

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΠΑΚΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΝΤΕΛΗΣ ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
MASTER OF SCIENCE DIPLOMA
GENERAL MSc PROGRAM**

**SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND
PROPERTIES OF NEW COORDINATION
POLYMERS**

PARASKEVI BAKA

SUPERVISOR: PANTELIS TRIKALITIS

HERAKLION 2011

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια ένα νέο είδος υλικών, τα πορώδη πολυμερή συναρμογής ή διαφορετικά μεταλλο-οργανικοί σκελετοί (MOFs, Metal Organic Frameworks), έχει καταφέρει να συγκεντρώσει το επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των υποσχόμενων δυνατοτήτων και πιθανών εφαρμογών. Τα MOFs είναι κρυσταλλικές ενώσεις πολυμερικού τύπου οι οποίες αποτελούνται από μεταλλικά ιόντα ή πλειάδες (clusters) που συναρμίζονται υπό κατάλληλες συνθήκες με πολυδοντικούς υποκαταστάτες. Η ιδιαίτερη δομή τους σε συνδυασμό με τις ιδιότητες που προκύπτουν από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του ανόργανου-οργανικού σκελετού και του πορώδους, έχει ως αποτέλεσμα την ραγδαία εξέλιξή τους την τελευταία δεκαετία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι πόροι είναι σταθεροί κατά την αποβολή των «φιλοξενούμενων» (guest) μορίων (συχνά διαλύτες) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση αερίων όπως το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα. Άλλες πιθανές εφαρμογές των MOFs πέρα από την επιλεκτική προσρόφηση αερίων είναι σε πεδία όπως ο καθαρισμός και διαχωρισμός του φυσικού αερίου, η κατάλυση, ο μαγνητισμός και οι αισθητήρες.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία έγινε προσπάθεια ανάπτυξης νέων πολυμερών συναρμογής βασισμένων σε μεταλλικά ιόντα και παράγωγα του ιμιδαζολίου καθώς και πουρινών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας τον εμπορικό υποκαταστάτη benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο νέα πολυμερή συναρμογής με Mn^{2+} και Co^{2+} , ενώ στο σύστημα Zn^{2+} /xanthine/ethylenediamine απομονώθηκε μοριακό στερεό, με πολύ ενδιαφέρουσα δομή.

Λέξεις κλειδιά: πολυμερή συναρμογής, στερεά ανόργανου-οργανικού σκελετού, MOF's, ZIF's.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α΄ Μέρος

Εισαγωγή – Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	7
1. Πορώδη στερεά.....	9
2. Πολυμερή συναρμογής.....	11
3. Δομική ποικιλότητα των MOFs.....	16
4. Ταξινόμηση πορωδών πολυμερών συναρμογής.....	21
5. Εφαρμογές πολυμερών συναρμογής.....	22
5.1 Κατάλυση.....	23
5.2 Μαγνητικές Ιδιότητες.....	25
5.3 Φωταύγεια.....	27
5.4 Προσρόφηση και αποθήκευση αερίων.....	30
6. Σκοπός.....	32
Βιβλιογραφία.....	33

Β΄ Μέρος

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Υλικών.....	35
---------------------------------------	----

Κεφάλαιο 1

1.1 Σύνθεση της ένωσης με χημικό τύπο $[\text{MnC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6]$ ($[\text{MnL1H}_2\text{O}]$, ένωση 1, όπου $\text{L1} = \text{benzimidazole-5,6-dicarboxylate}$).....	37
1.2 Σύνθεση των ενώσεων με χημικό τύπο $[\text{CoC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6]$ ($[\text{CoL1H}_2\text{O}]$, ένωση 2A) και $[\text{CoC}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_8]$ ($[\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})_2]$, ένωση 2B).....	37
1.3 Σύνθεση της ένωσης με χημικό τύπο $[\text{ZnC}_{14}\text{O}_4\text{N}_{12}\text{H}_{22}]$ ($[(\text{Zn}(\text{en})_2\text{L2})\text{L2}]$, ένωση 3, όπου $\text{L2} = \text{Xanthine}$).....	37

Κεφάλαιο 2

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

2.1 Πολυμερές Συναρμογής με χημικό τύπο $[\text{MnC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6]$ ($[\text{MnL1H}_2\text{O}]$, ένωση 1, όπου $\text{L1} = \text{benzimidazole-5,6-dicarboxylate}$).....	39
2.2 Πολυμερές Συναρμογής με χημικό τύπο $[\text{CoC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6]$ ($[\text{CoL1H}_2\text{O}]$, ένωση 2A) και $[\text{CoC}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_8]$ ($[\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})_2]$, ένωση 2B).....	46
2.3 Κρυσταλλικό Μοριακό Στερεό με χημικό τύπο $[\text{ZnC}_{14}\text{O}_4\text{N}_{12}\text{H}_{22}]$ ($[(\text{Zn}(\text{en})_2\text{L2})\text{L2}]$, ένωση 3, όπου $\text{L2} = \text{Xanthine}$).....	58

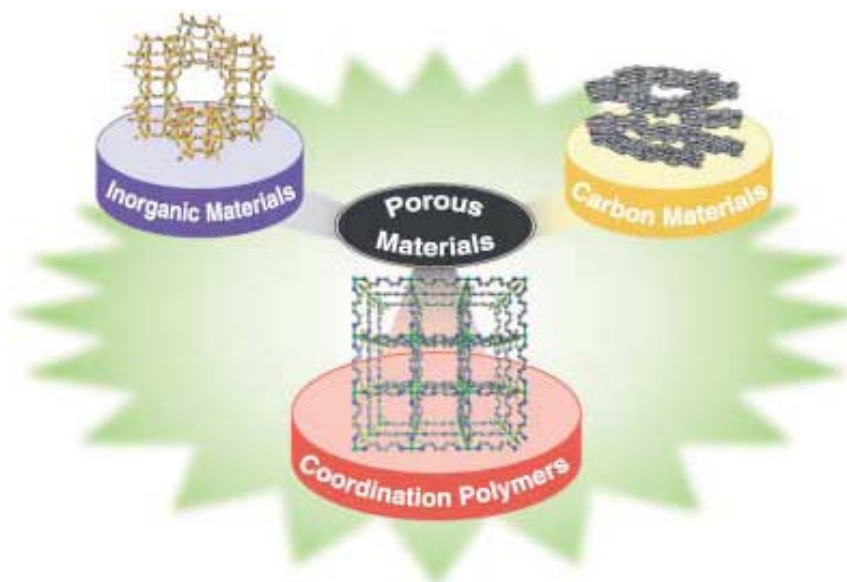
Συμπεράσματα - Προοπτικές.....	62
Βιβλιογραφία.....	64
Παράρτημα: Πίνακες Κρυσταλλογραφικών δεδομένων.....	65

Α΄ Μέρος

Εισαγωγή – Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1. Πορώδη στερεά

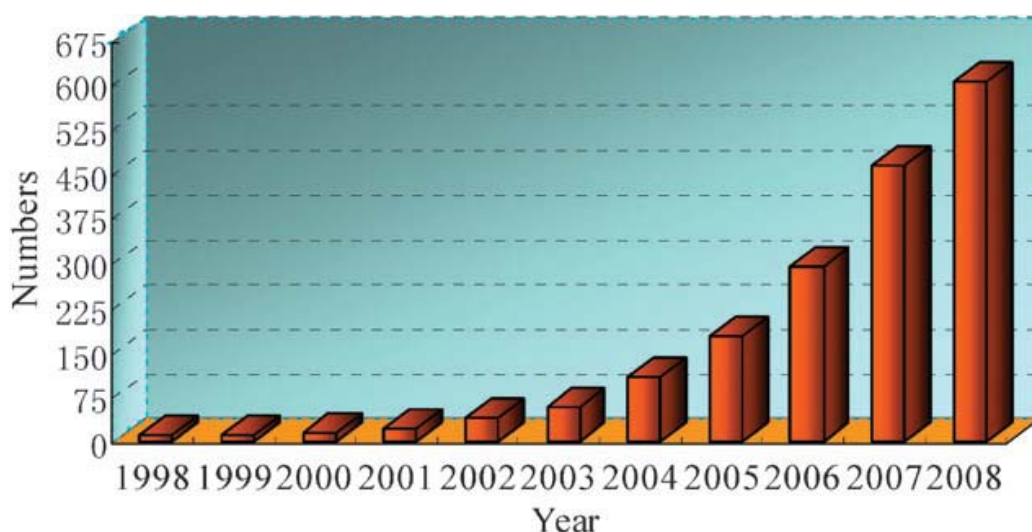
Τα πορώδη στερεά καταφέρνουν να προσελκύουν το ενδιαφέρον εξαιτίας των τεχνολογικών και βιομηχανικών εφαρμογών στην αποθήκευση αερίων, στην κατάλυση και το χημικό διαχωρισμό. Έως τα μέσα της δεκαετίας του '90 περίπου, υπήρχαν δύο τύποι πορωδών στερεών: τα κλασσικά ανόργανα πορώδη στερεά και τα στερεά με βάση τον άνθρακα. Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία, τα ανόργανα στερεά είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά στερεά (με μέγεθος πόρων μικρότερο των 20 Å και στενή κατανομή πόρων) τρισδιάστατου σκελετού ο οποίος αποτελείται από ανόργανα τετράεδρα TO_4 . Σε αυτήν ανήκουν τα αλουμινο-πυριτικά υλικά όπως οι ζεόλιθοι με $T=Al, Si$ και τα αλουμινο-φωσφορικά με $T=Al, P$. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα μικρο- ή μεσοπορώδη στερεά από ενεργοποιημένο άνθρακα, τα οποία παρουσιάζουν υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας δηλαδή μεγαλύτερες των $1000m^2g^{-1}$. Αντιθέτως όμως από τα ανόργανα πορώδη στερεά, αυτά δεν δημιουργούν οργανωμένες δομές, ενώ παράλληλα έχουν μεγάλο εύρος κατανομής μεγέθους πόρων.¹⁻²



Εικόνα 1: Κατηγορίες πορωδών υλικών.¹

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει θεαματική πρόοδος σε μια νέα κατηγορία υλικών, τα πορώδη πολυμερή συναρμογής ή μεταλλο-οργανικοί σκελετοί (MOFs, Metal Organic Frameworks) τα οποία έχουν πάρει σημαντική θέση στον τομέα των πορώδων υλικών και πρόσθεσαν μια νέα κατηγορία στην προϋπάρχουσα συμβατική ταξινόμηση (εικόνα 1). Ο σκελετός τους αποτελείται από μοριακές ανόργανες-οργανικές υβριδικές ενώσεις και πιο συγκεκριμένα από τη συναρμογή μεταλλικών ιόντων ή πλειάδες αυτών (clusters) με πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Τα MOFs είναι μικροπορώδη κρυσταλλικά στερεά, με καλά καθορισμένη δομή και ομοιομορφία στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων που διαθέτουν ενώ, επίσης χαρακτηρίζονται από μεγάλες εσωτερικές επιφάνειες και μικρή πυκνότητα.³

Η νέα αυτή κατηγορία πορώδων στερεών έκανε την εμφάνισή της πριν από 17 χρόνια περίπου και πλέον έχει καθιερωθεί ως ένας πλήρως καταρτισμένος τομέας στην έρευνα με θεαματικό αριθμό συγγραμμάτων και δημοσιεύσεων που αυξάνει εκθετικά με τον χρόνο (εικόνα 2).⁴ Τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους σε συνδυασμό με τις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα καθιστούν σημαντικά σε πλήθος εφαρμογών, στις οποίες θα αναφερθούμε στη συνέχεια.

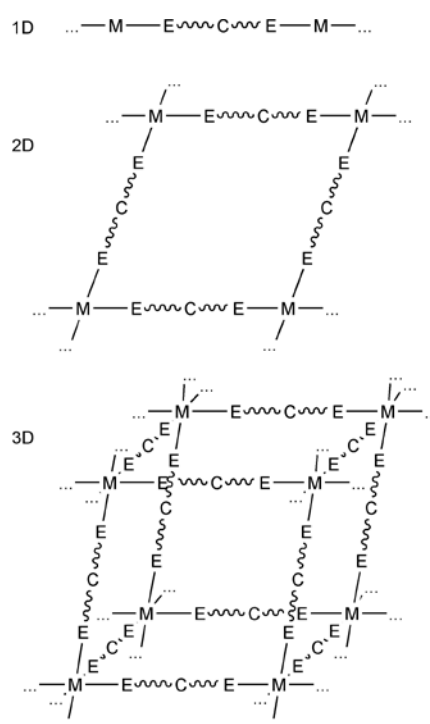


Εικόνα 2: Αριθμός δημοσιεύσεων ανά χρόνο που αφορούν σε πορώδη πολυμερή συναρμογής. (Από SciFinder μέχρι τον Φεβρουάριο του 2009).⁴

2. Πολυμερή συναρμογής

Τα πολυμερή συναρμογής παρασκευάζονται υπό ήπιες διαλυτοθερμικές συνθήκες ύστερα από την αντίδραση οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών κατιόντων τα οποία συνδέονται μέσω δεσμών συναρμογής μετάλλου-υποκαταστάτη. Μπορούν να εκτείνονται προς μία, δύο ή τρεις διαστάσεις (1D, 2D ή 3D) με τον υποκαταστάτη να είναι πολυδοντικό οργανικό μόριο και τα μεταλλικά άτομα να γεφυρώνονται αποκλειστικά μέσω του οργανικού υποκαταστάτη τουλάχιστον προς μια κατεύθυνση (εικόνα 3).⁵

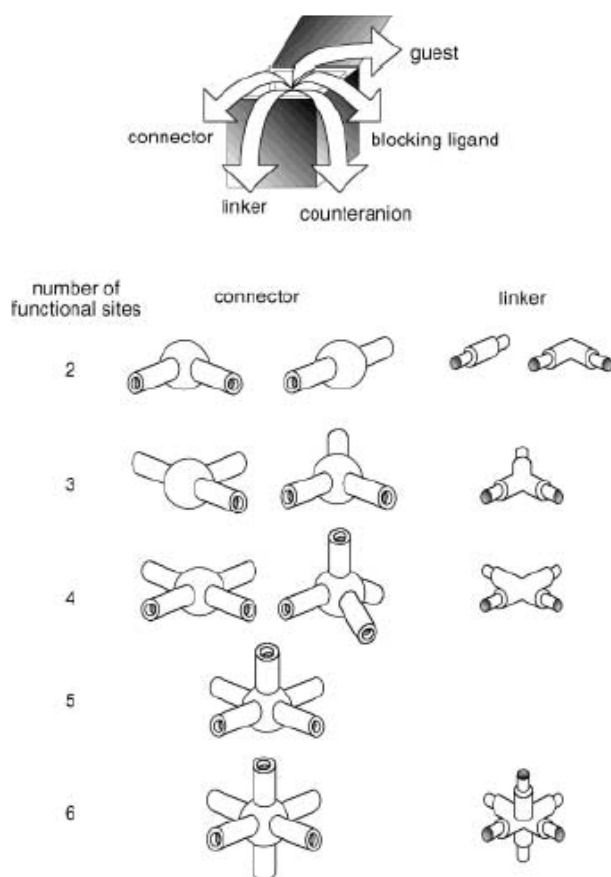
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερών συναρμογής σε 1D, 2D και 3D τα οποία έχουν οργανικό υποκαταστάτη που γεφυρώνεται με τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα ανάμεσα στα άτομα-δότες (E). Τα άτομα δότες (E) μπορούν να είναι O, N, S, Se κτλ.



Τα κύρια δομικά στοιχεία επομένως είναι ο οργανικός υποκαταστάτης και τα μεταλλικά ιόντα ή πλειάδες αυτών. Η ποικιλία των δομικών λίθων και το πλήθος των συνδυασμών που μπορούν να προκύψουν, προσφέρει απεριόριστες δυνατότητες στην κατασκευή νέων ειδών με ενδιαφέρουσες αρχιτεκτονικές και τοπολογίες.

Εκτός όμως από τους οργανικούς υποκαταστάτες και τα μεταλλικά ιόντα σημαντικό ρόλο παίζουν και τα βοηθητικά στοιχεία που συμμετέχουν στην ανάπτυξη του δικτύου όπως αντισταθμιστικά ιόντα, παρεμποδιστές και μόρια του διαλύτη που δεν συναρμόζονται στην δομή αλλά φιλοξενούνται στους πόρους ή λειτουργούν ως καθοδηγητές δομής (templates). Ο συνδυασμός

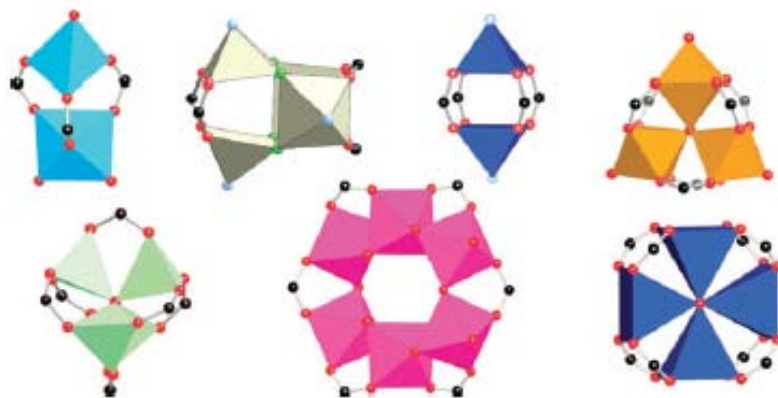
όλων αυτών καθορίζει τελικά την τελική δομή και το είδος της ένταξης (εικόνα 4).



Εικόνα 4: Δομικά στοιχεία πολυμερών συναρμογής.¹

Ο σχηματισμός των MOFs ακολουθεί συνήθως μια συγκεκριμένη συνθετική πορεία, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη των αρχικών αντιδραστηρίων (τα κύρια δομικά στοιχεία - οργανικός υποκαταστάτης και μεταλλικά ιόντα) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα την αντίδραση υπό διαλυτο-θερμικές θερμοκρασίες (solvothermal). Αρχικά, οι ανόργανες πλειάδες και τα οργανικά μόρια αυτο-οργανώνονται στο διάλυμα (in situ) δημιουργώντας δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBUs, Secondary Building Units)⁶⁻⁷, οι οποίες στη συνέχεια συμπολιμερίζονται φτιάχνοντας κρυσταλλικά MOFs (εικόνα 5).

Λαμβάνοντας υπόψη τη γεωμετρία και τα χημικά χαρακτηριστικά των SBUs και των λοιπών συνδέσμων μπορούμε να προβλέψουμε την τοπολογία του σκελετού (framework) και επακόλουθα τον σχεδιασμό και τη σύνθεση νέας τάξης πορωδών υλικών με ισχυρές άκαμπτες δομές και υψηλό πορώδες.



Εικόνα 5: Παραδείγματα δευτερογενών δομικών μονάδων (SBUs)

Όπως έχει προαναφερθεί, η επιλογή των κύριων δομικών λίθων είναι σημαντική στην σύνθεση τέτοιων υλικών. Τα μεταλλικά ιόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιλέγονται κυρίως με βάση τον αριθμό συναρμογής ενώ κατά δεύτερον με κριτήρια μεγέθους, σκληρότητας-μαλακότητας κατά Pearson και γεωμετρίας ένταξης. Συνήθως επιλέγονται τα κατιόντα των μεταβατικών στοιχείων και ανάλογα με την φύση του μετάλλου και την οξειδωτική του κατάσταση, μπορεί να έχει αριθμό ένταξης από 2 έως 7 δημιουργώντας πληθώρα γεωμετριών όπως π.χ. γραμμικές, τετραεδρικές, επίπεδες τετραεδρικές, τριγωνικές ή τετραγωνικές πυραμίδες, οκταεδρικές κ.α.

Άλλη μια ενδιαφέρουσα ομάδα μεταλλικών ιόντων είναι τα κατιόντα λανθανίδων, τα οποία λόγω των μεγάλων αριθμών συναρμογής που εμφανίζουν - 7 έως 12 - καθιστούν δυνατή τη δημιουργία νέων και ασυνήθιστων σκελετών.

Τελευταίες έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη επιλογή αλκαλίων και αλκαλικών γαιών τα οποία δεν έχουν ερευνηθεί όσο τα προηγούμενα που αναφέραμε.

Όσον αφορά τους οργανικούς υποκαταστάτες, η ποικιλία τους είναι μεγάλη με αποτέλεσμα να δίνεται η δυνατότητα σύνθεσης μεγάλου αριθμού διαφορετικών δομικά και λειτουργικά MOF (εικόνα 6). Είναι πολυδοντικοί, με δύο ή περισσότερα άτομα δότες για συναρμογή και ουσιαστικά γεφυρώνουν τα μεταλλικά ιόντα ή τις SBUs. Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα που θέλουμε να έχουν είναι, να μην είναι εύκαμπτοι έτσι ώστε να συμβάλλουν στην σταθερότητα του σκελετού της δομής.

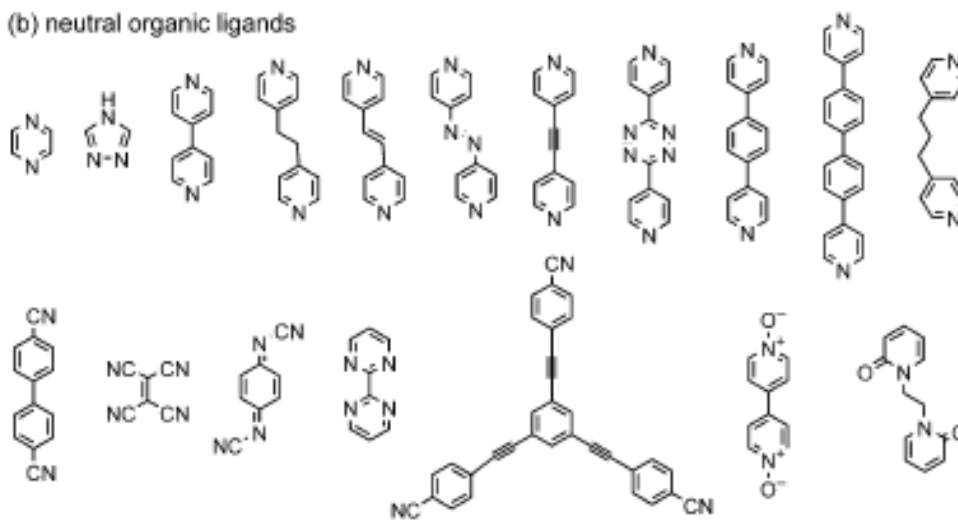
(a) inorganic ligands

Halides (F, Cl, Br, and I)

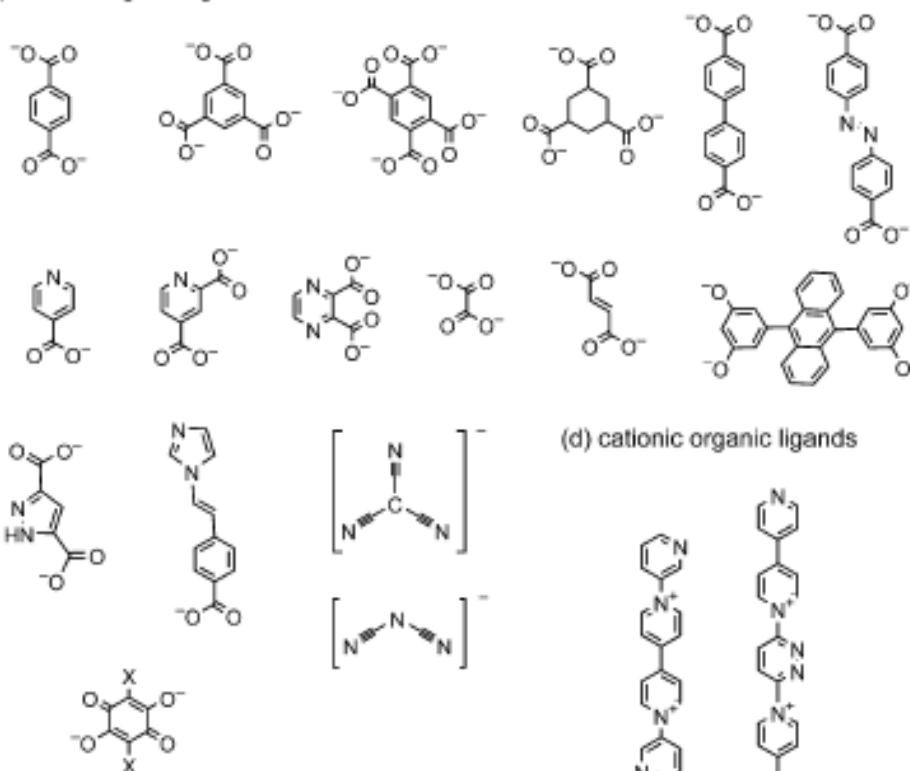
Cyanometallate ($[M(CN)_x]^{n-}$)

CN^- SCN^-

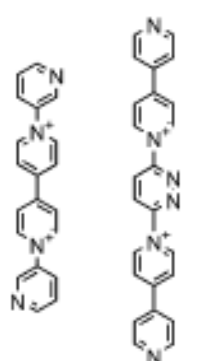
(b) neutral organic ligands



(c) anionic organic ligands



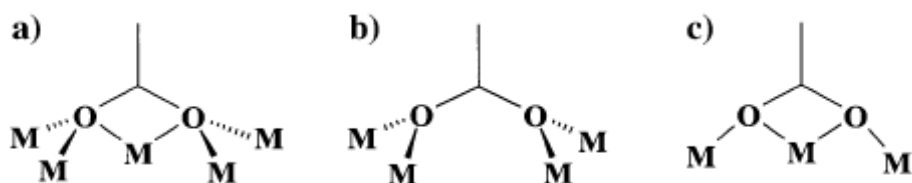
(d) cationic organic ligands



Εικόνα 6: Παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των MOFs.¹

Συνήθως, οι οργανικοί υποκαταστάτες είναι μόρια με δότες άτομα οξυγόνου ή αζώτου, ενώ σπανιότερα μπορεί να είναι άτομα θείου⁸ (όπως φαίνεται και

στην εικόνα 6). Στην περίπτωση που έχουν δότες άτομα οξυγόνου, τότε είναι κυρίως είτε μονο- ή πολυκαρβοξυλικά, είτε μονο- ή πολυφωσφορικά οργανικά μόρια, ενώ σπανιότερα μπορεί να είναι μόρια με σουλφονικές ομάδες. Όλες αυτές οι κατηγορίες ή και σε συνδυασμό μεταξύ τους, μπορούν να παρέχουν διαφορετικές δυνατότητες σύνδεσης με τα ανόργανα κατιόντα, είτε χηλικά, είτε με απλό δεσμό ή σχηματίζοντας γέφυρα μεταξύ διαφορετικών μετάλλων (εικόνα 7).⁹



Εικόνα 7: Τρόποι συναρμογής καρβοξυλικών μορίων.

