



Πανεπιστήμιο
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΠΟΛΥΤΟΠΙΚΟΥΣ ΠΥΡΙΔΥΛΟ-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ
ΚΑΙ ΠΟΛΥΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΥΡΤΕΛΛΑΡΗΣ

2019



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΕΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΜΕ
ΠΟΛΥΤΟΠΙΚΟΥΣ ΠΥΡΙΔΥΛΟ-ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ
ΚΑΙ ΠΟΛΥΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟΥΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΥΡΤΕΛΛΑΡΗΣ

**Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου**

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2019

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΥΡΤΕΛΛΑΡΗΣ

© *Ανδρέας Κουρτελλάρης, 2019*

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφιος Διδάκτορας: Ανδρέας Κουρτελλάρης

Τίτλος Διατριβής: Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων Μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με πολυτοπικούς πυριδυλο-καρβοξυλικούς και πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

"Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις 11 Απριλίου από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής."

Εξεταστική Επιτροπή:

Ερευνητικός Σύμβουλος: Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Εμμανουήλ Μάνος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλος Εξεταστικής επιτροπής: Δρ. Θεόδωρος Λαζαρίδης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ

“Η παρούσα διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.”

.....[Όνοματεπώνυμο]

.....[Υπογραφή]

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) έχει προσελκύσει τα τελευταία χρόνια σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον όχι μόνο για τις αισθητικά όμορφες δομές τους αλλά, κυρίως, για την πληθώρα εφαρμογών τους σε διάφορα πεδία, όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, ο μαγνητισμός, η μεταφορά φαρμάκων, η κατάλυση, κλπ. Το χαρακτηριστικό των MOFs που αποτελεί κλειδί για τη χρήση τους σε τεχνολογικές εφαρμογές είναι η μικροπορώδης δομή τους που επιτρέπει την προσρόφηση / αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος καθώς και διάφορων ανόργανων / οργανικών μορίων. Τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παράδειγμα, στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και στην αντίχτυση διάφορων μορίων. Ανάμεσα στις σημαντικότερες ερευνητικές προτεραιότητες είναι τόσο η σύνθεση νέων υλικών με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, όσο και η εύρεση μεθόδων για τη στοχευμένη τροποποίηση των δομών γνωστών MOFs με ενδιαφέρουσες φυσικές και άλλες ιδιότητες με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.

Το θέμα της παρούσας διατριβής αφορά τη σύνθεση και τη μελέτη νέων MOFs από τη χρήση είτε χαμηλού κόστους εμπορικά διαθέσιμων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών, όπως οι HINA (ισονικοτινικό οξύ) και H₂pdc (3,5-πυριδινοδικαρβοξυλικό οξύ) ή ημιεύκαμπτων εκτεταμένων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών, όπως οι HINIB (4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο) βενζοϊκό οξύ), H₂PEIP (5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ) και H₂2-PEIP ((4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ)). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν τόσο ημιεύκαμπτοι όσο και άκαμπτοι πολυκαρβοξυλικοί υποκαταστάτες και συγκεκριμένα οι H₃CBIP (5-(4-καρβοξυ-δифαινυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ)) και H₄DPAMP (5,5-(4,4-δικαρβοξυδифαινυλοϋλαμινο)δύσοφθαλικό οξύ), αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις ο βασικός στόχος ήταν η απομόνωση μικροπορώδων MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (μαγνητικές, οπτικές, ικανότητα προσρόφησης αερίων / οργανικών μορίων, ικανότητα τροποποίησης της δομής τους μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους). Οι υποκαταστάτες HINA και H₂pdc έχουν οδηγήσει στο παρελθόν σε ενώσεις με ενδιαφέρουσες δομές και ιδιότητες και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Οι εκτεταμένοι πυριδυλο-καρβοξυλικοί υποκαταστάτες και ο πολυκαρβοξυλικός H₃CBIP είναι βάσεις Schiff και επελέγησαν γιατί έχουν κάποια

ευκαμψία που μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με ικανότητα «αναπνοής» του πλέγματός τους, ιδιότητα σημαντική για την προσρόφιση οργανικών και ανόργανων μορίων.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έγινε εφικτή η σύνθεση και η απομόνωση 24 νέων ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές ομαδοποιήθηκαν με βάση τον υποκαταστάτη που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους και συζητούνται σε τρία υποκεφάλαια. Το πρώτο υποκεφάλαιο περιλαμβάνει τη σύνθεση MOFs με τη χρήση των εμπορικά διαθέσιμων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών HINA και H₂pdc. Οι ενώσεις που απομονώθηκαν και συζητούνται είναι οι [Fe^{II}₃Fe^{III}₆(μ₂-O)₂(μ₂-OH)₂(INA)₁₈(H₂O)₂]_n [1]_n, [Fe^{II}₂Fe^{III}₄(μ₃-O)₂(INA)₁₂(H₂O)]_n [2]_n, [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n [3]_n και [Cu₆(pdc)₅(NO₃)₂(H₂O)₃(DMF)₃]_n [4]_n. Στο δεύτερο υποκεφάλαιο συζητείται η σύνθεση και η μελέτη MOFs από τη χρήση εκτεταμένων πυριδυλο-καρβοξυλικών βάσεων Schiff υποκαταστατών. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των ενώσεων [Mn₃(INIB)₆]_n [5]_n, [Co₃(INIB)₆]_n [6]_n, [Zn(INIB)₂]_n [7]_n και [Cd(INIB)₂]_n [8]_n, [Cu₂(2-PEIP)₂]_n [9]_n, [Cd₃(2-PEIP)₂(Cl)₂·(DMA)₂]_n [10]_n, [Cd₂(PEIP)₂(DMA)₂]_n [11]_n, [Cu(PEIP)(Bimb)₂]_n [12]_n και [Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)]_n (Cu₃-PEIP)_n [13]_n. Αυτές οι ενώσεις απομονώθηκαν με τη χρήση των υποκαταστατών HINIB ([5]_n - [8]_n), H₂2PEIP ([9]_n και [10]_n) και H₂PEIP ([11]_n - [13]_n). Στο τρίτο υποκεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση και η μελέτη MOFs από τη χρήση εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών. Οι ενώσεις που προέκυψαν από αυτή την μελέτη είναι οι [Cd₃(H₃CBIP)₂(DMF)(H₂O)₂]_n [14]_n, [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n και [Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n (Ln=Y-[16]_n, Tb-[16]_n, Eu-[16]_n, Gd-[16]_n, Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n). Επιπλέον, έγινε εφικτή η τροποποίηση της δομής της ένωσης [15]_n μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της, των πλεγματικών και των τερματικώς ενταγμένων μορίων του διαλύτη της. Από τις αντιδράσεις αυτές προέκυψαν πέντε νέα τροποποιημένα ανάλογα και συγκεκριμένα οι ενώσεις {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂·2(benz)}_n [15@benz]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂·2(tol)}_n [15@tol]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂·2(m-xylyl)}_n [15@m-xylyl]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂·2(o-xylyl)}_n [15@o-xylyl]_n και {[Nd₂(CBIP)₂(NMP)₄·2(H₂O)]_n [15@NMP]_n.

Μελετήθηκαν λεπτομερώς οι ιδιότητες των ενώσεων αυτών και διαπιστώθηκε ότι κάποιες από αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα, η ένωση [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n [3]_n συνδυάζει μικροπορώδη δομή και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, η ένωση [Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)]_n [13]_n έχει, επίσης, μία μικροπορώδη δομή και εμφανίζει υψηλή ειδική

επιφάνεια και σημαντική ικανότητα προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος και κυρίως του CO₂. Επίσης, η ένωση [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n παρουσιάζει σημαντική ικανότητα ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων διαλυτών αλλά και μορίων «επισκεπτών» μέσα στους πόρους της με άλλα οργανικά μόρια. Τέλος, η οικογένεια MOFs με μοριακό τύπο [Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n [16]_n (Ln = Tb, Eu, Gd, Y) εμφανίζει ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες καθώς το ανάλογό της με μοριακό τύπο Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n εμφανίζει ικανότητα εκπομπής λευκού φωτός.

ABSTRACT

The synthesis and study of metal-organic frameworks (MOFs) have attracted significant attention not only for their aesthetically pleasing structures but mainly for their several important potential applications in diverse areas including gas storage and separation, magnetism, drug delivery, catalysis, etc. The key feature of MOFs that makes them excellent candidates for use in technological applications is their microporous structure. Microporous MOFs are ideal materials for the adsorption / storage of gases of environmental interest as well as of various inorganic / organic molecules. Such materials may be used for example in the wastewater treatment and as sensors for the detection of various molecules. There is thus, a continuous interest for the synthesis of new MOFs with important potential applications as well as for the development of efficient methods for the controlled modification of the structures of known functional MOFs targeting to fine tune their properties.

One of the goals of this thesis involves the synthesis and characterization of new MOFs by the use of either low cost commercially available pyridine carboxylic acid ligands such as HINA (isonicotinic acid) and H₂pdc (3,5-pyridinedicarboxylic acid) or semi-rigid elongated pyridine carboxylic acid ligands such as HINIB (4-(4-((pyrid-4-ylmethylene) amino) benzoic acid), H₂PEIP (5-((pyrid-4-ylmethylene)amino) isophthalic acid) and H₂2PEIP (4-((pyrid-4-ylmethylene) amino) isophthalic acid)). In addition, semi-rigid and rigid elongated polycarboxylic ligands such as H₃CBIP (5-(4-carboxybiphenylideneamino) isophthalic acid)) and H₄DPAMP (5,5- (4,4-dicarboxybiphenylamino) diisophthalic acid)), respectively were employed in the synthesis of new microporous MOFs. The main goal of these synthetic efforts was the isolation of new microporous MOFs with interesting structural features and properties (magnetic, optical, gas / organic molecules sorption, single – crystal to single – crystal transformation (SCSC)). The ligands HINA and H₂pdc were employed in this study due to their successful use in MOF chemistry that has led to several MOFs with aesthetically pleasing structures and interesting properties. On the other hand, the elongated pyridyl-carboxylic and polycarboxylic ligands have not been employed in MOF chemistry in the past. These are mainly Schiff bases and were used in this study because of their structural flexibility since one of the goals of this study includes the isolation of materials with SCSC transformation properties.

In the present thesis, we describe the synthesis and characterization of 24 new MOFs. These compounds are grouped on the basis of the ligand used in their synthesis and discussed in three chapters. The first one includes detailed description of the synthesis and characterization of MOFs prepared from the use of the commercially available pyridine carboxylic acid ligands HINA and H₂pdc. These are: [Fe^{II}₃Fe^{III}₆(μ₂-O)₂(μ₂-OH)₂(INA)₁₈(H₂O)₂]_n [1]_n, [Fe^{II}₂Fe^{III}₄(μ₃-O)₂(INA)₁₂(H₂O)]_n [2]_n, [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n [3]_n and [Cu₆(pdc)₅(NO₃)₂(H₂O)₃(DMF)₃]_n [4]_n. The second chapter includes discussion on the synthesis and study of MOFs using elongated pyridyl-carboxylic ligands. The compounds that are discussed are: [Mn₃(INIB)₆]_n [5]_n, [Co₃(INIB)₆]_n [6]_n, [Zn(INIB)₂]_n [7]_n and [Cd(INIB)₂](DMF)_n [8]_n, [Cu₂(2-PEIP)₂]_n [9]_n, [Cd₃(2-PEIP)₂(Cl)₂(DMA)₂]_n [10]_n, [Cd₂(PEIP)₂(DMA)₂]_n [11]_n, [Cu(PEIP)(Bimb)₂]_n [12]_n and [Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)]_n (Cu₃-PEIP)_n [13]_n. More specifically compounds [5]_n - [13]_n were prepared from the use in MOF chemistry of ligands HINIB ([5]_n - [8]_n), H₂2PEIP ([9]_n, [10]_n) and H₂PEIP ([11]_n- [13]_n). The third chapter includes discussion of the synthesis and study of MOFs isolated from the use of elongated polycarboxylic ligands. The MOFs that are discussed in this chapter are: [Cd₃(CBIP)₂(DMF)(H₂O)₂]_n [14]_n, [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n and [Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n (Ln= Y-[16]_n, Tb-[16]_n, Eu-[16]_n, Gd-[16]_n, Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n). Interestingly, SCSC transformation reactions were performed in the case of [15]_n. These involved the exchange of coordinating and lattice solvent molecules and led to five new compounds formulated as {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]}_n·2(benz)_n [15@benz]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]}_n·2(tol)_n [15@tol]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]}_n·2(m-xylyl)_n [15@m-xylyl]_n, {[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]}_n·2(o-xylyl)_n [15@o-xylyl]_n and {[Nd₂(CBIP)₂(NMP)₄]}_n·2(H₂O)_n [15@NMP]_n.

The properties of the synthesized materials were investigated in detail and these studies produced several interesting results, some selected examples are discussed below. Thus, compound [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n [3]_n combines a microporous structure and novel magnetic features. In addition, compound [Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)]_n [13]_n exhibits a microporous structure with remarkable internal surface area and capability to absorb gases of environmental interest and especially CO₂. Furthermore, compound [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n is the first one isolated with ligand CBIP³⁻ and displays an extraordinary capability to exchange its coordinating and lattice solvents in a SCSC fashion leading to a series of crystallographically characterized exchanged analogues. Finally, a new family of MOFs

with the general formula $[\text{Ln}_2(\text{DPAMP})_{1.5}(\text{DMF})_4]_n [\text{16}]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Eu, Gd, Y}$) was isolated exhibiting interesting optical properties since its $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.06}-[\text{16}]_n$ analogue displays capability to emit white light.

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΥΡΤΕΜΑΡΗΣ

Ευχαριστίες

Μετά το πέρας της διδακτορικής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου **Δρ. Αναστάσιο Ι. Τσιλιόπουλο**, Καθηγητή στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, μεταδίδοντας μου τον ενθουσιασμό και τις γνώσεις του για το συγκεκριμένο είδος Χημείας. Η ευρεία γνώση του σε σχετικά θέματα και ο λογικός τρόπος σκέψης του, αποτέλεσαν αξιοσημείωτη αξία για μένα, καθώς οι συμβουλές του άλλαξαν και διαφώτισαν τον τρόπο σκέψης μου. Παράλληλα θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις ευκαιρίες που μου έδωσε να λάβω μέρος σε τοπικά αλλά και διεθνή συνέδρια, εμβαθύνοντας τις γνώσεις του ερευνητικού μου ενδιαφέροντος. Πέρα όμως από τη Χημεία, μου δίδαξε νέους τρόπους αντιμετώπισης της ζωής και ήταν πάντα δίπλα μου σαν ένας πραγματικός φίλος. Πραγματικά ό,τι κι αν πω δεν μπορεί να περιγραφεί η εκτίμηση που νιώθω για το άτομό του.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Εξεταστική Επιτροπή που αξιολόγησε την παρούσα Διδακτορική Διατριβή αποτελούμενη από τους **Δρ. Χάρη Ρ. Θεοχάρη** (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), **Δρ. Κωνσταντίνα Π. Καπνίση-Χριστοδούλου** (Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), **Δρ. Εμμανουήλ Μάνο**, (Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων), **Δρ. Θεόδωρο Λαζαρίδη** (Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) για τις υποδείξεις και τις συμβουλές τους σχετικά με την επιμέλεια του τελικού κειμένου της Διδακτορικής Διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω στην **Δρ. Ελένη Μούσιη** (Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Επιστημών Ζωής – Ευρωπαϊκό Πανεπιστήμιο) για όλες τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθεια που μου πρόσφερε κατά τη διάρκεια αυτής της διατριβής. Για μένα η Ελένη πέρα από μία λαμπρή επιστήμονας και σύμβουλος, είναι μία πολύ καλή φίλη με μοναδική και εξέχουσα προσωπικότητα.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον **Δρ. Γιώργο Χρίστου** (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – University of Florida, Η.Π.Α) για τη μελέτη στοιχειακής μικροανάλυσης, τον **Δρ. Παντελή Τρικαλίτη** (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κρήτης) για τις μελέτες ποροσιμετρίας, τον **Δρ. Ιωάννη Παπαευσταθίου** (Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών) για την πολύτιμη βοήθειά του στην τοπολογική ανάλυση των δομών, τον **Δρ. Ιωάννη Σανάκη** (Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος») για τις μαγνητικές μελέτες και μετρήσεις με φασματοσκοπία Mössbauer, τον **Δρ. Γρηγόριο Ίτσκο** (Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής – Πανεπιστήμιο Κύπρου) και τη φοιτήτρια της ερευνητικής του ομάδας, **Άννα Ζαχαρία** για τη βοήθειά τους στις μελέτες φωταύγειας, τον **Δρ. Νικόλαο Χρονάκη** (Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου) και τα μέλη της ερευνητικής του ομάδας, **Δρ. Μάριο Μαρκουλίδη, Γιώργο Λευκαρίτη και Καράμ Ασάδ** για τη βοήθειά τους στη σύνθεση και στον καθαρισμό κάποιων οργανικών υποκαταστατών.

Ευχαριστώ θερμά τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας (**Δρ. Μαρία Μανώλη, Δρ. Μαρία Χαραλάμπους, Δρ. Ελένη Κυπριανίδου, Δρ. Ντίνο Ευθυμίου και Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου**) για την ευχάριστη συνεργασία και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Πέρα από αξιόλογοι επιστήμονες είναι σπουδαίες προσωπικότητες και πολύ καλοί μου φίλοι. Μεγάλο ευχαριστώ στους νεότερους συναδέλφους μου, **Μαρία Σάββα, Κατερίνα Σκορδή, Άντρεα Ευαγγέλου και Κατερίνα Χριστοφή** για τις μοναδικές στιγμές που μοιραστήκαμε στο εργαστήριο και σε συνέδρια και τη σπουδαία φιλία που αναπτύξαμε. Ιδιαίτερο ευχαριστώ, στον **Νικόλα Παναγιώτου**, που εργάστηκε μαζί μου κατά τη διπλωματική του εργασία και την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε. Ο Νικόλας για εμένα είναι κάτι περισσότερο από συνεργάτης, τον νιώθω σαν μικρό μου αδελφό.

Σε μια πράξη ευγνωμοσύνης θα ήθελα να ευχαριστήσω **τους γονείς μου, Κώστα και Ευγενία** που με στηρίζουν ανελλιπώς όλα αυτά τα χρόνια τόσο ηθικά όσο και οικονομικά, καθώς και **τις αδελφές μου, Κατερίνα και Ευθυμία** και τον σύζυγό της Ανδρέα, που ήταν

πάντοτε δίπλα μου, όπως επίσης και **τους φίλους μου**, Άλκη, Ηλία, Δημήτρη και Γιάννη που είναι πάντα στο πλευρό μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους **γονείς της συζύγου μου**, Χρίστο και Πραξούλα για τη βοήθειά τους και την αγάπη τους που μου προσφέρουν απλόχερα όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και την **αδερφή της συζύγου μου**, Βικτώρια και τον σύζυγό της, Λοΐζο, για την αγάπη τους και την υποστήριξη που πάντα δείχνουν.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου θα ήθελα να το αφιερώσω **στη συνοδοιπόρο της ζωής μου**, τη γυναίκα μου και μητέρα του παιδιού μου, Ελένη, η οποία μου έδωσε την απαραίτητη ώθηση να ξεκινήσω, να συνεχίσω και να ολοκληρώσω την παρούσα διατριβή. Η αγάπη της και η υπομονή της υπήρξαν σπουδαία εφόδια για εμένα στην αποπεράτωση αυτού του στόχου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	i-iv
Abstract.....	v-vii
Ευχαριστίες.....	viii-x
Περιεχόμενα.....	xi-xxi
Κατάλογος Σχημάτων.....	xxii-xxxiv
Κατάλογος Πινάκων.....	xxxv-xxxviii
Πίνακας Συντημήσεων και Συμβόλων.....	xxix-xliii
1. Εισαγωγή.....	1-60
1.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	1-60
1.1.1 Στόχος-Πρωτοτυπία.....	1-5
1.1.2 Γενικά για Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CPs) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs).....	5-8
1.1.3 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs.....	8-10
1.1.4 Οργανικοί Γεφυρωτικοί Υποκαταστάτες.....	10-14
1.1.4.1 Καρβοξυλικοί Υποκαταστάτες.....	10-12
1.1.4.2 Υποκαταστάτες με άτομα δότες Αζώτου (N-based Ligands)....	12-14
1.1.5 Σχεδιασμός MOFs.....	14-16
1.1.6 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs.....	16-18

1.1.9.1.1	$[[\text{Co}_9(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 11\text{DMF} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]_n$	41-43
1.1.9.1.2	$[(\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{I}_4)\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{DMF}$	43-45
1.1.9.1.3	$[\text{Zn}(\text{INAB})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45-46
1.1.9.1.4	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{INAMIP}/\text{H}_2\text{NAMIP})] \cdot 2.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46-47
1.1.10	Χαρακτηριστικά Παραδείγματα Μετασυνθετικής Τροποποίησης των MOFs.....	48-55
1.1.10.1	Εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους.....	48-50
1.1.10.1.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης UCY-3, $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3] \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ και Αντιδράσεις ανταλλαγής πλεγματικών μορίων σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-3.....	48-50
1.1.10.2	Αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου.....	50-52
1.1.10.2.1	Δομή της ένωσης UCY-2.....	50-52
1.1.10.2.1.1	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-2....	51-52
1.1.10.3	Μετασυνθετική τροποποίηση στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών.....	52-55
1.1.10.3.1	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-3, $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N}-\text{BDC})_3]\}_n$	52-55
1.1.11	MOFs που βασίζονται σε ιόντα λανθανιδών.....	55-58

1.1.11.1	Εκπομπή λευκού φωτός από την ένωση $\{[Ln_2(BDPO)_{1.5}(DMA)_3(H_2O)] \cdot 5H_2O\}_n$ (Ln = Eu, Gd, Tb)...	56-58
1.1.12	Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων – Οργάνωση του κειμένου της διατριβής.....	58-60
2.	Πειραματικό μέρος.....	61-95
2.1	Αντιδραστήρια.....	61
2.2	Σύνθεση Ενώσεων.....	62-74
2.2.1	Σύνθεση Οργανικών Υποκαταστατών.....	62-64
2.2.1.1	4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ (HINIB).....	62
2.2.1.2	5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ (H ₂ PEIP).....	62-63
2.2.1.3	5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλ-αμινο)ισοφθαλικό οξύ (H ₂ PIP).....	63
2.2.1.4	(4-φορμυλο-(1,1-διφαινυλ)-4-καρβοξυλικό οξύ) (4-fbphca).....	63
2.2.1.5	5,5-(4,4-δικαρβοξυδιφαινυλοϋλαμινο)διϊσοφθαλικό οξύ H ₄ DPAMP.....	64
2.2.2	Σύνθεση Μεταλλο-Οργανικών Πλεγμάτων -MOFs.....	64-74
2.2.2.1	$\{[Fe^{II}_3Fe^{III}_6(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_2(INA)_{18}(H_2O)_2] \cdot 8(DMF) \cdot 13(H_2O)\}_n$ [1·8(DMF)·13(H ₂ O)] _n	64-65
2.2.2.2	$\{[Fe^{II}_2Fe^{III}_4(\mu_3-O)_2(INA)_{12}(H_2O)] \cdot 4(DMF) \cdot 2(H_2O)\}_n$ [2·4(DMF)·2(H ₂ O)] _n	65
2.2.2.3	$\{[Co_5(INA)_3(HCOO)_7(H_2O)(DMF)] \cdot 2(DMF) \cdot 4(H_2O)\}_n$ [3·2(DMF)·4(H ₂ O)] _n	65-66

2.2.2.4	$\{[\text{Cu}_6(\text{pdc})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3] \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ [4·(DMF)·(H ₂ O)] _n	66
2.2.2.5	$\{[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [5·4(DMF)] _n	66-67
2.2.2.6	$\{[\text{Co}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [6·4(DMF)] _n	67
2.2.2.7	$\{[\text{Zn}(\text{INIB})_2] \cdot (\text{DMF})\}_n$ [7·(DMF)] _n	67
2.2.2.8	$\{[\text{Cd}(\text{INIB})_2] \cdot (\text{DMF})\}_n$ [8·(DMF)] _n	68
2.2.2.9	$\{[\text{Cu}_2(2\text{-PEIP})_2] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [9·4(DMF)] _n	68
2.2.2.10	$\{[\text{Cd}_3(2\text{-PEIP})_2(\text{Cl})_2 \cdot (\text{DMA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [10·H ₂ O] _n	69
2.2.2.11	$\{[\text{Cd}_2(\text{PEIP})_2(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}\}_n$ [11·DMA] _n	69-70
2.2.2.12	$\{[\text{Cu}(\text{PEIP})(\text{Bimb})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}\}_n$ [12·3EtOH·3DMF] _n	70
2.2.2.13	$\{[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})] \cdot 7(\text{DMF})\}_n$ [13·7(DMF)] _n και [13'] _n	70-71
2.2.2.14	$\{[\text{Cd}_3(\text{H}_3\text{CBIP})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [14·4DMF·2H ₂ O] _n	71-72
2.2.2.15	$\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [15]·2(DMF)·2(H ₂ O)] _n	72
2.2.2.16	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης [15 _n] ([15@X] _n) (X = Βενζόλιο (Benz), Τολουόλιο (Tol), m- ξυλόλιο (m-xyl), ο-ξυλόλιο (o-xyl), μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP)).....	72-73
2.2.2.17	$\{[\text{Ln}_2(\text{H}_4\text{DPAMP})_{1.5}(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}\}_n$ [16·2DMF·12 H ₂ O] _n , (Ln = Y, Tb, Eu, Gd).....	73-74

2.2.2.18 $[\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.06}-16]_n$	74
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία.....	75-77
2.4 Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα.....	77-95
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	96-238
3.1 Σύνθεση.....	96-106
3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων που βασίζονται σε εμπορικά διαθέσιμους πυριδυλοκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες.....	106-150
3.2.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[1]_n$	106-121
3.2.1.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[1]_n$	106-112
3.2.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης $[1]_n$	113
3.2.1.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[1]_n$	114
3.2.1.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[1 \cdot 8(\text{DMF}) \cdot 13(\text{H}_2\text{O})]_n$	115-116
3.2.1.5 Φασματοσκοπία Mössbauer της ένωσης $[1]_n$	116-120
3.2.1.6 Φασματοσκοπία EPR της ένωσης $[1]_n$	120-121
3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[2]_n$	121-129
3.2.2.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[2]_n$	121
3.2.2.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης $[2]_n$	126-127
3.2.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[2]_n$	127-128
3.2.2.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[2 \cdot 4(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	128-129
3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[3]_n$	130-143

3.2.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[3]_n$	130-133
3.2.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[3]_n$	133-134
3.2.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$	134-135
3.2.3.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$	135-136
3.2.3.5 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 , CH_4) της ένωσης $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$	137-139
3.2.3.6 Μαγνητικές Μελέτες της ένωσης $[3]_n$	139-143
3.2.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[4]_n$	144-150
3.2.4.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[4]_n$	144-146
3.2.4.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[4]_n$	147
3.2.4.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[4]_n$	147-148
3.2.4.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[4 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$	148-150
3.3 Χαρακτηρισμός ενώσεων με τη χρήση εκτεταμένων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών.....	150-209
3.3.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[5]_n$	150-157
3.3.1.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[5]_n$	150-152
3.3.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[5]_n$	152-154
3.3.1.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[5]_n$	154-155
3.3.1.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[5 \cdot 4(\text{DMF})]_n$	155-157

3.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [6] _n	157-162
3.3.2.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [6] _n	157-159
3.3.2.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [6] _n	159-160
3.3.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [6] _n	160-161
3.3.2.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [6·4(DMF)] _n	161-162
3.3.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [7] _n	163-168
3.3.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [7] _n	163-165
3.3.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [7] _n	165-166
3.3.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [7] _n	166-167
3.3.3.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [7·(DMF)] _n	167-168
3.3.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης [8] _n	168-173
3.3.4.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [8] _n	168-170
3.3.4.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [8] _n	170
3.3.4.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [8] _n	171
3.3.4.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [8·(DMF)] _n	172-173
3.3.5 Χαρακτηρισμός της ένωσης [9] _n	173-178
3.3.5.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [9] _n	173-176
3.3.5.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [9] _n	176
3.3.5.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [9] _n	176-177

3.3.5.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[9 \cdot 4(\text{DMF})]_n$	177-178
3.3.6 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[10]_n$	179-184
3.3.6.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[10]_n$	179-181
3.3.6.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[10]_n$	181
3.3.6.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[10]_n$	182
3.3.6.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[10 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$	183-184
3.3.7 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[11]_n$	184-188
3.3.7.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[11]_n$	184-186
3.3.7.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[11]_n$	186-187
3.3.7.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[11]_n$	187-188
3.3.7.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[11 \cdot (\text{DMA})]_n$	188
3.3.8 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[12]_n$	190-195
3.3.8.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[12]_n$	190-191
3.3.8.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[12]_n$	191-192
3.3.8.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[12]_n$	192-193
3.3.8.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[12 \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}]_n$	193-195
3.3.9 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[13]_n$	195-209
3.3.9.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[13]_n$	195-198
3.3.9.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[13]_n$	198

3.3.9.3	Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [13] _n	199
3.3.9.4	Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [13·7DMF] _n	200-201
3.3.9.5	Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H ₂ , CO ₂ , CH ₄) της ένωσης [13] _n	201-209
3.4	Χαρακτηρισμός ενώσεων με τη χρήση εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.....	209-238
3.4.1	Χαρακτηρισμός της ένωσης [14] _n	209-215
3.4.1.1	Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [14] _n	209-212
3.4.1.2	Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [14] _n	212-213
3.4.1.3	Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [14] _n	213-214
3.4.1.4	Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [14·4DMF·2H ₂ O] _n	214-215
3.4.2	Χαρακτηρισμός της ένωσης [15] _n	215-227
3.4.2.1	Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [15] _n	215-217
3.4.2.2	Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [15] _n	217-218
3.4.2.3	Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [15] _n	218-219
3.4.2.4	Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [15·2(DMF)·2(H ₂ O)] _n	219-220
3.4.2.5	Αντιδράσεις ανταλλαγής πλεγματικών διαλυτών σε μονοκρυστάλλους της ένωσης [15] _n	220-223
3.4.2.6	Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης των ενώσεων [15@benz] _n , [15@tol] _n , [15@m-xy] _n και [15@o-xy] _n	223-224

3.4.2.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση των αναλαγμένων αναλόγων της ένωσης [15] _n	224-225
3.4.2.8 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης [15] _n	225-226
3.4.2.9 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [15@NMP] _n	226
3.4.2.10 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [15@NMP] _n	227
3.4.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [16] _n (Ln= Y, Tb, Eu, Gd).....	228-238
3.4.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [16] _n	228-230
3.4.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [16] _n	230-231
3.4.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση των τροποποιημένων αναλόγων της ένωσης [16] _n	231-232
3.4.3.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [16·2DMF·12H ₂ O] _n	232-234
3.4.3.5 Μελέτες φωταύγειας.....	234-239
4. Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα – Μελλοντική Εργασία.....	240-246
5. Βιβλιογραφία.....	247-254
Παράρτημα Ι.....	255-259

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1.1-1:</i> Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση νέων MOFs στην παρούσα μελέτη.....	4
<i>Σχήμα 1.1-2:</i> Σχηματική αναπαράσταση μόνο-, δις και τρισδιάστατων κρυσταλλικών πλέγματων.....	6
<i>Σχήμα 1.1-3:</i> Σχηματική αναπαράσταση α) μόνο-, β) δις και γ) τρισδιάστατων πολυμερών ένταξης.....	7
<i>Σχήμα 1.1-4:</i> Διαχωρισμός των Πολυμερών ένταξης και των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων...7	7
<i>Σχήμα 1.1-5:</i> Παραδείγματα γεωμετρικών σχημάτων των δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs) που συχνά εμφανίζονται στα MOFs. α) Δομή Έλικας-πλοίου β) οκταεδρική γεωμετρία και γ) τριγωνική πρισματική γεωμετρία.....	9
<i>Σχήμα 1.1-6:</i> Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) και του τρόπου με τον οποίο συνδέονται ο ευθύγραμμος υποκαταστάτης και τα οκταεδρικά SBUs $[Zn_4O(bdc)_3]$ στο MOF-5 σχηματίζοντας το κυβικό πλέγμα.....	10
<i>Σχήμα 1.1-7:</i> Παραδείγματα πολυκαρβοξυλικών οξέων που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs.....	11
<i>Σχήμα 1.1-8:</i> Οι δομικές μονάδες καθώς και το εκτεταμένο δίκτυο πόρων των ενώσεων: α) HKUST-1, $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]_n$ β) MIL-88b, $[Cr_3O(OH)(bdc)_3(H_2O)_2]_n$ και γ) MOF-5, $[Zn_4O(bdc)_3]_n$	12
<i>Σχήμα 1.1-9:</i> Παραδείγματα αζωτούχων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs.....	13
<i>Σχήμα 1.1-10</i> α) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του $[Co(AZPY)_2(NCS)_2]$, β) Το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης.....	13
<i>Σχήμα 1.1-11:</i> Σχηματική απεικόνιση μίας ομάδας IR-MOFs όπου φαίνεται η τοπολογία του δικτύου και το μέγεθος των πόρων που αναπαριστάται με κίτρινες σφαίρες. Επίσης διακρίνονται	

οι οργανικοί υποκαταστάτες που αντιστοιχούν σε κάθε MOF. α) IRMOF-1 (MOF-5) με τον υποκαταστάτη 1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ. β) IRMOF-8 με τον υποκαταστάτη 1,4-ναφθαλεν-δικαρβοξυλικό οξύ και γ) IRMOF-16 με τον υποκαταστάτη 1,1',4',1''-τριφαινυλ-4,4''-δικαρβοξυλικό οξύ.....15

Σχήμα 1.1-12: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει δύο πανομοιότυπα ανεξάρτητα μεταξύ τους πλέγματα.....16

Σχήμα 1.1-13: Αναπαράσταση τροποποιήσεων α) σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification), β) στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification) και γ) συνδυασμός των δύο τροποποιήσεων (covalent and coordinate covalent modification) με την PSM των MOFs.....20

Σχήμα 1.1-14: Ραβδόγραμμα που παρουσιάζει την αισθητή αύξηση του αριθμού των νέων MOFs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κάθε χρόνο, από το 1971 μέχρι το 2015.....24

Σχήμα 1.1-15: Η χρονολογική εξέλιξη στις μέγιστες τιμές ειδικής επιφάνειας που αναφέρθηκαν για MOFs και η σύγκριση αυτών με αντίστοιχες τιμές που απαντώνται σε άλλες κατηγορίες πορωδών υλικών.....24

Σχήμα 1.1-16: Σχηματικές αναπαραστάσεις επιλεγμένων παραδειγμάτων MOFs στα οποία μέσω της ισοπλεγματικής σύνθεσης έγινε εφικτή η απομόνωση των εκτεταμένων ανάλογων τους τα οποία εμφανίζουν αρκετά υψηλότερες ειδικές επιφάνειες από τα αρχικά υλικά και διατηρούν το ίδιο δίκτυο πόρων: α) **qom**, β) **tbo**, γ) **ntt** και δ) **etb**.....25

Σχήμα 1.1-17: Σχηματική Αναπαράσταση του τρισδιάστατου πλέγματος στο **HKUST-1** όπου φαίνεται η ύπαρξη τριών ειδών πόρων μεγέθους 5 Å (πράσινο), 11 Å (πορτοκαλί) και 13.5 Å (μπλε).....28

Σχήμα 1.1-18: α) Ο υποκαταστάτης H_4adip και β) Το τρισδιάστατο πλέγμα του $Cu_2(H_2O)_2(adip) \cdot 2DMF$29

Σχήμα 1.1-19: α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης Mg-MOF-74 και β) Η ένταξη του ατόμου του οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα στις ελεύθερες θέσεις ένταξης του ιόντος.....30

Σχήμα 1.1-20: Σχηματική απεικόνιση του MOF $[H_3(Cu_4Cl)_3-(BTTri)_8]_n$ και η πρόσληψη του CO_2 από την αιθυλοδιαμίνη (en).....	31
Σχήμα 1.1-21: Οι δομές των δύο χρωστικών α) πορτοκαλί του μεθυλίου και β) μπλε του μεθυλίου.....	32
Σχήμα 1.1-22: Σχηματική Αναπαράσταση της δομής της δεφεριπρόνης (deferiprone).....	34
Σχήμα 1.1-23: α) Αναπαράσταση του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης $[In_2(OH)_2(TBAPy)]$, β) Μελέτες φωταύγειας που δείχνουν την επίδραση των μορίων DMF στο φάσμα απορρόφησης του υλικού. Το μπλε φάσμα αντιστοιχεί στο αρχικό υλικό, το κόκκινο στο ενεργοποιημένο υλικό (αυτό δηλαδή από το οποίο έχουν αφαιρεθεί τα μόρια διαλύτη πλέγματος), το μωβ, το πράσινο και το βυσσινί αντιστοιχούν στο ενεργοποιημένο υλικό μετά την εμβάπτιση του σε DMF για 5', 30' και 180' αντίστοιχα.....	36
Σχήμα 1.1-24: Απόδοση της αντίδρασης κυανοσιανοποίησης αλδευδών με χρήση $[Cd(NO_3)_2(4,4'-bipy)_2]$ ως καταλύτη, ανάλογα με την αρυλομάδα της αλδεύδης.....	37
Σχήμα 1.1-25: Σχηματική Αναπαράσταση επιλεγμένων κατηγοριών MOFs με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. α) MOFs στα οποία εμφανίζεται μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που οφείλεται στη χρήση κατάλληλων υποκαταστατών, β) MOFs στα οποία εμφανίζεται το φαινόμενο «spin crossover» στα μεταλλικά κέντρα τους, γ) MOFs των οποίων οι κόμβοι είναι μεταλλικές πλειάδες με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, δ) MOFs με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες των πλεγμάτων τους και διαμαγνητικά πλεγματικά μόρια, ε) MOFs των οποίων τα πλέγματα δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες όμως διαθέτουν μαγνητικά πλεγματικά μόρια και στ) MOFs που συνδυάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες του πλέγματος και των πλεγματικών υποκαταστατών.....	38
Σχήμα 1.1-26: Οι πυριδυλο-καρβοξυλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στην παρούσα μελέτη.....	40
Σχήμα 1.1-27: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης Co₉-INA	41
Σχήμα 1.1-28: α) Το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[Co(INA)_6]$ (Co5) β) και γ) Οι διμερείς υπομονάδες που αποτελούνται από τα άτομα Co1-Co2 β) και Co3-Co4 γ).....	42

- Σχήμα 1.1-29:** α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης **Co₉-INA** και β) Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης. (οι πόροι της ένωσης που αναπαριστώνται με κίτρινο χρώμα).....43
- Σχήμα 1.1-30:** α) Περιβάλλον ένταξης του υποκαταστάτη $pd\bar{c}^{2-}$, β) Σφαίρα ένταξης της υπομονάδας $[Cu_4I_4]$, γ) και δ) οι διμερείς υπομονάδες $[Cu_2(COO)_4(H_2O)_2]$ που υιοθετούν δομή έλικας-πλοίου της ένωσης $\{[(Cu^I_4I_4)Cu^{II}_4(pd\bar{c})_4(H_2O)_4]\}_n$. Cu(II): τυρκουάζ, Cu(I):πράσινο, I: μωβ, C: γκριζο, N: μπλε, O: κόκκινο.....44
- Σχήμα 1.1-31:** α) Αναπαράσταση του κλωβού που σχηματίζεται από δύο Cu_4I_4 υπομονάδες και τέσσερις $[Cu_2(COO)_4(H_2O)_2]$ υπομονάδες και β) Το τρισδιάστατο δίκτυο των πόρων της ένωσης $\{[(Cu^I_4I_4)Cu^{II}_4(pd\bar{c})_4(H_2O)_4]\}_n$44
- Σχήμα 1.1-32:** Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.....45
- Σχήμα 1.1-33:** Αναπαραστάσεις α) της επαναλαμβανόμενης μονάδας, β) του τρις-διάστατου πολυμερισμού και γ) του αλληλοδιεισδύμενου πλέγματος της ένωσης $[Zn(INAB)_2] \cdot 2H_2O$46
- Σχήμα 1.1-34:** α) Οι υποκαταστάτες **H₂INAMIP** / **H₂NAMIP**, β) και γ) το τρισδιάστατοπλέγμα της ένωσης.....47
- Σχήμα 1.1-35:** α) Δομή του υποκαταστάτη **H₃CIP**, Αναπαραστάσεις β) του τριπυρηνικού **SBU** και γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **UCY-3** κατά μήκος του άξονα c.....49
- Σχήμα 1.1-36:** α) Δομή της ένωσης **UCY-3/C₆H₆** και β) **UCY-3/C₇H₈**.....50
- Σχήμα 1.1-37:** Αναπαραστάσεις α) της διπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (**SBU**), β) της σύνδεσης τριών **SBU**s μέσω ενός υποκαταστάτη CIP^{3-} και (γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **UCY-2**.....51
- Σχήμα 1.1-38:** Μετασχηματισμοί **SCSC** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης **UCY-2** με **MeOH**, **EtOH**, **ακετόνη**, **THF** και **py**.....52
- Σχήμα 1.1-39:** Αναπαράσταση της συνθετικής πορείας που οδήγησε στο **IRMOF-3** καθώς και της κρυσταλλικής δομής του.....53
- Σχήμα 1.1-40:** Αριστερά: Τροποποίηση του **IRMOF-3**, με 1,3-προπανοσουλφόνη και δεξιά: 2-μεθυλο-αζιριδίνη με αντιδράσεις στις ελεύθερες αμινομάδες στους πόρους του **IRMOF-3**.....54

Σχήμα 1.1-41: Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του IRMOF-3 με μίγμα αντιδραστηρίων.....	55
Σχήμα 1.1-42: α) Δομή του υποκαταστάτη H₄BDPO , αναπαραστάσεις β) του διπυρηνικού SBU και γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης.....	56
Σχήμα 1.1-43: Φάσματα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου: α) του υποκαταστάτη H₄BDPO και του Gd-MOF , β) Eu-MOF , και γ) Tb-MOF	57
Σχήμα 1.1-44: Το χρωματικό διάγραμμα που προκύπτει για το $Eu_{0.0855}Gd_{0.6285}Tb_{0.2860}$ μετά από διέγερση σε διάφορα μήκη κύματος (350-400nm).....	58
Σχήμα 3.2-1: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [I]_n	107
Σχήμα 3.2-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής α) του μονοπυρηνικού συμπλόκου [Fe(INA)₆] (Fe4) , β) της διμερούς υπομονάδας [Fe^{II}Fe^{III}(μ₂-OH)]³⁺ (Fe1-Fe2) και γ) της διμερούς υπομονάδας [Fe^{III}₂(μ₂-O)]⁴⁺ (Fe3-Fe3)	108
Σχήμα 3.2-3: Η ένωση των υπομονάδων μεταξύ τους.....	109
Σχήμα 3.2-4: Αναπαραστάσεις της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [I]_n σε μορφή wireframes (πάνω) και space-filling κάτω.....	110
Σχήμα 3.2-5: Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης. (οι πόροι της ένωσης που αναπαριστώνται με κίτρινο χρώμα).....	111
Σχήμα 3.2-6: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [I]_n	113
Σχήμα 3.2-7: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [I]_n	114
Σχήμα 3.2-8: Τα φάσματα υπερύθρου της ένωσης [I]_n και του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη HINA	116
Σχήμα 3.2-9: Το φάσμα Mössbauer της ένωσης [I]_n στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες/εντάσεις μαγνητικού πεδίου.....	117

Σχήμα 3.2-10: Τα βέλη στο φάσμα Mössbauer για την ένωση [1] _n υποδηλώνουν τις διπλές κορυφές οι οποίες επηρεάζονται σε θερμοκρασίες υγρού ήλιου είτε παρουσία είτε απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.....	118
Σχήμα 3.2-11: α) Φάσμα EPR της ένωσης [1] _n στους 10K, β) Το Φάσμα EPR της ένωσης [1] _n με έμφαση στην περιοχή του g _{eff}	121
Σχήμα 3.2-12: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης [2] _n	122
Σχήμα 3.2-13: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής των τριπυρηνικών συμπλόκων α) [Fe ^{III} ₂ Fe ^{II} (μ ₃ -O)(INA) ₆] και β) [Fe ^{III} ₂ Fe ^{II} (μ ₃ -O)(INA) ₆ (H ₂ O)] της [2] _n	123
Σχήμα 3.2-14: Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης [2] _n . Με μωβ χρώμα αναπαριστάται η δευτεροταγής δομική μονάδα [Fe ^{III} ₂ Fe ^{II} (μ ₃ -O)(INA) ₆ (H ₂ O)] και με πράσινο η [Fe ^{III} ₂ Fe ^{II} (μ ₃ -O)(INA) ₆].....	124
Σχήμα 3.2-15: α) Χωροπληρωτική αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [2] _n , β) Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης [2] _n	124
Σχήμα 3.2-16: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διαγράμματος περίθλασης ακτινών X για την ένωση [2] _n	127
Σχήμα 3.2-17: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [2] _n	128
Σχήμα 3.2-18: Το φάσμα υπέρυθρου της ένωσης [2] _n	129
Σχήμα 3.2-19: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της δευτεροταγούς δομικής μονάδας της ένωσης [3] _n	130
Σχήμα 3.2-20: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται μεταξύ των πενταπυρηνικών υπομονάδων της ένωσης [3] _n	131
Σχήμα 3.2-21: Αναπαραστάσεις α) της τρισδιάστατης δομής, β) του δικτύου πόρων της ένωσης [3] _n	132
Σχήμα 3.2-22: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [3] _n	134

Σχήμα 3.2-23: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [3] _n	135
Σχήμα 3.2-24: Το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [3] _n	136
Σχήμα 3.2-25: Σύγκριση του διαγράμματος της ένωσης [3] _n με το διάγραμμα περίθλασης ακτινών X της [3] _n μετά από κατεργασία με CH ₂ Cl ₂	138
Σχήμα 3.2-26: α) Ισόθερμος προσρόφησης N ₂ στους 77 K, β) Ισόθερμος προσρόφησης του αερίου CO ₂ στις υποδεικνύμενες θερμοκρασίες και γ) Η ενέργεια προσρόφησης του CO ₂ της ένωσης [3] _n	139
Σχήμα 3.2-27: α) Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ και $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για την ένωση [3] _n , σε εύρος θερμοκρασιών 2.0-300K. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση που έγινε σύμφωνα με τον νόμο Curie-Weiss. Στο εσωτερικό αναπαριστάται το γινόμενο $1/\chi_M$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-10K, β) Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_M συναρτήσει της θερμοκρασίας T σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-7K στα μαγνητικά πεδία που αναγράφονται.....	142
Σχήμα 3.2-28: α) Οι καμπύλες ZFC και FC της μαγνήτισης σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-7K σε μαγνητικά πεδία 50Oe και 1000Oe. β) Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου $\mu_0 H$, στις θερμοκρασίες 3.5K και 5.1K, γ) Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M' T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' (δεξιά), συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [3] _n , σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο.....	143
Σχήμα 3.2-29: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [4] _n	144
Σχήμα 3.2-30: Χωροπληρωτική αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [4] _n	145
Σχήμα 3.2-31: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [4] _n	147
Εικόνα 3.2-32: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [4] _n	148
Σχήμα 3.2-33: Το φάσμα υπερύθρου για τον ελεύθερο υποκαταστάτη H ₂ pdc και για την ένωση [4] _n	149

<i>Σχήμα 3.3-1: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [5]_n.....</i>	<i>151</i>
<i>Σχήμα 3.3-2: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [5]_n.....</i>	<i>152</i>
<i>Σχήμα 3.3-3: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [5]_n.....</i>	<i>152</i>
<i>Σχήμα 3.3-4: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [5]_n.....</i>	<i>154</i>
<i>Σχήμα 3.3-5: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [5]_n.....</i>	<i>155</i>
<i>Σχήμα 3.3-6: Το φάσμα υπερύθρου πάνω για την ένωση [5]_n και κάτω για τον ελεύθερο υποκαταστάτη HINIB.....</i>	<i>157</i>
<i>Σχήμα 3.3-7: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [6]_n.....</i>	<i>158</i>
<i>Σχήμα 3.3-8: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [6]_n.....</i>	<i>158</i>
<i>Σχήμα 3.3-9: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [6]_n.....</i>	<i>160</i>
<i>Σχήμα 3.3-10: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [6]_n.....</i>	<i>161</i>
<i>Σχήμα 3.3-11: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [6]_n.....</i>	<i>162</i>
<i>Σχήμα 3.3-12: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [7]_n.....</i>	<i>163</i>
<i>Σχήμα 3.3-13: Το παραμορφωμένο αδαμαντοειδές πλέγμα της ένωσης [7]_n.....</i>	<i>164</i>
<i>Σχήμα 3.3-14: Αναπαράσταση των αλληλοδιδυόμενων πλεγμάτων της ένωσης [7]_n.....</i>	<i>164</i>
<i>Σχήμα 3.3-15: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [7]_n.....</i>	<i>166</i>
<i>Σχήμα 3.3-16: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [7]_n.....</i>	<i>167</i>
<i>Σχήμα 3.3-17: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [7]_n.....</i>	<i>168</i>
<i>Σχήμα 3.3-18: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [8]_n.....</i>	<i>169</i>

<i>Σχήμα 3.3-19: Αναπαράσταση των αλληλοδιδεισδόμενων πλεγμάτων της ένωσης [8]_n.....</i>	<i>169</i>
<i>Σχήμα 3.3-20: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [8]_n.....</i>	<i>170</i>
<i>Σχήμα 3.3-21: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [8]_n.....</i>	<i>171</i>
<i>Σχήμα 3.3-22: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [8]_n.....</i>	<i>173</i>
<i>Σχήμα 3.3-23: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [9]_n.....</i>	<i>174</i>
<i>Σχήμα 3.3-24: Αναπαραστάσεις της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [9]_n: α) σε χωροπληρωματική μορφή κατά μήκος του άξονα α, β) σε μορφή wireframes κατά μήκος του άξονα c.....</i>	<i>175</i>
<i>Σχήμα 3.3-25: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [9]_n.....</i>	<i>176</i>
<i>Σχήμα 3.3-26: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [9]_n.....</i>	<i>177</i>
<i>Σχήμα 3.3-27: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [9]_n.....</i>	<i>178</i>
<i>Σχήμα 3.3-28: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [10]_n.....</i>	<i>179</i>
<i>Σχήμα 3.3-29: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [10]_n σε μορφή wireframes.....</i>	<i>180</i>
<i>Σχήμα 3.3-30: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [10]_n.....</i>	<i>181</i>
<i>Σχήμα 3.3-31: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [10]_n.....</i>	<i>182</i>
<i>Σχήμα 3.3-32: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [10]_n.....</i>	<i>184</i>
<i>Σχήμα 3.3-33: Αναπαραστάσεις της α) επαναλαμβανόμενης μονάδας και β) της τρισδιάστατη δομή της ένωσης [11]_n σε μορφή wireframes.....</i>	<i>185</i>
<i>Σχήμα 3.3-34: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [11]_n.....</i>	<i>187</i>

Σχήμα 3.3-35: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [11] _n	188
Σχήμα 3.3-36: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [11] _n	189
Σχήμα 3.3-37: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης [12] _n	190
Σχήμα 3.3-38: Αναπαραστάσεις της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [12] _n : α) σε μορφή wireframes και β) σε χωροπληρωτική μορφή.....	191
Σχήμα 3.3-39: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [12] _n	192
Σχήμα 3.3-40: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [12] _n	193
Σχήμα 3.3-41: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [12] _n	195
Σχήμα 3.3-42: Αναπαραστάσεις: α) Της επαναλαμβανόμενη μονάδας της ένωση [13] _n , β) Του δικτύου πόρων που αποτελείται από εξαγωνικούς και τριγωνικούς πόρους.....	196
Σχήμα 3.3-43: Αναπαραστάσεις: α) Της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [13] _n σε μορφή wireframe, β) Του δικτύου πόρων της ένωσης [13] _n	197
Σχήμα 3.3-44: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση [13] _n	198
Σχήμα 3.3-45: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [13] _n	199
Σχήμα 3.3-46: Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση [13] _n	200
Σχήμα 3.3-47: Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτινών X της ένωσης [13] _n με το αντίστοιχο διάγραμμα του υλικού που προκύπτει μετά από την κατεργασία της [13] _n με CH ₂ Cl ₂	202
Σχήμα 3.3-48: α) Ισόθερμος προσρόφησης Ar και διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων για την ένωση [13] _n στους 87K με τη χρήση της θεωρίας NLDFT (Local Density Functional Theory), β) Ισόθερμος προσρόφησης του αερίου H ₂ στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, γ) Ισόθερμος προσρόφησης των αερίων CO ₂ , CH ₄ στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες.....	203

<i>Σχήμα 3.3-49: Η ενέργεια προσρόφησης: α) του CO₂, β) του CH₄, γ) του H₂.....</i>	204
<i>Σχήμα 3.3-50: Ισόθερμοι προσρόφησης στους 298K σε υψηλές πιέσεις: α) για τα αέρια CO₂ και CH₄, β) του H₂.....</i>	206
<i>Σχήμα 3.3-51: Σχηματική Αναπαράσταση των υποκαταστατών: α) H₂PEIP και β) H₂PIP.....</i>	208
<i>Σχήμα 3.3-52: Σύγκριση των πειραματικών περιθλασιγραμμμάτων των ενώσεων [13]_n και [13']_n.....</i>	208
<i>Σχήμα 3.3-53: Σύγκριση των φασμάτων υπέρυθρου των ενώσεων [13]_n και [13']_n.....</i>	209
<i>Σχήμα 3.4-1: Αναπαράσταση του τριπυρηνικού SBU της ένωσης [14]_n.....</i>	210
<i>Σχήμα 3.4-2: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [14]_n σε μορφή wireframes.....</i>	211
<i>Σχήμα 3.4-3: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [14]_n.....</i>	213
<i>Σχήμα 3.4-4: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [14]_n.....</i>	214
<i>Σχήμα 3.4-5: Το φάσμα υπέρυθρου για την ένωση [14]_n.....</i>	215
<i>Σχήμα 3.4-6: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [15]_n.....</i>	216
<i>Σχήμα 3.4-7: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [15]_n σε χωροπληρωτική μορφή.....</i>	216
<i>Σχήμα 3.4-8: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [15]_n.....</i>	218
<i>Σχήμα 3.4-9: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [15]_n.....</i>	219
<i>Σχήμα 3.4-10: Το φάσμα υπέρυθρου για την ένωση [15]_n.....</i>	220
<i>Σχήμα 3.4-11: Αναπαράσταση των καναλιών των ενώσεων: α) [15]_n, β) [15@benz]_n, γ) [15@tol]_n, δ) [15@o-xyl]_n και ε) [15@m-xyl]_n.....</i>	222

Σχήμα 3.4-12: Διέδρη γωνία μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της μίνης του υποκαταστάτη $CBIP^{3-}$	223
Σχήμα 3.4-13: Σύγκριση των πειραματικών περίθλασιγραμμμάτων της ένωσης $[15]_n$ με αυτά των υποδεικνυόμενων ανταλαγμένων αναλόγων.....	224
Σχήμα 3.4.14: Σύγκριση των διαγραμμμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των ενώσεων $[15]_n, [15@benz]_n, [15@tol]_n, [15@o/m-xyl]_n$	225
Σχήμα 3.4-15: Μετασχηματισμός SCSC που έχει ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών μορίων (2 DMF / 2 H ₂ O) της ένωσης $[15]_n$ με 4 μόρια NMP.....	226
Σχήμα 3.4-16: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[15@NMP]_n$	226
Σχήμα 3.4-17: Σύγκριση των διαγραμμμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των ενώσεων $[15]_n$ και $[15@NMP]_n$	227
Σχήμα 3.4-18: α) Ο υποκαταστάτης H_4DPAMP , β) Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[16]_n$	228
Σχήμα 3.4-19: Αναπαράσταση της τρισδιάστατη δομή της ένωσης $[16]_n$ σε χωροπληρωτική μορφή.....	229
Σχήμα 3.4-20: α) Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[Y-16]_n$, β) Σύγκριση πειραματικών περίθλασιγραμμμάτων των ενώσεων $Y-[16]_n, Tb-[16]_n, Eu-[16]_n, Gd-[16]_n$	231
Σχήμα 3.4-21: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[16]_n$	232
Σχήμα 3.4-22: Τα φάσματα υπέρυθρου του ελεύθερου υποκαταστάτη H_4DPAMP (κάτω) και της ένωσης $[16-Y]_n$ (πάνω).....	233
Σχήμα 3.4-23: Απεικόνιση του φαινομένου πομπού-δέκτη.....	235

<i>Σχήμα 3.4-24:</i> Φάσματα εκπομπής (<i>emission</i>) και διέγερσης (<i>excitation</i>) σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις α) υποκαταστάτης H₄DPAMP β) Y-[16]_n , γ) Tb-[16]_n και δ) Eu-[16]_n	236
<i>Σχήμα 3.4-25:</i> Χρωματικό Διάγραμμα (CIE) σε μήκος κύματος διέγερσης στα 350nm.....	238
<i>Σχήμα 3.4-26:</i> Φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα 350nm σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις α) Eu-[16]_n , Tb-[16]_n , Y-[16]_n , 5-[Y_{0.8}-Eu₀-Tb_{0.2}]_n , 4-[Y_{0.8}-Eu_{0.2}-Tb₀]_n , 1-[Y_{0.9}-Eu_{0.05}-Tb_{0.05}]_n , 2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n , 3-[Y_{0.9}-Eu_{0.03}-Tb_{0.07}]_n και β) της ένωσης 2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n ξεχωριστά.....	239
<i>Σχήμα 4-1:</i> Σχηματική Αναπαράσταση των υποκαταστατών.....	245
<i>Σχήμα Π1-1:</i> Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη H ₂ PEIP.....	255
<i>Σχήμα Π1-2:</i> Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη H ₂ PIP.....	255
<i>Σχήμα Π1-3:</i> Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη 4-fbphca.....	256
<i>Σχήμα Π1-4:</i> Φάσμα ¹ H-NMR του υποκαταστάτη H ₄ DPAMP.....	256

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.4-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [1] _n	78
Πίνακας 2.4-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [2] _n	79
Πίνακας 2.4-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [3] _n	80
Πίνακας 2.4-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [4] _n	81
Πίνακας 2.4-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [5] _n , [6] _n	82
Πίνακας 2.4-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [7] _n , [8] _n	83
Πίνακας 2.4-7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [9] _n	84
Πίνακας 2.4-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [10] _n	85
Πίνακας 2.4-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [11] _n	86
Πίνακας 2.4-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [12] _n	87
Πίνακας 2.4-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [13] _n	88
Πίνακας 2.4-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [14] _n	89
Πίνακας 2.4-13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [15] _n	90
Πίνακας 2.4-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [16] _n , [17] _n	91
Πίνακας 2.4-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [18] _n , [19] _n	92
Πίνακας 2.4-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [20] _n	93
Πίνακας 2.4-17: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [21] _n , [22] _n	94
Πίνακας 2.4-18: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [23] _n , [24] _n	95
Πίνακας 3.2-1: Αποτελέσματα BVS Fe για την ένωση [1].....	107
Πίνακας 3.2-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [1] _n	111-112

Πίνακας 3.2-3: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη HINA και της ένωσης [1] _n	115
Πίνακας 3.2-4: Παραμέτροι Mössbauer της ένωσης [1] _n (δ=ισομερική μετατόπιση, ΔE _Q =Τετραπολικός διαχωρισμός, Γ=πλάτος γραμμής).....	118
Πίνακας 3.2-5: Αποτελέσματα BVS Fe για την ένωση [2] _n	122
Πίνακας 3.2-6: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [2] _n	125-126
Πίνακας 3.2-7: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [2] _n	128
Πίνακας 3.2-8: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [3] _n	132-133
Πίνακας 3.2-9: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [3] _n	135
Πίνακας 3.2-10: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [4] _n	146-147
Πίνακας 3.2-11: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη H ₂ pdc και της ένωσης [4] _n	149
Πίνακας 3.3-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [5] _n	152-153
Πίνακας 3.3-2: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη HINIB και της ένωσης [5] _n	156
Πίνακας 3.3-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [6] _n	159
Πίνακας 3.3-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [6] _n	161
Πίνακας 3.3-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [7] _n	165
Πίνακας 3.3-6: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [7] _n	167
Πίνακας 3.3-7: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [8] _n	169-170
Πίνακας 3.3-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [8] _n	172
Πίνακας 3.3-9: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [9] _n	175-176

Πίνακας 3.3-10: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [9] _n	178
Πίνακας 3.3-11: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [10] _n ...180-181	
Πίνακας 3.3-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [10] _n	183
Πίνακας 3.3-13: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [11] _n	186
Πίνακας 3.3-14: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [11] _n και β) σε χωροπληρωτική μορφή.....	188
Πίνακας 3.3-15: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [12] _n	191
Πίνακας 3.3-16: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [12] _n	194
Πίνακας 3.3-17: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [13] _n ...197-198	
Πίνακας 3.3-18: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [13] _n	200
Πίνακας 3.3-19: Σύγκριση της επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης CH ₄ της ένωσης [13] _n με αυτές άλλων γνωστών από τη βιβλιογραφία MOFs.....	207
Πίνακας 3.3-20: Σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης CO ₂ της ένωσης [13] _n με αυτές άλλων γνωστών από τη βιβλιογραφία NH ₂ -MOFs.....	207
Πίνακας 3.4-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [14] _n	211
Πίνακας 3.4-2: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [14] _n	214
Πίνακας 3.4-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [15] _n	217
Πίνακας 3.4-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [15] _n	219
Πίνακας 3.4-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [16] _n	229-230
Πίνακας 3.4-6: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη H ₄ DPAMP και της ένωσης [16] _n	233
Πίνακας 3.4-7: Συντεταγμένες των ενώσεων στο χρωματικό διάγραμμα.....	238

Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.....	242-243
Πίνακας Π1-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [Eu-16] _n	257
Πίνακας Π1-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [Tb-16] _n	258
Πίνακας Π1-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [Gd-16] _n	259

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

3-PCA	3-πυριδινοκαρβαλδεΰδη
4-ABA	4-αμινο-βενζοϊκό οξύ
4-fbphca	4-φορμυλο-(1,1-διφαινυλ)-4-καρβοξυλικό οξύ
4hmpH	4-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη
4-mfbphce	μεθυλικός 4-(4-φορμυλ-φαινυλο)βενζυλεστέρας
4-PCA	4-πυριδινοκαρβαλδεΰδη
5-NH₂-BDC	5-αμινο-ισοφθαλικό οξύ
-AM9	δεκανοϊκός ανυδρίτης
-AMCrot	κροτονικός ανυδρίτης
AZPY	4,4'-αζα-διπυριδίνη
bdc-NH₂	2-αμινο-1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ
BET	Brunauer–Emmett–Teller
Bimb	1,4-δισ(1H-ιμιδαζολ-1-υλ)βενζόλιο
btb	1,3,5-τρις(4-καρβοξυ-φαινυλ)βενζόλιο
BTTri	1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzene
CH₃COCH₃	ακετόνη
CHCl₃	χλωροφόρμιο
coordinate covalent modification	Τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου
covalent modification	Τροποποιήσεις σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

CSD	Cambridge Structural Database
DCM	διχλωρομεθάνιο
dc-p-xyl	διχλωρο-p-ξυλένιο
deferiprone	δεφεριπρόνη
DMA	N,N-διμεθυλοακεταμίδιο
DMAP	4-(διμεθυλ-αμινο) πυριδίνη
DMF	N,N-διμεθυλο-φορμαμίδιο
dobdc	3,6-διυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ
DOE	Department of Energy
en	αιθυλοδιαμίνη
E₂O	διαιθυλαιθέρας
EtOH	αιθανόλη
H₂-PEIP	(4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₂atpa	2-αμινοτερεφθαλικό οξύ
H₂bdc	1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ
H₂bphdca	(1,1-διφαινυλο)-4,4-δικαρβοξυλικό οξύ
H₂pdc	3,5-πυριδυλο-δικαρβοξυλικό οξύ
H₂PEIP	5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₂PAIP	5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλ-αμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₂tpa	τερεφθαλικό οξύ
H₂INAMIP	5-(ισονικοτιναμίδιο)ισοφθαλικό οξύ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΗΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

H₂NAIP	4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₃CBIP	5-(4-καρβοξύ-διφαινυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₃CIP	5-(4-καρβοξύ-βενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ
H₄DPAMP	5,5-(4,4-δικαρβοξύ-διφαινυλοϋλαμινο)διΐσοφθαλικό οξύ
HCl	υδροχλωρικό οξύ
HCOOH	φορμικό οξύ
Hfophbe	4-(4-φορμυλο-φαινυλο)βενζοϊκός μεθυλεστέρας
HINA	ισονικοτινικό οξύ
HKUST-1	[Cu ₃ (btc) ₂]
HINAB	4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλ)αμινο)βενζοϊκό οξύ
HINAMIB	5-(ισονικοτιναμιδο)βενζοϊκό οξύ
HINIB	4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ
HNO₃	νιτρικό οξύ
ibuprofen	ιβουπροφαίνη
Im	ιμιδαζόλιο
Imbz	1,4-δις-ιμιδαζολ-1-υλ-μεθυλβενζόλιο
IRMOF-3	{[Zn ₄ O(H ₂ N-BDC) ₃]} _n
MeCN	ακετονιτρίλιο
MeOH	μεθανόλη
Mg-MOF-74	Mg ₂ -dobdc
MOF-235	[Fe ₃ O(bdc) ₃ (DMF) ₃] [FeCl ₄]

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

MOF-5	$\{[Zn_4O(BDC)_3]\}_n$
MOFs	Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα
MOF-177	$[Zn_4O(btb)_2]$
NaBH₄	βοροϋδρίδιο του νατρίου
NMP	N,N-μεθυλο-πυρρολιδόνη
PCN-14	$Cu_2(H_2O)_2(adip) \cdot 2DMF$
pcu	primitive cubic net
PSM	Post-Synthesis Modification – Μετασυνθετική Τροποποίηση
py	πυριδίνη
RCSR	Reticular Chemical Structure Resource
SBU s	Secondary building units - δευτεροταγείς δομικές μονάδες
SCSC	Single-crystal-to-single-crystal
SOCl₂	θειονοχλωρίδιο
TBAPy	1,3,6,8-τετρακίς (p-βενζοϊκό οξύ) πυρένιο
THF	τετραϋδροφουράνιο
UCY-2	$[Nd_2(COO)_6(DMF)_{2.8}(H_2O)_{12}]$
UCY-3	$[Cd_3(CIP)_2(DMF)_3] \cdot DMF \cdot 14H_2O$
UR	ουρία
-UR3	προπυλο-ισοκυανικό
-URAI	αλλυλο-ισοκυανικό

-URPh	φαινυλο-ισοκυανικό
WLED	White Light Emmision Diode
τερεφθαλικό οξύ	1,4-φαινυλ-δικαρβοξυλικό οξύ
τριμεσικό οξύ	1,3,5-φαινυλ-τρικαρβοξυλικό οξύ

ΑΝΔΡΕΑΣ ΚΟΥΡΤΕΜΑΡΗΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.1: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.1.1 Στόχος-Πρωτοτυπία

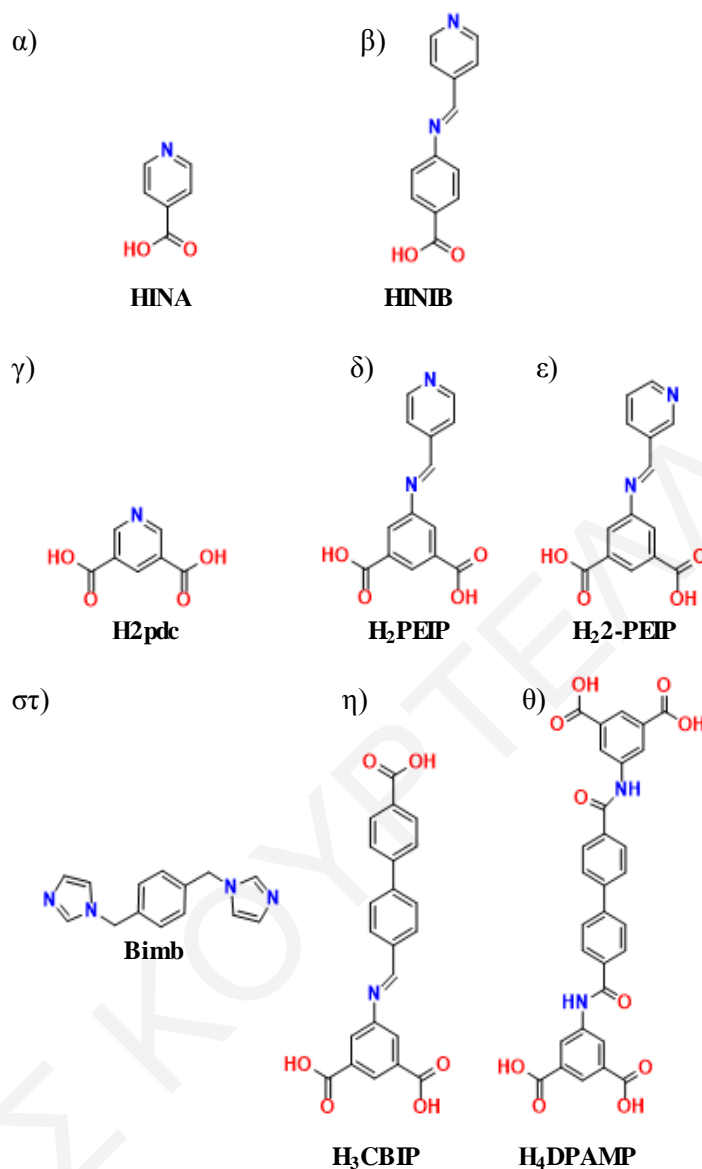
Ο βασικός στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νέων μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με πρωτότυπες δομικές τοπολογίες καθώς και η εκτενής μελέτη των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους. Τα τελευταία χρόνια η χημεία των συγκεκριμένων υλικών έχει αποσπάσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον από πολλές επιστημονικές ομάδες σε όλο τον κόσμο λόγω της πληθώρας τεχνολογικών εφαρμογών που παρουσιάζουν. Πλέον το συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο έχει ωριμάσει και αρκετά υλικά με σημαντικές πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Ανάμεσα στις σημαντικότερες ερευνητικές προτεραιότητες είναι όχι μόνο η σύνθεση τελείως νέων υλικών με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, αλλά και η βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων γνωστών MOFs με ενδιαφέρουσες φυσικές και άλλες ιδιότητες.

Ανάμεσα στους επιμέρους στόχους, ήταν η σύνθεση MOFs με μεγάλους πόρους και σημαντική ικανότητα ρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (CO_2 , H_2 , CH_4). Για τον σκοπό αυτό έγινε χρήση χαμηλού κόστους εμπορικά διαθέσιμων υποκαταστατών (π.χ. **HINA** (ισονικοτινικό οξύ), **H₂pdc** (3,5-πυριδυλο-δικαρβοξυλικό οξύ)) (Σχήμα 1.1-1α,γ) καθώς και υποκαταστατών οι οποίοι είναι δυνατόν να συντεθούν σε υψηλές αποδόσεις ακολουθώντας σχετικά απλές πειραματικές πορείες. Αρχικά, μελετήθηκαν αντιδράσεις με τους εμπορικά διαθέσιμους υποκαταστάτες **HINA** και **H₂pdc**. Αν και υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες, η χημεία ένταξης τους εξακολουθεί να προσελκύει ενδιαφέρον καθώς αυτοί μπορούν να συνδέσουν με διάφορους τρόπους μεταλλοϊόντα και να οδηγούν έτσι σε ποικιλία ενώσεων. Επίσης, όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, αυτοί οι υποκαταστάτες είναι σχετικά απλοί και χαμηλού κόστους και η χρήση τους για τη σύνθεση ενώσεων με ενδιαφέρουσες ιδιότητες μπορεί ευκολότερα να οδηγήσει σε υλικά με τεχνολογικές εφαρμογές. Επέκταση αυτής της

μεθόδου περιλαμβάνει τη χρήση πιο εκτεταμένων αναλόγων υποκαταστατών και για τον σκοπό αυτό συντέθηκαν οι βάσεις Schiff **HINIB** (4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ), **H₂PEIP** (5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ), **H₂2-PEIP** ((4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ)). (Σχήμα 1.1-1β,δ,ε) Οι υποκαταστάτες αυτοί επιλέχθηκαν γιατί έχουν κάποια ευκαμψία που μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με ικανότητα «αναπνοής» (Breathing Effect) του πλέγματός τους, ιδιότητα σημαντική για την προσρόφηση οργανικών και ανόργανων μορίων. Το φαινόμενο αναπνοής πλέγματος αφορά τη δυνατότητα διαστολής ή συστολής του πολυμερικού δικτύου των MOFs, με αποτέλεσμα τη μεταβολή του μεγέθους των πόρων κατά την προσρόφηση ή την εκρόφηση φιλοξενούμενων μορίων. Η ευκαμψία αυτή, είναι σχετικά περιορισμένη καθώς οφείλεται στην παρουσία του ιμινικού δεσμού (C=N) στους υποκαταστάτες βάσεις Schiff και είναι μικρότερη από αυτή των οργανικών μορίων που περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς. Παρόλα αυτά, τέτοιοι υποκαταστάτες είναι πολύ πιο εύκαμπτοι από άλλους που περιέχουν επαναλαμβανόμενες φαινυλομάδες και/ή τριπλούς δεσμούς, όπως δηλαδή συμβαίνει με τους περισσότερους εκτεταμένους πολυτοπικούς υποκαταστάτες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs ενώ γενικότερα η χρήση εκτεταμένων υποκαταστατών που περιέχουν ιμινικούς δεσμούς (C=N) είναι πολύ περιορισμένη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι αρκετά από τα MOFs που βασίζονται στους υποκαταστάτες βάσεις Schiff συντέθηκαν μέσω αντιδράσεων ενός σταδίου (one-pot reactions). Σε αυτές τις περιπτώσεις προστέθηκαν στα μίγματα αντίδρασης τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για το σχηματισμό του κάθε υποκαταστάτη ο οποίος πραγματοποιήθηκε *in situ*, χωρίς δηλαδή να απαιτείται η εκ των προτέρων σύνθεση του υποκαταστάτη. Με αυτό τον τρόπο αποφεύχθηκε η πραγματοποίηση πολλαπλών συνθετικών σταδίων (πχ σύνθεση, καθαρισμός, ανακρυστάλλωση, χαρακτηρισμός υποκαταστάτη, κλπ) και εξοικονομήθηκε αρκετός χρόνος και υλικά εργαστηρίου. Περαιτέρω μελέτη, περιλαμβάνει τη χρήση ακόμη πιο εκτεταμένων πολυτοπικών υποκαταστατών που περιέχουν μόνο καρβοξυλομάδες (όλοι οι προαναφερθέντες υποκαταστάτες περιείχαν και άτομα δότες N). Δεδομένου ότι, ένας από τους στόχους αυτής της εργασίας είναι η πραγματοποίηση μετασυνθετικών τροποποιήσεων σε MOFs, οι οποίες λαμβάνουν χώρα μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους τους, επιλέχθηκε να συντεθούν MOFs με υποκαταστάτες που ενδεχομένως

να τους προσδίδουν την επιθυμητή ιδιότητα. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν οι υποκαταστάτες **H₃CBIP** (5-(4-καρβοξυ-διφαινυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ) (Σχήμα 1.1-1η) και **H₄DPAMP** (5,5-(4,4-δικαρβοξυ-διφαινυλοϋλαμινο)διίσοφθαλικό οξύ) (Σχήμα 1.1-1θ). Ο **H₃CBIP** είναι το εκτεταμένο ανάλογο του υποκαταστάτη **H₃CIP** (5-(4-καρβοξυ-βενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ) που είχε χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν από την ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου και οδήγησε σε MOFs με εξαιρετική ικανότητα ανταλλαγής των ενταγμένων και πλεγματικών μορίων διαλύτη τους μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους τους. Επιπλέον, ο **H₄DPAMP** χρησιμοποιήθηκε γιατί θεωρήθηκε ότι θα οδηγήσει σε MOFs με μεγάλο μέγεθος πόρων, στους οποίους υπάρχουν λειτουργικές ομάδες και με ικανότητα τροποποίησης της δομής τους μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους. Αυτοί οι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs. Η χρήση του **H₃CBIP** οδήγησε σε δύο νέες ενώσεις εκ των οποίων στην μία πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετασυνθετικών τροποποιήσεων και προέκυψαν πέντε τροποποιημένα ανάλογα. Επιπλέον, ο **H₄DPAMP** οδήγησε σε μία νέα οικογένεια Ln-MOFs με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά. Μεγάλο ενδιαφέρον, αποτελεί η ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να εκπέμπει λευκό φως, μετά την κατάλληλη μίξη των λανθανιδικών ιόντων (Y, Tb, Eu) σε συγκεκριμένη αναλογία. Η συγκεκριμένη εργασία αποκαλύπτει την πλούσια χημεία ένταξης των υποκαταστατών που μελετήθηκαν, που οδηγεί στην απομόνωση νέων ενώσεων, αρκετές εκ των οποίων παρουσιάζουν πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

Συνοψίζοντας, οι γενικότεροι στόχοι της εργασίας είναι i) η σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων, ii) η ανακάλυψη νέων συνθετικών μεθόδων για τη σύνθεση τέτοιων υλικών, iii) η απομόνωση ενώσεων με πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες ροφητικές, μαγνητικές και φωτοφυσικές ιδιότητες, iv) η μελέτη της ικανότητάς τους να υφίστανται στοχευμένες δομικές τροποποιήσεις μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους τους.



Σχήμα 1.1-1: Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση νέων MOFs στην παρούσα μελέτη.

Συγκεκριμένα, έχουν απομονωθεί τρεις ενώσεις με τον υποκαταστάτη **HINA**, μία με τον **H₂pdc**, εννέα με τους πιο εκτεταμένους πυριδυλο-καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, και τρεις με τους εκτεταμένους πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ένωση $\{[\text{Co}_5(\text{INA})_3(\text{HCOO})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$ $[\mathbf{3} \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$ η οποία έχει μικροπορώδη δομή και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, η ένωση $\{[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})]_n \cdot 7\text{DMF}\}_n$ $[\mathbf{13} \cdot 7\text{DMF}]_n$ είναι μία

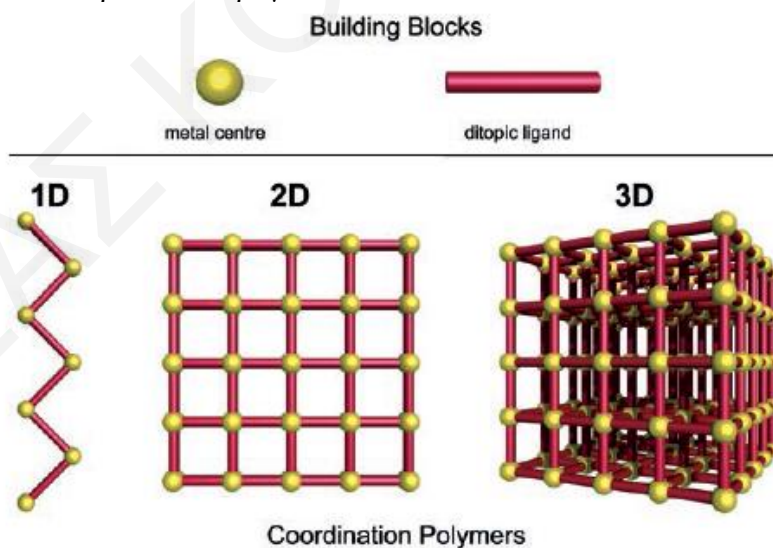
μικροπορώδη δομή η οποία παρουσιάζει σημαντική ικανότητα ρόφησης αερίων, και κυρίως του CO₂. Επίσης, η ένωση $\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ $[\text{15} \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ εμφανίζει σημαντική ικανότητα ανταλλαγής των πλεγματικών μορίων διαλύτη της μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην απομόνωση και κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό πέντε επιπλέον ανταλλαγμένων αναλόγων και συγκεκριμένα των **Nd-CBIP@tol**, **Nd-CBIP@benz**, **Nd-CBIP@m-xyl** και **Nd-CBIP@p-xyl** στα οποία οι διαλύτες πλέγματος της αρχικής ένωσης (H₂O και DMF) αντικαθίστανται μερικώς από τολουόλιο (tol), βενζόλιο (benz), ξυλόλιο (xyl). Επιπλέον, έγινε εφικτή η ανταλλαγή των ενταγμένων μορίων H₂O και DMF από μόρια NMP γεγονός που οδήγησε στη σύνθεση της ένωσης **Nd-CBIP@NMP**. Τέλος, η ένωση $\{[\text{Ln}_2(\text{DPAMP})_{1.5}(\text{DMF})_4] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 12(\text{H}_2\text{O})\}_n$ $[\text{16} \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 12(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln= **Tb**, **Eu**, **Gd**, **Y**) παρουσιάζει ικανότητα εκπομπής λευκού φωτός μετά από ανάμιξη των λανθανιδικών ιόντων Tb, Eu και Y σε κατάλληλη αναλογία.

Στη συνέχεια ακολουθεί το εισαγωγικό μέρος της παρούσας διατριβής το οποίο περιλαμβάνει συζήτηση για τη χημεία των MOFs (ορισμός, δομικά χαρακτηριστικά, μέθοδοι σύνθεσής τους), τις ιδιότητες και εφαρμογές τους, χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs που απομονώθηκαν με τη χρήση παρόμοιων υποκαταστατών με αυτούς της παρούσας διατριβής και παραδείγματα MOFs στα οποία έχουν γίνει αντιδράσεις μετασυνθετικής τροποποίησης. Στο τελευταίο μέρος αυτού του κεφαλαίου γίνεται συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια της διατριβής και μία περιγραφή της οργάνωσης του κειμένου της διατριβής.

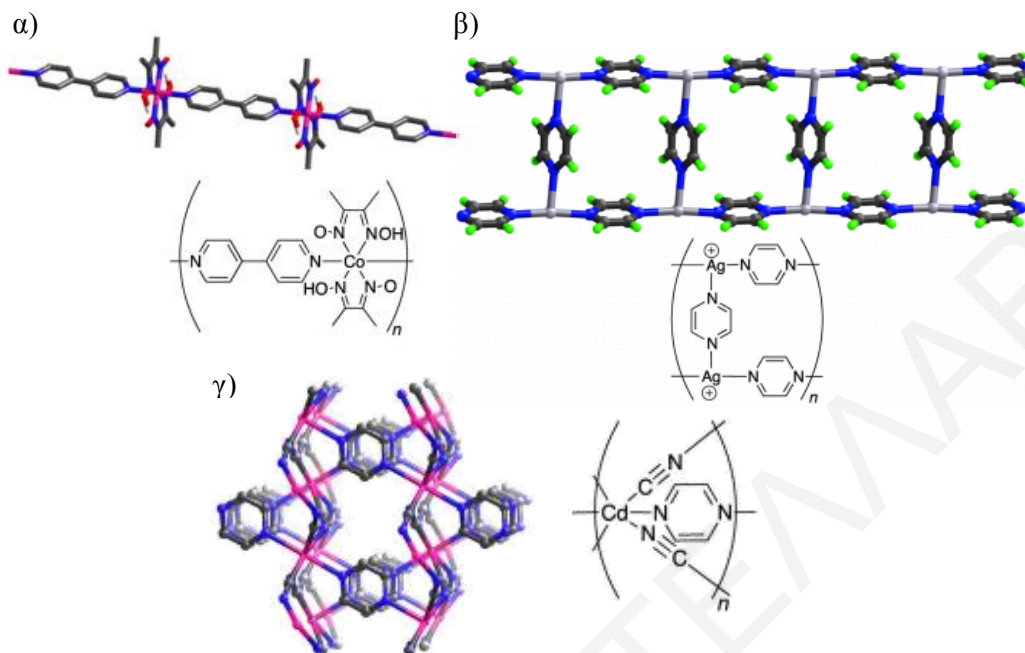
1.1.2 Γενικά για Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CPs) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs)

Τα «πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης» είναι κρυσταλλικά στερεά υλικά, τα οποία συντίθενται μέσω δέσμευσης μετάλλων με οργανικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας μονο-, δισ- και τρισδιάστατες (1D, 2D και 3D αντίστοιχα) δομές μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη^[1] (Σχήμα 1.1-2, Σχήμα 1.1-3). Ωστόσο, ο όρος αυτός είναι πολύ γενικός και σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται να δοθεί μία πιο ειδική εξήγηση για τις

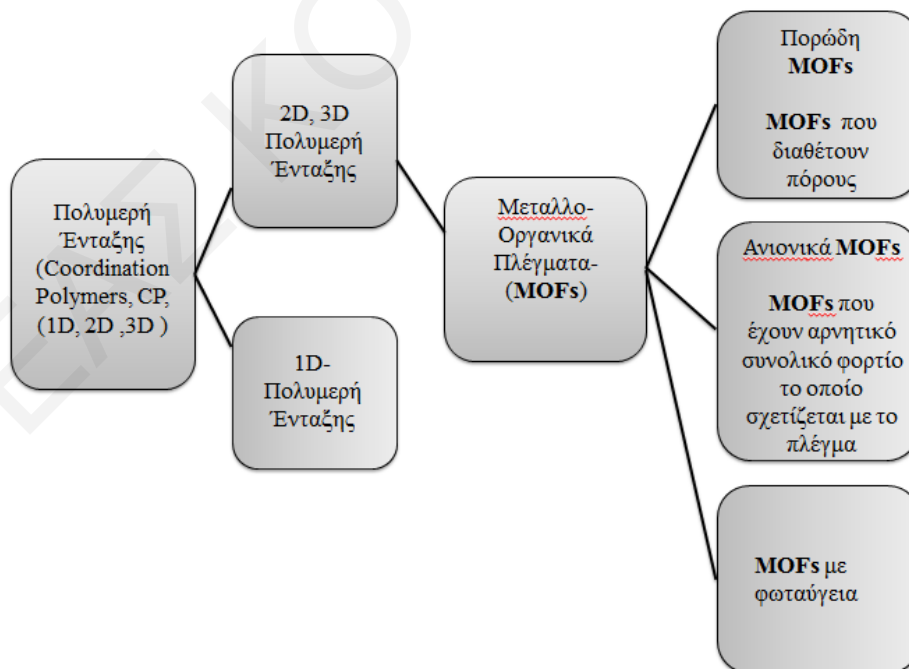
διάφορες κατηγορίες τέτοιων υλικών. Συνεπώς, τα πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης ταξινομούνται περαιτέρω σε άλλες υποκατηγορίες ενώσεων. Μία υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης, είναι τα Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα (MOFs). Η υβριδική τους φύση, που συνδυάζει την ανόργανη χημεία συντονισμού και την οργανική σύνθεση, έχει οδηγήσει στην επικράτησή τους σε πολλαπλά πεδία και έχει ως αποτέλεσμα μία διαφοροποιημένη ορολογία. Πρόσφατα, έχουν εκδοθεί κατευθυντήριες γραμμές από τη IUPAC^[2,3] σχετικά με τον ορισμό και την περιγραφή αυτών των ενώσεων. Τα MOFs^[3] είναι υλικά τα οποία διαθέτουν καλά οργανωμένες δομές και μπορούν να πολυμερίζονται μέσω των οργανικών υποκαταστατών και να σχηματίζουν 2D και 3D πολυμερή με κενό χώρο στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων τους. Μία συνοπτική επισκόπηση των όρων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή αυτής της κατηγορίας υλικών και της σχέσης μεταξύ τους, παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1-4. Η συγκεκριμένη κατηγορία των MOFs μπορεί να υποδιαιρεθεί περαιτέρω ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους και τις ιδιότητες που παρουσιάζουν. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η πορωσιμότητα είναι ένα βασικό χαρακτηριστικό των MOFs και ένας λόγος για τη σημαντική προσοχή που έχουν λάβει. Μία ανασκόπηση της βιβλιογραφίας δείχνει ότι, οι περισσότερες περιγραφές των υλικών αυτών περιλαμβάνουν το δίκτυο των πόρων και τον κενό χώρο ως τον καθοριστικό παράγοντα.



Σχήμα 1.1-2: Σχηματική αναπαράσταση μόνο-, δις και τριδιάστατων κρυσταλλικών πλέγματων.^[2]



Σχήμα 1.1-3: Σχηματική αναπαράσταση α) μόνο-, β) δις και γ) τρισδιάστατων πολυμερών ένταξης.^[3]



Σχήμα 1.1-4: Διαχωρισμός των Πολυμερών ένταξης και των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.^[3]

Όπως αναφέρθηκε, τα MOFs διαχωρίζονται περαιτέρω σε υποκατηγορίες με βάση: (α) τη δομική τοπολογία τους, (β) διάφορα χαρακτηριστικά των δευτεροταγών δομικών μονάδων τους, όπως οι πολυτοπικοί υποκαταστάτες στους οποίους βασίζονται αυτές (π.χ. πολυκαρβοξυλικά MOFs, πολυ-ιμιδαζολικά MOFs, κλπ), ή το φορτίο τους (π.χ. ανιονικά MOFs) και (γ) τις ιδιότητές τους, όπως η πορωσιμότητα,^[4] ο μαγνητισμός^[5] και η φωταύγεια.^[6] Σύμφωνα με τον καθηγητή O. Yaghi, έναν από τους πρωτοπόρους στην ανάπτυξη της χημείας των MOFs, για να ανήκει ένα στερεό στην κατηγορία των MOFs πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες: συμπαγή δομή, συνδετικές μονάδες που μπορεί να τροποποιηθούν με οργανική σύνθεση και μία καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή.^[7,8]

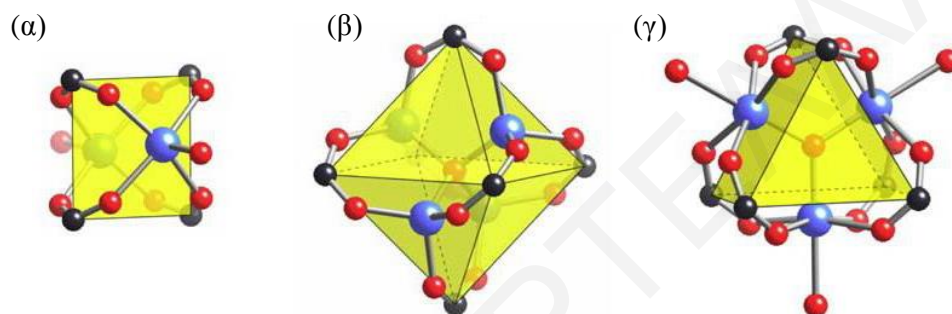
Στα MOFs ο διαλύτης πλέγματος εμφανίζει συνήθως ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τον σκελετό και άρα μπορεί να απομακρυνθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα τη διατήρηση της κρυσταλλικότητας της ένωσης και τη δημιουργία προσβάσιμων πόρων. Επιπλέον, η ύπαρξη του οργανικού και ανόργανου μέρους στη δομή αφήνει υδροφιλικά και υδροφοβικά μέρη να συνυπάρχουν μέσα στον πόρο και να έχουν επίδραση στην προσρόφηση αερίων.

Η ικανότητα μεταβολής τόσο του μεταλλικού κέντρου όσο και των οργανικών υποκαταστατών έχει οδηγήσει στην απομόνωση χιλιάδων δομών MOFs τα τελευταία χρόνια. Έχουν χρησιμοποιηθεί οργανικοί υποκαταστάτες με διάφορα άτομα δότες όπως καρβοξυλικοί και αζωτούχοι. Αυτοί με τη σειρά τους μπορούν να τροποποιηθούν περαιτέρω, μεγαλώνοντας έτσι το εύρος και την ποικιλομορφία των δομών που παράγονται.

1.1.3 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs

Τα MOFs, σε γενικές γραμμές, αποτελούνται είτε από μεταλλοϊόντα, τα οποία συνδέονται με κατάλληλους πολυτοπικούς υποκαταστάτες, είτε από μεταλλικές πλειάδες ή όπως ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (secondary building units - SBUs), οι οποίες ενώνονται μέσω πολυτοπικών υποκαταστατών σχηματίζοντας έτσι, τα πολυδιάστατα πολυμερικά πλέγματα.

