

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*Συνθετική και δομική χημεία υπερμοριακών
πλεγμάτων μετάλλου/αμινοξέος/συν-
υποκαταστάτη.*

Ελευθέριος Τριποδιανός
1657

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΔΗΜΑΔΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015-2016

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Τομέας Ανόργανης Χημείας στο εργαστήριο Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Κρυστάλλων, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Κ. Δημάδη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας για τις εγκαταστάσεις και τον εξοπλισμό που μου παρείχε, τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημάδη για το χρόνο που μου αφιέρωσε, το ενδιαφέρον που μου έδειξε και την ευκαιρία να συμμετέχω στο εργαστήριό του ώστε να διεκπεραιώσω την διπλωματική μου εργασία. Επίσης, την φίλη μου Αργυρή Μοσχονά για τις γνώσεις και τον χρόνο που μου αφιέρωσε, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου που σε κάθε ευκαιρία και όποτε τους ζητήθηκε δεν δίστασαν να με συμβουλευθούν. Τους ευχαριστώ όλους για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε.

Τριποδιανός Ελευθέριος

Ηράκλειο, 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΩΡΙΑ.....	5
1.1 Συν-Υποκαταστάτες και ιδιότητες.....	5
1.1.2 Οι χηλικοί συν-υποκαταστάτες, 2,2'-bpy και 1,10'-phen.....	6
1.1.3 4,4'-Bipyridine και η δράση της ως μόριο “γέφυρα”.....	10
1.2 Ασπαρτικό οξύ και η μετατροπή του σε Φουμαρικό οξύ.....	13
1.3 Χειρόμορφα πολυμερή συναρμογής.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
2.1 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν.....	17
2.1.1 Πυριδίνες.....	17
2.1.2 Αμινοξέα.....	18
2.2 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο σύνολο των πειραμάτων.....	18
2.2.1 Δημιουργία STOCK διαλυμάτων μετάλλων.....	18
2.3 Δημιουργία STOCK διαλυμάτων των υποκαταστατών για πειράματα με υδροθερμικές αντιδράσεις.....	19
2.4 Πειράματα με υδροθερμικές αντιδράσεις.....	20
2.4.1 Πειράματα με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy.....	20
2.4.2 Πειράματα με υποκαταστάτες: Histidine και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, phen.....	21
2.5 Πειράματα σε συνθήκες δωματίου.....	21
2.5.1 Πειράματα απλής εξάτμισης με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen.....	21
2.5.2 Δημιουργία STOCK διαλυμάτων των υποκαταστατών για πειράματα με την μέθοδο layering.....	22
2.5.3 Πειράματα με την μέθοδο layering με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	23
3.1 Χαρακτηρισμός συμπλόκου $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{L-asp})(\text{NO}_3)]\}_2^{4+}$	23
3.2 Χαρακτηρισμός συμπλόκου $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{fumarate})\}$	31
3.3 Χαρακτηρισμός συμπλόκου $[\text{Zn}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{fumarate})$	34
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	39
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	40

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κατασκευή των πολυμερών συναρμογής και υπερμοριακών δικτύων, χρησιμοποιώντας σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης, όπου ταυτόχρονα περιέχουν οργανικούς υποκαταστάτες που δρουν είτε χηλικά, είτε «γεφυρώνουν» μεταλλικά κέντρα, έχει μελετηθεί εκτενώς στα πλαίσια της ανόργανης χημείας. Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν ιδιαίτερες αρχιτεκτονικές, στις οποίες εν μέρει οφείλουν τις ιδιότητες τους και κατ' επέκταση τις εφαρμογές τους, όπως ο φθορισμός που κάποια από αυτά επιδεικνύουν, η χρήση τους στην κατάλυση, η φαρμακευτική τους δράση, καθώς και πληθώρα άλλων εφαρμογών τους.

Η παρούσα Διπλωματική εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια της προσπάθειας να χαρτογραφηθούν νέες δομές υλικών ενσωματώνοντας τρία θεμελιώδη συστατικά: α) ένα δισθενές μεταλλικό ιόν από την πρώτη σειρά μετάλλων μετάπτωσης, β) ένα αμινοξύ που περιέχει τόσο καρβοξυλικές όσο και αμινο- ομάδες και μπορεί να ήταν είτε το L είτε το D διαστερομερές, και τέλος γ) ένα δευτερεύοντα υποκαταστάτη (συν-υποκαταστάτη, co-ligand). Τα μεταλλικά δισθενή ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , τα αμινοξέα ήταν τα L-Asparticacid, D-Asparticacid και Histidine. Τέλος, ως συν-υποκαταστάτες στα πειράματα που περιγράφονται παρακάτω χρησιμοποιήθηκαν οι 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy) και 1,10'-phenanthroline (phen). Έγινε προσπάθεια τόσο με την χρήση υδροθερμικών αντιδράσεων σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, τόσο και με πειράματα απλής εξάτμισης σε συνθήκες δωματίου να δημιουργηθούν νέα υλικά όπου θα συνδυάζουν το μεταλλικό ιόν, υποκαταστάτη και συν-υποκαταστάτη δημιουργώντας τρισδιάστατες δομές.

Τελικά παρασκευάστηκαν και απομονώθηκαν μονοκρυστάλλοι των εξής συμπλόκων: $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{L-asp})(\text{NO}_3)]\}_2^{4+}$, $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{fumarate})$ και $\{[\text{Zn}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{fumarate})$. Το σύμπλοκο του Cu^{II} προέκυψε από τα πειράματα απλής εξάτμισης, ενώ αυτά του Co^{II} και Zn^{II} μέσω υδροθερμικών αντιδράσεων. Τα υλικά που κατασκευάστηκαν αναλύθηκαν μέσω φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), και η επίλυση της δομής τους πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Μόνο στην ένωση του Cu^{II} έγινε εφικτή η συναρμογή του ασπαρτικού οξέος στο μεταλλικό κέντρο, ενώ στις άλλες δύο ενώσεις είχαμε την διάσπαση του αμινοξέος λόγω των υψηλών θερμοκρασιών κάτω από τις οποίες διεξήχθησαν οι αντίστοιχες συνθέσεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΘΕΩΡΙΑ

1.1. Συν-υποκαταστάτες και ιδιότητες

Υποκαταστάτες διαφορετικού χημικού είδους που συναρμολογούνται σε πολυμερή συναρμογής, παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε σύγκριση με τη χρήση ενός μόνο υποκαταστάτη, λόγω της δυνατότητας τους να δημιουργούν ένα εκτενές δίκτυο δεσμών κατά την συναρμογή τους σε μεταλλικά ιόντα. Εν τούτοις διάφοροι παράγοντες που παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην κατασκευή ανόργανων-οργανικών υβριδίων, πρέπει να ληφθούν υπόψη, οι οποίοι είναι:

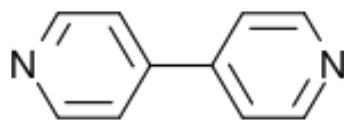
- i. Η διαλυτότητα των υποκαταστατών
- ii. Ο ανταγωνισμός που υπάρχει μεταξύ υποκαταστατών στην σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλικού ιόντος
- iii. Η θερμοδυναμική, αλλά και η κινητική σταθερότητα του προϊόντος
- iv. Η ανάπτυξη και η δημιουργία κρυστάλλων

Γενικότερα η εισαγωγή και η συναρμογή ενός δευτέρου υποκαταστάτη σε ένα μεταλλικό ιόν, επιφέρει επιπλέον δυσκολίες στην πειραματική διαδικασία, (εξαιτίας των πολλών διαφορετικών παραμέτρων που πρέπει να εξεταστούν) όμως έτσι κατασκευάζονται νέου τύπου δομές με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τη χρήση ενός μοναδικού υποκαταστάτη που απλοποιεί μεν την πειραματική διαδικασία, αλλά μειώνει τον αριθμό των νέων δομών που μπορούν να συντεθούν.

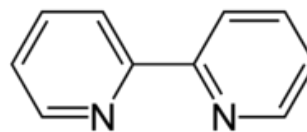
Ένα γραμμικό μόριο μπορεί να δράσει ως «γέφυρα» όταν συνδυαστεί με ένα μεταλλικό κέντρο. Ένα τέτοιο μόριο είναι η πυραζίνη και τα δομικά παράγωγα της όπως η 4,4'-διπυριδίνη, 1,2-δισ (4-πυριδύλο) αιθέριο, trans-4,4'-αζοδι(πυριδίνη), και άλλα. Μία τέτοια ενέργεια μπορεί να επιφέρει μια πληθώρα δομών από αλυσίδες 1D, πλέγματα 2D, αλλά και 3D δομές που έχουν σαν βάση τις γεωμετρικές σύνταξης μεταλλικών ιόντων^{1,2}. Αυτά έχουν γενικό μοριακό τύπο M_xL_y και κατασκευάστηκαν με την χρήση πολύ-πυριδινικών υποκαταστατών³. Επίσης παράγωγα οργανικών υποκαταστατών

Αρωματικοί συν-υποκαταστάτες, όπως η 2,2'-διπυριδίνη, η 1,10-φαινανθρολίνη και η 4,4'-διπυριδίνη, ενώσεις που χρησιμοποιούνται και στην παρούσα εργασία, χαρακτηρίζονται ως N-ετεροκυκλικές βάσεις (πολυπυριδίνες). Τέτοιου είδους ενώσεις επιτρέπουν την εν δυνάμει δημιουργία π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων καθώς και αλληλεπιδράσεις τύπου C-H...π, που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία υπερμοριακών συστημάτων υψηλής σταθερότητας. Υπάρχουν και άλλου είδους συνυποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιων συστημάτων οι οποίοι είναι ανιονικοί όπως τα oxalate, squarate, και 1,2,3-benzenetricarboxylate.

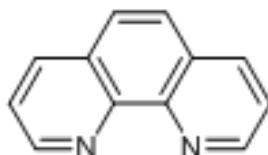
Οι παρακάτω σχηματικές δομές αντιστοιχούν στην 4,4'- bipyridine (4,4'-bpy), 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), και 1,10'-phenanthroline (phen) , Εικόνα 1.1.



4,4'-bipy



2,2'-bipy



1,10'-phen

Εικόνα 1.1. Σχηματικές δομές των συνυποκαταστατών 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy), 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy), 1,10'-phenanthroline (phen).

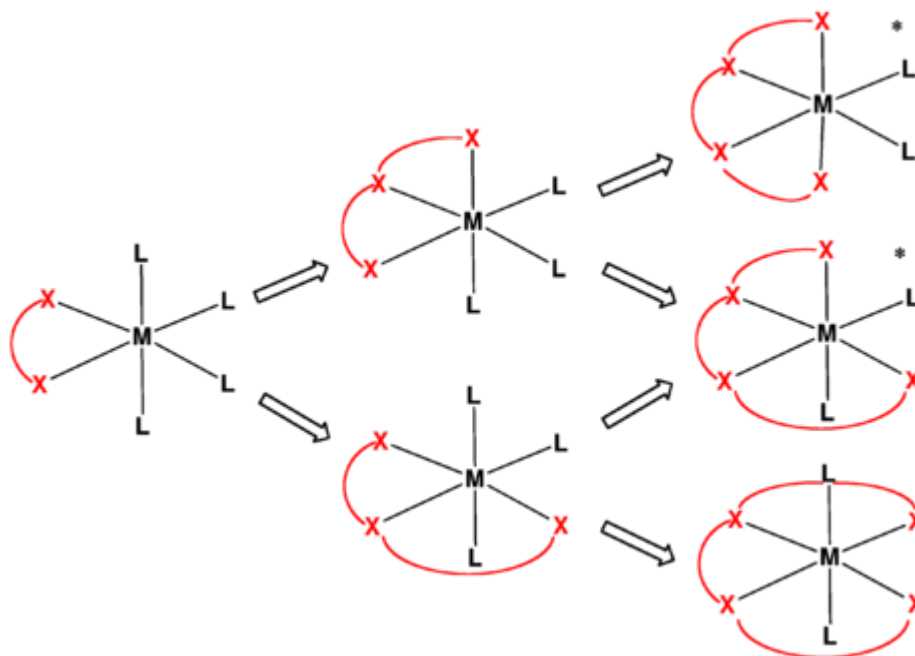
Λόγω της παρουσίας των συν-υποκαταστατών η τελική δομή του προϊόντος αλλάζει δραματικά, το οποίο τελικά θα πρέπει να ενσωματώνει στο σκελετό του και τα τρία υλικά/συστατικά, δηλαδή το μεταλλικό ιόν, τον υποκαταστάτη (όπου στην παρούσα εργασία αντιστοιχεί σε αμινοξύ), και τον συνυποκαταστάτη. Η αρχιτεκτονική του τελικού προϊόντος εν δυνάμει μπορεί να είναι 0D, 1D, 2D ή 3D. Ο εκάστοτε συν-υποκαταστάτης λειτουργεί διαφορετικά και ως αποτέλεσμα μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή νέων υλικών. Για παράδειγμα η 4,4'-bipyridine χρησιμοποιείται για «γεφύρωση» των μεταλλικών ιόντων στα τελικά προϊόντα, ενώ χηλικοί υποκαταστάτες, όπως η 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline χρησιμοποιούνται σαν «modifiers» αφού είναι ικανά να επηρεάσουν την χωροδιάταξη ενός υλικού και να δημιουργήσουν εκ νέου δομές 1D, 2D ή 3D. Παρ' όλα αυτά, η χρήση τέτοιου είδους χηλικών υποκαταστατών σε κάποιες περιπτώσεις περιορίζει τις θέσεις πρόσδεσης των μεταλλικών κέντρων, και ως εκ τούτου δεν οδηγούν στην δημιουργία υψηλών διαστάσεων υλικών.

1.1.2 Οι χηλικοί συν-υποκαταστάτες, 2,2'-bpy και 1,10'-phen

Μερικοί υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να συναρμολογούνται ταυτόχρονα στο μεταλλικό ιόν σε διαφορετικές θέσεις, διότι περιέχουν στην δομή τους δύο ή περισσότερα άτομα «δότες». Τέτοιοι χαρακτηρίζονται ως χηλικοί ή πολυδοντικοί. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η σχέση μεταξύ «γραμμικών», δι-, τρι-, και τετραδοντικών υποκαταστατών (τονίζονται με κόκκινο

χρώμα), οι οποίοι συναρμόζονται σε ένα μεταλλικό ιόν που βρίσκεται σε οκταεδρικό περιβάλλον.

Οι δομές που είναι σημαδεμένες με * είναι χειρόμορφες ενώσεις, λόγω του σκελετού του τετραδοντικού υποκαταστάτη.



Εικόνα 1.2. Τρόποι σύνδεσης δι-, τρι- και τετραδοντικών υποκαταστατών σε οκταεδρικό περιβάλλον.

Οι χηλικοί υποκαταστάτες βρίσκουν εφαρμογές σε πολλά πεδία της χημείας και της ιατρικής, κάποιες από τις οποίες είναι:

- Καταλύτες ομογενούς κατάλυσης
- Απορυπαντικά
- Χημική εξεργασία νερού
- Δέσμευση τοξικών ή βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο
- Παρεμποδιστές κρυστάλλωσης
- Φαρμακευτικά σκευάσματα
- Παρεμποδιστές διάβρωσης

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως χηλικός συν-υποκαταστάτης η 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bpy) σε συνθετικά συστήματα μετάλλου/αμινοξέος. Ο υποκαταστάτης 2,2'-bpy είναι οργανική ένωση με μοριακό τύπο $C_{10}H_8N_2$. Από την δομή της είναι εύκολο να αντιληφθεί κανείς πως η χηλική της δράση οφείλεται στα δύο γεινιάζοντα άτομα αζώτου στο σκελετό του

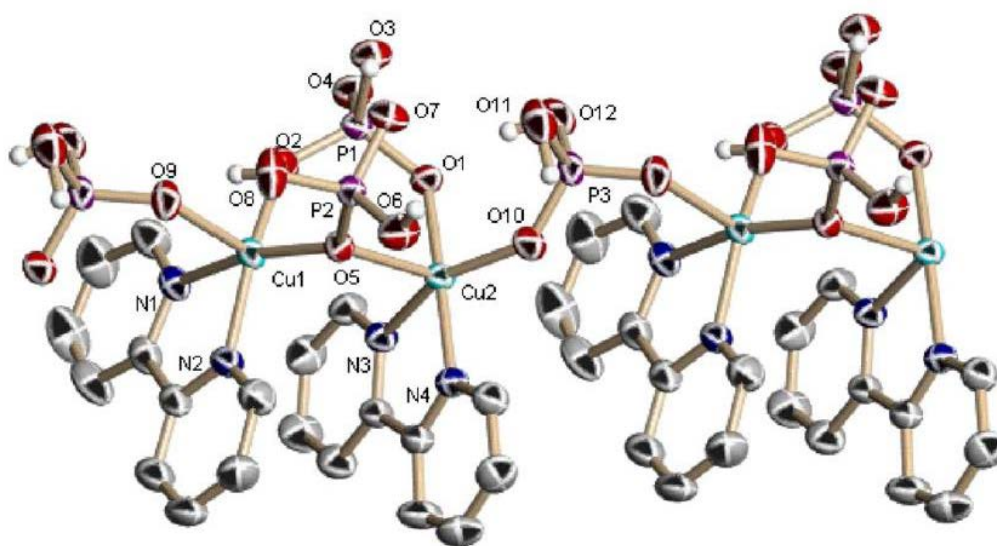
μορίου.

Η εργαστηριακή σύνθεση της 2,2'-bpy γίνεται με βάση την ακόλουθη αντίδραση αφυδάτωσης της πυριδίνης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3⁴.



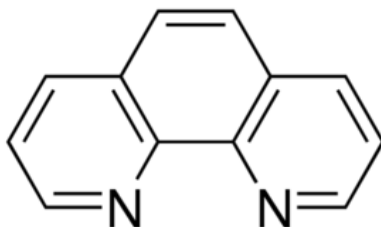
Εικόνα 1.3. Εργαστηριακή σύνθεση της 2,2'-bpy

Η ερευνητική ομάδα του Youngme δημοσίευσε μία πρωτότυπη δομή που περιέχει φωσφορικό, μαζί με ιόντα Cu^{2+} και 2,2'-bpy. Σε αυτήν την περίπτωση η 2,2'-bpy δρα χηλικά, αφού συναρμόζεται μέσω των δύο ατόμων N στο μεταλλικό ιόν. Η δομή είναι 1D πολυμερική και φαίνεται στην Εικόνα 1.4⁵.



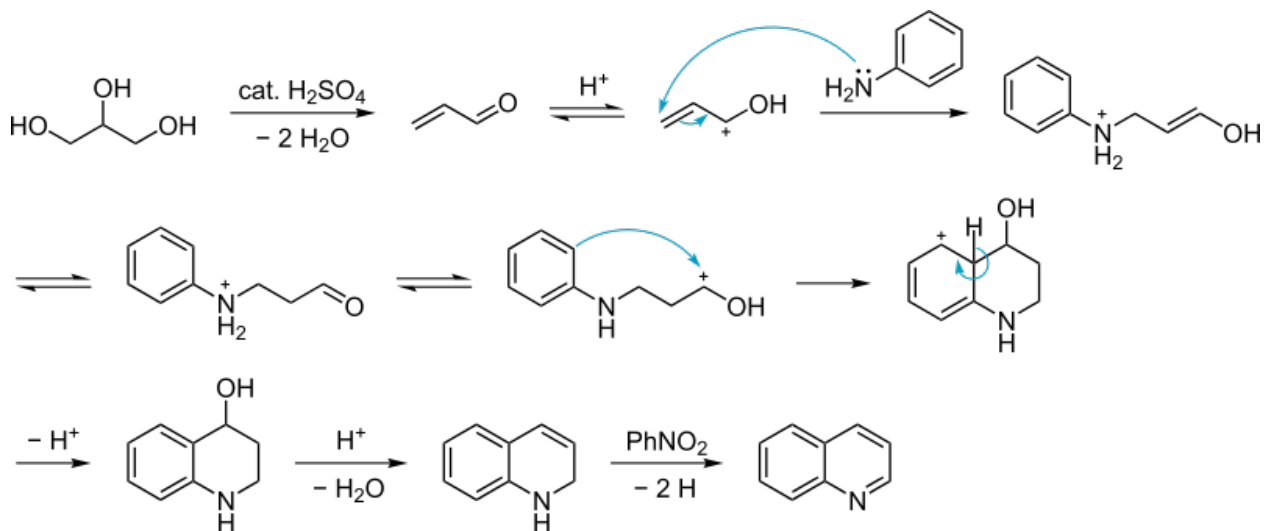
Εικόνα 1.4. Δομή του 1D πολυμερούς συναρμογής με ενσωματωμένα ιόντα Cu^{2+} , φωσφορικά και 2,2'-bpy. Ελήφθη από την παραπομπή 5.

Ένας άλλος ευρύτερα γνωστός χηλικός υποκαταστάτης, είναι η φαινανθρολίνη (1,10'-phenanthroline, phen), μία αρωματική N-ετεροκυκλική οργανική ένωση με μοριακό τύπο $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$. Όπως και στην 2,2'-bpy τα άτομα αζώτου στις θέσεις «1» και «10» είναι υπεύθυνα για την χηλική ικανότητα και δραση της, Εικόνα 1.5.



Εικόνα: 1.5. Σχηματική δομή της 1,10-φαινανθρολίνης.

