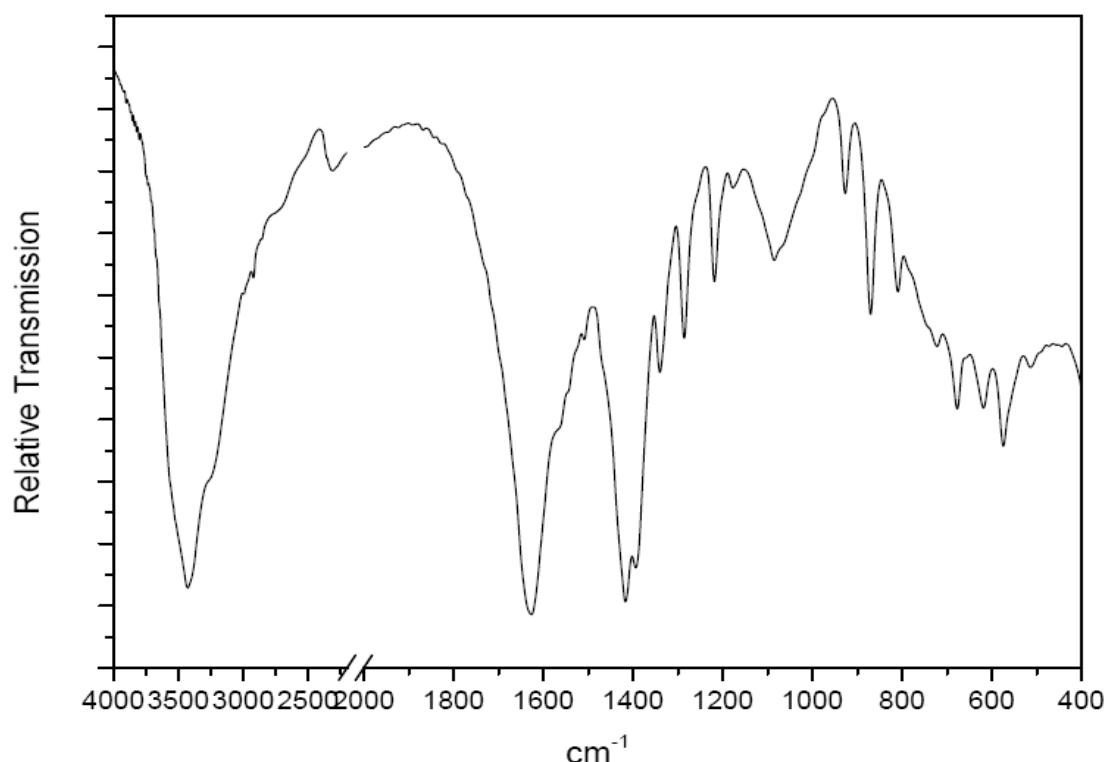
Σχήμα 164 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ **(4)**.



Σχήμα 165 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**5**).



Σχήμα 166 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Cd_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**6**).



Σχήμα 167 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Co_2(BTC)(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ (**7**).

Συνεχίζοντας τη φασματοσκοπική μελέτη με το σύμπλοκο (**7**) παρατηρούμε ότι οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{as}(CO_2)$ και $\nu_s(CO_2)$ εμφανίζονται στα 1625 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} και 1417 cm^{-1} , 1341 cm^{-1} αντίστοιχα. Έτσι, η τιμή της φασματοσκοπικής παραμέτρου Δ είναι 208 cm^{-1} και 202 cm^{-1} και όπως προαναφέρθηκε $\Delta_{\text{ιονικό}} = 202\text{ cm}^{-1}$. Η ανισότητα $\Delta_{\text{συμπλ}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει μονοδοντική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, η οποία πιστοποιείται και κρυσταλλογραφικά. Η ισότητα $\Delta_{\text{συμπλ}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$ υποδηλώνει διδοντική γεφυρωτική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας και βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του συμπλόκου.

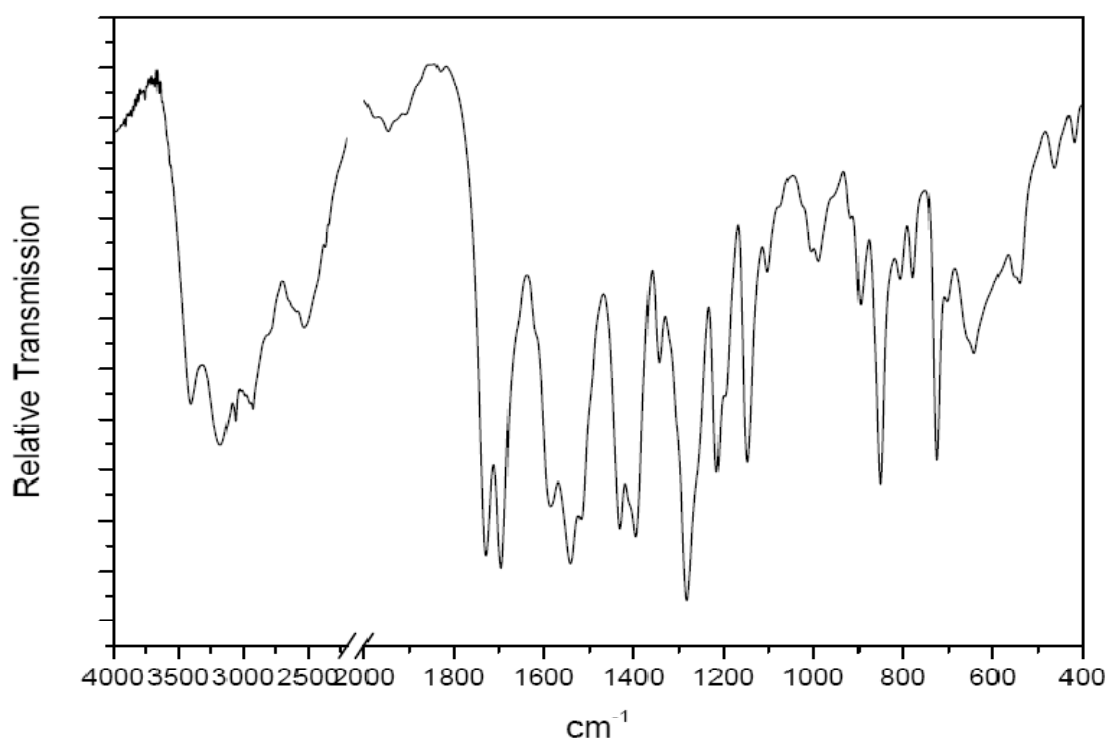
Τα σύμπλοκα (**8**) και (**9**) μελετώνται φασματοσκοπικά μαζί καθώς είναι ισοδομικά και παρουσιάζουν όμοια IR φάσματα (σχήματα 161 και 162). Στο σύμπλοκο (**8**) οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{as}(CO_2)$ και $\nu_s(CO_2)$ εμφανίζονται σε τέτοιες συχνότητες (πίνακας 37) που η τιμή της φασματοσκοπικής παραμέτρου **[197]** Δ είναι περίπου 300 cm^{-1} και 195 cm^{-1} , ενώ στο σύμπλοκο (**9**) η ίδια παράμετρος είναι 299 cm^{-1} και 190 cm^{-1} . Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι και για τα δύο σύμπλοκα ισχύουν οι ανισότητες $\Delta_{\text{συμπλ}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ και $\Delta_{\text{συμπλ}} < \Delta_{\text{ιονικό}}$, οι οποίες υποδηλώνουν αφενός μονοδοντική και αφετέρου διδοντική χηλική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλάτο ομάδας. Τα συμπεράσματα αυτά είναι ορθά, καθώς συμφωνούν και με τις κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων (**8**) και (**9**).

Τελειώνοντας τη φασματοσκοπική μελέτη των συμπλόκων της διατριβής αναφερόμαστε στα σύμπλοκα (**10**) και (**11**), τα οποία είναι σύμπλοκα δικαρβοξυλικών οξέων.

Στο σύμπλοκο (**10**) οι συχνότητες των δονήσεων $\nu_{as}(CO_2)$ και $\nu_s(CO_2)$ (πίνακας 38) οδηγούν σε δύο διαφορετικές τιμές (209 cm^{-1} και 200 cm^{-1}) της παραμέτρου Δ . Με

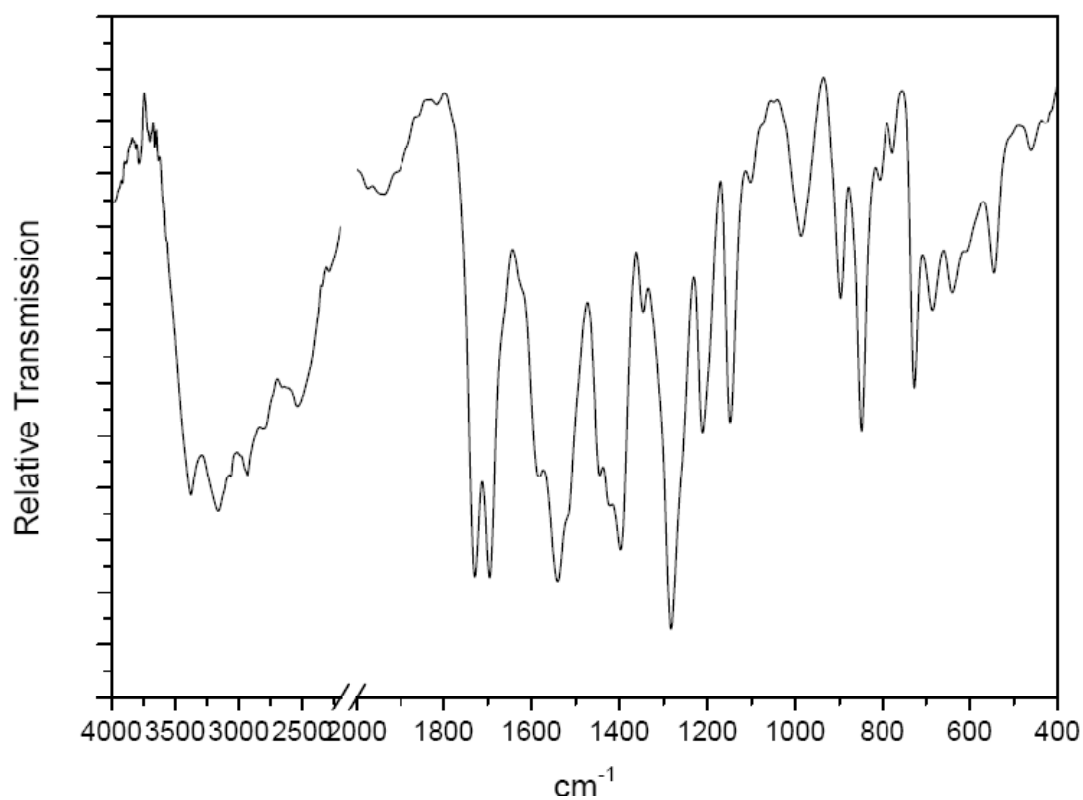
δεδομένο ότι για τον υποκαταστάτη etmalH_2 είναι $\Delta_{\text{ιονικό}} = 200 \text{ cm}^{-1}$, ισχύουν οι σχέσεις $\Delta_{\text{συμπλ.}} > \Delta_{\text{ιονικό}}$ και $\Delta_{\text{συμπλ.}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$. Η πρώτη από αυτές παραπέμπει σε μονοδοντική συμπλοκοποίηση της καρβοξυλάτο ομάδας, σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου και η δεύτερη υποδηλώνει [133] συμμετρική διδοντική, γεφυρωτική ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας, γεγονός το οποίο και πάλι είναι σε πλήρη συμφωνία με την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (10).

Στην περίπτωση του συμπλόκου (11) εμφανίζεται μία ταινία τόσο για την ασύμμετρη όσο και για τη συμμετρική δόνηση της καρβοξυλομάδας. Η παρουσία μιας μόνο δόνησης [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$] στο φάσμα φανερώνει την ύπαρξη της ίδιας συμπλοκοποιημένης καρβοξυλάτο ομάδας. Συγκεκριμένα, στο φάσμα του συμπλόκου αυτού οι ταινίες που παρατηρούνται στα 1566 cm^{-1} και 1365 cm^{-1} οδηγούν σε μια τιμή $\Delta_{\text{συμπλόκου}} = 201 \text{ cm}^{-1}$. Η φασματοσκοπική παράμετρος Δ των Deason και Phillips [133] για το μετά Na^+ άλας του υποκαταστάτη dimetmalH_2 είναι $\Delta_{\text{ιονικό}} = 201 \text{ cm}^{-1}$. Είναι προφανές ότι $\Delta_{\text{συμπλόκου}} = \Delta_{\text{ιονικό}}$, ισότητα η οποία αποδεικνύει [133] την ύπαρξη διδοντικής, χηλικής καρβοξυλάτο ομάδας. Πράγματι η κρυσταλλογραφική μελέτη του συμπλόκου (11) πιστοποιεί την ύπαρξη της ομάδας αυτής.

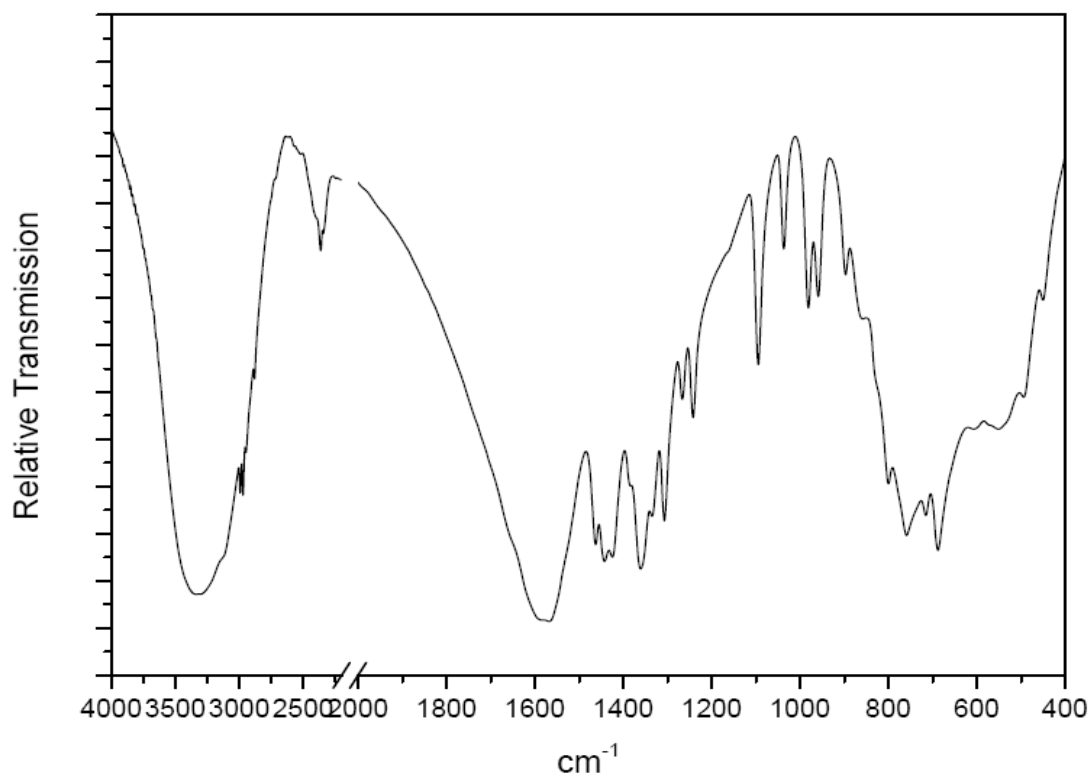


Σχήμα 168 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).

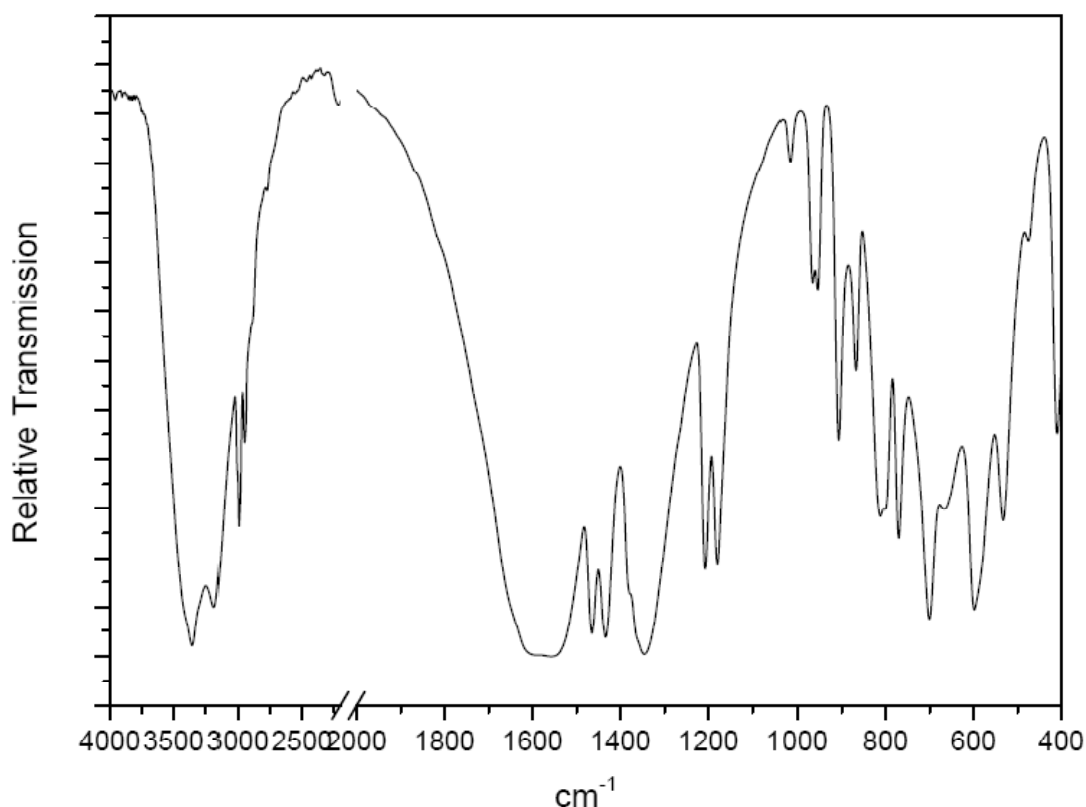
Τέλος, επισημαίνουμε ότι στην παρούσα εργασία δεν μελετώνται οι ταινίες των δονήσεων $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ στα φάσματα των συμπλόκων $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, επειδή έχουν ήδη παρουσιαστεί σε προηγούμενη ερευνητική εργασία. Λεπτομέρειες για τις συχνότητες των ταινιών αυτών δίνονται στον πίνακα 35.



Σχήμα 169 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Co(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**9**).



Σχήμα 170 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn(etmal)(H_2O)_{2.5}]$ (**10**).



Σχήμα 171 Το IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn(dimetmal)(H_2O)]$ (**11**).

Από την κρυσταλλογραφική μελέτη όλων των ενώσεων της παρούσας διατριβής, προέκυψε ότι στα σύμπλοκα $[Zn(PTCH)(phen)H_2O]_2 \cdot 4H_2O$, $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$, (**2**), (**3**), (**4**), (**8**), και (**9**) ο πολυκαρβοξυλικός υποκαταστάτης έχει τουλάχιστον μία πρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα. Πράγματι στα σύμπλοκα αυτά μια σειρά φασματοσκοπικών χαρακτηριστικών πιστοποιεί **[198α]** την παρουσία ουδέτερης καρβοξυλομάδας σε αυτά. Συγκεκριμένα, στα φάσματα τους εμφανίζονται: α) δύο ασθενείς ταινίες περί τα 2560 cm^{-1} και 2630 cm^{-1} β) μια ισχυρή ταινία περί τα 1732 cm^{-1} γ) μια ισχυρή ταινία περί τα 1442 cm^{-1} και τέλος δ) μια ισχυρή ταινία περί τα 1246 cm^{-1} .

Οι δύο πρώτες ταινίες αποδίδονται σε δόνηση $\nu(OH)_{-COOH}$ (στην ίδια δόνηση αποδίδεται και ο ώμος περί τα 3250 cm^{-1}) και οι συχνότητες τους υποδηλώνουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου $O-H\cdots O$. Η δόνηση $\nu(OH)$ των διμερών μορφών των καρβοξυλικών οξέων εμφανίζεται με τη μορφή μιας μέτριας σε ένταση και ευρείας ταινίας περί τα 3070 cm^{-1} και διαφόρων ασθενέστερων ταινιών στην περιοχή $(2300-2800)\text{ cm}^{-1}$. Η αντίστοιχη ταινία στο φάσμα του υποκαταστάτη βρίσκεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η ταινία περί τα 1732 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσεως του δεσμού $C=O$ της καρβοξυλομάδας $[\nu(C=O)_{-COOH}]$. Οι ταινίες στα 1442 cm^{-1} και περί τα 1246 cm^{-1} είναι, επίσης, χαρακτηριστικές της ουδέτερης καρβοξυλομάδας. Οι τελευταίες ταινίες οφείλονται στους συζευγμένους τύπους δόνησης $\nu(C-O)$ και $\delta(O-H)$. Η υψηλότερης συχνότητας ταινία συνήθως αλληλεπικαλύπτεται με την ταινία που οφείλεται στη δόνηση παραμόρφωσης της ομάδας $-CH_2-$ (η δόνηση κάμψης της γωνίας $H-C-H$

Πίνακας 35 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων των (KBr) των συμπλόκων $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, $[Pr(PTC)(H_2O)_2] (1)$, $[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$ και $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$

Απόδοση	$[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	1	$[Zn(PTCH)(phen)(H_2O)]_2 \cdot 4H_2O$	$[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$
$\nu(OH)_{\text{συμπλ.νερό}}$	3530sb	3423sb	3415sb ^a	δ.ε.
$\nu(OH)_{\text{πλεγμα.νερό}}$	3403sb	-	3415sb ^a	3426sb
$\nu(OH)_{COOH}$	δ.ε.	δ.ε.	3060m, 2619w	3072w
$\nu(C-H)$	δ.ε.	2975wb	2976wb	2974w
$\nu_{as.}(CH_2)$	2914wh	2918w	2922w	2920w
$\nu(C=O)COOH$	δ.ε.	δ.ε.	1719m	1633sb ^a
$\delta(OH)_{\text{νερό}}$	1620w	1618s	1620s ^a	1633sb ^a
$\nu(C-N)$, $\nu(C-C)_{\text{ετερ.υποκατ.}}$	-	-	1585sb, 1561sb ^a	1593s, 1565s
			1519s, 1495w	1491m
$\nu_{as.}(CO_2)$	657s, 1521mb	1686m, 1560m, 1542m	1591sb ^a	1612s
$\delta(CH_2)$	1426s	1436m	δ.ε.	1416s
$\delta(OH)_{COOH} [+ \nu(C-O)_{COOH}]$	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.	1450m
$\nu_s(CO_2)$	1441s, 1322mh	1406sh, 1386m, 1339m	1392sb	1398sb
$\rho_w(CH_2)$	1289mh	1297m	1309w	1309m
$\delta(CH)_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$	-	-	1276w	1291w
$\delta(C-O)_{COOH} [+ \delta(OH)_{COOH}]$	δ.ε.	δ.ε.	1246w	1248wh
$\nu_{as.}(CCC)$	1217mh	1212m	1198w	1216mh

$\nu_s(\text{CCC})$	1014m ^h	1023w	1052m	1016m
Δονήσεις «αναπνοής» του ετεροκυκλ. Υποκαταστάτη	-	-	1006mb,1036w	1071s,1047m
$\rho\text{r}(\text{CH}_2)$	950w	936s	955w	933w
$\pi(\text{OH})_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.
$\rho_i(\text{H}_2\text{O})$	880mb	858s	850s ^a	δ.ε.
$\gamma(\text{CH})_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$	-	-	897w,870m,853s	890mb,809s
	-	-	778m,724s	727m
$\rho\omega(\text{H}_2\text{O})$	517m	561s	556w	δ.ε.

^aΠιθανά αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες, δ.ε.= δεν εντοπίστηκε στο φάσμα

Πίνακας 36 Διοργανωστικές ταινίες των IR φασμάτων των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων $[Zn(PTCH)(bpy-eta)].4H_2O$ (**2**), $[Zn(PTCH)(terpy)].H_2O$ (**3**), $[Mn(PTCH)(terpy)].1.5H_2O$ (**4**) και $[Zn_2(BTC)(H_2O)_4].2H_2O$ (**5**).