Η δομή ενός MOF είναι συχνά πολύπλοκη και ως εκ τούτου χρειάζεται προσεκτική μελέτη για την περιγραφή τους. Αυτό προϋποθέτει να γνωρίζει κανείς καλά τον τύπο του μετάλλου που χρησιμοποιείται και τον τρόπο με τον οποίο ένας υποκαταστάτης μπορεί να προσδεθεί. Κάθε μέταλλο μπορεί να παρουσιάζει διαφορετικό περιβάλλον ένταξης και ανάλογα με τον υποκαταστάτη (όγκος, γεωμετρία) που χρησιμοποιείται μπορούν να απομονωθούν MOFs που διαθέτουν SBUs με συγκεκριμένη γεωμετρική διαμόρφωση.^[9] (Σχήμα 1.1-5)

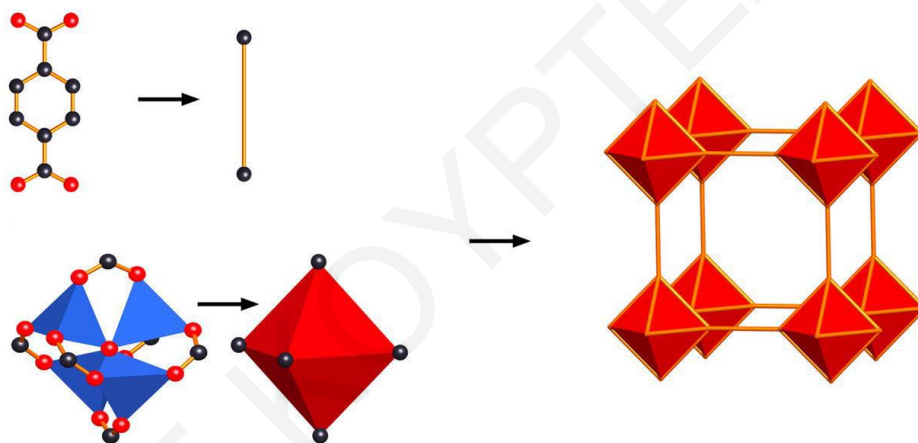


Σχήμα 1.1-5: Παραδείγματα γεωμετρικών σχημάτων των δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs) που συχνά εμφανίζονται στα MOFs. α) Δομή Έλικας-πλοίου β) οκταεδρική γεωμετρία και γ) τριγωνική πρισματική γεωμετρία.^[9]

Πέρα από αυτό, η κατάλληλη επιλογή μεταλλικού ιόντος και οργανικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την απομόνωση MOF με συγκεκριμένες διαστάσεις και συγκεκριμένο μέγεθος πόρων. Συγκεκριμένα, η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος επηρεάζει το μέγεθος και το σχήμα των πόρων αφού αυτή καθορίζει τον αριθμό των υποκαταστατών που μπορούν να ενταχθούν στο μεταλλοϊόν αλλά και την κατεύθυνσή τους. Ο οργανικός υποκαταστάτης καθορίζει τα χαρακτηριστικά του μορίου, όπως το μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται σε αυτά τα υλικά.^[10]

Τα SBUs συνδέονται μεταξύ τους μέσω των οργανικών υποκαταστατών για να σχηματίσουν το πολυδιάστατο πλέγμα του MOF. Οι τοπολογίες δικτύου των MOFs περιγράφονται μέσω κωδικών που αποτελούνται από τρία γράμματα όπως αποδίδονται από τον RCSR (Reticular Chemical Structure Resource). Αυτή η ταξινόμηση των MOFs με βάση τον τύπο του υποκαταστάτη, του μετάλλου, των SBUs και της τελικής μορφής και γεωμετρίας

που αποκτούν, βοηθά στη σύγκριση μεταξύ των διάφορων δομών MOFs που υπάρχουν στη βιβλιογραφία αλλά και στην ικανότητα πρόβλεψης σε ορισμένο βαθμό της τελικής δομής που δύναται να απομονωθεί.^[11] Ένα παράδειγμα που φαίνεται στο Σχήμα 1.1-6 δείχνει τη δομή ενός συγκεκριμένου υποκαταστάτη, τη γεωμετρία που αποκτά το SBU όπως και την τελική διαμόρφωση του δικτύου πόρων που σχηματίζονται σε ένα από τα ευρύτερα γνωστά MOFs που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, το MOF-5.^[12] Το συγκεκριμένο MOF διαθέτει ένα οκταεδρικό SBU $[Zn_4O(CO_2)_6]$ το οποίο αποτελείται από τέσσερα ιόντα ψευδαργύρου που ενώνονται μεταξύ τους μέσω μίας όξο γέφυρας καθώς και έξι καρβοξυλικών ομάδων. Τα SBUs συνδέονται μέσω των υποκαταστατών σχηματίζοντας ένα **pcu** (primitive cubic net) δίκτυο πόρων.



Σχήμα 1.1-6: Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) και του τρόπου με τον οποίο συνδέονται ο ευθύγραμμος υποκαταστάτης και τα οκταεδρικά SBUs $[Zn_4O(bdc)_3]$ στο MOF-5 σχηματίζοντας το κυβικό πλέγμα.^[13]

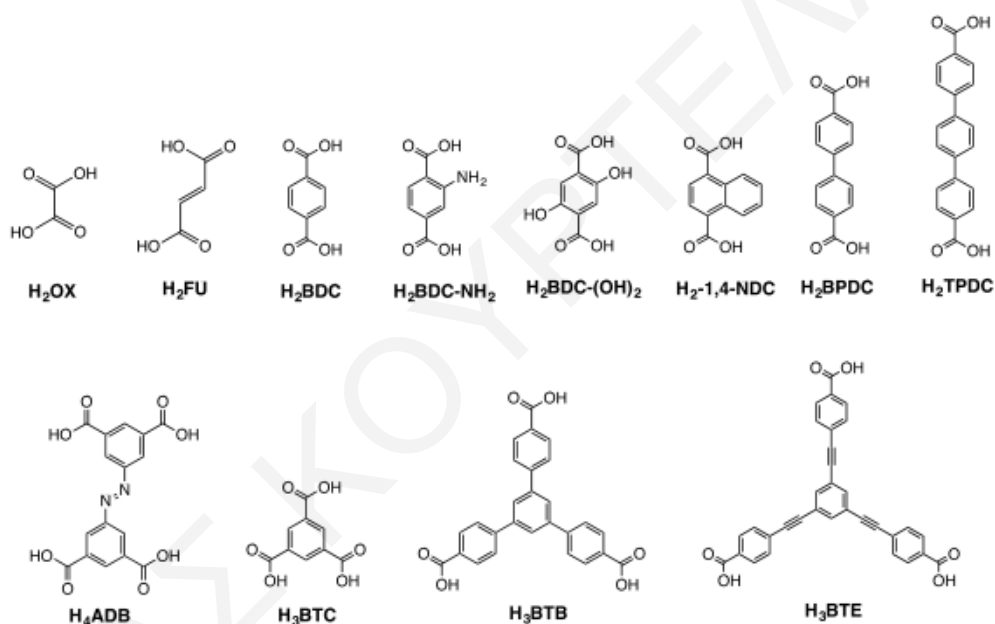
1.1.4 Οργανικοί Γεφυρωτικοί Υποκαταστάτες

1.1.4.1 Καρβοξυλικοί Υποκαταστάτες

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες, όπως είναι τα πολυκαρβοξυλικά οξέα, επιτρέπουν τον σχηματισμό συμπαγών δομών λόγω της ικανότητάς τους να συσσωματώνουν τα μεταλλικά ιόντα, οδηγώντας έτσι σε πολυμεταλλικές πλειάδες. Τα SBUs είναι αρκετά συμπαγή επειδή τα μεταλλικά ιόντα είναι παγιδευμένα στις θέσεις τους από τους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες.

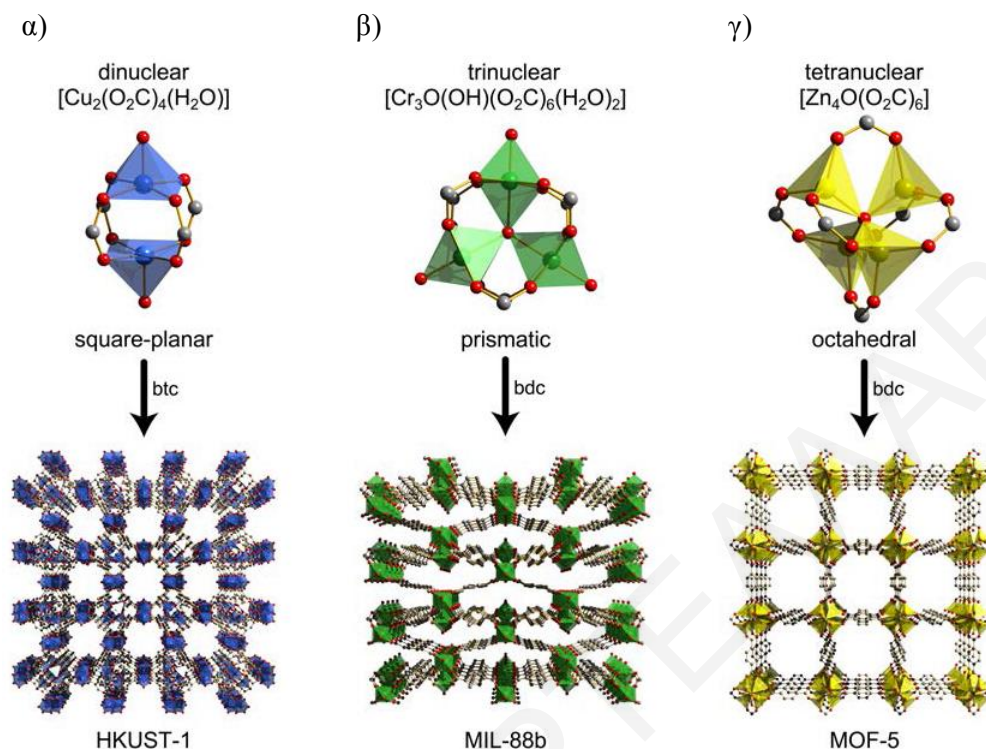
Το πλεονέκτημα των MOFs που βασίζονται σε πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs) σε σχέση με τα υλικά που βασίζονται σε απλά μεταλλοϊόντα συνδεδεμένα με οργανικούς υποκαταστάτες είναι η υψηλή δομική σταθερότητα που επιτρέπει τη σχετικά εύκολη απελευθέρωση των πόρων αυτών των ενώσεων χωρίς κατάρρευση της δομής τους.^[14]

Χαρακτηριστικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες, (Σχήμα 1.1-7) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs είναι άκαμπτα καρβοξυλικά οξέα, όπως το 1,3,5-φαινυλ-τρικαρβοξυλικό οξύ (ή τριμεσικό οξύ) και το 1,4-φαινυλ-δικαρβοξυλικό οξύ (ή τερεφθαλικό οξύ), τα οποία βρέθηκε ότι σταθεροποιούν τρισδιάστατες πορώδεις και ουδέτερες δομές.



Σχήμα 1.1-7: Παραδείγματα πολυκαρβοξυλικών οξέων που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs.

Η σταθερότητα αυτών των υλικών οφείλεται στους δεσμούς μετάλλου-καρβοξυλικού οξέος. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι οι καρβοξυλικές ομάδες τους, μπορούν να δράσουν τόσο ως γεφυρωτικοί όσο και ως χηλικοί υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν άκαμπτες και με καθορισμένη γεωμετρία πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs). Στο Σχήμα 1.1-8 φαίνονται παραδείγματα MOFs που έχουν συντεθεί με τη χρήση διάφορων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.



Σχήμα 1.1-8: Οι δομικές μονάδες καθώς και το εκτεταμένο δίκτυο πόρων των ενώσεων: α) *HKUST-1*, $[Cu_3(btc)_2(H_2O)_3]_n$ ^[15] β) *MIL-88b*, $[Cr_3O(OH)(bdc)_3(H_2O)_2]_n$ ^[16,17] και γ) *MOF-5*, $[Zn_4O(bdc)_3]_n$ ^[18]

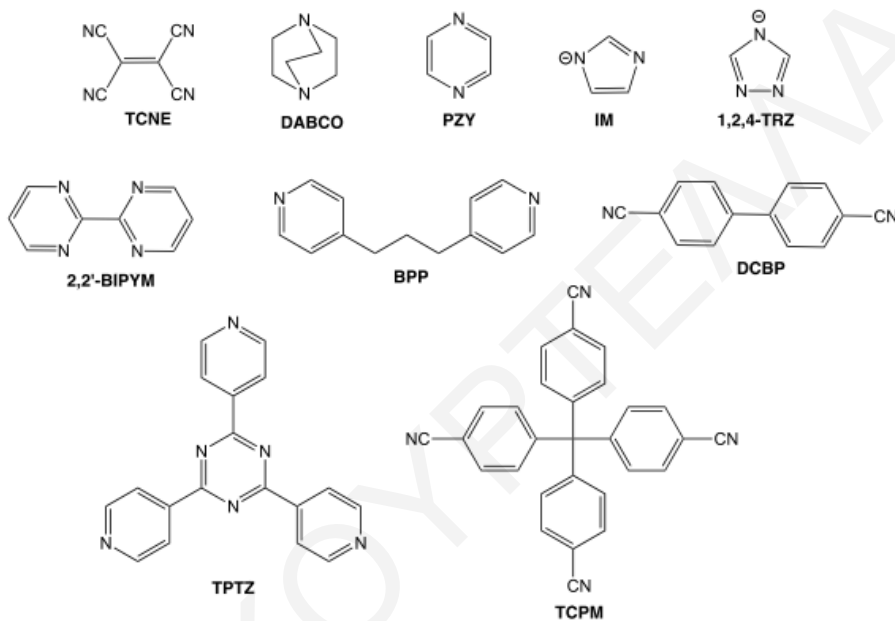
1.1.4.2 Υποκαταστάτες με άτομα δότες Αζώτου (N-based Ligands)

Οι υποκαταστάτες με άτομα δότες αζώτου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον σχηματισμό MOFs. (Σχήμα 1.1-9) Οι πλείστοι υποκαταστάτες που διαθέτουν μόνο άτομα αζώτου είναι ουδέτεροι και γι' αυτό τον λόγο απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχηματισμό MOFs είναι η ύπαρξη αντισταθμιστικών ιόντων.

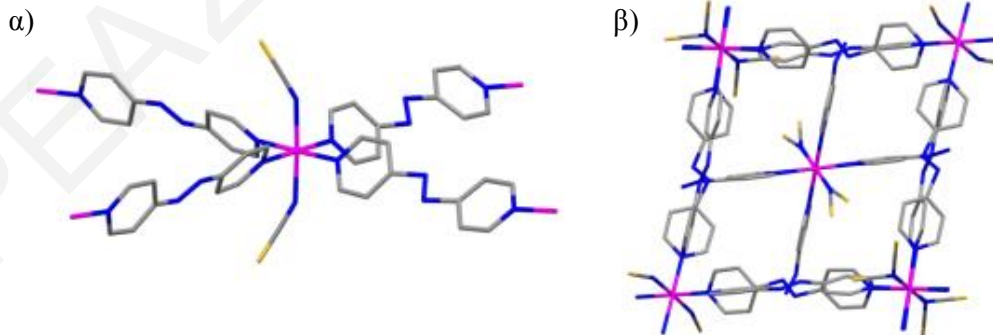
Ένα παράδειγμα από τη βιβλιογραφία ενός MOF που βασίζεται σε αζωτούχο υποκαταστάτη είναι το $[Co(AZPY)_2(NCS)_2]$ (AZPY = 4,4'-αζα-διπυριδίνη).^[19] Κάθε ιόν κοβαλτίου εντάσσεται με τέσσερα άτομα αζώτου από τους πυριδυλικούς υποκαταστάτες και δύο άτομα αζώτου που προέρχονται από το θειοκυανικό ιόν (Σχήμα 1.1-10), οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό ενός ουδέτερου πλέγματος.

Μία βασική διαφορά μεταξύ των καρβοξυλικών και αζωτούχων υποκαταστατών είναι η ισχύς του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη. Στους υποκαταστάτες που η ένταξη με το

μέταλλο γίνεται από άτομα αζώτου, η ισχύς είναι μικρότερη και αυτό επιτρέπει τον σχηματισμό νέων SBUs in-situ, λόγω αναδιατάξεων στην υποκατάσταση μεταξύ μετάλλου και αζωτούχου υποκαταστάτη ακόμη και κατά τη διάρκεια της αυτοσυναρμολόγησής τους. Επιπρόσθετα, η ένταξη με αζωτούχους υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό πιο εύκαμπτων δομών.



Σχήμα 1.1-9: Παραδείγματα αζωτούχων υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση MOFs.



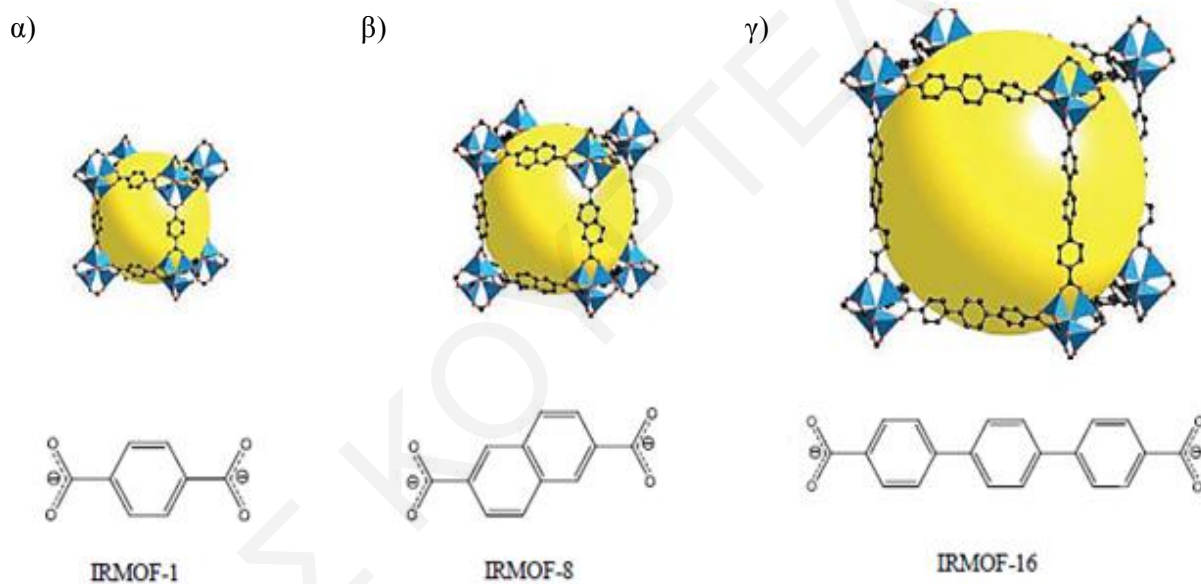
Σχήμα 1.1-10: α) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του $[Co(AZPY)_2(NCS)_2]$, β) Το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης.^[19]

1.1.5 Σχεδιασμός MOFs

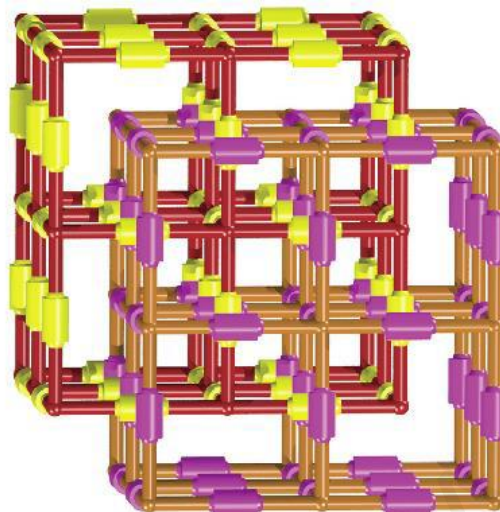
Η απομόνωση χιλιάδων δομών MOFs, η μελέτη τους, καθώς και η ικανότητα συλλογής πληροφοριών για τον τρόπο σύνθεσής τους έχει οδηγήσει πλέον στη δυνατότητα σχεδιασμού στη χημεία των MOFs. Αυτό σημαίνει ότι, προκαθορισμένες δομές και τοπολογίες μπορούν να «προβλεφθούν» μέσω προσεκτικής επιλογής υποκαταστατών και μεταλλικών ιόντων. Η διαδικασία αυτή του σχεδιασμού υποθέτει ότι μπορεί να δημιουργηθεί μία δομή με συγκεκριμένη μορφή που να ικανοποιεί μία προβλεπόμενη λειτουργία. Αυτό βέβαια δεν είναι απόλυτο και συχνά η απομόνωση MOFs με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, που παρουσιάζονται ως προσχεδιασμένες, είναι δομές που να μην προορίζονταν να γίνουν, εντούτοις αυτό δεν είναι εγγυημένο. Μολονότι πολλές φορές επιτυγχάνονται αξιόπιστες προβλέψεις, πολλές απροσδόκητες δομές που προκύπτουν έχουν αποδειχτεί ότι έχουν μεγάλο ενδιαφέρον.^[20] Κάποιοι παράγοντες που πρέπει να λάβει κανείς υπόψη και ευθύνονται για την απομόνωση μη αναμενόμενων αποτελεσμάτων είναι η σταθερότητα των δομικών μονάδων και η διαλυτότητα.

Η ισοπλεγματική σύνθεση είναι ένα παράδειγμα σύνθεσης MOFs, όπου το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να προβλεφθεί και στην οποία η ακαμψία των οργανικών υποκαταστατών και το περιβάλλον ένταξης του μετάλλου, αποτελούν τους κυριότερους παράγοντες για απομόνωση ενώσεων με προκαθορισμένη δομή. Αυτό οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές ενός MOF όσον αφορά τη λειτουργικότητα ή τις διαστάσεις του, διατηρώντας τη συνολική τοπολογία του δικτύου του. Τα MOFs που απομονώνονται μέσω αυτής της διαδικασίας αναφέρονται ως ισοπλεγματικά, έχοντας ως κοινό χαρακτηριστικό τις γεωμετρίες του δικτύου πόρων που σχηματίζεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ισοπλεγματικής σύνθεσης απαντάται στο MOF-5, όπου απομονώθηκαν μία σειρά αντίστοιχων MOFs με εκτεταμένο δίκτυο πόρων και σε κάθε περίπτωση προκύπτουν MOFs με το ίδιο μοτίβο δικτύου πόρων. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, το MOF-5 έχει οκταεδρικά $[Zn_4O(CO_2)_6]$ SBUs, τα οποία συνδέονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη H_2bdc (1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ) για να δώσουν ένα κυβικό δίκτυο **pcu**. Ο Yaghi και οι συνεργάτες του μελέτησαν διεξοδικά τη σύνθεση εκτεταμένων δομών που βασίζονται στην τοπολογία του MOF-5, επιλέγοντας διάφορους εκτεταμένους οργανικούς υποκαταστάτες που διατηρούν παρόμοια

χαρακτηριστικά με το 1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ με στόχο την απομόνωση υλικών με την ίδια τοπολογία δικτύου, αλλά με διαφορετικά μεγέθη καναλιών/πόρων.^[21] Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν δεκαέξι ευθύγραμμοι δικαρβοξυλικοί υποκαταστάτες με τους οποίους πραγματοποιήθηκαν παρόμοιες αντιδράσεις με αυτές που οδήγησαν στην απομόνωση του MOF-5. Με αυτό τον τρόπο απομονώθηκαν δεκαέξι νέα MOFs, που βασίζονται στο οκταεδρικό $[Zn_4O(CO_2)_6]$ SBU και διατηρούν το κυβικό δίκτυο **pcu** του MOF-5, όμως διαφέρουν στις διαστάσεις του πλέγματος και στα μεγέθη των πόρων (Σχήμα 1.1-11). Αυτή η σειρά MOFs αναφέρεται ως σειρά **IR-MOFs**.



Σχήμα 1.1-11 Σχηματική απεικόνιση μίας ομάδας IR-MOFs όπου φαίνεται η τοπολογία του δικτύου και το μέγεθος των πόρων που αναπαριστάται με κίτρινες σφαίρες. Επίσης διακρίνονται οι οργανικοί υποκαταστάτες που αντιστοιχούν σε κάθε MOF. α) IRMOF-1 (MOF-5) με τον υποκαταστάτη 1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό οξύ. β) IRMOF-8 με τον υποκαταστάτη 1,4-ναφθαλεν-δικαρβοξυλικό οξύ και γ) IRMOF-16 με τον υποκαταστάτη 1,1',4',1''-τριφαινυλ-4,4''-δικαρβοξυλικό οξύ.^[21]



Σχήμα 1.1-12: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει δύο πανομοιότυπα ανεξάρτητα μεταξύ τους πλέγματα.^[22]

1.1.6 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs

Υπάρχουν διάφορες γενικές μέθοδοι που έχουν αναφερθεί για τη σύνθεση των MOFs, ωστόσο όλες περιλαμβάνουν μεθόδους αυτοσυναρμολόγησης. Οι πιο συνηθισμένες συνθετικές οδοί περιλαμβάνουν αντιδράσεις στις οποίες το προϊόν καταβυθίζεται απευθείας από το διάλυμα της αντίδρασης.^[9] Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται είτε σε θερμοκρασία δωματίου, είτε σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι μέθοδοι που περιλαμβάνουν θέρμανση είναι ίσως οι πιο κοινές. Αυτές περιλαμβάνουν τη διάλυση των ανόργανων πρόδρομων ενώσεων και των οργανικών υποκαταστατών σε ένα διαλύτη ή μείγμα διαλυτών, σφράγισμα του φιαλιδίου ή του αυτόκλειστου δοχείου και θέρμανση, συχνά πάνω από το σημείο βρασμού του χρησιμοποιούμενου διαλύτη (solvothermal) για μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Δεδομένου ότι, πολλοί οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται είναι ανιονικοί, ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης πρέπει να είναι αρκετά βασικός ώστε να επιτευχθεί η αποπρωτονίωσή τους. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν απαιτούνται εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες για τη σύνθεση νέων MOFs (με τυπική κλίμακα από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 200 °C) κι έτσι εύκολα μπορούν να παραχθούν τέτοια υλικά σε βιομηχανική κλίμακα.^[23] Παρόμοιες αντιδράσεις έχουν

πραγματοποιηθεί επιτυχώς και σε θερμοκρασία δωματίου αν και συχνά σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται προσθήκη μίας βάσης για την αποπρωτονίωση των οργανικών υποκαταστατών. Οι διαφορές στη διαλυτότητα των οργανικών υποκαταστατών και των ανόργανων πρόδρομων μορίων αποτελούν εμπόδιο σε τέτοιες συνθετικές μεθόδους όμως αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με προσεκτική επιλογή διαλύτη ή μείγματος διαλυτών ώστε να διαλύεται τόσο ο υποκαταστάτης όσο και τα μεταλλοϊόντα.^[24]

Μία άλλη μέθοδος για τη σύνθεση MOFs περιλαμβάνει τη χρήση μικροκυμάτων. Αυτός ο τρόπος δίνει τη δυνατότητα μεταφοράς μεγάλης ποσότητας ενέργειας στα αντιδρώντα με αποτέλεσμα την ταχεία σύνθεση υλικών.^[25] Για παράδειγμα, κατά την παρασκευή του MOF-5 οι κρύσταλλοι αρχίζουν να σχηματίζονται μετά από 15-30 λεπτά υπό θέρμανση με μικροκύματα ενώ όταν το υλικό παρασκευάζεται με τη διαλυτοθερμική μέθοδο απαιτούνται συνήθως 12-24 ώρες για τον σχηματισμό του προϊόντος της αντίδρασης.^[26] Εντούτοις, κατά τη σύνθεση με τη χρήση μικροκυμάτων αναφέρεται συχνά ότι σχηματίζονται μικρότεροι κρυστάλλοι σε σύγκριση με τα ίδια συστήματα που παρασκευάζονται υπό τυπικές συνθήκες θέρμανσης. Οι κρύσταλλοι που καταβυθίζονται για το MOF-5 με τη χρήση μικροκυμάτων είναι μεγέθους 20-25 μm ενώ οι κρύσταλλοι που καταβυθίζονται από τη διαλυτοθερμική σύνθεση έχουν μέγεθος 500 μm .^[26] Έτσι, η μέθοδος σύνθεσης που ακολουθείται συνήθως στη βιβλιογραφία είναι η διαλυτοθερμική, ώστε να απομονωθούν καλής ποιότητας μονοκρύσταλλοι προκειμένου να μελετηθούν με περίθλαση ακτινών-X μονοκρυστάλλων.

Μία άλλη εναλλακτική συνθετική μέθοδος η οποία μπορεί να μειώσει τους χρόνους αντίδρασης στη σύνθεση MOFs αλλά και να οδηγήσει σε νέα υλικά που δεν απομονώνονται με τις υπόλοιπες μεθόδους είναι αυτή της άλεσης. Η άλεση επιτρέπει τη σύνθεση υλικών χωρίς διαλύτες ή τη χρήση μόνο μικρών ποσοτήτων διαλύτη (10-100 μL) και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε γουδοχέρι και κόνιαμα ή σε μύλο με σφαιρίδια.^[27] Με την προσθήκη των αντιδραστηρίων το δοχείο σφραγίζεται και ανακινείται με ταχείες πλευρικές ή περιστροφικές κινήσεις, με αποτέλεσμα τα σφαιρίδια να προσκρούουν στο περιεχόμενο και στα τοιχώματα της συσκευής κι έτσι τελικά το περιεχόμενο να αλέθεται. Η κινητική ενέργεια από αυτή την κίνηση προκαλεί θέρμανση και σύγκρουση των σωματιδίων του αντιδραστηρίου που

αντιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του προϊόντος MOF.^[27] Τόσο άμορφα^[28] όσο και κρυσταλλικά^[29] MOFs μπορούν να συντεθούν μέσω αυτής της μεθόδου.

Η επιθυμία για προϊόντα υψηλής κρυσταλλικότητας και κυρίως για απομόνωση μονοκρυστάλλων, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για ανάλυση μέσω περίθλασης ακτινών Χ μονοκρυστάλλου, έχει οδηγήσει σε μεθόδους σύνθεσης που οδηγούν σε αργή ανάμειξη των αντιδρώντων. Μία τέτοια μέθοδος είναι η αργή διάχυση/ανάμειξη διαλυμάτων που περιλαμβάνει τη διάλυση του οργανικού υποκαταστάτη και της ανόργανης πρόδρομης ένωσης σε δύο ξεχωριστούς διαλύτες, οι οποίοι είναι αναμίξιμοι αλλά έχουν διαφορετικές πυκνότητες. Τα προκύπτοντα διαλύματα, στη συνέχεια, αναμιγνύονται σχηματίζοντας δύο στρώσεις, με τον διαλύτη υψηλότερης πυκνότητας να σχηματίζει το κάτω στρώμα. Τα διαλύματα αναμιγνύονται αργά με την πάροδο του χρόνου (λόγω της βαρύτητας). Ο αργός ρυθμός με τον οποίο επιτυγχάνεται η ανάμειξη αποσκοπεί στην αύξηση του χρόνου σχηματισμού και τελικά στο σχηματισμό μεγαλύτερων κρυστάλλων.^[9] Αυτές οι μέθοδοι είναι συχνά επιτυχείς στον σχηματισμό κρυσταλλικών προϊόντων και έχουν τυπικούς χρόνους κρυστάλλωσης που κυμαίνονται από εβδομάδες έως μήνες.

1.1.7 Μετασυνθετική τροποποίηση (PSM) των MOFs

Παρά την επιτυχία στη σύνθεση διάφορων MOFs μέσω διαλυτοθερμικών συνθηκών, το πεδίο της έρευνας που περιλαμβάνει την εισαγωγή των επιθυμητών λειτουργικών ομάδων στα MOFs δεν έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι, δεν είναι όλες οι λειτουργικές ομάδες συμβατές ή σταθερές στις διαλυτοθερμικές συνθήκες, στις οποίες τα περισσότερα MOFs συντίθενται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να συντεθούν με απευθείας σύνθεση, σε ένα στάδιο, MOFs με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες.

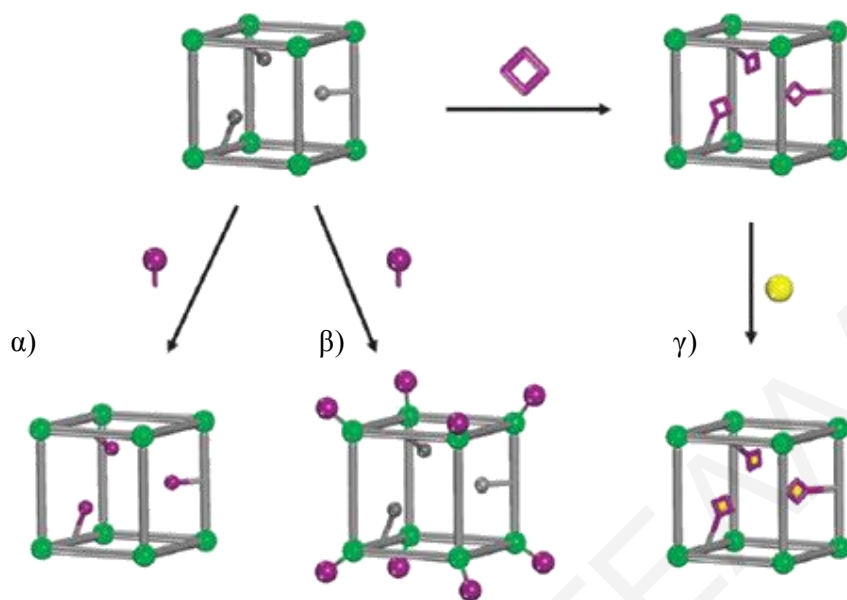
Μία από τις σημαντικότερες μεθόδους τροποποίησης της δομής των MOFs είναι η μετασυνθετική τροποποίησή τους (Post Synthesis Modification, PSM).^[30] Η PSM αρχικά εφαρμόστηκε στη χημεία των MOFs από τους Wang και Cohen^[31] και ορίζεται ως η χημική τροποποίηση ενός πλέγματος μετά τη σύνθεσή του. Αντί να συντεθεί ένα MOF με μία λειτουργική ομάδα απευθείας από αντίδραση ενός υποκαταστάτη που φέρει την ομάδα αυτή με μία πρόδρομη ένωση μεταλλοϊόντος μπορεί να συντεθεί με έναν ετερογενή τρόπο μέσω

αντιδράσεων σε κάποιο ανάλογο MOF. Η PSM έχει αποδειχθεί μία επιτυχημένη προσέγγιση για την απομόνωση MOFs με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες.^[32,33] Επίσης, σε σύγκριση με τη σύνθεση των MOFs με μία λειτουργική ομάδα απευθείας από ένα υποκαταστάτη πλεονεκτεί, λόγω του καλύτερου ελέγχου του τύπου και του αριθμού των λειτουργικών ομάδων, που μπορούν να ενσωματωθούν μέσα στο πλέγμα.

Η PSM είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο για παρασκευή ταυτόσημων πλεγμάτων με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Εναλλακτικά, MOFs με διαφορετικές δομές μπορούν να τροποποιηθούν με πανομοιότυπους υποκαταστάτες.^[32] Με βάση αυτούς τους δύο διαφορετικούς τρόπους, μπορούν να πραγματοποιηθούν διάφορες μελέτες για την ανάπτυξη σχέσης δομής-λειτουργικής ομάδας, δεδομένου ότι μπορούν να συγκριθούν οι ιδιότητες MOFs που έχουν πολύ παρόμοιες δομές, αλλά έχουν διαφορά σε μία ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες. Έτσι λοιπόν, με τη χρήση της στρατηγικής PSM, είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες των MOFs.

Οι σημαντικότερες κατηγορίες μετασυνθετικών τροποποιήσεων MOFs περιλαμβάνουν τροποποιήσεις σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification) και τις τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification).

Τέτοιοι μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί είναι προτιμότερο να πραγματοποιούνται από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο (single-crystal-to-single-crystal, SCSC transformations), προκειμένου να αποκτηθούν άμεσες δομικές πληροφορίες για τις τροποποιημένες ενώσεις, μέσω του πλήρους χαρακτηρισμού με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι μετασχηματισμοί SCSC, συνήθως, παρατηρούνται στα MOFs με καλά ταξινομημένες πορώδεις δομές και ευελιξία πλέγματος (επίσης ονομάζονται μαλακοί πορώδεις κρύσταλλοι). Αυτοί περιλαμβάνουν, κυρίως, τρεις διαφορετικούς τύπους δομικών τροποποιήσεων: (α) εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων στους πόρους,^[33-37] (β) τροποποιήσεις οργανικών υποκαταστατών^[38-41] και (γ) αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλικών ιόντων. (Σχήμα 1.1-13)



Σχήμα 1.1-13: Αναπαράσταση τροποποιήσεων α) σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification), β) στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification) και γ) συνδυασμός των δύο τροποποιήσεων (covalent and coordinate covalent modification) με την PSM των MOFs.^[33-41]

1.1.8 Ιδιότητες και εφαρμογές των MOFs

Τα MOFs, λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους και των πρωτότυπων φυσικών ιδιοτήτων τους, έχουν προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον από αρκετά επιστημονικά πεδία. Έτσι, τέτοια υλικά έχουν βρει εφαρμογή σε διάφορες ερευνητικές περιοχές όπως είναι η αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 , CH_4),^[42] η κατάλυση,^[43] ο μοριακός μαγνητισμός,^[44] και η ανίχνευση διάφορων οργανικών και ανόργανων μορίων λόγω μεταβολών που υφίστανται οι οπτικές τους ιδιότητες κατά την επαφή με αυτά (sensing properties).^[6] Στις επόμενες παραγράφους θα ακολουθήσει μία συζήτηση για MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για διάφορες εφαρμογές.

1.1.8.1 Μελέτες προσρόφησης στα MOFs

1.1.8.1.1 Τα MOFs ως προσροφητικά μέσα

Ένας από τους κύριους λόγους που τα MOFs συνεχίζουν να συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων οφείλεται στη πορωσιότητά τους. Το πορώδες ενός υλικού μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες. Τα μικροπορώδη υλικά περιέχουν πόρους με διάμετρο μικρότερη από 2 nm, τα μεσοπορώδη υλικά με διαμέτρους πόρων που κυμαίνονται από 2-50 nm και μακροπορώδη υλικά με διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 50 nm. Τα MOFs έχουν αποδειχθεί ότι εμφανίζουν ένα εύρος μεγεθών πόρων από μικροπορώδη έως μεσοπορώδη. Πλέον, υπάρχουν MOFs με εξαιρετικά υψηλό πορώδες που υπερβαίνουν το πορώδες των υπόλοιπων κατηγοριών μικροπορωδών ενώσεων.^[45] Επίσης, διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα γεωμετρικών πόρων, συμπεριλαμβανομένων μονοδιάστατων καναλιών και τρισδιάστατων κοιλοτήτων.^[46] Προκειμένου να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια η ειδική επιφάνεια τέτοιων υλικών απαραίτητη προϋπόθεση είναι να εκκενωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο οι πόροι από πλεγματούς διαλύτες με τέτοιο τρόπο ώστε να μην προκαλείται κατάρρευση της δομής τους.

1.1.8.1.2 Μέθοδοι Ενεργοποίησης

Προκειμένου τα υλικά αυτά να καταστούν κατάλληλα για αποθήκευση αερίων και να αξιοποιηθούν αναλόγως, πρέπει πρώτα να εκκενωθεί το εσωτερικό δίκτυο των πόρων τους από τους διάφορους διαλύτες που περιέχουν. Συγκεκριμένα, τα MOFs μετά τη σύνθεσή τους περιέχουν συνήθως μόρια διαλύτη τα οποία καταλαμβάνουν την ελεύθερη περιοχή των κρυσταλλικών πλεγμάτων τους (γι' αυτό και ονομάζονται πλεγματούς μόρια διαλύτη). Η απομάκρυνση αυτών των «φιλοξενούμενων» μορίων είναι γνωστή ως «ενεργοποίηση» και αν είναι επιτυχής οδηγεί σε δομές με άδειους πόρους.^[47] Αυτή είναι συχνά μία δύσκολη διαδικασία, καθώς δεν είναι όλες οι δομές MOFs σταθερές στην απουσία φιλοξενούμενων μορίων. Η ικανότητα ενός MOF να διατηρεί συχνά μεγάλες, κενές κοιλοότητες αναφέρεται ως μόνιμο πορώδες.^[48] Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι ενεργοποίησης, από τις οποίες η συνηθέστερη είναι η θέρμανση υπό κενό. Αυτή η μέθοδος είναι εφικτή λόγω της σχετικά υψηλής θερμικής σταθερότητας των περισσότερων MOFs. Ένα παράδειγμα επιτυχούς

ενεργοποίησης μέσω αυτής της μεθόδου είναι αυτό του $[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$, UiO-66. Το UiO-66 είναι θερμικώς σταθερό έως τους $540\text{ }^\circ\text{C}$ και ενεργοποιείται με θέρμανση στους $300\text{ }^\circ\text{C}$ υπό κενό για 1 ώρα.^[49] Η πειραματική επιφάνεια ($1187\text{ m}^2/\text{g}$) ταιριάζει με εκείνη της υπολογισμένης επιφάνειας που προκύπτει από την κρυσταλλική δομή, επιβεβαιώνοντας ότι, η απομάκρυνση όλων των μορίων διαλυτών έχει επιτευχθεί με επιτυχία.

Μία άλλη διαδεδομένη μέθοδος ενεργοποίησης είναι αυτή της ανταλλαγής διαλύτη.^[47] Ο διαλύτης μέσα στους πόρους του MOF ανταλλάσσεται με ένα διαλύτη χαμηλότερου σημείου ζέσεως, όπως χλωροφόρμιο, με αντικατάσταση του διαλύτη σε μία συγκεκριμένη περίοδο χρόνου. Η ενεργοποίηση επιτυγχάνεται στη συνέχεια μέσω θέρμανσης υπό κενό όπως και στην προηγούμενη μέθοδο, αλλά η αφαίρεση ενός διαλύτη με χαμηλότερο σημείο ζέσεως επιτρέπει τη χρήση σχετικά ήπιων συνθηκών. Αυτή η τεχνική, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη εάν η δομή αρχικά περιέχει διαλύτες υψηλού σημείου βρασμού, όπως N, N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), που χρησιμοποιείται συνήθως στη σύνθεση MOFs ή εάν το MOF έχει χαμηλότερη θερμική σταθερότητα από το σημείο βρασμού του διαλύτη στους πόρους. Οι μέθοδοι ανταλλαγής διαλυτών έχουν αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματικές όσον αφορά την ενεργοποίηση των MOFs. Μάλιστα αυτή η μέθοδος αξιολογήθηκε ως προς τη θερμική ενεργοποίηση στην περίπτωση του IRMOF-3 $[Zn_4O(bdc-NH_2)_3]$ (IRMOF-3, $bdc-NH_2 = 2$ -αμινο-1,4-βενζυλοδικαρβοξυλικό-οξύ).^[50] Συγκεκριμένα, δείγματα IRMOF-3 ενεργοποιήθηκαν μέσω θέρμανσης στους $110\text{ }^\circ\text{C}$ υπό κενό ή μέσω ανταλλαγής διαλύτη DMF με χλωροφόρμιο και θέρμανση στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ υπό κενό. Το δείγμα το οποίο δεν υποβλήθηκε σε ανταλλαγή διαλύτη είχε μετρημένη επιφάνεια $10\text{ m}^2/\text{g}$ ενώ το δείγμα που υποβλήθηκε σε ενεργοποίηση ανταλλαγής διαλύτη είχε επιφάνεια $1800\text{ m}^2/\text{g}$. Αυτό το παράδειγμα δείχνει πώς η ανταλλαγή διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε βελτιωμένη εκκένωση των πόρων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θέρμανσης σε σύγκριση με την ενεργοποίηση που συμβαίνει χωρίς την ανταλλαγή διαλύτη.

Μία επέκταση της μεθόδου ανταλλαγής διαλύτη είναι η ενεργοποίηση με υπερκρίσιμο ρευστό CO_2 . Αυτή η μέθοδος είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις όπου η ανταλλαγή διαλύτη είναι ανεπιτυχής ή οδηγεί σε κατάρρευση του πλέγματος καθώς προσφέρει μία ηπιότερη οδό ενεργοποίησης μέσω της οποίας αποφεύγεται ο μετασχηματισμός φάσης υγρού προς αέριο

εντός των πόρων.^[51] Το MOF υφίσταται πρώτα ανταλλαγή με έναν διαλύτη ο οποίος είναι αναμίξιμος με υπερκρίσιμο CO₂. Μεγάλο μέρος του διαλύτη απομακρύνεται και το MOF στη συνέχεια ψύχεται στους 2-10 °C πριν από την περαιτέρω ανταλλαγή διαλύτη με υγρό CO₂ σε έναν υπερκρίσιμο ξηραντήρα. Το MOF τελικά θερμαίνεται στην υπερκρίσιμη θερμοκρασία και πίεση του CO₂ το οποίο απομακρύνεται αργά για να επιτευχθεί η ενεργοποίηση.

Μόλις επιτευχθεί η ενεργοποίηση, τα MOFs μπορούν να υποβληθούν σε μελέτες προσρόφησης αερίων για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειάς τους καθώς και της ικανότητάς τους να προσροφούν διάφορα αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Στη συνέχεια θα συζητηθούν παραδείγματα MOFs με υψηλή ειδική επιφάνεια και με ενδιαφέρουσα συμπεριφορά όσον αφορά την ικανότητά τους να προσροφούν αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως είναι το H₂, το CO₂ και το CH₄.

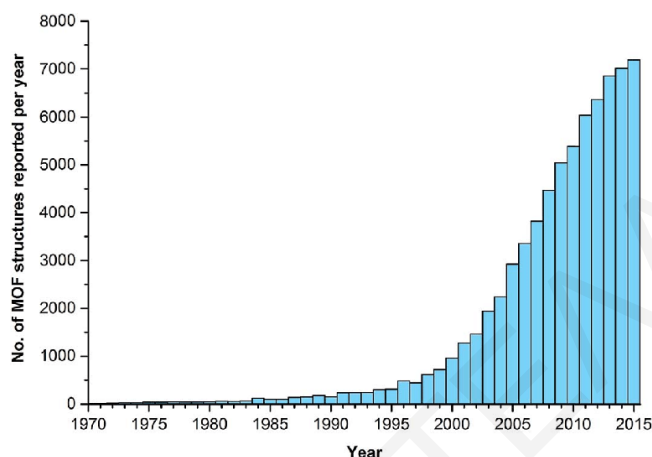
1.1.8.1.3 MOFs με μεγάλη ειδική επιφάνεια

Τα MOFs αποτελούν μία σπουδαία κατηγορία πορώδων υλικών, κυρίως λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που συχνά εμφανίζουν. Για πολλά χρόνια γινόταν η προσπάθεια να συντεθούν τέτοια υλικά με πόρους που να φτάνουν στην κλίμακα των μεσοπόρων. Σήμερα, έχουν αναφερθεί MOFs και με μεσοπορώδη δομή. Γενικά στα MOFs οι κενοί χώροι εκτείνονται από λίγα Angstroms (Å) ως αρκετά νανόμετρα (nm). Επίσης, στο ίδιο υλικό μπορεί να περιέχονται πόροι με διαφορετικό μέγεθος, τόσο μικρο- όσο και μεσο-πόροι.

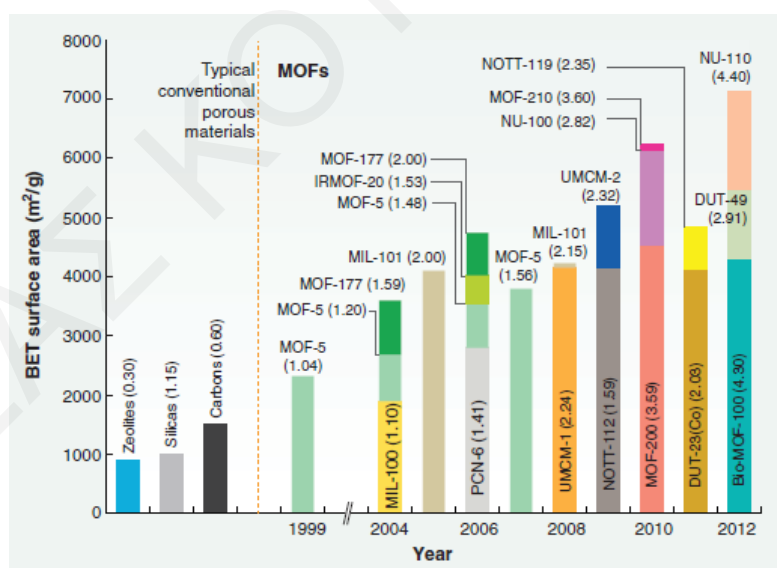
Η ευελιξία στην γεωμετρία, το μέγεθος και η λειτουργικότητά τους ποικίλει, με αποτέλεσμα να έχουν μελετηθεί περισσότερα από 70000 διαφορετικά MOFs τα τελευταία χρόνια.^[45] (Σχήμα 1.1-14) Κάποια από τα υλικά αυτά εμφανίζουν μεγάλες έως εξαιρετικά μεγάλες τιμές ειδικής επιφάνειας. Οι τιμές αυτές εκτείνονται από 1000 m²/g και φτάνουν μέχρι 7000 m²/g, υπερβαίνοντας έτσι τις επιφάνειες των παραδοσιακών πορώδων υλικών όπως οι ζεόλιθοι.

Εκτεταμένη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί την τελευταία δεκαετία με στόχο τη σύνθεση μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με υψηλή πορωσιμότητα, καθώς αυτά αποτελούν ελκυστικά υλικά για μία σειρά εφαρμογών, όπως είναι η κατάλυση και η προσρόφηση αερίων.

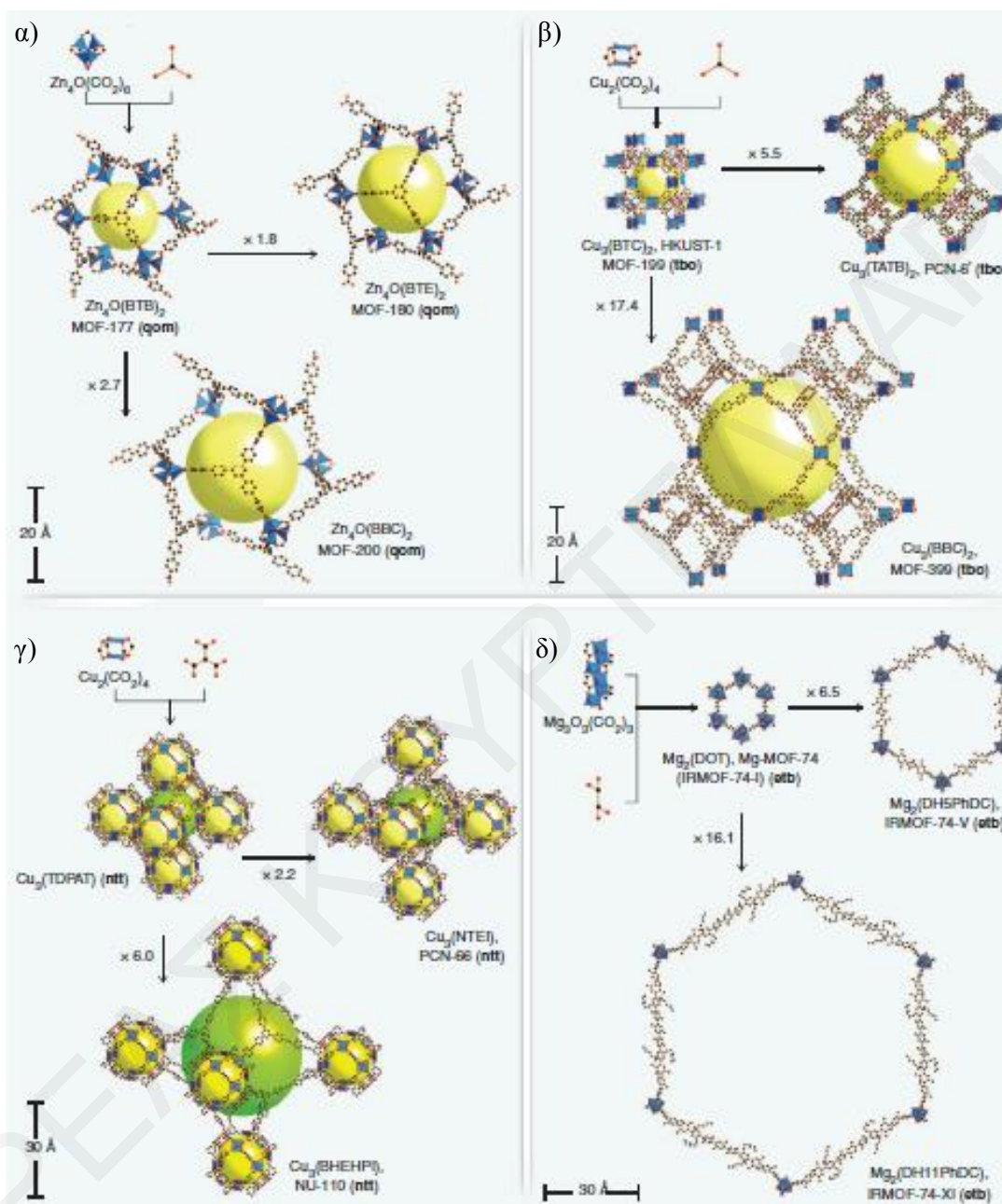
Έτσι, έχει επιτευχθεί η σύνθεση μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με ένα ευρύ φάσμα υψηλών τιμών ειδικής επιφάνειας BET, και μάλιστα η μέγιστη τιμή ειδικής επιφάνειας που έχει αναφερθεί σε αυτή την κατηγορία των υλικών έχει αυξηθεί δραματικά από 3800 m²/g το 2005, έως την τιμή 7000 m²/g το 2012. (Σχήμα 1.1-15)



Σχήμα 1.1-14: Ραβδόγραμμα που παρουσιάζει την αισθητή αύξηση του αριθμού των νέων MOFs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κάθε χρόνο, από το 1971 μέχρι το 2015.



Σχήμα 1.1-15: Η χρονολογική εξέλιξη στις μέγιστες τιμές ειδικής επιφάνειας που αναφέρθηκαν για MOFs και η σύγκριση αυτών με αντίστοιχες τιμές που απαντώνται σε άλλες κατηγορίες πορωδών υλικών.^[45]



Σχήμα 1.1-16: Σχηματικές αναπαραστάσεις επιλεγμένων παραδειγμάτων MOFs στα οποία μέσω της ισοπλεγματικής σύνθεσης έγινε εφικτή η απομόνωση των εκτεταμένων ανάλογων τους τα οποία εμφανίζουν αρκετά υψηλότερες ειδικές επιφάνειες από τα αρχικά υλικά και διατηρούν το ίδιο δίκτυο πόρων: α) *qom*, β) *tbo*, γ) *ntt* και δ) *etb*.^[52]

Προσπάθειες για υπέρβαση του ορίου μεγάλης ειδικής επιφάνειας γίνονται διαρκώς από πολλές ερευνητικές ομάδες, κυρίως μέσω της ισοπλεγματικής σύνθεσης έχοντας ως προηγούμενη γνώση αντίστοιχα MOFs με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα. (Σχήμα 1.1-16) Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με τη χρήση εκτεταμένων υποκαταστατών που περιέχουν φαινυλομάδες που προσδίδουν σταθερότητα και ακαμψία στο υλικό. Σήμερα, η μέγιστη τιμή επιφάνειας (BET) που έχει αναφερθεί είναι $\sim 7000 \text{ m}^2/\text{g}$. Επιπλέον, το θεωρητικό όριο της μέγιστης τιμής πορώδους επιφάνειας, το οποίο δύναται να επιτευχθεί για τη συγκεκριμένη κατηγορία υλικών προσδιορίστηκε πολύ πρόσφατα, μέσω θεωρητικών μελετών στα $10500 \text{ m}^2/\text{g}$.^[52] Αυτό οφείλεται, α) στη δυσκολία σύνθεσης όλο και πιο εκτεταμένων υποκαταστατών, β) στη χαμηλή διαλυτότητά τους στους σχετικά πολικούς διαλύτες όπου λαμβάνουν χώρα οι περισσότερες αντιδράσεις σύνθεσης MOFs (όπως είναι το N, N -διμεθυλο φορμαμίδιο), γ) στη χαμηλή απόδοση των αντιδράσεων σύνθεσής τους και δ) στη δυσκολία να απελευθερωθούν από διαλύτες τα πολύ εκτεταμένα πλέγματα χωρίς να καταρρεύσει η δομή τους, κλπ.

1.1.8.1.4 MOFs ως υλικά για την αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος

1.1.8.1.4.1 Χρήση των MOFs στην αποθήκευση H_2

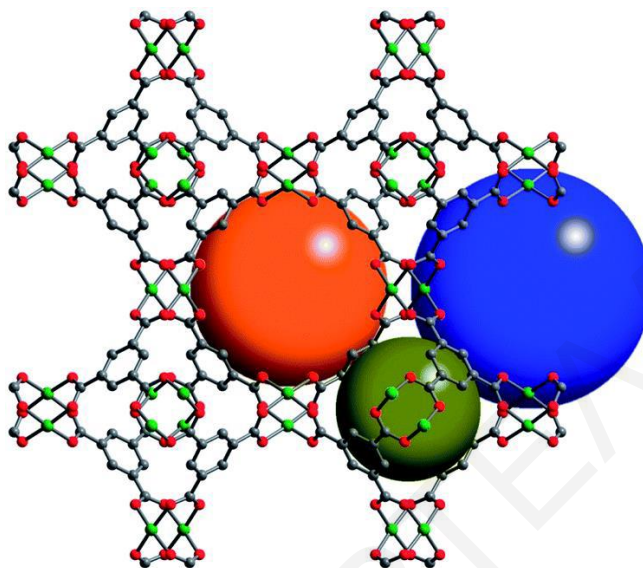
Είναι γνωστό ότι τα υγρά καύσιμα που χρησιμοποιούνται σήμερα εκλείπουν σε γοργούς ρυθμούς, κι έτσι πολλές ερευνητικές ομάδες ασχολούνται εντατικά με την εύρεση νέων εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Μία κατεύθυνση προς αυτό τον στόχο είναι η χρήση του υδρογόνου το οποίο θεωρείται ως το καύσιμο του μέλλοντος αφού μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί και είναι το καθαρότερο καύσιμο επειδή το προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ωστόσο, η αποθήκευση και η μεταφορά του υδρογόνου χρήζει βαθύτερης έρευνας. Αρχικά, τα υδρίδια φάνηκαν ελκυστικά ως αποθηκευτικά υλικά, παρόλα αυτά η υψηλή πυκνότητά τους (που οδηγεί σε χαμηλή κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου) δεν τα καθιστούν ελκυστικά για βιομηχανική χρήση.

Τα MOFs δεν έχουν αυτούς τους περιορισμούς δεδομένου ότι, η πυκνότητά τους είναι πολύ χαμηλή ($< 1 \text{ g/cm}^3$) και η αποθήκευση υδρογόνου γίνεται με φυσική προσρόφηση και άρα το H_2 μπορεί εύκολα να απελευθερωθεί από τα MOFs. Τα MOFs, λόγω της μεγάλης

προσβάσιμης εσωτερικής επιφάνειάς τους και των μεγάλων πόρων τους, θεωρούνται ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες ότι τα MOFs με μόνιμο πορώδες είναι χρήσιμα ως αποθηκευτικά υλικά για το H₂.^[53] Η αλληλεπίδραση μεταξύ των MOFs και των μορίων του υδρογόνου οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Από τα υπάρχοντα δεδομένα δεν υπάρχει συσχέτιση της ικανότητας των MOFs να αποθηκεύουν υδρογόνο με την προσβάσιμη επιφάνειά τους ή τον όγκο των πόρων τους. Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες υποδηλώνουν ότι σε χαμηλές πιέσεις το H₂ επιδρά με τα μεταλλοϊόντα, ενώ με αύξηση της πίεσης το H₂ προσροφάται στους αρωματικούς δακτυλίους των οργανικών υποκαταστατών. Επίσης, βάσει κάποιων θεωρητικών μελετών υπολογίστηκε ότι τα MOFs με ελαφρύτερα μέταλλα π.χ. Be και Mg, και με μεγαλύτερους αρωματικούς υποκαταστάτες θεωρούνται κατάλληλα για αποθήκευση υδρογόνου.

Ανάμεσα στα MOFs που εμφανίζουν την υψηλότερη ικανότητα πρόσληψης υδρογόνου είναι το **MOF-177** [Zn₄O(btb)₂], (btb = 1,3,5-τρις(4-καρβοξυ-φαινυλ)-βενζόλιο) που έδειξε προσρόφηση 7.6% κ.β. στα 77 K και 70 bar.^[54] Παρόλο που ο στόχος είναι να βρεθούν υλικά τα οποία μπορούν να αποθηκεύουν αποτελεσματικά το υδρογόνο σε συνθήκες περιβάλλοντος, αυτό εξακολουθεί να είναι ιδιαίτερα δύσκολο κι έτσι οι μετρήσεις σε αυξημένη πίεση ή χαμηλή θερμοκρασία αποτελούν χρήσιμους δείκτες της προσροφητικής ικανότητας ενός υλικού. Το **MOF-177** διαθέτει μεγάλη επιφάνεια (4500 m²/g) και υπάρχουν ενδείξεις συσχέτισης μεταξύ της επιφάνειας ενός MOF και της ικανότητάς του να προσροφά ένα αέριο. Παρόλα αυτά, η εμφάνιση υψηλών ειδικών επιφανειών δεν είναι πάντα ένας δείκτης της ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου και έχουν βρεθεί περιπτώσεις MOFs που περιέχουν μικρές σχετικά ειδικές επιφάνειες και παρόλα αυτά παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα προσρόφησης H₂. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περίπτωση του MOF **HKUST-1** [Cu₃(btc)₂], που περιέχει περισσότερους από έναν τύπο πόρων. (Σχήμα 1.1-17) Κατά την προσρόφηση του υδρογόνου, πρώτα γεμίζουν οι μικρότεροι πόροι και ακολούθως οι μεγαλύτεροι.^[54] Πιστεύεται ότι, οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τοιχωμάτων και των μορίων H₂ στους μικρότερους πόρους συμβάλλουν σε αυτό το αποτέλεσμα. Οι μικρότεροι πόροι εξασκούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλης της επιφάνειας των

τοιχωμάτων ενός πόρου και του μορίου H_2 , σε σύγκριση με τους μεγαλύτερους πόρους που οι αλληλεπιδράσεις περιορίζονται μεταξύ μόνο ενός τοιχώματος και του μορίου υδρογόνου.



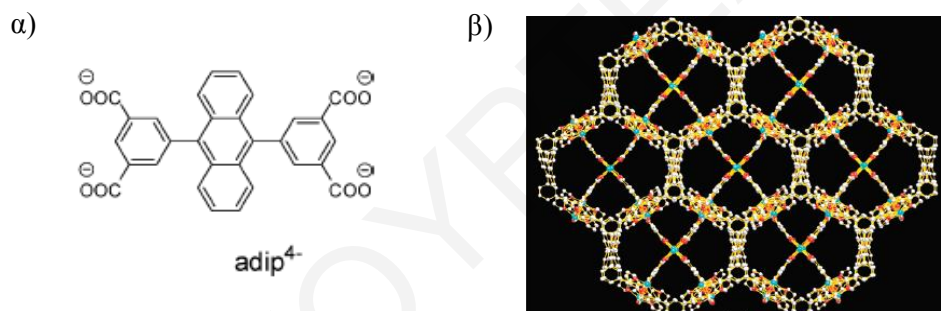
Σχήμα 1.1-17: Σχηματική Αναπαράσταση του τρισδιάστατου πλέγματος στο **HKUST-1** όπου φαίνεται η ύπαρξη τριών ειδών πόρων μεγέθους 5 Å (πράσινο), 11 Å (πορτοκαλί) και 13.5 Å (μπλε).^[55]

1.1.8.1.4.2 Χρήση των MOFs στην αποθήκευση CO_2 και CH_4

Δύο αέρια σημαντικού περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος είναι τα CO_2 και CH_4 . Το CO_2 θεωρείται ότι αποτελεί το βασικότερο ανθρωπογενές αέριο θερμοκηπίου με σημαντική συμβολή στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη και κατ' επέκταση των κλιματικών αλλαγών που αυτή επιφέρει. Το μεθάνιο είναι υποψήφιο εναλλακτικό καύσιμο ως προς τα υγρά καύσιμα επειδή είναι φθινό και έχει σχετικά καθαρή καύση. Επιπλέον, τα τεράστια αποθέματα του φυσικού αερίου (>95% CH_4 , με λίγο αιθάνιο, άζωτο, ανώτερους υδρογονάνθρακες και διοξείδιο του άνθρακα) σε όλο τον κόσμο, καθιστούν επιτακτική την εκμετάλλευσή του. Τα MOFs αποτελούν μία εναλλακτική λύση για την προσρόφηση και αποθήκευση αυτών των αερίων. Σε αντίθεση με το υδρογόνο, και τα δυο αυτά αέρια προσροφούνται σε θερμοκρασία δωματίου. Εντούτοις, το μεθάνιο προσροφάται λιγότερο ισχυρά από το διοξείδιο του άνθρακα. Ακόμη, δεν έχει γίνει κατανοητό γιατί ακριβώς

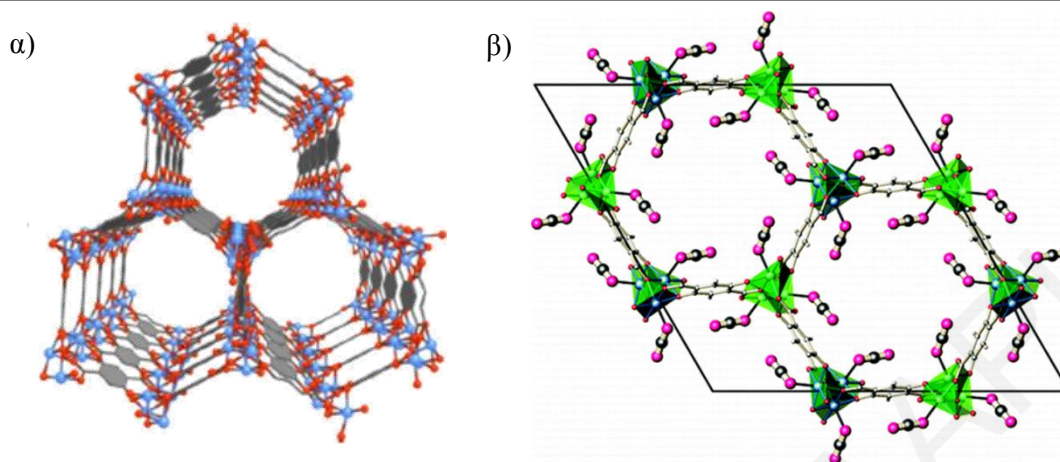
συμβαίνει αυτό, αλλά φαίνεται ότι η διαφορά τους έγκειται στην ύπαρξη μεγαλύτερης τετραπολικής ροπής για το διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με το μεθάνιο.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι μέχρι σήμερα έχουν συντεθεί ορισμένα MOFs τα οποία παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα αποθήκευσης CH_4 αλλά και CO_2 . Χαρακτηριστικό παράδειγμα MOF με ικανότητα αποθήκευσης CH_4 αποτελεί η ένωση $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip}) \cdot 2\text{DMF}$ ή αλλιώς PCN-14.^[56,57] (Σχήμα 1.1-18) Το συγκεκριμένο υλικό έχει ξεπεράσει ακόμα και τον στόχο που έχει τεθεί από το τμήμα ενέργειας των Η.Π.Α. (DOE: Department of Energy) κατά 18%, ο οποίος ήταν η παρασκευή υλικού με ικανότητα προσρόφησης $180 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{cm}^3$ του υλικού σε φυσιολογικές συνθήκες ($T=298\text{K}$, $P=1 \text{ atm}$). Το συγκεκριμένο MOF έδειξε προσρόφηση $230 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4/\text{cm}^3$ του υλικού.



Σχήμα 1.1-18: α) Ο υποκαταστάτης H_4adip και β) Το τρισδιάστατο πλέγμα του $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip}) \cdot 2\text{DMF}$.^[56,57]

Ένα από τα MOFs που επιδεικνύουν μεγάλη ικανότητα πρόσληψης CO_2 είναι το Mg-MOF-74.^[58] (Σχήμα 1.19α) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι η Mg₂-dobdc (dobdc=3,6-δωδροξυ-τερεφθαλικό οξύ). Το χαρακτηριστικό της δομής αυτής είναι ότι διαθέτει ελεύθερες θέσεις ένταξης στο μαγνήσιο, στις οποίες μπορεί να ενταχθεί το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα κατά την προσρόφηση του, με επακόλουθο την παρατηρούμενη μεγάλη ικανότητα πρόσληψης του συγκεκριμένου μορίου. (Σχήμα 1.19β) Η πρόσληψη CO_2 στους 298K και σε πίεση 1 bar μετρήθηκε 8.61 mmol/g , (37.8 κ.β.%), τιμή η οποία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλα προσροφητικά υλικά, όπως για παράδειγμα οι ζεόλιθοι.



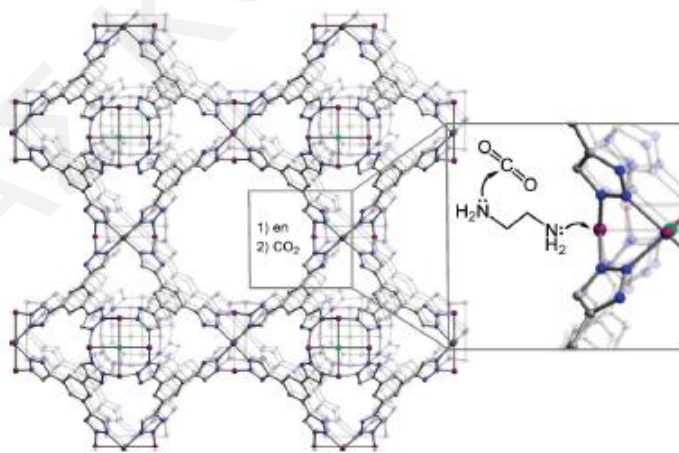
Σχήμα 1.1-19: α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης Mg-MOF-74 και β) Η ένταξη του ατόμου του οξυγόνου του διοξειδίου του άνθρακα στις ελεύθερες θέσεις ένταξης του ιόντος.^[58]

1.1.8.1.5 Διαχωρισμός Αερίων

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα MOFs που χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό αερίων. Ο πιο συχνά αναφερόμενος διαχωρισμός αερίων είναι μεταξύ CO₂/CH₄ για τον εμπλουτισμό του φυσικού αερίου. Επίσης, απαραίτητος είναι ο διαχωρισμός του CO₂ από τα αέρια των καυσαερίων τα οποία αποτελούνται από μίγμα αερίων N₂/O₂/CO₂ σε αναλογία 6,5: 1: 1 και η απομάκρυνση του CO₂ από αυτό είναι απαραίτητη για τη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου.^[59, 60] Τα MOFs συμπεριλαμβάνονται σε μία από τις πολλές τεχνολογίες που εξετάζονται για τον στόχο αυτό και μάλιστα υπάρχουν πολλά παραδείγματα MOFs που είναι ικανά να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες CO₂ και να το διαχωρίζουν από ένα μίγμα άλλων αερίων. Ο διαχωρισμός αερίων μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση προσροφητικών υλικών που α) εμφανίζουν πόρους με συγκεκριμένες διαστάσεις και/ή β) περιέχουν λειτουργικές ομάδες μέσα στους πόρους τους που μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια του «επισκέπτη».

Ιδανικά, ο διαχωρισμός βασίζεται στο μέγεθος των καναλιών που διαθέτουν τα υλικά αυτά ούτως ώστε να εγκλωβίζουν μόνο έναν «επισκέπτη» από ένα μίγμα στους πόρους. Στις πλείστες περιπτώσεις οι πόροι των MOFs είναι μεγαλύτεροι από όλα τα αέρια, εντούτοις το μικρότερο CO₂ μπορεί να περάσει πιο γρήγορα και εύκολα, ενώ η διάχυση άλλων μεγαλύτερων αερίων είναι περιορισμένη.^[61] Επίσης, το CO₂ διαθέτει τετραπολική ροπή, που άλλα αέρια όπως τα CH₄, H₂, N₂, Ar δεν έχουν. Αυτή την ιδιότητα μπορεί κανείς να την επωφεληθεί, τροποποιώντας τους πόρους και ενσωματώνοντας λειτουργικές ομάδες που

προσελκύουν το πολικό CO₂ και το εγκλωβίζουν μέσα στο εσωτερικό δίκτυο πόρων, ενώ άλλα αέρια δεν θα καταφέρουν να προσροφηθούν επιτυχώς καθότι δεν αναπτύσσουν την κατάλληλη ισχύ αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ένα MOF με μοριακό τύπο $[H_3(Cu_4Cl)_3-(BTri)_8]_n$ (BTri = 1,3,5-tris(1H-1,2,3-triazol-5-yl)benzene)). Το MOF αυτό διαθέτει ειδική επιφάνεια BET 1770 m²/g και η ισόθερμος προσρόφησης CO₂ έδειξε πρόσληψη 90 mmol/g σε πίεση 1 bar. Στη συνέχεια και μετά από μετασυνθετική τροποποίηση του υλικού αυτού που περιλάμβανε προσθήκη αιθυλοδιαμίνης (en) στη δομή του, οι ακόρεστες θέσεις ένταξης στο ιόν του Cu τροποποιήθηκαν προσδένοντας en, η οποία εντάσσεται στο μεταλλικό κέντρο μέσω μίας ομάδας -NH₂, ενώ η άλλη παραμένει ελεύθερη στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτιστοποίηση της ικανότητας πρόσληψης CO₂ σε χαμηλή πίεση (0,06 bar) από 0,277 mmol/g (0,92% κατά βάρος) στο μη τροποποιημένο υλικό σε 0,366 mmol/g (1,6% κατά βάρος) στο τροποποιημένο υλικό. Αυτή η βελτίωση αποδίδεται στην αλληλεπίδραση του πολικού CO₂ με τις ομάδες αμίνης του υποκαταστάτη en. (Σχήμα 1.1-20) Το MOF δοκιμάστηκε επίσης και όσον αφορά το διαχωρισμό CO₂/N₂ στους 298 K και έδειξε μέγιστη εκλεκτικότητα 21:1 σε 1 bar, η οποία βελτιώθηκε σε 25:1 όταν χρησιμοποιήθηκε το τροποποιημένο υλικό.^[62]

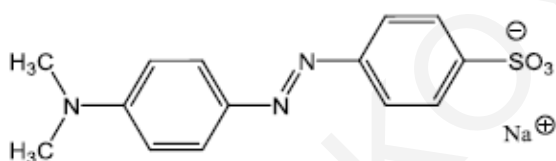


Σχήμα 1.1-20: Σχηματική απεικόνιση του MOF $[H_3(Cu_4Cl)_3-(BTri)_8]_n$ και η πρόσληψη του CO₂ από την αιθυλοδιαμίνη (en).^[62]

1.1.8.2 Απορρόφηση μορίων

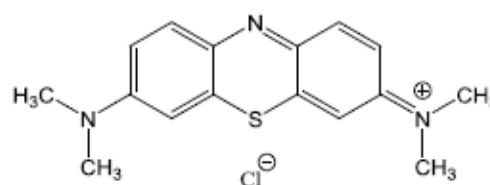
Πέραν από την απομάκρυνση των επιβλαβών αερίων, όπως το CO₂ από την ατμόσφαιρα με προσρόφηση, τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόσληψη και εγκλωβισμό τοξικών οργανικών και ανόργανων μορίων. Οι επιβλαβείς ενώσεις, όπως οι οργανικοί ρύποι ή τα βαρέα μέταλλα, μπορούν επίσης να απορροφηθούν στους πόρους των MOFs, επιτρέποντάς τους να αφαιρεθούν από τα υγρά τους μίγματα. Τέτοια μόρια αποτελούν κάποιες χρωστικές ουσίες. Για την προσρόφηση οργανικών χρωστικών ουσιών από υδατικά διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί μία πληθώρα MOFs. Για παράδειγμα, το **MOF-235** με επαναλαμβανόμενη μονάδα το [Fe₃O(bdc)₃(DMF)₃] [FeCl₄] έχει χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση της ανιονικής χρωστικής πορτοκαλί του μεθυλίου και της κατιονικής μπλε του μεθυλίου.^[63,64] (Σχήμα 1.1-21) Και οι δύο χρωστικές είναι γνωστό ότι είναι τοξικές και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία κλωστοϋφαντουργικών και φαρμακευτικών προϊόντων.

α)



methyl orange

β)



methylene blue

Σχήμα 1.1-21: Οι δομές των δύο χρωστικών α) πορτοκαλί του μεθυλίου και β) μπλε του μεθυλίου.^[64]

Το MOF-235 είναι κατιονικό με φορτίο +1. Το φορτίο εξισώνεται μέσω των ανιόντων FeCl₄⁻ που βρίσκονται εντός των πόρων του πλέγματος. Η ικανότητα προσρόφησης του MOF-235 για το πορτοκαλί του μεθυλίου έχει αποδειχθεί ότι είναι 477 mg/g και για το μπλε του μεθυλίου 187 mg/g. Η ασυνήθιστη ικανότητα του MOF να προσροφά τόσο ανιονικά όσο και κατιονικά χρώματα αποδίδεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της χρωστικής και του προσροφητή, όπου τα ανιονικά μόρια χρωστικής αλληλεπιδρούν με το κατιονικό πλέγμα και κατιονικά μόρια χρωστικής αλληλεπιδρούν με τα ανιόντα FeCl₄⁻.^[64]

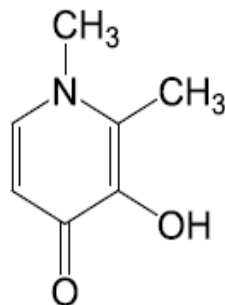
1.1.8.3 Βιοϊατρικές Εφαρμογές

Η πολυλειτουργική φύση των MOFs, λόγω της δυνατότητας επιλογής μίας ευρείας γκάμας μετάλλων και οργανικών υποκαταστατών, τα έχει καταστήσει ελκυστικά υλικά στον τομέα της βιοϊατρικής. Όπως συμβαίνει με όλες τις ενώσεις που μελετήθηκαν για βιοϊατρική εφαρμογή, η τοξικότητα και η χημική σταθερότητα είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες για τη χρήση MOFs στις συγκεκριμένες μελέτες και η τρέχουσα έρευνα είναι ακόμη σε πρώιμο στάδιο σε σχέση με την κλινική εφαρμογή.

Ωστόσο, τον τελευταίο καιρό σημειώθηκε σημαντική πρόοδος στα MOFs που χρησιμοποιούνται στις βιοϊατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της χορήγησης φαρμάκων και της ικανότητάς τους να ανιχνεύουν φάρμακα. MOFs με μεγάλες ειδικές επιφάνειες μπορούν να προσροφήσουν στους πόρους τους βιοδραστικές ενώσεις και ακολούθως να υποβληθούν σε αργή ή ελεγχόμενη απελευθέρωση. Η χορήγηση ιβουπροφαίνης (ibuprofen) έχει μελετηθεί με διάφορα MOFs, τα οποία έχουν εξαιρετικά πορώδεις δομές. Ένα τέτοιο παράδειγμα, αποτελεί το MIL-101^[65] το οποίο έχει διάμετρο πόρων από 29-34 Å. Το MIL-101 διαπιστώθηκε ότι έχει την ικανότητα να μεταφέρει το συγκεκριμένο φάρμακο σε ποσότητα 1,4g ibuprofen/g MIL-101. Η απελευθέρωση του φαρμάκου παρατηρείται με την πάροδο οκτώ ωρών, ενώ απελευθερώνεται πλήρως από το πλέγμα με την πάροδο έξι ημερών. Ο σχετικά μεγάλος αυτός χρόνος μπορεί να αποδοθεί στις π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη στο πλέγμα και της ιβουπροφαίνης.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το φάρμακο δεφεριπρόνη (deferiprone).^[66] (Σχήμα 1.1-22) Η δεφεριπρόνη έχει την ικανότητα να εντάσσεται χηλικά με ιόν σιδήρου και να το δεσμεύει. Συνεπώς, θεωρείται κατάλληλη για θεραπεία διαταραχών που περιλαμβάνουν αιμοσιδήρωση (υπερφόρτωση σιδήρου). Εντούτοις, μπορεί να προκαλέσει και μία σειρά γαστρεντερικών διαταραχών. Επιπλέον, μεταβολίζεται (περίπου 85%) εύκολα σε ένα ανενεργό σύμπλοκο και η ικανότητά της να δεσμεύει σίδηρο μειώνεται αισθητά. Η προσρόφησή της σε ένα σταθερό MOF μπορεί να προσφέρει λύση στο πρόβλημα αυτό, μειώνοντας τον μεταβολισμό του φαρμάκου και προσφέροντας μία αποτελεσματική μέθοδο χορήγησης. Μετά από μία σειρά αντιδράσεων έχει αποδειχθεί ότι ενσωματώνεται με επιτυχία

σε διάφορες ενώσεις MOFs. Όμως, καταλληλότερα MOFs αποδείχθηκαν αυτά που περιέχουν ψευδάργυρο καθότι η δεφεριπρόνη έχει σχετικά χαμηλή ικανότητα δέσμευσης με το ψευδάργυρο, ενώ επίσης, τα MOFs του ψευδαργύρου αποσυντίθενται σε χαμηλές τιμές pH και συνεπώς μπορεί να ελεγχθεί σε κάποιο βαθμό ο τρόπος απελευθέρωσης του συγκεκριμένου μορίου στον οργανισμό.



Σχήμα 1.1-22: Σχηματική Αναπαράσταση της δομής της δεφεριπρόνης (*deferiprone*).

Από αντίδραση της δεφεριπρόνης με νιτρικό ψευδάργυρο και H_2bdc σε διάφορα μίγματα διαλυτών έδωσε δύο ενώσεις MOFs, $[Zn_3(bdc)_2(dfp)_2] \cdot 2DMF$ και $[Zn_3(bdc)_2(dfp)_2(H_2O)_2]$. Σε κάθε περίπτωση, η δεφεριπρόνη δρα ως υποκαταστάτης, συνδέοντας τα ιόντα ψευδαργύρου μέσω του οξυγόνου της κετόνης και της αποπρωτονιωμένης υδροξυλομάδας. Η απελευθέρωση της δεφεριπρόνης επιτυγχάνεται με την κατεργασία των ενώσεων με οξύ, προκαλώντας την κατάρρευση του πλέγματος.

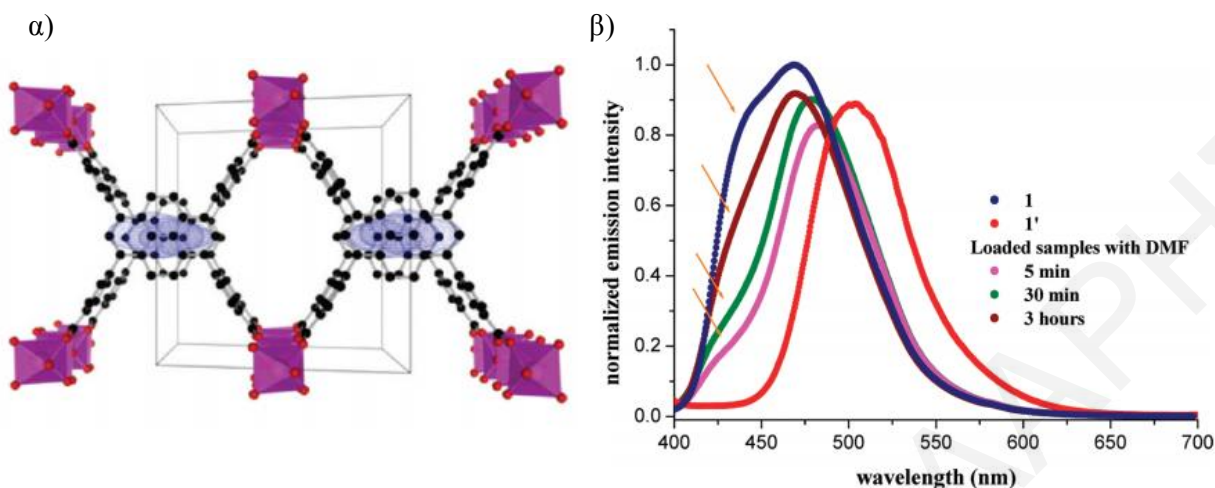
1.1.8.4 MOFs ως αισθητήρες

Τα MOFs που εμφανίζουν φωταύγεια, εξετάζονται για τις δυνατότητές τους να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, κυρίως ως αισθητήρες φθορισμού, στην φωτοκατάλυση, στην ιατρική για ανίχνευση των μορίων στο σώμα κ.α. Όπως προαναφέρθηκε, οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τέτοια μόρια, όπως η πορωσιμότητα και η φωταύγεια έχουν κατατάξει τα MOFs σαν νέες υποσχόμενες πολυμερείς ενώσεις ως αισθητήρες.^[67]

Οι ιδιότητες που επιδεικνύουν τα MOFs, τουλάχιστον όσο αφορά τη φωταύγεια, παρουσιάζουν μία ιδιαίτερη ευαισθησία και εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με τα δομικά χαρακτηριστικά των ενώσεων. Για παράδειγμα, η φωταύγεια

τέτοιων ενώσεων εξαρτάται από τη σφαίρα ένταξης των μεταλλοϊόντων (είδος και αριθμός ενταγμένων υποκαταστατών), την ύπαρξη λειτουργικών ομάδων στους πόρους τους, την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων με άλλα μόρια τόσο μέσω δεσμών ένταξης, όσο και πιο ασθενών ενδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως οι δεσμοί υδρογόνου και οι π-π αλληλεπιδράσεις, κλπ. Το χαρακτηριστικό που καθορίζει τη δυνατότητα χρήσης των MOFs ως αισθητήρες είναι η ύπαρξη πόρων στη δομή τους, κατάλληλων να φιλοξενήσουν μικρά ή μεγαλύτερα οργανικά ή ανόργανα μόρια. Η χρήση των υλικών αυτών ως αισθητήρες βασίζεται στη μεταβολή της φωταύγειας με την πρόσληψη ή αποβολή επιλεγμένων μορίων. Μάλιστα, το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων σε συνδυασμό με την ύπαρξη σε αυτούς των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων είναι δυνατό να οδηγήσουν στην εκλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων μορίων.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υλικού που χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση οργανικών μορίων αποτελεί το MOF $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{TBAPy})] \cdot (\text{guests})$ που αναφέρθηκε σχετικά πρόσφατα.^[68] (Σχήμα 1.1-23α) Το MOF αυτό, είναι ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης και παρασκευάστηκε με τη χρήση του υποκαταστάτη **TBAPy** (1,3,6,8-τετρακίς (p-βενζοϊκό οξύ) πυρένιο). Το συγκεκριμένο υλικό έχει επιφάνεια BET 1189 m²/g και η φωταύγειά της επηρεάζεται από το είδος των πλεγματικών δαλυτών που υπάρχουν στους πόρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, η ένωση αυτή διαθέτει μόρια DMF στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων της. Εκκένωση των πόρων της ένωσης από τα μόρια DMF έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του μέγιστου μήκους κύματος που εμφανίζεται στο φάσμα απορρόφησης. Όταν το υλικό εμβαπτιστεί εκ νέου σε διάλυμα που περιέχει DMF τότε παρατηρείται σταδιακή αύξηση του μήκους κύματος του μέγιστου της κορυφής στο φάσμα απορρόφησης (λ_{max}) και μάλιστα μετά από 180' επαφής του υλικού με DMF το λ_{max} ταυτίζεται με την αντίστοιχη τιμή που παρατηρείται στο αρχικό υλικό. (Σχήμα 1.1-23β) Η ανίχνευση του DMF είναι μεγάλης σημασίας δεδομένου ότι αυτό συνδέεται με σοβαρά προβλήματα υγείας λόγω της ηπατοτοξικότητάς του.^[69]

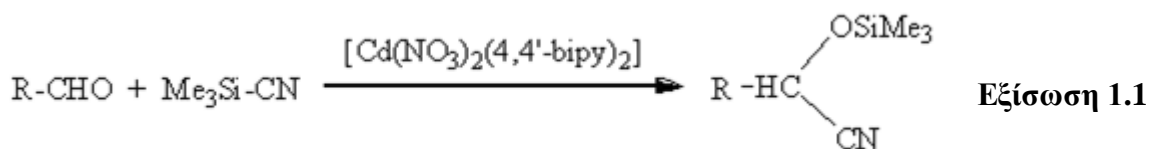


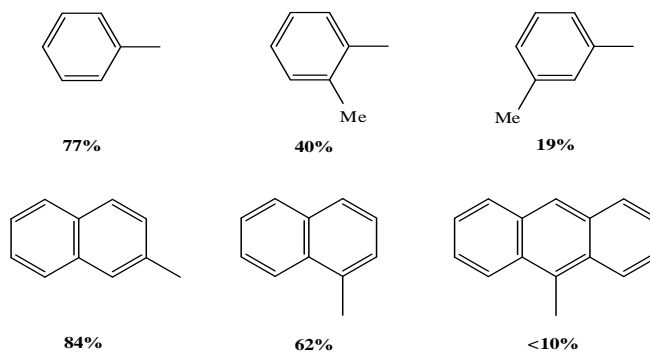
Σχήμα 1.1-23: α) Αναπαράσταση του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης $[In_2(OH)_2(TBAPy)]$, β) Μελέτες φωταύγειας που δείχνουν την επίδραση των μορίων DMF στο φάσμα απορρόφησης του υλικού. Το μπλε φάσμα αντιστοιχεί στο αρχικό υλικό, το κόκκινο στο ενεργοποιημένο υλικό (αυτό δηλαδή από το οποίο έχουν αφαιρεθεί τα μόρια διαλύτη πλέγματος), το μωβ, το πράσινο και το βυσσινί αντιστοιχούν στο ενεργοποιημένο υλικό μετά την εμβάπτισή του σε DMF για 5', 30' και 180' αντίστοιχα.^[68]

1.1.8.5 MOFs ως καταλύτες

Η συχνή ύπαρξη μεγάλης προσβάσιμης επιφάνειας, καθώς και η παρουσία μεταλλοϊόντων μετάπτωσης, τα οποία πιθανά να μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν, καθιστούν τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα ως ελκυστικά υλικά για χρήση σε εφαρμογές στο πεδίο της κατάλυσης.^[42] Παρακάτω, περιγράφονται μερικές περιπτώσεις, στις οποίες μεταλλοοργανικά πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στην ετερογενή κατάλυση.

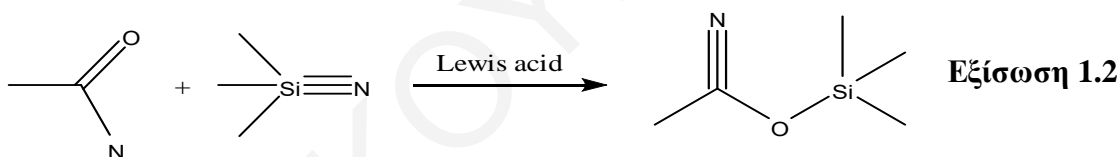
Το δισδιάστατο τετραγωνικό MOF, $[Cd(NO_3)_2(4,4'-bipy)_2]$, βρέθηκε να καταλύει την κυανοσιλανοποίηση των αλδευδών (Εξίσωση 1.1), ενώ προσπάθεια να επιτευχθεί η αντίδραση χρησιμοποιώντας από μόνα τους $Cd(NO_3)_2$ ή $4,4'-bipy$ ήταν ανεπιτυχής. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1-24, η απόδοση της αντίδρασης επηρεάζεται από την αρυλομάδα που φέρει η αλδεΐδη.^[70,71]





Σχήμα 1.1-24: Απόδοση της αντίδρασης κυανοσιλανοποίησης αλδευδών με χρήση $[Cd(NO_3)_2(4,4'-bipy)_2]$ ως καταλύτη, ανάλογα με την αρυλομάδα της αλδεύδης.

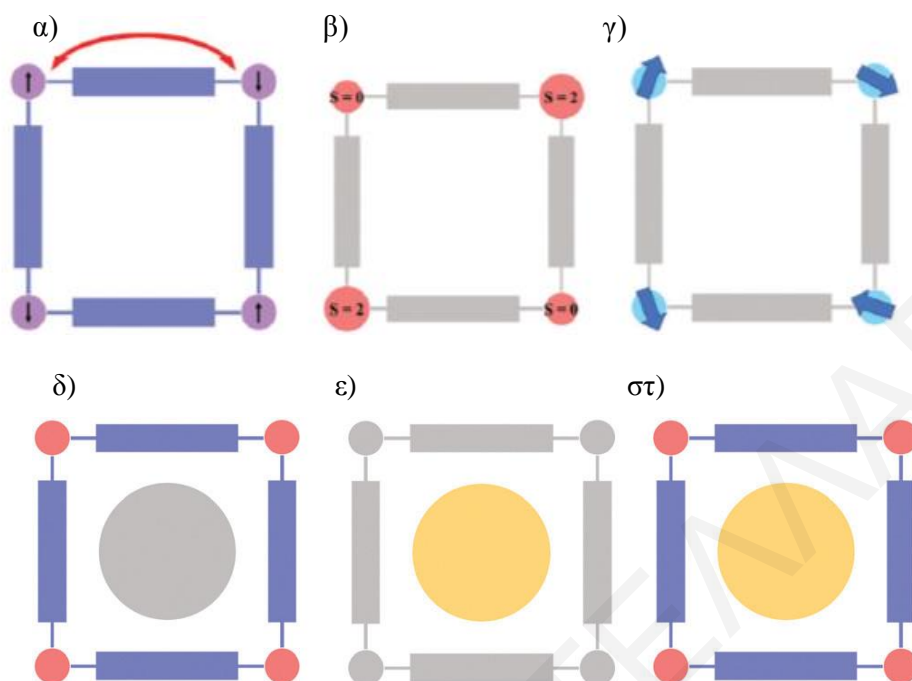
MOFs βασισμένα σε Mn έχουν επίσης δείξει ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις $[Mn_3(atpa)_3(dmf)_2]_n$ και $[Mn_2(tpa)_2(dmf)_2]_n$ (H_2atpa = 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ, H_2tpa = τερεφθαλικό οξύ) που καταλύουν αποτελεσματικά ως οξέα κατά Lewis την κυανοσιλανοποίηση της ακεταλδεύδης, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1.2.^[72]



Μάλιστα, οι ενώσεις αυτές καταλύουν την παραπάνω αντίδραση με υψηλές αποδόσεις της τάξης του 80-82% που επιτυγχάνονται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (1-2 ώρες).

