

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



02500020098



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Σ. ΤΣΑΟΥΣΗ
Φυσικού

A

160

**ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΜΕ ΔΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2000



... και η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής. Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής.

... Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής. Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής.

... Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής. Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής.

... Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής. Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής.

... Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής. Η ανάλυση της δομής τους είναι η βάση της φυσικής της κρυσταλλικής δομής.

Ένα από τα σκάνδαλα που εξακολουθούν να υπάρχουν στις φυσικές επιστήμες είναι ότι παραμένει γενικά αδύνατη η πρόβλεψη της δομής ακόμη και των απλούστερων κρυσταλλικών στερεών από τη γνώση της χημικής τους σύστασης.

(J. Maddox, editorial in Nature, 335, 201. 1988)



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στα πλαίσια της έρευνας για την εύρεση τρόπων ελέγχου της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής, διερευνήθηκαν η σύνθεση και η κρυσταλλική δομή νέων ενώσεων, που προκύπτουν από τη σύνδεση δικαρβοξυλικών οξέων με μεταλλικά κατιόντα.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ. Α. Μιχαηλίδη για την υπόδειξη του θέματος της διατριβής, το συνεχές ενδιαφέρον του και την συμπαράστασή του σε όλα τα στάδια της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την καθηγήτριά μου κ. Σ. Σκούλικα για το αμέριστο ενδιαφέρον της, τη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εργασίας, πειραματικά και θεωρητικά, καθώς και για τις χρήσιμες υποδείξεις και εύστοχες παρατηρήσεις της κατά τη συγγραφή της διατριβής

Ευχαριστώ τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ι. Δημητρόπουλο για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που έδειξε στην εξέλιξη της εργασίας.

Τα δεδομένα της περίθλασης μονοκρυστάλλων ελήφθησαν από τους Δρ. κ. Α. Τερζή, Δρ. κα Κ. Ραπτοπούλου στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, και Δρ. κ. L. Ouahab, Πανεπιστήμιο Rennes Γαλλίας. Τα ακτινογραφήματα κόνεως ελήφθησαν από τον Δρ. κ. Ψυχάρη, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, και από τον επ. καθηγητή κ. Θ. Μπάκα, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων. Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν από τον καθηγητή κ. J. Mrozinski, Πανεπιστήμιο του Wroclaw της Πολωνίας, και η επεξεργασία και μελέτη των μετρήσεων καθώς και οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί από τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ε. Μπακάλμπαση, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, τους οποίους και ευχαριστώ.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στους μεταπτυχιακούς φοιτητές Ε. Κυρίτση και Β. Βέργαδου για τη βοήθειά τους στο εργαστήριο.

Η μετατροπή σχεδίων σε ψηφιακή μορφή (scan) έγινε με τη βοήθεια του καθηγητή Δ/θμιας Εκπ/σης κ. Κ. Γιώτη, τον οποίο και ευχαριστώ.

Ιωάννινα

Ιούνιος 2000

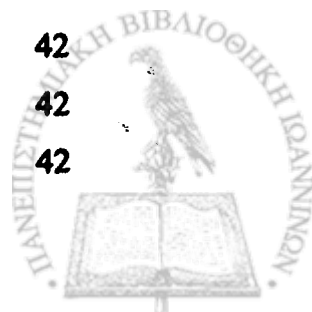
Δημήτρης Τσαούσης



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

1	Θεωρητικό Μέρος	1-31
1.1	Γενικά	1
1.2	Οικοδόμηση πλεγμάτων με δεσμούς υδρογόνου	2
1.2.1	Ιστορικό	2
1.2.2	Τύποι δεσμών υδρογόνου	3
1.2.3.	Κατευθυντικότητα και ασυμμετρία.	5
1.2.4	Περιγραφή δεσμών υδρογόνου με τη βοήθεια γραφημάτων (graph-set)	7
1.3	Οικοδόμηση πλεγμάτων μέσω δεσμών ένταξης	12
1.4	Οικοδόμηση πλεγμάτων με ταυτόχρονη χρήση δεσμών υδρογόνου και δεσμών ένταξης	17
1.5	Ρόλος άλλων ασθενών αλληλεπιδράσεων στην κρυσταλλική αρχιτεκτονική	23
1.5.1	Δυνάμεις Van der Waals	23
1.5.2	Αρωματικές αλληλεπιδράσεις	24
	Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου	27
2.	Πειραματικές τεχνικές	32
2.1	Κρυστάλλωση σε πηκτή	32
2.2	Περίθλαση ακτίνων Χ	35
2.3	Μέτρηση pH	41
2.4	Οπτική εξέταση κρυστάλλων	41
2.5	Φασματοσκοπία IR	41
2.6	Μαγνητικές μετρήσεις σε ευρεία περιοχή θερμοκρασίας	41
2.7	Φάσματα EPR	42
2.8	Λογισμικό επίλυσης και γραφικής αναπαράστασης μοριακών και κρυσταλλικών δομών	42
2.9	Προσομοίωση φασμάτων περίθλασης κόνεως.	42
210	Θερμική ανάλυση	42



	Βιβλιογραφία 2 ^ο Κεφαλαίου	43
	Σκοπός της Διατριβής.	44
3	Κρυσταλλική δομή του 2,2-διμεθυλογλουταρικού αργύρου	46-57
3.1	Εισαγωγή	46
3.2.	Πειραματικό μέρος	48
3.2.1.	Ανάπτυξη μονοκρυστάλλων	48
3.2.2.	Επίλυση της δομής	49
3.3.	Αποτελέσματα και συζήτηση	49
	Βιβλιογραφία 3 ^ο Κεφαλαίου	57
4	Κρυσταλλική δομή του τερεφθαλικού καδμίου	58-74
4.1	Εισαγωγή	58
4.2.	Πειραματικό μέρος	59
4.2.1.	Ανάπτυξη μονοκρυστάλλων	59
4.2.2.	Προσδιορισμός της δομής	59
4.3.	Αποτελέσματα και συζήτηση	62
	Βιβλιογραφία 4 ^ο Κεφαλαίου	73
5	Κρυσταλλική αρχιτεκτονική πολυμερών ένταξης του αδιπικού οξέος με δισθενή μέταλλα	75-124
5.1.	Εισαγωγή	75
5.2.	Πειραματικό μέρος	76
5.2.1.	Σύνθεση και ανάπτυξη μονοκρυστάλλων	76
5.2.1.α	Αδιπικό κάδμιο (ένωση 1).	76
5.2.1.β	Αδιπικός χαλκός (ενώσεις 2 και 3).	76
5.2.1.γ	Αδιπικό νικέλιο (ένωση 4).	77
5.2.2.	Συλλογή δεδομένων και επίλυση κρυσταλλικής δομής	78
5.3.	Περιγραφή κρυσταλλικών δομών	92
5.3.1.	Αδιπικό κάδμιο (ένωση 1)	92
5.3.2.	Αδιπικός χαλκός (ένωση 2)	95
5.3.3.	Αδιπικός χαλκός (ένωση 3)	99
5.3.4.	Αδιπικό νικέλιο (ένωση 4)	103
5.4.	Κρυσταλλική συμμετρία	108
5.5.	Μετατροπές φάσεως του αδιπικού χαλκού	109
5.6.	Συζήτηση πάνω στα φάσματα IR	111



5.7.	Μαγνητικές ιδιότητες.	112
5.8	Μηχανισμός της μαγνητικής αλληλεπίδρασης	118
5.9.	Δεσμοί υδρογόνου και υπερμοριακή οργάνωση.	121
	Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	123
6	Κρυσταλλική δομή του Πιμελικού λανθανίου	125-143
6.1.	Εισαγωγή	125
6.2.	Πειραματικό μέρος	125
6.2.1	Σύνθεση και ανάπτυξη κρυστάλλων	125
6.2.2.	Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση της δομής	129
6.3.	Περιγραφή κρυσταλλικής δομής	131
6.4.	Θερμική ανάλυση	139
6.5.	Συμπεράσματα της δομής	142
	Βιβλιογραφία 6 ^{ου} Κεφαλαίου	143
	Συμπεράσματα της διατριβής	145



Κεφάλαιο 1^ο

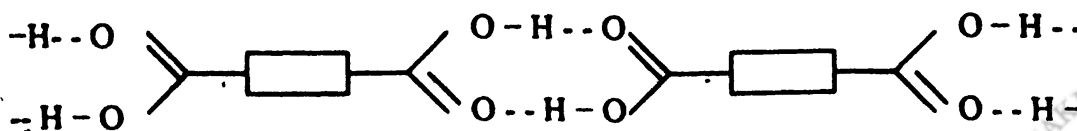
Θεωρητικό Μέρος

1.1. Γενικά

Είναι γνωστό ότι οι φυσικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται τόσο από την μοριακή δομή των δομικών τους μονάδων όσο και από την διευθέτησή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα[1]. Για το λόγο αυτό ο έλεγχος της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον τόσο από τη σκοπιά της βασικής όσο και της εφαρμοσμένης έρευνας λόγω των πολλών εν δυνάμει βιομηχανικών εφαρμογών στο πεδίο των νέων υλικών υψηλής τεχνολογίας.

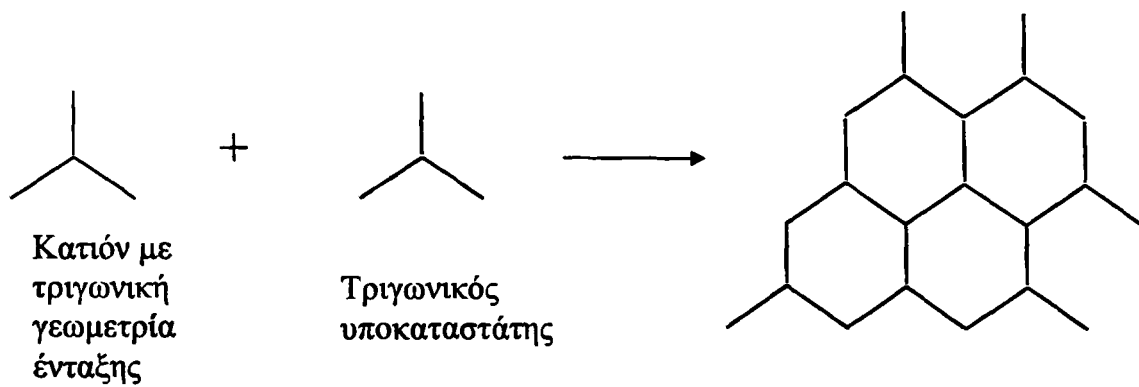
Η επιθυμία να σχεδιάσουμε τεχνολογικά χρήσιμα υλικά στη στερεά κατάσταση έχει ωθήσει πολλούς ερευνητές να εργαστούν σε θέματα σχεδιασμού της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής (crystal engineering). Το αντικείμενο αυτό αποτελεί μία διεπιστημονική ενότητα που περιλαμβάνει Χημικούς (συνθετικής χημείας, φυσικοχημείας και υπολογιστικής χημείας, θεωρητικούς και αναλυτικούς) Κρυσταλλογράφους και Φυσικούς και αναμένεται να βρει αξιόλογες εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών. Η εξ υπαρχής πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής σε καθαρά θεωρητικό επίπεδο δεν είναι ακόμη εφικτή[2]. Όμως, η συνεχώς αυξανόμενη κατανόηση της φύσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων και οι πρόοδοι στο πεδίο της μοριακής αναγνώρισης μας δίνουν το υπόβαθρο για τον έλεγχο της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής.

Με τις σύγχρονες μεθόδους της Χημικής σύνθεσης μπορούμε να παρασκευάσουμε μία μεγάλη ποικιλία μοριακών δομών. Ακόμη, η σύγχρονη Υπολογιστική Χημεία μπορεί να προβλέψει με αρκετές πιθανότητες επιτυχίας την μοριακή δομή προσφέροντας τη δυνατότητα στον Χημικό να αποφασίσει αν αξίζει τον κόπο να επιχειρήσει τη σύνθεση ενός μορίου στο εργαστήριο ή όχι. Δυστυχώς, τα αντίστοιχα θεωρητικά εργαλεία για την πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής είναι ακόμα στα πρώτα στάδια ανάπτυξης.[3]



Σχήμα 1.1. Οικοδόμηση υπερμοριακών δομών μέσω δεσμών υδρογόνου.





Σχήμα 1.2. Σύνδεση πολυδοντικών υποκαταστατών με μεταλλικά κατιόντα.

Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εμπειρικοί τρόποι ελέγχου της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι είτε οικοδόμηση υπερμοριακών δομών μέσω δεσμών υδρογόνου[4], (Σχ. 1.1) είτε σύνδεση πολυδοντικών υποκαταστατών με μεταλλικά κατιόντα[5], (Σχ. 1.2) όπου η ιδιότητα των κατιόντων να εντάσσονται με προκαθορισμένη στεreoχημεία επάγει συγκεκριμένη διάταξη των οργανικών μορίων μέσα στο στερεό, ή ακόμα και συνδυασμός των δύο[6].

1.2. Οικοδόμηση πλεγμάτων με δεσμούς υδρογόνου

1.2.1. Ιστορικό

Η πρώτη πρόταση περί δεσμού που τώρα αναγνωρίζουμε σαν δεσμό υδρογόνου, έγινε από τους Moore και Winmill[7,8]. Στην συνέχεια το 1920 οι Latimer και Rhoadbush[9] δέχτηκαν τον δεσμό υδρογόνου, οπότε η έννοια κέρδισε αναγνώριση και προσοχή σε ευρεία έκταση.

Ακολούθως, η ύπαρξη των δεσμών αυτών στη φύση και η σπουδαιότητά τους διαπιστώθηκε από ένα μεγάλο αριθμό ερευνητών στη Χημεία και τη Βιολογία. Αρκετά βιβλία έχουν αφιερωθεί στο θέμα του δεσμού υδρογόνου[10-17] και στη σημασία του στα βιολογικά συστήματα[18]. Η έννοια του δεσμού υδρογόνου είχε χρησιμοποιηθεί αρχικά για να ερμηνεύσει τις φυσικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων (π.χ. διαλυτότητα της αλκοόλης στο νερό, το υψηλό σημείο ζέσεως του νερού) και χημικές αντιδράσεις, που αποδόθηκαν σε δεσμούς υδρογόνου διαμοριακούς και ενδομοριακούς αντίστοιχα[17].



Από αυτή τη σκοπιά, ένας από τους περισσότερο σημαντικούς ρόλους του δεσμού υδρογόνου είναι ο σχηματισμός μοριακών συγκροτημάτων μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Για παράδειγμα, ο σχηματισμός και η ύπαρξη των διμερών δομών στα καρβοξυλικά οξέα ήταν γνωστή από δεκαετίες[10-17].

Κατά την διάρκεια πιο πρόσφατων ετών αυτή η απλή ιδέα των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων έχει αντιμετωπιστεί σαν "ενυπάρχουσα πληροφορία" για μοριακή αναγνώριση[19,20]. Ο δεσμός υδρογόνου είναι ένας από τους περισσότερο κατανοητούς τύπους των μη ομοιοπολικών δεσμών που έχουν χρησιμοποιηθεί από χημικούς που δημιουργούν υπερμοριακές δομές μέσω αυτοσυναρμολόγησης. Η σχετική μοναδικότητα της "ενυπάρχουσας πληροφορίας" έμφυτη σε ένα συγκεκριμένο μόριο ή ιόν προσδιορίζει την ικανότητά του να αναγνωρίζει επιλεκτικά ένα άλλο μόριο ή ιόν[21-23]. Παρ' όλα αυτά, χημικά παρόμοια μόρια μπορεί να είναι τελείως διαφορετικά στο γενικό πλαίσιο της κρυσταλλικής αρχιτεκτονικής, ενώ μόρια που μπορούν να δείχνουν με πρώτη ματιά να μη σχετίζονται μπορούν να εξυπηρετούν παρόμοιες λειτουργίες στην κρυσταλλική αρχιτεκτονική.

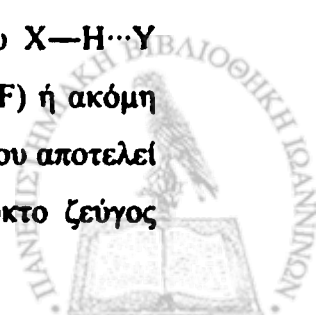
Μπορεί να λεχθεί ακόμη ότι όταν είναι τοποθετημένα βολικά, ο αριθμός και ο προσανατολισμός των θέσεων του δότη και του δέκτη κάθε δεσμού υδρογόνου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδώσουν "εξυπνάδα" στα μόρια για τον επιλεκτικό σχηματισμό των υπερμοριακών δομών. Σε ένα τέτοιο πλαίσιο έχουν παρουσιαστεί παραδείγματα μορίων που αυτοσυναρμολογούνται για να δώσουν προβλέψιμες μεγάλες υπερμοριακές δομές μέσω δεσμών υδρογόνου[23-25]. Αυτές οι τελευταίες επιτυχίες μπορούν να αποδοθούν στους εξής παράγοντες:

(i) Εντοπισμός χαρακτηριστικών μοτίβων που σχηματίζονται με δεσμούς υδρογόνου[26]. Η σύνδεση με δεσμούς υδρογόνου είναι αρκετά ισχυρή αλληλεπίδραση[20,27] και είναι σχετικά καλά κατανοητή συγκρινόμενη με άλλες μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις[28,29].

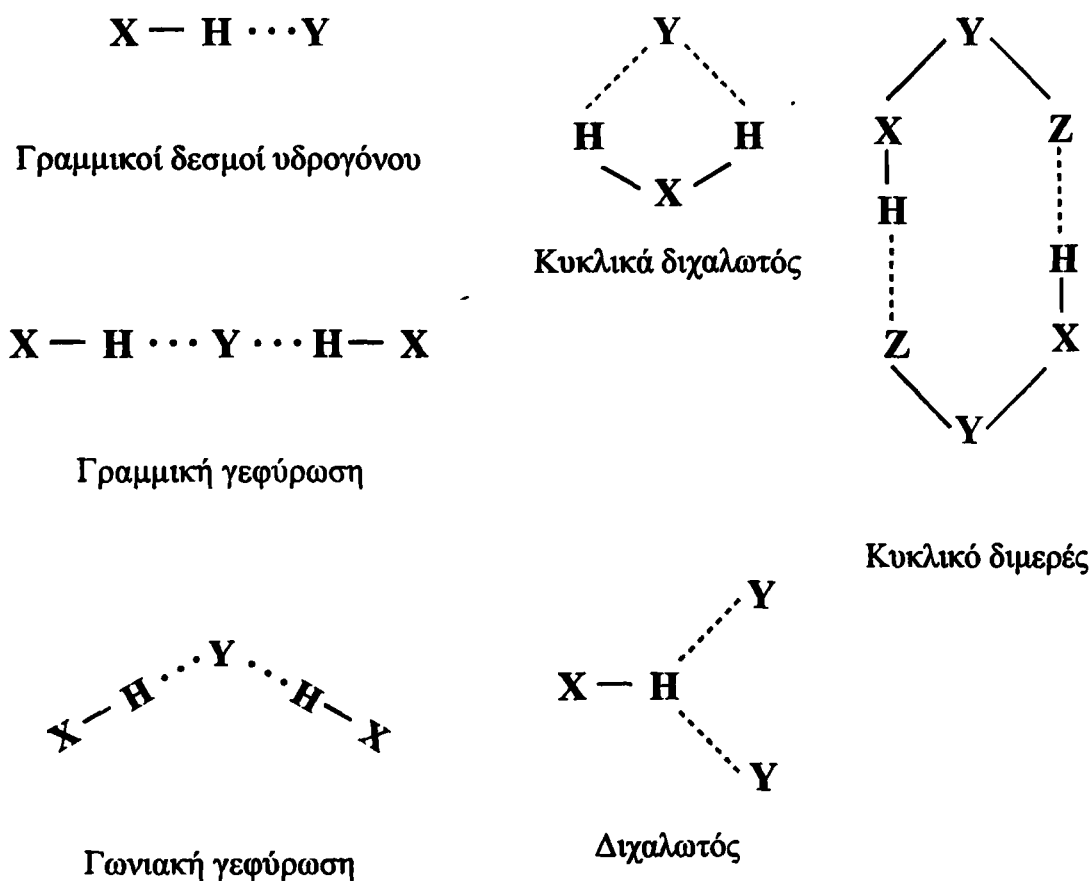
(ii) Συστηματικές μελέτες ευρείας κλίμακας μπορούν να γίνουν αξιόπιστα και πολύ γρήγορα με περίθλαση ακτίνων X ή νετρονίων.

1.2.2. Τύποι δεσμών υδρογόνου

Οι γενικές προϋποθέσεις για το σχηματισμό ενός δεσμού υδρογόνου $X-H \cdots Y$ είναι η παρουσία ενός σχετικά πολικού δεσμού $X-H$ (όπου $X = O, N, F$) ή ακόμη και C , που αποτελεί τον δότη στο δεσμό υδρογόνου, και ενός ατόμου Y που αποτελεί τον δέκτη στο δεσμό υδρογόνου. Ο Y διαθέτει συνήθως ένα ασύζευκτο ζεύγος



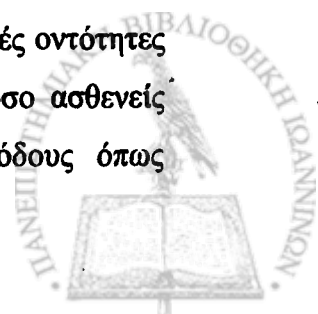
ηλεκτρονίων αλλά θα μπορούσε να είναι και κάποιο άλλο σύστημα πλούσιο σε ηλεκτρόνια όπως ένα αρωματικό σύστημα. Υπάρχουν πολύ καλά γενικά άρθρα επισκόπησης στο θέμα των δεσμών υδρογόνου[20,30] καθώς και πιο εξειδικευμένα για τη θερμοδυναμική[27], θεωρητική[28,29], και φασματοσκοπική[31-33] πλευρά τους. Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες καταλήγουν στο ότι ο δεσμός υδρογόνου πιθανόν να ήταν προτιμότερο να περιγραφεί σαν πραγματικός ηλεκτροστατικός[34,35] αν και πολύ ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μπορούν να θεωρηθούν ότι έχουν ομοιοπολικό χαρακτήρα[36]. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόσφατη πειραματική εργασία έδειξε ότι ο δεσμός υδρογόνου είναι εν μέρει ομοιοπολικός[37].



Όπου: X, Y = O, N, F, C κ.λ.π.

Σχήμα 1.3. Πιθανοί τύποι δεσμών υδρογόνου που περιλαμβάνουν ηλεκτραρνητικά άτομα.

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι αρκετά ισχυροί για να σχηματίσουν χημικές οντότητες στην αέρια[27], υγρή και στερεά φάση[38] αλλά ταυτόχρονα είναι τόσο ασθενείς ώστε να καταστρέφονται και να ανασχηματίζονται με απλές μεθόδους όπως



θέρμανση, διάλυση ή ανακρυστάλλωση. Η σχετικά ευρεία περιοχή ενέργειας δεσμού (λιγότερη από 1 έως περισσότερο από 8 kcal · mol⁻¹ για δεσμούς υδρογόνου μεταξύ ουδετέρων μορίων, και μέχρι 50 kcal · mol⁻¹ για δεσμούς υδρογόνου μεταξύ ιοντικών μονάδων[20,28,32]) και η έμφυτη ιδιότητά τους να προσανατολίζονται προς ορισμένες κατευθύνσεις τους κάνει αξιοποιήσιμους, πολύπλευρους και ευκολορυθμιζόμενους. Πάντως, η σχετικά μικρή ισχύς τους συγκρινόμενη με τους ομοιοπολικούς δεσμούς σημαίνει ότι και άλλες ασθενείς μη ομοιοπολικές δυνάμεις[39,40] πρέπει να ληφθούν υπόψη. Επίσης, εξωτερικοί παράγοντες όπως η θερμοκρασία[41,42] και η πίεση[43,44] μπορεί να είναι σημαντικοί.

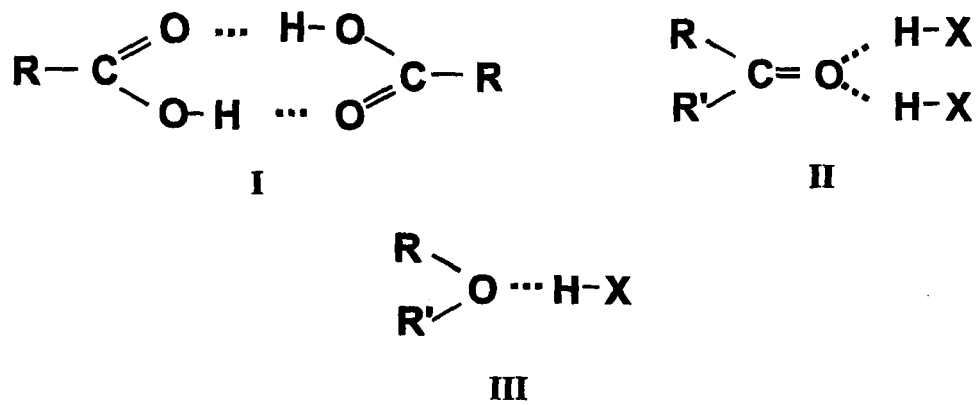
Παρατηρήσεις που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια δείχνουν ότι ασθενείς αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου, όπως C—H...O, C—H...Cl, C—H...π, C—H...τριπλός δεσμός, παίζουν σημαντικό ρόλο στην αρχιτεκτονική των κρυστάλλων. Σε μερικές περιπτώσεις τέτοιες αλληλεπιδράσεις έχει αποδειχθεί ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής της στερεάς κατάστασης, ιδιαίτερα στα οργανικά μόρια[45,46]. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι δεσμών υδρογόνου φαίνονται στο σχήμα 1.3.

1.2.3. Κατευθυντικότητα και ασυμμετρία.

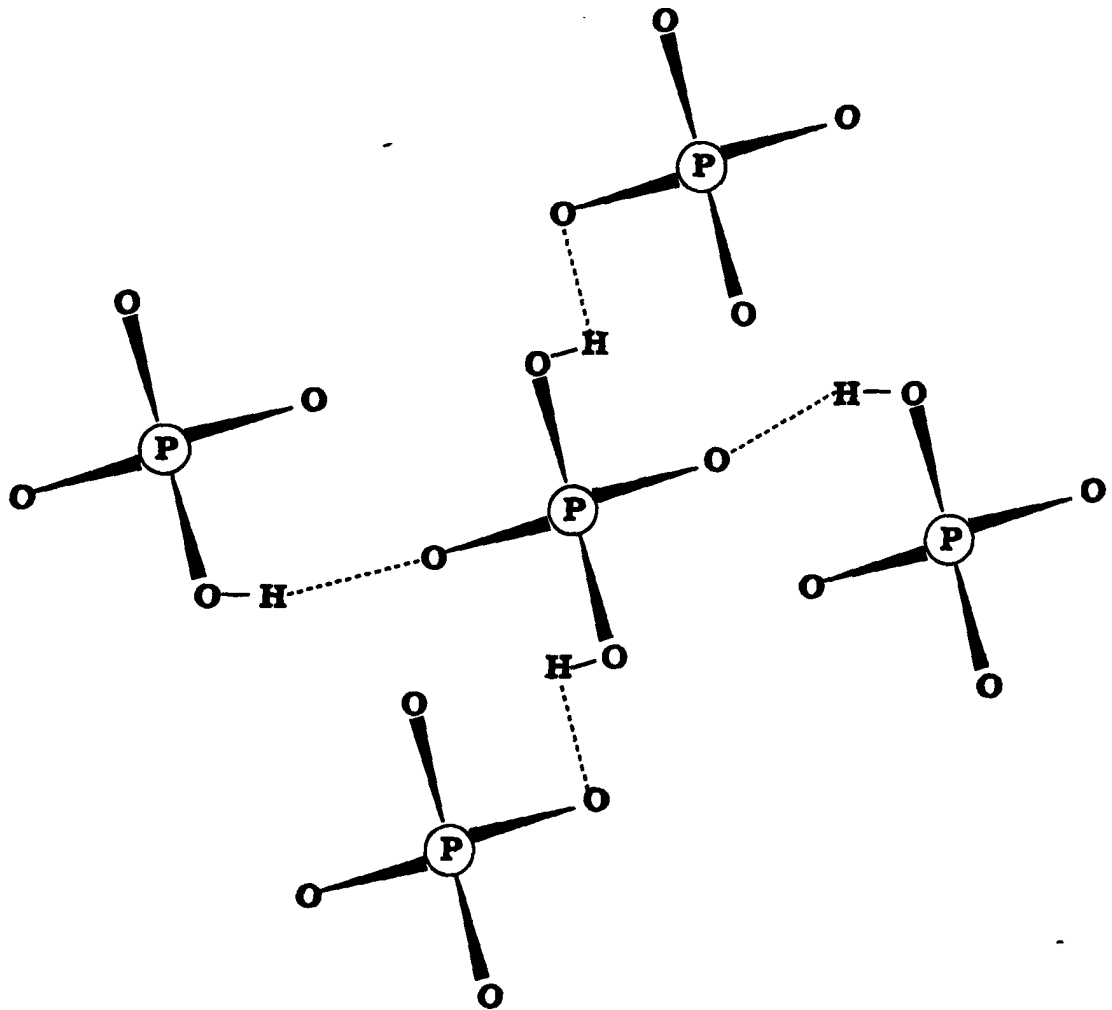
Οι δεσμοί υδρογόνου επιδεικνύουν ιδιότητες κατευθυντικότητας (directionality) και χημικής εκλεκτικότητας (specificity) ανάλογες με εκείνες των ομοιοπολικών δεσμών. Από μία στατιστική ανάλυση δομών οξέων, κετονών και αιθέρων έχουν σχεδιαστεί οι πιθανοί προσανατολισμοί στο χώρο των δεσμών υδρογόνου[47] και, με τα δεδομένα αυτά είναι δυνατόν να προβλεφθεί με λογική ασφάλεια η κατεύθυνση των δεσμών υδρογόνου σε νέες δομές (Σχ. 1.4). Παρόμοιες μελέτες έχουν διεξαχθεί για παράγωγα της ουρίας[48].

Μια άποψη για το δεσμό υδρογόνου, ιδιαίτερα σημαντική για όσους ενδιαφέρονται για το σχεδιασμό καθορισμένων κρυσταλλικών αρχιτεκτονικών είναι η έμφυτη ασυμμετρία τους και ως εκ τούτου η πολωσιμότητά τους. Η ασυμμετρία αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για το σχηματισμό πολικών δομών από μη χειρικές (achiral) μοριακές ή ιοντικές δομικές μονάδες[49]. Η ύπαρξη πολικότητας (bulk polarity) είναι προϋπόθεση για την εμφάνιση ενός σημαντικού αριθμού φυσικών ιδιοτήτων όπως είναι ο πιεζοηλεκτρισμός, ο σιδηροηλεκτρισμός, ο πυροηλεκτρισμός και η δευτέρας τάξεως μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες[1,50,51].





Σχήμα 1.4. Πιθανοί προσανατολισμοί στο χώρο δεσμών υδρογόνου γύρω από ομάδες καρβονυλίων και αιθέρων.



Σχήμα 1.5. Το μοτίβο (επαναλαμβανόμενο σχέδιο) δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα ανιόντα H_2PO_4^- .



Η αυτοσυναρμολόγηση ενός κρυστάλλου από ίδια μόρια ή ιόντα που διαθέτουν συγχρόνως ομάδες δότες και δέκτες δεσμών υδρογόνου τείνει να δώσει κυρίως κεντροσυμμετρικά (δηλ. μη πολικά) διμερή και ολιγομερή[52-54]. Αν όμως σχηματίζονται πολυμερείς αλυσίδες και οι δεσμοί υδρογόνου ευθυγραμμίζονται, τότε χάνεται το κέντρο συμμετρίας και η πολυμερής αλυσίδα που προκύπτει είναι πολική.

Αντίθετα, όταν γειτονικές πολυμερείς αλυσίδες διευθετούνται αντιπαράλληλα τότε ο κρύσταλλος εμφανίζει κέντρο συμμετρίας και η συνολική διπολική ροπή μηδενίζεται. Τέτοια είναι η περίπτωση του μη γραμμικά οπτικού υλικού KH_2PO_4 . Το KH_2PO_4 σχηματίζει ένα δίκτυο τριών διαστάσεων (3D) που βασίζεται σε αυτοσυναρμολόγηση ανιόντων του H_2PO_4^- (Σχ. 1.5)[43]. Σε θερμοκρασία δωματίου οι δεσμοί υδρογόνου βρίσκονται σε στατική αταξία προσδιορίζονται δηλαδή σε δύο θέσεις και έτσι δημιουργείται ένα κέντρο αντιστροφής. Μια αλλαγή φάσεως συμβαίνει στους 122 K που επιδρά στην διεύθετηση και την κατεύθυνση των δεσμών υδρογόνου, με αποτέλεσμα ο κρύσταλλος να γίνεται πολικός στη θερμοκρασία αυτή.

Φαίνεται καθαρά λοιπόν ο λόγος για τον οποίο γίνεται μια έντονη προσπάθεια να αναγνωρισθούν, να κατανοηθούν και να αξιοποιηθούν οι μοριακές ιδιομορφίες που επηρεάζουν τις ενώσεις να κρυσταλλωθούν σε πολικές ομάδες χώρου[49,55-57]. Μέχρι πρόσφατα ορθολογικές συνθετικές προσεγγίσεις για να επιτύχουμε μη μηδενική συνολική διπολική ροπή στη στερεά κατάσταση ήταν ουσιαστικά περιορισμένες σε οπτικώς ενεργά μόρια[1, 57].

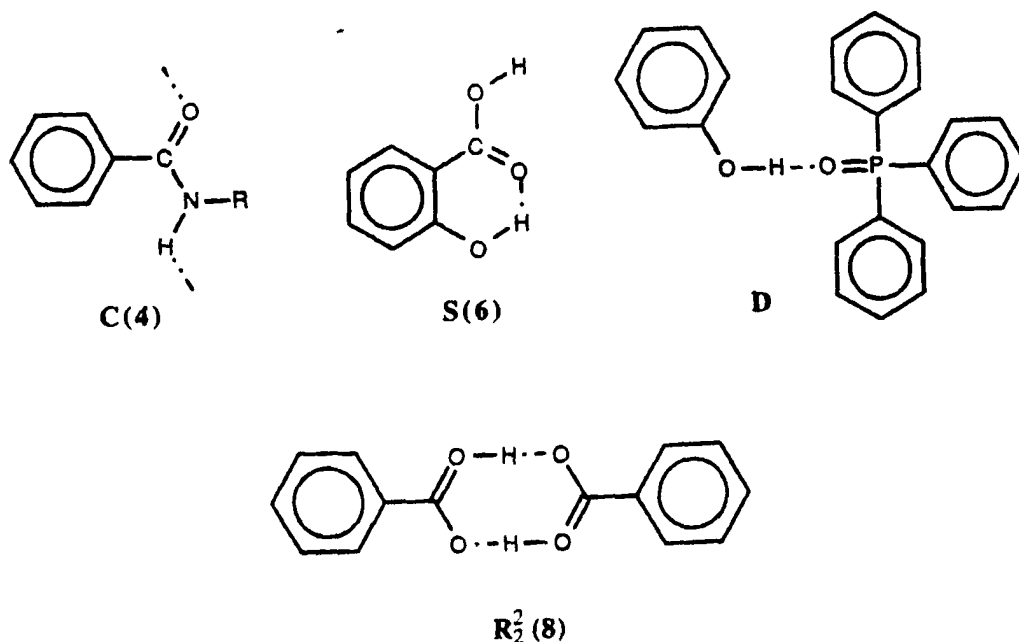
1.2.4. Περιγραφή των δεσμών υδρογόνου με τη βοήθεια γραφημάτων (graph-set-analysis)

Όπως ήδη αναφέραμε οι δεσμοί υδρογόνου είναι οι πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων στην στερεά κατάσταση. Η μέτρηση του μήκους $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ του δεσμού υδρογόνου και της γωνίας $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ προσδιορίζουν πλήρως σε τοπικό επίπεδο τον κάθε δεσμό υδρογόνου αλλά δεν δίνουν την γενική εικόνα της συγκρότησης της δομής του κρυστάλλου.

Πρώτη η M. C. Etter χρησιμοποίησε γραφήματα για την αναπαράσταση και το σχεδιασμό ακολουθίας δεσμών υδρογόνου για την κατανόηση της δομής των μοριακών κρυστάλλων. Οι Bernstein και Davis βελτίωσαν τον συμβολισμό της M. C. Etter και προτείνουν ένα τρόπο συμβολισμού και παρουσίασης των δεσμών υδρογόνου[58] που περιγράφουμε στο κείμενο που ακολουθεί.



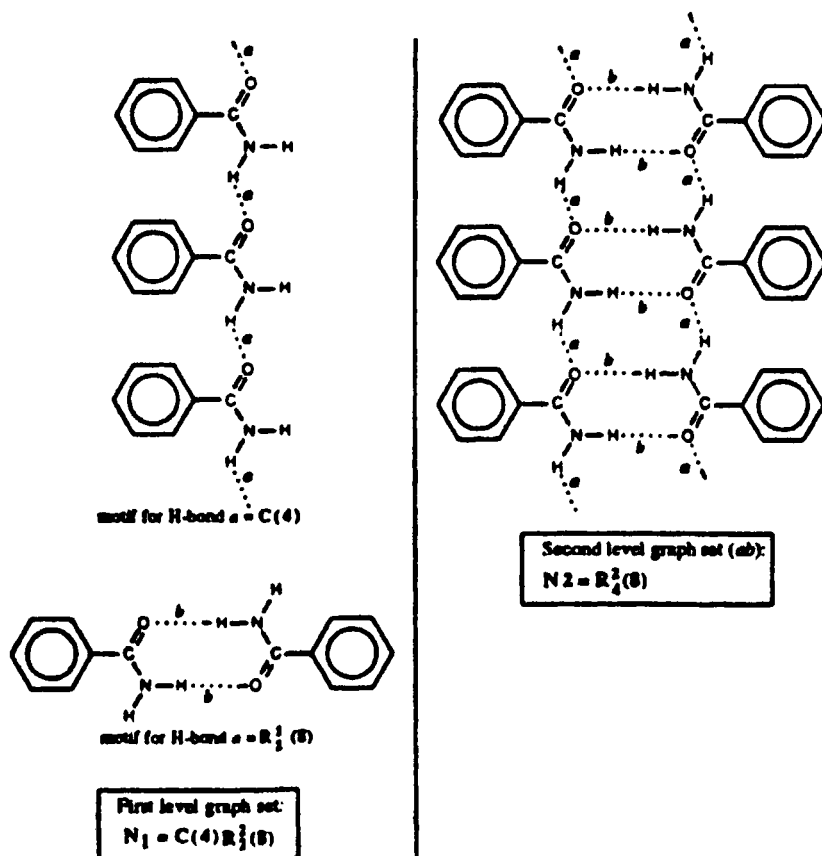
Τα γραφήματα είναι ένας βολικός τρόπος οπτικοποίησης, καθορισμού και μετάδοσης πληροφοριών για διατάξεις δεσμών υδρογόνου. Με τα γραφήματα δεσμών υδρογόνου μπορούμε να αναγάγουμε πολύπλοκα δίκτυα σε συνδυασμούς τεσσάρων απλών τύπων (patterns): για τις αλυσίδες χρησιμοποιούμε το σύμβολο (C), για τους δακτυλίους το σύμβολο (R), για τους ενδομοριακούς τύπους δεσμών υδρογόνου το σύμβολο (S), και για τους άλλους πεπερασμένους τύπους το σύμβολο (D). Το σύμβολο του τύπου του γραφήματος μπορεί να περιλαμβάνει ένα δείκτη d που δηλώνει πόσους δότες δεσμών υδρογόνου έχουμε στο γράφημα και ένα εκθέτη a που δηλώνει πόσους δέκτες δεσμών υδρογόνου έχουμε στο γράφημα. Ακόμη, ο αριθμός των δεσμών στο γράφημα σημειώνεται με το σύμβολο n που ονομάζεται τάξη του γραφήματος και τίθεται σε παρένθεση. Το γενικό σύμβολο του γραφήματος είναι $G_a^d(n)$ όπου G είναι ένα από τα τέσσερα σύμβολα που ορίσαμε προηγουμένως. Με ένα κανόνα ανάλογο εκείνου που ισχύει στη γραφή των χημικών τύπων, η απουσία δείκτη και εκθέτη δηλώνει την παρουσία ενός δότη και ενός δέκτη.



Σχήμα 1.6. Τα τέσσερα γραφήματα δεσμών υδρογόνου και οι αντίστοιχοι συμβολισμοί τους.

Αυτά τα τέσσερα γραφήματα και οι συμβολισμοί τους φαίνονται καλύτερα με παραδείγματα. Μια αλυσίδα που αποτελείται από τέσσερα άτομα όπως στο παράδειγμα του σχήματος 1.6 χαρακτηρίζεται σαν C(4). Όμοια, ένας ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου θα χαρακτηριζόταν σαν S(6), λόγω των έξι ατόμων που περιλαμβάνει το ενδοατομικό σχέδιο. Όταν ο δότης και ο δέκτης προέρχονται από

δύο (ή περισσότερες) διακριτές οντότητες (μόρια ή ιόντα), ο συμβολισμός του σχεδίου του δεσμού υδρογόνου είναι **D**. Οι οντότητες μπορεί να διαφέρουν σε χημικό επίπεδο (διαφορετικά ιόντα ή μόρια) ή σε κρυσταλλογραφικό επίπεδο (χημικά ταυτόσημες αλλά δεν σχετίζονται με κρυσταλλογραφική συμμετρία). Στο τρίτο παράδειγμα υπάρχει μόνο ένας δότης και ένας δέκτης, και το σχέδιο περιλαμβάνει μόνο ένα δεσμό υδρογόνου. Το τέταρτο πιθανό σχέδιο είναι ο δακτύλιος στο τέταρτο παράδειγμα. Οι δύο δεσμοί υδρογόνου στο δακτύλιο του παραδείγματος θα μπορούσαν να είναι διαφορετικοί αλλά στην περίπτωση αυτή σχετίζονται με κέντρο κρυσταλλογραφικής αναστροφής όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Το γράφημα περιλαμβάνει ένα σύνολο οκτώ ατόμων, με δύο από αυτά δότες και δύο δέκτες, και επομένως συμβολίζεται σαν $R_2^2(8)$.



Σχήμα 1.7. Παραδείγματα από τη χρήση συμβολισμών για τον ορισμό των μοτίβων και γραφημάτων πρώτου και δευτέρου επιπέδου στην κρυσταλλική δομή του βενζαμιδίου.

Ένα γράφημα που περιλαμβάνει μόνο ένα τύπο δεσμών υδρογόνου ονομάζεται **μοτίβο**[58,59]. Χαρακτηρίζοντας το μοτίβο για κάθε διαφορετικό δεσμό υδρογόνου



στο δίκτυο σύμφωνα με ένα από τους τέσσερις συμβολισμούς γραφημάτων που αναφέραμε, οδηγούμαστε στην περιγραφή του δικτύου με τη βοήθεια μιας σειράς μοτίβων. Αυτό είναι το *μοναδιαίο πρωτοταγές* (unitary), ή *πρώτου επιπέδου* γράφημα (first level graph set), που σημειώνεται ως N_1 . Στις πρώτες επιστημονικές δημοσιεύσεις είχε ορισθεί ως πρώτη τάξεως γράφημα, και ο χαρακτηρισμός όταν ήταν επιθυμητό μπορούσε να επεκταθεί ώστε να περιλαμβάνει ανώτερης τάξεως γραφήματα. Έκτοτε η ορολογία "τάξη" (order) έχει αναθεωρηθεί σε "επίπεδο" (level)[58].

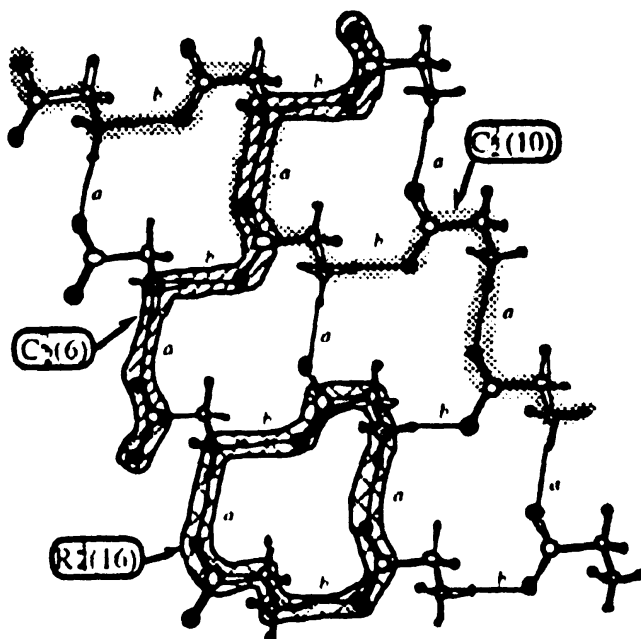
Πολλές φορές δίκτυα δεσμών υδρογόνου με χημικό ενδιαφέρον εμφανίζονται όταν περισσότερα από ένα είδος δεσμών υδρογόνου περιλαμβάνονται σε μια περιγραφή, όπως σε γραφήματα ανωτέρου επιπέδου[58-61].

Ας υποθέσουμε ότι μια δομή περιλαμβάνει τρεις διαφορετικούς δεσμούς υδρογόνου που σημειώνονται με τα γράμματα a , b και c . Θα υπάρχουν μερικά πιθανά *δευτεροταγή* {binary} (ή δευτέρου επιπέδου) γραφήματα, που το καθένα περιγράφει ένα γράφημα που σχηματίζεται από δυο είδη των ανωτέρω δεσμών υδρογόνου και αυτά θα είναι τα $N_2(ab)$, $N_2(ac)$ και $N_2(bc)$. Παραδείγματα των ανωτέρω φαίνονται στο Σχήμα 1.7 για δυο είδη δεσμών υδρογόνου. Τα *τριτοταγή* ή *τρίτου επιπέδου* γραφήματα (ternary or third level) είναι εκείνα που εμπεριέχουν τρία είδη δεσμών υδρογόνου.

Συμβαίνει πολλές φορές διαφορετικά μονοπάτια να περιλαμβάνουν το ίδιο σύστημα δεσμών υδρογόνου, αλλά με διαφορετικό βαθμό (n) [62]. Για την περίπτωση αυτή έχει προταθεί [58] ο όρος *βασικό* (basic) για να περιγράψουμε γραφήματα του *χαμηλότερου βαθμού* (lowest degree) και ο όρος *σύνθετο* (complex) για να περιγράψουμε εκείνα τα γραφήματα *υψηλότερου βαθμού* (higher degree). Τα ανωτέρω γίνονται αντιληπτά στο σχήμα 1.8 όπου υποδεικνύονται μερικές από τις επιλογές για δευτεροταγή γραφήματα για την α-γλυκίνη[63].

Το πρώτο βήμα είναι να προσδιορίσουμε ποιοι είναι πράγματι οι δεσμοί υδρογόνου ώστε να περιληφθούν στο σχέδιο (μοτίβο) (pattern). Σχεδιάζεται η δομή και σημειώνονται με κάποιο τρόπο οι χημικά και κρυσταλλογραφικά διαφορετικοί δεσμοί υδρογόνου. Προσδιορίζεται το μοτίβο κάθε δεσμού υδρογόνου. Η κατάταξή τους σε λίστα θα καθορίσει το πρώτο επίπεδο. Κατόπιν θεωρούμε συνδυασμούς ζευγών διαφορετικών δεσμών υδρογόνου για να ορίσουμε τα γραφήματα δευτέρου επιπέδου, κατ' αρχάς στο βασικό επίπεδο και κατόπιν στο σύνθετο επίπεδο και συνεχίζουμε καθ' όμοιο τρόπο σε ανώτερα διαδοχικά επίπεδα. Το πότε θα

σταματήσουμε θα εξαρτηθεί από το πότε θα αποκτήσουμε την χημικά χρήσιμη πληροφορία.



Σχήμα 1.8. Μερικοί συμβολισμοί δευτεροταγών γραφημάτων της α-γλυκίνης. Διαφορετικού τύπου δεσμοί διακρίνονται με τα γράμματα *a*, *b*.

Η ταξινόμηση και η σύγκριση των γραφημάτων για διαφορετικές δομές, όπως π.χ. του βενζαμιδίου και της α-γλυκίνης, απλοποιείται με τη συμπλήρωση των πινάκων 1.1 και 1.2 που συμπεριλαμβάνουν τα γραφήματά τους. Οι στήλες και οι γραμμές σχεδιάζονται κατά όμοιο τρόπο από πάνω προς τα κάτω και από αριστερά προς τα δεξιά.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 1.1		
βενζαμίδιο		
	a	b
a	C(4)	
b	$R_4^2(8)$	$R_2^2(8)$

Π Ι Ν Α Κ Α Σ 1.2			
α-γλυκίνη			
	a	b	c
a	C(5)		
b	$C_2^2(6)$	C(5)	
c	$R_4^2(8)$	$R_4^1(8)$	$R_2^2(8)$

Κάθε στήλη και κάθε γραμμή ονομάζεται από ένα αναγνωρισμένο δεσμό υδρογόνου. Τα διαγώνια στοιχεία του πίνακα θα περιλαμβάνουν τους συμβολισμούς

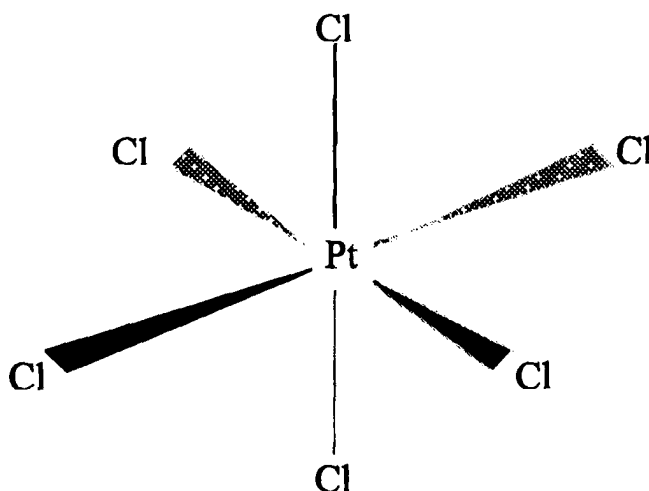
των γραφημάτων πρώτης τάξεως ενώ τα μη διαγώνια τους συμβολισμούς των δευτεροταγών γραφημάτων. Εδώ φαίνονται μόνον οι συμβολισμοί των βασικών γραφημάτων, αλλά θα μπορούσαμε να παρουσιάσουμε και τα σύνθετα. Τακτοποιώντας κατά τον ίδιο τρόπο τις στήλες και τις γραμμές πολυμορφικών δομών μας διευκολύνει να συγκρίνουμε τις δομές τους.

1.3. Οικοδόμηση πλεγμάτων μέσω δεσμών ένταξης .

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην δόμηση (packing) των κρυστάλλων είναι η τάση των μεταλλικών ιόντων να έλκουν γύρω τους αρνητικά φορτισμένα άτομα, συχνά από διαφορετικά ιόντα ή μόρια. Τα μεταλλικά ιόντα είναι γενικά θετικά φορτισμένα και άρα δρουν σαν ηλεκτρονιόφιλα, επιδιώκοντας να μοιραστούν ζεύγη ηλεκτρονίων ή άλλα άτομα ή ιόντα έτσι ώστε να μπορέσει να σχηματιστεί ένας δεσμός αλληλεπίδρασης φορτίου-φορτίου και να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα [64].



Κατ' αναλογία όπως φαίνεται και από τις εξισώσεις (1.1) και (1.2) η εξουδετέρωση ενός μεταλλικού ιόντος M^{n+} από τους περιβάλλοντες αυτό υποκαταστάτες (ligands) μπορεί να θεωρηθεί σαν αντίδραση οξέος κατά Lewis με βάση κατά Lewis, στην οποία ένα φτωχό σε ηλεκτρόνια οξύ (κατά Lewis) A (το μεταλλικό ιόν M) δέχεται ένα μέρος του ηλεκτρονικού ζεύγους από μια πλούσια σε ηλεκτρόνια βάση (κατά Lewis) B (υποκαταστάτης L).



Σχήμα 1.9. Εξαχλωρολευκοχρυσικό διανιόν.



Η εργασία του Alfred Werner[65] οδήγησε σε μια σημαντική κατανόηση του στερεοχημικού προβλήματος της διευθέτησης των υποκαταστατών γύρω από το κατιόν. Η κατανόηση αυτού του προβλήματος ενισχύθηκε από μελέτες μεταλλικών συμπλόκων με περίθλαση ακτίνων Χ, για παράδειγμα, στον προσδιορισμό της δομής του αμμωνιούχου εξαχλωρολευκοχρύσου[66,67] που φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Σ' αυτό υπάρχουν έξι ανιόντα γύρω από το μεταλλικό ιόν, σε ίσες αποστάσεις (οκταεδρική γεωμετρία). Μέχρι σήμερα έχουν προσδιοριστεί δεκάδες χιλιάδες κρυσταλλικές δομές που περιέχουν μεταλλικά ιόντα και έτσι έχουμε στη διάθεσή μας ένα τεράστιο αριθμό δεδομένων για αποστάσεις μετάλλου-υποκαταστάτη.

Αν θεωρήσουμε ότι τα ιόντα είναι σφαιρικά τότε η πιο κοντινή απόσταση μεταξύ διαδοχικών ιόντων αντιθέτου φορτίου είναι το άθροισμα των ακτίνων του κατιόντος και του ανιόντος.

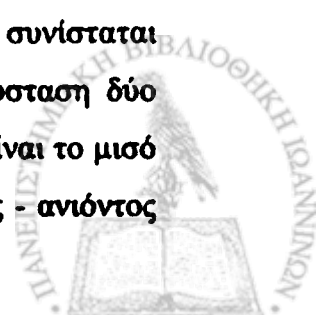
$$r_{\text{πειρ}} = (r^+) + (r^-) \quad (1.3)$$

Επειδή μόνο οι τιμές του αθροίσματος, $r_{\text{πειρ}}$, μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά είναι απαραίτητο να υποθέσουμε μια τιμή για το (r^+) είτε το (r^-) ώστε να προσδιορίσουμε την ιοντική ακτίνα του άλλου.

Πίνακας 1.3. Ιοντικές ακτίνες (σε Å).

Ιόν	Ακτίνα	Ιόν	Ακτίνα	Ιόν	Ακτίνα	Ιόν	Ακτίνα
Be ²⁺	0.31	Sn ⁴⁺	0.71	K ⁺	1.33	Cl ⁻	1.81
Al ³⁺	0.50	Sc ³⁺	0.81	Ba ²⁺	1.33	S ²⁻	1.84
Li ⁺	0.60	Pb ⁴⁺	0.84	F ⁻	1.36	Br ⁻	1.95
Mg ²⁺	0.65	Y ³⁺	0.93	O ²⁻	1.40	Se ²⁻	1.98
		Na ⁺	0.95	Rb ⁺	1.48	Γ	2.16
		Ca ²⁺	0.99	Cs ⁺	1.69	Te ²⁻	2.21
		Sr ²⁺	1.13				

Πώς προσδιορίζεται όμως αυτό το "μέγεθος" εφόσον μπορούν να μετρηθούν μόνο αποστάσεις μεταξύ κέντρων των ατόμων ή των ιόντων; Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ιοντικών ή ατομικών ακτίνων συνίσταται στο να προσδιορίσουμε, από κρυσταλλικές δομές, την πιο κοντινή απόσταση δύο ομοίων ατόμων (ή ιόντων). Οι ιοντικές ή ατομικές ακτίνες θεωρείται ότι είναι το μισό αυτής της απόστασης. Για παράδειγμα, οι ελάχιστες αποστάσεις ανιόντος - ανιόντος

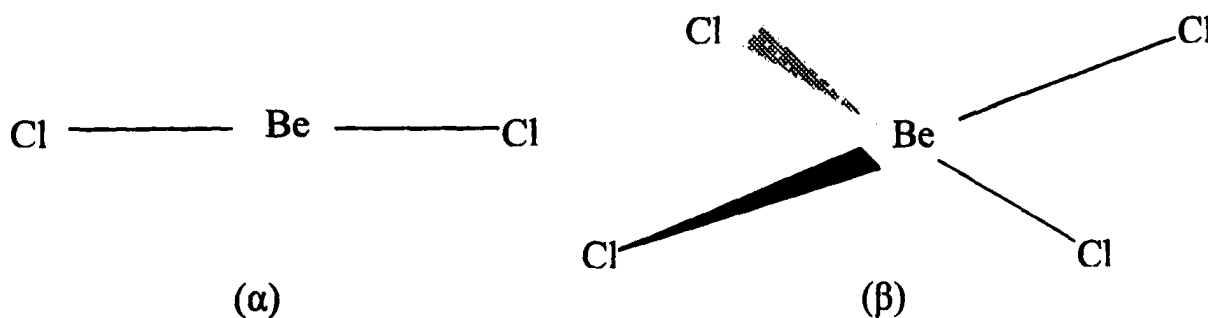


$O^{2-} \dots O^{2-}$ και $Cl^- \dots Cl^-$ σε κρυσταλλικές δομές είναι προσεγγιστικά 2.8 και 3.9 Å αντίστοιχα[68]. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ιοντικές ακτίνες για το O^{2-} είναι 1.40 Å και για το Cl^- 1.95 Å. Με την μέθοδο αυτή έχουν βρεθεί οι τιμές των ιοντικών ακτίνων του πίνακα 1.3.

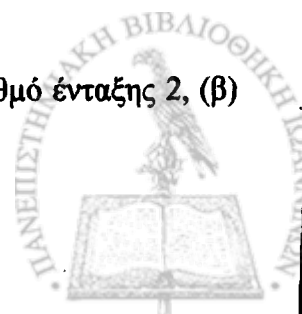
Οι ακτίνες των κατιόντων μπορούν να βρεθούν από τις αποστάσεις μεταλλικού ιόντος-οξυγόνου ή μεταλλικού ιόντος-χλωρίου με αφαίρεση της ιοντικής ακτίνας του οξυγόνου ή του χλωρίου[69]. Τα ιόντα τείνουν να τοποθετηθούν έτσι ώστε ο αριθμός των κατιόντων γύρω από ένα ανιόν και ο αριθμός των ανιόντων γύρω από ένα κατιόν να είναι ο μέγιστος, με τον όρο ότι το κεντρικό ιόν είναι σε επαφή με καθένα από τους γειτόνους του. Σημαντικός ενεργειακός παράγοντας που υπεισέρχεται στη διευθέτηση των ανιόντων "γύρω" από το μεταλλικό κατιόν είναι η άπωση που ασκείται μεταξύ τους[70]. Ο αριθμός των ιόντων ή ατόμων που διατάσσονται γύρω από ένα μεταλλικό ιόν σε ένα κρύσταλλο αναφέρεται σαν αριθμός ένταξης του μεταλλικού ιόντος. Η τιμή του προσδιορίζεται κατά μεγάλο βαθμό από τη σχέση της ακτίνας του κατιόντος προς εκείνη του ανιόντος που τοποθετείται γύρω του[69].

$$\text{Σχέση ακτίνας} = (r^+) / (r^-) \quad (1.4)$$

Ο αριθμός ένταξης 6 είναι συνηθισμένος για ένα μεταλλικό ιόν. Μικρά και με μεγάλο φορτίο κατιόντα όπως Be^{2+} και Al^{3+} , έχουν μικρούς αριθμούς ένταξης, αν και αυτοί οι αριθμοί ένταξης είναι συνήθως μεγαλύτεροι στους κρυστάλλους απ' ό,τι στα αέρια και στα υγρά. Για παράδειγμα, το χλωριούχο βηρύλλιο, $BeCl_2$, στην αέρια φάση, υπάρχει σαν απομονωμένο γραμμικό μόριο[71] με αριθμό ένταξης 2 (μη πλήρως ιοντικό), ενώ σε κρυστάλλους υπάρχει ως πολυμερής, γεφυρωμένη δομή[72] στην οποία το βηρύλλιο έχει τον αριθμό ένταξης 4 που συνήθως προτιμά (Σχήμα 1.10).