Απόδοση	2	3	4	5
$\nu(OH)_{\text{συμπλ. νερό}}$	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.	3512mb
$\nu(OH)_{\text{πλεγμα. νερό}}$	3435sb	3423sb	3430sb	3338sb
$\nu(OH)_{\text{COOH}}$	3065w, 2663w, 2533mb	3073m	3071m	δ.ε.
$\nu(C-H)$	2966m	2951w	2963w	δ.ε.
$\nu_{\text{as.}}(CH_2)$	2921m	2924m	2942m	2912w
$\nu(C=O)_{\text{COOH}}$	1729s	1724s	1729sh	δ.ε.
$\delta(OH)_{\text{νερό}}$	1620s	1619s	1618s	δ.ε.
$\nu(C-N), \nu(C-C)_{\text{ετερ. υποκαταστήτη}}$	1590 ^a , 1506m, 1456m	1561m, 1507ws, 1498m	1561s, 1498m	-
$\nu_{\text{as.}}(CO_2)$	1636s, 1590s ^a	1597s	1595m, 1576m	1583sb, 1424s
$\delta(CH_2)$	1431s	1452m	1451s	δ.ε.
$\delta(OH)_{\text{COOH}}[+\nu(C-O)_{\text{COOH}}]$	1420s	1436w	1438s	δ.ε.
$\nu_s(CO_2)$	1409s, 1391s	1381s	1377s	1334m, 1284s ^a
$\rho_w(CH_2)$	1311s	1302m ^a	1314s ^a	1284s ^a
$\delta(CH)_{\text{ετερ. υποκαταστήτη}}$	1261s	1223m ^a	δ.ε.	-
$\delta(C-O)_{\text{COOH}}[+\delta(OH)_{\text{COOH}}]$	1248s	1260s	1251s	δ.ε.
$\nu_{\text{as.}}(CCC)$	1194s	1185m ^a	1205m	1219m
$\nu_s(CCC)$	1072s	1016sh ^a	1013sh ^a	998m

Απόδοση	2	3	4	5
Δονήσεις «αναπνοής» του ετεροκυκλ. Υποκαταστάτη	1030s, 1010m, 992m	1027mh, 998w, 970w	978w, 1047m	-
$\rho_i(\text{CH}_2)$	941s	951m	939m	938w
$\pi(\text{OH})_{\text{COOH}}$	δ.ε.	904m	δ.ε.	δ.ε.
$\rho_i(\text{H}_2\text{O})$	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.	894mh
$\gamma(\text{CH})_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$	888s, 861m, 839s, 818s	837s, 779sh, 737mh	866s, 836w, 791w	-
	734m, 703m		776sh, 732m, 671s	
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	δ.ε.	δ.ε.	δ.ε.	574mb

^aΠιθανά αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες, δ.ε.= δεν εντοπίστηκε στο φάσμα

Πίνακας 37 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων των IR συμπλόκων $[Cd_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**6**), $[Co_2(BTC)(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ (**7**), $[Cd(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**8**) και $[Co(BTCH_2)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$ (**9**).

Απόδοση	6	7	8	9
$\nu(OH)_{\text{συμπλ.νερό}}$	3588m	3426sb ^a	3404mb ^a	3375mb ^a
$\nu(OH)_{\text{πλεγμα.νερό}}$	3496m	3426sb ^a	3404mb ^a	3375mb ^a
$\nu(OH)_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.	3063m,2653w,2535mb	3059w,2653w,2539mb
$\nu(C-H)$	2974w	2993w	2985w	2987w
$\nu_{\text{as.}}(CH_2)$	2934w	2923w	2926w	2929m
$\nu(C=O)_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.	1729s	1729s
$\delta(OH)_{\text{νερό}}$	1606mb	1625sb ^a	1619m	1625m
$\nu(C-N), \nu(C-C)_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$	-	-	1580s,1516s	1585m,1513m
$\nu_{\text{as.}}(CO_2)$	1697s,1559mb	1625sb ^a ,1543m	1694s,1541s	1694s,1536s
$\delta(CH_2)$	δ.ε.	δ.ε.	1410m	1426mh
$\delta(OH)_{\text{COOH}}[+\nu(C-O)_{\text{COOH}}]$	δ.ε.	δ.ε.	1430s	1445mh
$\nu_s(CO_2)$	1419sb, 1357m	1417s,1341m	1394s,1346m	1395sh,1346mh,
$\rho_w(CH_2)$	1306m	1285s	1305m	1307m
$\delta(CH)_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$	-	-	1282s	1284sh
$\delta(C-O)_{\text{COOH}}[+\delta(OH)_{\text{COOH}}]$	δ.ε.	δ.ε.	1216s	1213sh
$\nu_{\text{as.}}(CCC)$	1211m	1219s	1195m	1196m
$\nu_s(CCC)$	1003m	1086mb ^a	1009m	1004m

Δονήσεις «αναπνοής» του ετεροκυκλ. Υποκαταστάτη		-	-	-	1027w, 989m	1025w, 989m
$\rho_i(\text{CH}_2)$		951m		927m	953w	δ.ε.
$\pi(\text{OH})_{\text{COOH}}$		δ.ε.		δ.ε.	918m	918m
$\rho_i(\text{H}_2\text{O})$		885m		870s	851s	849sh
$\gamma(\text{CH})_{\text{ετερ.υποκαταστάτη}}$		-		-	896s,864m,805m	897s,868m,805m
					779m,727s,702m	777m,727s,709w
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$		538m		575m	539m	544m

^aΠιθανά αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες, δ.ε.= δεν εντοπίστηκε στο φάσμα

Πίνακας 38 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων $[Zn(etmal)(H_2O)_{2.5}]$ **(10)** και $[Zn(dimetmal)(H_2O)]$ **(11)**.

Απόδοση	10	11
$\nu(OH)_{\text{συμπλ.νερό}}$	3338sb	3353sb
$\nu(OH)_{\text{πλεγμα.νερό}}$		
$\nu(OH)_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.
$\nu(C-H)$	2993m	2995m
$\nu_{\text{as.}}(CH_2)$	2947w	2954m
$\nu(C=O)_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.
$\delta(OH)_{\text{νερό}}$	δ.ε.	1620sb ^a
$\nu_{\text{as.}}(CO_2)$	1585s,1567s	1566sb
$\delta(CH_2)$	1443s	1434mh
$\delta(OH)_{\text{COOH}}[+\nu(C-O)_{\text{COOH}}]$	δ.ε.	1345sb ^a
$\nu_s(CO_2)$	1385m,1358s	1365s
$\rho_w(CH_2)$	1307sb	δ.ε.
$\delta(C-O)_{\text{COOH}}[+\delta(OH)_{\text{COOH}}]$	δ.ε.	δ.ε.
$\nu_{\text{as.}}(CCC)$	1243s	1209sh
$\nu_s(CCC)$	1037s	1016m
$\rho_t(CH_2)$	959s	953sh
$\pi(OH)_{\text{COOH}}$	δ.ε.	δ.ε.
$\rho_t(H_2O)$	856mb	866sh
$\rho_w(H_2O)$	545mb	532s

^aΠιθανά αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες, δ.ε.= δεν εντοπίστηκε στο φάσμα

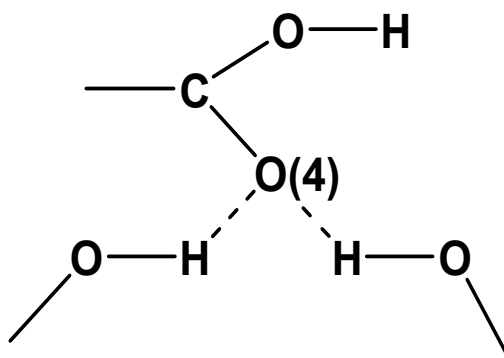
Πίνακας 39 *Far-IR* δεδομένα για τα σύμπλοκα (4), (5), (6), (7), (8) και (9).

Απόδοση	4	5	6	7	8	9
$\nu(\text{M-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})$	279m, 256mb	279m	257mb, 247m	279w, 275w, 249w	279m	279m
$\nu(\text{M-O}_{\text{νερού}})$	376w, 336m	401mb	318wb	390wb	420m	354mb
$\nu(\text{M-N}_{\text{ετερ. υποκατ.}})$	241m, 250m, 256mb	-	-	-	240mb	255m, 244m

^aΠιθανά αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες, δ.ε.= δεν εντοπίστηκε στο φάσμα

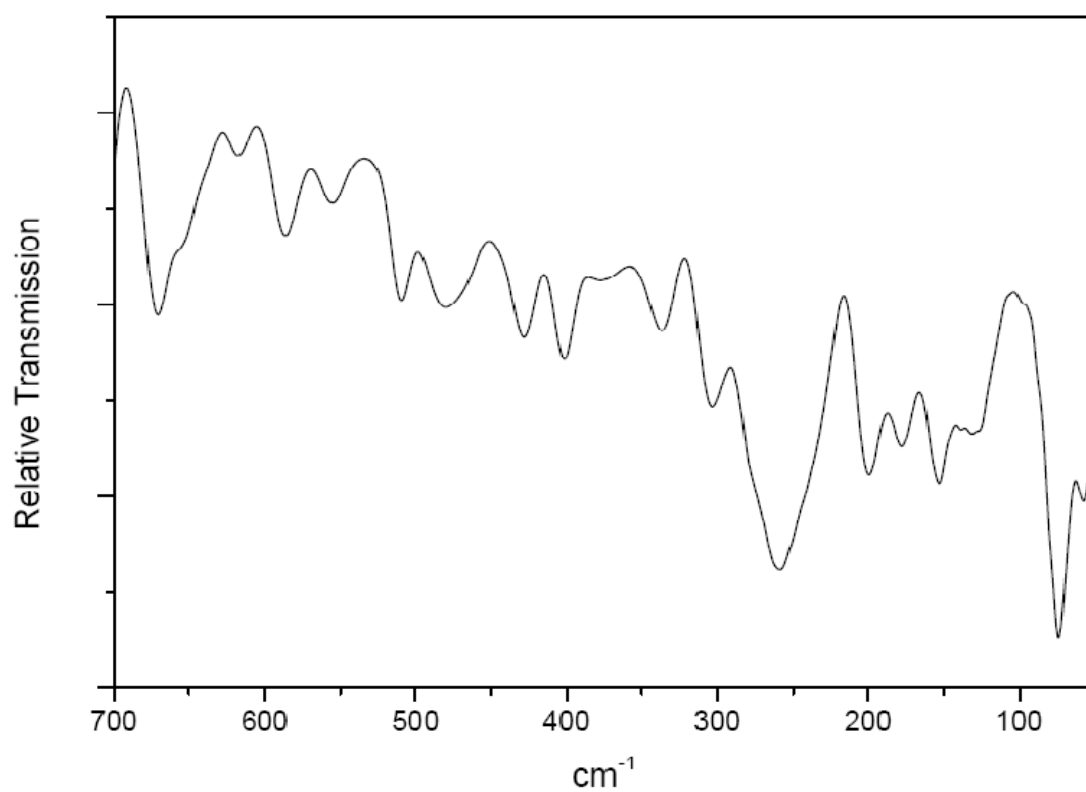
εμφανίζεται στα 1380-1375 cm^{-1}). Μάλιστα διάφοροι υπολογισμοί απέδειξαν ότι η χαμηλότερης συχνότητας ταινία ενέχει περισσότερο χαρακτήρα της δόνησης $\nu(\text{C-O})$ [198β]. Τέλος, η ύπαρξη της ουδέτερης καρβοξυλομάδας στα σύμπλοκα (3), (8) και (9) πιστοποιείται και από την εμφάνιση της μέτριας σε ένταση ταινίας γύρω στα 910 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στον τύπο δόνησης $\pi(\text{OH})$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ η ταινία που οφείλεται στη δόνηση τάσεως του δεσμού C=O της καρβοξυλομάδας [$\nu(\text{C=O})_{\text{-COOH}}$] δεν εμφανίζεται στο αναμενόμενο μήκος κύματος (1732 cm^{-1}), αλλά σε μικρότερο (1633 cm^{-1}). Η ασυμφωνία αυτή οφείλεται στη συμμετοχή του «ελεύθερου» (μη ενταγμένου) καρβοξυλάτο ατόμου O (O(4) στο σχήμα 177) σε ισχυρούς διαμοριακούς δεσμούς H. Δηλαδή, η πρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα του υποκαταστάτη PTCH^{-2} βρίσκεται στην «ψευδο-γεφυρωτική» διευθέτηση που φαίνεται στο σχήμα 177.

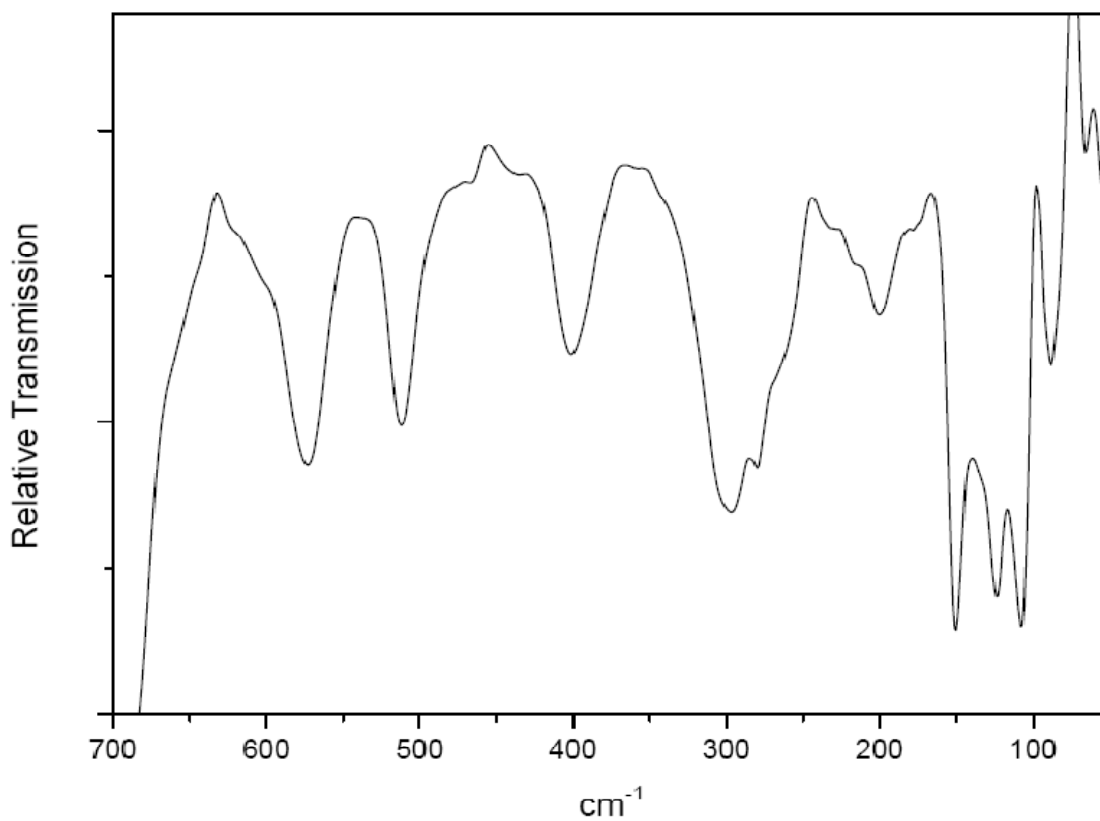


Σχήμα 172 Η ψευδογεφυρωτική διευθέτηση της καρβοξυλάτο ομάδας του υποκαταστάτη PTCH^{-2} στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, στην οποία οφείλεται η χαμηλής συχνότητας δόνηση της ταινίας $\nu(\text{C=O})_{\text{COOH}}$.

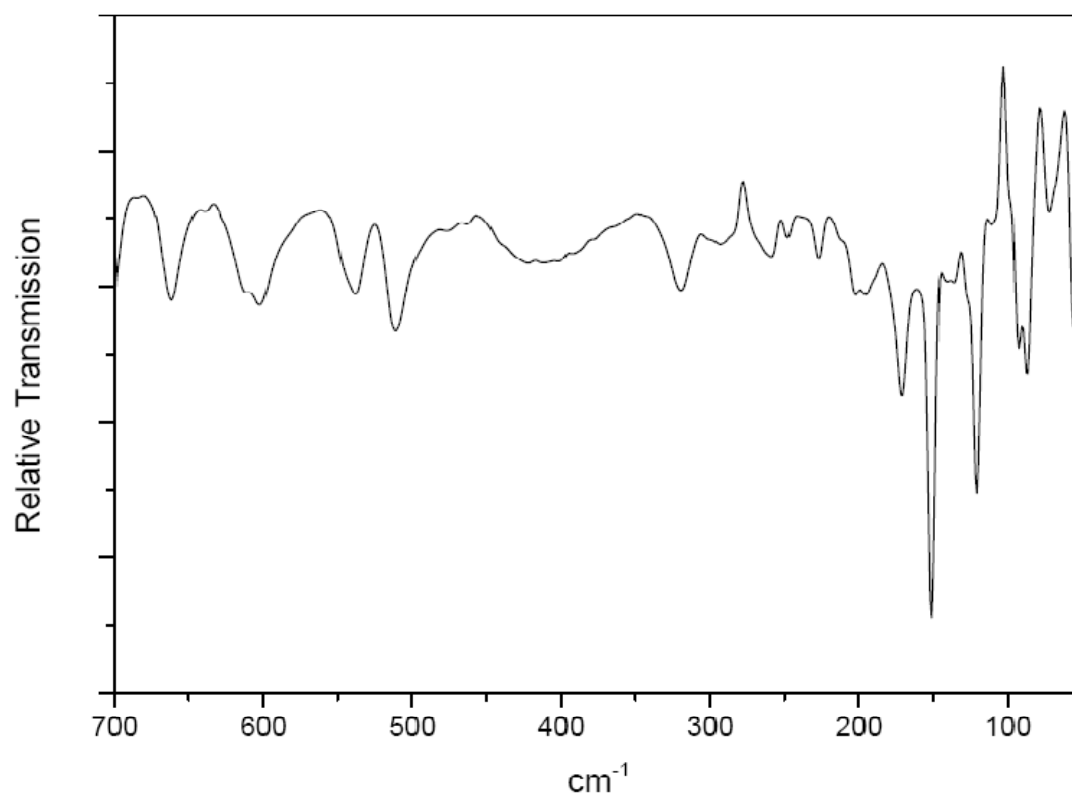
Οι ταινίες $\nu(\text{C-C})$ και $\nu(\text{C-N})$ των ετεροκυκλικών υποκαταστατών αναμένονται [195, 196] στην περιοχή των (1400-1600) cm^{-1} και όπως προαναφέρθηκε είναι δύσκολο να εντοπισθούν, επειδή αλληλεπικαλύπτονται με τις ταινίες που οφείλονται στους τύπους δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ και $\delta(\text{CH}_2)$. Πιθανά η μοναδική «καθαρή» δόνηση (pure vibration) των ετεροκυκλικών υποκαταστατών στην περιοχή (1400-1600) cm^{-1} αντιπροσωπεύεται από την ταινία περί τα 1580 cm^{-1} . Επιπλέον, η παρουσία των ετεροκυκλικών υποκαταστατών στα σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (2), (3), (4), (8), και (9) αποδεικνύεται [195], [199-204] τόσο από τις ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις «αναπνοής» αυτών (1030-975) cm^{-1} , όσο και από τις δονήσεις παραμόρφωσης του δεσμού C-H εντός [$\delta(\text{CH})$] και εκτός του επιπέδου [$\gamma(\text{CH})$]. Στα φάσματα των ελεύθερων ετεροκυκλικών υποκαταστατών υπάρχουν δύο ομάδες ισχυρών ταινιών που οφείλονται στις δονήσεις $\nu(\text{C-C})$ και $\nu(\text{C-N})$. Σε όλα τα σύμπλοκα, που περιέχουν ετεροκυκλικό υποκαταστάτη, παρατηρείται μετατόπιση της πρώτης ομάδας των ταινιών αυτών προς υψηλότερες συχνότητες, γεγονός το οποίο υποδηλώνει την ένταξη [203, 204] του υποκαταστάτη. Οι ταινίες που αποδίδονται στους παραπάνω τύπους δόνησης φαίνονται στους πίνακες 35, 36 και 37.



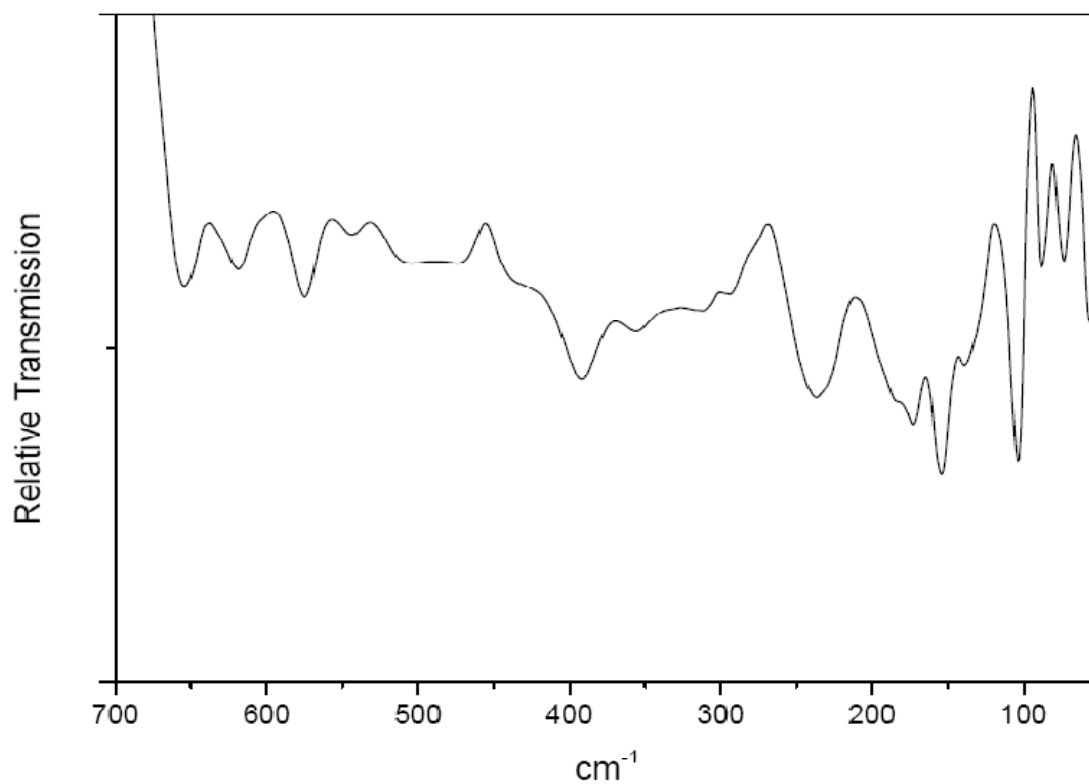
Σχήμα 173 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Mn(PTCH)(terpy)].1.5H_2O$ (**4**)



Σχήμα 174 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Zn_2(BTC)(H_2O)_4].2H_2O$ (**5**).



Σχήμα 175 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Cd_2(BTC)(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ (**6**).

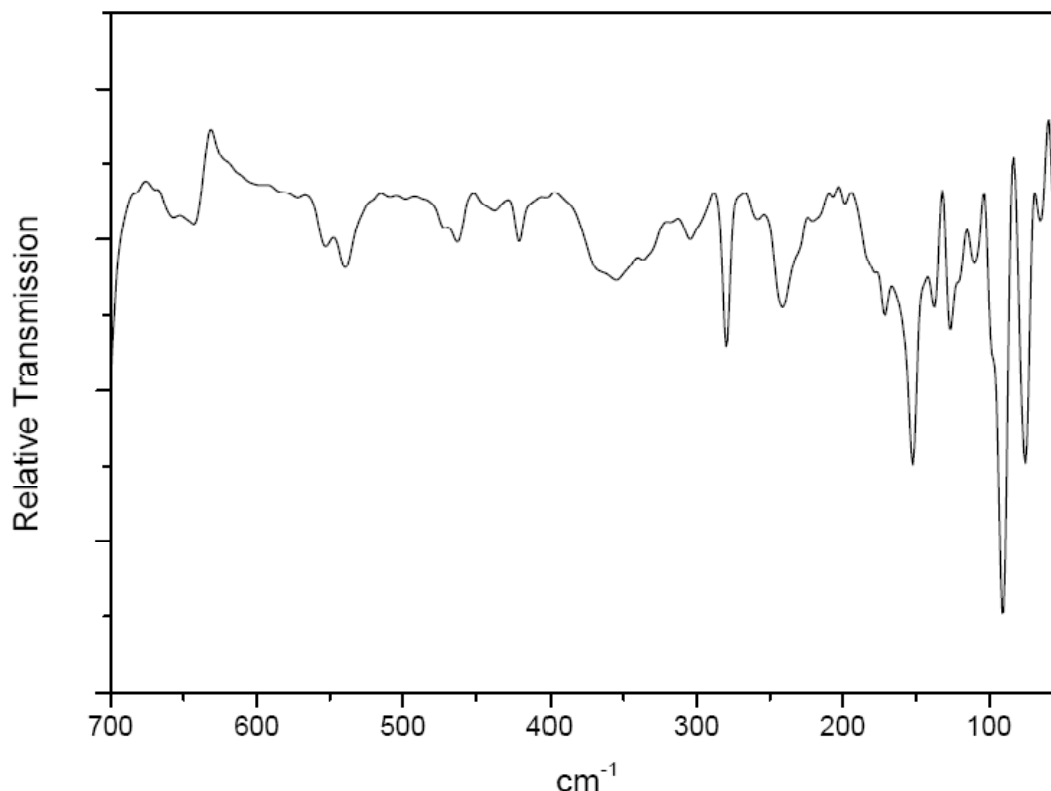


Σχήμα 176 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Co_2(BTC)(H_2O)_5] \cdot 2H_2O$ (**7**).