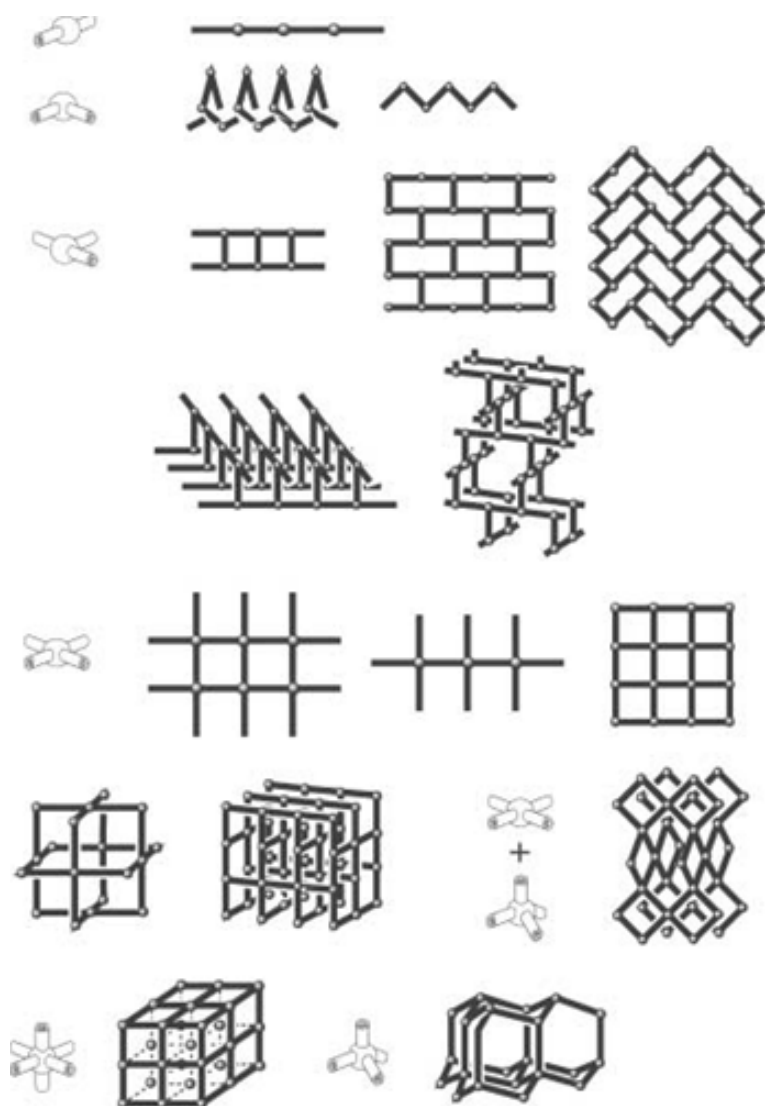
Στα αζωτούχα οργανικά μόρια πχ. κυανίδια, ιμιδαζόλια, διπυριδίνες κτλ. το άζωτο ενώνεται κατευθείαν στο μεταλλικό κατιόν, παράγοντας κατιονικά δίκτυα όπου το φορτίο αντισταθμίζεται από φιλοξενούμενα ιόντα που βρίσκονται στις κοιλότητες του υλικού.³

Άλλη μια διαφοροποίηση των οργανικών υποκαταστατών πέρα από το είδος του ατόμου αφορά στο φορτίο που μπορεί να έχουν. Έτσι υπάρχουν οι ουδέτεροι, οι ανιοντικοί ενώ πιο σπάνια αναφέρονται οι κατιοντικοί. Ακόμα διαφοροποιούνται ανάλογα με τον προσανατολισμό των λειτουργικών τους ομάδων (πχ. γραμμικά ή τριγωνικά) καθώς επίσης και από το μήκος τους και την λειτουργικότητά τους.

Το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα να τροποποιηθεί το οργανικό μέρος του υποκαταστάτη, αυξάνει αυτόματα τα πιθανά είδη υποκαταστατών που μπορούμε να πάρουμε. Αυτό μπορεί να γίνει είτε επιμηκύνοντας τον αρχικό υποκαταστάτη είτε εισάγοντας καινούριες επιπλέον λειτουργικές ομάδες.

3. Δομική ποικιλότητα των MOFs

Η μεγάλη ποικιλία στους συνδυασμούς που μπορούν να υπάρξουν μεταξύ των βασικών δομικών λίθων που ήδη προαναφέραμε, οδηγεί στη δημιουργία πλήθους πολυμερών συναρμογής με διαφορετικές τοπολογίες. Σημαντικό ρόλο στη δομή όμως, εκτός από τα βασικά χαρακτηριστικά των δομικών λίθων που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό, παίζουν και οι πειραματικές συνθήκες που επιλέγονται κάθε φορά. Οι πιο αντιπροσωπευτικοί τύποι δομών που προκύπτουν από τη συναρμογή ανόργανων ομάδων (μέταλλα) με γραμμικούς οργανικούς υποκαταστάτες φαίνονται στην εικόνα 8.¹



Εικόνα 8: Παραδείγματα δομικών σκελετών που προέρχονται από διαφορετικούς συνδυασμούς γραμμικού υποκαταστάτη και μετάλλου.

Οι τύποι των δομικών σκελετών ανάλογα με τη δομή τους είναι:

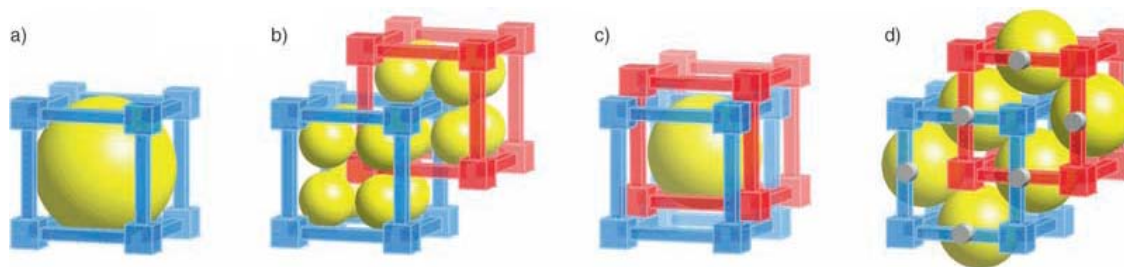
α) δομές μονοδιάστατων αλυσίδων, έχοντας ως παράδειγμα το κατιόν του Ag το οποίο σχηματίζει γραμμικές αλυσίδες σε συνδυασμό με τον υποκαταστάτη, σαν αποτέλεσμα της προτίμησής του σε αριθμό συναρμογής 2.

β) δισδιάστατο πλέγμα (πχ. όπως το φύλλο του γραφίτη), όπου η δομή βασίζεται σε σύμπλοκα μετάλλου – οργανικού υποκαταστάτη 1:2 και τα φύλλα μπορούν να είναι συσσωματωμένα όπως στα διαδοχικά φύλλα του γραφίτη ή σε σχήμα-T με αναλογία μετάλλου-οργανικού υποκαταστάτη 1:1,5.

γ) τρισδιάστατη δομή που προκύπτει από ομοιοπολική σύνδεση δισδιάστατων πλεγμάτων μέσω οργανικών υποκαταστατών κατάλληλου αριθμού συναρμογής, ενώ μπορούν να σχηματίσουν διάφορες τοπολογίες όπως πχ. κυβική ή και άλλες πιο πολύπλοκες.

Μια ιδιαίτερη δομική κατηγορία είναι τα χειρόμορφα πορώδη υλικά, η σύνθεση των οποίων στηρίζεται σε χειρόμορφα οργανικά μόρια. Τα εν λόγω χειρόμορφα υλικά προορίζονται για χρήση στην ετερογενή ασύμμετρη κατάλυση και σε εναντιο-εκλεκτικούς διαχωρισμούς.

Ένα ακόμα αξιοσημείωτο δομικό γνώρισμα είναι η δημιουργία «αλυσιδωτών» δομών (catenation), που αφορά σε εσωτερική ανάπτυξη ενός σκελετού σε έναν άλλον όμοιο (ή και περισσότερους του ενός).¹⁰ Αυτό μπορεί να γίνει είτε με τη μορφή της «αλληλοδιείσδυσης» (interpenetration¹¹, εικόνα 8b) όπου τα δίκτυα εκτοπίζουν το ένα το άλλο στη μέγιστη δυνατή απόσταση, είτε με τη μορφή της «διαπλοκής» (interwoven¹², εικόνα 8c) όπου τα δίκτυα είναι ελάχιστα εκτοπισμένα και εμφανίζουν πολύ στενές επαφές. Η συνύπαρξη δομών «αλυσιδωτά» επιτρέπεται σε τοπολογίες πολύ υψηλής συμμετρίας και συνήθως όταν χρησιμοποιούνται μεγάλοι «συνδέτες» (linkers). Μια άμεση συνέπεια είναι η μείωση της ελεύθερης διαμέτρου των πόρων όπως φαίνεται και σχηματικά στην εικόνα 9.



Εικόνα 9: a) Σχηματική αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας ενός κρυσταλλικού σκελετού MOF με τις SBUs να φαίνονται σαν κύβοι. Η κίτρινη σφαίρα αναπαριστά τον μεγάλο πόρο που καθορίζεται από το πλαίσιο. b) Αλληλοδιείσδυση 2 πανομοιότυπων πλαισίων που έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό των διαστάσεων του πόρου σημαντικά. c) Η διαπλοκή πλαισίων μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την ακαμψία του υλικού λόγω αμοιβαίας ενίσχυσης, ωστόσο έχει ως αποτέλεσμα παχύτερα τοιχώματα και απόφραξη πιθανών προσροφητικών σημείων. d) Εναλλακτικός τρόπος αλληλοδιείσδυσης ή διαπλοκής δομών όπου οι στενές επαφές των πλαισίων περιορίζονται στα μεσαία σημεία ενός ποσοστού των συνδετών (γκρι δίσκοι). Οι διαστάσεις του πόρου μειώνονται σημαντικά, ενώ ένα μεγάλο μέρος των ατόμων του πλαισίου συμπεριλαμβάνονται των SBUs, εξακολουθεί να είναι εκτεθημένο.¹⁰

Η δομή καθώς και οι ιδιότητες ενός πορώδους πολυμερούς συναρμογής καθορίζονται εκτός από την φύση των κύριων δομικών λίθων και από τον εγκλεισμό μορίων ή ιόντων στους πόρους του.¹³⁻¹⁴ Τα μόρια αυτά μπορεί να είναι διαλύτης, αντισταθμιστικά ιόντα ή βοηθητικά μόρια. Η αλληλεπίδραση μεταξύ φιλοξενούμενων μορίων και κοιλότητας υποδοχής μπορεί να παρέχει στρατηγικές για το σχεδιασμό και την σύνθεση λειτουργικών πορωδών υλικών. Σε γενικές γραμμές, κατά την συνθετική πορεία, οι πόροι αρχικά καταλαμβάνονται από τον διαλύτη της αντίδρασης ο οποίος λειτουργεί ως βοηθητικό μέσο για τον σχηματισμό της δομής (template). Ως αποτέλεσμα, η φύση των φιλοξενούμενων μορίων παίζει καθοριστικότατο ρόλο στον έλεγχο του μεγέθους και του σχήματος των πόρων της εκάστοτε δομής.¹⁵

Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως για αυτά τα υλικά είναι: νερό, αλκοόλες, πυρολυδινόνες, διακυλο-φορμαμίδια (π.χ. DMF και DEF), το διμεθυλοσουλφοξείδιο και το ακετονιτρίλιο. Όσων αφορά στα αμίδια, χρησιμοποιούνται επί των πλείστων λόγω του ότι, ενώ ο οργανικός υποκαταστάτης είναι διαλυτός, παρόλα αυτά διατηρείται στην πρωτονιομένη του μορφή. Η αποπρωτονίωσή του πραγματοποιείται σταδιακά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και με αυτόν τον τρόπο αντιδρά με αργό ρυθμό με τα ιόντα των μετάλλων σχηματίζοντας δευτερογενείς δομικές μονάδες.

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό γνώρισμα ορισμένων πολυμερών συναρμογής είναι η ακινητοποίηση ακόρεστων μεταλλικών κέντρων (από άποψη συναρμογής) σε συγκεκριμένες θέσεις, προκαλώντας με αυτόν τον

τρόπο τοποεκλεκτικότητα ή εκλεκτικότητα ως προς το σχήμα και το μέγεθος σε σχέση με τα φιλοξενούμενα μόρια.¹ Για να συμβεί αυτό, είναι απαραίτητο αρχικά να υπάρχουν μόρια διαλύτη ενταγμένα στα μεταλλικά κέντρα, τα οποία στη συνέχεια απομακρύνονται με θερμική κατεργασία ή ανταλλάσσονται με μόρια άλλου διαλύτη που διαθέτουν την ιδιότητα της συναρμογής (πχ. CHCl_3). Με αυτόν τον τρόπο, οι συγκεκριμένες θέσεις μπορούν να δράσουν ως καταλυτικά κέντρα ή ως κέντρα υψηλής αλληλεπίδρασης όπως στην περίπτωση της προσρόφησης των αερίων (πχ. H_2 , CO_2 , NO).¹⁶

Ένας από τους κύριους στόχους στη χημεία των MOFs αφορά στην ανάπτυξη καλής ποιότητας μονοκρυστάλλων ώστε να είναι δυνατή η ανάλυση της δομής με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων – Χ. Η πρόβλεψη όμως της δομής και των επιθυμητών ιδιοτήτων έχει κάποιο όριο διότι, τελικά ο σχεδιασμός του MOF βρίσκεται στο έλεος των διαμοριακών δυνάμεων. Γι' αυτό τον λόγο απαιτείται αρκετή προσπάθεια για τον εντοπισμό και την τροποποίηση των συνθετικών συνθηκών που ίσως επιτρέψουν τη σύνθεση της επιθυμητής δομής.¹⁷ Συνήθως απαιτείται συνδυαστική προσέγγιση, ενώ συχνά παρατηρείται ότι ανεπαίσθητες αλλαγές στην συγκέντρωση, στην πολικότητα του διαλύτη, στο pH, στο χρόνο αντίδρασης ή στη θερμοκρασία μπορούν να οδηγήσουν σε κρύσταλλα φτωχότερης ποιότητας ή σε μειωμένες αποδόσεις ή ακόμα και σε σχηματισμό εντελώς διαφορετικών και νέων φάσεων.¹⁸⁻²⁰

Κατά τη διάρκεια παρασκευής πορωδών πολυμερών συναρμογής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα σημεία^{1,3}:

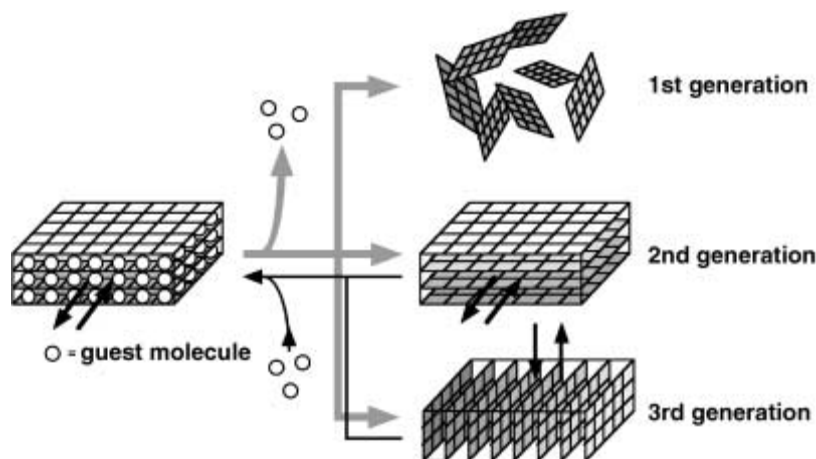
- 1) Η φύση δεν επιθυμεί την ύπαρξη κενών χώρων, επομένως είναι αδύνατο να συντεθούν ενώσεις που να εμφανίζουν κενό χώρο. Πιο συγκεκριμένα, οι πόροι καταλαμβάνονται πάντα από φιλοξενούμενα μόρια ή μόρια-καθοδηγητές (templates). Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικό να επιλεγθούν μόρια κατάλληλα ως προς το μέγεθος, τα οποία όμως να είναι πτητικά ή ανταλλάξιμα. Με αυτόν τον τρόπο, σε επόμενο στάδιο και αφού το υλικό υποστεί κατάλληλη κατεργασία, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός του πορώδους πολυμερούς. Παρ' όλα αυτά δεν είναι πάντα δυνατή η απομάκρυνση των μορίων χωρίς την κατάρρευση της δομής, γι' αυτό και το συγκεκριμένο στάδιο καθίσταται κρίσιμο.

- 2) Οι υποκαταστάτες μεγάλου μήκους επεκτείνουν την απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κόμβων του δικτύου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερων διαστάσεων, στην τάξη των μέσο-πόρων. Από την άλλη όμως, η επιλογή των συγκεκριμένων υποκαταστατών, ενισχύει την πιθανότητα δημιουργίας αλυσιδωτών δομών (catenation, πχ. αλληλοδιείσδυση δικτύων) ή και την κατάρρευση της δομής έπειτα από απομάκρυνση των φιλοξενούμενων στους πόρους μορίων.
- 3) Ένα σημαντικό εργαλείο, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, είναι οι δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBUs). Ο συνδυασμός των SBUs με συγκεκριμένα είδη υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει στην πρόβλεψη της δομής του τελικού υλικού.

4. Ταξινόμηση πορωδών πολυμερών συναρμογής.

Ο Kitagawa το 1998 πρότεινε την ταξινόμηση των πορωδών πολυμερών συναρμογής σε τρεις κατηγορίες: 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς (εικόνα 10).²¹ Τα στερεά της πρώτης γενιάς έχουν μικροπορώδες δίκτυο που στηρίζεται αποκλειστικά στα φιλοξενούμενα μόρια και το οποίο καταρρέει σχεδόν πάντα μη-αντιστρεπτά μετά την απομάκρυνση των μορίων αυτών. Η δεύτερη γενιά περιλαμβάνει στερεά με σταθερά και μη εύκαμπτα δίκτυα (stable and robust) τα οποία εμφανίζουν μόνιμο πορώδες χωρίς φιλοξενούμενα μόρια στις κοιλότητές τους. Τέλος, η τρίτη γενιά αναφέρεται σε εύκαμπτα και δυναμικά δίκτυα που ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως η ακτινοβολία, το ηλεκτρικό ή το μαγνητικό πεδίο, η πίεση, τα φιλοξενούμενα μόρια και μεταβάλλουν τους πόρους τους ή τα κανάλια τους αντιστρεπτά.

Πολλά ανόργανα πορώδη υλικά κατασκευασμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς κατατάσσονται στην κατηγορία 2^{ης} γενιάς. Από την άλλη πλευρά, τα πορώδη πολυμερή συναρμογής μπορούν να κατηγοριοποιηθούν όχι μόνο ως μη εύκαμπτες ενώσεις 2^{ης} γενιάς αλλά και ως εύκαμπτες και δυναμικές ενώσεις 3^{ης} γενιάς.²²



Εικόνα 10: Ταξινόμηση των πορωδών υλικών ως 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς.¹

5. Εφαρμογές πολυμερών συναρμογής

Τα πορώδη πολυμερή συναρμογής έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον χημικών, φυσικών και επιστημόνων των υλικών εξαιτίας του πλήθους εφαρμογών που αφορούν άμεσα ή έμμεσα στη βιομηχανία. Οι εφαρμογές αυτές αφορούν κυρίως στην κατάλυση, τον εκλεκτικό διαχωρισμό και την προσρόφηση αερίων, εκμεταλλευόμενες τον πορώδη χαρακτήρα και την υψηλή θερμική σταθερότητα. Τα MOFs ουσιαστικά συνδυάζουν όλες τις επιθυμητές δυνατότητες των κλασικών πορωδών στερεών μαζί με δυνητικά απεριόριστα μεγέθη πόρων και επιφανειών, με τις φυσικές ιδιότητες των συμπαγών στερεών που ήταν σχεδόν ανύπαρκτες στους ζεόλιθους και με σχετικές ενώσεις.³ Πέρα όμως από το βιομηχανικό ενδιαφέρον, τα υλικά αυτά έχουν προσελκύσει και το επιστημονικό ενδιαφέρον σε τομείς όπως, για τον σχηματισμό μοριακών συγκροτημάτων σε νανοκλίμακα (πχ. πλειάδες ή μιας διάστασης διατάξεις) και την μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των μοριακών αυτών συγκροτημάτων σε σχέση με αυτές που έχουν τα συμπαγή υλικά.¹ Στη συνέχεια ακολουθούν ορισμένες από τις πιο σημαντικές ίσως εφαρμογές των MOFs που αφορούν στην κατάλυση, στις μαγνητικές τους ιδιότητες, στην φωταύγεια και στην προσρόφηση αερίων.

5.1 Κατάλυση

Η κατάλυση είναι ενδεχομένως μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των μεταλλο-οργανικών πορώδων υλικών. Παρ' όλα αυτά όμως, μόνο ελάχιστα παραδείγματα εφαρμογών έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής.²³⁻²⁴ Η πορώδης φύση ορισμένων πολυμερών συναρμογής καθώς ίσως και η παρουσία ενδεχομένως ενεργών καταλυτικών μεταλλικών κέντρων (μεταβατικών στοιχείων), θεωρούνται ως η βάση για καταλυτικές εφαρμογές των υλικών αυτών με εκλεκτικότητα ως προς το μέγεθος και το σχήμα.⁵ Παρ' όλο που τα κρυσταλλικά MOFs έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά με τους ζεόλιθους, όσων αφορά την κατάλυση, (πχ. μεγάλη εσωτερική επιφάνεια με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων και κοιλοτήτων), διαφέρουν ωστόσο στα παρακάτω σημαντικά σημεία. Αρχικά, λόγω του ότι περιέχουν και οργανικά συστατικά, μπορούν να συντεθούν σε πολύ μεγαλύτερη χημική ποικιλία από ότι οι ζεόλιθοι. Δεύτερον, παρόλο που αρκετά MOFs παρουσιάζουν αρκετά καλή θερμική σταθερότητα - κάποια ελάχιστα ακόμα και πάνω από 500°C²⁵⁻²⁶ - κανένα δεν πλησιάζει την σταθερότητα των ζεόλιθων. Γι' αυτό το λόγο, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντιδράσεις που απαιτούν έντονες συνθήκες αντίδρασης, αλλά σε πιο ήπιες. Τρίτον, ενώ πολλά MOFs εμφανίζουν μόνιμο μικροπορώδες όπως οι ζεόλιθοι, σε άλλα η δομή καταρρέει όταν αφαιρεθεί ο διαλύτης. Η παραμονή του πορώδους μετά την απομάκρυνση του διαλύτη είναι απαραίτητη για κατάλυση αέριας φάσης, καθώς και για εφαρμογές όπως τον διαχωρισμό και την αποθήκευση αερίων.²⁷

Το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των MOFs σχετικά με την κατάλυση είναι η έλλειψη μη προσβάσιμου όγκου («νεκρού» όγκου). Επιπλέον, λόγω της πολύ ανοιχτής αρχιτεκτονικής που έχουν, ο συντελεστής διάχυσης των μορίων στο πορώδες σύστημα έχει πολύ μικρή διαφορά από ότι στον υπόλοιπο διαλύτη. Αυτό σημαίνει ότι η μαζική μεταφορά στο πορώδες δίκτυο δεν παρεμποδίζεται. Επίσης, η ύπαρξη οργανωμένης δομής, προσφέρει την ευκαιρία να διαχωρίζονται τα μεταλλικά κέντρα. Σαν αποτέλεσμα της μεγάλης επιφάνειας, οι καταλύτες που βασίζονται σε MOFs περιέχουν πολύ μεγάλη πυκνότητα από πλήρως εκτεθειμένα ενεργά κέντρα ανά όγκο. Αυτό το

χαρακτηριστικό οδηγεί σε αυξημένη δραστηριότητα και επακόλουθα σε πιο αποτελεσματικά καταλυτικά κέντρα.²⁸

Για τις καταλυτικές εφαρμογές των πολυμερών συναρμογής χρησιμοποιούνται 5 τύποι καταλυτικών συστημάτων ή ενεργών σημείων³:

- (α) ανάπτυξη χειρόμορφων μεταλλο-οργανικών δικτύων
- (β) μεταλλικά ιόντα ή υποκαταστάτες μέσα στο δίκτυο
- (γ) χρήση ακόρεστων μεταλλικών κέντρων πάνω στο δίκτυο
- (δ) μεταλλικά σύμπλοκα στο υπερμοριακό πορώδες δίκτυο
- (ε) διεσπαρμένα νανοσωματίδια μετάλλων ή μεταλλικών οξειδίων στην επιφάνεια του δικτύου.

Πίνακας 1: Κατάλογος γνωστών καταλυτικών MOFs και σύνοψη των αντιδράσεων που καταλύονται.²⁷

MOF material ^a	Substrate(s)	Reaction(s) catalyzed
[Cd(4-btapa) ₂ (NO ₃) ₂] [Cd(bpy) ₂ (NO ₃) ₂] [Cd ₃ Cl ₆ L ₁ I ₃] [Co(BPB)] [Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(bdc) ₃]	Benzaldehyde and malononitrile Benzaldehyde and cyanotrimethylsilane Aryl aldehyde and diethyl zinc Cyclohexene Benzaldehyde and ethyl cyanoacetate; iodobenzene and acrylic acid α -Pinene, caryophyllene and cyclohexene	Knoevenagel condensation Cyanosilylation of aldehyde Alkylation of aldehyde Oxidation of olefin Knoevenagel condensation; Heck coupling Oxidation of olefin
[PW ₁₁ TiO ₄₀] ⁵⁻ @[Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(bdc) ₃], and [PW ₁₁ CoO ₃₉] ⁵⁻ @[Cr ₃ F(H ₂ O) ₂ O(bdc) ₃] [Cu(2-pymo) ₂] and [Co(PhIM) ₂] [Cu(bpy)(H ₂ O) ₂ (BF ₄) ₂ (bpy)] [Cu(d-asp)bpe _{0.5}] and [Cu(t-asp)bpe _{0.5}] [Cu(L ₂) ₂ (H ₂ O) ₂], [Cu(L ₃) ₂ (H ₂ O)(Py) ₂], [Cu(L ₃) ₃ (H ₂ O)Cl] and [Co(sal)(H ₂ O)(Py) ₃] [Cu(SO ₄)(pbbm)] and [(Cu(Ac) ₂ (pbbm)-CH ₃ OH)] [Cu ₃ (btc) ₂]	Tetralin Various epoxides <i>cis</i> -2,3-Epoxybutane and methanol Linear and cyclic olefins 2,6-Dimethylphenol α -Pinene oxide; citronellal; ethylene acetal of 2-bromopropiophenone Olive oil and mill waste waters Benzaldehyde (or acetone) and cyanotrimethylsilane Benzaldehyde and α -methylbenzeneacetaldehyde Nitrobenzene and 2-methyl-1-nitronaphthalene; methylphenyl sulfide, (2-ethylbutyl)phenyl sulfide Cyclohexane Linalool Cyclic alkenes; cyclic/linear alkanes	Aerobic oxidation of olefin Ring-opening of epoxide Methanolysis of epoxide Epoxidation of olefin Oxidative self-coupling Isomerization; cyclization; rearrangement Oxidation of polyphenol Cyanosilylation of aldehyde Acetalization of aldehyde Reduction of nitroaromatic; oxidation of sulfide Oxidation of alkane Epoxidation of olefin Epoxidation of olefin; oxidation of alkane Cyanosilylation of aldehyde; Mukaiyama-aldol Oxidation to CO ₂ Oxidation of alcohol; Suzuki–Miyaura coupling; hydrogenation of olefin Oxidation of sulfide
[In(OH)(hippb)] [In ₂ (OH) ₃ (bdc) _{1.5}] Mn(porphyrin)@[In ₄₈ (HImDC) ₉₆] [Ln(OH)(1,5-NDS)H ₂ O] [(Mn(TpCPP)Mn _{1.5})(C ₃ H ₇ NO)-5C ₃ H ₇ NO]	Benzaldehyde and cyanotrimethylsilane Benzaldehyde and α -methylbenzeneacetaldehyde Nitrobenzene and 2-methyl-1-nitronaphthalene; methylphenyl sulfide, (2-ethylbutyl)phenyl sulfide Cyclohexane Linalool Cyclic alkenes; cyclic/linear alkanes	Acetalization of aldehyde Reduction of nitroaromatic; oxidation of sulfide Oxidation of alkane Epoxidation of olefin Epoxidation of olefin; oxidation of alkane Cyanosilylation of aldehyde; Mukaiyama-aldol Oxidation to CO ₂ Oxidation of alcohol; Suzuki–Miyaura coupling; hydrogenation of olefin Oxidation of sulfide
[Mn ₃ ((Mn ₄ Cl) ₃ BTT ₈ (CH ₃ OH) ₁₀) ₂] [(Na ₂₀ (Ni ₈ L ₄ 1 ₂)(H ₂ O) ₂₈)(H ₂ O) ₁₃ (CH ₃ OH) ₂] [Pd(2-pymo) ₂]	Aldehydes and cyanotrimethylsilane; benzaldehyde and methyltrimethylsilyldimethylketene acetal CO Cinnamyl alcohol; aryl halides and arylboronic acids; 1-octene, cyclododecene	Oxidation of olefin; oxidation of alkane Cyanosilylation of aldehyde; Mukaiyama-aldol Oxidation to CO ₂ Oxidation of alcohol; Suzuki–Miyaura coupling; hydrogenation of olefin Oxidation of sulfide
Tb[V ₆ O ₁₃ {(OCH ₂) ₂ C(NH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ -4-CO ₂) ₂ }{(OCH ₂) ₃ C-(NHCH ₂ C ₆ H ₄ -4-CO ₂) ₂ }] ⁴⁻ [Zn ₂ (bpdc) ₂ L ₅] [Zn ₂ (Py ₂ (PhF ₃) ₂ PorZn)(TCPB)] [Zn ₃ (μ_3 -O)(O ₂ CR) ₆ (H ₂ O) ₃] ⁶⁺ [Zn ₄ O(bdc) ₃] and [Zn ₄ O(ndc) ₃] [(Zn ₄ O)(bdc-NH ₂) ₃]-Vsal _{0.4}	Propanethiol 2,2-Dimethyl-2 <i>H</i> -chromene Acetyl imidazole and pyridyl carbinols Esters and alcohols <i>tert</i> -Butyl chloride and toluene Cyclohexene	Epoxidation of olefins Intermolecular transfer of acyl Transesterification Friedel–Crafts alkylation Oxidation of olefin

^a Ac = acetyl; bdc = 1,4-benzenedicarboxylate; BPB = 1,4-bis(4'-pyrazolyl)benzene; bpdc = biphenyldicarboxylate; bpe = *trans*-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene; Bpy = 4,4'-bipyridine; benz = benzene-1,3,5-tricarboxylate; btapa = 1,3,5-benzene tricarboxylic acid tris[*N*-(4-pyridyl)amide]; BTT = 1,3,5-benzenetris(tetrazol-5-yl); d-asp = D-aspartate; HImDC = 4,5-imidazole dicarboxylic acid; hippb = 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(benzoic acid); LI = (*R*)-6,6'-dichloro-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-bipyridine; L2 = (4-formylphenoxy)acetic acid; L3 = 2-[2-[(2-aminoethyl)imino]methyl]phenoxy]acetic acid; L4 = 4,5-imidazoledicarboxylic acid; L5 = (*R,R*)-(-)-1,2-cyclohexanediamino-*N,N*-bis(3-*tert*-butyl-5-(4-pyridyl)salicylidene)Mn¹¹Cl; nds = naphthalenedisulfonic acid; pbbm = 1,10-(1,5-pentenediyl)bis(1*H*-benzimidazole); PhIM = phenyl imidazolate; pymo = 2-hydroxypyrimidinolate; Py₂(PhF₃)₂Por = 5,15-dipyridyl-10,20-bis(pentafluorophenyl)porphyrin; sal = salicylidene moiety; TCPB = 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene; TpCPP = tetra-(*p*-carboxyphenyl)porphyrin.