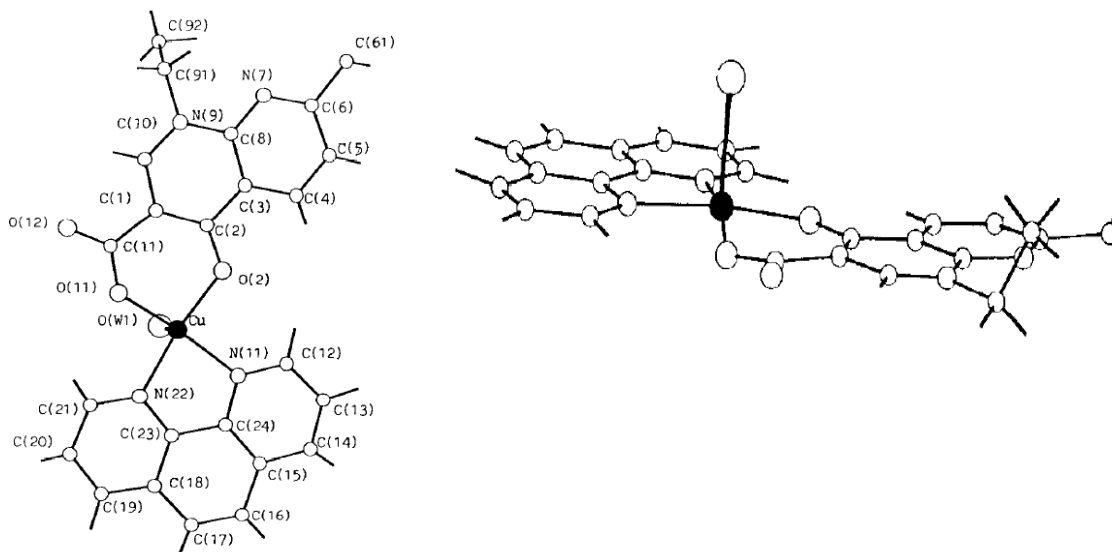
Η εργαστηριακή σύνθεση της φαινανθρολίνης απαιτεί δύο διαδοχικές αντιδράσεις Skraup της γλυκερίνης ($C_3H_8O_3$) με ο-φαινυλοδιαμίνη ($C_6H_8N_2$), χρησιμοποιώντας ως καταλύτη θειικό οξύ και ένα οξειδωτικό παράγοντα, που συνήθως είναι διάλυμα αρσενικού οξέος ή νιτροβενζόλιο ($C_6H_5NO_2$). Η αφυδάτωση της γλυκερίνης παράγει ακρολεΐνη (C_3H_4O), και μετά την συμπύκνωση αυτής με την αμίνη ακολουθεί κυκλοποίηση με προϊόν την φαινανθρολίνη, Εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6 . Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης Skraup.

Παραδείγματα ενώσεων με τη χρήση της φαινανθρολίνης, έχουν πολλάκις δημοσιευτεί. Η ερευνητική ομάδα του Diaz κατάφερε και παρασκεύασε ένα νέο σύμπλοκο του $Cu(II)$, $[Cu(Phen)(Nal)]^+$, με την συναρμογή του υποκαταστάτη ναλιδιζικό οξύ (Nal) και του συν-υποκαταστάτη φαινανθρολίνη (phen). Η κρυσταλλική δομή της ένωσης είναι $[Cu(Phen)(Nal)(H_2O)]NO_3 \cdot 3H_2O$, Εικόνα 1.7. Ελέγχθηκε η ικανότητα της συγκεκριμένης ένωσης να λειτουργεί ως μεταφορέας του ναλιδιζικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται ως φάρμακο για βακτηριακές λοιμώξεις. Το Nal συναρμόζεται χηλικά στο μεταλλικό κέντρο, μέσω των καρβοξυλικών και των όξο ομάδων, σχηματίζοντας εξαμελείς δακτυλίους. Αποδείχτηκε

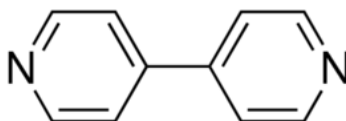
τελικά ότι αυτό το υδατοδιαλυτό πρωτεϊνικό σύμπλοκο, ίσως μπορεί να δράσει ικανοποιητικά ως μεταφορέας του NaI στον ανθρώπινο οργανισμό⁶.



Εικόνα 1.7.Κρυσταλλική δομή του $[Cu(Phen)(NaI)(H_2O)]NO_3 \cdot 3H_2O$.

1.1.3. 4,4'-Bipyridine και η δράση της ως μόριο “γέφυρα”

Για την κατασκευή και μελέτη νέων και τροποποιημένων δομικών αρχιτεκτονικών 1D, 2D, και 3D διαστάσεων υλικών, χρησιμοποιείται ευρέως ο γεφυρωτικός N-ετεροκυκλικός υποκαταστάτης 4,4'-διπυριδίνη (4,4'-bpy, σε συγκεκριμένες συνθετικές πορείες με στόχο την ενσωμάτωση της στην τελική δομή του προϊόντος), Εικόνα 1.8.



Εικόνα 1.8

Η 4,4'-bpy εμφανίζει ενδιαφέρουσες ηλεκτρονιακές ιδιότητες όταν αυτή συναρμολοστεί με μεταβατικά στοιχεία. Έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν γεφυρωτικός υποκαταστάτης σε διμερή μικτού σθένους Os(II)/Os(III)⁷⁻⁹ για την μελέτη μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Επίσης είναι ένας αρκετά υποσχόμενος δομικός λίθος στην χημεία των ανόργανων-οργανικών υβριδίων, λόγω της ικανότητας της να δημιουργεί π-π αλληλεπιδράσεις και να γεφυρώνει μεταλλικά κέντρα στις δομές, διαμορφώνοντας έτσι και ηλεκτρονικές απαιτήσεις κατά την δημιουργία νέων δομών.

Η 4,4'-bpy, και ανάλογες ενώσεις με αυτήν έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο ποσοστό προς αυτήν την κατεύθυνση και τα πολυμερή συναρμογής που έχουν κατασκευαστεί εμφανίζουν ποικίλα δίκτυα με αρκετά ενδιαφέρουσες τοπολογίες, όπως για παράδειγμα, αλυσίδες, σκάλες, πλέγματα και αδαμαντοειδούς μορφής δομές.

Εκτός όλων των άλλων, η 4,4'-bpy εμφανίζει κάποια πλεονεκτήματα που την καθιστούν ιδανικό υποκαταστάτη για την κατασκευή πορωδών οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών:

α) έχει αρκετά μακρύ σκελετό και ως εκ τούτου μπορεί να δημιουργήσει μικροπορώδη, εισάγοντας κανάλια ή μεγάλες κοιλότητες

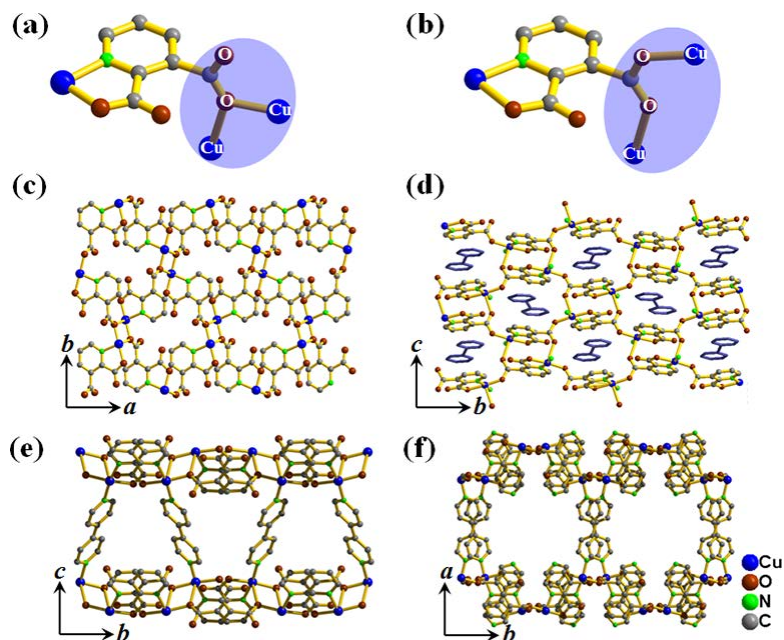
β) ο σκελετός της είναι ευθύς και άκαμπτος (non-flexible) και έτσι, αφού ενταχθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα να οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερικών υλικών (infinitegrids) ή τύπου «σκάλας» (ladder) δομών

γ) λόγω του υδροφοβικού χαρακτήρα του σκελετού της, δεν έχει την ικανότητα ως μόριο να δημιουργήσει δεσμούς υδρογόνου (αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν την τρισδιάστατη δομή συνθετικών συστημάτων), αλλά μπορεί να συμμετέχει σε αλληλεπιδράσεις τύπου π-π, εισάγοντας με αυτόν τον τρόπο υδρόφοβα τμήματα σε μία υπερμοριακή δομή¹⁰.

Κάποιες ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στον χώρο των Metal Organic Frameworks (MOFs), θέλοντας να υλοποιήσουν αυτήν την ιδέα, έχουν ασχοληθεί με αυτό το αντικείμενο, με την παραγωγή ποικιλίας υλικών που ενσωματώνουν την 4,4'-bpy στο σκελετό τους.¹⁰

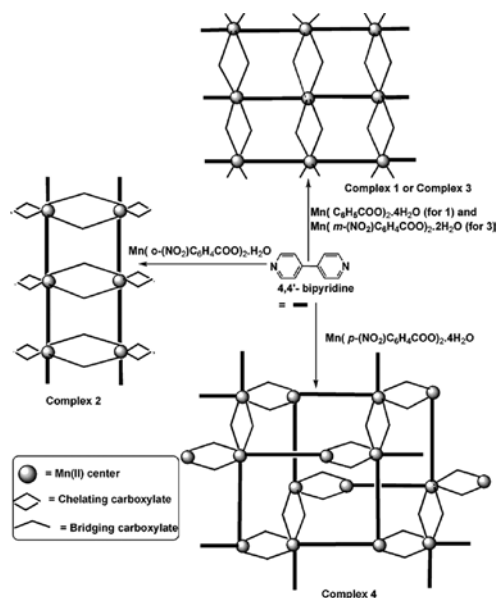
Στο σημείο αυτό θα αναφερθούν παραδείγματα υλικών που ενσωματώνουν ταυτόχρονα δύο υποκαταστάτες, όπου περιέχουν τον συν-υποκαταστάτη 4,4'-bpy, και σε αυτές τις περιπτώσεις τον ρόλο του υποκαταστάτη. Τον ρόλο του άλλου υποκαταστάτη έχουν καρβοξυλικοί υποκαταστάτες.

Η ερευνητική ομάδα του Kitagawa παρασκεύασε δύο πολυμερή συναρμογής, χρησιμοποιώντας Cu^{2+} , 4,4'-bpy, και pyridine-2,3-dicarboxylate (prdc), τα οποία είναι τα $\{[(\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{0,5}(\text{prdc})) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]\}$ και $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_{0,5}(\text{pyrdc})] \cdot 0,5(4,4'\text{-bipy}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, Εικόνα 1.9. Πρέπει να αναφερθεί ότι μπορεί να αλλάξει το αποτέλεσμα της αντίδρασης, με απλή αλλαγή του συστήματος διαλυτών από $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ σε $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$. Τα δύο αυτά υλικά είναι 2D σχηματίζουν 2D πλέγματα, υποστηλωμένα, με 1D μονοδιάστατα κανάλια, σχηματίζοντας τελικά τρισδιάστατες υπερμοριακές δομές, και εμφανίζουν προσροφητικές ιδιότητες για αέρια, όπως συνηθίζουν τα μικροπορώδη υλικά¹¹.

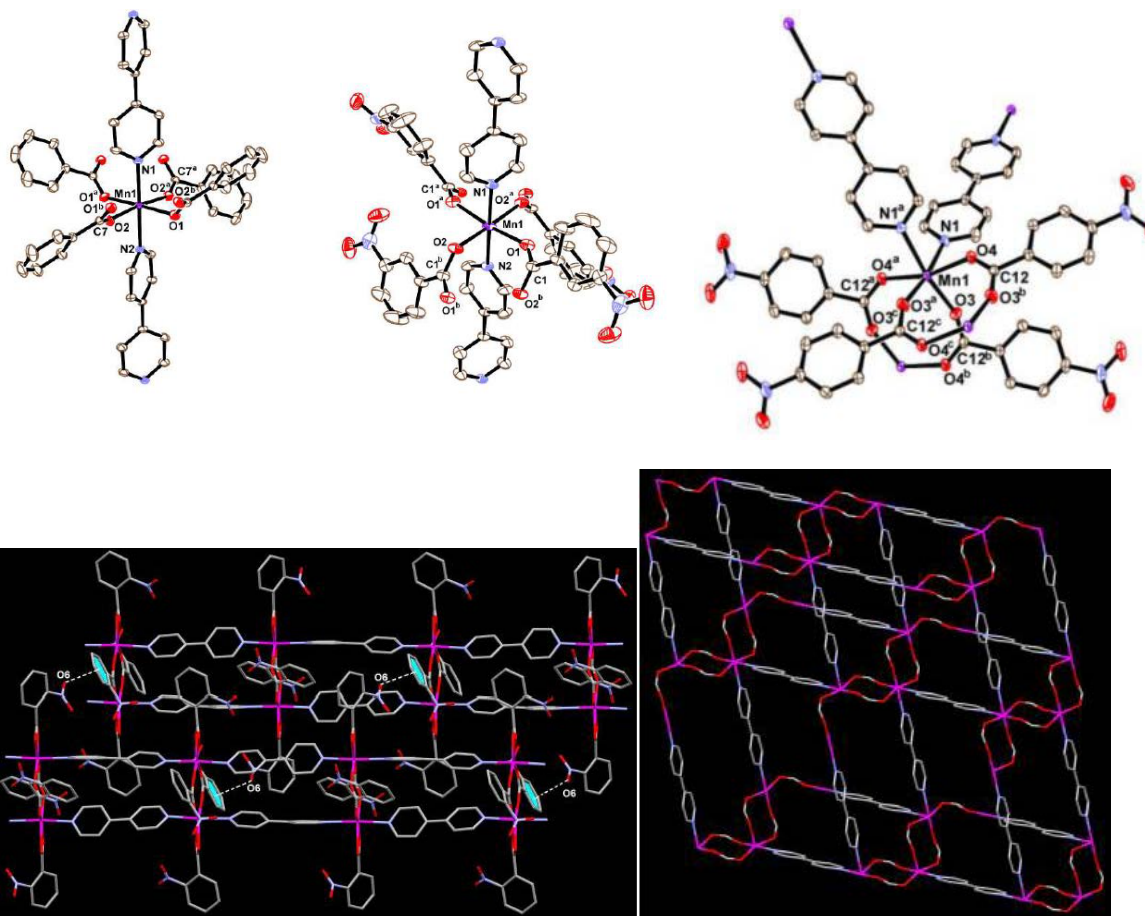


Εικόνα 1.9. Τα υλικά και οι δομές τους που παρασκευάστηκαν από το σύστημα *Cu/4,4'-bpy/ryridine-2,3-dicarboxylate*. Ελήφθη από παραπομπή 11.

Σε μια άλλη δημοσίευση συντέθηκαν 4 νέα Mn(II) πολυμερή συναρμογής, όπου χρησιμοποιήθηκαν οι 4,4'-bpy και αρωματικά μόνο-και δι-καρβοξυλικών οξέων, τα οποία εμφάνιζαν διαφορετικές τοπολογίες, Εικόνα 1.10-1.11. Τα υλικά αυτά σχηματίζονται από την “συμπύκνωση” γραμμικών αλυσίδων, οι οποίες αποτελούνται από Mn(II)-καρβοξυλικές γέφυρες, οι οποίες συνδέονται περαιτέρω μεταξύ τους μέσω των N των μορίων της 4,4'-bpy. Η τρισδιάστατη δομή των πολυμερών ποικίλει ανά περίπτωση¹².



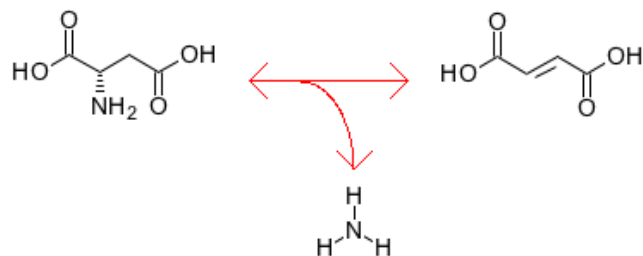
Εικόνα 1.10. Πορεία σχηματισμού των συμπλόκων σε διάλυμα μεθανόλης.



Εικόνα 1.11. Δομή των υλικών που παρασκευάστηκαν από το σύστημα $Mn/4,4'$ -bpy/aromatic mono- ή dicarboxylate. Ελήφθη από την παραπομπή 12.

1. 2. Ασπαρτικό οξύ και η μετατροπή του σε φουμαρικό

Υπάρχουν αρκετές ευρέως γνωστές ενζυματικές αντιδράσεις στις οποίες το ασπαρτικό μετατρέπεται στο φουμαρικό οξύ. Σε αυτές περιλαμβάνεται και το κύριο στάδιο της αντίδρασης, η απαμίνωση του ασπαρτικού, καταλύομενη από το ένζυμο ασπαρτάση, και σε αρκετές περιπτώσεις (κάποιοι μικροοργανισμοί και φυτά) είναι αντιστρεπτή αντίδραση¹³. Η γενική μορφή της αντίδρασης απεικονίζεται παρακάτω, Εικόνα 1.12.



Εικόνα 1.12. Μετατροπή του ασπαρτικού οξέος σε φουμαρικό μέσω απαμίνωσης.

Υπό την παρουσία λοιπόν του ενζύμου της ασπαρτάσης, θερμοδυναμικά ευνοείται η πλήρης απαμίνωση του ασπαρτικού οξέος και η ισορροπία οδηγείται προς σχηματισμό του φουμαρικού.

Η αναφορά σε μία τέτοια βιοχημική διεργασία, έγινε με σκοπό να παραλληλιστεί η αντίδραση αυτή με την μετατροπή του ασπαρτικού σε φουμαρικό κατά την διάρκεια πειραμάτων σε υδροθερμικές συνθήκες που έγιναν στην συγκεκριμένη εργασία. Όπως θα δούμε στην παρούσα εργασία, σε δύο περιπτώσεις μετά την ανάλυση των κρυσταλλικών δομών μονοκρυστάλλων, όπου είχαν ληφθεί μετά από πειράματα σε φούρνο για 3 μέρες στους 120 °C, παρατηρήθηκε η απουσία του ασπαρτικού οξέος από το μεταλλικό κέντρο, σε αντίθεση με τις αρχικές προσδοκίες. Αυτό που συνέβη ήταν, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ευνοήθηκε η διάσπαση του δεσμού C-NH₂ στο ασπαρτικό, και συγχρόνως έγινε απόσπαση ενός H από τον γειτονικόάνθρακα, έτσι ώστε να απελευθερωθεί τελικά ένα μόριο αμμωνίας στο διάλυμα. Ταυτόχρονα μεταξύ του C3 και C4 σχηματίστηκε διπλός δεσμός. Έτσι τελικά προέκυψε το φουμαρικό οξύ σε μια αντίδραση που παρουσίασε το ίδιο αποτέλεσμα μια αντίστοιχη ενζυματική διαδικασία, μόνο που σε αυτήν την περίπτωση είναι μη αντιστρεπτή.

1.3 Χειρόμορφα πολυμερή συναρμογής

Ένας γενικότερος τρόπος κατηγοριοποίησης μορίων στη είναι αυτός όπου διαχωρίζονται σε χειρόμορφα και μη χειρόμορφα μόρια. Χειρόμορφα ονομάζονται τα μόρια τα οποία δεν ταυτίζονται με το κατοπτρικό τους είδωλο. Αυτό σημαίνει, ότι μια ένωση της οποίας τα μόρια είναι χειρόμορφα απαντάται σε δύο μορφές, τα εναντιομερή. Το δε αντίστοιχο είδος της στερεοϊσομέρειας ονομάζεται εναντιομέρεια.

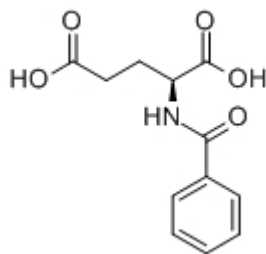
Τα χειρόμορφα πολυμερή συναρμογής είναι ενώσεις οι οποίες είναι αρκετά ελκυστικές στην επιστημονική κοινότητα, όχι μόνο λόγω της πολυπλοκότητας στις τοπολογίες τους και στην αρχιτεκτονική τους, αλλά και στις μοναδικές εφαρμογές που επιδεικνύουν στην ασύμμετρη κατάλυση, στον εναντιοεκλεκτικό διαχωρισμό (διαχωρισμός εναντιομερών) και σε εφαρμογές που περιλαμβάνουν φθορισμό τέτοιων ενώσεων.

Παρ' όλα αυτά για τον σχηματισμό του επιθυμητού συμπλόκου, παίζουν μείζοντα ρόλο παράγοντες όπως ο εκάστοτε διαλύτης (ή μείγματα διαλυτών), οι συμπληρωματικοί

υποκαταστάτες, καθώς η θερμοκρασία υπό την οποία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση. Η πιο άμμεση μέθοδος, είναι η χρήση χειρόμορφων υποκαταστατών έτσι ώστε αντίστοιχα να προκύψουν χειρόμορφες ενώσεις που τους περιέχουν.

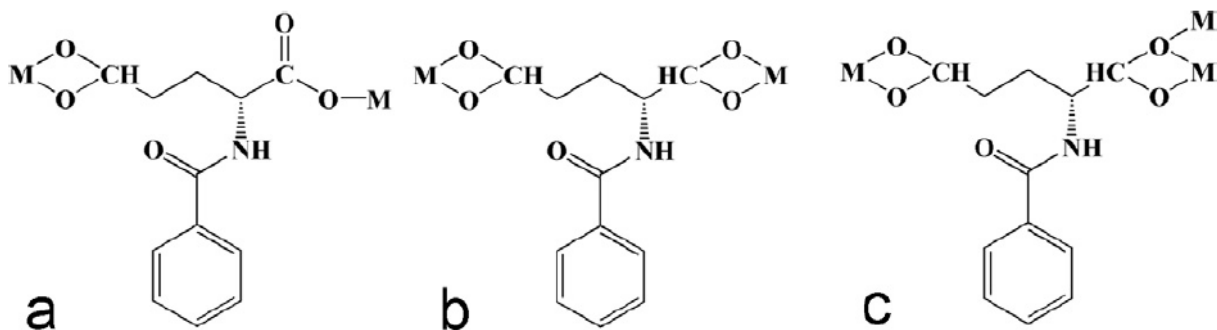
Τέτοια μόρια είναι τα αμινοξέα, τα οποία είναι και οι πιο σημαντικοί βιολογικοί υποκαταστάτες, και η χρησιμότητα τους έγκειται, στο ότι περιέχουν O-δότες και N-δότες (καρβοξυλικές και αμινικές ομάδες), πλούσιους ηλεκτρονιακά, και εμφανίζουν μεγάλη ευκολία στην συναρμογή τους με μεταλλικά κέντρα. Επίσης όπως είναι γνωστό δεσμοί υδρογόνου και π-π stacking αλληλεπιδράσεις μπορούν να επηρεάσουν δομές και να τις μετατρέψουν από 1D ή 2D σε 3D υπερμοριακά συστήματα.

Η ερευνητική ομάδα του Song παρουσίασε ένα παράγωγο αμινοξέος, το N-benzoyl-L-glutamic acid ($H_2bzgluO$) ως πιθανό υποκαταστάτη, διότι η αντίστοιχη καρβοξυλομάδα εμφάνιζε ποικιλία στους τρόπους συναρμογής, αφού λειτουργούσε ως μονοδοντικός, και χηλικός υποκαταστάτης, αλλά παρουσίαζε και γεφυρωτική δράση.



Εικόνα 1.13. N-benzoyl-L-glutamic acid ($H_2bzgluO$).

Η ειδοποιός διαφορά του όμως που το έκανε να ξεχωρίζει από τα συνηθισμένα αμινοξέα ήταν η πληθώρα λειτουργικών ομάδων που περιείχε και οι οποίες ανέπτυσαν μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, και ως αποτέλεσμα να ενισχύσουν τις υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις.



Εικόνα 1.14.: Τρόποι συναρμογής του ($H_2bzgluO$).

Τελικά κατασκευάστηκαν 5 κρυσταλλικές δομές όπου χρησιμοποιήθηκε ως μεταλλικό κέντρο το $Cd(II)$, και σαν συν-υποκαταστάτες μόρια με N-δότες, διαφορετικού μεγέθους και

ευκινησίας, όπως η 2,2'-bipyridine, 4,4'-bipyridine και 1,10'-phenanthroline. Τελικά οι συγγραφείς κατάφεραν να συνθέσουν πέντε νέες ενώσεις : $[\text{Cd}(\text{bzgluO})(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1), $[\text{Cd}(\text{bzgluO})(2,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (2), $[\text{Cd}(\text{bzgluO})(\text{phen})\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (3), $[\text{Cd}(\text{bzgluO})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4), $[\text{Cd}(\text{bzgluO})(\text{bpp})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (5).

Σε αυτές τις 5 σύμπλοκες ενώσεις του Cd(II) και στους αντίστοιχους N-δότες υποκαταστάτες τους (2,2'-bipy, 2,4'-bipy, phen, 4,4'-bipyandbpp), έγινε μελέτη των ιδιοτήτων φωταύγειας τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι N-δότες συν-υποκαταστάτες ενισχύουν την φωταύγεια και οι ενώσεις 1-5 μπορούν στο μέλλον να χρησιμοποιηθούν σε φωτοευαίσθητα υλικά λόγω των ισχυρών εκπομπών φωταύγειας που επιδεικνύουν¹⁴.

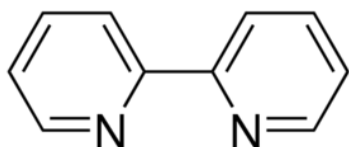
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

2.1.1. Πυριδίνες

2,2-Bipyridine (CAS:366-18-7,AlfaAesar)

Δομή :



Μοριακός τύπος: $C_{10}H_8N_2$

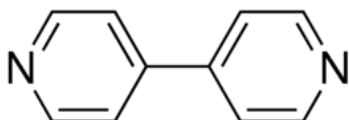
Μοριακό Βάρος: 156.19 g/mol

Σημείο τήξης: 70°C

Σημείο Βρασμού: 272-273°C

4,4-Bipyridine (CAS:553-26-4,Alfa Aesar)

Δομή :



Μοριακός τύπος: $C_{10}H_8N_2$

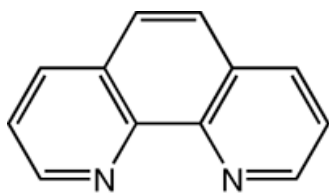
Μοριακό Βάρος: 156.19 g/mol

Σημείο τήξης: 111-114°C

Σημείο Βρασμού: 304-305°C

1,10-Phenanthroline monochloride monohydrate, 99% (CAS:18851-33-7,Alfa Aesar)

Δομή :



.HCl .H₂O

Μοριακός τύπος: C₁₂H₈N₂•HCl•H₂O

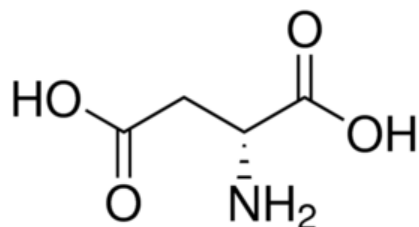
Μοριακό Βάρος: 234.68g/mol

Σημείο τήξης: 225 °C

2.1.2. Αμινοξέα

D-Aspartic acid 99% (CAS:1783-96-6, AlfaAesar)

Δομή :



Μοριακός τύπος: C₄H₇NO₄

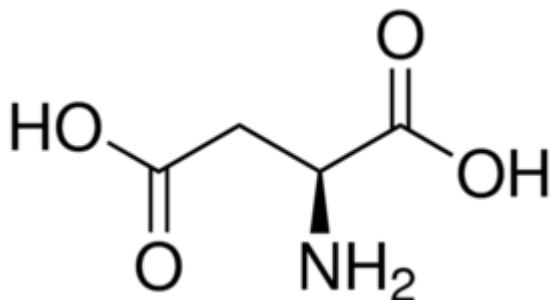
Μοριακό Βάρος: 133.19 g/mol

Σημείο τήξης: >300°C

Πυκνότητα: 1.66 g/ml

L-Aspartic acid 99% (CAS:56-84-8, SERVA)

Δομή :



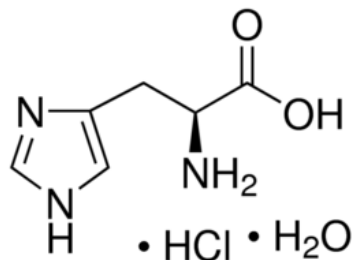
Μοριακός τύπος: C₄H₇NO₄

Μοριακό Βάρος: 133.1 g/mol

Σημείο τήξης: >300°C

L-Histidine monohydrochloride monohydrate 99% (CAS: 5934-29-2, Alfa Aesar)

Δομή :



Μοριακός τύπος: $C_6H_9N_3O_2 \cdot HCl \cdot H_2O$

Μοριακό βάρος: 209.63 g/mol

Σημείο τήξεως: 240 °C

2.2. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο σύνολο των πειραμάτων

2.2.1 Δημιουργία STOCK διαλυμάτων μετάλλων

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων δημιουργήθηκαν STOCK διαλύματα μετάλλων ώστε σε κάθε 250ml διαλύματος να περιέχονται 0.05mmol μετάλλου. Ο τελικός όγκος ήταν 20 ml και ο διαλύτης το νερό. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

- ✓ **Zinic Nitrate Hexahydrate** 98%, CAS 10196-18-6, AlfaAesar, μοριακός τύπος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, μοριακό βάρος FW=297.49
- ✓ **Nickel(II) Nitrate Hexahydrate** 97%, CAS 13478-00-7, SIGMA-ALDRICH, μοριακός τύπος $NaNiO_6 \cdot 6H_2O$, μοριακό βάρος FW=290.79
- ✓ **Cobalt(II) chloride Hexahydrate** 95%, CAS 7791-13-1, RIEDEL-DE-HAEN, μοριακός τύπος $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, μοριακό βάρος FW=237.93
- ✓ **Cupric(II) nitrate Trihydrate** 98%, CAS 7791-13-1, FLUKA-GARANTIE, μοριακός τύπος $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, μοριακό βάρος FW=241.60

Zinic Nitrate Hexahydrate	1.1899
Nickel(II) Nitrate Hexahydrate	1.160
Cobalt(II) chloride Hexahydrate	0.9517
Cupric(II) nitrate Trihydrate	0.9664

Πίνακας 2.1 Ποσότητες μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή stock διαλυμάτων.

2.3. Δημιουργία STOCK διαλυμάτων των υποκαταστατών για πειράματα με υδροθερμικές αντιδράσεις

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων δημιουργήθηκαν STOCK διαλύματα των υποκαταστατών ώστε σε κάθε 250μl διαλύματος να περιέχονται 0.05mmol του υποκαταστάτη. Τα διαλύματα αυτά ήταν όγκου 20ml. Για τα stock διαλύματα των συν-υποκαταστατών σε κάθε 250μl διαλύματος να περιέχονται 0.05mmol της ουσίας, αλλά ο διαλύτης ήταν μεθανόλη αντί για νερό, και ο τελικός όγκος στα διαλύματα αυτά ήταν 4 ml.

2,2'-bpy	0.1250
4,4'-bpy	0.1250
1,10-phen	0.1877
D-Aspartic acid	0.5324
L-Aspartic acid	0.5324
Histidine	0.8360

Πίνακας 2.2 Ποσότητες υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία STOCK διαλυμάτων

2.4. Πειράματα με υδροθερμικές αντιδράσεις

Το Teflon, χωρητικότητας 5ml, χρησιμοποιείται ως δοχείο για την πραγματοποίηση τέτοιου είδους αντιδράσεων. Παρασκευάστηκαν διαλύματα υποκαταστατών στα οποία ρυθμίστηκαν τα pH (5 και 6). Στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα μετάλλου από το stock διάλυμα. Αφού το σύστημα κλειστεί προσεκτικά, τοποθετείται στον φούρνο. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι αντιδράσεις, ήταν 120 °C και η χρονική διάρκεια ήταν 3 μέρες. Με το πέρας των επιθυμητών ημερών, ο φούρνος κλείνει και επανέρχεται αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν ανοιχτεί.

2.4.1. Πειράματα με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy

Οι επιθυμητή αναλογία αντιδρώντων στα πειράματα αυτά, μετάλλου, υποκαταστάτη και συν-υποκαταστάτη ήταν αντίστοιχα 1:2:1. Αρχικά χρειάστηκε να παρασκευαστούν 4 διαλύματα υποκαταστατών. Τα δύο πρώτα διαλύματα περιείχαν 16ml νερού και 4 ml από το stock διαλυμα του L-Aspartic acid, και αντίστοιχα τα άλλα δύο περιείχαν 16ml νερού και 4 ml από το stock διάλυμα του D-Aspartic acid. Το επόμενο βήμα ήταν η ρύθμιση του pH των διαλυμάτων αυτών. Το ένα από τα δύο διαλύματα του εκάστοτε υποκαταστάτη ρυθμίστηκε σε pH 5, και το άλλο σε pH 6.

Έτσι στην κάθε Teflon θέση προστέθηκαν 2,5 ml (0.1mmol) από το διάλυμα του υποκαταστάτη που παρασκευάστηκε. Στη συνέχεια προστέθηκε 0,25 ml (0.05mmol) από το stock διάλυμα του συν-υποκαταστάτη και τέλος προστέθηκε 0,25 ml (0.05mmol) από το stock διάλυμα του μετάλλου. Στο παράρτημα αναφέρονται σε πίνακα τα πειράματα πιο αναλυτικά.

Στις περιπτώσεις των Co-D-Aspartic-4,4'-bpy σε pH=6, και Zn-L-Aspartic-4,4'-bpy σε pH=5 υπήρχαν συσσωματώματα από μονοκρυστάλλους τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση της δομής.

Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα σε μεγάλη βόμβα χωρητικότητας 20ml. Σε 5 ml απιονισμένου νερού προστέθηκαν 0,25 ml (0.05mmol) από το stock διάλυμα του συν-υποκαταστάτη 2,2'-bry και αφού θερμάνθηκε μέχρι διάλυσης, ρυθμίστηκε το pH στο 5,05 (διάλυμα Α). Στη συνέχεια σε 5ml απιονισμένου νερού προστέθηκε 0,5 ml (0.1mmol) από το stock διάλυμα του υποκαταστάτη L-aspartic acid, και στην συνέχεια χρησιμοποιώντας βασικό διάλυμα 3 ml και πολύ μικρή ποσότητα του ισχυρού HNO₃, ρυθμίστηκε το pH στο 5,15 (διάλυμα Β). Επίσης διαλύθηκε 0,25 ml (0,05 mmol) από το stock διάλυμα του Cu(II) και ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 5,12 (διάλυμα Γ). Από την ανάμειξη των διαλυμάτων Α + Β, προέκυψε διάλυμα με pH=5,13. Από την ανάμειξη του προκύπτοντος διαλύματος με το διάλυμα Γ, το τελικό pH είχε τιμή 3,95.

Με παρόμοιο τρόπο παρασκευάστηκε τελικό διάλυμα με pH 6. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα είναι 120°C για 3 ημέρες.

2.4.2. Πειράματα με υποκαταστάτες: Histidine και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bry, 4,4'-bry, phen

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με προηγουμένως. Οι επιθυμητή αναλογία αντιδρώντων στα πειράματα αυτά, μετάλλου, υποκαταστάτη και συν-υποκαταστάτη ήταν αντίστοιχα 1:2:1. Αρχικά παρασκευάστηκαν δύο πρώτα διαλύματα όπου περιείχαν 16ml νερού και 4 ml από το stock διάλυμα της Histidine. Το επόμενο βήμα ήταν η ρύθμιση του pH των διαλυμάτων αυτών. Το ένα από τα δύο διαλύματα ρυθμίστηκε σε pH 5, και το άλλο σε pH 6. Έτσι στην κάθε Teflon θέση προστέθηκαν 2,5 ml (0.1mmol) από το διάλυμα του υποκαταστάτη που παρασκευάστηκε. Στη συνέχεια προστέθηκε 0,25 ml (0.05mol) από το stock διάλυμα του συν-υποκαταστάτη και τέλος προστέθηκε 0,25 ml (0.05mol) από το stock διάλυμα του μετάλλου. Στο παράρτημα αναφέρονται σε πίνακα τα πειράματα πιο αναλυτικά.

2.5. Πειράματα σε συνθήκες δωματίου

2.5.1 Πειράματα απλής εξάτμισης με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bry, 4,4'-bry, 1,10-phen

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων παρασκευάστηκαν διαλύματα με τελικό όγκο 30ml και διαλύτη το νερό. Στο εκάστοτε διάλυμα προσθέσαμε σε αναλογία 1:2:1 μέταλλο:υποκαταστάτη:συν-υποκαταστάτη, και πιο συγκεκριμένα σε ποσότητες 0.1mmol:0.2mmol:0.1mmol και τέλος έγινε ρύθμιση του pH στις τιμές 5 και 6. Δεν παρασκευάστηκαν stock διαλύματα των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν αλλά προστέθηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες σε κάθε διάλυμα ξεχωριστά. Ο τελικός όγκος του κάθε διαλύματος μετά την ρύθμιση του pH ήταν 30 ml. Τα διαλύματα αφέθηκαν να εξατμιστούν αργά σχεδόν επί ξηρού έτσι ώστε να καταβυθιστούν κρυσταλλικά σύμπλοκα.

Πριν προσθέσουμε τον υποκαταστάτη (L-Aspartic/D-Aspartic) χρειάστηκε για να διαλυθεί αυξήσουμε το pH κοντά στο 12. Στο τέλος ρυθμίσαμε το pH στο συνολικό διάλυμα στις επιθυμητές τιμές.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι ποσότητες των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων.

Cu(II)	0.0242
Co(II)	0.0237
Ni(II)	0.0290
Zn(II)	0.0297
2,2'-bpy	0.0160
4,4'-bpy	0.0160
1,10-phen	0.0234
D-Aspartic acid	0.0267
L-Aspartic acid	0.0267

Πίνακας 2.3: Ποσότητες υποκαταστατών και μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των διαλυμάτων

Στο παράρτημα αναφέρονται σε πίνακα τα πειράματα πιο αναλυτικά.

Στην περίπτωση του Cu-L.Asparticacid-phenσε pH=5 υπήρχαν συσσωματώματα από μονοκρυστάλλους τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση της δομής.

2.5.2 Δημιουργία STOCK διαλυμάτων των υποκαταστατών για πειράματα με την μέθοδο layering

Παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα συνολικού όγκου 60ml, με διαλύτη διάλυσης απιονισμένο νερό, όπου περιείχε 0.0133 gr του ασπαρτικού οξέος έτσι ώστε κάθε 5 ml διαλύματος να περιέχουν 0,1 mmol ασπαρτικού οξέος. Επίσης παρασκευάστηκαν 12 συνολικά stock διαλύματα μεθανόλης όγκου 10 ml, όπου περιείχαν 0,1 mmol του συν-υποκαταστάτη και 0,1 mmol μετάλλου. Τα διαλύματα αυτά στην συνέχεια χωρίστηκαν το κάθε ένα σε 2 ίσα μέρη, ένα για κάθε ισομερές του ασπαρτικού οξέος.

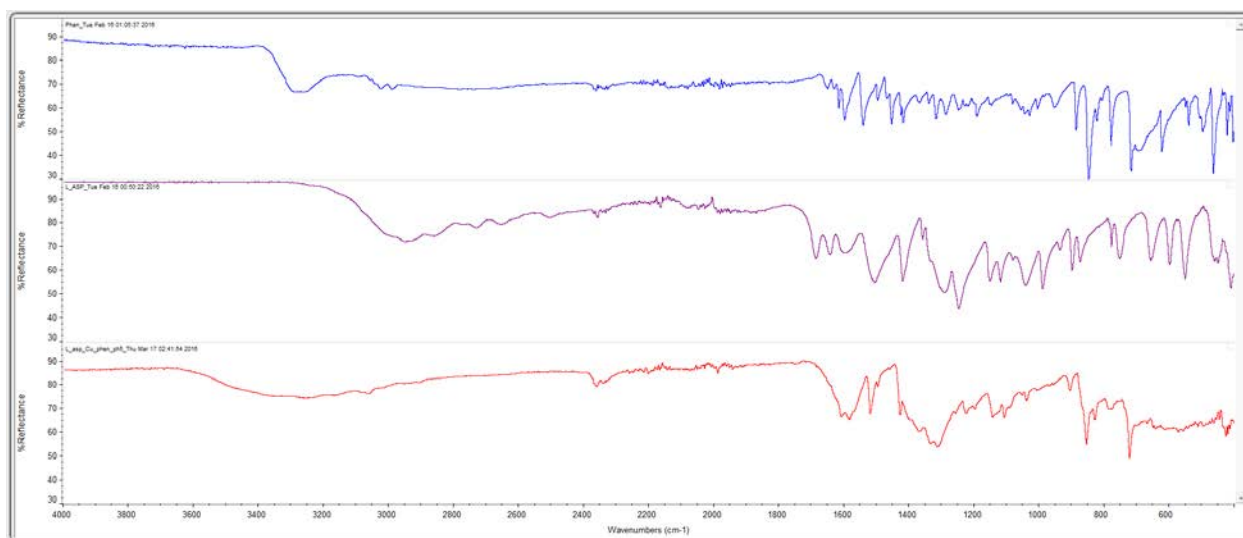
2.5.3 Πειράματα με την μέθοδο layering με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen

Με τους άνω υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών, με την μέθοδο layering. 5ml με 0,1 mmol του υποκαταστάτη από το stock διάλυμα, μεταφέρθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα, και έπειτα προστέθηκε στάγδην και προσεκτικά 5ml stock διαλύματος μεθανόλης, ώστε να δημιουργηθούν δύο στρώματα διαλυτών. Στο διάλυμα της μεθανόλης περιέχονταν σε κάθε περίπτωση 25 μl (0,05 mmol) του συν-υποκαταστάτη και 0,0121 gr (0,05 mmol) του Cu^{2+} . Με την ίδια διαδικασία παρασκευάστηκαν διαλύματα με Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{2+} . Από αυτά τα πειράματα καταβυθίστηκαν στερεά που δεν αναλύθηκαν περαιτέρω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Χαρακτηρισμός συμπλόκου $\{[Cu_2^{II}(phen)_3(L-asp)(NO_3)]\}_2^{4+}$

Το συγκεκριμένο σύμπλοκο απομονώθηκε από πειράματα σε συνθήκες δωματίου σε pH= 5. Αναλυτικά η σύνθεσή του αναφέρεται στο πειραματικό μέρος. Η πρώτη ένδειξη ότι το προϊόν αποτελεί μια νέα ένωση προέρχεται από το φάσμα FT-IR, Εικόνα 3.1.1. Στην ίδια εικόνα, το φάσμα FT-IR του συμπλόκου $\{[Cu_2^{II}(phen)_3(L-asp)(NO_3)]\}_2^{4+}$ συγκρίνεται με αυτά των συνυποκαταστάτη phen και υποκαταστάτη L-Aspartic acid. Υπάρχουν σαφείς μεταβολές στον αριθμό και σχήμα των κορυφών στην περιοχή $1550-1650\text{ cm}^{-1}$, όπου εμφανίζονται οι δονήσεις τάσεις της καρβοξυλικής ομάδας του υποκαταστάτη L-asp. Αυτό αποτελεί σαφή ένδειξη ότι το περιβάλλον του $-COOH$ έχει αλλάξει. Επίσης, πολλές από τις κορυφές του συνυποκαταστάτη phen διατηρούνται στο φάσμα του προϊόντος, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συνυποκαταστάτης phen έχει ενσωματωθεί στο προϊόν της αντίδρασης.