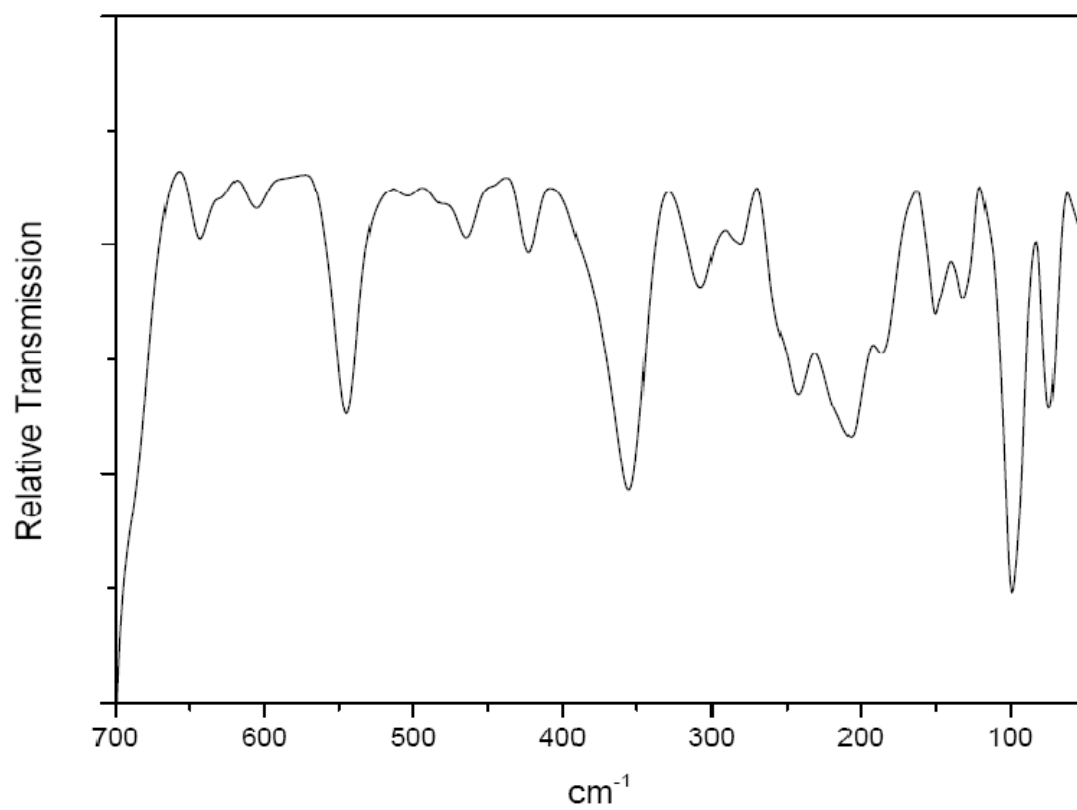
Στα φάσματα όλων των συμπλόκων εντοπίζονται μέτριας έντασης ταινίες περί τα 1200 cm^{-1} και 1000 cm^{-1} , που συνδέονται με τους τύπους δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$ αντίστοιχα [191].

Οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις της ομάδας $-\text{CH}_2-$ εμφανίζονται [192], [205] στα IR φάσματα όλων των συμπλόκων. Συγκεκριμένα, εκτός από τις ταινίες των δονήσεων $[\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)]$ και $[\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)]$, οι οποίες γίνονται εμφανείς περί τα 2920 cm^{-1} και 2850 cm^{-1} υπάρχουν και οι ταινίες των δονήσεων $\delta(\text{CH}_2)$, $\rho_{\text{r}}(\text{CH}_2)$ και $\rho_{\text{w}}(\text{CH}_2)$ περί τα 1450, 950 και 1300 cm^{-1} αντίστοιχα.

Με την τεχνική της φασματοσκοπίας far-IR μελετήσαμε αντιπροσωπευτικά μόνο τα σύμπλοκα (4)-(9), καθώς για όλα τα σύμπλοκα υπάρχουν κρυσταλλογραφικά δεδομένα και κατά συνέπεια οι τρόποι ένταξης τόσο του μετάλλου όσο και των υποκαταστατών είναι γνωστοί. Τα σύμπλοκα (4)-(9) εμφανίζουν ταινίες, ευρείας έντασης, στην περιοχή (247-279) cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται [134] σε δονήσεις τάσης των δεσμών $\text{M}-\text{O}_{\text{καρβοξυλάτο}}$ (M: Mn, Zn, Cd και Co). Επιπλέον, στα φάσματα όλων των συμπλόκων υπάρχουν ταινίες, που αντιστοιχούν [134] στις δονήσεις $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{νερού}})$ και κυμαίνονται στη σχετικά ευρεία περιοχή (320-420) cm^{-1} . Τέλος, τα φάσματα των συμπλόκων (4), (8) και (9) (έχουν στην κρυσταλλική δομή τους και ετεροκυκλικό υποκαταστάτη) είναι πιο πολύπλοκα σε σχέση με τα αντίστοιχα των συμπλόκων (5)-(7), και διαθέτουν ταινίες που αποδίδονται στις δονήσεις $\nu(\text{Zn}-\text{N}_{\text{ετερ.υποκ}})$. Οι ταινίες αυτές είναι μέτριας έντασης και εμφανίζονται γύρω στα 350 cm^{-1} .



Σχήμα 177 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).



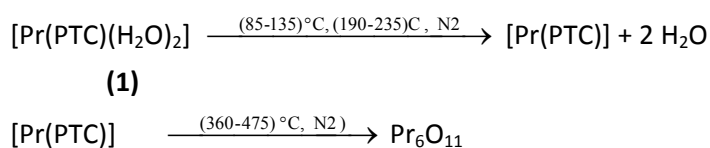
Σχήμα 178 Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**).

4.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Η θερμική διάσπαση των συμπλόκων **(1)-(11)** μελετήθηκε με τη βοήθεια των τεχνικών TG/DTG και DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 10-700°C. Οι αντίστοιχες καμπύλες για τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζονται στα σχήματα 179-189, αντίστοιχα.

Σε αυτό το σημείο επισημαίνουμε ότι στην παρούσα εργασία δεν μελετάται η θερμική διάσπαση των συμπλόκων $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, καθώς έχει ήδη γίνει σε προηγούμενη ερευνητική εργασία. Αναφέρουμε απλώς, ότι η θερμική μελέτη των συμπλόκων $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ δεν παρουσίασε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, σε αντίθεση με αυτή του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, το οποίο βρέθηκε ότι διασπάται σε ιδιαίτερα σταθερά θερμικά ενδιάμεσα.

Το σύμπλοκο **(1)** παραμένει σταθερό μέχρι τους 85°C. Η απομάκρυνση των δύο ενταγμένων μορίων νερού στο σύμπλοκο **(1)** πραγματοποιείται σε δύο ενδόθερμα στάδια με την ενδιάμεση μεσολάβηση ενός πλατώ στην περιοχή 135-190°C. Η απώλεια βάρους στα δύο αυτά στάδια εκφράζει την απομάκρυνση όλης της ποσότητας του περιεχόμενου νερού (πειραματική τιμή: 10.4%, θεωρητική τιμή: 10.3%). Προφανώς στο πρώτο στάδιο (85-135°C, απώλεια βάρους 7.0%), απομακρύνεται το ένα συμπλοκοποιημένο μόριο νερού καθώς και τμήμα του δευτέρου, το οποίο είναι πιο ισχυρά δεσμευμένο με δεσμούς υδρογόνου, και στο δεύτερο (190-235°C, απώλεια βάρους 3.4%), απομακρύνεται η ποσότητα του δεύτερου ενταγμένου μορίου νερού που απομένει. Στη συνέχεια παρατηρείται μία μικρή απώλεια βάρους (περίπου 4%) μέχρι τους ~360°C και ακολουθεί μία απότομη ενδόθερμη διάσπαση, η οποία ολοκληρώνεται στους 475°C. Το τελικό υπόλειμμα είναι 37% (θεωρητική τιμή για το Pr_6O_{11} : 48.6%). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(1)** συνοψίζεται στις εξισώσεις που ακολουθούν:



Στο σύμπλοκο **(2)** παρατηρείται μία ενδόθερμη απώλεια βάρους στην περιοχή 40-85°C. Η πειραματική τιμή αυτής της απώλειας είναι 14.8% και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση των τεσσάρων κρυσταλλικών μορίων H_2O της δομής (θεωρητική τιμή: 14.5%). Ακολουθεί ένα πλατώ μέχρι τους ~150°C (σταθερό άνυδρο προϊόν), θερμοκρασία στην οποία ξεκινά μια σχετικά βραδεία διάσπαση πολλών ενδόθερμων σταδίων. Στη διάσπαση αυτή, η οποία ολοκληρώνεται στους ~365°C, απομακρύνεται η μεγαλύτερη ποσότητα της ετεροκυκλική βάσης bry-eta (πειραματική τιμή: 31.7 %, θεωρητική τιμή: 37.0%). Μετά τους 365°C πραγματοποιούνται δύο συνεχόμενες διασπάσεις. Η πρώτη παρατηρείται στην περιοχή 365-405°C και είναι μία απότομη, ενδόθερμη διαδικασία, ενώ η δεύτερη παρατηρείται στην περιοχή 405-485°C και ως

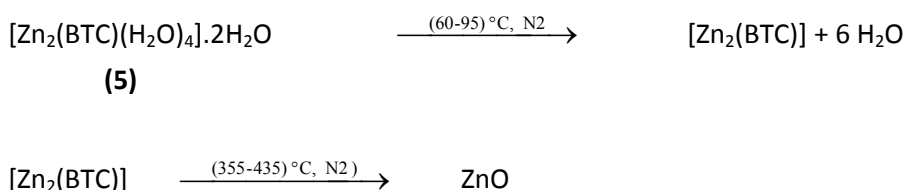
διαδικασία είναι πιο βραδεία και εξώθερμη. Η ποσότητα του τελικού υπολείμματος είναι ελάχιστη (~1%).

Η απομάκρυνση του πλεγματικού μορίου νερού στο σύμπλοκο **(3)** λαμβάνει χώρα σε ένα ενδόθερμο στάδιο στην περιοχή 135-170°C. Αυτό πιθανώς οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι κρατούν το νερό στο πλέγμα. Η συνολική απώλεια βάρους εκφράζει την απομάκρυνση όλης της ποσότητας του περιεχόμενου νερού (πειραματική τιμή: 4.8%, θεωρητική τιμή: 3.7%) καθώς και υπολείμματος υγρασίας που περιείχε το δείγμα. Ακολουθεί ένα μικρό πλατώ (σταθερό άνυδρο προϊόν), οπότε στους 230°C αρχίζει η περαιτέρω διάσπαση του συμπλόκου **(3)**. Η διάσπαση αυτή είναι εξώθερμη δύο σταδίων, ολοκληρώνεται στους 310°C και υπολογισμοί απώλειας βάρους δείχνουν ότι αντιστοιχεί στην απομάκρυνση τμήματος (~1/3) της ετεροκυκλικής βάσης (πειραματική τιμή: 15.4%, θεωρητική τιμή: 47.5%). Στην περιοχή 310-350°C η απώλεια βάρους είναι μικρή χωρίς ιδιαίτερη σημασία, ενώ από τους 350°C ξεκινά μία θεαματική απώλεια βάρους (πειραματική τιμή: 78,5%), η οποία τερματίζεται περί τους 490°C. Η απώλεια αυτή πραγματοποιείται σε τρία ιδιαίτερα εξώθερμα στάδια. Το βάρος του τελικού υπολείμματος είναι πολύ χαμηλό (~1.3%) και κατά συνέπεια δεν μπορεί να αποδοθεί σε καμία γνωστή στοιχειομετρική ένωση. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ισχυρή εξώθερμη μεταβολή (εκρηκτική θα μπορούσαμε να πούμε), η οποία οδηγεί σε εκτίναξη του στερεού από τον υποδοχέα του δείγματος.

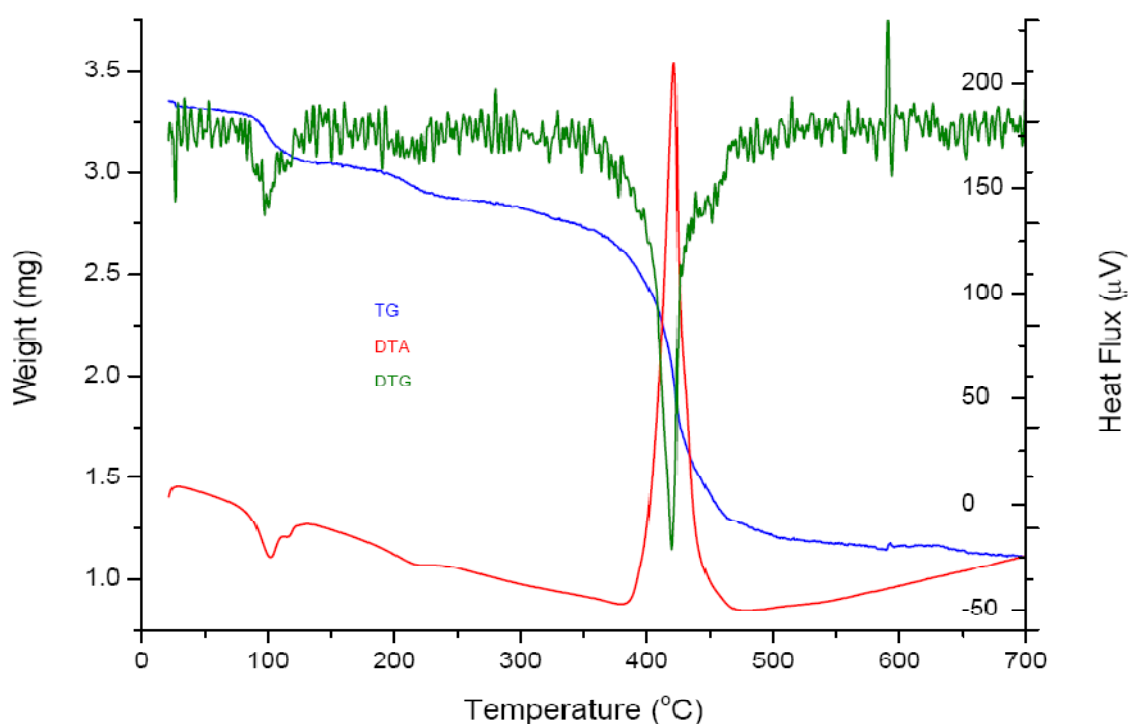
Στην περίπτωση του συμπλόκου **(4)** η θερμική διάσπαση στην περιοχή 75-105°C πραγματοποιείται σε ένα ενδόθερμο στάδιο. Η απώλεια βάρους αυτού του σταδίου (πειραματική τιμή 2.7%) αποδίδεται κατά προσέγγιση στην απομάκρυνση της μισής ποσότητας του νερού που περιέχεται στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (θεωρητική τιμή 5.5%). Με δεδομένο ότι το κρυσταλλικό H₂O πλέγματος απομακρύνεται συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι πιθανό η παραπάνω ασυμφωνία μεταξύ πειραματικής και θεωρητικής τιμής, να οφείλεται στο ότι κάποιο ποσοστό του κρυσταλλικού νερού πλέγματος είχε ήδη απομακρυνθεί στη θερμοκρασία δωματίου πριν αρχίσει η θερμική μέτρηση. Μετά την απομάκρυνση του H₂O φαίνεται ένα πλατώ στην περιοχή 105-255°C. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Mn(PTCH)(terpy)] είναι θερμικά σταθερό. Η επόμενη διάσπαση λαμβάνει χώρα στη στενή περιοχή 255-275°C, είναι ενδόθερμη και πιθανότατα (όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **(3)**) υποδηλώνει την απομάκρυνση τμήματος (~1/4) της βάσης terpy (πειραματική τιμή: 11.1%, θεωρητική τιμή: 47.6%). Η τελευταία διάσπαση του συμπλόκου **(4)** ξεκινά αμέσως μετά (~285°C), πραγματοποιείται σε δύο ιδιαίτερα εξώθερμα στάδια και συνοδεύεται από απότομη απώλεια βάρους. Η διάσπαση αυτή ολοκληρώνεται στους 380°C και το τελικό υπόλειμμα τους 600°C είναι 13.5%, τιμή η οποία αντιστοιχεί ικανοποιητικά στο MnO (θεωρητική τιμή 14.3%).

Το σύμπλοκο **(5)** διασπάται σε δύο κύρια στάδια. Πριν την περιγραφή των σταδίων αυτών αξίζει να σημειώσουμε ότι από τους 20°C έως τους 50°C το σύμπλοκο χάνει ένα μικρό μέρος του βάρους του (περίπου 2.8%). Η απώλεια αυτή «εκφράζει» την απομάκρυνση τμήματος του πλεγματικού H₂O της δομής (θεωρητική τιμή: 7.6%). Προφανώς το υπόλοιπο πλεγματικό H₂O (4.8%) είχε απομακρυνθεί από το σύμπλοκο πριν τη μέτρηση λόγω

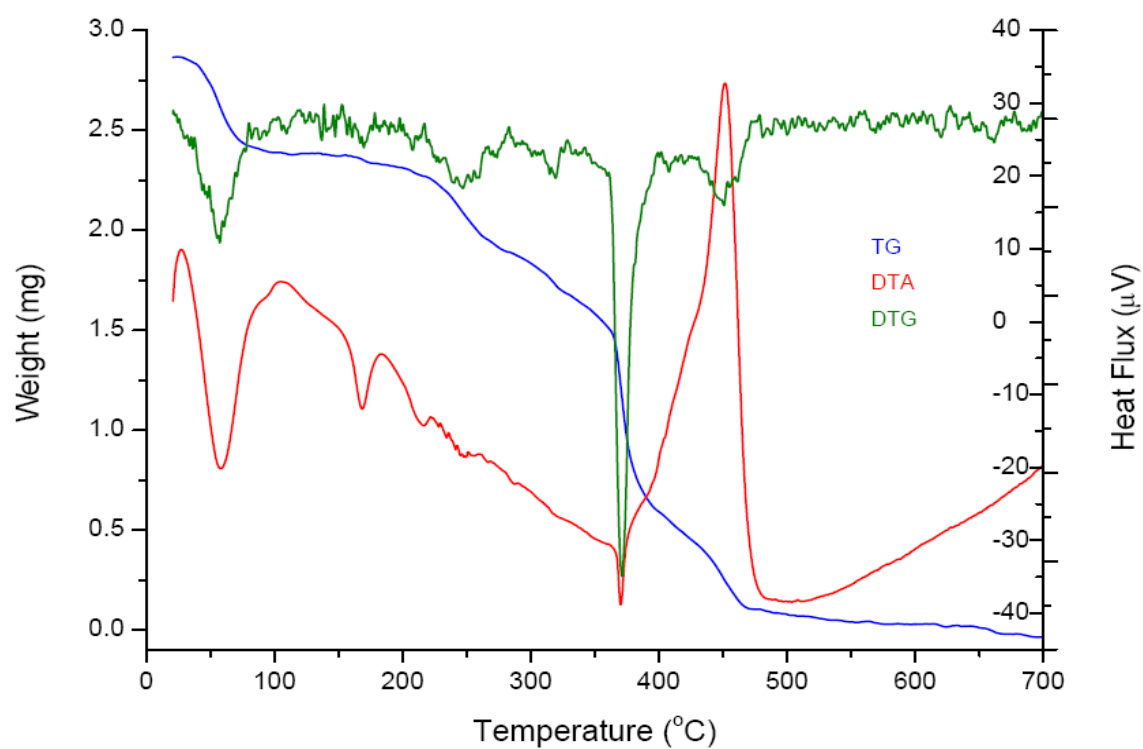
υπερβολικής ξήρανσης. Το πρώτο στάδιο συμβαίνει στην περιοχή 60-95°C και είναι ενδόθερμο. Η απώλεια βάρους αυτού του σταδίου εκφράζει την απομάκρυνση ολόκληρης της ποσότητας του συμπλοκοποιημένου H₂O (πειραματική τιμή: 15.3%, θεωρητική τιμή: 15.3%). Στη συνέχεια παρατηρείται ένα πλατώ μέχρι τους 350°C, το οποίο υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Zn₂(BTC)] είναι θερμικά σταθερό. Ακολουθεί μία σχετικά ταχεία ενός σταδίου διάσπαση, στην περιοχή 355-435°C, η οποία είναι ιδιαίτερα εξώθερμη. Το στερεό υπόλειμμα (πειραματική τιμή: 22.0%) δεν αντιστοιχεί σε καμία από τις αναμενόμενες ενώσεις: ZnCO₃ (θεωρητική τιμή: 53.5%) και ZnO (θεωρητική τιμή: 34.6). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(5)** συνοψίζεται στις εξισώσεις που ακολουθούν:



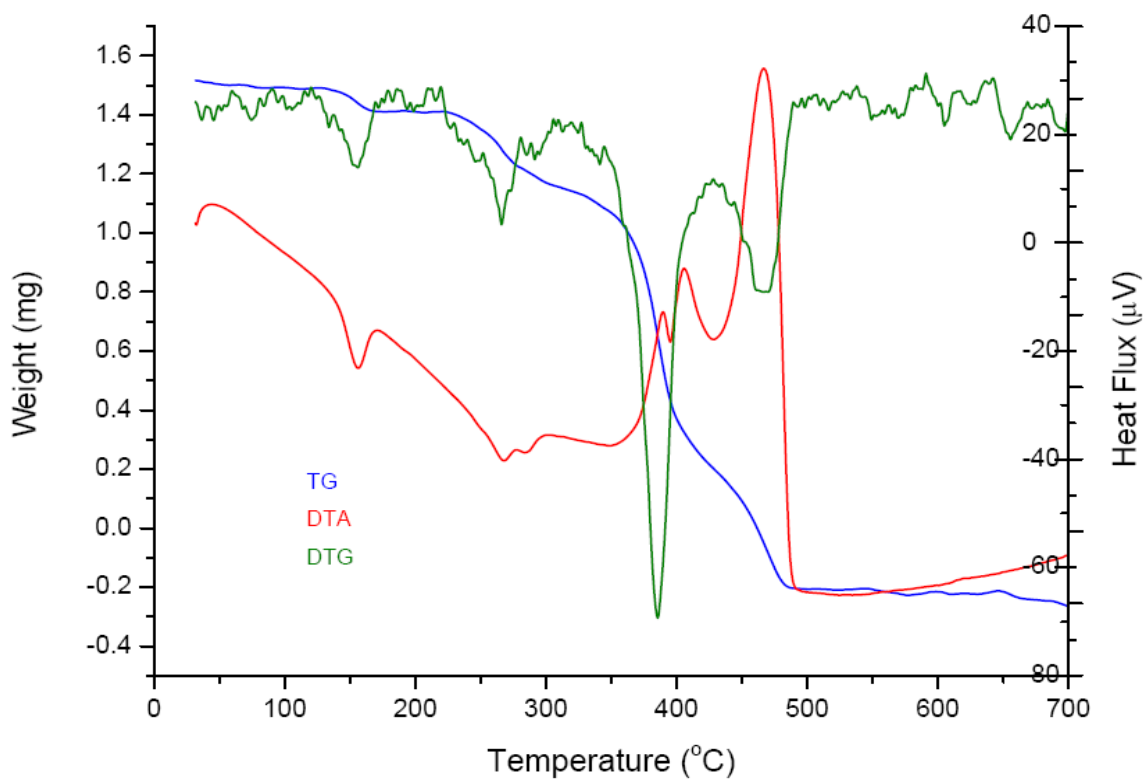
Η θερμική διάσπαση του συμπλόκων **(6)** (M=Cd) και **(7)** (M=Co) πραγματοποιείται σε δύο κύρια στάδια, με τρόπο ανάλογο με αυτό που παρατηρήθηκε στο σύμπλοκο **(5)** (M=Zn). Μάλιστα, τονίζουμε ότι και στα σύμπλοκα **(6)** και **(7)** το δείγμα δεν περιέχει H₂O πλέγματος,



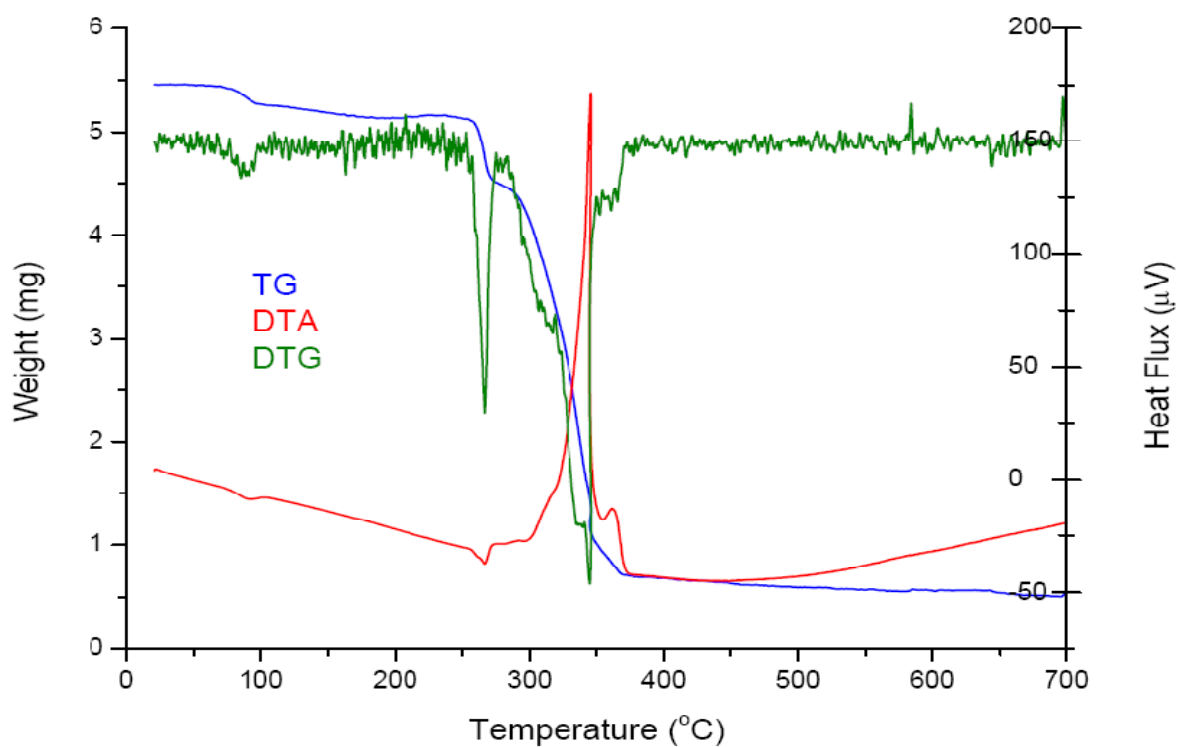
Σχήμα 179 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο [Pr(PTC)(H₂O)₂] **(1)** στους (30-700) °C.