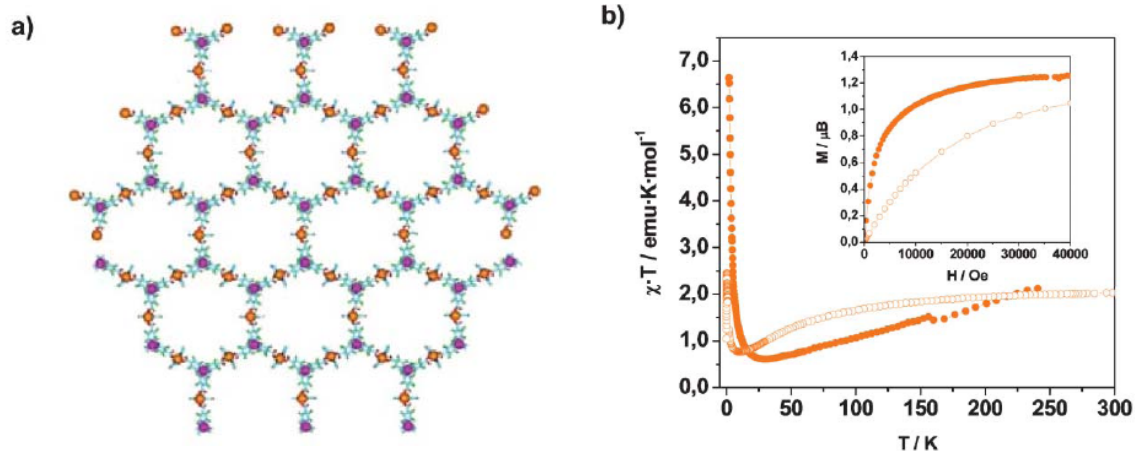
5.2 Μαγνητικές Ιδιότητες

Ένα από τα πολλά χαρακτηριστικά των MOFs είναι ο μαγνητισμός. Ο μαγνητισμός δημιουργείται από το άθροισμα μαγνητικών φορέων όπως π.χ. παραμαγνητικών μετάλλων ή οργανικών υποκαταστατών ανοιχτής δομής ή και των δύο. Αυτό ωστόσο, δεν αρκεί για να θεωρηθεί ένα υλικό μαγνητικό, διότι ο μαγνητισμός είναι ένα συνδυαστικό φαινόμενο και ως εκ τούτου απαιτείται ένα είδος ανταλλαγής μεταξύ των μαγνητικών ροπών των φορέων.²⁹ Ο συνδυασμός των μαγνητικών ιδιοτήτων και των εξαιρετικά ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των MOFs, δημιουργεί νέες δυνατότητες για την ανάπτυξη χαμηλής πυκνότητας μαγνητικών υλικών, μαγνητικών αισθητήρων και πολυλειτουργικών ή έξυπνων υλικών στην κλίμακα των νανομέτρων.³⁰

Ουσιαστικά, οι μαγνητικές ιδιότητες των πολυμεταλλικών συστημάτων προέρχονται από τις συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των παραμαγνητικών μεταλλικών ιόντων και των υποκαταστατών γέφυρας. Επομένως εξαρτώνται από την καθαυτή φύση του κάθε μετάλλου και υποκαταστάτη ξεχωριστά και από το συγκεκριμένο επίπεδο οργάνωσης που έχει δημιουργηθεί από την συναρμογή των βασικών δομικών λίθων.

Ο σχεδιασμός του υποκαταστάτη είναι ζωτικής σημασίας τόσο για την οργάνωση των παραμαγνητικών μεταλλικών ιόντων σε επιθυμητή τοπολογία, όσο και για να διαβιβάζει αποτελεσματικά τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλικών ιόντων με ελεγχόμενο τρόπο.³¹ Ο τρόπος σύνδεσης και η διάσταση του ανόργανου υπο-δικτύου – που αποτελείται συνήθως από μέταλλα μετάπτωσης ή ιόντα λανθανίδων – μαζί με το μέγεθος, την γεωμετρία, τη χημική λειτουργικότητα και τους διάφορους τρόπους συναρμογής των οργανικών συνδέσμων, παρέχει εξαιρετικές δυνατότητες ελέγχου και διαμόρφωσης των μαγνητικών ιδιοτήτων σε αυτά τα στερεά.³²

Στην επόμενη εικόνα ακολουθεί ένα παράδειγμα μοριακού μαγνήτη και συγκεκριμένα η περίπτωση του $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2\text{-(py)}_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (το οποίο αναφέρεται ως MOROF-1).³⁰



Εικόνα 11: a) Το honeycomb (6,3) επίπεδο του MOROF-1. b) Η τιμή του χT σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για το ακατέργαστο (●) και το εκκενωμένο (○) MOROF-1. Στην ένθετη εικόνα παρουσιάζεται η εξάρτηση της Μαγνήτισης από το μαγνητικό πεδίο.

5.3 Φωταύγεια

Η υβριδική φύση των MOFs, που περιλαμβάνει οργανικό υποκαταστάτη και μεταλλικό ιόν σε πορώδη (συνήθως) δομή, καθώς και η δυνατότητα για μόνιμο πορώδες που προσφέρουν τα υλικά αυτά, οδηγεί σε ένα ευρύ φάσμα φαινομένων φωταύγειας τα οποία δεν παρατηρούνται σε παραδοσιακά ανόργανα υλικά.³³ Πρώτα απ' όλα, η ικανότητα να προσροφούν μόρια στους πόρους, επιτρέπει στα μόρια αυτά να ακινητοποιηθούν σε πολύ κοντινή απόσταση από τα σημεία φωταύγειας με αποτέλεσμα οι ιδιότητες της εκπομπής να μπορούν να επηρεαστούν και να συμβούν τυχόν μετατοπίσεις σε μήκη κύματος, μεταβολές στην ένταση ή ακόμα και νέες εκπομπές. Δεύτερον, η ακαμψία που επιβάλλεται από το πλέγμα των MOFs περιορίζει τους υποκαταστάτες με τρόπους που δεν παρατηρούνται σε ελεύθερες ενώσεις σε διάλυμα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της διάρκειας ζωής του φθορισμού και των κβαντικών αποτελεσμάτων. Τέλος, το γεγονός ότι τα MOF υπάρχουν αποκλειστικά σε συμπυκνωμένη μορφή δημιουργεί τη δυνατότητα να καθίσταται η επιφάνειά τους λειτουργική. Με αυτόν τον τρόπο, τα MOFs συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά φωταύγειας που συναντιούνται στην παραδοσιακή χημεία συναρμογής, αλλά και νέες ιδιότητες που δημιουργούν την δυνατότητα για νέες οπτικές συμπεριφορές.

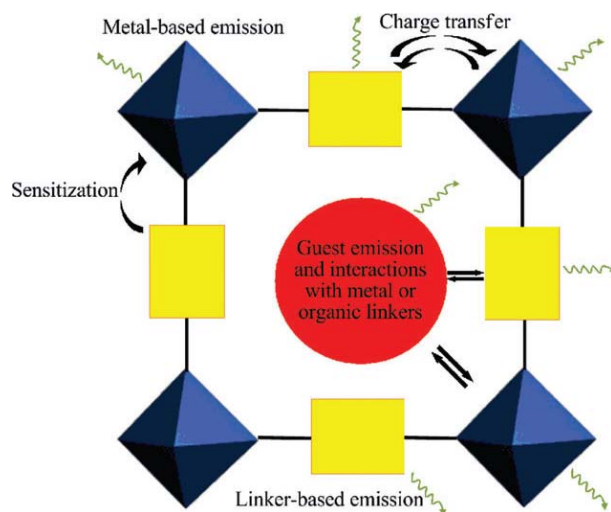
Εξαιτίας των παραπάνω δυνατοτήτων, υπάρχουν εικασίες ότι τα MOFs θα μπορούσαν να χρησιμεύσουν και ως αισθητήρες μικρών μορίων. Στα πλαίσια αυτά, το πιθανό πλεονέκτημα των MOFs έναντι των άλλων υλικών αφορά όχι μόνο στην ευελιξία στη σύνθεση σε σχέση με τα οργανικά και ανόργανα συστατικά, αλλά και στις πολύ υψηλές επιφάνειες και τη δομική ευελιξία. Η τελευταία μπορεί να οδηγήσει σε τεράστιες αλλαγές σε τοπικό περιβάλλον και κατά συνέπεια οι ιδιότητες της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για μοριακή ανίχνευση.

Υπάρχουν πέντε τρόποι με τους οποίους τα MOFs μπορούν να εκπέμψουν φωτοβολία και απεικονίζονται σχηματικά στην εικόνα 12:³⁴

1. Οργανικοί υποκαταστάτες: Ανήκουν στις ομάδες φθορισμού και είναι συνήθως συζυγιακά οργανικά μόρια που απορροφούν στην περιοχή UV-Vis. Η εκπομπή μπορεί να προκληθεί άμεσα από τον οργανικό

υποκαταστάτη ή να εμπεριέχεται μεταφορά φορτίου από τα συναρμοσμένα μεταλλικά ιόντα ή τις SBUs.

2. Μεταλλικά ιόντα: Τα μέταλλα μετάπτωσης με ασύζευκτα ηλεκτρόνια μπορούν να είναι αποτελεσματικοί αποσβέστες. Ωστόσο, τα ιόντα των λανθανίδων εκπέμπουν γενικά έντονη ακτινοβολία, αλλά ασθενή από μεταπτώσεις που είναι απαγορευμένες από τους κανόνες επιλογής των ηλεκτρικών διπόλων. Η εγγύτητα σε ένα φωτοφόρο οργανικό μόριο, είτε αυτό βρίσκεται στο σκελετό είτε είναι προσροφημένο σε πόρο, μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο κεραίας (antenna effect), που σημαίνει μεταφορά της διέγερσης από το φθορισμοφόρο οργανικό μόριο στο μέταλλο, και μια έντονη αύξηση της έντασης της φωτοβολίας.
3. Προσροφημένα φωτοφόρα μόρια (lumophores): Οι νανοπόροι των MOFs προσφέρουν την δυνατότητα εγκλεισμού μορίων που προκαλούν φωταύγεια σε ένα MOF που κατά τα άλλα δεν μπορεί να εκπέμψει.
4. Δημιουργία διεγερμένου διμερούς: Οι p-p αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών συζυγιακών υποκαταστατών ή μεταξύ ενός υποκαταστάτη και ενός φιλοξενούμενου μορίου μπορούν να παράγουν ένα διεγερμένο σύμπλοκο που συνήθως εμφανίζει ευρεία εκπομπή φωτοβολίας.
5. Φωτοφόρα μόρια (lumophores) δεσμευμένα στην επιφάνεια των MOFs: αυτό αντιπροσωπεύει μια μεγάλη ανεξερεύνητη ευκαιρία για τη δημιουργία πολυλειτουργικών MOFs.



Εικόνα 12: Αναπαράσταση πιθανών τρόπων εκπομπής σε MOF όπου, μεταλλικά σύμπλοκα (μπλε οκτάεδρα) συνδέονται με οργανικούς υποκαταστάτες (κίτρινα ορθογώνια) ενώ στην κοιλότητα υπάρχει ενσωματωμένο φιλοξενούμενο μόριο (κόκκινος κύκλος).³⁴

Μια σειρά με παραδείγματα φωταύγειας από πολυμερή συναρμογής δίνεται στον ακόλουθο πίνακα (πίνακας 2). Η φωταύγεια έχει παρατηρηθεί σε στερεά κατάσταση και σε θερμοκρασία δωματίου, εκτός και αν έχει σημειωθεί κάτι διαφορετικό.⁵

Πίνακας 2: Παραδείγματα πολυμερών συναρμογής στα οποία έχουν καταγραφεί μετρήσεις φωταύγειας.⁵

Compound ^a	λ_{exc}/nm	$\lambda_{emis,max}/nm$	Color	Comment, assignment ^b
² _g [Co(2-H ₂ N-1,4-bdc)(L ¹⁷)]	300	400		Strong lum., LMCT
² _g [Co(1,4-bdc)(L ¹⁷)]	310	400		Strong lum., LMCT
² _g [Cu(PPh ₃)(L ¹⁸) ₂ ClO ₄ ·0.5CHCl ₃]	358	490	Blue	Intraligand $\pi-\pi^*$, stronger than in free L ¹⁴
² _g [Zn ₂ (SiO ₂)(1,3- or 1,4-bdc) ₄]	315	386 (1,4-bdc) 364 (1,3-bdc)		Stronger than in free bdc, LMCT
	also 338	506 (1,4-bdc)	Green	Lifetime 6.78 ms
³ _g [Zn(L ²⁴) ₂ · <i>trans</i> -2-butene]	395	430	Blue	Strong; bathochromic shift vs. HL ²⁴
³ _g [Zn(L ²⁵)]X ₂ (X = Cl, Br, I)	285	340		Lifetimes < 20 ns
³ _g [Ag(H ₂ btc) ₂] [Ag ₂ (Hbtc)]	360	460	Blue	Strong lum., LMCT
² _g [Ag ₂ (L ²⁶) ₂](ClO ₄) ₂ ·0.5MeCN)	310	398		
² _g [Ag ₂ (μ_2 -SO ₂)(L ²⁷) ₂ ·10H ₂ O]	325	398,420,443 (low temperature)		
		~415 (RT)	Blue	
² _g [Ag ₂ (NO ₂) ₂ (L ²⁷) ₂]	325	422	Blue	
² _g [Ag ₂ (L ²⁸) ₂](X) ₂ (X = NO ₂ , ClO ₄)	370	497	Blue	Strong lum.
² _g [Ag ₂ (μ_2 -L ²⁹)(μ_2 -L ³⁰) ₂ ·2H ₂ O]	312	439	Blue	Strong lum.
² _g [Ag ₂ (μ_2 -L ²⁹)(μ_2 -L ³¹) ₂ ·2H ₂ O·MeCN]	334	508		
² _g [Ag(L ³²)(MeCN)]	350	394	Blue	LMCT
² _g [Ag(SO ₂ CF ₃)(L ³³)(H ₂ O) ₂ ·0.5C ₆ H ₆]		577		Blue-shift from L ³³ lum.
² _g [Cd ₂ (btc) ₂ (H ₂ O) ₂]	220	355		Strong lum., LMCT
² _g [Cd(ino) ₂ (L ³⁴) ₂ (H ₂ O)]	314	509	Blue	Intense LMCT
² _g [Cd ₂ (btc) ₂ (dabco)(H ₂ O) ₂]	365	437		Strong lum., LMCT
² _g [Cd ₂ (Hbtc) ₂ (H ₂ O) ₂]	218	353		Strong lum., LMCT
² _g [Cd(1,4-bdc)(py)]	390	464	Blue	Strong lum., intraligand
² _g [Ph ₃ PCH ₂ Ph][Cd(bdc)Cl]·2H ₂ O]	292	474		Strong lum., LMCT
¹ _g [Au(Ph ₃ PCH=CHPPh ₂) ₂](CF ₃ CO ₂)·MeOH] and			Blue-	Strong lum., Au centered
² _g [Au(Ph ₂ (CH ₂) ₃ PPh ₂) ₂][Au(CN) ₂]·2MeOH]				
² _g [Eu(L ³⁵) ₂ (H ₂ O) ₂ ·H ₂ O]	484	420 (br) 660	Purple	$a_2^2(6p_2) \rightarrow \pi^*(d_{z^2}, d_{xy}, d_{xy})$ with $\pi^*(Ph)$ contrib.
¹ _g [Tb(O ₂ CPh) ₂ (MeOH) ₂ (H ₂ O)]	300,368	(490) 545 (587,624)	Green	Intraligand lum. from L ⁴⁴ $(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $(^3D_2 \rightarrow ^3F_2)$
³ _g [Tb ₂ (O ₂ CPh) ₄ (4,4'-bipy)]	300	(490) 545 (587,624)	Green	$(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $(^3D_2 \rightarrow ^3F_2)$ $(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $(^3D_2 \rightarrow ^3F_2)$
² _g [Tb(L ³⁵)(HL ³⁵)(H ₂ O) ₂ ·H ₂ O]	308	490,545,585,625		$(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $n = 6,5,4,3$
² _g [Tb(L ³⁵)(H ₂ O) ₄]	308	490,545,585,625		$(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $n = 6,5,4,3$
³ _g [Tb ₂ (L ³⁵)(2,2'-bipy) ₂]	308	490,545,585,625		$(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $n = 6,5,4,3$
³ _g [Tb ₂ (1,4-bdc) ₂ (H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O]				
³ _g [Tb ₂ (1,4-bdc) ₂]				
³ _g [Tb ₂ (1,4-bdc) ₂ (NH ₃) ₂ ·2NH ₃]	254	~490,545,585,625		$(^3D_2 \rightarrow ^3F_4)$, $n = 6,5,4,3$ decay const.: $k_{obs} = 1.13 \pm 0.02 \text{ ms}^{-1}$ $k_{obs} = 0.74 \pm 0.01 \text{ ms}^{-1}$ $k_{obs} = 1.00 \pm 0.01 \text{ ms}^{-1}$

^a Arbitrarily ordered by mass of metal atom. For btc, 1,3-bdc, 1,4-bdc, dabco and ino see Fig. 3; py = pyridine, 2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine. ^b LMCT = ligand to metal charge transfer.

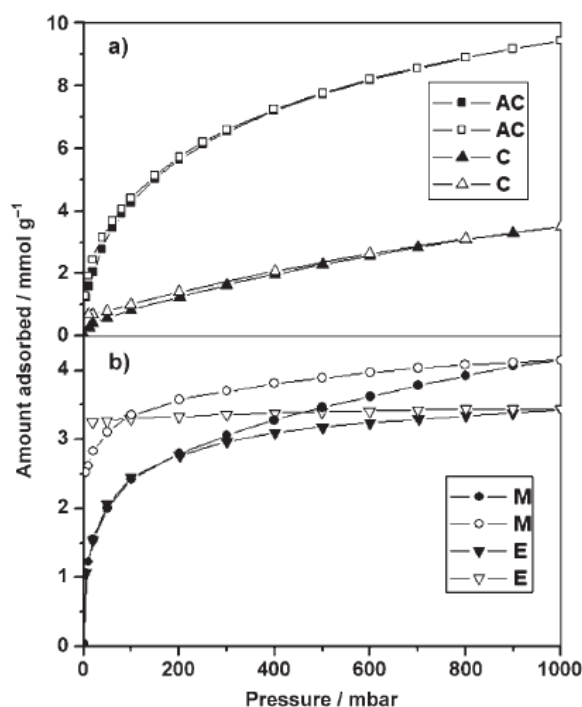
5.4 Προσρόφηση και αποθήκευση αερίων

Μια από τις τυπικές ιδιότητες των πορωδών υλικών είναι η ικανότητα για αποθήκευση των επιθυμητών ενώσεων. Επίσης, μια σημαντική τεχνολογική πρόκληση αποτελεί η ανάπτυξη μεθόδου για την αποτελεσματική αποθήκευση μορίων αερίου υδρογόνου, μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες εφαρμογές. Οι εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνεια καθώς και το ομοιόμορφο μέγεθος των πόρων καθιστούν τα MOFs ως ιδανική λύση για το θέμα αυτό.³⁵ Χάρη στη μοναδική δομή των MOFs και κυρίως λόγω της απουσίας «νεκρού» όγκου, γίνεται δυνατή η αύξηση της ογκομετρικής ειδικής αποθήκευσης αερίου σε επίπεδα ανώτερα από ότι είναι γνωστά έως τώρα. Τα αποτελέσματα μπορούν να είναι πολύ έντονα και εξαρτώνται από τον τύπο, την θερμοκρασία και την πίεση του αερίου καθώς επίσης και από το συγκεκριμένο υλικό MOF που χρησιμοποιείται.²⁸ Μια χρήσιμη στρατηγική για τη δημιουργία κατάλληλων προσροφητικών μέσων είναι η δημιουργία σταθερών δικτύων χωρίς φιλοξενούμενα μόρια στους πόρους (ενώσεις 2^{nd} γενιάς, εικόνα 10).¹

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους ίσως θα θέλαμε να αποθηκεύσουμε αέριο σε ένα υλικό, και όχι για παράδειγμα μέσα σε ένα μπουκάλι ή μια δεξαμενή. Κατ' αρχήν, είναι σχετικά συνηθισμένο να αποθηκεύεται περισσότερο αέριο σε δεδομένο όγκο στερεού απ' ότι μπορεί να αποθηκευτεί σε μια δεξαμενή ακόμα και υπό υψηλή πίεση, οδηγώντας έτσι σε αύξηση της αποθηκευτικής πυκνότητας του αερίου. Δεύτερον, μπορεί να υπάρχουν πλεονεκτήματα, όσων αφορά στην ασφάλεια, που να συνδέονται με την αποθήκευση στα στερεά, ειδικά εάν με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αποφευχθούν υψηλές πιέσεις. Τέλος, όταν κάποιες φορές χρειάζονται πολύ μικρές ποσότητες αερίων, είναι ευκολότερο να τις διαχειριστείς όταν αποθηκεύονται σε μια μικρή ποσότητα στερεών.³⁶

Γενικά, το αποθηκευμένο αέριο όταν ανακτηθεί (αφού πρώτα έχει αφεθεί για ορισμένο χρονικό διάστημα) θα πρέπει να βρίσκεται σε αξιοποιήσιμη μορφή. Επιπλέον, συχνά γίνονται πειράματα προσρόφησης αερίου ώστε να χαρακτηριστεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ενός υλικού καθώς επίσης και η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων. Τα πειράματα αυτά σαφώς και δίνουν την μέγιστη πιθανή χωρητικότητα αλλά αυτή δεν ισοδυναμεί απαραίτητα με

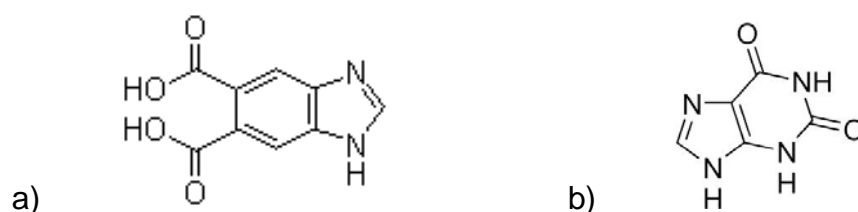
την χωρητικότητα που μπορεί όντως να χρησιμοποιηθεί. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν τα αέρια αλληλεπιδρούν έντονα με το υλικό στο οποίο αποθηκεύονται ή όταν λόγω των κινητικών επιδράσεων κάποια ποσότητα του αερίου δεν μπορεί εύκολα να ανακτηθεί αρκετά γρήγορα ώστε να είναι αξιοποιήσιμη. Τα πειράματα εκρόφησης όμως, μπορούν και παρέχουν κάποια στοιχεία για την φύση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Για παράδειγμα, μια καμπύλη ισόθερμης εκρόφησης (εικόνα 13 a) που ακολουθεί ακριβώς μια καμπύλη ισόθερμης προσρόφησης, σημαίνει ότι όλο το αέριο είναι εύκολα προσβάσιμο για περαιτέρω χρήση και ότι αλληλεπιδρά ασθενώς με το υλικό. Αντίθετα, μια μεγάλη υστέρηση μεταξύ των ισόθερμων προσρόφησης και εκρόφησης (εικόνα 13 b) δείχνει ότι η εκρόφηση του αερίου είναι λιγότερο εύκολη από ότι η προσρόφηση. Αυτό μπορεί να συμβαίνει εξαιτίας πολύ ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αερίου και αποθηκευτικού μέσου ή λόγω κινητικών αποτελεσμάτων, που σημαίνει ότι η πλήρης εκρόφηση δεν επιτυγχάνεται. Αυτή η υστέρηση παρ' όλα αυτά δεν αποτελεί πάντα πρόβλημα και στην πραγματικότητα μπορεί να οδηγήσει σε ένα πολλά υποσχόμενο αποθηκευτικό υλικό.³⁶



Εικόνα 13: Ισοθερμικές καμπύλες προσρόφησης (μαύρα σύμβολα)/εκρόφησης (άσπρα σύμβολα) υδρογόνου σε διάφορα υλικά με C και σε MOFs, στους 77K και έως 1000 mbar. a) μικρή έως μηδαμινή υστέρηση για τα υλικά AC και C. b) σημαντική υστέρηση για τα E και M. Το AC είναι ένα ενεργό υλικό άνθρακα ενώ τα C, E και M είναι μεταλλο-οργανικά δίκτυα με βάση το νικέλιο.³⁶

6. Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν, να αναπτυχθούν νέα πορώδη πολυμερή συναρμογής βασισμένα σε υποκαταστάτες όπως τροποποιημένα ιμιδαζόλια και παράγωγα πουρινών, με στόχο την μελέτη της προσροφητικής τους ικανότητας σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Η εκλεκτική δέσμευση του CO_2 είτε από μίγμα απαιριών καύσης (μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας βασισμένες σε ορυκτά καύσιμα πετρέλαιο-λιγνίτης), είτε από μίγμα φυσικού αερίου (CO_2/CH_4), αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα στις μέρες μας εξαιτίας του φαινομένου του θερμοκηπίου και την επίπτωση στην αλλαγή του κλίματος. Λόγω της όξινης φύσης του CO_2 , αναμένεται πως πορώδη υλικά με βασικές κατά Lewis θέσεις, θα εμφανίζουν σημαντικά αυξημένη προσρόφηση και ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένοι οργανικοί υποκαταστάτες (εικόνα 14) οι οποίοι διαθέτουν βασικές θέσεις εξαιτίας των ατόμων αζώτου. Πολύ πρόσφατα, ο Rosi και οι συνεργάτες του³⁷ έδειξαν ότι ένα νέο MOF βασισμένο στην αδενίνη εμφανίζει σημαντική προσρόφηση CO_2 .