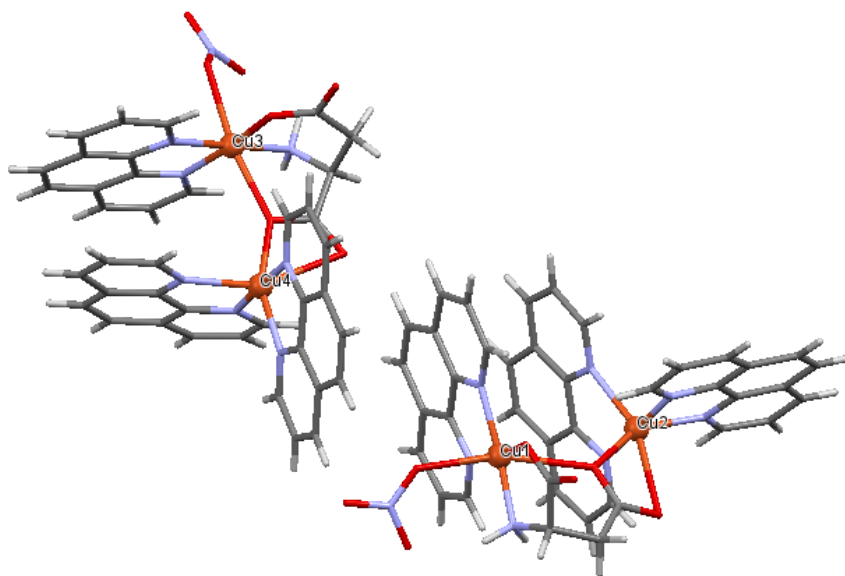


Εικόνα 3.1.1 FT-IR φάσματα: του συν-υποκαταστάτη phen (μπλε), του υποκαταστάτη L-Asparticacid(μωβ), και της ένωσης Cu-L-Aspartic-Phen (κόκκινο).

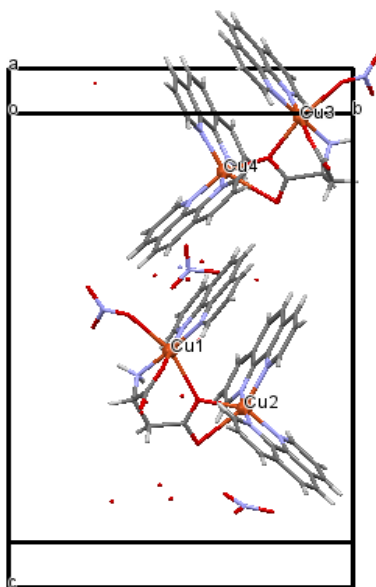
Η επίλυση της δομής του προϊόντος πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 12.5217(5)\text{ \AA}$, $b = 14.6233(4)\text{ \AA}$, $c = 22.3093(8)\text{ \AA}$, οι γωνίες $\alpha = 90\text{ (deg)}$, $\beta = 99.6370\text{ (deg)}$, $\gamma = 90\text{ (deg)}$ και ο όγκος της $V = 4027.4(2)\text{ \AA}^3$. Ο χημικός τύπος της ένωσης που αναλύθηκε είναι: $\{[Cu_2^{II}(phen)_3(L-asp)(NO_3)]\}_2 \cdot (NO_3)_4 \cdot 8,5H_2O$.

Το κρυσταλλικό σύστημα είναι μονοκλινές με $P2_1$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Στη συγκεκριμένη δομή, το ασπαρτικό οξύ έπαιξε τον ρόλο του χηλικού αλλά και γεφυρωτικού παράγοντα ενώ η φαινανθρολίνη έδρασε και αυτή χηλικά, επιπλέον όμως τα μόρια της

συμμετέχουν σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου π-π. Η ασύμμετρη μονάδα περιέχει τέσσερα ιόντα Cu^{2+} , ανά δύο όμοια, σε παραμορφωμένη οκταεδρική διάταξη. Παρακάτω αναλύονται οι υποκαταστάτες που συναρμολογούνται σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν νιτρικά ιόντα συναρμολοσμένα στα μεταλλικά κέντρα, αλλά και ως αντισταθμιστικά στο πλέγμα έτσι ώστε η παρακάτω ένωση να είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Δεν έχουμε συναρμολοσμένα νερά, παρά μόνο αυτά που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα τα οποία σταθεροποιούν την δομή μέσω δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 3.1.2 Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{L-asp})(\text{NO}_3)]\}_2^{4+}$: με μαύρο απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο O, με γαλάζιο N, με πορτοκαλί Cu, και με άσπρο H.

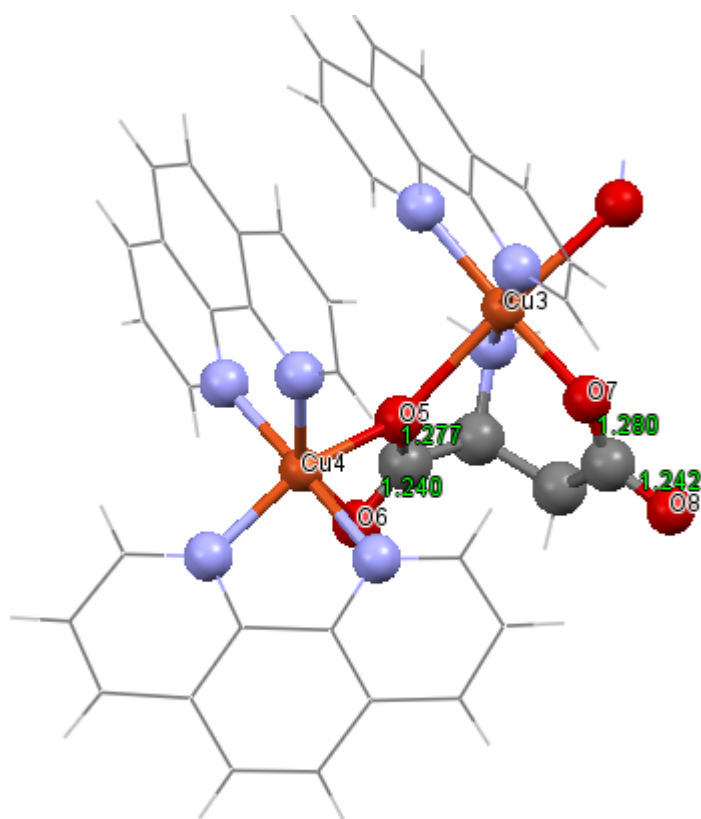


Εικόνα 3.1.3 Μοναδιαία κυψελίδα στον άξονα a.

Παρατηρούμε ότι έχουμε επανάληψη του ίδιου μορίου. Δηλαδή έχουμε την παρουσία ενός διμερούς. Παρατηρώντας τις παραπάνω εικόνες βλέπουμε ότι υπάρχουν δύο ειδών μεταλλικά κέντρα (Cu1-Cu3 και Cu2-Cu4) . Το πρώτο (Cu1 ή αντίστοιχα το Cu3) παρουσιάζει αυτό παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, και εκτός από το O⁻ που λειτουργεί ως γέφυρα συναρμόζεται με 2 άτομα N που προέρχονται από ένα μόριο φαινανθρολίνης, με ένα άτομο O από το ανιόν του NO₃⁻, με ένα θετικά φορτισμένο N που προέρχεται από την ομάδα -NH₂ του ασπαρτικού, και τέλος με ακόμα ένα O⁻ που προέρχεται από το αποπρωτονιωμένο υδροξύλιο του ασπαρτικού οξέος

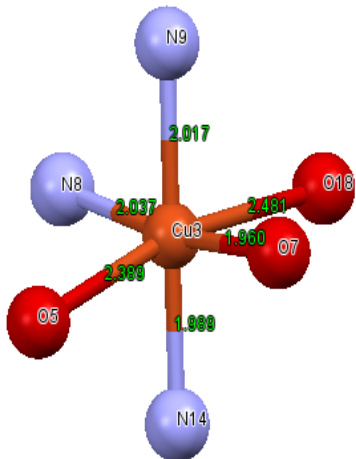
Το δεύτερο (Cu2 ή αντίστοιχα το Cu4) παρουσιάζει και αυτό αντίστοιχα παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία καθώς συναρμόζεται με 6 υποκαταστάτες που προέρχονται από 2 υποκαταστάτες που δρουν χηλικά. Το κατιόν το χαλκού συναρμόζεται με 4 άτομα N που βρίσκονται ανά δύο σε 2 μόρια φαινανθρολίνης, με ένα O από το καρβονύλιο του ασπαρτικού οξέος, και τέλος με ένα οξυγόνο που προέρχεται από το αποπρωτονιωμένο υδροξύλιο του ασπαρτικού οξέος. Το συγκεκριμένο οξυγόνο φέρει φορτίο -1 και γεφυρώνει τα δύο μεταλλικά κέντρα.

Μπορούμε να αντιληφθούμε μέσα από τα μήκη των δεσμών του καρβονυλικού άνθρακα με τα οξυγόνα, ότι O5 και O7 αντιστοιχούν στα O της ομάδας -OH του ασπαρτικού, ενώ τα O6 και O8 αντιστοιχούν στα οξυγόνα του καρβονυλίου, δηλαδή αυτά που συνδέονται με διπλό δεσμό με τον άνθρακα, Εικόνα 3.1.4.

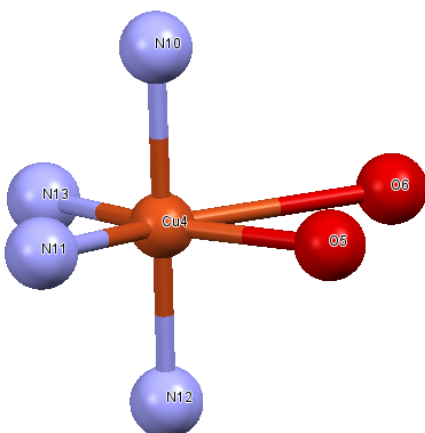


Εικόνα 3.1.4 Μήκη δεσμών C-O.

Ο Cu1 και ο Cu3 όπως προαναφέρθηκε είναι συναρμοσμένοι με 3 N, από τα οποία τα 2 προέρχονται από την φαινανθρολίνη και 1 από την αμινομάδα όπου κατά την συναρμογή της φορτίζεται θετικά, και με 3 O, όπου το O18 προέρχεται από το NO_3^- , το O5 από το αποπρωτονιωμένο υδροξύλιο (οξυγόνο-γέφυρα) που βρίσκεται στην μία άκρη της δομής του ασπαρτικού, και το O7 όπου προέρχεται και αυτό από ένα αποπρωτονιωμένο υδροξύλιο που ανήκει στο ίδιο μόριο ασπαρτικού από το άλλο άκρο του. Οι αποστάσεις των δεσμών Cu-O είναι Cu3-O7 1.959 (5) Å, Cu3-O5 2.389 (4) Å, Cu3-O18 2.481 Å. Οι αποστάσεις των δεσμών Cu-N είναι Cu3-N8 2.037(6) Å, Cu3-N14 1.989(6) Å (Εικόνα 3.6). Οι γωνίες O5-Cu3-O7 85.43(18) (deg), O5-Cu3-O18 168.95 (deg), O7-Cu3-O18 50.75(deg), O7-Cu3-N9 98.92(2) (deg), O7-Cu3-N8 171.7(2) (deg), O7-Cu3-O1 149.4(2) (deg), N9-Cu3-O5 105.13(19) (deg), N9-Cu3-N8 81.9(2) (deg), N8-Cu3-O5 97.4(2) (deg), N(14)-Cu(3)-O(5) 75.86(19) (deg), N(14)-Cu(3)-N(9) 179.1(2) (deg), N(14)-Cu(3)-N(8) 97.9(2) (deg). Συνεπώς το άτομο του Cu3 και Cu1 έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία, Εικόνα 3.1.5.



Εικόνα 3.1.5 Περιβάλλον συναρμογής του κέντρου Cu3

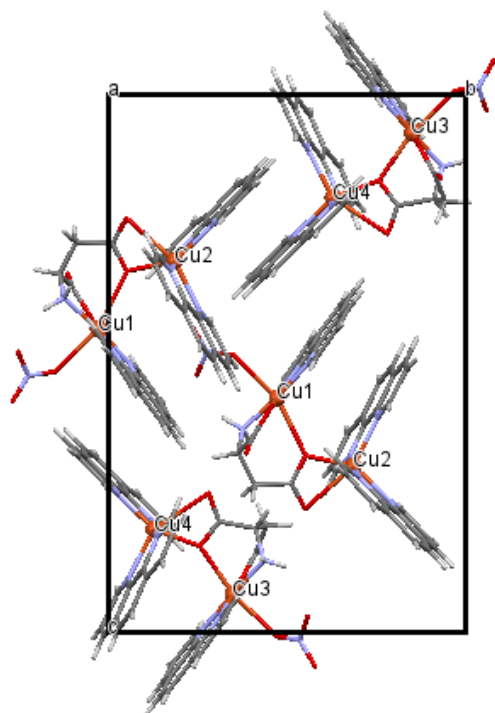


Εικόνα 3.1.6 Περιβάλλον συναρμογής του κέντρου Cu4

Αντίστοιχα για το Cu4 (και Cu2) όπως προαναφέρθηκε είναι συναρμοσμένο με 2 διαφορετικούς χηλικούς υποκαταστάτες, δύο μόρια της phenanthroline και ένα του L-Asparticacid. Τα 4 N, προέρχονται από την φαινανθρολίνη, το O6 από το καρβονύλιο του ασπαρτικού οξέος, και τέλος με το O5 που προέρχεται από το αποπρωτονιωμένο υδροξύλιο του ασπαρτικού οξέος. Το συγκεκριμένο οξυγόνο συνδέεται με τον άνθρακα του ίδιου καρβονυλίου με το O6 και εκτός του ότι δρα χηλικά, γεφυρώνει τα δύο μεταλλικά κέντρα, Εικόνα 3.1.6.

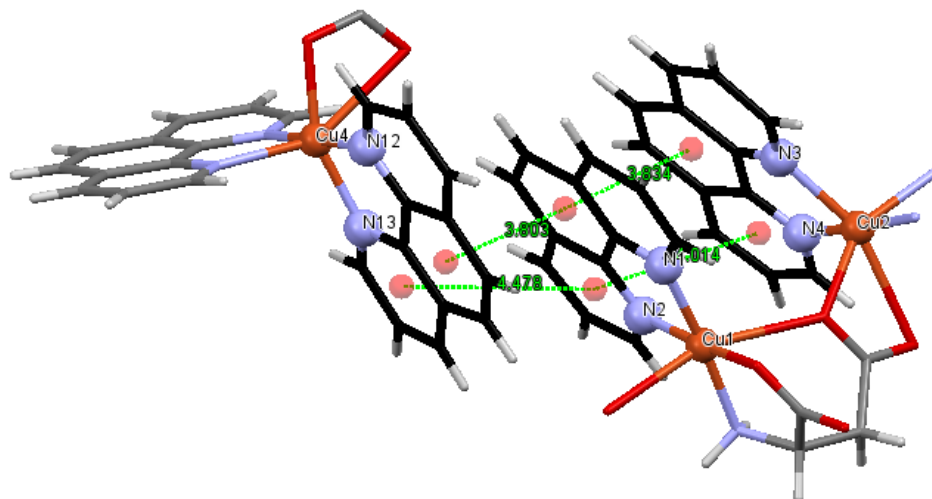
Ενδεικτικά κάποιες γωνίες: O5-Cu4-O7 85.43(18) (*deg*), O5-Cu4-O1197.58(19) (*deg*), N10—Cu4-O588.5(2)(*deg*), N10-Cu4-N1296.2.(2) (*deg*), N10-Cu4-N12 178.3(2) (*deg*), N10-Cu4-N11 81.1(2) (*deg*), N13-Cu4-N11 106.4(2) (*deg*), N12-Cu3-O592.6(2) (*deg*), N12-Cu4-N1382.3(2) (*deg*), N12-Cu4-N11 100.0(2) (*deg*), N(14)-Cu(3)-N(9) 179.1(2) (*deg*), N(14)-Cu(3)-N(8) 97.9(2) (*deg*). Τελικά τα Cu2 και Cu4 έχουν παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.

Παρ' όλα αυτά η ένωση μας δεν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως πολυμερές συναρμογής καθώς τα διμερή $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{L-asp})(\text{NO}_3)]\}_2^{4+}$ δεν συνδέονται με δεσμούς συναρμογής, ενώ μεταξύ τους υπάρχουν τα τέσσερα αντισταθμιστικά ιόντα NO_3^- στο κρυσταλλικό πλέγμα για να επιτευχθεί η ηλεκτροουδετερότητα. Οπότε πρέπει να εξεταστούν οι διαμοριακές δυνάμεις που συγκρατούν τα τμήματα της ένωσης μεταξύ τους.



Εικόνα 3.1.7 Packing της ένωσης κατά μήκος του άξονα *a*

Οι παραπάνω εικόνες υποδεικνύουν πιθανές π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων της phen, και ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου (λόγω και της παρουσίας μορίων νερού και νιτρικών ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα). Αυτά τα θέματα θα συζητηθούν αμέσως παρακάτω.



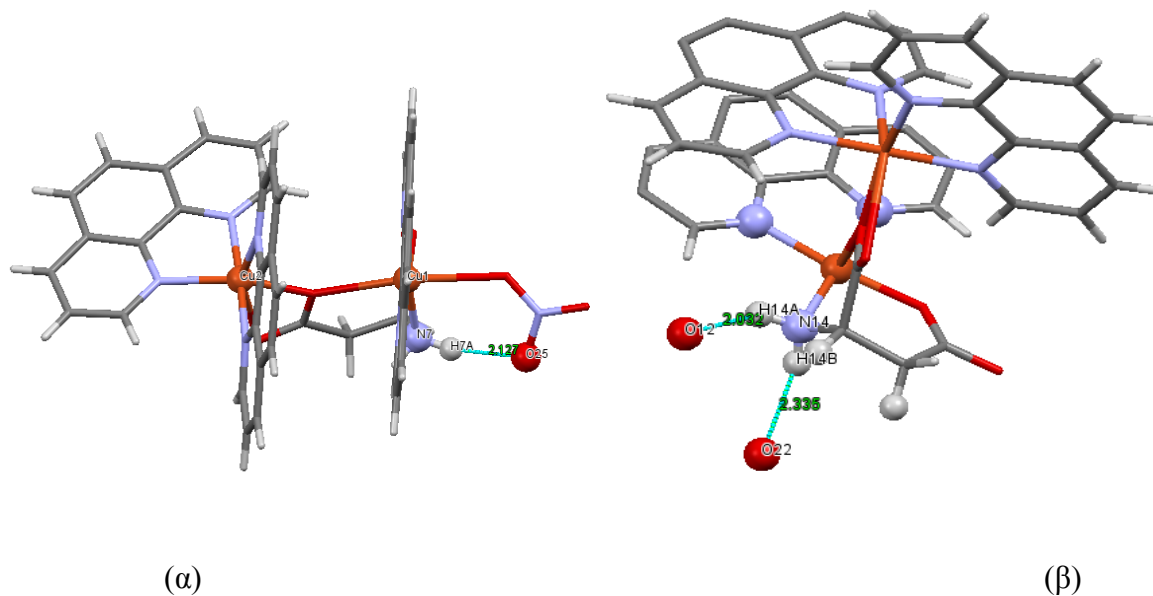
Εικόνα 3.1.8 Αλληλεπιδράσεις τύπου π-π ενδομοριακά και διαμοριακά

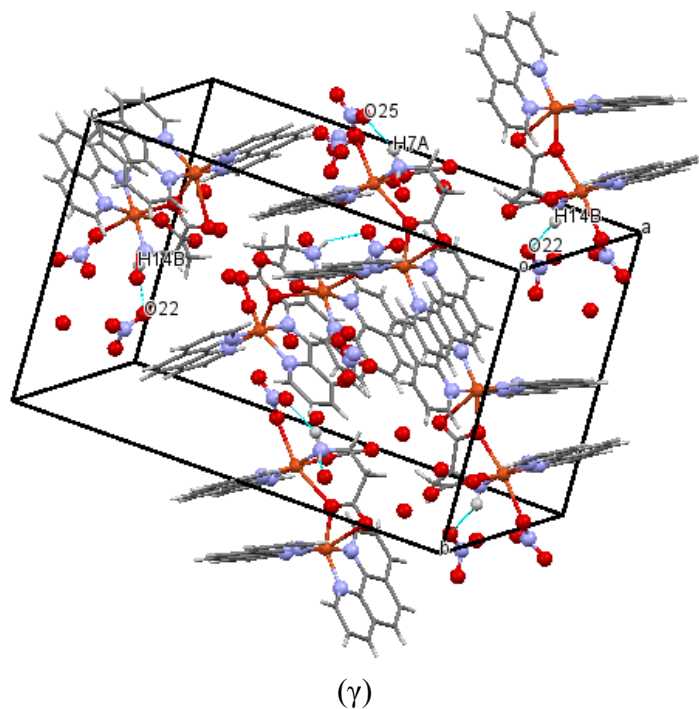
Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι σε αυτές οι π-π αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες μεταξύ των βενζολικών (μεσαίων) δακτυλίων της phen και όχι τόσο στους πυριδινικούς. Εν μέρει τέτοιου τύπου ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για την δομή του συμπλόκου στο

χώρο αλλά και για το πακετάρισμα μεταξύ πολλών τέτοιων μορίων. Οι αποστάσεις μεταξύ των δακτυλίων κυμαίνονται από 3.80 Å – 4.48 Å¹⁵. Γενικά οι π-π αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες μεταξύ δακτυλίων με αποστάσεις μέχρι και 4 Å. Οπότε μπορούμε να καταλάβουμε ότι μεταξύ των δύο βενζολικών δακτυλίων αναπτύσσονται ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις, ενώ μεταξύ των πυριδινικών ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις.

Όμως υπάρχουνόπως προαναφέρθηκε και άλλες ασθενείς αλληλεπιδράσεις, δηλαδή δεσμοί υδρογόνου στην κρυσταλλική δομή.

Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής για καλύτερη κατανόηση των δεσμών υδρογόνου, Εικόνα 3.1.9.





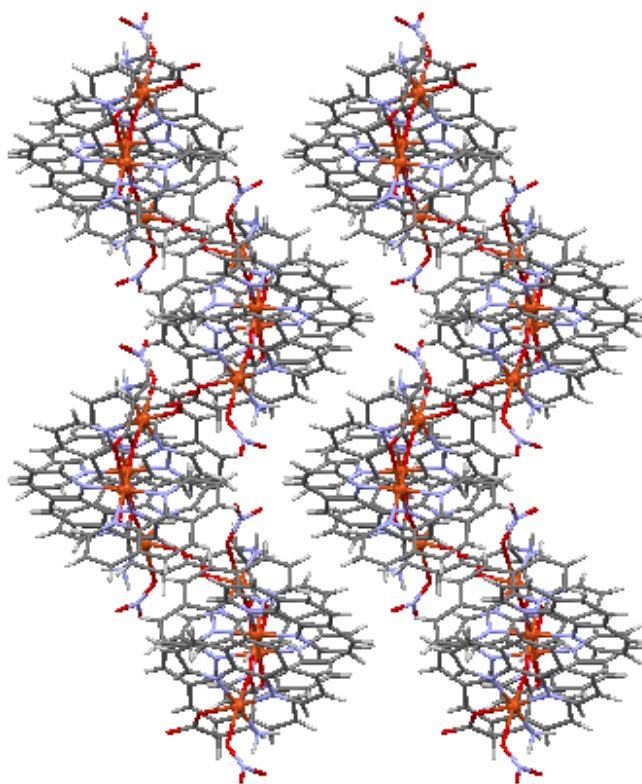
Εικόνα 3.1.9: (α) Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ $N14-H14A \cdots O12$ και $N14-H14B \cdots O22$. (β) Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ $N7-H7A \cdots O25$ (γ) Packing των μορίων της ένωσης, και ενδεικτικοί διαμοριακοί και ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου.

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι, οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των νιτρικών ιόντων πλέγματος και της αμινομάδας του συναρμοσμένου ασπαρτικού που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα, ισχυροποιούν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και φέρνουν τα μόρια κοντά μεταξύ τους (Εικόνα 3.α). Στον δεσμό: $N14-H14A \cdots O12$, το $O12$ ανήκει σε κάποιο μόριο νερού που βρίσκεται στο κρυσταλλικό πλέγμα, ενώ στον δεσμό $N14-H14B \cdots O22$, το $O22$ βρίσκεται σε ένα νιτρικό ιόν κρυσταλλικού πλέγματος.

Όμως όπως μπορούμε να προσέξουμε, υφίστανται και ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ $N7-H7A \cdots O25$, και το μήκος αυτών να είναι 2.127 \AA . Αντίθετα με την προηγούμενη περίπτωση το $O25$ βρίσκεται σε ένα νιτρικό ιόν κρυσταλλικού πλέγματος.

Εκτός όλων των άλλων υπάρχουν και ακόμη περισσότεροι δεσμοί υδρογόνου τύπου $C-H \cdots O$, $C-H \cdots O$, οι οποίοι δεν ήταν δυνατόν να αναδειχτούν.

Τελικά, οι π - π αλληλεπιδράσεις σε συνδυασμό με την παρουσία των δεσμών υδρογόνου (ενδομοριακών και διαμοριακών) συμβάλουν στον σχηματισμό μιας φυλλόμορφης δομής, όπου δημιουργούνται αλυσίδες σε διάταξη «zig-zag», Εικόνα 3.1.10.



Εικόνα 3.1.10 Η φυλλόμορφη δομή κατά μήκος του άξονα *c*

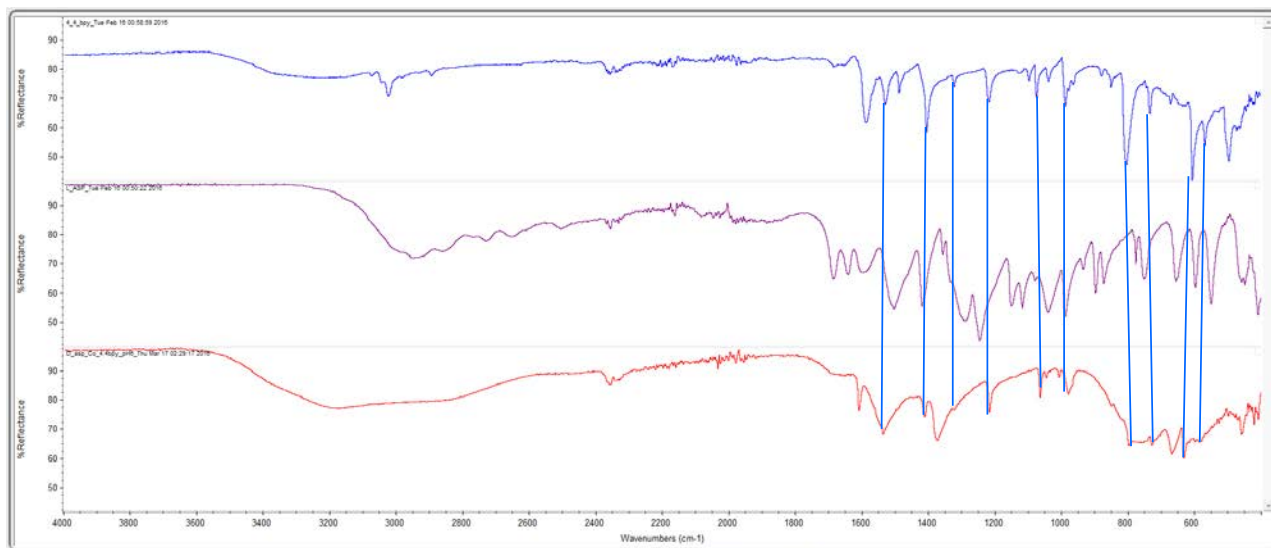
Κάτι άλλο που επίσης πρέπει να σημειωθεί, είναι ότι εμφανίζονται κανάλια ενδιάμεσα στις αλυσίδες, στα οποία ίσως θα μπορούσαν να προσροφηθούν/κατακρατηθούν υδρόφιλα μόρια. Η προηγούμενη πρόταση διακαίολογείται, αφού τα οξυγόνα των συναρμοσμένων νιτρικών ιόντων έχουν κατεύθυνση προς τα κανάλια και θα μπορούσαν να αλληλεπιδρούν με νεοεισερχόμενα μόρια μέσω δεσμών υδρογόνου.

Δεδομένα για τα άτομα, τις γωνίες, μήκη των δεσμών και τους δεσμούςυδρογόνου παρουσιάζονται αναλυτικά σε πίνακες στο παράρτημα.

3.2. Χαρακτηρισμός συμπλόκου $[Co^{II}(4,4'-bpy)(H_2O)_4](fumarate)$

Το συγκεκριμένο σύμπλοκο απομονώθηκε από πειράματα υδροθερμικών αντιδράσεων σε φούρνο σε pH 6, στους 120 °C για 3 μέρες. Αναλυτικά η σύνθεσή του αναφέρεται στο πειραματικό μέρος. Η πρώτη ένδειξη ότι το προϊόν αποτελεί μια νέα ένωση προέρχεται από το φάσμα FT-IR, Εικόνα 3.2.1. Στην ίδια εικόνα, το φάσμα FT-IR του προϊόντος συγκρίνεται με αυτά των συν-υποκαταστάτη phen και υποκαταστάτη L-Aspartic acid. Υπάρχουν σαφείς μεταβολές στον αριθμό και σχήμα των κορυφών στην περιοχή 1550-1650 cm^{-1} , όπου ΔΕΝ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσεις της καρβοξυλικής ομάδας του υποκαταστάτη L-asp, όπως φυσιολογικά θα αναμενόταν. Αυτό αποτελεί σαφή ένδειξη ότι ο υποκαταστάτης L-asp δεν

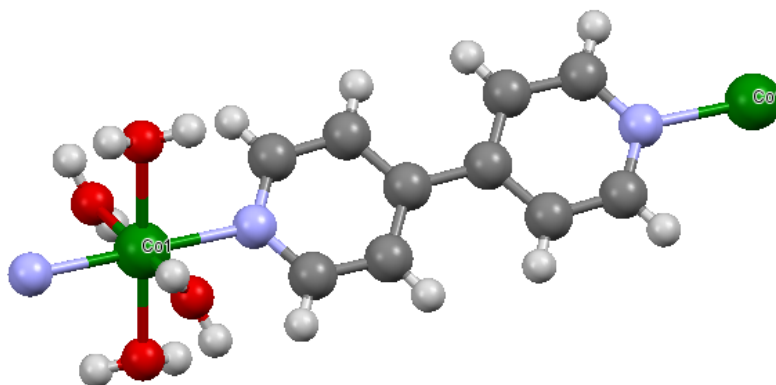
υπάρχει στο τελικό προϊόν. Επίσης, πολλές από τις κορυφές του συνυποκαταστάτη 4,4'-bpy διατηρούνται στο φάσμα του προϊόντος, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συνυποκαταστάτης 4,4'-bpy έχει ενσωματωθεί στο προϊόν της αντίδρασης.



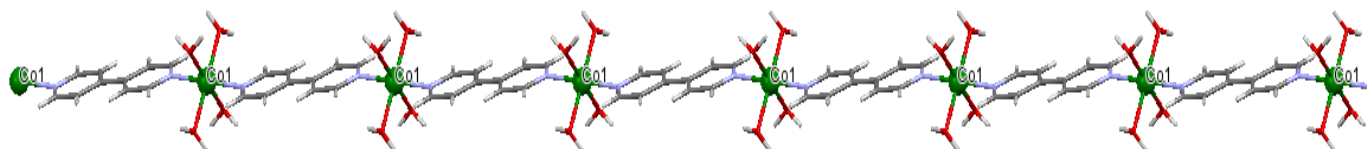
Εικόνα 3.2.1 FT-IR φάσματα: του συν-υποκαταστάτη 4,4'-bpy (μπλε), του υποκαταστάτη D-Asparticacid(μωβ), και της ένωσης Co-D-Aspartic-4,4'-bpy(κόκκινο)

Ο ακριβής χαρακτηρισμός του προϊόντος επετεύχθη με την επίλυση της δομής που πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου, και όντως απέκαλυψε ότι δεν υπάρχει ασπαρτικό στο προϊόν, αλλά φουμαρικό. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 6.979(3) \text{ \AA}$, $b = 7.806(3) \text{ \AA}$, $c = 9.791(4) \text{ \AA}$, οι γωνίες $\alpha = 79.643(16) \text{ (deg)}$, $\beta = 87.064(13) \text{ (deg)}$, $\gamma = 72.343(15) \text{ (deg)}$ και ο όγκος της $V = 500.0(3) \text{ \AA}^3$. Το κρυσταλλικό σύστημα είναι τρικλινές με $P\bar{1}$ ομάδα χώρου συμμετρίας. Ο χημικός τύπος της ένωσης που αναλύθηκε είναι: $\{[\text{Co}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{fumaratedianion})\}$.

Ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Αυτό που παρατηρήθηκε στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι η διάσπαση του D-ασπαρτικού οξέος, αφού όπως παρατηρήθηκε αποσπάστηκε η αμινομάδα από το μόριο με ταυτόχρονη δημιουργία ενός διπλού δεσμού μεταξύ των δύο μη καρβοξυλικών ατόμων άνθρακα. Τελικά το μόριο καταλήγει στο φουμαρικό οξύ, και ως εκ τούτου δεν έχουμε την συναρμογή του αμινοξέος στο κατιόν Co^{2+} . Όπως αναμενόταν η 4,4'-bpy λειτούργησε στη συγκεκριμένη περίπτωση ως μόριο-γέφυρα μεταξύ δύο ιόντων Co^{2+} . Το φουμαρικό οξύ λειτούργησε ως αντισταθμιστικό ανιόν στο κρυσταλλικό πλέγμα διότι έχει φορτίο -2, καθώς είναι στην αποπρωτονιωμένη του μορφή: OOC-CH=CH-COO^- . Έτσι αντισταθμίζεται το φορτίο του Co^{2+} και επιτυγχάνεται η ηλεκτροουδετερότητα.

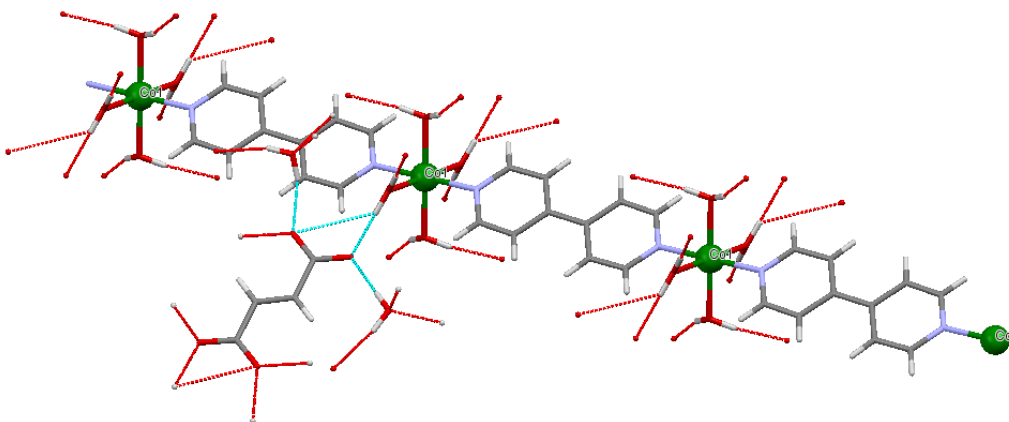


Εικόνα 3.2.2: Κρυσταλλική δομή του $[Co^{II}(4,4'-bpy)(H_2O)_4]^{2+}$ με μαύρο απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο O, με γαλάζιο N, με πράσινο Co^{2+} , και με άσπρο H.



Εικόνα 3.2.3: Μορφή του πολυμερούς κατά μήκος του άξονα b

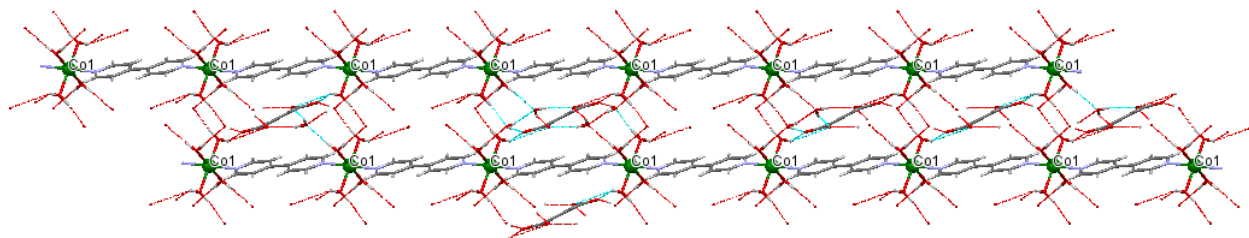
Η συγκεκριμένη ένωση όπως βλέπουμε και παρακάτω είναι ένα πολυμερές συναρμογής, με την 4,4'-bpy να έχει τον ρόλο να γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα.



Εικόνα 3.2.4: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ πολυμερούς συναρμογής και μορίων κρυσταλλικού πλέγματος

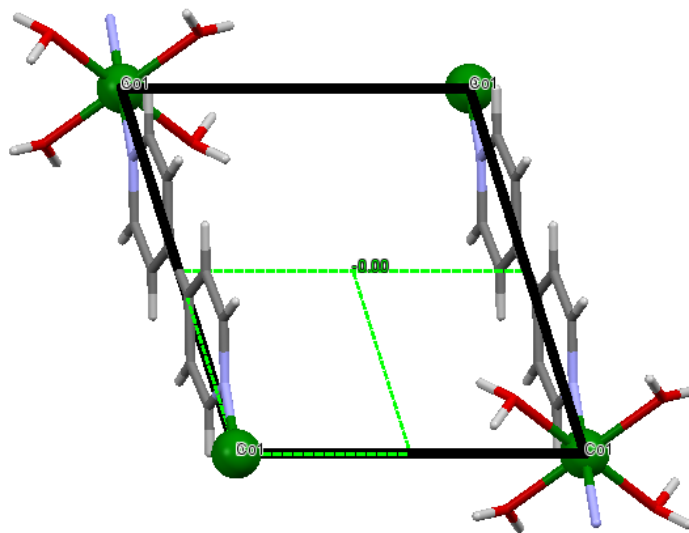
Επίσης όπως μπορούμε να δούμε υφίστανται ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού και φουμαρικού οξέος που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίοι είναι

υπεύθυνοι για το πακετάρισμα και για την τελική μορφή του πολυμερούς που κατασκευάστηκε, Εικόνα 3.2.3.



Εικόνα 3.2.4: Εκτεταμένη δομή πολυμερούς με δίκτυο δεσμών υδρογόνου.

Μία άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι πως οι δακτύλιοι της 4,4'-bpy, βρίσκονται σε ευθυγράμμιση χωρίς να εμφανίζεται κάποια στρέψη σε σχέση ο ένας δακτύλιος με τον άλλο.

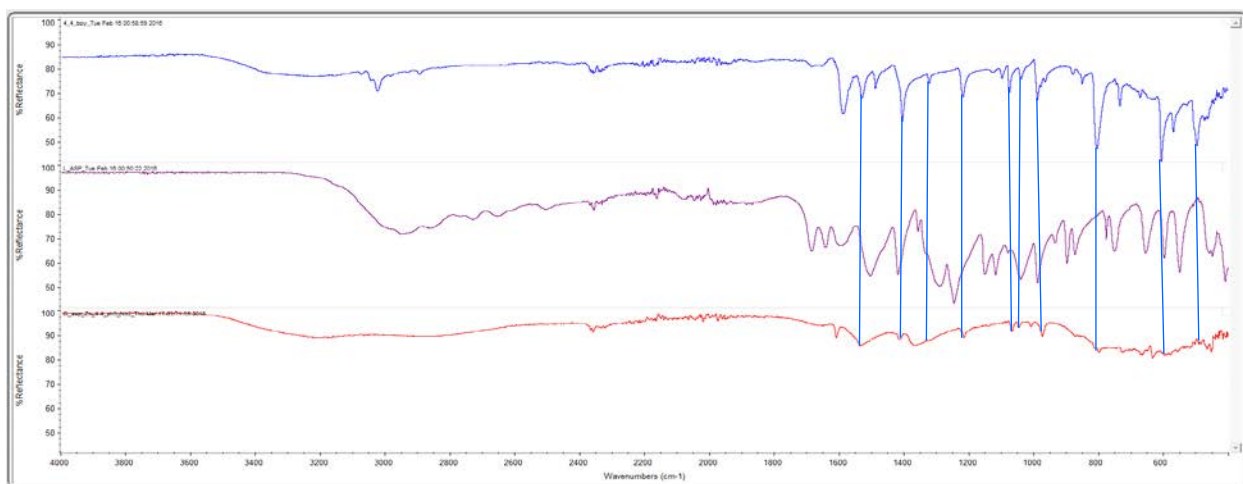


Εικόνα 3.2.5: Μοναδιαία κυψελίδα κατά μήκος του άξονα c

Δεδομένα τις γωνίες, μήκη των δεσμών και τους δεσμούς υδρογόνου παρουσιάζονται αναλυτικά σε πίνακες στο παράρτημα.

3.3 Χαρακτηρισμός συμπλόκου $[Zn^{II}(4,4'-bpy)(H_2O)_4](fumarate)$

Το συγκεκριμένο σύμπλοκο απομονώθηκε από πειράματα σε φούρνο, σε περιβάλλον με pH 6 στους 120 °C για 3 μέρες. Αναλυτικά η σύνθεσή του αναφέρεται στο πειραματικό μέρος. Η πρώτη ένδειξη ότι το προϊόν αποτελεί μια νέα ένωση προέρχεται από το φάσμα FT-IR, Εικόνα 3.3.1. Στην ίδια εικόνα, το φάσμα FT-IR του προϊόντος συγκρίνεται με αυτά των συνυποκαταστάτη phen και υποκαταστάτη L-Aspartic acid. Υπάρχουν σαφείς μεταβολές στον αριθμό και σχήμα των κορυφών στην περιοχή 1550-1650 cm^{-1} , όπου ΔΕΝ εμφανίζονται οι δονήσεις τάσεις της καρβοξυλικής ομάδας του υποκαταστάτη L-aspr, όπως φυσιολογικά θα αναμενόταν. Αυτό αποτελεί σαφή ένδειξη ότι ο υποκαταστάτης L-aspr δεν υπάρχει στο τελικό προϊόν. Επίσης, πολλές από τις κορυφές του συνυποκαταστάτη 4,4'-bry διατηρούνται στο φάσμα του προϊόντος, γεγονός που αποδεικνύει ότι ο συνυποκαταστάτης 4,4'-bry έχει ενσωματωθεί στο προϊόν της αντίδρασης.

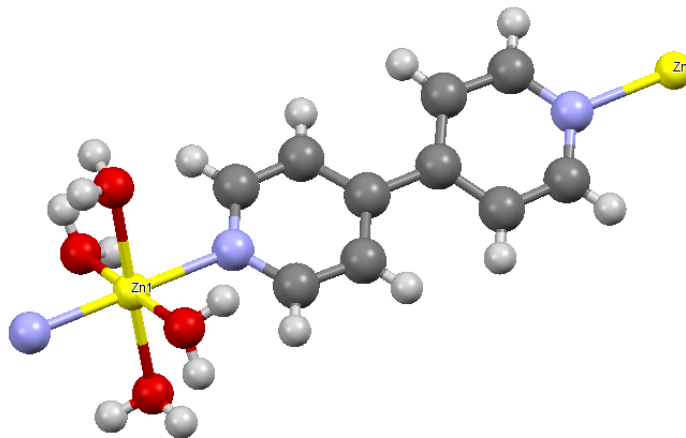


Εικόνα 3.3.1 FT-IR φάσματα: του συν-υποκαταστάτη 4,4'-bry (μπλε), του υποκαταστάτη L-Aspartic acid (μωβ), και της ένωσης Zn-L-Aspartic-4,4'-bry (κόκκινο). Οι κάθετες γραμμές αντιστοιχούν σε κορυφές της 4,4'-bry που εμφανίζονται και στο προϊόν.

Η επίλυση της δομής πραγματοποιήθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας είναι $\mathbf{a} = 16.9581(7) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 11.3514(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 13.0087(9) \text{ \AA}$, οι γωνίες $\alpha = 90 \text{ (deg)}$, $\beta = 127.1570(10) \text{ (deg)}$, $\gamma = 90 \text{ (deg)}$ και ο όγκος της $V = 1995.77(18) \text{ \AA}^3$. Το κρυσταλλικό σύστημα είναι μονοκλινές με C 2/c ομάδα χώρου συμμετρίας. Ο χημικός τύπος της ένωσης που αναλύθηκε είναι: $\{[\text{Zn}^{\text{II}}(4,4'\text{-bry})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{fumarate dianion})\}$. Όπως και στην αμέσως προηγούμενη ένωση, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση υφίσταται μετατροπή του αρχικού μας υποκαταστάτη (L-ασπαρτικό οξύ) σε φουμαρικό, και ως εκ τούτου δεν έχουμε την συναρμογή του αμινοξέος στο κατιόν Zn^{2+} .

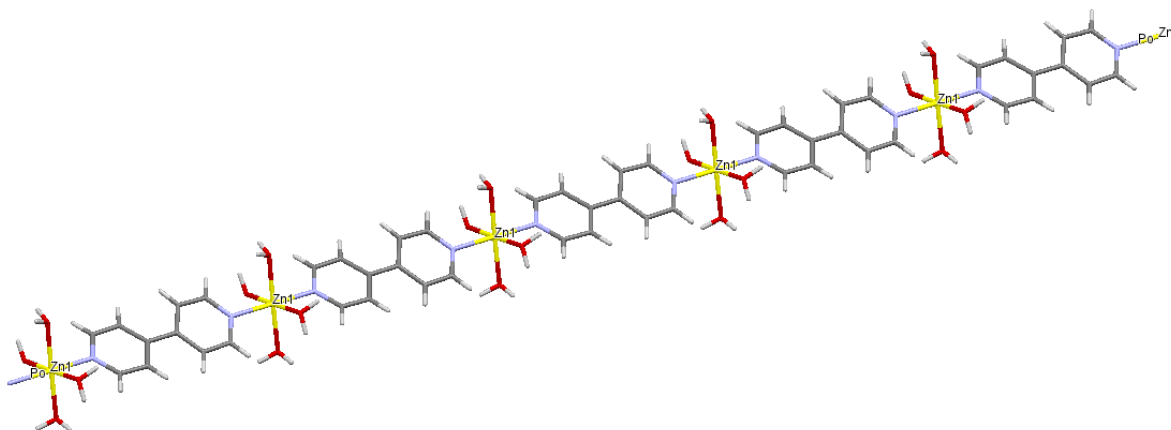
Όπως αναμενόταν η 4,4'-bry λειτούργησε στη συγκεκριμένη περίπτωση ως μόριο-γέφυρα μεταξύ 2 ιόντων Zn^{2+} . Το φουμαρικό οξύ λειτούργησε και σε αυτήν την περίπτωση ως

αντισταθμιστικό ανιόν στο κρυσταλλικό πλέγμα διότι έχει φορτίο -2 , καθώς είναι στην αποπρωτονιωμένη του μορφή: $^-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$. Έτσι αντισταθμίζεται το φορτίο του Co^{2+} και επιτυγχάνεται η ηλεκτροουδετερότητα.



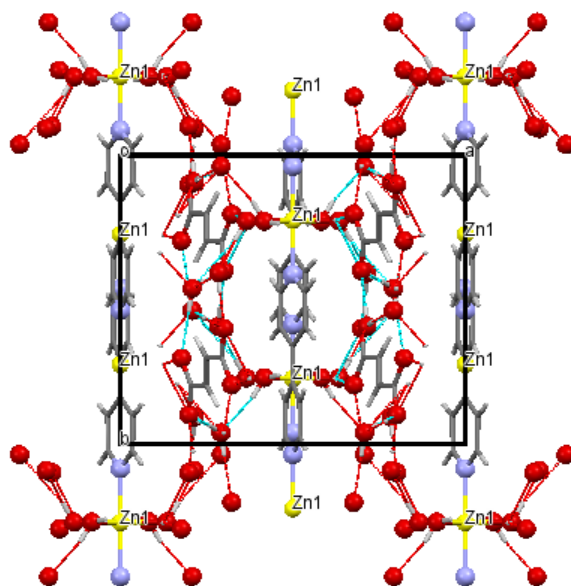
Εικόνα 3.3.2 : Κρυσταλλική δομή του $[\text{Zn}^{\text{II}}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ με μαύρο απεικονίζονται τα άτομα C, με κόκκινο O, με γαλάζιο N, με κίτρινο Co^{2+} , και με άσπρο H.

Παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση και η συγκεκριμένη ένωση όπως βλέπουμε και παρακάτω είναι ένα πολυμερές συναρμογής, με την 4,4'-bpy να έχει τον ρόλο να γεφυρώνει τα μεταλλικά κέντρα, Εικόνα 3.3.3.

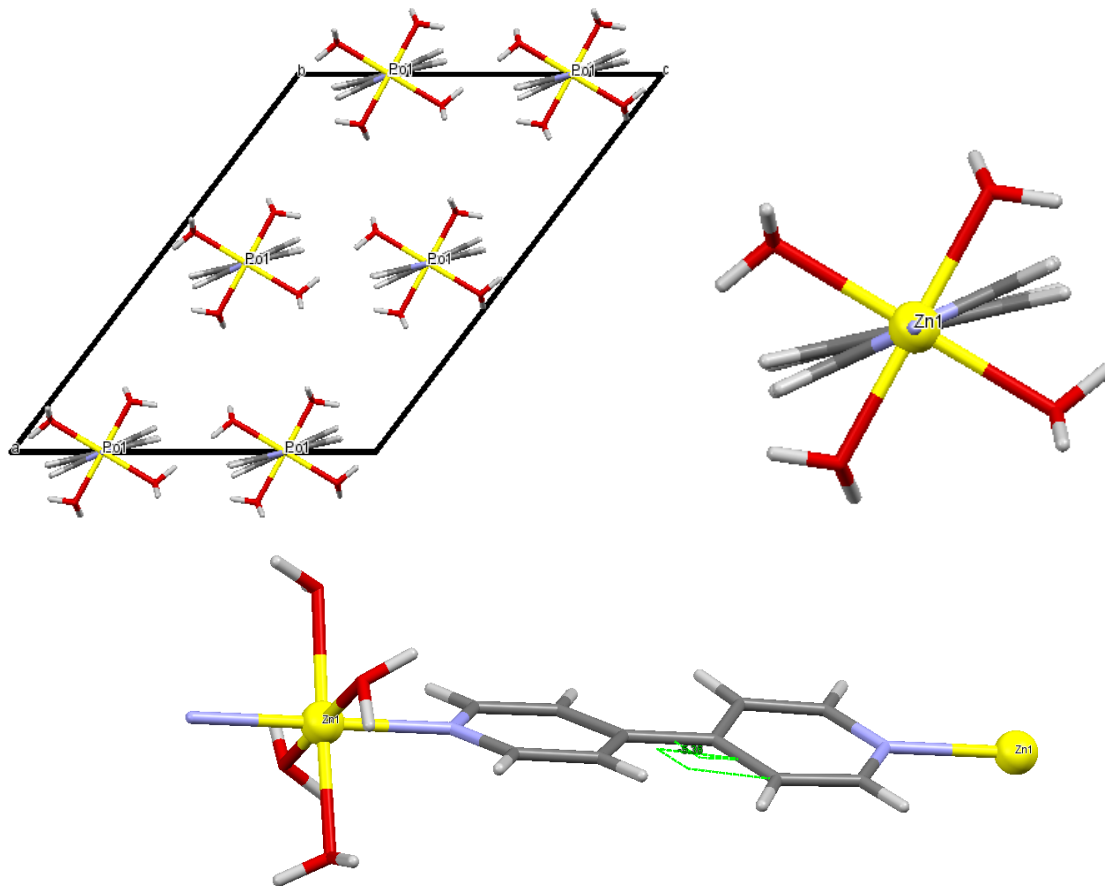


Εικόνα 3.3.3: Μονοδιάστατη αλυσίδα του πολυμερούς.

Επίσης, υφίστανται ένα εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού και φουμαρικού οξέος που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για το πακετάρισμα και για την τελική μορφή του πολυμερούς που κατασκευάστηκε, Εικόνα 3.3.4.



Εικόνα 3.3.4: Εκτεταμένη μορφή του πολυμερούς και πακετάρισμα των αλυσίδων μέσω ασθενών αλληλεπιδράσεων δεσμών υδρογόνου



Εικόνα 3.3.5: Απεικόνιση της στρέψης μεταξύ των δακτυλίων της 4,4'-bpy

Η ειδοποιός διαφορά του συγκεκριμένου πολυμερούς ($\{[Zn^{II}(4,4'-bpy)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O \cdot (fumarate)\}$ σε σχέση με αυτό του Co^{2+} , παρά τις πολλές ομοιότητες τους, είναι ότι όπως ίσως φαίνεται και στις προηγούμενες εικόνες, οι δακτύλιοι της πυριδίνης εμφανίζουν μία στρέψη μεταξύ τους, Εικόνα 3.3.4.

Η στέψη μεταξύ των δακτυλίων είναι -5.36 deg. Ο λόγος που ίσως εμφανίζεται στο συγκεκριμένο σύμπλοκο και όχι σε αυτό του Co^{2+} έχει να κάνει με την φύση του μεταλλικού κέντρου. Πιθανόν λόγω της διαφοράς στο μέγεθος των δύο κατιόντων Co^{2+} και Zn^{2+} , δηλαδή λόγω του μικρότερου μεγέθους του Zn^{2+} , το μόριο της 4,4'-bpy αναγκάζεται να στρέψει τους δακτυλίους της, έτσι ώστε να γεφυρώσει τα δύο μεταλλικά κέντρα.

Δεδομένα τις γωνίες, μήκη των δεσμών και τους δεσμούς υδρογόνου παρουσιάζονται αναλυτικά σε πίνακες στο παράρτημα.

Βιβλιογραφία

- (1) Yin,Z.;Zhou, Y.L.;Zeng,M.H.;Kurmooc,M.*DaltonTrans.*, **2015**,44, 5258-5275
- (2) (a) Barnett,S. A.;Champness, N. R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 145-168 (b) Kaes, C.; Katz,A.; Hosseini,M. W.*Chem. Rev.* **2000**, 100,3553-3590
- (3) (a) Harris, K.;Fujita,D.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49,6073-6712 (b) Inokuma, Y.; Kawano,M.; Fujita, M.*Nature Chem.* **2011**, 3, 349-358
- (4) Sasse, W. H. F. *Org. Synth.* **1966**, 46, 5
- (5) Phuengphai , Youngme,S.;Chaichit,N.; Pakawatchai,C.;Albada, G. A.; Quesada, M.; Reedijk, J. *Polyhedron***2006**, 25, 2198–2206
- (6) Mendoza-Diaz, G.;Martinez, L.; Perez, A.*Inorganica Chimica Acta*, **1987**, 138, 41-47
- (7) Demadis, K. D.;Meyer,T. J.; White,P. S.*Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5678-5679
- (8) Demadis,K. D.; Neyhart,G. A; Kober,E. M; Meyer,T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7121-7122
- (9) Demadis, K. D.;Neyhart,G. A.; Kober,E. M.; White,P. S.; Meyer,T. J. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5948-5959
- (10) Kim, J.; Lee, U.; Koo, B.K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**,27, 918
- (11) Kanoo, P.; Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Maji, K. *Inorg.Chem.* **2012**, 51, 9141-9143
- (12) Kar, P.; Biswas, R.; Ida, Y.; Ishida, T.; Ghosh, A.*Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 5305–5315
- (13) Alton Meister, Academic Press, *Biochemistry of Amino Acids*, **1965**, 2, 608
- (14) Ma, N.; Guo, W.; Song, H.; Yu, H. *J.Solid State Chem.*, **2016**, 233, 381–389
- (15) Janiak, C. *J. Chem. Soc.*, **2000**, 3885-3896

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πειράματα απλής εξάτμισης με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen, Cu, Zn, Ni, Co

<i>Experiments</i>			
<i>Metal:Ligand:co-Ligand</i>	<i>Ratio</i>	<i>pH values</i>	<i>Solvent</i>
Cu:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Co: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Co: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn: L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Cu:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Co: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Co: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Cu:L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	5	Water
Cu:L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	6	Water
Co: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	5	Water
Co: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	6	Water
Ni: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	5	Water
Ni: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	6	Water
Zn: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	5	Water
Zn: L-Aspartic-1,10-phen	1:2:1	6	Water
Ni: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water

Πειράματα με τη μέθοδο layering με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συν-υποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen, Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺

<i>Experiments</i>		
<i>Metal:Ligand:co-Ligand</i>	<i>Ratio</i>	<i>Solvent</i>
Cu:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Cu:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Cu: L-Aspartic-4,4-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Cu: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Cu: L-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Cu: D-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co: L-Aspartic-4,4-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co: L-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Co: D-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Ni:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Ni:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)
Ni:L-Aspartic-4,4-bpy	1:2:1	water:EtOH (1:1)

Ni:D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Ni:L-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Ni: D-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn: L-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:/EtOH (1:1)
Zn: D-Aspartic-1,10'phen	1:2:1	water:/EtOH (1:1)

Πειράματα σε φούρνο στους 120 °C για 3 μέρες με υποκαταστάτες: L-Aspartic, D-Aspartic και συνυποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, και μέταλλα Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}

<i>Experiments</i>			
<i>Metal:Ligand:co-Ligand</i>	<i>Ratio</i>	<i>pH values</i>	<i>Solvent</i>
Cu:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Cu:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Cu:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Cu: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Cu: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Ni: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Ni: D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Co:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Co:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Co:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Co:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Co:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Co:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Co:D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Co:D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn:L-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn:L-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn:D-Aspartic-2,2'-bpy	1:2:1	6	Water
Zn:D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	5	Water
Zn:D-Aspartic-4,4'-bpy	1:2:1	6	Water

Πειράματα σε φούρνο στους 120 °C για 3 μέρες με υποκαταστάτη: L-Histidine και συνυποκαταστάτες 2,2'-bpy, 4,4'-bpy, 1,10-phen, και μέταλλα Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺.

<i>Experiments</i>			
<i>Metal:Ligand:co-Ligand</i>	<i>Ratio</i>	<i>pH values</i>	<i>Solvent</i>
<i>Cu:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Cu:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Cu:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Cu:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Cu:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Cu:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Ni:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Co:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-4,4'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-2,2'-bpy</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>5</i>	<i>Water</i>
<i>Zn:L-Histidine-1,10'-phen</i>	<i>1:2:1</i>	<i>6</i>	<i>Water</i>

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση $\{[\text{Cu}_2^{\text{II}}(\text{phen})_3(\text{L-asp})(\text{NO}_3)]\}_2 \cdot (\text{NO}_3)_4 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$.

Geometric parameters (Å, °)

Cu1—O1	1.925 (5)	C77—H77	1.0000
Cu1—N1	1.994 (6)	C77—C78	1.529 (8)
Cu1—N7	1.970 (6)	C32—H32	0.9500
Cu1—N2	2.014 (6)	C32—C31	1.402 (11)
Cu4—O5	2.010 (5)	C35—C31	1.396 (9)
Cu4—N10	1.994 (6)	C12—C4	1.412 (9)
Cu4—N13	2.034 (6)	C12—C11	1.413 (10)
Cu4—N12	1.999 (6)	C69—H69	0.9500
Cu4—N11	2.164 (5)	C69—C70	1.347 (11)
Cu2—O3	2.029 (5)	C69—C68	1.436 (10)
Cu2—N6	2.005 (6)	C70—H70	0.9500
Cu2—N3	2.165 (5)	C70—C71	1.441 (10)
Cu2—N5	2.063 (6)	C60—H60	0.9500
Cu2—N4	2.002 (6)	C60—C61	1.374 (10)
Cu3—O5	2.389 (4)	C7—C11	1.404 (9)
Cu3—O7	1.959 (5)	C7—C8	1.411 (10)
Cu3—N9	2.017 (6)	C7—C6	1.440 (10)
Cu3—N8	2.037 (6)	C16—C24	1.418 (9)
Cu3—N14	1.989 (6)	C16—C15	1.391 (10)
O1—C37	1.281 (7)	C31—C30	1.450 (9)
O2—C37	1.232 (8)	C4—C3	1.400 (10)
O5—C80	1.277 (8)	C4—C5	1.420 (9)
O6—C80	1.239 (7)	C50—H50	0.9500
O3—C40	1.278 (7)	C50—C49	1.404 (10)
O19—N15	1.252 (7)	C44—C43	1.407 (10)
O23—N17	1.258 (8)	C44—C45	1.429 (9)
O17—N15	1.265 (8)	C29—H29	0.9500

O25—N17	1.266 (8)	C29—C28	1.442 (10)
O7—C79	1.281 (8)	C29—C30	1.353 (11)
O4—C40	1.247 (7)	C76—C68	1.396 (10)
N15—O18	1.245 (8)	C76—C75	1.427 (10)
N6—C34	1.331 (9)	C43—H43	0.9500
N6—C35	1.360 (8)	C43—C42	1.384 (10)
N1—C12	1.366 (8)	C22—H22	0.9500
N1—C1	1.341 (9)	C45—H45	0.9500
N10—C53	1.334 (9)	C45—C46	1.366 (10)
N10—C64	1.386 (8)	O20—N16	1.287 (9)
N3—C13	1.322 (9)	C18—H18	0.9500
N3—C24	1.356 (9)	C38—H38	1.0000
O8—C79	1.242 (8)	C38—C39	1.508 (7)
N9—C51	1.371 (8)	C26—H26	0.9500
N9—C50	1.318 (9)	C26—C27	1.406 (11)
N8—C52	1.363 (8)	C78—H78A	0.9900
N8—C41	1.332 (9)	C78—H78B	0.9900
N5—C36	1.357 (9)	C78—C79	1.522 (9)
N5—C25	1.325 (10)	C57—H57	0.9500
C21—H21	0.9500	C57—C56	1.429 (9)
C21—C20	1.366 (10)	C57—C58	1.337 (11)
C21—C22	1.395 (10)	C65—H65	0.9500
N14—H14A	0.9100	C65—C66	1.378 (10)
N14—H14B	0.9100	C3—H3	0.9500
N14—C77	1.473 (7)	C15—H15	0.9500
N7—H7A	0.9100	C5—H5	0.9500
N7—H7B	0.9100	C5—C6	1.355 (10)
N7—C38	1.487 (7)	C8—H8	0.9500
N13—C75	1.360 (9)	C8—C9	1.375 (11)
N13—C74	1.334 (10)	C39—H39A	0.9900
C23—N4	1.361 (8)	C39—H39B	0.9900

C23—C19	1.393 (9)	C39—C40	1.529 (8)
C23—C24	1.444 (10)	C6—H6	0.9500
C36—C35	1.423 (10)	C28—C27	1.399 (11)
C36—C28	1.398 (9)	C1—H1	0.9500
N4—C22	1.327 (9)	C48—H48	0.9500
N12—C76	1.379 (8)	C48—C47	1.409 (10)
N12—C65	1.321 (9)	C48—C49	1.373 (9)
C33—H33	0.9500	C46—H46	0.9500
C33—C34	1.419 (9)	C46—C47	1.430 (9)
C33—C32	1.361 (10)	C61—H61	0.9500
N2—C10	1.332 (10)	C61—C62	1.402 (9)
N2—C11	1.364 (9)	C9—H9	0.9500
C34—H34	0.9500	C72—H72	0.9500
C2—H2	0.9500	C72—C71	1.417 (11)
C2—C3	1.368 (9)	C72—C73	1.368 (11)
C2—C1	1.387 (10)	C68—C67	1.391 (11)
N17—O24	1.240 (7)	C56—C55	1.414 (11)
O22—N16	1.264 (8)	C56—C64	1.409 (10)
O21—N16	1.234 (9)	C55—H55	0.9500
N11—C63	1.370 (9)	C55—C54	1.388 (10)
N11—C62	1.333 (9)	C30—H30	0.9500
C51—C52	1.436 (10)	C53—H53	0.9500
C51—C47	1.401 (9)	C53—C54	1.394 (10)
C25—H25	0.9500	C71—C75	1.409 (9)
C25—C26	1.393 (10)	C42—H42	0.9500
C10—H10	0.9500	C42—C41	1.401 (10)

C10—C9	1.399 (10)	C49—H49	0.9500
C14—H14	0.9500	C67—H67	0.9500
C14—C13	1.413 (9)	C67—C66	1.394 (10)
C14—C15	1.369 (11)	C58—H58	0.9500
C17—H17	0.9500	C62—H62	0.9500
C17—C16	1.450 (10)	C27—H27	0.9500
C17—C18	1.358 (11)	C41—H41	0.9500
C52—C44	1.397 (9)	C74—H74	0.9500
C19—C20	1.413 (10)	C74—C73	1.392 (10)
C19—C18	1.438 (9)	C73—H73	0.9500
C80—C77	1.531 (9)	C66—H66	0.9500
C59—C63	1.404 (9)	C54—H54	0.9500
C59—C60	1.433 (10)	O27A—N18A	1.3074
C59—C58	1.415 (10)	N18A—O26A	1.2115
C63—C64	1.423 (10)	N18A—O28A	1.0844
C13—H13	0.9500	O27B—N18B	1.27 (2)
C37—C38	1.545 (9)	O28B—N18B	1.29 (2)
C20—H20	0.9500	O26B—N18B	1.28 (2)
O1—Cu1—N1	91.5 (2)	C8—C7—C6	124.5 (6)
O1—Cu1—N7	85.7 (2)	C24—C16—C17	118.7 (6)
O1—Cu1—N2	174.1 (2)	C15—C16—C17	123.8 (6)
N1—Cu1—N2	82.6 (2)	C15—C16—C24	117.5 (7)
N7—Cu1—N1	173.9 (2)	C32—C31—C30	124.1 (6)
N7—Cu1—N2	100.1 (2)	C35—C31—C32	117.7 (6)
O5—Cu4—N13	156.0 (2)	C35—C31—C30	118.2 (7)
O5—Cu4—N11	97.58 (19)	N3—C24—C23	117.3 (6)
N10—Cu4—O5	88.5 (2)	N3—C24—C16	123.0 (6)

N10—Cu4—N13	96.2 (2)	C16—C24—C23	119.7 (6)
N10—Cu4—N12	178.3 (2)	C12—C4—C5	118.8 (6)
N10—Cu4—N11	81.1 (2)	C3—C4—C12	116.6 (6)
N13—Cu4—N11	106.4 (2)	C3—C4—C5	124.6 (6)
N12—Cu4—O5	92.6 (2)	N9—C50—H50	118.7
N12—Cu4—N13	82.3 (2)	N9—C50—C49	122.5 (6)
N12—Cu4—N11	100.0 (2)	C49—C50—H50	118.7
O3—Cu2—N3	103.81 (19)	C52—C44—C43	117.4 (6)
O3—Cu2—N5	149.04 (19)	C52—C44—C45	119.6 (7)
N6—Cu2—O3	90.2 (2)	C43—C44—C45	122.9 (6)
N6—Cu2—N3	98.8 (2)	C28—C29—H29	119.8
N6—Cu2—N5	81.4 (2)	C30—C29—H29	119.8
N5—Cu2—N3	106.9 (2)	C30—C29—C28	120.4 (7)
N4—Cu2—O3	92.9 (2)	N12—C76—C68	122.8 (7)
N4—Cu2—N6	176.8 (3)	N12—C76—C75	115.6 (6)
N4—Cu2—N3	80.1 (2)	C68—C76—C75	121.6 (6)
N4—Cu2—N5	96.1 (2)	N2—C11—C12	116.9 (6)
O7—Cu3—O5	85.43 (18)	N2—C11—C7	122.9 (6)
O7—Cu3—N9	89.8 (2)	C7—C11—C12	120.2 (6)
O7—Cu3—N8	171.7 (2)	C44—C43—H43	120.7
O7—Cu3—N14	90.4 (2)	C42—C43—C44	118.7 (6)
N9—Cu3—O5	105.03 (19)	C42—C43—H43	120.7
N9—Cu3—N8	81.9 (2)	C21—C22—H22	118.9
N8—Cu3—O5	97.4 (2)	N4—C22—C21	122.3 (6)
N14—Cu3—O5	75.86 (19)	N4—C22—H22	118.9
N14—Cu3—N9	179.1 (2)	C44—C45—H45	119.8
N14—Cu3—N8	97.9 (2)	C46—C45—C44	120.4 (6)
C37—O1—Cu1	114.7 (4)	C46—C45—H45	119.8
Cu4—O5—Cu3	145.0 (2)	C17—C18—C19	121.0 (7)
C80—O5—Cu4	106.8 (4)	C17—C18—H18	119.5
C80—O5—Cu3	108.1 (4)	C19—C18—H18	119.5
C40—O3—Cu2	104.4 (4)	N7—C38—C37	110.0 (5)
C79—O7—Cu3	131.0 (5)	N7—C38—H38	108.3

O19—N15—O17	119.6 (6)	N7—C38—C39	110.9 (5)
O18—N15—O19	120.3 (6)	C37—C38—H38	108.3
O18—N15—O17	120.1 (5)	C39—C38—C37	111.0 (5)
C34—N6—Cu2	127.1 (5)	C39—C38—H38	108.3
C34—N6—C35	119.4 (6)	C25—C26—H26	121.0
C35—N6—Cu2	113.3 (5)	C25—C26—C27	117.9 (7)
C12—N1—Cu1	111.9 (5)	C27—C26—H26	121.0
C1—N1—Cu1	129.6 (5)	C77—C78—H78A	107.9
C1—N1—C12	118.3 (6)	C77—C78—H78B	107.9
C53—N10—Cu4	127.1 (5)	H78A—C78—H78B	107.2
C53—N10—C64	118.5 (6)	C79—C78—C77	117.6 (5)
C64—N10—Cu4	114.3 (5)	C79—C78—H78A	107.9
C13—N3—Cu2	132.2 (5)	C79—C78—H78B	107.9
C13—N3—C24	117.6 (6)	C56—C57—H57	119.6
C24—N3—Cu2	110.1 (4)	C58—C57—H57	119.6
C51—N9—Cu3	112.4 (5)	C58—C57—C56	120.8 (7)
C50—N9—Cu3	129.2 (4)	N12—C65—H65	118.7
C50—N9—C51	118.2 (6)	N12—C65—C66	122.6 (7)
C52—N8—Cu3	112.5 (5)	C66—C65—H65	118.7
C41—N8—Cu3	130.3 (5)	C2—C3—C4	120.5 (6)
C41—N8—C52	117.1 (6)	C2—C3—H3	119.8
C36—N5—Cu2	111.5 (5)	C4—C3—H3	119.8
C25—N5—Cu2	130.5 (5)	C14—C15—C16	119.6 (6)
C25—N5—C36	117.9 (6)	C14—C15—H15	120.2
C20—C21—H21	120.1	C16—C15—H15	120.2
C20—C21—C22	119.8 (7)	C4—C5—H5	119.5
C22—C21—H21	120.1	C6—C5—C4	120.9 (6)
Cu3—N14—H14A	109.7	C6—C5—H5	119.5
Cu3—N14—H14B	109.7	C7—C8—H8	120.1
H14A—N14—H14B	108.2	C9—C8—C7	119.7 (6)
C77—N14—Cu3	110.0 (4)	C9—C8—H8	120.1
C77—N14—H14A	109.7	C38—C39—H39A	108.2
C77—N14—H14B	109.7	C38—C39—H39B	108.2

Cu1—N7—H7A	110.1	C38—C39—C40	116.6 (5)
Cu1—N7—H7B	110.1	H39A—C39—H39B	107.3
H7A—N7—H7B	108.4	C40—C39—H39A	108.2
C38—N7—Cu1	108.0 (4)	C40—C39—H39B	108.2
C38—N7—H7A	110.1	C7—C6—H6	119.3
C38—N7—H7B	110.1	C5—C6—C7	121.4 (6)
C75—N13—Cu4	111.5 (5)	C5—C6—H6	119.3
C74—N13—Cu4	130.2 (5)	C36—C28—C29	119.5 (7)
C74—N13—C75	118.3 (6)	C36—C28—C27	117.4 (6)
N4—C23—C19	122.9 (6)	C27—C28—C29	123.0 (6)
N4—C23—C24	117.0 (6)	N1—C1—C2	122.2 (6)
C19—C23—C24	120.1 (6)	N1—C1—H1	118.9
N5—C36—C35	117.0 (6)	C2—C1—H1	118.9
N5—C36—C28	123.4 (7)	O22—N16—O20	118.2 (7)
C28—C36—C35	119.6 (6)	O21—N16—O22	120.1 (7)
C23—N4—Cu2	115.4 (5)	O21—N16—O20	121.7 (8)
C22—N4—Cu2	126.1 (5)	C47—C48—H48	120.5
C22—N4—C23	118.4 (6)	C49—C48—H48	120.5
C76—N12—Cu4	113.0 (5)	C49—C48—C47	119.1 (6)
C65—N12—Cu4	129.3 (5)	C45—C46—H46	119.3
C65—N12—C76	117.8 (6)	C45—C46—C47	121.3 (6)
C34—C33—H33	120.6	C47—C46—H46	119.3
C32—C33—H33	120.6	C60—C61—H61	120.3
C32—C33—C34	118.9 (7)	C60—C61—C62	119.5 (7)
C10—N2—Cu1	130.5 (5)	C62—C61—H61	120.3
C10—N2—C11	118.2 (6)	O3—C40—C39	118.1 (5)
C11—N2—Cu1	111.3 (5)	O4—C40—O3	123.2 (6)
N6—C34—C33	121.5 (6)	O4—C40—C39	118.8 (5)
N6—C34—H34	119.2	C10—C9—H9	120.4
C33—C34—H34	119.2	C8—C9—C10	119.1 (7)
C3—C2—H2	120.2	C8—C9—H9	120.4
C3—C2—C1	119.6 (6)	C71—C72—H72	120.4
C1—C2—H2	120.2	C73—C72—H72	120.4

O23—N17—O25	119.9 (5)	C73—C72—C71	119.1 (7)
O24—N17—O23	120.1 (6)	C76—C68—C69	118.0 (7)
O24—N17—O25	120.0 (6)	C67—C68—C69	123.9 (7)
C63—N11—Cu4	109.2 (4)	C67—C68—C76	118.2 (7)
C62—N11—Cu4	132.5 (5)	C55—C56—C57	123.4 (7)
C62—N11—C63	118.3 (6)	C64—C56—C57	118.5 (7)
N9—C51—C52	116.9 (6)	C64—C56—C55	118.0 (6)
N9—C51—C47	122.9 (6)	C51—C47—C48	117.4 (6)
C47—C51—C52	120.2 (6)	C51—C47—C46	118.8 (6)
N5—C25—H25	118.1	C48—C47—C46	123.8 (6)
N5—C25—C26	123.8 (7)	C56—C55—H55	120.3
C26—C25—H25	118.1	C54—C55—C56	119.3 (7)
N2—C10—H10	118.6	C54—C55—H55	120.3
N2—C10—C9	122.8 (7)	C31—C30—H30	119.4
C9—C10—H10	118.6	C29—C30—C31	121.3 (7)
C13—C14—H14	120.5	C29—C30—H30	119.4
C15—C14—H14	120.5	O7—C79—C78	121.5 (6)
C15—C14—C13	119.0 (7)	O8—C79—O7	122.0 (6)
C16—C17—H17	119.5	O8—C79—C78	116.5 (5)
C18—C17—H17	119.5	N10—C53—H53	118.5
C18—C17—C16	120.9 (6)	N10—C53—C54	123.0 (6)
N8—C52—C51	116.1 (6)	C54—C53—H53	118.5
N8—C52—C44	124.2 (7)	C72—C71—C70	124.8 (7)
C44—C52—C51	119.7 (6)	C75—C71—C70	118.3 (7)
C23—C19—C20	117.4 (6)	C75—C71—C72	116.9 (7)
C23—C19—C18	119.7 (7)	C43—C42—H42	120.2
C20—C19—C18	123.0 (7)	C43—C42—C41	119.7 (7)
O5—C80—C77	116.4 (5)	C41—C42—H42	120.2
O6—C80—O5	123.2 (7)	C50—C49—H49	120.1
O6—C80—C77	120.4 (6)	C48—C49—C50	119.8 (7)
C63—C59—C60	116.1 (7)	C48—C49—H49	120.1
C63—C59—C58	119.9 (7)	C68—C67—H67	121.0
C58—C59—C60	124.0 (6)	C68—C67—C66	118.1 (7)

N11—C63—C59	123.6 (6)	C66—C67—H67	121.0
N11—C63—C64	117.9 (6)	C59—C58—H58	119.2
C59—C63—C64	118.5 (6)	C57—C58—C59	121.6 (6)
N3—C13—C14	123.1 (6)	C57—C58—H58	119.2
N3—C13—H13	118.4	N11—C62—C61	122.6 (7)
C14—C13—H13	118.4	N11—C62—H62	118.7
O1—C37—C38	116.7 (5)	C61—C62—H62	118.7
O2—C37—O1	124.7 (6)	N13—C75—C76	117.6 (6)
O2—C37—C38	118.6 (5)	N13—C75—C71	123.2 (7)
C21—C20—C19	119.2 (7)	C71—C75—C76	119.2 (7)
C21—C20—H20	120.4	C26—C27—H27	120.2
C19—C20—H20	120.4	C28—C27—C26	119.5 (7)
N14—C77—C80	109.8 (5)	C28—C27—H27	120.2
N14—C77—H77	108.1	N8—C41—C42	122.9 (7)
N14—C77—C78	111.4 (5)	N8—C41—H41	118.5
C80—C77—H77	108.1	C42—C41—H41	118.5
C78—C77—C80	111.2 (5)	N10—C64—C63	117.6 (6)
C78—C77—H77	108.1	N10—C64—C56	121.8 (7)
C33—C32—H32	119.8	C56—C64—C63	120.6 (6)
C33—C32—C31	120.4 (7)	N13—C74—H74	118.9
C31—C32—H32	119.8	N13—C74—C73	122.2 (7)
N6—C35—C36	116.8 (6)	C73—C74—H74	118.9
N6—C35—C31	122.1 (7)	C72—C73—C74	120.4 (7)
C31—C35—C36	121.1 (6)	C72—C73—H73	119.8
N1—C12—C4	122.8 (6)	C74—C73—H73	119.8
N1—C12—C11	116.8 (6)	C65—C66—C67	120.6 (7)
C4—C12—C11	120.5 (6)	C65—C66—H66	119.7
C70—C69—H69	119.4	C67—C66—H66	119.7
C70—C69—C68	121.3 (7)	C55—C54—C53	119.4 (7)
C68—C69—H69	119.4	C55—C54—H54	120.3
C69—C70—H70	119.2	C53—C54—H54	120.3
C69—C70—C71	121.6 (6)	O26A—N18A—O27A	109.1
C71—C70—H70	119.2	O28A—N18A—O27A	119.8

C59—C60—H60	120.0	O28A—N18A—O26A	131.1
C61—C60—C59	119.9 (6)	O27B—N18B—O28B	119 (2)
C61—C60—H60	120.0	O27B—N18B—O26B	118 (3)
C11—C7—C8	117.2 (6)	O26B—N18B—O28B	110 (3)
C11—C7—C6	118.3 (6)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
N14—H14A···O12 ⁱ	0.91	2.03	2.811 (8)	143

Symmetry code: (i) $-x+1, y+1/2, -z+1$.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}	Occ. (<1)
Cu1	0.67427 (7)	0.47119 (5)	0.56362 (3)	0.01078 (18)	
Cu4	0.73567 (7)	0.62739 (5)	0.19181 (3)	0.01009 (18)	
Cu2	0.74118 (7)	0.68499 (5)	0.69087 (3)	0.00838 (17)	
Cu3	0.66933 (7)	0.84856 (5)	0.07151 (3)	0.00922 (18)	
O1	0.5385 (4)	0.4465 (3)	0.59007 (19)	0.0135 (11)	
O2	0.4705 (4)	0.3852 (3)	0.66686 (19)	0.0167 (10)	
O30	0.2421 (4)	0.5535 (4)	0.5007 (2)	0.0195 (11)	
O5	0.7122 (4)	0.7559 (3)	0.16048 (18)	0.0112 (10)	
O6	0.7609 (4)	0.7806 (3)	0.25915 (19)	0.0149 (10)	
O3	0.7082 (4)	0.5514 (3)	0.67137 (19)	0.0104 (10)	
O19	0.3176 (5)	0.5774 (4)	0.0624 (2)	0.0281 (14)	
O23	0.6319 (4)	0.3488 (4)	0.4841 (2)	0.0214 (12)	
O17	0.2330 (4)	0.5569 (4)	-0.0300 (2)	0.0192 (11)	
O25	0.7523 (4)	0.2466 (4)	0.5212 (2)	0.0185 (11)	
O7	0.5316 (4)	0.8717 (3)	0.09956 (19)	0.0122 (10)	
O15	0.2974 (4)	0.5040 (3)	0.6241 (2)	0.0188 (11)	
O14	0.1372 (4)	0.3873 (4)	0.6443 (2)	0.0209 (12)	

O4	0.7771 (4)	0.5498 (3)	0.76978 (19)	0.0126 (10)	
N15	0.3071 (5)	0.5344 (4)	0.0133 (2)	0.0130 (12)	
N6	0.5927 (5)	0.7017 (4)	0.7117 (2)	0.0106 (12)	
N1	0.6035 (5)	0.5580 (4)	0.5002 (2)	0.0098 (11)	
O10	0.7306 (4)	0.3012 (4)	0.8883 (2)	0.0245 (12)	
N10	0.8873 (5)	0.6349 (4)	0.1757 (2)	0.0129 (12)	
N3	0.7153 (5)	0.7507 (4)	0.6027 (2)	0.0074 (11)	
O8	0.4170 (4)	0.9295 (3)	0.15455 (19)	0.0186 (10)	
O9	0.8639 (5)	0.4401 (4)	0.8654 (2)	0.0226 (12)	
N9	0.5929 (5)	0.7638 (4)	0.0069 (2)	0.0114 (12)	
N8	0.7995 (5)	0.8137 (4)	0.0325 (2)	0.0100 (12)	
N5	0.7764 (5)	0.7871 (4)	0.7549 (2)	0.0108 (12)	
O13	0.9584 (4)	0.3986 (4)	0.6988 (2)	0.0383 (14)	
C21	1.0759 (6)	0.6299 (5)	0.6856 (3)	0.0180 (16)	
H21	1.1348	0.6008	0.7109	0.022*	
N14	0.7449 (5)	0.9336 (4)	0.1342 (2)	0.0115 (12)	
H14A	0.8178	0.9288	0.1359	0.014*	
H14B	0.7251	0.9922	0.1241	0.014*	
N7	0.7345 (5)	0.3752 (4)	0.6216 (2)	0.0117 (12)	
H7A	0.7408	0.3218	0.6015	0.014*	
H7B	0.8014	0.3919	0.6411	0.014*	
N13	0.7640 (5)	0.5277 (4)	0.2561 (2)	0.0120 (12)	
O18	0.3688 (4)	0.4697 (4)	0.0070 (2)	0.0182 (11)	
C23	0.9039 (6)	0.7136 (5)	0.6166 (3)	0.0090 (13)	
C36	0.6877 (6)	0.8109 (5)	0.7790 (3)	0.0111 (14)	
N4	0.8907 (5)	0.6757 (4)	0.6706 (2)	0.0096 (11)	
N12	0.5853 (5)	0.6185 (4)	0.2104 (2)	0.0112 (12)	
C33	0.4043 (6)	0.6705 (5)	0.7107 (3)	0.0133 (14)	
H33	0.3408	0.6379	0.6936	0.016*	
O12	0.0381 (4)	0.4720 (4)	0.8168 (2)	0.0334 (12)	
N2	0.8079 (5)	0.5058 (4)	0.5296 (2)	0.0114 (12)	
C34	0.5037 (6)	0.6546 (5)	0.6899 (3)	0.0127 (14)	
H34	0.5069	0.6092	0.6598	0.015*	

C2	0.4611 (6)	0.6378 (5)	0.4366 (3)	0.0129 (14)	
H2	0.3865	0.6533	0.4276	0.016*	
N17	0.6822 (5)	0.2758 (4)	0.4779 (2)	0.0132 (12)	
O22	0.2287 (4)	0.6302 (3)	0.8255 (2)	0.0269 (11)	
O11	0.7815 (5)	0.2510 (4)	0.0098 (2)	0.0280 (13)	
O21	0.0711 (4)	0.6615 (5)	0.8479 (3)	0.0409 (14)	
N11	0.7138 (5)	0.5588 (4)	0.1047 (2)	0.0117 (12)	
C51	0.6604 (5)	0.7316 (5)	-0.0307 (3)	0.0070 (13)	
C25	0.8696 (6)	0.8273 (5)	0.7769 (3)	0.0184 (16)	
H25	0.9319	0.8105	0.7602	0.022*	
C10	0.9108 (6)	0.4807 (5)	0.5466 (3)	0.0154 (15)	
H10	0.9290	0.4437	0.5818	0.018*	
C14	0.6304 (6)	0.8318 (5)	0.5135 (3)	0.0138 (15)	
H14	0.5667	0.8591	0.4917	0.017*	
C17	0.9227 (6)	0.7949 (5)	0.5039 (3)	0.0146 (15)	
H17	0.9298	0.8223	0.4662	0.018*	
C52	0.7717 (6)	0.7596 (5)	-0.0174 (3)	0.0095 (14)	
C19	1.0025 (6)	0.7131 (5)	0.5955 (3)	0.0121 (14)	
C80	0.7322 (5)	0.8089 (5)	0.2065 (3)	0.0112 (13)	
C59	0.8226 (6)	0.5222 (5)	0.0266 (3)	0.0131 (15)	
C63	0.8101 (6)	0.5584 (5)	0.0832 (3)	0.0103 (14)	
C13	0.6285 (6)	0.7875 (5)	0.5696 (3)	0.0132 (15)	
H13	0.5616	0.7841	0.5842	0.016*	
C37	0.5463 (5)	0.4005 (4)	0.6395 (3)	0.0115 (13)	
C20	1.0904 (6)	0.6682 (5)	0.6317 (3)	0.0163 (15)	
H20	1.1588	0.6646	0.6187	0.020*	
C77	0.7167 (5)	0.9113 (4)	0.1941 (2)	0.0114 (12)	
H77	0.7674	0.9453	0.2258	0.014*	
C32	0.4014 (6)	0.7331 (5)	0.7555 (3)	0.0178 (16)	
H32	0.3360	0.7429	0.7709	0.021*	
C35	0.5891 (6)	0.7652 (5)	0.7559 (3)	0.0094 (13)	
C12	0.6737 (6)	0.5881 (5)	0.4638 (3)	0.0089 (13)	
C69	0.4783 (6)	0.4705 (5)	0.3222 (3)	0.0169 (15)	

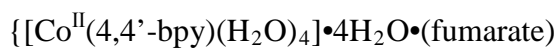
H69	0.4129	0.4580	0.3370	0.020*	
C70	0.5690 (7)	0.4245 (5)	0.3455 (3)	0.0176 (16)	
H70	0.5662	0.3803	0.3764	0.021*	
C60	0.7274 (6)	0.4837 (5)	-0.0091 (3)	0.0155 (15)	
H60	0.7307	0.4582	-0.0479	0.019*	
C7	0.8600 (6)	0.5888 (5)	0.4446 (3)	0.0098 (13)	
C16	0.8186 (6)	0.7962 (5)	0.5241 (3)	0.0113 (14)	
C31	0.4944 (6)	0.7832 (5)	0.7791 (3)	0.0113 (14)	
C24	0.8098 (6)	0.7551 (5)	0.5806 (3)	0.0096 (14)	
C4	0.6412 (6)	0.6449 (5)	0.4128 (3)	0.0098 (13)	
C50	0.4897 (6)	0.7407 (5)	-0.0050 (3)	0.0111 (14)	
H50	0.4422	0.7635	0.0206	0.013*	
C44	0.8444 (6)	0.7298 (5)	-0.0544 (3)	0.0137 (14)	
C29	0.5916 (7)	0.8963 (5)	0.8483 (3)	0.0187 (16)	
H29	0.5923	0.9411	0.8792	0.022*	
C76	0.5759 (6)	0.5548 (5)	0.2548 (3)	0.0116 (14)	
C11	0.7829 (6)	0.5606 (5)	0.4798 (3)	0.0103 (14)	
C43	0.9532 (6)	0.7574 (5)	-0.0385 (3)	0.0140 (15)	
H43	1.0058	0.7389	-0.0622	0.017*	
O24	0.6620 (5)	0.2318 (4)	0.4298 (2)	0.0274 (14)	
C22	0.9745 (6)	0.6336 (5)	0.7035 (3)	0.0146 (15)	
H22	0.9650	0.6049	0.7405	0.018*	
C45	0.8073 (6)	0.6715 (5)	-0.1050 (3)	0.0120 (14)	
H45	0.8566	0.6509	-0.1301	0.014*	
O20	0.1986 (7)	0.7667 (4)	0.8593 (3)	0.057 (2)	
C18	1.0103 (6)	0.7549 (5)	0.5381 (3)	0.0164 (16)	
H18	1.0776	0.7546	0.5238	0.020*	
C38	0.6597 (5)	0.3632 (4)	0.6662 (2)	0.0090 (11)	
H38	0.6529	0.2963	0.6740	0.011*	
C26	0.8815 (7)	0.8928 (6)	0.8228 (3)	0.0239 (17)	
H26	0.9501	0.9196	0.8375	0.029*	
C78	0.6011 (5)	0.9412 (4)	0.1982 (2)	0.0129 (12)	
H78A	0.5835	0.9181	0.2371	0.016*	

H78B	0.6002	1.0089	0.2002	0.016*	
C57	1.0103 (6)	0.5655 (5)	0.0417 (3)	0.0148 (15)	
H57	1.0778	0.5671	0.0276	0.018*	
C65	0.4975 (6)	0.6643 (5)	0.1866 (3)	0.0169 (16)	
H65	0.5023	0.7071	0.1551	0.020*	
C3	0.5314 (6)	0.6688 (5)	0.4004 (3)	0.0132 (14)	
H3	0.5056	0.7070	0.3666	0.016*	
C15	0.7256 (7)	0.8348 (5)	0.4909 (3)	0.0164 (16)	
H15	0.7281	0.8630	0.4528	0.020*	
C5	0.7200 (6)	0.6731 (5)	0.3778 (3)	0.0123 (14)	
H5	0.6990	0.7112	0.3433	0.015*	
C8	0.9677 (6)	0.5593 (5)	0.4633 (3)	0.0150 (15)	
H8	1.0223	0.5757	0.4404	0.018*	
C39	0.7038 (5)	0.4093 (4)	0.7257 (2)	0.0091 (11)	
H39A	0.7697	0.3760	0.7446	0.011*	
H39B	0.6496	0.4028	0.7530	0.011*	
C6	0.8247 (6)	0.6465 (5)	0.3928 (3)	0.0170 (16)	
H6	0.8759	0.6663	0.3685	0.020*	
C28	0.6895 (6)	0.8765 (5)	0.8248 (3)	0.0140 (15)	
C1	0.4994 (6)	0.5833 (5)	0.4866 (3)	0.0151 (15)	
H1	0.4501	0.5634	0.5119	0.018*	
N16	0.1639 (6)	0.6859 (5)	0.8437 (3)	0.0323 (16)	
C48	0.5140 (6)	0.6514 (5)	-0.0920 (3)	0.0127 (14)	
H48	0.4859	0.6138	-0.1257	0.015*	
C46	0.7013 (6)	0.6450 (5)	-0.1174 (3)	0.0153 (15)	
H46	0.6778	0.6062	-0.1512	0.018*	
C61	0.6313 (6)	0.4837 (5)	0.0129 (3)	0.0168 (16)	
H61	0.5682	0.4575	-0.0103	0.020*	
C40	0.7324 (5)	0.5107 (4)	0.7225 (3)	0.0078 (12)	
C9	0.9932 (7)	0.5065 (5)	0.5147 (3)	0.0187 (16)	
H9	1.0659	0.4879	0.5285	0.022*	
C72	0.7690 (7)	0.3958 (5)	0.3472 (3)	0.0232 (17)	
H72	0.7717	0.3498	0.3776	0.028*	

C68	0.4785 (6)	0.5380 (5)	0.2755 (3)	0.0157 (16)	
C56	1.0021 (6)	0.6035 (5)	0.0997 (3)	0.0139 (15)	
C47	0.6248 (6)	0.6745 (5)	-0.0805 (3)	0.0108 (13)	
C55	1.0886 (6)	0.6486 (5)	0.1371 (3)	0.0182 (16)	
H55	1.1572	0.6538	0.1246	0.022*	
C30	0.4987 (6)	0.8515 (5)	0.8266 (3)	0.0145 (14)	
H30	0.4349	0.8650	0.8428	0.017*	
C79	0.5110 (6)	0.9113 (5)	0.1475 (3)	0.0144 (15)	
C53	0.9713 (6)	0.6756 (6)	0.2101 (3)	0.0168 (15)	
H53	0.9618	0.6993	0.2485	0.020*	
C71	0.6702 (7)	0.4408 (5)	0.3246 (3)	0.0156 (15)	
C42	0.9820 (6)	0.8117 (5)	0.0124 (3)	0.0150 (15)	
H42	1.0552	0.8303	0.0245	0.018*	
C49	0.4474 (6)	0.6838 (5)	-0.0539 (3)	0.0161 (15)	
H49	0.3728	0.6679	-0.0606	0.019*	
C67	0.3876 (6)	0.5881 (5)	0.2501 (3)	0.0154 (15)	
H67	0.3197	0.5788	0.2628	0.018*	
C58	0.9242 (6)	0.5278 (5)	0.0070 (3)	0.0163 (16)	
H58	0.9314	0.5042	-0.0318	0.020*	
C62	0.6270 (6)	0.5227 (5)	0.0698 (3)	0.0144 (15)	
H62	0.5598	0.5235	0.0842	0.017*	
C75	0.6726 (6)	0.5062 (5)	0.2785 (3)	0.0117 (14)	
C27	0.7890 (7)	0.9181 (5)	0.8469 (3)	0.0204 (16)	
H27	0.7939	0.9631	0.8779	0.024*	
C41	0.9027 (6)	0.8394 (5)	0.0461 (3)	0.0157 (15)	
H41	0.9236	0.8782	0.0802	0.019*	
C64	0.9017 (6)	0.5987 (5)	0.1202 (3)	0.0117 (15)	
C74	0.8559 (6)	0.4851 (5)	0.2794 (3)	0.0181 (16)	
H74	0.9203	0.5002	0.2644	0.022*	
C73	0.8604 (7)	0.4194 (5)	0.3248 (3)	0.0201 (16)	
H73	0.9274	0.3907	0.3404	0.024*	
C66	0.3991 (7)	0.6524 (6)	0.2055 (3)	0.0215 (17)	

H66	0.3387	0.6883	0.1880	0.026*	
C54	1.0722 (6)	0.6851 (6)	0.1923 (3)	0.0201 (16)	
H54	1.1293	0.7162	0.2177	0.024*	
O27A	0.2076 (12)	0.6071 (7)	0.3542 (4)	0.093 (5)	0.694 (12)
N18A	0.1678 (7)	0.5246 (5)	0.3456 (3)	0.048 (3)	0.694 (12)
O26A	0.1314 (8)	0.5146 (6)	0.2922 (3)	0.056 (3)	0.694 (12)
O28A	0.1736 (16)	0.4775 (7)	0.3836 (3)	0.143 (9)	0.694 (12)
O16	0.0567 (11)	0.7216 (12)	0.3568 (6)	0.065 (4)	0.5
O27B	0.2447 (14)	0.5211 (17)	0.3732 (7)	0.038 (6)	0.306 (12)
O28B	0.1080 (17)	0.4253 (18)	0.3520 (12)	0.066 (7)	0.306 (12)
O26B	0.087 (3)	0.562 (3)	0.321 (3)	0.18 (2)	0.306 (12)
N18B	0.1564 (19)	0.4987 (18)	0.3395 (12)	0.048 (3)	0.306 (12)

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση



Geometric parameters (Å, °)

Co1—O1 ⁱ	2.0612 (12)	N1—C5	1.3462 (18)
Co1—O1	2.0612 (12)	C1—H1	0.9500
Co1—O2	2.1350 (11)	C1—C2	1.3864 (19)
Co1—O2 ⁱ	2.1350 (11)	C2—H2	0.9500
Co1—N1 ⁱ	2.1396 (13)	C2—C3	1.3989 (19)
Co1—N1	2.1396 (13)	C3—C3 ⁱⁱ	1.485 (3)
O1—H1A	0.8745	C3—C4	1.3997 (19)
O1—H1B	0.8747	C4—H4	0.9500
O2—H2A	0.8903	C4—C5	1.3848 (19)
O2—H2B	0.8899	C5—H5	0.9500

O3—C6	1.2663 (18)	C6—C7	1.4967 (19)
O4—C6	1.2529 (18)	C7—C7 ⁱⁱⁱ	1.321 (3)
O6—H6A	0.8698	C7—H7	0.9500
O6—H6B	0.8701	O5—H5A	0.8698
N1—C1	1.3448 (18)	O5—H5B	0.8701
O1 ⁱ —Co1—O1	180.00 (5)	C5—N1—Co1	121.62 (9)
O1—Co1—O2 ⁱ	91.56 (5)	N1—C1—H1	118.5
O1—Co1—O2	88.44 (5)	N1—C1—C2	123.10 (13)
O1 ⁱ —Co1—O2 ⁱ	88.44 (5)	C2—C1—H1	118.5
O1 ⁱ —Co1—O2	91.56 (5)	C1—C2—H2	120.0
O1 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.59 (5)	C1—C2—C3	119.92 (13)
O1—Co1—N1	90.59 (5)	C3—C2—H2	120.0
O1—Co1—N1 ⁱ	89.41 (5)	C2—C3—C3 ⁱⁱ	121.67 (15)
O1 ⁱ —Co1—N1	89.41 (5)	C2—C3—C4	116.78 (12)
O2 ⁱ —Co1—O2	180.0	C4—C3—C3 ⁱⁱ	121.55 (15)
O2—Co1—N1	90.06 (5)	C3—C4—H4	120.1
O2—Co1—N1 ⁱ	89.94 (5)	C5—C4—C3	119.70 (13)
O2 ⁱ —Co1—N1 ⁱ	90.06 (5)	C5—C4—H4	120.1
O2 ⁱ —Co1—N1	89.94 (5)	N1—C5—C4	123.34 (13)
N1 ⁱ —Co1—N1	180.0	N1—C5—H5	118.3
Co1—O1—H1A	109.6	C4—C5—H5	118.3
Co1—O1—H1B	109.5	O3—C6—C7	115.70 (12)
H1A—O1—H1B	137.5	O4—C6—O3	124.89 (13)
Co1—O2—H2A	110.6	O4—C6—C7	119.41 (13)
Co1—O2—H2B	110.5	C6—C7—H7	118.2
H2A—O2—H2B	108.2	C7 ⁱⁱⁱ —C7—C6	123.51 (17)
H6A—O6—H6B	109.5	C7 ⁱⁱⁱ —C7—H7	118.2
C1—N1—Co1	120.47 (9)	H5A—O5—H5B	109.5
C1—N1—C5	117.16 (12)		
Symmetrycodes: (i) $-x+2, -y, -z+1$; (ii) $-x+2, -y+1, -z$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$.			

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1A···O3	0.87	1.84	2.6250 (16)	148
O1—H1B···O6 ^{iv}	0.87	1.87	2.7299 (16)	167
O2—H2A···O5 ^v	0.89	1.92	2.7936 (17)	166
O2—H2B···O6 ^{vi}	0.89	1.87	2.7514 (16)	172
O6—H6A···O5 ^{vii}	0.87	2.01	2.8613 (17)	168
O6—H6B···O3	0.87	1.84	2.7111 (17)	176
O5—H5A···O4	0.87	1.90	2.7445 (16)	163
O5—H5B···O4 ^{viii}	0.87	1.95	2.7976 (17)	163

Symmetrycodes: (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y, -z+1$; (vi) $x, y-1, z$; (vii) $x, y+1, z$; (viii) $-x+1, -y, -z+2$.

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση [Zn^{II}(4,4'-bpy)(H₂O)₄]•2H₂O•(fumarate).

Geometric parameters (Å, °)

Zn1—O1 ⁱ	2.1778 (15)	N2—C6	1.342 (2)
Zn1—O1	2.1777 (15)	C1—H1	0.9500
Zn1—O2	2.0709 (15)	C1—C2	1.383 (3)
Zn1—O2 ⁱ	2.0709 (15)	C2—H2	0.9500
Zn1—N1	2.120 (2)	C2—C3	1.395 (3)
Zn1—N2 ⁱⁱ	2.134 (2)	C3—C2 ⁱ	1.395 (3)
O1—H1A	0.8804	C3—C4	1.487 (4)
O1—H1B	0.8807	C4—C5	1.396 (3)
O2—H2A	0.8774	C4—C5 ⁱ	1.396 (3)
O2—H2B	0.8767	C5—H5	0.9500
O3—C7	1.261 (3)	C5—C6	1.385 (3)
O4—C7	1.266 (3)	C6—H6	0.9500
O6—H6A	0.8699	C7—C8	1.495 (3)
O6—H6B	0.8701	C8—C8 ^{iv}	1.325 (4)
N1—C1	1.343 (2)	C8—H8	0.9500

N1—C1 ⁱ	1.343 (2)	O5—H5A	0.8700
N2—Zn1 ⁱⁱⁱ	2.134 (2)	O5—H5B	0.8701
N2—C6 ⁱ	1.342 (2)		
O1—Zn1—O1 ⁱ	178.50 (8)	C6 ⁱ —N2—C6	117.6 (3)
O2—Zn1—O1 ⁱ	87.87 (6)	N1—C1—H1	118.6
O2 ⁱ —Zn1—O1 ⁱ	92.11 (6)	N1—C1—C2	122.9 (2)
O2 ⁱ —Zn1—O1	87.87 (6)	C2—C1—H1	118.6
O2—Zn1—O1	92.11 (6)	C1—C2—H2	120.1
O2—Zn1—O2 ⁱ	178.99 (8)	C1—C2—C3	119.9 (2)
O2—Zn1—N1	89.49 (4)	C3—C2—H2	120.1
O2 ⁱ —Zn1—N1	89.49 (4)	C2—C3—C2 ⁱ	116.9 (3)
O2—Zn1—N2 ⁱⁱ	90.51 (4)	C2—C3—C4	121.54 (13)
O2 ⁱ —Zn1—N2 ⁱⁱ	90.51 (4)	C2 ⁱ —C3—C4	121.54 (13)
N1—Zn1—O1	89.25 (4)	C5—C4—C3	121.26 (13)
N1—Zn1—O1 ⁱ	89.25 (4)	C5 ⁱ —C4—C3	121.26 (13)
N1—Zn1—N2 ⁱⁱ	180.0	C5—C4—C5 ⁱ	117.5 (3)
N2 ⁱⁱ —Zn1—O1	90.75 (4)	C4—C5—H5	120.3
N2 ⁱⁱ —Zn1—O1 ⁱ	90.75 (4)	C6—C5—C4	119.4 (2)
Zn1—O1—H1A	109.9	C6—C5—H5	120.3
Zn1—O1—H1B	110.2	N2—C6—C5	123.0 (2)
H1A—O1—H1B	108.7	N2—C6—H6	118.5
Zn1—O2—H2A	109.9	C5—C6—H6	118.5
Zn1—O2—H2B	109.8	O3—C7—O4	124.8 (2)
H2A—O2—H2B	109.0	O3—C7—C8	118.67 (19)
H6A—O6—H6B	109.5	O4—C7—C8	116.56 (19)
C1—N1—Zn1	121.19 (12)	C7—C8—H8	118.2
C1 ⁱ —N1—Zn1	121.19 (12)	C8 ^{iv} —C8—C7	123.6 (3)
C1—N1—C1 ⁱ	117.6 (2)	C8 ^{iv} —C8—H8	118.2
C6—N2—Zn1 ⁱⁱⁱ	121.18 (13)	H5A—O5—H5B	109.5
C6 ⁱ —N2—Zn1 ⁱⁱⁱ	121.18 (13)		

Symmetry codes: (i) $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$.

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> —H··· <i>A</i>
O1—H1A···O5 ^v	0.88	1.96	2.817 (2)	165
O2—H2B···O3	0.88	1.84	2.624 (2)	148
O6—H6A···O5 ^{vi}	0.87	2.00	2.862 (2)	168
O6—H6B···O4	0.87	1.83	2.694 (2)	174
O5—H5A···O3 ^{vii}	0.87	1.95	2.817 (2)	174
O5—H5B···O4	0.87	1.92	2.779 (2)	169

Symmetry codes: (v) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $x, -y+1, z+1/2$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.