1.1.8.6 Μαγνητικές Ιδιότητες

Τα MOFs αποτελούν σπουδαία υλικά στον τομέα του μαγνητισμού καθώς λόγω της πολυλειτουργικότητάς τους, μπορούν να συνδυάζουν τις μαγνητικές με άλλες φυσικές ιδιότητες οδηγώντας σε χρήσιμα για τεχνολογικές εφαρμογές πολυλειτουργικά υλικά. Στα MOFs γίνεται συνδυασμός παραμαγνητικών μεταλλικών κέντρων με διαμαγνητικούς υποκαταστάτες, όπου η τελική δομή και τοπολογία καθορίζει τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Επιπλέον, ένας άλλος σημαντικός λόγος που τα καθιστά πολύ ελκυστικά υλικά, είναι η δυνατότητα προσρόφησης διάφορων μορίων στους πόρους όπου τα φιλοξενούμενα μόρια μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη μαγνητική συμπεριφορά των υλικών.^[5] (Σχήμα 1.1-25)



Σχήμα 1.1-25: Σχηματική Αναπαράσταση επιλεγμένων κατηγοριών MOFs με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. α) MOFs στα οποία εμφανίζεται μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που οφείλεται στη χρήση κατάλληλων υποκαταστατών, β) MOFs στα οποία εμφανίζεται το φαινόμενο «spin crossover» στα μεταλλικά κέντρα τους, γ) MOFs των οποίων οι κόμβοι είναι μεταλλικές πλειάδες με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, δ) MOFs με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες των πλεγμάτων τους και διαμαγνητικά πλεγματικά μόρια, ε) MOFs των οποίων τα πλέγματα δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες όμως διαθέτουν μαγνητικά πλεγματικά μόρια και στ) MOFs που συνδυάζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες του πλέγματος και των πλεγματικών υποκαταστατών.^[5]

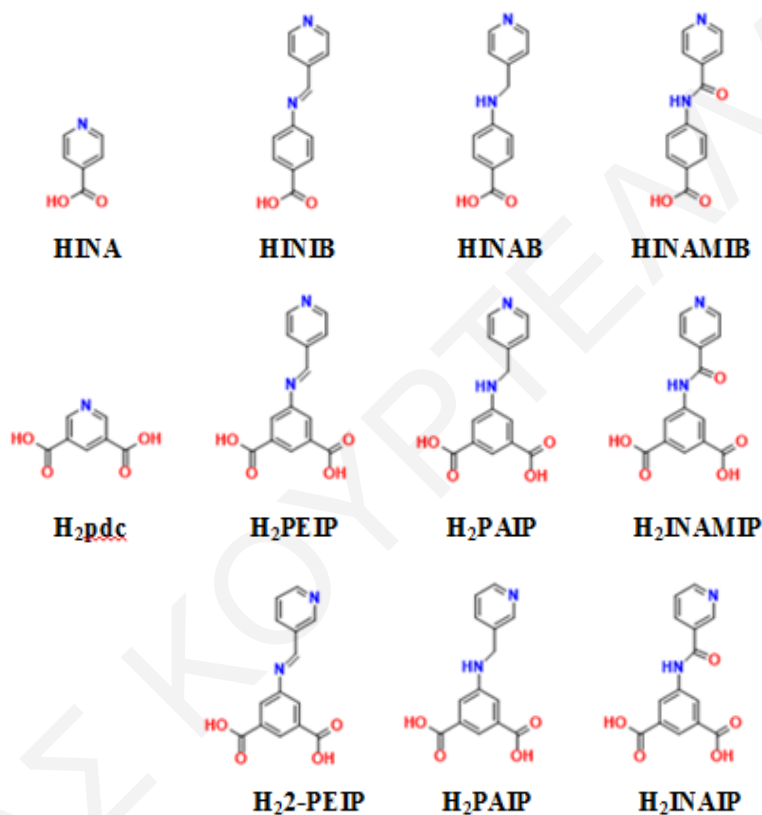
1.1.9 Παραδείγματα MOFs με τους οργανικούς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη

1.1.9.1 Παραδείγματα MOFs με πυριδυλο-καρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Δεδομένου ότι, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν αντιδράσεις πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών με διάφορα μεταλλικά κέντρα, κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά σε ορισμένα παραδείγματα πολυμερών ένταξης με τους συγκεκριμένους ή παρόμοιους υποκαταστάτες που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση περιλαμβάνει τόσο τους μικρότερους υποκαταστάτες όπως το ισονικωτινικό οξύ (**HINA**) και

3,5-πυριδυλο-δικαρθοξυλικό οξύ (**H₂pdc**) όσο και τα εκτεταμένα ανάλογά τους, 4-((πυριδ-4-υλ μεθύλενο)άμινο)βενζοϊκό οξύ (**HINIB**) και 5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)άμινο)ισοφθαλικό οξύ (**H₂PEIP**). Κυρίως με τους δύο πρώτους υποκαταστάτες **HINA** και **H₂pdc** έχει διαπιστωθεί ότι έχουν συντεθεί μία πληθώρα MOFs τόσο με μεταλλοϊόντα μετάπτωσης, κυρίως της πρώτης μεταπτωσητικής σειράς, όσο και λανθανίδια. Παρακάτω, ακολουθεί μία σύνοψη που περιλαμβάνει τον αριθμό των MOFs που υπάρχουν μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες. Καθότι στην παρούσα διατριβή έχουν απομονωθεί νέες ενώσεις με τη χρήση συγκεκριμένων μετάλλων κρίνεται αναγκαίο να δοθεί έμφαση στην απαρίθμηση των ενώσεων που υπάρχουν με τον συνδυασμό του υποκαταστάτη και του συγκεκριμένου μεταλλοϊόντος. Συγκεκριμένα, με τον υποκαταστάτη **HINA** καταγράφονται 456 παραδείγματα MOFs εκ των οποίων τα 52 αφορούν τη χρήση του ιόντος κοβαλτίου και μόλις 5 με τη χρήση ιόντος σιδήρου. Όσον αφορά τον υποκαταστάτη **H₂pdc** βρέθηκε ότι, έχουν συντεθεί 84 MOFs εκ των οποίων τα 32 περιλαμβάνουν το ιόν του χαλκού. Οι εκτεταμένοι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για τη σύνθεση νέων MOFs στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, είναι οι βάσεις *Schiff* **HINIB** και **H₂PEIP**. Βιβλιογραφική μελέτη έδειξε ότι δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες, εντούτοις υπάρχουν παραδείγματα με τα αντίστοιχα ανηγμένα και αμιδικά ανάλογα των συγκεκριμένων υποκαταστατών. Παρόμοιοι υποκαταστάτες με τον **HINIB** είναι οι **HINAB** 4-((πυριδ-4-υλ μεθύλ)άμινο)βενζοϊκό οξύ και **HINAMIB** 5-(ισονικοτινάμιδο)βενζοϊκό οξύ. (Σχήμα 1.1-26 aii) Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε μόλις τρία παραδείγματα με τη χρήση του υποκαταστάτη **HINAMIB** εκ των οποίων το ένα είναι με ψευδάργυρο, ενώ με τον υποκαταστάτη **HINAMIB** υπάρχει μόνο ένα παράδειγμα με άργυρο. Αντίστοιχα, παρόμοιοι υποκαταστάτες με τον **H₂PEIP** είναι οι **H₂PAIP** 5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλ-άμινο)ισοφθαλικό οξύ (το ανηγμένο ανάλογό του) και **H₂INAMIP** 5-(ισονικοτινάμιδο)-ισοφθαλικό οξύ (το αμιδικό ανάλογό του). (Σχήμα 1.1-26 βii) Βιβλιογραφική έρευνα στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων Cambridge Structural Database (CSD) έδειξε ότι υπάρχουν 15 MOFs με τον υποκαταστάτη **H₂PAIP** εκ των οποίων ένα είναι με χαλκό και δύο με κάδμιο, ενώ με τον υποκαταστάτη **H₂INAMIP** έχουν βρεθεί 43 MOFs εκ των οποίων τέσσερα είναι με χαλκό και δύο με κάδμιο. Τέλος, ομοιότητα με τον **H₂PEIP** παρουσιάζει και ο **H₂NAIP**, 4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)άμινο)ισοφθαλικό οξύ, ο

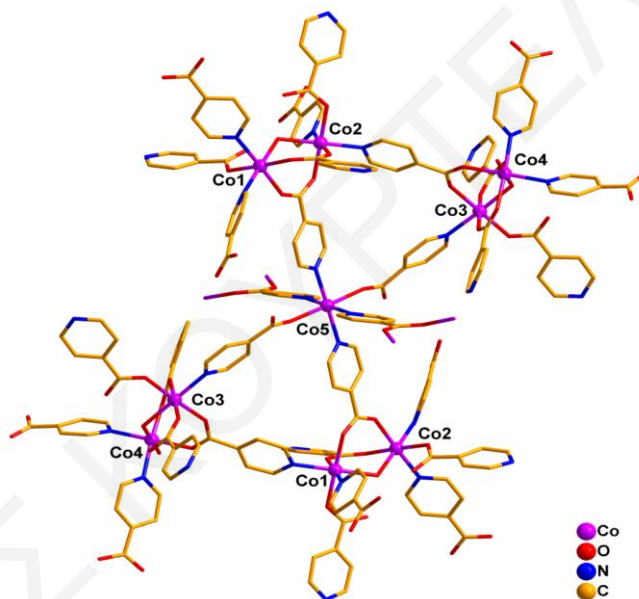
οποίος έχει το πυριδυνικό άτομο αζώτου σε μέτα θέση. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι υπάρχουν 18 παραδείγματα MOFs με αυτό τον υποκαταστάτη εκ των οποίων τα 6 είναι με ιόν καδμίου και 1 με ιόν χαλκού. Στη συνέχεια, περιγράφονται χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs από τη βιβλιογραφία που περιλαμβάνουν τους υποκαταστάτες που αναφέρθηκαν σε συνδυασμό με συγκεκριμένα μεταλλοϊόντα.



Σχήμα 1.1-26: Οι πυριδυλο-καρβοξυλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη βιβλιογραφική ανασκόπηση στην παρούσα μελέτη.

1.1.9.1.1 $[[\text{Co}_9(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 11\text{DMF} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]_n$

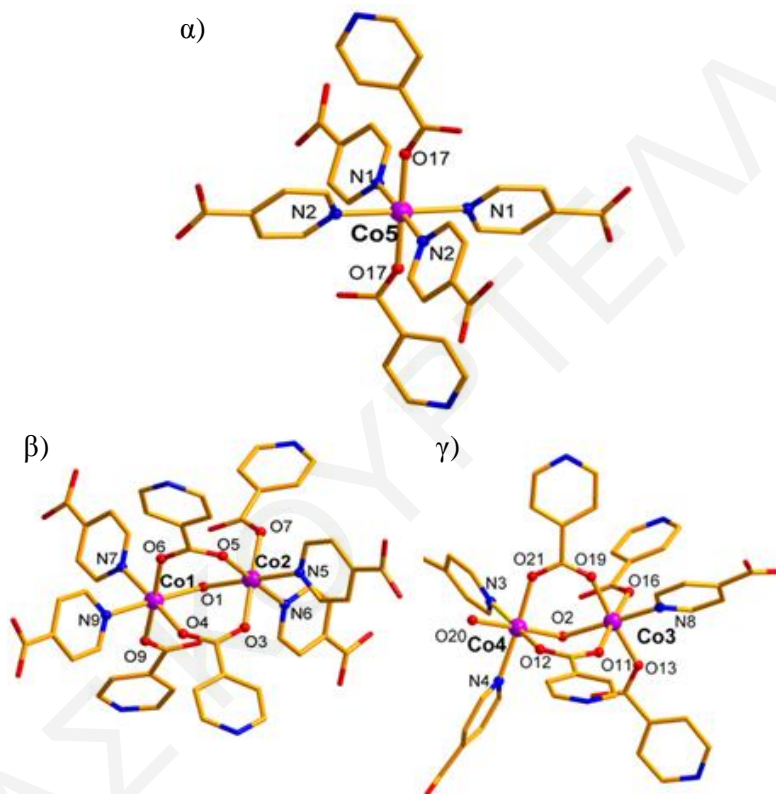
Η πρώτη ένωση που θα συζητηθεί σε αυτή την παράγραφο είναι η $[[\text{Co}_9(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 11\text{DMF} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]_n$, η οποία έχει συντεθεί από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου. Η ένωση προέκυψε από την αντίδραση του $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (0.1 g, 0.343 mmol) με τον υποκαταστάτη HINA (0.005g, 0.406 mmol) σε DMF/H₂O (5:1 ml), και πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 100 °C για 2 ημέρες. Το αποτέλεσμα ήταν η απομόνωση ενός τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης, $[[\text{Co}_9(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 11\text{DMF} \cdot 15\text{H}_2\text{O}]_n(\text{Co}_9\text{-INA})$.^[73] (Σχήμα 1.1-27)



Σχήμα 1.1-27: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης $\text{Co}_9\text{-INA}$.

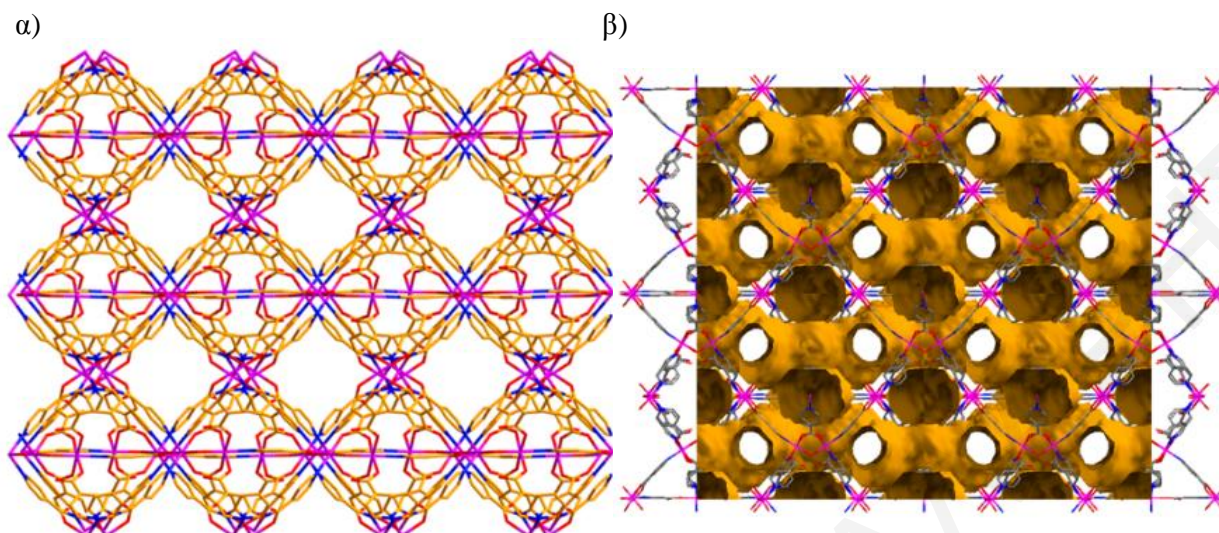
Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από δύο είδη υπομονάδων: (i) ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{INA})_6]$, το οποίο αποτελείται από ένα εξαενταγμένο Co^{2+} και το οποίο ενώνεται από δύο άτομα οξυγόνου που προέχονται από δύο μονοδοντικές καρβοξυλομάδες δύο διαφορετικών INA^- υποκαταστατών και τέσσερα άτομα N από τέσσερις επιπλέον INA^- υποκαταστάτες (Σχήμα 1.1-28α) και (ii) δύο ζεύγη συμμετρικά σχηματιζόμενων $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ υπομονάδων (SBUs) (Co1-Co2 και Co3-Co4) όπου κάθε ιόν Co διευθετείται σε οκταεδρική τοπολογία και εντάσσεται με τέσσερα άτομα O και δύο άτομα

N. Κάθε $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ γεφυρώνεται από δύο syn-syn καρβοξυλικές ομάδες προερχόμενες από δύο INA^- υποκαταστάτες. Η σφαίρα ένταξης των Co1 και Co2 συμπληρώνεται από τέσσερα πυριδυλικά άτομα αζώτου και δύο μονοδοντικά άτομο οξυγονου, έξι διαφορετικών INA^- υποκαταστατών. (Σχήμα 1.1-28β) Η σφαίρα ένταξης των Co3 και Co4 συμπληρώνεται από τρία πυριδινικά άτομα αζώτου, δύο μονοδοντικά άτομα οξυγόνου από πέντε INA^- κι ένα τελικό μόριο νερού. (Σχήμα 1.1-28γ)



Σχήμα 1.1-28: α) Το μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Co}(\text{INA})_6]$ (Co5) β) και γ) Οι διμερείς υπομονάδες που αποτελούνται από τα άτομα Co1-Co2 β) και Co3-Co4.

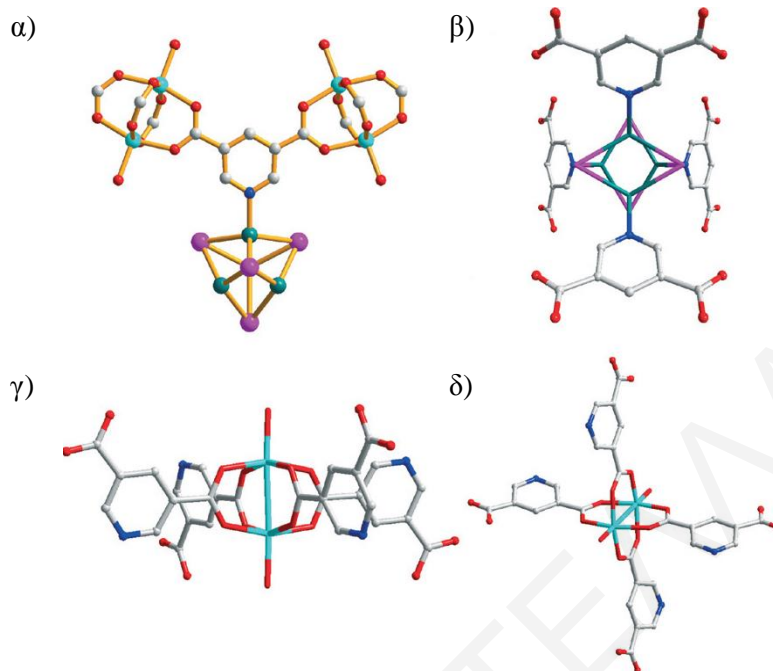
Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των INA^- υποκαταστατών οδηγώντας στο σχηματισμό μίας αισθητικά όμορφης τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1-29. Μία προσεκτική εξέταση του πακεταρίσματος της ένωσης στον χώρο φανερώνει ότι σχηματίζονται δύο ειδών πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι $\sim 7 \text{ \AA}$ και η επιφάνεια BET προσδιορίστηκε στα $910 \text{ m}^2/\text{g}$.



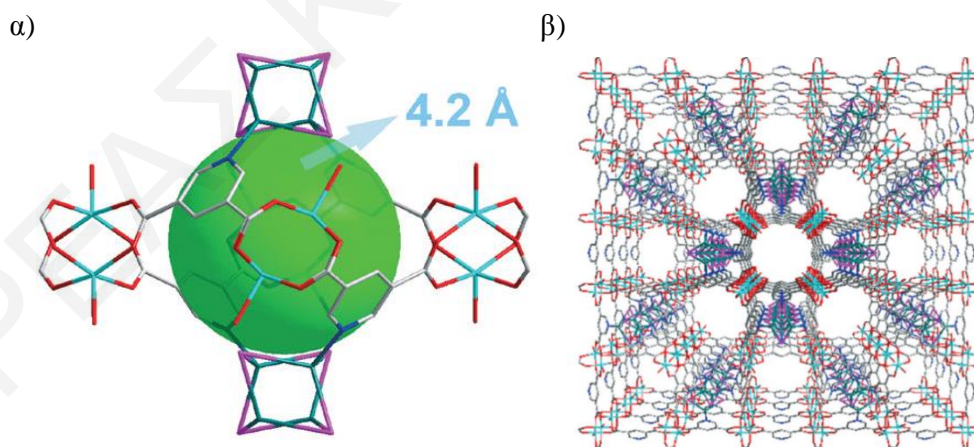
Σχήμα 1.1-29: α) Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης **Co₉-INA** και β) Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης. (οι πόροι της ένωσης που αναπαριστώνται με κίτρινο χρώμα).^[73]

1.1.9.1.2 [(Cu^I₄I₄)Cu^{II}₄(pdc)₄(H₂O)₄]**·4DMF**

Αντίδραση του CuI (0.038 g, 0.2 mmol) με τον υποκαταστάτη H₂PDC (0.017g, 0.1 mmol) σε DMF (5 ml) και 2-3 σταγόνες HI (45 κ.β.%) που πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 80 °C για 1 ημέρα, είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση πράσινων κρυστάλλων και την απομόνωση ενός τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης, $\{[(\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{I}_4)\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{DMF}\}_n$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης αποτελείται από δύο διμερείς μονάδες χαλκού [Cu₂(COO)₄(H₂O)₂] που σχηματίζουν δομή έλικας πλοίου και μία μονάδα [Cu₄I₄]. (Σχήμα 1.1-30α) Συγκεκριμένα, στην πρώτη υπομονάδα κάθε ιόν χαλκού έχει οξειδωτική κατάσταση +2 και είναι πενταενταγμένο καθώς εντάσσεται με τέσσερα άτομα O από τις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών pdc²⁻ υποκαταστατών και ένα άτομο O που προέρχεται από ένα μόριο H₂O. Στη δεύτερη υπομονάδα κάθε ιόν χαλκού έχει οξειδωτική κατάσταση +1 και είναι τετραενταγμένο καθώς εντάσσεται με τρία γεφυρωτικά ιόντα ιωδίου και ένα άτομο αζώτου από το πυριδυλικό δακτύλιο ενός pdc²⁻ υποκαταστάτη. Μέσω των καρβοξυλομάδων των υποκαταστατών αυτών, που συνδέονται με τις διμερείς υπομονάδες [Cu₂(COO)₄(H₂O)₂] επιτυγχάνεται ο τρισδιάστατος πολυμερισμός (Σχήμα 1.1-31) της ένωσης σχηματίζοντας ένα πλέγμα με μέγεθος πόρων 10.1 Å, ενώ ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος αντιστοιχεί στο 56% του συνολικού όγκου του υλικού.^[74]

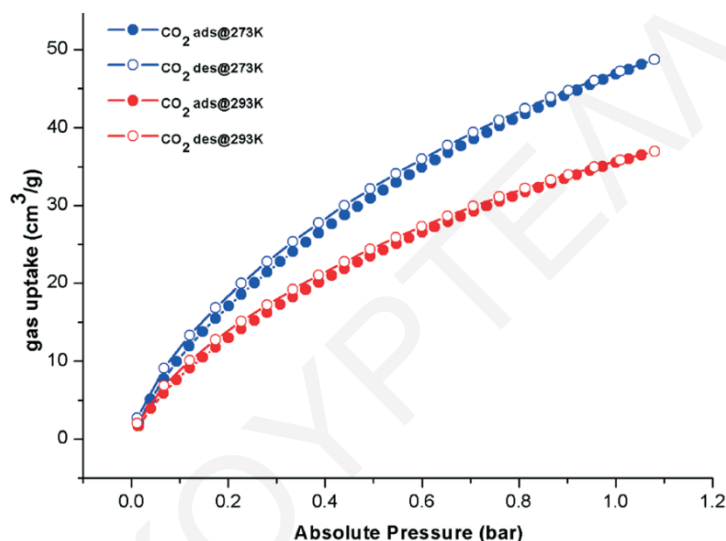


Σχήμα 1.1-30: α) Περιβάλλον ένταξης του υποκαταστάτη pdc^{2-} , β) Σφαίρα ένταξης της υπομονάδας $[Cu_4I_4]$, γ) και δ) οι διμερείς υπομονάδες $[Cu_2(COO)_4(H_2O)_2]$ που υιοθετούν δομή έλικας-πλοίου της ένωσης $\{[(Cu^I_4I_4)Cu^{II}_4(pdc)_4(H_2O)_4]\}_n$. Cu(II): τυρκουάζ, Cu(I):πράσινο, I: μωβ, C: γκρίζο, N: μπλε, O: κόκκινο.



Σχήμα 1.1-31: α) Αναπαράσταση του κλωβού που σχηματίζεται από δύο Cu_4I_4 υπομονάδες και τέσσερις $[Cu_2(COO)_4(H_2O)_2]$ υπομονάδες και β) Το τρισδιάστατο δίκτυο των πόρων της ένωσης $\{[(Cu^I_4I_4)Cu^{II}_4(pdc)_4(H_2O)_4]\}_n$.^[74]

Μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στο υλικό μετά την απελευθέρωση των πόρων του στους 77 K απεκάλυψαν μία ισόθερμο τύπου-I, τυπική για μικροπορώδη υλικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1-32. Η πορώδης επιφάνεια Langmuir που προσδιορίστηκε είναι $534.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (BET $456.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Μελέτες προσρόφησης CO_2 , φανέρωσαν ότι σε πίεση 1 bar στους 273 K η προσρόφηση CO_2 ανέρχεται στα $46.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, ενώ στους 293 K ανέρχεται στα $35.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. (Σχήμα 1.1-32)

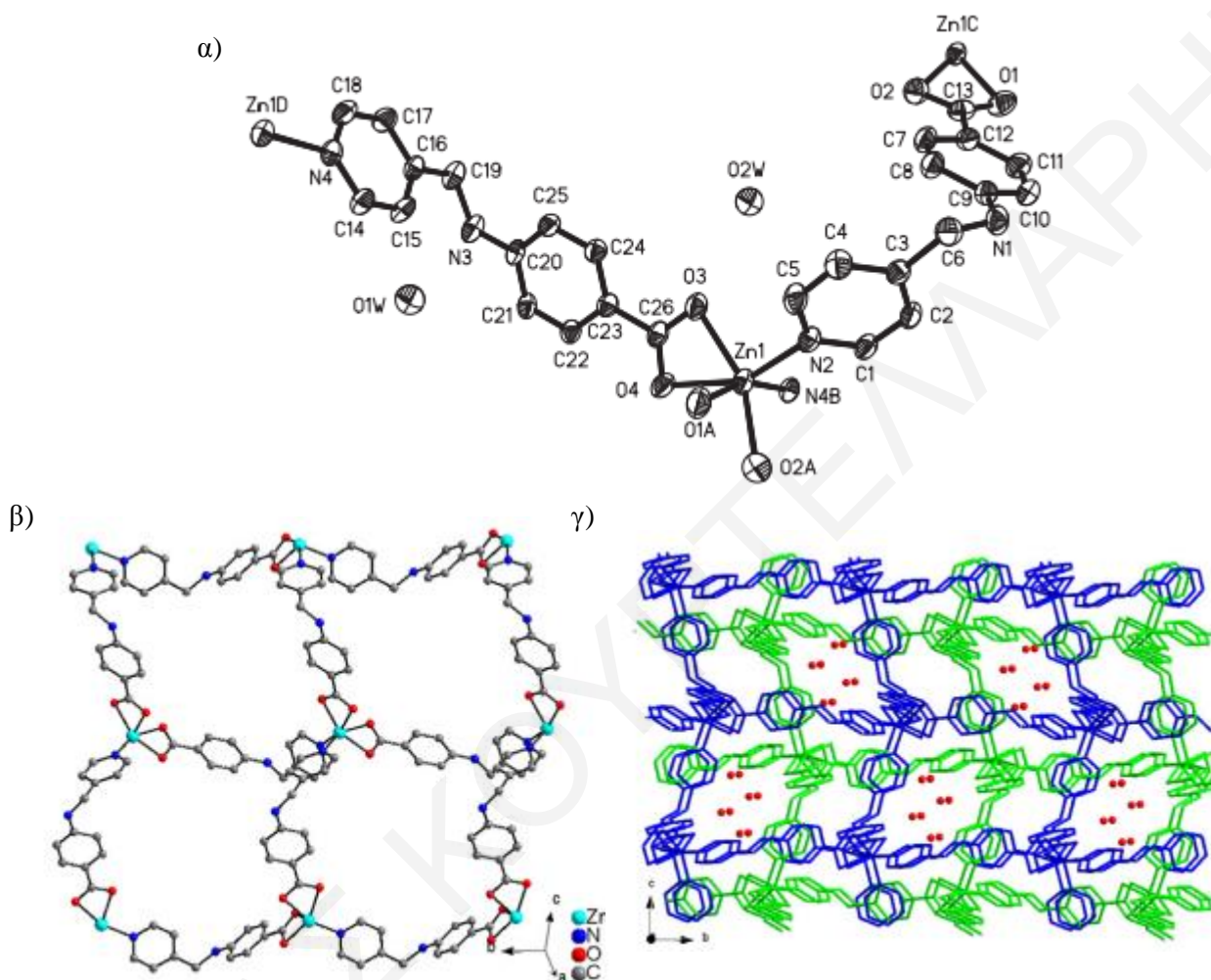


Σχήμα 1.1-32: Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

1.1.9.1.3 $[\text{Zn}(\text{INAB})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Αντίδραση του $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (0.059 g, 0.2 mmol) με τον υποκαταστάτη H_2INAB (0.091g, 0.4 mmol) σε DMF/ H_2O (2.5 ml/6 ml) που πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 120 °C για 3 ημέρες, είχε ως αποτέλεσμα την απομόνωση ενός τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης, με μοριακό τύπο $[\text{Zn}(\text{INAB})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από ένα ιόν Zn, δύο INAB^- υποκαταστάτες καθώς και δύο πλεγματικά μόρια H_2O . Το ιόν του Zn είναι εξαενταγμένο και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία. Συγκεκριμένα, εντάσσεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου που προέρχονται από τις καρβοξυλομάδες δύο διαφορετικών INAB^- υποκαταστατών και δύο άτομα αζώτου από δύο επιπλέον

υποκαταστάτες. Μέσω των υποκαταστατών επιτυγχάνεται ο πολυμερισμός της ένωσης σε τρεις διαστάσεις και σχηματίζεται αλληλοδιδεισδύμενο πλέγμα.^[75] (Σχήμα 1.1-33)

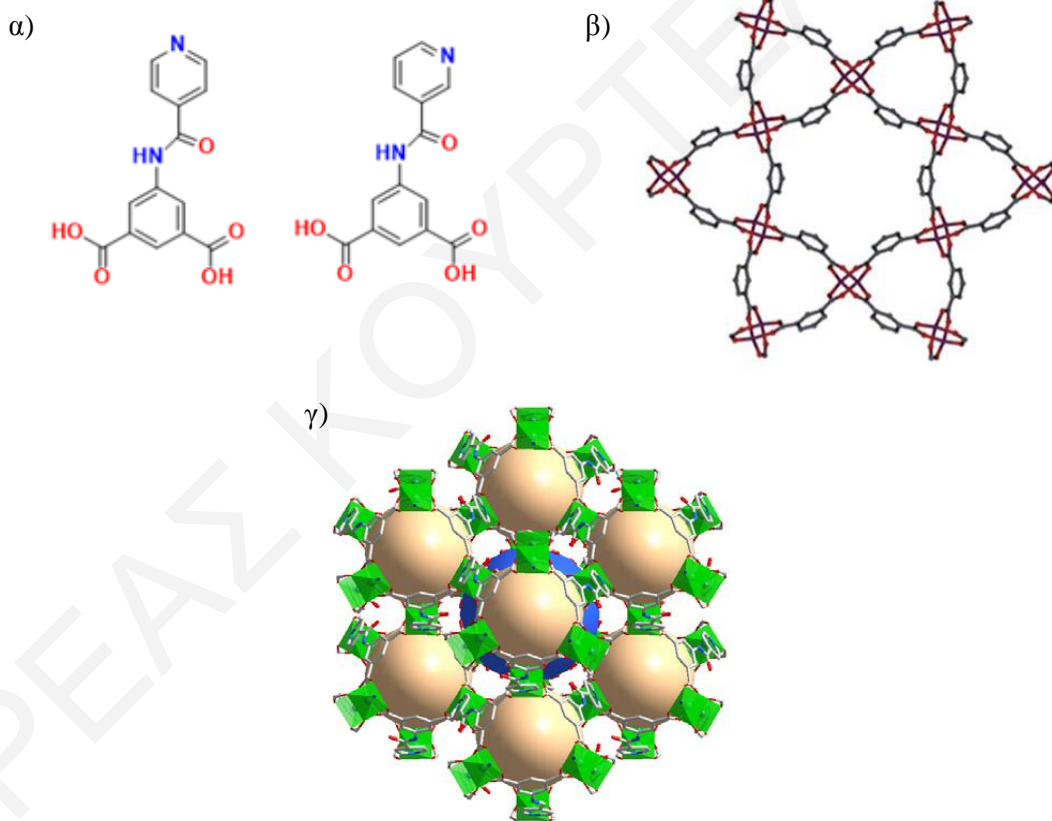


Σχήμα 1.1-33: Αναπαραστάσεις α) της επαναλαμβανόμενης μονάδας, β) του τρις-διάστατου πολυμερισμού και γ) του αλληλοδιδεισδύμενου πλέγματος της ένωσης $[Zn(INAB)_2] \cdot 2H_2O$.^[75]

1.1.9.1.4 $[Cu(H_2INAMIP/H_2NAMIP)] \cdot 2.5DMF \cdot 2H_2O$

Αντίδραση του $[Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (0.045 g, 0.2 mmol), με τον υποκαταστάτη $H_2INAMIP/H_2NAMIP$ (0.042g, 0.1 mmol) σε DMF (8 ml) και HNO_3 (μερικές σταγόνες) που πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 80 °C για 5 ημέρες, είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση πράσινων κρυστάλλων και την απομόνωση ενός τριςδιάστατου πολυμερούς ένταξης, με μοριακό τύπο $[Cu(INAMIP)] \cdot 2.5DMF \cdot 2H_2O$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της

ένωσης αποτελείται από διμερείς μονάδες χαλκού $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ που σχηματίζουν δομή έλικας πλοίου (Σχήμα 1.1-34β). Συγκεκριμένα, το ιόν του χαλκού είναι πενταεναγμένο και υιοθετεί τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Οι ισημερινές θέσεις καταλαμβάνονται από τέσσερα άτομα Ο που προέρχονται από τις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών υποκαταστατών, ενώ η σφαίρα ένταξης του συμπληρώνονται από πυριδυλικά άτομα αζώτου που καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις. Μέσω του υποκαταστάτη επιτυγχάνεται ο τρισδιάστατος πολυμερισμός της ένωσης. Το ισοδομικό ανάλογο της παραπάνω ένωσης απομονώθηκε με τη χρήση του υποκαταστάτη H_2NAMIP το πλέγμα του οποίου όμως έχει μικρότερη διάμετρο πόρων.^[76]



Σχήμα 1.1-34: α) Οι υποκαταστάτες H_2INAMIP / H_2NAMIP , β) και γ) αναπαραστάσεις του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης.^[76]

1.1.10 Χαρακτηριστικά Παραδείγματα Μετασυνθετικής Τροποποίησης των MOFs

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα γίνει αναφορά σε χαρακτηριστικά παραδείγματα μετασυνθετικών τροποποιήσεων MOFs για καθεμία από τις 3 κατηγορίες που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 1.1.7: (α) εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους (β) αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλοϊόντων και (γ) τροποποιήσεις των οργανικών υποκαταστατών.

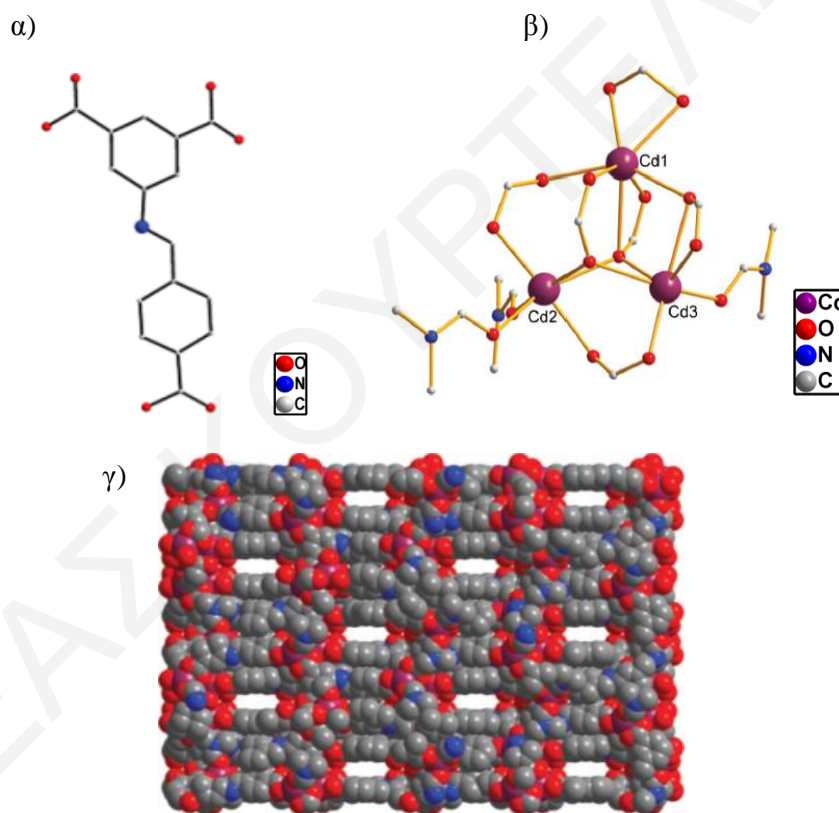
1.1.10.1 Εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους

Τα περισσότερα παραδείγματα μετασυνθετικών τροποποιήσεων που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία αφορούν εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων στους/από τους πόρους των MOFs. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί τέτοιες τροποποιήσεις δεν περιλαμβάνουν διάσπαση ή σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών ή δεσμών ένταξης (όπως οι τροποποιήσεις σε οργανικούς υποκαταστάτες ή στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου). Η συγκεκριμένη κατηγορία μετασυνθετικών τροποποιήσεων περιλαμβάνει αντικατάσταση/αφαίρεση οργανικών μορίων που αλληλεπιδρούν πολύ ασθενώς με τον μεταλλοργανικό «σκελετό» και κατά συνέπεια τέτοιοι δομικοί μετασχηματισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν σχετικά ήπια χωρίς διατάραξη της κρυσταλλικής δομής της αρχικής ένωσης. Στη συνέχεια, περιγράφονται χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs που έχουν μελετηθεί ως προς την προσθήκη/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους τους.

1.1.10.1.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης UCY-3, $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3]\cdot\text{DMF}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ και Αντιδράσεις ανταλλαγής πλεγματοκτικών μορίων σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-3

Η ένωση αυτή έχει συντεθεί από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Τασιόπουλου στα πλαίσια προηγούμενης έρευνας με τη χρήση του τρικαρβοξυλικού υποκαταστάτη H_3CIP 5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ.^[77] (Σχήμα 1.1-35α) Για την ένωση αυτή έγινε δυνατή η ανταλλαγή των μορίων διαλύτη που βρίσκονται στους πόρους της (διαλύτες πλέγματος), επιτρέποντας την εισαγωγή σχετικά ογκωδών οργανικών μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα της, όπως είναι το βενζόλιο και το τολουόλιο.

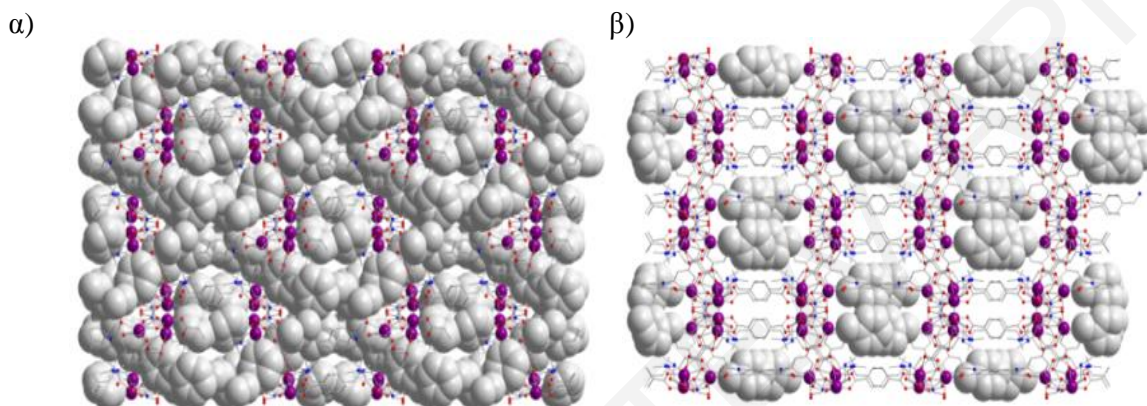
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **UCY-3** αποκαλύπτει ότι είναι ένα πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων, το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c και περιέχει τη δευτεροταγή δομική μονάδα $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3]$ που αποτελείται από 3 κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Cd^{2+} και 6 COO^- από 6 διαφορετικούς υποκαταστάτες CIP^{3-} . Το Cd1 είναι ενταγμένο με 7 καρβοξυλικά άτομα O σε παραμορφωμένη διπυραμιδική πρισματική γεωμετρία. Οι σφαίρες ένταξης των ιόντων Cd2 και Cd3 εκτός από καρβοξυλικά άτομα O περιλαμβάνουν άτομα O από μόρια DMF (ένα άτομο O από DMF για το Cd3 και δύο άτομα O από μόρια DMF για το Cd2). Τα υπόλοιπα δύο ιόντα Cd^{2+} (Cd2 και Cd3) είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας μία παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 1.1-35: α) Δομή του υποκαταστάτη H_3CIP , Αναπαραστάσεις β) του τριπυρηνικού SBU και γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **UCY-3** κατά μήκος του άξονα c.^[77]

Η ένωση **UCY-3** βρέθηκε ότι έχει την ικανότητα να προσροφά στους πόρους της σχετικά ογκώδη οργανικά μόρια όπως είναι το βενζόλιο και το τολουόλιο. Συγκεκριμένα, από την κρυσταλλική δομή της ένωσης **UCY-3/C₆H₆** φαίνεται ότι τα μόρια H_2O και DMF που

βρίσκονταν στους πόρους της αρχικής ένωσης **UCY-3** αντικαταστήθηκαν από 4.5 μόρια βενζολίου ανά δομική μονάδα, ενώ το προϊόν ανταλλαγής με τολουόλιο, **UCY-3/C₇H₈** περιέχει μέσα στους πόρους μόνο 1 μόριο τολουολίου (και μερικά μόρια H₂O που είναι disordered). (Σχήμα 1.1-36)

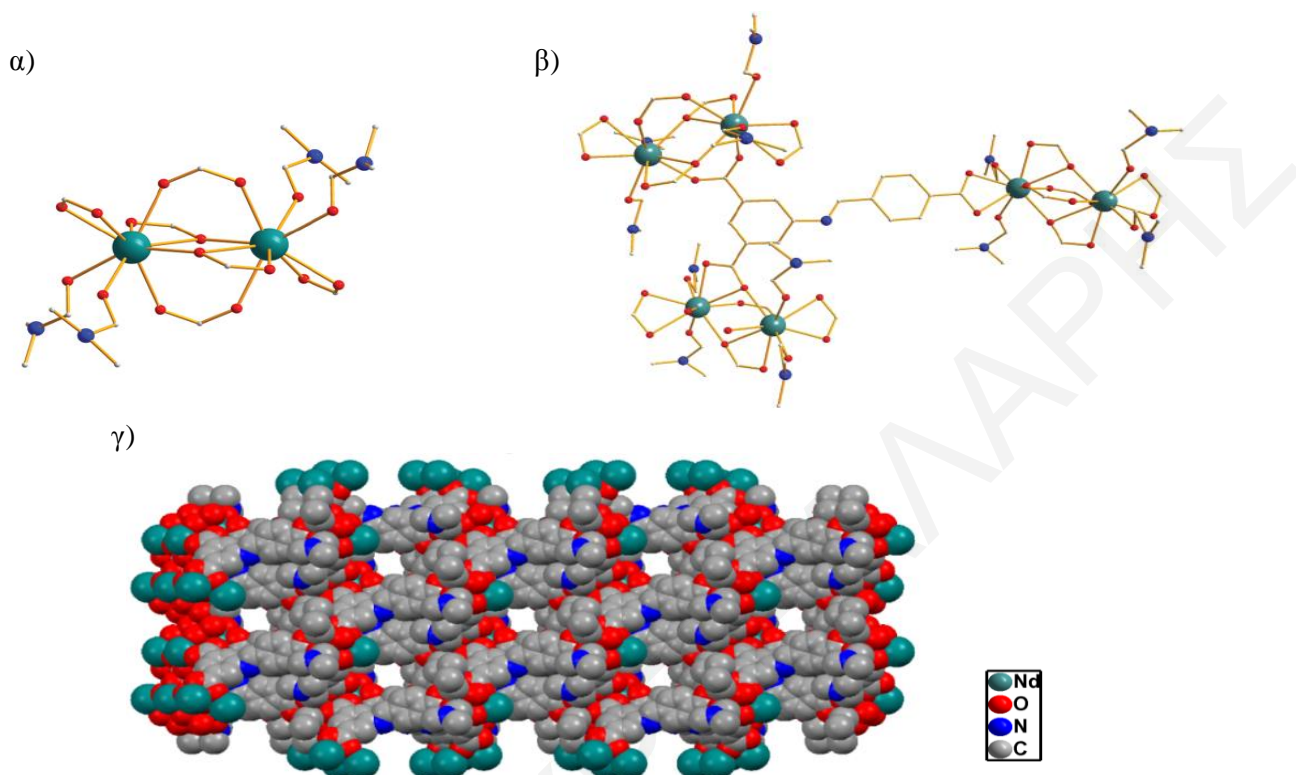


Σχήμα 1.1-36: α) Δομή της ένωσης **UCY-3/C₆H₆** και β) **UCY-3/C₇H₈**.

1.1.10.2 Αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου

1.1.10.2.1 Δομή της ένωσης **UCY-2**

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **UCY-2**^[78] αποκαλύπτει ότι είναι ένα πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Η ένωση **UCY-2** βασίζεται στη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU), [Nd₂(COO)₆(DMF)_{2.8}(H₂O)₁₂]. (Σχήμα 1.1-37α) Κάθε SBU αποτελείται από δύο εννεαενταγμένα κατιόντα Nd³⁺, τα οποία ενώνονται με έξι ανιόντα COO⁻, που προέρχονται από έξι διαφορετικούς υποκαταστάτες CIP³⁻. Τέσσερα από τα ανιόντα COO⁻ γεφυρώνουν τα δύο κέντρα Nd³⁺, ενώ οι υπόλοιπες δύο καρβοξυλομάδες δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες, με την καθεμία από αυτές να ενώνεται με ένα ιόν Nd³⁺. Η σφαίρα ένταξης κάθε μεταλλοϊόντος συμπληρώνεται με τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλυτών και συγκεκριμένα από δύο άτομα οξυγόνου, που προέρχονται το ένα από τον διαλύτη DMF και το άλλο από μίγμα DMF/H₂O (40%/60%). Οι δομικές μονάδες εκτείνονται στο άπειρο δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο.

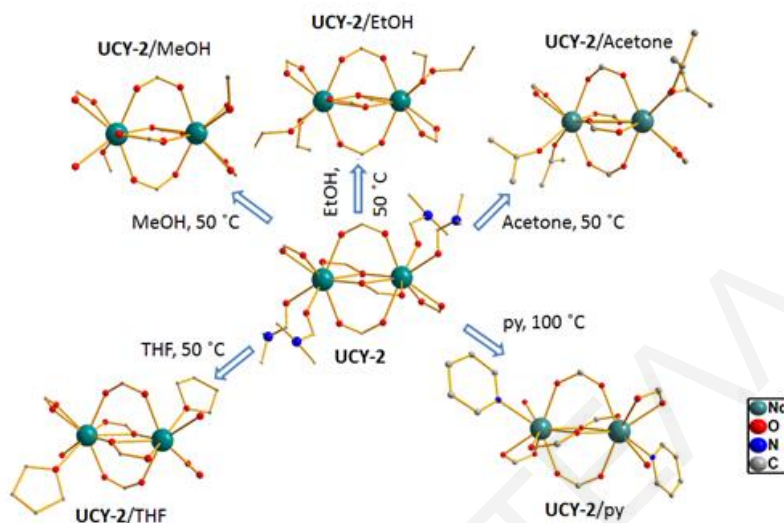


Σχήμα 1.1-37: Αναπαραστάσεις α) της διπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (SBU), β) της σύνδεσης τριών SBUs μέσω ενός υποκαταστάτη CIP^{3-} και γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **UCY-2**.^[78]

1.1.10.2.1 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **UCY-2**

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μονοκρυστάλλων της **UCY-2** με MeOH, EtOH, ακετόνη, THF και py στους 50 °C – 100 °C. Η αντίδραση της ένωσης **UCY-2** με την MeOH είχε ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των δύο μορίων του διαλύτη DMF/ Nd^{3+} με ένα μόριο MeOH κι ένα μόριο H_2O . Το μόριο του H_2O προφανώς προέρχεται από ποσότητα νερού που βρίσκεται ως πρόσμιξη στην εμπορικά διαθέσιμη μεθανόλη. (Σχήμα 1.1-38) Πλήρης ανταλλαγή των τερματικών μορίων του διαλύτη της ένωσης **UCY-2** επιτεύχθηκε με την κατεργασία της ένωσης αυτής με EtOH και ακετόνη, όπου τα δυο μόρια του διαλύτη αντικαταστάθηκαν από δυο μόρια EtOH και ακετόνης αντίστοιχα. Κατά την αντίδραση

ανταλλαγής της ένωσης **UCY-2** με THF και py παρατηρήθηκε ότι στην ένωση που προκύπτει κάθε ιόν Nd^{3+} είναι ενωμένο με ένα μόριο διαλύτη (THF ή py) και ένα μόριο H_2O .



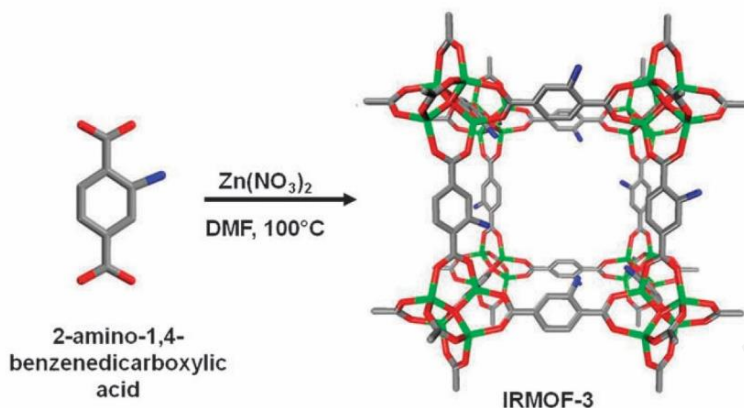
Σχήμα 1.1-38: Μετασηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης **UCY-2** με MeOH, EtOH, ακετόνη, THF και py.

1.1.10.3 Μετασυνθετική τροποποίηση στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών

Σε αυτό το μέρος θα παρουσιαστούν κάποια παραδείγματα MOFs τα οποία έχουν υποστεί τροποποίηση στις οργανικές ομάδες του υποκαταστάτη.

1.1.10.3.1 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-3, $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N}-\text{BDC})_3]\}_n$

Το **IRMOF-3** (Isorecticular Metal-Organic Framework) εμφανίζει ένα άκαμπτο κυβικό πλέγμα που αποτελείται από τη δευτεροταγή δομική μονάδα $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{COO})_6]$, όπου τα έξι ανιόντα COO^- προέρχονται από τρία μόρια υποκαταστάτη NH_2 -BDC, έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και περιλαμβάνει μία μη ενταγμένη αμινο-ομάδα στον βενζοδικαρβοξυλικό υποκαταστάτη η οποία είναι προσβάσιμη στον κενό χώρο μέσα στη δομή.^[79] (Σχήμα 1.1-39)

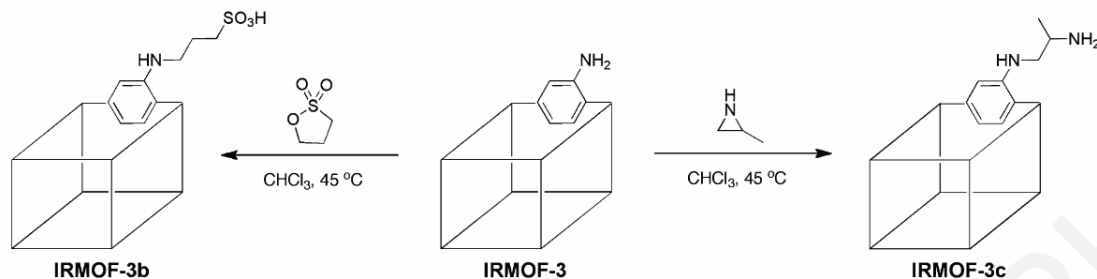


*Σχήμα 1.1-39: Αναπαράσταση της συνθετικής πορείας που οδήγησε στο **IRMOF-3** καθώς και της κρυσταλλικής δομής του.^[79]*

Η 2-αμινο ομάδα του υποκαταστάτη $\text{NH}_2\text{-BDC}$ δεν εντάσσεται με τα ιόντα Zn^{2+} και ενδεχομένως είναι διαθέσιμη για να υποβληθεί σε μία ποικιλία μετασυνθετικών μετασχηματισμών. Συνεπώς, το **IRMOF-3** αντιπροσωπεύει ένα καλό σύστημα για τη μελέτη μετασυνθετικών τροποποιήσεων στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών.^[80]

Ο Yaghi και οι συνεργάτες του^[81] πραγματοποίησαν αντιδράσεις τροποποίησης των ελεύθερων αμινομάδων, $-\text{NH}_2$, του **IRMOF-3** για τη δημιουργία σουλφονικής ομάδας και αλκυλαμινών με στόχους αφενός μεν τη δημιουργία θέσεων δέσμευσης μεταλλοϊόντων αφετέρου δε τη βελτιστοποίηση της ικανότητας προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, (CO_2) από το υλικό λόγω της ύπαρξης πολικών ομάδων στους πόρους του.^[82] Με τη συγκεκριμένη μέθοδο έγινε δυνατή η παρουσία των συγκεκριμένων ομάδων στους πόρους του υλικού κάτι που είναι πολύ δύσκολο να συμβεί με τις «συμβατικές» συνθετικές μεθόδους λόγω της τάσης των ομάδων αυτών να αλληλεπιδρούν με τα ιόντα μετάλλου (εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα) που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των MOFs.^[83, 84]

Αυτές οι ομάδες ενσωματώθηκαν με επεξεργασία του **IRMOF-3** είτε με την 1,3-προπανοσουλφόννη είτε με τη 2-μεθυλο-αζιριδίνη σε CHCl_3 (χλωροφόρμιο) στους 45°C , για 24 ώρες. Έτσι, επιτεύχθηκε η σύνθεση των **IRMOF-3b** και **IRMOF-3c**, στα οποία πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση της σουλφονικής ομάδας και αιθυλενοδιαμίνης στο **IRMOF-3**. (Σχήμα 1.1-40)

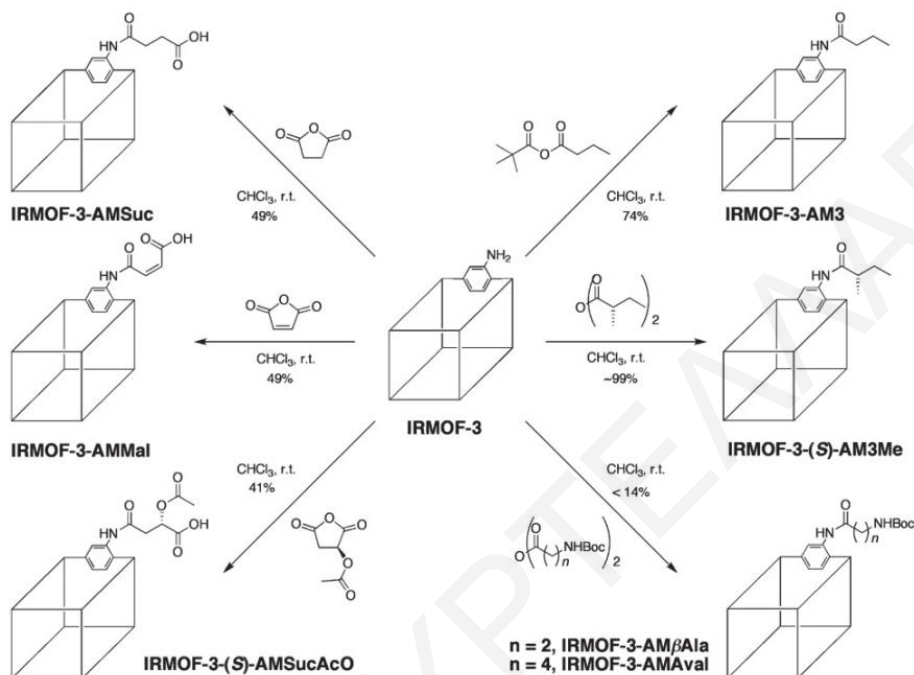


Σχήμα 1.1-40: Αριστερά: Τροποποίηση του **IRMOF-3**, με 1,3-προπανοσουλφόνη και δεξιά: 2-μεθυλοαζιριδίνη με αντιδράσεις στις ελεύθερες αμινομάδες στους πόρους του **IRMOF-3**.^[84]

Η επιτυχημένη αντίδραση στην αμινομάδα του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη που οδήγησε στην τροποποίηση του **IRMOF-3**, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά αντιδραστήρια υποδεικνύει ότι η μέθοδος PSM μπορεί να χρησιμεύσει στη σύνθεση MOFs που περιέχουν στους πόρους ελεύθερες λειτουργικές ομάδες. Τέτοιες αντιδράσεις στον αρωματικό δακτύλιο του υποκαταστάτη είναι μη αντιστρεπτές, καθιστώντας δυνατή τη χρήση των τροποποιημένων MOFs στην προσρόφηση αερίων, στην κατάλυση, ή σε άλλες εφαρμογές χωρίς την απώλεια της σχετικής ομάδας.

Ο Cohen και οι συνεργάτες του στόχευσαν την παράλληλη προσθήκη πολλών λειτουργικών ομάδων μέσω της PSM.^[85] Βρέθηκε ότι, το **IRMOF-3** μπορεί να τροποποιηθεί διαδοχικά με προσθήκη μίγματος ανυδρίτων ή/και ισοκυανικών. Χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις μετασυνθετικής τροποποίησης διάφοροι τύποι ισοκυανικών, όπως το προπυλο-ισοκυανικό (-UR3, UR = ουρία), το αλλυλο-ισοκυανικό (-URAl) και το φαινυλο-ισοκυανικό (-URPh) καθώς και ανυδρίτες, όπως ο δεκανοϊκός (-AM9) και ο κροτονικός ανυδρίτης (-AMCrot), κλπ. Σε όλες τις περιπτώσεις διαπιστώθηκε ότι, στο τροποποιημένο προϊόν υπάρχουν τόσο υποκαταστάτες ουρίας όσο και αμιδικοί υποκαταστάτες. Ένα ενδεικτικό παράδειγμα μετασυνθετικών τροποποιήσεων του **IRMOF-3** με μίγμα υποκαταστατών φαίνεται στο Σχήμα 1.1-41. Σημειώνεται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις η πραγματοποίηση αυτών των μετασυνθετικών τροποποιήσεων και συγκεκριμένα η είσοδος κάποιων χαρακτηριστικών ομάδων στο πλέγμα του MOF επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπικές μεθόδους (¹H NMR, IR). Είναι λοιπόν εμφανές ότι, η πραγματοποίηση παράλληλων

μετασυνθετικών τροποποιήσεων οδηγεί στη σύνθεση MOFs με πολλαπλές λειτουργικές ομάδες και τελικά στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 1.1-41: Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του **IRMOF-3** με μίγμα αντιδραστηρίων.^[85]

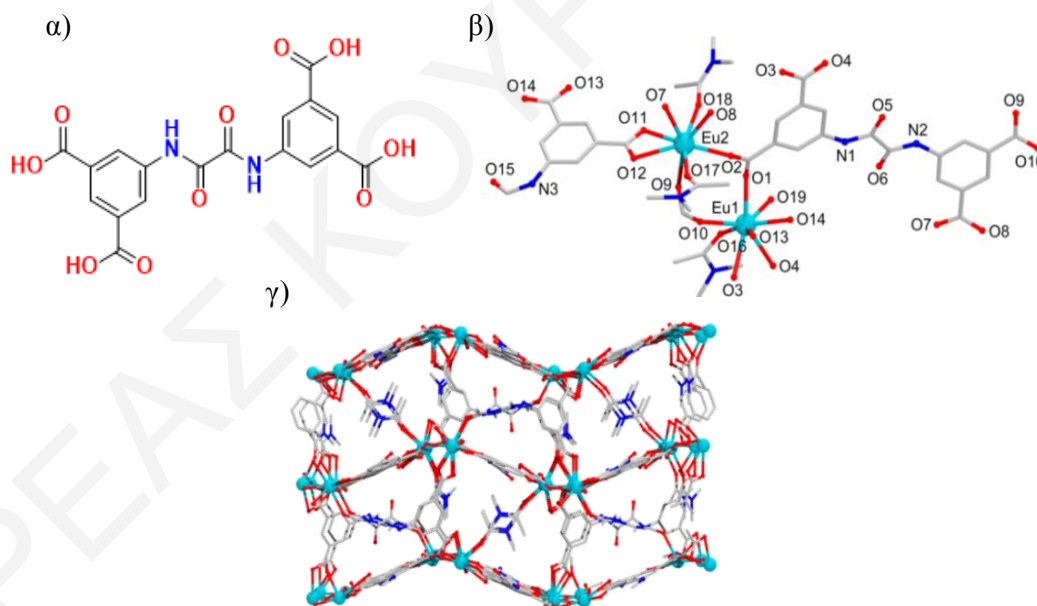
1.1.11 MOFs που βασίζονται σε ιόντα λανθανιδών

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω τα MOFs θεωρούνται εξαιρετικοί υποψήφιοι για την ανάπτυξη πολυλειτουργικών υλικών δεδομένου ότι, δύναται να συνδυάσουν πολλές ιδιότητες όπως είναι οι καταλυτικές ιδιότητες, η ποροσιμότητα, οι μαγνητικές ιδιότητες και η φωταύγεια. Προς αυτή την κατεύθυνση ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα MOFs που βασίζονται σε ιόντα λανθανιδών (LnMOFs) δεδομένου ότι, τα ιόντα λανθανιδών από τα οποία αποτελούνται εμφανίζουν τέτοιους συνδυασμούς ενδιαφερουσών ιδιοτήτων (π.χ. μαγνητικές με οπτικές). Μία από τις βασικότερες χρήσεις τους είναι ως αισθητήρες αφού με παραμικρή μεταβολή στη δομή τους δύναται να υπάρξει σημαντική αλλαγή στις οπτικές τους ιδιότητες. Μία άλλη έρευνα περιλαμβάνει την εκμετάλλευσή τους ως εναλλακτικά υλικά για εκπομπή λευκού φωτός (WLED, White Light Emmission Diode) και τη χρήση τους σε φωτιστικά

(LEDs). Σε τέτοια περίπτωση απαραίτητο είναι να γίνει ο κατάλληλος συνδυασμός λανθανιδικών ιόντων που εκπέμπουν μπλε, κόκκινο και πράσινο φως, έτσι ώστε να οδηγήσουν σε παραγωγή λευκού φωτός.

1.1.11.1 Εκπομπή λευκού φωτός από την ένωση $\{[\text{Ln}_2(\text{BDPO})_{1.5}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$)^[86]

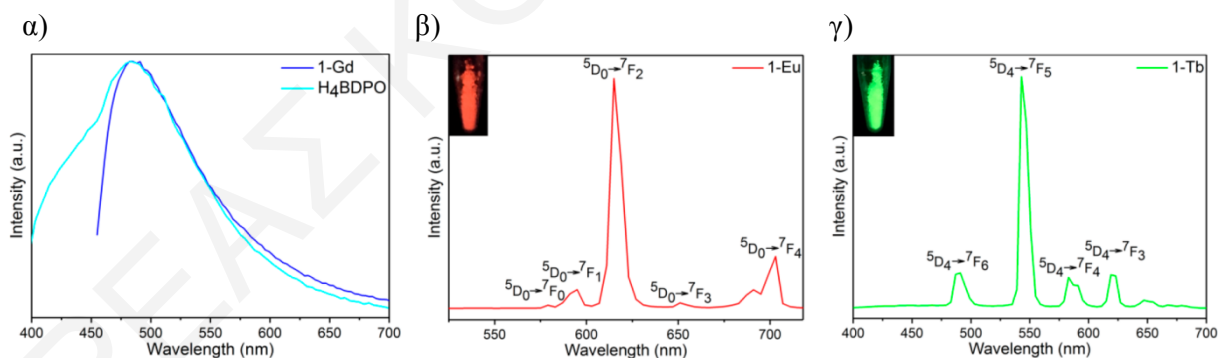
Αντίδραση του $[\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (0.1 mmol) με τον υποκαταστάτη H_4BDPO (0.05 mmol) (Σχήμα 1.42α) σε $\text{DMA}/\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ (4:1:0.5 ml) που πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο στους 105 °C για 3 ημέρες, είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση κρυστάλλων και την απομόνωση ενός τρισδιάστατου πολυμερούς ένταξης, με μοριακό τύπο $\{[\text{Ln}_2(\text{BDPO})_{1.5}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από δύο οκταενταγμένα κατιόντα Ln^{3+} . (Σχήμα 1.1-42β)



Σχήμα 1.1-42: α) Δομή του υποκαταστάτη H_4BDPO , αναπαραστάσεις β) του διπυρηνικού SBU και γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης.^[86]

Συγκεκριμένα, το Ln1 ενώνεται με έξι ανιόντα COO^- , που προέρχονται από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, και δύο οξυγόνα που προέρχονται από ένα τερματικό μόριο νερού και ένα μόριο DMA. Το Ln2 ενώνεται επίσης με έξι ανιόντα COO^- από τέσσερις H_4BDPO υποκαταστάτες και η σφαίρα ένταξης του συμπληρώνεται από δύο άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο μόρια διαλύτη DMA. Τα δύο λανθανιδικά ιόντα (Ln1-Ln2) γεφυρώνονται από τις καρβοξυλομάδες δύο υποκαταστατών, ενώ σε κάθε ιόν Ln^{3+} ενώνεται ένας υποκαταστάτης με χηλικό τρόπο ένταξης. Μέσω των υποκαταστατών επιτυγχάνεται ο τρισδιάστατος πολυμερισμός της ένωσης. (Σχήμα 1.1-42γ)

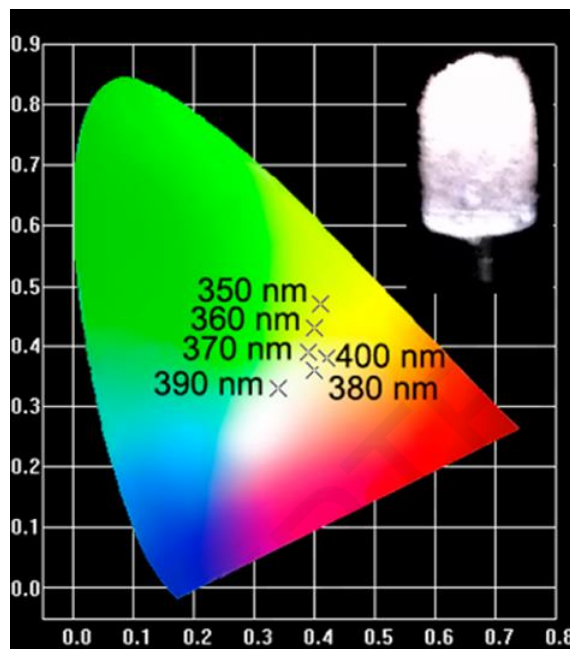
Τα φάσματα εκπομπής του υποκαταστάτη H_4BDPO και των ενώσεων (Gd-MOF, Eu-MOF, Tb-MOF) μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε στερεά φάση. Ο ελεύθερος υποκαταστάτης εμφανίζει κορυφή στα 405 nm και το Gd-MOF μία ευρεία κορυφή στα 405 nm. (Σχήμα 1.1-43α) Το Eu-MOF εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής με κυριότερη την $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ στα 615 nm που είναι υπεύθυνη για το χαρακτηριστικό κόκκινο φως του Eu^{3+} . Το Tb-MOF εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής με κυριότερη την $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ στα 543 nm που είναι υπεύθυνη για το χαρακτηριστικό πράσινο φως του Tb^{3+} . (Σχήμα 1.1-43γ)



Σχήμα 1.1-43: Φάσματα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου: α) του υποκαταστάτη H_4BDPO και του Gd-MOF , β) Eu-MOF , και γ) Tb-MOF .^[86]

Για να γίνει κατορθωτή η εκπομπή λευκού φωτός απαιτείται η κατάλληλη ρύθμιση μεταξύ μπλε, κόκκινου και πράσινου φωτός. Για τον λόγο αυτό, έγινε μίξη των τριών λανθανιδικών ιόντων σε διάφορες αναλογίες μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Μετά από διέγερση στα 390 nm του MOF που συντέθηκε με την αναλογία $\text{Eu}_{0.0855}\text{Gd}_{0.6285}\text{Tb}_{0.2860}$ λήφθηκε χρωματικό διάγραμμα με συντεταγμένες (0.34, 0.33) παραπλήσιες σε αυτές του λευκού φωτός (0.33, 0.33). (Σχήμα 1.1-44)



Σχήμα 1.1-44: Το χρωματικό διάγραμμα που προκύπτει για το $\text{Eu}_{0.0855}\text{Gd}_{0.6285}\text{Tb}_{0.2860}$ μετά από διέγερση σε διάφορα μήκη κύματος (350-400nm).

1.1.12 Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων – Οργάνωση του κειμένου της διατριβής

Με βάση τη συζήτηση που έχει προηγηθεί καθίσταται φανερή η ύπαρξη έντονου ενδιαφέροντος για τη σύνθεση νέων MOFs με πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά και ενδιαφέρουσες ιδιότητες με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Στοχεύθηκε η σύνθεση νέων MOFs με τη χρήση i) διαθέσιμων από το εμπόριο υποκαταστατών που συνδυάζουν πυρίδυλο και καρβοξυλικές ομάδες, ii) εκτεταμένων βάσεων Schiff αναλόγων τους και iii) εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών. Επίσης, στοχεύθηκε η μετασυνθετική τροποποίηση των δομών των ενώσεων που συντέθηκαν. Η συγκεκριμένη συνθετική μέθοδος παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς είναι πολύ σημαντικό να αναπτυχθούν μέθοδοι που να οδηγούν στη

βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων υλικών που ήδη εμφανίζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες μέσω στοχευμένων και ελεγχόμενων δομικών μετασχηματισμών.

Στη συνέχεια, περιγράφεται η σύνθεση των ενώσεων που απομονώθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής καθώς και ο χαρακτηρισμός τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου, περίθλαση ακτίνων X σκόνης και φασματοσκοπία υπέρυθρου. Επίσης, συζητείται η θερμική σταθερότητα των υλικών η οποία μελετήθηκε με την τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης. Το κείμενο ταξινομείται σε τρία υποκεφάλαια ανάλογα με τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν. Το πρώτο υποκεφάλαιο περιλαμβάνει τη σύνθεση MOFs με τη χρήση των εμπορικά διαθέσιμων πυρίδυλο καρβοξυλικών υποκαταστατών και συγκεκριμένα των **HINA** και **H₂pdc**. Τα MOFs που απομονώθηκαν και θα συζητηθούν είναι τα $\{[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_6(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8(\text{DMF}) \cdot 13(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [1]_n, $\{[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{INA})_{12}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [2]_n, $\{[\text{Co}_5(\text{INA})_3(\text{HCOO})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [3]_n και $\{[\text{Cu}_6(\text{pdc})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3] \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$ [4]_n.

Στο δεύτερο υποκεφάλαιο συζητείται η σύνθεση και μελέτη MOFs από τη χρήση εκτεταμένων πυρίδυλο-καρβοξυλικών βάσεων Schiff υποκαταστατών. Συγκεκριμένα, συζητούνται οι ενώσεις $\{[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [5]_n, $\{[\text{Co}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [6]_n, $\{[\text{Zn}(\text{INIB})_2] \cdot (\text{DMF})_n\}$ [7]_n και $\{[\text{Cd}(\text{INIB})_2] \cdot (\text{DMF})_n\}_n$ [8]_n, $\{[\text{Cu}_2(2\text{-PEIP})_2] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ [9]_n, $\{[\text{Cd}_3(2\text{-PEIP})_2(\text{Cl})_2 \cdot (\text{DMA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [10]_n, $\{[\text{Cd}_2(\text{PEIP})_2(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}\}_n$ [11]_n, $\{[\text{Cu}(\text{PEIP})(\text{Bimb})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}\}_n$ [12]_n και $\{[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})] \cdot 7(\text{DMF})\}_n$ (**Cu₃-PEIP**)_n [13]_n. Αυτές οι ενώσεις απομονώθηκαν με τη χρήση των υποκαταστατών **HINIB** ([5]_n - [8]_n), **H₂2PEIP** ([9]_n και [10]_n) και **H₂PEIP** ([11]_n-[13]_n).

Στο τρίτο υποκεφάλαιο περιγράφεται η σύνθεση και μελέτη MOFs από τη χρήση εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών. Συγκεκριμένα, θα συζητηθούν οι ενώσεις $\{[\text{Cd}_3(\text{H}_3\text{CBIP})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [14]_n και $\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ [15]_n, $\{[\text{Ln}_2(\text{DPAMP})_{1.5}(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Ln= Y-[16]_n, Tb-[16]_n, Eu-[16]_n, Gd-[16]_n, Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n) οι οποίες απομονώθηκαν από τη χρήση των υποκαταστατών **H₃CBIP**

και H_4DPAMP . Στην ένωση $[15]_n$ πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετασυνθετικών τροποποιήσεων και προέκυψαν πέντε νέα τροποποιημένα ανάλογα. Συγκεκριμένα, απομονώθηκαν οι ενώσεις $\{[Nd_2(CBIP)_2(DMF)_2(H_2O)_2] \cdot 2(benz)}_n$ $[15@benz]_n$, $\{[Nd_2(CBIP)_2(DMF)_2(H_2O)_2] \cdot 2(tol)}_n$ $[15@tol]_n$, $\{[Nd_2(CBIP)_2(DMF)_2(H_2O)_2] \cdot 2(m-xy)}_n$ $[15@m-xy]_n$, $\{[Nd_2(CBIP)_2(DMF)_2(H_2O)_2] \cdot 2(o-xy)}_n$ $[15@o-xy]_n$ και $\{[Nd_2(CBIP)_2(NMP)_4] \cdot 2(H_2O)}_n$ $[15@NMP]_n$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την απομόνωση νέων ενώσεων στην πλειοψηφία τους αγοράστηκαν από το εμπόριο (Aldrich, Merck, Alfa Aesar), και αυτά ήταν: Νιτρικό κάδμιο (II) $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό κάδμιο (II) $\{[\text{Cd}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, χλωριούχο κάδμιο (II) $\{[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό μαγγάνιο (II) $\{[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό κοβάλτιο(II) $\{[\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό κοβάλτιο (II) $\{[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ οξικός ψευδάργυρος (II) $\{[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικός χαλκός (II) $\{[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικός χαλκός (II) $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικός σίδηρος (III) $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό νεοδύμιο (III) $\{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό τέρβιο (III) $\{[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό γαδολίνιο (III) $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό ευρώπιο (III) $\{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό ύτριο (III) $\{[\text{Y}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, ισονικωτικό οξύ (HINA), 3,5- πυριдино-δικαρβοξυλικό οξύ (H_2pdc), φορμικό οξύ (HCOOH), 4-αμινο-βενζοϊκό οξύ (4-ABA), 5-αμινο-ισοφθαλικό οξύ (5-NH₂-BDC), 3-πυριдиноκαρβαλδεΰδη (3-PCA), 4-πυριдиноκαρβαλδεΰδη (4-PCA), 4-υδροξυμεθυλοπυριδίνη (4hmpH), 4-φορμυλο-βενζοϊκό οξύ (4-fbca), 4-(4-φορμυλο-φαινυλο)βενζοϊκός μεθυλεστέρας (Hforphbe), (1,1-διφαινυλο)-4,4-δικαρβοξυλικό οξύ (H_2bphdca), νιτρικό οξύ (HNO_3), βοροϋδρίδιο του νατρίου (NaBH_4), υδροχλωρικό οξύ (HCl), θειονοχλωρίδιο (SOCl_2), ιμιδαζόλιο (Im), διχλωρο-p-ξυλένιο (dc-p-xyI), μεθυλικός 4-(4-φορμυλοφαινυλο)βενζυλεστέρας (4-mfbphce) και 1,4-δισ-ιμιδαζολ-1-υλ-μεθυλβενζόλιο (Imbz).

Οι οργανικοί διαλύτες N,N-διμεθυλο-φορμαμίδιο (DMF), N,N-διμεθυλοακεταμίδιο (DMA), διαιθυλαιθέρας (Et_2O), 4-(διμεθυλ-αμινο)πυριδίνη (DMAP), χλωροφόρμιο (CHCl_3), ακετονιτρίλιο (MeCN), διχλωρομεθάνιο (DCM), N,N-μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP), μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), τετραϋδροφουράνιο (THF), ακετόνη (CH_3COCH_3), πυριδίνη (py), βενζόλιο (C_6H_6), τολουόλιο (C_7H_8) ο-ξυλόλιο (C_8H_{10}), p-ξυλόλιο (C_8H_{10}), m-ξυλόλιο (C_8H_{10}), εξάνιο (C_6H_{12}) και αιθυλικός αιθυλεστέρας ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) ήταν καθαρότητας *pro analysis*, ελήφθησαν από την εταιρεία Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Ο οργανικός υποκαταστάτης 1,4-δισ(1H-ιμιδαζολ-1-υλ)βενζόλιο (Bimb) παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.^[87]

2.2 Σύνθεση Ενώσεων

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθετικές πορείες που οδήγησαν στους νέους οργανικούς υποκαταστάτες και στα νέα μεταλλο-οργανικά πολυμερή ένταξης που απομονώθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

2.2.1 Σύνθεση Οργανικών Υποκαταστατών

2.2.1.1 4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ (HINIB)

Σε σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα διαλύθηκε 4-ABA (0.582g, 4.40mmol) σε 60mL EtOH οπότε σχηματίστηκε διαυγές διάλυμα. Ακολούθως, προστέθηκε 4-PCA (0.4mL, 4.24mmol) οπότε το διάλυμα έγινε ελαφρώς κιτρινό. Αφού αναδεύθηκε το δείγμα για περίπου 5 λεπτά τοποθετήθηκε σε ηλεκτρικό μανδύα και το μίγμα θερμάνθηκε υπό επαναροή για 24h. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος σχηματίστηκε υποκίτρινο ίζημα. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση, ξεπλύθηκε με EtOH και ξηράθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.818g (85%). Η απομόνωση της ένωσης HINIB επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και υπερευθροϋ. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): δ_{H} =13.10 (1H, br s, CO₂H), 8.79-8.77 (2H, d, 2x CH ar.), 8.716 (1H, s, imine), 8.022-7.994 (2H, d, 2x CH ar), 7.886-7.866 (2H, d, 2x CH ar),, 7.394-7.365 (2H, d, 2x CH ar).

2.2.1.2 5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ (H₂PEIP)

Σε σφαιρική φιάλη εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα διαλύθηκε 5-NH₂-BDC (0.800g, 4.40mmol) σε 60mL EtOH οπότε σχηματίστηκε διαυγές διάλυμα. Ακολούθως, προστέθηκε 4-PCA (0.4mL, 4.24mmol) οπότε το διάλυμα έγινε ελαφρώς κιτρινό. Αφού αναδεύθηκε το δείγμα για περίπου 5 λεπτά τοποθετήθηκε σε ηλεκτρικό μανδύα και το μίγμα θερμάνθηκε υπό επαναροή για 24h. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος σχηματίστηκε υποκίτρινο ίζημα. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση, ξεπλύθηκε με EtOH και ξηράθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.757g (72%). Η απομόνωση της ένωσης H₂PEIP επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και υπερευθροϋ. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6): δ_{H} 13.10 (1H, br s, CO₂H), 8.058-8.056 (2H, m, 2x CH ar.), 8.846 (1H, s, NH),

7.912-7.990 (2H, d, 2x CH ar.), 8.786-8.775 (2H, d, (5-NH₂-BDC, 2x CH ar.)), 8.393(1H, s (5-NH₂-BDC, 1x CH ar.).

2.2.1.3 5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλ-αμινο)ισοφθαλικό οξύ (H₂PIP)

Σε 30 ml MeOH προστέθηκε ο υποκαταστάτης H₂PEIP (0.8 g, 1.65 mmol) και ακολούθως προστέθηκε υπό συνεχή ανάδευση NaBH₄ (0.25 g, 6.6 mmol) με αποτέλεσμα να προκύψει ένα υποκίτρινο διάλυμα. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστρεφόμενη συσκευή εξάτμισης υπό κενό και στη συνέχεια προστέθηκαν 30 ml H₂O. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε με HCl σε τιμές 5-6 οπότε σχηματίστηκε υποκίτρινο στερεό. Το στερεό απομονώθηκε με διήθηση, εκπλύθηκε με EtOH και ξηράνθηκε υπό κενό. Η απόδοση ήταν 0.658g (70%). Η απομόνωση της ένωσης H₂PIP επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και υπερευθρού. ¹H NMR (300MHz, DMSO-*d*₆): δ_H 13.10 (1H, br s, CO₂H), 8.515-8.502 (2H, m, 2x CH ar.), 7.711 (1H, m, 1x CH ar), 7.306-7.304 (2H, d, 2x CH ar.), 7.062-7.049 (2H, d, 2x CH ar.), 7.037 (1H, m, 1x NH), 7.573-7.561 (2H, d, 2x CH₂).

2.2.1.4 (4-φορμυλο-(1,1-διφαινυλ)-4-καρβοξυλικό οξύ) (4-fbphca)

Σε διάλυμα 4-mfbphce (2.13 g, 8.9 mmol) και MeOH/H₂O (3 : 1, 500 mL), προστέθηκε NaOH (497 mg, 12.4 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία 55-60 °C για δύο εβδομάδες. Κατά την διάρκεια, η αντίδραση παρακολουθείτο με χρωματογραφία χάρτου σε μίγμα (4 : 1, C₆H₁₂ : C₄H₈O₂). Μετά το πέρας της χρονικής περιόδου η MeOH απομακρύνθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό και ακολούθως προστέθηκε NaOH 1 M (25 mL). Το διάλυμα ξεπλύθηκε με C₄H₈O₂ (3 x 150 mL) και έγινε οξίνιση με HCl 3 M. Το στερεό διηθήθηκε και εκπλύθηκε με H₂O, CHCl₃, CH₃CN και Et₂O. Οι οποιεσδήποτε ακαθαρσίες απομακρύνθηκαν με την περαιτέρω ξήρανση υπό κενό και απομονώθηκε άσπρο στερεό (1.54 g, 77%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H 13.10 (1H, br s, CO₂H), 10.08 (1H, s, CHO), 8.07-8.02 (4H, m, 4 x CH ar.), 7.98 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, 2 x CH ar.), 7.90 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, 2 x CH ar.).^[88]

2.2.1.5 5,5-(4,4-δικαρβοξυδιφαινοϋλαμινο)διϋσοφθαλικό οξύ H₄DPAMP

Σε περίσσεια διαλύματος SOCl₂ (10mL) προστέθηκε H₂bphdca (0.05g, 0.23mmol) και στη συνέχεια θερμάνθηκαν μέχρι ζέσης υπό άζωτο για περίπου 12 ώρες. Το SOCl₂ απομακρύνθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα υπό κενό. Ακολούθως, προστέθηκε 5-NH₂-BDC (0.1g, 0.5 mmol) και DMAP (0.01g 0.056mmol) μαζί με άνυδρο DCM (20mL). Το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό άζωτο για 18 ώρες. Μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρόνου το μίγμα χύθηκε σε 100mL H₂O και το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε μέχρι να επέλθει πλήρης διαχωρισμός το υγρού και του στερεού. Το στερεό υπόλειμμα ξηράθηκε υπό κενό και απομονώθηκε λευκό στερεό (0.09g 68%). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ_H 12.95 (1H, br s, CO₂H), 10.68 (2H, s, CONH), 8.71 (4H, s, 4 x CH ar.), 8.23 (2H, d, *J* = 8.0 Hz, 2 x CH ar.), 8.14 (4H, d, *J* = 8.0 Hz, 4 x CH ar.), 7.98 (4H, d, *J* = 6.8 Hz, 4 x CH ar.).

2.2.2 Σύνθεση Μεταλλο-Οργανικών Πλεγμάτων -MOFs

2.2.2.1 {[Fe^{II}₃Fe^{III}₆(μ₂-O)₂(μ₂-OH)₂(INA)₁₈(H₂O)₂]·8(DMF)·13(H₂O)}_n [1·8(DMF)·13(H₂O)]_n

Σε γυάλινο δοχείο με πάμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF/H₂O 5:1.5 mL προστέθηκε ο υποκαταστάτης 4-hmpH (0.20g, 1.833mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ~3min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου Fe(NO₃)₃·6H₂O (0.10g, 0.248mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3min οπότε προέκυψε σκούρο καφέ διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πάμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 87°C για 48h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, σχηματίστηκαν σκούροι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν ~46% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3407(s, br), 3000(m), 2900(w), 1668(vs,), 1612(s), 1410(vs).

Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[1\cdot 8(\text{DMF})\cdot 13(\text{H}_2\text{O})]_n$: $\text{C}_{132}\text{H}_{160}\text{Fe}_9\text{N}_{26}\text{O}_{63}$: Υπολογίστηκε (%): C, 46.45, H, 4.72, N, 10.67 Βρέθηκε: C, 46.40, H, 4.66, N, 10.63.

2.2.2.2 $\{[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{INA})_{12}(\text{H}_2\text{O})]_n\cdot 4(\text{DMF})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n [2\cdot 4(\text{DMF})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πόμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5ml προστέθηκε ο υποκαταστάτης 4-hmpH (0.20g, 1.833mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ~ 3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10g, 0.248mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3min οπότε προέκυψε σκούρο καφέ διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πόμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 120°C για 48h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, σχηματίστηκαν σκούροι καφέ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν ~40% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3420(\text{s, br}), 3050(\text{m}), 2890(\text{w}), 1668(\text{w}), 1541(\text{vs}), 1389(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[2\cdot 4(\text{DMF})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$: $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{Fe}_6\text{N}_{16}\text{O}_{33}$: Υπολογίστηκε (%): C, 47.14, H, 3.96, N, 10.47. Βρέθηκε: C, 47.05, H, 3.99, N, 10.45.

2.2.2.3 $\{[\text{Co}_5(\text{INA})_3(\text{HCOO})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_n\cdot 2(\text{DMF})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n [3\cdot 2(\text{DMF})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πόμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5ml προστέθηκε ο υποκαταστάτης HINA (0.05g, 0.410mmol) και HCOOH (100μL, 0.122 g, 2.65 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ~ 3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $\text{Co}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10g, 0.34mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3min οπότε προέκυψε ένα ροζ διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πόμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, σχηματίστηκαν ροζ κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις

οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν ~55% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3313(\text{s, br}), 3035(\text{m}), 2900(\text{w}), 2888(\text{w}), 1662(\text{vs.}), 1588(\text{s}), 1389(\text{vs.})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$: $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_{28}\text{Co}_5$: Υπολογίστηκε (%):C 31.77, H 3.92, N 6.54. Βρέθηκε: C, 32.05, H, 3.61, N, 6.32.

2.2.2.4 $\{[\text{Cu}_6(\text{pdc})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3] \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n [4 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πώμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5ml προστέθηκε ο υποκαταστάτης H_2pdc (0.05g, 0,300mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.10g, 0.43mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα γαλάζιο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, σχηματίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν ~65% ως προς τον υποκαταστάτη. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3200(\text{s, br}), 2900(\text{w}), 1644(\text{vs.}), 1569(\text{vs.}), 1390(\text{vs.})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[4 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$: $\text{C}_{53}\text{H}_{65}\text{Cu}_6\text{N}_{13}\text{O}_{36}$: Υπολογίστηκε (%):C,36.28, H, 3.73, N, 10.38. Βρέθηκε: C, 36.35, H 3.66, N 10.29.

2.2.2.5 $\{[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n [5 \cdot 4(\text{DMF})]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πώμα όγκου 20mL περιέχει DMF 8mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 4-ABA (0.28g, 2.12mmol) και 4-PCA (0.4mL, 4.24mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για ~3min οπότε προέκυψε ελαφρώς κίτρινο διαυγές διάλυμα. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.26g, 1.06mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3min οπότε προέκυψε ένα κίτρινο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C . Μετά την πάροδο 24h σχηματίστηκαν κίτρινοι πολυεδρικοί κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X σε

μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O. Η απόδοση ήταν ~65% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410(s, br), 3046(m), 2926(w), 1644(vs), 1584(vs), 1411 (vs). *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [5·4(DMF)]_n*: C₉₀H₁₀₀N₁₆O₁₆Mn₃: Υπολογίστηκε (%):C 55.25, H 5.15, N 11.45 Βρέθηκε: C, 55.20, H, 5.12, N, 11.50.

2.2.2.6 {[Co₃(INIB)₆]·4(DMF)}_n [6·4(DMF)]_n

Για τη σύνθεση του [6]_n ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που πραγματοποιήθηκε για τη σύνθεση του [5]_n με τη διαφορά ότι έγινε χρήση [Co(O₂CMe)₂]·4H₂O (0.25g,1.00mmol) οπότε προέκυψε σκούρο μώβ διάλυμα μετά τη διάλυση του άλατος του μετάλλου. Με την πάροδο 24h σχηματίστηκαν κόκκινοι πολυεδρικοί κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών-X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O. Η απόδοση ήταν ~60% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3390(s, br), 3066(m), 2900(w), 1664(vs), 1584(vs), 1390(vs). *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση[6·4(DMF)]_n*: C₉₀H₁₀₀N₁₆O₁₆Co₃: Υπολογίστηκε (%):C 55.15, H 5.10, N 11.30. Βρέθηκε: C, 55.20, H, 5.0.6, N, 11.35.

2.2.2.7 {[Zn(INIB)₂]·(DMF)}_n [7·(DMF)]_n

Για τη σύνθεση του [7]_n ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που πραγματοποιήθηκε για την σύνθεση του [5]_n με τη διαφορά ότι έγινε χρήση [Zn(O₂CMe)₂]·2H₂O (0.25g,1.06mmol) οπότε προέκυψε κίτρινο διάλυμα μετά τη διάλυση του άλατος του μετάλλου. Με την πάροδο 24h σχηματίστηκαν κίτρινοι βελονοειδής κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών-X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O. Η απόδοση ήταν ~72% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3357(s, br), 3000(m), 2900(w), 1655(vs), 1560(vs), 1384(vs). *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [7·(DMF)]_n*: C₂₆H₂₄N₄O₄Zn: Υπολογίστηκε (%):C 41.48, H 3.20, N 7.38. Βρέθηκε: C, 41.45, H, 3.22, N, 7.46.

2.2.2.8 $\{[\text{Cd}(\text{INIB})_2] \cdot (\text{DMF})\}_n$ $[\mathbf{8} \cdot (\text{DMF})]_n$

Για τη σύνθεση του $[\mathbf{8}]_n$ ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή που πραγματοποιήθηκε για την σύνθεση του $[\mathbf{5}]_n$ με τη διαφορά ότι έγινε χρήση $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.30g, 1.06mmol) οπότε προέκυψε κίτρινο διάλυμα μετά την διάλυση του άλατος του μετάλλου. Με την πάροδο 24h σχηματίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών-X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O . Η απόδοση ήταν ~65% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3429(\text{s, br}), 3050(\text{m}), 2927(\text{w}), 1530(\text{vs}), 1390(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[\mathbf{8} \cdot (\text{DMF})]_n$: $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cd}$: Υπολογίστηκε (%):C 41.40, H 3.15, N 7.33. Βρέθηκε: C, 41.36, H, 3.20, N, 7.30.

2.2.2.9 $\{[\text{Cu}_2(2\text{-PEIP})_2] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$ $[\mathbf{9} \cdot 4(\text{DMF})]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πώμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.08g, 0.442 mmol) και 3-PCA (43 μL , 0.458 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολουθώς, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.344 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς γαλάζιο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24 h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν ~70% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3420(\text{s, br}), 2927(\text{w}), 2900(\text{w}), 1650(\text{vs}), 1550(\text{vs}), 1370(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[\mathbf{9} \cdot 4(\text{DMF})]_n$: $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}_2$: Υπολογίστηκε (%):C 42.76, H 3.95, N 9.93. Βρέθηκε: C, 42.71, H, 3.85, N, 9.93.

2.2.2.10 $\{[\text{Cd}_3(2\text{-PEIP})_2(\text{Cl})_2 \cdot (\text{DMA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n [10 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πώμα όγκου 20 mL που περιέχει DMA 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.08g, 0.442 mmol) και 3-PCA (43 μL, 0.458 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.392 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς κίτρινο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 72h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν υποκίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMA και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν ~47% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3430(\text{s, br}), 3000(\text{m}), 2890(\text{w}), 1630(\text{vs}), 1570(\text{vs}), 1370(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[10 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$: C₄₀H₄₃N₇O₁₁Cl₂Cd₃: Υπολογίστηκε (%): C 43.98, H 3.97, N 8.97. Βρέθηκε: C, 43.85, H, 3.91, N, 8.94.