Εικόνα 14: a) benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (**L1**), b) xanthine (**L2**).

Έπειτα από έναν σημαντικό αριθμό πειραμάτων επιτεύχθηκε η ανάπτυξη δύο νέων πολυμερών συναρμογής βασισμένα στον υποκαταστάτη benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid τα οποία όμως δεν είναι πορώδη. Παρόλα αυτά εμφανίζουν ιδιαίτερα δομικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Στην περίπτωση των παραγώγων των πουρινών ως υποκαταστάτες, εκτελέστηκε πληθώρα πειραμάτων από τα οποία προέκυψε κρυσταλλικό μοριακό στερεό στο σύστημα $\text{Zn/L2/ethylenediamine}$. Η περιορισμένη διαλυτότητα των συγκεκριμένων πουρινών αποτέλεσε σημαντικό ανασταλτικό παράγοντα.

Βιβλιογραφία

- (1) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43*, 2334.
- (2) Yang, P. *The chemistry of nanostructured materials*; World Scientific: New Jersey London, 2003.
- (3) Ferey, G. *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 191.
- (4) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1477.
- (5) Janiak, C. *Dalton T* **2003**, 2781.
- (6) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1257.
- (7) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H. L.; Chen, B. L.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Accounts Chem Res* **2001**, *34*, 319.
- (8) Ferey, G. *Dalton T* **2009**, 4400.
- (9) Rao, C. N. R.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43*, 1466.
- (10) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 4670.
- (11) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew Chem Int Edit* **1998**, *37*, 1460.
- (12) Chen, B. L.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2001**, *291*, 1021.
- (13) Burrows, A. D.; Cassar, K.; Friend, R. M. W.; Mahon, M. F.; Rigby, S. P.; Warren, J. E. *Crystengcomm* **2005**, *7*, 548.
- (14) Tanaka, D.; Kitagawa, S. *Chem Mater* **2008**, *20*, 922.
- (15) Huang, X. C.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 13218.
- (16) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1294.
- (17) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Micropor Mesopor Mat* **2004**, *73*, 3.
- (18) Forster, P. M.; Burbank, A. R.; Livage, C.; Ferey, G.; Cheetham, A. K. *Chem Commun* **2004**, 368.
- (19) Forster, P. M.; Stock, N.; Cheetham, A. K. *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 7608.
- (20) Stock, N.; Bein, T. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 1384.
- (21) Kitagawa, S.; Kondo, M. *B Chem Soc Jpn* **1998**, *71*, 1739.
- (22) Kitagawa, S.; Uemura, K. *Chem Soc Rev* **2005**, *34*, 109.
- (23) Cho, S. H.; Ma, B. Q.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem Commun* **2006**, 2563.
- (24) Kitaura, R.; Onoyama, G.; Sakamoto, H.; Matsuda, R.; Noro, S.; Kitagawa, S. *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43*, 2684.
- (25) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 13850.
- (26) Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Mulfort, K. L.; Hawthorne, M. F.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T. *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 12680.
- (27) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1450.
- (28) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1284.
- (29) Kurmoo, M. *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 1353.
- (30) MasPOCH, D.; Ruiz-Molina, D.; Veciana, J. *J Mater Chem* **2004**, *14*, 2713.

- (31) Pardo, E.; Ruiz-Garcia, R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lescouezec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton T* **2008**, 2780.
- (32) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. *J Phys-Condens Mat* **2008**, 20.
- (33) Bauer, C. A.; Timofeeva, T. V.; Settersten, T. B.; Patterson, B. D.; Liu, V. H.; Simmons, B. A.; Allendorf, M. D. *J Am Chem Soc* **2007**, 129, 7136.
- (34) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem Soc Rev* **2009**, 38, 1330.
- (35) Ma, S. Q.; Zhou, H. C. *Chem Commun* **2010**, 46, 44.
- (36) Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew Chem Int Edit* **2008**, 47, 4966.
- (37) An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L. *J Am Chem Soc* **2010**, 132, 38.

Β΄ Μέρος

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Υλικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

1.1 Σύνθεση της ένωσης με χημικό τύπο $[MnC_9N_2O_5H_6]$ ($[MnL1H_2O]$, ένωση 1, όπου $L1 = \text{benzimidazole-5,6-dicarboxylate}$).

Σε γυάλινο δοχείο διαλύονται 20mg benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (0,097mmol) σε 3ml DMF με την βοήθεια υπερήχων (το διάλυμα παραμένει ωστόσο θολό). Έπειτα, προστίθενται στο διάλυμα 12mg Guanidine Nitrate (0,097mmol) και 72mg $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,291mmol) και αφού ανακινηθεί καλά γίνεται διαυγές. Στη συνέχεια προστίθενται 3ml H_2O , ακολουθεί ανακίνηση και το διάλυμα μπαίνει στον φούρνο στους $110^\circ C$ για 24 ώρες περίπου. Παρατηρείται ότι αρχικά το διάλυμα θολώνει αλλά ξαναγίνεται διαυγές έπειτα από 30-40 λεπτά. Την επόμενη μέρα παρατηρείται σχηματισμός διάφανων κυβικών κρυστάλλων σε απόδοση πάνω από 70%, οι οποίοι ήταν κατάλληλοι για πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

1.2 Σύνθεση των ενώσεων με χημικό τύπο $[CoC_9O_5N_2H_6]$ ($[CoL1H_2O]$, ένωση 2A) και $[CoC_9O_6N_2H_8]$ ($[CoL1(H_2O)_2]$, ένωση 2B).

Σε γυάλινο δοχείο διαλύονται 20mg benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (0,097mmol) σε 3ml DMF με την βοήθεια υπερήχων. Έπειτα, προστίθενται στο διάλυμα 24mg Guanidine Nitrate (0,194mmol) και 28mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,097mmol). Τέλος, προστίθενται 3ml H_2O , ακολουθεί ανακίνηση και το διάλυμα μπαίνει στον φούρνο στους $110^\circ C$ για 24 ώρες περίπου. Την επόμενη μέρα παρατηρείται σχηματισμός μπλε κρυστάλλων σε απόδοση πάνω από 70%, καθώς επίσης και μικρή ποσότητα κόκκινων, οι οποίοι ήταν κατάλληλοι για πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

1.3 Σύνθεση της ένωσης με χημικό τύπο $[ZnC_{14}O_4N_{12}H_{22}]$ ($[Zn(en)_2L2]L2$), ένωση 3, όπου $L2 = \text{Xanthine}$)

Σε γυάλινο δοχείο διαλύονται 59mg $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,1971mmol) σε 3ml DMF και στη συνέχεια προστίθενται 10 σταγόνες αιθυλενοδιαμίνης. Έπειτα, σε αυτό προστίθεται διάλυμα 20mg xanthine (0,1314mmol) σε 9ml DMF και

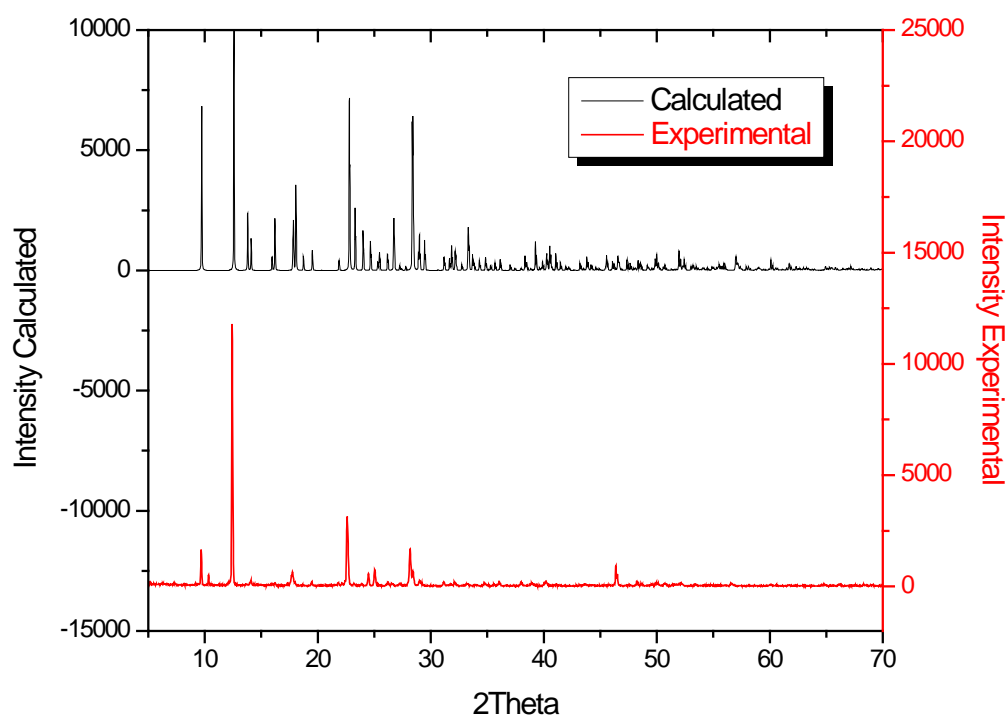
80 σταγόνες αιθυλενοδιαμίνης και αφού τα δύο διαλύματα αναμιχθούν, το δοχείο μπαίνει στον φούρνο στους 95°C για 24 ώρες περίπου. Την επόμενη μέρα παρατηρείται σχηματισμός διάφανων κρυστάλλων σε απόδοση πάνω από 70%, οι οποίοι ήταν κατάλληλοι για πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Συζήτηση Αποτελεσμάτων

2.1 Πολυμερές Συναρμογής με χημικό τύπο $[MnC_9N_2O_5H_6]$ ($[MnL1H_2O]$, ένωση 1, όπου L1= benzimidazole-5,6-dicarboxylate).

Μετά το πέρας της αντίδρασης του $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ με τον οργανικό υποκαταστάτη benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (L1) και το Guanidine Nitrate (GN) σε αναλογία 3:1:1 αντίστοιχα, παρατηρείται σχηματισμός μικρών άχρωμων κύβων. Οι κρυσταλλικοί αυτοί κύβοι (blocks) ήταν κατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων-Χ σε μονοκρύσταλλο. Στην εικόνα 15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης. Από την σύγκριση του θεωρητικού διαγράμματος (μαύρο χρώμα) με το διάγραμμα που προκύπτει πειραματικά για την ένωση (κόκκινο χρώμα), είναι φανερό ότι η ένωση 1 είναι σε καθαρή μορφή. Οι παρατηρούμενες διαφορές στις σχετικές εντάσεις οφείλονται στον προτιμητέο προσανατολισμό του δείγματος κατά την λήψη του διαγράμματος περίθλασης. Αποφεύχθηκε να κονιοποιηθεί το δείγμα προς αποφυγή καταστροφής της δομής.



Εικόνα 15: Διαγράμματα ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης του πολυμερούς συναρμογής $[MnL1(H_2O)]_n$. Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται το θεωρητικό διάγραμμα όπως αυτό υπολογίζεται από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και με κόκκινο χρώμα είναι το διάγραμμα σε δείγμα σκόνης της ένωσης 1, όπως προκύπτει πειραματικά.

Η ανάλυση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων δείχνει ότι πρόκειται για δισδιάστατο (φυλλόμορφο) πολυμερές συναρμογής (2D) με χημικό τύπο $[\text{MnC}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_6]$. Η ένωση **1** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με σταθερές κυψελίδας $a = 9.4059(19) \text{ \AA}$, $b = 7.0130(14) \text{ \AA}$, $c = 14.559(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 104.87(2)^\circ$ και $\gamma = 90.00^\circ$. Στον πίνακα 3 συνοψίζονται τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ στον πίνακα 4 δίνονται χαρακτηριστικά μήκη δεσμών. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο παράρτημα κρυσταλλογραφικών δεδομένων.

Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση **1** στους 293(2) K.

Empirical formula	$\text{MnC}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_6$
Formula weight	277.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 9.4059(19) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 7.0130(14) \text{ \AA}$, $\beta = 104.87(2)^\circ$ $c = 14.559(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$928.2(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.969 g/cm^3
Absorption coefficient	1.434 mm^{-1}
F(000)	548
Crystal size	$x \times x \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	3.17 to 35.10°
Index ranges	$-15 \leq h \leq 7$, $-11 \leq k \leq 7$, $-22 \leq l \leq 23$
Reflections collected	6180
Independent reflections	3493 [$R_{\text{int}} = 0.0559$]
Completeness to $\theta = 35.10^\circ$	85%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	3493 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	1.082
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	$R_{\text{obs}} = 0.0465$, $wR_{\text{obs}} = 0.1337$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.0697$, $wR_{\text{all}} = 0.1654$
Largest diff. peak and hole	0.773 and $-0.756 \text{ e. \AA}^{-3}$

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR = \frac{\{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)]^2\}^{1/2}}{\sum [w(|F_o|^4)]^{1/2}} \text{ and calc } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1036P)^2 + 0.5988P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

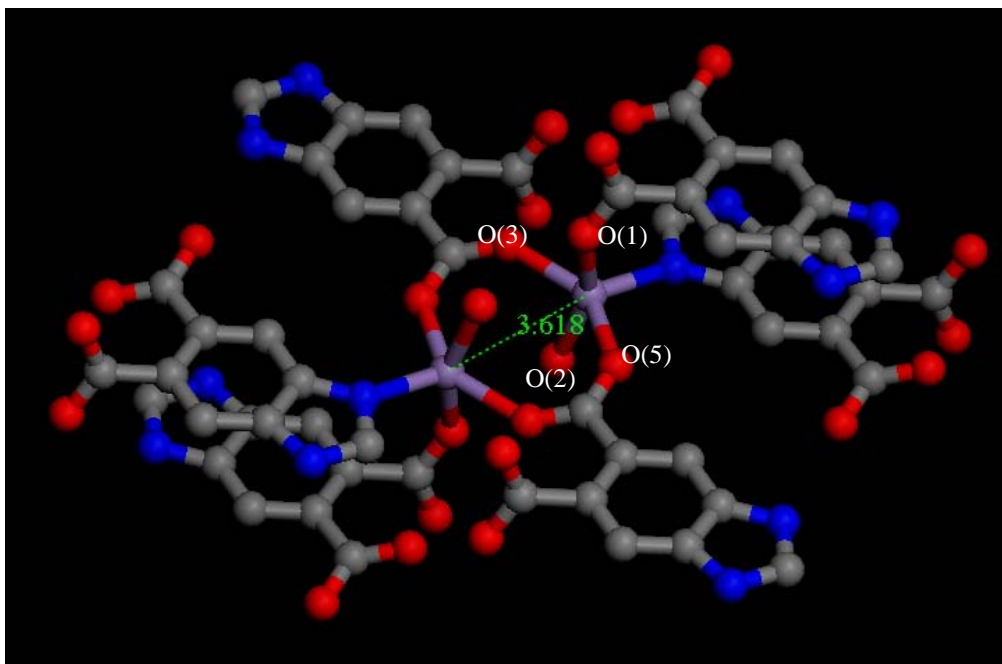
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών [Å] για την ένωση **1** στους 293(2) Κ με υπολογισμένες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Δεσμός	Αποστάσεις (Å)
Mn(1)-O(5)	2.070(2)
Mn(1)-O(3)#1	2.112(2)
Mn(1)-O(1)	2.157(2)
Mn(1)-N(1)	2.170(2)
Mn(1)-O(2)	2.174(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1# x+1,y,z 2# x-1,y,z 3# -x+1,-y+2,-z 4# -x+1,-y+1,-z

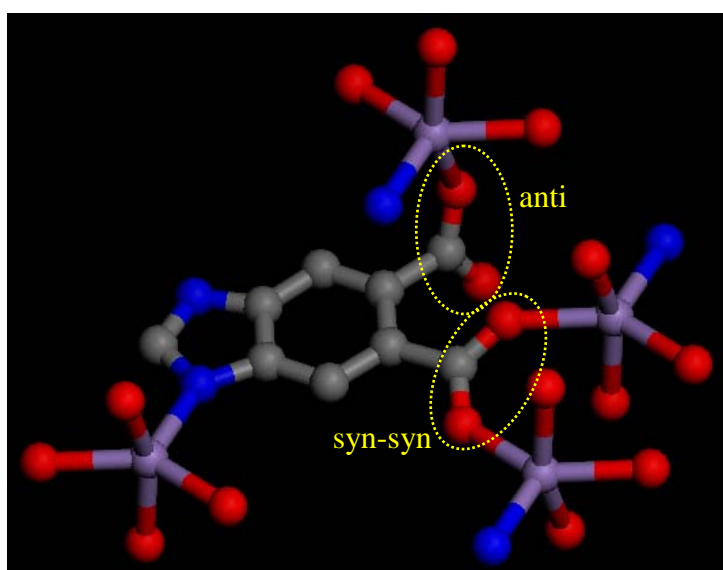
Λαμβάνοντας υπόψη τα μήκη των δεσμών Mn-O (ανάλυση BVS, Bond Valence Sums), φαίνεται καθαρά ότι τα κατιόντα μαγγανίου είναι δισθενή. Ο αριθμός ένταξης είναι πέντε και η σχετική γεωμετρία μπορεί να περιγραφεί είτε ως παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα είτε ως παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα (εικόνα 16). Σύμφωνα με τους Addison και Rao³⁸ σε τέτοιες περιπτώσεις μπορούμε να εφαρμόσουμε την γεωμετρική παράμετρο τ την οποία όρισαν ως έναν δείκτη του βαθμού τριγωνικότητας. Σε περίπτωση γεωμετρίας τέλειας τετραγωνικής πυραμίδας η τιμή του δείκτη είναι μηδέν, ενώ γίνεται μονάδα για γεωμετρία τέλειας τριγωνικής διπυραμίδας. Συγκεκριμένα, ορίζεται $\tau = (\beta - \alpha) / 60$ όπου $O(1)MnO(2) = 157,505^\circ = \beta$ και $O(3)MnO(5) = 139,619^\circ = \alpha$ και έχουμε ως αποτέλεσμα, $\tau = 0,2981$. Επομένως η γεωμετρία ένταξης των κατιόντων Mn^{2+} περιγράφεται ως παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα.

Κάθε Mn^{2+} συναρμόζεται με τέσσερις διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες **L1** και ένα μόριο H_2O . Πιο συγκεκριμένα, στις ισημερινές θέσεις συναρμόζονται τρεις οργανικοί υποκαταστάτες, από τους οποίους οι δύο μέσω των καρβοξυλικών ομάδων, ενώ ο τρίτος από άζωτο του ιμιδαζολικού δακτυλίου (πρωτονιωμένος). Οι δύο αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται η μία από το H_2O και η άλλη από τον τέταρτο οργανικό υποκαταστάτη μέσω της καρβοξυλικής ομάδας. Τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.



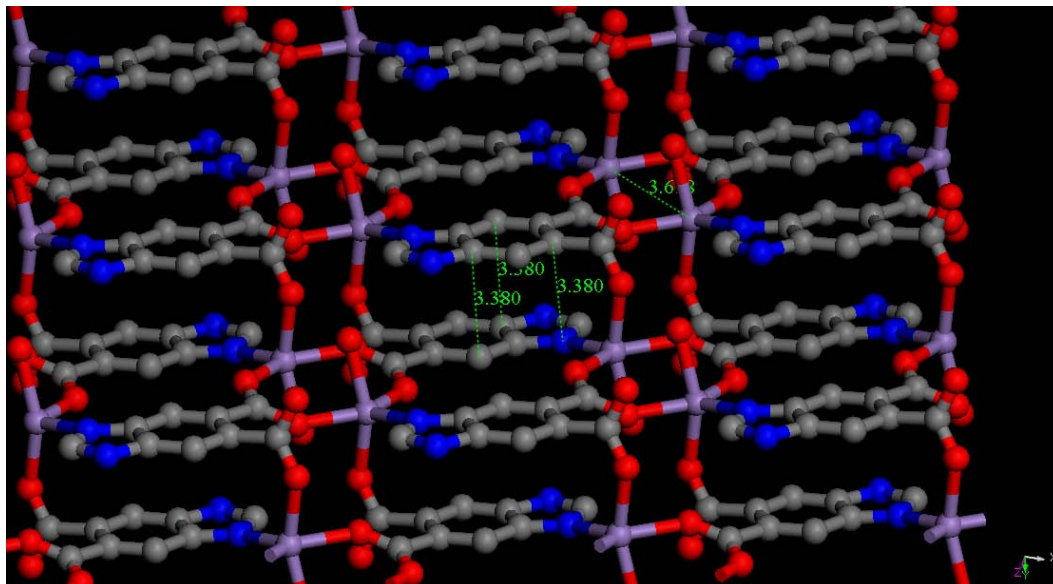
Εικόνα 16: Απεικόνιση περιβάλλοντος συναρμογής ενός διμερούς κατιόντων Mn^{2+} .

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 16, τα ιόντα μαγγανίου σχηματίζουν διμερή τα οποία βρίσκονται σε απόσταση 3,618 Å μεταξύ τους. Για κάθε υποκαταστάτη, η μια καρβοξυλική ομάδα γεφυρώνει με *syn-syn* διαμόρφωση δύο Mn^{2+} και η άλλη συναρμόζεται μονοδοντικά με *anti* διαμόρφωση σε Mn^{2+} γειτονικού διμερούς (εικόνες 17, 18), σχηματίζοντας ένα ουδέτερο διδιάστατο (2D) πλέγμα (εικόνες 19, 20).



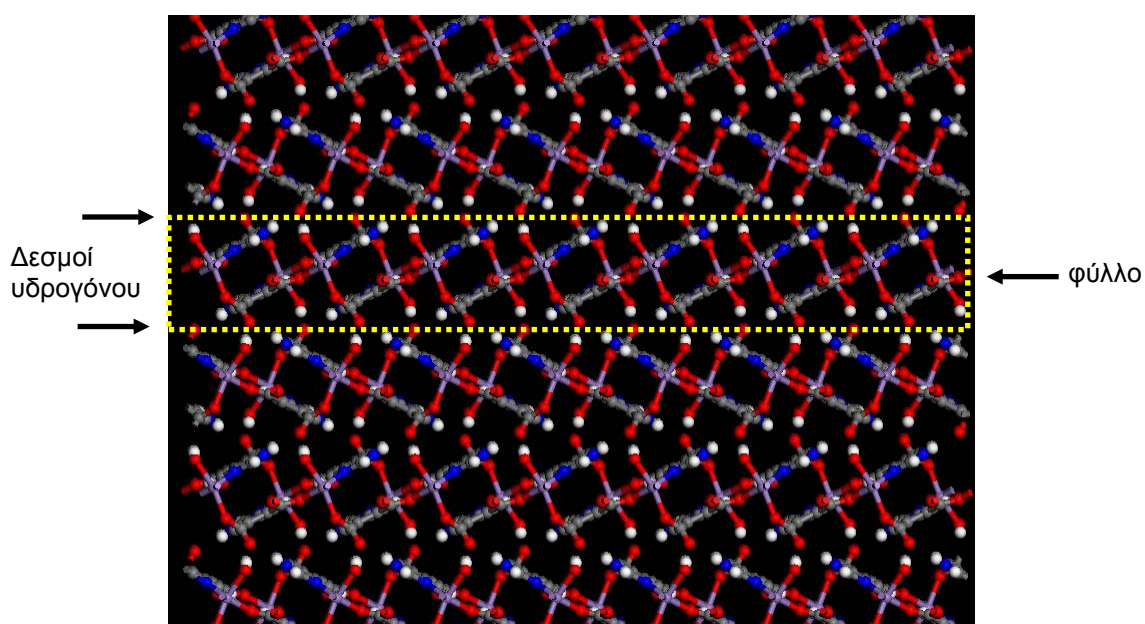
Εικόνα 17: Απεικόνιση του περιβάλλοντος συναρμογής του οργανικού υποκαταστάτη **L1** στην ένωση **1**. Στους κύκλους τονίζεται η *syn-syn* και *anti*- διαμόρφωση των καρβοξυλικών ομάδων που συναρμόζονται στα κατιόντα Mn^{2+} .

Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής είναι ότι οι οργανικοί υποκαταστάτες τοποθετούνται ο ένας πάνω από τον άλλο, με αντίθετη κατεύθυνση μεταξύ τους και σε απόσταση 3,380 Å, υποδηλώνοντας την ύπαρξη π-π αλληλεπιδράσεων (εικόνα 18).

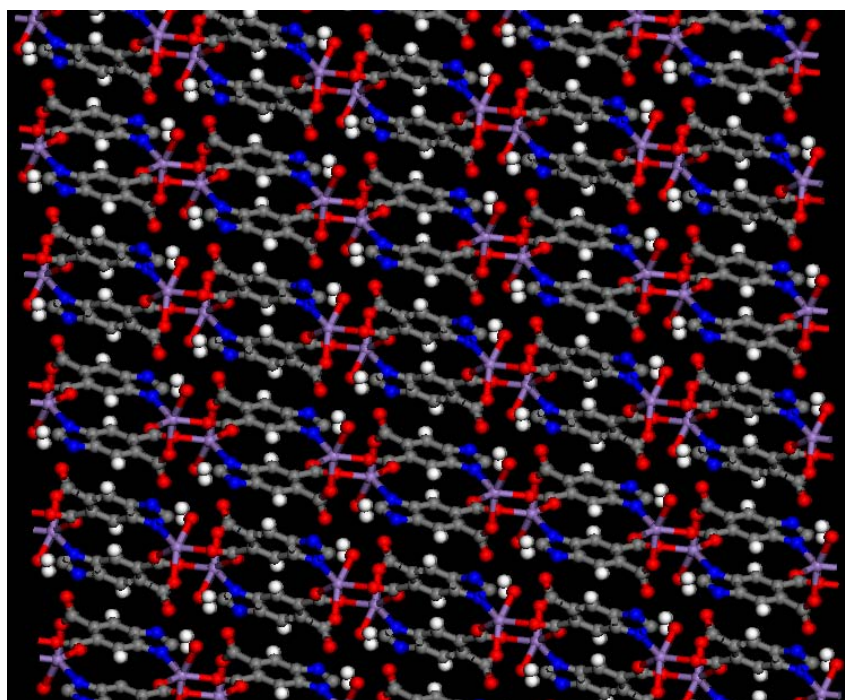


Εικόνα 18: Αποστάσεις μεταξύ οργανικών υποκαταστατών L1.