Σχήμα 1.10. Χλωριούχο βηρύλλιο, (α) στην αέρια φάση με αριθμό ένταξης 2, (β) σε κρυστάλλους το βηρύλλιο έχει τον αριθμό ένταξης 4.



Οι ιόντικές ακτίνες μεταβάλλονται κάπως με τον αριθμό ένταξης και είναι μικρότερες αν ο αριθμός ένταξης είναι μικρότερος [73]. Για παράδειγμα ένα κατιόν με τετραεδρική ένταξη τεσσάρων ανιόντων έχει 93-95% την ακτίνα του ίδιου κατιόντος με αριθμό ένταξης 6. Εξ άλλου εάν ο αριθμός ένταξης είναι 8, η ακτίνα με αριθμό ένταξης 6 πρέπει να πολλαπλασιαστεί με το 1.03. Επίσης τα ανιόντα έχουν διαφορετικές ιοντικές ακτίνες όταν ο αριθμός ένταξής τους είναι διαφορετικός.

Πίνακας 1.4. Πολύεδρα ένταξης μετάλλων με την ιδεατή γεωμετρία τους για τους συνηθεις αριθμούς ένταξης.

Reference Polyhedron	IUPAC Symbol	Ideal \angle L-M-L
	L-2	180
	A-2	120
	TP-3	120, 120, 120
	—	90, 90, 180
	TPY-3	109.5, 109.5, 109.5
	SP-4	90, 90, 90, 90, 180, 180
	T-4	109.5, 109.5, 109.5, 109.5, 109.5, 109.5
	—	90, 90, 90, 120, 120, 120
	TBPY-5	90, 90, 90, 90, 90, 90, 120, 120, 180
	SPY-5	90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 180, 180
	OC-6	90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 180, 180
	TPR-6	70.5, 70.5, 70.5, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 131.6, 131.6, 131.6, 131.6, 131.6



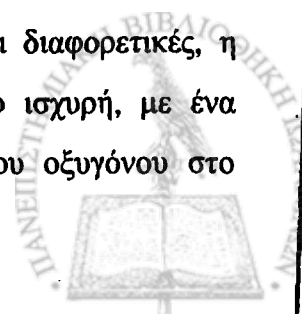
Η χωρική διευθέτηση των ανιόντων ή ατόμων γύρω από ένα κατιόν, γνωστή από περίθλαση ακτίνων X, καθορίζει και το λεγόμενο πολύεδρο ένταξης[74]. Αυτό το τελευταίο ορίζεται ως το γεωμετρικό σχήμα που παράγεται αν ενώσουμε με γραμμές όλα τα άτομα (υποκαταστάτες) που βρίσκονται γύρω από το μεταλλικό κατιόν. Καθώς η σχέση ακτίνας κατιόντος προς ανιόν αυξάνει, υπάρχει χώρος για περισσότερα ανιόντα γύρω από το κατιόν και υπάρχουν περισσότερες δυνατότητες για διαφορετικά είδη πολυέδρων ένταξης. Για παράδειγμα, ενώ μια γραμμική διευθέτηση L—M—L δεν παρουσιάζει όριο στη σχέση ακτίνας κατιόντος προς ανιόν, σε επίπεδη τριγωνική διευθέτηση, ML_3 , η σχέση ακτίνων του M ως προς το L γενικά παίρνει τιμές μεταξύ 0.225 και 0.155. Εάν η σχέση αυτή είναι μεγαλύτερη από 0.225 ταιριάζει περισσότερο η τετραεδρική διευθέτηση.

Το πολύεδρο ένταξης ML_5 μπορεί να είναι είτε μια τετραγωνική πυραμίδα ή μια τριγωνική διπυραμίδα. Υπάρχουν μερικές L—M—L γωνίες 90° και στα δύο αυτά πολύεδρα. Η σχέση ακτίνας είναι ίδια και για τα δύο και, ακόμη πιο σημαντικό, η ίδια όπως στο οκτάεδρο. Έχει βρεθεί ότι ο αριθμός ένταξης 5 δεν είναι τόσο κοινός όσο ο αριθμός ένταξης 6.

Χρήσιμα στοιχεία για τη γεωμετρία ένταξης καθώς και τη συχνότητα με την οποία εμφανίζεται για κάθε μέταλλο μετάπτωσης δημοσιεύτηκαν πρόσφατα από τον J.S. Moore et al[75]. Ο πίνακας 1.4 που δείχνει το πολύεδρο ένταξης και την ιδεατή γεωμετρία του για τους συνήθεις αριθμούς ένταξης πάρθηκε από το άρθρο αυτό.

Εάν ένα κατιόν, φορτίου +1, περιβάλλεται από n ισοδύναμους υποκαταστάτες γύρω του, τότε κάθε ένα από αυτά τα ανιόντα συνεισφέρει ένα μέρος αρνητικού φορτίου ίσου προς $-1/n$ στην περιοχή γύρω από το κατιόν, έτσι ώστε τοπικά να προκύπτει περιοχή ηλεκτρικά ουδέτερη. Για παράδειγμα, εάν ένα ιόν μαγνησίου Mg^{2+} περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου, κάθε άτομο οξυγόνου θα εξουδετερώσει το $1/6$ του φορτίου του ιόντος Mg^{2+} ($= +1/3$) και αντιστρόφως, κάθε ιόν Mg^{2+} θα εξουδετερώσει το $1/3$ ενός ηλεκτρονίου ($-1/3$) από κάθε άτομο οξυγόνου. Αυτή η τιμή $1/3$ ονομάζεται σθένος δεσμού (bond valence)[76-78], και συμβολίζεται σαν S_{ij} . Αυτό δίνει το μέτρο της ισχύος κάθε αλληλεπίδρασης μεταξύ του κατιόντος j και διαφόρων ανιόντων i.

Εάν οι αποστάσεις των ατόμων O από το ιόν του Mg είναι διαφορετικές, η μικρότερη απόσταση $Mg^{2+} \cdots O$ θα συμπεραίνεται ότι είναι πιο ισχυρή, με ένα μεγαλύτερο μερικό φορτίο που παραχωρείται από το άτομο του οξυγόνου στο



μεταλλικό ιόν για να επιτευχθεί ηλεκτρική ουδετερότητα. Τέτοιες αναλύσεις απαιτούν το άθροισμα των επί μέρους αρνητικών φορτίων που συνεισφέρονται από κάθε υποκαταστάτη γύρω από ένα κατιόν να είναι ίσο με το συνολικό φορτίο του κατιόντος, το ονομαζόμενο αξίωμα του αθροίσματος του σθένους.

Το αξίωμα ότι η κατάσταση οξείδωσης Z_j του ατόμου ή του ιόντος ισούται με το άθροισμα των σθένων δεσμού, S_{ij} , (BVS, bond valence sum) των περιβαλλόντων ανιόντων, αποδίδεται με την εξίσωση (1.5).

$$Z_j = \sum_i S_{ij} \quad (1.5)$$

$$S_{ij} = \exp[(R_0 - r_{ij})/b] \quad (1.6)$$

$$S_{ij} = (r_{ij}/R_0)^{-N} \quad (1.7)$$

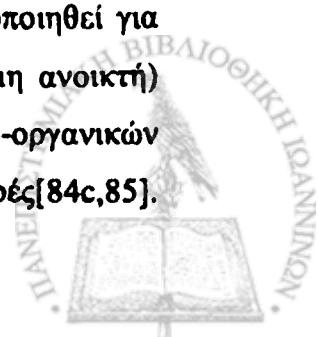
Η ανάλυση του BVS είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιπτώσεις όπου ο βαθμός οξείδωσης του μετάλλου δεν είναι γνωστός. Το σθένος δεσμού S_{ij} υπολογίζεται από τις πειραματικές μετρήσεις των μηκών των δεσμών χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (1.6) ή (1.7), όπου r_{ij} είναι η πειραματική τιμή του μήκους του δεσμού, R_0 και N είναι σταθερές που εξαρτώνται από τη φύση του ζεύγους ij , και b συνήθως λαμβάνεται ίσο με 0.37 [79]. Η τιμή του R_0 μπορεί να θεωρηθεί σαν το μήκος δεσμού της μονάδος του σθένους. Η συνήθης πορεία είναι να υποθέσουμε μια κατάσταση οξείδωσης του μεταλλικού ιόντος και να χρησιμοποιήσουμε μια κατάλληλη τιμή του R_0 που προσδιορίσαμε προηγουμένως για τον θεωρούμενο δεσμό.

Γενικά στους χημικούς, η ανάλυση του BVS είναι εξαιρετικά χρήσιμη στην αποτίμηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης μιας κρυσταλλικής δομής ή στην επίλυση κάποιου προβλήματος σχετικά με την κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου, ή ακόμη για να αποφασίσουμε για τον αριθμό ένταξης του μετάλλου[80].

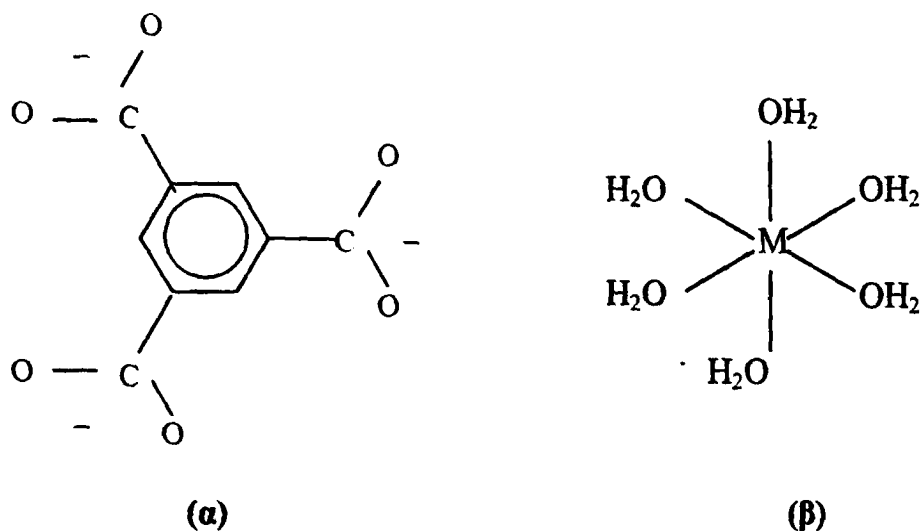
1.4. Οικοδόμηση πλεγμάτων με ταυτόχρονη χρήση δεσμών υδρογόνου και δεσμών ένταξης.

Τα τελευταία χρόνια, μελετάται η ταυτόχρονη χρήση των δεσμών ένταξης μετάλλου-υποκαταστάτη και δεσμών υδρογόνου με απώτερο στόχο το σχηματισμό στερεών α) με ανοικτή αρχιτεκτονική[81] και β) με μαγνητικές ή άλλες ιδιότητες[82].

Παρά το γεγονός ότι οι δεσμοί υδρογόνου έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για την οικοδόμηση οργανικών στερεών με ανοικτή δομή ή με συμπαγή (μη ανοικτή) αρχιτεκτονική[83,84], η χρήση τους για σχηματισμό πορωδών μεταλλο-οργανικών δομών παραμένει σχετικά ανεκμετάλλευτη, με εξαίρεση ορισμένες αναφορές[84c,85].



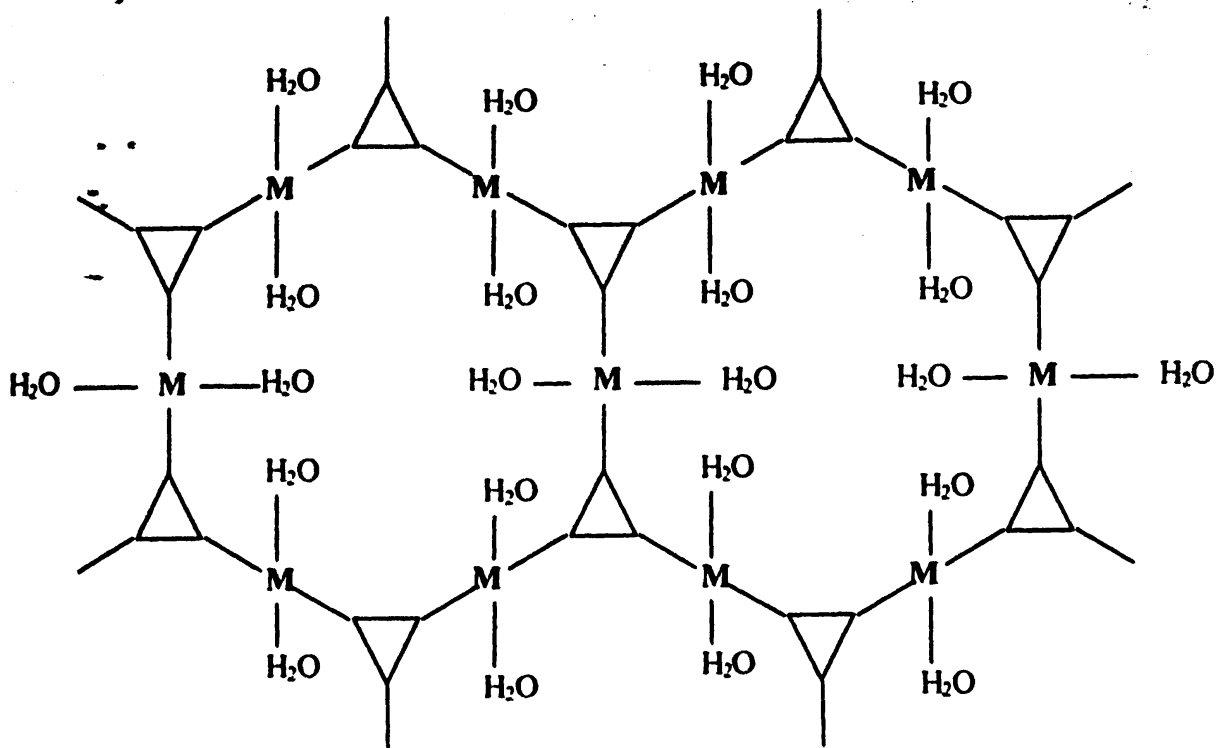
Δεδομένου ότι οι αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμού υδρογόνου είναι ελκτικές, κατευθυντικές και επιλεκτικές, είναι φυσικό να υποθέσουμε ότι υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τοποθέτηση ενεργών ομάδων σε γειτονικές θέσεις, έτσι ώστε να μπορέσουν να μεταδώσουν τη συγκεκριμένη επιθυμητή ηλεκτρονική ή μαγνητική συμπεριφορά στο υλικό.



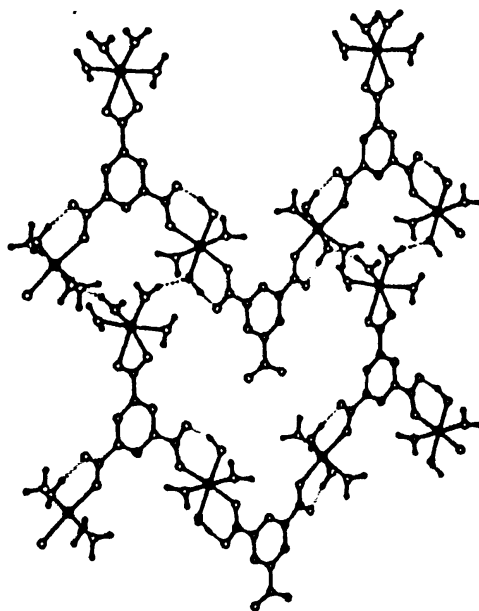
Σχήμα 1.11. Μονάδες οικοδόμησης (α) 1,3,5-τρικαρβοξυ- βενζόλιο (BTC) και (β) εξαένυδρο σύμπλοκο μετάλλου.

Ο O. M. Yaghi et al.[81], επέλεξαν δυο απλές μονάδες οικοδόμησης, τον οργανικό υποκαταστάτη 1,3,5-τρικαρβοξυλιωμένο βενζόλιο (BTC), (Σχ. 1.11(α)), και το υδατικό σύμπλοκο του μετάλλου, (Σχ. 1.11(β)), για να δείξουν πώς μπορεί να παραχθεί ένα πορώδες 3D στερεό, με ρύθμιση του βαθμού ενυδάτωσης γύρω από το μεταλλικό κέντρο.

Η σκέψη ήταν ότι αν η κάθε καρβοξυλομάδα του BTC γεφυρωνόταν με μια γειτονική μέσω δεσμών ένταξης με το μέταλλο τότε θα προέκυπτε δομή με κανάλια τα οποία θα περιείχαν συμπλοκοποιημένα μόρια νερού(Σχ.1.12). Εφόσον οι δεσμοί ένταξης του μετάλλου με το BTC είναι πιο ισχυροί απ' ό,τι οι δεσμοί ένταξης με το νερό, είναι αναμενόμενο ότι με θέρμανση τα μόρια νερού θα απομακρυνθούν με αποτέλεσμα να προκύψουν άδεια κανάλια. Μια τέτοια "ανοικτή" δομή μπορεί να φιλοξενήσει στους πόρους της και άλλα μόρια επιλεγμένα με κριτήρια όχι μόνο σχετικά με το σχήμα και το μέγεθός τους αλλά και σχετικά με την τάση τους να σχηματίσουν δεσμό ένταξης με το μέταλλο ώστε να συμπληρωθεί η σφαίρα ένταξης του (όξινη θέση κατά Lewis). Αυτό το τελευταίο κριτήριο είναι κάτι καινούριο και δεν συναντάται στους "κλασσικούς" ανόργανους ζεόλιθους.



Σχήμα 1.12. Σχηματική αναπαράσταση ενός 2D πολυμερούς από υδατικά σύμπλοκα μετάλλου (M) και τριγωνικές δομικές μονάδες.

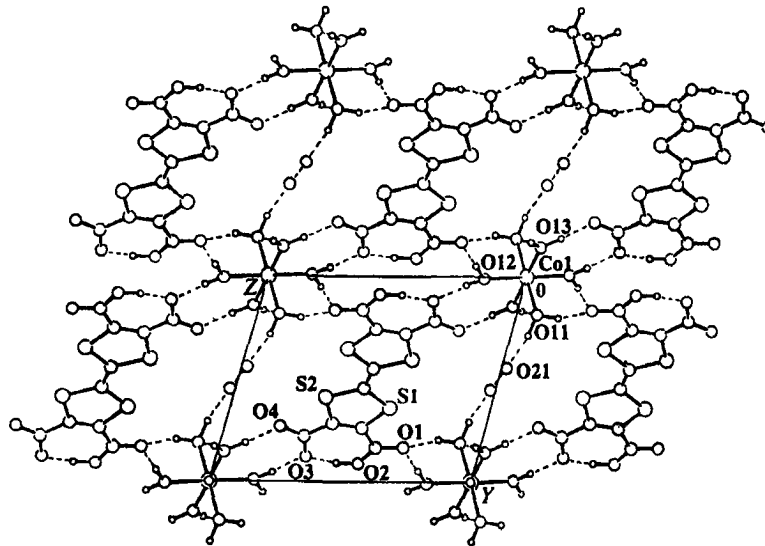


Σχήμα 1.13. Δύο γειτονικές αλυσίδες zig - zag(Co-BTC) όπου φαίνεται η σύνδεσή τους μέσω δεσμών υδρογόνου.

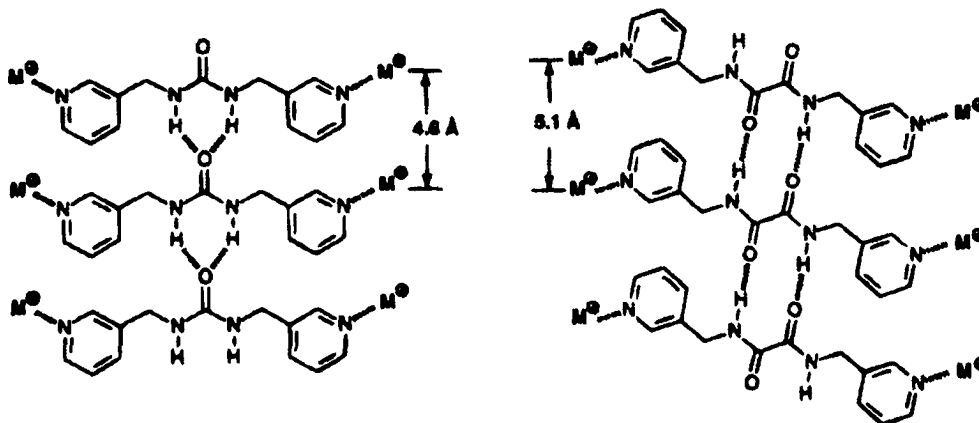
Η επίλυση της δομής του συμπλόκου του Co με BTC έδειξε ότι σχηματίζονται μέσω δεσμών ένταξης πολυμερείς αλυσίδες zig-zag (Σχ. 1.13) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Επιπλέον, συμπλοκοποιημένα μόρια νερού



"κλείνουν" μικρά κανάλια, θυμίζοντας το σχήμα 1.12. Τα μόρια αυτά απομακρύνονται εύκολα με θέρμανση στους 110 °C αφήνοντας άδεια κανάλια. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η δομή δεν καταστρέφεται όπως γίνεται συνήθως σε τέτοια υλικά. Οι συγγραφείς αυτής της εργασίας έδειξαν ότι μόρια νερού ή αμμωνίας προσροφώνται στα κανάλια στις κενές θέσεις ένταξης του μετάλλου.



Σχήμα 1.14. Προβολή της δομής του $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot \text{H}_2(\text{TC-TTF})^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά τον άξονα a.

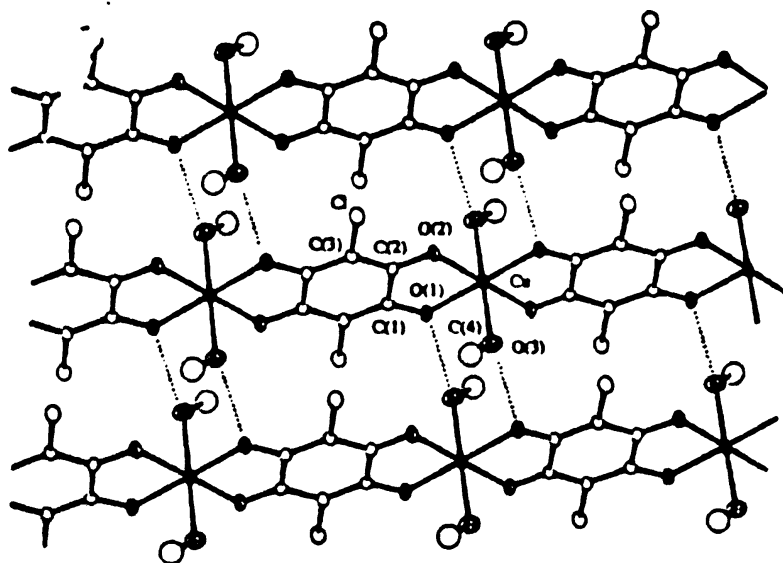


Σχήμα 1.15. Δίκτυα 1D που σχηματίζονται από Bipyridyl Urea, 1, και Bipyridyl Oxalamide, 2, στα οποία το καθένα γεφυρώνει ένα ζεύγος μεταλλικών ιόντων.

Τα ενυδατωμένα κατιόντα δεν παρουσιάζουν πάντα δεσμούς ένταξης με τους οργανικούς υποκαταστάτες. Στη δομή του άλατος του $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ με το διανιόν $\text{H}_2(\text{TC-TTF})^{2-}$ (TC-TTF = τετρα καρβοξυ τετραθιαφουλβαλένιο)[86], τα

συμπλοκοποιημένα μόρια νερού σχηματίζουν ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου με τα καρβοξυλικά οξυγόνα και με τα μόρια νερού που προσροφώνται στα σχηματιζόμενα κανάλια (Σχ. 1.14). Βρέθηκε ότι οι δεσμοί υδρογόνου είναι αρκετά ισχυροί ώστε η δομή να μην καταρρέει όταν τα εγκλωβισμένα μόρια νερού απομακρυνθούν με θέρμανση στους 50 °C.

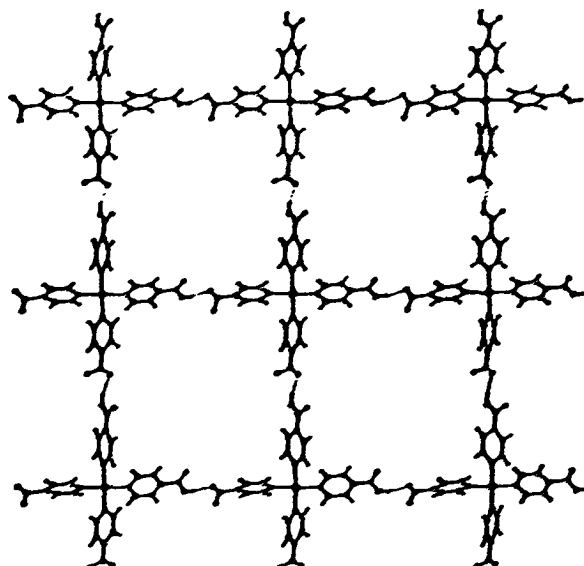
Η ενσωμάτωση μετάλλων μετάπτωσης σε τέτοια συστήματα μπορεί να προσδώσει χαρακτηριστικές μαγνητικές ή οπτικές ιδιότητες. Σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι σημαντικό να μπορεί κανείς να ελέγξει τις αποστάσεις μετάλλου-μετάλλου. Για το σκοπό αυτό οι Lauher & Fowler[82] χρησιμοποίησαν τον υποκαταστάτη που φαίνεται στο σχήμα 1.15. Η γεωμετρία των δεσμών υδρογόνου επιβάλλει και την απόσταση μέταλλο-μέταλλο.



Σχήμα 1.16. Κρυσταλλική δομή του $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$. Όπου (H_2CA) χλωρανιλικό οξύ. Οι διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν δεσμούς υδρογόνου.

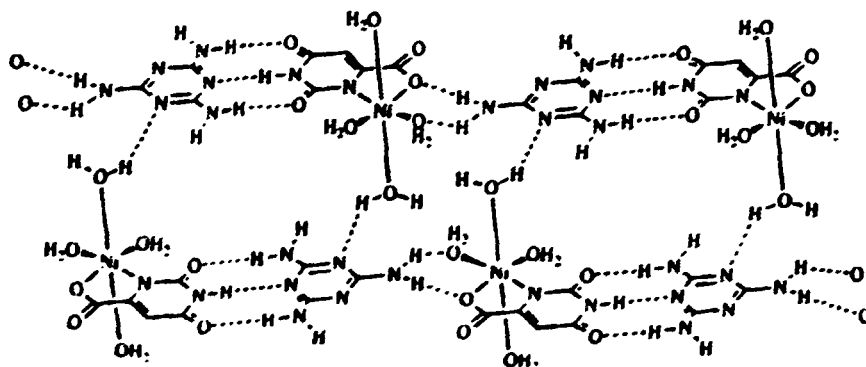
Με παρόμοιο προβληματισμό ο Kitagawa και οι συνεργάτες του παρουσίασαν το "τετραγωνικό πλέγμα χαλκού"[87] (Σχ. 1.16) χρησιμοποιώντας χλωρανιλικό οξύ, ιόντα Cu^{2+} και μεθανόλη. Όπως φαίνεται και στο σχήμα σχηματίζονται πολυμερείς αλυσίδες μιας διάστασης (1D) μέσω δεσμών ένταξης ενώ τα ενταγμένα μόρια μεθανόλης σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με γειτονικές αλυσίδες με αποτέλεσμα να έχουμε δισδιάστατη (2D) δομή. Τετραγωνικά πλέγματα κατασκεύασε επίσης ο Aakeröy και οι συνεργάτες του[88] χρησιμοποιώντας ισονικωτινικό οξύ και κατιόντα Pt^{2+} (Σχ. 1.17). Τα κατιόντα λευκοχρύσου εντάσσονται τετραγωνικά με το άζωτο ως δότη ενώ η καρβοξυλομάδα συνδέεται, μέσω δεσμών υδρογόνου, με γειτονικά μόρια.





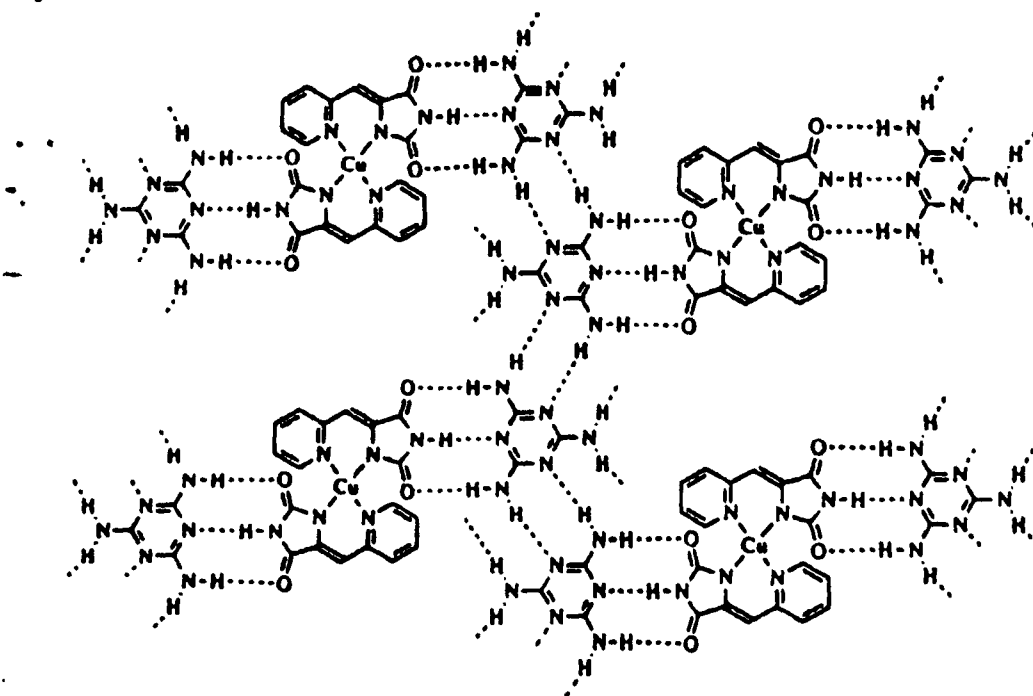
Σχήμα 1.17. Ένα 2D δίκτυο δεσμών υδρογόνου του $\text{Pt}(\text{HB})_2(\text{BO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ όπου B καρβοξυλικό οξύ, στο οποίο φαίνονται οι μεγάλοι τετράγωνοι πόροι που δημιουργούνται από συνδυασμό των δεσμών υδρογόνου και των δεσμών ένταξης.

Σε μια τέτοια μελέτη δεν θα ήταν δυνατόν να απουσιάζουν παραδείγματα αυτοσυναρμολόγησης εμπνευσμένα από την μοριακή βιολογία. Έτσι, ο Mingos και οι συνεργάτες του [89] κατασκεύασαν "μοριακές ταινίες" (molecular tapes) χρησιμοποιώντας συμπληρωματικούς τριπλούς δεσμούς υδρογόνου. Οι ταινίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ενταγμένων μορίων νερού και ατόμων αζώτου που ανήκουν στο μόριο της μελαμίνης (Σχ. 1.18).



Σχήμα 1.18. Δεσμοί υδρογόνου που παρατηρήθηκαν στο $[\text{Ni}(\text{oxot})(\text{OH}_2)_4] \cdot \text{melamine}$ δείχνοντας ότι μοριακές ταινίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου με τα μόρια νερού.





Σχήμα 1.19. Διάταξη δεσμών υδρογόνου που παρατηρήθηκε στην κρυσταλλική δομή του $[Cu(pyhy)_2] \cdot melamine$.

Η ίδια ομάδα κατασκεύασε επίσης την υπερμοριακή δομή που φαίνεται στο σχήμα 1.19. Τα κατιόντα Cu^{+2} εντάσσονται τετραεδρικά με δυο μόρια υποκαταστάτη ενώ τρεις δεσμοί υδρογόνου συνδέουν το σύμπλοκο με μόρια μελαμίνης η οποία δρα ως "γέφυρα".

1.5. Ρόλος άλλων ασθενών αλληλεπιδράσεων στην κρυσταλλική αρχιτεκτονική.

1.5.1. Δυνάμεις Van der Waals.

Είναι ελκτικές δυνάμεις και προέρχονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικών διπόλων μονίμων ή επαγόμενων. Πρόκειται για πολύ ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων μορίων της τάξης του $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

- Αλληλεπίδραση μεταξύ μόνιμων διπόλων. Αφορά μόρια με μόνιμη διπολική ροπή όπως H_2O , HCl , NH_3 κ.λ.π.
- Αλληλεπίδραση μεταξύ ενός μόνιμου δίπολου και ενός επαγόμενου. Το μόριο με μόνιμη διπολική ροπή πολώνει το μη πολικό μόριο (π.χ. N_2).
- Αλληλεπίδραση μεταξύ δυο επαγόμενων διπόλων. Αναφέρονται συχνά και ως δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς. Το στιγμιαίο δίπολο που δημιουργείται σ' ένα μη πολικό μόριο επάγει στιγμιαία δίπολο σε κάποιο γειτονικό μόριο. Οι

αλληλεπιδράσεις αυτές είναι πολύ σημαντικές σε κρυστάλλους υδρογονανθράκων.

Σε όλες τις περιπτώσεις το δυναμικό Van der Waals είναι αντιστρόφως ανάλογο της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ των διπόλων. Ο Kitaigorodskii[90] απέδειξε ότι πολλοί οργανικοί κρύσταλλοι μπορούν να προσομοιωθούν με το εξής απλό δυναμικό:

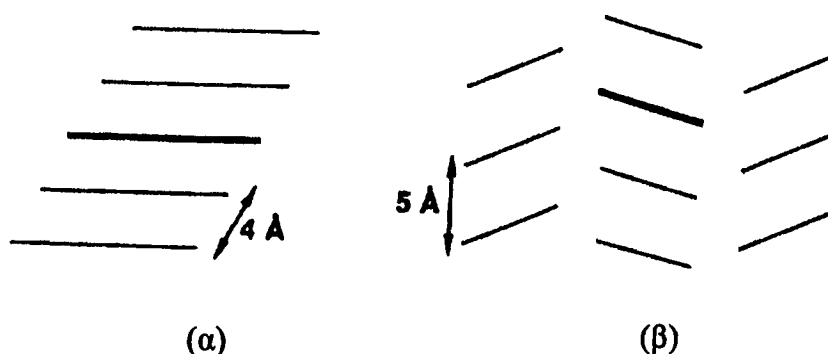
$$V_{ij} = -A r_{ij}^{-6} + B \exp(-C r_{ij}) \quad (1.8)$$

Όπου A , B , C , είναι κατάλληλες σταθερές και r_{ij} είναι η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j . Ο θετικός όρος εκφράζει τις απωστικές δυνάμεις.

Εφόσον οι κρυσταλλικές δομές σταθεροποιούνται με ισορροπία ελκτικών και απωστικών δυνάμεων, είναι λογικό να περιμένει κανείς ότι τα μόρια θα βρίσκονται σε συγκεκριμένες αποστάσεις ισορροπίας το ένα ως προς το άλλο. Το ότι τα άτομα έχουν χαρακτηριστικές αποστάσεις επαφής στους κρυστάλλους είναι γνωστό από την εποχή της εμφάνισης της δομικής κρυσταλλογραφίας. Βασιζόμενοι σ' αυτά τα δεδομένα ο Pauling πρότεινε τιμές[91] για τις λεγόμενες ακτίνες Van der Waals των ατόμων οι οποίες είναι οι μέγιστες αποστάσεις αλληλεπίδρασης. Οι πιο αξιόπιστες ακτίνες Van der Waals δημοσιεύτηκαν από τον Bondi[92] το 1964 και χρησιμοποιούνται ευρύτατα ακόμη και σήμερα.

1.5.2. Αρωματικές αλληλεπιδράσεις.

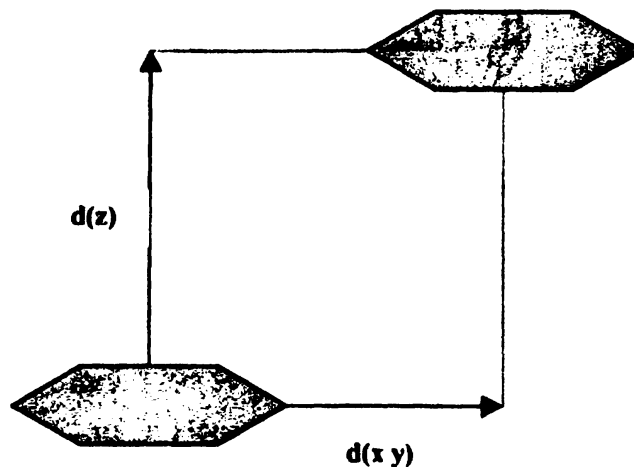
Ένας μεγάλος αριθμός από μελέτες πειραματικές, θεωρητικές και στατιστικές, δείχνουν ότι οι αρωματικοί δακτύλιοι σε κρυστάλλους μικρών μορίων και σε μακρομόρια οργανώνονται με αλληλεπιδράσεις τύπου συσσώρευσης (stacking) ή ψαροκόκαλου (herringbone)(Σχ. 1.20)



Σχήμα 1.20. Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπιδράσεων τύπου συσσώρευσης (α) και ψαροκόκαλου (β) για επίπεδα μόρια.



Σε στατιστική έρευνα 110 κρυσταλλικών δομών [93] ενώσεων με αρωματικούς δακτυλίους, βρέθηκε ότι υπάρχουν δύο τρόποι προσανατολισμού των δακτυλίων που προτιμούνται.

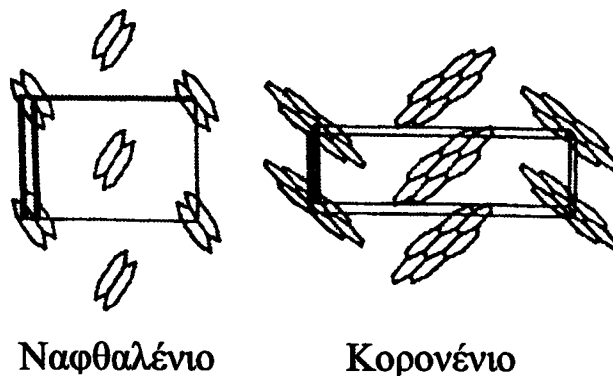


Σχήμα 1.21. Οι γεωμετρικές παράμετροι στην αλληλεπίδραση τύπου συσσώρευσης μεταξύ δυο αρωματικών δακτυλίων.

Οι χαρακτηριστικές γεωμετρικές παράμετροι με τις οποίες περιγράφεται η αλληλεπίδραση τύπου συσσώρευσης φαίνεται στο σχήμα 1.21. Η απόσταση των επιπέδων των δύο δακτυλίων $d(z)$ βρίσκεται σε μια στενή περιοχή (3.1 έως 3.4 Å) ενώ η πλάγια ολίσθηση του ενός δακτυλίου ως προς τον άλλο $d(xy)$ βρίσκεται στην περιοχή 3.6 έως 4.3 Å. Επίσης, παρατηρείται συνήθως και μια στροφή του ενός δακτυλίου ως προς τον άλλο. Τέτοια διάταξη επιτρέπει αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων υδρογόνου της μιας ομάδας φαινυλίων με το π νέφος ηλεκτρονίων του άλλου.

Η άλλη εναλλακτική γεωμετρία που προτιμάται είναι εκείνη που τα επίπεδα των αρωματικών δακτυλίων σχηματίζουν γωνία μεταξύ 40° και 90° και λέγεται διάταξη ψαροκόκαλο. Ειδικά όταν η γωνία είναι 90° λέγεται σχήματος T. Οι σχήματος ψαροκόκαλου δομές υποδιαιρούνται σε δυο ομάδες ανάλογα με την γωνία που παρουσιάζουν μεταξύ τους οι δακτύλιοι [94]. Οι δομές με γωνίες στην περιοχή των 30° έως 50° χαρακτηρίζονται περισσότερο από αλληλεπιδράσεις C...H με τυπικό παράδειγμα το ναφθαλένιο, ενώ οι δομές με γωνίες γύρω στις 80° όπως αυτή του κορονενίου, χαρακτηρίζονται και από τους δύο τύπους αλληλεπιδράσεων (συσσώρευσης και ψαροκόκαλου). (Σχ. 1.22).





Σχήμα 1.22. Τυπικά παραδείγματα δομών υδρογονανθράκων που οργανώνονται με αλληλεπιδράσεις τύπου ψαροκόκαλου.

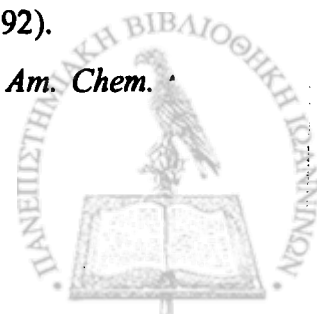
Οι δομές με αλληλεπιδράσεις τύπου συσσώρευσης ανήκουν στην κατηγορία συμπλόκων μεταφοράς φορτίου π δότη-π δέκτη και είναι πολύ σημαντικές στην κρυσταλλοχημεία των μεταλλοργανικών ενώσεων. Στην αρχιτεκτονική των κρυστάλλων είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε εάν αναμένουμε αλληλεπιδράσεις του τύπου συσσώρευσης ή ψαροκόκαλου ή και των δύο τύπων.

Βιβλιογραφία

- [1] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [2] A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** 4622 (1991).
- [3] J. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 455 (1994).
- [4] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **95** 4601 (1991).
- [5] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature*, **369** 727 (1994).
- [6] A. D. Burrows, C. W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **329** (1995).
- [7] T.S. Moore and Winmill, *J. Chem. Soc.*, **101** 1635 (1912).
- [8] D. Hadzi (Ed.), *Hydrogen Bonding*, Pergamon, London, 1959.
- [9] W.M. Latimer and W.H. Rhodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **42** 1431 (1920).
- [10] G.C. Pimentel and A.L. McLellan, *The Hydrogen Bonding*, W.H. Freeman, San Francisco, CA, 1960.
- [11] S.N. Vinogradov and R.H. Linell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1971.
- [12] M.D. Joesten and L.J. Schadd, *Hydrogen Bonding*, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [13] W.C. Hamilton and J.A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, W.A. Benjamin, New York, 1968.
- [14] D. Schuster, G. Zundel and C. Zandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond*, Vols. I-III, North-Holland, Amsterdam, 1976.
- [15] D. Hadzi (Ed.), *Hydrogen Bonding*, Pergamon, London, 1959.
- [16] N.D. Sokolov and V.M. Chulanovski (Eds.), *Hydrogen Bonding*, Akad. Nauk. SSSR, Moscow, 1964.
- [17] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [18] G.A. Jeffrey and W Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, (1991).
- [19] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** 1304 (1990).
- [20] C.B. Aakerøy and K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **397** (1993).
- [21] J.-M. Lehn, *Science*, **260** 1762 (1993).



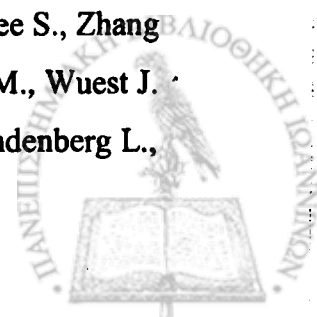
- [22] F. Garcia-Tellado, S.L. Geib, S. Goswami and A.D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** 9265 (1991).
- [23] J.-M. Lehn, M Mascal, A. Decian and J.Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 461 (1992).
- [24] M. Simard, D. Su and J.D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** 4696 (1991).
- [25] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** 4696 (1988).
- [26] M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **23** 120 (1990).
- [27] L.A. Curtiss and M. Blander, *Chem. Rev.*, **88** 827 (1988).
- [28] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **10** 294 (1977).
- [29] P.A. Kollman, *Acc. Chem. Res.*, **10** 365 (1977), **18** 105 (1985).
- [30] M.D. Joesten, *J. Chem. Ed.*, **59** 362 (1982).
- [31] A. Novak, *Structure Bonding*, **18** 177 (1974).
- [32] D. Hadzi, *Pure Appl. Chem.*, **11** 435 (1965).
- [33] T. Pradeep and C.N.R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1019 (1989).
- [34] C.A. Hunter and J.K.M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** 5525 (1990).
- [35] W.L. Jorgensen and D.L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** 4768 (1990).
- [36] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** 909 (1994).
- [37] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, and C.A. Tulk, *Physical Review Letters*, **82** 600 (1999).
- [38] P. Camilleri, C.A. Marby, B. Odell, H.S. Rzepa, R.N. Sheppard, J.J.P. Stewart and D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1722 (1989).
- [39] M. Oki and H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** 576 (1967).
- [40] M. Miyata, M. Shibakami, S. Chirachanchai, K. Takemoto, N. Kasai and K. Miki, *Nature*, **343** 446 (1990).
- [41] R.C. Lord and R.E. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **21** 166 (1953).
- [42] T. Kato, J.M.J. Frechet, P.G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin and F. Kaneuchi, *Chem. Mater.*, **5** 1094 (1993).
- [43] S. Endo, T. Chino, S. Tsuboi and K. Koto, *Nature*, **340** 452 (1989).
- [44] K. Sugiura, J. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, A. Kawamoto, J. Tanaka and K. Nakasuji, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** 852 (1992).
- [45] J.E. Cochran, T.J. Parrott, B.J. Whitlock and H.W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** 2269 (1992).



- [46] L.R. Hanton, C.A. Hunter and D.H. Purvis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134 (1992).
- [47] P. Murray-Rust and J.P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 1018 (1984).
- [48] M.C. Etter, Z. Urabanczyk-Lipkowska, M. Z-Ebrahimi and T.W. Paunto, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 8415 (1990).
- [49] K.D.M. Harris and M.D. Hollingsworth, *Nature*, 341 19 (1989).
- [50] S. Bhagavantam, *Crystal Symmetry and Physical Properties*, Academic Press, London, 1957.
- [51] R.A. Hann and D. Bloor (Eds.), *Organic Materials for Non-linear Optics*, Special Publications Nos. 69 and 91, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
- [52] C.M. Drain, R. Fischer, E.G. Nolen and J.M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 243 (1993).
- [53] J. Yang, E. Fan, S.J. Geib and A.D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 5314 (1993).
- [54] C.T. Seto and G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 712 (1991).
- [55] M.C. Etter and K.S. Huang, *Chem. Mater.*, 4 824 (1992).
- [56] G.M. Frankenbach and M.C. Etter, *Chem. Mater.*, 4 272 (1992).
- [57] D.Y. Curtin and I.C. Paul, *Chem. Rev.*, 81 525 (1981).
- [58] Joel Bernstein, Raymond E. Davis, Liat Shimini, and Ning-Leh Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1555-1573 (1995).
- [59] M.C. Etter, J.C. MacDonald and J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* B46 256 (1990).
- [60] J. Bernstein, M.C. Etter and J.C. MacDonald, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 695 (1990).
- [61] J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* B47 1004 (1991).
- [62] Σε παλαιότερες αναφορές[5,16] ο η είχε δοθεί σαν ο αριθμός των ατόμων του μονοπατιού αντί του αριθμού των δεσμών.
- [63] Raymond E. Davis and Joel Bernstein, *Transactions of the American Crystallographic Association*, Volume 33, 7-21, (1998).
- [64] Jenny P. Glusker, Mitchell Lewis, Miriam Rossi, *Crystal Structure Analysis of Chemists and Biologists*, VCH Publishers, Inc. N. York, 1994.



- [65] Werner, A. Beitrag, *Z. Anorg. Allgemeine Chemie*, **3**, 267-342 (1893). English translation in: *Classics in Coordination Chemistry, Part 1: The selected Papers of Alfred Werner.* (Ed., Kauffman, G. B.) pp. 5-88. Dover: New York (1968).
- [66] Wyckoff R. W.G., and Posnjak, E., *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 2292-2309 (1921).
- [67] Dickinson R. G., *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 2404-2411 (1922).
- [68] Pauling, L., and Huggins M. L., *Z. Krist.* **87**, 205-238 (1934).
- [69] Brown I. D., *Acta Cryst.* **B44**, 545-553 (1988).
- [70] Orgel, L. G. *An Introduction to Transition-metal Chemistry. Ligand-field Theory.* 2nd edn. Methuen: London/ Wiley: New York (1966).
- [71] Rahlfs, O., and Fischer, W., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **211**, 349-367 (1933).
- [72] Rundle R. E., and Lewis P. H., *J. Chem. Phys.* **20**, 132-134 (1952).
- [73] Bauer W. H., *Trans. Amer. Cryst. Assn.* **6**, 129-155 (1970).
- [74] Wells A. F. *Structural Inorganic Chemistry.* Clarendon Press: Oxford, 1962.
- [75] D. Venkataraman, Yuhua Du, Scott R. Wilson, Keith A. Hirsch, Peng Zhang, and Jeffrey S. Moore, *Journal of Chemical Education*, **74** 915 (1997).
- [76] Brown, I. D., *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 359-376 (1978).
- [77] Brown, I. D., *J. Chem. Soc.*, 1118-1123 (1980).
- [78] Brese, N. E., and O'Keefe, *Acta Cryst.* **B47**, 192-197 (1991).
- [79] Gus J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **36** 4888 (1997).
- [80] G. Weber, *Acta Cryst.*, **B36** 1947 (1980).
- [81] O. M. Yaghi, Hailian Li, and T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** 9096 (1996).
- [82] Caroline L. Schauer, Eric Matwey, Frank W. Fowler, and Joseph W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** 10245 (1997).
- [83] (a) Russel V. A., Etter M. C., Ward M. D., *J. Am. Chem. Soc.* **116** 1941-1952 (1994). (b) Garcia-Tellado F., Geib S. J., Goswami S., Hamilton A. D., *J. Am. Chem. Soc.* **113** 9265-9269 (1991). (c) Etter M. C., *Acc. Chem. Res.*, **23** 120-126 (1990). (d) Seto C. T., Whitesides G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **112** 6409-6411 (1990).
- [84] (a) Endo K., Sawaki T., Koyanagi M., Kobayashi K., Masuda H., Aoyama Y., *J. Am. Chem. Soc.* **117** 8341-8352 (1995). (b) Venkataraman D., Lee S., Zhang J., Moore J. S., *Nature* **371** 591-593 (1994). (c) Wang X., Simard M., Wuest J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **116** 12119-12120 (1994). (d) Ermer O., Lindenberg L., *Helv. Chim. Acta* **74** 825-877 (1991).



- [85] Copp S. B., Subramanian S, Zaworotko M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** 706-709 (1993).
- [86] Cameron J. Kepert, Dusan Heseck, Paul D. Beer, and Matthew J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Eed.*, **37**, 3158, (1998).
- [87] [Satoshi Kawata, Susumu Kkitagawa, Mitsuru Kondo, Isamu Furuchi, and Megumu Munakata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** 1760 (1994).
- [88] Christer B. Aakeröy, Alicia M. Beatty, and Destin S. Leinen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38** 1817 (1999).
- [89] Andrew D. Burrows, Chin-Wing Chan, Mubarik M. Chowdhry, John E. McGrady, and D. Michael P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 329-338 (1995).
- [90] A. I. Kitaigorodskii, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, P 10-18, 1973.
- [91] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, P 176, 1939.
- [92] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441, (1964).
- [93] R. O. Could, A. M. Gray, P. Taylor & M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5921, (1985).
- [94] A. Gavezzotti & G. R. Desiraju, *Acta Cryst.*, **B44**, 427, (1988).



Κεφάλαιο 2^ο

Πειραματικές Τεχνικές

2.1. Κρυστάλλωση σε πηκτή.

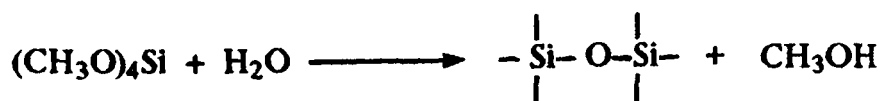
α) Γενικά.

Πηκτές (gels) ονομάζονται συστήματα λυόφιλων κολλοειδών, με πολύ μεγάλο ιξώδες, που το οφείλουν στην ειδική δικτυωτή τους δομή. Προκύπτουν από την ένωση ενός κολλοειδούς με κάποιο υγρό. Έχουν μια μικρή μηχανική αντοχή και γι' αυτό ονομάζονται και ημιστερεά κολλοειδή συστήματα.

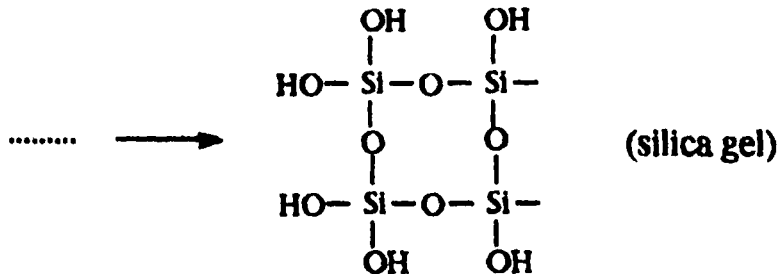
Οι πηκτές που συνήθως χρησιμοποιούνται για κρυστάλλωση είναι υδατικά διαλύματα πυριτικού νατρίου (silica gel), ενώ υπάρχουν και άλλων ειδών πηκτές. Κάθε είδος εξυπηρετεί κρυσταλλώσεις διαφορετικών υλικών υπό διαφορετικές συνθήκες, αλλά η silica gel, υλικό που προέρχεται από αλκαλικό διάλυμα Na_2SiO_3 (water glass) ή το TMS (tetramethoxysilane), έχουν την πιο ευρεία χρήση[1]. Η παρασκευή του gel αντιστοιχεί στην κατασκευή ενός τρισδιάστατου σταυρωτά ενωμένου (cross-linked) πολυμερούς. Έχει εξακριβωθεί ότι αυτές οι πηκτές που μοιάζουν με στερεά και πράγματι έχουν ιδιότητες παρόμοιες των στερεών, αποτελούνται από 90% έως 97% νερό.

Όταν ένα πυριτικό διάλυμα οξινίζεται, το πυριτικό ιόν αντιδρά για να σχηματίσει μονοπυριτικό οξύ, που μπορεί να πολυμεριστεί, ώστε να δώσει νερό και δεσμούς Si-O-Si. Ο σχηματισμός δεσμών Si-O-Si συνεχίζεται έως ότου αρκετοί δεσμοί Si-O-Si σχηματισθούν και δώσουν cross-linked αλυσίδες. Αποτέλεσμα του παραπάνω σχηματισμού είναι το ότι η δομή της πηκτής παρουσιάζει κανάλια και κοιλότητες. Τέτοια κανάλια είναι πολύ σημαντικά για τον σχηματισμό των κρυστάλλων στις πηκτές. Τα παραπάνω μπορούν να αποδοθούν με τις αντιδράσεις:

Για το TMS:



Για το water glass:



β) Τεχνική κρυστάλλωσης σε silica gel.

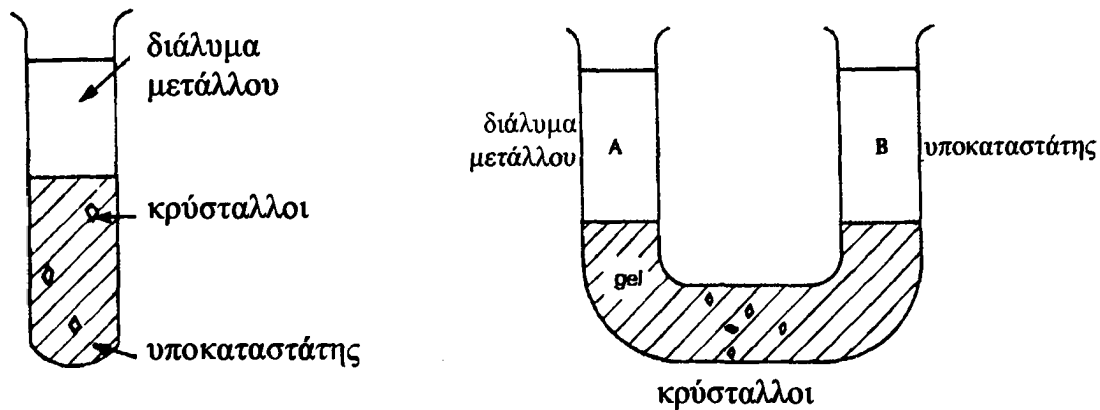
Το ένα αντιδραστήριο διαλύεται στο gel πριν αυτό πήξει και κατόπιν το αφήνουμε να πήξει σε δοκιμαστικό σωλήνα. Το δεύτερο αντιδραστήριο υπό μορφή διαλύματος προστίθεται σιγά-σιγά στο επάνω μέρος της πηκτής. Στην συνέχεια, αυτό διαχέεται σιγά-σιγά μέσω των καναλιών στην πηκτή και αντιδρά με το πρώτο με μικρή ταχύτητα και κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις δίνει μεγάλους και καλοσχηματισμένους κρυστάλλους στο εσωτερικό του gel ή στη διεπιφάνεια.

Οι μεταβλητές που είναι σημαντικές για το σχηματισμό των κρυστάλλων σε πηκτή είναι το pH σχηματισμού της πηκτής, η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η φύση του διαλύτη στον οποίο θα διαλυθούν τα αντιδρώντα, η θερμοκρασία κατά την διάρκεια της πυρηνοποίησης και κατά την διάρκεια της προόδου της κρυστάλλωσης, ο τρόπος προσέγγισης των αντιδρώντων και τέλος το είδος του δοκιμαστικού σωλήνα που θα χρησιμοποιηθεί.

Κατά τον σχηματισμό της πηκτής η τιμή του pH παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Εάν το pH είναι πολύ μικρό, (<3), η πηκτή δεν πήζει ενώ εάν το pH είναι πολύ υψηλό, η πηκτή πήζει αμέσως. Συνήθως επιλέγεται ένα τέτοιο pH, ώστε ο σχηματισμός της πηκτής να ολοκληρωθεί σε διάστημα μερικών ωρών. Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων εξαρτώνται από το εκάστοτε μελετούμενο σύστημα. Η θερμοκρασία σχηματισμού της πηκτής είναι συνήθως η θερμοκρασία δωματίου ενώ η θερμοκρασία πυρηνοποίησης και προόδου της κρυστάλλωσης, που είναι σημαντικός παράγοντας, ποικίλει ανάλογα με το αντιδρών σύστημα. Η γήρανση της πηκτής είναι επίσης



σημαντικός παράγοντας για την συμπεριφορά της κατά την κρυστάλλωση καθώς και το είδος του σωλήνα που θα χρησιμοποιηθεί (δοκιμαστικός ή U) (Σχ. 2.1).