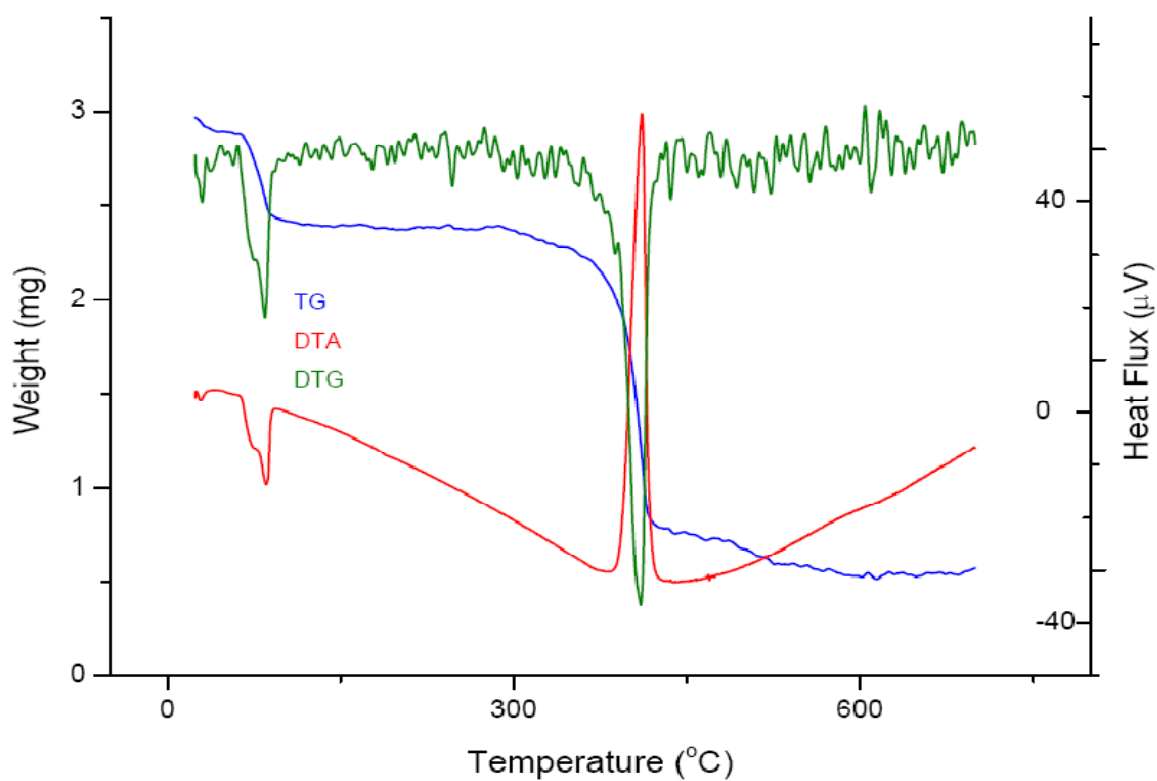
Σχήμα 180 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) στους (30-700) °C.



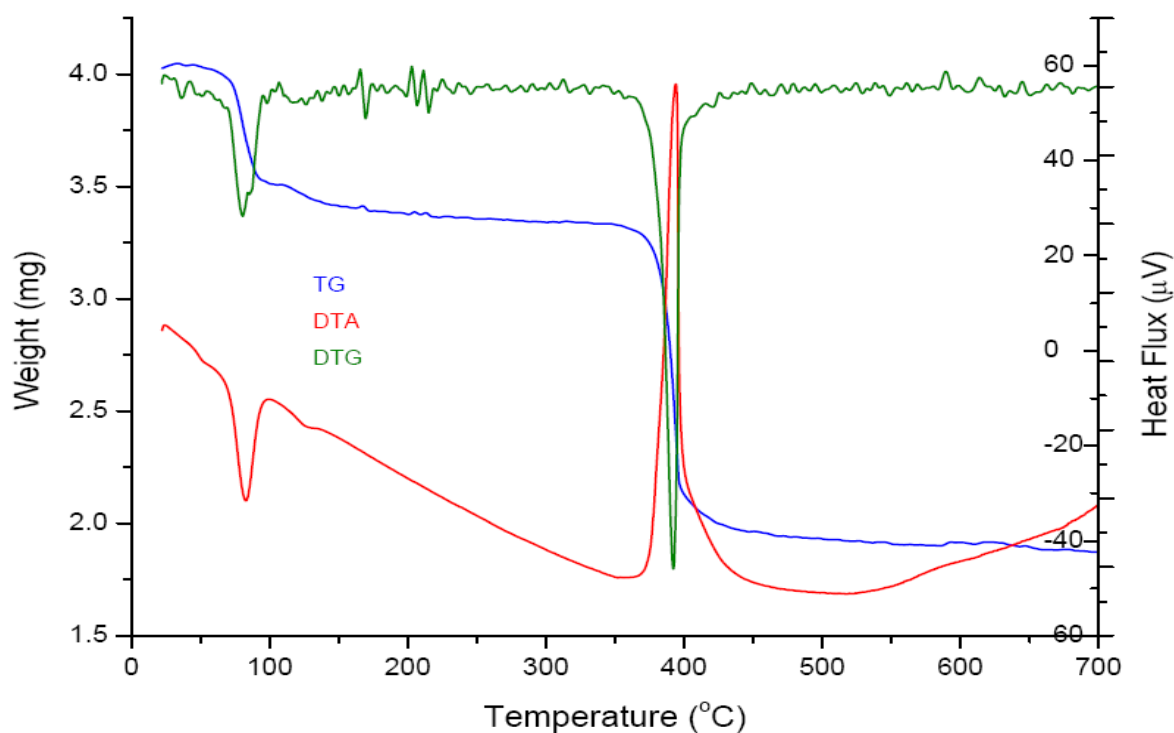
Σχήμα 181 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) στους (30-700) °C.



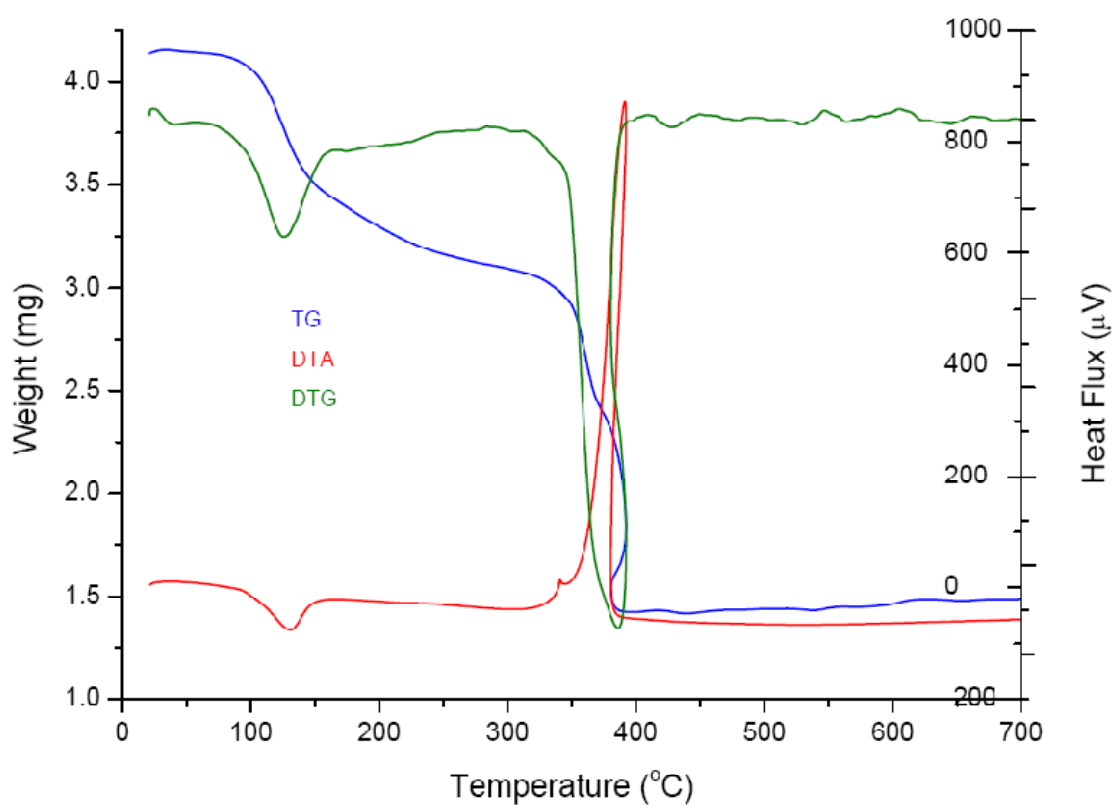
Σχήμα 182 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[Mn(PTCH)(terpy)].1.5H_2O$ (**4**) στους (30-700) °C.



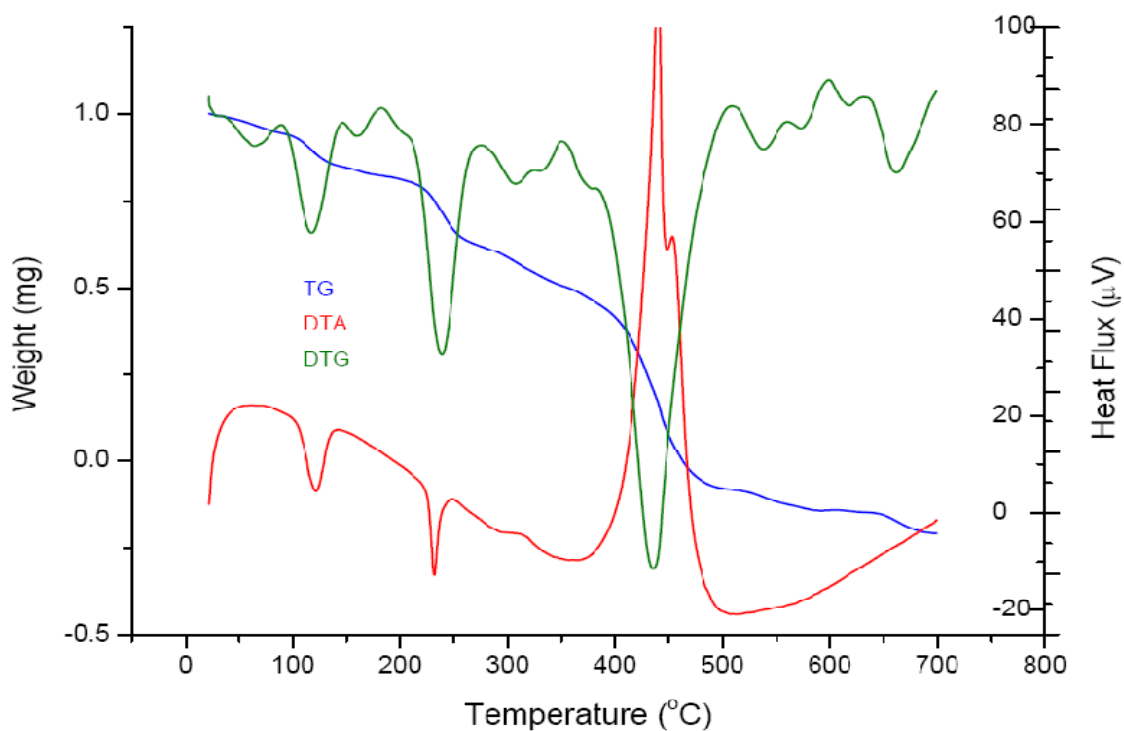
Σχήμα 183 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[Zn_2(BTC)(H_2O)_4].2H_2O$ (**5**) στους (30-700) °C.



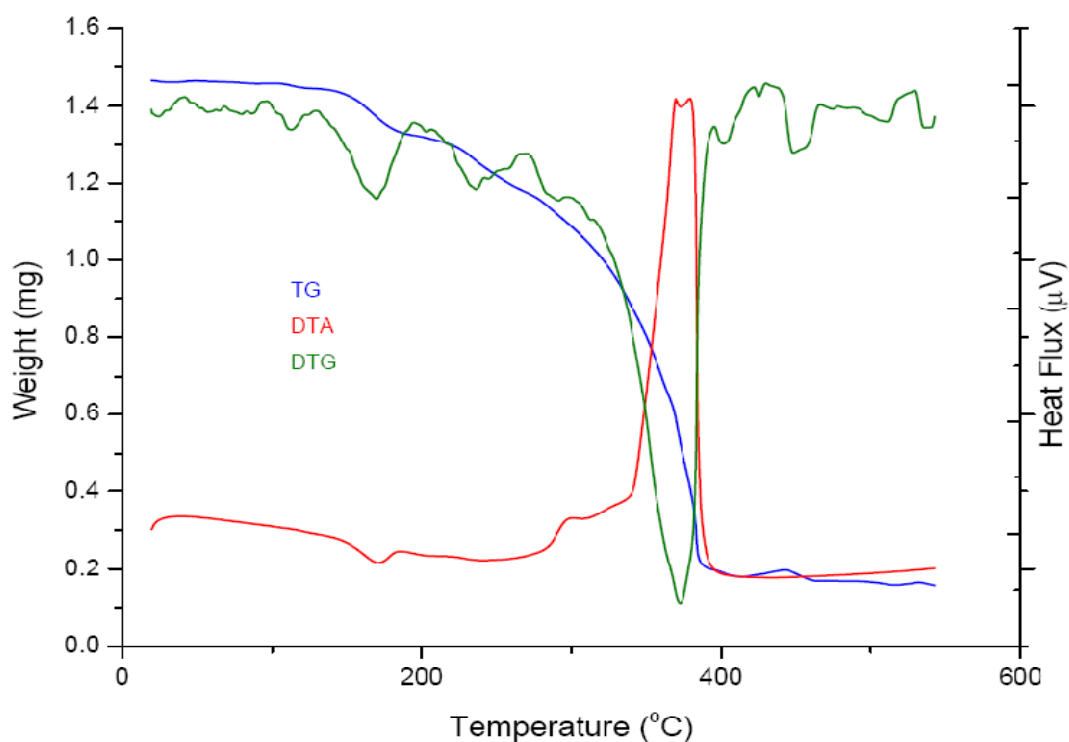
Σχήμα 184 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**6**) στους (30-700) °C.



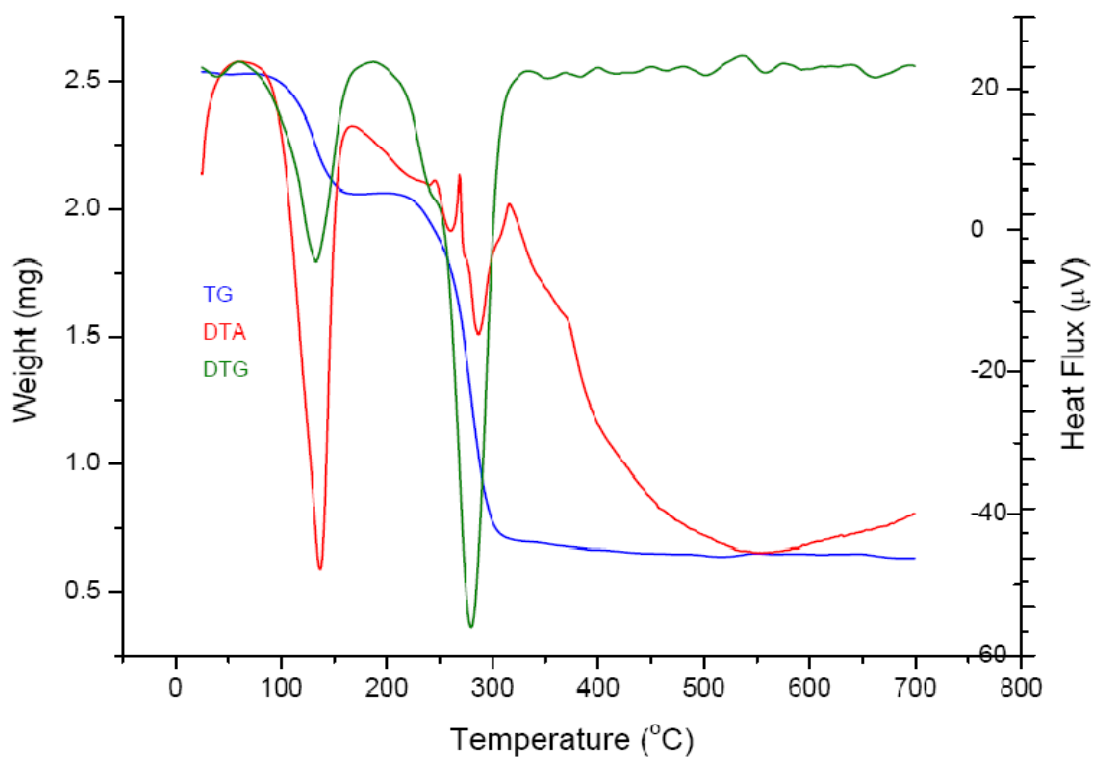
Σχήμα 185 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**) στους (30-700) °C.



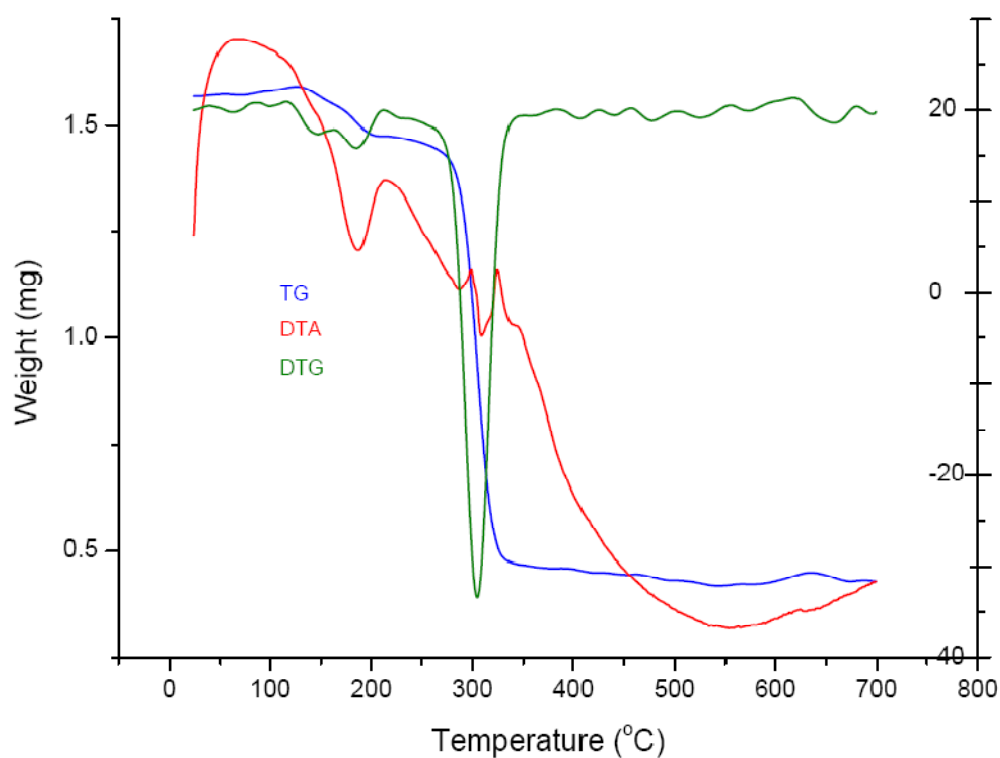
Σχήμα 186 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) στους (30-700) °C.



Σχήμα 187 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) στους (30-600) °C.

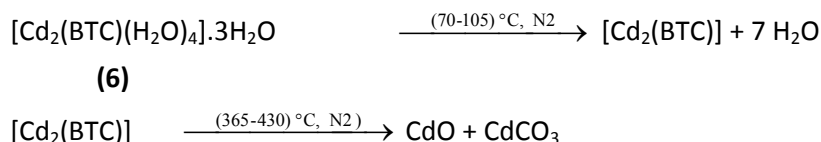


Σχήμα 188 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (**10**) στους (30-700) $^{\circ}\text{C}$.

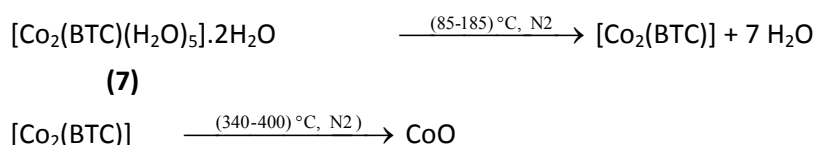


Σχήμα 189 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**) στους (30-700) $^{\circ}\text{C}$.

γεγονός το οποίο δεν είναι σύμφωνο με την κρυσταλλική δομή τους. Όπως, όμως, προαναφέρθηκε η ασυμφωνία αυτή οφείλεται στο ότι κάποιο ποσοστό του κρυσταλλικού νερού πλέγματος είχε ήδη απομακρυνθεί στη θερμοκρασία δωματίου πριν αρχίσει η θερμική μέτρηση. Στο σύμπλοκο **(6)** το συμπλοκοποιημένο H₂O απομακρύνεται στην περιοχή 70-105°C μέσω ενός ενδόθερμου σταδίου (θεωρητική τιμή: 12%, πειραματική τιμή: 11.9%). Το πλατώ που φαίνεται στη συνέχεια (έως τους 360°C), υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Cd₂(BTC)] είναι θερμικά σταθερό. Η δεύτερη διάσπαση του συμπλόκου **(6)** (365-430°C) είναι ιδιαίτερα εξώθερμη και πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Σε θερμοκρασίες άνω των 430°C δεν παρατηρούμε κάποια ουσιαστική μεταβολή στο βάρος της ουσίας και το στερεό υπόλειμμα στους 600°C (πειραματική τιμή: 48%) είναι μίγμα CdO (θεωρητική τιμή: 44.1%) και CdCO₃ (θεωρητική τιμή: 59.3%). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(6)** συνοψίζεται στις εξισώσεις που ακολουθούν:



Όσον αφορά το σύμπλοκο **(7)** το ενταγμένο H₂O απομακρύνεται σε υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών (είναι ισχυρότερα δεσμευμένο) σε σχέση με αυτή των συμπλόκων **(5)** και **(6)**- περιοχή 85-185°C- μέσω ενός ενδόθερμου σταδίου (θεωρητική τιμή: 19.0%, πειραματική τιμή: 18.8%). Η υψηλότερη θερμοκρασία απομάκρυνσης του H₂O στην περίπτωση του συμπλόκου **(7)** ενισχύει την άποψη ότι είναι ισχυρά συμπλοκοποιημένο. Το άνυδρο προϊόν του συμπλόκου **(7)** δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σταθερό, σε αντίθεση με αυτό των συμπλόκων **(5)** και **(6)** (καμπύλη TG, σχήμα 184), καθώς στην περιοχή 185-330°C παρατηρείται απώλεια βάρους. Η δεύτερη διάσπαση του συμπλόκου **(7)** (330-400°C) είναι ιδιαίτερα εξώθερμη και πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Πάνω από τους 400°C δεν παρατηρούμε κάποια ουσιαστική μεταβολή στο βάρος της ουσίας. Το στερεό υπόλειμμα στους 600°C (πειραματική τιμή: 32.5%) αντιστοιχεί ικανοποιητικά στην ένωση CoO (θεωρητική τιμή: 31.4%). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(7)** συνοψίζεται στις επόμενες εξισώσεις:



Συγκρίνοντας τις καμπύλες TG/DTG και DTA των σχημάτων 186 (σύμπλοκο **(8)**) και 187 (σύμπλοκο **(9)**) παρατηρούμε ότι τα ισόμορφα αυτά σύμπλοκα παρουσιάζουν διαφορές ως προς τη θερμική τους συμπεριφορά.