Στις εικόνες που ακολουθούν (εικόνες 19, 20) φαίνεται η πολυμερική δομή της ένωσης 1 και παρατηρείται ότι σχηματίζονται φύλλα (2D) που εκτείνονται στο επίπεδο ab. Τα φύλλα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ του μονοδοντικού O ενός φύλλου με υδρογόνο του συναρμοσμένου μορίου H₂O σε διπλανό φύλλο (εικόνα 20).

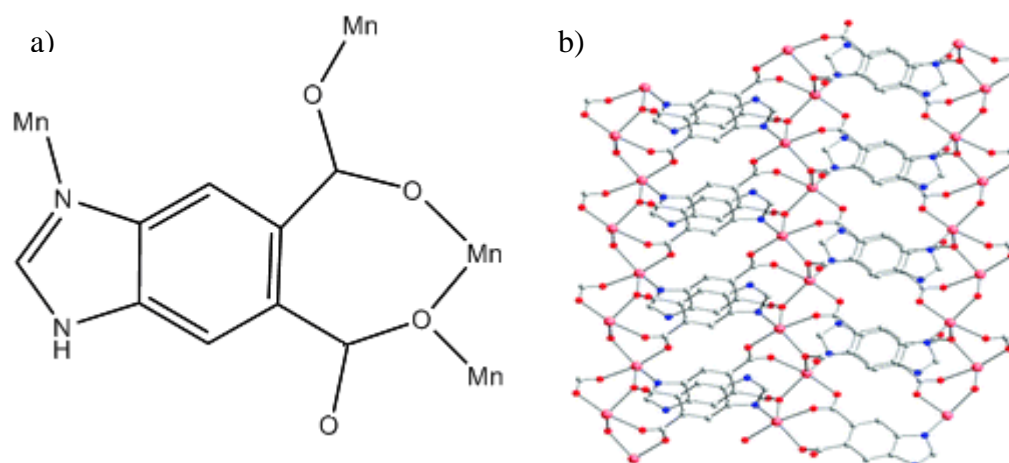


Εικόνα 19: Απεικόνιση των φύλλων της ένωσης 1 κατά τον άξονα a.



Εικόνα 20: Απεικόνιση των φύλλων της ένωσης **1** κατά τον άξονα b.

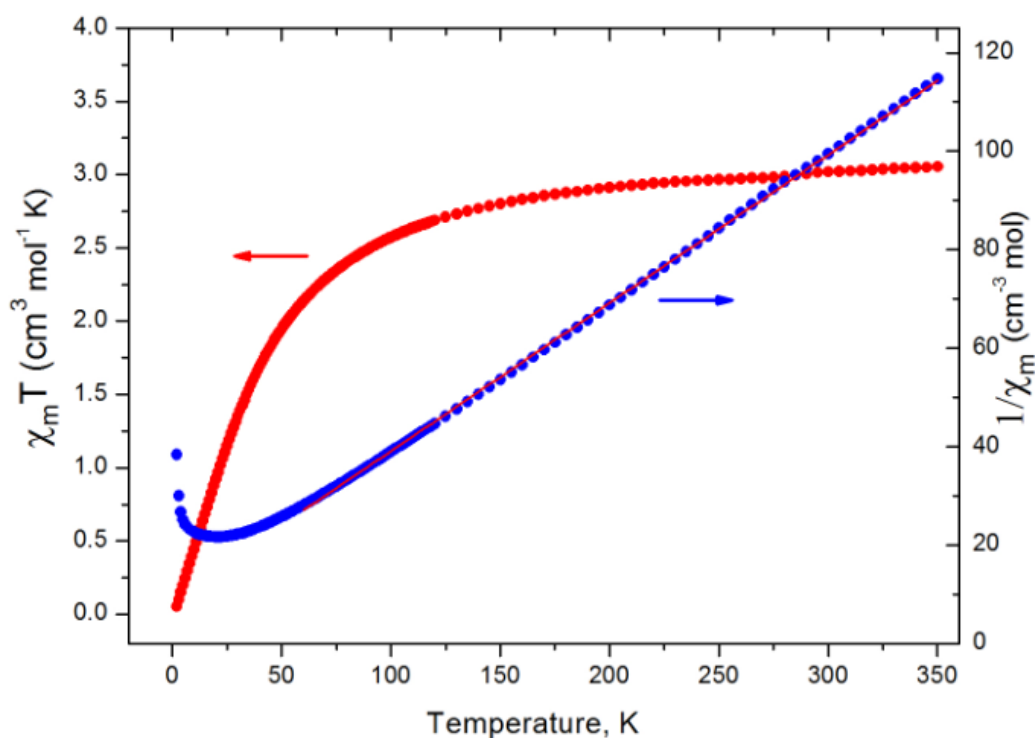
Αξίζει να σημειωθεί ότι με τον ίδιο υποκαταστάτη στο ίδιο σύστημα οι Wei, Yu και Wu³⁹ συνέθεσαν ένα παρόμοιο, δισδιάστατο (2D) πολυμερές συναρμογής, όπου επίσης τα κατιόντα Mn^{2+} εμφανίζουν αριθμό συναρμογής πέντε (εικόνα 21b). Παρόλα αυτά, υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο ενώσεων, η οποία έγκειται στο ότι στην ένωσή τους, οι δύο καρβοξυλικές ομάδες συναρμόζονται στο ίδιο κατιόν Mn^{2+} καθώς επίσης και μια καρβοξυλομάδα συνδέεται με διαμόρφωση *syn-anti* από το ίδιο άτομο οξυγόνου (εικόνα 21a). Το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός αλυσίδων κατιόντων Mn^{2+} και όχι διμερή, όπως συμβαίνει στην ένωση **1**.



Εικόνα 21: a) Απεικόνιση περιβάλλοντος συναρμογής του οργανικού υποκαταστάτη **L1** και b) πολυμερική δομή 2D, των Wei, Yu και Wu.³⁹

Μαγνητικές Μετρήσεις

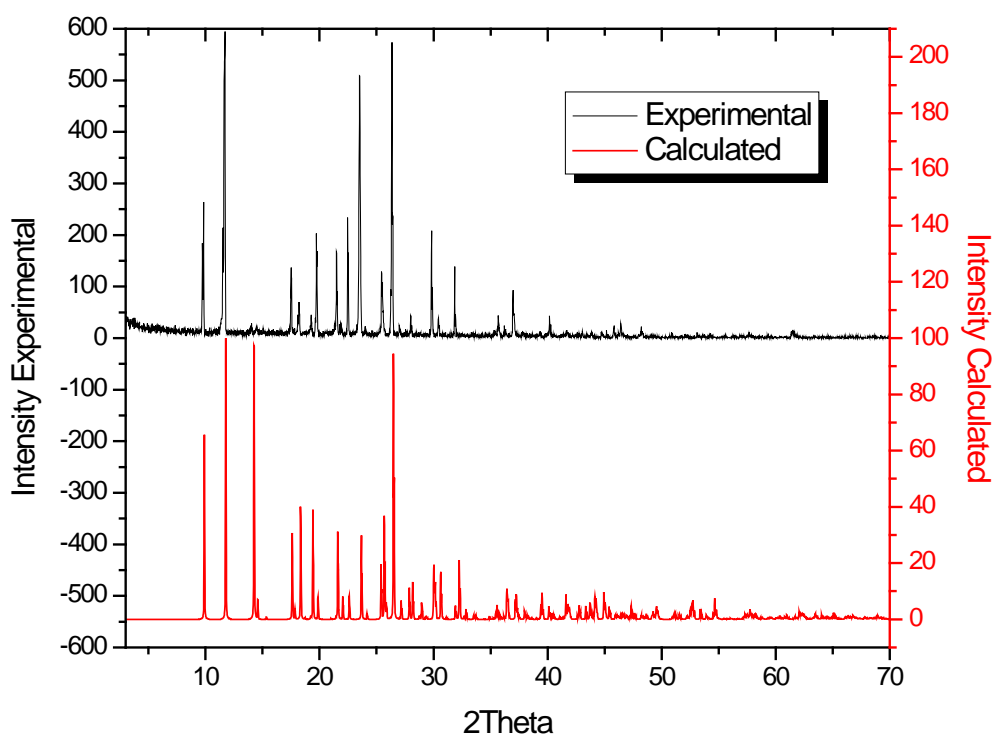
Με στόχο την διερεύνηση των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης **1**, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περιοχή 2-300K σε σύστημα MPMS XL5 (Quantum Design). Στην εικόνα 22 φαίνεται η εξάρτηση της τιμής του μεγέθους $\chi_m T$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε σταθερό μαγνητικό πεδίο 500 Oe. Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των μετρήσεων Zero Field Cooled (ZFC) και Field Cooled (FC). Η τιμή στους 300 K είναι $3.02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, η οποία είναι αρκετά μικρότερη από την τιμή $4.37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ που αντιστοιχεί σε ένα μη-αλληλεπιδρών, υψηλού spin κατιόν Mn^{2+} ($g=2$, $S=5/2$), υποδηλώνοντας αντισιδερομαγνητική αλληλεπίδραση στην ένωση **1**. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι το $\chi_m T$ μειώνεται συνεχώς με ελάττωση της θερμοκρασίας, φθάνοντας την τιμή $0.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Η γραφική παράσταση του μεγέθους $1/\chi_m$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, υπακούει ικανοποιητικά στον νόμο Curie-Weiss ($\chi=C/(T-\theta)$), σχεδόν σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή (ευθεία γραμμή), με τιμή της σταθεράς Weiss (ή αλλιώς θερμοκρασίας Curie) $\theta=-30 \text{ K}$ και της σταθεράς Curie $C=3.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.



Εικόνα 22: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μεγέθους $\chi_m T$ στην ένωση **1** σε σταθερό μαγνητικό πεδίο 500 Oe.

2.2 Πολυμερή Συναρμογής με χημικό τύπο $[\text{CoC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6]$ ($[\text{CoL1H}_2\text{O}]$, ένωση **2A**) και $[\text{CoC}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_8]$ ($[\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})_2]$, ένωση **2B**).

Μετά το πέρας της αντίδρασης του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με τον οργανικό υποκαταστάτη benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (**L1**) και το Guanidine Nitrate (GN) σε αναλογία 1:1:2 αντίστοιχα, παρατηρείται σχηματισμός μπλε (ένωση **2A**) καθώς και μικρή ποσότητα κόκκινων κρυστάλλων (ένωση **2B**). Οι κρύσταλλοι (blocks) ήταν κατάλληλοι για πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ. Στην εικόνα 23 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακτίνων-Χ δείγματος σκόνης για την ένωση **2A**. Από την σύγκριση του θεωρητικού διαγράμματος (κόκκινο χρώμα) με το διάγραμμα που προκύπτει πειραματικά για την ένωση (μαύρο χρώμα), είναι φανερό ότι βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία.



Εικόνα 23: Διαγράμματα ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης της ένωσης **2A**. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το θεωρητικό διάγραμμα όπως αυτό υπολογίζεται από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και με μαύρο χρώμα είναι το διάγραμμα σε δείγμα σκόνης της ένωσης, όπως προκύπτει πειραματικά.

Η ανάλυση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων της ένωσης **2A** δείχνει ότι πρόκειται για τρισδιάστατο πολυμερές συναρμογής, (3D), με χημικό τύπο $\text{CoC}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6$ ($[\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})]$). Η ένωση κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα $P2_1/n$ με σταθερές κυψελίδας $a = 6.3859(5) \text{ \AA}$, $b = 8.2784(5) \text{ \AA}$, $c =$

17.9865(13) Å, $\alpha = 90.00$, $\beta = 96.617(6)$ και $\gamma = 90.00$. Στον πίνακα 5 συνοψίζονται τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ στον πίνακα 6 δίδονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο σχετικό παράρτημα.

Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση **2A** στους 100(2) K.

Empirical formula	CoC ₉ O ₅ N ₂ H ₆
Formula weight	281.09
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>
Unit cell dimensions	a = 6.3859(5) Å, $\alpha = 90.00^\circ$ b = 8.2784(5) Å, $\beta = 96.617(6)^\circ$ c = 17.9865(13) Å, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	944.52(12) Å ³
Z	12
Density (calculated)	1.955 g/cm ³
Absorption coefficient	1.828 mm ⁻¹
F(000)	552
Crystal size	0.33 x 0.26 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	3.36 to 34.82°
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	9132
Independent reflections	3989 [R _{int} = 0.0357]
Completeness to $\theta = 34.82^\circ$	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3989 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	R _{obs} = 0.0543, wR _{obs} = 0.1381
R indices (all data)	R _{all} = 0.0683, wR _{all} = 0.1489
Largest diff. peak and hole	0.861 and -1.402 e.Å ⁻³

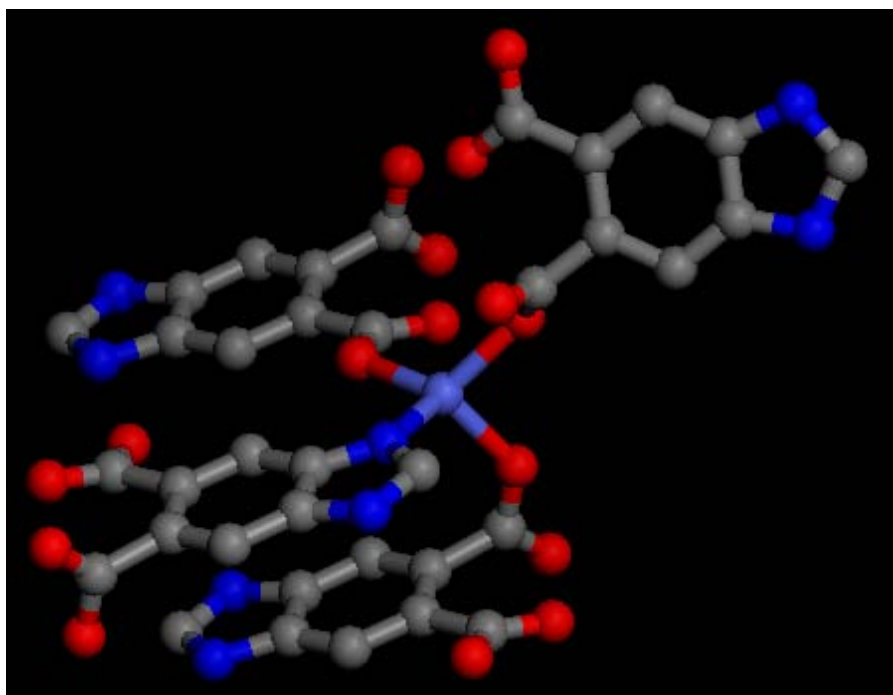
R = $\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, wR = $\{\frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]}\}^{1/2}$ and calc w = $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0834P)^2 + 1.0526P]$ where P = $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών [Å] για την ένωση **2A** στους 100(2) Κ με υπολογισμένες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Δεσμός	Αποστάσεις (Å)
Co(1)-O(1)	1.9360(19)
Co(1)-O(2)	1.9634(18)
Co(1)-O(3)	1.9754(19)
Co(1)-N(1)	2.014(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1# -x+1/2+1,y+1/2,-z+1/2 2# -x+1/2+1,y-1/2,-z+1/2
3# x-1/2,-y+3/2,z-1/2 4# -x+2,-y+2,-z 5# x+1/2,-y+3/2,z+1/2

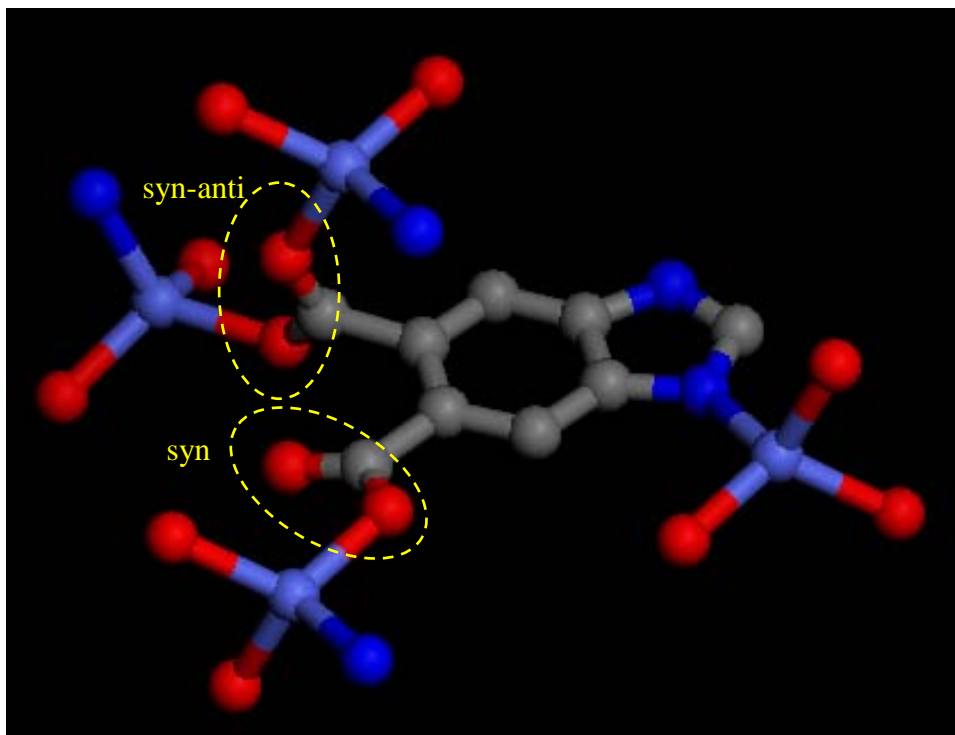
Τα κατιόντα Co^{2+} της ένωσης **2A** είναι τετραεδρικά ενταγμένα όπως φαίνεται και στην εικόνα 24. Το μπλε χρώμα της ένωσης είναι χαρακτηριστικό του Co^{2+} σε τετραεδρική γεωμετρία⁴⁰. Πιο συγκεκριμένα το κάθε Co^{2+} συναρμόζεται με τέσσερις διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες **L1**. Οι τρεις από αυτούς συναρμόζονται μέσω των καρβοξυλικών ομάδων, ενώ ο τέταρτος μέσω του αζώτου του ιμιδαζολικού δακτυλίου (πρωτονιομένος). Τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών παρουσιάζονται στον πίνακα 6.



Εικόνα 24: Απεικόνιση του περιβάλλοντος συναρμογής των κατιόντων κοβαλτίου στην ένωση **2A**.

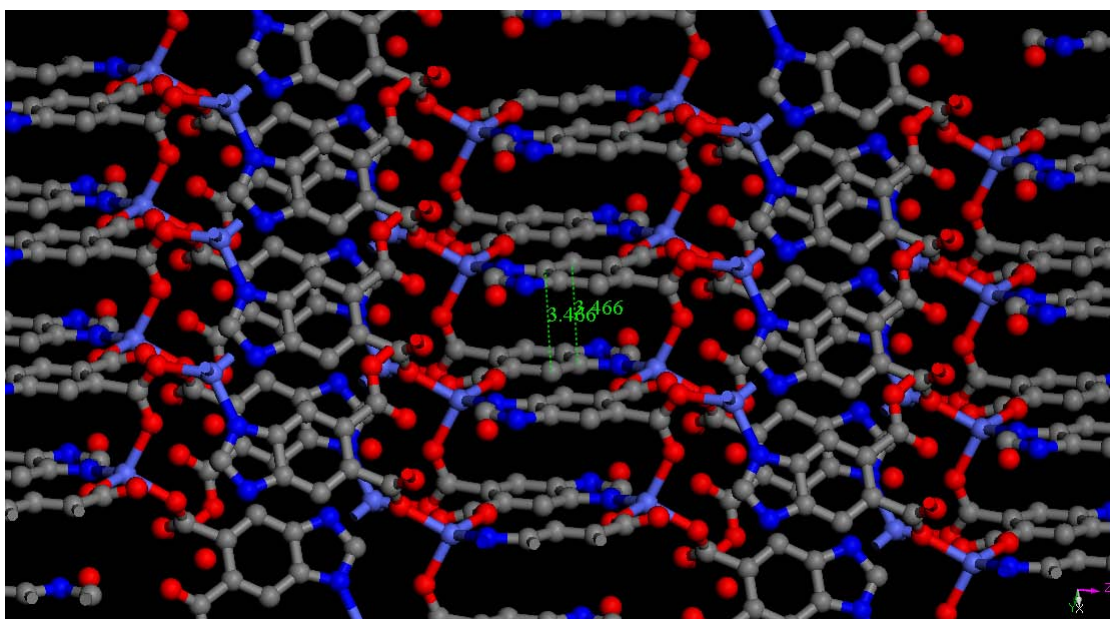
Σε κάθε οργανικό υποκαταστάτη, η μια καρβοξυλική ομάδα γεφυρώνει με διαμόρφωση *syn-anti*, δύο διαφορετικά κατιόντα Co^{2+} , ενώ η δεύτερη συναρμόζεται μονοδοντικά με *syn*- διαμόρφωση με ένα τρίτο κατιόν Co^{2+}

(εικόνα 25). Το μη-πρωτονιομένο άζωτο του ιμιδαζολικού δακτυλίου συναρμόζεται με ένα τέταρτο κατιόν Co^{2+} . Με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται ένας τρισδιάστατος ουδέτερος σκελετός που φαίνεται στις εικόνες 26 και 27 παρακάτω.



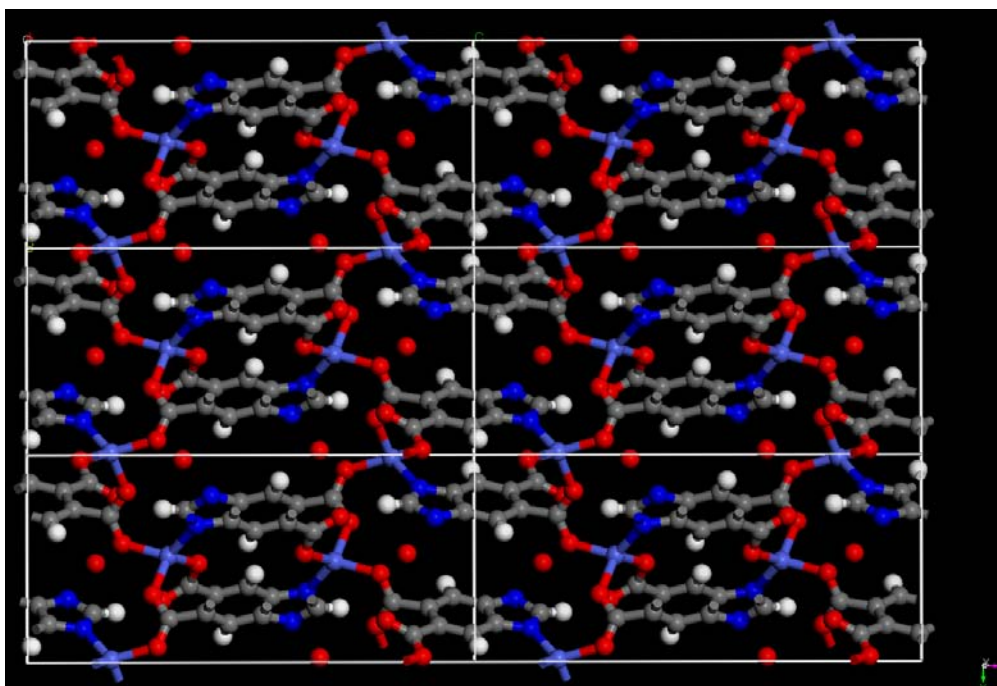
Εικόνα 25: Απεικόνιση του περιβάλλοντος συναρμογής του οργανικού υποκαταστάτη **L1** στην ένωση **2A**.

Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής είναι ότι οι οργανικοί υποκαταστάτες τοποθετούνται ο ένας πάνω από τον άλλο σε αντίθετη κατεύθυνση μεταξύ τους και σε απόσταση $3,466 \text{ \AA}$, υποδηλώνοντας π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων (εικόνα 26).



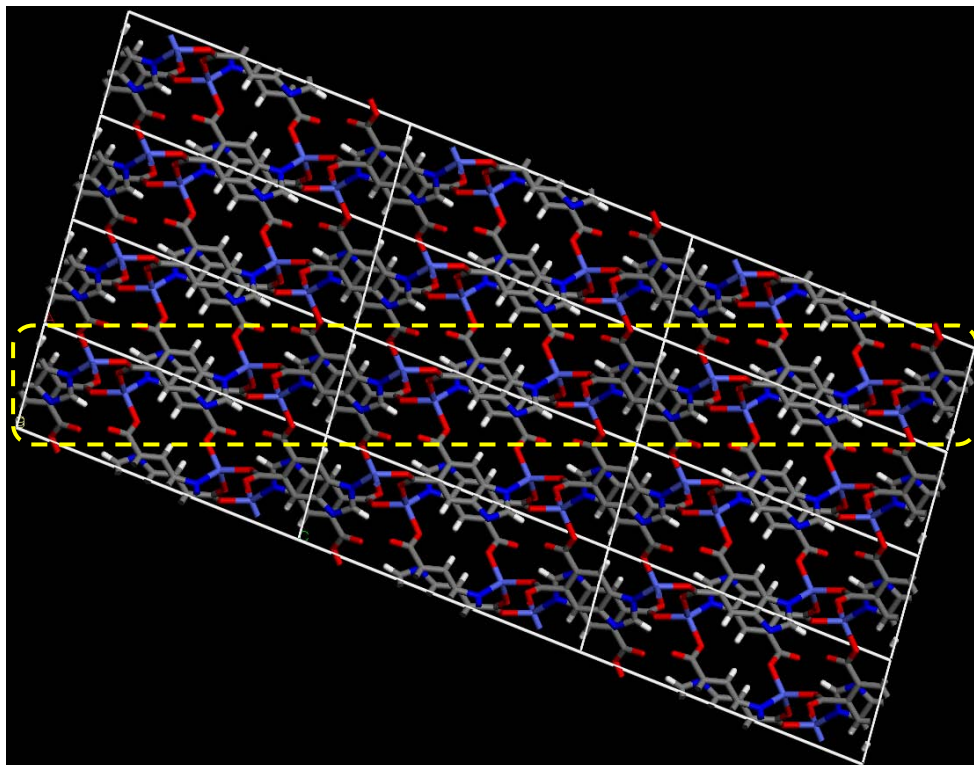
Εικόνα 26: Αλληλεπιδράσεις π-π μεταξύ των οργανικών υποκαταστατών στην ένωση **2A**.

Στην εικόνα 27 φαίνεται η τρισδιάστατη (3D) δομή της ένωσης **2A** κοιτάζοντας παράλληλα με τον άξονα *a*. Ο τρόπος με τον οποίο αναπτύσσεται το τρισδιάστατο πλέγμα αφήνει κοιλότητες μέσα στις οποίες βρίσκονται μόρια νερού (τα απομονωμένα άτομα οξυγόνου στην εικόνα 27). Σε κάθε κυψελίδα αντιστοιχούν τέσσερα μόρια νερού.

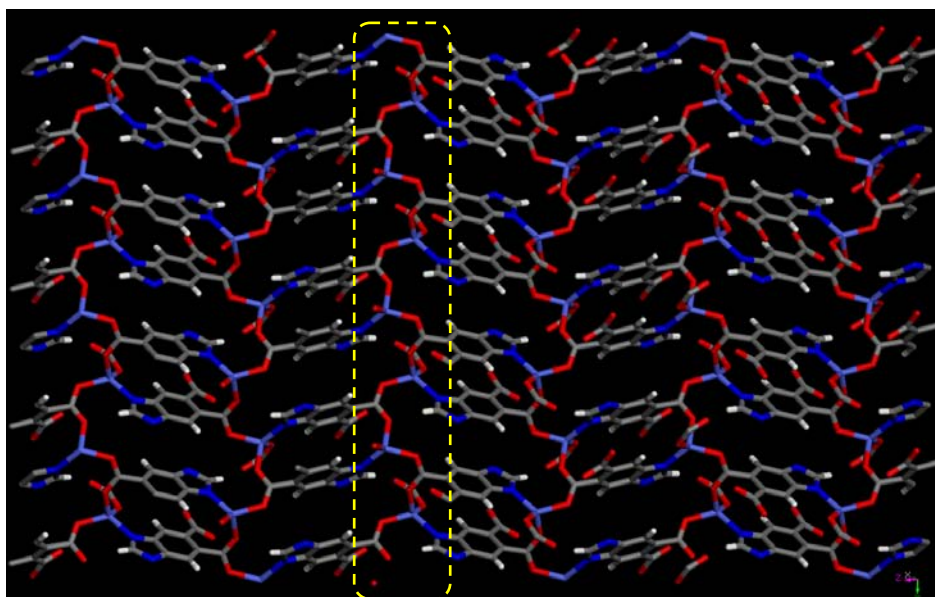


Εικόνα 27: Δομή της ένωσης **2A** κατά τον άξονα *a*. Τα απομονωμένα άτομα οξυγόνου (κόκκινο χρώμα) αντιστοιχούν σε μόρια νερού.