Σχήμα 2.1. Κρυστάλλωση σε gel.

Στους σωλήνες U συνήθως φτιάχνουμε ουδέτερη πηκτή δηλαδή κανένα από τα δύο αντιδρώντα δεν περιέχεται στην πηκτή. Τα δύο αντιδρώντα προστίθενται μετά το σχηματισμό της πηκτής από τις δύο πλευρές του U σωλήνα. Σ' αυτή την περίπτωση μπορούμε να αρχίσουμε με διαλύματα των αντιδρώντων με μικρές συγκεντρώσεις και περιοδικά να τα αντικαθιστούμε με άλλα μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή σαν μέθοδος προγραμματισμένης συγκέντρωσης. Λόγω της αρχικής μικρής συγκέντρωσης έχουμε δημιουργία λίγων μικρών κρυστάλλων. Η αύξηση στη συνέχεια της συγκέντρωσης, δεν έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων κρυστάλλων, αλλά την αύξηση του μεγέθους των πρώτων. Έτσι επιτυγχάνουμε μεγάλους κρυστάλλους.

Πολλές φορές απαιτείται τοποθέτηση πυρήνων κρυστάλλωσης στην πηκτή. Λόγω του ότι η πηκτή είναι διαφανής, είναι εύκολη η παρατήρηση του σχηματισμού κρυστάλλων, αλλά και της προόδου της κρυστάλλωσης.

Η απομάκρυνση των κρυστάλλων από την πηκτή μπορεί να είναι διαδικασία από πολύ εύκολη έως αδύνατη. Εάν οι κρύσταλλοι είναι σταθεροί τότε η απομάκρυνση είναι εύκολη, αφού η πηκτή μπορεί να απομακρυνθεί με πλύσιμο αν οι κρύσταλλοι είναι αδιάλυτοι στο νερό ή μηχανικά με μια λεπτή λαβίδα. Υπάρχουν περιπτώσεις που οι κρύσταλλοι εκτός της πηκτής καταστρέφονται, οπότε όλες οι μετρήσεις θα πρέπει να γίνουν στο περιβάλλον που σχηματίστηκαν.



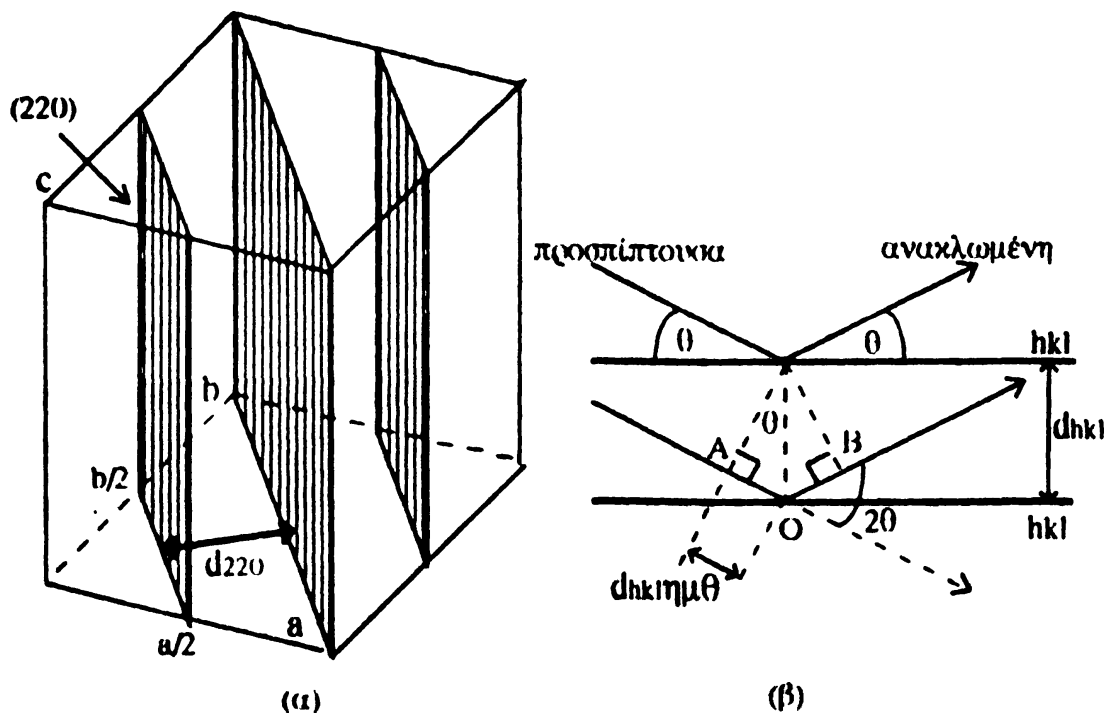
2.2. Περίθλαση ακτίνων Χ.

Ο Laue το 1912 προσπαθώντας να επιβεβαιώσει με ακριβέστερα δεδομένα τα πειράματα των Haga και Wind που είχαν σκοπό την επιβεβαίωση της κυματικής φύσης των ακτίνων Χ, σκέφθηκε να χρησιμοποιήσει τα κρυσταλλικά πλέγματα, αφού τα άτομα των κρυστάλλων με την περιοδική επανάληψή τους στο χώρο αποτελούν τρισδιάστατα περιθλαστικά φράγματα. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων διεγερόμενα από την προσπίπτουσα ακτινοβολία Χ πάλλονται και έτσι τα άτομά τους γίνονται κέντρα σφαιρικών κυμάτων, που, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, μπορούν να συμβάλουν θετικά και να δώσουν δέσμη ακτίνων Χ κατά ορισμένη διεύθυνση, διαφορετική από την προσπίπτουσα [2,3,4].

Η συνθήκη περίθλασης περιγράφεται από την εξίσωση του Bragg:

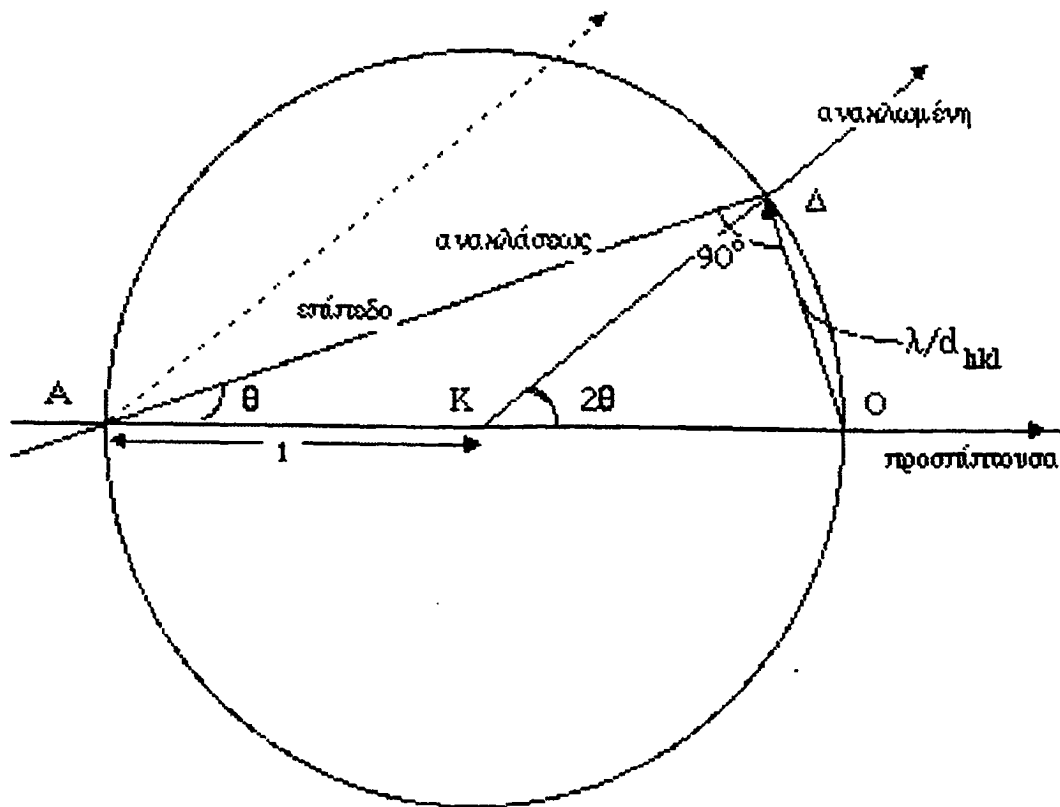
$$2d\eta\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Όπου θ η γωνία της προσπίπτουσας δέσμης και του δικτυωτού επιπέδου που περιθλά, d η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών δικτυωτών επιπέδων, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και n ακέραιος αριθμός που παριστάνει την τάξη της "ανάκλασης" (Σχ. 2.2).



Σχήμα 2.2. (α) Δικτυωτά επίπεδα 220 και η μεταξύ τους απόσταση d_{220} (β) Για να έχουμε συμβολή πρέπει η διαφορά δρόμου των δύο ακτίνων $OA+OB$ να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος ή $OA+OB = 2d\eta\theta = n\lambda$

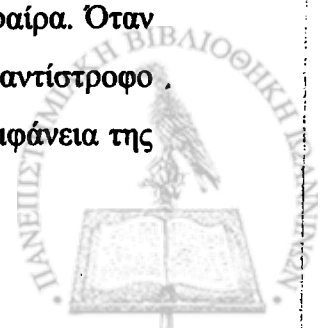




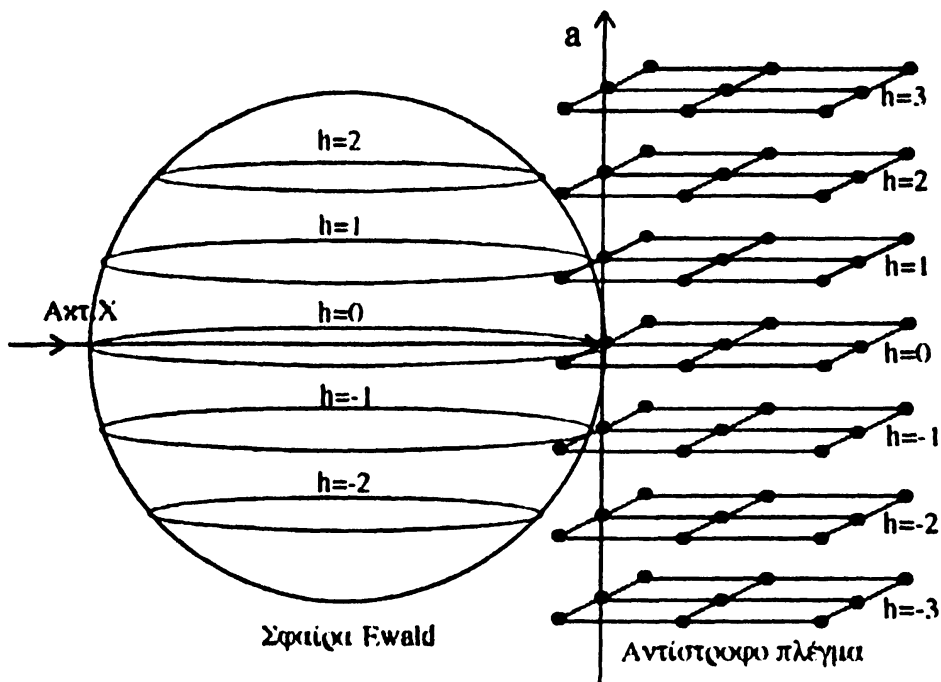
Σχήμα 2.3. Ερμηνεία της συνθήκης περίθλασης με τη σφαίρα ανάκλασης

Αν γράψουμε την εξίσωση του Bragg υπό την μορφή $2\eta\mu\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$ μπορούμε να την μεταφέρουμε στην γεωμετρία όπως φαίνεται στο (Σχ. 2.3) όπου ο κύκλος έχει γραφεί με ακτίνα την μονάδα. Η πλευρά $O\Delta = 2\eta\mu\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}}$ ισούται με το διάνυσμα d^*_{hkl} του αντιστρόφου πλέγματος πολλαπλασιασμένο επί λ . Το σημείο Δ παριστάνει δεσμό του αντιστρόφου πλέγματος η αρχή του οποίου βρίσκεται στο σημείο O . Η $A\Delta$ σαν κάθετη στην $O\Delta$ παριστάνει την προβολή του δικτυωτού επιπέδου hkl . Η AO που σχηματίζει με το επίπεδο αυτό γωνία θ παριστάνει την προσπίπτουσα ακτίνα και η $K\Delta$ που σχηματίζει με την προσπίπτουσα γωνία 2θ την ανακλώμενη. Έτσι όταν συμβαίνει περίθλαση, δεσμός του αντιστρόφου πλέγματος βρίσκεται στην περιφέρεια του κύκλου και η ακτίνα που απολήγει στον δεσμό αυτόν δίνει την διεύθυνση της ανακλώμενης ακτίνας.

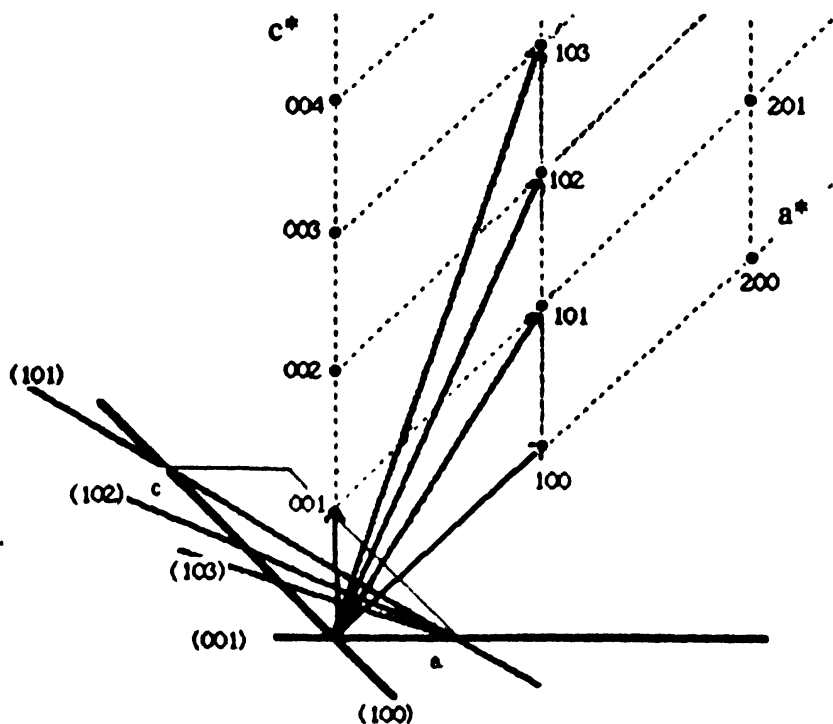
Η γεωμετρική αυτή σχέση ισχύει και εάν αντί κύκλου θεωρήσουμε σφαίρα. Όταν θα περιστρέφεται ο κρύσταλλος, θα περιστρέφεται μαζί του και το αντίστροφο πλέγμα και όταν δεσμοί του αντιστρόφου πλέγματος, βρίσκονται στην επιφάνεια της



σφαίρας, θα πληρούν την συνθήκη για ανάκλαση και η ανακλωμένη θα έχει την διεύθυνση από το κέντρο της σφαίρας προς αυτόν τον δεσμό, (Σχ. 2.4).



Σχήμα 2.4. Ερμηνεία της μορφής στοιβαδόμορφου διαγράμματος.



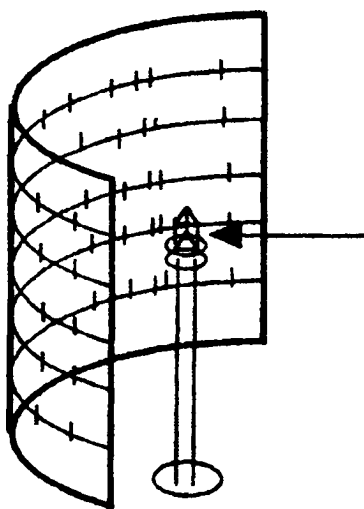
Σχήμα 2.5. Σχέση του αντιστρόφου πλέγματος με το ορθό πλέγμα (πλέγμα Bravais). Το διάνυσμα που καταλήγει σε δεσμό του αντιστρόφου πλέγματος hkl είναι κάθετο στο δικτυωτό επίπεδο hkl και το μέτρο του είναι αντιστρόφως ανάλογο της d_{hkl} .



Την μέθοδο αυτή εύρεσης των συνθηκών ανακλάσεως επινόησε ο Ewald και ονομάζεται **σφαίρα του Ewald** ή **σφαίρα ανακλάσεως**. Η έρευνα της δομής ενός κρυστάλλου με ακτίνες X, απαιτεί να ληφθεί μεγάλος αριθμός ανακλάσεων από διάφορα δικτυωτά επίπεδά του και να μετρηθούν για κάθε μία ανάκλαση η γωνία θ και η ένταση της περιθλωμένης δέσμης. Το αντίστροφο πλέγμα προκύπτει από το ορθό πλέγμα όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5.

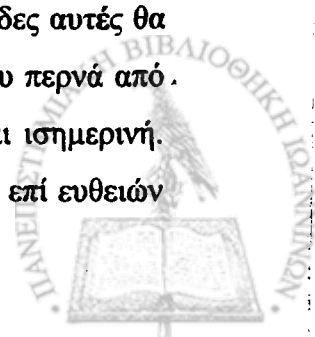
α) Μέθοδος του περιστρεφόμενου κρυστάλλου.

Με την μέθοδο αυτή λαμβάνεται ακτινογράφημα μονοκρυστάλλου που περιστρέφεται περί ένα κρυσταλλογραφικό άξονα. Ο θάλαμος λήψεως του διαγράμματος έχει σχήμα κυλινδρικό, στο εσωτερικό τμήμα του οποίου στερεώνεται το φωτογραφικό φιλμ, (Σχ. 2.6). Την βάση του κυλίνδρου διαπερνά άξονας ομόκεντρος και παράλληλος προς τον γεωμετρικό άξονα του κυλίνδρου που μπορεί να περιστρέφεται. Στην άκρη αυτού του άξονα στερεώνεται η γωνιομετρική κεφαλή επί της οποίας τοποθετούμε με κόλλα μη κρυσταλλική (π.χ, κάποια epoxy ή logo instant glue) τον προς μελέτη μονοκρύσταλλο.



Σχήμα 2.6. Λήψη διαγράμματος στρεφόμενου κρυστάλλου.

Ας θεωρήσουμε τον κρύσταλλο να στρέφεται γύρω από τον άξονά του $[001]$. Τα δικτυωτά επίπεδα $hk0$ που είναι παράλληλα προς τον άξονα αυτόν θα δώσουν ανακλάσεις που θα αποτυπωθούν στο φιλμ σαν μαύρες κηλίδες. Οι κηλίδες αυτές θα βρίσκονται σε ευθεία γραμμή κάθετη στην γενέτειρα του κυλίνδρου, που περνά από το ίχνος της πρωτοταγούς δέσμης (Σχ. 2.7). Η γραμμή αυτή ονομάζεται ισημερινή. Εκατέρωθεν αυτής και συμμετρικά ως προς αυτήν εμφανίζονται κηλίδες επί ευθειών



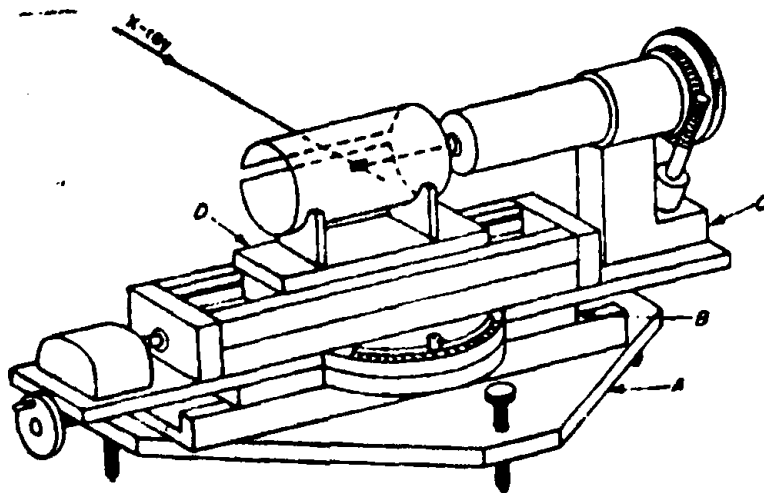
παραλλήλων προς την ισημερινή. Στην πρώτη, βρίσκονται οι ανακλάσεις που προέρχονται από τα δικτυωτά επίπεδα hk_1 , στην δεύτερη, οι ανακλάσεις που προέρχονται από τα επίπεδα hk_2 κ.ο.ε. Το διάγραμμα αυτό λέγεται στοιβαδόμορφο (Rotation photograph).



Σχήμα 2.7. Διάγραμμα στρεφομένου κρυστάλλου.

β) Θάλαμος Weissenberg.

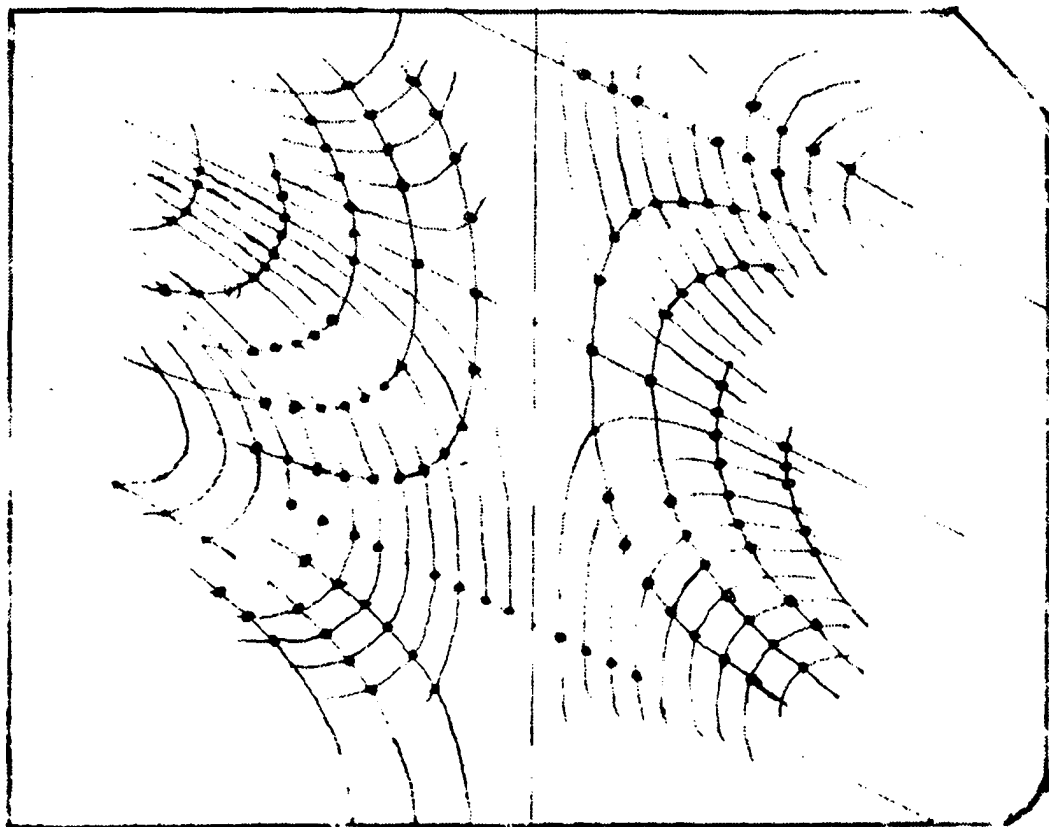
Η συσκευή αυτή είναι ίδια με την συσκευή λήψης στοιβαδομόρφου διαγράμματος με μόνη διαφορά ότι περιέχει ένα επιπλέον κυλινδρικό τμήμα το οποίο φέρει κυκλική σχισμή, μεταβλητού ανοίγματος, από την οποία διέρχονται μόνο οι ακτίνες μιας προεπιλεγμένης στοιβαδογραμμής. Επιπλέον, ο θάλαμος που περιέχει το φωτογραφικό φιλμ κινείται παλινδρομικά κατά μήκος του άξονα που φέρει τον κρύσταλλο, έτσι ώστε ο άξονάς του να συμπίπτει πάντοτε με τον άξονα περιστροφής του κρυστάλλου, (Σχ. 2.8).



Σχήμα 2.8. Σχηματική παράσταση ενός θαλάμου Weissenberg.



Η κίνηση του κυλίνδρου είναι ρυθμισμένη έτσι ώστε να μετακινείται κατά ένα χιλιοστό όταν ο κρύσταλλος στρέφεται κατά δύο μοίρες. Λόγω του συγχρονισμού της περιστροφής του κρυστάλλου με την μετατόπιση του κυλίνδρου, κάθε ανάκλαση καταλαμβάνει διαφορετική θέση στο φιλμ και οι ανακλάσεις, που στο στοιβαδόμορφο διάγραμμα ήταν ανεπτυγμένες σε μία διάσταση, δηλαδή σε ευθεία, αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις στην επιφάνεια του φιλμ.

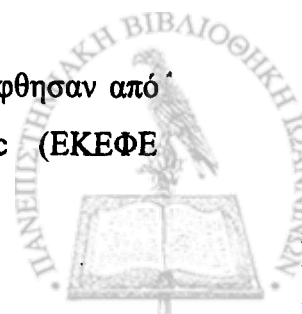


Σχήμα 2.9. Διάγραμμα Weissenberg.

Το σχήμα 2.9 είναι ένα διάγραμμα Weissenberg. Το μέσο του φιλμ, η "διάμεσος" του φωτογραφικού φιλμ, είναι η τομή αυτού με το επίπεδο που ορίζεται από την προσπίπτουσα ακτίνα και τον άξονα του θαλάμου. Τα σημεία που οφείλονται σε κάποια ανάκλαση και στις ανωτέρας τάξεως ανακλάσεις εμφανίζονται διατεταγμένα σε ευθείες που έχουν κλίση $63^{\circ}35'$ σε σχέση με την διάμεσο.

Για την παρούσα εργασία τα ακτινογραφήματα ελήφθησαν από θάλαμο Weissenberg της εταιρίας Enraf-Nonius Diffractis 590 με λυχνία Cu.

Οι μετρήσεις εντάσεων των ανακλάσεων hkl για επίλυση δομής ελήφθησαν από αυτόματο περιθλασίμετρο τεσσάρων κύκλων Dual Crystal Logic (ΕΚΕΦΕ



Δημόκριτος, Δρ. Α. Τερζής) και CAD 4 Engraf-Nonius (Πανεπιστήμιο Rennes Γαλλίας, Δρ. L. Ouahab).

Τα φάρμακα κόνεως ελήφθησαν από περιθλασίμετρο SIEMENS D 500 (ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Δρ. Ψυχάρης) και από περιθλασίμετρο κόνεως SIEMENS-BRUKER D-8 (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, επ. καθηγητής Θ. Μπάκας)

2.3. Μέτρηση pH.

Οι μετρήσεις του pH των διαλυμάτων που χρησιμοποιήσαμε έγιναν με αυτόματο πεχάμετρο micropH 2002 της CRISON εφοδιασμένο με ηλεκτρόδιο υάλου.

2.4. Οπτική εξέταση κρυστάλλων.

Μια πρώτη εξέταση των κρυστάλλων γίνεται με το πολωτικό στερεοσκόπιο. Από αυτήν παίρνουμε πληροφορίες για το αν είναι μονοκρύσταλλοι ή όχι καθώς και για τις διαστάσεις τους. Επίσης, μας βοηθάει να προσανατολίζουμε τους κρυστάλλους κατά ορισμένες επιθυμητές διευθύνσεις ούτως ώστε να κάνουμε τα πειράματα περίθλασης. Στο εργαστήριο χρησιμοποιήσαμε πολωτικό στερεοσκόπιο και video OLYMPUS SZ.

2.5. Φασματοσκοπία IR.

Με την λήψη φάσματος IR μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για το είδος των δεσμών μιας ένωσης ώστε να γίνει απλά η ταυτοποίησή της. Η ποσότητα της ένωσης που απαιτείται είναι ελάχιστη και ο απαιτούμενος χρόνος είναι ο χρόνος προετοιμασίας της παστίλιας. Η παστίλια παρασκευάζεται πέζοντας σε πρέσα των δέκα τόνων μίγμα της υπό εξέταση ουσίας με KBr σε αναλογία 10%, το οποίο προηγουμένως έχει λειοτριβηθεί καλά. Η συσκευή λήψεως IR που χρησιμοποιήσαμε είναι PERKIN - ELMER 577 και η περιοχή σάρωσης συχνοτήτων είναι από 4000 cm^{-1} μέχρι 200 cm^{-1} .

2.6. Μαγνητικές μετρήσεις σε ευρεία περιοχή θερμοκρασίας.

Οι μαγνητικές μετρήσεις έγιναν από μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID type MPMS-5 (Πανεπιστήμιο Wroclaw της Πολωνίας, καθηγητής J. Mrozinski).



2.7. Φάσματα EPR.

Τα φάσματα EPR (X-band) ελήφθησαν από φασματόμετρο ESP 300 Bruker, σε θερμοκρασία δωματίου, 77 και 4.2 K εφοδιασμένο με ένα μαγνητόμετρο ER 035M Bruker NMR και με ένα μετρητή συχνότητας μικροκυμάτων HP 5350B Hewlett-Packard (Πανεπιστήμιο Wrocław της Πολωνίας, καθηγητής J. Mrozinski).

2.8. Λογισμικό επίλυσης και γραφικής αναπαράστασης μοριακών και κρυσταλλικών δομών.

α) SHELX

Πρόγραμμα επίλυσης και βελτιστοποίησης κρυσταλλικών δομών[5,6,7]

β) SCHAKAL

Κρυσταλλογραφικό πρόγραμμα γραφικής αναπαράστασης κρυσταλλικών δομών[8].

γ) XTAL

Πακέτο προγραμμάτων επίλυσης κρυσταλλικών δομών, γεωμετρικών υπολογισμών και γραφικής αναπαράστασης κρυσταλλικής δομής[9].

2.9. Προσομοίωση φασμάτων περίθλασης κόνεως.

Χρησιμοποιήσαμε το πακέτο CaRline Crystallography 3-1 [10] για την προσομοίωση του φάσματος περίθλασης ακτίνων-X κόνεως. Το πρόγραμμα υπολογίζει τη θέση και ένταση της κάθε κορυφής όταν είναι γνωστά το κρυσταλλικό σύστημα, οι παράμετροι της κυψελίδας, οι συντεταγμένες των ατόμων που βρίσκονται στην κυψελίδα και οι ατομικοί παράγοντες δομής των.

Για μια δεδομένη κρυσταλλική φάση το πρόγραμμα εκτελεί όλους τους υπολογισμούς εξερευνώντας όλα τα επίπεδα hkl. Κατόπιν είναι δυνατόν να πάρουμε την γραφική παράσταση της έντασης I των ανακλάσεων συναρτήσει της γωνίας 2θ.

Η ανωτέρω προσομοίωση είναι απαραίτητη όταν θέλουμε να βεβαιωθούμε ότι η κρυσταλλική φάση δεδομένης χημικής ένωσης που παρασκευάζεται υπό μορφή κόνεως είναι ταυτόσημη με εκείνη των μονοκρυστάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση της δομής.

2.10. Θερμική ανάλυση.

Οι θερμικές αναλύσεις έγιναν από θερμοζυγό/DSE NETZSCH STA 449C (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, επ. καθηγητής Τ. Βαϊμάκης).



Βιβλιογραφία

- [1] Heinz K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988.
- [2] Π. Ι. Ρεντζεπέρη, *Εισαγωγή εις την Κρυσταλλοδομή και την Φυσική των Ακτίνων Χ*, Θεσσαλονίκη, 1969.
- [3] George Stout and Lyle H. Jensen, *X-Ray Structure determination*, John Wiley, N.Y. 1989.
- [4] Jenny P. Glusker, Mitchell Lewis, Miriam Rossi, *Crystal structure analysis for chemists and biologists*, VCH, New York, 1994.
- [5] Sheldrick, G. M. *SHELXS-76: Program for crystal structure determination*. Univ. of Cambridge, England, 1986.
- [6] Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure Solving Program*; University of Gottingen: Germany, 1986.
- [7] Sheldrick, G. M. *SHELXL-93: Crystal Structure Refinement*; University of Gottingen: Germany, 1993.
- [8] Egbert Keller, *SCHAKAL 88*, Kristallographisches Institut der Albert-Ludwigs-Universitaet Freiburg / FRG (1988).
- [9] S. R. Hall and J.M. Steward, *XTAL 3.0*, University of Western Australia (1990).
- [10] C. Boudias & D. Monceau, *CaRine Crystallography 3-1*, The crystallographic software for research and teaching, Senlis, France, 1998.

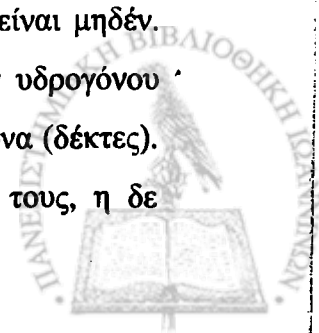


Σκοπός της Διατριβής.

Η οικοδόμηση των στερεών που περιγράψαμε στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται συνήθως με στερεοχημικά δύσκαμπτους οργανικούς υποκαταστάτες. Μ' αυτό τον τρόπο μειώνεται δραστικά ο αριθμός των πιθανών δομών με συνέπεια να αυξάνεται σημαντικά η πιθανότητα ορθής πρόβλεψης της δομής.

Στη διατριβή χρησιμοποιήσαμε κυρίως αλειφατικά α-ω, δικαρβοξυλικά οξέα τα οποία είναι στερεοχημικά εύκαμπτα μόρια. Πράγματι σε προηγούμενη εργασία [J. Chem. Soc Chem. Commun., 1415 (1995)] είχε διαπιστωθεί ότι κατιόντα Ag^+ παρουσία γλουταρικού οξέος ($2n+1$ άτομα άνθρακα) σχηματίζουν ολιγομερή μονάδα που αποτελείται από τετραπυρηνικό cluster αργύρου το οποίο γεφυρώνεται από δυο οργανικά διανιόντα διαμόρφωσης *gauche* - *gauche*. Οι ολιγομερείς μονάδες συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς $\text{Ag}-\text{O}$ σχηματίζοντας έτσι ένα 2D πολυμερές. Το διανιόν του ηλεκτρικού οξέος ($2n$ άτομα άνθρακα) δεν μπορεί να υιοθετήσει την προηγούμενη διαμόρφωση και παρουσία Ag^+ υιοθετεί "γραμμικές" διαμορφώσεις και συνδέει μεταξύ τους τετραπυρηνικά cluster αργύρου [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **32**, 1495 (1993)]. Συνεπώς, ένα πρώτο ερώτημα που προκύπτει είναι κατά πόσο τα προηγούμενα αποτελέσματα έχουν γενικότερη ισχύ. Τα αποτελέσματά μας εκτίθενται στο κεφάλαιο 3.

Ένα δεύτερο ερώτημα είναι ο ρόλος των δεσμών υδρογόνου στην οικοδόμηση μεταλλο-οργανικών πολυμερών όταν στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου βρίσκονται ταυτόχρονα μόρια νερού και καρβοξυλικά οξυγόνα. Θα μπορούσαμε να φανταστούμε, κατ' αρχήν ότι οι δεσμοί ένταξης οδηγούν σε σχηματισμό πολυμερούς αλυσίδας. Για να αυξήσουμε την πιθανότητα σχηματισμού αλυσίδας σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε δισθενή κατιόντα έτσι ώστε το συνολικό φορτίο να είναι μηδέν. Το στερεό μπορεί να γίνει δισδιάστατο ή τρισδιάστατο μέσω δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα ενταγμένα μόρια νερού (δότες) και στα καρβοξυλικά οξυγόνα (δέκτες). Σ' αυτή την περίπτωση τα μεταλλικά κέντρα θα πλησιάσουν μεταξύ τους, η δε



απόστασή τους θα είναι συνάρτηση τόσο της γεωμετρίας της σφαίρας ένταξης όσο και της γεωμετρίας των δεσμών υδρογόνου. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιήσαμε και παραμαγνητικά κατιόντα Cu^{2+} και Ni^{2+} για να δούμε κατά πόσο υπάρχει μαγνητική αλληλεπίδραση μέσω των δεσμών υδρογόνου. Ως υποκαταστάτες χρησιμοποιήσαμε το τερεφθαλικό οξύ και το αδιπικό οξύ, τα δε αποτελέσματα περιγράφονται στα κεφάλαια 4 και 5 αντίστοιχα.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της διατριβής εξετάζουμε κατά πόσο μπορούμε να κατασκευάσουμε πορώδη υλικά χρησιμοποιώντας ιόντα La^{3+} και πιμελικό οξύ, κατ' αναλογία με το σύστημα La^{3+} /αδιπικό οξύ που εξετάστηκε παλαιότερα στο εργαστήριο [Inorg. Chem., 37, 3407 (1998)].



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Κρυσταλλική δομή του 2,2-διμεθυλογλουταρικού αργύρου

3.1 Εισαγωγή

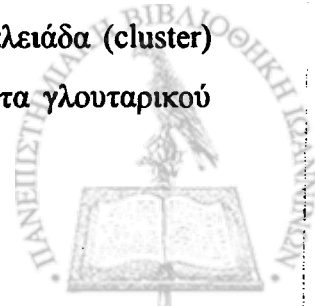
Όπως έχουμε ήδη αναφέρει τα ιόντα Ag^+ με γλουταρικό οξύ οδηγούν στο σχηματισμό μιας τετραπυρηνικής ολιγομερούς μονάδος του τύπου $\text{Ag}_4(\text{διανιόν})_2$. Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται μέσω "πλευρικών" ασθενών δεσμών αργύρου-οξυγόνου σχηματίζοντας έτσι ένα πολυπυρηνικό διδιάστατο (2D) στερεό. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα αναρωτηθήκαμε αν η τετραπυρηνική μονάδα σχηματίζεται παρουσία διαφόρων πλευρικών αλυσίδων και, αν ναι, κατά πόσο οδηγεί πάλι σε σχηματισμό φυλλόμορφων 2D στερεών. Σ' αυτή την περίπτωση θα ήταν ενδιαφέρον να εξετάσουμε τις αλλαγές στην κρυσταλλική αρχιτεκτονική και τις αλλαγές στις αποστάσεις μέταλλο-μέταλλο που θα προέκυπταν από την στερεοχημική παρεμπόδιση των πλευρικών αλυσίδων.

Για το σκοπό αυτό δοκιμάσαμε κυρίως τον υποκαταστάτη 3,3-διμεθυλογλουταρικό οξύ και 2,2-διμεθυλογλουταρικό οξύ. Στην πρώτη περίπτωση, παρ' ό,τι έγιναν πολλές προσπάθειες δεν κατορθώσαμε να πάρουμε κρυστάλλους αρκούντως καλής ποιότητας για την επίλυση της δομής τους με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων X. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση, μετά από αρκετές προσπάθειες πήραμε μονοκρυστάλλους καλής ποιότητας και σ' αυτό το κεφάλαιο περιγράφουμε την κρυσταλλική δομή τους.

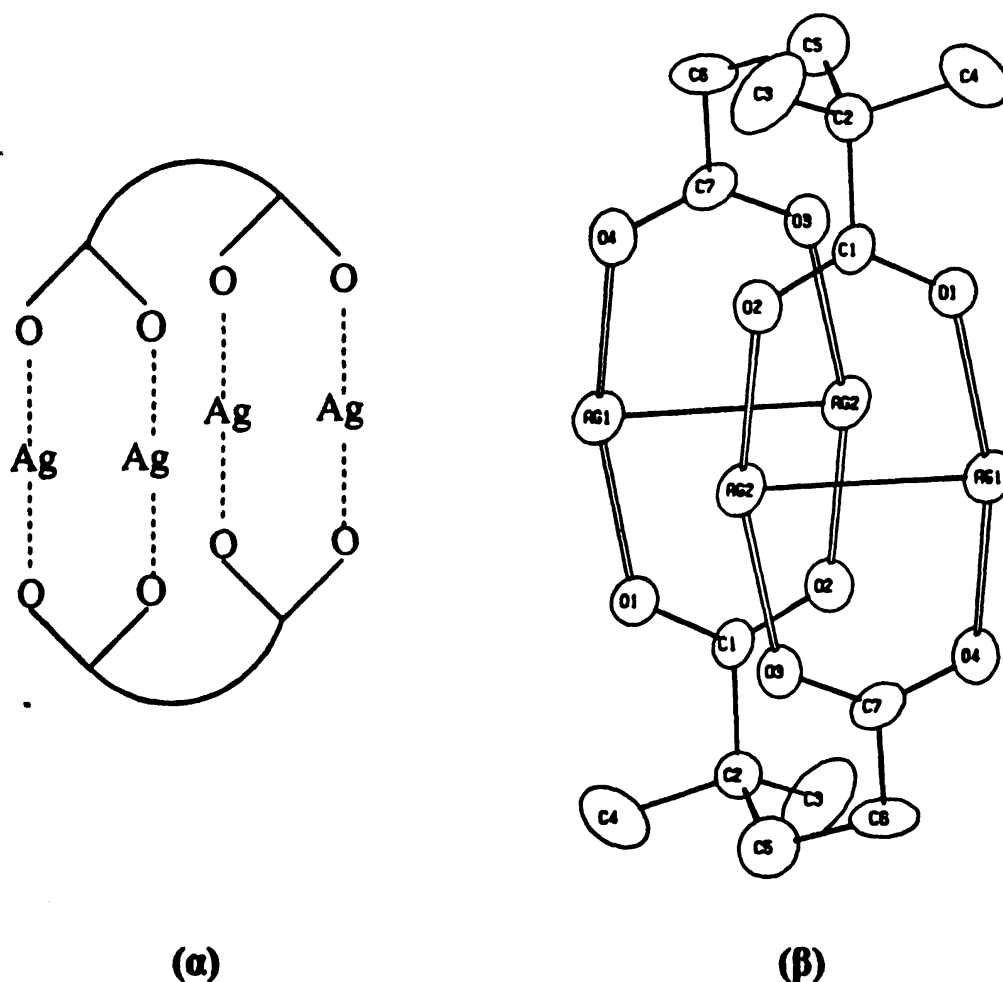
Η οικοδόμηση μεγάλων υπερμοριακών συμπλεγμάτων από μικρές διαλυτές δομικές μονάδες παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η συναρμολόγηση τέτοιων υπερμοριακών δομών κατορθώνεται συνήθως μέσω δεσμών υδρογόνου[1], δεσμών ένταξης[2] ή ακόμη με ελκτικές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου.[3]

Στα πλαίσια τέτοιας ερευνητικής εργασίας, η ομάδα Α.Μιχαηλίδη, Σ. Σκούλικα, Ε. Κυρίτση και Α. Aubry, εξέτασε τελευταία τη δομή πολυμερών που έχουν επιτευχθεί με κατιόντα Αργύρου (I) και ηλεκτρικό ή γλουταρικό οξύ[4,5].

Στην τελευταία περίπτωση, από την οποία η παρούσα εργασία έχει εμπνευστεί, βρέθηκε ότι η ολιγομερής μονάδα αποτελείται από μια τετραπυρηνική πλειάδα (cluster) ιόντων αργύρου (I) που συνδέεται μέσω δεσμών ένταξης με δύο διανιόντα γλουταρικού οξέος όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1.(α).

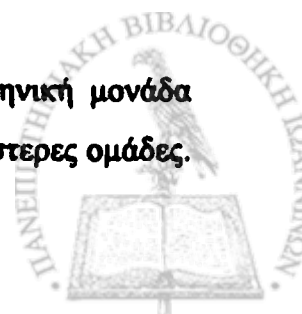


Ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται μέσω "πλευρικών" ασθενών αλληλεπιδράσεων του τύπου Ag-O σχηματίζοντας έτσι, ένα πολυπυρηνικό 2-D στερεό. Ενδιαφέρον είναι ότι οι διαμοριακές αποστάσεις μέταλλου-μέταλλο είναι κοντά ή κατώτερες της διαμέτρου Van der Waals του αργύρου. Οι αποστάσεις αυτές παρατηρήθηκαν στο εσωτερικό των φύλλων υποδηλώνοντας έτσι, πιθανώς, ότι ασθενείς $d^{10}-d^{10}$ αλληλεπιδράσεις συνεισφέρουν στο σχηματισμό της δομής.



Σχήμα 3.1. (α) Σχηματική αναπαράσταση του γλουταρικού διανιόντος. (β) Διάγραμμα ORTEP της δομής της ολιγομερούς μονάδος. Τα θερμικά ελλειψοειδή φαίνονται σε επίπεδο πιθανότητας 50%.

Εν όψει αυτών των αποτελεσμάτων αναρωτηθήκαμε αν η τετραπυρηνική μονάδα παραμένει και όταν ορισμένα Η του σκελετού αντικατασταθούν από ογκωδέστερες ομάδες.



Επίσης, αν αυτό συμβαίνει ποιά θα είναι η επίδρασή τους στην κρυσταλλική αρχιτεκτονική (packing) του κρυστάλλου, ειδικά στις αποστάσεις μετάλλου-μέταλλου.

Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε την κρυσταλλική δομή του Ag_2 (2,2διμεθυλογλουταρικό). Δείχνουμε ότι η τετραπυρηνική ολιγομερής μονάδα πράγματι παραμένει και ότι σχηματίζεται πάλι ένα 2D στερεό.

3.2. Πειραματικό Μέρος

3.2.1. Ανάπτυξη μονοκρυστάλλων.

Μονοκρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία με ακτίνες X παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του gel[6]. Η επιλογή αυτής της μεθόδου υπαγορεύτηκε από την εξαιρετικά χαμηλή διαλυτότητα της ένωσης αυτής: Τελικά, μονοκρύσταλλοι κατάλληλοι για επίλυση της δομής προέκυψαν ως εξής: 0.5 ml διαλύματος HNO_3 1N προστέθηκαν σε 10 ml υδατικού διαλύματος διμεθυλογλουταρικού οξέος 0.1 M. Το διάλυμα που προέκυψε εξουδετερώθηκε σιγά-σιγά προσθέτοντας διάλυμα silica gel ($d=1.06$) υπό συνεχή ανάδευση, μέχρις ότου το pH έλαβε την τιμή 6.

Το τελικό διάλυμα αφέθηκε να πήξει σε δοκιμαστικό σωλήνα για 4 ημέρες και κατόπιν προστέθηκαν πάνω από το gel 10 ml υδατικού διαλύματος AgNO_3 0.2 M. Σε λίγες ημέρες εμφανίσθηκαν λεπτοί κρύσταλλοι στη στήλη του gel και αφέθηκαν να μεγαλώσουν για περίπου ένα μήνα. Τότε προέκυψαν ωχρές κίτρινες πλάκες γραμμικών διαστάσεων $0.1 \times 0.5 \times 0.6$ mm που περισυνελέγησαν μηχανικά από το gel. Η εξέτασή τους με ακτινογραφήματα Weissenberg έδειξαν ότι δεν ήταν πολύ καλής ποιότητας και οι περισσότεροι από αυτούς ήταν δίδυμοι.



3.2.2. Επίλυση της δομής

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι διαστάσεις της κυψελίδας προσδιορίστηκαν και ελαχιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τα δεδομένα 25 αυτόματα κεντρωμένων ανακλάσεων στην περιοχή $11^\circ < 2\theta < 23^\circ$. Κατά την συλλογή των δεδομένων τρεις standard ανακλάσεις που λαμβάνονταν περιοδικά μετά από 97 ανακλάσεις έδειξαν λιγότερο από 3% μεταβολή και καθόλου εξασθένηση. Η δομή λύθηκε με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS -86 και η ελαχιστοποίηση έγινε με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων με πλήρη πίνακα στα F^2 με το πρόγραμμα SHELXL-93. Όλα τα άτομα υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις. Όλα τα βαριά άτομα ελαχιστοποιήθηκαν ανισότροπα. Οι τελικές τιμές των R, R_w και GOF παρατίθενται στον Πίνακα 3.1. Οι κρυσταλλογραφικές συντεταγμένες και οι θερμικές παράμετροι, U_{eq}, δίδονται στον Πίνακα 3.2. και οι αποστάσεις και γωνίες δεσμών στον Πίνακα 3.3.

3.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

Οι κρύσταλλοι που πήραμε ήσαν αδιάλυτοι στο νερό και σε όλους τους κοινούς διαλύτες εκτός της πυριδίνης, η οποία είναι εξαιρετικά καλός υποκαταστάτης για τον άργυρο. Προσπάθειες για κρυστάλλωση αυτής της ένωσης με αργή εξάτμιση της πυριδίνης ήσαν ανεπιτυχείς.

Αυτή η εργασία και προηγούμενες εργασίες έδειξαν ότι η κρυστάλλωση σε gel είναι μία ικανοποιητική μέθοδος παρασκευής μονοκρυστάλλων του αργύρου (I) με δικαρβοξυλικά οξέα. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου για την ανάπτυξη στερεών με δεσμούς ένταξης έχει συζητηθεί αλλού[7]. Η χρησιμοποίηση αμμωνιακών διαλυμάτων για αύξηση της διαλυτότητας των άργυρο(I)καρβοξυλικών είναι μια εναλλακτική μέθοδος[8,9] αλλά η αμμωνία μερικές φορές εισέρχεται στη σφαίρα ένταξης του αργύρου.[9]

Η Κρυσταλλογραφική μελέτη με ακτίνες X δείχνει ότι η δομή αποτελείται από $Ag_4(dmgI)_2$, (dmgI=2,2-διμεθυλογλουταρικό) ολιγομερείς μονάδες που πολυμερίζονται μέσω δεσμών ένταξης. Αυτή η μονάδα οικοδόμησης (Σχ. 3.1.(β)), συμμετρίας σημείου C₂, παρουσιάζει την ίδια τοπολογία όπως αυτή που συναντήσαμε στον γλουταρικό άργυρο αλλά οι αποστάσεις και οι γωνίες παρουσιάζουν κάποιες διαφορές.



Πίνακας 3.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του $C_7H_{10}O_4Ag_2$

MB	373.89
Θ, K	298
$\lambda, (\text{\AA})$	0.7107
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_1/a$
$a, (\text{\AA})$	10.67(1)
$b, (\text{\AA})$	6.334(6)
$c, \text{\AA}$	13.32(1)
$\beta, (\text{\AA})$	96.34(4)
$V, (\text{\AA})^3$	895(2)
Z	4
$d_\theta / d_\pi, g\text{ cm}^{-3}$	2.776 / 2.75
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm^{-1}	4.354
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ -2 θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ , deg	1.54-25.01
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	3196
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	1590 [$R_{\text{int}}=0.0847$]
Αριθμός ανακλάσεων που χρησιμοποιήθηκαν	1511 [$I > 2\sigma(I)$]
Περιοχή δεικτών hkl	$0 < h < 12, -7 < k < 7, -15 < l < 15$
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	$w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0879 * P)^2 + 3.5623 * P$ όπου $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$
F(000)	712
$[\Delta/\sigma]_{\text{max}}$	0.222
Goodness of fit on F^2	1.118
R δεικτών (με τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν)	$R_1=0.0581, wR_2=0.1557$
R δεικτών (με όλα τα δεδομένα)	$R_1=0.0619, wR_2=0.1621$



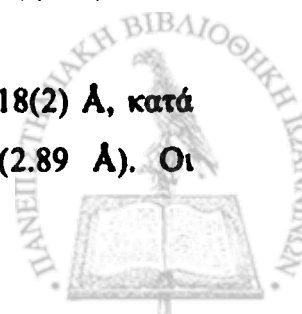
Πίνακας 3.2. Ατομικές συντεταγμένες ($\times 10^4$) και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας ($\times 10^3$)^a των ατόμων (εκτός των H) του $C_7H_{10}O_4Ag_2$.

	x	y	z	U(eq)
Ag1	4006(1)	1978(1)	1048(1)	41(1)
Ag2	4018(1)	6764(1)	60(1)	38(1)
O1	5139(5)	3598(9)	2254(4)	40(1)
O2	1861(4)	873(8)	1474(4)	32(1)
O3	5256(5)	8176(7)	1302(4)	33(1)
O4	3087(4)	1175(9)	-471(4)	36(1)
C1	6242(6)	4248(9)	2236(5)	27(1)
C2	6894(6)	5259(11)	3195(5)	31(1)
C3	8252(10)	4549(20)	3415(9)	76(3)
C4	6215(11)	4527(23)	4111(7)	74(3)
C5	6757(9)	7644(15)	3150(7)	51(2)
C6	7247(8)	8808(13)	2257(5)	40(2)
C7	6396(6)	8567(10)	1272(5)	29(1)

$$^a U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Ο υποκαταστάτης υιοθετεί μία *gauche - gauche* διαμόρφωση. Οι διεδρες γωνίες της αλυσίδας των ανθράκων είναι $C1-C2-C5-C6 = -57.2(6)^\circ$ και $C2-C5-C6-C7 = 75.3(8)^\circ$. Αυτή η διαμόρφωση είναι ασυνήθης και δεν είναι σίγουρα αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια. Κάθε γλουταρικό διανιόν γεφυρώνει δύο μεταλλικά ζεύγη Ag1-Ag2 συνδεδεμένα μεταξύ τους με κέντρο συμμετρίας. Οι αποστάσεις δεσμών Ag-O (Πίνακας 3.3) εντός της ολιγομερούς μονάδος, είναι στην περιοχή 2.160(5) - 2.224(5) Å και οι δύο γωνίες O-Ag-O είναι 161.1(2) και 162.8(2) $^\circ$. Αυτές οι τιμές είναι συγκρίσιμες με εκείνες που βρέθηκαν σε άλλες ενώσεις αργύρου με καρβοξυλικά ιόντα (8,9).

Η απόσταση μετάλλου- μετάλλου σε κάθε ζεύγος Ag1-Ag2 είναι 2.818(2) Å, κατά πολύ μικρότερη της αντίστοιχης απόστασης στον μεταλλικό άργυρο (2.89 Å). Οι



αποστάσεις Ag1-Ag2 και Ag2-Ag2 μεταξύ των ζευγών είναι αντίστοιχα 3.306(3) και 3.079(3) Å. Οι αποστάσεις αυτές είναι αρκετά μικρότερες της διαμέτρου Van der Waals του αργύρου (3.44 Å)[10].

Πίνακας 3.3. Διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες (°) στον C₇H₁₀O₄Ag₂

Ag1-O1	2.160(5)	Ag2-O3	2.191(5)
Ag1-O	42.209(5)	Ag2-O2 ^b	2.224(5)
Ag1-O2	2.517(5)	Ag2-O4 ^b	2.399(5)
Ag1-Ag2 ^a	2.818(2)	Ag2-Ag2 ^a	3.079(3)
Ag1-Ag2	3.306(3)		
Ag2 ^a -Ag1-Ag2	59.7(1)	Ag2 ^a -Ag2-Ag1	52.2(1)
Ag1 ^a -Ag2-Ag2 ^a	68.0(1)	Ag1 ^a -Ag2-Ag1	120.3(1)
Ag2 ^a -Ag1-Ag2 ^c	120.8(1)	Ag1-Ag2 ^c -Ag1 ^c	99.5(1)
Ag1-Ag2 ^c -Ag1 ^d	119.3(1)	Ag1-Ag2 ^c -Ag1 ^b	94.7(1)
Ag2-Ag1 ^b -Ag2 ^c	81.0(1)	Ag2-Ag1 ^b -Ag2 ^b	84.8(1)
O1-Ag1-O2	114.3(2)	O3-Ag2-O2 ^b	162.8(2)
O4-Ag1-O2	79.6(2)	O3-Ag2-O4 ^b	113.1(2)
O1-Ag1-Ag2 ^a	82.3(2)	O2 ^b -Ag2-O4 ^b	81.8(2)
O1-Ag1-Ag2	80.5(2)	O2 ^b -Ag2-Ag1 ^a	81.6(1)
O4-Ag1-Ag2	82.3(2)	O4 ^b -Ag2-Ag1 ^a	159.5(1)
O2-Ag1-Ag2	112.8(1)	O1-Ag1-O4	161.1(2)

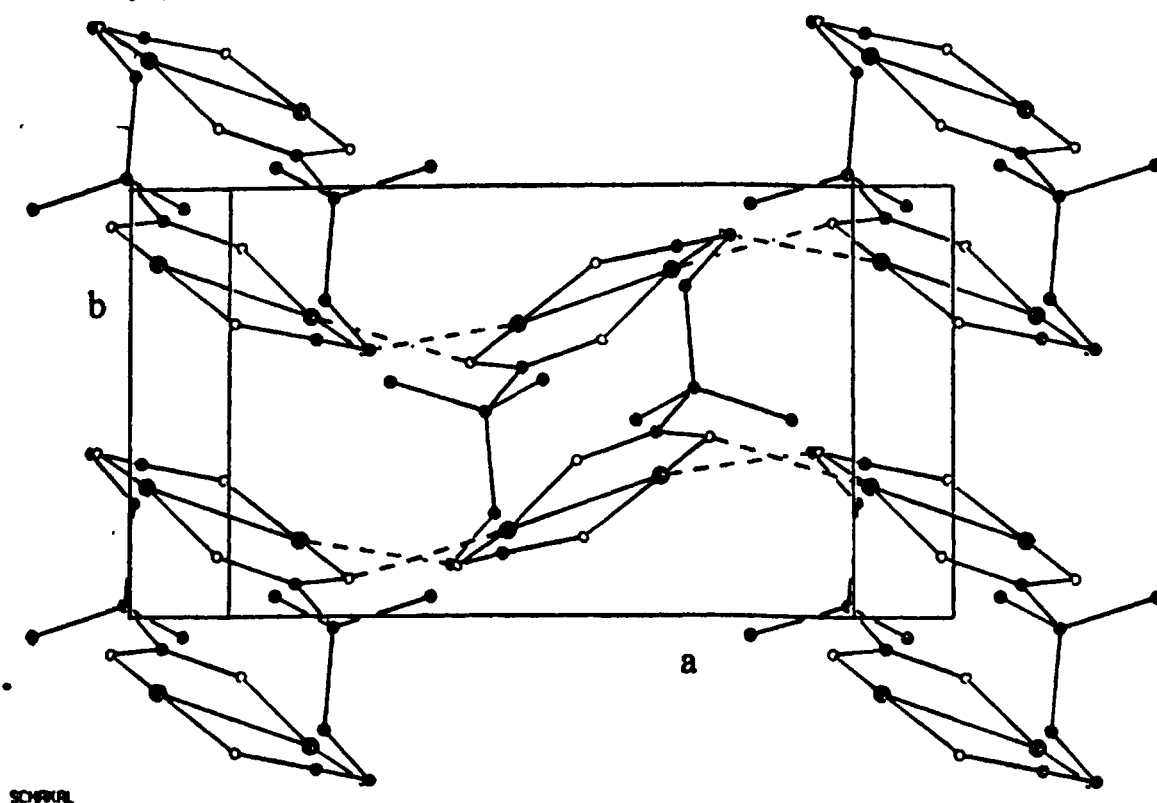
^a -x+1,-y+1,-z ^b - x+1/2,y+1/2,-z

^c -x+1/2,y-1/2,-z

^d x-1/2,-y+1/2,z

^e x-1/2,-y+3/2,z



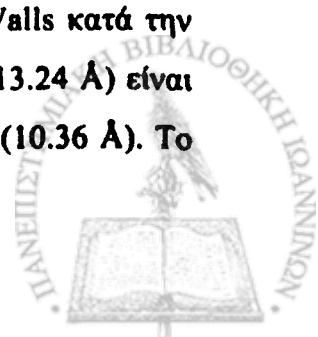


SCHIRAL

Σχήμα 3.2. Απεικόνιση της δομής. Τα κατιόντα του Ag και τα άτομα του άνθρακα παριστάνονται με τους μαυρισμένους μεγάλους και μικρούς κύκλους αντίστοιχα. Οι απλοί κύκλοι παριστάνουν άτομα οξυγόνου.