Το σύμπλοκο **(8)** παραμένει σταθερό μέχρι τους 95°C. Η πρώτη απώλεια βάρους γίνεται στην περιοχή 95-150°C και είναι μια διαδικασία ενδόθερμη. Η πειραματική τιμή αυτής της

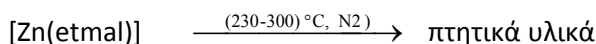
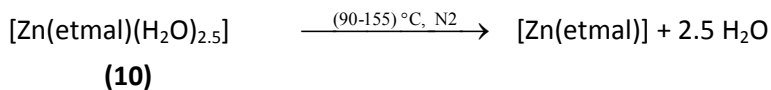
απώλειας είναι 9.7% και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση 3 mmol H₂O (1 mmol πλεγματικού, 1 mmol συμπλοκοποιημένου και 1 mmol υγρασίας) ανά mmol συμπλόκου (θεωρητική τιμή: 9.6%). Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι τα πλεγματικά και τα συμπλοκοποιημένα μόρια νερού απομακρύνονται στην ίδια περιοχή θερμοκρασίας σε ένα στάδιο. Αμέσως μετά (140-220°C) παρατηρείται μία αργή και σχετικά μικρή απώλεια βάρους. Ακολουθεί μια ενδόθερμη διάσπαση ενός σταδίου, η οποία τερματίζεται γρήγορα περί τους 260°C. Υπολογισμοί απώλειας βάρους δείχνουν ότι στο στάδιο αυτό απομακρύνεται η μισή ποσότητα της *rhén* που περιέχεται στο σύμπλοκο **(8)** (πειραματική τιμή: 16.0%, θεωρητική τιμή: 32.0%), ενώ η υπόλοιπη «φεύγει» στη συνέχεια (260-380°C) με μία πιο αργή διαδικασία διάσπασης (πειραματική τιμή: 17.0%, θεωρητική τιμή: 32.0%). Η τελευταία διάσπαση λαμβάνει χώρα στην περιοχή θερμοκρασιών 380-500°C και ολοκληρώνεται σε δύο εξώθερμα στάδια. Το τελικό υπόλειμμα έχει ελάχιστο βάρος (~1%), γεγονός το οποίο οφείλεται στην ισχυρή εξώθερμη μεταβολή, που οδηγεί σε εκτίναξη του στερεού από τον υποδοχέα του δείγματος.

Το σύμπλοκο **(9)** παραμένει αδιάσπαστο μέχρι τους 150°C, θερμοκρασία στην οποία ξεκινάει η πρώτη απώλεια βάρους (πειραματική τιμή: 6.8%). Η διάσπαση αυτή είναι ενδόθερμη, όπως διαπιστώνεται από την καμπύλη DTA, ολοκληρώνεται μέχρι τους 195°C και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση δύο μορίων H₂O (θεωρητική τιμή: 7.1%). Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την ύπαρξη ενός ενταγμένου και ενός κρυσταλλικού H₂O πλέγματος στο σύμπλοκο **(9)**. Όπως και στην περίπτωση του συμπλόκου **(8)**, το πλεγματικό και το συμπλοκοποιημένο μόριο νερού απομακρύνονται στην ίδια περιοχή θερμοκρασίας σε ένα στάδιο. Μέχρι τους 220°C δεν παρατηρείται ιδιαίτερη απώλεια βάρους. Η επόμενη διάσπαση λαμβάνει χώρα στην περιοχή 220-280°C και πιθανότατα (όπως και στην περίπτωση των υπολοίπων συμπλόκων που περιέχουν ετεροκυκλική βάση) υποδηλώνει την απομάκρυνση τμήματος (~1/3) της *rhén* (πειραματική τιμή: 11.4%, θεωρητική τιμή: 35.7%). Η τελευταία διάσπαση για το σύμπλοκο **(9)** ξεκινά αμέσως μετά (~285°C) και ολοκληρώνεται στους 400°C μέσω εξώθερμων σταδίων. Μετά τους 400°C η διάσπαση είναι πολύ αργή και το στερεό υπόλειμμα στους 550°C είναι 13.9%, τιμή η οποία αποδίδεται στην ένωση CoO (θεωρητικό υπόλειμμα: 14.7%).

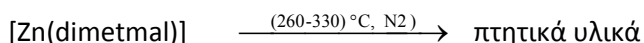
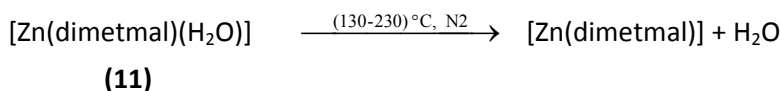
Τέλος, η θερμική διάσπαση των συμπλόκων **(10)** και **(11)** (σχήματα 188 και 189 αντίστοιχα) είναι αρκετά απλή και παρόμοια, καθώς πραγματοποιείται σε δύο κύρια στάδια.

Στο σύμπλοκο **(10)** η πρώτη διάσπαση πραγματοποιείται στην περιοχή (90-155°C), είναι ενδόθερμη και αντιστοιχεί απόλυτα στην απομάκρυνση όλου του κρυσταλλικού H₂O πλέγματος (πειραματική τιμή: 18.3%, θεωρητική τιμή: 18.3%). Τονίζουμε ότι το κρυσταλλικό H₂O πλέγματος «φεύγει» στη σχετικά υψηλή περιοχή θερμοκρασιών 90-155°C, επειδή είναι δεσμευμένο με δεσμούς υδρογόνου. Το πλατώ που ακολουθεί (160-230°C) υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Zn(etmal)] είναι θερμικά σταθερό. Το δεύτερο στάδιο (230-300°C), στο οποίο παρατηρείται απότομη απώλεια βάρους, αποτελείται από δύο επιμέρους ενδόθερμα στάδια (230-260°C και 260-300°C). Σε θερμοκρασίες άνω των 300°C δεν παρατηρούμε καμία ουσιαστική μεταβολή στο βάρος της ουσίας. Το στερεό υπόλειμμα στους 600°C (πειραματική τιμή: 27.0%) δεν αντιστοιχεί σε καμία από τις ενώσεις ZnO (θεωρητική τιμή:

33.8%) και ZnCO_3 (θεωρητική τιμή: 52.0%). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(10)** περιγράφεται με τις ακόλουθες εξισώσεις:



Στο σύμπλοκο **(11)** η πρώτη διάσπαση ξεκινά στους 130°C , ολοκληρώνεται στους 230°C και είναι ενδόθερμη διαδικασία. Υπολογισμοί απώλειας βάρους δείχνουν ότι στο στάδιο αυτό απομακρύνεται όλο το κρυσταλλικό H_2O πλέγματος (πειραματική τιμή: 8.1%, θεωρητική τιμή: 8.4%). Όπως ακριβώς και στο σύμπλοκο **(10)**, παρατηρούμε ότι το κρυσταλλικό H_2O πλέγματος «φεύγει» σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία, καθώς είναι δεσμευμένο με δεσμούς υδρογόνου. Το μικρό πλατώ που ακολουθεί (μέχρι τους $\sim 260^\circ\text{C}$) υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Zn(dimetmal)] είναι θερμικά σταθερό. Στο επόμενο διπλό, ενδόθερμο στάδιο ($260-330^\circ\text{C}$) η απώλεια βάρους που υπολογίστηκε είναι αρκετά μεγάλη ($\sim 62.3\%$). Το τελικό υπόλειμμα στους 600°C (πειραματική τιμή: 27.0%) δεν αντιστοιχεί σε καμία από τις ενώσεις ZnO (θεωρητική τιμή: 38.0%) και ZnCO_3 (θεωρητική τιμή: 59.0%). Τη θερμική διάσπαση του συμπλόκου **(11)** περιγράφουν οι παρακάτω εξισώσεις:



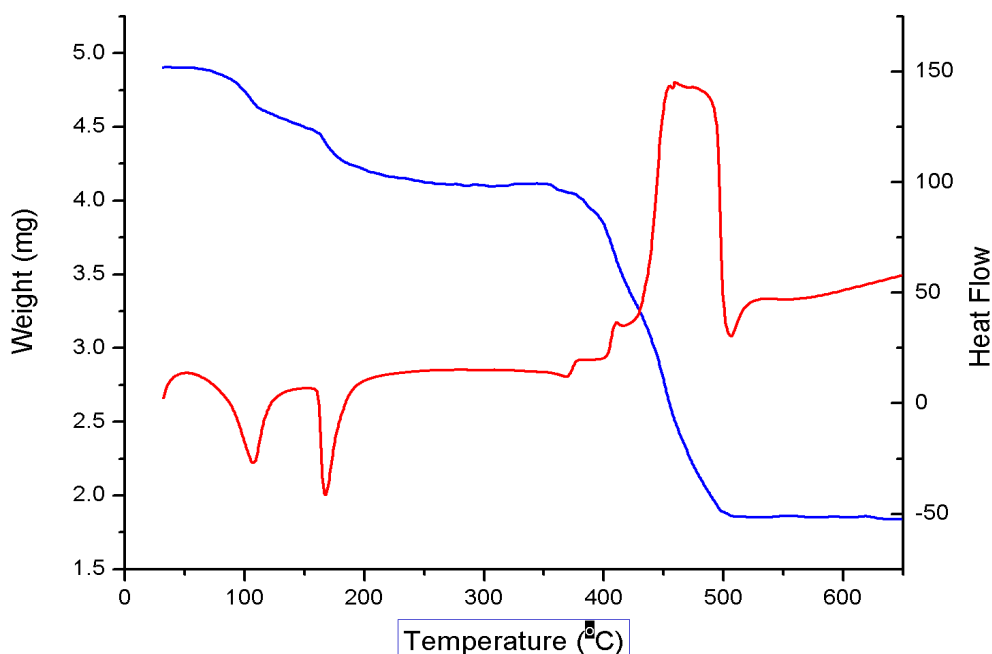
Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε ότι η θερμική μελέτη των συμπλόκων **(1)-(11)** (καμπύλες TG/DTG/DTA) ήταν ενδιαφέρουσα, καθώς στα σύμπλοκα **(2), (3), (4), (5), (6), (10)** και **(11)** παρατηρήσαμε την ύπαρξη σταθερών θερμικών ενδιαμέσων. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις σταθερά ενδιάμεσα είναι τα άνυδρα προϊόντα των συμπλόκων. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι όλες οι ενώσεις παρουσιάζουν παρόμοιο τρόπο θερμικής διάσπασης. Η μοναδική διαφορά είναι ότι οι ενώσεις, οι οποίες περιέχουν ετεροκυκλική βάση, διασπώνται σε ένα επιπλέον στάδιο, στο οποίο μάλιστα απομακρύνεται τμήμα αυτής.

4.5 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Καθώς η θερμική συμπεριφορά των συμπλόκων της Διατριβής παρουσίασε ενδιαφέρον, θεωρήσαμε σκόπιμο να συνεχίσουμε τη μελέτη και το χαρακτηρισμό των θερμικών ενδιαμέσων δύο αντιπροσωπευτικών συμπλόκων. Για την ακρίβεια επιλέξαμε τα σύμπλοκα του Zn: **Zn₃(PTC)₂(H₂O)₄·2H₂O** και [Zn₂(BTC)(H₂O)₄·2H₂O (**5**).

Καταρχήν υπολογίσαμε το θεωρητικό διάγραμμα σκόνης από τη δομή και στη συνέχεια θέλαμε να δούμε:

- Την ταυτότητα των προϊόντων, δηλαδή κατά πόσο είναι ομογενή τα προϊόντα (αυτό γίνεται με σύγκριση των ακτινογραφημάτων σκόνης που ελήφθησαν με αυτά των προσωμοιωμένων ακτινογραφημάτων από την κρυσταλλική δομή) και
- αν διατηρούν τη δομή τους μετά από κατεργασία. Συγκεκριμένα, θέλαμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά των άνυδρων προϊόντων των δύο συμπλόκων.



Σχήμα 190 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο **Zn₃(PTC)₂(H₂O)₄·2H₂O** στους (30-700) °C.

Όσον αφορά τον τρικαρβαλλυλικό ψευδάργυρο μια μεγάλη ποσότητα από το ίδιο δείγμα θερμάνθηκε διαδοχικά στους 110 °C και στους 180 °C για μία ώρα, καθώς όπως παρατηρούμε και από το θερμικό διάγραμμα του συμπλόκου (σχήμα 190) στις θερμοκρασίες αυτές απομακρύνονται τα κρυσταλλικά και τα συμπλοκοποιημένα μόρια νερού. Τα ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων Χ που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο σχήμα 191.

- Στα σχήματα (**α**) και (**β**) παρουσιάζονται το θεωρητικό και πειραματικό διαγράμμα

σκόνης του συμπλόκου, αντίστοιχα. Από τη σύγκριση αυτών προκύπτει ότι το σύμπλοκο ως σκόνη είναι ισοδομικό με τον κρύσταλλο.

- Στα σχήματα **(γ)** και **(δ)** παρουσιάζονται τα διαγράμματα σκόνης των θερμικών ενδιαμέσων του συμπλόκου στους 110°C και στους 180°C αντίστοιχα. Με βάση τα ακτινογραφήματα αυτά είναι προφανές ότι η απώλεια του κρυσταλλικού μορίου νερού δεν προκαλεί ζημιά στο τρισδιάστατο πλέγμα. Αντιθέτως, η απώλεια των δύο συμπλοκοποιημένων μορίων νερού προκαλεί θεαματική αλλαγή της δομής του τρισδιάστατου πολυμερούς. Παρατηρούμε ότι το στερεό από κρυσταλλικό μετατρέπεται σε άμορφο. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού μετά την απομάκρυνση του νερού ο οκταεδρικός ψευδάργυρος (ο Zn(1)) μένει με αριθμό ένταξης δύο, οπότε για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξής του από καρβοξυλικές ομάδες είναι απαραίτητη η παραμόρφωση του πλέγματος.

- Τέλος, στο σχήμα **(ε)** φαίνεται το διάγραμμα σκόνης του δείγματος **(δ)** μετά από έκθεση του σε «βρεγμένο» CHCl_3 για μία ώρα περίπου. Το αποτέλεσμα είναι εντυπωσιακό καθώς το στερεό υπόλειμμα των 180°C επανακτά την αρχική δομή του μετά από πρόσληψη υγρασίας.

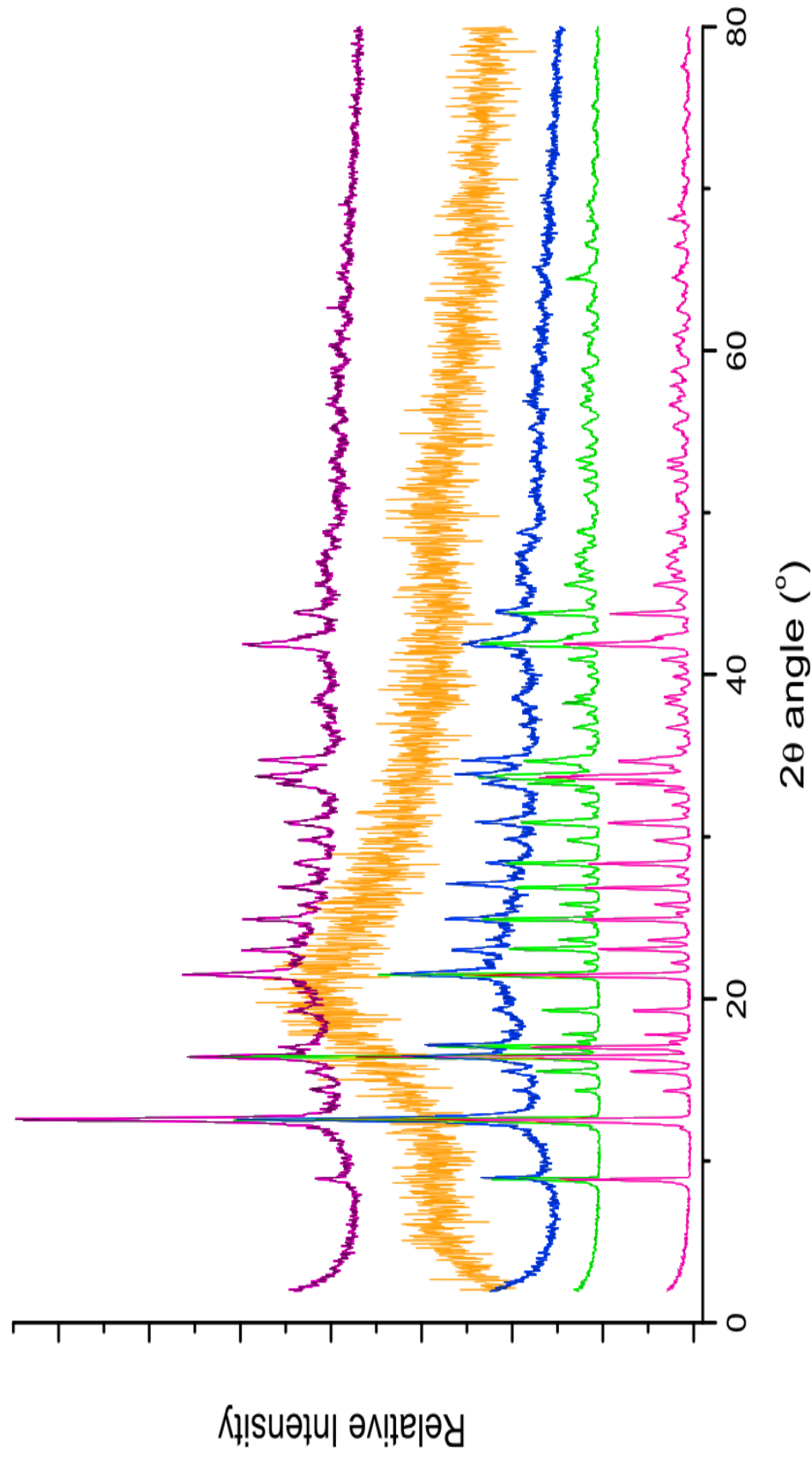
Όσον αφορά το αντίστοιχο σύμπλοκο του Zn με τον τετρακαρβοξυλικό υποκαταστάτη, δηλαδή το σύμπλοκο **(5)**, μια μεγάλη ποσότητα από αυτό θερμάνθηκε στους 110°C, θερμοκρασία στην οποία απομακρύνεται ταυτόχρονα το κρυσταλλικό και το συμπλοκοποιημένο νερό της δομής (σχήμα 182), για μία ώρα περίπου και στη συνέχεια εκτέθηκε αφενός σε υδρατμούς και αφετέρου σε υγρό Et_2O . Τα ακτινογραφήματα σκόνης ακτίνων X που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο σχήμα 192. Συγκεκριμένα:

- Στα σχήματα **(α)** και **(β)** παρουσιάζονται το θεωρητικό και πειραματικό διαγράμμα σκόνης του συμπλόκου, αντίστοιχα, από τα οποία είναι φανερό ότι το σύμπλοκο ως σκόνη είναι ισοδομικό με τον κρύσταλλο.

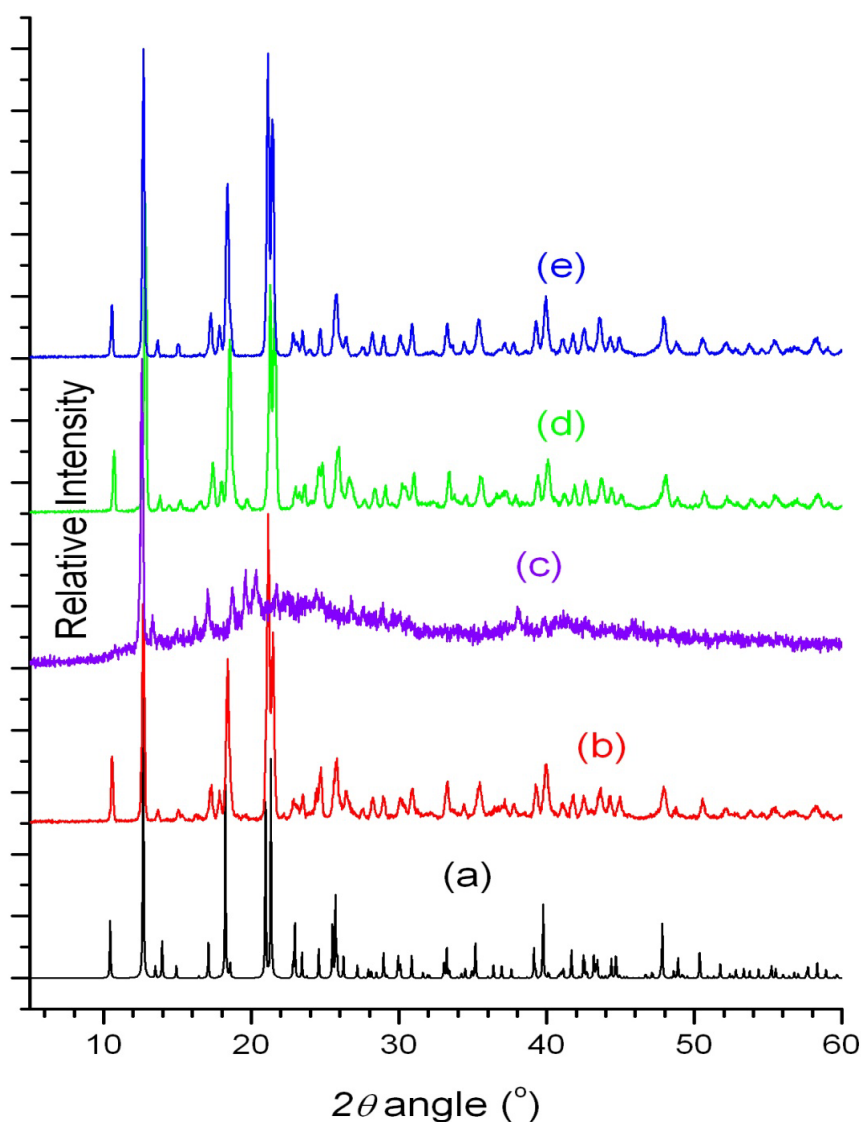
Στο σχήμα **(c)** παρουσιάζεται το διάγραμμα σκόνης του θερμικού ενδιαμέσου του συμπλόκου στους 110°C. Σύμφωνα με το ακτινογράφημα αυτό, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση των συμπλοκοποιημένων μορίων νερού προκαλεί αλλαγή της δομής του τρισδιάστατου πολυμερούς, όπως ακριβώς και στον τρικαρβαλλυλικό ψευδάργυρο, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται και ένα σημαντικό υπόβαθρο (background) στο ακτινογράφημα. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι η απομάκρυνση των κρυσταλλικών μορίων νερού της δομής πραγματοποιείται σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία και δεν προκαλεί ζημιά στην κρυσταλλικότητα του πλέγματος.

Στα σχήματα **(d)** και **(e)** βλέπουμε τα διαγράμματα σκόνης του δείγματος **(c)** μετά από έκθεση του σε υγρασία (ξηραντήρας με νερό για 24 ώρες) και σε «βρεγμένο» Et_2O (μία ώρα περίπου) αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις, το αποτέλεσμα είναι ότι το άνυδρο προϊόν επανακτά την αρχική δομή του.

Βασισμένοι στα παραπάνω εντυπωσιακά, ως προς την αντιστρεπτή προσρόφηση μορίων νερού, αποτελέσματα πραγματοποιήσαμε και για τα δύο σύμπλοκα μια σειρά πειραμάτων στα οποία αρχικά θερμάνσαμε διάφορα δείγματα αυτών στους 180°C για δύο ώρες περίπου. Οι υπολογισμοί απώλειας βάρους έδειξαν ότι τα σύμπλοκα «χάνουν» όλα τα μόρια νερού που περιέχουν (ενταγμένα και κρυσταλλικά). Στη συνέχεια προσθέσαμε στα άνυδρα



Σχήμα 191 (α),(β) Θεωρητικό και πειραματικό διαγράμμα σκόνης ακτίνων X του συμπλόκου $\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα (γ),(δ) Διαγράμματα σκόνης ακτίνων X των θερμικών ενδιαμέσων του συμπλόκου στους 110 °C και 180 °C, αντίστοιχα (ε) Διαγράμμα σκόνης ακτίνων X του δείγματος (δ) μετά από έκθεση του σε «θρεγμένο» διαλύτη (CHCl_3).



Σχήμα 192 (α) Θεωρητικό διαγράμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (5) (β) Πειραματικό διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (5) (γ) Διαγράμματα σκόνης ακτίνων Χ του θερμικού ενδιάμεσου του συμπλόκου (5) στους 110 °C (δ) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (γ) μετά από έκθεση του σε υδρατμούς και (ε) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (γ) μετά από έκθεση του σε υγρό διαλύτη (Et₂O).

στερεά «βρεγμένους» διαλύτες (CH₃Cl, MeOH, EtOH, PrOH, Et₂O). Μετά από διάστημα λίγων ωρών απομακρύναμε τους διαλύτες και αφού στεγνώσαμε ήπια τα στερεά υπολογίσαμε το ποσοστό της υγρασίας που είχε προσλάβει κάθε δείγμα. Παρατηρήσαμε ότι όλα σχεδόν τα δείγματα και των δύο συμπλόκων είχαν προσροφήσει τόσο τα κρυσταλλικά όσο και τα ενταγμένα μόρια νερού που περιείχαν αρχικά. Μάλιστα, τα IR φάσματα των δειγμάτων αυτών βρέθηκαν ίδια με αυτά των αρχικών συμπλόκων (σχήμα 158 και 165 αντίστοιχα).

Οι προσπάθειες που έγιναν για τη μέτρηση ισόθερμων προσρόφησης N₂ ήταν ανεπιτυχείς, καθώς ο κενός χώρος που βρέθηκε πειραματικά ήταν ελάχιστος. Το γεγονός αυτό αναμενόταν, επειδή φαίνεται η αλλαγή της δομής των δύο στερεών κατά την ξήρανση.

5 Τελικά Συμπεράσματα

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

Συνολικά παρασκευάστηκαν 12 δομικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα. Από αυτά όλα είναι πολυμερή μέσω δεσμών ένταξης, εκτός από το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, το οποίο είναι διμερές. Σε όλες τις περιπτώσεις που δεν έχουμε 3D πολυμερή ένταξης, δημιουργούνται τρισδιάστατες υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς.

Σε όλες τις περιπτώσεις έγινε τοπολογική μελέτη των πλεγμάτων που σχηματίζονται, εκτός από τις περιπτώσεις όπου τα πλέγματα που προέκυπταν ήταν ιδιαίτερα πολύπλοκα π.χ. τρικομβικά.

Πιστεύουμε ότι σε γενικές γραμμές εκπληρώθηκαν οι στόχοι που τέθηκαν στην αρχή της Διατριβής. Η στρατηγική της επιλογής εύκαμπτων υποκαταστατών για τη σύνθεση μέταλλο-οργανικών πλεγμάτων επιβραβεύτηκε από τη σύνθεση ενώσεων με σπάνια τοπολογική απεικόνιση και ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Σε όλες τις περιπτώσεις εκτός από το σύμπλοκο $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) τα πολυμερή απομονώθηκαν από ήπιες συνθήκες και από διαλύτη νερό, γεγονός που χαρακτηρίζει τις συνθετικές πορείες «πράσινες».

Οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις Zn(II) , Pr(III) με PTC^{3-} και Zn(II) με BTC^{4-} οδηγούν στο σχηματισμό 3D πολυμερών (σύμπλοκα $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (**1**) και (**5**) αντίστοιχα), ενώ οι ίδιες αλληλεπιδράσεις Co(II) και Cd(II) με BTC^{4-} οδηγούν στο σχηματισμό 2D πολυμερών (σύμπλοκα (**6**) και (**7**) αντίστοιχα).

Όταν στα συστήματα των αντιδράσεων Zn(II) - PTC^{3-} προστέθηκαν γεφυρωτικές βάσεις κατά Lewis, όπως 4,4'-bpy και 4,4'-bpyeta, απομονώθηκαν 2D πολυμερή με τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη διπλά αποπρωτονιωμένο (σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και (**2**) αντίστοιχα). Στις περιπτώσεις που προστέθηκαν χηλικές βάσεις κατά Lewis, όπως phen και terpy στα συστήματα M(II) / PTC^{3-} και M(II) / BTC^{4-} απομονώθηκαν συστηματικά 1D πολυμερή (σύμπλοκα (**3**), (**4**), (**8**) και (**9**)).

Στην προσπάθεια μας να χρησιμοποιήσουμε ανιονικούς χηλικούς υποκαταστάτες απομονώθηκαν δυαδικά συστήματα (σύμπλοκα (**10**) και (**11**)). Με υποκαταστάτη το 2-αιθυλμαλονικό οξύ απομονώθηκε (σύμπλοκο (**10**)) πολυμερές μίας διάστασης με μορφή έλικας, ενώ με το 2,2-διμεθυλμαλονικό οξύ απομονώθηκε πολυμερές δύο διαστάσεων. Φαίνεται ότι η θερμοδυναμική σταθερότητα των παραπάνω συστημάτων είναι ιδιαίτερα αυξημένη.

Στον πίνακα 40 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τοπολογίες των πολυμερών και υπερμοριακών πλεγμάτων που βρέθηκαν στην παρούσα Διατριβή.

Όσον αφορά τους τρόπους ένταξης των πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών σε πολλές περιπτώσεις είναι νέοι και ιδιαίτερα ενδιαφέροντες. Έτσι, το PTCH_3 (σύμπλοκα $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και (**1**)-(4)) εμφανίζεται ως πλήρως αποπρωτονιωμένος (σύμπλοκα $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και (**1**)) και ως διπλά αποπρωτονιωμένος (σύμπλοκα $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και (**2**)-(4)) υποκαταστάτης χρησιμοποιώντας όλα τα άτομα οξυγόνου για ένταξη ή μόνο αυτά που ανήκουν στις αποπρωτονιωμένες καρβοξυλομάδες. Στην περίπτωση του

$[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ δρα ως εξαδοντικός μ_6 υποκαταστάτης με μία από τις καρβοξυλομάδες σε *syn-anti* ένταξη και τις άλλες δύο σε *syn-syn* ένταξη, ενώ στην περίπτωση του συμπλόκου **(1)** δρα ως επταδοντικός μ_5 υποκαταστάτης με τη μία καρβοξυλική ομάδα χηλική, την άλλη χηλική γεφυρωτική και την τρίτη *syn-anti* γεφυρωτική.

Πίνακας 40 Απόδοση των τοπολογικών τύπων των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Διατριβή

α/α	Τύπος	Πολυμερές	Σύμβολο Schlafli	Τοπολογικός Τύπος
1	$[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D	$\{4^8, 6^2\}\{4^8, 6^7\}$ $\{4^3, 6^3\}^2\{4^6, 6^6, 8^3\}$	Νέος fsh
2	$[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1)	3D	$\{4^{12}, 6^{12}, 8^4\}\{4^6\}^2$	flu
3	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0D	$\{4^{24}, 6^4\}$	bcu
4	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2D	$\{4^4, 6^2\}$	Επίπεδο Subnikov
5	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	2D	$\{4^4, 6^2\}$ $[4^3]_2\{4^6, 6^6, 8^3\}$	Επίπεδο Subnikov
6	$[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	1D		
7	$[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4)	1D		
8	$[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	3D	$\{4^4, 6^{10}, 8\}\{4^4, 6^2\}$	Νέος
9	$[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6)	2D	$\{4^3\}^2\{4^6, 6^6, 8^3\}$ $\{4^4, 6^2\}$	kgd sql
10	$[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7)	2D	$\{4^4, 6^2\}$	sql
11	$[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8)	1D		
12	$[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)	1D		
13	$[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (10)	1D		
14	$[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (11)	2D	$\{4, 8^2\}$	fes

Το BTCH_4 εμφανίζεται ως πλήρως αποπρωτονιωμένος και ως διπλά αποπρωτονιωμένος υποκαταστάτης. Στην περίπτωση του συμπλόκου **(5)** δρα ως οκταδοντικός μ_6 υποκαταστάτης με τις δύο καρβοξυλομάδες χηλικές και τις άλλες δύο *syn-anti* γεφυρωτικές. Στην περίπτωση του συμπλόκου **(7)** εντάσσεται με δύο διαφορετικούς τρόπους: α) ως τετραδοντικός μ_4 με μονοδοντικές όλες τις καρβοξυλομάδες και β) ως οκταδοντικός μ_8 με όλες τις καρβοξυλομάδες *syn-syn* γεφυρωτικές. Όσον αφορά το σύμπλοκο **(6)** σε αυτό εντάσσεται ως α) μ_6 δεκαδοντικός με δύο καρβοξυλομάδες χηλικές γεφυρωτικές και τις άλλες δύο *syn-anti* γεφυρωτικές και β) μ_6 δωδεκαδοντικός με όλες τις καρβοξυλομάδες του χηλικές γεφυρωτικές.

Το αιθυλμαλονικό ανιόν συμπλοκοποιείται ως μ_2 γεφυρωτικός χηλικός υποκαταστάτης με τη μία καρβοξυλική ομάδα *syn-anti* γεφυρωτική και την άλλη μονοδοντική, ενώ το διμεθυλμαλονικό ανιόν συμπλοκοποιείται ως τετραδοντικός μ_3 υποκαταστάτης με τις καρβοξυλικές ομάδες να είναι *syn-anti* γεφυρωτικές.

Τα 3D πολυμερή του Zn(II) με το PTC^{3-} και το BTC^{4-} εμφανίζουν αντιστρεπτή απώλεια των κρυσταλλικών και ενταγμένων μορίων νερού, γεγονός που τα κάνει υποψήφια να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες υγρασίας ή ως αφυδατικά.

Επανερχόμενοι στους αρχικούς στόχους της Διατριβής και αναλογιζόμενοι τις δυσκολίες που συναντήσαμε στη σύνθεση και στο χαρακτηρισμό πολυμερών ένταξης, πιστεύουμε ότι τα εύκαμπτα βιολογικά σχετιζόμενα μόρια θα αποτελέσουν κατηγορία υποκαταστατών που θα «ανοίξει» νέους ορίζοντες στο ερευνητικό πεδίο που λέγεται «πολυμερή ένταξης» ή «μεταλλο-οργανικά πλέγματα».

6 Βιβλιογραφία

1. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH: Weinheim, 1995
2. J.-M. Lehn, *PNAS*, 99, 8, 2002, p.4763-4768
3. Α. Μεσημέρη, «Χημεία Καρβοξυλάτο Συμπλόκων των Τρισθενών Λανθανιδίων: Τεχνολογική και Βιολογική Σημασία», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2002
4. E. C. Constable, in *Electronic Materials, The Oligomer Approach* (editors: K. Muller and G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998, p.273-294
5. Jesse L. C. Rowsell, Omar M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 2004, p.3-14
6. Jesse L. C. Rowsell, Omar M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2005, p.4670-4679
7. Nathan W. Ockwig, Olaf Delgado-Friedrichs, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 38, 2005, p.176-182
8. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, Vol. 34, p.319-330
9. Jaheon Kim, Banglin Chen, Theresa M. Reineke, Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, David B. Moler, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, p.8239-8247
10. Michael J. Zaworotko, *Chem. Comm.*, 2001, p.1-9
11. Alexander J. Blake, Neil R. Champness, Peter Hubberstey, Wan-Sheung Li, Matthew A. Withersby, Martin Schroder, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 183, 1999, p.117-138
12. (α) F. Robinson, M. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1995, p.2413 (b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, Vol. 118, p.295
13. S. T. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, p.1461
14. C. S. Hong, Y. Do, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, p.5684
15. A. J. Blake, N. R. Champness, M. Crew, L. R. Hanton, S. Parsons, M. Schroder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, p.1533
16. R.-G. Xiong, S. R. Wilson, W. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, p.4089
17. J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, p.923
18. O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p.610
19. R. R. Reddy, M. V. Rajasekharan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p.5978
20. Suenaga, S. G. Yan, L. P. Wu, I. Ino, T. Kuroda - Sowa, M. Maekawa, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, p.1121
21. G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, 1999, p.377
22. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1975
23. Theresa M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, p.1651-1657
24. (a) Birnbaum, A., Cotton, F. A., Dori, Z.; Kapon, M., *Inorg. Chem.*, 1984, 23, p.1617-1619 (b)

- Malik, M. A.; Motevalli, M.; O'Brien, P., *Inorg. Chem.*, 1995, 34, p.6223-6225
25. (a) Clegg, W.; Little, I. R.; Straughan, B.P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1986, p.1283-1288
(b) Clegg, W.; Little, I. A.; Straughan, B.P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1985, p.73-74
26. O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, 378, p.703-706
27. Li, H.; C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 120, p.2186-2187
28. D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, p.451
29. M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, p.5416
30. M. - L. Tong, X.-M. Chen, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p.5278
31. M. Munakata, G. L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Horino, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, p.5651
32. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, p.601
33. I. Dance, *Crystengcomm*, 2003, 5, p.208
34. M. Winter, WebElements TM, The periodic table on the WWW, The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK, 2003, <http://www.webelements.com/>
35. J. C. Jeffery, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, 1997
36. P. W. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles, the Quest for Insight*, 3rd ed. W. H. Freeman, 2004
37. D. Laliberte, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, p.1776
38. G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, 2001
39. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p.48
40. B. Dolling, A. L. Gillon, A. G. Orpen, S. Jonathan, W. Xi-Meng, *Chem. Comm.*, 2001, p.567-568
41. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, p.3885
42. I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, p.1039
43. M. Scudder, I. Dance, *Crystengcomm*, 2001, 3, p.46
44. O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, Weinheim, 1993
45. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, 33, p.385
46. J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 1994, 6, p.322
47. J. S. Miller, A. J. Epstein, *MRS Bull.*, 2000, 25, p.21
48. J. S. Miller, A. J. Epstein, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 206, p.651
49. J. S. Miller, M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to materials I-III*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001

50. J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p.4392
51. S. J. Blundell, F. L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2004, 16, R 771
52. A. Rajca, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, p.2835
53. A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *Science*, 2001, 294, p.1503
54. F. Zuo, S. Zane, P. Zhou, A. J. Epstein, R. S. McLean, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.*, 1993, 73, p.5476
55. T. Takenobu, D. H. Chi, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Kubozono, A. N. Fitch, K.-i. Kato, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p.1897
56. Z. M. Wang, B. Zhang, H. Fujiwara, H. Kobayashi, M. Kurmoo, *Chem. Commun.*, 2004, p.416
57. D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, *J. Mat. Chem.*, 2004, 14, p.2713
58. H. J. Chen, Z. W. Mao, S. Gao, X. M. Chen, *Chem. Commun.*, 2001, p.2320
59. C. M. Liu, S. Gao, D. Q. Zhang, Y. H. Huang, R. G. Xiong, Z. L. Liu, F. C. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, p.990
60. K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, p.1270
61. T. M. Barclay, R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. K. Thompson, *Inorg. Chem.* 2003, 42, p.2261
62. G. Ballester, E. Coronado, C. Gimenez - Saiz, F. M. Romero, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, p.792
63. M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D.B. Amabilino, J. Vesiana, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p.586
64. H. Zhao, M. J. Bazile, J. R. Galan - Mascaros, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, p.1015
65. E. B. Vickers, T. D. Selby, M.S. Thorum, M. L. Taliaferro, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, p.6414
66. L. Ohrstrom, *Compt. Rend. Chimie*, 2005, in press
67. K. I. Pokhodnya, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Advanced Materials*, 2000, 12, p.410
68. V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, K. Scorda, S. P. Perlepes, O. Cador, O. Kahn, E. G. Bakalbassis, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p.2522
69. F. Mathevet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p.7465
70. S. Konar, P. S. Mukherjee, E. Zangrando, F. Lloret, N. R. Chaudhuri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, p.1561
71. T. E. Vos, Y. Liao, W.W. Shum, J. H. Her, P. W. Stephens, W. M. Reiff, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p.11630
72. R. G. Hicks, M. T. Lemaire, L. Ohrstrom, J. F. Richardson, L. K. Thompson, Z. Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, p.7154
73. T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, 1993, 262, p.1554

74. V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, p.9213
75. W. E. Buschmann, J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, p.2411
76. J. S. Miller, *MRS Bull.*, 2000, 25, p.60
77. J. M. Manriques, G. T. Yee, R. S. McLean, A. E. Epstein, J. E. Miller, *Science*, 1991, 252, p.1451
78. P. Gutlich, P. J. van Koningbruggen, F. Renz, in: *Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes*, T. Schonherr (Ed.) *Structure and Bonding*, Vol. 107, Springer, 2004, p.27
79. J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.*, 2005, p.2062
80. O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, 1998, 279, p.44
81. V. Niel, J. M. Martinez - Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, p.3838
82. G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, 2002, 298, p.1762
83. A. Galet, V. Niel, M. C. Munoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p.14224
84. V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, 2003, p.1248
85. A. Galet, M. C. Munoz, V. Martinez, J. A. Real, *Chem. Commun.*, 2004, p.2268
86. Y. Garcia, V. Niel, M. C. Munoz, J. A. Real, in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, P. Gutlich, H. A. Goodwin (Eds.) *Topics in Current Chemistry*, 233, 2004, p.229
87. K. S. Murray, C. J. Kepert, in: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, P. Gutlich, H. A. Goodwin (Eds.) *Topics in Current Chemistry*, 233, 2004, p.193
88. O. R. Evans, W. B. Lin, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, p.511
89. W. B. Lin, L. Ma, O. R. Evans, *Chem. Commun.*, 2000, p.2263
90. J. A. Schlueter, U. Geiser, J. L. Manson, *Journal de Physique IV*, 2004, 114, p.475
91. Y. Morita, T. Murata, K. Fukui, S. Yamada, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, H. Kitagawa, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, p.2739
92. J. J. Zhang, T. L. Sheng, S. M. Hu, S. Q. Xia, G. Leibelng, F. Meyer, Z. Y. Fu, L. Chen, R. B. Fu, X. T. Wu, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, p.3963
93. H. F. Zhu, Z. H. Zhang, W. Y. Sun, T. Okamura, N. Ueyama, *Cryst. Growth Des.*, 2005, 5, p.177
94. J. P. Zhang, Y. Y. Lin, X. C. Huang, X. M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p.5495
95. E. Y. Lee, S. Y. Jang, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, p.6374
96. S. Hu, M. L. Tong, *Dalton Trans.*, 2005, p.1165
97. Z. He, E. Q. Gao, Z. M. Wang, C. H. Yan, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, p.862

98. L. Han, R. H. Wang, D. Q. Yuan, B. L. Wu, B. Y. Lou, M. C. Hong, *J. Mol. Struct.*, 2005, 737, p.55
99. P. Y. Feng, X. H. Bu, N. F. Zheng, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, p.293
100. D. T. de Lill, N. S. Gunning, C. L. Cahill, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, p.258
101. C.-D. Wu, H. L. Ngo, W. Lin, *Chem. Commun.*, 2004, p.1588
102. W. Dong, Y. Q. Sun, B. Yu, H. B. Zhou, H. B. Song, Z. Q. Liu, Q. M. Wang, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, P. Cheng, *New J. Chem.*, 2004, 28, p.1347
103. W. Chen, J. Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H. M. Yuan, J. S. Chen, S. N. Wang, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, p.944
104. D. E. Akporiaye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, p.2456
105. C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, 1996, 8, p.13
106. P. J. Langley, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, p.279
107. L. Z. Vilenchik, J. P. Griffith, N. St Clair, M. A. Navia, A. L. Margolin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, p.4290
108. M. E. Davis, *Nature*, 2002, 417, p.813
109. M. E. Davis, *Chem. Eur. J.*, 1997, 3, p.1745
110. W. Buchner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Buchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH, Weinheim, 1989
111. D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, p.273
112. M. J. Rosseinsky, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, 73, p.15
113. Q. Wei, S. L. James, *Chem. Commun.*, 2005, p.1555
114. G. Orive, R. M. Hernandez, A. R. Gascon, A. Dominguez-Gil, J. L. Pedraz, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, 14, p.659
115. N. Jibry, R. K. Heenan, S. Murdan, *Pharm. Res.*, 2004, 21, p.1852
116. T. Coviello, F. Alhaique, C. Parisi, P. Matricardi, G. Bocchinfuso, M. Grassi, *J. Controlled Release*, 2005, 102, p.643
117. N. L. Rossi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2003, 300, p.1127
118. B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E.W. Bittner, B. C. Brockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 44, p.72
119. X. B. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science*, 2004, 306, p.1012
120. T. Dueren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2004, 20, p.2683
121. M. Otake, *Catal. Surv. Jpn.*, 1998, 2, p.209

122. A. J. Fletcher, E. G. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p.9750
123. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, 2000, 404, p.982
124. K. Endo, T. Koike, T. Sawaki, O. Hayashida, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, p.4117
125. U. Muller, O. Metelkina, H. Junicke, T. Butz, O. M. Yaghi, *Applications: USUS,(BASF Akiengesellschaft, Germany;Michigan State University)*. 2004, 2002-2800132004081611
126. E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, p.9574
127. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, 378, p.703
128. C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, p.5158
129. B. Kesanli, W. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 246, p.305
130. D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, p.6106
131. G. A. Ozin, *Supramol. Chem.*, 1995, 6, p.125
132. R. C. Mehrotra and R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, 1983
133. G. B. Deason and R. J. Philips, *Coordination Chemistry Revolution*, 33, 1980, p.227
134. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th edit., Wiley, New York, 1986
135. H. O. Desseyn, in *the Chemistry of Acid Derivatives*, (Editor: S. Patai), London, 1983
136. Russell, J. B.; Van Soest, P.J. *In vitro* ruminal fermentation of organic acids common in forage. *Appl. Environ. Microbiol.*, 47, 1984, p.155-159
137. Russell, J. B.; Forsberg, N. Production of tricarballic acid by rumen microorganisms and its potential toxicity in ruminant tissue metabolism. *Br. J. Nutr.* 56, 1986, p.153-162
138. Russell, J. B.; Mayland F. H., *J. Sci. Food Agric.*, 1987, 40, p.205-212
139. Alexander Bralley, Richard S. Lord, *Laboratory Evaluations in Molecular Medicine Nutrients, Toxicants and Cell Regulators*
140. William P. Norred, Ronald D. Plattner, Mary Ann Dombrink-Kurtzman, Filmore I. Meredith, Ronald T. Riley, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 147, 1997, p.63-70
141. Jack E. Richman, Yu-Chen Chang, Spiros Kambourakis, K. M. Draths, Erick Almy, Kristi D. Snell, Gale M. Strasburg, J. W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1996, p.11587-11591
142. Abdel - Sattar S. Hamad Eldazwy, *Molecules*, 5, 2000, p.665-673
143. Singh, B.; Liesch, J. M.; Lingham, R. B.; Goetz, M. A.; Gibbs, J. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, p.11606
144. Eric W. Sydenham, Sonja Stockenstrom, Pieter G. Thiel, Gordon S. Shephard, Klaus R. Kock,

Walter F. O. Marasas, *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1995, p.1198-1201

145. Nickolas J. S. Harmat, Silvia Mangani, Enzo Perrotta, Danilo Giannotti, Rossano Nannicini, Maria Altamura, *Tetrahedron Letters*, 2000, 41, p.1261-1264

146. Craig D. Boyle, Yoshito Kishi, *Tetrahedron Letters*, 36, 26, 1995, p.4579-4582

147. F. Caloni, M. Spotti, G. Pompa, F. Zucco, A. Stammati, I. De Angelis, *Toxicon*, 40, 2002, p.1181-1188

148. Jun-Jie Yin, Mitchell J. Smith, Robert M. Eppley, Annette L. Troy, Samuel W. Page, James A. Sphon, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 335, 1, 1996, p.13-22

149. Hendrich, S., Miller, K. A., Wilson, T. M., Murphy, P.M., *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1993, p.1649-1654

150. Hopmans, E. C., Murphy, P.A., *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1993, p.1655-1658

151. F. A. Cotton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1961, 2000

152. S. J. Lippard and J. M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994

153. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, 1999

154. F. A. Cotton in *Transition Metal Chemistry* (editors: A. Muller and E. Diemann), Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1981, p.1-8

155. S. Cotton, *Lanthanides and Actinides*, MacMillan Education Ltd, London, 1991

156. Long Pan, E. Brice Woodlock and Xiao tai Wang, *Inorganic Chemistry*, 39, 2000, p.4174-4178

157. Nathaniel L. Rosi, Jaheon Kim, Mohamed Eddaoudi, Banglin Chen, Michael O'Keefe and Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, p.1504-1518

158. Chong-Bo Liu, Meng-Xiao Yu, Xiang-Jun Zheng, Lin-Pie Jin, Song Gao, Shao - Zhe Lu, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2005, p.2687-2696

159. Robert J. Hill, De-Liang Long, Peter Hubberstey, Martin Schroder, Neil R. Champness, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2005, p.2414-2419

160. Robert J. Hill, De-Liang Long, Neil R. Champness, Peter Hubberstey, Martin Schroder, *Accounts of Chemical Research*, 38, 2005, p.337-350

161. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, Vol. 34, p.319-330

162. Jaheon Kim, Banglin Chen, Theresa M. Reineke, Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, David B. Moler, Michael O'Keeffe, Omar M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, Vol. 123, p.8239-8247

163. B. Rather, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 2003, p.830

164. Y.-Q. Zheng, J.- L. Lin, Z. - P. Kong, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, p.2590

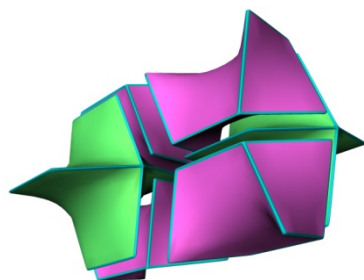
165. Y.-Q. Zeng, E.-B. Ying, *Polyhedron*, 2005, 24, p.397
166. (α) A.Altomare, M.C.Burla, M.Camalli, G.L.Cascarano, C.Giacavazzo, A.Guagliardi, A.G.G.Moliterni, G.Polidori, R.Spagna, *J.Appl.Cryst.*, 1999, 32, p. 115-119, (β) G.M.Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, University of Gottingen, Germany, 1993, (γ) X-Seed V.2.05, L.J. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, 2001, 1, p. 189 (δ) TOPOS V.4.0. Professional, V.A.Blatov, A.P.Sherchenko, Samara State Univers. H., 443011, Samara, Russia (ε) O. Delyade – Friedvichs, *Discr. Comput. Geom.*, 2005, 33, p. 67
167. (α) Ju-Hsiou Liao, Shi-Hao Cheng, Ching-Ting Su, *Inorganic Chemistry Communications*, 2002, 5, p.761-764, (β) P.G.Sammes, G.Yahioglou, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, p. 327, (γ) C.A.Hunter, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, p. 101
168. Miguel Quiros, David M. L. Goodgame, David J. Williams, *Polyhedron*, Vol. 11, No. 11, 1992, p.1343-1348
169. M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Tsohos, V. Papaefthymiou, N.Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, p.13266-13267
170. Edward N. Baker, Heather M. Baker, Bryan F. Anderson, Roger D. Reeves, *Inorganica Chimica Acta*, 78, 1983, p.281-285
171. Zhao-Hui Zhou, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, p.4289-4290
172. Zhao-Hui Zhou, Hui Zhang, Ya-Qi Jiang, Dong-Hai Lin, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, *Transition Metal Chemistry*, 24, 1999, p.605-609
173. M. Matzapetakis, N. Karlignano, A. Bino, M. Danakali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.*, 39, 2000, p. 4044-4051
174. X.-H. Zhou, Y.-H. Xung, J.-Q. Xu, D.-M. Li, R.-Z. Wang, S.-Q. Liu, Q.-X. Zeng, *Solid State Sciences*, t.1, 1999, p.189-198
175. M. Danakali, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* 42, 2003, p.4632-4639
176. Xiang Hao, Yongge Wei, Shiwei Zhang, *Transition Metal Chemistry*, 26, 2001, p.384-387
177. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, p.1349
178. S. P. Perlepes, J. C. Huffman, G. Christou, *Polyhedron*, 11, 1992, p.1471.
179. (a) E. Dubler, U.K. Haerring, K. H. Scheller, P. Baltzer, H. Sigel, *Inorg. Chem.*, 23, 1984, p.3785
(b) T. Tokii, N. Watanabe, M. Nakashima, Y. Muto, M. Morooka, S. Ohba, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1990, p.364
180. Yang Su, Shuangquan Zang, Yizhi Li, Huizhen Zhu, Qingjin Meng, *Cryst. Growth Des.*, 7, 2007, p.1277
181. S. Horike, S. Bureekaew, S. Kitagawa, *Chem. Comm.*, 2008, p.471

182. K. P. Rao, C. N. R. Rao, *Inorg. Chem.*, 46, 2007, p.2511
183. G. J. McManus, J. J. Perry, M. Perry, B. D. Wagner, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2007, p.9094
184. Meng Tack Ng, T. C. Deivaraj, W. T. Klooster, G. J. McIntyre, J. J. Vittal, *Chem. – Eur. J.*, 10, 2004, p.5853
185. R. Carballo, B. Covelo, M. S. El Fallah, J. Ribas, E. M. Vazquez-Lopez, *Cryst. Growth Des.*, 7, 2007, p.1069
186. M. G. Amiri, G. Mahmoudi, A. Morsali, A.D. Hunter, M. Zeller, *Cryst. Eng. Comm.*, 9, 2007, p.686
187. M. Mascal, L. Infantes, J. Chisholm, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, 2006, p.32
188. G. Tamasi, R. Cini, *Dalton Trans.*, 2003, p.2928
189. R. C. Finn, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, p.856
190. F. Dumitru, E. Petit, A. van der Lee, M. Barboiu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, p.4255
191. L. S. Gelfand, F. J. Iaconianni, L. L. Pytlewski, A. N. Specca, C. M. Mikulski, N. M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1980, 42, p.377
192. E. V. Brusau, G. E. Narda, J. C. Pedregosa, G. Echeverria, G. M. Punte, *J. Solid State Chem.*, 1999, 143, p.174
193. Ν. Π. Λαλιώτη, «Μελέτη των Τριαδικών Συστημάτων $Zn(II)/RCO_2^-/N$ -Δότες: Συμβολή σε θέματα Βιοανόργανης Χημείας Μοριακών Υλικών», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 1999
194. M. J. Schmelz, I. Nakagawa, S.-I. Mizushima, J. V. Quagliano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, p.287
195. Σ. Πασχαλίδου, «Αντιδράσεις Τετρακαρβοξυλάτο Ενώσεων του Διχαλκού (II) με Μονοδοντικούς, Διδοντικούς και Πολυδοντικούς Οργανικούς Υποκαταστάτες», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 1996
196. M. D. Grillone, F. Benetollo, G. Bombieri, *Polyhedron*, 1991, 10, p.2171
197. R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, 1983
198. (α) H. O. Desseyn, *In The Chemistry of Acid Derivatives*, (Editor: S. Patai), Wiley, New York, 1992, Vol.2, Ch.7, p.272, 281-284 (β) L. G. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1954
199. H. Xiaojun, W. Xintang, *Polyhedron*, 1991, 10, p.1491
200. A. A. Khan, K. Iftikhar, *Polyhedron*, 1994, 13, p.3199
201. R. T. Conley, *Infrared Spectroscopy*, 2nd edition, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1972
202. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd edition, Wiley, New York, 1958

- 203.** S. Sinha, *Z. Naturforsch.*, 1965, 20a, 1661
- 204.** A. K. Boudalis, Y. Nastopoulos, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, *Z. Naturforsch.*, 2001, 56b, p.122
- 205.** S. De Beukeleer, H. O. Desseyn, S. P. Perlepes, E. Manessi-Zoupa, *Transition Metal Chemistry*, 1994, 19, p.468

7 Παράρτημα

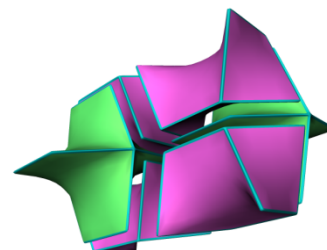
Κατάλογος Συμβόλων & Συντομογραφιών



A	αποδέκτης (acceptor, δεσμοί υδρογόνου)
Å	μονάδα μήκους (Angstrom)
b	ευρεία κορυφή (φασματοσκοπία)
BDC	τερεφθαλικό διανιόν ή 1,4-δικαρβοξυβενζολικό διανιόν
BTC	1,3,5-τρικαρβοξυβενζολικό τριανιόν
B.M.	μαγνητόνη Bohr
2,2'-bpy	2,2'-διπυριδίνη
4,4'-bpy	4,4'-διπυριδίνη
bpy-eta	1,2-δισ(4-πυριδιλ)αιθάνιο
bpy-ete	1,2-δισ(4-πυριδιλ)αιθυλένιο
γ	δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (φασματοσκοπία IR)
CHCl ₃	χλωροφόρμιο
C ₂	κρυσταλλογραφικός άξονας δεύτερης τάξης
δ	δόνηση παραμόρφωσης εντός επιπέδου (φασματοσκοπία IR)
Δ	διαφορά
δ _{as} , δ _s , δ _d	παραμόρφωση εντός επιπέδου (οι δείκτες as, s και d υποδηλώνουν αντισυμμετρικό, συμμετρικό και εκφυλισμένο τρόπο δόνησης αντίστοιχα)
D	δότης (donor, δεσμοί υδρογόνου)
dimetmalH ₂	διμεθυλμαλονικό οξύ
DHS	3-dehydroshikimic acid
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο
DMSO	διμεθυλοσουλφοξύδιο
DTA	διαφορική θερμική ανάλυση
EDTA	αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ανιόν
EPR, ESR	ηλεκτρονικός παραμαγνητικός συντονισμός
etmalH ₂	αιθυλμαλονικό οξύ
Et ₂ O	διαιθυλαιθέρας
EtOH	αιθανόλη
Et ₃ N	τριαιθυλαμίνη
Far-IR	άπω υπέρυθρη περιοχή (φασματοσκοπία)

FT	μετασχηματισμός Fourier
g	παράγοντας g (μαγνητοχημεία)
η, η^1, η^2	τύποι ένταξης υποκαταστατών
H ₄ cit	κιτρικό οξύ
H ₃ PTC	τρικαρβαλλυλικό οξύ
H ₄ BTC	1,2,3,4-τετρακαρβοξυ-βουτάνιο
inter-	δια-
intra-	ενδο-
IR	περιοχή υπερύθρου (φασματοσκοπία)
λ	μήκος κύματος
L	γενικό σύμβολο υποκαταστάτη
L ₁	PTC ³⁻
L ₂	BTC ⁴⁻
L ₃	etmal ²⁻
L ₄	dimetmal ²⁻
μ, μ_2, μ_3, μ_6	γεφυρωτικοί τύποι ένταξης υποκαταστατών
μ_{eff}	ενεργή μαγνητική ροπή
m	μέτριας έντασης ταινία (φασματοσκοπία)
mb	μέτριας έντασης και ευρεία ταινία (φασματοσκοπία)
M	συμβολισμός μετάλλου
MB	μοριακό βάρος
Me-	ομάδα μεθυλίου
Me ₂ CO	ακετόνη
MeCN	ακετονιτρίλιο
MeEtCO	μεθυλοαιθυλοακετόνη
MeOH	μεθανόλη
ν	δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
ν_{as}	αντισυμμετρική δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
ν_{s}	συμμετρική δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
n	σύμβολο πολυμερισμού
NaOH	υδροξείδιο του νατρίου
NLO	υλικά με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες
NMR	φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
OAc	οξικό ιόν
π	δόνηση κάμψης εκτός του επιπέδου (φασματοσκοπία)

phen	1,10-φαινανθρολίνη
py	πυριδίνη
py ₂ S	4,4'-διπυριδυλοσουλφίδιο
ρ_r , ρ_w	δονήσεις αιώρησης και σείσης αντίστοιχα (φασματοσκοπία)
R	ομάδα αλκυλίου
S	συμβολισμός διαλύτη
s	ισχυρής έντασης ταινία (φασματοσκοπία)
salpnH ₂	N,N'-δισ(σαλικυλιδενη)-1,3διάμινο προπάνιο
sb	ισχυρής έντασης και ευρεία ταινία (φασματοσκοπία)
sh	ώμος (φασματοσκοπία)
T	θέρμανση, απόλυτη θερμοκρασία
tcn	τετρακυανοαιθυλένιο
TCNB	1,2,4,5-τετρακυανοβενζόλιο
terpy	2,2':6,2''-τριπυριδίνη
TG	Θερμοσταθμική ανάλυση
UV	περιοχή υπεριώδους (φασματοσκοπία)
VIS	περιοχή ορατού (φασματοσκοπία)
vs	πολύ ισχυρή ταινία (φασματοσκοπία)
W	H ₂ O
w	ασθενής ταινία (φασματοσκοπία)
χ_g	μαγνητική επιδεκτικότητα ανά γραμμάριο
χ_M	γραμμομοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα
χ_M'	διορθωμένη γραμμομοριακή επιδεκτικότητα
ω	παλλόμενη δόνηση (φασματοσκοπία IR)
Z	ατομικός αριθμός



Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 Οι δομικές μονάδες που διαμορφώνουν τα πολυμερή ένταξης. Διάφοροι συνδυασμοί μεταλλοϊόντος με υποκαταστάτη, οι οποίοι οδηγούν στο σχηματισμό 1D, 2D και 3D πολυμερών.....	7
Σχήμα 2 Σχηματική αναπαράσταση πολυμερών ένταξης μίας, δύο και τριών διαστάσεων. Οι οργανικοί γεφυρωτικοί υποκαταστάτες έχουν τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα μεταξύ των ατόμων δότη (E). Το άτομο δότη (E) μπορεί να είναι O, N, S, Se κ.τ.λ.....	8
Σχήμα 3 Πρόοδος (α) των μέταλλο-οργανικών δομών (MOF's) που δημοσιεύτηκαν στην CSD από το 1972 έως το 2002. Η ανακάλυψη των MOF's είναι εκθετική και τα τελευταία χρόνια ραγδαία (β) του χρόνου διπλασιασμού όλων των δομών (κόκκινο), των εκτεταμένων μέταλλο-οργανικών δομών (1-D, 2-D, 3-D MOF's) (πράσινο) και των τρισδιάστατων μέταλλο-οργανικών δομών (3-D MOF's) (μπλε).....	9
Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση μιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας SBU.	10
Σχήμα 5 Σχηματικές απεικονίσεις διαφόρων τύπων ανόργανων SBU's καθώς και οι τοπολογίες τους [9].....	10
Σχήμα 6 (α) Διαδικασία συναρμολόγησης του εύκαμπτου MOF από μεταλλικά ιόντα και την 4,4'-διπυριδίνη [8]. (β) Διαδικασία συναρμολόγησης του άκαμπτου MOF από μεταλλικά ιόντα και τον τερεφθαλάτο υποκαταστάτη [8].	12
Σχήμα 7 Διάφοροι τύποι μονοδιάστατων πλεγμάτων (έλικα, αλυσίδα τύπου zig-zag και σκάλα από αριστερά προς τα δεξιά).....	13
Σχήμα 8 Διάφοροι τύποι δισδιάστατων πλεγμάτων (οριζόντια τούβλα, διπλοστιβάδα και ψαροκόκαλο από αριστερά προς τα δεξιά).	13
Σχήμα 9 Το κλασικό τρισδιάστατο κυβικό πλέγμα.....	14
Σχήμα 10 Άποψη της δομής του 1D πολυμερούς συμπλόκου $\{[Ag(4,4'-bpy)]BF_4\}_\infty$ [11]	14
Σχήμα 11 Άποψη της δομής του 2D πολυμερούς συμπλόκου $\{[Ag(4,4'-bpy)]NO_3\}_\infty$ [12]	14
Σχήμα 12 Άποψη της δομής του 3D πολυμερούς συμπλόκου $Zn_4O(BDC)_3(DMF)_8(C_6H_5Cl)$, (BDC = τερεφθαλικό διανιόν) [8].....	15
Σχήμα 13 Σχηματική παρουσίαση δύο τρισδιάστατων πολυμερών [9] που αποτελούνται από δύο ανεξάρτητα αδαμαντοειδή δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration) (α) $Zn(ADC)_2 \cdot (HTEA)_2$, (β) $Zn_2(ATB) \cdot (H_2O)(H_2O)_3(DMF)_3$	16
Σχήμα 14 Σχηματική παρουσίαση του κεντροσυμμετρικού τρισδιάστατου πολυμερούς [9] $Zn_3O(HBTB)_2(H_2O)(DMF)_{0.5}(H_2O)_3$. Το πολυμερές αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, ταυτόσημα δίκτυα που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο (2-fold interpenetration).	16
Σχήμα 15 Οι δομές των οργανικών καρβοξυλάτο υποκαταστατών BTB^{3-} , ATB^{4-} και ADC^{2-}	17
Σχήμα 16 Σχηματικό διάγραμμα στο οποίο φαίνονται τα κανάλια που προκύπτουν με	

αλληλοδιείσδυση (interpenetration) τετραγωνικών δισδιάστατων πλεγμάτων μεταξύ τους.....	17
Σχήμα 17 Μερικοί δυνητικά ανιοντικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ουδέτερων πολυμερών ένταξης.....	18
Σχήμα 18 Η μοριακή δομή (αριστερά) και μια άποψη του πολυμερούς [16] (δεξιά), κατά μήκος του άξονα a , της ένωσης $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{isonic})_2]_n$	18
Σχήμα 19 Απεικόνιση δύο ουδέτερων πολυμερών ένταξης με τύπους $[\text{Co}(\text{SCN})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n \cdot 2\text{nEt}_2\text{O}$ [17] (αριστερά) και $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{py}_2\text{S})_2]_n$ [18] (δεξιά).....	19
Σχήμα 20 Απεικόνιση του 1D ουδέτερου πολυμερούς με τύπο $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{N}_3)(\text{salpn})]_n$ [19].	19
Σχήμα 21 Απεικόνιση του 2D ουδέτερου πολυμερούς με τύπο $[\text{CoCl}_2(\text{py}_2\text{S})]_n$ [20], το οποίο αποτελείται από δύο ανεξάρτητα επίπεδα δίκτυα τετραγώνων που εισχωρούν το ένα μέσα στο άλλο.....	20
Σχήμα 22 Δύο διαφορετικές απεικονίσεις των πολυμερών κατιονικών συμπλόκων [20] $[\text{Cu}(\text{btmp})_2]_n^+$ (2D) (αριστερά) και $[\text{Ag}(\text{btmp})_2]_n^+$ (3D) (δεξιά).....	20
Σχήμα 23 Σχηματική απεικόνιση του 2D ανιοντικού πολυμερούς $\{[\text{NHMe}_3][\text{Cu}(\text{CS}_4)]\}_n$. Τα ιόντα NHMe_3^+ έχουν παραληφθεί.	21
Σχήμα 24 Διάφοροι τύποι πλεγμάτων που αντιστοιχούν σε απλές ανόργανες ενώσεις (a : srs, b : ths, c : hex, d : pto, e : nbo, f : dia, g : pts, h : sqc και i : rcu).....	22
Σχήμα 25 Σχηματική απεικόνιση του υποκαταστάτη btmp	24
Σχήμα 26 Οι δομές των υποκαταστατών 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy) και 4,4'-διπυριδυλο-σουλφίδιο (py_2S)	25
Σχήμα 27 Σχηματική αναπαράσταση των μοριακών συμπλόκων a και b (αριστερά) και των εκτεταμένων δικτύων c και d (δεξιά).	26
Σχήμα 28 Οι δομές των δισδιάστατων πολυμερών $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_n$ (αριστερά) και $[\text{Ag}(2,4'\text{-bpy})(\text{ClO}_4)]_n$ (δεξιά).....	27
Σχήμα 29 Η δομή του υποκαταστάτη TCNB.	28
Σχήμα 30 Η μοριακή δομή (επάνω) και ένα διάγραμμα πλήρωσης χώρου κατά μήκος του άξονα a (κάτω) του δισδιάστατου πολυμερούς $\{[\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3](\text{PF}_6)_2(\text{Me}_2\text{CO})_4\}_n$. Τα αντισταθμιστικά ανιόντα PF_6^- και τα μόρια της Me_2CO έχουν παραληφθεί.....	29
Σχήμα 31 Η μοριακή δομή (δεξιά) και η τοπολογική απεικόνιση (πάνω) του συμπλόκου $\{[\text{Cu}_2(\text{TCNB})_3](\text{PF}_6)_2\}_n$. Στο επάνω διάγραμμα φαίνονται (α) η διείσδυση του ενός ανεξάρτητου δικτύου μέσα στο άλλο και (b) η τρισδιάστατη Πορώδης δομή του συμπλόκου. Τα ανιόντα PF_6^- καταλαμβάνουν τους πόρους του πολυμερούς.	30
Σχήμα 32 Σχηματική παράσταση της ενέργειας των δεσμικών αλληλεπιδράσεων για διαφορετικούς τύπους πλεγμάτων (γ) και οι ενέργειες ενεργοποίησης για τον σχηματισμό σύνδεσης δικτύου. Η σχέση δεν είναι γραμμική.	31
Σχήμα 33 Σχηματική παράσταση πλεγμάτων με ίδιες και διαφορετικές τοπολογίες.	32
Σχήμα 34 Ο συμβατικός τρόπος παρουσίασης της δομής της ρεσορκινόλης. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι δεσμοί υδρογόνου, ενώ παραλείπονται τα άτομα υδρογόνου.	33
Σχήμα 35: Η ρεσορκινόλη σχηματίζει ένα τρισδιάστατο πλέγμα τριών συνδέσεων μέσω	

δεσμών υδρογόνου, με κάθε μόριό της να βρίσκεται σε δακτύλιο που περιέχει 10 κόμβους. Τα δεκάγωνα είναι οι μικρότεροι δακτύλιοι που υπάρχουν στο πλέγμα και αυτό ονομάζεται (10,3)-d ή utr. Το συγκεκριμένο πλέγμα αποτελεί ένα από τα πρώτα οργανικά πλέγματα που μελετήθηκαν.	33
Σχήμα 36 Δύο τρισδιάστατα πλέγματα, τα οποία δείχνουν α) γενικές ιδιότητες και β) ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως χειρικότητα των καναλιών (qtz, αριστερά) και διαφορετικούς δομικούς λίθους (pto, δεξιά).	34
Σχήμα 37 Τα σύμπλοκα γενικά χαρακτηρίζονται από χαμηλά κινητικά φράγματα για τη διάσπαση και το σχηματισμό δεσμών.	36
Σχήμα 38 Ο κλασικός δεσμός υδρογόνου. Όταν ο δεσμός είναι πολύ ισχυρός η απόσταση d είναι μικρή και η γωνία θ πλησιάζει τις 180°.	37
Σχήμα 39 Ένα τρισδιάστατο πλέγμα μέσω δεσμών υδρογόνου.	38
Σχήμα 40 Παράδειγμα πλέγματος που δημιουργείται από ασθενείς δεσμούς υδρογόνου στην ένωση [H ₂ bry][FeCl ₅]. Το σχήμα δείχνει επίσης τη χρήση των όρων «συνθόνη» και «τεκτόνη».	39
Σχήμα 41 Οι δύο κατηγορίες π – αλληλεπιδράσεων.	40
Σχήμα 42 Το πλέγμα που σχηματίζεται στο πολυμερές [Ag(4,4'-bry)]NO ₃ από τις αρτζεντοφιλικές αλληλεπιδράσεις (μήκος δεσμού 2,98Å).	40
Σχήμα 43 Οι διμεταλλικές ενώσεις τύπου πρωσικού μπλε αποτελούν σημαντική κατηγορία μοριακών μαγνητών με δομή πλέγματος τύπου pcu.	42
Σχήμα 44 Η κατασκευή ενός υλικού NLO. A: αλληλοαναιρούμενα δίπολα, B: Μη αναιρούμενα δίπολα.	43
Σχήμα 45 Ένα υλικό με NLO ιδιότητες. Έχει δομή dia.	43
Σχήμα 46 1,2-προπανοδιόλη παγιδευμένη σε πορώδες πλέγμα srs της ένωσης [Ni ₃ (1,3,5-καρβοξυβενζόλιο) ₂]	45
Σχήμα 47 Ιοντικό Na(O ₂ CMe).	47
Σχήμα 48 Διάφοροι τρόποι συμπλοκοποίησης του RCO ₂ ⁻ : I: anti μονοδοντικός τερματικός II: syn μονοδοντικός τερματικός III: διδοντικός συμμετρικός χηλικός IV: διδοντικός μη συμμετρικός χηλικός V: syn,syn διδοντικός γεφυρωτικός VI: anti,anti διδοντικός γεφυρωτικός VII: syn,anti διδοντικός γεφυρωτικός VIII: το ένα μόνο από τα καρβοξυλάτα οξυγόνα γεφυρώνει δύο μεταλλοϊόντα IX: το ελεύθερο άτομο οξυγόνου αλληλεπιδρά ασθενώς με το ένα μεταλλοϊόν X: syn,syn διδοντική-γέφυρα & μονοατομική γέφυρα XI: anti,anti χηλική & μονοατομική γέφυρα XII: syn,anti χηλική & διπλή μονοατομική γέφυρα.	48
Σχήμα 49 Ψευδογεφυρωτική διευθέτηση του καρβοξυλάτο O που δεν εντάσσεται με το μέταλλο.	50
Σχήμα 50 Μετατροπή του trans-ακονιτικού οξέος σε τρικαρβαλλυλικό οξύ [138].	52
Σχήμα 51 Η προτεινόμενη δομή του συμπλόκου του τρικαρβαλλυλικού οξέος με δισθενή ιόντα M ²⁺ (όπου M: Zn, Mg, Ca).	53
Σχήμα 52 Οξειδωση του αρωματικού μεταβολίτη DHS σε γαλλικό οξύ.	54

Σχήμα 53 Οι χημικοί τύποι των (α) φουμονισινών B ₁ και B ₂ [146], (β) τοξίνης T _A [146], και (γ) ακτινοπλανικού οξέος [142].	55
Σχήμα 54 Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος (MM ⁺ βελτιστοποιημένη δομή).	56
Σχήμα 55 Το τριανιόν του οργανικού υποκαταστάτη H ₃ BTC.	62
Σχήμα 56 Το περιβάλλον ένταξης του 9-ενταγμένου Er ^{III} στο 3D σύμπλοκο [Er(BTC)(H ₂ O) ₂] _n 2.5nH ₂ O.	62
Σχήμα 57 Οι τρόποι ένταξης των καρβοξυλάτο ομάδων του υποκαταστάτη BTC ³⁻ στο σύμπλοκο [Er(BTC)(H ₂ O) ₂] _n 2.5nH ₂ O.	63
Σχήμα 58 Το πολυμερές δίκτυο του συμπλόκου [Er(BTC)(H ₂ O) ₂] _n 2.5nH ₂ O, όπως παρατηρείται κατά μήκος του άξονα b.	63
Σχήμα 59 Απεικόνιση των «καναλιών» του συμπλόκου [Er(BTC)(H ₂ O) ₂] _n 2.5nH ₂ O, όπως αυτά παρατηρούνται κατά μήκος του άξονα c. Τα «φιλοξενούμενα» (guest) μόρια H ₂ O παραλείπονται χάριν απλότητας.	64
Σχήμα 60 (α) Απεικόνιση των SBUs που σχηματίζουν μία ράβδο (b) οι SBUs με τα ιόντα Tb(III) απεικονίζονται ως πολύεδρα (c) άποψη του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκου [Tb(BTC)(H ₂ O) _{1.5} DMF] _n , στο οποίο οι ανόργανες SBUs συνδέονται μέσω του βενζολικού δακτυλίου του οργανικού υποκαταστάτη H ₃ BTC. Τα «φιλοξενούμενα» (guest) μόρια H ₂ O και DMF παραλείπονται χάριν απλότητας. (κόκκινο: O, μαύρο: C, μπλε: Tb).	65
Σχήμα 61 Το διανιόν του οργανικού υποκαταστάτη H ₂ PDC.	65
Σχήμα 62 (α) Απεικόνιση των SBUs που σχηματίζουν μία ράβδο (b) οι SBUs με τα ιόντα Tb(III) απεικονίζονται ως πολύεδρα (c) άποψη του κρυσταλλικού πλέγματος του συμπλόκου [Tb(PDC) _{1.5} (H ₂ O) ₂ DMF] _n .nDMF, στο οποίο οι ανόργανες SBUs συνδέονται μέσω του πυρενικού συγκροτήματος του οργανικού υποκαταστάτη H ₂ PDC. Τα «φιλοξενούμενα» (guest) μόρια DMF παραλείπονται χάριν απλότητας. (κόκκινο: O, μαύρο: C, μπλε: Tb).	66
Σχήμα 63 Κρυσταλλικό πλέγμα με τοπολογία τύπου pcu.	66
Σχήμα 64 (α) Το περιβάλλον ένταξης των δύο κρυσταλλογραφικά διαφορετικών ιόντων La(III) (β) Άποψη της μονοδιάστασης διπλής αλυσίδας του συμπλόκου (1) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα α.	67
Σχήμα 65 Το περιβάλλον ένταξης του εννεα-ενταγμένου ιόντος Eu(III) στο 2D πολυμερές σύμπλοκο (2).	68
Σχήμα 66 (α) Μοντέλο πλήρωσης χώρου του συμπλόκου (2) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα α. (β) Άποψη του συμπλόκου (2) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c.	69
Σχήμα 67 (α) Το 2D πολυμερές δίκτυο του συμπλόκου (4), όπως παρατηρείται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b. (β) Το περιβάλλον ένταξης του οκταενταγμένου ιόντος Er(III) στο 2D πολυμερές σύμπλοκο (4).	70
Σχήμα 68 (α) anti (b) syn διαμόρφωση και (c) διπλή γέφυρα του υποκαταστάτη 4,4'-biptyridine- N,N'- διοξειδίου, όταν ενώνεται με μεταλλικά κέντρα λανθανιδίων.	71
Σχήμα 69 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης ανάμεσα στα 4 ⁴ -δίκτυα του οκτασυνδεδεμένου τρισδιάστατου συμπλόκου	

$\{[La(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4.2MeOH\}_\infty$	72
Σχήμα 70 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης ανάμεσα στα 4 ⁴ -δίκτυα του οκτασυνδεδεμένου τρισδιάστατου συμπλόκου $\{[La(L)_4](ClO_4)_3 \cdot MeOH \cdot 4CHCl_2CHCl_2\}_\infty$	72
Σχήμα 71 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται: (α) τα δύο 4 ⁴ -δίκτυα (κόκκινο και κίτρινο) (β) τα 6 ³ δίκτυα (μπλε και πράσινο) και (γ) η διασύνδεση των δύο 4 ⁴ δικτύων και τα αλληλοσυνδεόμενα (interconnected) 6 ³ δίκτυα στο σύμπλοκο $\{[Ln(L)_4](CF_3SO_3)_3 \cdot 4MeOH \cdot C_2Cl_4\}_\infty$ (Ln: Yb, Eu). Α είναι ο κόμβος μεταξύ των δύο 4 ⁴ δικτύων και Β ο κόμβος μεταξύ των 4 ⁴ και 6 ³ δικτύων.	73
Σχήμα 72 Σχηματική αναπαράσταση, στην οποία φαίνονται οι διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης των 4 ⁴ -δικτύων στο τρισδιάστατο πλέγμα επτά συνδέσεων του συμπλόκου $\{[Ln(L)_4](BPh_4)(ClO_4)_3 \cdot 2.75MeOH\}_\infty$	74
Σχήμα 73 Οι τύποι των υποκαταστατών α) $PTCH_3$ β) $BTCH_4$, γ) $etmalH_2$ και δ) $dimetmalH_2$	78
Σχήμα 74 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη PTC^{3-} στο σύμπλοκο $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 % (#1: x-1, y, z, #2: -x, -y+1, -z+1, #3: -x, -y, -z, #4: -x+1, -y, -z+1).	114
Σχήμα 75 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι πτερυγιотροχοί (paddlewheels) $[Zn_2(-RCOO)_4]$ και σχηματίζουν μονοδιάστατες αλυσίδες, κατά μήκος του άξονα a.	114
Σχήμα 76 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες και σχηματίζουν τα δυσδιάστατα φύλλα των πτερυγιотροχών στο επίπεδο ab.	115
Σχήμα 77 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι δομικές υπομονάδες «πτερυγιотροχοί», μέσω των οκταεδρικών δομικών υπομονάδων και σχηματίζουν τα δυσδιάστατα φύλλα στο επίπεδο (011).	116
Σχήμα 78 Διάγραμμα πακεταρίσματος της ένωσης (1), κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα a, στο οποίο φαίνονται και οι δεσμοί υδρογόνου.	117
Σχήμα 79 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (5 συνδέσεις) παριστάνουν τον Zn(2) και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη)	117
Σχήμα 80 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ όταν γίνεται αντικατάσταση των δύο ατόμων μετάλλου του πτερυγιотροχού με το κεντροειδές τους (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του πτερυγιотροχού)	118
Σχήμα 81 Τοπολογική παρουσίαση του ιδανικού πλέγματος τύπου fsh	118
Σχήμα 82 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (tilling) σε ένα πλέγμα fsh. Τα παραμορφωμένα πολυέδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου.	119
Σχήμα 83 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (1). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %	119

Σχήμα 84 Το πολύεδρο ένταξης του πρασεοδυμίου.	123
Σχήμα 85 Η σφαίρα ένταξης του πρασεοδυμίου στο σύμπλοκο (1), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1: -x+1, -y+1, -z, #2: x, y-1, z, #3: -x+2, -y+1, -z+1, #4: x-1, y-1, z).....	124
Σχήμα 86 Διάγραμμα στο οποίο φαίνεται ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη L ₁ στο σύμπλοκο (1). Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1: -x+1, -y+1, -z, #3: -x+2, -y+1, -z+1, #5: x+1, y+1, z, #6: x, y+1, z).	124
Σχήμα 87 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι διμερές μονάδες του Pr και σχηματίζουν μονοδιάστατες ταινίες παράλληλα στη διεύθυνση [1 1 0].	125
Σχήμα 88 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι μονοδιάστατες ταινίες των διμερών και σχηματίζουν τα δυδιάστατα φύλλα στο επίπεδο [-1 1 1].	126
Σχήμα 89 Ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται τα δυσδιάστατα φύλλα και σχηματίζουν την τρισδιάστατη υπερμοριακή δομή του συμπλόκου (1).....	127
Σχήμα 90 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου (1) (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (8 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές της διπυρηνικής μεταλλικής μονάδας και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).	127
Σχήμα 91 Τοπολογική παρουσίαση του ιδανικού 3D πλέγματος τύπου flu	128
Σχήμα 92 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (tilling) σε ένα πλέγμα flu. Τα παραμορφωμένα πολύεδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου.	128
Σχήμα 93 Η διμερές μονάδα στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	129
Σχήμα 94 Το δυσδιάστατο φύλλο που προκύπτει μέσω δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O, παράλληλα προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο ab. Τα πρωτόνια του οργανικού υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.....	133
Σχήμα 95 Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς ανάμεσα στα επίπεδα της phen στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O, παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c.	133
Σχήμα 96 Διάγραμμα πακεταρίσματος της ένωσης [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O, κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα c, στο οποίο φαίνονται τόσο οι δεσμοί υδρογόνου, όσο και οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς.	134
Σχήμα 97 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ ·4H ₂ O (προκύπτει από την επίδραση δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς).....	134
Σχήμα 98 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)]·3H ₂ O, συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	135
Σχήμα 99 Τμήμα του δυσδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)]·3H ₂ O. Τα	

άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.....	137
Σχήμα 100 Ένα σχήμα στο οποίο φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις που υφίστανται στο σύμπλοκο $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a. .	138
Σχήμα 101 Άποψη της δομής του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$. Τα κανάλια, κατά μήκος του άξονα b, πληρούνται από κρυσταλλικά μόρια νερού, τα οποία εμφανίζονται στο σχήμα, σε μορφή πλήρωσης χώρου.	138
Σχήμα 102 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο (2), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	142
Σχήμα 103 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (2). Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.	142
Σχήμα 104 Άποψη της δομής του συμπλόκου (2). Τα κανάλια, κατά μήκος του άξονα c, πληρούνται από κρυσταλλικά μόρια νερού, που φαίνονται στο σχήμα, σε μορφή πλήρωσης χώρου.....	143
Σχήμα 105(a) Το οκταμερές που σχηματίζουν τα κρυσταλλικά μόρια νερού στο σύμπλοκο (2). (b) Προβολή του 2D φύλλου που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου μέσω των αλληλεπιδράσεων του οκταμερούς του νερού και του ενταγμένου καρβοξυλικού υποκαταστάτη ($PTCH^{-2}$) στο σύμπλοκο (2) (παράλληλη προς το επίπεδο bc).	144
Σχήμα 106 Το καλλωπισμένο επίπεδο δίκτυο Shubnikov με σύμβολο Schlafli $(4^3)_2(4^6,6^6,8^3)$, το οποίο σχηματίζεται μέσω των αλληλεπιδράσεων του οκταμερούς του νερού και του ενταγμένου καρβοξυλικού υποκαταστάτη ($PTCH^{-2}$) στο σύμπλοκο (2). Οι μπλε και οι κόκκινες σφαίρες παριστάνουν το συγκρότημα των μορίων νερού και τον $PTCH^{-2}$ υποκαταστάτη, αντίστοιχα.	145
Σχήμα 107 Τοπολογική παρουσίαση των 2D πολυμερών φύλλων του συμπλόκου $[Zn(PTCH)(4,4'-bpy)] \cdot 3H_2O$ (μπλε) και του συμπλόκου (2) (κόκκινο) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a. Οι συμπαγείς κύκλοι παριστάνουν τα μεταλλικά κατιόντα και οι ευθείες γραμμές παριστάνουν την αντίστοιχη οργανική βάση.	145
Σχήμα 108 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (3), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	146
Σχήμα 109 Άποψη των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν ανάμεσα σε δύο μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου (3). Τα οργανικά άτομα υδρογόνου παραλείπονται χάριν απλότητας.	149
Σχήμα 110 Δύο διαφορετικά είδη αλληλεπιδράσεων (δύο και ενός δακτυλίου) τύπου θημωνιάς που υφίστανται ανάμεσα σε τρία μόρια $terpy$, τα οποία ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες στο σύμπλοκο (3).	150
Σχήμα 111 Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θημωνιάς ανάμεσα στα επίπεδα των μορίων της $terpy$, τα οποία βρίσκονται σε τρεις αλυσίδες, στο σύμπλοκο (3). Τα άτομα στα μόρια της $terpy$ είναι σχεδιασμένα με την ακτίνα Van der Waals.	151
Σχήμα 112 Μια άποψη της 3D υπερμοριακής δομής που προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς στις μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου (3). Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κατά μήκος του	

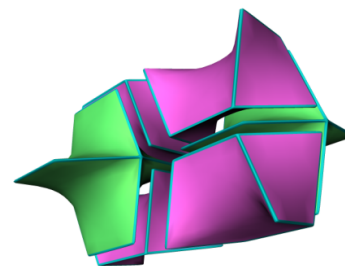
κρυσταλλογραφικού άξονα c.	151
Σχήμα 113 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (4). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	152
Σχήμα 114 Η δημιουργία της 1D αλυσίδας του συμπλόκου (4) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b. Τα οργανικά άτομα υδρογόνου παραλείπονται χάριν απλότητας.	155
Σχήμα 115 Ο οκταμελής δακτύλιος που σχηματίζει το ένα κρυσταλλικό μόριο νερού μέσω δεσμών υδρογόνου με ένα ενταγμένο και ένα μη ενταγμένο άτομο O δύο διαφορετικών PTCH^{2-} ιόντων. {#1: $-x+3/2$, $y+1/2$, $-z+1/2$ }.	156
Σχήμα 116 Μια άποψη του διδιάστατου φύλλου, το οποίο προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στο σύμπλοκο (4). Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα του κρυσταλλογραφικού άξονα c. Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη terpy δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.	157
Σχήμα 117 Το τρισδιάστατο πλέγμα που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα μόριο νερού και τα διδιάστατα φύλλα παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα a (το δεύτερο μόριο νερού, τα υδρογόνα του υποκαταστάτη και η terpy παραλείπονται χάριν απλότητας).	158
Σχήμα 118 Το τρισδιάστατο πλέγμα που σχηματίζεται μέσω δεσμών υδρογόνου από ένα μόριο νερού και τα διδιάστατα φύλλα παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα b (το δεύτερο μόριο νερού, τα υδρογόνα του υποκαταστάτη και η terpy παραλείπονται χάριν απλότητας).	158
Σχήμα 119 Μια άποψη των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς μεταξύ μορίων terpy που σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (4). Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα a.	159
Σχήμα 120 Μια άποψη των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς μεταξύ μορίων terpy που σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή του συμπλόκου (4). Η κρυσταλλική δομή φαίνεται κάθετα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα b.	159
Σχήμα 121 Τοπολογική απεικόνιση της 3D υπερμοριακής δομής του συμπλόκου (4) που προκύπτει από την επίδραση δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς.	160
Σχήμα 122 Ο τρόπος που γίνεται η τακτοποίηση του κενού χώρου (tilling) στο πλέγμα του συμπλόκου (4). Τα παραμορφωμένα πολύεδρα παρουσιάζουν τον κενό χώρο που σχηματίζεται στη μοναδιαία κυψελίδα του ιδανικού πλέγματος και όχι του μορίου....	160
Σχήμα 123 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (5). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	161
Σχήμα 124 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη BTC^{4-} στο σύμπλοκο (5). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	165
Σχήμα 125 Το διδιάστατο φύλλο, το οποίο σχηματίζεται από την ένταξη έξι διαφορετικών οξυγόνων στον Zn1 , παράλληλα στο επίπεδο bc.	166
Σχήμα 126 Η σύνδεση των διδιάστατων φύλλων μέσω του Zn(2) και ο σχηματισμός της	

τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου (5) παράλληλα στο επίπεδο ab. .	166
Σχήμα 127 Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου (5) (οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (4 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).	167
Σχήμα 128 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (6). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	168
Σχήμα 129 Η σφαίρα ένταξης του Cd(1) στο σύμπλοκο (6), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας. (#1: -x, -y+2, -z).....	172
Σχήμα 130 Η σφαίρα ένταξης του Cd(2) στο σύμπλοκο (6), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#2: -x, -y+1, -z+1).....	173
Σχήμα 131 Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη BTC ⁴⁻ στο σύμπλοκο (6). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x, -y+2, -z, #2: -x, -y+1, -z+1, #3: -x, -y+2, -z+1, #4: -x, -y+1, -z).....	173
Σχήμα 132 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (6). Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.....	175
Σχήμα 133 Τοπολογική παρουσίαση του 2D πολυμερούς του συμπλόκου (6) (οι συμπαγείς μπλε σφαίρες (3 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).	175
Σχήμα 134 Τοπολογική παρουσίαση του 2D πολυμερούς του συμπλόκου (6) (οι συμπαγείς μπλε σφαίρες (4 συνδέσεις) παριστάνουν την ασύμμετρη κυψελίδα).	176
Σχήμα 135 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (7). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	177
Σχήμα 136 Η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων Co(1) και Co(2) στο σύμπλοκο (7), συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z, #4: -x+1/2, -y-1/2, -z).....	181
Σχήμα 137 Οι δύο διαφορετικοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη BTC ⁴⁻ στο σύμπλοκο (7). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.	182
Σχήμα 138 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (7). Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.....	183
Σχήμα 139 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (7). Οι ταινίες δείχνουν την εναλλαγή των μ_4 και μ_8 καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.	183
Σχήμα 140 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (8). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.....	184
Σχήμα 141 Τμήμα της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο (8). Τα	

οργανικά άτομα υδρογόνου και το κρυσταλλικό μόριο νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.	189
Σχήμα 142 Τα 2D φύλλα που σχηματίζει το ενταγμένο μόριο νερού μέσω δεσμών υδρογόνου, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a. Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη rhen δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.	190
Σχήμα 143 Άποψη των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν ανάμεσα σε δύο μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου (8). Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη rhen δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.	191
Σχήμα 144 Μια άποψη της 3D υπερμοριακής αρχιτεκτονικής που προκύπτει από την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στις μονοδιάστατες αλυσίδες του συμπλόκου (8). Η 3D αρχιτεκτονική φαίνεται κάθετα στο επίπεδο bc. Τα μόρια του ετεροκυκλικού υποκαταστάτη rhen δεν παρουσιάζονται χάριν απλότητας.	192
Σχήμα 145 Η πλήρης υπερμοριακή αρχιτεκτονική του συμπλόκου (8). Για λόγους έμφασης τα μόρια της rhen έχουν σχεδιαστεί με τις ακτίνες τους Van der Waals.	192
Σχήμα 146 Η αρχιτεκτονική τύπου «φερμουάρ», που σχηματίζεται στο σύμπλοκο (8), εξαιτίας των π-π αλληλεπιδράσεων τύπου θημωνιάς.	193
Σχήμα 147 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (10) εκτεταμένη κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να φαίνονται οι σφαίρες ένταξης των μετάλλων και ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	196
Σχήμα 148 Τμήμα της 1D έλικας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο (10). Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη, οι αιθυλομάδες του υποκαταστάτη καθώς και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.	196
Σχήμα 149 Ο σκελετός της 1D έλικας που σχηματίζεται στο σύμπλοκο (10).	197
Σχήμα 150 Ο τρόπος που συνδέονται μεταξύ τους οι έλικες στο πλέγμα μέσω δεσμών υδρογόνου.	198
Σχήμα 151 Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου (11). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	201
Σχήμα 152 Η σφαίρα ένταξης του ψευδαργύρου στο σύμπλοκο (11). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.	201
Σχήμα 153 Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη dimethylmalonic acid στο σύμπλοκο (11). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας.	202
Σχήμα 154 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (11), παράλληλα προς τον κρυσταλλογραφικό άξονα b. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.	202
Σχήμα 155 Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου (11), παράλληλα προς το κρυσταλλογραφικό επίπεδο bc. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται.	203
Σχήμα 156 Το καλλωπισμένο επίπεδο δίκτυο Shubnikov του συμπλόκου (11), το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους αφενός τα μεταλλικά ιόντα (συμπαγείς μπλε κύκλοι)	

και αφετέρου το κεντροειδές του υποκαταστάτη (συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες).	203
<u>Σχήμα 157</u> Το IR φάσμα του Na_3PTC	205
<u>Σχήμα 158</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	205
<u>Σχήμα 159</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1).	206
<u>Σχήμα 160</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	206
<u>Σχήμα 161</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	208
<u>Σχήμα 162</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2).	209
<u>Σχήμα 163</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3).	209
<u>Σχήμα 164</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4).	211
<u>Σχήμα 165</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).	212
<u>Σχήμα 166</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6).	212
<u>Σχήμα 167</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).	213
<u>Σχήμα 168</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).	214
<u>Σχήμα 169</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9).	215
<u>Σχήμα 170</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (10).	215
<u>Σχήμα 171</u> Το IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (11).	216
<u>Σχήμα 172</u> Η ψευδογεφυρωτική διευθέτηση της καρβοξυλάτο ομάδας του υποκαταστάτη PTCH^{2-} στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, στην οποία οφείλεται η χαμηλής συχνότητας δόνηση της ταινίας $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{COOH}}$	225
<u>Σχήμα 173</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4).	226
<u>Σχήμα 174</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).	226
<u>Σχήμα 175</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6).	227
<u>Σχήμα 176</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7).	227
<u>Σχήμα 177</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8).	228
<u>Σχήμα 178</u> Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9).	229
<u>Σχήμα 179</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) στους (30-700) °C.	232
<u>Σχήμα 180</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) στους (30-700) °C.	233
<u>Σχήμα 181</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) στους (30-700) °C.	233
<u>Σχήμα 182</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4) στους (30-700) °C.	234
<u>Σχήμα 183</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) στους (30-700) °C.	234
<u>Σχήμα 184</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6) στους (30-700) °C.	235
<u>Σχήμα 185</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7) στους (30-700) °C.	235
<u>Σχήμα 186</u> Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη	

καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (8) στους (30-700) °C.....	236
Σχήμα 187 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (9) στους (30-600) °C.....	236
Σχήμα 188 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (10) στους (30-700) °C.....	237
Σχήμα 189 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (11) στους (30-700) °C.....	237
Σχήμα 190 Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο $\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στους (30-700) °C.....	241
Σχήμα 191 (α),(β) Θεωρητικό και πειραματικό διαγράμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου $\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, αντίστοιχα (γ),(δ) Διαγράμματα σκόνης ακτίνων Χ των θερμικών ενδιαμέσων του συμπλόκου στους 110 °C και 180 °C, αντίστοιχα (ε) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (δ) μετά από έκθεση του σε «βρεγμένο» διαλύτη (CHCl_3).	243
Σχήμα 192 (α) Θεωρητικό διαγράμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (5) (b) Πειραματικό διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (5) (c) Διαγράμματα σκόνης ακτίνων Χ του θερμικού ενδιαμέσου του συμπλόκου (5) στους 110 °C (d) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υδρατμούς και (e) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υγρό διαλύτη (Et_2O).....	244



Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Οι δεσμοί υδρογόνου σύμφωνα με την ισχύ και τα χαρακτηριστικά τους [35]	37
Πίνακας 2 Χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβοξυλικού ιόντος RCOO^-	49
Πίνακας 3 Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητες των ατόμων και των ιόντων τους	58
Πίνακας 4 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1) $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) και $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	95
Πίνακας 5 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[\text{Mn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Zn}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5) και $[\text{Cd}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6)	97
Πίνακας 6 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[\text{Co}_2(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{Cd}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8) και $[\text{Co}(\text{BTCH}_2)(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (9)	99
Πίνακας 7 Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής των συμπλόκων: $[\text{Zn}(\text{etmal})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (10) και $[\text{Zn}(\text{dimetmal})(\text{H}_2\text{O})]$ (11)	101
Πίνακας 8 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
Πίνακας 9 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	113
Πίνακας 10 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1)	120
Πίνακας 11 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[\text{Pr}(\text{PTC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1)	122
Πίνακας 12 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{PTCH})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	130
Πίνακας 13 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{PTCH})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	131
Πίνακας 14 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{TCAH})(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136
Πίνακας 15 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	140
Πίνακας 16 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{bpy-eta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)	141
Πίνακας 17 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Zn}(\text{PTCH})(\text{terpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	147

Πίνακας 18 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(PTCH)(terpy)].H ₂ O (3).	148
Πίνακας 19 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H ₂ O (4).	153
Πίνακας 20 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H ₂ O (4).	154
Πίνακας 21 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5).	162
Πίνακας 22 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5).	164
Πίνακας 23 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6).	169
Πίνακας 24 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6).	171
Πίνακας 25 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7).	178
Πίνακας 26 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7).	180
Πίνακας 27 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Cd(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (8).	185
Πίνακας 28 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Cd(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (8).	186
Πίνακας 29 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Co(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (9).	187
Πίνακας 30 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Co(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (9).	188
Πίνακας 31 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(etmal)(H ₂ O) _{2.5}] (10).	194
Πίνακας 32 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(etmal)(H ₂ O) _{2.5}] (10).	195
Πίνακας 33 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Zn(dimetmal)(H ₂ O)] (11).	200
Πίνακας 34 Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn(dimetmal)(H ₂ O)] (11).	200
Πίνακας 35 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων [Zn ₃ (PTC) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O, [Pr(PTC)(H ₂ O) ₂] (1), [Zn(PTCH)(phen)(H ₂ O)] ₂ .4H ₂ O και [Zn(PTCH)(4,4'-bpy)].3H ₂ O	217
Πίνακας 36 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων [Zn(PTCH)(bpy- eta)].4H ₂ O (2), [Zn(PTCH)(terpy)].H ₂ O (3), [Mn(PTCH)(terpy)].1.5H ₂ O (4) και [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (5).	219

Πίνακας 37 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων [Cd ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].3H ₂ O (6), [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O (7), [Cd(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (8) και [Co(BTCH ₂)(phen)(H ₂ O)].H ₂ O (9).	221
Πίνακας 38 Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων [Zn(etmal)(H ₂ O) _{2.5}] (10) και [Zn(dimetmal)(H ₂ O)] (11).....	223
Πίνακας 39 Far-IR δεδομένα για τα σύμπλοκα (4), (5), (6), (7), (8) και (9).	224
Πίνακας 40 Απόδοση των τοπολογικών τύπων των πλεγμάτων που παρασκευάσθηκαν στην παρούσα Διατριβή.....	248