Εναλλακτικά, η δομή μπορεί να περιγραφεί με τον σχηματισμό φύλλων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των μονοδοντικά συναρμοσμένων καρβοξυλικών ομάδων (εικόνα 28). Η δομή ενός φύλλου φαίνεται χαρακτηριστικά στην εικόνα 29.

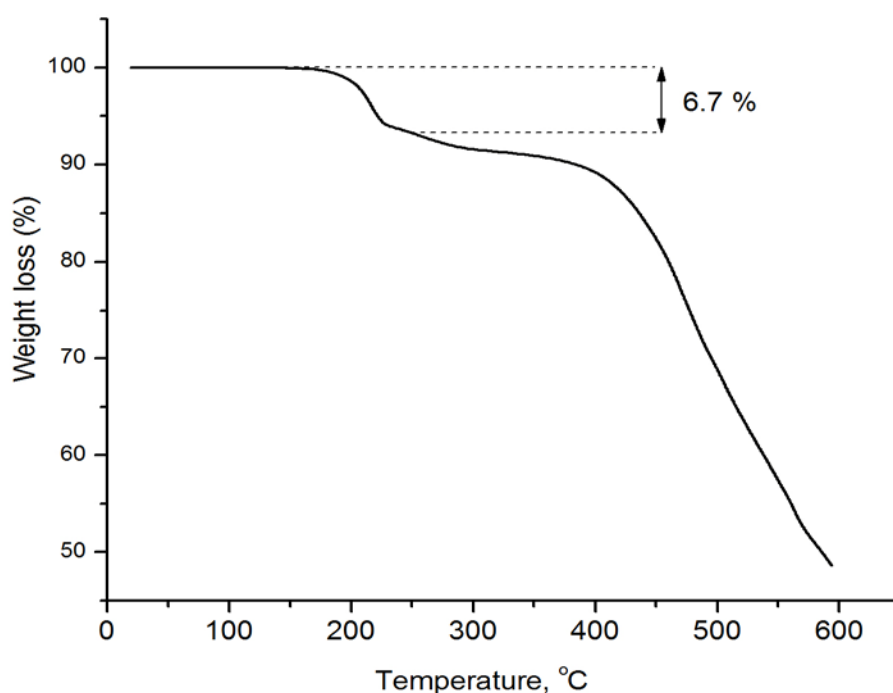


Εικόνα 28: Απεικόνιση της ένωσης **2A** κατά τον άξονα b. Στο κίτρινο πλαίσιο τονίζεται ένα φύλλο το οποίο συνδέεται με τα γειτονικά του μέσω των μονοδοντικά συναρμοσμένων καρβοξυλικών ομάδων.



Εικόνα 29: Απεικόνιση ενός φύλλου στην ένωση **2A**. Στο κίτρινο πλαίσιο τονίζεται μια zig-zag αλυσίδα κατιόντων Co^{2+} . Γειτονικά κατιόντα Co^{2+} γεφυρώνονται μέσω μιας καρβοξυλικής ομάδας με syn-anti γεωμετρία.

Στην εικόνα 30 φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής βάρους της ένωσης **2A** σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Μέχρι τους 160 °C δεν παρατηρείται καμία μεταβολή του βάρους, ενώ στην περιοχή 160-250 °C παρατηρείται σχετική μείωση ~6.7%. Η μεταβολή αυτή είναι σε πλήρη συμφωνία με την απομάκρυνση των μορίων νερού από την δομή (αναμενόμενη τιμή 6,4 % σύμφωνα με τον μοριακό τύπο $\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})$). Η αρκετά υψηλή θερμοκρασία απομάκρυνσης των φιλοξενούμενων μορίων νερού από την δομή, υποδηλώνει σημαντική αλληλεπίδραση με τον σκελετό μέσω δεσμών υδρογόνου καθώς επίσης και τον πιθανό εγκλωβισμό τους. Στην περιοχή 300-350 °C παρατηρείται ένα πλατό και στην συνέχεια σημαντική απώλεια βάρους η οποία αντιστοιχεί στην καύση του οργανικού μέρους της δομής.



Εικόνα 30: Διάγραμμα μεταβολής βάρους σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για την ένωση **2A**.

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **2B** (κόκκινα κρύσταλλα), έδειξε ότι πρόκειται για ένα μονοδιάστατο πολυμερές συναρμογής (1D), με χημικό τύπο $[\text{CoC}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_8]$ ($[\text{CoL1}(\text{H}_2\text{O})_2]$). Για την συγκεκριμένη ένωση παρόλο που είναι γνωστή στην βιβλιογραφία⁴⁰, αξίζει να γίνει σχετική αναφορά και σύγκριση με την ένωση **2A**. Η ένωση **2B**

κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα $P2_1/c$ με σταθερές κυψελίδας $a = 8.7865(18) \text{ \AA}$, $b = 9.0105(18) \text{ \AA}$, $c = 12.825(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 97.36(3)^\circ$ και $\gamma = 90.00^\circ$. Στον πίνακα 7 συνοψίζονται τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ στον πίνακα 8 δίδονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο σχετικό παράρτημα.

Πίνακας 7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση **2B** στους 100(2) K.

Empirical formula	$\text{CoC}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{H}_8$
Formula weight	299.10
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 8.7865(18) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 9.0105(18) \text{ \AA}$, $\beta = 97.36(3)^\circ$ $c = 12.825(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	1007.0(4) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.940 g/cm^3
Absorption coefficient	1.728 mm^{-1}
F(000)	584
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.12 mm^3
Theta range for data collection	3.25 to 34.78 $^\circ$
Index ranges	-10 $\leq h \leq$ 14, -14 $\leq k \leq$ 14, -20 $\leq l \leq$ 20
Reflections collected	10146
Independent reflections	4296 [$R_{\text{int}} = 0.0353$]
Completeness to $\theta = 34.78^\circ$	98%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4296 / 0 / 163
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	$R_{\text{obs}} = 0.0344$, $wR_{\text{obs}} = 0.0796$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.0515$, $wR_{\text{all}} = 0.0841$
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.438 e.\AA^{-3}

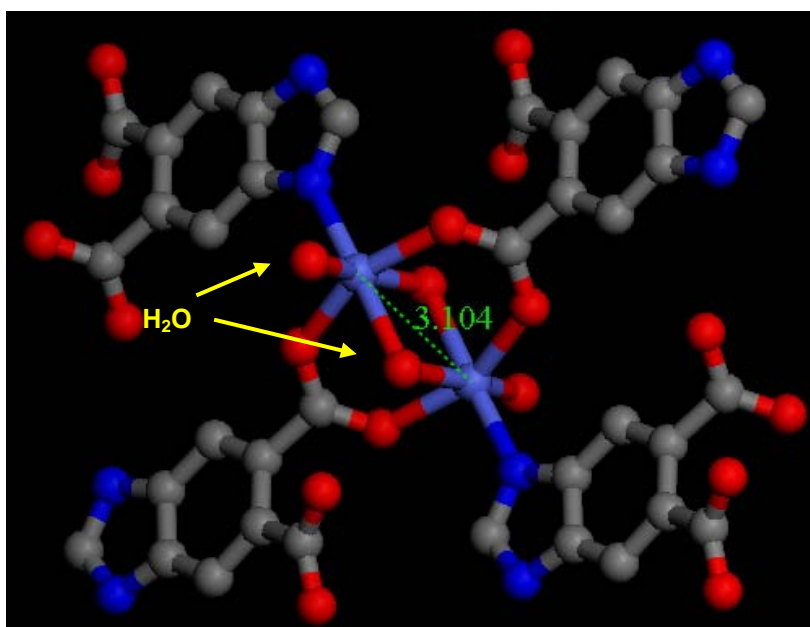
$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR = \frac{\{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]\}^{1/2}}{\{\sum [w|F_o|^4]\}^{1/2}}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0491P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών [Å] για την ένωση **2B** στους 100(2) Κ με υπολογισμένες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Δεσμός	Αποστάσεις (Å)
Co(1)-O(5)	2.0270(12)
Co(1)-O(4)	2.0338(13)
Co(1)-O(2)	2.0625(12)
Co(1)-N(1)	2.1152(14)
Co(1)-O(1)#1	2.1932(12)
Co(1)-O(1)	2.2232(12)

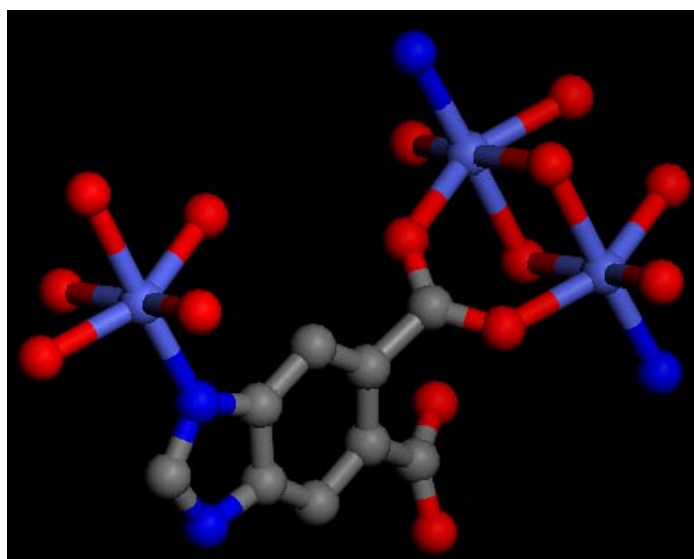
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1# -x, -y, -z 2# x+1,y,z 3# x-1,y,z

Σε αντίθεση με την ένωση **2A**, στην ένωση **2B** τα κατιόντα Co^{2+} είναι οκταεδρικά ενταγμένα σχηματίζοντας διμερή, στα οποία η απόσταση Co-Co είναι 3,104 Å. Το ροζ χρώμα των κρυστάλλων είναι σε συμφωνία με την οκταεδρική γεωμετρία των κατιόντων Co^{2+} .⁴⁰ Τα διμερή γεφυρώνονται με δύο καρβοξυλομάδες από δυο διαφορετικούς υποκαταστάτες, με syn-syn διαμόρφωση και από δύο μόρια νερού. Το περιβάλλον συναρμογής των κατιόντων Co^{2+} συμπληρώνεται από ένα επιπλέον μόριο H_2O και ένα ιμιδαζολικό άζωτο (εικόνα 31). Τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών παρουσιάζονται στον πίνακα 8.

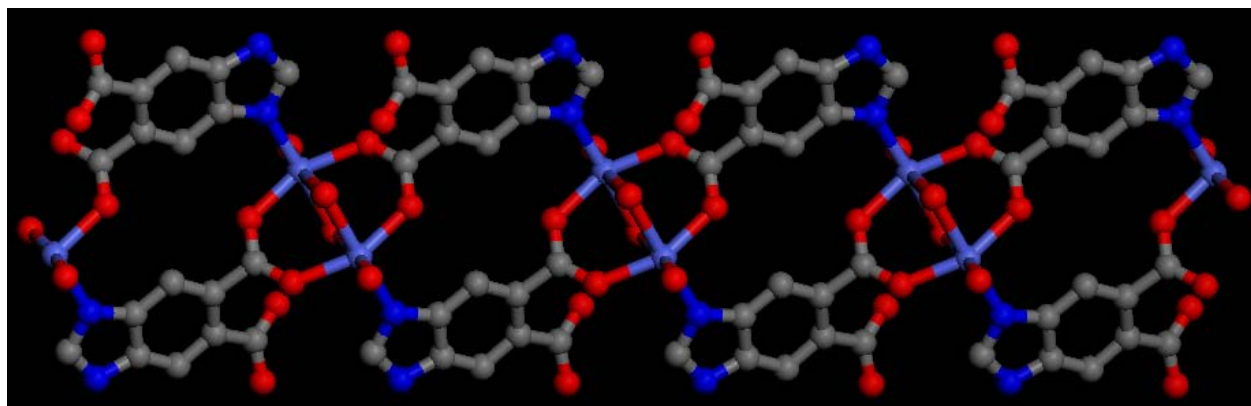


Εικόνα 31: Απεικόνιση του περιβάλλοντος συναρμογής των κατιόντων Co^{2+} στην ένωση **2B**.

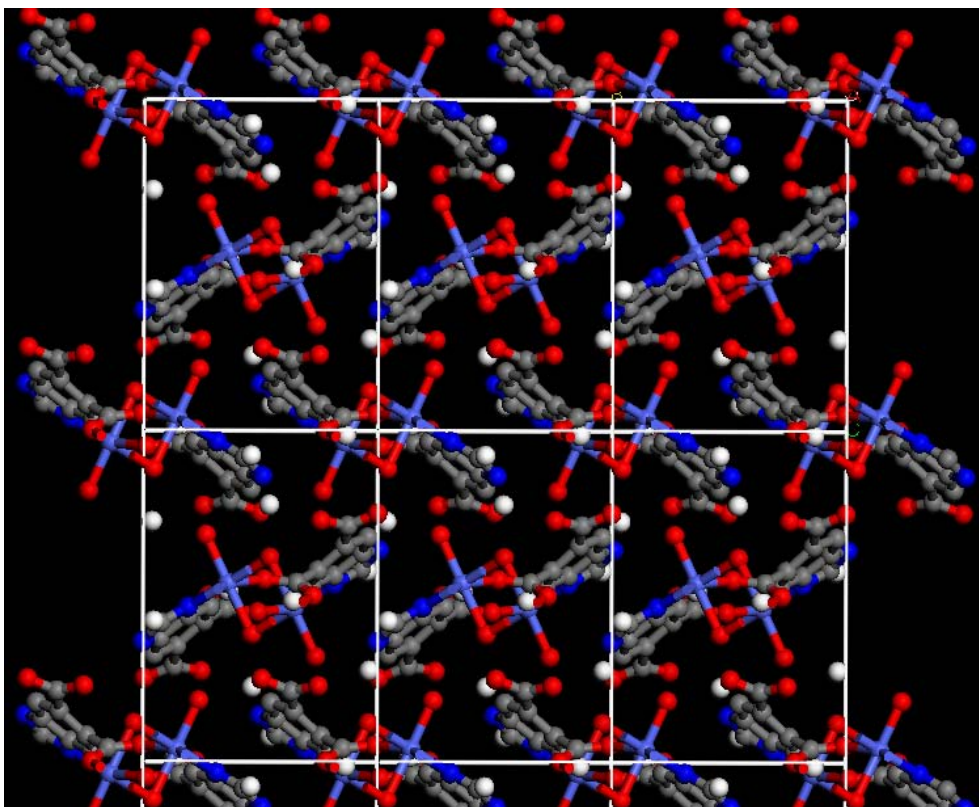
Ο κάθε ένας οργανικός υποκαταστάτης συνδέεται από το άζωτο του ιμιδαζολικού δακτυλίου με ένα Co^{2+} και διδοντικά από την μια καρβοξυλική ομάδα γεφυρώνοντας δύο άλλα κατιόντα Co^{2+} σχηματίζοντας τα διμερή (εικόνα 32). Η άλλη καρβοξυλική ομάδα παραμένει μη-συναρμοσμένη ενώ ταυτόχρονα είναι αποπρωτονιωμένη, αντισταθμίζοντας το φορτίο των διμερών. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται αλυσίδες (εικόνες 33 & 34) οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.



Εικόνα 32: Απεικόνιση του περιβάλλοντος συναρμογής ενός οργανικού υποκαταστάτη **L1**.



Εικόνα 33: Απεικόνιση μιας αλυσίδας $[\text{Co}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ στην ένωση **2B** κοιτώντας παράλληλα με τον άξονα c.

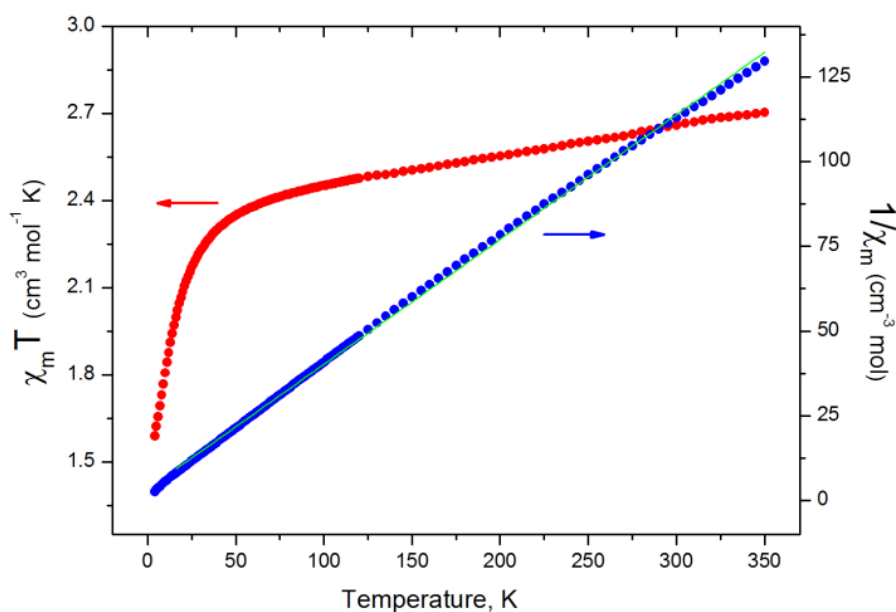


Εικόνα 34: Απεικόνιση των αλυσίδων $[\text{Co}_2(\text{L1})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ στην ένωση **2B** κοιτώντας παράλληλα με τον άξονα *a*.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην βιβλιογραφία⁴¹, η ένωση **2B** απομονώθηκε σε καθαρή μορφή μετά από υδροθερμική κατεργασία στους 160 °C. Αντιθέτως, στην δική μας περίπτωση, εμφανίστηκε σε εξαιρετικά μικρό ποσοστό (μερικά κρύσταλλα) κατά την σύνθεση της ένωσης **2A**, δηλαδή μετά από αντίδραση σε μίγμα DMF/H₂O 1:1 στους 110 °C. Πραγματοποιώντας αντίδραση σε καθαρό DMF παρατηρήθηκε ο σχηματισμός άμορφης, καφέ-κόκκινης σκόνης. Επομένως, η παρουσία νερού στο μίγμα της αντίδρασης είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό της ένωσης **2A** (μπλέ κρύσταλλα) και πιθανώς η πλήρης απουσία της ένωσης **2B** να απαιτεί μικρότερη αναλογία DMF/H₂O.

Μαγνητικές Μετρήσεις

Με στόχο την διερεύνηση των μαγνητικών ιδιοτήτων της ένωσης **2A**, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περιοχή 4-300K σε σύστημα MPMS XL5 (Quantum Design). Στην εικόνα 35 φαίνεται η εξάρτηση της τιμής των μεγεθών $\chi_m T$ και $1/\chi_m$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας σε σταθερό μαγνητικό πεδίο 500 Oe. Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των μετρήσεων Zero Field Cooled (ZFC) και Field Cooled (FC). Η τιμή του μεγέθους $\chi_m T$ στους 300 K είναι $2.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, και αντιστοιχεί σε ένα μη-αλληλεπιδρών, υψηλού spin κατιόν Co^{2+} ($g=2.38$, $S=3/2$). Αυτό οφείλεται στην γνωστή για τα κατιόντα Co^{2+} σύζευξη spin-orbit. Με μείωση της θερμοκρασίας, η τιμή του μεγέθους $\chi_m T$ συνεχώς μειώνεται φθάνοντας την τιμή $1.59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 4 K. Η γραφική παράσταση του μεγέθους $1/\chi_m$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, υπακούει ικανοποιητικά στον νόμο Curie-Weiss ($\chi=C/(T-\theta)$), σχεδόν σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή (ευθεία γραμμή), με τιμή της σταθεράς Weiss (ή αλλιώς θερμοκρασίας Curie) $\theta=-9 \text{ K}$ και της σταθεράς Curie $C=2.72 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά.



Εικόνα 35: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των μεγεθών $\chi_m T$ και $1/\chi_m$ στην ένωση **2A** σε σταθερό μαγνητικό πεδίο 500 Oe.

2.3 Κρυσταλλικό Μοριακό Στερεό με χημικό $[ZnC_{14}O_4N_{12}H_{22}]$ ($[(Zn(en)_2L2)L2]$, ένωση 3, όπου $L2=Xanthine$).

Μετά το πέρας της αντίδρασης του $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ με τον οργανικό υποκαταστάτη xanthine (**L2**) σε αναλογία 3:2, παρατηρείται σχηματισμός μικρών διάφανων κρυστάλλων. Τα κρυσταλλάκια αυτά (blocks) ήταν κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ.

Η ανάλυση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων δείχνει ότι πρόκειται για μοριακό στερεό με χημικό τύπο $ZnC_{14}O_4N_{12}H_{22}$. Η ένωση κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα $P2_1/n$ με σταθερές κυψελίδας $a = 14.193(3) \text{ \AA}$, $b = 29.219(6) \text{ \AA}$, $c = 14.577(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 117.21(3)^\circ$ και $\gamma = 90.00^\circ$. Στον πίνακα 9 συνοψίζονται τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ στον πίνακα 10 δίνονται τα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφέρονται στο σχετικό παράρτημα.

Πίνακας 9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση 3 στους 293(2) K.

Empirical formula	$ZnC_{14}O_4N_{12}H_{22}$
Formula weight	487.81
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimensions	$a = 14.193(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 29.219(6) \text{ \AA}$, $\beta = 117.21(3)^\circ$ $c = 14.577(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	5376.5(18) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.205 g/cm^3
Absorption coefficient	0.952 mm^{-1}
F(000)	2016
Crystal size	x x mm^3
Theta range for data collection	1.72 to 29.17 $^\circ$
Index ranges	-19 \leq h \leq 19, -40 \leq k \leq 40, -19 \leq l \leq 19
Reflections collected	49268
Independent reflections	14415 [$R_{int} = 0.0496$]
Completeness to $\theta = 29.17^\circ$	99%

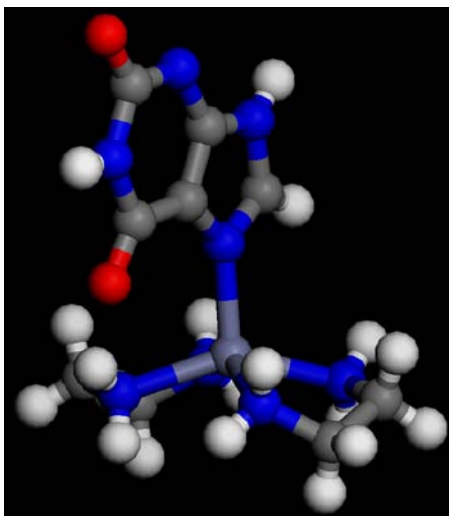
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14415 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F^2	1.059
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	$R_{\text{obs}} = 0.0520$, $wR_{\text{obs}} = 0.1509$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.0699$, $wR_{\text{all}} = 0.1638$
Largest diff. peak and hole	1.588 and $-0.588 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$, $wR = \frac{\{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^4)]\}^{1/2}}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0906P)^2 + 3.7459P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών [\AA] για την ένωση **3** στους 293(2) K με υπολογισμένες αποκλίσεις σε παρένθεση.

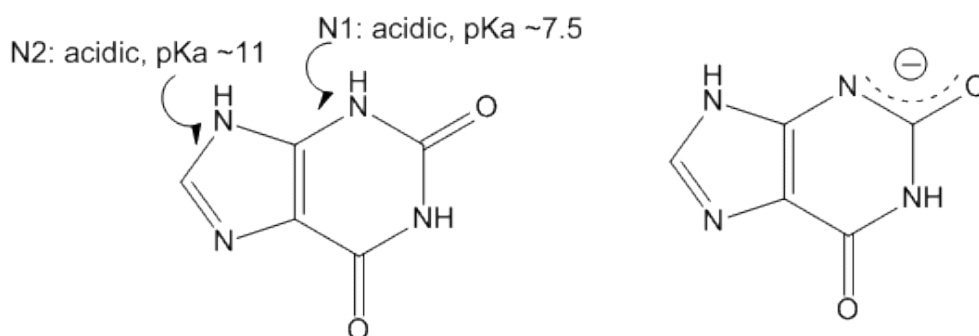
Label	Distances
Zn(1)-N(1)	2.012(2)
Zn(1)-N(17)	2.066(3)
Zn(1)-N(20)	2.083(3)
Zn(1)-N(19)	2.160(3)
Zn(1)-N(18)	2.200(3)
Zn(2)-N(6)	2.020(2)
Zn(2)-N(24)	2.093(3)
Zn(2)-N(21)	2.114(3)
Zn(2)-N(22)	2.132(3)
Zn(2)-N(23)	2.162(3)

Η δομή αποτελείται από απομονωμένα κατιόντα Zn^{2+} στα οποία συναρμόζονται δυο μόρια αιθυλενοδιαμίνης και ένα μόριο ξανθίνης, όπως φαίνεται στην εικόνα 36. Κατά συνέπεια ο αριθμός ένταξης των κατιόντων Zn^{2+} είναι πέντε, με γεωμετρία παραμορφωμένης τετραγωνικής πυραμίδας.



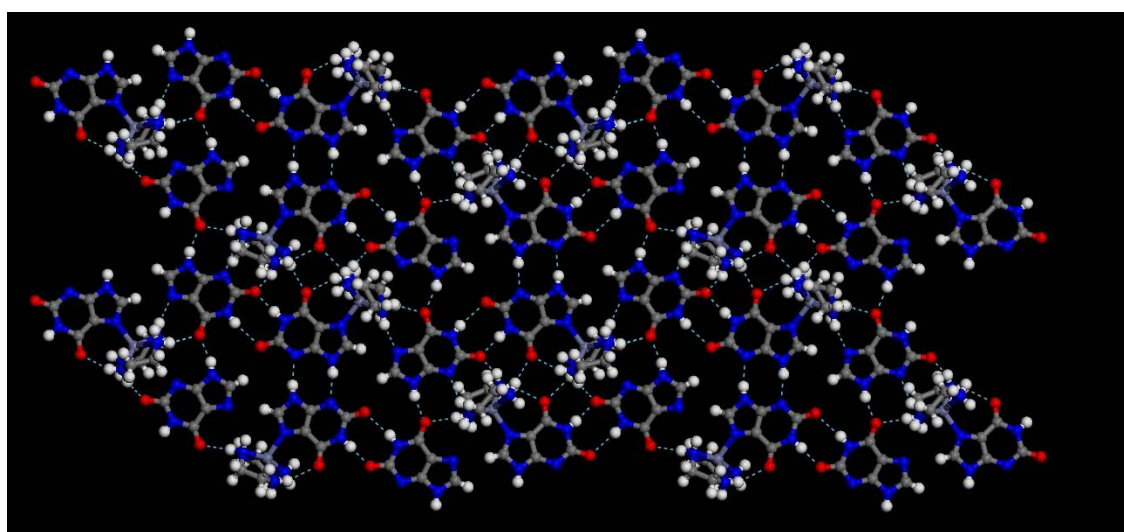
Εικόνα 36: Περιβάλλον συναρμογής κατιόντων Zn^{2+} στην ένωση **3**.