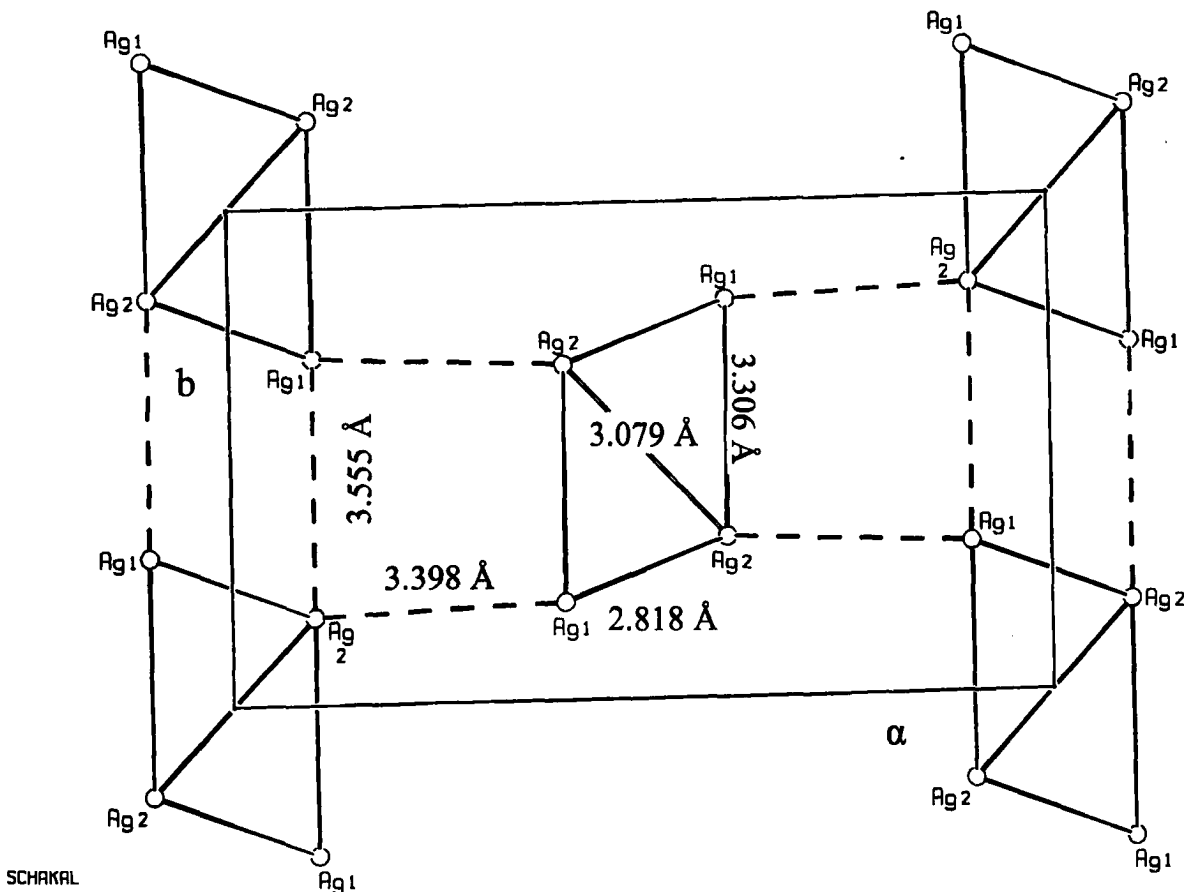
Κάθε ολιγομερής μονάδα αλληλεπιδρά, μέσω ασθενών μεταλλο-καρβοξυλικών αλληλεπιδράσεων, με τέσσερις γειτονικές που συνδέονται μεταξύ τους με άξονα ελικώσεως 2_1 (Σχ. 3.2). Σχηματίζονται έτσι μονάδες Ag_2O_2 δομής τύπου D, σύμφωνα με την κατάταξη που προτάθηκε από τον Mak et al.[11]. Οι αντίστοιχες αποστάσεις Ag-O, 2.517(5) και 2.399(5) Å είναι στην περιοχή των συνήθως παρατηρούμενων στα σύμπλοκα αργύρου με καρβοξυλικά οξέα[11]. Οι μικρότερες αποστάσεις Ag-Ag μεταξύ των ολιγομερών είναι 3.398(3) και 3.555(3) Å (Σχ. 3.3).

Κατ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται πολυμερή "φύλλα" παράλληλα στο επίπεδο ab. Τα "φύλλα" αυτά συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals κατά την διεύθυνση του άξονα c (Σχ. 3.4). Η μέση απόσταση μεταξύ των επιπέδων (13.24 Å) είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόσταση στον γλουταρικό άργυρο (10.36 Å). Το



γεγονός αυτό αντανακλάται και στην αντίστοιχη μείωση της πυκνότητας από 3.42 σε 2.77 gr cm^{-3} .

Οι αποστάσεις Ag-Ag που παρατηρήθηκαν σε όλες τις γνωστές δομές του αργύρου(I) με απλά (όχι σύνθετες ομάδες στην ανθρακική αλυσίδα) αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4. Είναι προφανές ότι, με δικαρβοξυλικά οξέα μακριάς αλυσίδας, υπάρχει μια καθαρή τάση για σχηματισμό cluster.

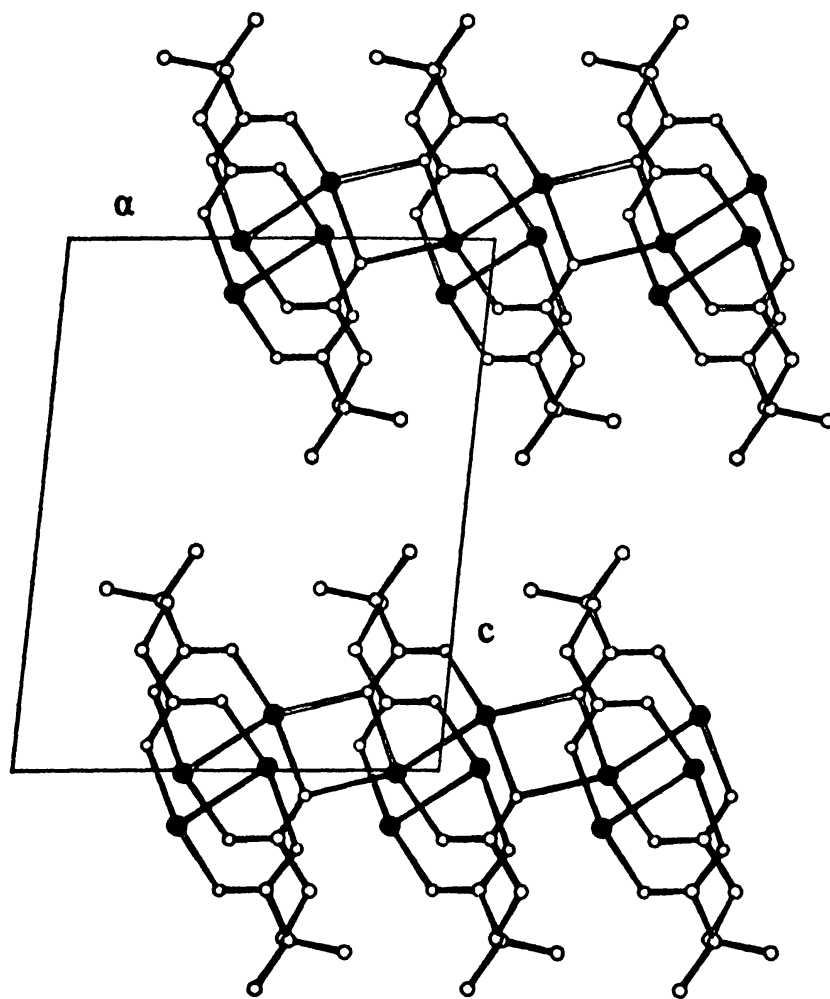


Σχήμα 3.3. Απεικόνιση της δομής. Οι οργανικές μονάδες έχουν απαλειφθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν αποστάσεις μεταξύ των μονάδων.

Οι αποστάσεις μετάλλου-μέταλλο στο εσωτερικό του ολιγομερούς $\text{Ag}_4(\text{dmgl})_2$ έχουν μειωθεί σημαντικά σε σχέση με εκείνες που παρατηρήθηκαν στον γλουταρικό άργυρο. Η τιμή τους υποδηλώνει στην περίπτωση αυτή επίσης, την πιθανότητα ύπαρξης



αλληλεπίδρασης τύπου $d^{10}-d^{10}$ η οποία θα μπορούσε να εξηγήσει και την ιδιαίτερη διαμόρφωση υψηλής ενέργειας του 2,2 διμεθυλογλουταρικού διανιόντος.



Σχήμα 3.4. Απεικόνιση της δομής.

Οι μεγαλύτερες αποστάσεις Ag-Ag (3.398 και 3.555 Å) φαίνεται να αποκλείουν κάθε σημαντική αλληλεπίδραση μέταλλου-μέταλλου. Θα έπρεπε να τονίσουμε πάντως ότι η διάμετρος Van der Waals (3.44 Å) δεν πρέπει να ληφθεί σαν ένα απόλυτο κριτήριο. Αλληλεπιδράσεις αργύρου-αργύρου σε αποστάσεις τόσο μεγάλες όσο 3.60 Å έχουν ανακαλυφθεί τελευταία με βάση την φασματοσκοπία Raman[13] αλλά υπάρχουν επίσης παραδείγματα με αποστάσεις πολύ κάτω των 3.44 Å που δεν παρουσιάζουν αλληλεπίδραση[14]. Είναι φανερό ότι χρειαζόμαστε περισσότερα δομικά αποτελέσματα, συνδεδεμένα με πειράματα φωταύγειας ή μελέτες ηλεκτρικής αγωγιμότητας, για να επιτευχθούν περισσότερο ακριβείς ερμηνείες.

Πίνακας 3.4. Αποστάσεις μετάλλου-μέταλλου (Å) σε διάφορα σύμπλοκα του αργύρου(I) με δικαρβοξυλικά οξέα.

Ένωση	τύπος μεταλλικού συγκροτήματος	Αποστάσεις Ag-Ag εντός του συγκροτήματος ⁽¹⁾	Αποστάσεις Ag-Ag μεταξύ των συγκροτημάτων	Αναφορά
Ag ₂ (οξαλικό διανιόν)	Διπυρηνικό	2.94	3.46	12
Ag ₂ (μηλονικό διανιόν)	Διπυρηνικό	2.85		8
Ag ₂ (ηλεκτρικό διανιόν)	Τετραπυρηνικό	2.94, 3.10	3.67	4
Ag ₄ (γλουταρικό διανιόν) ₂	Τετραπυρηνικό	2.80, 3.20, 3.42	3.14, 3.43	5
Ag ₄ (2,2-διμεθυλο-γλουταρικό διανιόν) ₂	Τετραπυρηνικό	2.81, 3.08, 3.31	3.40	παρούσα εργασία

⁽¹⁾ Αναφέρονται μόνο οι αποστάσεις που είναι μικρότερες από την διάμετρο Van der Waals του αργύρου.

Συμπερασματικά, η τετραπυρηνική μονάδα Ag₄(diacid)₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν στοιχείο σχεδιασμού για την οικοδόμηση 2-D πολυπυρηνικών μοριακών στερεών. Ο σχηματισμός αυτής της ασυνήθιστης ολιγομερούς μονάδος φαίνεται να είναι συνδεδεμένος με την ύπαρξη ασθενών αλληλεπιδράσεων τύπου μέταλλο-μέταλλο. Επιπλέον, τα clusters που παρατηρήθηκαν στη δομή αυτή δεν ανήκουν ούτε στην οικογένεια των μοριακών clusters ούτε στην οικογένεια των καθαρά ανόργανων ενώσεων όπου οι μεταλλικές αλληλεπιδράσεις εκτείνονται σε όλο το στερεό.



Βιβλιογραφία

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [2] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, and R. Robson, *Nature* **369**, 727 (1994).
- [3] (a) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, B. Assmann, K. Angermaier, and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **34**, 75 (1995); (b) P. M. VanCalcar, M. M. Olmstead, and A. L. Balch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1773 (1995).
- [4] A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulika, and A. Aubry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 1495 (1993).
- [5] A. Michaelides, S. Skoulika, V. Kiritsis, and A. Aubry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1415 (1995).
- [6] H. K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988.
- [7] A. Michaelides, and S. Skoulika, *J. Cryst. Growth* **94**, 208 (1989).
- [8] F. Charbonnier, R. Faure, and H. Loiseleur, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 245 (1981).
- [9] G. Smith, A. N. Reddy, K. A. Byriel, and C. H. L. Kennard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3565 (1995).
- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [11] T. C. W. Mak, W. H. Yip, C. H. L. Kennard, and E. J. O' Reilly, *Aust. J. Chem.* **39**, 541 (1986).
- [12] D. Y. Naumov, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, and E. V. Boldyreva, *Acta Cryst. C* **51**, 60 (1995).
- [13] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, and P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **31**, 695 (1992).
- [14] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 1098 (1987).



Κεφάλαιο 4^ο

Κρυσταλλική δομή του τереφθαλικού καδμίου



4.1 Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια η σύνδεση μεταλλικών κατιόντων με οργανικούς πολυδοντικούς υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει σε πολυμερή 1D, 2D ή 3D. Τα φαινόμενα μοριακής αναγνώρισης (και οι αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις) που οδηγούν στο σχηματισμό τέτοιων πολυμερών έχουν αρχίσει να απασχολούν τους ερευνητές τα τελευταία χρόνια. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι αλληλεπιδράσεις αρωματικού τύπου π-π[1] ή μέσω δεσμών υδρογόνου (συμπεριλαμβανομένων και των πολύ ασθενών δεσμών C-H...O, C-H...N ή C-H...π)[2-8] ή τύπου Van der Waals[9] παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του πολυμερούς ένταξης.

Σ' αυτό το πλαίσιο, σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε συγχρόνως δεσμούς ένταξης και δεσμούς υδρογόνου για σχηματισμό πολυμερών. Για να το κατορθώσουμε, χρησιμοποιούμε κατιόντα μετάλλων ικανών να συγκρατήσουν μόρια νερού στη σφαίρα ένταξής τους όταν κρυσταλλώνονται με ένα κατάλληλο υποκαταστάτη από ένα υδατικό μέσο. Ενταγμένα μόρια νερού μπορούν πράγματι να γεφυρώσουν, μέσω δεσμών υδρογόνου, γειτονικές μονάδες είτε κατ' ευθείαν είτε μέσω μορίων κρυσταλλικού νερού[10].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε Cd^{2+} , που είναι ικανό να συγκρατήσει μόρια νερού στην σφαίρα ένταξής του, και το στερεοχημικά άκαμπτο τереφθαλικό οξύ. Είναι γνωστό ότι το Cd^{2+} συμπλοκοποιείται με μονοκαρβοξυλικά οξέα μεγάλης αλυσίδας με χηλικό διδοντικό τρόπο [11]. Επιπλέον, αυτός ο τρόπος σύνδεσης επικρατεί σε όλες τις καρβοξυλικές ενώσεις του καδμίου σύμφωνα με μια πρόσφατη στατιστική μελέτη από δεδομένα της Τράπεζας Κρυσταλλογραφικών δεδομένων του Cambridge[12]. Προβλέψαμε ότι αν και οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του τереφθαλικού οξέος συνδέονται με αυτόν τον τρόπο, τότε θα σχηματισθούν μεγάλου μήκους μεταλλο-οργανικές αλυσίδες.

Σ' αυτήν την περίπτωση τα "πλευρικά" ενταγμένα μόρια νερού θα έπαιζαν ένα σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό και τη σταθεροποίηση της δομής. Επίσης, μας ενδιέφερε να μελετήσουμε τον ενδεχόμενο ρόλο αρωματικών π-π αλληλεπιδράσεων στην αρχιτεκτονική του πολυμερούς.

4.2. Πειραματικό μέρος

4.2.1. Ανάπτυξη κρυστάλλων.

Ελήφθησαν μονοκρύσταλλοι του τερεφθαλικού καδμίου με την μέθοδο του gel[13]. Προσετέθη 1g τερεφθαλικού οξέος σε 60 ml νερού και ανεβάσαμε το pH του αιωρήματος που προέκυψε στην τιμή 12.9 χρησιμοποιώντας στερεό NaOH. Το ανωτέρω διάλυμα αναμείχτηκε με 23 ml διαλύματος μεταπυριτικού νατρίου ($d=1.06$), υπό συνεχή ανάδευση, και το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 6.2 με την βοήθεια HNO₃ 1M. Σε ένα τυπικό πείραμα, 10 ml διαλύματος gel μεταφέρθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα και αφέθηκαν να πήξουν για περίπου 24 ώρες. Κατόπιν, προστέθηκαν 10 ml υδατικού διαλύματος Cd(NO₃)₂ επάνω από το gel. Σε 24 ώρες σχηματίστηκαν καλοφτιαγμένοι πρισματικοί άχροοι κρύσταλλοι του τερεφθαλικού καδμίου.

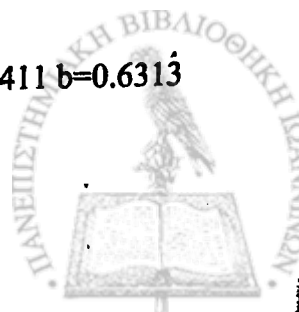
4.2.2. Προσδιορισμός της δομής.

Η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο Crystal Logic Dual Goniometer με μονοχρωματική ακτινοβολία MoKα. Τρεις standard ανακλάσεις που ελέγχοντο κάθε 97 ανακλάσεις έδειξαν λιγότερο από 3% μεταβολή και καθόλου εξασθένηση. Ελήφθησαν 2489 ανακλάσεις από τις οποίες 1160 ανεξάρτητες με $I > 2\sigma(I)$ οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της δομής. Στην ένταση των δεδομένων έγιναν διορθώσεις Lorentz, πολικότητας και ψ -scan απορρόφησης. Η δομή επιλύθηκε με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-86. Η ελαχιστοποίηση έγινε με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων με πλήρη πίνακα στα F^2 με το πρόγραμμα SHELXL-93. Όλα τα βαριά άτομα ελαχιστοποιήθηκαν ανισότροπα.



Πίνακας 4.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του $C_8H_{18}O_{11}Cd$.

Εμπειρικός τύπος	$C_8H_{18}O_{11}Cd$
M.B	402.63
T, (K)	298
λ , (Å)	0.71073
Ομάδα συμμετρίας χώρου	Pcca
a, (Å)	7.304(3)
b, (Å)	9.981(3)
c, (Å)	19.956(6)
V, (Å) ³	1454.8(8)
Z	4
d_{θ}/d_{π} gcm ⁻³	1.838/1.81
Συν. απορρόφησης mm ⁻¹	1.549
Συν.απορ Ψ-σάρωσης. T _{max} /T _{min}	1.00/0.77
Σάρωση είδος/ταχύτητα (deg/min)	θ-2θ/6.0
Περιοχή σάρωσης (2θ deg)	2.4+α1α2 separation
Περιοχή θ (deg)	2.04 to 24.99
Ανακλάσεις που μετρήθηκαν	2489
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	1287 [R(int)]=0.0147]
Τιμές των h, k, l	0-8, -11-11, 0-23
F(000)	808
$[\Delta/\sigma]_{max}$	0.073
$[\Delta\rho]_{max}/[\Delta\rho]_{min}$	0.566/-0.963
Δεδομένα/απορριφθείσες /παράμετροι	1287/0/129
Goodness of fit στα F ²	1.119
R1/ wR2 (Με βάση τα F ²)	0.0277 / 0.0716
$w=1/(\sigma^2(F_o^2)+(0.0411*P)^2+0.6313*P)$ και $P=(Max(F_o^2,0)+2*F_c^2)/3$. a= 0.0411 b=0.6313	



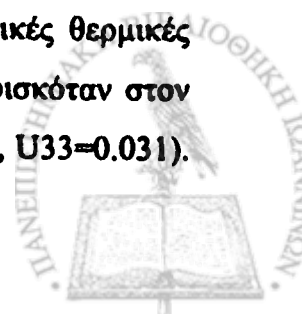
Πίνακας 4.2. Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων του $C_8H_{18}O_{11}Cd$.

άτομο	x	y	z	U(eq) ^a
Cd	0.25	0	0.1022(1)	0.025(1)
OW1b	0.2220(11)	-0.0032(10)	0.2152(2)	0.042(2)
OW2	-0.0480(3)	0.0635(2)	0.1011(1)	0.044(1)
O(1)	0.1443(2)	-0.2363(1)	0.1187(1)	0.034(1)
O(2)	0.1825(2)	-0.1562(1)	0.0172(1)	0.034(1)
C(1)	0.1353(3)	-0.2494(2)	0.0557(1)	0.026(1)
C(2)	0.0656(3)	-0.3795(2)	0.0267(1)	0.025(1)
C(3)	0.0601(3)	-0.3993(2)	-0.0423(1)	0.029(1)
C(4)	-0.0046(4)	-0.5183(2)	-0.0687(1)	0.029(1)
OW3	-0.1919(3)	-0.1894(2)	0.1860(1)	0.050(1)
OW4	-0.3219(4)	-0.3742(2)	0.2761(1)	0.056(1)
H(3)	0.103(3)	-0.336(2)	-0.071(1)	0.028(6)
H(4)	-0.007(4)	-0.531(3)	-0.114(1)	0.033(7)
HW2A	-0.086(4)	0.096(3)	0.064(2)	0.063(10)
HW2B	-0.109(6)	0.099(4)	0.130(2)	0.068(11)
HW3A	-0.222(5)	-0.260(4)	0.206(2)	0.062(11)
HW3B	-0.084(6)	-0.202(4)	0.163(2)	0.081(12)
HW4A	-0.317(6)	-0.339(4)	0.305(2)	0.077(14)

$$^a U(eq) = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

^b Παράγοντας κατάληψης 0.5

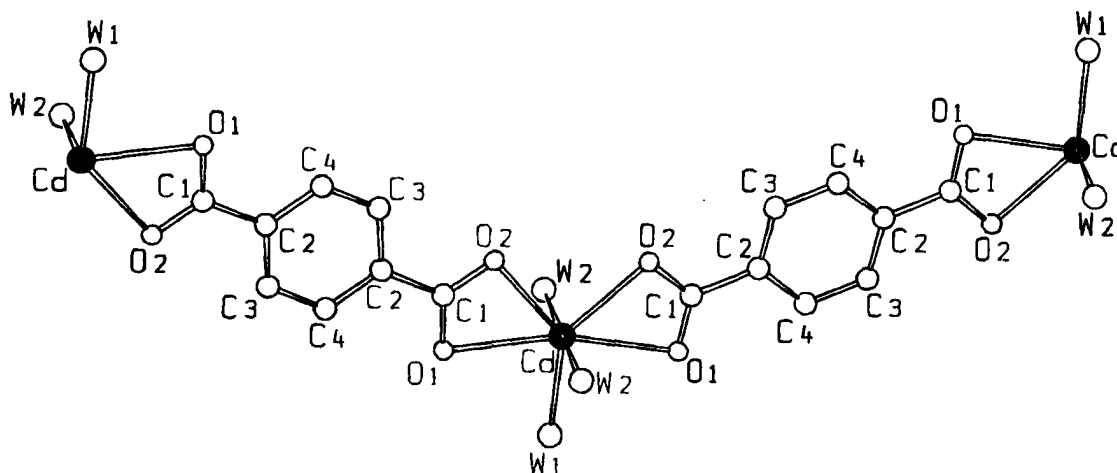
Κατά την βελτιστοποίηση των παραμέτρων, παρατηρήσαμε ότι οι ατομικές θερμικές παράμετροι του Cd ήταν σχεδόν ισότροπες, ενώ εκείνες του OW1, που βρισκόταν στον ίδιο δευτέρας τάξης άξονα, ήταν πολύ ανισότροπες ($U_{11}=0.111$, $U_{22}=0.040$, $U_{33}=0.031$).



Το OW1 τότε μετατοπίστηκε ελαφρά από τον άξονα συμμετρίας και ρυθμίστηκε ώστε ο παράγοντας κατάληψης (occupation factor) να λάβει την τιμή 0.5, οπότε η ανισότροπη ελαχιστοποίηση που ακολούθησε έδωσε περισσότερο αποδεκτές θερμικές παραμέτρους ($U_{11}=0.053$, $U_{22}=0.038$, $U_{33}=0.034$). Τα άτομα των υδρογόνων τοποθετήθηκαν από χάρτες διαφοράς Fourier, ΔF , και ελαχιστοποιήθηκαν ισότροπα. Τα άτομα των υδρογόνων που συνδέονται με το OW1 δεν ήταν δυνατόν να τοποθετηθούν. Για λόγους που θα εξηγηθούν παρακάτω, ένα από τα άτομα υδρογόνου του OW4 έπρεπε να είναι σε αταξία και επομένως δεν μπορούσε να εντοπιστεί στους χάρτες ΔF . Στον πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα δεδομένα της συλλογής των εντάσεων και της επίλυσης της δομής. Στον πίνακα 4.2 δίνονται οι τελικές παράμετροι θέσεως και οι θερμικές παράμετροι των βαριών ατόμων. Η μορφολογία του κρυστάλλου προσδιορίστηκε με οπτικό γωνιόμετρο δύο κύκλων.

4.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

Τα ιόντα του Cd τοποθετούνται σε άξονα συμμετρίας δευτέρας τάξεως (θέση Wyckoff (d)). Το κατιόν συνδέεται με τρία μόρια νερού και τέσσερα καρβοξυλικά οξυγόνα, η γεωμετρία ένταξης αντιστοιχεί σε πενταγωνική διπυραμίδα (Σχ. 4.1).



Σχήμα 4.1. Απεικόνιση της μεταλλο-οργανικής αλυσίδας.

Η πενταγωνική βάση ορίζεται από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που ενώνονται χηλικά (O1, O2 και τα συμμετρικά τους) και OW1, ενώ οι θέσεις του άξονα καταλαμβάνονται από



τα δύο συμμετρικά άτομα OW2. Τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών που παρατίθενται στον Πίνακα 4.3 είναι στην περιοχή εκείνων που κανονικά περιμένουμε για αυτή την γεωμετρία ένταξης με υποκαταστάτες οξυγόνα[14].

Πίνακας 4.3. Διατομικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων (σε Å) και γωνίες (σε °) στη δομή του τερεφθαλικού καδμίου.

Cd-OW1	2.266(4)	Cd-O(2)	2.355(2)
Cd-OW2	2.267(2)	Cd-O(1)	2.504(2)
OW1-Cd-OW2	85.8(2)	OW2-Cd-O(1)a	91.95(7)
OW1(a)-Cd-OW2	95.3(2)	OW1(a)-Cd-O(1)	84.8(2)
OW2a-Cd-OW2	178.92(9)	OW1-Cd-O(1)	80.1(3)
OW2-Cd-O(2)a	90.53(7)	OW2a-Cd-O(1)	91.95(7)
OW1-Cd-O(2)	133.5(2)	OW2-Cd-O(1)	88.19(7)
OW1(a)-Cd-O(2)	138.2(3)	O(2)-Cd-O(1)	53.64(5)
OW2-Cd-O(2)	88.69(7)	O(1)a-Cd-O(1)	164.83(7)
O(2)a-Cd-O(2)	87.90(8)	OW4(g)-OW3-O(1)	119.8(1)
OW3(b)-OW1-OW3(c)	88.5(1)	OW4-OW3-OW2(d)	117.3(1)
OW3-OW1-Cd	135.8(1)	O(1)-OW3-OW2(d)	111.7(1)
OW3(d)-OW2-Cd	139.4(1)	OW4(g)-OW4O(1)(c)	105.8(1)
O(2)(e)-OW2-Cd	116.8(1)	OW4(g)-OW4-OW3	119.1(1)
O(2)(e)-OW2OW3(d)	97.2(1)	OW4(g)-OW4-OW4(h)	111.0(1)
OW1(f)-OW3-OW4	86.3(1)	O(1)(c)-OW4-OW3	90.1(1)
OW1(f)-OW3-O(1)	125.6(1)	O(1)(c)-OW4-OW4(h)	134.7(1)
OW1(f)-OW3-OW2(d)	91.4(1)	OW3-OW4-OW4(h)	94.3(1)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) 0.5-x,-y,z;

(b) 0.5+x,-y,0.5-z;

(c) -x,y,0.5-z

(d) -0.5-x,-y,z

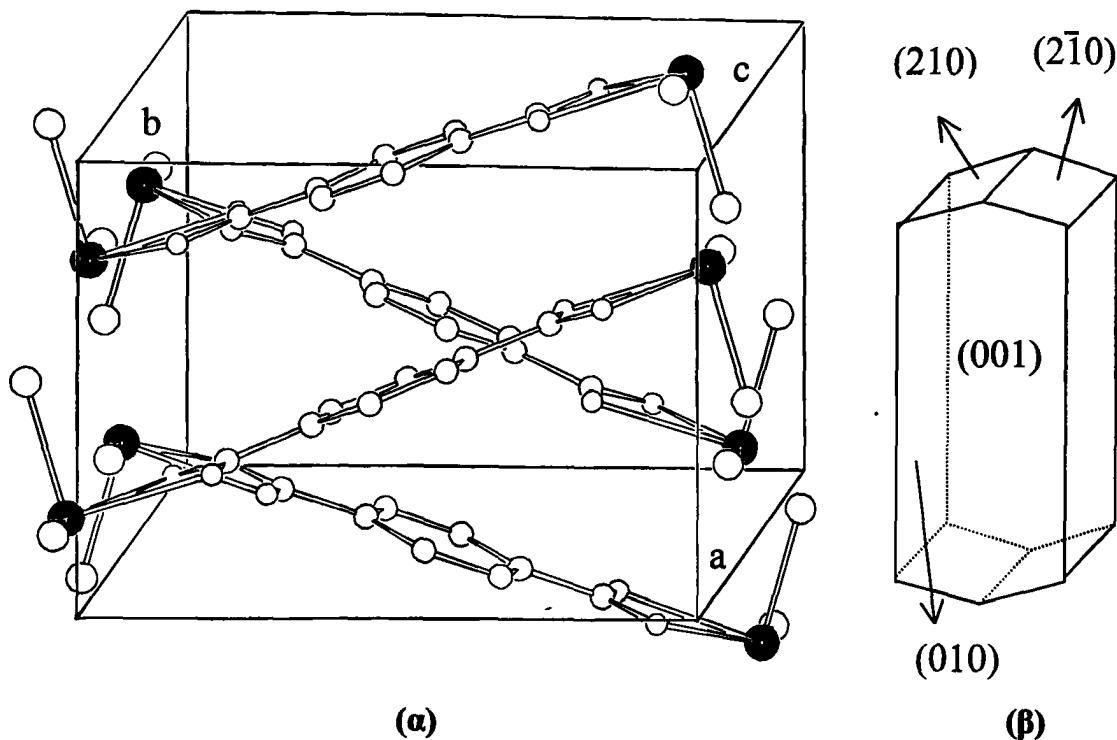
(e) -x,-y,-z

(f) -0.5+x,-y,0.5-z

(g) -0.5-x,-1-y,z

(h) -1-x,y,0.5-z.





Σχήμα 4.2. (α) Απεικόνιση της διευσθέτησης γειτονικών μεταλλο-οργανικών αλυσίδων. Οι φαινομενικά παράλληλες αλυσίδες ανήκουν στο ίδιο "φύλλο". Για καλύτερη ευκρίνεια έχουν παραληφθεί τα μη ενταγμένα μόρια νερού. Οι μαυρισμένοι κύκλοι παριστάνουν άτομα καδμίου και οι μεγάλοι κύκλοι άτομα οξυγόνων νερού. (β) Κρυσταλλική μορφολογία. Οι έδρες (210) και $(2\bar{1}0)$ είναι παράλληλες στις μεταλλο-οργανικές αλυσίδες δύο γειτονικών "φύλλων".

Το άτομο OW1 παρουσιάζει αταξία και γι' αυτό τοποθετήθηκε σε δύο θέσεις (occupation factor 0.5), οι οποίες απέχουν κατά 0.2 \AA από τον άξονα 2 στον οποίο βρίσκεται η μέση θέση του ατόμου αυτού. Για ευκολία, σε όλα τα σχήματα φαίνεται μόνο η μέση θέση του OW1. Το ισημερινό επίπεδο ένταξης είναι σχεδόν επίπεδο και τα δύο άτομα OW2 που βρίσκονται στον άξονα είναι πρακτικά κάθετα σ' αυτό.

Οι αρωματικοί δακτύλιοι είναι τοποθετημένοι σε κέντρα συμμετρίας (θέση Wyckoff (b)). Και οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του τερεφθαλικού διανιόντος συμμετέχουν στην

ένταξη, δρώντας κατά χηλικό διδοντικό τρόπο, και γεφυρώνουν τα κατιόντα ώστε να σχηματίσουν μεγάλου μήκους zig-zag μέταλλο-οργανικές αλυσίδες (Σχ. 4.1). Αυτές οι αλυσίδες σχηματίζουν μέσω π-π αλληλεπιδράσεων "φύλλα" παράλληλα στο επίπεδο ab (Σχ. 4.2(a)) Σε κάθε "φύλλο" οι αρωματικοί δακτύλιοι δύο γειτονικών αλυσίδων ανήκουν σε παράλληλα επίπεδα και είναι στραμμένα ο ένας σε σχέση με τον άλλο κατά 60° . Η κάθετη και η πλάγια ολίσθησή τους (lateral offset) [15] είναι αντίστοιχα 1.38 Å και 3.38 Å. Οι αλυσίδες που ανήκουν σε δύο παρακείμενα φύλλα σχηματίζουν μία γωνία 54° μεταξύ τους (Σχ. 4.2(a)). Τα μόρια του νερού τοποθετούνται μεταξύ των φύλλων (Σχ. 4.3). Ένα ασυνήθιστο δίκτυο δεσμών υδρογόνου σχηματίζεται από τα άτομα οξυγόνου των μορίων του νερού, ενταγμένων ή πλέγματος και τα καρβοξυλικά οξυγόνα. Το δίκτυο αυτό γεφυρώνει δυο γειτονικά μέταλλο-οργανικά φύλλα (Σχ. 4.4). Ο προσδιορισμός του πλέγματος των δεσμών υδρογόνου διευκολύνθηκε πάρα πολύ από το γεγονός ότι τα περισσότερα άτομα υδρογόνου, είχαν βρεθεί πειραματικά από χάρτες διαφοράς Fourier.

Η γεωμετρία των δεσμών υδρογόνου παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.4. Τα ενταγμένα μόρια νερού OW1 και OW2 εμπλέκονται σαν δότες πρωτονίων σε δύο δεσμούς υδρογόνου και σαν δέκτες σ' ένα τρίτο δεσμό.

Τα μόρια νερού OW3 και OW4 είναι νερά του πλέγματος και συμμετέχουν στο δίκτυο με τέσσερις δεσμούς υδρογόνου. Το πολύεδρο ένταξής τους παριστάνεται από ένα παραμορφωμένο τετράεδρο με γωνίες στην περιοχή 85° - 135° (πίνακας 4.3). Γωνίες σ' αυτή την περιοχή έχουν αναφερθεί επίσης τόσο σε μερικές πολυμορφικές μορφές του πάγου όσο και σε εγκλωβισμένο (enclathrated) νερό στην α-κυκλοδεξτρίνη[16]. Σε όλες τις περιπτώσεις οι αποστάσεις δεσμών υδρογόνου O-H...O είναι στην περιοχή 2.71-2.84 Å, κοντά στις τιμές των 2.76 και 2.75 Å που βρέθηκαν στον κανονικό εξαγωνικό πάγο (Ih) και τον κυβικό πάγο (Ic) αντίστοιχα[17]. Οι κλωβοί O_n (Σχ. 4.4) δομής β-tridymite απαντώνται επίσης στον εξαγωνικό πάγο καθώς και στο υγρό νερό[18]. Στην περίπτωση μας οι μονάδες αυτές διαδίδονται κατά την διεύθυνση του άξονα *a* και μιμούνται τον τρόπο διάδοσής τους κατά μήκος του άξονα *c* στον συνήθη πάγο (Ih). Οι ταινίες που σχηματίζονται έτσι, συνδέονται, κατά την διεύθυνση του άξονα *b*, με δεσμούς υδρογόνου και δεσμούς ένταξης.



Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.3 και 4.4.

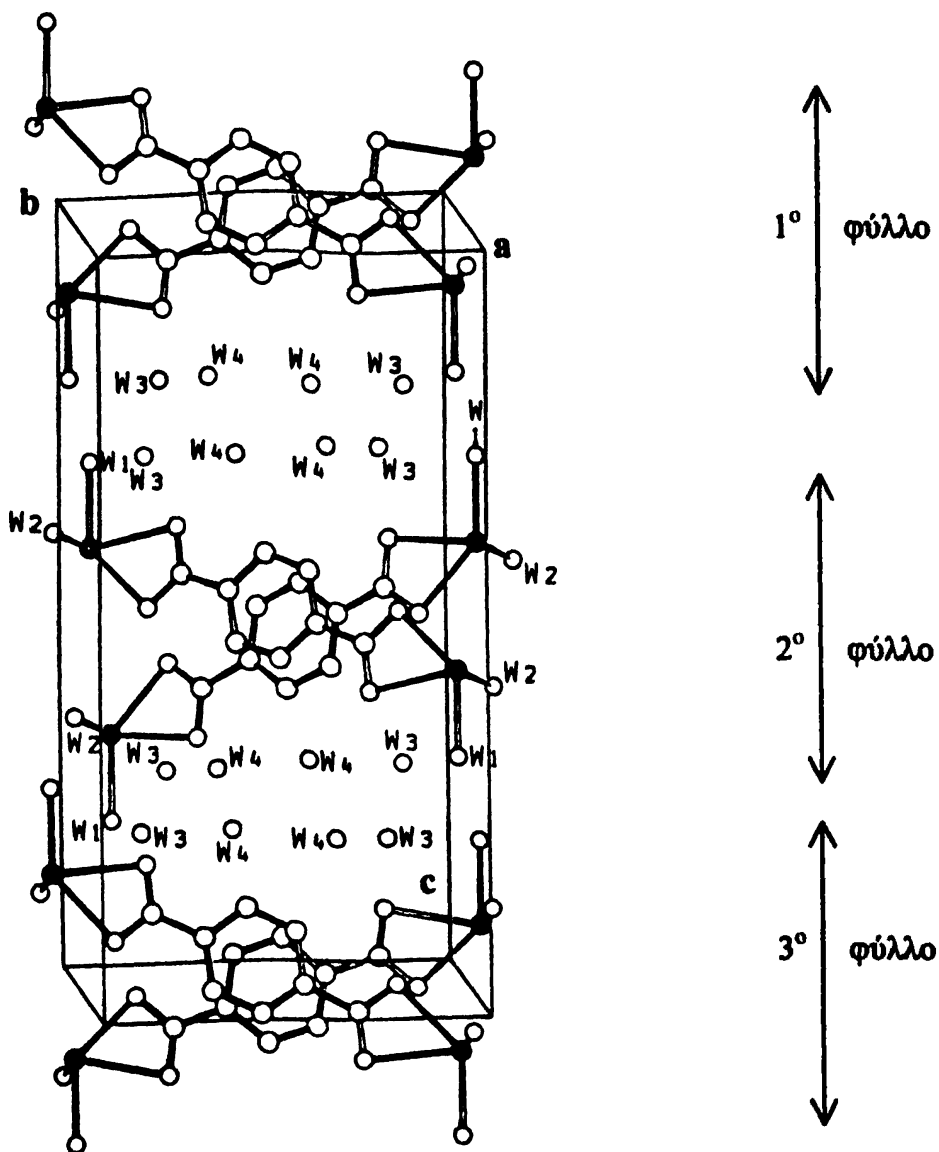
Ο σχηματισμός αυτού του δικτύου δεσμών υδρογόνου φαίνεται να καθορίζεται από την διευθέτηση των ενταγμένων μορίων νερού στην επιφάνεια του μεταλλο-οργανικού "φύλλου". Η απόσταση OW1 — OW2 (4.08 Å), είναι παρόμοια με την απόσταση των μη συνδεδεμένων μεταξύ τους οξυγόνων στον πάγο (Ih), και τους επιτρέπει να συνδεθούν με δεσμό υδρογόνου με το ίδιο μόριο νερού OW3. Παρόμοια, τα άτομα OW3 και O1 (3.94 Å), είναι συνδεδεμένα με δεσμό υδρογόνου με το ίδιο μόριο νερού OW4 (Σχ. 4.4). Η διευθέτηση αυτή είναι ανάλογη της δομής του πάγου και "διαδίδεται" κατά την διεύθυνση του άξονα \vec{a} (7.3 Å), που είναι ίσος με τον άξονα \vec{c} του πάγου(Ih) (7.3 Å). Επιπλέον, ο άξονας \vec{b} σ' αυτή τη δομή (9.9 Å), είναι σχεδόν διπλάσιος του άξονα \vec{a} του πάγου(Ih) (4.5 Å).

Πίνακας 4.4. Δεσμοί υδρογόνου, αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °).

D—H...A	D...A	H...A	D—H...A
OW1 — HW1A...OW3(a)	2.825(6)	—	—
OW1 — HW1B...OW3(b)	2.718(6)	—	—
OW2 — HW2A...OW3(c)	2.838(3)	1.86	175.7
OW2 — HW2B...O(2)(d)	2.719(3)	2.04	166.7
OW3 — HW3B...O(1)	2.840(3)	1.92	177.0
OW3 — HW3A ... OW4	2.749(3)	1.95	159.2
OW4 — HW4A ... O(1)(b)	2.828(3)	2.23	148.8
OW4 — HW4B... OW4(e)	2.713(3)	—	—
OW4 — HW4B ...OW4(f)	2.803(3)	—	—

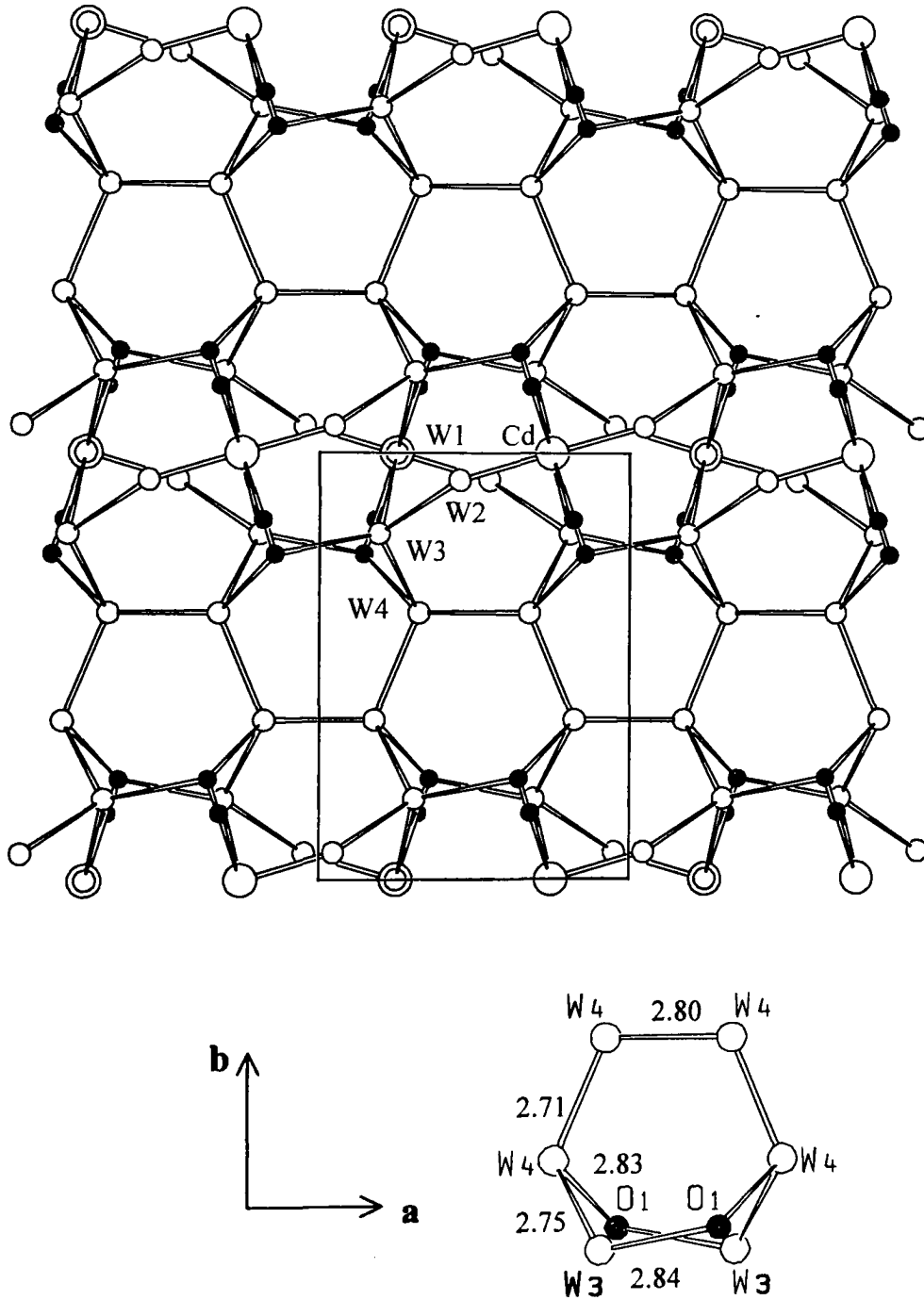
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) 0.5+x,-y,0.5-z (b) -x,y,0.5-z
 (c) -0.5-x,-y,z (d) -x,-y,-z (e) -0.5-x,-1-y,z (f) -1-x,y,0.5-z.



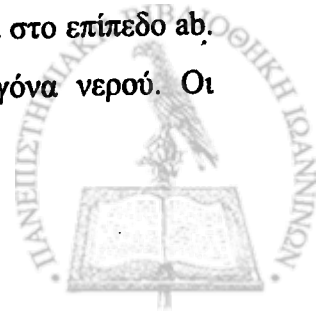


Σχήμα 4.3. Απεικόνιση τριών γειτονικών μεταλλο-οργανικών φύλλων. Σε κάθε φύλλο οι διαδοχικές μεταλλο-οργανικές αλυσίδες είναι στραμμένες η μία σε σχέση με την άλλη κατά 60° . Στην προβολή που παριστάνεται στο σχήμα 4.2(α) οι αλυσίδες αυτές φαίνονται σαν να είναι παράλληλες. Οι μαυρισμένοι κύκλοι παριστάνουν άτομα καδμίου. Για περισσότερη ευκρίνεια παραλείπονται οι δεσμοί υδρογόνου.





Σχήμα 4.4. Απεικόνιση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου παράλληλα στο επίπεδο ab . Οι μεγάλοι κύκλοι παριστάνουν κατιόντα καδμίου και οι μικροί οξυγόνα νερού. Οι

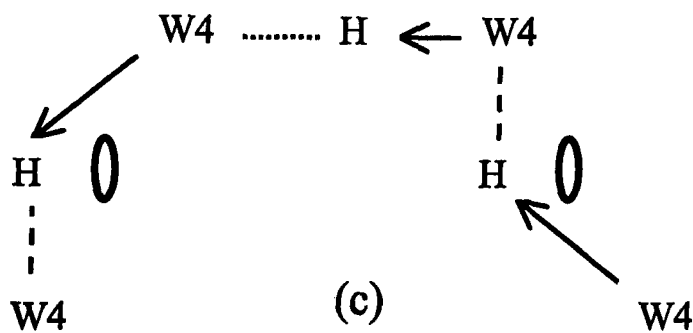
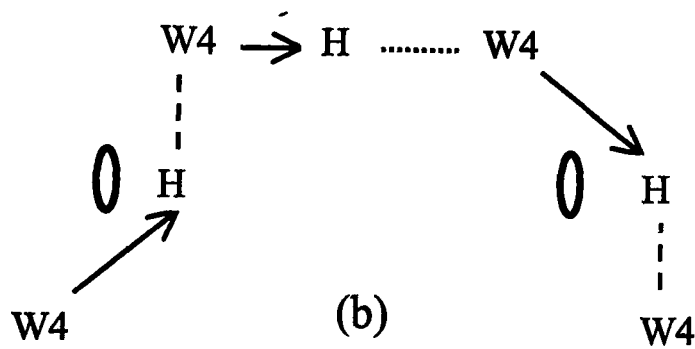
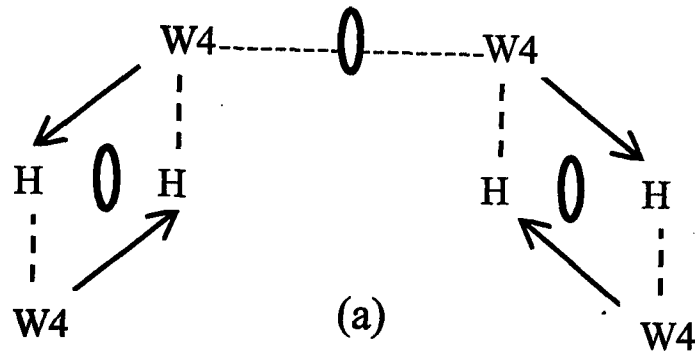


μαυρισμένοι κύκλοι παριστάνουν άτομα καρβοξυλικών οξυγόνων. Ξεχωριστά φαίνεται ένας κλωβός O_8 . Όπου δίνονται (σε Å) τα μήκη των αντίστοιχων δεσμών υδρογόνου.

Η εξήγηση αυτή, ως προς τον τρόπο σχηματισμού του δικτύου δεσμών υδρογόνου μας επιτρέπει να υιοθετήσουμε ότι η κρυστάλλωση αρχίζει, στο υπέρκορο διάλυμα, με συσσώρευση (aggregation) μεταλλο-οργανικών αλυσίδων μέσω αρωματικών π-π αλληλεπιδράσεων οι οποίες είναι και οι μόνες υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν στον κρύσταλλο και σχηματισμό "φύλλων". Τα "φύλλα" αυτά λόγω των μορίων νερού που περιέχουν στην επιφάνειά τους δρουν επιταξιακά στην προσθήκη νέων "φύλλων". Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός αυτός είναι συμβατός με την εξωτερική μορφολογία των κρυστάλλων (βλέπε σχόλιο κατωτέρω).

Η κυκλική φύση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου και η παρουσία του δευτέρας τάξης άξονα συμμετρίας μεταξύ των ατόμων OW_4 , ($x=0.25$, $y=0.5$, z ,) (Σχ. 4.4) έχει ορισμένες συνέπειες στην θέση του ενός από τα υδρογόνου τους. Πράγματι, αν ένα άτομο υδρογόνου προσφέρεται από ένα OW_4 στο συμμετρικό του OW_4 που παράγεται με εφαρμογή του δίγυρου άξονα, τότε, το τελευταίο πρέπει επίσης, για λόγους συμμετρίας, να δώσει πίσω ένα άτομο υδρογόνου (Σχ. 4.5). Σ' αυτή την περίπτωση σε μια αλληλεπίδραση $OW_4 \cdots OW_4$ θα συμμετείχαν δύο άτομα υδρογόνου (tandem hydrogen bonds) ενώ στη γειτονική της δεν θα συμμετείχε κανένα. Αυτή η διάταξη (Σχ. 4.5(a)) θεωρείται απίθανη και δεν υπάρχει ακόμη στη βιβλιογραφία κάποιο πειστικό παράδειγμα με τέτοια διαμόρφωση [19]. Είναι λογικό επομένως να θεωρήσουμε ότι το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται σε αταξία και μπορεί να καταλάβει, με ίση πιθανότητα (occupation factor 0.5) δύο θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι δύο διαμορφώσεις που προκύπτουν φαίνονται στο σχήμα 4.5. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πρόσφατη εργασία σχετική με τη δομή του $\{[La_2(ad)_3(H_2O)_4]6 H_2O\}$ (ad = αδιπικό διανιόν) στην οποία υπήρχε ένα παρόμοιο φαινόμενο στο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, εντοπίστηκε από τους χάρτες ΔF το πρωτόνιο με occupation factor 0.5.





Σχήμα 4.5. Σχηματική παρουσίαση τριών διευθετήσεων του πλέγματος των δεσμών υδρογόνου. (a) Στην περίπτωση αυτή τα πρωτόνια δεν βρίσκονται σε αταξία αλλά η



διευθέτησή φαίνεται να είναι η λιγότερο πιθανή. (b), (c) Τα πρωτόνια βρίσκονται σε αταξία και καταλαμβάνουν μια από τις δυο θέσεις. Οι διευθετήσεις αυτές είναι ενεργειακά σταθερότερες και γι' αυτό περισσότερο πιθανές.

Είναι γνωστό από την κρυσταλλογραφία ότι η εξωτερική μορφολογία ενός κρυστάλλου αντανakλά τόσο την δομή του κρυστάλλου σε ατομικό (ή μοριακό) επίπεδο όσο και τις αλληλεπιδράσεις του κρυστάλλου με το περιβάλλον μέσα στο οποίο αναπτύσσεται (διαλύτης, κ.λ.π.). Στην παρούσα περίπτωση, βλέπουμε ότι η εξωτερική μορφολογία των κρυστάλλων αντανakλά πολύ καλά την κρυσταλλική δομή (Σχ. 4.2(b)). Οι έδρες (210) και $(2\bar{1}0)$ είναι παράλληλες στις μεταλλο-οργανικές αλυσίδες δύο γειτονικών μεταλλο-οργανικών "φύλλων" η δε έδρα (001) είναι παράλληλη στα μεταλλο-οργανικά φύλλα. Επιπλέον, η έδρα (001) έχει την μεγαλύτερη μορφολογική σπουδαιότητα και συνεπώς την μικρότερη ταχύτητα ανάπτυξης[20]. Αυτό εξηγείται, σύμφωνα με την υπόθεση ως προς το μηχανισμό κρυστάλλωσης που κάναμε προηγουμένως, από το γεγονός ότι η ανάπτυξη του κρυστάλλου σ' αυτή την διεύθυνση προϋποθέτει την αναδιοργάνωση των μορίων νερού της επιφάνειας για το σχηματισμό του δικτύου δεσμών υδρογόνου.

Όλες οι μορφολογικές παρατηρήσεις συνηγορούν υπέρ του μηχανισμού κρυστάλλωσης που προτείναμε. Η εξέταση των κρυστάλλων με οπτικό στερεοσκόπιο έδειξε ότι μετά από μερικές ώρες έκθεσης στον αέρα αρχίζουν να αφυδατώνονται. Οι κρύσταλλοι χάνουν σιγά-σιγά την διαύγειά τους και σχίζονται σε φύλλα παράλληλα προς την έδρα (001). Αυτό εξηγείται εύκολα αν θεωρήσουμε το σχήμα 4.2. Πράγματι βλέπουμε ότι τα μόρια νερού μπορούν να διαφύγουν εύκολα κινούμενα παράλληλα προς την έδρα (001), ενώ είναι αδύνατο να διαφύγουν κινούμενα κάθετα προς την προαναφερθείσα έδρα λόγω έλλειψης κενού χώρου. Παρόμοιοι μηχανισμοί αφυδάτωσης έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τόσο για οργανικές όσο και για σύμπλοκες ενώσεις. [8]

Η δομή που περιγράφουμε εδώ είναι αρκετά ιδιόμορφη. Οργανικές ένυδρες ενώσεις στις οποίες τα οξυγόνα σχηματίζουν πεντάγωνα είναι αρκετά γνωστές στη βιβλιογραφία. Αντίθετα, ενώσεις στις οποίες τα άτομα του οξυγόνου μιμούνται στοιχεία της δομής του πάγου είναι εξαιρετικά σπάνια. Πρόσφατα, οι Park, Kuroda & Iwamoto[21] πρότειναν ότι τα παρεμβαλλόμενα μόρια νερού στο ένυδρο $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ni}(\text{CN})_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, αλληλεπιδρούν με



τριγωνική γεωμετρία και σχηματίζουν εξάγωνα, μιμούμενα το επίπεδο ac του πάγου. Τα εξάγωνα σχηματίζονται από μόρια νερού του πλέγματος καθώς και από ενταγμένα μόρια νερού. Οι συγγραφείς δεν πρότειναν κάποια εξήγηση γι' αυτό, μπορούμε όμως να παρατηρήσουμε ότι τα ενταγμένα μόρια νερού βρίσκονται πάνω και κάτω από το φύλλο που περιέχει το μέταλλο και θα μπορούσαν να "παγιδεύσουν" ελεύθερα μόρια νερού μεταξύ δύο "φύλλων". Η απουσία ατόμων οξυγόνου στο φύλλο που περιέχει το μέταλλο πιθανόν να εξηγεί γιατί δεν παρατηρήθηκαν κλωβοί O_8 , όπως στη δική μας περίπτωση.

Παρόμοια διάταξη οξυγόνων (2D εξαγωνική) βρέθηκε επίσης πρόσφατα σε δύο μοριακούς οργανομεταλλικούς κρυστάλλους[22]. Η δική μας δομή είναι η μόνη στην οποία σχηματίζεται κλωβός O_8 με μόνη εξαίρεση πρόσφατα δημοσιευθείσα δομή εγκλεισμού όπου 10 μόρια νερού μιμούνται την τρισδιάστατη δομή του πάγου.[23]

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός σχηματισμού τέτοιων δομών πιθανόν να έχει κάποιο ενδιαφέρον στην μελέτη των πάγο-πρωτεϊνών[24], δηλαδή πρωτεϊνών οι οποίες προκαλούν (επιταξιακά) την δημιουργία πάγου σε ορισμένα φύλλα φυτών. Επίσης, θα ήταν ενδιαφέρον να εξετάσει κανείς το ενδεχόμενο σταθεροποίησης μοριακών αλυσίδων ή "φύλλων" με ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες, μέσω εκτεταμένων δικτύων δεσμών υδρογόνου όπως στην παρούσα περίπτωση.