2.2.2.11 $\{[\text{Cd}_2(\text{PEIP})_2(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}\}_n [11 \cdot \text{DMA}]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πώμα όγκου 20 mL που περιέχει DMA 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.08g, 0.442 mmol) και 4-PCA (43μL, 0.458 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g, 0.392 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς κίτρινο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 48h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν υποκίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMA και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν

~69% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3200(\text{s, br}), 3000(\text{m}), 2900(\text{w}), 1680(\text{vs}), 1600(\text{s}), 1390(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[\text{II-DMA}]_n$: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cd}$: Υπολογίστηκε (%):C 35.85, H 3.56, N 7.60 Βρέθηκε: C, 35.79, H, 3.41, N, 7.55.

2.2.2.12 $\{[\text{Cu}(\text{PEIP})(\text{Bimb})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}\}_n$ $[\text{12} \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}]_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πάμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF/EtOH 5:5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες H_2PEIP (0.03g, 0.111 mmol) και Imbz (0.01g, 0.042 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (0.02 g, 0.035 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς γαλάζιο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πάμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 130°C για 48h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et_2O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν ~69% ως προς μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu} = 3430(\text{s, br}), 3120(\text{m}), 2900(\text{w}), 1680(\text{vs}), 1640(\text{s}), 1570(\text{vs}), 1360(\text{vs})$. Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση $[\text{12} \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}]_n$: $\text{C}_{71}\text{H}_{79}\text{N}_{15}\text{O}_{14}\text{Cu}_2$: Υπολογίστηκε (%):C 51.34, H 4.79, N 12.65 Βρέθηκε: C, 51.29, H, 4.72, N, 12.55.

2.2.2.13 $\{[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})] \cdot 7(\text{DMF})\}_n$ $[\text{13} \cdot 7(\text{DMF})]_n$ και $[\text{13}']_n$

Σε γυάλινο δοχείο με πάμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.08g, 0.442 mmol) και 4-PCA (43 μL, 0.458 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.344 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς γαλάζιο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πάμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν πράσινοι κρύσταλλοι

κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν ~70% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3440(s, br), 3400(m), 3100(w), 2900(w), 1680(vs), 1544(vs), 140(vs). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση **[13·7(DMF)]_n**: C₆₀H₇₇N₁₃O₂₀Cu₃: Υπολογίστηκε (%):C 48.34, H 5.21, N 12.21. Βρέθηκε: C 48.23, H 5.11, N 12.09.

[13']_n

Σε γυάλινο δοχείο με πάμα όγκου 20 mL που περιέχει DMF 5 mL προστέθηκε ο υποκαταστάτης H₂PIP (0.08g, 0.30 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου [Cu(NO₃)₂]₂·5H₂O (0.08 g, 0.344 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς γαλάζιο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πάμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκε πολυκρυσταλλική σκόνη. Η απόδοση ήταν ~60% ως προς το μέταλλο. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3442(s, br), 3430(m), 3105(w), 2900(w), 1680(vs), 1544(vs).

2.2.2.14 {[Cd₃(CBIP)₂(DMF)(H₂O)₂]₄DMF·2H₂O }_n [14·4DMF·2H₂O]_n

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) που περιέχει DMF 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.09g, 0.5 mmol) και 4-fbphca (0.1 g, 0.5 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου [Cd(NO₃)₂]₂·4H₂O (0.150 g, 0.35 mmol) και το δοχείο τοποθετήθηκε εκ νέου σε λουτρό υπερήχων για ~3 min οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς κίτρινο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πάμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό

κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν ~70% ως προς τον υποκαταστάτη. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3420(s, br), 2920(w), 2871(w), 1670(vs), 1550(vs), 1390(vs). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση **[14·4DMF·2H₂O]_n**: C₆₂H₇₂N₈O₂₀Cd₃: Υπολογίστηκε (%):C 48.23, H 4.70, N 7.25. Βρέθηκε: C 48.33, H 4.61, N 7.21.

2.2.2.15 **{[Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]₂(DMF)₂(H₂O)_n [15]·2(DMF)·2(H₂O)]_n**

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) που περιέχει DMF 5 mL προστέθηκαν οι υποκαταστάτες 5-NH₂-BDC (0.09g, 0.5 mmol) και 4-fbrhca (0.1 g, 0.5 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου [Nd(NO₃)₃]₆H₂O, (0.120 g, 0.27mmol) και το μίγμα αναδεύτηκε εκ νέου για ~3 min, οπότε προέκυψε ένα ελαφρώς κίτρινο διάλυμα. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν κίτρινοι κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρυστάλλοι. Η απόδοση ήταν ~75% ως προς τον υποκαταστάτη. Επιλεγμένα IR δεδομένα (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3400(s, br), 3035(m), 2927(w), 2900(w), 1644(vs), 1532(vs), 1399(vs). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση **[15]·2(DMF)·2(H₂O)]_n**: C₅₆H₆₀N₆O₂₀Nd₂: Υπολογίστηκε (%):C 46.95, H 4.36, N 5.86. Βρέθηκε: C 46.87, H 4.32, N 5.89.

2.2.2.16 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης **[15_n]** (**[15@X]_n**) (X = Βενζόλιο (Benz), Τολουόλιο (Tol), m-ξυλόλιο (m-xy), o-ξυλόλιο (o-xy), μεθυλο-πυρρολιδόνη (NMP))

Σε 5mL οργανικού διαλύτη (Benz, Tol, m-xy, o-xy, NMP) σε αυτόκλειστο δοχείο stainless steel με Teflon όγκου 23 mL τοποθετήθηκαν μονοκρυστάλλοι της ένωσης **[15_n]** (0.025 g, 0.04 mmol). Το δοχείο αυτό τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C, για 3 μέρες. Οι

κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [15@Benz]_n*: C₆₂H₅₆N₄Nd₂O₁₆: Υπολογίστηκε (%): C, 52.90, H, 4.01, N, 3.98. Βρέθηκε: C, 52.85, H, 3.98, N, 3.89. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [15@Tol]_n*: C₆₄H₆₀N₄Nd₂O₁₆: Υπολογίστηκε (%): C, 53.54, H, 4.21, N, 3.90. Βρέθηκε: C, 53.45, H, 4.16, N, 3.77. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [15@m-xy]_n*: C₆₆H₆₄N₄Nd₂O₁₆: Υπολογίστηκε (%): C, 54.15, H, 4.41, N, 3.83. Βρέθηκε: C, 54.05, H, 4.33, N, 3.76. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [15@o-xy]_n*: C₆₆H₆₄N₄Nd₂O₁₆: Υπολογίστηκε (%): C, 54.15, H, 4.41, N, 3.83. Βρέθηκε: C, 54.05, H, 4.30, N, 3.80. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση [15@NMP]_n*: C₇₀H₇₆N₈Nd₂O₁₈: Υπολογίστηκε (%): C, 52.16, H, 4.75, N, 6.95. Βρέθηκε: C, 52.10, H, 4.66, N, 6.90.

2.2.2.17 {[Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄·2DMF·12 H₂O]_n [16·2DMF·12 H₂O]_n, (Ln= Y, Tb, Eu, Gd)}

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) που περιέχει μίγμα DMF/H₂O 2:0.5 mL παρουσία HNO₃ προστέθηκε ο οργανικός υποκαταστάτης H₄DPAMP (0.06g, 0.1 mmol) (200μL, 4.80 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~3 min. Ακολούθως, προστέθηκε το άλας του μετάλλου Ln(NO₃)₃ (0.10 mmol) και το μίγμα αναδεύτηκε εκ νέου για ~ 3 min. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγίστηκε με το πώμα του και τοποθετήθηκε σε φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Μέρος των κρυστάλλων παρέμεινε στο μητρικό υγρό προκειμένου να πραγματοποιηθούν μελέτες για τις οποίες χρειάζονται μονοκρύσταλλοι. Η απόδοση ήταν [Y-16·2DMF·12H₂O]_n: 68 %, [Tb-16·2DMF·12H₂O]_n: 74 %, [Eu-16·2DMF·12H₂O]_n: 63 %, [Gd-16·2DMF·12H₂O]_n 60 % ως προς τον υποκαταστάτη.

Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3415(\text{s}), 2965(\text{w}), 2794(\text{w}), 1660(\text{s}), 1595(\text{s}), 1350(\text{s})$. *Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση: [Y-16·2DMF·12H₂O]_n*:

$C_{69}H_{115}N_{11}Y_2O_{39}$: Υπολογίστηκε (%): C, 41.06, H, 5.75, N, 7.62. Βρέθηκε: C, 41.05, H, 5.73, N, 7.60.

Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3415(s), 2965(w), 2794(w), 1660(s), 1595(s), 1350(s). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση: $[Tb-16 \cdot 2DMF \cdot 2H_2O]_n$: $C_{69}H_{115}N_{11}Tb_2O_{39}$: Υπολογίστηκε (%): C, 41.08, H, 5.75, N, 7.64. Βρέθηκε: C, 41.01, H, 5.72, N, 7.65.

Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3415(s), 2965(w), 2794(w), 1660(s), 1595(s), 1350(s). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση: $[Eu-16 \cdot 2DMF \cdot 12H_2O]_n$: $C_{69}H_{115}N_{11}Eu_2O_{39}$: Υπολογίστηκε (%): C, 41.08, H, 5.80, N, 7.65. Βρέθηκε: C, 41.01, H, 5.76, N, 7.66.

Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3415(s), 2965(w), 2794(w), 1660(s), 1595(s), 1350(s). Στοιχειακή Ανάλυση για την ένωση: $[Gd-16 \cdot 2DMF \cdot 12H_2O]_n$: $C_{69}H_{115}N_{11}Gd_2O_{39}$: Υπολογίστηκε (%): C, 41.11, H, 5.78, N, 7.64. Βρέθηκε: C, 41.09, H, 5.80, N, 7.65.

2.2.2.18 $[Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-16]_n$

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) που περιείχε μίγμα DMF/H₂O 2:0.5 mL προστέθηκε ο οργανικός υποκαταστάτης H₄DPAMP (0.06g, 0.1 mmol) και HNO₃ (200μL, 4.80 mmol) και αναδεύτηκε στη συσκευή λουτρού με υπερήχους για ~ 3 min ώστε να διαλυθεί το στερεό. Ακολούθως, προστέθηκαν τα λανθανιδικά ιόντα Y(NO₃)₃, Eu(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃ σε αναλογία 90%:4%:6% (0.10 mmol) και το μίγμα αναδεύτηκε εκ νέου για ~ 3 min. Αφού το δοχείο σφραγίστηκε προσεκτικά, τοποθετήθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία 100°C για 24h. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου, καταβυθίστηκαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με DMF και Et₂O και στη συνέχεια ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν 65% ως προς τον υποκαταστάτη.

2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

Φασματοσκοπία Υπερύθρου: Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR- Fourier Transform Infra Red) στερεών δισκίων KBr των ενώσεων καταγράφηκαν στην περιοχή $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ με φασματοφωτόμετρο τύπου Shimadzu Prestige – 21 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

Κρυσταλλογραφία Ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους: Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα SuperNova–Oxford Diffraction περιθλασίμετρο ακτίνων X μονοκρυστάλλων σε θερμοκρασία 100 K (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου). Το περιθλασίμετρο αυτό περιέχει CCD ανιχνευτή περιοχής και ένα μονοχρωμάτορα γραφίτη, ο οποίος χρησιμοποιεί ακτινοβολία MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) ή CuK α ($\lambda = (1.5418 \text{ \AA})$). Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό Crys Alis της Oxford Diffraction.^[89] Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-2014.^[90] Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond και Mercury.^[91]

Θερμοσταθμική ανάλυση: Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν με θερμοβαρυσμετρικό αναλυτή Shimadzu TGA 50.

Ποροσιμετρία: Οι μελέτες για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας καθώς και μελέτες προσρόφησης συγκεκριμένων αερίων διεξήχθησαν στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Κρήτης. Αρχικά, έγιναν προσπάθειες απελευθέρωσης των πόρων των υλικών από τα μόρια διαλύτη του πλέγματος. Αφού ακολουθήθηκαν διάφορες μέθοδοι, όπως θερμική κατεργασία, ανταλλαγή διαλυτών (ακετόνη, διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο) και κατεργασία με υπερκρίσιμο CO $_2$ (χρησιμοποιώντας ως διαλύτες ανταλλαγής αιθανόλη και διχλωρομεθάνιο). Μετά την απελευθέρωση των πόρων του υλικού διεξήχθησαν μετρήσεις προσρόφησης με άζωτο/αργό χαμηλής πίεσης, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο σε όργανο Autosorb 1 –MP, το οποίο είναι εξοπλισμένο με πολλαπλές βαλβίδες ελέγχου πίεσης. Εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας αέρια χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις

προσρόφησης. [Ar (99,999 %), N₂ (99,999 %), He (99,999 %), H₂ (99,999 %), CO₂ (99,999 %) και CH₄ (99,9995 %)].^[92,93]

Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη: Οι μελέτες περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη έγιναν σε περιθλασόμετρο Shimadzu 6000 Series XRD (με ακτινοβολία CuK α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Η μελέτη αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των κρυστάλλων της ένωσης. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε, με το θεωρητικά αναμενόμενο με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης.

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR): Τα φάσματα ¹H NMR των οργανικών υποκαταστατών που συντέθηκαν για πρώτη φορά στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης λήφθηκαν με το φασματόμετρο Avance Bruker (300MHz).

Φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR): Τα φάσματα EPR ελήφθησαν σε φασματόμετρο Bruker ER 200D-SRC εξοπλισμένο με κρυστάτη Oxford ESR 900 του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

Φασματοσκοπία Mössbauer: Η λήψη των φασμάτων Mössbauer πραγματοποιήθηκε σε ένα συμβατικό φασματόμετρο σταθερής επιταχύνσεως, με πηγή ⁵⁷Co σε μήτρα μεταλλικού Rh, εξοπλισμένο με κρυστάτη Oxford για μεταβλητές θερμοκρασίες του εργαστηρίου Φασματοσκοπίας Mössbauer του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ».

Μαγνητικές Μελέτες: Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας πολυκρυσταλλικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design MPMS SQUID (dc) και μαγνητόμετρο Quantum Design PPMS (ac) του εργαστηρίου Μαγνητικών Μετρήσεων του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ». Η διόρθωση λόγω διαμαγνητικών επιδεκτικότητων έγινε με βάση τις σταθερές Pascal. Οι προσομοιώσεις των καμπυλών M vs H έγιναν με χρήση του υπολογιστικού προγράμματος MAGPACK^[94]

Μελέτες φωταύγειας: Τα φάσματα φωταύγειας καταγράφηκαν με τα φασματοφθορισμόμετρα Edinburgh Xe900 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), και Horiba-Jobin Yvon FL3 (Τμήμα Φυσικής -Πανεπιστήμιο Κύπρου).

Άλλες μετρήσεις: Η στοιχειακή ανάλυση C, H και N πραγματοποιήθηκε στο στοιχειακό αναλυτή Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα. Η μέτρηση αυτή χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ο μοριακός τύπος των ενώσεων και κυρίως το είδος και ο αριθμός των διαλυτών πλέγματος των MOFs.

2.4 Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα

Στους πίνακες που ακολουθούν περιλαμβάνονται πληροφορίες για τις πειραματικές συνθήκες υπό τις οποίες έλαβε χώρα η συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις ενώσεις που απομονώθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 2.4-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [1]_n

Παράμετρος	Ένωση [1] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₁₀₈ H ₇₂ Fe ₉ N ₁₈ O ₄₂
Μοριακό Βάρος (g/mol)	2796.49
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	I 2/m
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.316(4) Å, α = 90.00° b = 24.664(2) Å, β = 92.113(2)° c = 27.730(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	9101(1) Å ³
Z	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.020 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	6.101 mm ⁻¹
F(000)	2832
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.03 x 0.02 x 0.01 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.58 έως 66.99°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-15 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 29, -33 ≤ l ≤ 33
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	16475/8290
R _{int}	0.0669
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	8290 / 54 / 466
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.126
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0652, wR _{obs} = 0.1932
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0917, wR _{all} = 0.2092
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	0.875 / -1.125 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [2]_n

Παράμετρος	Ένωση [2] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₁₄₇ H ₁₀₃ Fe ₁₂ N ₂₅ O ₅₅
Μοριακό Βάρος (g/mol)	3769.75
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.4310(3) Å, α = 90.00° b = 21.7057(5) Å, β = 102.243(2)° c = 20.9857(4) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	4643.35(19) Å ³
Z	1
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.348 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	7.975 mm ⁻¹
F(000)	1912
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.05 x 0.04 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	4.31 έως 67.49°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 21, -17 ≤ l ≤ 25
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	18703/11549
R _{int}	0.0361
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	11549/ 613/ 1060
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.030
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0618, wR _{obs} = 0.1689
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0699, wR _{all} = 0.1786
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	0.849 / -0.676 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [3]_n

Παράμετρος	Ένωση [3] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₈ H ₂₆ Co ₅ N ₄ O ₂₂
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1065.18
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /n
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 11.7007(3) Å, α = 90.00° b = 28.4718(6) Å, β = 99.730(3)° c = 17.3114(2) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	5684.2(3) Å ³
Z	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.245 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	11.746 mm ⁻¹
F(000)	2132
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.019 έως 66.994°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-13<=h<=13, -33<=k<=33, -20<=l<=17
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	22006/9627
R _{int}	0.0355
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	95.1%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	9627 / 0 / 532
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	0.968
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0621, wR _{obs} = 0.1665
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0730, wR _{all} = 0.1753
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	0.783 and -0.369 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [4]_n

Παράμετρος	Ένωση [4] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₅₀ H ₄₅ Cu ₆ N ₁₂ O ₃₄
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1739.28
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.8438(2) Å, α = 90.00° b = 18.7814(2) Å, β = 102.395(2)° c = 30.6963(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	8358.3(2) Å ³
Z	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.382 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	2.381 mm ⁻¹
F(000)	3500
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.06 x 0.04 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.948 έως 66.998°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-14 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 22, -36 ≤ l ≤ 36
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	59298/14905
R _{int}	0.0353
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	14905 / 4 / 919
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.038
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0552, wR _{obs} = 0.1544
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0613, wR _{all} = 0.1585
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	1.369 and -1.143 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - F_c|)/Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [5]_n, [6]_n

Παράμετρος	Ένωση [5] _n	Ένωση [6] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₈₄ H ₆₈ Mn ₃ N ₁₄ O ₁₄	C ₈₄ H ₆₈ Co ₃ N ₁₄ O ₁₄
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1660.33	1662.34
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu/Mo Kα)	1.54180 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.6271(1) Å, α=90.00° b=18.2525(3) Å, β=103.656(2)° c=15.7824(2) Å, γ=90.00°	a=13.813(2) Å, α=90.00° b=17.894(2) Å, β=104.861(1)° c=15.615(5) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å ³)	3814.6(3) Å ³	3730(2) Å ³
Z	2	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.447 g/cm ³	1.478 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	4.618 mm ⁻¹	0.579 mm ⁻¹
F(000)	1714	1710
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.05 x 0.03 mm ³	0.06 x 0.04 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.765 έως 66.981°	1.525 έως 26.239°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=16, -19<=k<=21, -16<=l<=18	-17<=h<=16, -21<=k<=19, -19<=l<=19
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	14575/5551	14769/7301
R _{int}	0.0484	0.0308
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	91.6%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	5551 / 0 / 520	7301 / 1 / 520
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.048	1.080
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0534, wR _{obs} = 0.1335	R _{obs} = 0.0735, wR _{obs} = 0.1971
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0871, wR _{all} = 0.1489	R _{all} = 0.0826, wR _{all} = 0.2041
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	0.298/-0.527 e·Å ⁻³	0.801 and -0.907 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||)/Σ|F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [7]_n, [8]_n

Παράμετρος	Ένωση [7] _n	Ένωση [8] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₆ H ₁₆ ZnN ₄ O ₄	C ₂₆ H ₁₆ CdN ₄ O ₄
Μοριακό Βάρος (g/mol)	513.83	560.84
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Ορθορομβικό	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	Aba 2	C2
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=12.8024(2) Å, α=90.00° b=21.3734(3) Å, β=90.00° c=8.6894(2) Å, γ=90.00°	a = 22.630(3) Å, α = 90.00° b = 8.4412(1) Å, β = 94.524(2)° c = 12.5504(1) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	2377.7(3) Å ³	2390.05(2) Å ³
Z	4	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.441 g/cm ³	1.559 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.774 mm ⁻¹	7.658 mm ⁻¹
F(000)	1056	1120
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.05 x 0.03 mm ³	0.07 x 0.06 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	4.14 έως 66.92°	3.919 έως 66.976°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-14<=h<=15, -25<=k<=24, -9<=l<=10	-25<=h<=26, -8<=k<=10, -14<=l<=10
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	3791/1792	4118/3065
R _{int}	0.0489	0.0519
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	99.0%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	1792 / 1 / 163	3065 / 1 / 317
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.990	1.063
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0489, wR _{obs} = 0.1287	R _{obs} = 0.0654, wR _{obs} = 0.1774
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0583, wR _{all} = 0.1358	R _{all} = 0.0801, wR _{all} = 0.2043
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	0.678 and -0.691 e·Å ⁻³	1.753 and -1.091 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [9]_n

Παράμετρος	Ένωση [9] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₁₄ H ₇ Cu N ₂ O ₄
Μοριακό Βάρος (g/mol)	330.76
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71069 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Εξαγωνικό
Ομάδα Χώρου	R-3/m
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 18.356(5) Å, α = 90.00° b = 18.356(5) Å, β = 90.00° c = 34.135(5) Å, γ = 120.00°
Όγκος (Å ³)	9961(1) Å ³
Z	18
ρ _{calcd} (g/cm ³)	0.993 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.997 mm ⁻¹
F(000)	2988
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	1.751 έως 24.998°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-21 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 21, -40 ≤ l ≤ 40
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11113/2145
R _{int}	0.0359
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.4%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	2145 / 2 / 133
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.353
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0939, wR _{obs} = 0.2771
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1029, wR _{all} = 0.3029
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	1.256 and -0.637 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [10]_n

Παράμετρος	Ένωση [10] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₆ H ₃₄ Cd _{2.5} N ₆ O ₁₀ Cl ₁
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1027.33
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71069 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 19.643(3) Å, α = 90.00° b = 12.431(1) Å, β = 104.186(5)° c = 16.566(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	3922(2) Å ³
Z	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.740 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.480 mm ⁻¹
F(000)	2036
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.01 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	1.956 έως 25.166°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-23 ≤ h ≤ 23, -14 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 19
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	24502/7020
R _{int}	0.0673
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7020 / 0 / 502
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.043
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0968, wR _{obs} = 0.2612
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1154, wR _{all} = 0.2786
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	4.291 and -0.722 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - F_c|)/Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [11]_n

Παράμετρος	Ένωση [11] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₁₇ H ₁₄ Cd N ₃ O ₅
Μοριακό Βάρος (g/mol)	452.72
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁ c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.4821(1) Å, α = 90.00° b = 18.1088(2) Å, β = 93.038(8)° c = 9.526(2) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	1805.7(3) Å ³
Z	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.665 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	9.986 mm ⁻¹
F(000)	900
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	4.224 έως 66.985°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 9
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	10840/3226
R _{int}	0.0875
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	3226 / 0 / 235
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.017
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0635, wR _{obs} = 0.1649
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0972, wR _{all} = 0.1857
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	3.862 and -0.762 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - F_c|)/Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [12]_n

Παράμετρος	Ένωση [12] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₅ H ₄₀ Cu ₂ N ₁₅ O ₁₁
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1634.45
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71069 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P2 ₁
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.279(5) Å, α = 90.00° b = 10.106(5) Å, β = 106.556(5)° c = 24.427(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	3379(2) Å ³
Z	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.607 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.715 mm ⁻¹
F(000)	1662
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.04 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	1.494 έως 26.198°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-11 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 11, -30 ≤ l ≤ 20
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	12997/10400
R _{int}	0.0361
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	10400 / 1 / 838
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	2.003
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.1554, wR _{obs} = 0.4424
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1697, wR _{all} = 0.4583
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	2.071 and -1.673 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - F_c|)/Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [13]_n

Παράμετρος	Ένωση [13] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₉ H ₂₅ Cu ₃ N ₆ O ₁₃
Μοριακό Βάρος (g/mol)	976.30
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.5418 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	I ₂ /m
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.657(5) Å, α = 90.00° b = 18.686(5) Å, β = 101.532(1)° c = 31.503(3) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	7877(4) Å ³
Z	4
ρ _{calcd} (g/cm ³)	0.823 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.266 mm ⁻¹
F(000)	1968
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.07 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.327 έως 66.991°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=15, -17<=k<=22, -34<=l<=37
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	27001/7255
R _{int}	0.0367
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7255 / 162 / 292
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.189
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0765, wR _{obs} = 0.2362
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0898, wR _{all} = 0.2505
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	1.278 and -0.770 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)²]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [14]_n

Παράμετρος	Ένωση [14] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₄₇ H ₂₈ Cd ₃ N ₃ O ₁₅
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1211.92
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.5418 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C ₂ /c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 42.4931(1) Å, α = 90.00° b = 18.2364(3) Å, β = 112.986(4)° c = 24.3081(1) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	17341.2(1) Å ³
Z	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	0.928 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	0.955mm ⁻¹
F(000)	4760
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.20 x 0.09 x 0.08 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.093 έως 33.708°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-60 ≤ h ≤ 60, -26 ≤ k ≤ 26, -34 ≤ l ≤ 34
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	26693/19826
R _{int}	0.0543
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	19826 / 0 / 613
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.086
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0543, wR _{obs} = 0.1673
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0680, wR _{all} = 0.1804
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	2.818 and -1.049 e·Å ⁻³

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)²]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [15]_n

Παράμετρος	Ένωση [15] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₂₅ H ₁₈ NdN ₂ O ₈
Μοριακό Βάρος (g/mol)	618.65
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.5418 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	I ₂ /a
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.0005(4) Å, α = 90.00° b = 13.8179(4) Å, β = 97.552(2)° c = 36.3542(1) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	6972.0(3) Å ³
Z	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.179 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	11.685 mm ⁻¹
F(000)	2448
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.426 έως 66.984°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=13, -16<=k<=16, -39<=l<=43
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	23420/6228
R _{int}	0.0521
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6228 / 8 / 325
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.070
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0904, wR _{obs} = 0.2154
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0944, wR _{all} = 0.2232
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	3.192 and -0.534 e·Å ⁻³

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o |, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o² - F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [15@benz]_n, [15@tol]_n

Παράμετρος	Ένωση [15@benz] _n	Ένωση [15@tol] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₂ H ₄₈ Nd ₂ N ₄ O ₁₆	C ₃₂ H ₂₆ NdN ₂ O ₈
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1393.53	710.79
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P 2/c	C2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 37.816 (2) Å, α = 90.00° b = 14.2060(4) Å, β = 98.377(3)° c = 14.0511(3) Å, γ = 90.00°	a = 38.213(5) Å, α = 90.00° b = 14.292(5) Å, β = 96.317(5)° c = 14.023(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	7467.9(3) Å ³	7612(4) Å ³
Z	4	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.239 g/cm ³	1.240 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	10.968 mm ⁻¹	1.407 mm ⁻¹
F(000)	2784	2848
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.05 x 0.02 mm ³	0.05 x 0.03 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.544 έως 66.997°	1.522 έως 26.134°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-45 ≤ h ≤ 44, -12 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	-47 ≤ h ≤ 45, -14 ≤ k ≤ 17, -11 ≤ l ≤ 17
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	49579/13311	14472/7383
R _{int}	0.0438	0.0383
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	13311 / 1 / 757	7383 / 67 / 382
Goodness-of-fit on F ² ^a	0.934	1.083
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.0638, wR _{obs} = 0.1887	R _{obs} = 0.0841, wR _{obs} = 0.1826
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.0978, wR _{all} = 0.2141	R _{all} = 0.0924, wR _{all} = 0.1910
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	2.273 and -1.091 e·Å ⁻³	3.356 and -0.639 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||)/Σ|F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [15@m-xy]n, [15@o-xy]n

Παράμετρος	Ένωση [15@m-xy]n	Ένωση [15@o-xy]n
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₃ H ₂₈ NdN ₂ O ₈	C ₃₃ H ₂₈ NdN ₂ O ₈
Μοριακό Βάρος (g/mol)	724.81	724.81
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo/Cu Kα)	0.71069 Å	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C2/c	C2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 38.405(5) Å, α = 90.00° b = 14.208(5) Å, β = 95.470(5)° c = 14.035(5) Å, γ = 90.00°	a = 38.0772(2) Å, α = 90.00° b = 14.3541(1) Å, β = 96.885(2)° c = 13.9956(3) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	7623(4) Å ³	7594.3(3) Å ³
Z	8	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.263 g/cm ³	1.266 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	1.406 mm ⁻¹	10.804 mm ⁻¹
F(000)	2912	2904
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.02 mm ³	0.05 x 0.03 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.077 έως 26.117°	4.482 to 67.000°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-39<=h<=47, -14<=k<=17, -17<=l<=17	-17<=h<=9, -8<=k<=10, -16<=l<=16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	26068/7473	14433/6763
R _{int}	0.0469	0.0328
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	7473 / 5 / 397	6763 / 12 / 397
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.048	1.077
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0402, wR _{obs} = 0.1097	R _{obs} = 0.0767, wR _{obs} = 0.1758
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0462, wR _{all} = 0.1137	R _{all} = 0.0792, wR _{all} = 0.1801
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	1.125 and -1.014 e·Å ⁻³	2.923 and -0.470 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - F_c|)/Σ|F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ[w(F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης [15@NMP]_n

Παράμετρος	Ένωση [15@NMP] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₃₂ H ₃₀ NdN ₃ O ₈
Μοριακό Βάρος (g/mol)	728.83
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.5418 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	I ₂ /a
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 14.1676(7) Å, α = 90.00° b = 14.2431(6) Å, β = 99.563(4)° c = 36.978 (2) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å ³)	7358.2(5) Å ³
Z	8
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.316 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	11.160 mm ⁻¹
F(000)	2936
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.01 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	4.433 to 72.624°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=17, -16<=k<=17, -44<=l<=40
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	14700/6809
R _{int}	0.0509
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	96%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6809 / 6 / 397
Goodness-of-fit on F ² ^α	1.051
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.1038, wR _{obs} = 0.2495
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.1097, wR _{all} = 0.2596
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å ⁻³)	4.572 and -0.715 e·Å ⁻³

^α GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)²]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I> 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o|-|F_c|)/Σ|F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)²]/Σ[w(F_o²)]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max(F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-17: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [Tb-16]_n, [Gd -16]_n

Παράμετρος	Ένωση [16-Tb] _n	Ένωση [16-Gd] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₀ H ₅₁ Tb ₂ N ₈ O ₂₀	C ₅₇ H ₄₅ Gd ₂ N ₇ O ₁₉
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1521.95	1446.50
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P-1	P-1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.6758(4) Å, α = 74.328(3)° b = 18.9259(7) Å, β = 87.882(2)° c = 22.4360(6) Å, γ = 87.404(3)°	a = 10.7171(1) Å, α = 74.346(2)° b = 18.9528(5) Å, β = 87.766(3)° c = 22.4699(5) Å, γ = 87.229(3)°
Όγκος (Å ³)	4358.7(3) Å ³	4388.0(2) Å ³
Z	2	2
ρ _{calcd} (g/cm ³)	1.160 g/cm ³	1.095 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	8.364 mm ⁻¹	10.125 mm ⁻¹
F(000)	1514	1432
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.04 x 0.03 x 0.01 mm ³	0.07 x 0.05 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.571 έως 66.997°	3.565 έως 66.999°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 25	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 26
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	30839/15556	30496/15642
R _{int}	0.0407	0.0528
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	100%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	15556 / 2 / 811	15642 / 6 / 766
Goodness-of-fit on F ² ^a	1.084	1.079
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β,γ}	R _{obs} = 0.0842, wR _{obs} = 0.2319	R _{obs} = 0.0925, wR _{obs} = 0.2505
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β,δ}	R _{all} = 0.0951, wR _{all} = 0.2457	R _{all} = 0.1084, wR _{all} = 0.2649
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	3.979 and -1.224 e·Å ⁻³	3.392 and -1.817 e·Å ⁻³

^a GOF = [Σ[w(F_o² - F_c²)]/(n-p)]^{1/2} όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = 100Σ(|F_o - |F_c||) / Σ |F_o|, ^δ wR2 = 100[Σ[w(F_o²-F_c²)² / Σ [w (F_o²)²]]^{1/2}, w = 1/σ²(F_o²) + [(ap)² + bP] όπου P = [max (F_o², 0) + 2F_c²]/3

Πίνακας 2.4-18: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων [Eu-16]_n, [Y-16]_n

Παράμετρος	Ένωση [16-Eu] _n	Ένωση [16-Y] _n
Εμπειρικός Τύπος	C ₆₃ H ₅₇ Eu ₂ N ₉ O ₂₂	C ₅₇ H ₄₅ Y ₂ N ₇ O ₁₉
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1596.12	1309.82
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P-1	P-1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.7041(1) Å, α = 74.265(3)°	a = 10.6123(1) Å, α = 74.604(4)°
	b = 18.9588(6) Å, β = 87.891(1)°	b = 18.8675(4) Å, β = 87.557(4)°
	c = 22.4488(7) Å, γ = 87.528(3)°	c = 22.4668(7) Å, γ = 86.819(4)°
Όγκος (Å ³)	4379.4(3) Å ³	4328.5(4) Å ³
Z	2	2
ρ_{calcd} (g/cm ³)	1.210 g/cm ³	1.005 g/cm ³
Συντελεστής Απορρόφησης (mm ⁻¹)	10.684 mm ⁻¹	2.252 mm ⁻¹
F(000)	1600	1332
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.01 mm ³	0.05 x 0.04 x 0.02 mm ³
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.569 έως 66.996°	3.564 έως 66.998°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12 ≤ h ≤ 11, -22 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 24
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	30659/15630	29465/15445
R _{int}	0.0389	0.0510
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	100%	100%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	15630 / 0 / 865	15445 / 2 / 766
Goodness-of-fit on F ^{2 a}	1.307	1.282
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] ^{β, γ}	R _{obs} = 0.1168, wR _{obs} = 0.3079	R _{obs} = 0.1228, wR _{obs} = 0.3178
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) ^{β, δ}	R _{all} = 0.1266, wR _{all} = 0.3176	R _{all} = 0.1381, wR _{all} = 0.3407
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης	3.366 and -0.622 e·Å ⁻³	4.168 and -0.706 e·Å ⁻³

^a GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$ όπου n και p σταθερές, ^β I > 2σ(I), ^γ R1 = $100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$, ^δ wR2 = $100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)]]^{1/2}$, w = $1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου P = $[\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν νέα MOFs, με τη χρήση πολυτοπικών υποκαταστατών όπως το ισονικωτικό οξύ (**HINA**), 3,5-πυριδυλο-δικαρβοξυλικό οξύ (**H₂pdc**), (4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ) (**HINIB**), (5-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ) (**H₂PEIP**), ((4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ) (**H₂2-PEIP**), (5-(4-καρβοξυ-διφαινυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ)) (**H₃CBIP**) και (5,5-(4,4-δικαρβοξυ-διφαινυλοϋλαμινο)διΐσοφθαλικό οξύ) (**H₄DPAMP**). Οι σημαντικότεροι συνθετικοί στόχοι της παρούσας εργασίας ήταν (α) η μελέτη της χημείας ένταξης πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών και (β) η απομόνωση νέων υλικών με πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά, ενδιαφέρουσες ροφητικές, μαγνητικές και φωτοφυσικές ιδιότητες και ικανότητα να υφίστανται στοχευμένες δομικές τροποποιήσεις μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους τους. Ο σημαντικότερος στόχος ήταν η απομόνωση μικροπορώδων MOFs με σχετικά μεγάλη πορώδη επιφάνεια και ικανότητα προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν είτε οικονομικά προσιτοί, εμπορικά διαθέσιμοι υποκαταστάτες ή υποκαταστάτες που συντέθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης με σχετικά απλές συνθετικές πορείες σε υψηλή απόδοση και για το λόγο αυτό κρίθηκαν ιδανικοί για τη σύνθεση MOFs με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές. Ο όρος «MOFs», όπως έχει σημειωθεί και στο εισαγωγικό μέρος της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιείται για την περιγραφή δισ- και τρις-διάστατων δομών, οι οποίες αποτελούνται από το μέταλλο και τους υποκαταστάτες που συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας δισ- ή τρις-διάστατα δίκτυα είτε μέσω δεσμών ένταξης μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη, είτε μέσω υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως για παράδειγμα μέσω δεσμών υδρογόνου.

Η βασική συνθετική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νέων MOFs, περιλαμβάνει προσθήκη άλατος ενός μεταλλοϊόντος στο μίγμα της αντίδρασης που περιέχει τους υποκαταστάτες. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν κυρίως πυριδυλο καρβοξυλικοί υποκαταστάτες οι οποίοι διαθέτουν τόσο άτομα αζώτου όσο και άτομα οξυγόνου από όπου μπορούν να ενταχθούν με τα μέταλλα και ακολούθως να πολυμεριστούν.

Συγκεκριμένα, το πυριδινικό άτομο N και οι καρβοξυλομάδες έχουν την ικανότητα να εντάσσονται με πληθώρα μεταλλοϊόντων οδηγώντας σε εκτεταμένα πλέγματα. Μάλιστα, η/οι καρβοξυλική/ες ομάδα/ες που διαθέτουν βοηθά/ούν πολλές φορές στην ισοστάθμιση του θετικού φορτίου που προέρχεται από τα μεταλλοϊόντα των ενώσεων οδηγώντας έτσι σε ουδέτερα πλέγματα.

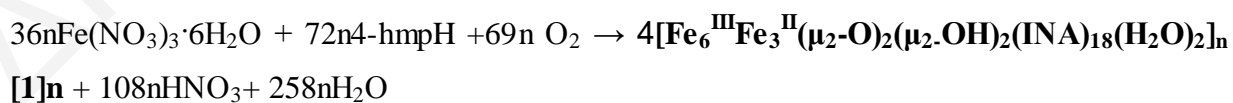
Οι πηγές των μεταλλοϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς για την πραγματοποίηση αυτών των αντιδράσεων είναι οι παρακάτω: Νιτρικό κάδμιο (II) $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό κάδμιο (II) $\{[\text{Cd}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, γλωριούχο κάδμιο $\{[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό μαγγάνιο (II) $\{[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικό κοβάλτιο (II) $\{[\text{Co}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό κοβάλτιο (II) $\{[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, οξικός ψευδάργυρος (II) $\{[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$, οξικός χαλκός (II) $\{[\text{Cu}(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικός χαλκός (II) $\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικός σίδηρος (III) $\{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό νεοδύμιο (III) $\{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό τέρβιο (III) $\{[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό γαδολίνιο (III) $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό ευρώπιο (III) $\{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, νιτρικό ύτριο (III) $\{[\text{Y}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$.

Σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση των ενώσεων αποτελεί η επιλογή του διαλύτη. Στις περισσότερες αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες DMF και DMA. Ο κυριότερος λόγος επιλογής των πιο πάνω διαλυτών αποτελεί το γεγονός ότι, τόσο τα άλατα των μετάλλων όσο και οι υποκαταστάτες είναι μερικώς ή και πλήρως διαλυτά σε αυτούς και τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών είναι ως επί το πλείστον σχετικά σταθερά. Επίσης, οι συγκεκριμένοι διαλύτες έχουν υψηλό σημείο ζέσεως με αποτέλεσμα να μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών.

Τέλος, μία άλλη συνθετική παράμετρος αποτελεί η επιλογή των συνθηκών θερμοκρασίας / πίεσης που χρησιμοποιούνται προκειμένου να απομονωθούν οι διάφορες ενώσεις. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε κυρίως η απλή θέρμανση, η οποία περιλαμβάνει τοποθέτηση του μίγματος αντίδρασης σε κλειστά δοχεία και θέρμανσή τους σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου ζέσεως του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Επίσης, σε κάποιες αντιδράσεις, χρησιμοποιήθηκε η διαλυτοθερμική μέθοδος, που περιλαμβάνει τοποθέτηση του μίγματος αντίδρασης σε ερμητικά κλειστά δοχεία (αυτόκλειστα) και θέρμανσή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες από το σημείο ζέσεως του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να προσφερθούν μεγάλες ενέργειες στο μίγμα

αντίδρασης και να σχηματιστούν ενώσεις που δεν μπορούν να συντεθούν υπό ήπιες συνθήκες. Επίσης, κατά την ψύξη του μίγματος αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου μετά το πέρας της αντίδρασης, σχηματίζονται συχνά μονοκρυστάλλοι από τα προϊόντα της αντίδρασης. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι, η απομόνωση νέων ενώσεων MOFs που έχουν ενταγμένους υποκαταστάτες βάσεις Schiff πραγματοποιήθηκε με αντιδράσεις «ενός βήματος» (one-pot reaction) που περιλαμβάνουν τον *in situ* σχηματισμό του υποκαταστάτη με αντίδραση συμπύκνωσης. Σε αυτές τις αντιδράσεις «ενός βήματος» οι ενώσεις απομονώνονται χωρίς να απαιτείται η προηγούμενη απομόνωση / καθαρισμός του υποκαταστάτη. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποδείχτηκε πολύ αποτελεσματική στη συγκεκριμένη εργασία ίσως γιατί οδηγεί σε αύξηση του χρόνου κρυστάλλωσης και τελικά σε καλύτερης ποιότητας μονοκρυστάλλους. Γενικά, οι αντιδράσεις σύνθεσης MOFs είναι συνήθως ιδιαίτερα ευαίσθητες σε ακόμη και πολύ μικρές τροποποιήσεις, όπως για παράδειγμα τη σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων, ή και τον *in-situ* σχηματισμό του υποκαταστάτη. Αυτές οι μικρές τροποποιήσεις μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφοροποιήσεις όσον αφορά το τελικό προϊόν της αντίδρασης και συγκεκριμένα επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης, την ποιότητα των κρυστάλλων ή ακόμη την ταυτότητα του προϊόντος. Στη συνέχεια, ακολουθεί μία σύντομη συζήτηση για τη σύνθεση καθεμιάς ένωσης.

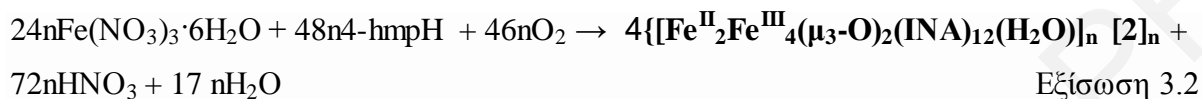
Η ένωση $[\text{Fe}_9(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{INA})_{18}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ $[\mathbf{1}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με 4-hmpH σε αναλογία 1:7 σε διαλύτη DMF/ H_2O στους 87°C , η οποία οδήγησε στην απομόνωση σκούρων καφέ κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{1}]_n$ σε απόδοση 46% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία εννιαπυρηνική υπομονάδα ιόντων Fe^{n+} ($n=+2, +3$). Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{1}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



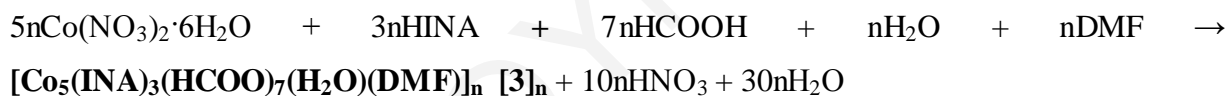
Εξίσωση 3.1

Η ένωση $\{[\text{Fe}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{INA})_{12}(\text{H}_2\text{O})]_n$ $[\mathbf{2}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με 4-hmpH σε αναλογία 1:7 σε διαλύτη DMF στους 120°C , η οποία οδήγησε στην απομόνωση καφέ κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{2}]_n$ σε απόδοση 40% ως προς το μέταλλο.

Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία εξαπυρηνική υπομονάδα ιόντων Fe^{n+} ($n=+2, +3$). Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{2}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Η ένωση $[\text{Co}_5(\text{INA})_3(\text{HCOO})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_n [\mathbf{3}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με HINA και HCOOH σε αναλογία 1:1.2:8 σε διαλύτη DMF στους 100°C , η οποία οδήγησε στην απομόνωση ροζ κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{3}]_n$ σε απόδοση 55% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από ένα πενταπυρηνικό σύμπλοκο ιόντων Co^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{3}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



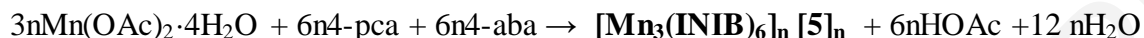
Εξίσωση 3.3

Η ένωση $[\text{Cu}_6(\text{pdc})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3]_n [\mathbf{4}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ με H_2pdc σε αναλογία 1.43:1 σε διαλύτη DMF στους 100°C , η οποία οδήγησε στην απομόνωση πράσινων κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{4}]_n$ σε απόδοση 65% ως προς τον υποκαταστάτη. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία εξαπυρηνική πλειάδα ιόντων Cu^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{4}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Η ένωση $[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6]_n [\mathbf{5}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CMe})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}/4\text{-pca}/4\text{-aba}$ σε αναλογία 1:2:2 σε διαλύτη DMF στους 100°C , η οποία οδήγησε στην απομόνωση κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{5}]_n$ σε απόδοση 65% ως προς το

μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία τριπυρηνική πλειάδα ιόντων Mn^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό της ένωσης **[5]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



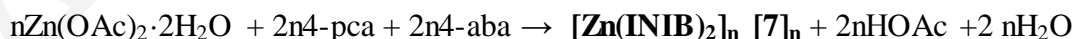
Εξίσωση 3.5

Η ένωση **[Co₃(INIB)₆]_n [6]_n** συντέθηκε από την αντίδραση του $[Co(O_2CMe)_2] \cdot 4H_2O/4-pca/4-aba$ σε αναλογία 1:2:2 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση κόκκινων κρυστάλλων της ένωσης **[6]_n** σε απόδοση 60% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία τριπυρηνική πλειάδα ιόντων Co^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **[6]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.6

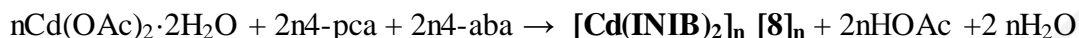
Η ένωση **[Zn(INIB)₂]_n [7]_n** συντέθηκε από την αντίδραση του $[Zn(O_2CMe)_2] \cdot 2H_2O/4-pca/4-aba$ σε αναλογία 1:2:2 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης **[7]_n** σε απόδοση 72% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο ιόντος Zn^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **[7]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.7

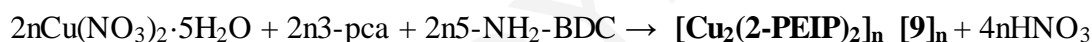
Η ένωση **[Cd(INIB)₂]_n [8]_n** συντέθηκε από την αντίδραση του $[Cd(O_2CMe)_2] \cdot 2H_2O/4-pca/4-aba$ σε αναλογία 1:2:2 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης **[8]_n** σε απόδοση 65% ως προς το μέταλλο.

Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο ιόντος Cd^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{8}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.8

Η ένωση $[\text{Cu}_2(\mathbf{2-PEIP})_2]_n [\mathbf{9}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ /3-pca/5-NH₂-BDC σε αναλογία 1:1.5:1.5 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση πράσινων κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{9}]_n$ σε απόδοση 70% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία διπυρηνική πλειάδα ιόντων Cu^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{9}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.9

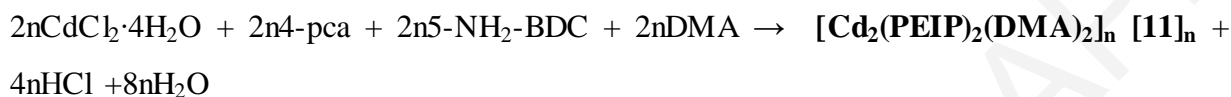
Η ένωση $[\text{Cd}_3(\mathbf{2-PEIP})_2(\text{Cl})_2(\text{DMA})_2]_n [\mathbf{10}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /3-pca/5-NH₂-BDC σε αναλογία 1:1.5:1.5 σε διαλύτη DMA στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση υποκίτρινων κρυστάλλων της ένωσης $[\mathbf{10}]_n$ σε απόδοση 47% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία τριπυρηνική πλειάδα ιόντων Cd^{2+} . Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[\mathbf{10}]_n$ περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.10

Η ένωση $[\text{Cd}_2(\mathbf{PEIP})_2(\text{DMA})_2]_n [\mathbf{11}]_n$ συντέθηκε από την αντίδραση του $[\text{CdCl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /4-pca/5-NH₂-BDC σε αναλογία 1:1.5:1.5 σε διαλύτη DMA στους 100°C, η

οποία οδήγησε στην απομόνωση υποκίτρινων κρυστάλλων της ένωσης **[11]_n** σε απόδοση 69% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα είναι ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του καδμίου το οποίο αποτελείται από δύο συμμετρικά ιόντα καδμίου με αριθμό οξείδωσης +2. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **[11]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



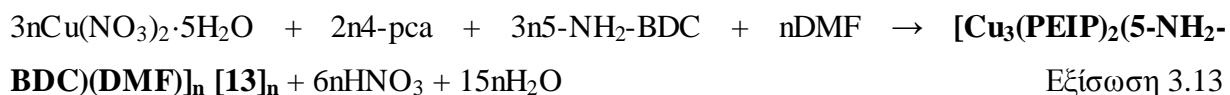
Εξίσωση 3.11

Η ένωση **[Cu(PEIP)(Bimb)₂]_n** **[12]_n** συντέθηκε από την αντίδραση του **[Cu(OAc)₂·H₂O]** και των υποκαταστατών H₂PEIP/Bimb σε αναλογία 1:1.2:3 σε μίγμα διαλυτών DMF/EtOH 5:5 στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση πράσινων κρυστάλλων της ένωσης **[12]_n** σε απόδοση 69% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα είναι ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του χαλκού με αριθμό οξείδωσης +2. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **[12]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.12

Η ένωση **[Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)_n]** **[13]_n** συντέθηκε από την αντίδραση του **Cu(NO₃)₂·5H₂O/4-pca/5-NH₂-BDC** σε αναλογία 1:1.3:1.3 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση πράσινων κρυστάλλων της ένωσης **[13]_n** σε απόδοση 70% ως προς το μέταλλο. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από δύο διμερείς μονάδες χαλκού **[Cu₂(COO)₄]**. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης **[13]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:

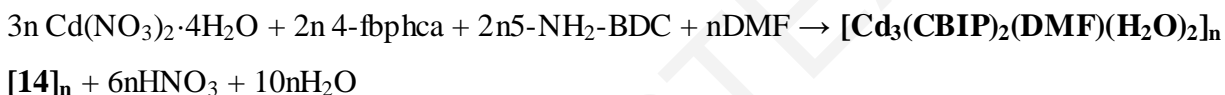


Εξίσωση 3.13

Η ένωση **[13']_n** συντέθηκε από την αντίδραση του **Cu(NO₃)₂·5H₂O** με τον υποκαταστάτη H₂PIP σε αναλογία 1:1.2 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην

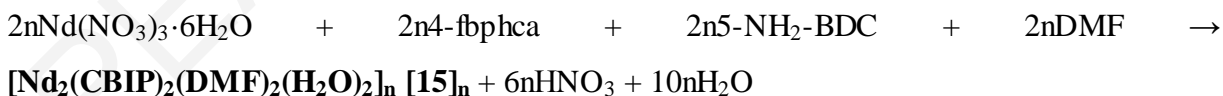
καταβύθιση πολυκρυσταλλικής σκόνης και η οποία μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ σε σκόνη και φασματοσκοπία υπερύθρου και διαπιστώθηκε ότι, είναι ισοδομική με την ένωση [13]_n.

Η ένωση [Cd₃(CBIP)₂(DMF)(H₂O)₂]_n [14]_n συντέθηκε από την αντίδραση του Cd(NO₃)₂·4H₂O/4-fbphca /5-NH₂-BDC σε αναλογία 1:1.4:1.4 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης [14]_n σε απόδοση 70% ως προς τον υποκαταστάτη. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία τριτοταγή υπομονάδα ιόντων Cd²⁺. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό της ένωσης [14]_n περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Εξίσωση 3.14

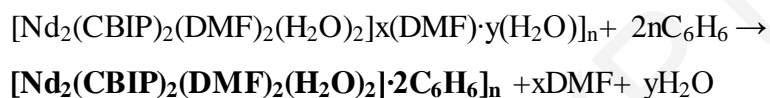
Η ένωση [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n συντέθηκε από την αντίδραση του Nd(NO₃)₃·6H₂O/4-fbphca /5-NH₂-BDC σε αναλογία 1:1.8:1.8 σε διαλύτη DMF στους 100°C, η οποία οδήγησε στην απομόνωση κίτρινων κρυστάλλων της ένωσης [15]_n σε απόδοση 75% ως προς τον υποκαταστάτη. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από μία δευτεροταγή υπομονάδα ιόντων Nd³⁺. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης [15]_n περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



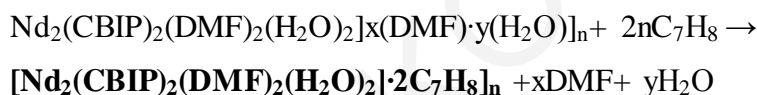
Εξίσωση 3.15

Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [15]_n και τη διαπίστωση ότι είναι ουδέτερη διαθέτοντας μεγάλο κενό χώρο στους πόρους, αποφασίστηκε η πραγματοποίηση αντιδράσεων με διάφορα οργανικά μόρια με στόχο την εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων από τους πόρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, στοχεύσαμε στην ανταλλαγή των μορίων πλέγματος DMF/H₂O με διάφορους ογκώδεις οργανικούς διαλύτες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο και

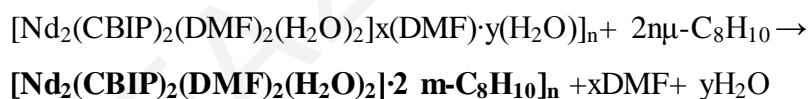
ξυλόλιο. Συγκεκριμένα, σε κρυστάλλους της ένωσης $[15]_n$ προστέθηκε βενζόλιο (5ml) και το μίγμα θερμάνθηκε για 72 ώρες στους 100°C . Επίλυση της κρυσταλλικής δομής των μονοκρυστάλλων μετά το πέρας της αντίδρασης ανταλλαγής έδειξε ότι στους πόρους της ένωσης υπήρχαν δύο μόρια βενζολίου, $[[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{benz}]_n$ $[15@ \text{benz}]_n$. Αντίστοιχα, η αντίδραση ανταλλαγής της ένωση $[15]_n$ με τολουόλιο (5ml) είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των διαλυτών πλέγματος της ένωσης από δύο μόρια τολουολίου που βρίσκονται στους πόρους της ένωσης $[[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{tol}]_n$ $[15@ \text{tol}]_n$. Παρόμοια, αντιδράσεις ανταλλαγής της ένωσης $[15]_n$ με ξυλόλιο (m-ξυλόλιο, ο-ξυλόλιο) (5mL) είχαν ως αποτέλεσμα την προσθήκη των μορίων αυτών στους πόρους και την απομόνωση των ενώσεων $[[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{m-xy}]_n$ $[15@ \text{m-xy}]_n$ και $[[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2 \text{o-xy}]_n$ $[15@ \text{o-xy}]_n$. Οι αντιδράσεις που οδήγησαν στην απομόνωση των προϊόντων ανταλλαγής είναι οι εξής:



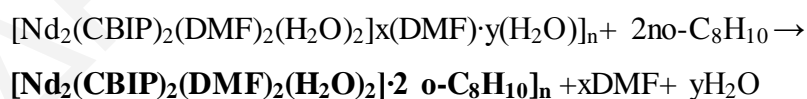
Εξίσωση 3.16



Εξίσωση 3.17



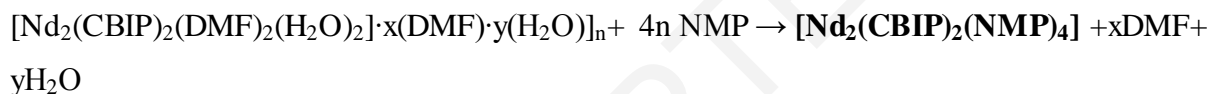
Εξίσωση 3.18



Εξίσωση 3.19

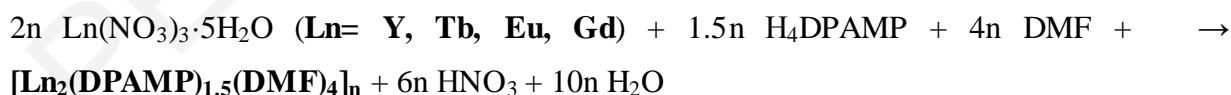
Λόγω του ότι στη νέα ένωση $[15]_n$ που απομονώθηκε υπάρχουν τερματικά μόρια διαλύτη, τα οποία είναι ασθενώς ενταγμένα με τα μεταλλοϊόντα, θεωρήθηκε ότι αυτά θα μπορούσαν να απομακρυνθούν υπό ήπιες συνθήκες μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους

της. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση ετερογενείς αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους με διάφορα οργανικά μόρια. Παρόλο που πραγματοποιήθηκε μία πληθώρα τέτοιων αντιδράσεων με τη χρήση διάφορων οργανικών μορίων, εντούτοις κρυσταλλογραφικά έγινε εφικτή η επίλυση μόνο μίας δομής που περιλαμβάνει την ανταλλαγή των τερματικών μορίων διαλύτη DMF και H₂O με διαλύτη NMP. Στις υπόλοιπες αντιδράσεις ανταλλαγής οι μονοκρυστάλλοι που προέκυπταν μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων ήταν χαμηλής ποιότητας και για τον λόγο αυτό δεν είχε γίνει εφικτός ο προσδιορισμός των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Έτσι λοιπόν, προσθήκη NMP (5mL) στην ένωση **[15]_n** είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των τερματικών μορίων διαλύτη από NMP και την απομόνωση της ένωσης **[[Nd₂(CBIP)₂(NMP)₄]_n [15@NMP]_n** σύμφωνα με την αντίδραση:



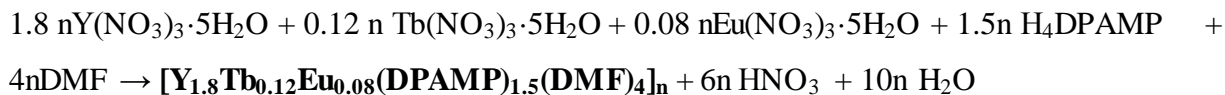
Εξίσωση 3.20

Οι ενώσεις **[Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n [16]_n-[19]_n, προέκυψαν από την αντίδραση Ln(NO₃)₃·5H₂O (Ln= Y, Tb, Eu, Gd) με τον υποκαταστάτη H₄DPAMP σε αναλογία 1:1, παρουσία HNO₃ σε μίγμα DMF/H₂O 2:0.5 στους 100°C. Η απόδοση των αντιδράσεων αυτών ήταν 60 – 74% ως προς τον υποκαταστάτη. Πρόκειται για ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης όπου η ανόργανη δευτεροταγής υπομονάδα αποτελείται από ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ln³⁺. Η στοιχειομετρική αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό των ενώσεων **[16]_n-[20]_n** περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:**



Εξίσωση 3.21

Τέλος, λόγω της ικανότητας των υλικών αυτών να παρουσιάζουν ιδιότητες φωταύγειας έγινε περαιτέρω προσπάθεια για απομόνωση ενός υλικού με ικανότητα εκπομπής λευκού φωτός. Αυτό έγινε εφικτό, με την μίξη των λανθανιδικών ιόντων Tb, Eu και Y που εκπέμπουν πράσινο, κόκκινο και μπλε φως, αντίστοιχα, σε καθορισμένη στοιχειομετρική αναλογία στην ένωση **[Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n** (Ln = 90 % Y, 6 % Tb, 4% Eu).



Εξίσωση 3.22

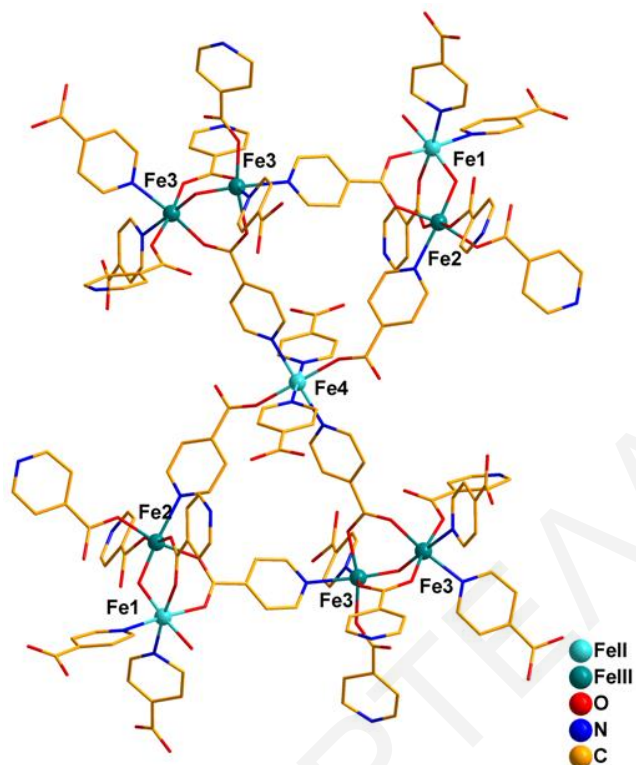
3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων που βασίζονται σε εμπορικά διαθέσιμους πυριδυλο-καρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Το πρώτο υποκεφάλαιο περιλαμβάνει τον χαρακτηρισμό νέων MOFs που βασίζονται σε εμπορικά διαθέσιμους πυριδυλο-καρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Παρότι έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία πληθώρα ενώσεων μεταλλοϊόντων μετάπτωσης με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες, εξακολουθεί να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση τους στη σύνθεση νέων MOFs λόγω της ικανότητάς τους να γεφυρώνουν με διάφορους τρόπους τα μεταλλοϊόντα, οδηγώντας έτσι σε ποικιλία ενώσεων με διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά.

3.2.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης [1]_n

3.2.1.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [1]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [1]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[Fe_9(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_2(INA)_{18}(H_2O)_2]_n$, το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα I_2/m . Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι μία εννιαπυρηνική πλειάδα του σιδήρου, στην οποία τρία ιόντα βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 2+ (2xFe1, Fe4) και τα υπόλοιπα έξι στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ ((2xFe2, 4xFe3). Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS (Πίνακας 3.2-1), τα μήκη δεσμών (Πίνακας 3.2-2) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων. (Σχήμα 3.2-1)



Σχήμα 3.2-1: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [1]_n.

Πίνακας 3.2-1: Αποτελέσματα BVS Fe για την ένωση [1]_n

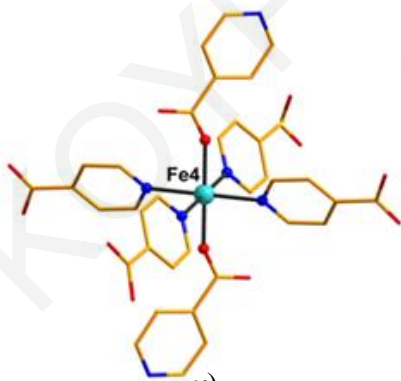
	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	<u>2.162</u>	2.355
Fe2	2.870	<u>3.088</u>
Fe3	2.818	<u>3.055</u>
Fe4	<u>1.966</u>	2.177

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

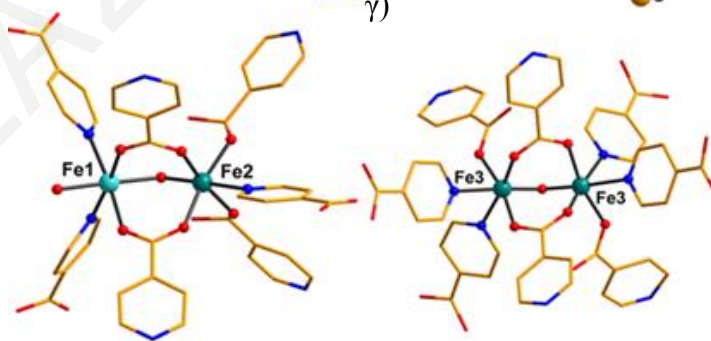
Η επαναλαμβανόμενη μονάδα μπορεί να χαρακτηριστεί ότι αποτελείται από τρία είδη υπομονάδων: (i) ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{INA})_6]^{4-}$, το οποίο αποτελείται από ένα εξαενταγμένο ιόν Fe^{2+} που ενώνεται με δύο άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο μονοδοντικές COO^- ομάδες δύο διαφορετικών INA^- υποκαταστατών και τέσσερα άτομα N από τέσσερις επιπλέον INA^- υποκαταστάτες (Σχήμα 3.2-2α), (ii) μία διπυρηνική υπομονάδα (SBU) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\mu_2\text{-OH})]^{3+}$ (Fe1-Fe2) όπου κάθε ιόν Fe^{n+} διευθετείται σε οκταεδρική

τοπολογία. Συγκεκριμένα, τα δύο μεταλλοϊόντα ενώνονται μεταξύ τους μέσω μίας μ_2 -OH γέφυρας και δύο $\eta^1 \eta^1 : \mu_2^-$ COO⁻ ομάδων δύο διαφορετικών INA⁻ υποκαταστατών οι οποίες γεφυρώνουν με τον συνηθισμένο *syn, syn* τρόπο. Η σφαίρα ένταξης του Fe1 συμπληρώνεται από δύο πυριδινικά άτομα N δύο επιπλέον INA⁻ υποκαταστατών κι ένα τερματικό μόριο νερού, ενώ η σφαίρα ένταξης του Fe2 συμπληρώνεται από ένα πυριδινικό N και 2 καρβοξυλικά οξυγόνα, τριών διαφορετικών INA⁻ υποκαταστατών. Η απόσταση Fe^{II}⋯Fe είναι 3.42 Å. (Σχήμα 3.2-2β) (iii) μία δεύτερη διπυρηνική υπομονάδα (SBU) [Fe^{III}₂(μ₂-O)]⁴⁺ (Fe3-Fe3) όπου κάθε ιόν Fe³⁺ και πάλι διευθετείται σε οκταεδρική τοπολογία. Σε αυτήν την υπομονάδα τα δύο μεταλλοϊόντα ενώνονται μεταξύ τους μέσω μίας μ_2 -O²⁻ γέφυρας και δύο $\eta^1 \eta^1 : \mu_2^-$ COO⁻ ομάδων, που γεφυρώνουν τα δύο ιόντα Fe³⁺ με το συνηθισμένο *syn, syn* τρόπο, δύο διαφορετικών INA⁻ υποκαταστατών. Η σφαίρα ένταξης κάθε Fe3 συμπληρώνεται από δύο πυριδινικά N και ένα καρβοξυλικό οξυγόνο, τριών διαφορετικών INA⁻ υποκαταστατών. Η απόσταση Fe^{III}⋯Fe είναι 3.14 Å. (Σχήμα 3.2-2γ)

α)

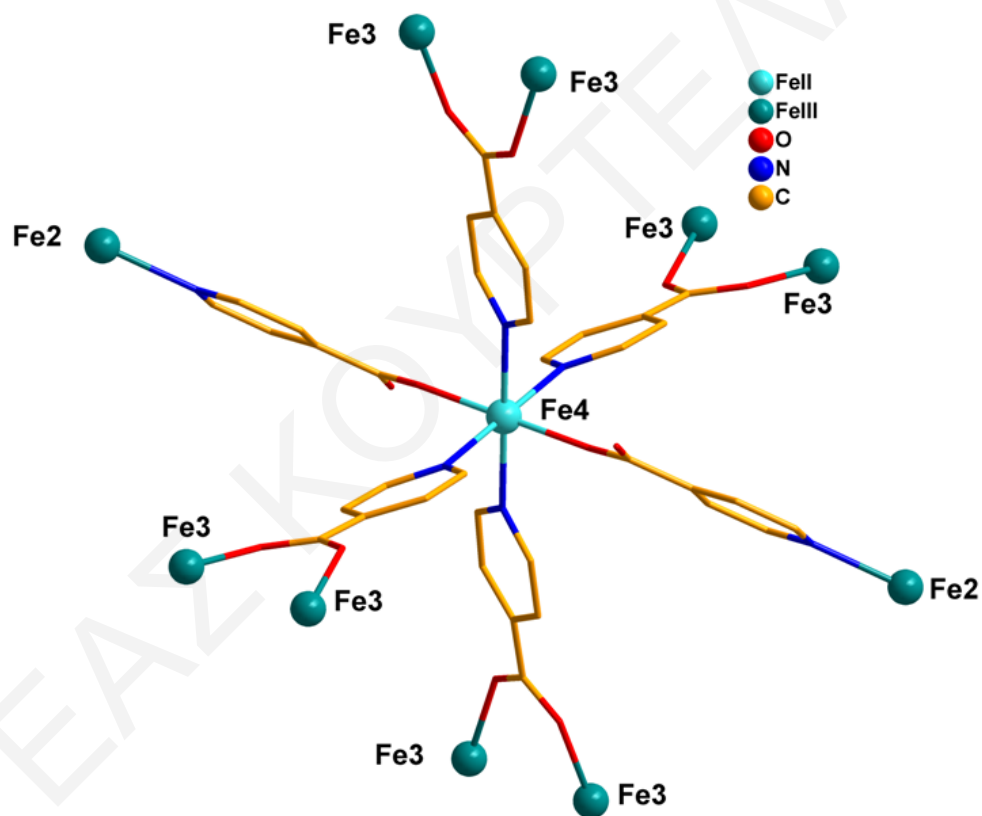


β)



Σχήμα 3.2-2: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής α) του μονοπυρηνικού συμπλόκου [Fe(INA)₆] (Fe4), β) της διμερούς υπομονάδας [Fe^{II}Fe^{III}(μ₂-OH)]³⁺ (Fe1-Fe2) και γ) της διμερούς υπομονάδας [Fe^{III}₂(μ₂-O)]⁴⁺ (Fe3-Fe3).

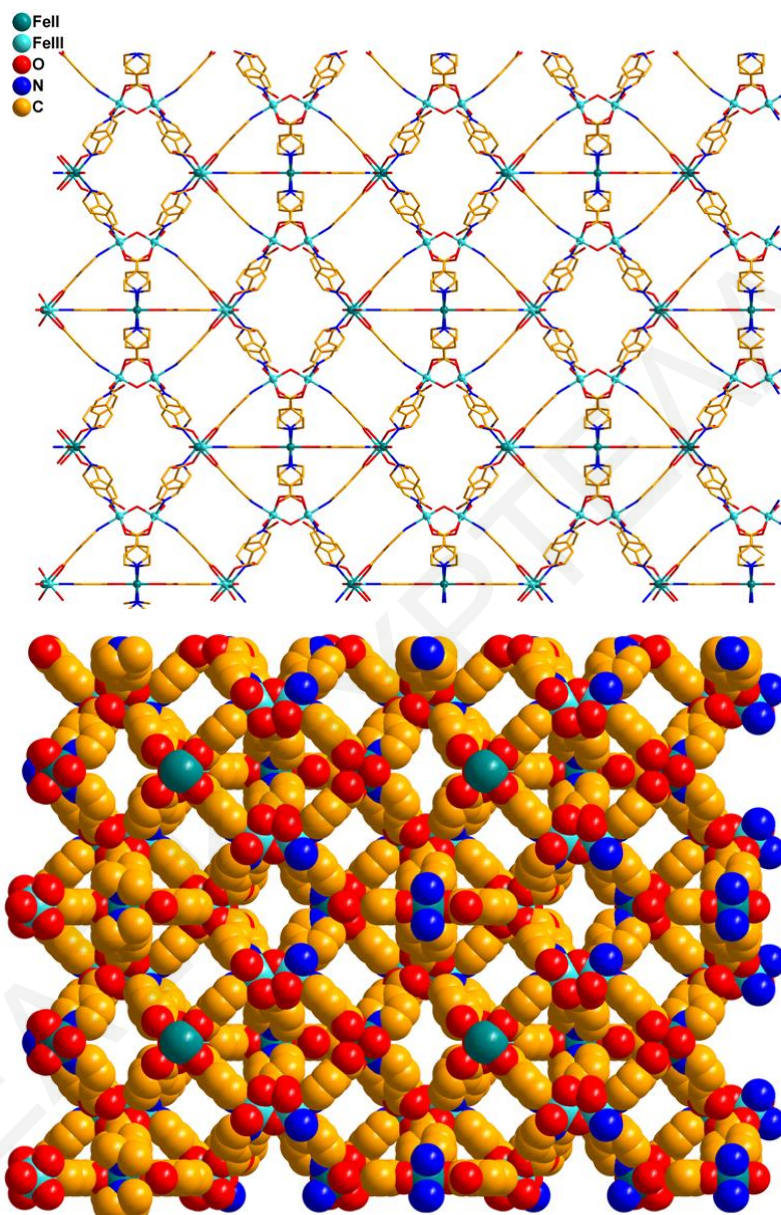
Ο βαθμός πρωτονίωσης των υποκαταστατών και ειδικότερα η πλήρης αποπρωτονίωση των COO^- ομάδων προσδιορίστηκε από τα μήκη δεσμών (O-Fe^{n+} και C-O), υπολογισμούς BVS και την ισοστάθμιση φορτίων στην ένωση. Οι υπομονάδες της εννεααυρηνικής επαναλαμβανόμενης μονάδας ενώνονται μεταξύ τους ως εξής: οι τέσσερις ισημερινοί υποκαταστάτες που ενώνονται με τον Fe4 με άτομα αζώτου γεφυρώνουν τέσσερα ζεύγη Fe3-Fe3 μέσω των καρβοξυλομάδων τους, ενώ οι δύο αξονικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι ενωμένοι με το Fe4 από τις καρβοξυλομάδες, ενώνονται με το Fe2 μέσω των αζώτων τους. (Σχήμα 3.2-3)



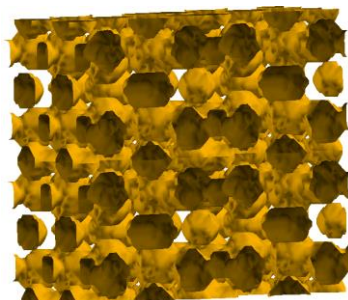
Σχήμα 3.2.3: Η ένωση των υπομονάδων μεταξύ τους.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των INA^- υποκαταστατών οδηγώντας στον σχηματισμό μίας αισθητικά όμορφης τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-4. Οι πόροι φιλοξενούν μόρια διαλυτών H_2O και DMF . Επιπλέον, οι πόροι μεταξύ τους σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα. (Σχήμα 3.2-5) Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων

βρέθηκε να είναι $\sim 6.2 \text{ \AA}$ και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο 46.3% (9101 \AA^3) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.2-4: Αναπαραστάσεις της τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[1]_n$ σε μορφή wireframes (πάνω) και space-filling κάτω.



Σχήμα 3.2-5: Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης. (οι πόροι της ένωσης που αναπαριστώνται με κίτρινο χρώμα).

Η συγκεκριμένη εννιαπυρηνική μονάδα $M_9(HINA)_{18}$ (M =Μέταλλο) έχει αναφερθεί ξανά άλλες δύο φορές στη βιβλιογραφία, στη χημεία του νικελίου και του κοβαλτίου.^[75] Οι ενώσεις αυτές είναι ομοσθενείς και αποτελούνται μόνο από ιόντα M^{2+} , $M = Co, Ni$. Συνεπώς, η συγκεκριμένη ένωση που περιλαμβάνει ιόντα σιδήρου σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις (είναι ένωση μεικτού σθένους) δεν έχει αναφερθεί ξανά. Συνεπώς, πέραν του ότι αποτελεί μία νέα δομή ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μελέτη των ιδιοτήτων της.

Πίνακας 3.2-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[1]_n$

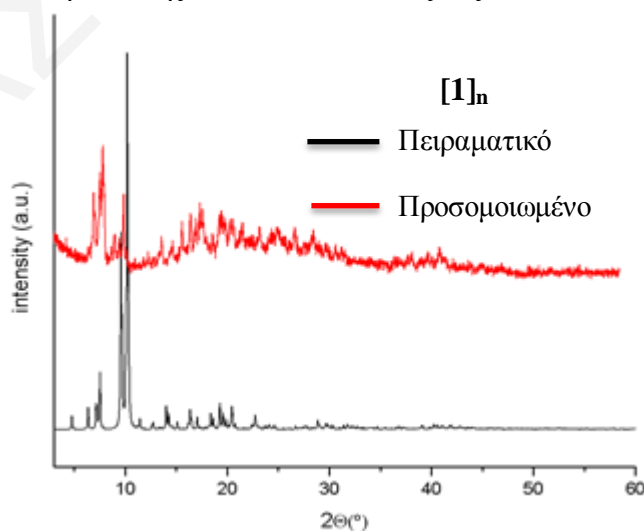
<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση $[1]_n$</i>	
Fe1-O1	2.027(5)
Fe1-O13	2.104(5)
Fe1-O5	2.125(4)
Fe1-N1	2.177(4)
Fe2-O1	1.908(4)
Fe2-O7	2.004(4)
Fe2-O6	2.006(3)
Fe2-N3	1.794(2)
Fe3-O2	1.794(2)
Fe3-O3	1.986(3)
Fe3-O10	2.053(3)
Fe3-O9	2.059(3)

Fe3-N4		2.148(4)	
Fe3-N2		2.237(4)	
Fe4-O12		2.079(4)	
Fe4-N5		2.230(4)	
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [1]_n</i>			
O1-Fe1-O13	174.6(2)	O5-Fe1-N1	87.3(2)
O1-Fe1-O5	92.1(2)	N1-Fe1-N1	93.4(3)
O13-Fe1-O5	84.1(2)	O1-Fe2-O7	97.6(2)
O5-Fe1-O5	91.3(2)	O7-Fe2-O7	88.3(2)
O1-Fe1-N1	94.3(2)	O1-Fe2-O6	94.9(2)
O13-Fe1-N1	89.4(2)	O7-Fe2-O6	88.9(2)
O5-Fe1-N1	173.5(2)	O7-Fe2-O6	167.4(2)
O5-Fe1-N1	87.3(2)	O6-Fe2-O6	91.2(2)
O1-Fe2-N3	175.2(2)	O6-Fe2-N3	81.7(2)
O7-Fe2-N3	85.9(2)	O2-Fe3-O3	99.6(2)
O2-Fe3-O10	94.2(2)	O2-Fe3-O9	98.3(2)
O3-Fe3-O10	165.7(2)	O3-Fe3-O9	92.8(2)
O2-Fe3-N4	93.3(2)	O10-Fe3-O9	88.3(2)
O3-Fe3-N4	89.4(2)	O10-Fe3-N4	86.5(2)
O9-Fe3-N4	167.6(2)	N4-Fe3-N2	86.4(2)
O2-Fe3-N2	176.0(2)	O12-Fe4-O12	180.00
O3-Fe3-N2	84.3(2)	O12-Fe4-N5	87.3(2)
O10-Fe3-N2	81.8(2)	O9-Fe3-N2	81.7(2)
N5-Fe4-N5	87.7(2)	N5-Fe4-N5	180.00
O12-Fe4-N5	92.7(2)	N5-Fe4-N5	92.3(2)

3.2.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [1]_n

Η τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λαμβανόταν σε κάθε περίπτωση με το θεωρητικά αναμενόμενο, με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Σημειώνεται ότι, το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα προκύπτει από το αρχείο κρυσταλλογραφικών πληροφοριών (cif file) της ένωσης με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού (π.χ. με το πρόγραμμα MERCURY). Έτσι, μετά από τη σύγκριση του πειραματικού με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα διαπιστώνεται αν το πολυκρυσταλλικό δείγμα που απομονώνεται αντιστοιχεί στην ίδια ένωση με το μονοκρύσταλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή, ενώ προκύπτουν και συμπεράσματα για διατήρηση της κρυσταλλικότητας και την καθαρότητα του δείγματος.

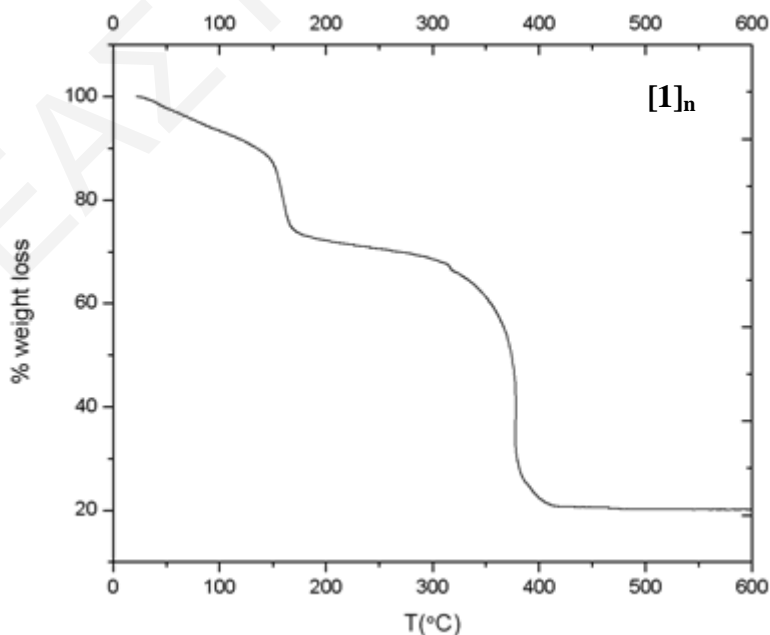
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.2-6 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.2-6: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [1]_n.

3.2.1.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[1]_n$

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης πέρα από την παροχή πολύτιμων πληροφοριών για τη θερμική σταθερότητα των ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία και για την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανόν να υπάρχουν στους πόρους των ενώσεων. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[1]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.2-7. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMF και H_2O), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη $HINA^-$ της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ C$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 250^\circ C$ αποδίδονται σε περίπου 8 μόρια DMF και 15 μόρια H_2O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 30% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 31.8%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 400^\circ C$ αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης και αντιστοιχεί στο 50.4% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα INA στην ένωση $[1 \cdot 8(DMF) \cdot 13(H_2O)]_n$: 52%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[1]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 13 μόρια H_2O και 8 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[Fe_9(\mu_2-O)_2(\mu_2-OH)_2(INA)_{18}(H_2O)_2] \cdot 8(DMF) \cdot 13(H_2O)\}_n$.



Σχήμα 3.2-7: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[1]_n$.

3.2.1.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης [1·8(DMF)·13(H₂O)]_n

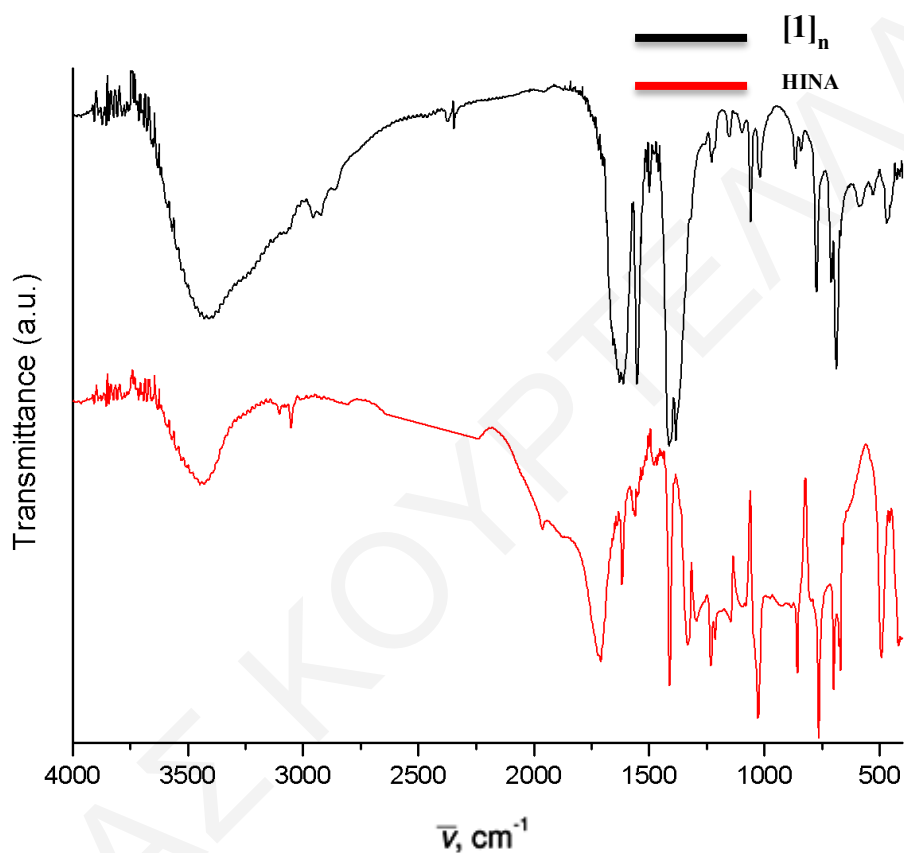
Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη HINA, καθώς και της ένωσης [1·8(DMF)·13(H₂O)]_n παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2-3. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη HINA παρουσιάζει μία χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση στους 3440 cm⁻¹ που οφείλεται σε δονήσεις δεσμών O-H που προέρχονται από μόρια νερού που μπορεί να υπάρχουν ως υγρασία στην ένωση. Οι ταινίες απορρόφησης στους ~3000 cm⁻¹ οφείλονται στη δόνηση των δεσμών =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών –C=C–, =C-N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των 1615-1300 cm⁻¹ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Τέλος, υπάρχει η ταινία απορρόφησης στους 1714 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C=O της COO⁻ ομάδας. (Σχήμα 3.2-8)

Πίνακας 3.2-3: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη HINA και της ένωσης [1]_n

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HINA	[1] _n
ν(O-H), cm ⁻¹	3440	3407
ν(=C-H), cm ⁻¹	3031	3000
ν(-CH ₃ DMF), cm ⁻¹		2900
ν(C=O, DMF), cm ⁻¹		1668
ν(C=O) _{ant} , cm ⁻¹	1714	1612
ν(C=O) _{sym} , cm ⁻¹		1410

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2.8 το φάσμα υπερύθρου της ένωσης [1]_n παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους 3407 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H₂O. Η κορυφή στους ~3000 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του HINA υποκαταστάτη. Παρατηρούνται επίσης και κορυφές στους 1612 και 1410 cm⁻¹, οι οποίες οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO⁻, αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες

ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. Τέλος, στην ένωση υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1668 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ του DMF, καθώς και κορυφές στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών C-H του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

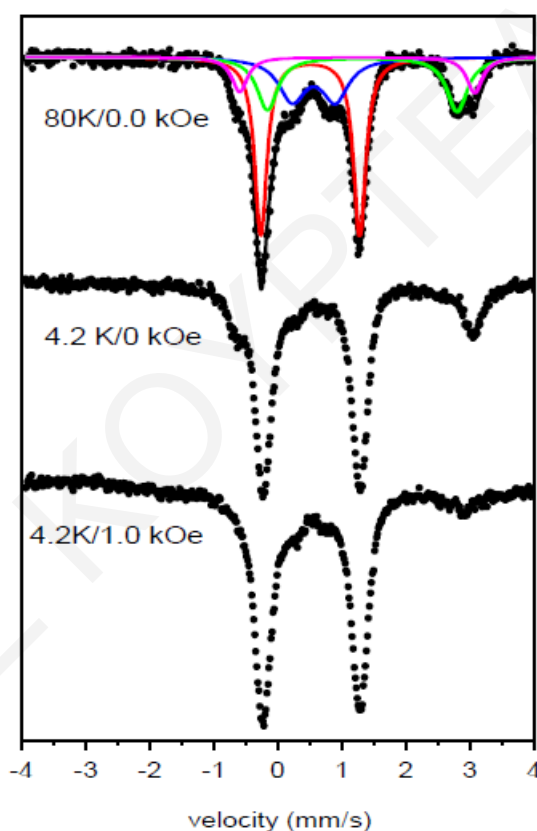


Σχήμα 3.2-8: Τα φάσματα υπέρυθρου της ένωσης $[1]_n$ και του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη HINA.

3.2.1.5 Φασματοσκοπία Mössbauer της ένωσης $[1]_n$

Μετρήσεις Mössbauer για την ένωση $[1]_n$ σε εύρος θερμοκρασιών 4.2K-80K φανέρωσαν την ύπαρξη διακριτών διπλών κορυφών. (Σχήμα 3.2-9) Πιο συγκεκριμένα στους 80K (απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου) φαίνεται η ύπαρξη τεσσάρων διπλών κορυφών σε αναλογία 4:2:2:1. Σύμφωνα και με τον Πίνακα 3.2-4 η κορυφή I με τιμές $\delta=0.52\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=1.51\text{ mm/s}$ οφείλεται στα ιόντα Fe^{3+} της διπυρηνικής υπομονάδας $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (υπάρχουν 4

τέτοια ιόντα Fe^{3+} στην εννεαπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης). Οι κορυφές II ($\delta=0.53\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=0.68$) και III ($\delta=1.20\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=3.15$) είναι παρόμοιας έντασης και οφείλονται στα δύο ιόντα Fe^{3+} της μικτού σθένους υπομονάδας $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$. Συγκεκριμένα, η κορυφή II οφείλεται στα ιόντα Fe^{3+} και η κορυφή III στα ιόντα Fe^{2+} της διπυρηνικής $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ υπομονάδας (υπάρχουν 2 τέτοια ιόντα Fe^{3+} και 2 ιόντα Fe^{2+} στην εννεαπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης). Τέλος, η κορυφή IV με τιμές $\delta=1.23\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=3.64$ οφείλεται στο ιόν Fe^{2+} της μονοπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (υπάρχει ένα τέτοιο ιόν Fe^{2+} στην εννεαπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης).



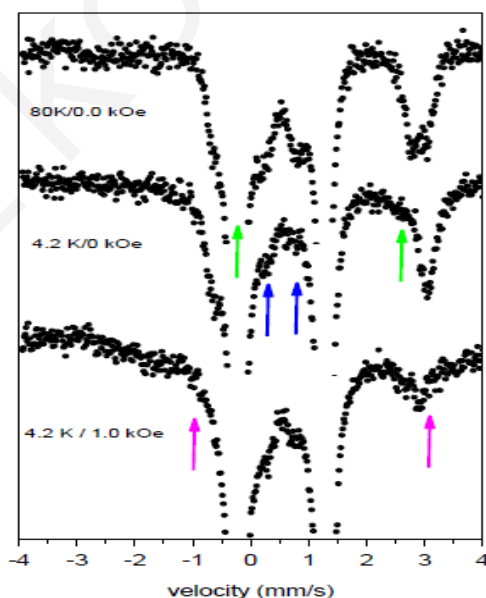
Σχήμα 3.2-9: Το φάσμα Mössbauer της ένωσης $[1]_n$ στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες/εντάσεις μαγνητικού πεδίου.

Πίνακας 3.2-4: Παραμέτροι Mössbauer της ένωσης $[I]_n$ (δ =ισομερική μετατόπιση, ΔE_Q =Τετραπολικός διαχωρισμός, Γ =πλάτος γραμμής)

Ιόν Fe^{n+}	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Απόδοση Κορυφής
I	0.52	1.51	0.23	$Fe^{III}-Fe^{III}, Fe^{3+}$
II	0.53	0.68	0.50	$Fe^{III}-Fe^{II}, Fe^{3+}$
III	1.20	3.15	0.45	$Fe^{III}-Fe^{II}, Fe^{2+}$
IV	1.23	3.64	0.38	Fe^{II}, Fe^{2+}

Για την υπομονάδα μικτού σθένους, η παρατήρηση δύο ξεχωριστών διπλών κορυφών υποδηλώνει την ύπαρξη διακριτών ιόντων Fe^{2+} και Fe^{3+} στη διπυρηνική $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ υπομονάδα φανερώνοντας ότι δεν υπάρχουν φαινόμενα απεντοπισμού στην ένωση όπως συμβαίνει συχνά σε ενώσεις μικτού σθένους $Fe^{2+}_x Fe^{3+}_y$.^[95]

Στους 4.2 K (Σχήμα 3.2-10) μέρος του φάσματος παραμένει ίδιο (με αυτό στους 80 K), ενώ άλλο μέρος του μεταβάλεται σημαντικά.



Σχήμα 3.2-10: Τα βέλη στο φάσμα Mössbauer για την ένωση $[I]_n$ υποδηλώνουν τις διπλές κορυφές οι οποίες επηρεάζονται σε θερμοκρασίες υγρού ήλιου είτε παρουσία είτε απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

Συγκεκριμένα, οι διμερείς υπομονάδες $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ χαρακτηρίζονται από ισχυρές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Σε θερμοκρασίες υγρού ήλιου μόνο η διαμαγνητική βασική κατάσταση είναι κατηλειμμένη και λόγω της απουσίας εσωτερικού πεδίου σε πυρήνες Fe^{3+} προκαλείται τετραπλή σχάση. Συνεπώς, η πρώτη κορυφή (κορυφή I) παρατηρείται και στους 4.2K. Στην ίδια θερμοκρασία απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η ένταση της διπλής κορυφής που οφείλεται στο ιόν Fe^{3+} της υπομονάδας $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ ($\delta=0.53\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=0.68$ – κορυφή II) μειώνεται σημαντικά, ενώ η άλλη διπλή κορυφή που οφείλεται στο ιόν Fe^{2+} ($\delta=1.20\text{mm/s}$, $\Delta E_Q=3.15$ – κορυφή III) της ίδιας υπομονάδας σχεδόν εξαφανίζεται. Κατά την διαδικασία της αργής χαλάρωσης (για φασματοσκοπία Mössbauer ο χαρακτηριστικός χρόνος αργής χαλάρωσης είναι 10^{-7} - 10^{-8} δευτερόλεπτα) τέτοια συστήματα με ημιακέραια τιμή του σπιν στη βασική κατάσταση, οδηγούν σε μαγνητική σχάση στα φάσματα ακόμη και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η αργή χαλάρωση της μαγνήτισης διέπεται από τους μηχανισμούς σπιν-πλέγματος και σπιν-σπιν. Και οι δύο αυτοί μηχανισμοί στην προκειμένη περίπτωση καταστέλλονται και δεν είναι πιθανό να οδηγήσουν σε φαινόμενα αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Επιπλέον, λόγω του ότι το πολλαπλώς σχασμένο φάσμα εκτείνεται σε μεγάλο εύρος ταχυτήτων αυτό οδηγεί σε μείωση της έντασης των συγκεκριμένων κορυφών με αποτέλεσμα να ξεχωρίζουν δύσκολα από το θόρυβο του φάσματος.

Η μονοπυρηνική υπομονάδα Fe^{2+} έχει ακέραια τιμή του σπιν. Σε αυτή την περίπτωση, το εσωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι μηδέν απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και έτσι η τετραπλή σχάση των κορυφών αυτών λαμβάνει χώρα ακόμη και σε περιπτώσεις που παρατηρείται το φαινόμενο της αργής χαλάρωσης της μαγνήτισης. Συνεπώς, η κορυφή (IV) που οφείλεται στο ιόν Fe^{2+} της μονοπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας εξακολουθεί να παρατηρείται.

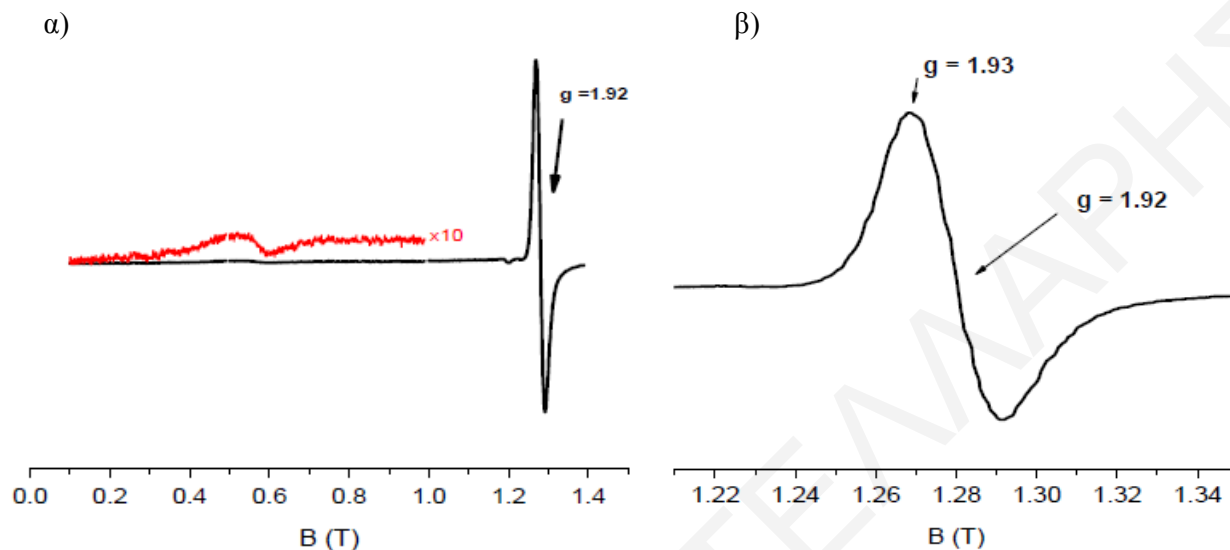
Συνοπτικά, σε υψηλές θερμοκρασίες το φάσμα αποτελείται από διπλές κορυφές των οποίων η αντιστοίχιση είναι σύμφωνη με τα είδη και τις οξειδωτικές καταστάσεις των ιόντων σιδήρου της ένωσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι μεικτού σθένους διμερείς υπομονάδες οδηγούν σε μαγνητικώς σχασμένα φάσματα. Η διπλή κορυφή που οφείλεται στο ιόν Fe^{2+} της μονοπυρηνικής υπομονάδας παρατηρείται και σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά αρχίζει να σχάζεται παρουσία ενός ασθενούς μαγνητικού πεδίου. Τα μαγνητικώς σχασμένα φάσματα

είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση ευρείων, ασθενούς έντασης ταινιών που περιέχουν πολλαπλές κορυφές και οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να αποδοθούν σε συγκεκριμένα ιόντα Fe^{n+} με βάση τα υφιστάμενα δεδομένα.

3.2.1.6 Φασματοσκοπία EPR της ένωσης $[1]_n$

Περαιτέρω πληροφορίες για τη μαγνητική συμπεριφορά του συμπλόκου $[1]_n$ παρέχονται από μελέτες με φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR). Διεξήχθησαν μετρήσεις σε μικροκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[1]_n$ σε θερμοκρασία 10K.

Οι αντισιδηρομαγνητικές διμερείς υπομονάδες $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ με σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση $S=0$, αναμένεται να μην εμφανίζουν κάποιο σήμα στο φάσμα EPR. Αντίθετα, οι διμερείς υπομονάδες μικτού σθένους $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ με σπιν $S= 1/2$ αναμένεται να εμφανίσουν σήμα(τα) στο φάσμα EPR. Το φάσμα EPR της ένωσης $[1]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.2-11α. Από τη μελέτη αυτή που πραγματοποιήθηκε σε μεγάλο εύρος μαγνητικών πεδίων διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός σήματος με $g_{eff} = 1.92$. Το σήμα αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2-11β, και είναι ενδεικτικό για ενώσεις με σπιν στη θεμελιώδη κατάσταση $S = 1/2$. Η παρουσία αυτού του σήματος στο φάσμα EPR της ένωσης $[1]_n$ αποδίδεται στην ύπαρξη των διμερών υπομονάδων μικτού σθένους $Fe^{3+}-Fe^{2+}$. Συγκεκριμένα τα ιόντα Fe^{3+}/Fe^{2+} των υπομονάδων αυτών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αντισιδηρομαγνητικά οδηγώντας έτσι σε $S = 1/2$ βασική κατάσταση η οποία είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση του συγκεκριμένου EPR σήματος. Επιπλέον, η τιμή του g_{eff} (<2.0) είναι η αναμενόμενη για υπομονάδες μικτού σθένους $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ επιβεβαιώνοντας με ένα ακόμη ανεξάρτητο τρόπο την παρουσία μίας τέτοιας υπομονάδας στη συγκεκριμένη ένωση.

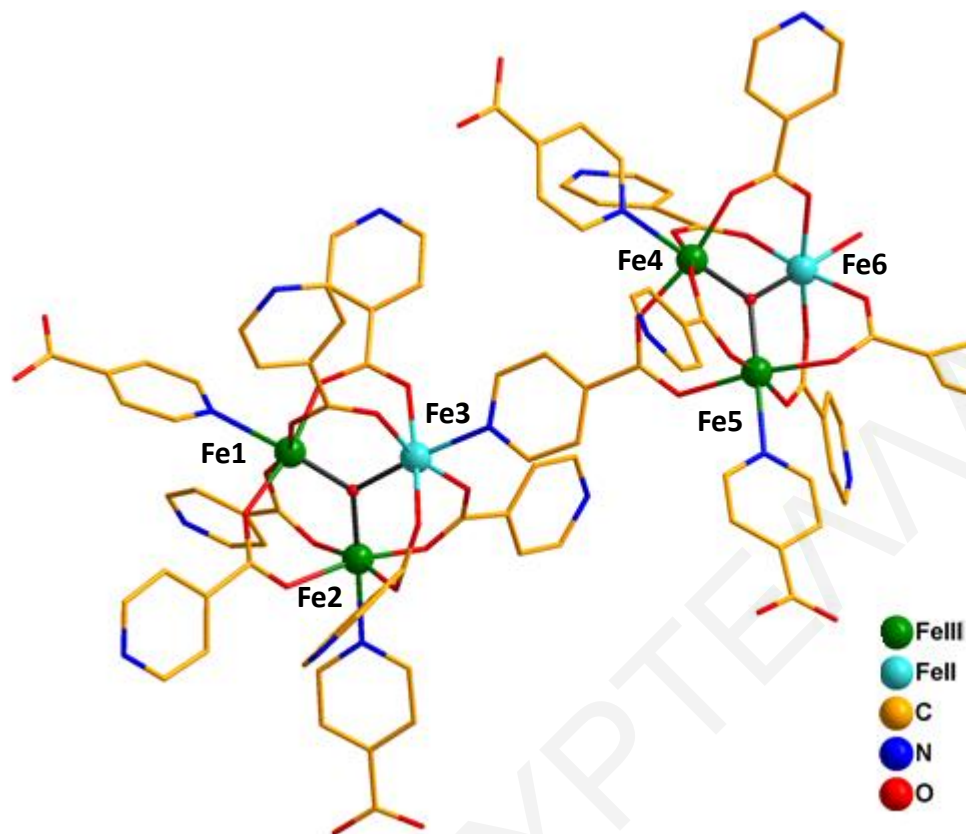


Σχήμα 3.2-11: α) Φάσμα EPR της ένωσης $[1]_n$ στους 10K, β) Το Φάσμα EPR της ένωσης $[1]_n$ με έμφαση στην περιοχή του g_{eff} .

3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[2]_n$

3.2.2.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[2]_n$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[2]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{INA})_{12}(\text{H}_2\text{O})]$, το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα $P2_1$. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι μία εξαπυρηνική πλειάδα του σιδήρου, (Σχήμα 3.2-12) στην οποία δύο ιόντα βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση 2+ (Fe3, Fe6) και τα υπόλοιπα τέσσερα στην οξειδωτική βαθμίδα 3+ (Fe1, Fe2, Fe4, Fe5). Οι οξειδωτικές βαθμίδες των ιόντων προσδιορίστηκαν από υπολογισμούς BVS (Πίνακας 3.2-5), τα μήκη δεσμών (Πίνακας 3.2-6) και την ισοστάθμιση θετικών και αρνητικών φορτίων.



Σχήμα 3.2-12: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης $[2]_n$.

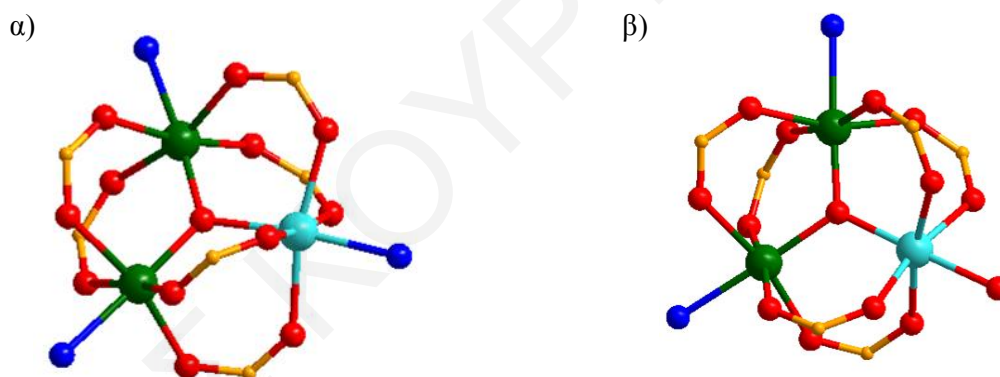
Πίνακας 3.2-5: Αποτελέσματα BVS Fe για την ένωση $[2]_n$

	Fe(II)	Fe(III)
Fe1	2.992	<u>3.221</u>
Fe2	2.630	<u>2.820</u>
Fe3	<u>2.492</u>	2.592
Fe4	2.760	<u>2.972</u>
Fe5	2.863	<u>3.081</u>
Fe6	<u>1.887</u>	2.037

* Οι υπογραμμισμένες τιμές με πλάγια γράμματα είναι αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στην οξειδωτική κατάσταση για την οποία υπολογίστηκαν.

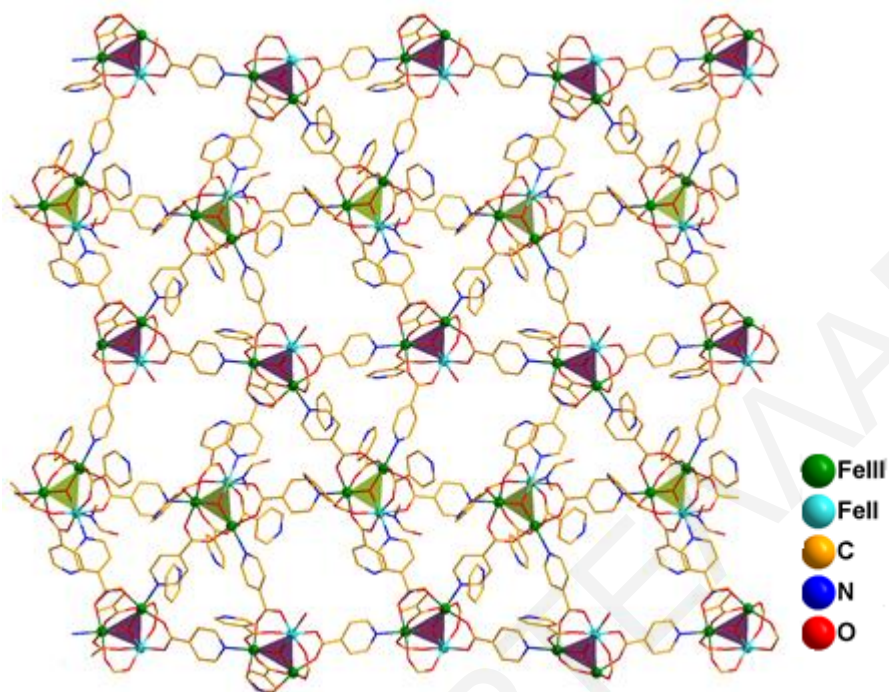
Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της $[2]_n$ αποτελείται από δύο είδη τριπυρηνικών υπομονάδων και συγκεκριμένα από τις $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{INA})_6]$ (Σχήμα 3.2-13α) και

$[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{INA})_6(\mu_3\text{-O})^2(\text{H}_2\text{O})]$ (Σχήμα 3.2-13β) που περιλαμβάνουν τρία εξαενταγμένα ιόντα $\text{Fe}^{\text{n+}}$ ($1\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$). Κάθε ιόν $\text{Fe}^{\text{n+}}$ στις δύο αυτές υπομονάδες εντάσσεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου που προέρχονται από COO^- ομάδες τεσσάρων διαφορετικών INA^- υποκαταστατών, ένα οξυγόνο μίας $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γέφυρας κι ένα άτομο N από έναν επιπλέον INA^- υποκαταστάτη. Τα ιόντα σιδήρου ενώνονται μεταξύ τους μέσω της $\mu_3\text{-O}^{2-}$ γέφυρας και έξι η^1, η^1, μ_2^- COO^- ομάδων έξι διαφορετικών INA^- υποκαταστατών. Η διαφορά των δύο υπομονάδων εντοπίζεται στη σφαίρα ένταξης των ιόντων Fe^{2+} κάθε υπομονάδας. Πιο συγκεκριμένα στην 1^η υπομονάδα ο Fe3 εντάσσεται με ένα άτομο αζώτου από έναν HINA^- υποκαταστάτη ενώ στη 2^η υπομονάδα ο Fe6 εντάσσεται με οξυγόνο από ένα τερματικό μόριο νερού. Η απόσταση $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ σε κάθε υπομονάδα είναι $\sim 3.30 \text{ \AA}$, ενώ η μικρότερη απόσταση μεταξύ ιόντων σιδήρου των δύο υπομονάδων είναι $\sim 8.90 \text{ \AA}$. Οι δύο υπομονάδες ενώνονται μέσω ενός HINA^- υποκαταστάτη.

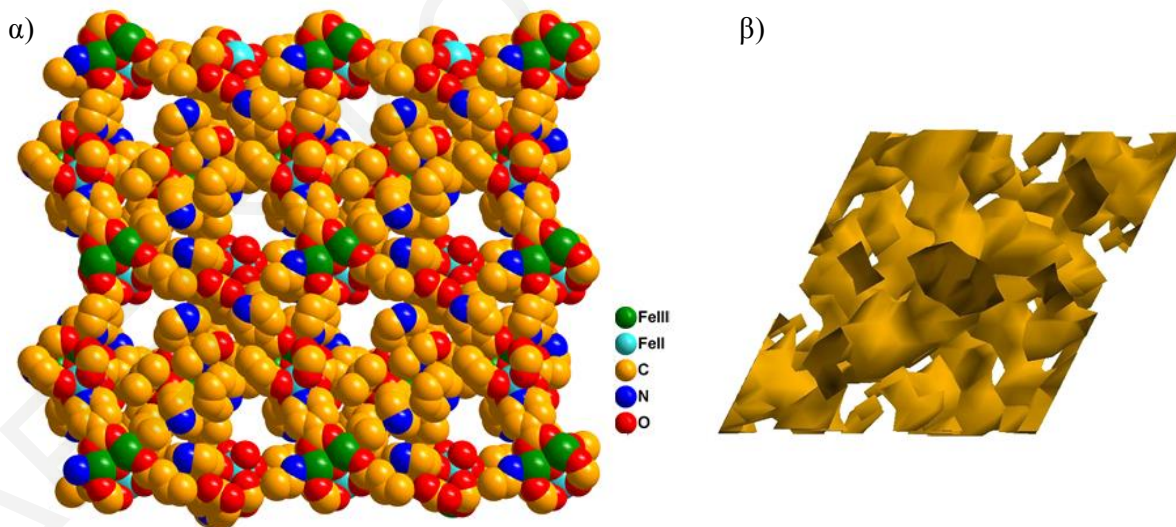


Σχήμα 3.2-13: Αναπαραστάσεις της μοριακής δομής των τριπυρηνικών συμπλόκων α) $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{INA})_6]$ και β) $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})(\text{INA})_6(\text{H}_2\text{O})]$ της $[2]_n$.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των INA^- υποκαταστατών οδηγώντας στον σχηματισμό μίας τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-14. Οι πόροι φιλοξενούν μόρια διαλυτών H_2O και DMF . Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι $\sim 5.9 \text{ \AA}$ και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο $\sim 30\%$ (4622 \AA^3) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. (Σχήμα 3.2-15)



Σχήμα 3.2-14: Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης $[2]_n$. Με μωβ χρώμα αναπαριστάται η δευτεροταγής δομική μονάδα $[Fe^{III}_2Fe^{II}(\mu_3-O)(INA)_6(H_2O)]$ και με πράσινο η $[Fe^{III}_2Fe^{II}(\mu_3-O)(INA)_6]$.



Σχήμα 3.2-15: α) Χωροπληρωτική αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[2]_n$, β) Αναπαράσταση του δικτύου πόρων της ένωσης $[2]_n$.

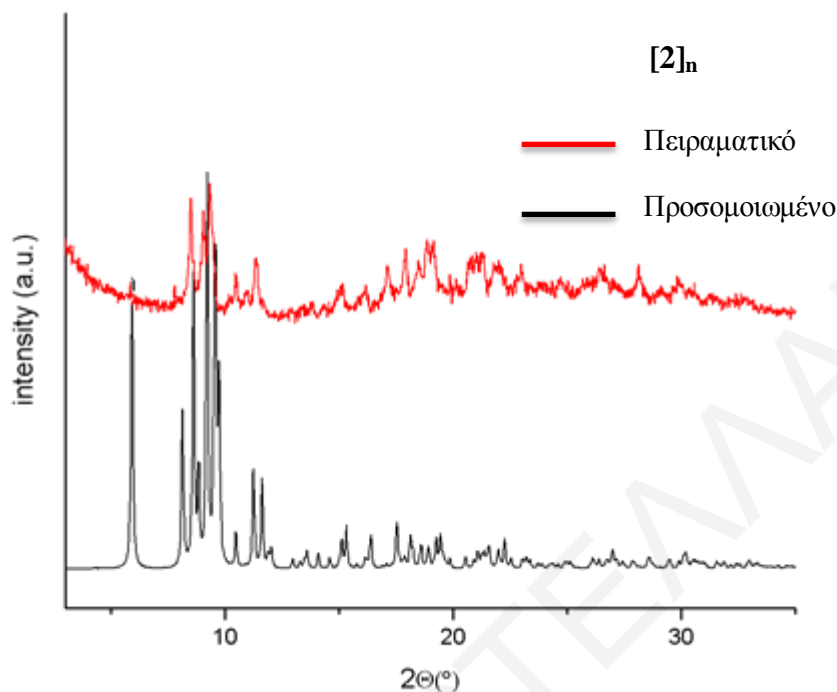
Πίνακας 3.2-6: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [2]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [2]_n</i>			
Fe(1)-O(1)#1	1.938(5)	Fe(3)-O(1)	1.838(4)
Fe(1)-O(3)#1	2.072(5)	Fe(3)-O(11)	1.985(6)
Fe(1)-O(2)#1	2.092(5)	Fe(3)-O(10)	1.998(5)
Fe(1)-O(13)#1	2.102(4)	Fe(3)-O(8)	2.009(6)
Fe(1)-O14	2.114(5)	Fe(3)-O(12)	2.031(6)
Fe(1)-N(1)	2.198(6)	Fe(3)-N(2)	2.195(5)
Fe(2)-O(1)	1.924(5)	Fe(4)-O25	1.872(5)
Fe(2)-O6#2	2.034(7)	Fe(4)-O(19)	2.011(4)
Fe(2)-O(4)	2.08 (2)	Fe(4)-O16	2.012(5)
Fe(2)-O(5)	2.092(7)	Fe(4)-O3	2.053(5)
Fe(2)-O(7)	2.01(2)	Fe(4)-O15	2.072(4)
Fe(2)-O(9)	2.141(6)	Fe(4)-N(3)	2.210(6)
Fe(5)-O25	1.844(4)	Fe(6)-O25	2.001(4)
Fe(5)-O(21)	2.012(4)	Fe(6)-O(20)	2.106(5)
Fe(5)-O22	2.016(5)	Fe(6)-O(12)	2.130(6)
Fe(5)-O18	2.035(5)	Fe(6)-O17	2.130(6)
Fe(5)-O4	2.042(4)	Fe(6)-O24	2.137(5)
Fe(5)-N(4)	2.220(5)	Fe(6)-N(5)	2.155(5)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [2]_n</i>			
O1-Fe1-O3	98.7(2)	O5-Fe4-N1	173.4(2)
O1-Fe1-O2	93.2(2)	N1-Fe4-N1	93.4(3)
O3-Fe1-O2	168.2(2)	O1-Fe4-O7	97.6(2)
O1-Fe1-O13	97.7(2)	O7-Fe4-O7	89.0(1)
O3-Fe1-O13	89.3(2)	O1-Fe4-O6	96.9(2)

O2-Fe1-O13	95.4(2)	O7-Fe4-O6	88.3(2)
O5-Fe2-N1	167.7(2)	O7-Fe5-O6	167.4(2)
O5-Fe2-N1	82.5(2)	O6-Fe5-O6	91.2(2)
O1-Fe2-N3	82.6(2)	O6-Fe5-N3	173.5(2)
O7-Fe2-N3	86.2(2)	O2-Fe5-O3	99.6(2)
O2-Fe2-O10	88.6(2)	O2-Fe5-O9	98.3(2)
O3-Fe2-O10	172.2(2)	O3-Fe5-O9	92.8(2)
O2-Fe3-N4	85.9 (2)	O10-Fe6-O9	88.3(2)
O3-Fe3-N4	177.4(2)	O10-Fe6-N4	89.5(2)
O9-Fe3-N4	172.6(2)	N4-Fe6-N2	86.4(2)
O2-Fe3-N2	176.0(2)	O12-Fe6-O12	126.6(1)
O3-Fe3-N2	86.4(2)	O12-Fe6-N5	87.3(2)
O10-Fe3-N2	82.8(2)	O9-Fe6-N2	81.7(2)

3.2.2.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [2]_n

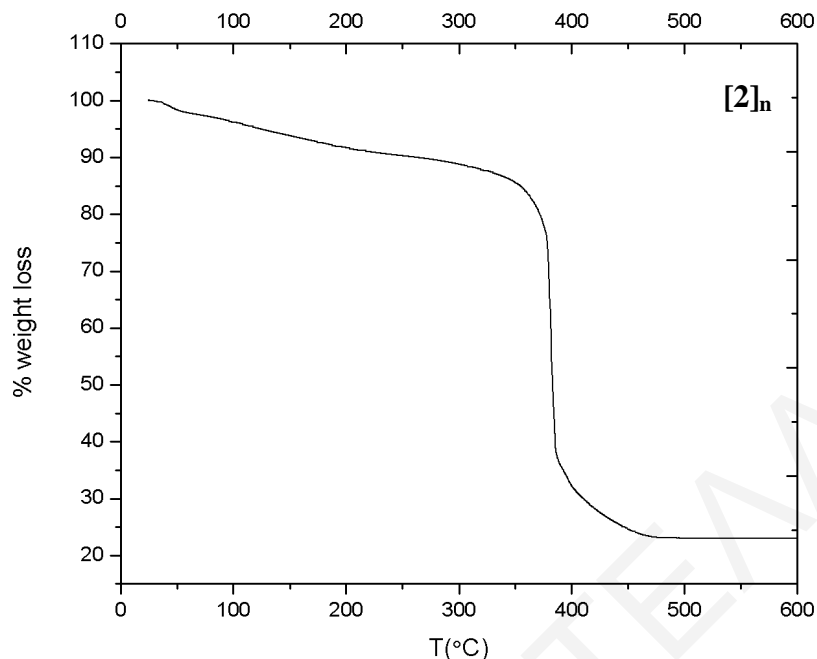
Συγκρίνοντας το πειραματικό με το προσομοιωμένο περιθλασίγραμμα στο Σχήμα 3.2-16 της [2]_n διαπιστώθηκε ότι, η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα κι όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.2-16: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[2]_n$.

3.2.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[2]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.2-17 για την ένωση $[2]_n$. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMF και H_2O), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη INA^- της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ C$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 340^\circ C$ αποδίδονται σε περίπου 4 μόρια DMF και 3 μόρια H_2O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 18% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 20%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 450^\circ C$ αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο $\sim 60\%$ της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα INA^- στην ένωση $[2 \cdot 4(DMF) \cdot 2(H_2O)]_n = 61.1\%$). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[2]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια H_2O και 4 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[Fe^{II}_2Fe^{III}_4(\mu_3-O)_2(INA)_{12}(H_2O)] \cdot 4(DMF) \cdot 2(H_2O)\}_n$.



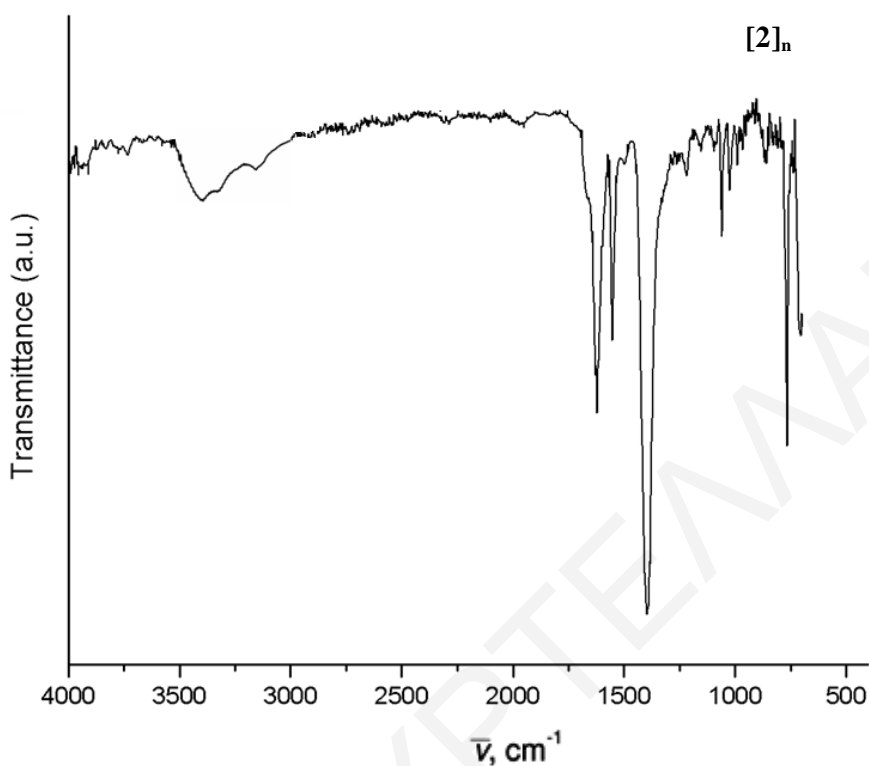
Σχήμα 3.2-17: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[2]_n$.

3.2.2.4 Φάσμα υπερώθρου της ένωσης $[2\cdot4(\text{DMF})\cdot2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[2]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2-7.

Πίνακας 3.2-7: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[2]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HINA	$[2]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3440	3420
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3031	3050
$\nu(\text{-CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2890
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1668
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1714	1541
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1389



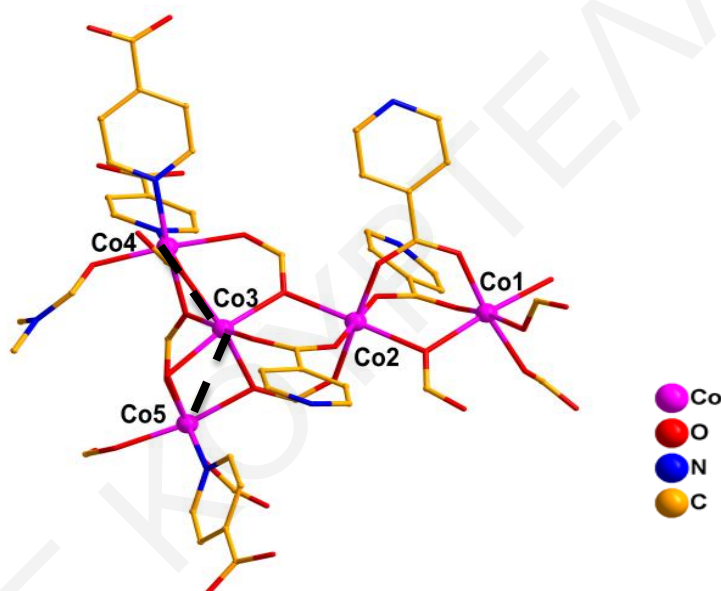
Σχήμα 3.2-18: Το φάσμα υπερόθρου της ένωσης [2]_n.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2-18 το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[2\cdot 4(\text{DMF})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζει μία μέτριας έντασης ταινία στους 3420 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του HINA υποκαταστάτη. Παρατηρούνται επίσης και κορυφές στους 1541 και 1389 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1668 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ του DMF, καθώς και κορυφές στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών C-H του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξή του στην ένωση.

3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [3]_n

3.2.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [3]_n

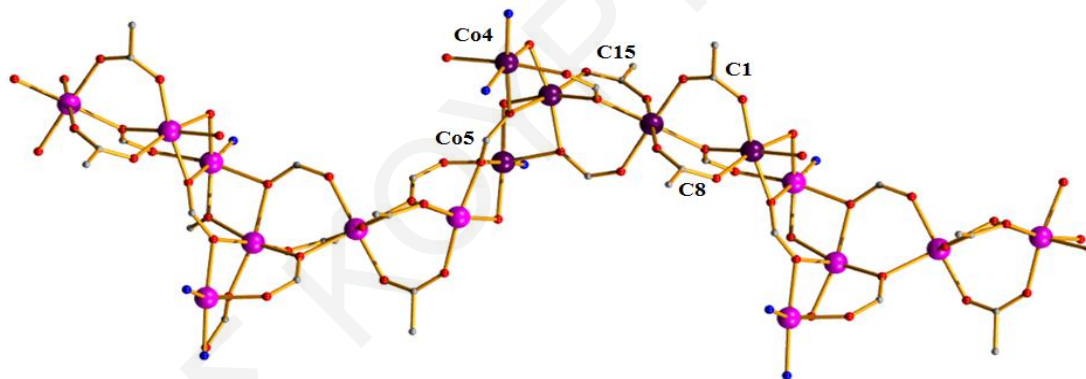
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [3]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου P2₁/n. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [3]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.2-8. Η ένωση αυτή περιέχει μία πενταπυρηνική δομική μονάδα, [Co₅], ως τη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU). (Σχήμα 3.2-19) Κάθε SBU αποτελείται από πέντε εξαενταγμένα Co²⁺.



Σχήμα 3.2-19: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της δευτεροταγούς δομικής μονάδας της ένωσης [3]_n.

Η πενταπυρηνική επαναλαμβανόμενη μονάδα περιλαμβάνει μία γραμμική υπομονάδα 3 ιόντων Co^{II}, όπου στο άκρο της συνδέεται με ακόμη 2 ιόντα Co^{II}, τα οποία εντοπίζονται στο πάνω και κάτω μέρος της γραμμικής υπομονάδας. Το Co₁ ενώνεται με το Co₂ μέσω δύο *syn,syn*-η¹:η¹:μ₂ καρβοξυλομάδων που προέρχονται από δύο διαφορετικούς INA⁻ υποκαταστάτες καθώς και από μία γέφυρα οξυγόνου ενός φορμικού υποκαταστάτη ο οποίος γεφυρώνει με η¹:η²:μ₃ τρόπο ένταξης. Το Co₂ ενώνεται με το Co₃ μέσω μίας *syn,syn*-η¹:η¹:μ₂ καρβοξυλομάδας από έναν INA⁻ υποκαταστάτη και δύο η¹:η²:μ₃ HCO₂⁻ εκ των οποίων το ένα αποτελεί μονοατομική γέφυρα μεταξύ Co₂ και Co₃. Επιπλέον, δύο HCO₂⁻ ανιόντα συνδέουν το Co₃ με το Co₄ και το Co₅ σχηματίζοντας μεταξύ τους μία τριμερή μονάδα τύπου «V» στο τέλος της γραμμικής τριπυρηνικής υπομονάδας. Τα ιόντα Co που σχηματίζουν το σχήμα «V»

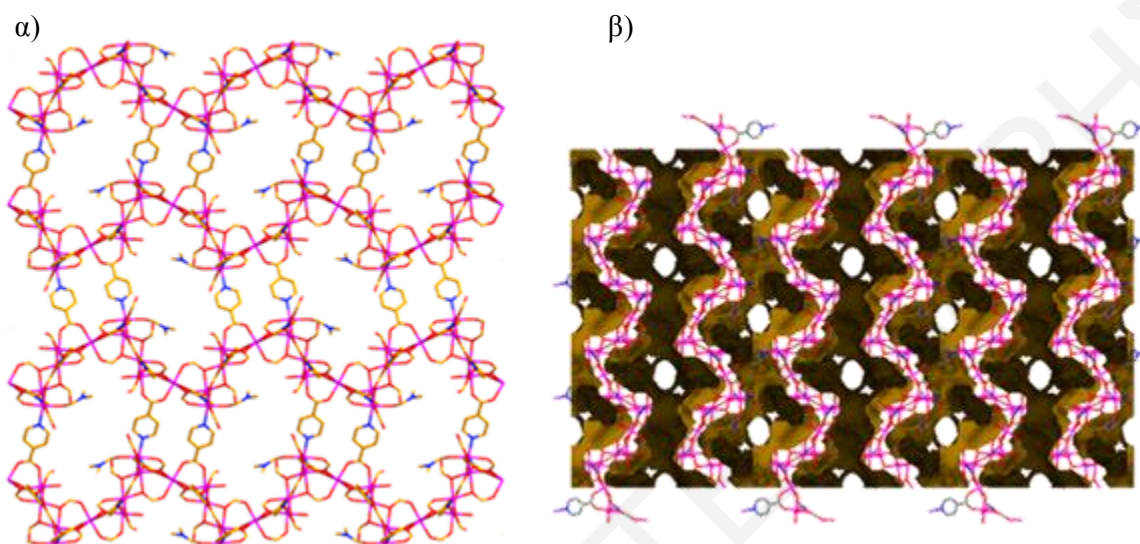
(Co₄/Co₅) γεφυρώνονται αποκλειστικά μέσω HCO₂⁻ ανιόντων τόσο μεταξύ τους αλλά και με τα Co₂/Co₃ της δικής τους υπομονάδας καθώς και με τα Co₁/Co₂ της επόμενης πενταπυρηνικής υπομονάδας. Πιο συγκεκριμένα, τα Co₃ και το Co₄ συνδέονται μεταξύ τους μέσω μίας τριατομικής και δύο μονοατομικών καρβοξυλικών γεφυρών που προέρχονται από φορμικά ανιόντα. (Σχήμα 3.2-20) Κάθε πενταπυρηνική υπομονάδα ενώνεται με την επόμενη υπομονάδα μέσω τριών γεφυρωτικών ιόντων HCO₂⁻ η¹:η²:μ₄, η¹:η²:μ₃ και η²:μ₂, όπου οδηγεί στον σχηματισμό μονοδιάστατων αλυσίδων. (Σχήμα 3.2-20) Η σφαίρα ένταξης στα ιόντα κοβαλτίου συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο H₂O που ενώνεται με το Co₁ κι ένα μόριο DMF που ενώνεται με το Co₄. Η μικρότερη απόσταση Co...Co στην πενταπυρηνική υπομονάδα είναι 3.213 Å μεταξύ Co₃-Co₅, ενώ η μεγαλύτερη απόσταση είναι μεταξύ Co₂-Co₃ και ανέρχεται στα 3.557 Å. Τέλος, η μικρότερη απόσταση Co...Co μεταξύ δύο πενταπυρηνικών υπομονάδων είναι ~ 9.029 Å.



Σχήμα 3.2-20: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της μονοδιάστατης αλυσίδας που σχηματίζεται μεταξύ των πενταπυρηνικών υπομονάδων της ένωσης [3]_n.

Οι αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους μέσω των HINA υποκαταστατών, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο ένα τρισδιάστατο δίκτυο (Σχήμα 3.2-21) μέσα στους πόρους του οποίου φιλοξενούνται μόρια διαλυτών H₂O και DMF. Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 6 Å και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο 42.2% (2398.7 Å³) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Η ένωση αυτή εμφανίζει ασυνήθιστα δομικά χαρακτηριστικά, καθώς αποτελείται από μία νέα δευτεροταγή δομική μονάδα Co₅ ραβδοειδούς σχήματος. Η γεφύρωση των Co₅ SBUs οδηγεί στη δημιουργία zig –

zag αλυσίδων οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο πόρων.



Σχήμα 3.2-21: Αναπαραστάσεις α) της τρισδιάστατης δομής, β) του δικτύου πόρων της ένωσης $[3]_n$.

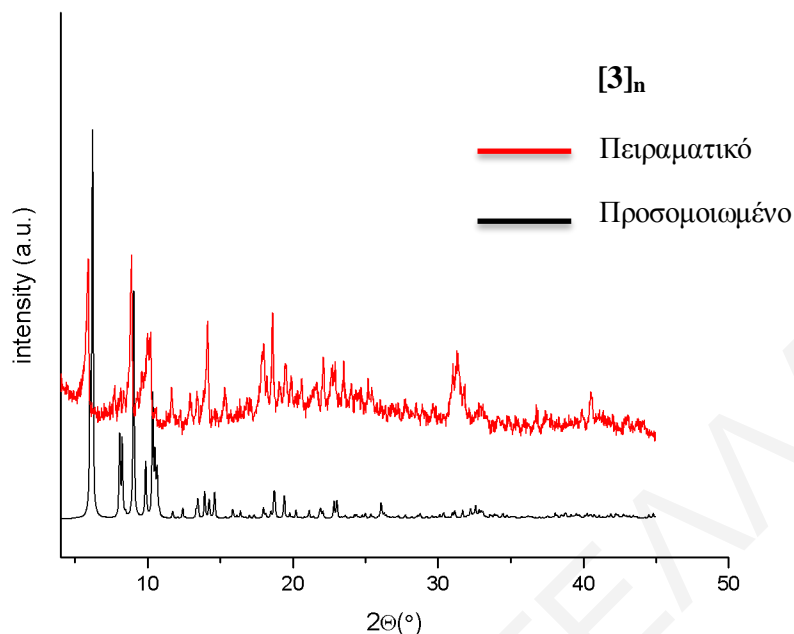
Πίνακας 3.2-8: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[3]_n$

Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση $[3]_n$			
Co1-O2	2.056(3)	Co3-O14	2.090(3)
Co1-O4	2.057(3)	Co3-O7	2.106(3)
Co1-O1	2.082(4)	Co3-O12	2.156(3)
Co1-O20	2.104(3)	Co4-O16	2.066(3)
Co1-O6	2.110(3)	Co4-O9	2.083(3)
Co1-O21	2.114(3)	Co4-O14	2.098(3)
Co2-O5	2.054(3)	Co4-N2	2.112(4)
Co2-O10	2.066(3)	Co4-O7	2.149(3)
Co2-O3	2.076(3)	Co4-N3	2.151(4)
Co2-O11	2.078(3)	Co5-O19	2.065(3)
C2-O20	2.111(3)	C05-O12	2.086(3)

Co2-O8	2.134(3)	Co5-N1	2.094(4)
Co3-O13	2.024(3)	Co5-O21	2.095(3)
Co3-O8	2.081(3)	Co5-O17	2.100(3)
Co3-O17	2.086(3)	Co5-O6	2.125(3)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [3]_n</i>			
O2-Co1-O4	94.06(4)	O5-Co2-O3	88.09(6)
O2-Co1-O1	90.54(7)	O10-Co2-O3	179.60(1)
O4-Co1-O1	86.91(5)	O3-Co2-O20	94.11(1)
O2-Co1-O21	168.20(1)	O11-Co2-O20	86.98(3)
O4-Co1-O21	97.62(1)	O8-Co3-O14	92.53(2)
O5-Co2-O10	91.51(1)	O13-Co3-O14	96.32(1)
O17-Co3-O14	98.36(3)	O16-Co4-N2	96.05(1)
O13-Co3-O7	173.57(3)	O9-Co4-N2	89.76(1)
O8-Co3-O7	88.37(2)	N1-Co5-O21	99.91(1)
O16-Co4-O9	173.45(4)	O19-Co5-O17	91.71(1)
O16-Co4-O14	94.34(3)	O12-Co5-O17	78.01(1)
O9-Co4-O14	87.30(2)	N1-Co5-O17	93.54(1)

3.2.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [3]_n

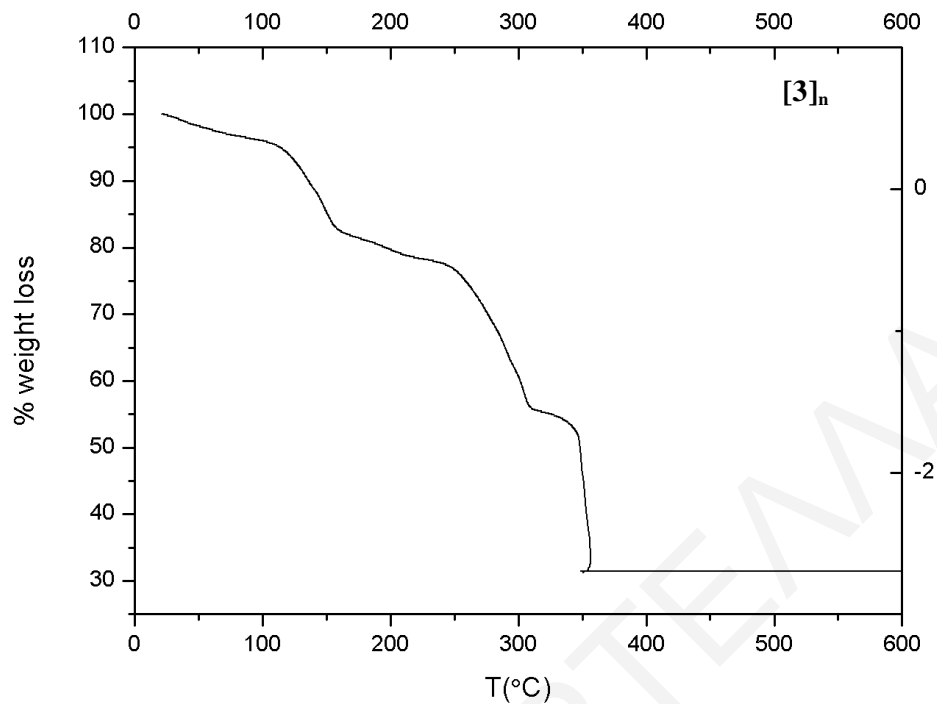
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.2-22 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.2.22: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $[3]_n$.

3.2.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[3]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.2-23. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMF και H_2O), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση των οργανικών υποκαταστατών HINA^- και HCO_2^- της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 250^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε περίπου 3 μόρια DMF και 5 μόρια H_2O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 23.5% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 24.2%) Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 360^\circ\text{C}$ και αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 45% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα INA στην ένωση $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n = 46.2\%$). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[3]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια DMF και 4 μόρια H_2O στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Co}_5(\text{INA})_3(\text{HCOO})_7(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$.



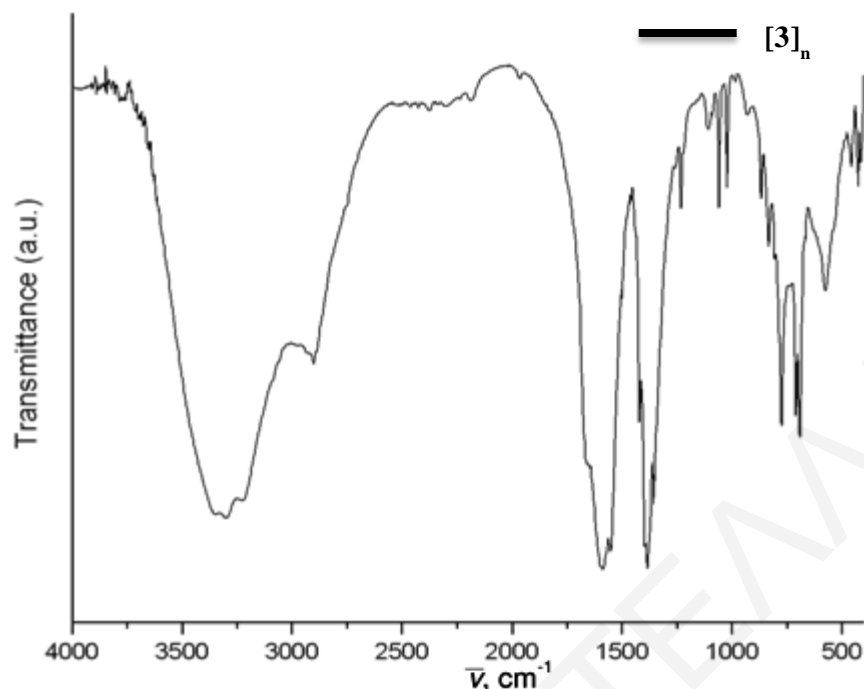
Σχήμα 3.2-23: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[3]_n$.

3.2.3.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[3 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[3]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2-9.

Πίνακας 3.2-9: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[3]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HNA	$[3]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3440	3313
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3031	2950
$\nu(\text{-CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2850
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1662
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1714	1588
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1389

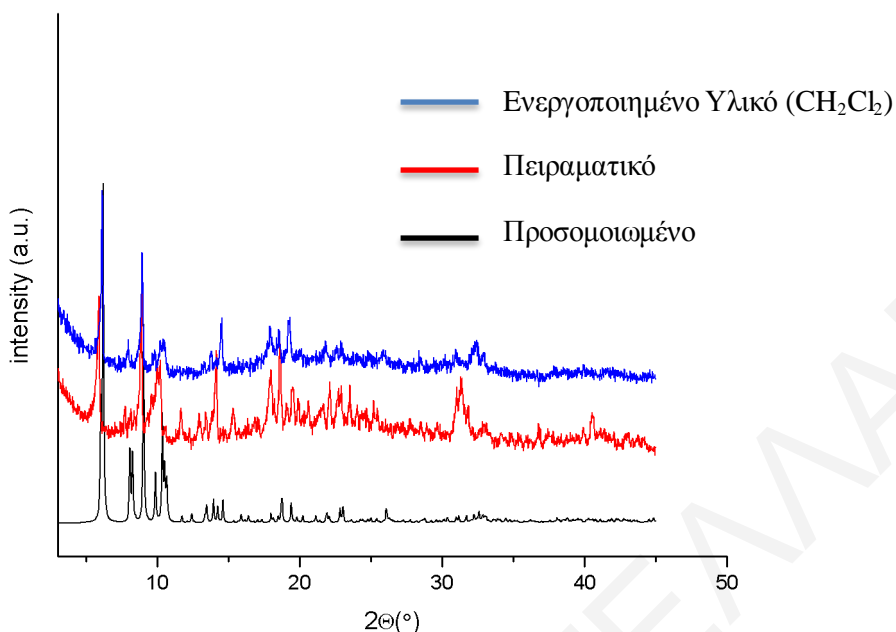


Σχήμα 3.2-24: Το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[3]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2-24 το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[3\cdot 2(\text{DMF})\cdot 4(\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζει μία ισχυρή ταινία απορρόφησης στους 3313 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η ταινία απορρόφησης στην περιοχή στους $\sim 2850 - 2950\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- και C-H του αρωματικού δακτυλίου του HINA υποκαταστάτη και του DMF αντίστοιχα. Παρατηρούνται επίσης και κορυφές στους 1588 και 1389 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης του δεσμού COO^- αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. (Πίνακας 3.2.3) Τέλος, στην ένωση υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1662 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

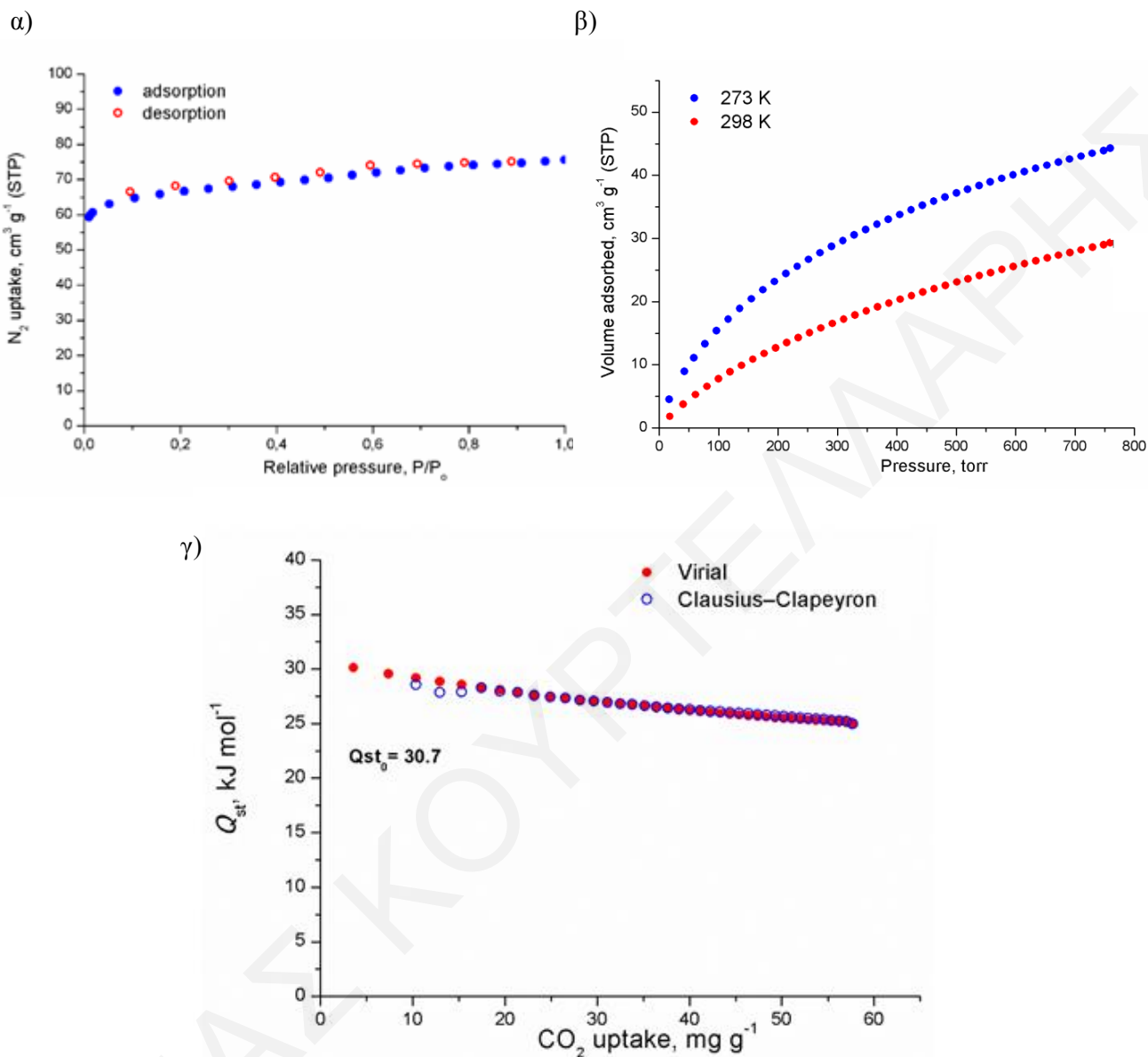
3.2.3.5 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας ρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 , CH_4) της ένωσης $[3\cdot 2(DMF)\cdot 4(H_2O)]_n$

Η ένωση $[3]_n$ πέρα από το γεγονός ότι αποτελεί μία νέα ένωση με πρωτότυπα δομικά χαρακτηριστικά, παρουσιάζει ενδιαφέρον για περαιτέρω μελέτη λόγω και του σχετικά υψηλού εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της (~ 42.2%). Για τον λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμος ο προσδιορισμός της ειδικής της επιφάνειάς της και κατ' επέκταση η ικανότητάς της να προσροφά αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως, H_2 , CO_2 , CH_4 . Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι συγκεκριμένες μελέτες πρώτα έπρεπε να απελευθερωθούν οι πόροι από τους διαλύτες πλέγματος έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη προσρόφηση. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανταλλαγής των διαλυτών πλέγματος (DMF, H_2O) της ένωσης με πτητικούς διαλύτες όπως $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH κ.λ.π. Ο στόχος ήταν η πλήρης ανταλλαγή των υψηλού σημείου ζέσης διαλυτών πλέγματος της ένωσης με τους παραπάνω διαλύτες οι οποίοι έχουν αρκετά χαμηλά σημεία ζέσης. Έτσι, οι διαλύτες αυτοί είναι δυνατόν να απομακρυνθούν από το πλέγμα της ένωσης με σχετικά ήπιες κατεργασίες (π.χ. με ήπια θέρμανση υπό κενό) χωρίς να καταρρεύσει η δομή του υλικού. Συγκεκριμένα, οι κρύσταλλοι αφέθηκαν σε ηρεμία στον διαλύτη ανταλλαγής για κάποιες ημέρες με σκοπό την ανταλλαγή διαλυτών στο πλέγμα. Ακολούθως, διηθήθηκαν και μελετήθηκαν με περίθλαση ακτινών X σε σκόνη με σκοπό να διαπιστωθεί εάν το υλικό διατηρεί τη δομή του. Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι, ο καταλληλότερος διαλύτης για τον σκοπό αυτό είναι το CH_2Cl_2 μίας και όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2-25 το μόριο μετά την κατεργασία με αυτό τον διαλύτη διατηρεί τη δομή του και συνεπώς η δομή δεν καταρρέει. Αντίθετα, κατεργασία με όλους τους υπόλοιπους διαλύτες οδήγησε σε μερική ή πλήρη κατάρρευση της δομής του υλικού.



Σχήμα 3.2-25: Σύγκριση του διαγράμματος της ένωσης $[3]_n$ με το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της $[3]_n$ μετά από κατεργασία με CH_2Cl_2 .

Την ανταλλαγή διαλύτη με CH_2Cl_2 ακολουθούσε κατεργασία με τη μέθοδο του υπερκρίσιμου CO_2 ούτως ώστε να επιτευχθεί πλήρης εκκένωση των πόρων από τους πλεγματικούς διαλύτες. Μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου στο υλικό μετά την απελευθέρωση των πόρων του στους 77 K απεκάλυψαν μία ισόθερμο τύπου-I, τυπική για μικροπορώδη υλικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2-26α. Η πορώδης επιφάνεια Langmuir που προσδιορίστηκε είναι $272.17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (BET $264.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Επίσης, μελέτες προσρόφησης CO_2 , φανέρωσαν ότι σε πίεση 1 bar στους 273 K η προσρόφηση ανέρχεται στα 1.96 mmol/g , ενώ στους 298 K ανέρχεται στα 1.29 mmol/g . (Σχήμα 3.2-26β) Η μέγιστη ενέργεια προσρόφησης (Q_{st}) του αερίου CO_2 στους πόρους της ένωσης είναι στα 30.7 KJ/mol . (Σχήμα 3.2-26γ)



Σχήμα 3.2-26: α) Ισόθερμος προσρόφησης N_2 στους 77 K, β) Ισόθερμος προσρόφησης του αερίου CO_2 στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες και γ) Η ενέργεια προσρόφησης του CO_2 της ένωσης $[3]_n$.

3.2.3.6 Μαγνητικές Μελέτες της ένωσης $[3]_n$

Τα πλείστα MOFs τα οποία παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες βασίζονται σε ιόντα Co^{2+} ως μεταλλικά κέντρα, κυρίως λόγω της παρουσίας τριών ασύζευκτων ηλεκτρονίων όταν αυτά βρίσκονται σε υψηλού κατάστασης spin αλλά και της υψηλής τιμής ανισοτροπίας. Συνεπώς, λόγω και του μοναδικού SBU που παρουσιάζει η ένωση $[3]_n$ θεωρήθηκε κατάλληλη για τη μελέτη των μαγνητικών της ιδιοτήτων.

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης $[3]_n$ πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μελέτες παρουσία σταθερής κατεύθυνσης (direct current – dc μελέτες) μαγνητικού πεδίου 1 και 5 kOe σε περιοχή θερμοκρασιών 2-300 K. Από την επεξεργασία των δεδομένων προέκυψε το διάγραμμα του γινομένου της μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_M T$) ως προς τη θερμοκρασία (T) που φαίνεται στο Σχήμα 3.2-27α. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα $\chi_M T$ συναρτήσει της T , η τιμή του γινομένου $\chi_M T$ μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας, φανερώνοντας την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της $\chi_M T$ αρχικά έχει τιμή $14.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ σε 300K όπου σταδιακά μειώνεται σε $12.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 100K και τελικά παρατηρείται απότομη μείωση στους 2K με τιμή $\chi_M T$ $3.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Η τιμή της $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου είναι σημαντικά υψηλότερη από την θεωρητική τιμή που προκύπτει από τον τύπο μοναδικού σπιν (spin-only formula) για 5 μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Co^{2+} υψηλού σπιν ($S=3/2$) η οποία είναι $9.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, φανερώοντας με αυτό τη σημαντική τροχιακή συνεισφορά, λόγω της παρουσίας ιόντων κοβαλτίου στην ένωση.

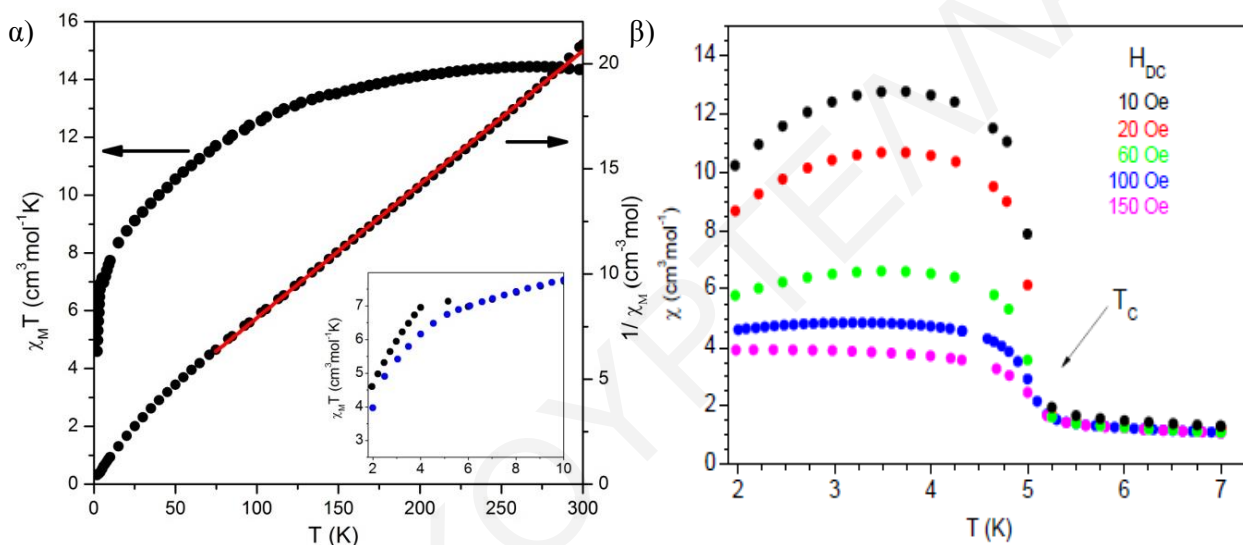
Το διάγραμμα $1/\chi_M$ vs T πάνω από τους 80K εμφανίζει συμπεριφορά που ακολουθεί τον νόμο Curie-Weiss με τη σταθερά $\text{Curie} = 15.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ και $\Theta = -24.7\text{K}$. Η τιμή αυτής της σταθεράς αντιστοιχεί σε πέντε ιόντα κοβαλτίου Co^{2+} ($S = 3/2$) και $g = 2.59$, αντικατοπτρίζοντας έτσι τη σημαντική τροχιακή στροφορμή. Η αρνητική τιμή του Θ φανερώνει την ύπαρξη επικρατούσων αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Μετά από προσεκτικό έλεγχο του διαγράμματος σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη μίας μικρής ανωμαλίας όσον αφορά την τιμή της $\chi_M T$ σε $T=5\text{K}$, καθώς αποκλίνει από την αναμενόμενη φθίνουσα πορεία που ακολουθούν οι τιμές $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, ακολούθησαν λεπτομερείς μαγνητικές μελέτες σε εύρος θερμοκρασιών 2-7K και διαφορετικά μαγνητικά πεδία από 10 μέχρι 150 Oe, ούτως ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο η ύπαρξη αυτής της «ανωμαλίας» στην τιμή του $\chi_M T$ εξαρτάται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου. Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι, όντως η ύπαρξη αυτού του φαινομένου σχετίζεται με την ένταση του μαγνητικού πεδίου, καθώς αυτή η αύξηση που παρατηρείται στην τιμή της $\chi_M T$ γίνεται πιο απότομη όταν χρησιμοποιούνται dc πεδία χαμηλής έντασης. (Σχήμα 3.2-27β) Αυτή η απότομη αύξηση της τιμής του $\chi_M T$ αποτελεί ένδειξη μίας αλλαγής μαγνητικής φάσης (phase transition). Προκειμένου να γίνει κατανοητό

το φαινόμενο που παρατηρήθηκε πραγματοποιήθηκαν πληθώρα επιπλέον μετρήσεων. Συγκεκριμένα, μελέτες Field - Cooled – Zero Field - Cooled (FC-ZFC) πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών 2-7 K σε μαγνητικά πεδία 50 και 1000 Oe. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα (Σχήμα 3.2-28α) σε θερμοκρασία μικρότερη από ~4.5K και μαγνητικό πεδίο 50 Oe οι δύο καμπύλες αποκλίνουν σημαντικά, ενώ σε μαγνητικό πεδίο 1000 Oe οι δύο καμπύλες συμπίπτουν, δείχνοντας με ακόμη έναν τρόπο την εξάρτηση αυτού του φαινομένου που παρατηρείται από το μαγνητικό πεδίο.

Προκειμένου να εξακριβωθεί περαιτέρω το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα ακολούθησαν κι άλλες μετρήσεις. Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν βρόχοι υστέρησης για την ένωση σε εύρος θερμοκρασιών 2.0 - 5.5K. Ενδεικτικοί βρόχοι υστέρησης που καταγράφηκαν σε θερμοκρασίες 3.5 και 5.1K φαίνονται στο Σχήμα 3.2-28β. Η συνεκτικότητα των βρόχων αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας με το συνεκτικό πεδίο να εμφανίζει μέγιστο $H_c = 60$ Oe στα 3.5K.

Επιπρόσθετα, διεξήχθησαν μελέτες με εφαρμογή εναλασσόμενου πεδίου (AC-alternating current measurements). Τα εντός φάσης διαγράμματα $\chi_M' T$ ως προς T σε συχνότητα 111 Hz απουσία ή παρουσία dc μαγνητικού πεδίου 1 kOe για την ένωση [3]_n φαίνονται στο Σχήμα 3.2-28γ. Στο εντός φάσης διάγραμμα που λήφθηκε απουσία μαγνητικού πεδίου εμφανίζεται ένα χαρακτηριστικό σήμα με μέγιστο στους ~ 4.9 K, το οποίο εξαφανίζεται όταν η ίδια μέτρηση πραγματοποιείται παρουσία dc πεδίου 1 kOe. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την υπόθεση που έγινε για αλλαγή μαγνητικής φάσης του υλικού στους ~ 5 K με βάση τα δεδομένα από τις dc μετρήσεις. Τα εντός και εκτός φάσης διαγράμματα με τη μορφή χ_M' ως προς T και χ_M'' ως προς T , αντίστοιχα, που λήφθηκαν απουσία εξωτερικού dc πεδίου σε εναλασσόμενο πεδίο 1Oe και σε συχνότητες κυμαινόμενες από 111 έως 9111 Hz φαίνονται στο Σχήμα 3.2-28δ. Η κορυφή που παρατηρείται στο εντός φάσης (χ_M') διάγραμμα συνοδεύεται από μη μηδενική τιμή για το χ_M'' (το μέγιστο του οποίου παρατηρείται σε ελαφρώς χαμηλότερη T από αυτή που παρατηρείται το αντίστοιχο μέγιστο του χ_M'). Τόσο τα χ_M' όσο και τα χ_M'' σήματα εμφανίζουν μία ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία για τιμές συχνότητας μικρότερες από 3 kHz ενώ δεν εμφανίζουν εξάρτηση από τη θερμοκρασία για μεγαλύτερες συχνότητες. Αυτή η εξάρτηση από τη συχνότητα μπορεί να αποδοθεί στην παράμετρο $\varphi = \Delta T_p / [T_p \Delta(\log f)]$, όπου T_p η

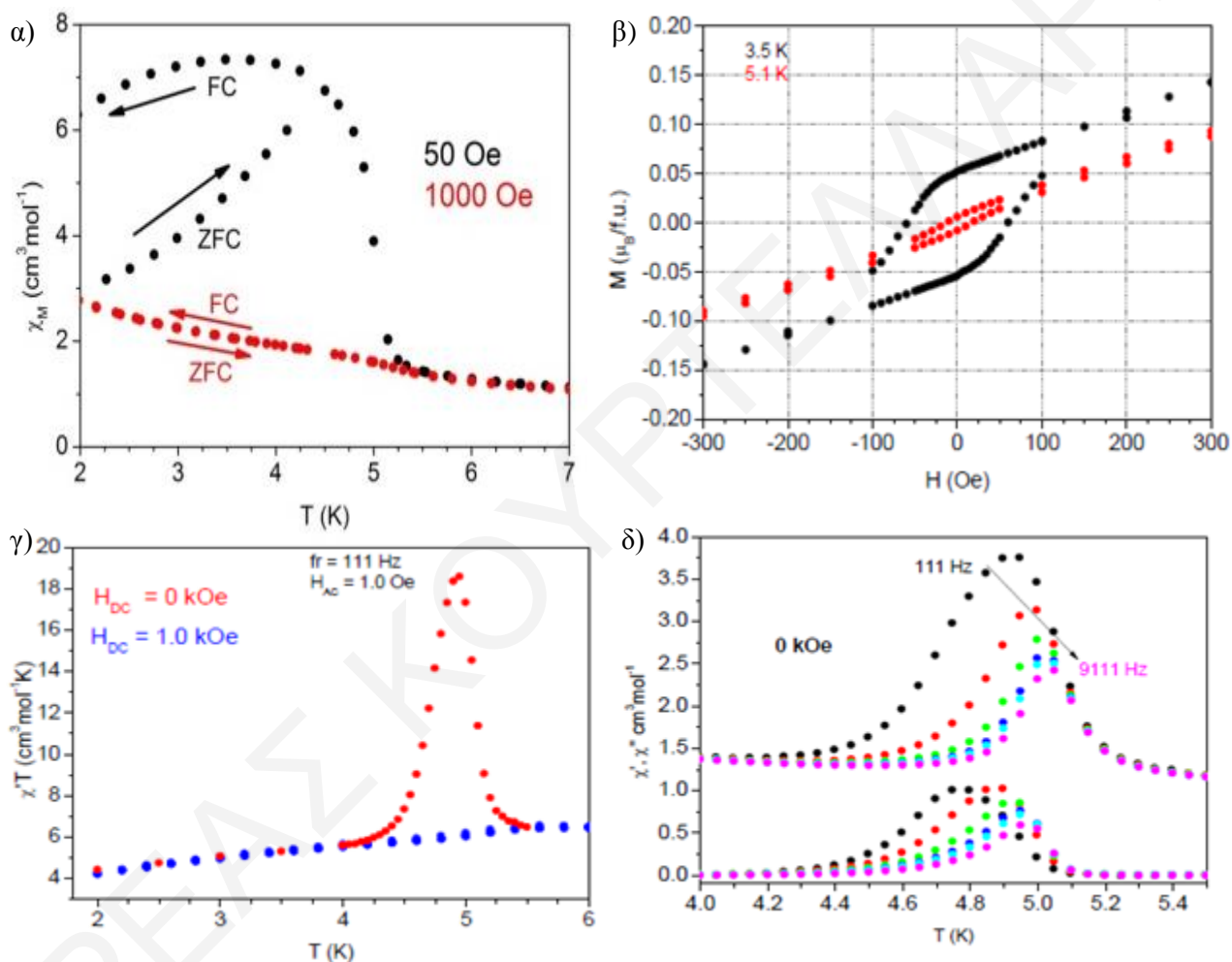
θερμοκρασία του μέγιστου των σημάτων και f είναι η συχνότητα. Η τιμή της παραμέτρου φ (~ 0.03) αντιστοιχεί σε μία σπιν-υαλώδη μετάπτωση.^[96] Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώθηκε επίσης από την προσομοίωση των εκτός φάσεως δεδομένων στην εξίσωση Arrhenius. Η τιμή που λήφθηκε για τον προεκθετικό παράγοντα τ_0 ($\sim 10^{-38}$ sec) είναι πολύ μικρή και χωρίς φυσική σημασία, γεγονός που αποδεικνύει ότι το παρατηρούμενο φαινόμενο δε μπορεί να αποδοθεί σε υπερπαραμαγνητική αργή χαλάρωση της μαγνήτισης. Συνεπώς, η μαγνητική συμπεριφορά της ένωσης $[3]_n$ αποδίδεται σε υαλώδη μετάπτωση του υλικού στους ~ 5 K.



Σχήμα 3.2-27: α) Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ και $1/\chi_M$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T για την ένωση $[3]_n$ σε εύρος θερμοκρασιών 2.0-300K. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσομοίωση που έγινε σύμφωνα με τον νόμο Curie-Weiss. Στο εσωτερικό αναπαριστάται το γινόμενο $1/\chi_M$ συναρτήσεως της θερμοκρασίας T σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-10K, β) Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_M συναρτήσεως της θερμοκρασίας T σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-7K στα μαγνητικά πεδία που αναγράφονται.

Η εξάρτηση της συχνότητας και της θερμοκρασίας του $\chi M'$ και του $\chi M''$ φαίνονται στο Σχήμα 3.2-28δ. Αυτή η κορυφή που παρατηρείται για $\chi M'$ συνοδεύεται από μη μηδενική τιμή για $\chi M''$ η ύπαρξη σημάτων εναλλασσομένου ρεύματος σε φάση και εκτός φάσης σε ~ 5 και 4,9K. Τόσο το $\chi M'$ όσο και το $\chi M''$ παρουσιάζουν ασθενή εξάρτηση της θερμοκρασίας για τιμές συχνότητας μικρότερες από 3 kHz ενώ δεν παρατηρείται καμιά εξάρτηση της θερμοκρασίας σε υψηλότερες συχνότητες. Η εξάρτηση της συχνότητας μπορεί να εκτιμηθεί με την εξίσωση $\varphi = \Delta T_p / [T_p \Delta(\log ff)]$, όπου T_p είναι η μέγιστη θερμοκρασία και f είναι η συχνότητα. Η τιμή της παραμέτρου φ υπολογίστηκε (~ 0.03). Με τη διεξαγωγή όλων των

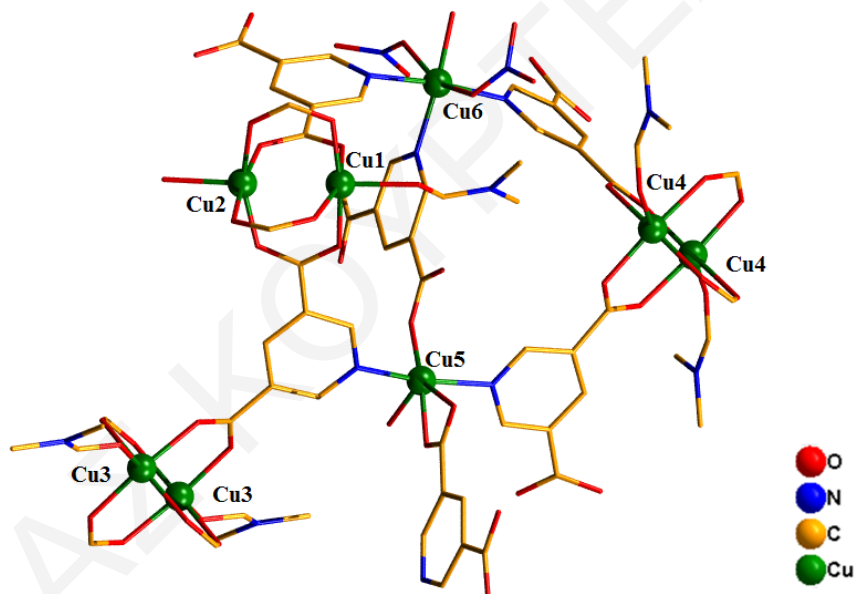
παραπάνω μετρήσεων εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ύπαρξη αυτής της «ανωμαλίας» και η αλλαγή της μαγνητικής φάσης (phase transition) είναι ενδεικτική της ύπαρξης υαλώδους κατάστασης (spin-glass) στην ένωση. Υπάρχει, δηλαδή, ένα είδος αταξίας (disorder) είτε στην θέση των μαγνητικών ροπών είτε στο πρόσημο των γειτονικών αλληλεπιδράσεων είτε στην κατεύθυνση του άξονα ανισοτροπίας.



Σχήμα 3.2-28: α) Οι καμπύλες ZFC και FC της μαγνήτισης σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 2.0-7K σε μαγνητικά πεδία 50Oe και 1000Oe. β) Η γραφική παράσταση της μαγνήτισης M συναρτήσει του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου $\mu_0 H$, στις θερμοκρασίες 3.5K και 5.1K. γ) Διαγράμματα των «εντός φάσεως» σημάτων $\chi_M T$ (αριστερά) και των «εκτός φάσεως» σημάτων χ_M'' (δεξιά), συναρτήσει της θερμοκρασίας T για ένα πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης [3]_n, σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο.

3.2.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]_n3.2.4.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [4]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [4]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης που βασίζεται σε ένα εξαπυρηνικό [Cu₆(pdc)₅(NO₃)₂(H₂O)₃(DMF)₃] SBU, ενώ η επαναλαμβανόμενη μονάδα της είναι το οκταπυρηνικό σύμπλοκο [Cu₈(pdc)₇(NO₃)₂(H₂O)₅(DMF)₃]_n, το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου P₂1/c. (Σχήμα 3.2-29) Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [4]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.2-10. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από τρεις διπυρηνικές και δύο μονοπυρηνικές μονάδες Cu²⁺.

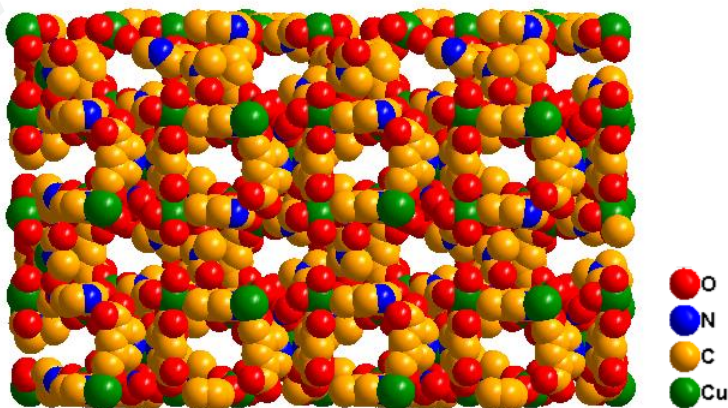


Σχήμα 3.2-29: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [4]_n.

Συγκεκριμένα, η 1^η μονοπυρηνική μονάδα είναι το ιόν Cu₅, το οποίο είναι εξαενταγμένο και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία. Συγκεκριμένα, το μεταλλικό κέντρο είναι ενταγμένο με δύο πυριδινικά άτομα αζώτου από δύο διαφορετικούς pdc²⁻ υποκαταστάτες και τέσσερα άτομα O. Συγκεκριμένα, δύο άτομα οξυγόνου προέρχονται από τη χηλική ένταξη μίας καρβοξυλομάδας ενός pdc²⁻ υποκαταστάτη και ένα ακόμη από τη μονοδοντική ένταξη μίας ακόμη καρβοξυλομάδας ενός δεύτερου υποκαταστάτη. Η σφαίρα ένταξης του Cu₅ συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο νερού. Η 2^η μονοπυρηνική μονάδα είναι το ιόν Cu₆,

το οποίο είναι επίσης εξαενταγμένο, καθώς ενώνεται με τρία άτομα αζώτου από τρεις διαφορετικούς rdc υποκαταστάτες και τρία άτομα οξυγόνου. Τα τελευταία προέρχονται από δύο τερματικά νιτρικά ανιόντα και ένα μόριο H_2O . Η 1^η διπυρηνική μονάδα, αποτελείται από τα ιόντα Cu_1-Cu_2 και έχει δομή έλικας πλοίου. Τα δύο ιόντα Cu είναι πενταενταγμένα, υιοθετώντας τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία και ενώνονται μέσω τεσσάρων καρβοξυλομάδων που γεφυρώνουν με το συνηθισμένο $syn, syn-\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο. Η σφαίρα ένταξης τους συμπληρώνεται από ένα μόριο DMF ($Cu1$) και ένα μόριο νερού ($Cu2$). Η 2^η διπυρηνική μονάδα αποτελείται από τα δύο κρυσταλλογραφικώς σχετιζόμενα ιόντα Cu_3 με δομή έλικας πλοίου. Τα ιόντα Cu_3 είναι πενταενταγμένα και γεφυρώνονται μέσω τεσσάρων $syn-syn$ καρβοξυλομάδων από τέσσερις διαφορετικούς rdc υποκαταστάτες και η σφαίρα ένταξης τους συμπληρώνεται από ένα άτομο O προερχόμενο από ένα τερματικό μόριο DMF. Τέλος, η 3^η διπυρηνική μονάδα αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικώς σχετιζόμενα ιόντα Cu_4 και έχει την ίδια δομή με το διμερές που περιγράφηκε παραπάνω (αυτό που αποτελείται από δύο ιόντα Cu_3).

Η σύνδεση των μονοπυρηνικών και διπυρηνικών δευτεροταγών δομικών μονάδων της ένωσης μέσω των rdc^2 υποκαταστατών οδήγησε στον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλέγματος (Σχήμα 3.2-30) οι πόροι του οποίου φιλοξενούν μόρια διαλυτών H_2O και DMF. Η διάμετρος των πόρων και ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος της ένωσης υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα Platon στα $\sim 5.9 \text{ \AA}$ και 2398.7 \AA^3 , αντίστοιχα. Η τιμή που υπολογίστηκε για τον εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο της ένωσης αντιστοιχεί στο $\sim 32\%$ του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας της.



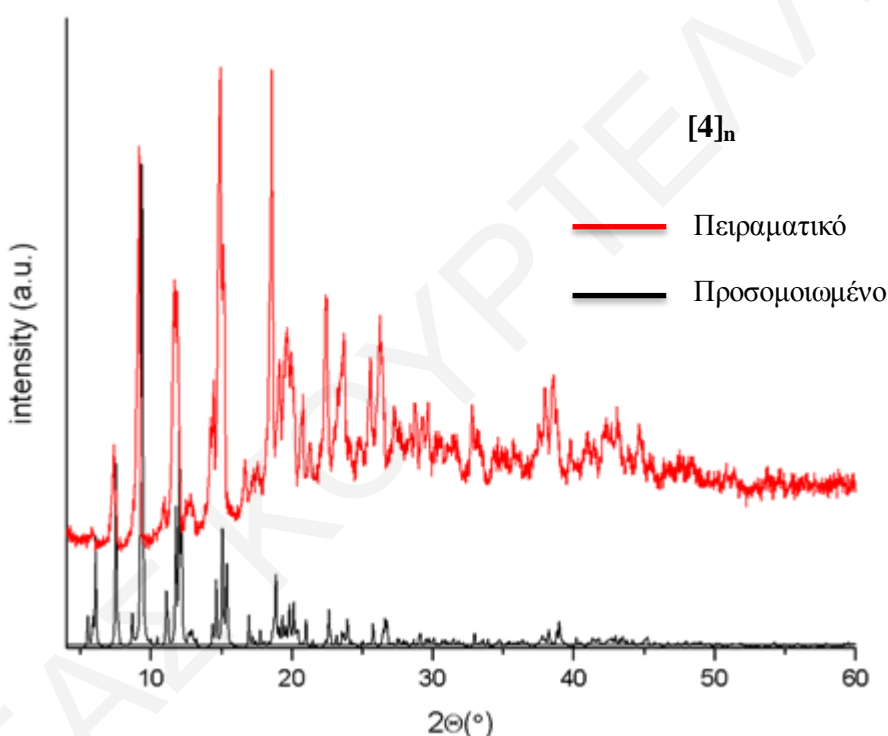
Σχήμα 3.2-30: Χωροπληρωτική αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [4]_n.

Πίνακας 3.2-10: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [4]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [4]_n</i>			
Cu1-O1	1.950(3)	Cu4-O11	1.985(3)
Cu1-O2	1.960(3)	Cu4-O12	1.968(3)
Cu1-O3	1.971(3)	Cu4-O18	1.977(3)
Cu1-O20	1.974(3)	Cu4-O19	1.972(3)
Cu1-O21	1.981(3)	Cu4-O26	2.177(3)
Cu2-O6	2.000(3)	Cu5-N5	2.003(3)
Cu2-O7	2.108(3)	Cu5-O13	1.915(3)
Cu2-O9	1.950(3)	Cu5-O15	2.323(3)
Cu2-O	2.002(3)	Cu5-O17	1.941(3)
Cu2-O4	1.950(3)	Cu5-N1	2.005(3)
Cu3-O9	1.942(3)	Cu6-N4	2.063(3)
Cu3-O3	1.971(3)	Cu6-N6	2.019(3)
Cu3-O5	1.937(3)	Cu6-N7	2.050(3)
Cu3-O8	2.125(3)	Cu6-O23	2.345(3)
Cu3-O10	1.980(3)	Cu6-O27	2.440(4)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [4]_n</i>			
O1-Cu1-O20	88.32(12)	O3-Cu3-O8	101.60(13)
O2-Cu1-O20	89.39(12)	O12-Cu4-O19	88.70(11)
O1-Cu1-O21	90.32(11)	O12-Cu4-O18	88.99(11)
O9-Cu2-O4	172.64(12)	O17-Cu5-O15	84.33(13)
O9-Cu2-O6	88.84(11)	N1-Cu5-O15	95.16(13)
O4-Cu2-O6	90.24(11)	O22-Cu6-N6	172.4(2)
O9-Cu3-O8	97.71(13)	O22-Cu6-N7	93.66(18)

3.2.4.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [4]_n

Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.2-31 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και στο προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ είναι οξείες.

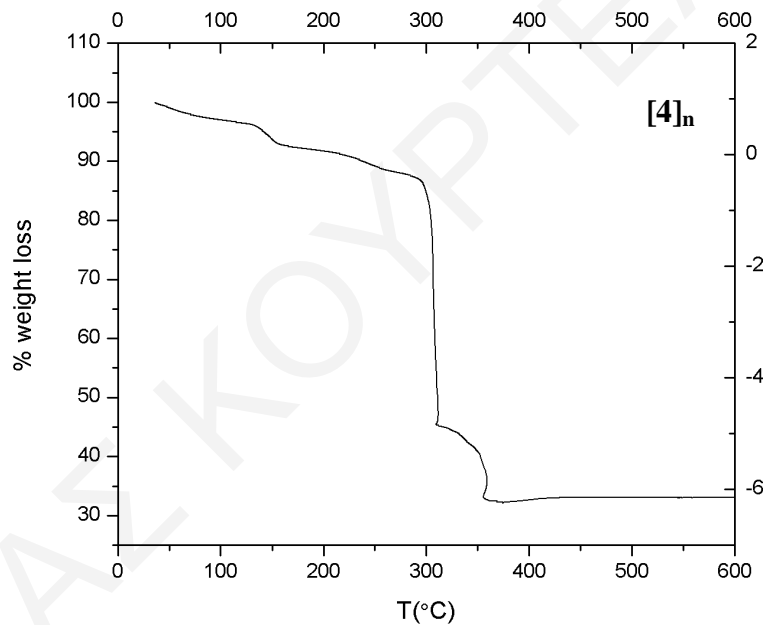


Σχήμα 3.2-31: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ για την ένωση [4]_n.

3.2.4.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [4]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.2-32 για την ένωση [4]_n. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μεταλλοϊόν μόρια διαλυτών (DMF και H₂O), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης.

Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 290^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε περίπου 4 μόρια DMF και 4 μόρια H_2O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 15% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 16.2%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 360^\circ\text{C}$ και αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 60% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα pdc^{2-} στην ένωση $[\mathbf{4}\cdot(\text{DMF})\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$: 62%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[\mathbf{4}]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 1 μόριο DMF και 1 μόριο H_2O στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Cu}_6(\text{pdc})_5(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_3]-(\text{DMF})\cdot(\text{H}_2\text{O})\}_n$.



Εικόνα 3.2-32: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[\mathbf{4}]_n$.

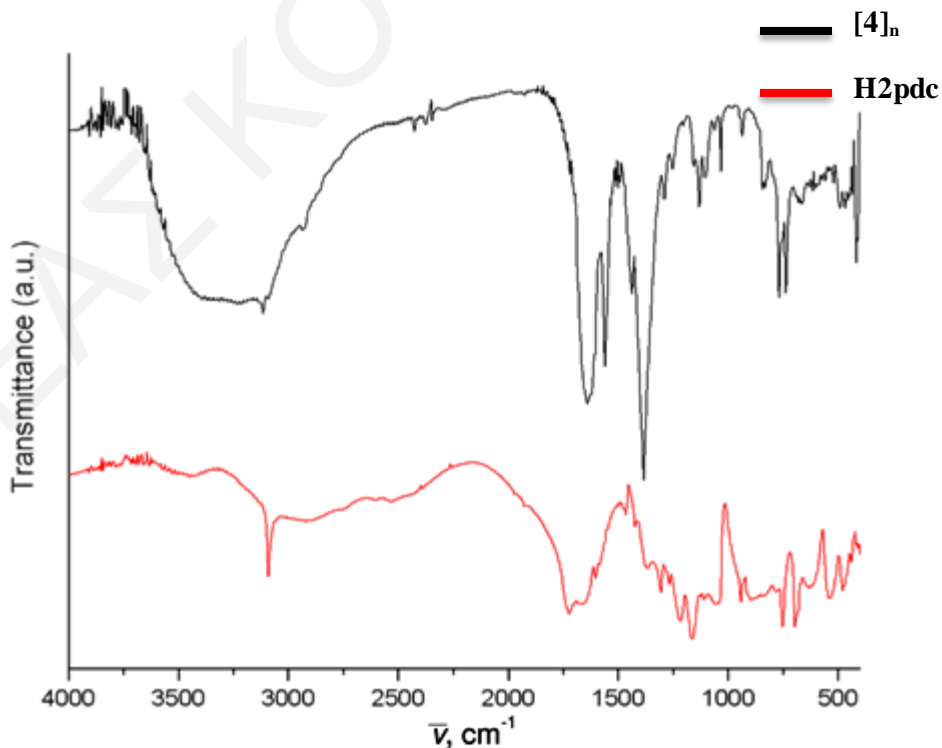
3.2.4.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[\mathbf{4}\cdot(\text{DMF})\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη H_2pdc , καθώς και της ένωσης $[\mathbf{4}\cdot(\text{DMF})\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2-11. Το φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη H_2pdc παρουσιάζει μία χαρακτηριστική οξεία απορρόφηση στους 3100 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων νερού και της καρβοξυλομάδας. Οι ταινίες απορρόφησης στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στη δόνηση των δεσμών =C-H- του αρωματικού

δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών -C=C- , =C-N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των $1615\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Τέλος, η ταινία απορρόφησης στους 1721 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση των δεσμών C=O της COO^- ομάδας. (Σχήμα 3.2-33)

Πίνακας 3.2-11: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη H_2pdc και της ένωσης $[\mathbf{4}]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	H_2pdc	$[\mathbf{4}]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3100	3200
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900	2900
$\nu(\text{-CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1644
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1721	1569
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1390
$\nu(\text{N=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1369



Σχήμα 3.2.33: Το φάσμα υπέρυθρου για τον ελεύθερο υποκαταστάτη H_2pdc και για την ένωση $[\mathbf{4}]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.2-33 το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[4 \cdot (\text{DMF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους 3200 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του H_2rde υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1569 και 1390 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- , αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση. Επιπλέον, η κορυφή στους 1569 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{N}=\text{O})$ του NO_3^- . Τέλος, η κορυφή στους 1644 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ του DMF και παρέχει ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

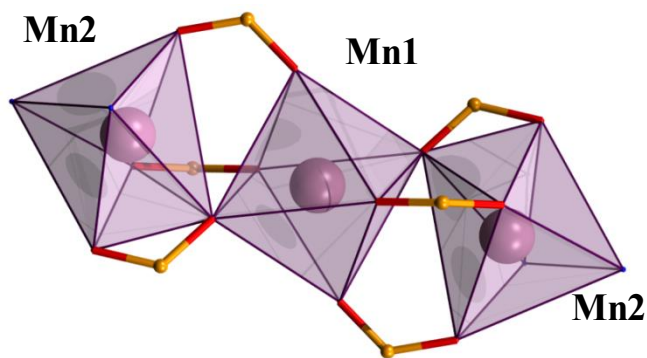
3.3 Χαρακτηρισμός ενώσεων με τη χρήση εκτεταμένων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών.

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα περιγραφούν ενώσεις οι οποίες προέκυψαν από τη χρήση των ανάλογων εκτεταμένων πυριδυλο-καρβοξυλικών υποκαταστατών σε μία προσπάθεια να συντεθούν και να απομονωθούν αντίστοιχες ενώσεις με εκτεταμένο δίκτυο πόρων και πιθανόν βελτιστοποιημένες ιδιότητες. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι βάσεις *Schiff* οι οποίες παρασκευάστηκαν με αντιδράσεις ενός βήματος πρωτοταγών αμινών με αλδεΐδες μέσω μηχανισμού συμπύκνωσης. Από όσο γνωρίζουμε δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία ενώσεις με τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, ενώ γενικότερα η χρήση εκτεταμένων υποκαταστατών που περιέχουν ιμινικούς δεσμούς ($\text{C}=\text{N}$) είναι αρκετά περιορισμένη.

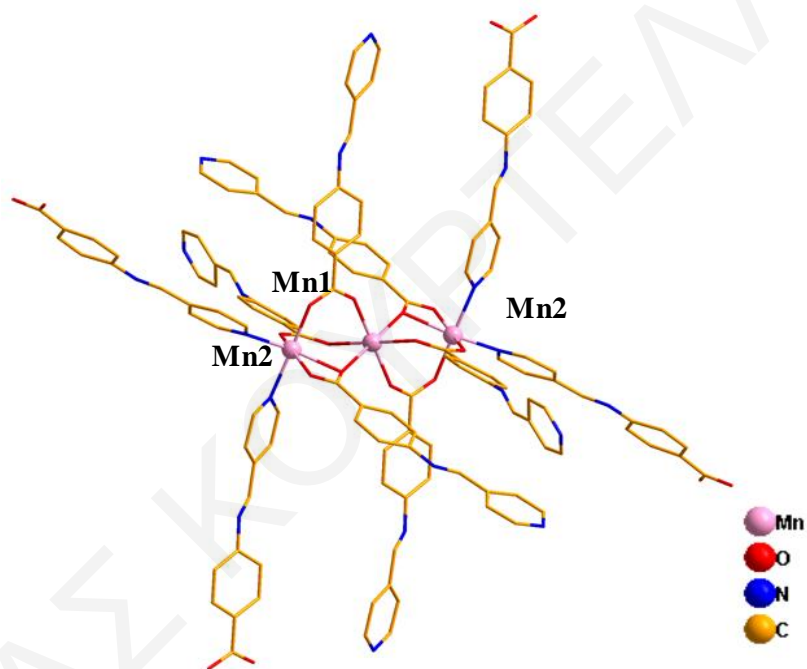
3.3.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[5]_n$

3.3.1.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[5]_n$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[5]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων με μοριακό τύπο $[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6]_n$ το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $\text{P}2_1/\text{c}$. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[5]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-1. Τα ιόντα μαγγανίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. (Σχήμα 3.3-1)



Σχήμα 3.3-1: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης [5]_n.

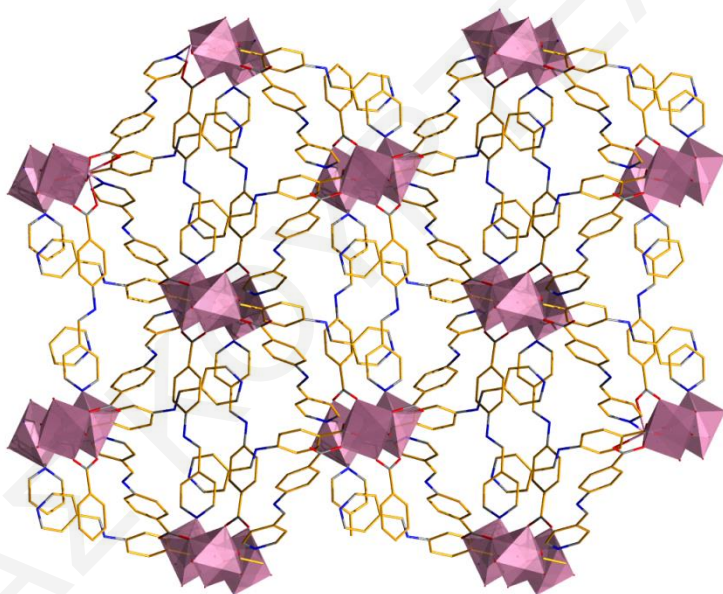


Σχήμα 3.3-2: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [5]_n.

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης [5]_n (Σχήμα 3.3-2) αποτελείται από τρία ιόντα μαγγανίου εκ των οποίων τα δύο είναι κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα. Το ιόν του Mn1 είναι ενταγμένο με έξι άτομα οξυγόνου προερχόμενα από έξι καρβοξυλομάδες διαφορετικών INIB⁻ υποκαταστατών. Τα δύο ιόντα Mn2 είναι ενταγμένα με πέντε διαφορετικούς INIB⁻ υποκαταστάτες. Η σφαίρα ένταξής τους αποτελείται από τέσσερα καρβοξυλικά άτομα O εκ των οποίων τα δύο προέρχονται από μία χηλικάς ενταγμένη καρβοξυλομάδα ενός INIB⁻ υποκαταστάτη και τα υπόλοιπα δύο από δύο μονοδοντικές καρβοξυλομάδες διαφορετικών μορίων INIB⁻ υποκαταστατών. Τέλος, η σφαίρα ένταξής τους συμπληρώνεται από δύο

πυριδινικά άτομα N από τους INIB⁻ υποκαταστάτες. Η γεφύρωση των ιόντων Mn επιτυγχάνεται μέσω των οξυγόνων των καρβοξυλικών ομάδων, και συγκεκριμένα μέσω τεσσάρων καρβοξυλομάδων με διαμόρφωση *syn,anti*-η¹:η¹:μ₂ καθώς και μέσω δύο καρβοξυλομάδων με διαμόρφωση η²:η¹: μ₃.

Ο πολυμερισμός της ένωσης στις τρεις διαστάσεις επιτυγχάνεται μέσω των INIB⁻ υποκαταστάτων. (Σχήμα 3.3-3) Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 4.20 Å και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο ~ 15% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.3-3: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [5]_n.

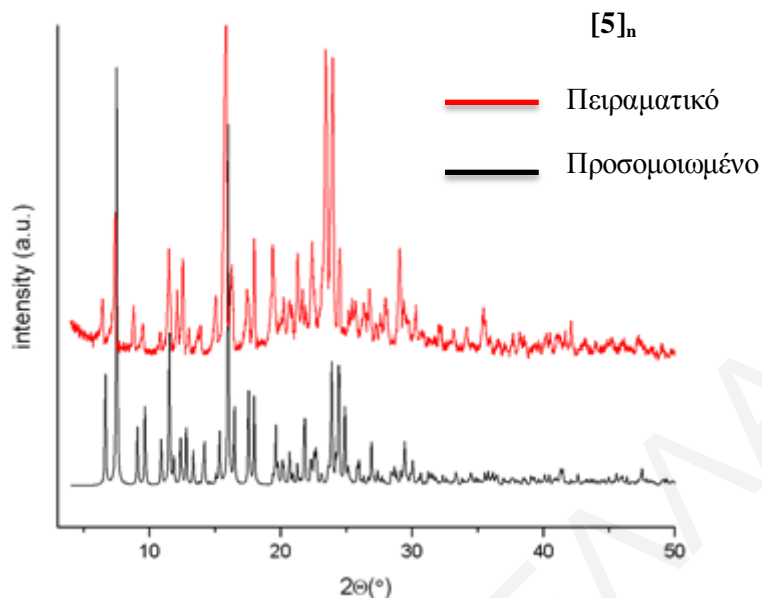
Πίνακας 3.3-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [5]_n

Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [5] _n			
Mn1 - O1	2.1147(5)	Mn2 - O4	2.0864(5)
Mn1 - O3	2.2037(5)	Mn2 - O2	2.1385(6)
Mn1 - O8	2.2341(4)	Mn2 - N5	2.2050(7)

Mn1 - O1	2.1147(5)	Mn2 - O8	2.2286(8)
Mn1 - O3	2.2037(5)	Mn2 - O7	2.2595(5)
Mn1 - O8	2.2341(4)	Mn2 - N1	2.3496(7)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [5]_n</i>			
O1 -Mn1 -O1	180	O4 -Mn2 -O2	95.817(2)
O1 - Mn1 -O3	91.396(1)	O4 -Mn2 -N5	97.973(2)
O1 - Mn1 -O3	88.604(2)	O4 -Mn2 -O8	110.167(2)
O1 - Mn1 -O8	90.932(2)	O4 -Mn2 -O7	166.033(2)
O1 -Mn1 -O8	89.068(2)	O4 -Mn2 -N1	89.251(1)
O1 - Mn1 -O3	88.604(2)	O2 -Mn2 -N5	84.065(2)
O1 - Mn1 -O3	91.396(2)	O2 -Mn2 -O8	93.748(2)
O1 - Mn1 -O8	89.068(2)	O2 -Mn2 -O7	93.712(1)
O1 - Mn1 -O8	90.932(1)	O2 -Mn2 -N1	173.839(2)
O3 -Mn1 -O3	180.00	N5 -Mn2 -O8	151.844(2)
O3 -Mn1 -O8	88.025(1)	N5 -Mn2 -O7	93.143(2)

3.3.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [5]_n

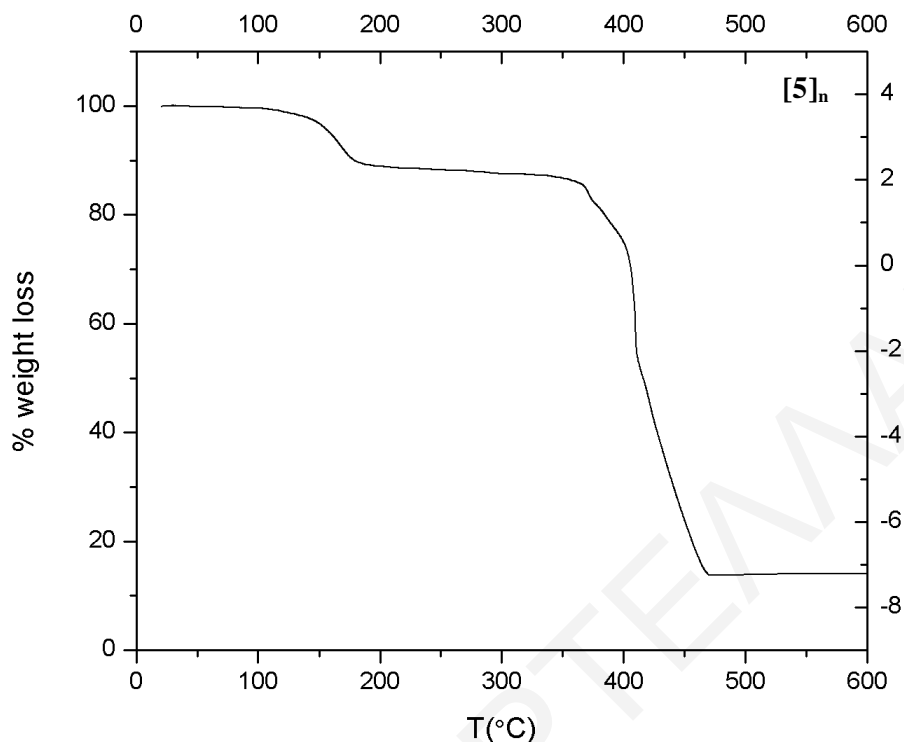
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-4 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ είναι οξείες.



Σχήμα 3.3.4: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $[5]_n$.

3.3.1.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[5]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-5 για την ένωση $[5]_n$. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 185^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε περίπου 4 μόρια DMF και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 11% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 11.8%). Η επόμενη απώλεια μάζας, η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 475^\circ\text{C}$, αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 76% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα HINIB στην ένωση $[5 \cdot 4(\text{DMF})]_n$: 76.2%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[5]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 4 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Mn}_3(\text{INIB})_6] \cdot 4(\text{DMF})\}_n$.



Σχήμα 3.3-5: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[5]_n$.

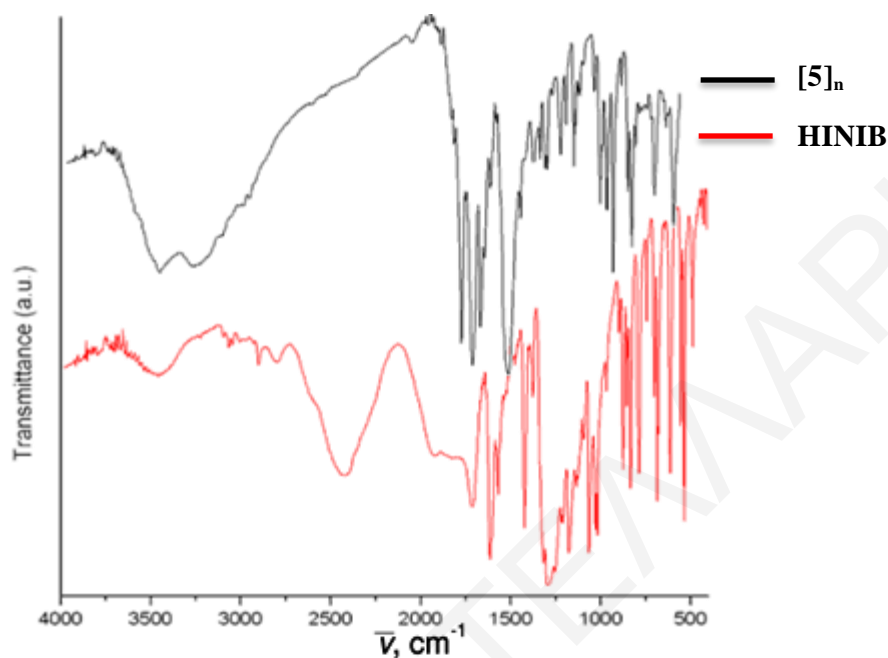
3.3.1.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[5\cdot4(\text{DMF})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερόθρου του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη HINIB, καθώς και της ένωσης $[5\cdot4(\text{DMF})]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-2. Το φάσμα υπερόθρου του υποκαταστάτη HINIB παρουσιάζει μία χαρακτηριστική ευρεία απορρόφηση στους 3455 cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις δεσμών O-H που προέρχονται από μόρια νερού που μπορεί να υπάρχουν ως υγρασία στην ένωση. Οι ταινίες απορρόφησης στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στη δόνηση των δεσμών =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών -C=C- , =C-N του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των $1615\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Τέλος, υπάρχει η ταινία απορρόφησης στους 1695 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C=O της COO^- ομάδας. (Σχήμα 3.3-6α)

Πίνακας 3.3-2: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη *HINIB* και της ένωσης $[5]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	<i>HINIB</i>	$[5]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3455	3410
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900	3046
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2926
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1644
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1695	1584
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1411

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-6β, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[5\cdot 4(\text{DMF})]_n$ παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους 3410 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1584 και 1411 cm^{-1} , αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- , αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1644 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C=O})$ του DMF, καθώς και κορυφές στους $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών C-H του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

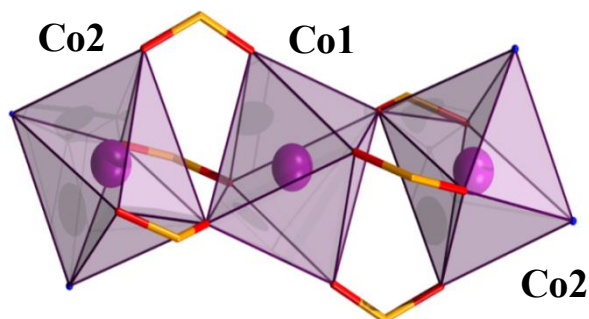


Σχήμα 3.3-6: Το φάσμα υπερώθρου πάνω για την ένωση $[5]_n$ και κάτω για τον ελεύθερο υποκαταστάτη $HINIB$.

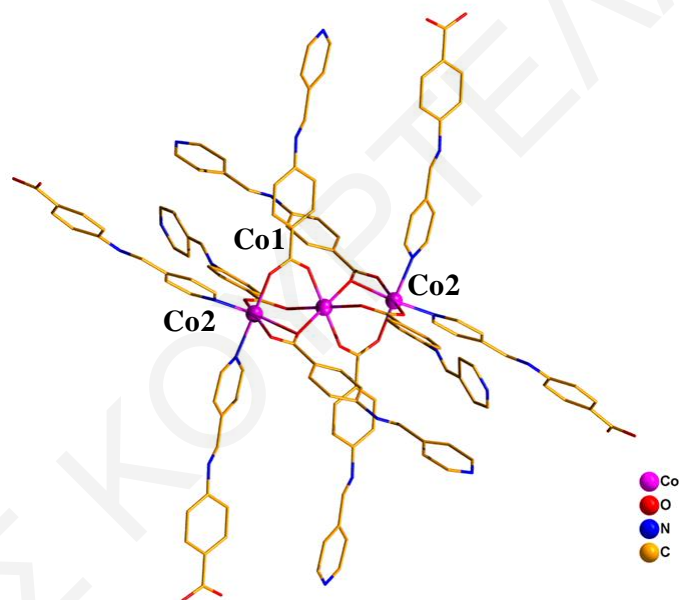
3.3.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[6]_n$

3.3.2.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[6]_n$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[6]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[Co_3(INIB)_6]_n$ τριών διαστάσεων το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου $P2_1/c$. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμού για την $[6]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-3. Τα ιόντα κοβαλτίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. (Σχήμα 3.3-7)



Σχήμα 3.3-7: Ο δομικός πυρήνας της ένωσης $[6]_n$.



Σχήμα 3.3-8: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[6]_n$.

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης $[6]_n$ αποτελείται από τρία ιόντα κοβαλτίου εκ των οποίων τα δύο είναι κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα. (Σχήμα 3.3-8) Η ένωση αυτή είναι ισοδομική με την $[5\cdot4(\text{DMF})]_n$ και για τον λόγο αυτό η κρυσταλλική της δομή δεν θα περιγραφεί περαιτέρω. Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι $\sim 4.20 \text{ \AA}$ και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο $\sim 15\%$ του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.

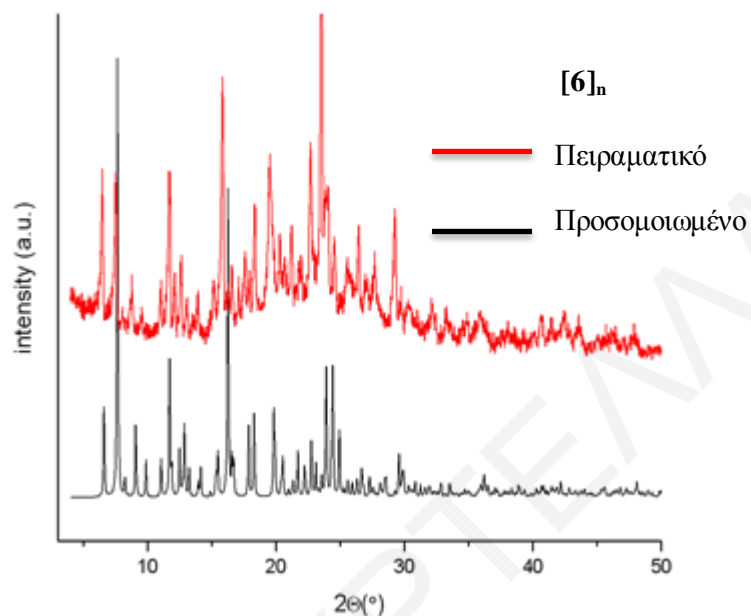
Πίνακας 3.3-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[6]_n$

<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση $[6]_n$</i>			
Co1 - O2	2.0249(5)	Co2 - O5	2.1093(5)
Co1 - O6	2.0823(6)	Co2 - O5	2.1093(5)
Co1 - N1	2.1134(6)	Co2 - O3	2.1871(5)
Co1 - O1	2.1563(5)	Co2 - O3	2.1871(5)
Co1 - O4	2.1934(7)	Co2 - O4	2.2305(4)
Co1 - N4	2.2152(7)	Co2 - O4	2.2305(4)
<i>Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για την ένωση $[6]_n$</i>			
O2 - Co1 - O6	95.644(2)	O5 - Co2 - O5	180.000
O2 - Co1 - N1	95.586(2)	O5 - Co2 - O3	89.560(1)
O2 - Co1 - O1	164.883(1)	O5 - Co2 - O3	90.440(1)
O2 - Co1 - O4	106.255(2)	O5 - Co2 - O4	91.344(2)
O2 - Co1 - N4	89.448(1)	O5 - Co2 - O4	88.656(2)
O6 - Co1 - N1	84.359(5)	O5 - Co2 - O3	90.440(1)
O6 - Co1 - O1	93.306(1)	O5 - Co2 - O3	89.560(1)
O6 - Co1 - O4	94.344(1)	O5 - Co2 - O4	88.656(3)
O6 - Co1 - N4	173.951(2)	O5 - Co2 - O4	91.344(2)
N1 - Co1 - O1	97.401(2)	O3 - Co2 - O3	180.00
N1 - Co1 - O4	158.133(2)	O3 - Co2 - O4	92.842(1)

3.3.2.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[6]_n$

Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-9 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το

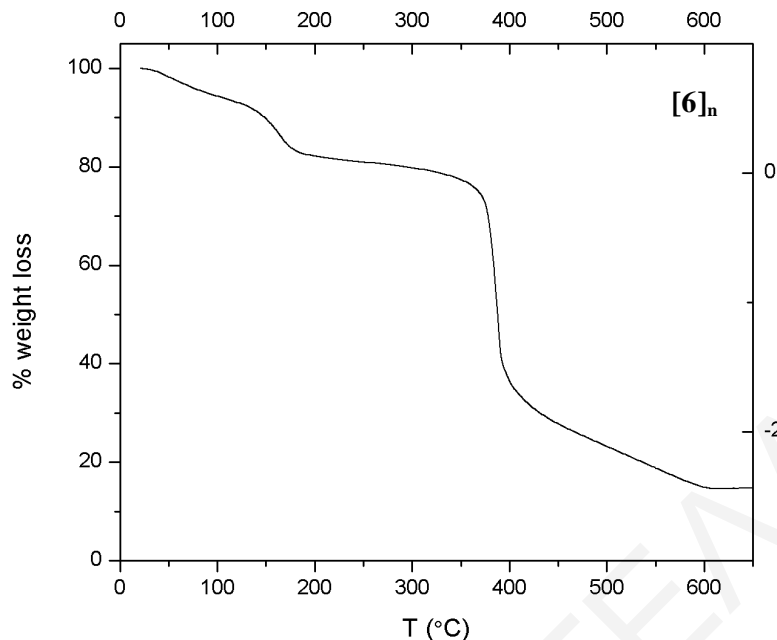
διάλυμα. Αυτό, διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.3-9: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[6]_n$.

3.3.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[6]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[6]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.3-10. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 200^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε περίπου 4 μόρια DMF και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 15% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 15.5%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 475^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 60% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα HINIB στην ένωση $[6\cdot 4(\text{DMF})]_n = 63\%$). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[6]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 4 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Co}_3(\text{INIB})_6]_n \cdot 4(\text{DMF})\}_n$.



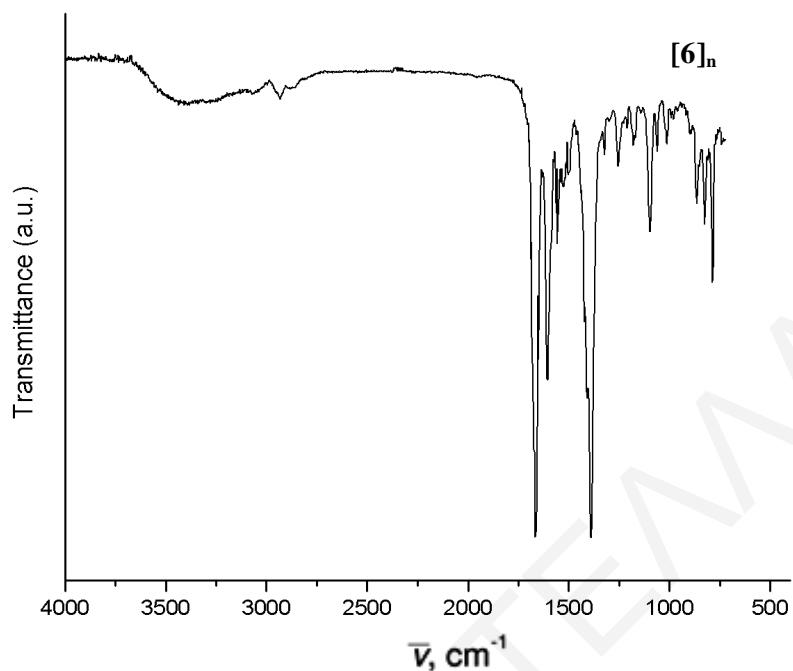
Σχήμα 3.3-10: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[6]_n$.

3.3.2.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[6\cdot4(\text{DMF})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[6]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-4.

Πίνακας 3.3-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[6]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HINIB	$[6]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3455	3390
$\nu(\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900	3066
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2900
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1644
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1695	1584
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1390



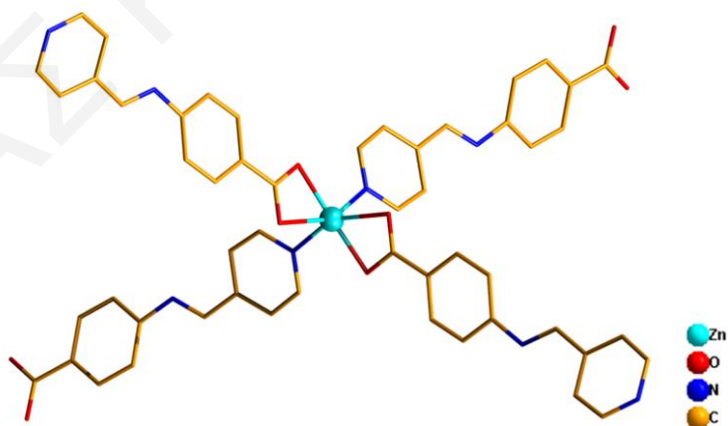
Σχήμα 3.3-11: Το φάσμα υπερέθρου για την ένωση $[6]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-11, το φάσμα υπερέθρου της ένωσης $[6]_n$ παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους 3390 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3066\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1584 και 1390 cm^{-1} , αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- , αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1664 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C}=\text{O})$ του DMF, καθώς και κορυφές στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών C-H του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

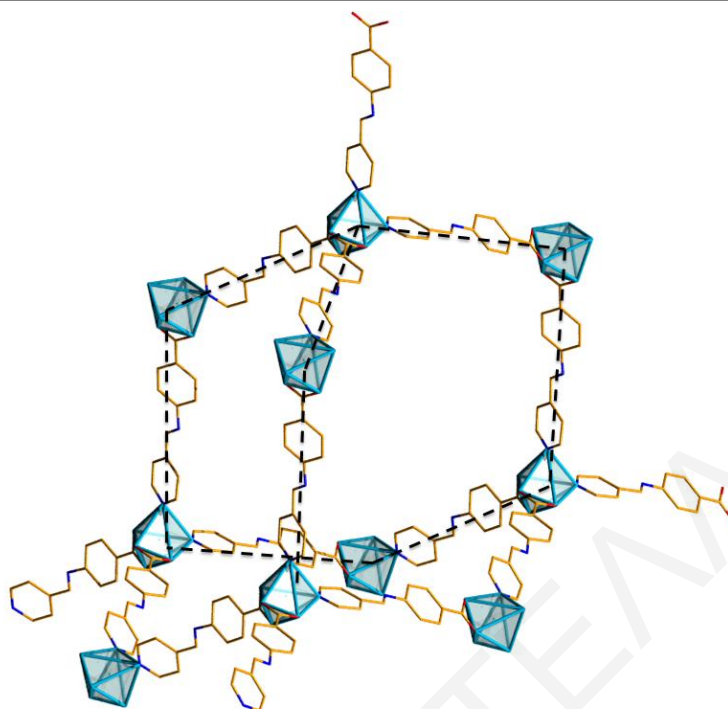
3.3.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [7]_n

3.3.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [7]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [7]_n φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων με μοριακό τύπο [Zn(INIB)₂]_n το οποίο κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου Aba2. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [7]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.3-5. Το ιόν του ψευδαργύρου βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. (Σχήμα 3.3-12) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του ψευδαργύρου ενταγμένο με τέσσερις υποκαταστάτες INIB⁻. Συγκεκριμένα, το ιόν ψευδαργύρου ενώνεται με δύο χηλικά ενταγμένες καρβοξυλικές ομάδες από δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες INIB⁻ καθώς επίσης και από δύο πυριδινικά άτομα N από δύο επιπλέον υποκαταστάτες INIB⁻. Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται και στις τρεις διαστάσεις μέσω των INIB⁻ υποκαταστάτων. Η συνολική δομή του πλέγματος μοιάζει με αυτή του στοιχειακού άνθρακα στο διαμάντι. Η παραμορφωμένη αδαμαντοειδής τοπολογία του πλέγματος της ένωσης [7]_n φαίνεται στο Σχήμα 3.3-13.

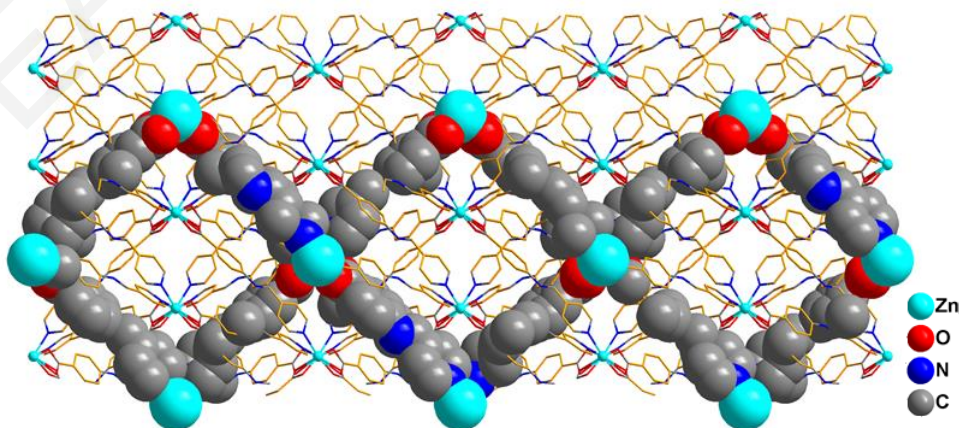


Σχήμα 3.3-12: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [7]_n.



Σχήμα 3.3-13: Το παραμορφωμένο αδαμαντοειδές πλέγμα της ένωσης [7]_n.

Λόγω του μεγάλου εν δυνάμει προσβάσιμου χώρου που εμφανίζει η συγκεκριμένη τοπολογία και προκειμένου να γίνει όσο το δυνατό πληρέστερη κάλυψη του κενού χώρου, αλληλοδιδεισδύουν άλλα ίδια πλέγματα στο αρχικό. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται έως και να εκμηδενίζεται ο κενός χώρος του πλέγματος. Προσεκτική εξέταση του πακεταρίσματος της ένωσης στον χώρο (Σχήμα 3.3-14) φανερώνει την ύπαρξη 4 αλληλοδιδεισδύμενων πλεγμάτων στο δίκτυο πόρων της ένωσης [7]_n με αποτέλεσμα να υπάρχει αμελητέος εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος στην ένωση αυτή.



Σχήμα 3.3.14: Αναπαράσταση των αλληλοδιδεισδύμενων πλεγμάτων της ένωσης [7]_n.

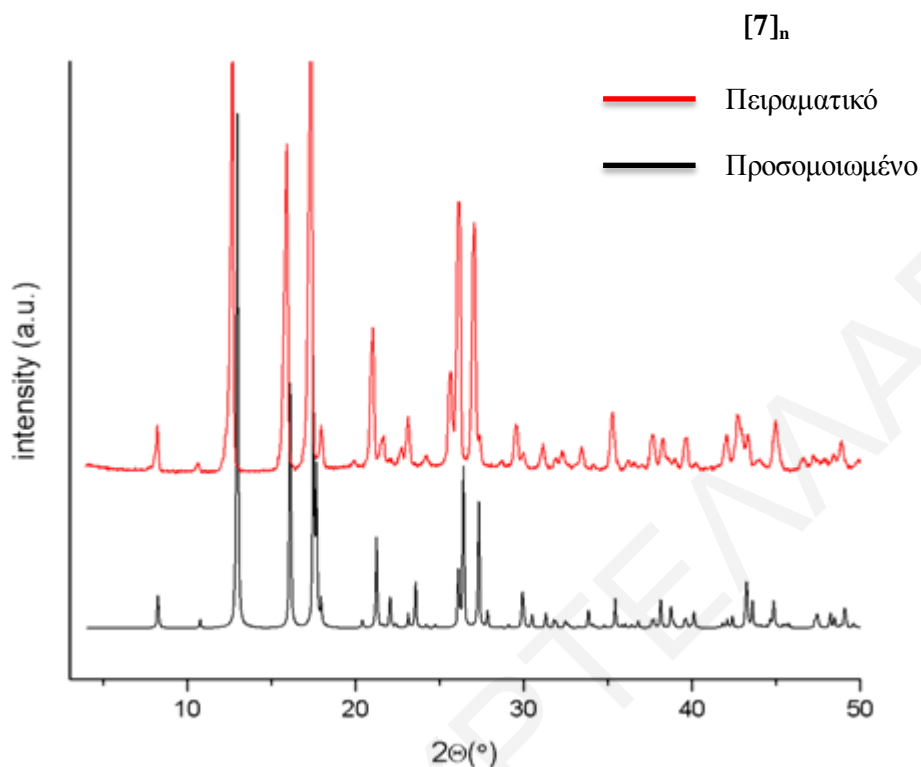
Στον Πίνακα 3.3-5 φαίνονται επιλεγμένα μήκη δεσμών και τιμές γωνιών δεσμών για την ένωση [7]_n.

Πίνακας 3.3-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [7]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [7]_n</i>			
Zn1-O2	2.056(3)	Zn 1-N1	2.090(3)
Zn 1-O2	2.057(3)	Zn1 -O1	2.106(3)
Zn 1-N1	2.082(4)	Zn1 -O1	2.156(3)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [7]_n</i>			
O2 - Zn1 - O2	151.658(2)	O2 - Zn1 - O1	59.788(2)
O2 - Zn1 - N1	93.901(3)	O2 - Zn1 - O1	100.839(2)
O2 - Zn1 - N1	105.396(2)	N1 - Zn1 - N1	94.131(2)
O2 - Zn1 - O1	100.839(2)	N1 - Zn1 - O1	89.068(3)
O2 - Zn1 - O1	59.788(2)	N1- Zn1 - O1	153.270(3)
O2 - Zn1 - N1	105.396(2)	N1 - Zn1 - O1	153.270(3)
O2 - Zn1 - N1	93.901(3)	O1 - Zn1 - O1	99.870(3)

3.3.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [7]_n

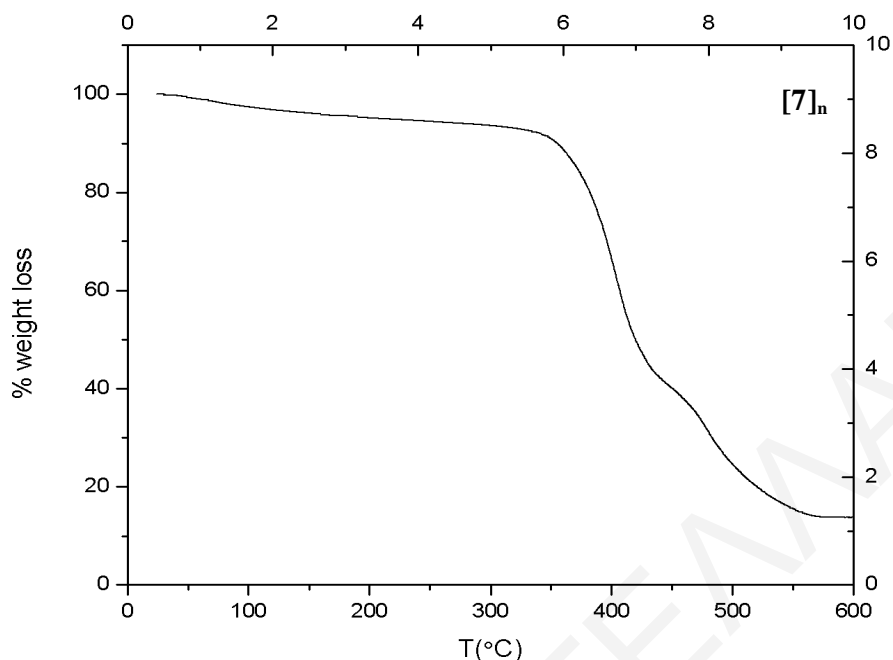
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-16 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι, οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.3-15: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση [7]_n.

3.3.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [7]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-16 για την ένωση [7]_n. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 30°C και ολοκληρώνονται στους ~ 350°C αποδίδεται σε 1 μόριο DMF και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 7% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 8%). Η επόμενη απώλεια μάζας οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης και αντιστοιχεί στο 80% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα INIB στην ένωση [7·(DMF)]_n = 79.5%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση, η ένωση διαθέτει 1 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι [Zn(INIB)₂·(DMF)]_n.



Σχήμα 3.3-16: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[7]_n$.

3.3.3.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[7 \cdot (\text{DMF})]_n$

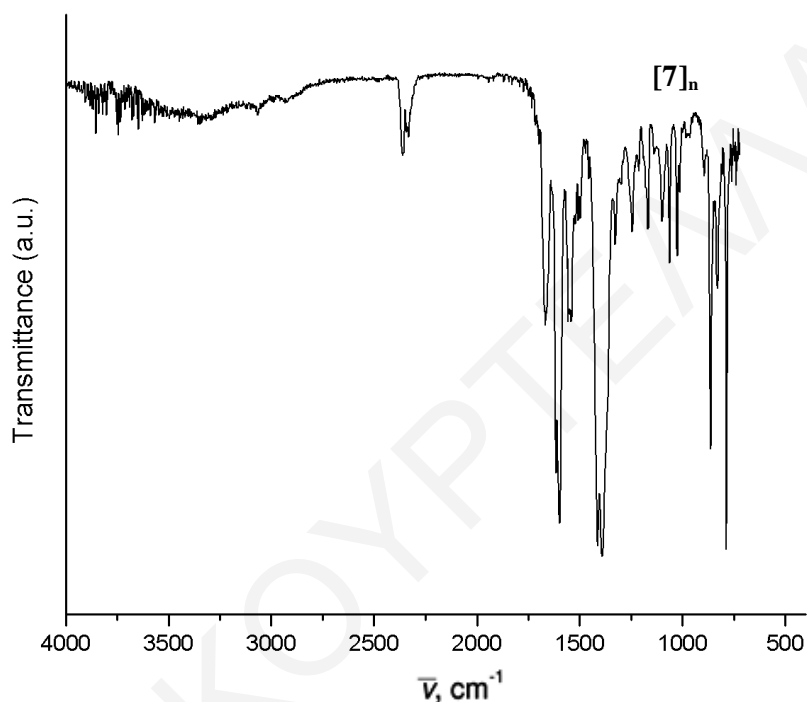
Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[7]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-6.

Πίνακας 3.3-6: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[7]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HINIB	$[7]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3455	3357
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900	3000
$\nu(\text{-CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2900
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$		1655
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1695	1560
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1384

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-17, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[7 \cdot (\text{DMF})]_n$ παρουσιάζει μία ασθενή ταινία απορρόφησης στους 3357 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των

ομάδων =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1560 και 1384 cm^{-1} , αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO⁻ αντίστοιχα. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1655 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού ν(C=O) του DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.



Σχήμα 3.3-17: Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση [7]_n.

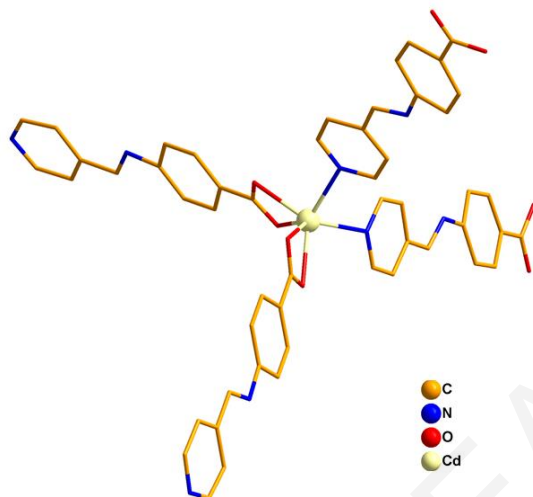
3.3.4 Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]_n

3.3.4.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [8]_n

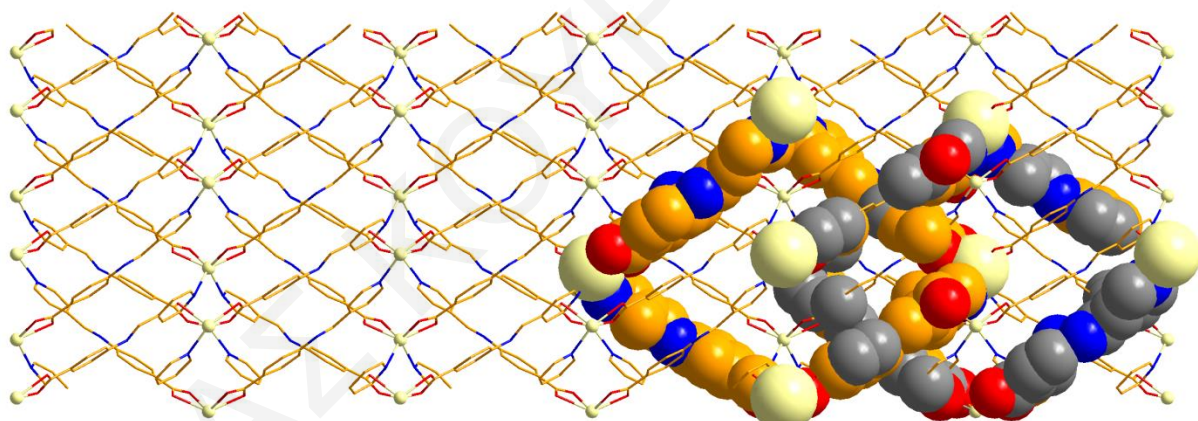
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [8]_n φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων με μοριακό τύπο [Cd(INIB)₂]_n το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C₂. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [8]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.3-7.

Το ιόν του καδμίου βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. (Σχήμα 3.3-18) Η επαναλαμβανόμενη μονάδα

αποτελείται από ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του καδμίου. Η ένωση είναι ισοδομική με την $[7]_n$ και για τοN λόγο αυτό δε θα γίνει περαιτέρω περιγραφή της κρυσταλλικής της δομής.



Σχήμα 3.3-18: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[8]_n$.



Σχήμα 3.3-19: Αναπαράσταση των αλληλοδιδεισδόμενων πλεγμάτων της ένωσης $[8]_n$.

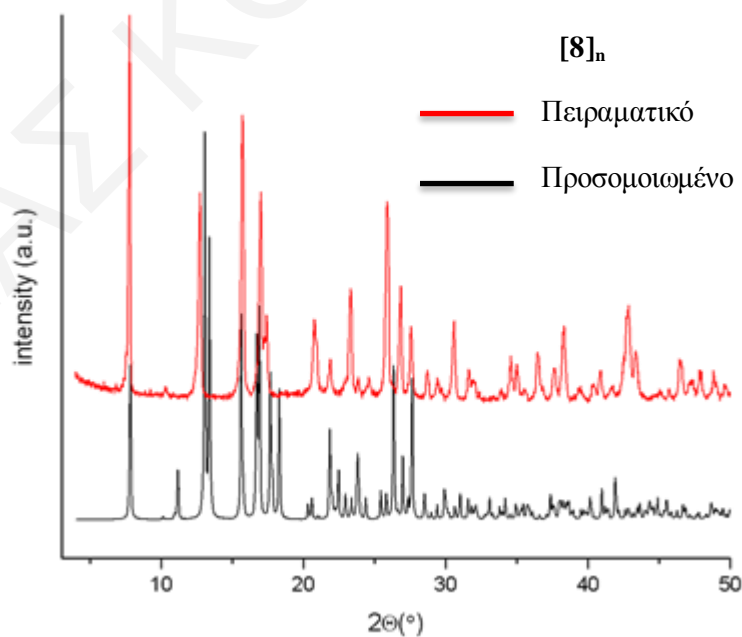
Πίνακας 3.3-7: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[8]_n$

Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση $[8]_n$	
Cd1-O1	2.3354(2)
Cd1-O2	2.2952(2)
Cd1-N1	2.3015(2)

<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [8]_n</i>	
O2 - Cd1 - O2	122.612(5)
O2 - Cd1 - N1	95.603(7)
O2 - Cd1 - N1	126.146(6)
O2 - Cd1 - O1	99.885(7)
O2 - Cd1 - O1	55.505(5)
O2 - Cd1 - N1	126.146(6)

3.3.4.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [8]_n

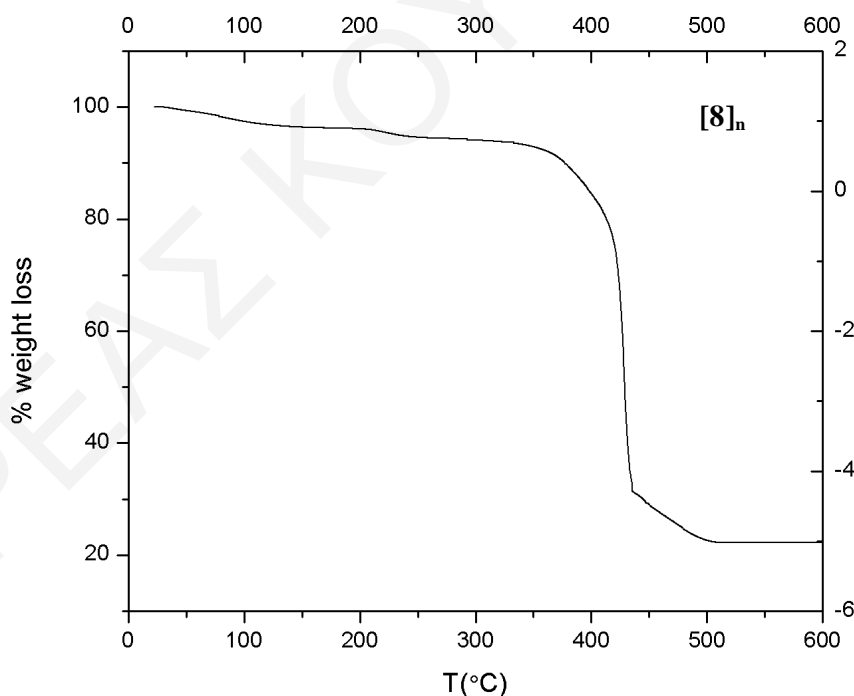
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-20 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.3-20: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [8]_n.

3.3.4.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[8]_n$

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης πέρα από την παροχή πολύτιμων πληροφοριών για τη θερμική σταθερότητα της ένωσης, χρησιμοποιήθηκε και για την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανόν να υπάρχουν στους πόρους της ένωσης. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-21 για την ένωση $[8]_n$. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 350^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε 1 μόριο DMF και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 6% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 6.5%). Η επόμενη απώλεια μάζας οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης και αντιστοιχεί στο 74% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα INIB στην ένωση $[8\cdot(\text{DMF})]_n$: 73.6%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση, η ένωση διαθέτει 1 μόριο DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $[\text{Cd}(\text{INIB})_2\cdot(\text{DMF})]_n$.



Σχήμα 3.3-21: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[8]_n$.

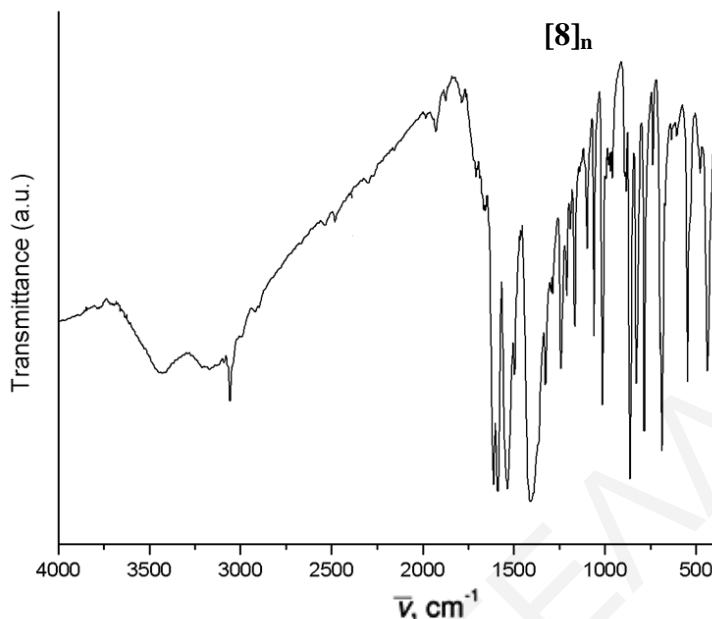
3.3.4.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[8\cdot(\text{DMF})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[8]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-8.

Πίνακας 3.3-8: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[8]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	HINIB	$[8]_n$
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3455	3429
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900	3050
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$		2900
$\nu(\text{C=O}, \text{DMF}), \text{cm}^{-1}$		1650
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1695	1530
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$		1390

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-22, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[8\cdot(\text{DMF})]_n$ παρουσιάζει ταινία απορρόφησης στους 3429 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O που βρίσκονται στο πλέγμα της ένωσης. Η κορυφή στους $\sim 3050 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1530 και 1390 cm^{-1} αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης του δεσμού COO^- αντίστοιχα. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1650 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C=O})$ του DMF, παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

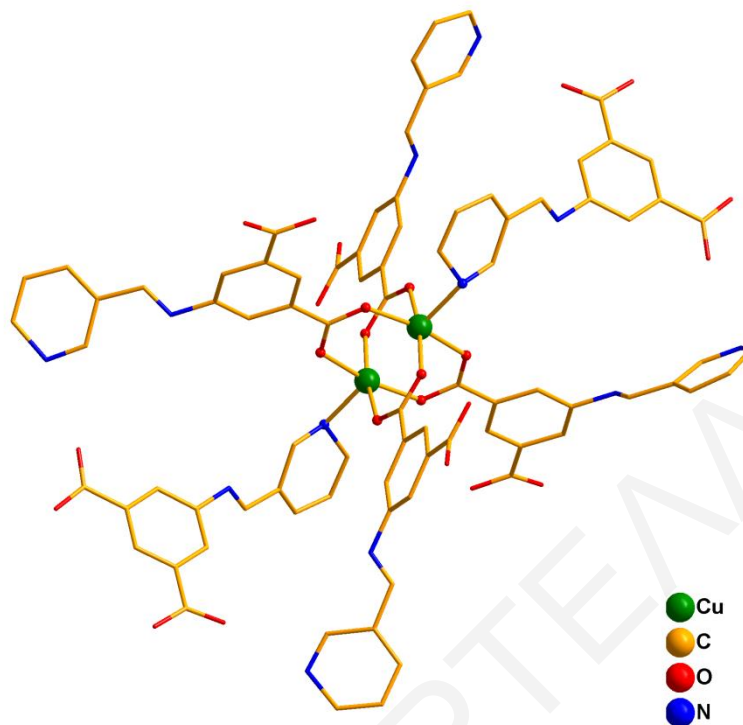


Σχήμα 3.3-22: Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση $[8]_n$.

3.3.5 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[9]_n$

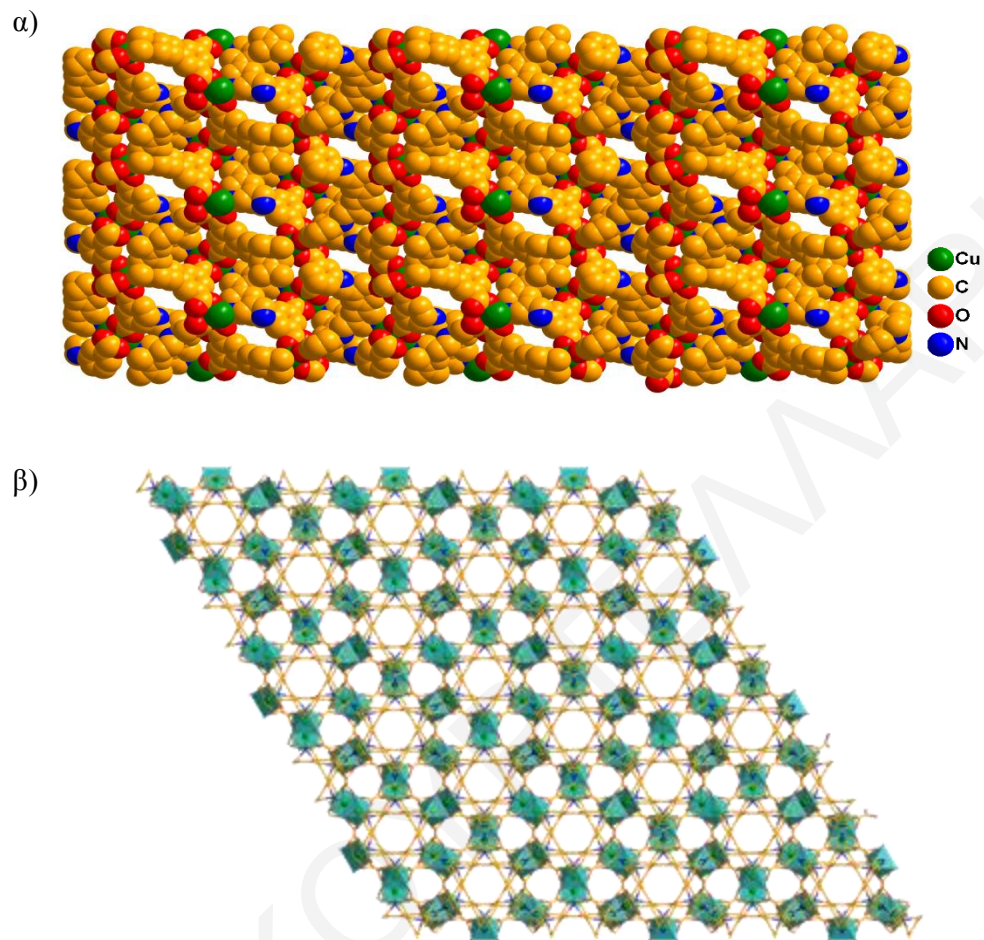
3.3.5.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[9]_n$

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[9]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[\text{Cu}_2(\mathbf{2-PEIP})_2]$ το οποίο κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα χώρου R-3/m. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[9]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-9. Η ένωση αυτή βασίζεται στο διπυρηνικό SBU $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ που σχηματίζει δομή έλικας πλοίου (Σχήμα 3.3-23) και περιέχει ένα μόνο ανεξάρτητο ιόν Cu^{2+} . Το ιόν χαλκού είναι πενταενταγμένο και ενώνεται με τέσσερα άτομα O από τις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών 2-PEIP²⁻ υποκαταστατών και ένα άτομο N που προέρχεται από έναν επιπλέον υποκαταστάτη 2-PEIP²⁻. Τα δύο ιοντα χαλκού γεφυρώνονται μέσω των τεσσάρων καρβοξυλομάδων με το συνηθισμένο *syn,syn*-η¹.η¹:μ₂ τρόπο.



Σχήμα 3.3-23: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [9]_n.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των 2-PEIP²⁻ υποκαταστατών οδηγώντας στον σχηματισμό τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3-24. Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 6.8 Å και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να αντιστοιχεί στο 42% (4183 Å³) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.3-24: Αναπαραστάσεις της τριδιάστατης δομής της ένωσης $[9]_n$: α) σε χωροπληρωματική μορφή κατά μήκος του άξονα a , β) σε μορφή wireframes κατά μήκος του άξονα c .

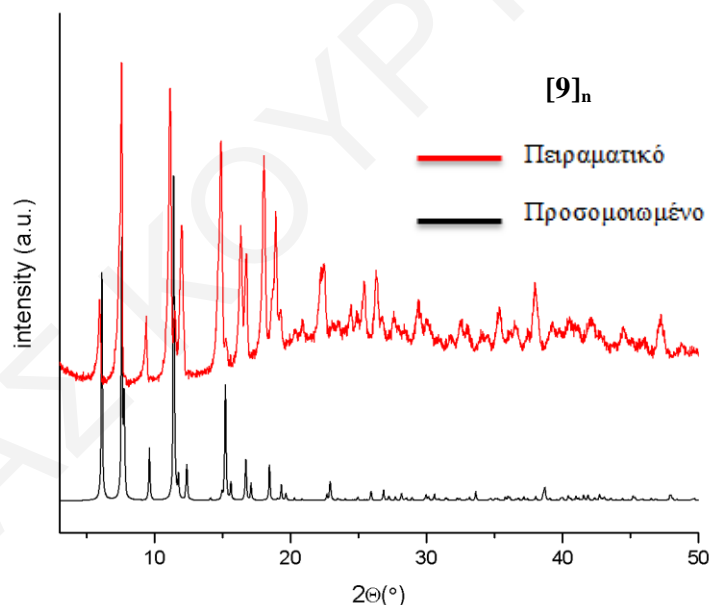
Πίνακας 3.3-9: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση $[9]_n$

<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση $[9]_n$</i>	
Cu-O2	1.938(3)
Cu-O1	1.977(4)
Cu-N2	2.129(6)
<i>Γωνίες δεσμών ($^\circ$) για την ένωση $[9]_n$</i>	
O2-Cu-O2	89.0(2)
O2-Cu-O1	167.66(2)

O1-Cu-O1	88.7(3)
O2-Cu-N2	98.34(1)
O1-Cu-N2	93.98(2)

3.3.5.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [9]_n

Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-25 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.

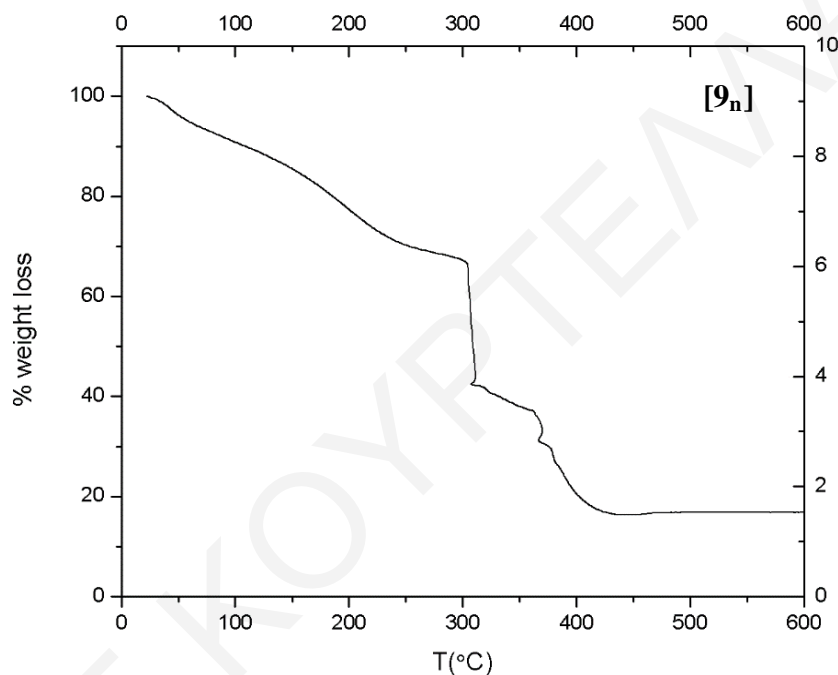


Σχήμα 3.3-25: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [9]_n.

3.3.5.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [9]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-26 για την ένωση [9]_n. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους ~ 40°C και ολοκληρώνονται στους ~ 300°C οφείλεται στην απομάκρυνση των τεσσάρων

πλεγματικών διαλυτών DMF και αντιστοιχεί σε ~ 30% απώλειας μάζας (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 32%). Περεταίρω απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 410°C και αντιστοιχεί σε 48% επιπρόσθετη απώλεια μάζας οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης ένωσης (θεωρητική % ποσότητα PEIP²⁻ στην ένωση [9·4(DMF)]_n: 50%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [9]_n διαπιστώθηκε ότι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι {[Cu₂(2-PEIP)₂]·4(DMF)}_n.



Σχήμα 3.3-26: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [9]_n.

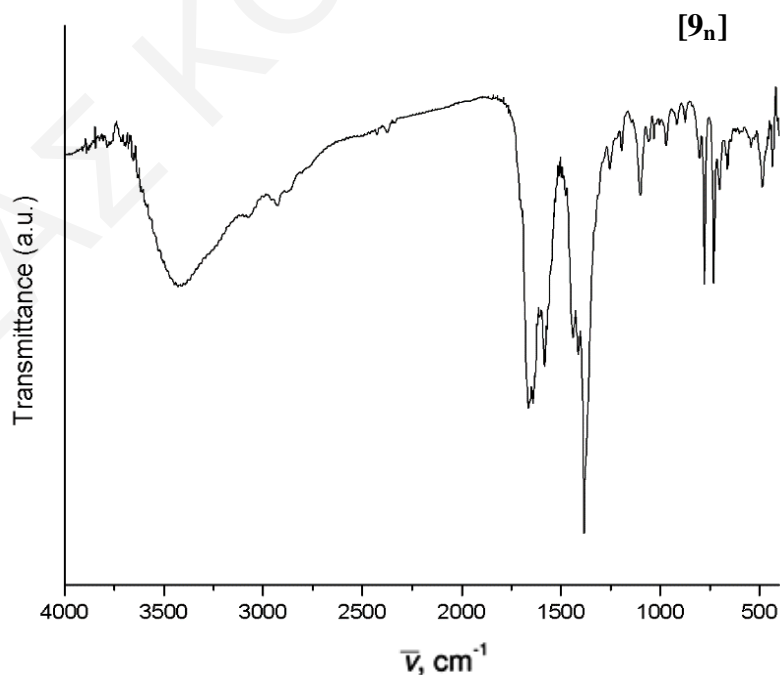
3.3.5.4 Φάσμα υπεράυθρου της ένωσης [9·4(DMF)]_n

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης [9]_n παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-10.

Πίνακας 3.3-10: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [9]_n

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3420
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$	1650
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1550
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1370

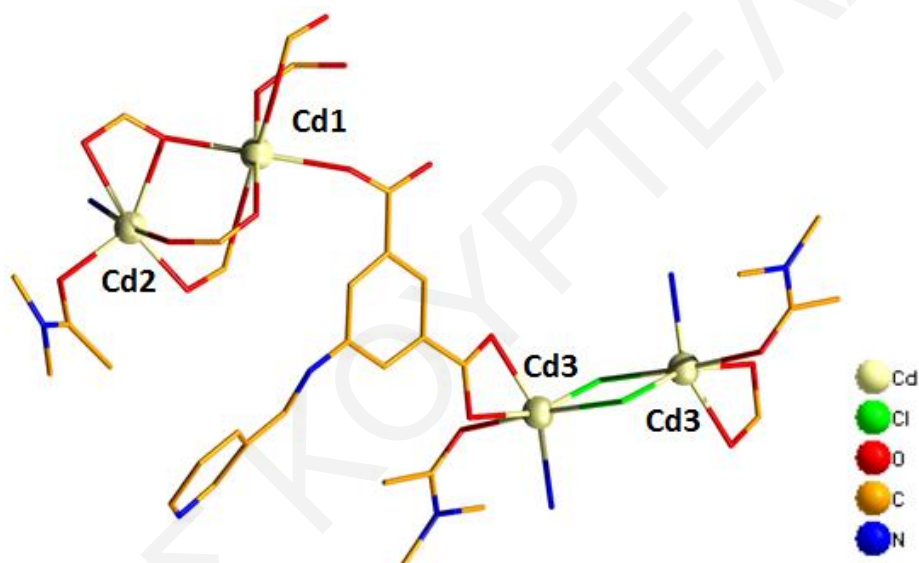
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-27, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης [9]_n παρουσιάζει μία ταινία απορρόφησης στους 3420 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H₂O. Η κορυφή στους ~ 2900 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Παρατηρούνται επίσης και κορυφές στους 1650 και 1370 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO⁻ αντίστοιχα.

Σχήμα 3.3-27: Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση [9]_n.

3.3.6 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[10]_n$

3.3.6.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[10]_n$

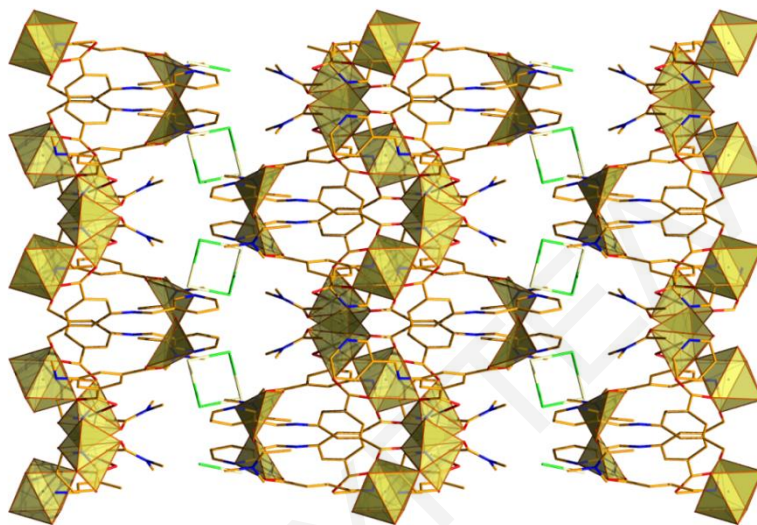
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[10]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[\text{Cd}_3(2\text{-PEIP})_2(\text{Cl})_2(\text{DMA})_2]_n$ το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου P_21/c . Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[10]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-11. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης είναι ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο του καδμίου, στην οποία τα ιόντα καδμίου βρίσκονται στην οξειδωτική κατάσταση $2+$.



Σχήμα 3.3-28: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[10]_n$.

Η ένωση περιλαμβάνει δύο διαφορετικές διπυρηνικές υπομονάδες. (Σχήμα 3.3-28) Η μία από αυτές περιέχει τα ιόντα Cd1, Cd2 ενώ η δεύτερη αποτελείται από δύο συμμετρικά ιόντα καδμίου (Cd3). Στην πρώτη υπομονάδα τα ιόντα Cd γεφυρώνονται μέσω τριών καρβοξυλικών υποκαταστατών από τρεις διαφορετικούς 2-PEIP^{2-} υποκαταστάτες, ενώ στη δεύτερη η γεφύρωση των ιόντων Cd γίνεται από δύο $\mu\text{-Cl}$. Όλα τα ιόντα Cd είναι εξαιναγμένα και διευθετούνται σε παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Η σφαίρα ένταξης του Cd1 συμπληρώνεται από τρία άτομα O από τρεις διαφορετικούς 2-PEIP^{2-} υποκαταστάτες, του Cd2 από δύο άτομα O (ένα από τερματικώς ενταγμένο μόριο DMA κι ένα από μία καρβοξυλομάδα του 2-PEIP^{2-}) ενώ του Cd3 από τέσσερα άτομα οξυγόνου δύο εκ των

οποίων προέρχονται από μία χηλικώς ενταγμένη καρβοξυλομάδα του 2-PEIP²⁻ υποκαταστάτη, ένα τερματικώς ενταγμένο O ενός μορίου διαλύτη (DMA) κι ένα N ενός PEIP²⁻ υποκαταστάτη. Μέσω των υποκαταστατών αλλά και των γεφυρών χλωρίου επιτυγχάνεται ο τρισδιάστατος πολυμερισμός της ένωσης. (Σχήμα 3.3-29) Από υπολογισμούς που έγιναν με το πρόγραμμα PLATON διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει αμελητέο εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο.



Σχήμα 3.3-29: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [10]_n σε μορφή wireframes.

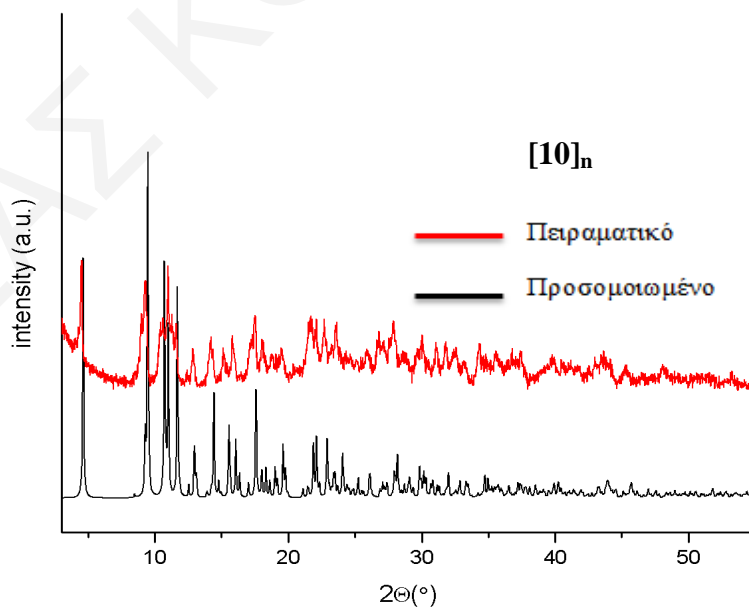
Πίνακας 3.3-11: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [10]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [10]_n</i>			
Cd1-O9	2.216(8)	Cd2-N15	2.331(9)
Cd1-O5	2.266(7)	Cd2-O10	2.553(8)
Cd1-O6	2.280(8)	Cd3-O2	2.296(8)
Cd2-O7	2.235(8)	Cd3-N1	2.31(2)
Cd2-O8	2.239(7)	Cd3-O1	2.354(9)
Cd2-O2	2.267(8)	Cd3-O3	2.41(2)
Cd2-O6	2.323(7)	Cd3-Cl1	2.501(4)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [10]_n</i>			
O9-Cd1-O9	180.0	O6-Cd1-N1	91.2(5)

O9-Cd1-O5	87.0(3)	N6-Cd1-N1	87.6(5)
N3-Cd1-O6	89.7(7)	N10-Cd2-N7	177.1(1)
O7-Cd1-N6	91.1(5)	N10-Cd2-O2	92.3(9)
N3-Cd1-N6	178.3(5)	N7-Cd2-O2	90.0(6)
O6-Cd1-N6	90.9(6)	N10-Cd2-O4	86.3(1)
O7-Cd1-N1	117.9(6)	N7-Cd2-O4	90.8(5)
N3-Cd1-N1	90.8(5)	O2-Cd2-O4	152.4(5)

3.3.6.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [10]_n

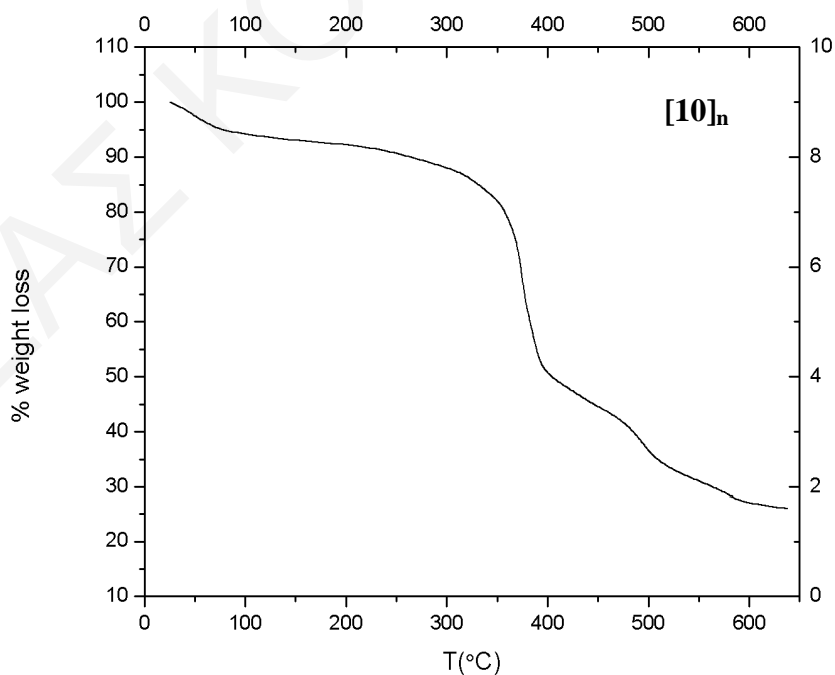
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-30 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ είναι οξείες.



Σχήμα 3.3-30: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ για την ένωση [10]_n.

3.3.6.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[10]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-31 για την ένωση $[10]_n$. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMA), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη 2-PEIP²⁻ της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους ~ 30°C και ολοκληρώνονται στους ~ 350°C αποδίδονται σε περίπου 2 μόρια DMA και 1 μόριο H₂O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 20% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 21%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 540°C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 50% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα 2-PEIP²⁻ στην ένωση $[10 \cdot (H_2O)]_n$: 51.5%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[10]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 1 μόριο DMA στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[Cd_3(2-PEIP)_2(Cl)_2(DMA)_2] \cdot H_2O\}_n$.



Σχήμα 3.3-31: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[10]_n$.

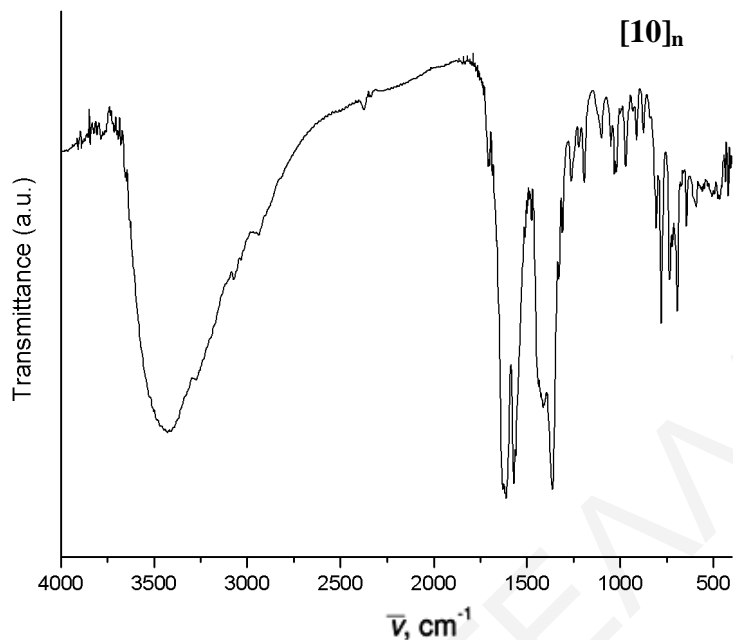
3.3.6.4 Φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[10 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[10 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-12.

Πίνακας 3.3-12: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[10]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3430
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	3000
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMA}), \text{cm}^{-1}$	2890
$\nu(\text{C=O, DMA}), \text{cm}^{-1}$	1630
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1570
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1370

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-32, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[10 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία απορρόφησης στους 3430 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του οργανικού υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1570 και 1370 cm^{-1} αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- , αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1630 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού $\nu(\text{C=O})$ του DMA, καθώς και κορυφές στους $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών C-H του DMA παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξή του στην ένωση.



Σχήμα 3.3-32: Το φάσμα υπερέθρου για την ένωση $[10]_n$.

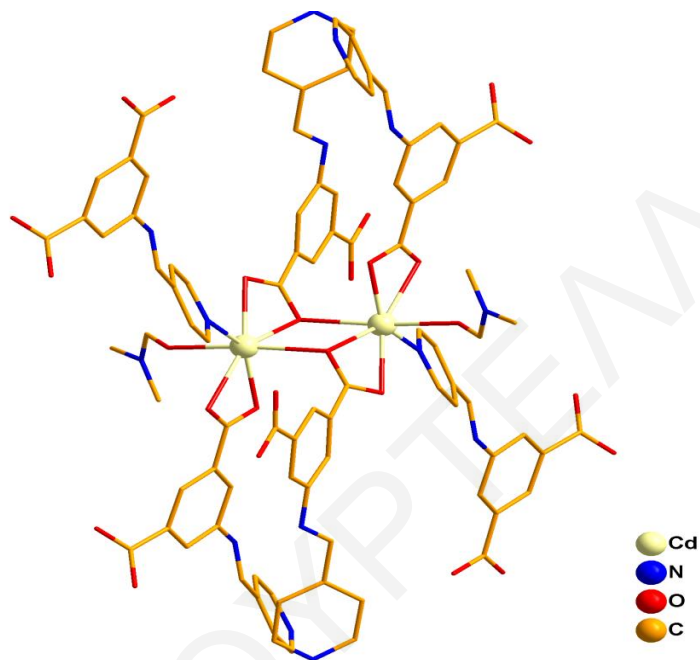
3.3.7 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[11]_n$

3.3.7.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[11]_n$

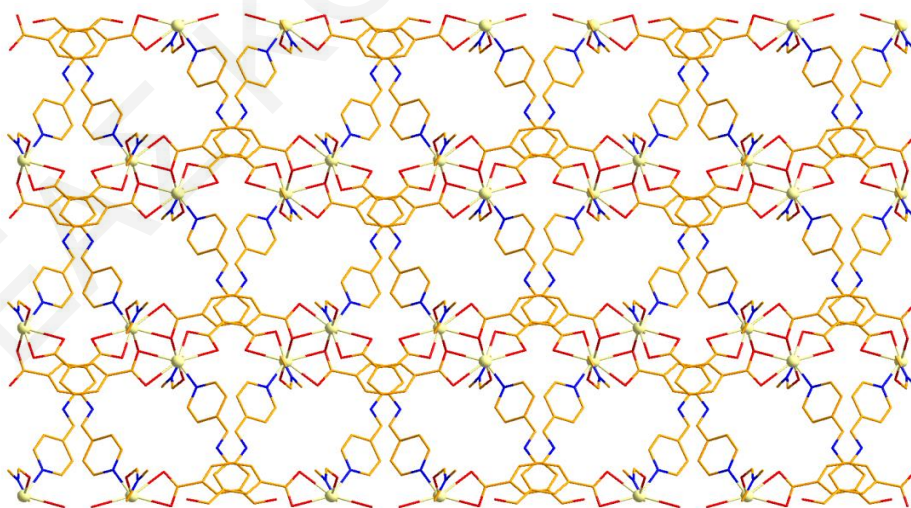
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[11]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[[\text{Cd}_2(\text{PEIP})_2(\text{DMA})_2]_n$ το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου P_21/c . Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[11]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-13. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι διπυρηνικό σύμπλοκο του καδμίου το οποίο αποτελείται από δύο συμμετρικά ιόντα καδμίου με αριθμό οξειδωσης +2. Το ιόν του καδμίου είναι επταενταγμένο και εντάσσεται με έξι οξυγόνα καθώς και ένα άτομο αζώτου. Πιο συγκεκριμένα, η σφαίρα ένταξης του καδμίου αποτελείται από τέσσερα οξυγόνα που προέρχονται από δύο χηλικά ενταγμένες καρβοξυλομάδες δύο υποκαταστατών PEIP^{2-} , ένα άτομο οξυγόνου μίας καρβοξυλομάδας ενός επιπλέον υποκαταστάτη PEIP^{2-} και ένα άτομο οξυγόνου ενός τερματικού μορίου διαλύτη DMA. Η σφαίρα ένταξης του καδμίου συμπληρώνεται με την ένταξη ενός ατόμου αζώτου από έναν επιπλέον υποκαταστάτη PEIP^{2-} . (Σχήμα 3.3-33α) Τα δύο μεταλλοϊόντα ενώνονται μεταξύ τους μέσω δύο μονοατομικών γεφυρών O μίας $\eta^1\eta^2\mu_3\text{-COO}^-$ ομάδας. Ο πολυμερισμός της ένωσης στις τρεις διαστάσεις επιτυγχάνεται μέσω των PEIP^{2-} υποκαταστάτων. (Σχήμα 3.3-33β) Η συγκεκριμένη ένωση δεν παρουσιάζει σημαντικό κενό χώρο καθώς αυτός καταλαμβάνεται από τα τερματικώς

ενταγμένα μόρια διαλύτη DMA. Εντούτοις, σύμφωνα με το πρόγραμμα PLATON απουσία των τερματικών μορίων διαλυτών ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος της ένωσης αντιστοιχεί στο 44% (1800 \AA^3) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.

α)



β)



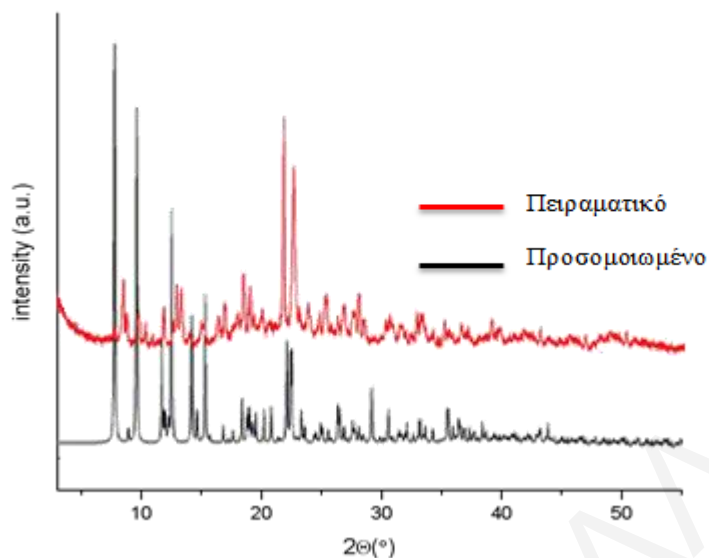
Σχήμα 3.3-33: Αναπαράστάσεις της α) επαναλαμβανόμενης μονάδας και β) της τριδιάστατη δομή της ένωσης $[11]_n$ σε μορφή wireframes.

Πίνακας 3.3-13: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [11]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [11]_n</i>			
Cd1-O1	2,305(3)	Cd1-O4	2,418(2)
Cd1-O2	2,508(5)	Cd1-O5	2,420(6)
Cd1 -O3	2,273(3)	Cd1-N1	2,307(8)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [11]_n</i>			
O1-Cd-O2	79.70(2)	O1-Cd -O5	101.49(7)
O1 -Cd-O3	85.46(5)	O1-Cd-N	91.48(3)
O1-Cd-O4	88.07(2)	O2-Cd-O3	57.20(2)

3.3.7.2 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [11]_n

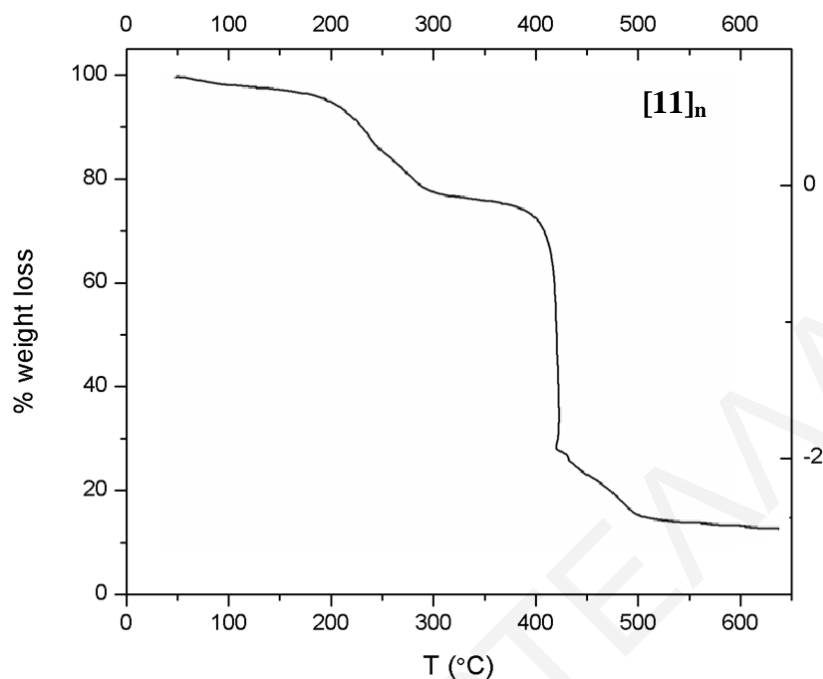
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-34 διαπιστώνεται ότι, η ένωση διατηρεί την κρυσταλλικότητά της όταν αυτή απομακρυνθεί από το διάλυμα. Παρατηρείται μία διαφοροποίηση στις κορυφές σε χαμηλές γωνίες μεταξύ του πειραματικού και του προσομοιωμένου διαγράμματος, η οποία ενδεχομένως να οφείλεται διάφορες δομικές αλλαγές που μπορεί να συμβαίνουν στην ένωση λόγω της ύπαρξης ασθενώς δεσμευμένων μορίων DMA. Για παράδειγμα, είναι πιθανό τα τελευταία να απομακρύνονται/αντικαθίστανται και επιπλέον να απορροφάται ποσότητα H₂O (υγρασίας) στον κενό χώρο που προκύπτει με αυτό τον τρόπο.^[78] Παρόλα αυτά, διαπιστώνεται μία αρκετά καλή ταύτιση στις κορυφές που εμφανίζονται σε υψηλές γωνίες.



Σχήμα 3.3-34: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $[11]_n$.

3.3.7.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[11]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-35 για την ένωση $[11]_n$. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMA), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη PEIP^{2-} της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 320^\circ\text{C}$ αποδίδονται σε 3 μόρια DMA και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 25% της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 26.2%). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους $\sim 500^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 60% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα PEIP^{2-} στην ένωση $[11 \cdot (\text{DMA})]_n$: 61.5%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[11]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 1 μόριο DMA στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Cd}_2(\text{PEIP})_2(\text{DMA})_2] \cdot \text{DMA}\}_n$.



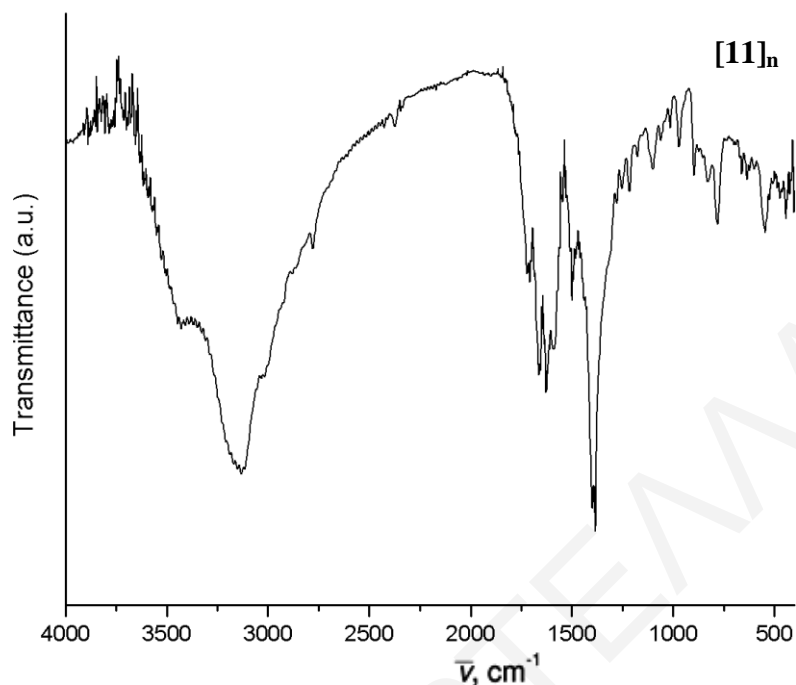
Σχήμα 3.3-35: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[11]_n$.

3.3.7.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[11 \cdot (\text{DMA})]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[11]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-14.

Πίνακας 3.3-14: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[11]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3200
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3000
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMA}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(\text{C=O, DMA}), \text{cm}^{-1}$	1680
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1600
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1390



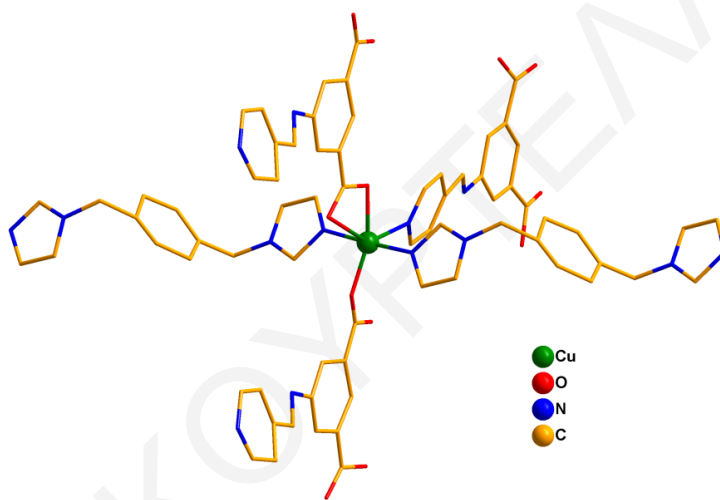
Σχήμα 3.3-36: Το φάσμα υπέρυθρου για την ένωση $[11]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-36, το φάσμα υπέρυθρου της ένωσης $[11 \cdot (\text{DMA})]_n$ παρουσιάζει μία ταινία απορρόφησης στους 3200 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1600 και 1390 cm^{-1} , αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO^- , αντίστοιχα. Η εμφάνιση των παραπάνω κορυφών παρέχει ισχυρές ενδείξεις τόσο για την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, όσο και για την πιθανή ένταξή του σε αυτήν καθώς οι κορυφές που οφείλονται στις διάφορες ομάδες του υποκαταστάτη εμφανίζονται μετατοπισμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του ελεύθερου υποκαταστάτη. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον κορυφή στους 1680 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού C=O του καρβονυλίου που οφείλεται στην παρουσία μορίου DMA, παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

3.3.8 Χαρακτηρισμός της ένωσης [12]_n

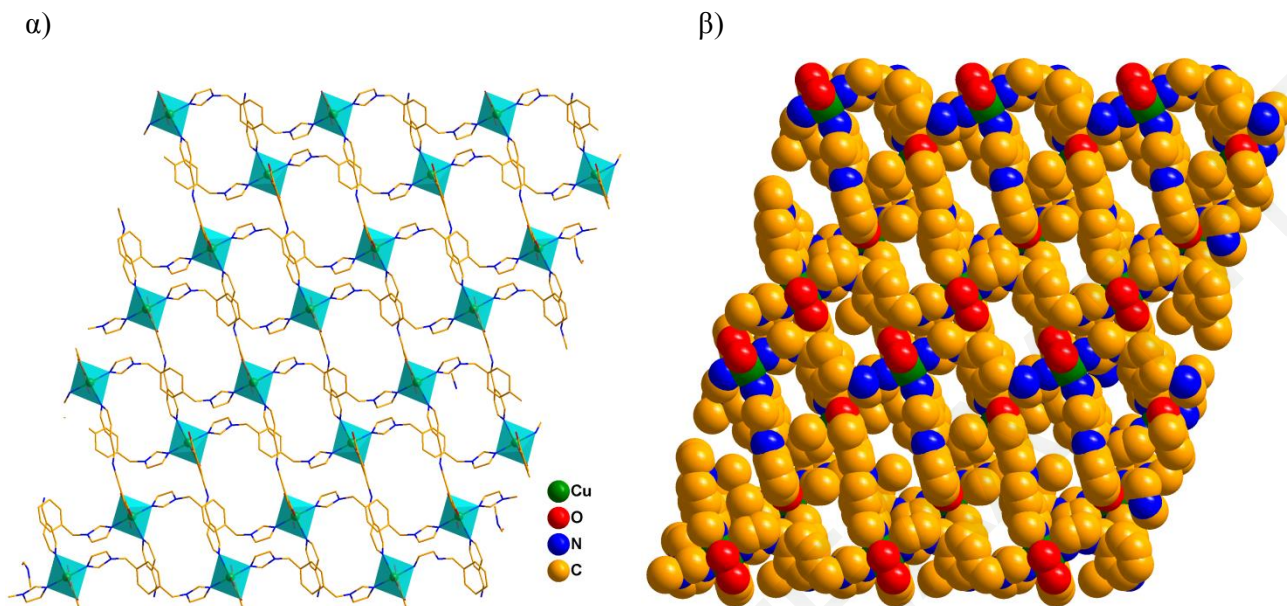
3.3.8.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [12]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [12]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο [Cu(PEIP)(Bimb)₂]_n το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή μονάδα χώρου P₂1. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [12]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.3-15. Το ιόν του χαλκού βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 3.3-37: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης [12]_n.

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα, (Σχήμα 3.3-37) αποτελείται από ένα ιόν Cu²⁺, ένα μόριο υποκαταστάτη PEIP²⁻ και δύο μόρια υποκαταστάτη Bimb. Το ιόν Cu²⁺, όπως αναφέρθηκε, υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία και είναι εξαενταγμένο. Συγκεκριμένα, εντάσσεται με δύο άτομα N από δύο διαφορετικούς Bimb υποκαταστάτες, ένα άτομο αζώτου από έναν PEIP²⁻ υποκαταστάτη καθώς και τρία άτομα οξυγόνου από δύο υποκαταστάτες PEIP²⁻. Τα τελευταία προέρχονται από μία χηλική καρβοξυλομάδα και ένα άτομο O μίας δεύτερης καρβοξυλομάδας δύο PEIP²⁻ υποκαταστατών. Μέσω των υποκαταστατών επιτυγχάνεται ο τρισδιάστατος πολυμερισμός της ένωσης. (Σχήμα 3.3-38) Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 4.5 Å και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να είναι 40% (3380 Å³) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.3-38: Αναπαραστάσεις της τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[12]_n$: α) σε μορφή wireframes και β) σε χωροπληρωτική μορφή.

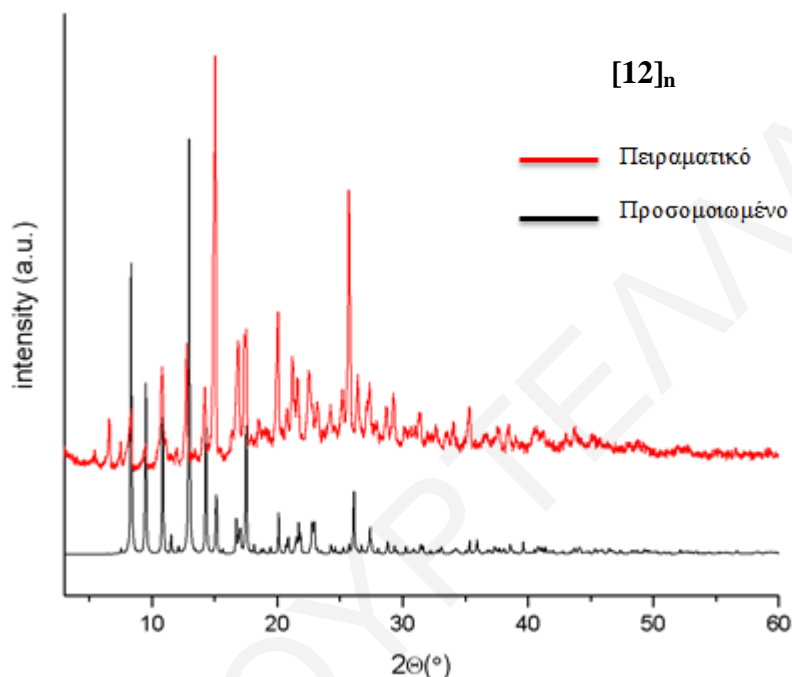
Πίνακας 3.3-15: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[12]_n$

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση $[12]_n$</i>			
Cu1-O7	1.942(2)	Cu1-N6	2.036(1)
Cu1-N3	1.997(3)	Cu1-N1	2.295(2)
Cu1-O6	2.02 (2)		
<i>Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για την ένωση $[12]_n$</i>			
O7-Cu1-N3	89.2(6)	O7-Cu1-N6	91.1(5)
O7-Cu1-O6	150.8(6)	N3-Cu1-N6	178.3(5)
N3-Cu1-O6	89.7(7)	O6-Cu1-N6	90.9(6)

3.3.8.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[12]_n$

Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-39 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν

ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X είναι οξείες.

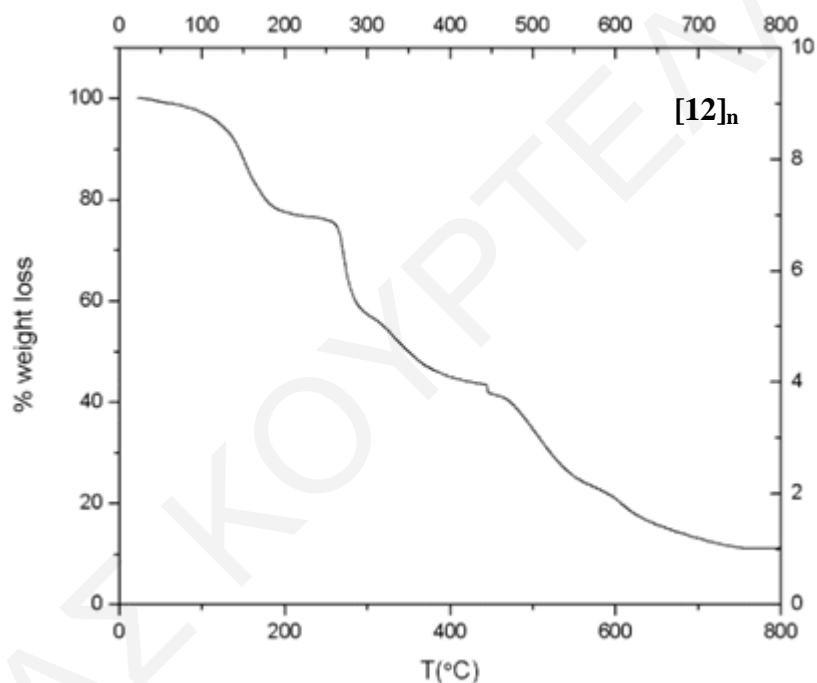


Σχήμα 3.3-39: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση [12]_n.

3.3.8.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [12]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση [12]_n φαίνεται στο Σχήμα 3.3-40. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά μόρια διαλυτών, ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, η πρώτη απώλεια μάζας ξεκινά από τους ~ 25°C και ολοκληρώνεται στους ~ 110°C και αποδίδεται σε πλεγματικά μόρια διαλυτών και αντιστοιχεί στο 6% της αρχικής μάζας της ένωσης το οποίο αποδίδεται σε 3 μόρια EtOH (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 7.3%). Η επόμενη απώλεια μάζας ολοκληρώνεται στους ~ 250°C και αντιστοιχεί στο 18% της αρχικής μάζας της ένωσης, όπου αποδίδεται σε 3 μόρια DMF (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 18.2%). Ακολούθως, υπάρχει διαδοχική απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 700°C και αποδίδεται στην καύση του οργανικού

μέρους της ένωσης (PEIP^{2-} και Bimb). Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 62% της αρχικής μάζας της ένωσης (θεωρητική % ποσότητα PEIP^{2-} και Bimb στην ένωση $[\mathbf{12} \cdot 3(\text{EtOH} \cdot 3(\text{DMF}))_n$: 64.2%). Πέρα από αυτό, από τη θερμοσταθμική ανάλυση διαπιστώνεται ότι η ένωση αυτή καταρρέει σε σχετικά μικρές θερμοκρασίες και δεν παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα. Με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[\mathbf{12}]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 3 μόρια DMF και 3 μόρια EtOH στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Cu}(\text{PEIP})(\text{Bimb})_2] \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}\}_n$.



Σχήμα 3.3-40: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[\mathbf{12}]_n$.

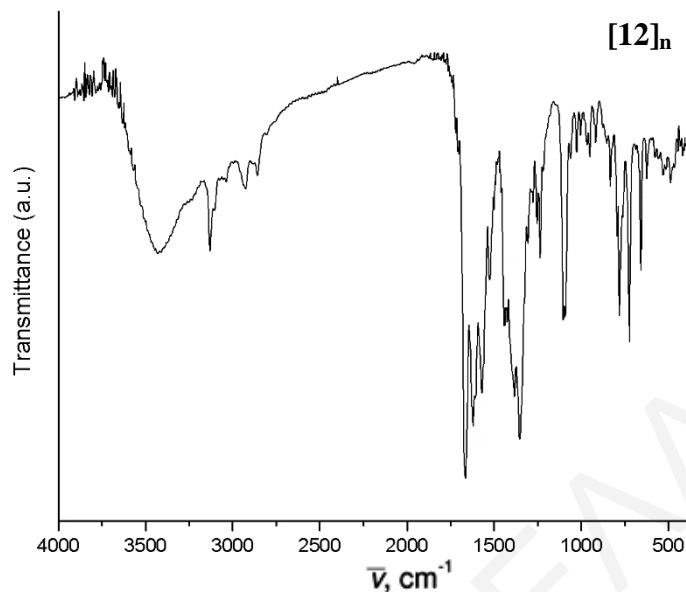
3.3.8.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[\mathbf{12} \cdot 3\text{EtOH} \cdot 3\text{DMF}]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[\mathbf{12}]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-16.

Πίνακας 3.3-16: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης [12]_n

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3430
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3120
$\nu(\text{-CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$	1680
$\nu(\text{C=N}) \text{cm}^{-1}$	1640
$\nu(\text{C=O})_{\text{ants}}, \text{cm}^{-1}$	1570
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1360

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-41, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης [12-3EtOH·3DMF]_n παρουσιάζει μία ταινία στους 3430 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H₂O καθώς και μορίων EtOH. Η κορυφή στους ~ 3120 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1570 και 1360 cm^{-1} αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO⁻, αντίστοιχα. Η κορυφή στα 1640 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση του δεσμού C=N λόγω και της παρουσίας του μιδαζολικού υποκαταστάτη στην ένωση. Τέλος, η κορυφή στα 1680 cm^{-1} οφείλεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού C=O του καρβονυλίου που οφείλεται στην παρουσία μορίου DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.



Σχήμα 3.3-41: Το φάσμα υπέρυθρου για την ένωση $[12]_n$.

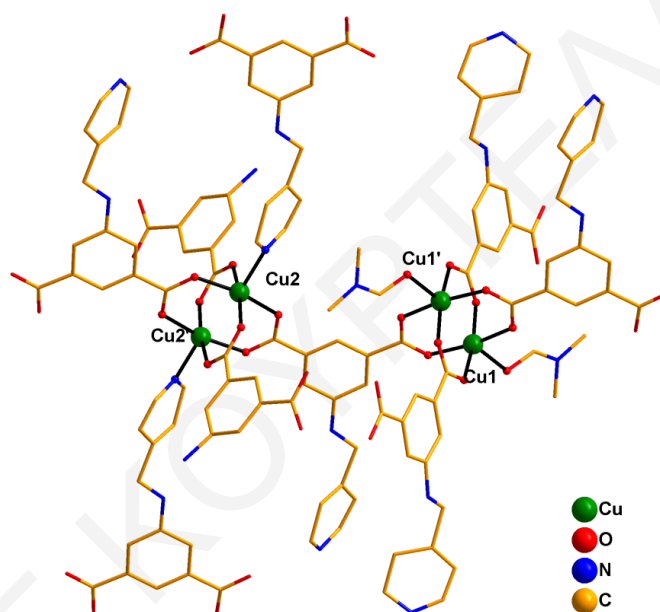
3.3.9 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[13]_n$

3.3.9.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[13]_n$

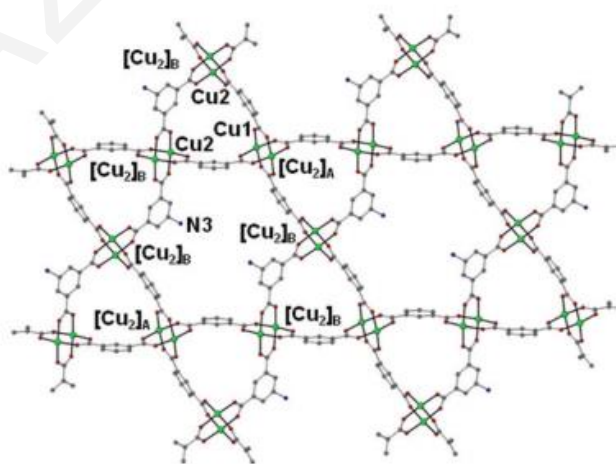
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[13]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})]_n$ το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου I_2/m .^[97] Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[13]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.3-17. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης αποτελείται από δύο διμερείς μονάδες χαλκού $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ που σχηματίζουν δομή έλικας πλοίου. Κάθε ιόν χαλκού είναι πενταενταγμένο και υιοθετεί τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Συγκεκριμένα, στη μία μονάδα $(\text{Cu1-Cu1})_A$ τα ιόντα χαλκού εντάσσονται με τέσσερα άτομα O μέσω syn-syn καρβοξυλομάδων τεσσάρων διαφορετικών PEIP^{2-} υποκαταστατών. Η σφαίρα ένταξης του Cu1 συμπληρώνεται από ένα άτομο O που προέρχεται από ένα μόριο DMF. Η άλλη διμερής μονάδα $(\text{Cu2-Cu2})_B$ εντάσσεται και πάλι με τέσσερα άτομα O μέσω syn-syn καρβοξυλομάδων, δύο εκ των οποίων προέρχονται από PEIP^{2-} υποκαταστάτες και δύο άλλα από $5\text{-NH}_2\text{-BDC}^{2-}$ υποκαταστάτες. Η σφαίρα ένταξης του Cu2 συμπληρώνεται από ένα άτομο N που προέρχεται από έναν PEIP^{2-} υποκαταστάτη. (Σχήμα 3.3-42α) Ο υποκαταστάτης $5\text{-NH}_2\text{-BDC}^{2-}$ γεφυρώνει δύο διμερείς υπομονάδες $[\text{Cu}_2]_B \cdots [\text{Cu}_2]_B$ με την μεταξύ τους απόσταση να είναι $\sim 9.3 \text{ \AA}$, ενώ ο υποκαταστάτης PEIP^{2-} γεφυρώνει τις

διπυρηνικές υπομονάδες $[\text{Cu}_2]_A \cdots [\text{Cu}_2]_B$ με την μεταξύ τους απόσταση να είναι $\sim 9.2 \text{ \AA}$. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται και ο τρισδιάστατος πολυμερισμός της ένωσης σχηματίζοντας ένα δίκτυο πόρων τύπου **kgm**. Από τον πολυμερισμό της ένωσης προκύπτουν δύο είδη πόρων στο δίκτυο, εξαγωνικοί μεγέθους $\sim 8-9 \text{ \AA}$ οι οποίοι περιβάλλονται από έξι τριγωνικούς μικρότερης διαμέτρου μεγέθους $\sim 4-5 \text{ \AA}$. Το τριγωνικό δίκτυο πόρων που σχηματίζεται, αποτελείται από τρεις διπυρηνικές υπομονάδες, μία $[\text{Cu}_2]_A$ και δύο $[\text{Cu}_2]_B$. Το εξαγωνικό δίκτυο πόρων αποτελείται από έξι διπυρηνικές υπομονάδες και συγκεκριμένα από δύο $[\text{Cu}_2]_A$ καθεμιά από τις οποίες διαχωρίζει δύο ζεύγη $[\text{Cu}_2]_B$ υπομονάδων. (Σχήμα 3.3-42β)

α)

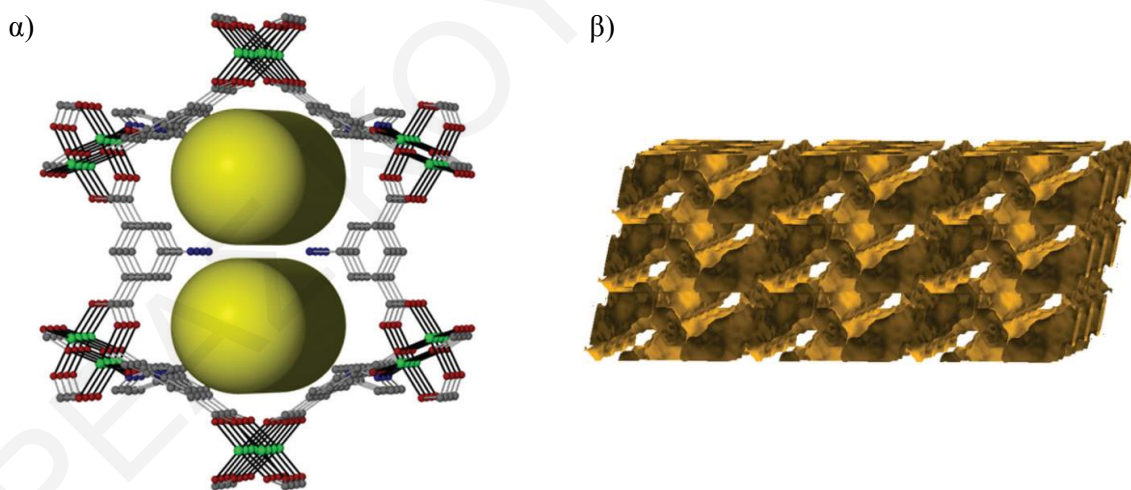


β)



Σχήμα 3.3-42: Αναπαραστάσεις: α) Της επαναλαμβανόμενη μονάδας της ένωση $[\mathbf{13}]_n$, β) Του δικτύου πόρων που αποτελείται από εξαγωνικούς και τριγωνικούς πόρους.¹⁹⁷¹

Η γεφύρωση των διπυρηνικών υπομονάδων μέσω των υποκαταστατών PEIP²⁻ και 5-NH₂-BDC²⁻ οδηγεί στον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δίκτυου πόρων στο εσωτερικό του οποίου βρίσκονται ελεύθερες αμινομάδες που προέρχονται από τον υποκαταστάτη 5-NH₂-BDC²⁻. (Σχήμα 3.3-43α) Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 6 Å και ~ 9 Å καθώς και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε 66.5% (7877 Å³) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Η συγκεκριμένη ένωση αποτελεί μία νέα και καλαίσθητη δομή με σχετικά μεγάλες διαμέτρους πόρων και εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο. Αξιοσημείωτο δε, είναι το γεγονός ότι διαθέτει και ελεύθερες αμινομάδες στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων της, γεγονός που μπορεί να συμβάλλει στη σημαντική αύξηση της ικανότητας προσρόφησης CO₂. Πέρα από αυτό, αναδεικνύεται η σημαντικότητα της χρήσης υποκαταστατών με μινικούς δεσμούς και μάλιστα με in situ παρασκευή που μπορεί να οδηγήσει σε τέτοιες δομές που περιλαμβάνουν τόσο τον επιθυμητό υποκαταστάτη όσο και πρόδρομα οργανικά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση του υποκαταστάτη.



Σχήμα 3.3-43: Αναπαραστάσεις: α) Της τρισδιάστατης δομής της ένωσης [13]_n σε μορφή wireframe, β) Του δικτύου πόρων της ένωσης [13]_n.

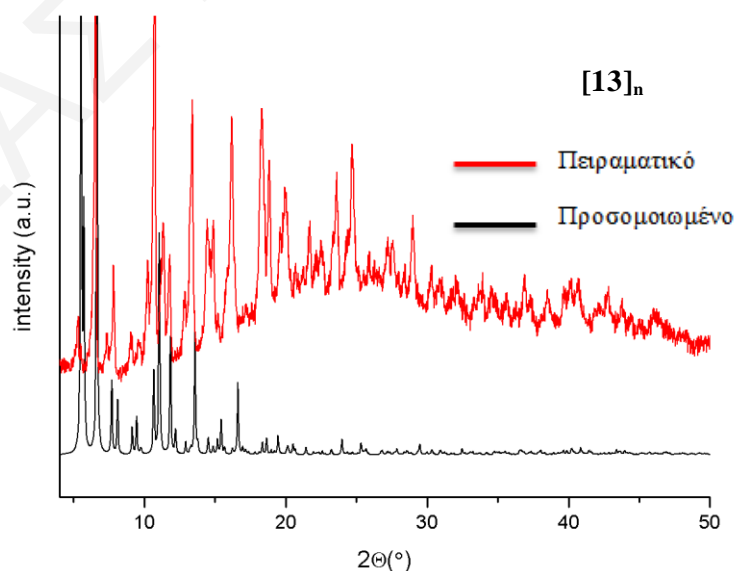
Πίνακας 3.3-17: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [13]_n

Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [13] _n			
Cu1-O1	1.952(3)	Cu2-O4	1.948(3)

Cu1-O2	1.949(3)	Cu2-O5	1.961(3)
Cu1-O7	2.148(4)	Cu2-O6	1.972(3)
Cu2-O3	1.947(3)	Cu2-N1	2.142(3)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [13]_n</i>			
O1-Cu1-O2	90.99(14)	O3-Cu2-O4	167.44(11)
O1-Cu1-O7	91.09(15)	O3-Cu2-O5	90.44(14)
O2-Cu1-O7	101.08(16)	O3-Cu2-O6	89.80(16)
O2-Cu1-O2	86.89(19)	O6-Cu2-N1	90.90(14)

3.3.9.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης της ένωσης [13]_n

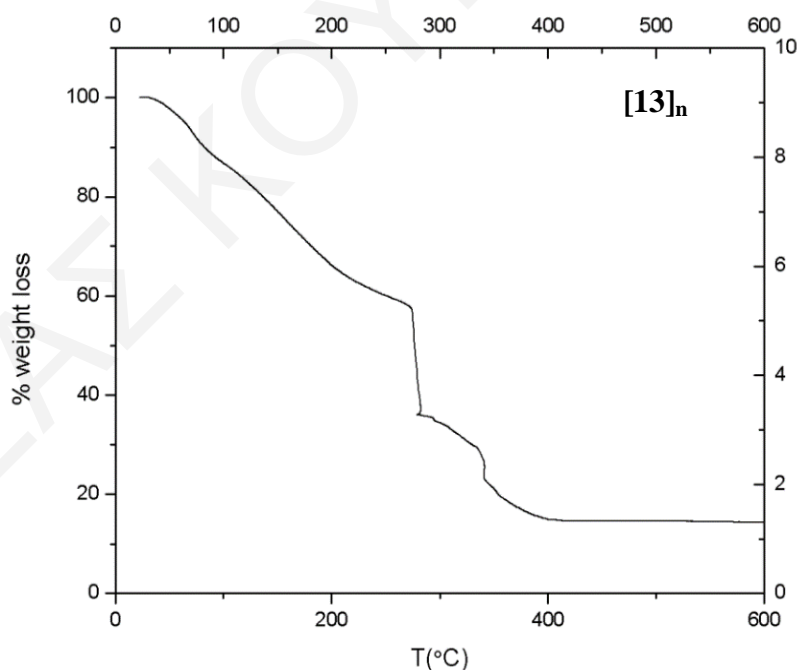
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.3-44 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ είναι οξείες.



Σχήμα 3.3-44: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ για την ένωση [13]_n.

3.3.9.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [13]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.3-45 για την ένωση [13]_n. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά μόρια διαλυτών, ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες ξεκινούν από τους ~ 30°C και ολοκληρώνονται στους ~ 260°C και αντιστοιχούν στο 42% της αρχικής μάζας της ένωσης. Η απώλεια μάζας αποδίδεται σε περίπου 8 μόρια DMF (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 43.3%). Περαιτέρω απώλεια μάζας μέχρι και τους ~ 400°C οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης (2 μόρια PEIP²⁻ και ένα μόριο 5-NH₂-BDC²⁻) και αντιστοιχεί στο 40% της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 40.5%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [13·7DMF]_n διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 7 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Cu}_3(\text{PEIP})_2(5\text{-NH}_2\text{-BDC})(\text{DMF})] \cdot 7\text{DMF}\}_n$.



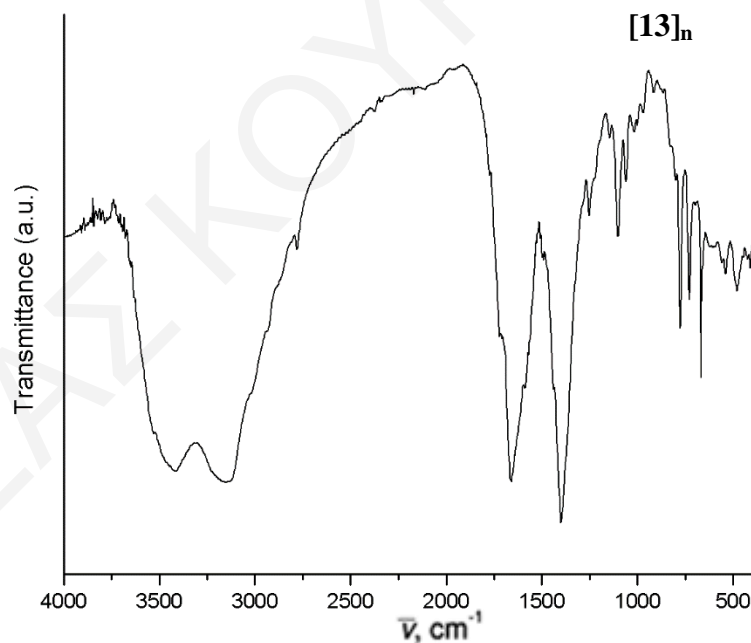
Σχήμα 3.3-45: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [13]_n.

3.3.9.4 Φάσμα υπερέθρου της ένωσης $[13\cdot7\text{DMF}]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[13]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3-18.

Πίνακας 3.3-18: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[13]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3440
$\nu(\text{N-H}), \text{cm}^{-1}$	3400, 3100
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(\text{C=O, DMF}), \text{cm}^{-1}$	1680
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1570
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1400



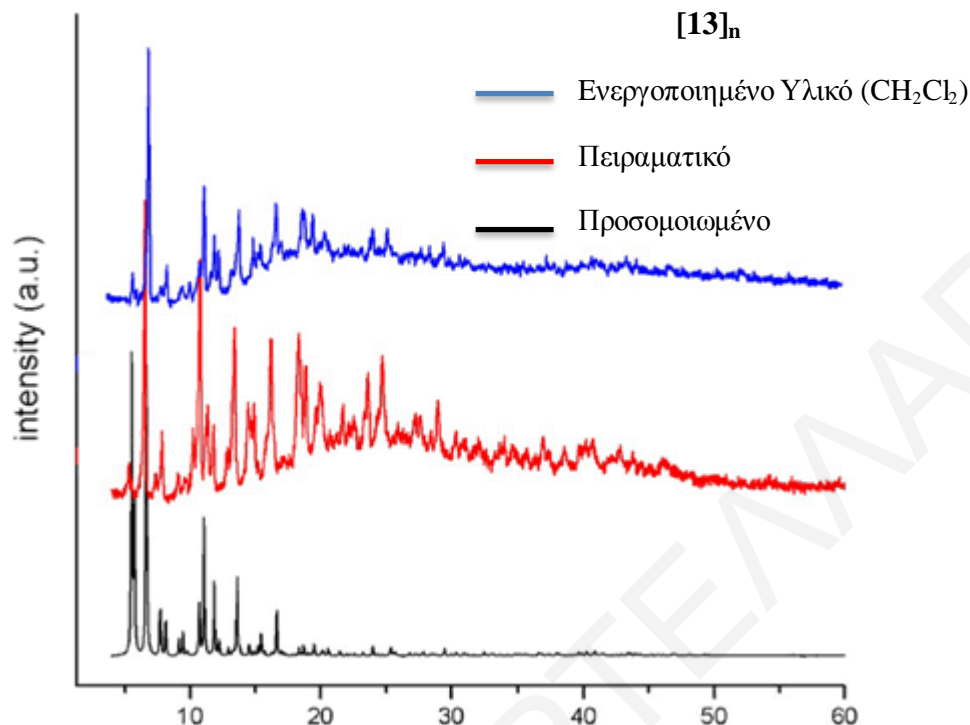
Σχήμα 3.3-46: Το φάσμα υπερέθρου για την ένωση $[13]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.3-46, το φάσμα υπερέθρου της ένωσης $[13\cdot7\text{DMF}]_n$ παρουσιάζει μία ταινία στους 3440 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Οι ταινίες απορρόφησης στην περιοχή $\sim 3400 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ πιθανώς να

οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών N-H της αμινομάδας του 5-NH₂-BDC²⁻ υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1570 και 1400 cm⁻¹, αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO⁻, αντίστοιχα. Με βάση τις παραπάνω κορυφές επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση. Πέρα από αυτό παρατηρείται η κορυφή στα 1680 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού C=O του καρβονυλίου λόγω της παρουσίας μορίου DMF, παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.

3.3.9.5 Προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και της ικανότητας ρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H₂, CO₂, CH₄) της ένωσης [13]_n

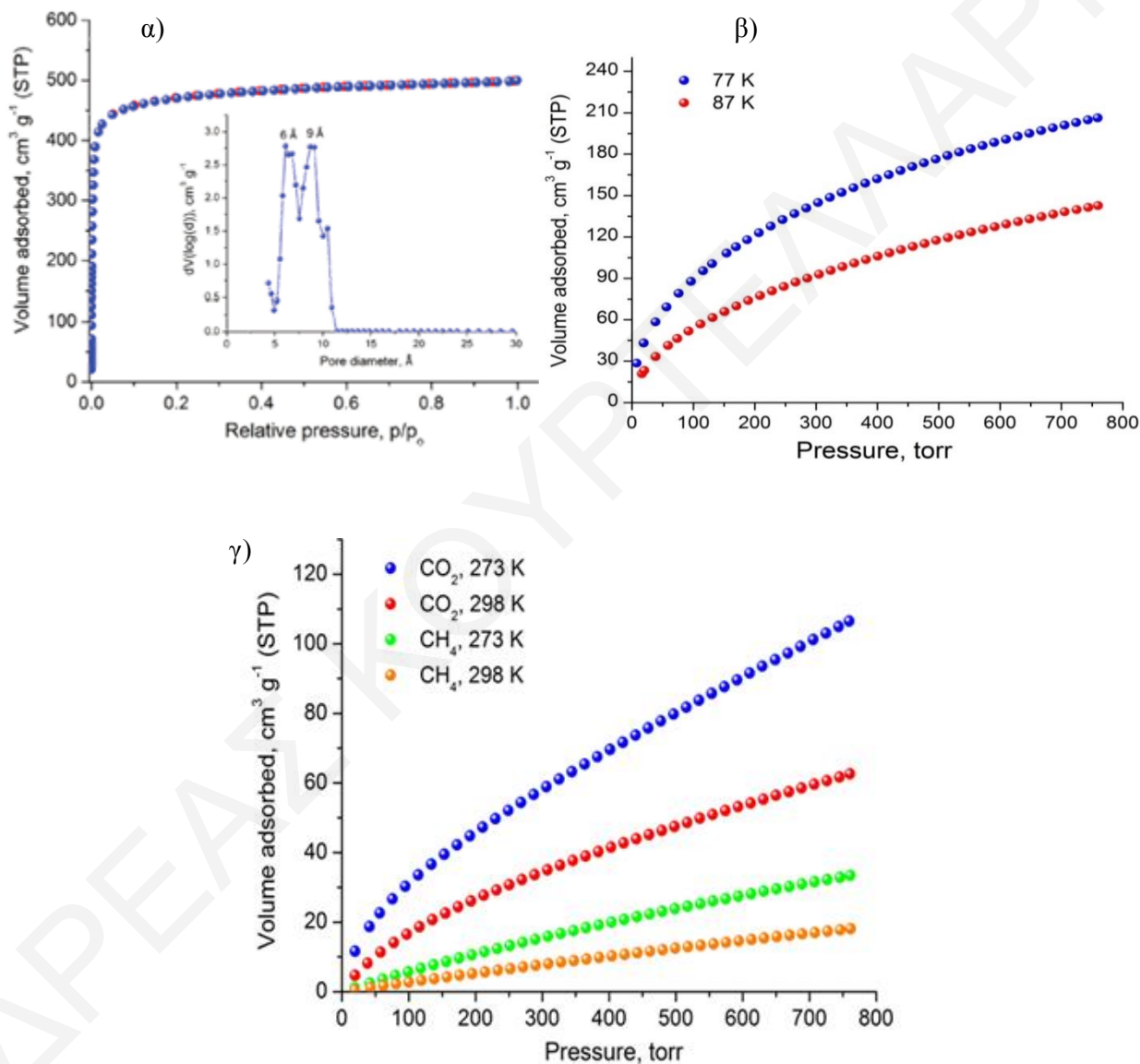
Λαμβάνοντας υπόψη τον υψηλό εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο (~ 66.5%) και τους σχετικά μεγάλους πόρους της ένωσης κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν με λεπτομέρεια οι ροφητικές ιδιότητες της ένωσης. Ένας επιπρόσθετος λόγος που προσέλκυσε ενδιαφέρον η ένωση για τη μελέτη των ροφητικών της ιδιοτήτων, είναι η ύπαρξη ελεύθερων αμινομάδων στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων της. Τέτοιες λειτουργικές ομάδες (-NH₂, -NO₂, -SO₃H) προσελκύουν σχετικά εύκολα το πολικό CO₂ καθότι αναπτύσσουν με αυτό ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Για τους παραπάνω λόγους κρίθηκε σκόπιμος ο προσδιορισμός της ειδικής της επιφάνειας και της ικανότητάς της να προσροφά αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπως, H₂, CO₂, CH₄. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις αυτές πρέπει πρώτα να απελευθερωθούν οι πόροι της ένωσης από τους διαλύτες πλέγματος. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανταλλαγής των διαλυτών πλέγματος (DMF, H₂O) της ένωσης με πτητικούς διαλύτες όπως CHCl₃, CH₂Cl₂, MeOH, EtOH, κ.λ.π. Συγκεκριμένα, οι κρύσταλλοι αφέθηκαν σε ηρεμία στον διαλύτη ανταλλαγής για κάποιες ημέρες με σκοπό την ανταλλαγή διαλυτών στο πλέγμα. Ακολούθως, διηθήθηκαν και μελετήθηκαν με περίθλαση ακτινών X σε σκόνη με σκοπό να διαπιστωθεί εάν το υλικό διατηρεί τη δομή του. Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι, ο καταλληλότερος διαλύτης για τον σκοπό αυτό είναι το CH₂Cl₂ μίας και όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3-47 το μόριο μετά την κατεργασία με αυτό τον διαλύτη διατηρεί τη δομή του και συνεπώς η δομή δεν καταρρέει. Αντίθετα, κατεργασία με όλους τους υπόλοιπους διαλύτες οδήγησε σε μερική ή πλήρη κατάρρευση της δομής του υλικού.



Σχήμα 3.3-47: Σύγκριση του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης [13]_n με το αντίστοιχο διάγραμμα του υλικού που προκύπτει μετά από την κατεργασία της [13]_n με CH₂Cl₂.

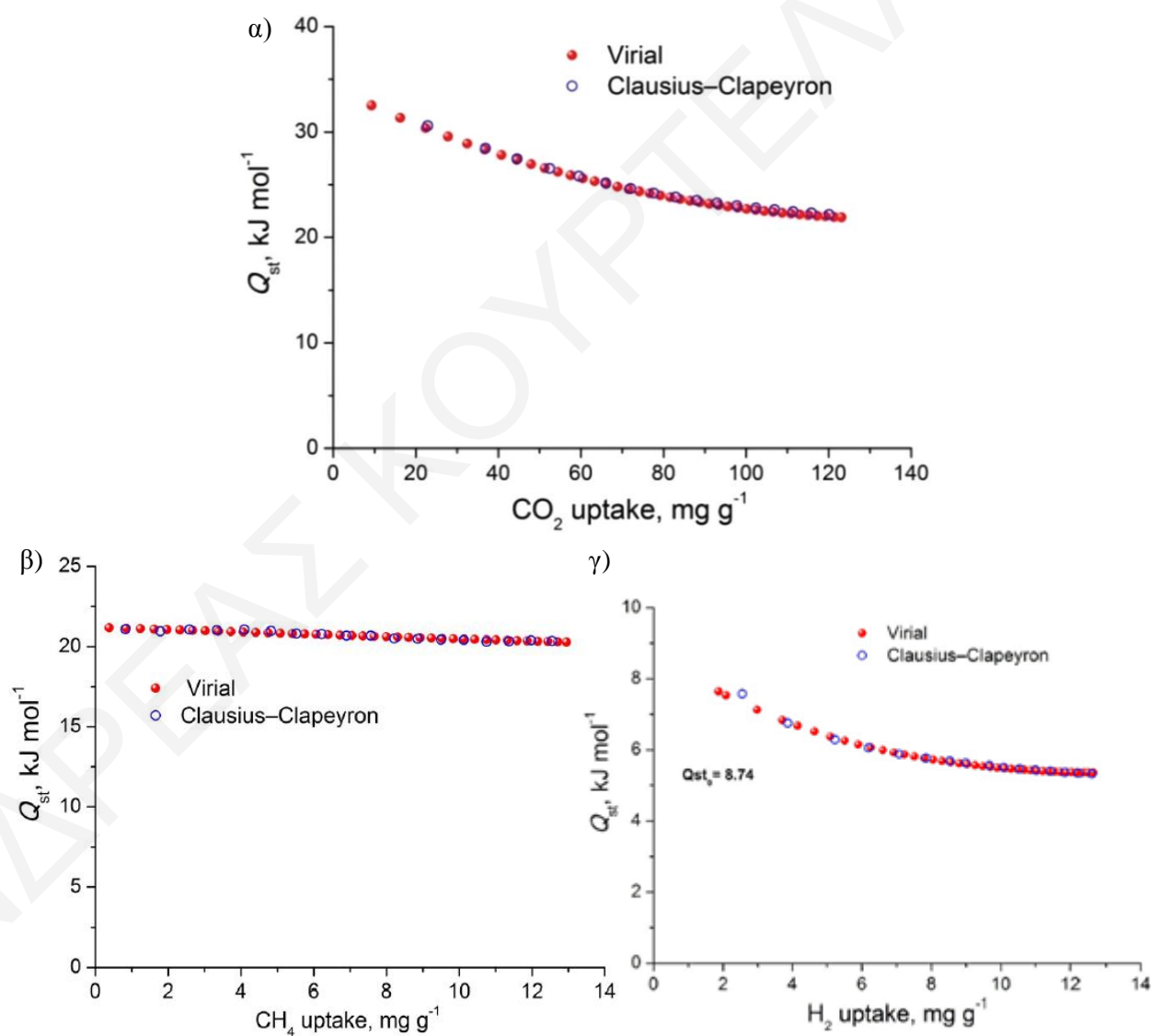
Την ανταλλαγή διαλύτη με CH₂Cl₂ ακολουθούσε κατεργασία με τη μέθοδο του υπερκρίσιμου CO₂ για πλήρη απελευθέρωση των πόρων από τους διαλύτες πλέγματος. Το CO₂ είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος υπερκρίσιμος διαλύτης. Η ευρεία χρήση του οφείλεται στο ότι είναι πτητικό (αέριο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), οπότε μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από το εκχύλισμα με μία απλή εκτόνωση και στο ότι έχει χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία (31.1°C) και ως εκ τούτου μπορεί να αποφευχθεί η θερμική αλλοίωση των εκχυλισμάτων. Επιπρόσθετα, είναι μη τοξικό, μη εύφλεκτο, φθινό και εύκολα διαθέσιμο, ενώ λόγω της τετραπολικής του ροπής μπορεί να διαλύσει ως ένα βαθμό και πολικά μόρια. Μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αργού στο υλικό μετά την απελευθέρωση των πόρων του στους 87K αποκάλυψαν μία ισόθερμο τύπου-I, τυπική για μικροπορώδη υλικά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3-48α. Η πορώδης επιφάνεια BET που προσδιορίστηκε είναι 1785 m²g⁻¹ (Langmuir 1814 m²g⁻¹), ενώ από τις μελέτες κατανομής μεγέθους πόρων διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει δύο ειδών πόρους διαμέτρου 6 και 9 Å σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Αφού προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια της ένωσης, ακολούθησαν μελέτες προσρόφησης των αερίων H₂, CO₂ και CH₄ σε χαμηλές πιέσεις (μέχρι 1 Atm). Για κάθε αέριο ελήφθησαν δύο μετρήσεις σε δύο διαφορετικές

θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για το H_2 μελετήθηκε η προσρόφηση του στους 77 και 87K, (Σχήμα 3.3-48β) ενώ για το CO_2 και CH_4 στους 298 και 273K. (Σχήμα 3.3-48γ) Από τις μελέτες αυτές διαπιστώθηκε ότι, το υλικό προσροφά 2.06 wt% και 1.43 wt% H_2 στους 77K και 87K, αντίστοιχα, 4.75 και 2.80 mmol/g CO_2 στους 273K και 298K, αντίστοιχα, και 1.49 και 0.81 mmol/g CH_4 , στους 273K και 298K, αντίστοιχα.



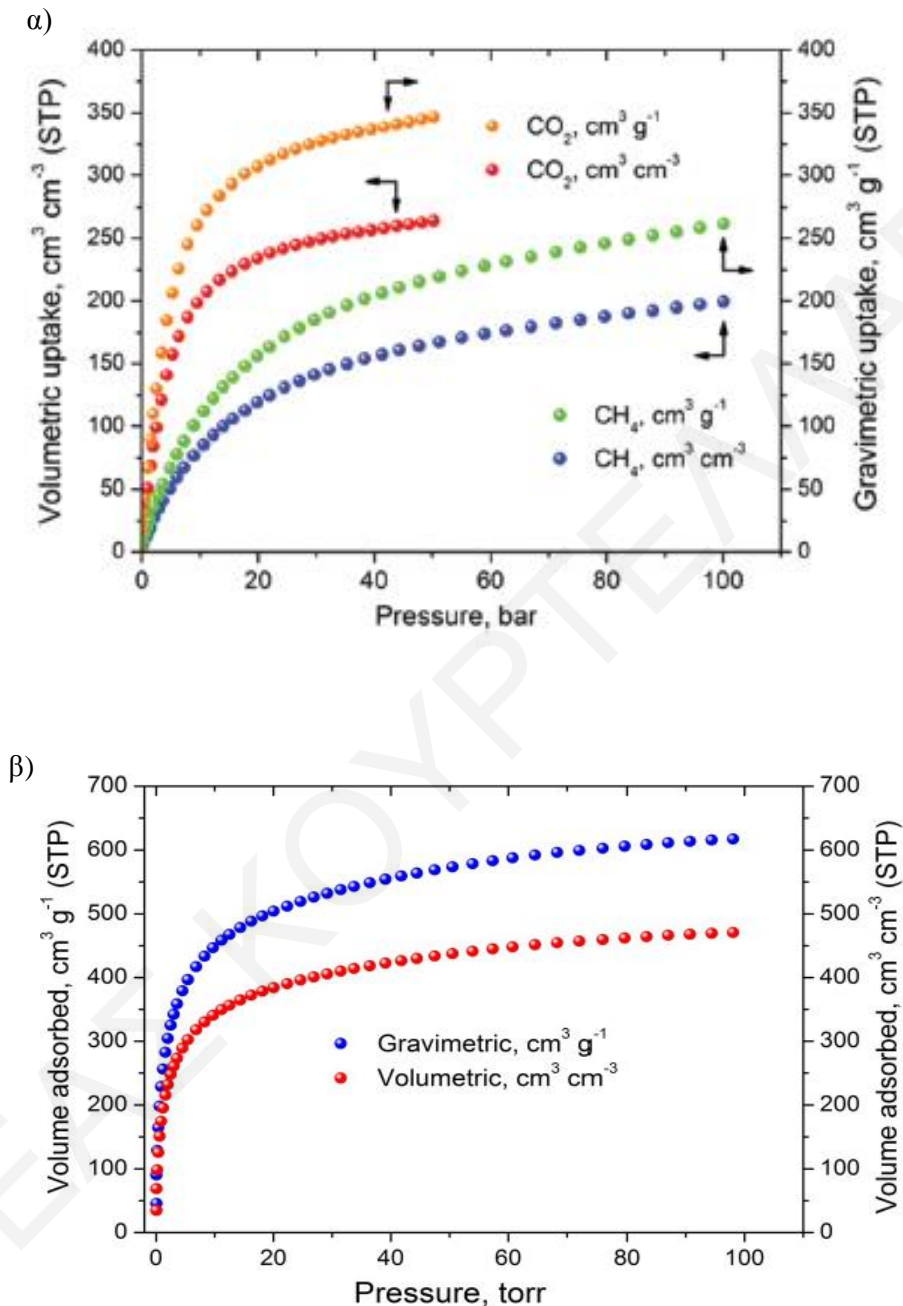
Σχήμα 3.3-48: α) Ισόθερμος προσρόφησης Ar και διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων για την ένωση [13]_n στους 87K με τη χρήση της θεωρίας NLDFT (Local Density Functional Theory), β) Ισόθερμος προσρόφησης του αερίου H_2 στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες, γ) Ισόθερμος προσρόφησης των αερίων CO_2 , CH_4 στις υποδεικνυόμενες θερμοκρασίες.

Ακολούθησαν μετρήσεις για εύρεση της ενέργεια προσρόφησης (Q_{st}) του κάθε αερίου. (Σχήμα 3.3-49) Συγκεκριμένα, για το CO_2 η Q_{st} υπολογίστηκε 34.2 kJ/mol, ενώ για το CH_4 και το H_2 υπολογίστηκαν 21.2 kJ/mol και 8.74 kJ/mol, αντίστοιχα. Η τιμή ενέργειας πρόσδεσης για το CH_4 είναι ιδιαίτερα υψηλή και συγκρίσιμη με τιμές που έχουν αναφερθεί για άλλα MOFs που εμφανίζουν υψηλές τιμές ενέργειας προσρόφησης, όπως για παράδειγμα το Ni-MOF-74^[98] που έχει Q_{st} = 21.4 kJ/mol. Παρά την υψηλή ενέργεια προσρόφησης του CH_4 , χρησιμοποιώντας το μοντέλο IAST (ideal adsorbed solution theory) βρέθηκε μία αρκετά μεγάλη εκλεκτικότητα προσρόφησης CO_2/CH_4 , η οποία είναι 8.5 και 8.9 στους 273K και 298K, αντίστοιχα, για το CO_2 .



Σχήμα 3.3-49: Η ενέργεια προσρόφησης: α) του CO_2 , β) του CH_4 , γ) του H_2 .

Λόγω των σχετικά υψηλών τιμών προσρόφησης κυρίως για το CO₂ σε σύγκριση με άλλα αντίστοιχα υλικά που διαθέτουν ελεύθερες αμινομάδες στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων τους (Πίνακας 3.3-20), λήφθηκαν μετρήσεις προσρόφησης των αερίων και σε υψηλότερες τιμές πίεσης (ως 100 bar). Συγκεκριμένα, για το CO₂ η κατά μάζα και κατ' όγκο τιμές προσρόφησης ήταν ιδιαίτερα υψηλές. Σε πίεση 25 bar οι τιμές προσρόφησης είναι 317 cm³g⁻¹ (14.2 mmolg⁻¹) και 242 cm³cm⁻³ κατά μάζα και κατ' όγκο, αντίστοιχα. Προχωρώντας σε υψηλότερη τιμή πίεσης μέχρι το σημείο κορεσμού στα 50bar, οι τιμές προσρόφησης υπολογίστηκαν να είναι 347 cm³g⁻¹ (15.5 mmolg⁻¹) και 264 cm³cm⁻³ κατά μάζα και κατ' όγκο, αντίστοιχα. (Σχήμα 3.3-50α) Για σκοπούς σύγκρισης, αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές προσρόφησης που μετρήθηκαν σε πίεση 25 bar και θερμοκρασία 298K είναι συγκρίσιμες με αυτές που βρέθηκαν σε διάφορα γνωστά MOFs από τη βιβλιογραφία με σημαντική ικανότητα προσρόφησης CO₂. Πιο συγκεκριμένα, είναι ελαφρώς μικρότερες από αυτές του MOF-177 (273 cm³cm⁻³), του HKUST-1 (276 cm³cm⁻³) και του Mg-MOF-74 (285 cm³cm⁻³)^[99] αλλά υψηλότερες από αυτές άλλων MOFs όπως του MOF-5 (225 cm³cm⁻³), gea-MOF-1 (224 cm³cm⁻³), MOF-210 (127 cm³cm⁻³) και MOF-200 (112 cm³cm⁻³).^[100] Όσον αφορά το CH₄, οι τιμές προσρόφησης ελήφθησαν σε πιέσεις 35, 65 και 80bar και βρέθηκαν να είναι 131 cm³g⁻¹, 167 cm³g⁻¹ και 180 cm³g⁻¹, αντίστοιχα. (Σχήμα 3.3-50αβ) Οι τιμές αυτές είναι αρκετά καλές, εντούτοις δεν συγκαταλέγονται ανάμεσα στις καλύτερες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Τέλος, για την προσρόφηση H₂, η μέτρηση στην υψηλότερη πίεση (100bar) έδειξε τιμή προσρόφησης 614 cm³g⁻¹ (5.5% κ.β.) η οποία είναι χαμηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές που έχουν αναφερθεί για άλλα υλικά. (Σχήμα 3.3-50β)^[101]



Σχήμα 3.3-50: Ισόθερμοι προσρόφησης στους 298K σε υψηλές πιέσεις: α) για τα αέρια CO_2 και CH_4 , β) του H_2 .

Οι διάφορες τιμές προσρόφησης που βρέθηκαν για τα αέρια που μελετήθηκαν ήταν αρκετά καλές επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις αρχικές προβλέψεις που έγιναν για το συγκεκριμένο υλικό. Ιδιαίτερα σημαντική κρίνεται η παρουσία των ελεύθερων αμινομάδων στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων γεγονός που συμβάλλει στην αύξηση της ικανότητας

προσρόφησης CO₂ καθώς όπως είναι γνωστό μπορεί να αλληλεπιδράσει με το συγκεκριμένο αέριο.^[102-104]

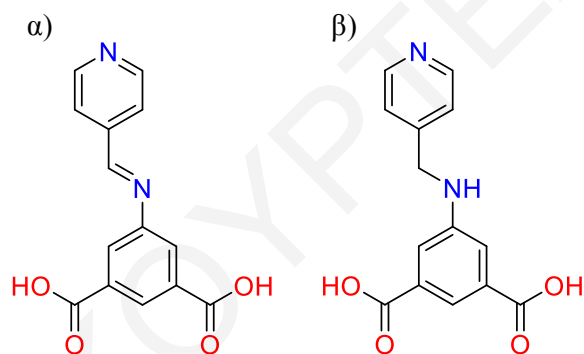
Πίνακας 3.3-19: Σύγκριση της επιφάνειας και της ικανότητας προσρόφησης CH₄ της ένωσης [13]_n με αυτές άλλων γνωστών από τη βιβλιογραφία MOFs

Υλικό	Επιφάνεια BET (m ² /g)	Ποκνότητα κρυστάλλου (g/cm ³)	Κατά μάζα τιμές προσρόφησης (g/g)	Κατ' όγκο τιμές προσρόφησης (cm ³ / cm ³)	Ενέργεια Προσρόφησης Qst (KJ/mol)
Cu-PEIP [13]_n	1785	0.645	0.166	176	21.2
Ni-MOF-74	1350	1.195	0.148	251	21.4
HKUST-1	1850	0.881	0.216	267	17
PCN-14	2000	0.819	0.197	230	18.7
UTSA-76	2820	0.699	0.263	257	15.4
NU-111	4930	0.409	0.360	205	14.2
NU-1100	4020	0.467	0.270	180	13.7

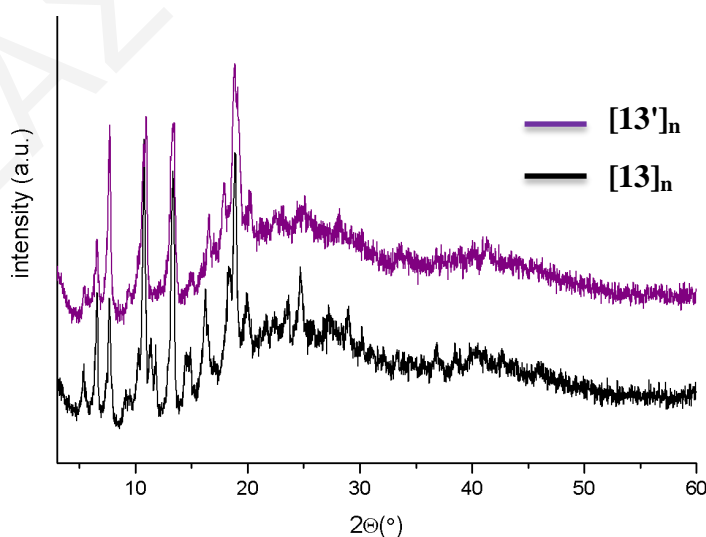
Πίνακας 3.3-20: Σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης CO₂ της ένωσης [13]_n με αυτές άλλων γνωστών από τη βιβλιογραφία NH₂-MOFs

Υλικό	Τιμές προσρόφησης CO ₂ (1 bar, 273K)	Τιμές προσρόφησης CO ₂ (1 bar, 298K)	Ενέργεια Προσρόφησης Qst (KJ/mol)
Cu-PEIP [13]_n	4.75 mmol g⁻¹	2.80 mmol g⁻¹	34.2
NH ₂ -MIL-101(Cr)	3.20 mmol g ⁻¹	1.90 mmol g ⁻¹	52.0
Zn(Atz) ₂	4.35 mmol g ⁻¹	--	40.8
NH ₂ -MIL-125(Ti)	5.90 mmol g ⁻¹	--	
NH ₂ -UiO-66	2.89 mmol g ⁻¹	3.04 mmol g ⁻¹	

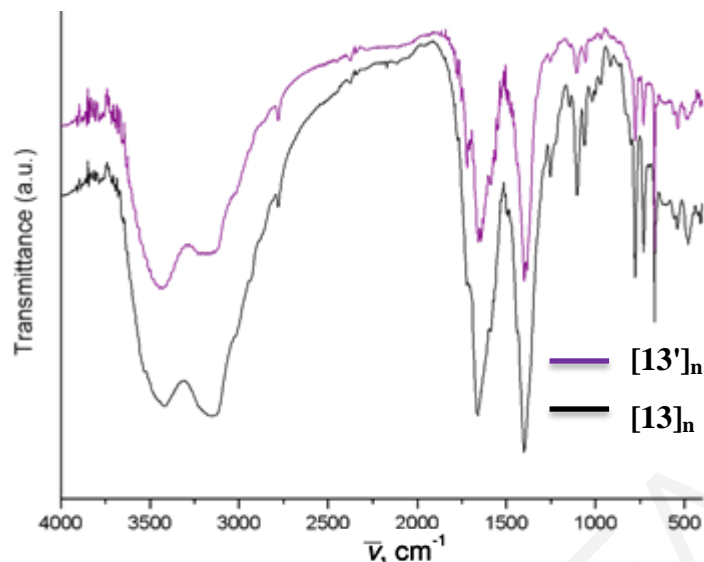
Λόγω των ενδιαφερουσών ροφητικών ιδιοτήτων της ένωσης **Cu-PEIP** [**13**]_n έγινε προσπάθεια σύνθεσης της ένωσης, ακολουθώντας μία εκλογικευμένη συνθετική μέθοδο η οποία περιλαμβάνει χρήση του ανηγμένου αναλόγου του υποκαταστάτη H₂PEIP που είναι ο H₂PIP (Σχήμα 3.3-51) σε συνδυασμό με τον 5-NH₂-BDC σε αντιδράσεις με άλατα του Cu²⁺. Από αυτή τη μέθοδο έγινε κατορθωτή η απομόνωση της ένωσης **Cu-PIP-[13']**_n που είναι ανάλογο της ένωσης [**13**]_n και περιλαμβάνει τους υποκαταστάτες H₂PIP και 5-NH₂-BDC. Η ένωση [**13'**]_n απομονώθηκε ως πολυκρυσταλλική σκόνη η οποία μελετήθηκε με περίθλαση ακτινών-X σε σκόνη και φασματοσκοπία υπέρυθρου. Από τη σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων ακτινών X (Σχήμα 3.3-52) και των φασμάτων υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σχήμα 3.3-53) των ενώσεων **Cu-PIP** και **Cu-PEIP** διαπιστώθηκε η πλήρης ταύτισή τους επιβεβαιώνοντας ότι αυτές είναι ισοδομικές.



Σχήμα 3.3-51: Σχηματική Αναπαράσταση των υποκαταστατών: α) H₂PEIP και β) H₂PIP.



Σχήμα 3.3-52: Σύγκριση των πειραματικών περιθλασιγραμμάτων των ενώσεων [**13**]_n και [**13'**]_n.



Σχήμα 3.3-53: Σύγκριση των φασμάτων υπέρυθρου των ενώσεων $[13]_n$ και $[13']_n$.

3.4 Χαρακτηρισμός ενώσεων με τη χρήση εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.

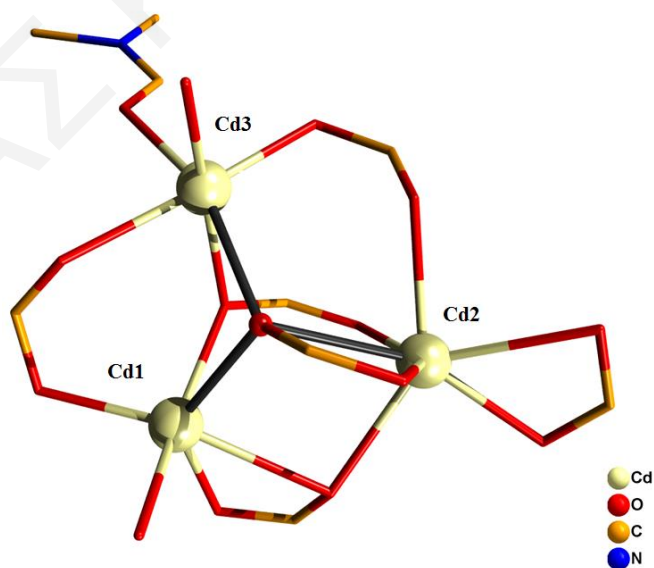
Στο 3^ο υποκεφάλαιο θα περιγραφούν ενώσεις που προέκυψαν με τη χρήση εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών οι οποίοι χρησιμοποιούνται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs σε συνδυασμό με λανθανιδικά ιόντα. Ένα από αυτά τα υλικά υφίσταται αντιδράσεις μετασυνθετικής τροποποίησης μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους του. Η χρήση λανθανιδικών ιόντων σε συνδυασμό με υποκαταστάτες οι οποίοι χαρακτηρίζονται από συζυγιακά φαινόμενα και ηλεκτρόνια οδηγεί συχνά σε υλικά με ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες και για αυτό τον λόγο συγκεκριμένα υλικά μελετήθηκαν όσον αφορά την ικανότητα τους να φθορίζουν.

3.4.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[14]_n$

3.4.1.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης $[14]_n$

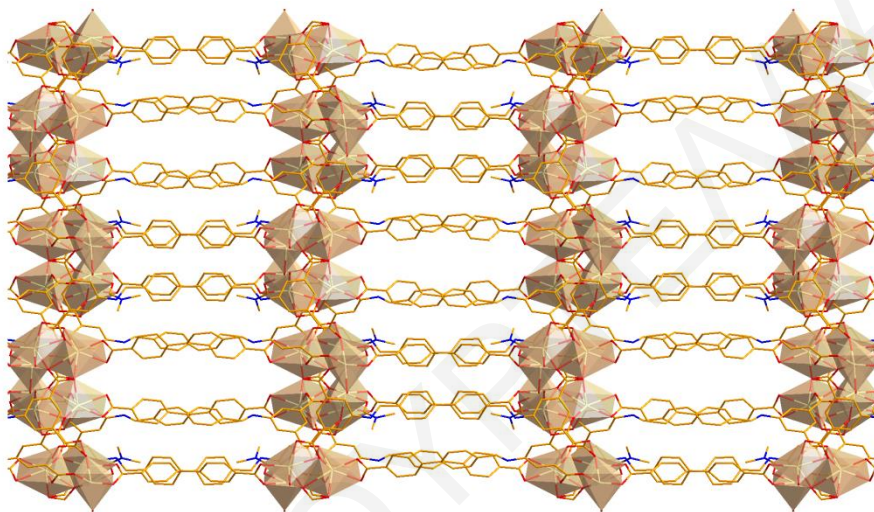
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[14]_n$ αποκαλύπτει ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο $[\text{Cd}_3(\text{CBIP})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση $[14]_n$ φαίνονται στον Πίνακα 3.4-1. Η ένωση αυτή κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου C_2/c και περιέχει μία τριπυρηνική δευτεροταγή

δομική μονάδα (SBU) που αποτελείται από 3 κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Cd^{2+} και 6 COO^- ομάδες από 6 διαφορετικούς CBIP^{3-} υποκαταστάτες. (Σχήμα 3.4-1) Το ιόν του Cd1 εντάσσεται με έξι άτομα O και υιοθετεί παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Συγκεκριμένα, δύο άτομα O προέρχονται από μία χηλικώς ενταγμένη καρβοξυλομάδα ενός CBIP^{3-} υποκαταστάτη, τρία ακόμη από γεφυρωτικές καρβοξυλομάδες τριών CBIP^{3-} υποκαταστατών και ένα από ένα τερματικό μόριο H_2O . Το Cd2 είναι επταενταγμένο και υιοθετεί παραμορφωμένη διπυραμιδική πρισματική γεωμετρία. Συγκεκριμένα εντάσσεται με τέσσερα οξυγόνα από δύο χηλικές καρβοξυλομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών και τρία ακόμη από γεφυρωτικές καρβοξυλομάδες τριών διαφορετικών CBIP^{3-} υποκαταστατών. Τέλος, το Cd3 συνδέεται με τέσσερα οξυγόνα από τις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών υποκαταστατών, ενώ η σφαίρα ένταξης του ολοκληρώνεται με την ένταξη δύο οξυγόνων τα οποία προέρχονται από τερματικούς διαλύτες DMF και H_2O υιοθετώντας έτσι μία παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Δύο COO^- γεφυρώνουν τα ζευγάρια ιόντων Cd^{2+} (Cd1-Cd3 , Cd2-Cd3) με διαμόρφωση $\text{syn,anti-}\eta^1.\eta^1:\mu_2$ και μία τρίτη γεφυρώνει το ζεύγος Cd1-Cd2 με τρόπο $\eta^1.\eta^2:\mu_2$. Τα τρία ιόντα Cd^{2+} συνδέονται μεταξύ τους μέσω μίας μ_3 μονοατομικής γέφυρας O από μία καρβοξυλομάδα που γεφυρώνει με τρόπο ένταξης $\eta^1.\eta^3:\mu_3$ και μίας δεύτερης καρβοξυλομάδας που εντάσσεται με τρόπο $\eta^1.\eta^2:\mu_3$.



Σχήμα 3.4-1: Αναπαράσταση του τριπυρηνικού SBU της ένωσης $[14]_n$.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των CBIP^{3-} υποκαταστατών οδηγώντας στο σχηματισμό μίας τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4-2. Θεωρητικοί υπολογισμοί με τη χρήση του προγράμματος Platon για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, έδειξαν ότι η διάμετρος τους είναι $\sim 7 \text{ \AA}$, ενώ ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος της ένωσης υπολογίστηκε να είναι 57.3 % (17342 \AA^3) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.4-2: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[\mathbf{14}]_n$ σε μορφή wireframes.

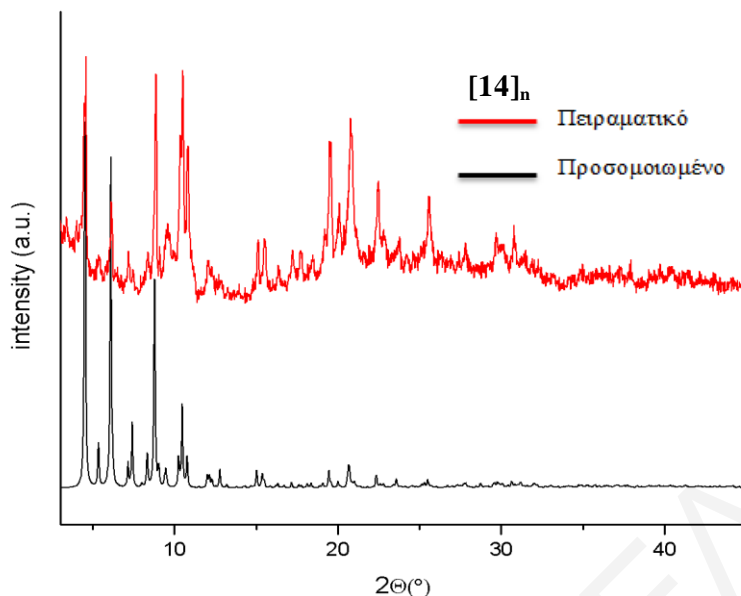
Πίνακας 3.4-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση $[\mathbf{14}]_n$

<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση $[\mathbf{14}]_n$</i>			
Cd1-O1	2.251(3)	Cd2-O10	2.219(3)
Cd1-O2	2.183(3)	Cd2-O11	2.469(4)
Cd1-O14	2.297(2)	Cd2-O12	2.395(2)
Cd1-O13	2.237(2)	Cd3-O3	2.286(3)
Cd1-O9	2.332(2)	Cd3-O4	2.308(3)
Cd1-O12	2.491(2)	Cd3-O5	2.218(3)
Cd2-O7	2.327(3)	Cd3-O6	2.218(2)
Cd2-O15	2.318(2)	Cd3-O9	2.338(2)

Cd2-O8	2.301(2)	Cd3-O14	2.396(2)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [14]_n</i>			
O2-Cd1-O13	103.51(1)	O10-Cd2-O12	88.77(3)
O2-Cd1-O1	98.77(3)	O8-Cd2-O12	79.83(2)
O13-Cd1-O1	103.84(2)	O15-Cd2-O12	88.89(1)
O2-Cd1-O14	119.13(1)	O7-Cd2-O12	142.37(1)
O13-Cd1-O14	133.56(8)	O5-Cd3-O6	100.81(1)
O1-Cd1-O14	87.83(1)	O5-Cd3-O3	92.24(3)
O2-Cd1-O9	89.16(1)	O6-Cd3-O3	161.71(1)
O13-Cd1-O9	90.52(1)	O5-Cd3-O4	97.54(1)
O10-Cd2-O8	102.34(2)	O6-Cd3-O4	82.87(1)
O10-Cd2-O15	109.93(2)	O3 -Cd3-O4	82.75(1)
O8-Cd2-O15	145.53(3)	O5-Cd3-O9	164.04(2)
O15-Cd2-O7	87.72(2)	O6-Cd3-O9	88.16(4)

3.4.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [14]_n

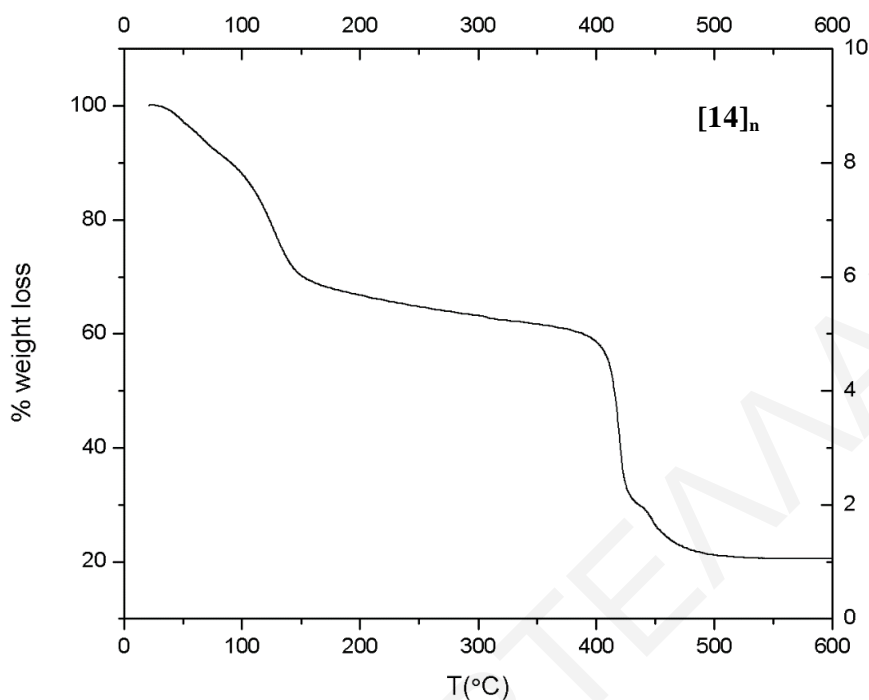
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.4-3 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.4-3: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $[14]_n$.

3.4.1.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[14]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[14]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.4-44. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά μόρια διαλυτών, ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 210^\circ\text{C}$ και αντιστοιχούν στο 35% της αρχικής μάζας της ένωσης. Η απώλεια μάζας αποδίδεται σε περίπου 5 μόρια DMF και 4 μόρια H_2O (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 36.1%). Περαιτέρω απώλεια μάζας μέχρι και τους $\sim 500^\circ\text{C}$ οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης (CBIP^{3-}) και αντιστοιχεί στο 41% της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 42.2%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[14]_n$ διαπιστώθηκε ότι η ένωση διαθέτει 5 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Cd}_3(\text{CBIP})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n \cdot [14 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$.



Σχήμα 3.4-4: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[14]_n$.

3.4.1.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[14 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

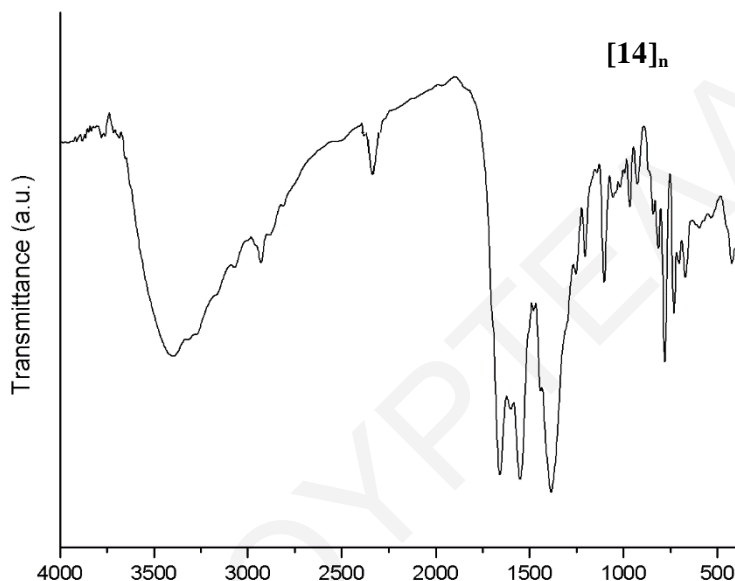
Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος της ένωσης $[14]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4-2.

Πίνακας 3.4-2: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[14]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3420
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$	2920
$\nu(\text{C=O}, \text{DMF}), \text{cm}^{-1}$	1670
$\nu(\text{C=O})_{\text{ants}}, \text{cm}^{-1}$	1550
$\nu(\text{C=O})_{\text{syms}}, \text{cm}^{-1}$	1390

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4-5, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[14 \cdot 4\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ παρουσιάζει ταινία απορρόφησης στους 3420 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Οι κορυφές στους 1550 και 1390 cm^{-1} ,

αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης του δεσμού COO⁻, αντίστοιχα επιβεβαιώνοντας την παρουσία του υποκαταστάτη CBIP³⁻ στην ένωση. Πέρα από αυτό παρατηρείται η κορυφή στα 1670 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού C=O του καρβονυλίου λόγω της παρουσίας μορίου DMF παρέχοντας ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη του στην ένωση.



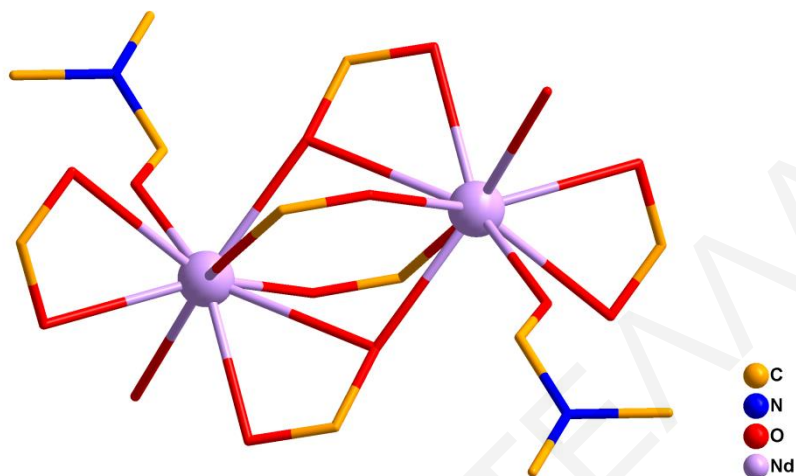
Σχήμα 3.4-5: Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση [14]_n.

3.4.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης [15]_n

3.4.2.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [15]_n

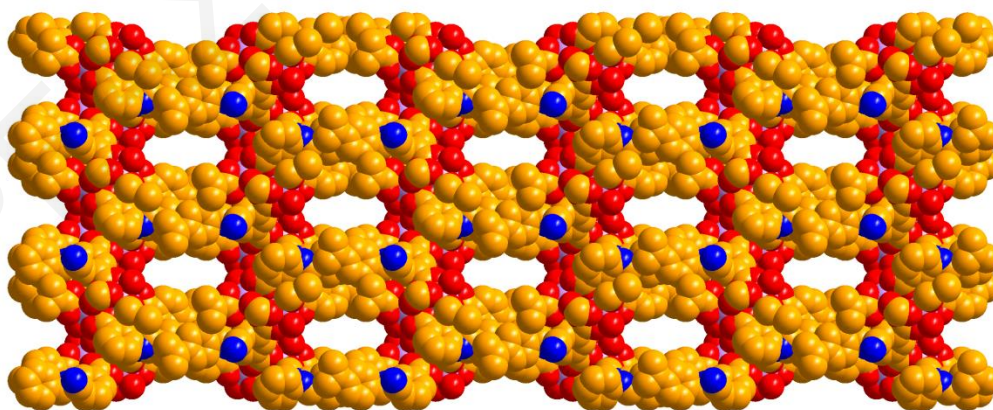
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [15]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για ένα νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n, το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου I₂/a. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [15]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.4-3. Το SBU αποτελείται από μία διπυρηνική υπομονάδα που αποτελείται από ένα ανεξάρτητο ιόν Nd³⁺ το οποίο είναι εννεαενταγμένο. Συγκεκριμένα, εντάσσεται με επτά άτομα O από καρβοξυλομάδες πέντε διαφορετικών CBIP³⁻ και δύο άτομα O τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλυτών (DMF και H₂O). Οι καρβοξυλομάδες του [Nd₂(RCO₂)₆(DMF)₂(H₂O)₂] SBU εντάσσονται με τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης. Συγκεκριμένα, οι δύο από αυτές γεφυρώνουν με τρόπο *syn,anti*-η¹:η¹:μ₂,

δύο ακόμη με τρόπο και $\eta^1:\eta^2:\mu_2$ και οι υπόλοιπες δύο εντάσσονται χηλικά με τα ιόντα Nd^{3+} . (Σχήμα 3.4-6).



Σχήμα 3.4-6: Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης $[15]_n$.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των CBIP^{3-} υποκαταστατών οδηγώντας στον σχηματισμό τρισδιάστατης δομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4-7. Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι $\sim 7.5 \text{ \AA}$ και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να είναι 42% (6972 \AA^3) της συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 3.4-7: Αναπαράσταση της τρισδιάστατης δομής της ένωσης $[15]_n$ σε χωροπληρωτική μορφή.

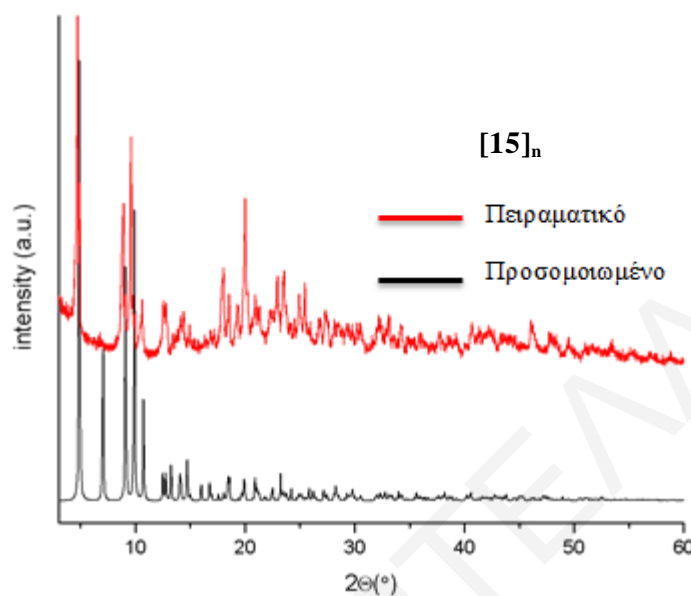
Πίνακας 3.4-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^{\circ}$) για την ένωση $[15]_n$

<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση $[15]_n$</i>			
Nd1-O1	2.417(5)	Nd1-O6	2.421(3)
Nd1-O2	2.439(5)	Nd1-O6(A)	2.664(4)
Nd1-O3	2.515(5)	Nd1-O7	2.501(2)
Nd1-O4	2.578(2)	Nd1-O8	2.466(3)
Nd1-O5	2.480(2)		
<i>Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) για την ένωση $[15]_n$</i>			
O1-Nd1-O6	73.14(2)	O2 -Nd1-O7	71.6(3)
O1-Nd1-O2	134.89(2)	O8-Nd1-O7	73.6(3)
O6-Nd1-O2	78.64(2)	O5 -Nd1-O7	70.8(3)
O1-Nd1-O8	135.8(2)	O1-Nd1-O3	73.7(2)
O6-Nd1-O8	83.7(2)	O6 -Nd1- O3	122.83(2)
O2-Nd1-O8	72.9(3)	O2-Nd1-O3	94.0(2)
O1-Nd1-O5	80.7(3)	O8 -Nd1-O3	148.2(2)
O6-Nd1-O5	134.5(2)	O5-Nd1-O3	82.5(2)
O2-Nd1-O5	141.8(3)	O7-Nd1-O3	74.8(3)
O8-Nd1-O5	90.2(3)	O1-Nd1-O4	70.24(2)
O1-Nd1-O7	139.7(2)	O6 -Nd1-O4	84.94(2)
O6-Nd1-O7	146.6(2)	O2-Nd1-O4	141.3(2)

3.4.2.2 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[15]_n$

Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.4-8 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περιθλασης ακτινών X βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το

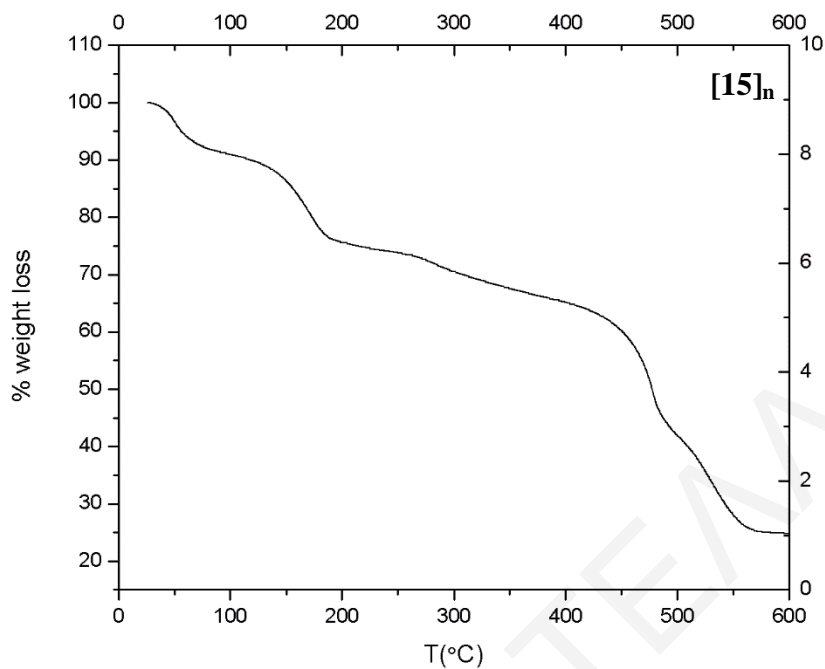
διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.4-8: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση [15]_n.

3.4.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης [15]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση [15]_n φαίνεται στο Σχήμα 3.4-9. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα μόρια διαλυτών, ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες ξεκινούν από τους ~ 30°C και ολοκληρώνονται στους ~ 260°C και αντιστοιχούν στο ~ 30% της αρχικής μάζας της ένωσης και αποδίδονται σε 4 μόρια DMF και 4 μόρια H₂O (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 31.3%). Περαιτέρω απώλειες μάζας μέχρι και τους ~ 570°C οφείλονται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης και αντιστοιχεί στο 46.5% της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 47%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης [15]_n διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια DMF και 2 μόρια H₂O στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$.

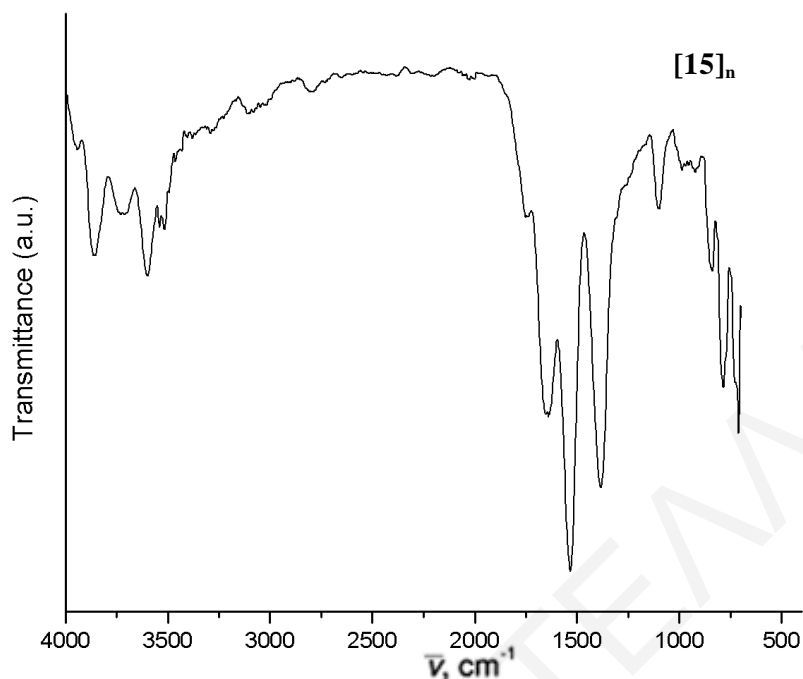


Σχήμα 3.4-9: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[15]_n$.

3.4.2.4 Φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[15 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$

Πίνακας 3.4-4: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης της ένωσης $[15]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3400
$\nu(-\text{CH}_3 \text{ DMF}), \text{cm}^{-1}$	2900
$\nu(\text{C=O}, \text{DMF}), \text{cm}^{-1}$	1644
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1532
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1399



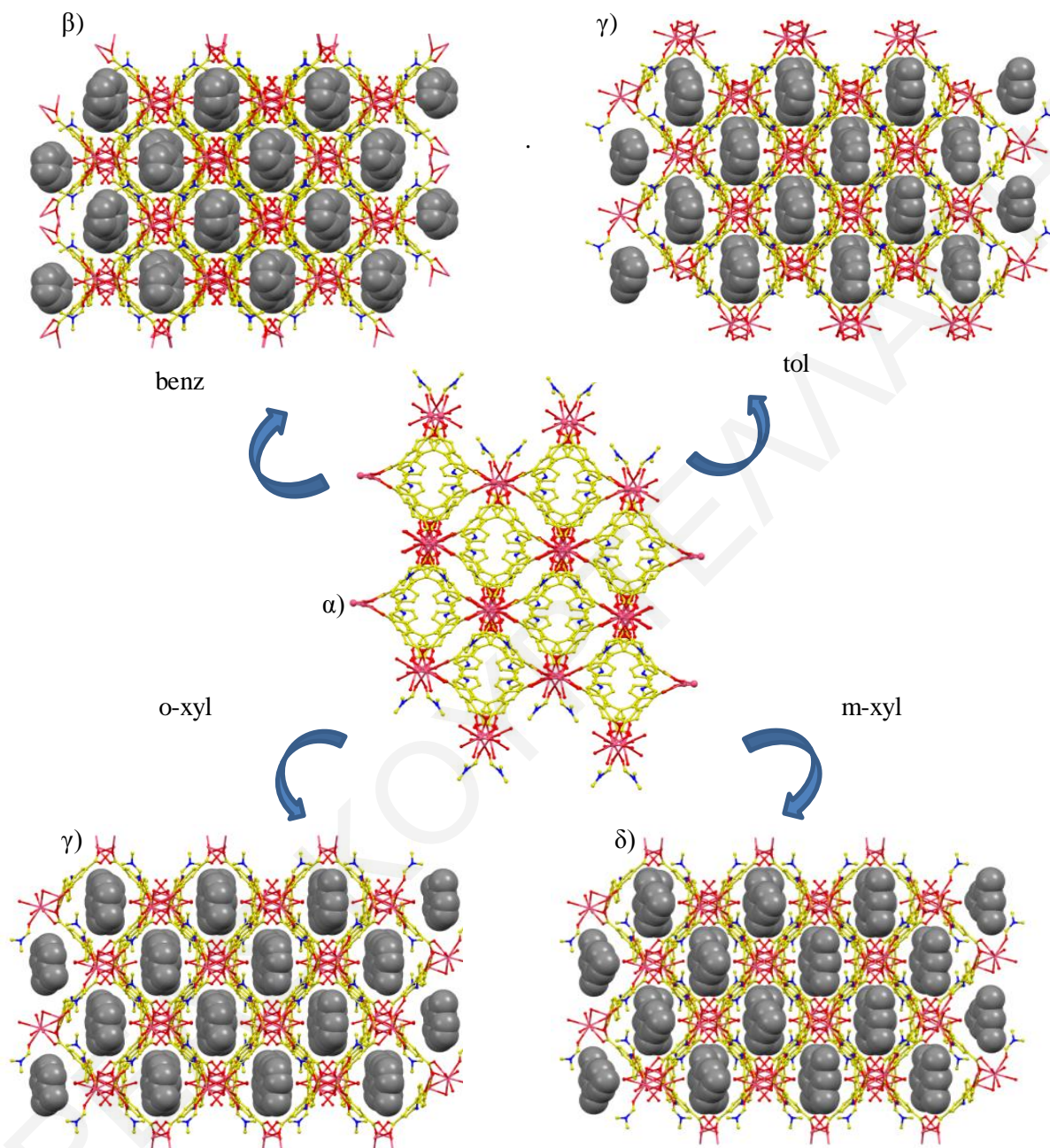
Σχήμα 3.4-10: Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση $[15]_n$.

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4-10, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης $[15 \cdot 2(\text{DMF}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$ παρουσιάζει ταινία απορρόφησης στους 3400 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Οι κορυφές στους 1532 και 1399 cm^{-1} , αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δονήσεις τάσης του δεσμού COO^- αντίστοιχα. Με βάση τις παραπάνω κορυφές επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση. Η κορυφή στους 1644 cm^{-1} αποδίδεται στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ του καρβονυλίου λόγω της παρουσίας μορίου DMF, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη του στην ένωση.

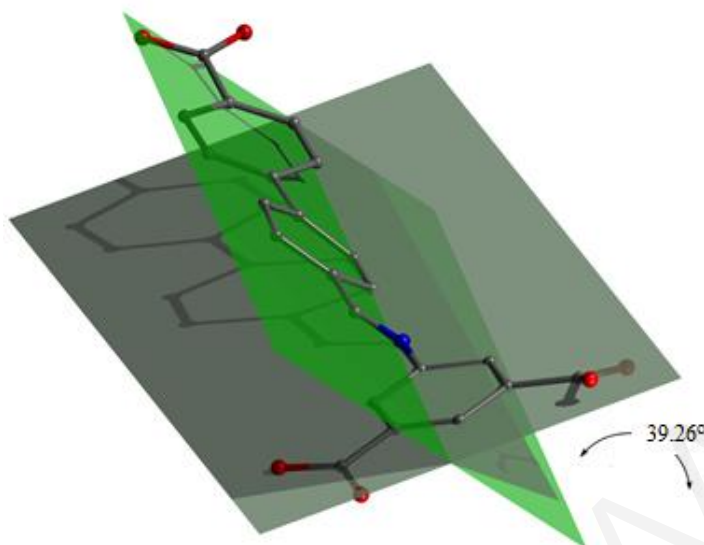
3.4.2.5 Αντιδράσεις ανταλλαγής πλεγματικών διαλυτών σε μονοκρυστάλλους της ένωσης $[15]_n$

Η ύπαρξη στην ένωση του ημι-εύκαμπτου υποκαταστάτη CBIP^{3-} και διαλυτών πλέγματος (DMF και H_2O) που θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από άλλα μόρια διαλύτη σχετικά εύκολα, μας ώθησαν στη μελέτη αντιδράσεων ανταλλαγής της ένωσης $[15]_n$ με διάφορους διαλύτες.

Μελετήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της $[15]_n$ με ογκώδεις αρωματικούς υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα με βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο. Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν εμβάπτιση των μονοκρυστάλλων της ένωσης $[15]_n$ σε αυτούς τους διαλύτες με στόχο την αντικατάσταση των μορίων «επισκεπτών» (DMF/H_2O) που ήδη υπάρχουν από τους συγκεκριμένους διαλύτες. Οι κρυσταλλικές δομές των μονοκρυστάλλων μετά τις αντιδράσεις ανταλλαγής επιλύθηκαν και διαπιστώθηκε ότι, πράγματι έγινε αντικατάσταση των διαλυτών πλέγματος της αρχικής ένωσης από 2 αρωματικά οργανικά μόρια οδηγώντας στις ενώσεις $[15@benz]_n$, $[15@tol]_n$, $[15@m-xy]_n$ και $[15@o-xy]_n$. (Σχήμα 3.4-11) Οι ανταλλαγές αυτές ήταν αντιστρεπτές και οι ενώσεις που προέκυψαν είναι ισοδομικές με την αρχική ένωση. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι ανταλλαγμένες ενώσεις έχουν μεγαλύτερο όγκο μοναδιαίας κυψελίδας σε σύγκριση με την αρχική ένωση. Συγκεκριμένα, ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας των ενώσεων $[15@benz]_n$, $[15@tol]_n$, $[15@m-xy]_n$ και $[15@o-xy]_n$ σε σχέση με τον όγκο της κυψελίδας της αρχικής ένωσης είναι μεγαλύτερος κατά 7%, 9.2%, 9.3% και 9%, αντίστοιχα. Επιπλέον, το μέγεθος των καναλιών μεταξύ των πόρων των ενώσεων $[15@benz]_n$, $[15@tol]_n$, $[15@m-xy]_n$ και $[15@o-xy]_n$ είναι μεγαλύτερο από αυτό της αρχικής ένωσης ($\sim 7.5 \text{ \AA}$) καθώς το μέγεθος τους φτάνει τα 8.15 \AA , 8.50 \AA , 8.75 \AA και 8.35 \AA , αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι οι πόροι της ένωσης $[15]_n$ διογκώνονται για να διαχθούν οι αρωματικές διαλύτες στο εσωτερικό τους. Αυτή η διογκωση οφείλεται στο φαινόμενο «αναπνοής» (φαινόμενο breathing) της δομής, το οποίο ευνοείται από την ευκαμψία που παρουσιάζει η ένωση λόγω της παρουσίας σε αυτήν του ημι-εύκαμπτου υποκαταστάτη $CBIP^{3-}$. Επίσης, ο υποκαταστάτης $CBIP^{3-}$ στα ανταλλαγμένα προϊόντα έχει διαφορετική διαμόρφωση σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στην ένωση $[15]_n$. (Σχήμα 3.4-12). Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται μία περιστροφή του φαινυλικού δακτυλίου της αμινο-ισοφθαλκικής ομάδας, όπως φαίνεται από τις παρατηρούμενες αλλαγές στην τιμή της διέδρης γωνίας μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων. Η τιμή αυτή είναι 39.26° για την αρχική ένωση $[15]_n$ και γίνεται 51.52° , 52.15° , 52.60° και 51.10° για τις ενώσεις $[15@benz]_n$, $[15@tol]_n$, $[15@m-xy]_n$ και $[15@o-xy]_n$, αντίστοιχα. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνονται οι εκτιμήσεις για το φαινόμενο «αναπνοής» που λαμβάνει χώρα κατά την είσοδο των ογκωδών οργανικών μορίων στο τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης.



Σχήμα 3.4-11: Αναπαράσταση των καναλιών των ενώσεων: α) $[15]_n$, β) $[15@benz]_n$, γ) $[15@tol]_n$, δ) $[15@o-xyl]_n$ και ε) $[15@m-xyl]_n$.

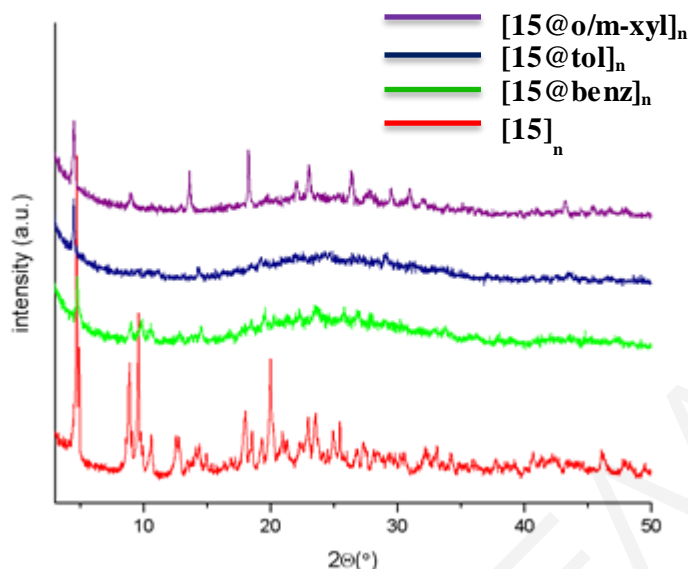


Σχήμα 3.4-12: Διέδρη γωνία μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων της μίνης του υποκαταστάτη CBIP³.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της ένωσης [15]_n με μείγμα ξυλολίων που περιέχει διαφορετικές αναλογίες ο-:m-:p- ξυλόλια, για να διαπιστωθεί αν υπάρχει εκλεκτικότητα ως προς το ισομερές του ξυλολίου που προσροφάται. Διαπιστώθηκε ότι, δεν υπάρχει κάποια εκλεκτικότητα. Σημειώνεται ότι παρόλες τις προσπάθειες δεν έγινε εφικτή η επίλυση κρυσταλλικής δομής που περιέχει μόρια p-ξυλολίου.

3.4.2.6 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων [15@benz]_n, [15@tol]_n, [15@m-xy]_n και [15@o-xy]_n

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.4-13) φαίνεται η σύγκριση των περιθλασιγραμμάτων της αρχικής ένωσης [15]_n και των ανταλαγμένων αναλόγων [15@benz]_n, [15@tol]_n, [15@m-xy]_n και [15@o-xy]_n.



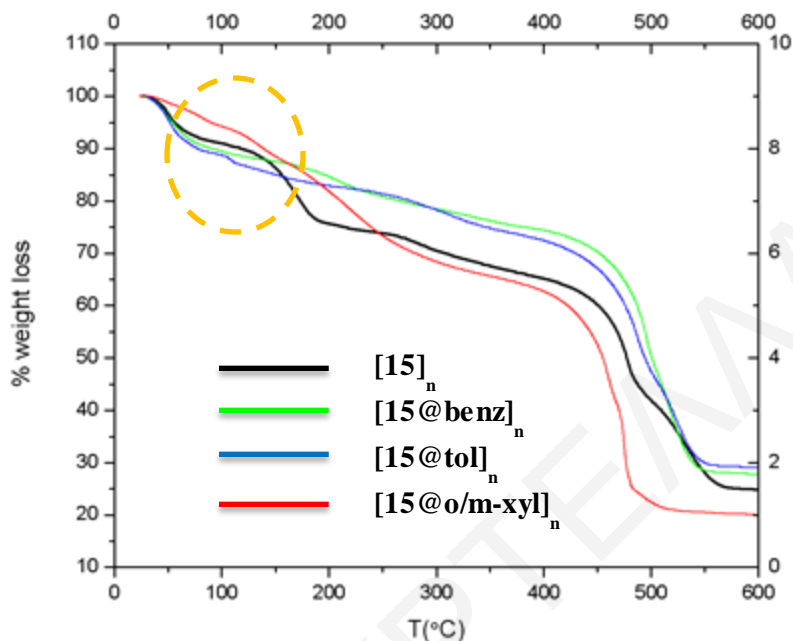
Σχήμα 3.4-13: Σύγκριση των πειραματικών περιθλασιγραμμάτων της ένωσης [15]_n με αυτά των υποδεικνυόμενων ανταλλαγμένων αναλόγων.

Όπως μπορεί να γίνει αντιληπτό συγκρίνοντας τα περιθλασιγράμματα, τα ανταλλαγμένα ανάλογα [15@m-xy]n και [15@o-xy]n παρουσιάζουν ταύτιση των κορυφών συγκριτικά με την αρχική ένωση και διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους, ενώ τα ανάλογα [15@benz]n και [15@tol]n αρχίζουν να χάνουν σε κάποιο βαθμό την κρυσταλλικότητά τους.

3.4.2.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ανταλλαγμένων αναλόγων της ένωσης [15]_n

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.4-14 για την ένωση [15]_n καθώς και τα ανταλλαγμένα ανάλογα. Όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα, στα ανταλλαγμένα ανάλογα δεν υπάρχουν τα δύο βήματα απώλειας μάζας μέχρι ~ 230°C όπως συμβαίνει στην αρχική ένωση, αλλά υπάρχει συνεχής απώλεια μάζας μέχρι τους ~ 450°C που αντιστοιχεί στο ~ 30% της αρχικής μάζας της ένωσης. Οι συγκεκριμένες απώλειες μάζας που παρατηρούνται για τα ανταλλαγμένα ανάλογα αντιστοιχούν στην καύση τεσσάρων μορίων οργανικού αρωματικού διαλύτη (θεωρητικές τιμές: για [15@benz]n 30.5%, για [15@tol]n, 30.8% για [15@o-m-xy]n, 33%). Περαιτέρω απώλειες μάζας μέχρι και τους ~ 570°C οφείλονται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης και αντιστοιχεί στο 40% της ένωσης. Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση των τροποποιημένων αναλόγων διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 αρωματικά μόρια διαλύτη στο πλέγμα της. Έτσι, ο

μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2(\text{benz}/\text{tol}/\text{xy})\}_n$.

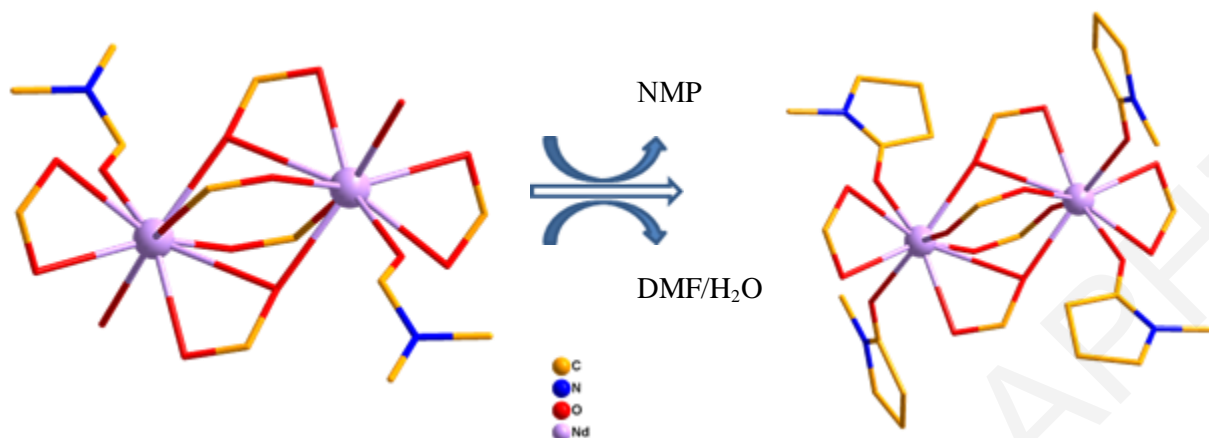


Σχήμα 3.4.14: Σύγκριση των διαγραμμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των ενώσεων

$[15]_n$, $[15@benz]_n$, $[15@tol]_n$, $[15@o/m-xy]_n$.

3.4.2.8 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης $[15]_n$

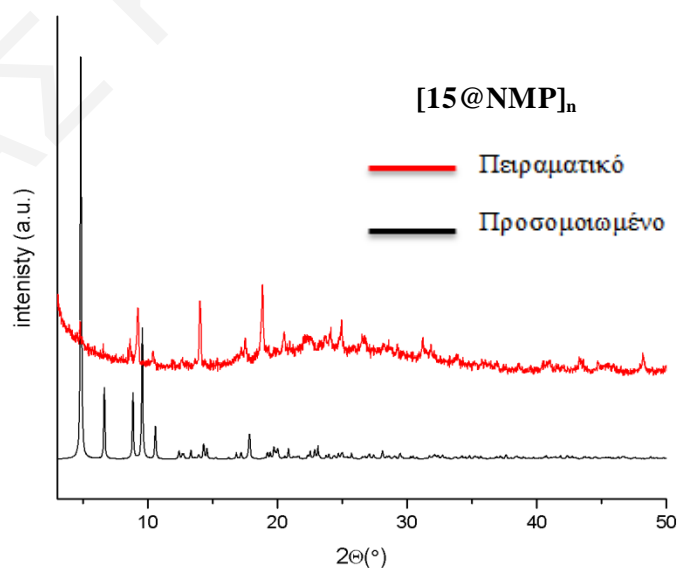
Πραγματοποιήθηκαν επίσης και αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων υποκαταστατών της ένωσης $[15]_n$ με διάφορους διαλύτες όπως MeOH, EtOH, CHCl_3 , CH_3COCH_3 , THF και NMP σε μονοκρυστάλλους της ένωσης. Εντούτοις, με τους περισσότερους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν δεν έγινε κατορθωτή η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ανταλαγμένων αναλόγων λόγω της απώλειας της κρυστάλλικότητας των μονοκρυστάλλων της ένωσης $[15]_n$ μετά τις αντιδράσεις αυτές. Στη μόνη περίπτωση που οι κρύσταλλοι διατηρήθηκαν μετά από τέτοιες αντιδράσεις και ήταν σχετικά καλής ποιότητας και κατάλληλοι για μελέτη με περίθλαση ακτινών-X σε μονοκρυστάλλους, αφορούσε τη χρήση του οργανικού διαλύτη NMP. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης $[15@NMP]_n$ έδειξε ότι το ανταλαγμένο MOF διαθέτει τέσσερα μόρια NMP σαν τερματικούς διαλύτες ανά διπυρηνικό SBU τα οποία αντικαθιστούν τα τέσσερα τερματικά μόρια διαλυτών της $[15]_n$ (2 DMF και δύο H_2O). (Σχήμα 3.4-15).



Σχήμα 3.4-15: Μετασηματισμός SCSC που έχει ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών μορίων ($2 \text{ DMF} / 2 \text{ H}_2\text{O}$) της ένωσης $[\mathbf{15}]_n$ με 4 μόρια NMP.

3.4.2.9 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης $[\mathbf{15@NMP}]_n$

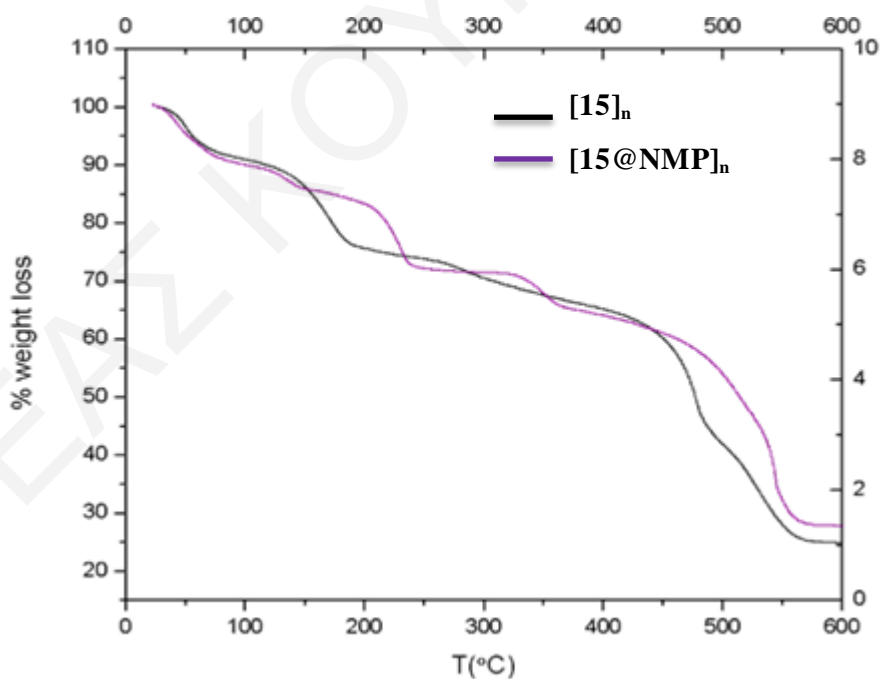
Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα του Σχήματος 3.4-16 διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες.



Σχήμα 3.4-16: Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X για την ένωση $[\mathbf{15@NMP}]_n$.

3.4.2.10 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης $[15@NMP]_n$

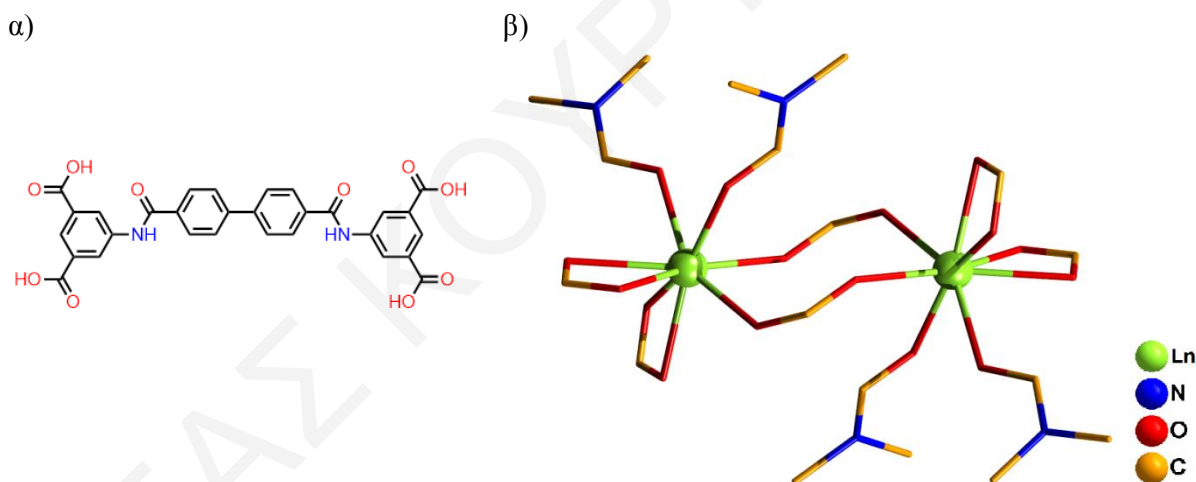
Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση $[15]_n$ καθώς και το τροποποιημένο ανάλογο $[15@NMP]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.4-17. Όπως διαπιστώνεται από το γράφημα, το ανταλλαγμένο ανάλογο δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές συγκριτικά με την αρχική ένωση. Η κύρια διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι θερμοκρασίες που ολοκληρώνονται τα βήματα είναι λίγο υψηλότερες στο ανταλλαγμένο ανάλογο $[15@NMP]_n$ σε σύγκριση με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες στην ένωση $[15]_n$. Αυτό πιθανά να οφείλεται στην παρουσία μορίων διαλυτών NMP στην ένωση $[15@NMP]_n$ που έχουν μεγαλύτερο σημείο ζέσεως από τα μόρια DMF. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες ξεκινούν από τους $\sim 30^\circ\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 300^\circ\text{C}$ και ανιστοιχούν στο $\sim 30\%$ της αρχικής μάζας της ένωσης και αποδίδονται σε 4 μόρια NMP και 2 μόρια H_2O (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 31.1%). Άρα, η θερμοσταθμική ανάλυση του ανταλλαγμένου αναλόγου παρέχει ισχυρές ότι η ένωση διαθέτει μόρια διαλύτη NMP. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[\text{Nd}_2(\text{CBIP})_2(\text{NMP})_4]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})\}_n$.



Σχήμα 3.4-17: Σύγκριση των διαγραμμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των ενώσεων $[15]_n$ και $[15@NMP]_n$.

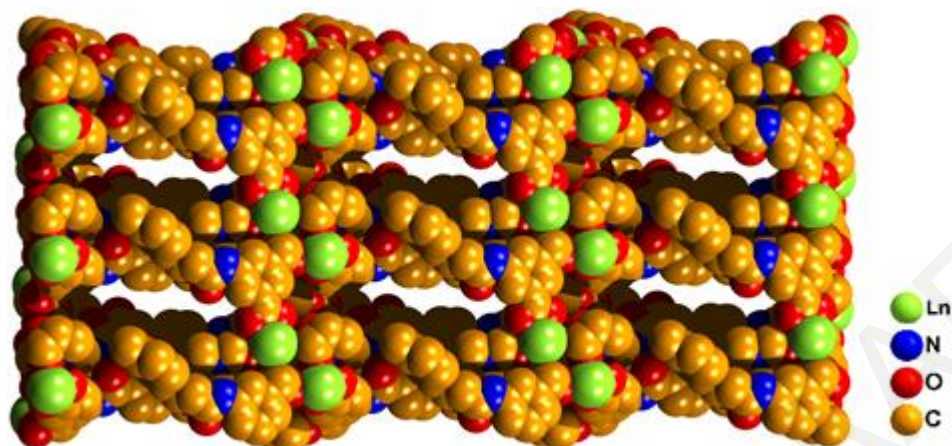
3.4.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης [16]_n (Ln= Y, Tb, Eu, Gd).3.4.3.1 Κρυσταλλογραφικός Χαρακτηρισμός της ένωσης [16]_n

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης [16]_n αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης με μοριακό τύπο [Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n (Ln = Y, Tb, Eu, Gd), η οποία κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου P-1. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση [Y-16]_n φαίνονται στον Πίνακα 3.4-5. Το SBU της [16]_n είναι μία διπυρηνική υπομονάδα η οποία περιέχει ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Ln³⁺. Κάθε ιόν Ln³⁺ είναι οκταενταγμένο και ενώνεται με έξι άτομα O που προέρχονται από τέσσερις καρβοξυλομάδες. Οι δύο από αυτές εντάσσονται χηλικά με το ιόν Ln³⁺ και οι υπόλοιπες δύο γεφυρώνουν τα δύο ιόντα Ln³⁺ του διπυρηνικού SBU με *syn,anti*-η¹η¹:μ₂ τρόπο ένταξης. Η σφαίρα ένταξης κάθε ιόντος Ln³⁺ συμπληρώνεται από δύο άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από δύο τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλύτη DMF. (Σχήμα 3.4-18).



Σχήμα 3.4-18: α) Ο υποκαταστάτης H₄DPAMP, β) Αναπαράσταση της επαναλαμβανόμενης μονάδας της ένωσης [16]_n.

Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των DPAMP⁴⁻ υποκαταστατών οδηγώντας στον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλέγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4-19. Το πρόγραμμα Platon χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του μεγέθους των πόρων, η διάμετρος των οποίων βρέθηκε να είναι ~ 6.5 Å και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου της ένωσης που βρέθηκε να είναι 62% (4360 Å³) του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του υλικού.



Σχήμα 3.4-19: Αναπαράσταση της τριδιάστατης δομής της ένωσης $[16]_n$ σε χωροπληρωτική μορφή.

Πίνακας 3.4-5: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση $[16]_n$ *

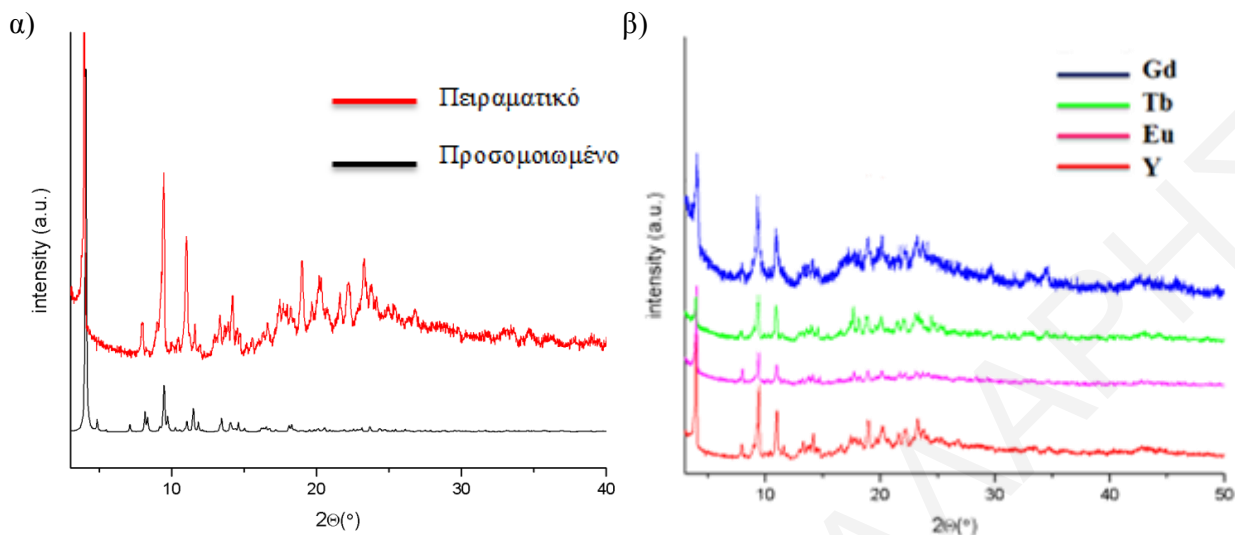
<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση $[16]_n$</i>			
Y1-O1	2.442(4)	Y1-O5	2.314(5)
Y1-O2	2.369(4)	Y1-O6	2.295(5)
Y1-O3	2.366(5)	Y1-O7	2.331(4)
Y1-O4	2.245(5)	Y1-O8	2.352(5)
<i>Γωνίες δεσμών ($^\circ$) για την ένωση $[16]_n$</i>			
O1-Y1-O4	80.13(3)	O3-Y1-O4	82.2(2)
O1-Y1-O6	150.49(1)	O3-Y1-O5	75.9(2)
O1-Y1-O2	75.81(1)	O3-Y1-O6	151.01(1)
O1-Y1-O3	54.14(2)	O3-Y1-O7	114.63(2)
O1-Y1-O4	80.13(1)	O3-Y1-O8	74.10(1)
O1-Y1-O5	125.65(1)	O4-Y1-O8	148.13(2)
O2-Y1-O3	128.91(1)	O6-Y1-O8	106.13(2)
O2-Y1-O4	97.20(2)	O5-Y1-O8	127.24(2)
O2-Y1-O5	155.08(2)	O7-Y1-O8	55.07(1)

O2-Y1-O6	77.66(16)	O4-Y1-O7	156.79(2)
O2-Y1-O7	84.57(1)	O6-Y1-O7	81.40(2)
O2-Y1-O8	82.14(2)	O5-Y1-O7	74.80(2)

* Παρατίθεται πίνακας που αφορά μόνο το ανάλογο που βασίζεται στο ιόν Y^{3+} . Οι πίνακες για τα υπόλοιπα ανάλογα (με διαφορετικά λανθανίδια) συμπεριλαμβάνονται στο παράρτημα.

3.4.3.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης [16]_n

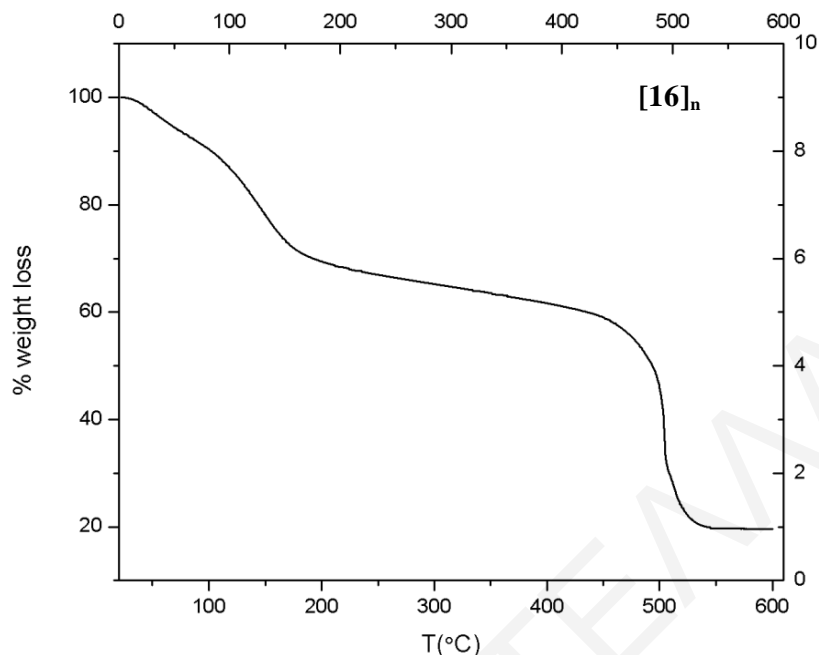
Η τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Στο διάγραμμα παρακάτω γίνεται σύγκριση μεταξύ προσομοιωμένου και πειραματικού περιθλασιγράμματος για το MOF $[Ln_2(DPAMP)_{1.5}(DMF)_4]_n$ ($Ln=Y$). (Σχήμα 3.4-20α) Συγκρίνοντας τα δύο περιθλασιγράμματα διαπιστώνεται ότι η ένωση α) είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας, δεδομένου ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό και προσομοιωμένο διάγραμμα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη σχεδόν ταυτίζονται και β) διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα, κάτι που διαπιστώνεται από το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στο πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών X είναι οξείες. Παράλληλα, γίνεται σύγκριση μεταξύ των περιθλασιγραμμάτων (δεξιά) των αναλόγων MOFs που έχουν συντεθεί και βασίζονται σε διαφορετικά ιόντα λανθανιδών ($Ln= Tb, Eu, Gd$). (Σχήμα 3.4-20β) Από τη σύγκριση αυτή διαπιστώνεται ότι, τα περιθλασιγράμματα αυτών των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους όπως αναμένεται δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές είναι ισοδομικές και η μοναδική τους διαφορά εστιάζεται στο ιόν λανθανίδας που περιέχουν στη δομή τους.



Σχήμα 3.4-20: α) Σύγκριση του προσομοιωμένου με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση $[Y-16]_n$, β) Σύγκριση πειραματικών περίθλασιγραμμάτων των ενώσεων $Y-[16]_n$, $Tb-[16]_n$, $Eu-[16]_n$, $Gd-[16]_n$.

3.4.3.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση των τροποποιημένων αναλόγων της ένωσης $[16]_n$

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για τα ανάλογα της ένωσης $[16-Ln]_n$ φαίνεται στο Σχήμα 3.4-21. Οι πρώτες απώλειες μάζας ξεκινούν από τους $\sim 25^{\circ}\text{C}$ και ολοκληρώνονται στους $\sim 300^{\circ}\text{C}$ και αντιστοιχούν στο $\sim 40\%$ της αρχικής μάζας της ένωσης και αποδίδονται σε 6 μόρια DMF και 12 μόρια H_2O (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 41%). Περαιτέρω απώλεια μάζας μέχρι και τους $\sim 540^{\circ}\text{C}$ οφείλεται στην καύση του οργανικού μέρους της ένωσης και αντιστοιχεί στο 40% της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 42%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[16]_n$ διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια DMF και 12 μόρια H_2O στο πλέγμα της. Έτσι, ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι $\{[Ln_2(DPAMP)_{1.5}(DMF)_4] \cdot 2DMF \cdot 12 H_2O\}_n$.



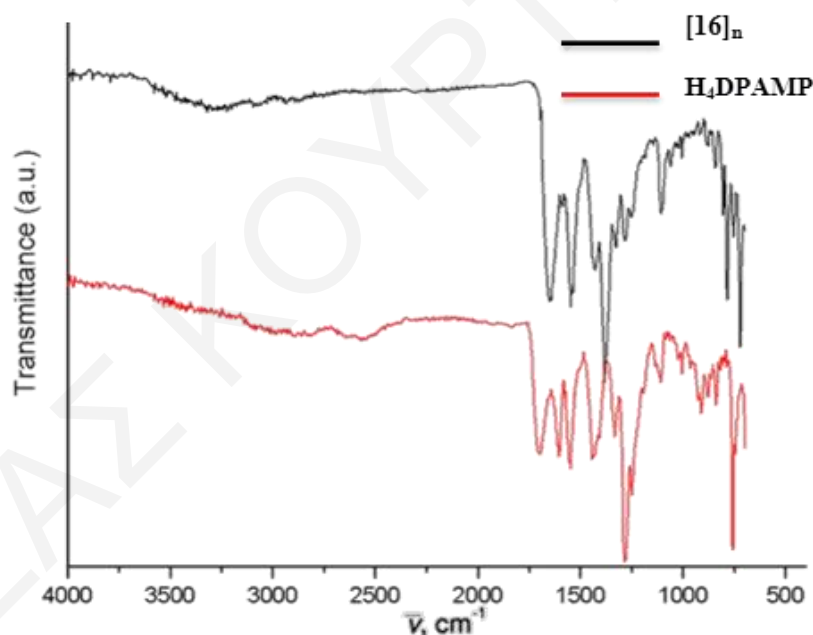
Σχήμα 3.4-21: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης $[16]_n$.

3.4.3.4 Φάσμα υπερέυθρου της ένωσης $[16 \cdot 2DMF \cdot 12H_2O]_n$

Οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερέυθρου του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη H_4DPAMP , καθώς και της ένωσης $[16 \cdot 2DMF \cdot 12H_2O]_n$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4-6. Σημειώνεται ότι, λόγω του γεγονότος ότι τα φάσματα υπερέυθρου όλων των αναλόγων της ένωσης $[16 \cdot 2DMF \cdot 12H_2O]_n$ ταυτίζονται θα συζητηθεί ενδεικτικά αυτό του $[16-Y]_n$. Το φάσμα υπερέυθρου του υποκαταστάτη H_4DPAMP παρουσιάζει μία χαρακτηριστική ταινία απορρόφησης στους 3000 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού O-H από μόρια νερού αλλά και της καρβοξυλομάδας. Οι ταινίες απορρόφησης στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στη δόνηση του δεσμού των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στους δεσμούς -C=C-, =C-N-, -C-C και του αρωματικού δακτυλίου εμφανίζονται μεταξύ των $1615\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ και είναι δύσκολο να ταυτοποιηθούν επακριβώς. Επίσης, υπάρχουν χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στη δόνηση δεσμού C=O του αμιδίου και εμφανίζονται στους $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$. Τέλος, υπάρχει η ταινία απορρόφησης στους 1700 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση του δεσμού C=O της COO^- ομάδας.

Πίνακας 3.4-6: Χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του υποκαταστάτη H_4DPAMP και της ένωσης $[16]_n$

Δόνηση	Συχνότητα δόνησης	
	H_4DPAMP	$[16]_n$
$\nu(O-H), cm^{-1}$	3000	3200
$\nu(=C-H), cm^{-1}$	2900	2900
$\nu(-CH_3 DMF), cm^{-1}$		
$\nu(C=O, DMF), cm^{-1}$		1650
$\nu(C=O)_{ant}, cm^{-1}$	1700	1540
$\nu(C=O)_{sym}, cm^{-1}$		1380
$\nu(C=O, amide), cm^{-1}$	1610	1640



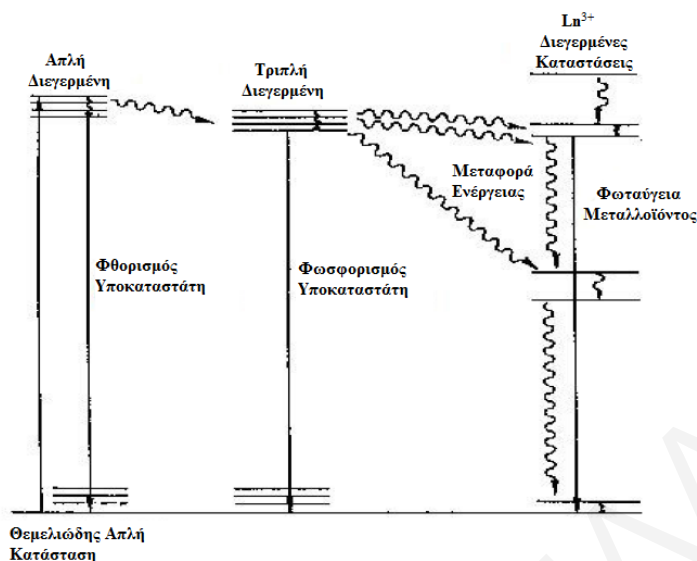
Σχήμα 3.4-22: Τα φάσματα υπερύθρου του ελεύθερου υποκαταστάτη H_4DPAMP (κάτω) και της ένωσης $[16-Y]_n$ (πάνω).

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4-22, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης $[16\cdot 2DMF\cdot 12H_2O]_n$ παρουσιάζει ταινία απορρόφησης στους 3200 cm^{-1} η οποία οφείλεται στη δόνηση των δεσμών O-H των μορίων H_2O . Η κορυφή στους $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στις δονήσεις των ομάδων =C-H του αρωματικού δακτυλίου του υποκαταστάτη. Οι κορυφές στους 1540 και 1380 cm^{-1} αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού

COO⁻, αντίστοιχα. Με βάση τις παραπάνω κορυφές μπορούμε να πούμε ότι, πέρα από την ύπαρξη του υποκαταστάτη στην ένωση, υπάρχει και πιθανή ένταξη του σε αυτήν μίας και οι κορυφές έχουν μετατοπιστεί σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη. Τέλος, υπάρχει μία επιπλέον ταινία απορρόφησης στους 1640 cm⁻¹ που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού ν(C=O) του DMF αλλά και στη δόνηση δεσμού C=O του αμιδίου.

3.4.3.5 Μελέτες φωταύγειας

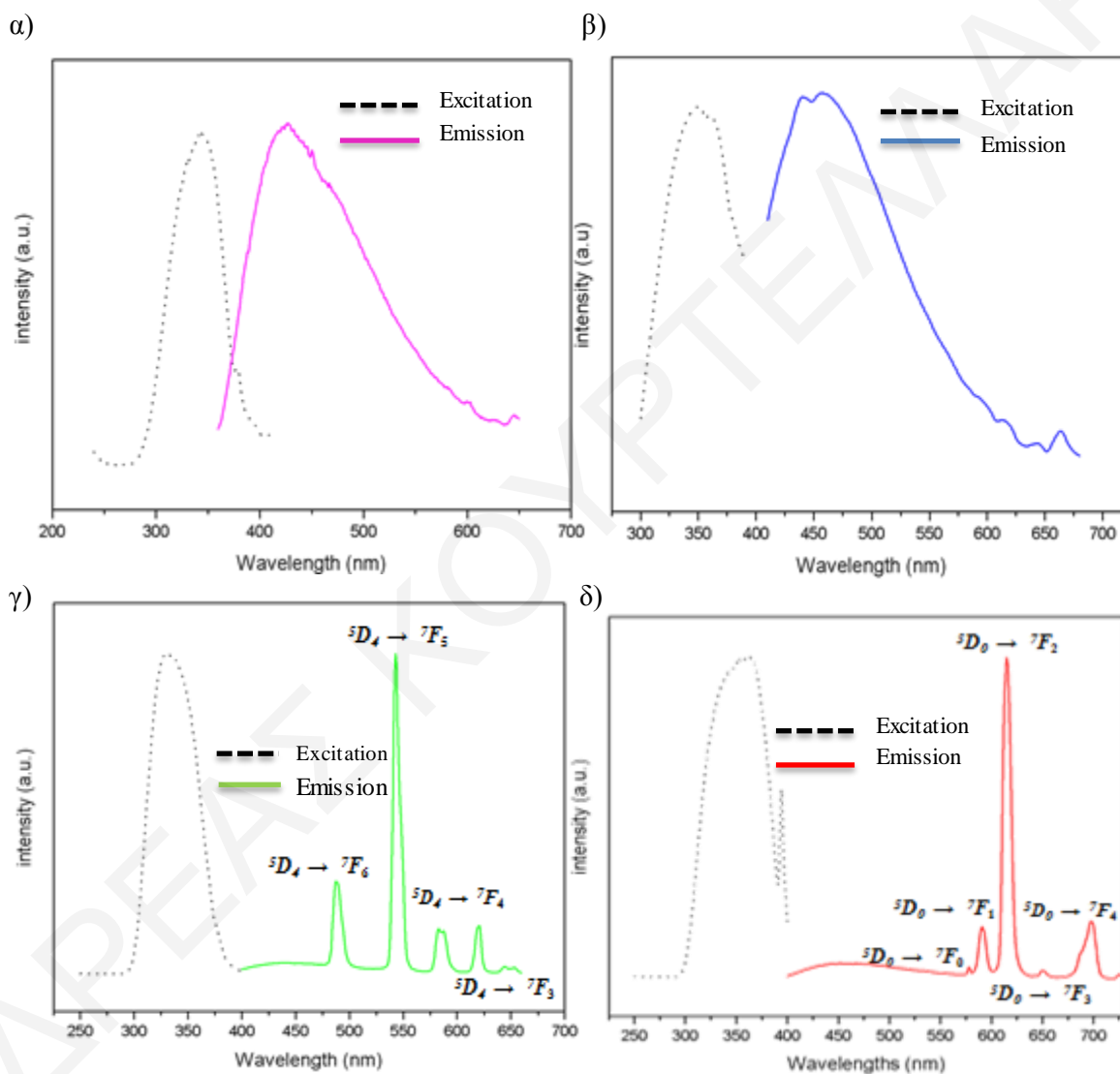
Η φωταύγεια των λανθανιδίων είναι εγγενώς ασθενής λόγω των f – f μεταπτώσεων που είναι απαγορευμένες (κανόνας Laporte).^[105, 106] Η εκπομπή αυτή μπορεί να ενισχυθεί από την προσθήκη κατάλληλων οργανικών υποκαταστατών οι οποίοι απορροφούν έντονα στο υπεριώδες φως με αποτέλεσμα τη διέγερση του υποκαταστάτη και τη μεταφορά ενέργειας στο ιόν του λανθανιδίου. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο πομπού-δέκτη (antenna effect)^[108] (Σχήμα 3.4-23). Ο κύριος μηχανισμός φωταύγειας των συμπλόκων των λανθανιδίων είναι ο ακόλουθος: Κατά την ακτινοβόληση, γίνεται διέγερση του υποκαταστάτη στην απλή διεγερμένη κατάσταση. Στη συνέχεια παρατηρείται είτε φθορισμός δηλαδή αποδιέγερση του υποκαταστάτη στην θεμελιώδη κατάσταση, είτε η ενέργεια μεταφέρεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση του υποκαταστάτη χωρίς παραγωγή ακτινοβολίας. Στη συνέχεια μπορεί να παρατηρηθεί φωσφορισμός του υποκαταστάτη δηλαδή αποδιέγερση από την τριπλή διεγερμένη στη θεμελιώδη βασική κατάσταση του υποκαταστάτη ή η ενέργεια μεταφέρεται σε μία γειτονική διεγερμένη κατάσταση ενός ιόντος λανθανιδίου. Η αποδιέγερση στη θεμελιώδη κατάσταση του λανθανιδίου έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται φωταύγεια του μεταλλοϊόντος. Λόγω της μεταφοράς ενέργειας από τους υποκαταστάτες στο λανθανίδιο, ο φωσφορισμός και ο φθορισμός των υποκαταστατών δεν παρατηρείται.^[107] Ορισμένα Ln³⁺ (Sm³⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ και Eu³⁺) έχουν διεγερμένες καταστάσεις σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα από τις διεγερμένες καταστάσεις συνηθισμένων οργανικών υποκαταστατών με αποτέλεσμα να παρατηρείται ισχυρός φθορισμός του ιόντος λανθανιδίου. Τα ιόντα La³⁺ και Lu³⁺ δεν έχουν fⁿ διεγερμένες καταστάσεις. Το Gd³⁺ (f⁷) έχει όλες τις διεγερμένες καταστάσεις πάνω από τα ενεργειακά επίπεδα των τριπλών διεγερμένων των οργανικών υποκαταστατών. Τα υπόλοιπα Ln³⁺ έχουν διάφορες διεγερμένες καταστάσεις που προάγουν αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.4-23: Απεικόνιση του φαινομένου πομπού-δέκτη.^[106]

Τα φάσματα εκπομπής του ελεύθερου υποκαταστάτη **H₄DPAMP** καθώς και των ενώσεων **[Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n** (**Y-[16]_n**, **Tb-[16]_n**, **Eu-[16]_n**) μετρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε στερεά φάση. Συγκεκριμένα, ο υποκαταστάτης **H₄DPAMP** μετά από διέγερση στα 343nm (λ_{ex}) παρουσιάζει μία ευρεία κορυφή εκπομπής με μέγιστο στα 427nm (λ_{em}), η οποία οφείλεται σε ακτινοβόλο από διέγερση της αρχικά παραχθείσας διεγερμένης κατάστασης $\pi \rightarrow \pi^*$. (Σχήμα 3.4-24α) Η ένωση **Y-[16]_n** παρουσιάζει εκπομπή (Σχήμα 3.4-24β) που οφείλεται στον υποκαταστάτη ο οποίος εκπέμπει ένα μέρος της ενέργειας στην κυανή περιοχή του φάσματος (400-490nm) καθώς το ύτριο δεν διαθέτει f-f καταστάσεις που μπορούν να δράσουν ως δέκτες ενέργειας ($[Kr]4d^15s^2$) με αποτέλεσμα να είναι φασματοσκοπικώς αδρανές. Εντούτοις, η συναρμογή του υποκαταστάτη με το ιόν Y^{3+} έχει ως αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη μετατόπιση του μεγίστου της εκπομπής του προς το ερυθρό ($\lambda_{ex} = 352\text{nm}$, $\lambda_{em} = 452\text{nm}$) πιθανώς λόγω του ηλεκτροστατικού αποτελέσματος του μεταλλικού κατιόντος. Η ένωση **Eu-[16]_n** μετά από διέγερση στα 362 nm, παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές εκπομπής του ιόντος Eu^{3+} (Σχήμα 3.4-24δ). Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τέσσερις κορυφές στα 577, 591, 614 και 698 nm καθώς και μία ασθενής κορυφή στα 650 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$). Η κορυφή με την μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στην μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, η οποία είναι η κύρια υπεύθυνη για την κόκκινη εκπομπή Eu^{3+} , ενώ παράλληλα η ένωση **Eu-[16]_n** παρουσιάζει στο χρωματικό διάγραμμα συντεταγμένες οι οποίες βρίσκονται καθαρά στην

περιοχή του κόκκινου φωτός (CIE: $x=0.5089$, $y=0.3064$). (Σχήμα 3.4-25) Προχωρώντας, στο φάσμα εκπομπής της ένωσης **Tb-[16]_n** ($\lambda_{ex} = 331$ nm) εμφανίζονται τέσσερις χαρακτηριστικές κορυφές στα 487, 542, 581 και 620 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) (Σχήμα 3.4-24γ). Μέγιστη ένταση παρουσιάζει η κορυφή $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ η οποία και προσδίδει το χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα εκπομπής του ιόντος Tb^{3+} (CIE: $x=0.266$, $y=0.4340$). (Σχήμα 3.4-25)



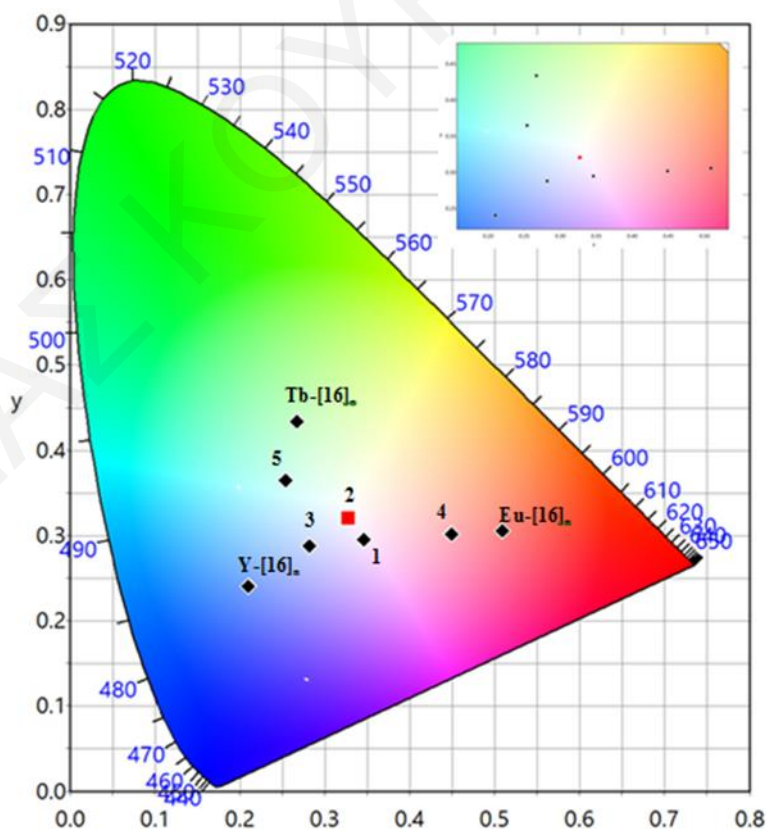
Σχήμα 3.4-24: Φάσματα εκπομπής (emission) και διέγερσης (excitation) σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις α) υποκαταστάτης **H₄DPAMP** β) **Y-[16]_n**, γ) **Tb-[16]_n** και δ) **Eu-[16]_n**.

Αξιίζει να σημειωθεί ότι, η εκπομπή η οποία οφείλεται στον υποκαταστάτη εξαφανίζεται σχεδόν πλήρως στα φάσματα φωταύγειας των ενώσεων **Eu-[16]_n** και **Tb-[16]_n**, φανερώνοντας με αυτόν τον τρόπο ότι ο υποκαταστάτης είναι ένας καλός ενεργειακός δότης για την ευαισθητοποίηση των λανθανιδικών κέντρων και ότι η μεταφορά ενέργειας μέσω του φαινομένου πομπού-δέκτη (antenna effect) από τον υποκαταστάτη στα ιόντα Ln^{3+} (Eu, Tb) είναι αποτελεσματική.

Τα φάσματα εκπομπής στερεάς κατάστασης των ενώσεων, **Y-[16]_n**, **Eu-[16]_n** και **Tb-[16]_n** εμφανίζουν μπλε, κόκκινο και πράσινο φως εκπομπής, αντίστοιχα. Επειδή ένα υλικό εκπομπής λευκού φωτός μπορεί να προκύψει με τον κατάλληλο συνδυασμό της αναλογίας των τριών βασικών χρωμάτων (μπλε, κόκκινο και πράσινο), μελετήθηκε η ικανότητα αναλόγων μικτού μετάλλου $Y^{3+}/Eu^{3+}/Tb^{3+}$ -[16]_n να εκπέμπουν λευκό φως. Για το σκοπό αυτό συντέθηκε μία σειρά συμπλόκων μικτής αναλογίας των λανθανιδικών ιόντων (Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) και μελετήθηκε η ικανότητά τους να εκπέμπουν λευκό φως. Συγκεκριμένα οι ενώσεις που συντέθηκαν ήταν οι **1-[Y_{0.9}-Eu_{0.05}-Tb_{0.05}]_n**, **2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n**, **3-[Y_{0.9}-Eu_{0.03}-Tb_{0.07}]_n**, **4-[Y_{0.8}-Eu_{0.2}-Tb₀]_n** **5-[Y_{0.8}-Eu₀-Tb_{0.2}]_n**. Μετά από διέγερση των ενώσεων σε μήκος κύματος 350nm παρατηρήθηκαν σε ορισμένες από αυτές οι χαρακτηριστικές εκπομπές του Eu^{3+} και Tb^{3+} , καθώς και η ευρεία μπλε εκπομπή του υποκαταστάτη **H₄DPAMP**, ενώ ειδικότερα η εκπομπή της ένωσης **2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n**, βρέθηκε να έχει συντεταγμένες (Πίνακας 3.4-7) στο χρωματικό διάγραμμα (CIE: 0.3274, 0.3205) (Σχήμα 3.4-24) οι οποίες πλησιάζουν αρκετα κοντά στις συντεταγμένες του καθαρού λευκού φωτός (CIE: 0.33, 0.33). Επιπλέον, η ένωση **2-[Y_{0.9}-Eu_{0.1-x}-Tb_x]_n** έχει μελετηθεί και με φασματοσκοπία ακτινών-X φθορισμού (EDS) ^[109] για επιβεβαίωση και προσδιορισμό της στοιχειομετρικής αναλογίας των λανθανιδικών ιόντων που βρίσκονται στην ένωση. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, καθώς έχει βρεθεί ότι τα λανθανιδικά ιόντα $Y^{3+}:Eu^{3+}:Tb^{3+}$ περιέχονται σε αναλογία 0.927:0.037:0.069.

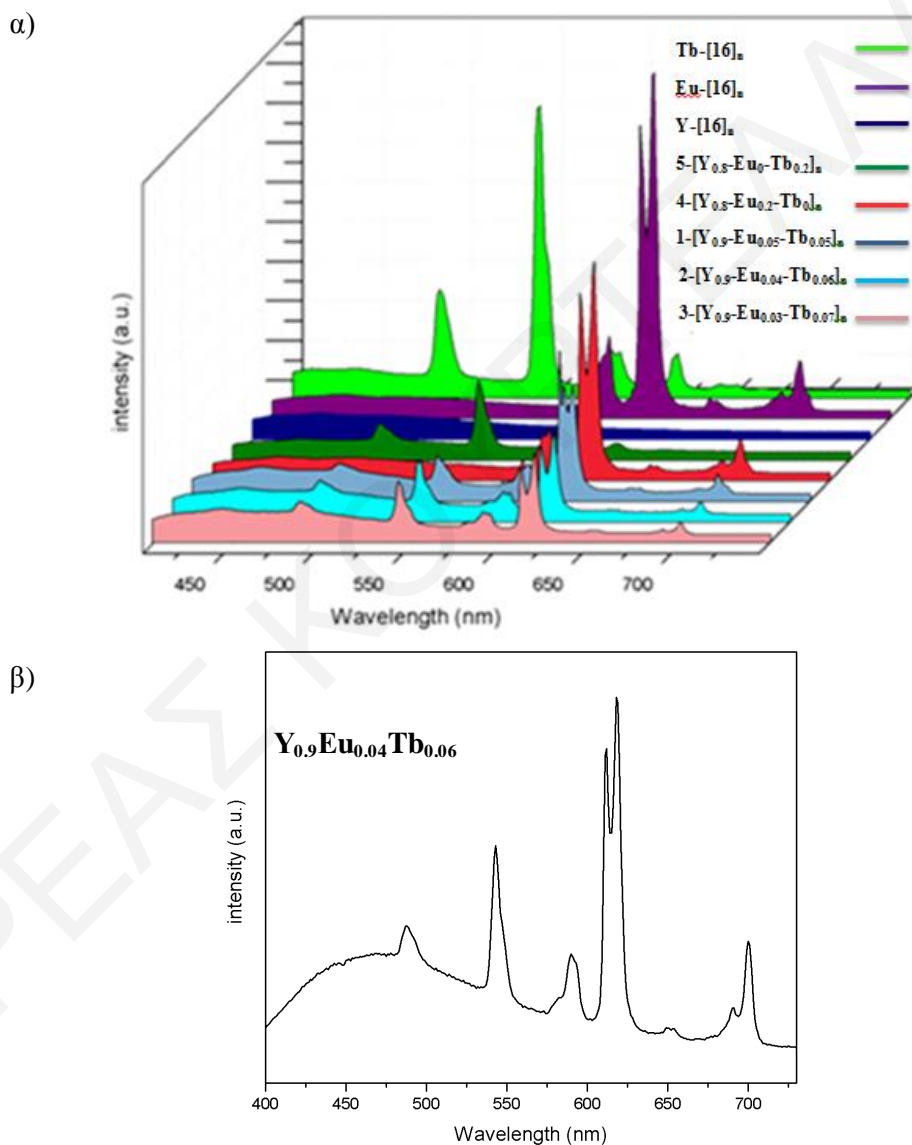
Πίνακας 3.4-7: Συντεταγμένες των ενώσεων στο χρωματικό διάγραμμα.

Ένωση	CIE Coordinates ($\lambda_{ex}=350nm$)
Eu-[16]_n	(0.509, 0.306)
Tb-[16]_n	(0.267, 0.434)
Y-[16]_n	(0.210, 0.241)
1-[Y_{0.9}-Eu_{0.05}-Tb_{0.05}]_n	(0.346, 0.295)
2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n	(0.327, 0.320)
3-[Y_{0.9}-Eu_{0.03}-Tb_{0.07}]_n	(0.282, 0.288)
4-[Y_{0.8}-Eu_{0.2}-Tb₀]_n	(0.449, 0.302)
5-[Y_{0.8}-Eu₀-Tb_{0.2}]_n	(0.254, 0.365)



Σχήμα 3.4-25: Χρωματικό Διάγραμμα (CIE) σε μήκος κύματος διέγερσης στα 350nm.

Για τα δύο MOFs **Eu-[16]_n** και **Tb-[16]_n** έγινε προσδιορισμός των χρόνων ζωής της εκπομπής τους ο οποίος βρέθηκε να είναι: $\tau = 0.308$ ms και 1.48 ms αντίστοιχα καταδεικνύοντας ότι ο υποκαταστάτης ενεργοποιεί αποτελεσματικότερα το ιόν Tb^{3+} . Επιπλέον, έγιναν υπολογισμοί στους χρόνους ζωής των δύο ιόντων Eu^{3+} και Tb^{3+} στο MOF **[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n** και βρέθηκαν να είναι 1.022 ms και 0.11 ms αντίστοιχα, φανερώνοντας ότι λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας από το ιόν του Tb^{3+} στο Eu^{3+} .



Σχήμα 3.4-26: Φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα 350nm σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις α) **Eu-[16]_n**, **Tb-[16]_n**, **Y-[16]_n**, **5-[Y_{0.8}-Eu₀-Tb_{0.2}]_n**, **4-[Y_{0.8}-Eu_{0.2}-Tb₀]_n**, **1-[Y_{0.9}-Eu_{0.05}-Tb_{0.05}]_n**, **2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n**, **3-[Y_{0.9}-Eu_{0.03}-Tb_{0.07}]_n** και β) της ένωσης **2-[Y_{0.9}-Eu_{0.04}-Tb_{0.06}]_n** ξεχωριστά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τα τελευταία χρόνια η χημεία των MOFs έχει αποσπάσει τεράστιο ερευνητικό ενδιαφέρον από πολλές επιστημονικές ομάδες σε όλο τον κόσμο τόσο λόγω των δομικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν αυτές οι ενώσεις, όσο και λόγω των ενδιαφερουσών φυσικών ιδιοτήτων τους. Τέτοια υλικά αποτελούν ελκυστικούς υποψήφιους για σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, οι μικροπορώδεις δομές που διαθέτουν τα καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμα υλικά για την προσρόφηση και αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H_2 , CO_2 , CH_4 , κλπ). Επίσης, MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κατάλυση διάφορων οργανικών υποστρωμάτων, ενώ πολύ συχνά εμφανίζουν ενδιαφέρουσες οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες γεγονός που επίσης τα καθιστούν ελκυστικούς υποψηφίους για τεχνολογικές εφαρμογές. Πλέον, το συγκεκριμένο ερευνητικό πεδίο έχει ωριμάσει και αρκετά υλικά με σημαντικές πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Ανάμεσα στις σημαντικότερες ερευνητικές προτεραιότητες είναι τόσο η σύνθεση νέων υλικών με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές, όσο και η εύρεση μεθόδων για τη στοχευμένη τροποποίηση των δομών γνωστών MOFs με ενδιαφέρουσες φυσικές και άλλες ιδιότητες με στόχο τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους της διατριβής ήταν η σύνθεση νέων υλικών με μεγάλο μέγεθος πόρων και σημαντική ικανότητα προσρόφησης αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (CO_2 , H_2 , CH_4). Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής ασχοληθήκαμε συστηματικά με τη σύνθεση πολυμερών ένταξης με τη χρήση πολυτοπικών πυριδινοκαρβοξυλικών υποκαταστατών καθώς και εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών. Αρχικά, μελετήθηκαν αντιδράσεις με τους εμπορικά διαθέσιμους υποκαταστάτες HINA (ισονικοτινικό οξύ) και H_2pdc (3,5-πυριδυλο-δικαρβοξυλικό οξύ), οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και από άλλες ερευνητικές ομάδες για τη σύνθεση MOFs. Από αυτούς ο ευρύτερα χρησιμοποιημένος είναι ο HINA, ο οποίος έχει οδηγήσει σε πληθώρα MOFs. Οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν γιατί εμφανίζουν ποικιλία τρόπων ένταξης με αποτέλεσμα μικρές τροποποιήσεις στις συνθετικές πορείες να οδηγούν σε

νέες ενώσεις. Για το λόγο αυτό κρίθηκε ότι θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε πληθώρα νέων MOFs που πιθανόν να έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Ένας άλλος λόγος που μας ώθησε στη χρήση των συγκεκριμένων υποκαταστατών είναι η διαθεσιμότητά τους στο εμπόριο με χαμηλό, μάλιστα, κόστος κάτι που αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την ανάπτυξη υλικών με πιθανές πρακτικές εφαρμογές. Επέκταση αυτής της μεθόδου περιλάμβανε τη χρήση πιο εκτεταμένων αναλόγων υποκαταστατών και για τον σκοπό αυτό συντέθηκαν οι βάσεις Schiff HINIB (4-((πυριδ-4-υλμεθυλενο)αμινο)βενζοϊκό οξύ), H₂PEIP (5-((πυριδ-4-υλμεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ) και H₂-PEIP ((4-((πυριδ-4-υλ-μεθυλενο)αμινο)ισοφθαλικό οξύ)). Η παρουσία των ιμινικών δεσμών προσδίδει σε αυτά τα εκτεταμένα ογκώδη οργανικά μόρια μία ευκαμψία, η οποία μπορεί να ενισχύσει τη μηχανική σταθερότητα των MOFs. Επιπλέον, η χρήση των ημιεύκαμπτων ιμινικών υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει σε MOFs με ικανότητα αναπνοής πλέγματος (Breathing Effect). Αυτό το χαρακτηριστικό επηρεάζει καθοριστικά την ικανότητα της προσρόφησης διάφορων φιλοξενούμενων μορίων από τα MOFs, καθιστώντας τα λειτουργικά για μία σειρά τεχνολογικών διεργασιών, όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός ανόργανων / οργανικών μορίων ή η κατάλυση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, αρκετές από τις συνθέσεις νέων MOFs με τους υποκαταστάτες βάσεις Schiff έγιναν μέσω αντιδράσεων ενός σταδίου (one-pot reactions). Αυτό επιτεύχθηκε μέσω προσθήκης στα μίγματα αντίδρασης των αντιδραστηρίων που απαιτούνται για τη σύνθεση του κάθε υποκαταστάτη και τον *in situ* σχηματισμό του, χωρίς να απαιτείται η εκ των προτέρων σύνθεση, απομόνωση και καθαρισμός του υποκαταστάτη. Μάλιστα, κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση διαπιστώθηκε ότι, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες δεν έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημεία των MOFs και γενικά δεν έχουν γνωστή χημεία ένταξης. Περαιτέρω μελέτη, αφορούσε τη χρήση ακόμη πιο εκτεταμένων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών δεδομένου ότι, ένας από τους στόχους της εργασίας ήταν η πραγματοποίηση μετασυνθετικών τροποποιήσεων σε MOFs, οι οποίες να γίνονται μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους τους. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες H₃CBIP (5-(4-καρβοξυ-διφαινυλιδENOαμινο)ισοφθαλικό οξύ)) και H₄DPAMP (5,5-(4,4-δικαρβοξυδιφαινυλοϋλαμινο)διϋσοφθαλικό οξύ). Αυτοί οι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν, επίσης, για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs. Η χρήση του H₃CBIP οδήγησε σε δύο νέες ενώσεις εκ των οποίων στη μία πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μετασυνθετικών τροποποιήσεων και προέκυψαν αρκετά ανταλλαγμένα ανάλογα. Μάλιστα, οι συγκεκριμένες

αντιδράσεις ανταλλαγής περιλάμβαναν τόσο αντικατάσταση των διαλυτών πλέγματος, όσο και των ενταγμένων μορίων διαλύτη. Επιπλέον, η χρήση του υποκαταστάτη H₄DPAMP οδήγησε σε μία νέα οικογένεια Ln-MOFs με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά. Σε αυτή την οικογένεια ενώσεων, μάλιστα, έγινε εφικτή η απομόνωση ενός αναλόγου με μοριακό τύπο $Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n$, το οποίο εμφανίζει ικανότητα εκπομπής λευκού φωτός.

Συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων, περίθλαση ακτινών X σκόνης, θερμοσταθμική ανάλυση και φασματοσκοπία υπερύθρου 24 νέες ενώσεις, οι μοριακοί τύποι των οποίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία

Ένωση	Μοριακός Τύπος Ένωσης
[1] _n	[Fe ^{II} ₃ Fe ^{III} ₆ (μ ₂ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₂ (INA) ₁₈ (H ₂ O) ₂] _n
[2] _n	[Fe ^{II} ₂ Fe ^{III} ₄ (μ ₃ -O) ₂ (INA) ₁₂ (H ₂ O)] _n
[3] _n	[Co ₅ (INA) ₃ (HCOO) ₇ (H ₂ O)(DMF)] _n
[4] _n	[Cu ₆ (pdc) ₅ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃ (DMF) ₃] _n
[5] _n	[Mn ₃ (INIB) ₆] _n
[6] _n	[Co ₃ (INIB) ₆] _n
[7] _n	[Zn(INIB) ₂] _n
[8] _n	[Cd(INIB) ₂] _n
[9] _n	[Cu ₂ (2-PEIP) ₂] _n
[10] _n	[Cd ₃ (2-PEIP) ₂ (Cl) ₂ ·(DMA) ₂] _n
[11] _n	[Cd ₂ (PEIP) ₂ (DMA) ₂] _n
[12] _n	[Cu(PEIP)(Bimb) ₂] _n

[13] _n	[Cu ₃ (PEIP) ₂ (5-NH ₂ -BDC)(DMF)] _n
[14] _n	[Cd ₃ (H ₃ CBIP) ₂ (DMF)(H ₂ O) ₂] _n
[15] _n	[Nd ₂ (CBIP) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₂] _n
[15@benz] _n	{[Nd ₂ (CBIP) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (benz)} _n
[15@tol] _n	{[Nd ₂ (CBIP) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (tol)} _n
[15@m-xy] _n	{[Nd ₂ (CBIP) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (m-xy)} _n
[15@o-xy] _n	{[Nd ₂ (CBIP) ₂ (DMF) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (o-xy)} _n
[15@NMP] _n	[Nd ₂ (CBIP) ₂ (NMP) ₄] _n
[16] _n	[Ln ₂ (DPAMP) _{1.5} (DMF) ₄] _n (Ln= Y, Tb, Eu, Gd)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ένωση [Co₅(INA)₃(HCOO)₇(H₂O)(DMF)]_n [3]_n, η οποία έχει μικροπορώδη δομή και πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, η ένωση [Cu₃(PEIP)₂(5-NH₂-BDC)(DMF)]_n [13]_n έχει μία μικροπορώδη δομή, η οποία παρουσιάζει σημαντική ικανότητα ρόφησης αερίων και κυρίως του CO₂. Από τις μελέτες προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι, το υλικό προσροφά 2.06 wt% και 1.43 wt% H₂ στους 77K και 87K, αντίστοιχα, 4.75 και 2.80 mmol/g CO₂ στους 273 και 298K και 1.49 και 0.81 mmol/g CH₄, στους 273K και 298K, αντίστοιχα. Μάλιστα, οι τιμές προσρόφησης CO₂ συγκαταλέγονται ανάμεσα στις καλύτερες τιμές προσρόφησης CO₂ σε σύγκριση με άλλα αντίστοιχα MOFs που διαθέτουν ελεύθερες αμινομάδες στο εσωτερικό δίκτυο των πόρων τους. Επίσης, η ένωση [Nd₂(CBIP)₂(DMF)₂(H₂O)₂]_n [15]_n εμφανίζει σημαντική ικανότητα ανταλλαγής των πλεγματικών και ενταγμένων μορίων διαλύτη της μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους, γεγονός που οδήγησε στην απομόνωση και στον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό πέντε επιπλέον ανταλλαγμένων αναλόγων και συγκεκριμένα των [Nd-CBIP@tol], [Nd-CBIP@benz], [Nd-CBIP@m-xy] και [Nd-CBIP@p-xy], στα οποία οι διαλύτες πλέγματος της αρχικής ένωσης (H₂O και DMF)

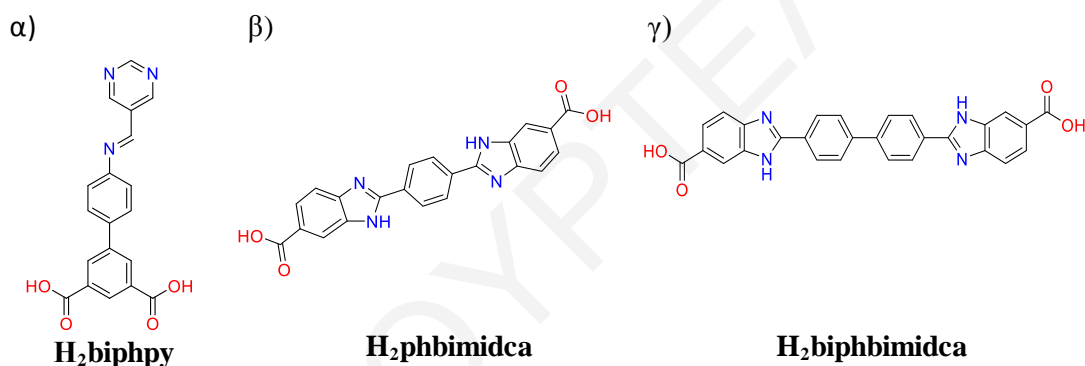
αντικαθίστανται μερικώς από τολουόλιο (tol), βενζόλιο (benz), ξυλόλιο (xy) καθώς και στο **Nd-CBIP@NMP**, στο οποίο οι ενταγμένοι διαλύτες (H₂O και DMF) αντικαθίστανται από μόρια NMP. Τέλος, έχει συντεθεί μία ένωση βασισμένη σε ιόντα λανθανιδών με μοριακό τύπο **[Ln₂(DPAMP)_{1.5}(DMF)₄]_n [16]_n (Ln = Tb, Eu, Gd, Y). Μετά τον κατάλληλο συνδυασμό των λανθανιδικών ιόντων (Y³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺) σε συγκεκριμένη αναλογία συντέθηκε το MOF **Y_{0.9}Eu_{0.04}Tb_{0.06}-[16]_n**, το οποίο παρουσιάζει ικανότητα εκπομπής λευκού φωτός. Συγκεκριμένα, εκπέμπει ακτινοβολία με συντεταγμένες στο χρωματικό διάγραμμα (CIE: 0.3274, 0.3205), οι οποίες πλησιάζουν αρκετά κοντά στις συντεταγμένες του λευκού φωτός (CIE: 0.33, 0.33).**

Η συγκεκριμένη μελέτη δείχνει λοιπόν ότι, οι διάφοροι πολυτοπικοί πυριδινο-καρβοξυλικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στη σύνθεση νέων πολυδιάστατων πολυμερών ένταξης με ενδιαφέροντα δομικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Η ικανότητά τους αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι, το πυριδινικό άζωτο και οι καρβοξυλικές ομάδες ενώνονται εύκολα με ποικιλία μεταλλοϊόντων ανεξάρτητα της μαλακότητάς / σκληρότητάς τους, οδηγώντας έτσι στον σχηματισμό σταθερών μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, πολύ μικρές μεταβολές στις συνθετικές παραμέτρους που οδήγησαν σε αυτές τις ενώσεις, οδηγούν σε διαφορετικές ενώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, αποτελεί η σύνθεση των ενώσεων **[1]_n** και **[2]_n**, στις οποίες όλες οι παράμετροι της αντίδρασης είναι ίδιες (ίδια αντιδρώντα, αναλογίες/mmol αντιδρώντων, κλπ), όμως τροποποιήσεις στο διαλύτη αντίδρασης (μίγμα διαλυτών DMF/H₂O για την **[1]_n** και DMF για τη **[2]_n**) και στη θερμοκρασία σύνθεσης (100°C για την **[1]_n** και 120°C για τη **[2]_n**) οδήγησαν στην απομόνωση δύο διαφορετικών ενώσεων. Περαιτέρω, η χρήση πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών, όπως ο H₃CBIP σε αντιδράσεις με λανθανιδικά ιόντα, οδήγησε σε μία νέα ένωση που συνδυάζει τη δομική ευκαμψία (λόγω του υποκαταστάτη) και την ύπαρξη ασθενώς δεσμευμένων με το ιόν λανθανιδίου τερματικών μορίων διαλύτη. Η συγκεκριμένη ένωση εμφανίζει σημαντική ικανότητα ανταλλαγής μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους της, των πλεγματικών και ενταγμένων μορίων διαλύτη της, κάτι που αποδείχτηκε από την απομόνωση πληθώρας ανταλλαγμένων αναλόγων.

Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης διατριβής θα μπορούσαν να αποτελέσουν το έναυσμα για την πραγματοποίηση μελλοντικών ερευνητικών εργασιών. Συγκεκριμένα,

ορισμένα πεδία μελλοντικής ερευνητικής μελέτης βασισμένα στη συγκεκριμένη εργασία θα μπορούσαν να είναι:

- 1) Η σύνθεση νέων ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών υποκαταστατών οι οποίοι δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως, όπως το 4-((πυριδιμινο-5-υλμεθυλενε)αμινο)-[1,1-διφαινυλο]-3,5-δικαρβοξυλικό οξύ ($H_2biphrp$) (Σχήμα 4-1α), (2,2'-(1,4-φαινυλ)δισ(1H-βενζυλο-δι-ιμιδάζολο-6-καρβοξυλικό οξύ)) ($H_2phbimidca$) (Σχήμα 4-1β) και (2,2'-(1,1'-διφαινυλο-4,4')-δισ(1H-1H-βενζυλο-δι-ιμιδάζολο-6-καρβοξυλικό-οξύ)) ($H_2biphbimidca$) (Σχήμα 4-1γ) που πιθανόν να οδηγήσουν σε ενώσεις με εκτεταμένα δίκτυα πόρων και σε βελτιστοποιημένες ροφητικές ιδιότητες.



Σχήμα 4-1: Σχηματική Αναπαράσταση των υποκαταστατών.

- 2) Προσπάθεια απομόνωσης αναλόγων της ένωσης $[13]_n$ ακολουθώντας μία εκλογικευμένη συνθετική μέθοδο, η οποία περιλαμβάνει χρήση του ανηγμένου αναλόγου του H_2PEIP , που είναι ο H_2PIP , σε συνδυασμό με διάφορα παράγωγα του ισοφθαλικού οξέος ((**5-X-BDC**) $X=, -H, -NO_2, -SO_3^-Na^+$) που διαθέτουν διάφορες ελεύθερες λειτουργικές ομάδες στο δίκτυο των πόρων και πιθανόν βελτιστοποιημένες ροφητικές ιδιότητες. Αυτές οι ενώσεις θα έχει ενδιαφέρον να μελετηθούν όσον αφορά την ικανότητά τους να προσροφούν αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Επιπλέον, θα μπορούσαν να μελετηθούν ως προσροφητικά υλικά για σχετικά ογκώδη και τοξικά οργανικά μόρια στην υγρή φάση. Για παράδειγμα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση διάφορων βενζυλο-νιτροπαραγώγων.

- 3) Η σύνθεση νέων MOFs βασισμένων σε εκτεταμένους πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες και παραμαγνητικά μεταλλοϊόντα (κυρίως του Co^{2+} και $Fe^{2+/3+}$). Οι

υποκαταστάτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν, κυρίως, σε αντιδράσεις με ιόντα Ln^{3+} και η λεπτομερής μελέτη της χημείας ένταξής τους με παραμαγνητικά 3d μεταλλοϊόντα είναι πιθανόν να οδηγήσει σε ενώσεις με πρωτότυπες μαγνητικές ιδιότητες.

- 4) Η διεξοδική μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων LnMOFs και της ικανότητας μεταβολής τους με την προσρόφιση διαφόρων οργανικών / ανόργανων μορίων που θα επιτρέψει τη χρήση των υλικών αυτών στην ανίχνευση αυτών των μορίων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] H. Cai, J. Zhoua and S. Kitagawa *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5415-5418.
- [2] S. R. Batten, N. R. Champness, X.M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1715-1724.
- [3] A. Kirchon, L. Feng, H. F. Drake, E. A. Josepha and H.-C. Zhou *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8611—8638.
- [4] M. Peplow, *Nature* **2015**, *520*, 148–150.
- [5] G. M. Espallargas and E. Coronado *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, 533.
- [6] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3242—3285.
- [7] C. Janiak, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1431–1434.
- [8] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [9] M. J. Kalmutzki, N. Hanikel, O. M. Yaghi, *Sci. Adv.*, **2018**, *4*, 1-16.
- [10] R. Saravanakumar and S. Sankararaman, *Mol. Mater Res.*, **2007**, *11*, 77-86.
- [11] L. Öhrström, *Crystals*, **2015**, *5*, 154-162.
- [12] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature (London)* **1999**, *402*, 276.
- [13] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical Rev.*, **2014**, *114*, 1343-1370.
- [14] M. Eddaoudi, D. B. Moller, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- [15] S. Chui, S. Lo, J. Charmant, A. Orpen, I. Williams, *Science.*, **1999**, *283*, 1148–1150.
- [16] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Ferey, *Science.*, **2007**, *315*, 1828–1831.

- [17] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem. Commun.*, **2006**, 284–286.
- [18] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Nature.*, **1999**, *402*, 276–278.
- [19] M. Kondo, M. Shimamura, S. I. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288-1299.
- [20] R. Robson, *Dalton Trans.*, **2008**, 5113-5131.
- [21] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science.*, **2002**, *295*, 469-472.
- [22] A. Ferguson, L. Liu, S. J. Tapperwijn, D. Perl, F. X. Coudert, S. Van Cleuvenbergen, T. Verbiest, M. A. van der Veen and S. G. Telfer, *Nat. Chem.*, **2016**, *8*, 250-257.
- [23] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tom F. A. A. Paz, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6774-6803.
- [24] M. J. Rosseinsky, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2004**, *73*, 15-30.
- [25] J. Klinowski, F. A. Paz, P. Silva and J. Rocha, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 321-330.
- [26] J. S. Choi, W. J. Son, J. Kim and W. S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2008**, *116*, 727-731.
- [27] A. L. Garay, A. Pichon and S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 846-855.
- [28] T. D. Bennett and A. K. Cheetham, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 1555-1562.
- [29] W. Yuan, A. L. Garay, A. Pichon, R. Clowes, C. D. Wood, A. I. Cooper and S. L. James, *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *12*, 4063-4065.
- [30] Jack D. Evans, Christopher J. Sumby and Christian J. Doonan, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5933-5951.
- [31] Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1315–1329.
- [32] Seth M. Cohen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 970–1000.

- [33] M. J. Manos, E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, and A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6308–6314.
- [34] D. Liu, J. Lang, B. Abrahams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11042–11045.
- [35] D. L. Reger, A. Debreczeni, M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11754–11764.
- [36] M.-S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, T.-A. Okamura, J. Fan, W.-Y. Sun, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3787–3789.
- [37] Z. Su, M. Chen, T.-A. Okamura, M. S. Chen, S. S. Chen, W.-Y. Sun, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 985–991.
- [38] Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 780–783.
- [39] S. K. Ghosh, J. P. Zhang, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7965–7968.
- [40] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 498–519.
- [41] D. Liu, Z. Ren, H. Li, J. Lang, N. Li, B. Abrahams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4767–4770.
- [42] B. Li, H. M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 8819–8860.
- [43] Li Zhu,† Xiao-Qin Liu, Hai-Long Jiang, and Lin-B.-Sun, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8129–8176.
- [44] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1353–1379
- [45] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **2013**, *341*, 1230444-1 - 120044-12.
- [46] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334–2375.
- [47] J. E. Mondloch, O. Karagiari, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, *15*, 9258–9264
- [48] S. Li and F. Huo, *Nanoscale.*, **2015.**, *7*, 7482–7501.

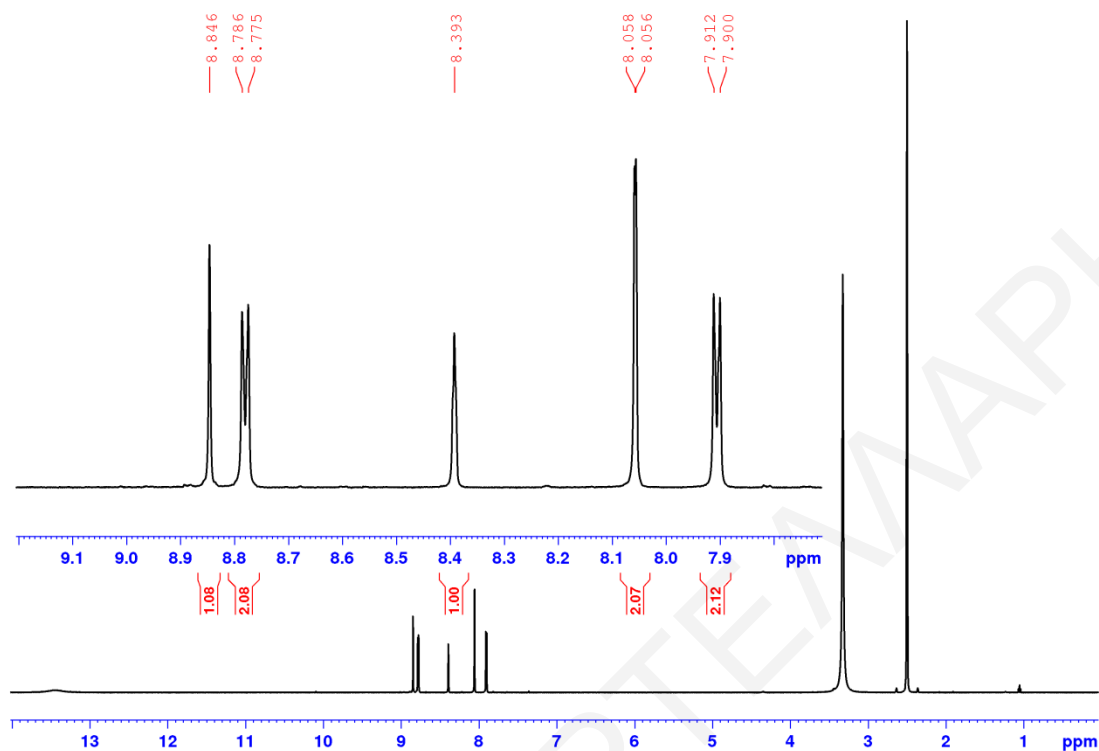
- [49] S.Jakobsen, J. H. Cavka, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850–13851.
- [50] O. K. F. Andrew P. Nelson, Karen L. Mulfort, and Joseph T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 458–460.
- [51] A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 26-39.
- [52] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S.B.T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134* (36), 15016–15021.
- [53] J.i Ren, H. W. Langmi, Brian C. North and M. MatheInt, *J. Energy Res.*, **2015**, *39*,607–620.
- [54] D. Zhao, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Energ. Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 222-235.
- [55] J. A. Mason, M. Veenstra and J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 32-51.
- [56] S. Ma, Daofeng Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1012-1016.
- [57] B. L. Chen, N. W. Ockwig, A. R Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745. (b) X. Lin, J. H. Jia, X. B. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schroder, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7358.
- [58] Qipu Lin, Tao Wu, Shou-Tian Zheng, B Xianhui and Feng. Pingyun, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11852–11854.
- [59] R.-B. Lin, S. Xiang, H. Xing, W. Z., B. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *378*, 87–103.
- [60] B. Li, H. Wen, W. Zhou, and B. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 3468–3479.
- [61] J. R. Li, J. Sculley, H. C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.

- [62] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784-8786.
- [63] N. A. Khan, Z. Hasan and S. H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, *244-245*, 444-456.
- [64] E. Haque, J. W. Jun and S. H. Jung, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *185*, 507-511.
- [65] G. Ferey, *Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future. Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191.
- [66] A. D. Burrows, M. Jurcic, L. L. Keenan, R. A. Lane, M. F. Mahon, M. R. Warren, H. Nowell, M. Paradowski and J. Spencer, *Chemical Commun.*, **2013**, *49*, 11260-11262.
- [67] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, 3242—3285.
- [68] K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsa, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132* (12), 4119–4130.
- [69] A. Domingue, L. F. Barbisanb, P. R. Martinsc, A. L. Tozzi, S.-B, *Env. Toxicology and Pharmacology.*, **2011**, *31* (3), 357-63.
- [70] K. M. L. Taylor, W. J. Rieter, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 9852-9853.
- [71] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1151.
- [72] T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S. J. Teat, P. Gamez, and J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 3804–3812.
- [73] E. E. Moushi, A. Kourtellaris, I. Spanopoulos, M. J. Manos, G. S. Papaefstathiou, P. N. Trikalitis, and A. J. Tasiopoulos, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, *15*, 185–193.
- [74] G. Wang, Z. Xue, J. Pan, L. Wei, S. Han, J. Qianb and Z. Wanga *CrystEngComm.*, **2016**, *18*, 8362–8365.
- [75] S.-Ming Ying, *Inorganica. Chimica Acta.*, **2012**, *387*, 366–372.
- [76] Z. Chen, K. Adil, L. J. Weseliński, Y. Belmabkhouta and M. Eddaoudi, *J. Mater. Chem. A.*, **2015**, *3*, 6276–6281.

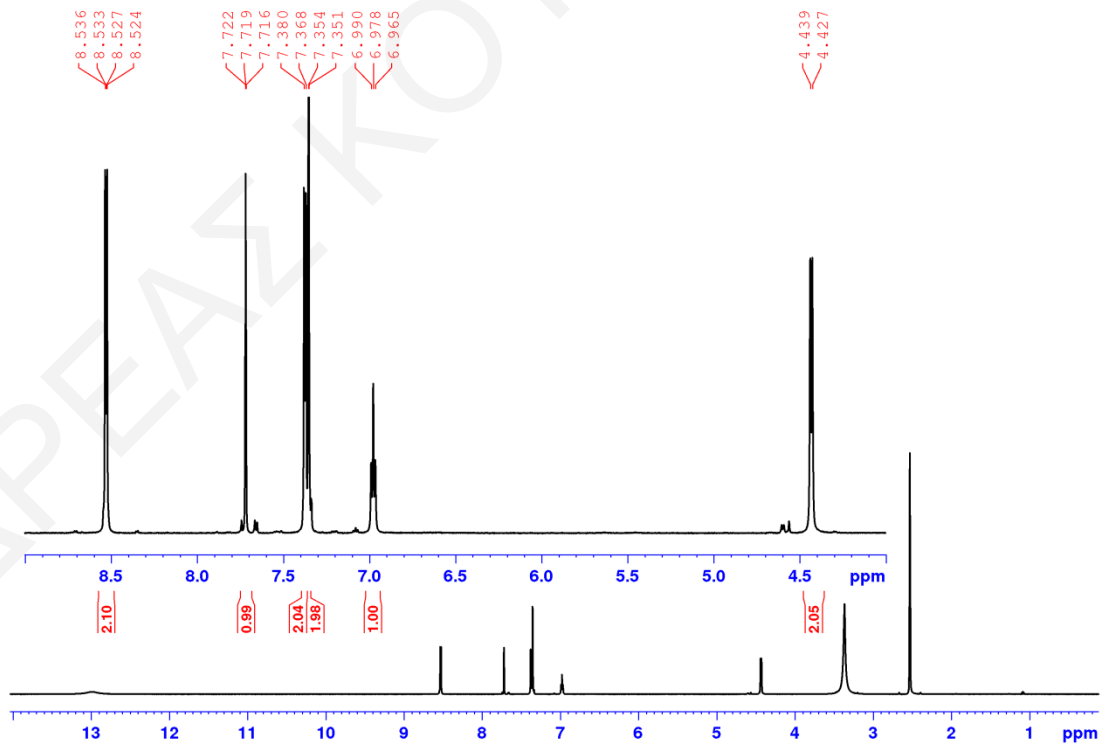
- [77] E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, M. J. Manos and A. J. Tasiopoulos, *CrystEngComm.*, **2012**, *14*, 8368–8373.
- [78] M. J. Manos, E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, and A. J. Tasiopoulos *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6308–6314.
- [79] J. G. Nguyen, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *CrystEngComm.*, **2010**, *12*, 2335-2338.
- [80] Z. Wang and M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 2368.
- [81] D. Britt, C. L., Fernando J. U.-Romo, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2010** *49*, 6387-6389.
- [82] S. Couck, J.F Denayer, G.V. Baron, T. Rémy, J. Gascon , F. Kapteijn., *Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6326.
- [83] S. Horike, S. Bureekaew and S. Kitagawa, *Chem. Commu.*, **2008**, 471-473.
- [84] J. A. Hurd, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski and G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 705.
- [85] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7341.
- [86] X-Y. Li, W-J. Shi, X-Q. Wang, L.-N. Ma, L. Hou, and Y-Y. Wang *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 4217–4224.
- [87] M.Tan, Y. Zhang and J.Y. Ying, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 1390-1394.
- [88] M. S. Markoulides, C. G. Efthymiou, A. J. Tasiopoulos, N. Chronakis, *Synlett.*, **2015**, *26*, 2659-2662.
- [89] Β. Ναστόπουλος, “Δομική Χημεία”, Πάτρα **2004**.
- [90] W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould, P. Main, *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice, Oxford Science Publications* **2004**.
- [91] M. Tiainen, J. Daavitsainen, R.S. Laitinen, *Energy & Fuels.*, **2002**, *16*, 871.

- [92] (a) L. Czepirski, J. Jagiello, *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, *44*, 797-801, (b) K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724-781.
- [93] (a) A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **1965**, *11*, 121-127. (b) Y. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Langmuir*, **2008**, *24*, 8592-8598. (c) G.S. Armatas, M.G. Kanatzidis, *Nat. Mater.*, **2009**, *8*, 217-222.
- [94] (a) J. J Borrás-Almenar, J. M Clemente-Juan, E Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6081. (b) J.J. B.-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. J Tsukerblat, *Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 985.
- [95] R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, and H. Sano, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1913-1921.
- [96] B. Liu, B. Liu, L. Pang, G. Yang, L. Cui, Y.-Y. Wang, Q. Shi., *CrystEngComm.*, **2013**, *15*, 5205-5208.
- [97] A. Kourtellaris, E. E. Moushi, I. Spanopoulos, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, T. A. Steriotis, G.S. Papaefstathiou, P. N. Trikalitis and A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, *3*, 1527-1535.
- [98] K. Lee, J. D. Howe, Li-C. Lin, B. Smit, and J. B. Neaton, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 2203-2217.
- [99] J. Moellmer, A. Moeller, F. Dreisbach, R. Glaeser and R. Staudt, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, *138*, 140-148. 34 J. M. Simmons, H. Wu, W. Zhou and T. Yildirim, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2177-2185.
- [100] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, **2010**, *329*, 424-428]
- [101] V. Guillermin, Ł. J. Weseliński, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, V. D’Elia, Ł. Wojtas, K. Adil and M. Eddaoudi, *Nat. Chem.*, **2014**, *6*, 673-680.

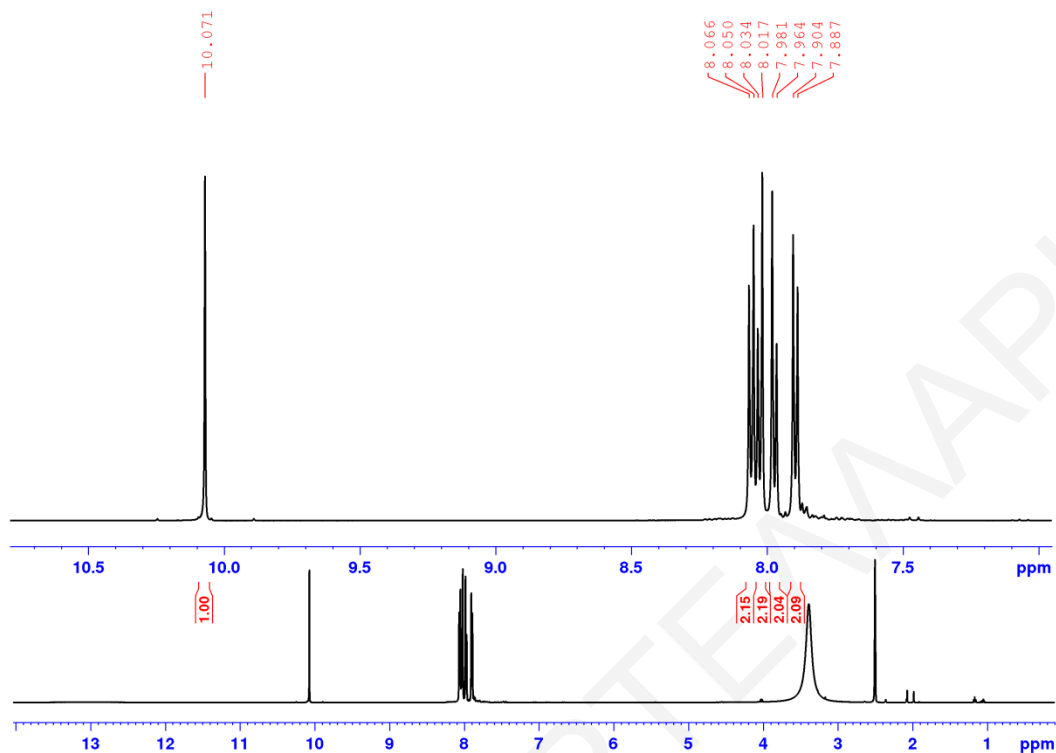
- [102] B. Li, H. Wen, H. Wang, H. Wu, M. Tyagi, T. Yildirim, W. Zhou, Chen B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 6207-6210.
- [103] Y. Peng, G. Srinivas, C. E. Wilmer, I. Eryazici, R.Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2992-2994.
- [104] O. V. Gutov, W. Bury, D. A. Gomez-Gualdron, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J. E. Mondloch, A. A. Sarjeant, S. S. Al-Juaid, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 12389-12393.
- [105] S.A. Cotton, «*Lanthanide and Actinide Chemistry*», West Sussex: JohnWiley and Sons, **2006**.
- [106] M. D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhaktaa and R.J.T. Houkan, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1330.
- [107] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, **2011**, *10*, 1021.
- [108] N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, *Coord. Chem Rev.*, **1993**, *123*, 201.
- [109] L. S. Birks History of X-Ray Spectrochemical Analysis, *American Chemical Society Centennial.*, **1976**, ACS, Washington, D.C.



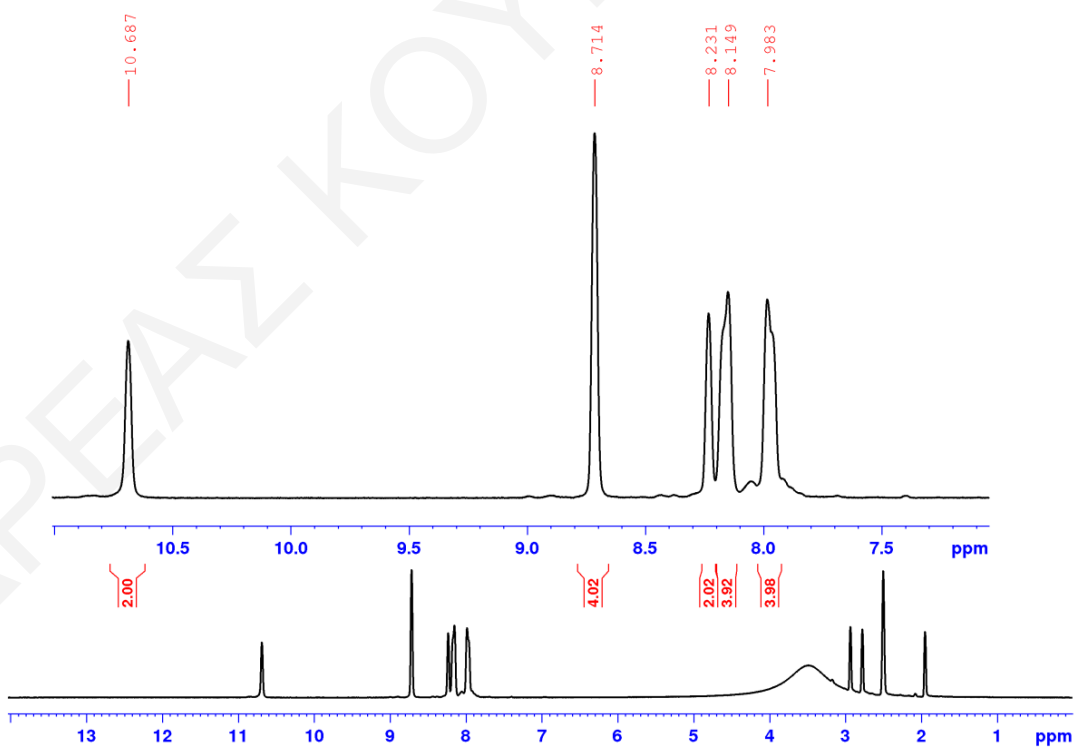
Σχήμα Π1-1: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη H_2PEIP .



Σχήμα Π1-2: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη H_2PIP .



Σχήμα Π1-3: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη 4-fbrhca.



Σχήμα Π1-4: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του υποκαταστάτη H_4DPAMP .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας Π1-1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (\AA) και γωνίες ($^\circ$) για την ένωση [Eu-16]_n

<i>Μήκη δεσμών (\AA) για την ένωση [Eu-16]_n</i>			
Eu1-O1	2.297(6)	Eu1-O5	2.314(5)
Eu1-O2	2.360(1)	Eu1-O6	2.345(5)
Eu1-O3	2.436(5)	Eu1-O7	2.446(4)
Eu1-O4	2.411(1)	Eu1-O8	2.486(6)
<i>Γωνίες δεσμών ($^\circ$) για την ένωση [Eu-16]_n</i>			
O1-Eu1-O4	157.30(2)	O3- Eu1-O4	82.2(2)
O1- Eu1-O6	88.40(3)	O3- Eu1-O5	75.9(2)
O1- Eu1-O2	82.80(1)	O3- Eu1-O6	141.40(1)
O1- Eu1-O3	54.14(2)	O3- Eu1-O7	81.62(1)
O1- Eu1-O4	80.13(1)	O3- Eu1-O8	75.90(3)
O1- Eu1-O5	125.65(1)	O4- Eu1-O8	148.13(2)
O2- Eu1-O3	128.91(1)	O6- Eu1-O8	106.13(2)
O2- Eu1-O4	74.80(2)	O5- Eu1-O8	127.24(2)
O2- Eu1-O5	151.45(2)	O7- Eu1-O8	55.07(1)
O2- Eu1-O6	77.66(16)	O4- Eu1-O7	149.90(2)
O2- Eu1-O7	84.57(1)	O6- Eu1-O7	81.40(2)
O2- Eu1-O8	76.90(2)	O5- Eu1-O7	78.70(2)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας Π1-2: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [Tb-16]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [Tb-16]_n</i>			
Tb1-O1	2.472(4)	Tb1-O5	2.314(3)
Tb1-O2	2.411(5)	Tb1-O6	2.381(1)
Tb1-O3	2.306(5)	Tb1-O7	2.465(4)
Tb1-O4	2.352(2)	Tb1-O8	2.298(5)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [Tb-16]_n</i>			
O1- Tb1-O4	88.10(2)	O3- Tb1-O4	81.39(2)
O1- Tb1-O6	151.16(2)	O3- Tb1-O5	74.54(2)
O1- Tb1 -O2	75.10(1)	O3- Tb1-O6	148.53(2)
O1- Tb1-O3	54.67(2)	O3- Tb1-O7	117.79(2)
O1- Tb1-O4	74.96(2)	O3- Tb1-O8	74.10(1)
O1- Tb1-O5	128.45(2)	O4- Tb1-O8	148.13(2)
O2- Tb1-O3	128.91(1)	O6- Tb1-O8	106.13(2)
O2- Tb1-O4	95.43(2)	O5- Tb1-O8	125.72(2)
O2- Tb1-O5	149.3(2)	O7- Tb1-O8	53.79(1)
O2- Tb1-O6	77.84(2)	O4- Tb1-O7	156.62(2)
O2- Tb1-O7	84.36(2)	O6- Tb1-O7	81.40(2)
O2- Tb1-O8	98.50(2)	O5- Tb1-O7	74.80(2)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας Π1-3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση [Gd-16]_n

<i>Μήκη δεσμών (Å) για την ένωση [Gd-16]_n</i>			
Gd1-O1	2.418(6)	Gd1-O5	2.408(5)
Gd1-O2	2.489(5)	Gd1-O6	2.318(6)
Gd1-O3	2.371(1)	Gd1-O7	2.478(4)
Gd1-O4	2.307(5)	Gd1-O8	2.490(1)
<i>Γωνίες δεσμών (°) για την ένωση [Gd-16]_n</i>			
O1- Gd1-O4	88.10(2)	O3- Gd1-O4	82.2(2)
O1- Gd1-O6	82.65(2)	O3- Gd1-O5	77.20(2)
O1- Gd1-O2	79.50(3)	O3- Gd1-O6	151.01(1)
O1- Gd1-O3	82.80(2)	O3- Gd1-O7	114.63(2)
O1- Gd1-O4	75.60(2)	O3- Gd1-O8	84.40(1)
O1- Gd1-O5	151.40(2)	O4- Gd1-O8	148.31(2)
O2- Gd1-O3	156.74(2)	O6- Gd1-O8	106.70(2)
O2- Gd1-O4	82.7(2)	O5- Gd1-O8	127.10(2)
O2- Gd1-O5	148.31(2)	O7- Gd1-O8	74.40(1)
O2- Gd1-O6	74.80(1)	O4- Gd1-O7	155.50(2)
O2- Gd1-O7	82.70(1)	O6- Gd1-O7	82.430(2)
O2- Gd1-O8	95.80(2)	O5- Gd1-O7	79.10(2)