Σύμφωνα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας⁴², το μόριο της ξανθίνης έχει δύο όξινα πρωτόνια στα άτομα αζώτου N1 και N2 με τιμές pKa 7.44 και 11.12, αντίστοιχα (εικόνα 37, αριστερά). Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας καθώς επίσης και τον τρόπο με τον οποίο τακτοποιούνται τα σύμπλοκα Zn^{2+} στην δομή **3**, η ξανθίνη είναι μονο-αποπρωτονιωμένη όπως φαίνεται στη εικόνα 37, δεξιά.



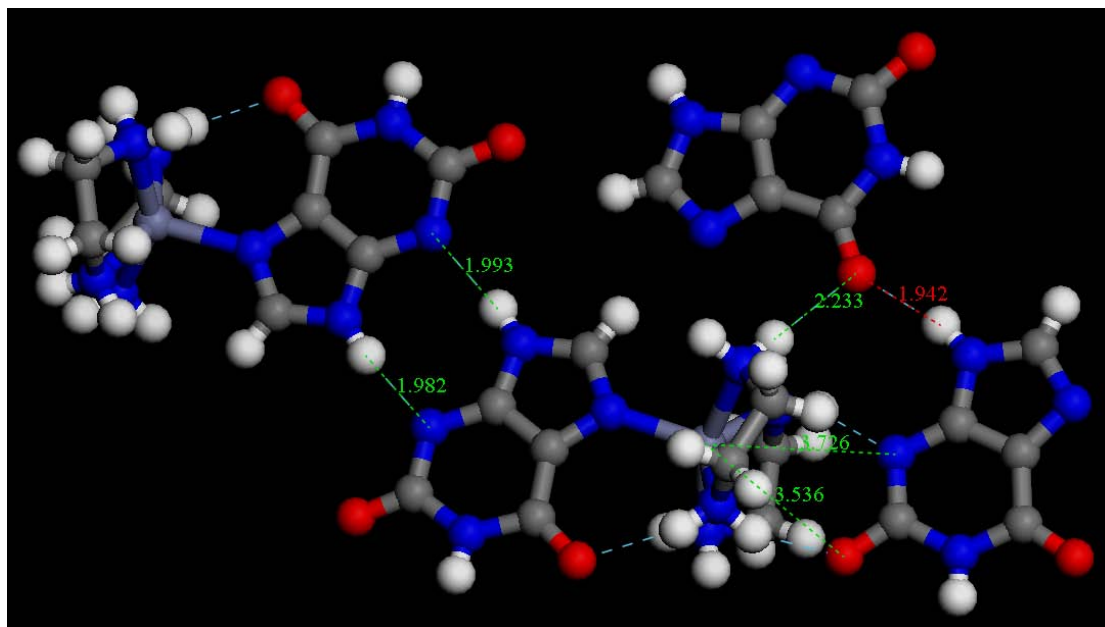
Εικόνα 37: Το μόριο της ξανθίνης, τονίζοντας τα δύο όξινα άτομα υδρογόνου (αριστερά) και η ανιονική της μορφή όπως εμφανίζεται στην ένωση **3** (δεξιά).

Τα σύμπλοκα $[Zn(en)L2]^+$ αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ενώ το θετικό φορτίο αντισταθμίζεται από ένα μη-συναρμοσμένο ανιόν ξανθίνης, σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο υπερμοριακό δίκτυο το οποίο εκτείνεται στο επίπεδο ab (εικόνα 38). Κατά συνέπεια, ο χημικός τύπος της ένωσης **3** είναι $[Zn(en)L2]L2$.



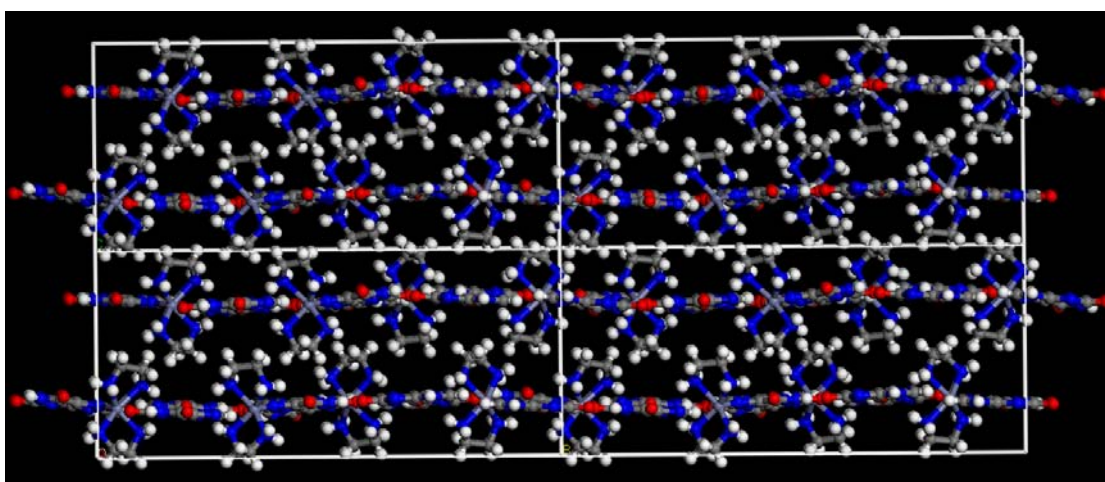
Εικόνα 38: Σχηματισμός υπερμοριακού δισδιάστατου δικτύου, μέσω δεσμών υδρογόνου (διακεκομμένες γραμμές), μεταξύ των συμπλόκων $[Zn(en)L2]^+$ και των αντισταθμιστικών ανιόντων $L2^-$. Τα συναρμοσμένα μόρια αιθυλενοδιαμίνης, είναι κάθετα στο επίπεδο της εικόνας.

Για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τακτοποιούνται και αλληλεπιδρούν τα μόρια στην ένωση **3**, στην εικόνα 39 φαίνεται η ασύμμετρη μονάδα, η οποία αποτελείται από δύο μόρια συμπλόκου $[Zn(en)L2]^+$ και δύο ανιόντα ξανθίνης.



Εικόνα 39: Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης **3**. Το ελεύθερο ανιόν της ξανθίνης αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με το σύμπλοκο $[Zn(en)L2]^+$ αντισταθμίζοντας το φορτίο του. Οι σχετικές χαρακτηριστικές αποστάσεις είναι Zn-N: 3.726 Å και Zn-O: 3.536 Å (βλέπε κάτω δεξιά).

Τα φύλλα τακτοποιούνται το ένα πάνω στο άλλο κατά τον άξονα *c*, όπως φαίνεται στην εικόνα 40. Μεταξύ των φύλλων δεν εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου και επομένως, ασθενείς δυνάμεις van der Waals είναι αυτές που τα συγκρατούν.



Εικόνα 40: Απεικόνιση της ένωσης **3** κοιτάζοντας κάθετα το *bc* επίπεδο.

Συμπεράσματα - Προοπτικές

Η χρήση του υποκαταστάτη 1*H*-benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid (**L1**) ως δομική μονάδα (building unit) για την ανάπτυξη πολυμερών συναρμογής με μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, οδήγησε στην απομόνωση δυο νέων στερεών (2D και 3D) χρησιμοποιώντας αντίστοιχα κατιόντα Mn^{2+} (ένωση **1**) και Co^{2+} (ένωση **2**). Και οι δύο ενώσεις απομονώθηκαν μετά από διαλυτοθερμική αντίδραση σε μίγμα DMF/H₂O. Το γεγονός ότι υπό υδροθερμικές συνθήκες, στο ίδιο σύστημα έχουν απομονωθεί διαφορετικές κρυσταλλικές ενώσεις (δεδομένα πρόσφατης βιβλιογραφίας), υποδηλώνει τον σημαντικό ρόλο του διαλύτη στην ανάπτυξη πολυμερών συναρμογής. Επιπλέον, πρέπει να τονιστεί ο σημαντικός ρόλος του άλατος Guanidine Nitrate, όπου παρόλο που δεν εμφανίζεται στο τελικό προϊόν, η απουσία του στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης οδήγησε στο σχηματισμό άμορφης σκόνης. Η αρχική σκέψη για την χρήση του συγκεκριμένου άλατος ήταν να δράσει ως περιγράμμα δομής (template) για την ανάπτυξη πορωδών στερεών, όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση των ζεολίθων με την χρήση των κατιόντων τετρα-αλκυλ-αμμωνίου. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο υποκαταστάτης **L1** είναι ικανός να οδηγήσει στον σχηματισμό διαφορετικών πολυμερών συναρμογής ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης και τα διάφορα πρόσθετα. Η ικανότητα του αυτή, αποδίδεται στην ιδιαίτερη δομή του (ύπαρξη δύο καρβοξυλομάδων και ενός ιμιδαζολικού δακτυλίου) η οποία επιτρέπει περισσότερους από έναν τρόπους συναρμογής.

Σε άμεσο μέλλον θα πραγματοποιηθεί μελέτη φωταύγειας της ένωσης **1**, λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρόμοια ένωση των Wei et al.³⁹ έδειξε ισχυρή εκπομπή κόκκινου φωτός όταν διεγέρθηκε με ακτινοβολία UV στα 288 nm. Στην περίπτωση της ένωσης **1**, θα διερευνηθεί επιπλέον εάν η απομάκρυνση των συναρμοσμένων μορίων νερού από τα κατιόντα Mn^{2+} (ένα για κάθε Mn^{2+}) θα επηρεάσει την σχετική εκπομπή, καθώς επίσης και εάν η πιθανή αντικατάσταση τους από άλλες βάσεις Lewis (pyridine, small amines and alcohols) θα επιφέρει κάποια σχετική μεταβολή.

Η ένωση **2A** είναι μια τρισδιάστατη ένωση στην οποία τα κατιόντα Co^{2+} είναι τετραεδρικά ενταγμένα. Η συγκεκριμένη γεωμετρία είναι σχετικά σπάνια σε υλικά τύπου MOFs όπου τα κατιόντα Co^{2+} είναι οκταεδρικά ενταγμένα.

Παρόλο που πρόκειται για σχετική πυκνή δομή, ο σκελετός εμφανίζει κοιλότητες (πόρους) οι οποίοι καταλαμβάνονται από μόρια νερού. Για τον λόγο αυτό, έχουν σχεδιαστεί πειράματα όπου τα συγκεκριμένα κρυσταλλικά νερά θα απομακρυνθούν με θέρμανση και κατόπιν θα μετρηθεί η προσροφητική ικανότητα του στερεού σε CO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες.

Ολοκληρώνοντας, η ένωση **3** αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα υπερ-μοριακής ένωσης, βασισμένη σε σύμπλοκο Zn²⁺ με υποκαταστάτες ένα ανιόν ξανθίνης και δύο μόρια αιθυλενοδιαμίνης. Το ανιόν της ξανθίνης αποτελεί έναν πολύ ενδιαφέρον υποκαταστάτη για την ανάπτυξη λειτουργικών πολυμερών συναρμογής και θα μελετηθεί διεξοδικά σε μελλοντικά πειράματα.

Βιβλιογραφία

- (38) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Vanrijn, J.; Verschoor, G. C. *J Chem Soc Dalton* **1984**, 1349.
- (39) Wei, Y. Q.; Yu, Y. F.; Wu, K. C. *Cryst Growth Des* **2008**, *8*, 2087.
- (40) Chemistry of the Elements, 2nd Edition, by Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Elsevier*, **2006**.
- (41) Wei, Y. Q.; Yu, Y. F.; Sa, R. J.; Li, Q. H.; Wu, K. C. *Crystengcomm* **2009**, *11*, 1054.
- (42) Kulikowska, E.; Kierdaszuk, B.; Shugar, D. *Acta Biochim Pol* **2004**, *51*, 493.

Παράρτημα
Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα

Ένωση 1 – [MnC₉O₅N₂H₆]

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉ H₆ Mn N₂ O₅ at 293(2) K.

Empirical formula	C ₉ H ₆ Mn N ₂ O ₅
Formula weight	277.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	a = 9.4059(19) Å, α = 90.00° b = 7.0130(14) Å, β = 104.87(2)° c = 14.559(3) Å, γ = 90.00°
Volume	928.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.969 g/cm ³
Absorption coefficient	1.434 mm ⁻¹
F(000)	548
Crystal size	x x mm ³
Theta range for data collection	3.17 to 35.10°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 7, -22 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	6180
Independent reflections	3493 [R _{int} = 0.0559]
Completeness to θ = 35.10°	85%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3493 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F ²	1.082
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0465, wR _{obs} = 0.1337
R indices (all data)	R _{all} = 0.0697, wR _{all} = 0.1654
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.773 and -0.756 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$ $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ $\text{and calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1036P)^2 + 0.5988P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H6 Mn N2 O5 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	x	y	z	Occupancy	U_{eq}^*
Mn(1)	8869(1)	8085(1)	253(1)	1	9(1)
O(1)	8580(2)	6989(3)	-1167(1)	1	14(1)
O(2)	9830(3)	9783(4)	1508(2)	1	20(1)
H(2)	9244	9866	1837	1	30
O(3)	1077(2)	7246(3)	421(2)	1	16(1)
O(4)	8170(3)	4806(3)	-2308(1)	1	18(1)
O(5)	7459(3)	10282(3)	-337(2)	1	20(1)
N(1)	7632(3)	6228(3)	955(2)	1	12(1)
N(2)	7376(3)	3521(4)	1701(2)	1	14(1)
C(1)	2322(3)	8005(4)	532(2)	1	13(1)
C(2)	7865(3)	5599(4)	-1610(2)	1	10(1)
C(3)	6483(3)	4974(4)	-1359(2)	1	10(1)
C(4)	6347(3)	3219(4)	-902(2)	1	10(1)
C(5)	6189(3)	6115(4)	1040(2)	1	10(1)
C(6)	6030(3)	4399(4)	1504(2)	1	10(1)
C(7)	8284(3)	4656(4)	1361(2)	1	13(1)
H(7)	9264	4365	1408	1	15
C(8)	5010(3)	2673(4)	-737(2)	1	11(1)
H(8)	4921	1530	-433	1	13
C(9)	5292(3)	6183(4)	-1671(2)	1	11(1)
H(9)	5374	7326	-1977	1	14

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H6 Mn N2 O5 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn(1)	7(1)	9(1)	13(1)	0(1)	4(1)	1(1)
O(1)	12(1)	14(1)	18(1)	-3(1)	7(1)	-4(1)
O(2)	20(1)	25(1)	18(1)	-7(1)	11(1)	-8(1)
O(3)	7(1)	21(1)	21(1)	5(1)	3(1)	-1(1)
O(4)	16(1)	21(1)	20(1)	-7(1)	12(1)	-10(1)
O(5)	16(1)	12(1)	30(1)	7(1)	3(1)	5(1)
N(1)	8(1)	14(1)	15(1)	1(1)	6(1)	4(1)

N(2)	6(1)	15(1)	21(1)	3(1)	5(1)	5(1)
C(1)	11(1)	13(1)	14(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
C(2)	4(1)	14(1)	11(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	5(1)	11(1)	13(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(4)	7(1)	11(1)	12(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(5)	8(1)	9(1)	13(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(6)	8(1)	9(1)	12(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(7)	8(1)	15(1)	17(1)	2(1)	5(1)	4(1)
C(8)	10(1)	10(1)	13(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(9)	8(1)	11(1)	16(1)	1(1)	5(1)	3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Table 4. Bond lengths [Å] for C9 H6 Mn N2 O5 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances
Mn(1)-O(5)	2.070(2)
Mn(1)-O(3)#1	2.112(2)
Mn(1)-O(1)	2.157(2)
Mn(1)-N(1)	2.170(2)
Mn(1)-O(2)	2.174(2)
O(1)-C(2)	1.263(3)
O(3)-C(1)	1.258(4)
O(3)-Mn(1)#2	2.112(2)
O(4)-C(2)	1.254(3)
O(5)-C(1)#3	1.264(4)
N(1)-C(7)	1.324(4)
N(1)-C(5)	1.396(3)
N(2)-C(7)	1.351(3)
N(2)-C(6)	1.370(3)
C(1)-O(5)#3	1.264(4)
C(1)-C(4)#4	1.499(4)
C(2)-C(3)	1.503(3)
C(3)-C(9)	1.385(4)
C(3)-C(4)	1.420(3)
C(4)-C(8)	1.394(4)
C(4)-C(1)#4	1.499(4)
C(5)-C(8)#4	1.390(4)

C(5)-C(6)	1.406(3)
C(6)-C(9)#4	1.389(3)
C(8)-C(5)#4	1.390(4)
C(9)-C(6)#4	1.389(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x+1,y,z 2# x-1,y,z 3# -x+1,-y+2,-z 4# -x+1,-y+1,-z

Table 5. Bond angles [°] for C₉ H₆ Mn N₂ O₅ at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles
O(5)-Mn(1)-O(3)#1	139.61(10)
O(5)-Mn(1)-O(1)	87.59(9)
O(3)#1-Mn(1)-O(1)	83.65(8)
O(5)-Mn(1)-N(1)	106.17(10)
O(3)#1-Mn(1)-N(1)	114.12(9)
O(1)-Mn(1)-N(1)	106.68(9)
O(5)-Mn(1)-O(2)	91.43(10)
O(3)#1-Mn(1)-O(2)	82.59(9)
O(1)-Mn(1)-O(2)	157.50(8)
N(1)-Mn(1)-O(2)	95.19(9)
C(2)-O(1)-Mn(1)	133.14(16)
C(1)-O(3)-Mn(1)#2	138.8(2)
C(1)#3-O(5)-Mn(1)	132.6(2)
C(7)-N(1)-C(5)	105.2(2)
C(7)-N(1)-Mn(1)	117.84(17)
C(5)-N(1)-Mn(1)	136.62(18)
C(7)-N(2)-C(6)	107.2(2)
O(3)-C(1)-O(5)#3	125.0(3)
O(3)-C(1)-C(4)#4	117.9(2)
O(5)#3-C(1)-C(4)#4	117.2(3)
O(4)-C(2)-O(1)	123.6(2)
O(4)-C(2)-C(3)	117.4(2)
O(1)-C(2)-C(3)	118.8(2)
C(9)-C(3)-C(4)	121.4(2)
C(9)-C(3)-C(2)	114.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	123.6(2)
C(8)-C(4)-C(3)	120.8(2)

C(8)-C(4)-C(1)#4	119.2(2)
C(3)-C(4)-C(1)#4	119.8(2)
C(8)#4-C(5)-N(1)	131.7(2)
C(8)#4-C(5)-C(6)	119.9(2)
N(1)-C(5)-C(6)	108.4(2)
N(2)-C(6)-C(9)#4	130.7(2)
N(2)-C(6)-C(5)	106.2(2)
C(9)#4-C(6)-C(5)	123.1(2)
N(1)-C(7)-N(2)	113.0(2)
C(5)#4-C(8)-C(4)	118.2(2)
C(3)-C(9)-C(6)#4	116.6(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x+1,y,z 2# x-1,y,z 3# -x+1,-y+2,-z 4# -x+1,-y+1,-z

Ένωση 2A - [C₉H₆CoN₂O₅]

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃ H₂ Co_{0.33} N_{0.67} O_{1.67} at 100(2) K.

Empirical formula	C ₃ H ₂ Co _{0.33} N _{0.67} O _{1.67}
Formula weight	281.09
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 6.3859(5) Å, α = 90.00° <i>b</i> = 8.2784(5) Å, β = 96.617(6)° <i>c</i> = 17.9865(13) Å, γ = 90.00°
Volume	944.52(12) Å ³
Z	12
Density (calculated)	1.955 g/cm ³
Absorption coefficient	1.828 mm ⁻¹
F(000)	552
Crystal size	0.33 x 0.26 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	3.36 to 34.82°
Index ranges	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	9132
Independent reflections	3989 [<i>R</i> _{int} = 0.0357]
Completeness to θ = 34.82°	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	3989 / 0 / 154
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.076
Final <i>R</i> indices [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> _{obs} = 0.0543, <i>wR</i> _{obs} = 0.1381
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> _{all} = 0.0683, <i>wR</i> _{all} = 0.1489
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.861 and -1.402 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR = \{ \sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum [w(F_o ^4)] \}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0834P)^2 + 1.0526P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₃ H₂ Co_{0.33} N_{0.67} O_{1.67} at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	x	y	z	Occupancy	U_{eq}^*
Co(1)	8270(1)	9869(1)	1859(1)	1	16(1)
O(1)	10384(3)	10243(3)	1189(1)	1	26(1)
O(2)	9375(3)	9270(2)	2886(1)	1	24(1)
O(3)	6764(4)	11754(2)	2211(1)	1	27(1)
O(4)	11963(5)	12003(4)	1989(1)	1	48(1)
O(5)	305(4)	5218(3)	1526(2)	1	37(1)
N(1)	6272(3)	8392(3)	1234(1)	1	18(1)
N(2)	3366(3)	6957(3)	892(1)	1	20(1)
C(1)	7371(4)	8648(3)	-67(1)	1	19(1)
H(1)	8624	9242	78	1	22
C(2)	9162(3)	7900(3)	3161(1)	1	17(1)
C(3)	4247(4)	7256(3)	241(1)	1	18(1)
C(4)	6081(3)	8153(3)	459(1)	1	16(1)
C(5)	6782(3)	8253(3)	-812(1)	1	17(1)
C(6)	11790(4)	11298(3)	1381(1)	1	20(1)
C(7)	4617(4)	7645(3)	1458(1)	1	19(1)
H(7)	4343	7599	1966	1	23
C(8)	9900(3)	7619(3)	3975(1)	1	16(1)
C(9)	3616(3)	6856(3)	-502(1)	1	18(1)
H(9)	2369	6253	-645	1	21

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₃ H₂ Co_{0.33} N_{0.67} O_{1.67} at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co(1)	20(1)	20(1)	10(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	27(1)	37(1)	16(1)	-13(1)	8(1)	-4(1)
O(2)	36(1)	22(1)	14(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
O(3)	39(1)	28(1)	13(1)	10(1)	-1(1)	-2(1)
O(4)	53(2)	73(2)	21(1)	-36(1)	22(1)	-21(1)
O(5)	35(1)	44(1)	34(1)	-13(1)	16(1)	-7(1)
N(1)	21(1)	25(1)	9(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
N(2)	21(1)	28(1)	12(1)	-5(1)	6(1)	1(1)

C(1)	20(1)	26(1)	10(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	23(1)	11(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(3)	19(1)	23(1)	12(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
C(4)	19(1)	22(1)	9(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
C(5)	18(1)	23(1)	10(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(6)	21(1)	28(1)	13(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
C(7)	21(1)	26(1)	13(1)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(8)	18(1)	21(1)	10(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(9)	17(1)	24(1)	12(1)	-4(1)	3(1)	-1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Table 4. Bond lengths [\AA] for C₃H₂Co_{0.33}N_{0.67}O_{1.67} at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances
Co(1)-O(1)	1.9360(19)
Co(1)-O(2)	1.9634(18)
Co(1)-O(3)	1.9754(19)
Co(1)-N(1)	2.014(2)
O(1)-C(6)	1.271(3)
O(2)-C(2)	1.251(3)
O(3)-C(2)#1	1.267(3)
O(4)-C(6)	1.233(3)
N(1)-C(7)	1.327(3)
N(1)-C(4)	1.400(3)
N(2)-C(7)	1.346(3)
N(2)-C(3)	1.378(3)
C(1)-C(4)	1.386(3)
C(1)-C(5)	1.387(3)
C(2)-O(3)#2	1.267(3)
C(2)-C(8)	1.504(3)
C(3)-C(9)	1.392(3)
C(3)-C(4)	1.403(3)
C(5)-C(8)#3	1.417(3)
C(5)-C(6)#4	1.494(3)
C(6)-C(5)#4	1.494(3)
C(8)-C(9)#5	1.387(3)

C(8)-C(5)#5	1.417(3)
C(9)-C(8)#3	1.387(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 5. Bond angles [°] for C₃H₂Co_{0.33}N_{0.67}O_{1.67} at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles
O(1)-Co(1)-O(2)	115.18(9)
O(1)-Co(1)-O(3)	118.24(9)
O(2)-Co(1)-O(3)	91.91(8)
O(1)-Co(1)-N(1)	101.08(8)
O(2)-Co(1)-N(1)	120.52(8)
O(3)-Co(1)-N(1)	110.97(9)
C(6)-O(1)-Co(1)	117.52(16)
C(2)-O(2)-Co(1)	123.81(16)
C(2)#1-O(3)-Co(1)	129.61(16)
C(7)-N(1)-C(4)	104.81(19)
C(7)-N(1)-Co(1)	126.10(15)
C(4)-N(1)-Co(1)	128.22(15)
C(7)-N(2)-C(3)	107.55(19)
C(4)-C(1)-C(5)	118.2(2)
O(2)-C(2)-O(3)#2	122.4(2)
O(2)-C(2)-C(8)	119.2(2)
O(3)#2-C(2)-C(8)	118.2(2)
N(2)-C(3)-C(9)	132.2(2)
N(2)-C(3)-C(4)	105.52(18)
C(9)-C(3)-C(4)	122.2(2)
C(1)-C(4)-N(1)	130.4(2)
C(1)-C(4)-C(3)	120.55(19)
N(1)-C(4)-C(3)	109.07(18)
C(1)-C(5)-C(8)#3	120.58(19)
C(1)-C(5)-C(6)#4	118.9(2)
C(8)#3-C(5)-C(6)#4	120.44(18)
O(4)-C(6)-O(1)	123.7(2)
O(4)-C(6)-C(5)#4	119.4(2)

O(1)-C(6)-C(5)#4	116.9(2)
N(1)-C(7)-N(2)	113.05(19)
C(9)#5-C(8)-C(5)#5	121.67(19)
C(9)#5-C(8)-C(2)	117.92(19)
C(5)#5-C(8)-C(2)	120.27(18)
C(8)#3-C(9)-C(3)	116.7(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Ένωση 2B - [C₉H₈CoN₂O₆]

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉ H₈ Co N₂ O₆ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₉ H ₈ Co N ₂ O ₆
Formula weight	299.10
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 8.7865(18) Å, α = 90.00° <i>b</i> = 9.0105(18) Å, β = 97.36(3)° <i>c</i> = 12.825(3) Å, γ = 90.00°
Volume	1007.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.940 g/cm ³
Absorption coefficient	1.728 mm ⁻¹
F(000)	584
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	3.25 to 34.78°
Index ranges	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	10146
Independent reflections	4296 [<i>R</i> _{int} = 0.0353]
Completeness to θ = 34.78°	98%
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	4296 / 0 / 163
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035
Final <i>R</i> indices [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> _{obs} = 0.0344, <i>wR</i> _{obs} = 0.0796
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> _{all} = 0.0515, <i>wR</i> _{all} = 0.0841
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.438 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR = \{ \sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum [w(F_o ^4)] \}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0491P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H8 Co N2 O6 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	x	y	z	Occupancy	U_{eq}^*
Co(1)	919(1)	1414(1)	376(1)	1	8(1)
O(1)	-231(1)	-389(1)	1163(1)	1	11(1)
O(2)	-1283(1)	2215(1)	9(1)	1	12(1)
O(3)	-1623(1)	2548(1)	-2272(1)	1	13(1)
O(4)	1149(2)	2351(2)	1831(1)	1	17(1)
O(5)	2607(1)	-134(1)	490(1)	1	13(1)
O(6)	-2119(2)	4958(1)	-2484(1)	1	18(1)
N(1)	2078(1)	3111(2)	-346(1)	1	11(1)
N(2)	2337(2)	5054(2)	-1393(1)	1	13(1)
C(1)	-3741(2)	3589(2)	-1510(1)	1	10(1)
C(2)	3722(2)	4318(2)	-1295(1)	1	11(1)
C(3)	-2468(2)	1523(2)	-391(1)	1	10(1)
C(4)	-2387(2)	3702(2)	-2119(1)	1	10(1)
C(5)	-3846(2)	2439(2)	-767(1)	1	10(1)
C(6)	3566(2)	3119(2)	-624(1)	1	10(1)
C(7)	-5191(2)	2175(2)	-332(1)	1	11(1)
H(7)	-5262	1382	147	1	13
C(8)	-4954(2)	4562(2)	-1770(1)	1	12(1)
H(8)	-4888	5358	-2248	1	14
C(9)	1411(2)	4289(2)	-823(1)	1	12(1)
H(9)	381	4568	-769	1	15