Βιβλιογραφία

- [1] Goodgame, D. M. L., Menzer, S., Smith, A. M. & Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 574 (1995).
- [2] Burrows, A.D., Chang, C.W., Chowdhry, M.M., Mc Drady, J. E. and Mingos, D.M.P. *Chem. Soc. Rev.* 329 (1995).
- [3] Bertelli, M., Carlucci, L., Ciani, G., Proserpio, D. M. & Sironi, A. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1271 (1997).
- [4] Mao, L., Rettig, S. J., Thompson, R. C. & Trotter, J. *CAN. J. Chem.*, **74**, 433-444 (1996).
- [5] Yaghi, O. M., Li, H. & Groy, t. l. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9096 (1996).
- [6] Munakata, M., Wu, L. P., Yamamoto, M., Kuroda-Sowa, T. & Maekawa, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3117 (1996).
- [7] Aakeröy, C. B., Beatty, A. M. & Leinen, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **120** 7383 (1998).
- [8] Janiak, C., Scharmann, T. G., Gunther, W., Girgsdies, F., Hemling, H., Hinrichs, W. & Lentz, D. *Chem. Eur. J.*, **1**, 637 (1995).
- [9] Batten, S. R. & Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 1461 (1998).
- [10] Sluis, P. V. D. & Kroon, J. *J. Cryst. Growth*, **97**, 645 (1989).
- [11] Mesubi, M. A. *J. Mol. Struct.*, **81**, 61-71 (1982).
- [12] Carrell, C. J., Carrell, H. L., Erlebacher, J. & Glusker, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8651 (1988).
- [13] Michaelides, A. & Skoulika, S. *J. Cryst. Growth*, **94**, 208-212 (1989).
- [14] Griffith, E. A. H., Charles, N. G. & Amma, E. L. *Acta Cryst.* B38, 262-264 (1982).
- [15] Gould, R. O., Gray, A. M., Taylor P. & Walkinshaw M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5921-5927 (1985).
- [16] Chacko, K. K. & Saenger, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1708-1715 (1981)
- [17] Eisenberg, D. & Kauzmann, W. *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press: Oxford, (1969).
- [18] Stillinger, F. H. *Science*, **209**, 451-457 (1980).
- [19] G.A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding In Biological Structures*, Springer, Berlin, 1991.



- [20] Berkovitch-Yellin, Z., Mil, J. V., Addadi, L., Idelson, M., Lahav, M. & Leiserowitz, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3111-3122 (1985).
- [21] Park, K. M., Kuroda, R. & Iwamoto, T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 884-886 (1993).
- [22] Braga, D., Costa, A. L., Grepioni, F., Scaccianoce, L. & Tagliavini, E., *Organometallics*, **15**, 1084-1086 (1996).
- [23] Leonard J. Barbour, G. William Orr & Jerry L. Atwood, An intermolecular (H₂O)₁₀ cluster in a solid-state supramolecular complex, *Nature Vol. 393*, 671-673 (1998).
- [24] Kajava, A. *Biological Ice Nucleation and Its Applications*, edited by R.E. Lee, Jr., G. J. Warren & L. V. Gusta, pp. 101-114. St Paul Minnesota: APS Press, (1995).

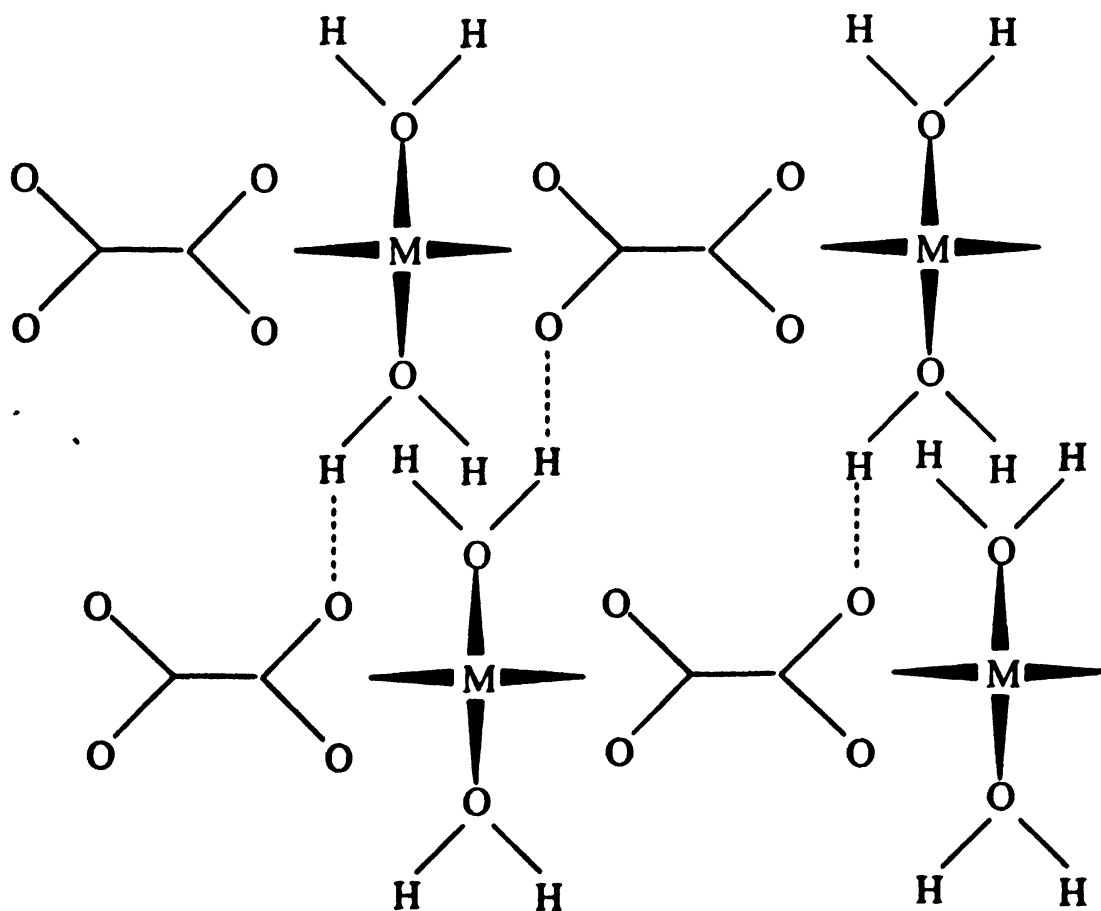


Κεφάλαιο 5°

Κρυσταλλική αρχιτεκτονική πολυμερών ένταξης του αδιπικού οξέος με δισθενή μέταλλα.

5.1. Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο προηγούμενο κεφάλαιο η συνδυασμένη χρησιμοποίηση δεσμών ένταξης και δεσμών υδρογόνου μπορεί να είναι μια αποτελεσματική στρατηγική για την κατασκευή υπερμοριακών δομών με ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες. Στην περίπτωση του τερεφθαλικού καδμίου είδαμε ότι οι αρωματικές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π ήταν καθοριστικές για το σχηματισμό της ιδιαίτερης δομής του στερεού. Η αρχιτεκτονική αυτή φαίνεται ότι δεν είναι ευνοϊκή αν θέλει κανείς να πραγματοποιήσει διατάξεις μεταλλικών κέντρων τέτοιες ώστε να επιτυγχάνεται αλληλεπίδραση (π.χ. μαγνητική) μεταξύ τους.



Σχήμα 5.1. Σχηματική παράσταση σχηματισμού πολυμερούς μέσω δεσμών ένταξης και δεσμών υδρογόνου.



Για το σκοπό αυτό σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε διανιόντα αδιπικού οξέος. Αναμέναμε ότι θα σχηματίζονταν πολυμερείς αλυσίδες του τύπου — αδιπικό — Μέταλλο — αδιπικό — όπως και στο τερεφθαλικό κάδμιο[1], η απουσία όμως αρωματικών αλληλεπιδράσεων πιθανόν να οδηγούσε σε γεφύρωση των μεταλλικών κέντρων μέσω συμπληρωματικών δεσμών υδρογόνου[2] (Σχ. 5.1).

Είναι φανερό ότι σ' αυτή την περίπτωση η γεωμετρία των δεσμών υδρογόνου θα καθόριζε και την απόσταση μέταλλο—μέταλλο και επομένως και τη δυνατότητα συνεργασίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Χρησιμοποιήσαμε τρία διαφορετικά κατιόντα για να δούμε την επίδραση της σφαίρας ένταξης στην υπερμοριακή οργάνωση της δομής. Τα δύο απ' αυτά (Ni^{2+} και Cu^{2+}) είναι παραμαγνητικά και έτσι μας δόθηκε η δυνατότητα να μελετήσουμε τη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων [3,4].

5.2. Πειραματικό μέρος

5.2.1. Σύνθεση και ανάπτυξη μονοκρυστάλλων

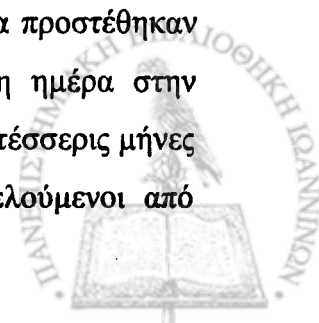
α) Αδιπικό κάδμιο (ένωση 1).

Μονοκρύσταλλοι αδιπικού καδμίου, άχρωα διαφανή και ακανόνιστα πρίσματα διαστάσεων περίπου $0.1 \times 0.1 \times 0.15$ mm, κατάλληλοι για δομική μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, παρασκευάστηκαν από αργή εξάτμιση από διάλυμα, που προέκυψε με ανάμειξη ίσων ποσοτήτων $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M και αδιπικού οξέος 0.1M στο οποίο είχε προστεθεί NaOH ώστε το pH να είναι 6.

Η στοιχειομετρική σύσταση προσδιορίστηκε από τη δομική ανάλυση με ακτίνες X. Οι κυριότερες συχνότητες απορρόφησης υπερύθρου (IR) δίνονται στον πίνακα 5.1.

β) Αδιπικός χαλκός (ενώσεις 2 και 3).

Μονοκρύσταλλοι αδιπικού χαλκού (2), διαφανείς μπλε πλάκες διαστάσεων περίπου $0.05 \times 0.2 \times 0.3$ mm, κατάλληλοι για δομική μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της πηκτής πυριτικών. Η πηκτή παρασκευάστηκε με προσθήκη 0.5 ml HNO_3 1M και 3 ml silica d = 1.06 σε 10 ml αδιπικού οξέος 0.1M ώστε το τελικό pH να είναι 6 και παρέμεινε σε δοκιμαστικό σωλήνα για να πήξει, σε θερμοκρασία δωματίου. Την επομένη ημέρα προστέθηκαν επάνω από την πηκτή 10 ml $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M. Από την επόμενη ημέρα στην διεπιφάνεια της πηκτής άρχισε να σχηματίζεται πράσινη σκόνη. Μετά τέσσερις μήνες από την πράσινη σκόνη άρχισαν να σχηματίζονται θύσανοι αποτελούμενοι από



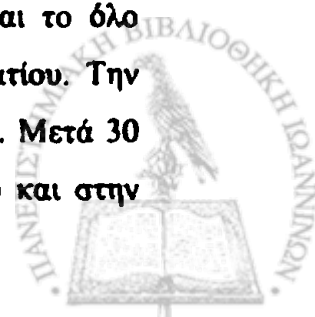
κρυστάλλους αδιτικού χαλκού χρώματος μπλε και η ανάπτυξή τους ολοκληρώθηκε σε ένα μήνα. Ένα μήνα αργότερα, στο ίδιο σωλήνα παρατηρήσαμε την δημιουργία και άλλων θυσάνων από κρυστάλλους αδιτικού χαλκού (ένωση 3) χρώματος τυρκουάζ, πλάκες διαστάσεων περίπου $0.05 \times 0.1 \times 0.3$ mm, διαφορετικής μορφολογίας από τους μπλε κρυστάλλους. Πρέπει να σημειώσουμε ότι μετά συνολική παρέλευση έξι μηνών όλη η ποσότητα της αρχικής πράσινης σκόνης μετατρέπεται είτε ολοκληρωτικά σε θυσάνους μπλε αδιτικού χαλκού είτε σε λιγότερες περιπτώσεις, εν μέρει σε μπλε και εν μέρει σε τυρκουάζ κρυστάλλους. Η στοιχειομετρική σύσταση των κρυστάλλων προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ.

Η παρασκευή της κόνεως της ένωσης (2), έγινε με ανάδευση για 5 min, 40 ml διαλύματος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.5M και 40 ml διαλύματος αδιτικού οξέος 0.5 M του οποίου το pH με την βοήθεια στερεού NaOH έφθασε την τιμή 6. Ξεπλύναμε το ίζημα με άφθονο κρύο νερό και το αφήσαμε να ξηραθεί στον αέρα. Το φάσμα υπερύθρου είναι ίδιο με αυτό των μονοκρυστάλλων και δίνεται στον πίνακα 5.I. Επίσης η στοιχειακή ανάλυση (πίνακας 5.II) βρίσκεται σε συμφωνία με τη σύσταση που βρέθηκε με ακτίνες-Χ. Τέλος, το πειραματικό φάσμα περίθλασης κόνεως βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτό που υπολογίσαμε με προσομοίωση χρησιμοποιώντας τα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα. (Σχ. 5.2).

Η παρασκευή κόνεως της ένωσης (3) έγινε ως εξής: Αναμιγνύονται 40 ml αδιτικού οξέος 0.5 M, pH=6.1 με 135 ml οξικού χαλκού 0.2 M (δηλ ο οξικός χαλκός βρίσκεται σε περίσσεια) και κατόπιν πλένουμε πολύ καλά το ίζημα με χλιαρό (60°C) νερό. Το φάσμα IR (πίνακας 5.I) είναι ίδιο με αυτό των μονοκρυστάλλων και η στοιχειακή ανάλυση (πίνακας 5.II) συμφωνεί με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας. Επίσης το φάσμα περίθλασης κόνεως που προσομοιώσαμε βρίσκεται σε καλή συμφωνία με το πειραματικό (Σχ. 5.3).

γ) Αδιτικό νικέλιο (ένωση 4).

Μονοκρύσταλλοι αδιτικού νικελίου χρώματος πρασίνου ανοικτού, διαφανείς παραλληλεπίπεδες πλάκες διαστάσεων περίπου $0.05 \times 0.2 \times 0.3$ mm, κατάλληλοι για δομική μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της πηκτής πυριτικών. Η πηκτή παρασκευάστηκε με προσθήκη 0.5 ml HNO_3 1M και 2.5 ml silica d = 1.06 σε 10 ml αδιτικού οξέος 0.3M ώστε pH=6.5 και το όλο παρέμεινε στο δοκιμαστικό σωλήνα για να πήξει, σε θερμοκρασία δωματίου. Την επομένη ημέρα προσθέσαμε επάνω από την πηκτή 10 ml $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.3M. Μετά 30 ημέρες σχηματίστηκαν κρύσταλλοι αδιτικού νικελίου, διαλυτοί στο νερό και στην



αιθανόλη όχι όμως σε μίγμα νερού- αιθανόλης. Ο σχηματισμός τους επιταχύνεται και οι κρύσταλλοι μεγαλώνουν περισσότερο αν μετά τις είκοσι ημέρες αλλάξουμε το υπερκείμενο υγρό με αιθανόλη.

Η παρασκευή της κόνεως έγινε με προσθήκη 40 ml διαλύματος $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.5M σε 40 ml διαλύματος αδιπικού οξέος 0.5 M του οποίου το pH με την βοήθεια στερεού NaOH έφθασε την τιμή 6.15 και ανάδευση για 10 min. Το όλο αφέθηκε σε ένα κρυσταλλωτήρι για 20 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου και με εξάτμιση έδωσε σκόνη αποτελούμενη από μικρούς κρυστάλλους. Ξεπλύναμε με νερό 20 °C και το αφήσαμε να ξηραθεί. Αφού ξηράθηκε το λειοτριβήσαμε και συνεχίσαμε την ξήρανση σε ρεύμα αέρος στους 40 °C για 7 ώρες.

Το φάσμα IR είναι ίδιο με αυτό των μονοκρυστάλλων (πίνακας 5.I) και η στοιχειακή ανάλυση (πίνακας 5.II) σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας. Επίσης το φάσμα κόνεως ακτίνων-X που προσομοιώσαμε είναι σε καλή συμφωνία με το πειραματικό (Σχ. 5.4).

5.2.2. Συλλογή δεδομένων και επίλυση κρυσταλλικής δομής

Η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο Crystal Logic Dual Goniometer με μονοχρωματική ακτινοβολία MoK α . Τρεις πρότυπες ανακλάσεις που ελέγχονταν κάθε 97 ανακλάσεις έδειξαν μεταβολή μικρότερη από 3% κατά την διάρκεια του πειράματος. Στα πειραματικά δεδομένα έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και απορρόφησης. Η δομή επιλύθηκε με το πρόγραμμα SHELXS-86[5]. Η βελτιστοποίηση έγινε με το πρόγραμμα SHELXL-93[6]. Όλα τα άτομα πλην των υδρογόνων θεωρήθηκε ότι έχουν ανισότροπη θερμική κίνηση. Στους πίνακες 5.1(α-δ) συνοψίζονται οι κρυσταλλογραφικές μετρήσεις. Στους πίνακες 5.2(α-δ) δίδονται οι τελικές παράμετροι θέσεως και οι θερμικές παράμετροι των ατόμων.



Πίνακας 5.1 Απορροφήσεις των φασμάτων υπερόθρου (IR) των αδιπικών συμπλόκων (cm^{-1})

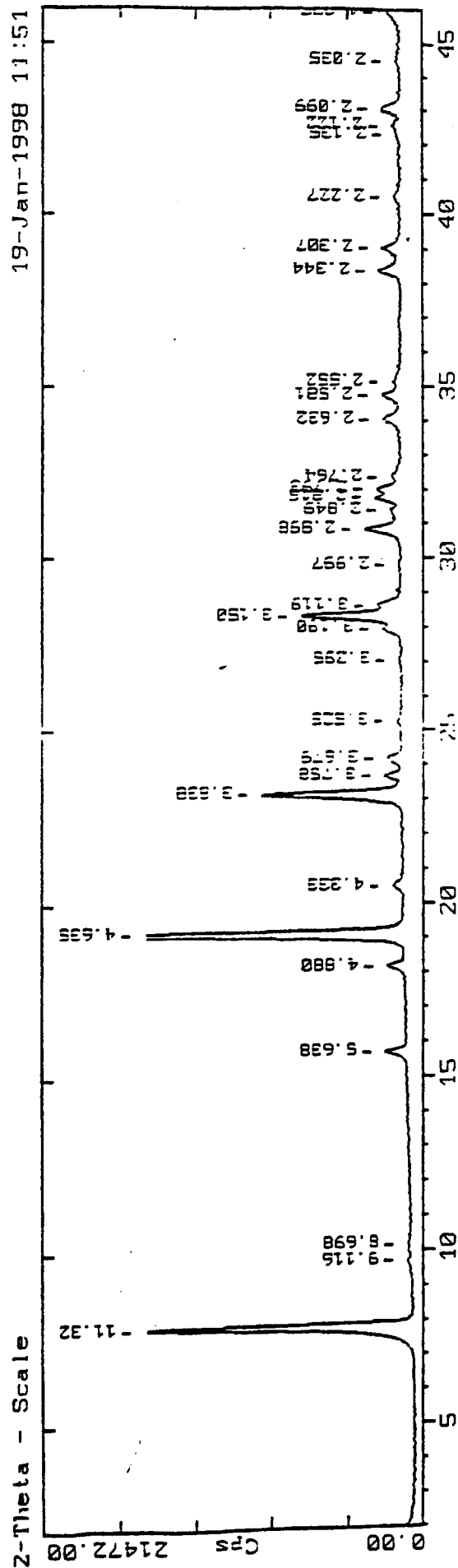
1	2	3	4
3450 m, br	2930 s, br	3170 s, br	3480 s
2905 m	1570 s	2910 sh	3060 s, br
1545 s	1450 m	1520 s	2940 s
1525 s	1382 s	1427 s	1520 s
1405 s	1300 s	1385 s	1450 m
1305 m	1272 m	1310 m	1420 m
1265 w	1195 m	1192 m	1400 s
1165 w		955 w	1320 m
1140 w			1280 m
915 w			1125 m
			910 m
			890 m
			770 m

Όπου: s: strong, m: medium, w: weak, br: broad, sh: shoulder

Πίνακας 5.Π Αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων των αδιπικών συμπλόκων

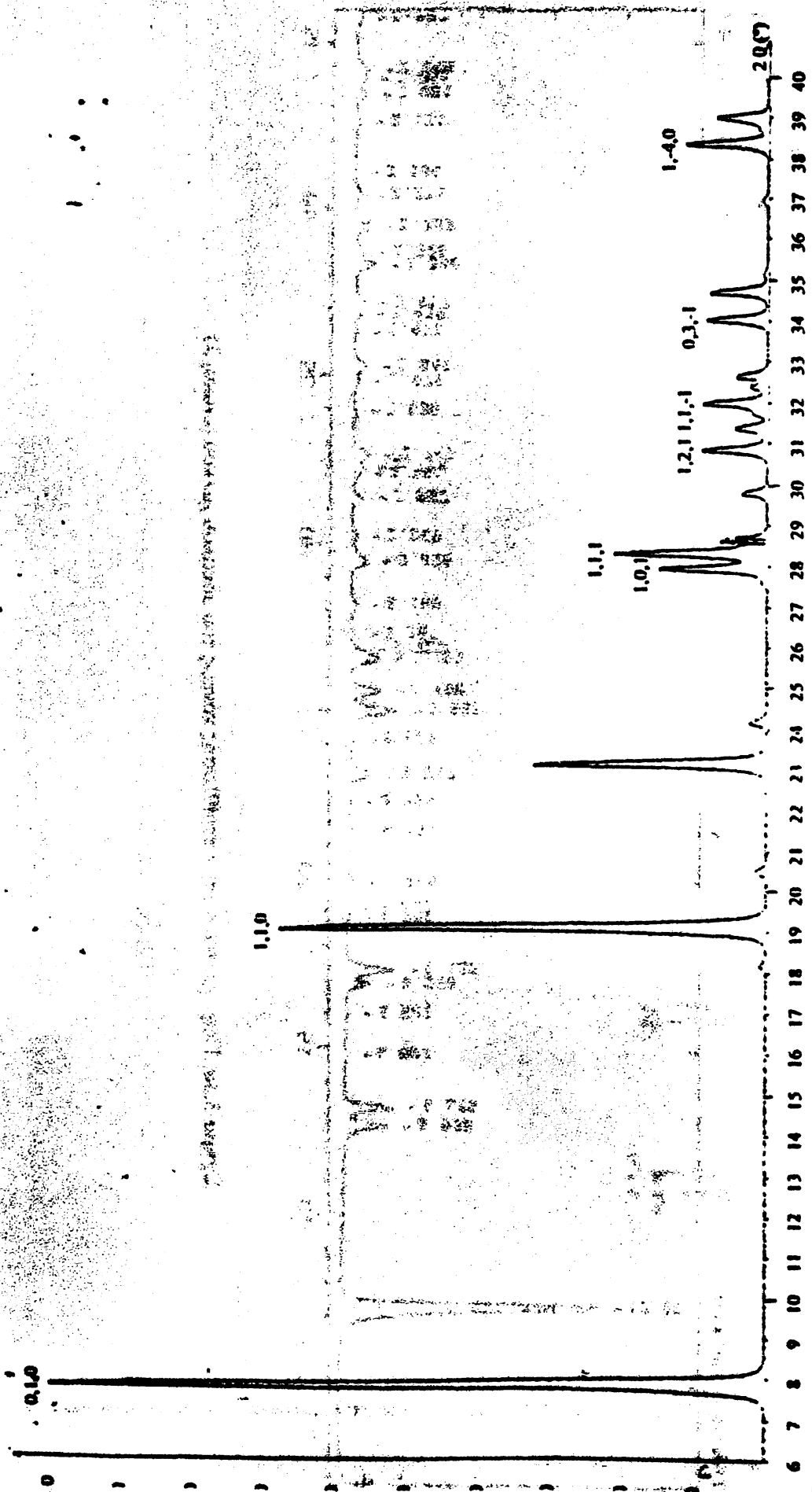
Ένωση	2		3		4	
	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.
C	29.55	29.25	24.64	24.94	26.19	26.05
H	4.90	4.95	4.45	4.88	5.82	5.77





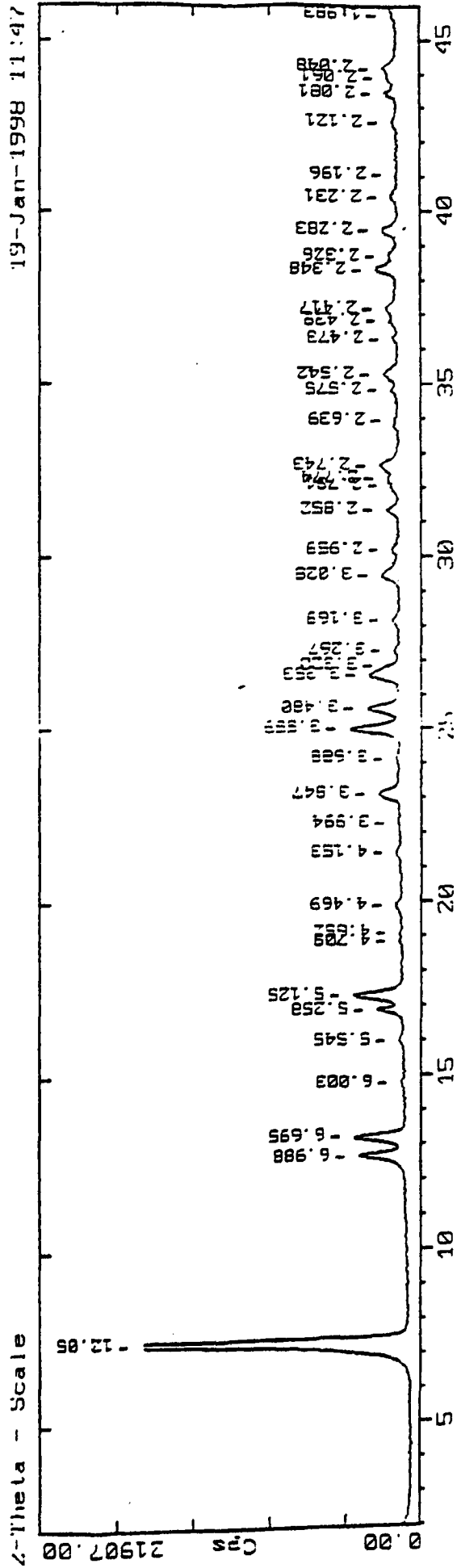
Σχήμα 5.2α. Πειραματικό φάσμα περίθλασης κόνεως του αδιπτικού γαλκού (ένωση 2).





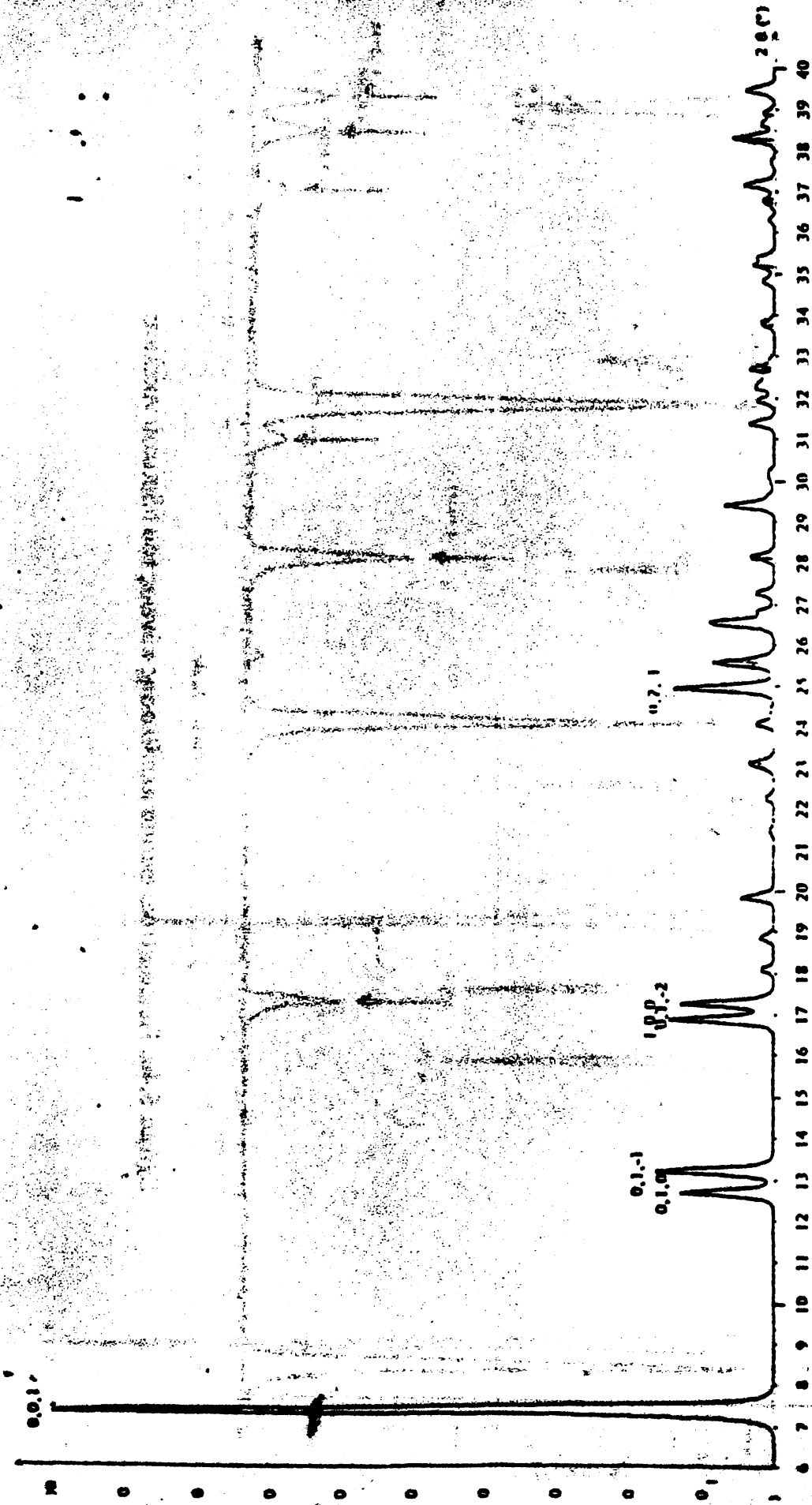
Σχήμα 5.2β. Προσομοίωση φάσματος περιθλασης κόνεως του αδιπικού χαλκού (ένωση 2).





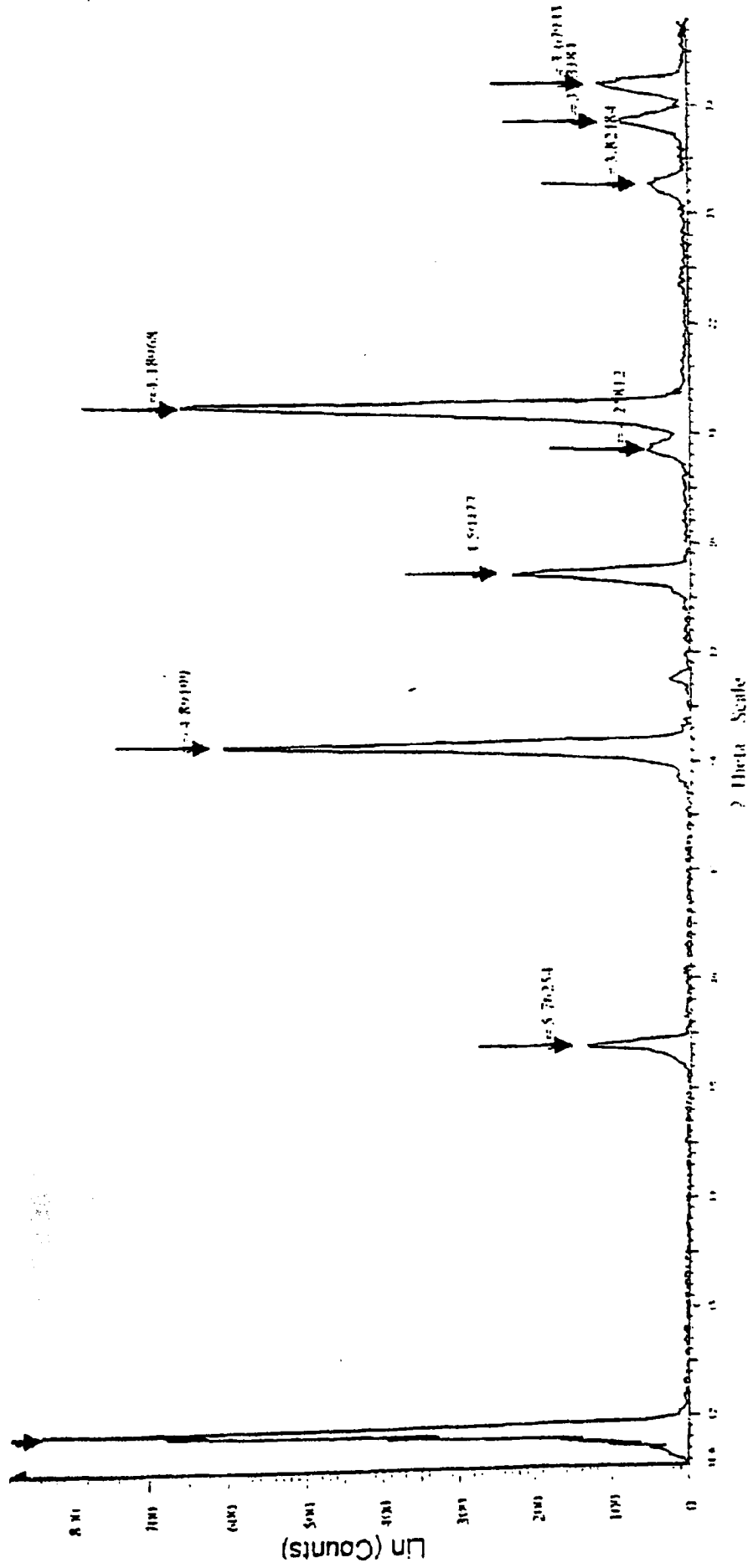
Σχήμα 5.3α. Πειραματικό φάσμα περίθλασης κόνεως του αδιπικού χαλκού (ένωση 3).



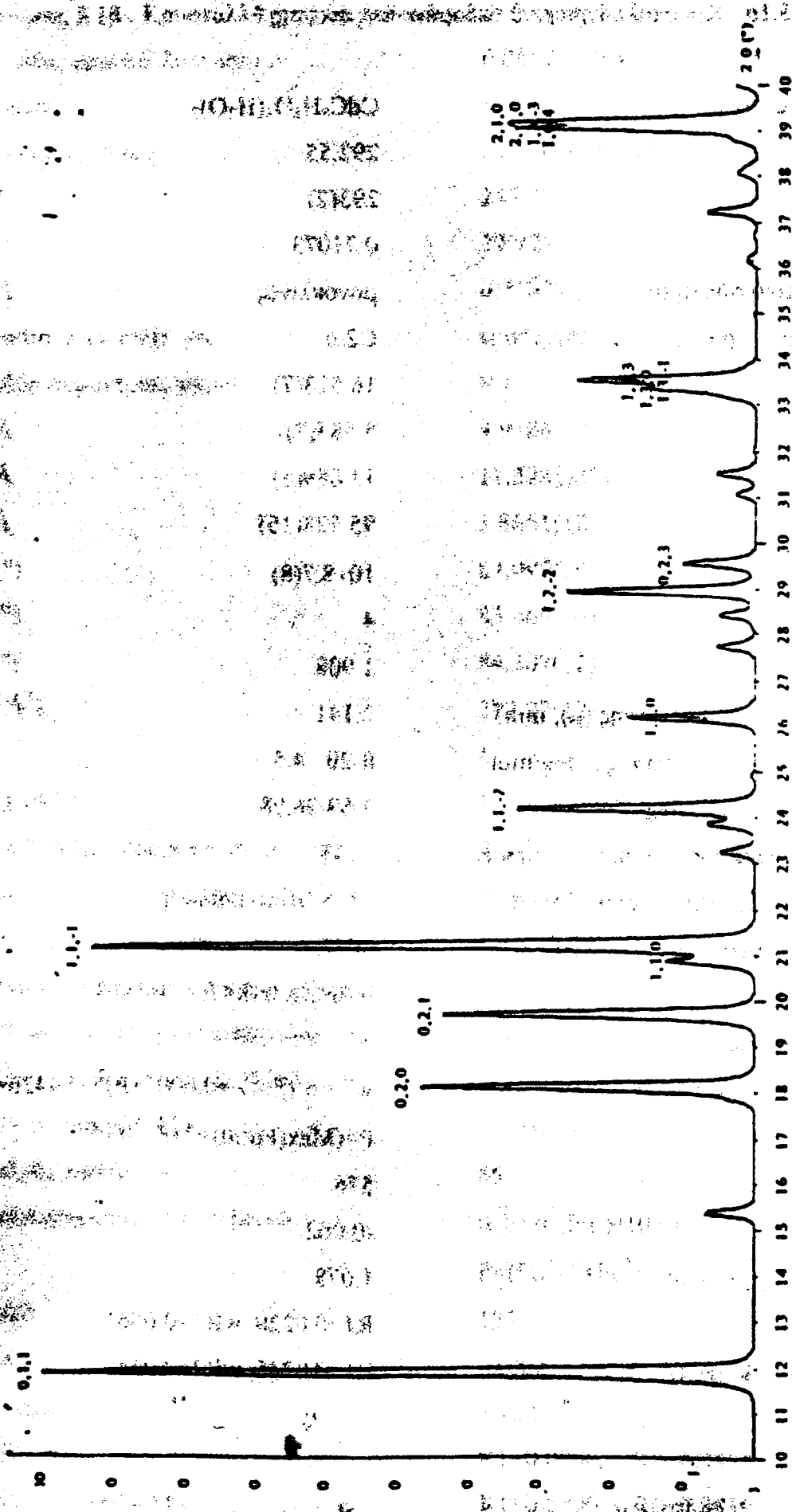


Σχήμα 5.3β. Προσομοίωση φάσματος περίθλασης κόνεως του αδιπικού χαλκού (ένωση 3).





Σχήμα 5.4α. Πειραματικό φάσμα περίθλασης κόνεως του αδιπικού νικελίου



Σχήμα 5.4β. Προσομείωση φάσματος περίθλασης κόνεως του αδιπικού νικελίου



Πίνακας 5.1α . Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 1

Εμπειρικός τύπος	$\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
MB	292.55
Θ, K	293(2)
$\lambda, \text{\AA}$	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$C2/c$
$a, \text{\AA}$	16.523(7)
$b, \text{\AA}$	5.585(2)
$c, \text{\AA}$	11.089(5)
$\beta, (^\circ)$	95.528(15)
$V, \text{\AA}^3$	1018.7(8)
Z	4
$d_0, \text{g cm}^{-3}$	1.908
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm^{-1}	2.141
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ -2 θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ , deg	3.69-26.98
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	1143
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	1105 [$R_{\text{int}}=0.0847$]
Αριθμός ανακλάσεων [$I > 2\sigma(I)$]	1042
Περιοχή δεικτών hkl	$0 < h < 20, 0 < k < 7, -14 < l < 14$
Αριθμός παραμέτρων	84
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	$w^{-1} = \sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0000 * P)^2 + 0.4426 * P$ όπου $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$
F(000)	576
$[\Delta/\sigma]_{\text{max}}$	-0.002
Goodness of fit on F^2	1.078
R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1=0.0220, wR2=0.0561$
R (όλα τα δεδομένα)	$R1=0.0245, wR2=0.0580$



Πίνακας 5.1β . Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 2

Μέγεθος κρυστάλλων, mm	0.05×0.2×0.3
Χρώμα	μπλε
Εμπειρικός τύπος	$\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$
ΜΒ	243.70
Θ,Κ	293(2)
λ, Å	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P 1
a, Å	4.9286(17)
b, Å	11.3281(39)
c, Å	3.8661(12)
α, (°)	87.090(10)
β, (°)	83.469(10)
γ, (°)	84.307(12)
V, (Å ³)	213.22(12)
Z	1
d ₀ (g cm ⁻³)	1.898
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	2.557
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ-2θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ, deg	1.81-25.00
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	1488
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	744
Αριθμός ανακλάσεων [I>2σ(I)]	741
Περιοχή δεικτών hkl	-5<h<5, -13<k<13, -4<l<4
Αριθμός παραμέτρων	85
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	$w^{-1} = \sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0195 \cdot P)^2 + 0.993 \cdot P$ όπου $P = (\text{Fo}^2 + 2 \cdot \text{Fc}^2) / 3$
F(000)	125
[Δ/σ] _{max}	-0.002
Goodness of fit on F ²	1.122
R (I>2σ(I))	R1=0.0200, wR2=0.0535
R (όλα τα δεδομένα)	R1=0.0200, wR2=0.0535



Πίνακας 5.1γ . Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 3

Μέγεθος κρυστάλλων, mm	0.05×0.1×0.3
Χρώμα	Τυρκουάζ
Εμπειρικός τύπος	$\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$
MB	586,96
Θ,Κ	293(2)
λ, Å	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P $\bar{1}$
a, Å	5.727(3)
b, Å	7.455(4)
c, Å	12.648(6)
α, (°)	97.702(14)
β, (°)	104.157(13)
γ, (°)	106.435(13)
V, (Å ³)	490.1(4)
Z	1
d_θ (g cm ⁻³)	1.989
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	3.296
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ-2θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ, deg	1.70-24.99
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	1913
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	1722
Αριθμός ανακλάσεων [I>2σ(I)]	1442
Περιοχή δεικτών hkl	0<h<6, -8<k<8, -15<l<14
Αριθμός παραμέτρων	181
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	$w^{-1} = \sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0365 * \text{P})^2 + 1.2959 * \text{P}$ όπου $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2 * \text{Fc}^2) / 3$
F(000)	299
[Δ/σ] _{max}	0.098
Goodness of fit on F ²	1.145
R (I>2σ(I))	R1=0.0381, wR2=0.0937
R (όλα τα δεδομένα)	R1=0.0494, wR2=0.1039



Πίνακας 5.16 . Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης 4

Μέγεθος κρυστάλλων, mm	0.05×0.2×0.3
Χρώμα	πράσινο ανοικτό
Εμπειρικός τύπος	NiC ₆ H ₈ O ₄ (H ₂ O) ₄
ΜΒ	274.90
Θ,Κ	293(2)
λ, Å	1.54180
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 ₁ /c
a, Å	4,7809(11)
b, Å	9.780(2)
c, Å	11.648(3)
β, (°)	98.927(8)
V, (Å ³)	538.1(2)
Z	2
d _θ (g cm ⁻³)	1.697
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	2.878
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ-2θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ, deg	5.94-65.00
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	1027
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	911
Αριθμός ανακλάσεων [I>2σ(I)]	827
Περιοχή δεικτών hkl	0<h<5, 0<k<11, -13<l<13
Αριθμός παραμέτρων	102
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	w ⁻¹ = σ ² (F _o ²)+(0.0955*P) ² +0.2591*P όπου P=(F _o ² +2*F _c ²)/3
F(000)	288
[Δ/σ] _{max}	0.011
Goodness of fit on F ²	1.099
R δεικτών (I>2σ(I))	R1=0.0476, wR2=0.1271
R δεικτών (όλα τα δεδομένα)	R1=0.0512, wR2=0.1319



Πίνακας 5.2α . Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων της ένωσης 1

άτομο	x	y	z	U(eq)
Cd	0.0000	0.15999(4)	0.2500	0.03067(11)
OW	-0.0840(2)	-0.1047(4)	0.3222(2)	0.0431(5)
O1	0.0621(2)	0.2352(5)	0.4432(2)	0.0507(6)
O2	0.09592(13)	0.4648(4)	0.2970(2)	0.0401(4)
C1	0.1022(2)	0.4086(6)	0.4074(2)	0.0379(6)
C2	0.1568(3)	0.5458(9)	0.4986(3)	0.0654(12)
C3	0.2220(2)	0.6894(7)	0.4501(3)	0.0490(8)
H2A	0.1810(39)	0.4338(128)	0.5661(59)	0.120(21)
H2B	0.1107(39)	0.6921(115)	0.5157(60)	0.114(23)
H3A	0.2574(38)	0.5653(119)	0.4117(52)	0.110(19)
H3B	0.2021(31)	0.8099(86)	0.3933(47)	0.080(16)
HWA	-0.0715(30)	-0.1396(74)	0.3931(47)	0.066(14)
HWB	-0.0890(33)	-0.2282(104)	0.2936(49)	0.082(17)

$U(eq) = 1/3[U_{11} + U_{22} + U_{33}]$

Πίνακας 5.2β. Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων της ένωσης 2

άτομο	x	y	z	U(eq)
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.02585(15)
O1	-0.2941(3)	0.12593(12)	0.0484(4)	0.0293(3)
OW	0.2022(4)	0.07577(14)	0.3252(4)	0.0298(3)
O2	-0.0613(3)	0.24981(13)	-0.3091(4)	0.0331(3)
C1	-0.2586(4)	0.2299(2)	-0.0946(5)	0.0234(4)
C2	-0.4762(4)	0.3279(2)	0.0164(5)	0.0237(4)
C3	-0.3851(4)	0.4522(2)	-0.0521(5)	0.0234(4)
HWA	0.3374(67)	0.0932(26)	0.2523(75)	0.041(8)
HWB	0.1244(63)	0.1268(27)	0.3962(73)	0.040(8)
H2A	-0.5278(51)	0.3161(22)	0.2604(69)	0.034(6)
H2B	-0.6271(54)	0.3160(22)	-0.0967(64)	0.032(6)
H3A	-0.3210(49)	0.4646(21)	-0.2915(65)	0.030(6)
H3B	-0.2217(55)	0.4619(22)	0.0646(64)	0.034(6)



Πίνακας 5.2γ. Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων της ένωσης 3

άτομο	x	y	z	U(eq)
Cu1	0.0000	0.5000	0.5000	0.0164(2)
Cu2	0.42239(10)	0.35228(7)	0.39454(4)	0.0183(2)
OW1	0.3015(5)	0.4051(4)	0.5250(2)	0.0178(6)
OW2	0.1608(7)	0.1050(5)	0.3221(3)	0.0275(8)
OW3	0.2959(7)	0.7895(5)	0.5004(3)	0.0224(7)
O1	0.0404(6)	0.5687(5)	0.6579(2)	0.0238(7)
O2	0.5391(6)	0.3362(5)	0.2626(3)	0.0290(8)
C1	0.2335(9)	0.6235(6)	0.7406(4)	0.0214(10)
C2	0.1873(10)	0.6424(8)	0.8538(4)	0.0255(10)
C3	0.4236(10)	0.7223(8)	0.9548(4)	0.0264(10)
C4	0.3578(10)	0.7352(8)	1.0642(4)	0.0260(11)
C5	0.5943(10)	0.8146(8)	1.1654(4)	0.0262(11)
C6	0.5486(9)	0.8406(6)	1.2775(4)	0.0195(9)
O3	0.3249(6)	0.8016(5)	1.2837(3)	0.0287(8)
O4	0.7443(6)	0.9014(5)	1.3644(3)	0.0268(8)
HW2A	0.055(12)	0.064(8)	0.356(5)	0.031(16)
HW2B	0.209(14)	0.031(10)	0.297(6)	0.04(2)
HW3A	0.280(10)	0.896(8)	0.530(4)	0.021(13)
HW3B	0.321(10)	0.786(8)	0.452(5)	0.014(16)
H2A	0.089(10)	0.711(7)	0.852(4)	0.017(13)
H2B	0.082(12)	0.517(9)	0.854(5)	0.037(16)
H3A	0.528(10)	0.650(7)	0.958(4)	0.019(13)
H3B	0.530(12)	0.839(9)	0.953(5)	0.036(16)
H4A	0.251(13)	0.824(9)	1.064(5)	0.045(17)
H4B	0.279(11)	0.624(9)	1.073(4)	0.027(14)
H5A	0.686(11)	0.928(9)	1.159(5)	0.031(15)
H5B	0.690(12)	0.738(9)	1.164(5)	0.038(17)

Πίνακας 5.2δ. Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων της ένωσης 4

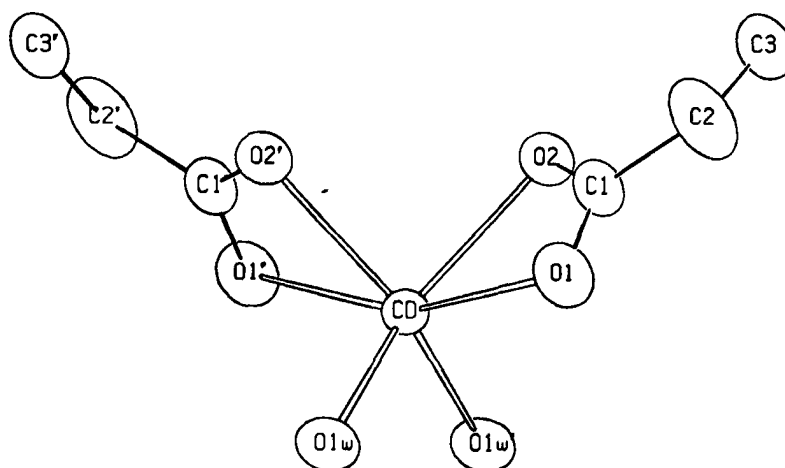
άτομο	x	y	z	U(eq)
Ni	0.0000	0.5000	0.5000	0.0201(3)
OW1	-0.1957(5)	0.3228(2)	0.5398(2)	0.0279(5)
OW2	0.2547(5)	0.3829(2)	0.4105(2)	0.0291(5)
O1	0.2998(5)	0.4800(2)	0.6466(2)	0.0284(5)
O2	0.1195(5)	0.3172(2)	0.7466(2)	0.0369(6)
C1	0.2964(6)	0.4098(3)	0.7382(2)	0.0251(6)
C2	0.5170(7)	0.4423(4)	0.8413(3)	0.0344(7)
C3	0.3893(7)	0.4760(4)	0.9506(3)	0.0291(7)
HW1A	-0.1191(80)	0.3073(37)	0.6174(32)	0.035(9)
HW1B	-0.3567(77)	0.3287(36)	0.5400(28)	0.022(8)
HW2A	0.3670(76)	0.4232(38)	0.3829(30)	0.028(9)
HW2B	0.1933(96)	0.3218(52)	0.3683(38)	0.052(13)
H2A	0.6474(89)	0.3510(48)	0.8690(35)	0.053(11)
H2B	0.6080(99)	0.5172(41)	0.8192(38)	0.042(12)
H3A	0.2859(73)	0.4084(36)	0.9796(30)	0.031(9)
H3B	0.2485(93)	0.5506(50)	0.9318(36)	0.050(11)



5.3. Περιγραφή κρυσταλλικών δομών

5.3.1. Αδιπικό κάδμιο (ένωση 1)

Στο αδιπικό κάδμιο τα ιόντα του Cd τοποθετούνται σε άξονα συμμετρίας δευτέρας τάξεως (θέση Wyckoff (d)). Είναι ενταγμένα οκταεδρικά με έξι οξυγόνα, (Σχ. 5.5), από τα οποία τα δύο (OW και το συμμετρικό του), ανήκουν σε μόρια ύδατος και δύο άλλα (O1, O2 και τα συμμετρικά τους), ανήκουν σε δύο αδιπικά διανιόντα. Τα έξι οξυγόνα σχηματίζουν παραμορφωμένη τετραγωνική διπυραμίδα. Η τετραγωνική βάση ορίζεται από τρία καρβοξυλικά οξυγόνα και ένα νερό ενώ στις δύο κορυφές της βρίσκονται ένα νερό και ένα O2. Τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών που παρατίθενται στον Πίνακα 5.3α είναι στην περιοχή εκείνων που κανονικά αναμένουμε για αυτή την γεωμετρία ένταξης με υποκαταστάτες οξυγόνα [7].



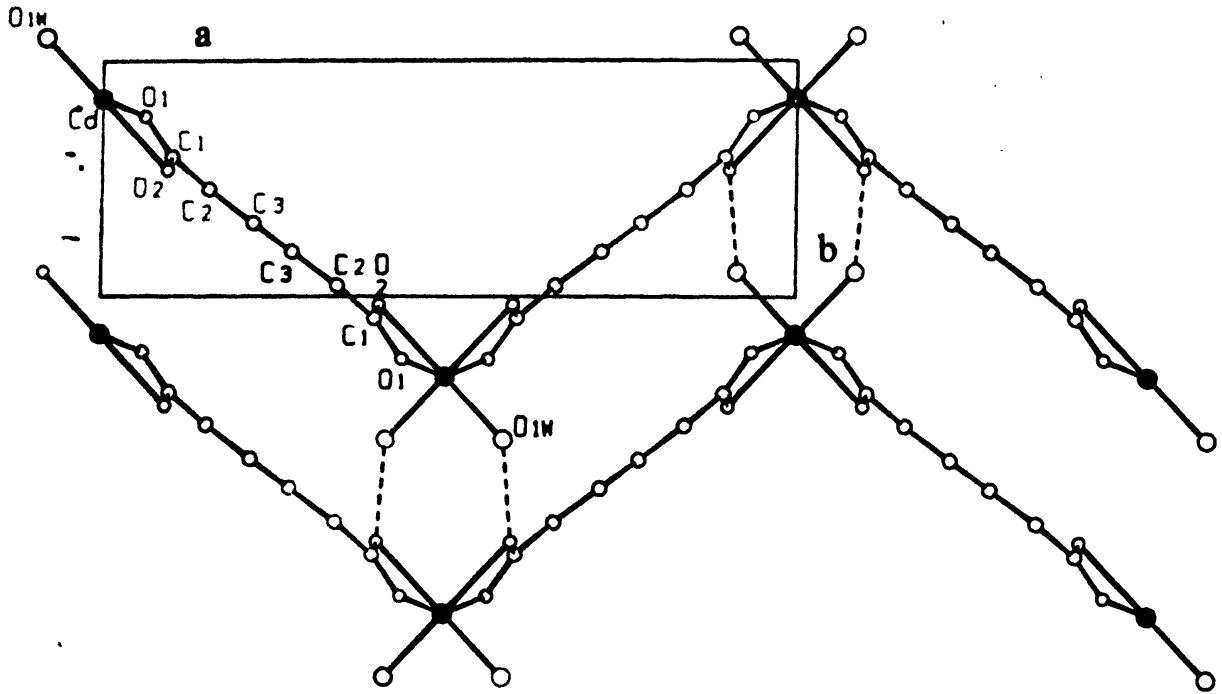
Σχήμα 5.5. Σχέδιο ORTEP της ένταξης του ιόντος του Cd στο $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$

Πίνακας 5.3α . Μήκη (σε Å) και γωνίες (σε °) των δεσμών ένταξης στην ένωση 1.

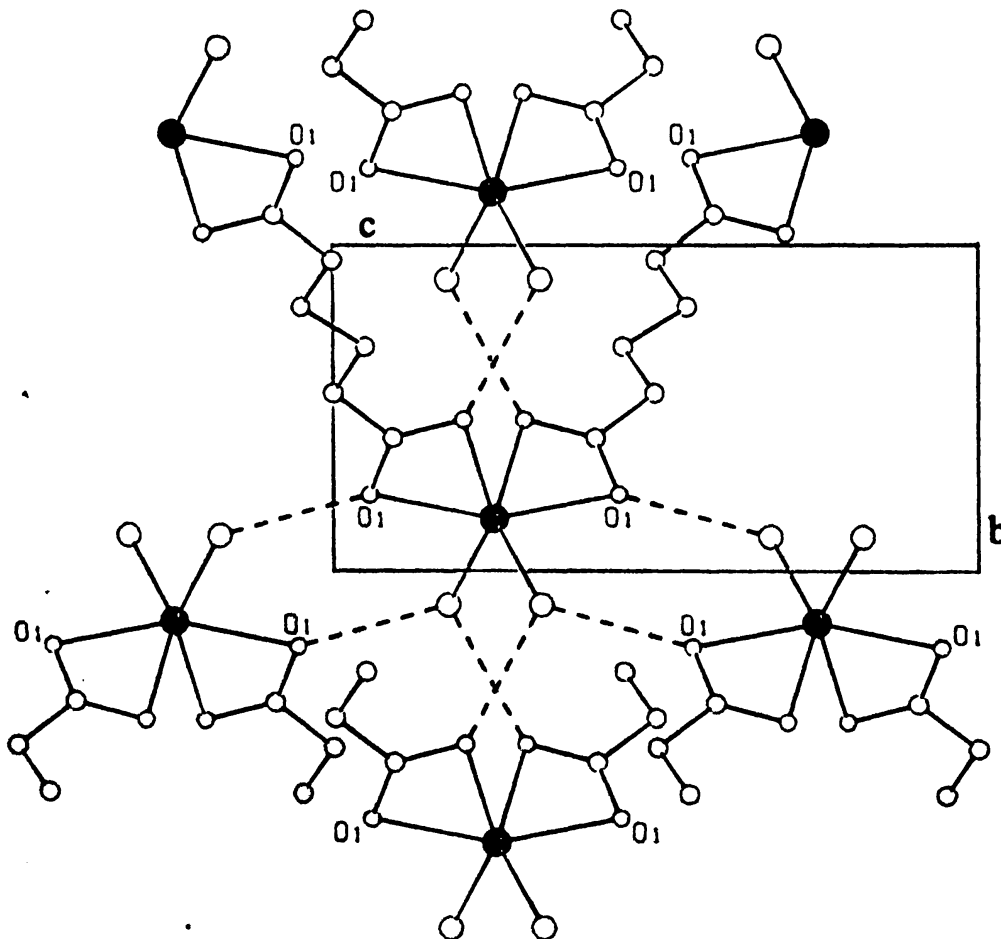
Cd-OW	2.229(2)	Cd-O1(a)	2.323(2)
Cd-OW(a)	2.229(2)	Cd-O2	2.350(2)
Cd-O1	2.323(2)	Cd-O2(a)	2.350(2)
OW-Cd-OW(a)	96.92(13)	O1-Cd-O2(a)	107.60(9)
OW-Cd-O1	91.36(8)	O1(a)-Cd-O2(a)	55.64(7)
OW(a)-Cd-O1	102.48(10)	OW-Cd-O2	146.17(8)
OW-Cd-O1(a)	102.48(10)	OW(a)-Cd-O2	97.48(9)
OW(a)-Cd-O1(a)	91.36(8)	O1-Cd-O2	55.64(7)
O1-Cd-O1(a)	159.16(14)	O1(a)-Cd-O2	107.60(9)
OW-Cd-O2(a)	97.48(9)	O2(a)-Cd-O2	87.15(11)
OW(a)-Cd O2(a)	146.17(8)		

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a): -x,y,0.5-z

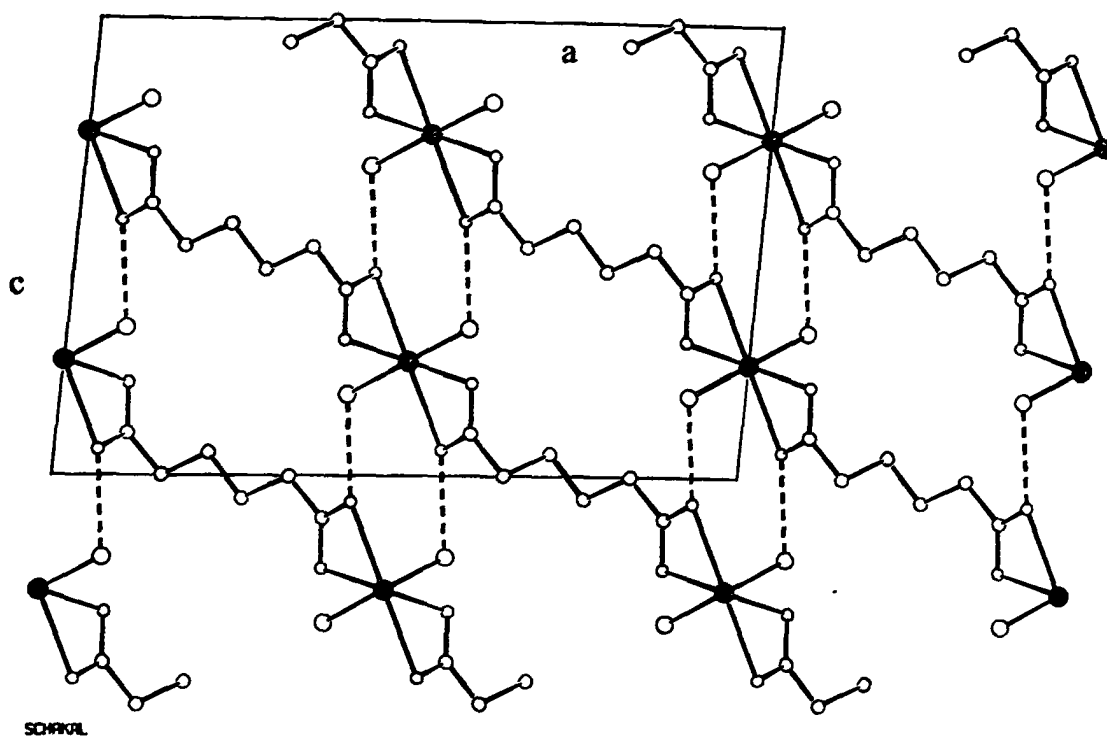




Σχήμα 5.6. Μεταλλο-οργανικές αλυσίδες στην ένωση $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.



Σχήμα 5.7. Δύο ομάδες αλυσίδων στο $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Η δεύτερη ομάδα προκύπτει από την πρώτη μέσω της συμμετρίας $[-x, -y, 1-z]$



Σχήμα 5.8. Μεταλλο-οργανικές αλυσίδες στο $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Πίνακας 5.4α. Δεσμοί υδρογόνου, αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °) στο $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$

D—H...A	D...A	H...A	D—H...A
OW—HWB...O2(a)	2.742(3)	1.98	173.4
OW—HWA...O1(b)	2.692(3)	1.88	169.9
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) $-x, y-1, 0.5-z$		(b) $-x, -y, 1-z$	

Και οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του αδιπικού διανιόντος συμμετέχουν στην ένταξη, δρώντας κατά χηλικό διδοντικό τρόπο, που επικρατεί στις ενώσεις του καδμίου με καρβοξυλικά οξέα[8], και γεφυρώνουν τα κατιόντα ώστε να σχηματίσουν zig-zag μέταλλο-οργανικές αλυσίδες (Σχ. 5.6). Η προβολή των αλυσίδων στο επίπεδο ac είναι παράλληλο προς την διαγώνιο του επιπέδου ac(Σχ. 5.8).

Παρόμοιες αλυσίδες έχουν παρατηρηθεί και στη δομή του τερεφθαλικού καδμίου,[1] αλλά στην περίπτωση αυτή η δομή είναι τελείως διαφορετική. Οι αλυσίδες είναι συνδεδεμένες μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου και κατά την κατεύθυνση του άξονα b και κατά την κατεύθυνση του άξονα c, δίνοντας χαρακτήρα 3D στη δομή. Τα synthons[9] που αντιστοιχούν στις δυο αυτές διευθύνσεις είναι

διαφορετικές. Κατά την διεύθυνση του άξονα b δύο άτομα δότες συνδεδεμένα με το ίδιο μέταλλο αλληλεπιδρούν με δύο συμπληρωματικά άτομα δέκτες τα οποία είναι συνδεδεμένα με ένα γειτονικό μεταλλικό κέντρο (Σχ. 5.6). Η απόσταση Cd - Cd κατ' αυτή την διεύθυνση ισούται με το μήκος του άξονα b (5.585 Å). Το γράφημα (graph-set[10] που περιγράφει αυτή τη σύνθεση είναι $R_2^2(8)$). Κατά την διεύθυνση του άξονα c η οργάνωση των δεσμών υδρογόνου περιγράφεται από το ίδιο graph-set, αλλά σ' αυτή την περίπτωση, το μεταλλικό κέντρο διαθέτει ένα ζεύγος ατόμων δότη/δέκτη (Σχ. 5.8). Η απόσταση των μεταλλικών κέντρων ισούται με το ήμισυ του άξονα c (5.544 Å) διότι οι γειτονικές αλυσίδες σχετίζονται με κέντρο συμμετρίας.

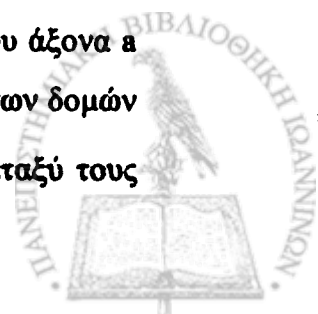
Τα μόρια του νερού τοποθετούνται ανάμεσα στις αλυσίδες και εμπλέκονται σαν δότες πρωτονίων σε δύο δεσμούς υδρογόνου. Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.3α και 5.4α.

Κάθε αλυσίδα συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με τέσσερις γειτονικές (Σχ. 5.7). Στην παρούσα εργασία οι δεσμοί υδρογόνου παίζουν ασφαλώς ένα σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση των μεταλλο-οργανικών αλυσίδων και στο σχηματισμό της 3D δομής.

5.3.2. Αδιπικός χαλκός (ένωση 2)

Τα ιόντα του Cu τοποθετούνται σε κέντρα συμμετρίας στη θέση (0,0,0). Είναι εντάγμένα τετραγωνικά με τέσσερα οξυγόνα (Σχ. 5.10), από τα οποία τα δύο ανήκουν σε δύο μόρια νερού και τα δύο σε δυο καρβοξυλομάδες που ενώνονται μονοδοντικά. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το άτομο του Cu παρατίθενται στον Πίνακα 3β και είναι στην περιοχή των αναμενόμενων για την δεδομένη γεωμετρία ένταξης και υποκαταστάτες οξυγόνα[11].

Οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του αδιπικού διανιόντος γεφυρώνουν τα κατιόντα σχηματίζοντας μεταλλο-οργανικές αλυσίδες (Σχ. 5.11). Οι αλυσίδες αυτές είναι παράλληλες προς την διαγώνιο του επιπέδου ab. Τα μόρια του νερού OW, τοποθετούνται ανάμεσα στις αλυσίδες και συμμετέχουν σαν δότες πρωτονίων σε δύο δεσμούς υδρογόνου. Μεταλλο-οργανικές γειτονικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου του τύπου OW—HWA...O1 κατά την διεύθυνση του άξονα a και σχηματίζουν μεταλλο-οργανικά φύλλα (Σχ. 5.11). Το graph set αυτών των δομών είναι $C(4)[R_2^2(8)]$ Τα μεταλλο-οργανικά "φύλλα" συνδέονται περαιτέρω μεταξύ τους

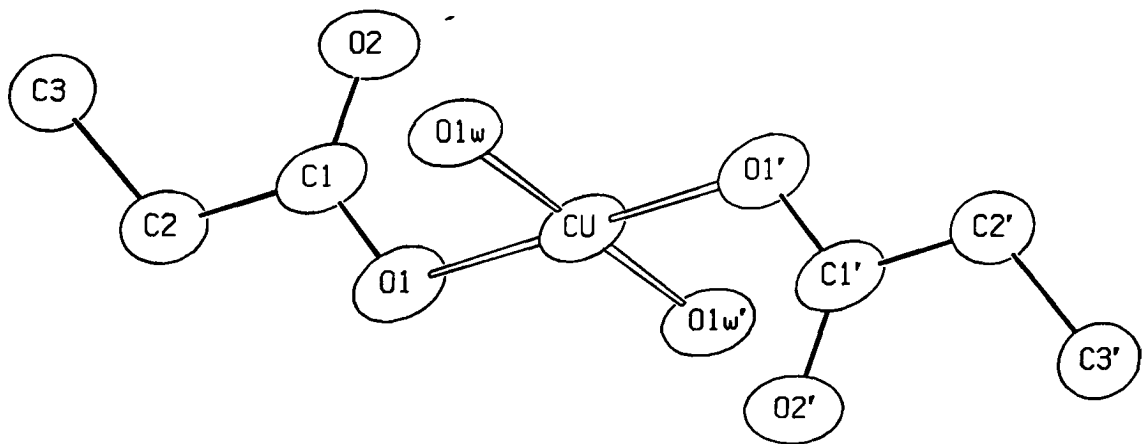


κατά την διεύθυνση του άξονα c με δεσμούς υδρογόνου του τύπου $OW-HWB \cdots O2$ (Σχ. 5.12). Το graph set των δεσμών αυτών είναι $C(6) [R_2^2(12)]$. Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.3β και 5.4β. Στερεοσκοπική άποψη της δομής φαίνεται στο σχήμα 5.13.

Πίνακας 5.3β. Μήκη δεσμών ένταξης (σε Å) και γωνίες (σε °) για το $CuC_6H_8O_4(H_2O)_2$

Cu-O1	1.9305(14)	Cu-OW	1.968(2)
O1-Cu-O1(a)	180.0	OW(a)-Cu-OW	180.0
O1(a)-Cu-OW	89.19(7)	O1-Cu-OW	90.81(7)

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a): $-x, -y, -z$



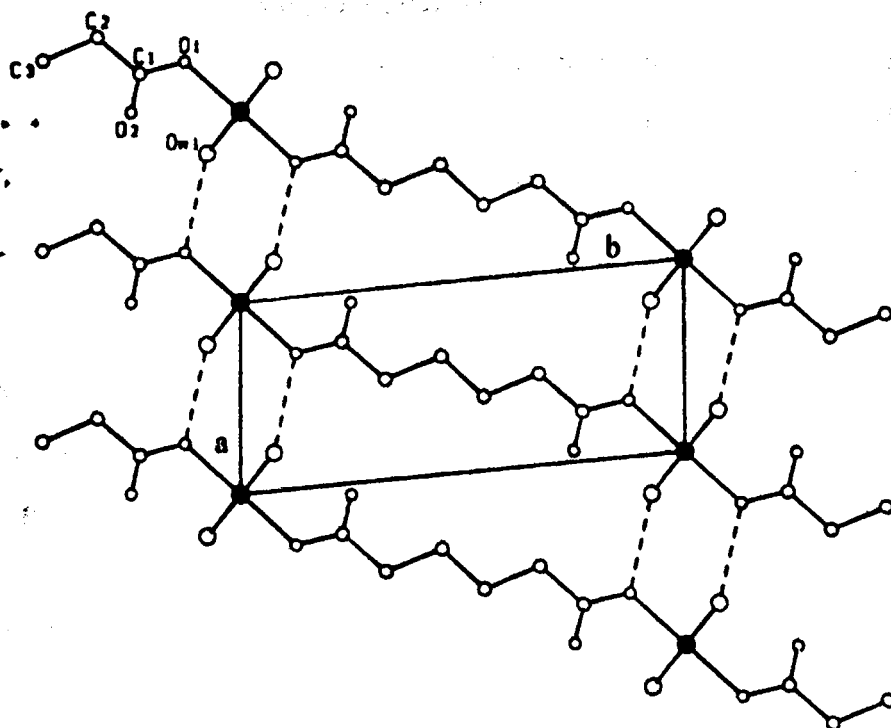
Σχήμα 5.10. Σχέδιο ORTEP της ένταξης του ιόντος του χαλκού στο $CuC_6H_8O_4(H_2O)_2$

Πίνακας 5.4β. Αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °) των δεσμών υδρογόνου στο $CuC_6H_8O_4(H_2O)_2$

D—H...A	D...A	H...A	D—H...A
OW—HWA...O1(b)	2.692(2)	1.96	175.3
OW—HWB...O2(c)	2.632(2)	1.94	166.7

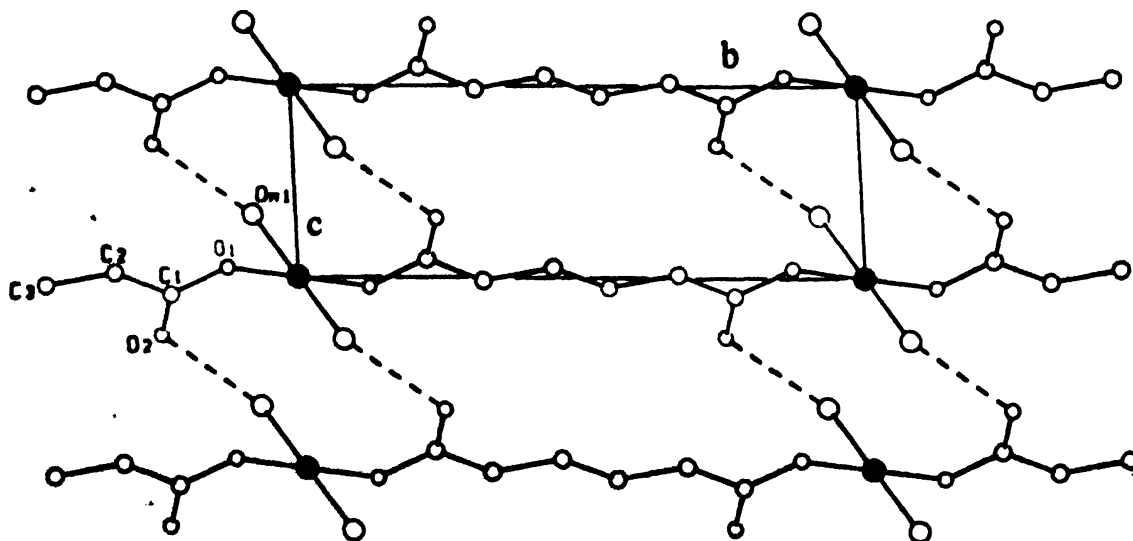
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (b) $x+1, y, z$ (c) $x, y, 1+z$





ΣΧΗΜΑ

- Σχήμα 5.11. Απεικόνιση μεταλλο-οργανικού φύλλου στο $\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Οι μαύροι κύκλοι παριστάνουν ιόντα χαλκού και οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου του τύπου $\text{OW}-\text{HWA} \cdots \text{O1}$.

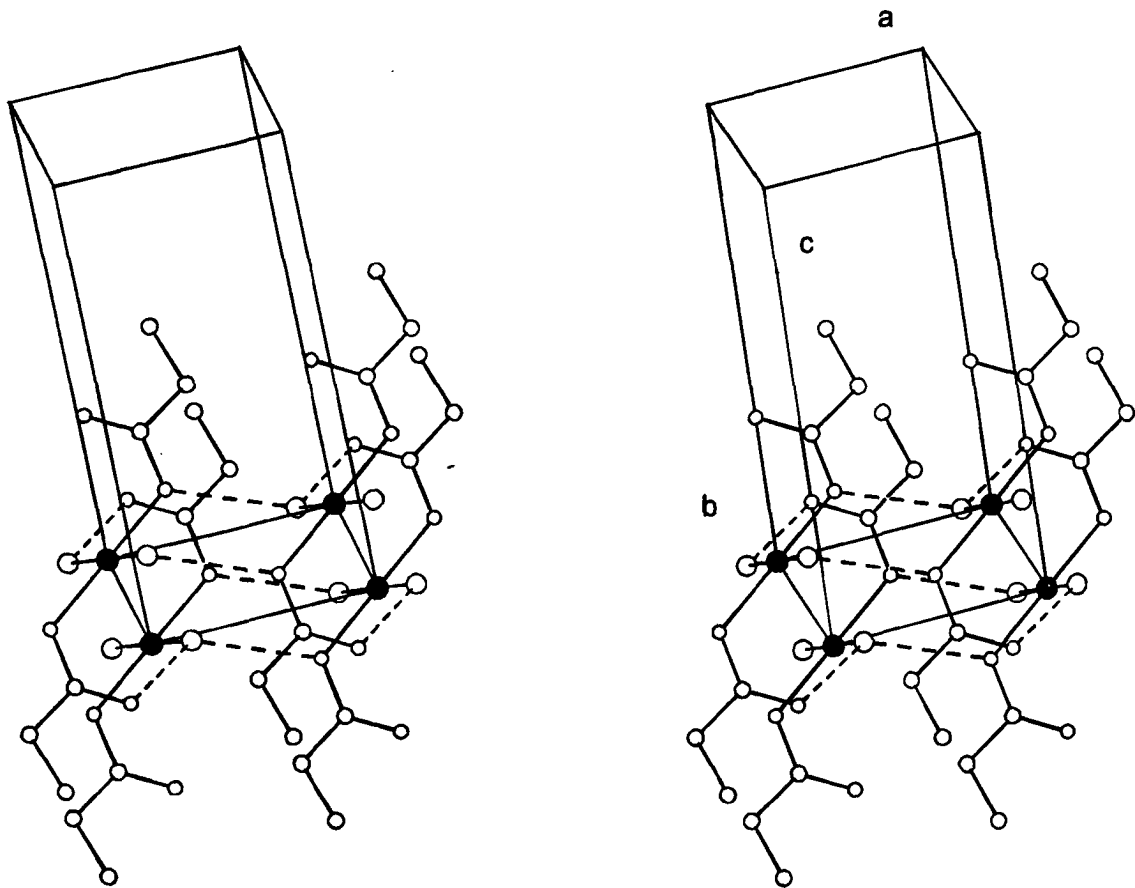


ΣΧΗΜΑ

- Σχήμα 5.12. Απεικόνιση διαδοχικών μεταλλο-οργανικών φύλλων στο $\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Οι μαύροι κύκλοι παριστάνουν ιόντα χαλκού και οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου του τύπου $\text{OW}-\text{HWB} \cdots \text{O2}$.



Μέσω των δεσμών υδρογόνου οι οποίοι είναι αρκετά ισχυροί (όλοι έχουν μήκος μικρότερο από 2.7 Å) σχηματίζεται ένα 3D πολυμερές. Αυτό άλλωστε βρίσκεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι του μπλε αδιπικού χαλκού είναι συμπαγές υλικό και δεν χωρίζεται σε φύλλα.



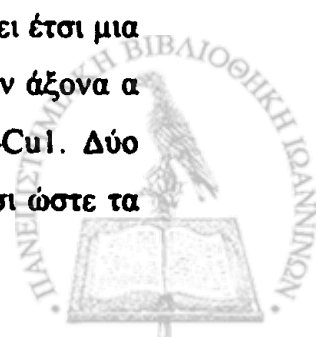
Σχήμα 5.13. Στερεοσκοπική απεικόνιση του $\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

5.3.3. Αδιπικός χαλκός (ένωση 3)

Σ' αυτή την ένωση (τυρκουάζ), έχουμε ιόντα χαλκού (Cu1) που τοποθετούνται σε κέντρο-συμμετρίας στη θέση (0, 0.5, 0.5) και εντάσσονται οκταεδρικά με έξι οξυγόνα, και ιόντα χαλκού (Cu2) που εντάσσονται πενταεδρικά με πέντε οξυγόνα (Σχ. 5.14). Το άτομο του (Cu1) γεφυρώνεται με ένα γειτονικό άτομο (Cu2) μέσω ενός μ-μορίου νερού (OW2), ενός μ-υδροξονίου (O5), και μιας μ-καρβοξυλικής ομάδας (-OCO) (Σχ.5.15). Το υδροξόνιο επίσης γεφυρώνει και τα δύο άτομα χαλκού Cu1 και Cu2 με άλλο ένα άτομο Cu2. Τα διμερή Cu2-Cu2 είναι τοποθετημένα γύρω από κέντρο συμμετρίας. Η ανάλυση των γωνιών για τον προσδιορισμό του σχήματος του πολυέδρου ένταξης του Cu2, χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του Reedijk et al.[12] δίνει την τιμή $\tau=0.08$. Η προσέγγιση εφαρμόζεται σε δομές με αριθμό ένταξης πέντε σαν δείκτης του βαθμού τριγωνικότητας στη συνεχή δομική σειρά μεταξύ τριγωνικής διπυραμιδικής (1bp) και τετραγωνικής πυραμιδικής (sp). Για μια τέλεια γεωμετρία sp το $\tau=0$. Συνεπώς, η γεωμετρία γύρω από τον Cu2 είναι σχεδόν τέλεια πυραμιδική. Δύο τετραγωνικές πυραμίδες αυτού του τύπου ενώνονται μεταξύ τους, έχοντας κοινή μια πλευρά της βάσης της πυραμίδας, για να σχηματίσουν το επίπεδο διμερές Cu2—O5—Cu2—O5. Η απόσταση μετάλλου-μετάλλου στα διμερή Cu2-Cu2 και Cu1-Cu2 είναι 3.397 και 3.053 Å αντίστοιχα, ενώ η απόσταση μεταξύ διμερών Cu1-Cu2 είναι 3.397 Å.

Στον Cu1 τα δύο οξυγόνα (O1) ανήκουν σε δύο αδιπικά διανιόντα, τα δύο (O5) σε υδροξύλια και τα άλλα δύο (OW2) σε μόρια νερού. Στον Cu2 το ένα οξυγόνο (O2) ανήκει σε αδιπικό διανιόν, τα δύο (O5) σε υδροξύλια και τα άλλα δύο (OW1 και OW2) σε μόρια νερού. Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από τα άτομα Cu παρατίθενται στον Πίνακα 5.3γ και είναι στην περιοχή των αναμενόμενων για την δεδομένη γεωμετρία ένταξης και υποκαταστάτες οξυγόνα.

Οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του αδιπικού ιόντος είναι διαφορετικές ως προς τον τρόπο σύνδεσης. Τα O1 και O2 ενώνονται μόνο με χαλκό με δεσμούς ένταξης ενώ τα O3 και O4 μόνο με νερά μέσω δεσμών υδρογόνου. Γειτονικά αδιπικά διανιόντα γεφυρώνονται με τα ιόντα χαλκού όπως φαίνεται στο σχήμα 5.15. Προκύπτει έτσι μια μεταλλοοργανική ταινία η οποία εκτείνεται μέσω δεσμών ένταξης κατά τον άξονα α στην οποία έχουμε διαδοχή ιόντων χαλκού Cu1-Cu2-Cu2-Cu1-Cu2-Cu2-Cu1. Δύο παράλληλες διαδοχικές μεταλλοοργανικές ταινίες είναι μετατοπισμένες έτσι ώστε τα



O3 και O4 της μιας να βρίσκονται κάτω από τα O1 και O2 της άλλης και συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου των οποίων το γράφημα (graph set) έχει τύπο $C34(14)[R_4^4(16)]$ ενώ η ακολουθία των δεσμών στο δακτύλιο $[R_4^4(16)]$ είναι bcdebcde.

Πίνακας 5.3γ. Μήκη δεσμών ένταξης (σε Å) και γωνίες (σε °) για το $Cu_3(C_6H_8O_4)_2(OH)_2(H_2O)_4$

Cu1-O1	1.933(3)	Cu2-O2	1.946(3)
Cu1-O5	2.016(3)	Cu2-OW1	1.948(4)
Cu1-OW2	2.335(4)	Cu2-O5	1.974(3)
		Cu2-O5(b)	1.977(3)
		Cu2-OW2(b)	2.404(4)
O1(a)-Cu1-O1	180.000(1)	O2-Cu2-OW1	87.63(16)
O1-Cu1-O5(a)	86.65(13)	O2-Cu2-O5	171.71(14)
O1-Cu1-O5	93.35(13)	OW1-Cu2-O5	97.31(15)
O5(a)-Cu1-O5	180.000(1)	O2-Cu2-O5(b)	93.66(14)
O1(a)-Cu1-OW2	86.38(14)	OW1-Cu2-O5(b)	176.31(14)
O1-Cu1-OW2	93.62(14)	O5-Cu2-O5(b)	81.83(13)
O5(a)-Cu1-OW2	95.63(13)	O2-Cu2-OW2(b)	96.52(15)
O5-Cu1-OW2	84.37(13)	OW1-Cu2-OW2(b)	93.02(15)
OW2-Cu1-OW2(a)	180.0	O5-Cu2-OW2(b)	89.89(13)
		O5(b)-Cu2-OW2(b)	83.40(13)

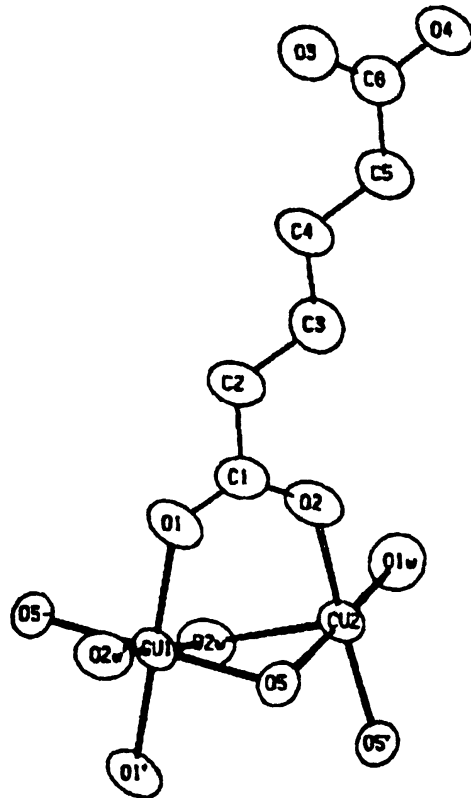
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a): -x, 1-y, 1-z (b): 1-x, 1-y, 1-z

Πίνακας 5.4γ. Αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °) για το $Cu_3(C_6H_8O_4)_2(OH)_2(H_2O)_4$

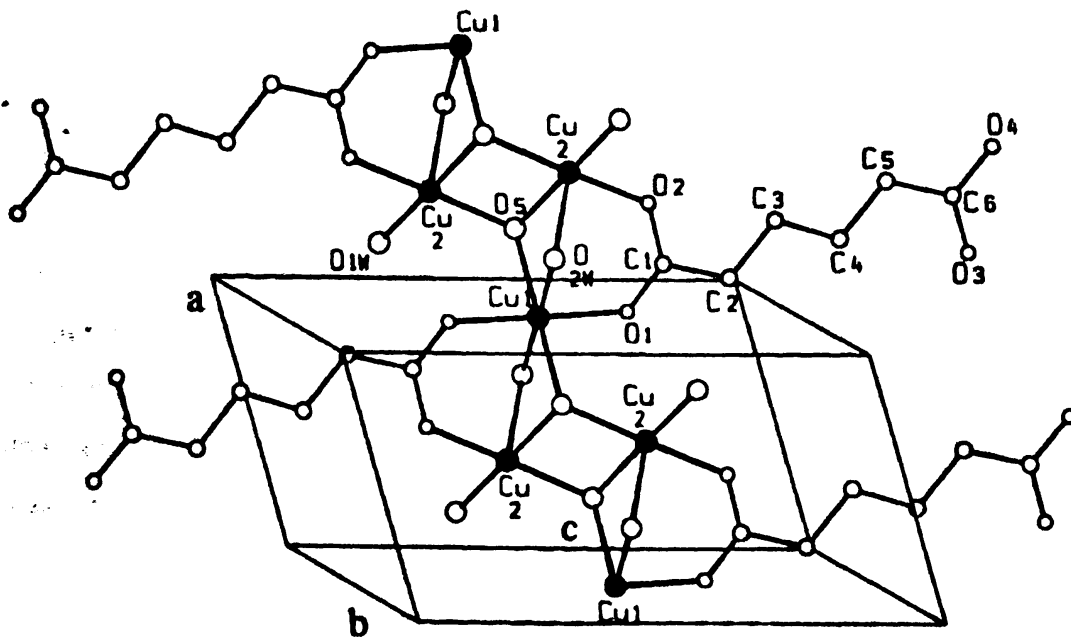
D—H...A	D...A	H...A	D—H...A
OW1—HW2B...O3(a)	2.714(6)	2.00	158.1
OW1—HW2A...O4(b)	2.659(5)	1.88	153.1
OW2—HW3B...O3(c)	2.798(5)	2.15	165.7
OW2—HW3A...O4(d)	2.779(5)	1.94	162.4

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a): x, y-1, z-1 (b): x-1, y-1, z-1
(c): x, y, z-1 (d): 1-x, 2-y, 2-z



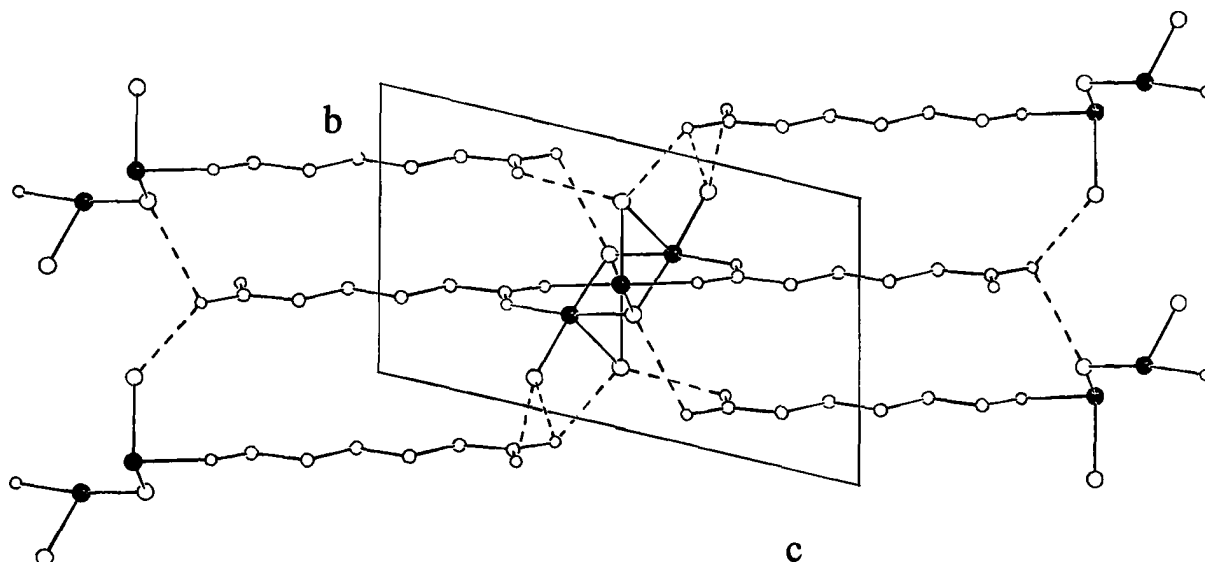


Σχήμα 5.14. Σχέδιο ORTEP της ένταξης των (Cu1) και (Cu2) στο $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$



Σχήμα 5.15. Απεικόνιση μεταλλο-οργανικής ταινίας στο $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

Οι μαύροι κύκλοι παριστάνουν ιόντα χαλκού.



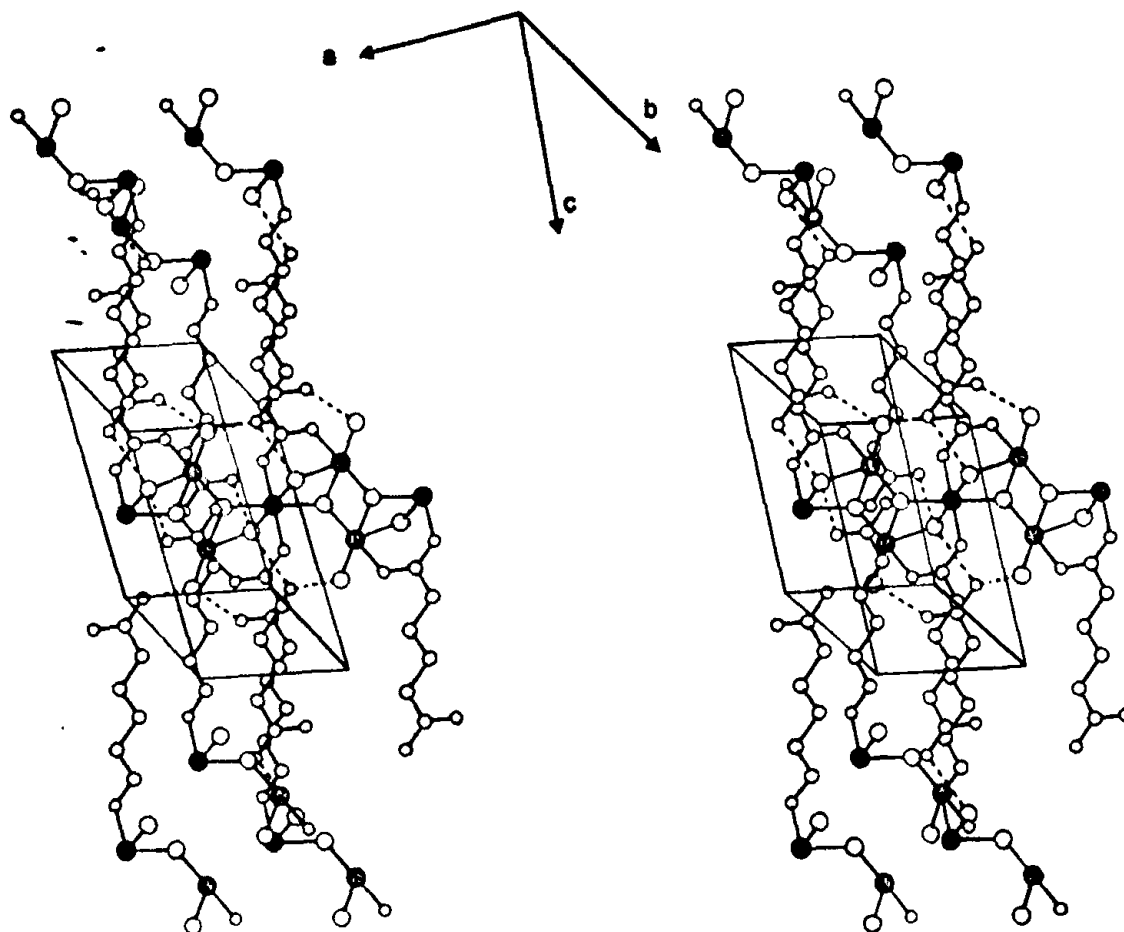
SCHAKAL

Σχήμα 5.16. Απεικόνιση διαδοχικών μεταλλο-οργανικών ταινιών στο $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Οι μαύροι κύκλοι παριστάνουν ιόντα χαλκού και οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

Τα μόρια νερού βρίσκονται ανάμεσα στις μεταλλοοργανικές ταινίες και συνδέονται μέσω δεσμών ένταξης με τα ιόντα του χαλκού. Επίσης, σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα καρβοξυλικά οξυγόνα O3 και O4 γεφυρώνοντας έτσι τρεις γειτονικές ταινίες. Αποτέλεσμα αυτού είναι να σταθεροποιείται η δομή και κατά τις άλλες διευθύνσεις δηλαδή κατά τους άξονες b και c (Σχ. 5.16). Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους πίνακες 5.3γ και 5.4. Στο σχήμα 5.17 φαίνεται η δομή του συμπλόκου στο χώρο.

Οι δεσμοί υδρογόνου στην παρούσα εργασία ασφαλώς παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση των μεταλλο-οργανικών ταινιών και τον σχηματισμό ενός 2D πολυμερούς. Επειδή, κατά την διεύθυνση του άξονα a έχουμε μόνο δεσμούς ένταξης ενώ κατά τις διευθύνσεις των αξόνων b και c μόνο σχετικά ασθενείς δεσμούς υδρογόνου οι κρύσταλλοι του τυρκουάζ αδιπτικού χαλκού δεν είναι συμπαγές υλικό και χωρίζεται σε φύλλα.





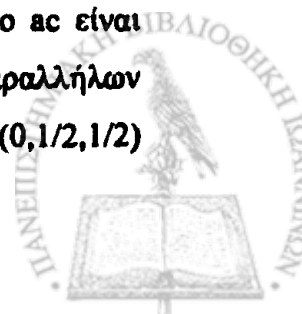
SCHMIDT

Σχήμα 5.17. Στερεοσκοπική απεικόνιση του $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

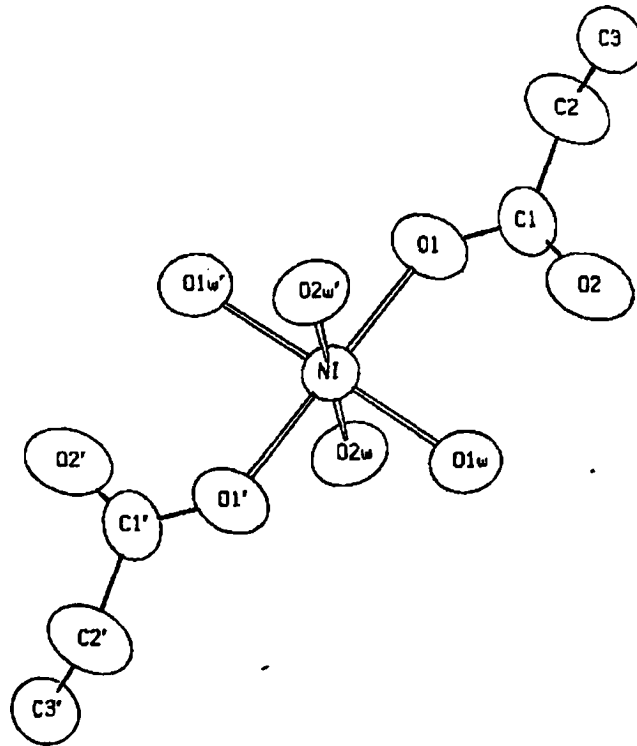
5.3.4. Αδιπτικό νικέλιο (ένωση 4)

Τα ιόντα του Ni τοποθετούνται σε κέντρα συμμετρίας και είναι ενταγμένα οκταεδρικά με έξι οξυγόνα (Σχ. 5.18), από τα οποία τα τέσσερα ανήκουν σε τέσσερα μόρια νερού (OW1, OW2 και τα συμμετρικά τους) και τα δύο σε ισάριθμες καρβοξυλομάδες που ενώνονται μονοδοντικά (O1 και το συμμετρικό του).

Το ισημερινό επίπεδο του οκταέδρου ορίζεται από τα τέσσερα οξυγόνα νερού και στις δύο κορυφές του βρίσκονται το O1, και το συμμετρικό του. Τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών παρατίθενται στον πίνακα 5.3δ και είναι στην περιοχή εκείνων που κανονικά περιμέναμε για αυτή την γεωμετρία ένταξης με υποκαταστάτες οξυγόνα[13]. Και οι δύο καρβοξυλικές ομάδες του αδιπτικού διανιόντος συμμετέχουν στην ένταξη και γεφυρώνουν τα κατιόντα ώστε να σχηματίσουν μεγάλου μήκους μέταλλο-οργανικές αλυσίδες (Σχ. 5.19), που η προβολή τους στο επίπεδο ac είναι παράλληλη προς την διαγώνιο του επιπέδου ac. Υπάρχουν δύο ομάδες παραλλήλων μεταξύ τους αλυσίδων, εκείνες των οποίων το νικέλιο βρίσκεται στην θέση $(0, 1/2, 1/2)$



και εκείνες των οποίων το νικέλιο βρίσκεται στην θέση (0,0,0). Η δεύτερη προκύπτει από την πρώτη μέσω της συμμετρίας [$x, -y+1/2, z-1/2$].



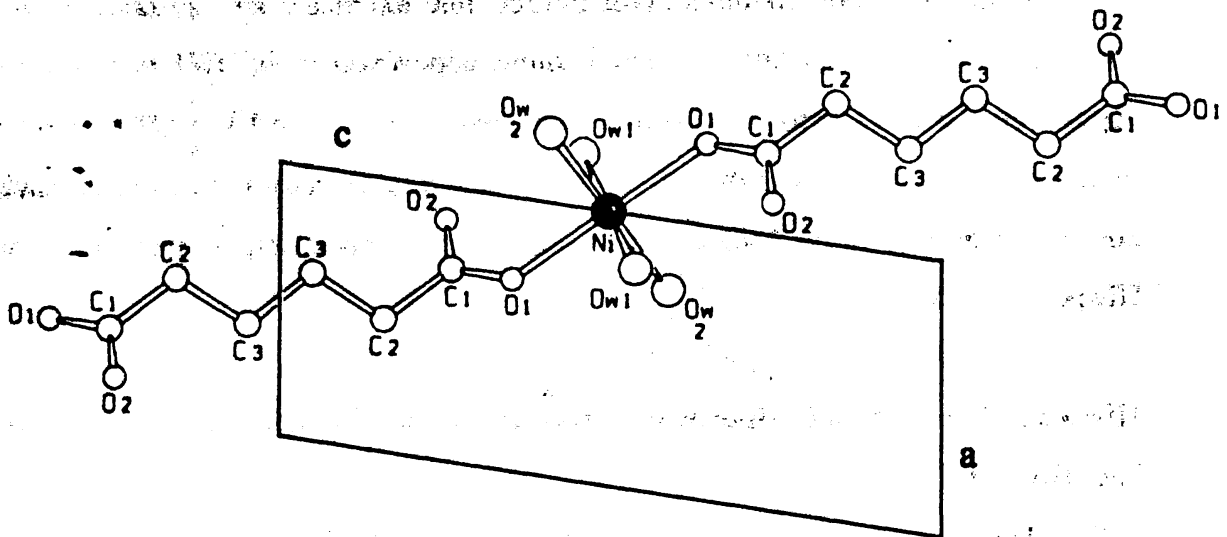
Σχήμα 5.18. Ένταξη του ιόντος του νικελίου στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

Πίνακας 5.3δ. Μήκη δεσμών (σε Å), και γωνίες (σε °) στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$.

Ni—OW1(a)	2.056(2)	Ni—O1	2.061(2)
Ni—OW1	2.056(2)	Ni—OW2	2.067(2)
Ni—O1(a)	2.061(2)	Ni—OW2(a)	2.067(2)
OW1(a)—Ni—OW1	180.0	O1(a)—Ni—OW2	91.33(9)
OW1(a)—Ni—O1(a)	90.90(9)	O1—Ni—OW2	88.66(9)
OW1—Ni—O1(a)	89.10(9)	OW1(a)—Ni—OW2(a)	88.34(9)
OW1(a)—Ni—O1	89.10(9)	OW1—Ni—OW2(a)	91.66(9)
OW1—Ni—O1	90.90(9)	O1(a)—Ni—OW2(a)	88.67(9)
O1—Ni—O1	180.0	O1—Ni—OW2(a)	91.33(9)
OW1(a)—Ni—OW2	91.67(9)	OW2—Ni—OW2(a)	180.0
OW1—Ni—OW2	88.33(9)		

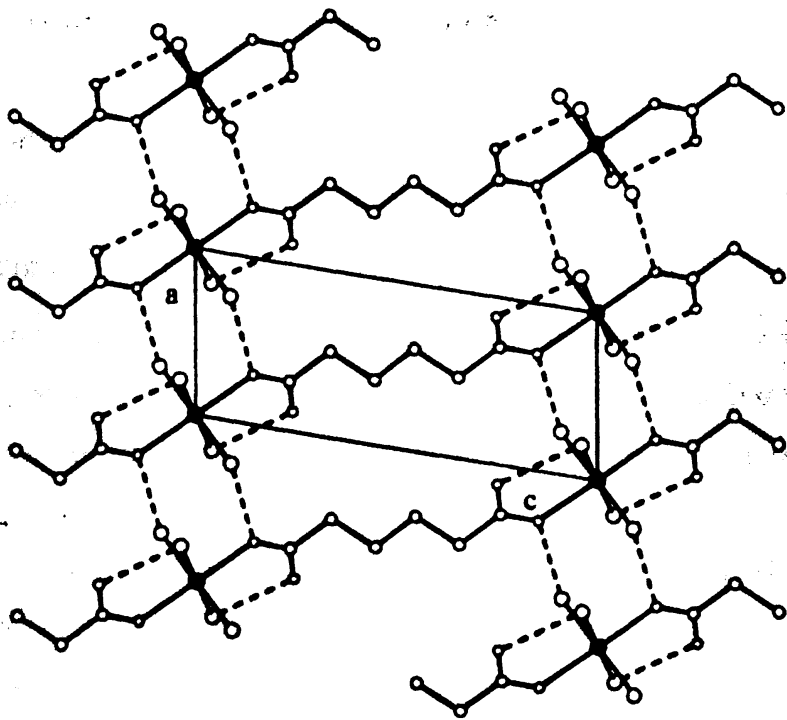
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a): $-x, 1-y, 1-z$





ORTEP

Σχήμα 5.19. Απεικόνιση μεταλλο-οργανικής αλυσίδας στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$.



ORTEP

Σχήμα 5.20. Απεικόνιση παράλληλων μεταλλο-οργανικών αλυσίδων στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$. Οι εσοτγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

Τα μόρια του νερού τοποθετούνται μεταξύ των αλυσίδων και εμπλέκονται σαν δότες πρωτονίων, τα μεν OW2 σε δύο δεσμούς υδρογόνου τα δε OW1 σε ένα δεσμό υδρογόνου. Το OW1 εκτός του δεσμού υδρογόνου OW1—HW1A ... O2 πιθανόν να συμμετέχει και στο δεσμό OW1—HW1B ... OW2(c). Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.3δ και 5.4δ.

Πίνακας 5.4δ. Δεσμοί υδρογόνου, αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °) στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$

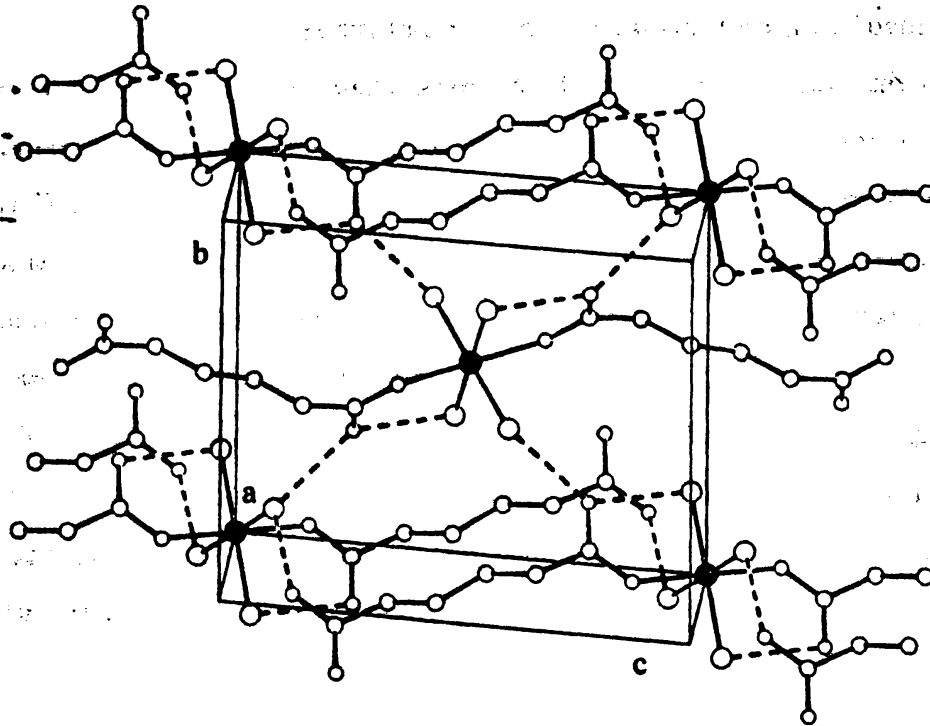
D—H ... A	D...A	H...A	D—H...A
OW1—HW1A ... O2	2.636(3)	1.74	158.7
OW1—HW1B ... OW2(a)	2.879(3)	2.27	136.9
OW2—HW2A ... O1(b)	2.686(3)	1.92	165.4
OW2—HW2B ... O2(c)	2.740(3)	1.96	166.4

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) x-1,y,z (b) 1-x,1-y,1-z (c) x,0.5-y,z-0.5

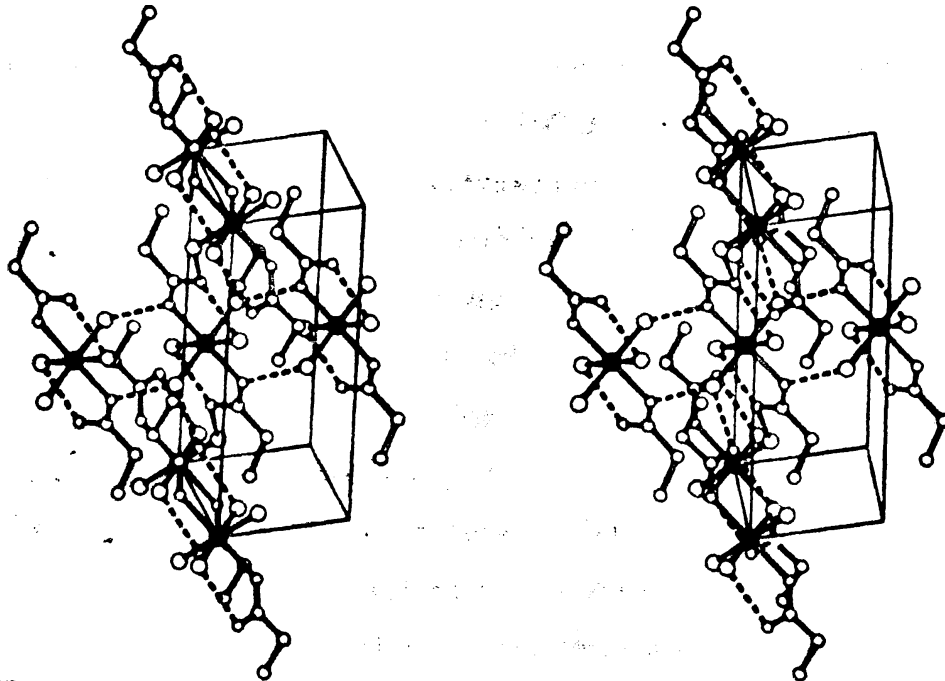
Κάθε αλυσίδα συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με έξι γειτονικές. Από αυτές οι δυο ανήκουν στην πρώτη ομάδα και συνδέονται με δεσμούς του τύπου OW2—H...O1 κατά τον άξονα a. Αποτέλεσμα αυτού είναι ο σχηματισμός φύλλων παράλληλων στο επίπεδο ac (Σχ. 5.20). Οι δεσμοί αυτοί περιγράφονται από το graph-set πρώτης τάξεως $R_2^2(8)$ και δευτέρας τάξεως $C(4)[R_2^2(8)]$. Η διάταξη αυτή των δεσμών υδρογόνου επιβάλλει τη επανάληψη σε 4.781 Å κατά τον άξονα a. Επίσης κάθε αλυσίδα συνδέεται και με τέσσερις άλλες της δεύτερης ομάδος με δεσμούς OW2—H...O2 κατά τις διευθύνσεις των διαγωνίων του επιπέδου bc όπως στο Σχήμα 5.21.

Ο δεσμός υδρογόνου OW1—HW1B ... OW2(c) κατευθύνεται κατά τον άξονα a, και αναφέρεται σαν πιθανός δεσμός καθώς η γωνία OW1—HW1B ... OW2 = 136.9°, είναι σχετικά μικρή [14]. Οι δεσμοί υδρογόνου στην παρούσα εργασία ασφαλώς παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην σταθεροποίηση των μεταλλο-οργανικών αλυσίδων και το σχηματισμό ενός 3D πολυμερούς, του οποίου η δομή στο χώρο φαίνεται στο σχήμα 5.22.





Σχήμα 5.21. Απεικόνιση παράλληλων μεταλλο-οργανικών αλυσίδων στο $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$. Οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.



Σχήμα 5.22. Στερεοσκοπική απεικόνιση του $\text{NiC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$. Οι εστιγμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.



5.4.Κρυσταλλική συμμετρία.

Στην περίπτωση των ενώσεων 1, 2 και 4 είδαμε ότι τα μεταλλικά κατιόντα γεφυρώνουν τους δικαρθοξυλικούς υποκαταστάτες και οδηγούν σε σχηματισμό μεγάλου μήκους αλυσίδων. Οι αλυσίδες αυτές αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας έτσι υπερμοριακές 3D δομές. Τα αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά και των τριών αυτών ενώσεων φαίνονται στον πίνακα 5.ΠΙ. Παρατηρούμε ότι σ' όλες τις περιπτώσεις ο υποκαταστάτης βρίσκεται σε κέντρο συμμετρίας. Στην ανάλυση που ακολουθεί θα εξετάσουμε τον τρόπο που συνδυάζονται οι "τοπικοί" τελεστές συμμετρίας για να οδηγήσουν στην ομάδα συμμετρίας χώρου. Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιήσουμε την έννοια της ομάδας επιπέδου ή στρώματος (layer group) όπως χρησιμοποιήθηκε πρόσφατα από τους Fowler και Lauher για σχεδίαση οργανικών δομών [15].

Στην ένωση 1 οι δεσμοί υδρογόνου κατά την κατεύθυνση του \vec{b} δημιουργούνται από ένα δίγυρο άξονα επάνω στον οποίο βρίσκονται τα μεταλλικά κατιόντα. (ομάδα συμμετρίας σημείου C_2). Ο δίγυρος άξονας σε συνδυασμό με το κέντρο συμμετρίας του ligand δίνει μια $P2/c$ layer group. Τα διαδοχικά επίπεδα κατά την διεύθυνση του c συνδέονται επίσης με δεσμούς υδρογόνου μέσω κεντροσυμμετρικών δακτυλίων οι οποίοι όμως δεν μπορούν να προκύψουν με απλή μετατόπιση. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έγιναν δυνατές με μια ολίσθηση μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων. Η απαιτούμενη ολίσθηση δημιουργείται από ένα άξονα 2_1 , παράλληλο σε ένα δευτέρας τάξεως άξονα. Ο συνδυασμός των δύο αυτών αξόνων παράγει την C -κεντρωμένη κυψελίδα. Η παρουσία όλων των τελεστών συμμετρίας (συν την μεταφορά) παράγει την ομάδα συμμετρίας χώρου $C2/c$.

Το μέταλλο στην 2, κατέχει τη θέση ενός κέντρου συμμετρίας και παρουσιάζει επίπεδη τετραγωνική ένταξη. Αυτό επιτρέπει τη δημιουργία, με απλή μετατόπιση, κεντροσυμμετρικών δεσμών υδρογόνου τύπου δακτυλίου, κατά μήκος των αξόνων a και c . Συνεπώς η ομάδα χώρου που προκύπτει είναι η $P \bar{1}$.

Τέλος, το μέταλλο στο σύμπλοκο 4 έχει τοπική συμμετρία C_i ενώ οι δακτύλιοι των δεσμών υδρογόνου (κατά την διεύθυνση του άξονα a) είναι επίσης κεντροσυμμετρικοί. Η layer group που προκύπτει στην περίπτωση αυτή είναι $P \bar{1}$. Πάντως, κατά την διεύθυνση του άξονα b η γεωμετρία της ένταξης δεν ευνοεί το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου τύπου δακτυλίου. Οι σημαντικοί δεσμοί υδρογόνου κατευθύνονται κατά την



διαγώνιο του επιπέδου bc και η απαιτούμενη ολίσθηση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων (layers) δημιουργείται από ένα άξονα 2₁. Συνδυασμός του άξονα 2₁ με τα κέντρα συμμετρίας (και την μετατόπιση) δίνει την ομάδα συμμετρίας χώρου P2₁/c.

Πίνακας 5.III. Αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά των πολυμερών 1, 2 και 4.

		1	2	4
Συμμετρία υποκαταστάτη		Γ	Γ	Γ
Γεωμετρία ένταξης		οκταεδρική	Επίπεδη τετραγωνική	οκταεδρική
Συμμετρία μεταλλικού κέντρου		Άξονας 2	Γ	Γ
Συμμετρία layer group		P2/c	P Γ	P Γ
Συμμετρία ομάδας χώρου		C2/c	P Γ	P2 ₁ /c
Graph set πρώτης τάξης/απόσταση μετάλλου-μετάλλου	Κατά a	_____	R $\frac{1}{2}$ (8)/4.93 Å	R $\frac{1}{2}$ (8)/4.78 Å
	Κατά b	R $\frac{1}{2}$ (8)/5.58 Å	_____	_____
	Κατά c	R $\frac{1}{2}$ (8)/5.54 Å	R $\frac{1}{2}$ (12)/(3.87) Å	_____

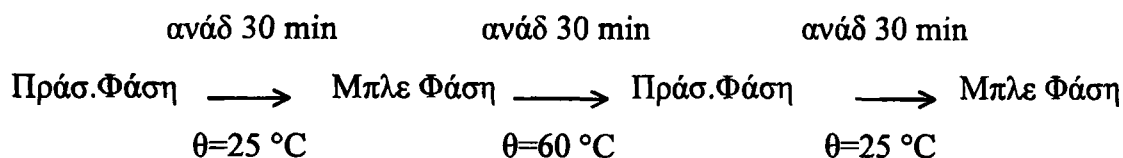
5.5. Μετατροπές φάσεως του αδιπικού χαλκού.

Όταν υδατικό διάλυμα νιτρικού χαλκού(II) διαχέεται σε πηκτή που περιέχει το αδιπικό διανιόν (βλέπε ανωτέρω), σχηματίζονται αμέσως πολύ μικροί πράσινοι κρύσταλλοι. Δυστυχώς, οι κρύσταλλοι αυτοί δεν ήταν κατάλληλοι για ανάλυση με ακτίνες-X. Πάντως, αν παραμείνουν στην πηκτή για αρκετό χρονικό διάστημα μετασχηματίζονται σε καλοσχηματισμένους μπλε κρυστάλλους του συμπλόκου 2. Μερικές φορές, στην πηκτή σχηματίζονται επίσης και μερικοί τυρκουάζ κρύσταλλοι του συμπλόκου 3. Ο μετασχηματισμός της πράσινης φάσης στη μπλε παρατηρήθηκε επίσης κατά την ανάμειξη υδατικού διαλύματος νιτρικού χαλκού(II) με διάλυμα αδιπικού οξέος (pH=6). Το αρχικό ίζημα είναι πάντοτε η πράσινη φάση και αν η αντίδραση διεξάγεται χωρίς ανάδευση, η πράσινη φάση παραμένει σταθερή για 2-3 μήνες (μέσα στο μητρικό της υγρό). Ο μετασχηματισμός της πράσινης φάσης στη μπλε επιταχύνεται όταν στο ίζημα της πράσινης φάσης, που βρίσκεται σε επαφή με το μητρικό υγρό, προσθέσουμε 1-2 μικρούς κρυστάλλους της μπλε φάσης.



Τέλος, αν η αντίδραση του οξέος με το άλας του μετάλλου πραγματοποιηθεί υπό συνεχή ανάδευση, ο μετασχηματισμός ολοκληρώνεται σε 20-30 min. Η μπλε φάση είναι σταθερή, αλλά αν θερμανθεί στους 60 °C, στο μητρικό της υγρό, μετασχηματίζεται πάλι στην πράσινη φάση. Ο τελευταίος μετασχηματισμός είναι αντιστρεπτός.

Τα ανωτέρω μπορούν να αποδοθούν από το κάτωθι σχήμα:

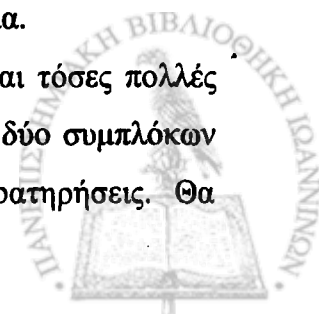


Να σημειώσουμε επίσης ότι σκόνη πράσινης φάσης όταν θερμανθεί στους 90 °C αλλάζει χρώμα και αφού γίνει μπλε γίνεται στη συνέχεια πράσινη σκούρα (άλλη φάση). Το φάσμα IR της φάσης αυτής ελάχιστα διαφέρει από το φάσμα IR της πράσινης φάσης, και όταν αναδευτεί με νερό στους 25 °C επί δύο ημέρες μετατρέπεται πάλι στην μπλε φάση.

Το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης κόνεως της πράσινης φάσης παρουσιάζει τρεις κοινές κορυφές με το αντίστοιχο της μπλε φάσης, εκείνες που χαρακτηρίζονται με $d=11.32$, $d=3.147$ και $d=2.812$, ενώ δεν παρουσιάζει κοινές κορυφές με εκείνο της τυρκουάζ φάσης.

Κατά τις ανωτέρω αντιδράσεις δεν παρατηρήθηκε ποτέ η τυρκουάζ φάση (σύμπλοκο 3). Αυτή παρασκευάστηκε μόνον όταν χρησιμοποιήθηκε σαν πηγή μετάλλου ο οξικός χαλκός(II) και το στερεό που προέκυψε πλύθηκε με χλιαρό (60 °C) νερό. Η μέθοδος είναι η ίδια που χρησιμοποίησε ο Kubo et al.,[16] αλλά το φάσμα υπέρυθρου έδειξε ότι τα στερεά στις δυο περιπτώσεις είναι διαφορετικά.[17] Παρατηρήσαμε πάντως, ότι αν το ίζημα πλυθεί με κρύο νερό τότε προκύπτει μια άλλη φάση που δεν ταυτοποιήθηκε ακόμη. Εφόσον το δικό μας σύμπλοκο, εκείνο που αποκτήθηκε μετά από πλύση με ζεστό νερό, παρουσιάζει το ίδιο διάγραμμα περίθλασης κόνεως όπως και οι μονοκρύσταλλοι του 3, συμπεραίνουμε ότι το σύμπλοκο που έχει περιγράψει ο Kubo et al., είναι πιθανώς ένα μείγμα.

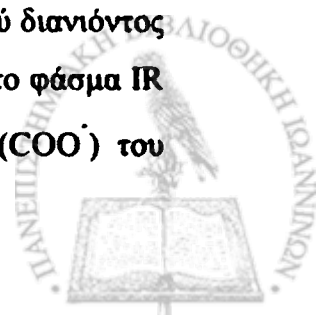
Στο σημείο αυτό μπορεί να τεθεί η ερώτηση: γιατί εμφανίζονται τόσες πολλές φάσεις (pH \approx 6) στο σύστημα Cu^{+2} /αδιπικού οξέος; Οι δομές των δύο συμπλόκων του χαλκού θα μπορούσαν να ρίξουν φως στις πιο πάνω παρατηρήσεις. Θα



μπορούσαμε να σημειώσουμε ότι στο μπλε σύμπλοκο 2, τα μεταλλικά κέντρα έχουν πλησιάσει λόγω των δεσμών υδρογόνου και κατά την διεύθυνση του άξονα a και κατά την διεύθυνση του άξονα c. Συνεπώς, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η καρβοξυλική ομάδα μπορεί να περιστραφεί και να γεφυρώσει δυο γειτονικά μεταλλικά κατιόντα. Αυτό υποστηρίζεται από το γεγονός ότι στο φάσμα υπερύθρου της πράσινης φάσης, η διαφορά μεταξύ της ασύμμετρης τάσης δόνησης (1550 cm^{-1}) και της συμμετρικής (1402 cm^{-1}) είναι $\Delta=148\text{ cm}^{-1}$. Σύμφωνα με τον Deacon et al., [18] αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία διδοντικής γεφύρωσης των καρβοξυλικών ομάδων. Η υποστήριξη της άποψης αυτής ενισχύεται από την παρουσία τέτοιων ομάδων στο τουρκουάζ σύμπλοκο 3. Μετάπτωση από ένα τρόπο συμπλοκοποίησης σε άλλον σε γειτονικά μεταλλικά κέντρα έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία [15] και ο όρος *καρβοξυλική μετάπτωση* (carboxylate shift) χρησιμοποιήθηκε για να χαρακτηριστεί αυτή η κίνηση [19].

5.6. Συζήτηση πάνω στα φάσματα IR.

Στα φάσματα IR όλα τα σύμπλοκα έχουν κορυφές με ένταση από μέση έως ισχυρή στην περιοχή των $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, που οφείλονται στην $\nu(\text{O-H})$ [20,21]. Η ευρύτητα και η σχετικά χαμηλή συχνότητα αυτών των κορυφών δηλώνουν την παρουσία ισχυρών δεσμών υδρογόνου, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής μελέτης. Συγκεκριμένα, τα σύμπλοκα 1 και 4 επιδεικνύουν σχετικά εκτεταμένες απορροφήσεις στα 3460 και 3200 cm^{-1} , που οφείλονται σε ενταγμένα O-H του νερού. Τα σύμπλοκα 2 και 3 διαφέρουν από τα δυο προηγούμενα στο ότι δεν παρουσιάζουν απορροφήσεις στην περιοχή των 3460 cm^{-1} . Ακόμη, το τελευταίο δείχνει μια απορρόφηση στην περιοχή 3200 cm^{-1} που οφείλεται στην $\nu(\text{O-H})$ των ενταγμένων ομάδων (OH). Τα φάσματα όλων των συμπλόκων δείχνουν δύο μέτριας εντάσεως οξείες κορυφές στα 2920 και 2840 cm^{-1} , που ανταποκρίνονται στις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις τάσης αντίστοιχα των ομάδων CH_2 . Οι κορυφές $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ των συμπλόκων εμφανίζονται στην περιοχή μεταξύ $1565\text{-}1516$ και $1405\text{-}1383\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Και οι δυο είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου. Η διαφορά τους [18], Δ , είναι ταυτόσημη (135 cm^{-1}) για τα σύμπλοκα 1 και 3, σε συμφωνία με τον διδοντικό τρόπο ένταξης του αδιπικού διανιόντος σ' αυτά τα σύμπλοκα. Μια τιμή Δ της τάξεως των 100 cm^{-1} , προκύπτει από το φάσμα IR του 3, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην μη ενταγμένη ομάδα (COO^{\cdot}) του



αδιπικού υποκαταστάτη. Το σύμπλοκο 2 δείχνει μια τιμή του Δ ίση προς 182 cm^{-1} , σε συμφωνία με τον δις-μονοδοντικό τρόπο ένταξης των καρβοξυλικών ομάδων σ' αυτό το σύμπλοκο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλοι οι τρόποι ένταξης των αδιπικών υποκαταστατών των συμπλόκων που προβλέπονται από τα φάσματα IR, βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-Χ. Οι μέτρια οξείες κορυφές στην περιοχή $1345\text{-}1180 \text{ cm}^{-1}$ θα μπορούσαν να οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις των δονήσεων ταλάντωσης των CH_2 της αλυσίδας $(\text{CH}_2)_x$ των κορεσμένων καρβοξυλικών οξέων με μακριά ευθύγραμμη αλυσίδα [21,22]. Τέλος, οι κορυφές στην περιοχή $500\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των Ni-O και Cu-O [20]. Η παρουσία δυο κορυφών στην περίπτωση του συμπλόκου 3 βρίσκεται σε συμφωνία με τη διαφορετική τάση των δεσμών Cu-O.

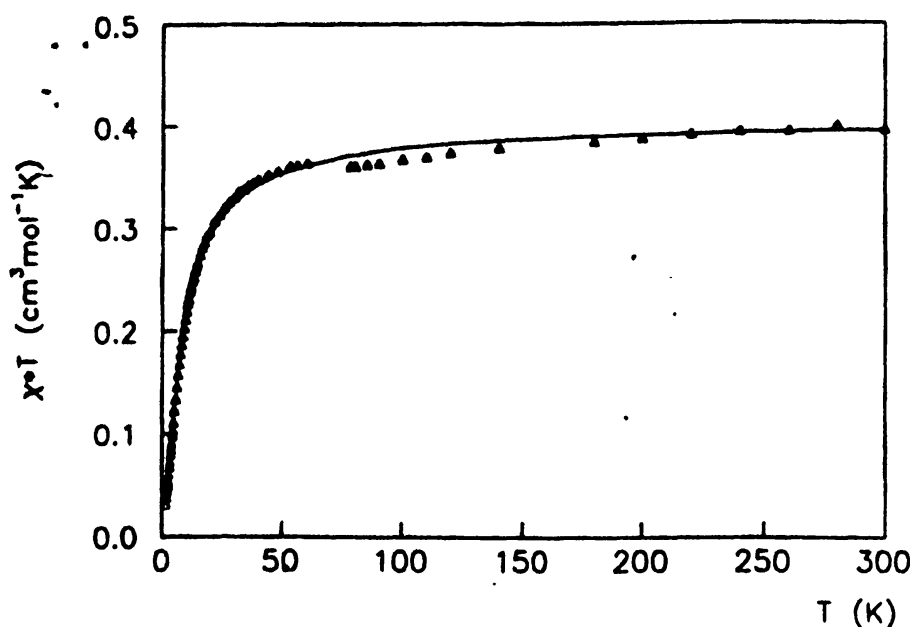
5.7. Μαγνητικές Ιδιότητες.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στην περιοχή θερμοκρασιών $1.75 - 300 \text{ K}$, έγιναν σε πολυκρυσταλλικά δείγματα συμπλόκων, σε μαγνητικό πεδίο χρησιμοποιώντας το μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID (type MPMS-5). Η επιδεκτικότητα των δειγμάτων βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη του πεδίου. Τα δεδομένα της επιδεκτικότητας διορθώθηκαν για τον διαμαγνητισμό των συνιστούντων ατόμων χρησιμοποιώντας τις σταθερές του Pascal [23]. Οι τιμές TIP που χρησιμοποιήθηκαν για τα ιόντα του Cu^{+2} και του Ni^{+2} ήσαν $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $229 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ αντίστοιχα, εκ των οποίων η τελευταία υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης $N\alpha = 2.086/10Dq$. Η δρώσα μαγνητική ροπή για τον Cu^{+2} υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση $\mu_{\text{eff}} = 2.83(\chi_M^{\text{corr}} T)^{1/2} \text{ B.M.}$

Η τιμή του γινομένου $\chi_M T$, όπου χ_M η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα και T η απόλυτη θερμοκρασία, του 2 (Σχ. 5.23) σε θερμοκρασία δωματίου ($0.400 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) είναι αυτή που αναμένεται για ένα μη συζευγμένο ιόν Cu(II).

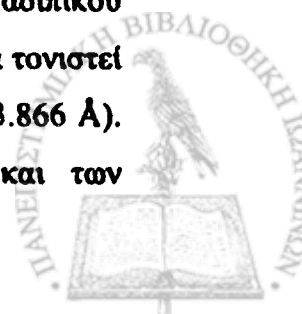
Η τιμή $\chi_M T$ μειώνεται συνεχώς με τη μείωση της θερμοκρασίας, μέχρι τους 40 K , από όπου μειώνεται περισσότερο απότομα φθάνοντας στην τιμή $0.025 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.7 K . Ποιοτικά, η εξήγηση αυτής της καμπύλης έχει ως εξής. Οι αποκλίσεις από τη συμπεριφορά Curie, στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, συνδέονται με τις ασθενείς ενδομοριακές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Ακόμη, μια πολύ ασθενής διαμοριακή αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση εμφανίζεται κάτω των 40 K .





Σχήμα 5.23. Γραφική παράσταση του $\chi_M T$ συναρτήσει του T για το σύμπλοκο 2. Η συνεχής γραμμή είναι η θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων.

Σε μια προσπάθεια να εμβαθύνουμε στις αλληλεπιδράσεις μαγνητικής υπερανταλλαγής, η μαγνητική συμπεριφορά του 2 συνδυάζεται με τη μοριακή και κρυσταλλική του δομή. Όπως φάνηκε στο προηγούμενο τμήμα, το σύμπλοκο 2 έχει μια ασυνήθιστη δομή φτιαγμένη από μαγνητικά επίπεδα, παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα ac , που γεφυρώνονται από αδιπικά ανιόντα κατά μήκος του άξονα b . Μια προσεκτική εξέταση των μαγνητικών επιπέδων του 2 δείχνει καθαρά ότι, παρά την ομοιότητα της σφαίρας ένταξης $[CuO_4]$ των μεταλλικών κέντρων $Cu(II)$, αυτά είναι αμοιβαία συνεζευγμένα με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Συγκεκριμένα, η πρώτη σύζευξη είναι εκείνη μέσω της γέφυρας των αδιπικών ανιόντων κατά μήκος του άξονα b (βλέπε Σχ. 5.11, 5.12), με μια απόσταση $Cu - Cu$ 11.33 Å. Η δεύτερη είναι εκείνη κατά μήκος του άξονα a , κατά την οποία τα μαγνητικά κέντρα $Cu(II)$ συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στα άτομα $O(1)$ και $O(w1)$. Η αντίστοιχη απόσταση $Cu - Cu$ είναι 4.93 Å. Τέλος, τα δύο πιο κοντινά γειτονικά μαγνητικά κέντρα $Cu(II)$ επίσης γεφυρώνονται, κατά μήκος του άξονα c , μέσω δύο καρβοξυλικών ομάδων, που ανήκουν σε δύο διαφορετικά μόρια αδιπικού οξέος, μέσω δεσμού υδρογόνου κατά τρόπο άμεσο και έμμεσο. Θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι, αυτή η σύζευξη αντιστοιχεί στην μικρότερη απόσταση $Cu - Cu$ (3.866 Å). Επίσης, είναι γνωστή η ικανότητα και των δεσμών υδρογόνου[4] και των



καρβοξυλικών ομάδων[24] να διαδίδουν την μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ιόντων Cu(II). Πάντως, η απόσταση Cu - Cu των 11.33 Å είναι πολύ μεγάλη σε σύγκριση με εκείνες κατά μήκος των αξόνων a και c . Συνεπώς, καίτοι η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής δείχνει τρισδιάστατη δομή, το σύμπλοκο 2 θα συμπεριφέρεται μαγνητικά σαν ένα υλικό δύο διαστάσεων. Με άλλα λόγια, η μαγνητική διάσταση του υλικού δεν αντιστοιχεί στη δομική του διάσταση.

Κατά συνέπεια, τα πειραματικά μαγνητικά δεδομένα του 2 προσομοιάστηκαν με ελάχιστα τετράγωνα στην εξίσωση των Rushbrooke and Wood,[25, 26] για 2D αντισιδηρομαγνητικά υλικά με επίπεδη τετραγωνική ένταξη, όπως αναπτύχθηκε σε σειρά στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών:

$$\chi_M^{\text{corr}} = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left(1 + \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2} + \frac{1.333}{x^3} + \frac{0.250}{x^4} - \frac{0.4833}{x^5} + \frac{0.003979}{x^6}\right)^{-1} + Na$$

όπου $x = kT / |J|$.

Οι μαγνητικές παράμετροι που λάβαμε από αυτή την εξίσωση ήταν $J = -2.2 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$ ($R=1.086 \times 10^{-4}$). Η θεωρητική καμπύλη δίνεται στο σχήμα 5.23.

Το φάσμα EPR για ένα στερεό δείγμα του 2, έδειξε μόνο δύο κορυφές, με $g_{\parallel} > g_{\perp}$ σε θερμοκρασία δωματίου, 77 K και / ή 4.2 K, όπως αναμένεται για $|x^2 - y^2| >$ της θεμελιώδους κατάστασης. Οι φασματοσκοπικές παράμετροι που ελήφθησαν σε όλες τις προηγούμενες θερμοκρασίες ήσαν ταυτόσημες ($g_{\parallel} = 2.340$, $g_{\perp} = 2.051$, $g_{av} = 2.155$).

Δεδομένα της μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας (1.7-300 K) για το 3 ελήφθησαν και δίδονται στο σχήμα 5.24 ως $\chi_M^{-1} = f(T)$.

Η κρυσταλλική δομή του 3, δείχνει καθαρά ότι, κατά μήκος της κάθε zig-zag αλυσίδας, υπάρχει μια εναλλαγή δύο διαφορετικών τμημάτων, ένα μονομερές και ένα διμερές, που συνδέονται μέσω δεσμών ένταξης, οπότε, αυτά δεν είναι μαγνητικά απομονωμένα. Συνεπώς, από μαγνητική σκοπιά, είναι δύσκολο να οικοδομήσουμε μια Χαμιλτονιανή που θα μας οδηγήσει στην εξίσωση της μαγνητικής επιδεκτικότητας, για τον υπολογισμό των μαγνητικών παραμέτρων του 3. Για το λόγο αυτό η Χαμιλτονιανή που ακολουθεί

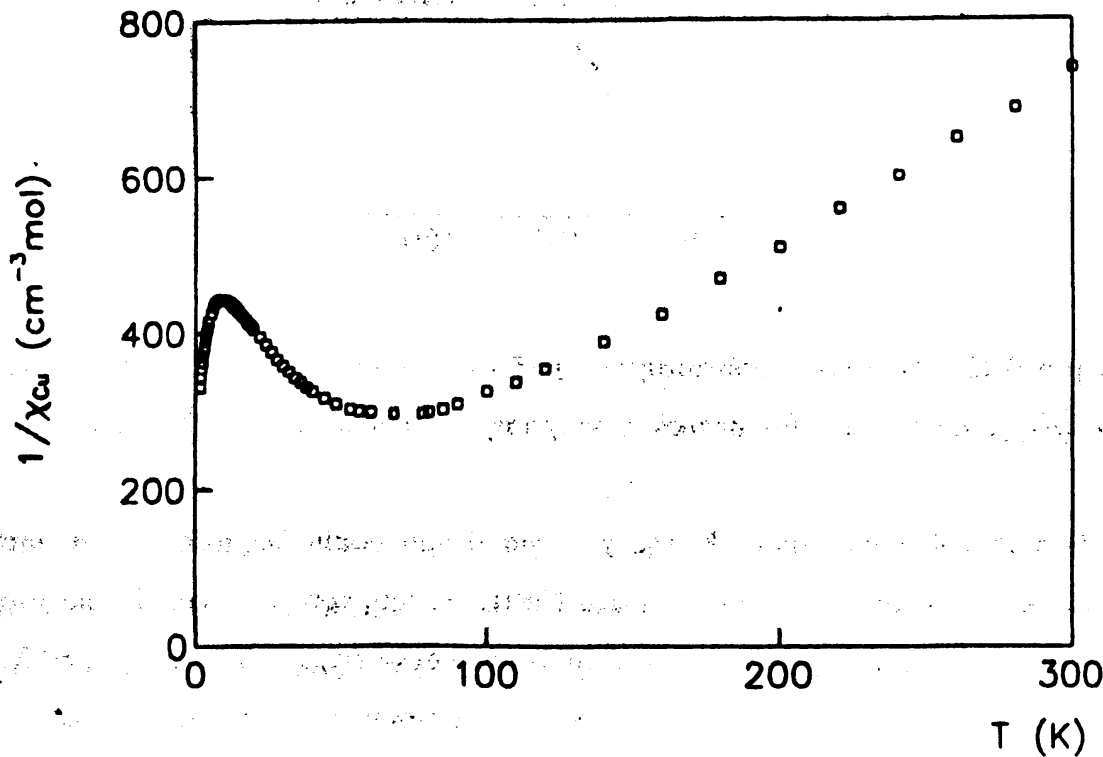
$$\mathcal{N} = -2J \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - zJ' \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j'$$

οικοδομήθηκε, έτσι ώστε να αποτελεί μια τροποποιημένη Heisenberg που περιλαμβάνει ανταλλαγή αλληλεπιδράσεων μεταξύ μονομερών και διμερών τμημάτων μιας μεγάλου μήκους αλυσίδας. Η εξίσωση μαγνητικής επιδεκτικότητας που προκύπτει έχει ως εξής:



$$\chi = \frac{2}{3} \left[\frac{Ng_A^2 \beta^2}{k(T-\theta)} (3 + e^{-2J/kT})^{-1} \right] + \frac{1}{3} \left[\frac{Ng_B^2 \beta^2}{4k(T-\theta)} \right] \quad (5.1)$$

Η εξίσωση (5.1), έχει δύο κύρια τμήματα που αφορούν ένα ψευτοδιμερές A και ένα ψευτομόνομερές B. Τα δύο διαδοχικά τμήματα δεν είναι μαγνητικά απομονωμένα από τα άλλα μαγνητικά κέντρα. Πέραν τούτου, επειδή η σταθερά Weiss αφορά και τα δύο μέρη της εξίσωσης (1), τα τμήματα A και B δεν είναι προσθετικά. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μαγνητικών κέντρων παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στο μαγνητισμό του 3.



Σχήμα 5.24. Γραφική παράσταση της $1/\chi_M$ συναρτήσει της T για το 3.

Η προσομοίωση (με ελάχιστα τετράγωνα) των πειραματικών δεδομένων της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην εξίσωση (1), για την περιοχή θερμοκρασίας 80-300 K, όπου η συνάρτηση $\chi_M^{-1} = f(T)$ είναι γραμμική (βλέπε Σχ. 5.24), δίδει:

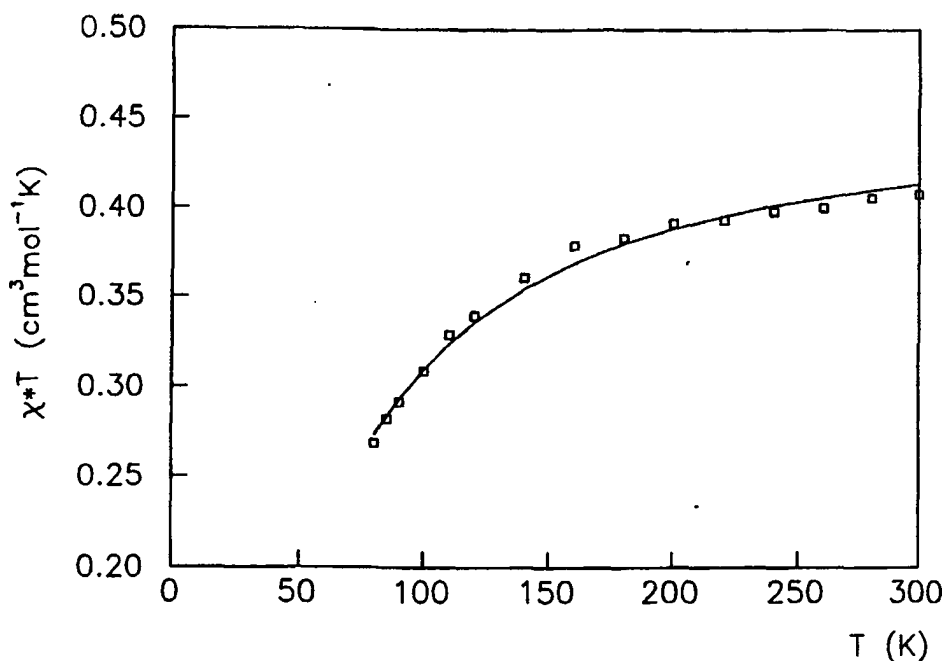
$$J = -54.5 \text{ cm}^{-1}, zJ'' = +7.8 \text{ cm}^{-1}, g_A = 2.26 \text{ και } g_B = 2.10, R = 2.41 \times 10^{-3},$$

όπου:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n [(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{theor}}]^2}{\sum_{i=1}^n [(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2}$$



Η μεταβολή του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας του 3 δίνεται στο σχήμα 5.25.



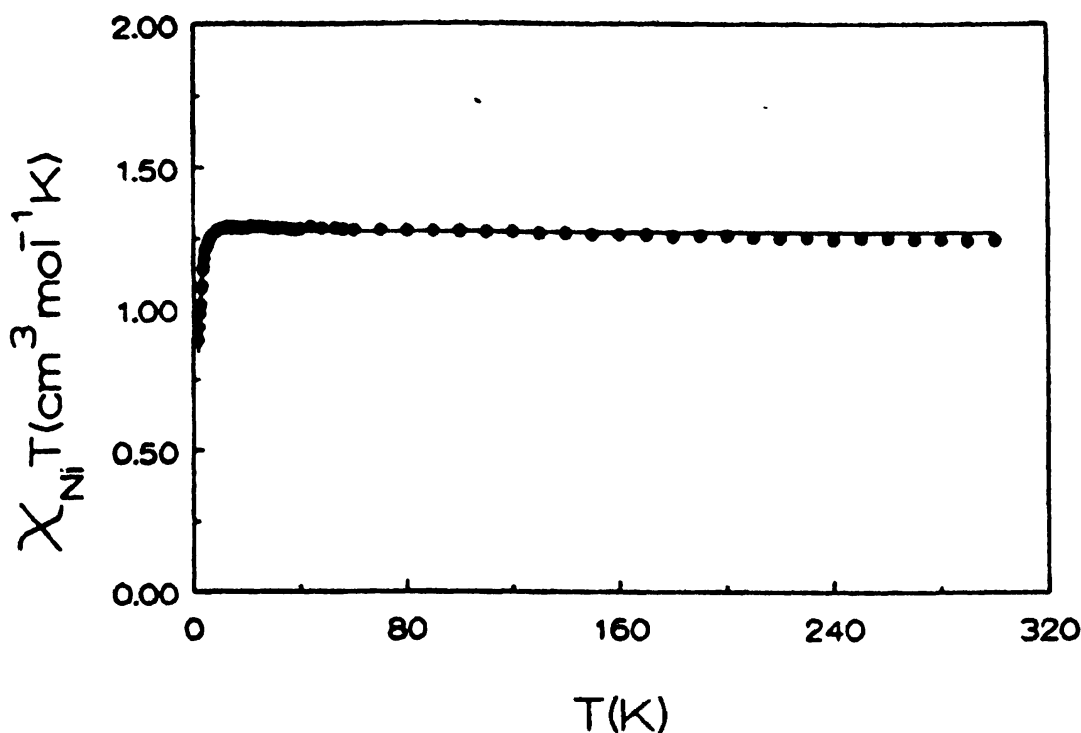
Σχήμα 5.25. Γραφική παράσταση της $\chi_M T$ συναρτήσει της T για το σύμπλοκο 3. Η συνεχής γραμμή είναι η θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων.

Η τιμή $0.408 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ της $\chi_M T$ για θερμοκρασία δωματίου, είναι αυτή που αναμενόταν για μη συνεζευγμένα ιόντα Cu(II). Η τιμή του $\chi_M T$ ελαττώνεται σταδιακά καθώς η θερμοκρασία κατεβαίνει από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 80 K, όπου φτάνει την τιμή $0.270 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Οι αντισηδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις χαρακτηρίζονται από μια κανονική μείωση της $\chi_M T$, που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσής μας.

Κατά τη ψύξη από την θερμοκρασία δωματίου στους 77 K, το 3 δεν έδωσε σήμα στο EPR. Πάντως στους 4.2 K παρουσίασε ένα ισότροπο σήμα, στα 3150 G, με $g=2.102$. Αυτή η τιμή διατηρήθηκε σταθερή και ίση με την τιμή g_B του μονομερούς, κατά τη διαδικασία της προσομοίωσης που περιγράψαμε προηγουμένως ενώ η τιμή του g που αντιστοιχεί στην τιμή g_A του μονομερούς, προέκυψε από την διαδικασία της προσομοίωσης.

Η μεταβολή του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας του 4 δίνεται στο σχήμα 5.26. Η τιμή $1.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ της $\chi_M T$ για θερμοκρασία δωματίου, είναι αυτή που αναμενόταν για τιμή του Ni(II) με spin $S=1$. Η καμπύλη της $\chi_M T$ παραμένει παράλληλη στον άξονα των T κατά την διάρκεια της ψύξης από τη θερμοκρασία

δωματίου μέχρι τους 10 K, οπότε και μειώνεται περισσότερο απότομα φτάνοντας στην τιμή $0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 1.7 K.



Σχήμα 5.26. Γραφική παράσταση της $\chi_M T$ συναρτήσεως της T για το σύμπλοκο 4. Η συνεχής γραμμή είναι η θεωρητική προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων.

Τα μαγνητικά δεδομένα του συμπλόκου 4 αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την Χαμιλτονιανή του spin.

$$\mathcal{H} = DS_z^2 - g\beta HS - zJ'S(S)$$

όπου D είναι η παράμετρος για μηδενικό πεδίο, z είναι ο αριθμός των κοντινότερων γειτόνων γύρω από ένα δεδομένο μαγνητικό κέντρο και J' η παράμετρος ανταλλαγής μεταξύ των δύο πιο κοντινών γειτονικών μαγνητικών κέντρων. Η εξίσωση μαγνητικής επιδεκτικότητας για το μηδενικό πεδίο ενός απομονωμένου ιόντος Ni^{II} έχει ως ακολούθως.[27]

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left(\frac{2x^{-1} - 2x^{-1}e^{-x} + e^{-x}}{1 + 2e^{-x}} \right)$$

όπου $x = D/kT$ και χ_M η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα ανά ιόν Ni^{II} .



Η διορθωμένη μαγνητική επιδεκτικότητα χ' του μοριακού πεδίου δίδεται από:

$$\chi'_i = \frac{\chi_M}{1 - \left(\frac{2zJ}{Ng^2\beta^2} \right) \chi_M} \quad i = \parallel, \perp \quad (2)$$

όπου χ'_i είναι οι μαγνητικές επιδεκτικότητες του κρυσταλλικού πεδίου και z ο αριθμός των κοντινότερων γειτονικών μαγνητικών κέντρων. Η προσομοίωση με ελάχιστα τετράγωνα των πειραματικών δεδομένων της μαγνητικής επιδεκτικότητας στην 3-D εξίσωση (2) — με συνάρτηση ελαχιστοποίησης:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n [(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{theor}}]^2}{\sum_{i=1}^n [(\chi_M T)_{\text{exp}}]^2}$$

— δίδει: $D = 3.28 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.28$, $zJ = -0.04 \text{ cm}^{-1}$, $R = 6.37 \times 10^{-3}$. Η καμπύλη προσομοίωσης δίνεται στο Σχ. 5.26. Πάντως, η θετική τιμή του D για τα ιόντα του Ni(II) — που αντιστοιχεί στη μη μαγνητική κατάσταση $m_s = 0$ ως θεμελιώδης κατάσταση — σε συνδυασμό με τη μεγάλη απόσταση Ni-Ni, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχουμε απομονωμένα μαγνητικά ιόντα Ni(II).

5.8. Μηχανισμός της μαγνητικής αλληλεπίδρασης

Όπως αναφέραμε, χρησιμοποιήσαμε παραμαγνητικά κατιόντα Cu^{2+} και Ni^{2+} για να δούμε κατά πόσο υπάρχει μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Στη συνέχεια κάνουμε μια διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο αλληλεπιδρούν μαγνητικά τα σύμπλοκα.

Έτσι στο 2 κάθε μαγνητικό τροχιακό είναι ένα τροχιακό του χαλκού τύπου dx^2-y^2 που κατευθύνεται προς τα πιο κοντινά του γειτονικά άτομα, δηλαδή τα δύο άτομα O(1) [Cu-O(1) = 1.9305 Å] και τα δύο άτομα O(w1) [Cu-O(w1) = 1.9683 Å]. Κατά μήκος του άξονα a , τα γειτονικά μαγνητικά τροχιακά συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ατόμων O(1) και O(w1), η αντίστοιχη απόσταση Cu - Cu είναι 4.93 Å (βλέπε Σχ. 5.11). Επιπλέον, κατά μήκος του άξονα c δύο πιο κοντινά γειτονικά μαγνητικά τροχιακά είναι παράλληλα μεταξύ τους και σε διαφορετικά επίπεδα (βλέπε Σχ. 5.12). Αυτά τα μαγνητικά τροχιακά γεφυρώνονται μέσω δύο καρβοξυλικών ομάδων — που προέρχονται από δύο διαφορετικά αδιπικά ανιόντα — με αντίστοιχη απόσταση Cu - Cu 3.866 Å. Συγκεκριμένα, κάθε καρβοξυλική ομάδα (COO^-) εντάσσεται με δύο διαδοχικά



μαγνητικά τροχιακά μέσω των ατόμων O(1) (άμεση ένταξη) και O(2) (έμμεση σύνδεση μέσω δεσμών υδρογόνου). Η ικανότητα και των δεσμών υδρογόνου[4] και των καρβοξυλικών ομάδων[24] να διαδίδουν τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ δύο μαγνητικών κέντρων Cu(II) είναι γνωστή. Έτσι, οι ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές 2-D αλληλεπιδράσεις που απορρέουν από την διαδικασία προσαρμογής, θα μπορούσαν να οφείλονται:

- i. στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πιο κοντινών γειτονικών ιόντων χαλκού κατά μήκος του άξονα c (αυτά τα τροχιακά είναι παράλληλα μεταξύ τους και σε διαφορετικά επίπεδα,[28]) και
- ii. στις ασθενείς αλληλεπιδράσεις μέσω δεσμών υδρογόνου[4] κατά μήκος του άξονα a .

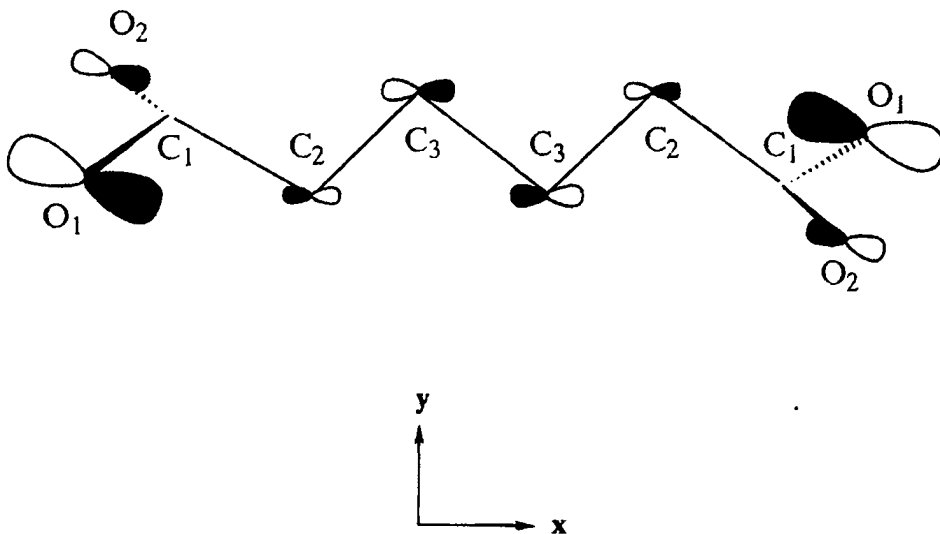
Τέλος, δύο γειτονικά μαγνητικά τροχιακά του 2 γεφυρώνονται, κατά μήκος του άξονα b , μέσω ενός αδιπικού μορίου, και η αντίστοιχη απόσταση Cu - Cu είναι 11.3281 Å. Είναι γνωστό ότι μια δομική μονάδα-γέφυρα είναι τα μέγιστα αποτελεσματική στην διάδοση της αντισιδηρομαγνητικής ανταλλαγής μεταξύ δύο μαγνητικών ιόντων μετάλλων μετάπτωσης όταν διαθέτει μοριακά τροχιακά που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το δεσμικό συνδυασμό των d τροχιακών των δύο μετάλλων.[29] Η ικανότητα των αδιπικών διανιόντων να αλληλεπιδρούν με τα μεταλλικά τροχιακά στα οποία ανήκουν τα μονήρη ηλεκτρόνια, διερευνήθηκε με βάση κβαντομηχανικούς υπολογισμούς του τύπου CNDO/2.

Αυτοί οι υπολογισμοί εκτελέστηκαν με βάση τη μοριακή γεωμετρία του αδιπικού που βρέθηκε στη δομή του 2. Το μόνο κατεχόμενο τροχιακό της αδιπικής γέφυρας που μπορεί να προσφέρει ένα αποτελεσματικό "μονοπάτι" για μια αντισιδηρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ τροχιακών των δύο χαλκών(II) του τύπου dx^2-y^2 είναι το HOMO της.

Το σχήμα 5.27 δείχνει τη "φύση" του HOMO της γέφυρας. Είναι φανερό, ότι αυτό το τροχιακό προσφέρει ένα ατελές ενεργό p -τύπου μονοπάτι, μεταξύ των $2p_x$ τροχιακών που εντοπίζονται μόνο στα άτομα άνθρακα C(2) και C(3). Επομένως, αυτό το τροχιακό δεν μπορεί να διαδώσει καμία μαγνητική αλληλεπίδραση λόγω της μικρής και ατελούς αποτελεσματικής αλληλεπικάλυψης των αλληλεπιδράσεων C-C στην αλυσίδα[30], (οι συντελεστές των $2p_x$ του C(2) και C(3) είναι πολύ μικροί, ενώ ο συντελεστής του $2p_x$ του C(1) είναι μηδέν). Συνεπώς, η διαμοριακή αλληλεπίδραση που προσδιορίστηκε στο 2, θα μπορούσε να αποδοθεί στο πυκνό δίκτυο δεσμών υδρογόνου.



Επιπλέον, θα μπορούσε εύκολα να εξηγηθεί η δι-μονοδοντική ένταξη της μονάδος του αδιπικού γεφυρώματος, που βρέθηκε στο **2**, δεδομένου ότι το HOMO τροχιακό εντοπίζεται κυρίως στα σ - τύπου υβριδικά τροχιακά των δύο ατόμων O(1).



Σχήμα 5.27. Το HOMO τροχιακό της γέφυρας του αδιπικού υποκαταστάτη.

Το **3** έχει ομάδες τριών διαδοχικών μαγνητικών τροχιακών κατά μήκος της κάθε zig-zag αλυσίδας. Δύο από αυτά, είναι τα όμοια μεταξύ τους, διαδοχικά τροχιακά που εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα τύπου Cu(2) που σχηματίζουν τις διμερείς μονάδες Cu(2)(O5)Cu(2)(O5), ενώ το τρίτο τροχιακό βρίσκεται στον Cu(1) (βλέπε Σχ. 5.14). Πιο συγκεκριμένα, το κάθε μαγνητικό τροχιακό του Cu(2) είναι δομημένο από ένα τροχιακό χαλκού τύπου d_{xy} προσανατολισμένο προς τα πιο κοντινά γειτονικά του άτομα, δηλαδή τα δύο άτομα O(5) [Cu-O(5) = 1.977 Å], τα O(w1) [Cu-O(w1) = 1.948 Å] και τα άτομα O(2) [Cu-O(2) = 1.946 Å]. Συνεπώς, δεν υπάρχει πυκνότητα spin στο άτομο O(w2) που να προέρχεται από το μαγνητικό κέντρο Cu(2). Επιπλέον, το κάθε μαγνητικό τροχιακό που εντοπίζεται Cu(1) αποτελείται από ένα τροχιακό του χαλκού του τύπου dx^2-y^2 προσανατολισμένο προς τους πιο κοντινούς του γείτονες, δηλαδή τα δύο άτομα O(5) [Cu-O(5) = 2.016 Å] και τα δύο άτομα O(1) [Cu-O(1) = 1.933 Å]. Πάλι, δεν υπάρχει πυκνότητα spin στο άτομο O(w2) που να προέρχεται από το μαγνητικό κέντρο Cu(1). Συνεπώς, από μαγνητικής σκοπιάς, το δεύτερο διμερές Cu(2)O(5)Cu(1)O(w2) γεφυρώνεται ταυτόχρονα από μια υδρόξο- (O(5)) και μια καρβοξυλική (C(1)O(1)O(2)) αδιπική γέφυρα. Πάντως, η αλληλεπίδραση ανταλλαγής Cu(1)-Cu(2), εάν όντως υπάρχει κάποια, θα πρέπει να είναι πολύ ασθενής, επειδή τα αντίστοιχα μαγνητικά τροχιακά που

επικεντρώνονται στα Cu(1) και Cu(2) είναι σχεδόν ορθογώνια μεταξύ (η τιμή της διεδρης γωνίας τους είναι περίπου 83°).

Όσον αφορά την μαγνητική αλληλεπίδραση Cu(2)-Cu(2), θα πρέπει να τονιστεί αρχικά ότι τα διμερή Cu(2)O(5)Cu(2)O(5) είναι επίπεδα. Συνεπώς, σύμφωνα με τις μαγνητοδομικές συσχετίσεις που έχουν καθιερωθεί από τους Hatfield και Hodgson[31] για σύμπλοκα διμερή του χαλκού που είναι γεφυρωμένα με δύο υδρόξυ γέφυρες, μια τιμή $2J = -74.19 \text{ cm}^{-1}$ θα αντιστοιχεί σε μια γωνία Cu-O-Cu = 98.54°. Πάντως, η τριπλή γεφύρωση και των δύο μ-υδρόξυ γεφυρών, O(w1), θα μπορούσε να δικαιολογήσει την μικρότερη μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ Cu(2) ... Cu(2) ($2J = -54.5 \text{ cm}^{-1}$) που προέκυψε με βάση τη διαδικασία προσομοίωσης.

Τα δύο μονήρη ηλεκτρόνια των ιόντων Ni(II) στο 4, καταλαμβάνουν ένα τροχιακό του τύπου dx^2-y^2 και ένα του τύπου dz^2 προσανατολισμένα προς τα άτομα νερού και τα άτομα-γέφυρες οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας. Σαν αποτέλεσμα, όλες οι συζεύξεις ανταλλαγής μέσω των ατόμων οξυγόνου θα έπρεπε, κατ' αρχήν να είναι αποτελεσματικές. Δύο διαδοχικά ιόντα Ni(II), κατά μήκος κάθε αλυσίδας του συμπλόκου, γεφυρώνονται από ένα διανιόν του αδιπικού οξέος κατά τρόπο δι-μονοδοντικό. Όμως, όπως εδείχθη προηγουμένως η γέφυρα του αδιπικού διανιόντος δεν είναι σε θέση να διαδώσει καμία μαγνητική αλληλεπίδραση. Με τον τρόπο αυτό εξηγείται εύκολα η μαγνητική απομόνωση των ιόντων του Ni(II) κατά μήκος της κάθε αλυσίδας. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των αλυσίδων του 4, θα μπορούσε να αποδοθεί στο πυκνό δίκτυο των δεσμών υδρογόνου του συμπλόκου.

5.9. Δεσμοί υδρογόνου και υπερμοριακή οργάνωση.

Η εργασία αυτή δείχνει ότι η χρήση ενταγμένων μορίων νερού ως δοτών δεσμών υδρογόνου και καρβοξυλικών οξυγόνων ως δεκτών δεσμών υδρογόνου, είναι μια επιτυχής στρατηγική για το σχηματισμό 3-D δομών από 1-D μεταλλοοργανικές αλυσίδες. Η παρουσία δότη και δέκτη δεσμού υδρογόνου στην περιοχή της σφαίρας ένταξης κάθε μεταλλικού κατιόντος επιτρέπει το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου τύπου δακτυλίου μεταξύ δύο γειτονικών μεταλλοοργανικών αλυσίδων. Ο σχηματισμός μιας ακολουθίας παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων μέσω αυτών των γεφυρών μπορεί να εισαγάγει μαγνητική αλληλεπίδραση. Αυτό γίνεται φανερό στην περίπτωση της ένωσης 2, όπου από τον Cu(II) έχει υιοθετηθεί η γεωμετρία του επιπέδου τετραγώνου, γεγονός που επιτρέπει στα μεταλλικά κέντρα να πλησιάσουν πολύ κοντά με αποτέλεσμα την μαγνητική αλληλεπίδραση. Όπως εξηγήσαμε νωρίτερα αυτό το πλησίασμα των

μεταλλικών κέντρων μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό άλλων μαγνητικά και δομικά ενδιαφερόντων φάσεων (σύμπλοκο 3). Επιπλέον, η απουσία άλλων λειτουργικών ομάδων από τον ανθρακικό σκελετό του υποκαταστάτη, εγγυάται ότι όλες οι κατευθυνόμενες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου) υπάρχουν γύρω από το μέταλλο. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση των δεσμών υδρογόνου τύπου δακτυλίου ο τελεστής συμμετρίας που παράγει αυτή την αλληλεπίδραση πιθανώς να βρίσκεται είτε στο κέντρο του δακτυλίου (κέντρα συμμετρίας στις ενώσεις 2 και 4), ή να περνάει από αυτό (άξονας δευτέρας τάξεως στην 1). Αυτές οι παρατηρήσεις είναι χρήσιμες αν κάποιος θα επιθυμούσε να επιτύχει κάποιο έλεγχο στην ομάδα συμμετρίας χώρου των κρυσταλλικών στερεών. Για παράδειγμα, η απουσία κέντρου συμμετρίας σε υποκαταστάτες που υπάρχουν σε συστήματα παρόμοια αυτών που περιγράψαμε εδώ θα μπορούσε να οδηγήσει στο να παραχθούν πολύ ενδιαφέροντα μη κεντροσυμμετρικά τεχνολογικά υλικά.[32]

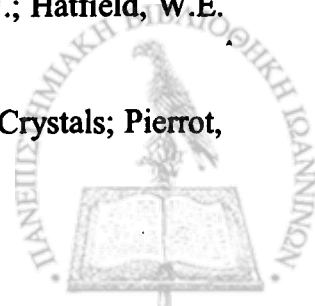


Βιβλιογραφία

- [1] Michaelides A.; Tsaousis, D.; Skoulika, S.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A. *Acta Crystallogr. Sect. B* **54**, 657 (1998).
- [2] Schauer, C. L.; Matwey, E.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10245 (1997).
- [3] Mao, L.; Rettig, S. J.; Trotter, J. *Can. J. Chem.*, **74**, 433 (1996).
- [4] Haddad, M. S.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.*, **17**, 2622 (1978).
- [5] Sheldrick, G. M. *SHELXS-86: Structure Solving Program*; University of Göttingen: Germany, (1986).
- [6] Sheldrick, G. M. *SHELXL-93: Crystal Structure Refinement*; University of Göttingen: Germany, (1993).
- [7] Griffith, E. A. H., Charles, N. G. & Amma, E. L. *Acta Cryst.* **B38**, 262-264 (1982).
- [8] Carrell, C. J.; Carrell, H. L.; Erlebacher, J.; Glusker, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8651 (1988).
- [9] Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2311 (1995).
- [10] Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N-L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1555 (1995).
- [11] Tangoulis, V.; Paschalidou, S.; Bakalbassis, E.G.; Perlepes, S.P.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1297 (1996); (b) Tangoulis, V.; Raptopoulou, C.P.; Paschalidou, S.; Bakalbassis, E.G.; Perlepes, S.P.; Terzis, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1083 (1997); (c) Tangoulis, V.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Paschalidou, S.; Perlepes, S.P.; Bakalbassis, E.G. *Inorg. Chem.*, **36**, 3996 (1997) (d) Raptopoulou, C.P.; Paschalidou, S.; Pantazaki, A.; Terzis, A.; Perlepes, S.P.; Lialiaris, Th.; Bakalbassis, E.G.; Mrozinski, J.; Kyriakidis, D.A. *J. Inorg. Biochem.*, **71**, 15 (1998).
- [12] Addison, A.W.; Rao, T.N.; Reedijk, J.; Rijn, J.V.; Veerschoor, G.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349 (1984).
- [13] Bakalbassis, E.G.; Diamantopoulou, E.; Perlepes, S.P.; Raptopoulou, C.P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Zafirooulos, T.F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1347 (1995).



- [14] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, 1989.
- [15] (a) Chang, Y-L.; West, M-A.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5991 (1993) (b) Lauher, J. W.; Chang, Y-L.; Fowler, F. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **211**, 99 (1992).
- [16] Asai, O.; Kishita, M; Kubo M. *J. Phys. Chem.*, **63**, 96 (1959).
- [17] Kuroda, Y.; Kubo, M. *J. Phys. Chem.*, **64**, 759 (1960).
- [18] Deacon, G.B.; Phillips, R.J. *Coord. Chem Rev.*, **33**, 227 (1980).
- [19] Rardin, R. L.; Tolman, W. B.; Lippard, S. J. *N. J. Chem.*, **15**, 417 (1991).
- [20] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed.; J. Wiley: New York (1997).
- [21] Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*; Academic Press, Inc.: San Diego (1991).
- [22] (a) Jones, R. N.; McKay, A.F.; Sinclair, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2575 (1952) (b) Meiklejohn, R. A.; Meyer, R.J.; Aronovic, S.M.; Schuette, H.A.; Meloche, V.W. *Annal. Chem.*, **29**, 329 (1957) (c) Corish, P.J.; Chapman, D. *J. Chem. Soc. London*, 1746 (1957).
- [23] König, E. *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*; Springer-Verlag: Berlin, (1966).
- [24] (a) Julve, M.; Kahn, O. *Inorg. Chem.*, **23**, 3808 (1984) (b) Michalovicz, A.; Girerd, J.-J.; Goulon, J. *Inorg. Chem.*, **11**, 3004 (1979).
- [25] Rushbrooke, G. S.; Wood, P. D. *J. Mol. Phys.*, **1**, 257 (1958).
- [26] Baker, C. A.; Gilbert, H. E.; Eve, J.; Rushbrooke, G. S. *Phys. Lett., A*, **25**, 3 (1967).
- [27] Landee, C. P.; Mudgett, D. M.; Foxman, B. M. *Inorg. Chim. Acta*, **186**, 45 (1991)
- [28] Hatfield, W.E. *Inorg. Chem.*, **22**, 833 (1983).
- [29] Hay, P.J.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4884 (1975).
- [30] Haddad, M.S.; Hendrickson, D.N.; Cannady, J.P.; Drago, R.S.; Bielsza, D.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 898 (1979).
- [31] Crawford, V.H.; Richardson, H.W.; Wasson, J.R.; Hodgson, D.J.; Hatfield, W.E. *Inorg. Chem.*, **15**, 2107 (1976).
- [32] Zyss, J.; Tsoucaris, G. In *Structure and Properties of Molecular Crystals*; Pierrot, M. Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1990).



Κεφάλαιο 6°

Κρυσταλλική δομή του Πιμελικού λανθανίου La

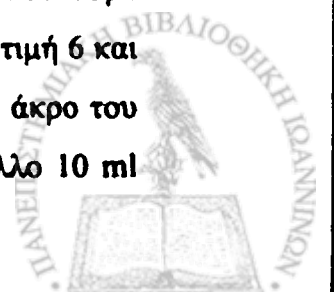
6.1. Εισαγωγή

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, είναι δυνατόν να οικοδομήσουμε πορώδη στερεά συνδυάζοντας μεταλλικά κατιόντα με κατάλληλους πολυδοντικούς υποκαταστάτες (μοριακοί ή οργανικοί ζεόλιθοι). Τα στερεά αυτού του τύπου σταθεροποιούνται είτε μέσω του φαινομένου της αλληλοδιείσδυσης (interpenetration)[1] είτε μέσω προσρόφησης του διαλύτη[2]. Για να αποφύγουμε το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης που, συνήθως, προκαλεί κλείσιμο των πόρων σκεφτήκαμε να χρησιμοποιήσουμε ιόντα La^{3+} τα οποία έχουν μεγάλο αριθμό ένταξης ($\nu \geq 8$). Η σκέψη ήταν ότι αν τρεις ή περισσότεροι οργανικοί υποκαταστάτες διαταχθούν γύρω από το κάθε κατιόν τότε θα προέκυπτε τρισδιάστατη δομή, πιθανότατα πορώδης, αρκεί ο υποκαταστάτης να είχε μεγάλο μήκος. Επιπλέον ο μεγάλος αριθμός δεσμών ένταξης του μετάλλου θα εξασφάλιζε μεγάλη σταθερότητα στον κρυσταλλικό σκελετό (framework) έτσι ώστε η δομή να μη καταρρεύσει μετά την εκρόφηση του προσροφημένου διαλύτη. Η στρατηγική αυτή αποδείχθηκε επιτυχής στην περίπτωση του αδιπικού λανθανίου[3] και έτσι αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε το πιμελικό οξύ και ιόντα La^{3+} για να οικοδομήσουμε δομή (ή δομές) με ακόμη μεγαλύτερα κανάλια.

6.2. Πειραματικό μέρος

6.2.1. Σύνθεση και ανάπτυξη κρυστάλλων.

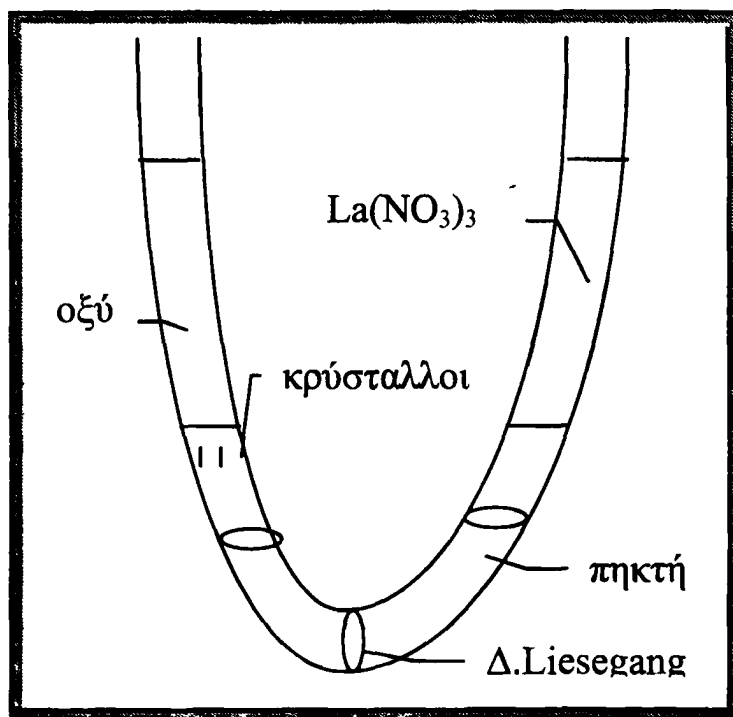
Μονοκρύσταλλοι πιμελικού λανθανίου, λόγχες διαφανείς έως ελαφρώς υποκίτρινες και διαστάσεων περίπου $0.4 \times 0.1 \times 0.025$ mm, κατάλληλοι για δομική μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της πηκτής πυριτικών. Η πηκτή παρασκευάστηκε με διάλυμα HNO_3 0.1M στο οποίο προσθέσαμε μεταπυριτικό νάτριο ($d=1.06$), μέχρις ότου το pH του διαλύματος πήρε την τιμή 6 και αφέθηκε να πήξει σε σωλήνα σχήματος U για μια ημέρα. Τότε από το ένα άκρο του σωλήνα προσθέσαμε 10 ml πιμελικού οξέος 0.05M (pH=6) και από το άλλο 10 ml



$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0.05M. Ο σωλήνας σφραγίστηκε και παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από τέσσερις περίπου μήνες σε όλο το μήκος της πηκτής δημιουργήθηκαν δακτύλιοι Liesegang. Μόνο στον πρώτο δακτύλιο από το μέρος του οξέος βρέθηκαν καλοί μονοκρύσταλλοι. Σε όλους τους άλλους σχηματίστηκαν συσσωματώματα ή εξαγωνικές πλάκες πάρα πολύ μικρών διαστάσεων.

Η στοιχειομετρική σύσταση των κρυστάλλων προσδιορίστηκε από τη δομική ανάλυση με ακτίνες-Χ.

Η παρασκευή της κόνεως του πιμελικού λανθανίου προέκυψε από ανάμειξη διαλυμάτων 25 ml πιμελικού οξέος 0.5 M και pH=6.2 με 25 ml νιτρικού λανθανίου 0.5 M και ανάδευση επί 1,5 ώρες. Το ίζημα πλύθηκε με άφθονο νερό και η ταυτοποίηση έγινε με φάσματα IR, και με σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης



κόνεως με το αντίστοιχο της προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης έδωσαν C=32.87% (θεωρ. 34.08%) και H=5.19% (θεωρ. 4.87%). Οι κορυφές των φασμάτων IR φαίνονται στον Πίνακα 6.I. Τα φάσματα περίθλασης κόνεως φαίνονται στο σχήμα 6.1. Πειράματα παρασκευής κόνεως σε pH=12 έδωσαν διαφορετική

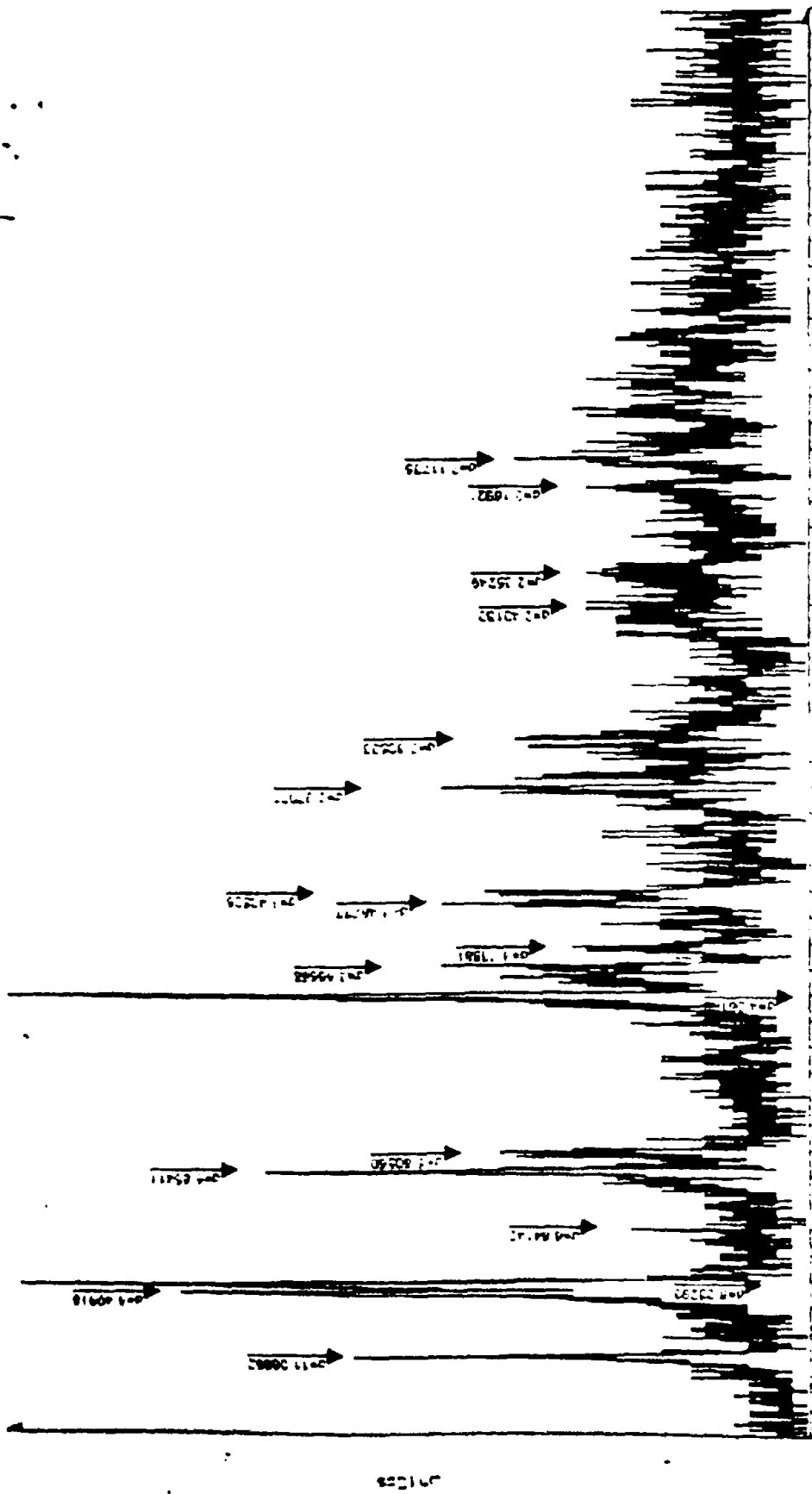
φάση, άγνωστης μέχρι στιγμής ταυτότητας.

Πίνακας 6.I Απορροφήσεις στο φάσμα υπερύθρου (IR) του πιμελικού λανθανίου (cm^{-1})

3420 m, br	1645 w, sh	1080 w, sh	1320 w
2950 w	1535 s	1450 s	1265 w, sh
2880 w, sh	1520 m, sh	11420 s, sh	1220 w, sh
1690 w, sh	1100 w	1395 m, sh	



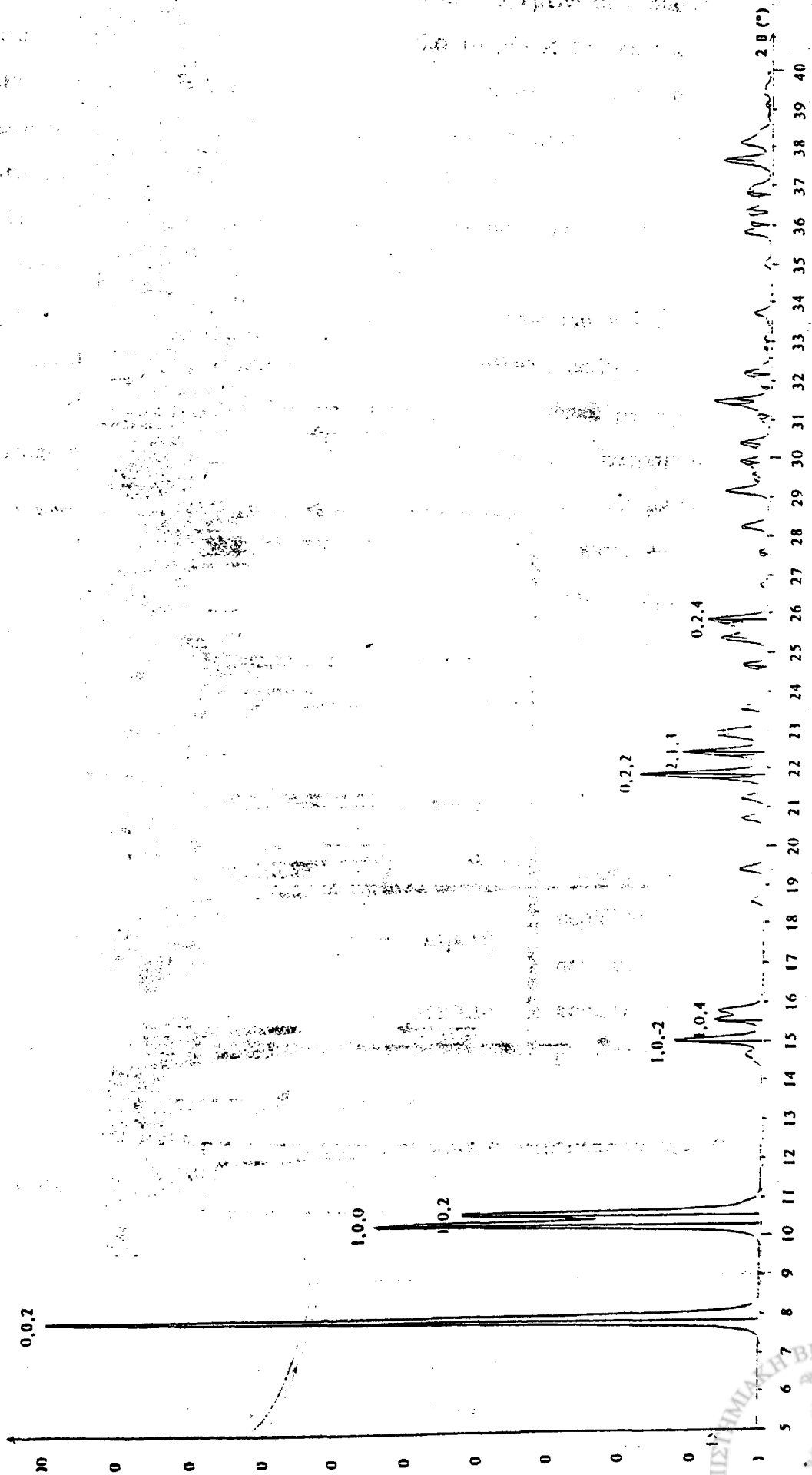
Lapim -6



2. 11000 - 5000 Hz

Σχήμα 6.1α. Πειραματικό φάσμα περιθλασης κόνεως πιμελικού λανθανίου





Σχήμα 1β. Προσομοίωση φάσματος περίθλασης κόνεως πιμελικού λαθανίου



6.2.2. Συλλογή κρυσταλλογραφικών δεδομένων και επίλυση δομής

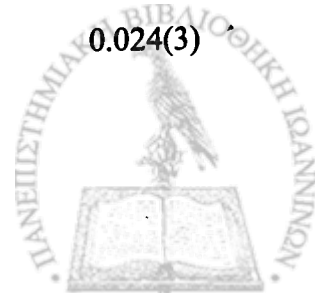
Πίνακας 6.1 . Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του La (C₇ O₄H₁₀)₂2H₂O

Μέγεθος κρυστάλλων, mm	0.4×0.1×0.025
Χρώμα	ελαφρώς υποκίτρινο
Εμπειρικός τύπος	La (C ₇ O ₄ H ₁₀) ₂ 2H ₂ O
MB	492.9
Θ, (K)	293(2)
λ, (Å)	0.71073
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	P2 ₁ /n
a, (Å)	9.144(2)
b, (Å)	8.729(3)
c, (Å)	22.460(3)
α, (°)	90.00
β, (°)	92.09(3)
γ, (°)	90.00
V, (Å ³)	1791.4(8)
Z	4
d ₀ (g cm ⁻³)	1.687
Συντελεστής απορρόφησης (μ), mm ⁻¹	2.508
Χρησιμοποιηθέν περιθλασίμετρο	CAD-4
Είδος / ταχύτητα σάρωσης, deg/min	θ-2θ / 4.5
Περιοχή γωνιών θ, deg	1.81-25.96
Αριθμός ανακλάσεων που μετρήθηκαν	3494
Αριθμός ανεξαρτήτων ανακλάσεων	1664
Αριθμός ανακλάσεων [I>2σ(I)]	1664
Περιοχή δεικτών hkl	0<h<11, -0<k<10, -27<l<27
Μέθοδος βελτίωσης των παραμέτρων	Πλήρης πίνακας ελαχίστων τετραγώνων στα F ²
Αριθμός παραμέτρων	226
Συνάρτηση στατιστικών βαρών	w ⁻¹ = σ ² (F _o ²)+(0.0707*P) ² +0.0000*P όπου P=(F _o ² +2*F _c ²)/3
F(000)	1288
[Δ/σ] _{max} / [Δ/σ] _{min}	0.133 / 0.008
Goodness of fit on F ²	0.987
R δεικτών [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0513, wR ₂ =0.1168
R δεικτών (όλα τα δεδομένα)	R ₁ =0.1656, wR ₂ =0.1473



Πίνακας 6.2. Ατομικές συντεταγμένες και ισοδύναμοι ισότροποι παράγοντες θερμοκρασίας των ατόμων του La (C₇ O₄H₁₀)₂2H₂O

άτομο	x	y	z	U(eq)
La	0.03267(7)	0.74481(12)	0.00614(2)	0.02105(18)
O1	-0.1135(11)	0.6675(10)	-0.0902(4)	0.044(2)
O2	0.2077(10)	0.5658(10)	0.0761(4)	0.041(2)
O3	0.2759(10)	0.8864(10)	0.0406(4)	0.037(2)
O4	0.3825(11)	0.7597(17)	0.1155(4)	0.019(2)
O5	-0.1081(10)	0.5264(9)	0.0428(4)	0.031(2)
O6	0.2361(10)	0.6726(10)	-0.0673(4)	0.034(2)
O7	-0.0210(10)	1.0246(9)	0.0587(3)	0.026(2)
O8	0.0121(9)	-0.8198(10)	0.1158(3)	0.030(2)
OW1	0.5342(14)	0.6445(17)	-0.0271(8)	0.054(4)
OW2	-0.2402(10)	0.8279(10)	0.0142(4)	0.040(2)
C1	0.1779(15)	0.4484(15)	0.1099(6)	0.034(3)
C2	0.2321(17)	0.4536(17)	0.1747(6)	0.047(4)
C3	0.1035(18)	0.4911(18)	0.2122(6)	0.050(4)
C4	0.6532(19)	1.0048(18)	-0.2199(6)	0.051(4)
C5	0.522(2)	0.9838(18)	-0.1797(6)	0.065(6)
C6	0.4290(18)	1.0243(19)	0.1125(7)	0.053(4)
C7	0.3589(16)	0.8772(18)	0.0884(6)	0.044(4)
C8	0.2009(14)	0.5366(12)	-0.0758(5)	0.024(3)
C9	0.2657(14)	0.4431(16)	-0.1246(5)	0.036(3)
C10	0.3243(14)	0.5408(13)	-0.1755(5)	0.029(3)
C11	0.3598(16)	0.4420(16)	-0.2300(6)	0.038(3)
C12	-0.0946(15)	0.9553(15)	0.2180(5)	0.036(3)
C13	-0.0712(15)	1.0544(14)	0.1620(5)	0.031(3)
C14	-0.0237(13)	0.9591(14)	0.1091(5)	0.024(3)



Η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου με περιθλασίμετρο CAD-4 με μονοχρωματική ακτινοβολία MoK α . Τρεις πρότυπες ανακλάσεις που ελέγχονταν κάθε 97 ανακλάσεις έδειξαν μεταβολή μικρότερη από 3% κατά την διάρκεια του πειράματος. Στα πειραματικά δεδομένα έγιναν διορθώσεις Lorentz, πόλωσης και απορρόφησης. Η επίλυση της δομής και η βελτιστοποίηση έγινε με το πρόγραμμα SHELXS-93 και SHELXL-93. Όλα τα άτομα των υδρογόνων θεωρήθηκε ότι έχουν ισότροπη θερμική κίνηση. Στον πίνακα 6.1 συνοψίζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Στον πίνακα 6.2 δίδονται οι τελικές παράμετροι θέσεως και οι θερμικές παράμετροι των ατόμων.

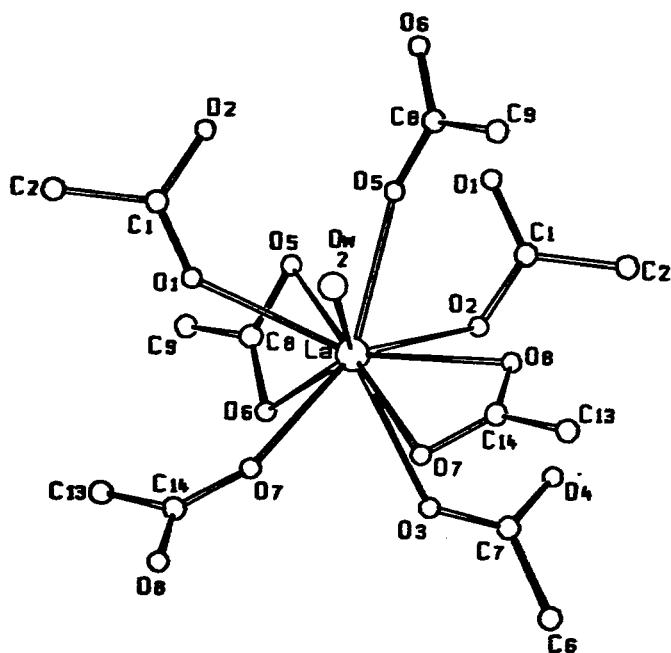
6.3. Περιγραφή κρυσταλλικής δομής

Το ιόν του λανθανίου έχει αριθμό ένταξης 10 και ενώνεται με επτά ιόντα πμηλικού οξέος και με ένα μόριο νερού. Πιο αναλυτικά, το ιόν του λανθανίου εντάσσεται με δυο διανιόντα διδοντικά χηλικά και με πέντε διανιόντα μονοδοντικά (Σχ. 6.2). Οι δυο καρβοξυλομάδες που δρουν χηλικά O5-C8-O6 και O7-C14-O8 ενώνονται με ένα από τα οξυγόνα τους και με ένα γειτονικό λανθάνιο (chelate bridging). Επίσης δυο από τις καρβοξυλομάδες που δρουν μονοδοντικά, χρησιμοποιούν το άλλο οξυγόνο για να συνδεθούν με γειτονικά La (bidentate bridging) (Σχ. 6.3 και 6.5). Όλες οι καρβοξυλομάδες πλην της O1-C1-O2 είναι ιονισμένες. Αυτό φαίνεται από την απόσταση C1-O2 που είναι 1.3060(3) Å[4]. Ο μέσος όρος των αποστάσεων C-O είναι 1.257 Å (πίνακας 6.4). Γι' αυτό ο ένας υποκαταστάτης της ασύμμετρης μονάδας είναι μονοανιόν και ο άλλος διανιόν.

Τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών δίνονται στον Πίνακα 6.3 και είναι στην περιοχή εκείνων που κανονικά αναμέναμε γι' αυτό τον αριθμό ένταξης με άτομα οξυγόνου ως υποκαταστάτες[5].

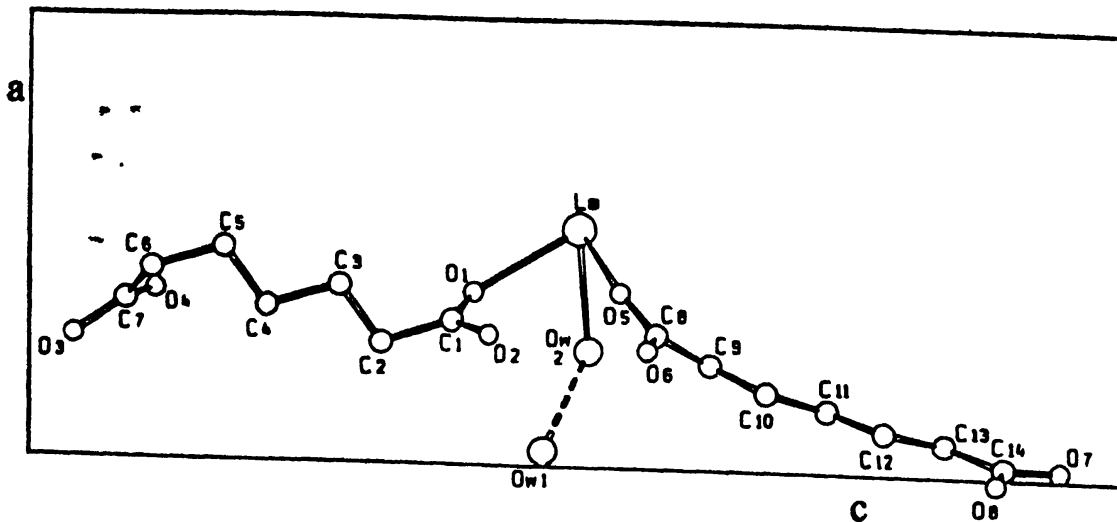
Όπως είπαμε ήδη η καρβοξυλομάδα (O1-C1-O2, μη ιονισμένη) δρα διδοντικά μη χηλικά (bidentate bridging) και γεφυρώνει δυο γειτονικά κατιόντα La³⁺ (κατά μήκος του άξονα b) ενώ η δεύτερη, η ομάδα O3-C7-O4 δρα μονοδοντικά με άτομο-δότη το O3. Αυτό που είναι, εκ πρώτης όψεως τουλάχιστον παράδοξο, είναι ότι και τα δυο οξυγόνα της μη ιονισμένης καρβοξυλομάδας συμμετέχουν σε δεσμούς ένταξης ενώ το O4 της ιονισμένης καρβοξυλομάδας δεν συμμετέχει σε τέτοιο δεσμό. Πιστεύουμε ότι πιθανόν αυτό να εξηγείται από τον σχηματισμό ενός πολύ ισχυρού δεσμού υδρογόνου μεταξύ των ατόμων O4 και O2 (βλέπε παρακάτω).





Σχήμα 6.2. Ενταξη του ιόντος του La στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

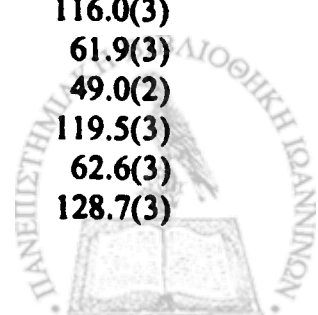
Η ασύμμετρη μονάδα, λοιπόν, αποτελείται από ένα κατιόν λανθανίου, ένα μονοανιόν και ένα διανιόν πιμελικού οξέος, ένα ενταγμένο μόριο νερού και ένα μόριο κρυσταλλικού νερού (Σχ. 6.3 και 6.5)



Σχήμα 6.3. Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδος στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας 6.3 . Μήκη των δεσμών ένταξης (σε Å) και γωνίες (σε °)
στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La-O5	2.460(8)	La-O6	2.608(8)
La-O7(a)	2.484(7)	La-O3	2.636(9)
La-O8	2.561(7)	La-O2	2.700(9)
La-O1	2.591(9)	La-O5(b)	2.710(8)
La-OW2	2.611(9)	La-O7	2.764(8)
O5-La-O7(a)	144.4(3)	O5-La-O6	114.8(3)
O5-La-O8	79.5(3)	O7(a)-La-O6	80.9(3)
O7(a)-La-O8	110.7(3)	O8-La-O6	138.5(3)
O5-La-O1	79.5(3)	O1-La-O6	76.5(3)
O7(a)-La-O1	73.3(3)	OW2-La-O6	144.7(3)
O8-La-O1	144.6(3)	O5-La-O3	135.4(3)
O5-La-OW2	71.3(3)	O7(a)-La-O3	79.0(3)
O7(a)-La-OW2	78.2(3)	O8-La-O3	71.9(3)
O8-La-OW2	76.0(3)	O1-La-O3	140.5(3)
O1-La-OW2	70.4(3)	OW2-La-O3	130.4(3)
O6-La-O3	71.7(3)	O6-La-O5(b)	48.3(3)
O5-La-O2	70.3(3)	O3-La-O5(b)	107.7(3)
O7(a)-La-O2	145.3(3)	O2-La-O5(b)	64.9(3)
O8-La-O2	69.6(3)	O5-La-O7	116.0(3)
O1-La-O2	127.8(3)	O7(a)-La-O7	61.9(3)
OW2-La-O2	131.9(3)	O8-La-O7	49.0(2)
O6-La-O2	78.9(3)	O1-La-O7	119.5(3)
O3-La-O2	67.9(3)	OW2-La-O7	62.6(3)
O5-La-O5(b)	66.6(3)	O6-La-O7	128.7(3)



O7(a)-La-O5(b)	118.4(2)	O3-La-O7	67.8(3)
O8-La-O5(b)	130.0(3)	O2-La-O7	111.9(3)
O1-La-O5(b)	64.2(3)	O5(b)-La-O7	175.4(2)
OW2-La-O5(b)	121.9(3)		

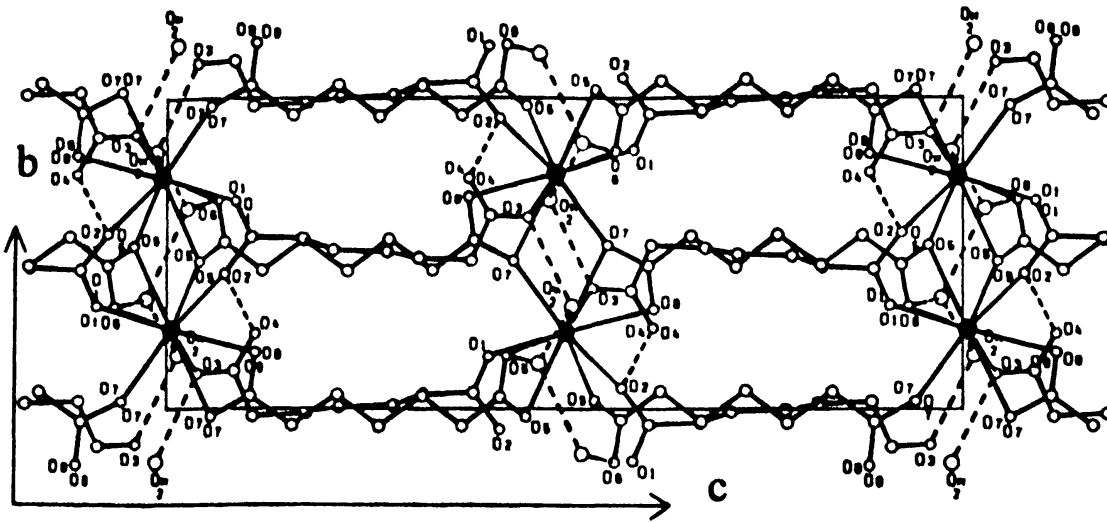
Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) : -x, 2-y, -z (b) : -x, 1-y, -z

Πίνακας 6.4. Μήκη (σε Å) και γωνίες (σε °) στις καρβοξυλομάδες των υποκαταστατών του La (C₇ O₄H₁₀)₂2H₂O.

C2-C1-O1	120.17(1)	C1-O1	1.2537(3)
C2-C1-O2	117.53(1)	C1-O2	1.3060(3)
C6-C7-O3	121.12(1)	C7-O3	1.2484(1)
C6-C7-O4	115.46(2)	C7-O4	1.2751(3)
C9-C8-O5	117.35(2)	C8-O5	1.2750(2)
C9-C8-O6	122.47(1)	C8-O6	1.2416(4)
C13-C14-O7	118.34(2)	C14-O7	1.2736(2)
C13-C14-O8	120.28(1)	C14-O8	1.2569(4)
C1-O2-O4	117.91(1)		

Οι οργανικοί υποκαταστάτες γεφυρώνουν επίσης, μέσω του ανθρακικού σκελετού, κατιόντα La³⁺ (Σχ. 6.4). Οι υποκαταστάτες βρίσκονται σε επίπεδα παράλληλα στο επίπεδο ac (Σχ. 6.5) και ανάμεσά τους βρίσκονται τα ιόντα La³⁺. Τα κατιόντα La³⁺ γεφυρώνονται με καρβοξυλομάδες και έχουν απόσταση La³⁺ - La³⁺ 4.3244(15) και 4.5005(15) Å.

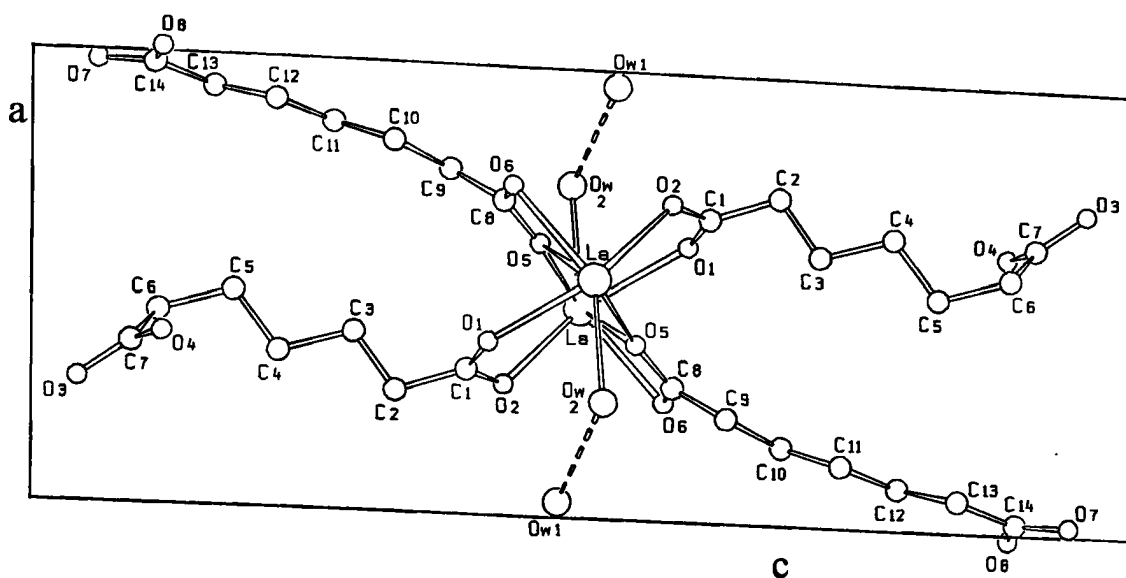




Σχήμα 6.4. Απεικόνιση διαδοχικών επιπέδων από οργανικά ιόντα και μεταλλικά ιόντα παράλληλα στο επίπεδο ac του $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

Το γεγονός ότι τα κατιόντα La^{3+} γεφυρώνονται με καρβοξυλομάδες εγείρει το ενδιαφέρον ερώτημα κατά πόσο υπάρχει μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μαγνητικές ιδιότητες των λανθανιδών σε μοριακά στερεά άρχισαν να μελετώνται μόλις τα τελευταία χρόνια [6-7].

Έτσι σχηματίζονται μεταλλοοργανικές αλυσίδες κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα επτά ανιόντα του πιμελικού οξέος που εντάσσονται με το ίδιο λανθάνιο βρίσκονται σε επίπεδα παράλληλα στο επίπεδο ac και ανάμεσά τους βρίσκονται τα ιόντα του λανθανίου. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται διαδοχικά επίπεδα από οργανικά ανιόντα και μεταλλικά κατιόντα παράλληλα στο επίπεδο ac όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.6.



Σχήμα 6.5 Απεικόνιση μεταλλοοργανικών αλυσίδων στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ που συντάσσονται με δυο γειτονικά La . Το επίπεδό τους είναι παράλληλο του επιπέδου ac . Στο σχήμα αυτό βλέπουμε δυο ασύμμετρες μονάδες

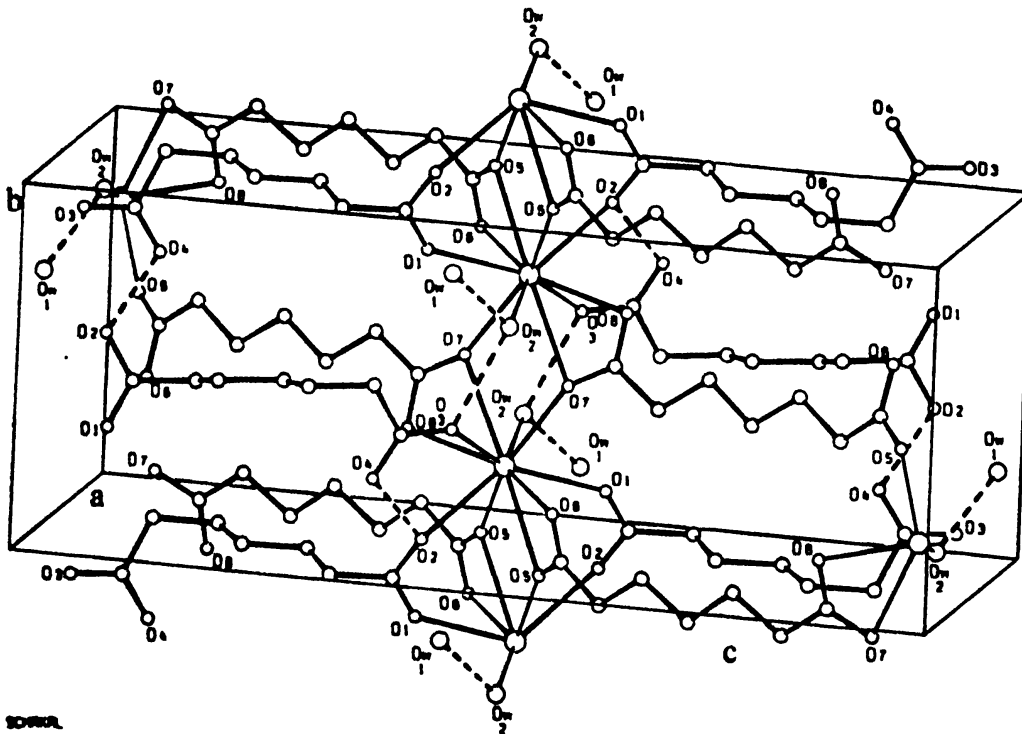
Όπως ελπίζαμε, δημιουργούνται σχετικά μεγάλα κανάλια κατά μήκος του άξονα b (Σχ. 6.7). Οι διαστάσεις είναι περίπου $7 \times 5 \text{ \AA}$ (στο στενότερο σημείο). Κατά μήκος των καναλιών βρίσκονται τα μόρια νερού του πλέγματος OW1 .

Η δομή αυτή είναι λιγότερο πορώδης από αυτή του αδιπικού λανθανίου στην οποία υπάρχουν κανάλια και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Αυτό εξηγείται εύκολα κατά τη γνώμη μας, από το γεγονός ότι γύρω από κάθε λανθάνιο βρίσκονται επτά οργανικοί υποκαταστάτες λόγω του γεγονότος ότι μια καρβοξυλομάδα δεν είναι ιονισμένη ενώ γύρω από το λανθάνιο στο αδιπικό λανθάνιο βρίσκονται μόνο πέντε. Κατά συνέπεια, η οξύτητα του διαλύματος από το οποίο δημιουργούνται οι κρύσταλλοι είναι εξαιρετικά σημαντική παράμετρος για την προκύπτουσα κρυσταλλική αρχιτεκτονική. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να παραμένει το pH του διαλύματος σταθερό κατά τη διάρκεια της καταβύθισης του στερεού (βλέπε §6.2.1.) αλλιώς καταβυθίζονται και άλλες φάσεις άγνωστης μέχρι στιγμής ταυτότητας. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στην περίπτωση άλλων ενώσεων σπανίων γαιών με αδιπικό οξύ[8] καθώς και σε άλλα πολυμερή με σπάνιες γαίες [9].

Η δομή σταθεροποιείται από ένα αρκετά εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου (βλ. πίνακα 6.5).



Τα μόρια νερού του πλέγματος OW1 συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα ενταγμένα μόρια νερού OW2 αλλά και μεταξύ τους και το μέσον της απόστασης OW1—OW1 βρίσκεται σε κέντρο συμμετρίας στη θέση (0,0,0.5). όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.6. Απεικόνιση της δομής του $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ στο χώρο. Οι διακεκομμένες γραμμές παριστάνουν δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 6.5. Δεσμοί υδρογόνου, αποστάσεις (σε Å), και γωνίες (σε °) στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

D—H ... A	D...A	H...A	D—H...A
OW2—HW2A(a) ... OW1	2.770(1)	1.86	171.9
OW2—HW2B(a) ... O3(b)	2.799(1)	1.97	154.6
OW1—H ... OW1(c)	2.876(1)	—	—
OW1—H ... O6(c)	2.852(1)	—	—
O2—H ... O4(d)	2.458(1)		

Μετασχηματισμοί συμμετρίας: (a) : $0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$

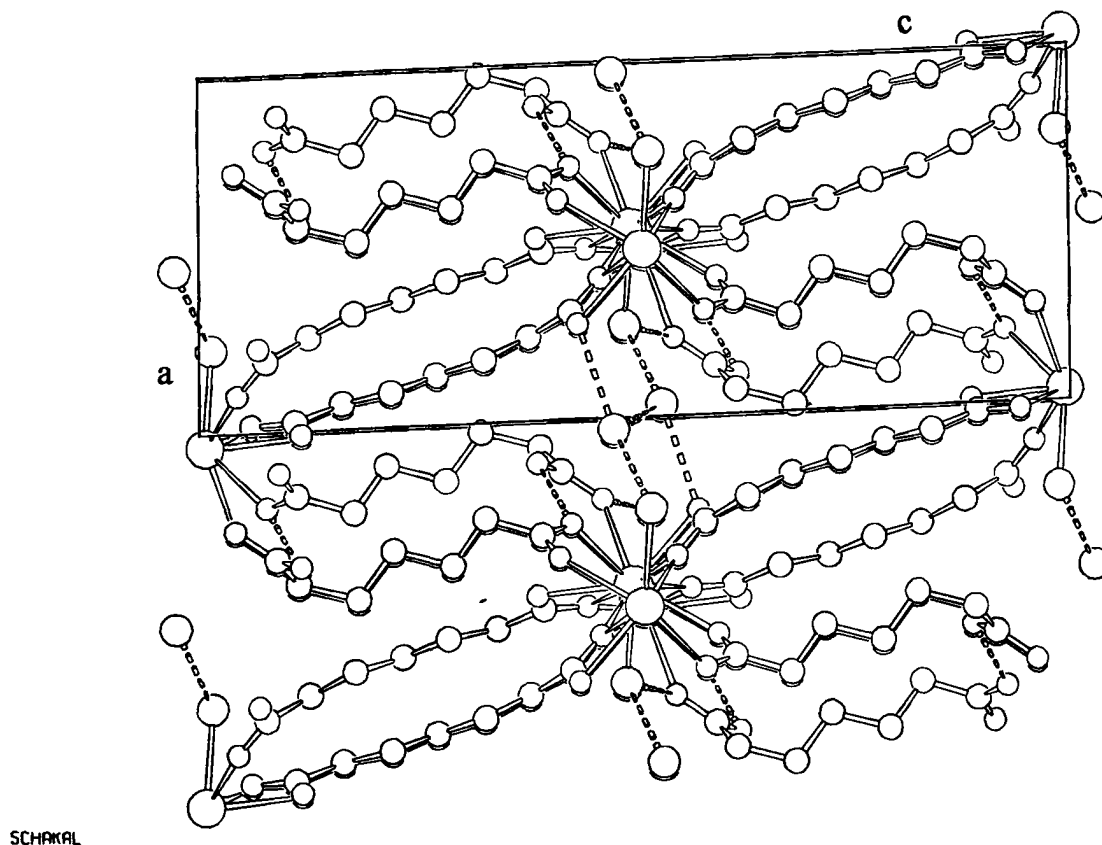
(b) : $0.5-x, y-0.5, 0.5-z$

(c) : $-x, 2-y, 1-z$

(d) : $-x, -y, -z$

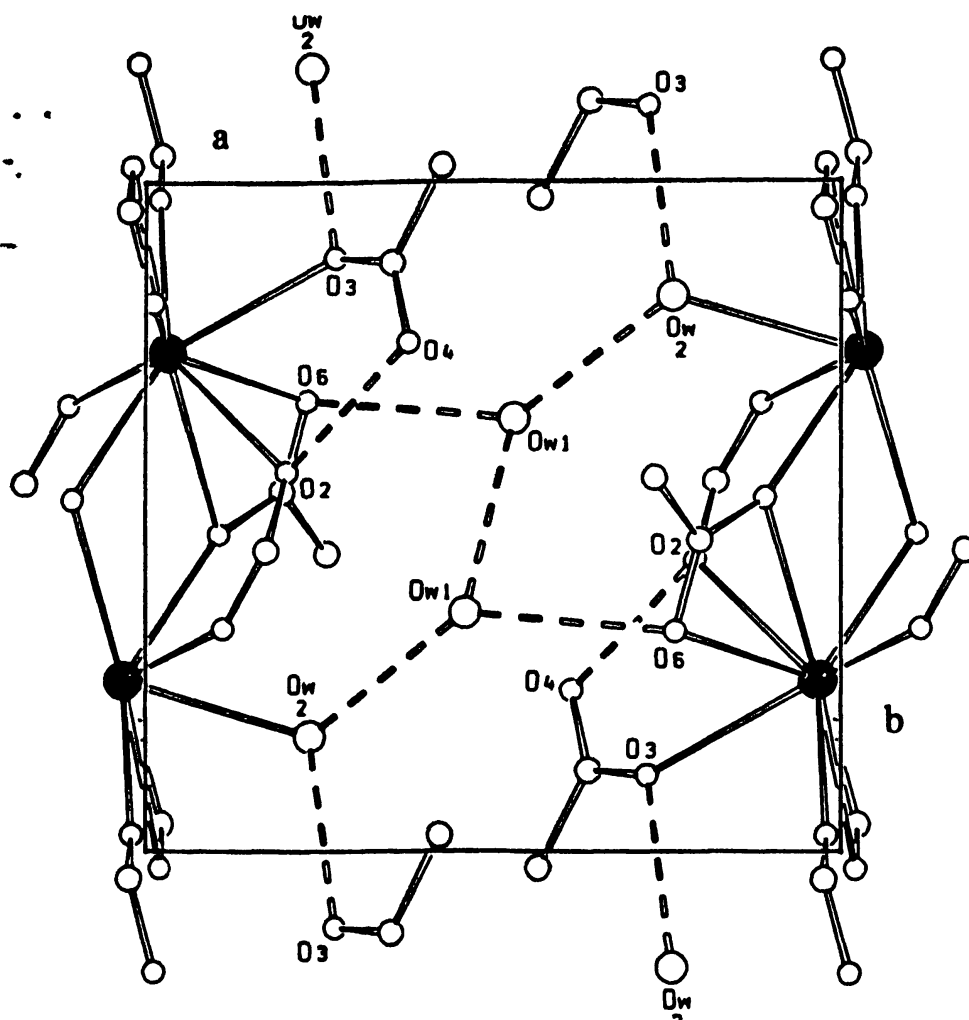


Η παρουσία κέντρου συμμετρίας μεταξύ των ατόμων OW1, στη θέση (0,0,0.5) (Σχ. 6.8) έχει μερικές συνέπειες στην τοποθέτηση του ενός από τα άτομα υδρογόνου τους, ανάλογες με εκείνες που αναφέραμε στο τερεφθαλικό κάδμιο (§4.3).



Σχήμα 6.7. Απεικόνιση της δομής του $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ κατά μήκος του άξονα b . Διακρίνουμε τα κανάλια εντός των οποίων βρίσκονται τα μόρια νερού του πλέγματος OW1.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει η πολύ μικρή απόσταση $\text{O4}\cdots\text{O2}$ η οποία είναι ίση προς 2.458 Å. Οι δεσμοί υδρογόνου, κάτω των 2.50 Å έχουν ιδιαίτερη ιστορία στη δομική χημεία και ονομάζονται "πολύ ισχυροί" δεσμοί υδρογόνου ("very strong" hydrogen bonds). Μελετήθηκαν διεξοδικά από τον Speakman[4]. Πιο πρόσφατο άρθρο επισκόπησης είναι εκείνο του Emsley[10].



Σχήμα 6.8. Δεσμοί υδρογόνου στο $\text{La}(\text{C}_7\text{O}_4\text{H}_{10})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ προβολή κατά τον άξονα c.

Πρόκειται για δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται σε άλατα μετάλλων συντακτικού τύπου MHL_2 οξέων HL . Ο δεσμός υδρογόνου είναι του τύπου $\text{L}-\text{H}\cdots\text{L}$. Συνήθως το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται σε κέντρο συμμετρίας και επομένως βρίσκεται σε αυστηρά ίση απόσταση από την κάθε συζυγή βάση L . Σ' αυτή την περίπτωση οι δεσμοί υδρογόνου ονομάζονται συμμετρικοί, ενώ στην περίπτωση που το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται πιο κοντά στη μία από τις δυο βάσεις L ο δεσμός λέγεται ασύμμετρος. Είναι φανερό ότι στη δική μας περίπτωση ο δεσμός υδρογόνου είναι ασύμμετρος. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου χαρακτηρίζονται από ενέργεια $>100 \text{ kJ mol}^{-1}$ και επομένως συνεισφέρουν αρκετά στη σταθεροποίηση της δομής[11]. Οι αποστάσεις και οι γωνίες που περιγράφουν το περιβάλλον των μορίων του νερού παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.3 και 6.5.



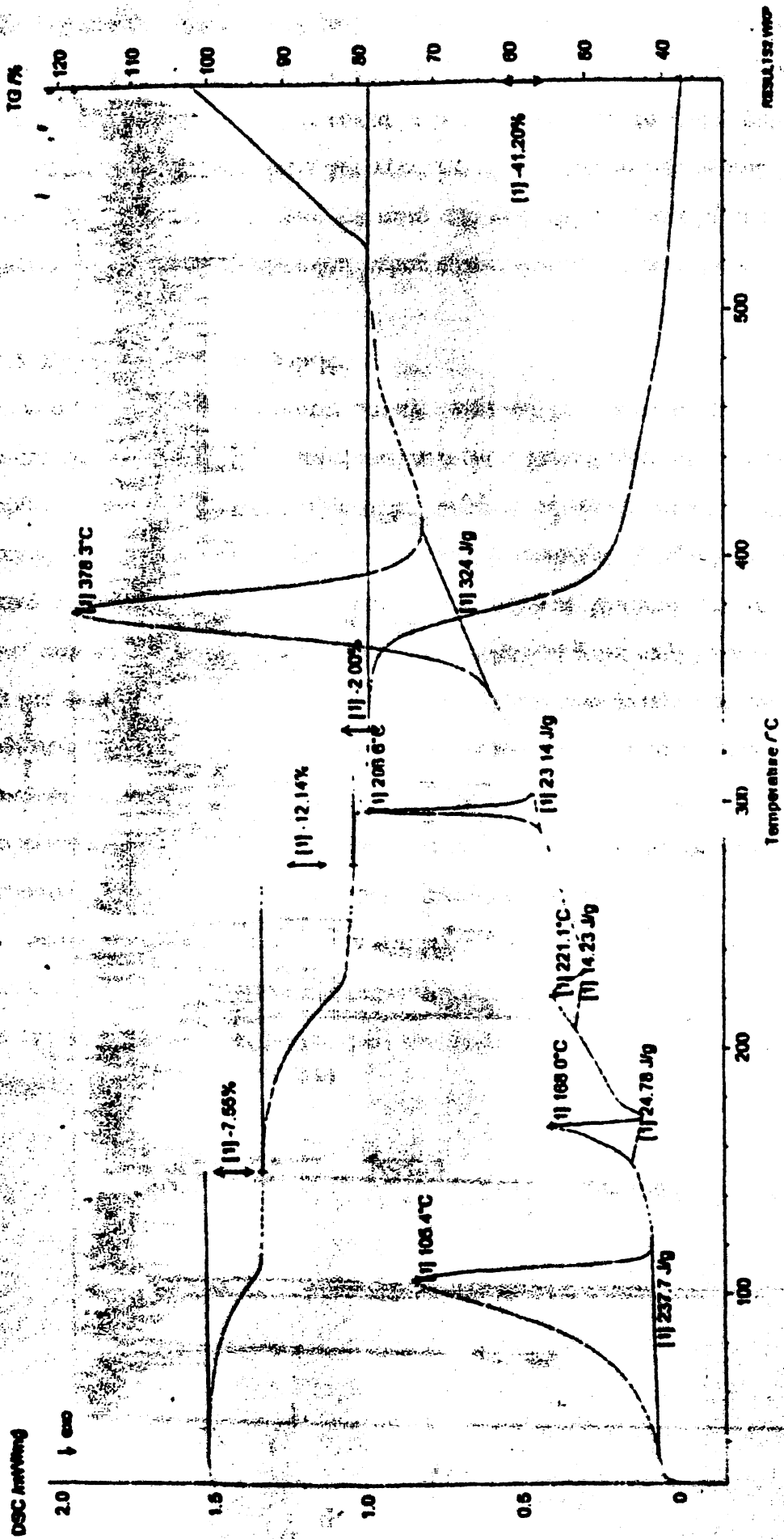
Το λανθάνιο λόγω του μεγάλου αριθμού ένταξης, συνδέει μεταλλοργανικές αλυσίδες που βρίσκονται σε διαδοχικά επίπεδα ac με δεσμούς ένταξης οι οποίοι κατευθύνονται και προς τις τρεις διαστάσεις του χώρου. Σχηματίζεται έτσι ένα 3D στερεό του οποίου η δομή σταθεροποιείται και από τους δεσμούς υδρογόνου.

6.4. Θερμική ανάλυση.

Στα πορώδη στερεά είναι σημαντικό να ξέρει κανείς σε ποια θερμοκρασία εκροφάται ο διαλύτης, αν η κρυσταλλική δομή παραμένει σταθερή (με άδεια κανάλια) ή η εκρόφηση συνοδεύεται από αλλαγή φάσης ή ακόμη από μη αντιστρεπτή καταστροφή του πλέγματος. Στα μοριακά πορώδη υλικά η συνήθης περίπτωση είναι η καταστροφή του πλέγματος, τα τελευταία χρόνια όμως δημοσιεύτηκαν μερικές αρκετά σταθερές δομές[12-15].

Για να απαντήσουμε στα ανωτέρω ερωτήματα πραγματοποιήσαμε συνδυασμένη θερμοσταθμική - DSC ανάλυση σε δείγματα κόνεως που παρασκευάσαμε σύμφωνα με τη μέθοδο της §6.2.1. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 6.9. Βλέπουμε ότι σε ένα πρώτο στάδιο, στην περιοχή 80°C-110°C η απώλεια βάρους είναι 7.55% η οποία αντιστοιχεί σε 2 μόρια νερού ανά χημικό τύπο (θεωρ. 7.35%). Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι σ' αυτή τη χαμηλή περιοχή θερμοκρασιών απομακρύνεται και το συμπλοκοποιημένο νερό παρ' ότι η απόσταση La-OW είναι κανονική (2.61 Å). Μια δεύτερη απώλεια βάρους καταγράφεται στην περιοχή 160°C-220°C η οποία λογικά θα πρέπει να αντιστοιχεί σε μερική διάσπαση του οργανικού μέρους του στερεού, ενώ πλήρης διάσπαση επέρχεται στην περιοχή 350°C-400°C. Όλα τα προηγούμενα στάδια είναι ενδόθερμα (καμπύλη DSC στο σχήμα 6.9) και επομένως συμβατά με την ερμηνεία που δώσαμε. Δεν έγινε όμως προσπάθεια πλήρους ερμηνείας για το φαινόμενο διάσπασης διότι δεν μας ενδιέφερε άμεσα.

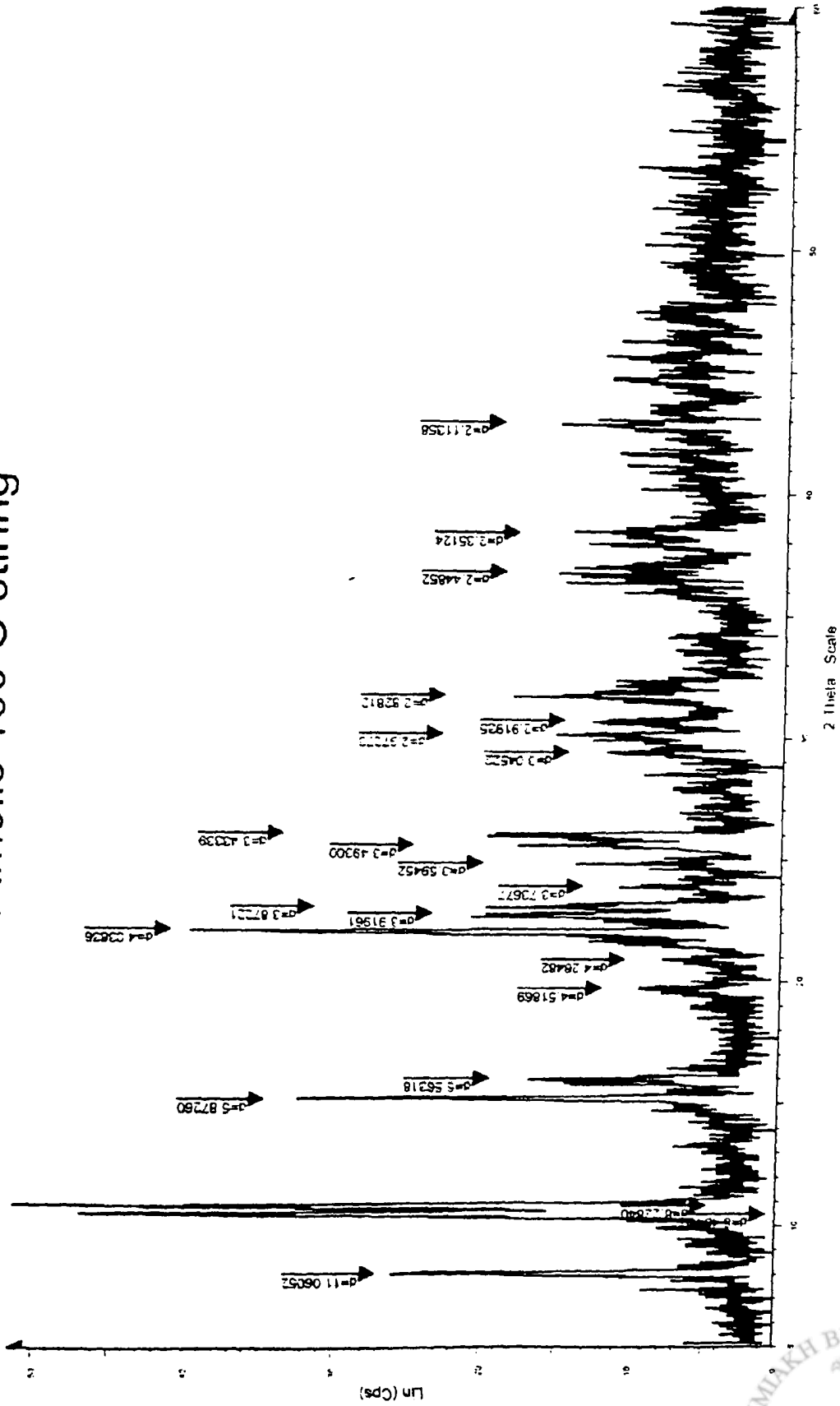




Σχήμα 6.9. Συνδυασμένη θερμοσταθμική - DSC ανάλυση πιμελικού λαυθανίου.



Pimelic 150 C string



Σχήμα 6.10. Φάσμα περίθλασης κόνεως πιμελικού λανθανίου το οποίο θερμιάθηκε στους 150 °C και κατόπιν ενυδατώθηκε.



Σε ξεχωριστό πείραμα, θερμάναμε δείγμα στερεού σε πυριαντήριο στους 150 °C για μερικές ώρες και μετά τοποθετήθηκε σε δοχείο ζέσεως, προσθέσαμε λίγο νερό και αφέθηκε να αναδεύεται για μια νύκτα. Την επόμενη μέρα το ίζημα διηθήθηκε και αφέθηκε να ξηραθεί στον αέρα για λίγες μέρες. Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ κόνεως (Σχ. 6.10) είναι το ίδιο με αυτό της αρχικής (ενυδατωμένης) φάσης και επομένως η εκρόφηση/προσρόφηση νερού είναι αντιστρεπτό φαινόμενο.

6.5. Συμπεράσματα της δομής.

Είδαμε ότι το πιμελικό οξύ όταν συμπλοκοποιηθεί με λανθάνιο οδηγεί σε πορώδες πολυμερές ένταξης. Με αυτό επιβεβαιώνεται ότι η χρησιμοποίηση μεγάλης αλυσίδας δικαρβοξυλικών αλειφατικών οξέων με λανθάνιο (ή άλλες λανθανίδες) είναι μια επιτυχής στρατηγική για οικοδόμηση τέτοιων 3D στερεών. Η σύγκριση όμως με το αδιπικό λανθάνιο επιβάλλει και μερικά άλλα σχόλια χρήσιμα για το σχεδιασμό άλλων, παρόμοιων στερεών. Κατ' αρχήν, στην παρούσα δομή υπάρχουν κανάλια μόνο κατά μια διεύθυνση ενώ στο αδιπικό λανθάνιο τα κανάλια εκτείνονται και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Η εξήγηση που προτείνουμε είναι ότι γύρω από κάθε κατιόν βρίσκονται επτά οργανικοί υποκαταστάτες (Σχ. 6.2) ενώ στο αδιπικό λανθάνιο είναι μόνο πέντε. Και στις δυο περιπτώσεις οι υποκαταστάτες διατάσσονται προς όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα να έχουμε τρισδιάστατα στερεά (3D), ο μεγαλύτερος όμως αριθμός υποκαταστατών στην παρούσα δομή οδηγεί σε λιγότερο "ανοικτή" αρχιτεκτονική. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η εξήγηση αυτή θέτει επί τάπητος και το θέμα της επίδρασης της οξύτητας (pH) του διαλύματος από το οποίο καταβυθίζεται το στερεό.



Βιβλιογραφία

- [1] S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 1461 (1998).
- [2] S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2127 (1995).
- [3] V. Kiritsis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen and L. Ouahab, *Chem Inorg.*, **37**, 3407 (1998).
- [4] J. C. Speakman, in *Structure and Bonding* N° 12, Springer-Verlag, 1972.
- [5] F. Marrot and J.-C. Trombe, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **317**, 319 (1993).
- [6] A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiroopoulos, S. P. Perlepes, E. Bakalbasis, J. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis and C. Raptopoulou, *Inorg. Chem.*, **34**, 4918 (1995).
- [7] J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko and G. Meyer, *New J. Chem.*, **24**, 53-59 (2000).
- [8] Εργασία σε εξέλιξη.
- [9] L. Pang, X. Huang, J. Li, Y. Wu and N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 527 (2000).
- [10] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.*, **91** (1980).
- [11] M. Ardon and A. Bino, in *Structure and Bonding* No 65, Springer-Verlag, 1987.
- [12] Y. Aoyama, in *Topics in Current Chemistry* N° 198, Design of Organic Solids, p. 131.
- [13] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, **283**, 1148 (1999).
- [14] H. Li, M. Eddaoucli, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. G. Jeon and K. Kim, *Nature*, **404**, 982 (2000).



Συμπεράσματα της διατριβής.

Χρησιμοποιήσαμε δικαρβοξυλικά οξέα και κατιόντα μετάλλων ως δομικές μονάδες και οικοδομήσαμε πολυμερή ένταξης/υπερμοριακές δομές.

Είδαμε ότι το αλειφατικό δικαρβοξυλικό οξύ, το 2,2-διμέθυλογλουταρικό οξύ, του οποίου η αλυσίδα αποτελείται από περιττό αριθμό ($2n+1$) ατόμων άνθρακα έδωσε παρουσία Ag^+ πάλι δισδιάστατο πολυπυρηνικό στερεό όπως και στην περίπτωση του γλουταρικού οξέος. Είναι δυνατόν λοιπόν, η τετραπυρηνική ολιγομερής μονάδα $Ag_4(\text{διοξύ})_2$ να χρησιμοποιηθεί σαν δομικό στοιχείο για την οικοδόμηση 2-D πολυπυρηνικών μοριακών στερεών. Ο σχηματισμός αυτής της ασυνήθιστης ολιγομερούς μονάδος οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη ασθενών αλληλεπιδράσεων τύπου μετάλλου-μέταλλου. Δυστυχώς, όλες οι προσπάθειες για κρυστάλλωση άλλων ανάλογων ενώσεων με υποκαταστάτες με άρτιο ή περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα απέβησαν άκαρπες.

Η συνδυασμένη χρήση δεσμών υδρογόνου / δεσμών ένταξης μας οδήγησε σε δημιουργία τρισδιάστατων δομών εκ των οποίων ορισμένες παρουσιάζουν μαγνητική αλληλεπίδραση. Είναι ενδιαφέρον ότι, στην περίπτωση των αλειφατικών οξέων, λόγω απουσίας άλλων ομάδων στον ανθρακικό σκελετό πλην των δυο καρβοξυλομάδων στα άκρα του μορίου, όλες (ή σχεδόν όλες) οι κατευθυντικές αλληλεπιδράσεις τύπου δεσμού υδρογόνου εστιάζονται γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Σ' αυτή την περίπτωση, το μέταλλο βρίσκεται πάνω σε στοιχείο συμμετρίας, το οποίο συνδυαζόμενο με το στοιχείο (ή τα στοιχεία) συμμετρίας του υποκαταστάτη καθορίζει, εν πολλοίς, την ομάδα συμμετρίας χώρου. Επιπλέον στο σύμπλοκο του αδιπικού χαλκού (ένωση 2) τα μεταλλικά κέντρα έχουν πλησιάσει λόγω των δεσμών υδρογόνου και κατά την διεύθυνση του άξονα a και κατά την διεύθυνση του άξονα c . Συνεπώς, είναι λογικό να ερμηνεύσουμε την εμφάνιση των διαφόρων φάσεων και τις μετατροπές από τη μία φάση στην άλλη με το ότι η καρβοξυλική ομάδα μπορεί να περιστραφεί και να γεφυρώσει δυο γειτονικά μεταλλικά κατιόντα.

Αν ο ανθρακικός σκελετός αντικατασταθεί από αρωματικό δακτύλιο (τερεφθαλικό οξύ) τότε σχηματίζονται, με τα ιόντα Cd^{2+} , μονοδιάστατες πολυμερείς αλυσίδες όπως και στην περίπτωση των αλειφατικών οξέων αλλά οι αρωματικές αλληλεπιδράσεις αλλάζουν δραστικά την κρυσταλλική αρχιτεκτονική.



Οι τρισθενείς λανθανίδες λόγω του μεγάλου αριθμού ένταξης επιτρέπουν να διατάσσονται πολλοί υποκαταστάτες γύρω τους με αποτέλεσμα το σχηματισμό πορωδών υλικών.

Όπως ελπίζαμε, στο πιμελικό λανθάνιο δημιουργούνται σχετικά μεγάλα κανάλια κατά μήκος του άξονα b. Οι διαστάσεις είναι περίπου $7 \times 5 \text{ \AA}$ (στο στενότερο σημείο). Κατά μήκος των καναλιών βρίσκονται τα μόρια νερού του πλέγματος. Η δομή του πιμελικού λανθανίου είναι λιγότερο πορώδης από αυτή του αδιπικού λανθανίου στην οποία υπάρχουν κανάλια και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Αυτό εξηγείται εύκολα κατά τη γνώμη μας, από το γεγονός ότι γύρω από κάθε λανθάνιο βρίσκονται επτά οργανικοί υποκαταστάτες ως συνέπεια του γεγονότος ότι μια καρβοξυλομάδα δεν είναι ιονισμένη, ενώ γύρω από το λανθάνιο στο αδιπικό λανθάνιο βρίσκονται μόνο πέντε. Τέλος, είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι η εκρόφιση νερού από τους πόρους γίνεται αντιστρεπτά.