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H8 Co N2 O6 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Co(1)	6(1)	8(1)	10(1)	1(1)	3(1)	0(1)
O(1)	10(1)	12(1)	11(1)	2(1)	4(1)	1(1)
O(2)	8(1)	12(1)	15(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
O(3)	12(1)	12(1)	15(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
O(4)	20(1)	17(1)	15(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)
O(5)	9(1)	9(1)	22(1)	1(1)	4(1)	2(1)
O(6)	21(1)	10(1)	27(1)	-3(1)	16(1)	1(1)

N(1)	6(1)	11(1)	16(1)	2(1)	4(1)	1(1)
N(2)	9(1)	11(1)	19(1)	3(1)	3(1)	3(1)
C(1)	8(1)	10(1)	14(1)	0(1)	5(1)	1(1)
C(2)	8(1)	10(1)	15(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(3)	8(1)	11(1)	13(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(4)	9(1)	11(1)	12(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(5)	6(1)	9(1)	14(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(6)	7(1)	10(1)	13(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(7)	7(1)	11(1)	16(1)	2(1)	3(1)	4(1)
C(8)	10(1)	11(1)	16(1)	1(1)	5(1)	5(1)
C(9)	8(1)	12(1)	17(1)	2(1)	3(1)	0(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Table 4. Bond lengths [\AA] for C9 H8 Co N2 O6 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances
Co(1)-O(5)	2.0270(12)
Co(1)-O(4)	2.0338(13)
Co(1)-O(2)	2.0625(12)
Co(1)-N(1)	2.1152(14)
Co(1)-O(1)#1	2.1932(12)
Co(1)-O(1)	2.2232(12)
O(1)-Co(1)#1	2.1933(12)
O(2)-C(3)	1.2641(19)
O(3)-C(4)	1.2664(18)
O(5)-C(3)#1	1.2627(19)
O(6)-C(4)	1.2583(19)
N(1)-C(9)	1.324(2)
N(1)-C(6)	1.3977(18)
N(2)-C(9)	1.351(2)
N(2)-C(2)	1.3773(19)
C(1)-C(8)	1.388(2)
C(1)-C(5)	1.418(2)
C(1)-C(4)	1.5079(19)
C(2)-C(8)#2	1.398(2)
C(2)-C(6)	1.399(2)
C(3)-O(5)#1	1.2627(19)

C(3)-C(5)	1.493(2)
C(5)-C(7)	1.3909(19)
C(6)-C(7)#2	1.397(2)
C(7)-C(6)#3	1.397(2)
C(8)-C(2)#3	1.398(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x, -y, -z 2# x+1,y,z 3# x-1,y,z

Table 5. Bond angles [°] for C₉H₈CoN₂O₆ at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles
O(5)-Co(1)-O(4)	103.53(6)
O(5)-Co(1)-O(2)	155.97(5)
O(4)-Co(1)-O(2)	92.53(6)
O(5)-Co(1)-N(1)	98.05(5)
O(4)-Co(1)-N(1)	96.02(5)
O(2)-Co(1)-N(1)	97.89(5)
O(5)-Co(1)-O(1)#1	83.69(5)
O(4)-Co(1)-O(1)#1	169.69(5)
O(2)-Co(1)-O(1)#1	78.41(5)
N(1)-Co(1)-O(1)#1	90.15(5)
O(5)-Co(1)-O(1)	80.53(5)
O(4)-Co(1)-O(1)	83.36(5)
O(2)-Co(1)-O(1)	83.77(5)
N(1)-Co(1)-O(1)	178.26(5)
O(1)#1-Co(1)-O(1)	90.70(4)
Co(1)#1-O(1)-Co(1)	89.30(4)
C(3)-O(2)-Co(1)	128.33(10)
C(3)#1-O(5)-Co(1)	127.92(10)
C(9)-N(1)-C(6)	104.59(12)
C(9)-N(1)-Co(1)	124.89(10)
C(6)-N(1)-Co(1)	129.30(10)
C(9)-N(2)-C(2)	106.92(13)
C(8)-C(1)-C(5)	120.62(12)
C(8)-C(1)-C(4)	117.73(13)
C(5)-C(1)-C(4)	121.38(13)
N(2)-C(2)-C(8)#2	131.22(14)
N(2)-C(2)-C(6)	105.85(12)

C(8)#2-C(2)-C(6)	122.84(13)
O(2)-C(3)-O(5)#1	126.38(14)
O(2)-C(3)-C(5)	116.78(14)
O(5)#1-C(3)-C(5)	116.83(13)
O(6)-C(4)-O(3)	123.54(13)
O(6)-C(4)-C(1)	116.81(13)
O(3)-C(4)-C(1)	119.60(13)
C(7)-C(5)-C(1)	121.74(13)
C(7)-C(5)-C(3)	118.13(13)
C(1)-C(5)-C(3)	120.05(12)
N(1)-C(6)-C(7)#2	130.79(13)
N(1)-C(6)-C(2)	109.20(13)
C(7)#2-C(6)-C(2)	120.00(13)
C(5)-C(7)-C(6)#3	117.65(13)
C(1)-C(8)-C(2)#3	116.86(13)
N(1)-C(9)-N(2)	113.40(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x, -y, -z 2# x+1,y,z 3# x-1,y,z

Έκθεση 3 – [ZnC₁₄O₄N₁₂H₂₂]

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₈ H₄₄ N₂₄ O₈ Zn₂ at 293(2) K.

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₂ N ₁₂ O ₄ Zn
Formula weight	487.61
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 14.193(3) Å, α = 90.00° b = 29.219(6) Å, β = 117.21(3)° c = 14.577(3) Å, γ = 90.00°
Volume	5376.5(18) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.205 g/cm ³
Absorption coefficient	0.952 mm ⁻¹
F(000)	2016
Crystal size	x x mm ³
Theta range for data collection	1.72 to 29.17°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -40 ≤ k ≤ 40, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	49268
Independent reflections	14415 [R _{int} = 0.0496]
Completeness to θ = 29.17°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14415 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0520, wR _{obs} = 0.1509
R indices (all data)	R _{all} = 0.0699, wR _{all} = 0.1638
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.588 and -0.588 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0906P)^2 + 3.7459P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C28 H44 N24 O8 Zn2 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	x	y	z	Occupancy	U_{eq}^*
Zn(1)	3574(1)	424(1)	2385(1)	1	22(1)
Zn(2)	-3482(1)	-1625(1)	2640(1)	1	21(1)
C(1)	1524(2)	173(1)	2376(3)	1	28(1)
H(1)	1314	477	2259	1	34
N(1)	2479(2)	38(1)	2537(2)	1	24(1)
N(2)	867(2)	-164(1)	2393(2)	1	29(1)
H(2)	229	-142	2311	1	34
C(3)	1473(2)	-539(1)	2573(2)	1	21(1)
C(4)	2465(2)	-426(1)	2673(2)	1	20(1)
C(5)	3244(2)	-773(1)	2862(2)	1	20(1)
N(3)	1180(2)	-982(1)	2635(2)	1	25(1)
N(4)	2861(2)	-1208(1)	2903(2)	1	25(1)
H(4)	3301	-1430	3026	1	30
C(6)	1865(2)	-1330(1)	2773(2)	1	22(1)
O(1)	4158(2)	-726(1)	2993(2)	1	29(1)
O(2)	1629(2)	-1737(1)	2770(2)	1	32(1)
C(7)	-1525(2)	-1346(1)	2508(2)	1	24(1)
H(7)	-1345	-1653	2542	1	29
N(5)	-886(2)	-1010(1)	2470(2)	1	25(1)
H(5)	-280	-1033	2473	1	30
N(6)	-2423(2)	-1208(1)	2493(2)	1	22(1)
C(8)	-2383(2)	-737(1)	2437(2)	1	19(1)
C(9)	-1439(2)	-631(1)	2425(2)	1	18(1)
N(7)	-1137(2)	-185(1)	2382(2)	1	21(1)
C(10)	-3111(2)	-389(1)	2368(2)	1	19(1)
N(8)	-2726(2)	46(1)	2345(2)	1	22(1)
H(8)	-3131	270	2320	1	26
C(11)	-1778(2)	165(1)	2358(2)	1	19(1)
O(3)	-1545(2)	572(1)	2334(2)	1	27(1)
O(4)	-3997(2)	-436(1)	2319(2)	1	31(1)
C(12)	346(2)	1249(1)	2471(3)	1	31(1)
H(12)	76	962	2502	1	37
N(9)	1257(2)	1304(1)	2487(2)	1	33(1)
N(10)	-184(2)	1646(1)	2406(2)	1	24(1)
H(10)	-799	1674	2380	1	29

C(13)	452(2)	1989(1)	2389(2)	1	18(1)
C(14)	1348(2)	1776(1)	2439(2)	1	20(1)
C(15)	2163(2)	2052(1)	2424(2)	1	19(1)
N(11)	220(2)	2440(1)	2316(2)	1	24(1)
N(12)	1910(2)	2511(1)	2359(2)	1	24(1)
H(12)	2373	2699	2350	1	29
C(16)	987(2)	2703(1)	2304(2)	1	24(1)
O(5)	908(2)	3132(1)	2246(2)	1	40(1)
O(6)	3006(2)	1920(1)	2453(2)	1	30(1)
C(17)	5137(2)	2587(1)	2051(2)	1	24(1)
H(17)	4831	2872	2017	1	29
N(13)	6063(2)	2535(1)	2079(2)	1	25(1)
N(14)	4661(2)	2185(1)	2075(2)	1	23(1)
H(14)	4052	2153	2060	1	28
C(18)	5338(2)	1845(1)	2127(2)	1	18(1)
C(19)	6207(2)	2062(1)	2135(2)	1	18(1)
C(20)	7069(2)	1791(1)	2210(2)	1	21(1)
N(15)	5174(2)	1391(1)	2172(2)	1	25(1)
C(21)	5977(2)	1135(1)	2240(2)	1	23(1)
N(16)	6876(2)	1331(1)	2243(2)	1	24(1)
H(16)	7358	1146	2269	1	28
O(7)	7914(2)	1928(1)	2246(2)	1	36(1)
O(8)	5951(2)	702(1)	2288(2)	1	39(1)
N(17)	5078(2)	267(1)	3516(2)	1	27(1)
H(17A)	5119	-35	3655	1	32
H(17B)	5554	332	3288	1	32
C(22)	5331(3)	527(1)	4459(3)	1	47(1)
H(22A)	6095	554	4850	1	56
H(22B)	5081	357	4877	1	56
C(23)	4864(3)	988(2)	4268(3)	1	47(1)
H(23A)	5238	1186	4010	1	57
H(23B)	4929	1117	4908	1	57
N(18)	3732(2)	961(1)	3504(2)	1	32(1)
H(18A)	3512	1231	3181	1	38
H(18B)	3335	892	3821	1	38
N(19)	3774(2)	46(1)	1213(2)	1	36(1)
H(19A)	4423	-82	1482	1	43
H(19B)	3289	-179	959	1	43

C(24)	3642(3)	367(1)	397(3)	1	43(1)
H(24A)	3462	200	-238	1	52
H(24B)	4302	528	584	1	52
C(25)	2776(3)	706(1)	233(3)	1	43(1)
H(25A)	2740	939	-257	1	52
H(25B)	2097	551	-43	1	52
N(20)	3014(2)	918(1)	1227(2)	1	35(1)
H(20A)	2424	1048	1194	1	42
H(20B)	3505	1138	1372	1	42
N(21)	-2621(3)	-2129(1)	3750(3)	1	50(1)
H(21A)	-2983	-2394	3591	1	60
H(21B)	-1992	-2177	3756	1	60
C(26)	-2458(3)	-1976(1)	4743(3)	1	46(1)
H(26A)	-1845	-1777	5035	1	55
H(26B)	-2313	-2239	5196	1	55
C(27)	-3391(3)	-1728(1)	4691(3)	1	41(1)
H(27A)	-3967	-1941	4538	1	50
H(27B)	-3212	-1586	5351	1	50
N(22)	-3721(2)	-1380(1)	3896(2)	1	41(1)
H(22C)	-3341	-1123	4154	1	50
H(22D)	-4410	-1314	3675	1	50
N(23)	-3776(3)	-2125(1)	1445(2)	1	41(1)
H(23C)	-3326	-2081	1174	1	49
H(23D)	-3679	-2409	1709	1	49
C(28)	-4862(3)	-2068(1)	654(3)	1	42(1)
H(28A)	-5335	-2238	843	1	50
H(28B)	-4937	-2188	3	1	50
C(29)	-5152(3)	-1563(1)	539(3)	1	44(1)
H(29A)	-4726	-1398	286	1	53
H(29B)	-5892	-1525	47	1	53
N(24)	-4960(2)	-1383(1)	1551(2)	1	34(1)
H(24C)	-5470	-1478	1710	1	40
H(24D)	-4962	-1075	1541	1	40

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Table 3. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C28 H44 N24 O8 Zn2 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Zn(1)	17(1)	16(1)	33(1)	-2(1)	13(1)	1(1)
Zn(2)	20(1)	17(1)	33(1)	-5(1)	17(1)	-4(1)
C(1)	22(1)	15(1)	52(2)	0(1)	21(1)	-2(1)
N(1)	22(1)	14(1)	41(1)	-3(1)	20(1)	-1(1)
N(2)	20(1)	16(1)	54(2)	0(1)	21(1)	0(1)
C(3)	19(1)	15(1)	35(1)	-2(1)	17(1)	-1(1)
C(4)	17(1)	13(1)	33(1)	-1(1)	15(1)	-2(1)
C(5)	18(1)	14(1)	32(1)	1(1)	15(1)	1(1)
N(3)	23(1)	15(1)	44(1)	-2(1)	21(1)	-1(1)
N(4)	19(1)	15(1)	46(1)	2(1)	20(1)	1(1)
C(6)	19(1)	15(1)	37(1)	0(1)	18(1)	0(1)
O(1)	22(1)	20(1)	51(1)	-1(1)	22(1)	1(1)
O(2)	27(1)	17(1)	60(1)	-1(1)	27(1)	1(1)
C(7)	21(1)	13(1)	44(2)	0(1)	19(1)	1(1)
N(5)	21(1)	14(1)	46(1)	-1(1)	21(1)	1(1)
N(6)	21(1)	13(1)	37(1)	0(1)	18(1)	1(1)
C(8)	18(1)	13(1)	30(1)	1(1)	14(1)	0(1)
C(9)	16(1)	13(1)	28(1)	1(1)	12(1)	2(1)
N(7)	19(1)	14(1)	35(1)	-1(1)	16(1)	0(1)
C(10)	19(1)	14(1)	28(1)	1(1)	15(1)	1(1)
N(8)	20(1)	15(1)	36(1)	2(1)	17(1)	1(1)
C(11)	17(1)	14(1)	28(1)	1(1)	13(1)	1(1)
O(3)	24(1)	16(1)	45(1)	-2(1)	20(1)	2(1)
O(4)	25(1)	20(1)	56(1)	2(1)	26(1)	3(1)
C(12)	29(1)	13(1)	61(2)	-2(1)	28(1)	0(1)
N(9)	27(1)	17(1)	63(2)	-1(1)	28(1)	1(1)
N(10)	19(1)	18(1)	43(1)	-1(1)	20(1)	1(1)
C(13)	18(1)	13(1)	28(1)	-1(1)	15(1)	-1(1)
C(14)	17(1)	14(1)	33(1)	-1(1)	15(1)	0(1)
C(15)	16(1)	14(1)	31(1)	1(1)	14(1)	0(1)
N(11)	21(1)	15(1)	45(1)	1(1)	22(1)	1(1)
N(12)	20(1)	15(1)	44(1)	-1(1)	21(1)	0(1)
C(16)	20(1)	14(1)	43(2)	0(1)	19(1)	0(1)
O(5)	35(1)	17(1)	85(2)	1(1)	41(1)	2(1)
O(6)	25(1)	20(1)	56(1)	3(1)	27(1)	6(1)
C(17)	24(1)	11(1)	46(2)	0(1)	23(1)	-2(1)

N(13)	23(1)	14(1)	44(1)	0(1)	19(1)	1(1)
N(14)	18(1)	15(1)	40(1)	1(1)	18(1)	0(1)
C(18)	15(1)	11(1)	30(1)	1(1)	13(1)	1(1)
C(19)	17(1)	12(1)	32(1)	0(1)	16(1)	0(1)
C(20)	20(1)	14(1)	35(1)	2(1)	18(1)	1(1)
N(15)	21(1)	15(1)	47(1)	-1(1)	22(1)	1(1)
C(21)	22(1)	14(1)	42(2)	1(1)	22(1)	4(1)
N(16)	22(1)	16(1)	42(1)	4(1)	22(1)	4(1)
O(7)	27(1)	21(1)	74(2)	0(1)	34(1)	2(1)
O(8)	34(1)	16(1)	81(2)	2(1)	39(1)	6(1)
N(17)	23(1)	27(1)	34(1)	1(1)	15(1)	1(1)
C(22)	41(2)	43(2)	41(2)	7(2)	6(2)	-9(2)
C(23)	50(2)	50(2)	44(2)	-3(2)	23(2)	-9(2)
N(18)	34(1)	19(1)	45(1)	1(1)	20(1)	0(1)
N(19)	36(1)	34(1)	37(1)	8(1)	17(1)	1(1)
C(24)	50(2)	47(2)	35(2)	-4(2)	22(2)	-1(1)
C(25)	51(2)	31(2)	33(2)	-2(2)	8(1)	4(1)
N(20)	37(1)	21(1)	42(1)	-2(1)	13(1)	4(1)
N(21)	93(3)	24(1)	56(2)	12(2)	54(2)	5(1)
C(26)	59(2)	42(2)	42(2)	14(2)	28(2)	3(2)
C(27)	49(2)	47(2)	40(2)	-3(2)	31(2)	-6(1)
N(22)	32(1)	56(2)	36(1)	17(1)	16(1)	-6(1)
N(23)	50(2)	24(1)	48(2)	-6(1)	21(1)	-6(1)
C(28)	49(2)	41(2)	33(2)	-11(2)	17(1)	-4(1)
C(29)	48(2)	47(2)	32(2)	2(2)	13(2)	3(1)
N(24)	27(1)	38(1)	36(1)	1(1)	14(1)	2(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$.

Table 4. Bond lengths [Å] for C₂₈ H₄₄ N₂₄ O₈ Zn₂ at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances
Zn(1)-N(1)	2.012(2)
Zn(1)-N(17)	2.066(3)
Zn(1)-N(20)	2.083(3)
Zn(1)-N(19)	2.160(3)
Zn(1)-N(18)	2.200(3)
Zn(2)-N(6)	2.020(2)
Zn(2)-N(24)	2.093(3)
Zn(2)-N(21)	2.114(3)
Zn(2)-N(22)	2.132(3)
Zn(2)-N(23)	2.162(3)
C(1)-N(1)	1.326(3)
C(1)-N(2)	1.363(3)
N(1)-C(4)	1.371(3)
N(2)-C(3)	1.341(3)
C(3)-N(3)	1.376(3)
C(3)-C(4)	1.388(3)
C(4)-C(5)	1.431(3)
C(5)-O(1)	1.230(3)
C(5)-N(4)	1.396(3)
N(3)-C(6)	1.357(3)
N(4)-C(6)	1.384(3)
C(6)-O(2)	1.234(3)
C(7)-N(6)	1.328(3)
C(7)-N(5)	1.354(3)
N(5)-C(9)	1.340(3)
N(6)-C(8)	1.382(3)
C(8)-C(9)	1.382(3)
C(8)-C(10)	1.419(3)
C(9)-N(7)	1.382(3)
N(7)-C(11)	1.360(3)
C(10)-O(4)	1.234(3)
C(10)-N(8)	1.392(3)
N(8)-C(11)	1.382(3)
C(11)-O(3)	1.239(3)
C(12)-N(9)	1.293(4)
C(12)-N(10)	1.363(3)

N(9)-C(14)	1.388(3)
N(10)-C(13)	1.357(3)
C(13)-N(11)	1.350(3)
C(13)-C(14)	1.387(3)
C(14)-C(15)	1.419(3)
C(15)-O(6)	1.239(3)
C(15)-N(12)	1.381(3)
N(11)-C(16)	1.338(3)
N(12)-C(16)	1.395(3)
C(16)-O(5)	1.258(3)
C(17)-N(13)	1.304(3)
C(17)-N(14)	1.363(3)
N(13)-C(19)	1.392(3)
N(14)-C(18)	1.360(3)
C(18)-N(15)	1.354(3)
C(18)-C(19)	1.381(3)
C(19)-C(20)	1.420(3)
C(20)-O(7)	1.243(3)
C(20)-N(16)	1.376(3)
N(15)-C(21)	1.330(3)
C(21)-O(8)	1.266(3)
C(21)-N(16)	1.396(3)
N(17)-C(22)	1.463(4)
C(22)-C(23)	1.473(6)
C(23)-N(18)	1.480(5)
N(19)-C(24)	1.458(5)
C(24)-C(25)	1.511(5)
C(25)-N(20)	1.467(4)
N(21)-C(26)	1.428(5)
C(26)-C(27)	1.481(5)
C(27)-N(22)	1.448(5)
N(23)-C(28)	1.451(5)
C(28)-C(29)	1.521(5)
C(29)-N(24)	1.470(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Bond angles [°] for C₂₈ H₄₄ N₂₄ O₈ Zn₂ at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles
N(1)-Zn(1)-N(17)	110.86(10)
N(1)-Zn(1)-N(20)	116.69(11)
N(17)-Zn(1)-N(20)	132.32(11)
N(1)-Zn(1)-N(19)	100.83(11)
N(17)-Zn(1)-N(19)	93.20(10)
N(20)-Zn(1)-N(19)	81.56(11)
N(1)-Zn(1)-N(18)	98.05(10)
N(17)-Zn(1)-N(18)	81.31(10)
N(20)-Zn(1)-N(18)	88.76(11)
N(19)-Zn(1)-N(18)	161.07(11)
N(6)-Zn(2)-N(24)	104.55(10)
N(6)-Zn(2)-N(21)	107.69(13)
N(24)-Zn(2)-N(21)	147.63(14)
N(6)-Zn(2)-N(22)	107.84(12)
N(24)-Zn(2)-N(22)	92.28(11)
N(21)-Zn(2)-N(22)	80.74(11)
N(6)-Zn(2)-N(23)	101.60(11)
N(24)-Zn(2)-N(23)	81.95(12)
N(21)-Zn(2)-N(23)	88.77(12)
N(22)-Zn(2)-N(23)	150.51(13)
N(1)-C(1)-N(2)	115.8(2)
C(1)-N(1)-C(4)	103.7(2)
C(1)-N(1)-Zn(1)	126.46(19)
C(4)-N(1)-Zn(1)	129.25(18)
C(3)-N(2)-C(1)	102.1(2)
N(2)-C(3)-N(3)	126.5(2)
N(2)-C(3)-C(4)	110.8(2)
N(3)-C(3)-C(4)	122.7(2)
N(1)-C(4)-C(3)	107.5(2)
N(1)-C(4)-C(5)	131.9(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(2)
O(1)-C(5)-N(4)	120.0(2)
O(1)-C(5)-C(4)	128.2(2)
N(4)-C(5)-C(4)	111.8(2)
C(6)-N(3)-C(3)	119.9(2)
C(6)-N(4)-C(5)	128.6(2)

O(2)-C(6)-N(3)	123.1(2)
O(2)-C(6)-N(4)	120.5(2)
N(3)-C(6)-N(4)	116.3(2)
N(6)-C(7)-N(5)	115.9(2)
C(9)-N(5)-C(7)	102.2(2)
C(7)-N(6)-C(8)	103.7(2)
C(7)-N(6)-Zn(2)	124.81(18)
C(8)-N(6)-Zn(2)	131.35(17)
C(9)-C(8)-N(6)	106.9(2)
C(9)-C(8)-C(10)	121.2(2)
N(6)-C(8)-C(10)	131.9(2)
N(5)-C(9)-C(8)	111.4(2)
N(5)-C(9)-N(7)	126.4(2)
C(8)-C(9)-N(7)	122.2(2)
C(11)-N(7)-C(9)	119.6(2)
O(4)-C(10)-N(8)	119.9(2)
O(4)-C(10)-C(8)	128.0(2)
N(8)-C(10)-C(8)	112.0(2)
C(11)-N(8)-C(10)	128.3(2)
O(3)-C(11)-N(7)	122.7(2)
O(3)-C(11)-N(8)	120.8(2)
N(7)-C(11)-N(8)	116.5(2)
N(9)-C(12)-N(10)	114.1(2)
C(12)-N(9)-C(14)	103.9(2)
C(13)-N(10)-C(12)	106.3(2)
N(11)-C(13)-N(10)	125.6(2)
N(11)-C(13)-C(14)	128.9(2)
N(10)-C(13)-C(14)	105.5(2)
C(13)-C(14)-N(9)	110.1(2)
C(13)-C(14)-C(15)	118.6(2)
N(9)-C(14)-C(15)	131.3(2)
O(6)-C(15)-N(12)	121.4(2)
O(6)-C(15)-C(14)	127.2(2)
N(12)-C(15)-C(14)	111.4(2)
C(16)-N(11)-C(13)	113.0(2)
C(15)-N(12)-C(16)	127.1(2)
O(5)-C(16)-N(11)	121.7(2)
O(5)-C(16)-N(12)	117.2(2)

N(11)-C(16)-N(12)	121.1(2)
N(13)-C(17)-N(14)	113.8(2)
C(17)-N(13)-C(19)	103.7(2)
C(18)-N(14)-C(17)	106.5(2)
N(15)-C(18)-N(14)	125.8(2)
N(15)-C(18)-C(19)	128.5(2)
N(14)-C(18)-C(19)	105.7(2)
C(18)-C(19)-N(13)	110.4(2)
C(18)-C(19)-C(20)	118.5(2)
N(13)-C(19)-C(20)	131.0(2)
O(7)-C(20)-N(16)	121.0(2)
O(7)-C(20)-C(19)	127.2(2)
N(16)-C(20)-C(19)	111.7(2)
C(21)-N(15)-C(18)	113.2(2)
O(8)-C(21)-N(15)	121.3(2)
O(8)-C(21)-N(16)	117.3(2)
N(15)-C(21)-N(16)	121.3(2)
C(20)-N(16)-C(21)	126.6(2)
C(22)-N(17)-Zn(1)	110.8(2)
N(17)-C(22)-C(23)	113.7(3)
C(22)-C(23)-N(18)	109.4(3)
C(23)-N(18)-Zn(1)	107.7(2)
C(24)-N(19)-Zn(1)	107.6(2)
N(19)-C(24)-C(25)	110.1(3)
N(20)-C(25)-C(24)	108.5(3)
C(25)-N(20)-Zn(1)	109.8(2)
C(26)-N(21)-Zn(2)	109.2(2)
N(21)-C(26)-C(27)	111.9(3)
N(22)-C(27)-C(26)	109.9(3)
C(27)-N(22)-Zn(2)	109.3(2)
C(28)-N(23)-Zn(2)	107.9(2)
N(23)-C(28)-C(29)	109.5(3)
N(24)-C(29)-C(28)	108.7(3)
C(29)-N(24)-Zn(2)	107.5(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: