



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΕΝΑ  
ΗΜΙ-ΕΥΚΑΜΠΤΟ ΤΡΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ:  
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ  
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕΣΩ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΕ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΛΕΝΗ Γ. ΚΥΠΡΙΑΝΙΔΟΥ**

**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2016**



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΕΝΑ  
ΗΜΙ-ΕΥΚΑΜΠΤΟ ΤΡΙΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΟ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ:  
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ  
ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕΣΩ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΕ ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ**

**ΕΛΕΝΗ Γ. ΚΥΠΡΙΑΝΙΔΟΥ**

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

**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2016**

ΕΛΕΝΗ Γ. ΚΥΠΡΙΑΝΙΔΟΥ

© *Ελένη Κυπριανίδου, 2016*

## ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

**Υποψήφιος Διδάκτορας:** *Ελένη Κυπριανίδου*

**Τίτλος Διατριβής:** *Μεταλλο-Οργανικά Πλέγματα βασισμένα σε ένα ημι-εόκαμπο τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη: Σύνθεση, Μελέτη και Μετασυνθετικές Τροποποιήσεις της δομής τους μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους.*

*Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις 12 Απριλίου 2016 από τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.*

**Εξεταστική Επιτροπή:**

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

*Υπογραφή:*.....

**Πρόεδρος Επιτροπής:** Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

*Υπογραφή:*.....

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου

*Υπογραφή:*.....

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Γιώργος Κωστάκης, Senior Lecturer, Chemistry Department – University of Sussex

*Υπογραφή:*.....

**Μέλος Επιτροπής:** Δρ. Θεόδωρος Λαζαρίδης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

*Υπογραφή:*.....

## 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 περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.

.....[Όνοματεπώνυμο]

.....[Υπογραφή]

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση Μεταλλο-Οργανικών πλεγμάτων (Metal-Organic Frameworks, MOFs) αποτελεί έναν από τους κυριότερους ερευνητικούς στόχους πολλών ερευνητικών ομάδων παγκοσμίως, όχι μόνο εξαιτίας των ενδιαφερουσών δομικών χαρακτηριστικών τους αλλά και λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων. Μια από τις πιο πρόσφατες ερευνητικές εξελίξεις στην χημεία των MOFs αφορά την ανάπτυξη νέων μεθόδων για την μετασυνθετική τους τροποποίηση (Post-Synthetic Modification (PSM)). Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται η στοχευμένη τροποποίηση των δομών των MOFs και τελικά η βελτιστοποίηση των φυσικών τους ιδιοτήτων. Τέτοιοι μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί είναι προτιμότερο να πραγματοποιούνται από μονοκρυστάλλο σε μονοκρυστάλλο (single-crystal-to-single-crystal SCSC transformations), προκειμένου να αποκτηθούν άμεσες δομικές πληροφορίες για τις τροποποιημένες ενώσεις, μέσω του πλήρους χαρακτηρισμού τους με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους. Αν και είναι γενικά δύσκολο να γίνει στοχευμένη σύνθεση MOFs με ικανότητα για μετασχηματισμούς SCSC, μια στρατηγική που μπορεί να βοηθήσει στην απομόνωση MOFs με τέτοιες ιδιότητες περιλαμβάνει τη χρήση ημι-εύκαμπτων ή εύκαμπτων πολυτοπικών υποκαταστατών. Επίσης τα MOFs με λανθανίδια και πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες είναι καλά υλικά για την μελέτη μετασχηματισμών SCSC λόγω της σταθερότητάς τους σε διάφορους διαλύτες αλλά και της ασθενούς δέσμευσης των τερματικών μορίων διαλύτη τα οποία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση 10 νέων MOFs λανθανιδίων (LnMOFs) ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) με τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  καθώς και η απομόνωση ενός MOF του  $\text{Cd}^{2+}$ . Επίσης, απομονώθηκαν 5 νέα LnMOFs ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  και  $\text{Gd}^{3+}$ ) με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  ο οποίος είναι το ανηγμένο ανάλογο του  $\text{H}_3\text{CIP}$ . Επίσης, μελετήθηκε η ικανότητα των ενώσεων LnCIP (και συγκεκριμένα των ενώσεων  $\text{UCY-2}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ) και  $\text{UCY-8}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ )) να υφίστανται μετασυνθετικούς μετασχηματισμούς από μονοκρυστάλλο σε μονοκρυστάλλο. Οι μετασχηματισμοί που επιτεύχθηκαν περιλαμβάνουν αντικατάσταση των τερματικώς ενταγμένων υποκαταστατών τους από διαλύτες, χηλικούς υποκαταστάτες, γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, τερματικά ενταγμένους πολυ-λειτουργικούς υποκαταστάτες, ανιόντα καθώς και από δύο διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Επίσης, μελετήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής τερματικώς ενταγμένων διαλυτών σε μονοκρυστάλλους της γνωστής από τη βιβλιογραφία ένωσης  $[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  ( $\text{EuN-BDC}$ ) ( $\text{H}_2\text{N-BDC}$ =2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ). Οι

συγκεκριμένες αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν αντίστοιχες μετασυνθετικές τροποποιήσεις μπορούν να γίνουν και σε άκαμπτα MOFs και για να μελετηθεί η επίδραση αυτών των τροποποιήσεων στη φωταύγεια των υλικών. Διαπιστώθηκε ότι και το **EuN-BDC** μπορεί να υποστεί αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικών υποκαταστατών του από ποικιλία οργανικών μορίων κατ' αναλογία με τις διαπιστώσεις που έχουν γίνει για τις ενώσεις LnCIP. Από τις μελέτες της φωταύγειας των ενώσεων **UCY-8** και **EuN-BDC** και των τροποποιημένων αναλόγων τους διαπιστώθηκε ότι οι τροποποιημένες ενώσεις στις οποίες έχει γίνει κατορθωτή η εισαγωγή υποκαταστατών που μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια στο ιόν  $\text{Eu}^{3+}$ , παρουσιάζουν σημαντική ενίσχυση της φωταύγειας. Επίσης, αξιολογήθηκε η ικανότητα των ενώσεων **UCY-5** ( $\text{Ce}^{3+}$ ), **CeN-BDC**, **GdN-BDC** και **UCY-9** ( $\text{Gd}^{3+}$ ) να προσροφούν υγρή MeOH και διαπιστώθηκε ότι η ένωση **UCY-5** εμφανίζει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης MeOH, παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση υγρής MeOH έναντι EtOH και το αρχικό υλικό μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Τέλος, η ένωση του  $\text{Cd}^{2+}$  με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP**, **[Cd<sub>3</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>·DMF·14H<sub>2</sub>O (UCY-3)**, παρουσιάζει πρωτότυπη δομική τοπολογία και αποτελείται από τη δευτεροταγή δομική μονάδα **[Cd<sub>3</sub>(COO)<sub>6</sub>]** η οποία εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs. Μάλιστα η ένωση αυτή έχει την ικανότητα να προσροφά στους πόρους της αρωματικά μόρια όπως είναι το βενζόλιο (23 % κ.β.) και το τολουόλιο (6.5 % κ.β.).

Γενικά η συγκεκριμένη εργασία δείχνει την ικανότητα των LnMOFs να υφίστανται μετασυνθετικές τροποποιήσεις με αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη αλλά και μορίων «επισκεπτών» μέσα στους πόρους τους με άλλα οργανικά μόρια. Η συγκεκριμένη ιδιότητα διαπιστώθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας και είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη πρακτικών εφαρμογών. Κάποιες από αυτές όπως για παράδειγμα η ενίσχυση της φωταύγειας των υλικών, καθώς και η εκλεκτική προσρόφηση MeOH έναντι EtOH έχουν μελετηθεί στην παρούσα διατριβή, όμως είναι βέβαιο ότι αρκετές άλλες θα τεκμηριωθούν στο μέλλον.

## ABSTRACT

The research on metal-organic frameworks (MOFs) has seen an enormous activity over the past decade, not only because of their interesting structural features but also due to their extraordinary physical properties. One of the most recent and important advances in the chemistry of MOFs is related to the development of efficient methods for their post – synthetic modification (PSM). It is preferable for such modifications to proceed in a single-crystal-to-single-crystal (SCSC) fashion, in order to gain direct structural information for the modified compounds via their complete characterization with single crystal X-ray crystallography. Although it is very difficult to rationally synthesize MOFs susceptible to SCSC transformations, a strategy that may assist in the isolation of MOFs with such properties consists of the use of semi-rigid or flexible polytopic ligands. On the other side, Ln<sup>3+</sup> MOFs with polycarboxylate ligands can be excellent materials for the study of SCSC transformations, because of their high stability in air and various solvents as well as their weakly bound solvent ligands that could be easily released.

In the present thesis, we describe the synthesis and characterization of 10 new lanthanide MOFs (LnMOFs) (La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) and 1 Cd<sup>2+</sup> MOF, based on the semi-rigid tricarboxylate ligand **H<sub>3</sub>CIP**. We also report 5 new lanthanide MOFs (Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup>) based on **H<sub>3</sub>CAP** ligand which is the reduced analogue of **H<sub>3</sub>CIP**. The LnCIP compounds (specifically **UCY-2** (Nd<sup>3+</sup>) and **UCY-8** (Eu<sup>3+</sup>)) exhibit an extraordinary capability to undergo a series of SCSC transformations. The latter comprise the exchange of the coordinating solvent molecules of **UCY-2** and **UCY-8** by terminally ligating solvent molecules and organic ligands with multiple functional groups, chelating organic ligands, anions and two different organic molecules. We also performed such single crystal coordinating solvent exchange reactions using a previously reported rigid MOF [Eu<sub>2</sub>(N-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (**EuN-BDC**) (H<sub>2</sub>N-BDC=2-amino-1,4-benzene-dicarboxylic acid). This MOF was employed in our investigations a) because of its rigid structure since we were interested to check whether it is possible to apply the SCSC coordinating solvent exchange method for various LnMOFs independently of their structural characteristics and b) because we were interested to study the effect of these solvent exchange processes in the Eu<sup>3+</sup>-based photoluminescence properties of these materials. It was shown that the terminal solvent molecules of **EuN-BDC** can be substituted by other organic molecules as observed in the case of LnCIP MOFs. Investigation of the photophysical properties of **UCY-8** and **EuN-BDC** and their analogues revealed that the incorporation, via SCSC, of ligands with capability to efficiently transfer



energy to  $\text{Eu}^{3+}$  resulted in a substantial enhancement of their photoluminescence. We also investigated the capability of **UCY-5** ( $\text{Ce}^{3+}$ ), **CeN-BDC**, **GdN-BDC** and **UCY-9** ( $\text{Gd}^{3+}$ ) to absorb liquid MeOH. The results of the sorption experiments indicated that **UCY-5** displays a significant absorption capacity for MeOH while the sorbent is reusable and is also capable for highly selective sorption of MeOH over EtOH. The  $\text{Cd}^{2+}$  MOF, **[Cd<sub>3</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>]·DMF·14H<sub>2</sub>O (UCY-3)**, shows a unique (3,3,6)-connected topology and is based on a triangular  $[\text{Cd}_3(\text{COO})_6]$  secondary building unit that appears for the first time in MOFs chemistry. **UCY-3** displays significant capability for exchange of the guest solvents by various organic molecules in a SCSC fashion allowing the incorporation of benzene (23 wt %) and toluene (6.5 wt %) into its pores.

Overall this work indicates that the LnMOFs can exhibit an extraordinary capability to undergo a series of SCSC transformations, by exchanging their coordinating solvent molecules and «guest» molecules in their pores with different organic molecules. The SCSC method can be applied as a general post – synthetic modification method for LnMOFs and also constitutes a highly efficient strategy for the enhancement of the  $\text{Ln}^{3+}$  - based photoluminescence and the development of superior photoluminescence materials. The reported single crystal coordinating solvent exchange method has already been employed in applications discussed in this thesis and it is certain that its usefulness to other practical applications will be exploited in the future.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μετά το πέρας της διδακτορικής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου Δρ. Αναστάσιο Τασιόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε από την πρώτη στιγμή που μου ανέθεσε το θέμα της διδακτορικής μου διατριβής αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω αυτή την έρευνα. Ο Δρ. Τασιόπουλος με τις υποδείξεις και τις συμβουλές του με βοήθησε στη διεκπεραίωση της έρευνας αλλά και στην ολοκλήρωση της συγγραφής της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετάσχω σε διάφορα τοπικά και διεθνή συνέδρια, δίνοντας μου τη δυνατότητα να εμπλουτίσω τις γνώσεις μου γύρω από τον τομέα των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων και παράλληλα να επισκεφθώ χώρες που πιθανόν να μην είχα την ευκαιρία να επισκεφθώ υπό άλλες συνθήκες.

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. Ιωάννη Πασχαλίδη (Καθηγητής, Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου), Δρ. Γιώργο Κωστάκη (Senior Lecturer, Chemistry Department – University of Sussex), 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.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο ο οποίος με τις γνώσεις του γύρω από την χημεία των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων με βοήθησε σε σημαντικό βαθμό στην αποπεράτωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ για την επίλυση και βελτιστοποίηση της πλειοψηφίας των δομών που απομονώθηκαν από την παρούσα εργασία, αλλά και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Μέσα από αυτή την συνεργασία μας απέκτησα ακόμη ένα πολύτιμο φίλο.

Ευχαριστώ θερμά τους συναδέλφους και φίλους μου στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών Πλειάδων, Δρ. Ελένη Μούση, Δρ. Μαρία Μανώλη, Δρ. Μαρία Χαραλάμπους, Δρ. Κωνσταντίνα Παπατριανταφυλλοπούλου, Δρ. Κωνσταντίνο Ευθυμίου, Ανδρέα Κουρτελλάρη, Ελένη Ανδρέου, Σοφία Αλεξάνδρου, Μαρία Σάββα, Αντρία Ευαγγέλου, Κατερίνα Χριστοφή, Νικόλα Παναγιώτου και Κατερίνα Σκορδή για την

ευχάριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Το όμορφο κλίμα που επικρατεί στο εργαστήριο Χημείας Μεταλλικών Πλειάδων είχε σαν αποτέλεσμα όχι μόνο την απόκτηση γνώσεων αλλά και τις σχέσεις ζωής που απέκτησα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο Χρίστο Χρίστου για την στήριξη του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών και για την μεγάλη υπομονή που είχε κατά τη διάρκεια της συγγραφής της Διδακτορικής μου διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Ελένη Ανδρέου, Ανδρέα Κουρτελλάρη, Μαρία Μοδινού, Μαρία Αγαθαγγέλου, Κάλια Χ' Λαμπή, Εύη Χρίστου, Χρύσανθο Ιωάννου και Κυριάκο Καρατζιά που ήταν πάντοτε δίπλα μου όταν χρειαζόμουν τη βοήθεια τους.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στην αδερφή μου Μαρία που είναι πάντα δίπλα μου, πιστεύει σε εμένα και με στηρίζει. Η διδακτορική μου διατριβή είναι αφιερωμένη στους γονείς μου Γιαννάκη και Ερατώ, που με στηρίζουν με όλες τους τις δυνάμεις σε ότι αποφασίσω να κάνω στη ζωή μου. Χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να φτάσω μέχρι εδώ σήμερα. Θα ήθελα λοιπόν να τους πω ένα τεράστιο ευχαριστώ από τα βάθη της καρδιάς μου.

ΕΛΕΝΗ Γ. ΚΥΠΡΙΑΝΙΔΟΥ

*Στους γονείς μου Γιαννάκη και Ερατώ,*

Περιεχόμενα.....	i
Κατάλογος Εικόνων .....	vii
Κατάλογος Σχημάτων .....	xxii
Κατάλογος Πινάκων .....	xxiii
Πίνακας Συντμήσεων και Συμβόλων.....	xxvi
<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Εισαγωγή - Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Στόχος / Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση της Εισαγωγής.....	1
1.1.2 Γενικά για τα λανθανίδια.....	4
1.1.3 Φασματοσκοπικές και Οπτικές Ιδιότητες των Λανθανιδίων.....	7
1.1.4 Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CPs) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs) .....	9
1.1.5 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs.....	11
1.1.6 Μετασυνθετική τροποποίηση (Post Synthesis Modification, PSM) των MOFs.....	12
1.1.7 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs.....	16
1.1.8 Παραδείγματα LnMOFs με πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες.....	19
1.1.8.1 {[Ln <sub>2</sub> (N-BDC) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ]· 2DMF} <sub>n</sub> (LnN-BDC) .....	20
1.1.8.2 {[Tb(BTC)(DMF) <sub>2</sub> ]· H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> .....	22
1.1.8.3 Χρήση της ένωσης {[Eu(pdc) <sub>1.5</sub> (DMF)]· (DMF) <sub>0.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.5</sub> } <sub>n</sub> για την αντίχρεωση μεταλλικών ιόντων.....	26
1.1.9 Παραδείγματα MOFs με τους οργανικούς υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη.....	28
1.1.9.1 Ενώσεις ένταξης με τον υποκαταστάτη H <sub>3</sub> CAP.....	29
1.1.9.2 Ενώσεις ένταξης με τον υποκαταστάτη 5-(4-καρβοξυβενζολαμινο)ισοφθαλικό οξύ H <sub>3</sub> CAMP.....	37
1.1.10 Χαρακτηριστικά Παραδείγματα Μετασυνθετικής Τροποποίησης των MOFs.....	40
1.1.10.1 Εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους.....	41
1.1.10.1.1 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης {[Zn <sub>2</sub> (NDC) <sub>2</sub> (DPNI) <sub>2</sub> ]· nDMF} <sub>n</sub> .....	41

1.1.10.1.2	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\{[(\text{Co}(\text{SCN})_2)_3(\text{TPT})_4] \cdot x(\text{G})\}_n$ (G = μόρια επισκέπτες) .....	44
1.1.10.1.3	Κατηγορία των ενώσεων MIL (Material Institute Lavoisier) - Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης MIL-53 (Al) .....	45
1.1.10.2	Μετασυνθετική τροποποίηση στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών.....	48
1.1.10.2.1	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-3, $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N-BDC})_3]\}_n$ .....	48
1.1.10.2.2	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-9, $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H-BPDC})_3]\}_n$ .....	52
1.1.10.2.3	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης DO-MOF, $\{[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{DPG})]\}_n$ .....	53
1.1.10.3	Αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου.....	56
1.1.10.3.1	Ανταλλαγή οργανικών υποκαταστατών μέσω της Μετασυνθετικής Τροποποίησης.....	56
1.1.10.3.1.1	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\text{UiO-66}$ , $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$ .....	56
1.1.10.3.1.2	Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης DO-MOF, $\{[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{DPG})]\}_n$ .....	57
1.1.10.3.2	Ανταλλαγή ενταγμένων μορίων διαλυτών μέσω της Μετασυνθετικής Τροποποίησης.....	58
1.1.10.3.2.1	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης SNU-30, $\{[\text{Zn}_2(\text{TCPBDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 30\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	58
1.1.10.3.2.2	Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\{[\text{Co}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .....	60
1.1.11	Συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων – Οργάνωση του κειμένου της διατριβής.....	61
1.2	Εισαγωγή - Θεωρητικό Μέρος.....	64
1.2.1	Κρύσταλλος-Κρυστάλλωση.....	64
1.2.2	Μέθοδοι Σύνθεσης / Κρυστάλλωσης: <i>Διαλυτοθερμική μέθοδος</i> .....	66
1.2.3	Πορώδη υλικά.....	67
1.2.4	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού.....	70

1.2.4.1	Κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυσταλλους.....	70
1.2.4.2	Περίθλαση ακτίνων X σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό υλικό (pXRD).....	73
1.2.4.3	Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	74
1.2.4.4	Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) .....	76
2.	Πειραματικό Μέρος.....	77
2.1	Αντιδραστήρια.....	77
2.2	Σύνθεση Ενώσεων.....	77
2.2.1	((5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ) <b>H<sub>3</sub>CIP</b> .....	78
2.2.2	[Ln <sub>2</sub> (CIP) <sub>2</sub> (DMF) <sub>4-x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ] ( <b>UCY-2</b> : Ln=Nd <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-4</b> : Ln=La <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-5</b> : Ln=Ce <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-6</b> : Ln=Pr <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-7</b> : Ln=Sm <sup>3+</sup> , x = 1 <b>UCY-8</b> : Ln=Eu <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-9</b> : Ln=Gd <sup>3+</sup> , x = 1 <b>UCY-10</b> : Ln=Tb <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-11</b> : Ln=Dy <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-12</b> : Ln=Ho <sup>3+</sup> , x = 1).....	78
2.2.3	[Cd <sub>3</sub> (CIP) <sub>2</sub> (DMF) <sub>3</sub> ]·DMF·14H <sub>2</sub> O ( <b>UCY-3</b> ).....	79
2.2.4	((5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ), <b>H<sub>3</sub>CAP</b> .....	80
2.2.5	[Ln <sub>2</sub> (CAP) <sub>2</sub> (DMF) <sub>4-x</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ], Ln=Gd <sup>3+</sup> , x = 4, Ln=Nd <sup>3+</sup> , x = 4, Ln=Pr <sup>3+</sup> , x = 4, Ln=Ce <sup>3+</sup> , x = 0, Ln=Eu <sup>3+</sup> , x = 2.....	80
2.2.6	[Ce <sub>2</sub> (N-BDC) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ], <b>CeN-BDC</b> .....	81
2.2.7	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης <b>UCY-2</b> .....	81
2.2.7.1	<b>UCY-2/X</b> (X = MeOH, EtOH, THF, Ακετόνη, py, BME, merpdH <sub>2</sub> ) .....	81
2.2.7.2	<b>UCY-2/Y</b> (Y = 2hpH <sub>2</sub> , Im, atzH, mIma).....	82
2.2.7.3	<b>UCY-2/Cl</b> .....	83
2.2.7.4	<b>UCY-2/Im-atzH</b> .....	83
2.2.8	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	83
2.2.8.1	<b>UCY-3/X</b> (X = βενζόλιο (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ), τολουόλιο (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ), χλωροφόρμιο (CHCl <sub>3</sub> )).....	83
2.2.8.2	<b>UCY-3/ξηρό</b> .....	84
2.2.9	Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης <b>UCY-5</b> .....	84
2.2.9.1	<b>UCY-5/X</b> (X= MeOH, Ακετόνη) .....	84
2.2.9.2	<b>UCY-5/ξηρό</b> .....	84

2.2.10 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-8.....	84
2.2.10.1 UCY-8/X: (X = py, merpdH <sub>2</sub> , 2mpy).....	84
2.2.10.2 UCY-8/Y (Y = Im, 2-mIm, 4-mIm, etmIm, bzIm, Ima, 2hpH <sub>2</sub> , atzH, mIma, 2hmpH).....	85
2.2.10.3 UCY-8/Im-atzH.....	86
2.2.10.4 UCY-8/Z (Z = bpy, bra, bpe).....	86
2.2.11 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-9.....	86
2.2.11.1 UCY-9/Ακετόνη.....	86
2.2.11.2 UCY-9/ξηρό.....	87
2.2.12 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης EuN-BDC.....	87
2.2.12.1 EuN-BDC/X: (X = py, 2mpy).....	87
2.2.12.2 EuN-BDC/Y (Y = Im, 2-mIm, 4-mIm, hmIm, bzIm, Ima, 2hpH <sub>2</sub> , atzH, mIma).....	87
2.2.12.3 EuN-BDC/Z (Z = m2hmp).....	88
2.2.12.4 EuN-BDC/Im-atzH.....	88
2.2.12.5 EuN-BDC/bpy.....	88
2.2.13 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης CeN-BDC.....	89
2.2.13.1 CeN-BDC/Ακετόνη.....	89
2.2.13.2 CeN-BDC/ξηρό.....	89
2.2.14 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης GdN-BDC.....	89
2.2.14.1 GdN-BDC/Ακετόνη.....	89
2.2.14.2 GdN-BDC/ξηρό.....	89
2.3 Πειράματα προσρόφησης MeOH.....	90
2.3.1 Πειράματα προσρόφησης MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό.....	90
2.3.1.1 Μελέτες ισορροπίας ρόφησης.....	90
2.3.1.2 Κινητικές μελέτες.....	90
2.3.1.3 Μελέτες εκλεκτικότητας MeOH/EtOH από την ένωση UCY-5/ξηρό.....	91



2.3.2	Πειράματα προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις <b>CeN-BDC/ξηρό</b> , <b>GdN-BDC/ξηρό</b> και <b>UCY-9/ξηρό</b> .....	91
2.3.2.1	Κινητικές μελέτες.....	91
2.4	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία.....	91
2.5	Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα.....	93
3.	Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	133
3.1	Σύνθεση.....	133
3.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων.....	138
3.2.1	Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη <b>H<sub>3</sub>CIP</b> .....	138
3.2.2	Χαρακτηρισμός των ενώσεων <b>UCY-2</b> , <b>UCY-4 – UCY-12</b> .....	139
3.2.2.1	Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των ενώσεων $[\text{Ln}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ( <b>UCY-2</b> : Ln=Nd <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-4</b> : Ln=La <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-5</b> : Ln=Ce <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-6</b> : Ln=Pr <sup>3+</sup> , x = 0 <b>UCY-7</b> : Ln=Sm <sup>3+</sup> , x = 1 <b>UCY-8</b> : Ln=Eu <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-9</b> : Ln=Gd <sup>3+</sup> , x = 1 <b>UCY-10</b> : Ln=Tb <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-11</b> : Ln=Dy <sup>3+</sup> , x = 2 <b>UCY-12</b> : Ln=Ho <sup>3+</sup> , x = 1).....	139
3.2.2.2	Μελέτες Περίθλασης Ακτινών Χ σκόνης των ενώσεων <b>UCY-2</b> , <b>UCY-4 – UCY-12</b> .....	143
3.2.2.3	Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων <b>UCY-2</b> , <b>UCY-4 – UCY-12</b> .....	144
3.2.2.4	Μαγνητικές Μελέτες των ενώσεων <b>UCY-6</b> και <b>UCY-9 – UCY-12</b> .....	151
3.2.2.5	Μελέτες φωταύγειας για τις ενώσεις <b>UCY-4 - UCY-12</b> .....	153
3.2.2.6	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων.....	154
3.2.2.6.1	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης <b>UCY-2</b> .....	154
3.2.2.6.2	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης <b>UCY-8</b> .....	162
3.2.2.6.3	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης <b>EuN-BDC</b> .....	167
3.2.2.6.4	Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων <b>UCY-8</b> και <b>EuN-BDC</b> με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες.....	170

3.2.2.7 Μελέτες φωταύγειας των τροποποιημένων αναλόγων των ενώσεων <b>UCY-8</b> και <b>EuN-BDC</b> .....	177
3.2.2.8 Μελέτες προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις <b>CeCIP (UCY-5)</b> , <b>CeN-BDC</b> , <b>GdN-BDC</b> και <b>GdCIP (UCY-9)</b> .....	184
3.2.2.8.1 Μελέτες προσρόφησης MeOH από την ένωση <b>UCY-5</b> .....	184
3.2.2.8.2 Μελέτες προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις <b>CeN-BDC</b> , <b>GdN-BDC</b> και <b>GdCIP (UCY-9)</b> .....	191
3.2.2.9 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων <b>UCY-5</b> , <b>UCY-9</b> , <b>CeN-BDC</b> και <b>GdN-BDC</b> .....	199
3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης <b>UCY-3</b> , $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3] \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .....	201
3.2.3.1 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	205
3.2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	206
3.2.3.3 Οπτικές ιδιότητες της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	207
3.2.3.4 Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	208
3.2.4 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη <b>H<sub>3</sub>CAP</b> και των ενώσεων <b>CeCAP</b> , <b>NdCAP</b> , <b>GdCAP</b> , <b>EuCAP</b> , <b>PrCAP</b> .....	213
3.2.4.1 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων <b>CeCAP</b> , <b>NdCAP</b> , <b>GdCAP</b> , <b>EuCAP</b> , <b>PrCAP</b> .....	217
3.2.4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων <b>CeCAP</b> , <b>NdCAP</b> , <b>GdCAP</b> , <b>EuCAP</b> , <b>PrCAP</b> .....	218
4. Ανακεφαλαίωση – Συμπεράσματα – Μελλοντική Εργασία.....	222
5. Βιβλιογραφία.....	228

## Κατάλογος Εικόνων

<i>Εικόνα 1.1-1: Η θέση των λανθανιδίων στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων.....</i>	<i>4</i>
<i>Εικόνα 1.1-2: Ενεργειακά διαγράμματα των λανθανιδίων.....</i>	<i>7</i>
<i>Εικόνα 1.1-3: Φάσμα εκπομπής λανθανιδικών ιόντων.....</i>	<i>8</i>
<i>Εικόνα 1.1-4: Απεικόνιση του φαινομένου πομπού-δέκτη.....</i>	<i>9</i>
<i>Εικόνα 1.1-5: Διαχωρισμός των Πολυμερών ένταξης και των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.....</i>	<i>10</i>
<i>Εικόνα 1.1-6: Οι τρισδιάστατες δομές των MOF-5, MOF-3 και MOF-2.....</i>	<i>10</i>
<i>Εικόνα 1.1-7: (α) Αυτό-οργάνωση (Self-Assembly) και (β) μετασυνθετική τροποποίηση....</i>	<i>13</i>
<i>Εικόνα 1.1-8: Αναπαράσταση της στρατηγικής στοχευμένης τροποποίησης της δομής των MOFs με τη μέθοδο PSM για να επιτευχθεί βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.....</i>	<i>14</i>
<i>Εικόνα 1.1-9: 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.....</i>	<i>15</i>
<i>Εικόνα 1.1-10: Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης MOFs με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες.....</i>	<i>16</i>
<i>Εικόνα 1.1-11: Αναπαράσταση μίας SBU με δομή «έλικας-πλοίου» και ενός παραδείγματος πολυμερικού δικτύου (το συγκεκριμένο είναι μονοδιάστατο) που βασίζεται σε αυτή τη μονάδα.....</i>	<i>17</i>
<i>Εικόνα 1.1-12: (α) Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες <math>Zn_4O(BDC)_3</math> και δεξιά ο υποκαταστάτης BDC (β) Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5.....</i>	<i>18</i>
<i>Εικόνα 1.1-13: Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, MOF-199 και MOF-74. Η δομική μονάδα <math>Zn_4O(CO_2)_6</math> που ενώνεται με τα: τερεφθαλικό οξύ (MOF-5), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (IRMOF-3), βενζολο-1,3,5-τρισ(4-βενζοϊκό οξύ) (MOF-177) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ)</i>	

- (**IRMOF-62**). Η δομική μονάδα  $Cu_2(CO_2)_4$  που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (**MOF-199**) και το 1D πολυμερές  $Zn_2O_2(CO_2)_2$  που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (**MOF-74**) ..... 19
- Εικόνα 1.1-14:** Αναπαράσταση της (α) σφαίρας ένταξης του λανθανιδικού ιόντος, (β) γεωμετρίας τριεπιστεγασμένης τριγωνικής πυραμίδαστων ιόντων  $Ln^{3+}$  και (γ) του υποκαταστάτη  $N-H_2BDC$  της ένωσης  $\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n$  ( $Ln = Pr, Eu, Gd, Tb, Dy$ ) ..... 20
- Εικόνα 1.1-15:** Αναπαραστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος της ένωσης **LnN-BDC** (α) Με κόκκινο χρώμα τονίζεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα στο πλέγμα, (β) τα μόρια του DMF που καταλαμβάνουν τους πόρους της ένωσης..... 21
- Εικόνα 1.1-16:** Αριστερά: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **EuN-BDC**. Δεξιά: Γραφική παράσταση της  $\chi_M T$  συναρτήσεως της  $T$  για την ένωση **LnN-BDC**..... 22
- Εικόνα 1.1-17:** Η ασύμμετρη μονάδα του  $Tb$  στο πολυμερές ένταξης  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$ ..... 23
- Εικόνα 1.1-18:** (α) Η ανόργανη τετραεδρική υπομονάδα  $T1$  ( $Tb^{3+}$ ) η οποία συνδέεται με τέσσερις φαινολικές ομάδες ( $T2$ ) του υποκαταστάτη  $BTC$ , (β) η φαινυλομάδα θεωρείται οργανική τετραεδρική υπομονάδα ( $T2$ ) και συνδέεται με τέσσερα ιόντα  $Tb^{3+}$  ( $T1$ ), (γ) η τοπολογία που δίνεται μέσω των τετραεδρικών υπομονάδων ( $Tb$ : πράσινο, φαινυλομάδα: γκρι), δ) ο πόρος της ένωσης και (ε) οι οκταμελείς δακτύλιοι αποτελούμενοι από τέσσερα μεταλλικά κέντρα και τέσσερις φαινυλομάδες συνδεδεμένοι μέσω καρβοξυλομάδων..... 24
- Εικόνα 1.1-19:** (α) Φάσμα εκπομπής της ένωσης  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$  (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκαταστάτη  $H_3BTC$  (μαύρο) ( $\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$ ), (β) φάσμα εκπομπής της ένωσης  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$  ( $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$ ) ..... 24
- Εικόνα 1.1-20:** Γραφική παράσταση της εξάρτησης του  $\chi_M^{-1}$  (ανοιχτά τετράγωνα) και του  $\chi_M T$  (ανοιχτοί κύκλοι) ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$ ..... 25
- Εικόνα 1.1-21:** (α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $\{[Eu(pdc)_{1.5}(DMF)] \cdot (DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}\}_n$ , (β) ο υποκαταστάτης  $H_2pdc$ ..... 26
- Εικόνα 1.1-22:** Το φάσμα φωταύγειας της ένωσης  $[Eu(pdc)_{1.5}]_n$  πριν και μετά από την κατεργασία του με διαλύματα  $Cu(NO_3)_2$ , διάφορων συγκεντρώσεων..... 27

<b>Εικόνα 1.1-23:</b> (α) Σύγκριση της έντασης της φωταύγειας σε διαφορετικά μεταλλοϊόντα, (β) Συντελεστές απόσβεσης της φωταύγειας για διαφορετικά μεταλλοϊόντα.....	27
<b>Εικόνα 1.1-24:</b> Φάσμα XPS του N του $rdc$ στο $Eu(rdc)_{1.5}$ (κόκκινη γραμμή) και $Eu(rdc)_{1.5}/Co^{2+}$ (μπλε γραμμή) .....	28
<b>Εικόνα 1.1-25:</b> Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Cd(II)$ (πάνω) και το 3D δίκτυο της ένωσης (1) (κάτω) .....	30
<b>Εικόνα 1.1-26:</b> Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Zn(II)$ (πάνω) και το 3D δίκτυο της ένωσης (2) (κάτω) .....	31
<b>Εικόνα 1.1-27:</b> (α) Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Zn(II)$ (αριστερά) και η δευτεροταγής δομική μονάδα $[Zn_4(COO)_4(\mu_3-OH)_2(bpy)_2]$ και (β) το 3D δίκτυο της ένωσης (3).....	32
<b>Εικόνα 1.1-28:</b> (α) Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Cd(II)$ στην ένωση (4), (β) η διπλή αλυσίδα που σχηματίζει η ένωση (4), (γ) ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη με τα μεταλλοϊόντα.....	33
<b>Εικόνα 1.1-29:</b> (α) Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος $Cd(II)$ στην ένωση (5), (β) το δισδιάστατο δίκτυο της ένωσης (5), (γ) ο τρόπος ένταξης του μετάλλου με τον υποκαταστάτη.....	34
<b>Εικόνα 1.1-30:</b> (α) Το περιβάλλον ένταξης του $Zn(II)$ και (β) οι μονοδιάστατες αλυσίδες στην ένωση (6) .....	35
<b>Εικόνα 1.1-31:</b> (α) Το δισδιάστατο δίκτυο της ένωσης (6), (β) το δίκτυο 2D→3D.....	35
<b>Εικόνα 1.1-32:</b> (α) Το περιβάλλον ένταξης της ένωσης του ατόμου $Cd(II)$ , (β) η διπλή αλυσίδα και (γ) το τρισδιάστατο δίκτυο της ένωσης (7) .....	36
<b>Εικόνα 1.1-33:</b> Δομή της ένωσης (7) όπου φαίνονται οι αμιδικές ομάδες στους πόρους της ένωσης.....	37
<b>Εικόνα 1.1-34:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης $N_2$ και $Ar$ της ένωσης (7) στους 77 K και 85 K αντίστοιχα. Το μικρό διάγραμμα δείχνει το μέγεθος των πόρων της ένωσης που υπολογίστηκε από την προσρόφηση $Ar$ .....	38
<b>Εικόνα 1.1-35:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης $CO_2$ της ένωσης (7) σε χαμηλές πιέσεις στους 273 K (μαύρο), 293 K (μπλε) και 298 K (κόκκινο) .....	39

- Εικόνα 1.1-36:** Ισόθερμοι προσροφήσεις  $CO_2$  (μπλε),  $CH_4$  (ροζ),  $N_2$  (μαύρο) στους 273 K από την ένωση (7) .....39
- Εικόνα 1.1-37:** Ισόθερμοι προσρόφησης σε ψηλές πιέσεις του  $CO_2$ ,  $N_2$  και  $CH_4$  για την ένωση (7) στους 273 K. Η πράσινη γραμμή δείχνει την πρόβλεψη από την θεωρεία IAST για την εκλεκτικότητα της ένωσης για προσρόφηση  $CO_2$  ως προς την προσρόφηση  $N_2$  και  $CH_4$ .....40
- Εικόνα 1.1-38:** Αριστερά: Αναπαράσταση (α) της σύνθεσης (β) της μοριακής δομής και δευτεροταγούς δομικής μονάδας και (γ) του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης  $\{Zn_2NDC_2DPNI_2\cdot nDMF\}_n$ . Δεξιά: Εικόνα και διαστάσεις των πόρων (1) της αρχικής ένωσης  $\{Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2\cdot nDMF\}_n$  και των τροποποιημένων αναλόγων της (2)  $\{Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2\cdot C_5H_{13}OH\}_n$  (2), (3)  $\{Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2\cdot CHCl_3\}_n$  (3), (4)  $\{Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2\cdot C_6H_5NO_2\}_n$  (4) .....42
- Εικόνα 1.1-39:** Διαγράμματα PXRD της αρχική ένωσης, των τροποποιημένων αναλόγων της και του υλικού που προκύπτει όταν τα τροποποιημένα ανάλογα υποστούν κατεργασία με DMF (διεργασία αναγέννησης του αρχικού υλικού) .....43
- Εικόνα 1.1-40:** (α) Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου και (β) το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης  $\{(Co(SCN)_2)_3(TPT)_4\cdot x(G)\}_n$ .....44
- Εικόνα 1.1-41:** Φωτογραφίες διαλυμάτων και μονοκρυστάλλων της ένωσης  $\{(Co(SCN)_2)_3(TPT)_4\cdot x(G)\}_n$  πριν και μετά την προσρόφηση  $C_{60}$  και σχηματική αναπαράσταση του  $C_{60}$  μέσα στους πόρους της ένωσης.....45
- Εικόνα 1.1-42:** Η δομή του MIL-53(M). Αριστερά: Αλυσίδες οκταέδρων  $MO_4(OH)_2$  που μοιράζονται μία γωνία. Δεξιά πάνω: Το τρισδιάστατο πλέγμα που φαίνεται κατά μήκος του άξονα των πόρων, με απεικόνιση τόσο του μεγάλου πόρου Δεξιά κάτω: όσο και του μικρότερου πόρου.....46
- Εικόνα 1.1-43:** Αριστερά: Οι ελεύθερες ρίζες βενζοδιθειαζόλη (BDTA) και δεξιά: μεθυλ-βενζοδιθειαζόλη (MBDTA) .....46
- Εικόνα 1.1-44:** Φωτογραφίες της αντίδρασης μετατροπής του MIL-53 (Al) σε MIL-53 (Al) @ MBDTA σε χρόνο αντίδρασης (α) 0 h (β) 24 h (γ) 46 h (δ) 72 h (ε) 96 h (στ) 4 εβδομάδες.....47

<i>Εικόνα 1.1-45:</i> Το τρισδιάστατο πλέγμα Αριστερά: της αρχικής ένωσης MIL-53 (AI) Κέντρο: του MIL-53 (AI)@BDTA και Δεξιά: του MIL-53 (AI)@MBDTA.....	48
<i>Εικόνα 1.1-46:</i> Αναπαράσταση της συνθετικής πορείας που οδήγησε στο IRMOF-3 καθώς και της κρυσταλλικής δομής του.....	49
<i>Εικόνα 1.1-47:</i> Αριστερά: Τροποποίηση του IRMOF-3, με 1,3-προπανοσουλφόνη και δεξιά: 2-μέθυλο-αζιριδίνη με αντιδράσεις στις ελεύθερες αμινομάδες στους πόρους του IRMOF-3.....	50
<i>Εικόνα 1.1-48:</i> Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του IRMOF-3 με μείγμα αντιδραστηρίων.....	51
<i>Εικόνα 1.1-49:</i> Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του IRMOF-3 με μείγμα αντιδραστηρίων.....	51
<i>Εικόνα 1.1-50:</i> Μετασυνθετική οξείδωση αναλόγων του IRMOF που περιέχουν τη -S- ομάδα με τη χρήση διαλύματος DMDO (διμεθυλοδιοξιράνιο) σε ακετόνη στους 20 °C.....	53
<i>Εικόνα 1.1-51:</i> Δομή της ένωσης (I) και τα αλληλοδιδραστούμενα δίκτυα.....	53
<i>Εικόνα 1.1-52:</i> Αριστερά: Αναπαραστάσεις των δομών των υποκαταστατών TCPB και DPG και δεξιά: της κρυσταλλικής δομής της ένωσης DO-MOF.....	54
<i>Εικόνα 1.1-53:</i> Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης DO-MOF (συμβολίζεται στην Εικόνα ως I) και η μετασυνθετική αντίδραση της με τον σουκινικό ανυδρίτη που οδηγεί στο υποκαταστημένο ανάλογο που περιέχει ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες (συμβολίζεται στο Εικόνα ως I <sub>succ</sub> ).....	54
<i>Εικόνα 1.1-54:</i> Αριστερά: Προσρόφηση N <sub>2</sub> και δεξιά: προσρόφηση CO <sub>2</sub> για τις ενώσεις I (DO-MOF) και του τροποποιημένου αναλόγου I <sub>succ</sub> .....	55
<i>Εικόνα 1.1-55:</i> Πάνω: Η μετασυνθετική τροποποίηση του I <sub>succ</sub> που περιλαμβάνει είσοδο στην ένωση ιόντων Cu <sup>2+</sup> τα οποία εντάσσονται στις ελεύθερες καρβοξυλομάδες της ένωσης. Κάτω: Στερεό της I <sub>succ</sub> σε διάλυμα Cu <sup>2+</sup> και δίπλα το στερεό αυτό αφού έχει παραμείνει στο διάλυμα για τέσσερις ώρες.....	55
<i>Εικόνα 1.1-56:</i> (α) Αναπαραστάσεις τη δευτεροταγούς δομικής μονάδας [Zr <sub>6</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ] και (β) της δομής του MOF UiO-66.....	56

<b>Εικόνα 1.1-57:</b> Αντιδράσεις ανταλλαγής του υποκαταστάτη BDC του MOF UiO-66 με τα υποκατεστημένα ανάλογά του OH-BDC, 2,5-(OH) <sub>2</sub> -BDC και N <sub>3</sub> -BDC.....	57
<b>Εικόνα 1.1-58:</b> Αριστερά: Δομή των υποκαταστατών L4 και L5, δεξιά: Οι δομές του DO-MOF και των τροποποιημένων αναλόγων του ενώσεων DO-MOF-L4 και DO-MOF-L5.....	58
<b>Εικόνα 1.1-59:</b> Η κρυσταλλική δομή του MOF SNU-30, κατά μήκος του άξονα (α) α (β) b και (γ) c.....	59
<b>Εικόνα 1.1-60:</b> Φωτογραφίες του SNU-30 (α) πριν (b) και μετά την αντίδραση ανταλλαγής με hpta (SNU-31SC) και ο υποκαταστάτης hpta.....	59
<b>Εικόνα 1.1-61:</b> Πάνω: Σύνθεση και κάτω: αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής της δισδιάστατης ένωσης $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$ που δίνουν έμφαση (α) στο τετραγωνικό πλέγμα (β) σε 2 γειτονικά φύλλα και (γ) στο δίκτυο των δεσμών H στην ένωση.....	60
<b>Εικόνα 1.1-62:</b> Αναπαραστάσεις της δομής της ένωσης $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$ (α) πριν (b) μετά από θερμική κατεργασία στους 423 K για 24 ώρες και (c) μετά από έκθεση του θερμικώς κατεργασμένου δείγματος σε συνθήκες περιβάλλοντος.....	61
<b>Εικόνα 1.2-1:</b> Αναπαράσταση του κρυστάλλου στις τρεις διαστάσεις.....	64
<b>Εικόνα 1.2-2:</b> Διαλυτοθερμική σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.....	66
<b>Εικόνα 1.2-3:</b> (α) Γυάλινο δοχείο με πόμα των 20 mL (β) Αυτόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon των 23 mL.....	67
<b>Εικόνα 1.2-4:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης όπως έχουν ταξινομηθεί από την IUPAC.....	68
<b>Εικόνα 1.2-5:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης, όταν από μη πορώδες υλικό γίνεται μετασχηματισμός σε πορώδες υλικό. Τα σημεία A και B δείχνουν τις πιέσεις εκείνες, στις οποίες αρχίζει και τελειώνει ο μετασχηματισμός, αντίστοιχα.....	70
<b>Εικόνα 1.2-6:</b> Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.....	71
<b>Εικόνα 1.2-7:</b> Περιθλασίμετρο Shimadzu 6000 Series XRD.....	74
<b>Εικόνα 1.2-8:</b> Θερμοσταθμικός αναλυτής Shimadzu TGA 50.....	76
<b>Εικόνα 3.2-1:</b> Κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη H <sub>3</sub> CIP.....	139



<i>Εικόνα 3.2-2: Αναπαραστάσεις (α) της διπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (SBU) (β) της σύνδεσης τριών SBUs μέσω ενός υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> (γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης UCY-2.....</i>	140
<i>Εικόνα 3.2-3: Αναπαραστάσεις (α) της τοπολογίας flu-3,6-C2/c (οι ροζ και οι μπλε σφαίρες αναπαριστούν τους 6-c και 3-c κόμβους αντίστοιχα) (β) του πορώδους πλέγματος της ένωσης UCY-2 κατά μήκος του άξονα c (οι πόροι αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα).....</i>	141
<i>Εικόνα 3.2-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X για τις ενώσεις UCY-2, UCY-4 – UCY-12.....</i>	144
<i>Εικόνα 3.2-5: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-2.....</i>	145
<i>Εικόνα 3.2-6: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-4.....</i>	145
<i>Εικόνα 3.2-7: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-5.....</i>	146
<i>Εικόνα 3.2-8: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-6.....</i>	147
<i>Εικόνα 3.2-9: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-7.....</i>	147
<i>Εικόνα 3.2-10: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-8.....</i>	148
<i>Εικόνα 3.2-11: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-9.....</i>	149
<i>Εικόνα 3.2-12: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-10.....</i>	149
<i>Εικόνα 3.2-13: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-11.....</i>	150
<i>Εικόνα 3.2-14: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-12.....</i>	151
<i>Εικόνα 3.2-15: Η γραφική παράσταση του γινομένου <math>\chi_M T</math> συναρτήσει της θερμοκρασίας T των ενώσεων UCY-6 UCY-9 – UCY-12, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.....</i>	152
<i>Εικόνα 3.2-16: Φάσματα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου των ενώσεων UCY-4, UCY-5, UCY-11 και H<sub>3</sub>CIP με διέγερση στα 345 nm.....</i>	153
<i>Εικόνα 3.2-17: Φάσματα εκπομπής και διέγερσης σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις (α) UCY-8 και (β) UCY-10.....</i>	154
<i>Εικόνα 3.2-18: Τα φάσματα υπέρυθρου της αρχικής ένωσης UCY-2 και της ένωσης UCY-2/MeOH.....</i>	155

- Εικόνα 3.2-19:** Πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτινών X της ένωσης UCY-2 και των ενώσεων UCY-2/MeOH, UCY-2/EtOH.....155
- Εικόνα 3.2-20:** Μετασχηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης UCY-2 με MeOH, EtOH, ακετόνη, THF και py.....157
- Εικόνα 3.2-21:** Πάνω: Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των ενώσεων UCY-2/ακετόνη, UCY-2/ακετόνη μετά από θέρμανση στους 70 °C υπό κενό (UCY-2/ξηρό), UCY-2/ακετόνη που προκύπτει μετά την κατεργασία του UCY-2/ξηρό σε ακετόνη. Κάτω: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων UCY-2/ξηρό και UCY-2/ακετόνη.....157
- Εικόνα 3.2-22:** Οι διεδρες γωνίες μεταξύ των επιπέδων των φαινυλικών δακτυλίων των υποκαταστατών  $CIP^{3-}$  στην ένωση UCY-2/py.....158
- Εικόνα 3.2-23:** Αριστερά: Αναπαράσταση των καναλιών των πόρων της ένωσης UCY-2 κατά μήκος του άξονα c και δεξιά: αναπαράσταση των καναλιών των πόρων της ένωσης UCY-2/py κατά μήκος του άξονα b όπως προσδιορίστηκαν από το πρόγραμμα Mercury. Τα κανάλια και οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα.....158
- Εικόνα 3.2-24:** Οι μετασχηματισμοί SCSC που αφορούν την ανταλλαγή των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη της ένωσης UCY-2 με τους οργανικούς υποκαταστάτες merpdH<sub>2</sub>, BME, Im, 2hpH<sub>2</sub> και atzH. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.....160
- Εικόνα 3.2-25:** Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων UCY-2, UCY-2/BME, UCY-2/merpdH<sub>2</sub>.....160
- Εικόνα 3.2-26:** Μετασχηματισμοί SCSC που οδήγησαν στην ανταλλαγή των μορίων DMF της ένωσης UCY-2 από το ImHCl, τον υποκαταστάτη mIma και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (Im, atzH). Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.....161
- Εικόνα 3.2-27:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-8 που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: Im, 2-mIm, 4-mIm, etmIm, atzH. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.....163

- Εικόνα 3.2-28:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **UCY-8** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: *Ima*, *mIma*, *2hmp*. Φαίνονται μόνο οι *SBU*s της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....164
- Εικόνα 3.2-29:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **UCY-8** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: *2hpH<sub>2</sub>*, *py*, *meprdH<sub>2</sub>* και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (*Im*, *atzH*). Φαίνονται μόνο οι *SBU*s της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....165
- Εικόνα 3.2-30:** Αριστερά: Αναπαράσταση των δεσμών *H* μεταξύ του *N* του *bzIm* και δεξιά: της *2mpy* που βρίσκονται στο πλέγμα των ενώσεων με το *O* του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Φαίνονται μόνο οι *SBU*s των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....166
- Εικόνα 3.2-31:** Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/2hmp**, **UCY-8/Im** και **UCY-8/Ima**.....166
- Εικόνα 3.2-32:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **EuN-BDC** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: *Im*, *2-mIm*, *4-mIm*, *hmIm*, *bzIm*, *atzH*, *py*, *2hpH<sub>2</sub>*, *2mpy*. Φαίνονται μόνο οι *SBU*s της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....168
- Εικόνα 3.2-33:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **EuN-BDC** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: *Ima*, *mIma*, *2hmp* και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (*Im*, *atzH*). Φαίνονται μόνο οι *SBU*s της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....169
- Εικόνα 3.2-34:** Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **EuN-BDC**, **EuN-BDC/m2hmp**, **EuN-BDC/Im** και **EuN-BDC/Ima**.....170
- Εικόνα 3.2-35:** Πάνω: αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **UCY-8** με τον οργανικό υποκαταστάτη *hpy* κάτω: οι δευτεροταχείς δομικές μονάδες της ένωσης **UCY-8** οι οποίες ενώνονται μέσω των οργανικών υποκαταστατών *H<sub>3</sub>CIP* και *hpy*. Τα *H* παραλείπονται.....171
- Εικόνα 3.2-36:** Αριστερά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης **UCY-8/hpy** κατά μήκος του άξονα *a* και δεξιά: κατά μήκος του άξονα *c*. Τα *H* παραλείπονται.....172

- Εικόνα 3.2-37:** Αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **UCY-8** με τους γεφυρωτικούς οργανικούς υποκαταστάτες (α) *hpa* και (β) *hpe*. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα *H* παραλείπονται.....172
- Εικόνα 3.2-38:** Αριστερά: σχηματική αναπαράσταση του υποκαταστάτη που προκύπτει από την αντίδραση προσθήκης του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  στον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ , δεξιά: αναπαράσταση της σύνδεσης τριών SBUs μέσω του τροποποιημένου αναλόγου του υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$ . Τα *H* παραλείπονται.....173
- Εικόνα 3.2-39:** Αναπαράσταση της σύνδεσης τεσσάρων SBUs μέσω του τροποποιημένου αναλόγου του υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$  που ενώνεται με το τερματικό μόριο διαλύτη  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Τα *H* παραλείπονται.....174
- Εικόνα 3.2-40:** Αριστερά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης **UCY-8/hpa** κατά μήκος του άξονα *c* δεξιά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης **UCY-8/hpe** κατά μήκος του άξονα *c*. Τα *H* παραλείπονται.....174
- Εικόνα 3.2-41:** Φάσματα υπερύθρου των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/hpy**, **UCY-8/hpa**, **UCY-8/hpe**.....175
- Εικόνα 3.2-42:** Πάνω: αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **EuN-BDC** με τον οργανικό υποκαταστάτη *hpy* κάτω: οι δευτεροταχείς δομικές μονάδες της ένωσης **EuN-BDC** οι οποίες ενώνονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη *N-BDC* και της *hpy*. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής και της τροποποιημένης ένωσης. Τα *H* παραλείπονται.....176
- Εικόνα 3.2-43:** Φάσμα υπερύθρου των ενώσεων **EuN-BDC** και **EuN-BDC/hpy**.....176
- Εικόνα 3.2-44:** Φάσματα εκπομπής (ευθεία γραμμή) και διέγερσης (διακεκομμένη γραμμή) της ένωσης **EuN-BDC** (κόκκινο), **EuN-BDC/Im** (πράσινο), **EuN-BDC/m2hmp** (μαύρο).....177
- Εικόνα 3.2-45:** Φάσματα εκπομπής (ευθεία γραμμή) και διέγερσης (διακεκομμένη γραμμή) της ένωσης **GdN-BDC**. Με κόκκινο χρώμα φαίνεται ο φωσφορισμός και με μπλε ο φθορισμός της ένωσης.....178
- Εικόνα 3.2-46:** Φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα 265 nm (ευθείες γραμμές) και διέγερσης (διακεκομμένες γραμμές) της ένωσης **UCY-8** (κόκκινο), **UCY-8/py** (πράσινο), **UCY-8/4-Im** (μαύρο). Πάνω: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-8** μετά από διέγερση στα 435 nm.....179

- Εικόνα 3.2-47:** Φάσματα εκπομπής και διέγερσης της ένωσης **UCY-9**.....179
- Εικόνα 3.2-48:** Αριστερά: Εκπομπή που παρατηρείται από τους κρυστάλλους των ενώσεων **EuN-BDC** και δεξιά: **EuN-BDC/m2hmp** κάτω από λάμπα UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ).....181
- Εικόνα 3.2-49:** Ενεργοποίηση της ένωσης **UCY-5**. Τα H παραλείπονται.....184
- Εικόνα 3.2-50:** Δεδομένα ισορροπίας για την προσρόφηση MeOH από την ένωση **UCY-5/ξηρό**, η καμπύλη αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων στην εξίσωση LF.....185
- Εικόνα 3.2-51:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  των διαλυμάτων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις της ένωσης **UCY-5/ξηρό** με διάφορες ισοδύναμες αναλογίες MeOH (0.5, 0.8, 1, 2, 2.5, 3, 3.5) ανά mole **UCY-5/ξηρό** για περίπου 12 ώρες προσρόφησης. Οι τιμές που αναγράφονται κάτω από τις κορυφές είναι το ολοκλήρωμα της κάθε κορυφής.....186
- Εικόνα 3.2-52:** Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων αριστερά: **UCY-5**, **UCY-5/ξηρό**, **UCY-5/Ακετόνη** και **UCY-5/MeOH**, δεξιά: **UCY-5/MeOH** που προέκυψε από την αρχική ένωση **UCY-5/ξηρό** (**UCY-5/MeOH 1<sup>st</sup> cycle**), **UCY-5/MeOH** που προέκυψε από το ξανά ενεργοποιημένο **UCY-5/ξηρό** (**UCY-5/MeOH 2<sup>nd</sup> cycle**), **UCY-5/Ακετόνη** που προέκυψε από την αρχική ένωση **UCY-5/ξηρό** (**UCY-5/Ακετόνη 1<sup>st</sup> cycle**) και **UCY-5/Ακετόνη** που προέκυψε από το ξανά ενεργοποιημένο **UCY-5/ξηρό** (**UCY-5/Ακετόνη 2<sup>nd</sup> cycle**).....186
- Εικόνα 3.2-53:** Η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση **UCY-5/ξηρό** με αρχική συγκέντρωση MeOH 1778 ppm.....187
- Εικόνα 3.2-54:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν ισομοριακές αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol) και **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .....188
- Εικόνα 3.2-55:** Φάσματα  $^1\text{H}$ NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (18  $\mu\text{L}$ , 14.22 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) και τολουολίου (47  $\mu\text{L}$ , 4.10 mg, 0.444 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .....188
- Εικόνα 3.2-56:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν ισομοριακές αρχικές ποσότητες

MeOH (9 $\mu$ L, 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), EtOH (12.9 $\mu$ L, 10.2 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5 $\mu$ L, 20.5 mg, 0.222 mmol), UCY-5/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml CDCl <sub>3</sub> .....	189
<b>Εικόνα 3.2-57:</b> Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH-EtOH που προσροφά η ένωση UCY-5/ξηρό, για μείγματα MeOH-EtOH με αναλογία 1:1.....	190
<b>Εικόνα 3.2-58:</b> Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH-EtOH που προσροφά η ένωση UCY-5/ξηρό, για μείγματα MeOH-EtOH με αναλογία 1:2.....	191
<b>Εικόνα 3.2-59:</b> Φάσματα <sup>1</sup> H NMR σε CDCl <sub>3</sub> κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9 $\mu$ L, 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), EtOH (25.8 $\mu$ L, 20.4 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), τολουολίου (23.5 $\mu$ L, 20.5 mg, 0.222 mmol), UCY-5/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml CDCl <sub>3</sub> .....	191
<b>Εικόνα 3.2-60:</b> Δευτεροταγής δομική μονάδα της ένωσης CeN-BDC. Τα H παραλείπονται.....	192
<b>Εικόνα 3.2-61:</b> Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση UCY-9/ξηρό.....	193
<b>Εικόνα 3.2-62:</b> Φάσματα <sup>1</sup> H NMR σε CDCl <sub>3</sub> κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9 $\mu$ L, 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5 $\mu$ L, 20.5 mg, 0.222 mmol), UCY-9/ξηρό (0.09 g, 0.222 mmol) σε 4 ml CDCl <sub>3</sub> .....	193
<b>Εικόνα 3.2-63:</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων UCY-9, UCY-9/MeOH.....	194
<b>Εικόνα 3.2-64:</b> Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση GdN-BDC/ξηρό.....	195
<b>Εικόνα 3.2-65:</b> Φάσματα <sup>1</sup> H NMR σε CDCl <sub>3</sub> κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9 $\mu$ L, 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5 $\mu$ L, 20.5 mg, 0.222 mmol), GdN-BDC/ξηρό (0.094 g, 0.222 mmol) σε 4 ml CDCl <sub>3</sub> .....	195
<b>Εικόνα 3.2-66:</b> Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση CeN-BDC/ξηρό.....	196

- Εικόνα 3.2-67:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες  $\text{MeOH}$  (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol),  $\text{CeN-BDC}$ /ξηρό (0.09 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .....196
- Εικόνα 3.2-68:** Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων  $\text{GdN-BDC}$ ,  $\text{GdN-BDC/MeOH}$  και  $\text{CeN-BDC/MeOH}$ .....197
- Εικόνα 3.2-69:** Ισόθερμοι προσρόφησης (κύκλοι) και εκρόφησης (τετράγωνα) μεθανόλης (μπλε), αιθανόλης (μαύρο) και νερού (κόκκινο) της ένωσης  $\text{UCY-5}$ /ξηρό.....199
- Εικόνα 3.2-70:** Μετασχηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης  $\text{UCY-5}$  με  $\text{MeOH}$  και ακετόνη. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.....200
- Εικόνα 3.2-71:** Μετασχηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών των ενώσεων  $\text{CeN-BDC}$ ,  $\text{UCY-9}$  και  $\text{GdN-BDC}$  με ακετόνη. Φαίνονται μόνο οι SBUs των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.....201
- Εικόνα 3.2-72:** Αριστερά: Αναπαραστάσεις του τριπυρηνικού SBU και δεξιά: της τρισδιάστατης δομής της ένωσης  $\text{UCY-3}$  κατά μήκος του άξονα c. Τα H παραλείπονται.....202
- Εικόνα 3.2-73:** Πάνω: Διέδρη γωνία μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων του υποκαταστάτη A και κάτω: του υποκαταστάτη B.....203
- Εικόνα 3.2-74:** Το δίκτυο (3,3,6)-connected της ένωσης  $\text{UCY-3}$ . Οι 6-c κόμβοι αναπαρίστανται με μαύρο χρώμα, 3-c κόμβοι αναπαρίστανται με μπλε χρώμα, 3-c κόμβοι αναπαρίστανται με κόκκινο χρώμα.....203
- Εικόνα 3.2-75:** Αναπαράσταση των καναλιών της ένωσης  $\text{UCY-3}$  κατά μήκος του άξονα b. Τα κανάλια και οι πόροι της ένωσης αναπαρίστανται με πράσινο χρώμα.....204
- Εικόνα 3.2-76:** Σύγκριση του πειραματικού και του θεωρητικώς αναμενόμενου περιθλασιγράμματος της ένωσης  $\text{UCY-3}$ .....206

<i>Εικόνα 3.2-77: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3.....</i>	<i>207</i>
<i>Εικόνα 3.2-78: Φάσμα NIR-UV-Vis της ένωσης UCY-3.....</i>	<i>207</i>
<i>Εικόνα 3.2-79: Δομή της ένωσης UCY-3/CHCl<sub>3</sub>. Τα H παραλείπονται.....</i>	<i>208</i>
<i>Εικόνα 3.2-80: Αριστερά: Δομή της ένωσης UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> και δεξιά: UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Τα H παραλείπονται.....</i>	<i>209</i>
<i>Εικόνα 3.2-81: Αναπαράσταση των καναλιών των ενώσεων UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> κατά μήκος του άξονα b. Τα κανάλια και οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με πράσινο χρώμα.....</i>	<i>209</i>
<i>Εικόνα 3.2-82: Πάνω: Δίεδρες γωνίες μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων του υποκαταστάτη A και κάτω: του υποκαταστάτη B της ένωσης UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.....</i>	<i>210</i>
<i>Εικόνα 3.2-83: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3/CHCl<sub>3</sub>.....</i>	<i>211</i>
<i>Εικόνα 3.2-84: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.....</i>	<i>212</i>
<i>Εικόνα 3.2-85: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.....</i>	<i>213</i>
<i>Εικόνα 3.2-86: Αναπαραστάσεις (α) του διπυρηνικού SBU (β) του τρόπου σύνδεσης τριών SBUs από τον υποκαταστάτη CAP<sup>3-</sup> και (γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης EuCAP. Τα H παραλείπονται.....</i>	<i>214</i>
<i>Εικόνα 3.2-87: Αναπαραστάσεις των διπυρηνικών SBU των ενώσεων CeCAP, NdCAP, GdCAP και PrCAP. Τα H παραλείπονται.....</i>	<i>215</i>
<i>Εικόνα 3.2-88: Αναπαράσταση των πόρων της ένωσης CeCAP κατά μήκος του άξονα b. Οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα.....</i>	<i>217</i>
<i>Εικόνα 3.2-89: Σύγκριση των πειραματικών και του θεωρητικός αναμενόμενου περιθλασιγραμμάτων των ενώσεων CeCAP, NdCAP, GdCAP, EuCAP και PrCAP.....</i>	<i>218</i>
<i>Εικόνα 3.2-90: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης CeCAP.....</i>	<i>219</i>
<i>Εικόνα 3.2-91: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης NdCAP.....</i>	<i>219</i>
<i>Εικόνα 3.2-92: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης GdCAP.....</i>	<i>220</i>
<i>Εικόνα 3.2-93: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης EuCAP.....</i>	<i>221</i>



*Εικόνα 3.2-94: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης PrCAP.....221*

ΕΛΕΝΗ Γ. ΚΥΠΡΙΑΝΙΔΟΥ

## Κατάλογος Σχημάτων

<i>Σχήμα 1.1-1: Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs.....</i>	12
<i>Σχήμα 1.1-2: Τρόποι ένταξης των μεταλλοϊόντων με τον υποκαταστάτη στην ένωση <math>\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n</math>.....</i>	20
<i>Σχήμα 1.1-3: Ο υποκαταστάτης <math>H_3BTC</math>.....</i>	22
<i>Σχήμα 1.1-4: Οι υποκαταστάτες <math>H_3CIP</math>, <math>H_3CAP</math> και <math>H_3CAMP</math>.....</i>	29
<i>Σχήμα 1.2-1: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερβούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης μέχρι τον τελικό σχηματισμό κρυστάλλου.....</i>	65
<i>Σχήμα 1.2-2: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg.....</i>	72
<i>Σχήμα 1.2-3: Σχηματική διάταξη της περίθλασης ακτινών X από μονοκρύσταλλους.....</i>	73
<i>Σχήμα 1.2-4: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας καταγραφής φάσματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας.....</i>	75

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1-1: Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητες των ατόμων και των ιόντων τους.....	5
Πίνακας 1.2-1: Ταξινόμηση κλίμακας πόρων ανάλογα με το μέγεθος τους.....	68
Πίνακας 2.5-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $H_3CIP$ .....	94
Πίνακας 2.5-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-2$ , $UCY-4$ .....	95
Πίνακας 2.5-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-5$ , $UCY-6$ .....	96
Πίνακας 2.5-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-7$ , $UCY-8$ .....	97
Πίνακας 2.5-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-9$ , $UCY-10$ .....	98
Πίνακας 2.5-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-11$ , $UCY-12$ .....	99
Πίνακας 2.5-7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $CeCAP$ .....	100
Πίνακας 2.5-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $PrCAP$ , $NdCAP$ .....	101
Πίνακας 2.5-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $EuCAP$ , $GdCAP$ .....	102
Πίνακας 2.5-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/MeOH$ , $UCY-2/EtOH$ .....	103
Πίνακας 2.5-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/Ακετόνη$ , $UCY-2/THF$ .....	104
Πίνακας 2.5-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/py$ , $UCY-2/merpdH_2$ .....	105
Πίνακας 2.5-13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/BME$ , $UCY-2/Im$ .....	106
Πίνακας 2.5-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/2hpH_2$ , $UCY-2/atzH$ .....	107
Πίνακας 2.5-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων $UCY-2/mIma$ , $UCY-2/Cl$ .....	108
Πίνακας 2.5-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης $UCY-2/Im-atzH$ .....	109

Πίνακας 2.5-17: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης <b>UCY-3</b> .....	110
Πίνακας 2.5-18: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-3/CHCl<sub>3</sub></b> , <b>UCY-3/ξηρό</b> .....	111
Πίνακας 2.5-19: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> , <b>UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></b> .....	112
Πίνακας 2.5-20: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-5/Ακετόνη</b> , <b>UCY-5/MeOH</b> .....	113
Πίνακας 2.5-21: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/Im</b> , <b>UCY-8/2-mIm</b> .....	114
Πίνακας 2.5-22: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/4(5)mIm</b> , <b>UCY-8/etmIm</b> .....	115
Πίνακας 2.5-23: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/bzIm</b> , <b>UCY-8/atzH</b> .....	116
Πίνακας 2.5-24: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/Ima</b> , <b>UCY-8/mIma</b> .....	117
Πίνακας 2.5-25: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/py</b> , <b>UCY-8/2mpy</b> .....	118
Πίνακας 2.5-26: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/2hmp</b> , <b>UCY-8/2hp</b> .....	119
Πίνακας 2.5-27: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/merpdH<sub>2</sub></b> , <b>UCY-8/Im-atzH</b> .....	120
Πίνακας 2.5-28: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>UCY-8/bpy</b> , <b>UCY-8/bpe</b> .....	121
Πίνακας 2.5-29: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης <b>UCY-8/bpa</b> .....	122
Πίνακας 2.5-30: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης <b>UCY-9/Ακετόνη</b> .....	123
Πίνακας 2.5-31: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/Im</b> , <b>EuN-BDC/2-mIm</b> .....	124
Πίνακας 2.5-32: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/4(5)mIm</b> , <b>EuN-BDC/bzIm</b> .....	125

Πίνακας 2.5-33: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/hmIm</b> , <b>EuN-BDC/atzH</b> .....	126
Πίνακας 2.5-34: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/Ima</b> , <b>EuN-BDC/mIma</b> .....	127
Πίνακας 2.5-35: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/py</b> , <b>EuN-BDC/2mpy</b> .....	128
Πίνακας 2.5-36: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/2hp</b> , <b>EuN-BDC/m2hmp</b> .....	129
Πίνακας 2.5-37: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>EuN-BDC/Im-atzH</b> , <b>EuN-BDC/bpy</b> .....	130
Πίνακας 2.5-38: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>CeN-BDC</b> , <b>CeN-BDC/Ακετόνη</b> .....	131
Πίνακας 2.5-39: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων <b>GdN-BDC/Ακετόνη</b> .....	132
Πίνακας 3.2-1: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση <b>UCY-2</b> .....	141
Πίνακας 3.2-2: Εμπειρικοί τύποι των ενώσεων <b>UCY-2</b> , <b>UCY-4 – UCY-12</b> .....	143
Πίνακας 3.2-3: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές του $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις <b>UCY-6</b> , <b>UCY-9 – UCY-12</b> .....	152
Πίνακας 3.2-4: Οι χρόνοι ζωής, οι χρόνοι $\tau_R$ και οι κβαντικές αποδόσεις $\Phi_{Eu}$ που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις <b>UCY-8</b> και <b>EuN-BDC</b> .....	182
Πίνακας 3.2-5: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση <b>UCY-3</b> .....	204
Πίνακας 3.2-6: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση <b>EuCAP</b> .....	215
Πίνακας 3.2-7: Εμπειρικοί τύποι των ενώσεων <b>CeCAP</b> , <b>PrCAP</b> , <b>NdCAP</b> , <b>EuCAP</b> και <b>GdCAP</b> .....	216
Πίνακας 4-1: Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.....	224

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

<b>bzIm</b>	Βενζυλο-ιμιδαζόλιο
<b>2,2'-bpy</b>	2,2'-διπυριδίνη
<b>2,5-(OH)2-BDC</b>	2,5-διυδροξυ1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ
<b>2hmpH</b>	2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη
<b>2hpH<sub>2</sub></b>	2-υδροξυφαινόλη
<b>2-mIm</b>	2-μεθυλο-ιμιδαζόλιο
<b>2mpy</b>	2-μεθυλο-πυριδίνη
<b>4-mIm</b>	4(5)-μεθυλο-ιμιδαζόλιο
<b>AM9</b>	Δεκανοϊκός ανυδρίτης
<b>AMCrot</b>	Κροτονικός ανυδρίτης
<b>A<sub>MD,0</sub></b>	Πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής από την μετάπτωση $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ υπό κενό
<b>atzH</b>	3-αμινο-1H-1,2,4-τριαζόλιο
<b>bbi</b>	1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)butane
<b>BDTA</b>	βενζοδιθειαζόλη
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller
<b>BME</b>	2-μερκαπτοαιθανόλη
<b>bpa</b>	1,2-δι(πιριδυλ)-αιθάνιο
<b>bpe</b>	1,2-δι(πυριδυλ)-αιθυλένιο
<b>brn</b>	1,2-δισ(4-πυριδυλ)διαζένιο
<b>bpta</b>	3,6-δι(4-πυριδυλ)-1,2,4,5-τετραζίνη
<b>bpy</b>	4,4'-διπυριδίνη
<b>b</b>	Σταθερά Langmuir

<b>Ce</b>	Συγκέντρωση ισοροπίας
<b>CeCAP</b>	$[\text{Ce}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>CeN-BDC</b>	$[\text{Ce}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$
<b>CPs</b>	Coordination Polymers – Πολυμερή Ένταξης
<b>dc μελέτες</b>	Μελέτες μαγνητικής επιδεικτικότητας παρουσία σταθερής κατεύθυνσης μαγνητικού πεδίου (direct current magnetic susceptibility studies)
<b>DMDO</b>	Διμεθυλοδιοξिरάνιο
<b>DO-MOF</b>	$\{[\text{Zn}_2(\text{TCPB})(\text{DPG})]\}_n$
<b>DPG</b>	Μέσο-1,2-δισ(4-πυριδύλ)-1,2-αιθανοδιόλη
<b>DPNI</b>	N,N'-δι-(4-πυριδύλ)1,4,5,8-ναφθαλεντετρακαρβοξυδιαμίδιο
<b>etmIm</b>	2-αιθυλο-5-μεθυλ-ιμιδαζόλιο
<b>EuCAP</b>	$[\text{Eu}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>EuN-BDC</b>	$\{[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}\}_n$
<b>FTIR</b>	Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier
<b>GdCAP</b>	$[\text{Gd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>GdN-BDC</b>	$[\text{Gd}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$
<b>g</b>	Γυρομαγνητικός λόγος
<b>H<sub>2</sub>NDC</b>	1,6-ναφθαλένο-δικαρβοξυλικό οξύ
<b>H<sub>2</sub>pdc</b>	πυριδίνο-3,5-δικαρβοξυλικό οξύ
<b>H<sub>3</sub>BTC</b>	1,3,5-φαινυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ (ή τριμεσικό οξύ)
<b>H<sub>3</sub>CIP</b>	5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ
<b>H<sub>3</sub>CAP</b>	5-(4-καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ
<b>H<sub>3</sub>CAMP</b>	5-(4-καρβοξυβενζοϋλαμινο)ισοφθαλικό οξύ

<b>H<sub>4</sub>TCPBDA</b>	N,N,N',N'-τετρακίς(4-καρβοξυφαινυλ)διφαινυλ-4,4'-διαμίνη
<b>HCl</b>	Υδροχλωρικό οξύ
<b>hmIm</b>	Υδροξυ-μεθυλο-ιμιδαζόλιο
<b>Ima</b>	4-ιμιδαζολ-καρβαλδεΰδη
<b>ImHCl</b>	Υδροχλωρικό ιμιδαζόλιο
<b>Im</b>	Ιμιδαζόλιο
<b>IRMOF-3</b>	{[Zn <sub>4</sub> O(H <sub>2</sub> N-BDC) <sub>3</sub> ]} <sub>n</sub>
<b>IRMOF-9</b>	{[Zn <sub>4</sub> O(H-BPDC) <sub>3</sub> ]} <sub>n</sub>
<b>I<sub>tot</sub>/I<sub>MD</sub></b>	Αναλογία της ολοκληρωμένης έντασης εκπομπής προς ολοκλήρωμα της έντασης της μετάπτωσης μαγνητικού διπόλου <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>
<b>J</b>	Παράμετρος σύζευξης
<b>LnCIP</b>	Ενώσεις λανθανιδίων με τον υποκαταστάτη H <sub>3</sub> CIP
<b>LnMOFs</b>	Μεταλλο-οργανικά πλέγματα λανθανιδίων
<b>LnN-BDC</b>	{[Ln <sub>2</sub> (N-BDC) <sub>3</sub> (DMF) <sub>4</sub> ] · 2DMF} <sub>n</sub>
<b>Ln-NBDC</b>	Ενώσεις λανθανιδίων με τον υποκαταστάτη NH <sub>2</sub> -BDC
<b>MBDTA</b>	μεθυλ-βενζοδιθειασζόλη
<b>merpdH<sub>2</sub></b>	3-μερκαπτο-1,2-προπανοδιόλη
<b>MIL-53</b>	Material Institute Lavoisier - [M <sup>III</sup> (OH)(O <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> )] · H <sub>2</sub> O
<b>mIma</b>	5-μεθυλο-1H-ιμιδαζολο-4-καρβαλδεΰδη
<b>MOF-2</b>	{[Zn(BDC)(H <sub>2</sub> O)(DMF)]} <sub>n</sub>
<b>MOF-3</b>	{[Zn <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> ] · 6CH <sub>3</sub> OH} <sub>n</sub>
<b>MOF-5</b>	{[Zn <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> ]} <sub>n</sub>
<b>MOFs</b>	Metal-Organic Frameworks – Μεταλλο-οργανικά πλέγματα
<b>N<sub>3</sub>-BDC</b>	2-αζιδο-1,4-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος



<b>NdCAP</b>	$[\text{Nd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>NJU-Bai3</b>	Nanjing University Bai Group - $[\text{Cu}_3(\text{CAMP})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$
<b>n</b>	Δείκτης διάθλασης
<b>n</b>	Σταθερά Freundlich
<b>phen</b>	1,10-φαινανθρολίνη
<b>PrCAP</b>	$[\text{Pr}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>PSM</b>	Post-Synthesis Modification – Μετασυνθετική Τροποποίηση
<b>pXRD</b>	Περίθλαση ακτινών X σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό υλικό
<b>pybim</b>	2-(2-πυριδυλ)-βενζιμιδαζόλιο
<b>py</b>	Πυριδίνη
<b><math>q_m</math></b>	Μέγιστη ικανότητα ρόφησης
<b>q</b>	Ποσό της MeOH ανά γραμμάριο του MOF που προσροφήθηκε στη συγκέντρωση ισορροπίας Ce
<b>SBU</b>	Secondary building unit – Δευτεροταγής δομική μονάδα
<b>SCSC</b>	Single-crystal-to-single-crystal
<b>SNU-30</b>	$\{[\text{Zn}_2(\text{TCPBDA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 30\text{DMF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$
<b>SNU-31SC</b>	$\{[\text{Zn}_2-(\text{TCPBDA})(\text{bpta})_2] \cdot 23\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$
<b>SURMOF</b>	Surface anchored metal-organic framework
<b>TCPB</b>	1,2,4,5-τετράκλις(4-καρβοξυφαίνυλ)-βενζόλιο
<b>TGA</b>	Θερμοσταθμικός Αναλυτής
<b>UCY-2</b>	$[\text{Nd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{2.8}(\text{H}_2\text{O})_{1.2}]$
<b>UCY-3</b>	$[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3]$
<b>UCY-4</b>	$[\text{La}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>UCY-5</b>	$[\text{Ce}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$

<b>UCY-6</b>	$[\text{Pr}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>UCY-7</b>	$[\text{Sm}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>UCY-8</b>	$[\text{Eu}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-9</b>	$[\text{Gd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>UCY-10</b>	$[\text{Tb}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-11</b>	$[\text{Dy}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-12</b>	$[\text{Ho}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>UiO-66</b>	$[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$
<b>UR3</b>	Πρότυλο-ισοκυανικό
<b>URAI</b>	Άλλυλο-ισοκυανικό
<b>URPh</b>	Φαίνυλο-ισοκυανικό
<b>H<sub>2</sub>BDC</b>	1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ (ή τερεφθαλικό οξύ)
<b>H<sub>2</sub>N-BDC</b>	2-άμινο τερεφθαλικό οξύ
<b>OH-BDC</b>	2-υδροξυ-1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ
<b>t<sub>obs</sub></b>	Χρόνος ζωής
<b>τ<sub>R</sub></b>	Ακτινοβόλος χρόνος ζωής
<b>TPT</b>	2,4,6-τρις(4-πυριδύλ)-1,3,5-τριαζίνη
<b>Φ<sub>Eu</sub></b>	Κβαντική απόδοση
<b>χ<sub>MT</sub></b>	Γινόμενο μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ****ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ****1.1.1 Στόχος / Πρωτοτυπία της εργασίας – Οργάνωση της Εισαγωγής**

Η έρευνα στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αφορά την σύνθεση και χαρακτηρισμό νέων MOFs με λανθανίδια (Lanthanide MOFs – LnMOFs) και ενός MOF με κάδμιο καθώς και την ελεγχόμενη τροποποίηση των κρυσταλλικών δομών και των ιδιοτήτων τους μέσω στοχευμένων μετασχηματισμών που λαμβάνουν χώρα αφού αυτά έχουν συντεθεί. Τέτοιου είδους τροποποιήσεις ονομάζονται μετασυνθετικές τροποποιήσεις ή μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί (Post Synthesis Modifications – PSM). Τα LnMOFs τα οποία είναι η βασική κατηγορία υλικών που μελετήθηκαν αξίζουν ιδιαίτερης προσοχής επειδή αποτελούν πολυλειτουργικά υλικά, δεδομένου ότι συνδυάζουν πολλές ιδιότητες όπως είναι ο μαγνητισμός, η ποροσιμότητα, η φωταύγεια και η κατάλυση. Η μοναδικότητα των LnMOFs προκύπτει από την φύση των ιόντων  $\text{Ln}^{3+}$  τα οποία μπορούν να είναι ταυτόχρονα μαγνητικά κέντρα καθώς και κέντρα φωταύγειας.

Η εργασία αυτή στοχεύει σε νέα υλικά με ικανότητα τροποποίησης των δομών τους, καθώς και στη μελέτη σειράς μετασυνθετικών τροποποιήσεων. Οι μετασυνθετικές τροποποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με στόχο (α) τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υλικών (π.χ. της φωταύγειάς τους) (β) την εισαγωγή στην πορώδη δομή των υλικών ελεύθερων λειτουργικών ομάδων οι οποίες είναι ικανές να τους προσδώσουν διάφορες ιδιότητες (π.χ. ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων) και να τα κάνουν έτσι κατάλληλα για χρήση σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές (γ) τη μελέτη της ικανότητάς τους να προσροφούν τοξικά ογκώδη οργανικά μόρια.

Από την παρούσα εργασία έγινε κατορθωτή η απομόνωση νέων LnMOFs ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) με τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  (5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ) καθώς και η απομόνωση ενός MOF του  $\text{Cd}^{2+}$ . Οι ενώσεις των λανθανιδίων με τον  $\text{H}_3\text{CIP}$  έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν τα τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλυτών τους αλλά και τα μόρια επισκέπτες μέσα στους πόρους τους με άλλα οργανικά μόρια. Τέτοιες μετασυνθετικές τροποποιήσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές, δεδομένου ότι μπορούν να οδηγήσουν σε MOFs που έχουν «επισκέπτες» μόρια (guest molecules) με πολλαπλές λειτουργίες (από την εισαγωγή των κατάλληλων «επισκεπτών» μορίων), ή MOFs με

βελτιστοποιημένες ιδιότητες (από την εισαγωγή των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων). Μάλιστα οι συγκεκριμένες ενώσεις αποτελούν μοναδικά παραδείγματα MOFs τα οποία μπορούν να υποστούν τέτοια πληθώρα δομικών μετασχηματισμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι για πρώτη φορά επιτεύχθηκε σε MOFs η στοχευμένη εισαγωγή ομάδων οι οποίες δεν μπορούν να εισαχθούν με απευθείας σύνθεση όπως για παράδειγμα η  $-SH$  ομάδα. Η συγκεκριμένη λοιπόν στρατηγική ανταλλαγής τερματικώς ενταγμένων διαλυτών με διάφορες οργανικές ομάδες που περιέχουν λειτουργικές ομάδες όπως  $NH_2$ ,  $NH$ ,  $OH$ ,  $SH$ , ή συνδυασμούς τους αποτελεί μία άριστη μέθοδο για την εισαγωγή λειτουργικών ομάδων σε τέτοια υλικά. Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα έγινε προσπάθεια να διαπιστωθεί αν υπάρχει δυνατότητα χρήσης αυτής της μεθόδου και σε άλλα LnMOFs. Για το σκοπό αυτό συντέθηκε ένα γνωστό από τη βιβλιογραφία MOF και συγκεκριμένα το  $\{[Eu_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n$  ( $H_2N-BDC = 2$ -άμινο τερεφθαλικό οξύ ή 2-αμινο-βενζολο-1,4-δικαρβοξυλικό οξύ) (**EuN-BDC**) και διαπιστώθηκε ότι παρόμοιες αντιδράσεις ανταλλαγής μπορεί να λάβουν χώρα και σε αυτή την ένωση. Στοχεύοντας στην ανάπτυξη πρακτικών εφαρμογών που να βασίζονται στη συγκεκριμένη μέθοδο μελετήθηκε η δυνατότητα εκλεκτικής προσρόφησης μεθανόλης από τα υλικά αυτά. Διαπιστώθηκε η εξαιρετική τους ικανότητα να προσροφούν μεθανόλη στην υγρή φάση καθώς και η σημαντική εκλεκτικότητα των υλικών για προσρόφηση μεθανόλης ως προς αιθανόλη καθώς και ότι τα υλικά μετά τη χρήση τους μπορεί να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν σε αρκετούς κύκλους προσρόφησης μεθανόλης. Επίσης, μέσω στοχευμένων ανταλλαγών στα ανάλογα MOFs του  $Eu^{3+}$  μελετήθηκε η επίδραση αυτών των δομικών τροποποιήσεων στη φωταύγεια των υλικών και διαπιστώθηκε σε αρκετές περιπτώσεις δραματική ενίσχυση της ιδιότητας αυτής στα ανταλλαγμένα ανάλογα σε σχέση με τη φωταύγεια των αρχικών υλικών. Επίσης, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του διπλού δεσμού  $C=N$  του υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** σε απλό με αποτέλεσμα να προκύψουν 5 νέα LnMOFs ( $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  και  $Gd^{3+}$ ) με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CAP** (5-(4-καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ).

Στη συνέχεια ακολουθεί το εισαγωγικό μέρος της παρούσας διατριβής το οποίο χωρίζεται σε 2 υποκεφάλαια. Στο πρώτο υποκεφάλαιο γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία περιλαμβάνει αναφορά στα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας καθώς και στις φασματοσκοπικές και οπτικές τους ιδιότητες, συζήτηση για τα MOFs (ορισμός, δομικά χαρακτηριστικά, μέθοδοι σύνθεσής τους) καθώς στη μετασυνθετική τροποποίηση των MOFs. Επίσης, γίνεται αναφορά στις δύο σημαντικότερες κατηγορίες μετασυνθετικών τροποποιήσεων, στις τροποποιήσεις σε

οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification) και στις τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification) και παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα MOFs τα οποία υφίστανται μετασυνθετική τροποποίηση. Στο τελευταίο μέρος αυτού του υποκεφαλαίου γίνεται συνοπτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που θα παρουσιαστούν στα επόμενα κεφάλαια της διατριβής, γίνεται δηλαδή μια περιγραφή της οργάνωσης του κειμένου της διατριβής. Στο δεύτερο υποκεφάλαιο της εισαγωγής παρουσιάζονται συνοπτικά οι βασικές αρχές των κυριότερων μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των MOFs που συζητούνται στα πλαίσια της διατριβής.

### 1.1.2 Γενικά για τα λανθανίδια

Η ιστορία των λανθανιδίων ξεκινά τον 18<sup>ο</sup> αιώνα όταν το 1787 ανακαλύφθηκε το πρώτο ορυκτό στην περιοχή Ytterby κοντά στη Στοκχόλμη.<sup>[1]</sup> Το 1794 ο Φιλανδός Johan Gadolin ασχολήθηκε και μελέτησε διεξοδικά το μαύρο και σκληρό αυτό ορυκτό με αποτέλεσμα να διαχωρίσει από τα δείγματα του ορυκτού μία νέα «γαία» (οξειδίο). Το ορυκτό αυτό ονομάστηκε γαδολινίτης και η «γαία» ύττρια. Με το δεύτερο ορυκτό ασχολήθηκε ο Σουηδός χημικός J. J. Berzelius καθώς και ο Γερμανός ερευνητής M. H. Klaproth με αποτέλεσμα την απομόνωση μίας κάπως διαφορετικής «γαίας» η οποία ονομάστηκε ceria και το ορυκτό από το οποίο προήλθε σερίτης. Τόσο η «γαία ύττρια» όσο και η «γαία ceria», ήταν μείγματα οξειδίων αρκετών νέων στοιχείων, τα περισσότερα από τα οποία απομονώθηκαν το 19<sup>ο</sup> αιώνα.

Ο διαχωρισμός και η απομόνωση των λανθανιδίων σε καθαρή μορφή ήταν αρκετά δύσκολη εξαιτίας των παρόμοιων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Ο Moseley τοποθέτησε τα λανθανίδια στον Περιοδικό Πίνακα χρησιμοποιώντας τα περιθλασιγράμματα ακτινών X αυτών. Συγκεκριμένα, έδειξε ότι υπήρχαν 14 στοιχεία μεταξύ του λανθανίου και του αφνίου, χωρίς όμως να έχει ανακαλυφθεί το στοιχείο με ατομικό αριθμό 61 (Εικόνα 1.1-1).

Group names\*

- 1 Hydrogen & the alkali metals
- 2 Alkaline earth metals
- 11 Coinage metals (Cu, Ag & Au)
- 12 Volatile metals
- 13 Boron Group
- 14 Carbon Group
- 15 Pnictogens
- 16 Chalcogens
- 17 Halogens
- 18 Noble gases

Group 1	2	Group names*																18
1 H		13	14	15	16	17	18	2 He										
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne											
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar											
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb			
Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No			

Εικόνα 1.1-1: Η θέση των λανθανιδίων στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων.

Τα λανθανίδια ανοικοδομούνται από το La με ατομικό αριθμό 57 έως το Hf με ατομικό αριθμό 72 με βαθμιαία πλήρωση των 4f τροχιακών με ένα ηλεκτρόνιο από το Ce έως το Lu με δεκατέσσερα ηλεκτρόνια. Η ατομική και ιοντική ακτίνα των λανθανιδίων παραδόξως μειώνεται από το λανθάνιο προς το λουτέτιο. Το φαινόμενο αυτό καλείται

«λανθανιδική συστολή».<sup>[2]</sup> Τα 4f ηλεκτρόνια δεν παρέχουν αποτελεσματική προάσπιση εξαιτίας του διαχυμένου ακτινικά στον χώρο σχηματικού χαρακτήρα των f τροχιακών. Τα εσωτερικά 4f τροχιακά επομένως δεν προστατεύουν επαρκώς τα τροχιακά της επόμενης κβαντικής στοιβάδας (n=5) από το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο με αποτέλεσμα να επέρχεται συστολή του ατόμου. Η λανθανιδική συστολή αποτελεί την κύρια αιτία των διαφόρων ποσοτικών αλλαγών ορισμένων ιδιοτήτων των λανθανιδίων.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των λανθανιδίων συνοψίζονται στον πιο κάτω πίνακα 1.1-1.

**Πίνακας 1.1-1:** Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητες των ατόμων και των ιόντων τους.

Ατομικός Αριθμός	Όνομα	Σύμβολο	Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση Ln	Ηλεκτρονιακή Διαμόρφωση Ln <sup>3+</sup>	Ακτίνα Ln <sup>3+</sup> (Å)
57	Λανθάνιο	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>0</sup>	1.17
58	Σέριο	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>	1.15
59	Πρασεοδύμιο	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>	1.13
60	Νεοδύμιο	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	1.12
61	Προμήθειο	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>4</sup>	1.11
62	Σαμάριο	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>5</sup>	1.10
63	Ευρώπιο	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup>	1.09
64	Γαδολίνιο	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup>	1.08
65	Τέρβιο	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>8</sup>	1.06
66	Δυσπρόσιο	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>9</sup>	1.05
67	Όλμιο	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>10</sup>	1.04
68	Έρβιο	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>11</sup>	1.03
69	Θούλιο	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>12</sup>	1.02
70	Υττέρβιο	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>13</sup>	1.01
71	Λουτέτιο	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>14</sup>	1.00

Αν και είναι γνωστά περισσότερα από 150 ορυκτά, τα οποία περιέχουν λανθανίδια, τα τρία πιο σπουδαία είναι ο μπαστνεσίτης CeFCO<sub>3</sub>, ο μοναζίτης CePO<sub>4</sub> και ο ξενοτίμης ΥΡΟ<sub>4</sub>.<sup>[1]</sup>

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

- Η οξειδωτική βαθμίδα +3 είναι η επικρατέστερη για όλα τα λανθανίδια. Οι οξειδωτικές καταστάσεις +4 και +2 των Ce και Eu, αντίστοιχα είναι σχετικά σταθερές.
- Οι αριθμοί ένταξης των λανθανιδίων στις ενώσεις τους είναι μεγαλύτεροι από 6 (συνήθως 8 και 9). Ωστόσο, έχουν απομονωθεί και ενώσεις στις οποίες τα λανθανίδια έχουν αριθμό ένταξης 3 και 4.
- Τα πολύεδρα ένταξης καθορίζονται κυρίως από τις στερεοχημικές απαιτήσεις του υποκαταστάτη παρά από τις επιδράσεις του κρυσταλλικού πεδίου.
- Σχηματίζουν μερικώς ιοντικά σύμπλοκα τα οποία μπορούν εύκολα να υποστούν ανταλλαγή υποκαταστάτη.
- Τα ιόντα των τρισθενών λανθανιδίων δε σχηματίζουν πολλαπλούς δεσμούς  $L_n=O$  ή  $L_n=N$  οι οποίοι είναι διαδεδομένοι για πολλά d μέταλλα μετάπτωσης.
- Τα 4f τροχιακά των τρισθενών ιόντων λανθανιδίων δεν συμμετέχουν στο δεσμό αφού υπάρχει προάσπιση από τα  $5s^2$  και  $5p^6$  τροχιακά με αποτέλεσμα οι φασματοσκοπικές και μαγνητικές τους ιδιότητες να μην επηρεάζονται από τον υποκαταστάτη.
- Μικρή διάσχιση κρυσταλλικού πεδίου και οξύ ηλεκτρονιακό φάσμα σε σχέση με τα d μέταλλα μετάπτωσης.

Στις περισσότερες ενώσεις τους τα λανθανίδια εμφανίζουν μεγάλο αριθμό ένταξης, εξ αιτίας του μεγάλου μεγέθους των ιόντων τους.

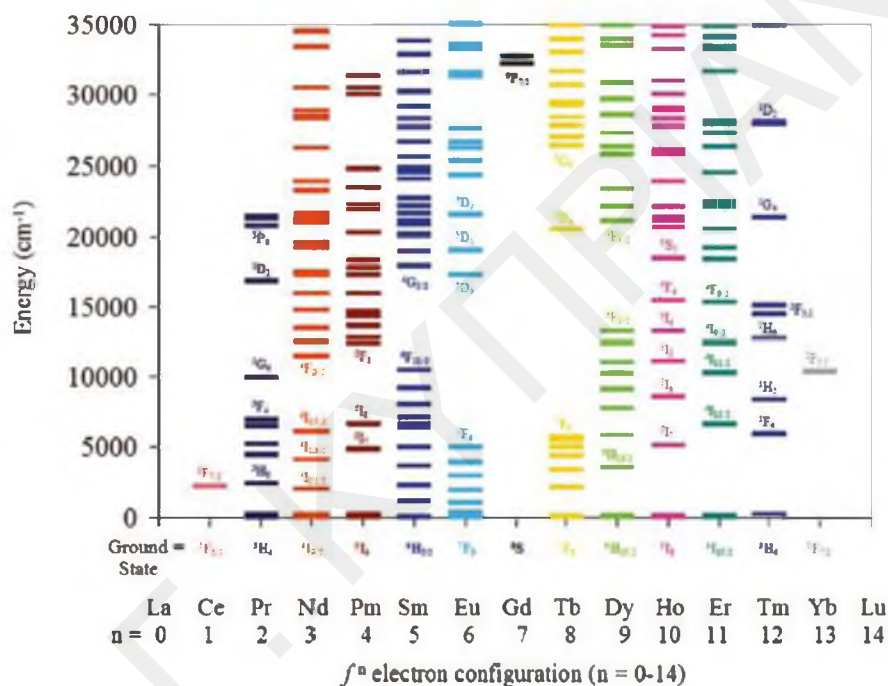
Οι αριθμοί ένταξης 3 και 4 έχουν αναφερθεί σε περιπτώσεις που οι υποκαταστάτες είναι αρκετά ογκώδεις, όπως για παράδειγμα τα αλκοξείδια. Στις περιπτώσεις αυτές τα σύμπλοκα έχουν πυραμιδική γεωμετρία για αριθμό ένταξης +3 και τετραεδρική ή παραμορφωμένη τετραεδρική για αριθμό ένταξης +4. Σε μεγαλύτερη συχνότητα απαντούν σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 6 και γεωμετρία συνήθως οκταεδρική. Από τα επταενταγμένα σύμπλοκα των λανθανιδίων ορισμένα έχουν γεωμετρία γενικά επιστεγασμένη οκταεδρική ή επιστεγασμένη τριγωνική πρισματική, ενώ κάποια άλλα έχουν πενταγωνική διπυραμιδική. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης είναι οι 8 και 9. Σε αριθμό ένταξης 8 αντιστοιχούν ενώσεις με γεωμετρία είτε δωδεκαεδρική είτε τετραγωνική αντιπρισματική. Τέλος, η τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική είναι η πιο συνηθισμένη γεωμετρία για σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 9.



### 1.1.3 Φασματοσκοπικές και Οπτικές Ιδιότητες των Λανθανιδίων

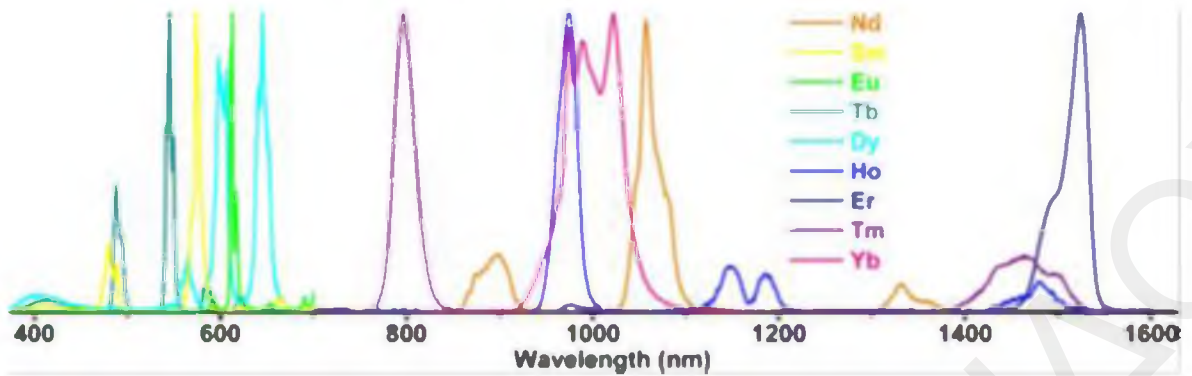
Τα ιόντα λανθανιδίων και οι σύμπλοκες ενώσεις τους συχνά εμφανίζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες (μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες). Αναφορικά με τις οπτικές τους ιδιότητες το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν έγκειται στην ικανότητά τους να εκπέμπουν σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία.<sup>[3]</sup>

Τα λανθανιδικά ιόντα ( $Ln^{3+}$ ) χαρακτηρίζονται από την σταδιακή πλήρωση των 4f τροχιακών από το  $4f^0$  ( $La^{3+}$ ) στο  $4f^{14}$  ( $Lu^{3+}$ ). Αυτές οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις παράγουν μια ποικιλία ηλεκτρονιακών επιπέδων (Εικόνα 1.1-2).



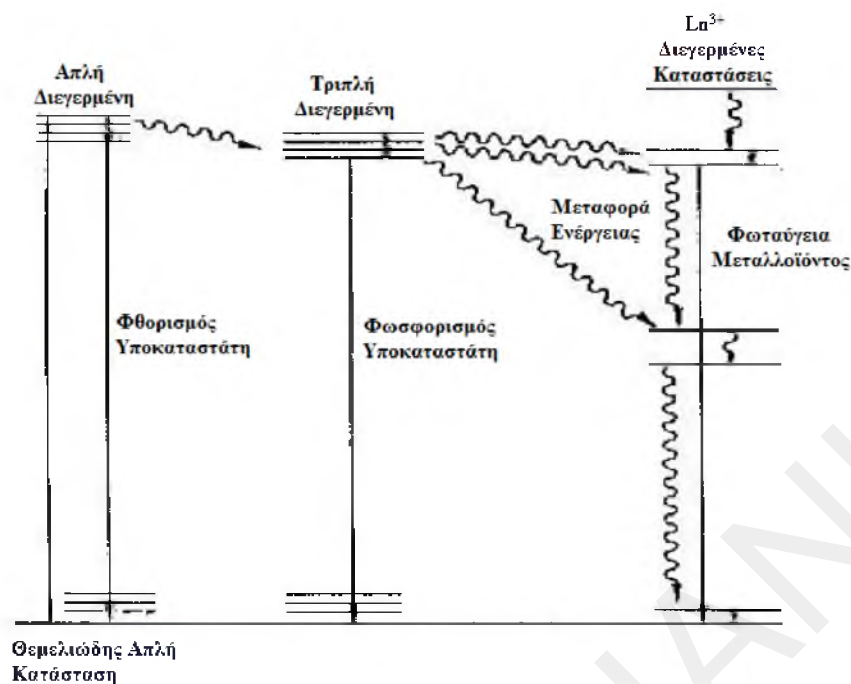
Εικόνα 1.1-2: Ενεργειακά διαγράμματα των λανθανιδίων.<sup>[4]</sup>

Όλα τα λανθανίδια εκτός του  $La^{3+}$  και  $Lu^{3+}$  μπορεί να έχουν φωταύγεια λόγω των  $f-f$  μεταπτώσεων, και εκπέμπουν από το υπεριώδες<sup>[5]</sup> μέχρι το εγγύς υπέρυθρο.<sup>[6]</sup> Τα  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ , και  $Tm^{3+}$  εκπέμπουν κόκκινο, πράσινο, πορτοκαλί και μπλε φως αντίστοιχα, ενώ το  $Yb^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , και  $Er^{3+}$  εκπέμπουν στο εγγύς-υπέρυθρο (Εικόνα 1.1-3). Τα χρώματα των  $Ln^{3+}$  είναι ανεξάρτητα από το περιβάλλον των ιόντων. Τα ιόντα  $Eu^{3+}$  και  $Yb^{3+}$  δε δίνουν ισχυρές απορροφήσεις στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γι' αυτό είναι σχεδόν άχρωμα.



*Εικόνα 1.1-3: Φάσμα εκπομπής λανθανιδικών ιόντων.<sup>[5]</sup>*

Η φωταύγεια των λανθανιδίων είναι εγγενώς ασθενής λόγω των  $f-f$  μεταπτώσεων που είναι απαγορευμένες (κανόνας Laporte).<sup>[1,3]</sup> 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)<sup>[7]</sup> (Εικόνα 1.1-4). Ο κύριος μηχανισμός φωταύγειας των συμπλόκων των λανθανιδίων είναι ο ακόλουθος: Κατά την ακτινοβολήση, 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.<sup>[4]</sup>



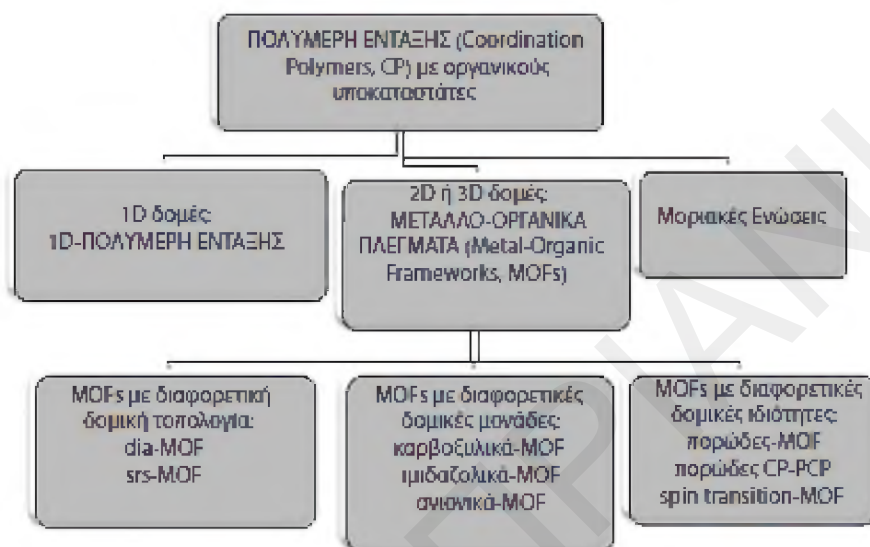
Εικόνα 1.1-4: Απεικόνιση του φαινομένου πομπού-δέκτη.<sup>[3]</sup>

Ορισμένα Ln<sup>3+</sup> (Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> και Eu<sup>3+</sup>) 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 La<sup>3+</sup> και Lu<sup>3+</sup> δεν έχουν f<sup>n</sup> διεγερμένες καταστάσεις. Το Gd<sup>3+</sup> (f<sup>7</sup>) έχει όλες τις διεγερμένες καταστάσεις πάνω από τα ενεργειακά επίπεδα των τριπλών διεγερμένων των οργανικών υποκαταστατών. Τα υπόλοιπα Ln<sup>3+</sup> έχουν διάφορες διεγερμένες καταστάσεις που προάγουν αποδιέγερση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.

#### 1.1.4 Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CPs) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs)

Τα πολυμερή ένταξης (coordination polymers, CPs), είναι κρυσταλλικά ανόργανο-οργανικά υβριδικά υλικά που βασίζονται σε μεταλλοϊόντα ή πολυμεταλλικές πλειάδες και πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας μονο-, δι- και τρισδιάστατες (1D, 2D και 3D αντίστοιχα) δομές μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη και υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων (π.χ. δεσμών υδρογόνου).<sup>[8]</sup> Στη βιβλιογραφία υπάρχει σύγχυση μεταξύ των όρων πολυμερών ένταξης και μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων ωστόσο, σύμφωνα με μια πρόσφατη μελέτη που δημοσιεύτηκε από την ομάδα εργασίας της IUPAC που έχει αναλάβει την διαλεύκανση της συγκεκριμένης σύγχυσης της ορολογίας, ο όρος πολυμερές ένταξης είναι πιο γενικός και περιλαμβάνει όλα τα μεταλλο-οργανικά πολυμερή ενώ ως μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs) θεωρούνται οι ενώσεις με δισδιάστατες και τρισδιάστατες δομές. Τα

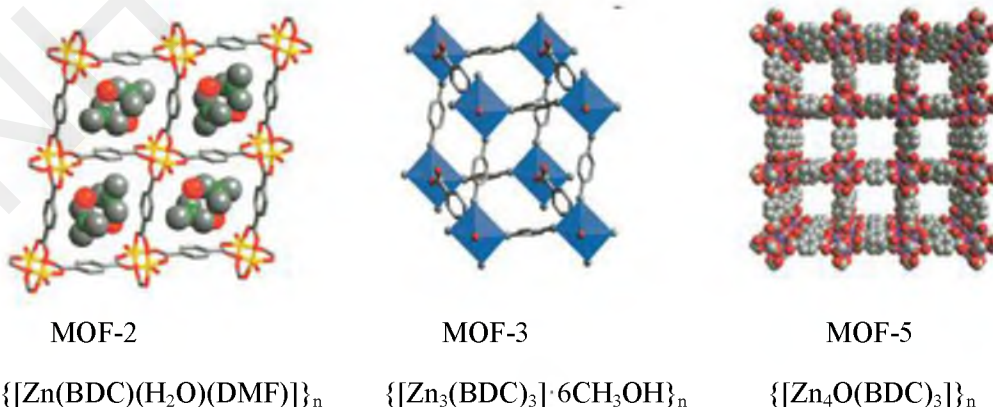
MOFs διαχωρίζονται περαιτέρω σε υποκατηγορίες με βάση: (α) τη δομική τοπολογία τους, (β) διάφορα χαρακτηριστικά των δευτεροταγών δομικών μονάδων τους όπως οι πολυτοπικοί υποκαταστάτες στους οποίους βασίζονται αυτές (π.χ. πολυκαρβοξυλικά MOFs, πολυ-ιμιδαζολικά MOFs, κλπ), ή το φορτίο τους (π.χ. ανιονικά MOFs) και (γ) τις ιδιότητές τους όπως το πορώδες και ο μαγνητισμός<sup>[9]</sup> (Εικόνα 1.1-5).



*Εικόνα 1.1-5: Διαχωρισμός των Πολυμερών ένταξης και των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.<sup>[9]</sup>*

Σύμφωνα με τον καθηγητή Ο. 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 μια καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή.<sup>[10]</sup>

Στην πιο κάτω εικόνα φαίνονται οι δομές μερικών MOFs.



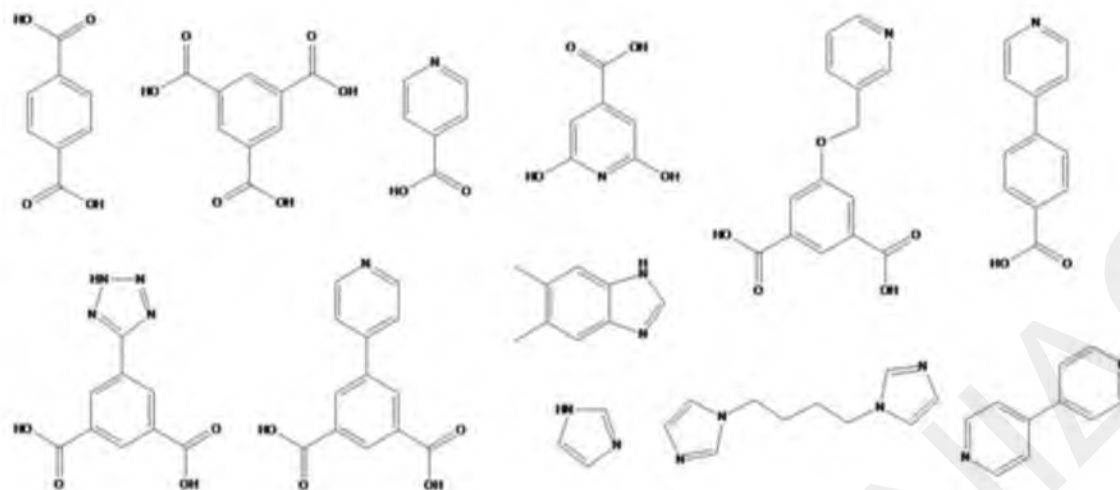
*Εικόνα 1.1-6: Οι τρισδιάστατες δομές των MOF-5, MOF-3 και MOF-2.<sup>[11]</sup>*

Οι μικροπορώδεις δομές των MOFs μπορούν να γίνουν μεσοπορώδεις αλλάζοντας το μέγεθος του οργανικού υποκαταστάτη.<sup>[12]</sup> Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας περισσότερο εκτεταμένους οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να αυξηθεί το μέγεθος των πόρων και να ληφθούν μεσοπορώδεις δομές. Το γεγονός ότι μπορούν να προσδιοριστούν πλήρως τα δομικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών καθώς απομονώνονται σε μορφή μονοκρυστάλλων σε συνδυασμό με την μεγάλη επιφάνεια τους τα κάνει ιδιαίτερα ενδιαφέροντα υλικά.<sup>[13-17]</sup> Επίσης, ιδιαίτερη σημασία έχει και το γεγονός ότι οι ιδιότητές τους μπορούν να βελτιστοποιηθούν με ελεγχόμενες τροποποιήσεις στις κρυσταλλικές δομές τους χρησιμοποιώντας βασικές αρχές χημείας ένταξης.<sup>[18]</sup>

Τα MOFs έχουν σημαντικές εφαρμογές στην προσρόφιση αερίων και σαν καταλύτες.<sup>[8,18-23]</sup> Ένας τρόπος για να απομονωθούν νέα MOFs με πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές είναι η ανάπτυξη πολυλειτουργικών υλικών, δηλαδή ενώσεων που να συνδυάζουν περισσότερες από μία ενδιαφέρουσες ιδιότητες.<sup>[12]</sup> Προς αυτή την κατεύθυνση ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα LnMOFs δεδομένου τα ιόντα λανθανιδών από τα οποία αποτελούνται εμφανίζουν τέτοιους συνδυασμούς ενδιαφερουσών ιδιοτήτων (π.χ. μαγνητικές με οπτικές). Αν μάλιστα τα LnMOFs πέρα από τις ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες έχουν και μικροπορώδη δομή τότε γίνονται άριστοι υποψήφιοι για πληθώρα εφαρμογών.

### 1.1.5 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs

Η απομόνωση των MOFs επιτυγχάνεται είτε με αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου είτε διαλυτοθερμικά (σύνθεση σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης).<sup>[24]</sup> Συγκεκριμένα, η σύνθεση MOFs συνήθως πραγματοποιείται με αντιδράσεις αλάτων μεταλλοϊόντων ή προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων με πολυτοπικούς υποκαταστάτες (Σχήμα 1.1-1).



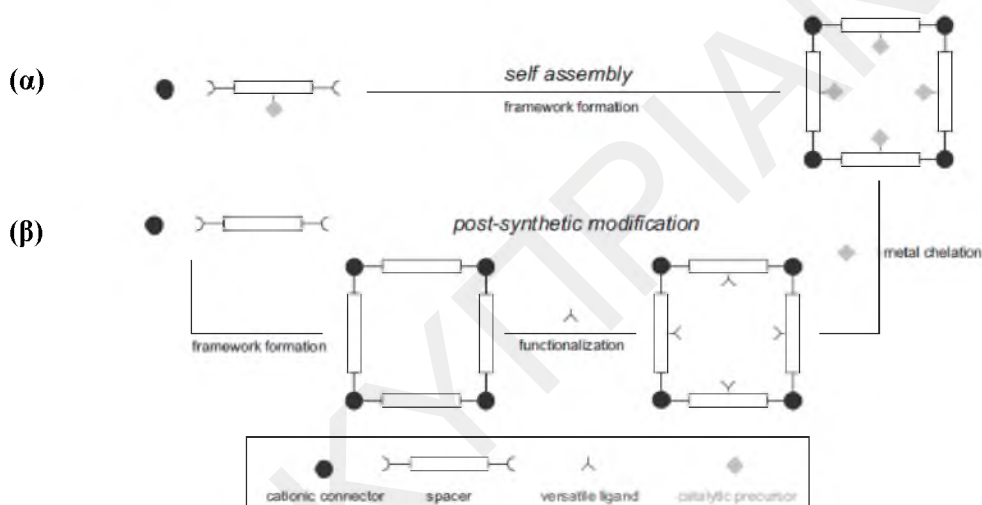
*Σχήμα 1.1-1: Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs.*

Το αντιδρών μείγμα μπορεί επίσης να περιέχει μια βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, ένα δεύτερο υποκαταστάτη (π.χ. καρβοξυλικό) και επίσης, διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα). Επίσης, ο διαλύτης παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για την απομόνωση των MOFs. Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι νερό, αλκοόλες, διακυκλο-φορμαμίδια, κλπ. Γενικά, τέτοιες αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα περίπλοκες και το αντιδρών μείγμα περιέχει μια σειρά από ενώσεις που βρίσκονται σε ισορροπία. Παράγοντες όπως η σχετική διαλυτότητα, ενέργειες πλέγματος, κινητική κρυστάλλωσης, κλπ. καθορίζουν την ταυτότητα του τελικού προϊόντος. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία βασίζεται στις αρχές της τυχαίας συναρμολόγησης (serendipitous self assembly). Παρόλα αυτά τα τελευταία χρόνια, μέθοδοι στοχευμένης σύνθεσης/τροποποίησης των MOFs έχουν αναπτυχθεί. Ανάμεσα σε αυτές το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει οι μέθοδοι μετασυνθετικής τροποποίησης (Post Synthesis Modification) των MOFs και γι' αυτό θα συζητηθούν αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.

### **1.1.6 Μετασυνθετική τροποποίηση (Post Synthesis Modification, PSM) των MOFs**

Μια στρατηγική για την σύνθεση MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες είναι η χρήση δομικών μονάδων που περιέχουν ελεύθερες λειτουργικές ομάδες όπως για παράδειγμα υποκαταστάτες-μεταλλικά σύμπλοκα (metallo ligands), οι οποίες εισάγονται πριν ή κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των MOFs.<sup>[25, 26]</sup> Μεταλλικά σύμπλοκα ενσωματωμένα σε MOFs έχουν ήδη συντεθεί με την μέθοδο της αυτό-οργάνωσης (self-assembly approach) (Εικόνα 1.1-7). Σε αυτή την περίπτωση οι υποκαταστάτες περιέχουν επιπλέον λειτουργικές

ομάδες, συνήθως με δυνατότητα ένταξης με μεταλλικά ιόντα όπως υδροξυλομάδα, διπυριδίνη ή μεταλλοπορφυρίνη.<sup>[27-32]</sup> Ωστόσο, αυτή η μέθοδος έχει κάποιους περιορισμούς και δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε άλλα συστήματα επειδή είτε οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη επηρεάζουν τον σχηματισμό της επιθυμητής ένωσης είτε οι ιδιότητες του υποκαταστάτη (θερμική σταθερότητα, διαλυτότητα) δεν συμβαδίζουν με τις συνθήκες σύνθεσης. Όσο πιο πολύπλοκες είναι οι λειτουργικές ομάδες που πρόκειται να εισαχθούν σε ένα MOF τόσο πιο δύσκολη είναι αυτή η μέθοδος σύνθεσης λόγω π.χ. της τάσης των ομάδων αυτών να αντιδρούν-συμπλοκοποιούνται με τα μεταλλικά ιόντα ή της αστάθειας τους κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης.<sup>[12]</sup>

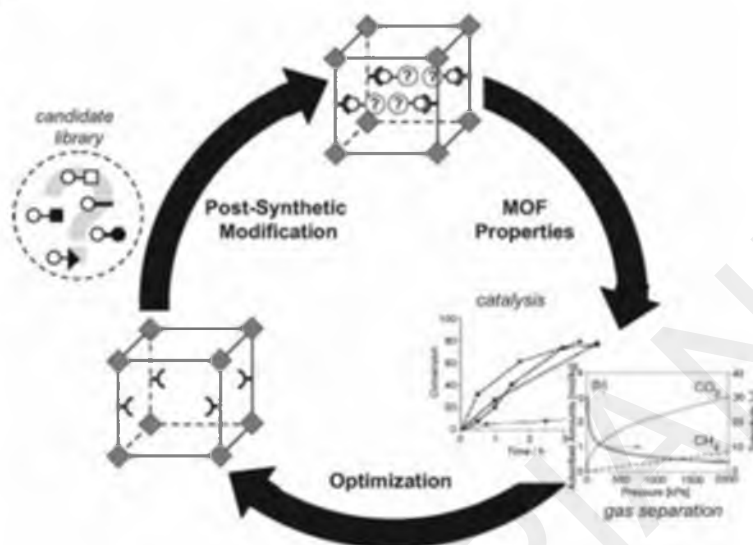


Εικόνα 1.1-7: (α) Αυτό-οργάνωση (Self-Assembly) και (β) μετασυνθετική τροποποίηση.<sup>[12]</sup>

Η μετασυνθετική τροποποίηση είναι μια εναλλακτική μέθοδος σύνθεσης των MOFs και περιλαμβάνει χημική τροποποίηση των ενώσεων μετά την απομόνωσή τους δεδομένου ότι τα MOFs είναι πορώδη και έχουν σταθερή δομή. Με την χρήση της PSM μπορούν να συντεθούν διάφορες ισοδομικές ενώσεις από ένα μόνο MOF χρησιμοποιώντας το σαν υπόστρωμα σε αντιδράσεις με διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες. Η εισαγωγή διάφορων λειτουργικών ομάδων στους πόρους των MOFs μπορεί να οδηγήσει σε δραστηκή αλλαγή των ιδιοτήτων τους με ταυτόχρονη διατήρηση της κρυσταλλικότητάς τους (Εικόνα 1.1-8).

Η PSM είναι μία εξαιρετική τεχνική για παρασκευή διαφόρων δομικώς αναλόγων πλεγμάτων τα οποία όμως περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Η χρήση αυτής της μεθόδου μπορεί να οδηγήσει στην απομόνωση ανάλογων MOFs που περιέχουν ένα

ευρύ φάσμα λειτουργικών ομάδων, και τελικά στην ελεγχόμενη τροποποίηση των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των MOFs προς την επιθυμητή κατεύθυνση.

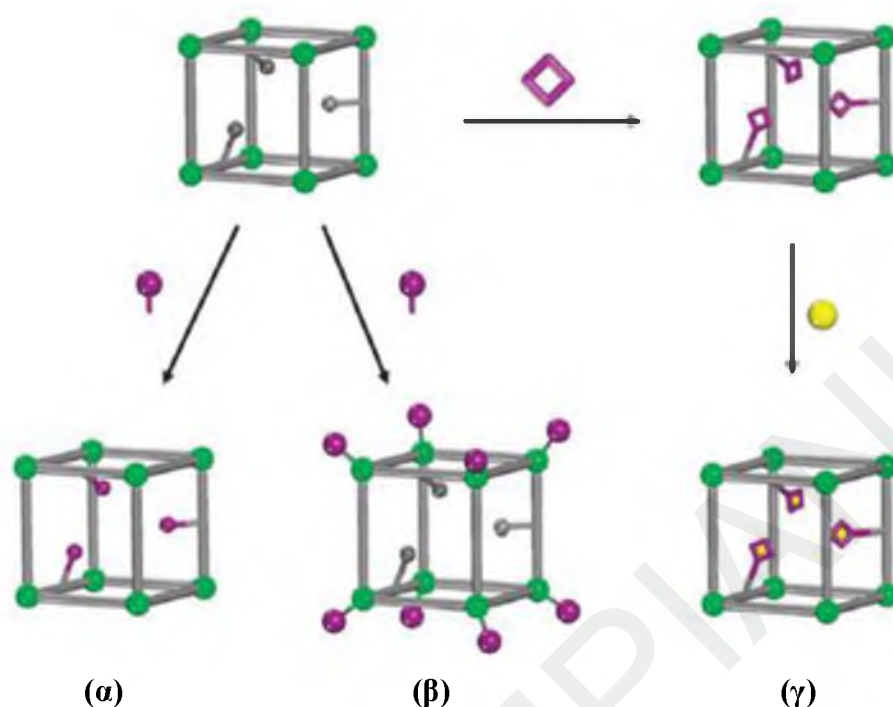


*Εικόνα 1.1-8: Αναπαράσταση της στρατηγικής στοχευμένης τροποποίησης της δομής των MOFs με τη μέθοδο PSM για να επιτευχθεί βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.<sup>[12]</sup>*

Η σημαντικότερη δυσκολία που αντιμετωπίζεται στα πλαίσια της μεθόδου PSM σχετίζεται με την πιθανότητα παραμόρφωσης της δομής της αρχικής ένωσης κατά την διάρκεια της μετασυνθετικής διεργασίας. Έχουν αναφερθεί αρκετές μέθοδοι εισαγωγής λειτουργικών ομάδων, οι οποίες συνδυάζουν και τη διατήρηση της αρχικής δομής των MOFs. Αυτοί οι μετασχηματισμοί είναι πιθανό να περιλαμβάνουν τόσο δεσμούς ένταξης ή ομοιοπολικούς δεσμούς (οπότε οι διάφορες λειτουργικές ομάδες ενώνονται με τα μεταλλοϊόντα ή τις οργανικές ομάδες των MOFs) όσο και μη ομοιοπολικούς δεσμούς (για παράδειγμα οργανικά ή ανόργανα μόρια εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των MOFs και συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου).<sup>[33]</sup>

Οι κύριες στρατηγικές της PSM για σύνθεση MOFs με λειτουργικές ομάδες περιλαμβάνουν τις τροποποιήσεις σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification) και τις τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification)<sup>[34]</sup> (Εικόνα 1.1-9).





**Εικόνα 1.1-9:** 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.<sup>[34]</sup>

Τέτοιοι μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί είναι προτιμότερο να πραγματοποιούνται από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο, SCSC, προκειμένου να αποκτηθούν λεπτομερείς δομικές πληροφορίες για τις τροποποιημένες ενώσεις, μέσω του πλήρους χαρακτηρισμού τους με κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι μετασχηματισμοί SCSC, συνήθως, παρατηρούνται στα MOFs με καλά καθορισμένες πορώδεις δομές και ευελιξία πλέγματος (επίσης ονομάζονται μαλακοί πορώδεις κρύσταλλοι).<sup>[35]</sup> Αυτοί οι μετασχηματισμοί περιλαμβάνουν κυρίως τρεις διαφορετικούς τρόπους δομικών τροποποιήσεων: (α) εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών» στους/από τους πόρους<sup>[36-42]</sup> (β) τροποποιήσεις των οργανικών υποκαταστατών<sup>[43-46]</sup> και (γ) αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλικών ιόντων.<sup>[34,36, 46,47]</sup>

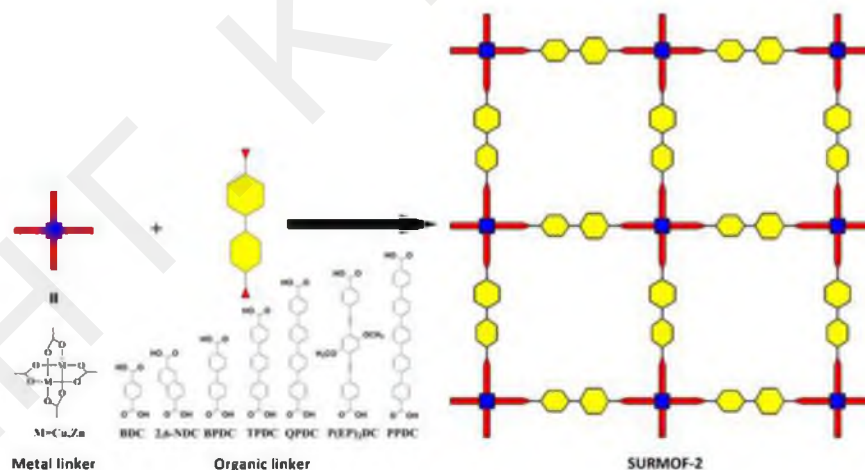
Τέτοιες PSM είναι ιδιαίτερα σημαντικές, δεδομένου ότι μπορούν να οδηγήσουν σε MOFs με μόρια «επισκέπτες» και πολλαπλές λειτουργίες (από την εισαγωγή των κατάλληλων μορίων «επισκεπτών» με SCSC τύπου (α)), ή MOFs με βελτιωμένες ιδιότητες (από τη εισαγωγή των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων τύπου (β) και (γ)).<sup>[31,44,46-48]</sup> Ωστόσο, οι μετασχηματισμοί SCSC των τύπων (β) και (γ) είναι πιο σπάνιοι, διότι

περιλαμβάνουν τη διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών ή των δεσμών ένταξης και τον σχηματισμό νέων γεγονός που συνήθως οδηγεί στην καταστροφή της κρυσταλλικότητας και της μακράς εμβέλειας δομικής τάξης των αρχικών ενώσεων. Αν και είναι γενικά δύσκολο να γίνει στοχευμένα η σύνθεση MOFs με ικανότητα για μετασχηματισμούς SCSC, μια στρατηγική που μπορεί να βοηθήσει στην απομόνωση MOFs με τέτοιες ιδιότητες περιλαμβάνει τη χρήση ημι-εύκαμπτων πολυτοπικών υποκαταστατών.<sup>[35]</sup>

### 1.1.7 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs

Τα MOFs 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, τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units) των πολυδιάστατων πολυμερικών πλεγμάτων.

Στις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units), τα μεταλλικά ιόντα και οι οργανικοί υποκαταστάτες ενώνονται μεταξύ τους στο χώρο μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και σχηματίζουν τα δισ- και τρισδιάστατα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Εικόνα 1.1-10).



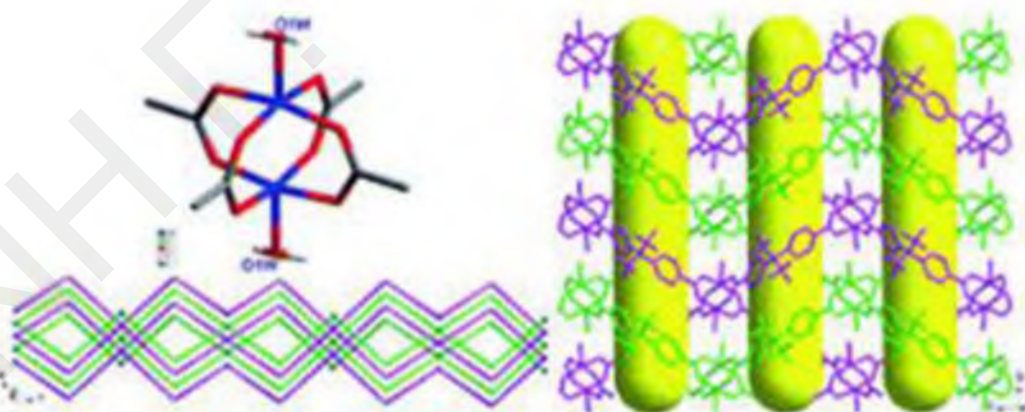
**Εικόνα 1.1-10:** Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες (SURMOF = Surface anchored MOF).<sup>[49]</sup>

Με την κατάλληλη επιλογή του μεταλλικού ιόντος και του οργανικού υποκαταστάτη μπορούμε να συνθέσουμε MOFs με καθορισμένες διαστάσεις και μέγεθος πόρου. 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. Επίσης, ο οργανικός υποκαταστάτης καθορίζει τα χαρακτηριστικά του υλικού, όπως το μέγεθος των πόρων.<sup>[50]</sup>

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες, όπως είναι τα πολυκαρβοξυλικά οξέα επιτρέπουν το σχηματισμό συμπαγών δομών λόγω της ικανότητάς τους να συσσωματώνουν τα μεταλλικά ιόντα οδηγώντας έτσι σε πολυμεταλλικές πλειάδες. Αυτές οι πλειάδες ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες και συνδέονται μέσω πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών σχηματίζοντας εκτεταμένα πορώδη δίκτυα. Τα SBUs είναι αρκετά συμπαγή επειδή τα μεταλλικά ιόντα είναι «παγιδευμένα» στις θέσεις τους από τους 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.<sup>[10]</sup>

Προφανώς η ένταξη των πολυτοπικών υποκαταστατών με μεταλλοϊόντα, είναι δυνατό να οδηγήσει σε πολλά διαφορετικά SBUs. Για παράδειγμα, ένταξη τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων με δύο μεταλλοϊόντα οδηγεί σε SBU με δομή «έλικας-πλοίου» η οποία πολυμερίζεται και οδηγεί σε πολυμερή ένταξης διαφόρων διαστάσεων (Εικόνα 1.1-11).

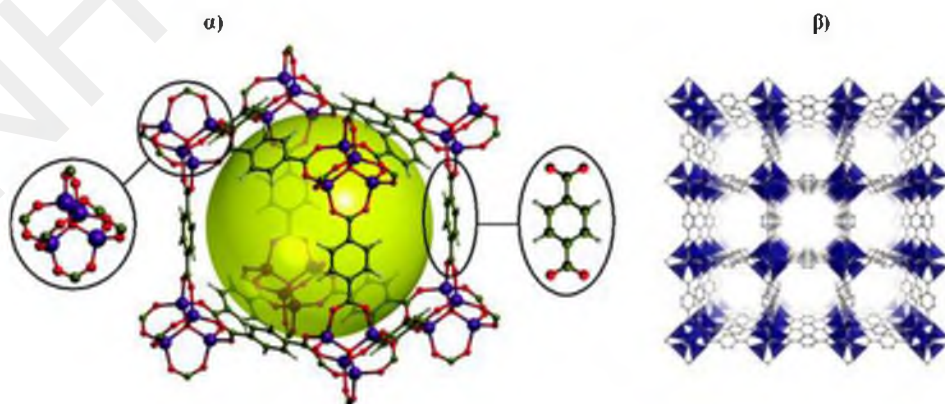


*Εικόνα 1.1-11: Αναπαράσταση μίας SBU με δομή «έλικας-πλοίου» και ενός παραδείγματος πολυμερικού δικτύου (το συγκεκριμένο είναι μονοδιάστατο) που βασίζεται σε αυτή τη μονάδα.<sup>[51]</sup>*

Με βάση τα πιο πάνω, είναι ξεκάθαρο ότι για τη σύνθεση πορώδων MOFs πρέπει να γίνει σωστή επιλογή των συνδετικών ομάδων, δηλαδή των πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών. Χαρακτηριστικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι

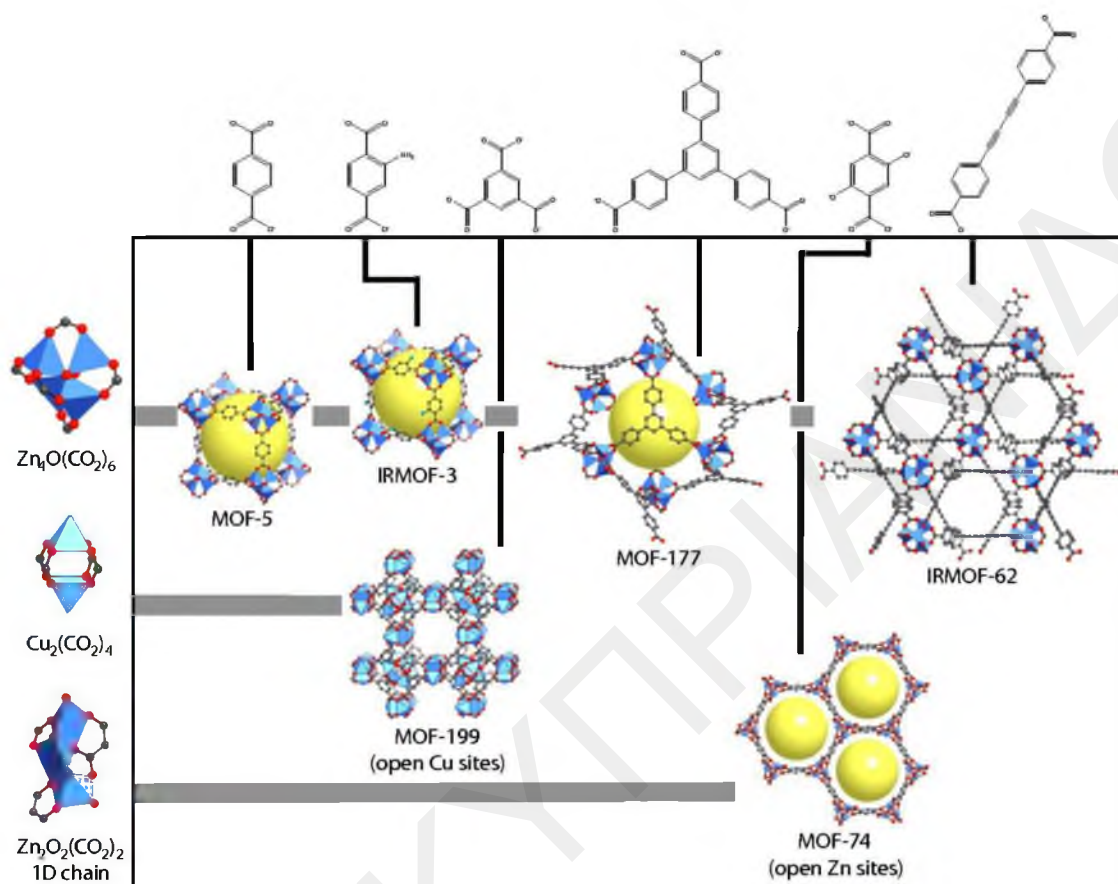
χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs είναι άκαμπτα καρβοξυλικά οξέα, όπως το 1,3,5-φαινυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ (ή τριμεσικό οξύ) και το 1,4-φαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ (ή τερεφθαλικό οξύ), τα οποία βρέθηκε ότι σταθεροποιούν τρισδιάστατες πορώδεις και ουδέτερες δομές. Αυτές οι δομές έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους και μετά την απομάκρυνση των διαλυτών πλέγματος. Το γεγονός ότι οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να οδηγούν σε σταθερές τρισδιάστατες δομές οφείλεται στις καρβοξυλικές ομάδες που περιέχουν, οι οποίες μπορούν να δράσουν τόσο ως γεφυρωτικοί όσο και ως χηλικοί υποκαταστάτες και να οδηγήσουν τόσο στη δημιουργία άκαμπτων και με καθορισμένη γεωμετρία δευτεροταγών δομικών μονάδων, όσο και στη γεφύρωσή τους και στο σχηματισμό τρισδιάστατων πολυμερών ένταξης. Επίσης, με το αρνητικό φορτίο που έχουν οι καρβοξυλομάδες όταν αποπρωτονιώνονται έχουν την ικανότητα να ισοσταθμίζουν το θετικό φορτίο των μεταλλοϊόντων οδηγώντας έτσι σε ουδέτερες δομές οι οποίες περιέχουν μόνο μόρια διαλυτών ως επισκέπτες τα οποία με την κατάλληλη κατεργασία είναι δυνατόν να απομακρυνθούν κι έτσι να απελευθερωθούν οι πόροι των ενώσεων. Τέτοια υλικά είναι καλοί υποψήφιοι για χρήση σε διάφορες πρακτικές εφαρμογές.

Μία από τις πιο γνωστές δομές στη βιβλιογραφία των υλικών αυτών είναι το **MOF-5**, το οποίο έχει συντεθεί το 1999 από την ομάδα του καθηγητή O. Yaghi<sup>[52]</sup> (Εικόνα 1.1-12). Το **MOF-5** αποτελεί την πρώτη δομή που έχει μελετηθεί εκτεταμένα όσο αφορά τις ιδιότητές της, και αποτέλεσε τη βάση για την παρασκευή και άλλων MOFs με στόχο την τροποποίηση των ιδιοτήτων ρόφησης του συγκεκριμένου υλικού. Τα MOFs αυτά έχουν παρόμοια δομή με το **MOF-5** αλλά αποτελούνται από δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.



*Εικόνα 1.1-12: (α) Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες  $Zn_4O(BDC)_3$  και δεξιά ο υποκαταστάτης BDC (β) Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5.<sup>[53]</sup>*

Στην Εικόνα 1.1-13 φαίνονται παραδείγματα MOFs που έχουν συντεθεί με τη χρήση διάφορων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.



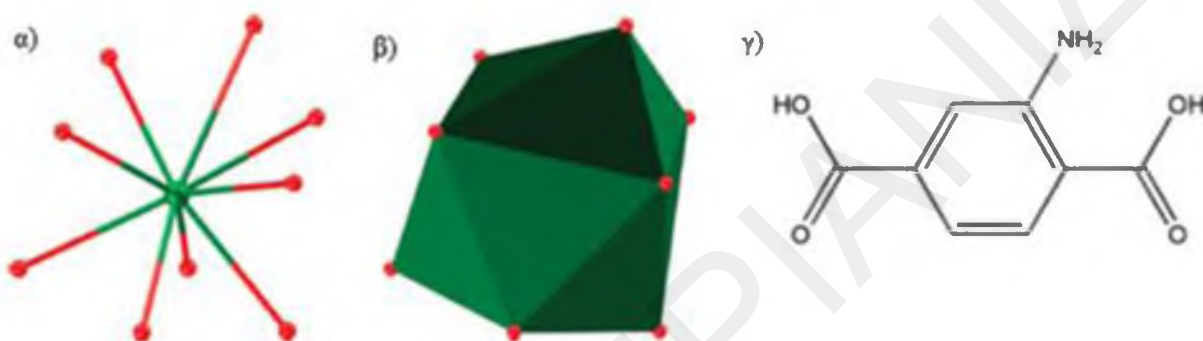
**Εικόνα 1.1-13:** Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων **MOF-5**, **IRMOF-3**, **MOF-177**, **IRMOF-62**, **MOF-199** και **MOF-74**. Η δομική μονάδα  $Zn_4O(CO_2)_6$  που ενώνεται με τα: τερεφθαλικό οξύ (**MOF-5**), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (**IRMOF-3**), βενζολο-1,3-5-τρισ(4-βενζοϊκό οξύ) (**MOF-177**) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ) (**IRMOF-62**). Η δομική μονάδα  $Cu_2(CO_2)_4$  που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (**MOF-199**) και το 1D πολυμερές  $Zn_2O_2(CO_2)_2$  που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (**MOF-74**).<sup>[54]</sup>

### 1.1.8 Παραδείγματα LnMOFs με πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα παρουσιαστούν κάποια παραδείγματα LnMOFs με πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω τα LnMOFs αποτελούν εξαιρετικούς υποψήφιους για την ανάπτυξη πολυλειτουργικών υλικών, δεδομένου ότι δύνανται να συνδυάσουν πολλές ιδιότητες όπως είναι οι μαγνητικές ιδιότητες, η ποροσιμότητα, η φωταύγεια και οι καταλυτικές ιδιότητες.

1.1.8.1  $\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n (Ln=N-BDC)$ 

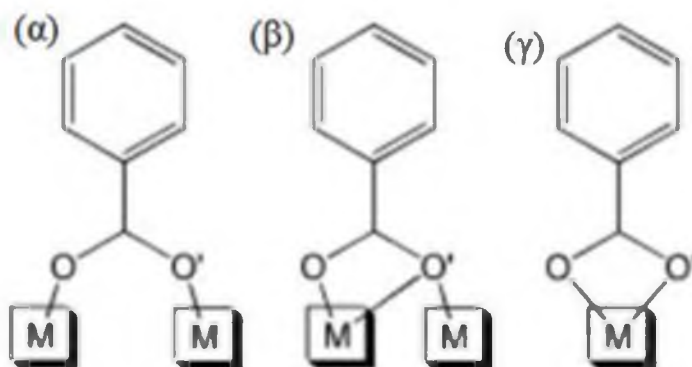
Για τη σύνθεση της ένωσης **LnN-BDC** ( $Ln = Pr, Eu, Gd, Tb, Dy$ ), χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης  $NH_2$ -BDC (2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ) (Εικόνα 1.1-14γ) που έχει τις καρβοξυλομάδες για ένταξη με το λανθανίδιο, αλλά και μια αμινομάδα που προορίζεται να καταλαμβάνει χώρο στο κρυσταλλικό πλέγμα του MOF.<sup>[55]</sup> Η ένωση  $\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n$ , παρασκευάστηκε από την αντίδραση  $Ln(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  με τον υποκαταστάτη σε διαλύτη DMF υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες.



*Εικόνα 1.1-14: Αναπαράσταση της (α) σφαιρας ένταξης του λανθανιδικού ιόντος, (β) γεωμετρίας τριεπιστεγασμένης τριγωνικής πυραμίδαςτων ιόντων  $Ln^{3+}$  και (γ) του υποκαταστάτη  $NH_2$ -BDC της ένωσης  $\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n (Ln = Pr, Eu, Gd, Tb, Dy)$ .<sup>[55]</sup>*

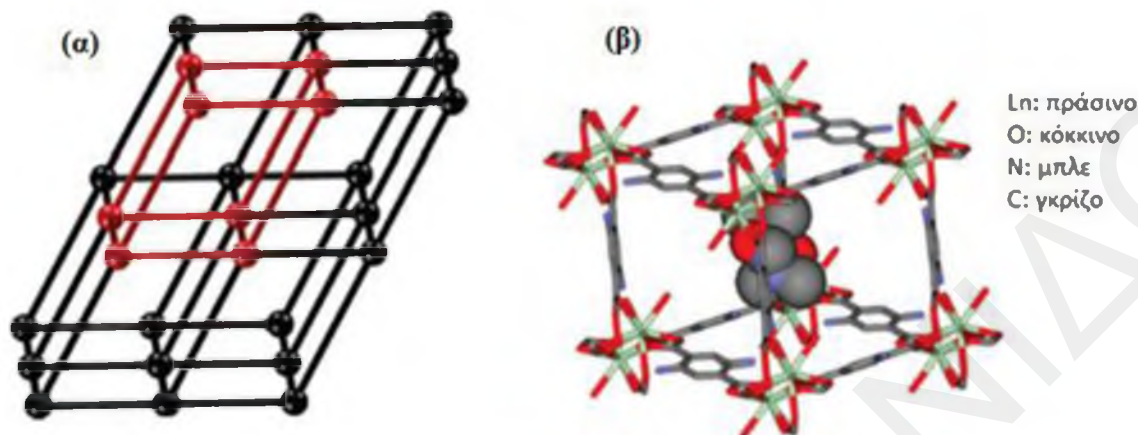
Κάθε ιόν περιβάλλεται από εννιά οξυγόνα τα οποία προέρχονται από δύο χηλικούς και τρεις γεφυρωτικούς N-BDC υποκαταστάτες, καθώς και από δύο μόρια DMF.

Τα ιόντα  $Ln^{3+}$  σχηματίζουν τριεπιστεγασμένη τριγωνική πυραμίδα η οποία αποτελείται από 14 έδρες. Κάθε πλευρά που έχει δύο λανθανιδικά ιόντα δημιουργείται από τέσσερις γεφυρωτικές καρβοξυλικές ομάδες από τέσσερις υποκαταστάτες που εμφανίζουν δύο τρόπους γεφύρωσης ( $\mu$ -O, $O'$ καρβοξυλάτο και  $\mu$ -O, $O$ , $O'$ καρβοξυλάτο) (Σχήμα 1.1-2).



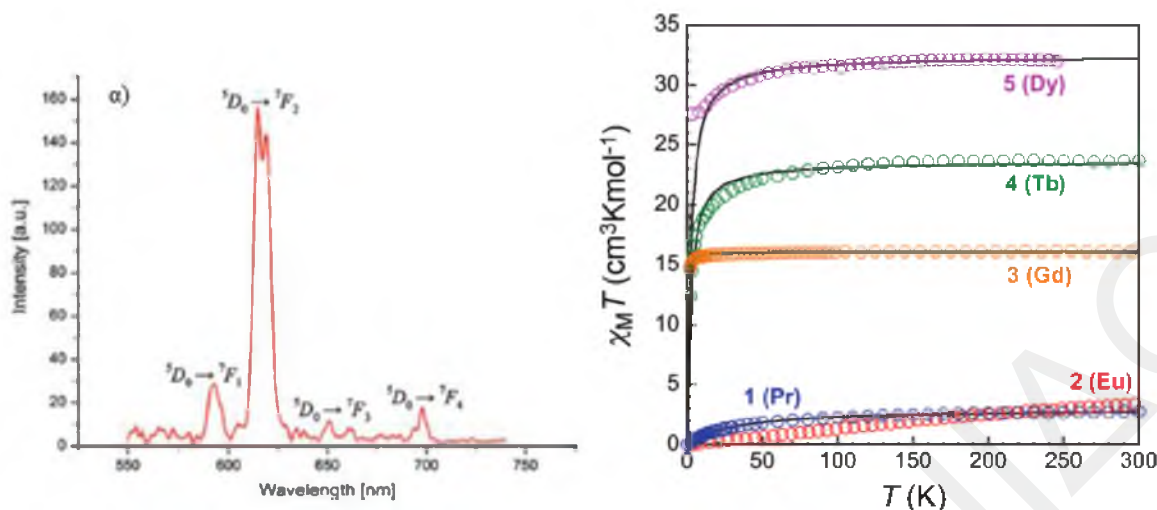
*Σχήμα 1.1-2: Τρόποι ένταξης των μεταλλοϊόντων με τον υποκαταστάτη στην ένωση  $\{[Ln_2(N-BDC)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF\}_n$ .<sup>[55]</sup>*

Η ένωση, πολυμερίζεται μέσω των υποκαταστατών, οδηγώντας σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα, ενώ μέσα στους πόρους της ένωσης εντοπίζονται μόρια DMF (Εικόνα 1.1-15).



*Εικόνα 1.1-15: Αναπαραστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος της ένωσης LnN-BDC (α) Με κόκκινο χρώμα τονίζεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα στο πλέγμα. (β) τα μόρια του DMF που καταλαμβάνουν τους πόρους της ένωσης.<sup>[55]</sup>*

Μελετήθηκαν οι ιδιότητες φωταύγειας του αναλόγου με  $\text{Eu}^{3+}$  (**EuN-BDC**). Όταν διεγείρεται το μόριο με ακτινοβολία UV, εκπέμπεται κόκκινο φως. Το φάσμα απορρόφησης ήταν μεταξύ 550 - 740 nm, μετά από διέγερση σε μήκος κύματος  $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm, και έδειξε τέσσερις κύριες κορυφές που οφείλονται σε  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 0 - 4$ ) μεταπτώσεις και συγκεκριμένα στις  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (593 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (617 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (651 nm) και  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (698 nm) μεταπτώσεις (Εικόνα 1.1-16). Η απουσία της μετάπτωσης  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  οφείλεται στο γεγονός ότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται κυρίως σε ενώσεις με ομάδες συμμετρίας όπως  $\text{C}_{nv}$ ,  $\text{C}_n$  ή  $\text{C}_s$ . Στο φάσμα παρατηρείται μια κυρίαρχη κορυφή που οφείλεται στη μετάπτωση ηλεκτρικού δίπολου  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , η οποία σχάζεται σε δύο κορυφές στα 615 nm και 619 nm. Αυτή η κορυφή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σφαίρα ένταξης του λανθανιδικού ιόντος, δηλαδή το περιβάλλον του, ενώ η χαμηλότερης έντασης κορυφή που παρατηρείται στα 593 nm είναι αποτέλεσμα του μαγνητικού δίπολου που έχει η μετάπτωση  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  και δεν επηρεάζεται από το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Eu}^{3+}$ . Επίσης, κάτι άλλο που παρατηρήθηκε στο φάσμα ήταν ότι ο λόγος των εντάσεων των κορυφών  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  είναι 5.4, τιμή η οποία είναι κατά πολύ ψηλότερη από την τιμή 0.67 που είναι τυπική για ένα κεντροσυμμετρικό  $\text{Eu}^{3+}$ . Έτσι, αυτή η πολύ πιο ψηλή αναλογία, υποδηλώνει ότι το  $\text{Eu}^{3+}$  αποκτά μια μη κεντροσυμμετρική γεωμετρία, όπως άλλωστε δείχνει και η κρυσταλλική δομή της ένωσης (Εικόνα 1.1-14).



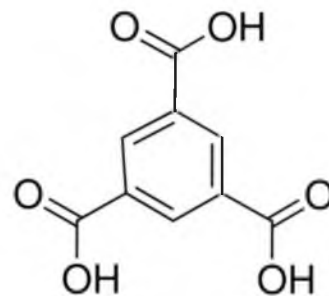
Εικόνα 1.1-16: Αριστερά: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **EuN-BDC**. Δεξιά: Γραφική παράσταση της  $\chi_M T$  συναρτήσεως της  $T$  για την ένωση **LnN-BDC**.<sup>[55]</sup>

Επίσης, μελετήθηκαν και οι μαγνητικές ιδιότητες των αναλόγων της ένωσης **LnN-BDC** ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Pr}$ ) και τα δεδομένα που προέκυψαν αναπαρίστανται στο διάγραμμα της  $\chi_M T$  (όπου  $\chi_M T$  είναι η μοριακή μαγνητική επιδεκτικότητα ανά  $\text{mol Ln}_2$ ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας ( $T$ ) (Εικόνα 1.1-16). Όπως διαπιστώνεται από την Εικόνα 1.1-16 η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις διαρκώς με μείωση της θερμοκρασίας γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη ασθενών αντισηδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων στην ένωση. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή του  $\chi_M T$  πλησιάζει στο μηδέν, ενδεικτικό του γεγονότος ότι η τιμή  $J$  της βασικής κατάστασης του  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^6F_0$ ) είναι 0.

### 1.1.8.2 $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

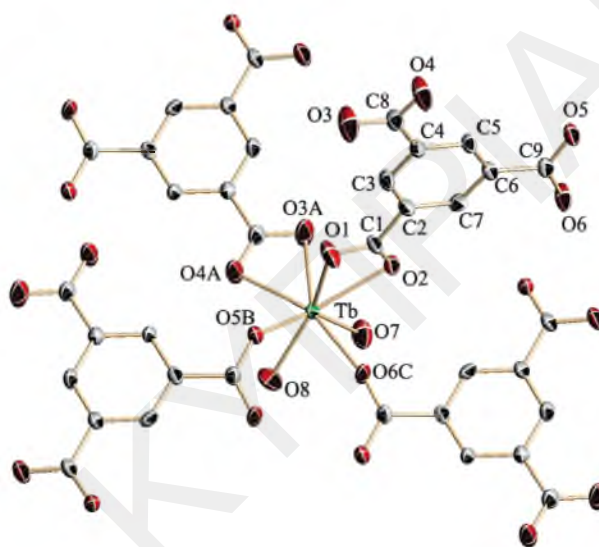
Το πολυμερές  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  προκύπτει από την αντίδραση του  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{BTC}$  (1,3,5-φαινυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ) (Σχήμα 1.1-3) σε μείγμα διαλυτών DMF (10 mL) και αιθανόλη (2 mL).<sup>[56]</sup> Το μείγμα αντίδρασης αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 h και ακολούθως θερμάνθηκε στους 55 °C για 2 μέρες.

Σχήμα 1.1-3: Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{BTC}$ .



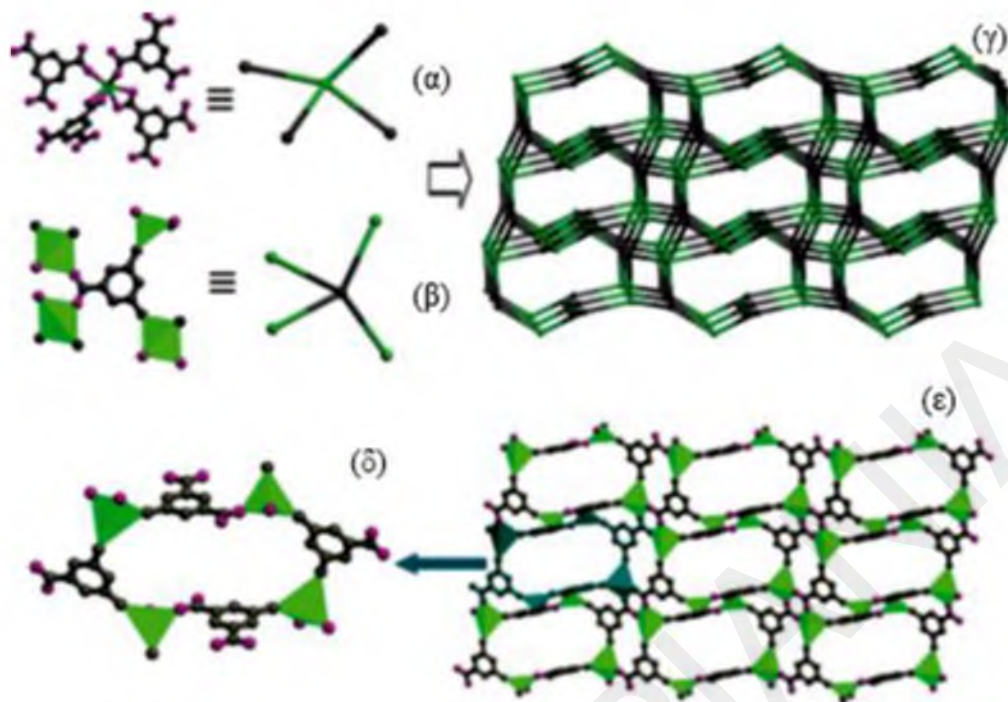


Η επίλυση της δομής φανέρωσε ότι πρόκειται για ένα νέο τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης, το  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ . Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του  $\text{Tb}^{3+}$ , όπου το ιόν του Tb είναι οκταεναταγμένο. Συγκεκριμένα κάθε ιόν  $\text{Tb}^{3+}$  εντάσσεται με 8 άτομα οξυγόνου εκ των οποίων τα 6 προέρχονται από τέσσερις BTC υποκαταστάτες. Οι δύο υποκαταστάτες ενώνονται και από τα δύο O της καρβοξυλικής ομάδας τους, αφού εντάσσονται χηλικά με το ιόν, ενώ οι υπόλοιποι δύο υποκαταστάτες εντάσσονται μέσω ενός ατόμου O. Τέλος, η σφαίρα ένταξης του λανθανιδικού ιόντος συμπληρώνεται μέσω δύο ατόμων O, τα οποία προέρχονται από δύο διαφορετικά μόρια DMF (Εικόνα 1.1-17). Ο πολυμερισμός της ένωσης επιτυγχάνεται μέσω των ατόμων O του υποκαταστάτη.



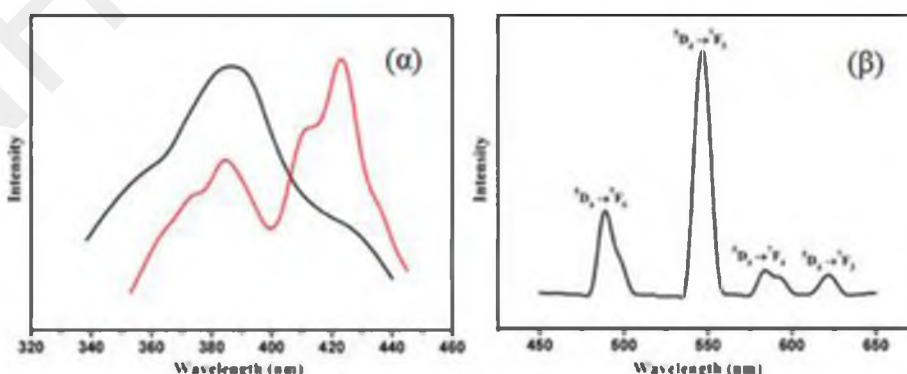
Εικόνα 1.1-17: Η ασύμμετρη μονάδα του Tb στο πολυμερές ένταξης  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .<sup>[56]</sup>

Για να γίνει κατανοητός ο τρόπος που επιτυγχάνεται ο πολυμερισμός της ένωσης, θεωρείται ότι η επαναλαμβανόμενη μονάδα, όπου κάθε λανθανιδικό ιόν ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες, αποτελεί μια ανόργανη τετραεδρική υπομονάδα (T1) (Εικόνα 1.1-18 (α)). Ομοίως, αφού κάθε υποκαταστάτης BTC εντάσσεται με τέσσερα ιόντα  $\text{Tb}^{3+}$  μέσω καρβοξυλομάδων, σχηματίζει επίσης μια οργανική τετραεδρική υπομονάδα (T2) (Εικόνα 1.1-18 (β)). Οι υπομονάδες T1 και T2 συνδέονται μεταξύ τους και προκύπτει ένα τρισδιάστατο πολυμερές (Εικόνα 1.1-18 (γ-ε)).



**Εικόνα 1.1-18:** (α) Η ανόργανη τετραεδρική υπομονάδα T1 ( $Tb^{3+}$ ) η οποία συνδέεται με τέσσερις φαινολικές ομάδες (T2) του υποκαταστάτη BTC, (β) η φαινυλομάδα θεωρείται οργανική τετραεδρική υπομονάδα (T2) και συνδέεται με τέσσερα ιόντα  $Tb^{3+}$  (T1), (γ) η τοπολογία που δίνεται μέσω των τετραεδρικών υπομονάδων (Tb: πράσινο, φαινυλομάδα: γκρι), (δ) ο πόρος της ένωσης και (ε) οι οκταμελείς δακτύλιοι αποτελούμενοι από τέσσερα μεταλλικά κέντρα και τέσσερις φαινυλομάδες συνδεδεμένοι μέσω καρβοξυλομάδων.<sup>[56]</sup>

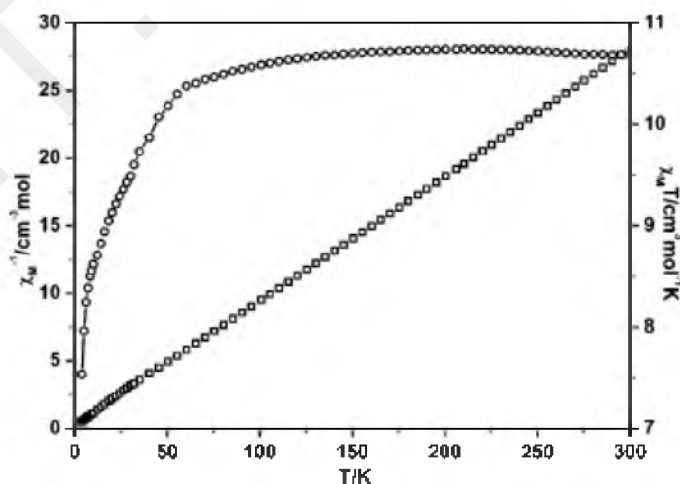
Μελετήθηκαν οι ιδιότητες φωταύγειας του νέου πολυμερούς σε στερεή κατάσταση. Τα φάσματα εκπομπής του νέου πολυμερούς και του ελεύθερου υποκαταστάτη  $H_3BTC$  σε θερμοκρασία δωματίου δίδονται στην Εικόνα 1.1-19 (α).



**Εικόνα 1.1-19:** (α) Φάσμα εκπομπής της ένωσης  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$  (κόκκινο) και του ελεύθερου υποκαταστάτη  $H_3BTC$  (μαύρο) ( $\lambda_{ex} = 235 \text{ nm}$ ), (β) φάσμα εκπομπής της ένωσης  $\{[Tb(BTC)(DMF)_2] \cdot H_2O\}_n$  ( $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$ ).<sup>[56]</sup>

Όπως μπορεί να διαφανεί, υπάρχουν δύο περιοχές όπου λαμβάνει χώρα εκπομπή ακτινοβολίας για την ένωση  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ . Μία στα 350 - 450 nm όπου  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  nm (Εικόνα 1.1-19 (α)) και μία στα 450 - 650 nm όπου  $\lambda_{\text{ex}} = 254$  nm (Εικόνα 1.1-19 (β)). Οι εκπομπές που κυμαίνονται μεταξύ 450 - 650 nm αποδίδονται στις τυπικές κορυφές των ιόντων  $\text{Tb}^{3+}$ , οι οποίες οφείλονται σε  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) μεταπτώσεις αντίστοιχα. Συγκρίνοντας το φάσμα του ελεύθερου υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{BTC}$  με αυτό της ένωσης  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , παρατηρείται ότι εμφανίζονται δύο κορυφές ελαφρώς μετατοπισμένες και μία κύρια κορυφή, χωρίς καμία μετατόπιση στην περιοχή των 350 - 450 nm. Οι κορυφές στα 380 - 450 nm οι οποίες είναι μετατοπισμένες, σχετίζονται πιθανώς με την εκπομπή φθορισμού του υποκαταστάτη στην ένωση. Η κύρια κορυφή στο φάσμα εκπομπής της ένωσης και του ελεύθερου υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{BTC}$  στα 387 nm μπορεί να αποδοθεί σε  $\pi^*$ -η μεταπτώσεις στην περιοχή μεταξύ 350 - 450 nm (με διέγερση στα 235 nm).

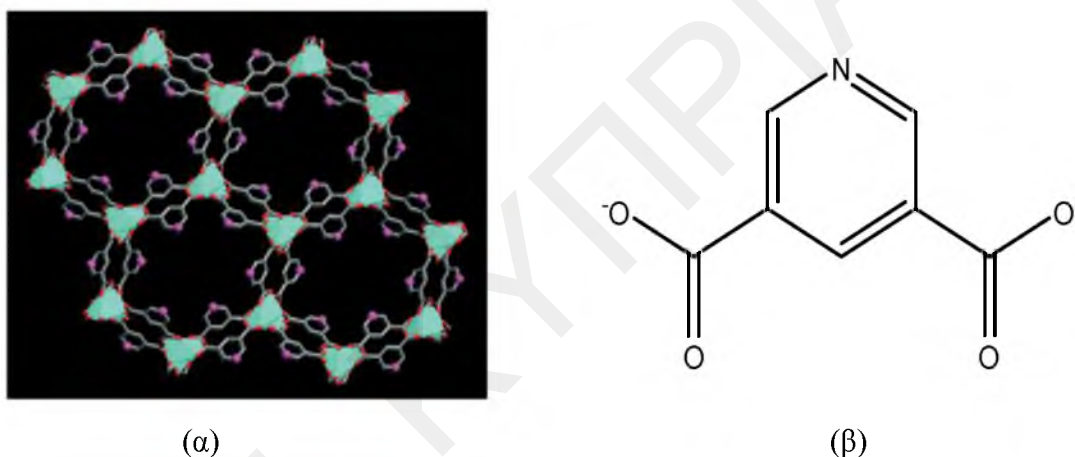
Για τη συγκεκριμένη ένωση μελετήθηκαν επίσης και οι μαγνητικές της ιδιότητες. Η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$ , όπως φαίνεται από το διάγραμμα  $\chi_M T$  ως προς τη θερμοκρασία (Εικόνα.1.1-20) είναι  $10.70 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  και μειώνεται διαρκώς με μείωση της θερμοκρασίας. Η τιμή του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου είναι ελαφρώς μικρότερη από την αναμενόμενη τιμή για ένα ελεύθερο ιόν  $\text{Tb}^{3+}$  στην  $^7\text{F}_6$  κατάσταση που είναι  $11,82 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ . Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι στην ένωση αυτή κυριαρχούν αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις.



Εικόνα 1.1-20: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του  $\chi_M^{-1}$  (ανοιχτά τετράγωνα) και του  $\chi_M T$  (ανοιχτοί κύκλοι) ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση  $\{[\text{Tb}(\text{BTC})(\text{DMF})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .<sup>[56]</sup>

### 1.1.8.3 Χρήση της ένωσης $\{[Eu(pdc)_{1.5}(DMF)] \cdot (DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}\}_n$ για την ανίχνευση μεταλλικών ιόντων

Μία πρακτική εφαρμογή στην οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένα MOFs είναι η ανίχνευση μεταλλοϊόντων. Για παράδειγμα η ένωση  $\{[Eu(pdc)_{1.5}(DMF)] \cdot (DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}\}_n$  (Εικόνα 1.1-21 (α)) μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανίχνευση μεταλλοϊόντων καθώς έχει ελεύθερα πυριδινικά άζωτα τα οποία μπορούν να ενταχθούν σε μεταλλοϊόντα. Το αποτέλεσμα της ένταξης μεταλλοϊόντων στο N του υποκαταστάτη θα είναι η αισθητή διαφοροποίηση του φάσματος εκπομπής της ένωσης γεγονός που θα υποδηλώσει την ύπαρξη ελεύθερων μεταλλοϊόντων. Η ένωση αυτή παρασκευάστηκε από την αντίδραση του  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  με τον υποκαταστάτη  $H_2pdc$  (πυριδίνο-3,5-δικαρβοξυλικό οξύ) (Εικόνα 1.1-21 (β)) σε DMF.<sup>[57]</sup>

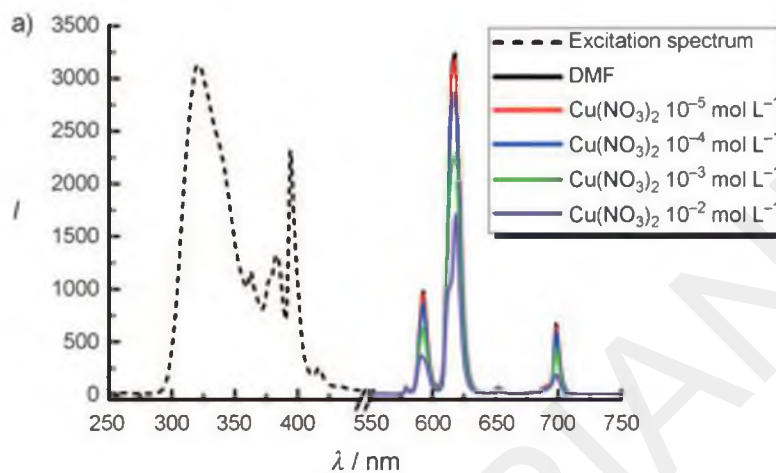


Εικόνα 1.1-21: (α) Η κρυσταλλική δομή της ένωσης  $\{[Eu(pdc)_{1.5}(DMF)] \cdot (DMF)_{0.5}(H_2O)_{0.5}\}_n$ , (β) ο υποκαταστάτης  $H_2pdc$ .<sup>[57]</sup>

Με θερμική διεργασία γύρω στους 220 °C απομακρύνθηκαν οι διαλύτες πλέγματος καθώς και αυτοί που είναι ενταγμένοι, σχηματίζοντας το  $[Eu(pdc)_{1.5}]_n$  κι έτσι έγινε η ενεργοποίηση της ένωσης «ανιχνευτή μεταλλοϊόντων». Στη συνέχεια, η ένωση αυτή τοποθετήθηκε σε διαλύματα που περιέχουν διάφορες συγκεντρώσεις  $M(NO_3)_x$  ( $M = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , ή  $Cd^{2+}$ ). Παρατηρήθηκε ότι η φωταύγεια μεταβάλλεται κυρίως για το  $Cu^{2+}$ , για το λόγο αυτό στη συνέχεια θα περιγραφεί αναλυτικά το φάσμα φωταύγειας του συγκεκριμένου μορίου.

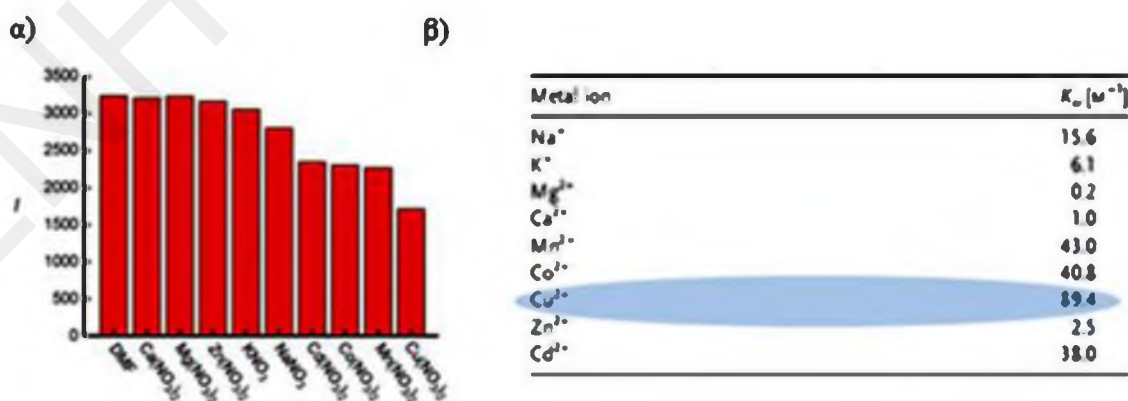
Όπως φαίνεται και παρακάτω στην Εικόνα 1.1-22 οι κορυφές διέγερσης στα 321 nm, οφείλονται στην απορρόφηση των  $pdc^{2-}$  υποκαταστατών, ενώ αυτές μεταξύ 350 nm και 420 nm, οφείλονται στην απορρόφηση του  $Eu^{3+}$ . Αυτό το φάσμα εκπομπής (διέγερση στα 321 nm), δείχνει μεγάλη ένταση φωταύγειας που οφείλονται στις f-f μεταπτώσεις,

δείχνοντας έτσι και τη μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο λανθανιδικό ιόν. Χαρακτηριστικές ταινίες του φάσματος εκπομπής του  $\text{Eu}^{3+}$  φαίνονται και στα 590 nm, 616 nm και 698 nm που αντιστοιχούν σε  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  μεταπτώσεις αντίστοιχα.



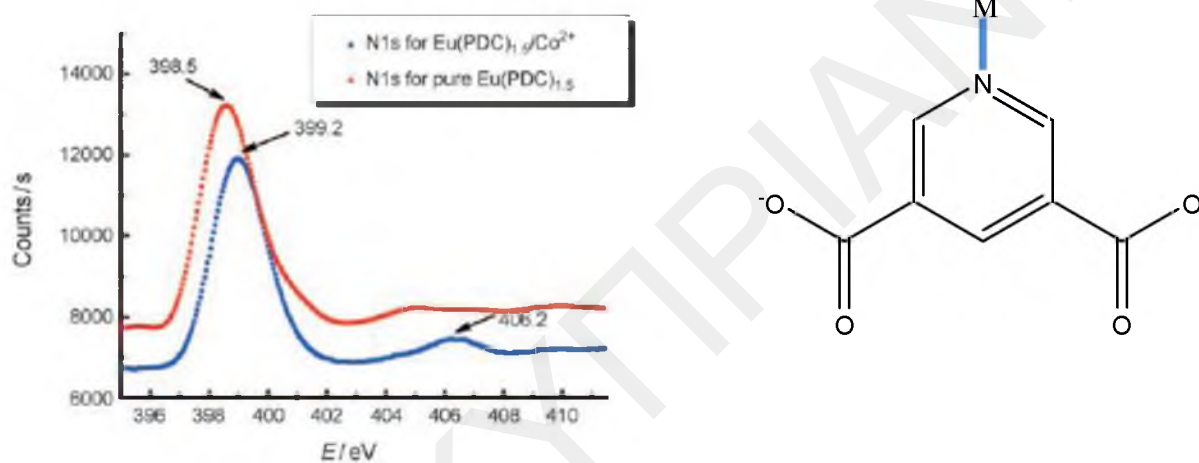
Εικόνα 1.1-22: Το φάσμα φωταύγειας της ένωσης  $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}]_n$  πριν και μετά από την κατεργασία του με διαλύματα  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , διάφορων συγκεντρώσεων.<sup>[57]</sup>

Με την ένταξη κάποιων ιόντων, παρατηρείται μείωση στην ένταση της φωταύγειας. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απόσβεση με τη χρήση του  $\text{Cu}^{2+}$  (Εικόνα 1.1-23). Η ένταση της φωταύγειας με την ένταξη του χαλκού στην ένωση  $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}]$  (guest-free) +  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (DMF) είναι η μισή από ότι είναι στην αρχική ένωση. Έτσι μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι η ένταξη του χαλκού οδηγεί σε μείωση της φωταύγειας. Περαιτέρω μελέτες, έδειξαν ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του Cu, ο χρόνος διάρκειας της φωταύγειας μειώνεται αισθητά.



Εικόνα 1.1-23: (α) Σύγκριση της έντασης της φωταύγειας σε διαφορετικά μεταλλοϊόντα. (β) συντελεστές απόσβεσης της φωταύγειας για διαφορετικά μεταλλοϊόντα.<sup>[57]</sup>

Για να διαπιστωθεί ποιός μηχανισμός λαμβάνει χώρα σε αυτή την παρατηρούμενη απόσβεση της φωταύγειας από τα μεταλλικά κατίοντα, έγιναν μελέτες N1s φωτοηλεκτρονικής φασματομετρίας με ακτίνες X (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS). Έτσι μελετήθηκαν τα συστήματα  $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}] + \text{M}(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})$  και  $[\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}]$ . Η κορυφή N1s, του ελεύθερου ατόμου του αζώτου της πυριδίνης μετατοπίζεται από τα 398.5 eV στα 399.2 eV μετά και την προσθήκη του μετάλλου, υποδεικνύοντας ότι σχηματίζεται δεσμός μεταξύ του αζώτου της πυριδίνης και του μετάλλου. Μια κορυφή που παρουσιάζεται στα 406.2 eV είναι αποτέλεσμα των ιόντων  $\text{NO}_3^-$  (Εικόνα 1.1-24).



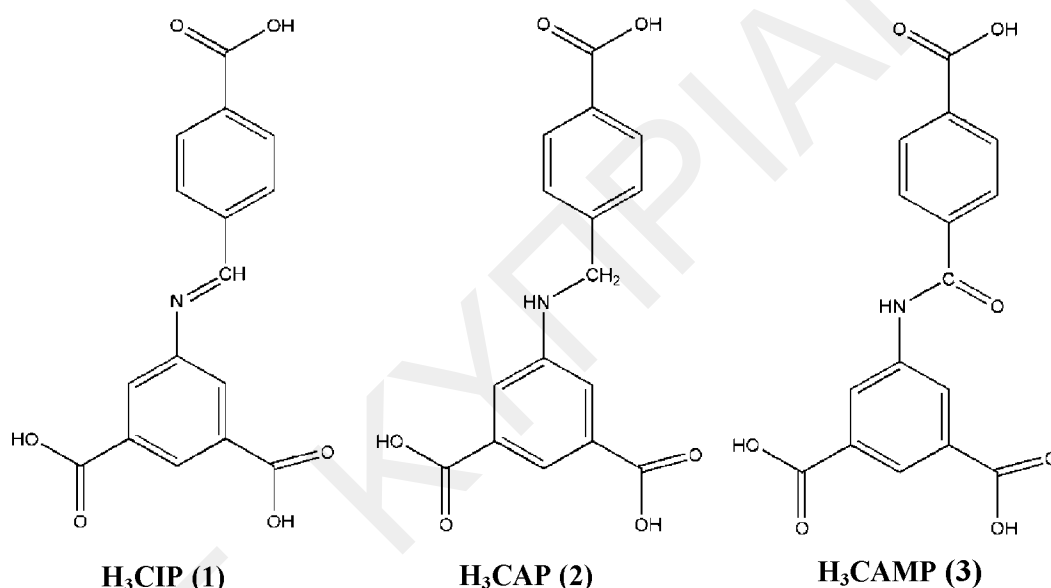
Εικόνα 1.1-24: Φάσμα XPS του N του pdc στο  $\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}$  (κόκκινη γραμμή) και  $\text{Eu}(\text{pdc})_{1.5}/\text{Co}^{2+}$  (μπλε γραμμή).<sup>[57]</sup>

Η ένταξη των μεταλλοϊόντων με το N του  $\text{pdc}^{2-}$  μειώνει την απόδοση του φαινομένου πομπού-δέκτη του υποκαταστάτη με αποτέλεσμα να μην μεταφέρεται αρκετή ενέργεια στο ιόν  $\text{Eu}^{3+}$  και αυτό οδηγεί στη μείωση της έντασης της φωταύγειας.

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

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά για τη σύνθεση νέων MOFs στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης είναι η βάση Schiff 5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ,  $\text{H}_3\text{CIP}$  και το ανηγμένο ανάλογο αυτού του υποκαταστάτη, 5-(4-καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ,  $\text{H}_3\text{CAP}$ .

Βιβλιογραφική μελέτη έδειξε ότι δεν υπάρχουν άλλες ενώσεις στη βιβλιογραφία με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ , ενώ υπάρχουν επτά γνωστές ενώσεις με τον  $\text{H}_3\text{CAP}$  και συγκεκριμένα οι  $\{[\text{Cd}(\text{HCAP})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (1),  $\{[\text{Zn}_2(\text{CAP})(\text{HCOO})(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (2),  $\{[\text{Zn}_2(\text{CAP})(\mu_3\text{-OH})(2,2'\text{-bpy})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3),  $[\text{Cd}(\text{HCAP})(\text{pybim})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (4),  $[\text{Cd}_2(\text{CAP})(\text{HCOO})(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (5),  $[\text{Zn}(\text{HCAP})(\text{bbi})]$  (6),  $[\text{Cd}(\text{HCAP})(\text{bbi})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (7). Ακολουθεί συζήτηση για τις ενώσεις που έχουν συντεθεί με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$ . Επίσης, θα γίνει αναφορά και σε ενώσεις ένταξης με τον υποκαταστάτη 5-(4-καρβοξυβενζοϋλαμινο)ισοφθαλικό οξύ ( $\text{H}_3\text{CAMP}$ ) ο οποίος είναι παρόμοιος με τους υποκαταστάτες  $\text{H}_3\text{CIP}$  και  $\text{H}_3\text{CAP}$  (είναι το αμιδικό ανάλογό τους) (Σχήμα 1.1-4).

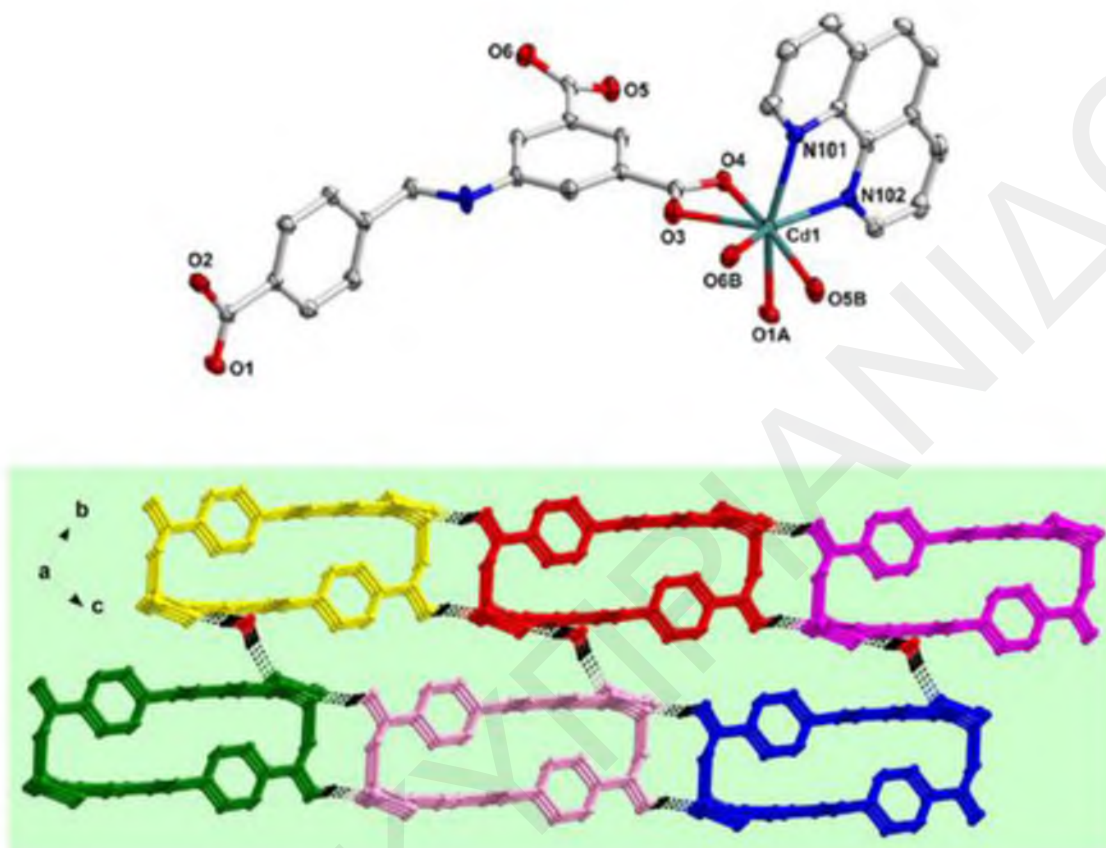


Σχήμα 1.1-4: Οι υποκαταστάτες  $\text{H}_3\text{CIP}$ ,  $\text{H}_3\text{CAP}$  και  $\text{H}_3\text{CAMP}$ .

### 1.1.9.1 Ενώσεις Ένταξης με τον υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{CAP}$

Η πρώτη ένωση που θα συζητηθεί σε αυτή την παράγραφο είναι η  $\{[\text{Cd}(\text{HCAP})(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (1) η οποία προέκυψε από την αντίδραση του  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  και την 1,10-φαινανθρολίνη (phen) σε μείγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[58]</sup> Η ασύμμετρη μονάδα αποτελείται από ένα ιόν  $\text{Cd}(\text{II})$ , ένα υποκαταστατάτη  $\text{HCAP}^{2-}$ , ένα μόριο 1,10-φαινανθρολίνης και 2 πλεγματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ . Κάθε ιόν  $\text{Cd}(\text{II})$  είναι επταενταγμένο υιοθετώντας μία παραμορφωμένη πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία. Η σφαίρα ένταξης του ιόντος αποτελείται από 2 άτομα N τα οποία προέρχονται από το μόριο της

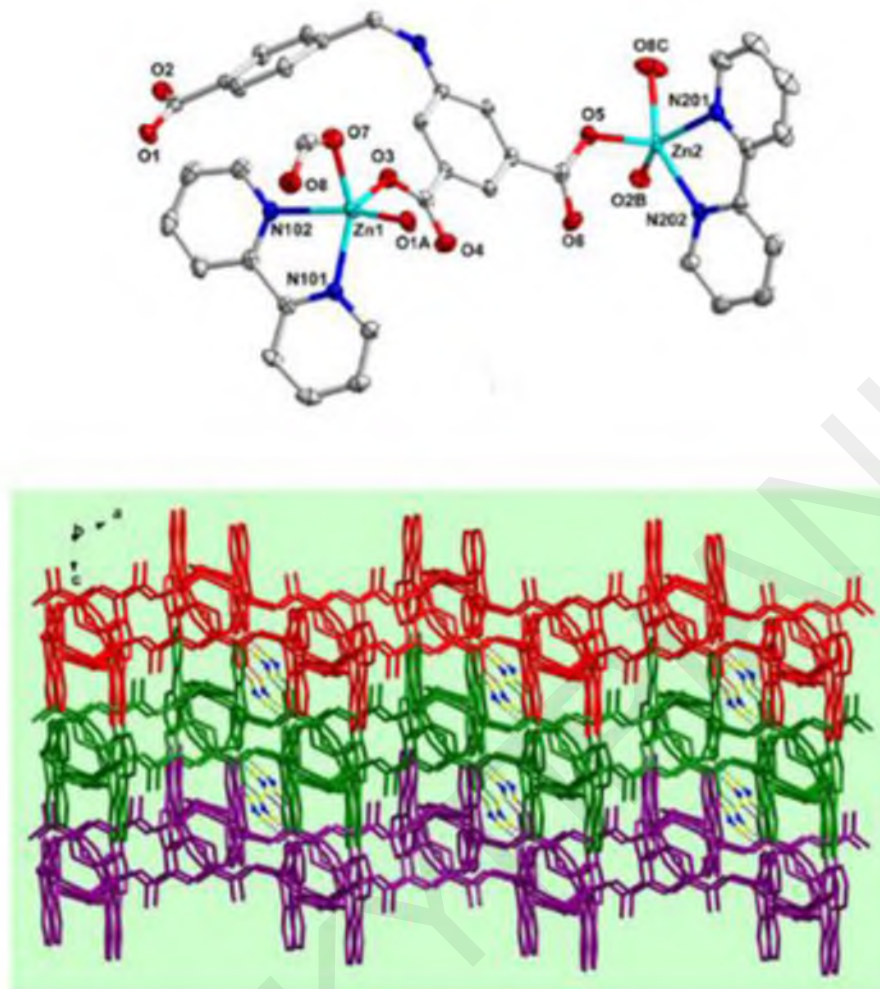
1,10-φαινανθρολίνης και 5 άτομα Ο τα οποία προέρχονται από 3 διαφορετικούς υποκαταστάτες  $\text{HCAP}^{2-}$  (Εικόνα 1.1-25).



Εικόνα 1.1-25: Πάνω: Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Cd(II)}$  και κάτω: το 3D δίκτυο της ένωσης (1).<sup>[58]</sup>

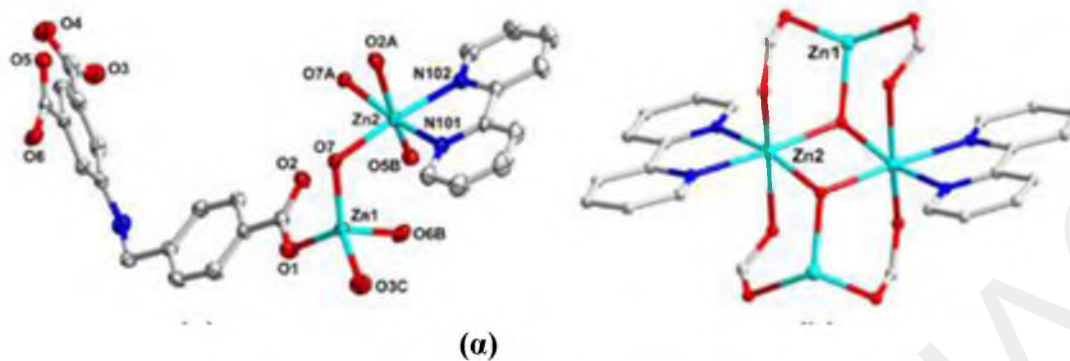
Αντίδραση του  $\text{Zn(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  και την 2,2'-διπυριδίνη σε μείγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O/DMF}$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $120^\circ\text{C}$  οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $\{[\text{Zn}_2(\text{CAP})(\text{HCOO})(2,2'\text{-bpy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (2). Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CAP}$  στην ένωση αυτή έχει αποπρωτονιωθεί πλήρως. Η ασύμμετρη μονάδα αποτελείται από 2 ιόντα  $\text{Zn(II)}$ , ένα υποκαταστάτη  $\text{CAP}^{3-}$ , ένα φορμικό ανιόν και ένα πλεγματικό μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ . Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1-26 ο  $\text{Zn1}$  και ο  $\text{Zn2}$  είναι πενταενταγμένοι υιοθετώντας μια παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Κάθε ιόν  $\text{Zn}^{2+}$  ενώνεται με 2 άτομα N από την 2,2'-διπυριδίνη και 3 καρβοξυλικά άτομα O (Εικόνα 1.1-26). Τα δύο ιόντα Zn γεφυρώνονται από ένα φορμικό ανιόν και μια καρβοξυλική ομάδα του υποκαταστάτη  $\text{CAP}^{3-}$  σχηματίζοντας την διπυρηνική κεντροσυμμετρική δευτεροταγή δομική μονάδα  $[\text{Zn}_2(\text{COO})_2(\text{bpy})_2]$ .



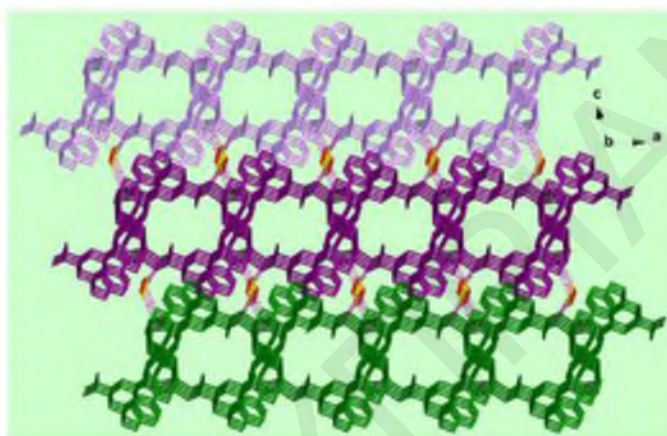


*Εικόνα 1.1-26: Πάνω: Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Zn(II) και κάτω: το 3D δίκτυο της ένωσης (2).<sup>[58]</sup>*

Αντίδραση του  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  και την 2,2'-διπυριδίνη σε μείγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $140\text{ }^\circ\text{C}$  οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $\{[\text{Zn}_2(\text{CAP})(\mu_3\text{-OH})(2,2'\text{-bpy})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**). Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (**3**) αποτελείται από 2 άτομα Zn(II), ένα πλήρως αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη  $\text{CAP}^{3-}$ , ένα ιόν  $\mu_3\text{-OH}^-$ , ένα μόριο 2,2'-διπυριδίνης και πλεγματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ . Ο Zn1 είναι ενταγμένος με 4 άτομα O υιοθετώντας μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Ο Zn2 είναι ενταγμένος με 4 άτομα O και 2 άτομα N υιοθετώντας μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (Εικόνα 1.1-27 (α)).



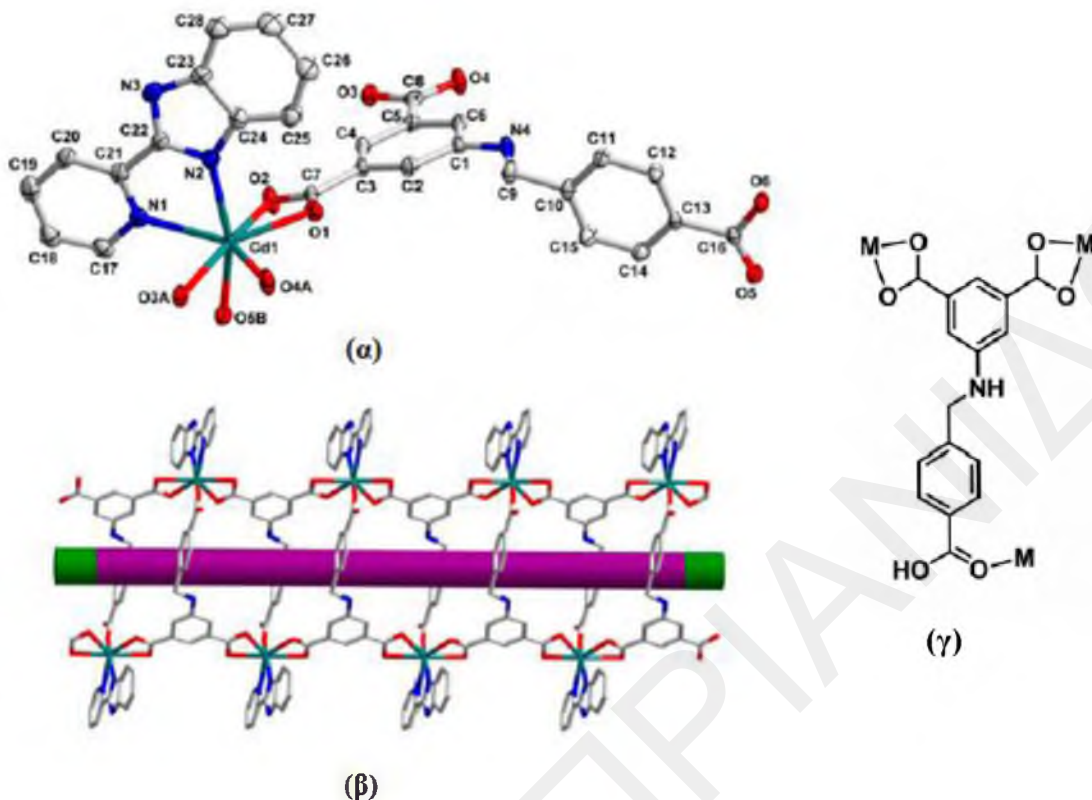
(α)



(β)

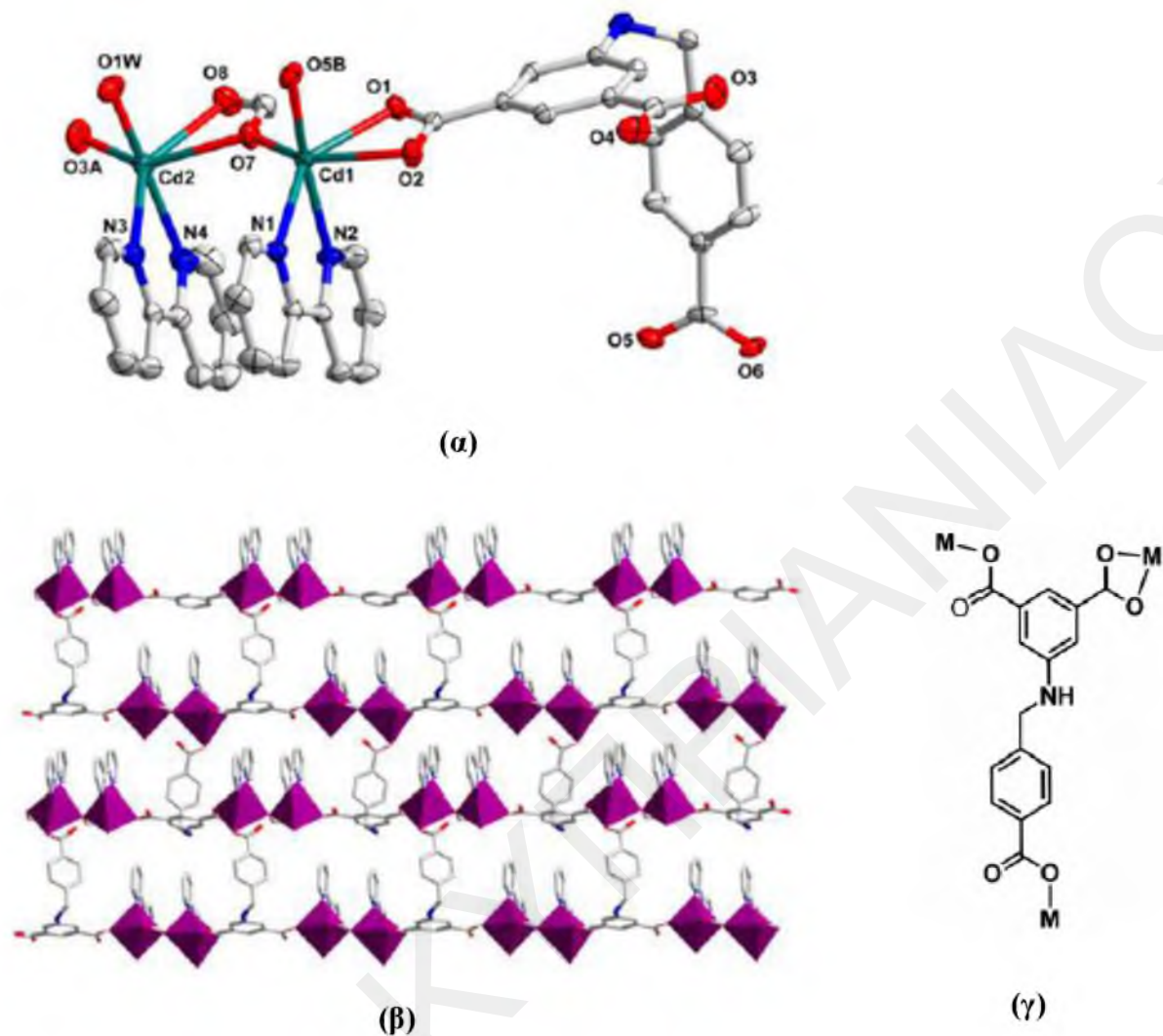
*Εικόνα 1.1-27: (α) Αριστερά: Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Zn(II) και δεξιά: η δευτεροταγής δομική μονάδα  $[Zn_4(COO)_4(\mu_3-OH)_2(bpy)_2]$  και (β) το 3D δίκτυο της ένωσης (3).<sup>[58]</sup>*

Η ένωση  $[Cd(HCAP)(pybim)] \cdot H_2O$  (**4**) προέκυψε από την αντίδραση του  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  με τον υποκαταστάτη  $H_3CAP$  και 2-(2-πυριδυλ)-βενζιμιδαζόλιο (pybim) σε μείγμα διαλυτών  $H_2O/DMF$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $100^\circ C$ .<sup>[59]</sup> Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής αποκαλύπτει ότι η ένωση (**4**) κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου  $P\bar{1}$  παρουσιάζοντας μια δομή διπλής έλικας. Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (**4**) αποτελείται από ένα ιόν  $Cd(II)$ , ένα υποκαταστάτη  $HCAP^{2-}$ , ένα μόριο pybim και ένα μόριο νερού στο πλέγμα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1-28 το ιόν του Cd είναι επταενταγμένο υιοθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης πενταγωνικής διπυραμίδας. Κάθε υποκαταστάτης  $HCAP^{2-}$  γεφυρώνει 3 ιόντα  $Cd(II)$  και κάθε καρβοξυλικό O του υποκαταστάτη  $HCAP^{2-}$  ενώνεται με ένα ιόν  $Cd(II)$ . Το κάθε ιόν  $Cd(II)$  ενώνεται με 3 διαφορετικούς υποκαταστάτες  $HCAP^{2-}$ . Η ασύμμετρη μονάδα επαναλαμβάνεται στο άπειρο με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μία διπλή αλυσίδα.



Εικόνα 1.1-28: (α) Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Cd(II) στην ένωση (4). (β) η διπλή αλυσίδα που σχηματίζει η ένωση (4), (γ) ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη με τα μεταλλοϊόντα.<sup>[59]</sup>

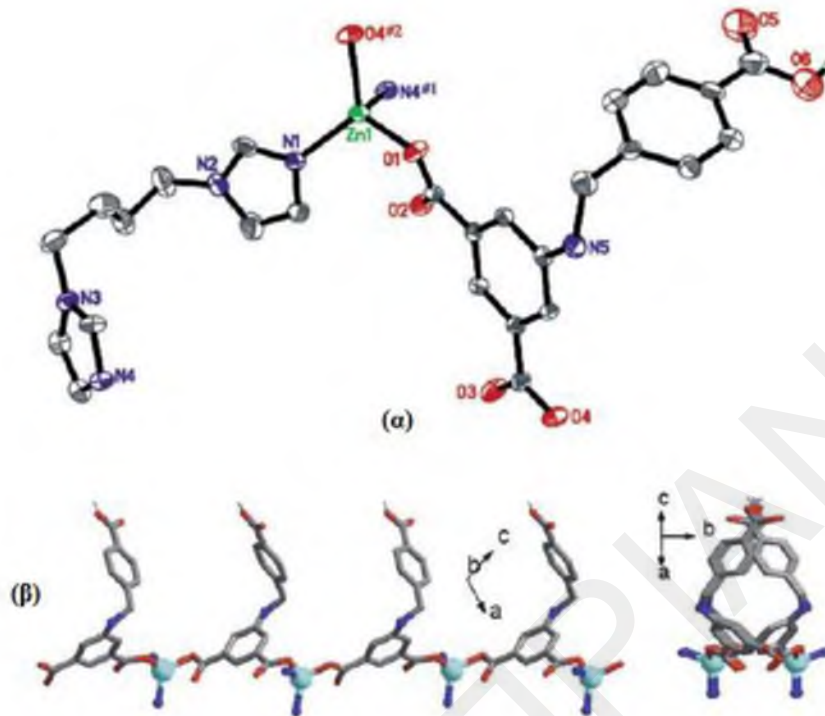
Αντίδραση του  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  και την 2,2'-διπυριδίνη σε μείγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $100\text{ }^\circ\text{C}$  οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Cd}_2(\text{CAP})(\text{HCOO})(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5). Η ένωση αυτή κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P2_1/c$ . Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης (5) αποτελείται από 2 άτομα Cd(II), ένα πλήρως αποπρωτονιωμένο υποκαταστάτη  $\text{CAP}^{3-}$ , ένα φορμικό ανιόν, 2 μόρια 2,2'-διπυριδίνης, ένα ενταγμένο μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα πλεγματικό μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 1.1-29). Το Cd1 και Cd2 είναι εξαενταγμένα και υιοθετούν μία παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία.



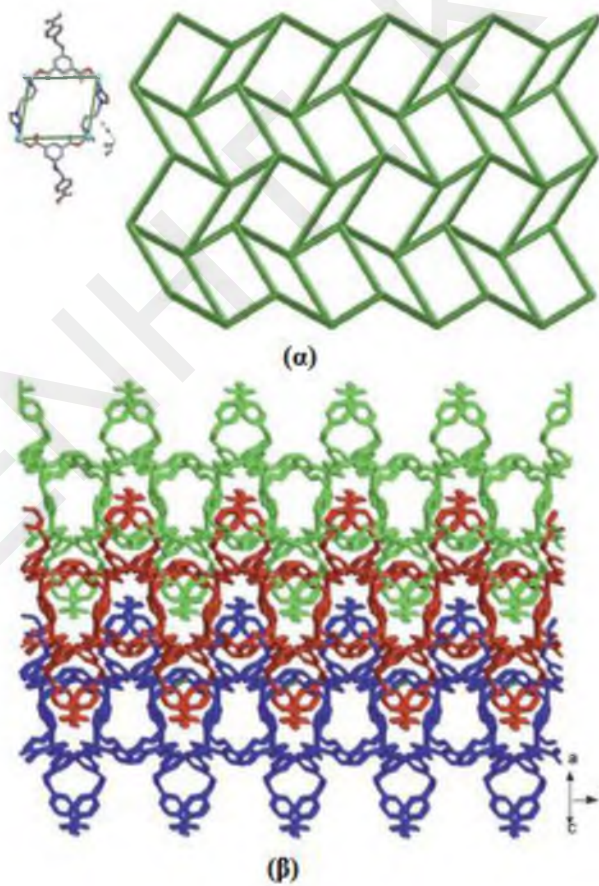
*Εικόνα 1.1-29: (α) Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Cd(II) στην ένωση (5), (β) το διδιάστατο δίκτυο της ένωσης (5), (γ) ο τρόπος ένταξης του μετάλλου με τον υποκαταστάτη.<sup>[59]</sup>*

Αντίδραση του  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  και τον 1,4-bis(1H-imidazol-1-yl)butane) (bbi) σε  $\text{H}_2\text{O}$  υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες στους  $140^\circ\text{C}$  οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης  $[\text{Zn}(\text{HCAP})(\text{bbi})]$  (6).<sup>[60]</sup> Το ιόν  $\text{Zn}(\text{II})$  είναι ενταγμένο με 2 άτομα O από 2 ανιόντα  $\text{HCAP}^{2-}$  και 2 άτομα N από 2 υποκαταστάτες bbi υιοθετώντας μια παραμορφωμένη τετραεδρική γεωμετρία. Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CAP}$  είναι μερικώς αποπροτονιωμένος και δρα σαν διδοντικός υποκαταστάτης. Τα άτομα  $\text{Zn}(\text{II})$  γεφυρώνονται από ανιόντα  $\text{HCAP}^{2-}$  δημιουργώντας μια μονοδιάστατη αλυσίδα. Οι 4-καρβοξυ-φαινυλ-μεθυλεν ομάδες του υποκαταστάτη  $\text{HCAP}^{2-}$  δρουν σαν βραχίονες στη μονοδιάστατη αλυσίδα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1-30 οι αλυσίδες ενώνονται με τους υποκαταστάτες bbi δημιουργώντας έτσι ένα διδιάστατο δίκτυο. Το διδιάστατο αυτό δίκτυο έχει ρομβικά παράθυρα με αποτέλεσμα οι βραχίονες να διεισδύουν μέσα στα

παράθυρα αυτά και έτσι προκύπτει ένα 2D→3D μοτίβο περιλαμβάνοντας 3 δίκτυα ταυτόχρονα (Εικόνα 1.1-31).

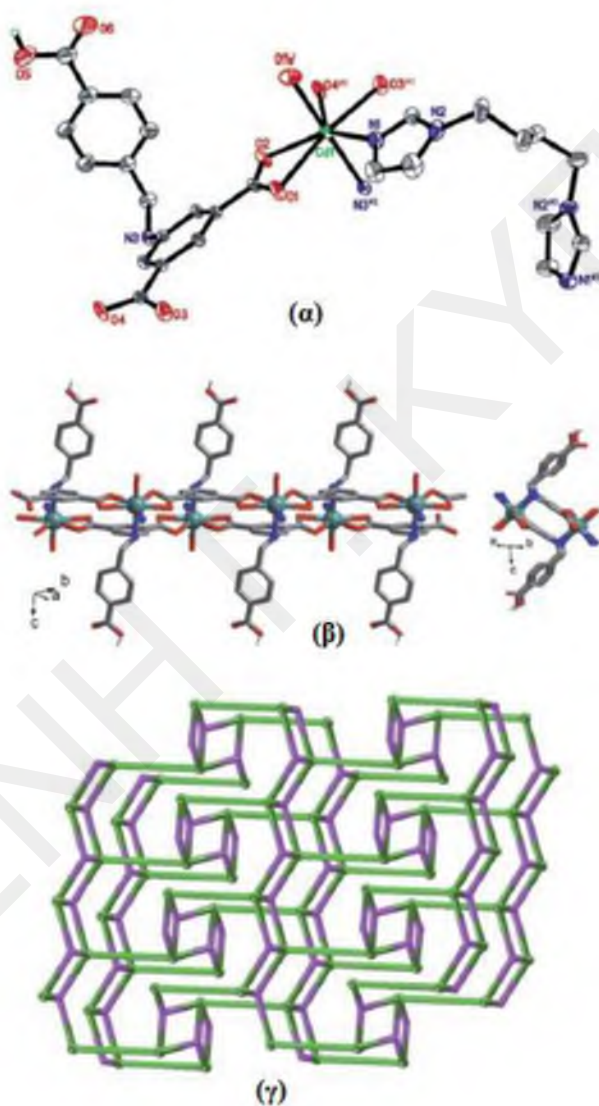


Εικόνα 1.1-30: (α) Το περιβάλλον ένταξης του Zn(II) και (β) οι μονοδιάστατες αλυσίδες στην ένωση (6).<sup>[60]</sup>



Εικόνα 1.1-31: (α) Το δισδιάστατο δίκτυο της ένωσης (6). (β) το δίκτυο 2D→3D.<sup>[60]</sup>

Όταν χρησιμοποιήθηκε Cd(II) αντί για Zn(II) προέκυψε η τρισδιάστατη ένωση  $[\text{Cd}(\text{HCAP})(\text{bbi})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**7**). Το ιόν του Cd(II) είναι επταενταγμένο με 5 άτομα O από 2 υποκαταστάτες  $\text{CAP}^{3-}$ , ένα ενταγμένο μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 άτομα N από ένα υποκαταστάτη  $\text{bbi}$  και μία αμινομάδα από τον υποκαταστάτη  $\text{HCAP}^{2-}$  υιοθετώντας γεωμετρία παραμορφωμένης πενταγωνικής διπυραμίδας. Όπως και στην ένωση (**6**) ο υποκαταστάτης είναι μερικώς αποπρωτονιωμένος. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το άτομο N από την αμινομάδα του υποκαταστάτη είναι ενταγμένο στο ιόν Cd(II). Τα ανιόντα  $\text{HCAP}^{2-}$  δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες γεφυρώνοντας τα άτομα του Cd(II) με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διπλή αλυσίδα με βραχίονες. Οι 2 αλυσίδες εκτείνονται μέσω των υποκαταστατών  $\text{bbi}$  και έτσι δημιουργείται ένα τρισδιάστατο πολυμερές (Εικόνα 1.1-32).

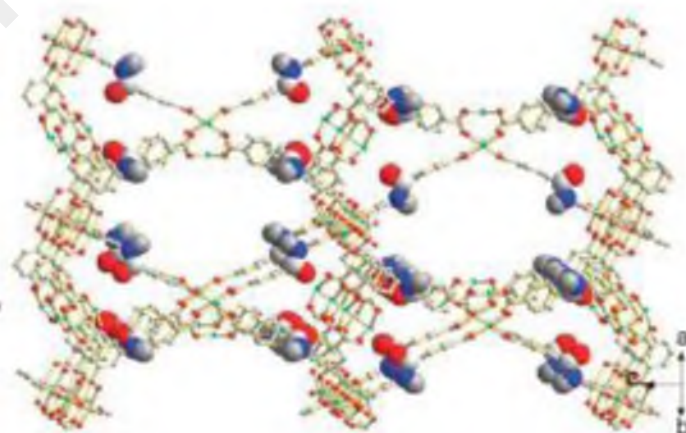


Εικόνα 1.1-32: (α) Το περιβάλλον ένταξης της ένωσης του ατόμου Cd(II), (β) η διπλή αλυσίδα και (γ) το τρισδιάστατο δίκτυο της ένωσης (**7**).<sup>[60]</sup>

### 1.1.9.2 Ενώσεις Ένταξης με τον υποκαταστάτη 5-(4-καρβοξυβενζολαμινο) ισοφθαλικό οξύ H<sub>3</sub>CAMP

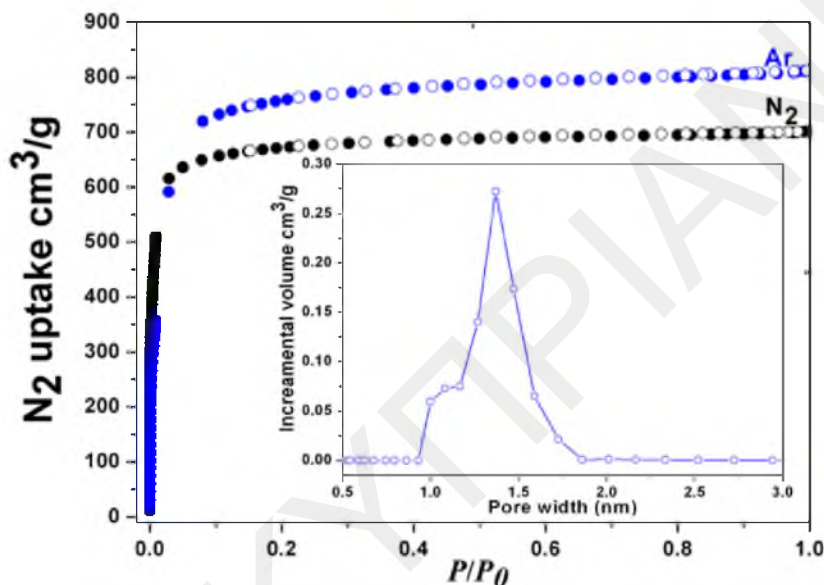
Βιβλιογραφική μελέτη έδειξε ότι υπάρχουν 13 ενώσεις με τον υποκαταστάτη H<sub>3</sub>CAMP (Σχήμα 1.1-4) και συγκεκριμένα οι [Cd<sub>9</sub>(CAMP)<sub>6</sub>(DMA)<sub>6</sub>]·4DMA (1), [Cd<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub>]·4H<sub>2</sub>O (2), [La(CAMP)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (3), [Ce(CAMP)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (4), [Tb(HCAMP)(H<sub>2</sub>CAMP)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O (5), [Zn<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>]·2DMF (6), [Cu<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] NJU-Bai3 (NJU-Bai3 = Nanjing University Bai Group) (7), [Co<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(bpa)<sub>4</sub>]·2DMF·2H<sub>2</sub>O (8) και [Cd<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(bpa)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O (9) (bpa = 1,2-δι(πιριδυλ)-αιθάνιο), [Zn<sub>2</sub>(CAMP)(OH)(bpe)]·5.5H<sub>2</sub>O (10), [Co<sub>7</sub>(CAMP)<sub>4</sub>(bpn)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (11) (bpn = (1,2-δισ(4-πιριδυλ)διαζένιο), Ni(HL)(bpn)(H<sub>2</sub>O) (12) και [Zn<sub>2</sub>(HCAMP)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·(bpy)·6H<sub>2</sub>O (13).<sup>[61-64]</sup> Ο υποκαταστάτης είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος στις ενώσεις (1), (2), (3), (4), (6), (7), (8), (9), (10) και (11) ενώ στις ενώσεις (12) και (13) υπάρχει στη μορφή HCAMP<sup>2-</sup>. Στην ένωση (5) υπάρχουν 2 διαφορετικές καταστάσεις πρωτονίωσης για τον υποκαταστάτη, η μία είναι η διπλά αποπρωτονιωμένη HCAMP<sup>2-</sup> και η άλλη η απλά αποπρωτονιωμένη κατάσταση H<sub>2</sub>CAMP<sup>-</sup>. Στη συνέχεια θα γίνει περιγραφή μόνο της ένωσης (7) η οποία παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον απ' όλες τις παραπάνω ενώσεις λόγω της ικανότητας που παρουσιάζει ως προς την εκλεκτική προσρόφηση CO<sub>2</sub>.

Η ένωση NJU-Bai3, ([Cu<sub>3</sub>(CAMP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] (7) προέκυψε από την αντίδραση του CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O με τον υποκαταστάτη H<sub>3</sub>CAMP σε μείγμα DMA/MeOH/H<sub>2</sub>O. Η ένωση αυτή αποτελείται από 3 είδη κλωβών με τις αμιδικές ομάδες των υποκαταστατών να βρίσκονται σε κάθε κοιλότητα (Εικόνα 1.1-33).



Εικόνα 1.1-33: Δομή της ένωσης (7) όπου φαίνονται οι αμιδικές ομάδες στους πόρους της ένωσης.<sup>[64]</sup>

Η πορώδης ειδική επιφάνεια της ένωσης (7) χωρίς διαλύτες προσδιορίστηκε από πειράματα προσρόφησης  $N_2$  στους 77 K. Η ισόθερμος προσρόφησης φαίνεται στην Εικόνα 1.1-34 και είναι τύπου I. Η ειδική επιφάνεια BET βρέθηκε  $\sim 2690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  και είναι σε συμφωνία με την θεωρητική τιμή που είναι  $\sim 2856 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[65]</sup> Το μέγεθος των πόρων της ένωσης υπολογίστηκε από την προσρόφηση Ar στους 85 K και βρέθηκε να είναι 5.9 - 6 Å, 6.8 - 8.6 Å και 11.1 - 15.2 Å. Αυτό φανερώνει την ύπαρξη διαφορετικών μεγέθων πόρων στην ένωση (7) λόγω των τριών ειδών κλωβών που υπάρχουν στη δομή της.

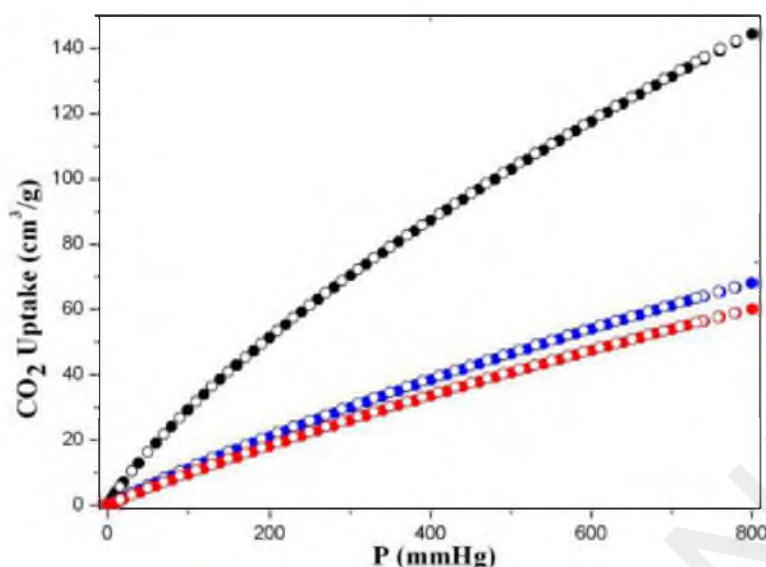


Εικόνα 1.1-34: Ισόθερμοι προσρόφησης  $N_2$  και Ar της ένωσης (7) στους 77 K και 85 K αντίστοιχα.

Το μικρό διάγραμμα δείχνει το μέγεθος των πόρων της ένωσης που υπολογίστηκε από την προσρόφηση Ar.<sup>[64]</sup>

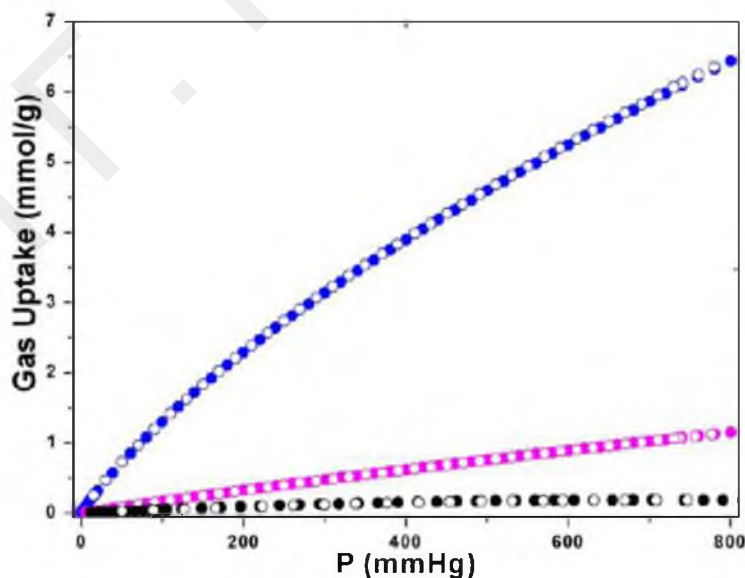
Λόγω της ύπαρξης των αμιδικών ομάδων στους πόρους της ένωσης αυτής, το μεγάλο μέγεθος των πόρων της, εξετάστηκε η ικανότητά της ως προς την προσρόφηση  $CO_2$ . Στην Εικόνα 1.1-35 φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης  $CO_2$  στους 273 K, 293 K και 298 K. Οι προσροφήσεις είναι πλήρως αντιστρεπτές και εμφανίζουν απότομη αύξηση σε χαμηλές πιέσεις.





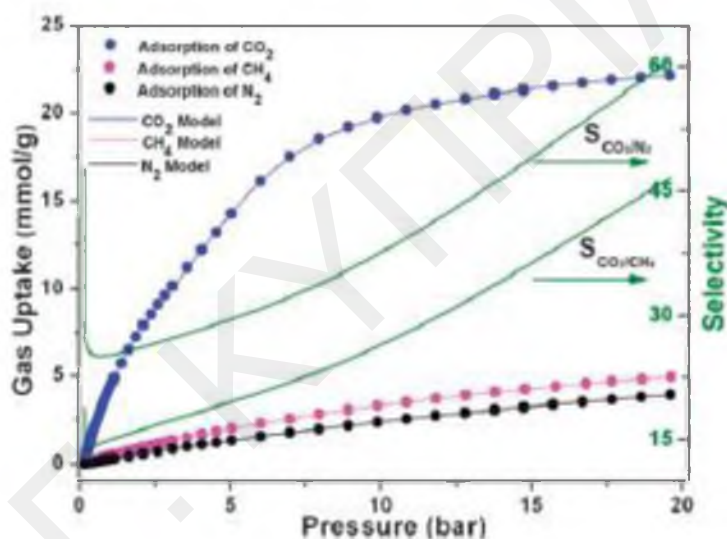
*Εικόνα 1.1-35: Ισόθερμοι προσρόφησης  $\text{CO}_2$  της ένωσης (7) σε χαμηλές πιέσεις στους 273 K (μαύρο), 293 K (μπλε) και 298 K (κόκκινο).<sup>[64]</sup>*

Στους 273 K και πίεση 1 bar η προσρόφηση  $\text{CO}_2$  φτάνει στα  $6.21 \text{ mmol g}^{-1}$ , τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη από αυτή της ένωσης UMCM-150 η οποία είναι  $\sim 4.68 \text{ mmol g}^{-1}$ .<sup>[66]</sup> Σε πιέσεις 20 bar η προσρόφηση  $\text{CO}_2$  φτάνει στα  $22.12 \text{ mmol g}^{-1}$  και  $18.1 \text{ mmol g}^{-1}$  στους 273 K και 298 K αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι και πάλι ψηλότερες από τις τιμές που αναφέρθηκαν στην βιβλιογραφία για πορώδη MOFs.<sup>[67]</sup> Επίσης, η προσρόφηση  $\text{N}_2$  και  $\text{CH}_4$  φτάνει μόλις τα  $3.96 \text{ mmol g}^{-1}$  και  $6.9 \text{ mmol g}^{-1}$  αντίστοιχα (Εικόνα 1.1-36).



*Εικόνα 1.1-36: Ισόθερμοι προσροφήσεις  $\text{CO}_2$  (μπλε),  $\text{CH}_4$  (ροζ),  $\text{N}_2$  (μαύρο) στους 273 K από την ένωση (7).<sup>[64]</sup>*

Στη συνέχεια έγιναν μελέτες προσρόφησης με μείγματα  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  στους 273 K προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η ένωση (7) παρουσιάζει κάποια εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση αυτών των μορίων τα οποία έχουν παρόμοιο μέγεθος. Χρησιμοποιήθηκε η θεωρία IAST (Ideal adsorbed solution theory) για να προβλεφθεί η εκλεκτικότητα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  από μείγματα αερίων  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  από την ένωση (7). Η προβλεπόμενη εκλεκτικότητα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  σε ισομοριακό μείγμα  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  φαίνεται στην Εικόνα 1.1-37. Αρχικά αναμένεται μια γρήγορη μείωση της εκλεκτικότητας προσρόφησης του  $\text{CO}_2$  ως προς  $\text{N}_2$  σε χαμηλές πιέσεις, ενώ στη συνέχεια μια αύξηση σε υψηλές πιέσεις (25.1 - 60.8). Αντίστοιχη συμπεριφορά αναμένεται και όσον αφορά την εκλεκτικότητα προσρόφησης του  $\text{CO}_2$  ως προς το  $\text{CH}_4$  η οποία κυμαίνεται στην περιοχή 13.7 - 46.6 σε πιέσεις 0 - 20 bar.



*Εικόνα 1.1-37: Ισόθερμοι προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις του  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  και  $\text{CH}_4$  για την ένωση (7) στους 273 K. Η πράσινη γραμμή δείχνει την πρόβλεψη από την θεωρία IAST για την εκλεκτικότητα της ένωσης για προσρόφηση  $\text{CO}_2$  ως προς την προσρόφηση  $\text{N}_2$  και  $\text{CH}_4$ .<sup>[64]</sup>*

Συμπερασματικά, η ένωση (7) συνδυάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια ( $2690 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) υψηλή ικανότητα αποθήκευσης  $\text{CO}_2$  αλλά και μεγάλη εκλεκτικότητα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  ως προς το  $\text{N}_2$  και το  $\text{CH}_4$ .

### 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 1.1.6: (α) εισαγωγή/αφαίρεση μορίων «επισκεπτών»

στους/από τους πόρους (β) τροποποιήσεις των οργανικών υποκαταστατών και (γ) αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλοϊόντων. Επίσης, θα συζητηθούν παραδείγματα MOFs των οποίων οι ιδιότητες μεταβλήθηκαν/βελτιστοποιήθηκαν μέσω πραγματοποίησης ελεγχόμενων τροποποιήσεων στις δομές τους με τη χρήση της PSM μεθόδου.

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

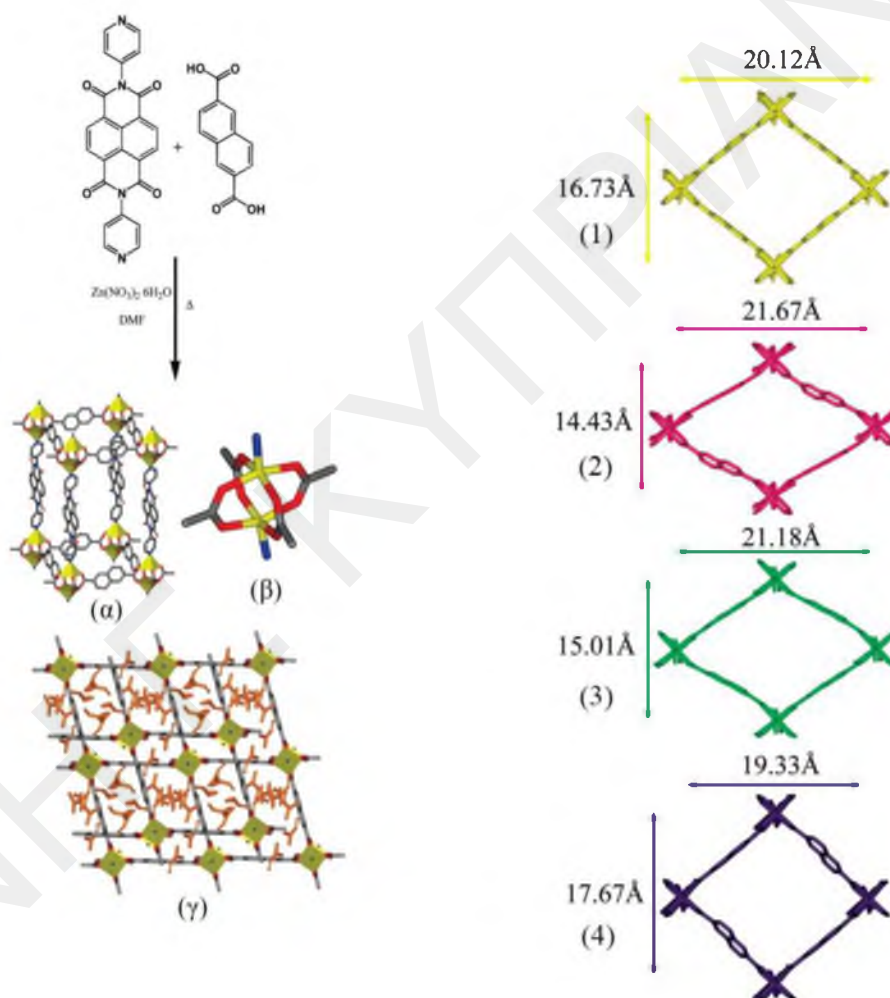
Τα περισσότερα παραδείγματα μετασυνθετικών τροποποιήσεων που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία αφορούν εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων στους/από τους πόρους των MOFs. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί τέτοιες τροποποιήσεις δεν περιλαμβάνουν διάσπαση ή σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών ή δεσμών ένταξης (όπως οι τροποποιήσεις 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 πολύ 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 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot nDMF\}_n$

Η ένωση αυτή αποτελείται από τους οργανικούς υποκαταστάτες 1,6-ναφθαλένο-δικαρβοξυλικό οξύ ( $H_2NDC$ ) και  $N,N'$ -δι-(4-πυριδύλ)1,4,5,8-ναφθαλεντετρακαρβοξυδιαμίδιο (DPNI).<sup>[68]</sup> Η επίλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους έδειξε ότι η ένωση αποτελείται από διπυρηνικές μονάδες Zn οι οποίες συνδέονται με καρβοξυλικές ομάδες από τον υποκαταστάτη NDC στην κατεύθυνση x και y ενώ στον άξονα z ενώνονται με τα πυριδινικά N του υποκαταστάτη DPNI. Η ένωση είναι 3D-πολυμερές ένταξης και αποτελείται από διπλώς αλληλοδιδεισδύοντα πλέγματα (Εικόνα 1.1-38).

Δεδομένου ότι στους πόρους της αρχικής ένωσης υπάρχουν μόρια διαλύτη DMF, έγιναν πειράματα ανταλλαγής του με άλλους διαλύτες όπως η 1-εξανόλη, το χλωροφόρμιο και το νιτρομεθάνιο. Οι ανταλλαγές αυτές έγιναν από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο.<sup>[69]</sup> Έτσι, κρύσταλλοι της ένωσης  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot nDMF\}_n$  τοποθετήθηκαν σε μείγμα 1-εξανόλης, χλωροφόρμιου και νιτρομεθανίου. Μετά τις

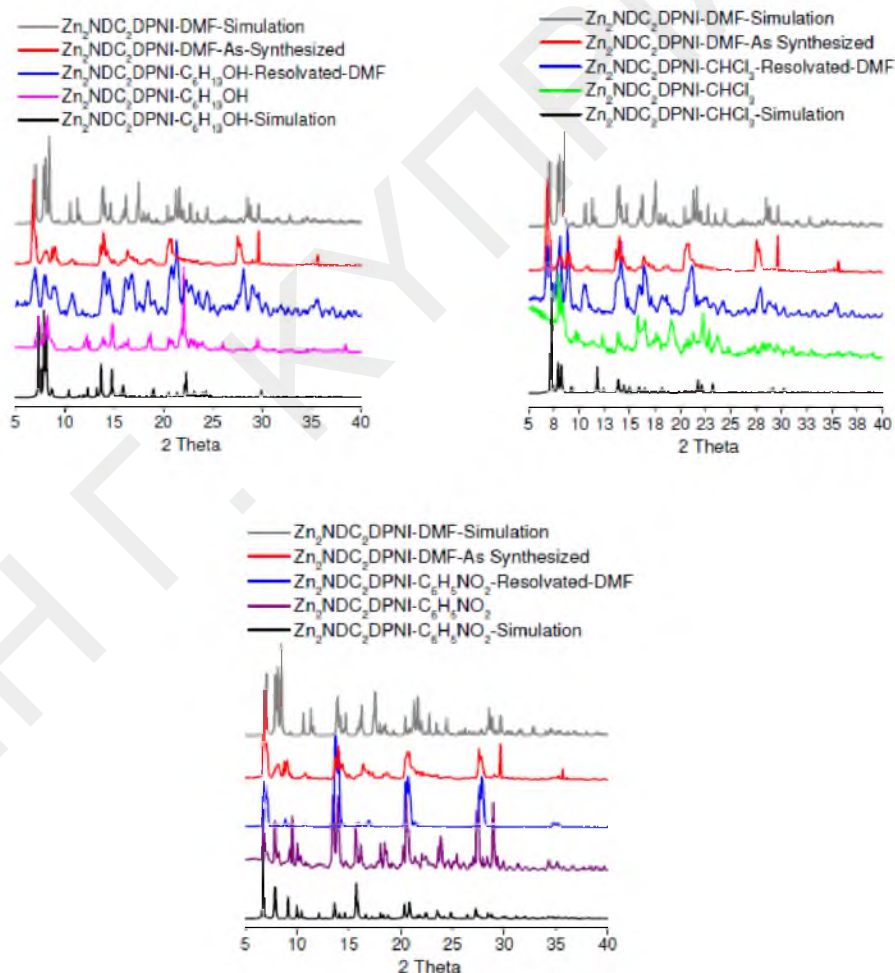
αντιδράσεις ανταλλαγής δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη αλλαγή στο αρχικό χρώμα και στη μορφολογία των μονοκρυστάλλων. Με μελέτη κρυσταλλογραφίας ακτινών X σε μονοκρυστάλλους που είχαν υποστεί αντιδράσεις ανταλλαγής, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός 3 νέων ενώσεων  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot C_5H_{13}OH\}_n$  (2),  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot CHCl_3\}_n$  (3),  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot C_6H_5NO_2\}_n$  (4). Σε όλες τις περιπτώσεις επιβεβαιώθηκε η αντικατάσταση των μορίων DMF που βρίσκονται στους πόρους της ένωσης από τα μόρια των άλλων διαλυτών. Επίσης παρατηρήθηκε η αλλαγή της γεωμετρίας του πλέγματος ανάλογα με το μέγεθος του διαλύτη που εισέρχεται στους πόρους της ένωσης και αυτό θεωρήθηκε ότι συμβαίνει λόγω της αλλαγής στην κατεύθυνση των υποκαταστατών NDC μέσα στο πλέγμα (Εικόνα 1.1-38).



**Εικόνα 1.1-38:** Αριστερά: Αναπαράσταση (α) της σύνθεσης (β) της μοριακής δομής και δευτεροταγούς δομικής μονάδας και (γ) του τρισδιάστατου πλέγματος της ένωσης  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot nDMF\}_n$ . Δεξιά: Εικόνα και διαστάσεις των πόρων (1) της αρχικής ένωσης  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot nDMF\}_n$ , και των τροποποιημένων αναλόγων της (2)  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot C_5H_{13}OH\}_n$ , (3)  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot CHCl_3\}_n$ , (4)  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot C_6H_5NO_2\}_n$ .<sup>[69]</sup>

Από τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων διαπιστώθηκε ότι για τα μικρότερα μόρια διαλυτών, εξανόλη και χλωροφόρμιο το σχήμα των πόρων στις αντίστοιχες ενώσεις είναι ρομβικό ενώ για το νιτρομεθάνιο οι πόροι έχουν κυβικό σχήμα.<sup>[69]</sup> Οι τροποποιημένες ενώσεις μελετήθηκαν επίσης και με PXRD όπου διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις διατηρούν την κρυσταλλικότητα τους και μετά την εισαγωγή των μορίων «επισκεπτών» αφού τα περιθλασιγράμματα είναι παρόμοια με αυτό της αρχικής ένωσης (Εικόνα 1.1-39).

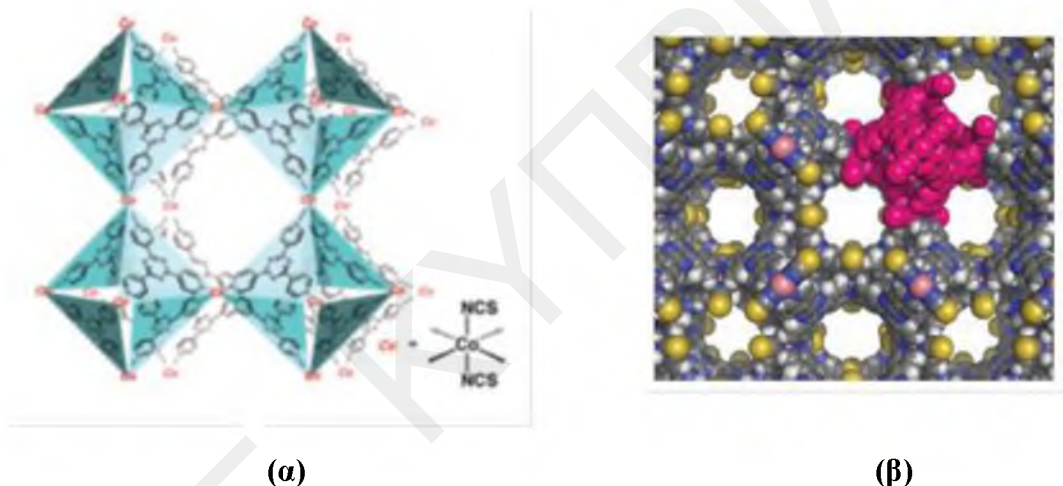
Στη συνέχεια κρύσταλλοι από τις ενώσεις **2**, **3** και **4** τοποθετήθηκαν σε διάλυμα DMF. Από τα διαγράμματα PXRD φαίνεται ότι προκύπτει ξανά η αρχική ένωση  $\{[Zn_2(NDC)_2(DPNI)_2] \cdot nDMF\}_n$  γεγονός που φανερώνει ότι οι διεργασίες ανταλλαγής πλεγματικών διαλυτών είναι αντιστρεπτές.



**Εικόνα 1.1-39:** Διαγράμματα PXRD της αρχική ένωσης, των τροποποιημένων αναλόγων της και του υλικού που προκύπτει όταν τα τροποποιημένα ανάλογα υποστούν κατεργασία με DMF (διεργασία αναγέννησης του αρχικού υλικού).<sup>[69]</sup>

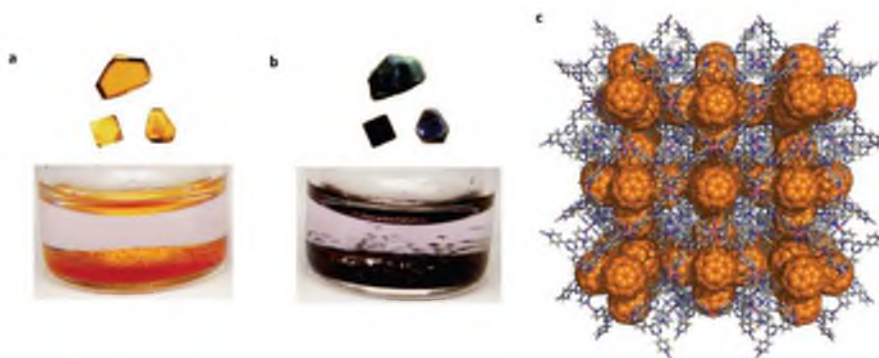
### 1.1.10.1.2 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\{[(\text{Co}(\text{SCN})_2)_3(\text{TPT})_4] \cdot x(\text{G})\}_n$ (G = μόρια επισκέπτες)

Η ένωση  $\{[(\text{Co}(\text{SCN})_2)_3(\text{TPT})_4] \cdot x(\text{G})\}_n$  προκύπτει από την αντίδραση του  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  με τον οργανικό υποκαταστάτη 2,4,6-τρις(4-πυριδυλ)-1,3,5-τριαζίνη (TPT).<sup>[41]</sup> Οι πορτοκαλί κρύσταλλοι της ένωσης μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτινών X και διαπιστώθηκε ότι η ένωση αποτελείται από ένα δίκτυο οκταεδρικών δομικών μονάδων του τύπου  $\text{M}_6\text{L}_4$ . Οι μονάδες αυτές περιλαμβάνουν 6 ιόντα  $\text{Co}(\text{II})$  που βρίσκονται στις κορυφές των οκταέδρων τα οποία γεφυρώνονται μέσω 4 υποκαταστατών TPT. Με μία εξέταση στο τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης διαπιστώνεται ότι δύο οκτάεδρα έχουν μια κοινή κορυφή (ένα κοινό  $\text{Co}(\text{II})$ ) και ενώνονται με 4 N πυριδίνης του υποκαταστάτη TPT και δύο θειοκυανικές ομάδες (Εικόνα 1.1-40).



**Εικόνα 1.1-40:** (α) Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου και (β) το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης  $\{[(\text{Co}(\text{SCN})_2)_3(\text{TPT})_4] \cdot x(\text{G})\}_n$ <sup>[41]</sup>

Οι θειοκυανιούχες ομάδες που βρίσκονται σε κάθε γωνία των οκταέδρων καθιστούν την ένωση πολύ εύκαμπτη με αποτέλεσμα να εμφανίζει σημαντική ικανότητα προσρόφησης μεγάλων μορίων μέσα στους πόρους της. Έτσι όταν κρύσταλλοι της ένωσης αυτής τοποθετήθηκαν σε διάλυμα τολουολίου με φουλερένιο ( $\text{C}_{60}$ ) παρατηρήθηκε αλλαγή στο χρώμα των κρυστάλλων το οποίο μετατράπηκε σε μαύρο (Εικόνα 1.1-41). Βρέθηκε ότι στην ένωση αυτή ενσωματώθηκε 35% κ.β.  $\text{C}_{60}$  και 34% κ.β.  $\text{C}_{70}$ .



*Εικόνα 1.1-41: Φωτογραφίες διαλυμάτων και μονοκρυστάλλων της ένωσης  $\{[(Co(SCN)_2)_3(TPT)_4] \cdot x(G)]_n$  πριν και μετά την προσρόφηση  $C_{60}$  και σχηματική αναπαράσταση του  $C_{60}$  μέσα στους πόρους της ένωσης.<sup>[41]</sup>*

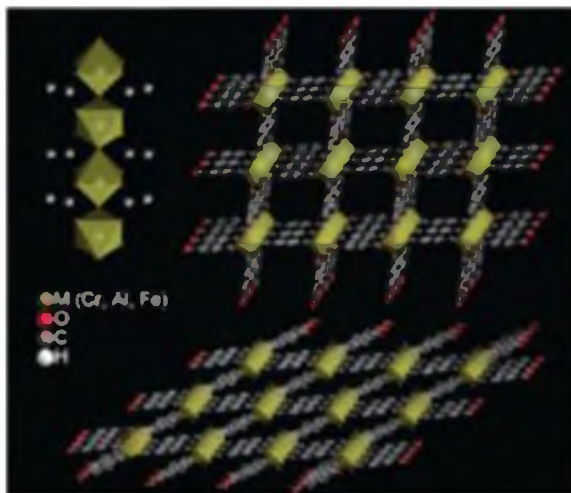
Οι πόροι της ένωσης αυτής έδειξαν εκλεκτικότητα ως προς το  $C_{70}$  αφού μετά την αντίδραση κρυστάλλων της ένωσης με διάλυμα που περιέχει μείγμα  $C_{60}:C_{70}$  1:1 η ανάλυση με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) έδειξε ότι το ποσοστό προσρόφησης είναι 21:79. Η σημαντική ικανότητα προσρόφησης φουλερενίων καθώς και η εκλεκτικότητα όσον αφορά την προσρόφησή τους από πορώδη κρυσταλλικά υλικά δείχνει ότι τέτοια υλικά αποτελούν μια υποσχόμενη εναλλακτική λύση για τον εκλεκτικό διαχωρισμό φουλερενίων.

### 1.1.10.1.3 Κατηγορία των ενώσεων MIL (Material Institute Lavoisier) - Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης MIL-53 (Al)

Η κατηγορία ενώσεων MIL (Material Institute Lavoisier) συντέθηκε από τον Férey και τους συνεργάτες του και αποτελείται από τρισθενή μεταλλικά κέντρα και καρβοξυλικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες.<sup>[70]</sup> Η συγκεκριμένη κατηγορία MOFs είναι πολλά υποσχόμενη, λόγω των ιδιαίτερα ελκυστικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν, όπως η σημαντικά μεγάλη πορώδης επιφάνειά τους ( $3100 - 5900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), οι μεγάλοι πόροι που εμφανίζουν ( $25 - 34 \text{ \AA}$ ), η θερμική και η χημική σταθερότητα καθώς επίσης και η ικανότητα να ενσωματώνουν λειτουργικές ομάδες μέσα στο πλέγμα.

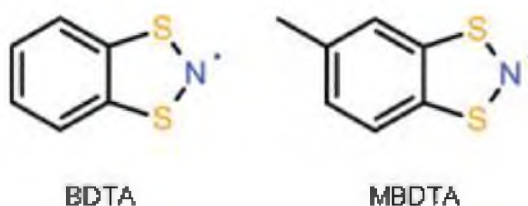
Η κατηγορία των MILs, αποτελείται από ευέλικτα πλέγματα τρισθενών μεταλλικών κέντρων ( $M^{III}$ ) που γεφυρώνονται με ύδροξο και τερεφθαλικούς υποκαταστάτες, έχουν γενικό τύπο  $[M^{III}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  και συμβολίζονται ως MIL-53(M) ( $M=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$ ). Οι ενώσεις αυτές συντίθενται από την αντίδραση νιτρικών αλάτων των μεταλλοϊόντων με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{BDC}$  σε  $\text{H}_2\text{O}$  υπό υδροθερμικές συνθήκες.

Τα MILs είναι τρισδιάστατες πορώδεις ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται από αλυσίδες οκταεδρικών  $MO_4(OH)_2$  μονάδων, που μοιράζονται μια ομάδα υδροξυλίου και συνδέονται μέσω τερεφθαικών υποκαταστατών, δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα<sup>[71-73]</sup> (Εικόνα 1.1-42).



*Εικόνα 1.1-42: Η δομή του MIL-53(M). Αριστερά: Αλυσίδες οκταέδρων  $MO_4(OH)_2$  που μοιράζονται μία γωνία. Δεξιά πάνω: Το τρισδιάστατο πλέγμα που φαίνεται κατά μήκος του άξονα των πόρων, με απεικόνιση τόσο του μεγάλου πόρου Δεξιά κάτω: όσο και του μικρότερου πόρου.<sup>[71]</sup>*

Αυτή η δομή αντιπροσωπεύει το αρχέτυπο των ευέλικτων στερεών δομών, οι οποίες ανάλογα με τη φύση των μορίων «επισκεπτών» που εισέρχονται και τη θερμοκρασία, εμφανίζουν στενούς πόρους (narrow pore) ή μεγάλους πόρους (large pore) με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας τους (έως 40%), χωρίς να σπάσει κανένας δεσμός.<sup>[74]</sup>

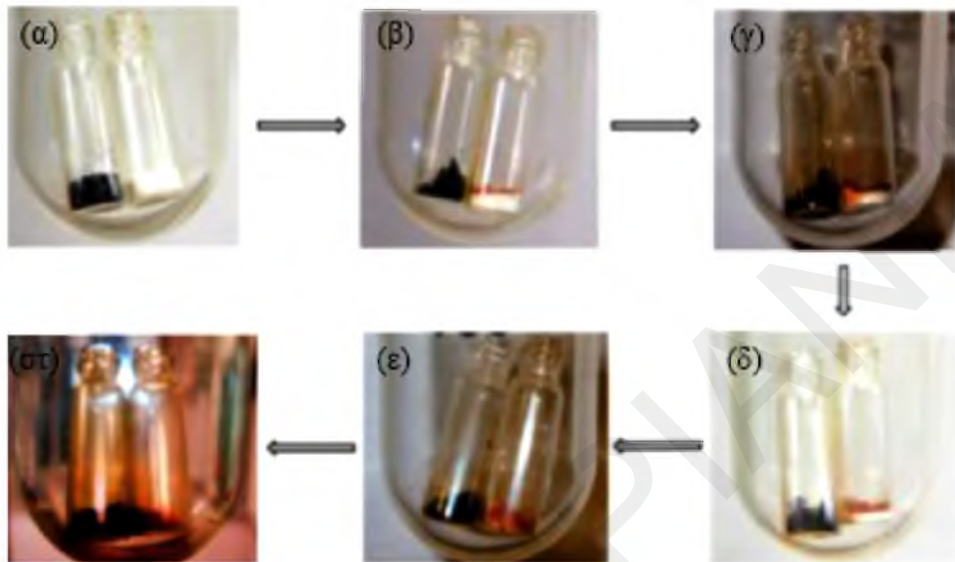


*Εικόνα 1.1-43: Αριστερά: Οι ελεύθερες ρίζες βενζοδιθειαζόλη (BDTA) και δεξιά: μεθυλ-βενζοδιθειαζόλη (MBDTA).<sup>[74]</sup>*

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής στους πόρους της ένωσης **MIL-53 (Al)** με τις ρίζες βενζοδιθειαζόλη (BDTA) και μεθυλ-βενζοδιθειαζόλη (MBDTA) (Εικόνα 1.1-43). Συγκεκριμένα, τοποθετήθηκαν σε 2 ξεχωριστά δοχεία η ένωση **MIL-53(Al)** και η



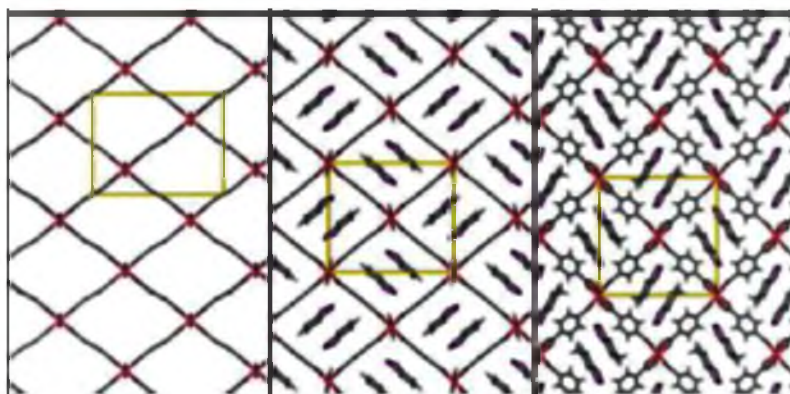
ελεύθερη ρίζα BDTA ή MBDTA υπό κενό. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.1-44 το χρώμα της ένωσης άρχισε να αλλάζει σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, από άσπρο σε σκούρο κόκκινο μετά από 24 ώρες και από σκούρο κόκκινο σε σκούρο καφέ μετά από 4 εβδομάδες.<sup>[75]</sup>



Εικόνα 1.1-44: Φωτογραφίες της αντίδρασης μετατροπής του **MIL-53 (Al)** σε **MIL-53 (Al) @ MBDTA** σε χρόνο αντίδρασης (α) 0 h (β) 24 h (γ) 46 h (δ) 72 h (ε) 96 h (στ) 4 εβδομάδες.<sup>[75]</sup>

Η προσρόφηση ελευθέρων ριζών από μέταλλο-οργανικά πλέγματα έχει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική τροποποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων του πλέγματος.<sup>[76]</sup> Η ικανότητα της ένωσης **MIL-53 (Al)** να προσροφήσει αυτά τα σχετικά ογκώδη οργανικά μόρια στους πόρους της έχει να κάνει με την ευκαμψία της ένωσης.<sup>[71]</sup> Επίσης, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων της ένωσης αυτής είναι παρόμοια με αυτά των ριζών και αυτό το γεγονός πιθανά να σχετίζεται με την ικανότητα του υλικού να προσροφά τις συγκεκριμένες ρίζες.

Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι κατά την τροποποίηση της ένωσης **MIL-53 (Al)** αλλάζουν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς και η ομάδα χώρου που κρυσταλλώνει η ένωση. Συγκεκριμένα, η ομάδα συμμετρίας του αρχικού **MIL-53(Al)** ήταν η *Imma* ενώ μετά την εισαγωγή των ριζών στα κανάλια της ένωσης η τροποποιημένη ένωση κρυσταλλώνει στην ομάδα συμμετρίας *P2<sub>1</sub>/n*. Επίσης, οι πόροι της αρχικής ένωσης παρουσιάζουν ορθογώνιο σχήμα ενώ μετά την τροποποίηση με τις ρίζες έγιναν σχεδόν τετράγωνοι (Εικόνα 1.1-45).



Εικόνα 1.1-45: Το τρισδιάστατο πλέγμα. Αριστερά: της αρχικής ένωσης MIL-53 (Al) Κέντρο: του MIL-53 (Al) @ BDTA και Δεξιά: του MIL-53 (Al) @ MBDTA.<sup>[76]</sup>

Τα μόρια «επισκέπτες» των ριζών τόσο στο MIL-53 (Al) @ BDTA όσο και στο MIL-53(Al) @ MBDTA είναι εντοπισμένα σε συγκεκριμένες πλευρές των καναλιών όπου δημιουργούνται ασθενείς δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του N των ριζών και της ομάδας OH. Επίσης αναπτύσσονται π...π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βενζυλικών δακτυλίων των ριζών και εκείνων του τερεφθαλικού οξέος.

Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση αυτών των ριζών στους πόρους της ένωσης MIL-53 (Al), οδηγεί σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ του MOF και των μορίων «επισκεπτών» τροποποιώντας την δομή του αρχικού MOF. Είναι λοιπόν εμφανές ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση τα ογκώδη οργανικά μόρια μπόρεσαν να εισέλθουν στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης λόγω της σημαντικής ευκαμψίας που παρουσιάζει οδηγώντας σε σημαντικές τροποποιήσεις στη συνολική δομή της ένωσης.

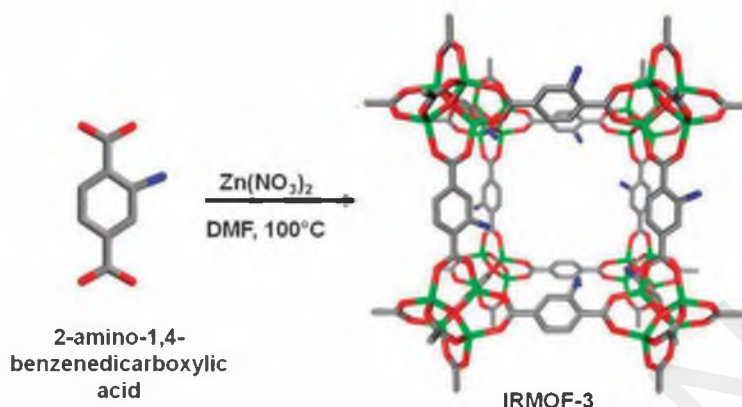
#### 1.1.10.2 Μετασυνθετική τροποποίηση στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών

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

##### 1.1.10.2.1 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-3, $\{[Zn_4O(H_2N-BDC)_3]\}_n$

Το IRMOF-3 (Isorecticular Metal-Organic Framework) εμφανίζει ένα άκαμπτο κυβικό πλέγμα που αποτελείται από τη δευτεροταγή δομική μονάδα  $[Zn_4O(COO)_6]$ , 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 (Εικόνα 1.1-46).<sup>[77]</sup>

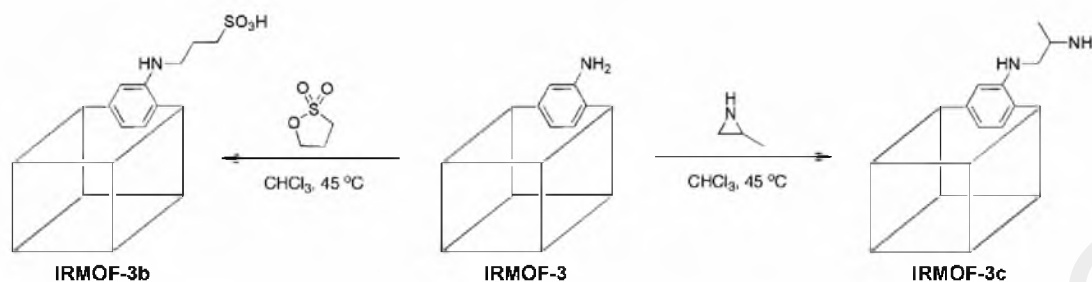


*Εικόνα 1.1-46: Αναπαράσταση της συνθετικής πορείας που οδήγησε στο **IRMOF-3** καθώς και της κρυσταλλικής δομής του.*<sup>[77]</sup>

Η 2-αμινο ομάδα του υποκαταστάτη  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  δεν εντάσσεται με τα ιόντα  $\text{Zn}^{2+}$  και ενδεχομένως είναι διαθέσιμη για να υποβληθεί σε μια ποικιλία μετασυνθετικών μετασχηματισμών (Εικόνα 1.1-47). Συνεπώς, το **IRMOF-3** αντιπροσωπεύει ένα καλό σύστημα για τη μελέτη μετασυνθετικών τροποποιήσεων στις οργανικές ομάδες των υποκαταστατών.<sup>[78]</sup>

Ο Yaghi και οι συνεργάτες του<sup>[79]</sup> 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 αφ' ετέρου δε τη βελτιστοποίηση της ικανότητας προσρόφησης διοξειδίου του άνθρακα, ( $\text{CO}_2$ ) από το υλικό λόγω της ύπαρξης πολικών ομάδων στους πόρους του.<sup>[80]</sup> 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.<sup>[81, 82]</sup>

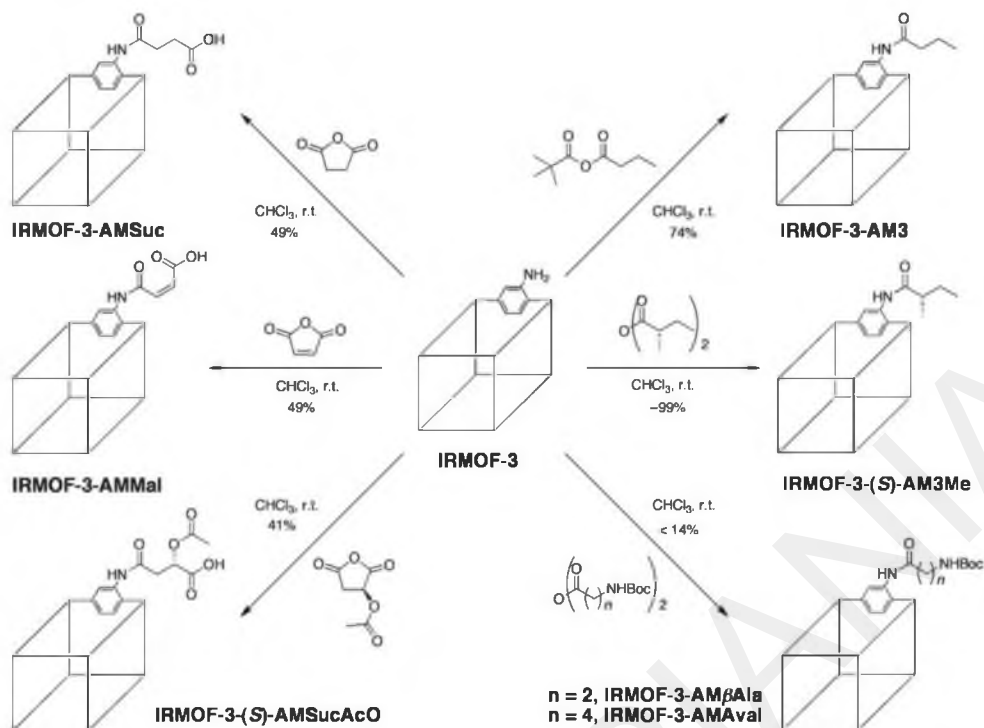
Αυτές οι ομάδες ενσωματώθηκαν με επεξεργασία του **IRMOF-3** είτε με την 1,3-προπανοσουλφόννη είτε με την 2-μεθυλο-αζιριδίνη σε  $\text{CHCl}_3$  (χλωροφόρμιο) στους  $45^\circ\text{C}$ , για 24 ώρες. Έτσι, επιτεύχθηκε η σύνθεση των **IRMOF-3b** και **IRMOF-3c**, στα οποία πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση της σουλφονικής ομάδας και αιθυλενοδιαμίνης στο **IRMOF-3** (Εικόνα 1.1-47).



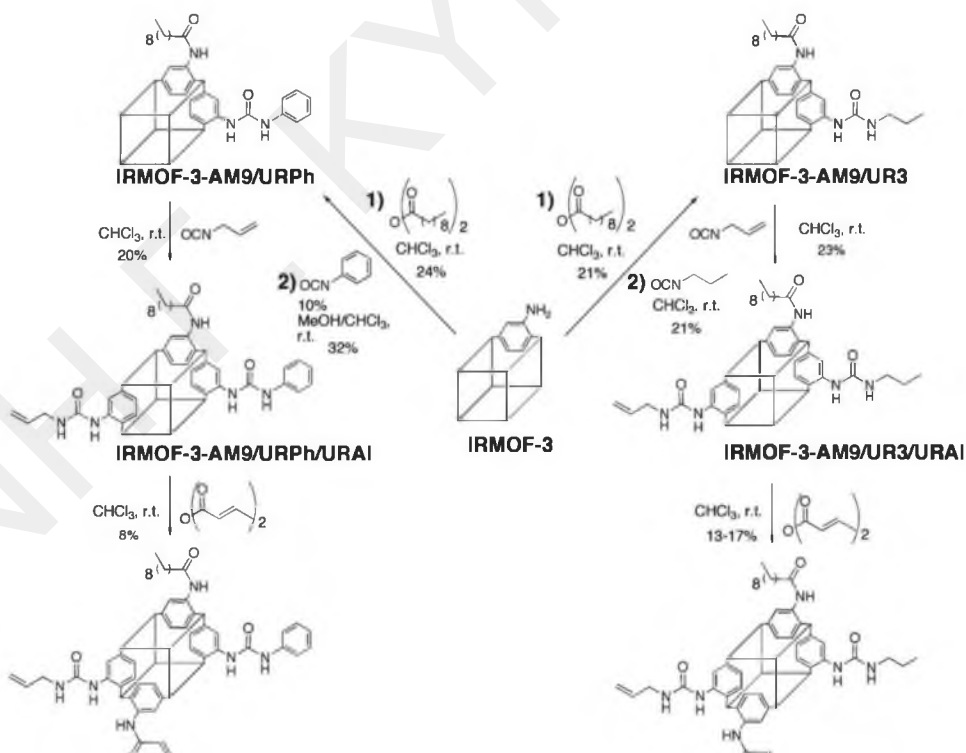
*Εικόνα 1.1-47: Αριστερά: Τροποποίηση του **IRMOF-3**, με 1,3-προπανοσουλφόνη και δεξιά: 2-μέθυλο-αζιριδίνη με αντιδράσεις στις ελεύθερες αμινομάδες στους πόρους του **IRMOF-3**.<sup>[79]</sup>*

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 δοκίμασαν να προσθέσουν παράλληλα πολλές λειτουργικές ομάδες μέσω της PSM.<sup>[83]</sup> Βρέθηκε ότι το **IRMOF-3** μπορεί να τροποποιηθεί διαδοχικά με προσθήκη μείγματος ανυδρίτων ή/και ισοκυανικών. Χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις μετασυνθετικής τροποποίησης διάφοροι τύποι ισοκυανικών, όπως το πρόπυλο-ισοκυανικό (-UR3, UR = urea), το άλλυλο-ισοκυανικό (-URAl) και το φαίνυλο-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 μείγμα υποκαταστατών φαίνεται στις Εικόνες 1.1-48 και 1.1-49. 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 (<sup>1</sup>H NMR, IR).



Εικόνα 1.1-48: Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του **IRMOF-3** με μείγμα αντιδραστηρίων.<sup>[79]</sup>



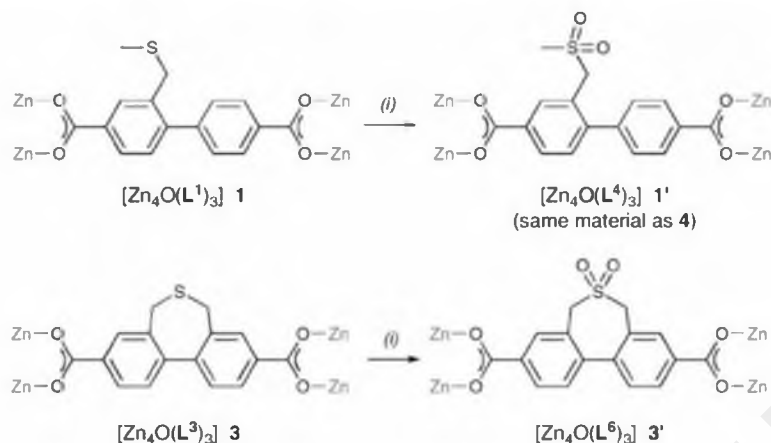
Εικόνα 1.1-49: Αντιδράσεις πολλαπλών μετασυνθετικών τροποποιήσεων (παράλληλες μετασυνθετικές τροποποιήσεις) του **IRMOF-3** με μείγμα αντιδραστηρίων.<sup>[79]</sup>

Είναι λοιπόν εμφανές ότι η πραγματοποίηση παράλληλων μετασυνθετικών τροποποιήσεων οδηγεί στη σύνθεση MOFs με πολλαπλές λειτουργικές ομάδες και τελικά στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους.

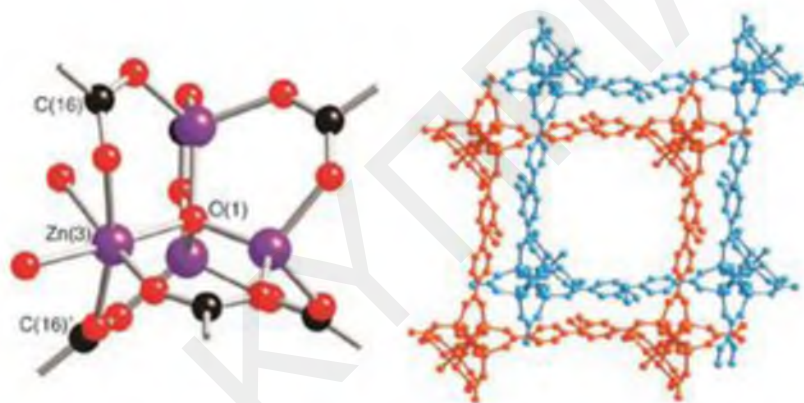
#### 1.1.10.2.2 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης IRMOF-9, $\{[Zn_4O(H-BPDC)_3]\}_n$

Μεταξύ των πολλών MOFs που έχουν συντεθεί, μια οικογένεια με αλληλοδιδυόμενα πλέγματα έχει δείξει πιθανές εφαρμογές για την αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων.<sup>[84, 85]</sup> Σε αυτήν την κατηγορία υλικών, η παρουσία πολλών μικρών πόρων και θέσεων προσρόφησης προκύπτει από την αλληλεπίδραση των πλεγμάτων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην περίπτωση του **IRMOF-9**. Η ύπαρξη αρκετών, διαφορετικού σχήματος και μεγέθους, πόρων σε αυτά τα υλικά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ιδιαίτερα ενδιαφερουσών ιδιοτήτων προσρόφησης αερίων, διαχωρισμού αερίων ή μειγμάτων αερίων, κλπ οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις είναι υπέρτερες από αυτές που εμφανίζονται στα μη αλληλοδιδυόμενα ομόλογά τους.

Αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην πραγματοποίηση οργανικών αντιδράσεων στους υποκαταστάτες των MOFs με τη μέθοδο PSM. Στόχος αυτής της προσπάθειας είναι η δημιουργία πιο πολύπλοκων υποκαταστατών στα MOFs οι οποίοι θα περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό λειτουργικών ομάδων και θα έχουν καλύτερες ιδιότητες. Έτσι ο Barrows και οι συνεργάτες του<sup>[86]</sup> κατάφεραν να πετύχουν την οξείδωση ομάδων -S- του οργανικού υποκαταστάτη MOF συνθέτοντας τις ανάλογες ενώσεις του **IRMOF-9** με  $Zn^{2+}$  και ανάλογα του 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικού υποκαταστάτη που περιέχουν τη -S- ομάδα. Τα ανάλογα αυτά ήταν το (2-((μεθυλοθειο)μεθυλο)-[1,1'-διφαινυλο]-4,4' δικαρβοξυλικό οξύ (1), και το 5,7-διυδροδιβενζο[c,e]θειεπινη-3,9-δικαρβοξυλικό οξύ) (2). Οι ανάλογες ενώσεις του **IRMOF-9** συντέθηκαν επιτυχώς και στη συνέχεια οξειδώθηκαν χρησιμοποιώντας DMDO (διμεθυλοδιοξιδάνιο) σε ακετόνη (Εικόνα 1.1-50). Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα ανάλογα του IRMOF που περιέχουν τη -S- ομάδα να μετατραπούν σε ανάλογα σουλφόνης σε ποσοστό ~ 77%.



Εικόνα 1.1-50: Μετασυνθετική οξείδωση αναλόγων του **IRMOF-9** που περιέχουν τη  $-S-$  ομάδα με τη χρήση διαλύματος DMDO (διμεθυλοδιοξιράνιο) σε ακετόνη στους 20 °C.<sup>[86]</sup>



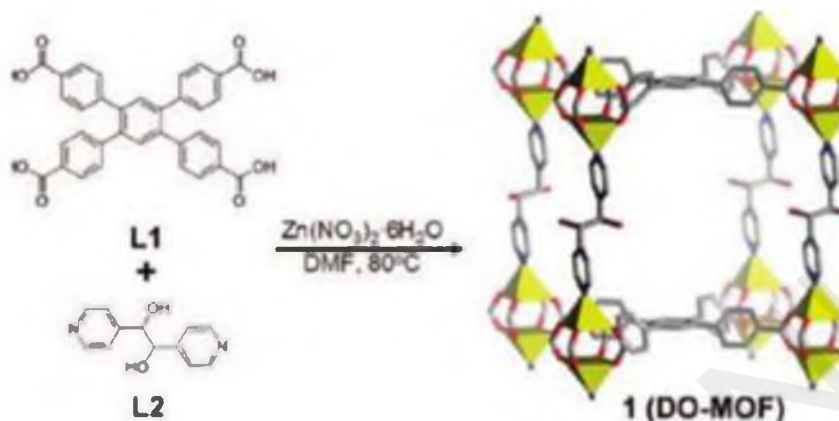
Εικόνα 1.1-51: Δομή της ένωσης (**1**) και τα αλληλοδιδεισδύμενα δίκτυα.<sup>[86]</sup>

Έτσι, παρασκευάστηκε μια σειρά από MOFs με λειτουργικές ομάδες που προέρχονται από 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν ως υποκαταστάτη το θείο. Τα διπλώς αλληλοδιδεισδύοντα αρχικά MOFs έχουν την ίδια τοπολογία με τα τροποποιημένα ανάλογα και αυτό αποδεικνύει την σταθερότητα των δομών τόσο στην κατά τη διαδικασία της σύνθεσής τους όσο και κατά τη διαδικασία των μετασυνθετικών αντιδράσεων στις οποίες υπόκεινται αφού συντεθούν (Εικόνα 1.1-51).

#### 1.1.10.2.3 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης **DO-MOF**, $\{[Zn_2(TCPB)(DPG)]\}_n$

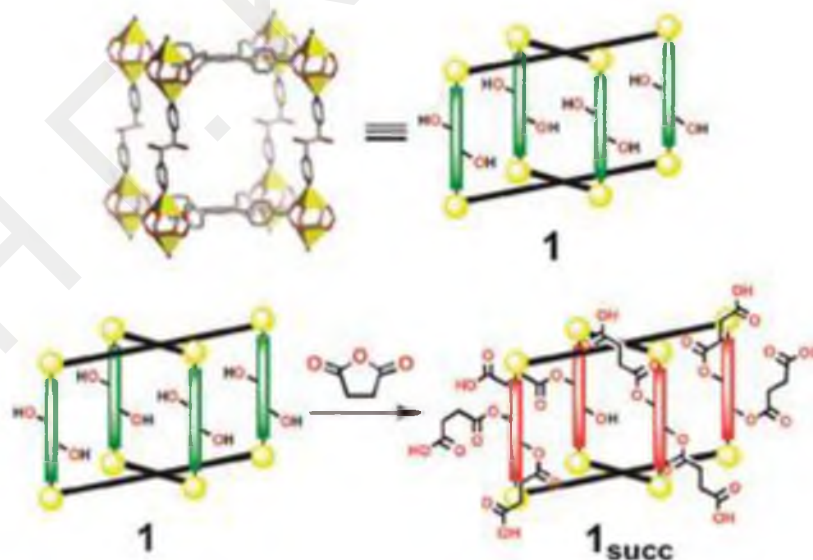
Το **DO-MOF** έχει επαναλαμβανόμενη μονάδα με δομή έλικας-πλοίου και αποτελείται από τους υποκαταστάτες 1,2,4,5-τετράκис(4-καρβοξυφαινυλ)-βενζόλιο (TCPB) και μέσο-1,2-δισ(4-πυριδυλ)-1,2-αιθανοδιόλη (DPG).<sup>[87]</sup> Το MOF αυτό περιέχει

ελεύθερες διόλες και αρκετά μεγάλους πόρους και για το λόγο αυτό θεωρείται εξαιρετικό υπόστρωμα για την πραγματοποίηση μετασυνθετικών τροποποιήσεων (Εικόνα 1.1-52).



*Εικόνα 1.1-52: Αριστερά: Αναπαράστάσεις των δομών των υποκαταστατών TCPB και DPG και δεξιά: της κρυσταλλικής δομής της ένωσης DO-MOF.<sup>[87]</sup>*

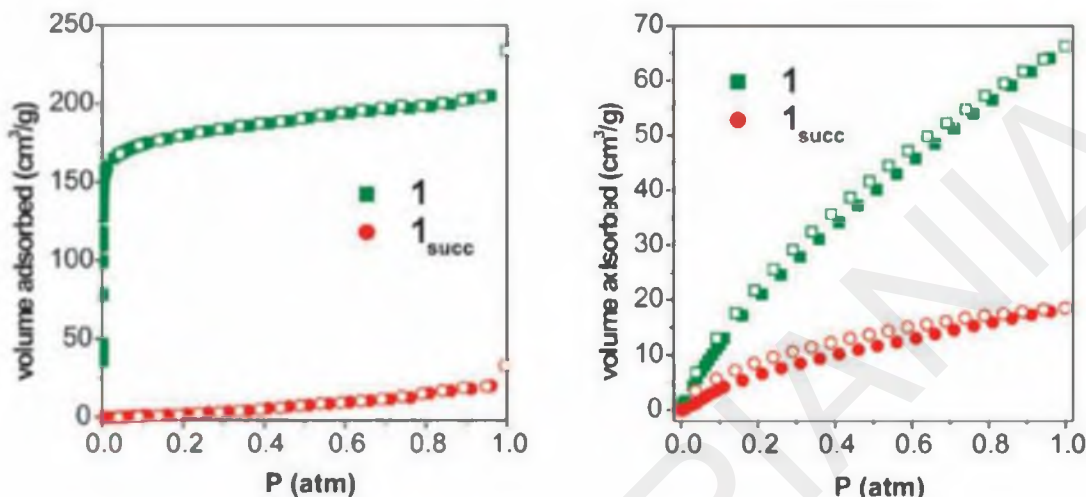
Οι διόλες βρέθηκε ότι υφίστανται εύκολα τροποποίηση με τον σουκινικό ανυδρίτη με αποτέλεσμα να συντεθεί ένα προϊόν με ανοιχτό δακτύλιο και ελεύθερες καρβοξυλομάδες. Μάλιστα, ο σουκινικός ανυδρίτης αντέδρασε άμεσα με το DO-MOF οδηγώντας έτσι στο υποκατεστημένο ανάλογο  $1_{succ}$ <sup>[45]</sup> (Εικόνα 1.1-53).



*Εικόνα 1.1-53: Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης DO-MOF (συμβολίζεται στην Εικόνα ως 1) και η μετασυνθετική αντίδραση της με τον σουκινικό ανυδρίτη που οδηγεί στο υποκατεστημένο ανάλογο που περιέχει ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες (συμβολίζεται στην Εικόνα ως  $1_{succ}$ ).<sup>[45]</sup>*



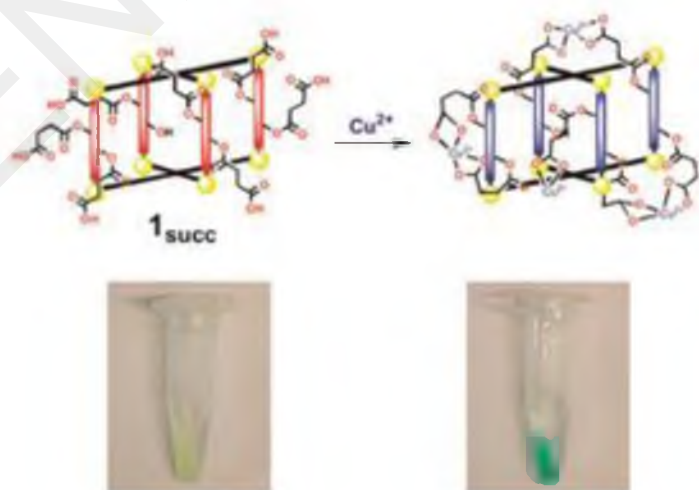
Μελέτες προσρόφησης αερίων για τοτροποποιημένο προϊόν, έδειξαν ότι δεν προσροφά  $N_2$  προφανώς λόγω των μικρότερων πόρων που διαθέτει από το αρχικό υλικό ενώ προσροφά μία μικρή ποσότητα  $CO_2$ , αρκετά μικρότερη από αυτή του αρχικού υλικού όπως είναι αναμενόμενο (Εικόνα 1.1-54).



Εικόνα 1.1-54: Αριστερά: Προσρόφηση  $N_2$  και δεξιά: προσρόφηση  $CO_2$  για τις ενώσεις 1 (DO-MOF) και του τροποποιημένου αναλόγου  $1_{succ}$ .<sup>[45]</sup>

Τα MOFs, που έχουν ελεύθερα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να τροποποιηθούν περαιτέρω χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων αντιδράσεων και να οδηγήσουν έτσι σε νέα MOFs με διαφορετικές ιδιότητες.

Για να αποδειχτεί η χρησιμότητα των ελεύθερων καρβοξυλικών οξέων, η τροποποιημένη ένωση  $1_{succ}$  κατεργάστηκε με υδατικό διάλυμα  $CuCl_2$ , όπου μετά από λίγες ώρες το άχρωμο στερεό έγινε μπλε-πράσινο, γεγονός που αποδεικνύει ότι επιτεύχθηκε ένταξη του  $Cu^{2+}$  με τις ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες της  $1_{succ}$  (Εικόνα 1.1-55).



Εικόνα 1.1-55: Πάνω: Η μετασυνθετική τροποποίηση του  $1_{succ}$  που περιλαμβάνει είσοδο στην ένωση ιόντων  $Cu^{2+}$  τα οποία εντάσσονται στις ελεύθερες καρβοξυλομάδες της ένωσης. Κάτω: Στερεό της  $1_{succ}$  σε διάλυμα  $Cu^{2+}$  και δίπλα το στερεό αυτό αφού έχει παραμείνει στο διάλυμα για τέσσερις ώρες.<sup>[45]</sup>

Συμπερασματικά, έχει αποδειχτεί η ικανότητα της μεθόδου PSM να οδηγεί σε υλικά με ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες, που δεν μπορούν να ληφθούν με την απευθείας σύνθεση των MOFs με διαλυτοθερμικές συνθήκες. Το νέο MOF διατηρεί τις βασικές φυσικές ιδιότητες του αρχικού MOF αλλά περιέχει τις επιπλέον καρβοξυλικές ομάδες μέσω των οποίων μπορεί να υποστεί περαιτέρω τροποποιήσεις.

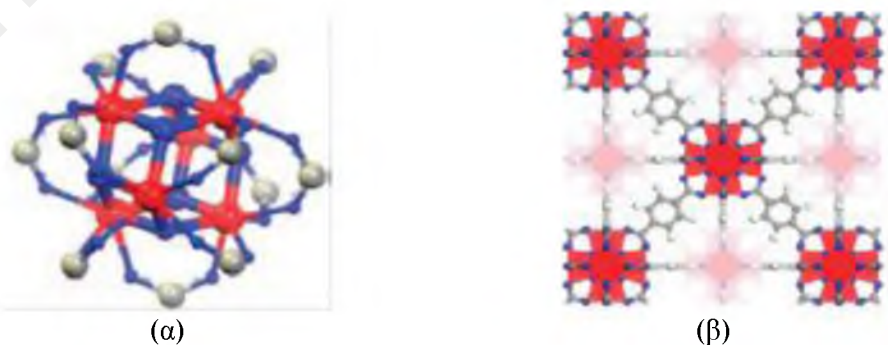
### 1.1.10.3 Αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου

#### 1.1.10.3.1 Ανταλλαγή οργανικών υποκαταστατών μέσω της Μετασυνθετικής Τροποποίησης

Στα παρακάτω παραδείγματα παρουσιάζονται περιπτώσεις τοποτακτικής ανταλλαγής των πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών σε ορισμένα MOFs. Η χρησιμότητα τέτοιων μετασυνθετικών τροποποιήσεων έγκειται στο ότι μπορεί να απομονωθούν από ένα αρχικό MOF μια σειρά από ενώσεις με αντίστοιχα δομικά χαρακτηριστικά με την αρχική ένωση αλλά με βελτιωμένες ιδιότητες. Μάλιστα, στις περισσότερες, αν όχι σε όλες, περιπτώσεις η σύνθεση αυτών των ενώσεων με απευθείας αντίδραση των μεταλλοϊόντων με τους αντίστοιχους οργανικούς υποκαταστάτες είναι πολύ δύσκολη ή μη εφικτή.

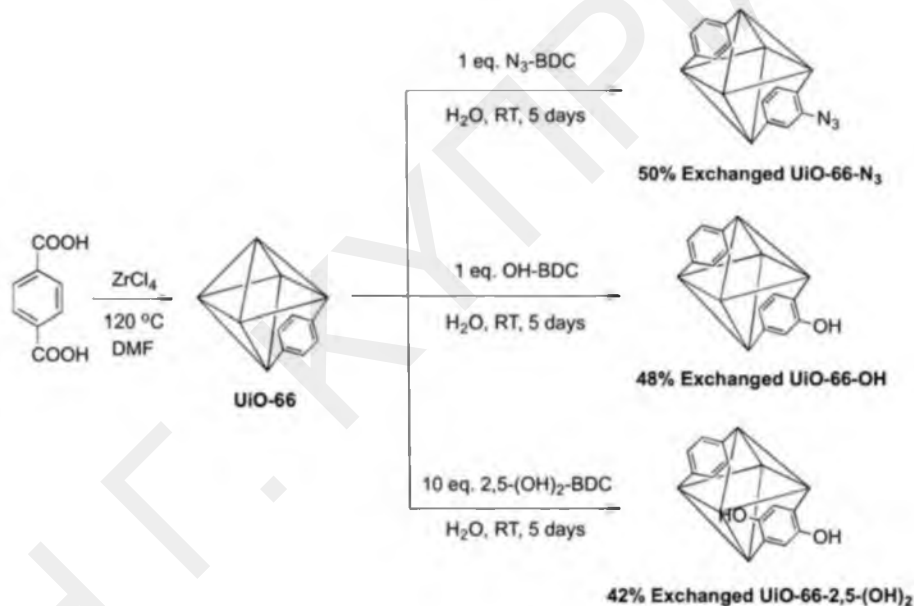
##### 1.1.10.3.1.1 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης UiO-66, $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$

Η ένωση αυτή αποτελείται από ένα εσωτερικό πυρήνα  $Zr_6O_4(OH)_4$  όπου τα τρίγωνα του οκτάεδρου  $Zr_6$  ενώνονται με  $\mu_3-O$  και  $\mu_3-OH$  ομάδες. Όλες οι πλευρές του πολυέδρου γεφυρώνονται με ομάδες  $-COO^-$  που προέρχονται από το δικαρβοξυλικό οξύ 1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ (BDC) σχηματίζοντας την πλειάδα  $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ <sup>[88]</sup> (Εικόνα 1.1-56).



**Εικόνα 1.1-56:** (α) Αναπαράσταση της δευτεροταγούς δομικής μονάδας  $[Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}]$  και (β) της δομής του MOF UiO-66.<sup>[88]</sup>

Η μετασυνθετική τροποποίηση είναι ένας καλός τρόπος για την εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στα MOFs. Οι μελέτες επικεντρώθηκαν για την εισαγωγή αζιδο-υποκατεστημένων ομάδων οι οποίες είναι θερμικά ασταθείς και η χρήση τους σε διαλυτοθερμικές συνθήκες είναι επικίνδυνη. Έτσι, έγινε αντίδραση του **UiO-66** με υδατικό διάλυμα 2-αζιδο-1,4-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος ( $N_3$ -BDC) σε συνθήκες περιβάλλοντος για 5 μέρες όπου φάνηκε ότι ενσωματώθηκε το 50% του  $N_3$ -BDC. Επιπλέον, έγιναν αντιδράσεις με τους υποκαταστάτες 2-υδροξυ-1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ (OH-BDC) και 2,5-διυδροξυ-1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ ( $2,5-(OH)_2$ -BDC) κάτω από τις ίδιες συνθήκες (Εικόνα 1.1-57). Από τα φάσματα  $^1H$  NMR διαπιστώθηκε ότι στο UiO-66 ενσωματώθηκε το 48% του OH-BDC ενώ για την περίπτωση του  $2,5-(OH)_2$ -BDC ενσωματώθηκε το 15% του υποκαταστάτη. Μετά από αντίδραση με 10 ισοδύναμα του  $2,5-(OH)_2$ -BDC το ποσοστό έφτασε στο 42%.

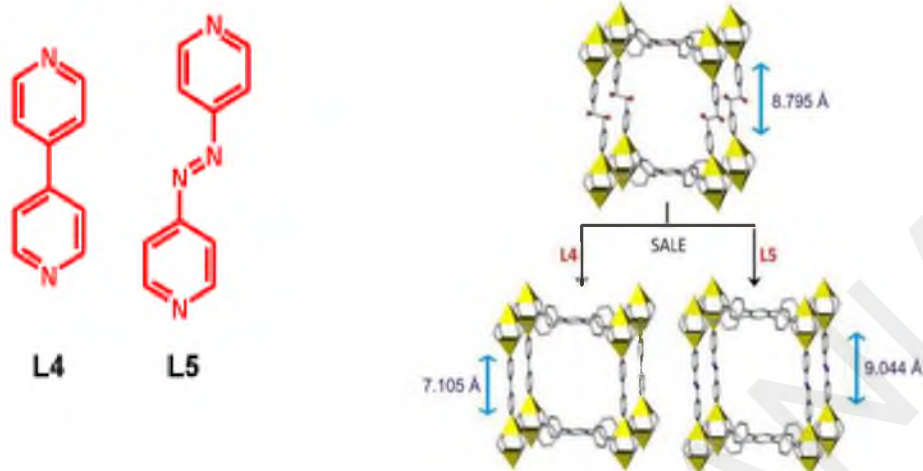


*Εικόνα 1.1-57: Αντιδράσεις ανταλλαγής του υποκαταστάτη BDC του MOF **UiO-66** με τα υποκατεστημένα ανάλογά του OH-BDC,  $2,5-(OH)_2$ -BDC και  $N_3$ -BDC.<sup>[88]</sup>*

#### 1.1.10.3.1.2 Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης **DO-MOF**, $\{[Zn_2(TCPB)(DPG)]\}_n$

Η αντίδραση σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **DO-MOF** με τον υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη (L4) είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση του αρχικού οργανικού υποκαταστάτη μέσο-1,2-δισ(4-πυριδυλ)-1,2-αιθανοδιόλη (DPG) (L3) από την 4,4'-διπυριδίνη. Αντίστοιχα, αντίδραση του υποκαταστάτη 4,4'-αζιδο-διπυριδίνη (L5) με

μονοκρυστάλλους της ένωσης **DO-MOF** είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση του αρχικού υποκαταστάτη από την 4,4'-αζιδο-διπυριδίνη<sup>[89]</sup> (Εικόνα 1.1-58).



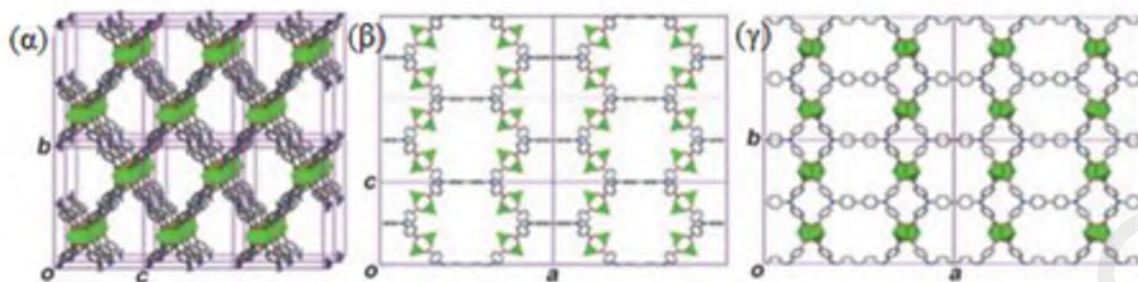
*Εικόνα 1.1-58: Αριστερά: Δομή των υποκαταστατών L4 και L5, δεξιά: Οι δομές του DO-MOF και των τροποποιημένων αναλόγων του ενώσεων DO-MOF-L4 και DO-MOF-L5.<sup>[89]</sup>*

### 1.1.10.3.2 Ανταλλαγή ενταγμένων μορίων διαλυτών μέσω της Μετασυνθετικής Τροποποίησης

Στη συνέχεια θα αναφερθούν κάποια παραδείγματα στα οποία παρουσιάζεται ανταλλαγή των τερματικών διαλυτών οι οποίοι είναι ενταγμένοι στο μεταλλοϊόν.

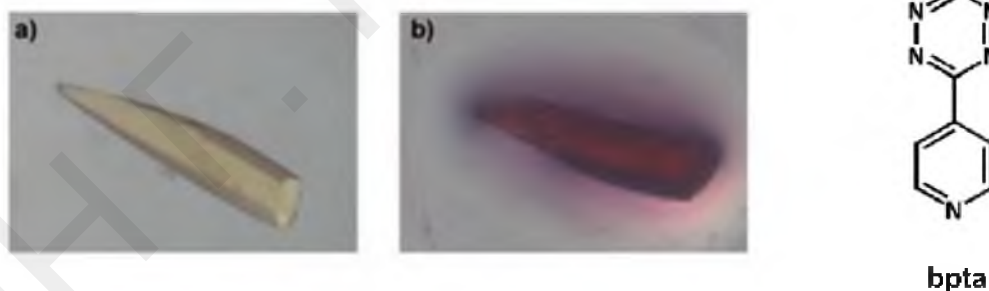
#### 1.1.10.3.2.1 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης SNU-30, $\{[Zn_2(TCPBDA)(H_2O)_2] \cdot 30DMF \cdot 6H_2O\}_n$

Η ένωση **SNU-30**,  $\{[Zn_2(TCPBDA)(H_2O)_2] \cdot 30DMF \cdot 6H_2O\}_n$  ( $H_4TCPBDA = N,N,N',N'$ -τετρακίς(4-καρβοξυφαινυλ)διφαινυλ-4,4'-διαμίνη) είναι ένα τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης που αποτελείται από τετραγωνικές δευτεροταγείς δομικές μονάδες  $[Zn_2(O_2CR)_4]$  οι οποίες συνδέονται μέσω των εκτεταμένων πολυτοπικών  $TCPBDA^{4-}$  υποκαταστατών. Επίσης, ένα μόριο νερού εντάσσεται στην αξονική θέση κάθε ιόντος  $Zn^{2+}$ <sup>[46]</sup> (Εικόνα 1.1-59).



Εικόνα 1.1-59: Η κρυσταλλική δομή του MOF SNU-30, κατά μήκος του άξονα (α) α (β) b και (γ) c.<sup>[46]</sup>

Όταν ένας κίτρινου χρώματος κρύσταλλος της ένωσης SNU-30 τοποθετηθεί σε διάλυμα του υποκαταστάτη 3,6-δι(4-πυριδυλ)-1,2,4,5-τετραζίνη (bpta) σε DMF τότε το χρώμα του αλλάζει και γίνεται κόκκινο. Διαπιστώθηκε ότι αυτή η χρωματική αλλαγή συνοδεύεται και από δομική αλλαγή και συγκεκριμένα από αντικατάσταση των 2 μορίων νερού της ένωσης από έναν υποκαταστάτη bpta και τον σχηματισμό της ένωσης,  $\{[Zn_2-(TCPBDA)(bpta)_2] \cdot 23DMF \cdot 4H_2O\}_n$ , SNU-31SC. Η αντίδραση τροποποίησης έγινε από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο (SCSC) (Εικόνα 1.1-60).



Εικόνα 1.1-60: Φωτογραφίες του SNU-30 (a) πριν (b) και μετά την αντίδραση ανταλλαγής με bpta (SNU-31SC) και ο υποκαταστάτης bpta.<sup>[46]</sup>

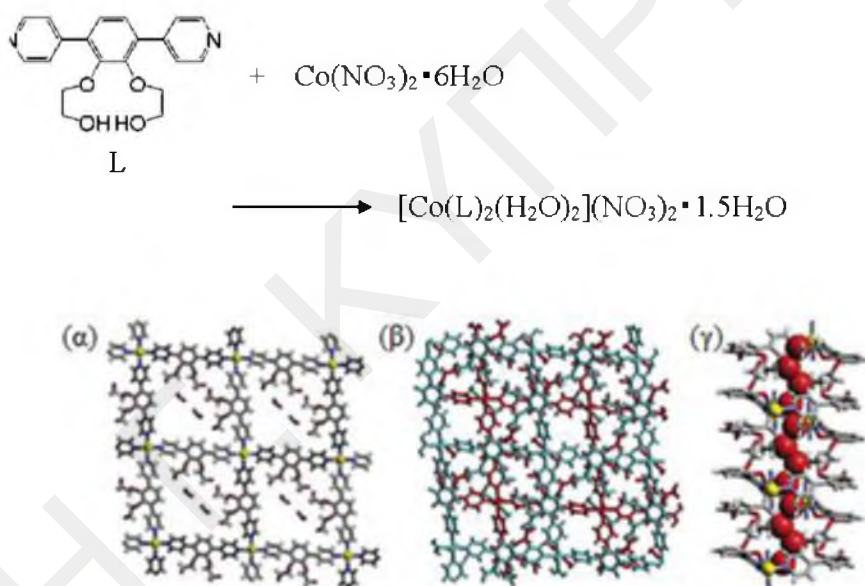
Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής του τροποποιημένου αναλόγου υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης bpta ενώνει δύο μονάδες Zn(II) με δομή έλικας πλοίου με αποτέλεσμα να μη μεταβάλλεται δραματικά η δομή της αρχικής ένωσης SNU-30. Ο υποκαταστάτης bpta δεν είναι ευθύγραμμος στην δομή της τροποποιημένης ένωσης SNU-31SC αλλά έχει μια κλίση (κάμψη) έτσι ώστε να εισέλθει στις μονάδες Zn(II) με δομή έλικας πλοίου

αντίθετα με την επίπεδη δομή του. Λόγω αυτής τη κάμψης του υποκαταστάτη bpta δημιουργούνται κανάλια μικρότερου μεγέθους από αυτά της αρχικής ένωσης **SNU-30**.

### 1.1.10.3.2.2 Δομή και Μετασυνθετική Τροποποίηση της ένωσης $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$

Η ένωση  $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$  αποτελείται από τον οργανικό υποκαταστάτη 2,2'-(3,6-δι(πυριδιν-4-υλ)-1,2-φαινυλεν)δισ(οξυ)διαιθανόλη (L).

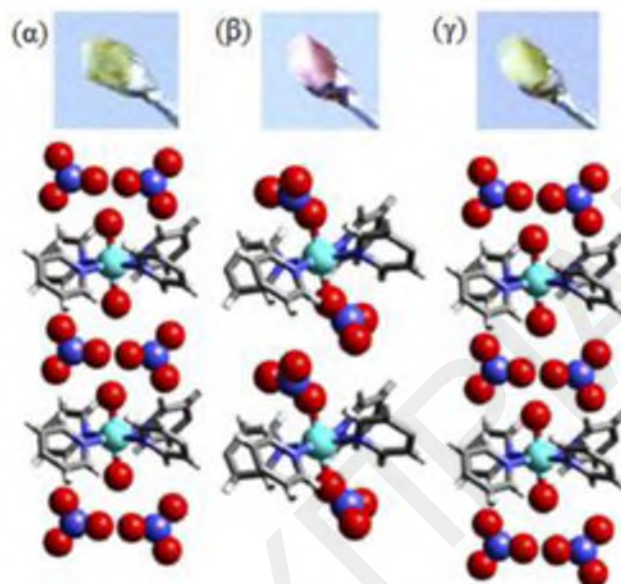
Από την ανάλυση της δομής της ένωσης με κρυσταλλογραφία ακτινών X φαίνεται ότι το δισδιάστατο δίκτυο αποτελείται από τετραγωνικά φύλλα τα οποία σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου μέσω των καναλιών των στρωμάτων. Οι δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούνται στο πλέγμα της ένωσης την καθιστούν θερμικά σταθερή<sup>[90]</sup> (Εικόνα 1.1-61).



**Εικόνα 1.1-61:** Πάνω: Σύνθεση και κάτω: αναπαραστάσεις της κρυσταλλικής δομής της δισδιάστατης ένωσης  $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$  που δίνουν έμφαση (α) στο τετραγωνικό πλέγμα (β) σε 2 γειτονικά φύλλα και (γ) στο δίκτυο των δεσμών H στην ένωση.<sup>[90]</sup>

Αφού η ένωση αυτή είναι θερμικά σταθερή λόγω των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται στο πλέγμα της μπορούν να γίνουν διάφορες τροποποιήσεις όπως η αντιστρεπτή ανταλλαγή υποκαταστατών πάνω στο μέταλλο. Έτσι, με θέρμανση της ένωσης αυτής στους 423 K οι κίτρινοι κρύσταλλοι έγιναν κόκκινοι χωρίς η ένωση να χάσει την κρυσταλλικότητά της.<sup>[36]</sup> Από την ανάλυση της δομής με κρυσταλλογραφία ακτινών X φαίνεται ότι τα ενταγμένα μόρια νερού αντικαταστάθηκαν από 2 νιτρικά

ανιόντα τα οποία στην αρχική ένωση ήταν στο πλέγμα και δεν εντάσσονταν με τα μεταλλοϊόντα. Τα νιτρικά ανιόντα δεν είναι πλέον στο πλέγμα και έτσι τα κανάλια τώρα είναι άδεια. Όταν η άνυδρη μορφή της ένωσης εκτέθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος το χρώμα των κρυστάλλων έγινε ξανά κίτρινο μέσα σε λίγα λεπτά χωρίς να χαθεί η κρυσταλλικότητα (Εικόνα 1.1-62).



*Εικόνα 1.1-62: Αναπαραστάσεις της δομής της ένωσης  $\{[Co(L)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot 1,5H_2O\}_n$  (α) πριν (β) μετά από θερμική κατεργασία στους 423 K για 24 ώρες και (c) μετά από έκθεση του θερμικώς κατεργασμένου δείγματος σε συνθήκες περιβάλλοντος.<sup>[36]</sup>*

### 1.1.11 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 τα οποία μπορούν να υφίστανται μετασυνθετική τροποποίηση μέσω αντιδράσεων SCSC. Η πραγματοποίηση μετασυνθετικών τροποποιήσεων παρουσιάζει τεράστιο 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. Η προτίμηση της ερευνητικής κοινότητας να εμπλέκουν αυτοί οι μετασχηματισμοί μονοκρυστάλλους έγκειται στο γεγονός ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει δυνατότητα να αποκτηθούν λεπτομερείς δομικές πληροφορίες για τις τροποποιημένες ενώσεις και φυσικά για τους μετασχηματισμούς που υφίστανται τα αρχικά υλικά, μέσω του πλήρους χαρακτηρισμού των δομικώς τροποποιημένων αναλόγων

με κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι μετασχηματισμοί SCSC, συνήθως, παρατηρούνται στα MOFs με ιδιαίτερα ταξινομημένες πορώδεις δομές και ευελιξία πλέγματος.

Τα MOFs με λανθανίδια και πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες είναι ιδεώδη υλικά για την μελέτη μετασχηματισμών SCSC επειδή σχηματίζουν σταθερές δομές και συχνά περιέχουν ασθενώς δεσμευμένους τερματικούς υποκαταστάτες οι οποίοι μπορούν να απομακρυνθούν με σχετική ευκολία. Συγκεκριμένα η ασθενής δέσμευση των μορίων του διαλύτη στο ιόν  $\text{Ln}^{3+}$  είναι ένας από τους κύριους παράγοντες για τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα MOFs με λανθανίδια. Για παράδειγμα, η εύκολη απελευθέρωση των μορίων του διαλύτη από τα MOFs με λανθανίδια χωρίς την κατάρρευση της δομής τους, τα καθιστά εξαιρετικά υλικά για ρόφηση διάφορων οργανικών μορίων στην υγρή φάση τα οποία μπορούν να καταλάβουν όχι μόνο τους πόρους των LnMOFs αλλά και τις ελεύθερες θέσεις ένταξης στο ιόν  $\text{Ln}^{3+}$ . Επίσης, τα ιόντα λανθανιδών εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες κι έτσι ελεγχόμενες τροποποιήσεις στις δομές τους μπορεί να οδηγήσουν σε βελτιστοποίηση των συγκεκριμένων ιδιοτήτων.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής έγινε κατορθωτή η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μια νέας σειράς LnMOFs αλλά και η σύνθεση ενός MOF του  $\text{Cd}^{2+}$ , με τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  ο οποίος είναι πιο εκτεταμένος σε σχέση με τους πιο κοινούς τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Οι ενώσεις αυτές έχουν την ικανότητα να υφίστανται μετασυνθετική τροποποίηση της δομής τους μέσω αντιδράσεων SCSC και αυτό οδήγησε στην απομόνωση MOFs που περιέχουν ελεύθερες λειτουργικές ομάδες οι οποίες παρατηρούνται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs.

Στη συνέχεια θα περιγραφεί η σύνθεση του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  και των ενώσεων

$[\text{Ln}_2(\text{CIP})_2$

$(\text{DMF})_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$  (UCY-4:  $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ , UCY-5:  $\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}$ , UCY-6:  $\text{Ln}=\text{Pr}^{3+}$ , UCY-7:  $\text{Ln}=\text{Sm}^{3+}$ , UCY-8:  $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ , UCY-9:  $\text{Ln}=\text{Gd}^{3+}$ , UCY-10:  $\text{Ln}=\text{Tb}^{3+}$ , UCY-11:  $\text{Ln}=\text{Dy}^{3+}$ , UCY-12:  $\text{Ln}=\text{Ho}^{3+}$ ),  $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3] \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (UCY-3),  $[\text{Ce}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_4]$  (CeCAP),  $[\text{Nd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (NdCAP),  $[\text{Pr}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (PrCAP),  $[\text{Gd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (GdCAP),  $[\text{Eu}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (EuCAP),  $[\text{Ce}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  (CeN-BDC), και ο χαρακτηρισμός τους με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλου, περίθλαση ακτινών X σκόνης, και φασματοσκοπία υπερύθρου. Επίσης, θα συζητηθεί η θερμική σταθερότητα των υλικών η οποία μελετήθηκε με την τεχνική της



θερμοσταθμικής ανάλυσης καθώς και οι μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες των Ln-CIP MOFs.

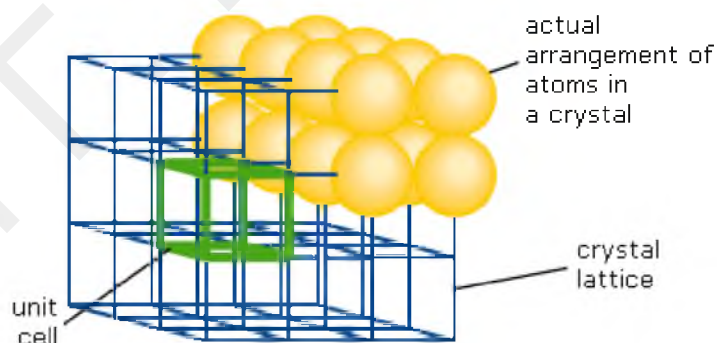
Ακολούθως θα περιγραφούν οι κρυσταλλικές δομές των μετασχηματισμένων αναλόγων και θα αναλυθούν οι δομικές τροποποιήσεις που παρατηρήθηκαν σε κάθε περίπτωση. Για τα  $\text{Eu}^{3+}$ -CIP και  $\text{Eu}^{3+}$ -NBDC MOFs θα παρουσιαστούν οι μελέτες φωταύγειας των τροποποιημένων ενώσεων και θα συσχετιστούν οι μεταβολές στη φωταύγεια των υλικών με τις αντίστοιχες δομικές μεταβολές. Επίσης, θα συζητηθεί η ικανότητα των ενώσεων  $\text{Ce}^{3+}$ -CIP,  $\text{Gd}^{3+}$ -CIP, CeN-BDC και GdN-BDC να προσροφούν MeOH στην υγρή φάση καθώς και η εκλεκτικότητα στην προσρόφηση υγρής MeOH ως προς την προσρόφηση υγρής EtOH. Τέλος, θα συζητηθεί και η ικανότητα προσρόφησης MeOH, EtOH και H<sub>2</sub>O από την ένωση  $\text{Ce}^{3+}$ -CIP.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μία σύντομη αναφορά όσον αφορά τον τρόπο με τον οποίο δημιουργούνται οι κρύσταλλοι, όπως και στη βασική μέθοδο σύνθεσης και κρυστάλλωσης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Επίσης, θα γίνει αναφορά στα πορώδη υλικά και στις μεθόδους προσδιορισμού των κύριων χαρακτηριστικών πορωδών επιφανειών καθώς και σε κάποιες βασικές αρχές που αφορούν τις μεθόδους χαρακτηρισμού υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.

### 1.2.1 Κρύσταλλος-Κρυστάλλωση

Κρύσταλλος ονομάζεται η κανονική, επαναλαμβανόμενη διευθέτηση ατόμων ή μορίων σε τρεις διαστάσεις. Η τάξη που παρατηρείται στην κρυσταλλική κατάσταση προκύπτει από την άπειρη και τριπεριοδική (στις τρεις διαστάσεις του χώρου) επανάληψη ενός βασικού συγκροτήματος ατόμων, ιόντων ή μορίων από τα οποία αποτελείται η κρυσταλλική ύλη. Η περιοδικότητα και η συμμετρία είναι οι κυριότερες ιδιότητες της κρυσταλλικής κατάστασης. Το επαναλαμβανόμενο βασικό συγκρότημα από το οποίο παράγεται (με περιοδικές μετατοπίσεις) το σύνολο της κρυσταλλικής δομής ονομάζεται δομική μονάδα (κυψελίδα) ενώ η τριδιάστατη περιοδική διάταξη που προκύπτει αποτελεί τον κρύσταλλο (Εικόνα 1.2-1).

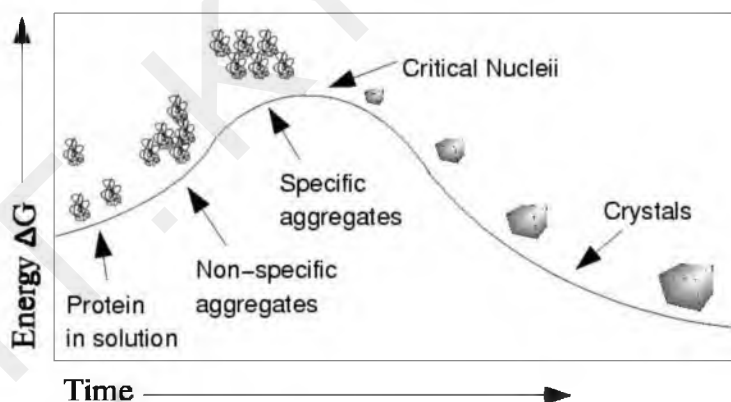


*Εικόνα 1.2-1: Αναπαράσταση του κρυστάλλου στις τρεις διαστάσεις.<sup>[91]</sup>*

Στους απλούς κρυστάλλους (π.χ. των μετάλλων) η δομική μονάδα είναι μόνο ένα άτομο, στους κρυστάλλους ανόργανων και οργανικών ενώσεων είναι αρκετά άτομα και στους κρυστάλλους μακρομορίων (π.χ. πρωτεϊνών) είναι μερικές εκατοντάδες ή χιλιάδες άτομα, τα οποία συνήθως συγκροτούν ένα ή περισσότερα μακρομόρια.

Ένας κρύσταλλος προκύπτει από την κανονική και τριπεριοδική επανάληψη της δομικής μονάδας στον χώρο. Με μεθόδους όπως η περίθλαση ακτινών X μονοκρυστάλλων μπορεί να ερευνηθεί η μικροδομή των στερεών υλικών και να επιβεβαιωθεί η κρυσταλλική φύση τους. Επίσης, από τον όγκο του κρυστάλλου μπορεί να γίνει επιλογή ενός παραλληλεπίπεδου, το οποίο επαναλαμβάνεται με τον ίδιο προσανατολισμό στις τρεις διαστάσεις και παράγει το σύνολο του κρυσταλλικού υλικού. Το παραλληλεπίπεδο αυτό ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα (unit cell). Η κυψελίδα χαρακτηρίζεται από τα μέτρα τριών μη συνεπιπέδων ανυσμάτων  $a$ ,  $b$  και  $c$  και τις γωνίες  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\gamma$  μεταξύ των ανυσμάτων. Τονίζεται ότι η κυψελίδα δεν έχει υλική υπόσταση αλλά είναι ένα γεωμετρικό σχήμα περιγραφής του τρόπου διευθέτησης και επανάληψης του περιεχομένου της.

Για την κρυσταλλογραφική μελέτη μίας ένωσης απαιτούνται μεγάλοι και καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι, γι' αυτό σε πρώτη φάση πρέπει να δημιουργηθούν πυρήνες κρυστάλλωσης και να αφεθούν για να μεγαλώσουν. Αυτό προϋποθέτει ότι η ένωση θα υπερβεί ένα φράγμα ενέργειας προκειμένου να μπορέσει να κρυσταλλώσει, ανάλογο με αυτό των τυπικών χημικών αντιδράσεων (Σχήμα 1.2-1).



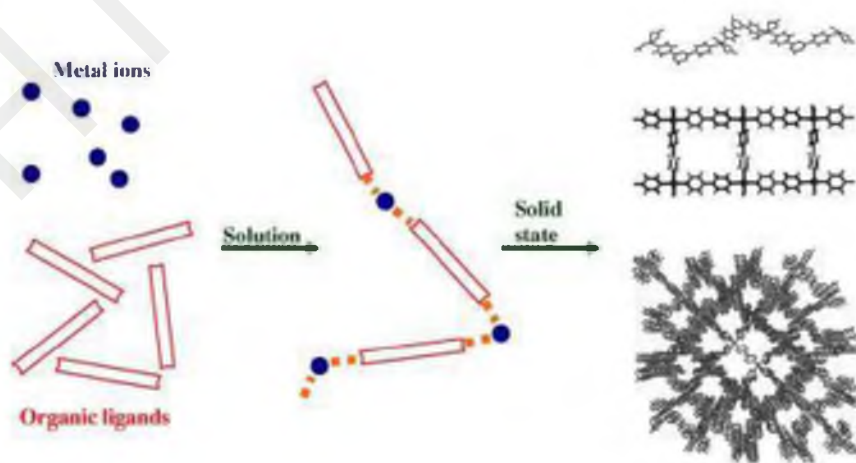
*Σχήμα 1.2-1: Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερβούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης μέχρι τον τελικό σχηματισμό κρυστάλλου.<sup>[92]</sup>*

Το διάλυμα της ένωσης πρέπει να περάσει από τη διαλυτή φάση στη ζώνη πυρήνωσης και να παραμείνει εκεί για σύντομο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν πολλοί πυρήνες κρυστάλλωσης που οδηγούν σε πολλούς και μικρότερου όγκου κρυστάλλους. Η αύξηση του όγκου των κρυστάλλων σε διάλυμα με πολλούς πυρήνες κρυστάλλωσης οδηγεί σε επικαλύψεις κρυσταλλικών πλεγμάτων, άρα σε κακοσχηματισμένους κρυστάλλους. Στη

συνέχεια, όταν το διάλυμα μεταπέσει στη μετασταθερή ζώνη, οι πυρήνες θα συνεχίσουν να μεγαλώνουν και θα δώσουν καλοσχηματισμένους κρυστάλλους. Όσο οι κρύσταλλοι μεγαλώνουν τόσο η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μικραίνει, με αποτέλεσμα η μετασταθερή ζώνη να μετατοπίζεται.

### 1.2.2 Μέθοδοι Σύνθεσης / Κρυστάλλωσης: Διαλυτοθερμική μέθοδος

Ο πλέον κοινός τρόπος σύνθεσης και παρασκευής μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων είναι η διαλυτοθερμική σύνθεση (Εικόνα 1.2-2). Η σύνθεση αυτή επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται αεροστεγώς κλεισμένα δοχεία, τα οποία δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον. Τέτοια δοχεία είναι τα αυτόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon ενώ σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται γυάλινα δοχεία με πώμα των 10-20 mL (vials) τα οποία μπορούν να σφραγιστούν και να μην ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον (Εικόνα 1.2-3(α)). Στα δοχεία αυτά προστίθεται ο υποκαταστάτης, ο διαλύτης και το άλας του μετάλλου. Ακολούθως, το δοχείο τοποθετείται σε φούρνους, σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς με τη χρήση της, παρέχεται στο μείγμα αντίδρασης σημαντικό ποσό ενέργειας και έτσι είναι δυνατόν να απομονωθούν ενώσεις που δεν μπορεί να συντεθούν υπό ήπιες συνθήκες. Επίσης, κατά την ψύξη του μείγματος μετά το πέρας της διαλυτοθερμικής αντίδρασης, συχνά σχηματίζονται μονοκρυστάλλοι των προϊόντων της αντίδρασης και έτσι μπορεί να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή των ενώσεων που απομονώνονται με κρυσταλλογραφία ακτινών X μονοκρυστάλλων.



Εικόνα 1.2-2: Διαλυτοθερμική σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.<sup>[93]</sup>



*Εικόνα 1.2-3: (α) Γυάλινο δοχείο με πόμα των 20 mL. (β) Αντόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon των 23 mL.*

### 1.2.3 Πορώδη υλικά

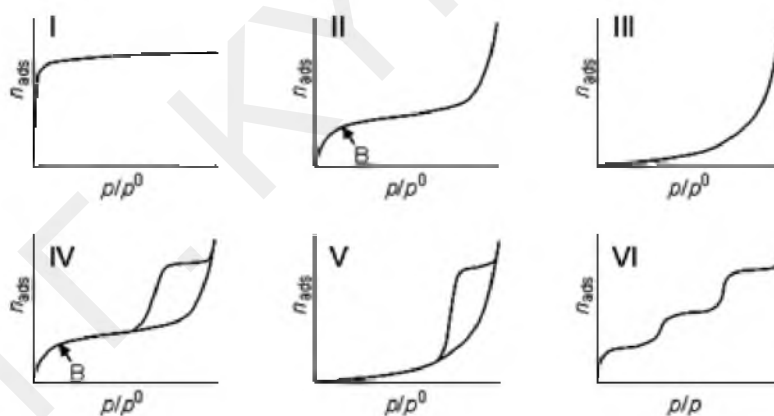
Στην παρούσα εργασία θα αναφερθεί η σύνθεση νέων MOFs, τα οποία αποτελούν πορώδη υλικά. Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο στη συνέχεια να γίνει μία γενική αναφορά σε πορώδη υλικά και στον προσδιορισμό των κύριων χαρακτηριστικών τους.

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία υλικών με πλήθος εφαρμογών βιομηχανικής ή περιβαλλοντικής σημασίας, όπως διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευση φυσικών πόρων, ετερογενής κατάλυση, διαχείριση αποβλήτων κλπ. Τα πορώδη υλικά μπορούν να οριστούν ως στερεά υλικά, τα οποία περιέχουν πόρους, οι οποίοι αποτελούν κενούς χώρους που κατανέμονται με συγκεκριμένο τρόπο μέσα στο υλικό. Οι πόροι είναι κοιλότητες στην επιφάνεια, όπου από το στόμιό τους είναι εφικτή η πρόσβαση στην επιφάνεια. Οι πόροι στα περισσότερα στερεά είναι αποτέλεσμα της συσσώρευσης των σωματιδίων του στερεού που αφήνει κενά μεταξύ τους.<sup>[94]</sup> Επομένως, δημιουργούνται κατά τη σύνθεση του στερεού και η υφή τους πηγάζει από τις μεθόδους προετοιμασίας του στερεού. Με τον όρο υφή εννοούμε τον όγκο και το μέγεθος των πόρων.<sup>[95]</sup> Ανάλογα με το μέγεθός τους, οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, τα μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη σύμφωνα με τον Πίνακα 1.2-1.

Πίνακας 1.2-1: Ταξινόμηση κλίμακας πόρων ανάλογα με το μέγεθος τους

Κατηγορία	Διάμετρος πόρων
Μικροπορώδη	<2 nm
Μεσοπορώδη	2-50 nm
Μακροπορώδη	>50 nm

Οι ιδιότητες προσρόφησης αερίων στα πορώδη υλικά μπορούν να ερμηνευτούν με διάφορες τεχνικές. Μία συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται, είναι μέσω των ισόθερων προσρόφησης. Οι ισόθερμοι εκφράζουν το ποσό του αερίου που προσροφάται σε στερεή επιφάνεια υπό σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει της πίεσης του αερίου στην αέρια φάση. Βάσει αυτών των μετρήσεων, μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για διάφορα χαρακτηριστικά των πορώδων υλικών (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρου, μέγεθος πόρου, κατανομή πόρου). Η IUPAC πρότεινε την κατηγοριοποίηση των ισόθερων προσρόφησης σε έξι διαφορετικούς τύπους βάσει του σχήματος της ισόθερμου (Εικόνα 1.2-4).<sup>[96]</sup>



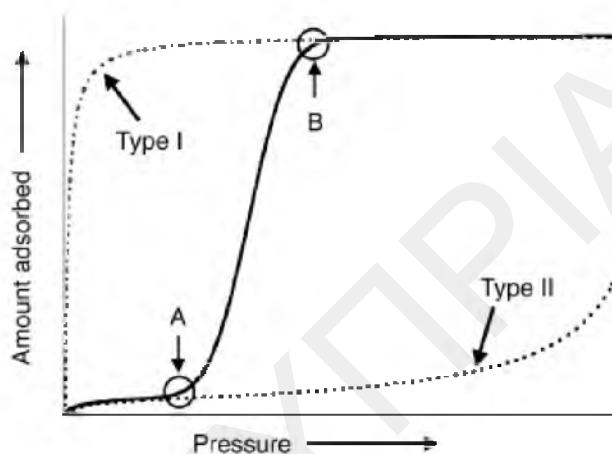
Εικόνα 1.2-4: Ισόθερμοι προσρόφησης όπως έχουν ταξινομηθεί από την IUPAC.<sup>[97]</sup>

Τα κύρια χαρακτηριστικά της ισόθερμου τύπου I είναι η απότομη αύξηση του προσροφούμενου ποσού σε χαμηλές σχετικές πιέσεις καθώς επίσης και η ύπαρξη οριακής τιμής, αφού η προσρόφηση δεν αυξάνεται συνεχώς αλλά φτάνει μέχρι ενός οριακού σημείου. Η ισόθερμος αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση και για την ερμηνεία της χρησιμοποιείται το μοντέλο Langmuir. Η ισόθερμος τύπου I χαρακτηρίζει μικροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου II αρχικά μοιάζει με την ισόθερμο τύπου I για χαμηλές πιέσεις,

μέχρι όμως ενός σημείου που ονομάζεται σημείο B. Το σημείο αυτό είναι σημείο καμπής, αφού πραγματοποιείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης, υποδηλώνοντας τη συμπλήρωση του μονοστρώματος και την έναρξη της πολυστρωματικής προσρόφησης. Και αυτή η ισόθερμος είναι αντιστρεπτή. Η συγκεκριμένη ισόθερμος είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη και μακροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου III χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ποσοστό προσρόφησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, ενώ σε υψηλές σχετικές πιέσεις έχουμε συμπύκνωση του αερίου. Είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου IV σε χαμηλές σχετικές πιέσεις μοιάζει με την ισόθερμο τύπου II όπου συμβαίνει μονοστρωματική κάλυψη ενώ μετά το σημείο B, το οποίο αντιπροσωπεύει τη συμπλήρωση του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική κάλυψη. Σε υψηλές σχετικές πιέσεις εμφανίζει βρόχο υστέρησης, λόγω της διαφορετικής πορείας που ακολουθεί η ισόθερμος κατά την προσρόφηση και την εκρόφηση. Από κάποιο σημείο και μετά δεν υπάρχει περαιτέρω προσρόφηση και γι' αυτό εμφανίζεται μία οριακή τιμή στην ισόθερμο.<sup>[66]</sup> Συγκεκριμένα, η υστέρηση συμβαίνει αφού έχουν ήδη δημιουργηθεί μερικά στρώματα προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια. Ακολούθως, παρατηρείται απότομη αύξηση της πίεσης, το αέριο συμπυκνώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει περαιτέρω προσρόφηση, κι έτσι να γεμίζουν οι πόροι με τον μηχανισμό της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Για τον λόγο αυτό εμφανίζεται στην ισόθερμο μία οριακή τιμή. Όταν η πίεση μειωθεί ακολουθεί η εκρόφηση, όπου το υγροποιημένο αέριο στους πόρους εξατμίζεται και έτσι έχουμε ύπαρξη βρόχου υστέρησης σε υψηλές σχετικές πιέσεις.

Η ισόθερμος τύπου V σε χαμηλές σχετικές πιέσεις είναι όμοια με την ισόθερμο τύπου III, επομένως δεν παρουσιάζει σημείο B. Επιπλέον, σε υψηλές σχετικές πιέσεις υπάρχει βρόχος υστέρησης καθώς και οριακή τιμή. Όπως και η ισόθερμος τύπου IV έτσι και ισόθερμος τύπου V χαρακτηρίζουν μεσοπορώδη στερεά. Στην ισόθερμο τύπου VI παρουσιάζεται πολυστρωματική προσρόφηση όπου κάθε στρώμα δημιουργείται ξεχωριστά. Δημιουργούνται διακριτά μονοστρώματα το ένα πάνω στο άλλο με σειρά. Πρώτα δημιουργείται μία στρώση, καλύπτεται όλη η επιφάνεια, σταματά η προσρόφηση και αφού αυξηθεί λίγο η πίεση δημιουργείται δεύτερη στρώση. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επέλθει κορεσμός. Ο τύπος αυτός της ισόθερμου είναι σπάνιος, αποτελείται από δύο, τρία ή περισσότερα βήματα ίδιου ύψους και παρατηρείται σε επίπεδες ομοιογενείς επιφάνειες μη πορωδών υλικών.<sup>[98]</sup>

Εάν οι πόροι που είναι κατειλημμένοι έχουν μία ευέλικτη φύση, για παράδειγμα, όταν ένας μετασχηματισμός δομής από μη πορώδες σε μικροπορώδες συμβαίνει κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η ισόθερμος μπορεί να είναι συνδυασμός των ισοθέρων τύπου I και II ή III. Για παράδειγμα στην Εικόνα 1.2-5 η ισόθερμος προσρόφησης, ακολουθεί την ισόθερμο τύπου II σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πιέσεις, χαρακτηριστικό μη πορώδους υλικού. Μετά από ένα σημείο A η ισόθερμος προσεγγίζει αυτή της τύπου I με μία ξαφνική άνοδο. Στο σημείο B η διαρθρωτική μετατροπή από μη πορώδες σε πορώδες υλικό είναι πλήρης.



*Εικόνα 1.2-5: Ισόθερμοι προσρόφησης, όταν από μη πορώδες υλικό γίνεται μετασχηματισμός σε πορώδες υλικό. Τα σημεία A και B δείχνουν τις πιέσεις εκείνες, στις οποίες αρχίζει και τελειώνει ο μετασχηματισμός, αντίστοιχα.<sup>[98]</sup>*

Η ειδική επιφάνεια των πόρων, συνήθως, υπολογίζεται από τις ισόθερμους φυσιορόφησης (συνήθως οι ισόθερμοι του αζώτου καταγράφονται στους 77 K) εφαρμόζοντας την ισόθερμο Langmuir και κυρίως την BET μέθοδο. Ο προσδιορισμός των ισορροπιών προσρόφησης για τα συστατικά σε ένα αέριο μείγμα είναι σημαντικό να χαρακτηρίζουν ένα πορώδες υλικό για τις πιθανές εφαρμογές σε αέριο διαχωρισμό, όπως για παράδειγμα στη συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> από το καυσαέριο.

## 1.2.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

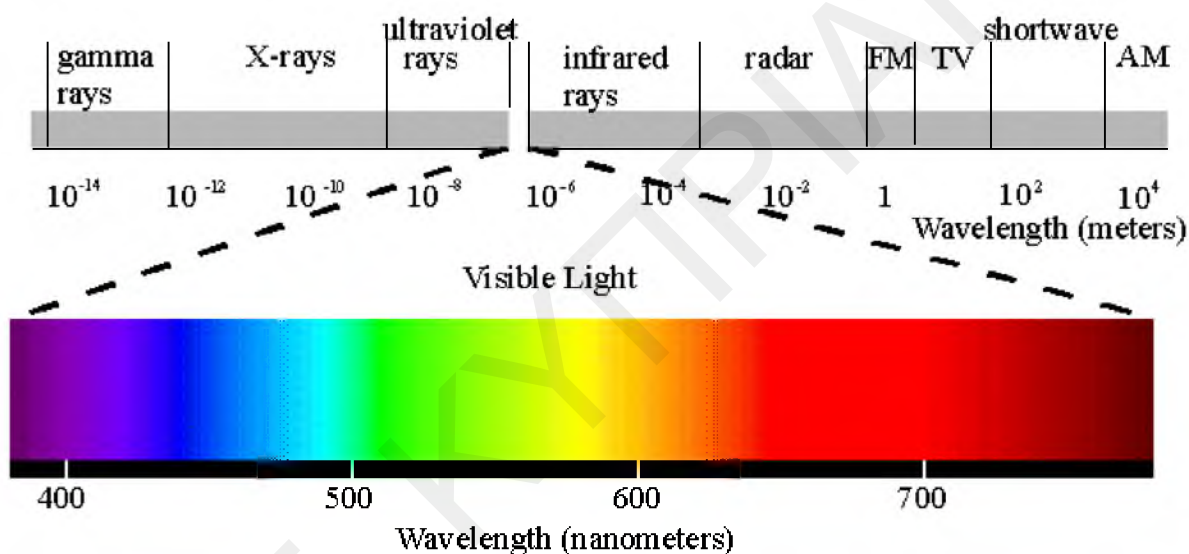
### 1.2.4.1 Κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους<sup>[99],[100]</sup>

Μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους χαρακτηρισμού δομής ενώσεων στη στερεή κατάσταση είναι η φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Η μέθοδος



αυτή δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί η αρχιτεκτονική του κρυσταλλικού πλέγματος σε ατομική κλίμακα.

Οι ακτίνες X είναι ακτινοβολία με μήκη κύματος περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο, γύρω στα 0.1-100 Å και καταλαμβάνουν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανάμεσα στις υπεριώδεις και τις ακτίνες γ (Εικόνα 1.2-6). Το 1912, οι Von Laue, Friedrich και Knipping, διαπίστωσαν πειραματικά ότι το φως περιθλάται από ένα φράγμα περίθλασης με πολύ στενές γραμμές, έτσι και οι ακτίνες X περιθλώνται από την τρισδιάστατη δομή ενός κρυστάλλου.



Εικόνα 1.2-6: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Το φαινόμενο αυτό πηγάζει από τη σημαντική ιδιότητα των κρυσταλλικών στερεών να εμφανίζουν περιοδικότητα, η οποία οφείλεται στην τρισδιάστατη περιοδική διάταξη της δομικής μονάδας κατά μήκος κάθε κρυσταλλογραφικού άξονα. Στους απλούς κρυστάλλους, όπως τα μέταλλα, η δομική μονάδα είναι ένα μόνο άτομο, ενώ στους κρυστάλλους ανόργανων και οργανικών ενώσεων είναι αρκετά άτομα. Η περίθλαση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ακτινών X με τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού στερεού.

Όλες οι τεχνικές περίθλασης των ακτινών X βασίζονται στο νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

όπου:

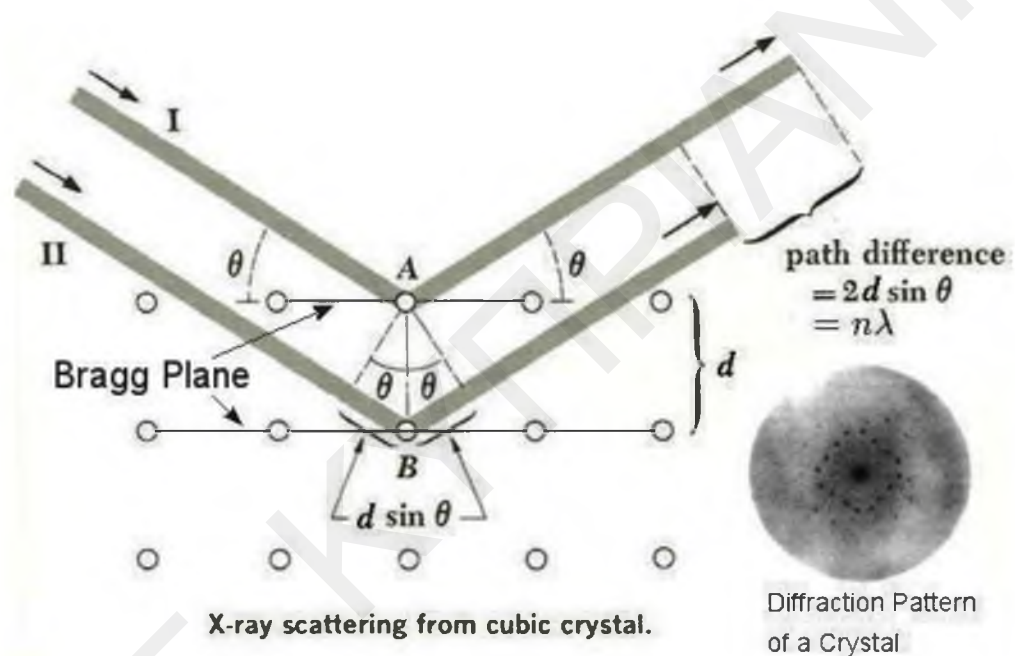
$n$ : είναι η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός)

$\lambda$ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

$d$ : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων

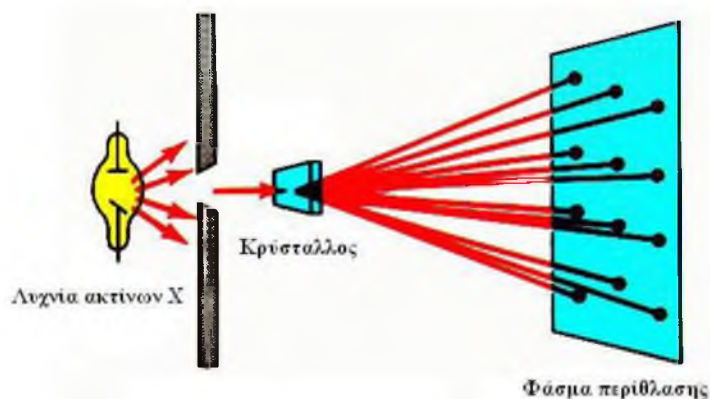
$\theta$ : η γωνία της ανάκλασης

Ο νόμος του Bragg συσχετίζει την απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων και τη γωνία ανάκλασης με την τάξη του διαγράμματος περίθλασης (Σχήμα 1.2-2).



Σχήμα 1.2-2: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg. <sup>[101]</sup>

Κάθε κρυσταλλικό υλικό που ακτινοβολείται με ακτίνες X περιθλά τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες προς ορισμένες κατευθύνσεις που συμβολίζονται με τους δείκτες  $hkl$  (φαινόμενο περίθλασης, X-ray diffraction). Οι εντάσεις των περιθλασμένων ακτινών μπορούν να αποτυπωθούν σε φιλμ ή να μετρηθούν από ανιχνευτή ακτίνων X. Έτσι, προκύπτει το φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό ανακλάσεων (Σχήμα 1.2-3).



*Σχήμα 1.2-3: Σχηματική διάταξη της περίθλασης ακτίνων X από μονοκρύσταλλους.<sup>[99]</sup>*

Ακολούθως, προσδιορίζεται το κρυσταλλικό σύστημα, οι παράμετροι της στοιχειώδους κυψελίδας και η ομάδα συμμετρίας χώρου του πλέγματος. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η συνάρτηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(x,y,z)$  (electron density function), δηλ. οι ακριβείς θέσεις  $x, y, z$  των ατόμων της κυψελίδας. Εφόσον το επιτρέπει η ποιότητα του κρυσταλλικού υλικού, οι θέσεις των ατόμων μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια μεγαλύτερη από  $0.001 \text{ \AA}$ . Τέλος, μέσω των ατομικών παραμέτρων μπορούν να υπολογιστούν δεδομένα τα οποία επιτρέπουν την πλήρη περιγραφή της μοριακής και κρυσταλλικής δομής, όπως γωνίες και μήκη δεσμών, δίεδρες γωνίες, τρισδιάστατα δομικά μοντέλα και διαμοριακές αποστάσεις.

#### 1.2.4.2 Περίθλαση ακτίνων X σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό υλικό (pXRD)<sup>[102]</sup>

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X σε δείγμα κονιοποιημένου υλικού (μικροκρυσταλλικής σκόνης) (pXRD) καθίσταται πολύ σημαντική στην περίπτωση που δεν είναι εφικτή η λήψη μονοκρυστάλλων με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων. Επίσης, χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ενώσεων που είναι γνωστή η κρυσταλλική τους δομή, για τη διαπίστωση της καθαρότητας μικροκρυσταλλικών δειγμάτων καθώς και στις περιπτώσεις όπου δεν επιδιώκεται η εύρεση της κρυσταλλικής δομής αλλά η διαπίστωση της παρουσίας διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός τους.

Σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό μπορούμε να υπολογίσουμε τις αποστάσεις  $d_{hkl}$  διαφόρων επιπέδων  $hkl$  τα οποία ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg και συνεπώς περιθλούν.

Οι αποστάσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές (ως δακτυλικό αποτύπωμα) κάθε κρυσταλλικού σώματος και ως εκ τούτου η τεχνική αυτή αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών μορφών, των ένυδρων και άμορφων υλικών.

Γνωρίζοντας τις αποστάσεις  $d_{hkl}$  καθώς και αντίστοιχες σχετικές εντάσεις τους, από το πείραμα περίθλασης ακτινών X σε μικροκρυστάλλο, μπορεί να γίνει η σύγκριση με τις τιμές που περιέχονται στη βάση δεδομένων X-Ray Powder Diffraction File, το οποίο περιέχει αντίστοιχες πληροφορίες για χιλιάδες γνωστές ενώσεις κι έτσι να γίνει εφικτή η ποιοτική ανάλυση του υπό εξέταση δείγματος. Επιπλέον, η συγκεκριμένη τεχνική δίνει τη δυνατότητα να ταυτοποιηθεί ένα μικροκρυσταλλικό δείγμα και να διαπιστωθεί η καθαρότητά του μέσω σύγκρισης του πειραματικού pXRD του δείγματος με το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Τα άμορφα υλικά διακρίνονται εύκολα από την απουσία κορυφών στο περιθλασίγραμμα pXRD.



*Εικόνα 1.2-7: Περιθλασίμετρο Shimadzu 6000 Series XRD.<sup>[103]</sup>*

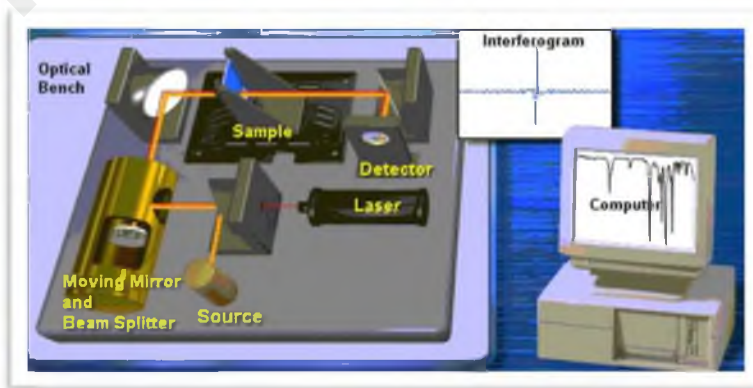
#### 1.2.4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για την έρευνα στον τομέα της Ανόργανης Χημείας και συγκεκριμένα σε θέματα ανάλυσης δομής σύμπλοκων ενώσεων. Είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδοτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό σύμπλοκων ενώσεων γιατί επιτρέπει την άμεση μελέτη χαρακτηριστικών δονήσεων δεσμών των ατόμων που αποτελούν το σύμπλοκο. Η αρχή της στηρίζεται στο γεγονός ότι, διαφορετικές ομάδες απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες στην περιοχή του υπέρυθρου φωτός, δίνοντας χαρακτηριστικές κορυφές που χρησιμεύουν στην

ταυτοποίησή τους. Αυτές οι ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται σε συγκεκριμένα όρια, μπορεί όμως να παρατηρηθεί μετατόπιση που οφείλεται κυρίως στη γεωμετρία του μορίου στον χώρο, στην ηλεκτροαρνητικότητα γειτονικών ομάδων και στην αλληλεπίδραση δονητικών καταστάσεων.

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολίες, των οποίων οι κυματαριθμοί τους κυμαίνονται από  $12.800\text{ cm}^{-1}$  έως  $10\text{ cm}^{-1}$  ή τα μήκη κύματος τους από  $0.78$  έως  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Το φάσμα υπέρυθρου χωρίζεται σε *εγγύς*, *μέσο* και *άπω* υπέρυθρο. Οι τεχνικές και οι εφαρμογές των μεθόδων που βασίζονται σε μετρήσεις απορρόφησης στις τρεις περιοχές του φάσματος υπέρυθρου διαφέρουν πολύ μεταξύ τους.<sup>[104]</sup> Η πλέον διαδεδομένη και εύχρηστη τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι η τεχνική της διαπερατότητας, η οποία χρησιμοποιείται όταν το δείγμα μπορεί να παρασκευαστεί υπό μορφή λεπτού φιλμ (π.χ. πολυμερή υλικά), ή να διασπαρθεί υπό μορφή σκόνης σε ένα αδρανές μέσο. Στη φασματική περιοχή του μέσου υπέρυθρου ( $400\text{ cm}^{-1}$  έως  $5000\text{ cm}^{-1}$ ) κατάλληλα υλικά διασποράς είναι τα αλογονούχα άλατα των αλκαλίων (π.χ. KBr, NaCl, CsI), τα οποία δεν απορροφούν στην περιοχή αυτή, είναι σχετικά αδρανή και παρουσιάζουν μικρή υγροσκοπικότητα.<sup>[105]</sup>

Στη φασματοσκοπία FTIR με διαπερατότητα, δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα με αποτέλεσμα μέρος της ακτινοβολίας να απορροφάται από τα μόρια του δείγματος ενώ η ακτινοβολία η οποία δεν έχει απορροφηθεί να φτάνει τελικά στον ανιχνευτή. Πιο συγκεκριμένα, δεν παρατηρείται κανένα σήμα απευθείας από τον ανιχνευτή, αλλά παράγεται μία συμβολή κυμάτων (συμβολόγραμμα) από τα κινούμενα κάτοπτρα του συμβολομέτρου. Το συμβολόγραμμα στη συνέχεια υποβάλλεται σε μετασχηματισμό Fourier όπου μετατρέπεται στο φάσμα το οποίο ανιχνεύεται και καταγράφεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή<sup>[106]</sup> (Σχήμα 1.2-4).

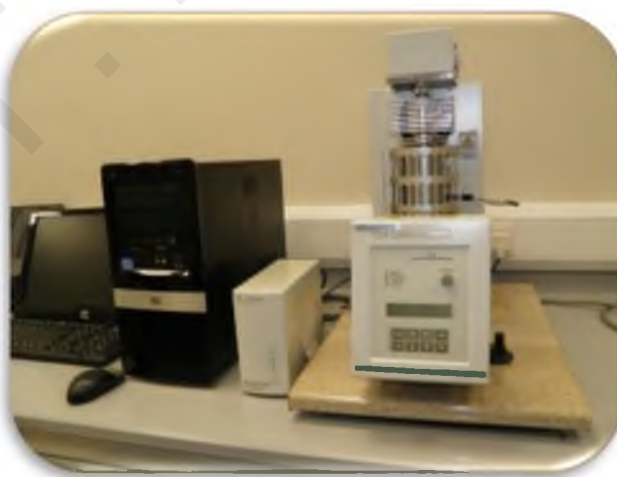


Σχήμα 1.2-4: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας καταγραφής φάσματος υπέρυθρης φασματοσκοπίας.<sup>[107]</sup>

#### 1.2.4.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία μέθοδος μέτρησης, η οποία πραγματοποιείται σε δείγμα μίας ένωσης για να προσδιοριστούν οι μεταβολές στο βάρος της συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας. Σκοπός της τεχνικής αυτής είναι όχι μόνο να διαπιστωθεί η θερμοκρασία στην οποία παραμένει σταθερή η ένωση αλλά και να ταυτοποιηθεί και να υπολογιστεί ο μοριακός τύπος της ένωσης.

Μία τέτοια ανάλυση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ακρίβεια στη μέτρηση τριών μεταβλητών: το βάρος, τη θερμοκρασία και τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών υλικών (π.χ. πολυμερή), του απορροφηθέντος ποσοστού υγρασίας από υλικά, αλλά και του επιπέδου ανόργανων και οργανικών συστατικών των υλικών καθώς επίσης και στην εκτίμηση του μηχανισμού της διάβρωσης στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών. Η διάταξη της μέτρησης συνήθως αποτελείται από μία ζυγαριά υψηλής ακρίβειας με μία πλατφόρμα πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα (Εικόνα 1.2-8). Το δείγμα μπαίνει σε έναν ηλεκτρικό φούρνο στον οποίο υπάρχει και ένα θερμοστοιχείο για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία ανυψώνεται σταδιακά και το βάρος του υλικού καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.<sup>[104]</sup>



*Εικόνα 1.2-8: Θερμοσταθμικός αναλυτής Shimadzu TGA 50.*<sup>[108]</sup>

**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)  $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό λανθάνιο (III)  $\{[\text{La}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό σέριο (III)  $\{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό πρασεοδύμιο (III)  $\{[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό νεοδύμιο  $\{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό σαμάριο (III)  $\{[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό ευρώπιο (III)  $\{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό γαδολίνιο (III)  $\{[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό τέρβιο (III)  $\{[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό δυσπρόσιο (III)  $\{[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ , νιτρικό όλμιο (III)  $\{[\text{Ho}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$ , 5-αμινο-ισοφθαλικό οξύ, 4-φορμυλο-βενζοϊκό οξύ, 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ, 2-υδροξυμεθυλο-πυριδίνη (2hmpH), 2-υδροξυφαινόλη (2hpH<sub>2</sub>), 2-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (2-mIm), 4(5)-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (4-mIm), 2-μεθυλο-πυριδίνη (2mpy), ιμιδαζόλιο (Im), 2-αιθυλο-5-μεθυλ-ιμιδαζόλιο (etmIm), υδροξυ-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (hmIm), βενζυλο-ιμιδαζόλιο (bzIm), υδροχλωρικό ιμιδαζόλιο (ImHCl), 4-ιμιδαζολ-καρβαλδεΐδη (Ima), 3-αμινο-1H-1,2,4-τριαζόλιο (atzH), 5-μεθυλο-1H-ιμιδαζολο-4-καρβαλδεΐδη (mIma), 3-μερκαπτο-1,2-προπανοδιόλη (merpdH<sub>2</sub>), 2-μερκαπτοαιθανόλη (BME), 4,4'-διπυριδίνη (bpy), 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθάνιο (bpa), 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθυλένιο (bpe), NaBH<sub>4</sub>, υδροχλωρικό οξύ (HCl). Οι ενώσεις  $[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  (EuN-BDC) και  $[\text{Gd}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  (GdN-BDC) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.<sup>[55]</sup>

Οι οργανικοί διαλύτες N,N-διμεθυλο-φορμαμίδιο (DMF), διαιθυλαιθέρας (Et<sub>2</sub>O), χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>), νιτρομεθάνιο (CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH), τετραϋδροφουράνιο (THF), ακετόνη (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>), πυριδίνη (py), βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), τολουόλιο (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) ήταν καθαρότητας *pro analysis*, ελήφθησαν από την εταιρεία Aldrich και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

**2.2 Σύνθεση Ενώσεων**

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθετικές πορείες που οδήγησαν στις νέες μεταλλο-οργανικές πολυμερείς ενώσεις που απομονώθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής.

### 2.2.1 ((5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ) H<sub>3</sub>CIP

Σε 30 mL EtOH, προστέθηκαν 5-αμινο-ισοφθαλικό οξύ (1.2 g, 6.6 mmol) και 4-φορμυλ-βενζοϊκό οξύ (1.0 g, 6.7 mmol) και στη συνέχεια θερμάνθηκαν μέχρι ζέσης για περίπου 3 ώρες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το στερεό διαλύθηκε και σχηματίστηκε ένα διάλυμα ανοιχτού κίτρινου χρώματος. Μετά από ψύξη του διαλύματος στους 5 °C και παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία για περίπου 12 ώρες σχηματίστηκαν λευκοί βελονοειδείς κρύσταλλοι της ένωσης **H<sub>3</sub>CIP·2EtOH**, οι οποίοι απομονώθηκαν με διήθηση. Στη συνέχεια εκπλύθηκαν αρκετές φορές με EtOH και διαιθυλαιθέρα, και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 70 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>9</sub> **H<sub>3</sub>CIP·2EtOH·H<sub>2</sub>O**: Υπολογίστηκε (%): C, 56.72, H, 5.95, N, 3.31. Βρέθηκε: C, 56.60, H, 5.85, N, 3.24.

### 2.2.2 [Ln<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>4-x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>] (UCY-2: Ln=Nd<sup>3+</sup>, x = 0 UCY-4: Ln=La<sup>3+</sup>, x = 0 UCY-5: Ln=Ce<sup>3+</sup>, x = 0 UCY-6: Ln=Pr<sup>3+</sup>, x = 0 UCY-7: Ln=Sm<sup>3+</sup>, x = 1 UCY-8: Ln=Eu<sup>3+</sup>, x = 2 UCY-9: Ln=Gd<sup>3+</sup>, x = 1 UCY-10: Ln=Tb<sup>3+</sup>, x = 2 UCY-11: Ln=Dy<sup>3+</sup>, x = 2 UCY-12: Ln=Ho<sup>3+</sup>, x = 1)

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) προστέθηκαν 5mL DMF, ο οργανικός υποκαταστάτης **H<sub>3</sub>CIP·2EtOH·H<sub>2</sub>O** (0.150 g, 0.35 mmol) ο οποίος διαλύθηκε αμέσως και Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.36 mmol). Το μείγμα αναδεύτηκε με τη χρήση συσκευής λουτρού υπερήχων (ultrasonic bath) για 3 λεπτά, και ακολούθως αφού σφραγίστηκε το γυάλινο δοχείο με πλαστικό πώμα, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 20 ώρες. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός άχρωμων κρυστάλλων των ενώσεων **UCY-2, UCY-4 – UCY-12** οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών Χ σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν αρκετές φορές με DMF και διαιθυλαιθέρα και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν **UCY-2**: 68 %, **UCY-4**: 47 %, **UCY-5**: 63 %, **UCY-6**: 45 %, **UCY-7**: 53 %, **UCY-8**: 60 %, **UCY-9**: 50%, **UCY-10**: 55 %, **UCY-11**: 61 %, **UCY-12**: 48 %.

*Στοιχειακή Ανάλυση*: **UCY-2·2H<sub>2</sub>O**, C<sub>20.2</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2.4</sub>NdO<sub>10</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.33, H, 3.86, N, 5.59. Βρέθηκε: C, 40.24, H, 3.72, N, 5.51. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3415(s), 2965(w), 2794(w), 1660(s), 1595(s), 1350(s).



*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-4·4H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>La<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>20</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 41.85, H, 4.15, N, 6.66. Βρέθηκε: C, 41.95, H, 4.39, N, 6.52. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3410(s), 2967(w), 2798(w), 1670(s), 1598(s), 1352(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-5·6H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>Ce<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>22</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.62, H, 4.34, N, 6.46. Βρέθηκε: C, 40.63, H, 4.20, N, 6.12. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3412(s), 2964(w), 2794(w), 1672(s), 1595(s), 1355(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-6·5.5H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>55</sub>N<sub>6</sub>O<sub>21.5</sub>Pr<sub>2</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.85, H, 4.29, N, 6.50. Βρέθηκε: C, 40.97, H, 4.24, N, 6.65. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3423(s), 2963(w), 2792(w), 1669(s), 1598(s), 1352(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-7·3H<sub>2</sub>O, C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>19</sub>Sm<sub>2</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.61, H, 3.74, N, 5.78. Βρέθηκε: C, 40.48, H, 3.85, N, 5.62. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3425(s), 2973(w), 2800(w), 1670(s), 1593(s), 1349(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-8·4.5H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>57</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>22.5</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 39.62, H, 4.31, N, 6.30. Βρέθηκε: C, 39.57, H, 4.25, N, 6.53. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3423(s), 2960(w), 2798(w), 1672(s), 1578(s), 1352(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-9·4.5H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>55</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>21.5</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 39.84, H, 4.18, N, 6.34. Βρέθηκε: C, 39.72, H, 4.32, N, 6.45. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3410(s), 2964(w), 2798(w), 1668(s), 1594(s), 1356(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-10·5.5H<sub>2</sub>O, C<sub>38</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>O<sub>21.5</sub>Tb<sub>2</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 37.42, H, 3.72, N, 4.59. Βρέθηκε: C, 37.56, H, 3.82, N, 4.48. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416(s), 2969(w), 2797(w), 1670(s), 1597(s), 1354(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-11·DMF·4H<sub>2</sub>O, C<sub>41</sub>H<sub>49</sub>Dy<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>21</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 38.69, H, 3.88, N, 5.50. Βρέθηκε: C, 38.87, H, 4.07, N, 5.32. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3410(s), 2968(w), 2799(w), 1678(s), 1593(s), 1358(s).

*Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-12·DMF·7H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Ho<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>24</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 38.11, H, 4.36, N, 6.06. Βρέθηκε: C, 38.24, H, 4.20, N, 5.85. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3410(s), 2964(w), 2798(w), 1672(s), 1594(s), 1353(s).

### 2.2.3 $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3] \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (UCY-3)

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) προστέθηκαν 5mL DMF, ο οργανικός υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CIP} \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.150 g, 0.35 mmol) ο οποίος διαλύθηκε αμέσως και  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.150 g, 0.35 mmol). Το μείγμα αναδεύτηκε με τη χρήση συσκευής λουτρού υπερήχων (ultrasonic bath) για 3 λεπτά, και ακολούθως αφού σφραγίστηκε το γυάλινο δοχείο με πλαστικό πώμα, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 20 ώρες. Οι ανοιχτού καφέ χρώματος κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με DMF. Η απόδοση ήταν 70 %. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $\text{UCY-3} \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cd}_3\text{N}_6\text{O}_{30}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 35.18, H, 4.83, N, 5.59. Βρέθηκε: C, 35.21, H, 4.75, N, 5.50. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3075(s), 2930(w), 1655(s), 1385(s).

### 2.2.4 ((5-(4-καρβοξυβενζυλιδενοαμινο)ισοφθαλικό οξύ), $\text{H}_3\text{CAP}$ )

Σε 30 ml MeOH προστέθηκε ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CIP}$  (0.7 g, 1.63 mmol), και ακολούθως προστέθηκε υπό συνεχή ανάδευση  $\text{NaBH}_4$  (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  $\text{H}_2\text{O}$ . 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 50 %. *Στοιχειακή Ανάλυση:*  $\text{H}_3\text{CAP}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_6$ : Υπολογίστηκε (%): C, 61.23, H, 3.81, N, 4.49. Βρέθηκε: C, 61.15, H, 3.85, N, 4.46.

### 2.2.5 $[\text{Ln}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$ , Ln= $\text{Gd}^{3+}$ , x = 4, Ln= $\text{Nd}^{3+}$ , x = 4, Ln= $\text{Pr}^{3+}$ , x = 4, Ln= $\text{Ce}^{3+}$ , x = 0, Ln= $\text{Eu}^{3+}$ , x = 2

Σε γυάλινο δοχείο χωρητικότητας 20 mL (vial) προστέθηκαν 5mL DMF, ο οργανικός υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CAP}$  (0.150 g, 0.35 mmol) ο οποίος διαλύθηκε αμέσως και  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  (0.36 mmol). Το μείγμα αναδεύτηκε με τη χρήση συσκευής λουτρού υπερήχων (ultrasonic bath) για 3 λεπτά, και ακολούθως αφού σφραγίστηκε το γυάλινο δοχείο με πλαστικό πώμα, τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 20 ώρες. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος, διαπιστώθηκε ο σχηματισμός άχρωμων κρυστάλλων των ενώσεων  $\text{CeCAP}$ ,  $\text{NdCAP}$ ,  $\text{PrCAP}$ ,  $\text{EuCAP}$ ,  $\text{GdCAP}$  οι οποίοι κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν αρκετές φορές με DMF και

διαιθυλαιθέρα και ξηράθηκαν υπό κενό. Η απόδοση ήταν **CeCAP**: 15 %, **NdCAP**: 20 %, **PrCAP**: 18%, **EuCAP**: 33 %, **GdCAP**: 25%. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **CeCAP**·H<sub>2</sub>O, C<sub>44</sub>H<sub>48</sub>Ce<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>17</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 43.61, H, 4.01, N, 6.89. Βρέθηκε: C, 43.56, H, 3.99, N, 6.93. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3420 (s), 2932 (w), 1662 (s), 1587 (s), 1373 (s).

**NdCAP**·3DMF, C<sub>41</sub>H<sub>47</sub>N<sub>5</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>19</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.89, H, 3.99, N, 5.79. Βρέθηκε: C, 40.96, H, 3.94, N, 5.82. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3404 (s), 2934 (w), 1658 (s), 1589 (s), 1377 (s).

**GdCAP**·H<sub>2</sub>O·2DMF, C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 38.90, H, 3.60, N, 4.77. Βρέθηκε: C, 39.02, H, 3.62, N, 4.80. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3405 (s), 2927 (w), 1654 (s), 1589 (s), 1382 (s).

**EuCAP**·DMF, C<sub>41</sub>H<sub>43</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>17</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 41.71, H, 3.64, N, 5.89. Βρέθηκε: C, 41.67, H, 3.67, N, 5.92. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3416 (s), 2931 (w), 1659 (s), 1591 (s), 1384 (s).

**PrCAP**·2DMF·H<sub>2</sub>O, C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Pr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>19</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.05, H, 3.69, N, 4.88. Βρέθηκε: C, 40.02, H, 3.71, N, 4.91. Επιλεγμένα IR δεδομένα. (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3433 (s), 2935 (w), 1664 (s), 1585 (s), 1381 (s).

### 2.2.6 [Ce<sub>2</sub>(N-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>], CeN-BDC

Σε 5 mL DMF σε γυάλινο δοχείο με πάμα των 20 mL (vial) διαλύθηκε ο οργανικός υποκαταστάτης 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (0.06 g, 0.33 mmol). Στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O (0.11 g, 0.25 mmol). Το μείγμα αναδεύτηκε με τη χρήση συσκευής λουτρού υπερήχων (ultrasonic bath) για 3 λεπτά, και ακολούθως αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 72 ώρες. Οι άχρωμοι κρύσταλλοι που σχηματίστηκαν κρίθηκαν κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους. Οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με DMF. Η απόδοση ήταν 70 %. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **CeN-BDC**·4H<sub>2</sub>O, C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>Ce<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>20</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 36.59, H, 4.29, N, 8.32. Βρέθηκε: C, 36.56, H, 4.35, N, 8.29.

## 2.2.7 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-2

### 2.2.7.1 UCY-2/X (X = MeOH, EtOH, THF, Ακετόνη, py, BME, merpdH<sub>2</sub>)

Σε 5 mL οργανικού διαλύτη (MeOH, EtOH, THF, ακετόνη, py, BME και merpdH<sub>2</sub>) τοποθετήθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-2 (0.025 g, 0.04 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για τις αντιδράσεις με MeOH, EtOH, THF και ακετόνη και στους 100 °C για τις αντιδράσεις με py, BME και merpdH<sub>2</sub>, για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/MeOH·H<sub>2</sub>O*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NNdO<sub>9</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 39.23, H, 3.10, N, 2.69. Βρέθηκε: C, 39.35, H, 3.05, N, 2.60. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/EtOH·1.5H<sub>2</sub>O*, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NNdO<sub>9.5</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 42.03, H, 4.06, N, 2.45. Βρέθηκε: C, 42.10, H, 3.95, N, 2.50. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/THF·2H<sub>2</sub>O*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>NNdO<sub>10</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 41.52, H, 3.84, N, 2.42. Βρέθηκε: C, 41.60, H, 3.78, N, 2.47. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/Ακετόνη·H<sub>2</sub>O*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>NNdO<sub>9</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 45.05, H, 3.78, N, 2.38. Βρέθηκε: C, 45.12, H, 3.68, N, 2.44. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/py·3py·H<sub>2</sub>O*, C<sub>57</sub>H<sub>47</sub>N<sub>7</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>15</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 50.55, H, 3.50, N, 7.24. Βρέθηκε: C, 50.48, H, 3.56, N, 7.30. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/BME·2H<sub>2</sub>O*, C<sub>17.3</sub>H<sub>18.6</sub>NNdO<sub>10</sub>S<sub>0.65</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 36.87, H, 3.33, N, 2.49, S, 3.69. Βρέθηκε: C, 36.91, H, 3.40, N, 2.37, S, 3.58. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/merpdH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NNdO<sub>11</sub>S<sub>2</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 38.48, H, 3.82, N, 2.04, S, 9.32. Βρέθηκε: C, 38.52, H, 3.91, N, 2.10, S, 9.40.

### 2.2.7.2 UCY-2/Y (Y = 2hpH<sub>2</sub>, Im, atzH, mIma)

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-2 (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα οργανικού μορίου 2hpH<sub>2</sub> (0.04 g, 0.32 mmol), Im (0.04 g, 0.59 mmol), atzH (0.04 g, 0.48 mmol), mIma (0.04 g, 0.36 mmol) σε 5 mL CHCl<sub>3</sub> (στις αντιδράσεις με atzH και mIma) ή CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (στις αντιδράσεις με 2hpH<sub>2</sub> και Im) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/2hpH<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O*, C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 44.38, H, 4.16, N, 3.98. Βρέθηκε: C, 44.42, H, 24.05, N, 4.13. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/Im·1.5H<sub>2</sub>O*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>NdO<sub>7.5</sub>:

Υπολογίστηκε (%): C, 42.92, H, 3.11, N, 11.38. Βρέθηκε: C, 43.03, H, 3.22, N, 11.45. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/atzH·2H<sub>2</sub>O, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>NdO<sub>9</sub>*: Υπολογίστηκε (%): C, 36.61, H, 3.07, N, 11.87. Βρέθηκε: C, 36.72, H, 3.16, N, 11.96. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/mIma·2H<sub>2</sub>O, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>NdO<sub>9</sub>*: Υπολογίστηκε (%): C, 42.14, H, 3.03, N, 7.02. Βρέθηκε: C, 42.21, H, 3.14, N, 6.98

### 2.2.7.3 UCY-2/Cl

Σε 5 mL διαλύματος ImHCl (0.04 g, 0.38 mmol) σε CHCl<sub>3</sub> προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-2 σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/Cl·ImH·H<sub>2</sub>O, C<sub>35</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>14</sub>*: Υπολογίστηκε (%): C, 40.23, H, 2.41, N, 5.37. Βρέθηκε: C, 40.15, H, 2.37, N, 5.44.

### 2.2.7.4 UCY-2/Im-atzH

Σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL τοποθετήθηκε 5 mL διάλυματος ιμιδαζολίου (0.04 g, 0.59 mmol) και 3-αμινο-1H-1,2,4-τριαζόλης (0.05 g, 0.59 mmol) σε CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> και στη συνέχεια προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-2. Το αυτόκλειστο δοχείο τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-2/Im-atzH·atzH·H<sub>2</sub>O, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>7</sub>NdO<sub>8</sub>*: Υπολογίστηκε (%): C, 39.37, H, 3.15, N, 15.32. Βρέθηκε: C, 39.42, H, 3.10, N, 15.41.

## 2.2.8 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-3

### 2.2.8.1 UCY-3/X (X = βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), τολουόλιο (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>))

Σε 5 mL οργανικού διαλύτη (βενζόλιο, τολουόλιο, χλωροφόρμιο) προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-3 (0.025 g, 0.018 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 3 μέρες και οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: UCY-3·4.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>68</sub>H<sub>60</sub>Cd<sub>3</sub>N<sub>5</sub>O<sub>15</sub>*: Υπολογίστηκε (%): C, 53.43, H, 4.22, N, 4.58. Βρέθηκε: C, 53.39, H, 4.18, N, 4.63. UCY-

$3 \cdot C_7H_8 \cdot 8H_2O$ ,  $C_{48}H_{58}Cd_3N_5O_{23}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 40.79, H, 4.35, N, 4.96. Βρέθηκε: C, 40.84, H, 4.32, N, 4.92. **UCY-3**· $CHCl_3 \cdot 6.5H_2O$ ,  $C_{42}H_{48}Cd_3Cl_3N_5O_{21.5}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 35.69, H, 3.64, N, 4.95, Cl, 7.52. Βρέθηκε: (%): C, 35.72, H, 3.58, N, 4.87, Cl, 7.48.

### 2.2.8.2 UCY-3/ξηρό

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-3**/χλωροφόρμιο ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 60 °C για περίπου 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ένωση χωρίς διαλύτες. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **UCY-3**/ξηρό,  $C_{41}H_{56}Cd_3N_5O_{26}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 35.81, H, 4.02, N, 5.04. Βρέθηκε: C, 35.89, H, 4.11, N, 5.10.

### 2.2.9 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-5

#### 2.2.9.1 UCY-5/X (X= MeOH, Ακετόνη)

Σε 5mL οργανικού διαλύτη (MeOH, ακετόνη) προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-5**· $6H_2O$  (0.026 g, 0.02 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες και οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **UCY-5**/MeOH· $5H_2O$ ,  $C_{34.5}H_{39}Ce_2N_2O_{21}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 37.74, H, 3.58, N, 2.55. Βρέθηκε: C, 37.92, H, 3.72, N, 2.42. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **UCY-5**/Ακετόνη· $6H_2O$ ,  $C_{38}H_{40}Ce_2N_2O_{20}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 40.57, H, 3.58, N, 2.49. Βρέθηκε: C, 40.33, H, 3.74, N, 2.42.

#### 2.2.9.2. UCY-5/ξηρό

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-5**/Ακετόνη ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 60 °C για περίπου 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ένωση χωρίς διαλύτες. *Στοιχειακή Ανάλυση*: **UCY-5**/ξηρό,  $C_{32}H_{16}Ce_2N_2O_{12}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 42.62, H, 1.71, N, 3.07. Βρέθηκε: C, 42.67, H, 1.79, N, 3.11.

### 2.2.10 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-8

#### 2.2.10.1 UCY-8/X: (X = py, merpdH<sub>2</sub>, 2mpy)

Σε 5mL οργανικού διαλύτη (py, 2mpy, merpdH<sub>2</sub>) τοποθετήθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-8** (0.025 g, 0.04 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό

αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/ $\text{py} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{py}$ ,  $\text{C}_{57}\text{H}_{51}\text{Eu}_2\text{N}_7\text{O}_{17}$ : Υπολογίστηκε: C, 48.55, H, 3.65, N, 6.95. Βρέθηκε: C, 48.67, H, 3.78, N, 6.87. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/ $2\text{mpy} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2(2\text{mpy})$ ,  $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{19}$ : Υπολογίστηκε: C, 44.59, H, 4.04, N, 6.24. Βρέθηκε: C, 44.51, H, 4.22, N, 6.15. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/ $\text{merpdH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{20}\text{S}_2$ : Υπολογίστηκε: C, 39.95, H, 3.81, N, 4.24, S, 4.85. Βρέθηκε: C, 40.10, H, 3.70, N, 4.32, S, 4.75.

### 2.2.10.2 UCY-8/Y (Y = Im, 2-mIm, 4-mIm, etmIm, bzIm, Ima, 2hpH<sub>2</sub>, atzH, mIma, 2hmpH)

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-8** (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα οργανικού μορίου (Im (0.04 g, 0.59 mmol) 2-mIm (0.04 g, 0.49 mmol), 4-mIm (0.04 g, 0.49 mmol), etmIm (0.04 g, 0.36 mmol), bzIm (0.04 g, 0.34 mmol), Ima (0.04 g, 0.42 mmol), 2hpH<sub>2</sub> (0.04 g, 0.32 mmol), atzH (0.04 g, 0.48 mmol), mIma (0.04 g, 0.36 mmol), 2hmpH (0.05 ml, 0.52 mmol)) σε 5 mL CHCl<sub>3</sub> (στις αντιδράσεις με Im, 2-mIm, 4-mIm, etmIm, bzIm, Ima, atzH, mIma και 2hmpH) ή CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (στην αντίδραση με 2hpH<sub>2</sub>) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/Im  $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{Eu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{17}$ : Υπολογίστηκε: C, 41.07, H, 3.29, N, 10.89. Βρέθηκε: C, 41.12, H, 3.33, N, 10.79. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/2-mIm  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Eu}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$ : Υπολογίστηκε: C, 42.87, H, 3.75, N, 8.69. Βρέθηκε: C, 42.79, H, 3.85, N, 8.72. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/4-mIm  $\cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{-mIm}$ ,  $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Eu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{15}$ : Υπολογίστηκε: C, 44.11, H, 3.55, N, 10.72. Βρέθηκε: C, 44.05, H, 3.68, N, 10.85. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/etmIm  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{16}$ : Υπολογίστηκε: C, 45.29, H, 4.12, N, 6.60. Βρέθηκε: C, 45.18, H, 4.18, N, 6.65. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/bzIm  $\cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{bzIm}$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{21}$ : Υπολογίστηκε: C, 41.77, H, 3.51, N, 6.35. Βρέθηκε: C, 41.82, H, 3.45, N, 6.43. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/Ima  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{18}$ : Υπολογίστηκε: C, 40.42, H, 2.71, N, 7.07. Βρέθηκε: C, 40.37, H, 2.82, N, 7.03. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/2hpH<sub>2</sub>  $\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{52}\text{H}_{55}\text{Eu}_2\text{N}_4\text{O}_{22.5}$ : Υπολογίστηκε: C, 44.61, H, 3.96, N, 4.00. Βρέθηκε: C, 44.56, H, 4.00, N, 4.06. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/atzH  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{Eu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{17}$ : Υπολογίστηκε: C, 39.02, H, 3.43, N, 13.00. Βρέθηκε: C, 39.12, H, 3.48, N, 12.95. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **UCY-8**/mIma  $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

$C_{42}H_{44}Eu_2N_6O_{22}$ : Υπολογίστηκε: C, 39.14, H, 3.44, N, 6.52. Βρέθηκε: C, 39.41, H, 3.65, N, 6.78. *Στοιχειακή Ανάλυση*:  $UCY-8/2hmpH \cdot 7H_2O$ ,  $C_{44}H_{44}Eu_2N_4O_{21}$ : Υπολογίστηκε: C, 41.65, H, 3.50, N, 4.42. Βρέθηκε: C, 41.80, H, 3.55, N, 4.48.

### 2.2.10.3 UCY-8/Im-atzH

Σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL που περιείχε 5 mL διαλύματος ιμιδαζολίου (0.040 g, 0.59 mmol) και 3-αμινο-1H-1,2,4-τριαζόλης (0.050 g, 0.59 mmol) σε 5 mL  $CHCl_3$  τοποθετήθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-8**. Το αυτόκλειστο δοχείο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με  $CHCl_3$  και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση*:  $UCY-8/Im-atzH \cdot 4H_2O \cdot 2atzH$ ,  $C_{40}H_{44}Eu_2N_{14}O_{18}$ : Υπολογίστηκε: C, 37.74, H, 3.32, N, 14.67. Βρέθηκε: C, 37.80, H, 3.29, N, 14.95.

### 2.2.10.4 UCY-8/Z (Z = bry, bra, bre)

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-8** (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα οργανικού μορίου (4,4'-διπυριδίνη (bry) (0.4 g, 2.5 mmol), 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθάνιο (bra), (0.2 g, 10.8 mmol), 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθυλένιο (bre) (0.2 g, 10.9 mmol)) σε 5 mL  $CH_3NO_2$  σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση*:  $UCY-8/bry \cdot 3H_2O \cdot 3CH_3NO_2$ ,  $C_{45}H_{43}Eu_2N_7O_{23}$ : Υπολογίστηκε: C, 39.88, H, 3.23, N, 7.21. Βρέθηκε: C, 39.92, H, 3.20, N, 7.24.  $UCY-8/bre \cdot 6H_2O \cdot 3CH_3NO_2$ ,  $C_{49}H_{53}Eu_2N_9O_{28}$ : Υπολογίστηκε: C, 38.72, H, 3.51, N, 8.29. Βρέθηκε: C, 38.69, H, 3.49, N, 8.28.  $UCY-8/bra \cdot 5H_2O \cdot 4CH_3NO_2$ ,  $C_{50}H_{56}Eu_2N_{10}O_{29}$ : Υπολογίστηκε: C, 38.37, H, 3.61, N, 8.95. Βρέθηκε: C, 38.41, H, 3.65, N, 8.97.

## 2.2.11 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης UCY-9

### 2.2.11.1 UCY-9/Ακετόνη

Σε 5mL ακετόνης προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **UCY-9** (0.026 g, 0.02 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες και οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση,



εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν. *Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-9/Ακετόνη·4H<sub>2</sub>O, C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>18</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 40.63, H, 3.23, N, 2.49. Βρέθηκε: C, 40.60, H, 3.20, N, 2.48.

### 2.2.11.2 UCY-9/ξηρό

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης UCY-9/Ακετόνη ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 60 °C για περίπου 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ένωση χωρίς διαλύτες. *Στοιχειακή Ανάλυση:* UCY-9/ξηρό, C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 41.02, H, 1.69, N, 2.96. Βρέθηκε: C, 41.11, H, 1.73, N, 2.99.

### 2.2.12 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης EuN-BDC

#### 2.2.12.1 EuN-BDC/X: (X = py, 2mpy), EuN-BDC=[Eu<sub>2</sub>(N-BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>]

Σε 5mL οργανικού διαλύτη (py, 2mpy) τοποθετήθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης EuN-BDC (0.025 g, 0.04 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση:* EuN-BDC/py·5H<sub>2</sub>O·2DMF, C<sub>38.2</sub>H<sub>44</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>6.4</sub>O<sub>18</sub>: Υπολογίστηκε: C, 38.73, H, 3.74, N, 7.57. Βρέθηκε: C, 38.52, H, 3.90, N, 7.61. *Στοιχειακή Ανάλυση:* EuN-BDC/2mpy·11H<sub>2</sub>O, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>26</sub>: Υπολογίστηκε: C, 30.36, H, 4.25, N, 4.72. Βρέθηκε: C, 30.30, H, 4.37, N, 4.62.

#### 2.2.12.2 EuN-BDC/Y (Y = Im, 2-mIm, 4-mIm, hmIm, bzIm, Ima, 2hpH<sub>2</sub>, atzH, mIma)

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης EuN-BDC (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα οργανικού μορίου (Im (0.04 g, 0.59 mmol), 2-mIm (0.04 g, 0.49 mmol), 4-mIm (0.04 g, 0.49 mmol) hmIm (0.04 g 0.41 mmol), bzIm (0.04 g, (0.34 mmol), Ima (0.04 g, (0.42 mmol), 2hpH<sub>2</sub> (0.04 g, 0.32 mmol), atzH (0.04 g, 0.48 mmol) mIma (0.04 g, 0.36 mmol)) σε 5 mL CHCl<sub>3</sub> σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση:* EuN-BDC/Im·3.5H<sub>2</sub>O, C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>11</sub>O<sub>15.5</sub>: Υπολογίστηκε: C, 36.75, H, 3.26, N, 13.09. Βρέθηκε: C, 36.85, H, 3.19, N, 13.21. *Στοιχειακή Ανάλυση:* EuN-BDC/2-mIm·5.5H<sub>2</sub>O, C<sub>38</sub>H<sub>52</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>19.5</sub>:

Υπολογίστηκε: C, 36.49, H, 4.19, N, 10.08. Βρέθηκε: C, 36.42, H, 4.22, N, 10.02. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/4-mIm·3H<sub>2</sub>O*, C<sub>38</sub>H<sub>47</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>17</sub>: Υπολογίστηκε: C, 37.85, H, 3.93, N, 10.46. Βρέθηκε: C, 37.70, H, 3.98, N, 10.40. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/hmIm·3H<sub>2</sub>O*, C<sub>38</sub>H<sub>47</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>19</sub>: Υπολογίστηκε: C, 36.87, H, 3.83, N, 10.19. Βρέθηκε: C, 36.72, H, 3.88, N, 10.25. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/bzIm·3H<sub>2</sub>O*, C<sub>44</sub>H<sub>47</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>9</sub>O<sub>17</sub>: Υπολογίστηκε: C, 41.36, H, 3.70, N, 9.87. Βρέθηκε: C, 41.41, H, 3.65, N, 9.93. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/Ima·6H<sub>2</sub>O*, C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>20</sub>: Υπολογίστηκε: C, 33.67, H, 3.09, N, 8.59. Βρέθηκε: C, 33.48, H, 3.25, N, 8.67. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/2hpH<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O*, C<sub>44</sub>H<sub>47</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>5</sub>O<sub>19</sub>: Υπολογίστηκε: C, 40.31, H, 4.09, N, 5.36. Βρέθηκε: C, 40.21, H, 3.99, N, 5.53. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/atzH·5.5H<sub>2</sub>O*, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>13</sub>O<sub>19.5</sub>: Υπολογίστηκε: C, 32.55, H, 3.86, N, 14.51. Βρέθηκε: C, 32.47, H, 3.75, N, 14.48. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/mIma·9H<sub>2</sub>O*, C<sub>34</sub>H<sub>45</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>23</sub>: Υπολογίστηκε: C, 33.37, H, 3.71, N, 8.01. Βρέθηκε: C, 33.41, H, 3.67, N, 8.13.

### 2.2.12.3 EuN-BDC/Z (Z = m2hmp)

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **EuN-BDC** (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 2hmp (5.18 mmol) σε CHCl<sub>3</sub> (5 mL) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CHCl<sub>3</sub> και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/m2hmp·3H<sub>2</sub>O·2(2hmp)*, C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>18</sub>: Υπολογίστηκε: C, 42.25, H, 3.71, N, 6.72. Βρέθηκε: C, 42.23, H, 3.78, N, 6.62.

### 2.2.12.4 EuN-BDC/Im-atzH

Σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL που περιείχε 5 mL διαλύματος ιμιδαζολίου (0.040 g, 0.59 mmol) και 3-αμινο-1H-1,2,4-τριαζόλης (0.050 g, 0.59 mmol) σε CHCl<sub>3</sub> τοποθετήθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **EuN-BDC**. Το αυτόκλειστο δοχείο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με CHCl<sub>3</sub> και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση: EuN-BDC/Im-atzH·4.5H<sub>2</sub>O*, C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Eu<sub>2</sub>N<sub>15</sub>O<sub>16.5</sub>: Υπολογίστηκε: C, 33.29, H, 3.29, N, 17.13. Βρέθηκε: C, 33.35, H, 3.35, N, 17.08.

### 2.2.12.5 EuN-BDC/bpy

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **EuN-BDC** (0.025 g, 0.04 mmol) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα bpy (0.4 g, 2.5 mmol) σε 5 mL  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αυτό σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες. Οι κρύσταλλοι του τροποποιημένου προϊόντος απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν υπό κενό. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **EuN-BDC/bpy**· $\text{H}_2\text{O}$ · $2\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{Eu}_2\text{N}_7\text{O}_{19}$ : Υπολογίστηκε: C, 36.91, H, 2.99, N, 8.29. Βρέθηκε: C, 36.84, H, 3.01, N, 8.35.

### 2.2.13 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης CeN-BDC

#### 2.2.13.1 CeN-BDC/Ακετόνη

Σε 5mL ακετόνης προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **CeN-BDC** (0.025 g, 0.04 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες και οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **CeN-BDC/Ακετόνη**· $3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Ce}_2\text{N}_3\text{O}_{17}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 36.48, H, 3.37, N, 4.25. Βρέθηκε: C, 36.52, H, 3.41, N, 4.28.

#### 2.2.13.2 CeN-BDC/ξηρό

Μονοκρύσταλλοι της ένωσης **CeN-BDC/Ακετόνη** ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 60 °C για περίπου 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ένωση χωρίς διαλύτες. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **CeN-BDC/ξηρό**,  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Ce}_2\text{N}_3\text{O}_{12}$ : Υπολογίστηκε (%): C, 35.19, H, 1.79, N, 5.08. Βρέθηκε: C, 35.26, H, 1.85, N, 5.14.

### 2.2.14 Αντιδράσεις που οδήγησαν στη μετασυνθετική τροποποίηση της ένωσης GdN-BDC

#### 2.2.14.1 GdN-BDC/Ακετόνη

Σε 5mL ακετόνης προστέθηκαν μονοκρύσταλλοι της ένωσης **GdN-BDC** (0.025 g, 0.04 mmol) σε αυτόκλειστο δοχείο 23 mL. Το δοχείο αφού σφραγίστηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 50 °C για 2 μέρες και οι κρύσταλλοι απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με το διαλύτη στον οποίο έγινε η αντίδραση και ξηράθηκαν. *Στοιχειακή*

*Ανάλυση:* **GdN-BDC**/Ακετόνη·4H<sub>2</sub>O, C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>18</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 34.64, H, 3.39, N, 4.04. Βρέθηκε: C, 34.60, H, 3.35, N, 3.99.

#### 2.2.14.2 GdN-BDC/ξηρό

Μονοκρυσταλλοί της ένωσης **GdN-BDC**/Ακετόνη ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 60 °C για περίπου 12 ώρες, με αποτέλεσμα να προκύψει η ένωση χωρίς διαλύτες. *Στοιχειακή Ανάλυση:* **GdN-BDC**/ξηρό, C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>Gd<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Υπολογίστηκε (%): C, 33.79, H, 1.74, N, 4.90. Βρέθηκε: C, 33.84, H, 1.77, N, 4.94.

### 2.3 Πειράματα προσρόφησης MeOH

#### 2.3.1 Πειράματα προσρόφησης MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό

##### 2.3.1.1 Μελέτες ισοροπίας ρόφησης

Σε 4 mL CDCl<sub>3</sub> προστέθηκαν ισομοριακές ποσότητες MeOH και τολουολίου το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν αναφορά για τον υπολογισμό της ποσότητας MeOH που προσροφήθηκε (αφού το τολουόλιο δεν μπορεί να προσροφηθεί από την ένωση). Σε αυτό το διάλυμα τοποθετήθηκε η ένωση **UCY-5**/ξηρό. Έγιναν αντιδράσεις με διάφορες μοριακές αναλογίες της ένωσης **UCY-5**/ξηρό / MeOH και συγκεκριμένα για 0.5, 0.8, 1, 2, 2.5, 3 και 3.5 ισοδύναμα MeOH ανά mol **UCY-5**/ξηρό. Το μείγμα ήταν υπό συνεχή ανάδευση για περίπου 12 ώρες προσρόφησης. Στη συνέχεια το μείγμα διηθήθηκε και η ποσότητα MeOH που παρέμεινε στο διάλυμα προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού <sup>1</sup>H NMR. Οι ακριβείς ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τις διάφορες αναλογίες είναι: x0.5 [MeOH (4.5 μL, 3.56 mg, 0.111 mmol, 0.5 ισοδύναμα), τολουόλιο (11.75 μL, 10.25 mg, 0.111 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL CDCl<sub>3</sub>, x0.8 [MeOH (7.2 μL, 5.69 mg, 0.178 mmol, 0.8 ισοδύναμα), τολουόλιο (18.8 μL, 16.4 mg, 0.178 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL CDCl<sub>3</sub>, x1 [MeOH (9 μL, 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουόλιο (23.5 μL, 20.5 mg, 0.222 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL CDCl<sub>3</sub>, x2 [MeOH (18 μL, 14.22 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), τολουόλιο (47 μL, 41.0 mg, 0.444 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL CDCl<sub>3</sub>, x2.5 [MeOH (22.5 μL, 17.78 mg, 0.555 mmol, 2.5 ισοδύναμα), τολουόλιο (58.75 μL, 51.25 mg, 0.555 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL CDCl<sub>3</sub>, x3 [MeOH (27 μL, 21.33 mg, 0.666 mmol, 3 ισοδύναμα), τολουόλιο (70.5 μL, 61.5 mg, 0.666 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL

$\text{CDCl}_3$ , x3.5 [MeOH (31.5  $\mu\text{L}$ , 24.89 mg, 0.777 mmol, 3.5 ισοδύναμα), τολουόλιο (82.25  $\mu\text{L}$ , 71.75 mg, 0.777 mmol), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.3.1.2 Κινητικές μελέτες

Για τις μελέτες κινητικής ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία για 1 ισοδύναμο και 2 ισοδύναμα MeOH ανά mol **UCY-5/ξηρό**, x1 [MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουόλιο (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$ , x2 [MeOH (18  $\mu\text{L}$ , 14.22 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), τολουόλιο (47  $\mu\text{L}$ , 41.0 mg, 0.444 mmol), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$ . Η ποσότητα MeOH που παρέμεινε στο διάλυμα προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

### 2.3.1.3 Μελέτες εκλεκτικότητας MeOH/EtOH από την ένωση **UCY-5/ξηρό**

Για τις μελέτες εκλεκτικότητας MeOH/EtOH και πάλι ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία μόνο που στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε αντί MeOH μείγμα MeOH/EtOH. Έγιναν αντιδράσεις με 1 και 2 ισοδύναμα μείγματος MeOH/EtOH ανά mol **UCY-5/ξηρό**, x1 [MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), EtOH (12.9  $\mu\text{L}$ , 10.2 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουόλιο (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$ , x2 [MeOH (18  $\mu\text{L}$ , 14.22 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), EtOH (25.8  $\mu\text{L}$ , 20.4 mg, 0.4442 mmol, 2 ισοδύναμα), τολουόλιο (47  $\mu\text{L}$ , 41.0 mg, 0.444 mmol), **UCY-5/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$ . Η ποσότητα MeOH και EtOH που παρέμεινε στο διάλυμα προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR σε διάφορα χρονικά διαστήματα.

## 2.3.2 Πειράματα προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις **CeN-BDC/ξηρό**, **GdN-BDC/ξηρό** και **UCY-9/ξηρό**

### 2.3.2.1 Κινητικές μελέτες

Σε 4 mL  $\text{CDCl}_3$  προστέθηκαν ισομοριακές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο) (το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά) και των ενώσεων **CeN-BDC/ξηρό** (0.09 g, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο) ή **GdN-BDC/ξηρό** (0.09 g, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο) ή **UCY-9/ξηρό** (0.1 g, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο).

## 2.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία

*Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρυστάλλους:* Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα Super Nova–Oxford Diffraction περιθλασίμετρο ακτινών 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 $\alpha$  ( $\lambda=0.71073\text{\AA}$ ) ή CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ). Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό CrysAlis της Oxford Diffraction.<sup>[109]</sup> Οι κρυσταλλικές δομές επιλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-97, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL-97.<sup>[110]</sup> Σημειώνεται ότι τόσο η επίλυση όσο και η βελτιστοποίηση των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου WINGX.<sup>[111]</sup> Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond<sup>[112]</sup> και Mercury.<sup>[113]</sup>

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

*Φασματοσκοπία Υπερύθρου:* Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR – Fourier Transform InfraRed) στερεών δισκίων KBr των ενώσεων καταγράφηκαν στην περιοχή 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> με φασματοφωτόμετρο τύπου Shimadzu Prestige – 21 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

*Φασματοσκοπία Υπεριώδους:* Τα φάσματα υπερύθρου όλων των ενώσεων στην περιοχή 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο με μετασχηματισμό Fourier (FT) Jasco 460 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου).

*Φασματοσκοπία Φθορισμού:* Τα φάσματα φωταύγειας για τις ενώσεις UCY-4 – UCY-12 καταγράφηκαν με το φασματοφθορισμόμετρο Edinburgh Xe900 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Κύπρου). Τα φάσματα φωταύγειας των τροποποιημένων αναλόγων των ενώσεων UCY-8 και EuN-BDC καταγράφηκαν με φασματοφθοριόμετρο Perkin Elmer LS55 (Τμήμα Χημείας – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).

*Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR):* Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR λήφθηκαν με το φασματόμετρο Avance Bruker (300MHz).

*Θερμοσταθμική ανάλυση:* Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν με θερμοσταθμικό αναλυτή Shimadzu TGA 50. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη μελέτη της συμπεριφοράς των ενώσεων σε διάφορες θερμοκρασίες, την εύρεση της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία διατηρείται αναλλοίωτη η δομή τους και την εύρεση του αριθμού και του είδους των μορίων διαλύτη στο πλέγμα τους και τέλος για τον προσδιορισμό του μοριακού τύπου της ένωσης.

*Μαγνητικές μετρήσεις:* Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πολυκρυσταλλικά δείγματα των ενώσεων πραγματοποιήθηκαν σε μαγνητόμετρο Quantum Design SQUID (MPMS-XL) στην περιοχή θερμοκρασιών 5 - 300 K, από την ομάδα του Επίκουρου Καθηγητή Κωνσταντίνου Μήλιου (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης). Οι πειραματικές τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας διορθώθηκαν, όσον αφορά τις διαμαγνητικές συνεισφορές στον παραμαγνητισμό των ενώσεων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές Pascal.

*Άλλες μετρήσεις:* Οι στοιχειακές αναλύσεις C, H και N πραγματοποιήθηκαν στο στοιχειακό αναλυτή Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Φλόριδα.

## 2.5 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 2.5-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης H<sub>3</sub>CIP

Παράμετρος	H <sub>3</sub> CIP
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	810.79
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 3.8349(4) Å, α = 91.716(6)° b = 16.575(2) Å, β = 93.400(7)° c = 30.154(2) Å, γ = 94.285(8)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1906.9(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
ρ <sub>calcul</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.412 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	0.927 mm <sup>-1</sup>
F(000)	856
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.91 έως 60.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-4 ≤ h ≤ 4, -18 ≤ k ≤ 18, -33 ≤ l ≤ 18
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	9328/5633
R <sub>int</sub>	0.0381
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.2%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	5633 / 2 / 535
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.120
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0887, wR <sub>obs</sub> = 0.2468
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1126, wR <sub>all</sub> = 0.2568
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.192/-0.467 e·Å <sup>-3</sup>

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



Πίνακας 2.5-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2, UCY-4

Παράμετρος	UCY-2	UCY-4
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>20.20</sub> H <sub>16.40</sub> N <sub>2.4</sub> NdO <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> LaN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	565.00	593.32
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.894(2) Å, α=90.00° b=14.273(2) Å, β=100.06(2)° c=13.645(2) Å, γ=90.00°	a=29.074(2) Å, α=90.0° b=14.5356(5) Å, β=100.097(5)° c=13.5095(5) Å, γ=90.0°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5540.9(3) Å <sup>3</sup>	5620.8(4) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.355 g/cm <sup>3</sup>	1.402 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.913 mm <sup>-1</sup>	1.563 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2227.2	2352
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.1 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.03 έως 25.00°	3.06 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=34, -11<=k<=16, -13<=l<=16	-34<=h<=34, -17<=k<=13, -16<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13820/4869	12896/4946
R <sub>int</sub>	0.0581	0.0429
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4869 / 309 / 315	4946 / 77 / 311
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.039	1.084
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0594, wR <sub>obs</sub> = 0.1640	R <sub>obs</sub> = 0.0473, wR <sub>obs</sub> = 0.1438
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0771, wR <sub>all</sub> = 0.1768	R <sub>all</sub> = 0.0526, wR <sub>all</sub> = 0.1485
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	11.539/-1.007 e·Å <sup>-3</sup>	0.991/-0.882 e·Å <sup>-3</sup>

α GOF = [Σ[w(F<sub>0</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, β I> 2σ(I), γ RI = 100Σ(|F<sub>0</sub> - F<sub>c</sub>|) / Σ |F<sub>0</sub>|, δ wR2 = 100[Σ[w(F<sub>0</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>0</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>0</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>0</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-5, UCY-6

Παράμετρος	UCY-5	UCY-6
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> CeN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Pr
Μοριακό Βάρος (g/mol)	594.53	595.32
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.049(3) Å, α=90.00° b=14.5685(6) Å, β=100.119(5)° c=13.5097(7) Å, γ=90.00°	a=28.877(2) Å, α=90.00° b=14.3145(9) Å, β=99.644(9)° c=13.635(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5628.4(4) Å <sup>3</sup>	5556.4(8) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.403 g/cm <sup>3</sup>	1.423 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.661 mm <sup>-1</sup>	1.797 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2360	2368
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.14 έως 26.74°	3.03 έως 26.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-36<=h<=35, -18<=k<=18, -17<=l<=17	-21<=h<=35, -16<=k<=17, -16<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	14490/5942	10719/5458
R <sub>int</sub>	0.0359	0.0416
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.2%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	5942 / 82 / 310	5458 / 85 / 310
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.069	1.150
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0575, wR <sub>obs</sub> = 0.1493	R <sub>obs</sub> = 0.0674, wR <sub>obs</sub> = 0.2086
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0723, wR <sub>all</sub> = 0.1567	R <sub>all</sub> = 0.0889, wR <sub>all</sub> = 0.2280
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.934/-0.992 e·Å <sup>-3</sup>	2.899/-1.262 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-7, UCY-8

Παράμετρος	UCY-7	UCY-8
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>16</sub> Sm <sub>2</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> EuN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1153.45	550.28
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073 Å (Mo Kα)	1.54184 Å (Cu Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.80(2) Å, α=90.00° b=14.3140(7) Å, β=99.776(4)° c=13.5515(6) Å, γ=90.00°	a=29.255(2) Å, α=90.00° b=12.699(2) Å, β=97.522(8)° c=14.260(0) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5507.0(4) Å <sup>3</sup>	5252.2(9) Å <sup>3</sup>
Z	4	8
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.459 g/cm <sup>3</sup>	1.392 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.177 mm <sup>-1</sup>	17.439 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2392	2152
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.14 έως 25.00°	3.05 έως 66.98°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-25<=h<=34, -17<=k<=15, -16<=l<=16	-34<=h<=33, -15<=k<=14, -16<=l<=12
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13354/5689	9887/4665
R <sub>int</sub>	0.0314	0.0527
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4841 / 79 / 310	4665 / 51 / 274
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.097	1.098
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0491, wR <sub>obs</sub> = 0.1433	R <sub>obs</sub> = 0.0718, wR <sub>obs</sub> = 0.2025
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0613, wR <sub>all</sub> = 0.1509	R <sub>all</sub> = 0.0842, wR <sub>all</sub> = 0.2199
Μέγιστο/ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.439/-1.456 e·Å <sup>-3</sup>	2.382/-1.295 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-9, UCY-10

Παράμετρος	UCY-9	UCY-10
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>82</sub> H <sub>68</sub> Gd <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>32</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Tb
Μοριακό Βάρος (g/mol)	2334.46	557.24
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	1.54184 Å (Cu Kα)	0.71073 Å (Mo Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.747(2) Å, α=90.00° b=14.448(2) Å, β=99.760(7)° c=13.3233(8) Å, γ=90.00°	a=29.157(2) Å, α=90.00° b=13.090(2) Å, β=97.576(6)° c=13.9533(9) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5453.5(6) Å <sup>3</sup>	5279.1(7) Å <sup>3</sup>
Z	2	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.422 g/cm <sup>3</sup>	1.402 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	16.095 mm <sup>-1</sup>	2.717 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2284	2168
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.1 x 0.07 x 0.05 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.12 έως 67.00°	2.95 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=33, -9<=k<=17, -15<=l<=15	-34<=h<=34, -15<=k<=15, -16<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	9376/4854	13876/4650
R <sub>int</sub>	0.0554	0.0531
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4854 / 106 / 329	4650 / 37 / 274
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.066	0.958
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0750, wR <sub>obs</sub> = 0.2065	R <sub>obs</sub> = 0.0445, wR <sub>obs</sub> = 0.1133
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0877, wR <sub>all</sub> = 0.2199	R <sub>all</sub> = 0.0649, wR <sub>all</sub> = 0.1210
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.004/-1.671 e·Å <sup>-3</sup>	1.120/-1.042 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-11, UCY-12

Παράμετρος	UCY-11	UCY-12
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> DyN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>82</sub> H <sub>68</sub> Ho <sub>4</sub> N <sub>10</sub> O <sub>32</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	560.82	2365.18
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.7897(8) Å, α=90.00° b=13.9077(7) Å, β=99.074(3)° c=13.6093(5) Å, γ=90.00°	a=28.675(2) Å, α=90.00° b=14.3540(7) Å, β=99.650(6)° c=13.347(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5380.9(4) Å <sup>3</sup>	5415.8(6) Å <sup>3</sup>
Z	8	2
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.385 g/cm <sup>3</sup>	1.450 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.814 mm <sup>-1</sup>	2.962 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2176	2308
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.03 έως 25.00°	3.10 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller ( <i>h, k, l</i> )	-34<= <i>h</i> <=33, -16<= <i>k</i> <=11, -16<= <i>l</i> <=15	-34<= <i>h</i> <=34, -16<= <i>k</i> <=17, -15<= <i>l</i> <=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	12896/4727	18439/4749
$R_{\text{int}}$	0.0481	0.0475
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4727 / 239 / 271	4749 / 80 / 325
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.134	1.031
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0855, wR <sub>obs</sub> = 0.2660	R <sub>obs</sub> = 0.0864, wR <sub>obs</sub> = 0.2292
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0990, wR <sub>all</sub> = 0.2738	R <sub>all</sub> = 0.0925, wR <sub>all</sub> = 0.2318
Μέγιστο/ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.817/-2.848 e·Å <sup>-3</sup>	3.844/-3.485 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης CeCAP

Παράμετρος	CeCAP
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> CeN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	595.54
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54180 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.957(5) Å, α = 90.00° b = 14.434(5) Å, β = 100.009(5)° c = 13.631(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5611(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.410 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	12.925 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2368
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.10 έως 72.42°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-35 ≤ h ≤ 23, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	10960/5435
R <sub>int</sub>	0.0289
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	97.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	5435 / 63 / 307
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.060
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0668, wR <sub>obs</sub> = 0.2035
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0783, wR <sub>all</sub> = 0.2228
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.561 / -1.056 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)] / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων PrCAP, NdCAP

Παράμετρος	PrCAP	NdCAP
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>8</sub> Pr	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NNdO <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	485.16	487.48
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.421(5) Å, α = 90.000(5)° b = 13.570(5) Å, β = 101.045(5)° c = 14.386(5) Å, γ = 90.000(5)°	a = 28.502(2) Å, α = 90.00° b = 13.9738(7) Å, β = 100.478(4)° c = 14.0972(8) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5446(3) Å <sup>3</sup>	5521.1(5) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.184 g/cm <sup>3</sup>	1.173 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.817 mm <sup>-1</sup>	1.908 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1888	1888
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.06 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.00 έως 25.00°	2.91 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-30 ≤ h ≤ 33, -10 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	-33 ≤ h ≤ 32, -16 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13384/4801	12546/4861
R <sub>int</sub>	0.0455	0.0407
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4801 / 93 / 239	4861 / 63 / 235
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.072	1.121
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0613, wR <sub>obs</sub> = 0.1866	R <sub>obs</sub> = 0.0777, wR <sub>obs</sub> = 0.2451
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0702, wR <sub>all</sub> = 0.1995	R <sub>all</sub> = 0.0999, wR <sub>all</sub> = 0.2656
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.667 / -0.965 e·Å <sup>-3</sup>	2.985 / -1.247 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuCAP, GdCAP

Παράμετρος	EuCAP	GdCAP
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> EuN <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> GdNO <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	551.29	500.49
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.511(2) Å, α = 90.00° b = 13.8509(8) Å, β = 100.072(5)° c = 14.1356(8) Å, γ = 90.00°	a = 28.435(5) Å, α = 90.000(5)° b = 13.884(5) Å, β = 100.419(5)° c = 14.088(5) Å, γ = 90.000(5)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5496.2(5) Å <sup>3</sup>	5470(3) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.332 g/cm <sup>3</sup>	1.215 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.318 mm <sup>-1</sup>	2.453 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2160	1920
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.06 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (ο)	2.90 έως 25.00°	2.91 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-33<=h<=32, -16<=k<=16, -16<=l<=12	-33<=h<=29, -10<=k<=16, -16<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13737/4836	14699/4810
R <sub>int</sub>	0.0458	0.0416
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4836 / 69 / 271	4810 / 42 / 235
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.161	1.131
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)]β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0671, wR <sub>obs</sub> = 0.2150	R <sub>obs</sub> = 0.0523, wR <sub>obs</sub> = 0.1603
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα)β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0883, wR <sub>all</sub> = 0.2365	R <sub>all</sub> = 0.0632, wR <sub>all</sub> = 0.1711
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.251 / -1.062 e·Å <sup>-3</sup>	1.869 / -1.035 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R<sub>1</sub> = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR<sub>2</sub> = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3



Πίνακας 2.5-10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/MeOH, UCY-2/EtOH

Παράμετρος	UCY-2/MeOH	UCY-2/EtOH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>20.20</sub> H <sub>16.40</sub> N <sub>2.4</sub> NdO <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> NNdO <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	565.00	544.59
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.894(2) Å, α = 90.00° b = 14.273(2) Å, β = 100.06(2)° c = 13.645(2) Å, γ = 90.00°	a=28.660(2) Å, α=90.00° b=14.8265(9) Å, β=103.357(5)° c=12.6284(9) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5540.9(3) Å <sup>3</sup>	5221.1(5) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.355 g/cm <sup>3</sup>	1.386 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.913 mm <sup>-1</sup>	2.026 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2227.2	2152
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.06 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.09 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.03 to 25.00°	2.92 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=34, -11<=k<=16, -13<=l<=16	-24<=h<=34, -17<=k<=17, -14<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13820/4869	11049/4591
R <sub>int</sub>	0.0581	0.0407
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4869 / 309 / 315	4591 / 25 / 275
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.039	1.018
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0594, wR <sub>obs</sub> = 0.1640	R <sub>obs</sub> = 0.0475, wR <sub>obs</sub> = 0.1350
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0771, wR <sub>all</sub> = 0.1768	R <sub>all</sub> = 0.0620, wR <sub>all</sub> = 0.1435
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	11.539/-1.007 e·Å <sup>-3</sup>	1.920/-1.248 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/Ακετόνη, UCY-2/THF

Παράμετρος	UCY-2/Ακετόνη	UCY-2/THF
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> NNdO <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> NNdO <sub>9</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	570.63	614.68
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.618(2) Å, α=90.00° b=14.465(2) Å, β=103.661(7)° c=12.827(2) Å, γ=90.00°	a=28.832(2) Å, α=90.00° b=14.377(2) Å, β=100.622(7)° c=13.247(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5159.7(6) Å <sup>3</sup>	5397.1(6)
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.469 g/cm <sup>3</sup>	1.513 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.054 mm <sup>-1</sup>	1.972 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2264	2456
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.09 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.93 έως 25.00°	3.13 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=23, -16<=k<=17, -15<=l<=15	-34<=h<=25, -13<=k<=17, -12<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	12195/4541	10210/4741
R <sub>int</sub>	0.0539	0.0454
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4541 / 50 / 293	4741 / 59 / 320
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.080	1.096
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0484, wR <sub>obs</sub> = 0.1403	R <sub>obs</sub> = 0.0448, wR <sub>obs</sub> = 0.1180
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0633, wR <sub>all</sub> = 0.1495	R <sub>all</sub> = 0.0608, wR <sub>all</sub> = 0.1255
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.257/-1.114 e·Å <sup>-3</sup>	1.078/-0.940 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/Py, UCY-2/merpdH<sub>2</sub>

Παράμετρος	UCY-2/py	UCY-2/merpdH <sub>2</sub>
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>57</sub> H <sub>41</sub> N <sub>7</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> NNdO <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1336.45	666.75
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.682(2) Å, α=95.751(9)° b=15.001(2) Å, β=113.163(9)° c=15.649(2) Å, γ=90.493(9)°	a=29.1676(2) Å, α=90.00° b=14.4488(6) Å, β=98.748(4)° c=13.0926(5) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	2934.2(5) Å <sup>3</sup>	5453.5(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.513 g/cm <sup>3</sup>	1.624 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.818 mm <sup>-1</sup>	2.109 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1328	2648
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.88 έως 25.00°	3.15 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=16, -17<=k<=17, -18<=l<=18	-34<=h<=24, -16<=k<=17, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	22538/10315	12096/4795
R <sub>int</sub>	0.0578	0.1177
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	10315 / 75 / 729	4795 / 57 / 329
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	0.998	1.023
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0500, wR <sub>obs</sub> = 0.1175	R <sub>obs</sub> = 0.0531, wR <sub>obs</sub> = 0.1423
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0743, wR <sub>all</sub> = 0.1276	R <sub>all</sub> = 0.0698, wR <sub>all</sub> = 0.1531
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.558/-0.973 e·Å <sup>-3</sup>	1.399/-1.197 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/BME, UCY-2/Im

Παράμετρος	UCY-2/BME	UCY-2/Im
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>17.30</sub> H <sub>10.60</sub> NNdO <sub>8</sub> S <sub>0.65</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> NdO <sub>6</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	525.55	588.62
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.5413(7) Å, α=90.00° b=14.9992(4) Å, β=100.320(3)° c=13.2796(5) Å, γ=90.00°	a=28.618(2) Å, α=90.00° b=14.0687(6) Å, β=102.717(5)° c=13.2796(7) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5593.0(3) Å <sup>3</sup>	5215.4(4) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.248 g/cm <sup>3</sup>	1.499 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.935 mm <sup>-1</sup>	2.033 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2046.4	2312
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.08 έως 25.00°	2.90 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-20<=h<=33, -17<=k<=17, -15<=l<=15	-33<=h<=34, -16<=k<=16, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11355/4919	11464/4574
R <sub>int</sub>	0.0342	0.0381
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4919 / 209 / 275	4574 / 67 / 311
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.073	1.102
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0440, wR <sub>obs</sub> = 0.1378	R <sub>obs</sub> = 0.0476, wR <sub>obs</sub> = 0.1285
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0573, wR <sub>all</sub> = 0.1477	R <sub>all</sub> = 0.0611, wR <sub>all</sub> = 0.1358
Μέγιστο/ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.352/-1.287 e·Å <sup>-3</sup>	1.797/-0.881 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-14: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/2hpH<sub>2</sub>, UCY-2/atzH

Παράμετρος	UCY-2/2hpH <sub>2</sub>	UCY-2/atzH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> NdO <sub>9</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N <sub>5</sub> NdO <sub>7</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	650.70	552.55
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073 Å (Mo Kα)	1.54180 Å (Cu Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=28.2238(8) Å, α=90.00° b=15.1581(5) Å, β=100.014(3)° c=13.5868(5) Å, γ=90.00°	a=28.927(2) Å, α=90.00° b=13.8282(7) Å, β=102.340(7)° c=13.165(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5724.1(3) Å <sup>3</sup>	5144.7(6) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.504 g/cm <sup>3</sup>	1.427 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.857 mm <sup>-1</sup>	15.771 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2592	2152
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.04 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.93 έως 25.00°	3.13 έως 68.49°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-30<=h<=33, -18<=k<=17, -16<=l<=16	-34<=h<=27, -16<=k<=16, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	14117/5044	8871/4714
R <sub>int</sub>	0.0415	0.0305
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	99.6%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5044 / 90 / 349	4714 / 7 / 287
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.088	1.119
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0406, wR <sub>obs</sub> = 0.1128	R <sub>obs</sub> = 0.0404, wR <sub>obs</sub> = 0.1067
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0523, wR <sub>all</sub> = 0.1180	R <sub>all</sub> = 0.0513, wR <sub>all</sub> = 0.1123
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.400/-0.652 e·Å <sup>-3</sup>	1.196/-1.452 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-15: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-2/mIma, UCY-2/Cl

Παράμετρος	UCY-2/mIma	UCY-2/Cl
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NdO <sub>7</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>15</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	564.59	1059.47
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.042(2) Å, α=90.00° b=13.7951(6) Å, β=100.785(4)° c=13.0814(6) Å, γ=90.00°	a=28.534(2) Å, α=90.00° b=14.7711(8) Å, β=98.997(7)° c=13.6945(9) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5148.4(4) Å <sup>3</sup>	5700.8(6) Å <sup>3</sup>
Z	8	4
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.457 g/cm <sup>3</sup>	1.234 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.057 mm <sup>-1</sup>	1.899 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2216	2056
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.95 έως 25.00°	3.01 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-25<=h<=34, -16<=k<=14, -14<=l<=15	-33<=h<=33, -16<=k<=17, -16<=l<=9
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11278/4535	11380/4986
R <sub>int</sub>	0.0387	0.0572
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.4%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4535 / 2 / 299	4986 / 201 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.065	1.087
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0531, wR <sub>obs</sub> = 0.1472	R <sub>obs</sub> = 0.0576, wR <sub>obs</sub> = 0.1634
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0688, wR <sub>all</sub> = 0.1539	R <sub>all</sub> = 0.0752, wR <sub>all</sub> = 0.1736
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	3.816/-0.993 e·Å <sup>-3</sup>	1.653/-0.955 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-16: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης UCY-2/Im-atzH

Παράμετρος	UCY-2/Im-atzH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> N <sub>7</sub> NdO <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	634.62
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.846(2) Å, α=90.00° b=12.5843(5) Å, β=95.627(3)° c=14.1180(5) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5277.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
$\rho_{\text{calcul}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.598 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.023 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2488
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.07 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.89 έως 24.99°
Περιοχή δεικτών Miller ( <i>h, k, l</i> )	-35 ≤ h ≤ 30, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13298/4619
R <sub>int</sub>	0.0583
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.2%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4619 / 0 / 337
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.084
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0454, wR <sub>obs</sub> = 0.1292
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0551, wR <sub>all</sub> = 0.1365
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.584/-1.142 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-17: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης UCY-3

Παράμετρος	UCY-3
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>44</sub> H <sub>60</sub> Cd <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>26</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1426.18
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=34.034(2) Å, α=90.00° b=18.7606(4) Å, β=116.429(4)° c=22.3666(7) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	12788.4(6) Å <sup>3</sup>
Z	8
$\rho_{\text{calcul}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.481 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.066 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5744
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.04 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.22 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller ( <i>h, k, l</i> )	-40 ≤ h ≤ 40, -22 ≤ k ≤ 22, -17 ≤ l ≤ 26
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	28140/11248
$R_{\text{int}}$	0.0631
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	11248 / 149 / 682
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	0.963
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	$R_{\text{obs}} = 0.0608$ , $wR_{\text{obs}} = 0.1555$
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	$R_{\text{all}} = 0.0976$ , $wR_{\text{all}} = 0.1720$
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.279/-0.765 e·Å <sup>-3</sup>

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



Πίνακας 2.5-18: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-3/CHCl<sub>3</sub>, UCY-3/ξηρό

Παράμετρος	UCY-3/CHCl <sub>3</sub>	UCY-3/ξηρό
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> Cd <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>21.50</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>56</sub> Cd <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>26</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1410.40	1372.11
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=34.628(2) Å, α=90.00° b=18.2216(6) Å, β=118.404(9)° c=23.136(2) Å, γ=90.00°	a=33.943(2) Å, α=90.00° b=18.522(2) Å, β=116.291(9)° c=21.217(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	12841(2) Å <sup>3</sup>	11960(2) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
$\rho_{calcd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.459 g/cm <sup>3</sup>	1.524 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.176 mm <sup>-1</sup>	1.136 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5616	5512
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.15 x 0.12 x 0.11 mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.20 to 25.00°	3.01 to 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller ( <i>h, k, l</i> )	-41<= <i>h</i> <=38, -21<= <i>k</i> <=18, -27<= <i>l</i> <=27	-37<= <i>h</i> <=40, -15<= <i>k</i> <=22, -25<= <i>l</i> <=24
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	25299/11087	25176/10505
$R_{int}$	0.0385	0.0672
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	98%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11087 / 734 / 739	10505 / 926 / 667
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.188	1.305
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	$R_{obs} = 0.0920$ , $wR_{obs} = 0.2796$	$R_{obs} = 0.1416$ , $wR_{obs} = 0.3656$
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	$R_{all} = 0.1183$ , $wR_{all} = 0.3136$	$R_{all} = 0.1729$ , $wR_{all} = 0.3967$
Μέγιστο/ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.719/-1.471 e·Å <sup>-3</sup>	4.638/-2.756 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-19: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

Παράμετρος	UCY-3/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	UCY-3/C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>68</sub> H <sub>60</sub> Cd <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>56</sub> Cd <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>22</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1524.41	1392.18
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=35.319(3) Å, α=90.00° b=18.233(2) Å, β=120.17(2)° c=23.452(2) Å, γ=90.00°	a=34.603(2) Å, α=90.00° b=18.4655(9) Å, β=118.79(2)° c=22.729(3) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	13057(2) Å <sup>3</sup>	12751(2) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.551 g/cm <sup>3</sup>	1.450 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.038 mm <sup>-1</sup>	1.063 mm <sup>-1</sup>
F(000)	6136	5592
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.96 έως 25.00°	3.17 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-35<=h<=42, -21<=k<=21, -26<=l<=27	-41<=h<=40, -21<=k<=21, -26<=l<=26
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	31147/11471	30020/11197
R <sub>int</sub>	0.0403	0.0536
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	11471 / 307 / 841	11197 / 113 / 640
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.094	1.078
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0694, wR <sub>obs</sub> = 0.1849	R <sub>obs</sub> = 0.0929, wR <sub>obs</sub> = 0.2720
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0829, wR <sub>all</sub> = 0.1926	R <sub>all</sub> = 0.1160, wR <sub>all</sub> = 0.2938
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.341/-0.911 e·Å <sup>-3</sup>	4.494/-1.299 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-20: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-5/Ακετόνη, UCY-5/MeOH

Παράμετρος	UCY-5/Ακετόνη	UCY-5/MeOH
$^{\alpha}$ GOF = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$	όπου n και p σταθερές, $^{\beta} I > 2\sigma(I)$ , $^{\gamma} R1 = 100\sum( F_o  -  F_c )/\sum$	
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> CeNO <sub>9</sub>	C <sub>69</sub> H <sub>47</sub> Ce <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>32</sub>
Μοριακό Βάρος	540.43	2004.59
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073 Å (Mo Kα)	1.54184 Å (Cu Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 33.657(2) Å, α = 90.00° b = 14.2909(5) Å, β = 124.037(9)° c = 12.8304(9) Å, γ = 90.00°	a = 28.667(4) Å, α = 90.00° b = 14.911(2) Å, β = 106.27(2)° c = 12.013(2) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5114.0(7) Å <sup>3</sup>	4929(2) Å <sup>3</sup>
Z	8	2
$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.404 g/cm <sup>3</sup>	1.351 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.821 mm <sup>-1</sup>	14.585 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2120	1954
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.92 έως 26.50°	3.21 έως 67.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-42 ≤ h ≤ 41, -17 ≤ k ≤ 17, -16 ≤ l ≤ 16	-32 ≤ h ≤ 34, -12 ≤ k ≤ 17, -8 ≤ l ≤ 14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	19630/5289	8129/4364
R <sub>int</sub>	0.0372	0.0353
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.9%	99.3%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	5289 / 46 / 283	4364 / 25 / 265
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.090	1.151
Τελικές ενδείξεις R [I > 2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0409, wR <sub>obs</sub> = 0.1238	R <sub>obs</sub> = 0.0576, wR <sub>obs</sub> = 0.1666
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0471, wR <sub>all</sub> = 0.1283	R <sub>all</sub> = 0.0623, wR <sub>all</sub> = 0.1718
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.381 / -1.614 e·Å <sup>-3</sup>	2.730 / -3.446 e·Å <sup>-3</sup>
$ F_o $ , $^{\delta} wR2 = 100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w (F_o^2)^2]]^{1/2}$ , $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bP]$ όπου $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$		

Πίνακας 2.5-21: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/Im, UCY-8/2-mIm

Παράμετρος	UCY-8/Im	UCY-8/2-mIm
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> EuN <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> EuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	646.36	615.38
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.892(2) Å, α=90.00° b=12.7551(6) Å, β=94.192(5)° c=13.7728(7) Å, γ=90.00°	a=29.974(3) Å, α=90.00° b=12.421(2) Å, β=93.371(7)° c=14.3039(9) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5237.2(5) Å <sup>3</sup>	5316.4(8) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.640 g/cm <sup>3</sup>	1.538 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.452 mm <sup>-1</sup>	2.405 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2544	2432
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	0.09 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.97 έως 25.00°	2.92 έως 26.50°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-35<=h<=33, -15<=k<=15, -15<=l<=16	-37<=h<=37, -11<=k<=15, -17<=l<=17
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	12756/4615	13921/5507
R <sub>int</sub>	0.0574	0.0542
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4615 / 59 / 344	5507 / 51 / 319
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.126	1.044
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0599, wR <sub>obs</sub> = 0.1439	R <sub>obs</sub> = 0.0538, wR <sub>obs</sub> = 0.1312
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0750, wR <sub>all</sub> = 0.1507	R <sub>all</sub> = 0.0770, wR <sub>all</sub> = 0.1422
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.148/-1.444 e·Å <sup>-3</sup>	2.053/-1.961 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-22: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/4-mIm, UCY-8/etmIm

Παράμετρος	UCY-8/4-mIm	UCY-8/etmIm
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> EuN <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> EuN <sub>5</sub> O <sub>7</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	641.41	616.42
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.705(2) Å, α=90.00° b=12.9699(6) Å, β=95.247(5)° c=13.8285(6) Å, γ=90.00°	a=29.463(2) Å, α=90.00° b=14.619(2) Å, β=98.518(8)° c=12.281(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5305.4(5) Å <sup>3</sup>	5231.3(9) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.606 g/cm <sup>3</sup>	1.565 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.415 mm <sup>-1</sup>	2.443 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2536	2448
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.11 x 0.09 x 0.07 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.07 x 0.04 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.89 έως 25.00°	3.25 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-35<=h<=33, -15<=k<=13, -16<=l<=16	-34<=h<=27, -17<=k<=17, -9<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	21125/4679	11119/4591
R <sub>int</sub>	0.0429	0.0547
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.6%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4679 / 39 / 340	4591 / 19 / 319
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.067	1.062
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0304, wR <sub>obs</sub> = 0.0778	R <sub>obs</sub> = 0.0626, wR <sub>obs</sub> = 0.1609
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0354, wR <sub>all</sub> = 0.0800	R <sub>all</sub> = 0.0779, wR <sub>all</sub> = 0.1719
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.302/ -0.846 e·Å <sup>-3</sup>	2.837/-1.513 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-23: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/bzIm, UCY-8/atzH

Παράμετρος	UCY-8/bzIm	UCY-8/atzH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> EuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	627.32	615.35
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.547(2) Å, α=90.00° b=12.9685(7) Å, β=94.610(4)° c=14.2361(7) Å, γ=90.00°	a=29.602(2) Å, α=90.00° b=13.4780(7) Å, β=96.594(4)° c=13.3524(6) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5437.3(5) Å <sup>3</sup>	5292.1(4) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.533 g/cm <sup>3</sup>	1.545 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.358 mm <sup>-1</sup>	2.418 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2456	2416
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.07 x 0.05 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.87 έως 25.00°	3.02 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=35, -14<=k<=15, -16<=l<=16	-35<=h<=31, -15<=k<=16, -10<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	27654/4780	11772/4652
R <sub>int</sub>	0.0606	0.0293
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4780 / 112 / 328	4652 / 52 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.082	1.137
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0430, wR <sub>obs</sub> = 0.1201	R <sub>obs</sub> = 0.0388, wR <sub>obs</sub> = 0.1102
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0531, wR <sub>all</sub> = 0.1256	R <sub>all</sub> = 0.0462, wR <sub>all</sub> = 0.1151
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.039 /-1.041 e·Å <sup>-3</sup>	1.778/-1.323 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R<sub>I</sub> = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR<sub>2</sub> = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-24: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/Ima, UCY-8/mIma

Παράμετρος	UCY-8/Ima	UCY-8/mIma
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	616.42	570.30
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073 Å (Mo Kα)	1.54184 Å (Cu Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.463(2) Å, α=90.00° b=14.619(2) Å, β=98.518(8)° c=12.281(2) Å, γ=90.00°	a=28.6032(8) Å, α=90.00° b=14.3668(7) Å, β=103.057(3)° c=12.8150(5) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	523.13(9) Å <sup>3</sup>	5130.0(4) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.565 g/cm <sup>3</sup>	1.477 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.443 mm <sup>-1</sup>	17.862 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2448	2224
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.08 x 0.07 x 0.04 mm <sup>3</sup>	0.07 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.25 έως 25.00°	3.17 έως 66.99°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=27, -17<=k<=17, -9<=l<=14	-34<=h<=25, -17<=k<=16, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11119/4591	9363/4562
R <sub>int</sub>	0.0547	0.0261
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.6%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4591 / 19 / 319	4562 / 81 / 292
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.062	1.121
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0626, wR <sub>obs</sub> = 0.1609	R <sub>obs</sub> = 0.0474, wR <sub>obs</sub> = 0.1445
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0779, wR <sub>all</sub> = 0.1719	R <sub>all</sub> = 0.0504, wR <sub>all</sub> = 0.1482
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.837 / -1.513 e·Å <sup>-3</sup>	1.221 / -1.343 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R<sub>I</sub> = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR<sub>2</sub> = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-25: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/ρυ, UCY-8/2mpy

Παράμετρος	UCY-8/ρυ	UCY-8/2mpy
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>57</sub> H <sub>41</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1351.89	643.42
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=13.6903(4) Å, α=95.222(3)° b=14.7432(5) Å, β=112.945(4)° c=15.6518(7) Å, γ=90.244(3)°	a=28.735(2) Å, α=90.00° b=14.2112(9) Å, β=95.126(5)° c=14.3322(8) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	2894.4(2) Å <sup>3</sup>	5829.2(6) Å <sup>3</sup>
Z	2	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.551 g/cm <sup>3</sup>	1.466 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.216 mm <sup>-1</sup>	2.198 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1340	2552
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	0.13 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.98 έως 25.00°	2.85 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-16<=h<=16, -17<=k<=11, -18<=l<=18	-34<=h<=34, -16<=k<=16, -17<=l<=16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	20194/10176	34801/5113
R <sub>int</sub>	0.0410	0.0711
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.9%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	10176 / 242 / 727	5113 / 143 / 337
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.026	1.113
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0529, wR <sub>obs</sub> = 0.1315	R <sub>obs</sub> = 0.0647, wR <sub>obs</sub> = 0.1825
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0654, wR <sub>all</sub> = 0.1404	R <sub>all</sub> = 0.0765, wR <sub>all</sub> = 0.1900
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.810/-1.113 e·Å <sup>-3</sup>	2.985/-1.027 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> RI = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3



Πίνακας 2.5-26: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/2hmp, UCY-8/2hp

Παράμετρος	UCY-8/2hmp	UCY-8/2hp
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> EuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>49</sub> H <sub>36</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>18</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	570.31	1258.73
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.103(3) Å, α=90.00° b=13.950(2) Å, β=94.20(2)° c=14.231(2) Å, γ=90.00°	a=28.257(2) Å, α=90.00° b=14.6878(9) Å, β=99.327(7)° c=13.6390(8) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5762.0(2) Å <sup>3</sup>	5585.9(6) Å <sup>3</sup>
Z	8	4
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.315 g/cm <sup>3</sup>	1.497 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.211 mm <sup>-1</sup>	2.294 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2232	2484
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.01 έως 25.00°	3.03 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=34, -16<=k<=13, -13<=l<=16	-33<=h<=33, -17<=k<=17, -16<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11915/5065	13447/4918
R <sub>int</sub>	0.0613	0.0487
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.7%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5065 / 59 / 292	4918 / 128 / 356
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.126	1.067
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0756, wR <sub>obs</sub> = 0.2056	R <sub>obs</sub> = 0.0536, wR <sub>obs</sub> = 0.1518
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1013, wR <sub>all</sub> = 0.2230	R <sub>all</sub> = 0.0752, wR <sub>all</sub> = 0.1677
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.807/-4.909 e·Å <sup>-3</sup>	1.868/-0.926 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-27: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/merpdH<sub>2</sub>, UCY-8/Im-atzH

Παράμετρος	UCY-8/merpdH <sub>2</sub>	UCY-8/Im-atzH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> EuN <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S	C <sub>21</sub> H <sub>12</sub> EuN <sub>7</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	639.43	642.35
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å)	0.71073 Å (Mo Kα)	1.54184 Å (Cu Kα)
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=29.055(2) Å, α=90.00° b=14.1152(7) Å, β=97.912(5)° c=13.4991(7) Å, γ=90.00°	a=29.793(2) Å, α=90.00° b=12.793(2) Å, β=95.185(4)° c=13.7893(7) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5483.6(5) Å <sup>3</sup>	5234.2(5) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.549 g/cm <sup>3</sup>	1.630 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.411 mm <sup>-1</sup>	17.659 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2528	2512
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.10 x 0.07 x 0.05 mm <sup>3</sup>	0.05 x 0.04 x 0.02 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.05 έως 25.00°	3.76 έως 66.98°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=34, -16<=k<=16, -16<=l<=9	-35<=h<=34, -15<=k<=15, -12<=l<=16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11221/4823	9312/4673
R <sub>int</sub>	0.0442	0.0439
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4823 / 88 / 316	4673 / 50 / 337
Goodness-of-fit on F <sup>2 α</sup>	1.104	1.117
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0687, wR <sub>obs</sub> = 0.2150	R <sub>obs</sub> = 0.0813, wR <sub>obs</sub> = 0.2331
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0801, wR <sub>all</sub> = 0.2263	R <sub>all</sub> = 0.0881, wR <sub>all</sub> = 0.2420
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.802/-1.363 e·Å <sup>-3</sup>	4.361/-2.972 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-28: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων UCY-8/bpy, UCY-8/bpe

Παράμετρος	UCY-8/bpy	UCY-8/bpe
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>21</sub> H <sub>11</sub> EuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	555.29	612.34
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Μο Κα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=27.354(2) Å, α=90.00° b=16.4991(8) Å, β=113.992(9)° c=10.8473(8) Å, γ=90.00°	a=31.925(3) Å, α=90.00° b=15.1360(9) Å, β=122.83(2)° c=12.541(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	4472.7(6) Å <sup>3</sup>	5092(2) Å <sup>3</sup>
Z	8	8
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.649 g/cm <sup>3</sup>	1.597 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.847 mm <sup>-1</sup>	2.512 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2160	2400
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.09 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>	0.11 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.96 έως 26.50°	3.09 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-34<=h<=34, -13<=k<=20, -13<=l<=13	-37<=h<=37, -18<=k<=17, -14<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	11628/4631	16413/4462
R <sub>int</sub>	0.0462	0.0406
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4631 / 184 / 379	4462 / 16 / 319
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.021	1.103
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0413, wR <sub>obs</sub> = 0.1043	R <sub>obs</sub> = 0.0425, wR <sub>obs</sub> = 0.1221
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0532, wR <sub>all</sub> = 0.1109	R <sub>all</sub> = 0.0495, wR <sub>all</sub> = 0.1278
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.157/-1.294 e·Å <sup>-3</sup>	1.619/-1.380 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-29: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης UCY-8/bra

Παράμετρος	UCY-8/bra
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	613.35
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=31.549(3) Å, α=90.00° b=15.4472(9) Å, β=121.69(2)° c=12.189(2) Å, γ=90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5054(2) Å <sup>3</sup>
Z	8
ρ <sub>calcul</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.612 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.531 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2408
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.11 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.04 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-37<=h<=37, -18<=k<=18, -14<=l<=13
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	17499/4453
R <sub>int</sub>	0.0584
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4453 / 103 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.080
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0606, wR <sub>obs</sub> = 0.1792
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0775, wR <sub>all</sub> = 0.1915
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.972/-2.194 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||) / Σ |F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-30: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης UCY-9/Ακετόνη

Παράμετρος	UCY-9/Ακετόνη
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> GdNO <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	582.43
Θερμοκρασία (K)	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C 2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 28.589(5) Å, α = 90.00° b = 14.328(5) Å, β = 103.39(2)° c = 12.783(5) Å, γ = 90.00°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	5094(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
ρ <sub>calcul</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.519 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.645 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2288
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.07 x 0.06 x 0.03 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.93 έως 29.07°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-38<=h<=28, -19<=k<=17, -15<=l<=17
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	13358/6007
R <sub>int</sub>	0.0442
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	88.1%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	6007 / 42 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.150
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0535, wR <sub>obs</sub> = 0.1610
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0703, wR <sub>all</sub> = 0.1760
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.613 / -1.815 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I > 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|)/Σ|F<sub>o</sub>|, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-31: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/Im, EuN-BDC/2-mIm

Παράμετρος	EuN-BDC/Im	EuN-BDC/2-mIm
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>36</sub> H <sub>16</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>11</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>14</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1098.54	1138.61
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.3405(5) Å, α=89.563(4)° b=11.1627(6) Å, β=69.495(5)° c=11.7693(6) Å, γ=69.743(5)°	a=10.3371(5) Å, α=94.257(5)° b=11.1671(6) Å, β=107.004(5)° c=11.8689(9) Å, γ=108.419(5)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1183.7(2) Å <sup>3</sup>	1221.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.541 g/cm <sup>3</sup>	1.547 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.689 mm <sup>-1</sup>	2.609 mm <sup>-1</sup>
F(000)	531	557
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.11 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.41 έως 25.00°	2.91 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-10<=h<=12, -12<=k<=13, -9<=l<=13	-12<=h<=9, -13<=k<=13, -14<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	6854/4152	8080/4289
R <sub>int</sub>	0.0288	0.0299
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4152 / 93 / 298	4289 / 113 / 298
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.153	1.053
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0481, wR <sub>obs</sub> = 0.1324	R <sub>obs</sub> = 0.0664, wR <sub>obs</sub> = 0.1807
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0554, wR <sub>all</sub> = 0.1379	R <sub>all</sub> = 0.0732, wR <sub>all</sub> = 0.1871
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.432/-1.553 e·Å <sup>-3</sup>	1.784/ -0.876 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-32: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/4-mIm, EuN-BDC/bzIm

Παράμετρος	EuN-BDC/4-mIm	EuN-BDC/bzIm
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>14</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1138.61	1210.67
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.416 (2) Å, α=93.30(2)° b=11.218(2) Å, β=109.64(3)° c=11.806(2) Å, γ=106.95(2)°	a=10.336(2) Å, α=91.931(9)° b=11.240(2) Å, β=108.44(2)° c=11.77(2) Å, γ=109.73(2)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1224.1(3) Å <sup>3</sup>	1206.1(2) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.545 g/cm <sup>3</sup>	1.667 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.605 mm <sup>-1</sup>	2.649 mm <sup>-1</sup>
F(000)	557	593
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.13 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.32 έως 25.00°	3.28 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=10, -10<=k<=13, -13<=l<=14	-12<=h<=12, -13<=k<=12, -9<=l<=13
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	7780/4283	7428/4228
R <sub>int</sub>	0.0676	0.0328
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4283 / 126 / 298	4228 / 167 / 334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	0.985	1.084
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0742, wR <sub>obs</sub> = 0.1855	R <sub>obs</sub> = 0.0507, wR <sub>obs</sub> = 0.1416
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1077, wR <sub>all</sub> = 0.2116	R <sub>all</sub> = 0.0567, wR <sub>all</sub> = 0.1466
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.180/-1.792 e·Å <sup>-3</sup>	1.528/-1.516 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-33: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/hmIm, EuN-BDC/atzH

Παράμετρος	EuN-BDC/hmIm	EuN-BDC/atzH
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>18</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>13</sub> O <sub>14</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1170.61	1136.53
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.436(2) Å, α=93.47(2)° b=11.200(2) Å, β=110.05(2)° c=11.736(2) Å, γ=106.44(2)°	a=10.3923(6) Å, α=98.464(6)° b=11.2942(8) Å, β=109.478(6)° c=12.3282(8) Å, γ=102.788(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1216.8(3) Å <sup>3</sup>	1291.3(2) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.598 g/cm <sup>3</sup>	1.461 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.626 mm <sup>-1</sup>	2.471 mm <sup>-1</sup>
F(000)	573	551
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.11 x 0.09 x 0.07 mm <sup>3</sup>	0.14 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.23 έως 25.00°	3.06 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=12, -12<=k<=13, -13<=l<=12	-12<=h<=12, -13<=k<=13, -14<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	8005/4280	9151/4550
R <sub>int</sub>	0.0370	0.0356
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4280 / 118 / 307	4550 / 137 / 298
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.091	1.047
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0581, wR <sub>obs</sub> = 0.1622	R <sub>obs</sub> = 0.0561, wR <sub>obs</sub> = 0.1596
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0658, wR <sub>all</sub> = 0.1713	R <sub>all</sub> = 0.0634, wR <sub>all</sub> = 0.1678
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.735/-1.585 e·Å <sup>-3</sup>	1.864/-1.563 e·Å <sup>-3</sup>

α GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, β I> 2σ(I), γ RI = 100Σ(|F<sub>o</sub> - F<sub>c</sub>|)/Σ|F<sub>o</sub>|, δ wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max(F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3



Πίνακας 2.5-34: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/Ima, EuN-BDC/mIma

Παράμετρος	EuN-BDC/Ima	EuN-BDC/mIma
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>32</sub> H <sub>10</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>14</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>14</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1020.39	1048.44
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.3980(9) Å, α=95.510(7)° b=11.2742(8) Å, β=109.490(9)° c=11.468(2) Å, γ=104.801(7)°	a=10.4457(7) Å, α=110.218(7)° b=11.3042(9) Å, β=107.559(7)° c=13.964(2) Å, γ=91.119(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1200.8(2) Å <sup>3</sup>	1461.0(2) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.411 g/cm <sup>3</sup>	1.192 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.645 mm <sup>-1</sup>	2.176 mm <sup>-1</sup>
F(000)	489	505
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.15 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.31 έως 25.00°	3.02 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-10<=h<=12, -12<=k<=13, -13<=l<=13	-11<=h<=12, -11<=k<=13, -16<=l<=12
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	7742/4219	9876/5156
R <sub>int</sub>	0.0376	0.0317
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.7%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4219 / 65 / 262	5156 / 196 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.051	1.074
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0525, wR <sub>obs</sub> = 0.1423	R <sub>obs</sub> = 0.0697, wR <sub>obs</sub> = 0.1965
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0592, wR <sub>all</sub> = 0.1481	R <sub>all</sub> = 0.0822, wR <sub>all</sub> = 0.2095
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.534/-1.622 e·Å <sup>-3</sup>	2.427/-2.397 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-35: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/py, EuN-BDC/2mpy

Παράμετρος	EuN-BDC/py	EuN-BDC/2mpy
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>19,10</sub> H <sub>12,20</sub> EuN <sub>3,20</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>13</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>15</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	550.48	973.38
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.3929(2) Å, α=96.847(9)° b=11.2670(2) Å, β=110.856(2)° c=12.4706(2) Å, γ=103.830(9)°	a=10.538(2) Å, α=107.074(7)° b=11.3009(8) Å, β=107.41(2)° c=12.944(2) Å, γ=92.773(8)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1291.00(9) Å <sup>3</sup>	1390.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	2	1
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.416 g/cm <sup>3</sup>	1.163 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.466 mm <sup>-1</sup>	2.282 mm <sup>-1</sup>
F(000)	536	467
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.14 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.28 έως 25.00°	3.00 έως 24.99°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=12, -13<=k<=11, -14<=l<=14	-12<=h<=11, -13<=k<=13, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	8918/4535	8890/4891
R <sub>int</sub>	0.0336	0.0345
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	99.8%	99.8%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4535 / 131 / 309	4891 / 164 / 280
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> α	1.002	0.990
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] β, γ	R <sub>obs</sub> = 0.0535, wR <sub>obs</sub> = 0.1410	R <sub>obs</sub> = 0.0659, wR <sub>obs</sub> = 0.1636
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) β, δ	R <sub>all</sub> = 0.0646, wR <sub>all</sub> = 0.1496	R <sub>all</sub> = 0.0766, wR <sub>all</sub> = 0.1705
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.633/-1.214 e·Å <sup>-3</sup>	1.628/0.743 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-36: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων EuN-BDC/2hp, EuN-BDC/m2hmp

Παράμετρος	EuN-BDC/2hp	EuN-BDC/m2hmp
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>29</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>15</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1218.63	1185.65
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.4369(9) Å, α=101.639(7)° b=11.2951(7) Å, β=111.064(8)° c=12.7861(2) Å, γ=98.473(6)°	a=10.391(3) Å, α=106.322(8)° b=11.337(2) Å, β=98.730(8)° c=12.817(2) Å, γ=103.042(9)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1337.2(2) Å <sup>3</sup>	1373.8(2) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
$\rho_{calcd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.513 g/cm <sup>3</sup>	1.433 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.394 mm <sup>-1</sup>	2.324 mm <sup>-1</sup>
F(000)	597	581
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.16 x 0.14 x 0.11 mm <sup>3</sup>	0.13 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.90 έως 25.00°	3.22 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-12<=h<=12, -13<=k<=12, -12<=l<=15	-12<=h<=11, -10<=k<=13, -15<=l<=15
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	8569/4710	9445/4816
R <sub>int</sub>	0.0412	0.0310
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.8%	99.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4710 / 139 / 325	4816 / 166 / 352
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	0.931	1.175
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0537, wR <sub>obs</sub> = 0.1471	R <sub>obs</sub> = 0.0575, wR <sub>obs</sub> = 0.1669
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0645, wR <sub>all</sub> = 0.1562	R <sub>all</sub> = 0.0666, wR <sub>all</sub> = 0.1742
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.168 και -1.018 e·Å <sup>-3</sup>	2.093/-1.914 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-37: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων **EuN-BDC/Im-atzH**, **EuN-BDC/bpy**

Παράμετρος	EuN-BDC/Im-atzH	EuN-BDC/bpy
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>34</sub> H <sub>14</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>15</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>14</sub> Eu <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	1128.52	1020.42
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a=10.4200(8) Å, α=90.062(6)° b=11.1657(8) Å, β=110.667(7)° c=11.9254(8) Å, γ=109.830(7)°	a=10.552(2) Å, α=110.20(2)° b=11.278(2) Å, β=105.48(2)° c=14.2042(2) Å, γ=95.65(2)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1209.7(2) Å <sup>3</sup>	1494.5(3) Å <sup>3</sup>
Z	1	1
$\rho_{\text{calcd}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.549 g/cm <sup>3</sup>	1.134 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	2.636 mm <sup>-1</sup>	2.125 mm <sup>-1</sup>
F(000)	545	491
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.13 x 0.11 x 0.09 mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	3.34 έως 25.00°	3.05 έως 25.00°
Περιοχή δεικτών Miller ( <i>h, k, l</i> )	-10<= <i>h</i> <=12, -13<= <i>k</i> <=12, -14<= <i>l</i> <=14	-12<= <i>h</i> <=12, -13<= <i>k</i> <=13, -15<= <i>l</i> <=16
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	7650/4254	10476/5245
$R_{\text{int}}$	0.0399	0.0424
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	99.7%	99.5%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4254 / 124 / 298	5245 / 84 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>a</sup>	1.112	1.100
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup>β, γ</sup>	$R_{\text{obs}} = 0.0618$ , $wR_{\text{obs}} = 0.1701$	$R_{\text{obs}} = 0.0579$ , $wR_{\text{obs}} = 0.1565$
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	$R_{\text{all}} = 0.0729$ , $wR_{\text{all}} = 0.1797$	$R_{\text{all}} = 0.0682$ , $wR_{\text{all}} = 0.1626$
Μέγιστο/ελάχιστο $\Delta\rho$ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	2.675/-1.735 e·Å <sup>-3</sup>	1.833/-1.962 e·Å <sup>-3</sup>

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

Πίνακας 2.5-38: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων CeN-BDC, CeN-BDC/Ακετόνη

Παράμετρος	CeN-BDC	CeN-BDC/Ακετόνη
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> CeN <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> CeN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	569.33	541.45
Θερμοκρασία (K)	100(2) K	100(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (Mo Kα)	0.71073 Å	0.71073 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.496(5) Å, α = 100.010(5)° b = 11.356(5) Å, β = 110.243(5)° c = 12.810(5) Å, γ = 100.319(5)°	a = 10.466(5) Å, α = 96.345(5)° b = 11.365(5) Å, β = 110.673(5)° c = 11.516(5) Å, γ = 102.199(5)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1363(2) Å <sup>3</sup>	1227(2) Å <sup>3</sup>
Z	2	2
ρ <sub>calcd</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.388 g/cm <sup>3</sup>	1.466 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	1.714 mm <sup>-1</sup>	1.897 mm <sup>-1</sup>
F(000)	560	532
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	0.11 x 0.09 x 0.07 mm <sup>3</sup>
θ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	2.95 έως 29.04°	2.95 έως 28.99°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -16<=l<=16	-13<=h<=13, -14<=k<=15, -15<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	10569/6227	9441/5666
R <sub>int</sub>	0.0282	0.0352
Ποσοστό πληρότητας ως προς το θ	85.6 %	86.7%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	6227 / 81 / 292	5666 / 47 / 270
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> <sup>α</sup>	1.093	1.153
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.0528, wR <sub>obs</sub> = 0.1519	R <sub>obs</sub> = 0.0570, wR <sub>obs</sub> = 0.1508
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.0557, wR <sub>all</sub> = 0.1556	R <sub>all</sub> = 0.0686, wR <sub>all</sub> = 0.1630
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	1.582 / -1.727 e·Å <sup>-3</sup>	1.841 / -0.976 e·Å <sup>-3</sup>

<sup>α</sup> GOF = [Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)]/(n-p)]<sup>1/2</sup> όπου n και p σταθερές, <sup>β</sup> I> 2σ(I), <sup>γ</sup> R1 = 100Σ(|F<sub>o</sub> - |F<sub>c</sub>||)/ Σ |F<sub>o</sub> |, <sup>δ</sup> wR2 = 100[Σ[w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>-F<sub>c</sub><sup>2</sup>)] / Σ [w (F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]]<sup>1/2</sup>, w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub><sup>2</sup>) + [(ap)<sup>2</sup> + bP] όπου P = [max (F<sub>o</sub><sup>2</sup>, 0) + 2F<sub>c</sub><sup>2</sup>]/3

Πίνακας 2.5-39: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα των ενώσεων GdN-BDC/Ακετόνη

Παράμετρος	GdN-BDC/Ακετόνη
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> GdN <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Μοριακό Βάρος (g/mol)	558.58
Θερμοκρασία (K)	103(3) K
Μήκος Κύματος (Å) (Cu Kα)	1.54184 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα Χώρου	P -1
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 10.3909(8) Å, α = 95.848(6)° b = 11.1858(6) Å, β = 110.697(8)° c = 11.402(2) Å, γ = 103.286(6)°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1181.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
$\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.570 g/cm <sup>3</sup>
Συντελεστής Απορρόφησης (mm <sup>-1</sup> )	18.543 mm <sup>-1</sup>
F(000)	544
Μέγεθος κρυστάλλου (mm)	0.11 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	4.15 έως 73.41°
Περιοχή δεικτών Miller (h, k, l)	-11<=h<=12, -8<=k<=13, -14<=l<=14
Αριθμός Ανακλάσεων (σύνολο/ανεξάρτητες)	7422/4594
R <sub>int</sub>	0.0326
Ποσοστό πληρότητας ως προς το $\theta$	96.6%
Διόρθωση Απορρόφησης	Ημι-εμπειρική (multiscan)
Μέθοδος βελτιστοποίησης	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Δεδομένα/περιορισμοί/ παράμετροι	4594 / 11 / 271
Goodness-of-fit on F <sup>2α</sup>	1.112
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>obs</sub> = 0.1184, wR <sub>obs</sub> = 0.2542
Ενδείξεις R (συνολικά δεδομένα) <sup>β, δ</sup>	R <sub>all</sub> = 0.1284, wR <sub>all</sub> = 0.2649
Μέγιστο/ελάχιστο Δρ ανάκλασης (e·Å <sup>-3</sup> )	4.051 / -0.684 e·Å <sup>-3</sup>

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

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ****3.1 Σύνθεση**

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν νέα MOFs με λανθανίδια αλλά και ένα MOF του  $\text{Cd}^{2+}$  με τον ημι-εύκαμπτο τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ . Οι σημαντικότεροι συνθετικοί στόχοι της παρούσας εργασίας ήταν (α) η μελέτη της χημείας ένταξης του  $\text{H}_3\text{CIP}$  (β) η απομόνωση νέων υλικών με αισθητικά όμορφες κρυσταλλικές δομές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες και κυρίως (γ) η απομόνωση νέων MOFs τα οποία μπορούν να υφίστανται μετασυνθετικούς μετασχηματισμούς από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο. Αντιδράσεις που οδηγούν σε μετασυνθετικές τροποποιήσεις υλικών παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον καθώς σε αρκετές περιπτώσεις οδηγούν στη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των υλικών. Αν και είναι δύσκολο να σχεδιαστούν MOFs τα οποία να υφίστανται μετασυνθετικούς μετασχηματισμούς SCSC, μία στρατηγική που μπορεί να βοηθήσει στην απομόνωση MOFs με αυτή την ικανότητα είναι η χρήση πολυτοπικών υποκαταστατών που να έχουν κάποια, έστω περιορισμένη, ευκαμψία. Για το λόγο αυτό επιλέξαμε να συνθέσουμε τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  ο οποίος περιλαμβάνει έναν «ημι-εύκαμπτο» ιμινικό δεσμό με αποτέλεσμα τα MOFs με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη να έχουν κάποια ευκαμψία. Επίσης, τα MOFs με λανθανίδια είναι καλά υλικά για την μελέτη μετασχηματισμών SCSC αφού σχηματίζουν σταθερές δομές, περιέχουν ασθενώς δεσμευμένους τερματικούς υποκαταστάτες οι οποίοι είναι δυνατό να απομακρυνθούν υπό σχετικά ήπιες συνθήκες και επίσης είναι αρκετά σταθερά σε διάφορους διαλύτες αλλά και στην ατμόσφαιρα.

Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CIP}$  συντέθηκε από αντίδραση συμπύκνωσης του 5-αμινο-ισοφθαλικού οξέος με το 4-φορμυλο-βενζοϊκό οξύ και διαθέτει τρεις καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες μπορούν να λειτουργήσουν ως θέσεις ένταξης των μεταλλοϊόντων οδηγώντας έτσι σε νέα πολυμερή ένταξης. Η βασική συνθετική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νέων MOFs με το συγκεκριμένο υποκαταστάτη περιλαμβάνει αντίδραση άλατος μεταλλοϊόντος με τον υποκαταστάτη σε DMF υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες. Στη συγκεκριμένη διατριβή, έγινε εφικτή η απομόνωση σε κρυσταλλική μορφή και ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  αλλά και έντεκα νέων πολυμερών ένταξης που περιέχουν ενταγμένο το συγκεκριμένο υποκαταστάτη. Επίσης, συντέθηκαν και πέντε ενώσεις με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  ο οποίος παρουσιάζει σημαντική ευκαμψία δεδομένου ότι έχει αναχθεί ο διπλός  $\text{C}=\text{N}$  ιμινικός δεσμός σε απλό

δεσμό. Με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  έγινε κατορθωτή η απομόνωση 5 ενώσεων με λανθανίδια και συγκεκριμένα με το  $\text{Ce}^{3+}$ , το  $\text{Pr}^{3+}$ , το  $\text{Nd}^{3+}$ , το  $\text{Eu}^{3+}$  και το  $\text{Gd}^{3+}$ . Λεπτομέρειες για τις συνθετικές πορείες που οδήγησαν σε νέες ενώσεις καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειομετρικές εξισώσεις συζητούνται παρακάτω. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετασυνθετικές τροποποιήσεις των ενώσεων που προέκυψαν με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ . Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων και οδήγησαν σε μονοκρυστάλλους των τροποποιημένων αναλόγων όπως αποδείχτηκε από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των προϊόντων. Οι μετασχηματισμοί που πραγματοποιήθηκαν στις ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν την ανταλλαγή των ενταγμένων μορίων διαλύτη ή/και των πλεγματικών μορίων διαλύτη με: (α) μόρια τα οποία εντάσσονται ως τερματικοί υποκαταστάτες και περιέχουν μία ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες, (β) χηλικούς οργανικούς υποκαταστάτες, (γ) δύο διαφορετικά οργανικά μόρια και (δ) άλλα μόρια διαλύτη πλέγματος.

Οι πειραματικές πορείες για τη σύνθεση των νέων ενώσεων που προέκυψαν από τη μελέτη αντιδράσεων μεταλλοϊόντων με τους υποκαταστάτες  $\text{H}_3\text{CIP}$  και  $\text{H}_3\text{CAP}$  ήταν σχετικά απλές όμως η εύρεση των ακριβών συνθηκών που οδηγούν στην απομόνωση νέων ενώσεων περιελάμβανε λεπτομερή μελέτη σειράς παραμέτρων όπως οι πηγές μεταλλοϊόντων που χρησιμοποιούνται, οι διαλύτες, η θερμοκρασία/πίεση και η αναλογία αντιδρώντων. Όλες αυτές οι πειραματικές παράμετροι μελετήθηκαν λεπτομερώς στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας. Επίσης, και για τις αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων υποκαταστατών με οργανικά μόρια μελετήθηκαν διάφορες πειραματικές παράμετροι όπως για παράδειγμα οι διαλύτες στους οποίους λαμβάνει χώρα η αντίδραση, η θερμοκρασία/πίεση και η αναλογία αντιδρώντων.

Σε όλες τις αντιδράσεις για τη σύνθεση των νέων MOFs χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το DMF. Η επιλογή του διαλύτη βασίστηκε στη σχετικά μεγάλη διαλυτότητα που έχει για τα διάφορα αντιδρώντα (τα άλατα των μεταλλοϊόντων, τους υποκαταστάτες, κλπ) και στη σταθερότητα που παρουσιάζουν σε αυτό το διαλύτη τα προϊόντα των αντιδράσεων. Επίσης, ο συγκεκριμένος διαλύτης, έχει υψηλό σημείο ζέσεως με αποτέλεσμα να μπορούν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Για τις αντιδράσεις ανταλλαγής με οργανικά μόρια χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες το  $\text{CHCl}_3$  ή το  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Οι διαλύτες αυτοί επιλέχθηκαν γιατί είναι σχετικά αδρανείς και δεν μπορούν να ενταχθούν στο μεταλλοϊόν.



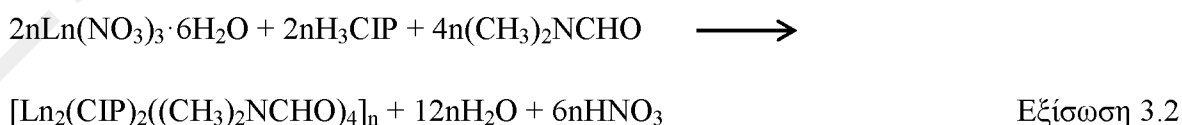
Άλλες σημαντικές πειραματικές παράμετροι είναι οι μέθοδοι σύνθεσης και κρυστάλλωσης που χρησιμοποιούνται προκειμένου να απομονωθούν ενώσεις σε μορφή μονοκρυστάλλων ώστε να γίνει εφικτός ο κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός τους. Στην παρούσα εργασία, δε χρειάστηκε να γίνει ανακρυστάλλωση των υλικών που απομονώθηκαν δεδομένου ότι καταβυθίστηκαν καλής ποιότητας μονοκρύσταλλοι σε όλες τις περιπτώσεις από τις αντιδράσεις σύνθεσης. Οι αντιδράσεις αυτές περιελάμβαναν τοποθέτηση του μείγματος αντίδρασης σε δοχεία, σφράγισμα των δοχείων (αυτόκλειστα δοχεία) και θέρμανσή τους σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου ζέσεως του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Στις αντιδράσεις ανταλλαγής SCSC, οι μονοκρύσταλλοι μαζί με κάποια μικρή ποσότητα διαλύτη τοποθετήθηκαν σε δοχεία τα οποία σφραγίστηκαν (αυτόκλειστα δοχεία) και ακολούθησε θέρμανσή τους.

Οι πηγές των μεταλλοϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων με τους υποκαταστάτες **H<sub>3</sub>CIP** και **H<sub>3</sub>CAP**: {[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O}, {[La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O}, {[Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·6H<sub>2</sub>O}, {[Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O}, {[Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O}, {[Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·5H<sub>2</sub>O}.

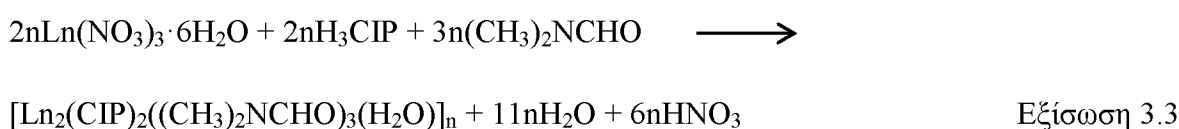
Ο υποκαταστάτης **H<sub>3</sub>CIP** σχηματίστηκε από την αντίδραση του 5-αμινο-ισοφθαλικού οξέος και του 4-φορμυλο-βενζοϊκού οξέος σε διαλύτη EtOH σε αναλογία 1:1. Η ένωση απομονώθηκε σε απόδοση 70%. Ο σχηματισμός του υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** περιγράφεται στην ακόλουθη στοιχειομετρική αντίδραση:



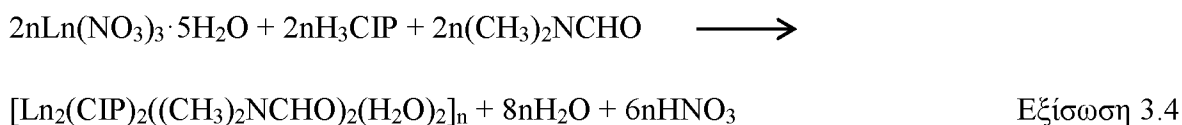
Οι ενώσεις **UCY-2** και **UCY-4 – UCY-12**, προέκυψαν από την αντίδραση Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** σε διαλύτη DMF σε αναλογία 1:1 στους 100° C. Η απόδοση των αντιδράσεων ήταν 40 – 70 %. Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών περιγράφεται στις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



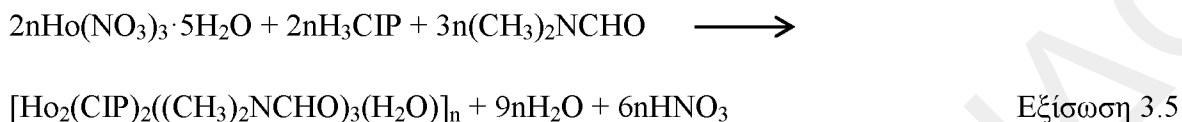
**Ln = La, Ce, Pr**



**Ln = Nd, Sm, Gd, Ho**

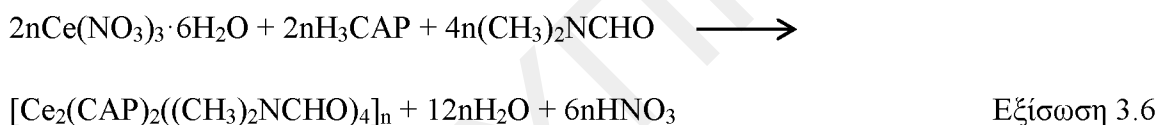


**Ln = Eu, Tb, Dy**

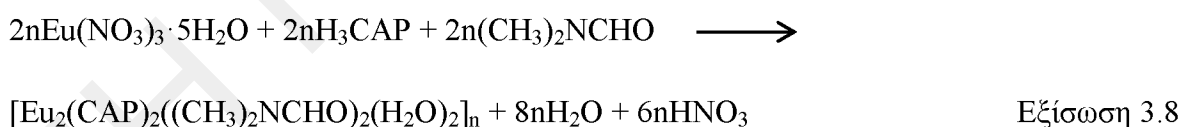


Η σύνθεση του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.<sup>[60]</sup>

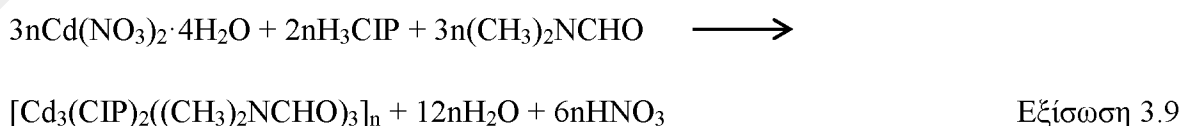
Οι ενώσεις **CeCAP**, **NdCAP**, **GdCAP**, **EuCAP** και **PrCAP**, προέκυψαν από την αντίδραση  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CAP** σε διαλύτη DMF σε αναλογία 1:1 στους 100° C. Η απόδοση των αντιδράσεων ήταν 10 – 40 %. Ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών περιγράφεται από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις:



**Ln = Nd, Pr, Gd**



Η ένωση **UCY-3**, προέκυψε από την αντίδραση του  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** σε διαλύτη DMF σε αναλογία 1:1 στους 100° C. Η απόδοση ήταν 70%. Ο σχηματισμός αυτής της ένωσης περιγράφεται από την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Λόγω του ότι στις νέες ενώσεις που συντέθηκαν 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 τους. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση ετερογενείς αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους του  $\text{Nd}^{3+}$  αναλόγου (**UCY-2**), με διάφορα οργανικά μόρια. Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκε το συγκεκριμένο ανάλογο για τη χρήση του σε αντιδράσεις ανταλλαγής είναι οι υψηλής ποιότητας μονοκρυστάλλοι του που σχηματίζονται σε υψηλή απόδοση μέσω μίας απλής συνθετικής πορείας, τα καλής ποιότητας κρυσταλλογραφικά δεδομένα που έχουν προκύψει γι' αυτό το ανάλογο καθώς και το γεγονός ότι το νεοδύμιο είναι σχετικά χαμηλού κόστους λανθανίδιο. Οι μετασχηματισμοί που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν αντικατάσταση των τερματικώς ενταγμένων υποκαταστατών από διαλύτες, τερματικώς ενταγμένα οργανικά μόρια με πολλές λειτουργικές ομάδες, χηλικούς υποκαταστάτες, γεφυρωτικούς υποκαταστάτες, ανιόντα καθώς και από δύο διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε μονοκρυστάλλους του  $\text{Eu}^{3+}$  αναλόγου (**UCY-8**) με στόχο την αντικατάσταση των τερματικώς ενταγμένων διαλυτών με άλλους οργανικούς υποκαταστάτες. Ο λόγος που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο MOF για την πραγματοποίηση αντιδράσεων ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων υποκαταστατών του σχετίζεται με την φωταύγεια που εμφανίζουν τα MOFs  $\text{Eu}^{3+}$  και με τη μελέτη του πως επηρεάζεται η φωταύγεια της ένωσης **UCY-8** με την τροποποίηση του περιβάλλοντος ένταξης των ιόντων  $\text{Eu}^{3+}$ . Απώτερος στόχος ήταν η ανάπτυξη μιας συνθετικής στρατηγικής για την ελεγχόμενη ενίσχυση της φωταύγειας MOFs μέσω πραγματοποίησης ελεγχόμενων τροποποιήσεων στη δομή τους. Η μέθοδος ελεγχόμενης αντικατάστασης τερματικών υποκαταστατών μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους είναι ιδανική για το σκοπό αυτό.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη και σε ένα γνωστό από τη βιβλιογραφία MOF, το  $[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  (**EuN-BDC**). Το συγκεκριμένο MOF εμφανίζει αρκετά διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά από τις ενώσεις  $\text{LnCIP}$  δεδομένου ότι βασίζεται σε ένα άκαμπτο δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη και εμφανίζει διαφορετική δομική τοπολογία και μέγεθος πόρων. Η ένωση αυτή επιλέχθηκε για να γίνουν αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι ανταλλαγές τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη στις ενώσεις  $\text{LnCIP}$  είναι μια γενική ιδιότητα των MOFs λανθανιδίων ή κάτι που οφείλεται στα δομικά χαρακτηριστικά αυτών των MOFs και συγκεκριμένα στην ημι-εύκαμπτη δομή τους. Επίσης, επελέγει το  $\text{Eu}^{3+}$  ανάλογο της οικογένειας  $\text{LnN-BDC}$  για πραγματοποίηση αντιδράσεων μετασυνθετικής τροποποίησης

προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των δομικών τροποποιήσεων στο περιβάλλον ένταξης των ιόντων  $\text{Eu}^{3+}$  στη φωταύγεια της ένωσης.

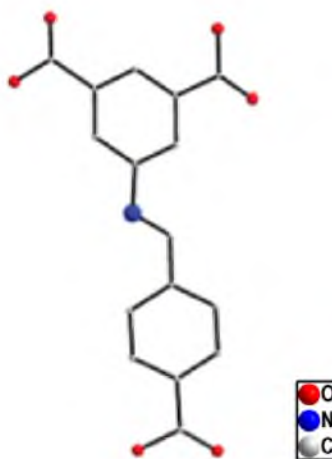
Δεδομένου ότι η ανταλλαγή των ενταγμένων μορίων DMF με MeOH γινόταν πολύ εύκολα και γρήγορα μελετήθηκε η χρήση αυτών των MOFs για προσρόφηση MeOH και EtOH. Η MeOH είναι τοξική και η εύρεση απλών μεθόδων απομάκρυνσής της από μείγματα με EtOH παρουσιάζει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Έτσι, επιλέξαμε τη χρήση για το σκοπό αυτό του αναλόγου  $\text{Ce}^{3+}$ -CIP (UCY-5), αφού το σέριο είναι χαμηλού κόστους λανθανίδιο, και θα ήταν το καταλληλότερο για πρακτικές εφαρμογές.

Επίσης, έχει μελετηθεί η χημεία ένταξης του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  και με άλλα μεταλλοϊόντα εκτός από τις λανθανίδια. Από αυτές τις μελέτες προέκυψε η ένωση  $[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3] \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (UCY-3). 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.

## 3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων

### 3.2.1 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη $\text{H}_3\text{CIP}$

Η κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  προσδιορίστηκε με Κρυσταλλογραφία Ακτινών X σε μονοκρύσταλλο. Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CIP}$  είναι πιο εκτεταμένος σε σχέση με κοινούς τρικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες (π.χ. από το τριμεσικό οξύ), και επίσης περιέχει μια εύκαμπτη ομάδα ιμίνης ( $\text{CH}=\text{N}$ ) μεταξύ των φαινυλ-καρβοξυλικών ομάδων, η οποία επιτρέπει μερική περιστροφή στους φαινυλικούς δακτυλίους του οργανικού μορίου (Εικόνα 3.2-1).



Εικόνα 3.2-1: Κρυσταλλική δομή του υποκαταστάτη  $H_3CIP$ . Τα  $H$  παραλείπονται.

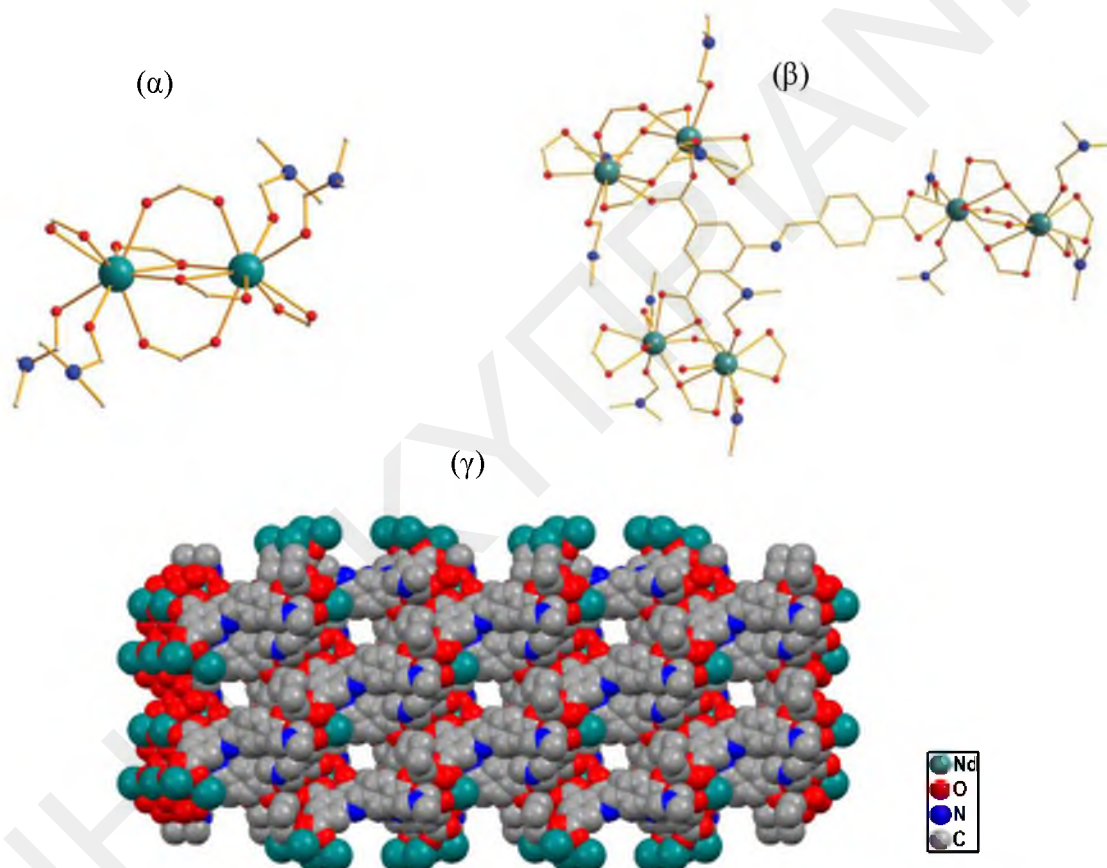
### 3.2.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων UCY-2, UCY-4 – UCY-12

3.2.2.1 Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των ενώσεων  $[Ln_2(CIP)_2(DMF)_{4-x}(H_2O)_x]$  (UCY-2:  $Ln=Nd^{3+}$ ,  $x = 0$  UCY-4:  $Ln=La^{3+}$ ,  $x = 0$  UCY-5:  $Ln=Ce^{3+}$ ,  $x = 0$  UCY-6:  $Ln=Pr^{3+}$ ,  $x = 0$  UCY-7:  $Ln=Sm^{3+}$ ,  $x = 1$  UCY-8:  $Ln=Eu^{3+}$ ,  $x = 2$  UCY-9:  $Ln=Gd^{3+}$ ,  $x = 1$  UCY-10:  $Ln=Tb^{3+}$ ,  $x = 2$  UCY-11:  $Ln=Dy^{3+}$ ,  $x = 2$  UCY-12:  $Ln=Ho^{3+}$ ,  $x = 1$ )

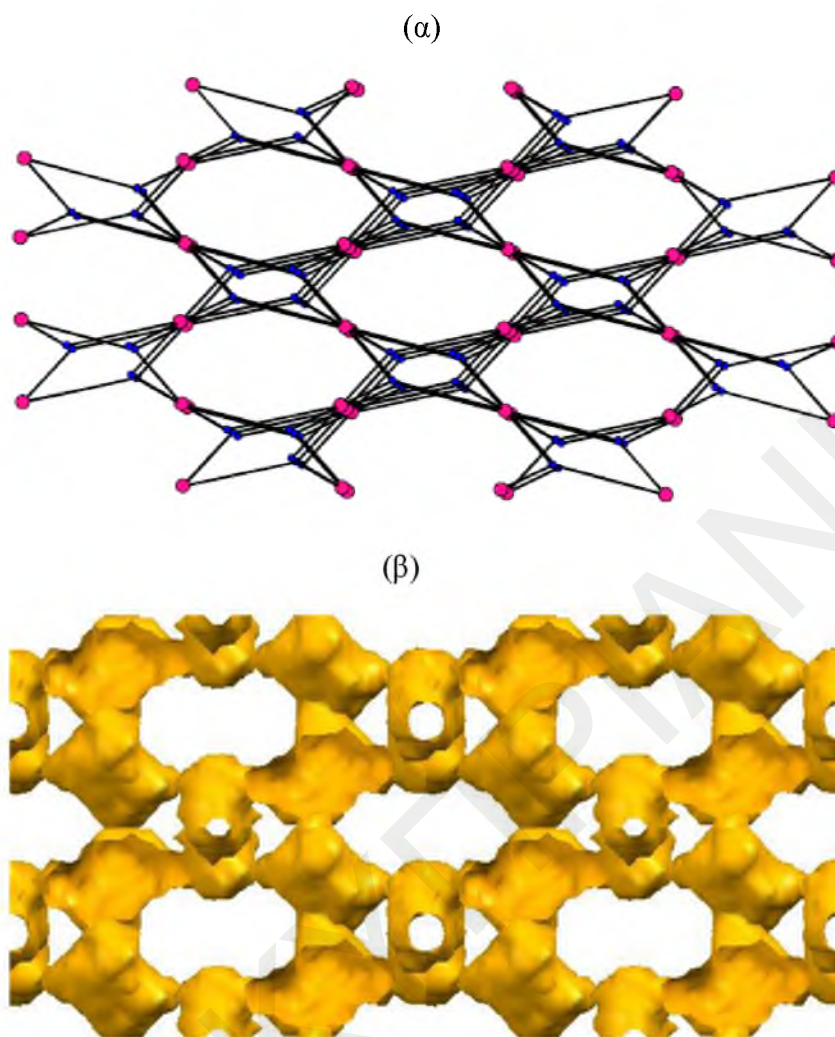
Όλες οι ενώσεις UCY-2, UCY-4 – UCY-12 παρουσιάζουν παρόμοιες δομές και γι' αυτό θα περιγραφεί μόνο η ένωση UCY-2 και θα συγκριθεί με τις υπόλοιπες. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για την ένωση UCY-2 περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.2-1 και για τις ενώσεις UCY-4 – UCY-12 στους Πίνακες Π1-1 – Π1-9 στο παράρτημα I.

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης UCY-2 αποκαλύπτει ότι είναι ένα πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Η ένωση UCY-2 βασίζεται στη  $[Nd_2(COO)_6(DMF)_{2.8}(H_2O)_{1.2}]$  δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU) (Εικόνα 3.2-2). Κάθε SBU αποτελείται από δύο εννεαενταγμένα κατιόντα  $Nd^{3+}$ , τα οποία ενώνονται με έξι ανιόντα  $COO^-$ , που προέρχονται από έξι διαφορετικούς υποκαταστάτες  $CIP^{3-}$ . Τέσσερα από τα ανιόντα  $COO^-$  γεφυρώνουν τα δύο κέντρα  $Nd^{3+}$ , ενώ οι υπόλοιπες δύο καρβοξυλομάδες δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες, με την καθεμία από αυτές να ενώνεται με ένα ιόν  $Nd^{3+}$ . 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 μείγμα DMF/ $H_2O$  (40%/60%) (Εικόνα 3.2-2). Σημειώνεται ότι για λόγους ευκρίνειας στις εικόνες της κρυσταλλικής δομής αναπαρίσταται μόνο το DMF στις περιπτώσεις που το ενταγμένο μόριο διαλύτη είναι μείγμα DMF/ $H_2O$ . Οι δομικές μονάδες

εκτείνονται στο άπειρο δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο (3,6-connected) δίκτυο με τη διπυρηνική μονάδα και τους υποκαταστάτες να αναπαριστούν 6-c και 3-c κόμβους αντίστοιχα. Το σύμβολο σημείου αυτού του δικτύου είναι  $(4^2.6)_2\{4^4.6^2.8^7.10^2\}$  με τοπολογία flu-3,6-C2/c όπως βρέθηκε από το πρόγραμμα TOPOS.<sup>[114]</sup> Η τοπολογία αυτή παρατηρείται πολύ συχνά σε MOFs.<sup>[56,115-118]</sup> Ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος υπολογίστηκε με το πρόγραμμα PLATON και βρέθηκε ότι αντιστοιχεί στο 27 % του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Η δομή παρουσιάζει πόρους μεγέθους 3 – 4 Å. Αναπαράσταση των πόρων της ένωσης με το πρόγραμμα MERCURY<sup>[113]</sup> δείχνει ότι τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης είναι ~2 Å (Εικόνα 3.2-3).



**Εικόνα 3.2-2:** Αναπαραστάσεις (α) της διπυρηνικής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (SBU) (β) της σύνδεσης τριών SBUs μέσω ενός υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  (γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης UCY-2. Τα H παραλείπονται.



*Εικόνα 3.2-3: Αναπαραστάσεις (α) της τοπολογίας flu-3,6-C2/c (οι ροζ και οι μπλε σφαίρες αναπαριστούν τους 6-c και 3-c κόμβους αντίστοιχα) (β) του πορώδους πλέγματος της ένωσης UCY-2 κατά μήκος του άξονα c (οι πόροι αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα).*

**Πίνακας 3.2-1:** Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση UCY-2.

**Μήκη δεσμών (Å) της ένωσης**

Nd(1)-O(4)	2.414(5)	Nd(1)-O(1)	2.480(5)
Nd(1)-O(6)	2.415(6)	Nd(1)-O(3)	2.494(5)
Nd(1)-O(7)	2.436(8)	Nd(1)-O(8A)	2.54(2)
Nd(1)-O(5)	2.440(5)	Nd(1)-O(2)	2.565(5)
Nd(1)-O(8)	2.47(2)	Nd(1)-O(4)	2.693(5)

## Γωνίες δεσμών (°) της ένωσης UCY-2

O(4)-Nd(1)-O(6)	73.3(2)	O(5)-Nd(1)-O(3)	90.9(2)
O(4)-Nd(1)-O(7)	82.8(3)	O(8)-Nd(1)-O(3)	79.6(5)
O(6)-Nd(1)-O(7)	135.7(2)	O(1)-Nd(1)-O(3)	80.4(2)
O(4)-Nd(1)-O(5)	79.9(2)	O(4)-Nd(1)-O(8A)	151.7(5)
O(6)-Nd(1)-O(5)	134.1(2)	O(6)-Nd(1)-O(8A)	133.4(4)
O(7)-Nd(1)-O(5)	74.5(3)	O(7)-Nd(1)-O(8A)	80.8(4)
O(4)-Nd(1)-O(8)	143.4(4)	O(5)-Nd(1)-O(8A)	73.5(5)
O(6)-Nd(1)-O(8)	143.3(4)	O(8)-Nd(1)-O(8A)	12.4(6)
O(7)-Nd(1)-O(8)	68.4(5)	O(1)-Nd(1)-O(8A)	69.8(5)
O(5)-Nd(1)-O(8)	71.2(4)	O(3)-Nd(1)-O(8A)	67.2(4)
O(4)-Nd(1)-O(1)	134.5(2)	O(4)-Nd(1)-O(2)	85.3(2)
O(6)-Nd(1)-O(1)	78.3(2)	O(6)-Nd(1)-O(2)	71.0(2)
O(7)-Nd(1)-O(1)	93.8(3)	O(7)-Nd(1)-O(2)	70.2(3)
O(5)-Nd(1)-O(1)	142.9(2)	O(5)-Nd(1)-O(2)	143.1(2)
O(8)-Nd(1)-O(1)	71.8(5)	O(8)-Nd(1)-O(2)	104.6(5)
O(4)-Nd(1)-O(3)	123.7(2)	O(1)-Nd(1)-O(2)	51.7(2)
O(6)-Nd(1)-O(3)	74.7(2)	O(3)-Nd(1)-O(2)	125.0(2)
O(7)-Nd(1)-O(3)	147.6(2)	O(8A)-Nd(1)-O(2)	110.3(5)
O(4)-Nd(1)-O(4)	75.4(2)	O(1)-Nd(1)-O(4)	125.8(2)
O(6)-Nd(1)-O(4)	69.4(2)	O(3)-Nd(1)-O(4)	50.2(2)
O(7)-Nd(1)-O(4)	139.3(3)	O(8A)-Nd(1)-O(4)	103.0(4)
O(5)-Nd(1)-O(4)	68.2 (2)	O(2)-Nd(1)-O(4)	139.5(2)
O(8)-Nd(1)-O(4)	112.2(5)		

Οι ενώσεις UCY-4 – UCY-12 είναι πολύ παρόμοιες με τη UCY-2 με τη βασική τους διαφορά να εστιάζεται στην ύπαρξη διαφορετικών αριθμών και σε κάποιες περιπτώσεις και είδος τερματικών υποκαταστατών. Στον Πίνακα 3.2-2 φαίνονται συνοπτικά οι εμπειρικοί τύποι των ενώσεων UCY-2 και UCY-4 – UCY-12 και διαπιστώνεται εύκολα ότι οι τερματικοί υποκαταστάτες είναι DMF και H<sub>2</sub>O για τις ενώσεις UCY-8, UCY-10 και UCY-11, μόνο DMF για τις ενώσεις UCY-4, UCY-5 και UCY-6, και μείγμα DMF/H<sub>2</sub>O για τις ενώσεις UCY-2, UCY-7, UCY-9, και UCY-12.



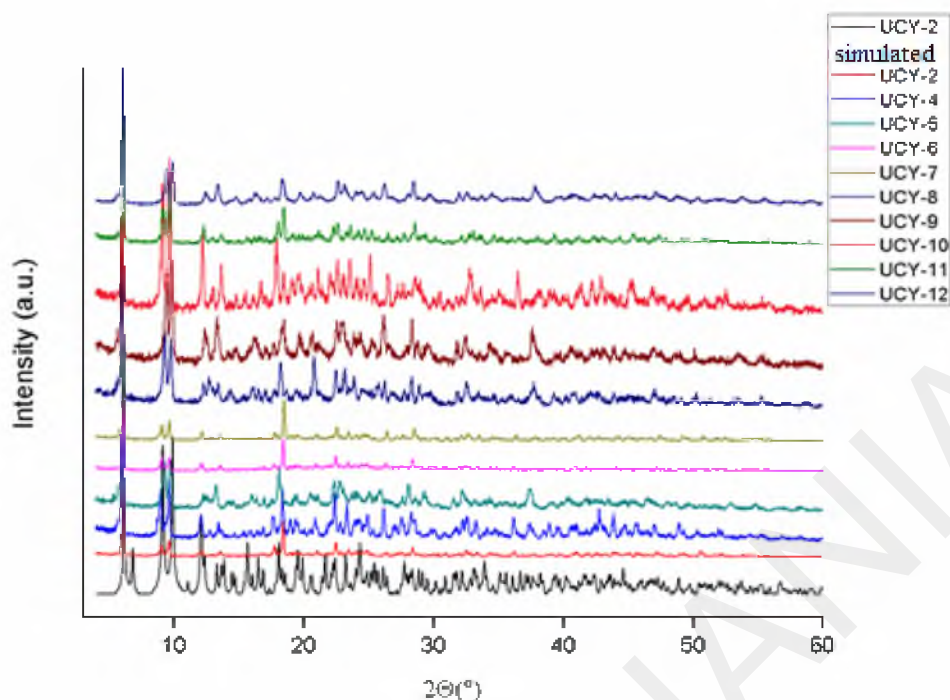
Πίνακας 3.2-2: Εμπειρικοί τύποι των ενώσεων UCY-2, UCY-4 – UCY-12.

UCY-2	$[\text{Nd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{2,8}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]$
UCY-4	$[\text{La}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
UCY-5	$[\text{Ce}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
UCY-6	$[\text{Pr}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
UCY-7	$[\text{Sm}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
UCY-8	$[\text{Eu}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
UCY-9	$[\text{Gd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
UCY-10	$[\text{Tb}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
UCY-11	$[\text{Dy}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
UCY-12	$[\text{Ho}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$

### 3.2.2.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων UCY-2, UCY-4 – UCY-12

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 μονοκρυστάλλο από τον οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή, ενώ προκύπτουν και συμπεράσματα για διατήρηση της κρυσταλλικότητας και την καθαρότητα του δείγματος.

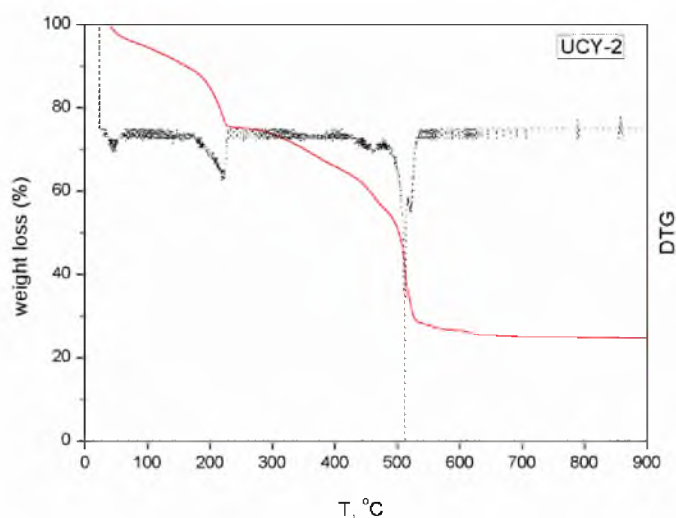
Συγκρίνοντας τα γραφήματα της Εικόνας 3.2-4 διαπιστώνεται ότι, οι ενώσεις διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα, έχουν παρόμοιες κρυσταλλικές δομές δεδομένου ότι κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων σχεδόν ταυτίζονται, και είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας.



Εικόνα 3.2-4: Σύγκριση του θεωρητικού με τα πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τις ενώσεις UCY-2, UCY-4 – UCY-12.

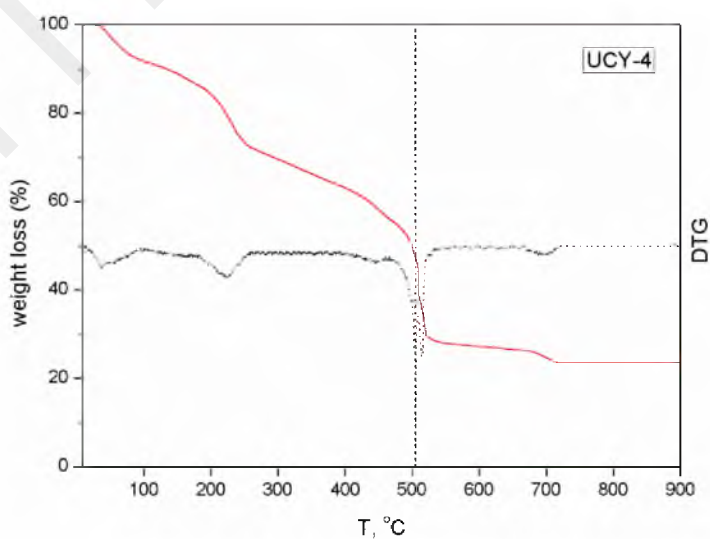
### 3.2.2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων UCY-2, UCY-4 – UCY-12

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή για την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που υπάρχουν στους πόρους των ενώσεων. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή γίνεται και μία δεύτερη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών δειγμάτων που απομονώθηκαν. Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στην Εικόνα 3.2-5 για την ένωση UCY-2. Οι πρώτες απώλειες μάζας αποδίδονται στα πλεγματικά και ενταγμένα στο μέταλλο μόρια διαλυτών (DMF και H<sub>2</sub>O), ενώ η επόμενη απώλεια μάζας σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης. Συγκεκριμένα, οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 250 °C αποδίδονται σε περίπου 3 μόρια DMF και 3 μόρια H<sub>2</sub>O και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 23.1 % της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 24.8 %). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 600 °C και αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 50.4 % της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 53.3 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-2 διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι [Nd<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O, UCY-2·2H<sub>2</sub>O.



Εικόνα 3.2-5: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-2.

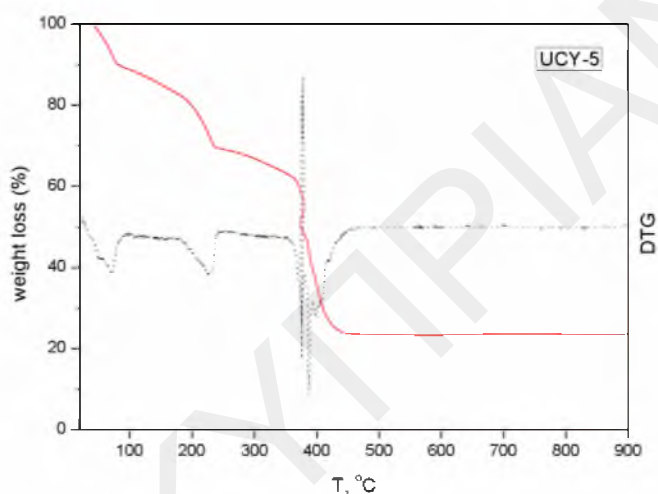
Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στην Εικόνα 3.2-5 για την ένωση UCY-4. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 275 °C αποδίδονται σε 4 μόρια H<sub>2</sub>O και 4 μόρια DMF. Οι απώλειες αυτές αντιστοιχούν σε ποσοστό 28.8 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε ίση με 28.9 %. Οι επόμενες απώλειες μάζας που ολοκληρώνονται στους ~ 720 °C, οφείλονται στη διάσπαση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχούν στο 47.5 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 49.1 %). Συνεπώς, από τη θερμοσταθμική μελέτη της ένωσης UCY-4 φαίνεται ότι διαθέτει στο πλέγμα της τέσσερα μόρια H<sub>2</sub>O και ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει είναι [La<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O, UCY-4·4H<sub>2</sub>O.



Εικόνα 3.2-6: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-4.

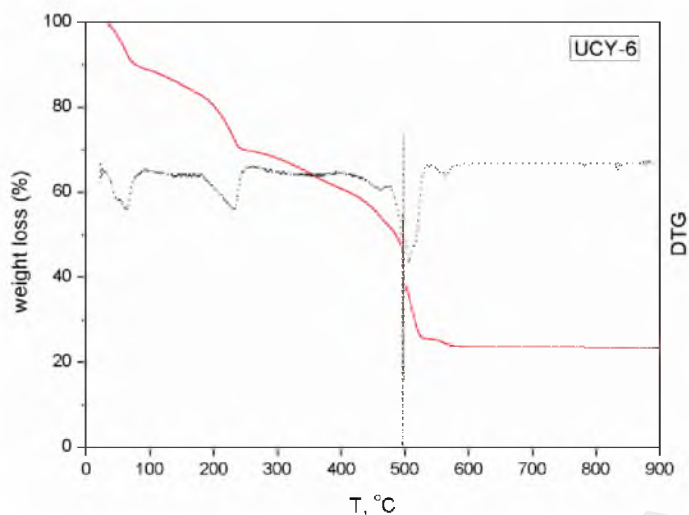
Στην Εικόνα 3.2-7 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης UCY-5. Οι πρώτες απώλειες

μάζας ξεκινούν από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνονται στους  $\sim 250$  °C αποδίδονται στην απώλεια 6 μορίων  $H_2O$  και 4 μορίων DMF και αντιστοιχούν στο 30.9 % της αρχικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 30.8 %). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους  $\sim 460$  °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  της ένωσης και αντιστοιχεί στο 45.6 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 47.7 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-5** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 6 μόρια  $H_2O$  στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[Ce_2(CIP)_2(DMF)_4] \cdot 6H_2O$ , **UCY-5**·6 $H_2O$ .



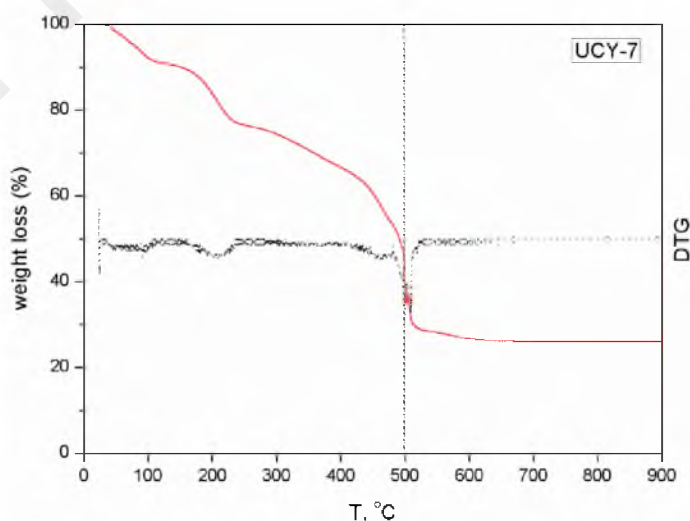
Εικόνα 3.2-7: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-5**.

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση **UCY-6** φαίνεται στην Εικόνα 3.2-8. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνονται στους  $\sim 250$  °C αποδίδονται σε 5.5 μόρια  $H_2O$  και 4 μόρια DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 30.3 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 30.2 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους  $\sim 580$  °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  της ένωσης και αντιστοιχεί στο 46.1 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 48.0 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-6** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 5.5 μόρια  $H_2O$  στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[Pr_2(CIP)_2(DMF)_4] \cdot 5.5H_2O$ , **UCY-6**·5.5 $H_2O$ .



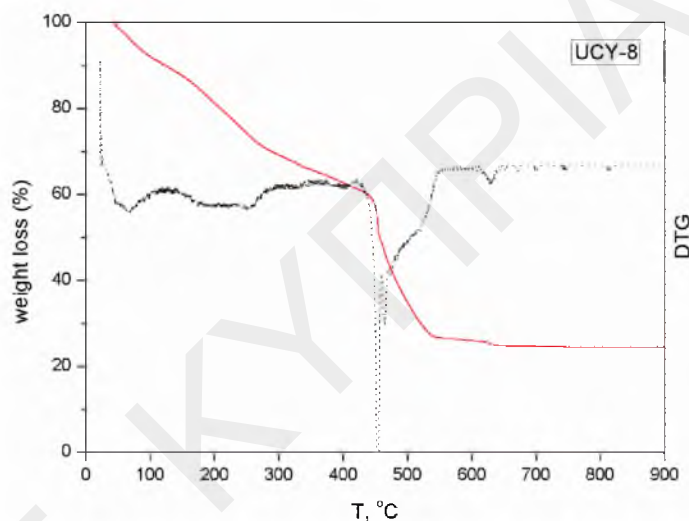
Εικόνα 3.2-8: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-6.

Στην Εικόνα 3.2-9 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης UCY-7. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνονται στους  $\sim 214$  °C αποδίδονται στην απώλεια 4 μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 24.1 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 24.0 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους  $\sim 650$  °C, αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$  της ένωσης και αντιστοιχεί στο 50.4 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 51.2 %). Άρα, από τη θερμοσταθμική μελέτη της ένωσης UCY-7 διαπιστώθηκε η ύπαρξη τριών μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[\text{Sm}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , UCY-7·3 $\text{H}_2\text{O}$ .



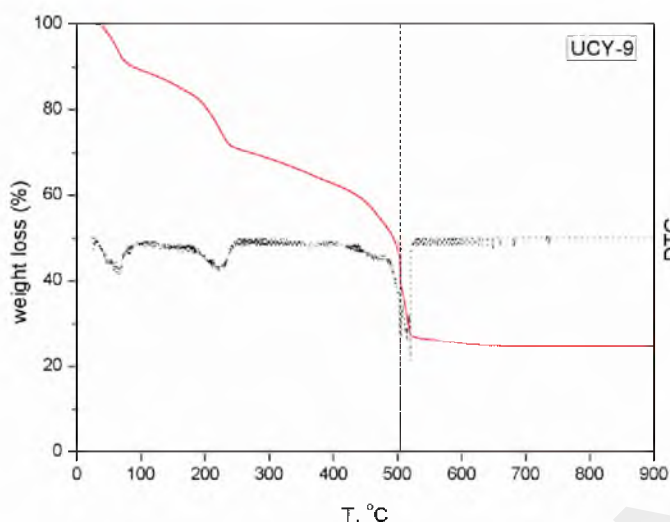
Εικόνα 3.2-9: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-7.

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στην Εικόνα 3.2-10 για την ένωση **UCY-8** φανερώνει την ύπαρξη μίας πρώτης απώλειας μάζας που ξεκινά από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 300 °C. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 30.7 % της ένωσης και οφείλεται σε 6.5 μόρια H<sub>2</sub>O και 2 μόρια DMF (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 30.9 %). Οι επόμενες απώλειες μάζας που ολοκληρώνονται στους ~ 650 °C, αποδίδονται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχεί στο 44.4 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 46.5 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-8** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 4.5 μόρια H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Eu<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·4.5H<sub>2</sub>O, UCY-8·4.5H<sub>2</sub>O**.



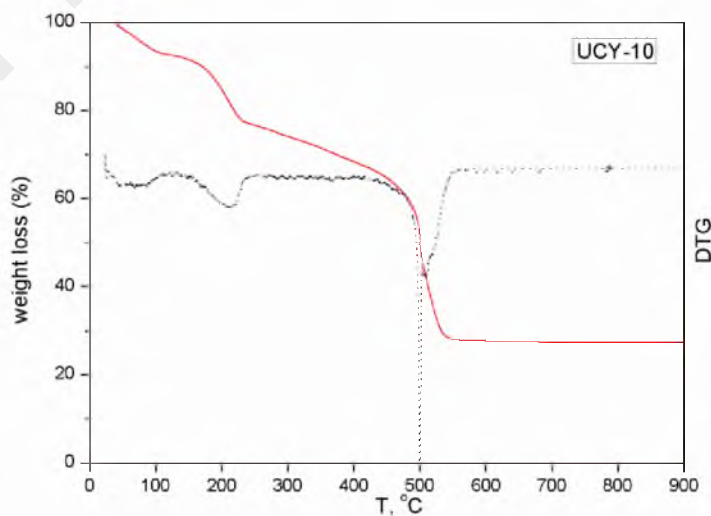
Εικόνα 3.2-10: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-8**.

Στην Εικόνα 3.2-11 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **UCY-9**. Οι πρώτες απώλειες που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 250 °C αποδίδονται στην απώλεια 5.5 μορίων H<sub>2</sub>O και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 29.2 % της αρχικής μάζας της ένωσης και οφείλεται ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 29.5 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους ~ 650 °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχεί στο 46.0 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 46.5 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-9** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει τρία μόρια H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Gd<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·4.5H<sub>2</sub>O, UCY-9·4.5H<sub>2</sub>O**.



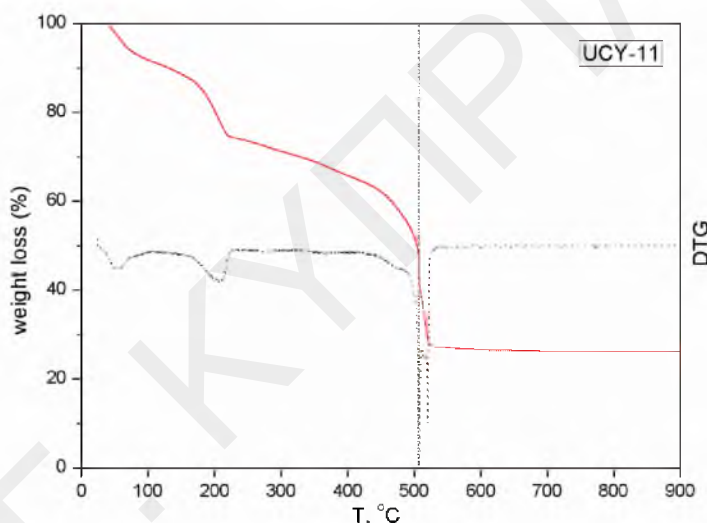
Εικόνα 3.2-11: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-9.

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στην Εικόνα 3.2-12 για την ένωση UCY-10 φανερώνει ότι υπάρχει μία πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνεται στους  $\sim 240$  °C. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 23.0 % της αρχικής μάζας της ένωσης και οφείλεται σε 7.5 μόρια H<sub>2</sub>O και 2 μόρια DMF (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 23.1 %). Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους  $\sim 600$  °C, αντιστοιχεί στο 49.4 % της αρχικής μάζας του δείγματος και αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 50.9 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-10 διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 5.5 μόρια H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι [Tb<sub>2</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·5.5H<sub>2</sub>O, UCY-10·5.5H<sub>2</sub>O.



Εικόνα 3.2-12: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-10.

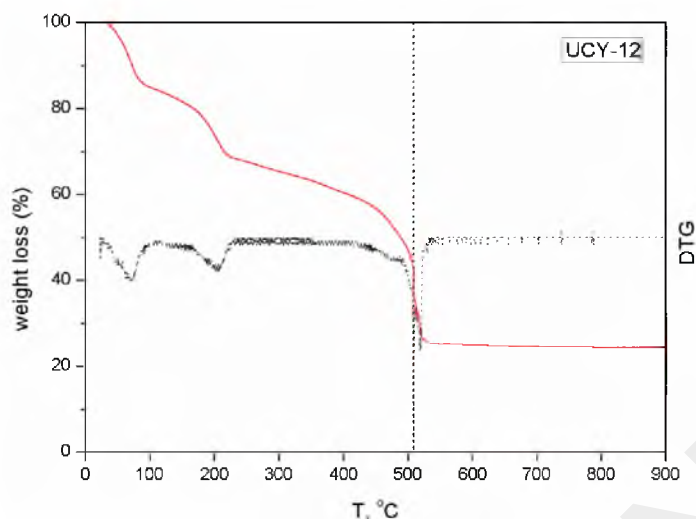
Στην Εικόνα 3.2-13 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **UCY-11**. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνονται στους  $\sim 235$  °C αποδίδονται στην απώλεια 6 μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 25.9 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 25.7 %. Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους  $\sim 650$  °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$  της ένωσης και αντιστοιχεί στο 47.7 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 48.8 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-11** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 4 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα μόριο DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[\text{Dy}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **UCY-11**·DMF·4H<sub>2</sub>O.



Εικόνα 3.2-13: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-11**.

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για την ένωση **UCY-12** φαίνεται στην Εικόνα 3.2-14. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνονται στους  $\sim 230$  °C αποδίδονται στην απώλεια 8 μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και 4 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 31.5 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 31.7 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους  $\sim 640$  °C, αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$  της ένωσης και αντιστοιχεί στο 43.7 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 44.7 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-12** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 1 μόριο DMF και 7 μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[\text{Ho}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , **UCY-12**·DMF·7H<sub>2</sub>O.





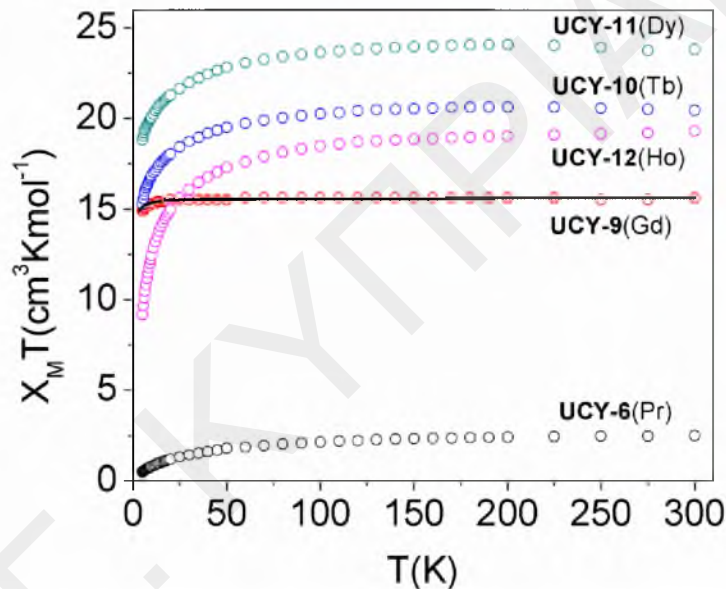
Εικόνα 3.2-14: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-12.

### 3.2.2.4 Μαγνητικές Μελέτες των ενώσεων UCY-6 και UCY-9 – UCY-12

Σε κονιοποιημένο πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης UCY-6 και των ενώσεων UCY-9 - UCY-12 πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μελέτες παρουσία σταθερής κατεύθυνσης (direct current – dc μελέτες) μαγνητικού πεδίου 0.1 T σε περιοχή θερμοκρασιών 5 - 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 στην Εικόνα 3.2-15, ενώ στον Πίνακα 3.2-3 συνοψίζονται οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις αυτές. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα  $\chi_M T$  συναρτήσει της  $T$ , η τιμή του γινομένου  $\chi_M T$  για όλες τις ενώσεις μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τη φύση των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων των διπυρηνικών μονάδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα λανθανίδια η μείωση της τιμής του  $\chi_M T$  με μείωση της θερμοκρασίας δεν είναι βέβαιο ότι οφείλεται στις αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταλλοϊόντων (όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα 3d μεταλλοϊόντα) καθώς είναι εξίσου πιθανό να προέρχεται από τη σταδιακή αποπληθυσμοποίηση των υποεπιπέδων Stark.

Πίνακας 3.2-3: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές του  $\chi_M T$  σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις UCY-6, UCY-9 – UCY-12.

Ένωση	$g_i^{[1]}$	$\chi_M T$ θεωρητικό	$\chi_M T$ πειραματικό
[Pr <sub>2</sub> ] (UCY-6)	0.80	3.20	2.49
[Gd <sub>2</sub> ] (UCY-9)	2.00	15.76	15.58
[Tb <sub>2</sub> ] (UCY-10)	1.50	23.61	20.44
[Dy <sub>2</sub> ] (UCY-11)	1.33	28.24	23.86
[Ho <sub>2</sub> ] (UCY-12)	1.25	28.12	24.09



Εικόνα 3.2-15: Η γραφική παράσταση του γινομένου  $\chi_M T$  συναρτήσει της θερμοκρασίας  $T$  των ενώσεων UCY-6, UCY-9 – UCY-12, υπό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εντάσεως 0.1 T.

Τα πειραματικά δεδομένα που συλλέχθηκαν για την ένωση UCY-9 προσομοιώθηκαν με τη χρήση του λογισμικού MAGPACK<sup>[119]</sup> θεωρώντας ότι υπάρχει μόνο μία αλληλεπίδραση ανταλλαγής μεταξύ των μεταλλοϊόντων και χρησιμοποιώντας τη χαμιλτονιανή του σπιν:

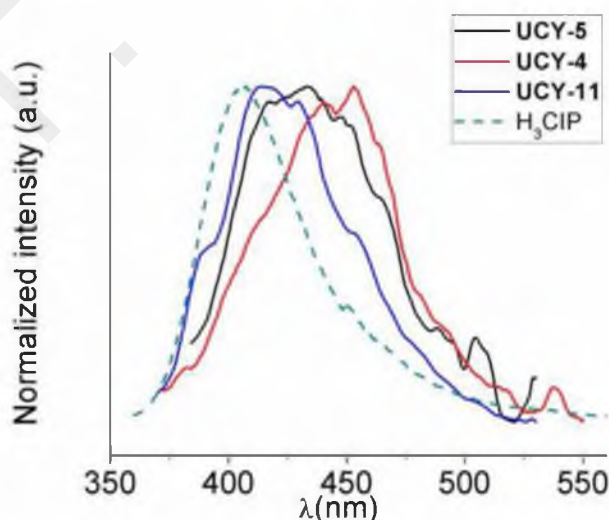
$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad \text{Εξίσωση 3.10}$$

Ικανοποιητικές προσομοιώσεις των πειραματικών δεδομένων για την ένωση UCY-9 προέκυψαν από τις τιμές  $J = -0.010 \text{ cm}^{-1}$  και  $g = 2.00$  οι οποίες φανερώνουν την ύπαρξη διαμαγνητικής βασικής κατάστασης για κάθε μαγνητικά ανεξάρτητη διμεταλλική πλειάδα {Gd<sub>2</sub>}.

Τα δεδομένα μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει τις θερμοκρασίας για τις υπόλοιπες ενώσεις προσομοιώθηκαν στην εξίσωση Curie-Weiss σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες 30 – 300 K. Οι τιμές που προέκυψαν για την παράμετρο  $\theta$  είναι - 27.9 K για την ένωση UCY-6, - 2.8 K για τη UCY-10, - 2.3 K για τη UCY-11 και - 6.9 K για τη UCY-12, και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τιμές που αναφέρθηκαν πρόσφατα για διμεταλλικές ενώσεις λανθανιδίων.<sup>[55,115]</sup> Αυτές οι τιμές είναι ενδεικτικές της ύπαρξης αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλοϊόντων αν και ενδεχομένως σημαντικό ρόλο σε αυτές να έχει και η ελάττωση του πληθυσμού των υποεπιπέδων Stark.

### 3.2.2.5 Μελέτες φωταύγειας για τις ενώσεις UCY-4 - UCY-12

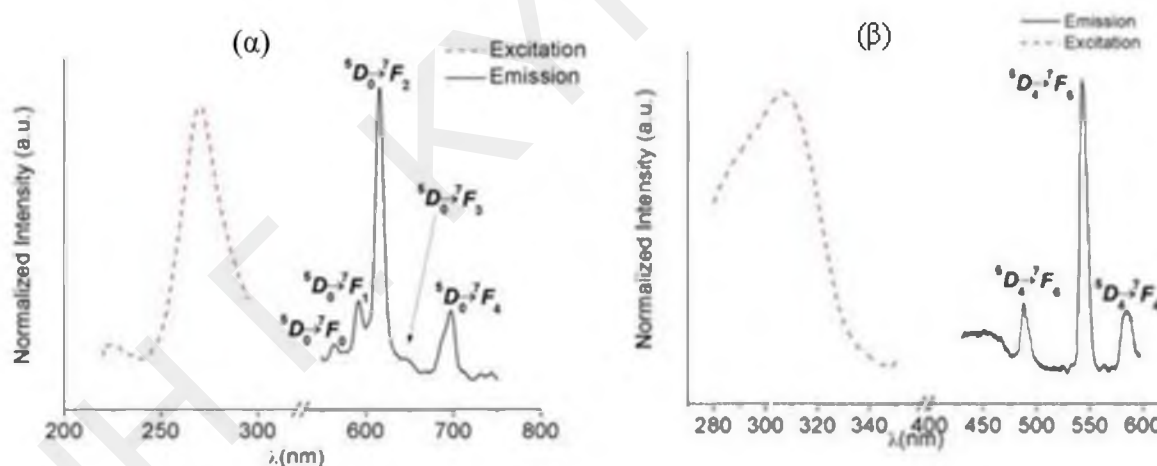
Τα φάσματα εκπομπής των ενώσεων μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε στερεά φάση με διέγερση στα 345 nm. Η ένωση UCY-11 παρουσιάζει μια κορυφή στα 415 nm περίπου, η οποία είναι ελαφρώς μετατοπισμένη στην περιοχή του κόκκινου σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  που εμφανίζει κορυφή στα 405 nm. Αυτό συμβαίνει λόγω της ικανότητας των λανθανιδίων να έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Για τις ενώσεις UCY-5 και UCY-4 (καθώς επίσης και για τις ενώσεις UCY-6, UCY-7, UCY-9, UCY-12) τα φάσματα εκπομπής τους εμφανίζουν κορυφές στα 432 και 447 nm αντίστοιχα, οι οποίες είναι αρκετά μετατοπισμένες στην περιοχή του κόκκινου. Αυτές οι κορυφές οφείλονται και πάλι στην ικανότητα των λανθανιδίων να έλκουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα (Εικόνα 3.2-16).



Εικόνα 3.2-16: Φάσματα εκπομπής σε θερμοκρασία δωματίου των ενώσεων UCY-4, UCY-5, UCY-11 και  $\text{H}_3\text{CIP}$  με διέγερση στα 345 nm.

Οι μελέτες φωταύγειας για τις ενώσεις με το  $\text{Eu}^{3+}$  και  $\text{Tb}^{3+}$  (UCY-8 και UCY-10) αποκαλύπτουν ότι ο υποκαταστάτης  $\text{H}_3\text{CIP}$  μπορεί να ευαισθητοποιήσει αυτά τα ιόντα

λανθανιδίων που εκπέμπουν στην ορατή περιοχή. Συγκεκριμένα, το φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-8** περιλαμβάνει χαρακτηριστικές κορυφές του  $\text{Eu}^{3+}$  μετά από διέγερση στα 271 nm (Εικόνα 3.2-17). Υπάρχουν τέσσερις κορυφές στα 563, 592, 616 και 697 nm καθώς και μία μικρή κορυφή στα 647 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$ . Η κορυφή με την μεγαλύτερη ένταση οφείλεται στην μετάπτωση ηλεκτρικού διπόλου  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , η οποία επηρεάζεται από το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$ . Η κορυφή στα 592 nm οφείλεται στη μετάπτωση μαγνητικού διπόλου  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , η οποία είναι ανεξάρτητη από το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Eu}^{3+}$ . Η αναλογία των εντάσεων αυτών των δύο μεταπτώσεων  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  είναι 3.8, ενώ η τιμή που αναφέρεται στη βιβλιογραφία για κεντροσυμμετρικά ιόντα  $\text{Eu}^{3+}$  είναι 0.67.<sup>[55]</sup> Έτσι, η τιμή που βρέθηκε για την ένωση **UCY-8** συμφωνεί με την δομή αυτού του MOF υποδεικνύοντας ότι το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Eu}^{3+}$  δεν είναι κεντροσυμμετρικό. Στο φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-10** ( $\lambda_{\text{ex}} = 307$  nm) εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στα 489, 543 και 584 nm οι οποίες οφείλονται στις μεταπτώσεις  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  του ιόντος  $\text{Tb}^{3+}$ , ενώ η κορυφή που οφείλεται στην μετάπτωση  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  είναι πολύ ασθενής και δεν παρατηρείται (Εικόνα 3.2-17).



Εικόνα 3.2-17: Φάσματα εκπομπής και διέγερσης σε θερμοκρασία δωματίου για τις ενώσεις (α) **UCY-8** και (β) **UCY-10**.

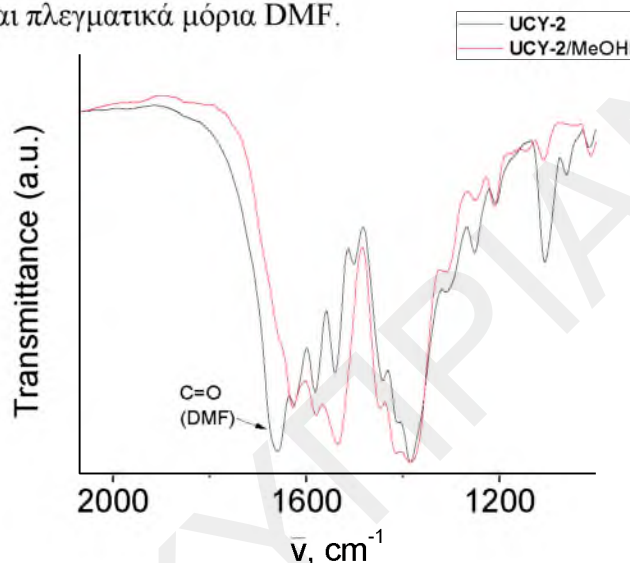
### 3.2.2.6 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων **UCY-2**, **UCY-8** και **EuN-BDC**

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

Η παρουσία των ασθενώς δεσμευμένων τερματικών μορίων διαλύτη στην ένωση **UCY-2** σε συνδυασμό με την ανοιχτή δομή της και τη σταθερότητά της σε θερμοκρασία

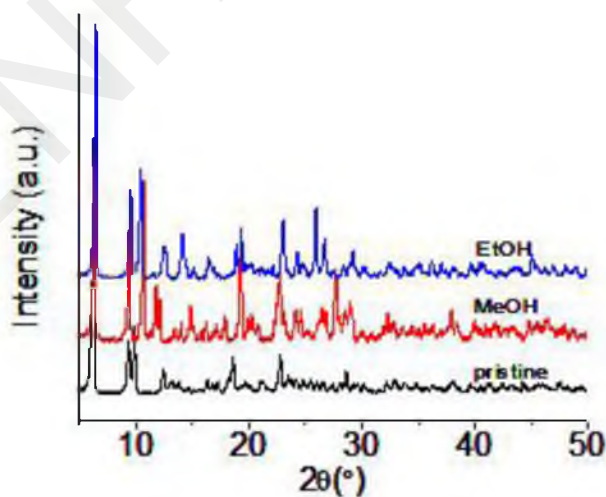
δωματίου και σε διάφορους διαλύτες, μας ώθησε στη μελέτη της ικανότητας ανταλλαγής τερματικών διαλυτών της ένωσης αυτής με διάφορα οργανικά μόρια.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις με πολυκρυσταλλικό στερεό της ένωσης **UCY-2** με σκοπό να αντικατασταθούν τα τερματικά μόρια διαλύτη από άλλα μόρια όπως μεθανόλη και αιθανόλη. Από τα φάσματα υπέρυθρου στην Εικόνα 3.2-18 φαίνεται ότι τα μόρια του DMF απομακρύνονται εντελώς αφού εξαφανίζεται η κορυφή στους  $1660\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στο καρβονύλιο του DMF γεγονός που φανερώνει ότι έχουν αντικατασταθεί όλα τα ενταγμένα και πλεγματικά μόρια DMF.



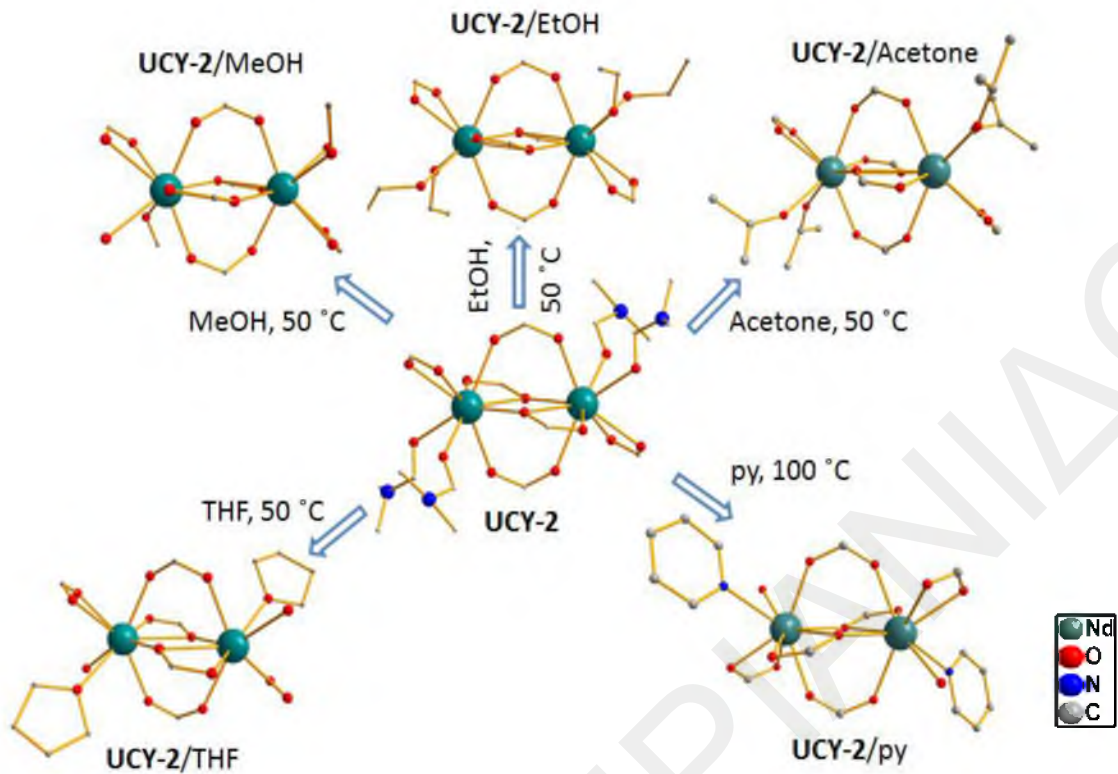
Εικόνα 3.2-18: Τα φάσματα υπέρυθρου της αρχικής ένωσης **UCY-2** και της ένωσης **UCY-2/MeOH**.

Από τα περιθλασιγράμματα των ενώσεων **UCY-2**, **UCY-2/MeOH** και **UCY-2/EtOH** φαίνεται ότι η κρυσταλλικότητα της ένωσης διατηρείται ακόμα και μετά την απομάκρυνση του DMF (Εικόνα 3.2-19).

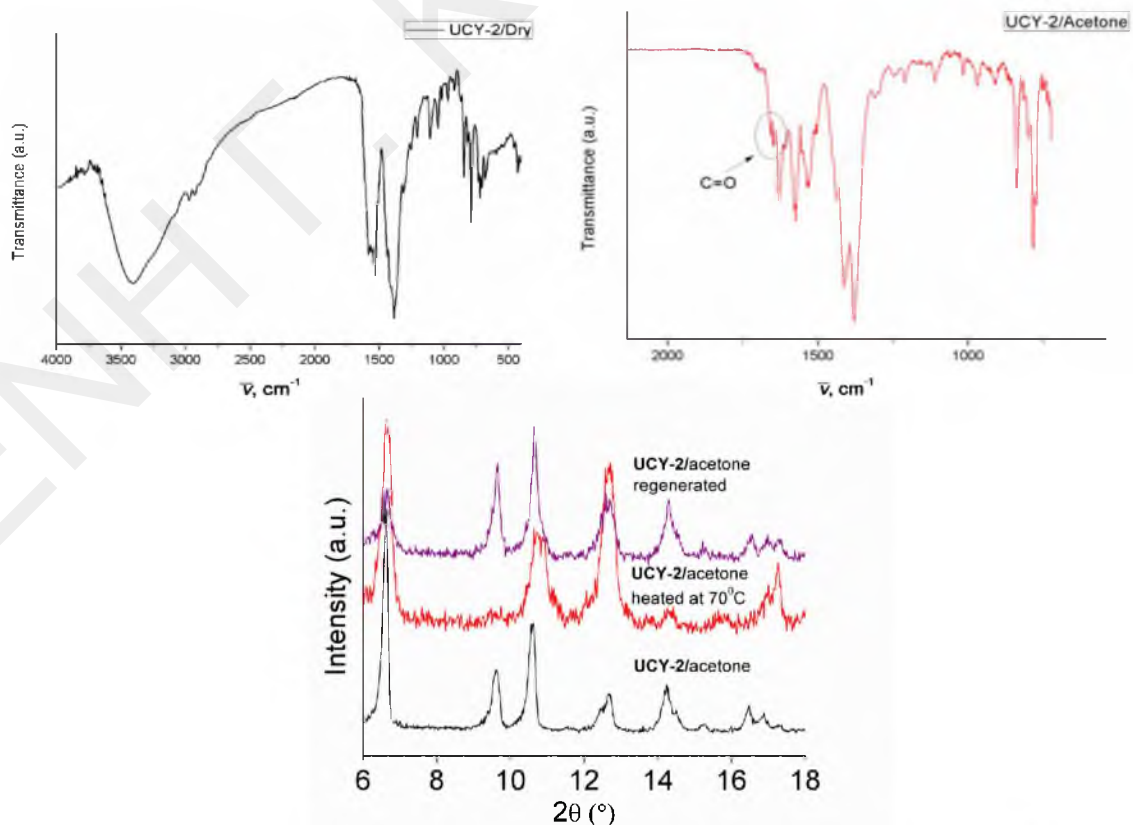


Εικόνα 3.2-19: Πειραματικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης **UCY-2** και των ενώσεων **UCY-2/MeOH**, **UCY-2/EtOH**.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν ετερογενείς αντιδράσεις ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της ένωσης **UCY-2** με διάφορους διαλύτες προκειμένου να επιβεβαιωθεί και με κρυσταλλογραφία ακτινών X σε μονοκρυστάλλους η αντικατάσταση των τερματικών μορίων DMF. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μονοκρυστάλλων της **UCY-2** με MeOH, EtOH, ακετόνη, THF και py στους 50 °C – 100 °C. Οι αντιδράσεις με MeOH, EtOH, ακετόνη, και THF έγιναν στους 50 °C ενώ η αντίδραση με py στους 100°C. Η αντίδραση της ένωσης **UCY-2** με την MeOH είχε ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των δύο μορίων του διαλύτη DMF/Nd<sup>3+</sup> με ένα μόριο MeOH κι ένα μόριο H<sub>2</sub>O. Το μόριο του H<sub>2</sub>O, προφανώς προέρχεται από ποσότητα νερού που βρίσκεται ως πρόσμιξη στην εμπορικά διαθέσιμη μεθανόλη (Εικόνα 3.2-20). 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. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι το προϊόν ανταλλαγής με ακετόνη **UCY-2/ακετόνη** διατηρεί την κρυσταλλικότητα του και μετά την απομάκρυνση της ακετόνης με θέρμανση στους 70 °C βαθμούς υπό κενό οπότε προκύπτει το **UCY-2/ξηρό**. Η συγκεκριμένη αντίδραση είναι αντιστρεπτή καθώς κατεργασία του **UCY-2/ξηρό** με ακετόνη οδηγεί στο **UCY-2/ακετόνη** όπως αποδεικνύεται από μελέτες περίθλασης ακτινών X σκόνης (Εικόνα 3.2-21). Επίσης, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης **UCY-2/ξηρό** δεν εμφανίζει την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβονυλίου της ακετόνης στους 1650 cm<sup>-1</sup> περίπου γεγονός που δείχνει την πλήρη απομάκρυνση της ακετόνης με αποτέλεσμα να προκύπτει η ένωση χωρίς διαλύτες. Κατά την αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **UCY-2** με THF και py παρατηρήθηκε ότι στην ένωση που προκύπτει κάθε ιόν Nd<sup>3+</sup> είναι ενωμένο με ένα μόριο διαλύτη (THF ή py) και ένα μόριο H<sub>2</sub>O.



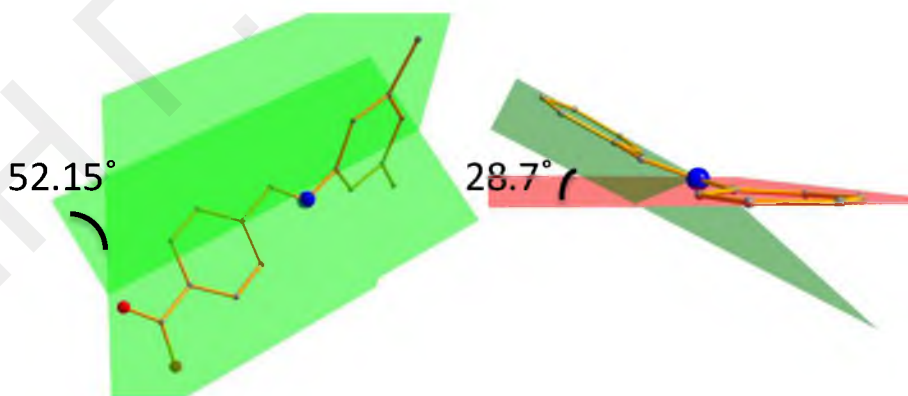
*Εικόνα 3.2-20: Μετασχηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης UCY-2 με MeOH, EtOH, ακετόνη, THF και py. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*



*Εικόνα 3.2-21: Πάνω: Φάσματα υπέρθρου των ενώσεων UCY-2/ξηρό και UCY-2/ακετόνη.*

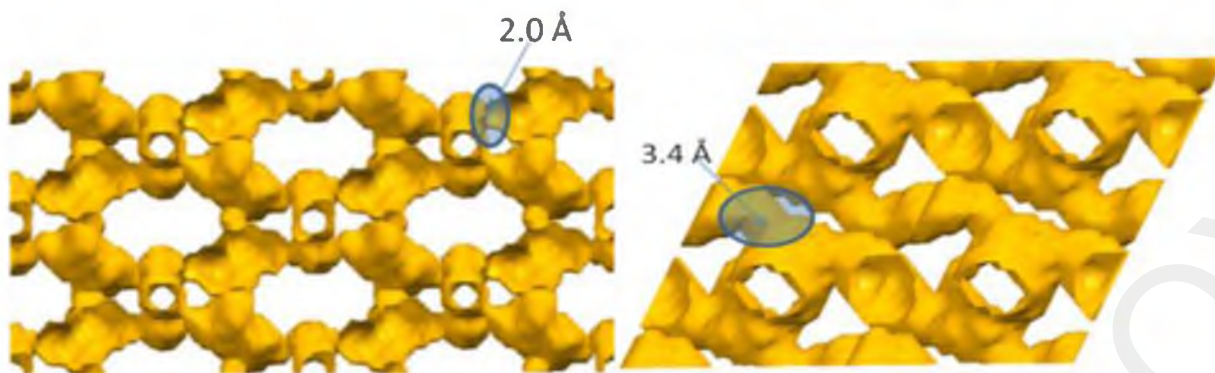
Κάτω: Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X των ενώσεων **UCY-2/ακετόνη**, **UCY-2/ακετόνη** μετά από θέρμανση στους 70 °C υπό κενό (**UCY-2/ξηρό**), **UCY-2/ακετόνη** που προκύπτει μετά την κατεργασία του **UCY-2/ξηρό** σε ακετόνη.

Όλα τα ανάλογα του **UCY-2** κρυσταλλώνουν στην ίδια ομάδα χώρου (C2/c) με εξαίρεση την ένωση **UCY-2/ry** που κρυσταλλώνει σε χαμηλότερη συμμετρία (τρικλινή, P1). Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφορετικής διαμόρφωσης των υποκαταστατών  $CIP^{3-}$  στην ένωση **UCY-2/ry** σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις. Αυτό συμπεραίνεται λόγω της μεγάλης διαφοράς στις διεδρες γωνίες μεταξύ των επιπέδων των φαινυλικών δακτυλίων των υποκαταστατών  $CIP^{3-}$  στην ένωση **UCY-2/ry** σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που παρατηρήθηκαν στις υπόλοιπες ενώσεις. Συγκεκριμένα στην ένωση **UCY-2/ry** οι τιμές αυτές είναι περίπου 28.7° και 52.2°, ενώ στην αρχική αλλά και στις υπόλοιπες ενώσεις είναι 35° - 40° (Εικόνα 3.2-22). Η προσρόφηση ry από την **UCY-2** δεν ήταν αναμενόμενη αφού η ry έχει μεγαλύτερο μέγεθος (>2.7 Å) από τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης **UCY-2** (~2 Å). Από την άλλη πλευρά τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης **UCY-2/ry** έχουν μέγεθος ~3.4 Å και το μέγιστο μέγεθος πόρου γι' αυτή την ένωση είναι ~5.7 Å. Συνεπώς οι πόροι και τα κανάλια της ένωσης **UCY-2** διογκώνονται κατά την αντίδραση με ry έτσι ώστε να εισέλθει η τελευταία στο πλέγμα της ένωσης. Θεωρείται λοιπόν ότι, η εισαγωγή της ry στην ένωση **UCY-2** οφείλεται στο φαινόμενο «αναπνοής» (breathing effect) της δομής της, το οποίο ευνοείται από την ευκαμψία που παρουσιάζει η ένωση (Εικόνα 3.2-23).



Εικόνα 3.2-22: Οι διεδρες γωνίες μεταξύ των επιπέδων των φαινυλικών δακτυλίων των υποκαταστατών  $CIP^{3-}$  στην ένωση **UCY-2/ry**.



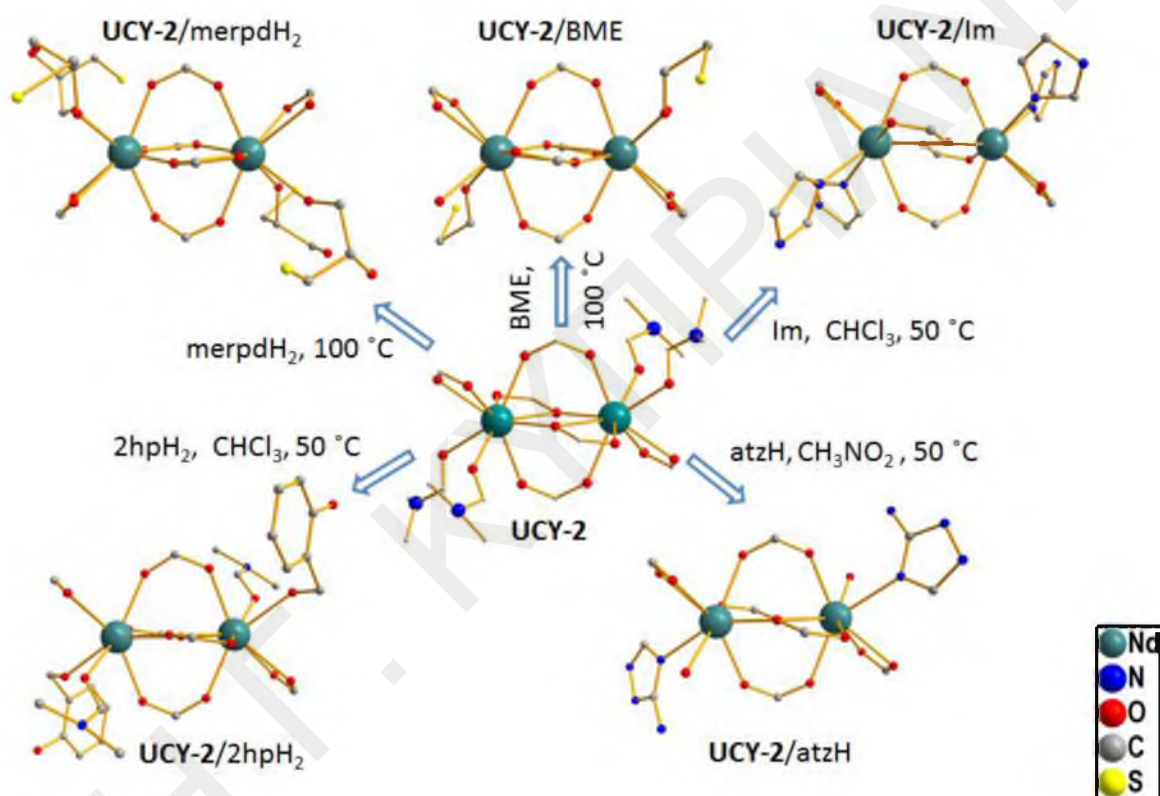


*Εικόνα 3.2-23: Αριστερά: Αναπαράσταση των καναλιών των πόρων της ένωσης UCY-2 κατά μήκος του άξονα  $c$  και δεξιά: αναπαράσταση των καναλιών των πόρων της ένωσης UCY-2/ry κατά μήκος του άξονα  $b$  όπως προσδιορίστηκαν από το πρόγραμμα Mercury. Τα κανάλια και οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα.*

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικών ενταγμένων μορίων διαλύτη της UCY-2 με οργανικά μόρια που περιέχουν πολλαπλές λειτουργικές ομάδες, όπως με την  $2\text{hpH}_2$ , διάφορες μερκαπτο-αλκοόλες BME και  $\text{merpdH}_2$ , Im και atzH. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με θερμική κατεργασία στους  $50\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$  των μειγμάτων αντίδρασης που περιέχουν μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-2 και το αντίστοιχο οργανικό μόριο για οργανικούς υποκαταστάτες που σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στη υγρή φάση (BME,  $\text{merpdH}_2$ ). Στις περιπτώσεις οργανικών υποκαταστατών που σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται σε στερεά φάση (Im, atzH,  $2\text{hpH}_2$ ), οι κρύσταλλοι τοποθετήθηκαν σε πυκνά διαλύματα των ενώσεων αυτών σε διαλύτες με περιορισμένη ως ανύπαρκτη ικανότητα ένταξης με τα μεταλλοϊόντα (οι υποκαταστάτες Im και  $2\text{hpH}_2$  διαλύθηκαν σε  $\text{CHCl}_3$  και ο atzH σε  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) και ακολούθησε θέρμανση των μειγμάτων στους  $50\text{ }^\circ\text{C} - 100\text{ }^\circ\text{C}$ . Η αντίδραση της ένωσης UCY-2 με Im και  $\text{merpdH}_2$  είχε ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των δύο ενταγμένων μορίων του διαλύτη DMF/ $\text{Nd}^{3+}$  με τα αντίστοιχα οργανικά μόρια, ενώ κατά την αντίδραση ανταλλαγής με BME και atzH, αντικαταστάθηκαν δύο μόρια του διαλύτη DMF με ένα μόριο του αντίστοιχου οργανικού υποκαταστάτη κι ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ . Τέλος, κατά την αντίδραση με την  $2\text{hpH}_2$  έγινε ανταλλαγή μόνο ενός μορίου DMF με ένα μόριο  $2\text{hpH}_2$  (Εικόνα 3.2-24). Έτσι, αυτές οι αντιδράσεις ανταλλαγής των ενταγμένων μορίων διαλύτη οδήγησαν στην (μερική ή πλήρη) αντικατάσταση των τερματικών μορίων του διαλύτη της ένωσης UCY-2, από διάφορους οργανικούς υποκαταστάτες. Οι τελευταίοι συνδέονται με τα ιόντα του  $\text{Nd}^{3+}$  στις ανάλογες ενώσεις που προκύπτουν, μέσω των υδροξυλομάδων ( $-\text{OH}$ ) ή των ατόμων αζώτου, (στις περιπτώσεις του ιμιδαζολίου και του τριαζολίου). Συνεπώς, επιτεύχθηκε η λήψη MOFs που περιέχουν τις μη δεσμευμένες λειτουργικές

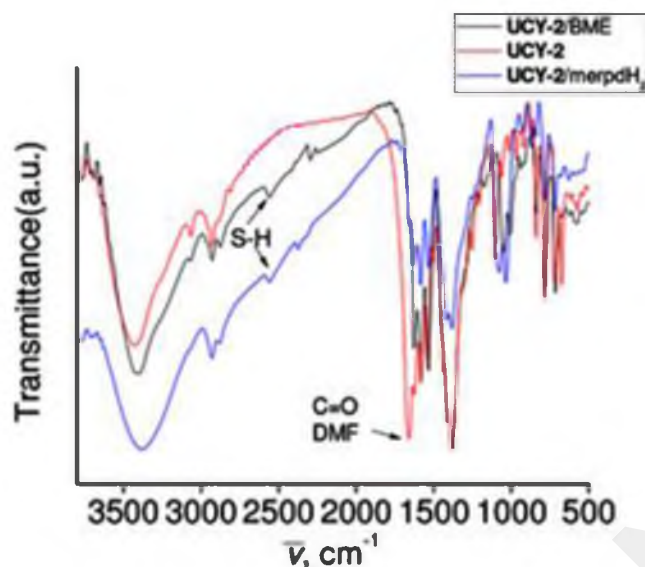
ομάδες -SH, -OH, -NH και -NH<sub>2</sub> ή συνδυασμό από αυτές. Να τονιστεί ότι για πρώτη φορά επιτεύχθηκε σε MOFs η στοχευμένη εισαγωγή ελεύθερης -SH ομάδας, γεγονός που είναι σημαντικό για την ανάπτυξη υλικών με ικανότητα απορρόφησης βαρέων μετάλλων για περιβαλλοντικές εφαρμογές και για τη χρήση τους ως αισθητήρες τοξικών μεταλλοϊόντων. Ακόμα η εισαγωγή πολικών ομάδων όπως OH, NH<sub>2</sub>, κλπ είναι σημαντική για την ενίσχυση της ικανότητας πορωδών υλικών για προσρόφηση CO<sub>2</sub>.

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **UCY-2** περιλαμβάνονται στους Πίνακες Π2-1 – Π2-13 στο παράρτημα Ι.



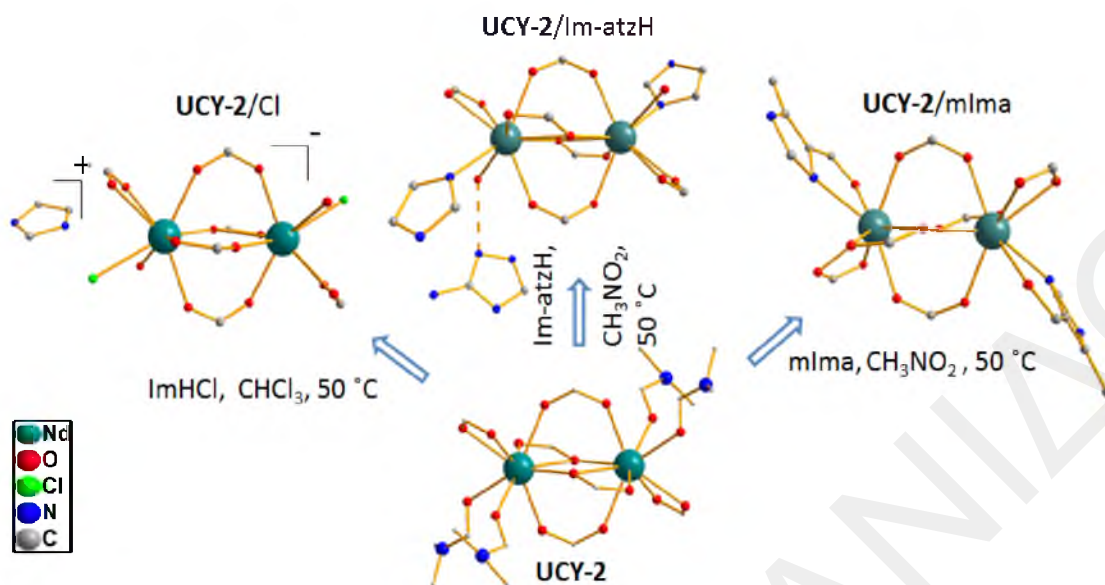
**Εικόνα 3.2-24:** Οι μετασηματισμοί SCSC που αφορούν την ανταλλαγή των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη της ένωσης **UCY-2** με τους οργανικούς υποκαταστάτες *merpdH<sub>2</sub>*, *BME*, *Im*, *2hpH<sub>2</sub>* και *atzH*. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.

Στην Εικόνα 3.2-25 φαίνονται τα φάσματα υπερύθρου των ενώσεων **UCY-2**, **UCY-2/BME**, **UCY-2/merpdH<sub>2</sub>**. Τα φάσματα των τροποποιημένων ενώσεων δεν εμφανίζουν την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβονυλίου του DMF στους 1660 cm<sup>-1</sup>, ενώ εμφανίζεται μία κορυφή στους 2560 cm<sup>-1</sup> που δεν υπάρχει στην ένωση **UCY-2** η οποία βρίσκεται στην περιοχή που αναμένεται η εμφάνιση δονήσεων τάσης για την κορυφή S-H και ενδεχομένως θα μπορούσε να αποδοθεί στην ομάδα S-H.



Εικόνα 3.2-25: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων UCY-2, UCY-2/BME, UCY-2/merpdH<sub>2</sub>.

Η αντίδραση ανταλλαγής των τερματικών μορίων του διαλύτη DMF από το υδροχλωρικό άλας του ιμιδαζολίου (ImHCl) είχε ως αποτέλεσμα την ενσωμάτωση 0.5 Cl<sup>-</sup> (αναμειγμένο με 0.5 H<sub>2</sub>O) και ενός μορίου H<sub>2</sub>O, που ενώνονται τερματικά με κάθε Nd<sup>3+</sup>. Έτσι, αυτή η διαδικασία ανταλλαγής είχε ως αποτέλεσμα την εισαγωγή ενός ανιόντος στην ένωση UCY-2 και αλλαγή του συνολικού φορτίου της ένωσης από 0 σε -1. Το αρνητικό φορτίο που προκύπτει στην ένωση από αυτή την αντίδραση αντισταθμίζεται από το θετικό φορτίο ενός πρωτονιωμένου μορίου του ιμιδαζολίου, που εντοπίστηκε στο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης. Αυτή η ανταλλαγή ουδέτερων μορίων από ανιόντα είναι αρκετά σπάνια και θα μπορούσε να είναι μια πιθανή μέθοδος για την ανάπτυξη MOFs με ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων. Επίσης, αντίδραση ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της ένωσης UCY-2 με τον υποκαταστάτη mIma σε CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> στους 50 °C, είχε σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο μορίων DMF από τον υποκαταστάτη, ο οποίος εντάχθηκε χηλικά σε κάθε Nd<sup>3+</sup> (Εικόνα 3.2-26). Τέλος, αντίδραση ανταλλαγής μονοκρυστάλλων του UCY-2 με συνδυασμό δύο οργανικών μορίων, Im και atzH διαλυμένων σε CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> στους 50 °C είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο μορίων DMF από ένα μόριο Im και ένα μόριο H<sub>2</sub>O το οποίο σχηματίζει δεσμούς H με τα μόρια του atzH τα οποία βρίσκονται στους πόρους της ένωσης (Εικόνα 3.2-26). Συνεπώς στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρήθηκε η ταυτόχρονη εισαγωγή δύο διαφορετικών οργανικών μορίων στην ένωση.



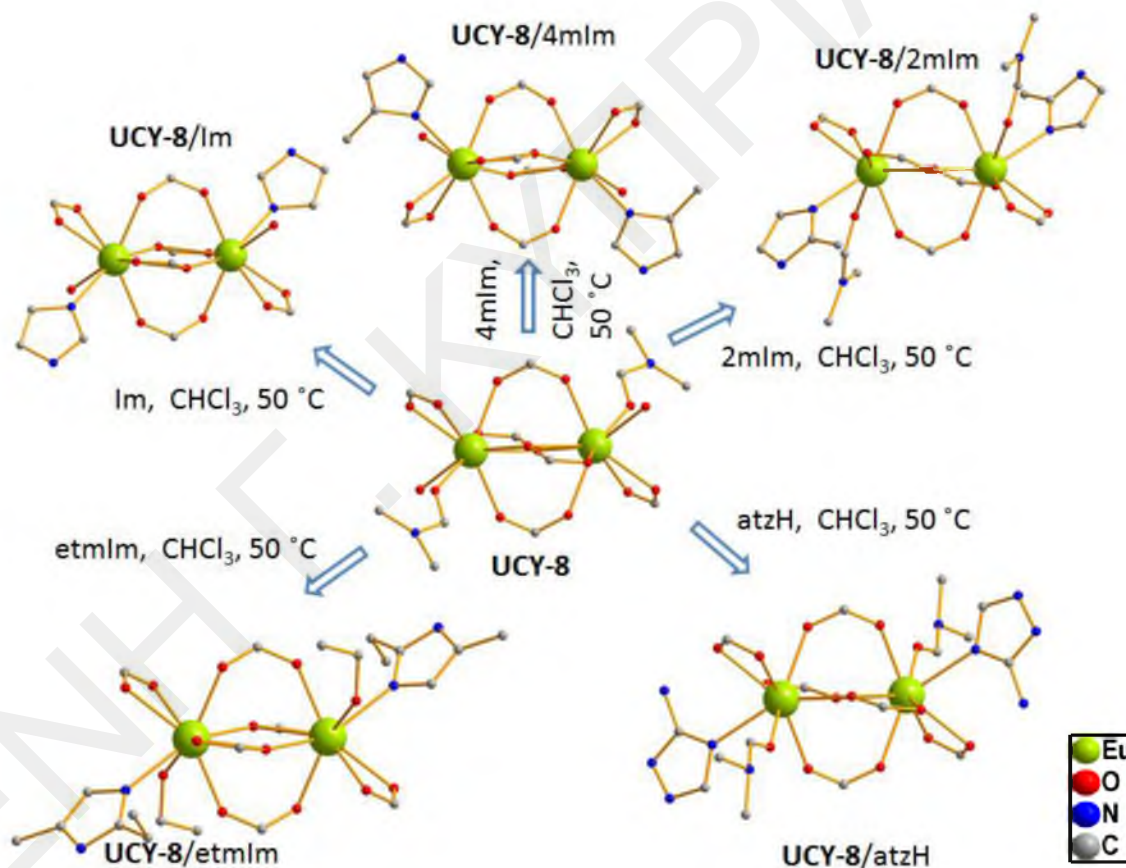
*Εικόνα 3.2-26: Μετασχηματισμοί SCSC που οδήγησαν στην ανταλλαγή των μορίων DMF της ένωσης UCY-2 από το ImHCl, τον υποκαταστάτη mlma και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (Im, atzH). Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

### 3.2.2.6.2 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-8

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε μονοκρυστάλλους του Eu<sup>3+</sup> αναλόγου (UCY-8) με στόχο την αντικατάσταση των τερματικών ενταγμένων διαλυτών της ένωσης με άλλους οργανικούς υποκαταστάτες. Ο λόγος που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο MOF για την πραγματοποίηση αντιδράσεων ανταλλαγής των τερματικών υποκαταστατών του σχετίζεται με την φωταύγεια που εμφανίζουν τα MOFs Eu<sup>3+</sup>. Συγκεκριμένα, ο στόχος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν να διαπιστωθεί πως επηρεάζεται η φωταύγεια των MOFs αυτών με την επιλεκτική τροποποίηση του περιβάλλοντος ένταξης των ιόντων Eu<sup>3+</sup>. Τα συμπεράσματα αυτής της μελέτης θα μπορούσαν να αποτελέσουν θεμέλιο λίθο για την ανάπτυξη μιας συνθετικής στρατηγικής για την ενίσχυση της φωταύγειας MOFs μέσω πραγματοποίησης ελεγχόμενων τροποποιήσεων στη δομή τους. Η μέθοδος αντικατάστασης μέσω αντιδράσεων ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους είναι ιδανική για το σκοπό αυτό.

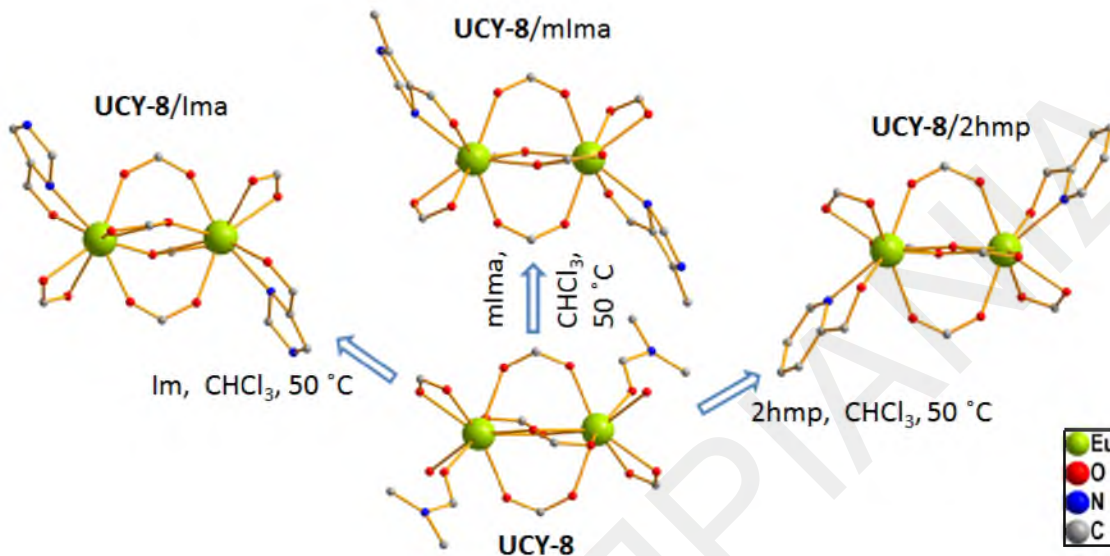
Οι μετασχηματισμοί που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν την ανταλλαγή των ενταγμένων μορίων διαλύτη της UCY-8 ή/και των πλεγματικών μορίων διαλύτη με: (α) μόρια τα οποία εντάσσονται ως τερματικοί υποκαταστάτες και περιέχουν πάνω από μία

λειτουργικές ομάδες, (β) χηλικούς οργανικούς υποκαταστάτες, (γ) δύο διαφορετικά οργανικά μόρια και (δ) άλλα μόρια διαλύτη πλέγματος. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη με οργανικά μόρια όπως είναι το ιμιδαζόλιο και τα παράγωγά του. Η αντίδραση της ένωσης **UCY-8** με το Im είχε ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των δύο ενταγμένων μορίων διαλύτη με δύο μόρια Im ανά ιόν  $\text{Eu}^{3+}$ . Αντιδράσεις ανταλλαγής με τα οργανικά μόρια 2-mIm, 4-mIm, etmIm και atzH είχαν ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των τερματικών μορίων διαλύτη από ένα μόριο του αντίστοιχου οργανικού μορίου και ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  για την ένωση **UCY-8/4-mIm**, ένα μόριο DMF για τις ενώσεις **UCY-8/2-mIm** και **UCY-8/atzH** και ένα μόριο EtOH για την ένωση **UCY-8/etmIm** (Εικόνα 3.2-27). Τα μόρια «επισκέπτες» σε αυτές τις ανταλλαγές είναι μόρια  $\text{H}_2\text{O}$ , εκτός από την περίπτωση της ένωσης **UCY-8/4-mIm** που περιέχει μόρια 4-mIm στους πόρους της.



*Εικόνα 3.2-27: Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **UCY-8** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: Im, 2-mIm, 4-mIm, etmIm, atzH. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα  $\text{H}_2\text{O}$  παραλείπονται.*

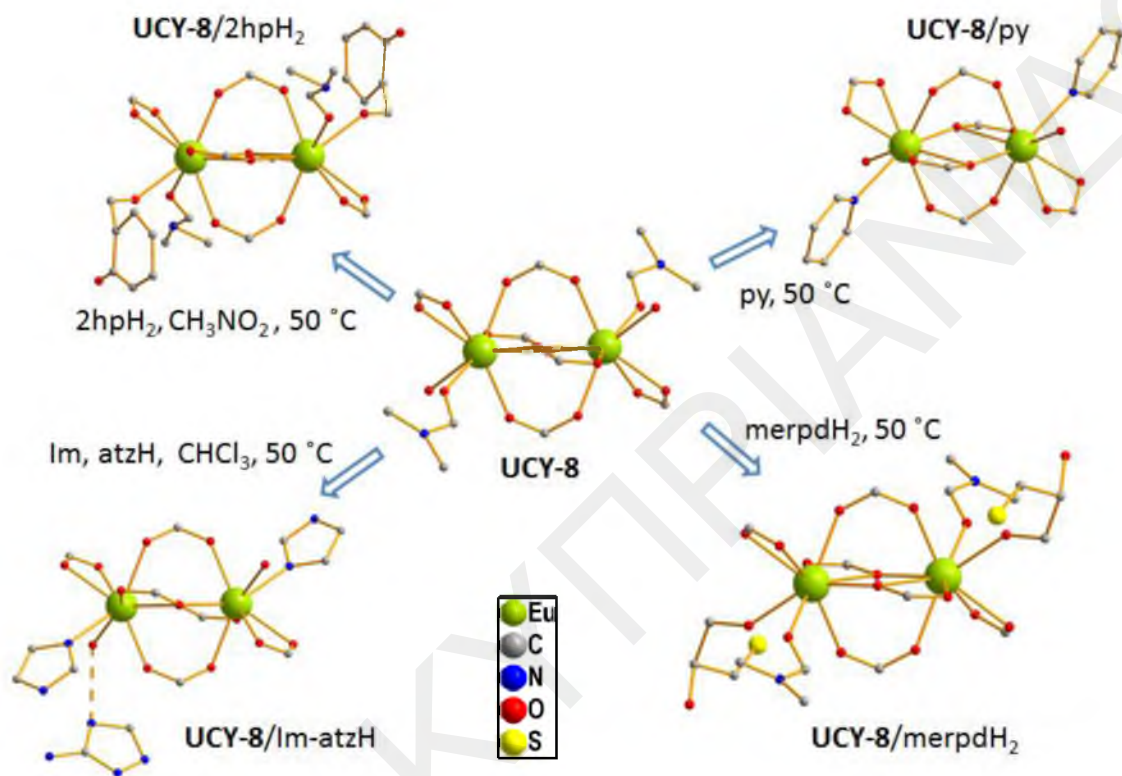
Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής με τους υποκαταστάτες mlma, lma και 2hmp που οδήγησαν στην αντικατάσταση των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη με ένα μόριο του αντίστοιχου οργανικού μορίου το οποίο εντάχθηκε χηλικά σε κάθε ιόν  $\text{Eu}^{3+}$  (Εικόνα 3-2-28).



*Εικόνα 3.2-28: Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-8 που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: lma, mlma, 2hmp. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

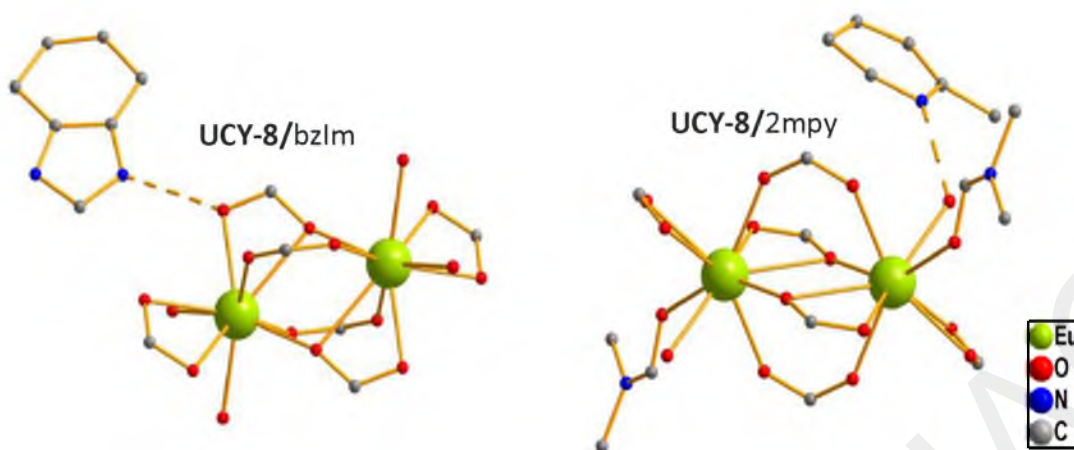
Αντίδραση ανταλλαγής με την  $\text{meprdH}_2$  είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση ενός τερματικού μορίου διαλύτη από ένα μόριο  $\text{meprdH}_2$  (Εικόνα 3.2-29). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής με διάφορα αρωματικά οργανικά μόρια, όπως είναι τα  $2\text{hrH}_2$ ,  $\text{bzIm}$ ,  $\text{py}$  και  $2\text{mpy}$ . Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών αποκάλυψε ότι μόνο τα μόρια της  $2\text{hrH}_2$  και της  $\text{py}$  έχουν ενταχθεί σαν τερματικοί υποκαταστάτες σε κάθε ιόν  $\text{Eu}^{3+}$ . Συγκεκριμένα η ένωση UCY-8/ $2\text{hrH}_2$  περιλαμβάνει ένα μόριο  $2\text{hrH}_2$  και ένα μόριο DMF ενώ η ένωση UCY-8/ $\text{py}$  περιλαμβάνει ένα μόριο  $\text{py}$  και ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  ενταγμένα (Εικόνα 3.2-29). Επίσης, στην ένωση UCY-8/ $\text{py}$  υπάρχουν και 3 μόρια  $\text{py}$  μέσα στους πόρους της ένωσης ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου ( $P\bar{1}$ ) ενώ όλα τα ανάλογα της ένωσης UCY-8 κρυσταλλώνουν στην μονοκλινή ομάδα χώρου ( $C2/c$ ) όπως έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση της ένωσης UCY-2. Τα οργανικά μόρια  $\text{bzIm}$  και  $2\text{mpy}$  δεν εντάχθηκαν στην ένωση UCY-8 όμως υπάρχουν σαν μόρια «επισκέπτες» μέσα στους πόρους των ενώσεων σχηματίζοντας δεσμούς H με τερματικά μόρια διαλύτη (DMF και  $\text{H}_2\text{O}$ ) ή με τα καρβοξυλικά άτομα O.

Τέλος, η ένωση που προκύπτει από την αντίδραση ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της ένωσης **UCY-8** με συνδυασμό δύο οργανικών μορίων, Im και atzH περιλαμβάνει ένα μόριο Im και ένα μόριο H<sub>2</sub>O το οποίο σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του atzH τα οποία βρίσκονται στους πόρους της ένωσης.



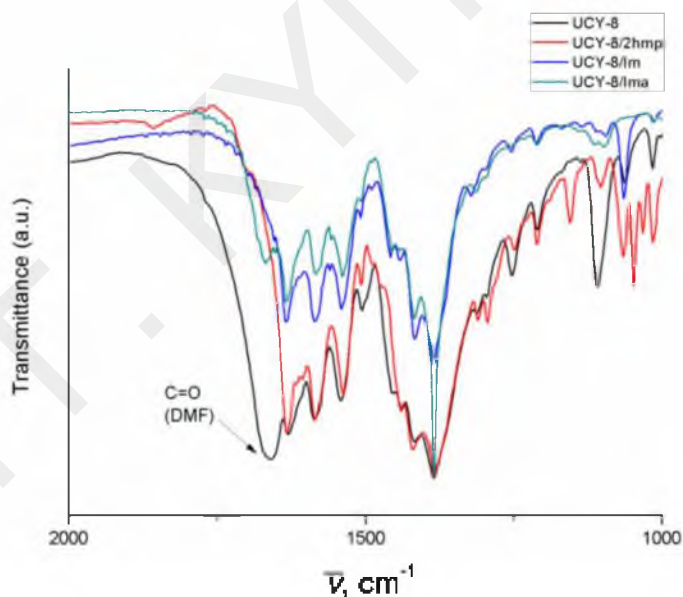
*Εικόνα 3.2-29: Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **UCY-8** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: 2hpH<sub>2</sub>, py, merpdH<sub>2</sub> και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (Im, atzH). Φαίνονται μόνο οι SBU's της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

Τα οργανικά μόρια bzIm και 2mpy δεν εντάχθηκαν στην ένωση **UCY-8** όμως υπάρχουν σαν μόρια «επισκέπτες» μέσα στους πόρους των ενώσεων σχηματίζοντας δεσμούς H με τερματικά μόρια διαλύτη (DMF και H<sub>2</sub>O) ή με τα καρβοξυλικά άτομα O (Εικόνα 3.2-30). Ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος για τις τροποποιημένες ενώσεις **UCY-8/py**, **UCY-8/2mpy** και **UCY-8/bzIm** είναι ~ 30 – 60 % μεγαλύτερος, σε σχέση με το αρχικό MOF **UCY-8** (31 %).



*Εικόνα 3.2-30: Αριστερά: Αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου μεταξύ του N του bzIm και δεξιά: της 2mpy που βρίσκονται στο πλέγμα των ενώσεων με το O του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Φαίνονται μόνο οι SBUs των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

Στην Εικόνα 3.2-31 φαίνονται τα φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/2hmp**, **UCY-8/Im**, **UCY-8/Ima**. Τα φάσματα των τροποποιημένων ενώσεων δεν εμφανίζουν την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβonyλίου του DMF στους  $1660\text{ cm}^{-1}$ .



*Εικόνα 3.2-31: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων UCY-8, UCY-8/2hmp, UCY-8/Im και UCY-8/Ima.*

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **UCY-8** περιλαμβάνονται στους πίνακες Π2-20 – Π2-33 στο παράρτημα I.

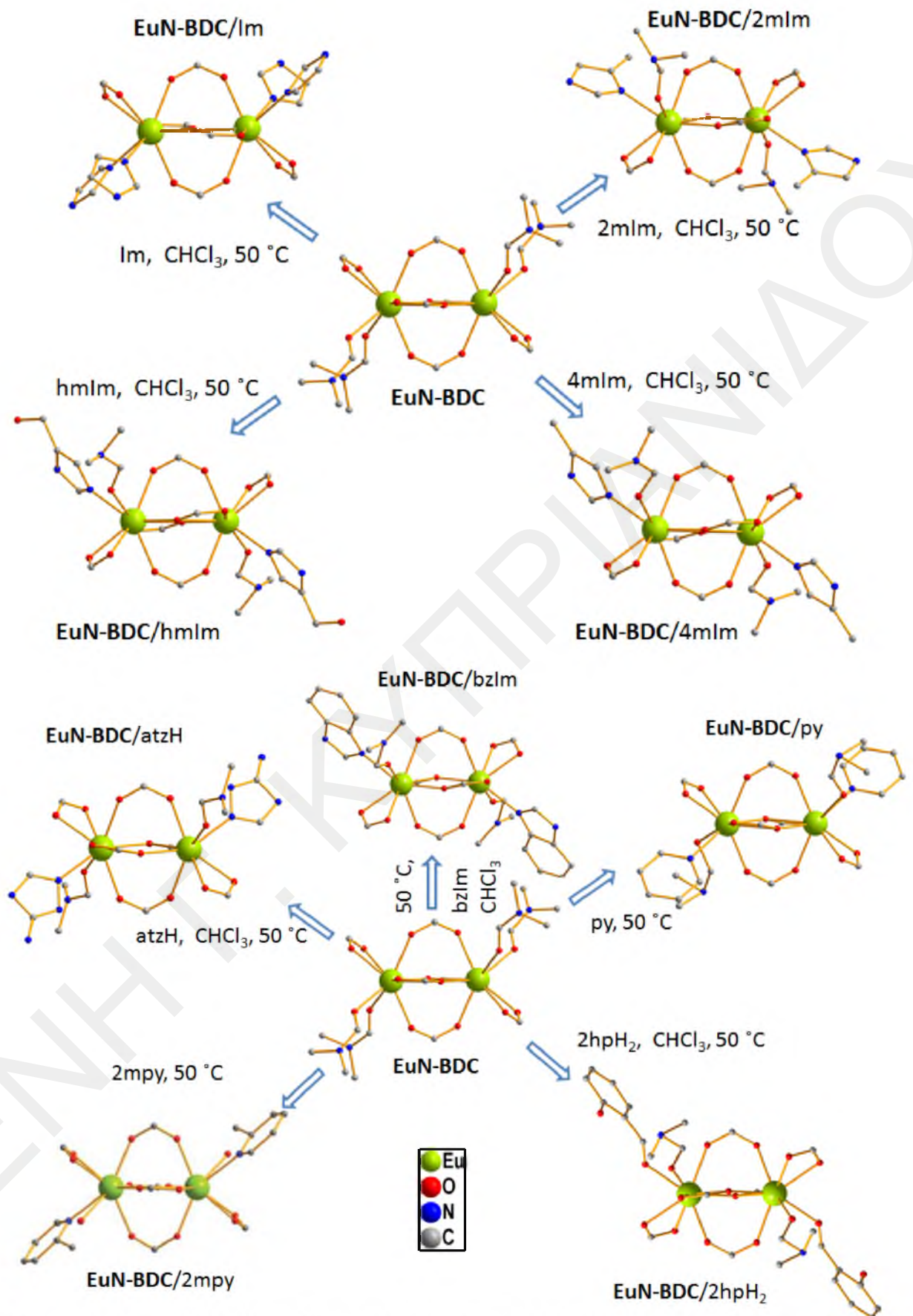


### 3.2.2.6.3 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **EuN-BDC**

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη και σε ένα γνωστό από τη βιβλιογραφία MOF, το  $[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$  (**EuN-BDC**). Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της ένωσης **EuN-BDC** έχουν ήδη αναφερθεί στη διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία.<sup>[55]</sup> Η ένωση αυτή αποτελείται από τον άκαμπτο δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{N-BDC}^{2-}$  και την διπυρηνική δευτεροταγή δομική μονάδα  $[\text{Eu}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$ . Είναι τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης και κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P1*.

Οι αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους αυτής της ένωσης πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί αν οι ανταλλαγές ενταγμένων μορίων διαλύτη στις ενώσεις  $\text{LnCIP}$  είναι μια γενική ιδιότητα των MOFs λανθανιδίων ή κάτι που οφείλεται στα δομικά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων MOFs και συγκεκριμένα στην ημι-εύκαμπτη δομή τους. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να γίνουν αντιδράσεις ανταλλαγής σε ένα άκαμπτο MOF. Επίσης, η ένωση αυτή διαφέρει και σε άλλα δομικά χαρακτηριστικά από τις  $\text{LnCIP}$  όπως είναι το σχήμα και το μέγεθος των πόρων, κλπ ενώ κατά τη σύνθεσή της απομονώνονται εξαιρετικής ποιότητας μονοκρύσταλλοι από τους οποίους με σχετική ευκολία μπορεί να επιλυθεί και βελτιστοποιηθεί η δομή της ένωσης (δεν παρουσιάζονται ουσιαστικά προβλήματα και δυσκολίες κατά την επεξεργασία των κρυσταλλογραφικών δεδομένων). Για όλους αυτούς τους λόγους η ένωση αυτή ήταν ιδιαίτερα ελκυστική για τους σκοπούς της μελέτης μας. Ανάμεσα στα ανάλογα MOFs της οικογένειας  $\text{LnN-BDC}$  χρησιμοποιήθηκε η ένωση του  $\text{Eu}^{3+}$  προκειμένου να υπάρχει η δυνατότητα μελέτης των μεταβολών στη φωταύγεια της με τη μεταβολή στο περιβάλλον ένταξης των ιόντων  $\text{Eu}^{3+}$ . Έτσι, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη της ένωσης **EuN-BDC** με οργανικά μόρια που περιέχουν πολλαπλές λειτουργικές ομάδες, και συγκεκριμένα τα *Im*, *2-mIm*, *4-mIm*, *hmIm*, *bzIm*, *Ima*, *2mpy*, *2hpH<sub>2</sub>*, *atzH*, *2hmp* και *mIma*.

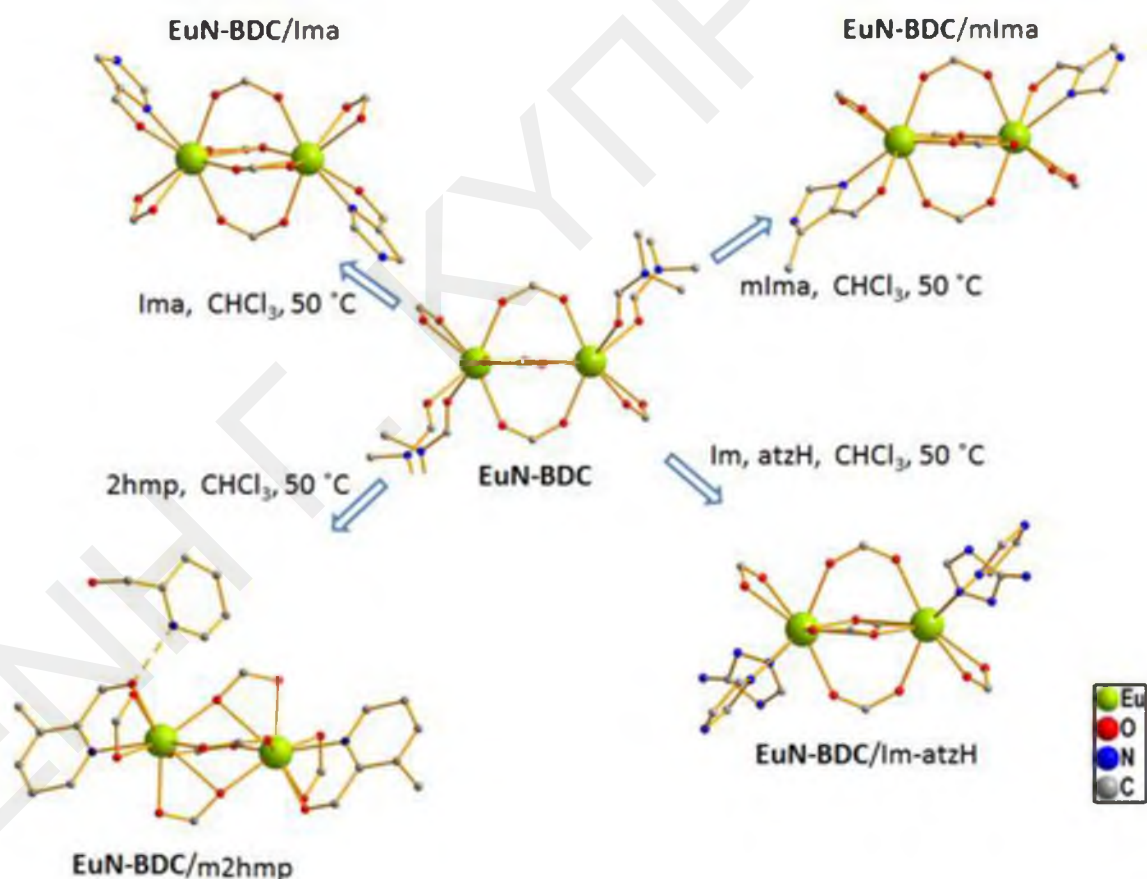
Η αντίδραση της ένωσης **EuN-BDC** με *Im* είχε ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των δύο ενταγμένων μορίων του διαλύτη  $\text{DMF}/\text{Eu}^{3+}$  με δύο μόρια *Im*, ενώ κατά την αντίδραση ανταλλαγής με *2-mIm*, *4-mIm*, *hmIm*, *atzH*, *bzIm*, *py*, *2hpH<sub>2</sub>* έγινε ανταλλαγή μόνο ενός μορίου  $\text{DMF}$  με ένα μόριο των αντίστοιχων οργανικών ενώσεων. Επίσης, η αντίδραση ανταλλαγής με *2mpy* είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο μορίων  $\text{DMF}$  με ένα μόριο *2mpy* και ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  (Εικόνα 3.2-32).



Εικόνα 3.2-32: Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης  $\text{EuN-BDC}$  που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με:  $\text{Im}$ ,  $2\text{-mIm}$ ,  $4\text{-mIm}$ .

*hmIm, bzIm, atzH, py, 2hpH<sub>2</sub>, 2mpy*. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.

Επιπρόσθετα, αντιδράσεις ανταλλαγής με τους υποκαταστάτες *Ima* και *mIma* είχαν σαν αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο μορίων DMF από τους αντίστοιχους οργανικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι εντάχθηκαν χηλικά σε κάθε  $\text{Eu}^{3+}$  (Εικόνα 3.2-32). Κατά την αντίδραση ανταλλαγής με τον υποκαταστάτη *2hmp* αντικαταστάθηκαν τα δύο τερματικά μόρια DMF με τον χηλικό υποκαταστάτη μεθυλ-2-υδροξυ-μεθυλο-πυριδίνη (*m2hmp*). Επίσης, μόρια του υποκαταστάτη *2hmp* βρέθηκαν στους πόρους του τροποποιημένου προϊόντος τα οποία αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τους υποκαταστάτες *m2hmp* (Εικόνα 3.2-33). Τέλος, αντίδραση ανταλλαγής μονοκρυστάλλων της ένωσης **EuN-BDC** με συνδυασμό δύο οργανικών μορίων, *Im* και *atzH* είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο μορίων DMF από ένα μόριο *Im* και ένα μόριο *atzH* (Εικόνα 3.2.-33).

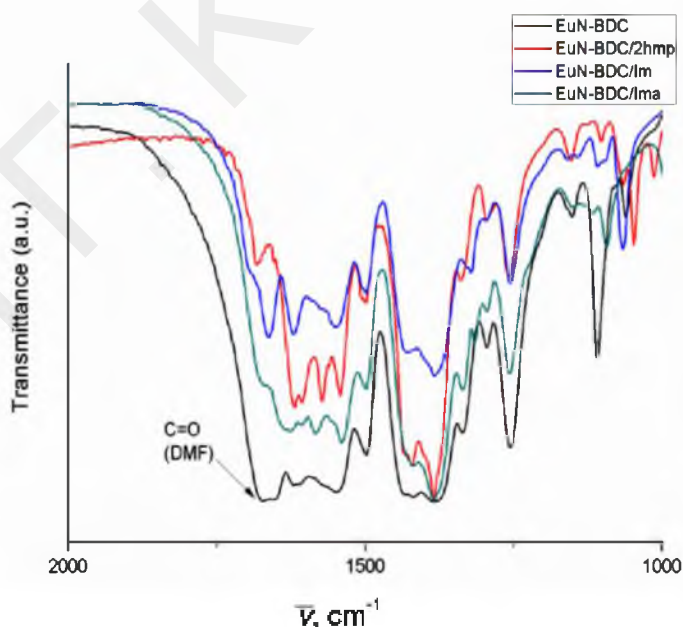


**Εικόνα 3.2-33:** Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης **EuN-BDC** που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης με: *Ima*, *mIma*, *2hmp* και από δύο διαφορετικά οργανικά μόρια (*Im*, *atzH*). Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.

Ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος για τις τροποποιημένες ενώσεις **EuN-BDC/2-mIm**, **/4-mIm**, **/hmIm**, **/2hpH<sub>2</sub>** και **/Im** δε διαφέρει πολύ από αυτόν της αρχικής ένωσης **EuN-BDC** (20 %). Αντίθετα, ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος για τις ενώσεις **EuN-BDC/bzIm** (14 %), **EuN-BDC/atzH** (29.1 %), **EuN-BDC/Ima** (35.1 %), **EuN-BDC/mIma** (45.4 %), **EuN-BDC/m2hmp** (39.7 %) και **EuN-BDC/2mpy** (41.5 %) είναι 30 – 127 % μεγαλύτερος, ή μικρότερος στην περίπτωση της ένωσης **EuN-BDC/bzIm**, σε σχέση με το αρχικό MOF **EuN-BDC**. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι κατά την εισαγωγή των ογκωδών οργανικών μορίων **bzIm** και **2hpH<sub>2</sub>** ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος μειώνεται, πιθανόν επειδή τα οργανικά μόρια βρίσκονται στους πόρους της ένωσης με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν περισσότερο ελεύθερο χώρο απ' ότι οι τερματικοί υποκαταστάτες **DMF** στην αρχική ένωση.

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **EuN-BDC** περιλαμβάνονται στους Πίνακες Π2-38 – Π2-50 στο παράρτημα I.

Στην Εικόνα 3.2-34 φαίνονται τα φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **EuN-BDC**, **EuN-BDC/m2hmp**, **EuN-BDC/Im**, **EuN-BDC/Ima**. Τα φάσματα των τροποποιημένων ενώσεων δεν εμφανίζουν την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβονυλίου του **DMF** στους  $1660\text{ cm}^{-1}$ .



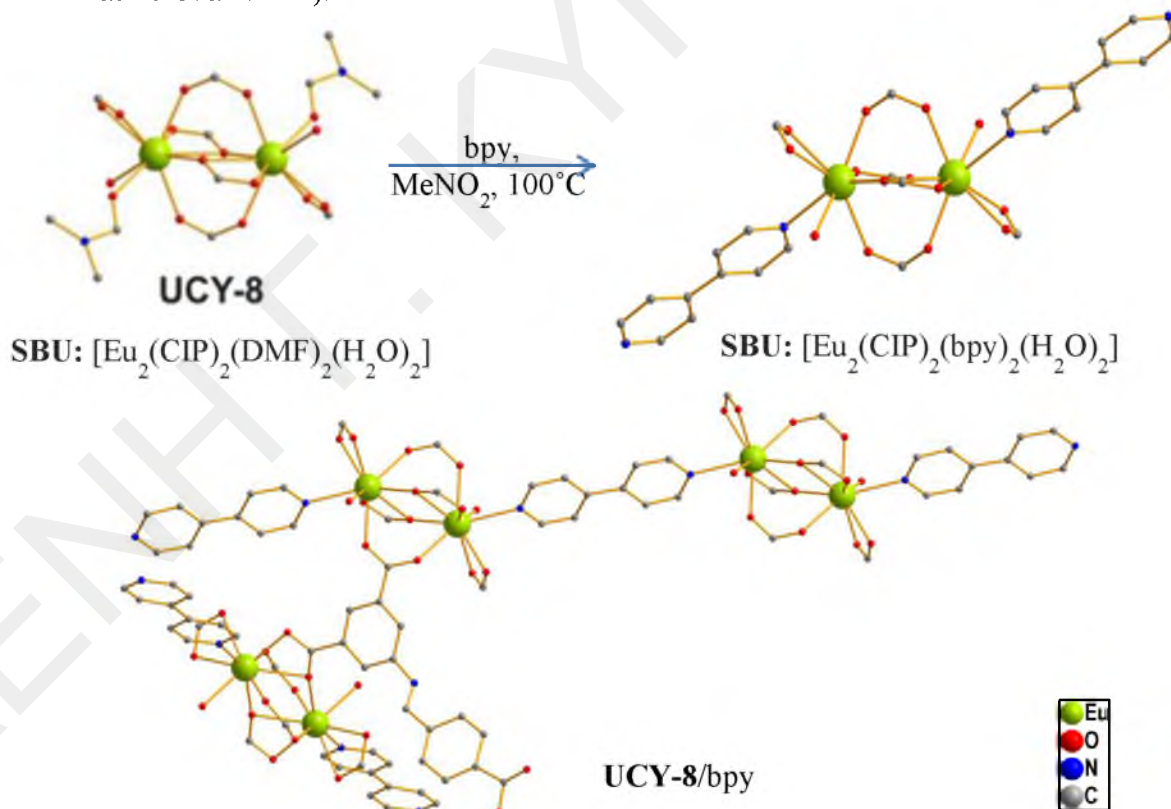
Εικόνα 3.2-34: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **EuN-BDC**, **EuN-BDC/m2hmp**, **EuN-BDC/Im** και **EuN-BDC/Ima**.

### 3.2.2.6.4 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη των ενώσεων UCY-8 και EuN-BDC με γεφυρωτικούς υποκαταστάτες

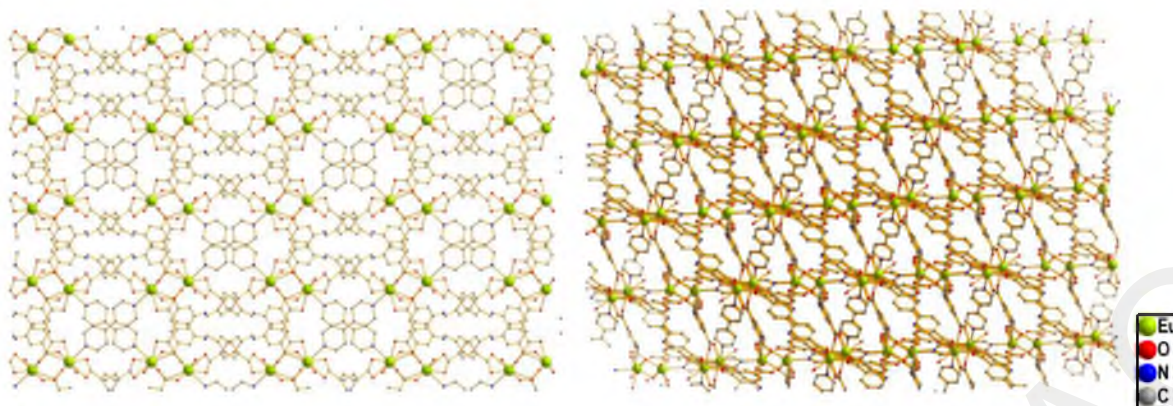
Εκτός από αντιδράσεις ανταλλαγής τερματικών μορίων διαλύτη των ενώσεων UCY-8 και EuN-BDC με διάφορα οργανικά μόρια πραγματοποιήθηκαν και αντιδράσεις ανταλλαγής με μεγαλύτερα οργανικά μόρια όπως είναι η 4,4'-διπυριδίνη (bpy), το 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθάνιο (bra) και το 1,2-δι(πυριδυλ)-αιθυλένιο (bre).

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης UCY-8 και EuN-BDC περιλαμβάνονται στους πίνακες Π2-34 – Π2-36 και Π2-38 στο παράρτημα Ι.

Κατά την αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης UCY-8 με την bpy παρατηρήθηκε η αντικατάσταση του τερματικού μορίου διαλύτη DMF με ένα μόριο του οργανικού υποκαταστάτη bpy (Εικόνα 3.2-35). Ο οργανικός υποκαταστάτης bpy γεφυρώνει τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες με αποτέλεσμα η ένωση UCY-8/bpy να πολυμερίζεται όχι μόνο μέσω του υποκαταστάτη H<sub>3</sub>CIP αλλά και μέσω του υποκαταστάτη bpy (Εικόνα 3.2-35 και Εικόνα 3.2-36).

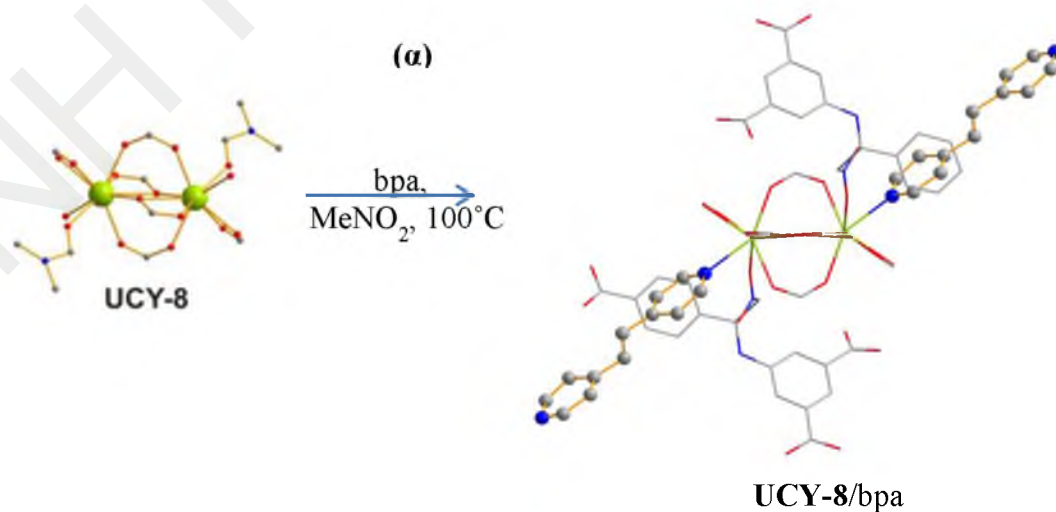


*Εικόνα 3.2-35: Πάνω: αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης UCY-8 με τον οργανικό υποκαταστάτη bpy κάτω: οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες της ένωσης UCY-8 οι οποίες ενώνονται μέσω των οργανικών υποκαταστατών H<sub>3</sub>CIP και bpy. Τα H παραλείπονται.*

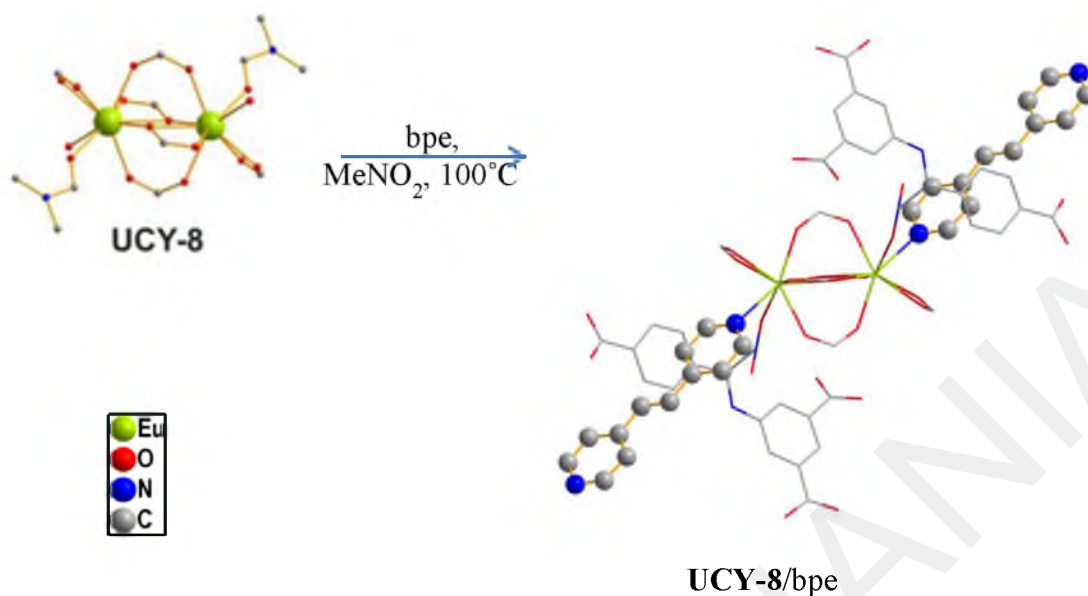


*Εικόνα 3.2-36: Αριστερά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης UCY-8/bpy κατά μήκος του άξονα a και δεξιά: κατά μήκος του άξονα c. Τα H παραλείπονται.*

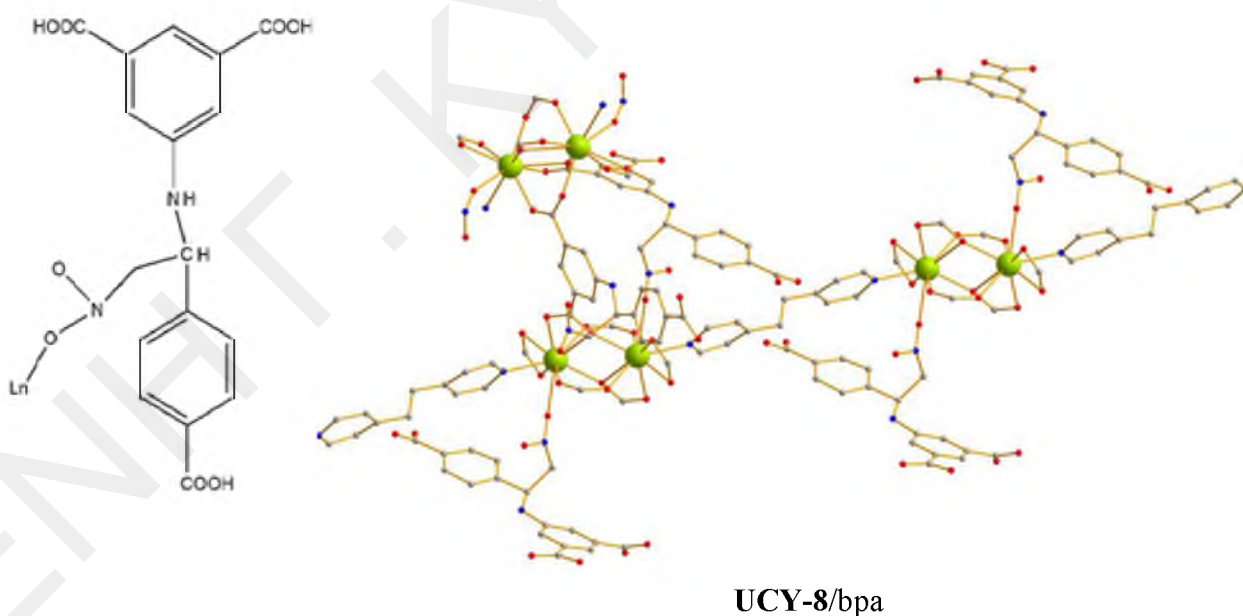
Αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **UCY-8** με τα οργανικά μόρια bpa και bpe είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των δύο τερματικών μορίων διαλύτη με ένα μόριο του αντίστοιχου οργανικού υποκαταστάτη και ένα μόριο  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Εικόνα 3.2-37). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και στις 2 περιπτώσεις ένα μόριο διαλύτη  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  προσβάλλει το διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{N}$  του οργανικού υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** οδηγώντας σε ανάλογό του που περιέχει το μόριο του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Μάλιστα το ένα άτομο O του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  του οργανικού μορίου που προκύπτει εντάσσεται με το ιόν  $\text{Eu}^{3+}$  (Εικόνα 3.2-38). Η προσβολή του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  στο διπλό δεσμό  $\text{C}=\text{N}$  είναι καλά τεκμηριωμένη στη βιβλιογραφία της οργανικής χημείας και περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσθήκη της μεθυλομάδας του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  στην ηλεκτρονιόφιλη ιμίνη με αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμού C–C (αντίδραση nitro Mannich (ή aza Henry)).<sup>[120]</sup> Κατά την αντίδραση αυτή ο διπλός δεσμός  $\text{C}=\text{N}$  του οργανικού υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** γίνεται απλός.



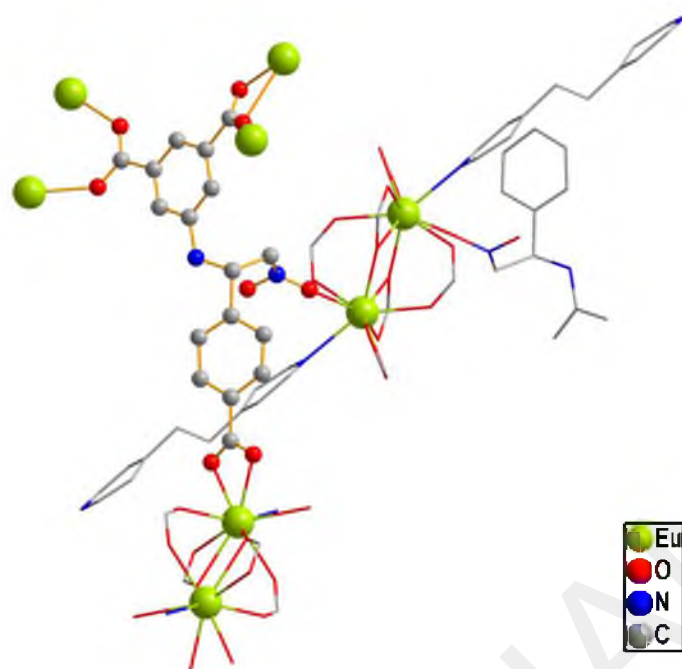
(β)



*Εικόνα 3.2-37: Αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης UCY-8 με τους γεφυρωτικούς οργανικούς υποκαταστάτες (α) bpa και (β) bpe. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

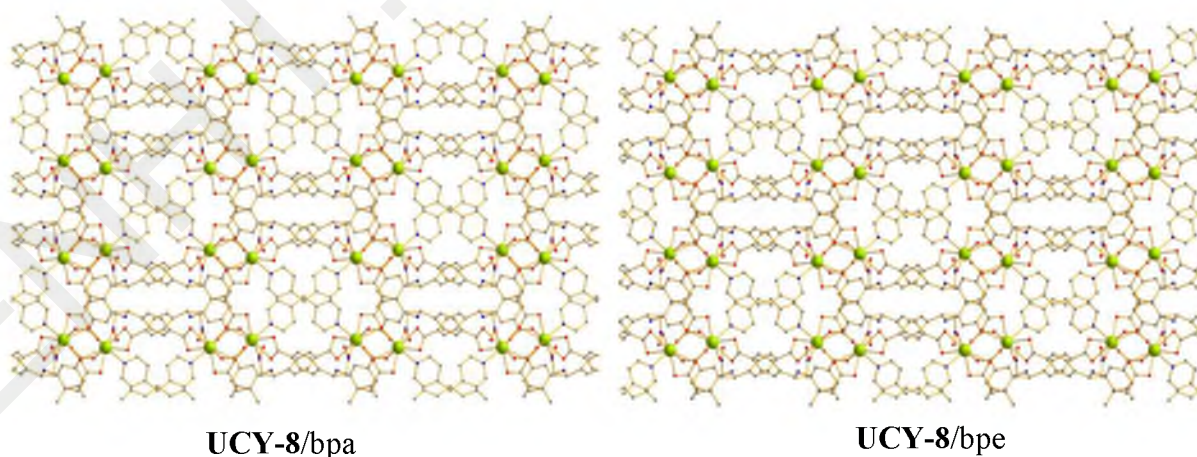


*Εικόνα 3.2-38: Αριστερά: σχηματική αναπαράσταση του υποκαταστάτη που προκύπτει από την αντίδραση προσθήκης του  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  στον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ , δεξιά: αναπαράσταση της σύνδεσης τριών SBUs μέσω του τροποποιημένου αναλόγου του υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$ . Τα H παραλείπονται.*



*Εικόνα 3.2-39: Αναπαράσταση της σύνδεσης τεσσάρων SBUs μέσω του τροποποιημένου αναλόγου του υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  που ενώνεται με το τερματικό μόριο διαλύτη  $CH_3NO_2$ . Τα H παραλείπονται.*

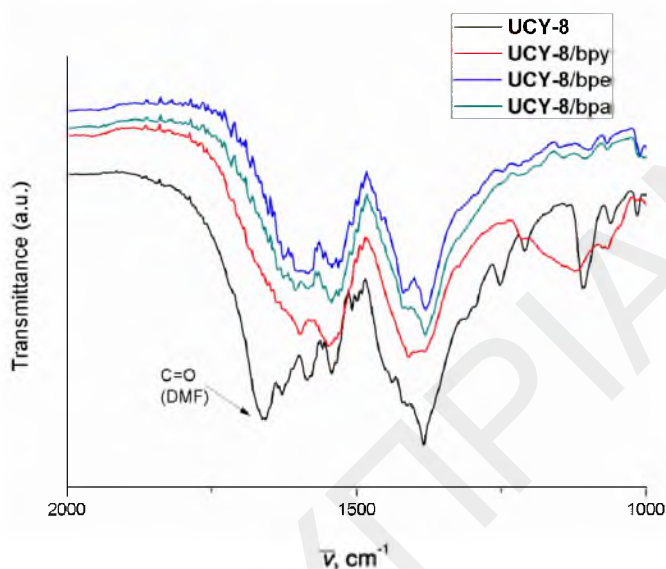
Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση οι οργανικοί υποκαταστάτες bpa και bre γεφυρώνουν τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες με αποτέλεσμα οι ενώσεις **UCY-8/bpa** και **UCY-8/bre** να πολυμερίζονται όχι μόνο μέσω του τροποποιημένου αναλόγου του υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  αλλά και μέσω των υποκαταστατών bpa και bre (Εικόνα 3.2-39 και 3.2-40).



*Εικόνα 3.2-40: Αριστερά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης **UCY-8/bpa** κατά μήκος του άξονα c δεξιά: τρισδιάστατη δομή της ένωσης **UCY-8/bre** κατά μήκος του άξονα c. Τα H παραλείπονται.*

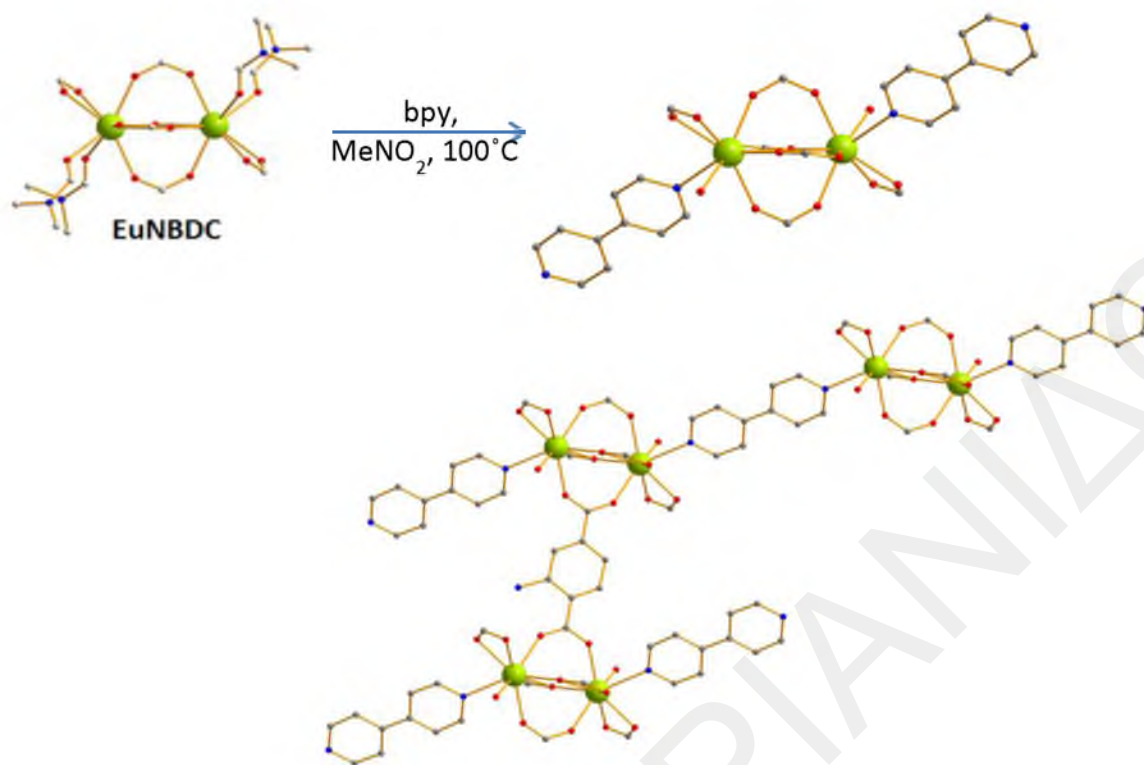


Στην Εικόνα 3.2-41 φαίνονται τα φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/bpy**, **UCY-8/bpa**, **UCY-8/bpe**. Τα φάσματα των τροποποιημένων ενώσεων δεν εμφανίζουν την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβονυλίου του DMF στους  $1660\text{ cm}^{-1}$  γεγονός που δείχνει επίσης την πλήρη αντικατάσταση του DMF από άλλα οργανικά μόρια και υποστηρίζει τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις κρυσταλλογραφικές μελέτες.



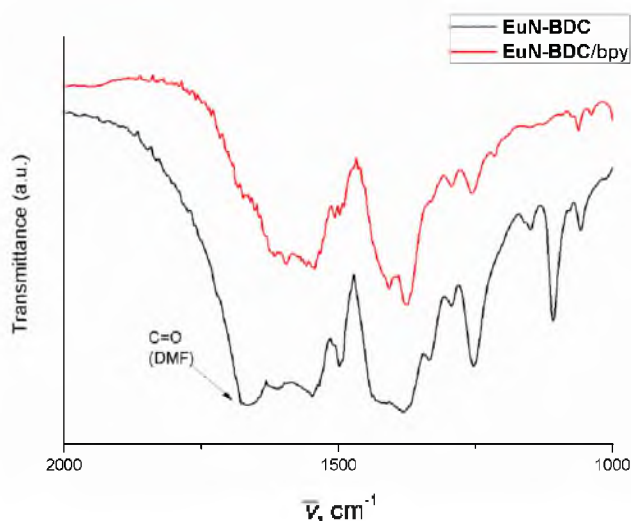
Εικόνα 3.2-41: Φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/bpy**, **UCY-8/bpa**, **UCY-8/bpe**.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής τερματικών μορίων διαλύτη της ένωσης **EuN-BDC** με τα οργανικά μόρια bpy, bpa και bpe όμως έγινε κατορθωτή η απομόνωση μόνο της ένωσης **EuN-BDC/bpy**. Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της τροποποιημένης ένωσης **EuN-BDC/bpy** έδειξε ότι τα δύο τερματικά μόρια διαλύτη DMF αντικαταστάθηκαν από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα μόριο του οργανικού υποκαταστάτη (bpy). Όπως και στην περίπτωση της ένωσης **UCY-8** οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες πολυμερίζονται όχι μόνο μέσω του οργανικού υποκαταστάτη N-BDC αλλά και μέσω του υποκαταστάτη bpy (Εικόνα 3.2.42).



*Εικόνα 3.2-42: Πάνω: αντίδραση ανταλλαγής της ένωσης **EuN-BDC** με τον οργανικό υποκαταστάτη *bpy* κάτω: οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες της ένωσης **EuN-BDC** οι οποίες ενώνονται μέσω του οργανικού υποκαταστάτη *N-BDC* και της *bpy*. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής και της τροποποιημένης ένωσης. Τα *H* παραλείπονται.*

Στην Εικόνα 3.2-43 φαίνονται τα φάσματα υπέρυθρου των ενώσεων **EuN-BDC** και **EuN-BDC/bpy**. Το φάσμα της τροποποιημένης ένωσης δεν εμφανίζει την χαρακτηριστική κορυφή της ομάδας καρβονυλίου του DMF στους  $1660\text{ cm}^{-1}$  κάτι που φανερώνει την πλήρη απομάκρυνση των ενταγμένων και πλεγματικών μορίων DMF σε συμφωνία με τα συμπεράσματα από τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό της ένωσης.



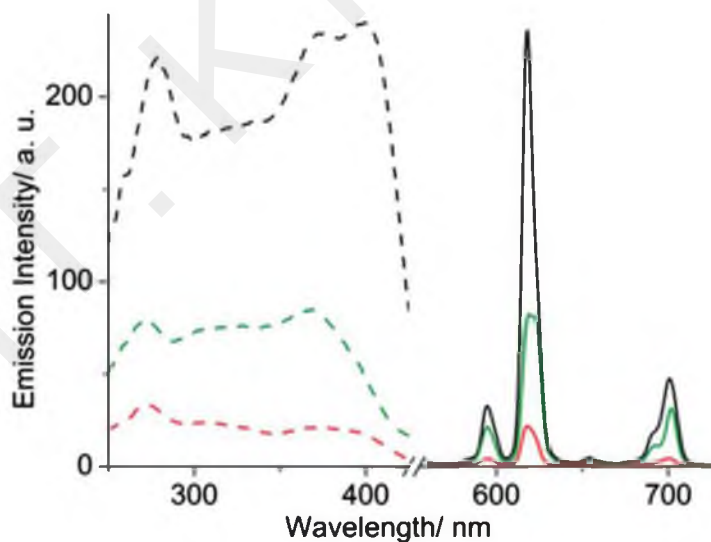
*Εικόνα 3.2-43: Φάσμα υπέρυθρου των ενώσεων **EuN-BDC** και **EuN-BDC/bpy**.*

### 3.2.2.7 Μελέτες φωταύγειας των τροποποιημένων αναλόγων των ενώσεων EuN-BDC και UCY-8

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μελέτες φωταύγειας των τροποποιημένων αναλόγων των ενώσεων **EuN-BDC** και **UCY-8** ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

Οι φωτοφυσικές ιδιότητες των MOFs  $\text{Eu}^{3+}$  μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου στη στερεά κατάσταση. Επίσης, μελετήθηκαν ως πρότυπα τα ανάλογα των ενώσεων αυτών με το  $\text{Gd}^{3+}$ , το οποίο δεν αποσβάνει την φωταύγεια του υποκαταστάτη καθώς οι διεγερμένες καταστάσεις του βρίσκονται σε ενέργειες άνω των  $30\,000\text{ cm}^{-1}$  και συνεπώς δεν μπορούν να δράσουν ως ενεργειακοί δέκτες. Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να μετρηθούν ενέργειες της απλής και της τριπλής διεγερμένης κατάστασης του υποκαταστάτη.

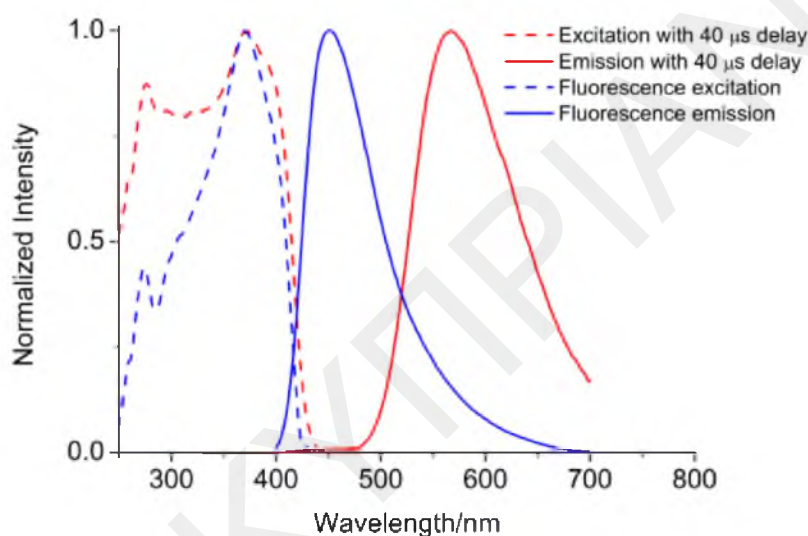
Το φάσμα εκπομπής της ένωσης **EuN-BDC** μετά από διέγερση στα 371 nm εμφανίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$ . Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις μεταπτώσεις  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  στα 595 nm ( $J = 1$ ), 618 nm ( $J = 2$ ), 653 nm ( $J = 3$ ) και 700 nm ( $J = 4$ ) και είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.<sup>[55]</sup> (Εικόνα 3.2-44)



**Εικόνα 3.2-44:** Φάσματα εκπομπής (ευθεία γραμμή) και διέγερσης (διακεκομμένη γραμμή) της ένωσης **EuN-BDC** (κόκκινο), **EuN-BDC/Im** (πράσινο), **EuN-BDC/m2hmp** (μαύρο).

Το φάσμα εκπομπής της ένωσης **GdN-BDC** μετά από διέγερση στα 370 nm εμφάνισε μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 451 nm η οποία οφείλεται στο φθορισμό του υποκαταστάτη δηλαδή στη μετάπτωση ηλεκτρονίου από την πρώτη  $\pi\text{-}\pi^*$  ( $S_1$ ) διεγερμένη κατάσταση στη θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ). Όταν εφαρμόστηκε χρονική καθυστέρηση 40

μs ώστε να μην παρατηρηθεί το σήμα του φθορισμού, παρατηρήθηκε μία ευρεία κορυφή με μέγιστο στα 567 nm. Αυτή η κορυφή οφείλεται στο φωσφορισμό του υποκαταστάτη δηλαδή στη μετάπτωση από την τριπλή π-π\* ( $T_1$ ) διεγερμένη κατάσταση στη θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ). Έτσι υπολογίστηκαν οι ενέργειες των διεγερμένων καταστάσεων του υποκαταστάτη N-BDC  $S_1$  και  $T_1$  από την εμφάνιση φθορισμού και φωσφορισμού της ένωσης **GdN-BDC** και βρέθηκαν να είναι ίσες με  $24\ 100\ \text{cm}^{-1}$  και  $19\ 700\ \text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι δύο αυτές καταστάσεις μπορούν να μεταφέρουν ενέργεια στη χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένη κατάσταση  $^5D_0$  ( $17\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ) του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  (Εικόνα 3.2-45).

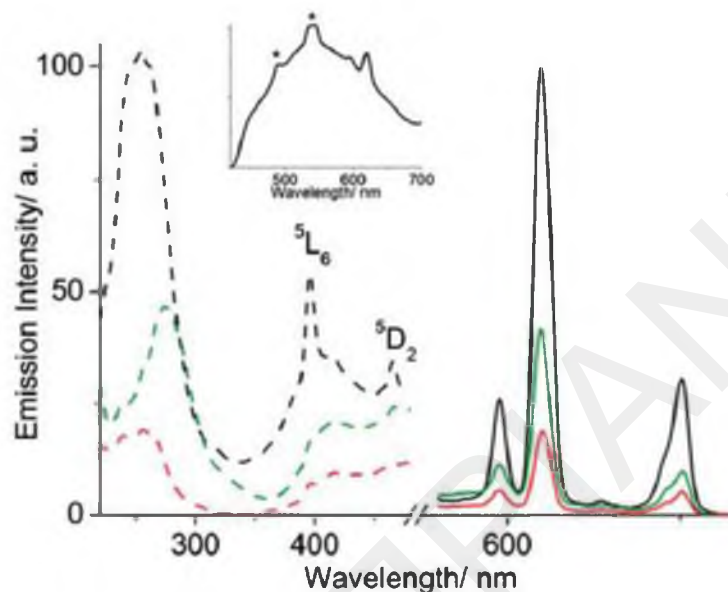


*Εικόνα 3.2-45: Φάσματα εκπομπής (ευθεία γραμμή) και διέγερσης (διακεκομμένη γραμμή) της ένωσης **GdN-BDC**. Με κόκκινο χρώμα φαίνεται ο φωσφορισμός και με μπλε ο φθορισμός της ένωσης.*

Το γεγονός ότι δεν εμφανίζεται φθορισμός ή φωσφορισμός στο φάσμα εκπομπής της ένωσης **EuN-BDC** ακόμα και μετά την εφαρμογή χρονικής καθυστέρησης 40 μs υποδεικνύει ότι πιθανόν να γίνεται μεταφορά ενέργειας από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο και από τις δύο διεγερμένες καταστάσεις  $S_1$  και  $T_1$  του υποκαταστάτη N-BDC. Η μικρή απόσταση μεταξύ του δότη και του δέκτη στην ένωση **EuN-BDC** (η μέση απόσταση μεταξύ του κέντρου του αρωματικού δακτυλίου και του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  είναι  $5.65\ \text{\AA}$ ) ευνοεί την αποτελεσματική ευαισθητοποίηση της φωταύγειας του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  μέσω του φαινομένου πομπού-δέκτη (antenna effect) όπως έχει παρατηρηθεί σε πολλά πολυμερή ένταξης του  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>[121]</sup>

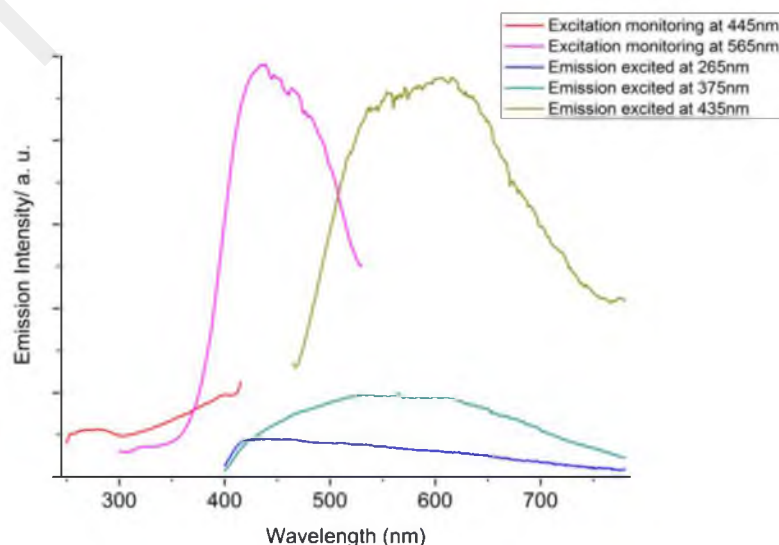
Το φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-8** μετά από διέγερση στα 265 nm εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  στα 595, 620, 654 και 700 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ,  $J =$

1,  $J = 2$ ,  $J = 3$ ,  $J = 4$  αντίστοιχα) (Εικόνα 3.2-48). Το χρονικά αναλυμένο φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-8** δείχνει εκθετική μείωση του σήματος εκπομπής που αντιστοιχεί σε χρόνο ζωής  $18 \pm 4$   $\mu\text{s}$ . Με διέγερση της ένωσης **UCY-8** στα 435 nm, το φάσμα εκπομπής εμφανίζει μόνο μία ευρεία κορυφή στα 550 nm (Εικόνα 3.2-46).



*Εικόνα 3.2-46: Φάσματα εκπομπής μετά από διέγερση στα 265 nm (ευθείες γραμμές) και διέγερσης (διακεκομμένες γραμμές) της ένωσης **UCY-8** (κόκκινο), **UCY-8/γγ** (πράσινο), **UCY-8/4-mIm** (μώρο). Πάνω: Φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-8** μετά από διέγερση στα 435 nm.*

Το φάσμα εκπομπής της ένωσης **UCY-9** (το ανάλογο της ένωσης **UCY-8** με  $\text{Gd}^{3+}$ ) μετά από διέγερση στα 265 nm εμφανίζει μια ασθενή κορυφή μεγάλου εύρους 410 - 750 nm. Διέγερση της ένωσης **UCY-9** στα 435 nm έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μίας ευρείας κορυφής με μέγιστο στα 608 nm (Εικόνα 3.2-47).

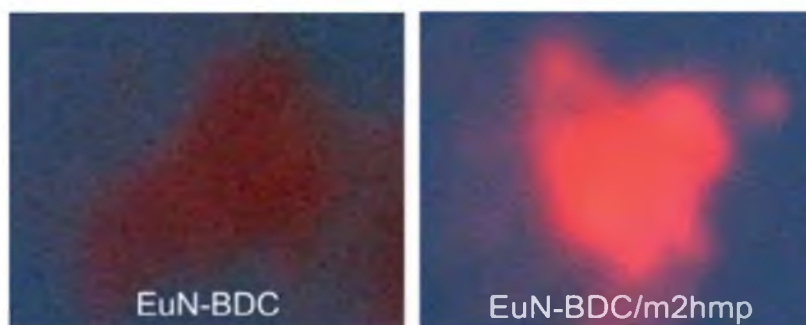


*Εικόνα 3.2-47: Φάσματα εκπομπής και διέγερσης της ένωσης **UCY-9**.*

Οι μελέτες φωταύγειας των ενώσεων **UCY-8** και **UCY-9** υποδηλώνουν ότι ο υποκαταστάτης  $CIP^{3-}$  ευαισθητοποιεί τη φωταύγεια του ιόντος  $Eu^{3+}$  αρχικά μέσω των υψηλότερων διεγερμένων καταστάσεων. Ωστόσο, η παρουσία των χαμηλής ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων του υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  μπορεί να οδηγήσει σε ισχυρή απόσβεση της εκπομπής του ιόντος  $Eu^{3+}$  μέσω θερμικής οπισθομεταφοράς ενέργειας.<sup>[122]</sup> Επίσης, η ευκαμψία του υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  και το ενταγμένο μόριο νερού στην ένωση **UCY-8** μπορούν να προκαλέσουν επιπλέον απόσβεση της φωταύγειας μέσω μη ακτινοβόλων διεργασιών λόγω της πιθανής σύζευξης των διεγερμένων καταστάσεων του ιόντος  $Eu^{3+}$  με τις δονήσεις πλέγματος.

Τα φάσματα εκπομπής των τροποποιημένων αναλόγων των ενώσεων **EuN-BDC** και **UCY-8** (μετά από διέγερση στα 370 nm και 265 nm αντίστοιχα) είναι παρόμοια με τα φάσματα εκπομπής των αρχικών ενώσεων με μόνη διαφορά την ένταση των κορυφών. Συγκεκριμένα, για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **EuN-BDC** παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στην ένταση των κορυφών σε σχέση με την αρχική ένωση (Εικόνα 3.2-44).

Στην περίπτωση της ένωσης **EuN-BDC/m2hmp** η ένταση της κορυφής του ιόντος  $Eu^{3+}$  για την μετάπτωση  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  αυξάνεται κατά 10 φορές σε σύγκριση με την αρχική ένωση **EuN-BDC**. Η σημαντική ενίσχυση της φωταύγειας του **EuN-BDC/m2hmp** ως προς την αρχική ένωση μπορεί να γίνει ορατή ακόμη και με γυμνό μάτι όταν συγκριθεί η εκπομπή των κρυστάλλων των δύο ενώσεων όταν τοποθετηθούν κάτω από λάμπα που εκπέμπει υπεριώδη ακτινοβολία (Εικόνα 3.2-48). Το φάσμα διέγερσης της ένωσης **EuN-BDC/m2hmp** εμφανίζει δύο κορυφές χαμηλής ενέργειας στα 373 και 400 nm. Συγκρίνοντας το φάσμα διέγερσης της ένωσης **EuN-BDC/m2hmp** με εκείνο της αρχικής ένωσης συμπεραίνεται ότι η κορυφή στα 400 nm οφείλεται στον υποκαταστάτη m2hmp δεδομένου ότι αυτή η κορυφή δεν υπάρχει στο φάσμα διέγερσης της αρχικής ένωσης. Αυτό υποδηλώνει ότι η αύξηση της έντασης εκπομπής της ένωσης **EuN-BDC/m2hmp** οφείλεται εν μέρει στην παρουσία ενός επιπλέον υποκαταστάτη και συγκεκριμένα του m2hmp ο οποίος μεταφέρει ενέργεια στο ιόν  $Eu^{3+}$ .



*Εικόνα 3.2-48:* Αριστερά: Εκπομπή που παρατηρείται από τους κρυστάλλους των ενώσεων **EuN-BDC** και δεξιά: **EuN-BDC/m2hmp** κάτω από λάμπα UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ).

Από την εξίσωση 3.11 μπορεί να εκτιμηθεί η κβαντική απόδοση της εκπομπής του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\Phi_{\text{Eu}}$ , στα ανάλογα των ενώσεων **UCY-8** και **EuN-BDC** χρησιμοποιώντας τους χρόνους ζωής των ενώσεων που μετρήθηκαν,  $\tau_{\text{obs}}$ , και του ακτινοβόλου χρόνου ζωής (radiative lifetime)  $\tau_R$ , του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>[123]</sup>

$$\Phi_{\text{Eu}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_R}$$

Εξίσωση 3.11

Ο ακτινοβόλος χρόνος ζωής του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 3.12 όπου το  $A_{\text{MD},0}$  είναι η πιθανότητα αυθόρμητης εκπομπής από την μετάπτωση  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  υπό κενό ( $14.65 \text{ s}^{-1}$ ),  $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$  είναι η αναλογία της ολοκληρωμένης έντασης εκπομπής προς ολοκλήρωμα της έντασης της μετάπτωσης μαγνητικού διπόλου  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  και το  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ίσος με 1.5 για στερεά μεταλλο-οργανικά πλέγματα.<sup>[124]</sup>

$$\frac{1}{\tau_R} = A_{\text{MD},0} n^3 \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}}$$

Εξίσωση 3.12

Οι χρόνοι ζωής  $\tau_{\text{obs}}$ , οι ακτινοβόλοι χρόνοι  $\tau_R$  και οι κβαντικές αποδόσεις  $\Phi_{\text{Eu}}$  που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις **UCY-8** και **EuN-BDC** φαίνονται στον Πίνακα 3.2-4. Οι τροποποιημένες ενώσεις του **EuN-BDC** εμφανίζουν παρόμοιες ή αρκετά μεγαλύτερες τιμές κβαντικής απόδοσης σε σχέση με την αρχική ένωση **EuN-BDC**. Ο χρόνος ζωής των ενώσεων **EuN-BDC/4-mIm**, **EuN-BDC/m2hmp** και **EuN-BDC/Im** είναι σχεδόν διπλάσιος σε σχέση με την αρχική ένωση. Συγκεκριμένα, οι τιμές του χρόνου ζωής αυτών των ενώσεων είναι  $495 \pm 15$ ,  $530 \pm 15$  και  $550 \pm 27 \text{ }\mu\text{s}$  αντίστοιχα ενώ για την αρχική ένωση **EuN-**

**BDC** είναι  $260 \pm 12$   $\mu\text{s}$ . Αυτό αντιστοιχεί σε αύξηση της κβαντικής απόδοσης από 15.1 % στην αρχική ένωση **EuN-BDC** στο 24.6 %, 24.1 % και 31.6 % στις ενώσεις **EuN-BDC/4-mIm**, **EuN-BDC/Im** και **EuN-BDC/m2hmp** αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.2-4:** Οι χρόνοι ζωής  $\tau_{\text{obs}}$ , οι ακτινοβόλοι χρόνοι  $\tau_{\text{R}}$  και οι κβαντικές αποδόσεις  $\Phi_{\text{Eu}}$  που υπολογίστηκαν για τις ενώσεις **UCY-8** και **EuN-BDC**.

Ένωση	$\lambda_{\text{exc}}/\text{nm}$	$\tau_{\text{obs}}/\mu\text{s}$	$\tau_{\text{R}}/\mu\text{s}$	$\Phi_{\text{Eu}}(\%)$
<b>EuN-BDC</b>	370	$260 \pm 12$	1721	15.1
<b>EuN-BDC/Ima</b>	370	$180 \pm 12$	1395	12.9
<b>EuN-BDC/mIma</b>	370	$230 \pm 12$	1528	15.0
<b>EuN-BDC/2-mIm</b>	370	$300 \pm 15$	1817	16.5
<b>EuN-BDC/hmIm</b>	370	$310 \pm 10$	1717	18.1
<b>EuN-BDC/4-mIm</b>	370	$495 \pm 15$	2014	24.6
<b>EuN-BDC/Im</b>	370	$550 \pm 27$	2280	24.1
<b>EuN-BDC/m2hmp</b>	370	$530 \pm 15$	1676	31.6
<b>UCY-8</b>	265	$18 \pm 4$	2017	0.9
<b>UCY-8/2hmp</b>	265	$68 \pm 7$	1753	3.9
<b>UCY-8/mIma</b>	265	$238 \pm 15$	2000	11.9
<b>UCY-8/py</b>	265	$118 \pm 4$	1926	6.1
<b>UCY-8/2-mIm</b>	265	$122 \pm 5$	2064	5.9
<b>UCY-8/4-mIm</b>	265	$238 \pm 15$	2227	10.7
<b>UCY-8/Im</b>	265	$303 \pm 22$	2111	14.4

Η ένωση **UCY-8** και τα τροποποιημένα ανάλογά της εμφανίζουν γενικά πιο ασθενή φωταύγεια του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  σε σχέση με την ένωση **EuN-BDC** και τα ανάλογά της. Ωστόσο, στα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **UCY-8** παρατηρήθηκαν πιο έντονες



διαφορές όσο αφορά τις τιμές του χρόνου ζωής  $\tau_{\text{obs}}$  και της κβαντικής απόδοσης  $\Phi_{\text{Eu}}$  των ενώσεων αυτών. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.2-4 οι τιμές  $\tau_{\text{obs}}$  και  $\Phi_{\text{Eu}}$  της αρχικής ένωσης **UCY-8** είναι  $18 \pm 4$   $\mu\text{s}$  και 0.9 % αντίστοιχα, ενώ για την ένωση **UCY-8/Im** οι τιμές αυτές είναι περίπου 16 φορές μεγαλύτερες και έχουν τιμές 303  $\mu\text{s}$  και 14.4 %. Τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης των ενώσεων **UCY-8**, **UCY-8/ry** και **UCY-8/4-mIm** φαίνονται στην Εικόνα 3.2-46. Το φάσμα διέγερσης της ένωσης **UCY-8** εμφανίζει μία ασθενή και ευρεία κορυφή στα 255 nm η οποία οφείλεται στις  $\pi\text{-}\pi^*$  μεταπτώσεις του υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$ . Αντίθετα, οι ενώσεις **UCY-8/ry** και **UCY-8/4-mIm** εμφανίζουν πιο ξεκάθαρες κορυφές στα 275 και 255 nm αντίστοιχα οι οποίες οφείλονται στις  $\pi\text{-}\pi^*$  μεταπτώσεις της πυριδίνης και του 4-μεθυλ-ιμιδαζολίου αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι υποκαταστάτες με επιπλέον αρωματικούς δακτυλίους μπορούν να ευαισθητοποιήσουν τη φωταύγεια του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  πιο αποτελεσματικά από τον υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$ . Ωστόσο, στο φάσμα διέγερσης της ένωσης **UCY-8/4-mIm** παρατηρούνται δύο οξείες κορυφές χαμηλής ενέργειας στα 396 και 465 nm οι οποίες βέβαια εμφανίζονται και στα φάσματα διέγερσης των δύο άλλων ενώσεων αλλά είναι πολύ πιο ασθενείς και ευρείες. Οι ταινίες αυτές οφείλονται στην απευθείας διέγερση του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  στις ενεργειακές καταστάσεις  $^5\text{L}_6$  και  $^5\text{D}_2$  αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει ότι ακόμη και αν η παρουσία του ιμιδαζολίου ευαισθητοποιεί περισσότερο το ιόν  $\text{Eu}^{3+}$ , η συνολική μεταφορά ενέργειας στα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **UCY-8** μέσω του φαινομένου πομπού δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η βελτίωση της φωταύγειας του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  στις ενώσεις **UCY-8** και **EuN-BDC** κατά την ανταλλαγή των ενταγμένων διαλυτών με διάφορους υποκαταστάτες είναι αποτέλεσμα (1) της βελτιωμένης ευαισθητοποίησης της φωταύγειας του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  λόγω της παρουσίας αρωματικών υποκαταστατών που μεταφέρουν επιπλέον ενέργεια στο ιόν, (2) της αυξημένης προστασίας του μετάλλου από την απόσβεση της φωταύγειας που προκαλείται από τα μόρια διαλύτη και (3) των δομικών αλλαγών που παρατηρούνται από την ένταξη των καινούργιων υποκαταστατών που πιθανόν να οδηγεί σε λιγότερο αποτελεσματική απενεργοποίηση λόγω των δονήσεων του πλέγματος. Επίσης, ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός απόσβεσης που λαμβάνει χώρα στις ενώσεις **UCY-8** και **EuN-BDC** και στα ανάλογά τους είναι η «αυτοαπόσβεση» λόγω μεταφοράς ενέργειας  $\text{Eu} - \text{Eu}$  λόγω της μικρής απόστασης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων σε αυτές τις ενώσεις. Η μικρότερη απόσταση  $\text{Eu} - \text{Eu}$  στις ενώσεις **EuN-BDC** και **UCY-8** είναι 4.07 και 4.02 Å αντίστοιχα. Οι αποστάσεις αυτές δεν διαφέρουν σημαντικά στα

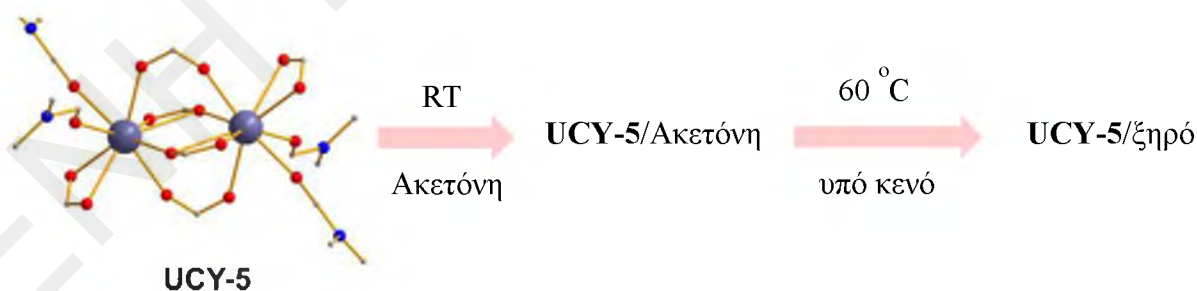
τροποποιημένα ανάλογα των ενώσεων αυτών και έτσι η απόσβεση της φωταύγειας λόγω μεταφοράς ενέργειας Eu – Eu αναμένεται να είναι παρόμοια σε όλες τις ενώσεις.

### 3.2.2.8 Μελέτες προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις UCY-5, UCY-9, CeN-BDC και GdN-BDC

#### 3.2.2.8.1 Μελέτες προσρόφησης MeOH από την ένωση UCY-5

Λόγω της διαπίστωσης ότι οι μονοκρυστάλλοι των ενώσεων UCY-4 - UCY-12 αντιδρούν γρήγορα με MeOH ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μελετήθηκε η ικανότητα των υλικών αυτών να προσροφούν MeOH και EtOH. Για τις μελέτες αυτές επιλέχθηκε το Ce<sup>3+</sup>-ανάλογο (UCY-5), αφού άλατα του Ce<sup>3+</sup> είναι αρκετά προσιτά από οικονομικής άποψης, και θα ήταν το καταλληλότερο για πρακτικές εφαρμογές. Η ανάπτυξη υλικών που προσροφούν εκλεκτικά MeOH είναι μεγάλης σημασίας καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση ακαθαρσιών MeOH σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες.

Στα πειράματα προσρόφησης MeOH και EtOH χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο MOF UCY-5/ξηρό δηλαδή το υλικό που προκύπτει από την απομάκρυνση των τερματικά ενταγμένων διαλυτών και των διαλυτών πλέγματος. Το υλικό αυτό προφανώς έχει τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα και για το λόγο αυτό αποκαλείται «ενεργοποιημένο MOF». Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2-49 η διαδικασία ενεργοποίησης του υλικού περιλαμβάνει κατεργασία κρυστάλλων της ένωσης UCY-5 με ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια με θέρμανση στους 60 °C υπό κενό του κρυσταλλικού στερεού UCY-5/ακετόνη προκύπτει το UCY-5/ξηρό.



*Εικόνα 3.2-49: Ενεργοποίηση της ένωσης UCY-5. Φαίνεται μόνο η SBU της αρχικής ένωσης. Τα Η παραλείπονται.*

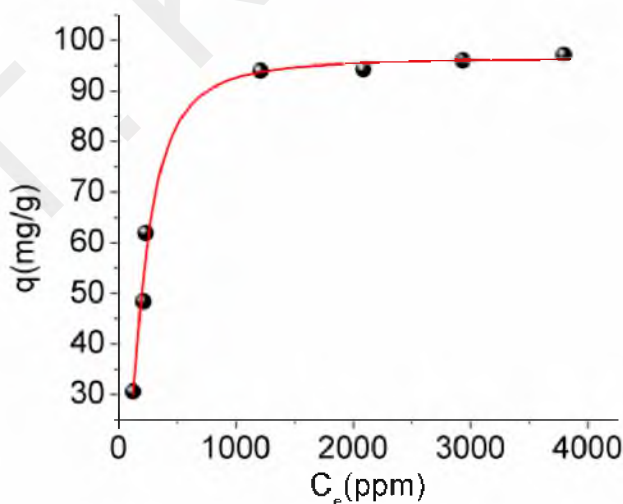
Αρχικά έγιναν μελέτες ισορροπίας οι οποίες περιλαμβάνουν προσδιορισμό με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού <sup>1</sup>H NMR της ποσότητας MeOH που παρέμεινε στο διάλυμα (και έμμεσα της ποσότητας που έχει προσροφηθεί). Στις Εικόνες

3.2-50 και 3.2-51 φαίνονται τα δεδομένα ισορροπίας για την προσρόφηση MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό και τα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  σε  $\text{CDCl}_3$  των διαλυμάτων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις της ένωσης UCY-5/ξηρό με διάφορες ισοδύναμες αναλογίες MeOH (0.5, 0.8, 1, 2, 2.5, 3, 3.5) ανά mole UCY-5/ξηρό για περίπου 12 ώρες προσρόφησης. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε με τη χρήση του μοντέλου Langmuir-Freundlich (LF),<sup>[125a]</sup>

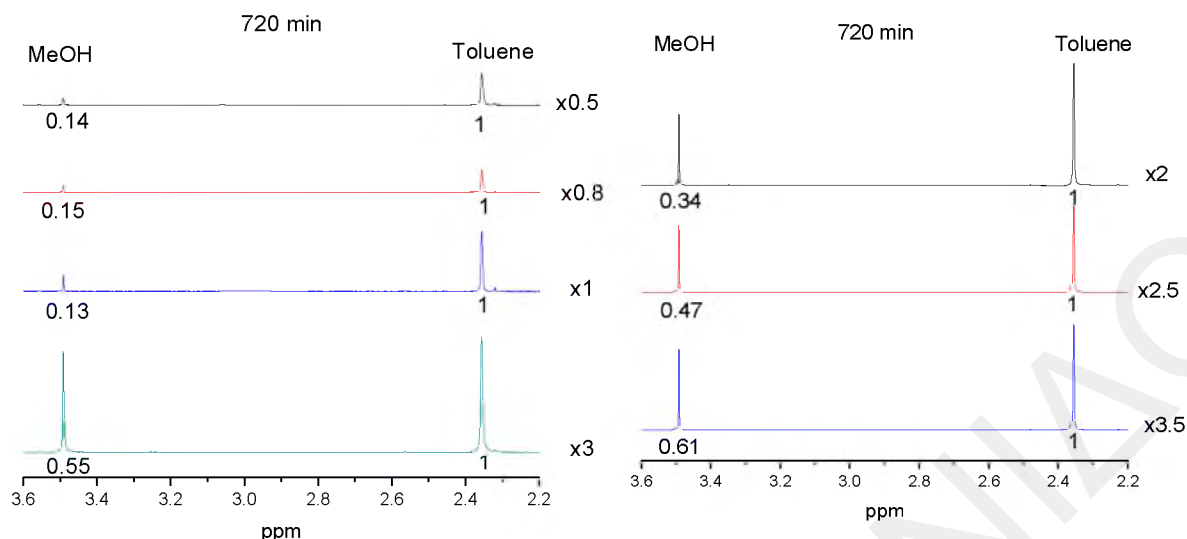
Εξίσωση 3.13

$$q = q_m \frac{(bC_e)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bC_e)^{\frac{1}{n}}}$$

όπου το  $q$  (mg/g) είναι το ποσό της MeOH ανά γραμμάριο του MOF που προσροφήθηκε στη συγκέντρωση ισορροπίας  $C_e$  (ppm της MeOH που παρέμεινε στο διάλυμα),  $q_m$  είναι η μέγιστη ικανότητα ρόφησης του προσροφητικού υλικού,  $b$  (L/mg) είναι η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης και το  $n$  είναι η σταθερά Freundlich.<sup>[125]</sup> Τα αποτελέσματα από την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση έδωσαν τις τιμές για τις παραμέτρους  $q_m = 96 \text{ mg/g}$ ,  $b = 0.0053 \text{ L/mg}$  και  $n = 0.5$ . Η μέγιστη ικανότητα ρόφησης  $q_m$  αντιστοιχεί στην προσρόφηση περίπου 1.5 ισοδύναμων MeOH ανά ιόν  $\text{Ce}^{3+}$  στην ένωση UCY-5/ξηρό.

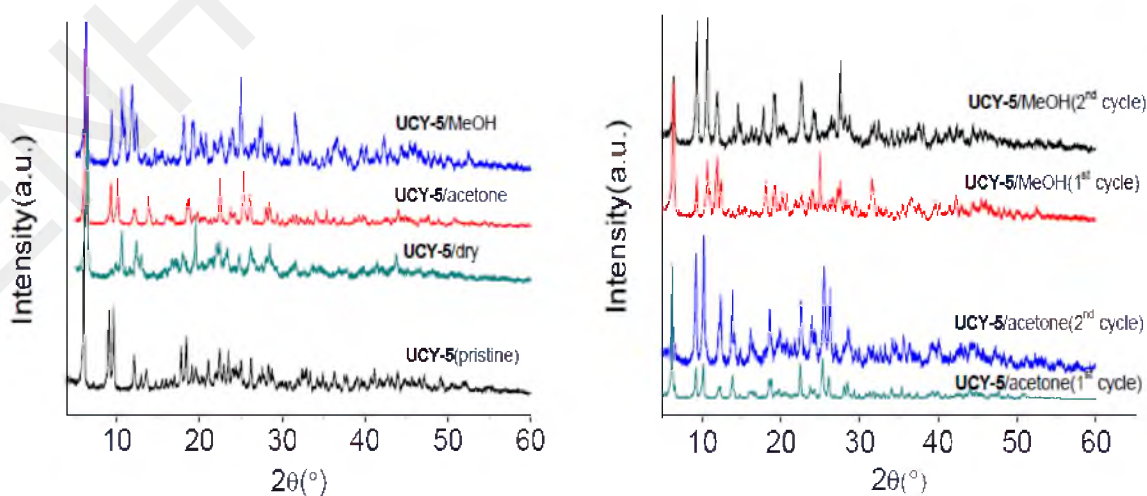


*Εικόνα 3.2-50: Δεδομένα ισορροπίας για την προσρόφηση MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό, η καμπύλη αναπαριστά την προσομοίωση των δεδομένων στην εξίσωση LF.*



**Εικόνα 3.2-51:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  των διαλυμάτων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις της ένωσης UCY-5/ζηρό με διάφορες ισοδύναμες αναλογίες MeOH (0.5, 0.8, 1, 2, 2.5, 3, 3.5) ανά mole UCY-5/ζηρό για περίπου 12 ώρες προσρόφησης. Οι τιμές που αναγράφονται κάτω από τις κορυφές είναι το ολοκλήρωμα της κάθε κορυφής.

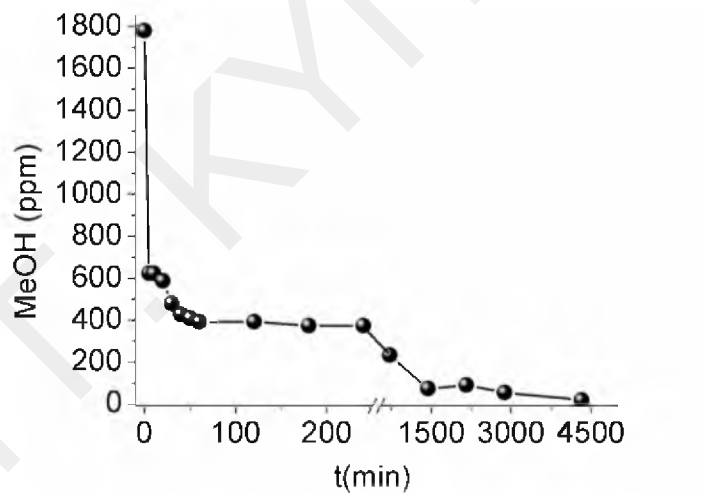
Η ένωση UCY-5/ζηρό που χρησιμοποιήθηκε για προσρόφηση υγρής MeOH (που τώρα έχει μετατραπεί σε UCY-5/MeOH) μπορεί εύκολα να μετατραπεί ξανά στην αρχική ένωση UCY-5/ζηρό. Το αναγεννημένο MOF UCY-5/ζηρό έδειξε την ίδια ικανότητα προσρόφησης με την αρχική ένωση UCY-5/ζηρό, και αυτή η ικανότητα διατηρείται ακόμα και μετά από πέντε κύκλους επαναχρησιμοποίησης. Έτσι, το υλικό προσρόφησης μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί και αυτό το καθιστά κατάλληλο για πρακτικές εφαρμογές. Επίσης, οι ενώσεις UCY-5/MeOH οι οποίες προέκυψαν είτε από την αρχική ένωση UCY-5/ζηρό είτε από την αναγεννημένη ένωση UCY-5/ζηρό παρουσιάζουν σχεδόν ίδια διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (Εικόνα 3.2-52).



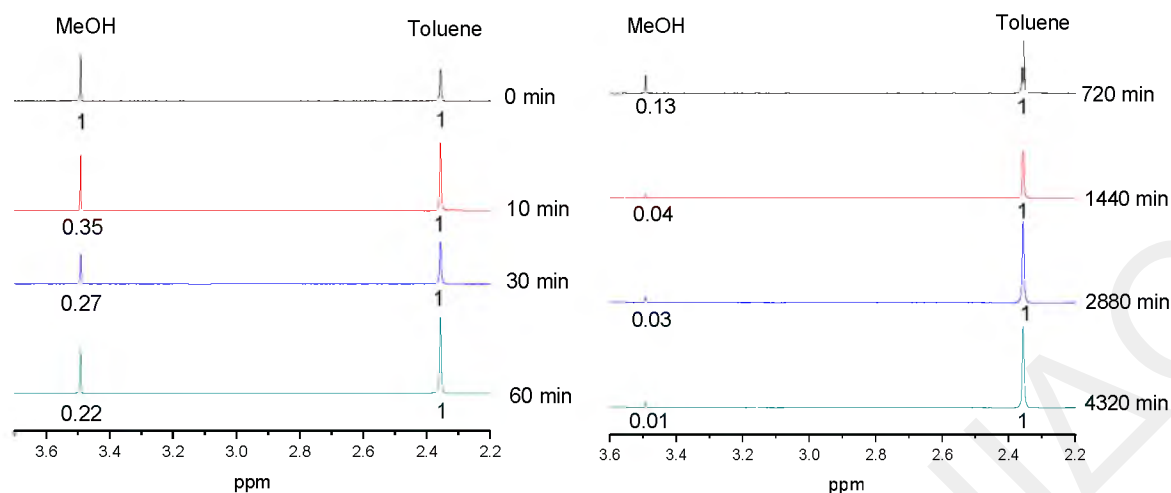
**Εικόνα 3.2-52:** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη των ενώσεων αριστερά: UCY-5, UCY-5/ζηρό, UCY-5/Ακετόνη και UCY-5/MeOH, δεξιά: UCY-5/MeOH που προέκυψε από την αρχική

ένωση UCY-5/ξηρό (UCY-5/MeOH 1<sup>st</sup> cycle), UCY-5/MeOH που προέκυψε από το ξανά ενεργοποιημένο UCY-5/ξηρό (UCY-5/MeOH 2<sup>nd</sup> cycle), UCY-5/Ακετόνη που προέκυψε από την αρχική ένωση UCY-5/ξηρό (UCY-5/Ακετόνη 1<sup>st</sup> cycle) και UCY-5/Ακετόνη που προέκυψε από το ξανά ενεργοποιημένο UCY-5/ξηρό (UCY-5/Ακετόνη 2<sup>nd</sup> cycle).

Μελετήθηκε επίσης και η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό για αρχική συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε αναλογία MeOH/UCY-5/ξηρό = 1/1. Παρατηρήθηκε ότι η διαδικασία αυτή είναι πολύ γρήγορη αφού μέσα σε 5 λεπτά η ένωση UCY-5/ξηρό προσροφά περίπου 65 % MeOH που βρίσκεται στο διάλυμα. Στη συνέχεια η διαδικασία γίνεται πιο αργή και μετά από 1 ώρα η MeOH που έχει προσροφηθεί από το υλικό φτάνει στο 78 % της αρχικής ποσότητας MeOH, ενώ μετά από 4 ώρες δεν παρατηρείται αισθητή μείωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα. Μετά από 12 ώρες παρατηρείται 9 % μείωση της ποσότητας MeOH, ενώ μετά από 24 ώρες η προσρόφηση φτάνει στο 96 %. Δεν παρατηρείται κάποια σημαντική προσρόφηση μετά από 48 ώρες και τελικά μετά από 72 ώρες η MeOH έχει απομακρυνθεί σχεδόν πλήρως από το διάλυμα (η απομάκρυνση της MeOH από το διάλυμα είναι περίπου 99 %) (Εικόνες 3.2-53 και 3.2-54).

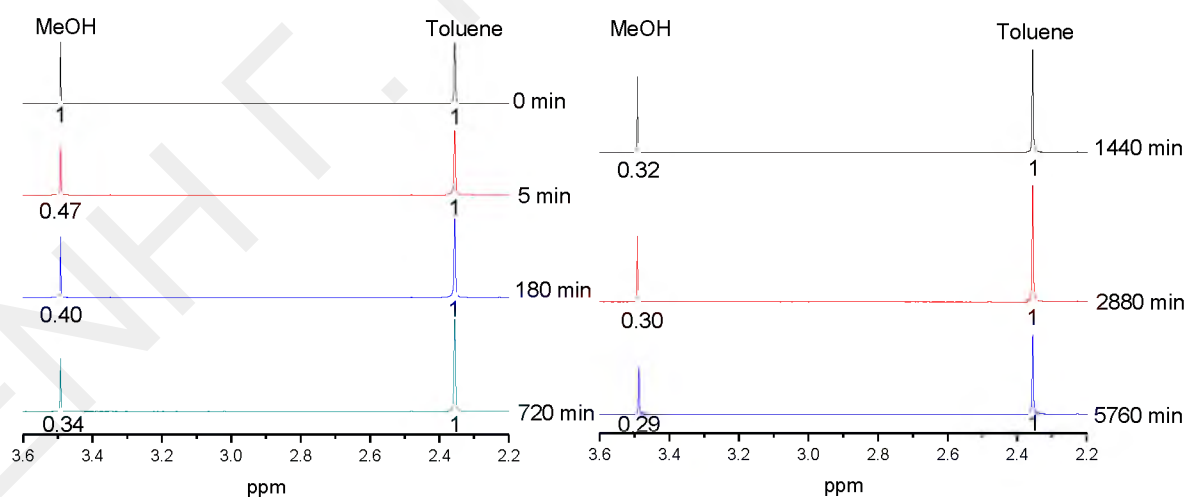


Εικόνα 3.2-53: Η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση UCY-5/ξηρό με αρχική συγκέντρωση MeOH 1778 ppm.



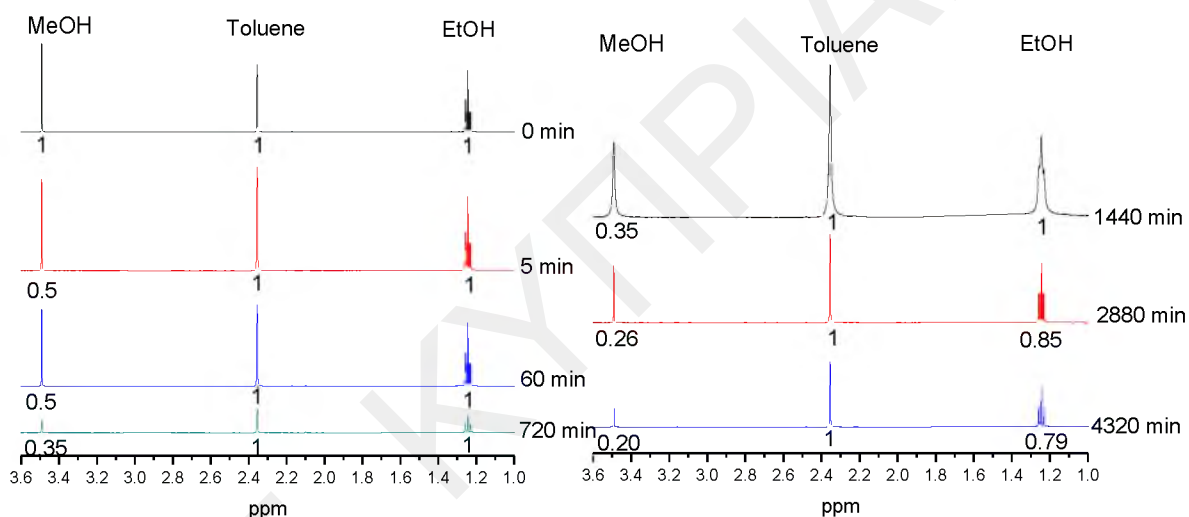
**Εικόνα 3.2-54:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν ισομοριακές αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol) και UCY-5/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

Έγιναν μελέτες με μεγαλύτερη συγκέντρωση MeOH (περίπου 2 ισοδύναμα MeOH ανά UCY-5/ξηρό) και σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα MeOH στο διάλυμα ελαττώνεται διαρκώς κατά τις 12 πρώτες ώρες και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά φανερώνει ότι σε αναλογία UCY-5/ξηρό/MeOH = 1/2 το υλικό φτάνει στη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης στις 12 ώρες (Εικόνα 3.2-55).

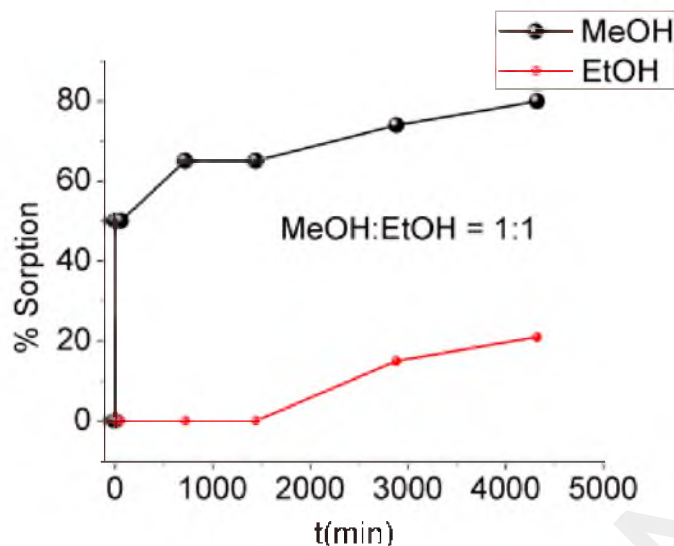


**Εικόνα 3.2-55:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (18  $\mu\text{L}$ , 14.22 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), UCY-5/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) και τολουολίου (47  $\mu\text{L}$ , 4.10 mg, 0.444 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με μείγμα MeOH/EtOH για να διαπιστωθεί εάν υπάρχει κάποια εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση αυτών των δύο αλκοολών. Ο διαχωρισμός MeOH/EtOH είναι πολύ δύσκολος λόγω των κοινών χαρακτηριστικών που έχουν αυτές οι δυο αλκοόλες (π.χ. παρόμοιο μοριακό βάρος και σημείο βρασμού) και μια τέτοια διαδικασία θα είχε ενδιαφέρον για την απομάκρυνση ακαθαρσιών MeOH από αλκοολούχα ποτά αλλά και για τον καθαρισμό της βιοαιθινόλης Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την ένωση **UCY-5**/ξηρό και ισομοριακό μείγμα MeOH-EtOH, και η διαδικασία προσρόφησης παρακολούθηθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR (Εικόνα 3.2-56). Παρατηρήθηκε ότι μετά από λίγα λεπτά η ένωση **UCY-5**/ξηρό προσρόφησε μόνο MeOH (περίπου 50 % της αρχικής ποσότητας). Η προσρόφηση συνεχίστηκε, και μετά από 72 ώρες έφτασε στο 80 % (Εικόνα 3.2-57).



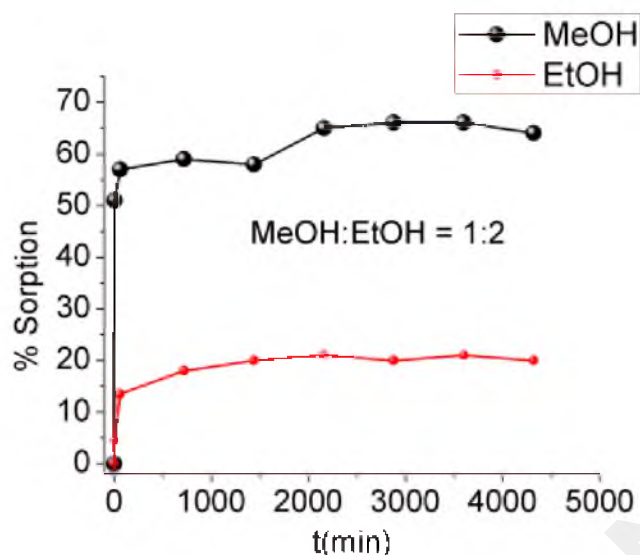
**Εικόνα 3.2-56:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν ισομοριακές αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), EtOH (12.9  $\mu\text{L}$ , 10.2 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), **UCY-5**/ξηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .



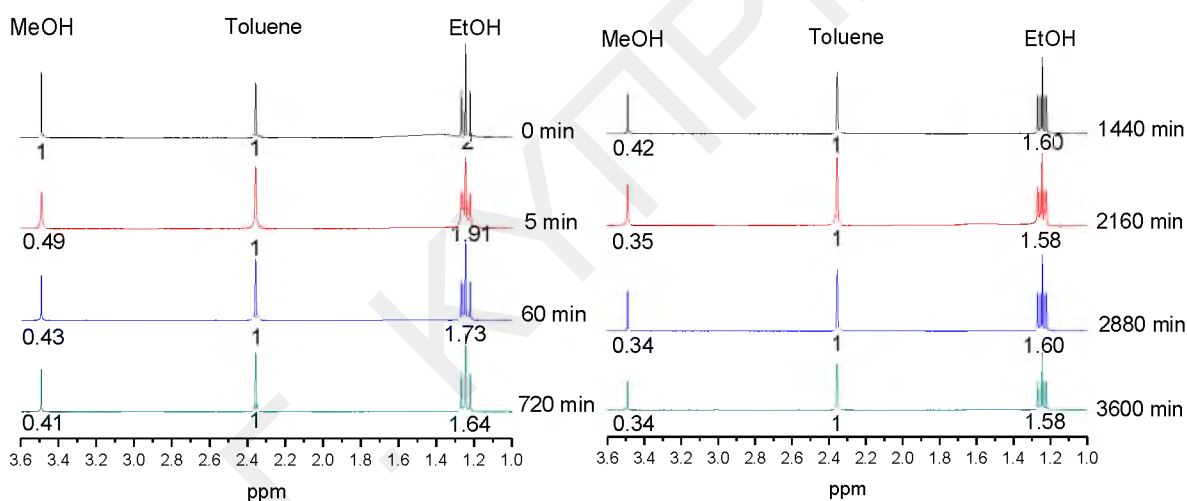
Εικόνα 3.2-57: Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH-EtOH που προσροφά η ένωση UCY-5/ξηρό, για μείγματα MeOH-EtOH με αναλογία 1:1.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η ένωση UCY-5/ξηρό δεν προσροφά καθόλου EtOH ακόμα και μετά από 24 ώρες. Μόνο μετά από 48 ώρες η ένωση UCY-5/ξηρό φαίνεται να προσροφά ένα μικρό ποσοστό EtOH (περίπου 15 % της αρχικής ποσότητας EtOH). Επίσης, έγιναν πειράματα με μείγμα MeOH:EtOH με μοριακή αναλογία 1:2. Αν και η ένωση εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφηση EtOH σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, η EtOH προσροφάται σε μικρότερο βαθμό από την MeOH (Εικόνα 3.2-58 και 3.2-59). Παρατηρήθηκε ότι μετά από 72 ώρες προσροφήθηκε 64 και 20 % της αρχικής ποσότητας MeOH και EtOH αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν υψηλή εκλεκτικότητα της ένωσης UCY-5/ξηρό για MeOH έναντι EtOH, και αυτό ίσως να οφείλεται στους στενούς πόρους και κανάλια της ένωσης UCY-5/ξηρό. Τα τελευταία είναι πιθανό να επιτρέπουν αρκετά ευκολότερα την είσοδο στο πλέγμα της ένωσης της σχετικά μικρής σε μέγεθος MeOH σε σχέση με την αρκετά μεγαλύτερη EtOH.





Εικόνα 3.2-58: Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH-EtOH που προσοφά η ένωση UCY-5/ζηρό, για μείγματα MeOH-EtOH με αναλογία 1:2.



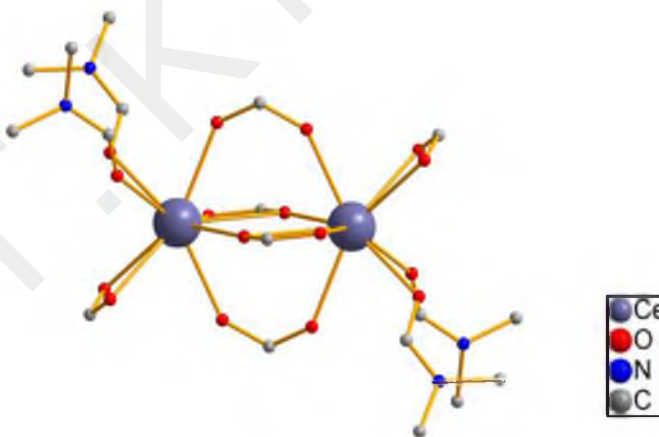
Εικόνα 3.2-59: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1ισοδύναμο), EtOH (25.8  $\mu\text{L}$ , 20.4 mg, 0.444 mmol, 2 ισοδύναμα), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), UCY-5/ζηρό (0.1 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

### 3.2.2.8.2 Μελέτες προσρόφησης MeOH από τις ενώσεις UCY-9, CeN-BDC και GdN-BDC

Τα ενδιαφέροντα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη προσρόφησης μεθανόλης από το UCY-5 μας ώθησε στην πραγματοποίηση αντίστοιχων μελετών και με άλλα MOFs λανθανιδίων και συγκεκριμένα με τις ενώσεις CeN-BDC, GdN-BDC και UCY-9. Η ένωση UCY-9 είναι το ανάλογο της ένωσης UCY-5 με το  $\text{Gd}^{3+}$  και ο λόγος που επιλέχθηκε το συγκεκριμένο ανάλογο ήταν για να διαπιστωθεί εάν εμφανίζει

παρόμοια συμπεριφορά με τη **UCY-5** όσον αφορά την προσρόφηση υγρής μεθανόλης. Επίσης, επιλέχθηκαν και οι ανάλογες ενώσεις του **EuN-BDC** με το Ce και το Gd δεδομένου ότι η ένωση του  $\text{Eu}^{3+}$  έδειξε να παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με τις ενώσεις της οικογένειας LnCIP όσον αφορά την προσρόφηση μικρών οργανικών μορίων. Σημειώνεται ότι η ένωση **GdN-BDC** είναι ισοδομική με την ένωση **EuN-BDC**. Αντίθετα, η ένωση **CeN-BDC** δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης. Η επίλυση της κρυσταλλικής της δομής φανερώνει ότι η ένωση **CeN-BDC** αποτελείται από τη διπυρηνική δευτεροταγή δομική μονάδα  $[\text{Ce}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$ , είναι τρισδιάστατο πολυμερές ένταξης και κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου *P* $\bar{1}$  (Εικόνα 3.2-60). Συνεπώς η συγκεκριμένη ένωση είναι ισοδομική με τις ενώσεις **GdN-BDC** και **EuN-BDC** που συζητήθηκαν σε προηγούμενες παραγράφους. Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμού της ένωσης **CeN-BDC** περιλαμβάνονται στον πίνακα Π1-14 στο Παράρτημα Ι.

Στόχος της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η διαπίστωση κατά πόσο τα συγκεκριμένα MOFs παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά την προσρόφηση υγρής μεθανόλης με το **UCY-5** και ει δυνατόν η βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης ενδιαφέρουσας συμπεριφοράς.

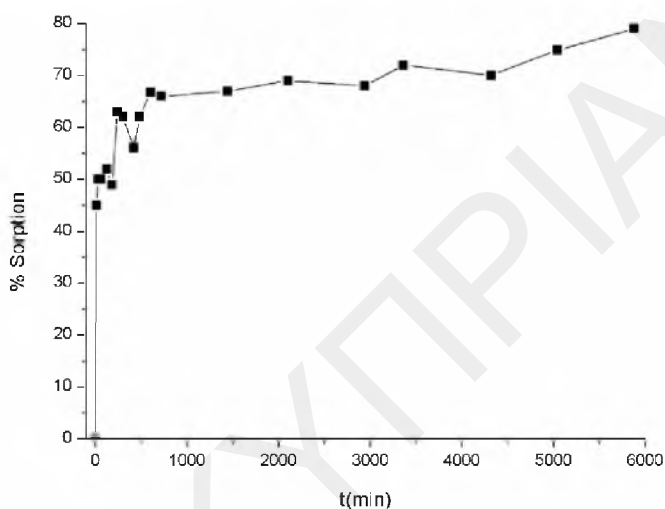


*Εικόνα 3.2-60: Δευτεροταγής δομική μονάδα της ένωσης CeN-BDC. Τα H παραλείπονται.*

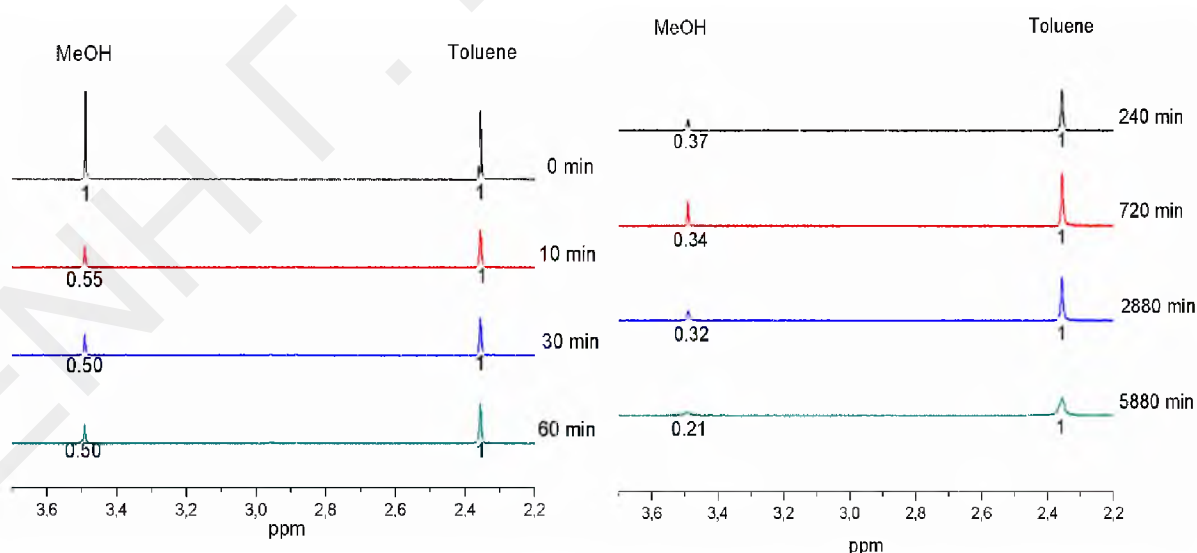
Για τις συγκεκριμένες μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν τα ενεργοποιημένα MOFs **UCY-9/ξηρό**, **CeN-BDC/ξηρό** και **GdN-BDC/ξηρό**. Η ενεργοποίηση των MOFs έγινε με τον τρόπο που περιγράφηκε και για την περίπτωση του Ce-CIP (**UCY-5**).

Μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση **UCY-9/ξηρό** για αρχική συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 1 ισοδύναμο MeOH ανά **UCY9/ξηρό**. Παρατηρήθηκε ότι η διαδικασία αυτή είναι πολύ γρήγορη στην αρχή αφού μέσα σε 10 λεπτά η ένωση **UCY-**

9/ξηρό προσροφά περίπου το 45 % της MeOH που βρίσκεται στο διάλυμα. Μετά την πρώτη ώρα δεν παρατηρείται αισθητή μείωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα γεγονός που φανερώνει την επιβράδυνση της διαδικασίας προσρόφησης. Έτσι, μετά από 4 ώρες η ποσότητα MeOH που έχει προσροφηθεί από το υλικό φτάνει περίπου στο 62 % της αρχικής ποσότητας MeOH ενώ μετά από 12 ώρες παρατηρείται πολύ μικρή ελάττωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα κατά επιπλέον 5 %. Η ποσότητα της MeOH στο διάλυμα ελαττώνεται με πολύ αργούς ρυθμούς και τελικά μετά από 98 ώρες έχει απομακρυνθεί το 79 % της MeOH από το διάλυμα (Εικόνα 3.2-61 και 3.2-62).

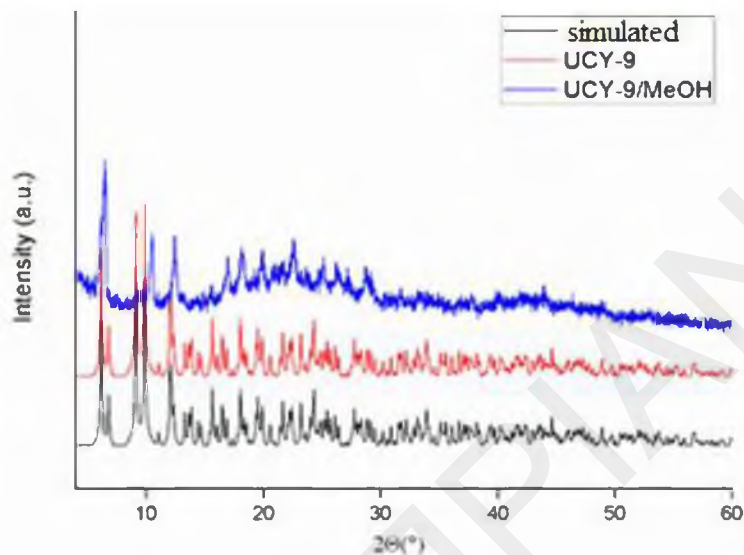


Εικόνα 3.2-61: Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση UCY-9/ξηρό.



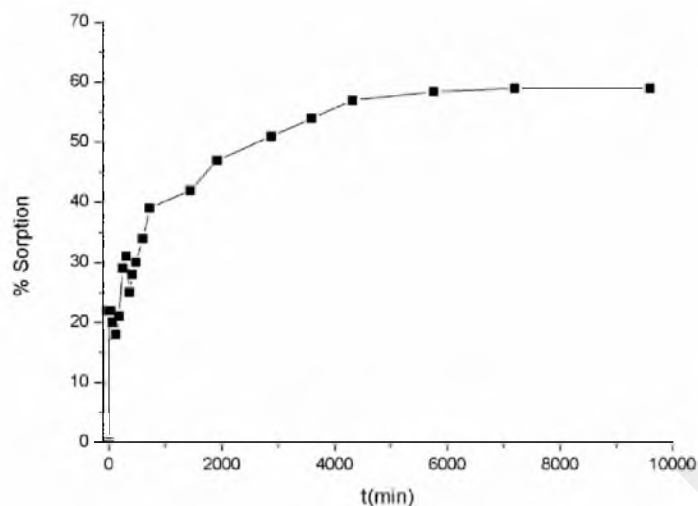
Εικόνα 3.2-62: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), UCY-9/ξηρό (0.09 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

Στην Εικόνα 3.2-63 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων **UCY-9** και **UCY-9/MeOH**. Το περιθλασίγραμμα της ένωσης **UCY-9/MeOH** είναι λίγο διαφορετικό από αυτό της αρχικής ένωσης και αυτό συμβαίνει λόγω της εισαγωγής μορίων MeOH στην ένωση. Η ένωση μετά την κατεργασία της με MeOH φαίνεται να διατηρεί την κρυσταλλικότητά της.

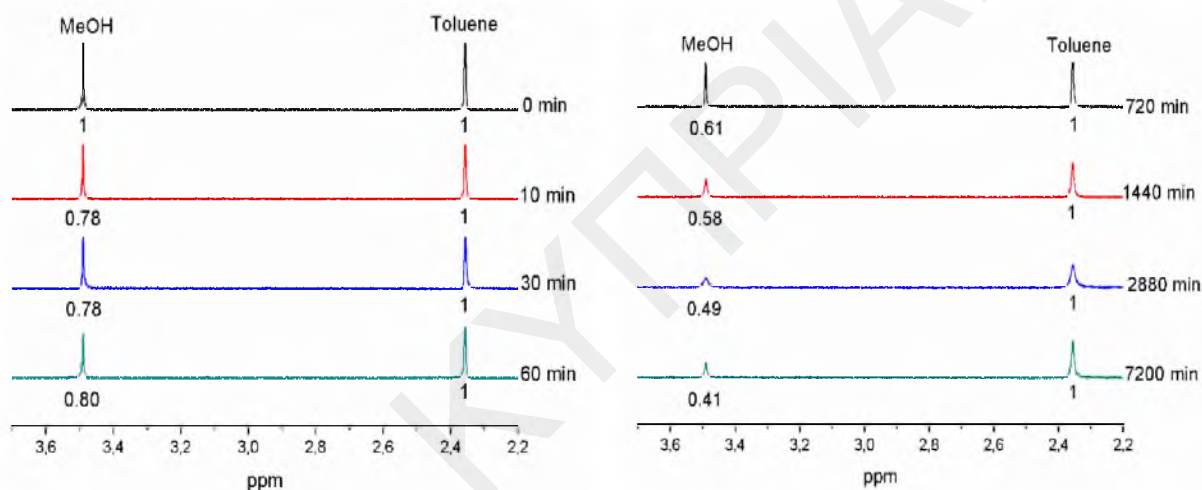


*Εικόνα 3.2-63: Διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων **UCY-9**, **UCY-9/MeOH**.*

Η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση **GdN-BDC**/ξηρό για αρχική συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 1 ισοδύναμο MeOH ανά **GdN-BDC**/ξηρό έδειξε ότι η ένωση αυτή προσροφά περίπου το 22 % MeOH που βρίσκεται στο διάλυμα στα πρώτα 10 λεπτά. Μετά τις πρώτες 3 ώρες δεν παρατηρείται δραματική μείωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα γεγονός που φανερώνει την επιβράδυνση της διαδικασίας προσρόφησης. Έτσι, μετά από 10 ώρες η ποσότητα MeOH που έχει προσροφηθεί από το υλικό φτάνει περίπου στο 34 % της αρχικής ποσότητας MeOH ενώ μετά από 32 ώρες παρατηρείται ελάττωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα κατά επιπλέον 13 %. Μετά από 48 ώρες δεν παρατηρείται δραματική μείωση της MeOH στο διάλυμα με το ποσό προσρόφησης φτάνει στο 51 %. Η ποσότητα της MeOH στο διάλυμα ελαττώνεται με πολύ αργούς ρυθμούς και τελικά μετά από 160 ώρες η απομάκρυνση της MeOH από το διάλυμα είναι περίπου 59 % (Εικόνα 3.2-64 και 3.2-65).



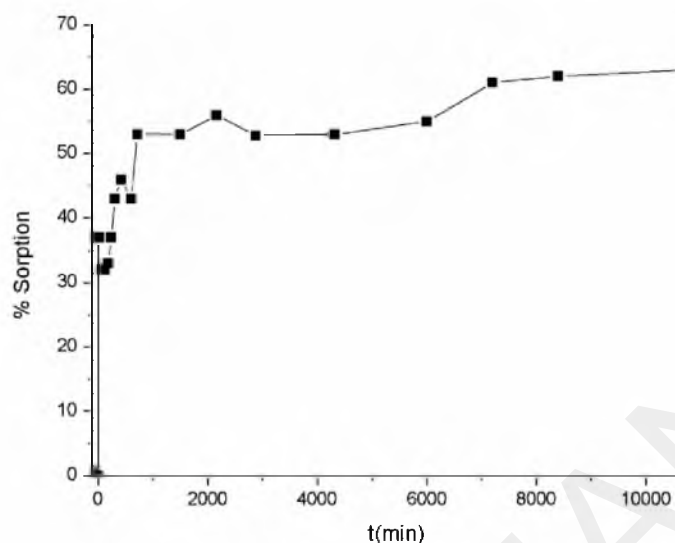
Εικόνα 3.2-64: Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση **GdN-BDC**/ξηρό.



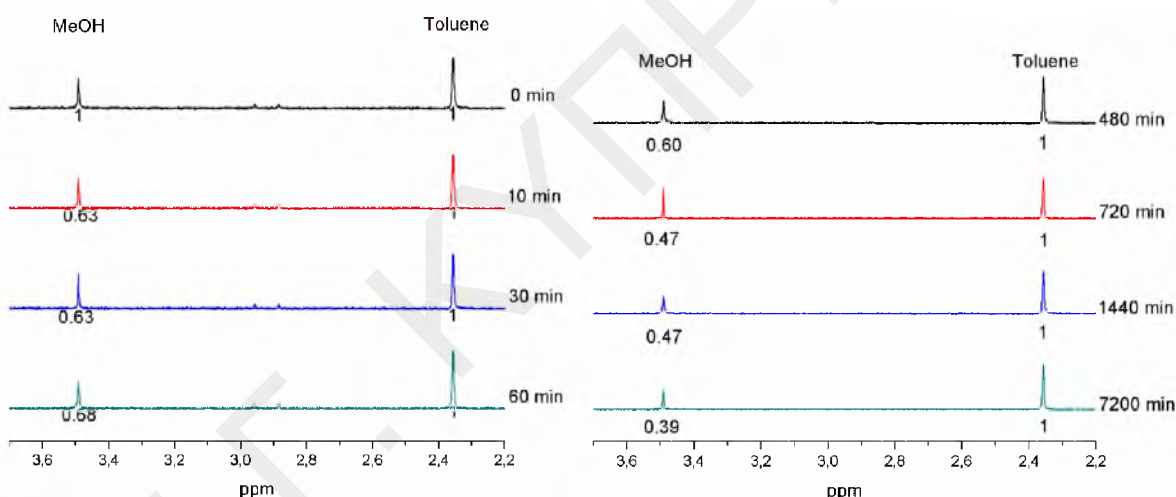
Εικόνα 3.2-65: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), **GdN-BDC**/ξηρό (0.094 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

Επίσης, μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης MeOH από την ένωση **CeN-BDC**/ξηρό για αρχική συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 1 ισοδύναμο MeOH ανά **CeN-BDC**/ξηρό. Παρατηρήθηκε ότι η διαδικασία αυτή είναι πολύ γρήγορη στην αρχή αφού μέσα σε 10 λεπτά η ένωση **CeN-BDC**/ξηρό προσροφά περίπου 37 % MeOH που βρίσκεται στο διάλυμα. Μετά τις πρώτες 3 ώρες δεν παρατηρείται δραματική μείωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα γεγονός που φανερώνει την επιβράδυνση της διαδικασίας προσρόφησης. Έτσι, μετά από 5 ώρες η ποσότητα MeOH που έχει προσροφηθεί από το υλικό φτάνει περίπου στο 43 % ενώ μετά από 12 ώρες παρατηρείται ελάττωση της ποσότητας MeOH στο διάλυμα κατά επιπλέον 10 %. Η ποσότητα της MeOH στο διάλυμα

ελαττώνεται με πολύ αργούς ρυθμούς και τελικά μετά από 180 ώρες έχει απομακρυνθεί το 63 % της αρχικής ποσότητας MeOH από το διάλυμα (Εικόνα 3.2-66 και 3.2-67).



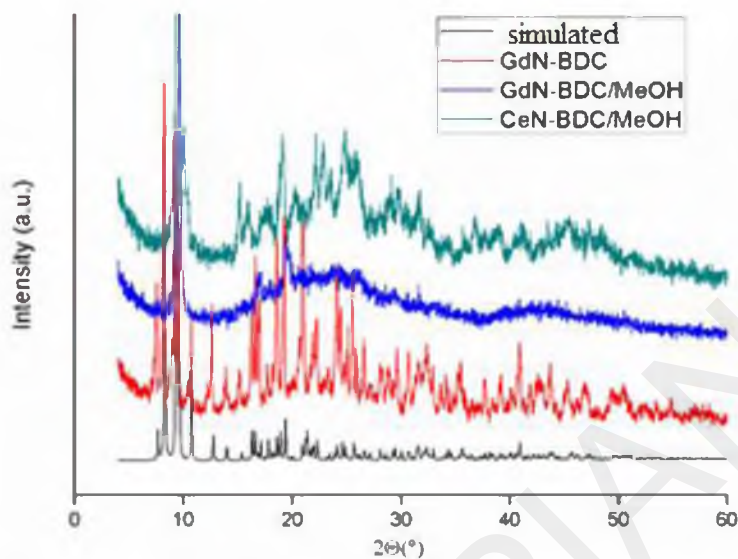
Εικόνα 3.2-66: Αναπαράσταση του % ποσοστού MeOH που προσροφά η ένωση CeN-BDC/ξηρό.



Εικόνα 3.2-67: Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{CDCl}_3$  κλασμάτων που λήφθηκαν σε διάφορους χρόνους προσρόφησης από διαλύματα τα οποία περιείχαν αρχικές ποσότητες MeOH (9  $\mu\text{L}$ , 7.11 mg, 0.222 mmol, 1 ισοδύναμο), τολουολίου (23.5  $\mu\text{L}$ , 20.5 mg, 0.222 mmol), CeN-BDC/ξηρό (0.09 g, 0.222 mmol) σε 4 ml  $\text{CDCl}_3$ .

Στην Εικόνα 3.2-68 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη των ενώσεων GdN-BDC, GdN-BDC/MeOH και CeN-BDC/MeOH. Το περιθλασίγραμμα της ένωσης CeN-BDC/MeOH έχει κάποιες διαφορές από αυτό της αρχικής ένωσης. Αυτές αποδίδονται σε διαφοροποιήσεις στη δομή της αρχικής ένωσης που προκαλούνται από την εισαγωγή μορίων MeOH τόσο στους πόρους της ένωσης (πλεγματικά μόρια MeOH) όσο και στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλοϊόντων της. Η ένωση μετά την κατεργασία της με MeOH διατηρεί την κρυσταλλικότητά της. Αντίθετα, η ένωση GdN-BDC/MeOH μετά

από την κατεργασία της με MeOH χάνει την κρυσταλλικότητα της όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2-68.



*Εικόνα 3.2-68: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη των ενώσεων GdN-BDC, GdN-BDC/MeOH και CeN-BDC/MeOH.*

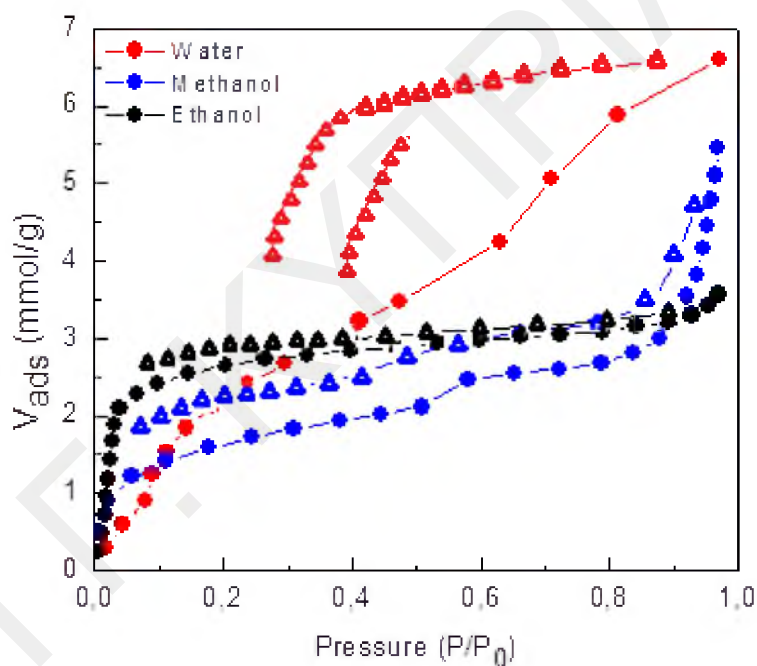
Από τις μελέτες προσρόφησης υγρής MeOH για τις ενώσεις αυτές παρατηρήθηκε ότι η ένωση **UCY-5/ξηρό** έχει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης MeOH αφού το ποσοστό προσρόφησης φτάνει στο 99 % σε 72 ώρες. Για τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν η ικανότητα προσρόφησης MeOH είναι μικρότερη και η όλη διαδικασία είναι αργή σε σχέση με την ένωση **UCY-5/ξηρό** αφού το ποσοστό προσρόφησης φτάνει στο 79 %, 59 % και 63 % για τις ενώσεις **UCY-9/ξηρό**, **GdN-BDC/ξηρό** και **CeN-BDC/ξηρό** αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι οι 2 ισοδομικές ενώσεις της οικογένειας LnCIP **UCY-5/ξηρό** και **UCY-9/ξηρό** παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης MeOH σε σχέση με τις αντίστοιχες ενώσεις της οικογένειας LnN-BDC. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στο φαινόμενο «αναπνοής» της δομής που παρουσιάζει αυτή η ομάδα ενώσεων λόγω του σχετικά εύκαμπτου υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP**. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στις 2 κατηγορίες MOFs, οι ενώσεις με το Ce<sup>3+</sup> παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από τις ανάλογες με το Gd<sup>3+</sup>. Εύλογα θα μπορούσε λοιπόν να συμπεράνει κανείς ότι η ικανότητα προσρόφησης των ενώσεων επηρεάζεται από το μεταλλοϊόν λανθανιδίου ακόμα και αν αυτές οι ενώσεις είναι ισοδομικές μεταξύ τους. Ο λόγος που μπορεί να συμβαίνει αυτό είναι το διαφορετικό μέγεθος των ιόντων λανθανιδίων Ce<sup>3+</sup> και Gd<sup>3+</sup>. Συγκεκριμένα, το Ce<sup>3+</sup> είναι πιο μεγάλο από το Gd<sup>3+</sup> λόγω της λανθανιδικής συστολής με αποτέλεσμα η προσρόφηση της MeOH να γίνεται πιο εύκολα στις ενώσεις με

το  $\text{Ce}^{3+}$  δεδομένου ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα σχηματισμός δεσμού μεταξύ του μεταλλοϊόντος και της αλκοόλης (χημειορόφηση). Άλλοι παράγοντες που πιθανά επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης  $\text{MeOH}$  των συγκεκριμένων MOFs είναι οι γεωμετρικές διευθετήσεις του υποκαταστάτη κάτι που ισχύει περισσότερο στην οικογένεια  $\text{LnCIP}$  λόγω της ευκαμψίας του υποκαταστάτη. Διαφορετικές διευθετήσεις του οργανικού υποκαταστάτη έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετικά μεγέθη πόρων και εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου και τελικά διαφορετική ικανότητα προσρόφησης  $\text{MeOH}$ . Τέλος ένας άλλος σημαντικός παράγοντας όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης  $\text{MeOH}$  είναι η ευκολία/δυσκολία ενεργοποίησης του MOF. Υπάρχει πιθανότητα κατά την κατεργασία των MOFs με ακετόνη το κάθε μεταλλοϊόν σε αυτές τις δύο οικογένειες να μην εντάσσεται με δύο μόρια ακετόνης αλλά για παράδειγμα με ένα μόριο ακετόνης και ένα νερού. Σε αυτή την περίπτωση κατά τη θέρμανση υπό κενό δε θα απελευθερώνονται πλήρως οι θέσεις ένταξης των μεταλλοϊόντων από τους τερματικούς υποκαταστάτες κάτι που θα έχει επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης  $\text{MeOH}$ . Με βάση τη συζήτηση που προηγήθηκε καθίσταται ξεκάθαρο ότι είναι δύσκολο να εξηγηθεί πλήρως η συμπεριφορά των τεσσάρων ενώσεων που εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης μεθανόλης δεδομένου ότι υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν το συγκεκριμένο φαινόμενο των οποίων ο ακριβής ρόλος είναι σχεδόν αδύνατο να αξιολογηθεί.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες προσρόφησης  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$  και  $\text{H}_2\text{O}$  με τη χρήση ποροσιμέτρου για την ένωση **UCY-5**/ξηρό. Οι μελέτες προσρόφησης-εκρόφησης αιθανόλης αποκάλυψαν μια ισόθερμο τύπου I όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2-69. Σε χαμηλές πιέσεις παρατηρείται αυξημένη προσρόφηση  $\text{EtOH}$  ενώ η συνολική προσρόφηση φτάνει στα  $68 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , και αυτό το ποσό αντιστοιχεί περίπου σε προσρόφηση 3 μορίων αιθανόλης ανά  $\text{Ce}_2$  επαναλαμβανόμενη μονάδα της ένωσης. Η ισόθερμος προσρόφησης για τη μεθανόλη φανερώνει ότι σε χαμηλές πιέσεις δεν προσροφάται μεγάλη ποσότητα μεθανόλης και επίσης εμφανίζει ένα βρόγχο υστέρησης μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης (Εικόνα 3.2-69). Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία (χημειορόφηση). Ακολούθως με την περαιτέρω αύξηση της πίεσης το αέριο συμπυκνώνεται και οι πόροι γεμίζουν με τον μηχανισμό της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Μελέτες προσρόφησης νερού φανερώνουν ότι σε χαμηλές πιέσεις παρατηρείται ακόμα πιο μικρή προσρόφηση σε σχέση με την προσρόφηση μεθανόλης και αιθανόλης. Αυτή η διαφορά υποδηλώνει ότι η ικανότητα προσρόφησης του υλικού δεν σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος της προσροφούμενης



ένωσης καθώς η κινητική διάμετρος των προσροφούμενων ενώσεων ακολουθεί τη σειρά  $\Gamma_{H_2O} < \Gamma_{MeOH} < \Gamma_{EtOH}$  ενώ η ικανότητα προσρόφησης του υλικού σε χαμηλές πιέσεις για τις τρεις αυτές ενώσεις ακολουθεί την ακριβώς αντίστροφη σειρά. Επίσης η προσρόφηση του νερού δεν φτάνει σε κορεσμό ακόμα και σε πίεση ίση με την τάση ατμών και αυτό συμβαίνει λόγω του φαινομένου «αναπνοής» της δομής (όσο περισσότερο νερό εισέρχεται στους πόρους της τόσο αυξάνεται η προσροφητική της ικανότητα και συνεπώς δε φτάνει σε κατάσταση κορεσμού). Η εκρόφηση του νερού δεν είναι αντιστρεπτή και αυτό είναι αποτέλεσμα της ισχυρής αλληλεπίδρασης μορίων νερού με την ένωση τόσο μέσω δεσμών υδρογόνου όσο και πιθανά λόγω της δέσμευσής τους με δεσμούς ένταξης με τα μεταλλοϊόντα της ένωσης. Ένας άλλος παράγοντας που συντείνει στο γεγονός ότι οι διεργασίες προσρόφησης/εκρόφησης δεν είναι αντιστρεπτές είναι και η εμφάνιση του φαινομένου της τριχοειδούς συμπύκνωσης.

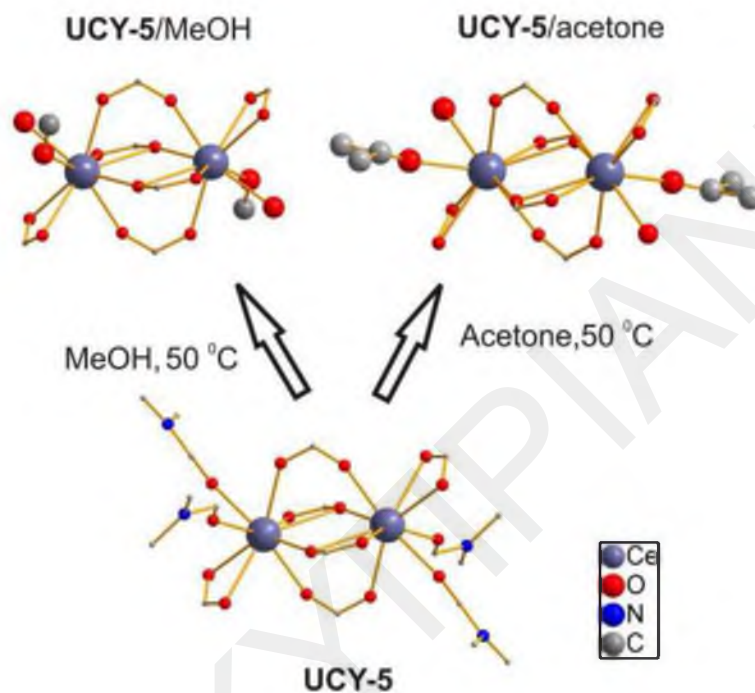


Εικόνα 3.2-69: Ισόθερμοι προσρόφησης (κύκλοι) και εκρόφησης (τετράγωνα) μεθανόλης (μπλε), αιθανόλης (μαύρο) και νερού (κόκκινο) της ένωσης UCY-5/ξηρό.

### 3.2.2.9 Αντιδράσεις ανταλλαγής ενταγμένων μορίων διαλύτη σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων UCY-5, UCY-9, CeN-BDC και GdN-BDC

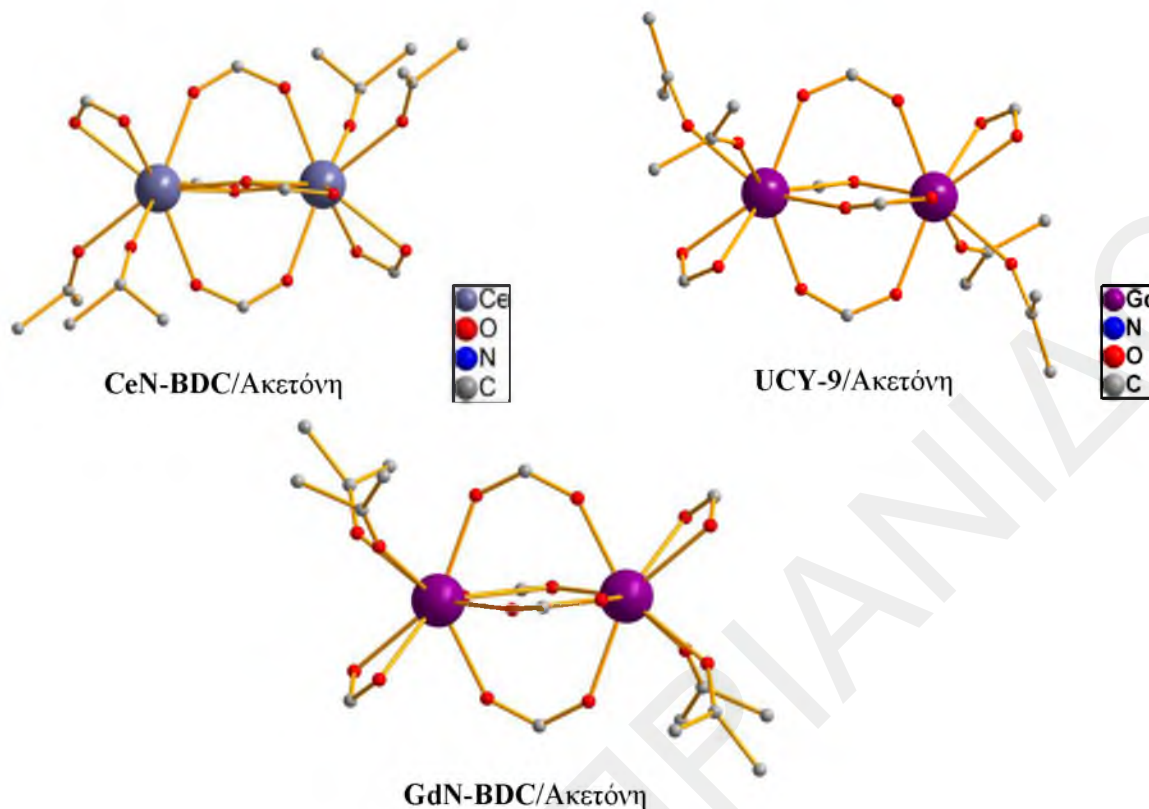
Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικών ενταγμένων υποκαταστατών της UCY-5 με MeOH και ακετόνη σε μονοκρυστάλλους της ένωσης. Η επίλυση των κρυσταλλικών δομών των ενώσεων UCY-5/MeOH και UCY-5/Ακετόνη έδειξε ότι τα τροποποιημένα MOFs περιλαμβάνουν ένα μόριο MeOH και μείγμα MeOH/H<sub>2</sub>O (0.25/0.75) (UCY-5/MeOH) ή ένα μόριο ακετόνης και ένα μόριο H<sub>2</sub>O (UCY-

5/Ακετόνη) σαν τερματικούς διαλύτες ανά ιόν  $\text{Ce}^{3+}$  (Εικόνα 3.2-70). Η ποσότητα MeOH που βρέθηκε από την κρυσταλλική δομή της ένωσης **UCY-5/MeOH** (1.25 ισοδύναμα ανά ιόν  $\text{Ce}^{3+}$ ) είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προσδιορίστηκαν από τα πειράματα προσρόφησης MeOH στην υγρή φάση με βάση τα οποία συμπεραίνεται ότι προσροφώντας 1.5 ισοδύναμα MeOH ανά ιόν  $\text{Ce}^{3+}$ .



*Εικόνα 3.2-70: Μετασηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών της ένωσης **UCY-5** με MeOH και ακετόνη. Φαίνονται μόνο οι SBUs της αρχικής ένωσης και των τροποποιημένων ενώσεων. Τα Η παραλείπονται.*

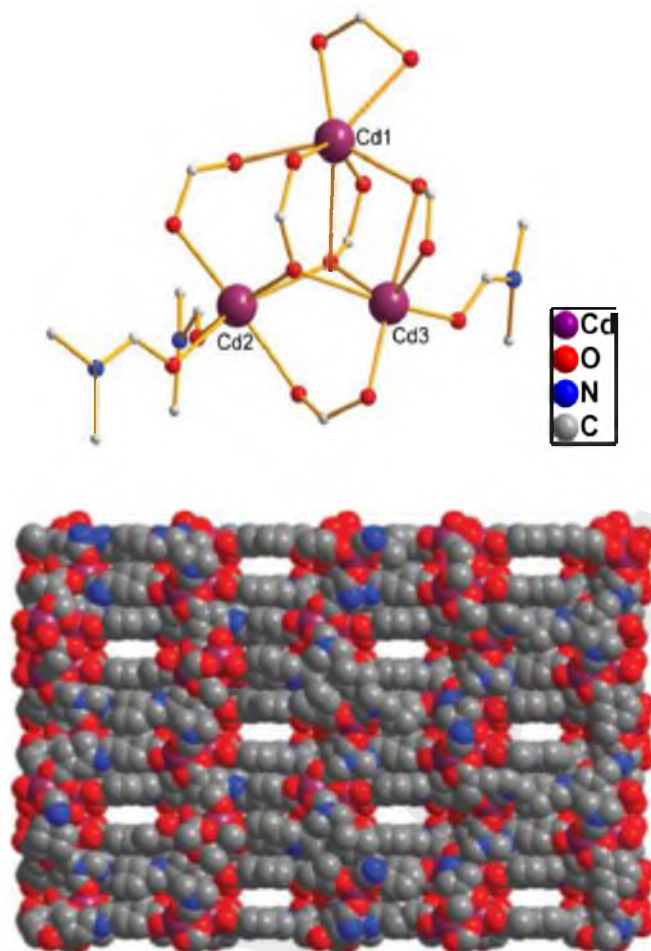
Επίσης, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους των ενώσεων **CeN-BDC**, **GdN-BDC** και **UCY-9** με ακετόνη και MeOH. Οι αντιδράσεις μονοκρυστάλλων των ενώσεων **CeN-BDC**, **GdN-BDC** και **UCY-9** με ακετόνη είχαν ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των 2 τερματικών μορίων διαλύτη των ενώσεων αυτών με 2 μόρια ακετόνης (Εικόνα 3.2-71). Αντίθετα οι αντιδράσεις των ενώσεων **CeN-BDC**, **GdN-BDC** και **UCY-9** με MeOH οδήγησαν σε μερική απώλεια της κρυσταλλικότητας τους με αποτέλεσμα να μη γίνει κατορθωτή η απομόνωση μονοκρυστάλλων από τις αντιδράσεις ανταλλαγής με MeOH κατάλληλων για ανάλυση με κρυσταλλογραφία ακτινών X. Με βάση τα συγκεκριμένα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι ένας πιθανός λόγος που οι ενώσεις αυτές δεν προσροφούν αρκετή ποσότητα MeOH σε σχέση με την ένωση **UCY-5** ίσως να είναι και η μερική κατάρρευση των δομών τους μετά την κατεργασία τους με MeOH.



*Εικόνα 3.2-71: Μετασχηματισμοί SCSC που είχαν ως αποτέλεσμα την ανταλλαγή των τερματικών υποκαταστατών των ενώσεων **CeN-BDC**, **UCY-9** και **GdN-BDC** με ακετόνη. Φαίνονται μόνο οι SBUs των τροποποιημένων ενώσεων. Τα H παραλείπονται.*

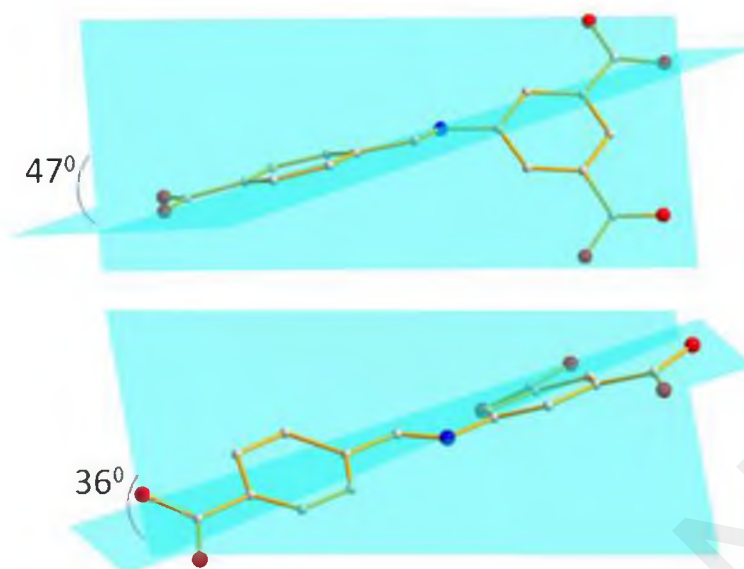
### 3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης **UCY-3**, $\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3 \cdot \text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

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  $\text{Cd}^{2+}$  και 6  $\text{COO}^-$  από 6 διαφορετικούς υποκαταστάτες  $\text{CIP}^{3-}$  (Εικόνα 3.2-72).



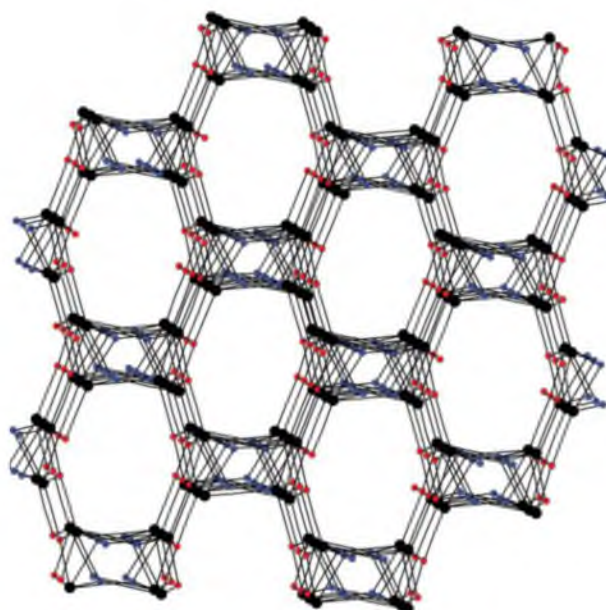
*Εικόνα 3.2-72: Αναπαραστάσεις πάνω: του τριπυρηνικού SBU και κάτω: της τρισδιάστατης δομής της ένωσης UCY-3 κατά μήκος του άξονα c. Τα H παραλείπονται.*

Τρία  $\text{COO}^-$  γεφυρώνουν ένα ζευγάρι ιόντων  $\text{Cd}^{2+}$  με διαμόρφωση  $\text{syn,anti-}\eta^1:\eta^1:\mu_2$  ( $\text{Cd1-Cd2}$ ,  $\text{Cd2-Cd3}$ ) ή  $\eta^1:\eta^2:\mu_2$  ( $\text{Cd1-Cd3}$ ), ενώ 2  $\text{COO}^-$  ενώνουν και τα 3 ιόντα  $\text{Cd}^{2+}$  με τρόπο ένταξης  $\eta^1:\eta^2:\mu_3$  ή  $\eta^1:\eta^3:\mu_3$  και το τελευταίο  $\text{COO}^-$  εντάσσεται χηλικά σε ένα ιόν  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Cd1}$ ). Το  $\text{Cd1}$  είναι ενταγμένο με 7 καρβοξυλικά άτομα O σε πενταγωνική διπυραμδική πρισματική γεωμετρία. Οι σφαίρες ένταξης των ιόντων  $\text{Cd2}$  και  $\text{Cd3}$  εκτός από καρβοξυλικά άτομα O περιλαμβάνουν άτομα O από μόρια DMF (ένα άτομο O από DMF για το  $\text{Cd3}$  και δύο άτομα O από μόρια DMF για το  $\text{Cd2}$ ). Τα υπόλοιπα δύο ιόντα  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Cd2}$  και  $\text{Cd3}$ ) είναι εξαενταγμένα υιοθετώντας μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία (Εικόνα 3.2-74). Η δομή της ένωσης **UCY-3** περιλαμβάνει 2 κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητους υποκαταστάτες  $\text{CIP}^{3-}$  (A και B), οι οποίοι δεν είναι επίπεδοι. Συγκεκριμένα η διεδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων των φαινυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη A είναι  $47^\circ$  ενώ η διεδρη γωνία για τον υποκαταστάτη B είναι  $\sim 36^\circ$  (Εικόνα 3.2-73).



*Εικόνα 3.2-73: Πάνω: Διεδρη γωνία μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη A και κάτω: του υποκαταστάτη B.*

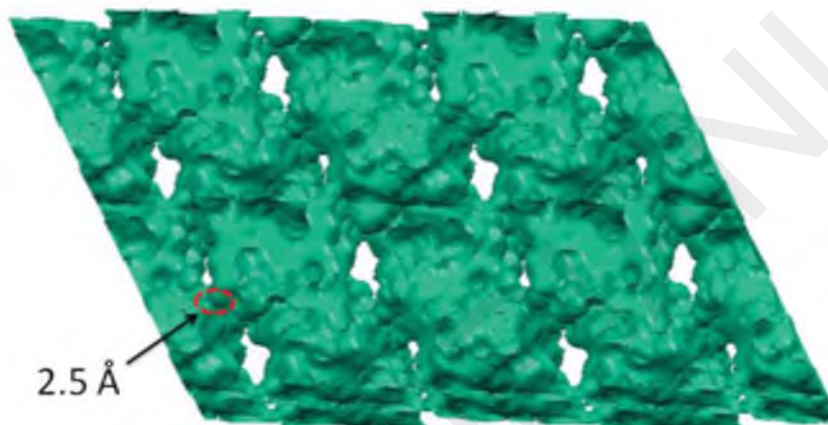
Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες της ένωσης εκτείνονται στο άπειρο σχηματίζοντας ένα μικροπορώδες τρισδιάστατο δίκτυο (Εικόνα 3.2-75) με κάθε Cd3 να συμπεριφέρεται ως 6c κόμβος και κάθε τρικαρβοξυλικός υποκαταστάτης  $\text{CIP}^{3-}$  ως 3c κόμβος. Οι δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητοι υποκαταστάτες  $\text{CIP}^{3-}$  έχουν διαφορετικό σύμβολο σημείου με αποτέλεσμα η τοπολογία της ένωσης να είναι (3,3,6)-connected με σύμβολο σημείου  $(4^2.6)(4^3)(4^5.6^4.8^6)$  (Εικόνα 3.2-74). Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων RCSR (Reticular Chemistry Structure Resource)<sup>1271</sup> δεν υπάρχει καμία τοπολογία (3,3,6)-connected με το ίδιο σύμβολο σημείου με αυτό της ένωσης **UCY-3** και συνεπώς το δίκτυο της συγκεκριμένης ένωσης είναι μοναδικό.



*Εικόνα 3.2-74: Το δίκτυο (3,3,6)-connected της ένωσης UCY-3. Οι 6-c κόμβοι αναπαρίστανται με μαύρο χρώμα, 3-c κόμβοι αναπαρίστανται με μπλε χρώμα, 3-c κόμβοι αναπαρίστανται με κόκκινο χρώμα.*

Ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος της ένωσης **UCY-3** που υπολογίστηκε από το πρόγραμμα PLATON βρέθηκε ότι είναι ίσος με  $4633.7 \text{ \AA}^3$  και αντιστοιχεί στο 36.2 % του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας της ένωσης. Τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης **UCY-3** έχουν μέγεθος  $2.5 \text{ \AA}$  όπως υπολογίστηκε από το πρόγραμμα MERCURY (Εικόνα 3.2-75).<sup>[113]</sup>

Επιλεγμένα μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών για την ένωση **UCY-3** περιλαμβάνονται στον πίνακα 3.2-5.



*Εικόνα 3.2-75: Αναπαράσταση των καναλιών της ένωσης UCY-3 κατά μήκος του άξονα b. Τα κανάλια και οι πόροι της ένωσης αναπαρίστανται με πράσινο χρώμα.*

**Πίνακας 3.2-5:** Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **UCY-3**.

#### Μήκη δεσμών (Å) της ένωσης UCY-3

Cd(1)-O(1)	2.227(8)	Cd(2)-O(14)	2.226(6)	Cd(3)-O(5)	2.342(5)
Cd(1)-O(2A)	2.26(2)	Cd(2)-O(3)	2.232(5)	Cd(3)-O(9)	2.389(5)
Cd(1)-O(6)	2.299(4)	Cd(2)-O(7)	2.273(7)	Cd(3)-O(12)	2.512(4)
Cd(1)-O(10)	2.309(4)	Cd(2)-O(13)	2.289(5)		
Cd(1)-O(4)	2.331(5)	Cd(2)-O(5)	2.343(5)		
Cd(1)-O(12)	2.331(5)	Cd(2)-O(9)	2.356(5)		
Cd(1)-O(2)	2.454(8)	Cd(3)-O(8)	2.187(7)		
Cd(1)-O(1A)	2.59(2)	Cd(3)-O(15)	2.210(6)		
Cd(1)-O(9)	2.618(4)	Cd(3)-O(11)	2.248(5)		

#### Γωνίες δεσμών (°) της ένωσης UCY-3

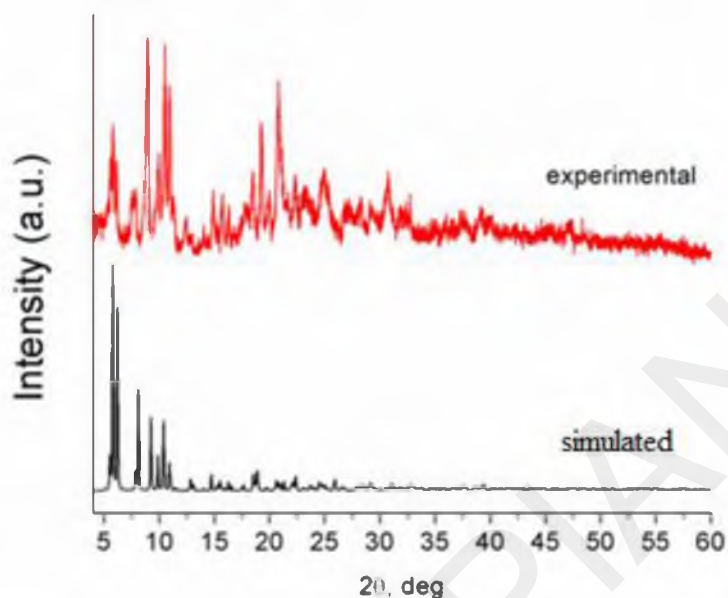
O(1)-Cd(1)-O(2A)	28.3(5)	O(12)-Cd(1)-O(9)	77.0(2)
O(1)-Cd(1)-O(6)	99.9(3)	O(2)-Cd(1)-O(9)	128.2(2)

O(2A)-Cd(1)-O(6)	98.2(5)	O(1A)-Cd(1)-O(9)	125.4(5)
O(1)-Cd(1)-O(10)	111.1(3)	O(14)-Cd(2)-O(13)	95.7(2)
O(2A)-Cd(1)-O(10)	114.8(5)	O(3)-Cd(2)-O(13)	84.5(2)
O(6)-Cd(1)-O(10)	146.7(2)	O(7)-Cd(2)-O(13)	81.8(2)
O(1)-Cd(1)-O(4)	89.8(3)	O(14)-Cd(2)-O(5)	170.9(2)
O(2A)-Cd(1)-O(4)	117.9(5)	O(3)-Cd(2)-O(5)	85.8(2)
O(6)-Cd(1)-O(4)	83.3(2)	O(7)-Cd(2)-O(5)	81.9(3)
O(10)-Cd(1)-O(4)	84.8(2)	O(13)-Cd(2)-O(5)	92.3(2)
O(1)-Cd(1)-O(12)	124.2(3)	O(14)-Cd(2)-O(9)	99.1(2)
O(2A)-Cd(1)-O(12)	95.9(5)	O(3)-Cd(2)-O(9)	109.1(2)
O(6)-Cd(1)-O(12)	80.2(2)	O(7)-Cd(2)-O(9)	80.6(2)
O(10)-Cd(1)-O(12)	91.9(2)	O(13)-Cd(2)-O(9)	157.9(2)
O(4)-Cd(1)-O(12)	144.1(2)	O(5)-Cd(2)-O(9)	72.0(2)
O(1)-Cd(1)-O(2)	54.9(3)	O(14)-Cd(2)-O(3)	99.1(3)
O(2A)-Cd(1)-O(2)	36.4(6)	O(14)-Cd(2)-O(7)	95.1(3)
O(6)-Cd(1)-O(2)	127.1(2)	O(3)-Cd(2)-O(7)	161.2(2)
O(10)-Cd(1)-O(2)	82.5(2)	O(8)-Cd(3)-O(5)	86.3(2)
O(4)-Cd(1)-O(2)	133.9(2)	O(15)-Cd(3)-O(5)	155.2(2)
O(12)-Cd(1)-O(2)	80.5(2)	O(11)-Cd(3)-O(5)	85.2(2)
O(1)-Cd(1)-O(1A)	33.1(5)	O(8)-Cd(3)-O(9)	121.1(3)
O(2A)-Cd(1)-O(1A)	51.1(6)	O(15)-Cd(3)-O(9)	83.8(2)
O(6)-Cd(1)-O(1A)	129.4(5)	O(11)-Cd(3)-O(9)	128.3(2)
O(10)-Cd(1)-O(1A)	78.6(5)	O(5)-Cd(3)-O(9)	71.5(2)
O(4)-Cd(1)-O(1A)	80.6(5)	O(8)-Cd(3)-O(12)	156.3(3)
O(12)-Cd(1)-O(1A)	133.7(5)	O(15)-Cd(3)-O(12)	87.9(2)
O(2)-Cd(1)-O(1A)	53.5(5)	O(11)-Cd(3)-O(12)	54.7(2)
O(1)-Cd(1)-O(9)	156.2(3)	O(5)-Cd(3)-O(12)	87.4(2)
O(2A)-Cd(1)-O(9)	164.7(5)	O(9)-Cd(3)-O(12)	78.1(2)
O(6)-Cd(1)-O(9)	94.0(2)	O(8)-Cd(3)-O(15)	106.9(3)
O(10)-Cd(1)-O(9)	52.7(2)	O(8)-Cd(3)-O(11)	102.0(3)
O(4)-Cd(1)-O(9)	72.7(2)	O(15)-Cd(3)-O(11)	111.5(2)

### 3.2.3.1 Μελέτες Περιθλασης Ακτινών X σκόνης της ένωσης UCY-3

Το πειραματικό περιθλασίγραμμα ακτινών X για την ένωση **UCY-3** παρατίθεται στην Εικόνα 3.2-76 (πάνω) και δείχνει ότι η ένωση διατηρεί την κρυσταλλικότητά της όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα. Επίσης, από τη σύγκριση του πειραματικού με το θεωρητικώς αναμενόμενο περιθλασίγραμμα ακτινών X της ένωσης διαπιστώνεται ότι

υπάρχει ικανοποιητική ταύτιση των κορυφών τους και συνεπώς το υλικό που έχει απομονωθεί είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας.

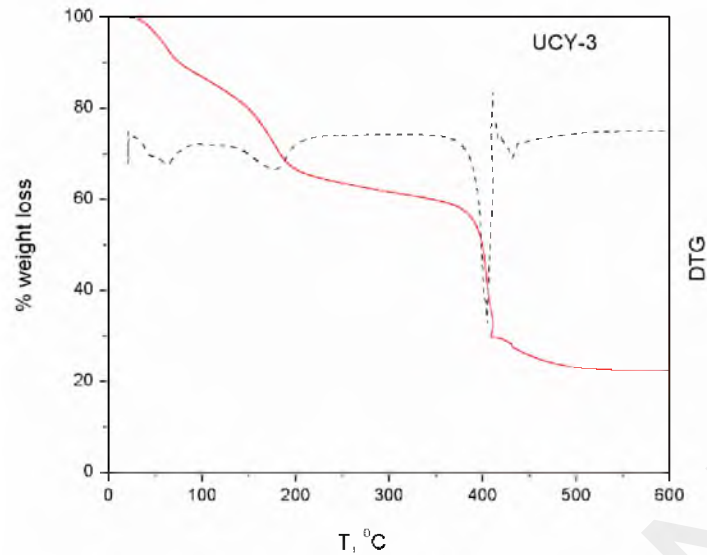


Εικόνα 3.2-76: Σύγκριση του πειραματικού και του θεωρητικώς αναμενόμενου περιθλασιγράμματος της ένωσης UCY-3.

### 3.2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση της ένωσης UCY-3

Στην Εικόνα 3.2-77 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης UCY-3. Η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 20 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 128 °C αποδίδεται στην απώλεια 14 μορίων H<sub>2</sub>O. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 16.7 % της αρχικής μάζας της ένωσης και ταυτίζεται με τη θεωρητικώς αναμενόμενη τιμή με βάση το μοριακό τύπο της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 16.7 %). Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 240 °C αποδίδεται στην απώλεια ενός πλεγματοειδούς και 3 ενταγμένων μορίων DMF και αντιστοιχεί στο 19.5 % της αρχικής μάζας του υλικού (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 19.8 %). Η επόμενη απώλεια μάζας αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχεί στο 41.3 % της συνολικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 41.3 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3 διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 14 μόρια H<sub>2</sub>O και 1 μόριο DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι [Cd<sub>3</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>]·DMF·14H<sub>2</sub>O, UCY-3·DMF·14H<sub>2</sub>O.

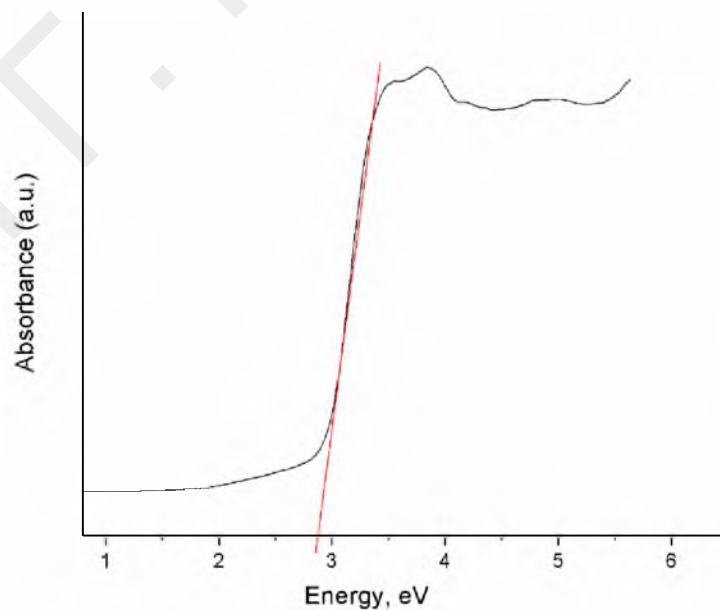




Εικόνα 3.2-77: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3.

### 3.2.3.3 Οπτικές ιδιότητες της ένωσης UCY-3

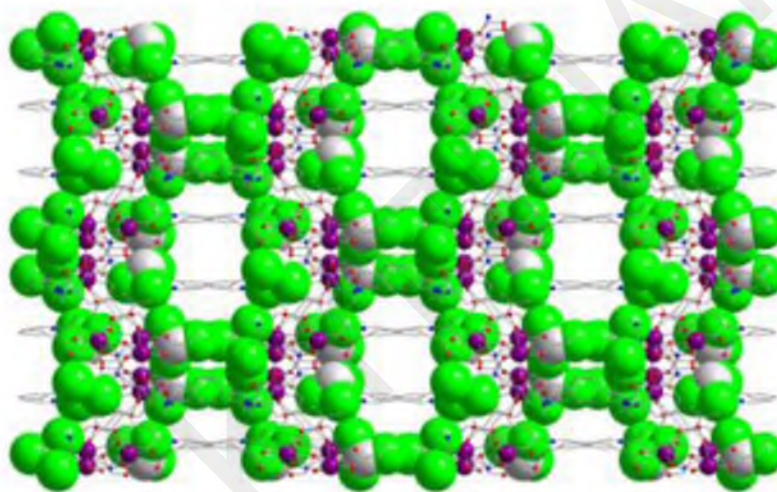
Μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες της ένωσης UCY-3 και συγκεκριμένα από το φάσμα UV-Vis προσδιορίστηκε το ενεργειακό χάσμα της ένωσης αυτής που αντιστοιχεί στην ενέργεια μεταξύ της ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας (2.9 eV). Δεδομένου ότι η τιμή αυτή βρίσκεται στην περιοχή 2 – 3.5 eV όπου ανήκουν οι ημιαγωγοί ευρέως ενεργειακού χάσματος, αυτό καθιστά την ένωση ημιαγωγό ευρέως ενεργειακού χάσματος<sup>[128]</sup> (Εικόνα 3.2-78).



Εικόνα 3.2-78: Φάσμα NIR-UV-Vis της ένωσης UCY-3.

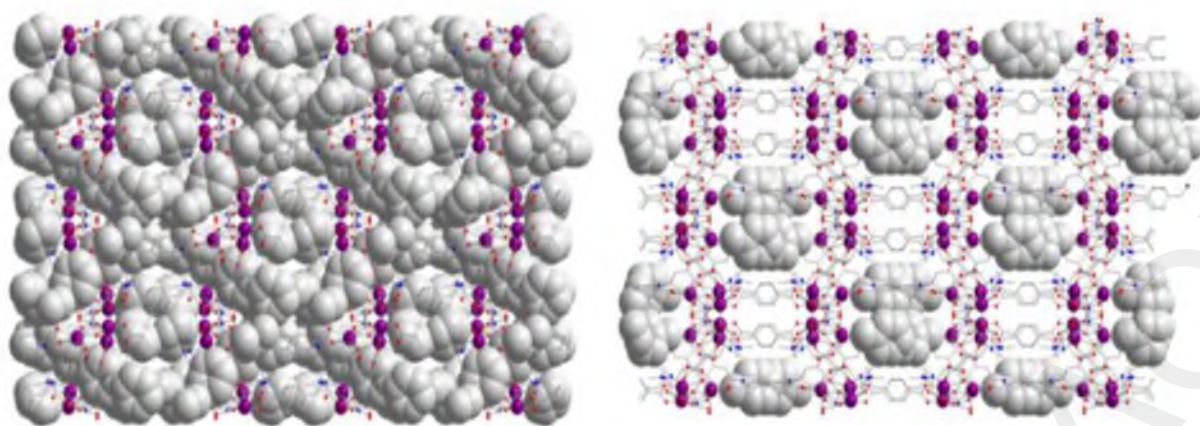
### 3.2.3.4 Αντιδράσεις ανταλλαγής σε μονοκρυστάλλους της ένωσης UCY-3

Η ύπαρξη στην ένωση του ημι-εύκαμπτου υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  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 **UCY-3** με διάφορους διαλύτες. Αρχικά πραγματοποιήθηκε αντίδραση ανταλλαγής από μονοκρυστάλλο σε μονοκρυστάλλο (SCSC) με  $CHCl_3$  με αποτέλεσμα την απομόνωση της ένωσης **UCY-3/CHCl<sub>3</sub>** η οποία είναι ισοδομική με την αρχική ένωση **UCY-3** με μόνη διαφορά την ύπαρξη  $CHCl_3$  στους πόρους της ένωσης (Εικόνα 3.2-79). Αυτή η ανταλλαγή διαλύτη είναι πλήρως αντιστρεπτή αφού από την αντίδραση της ένωσης **UCY-3/CHCl<sub>3</sub>** με DMF προκύπτει ξανά η αρχική ένωση **UCY-3**.



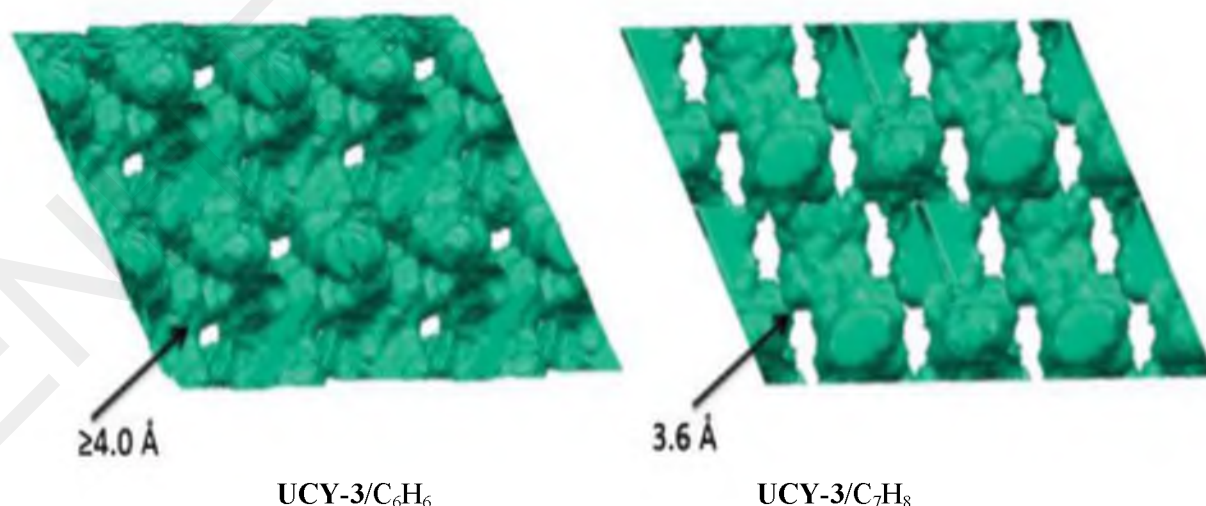
Εικόνα 3.2-79: Δομή της ένωσης **UCY-3/CHCl<sub>3</sub>**. Τα H παραλείπονται.

Η ένωση **UCY-3** βρέθηκε ότι έχει την ικανότητα να προσροφά στους πόρους της και μεγαλύτερα οργανικά μόρια όπως είναι το βενζόλιο και το τολουόλιο. Έτσι, αντίδραση μονοκρυστάλλων της ένωσης **UCY-3** με βενζόλιο ή τολουόλιο είχε ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση των «επισκεπτών» μορίων DMF/ $H_2O$  που βρίσκονται στους πόρους της ένωσης **UCY-3** από βενζόλιο ή τολουόλιο. Όπως στην περίπτωση της ανταλλαγής με  $CHCl_3$  οι ανταλλαγές αυτές είναι πλήρως αντιστρεπτές και οι ενώσεις που προκύπτουν είναι ισοδομικές με την αρχική ένωση **UCY-3** (Εικόνα 3.2-80). Συγκεκριμένα, από την κρυσταλλική δομή της ένωσης **UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** 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/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>** περιέχει μέσα στους πόρους μόνο 1 μόριο τολουολίου (και μερικά μόρια  $H_2O$  που είναι απεντοπισμένα (disorder)).



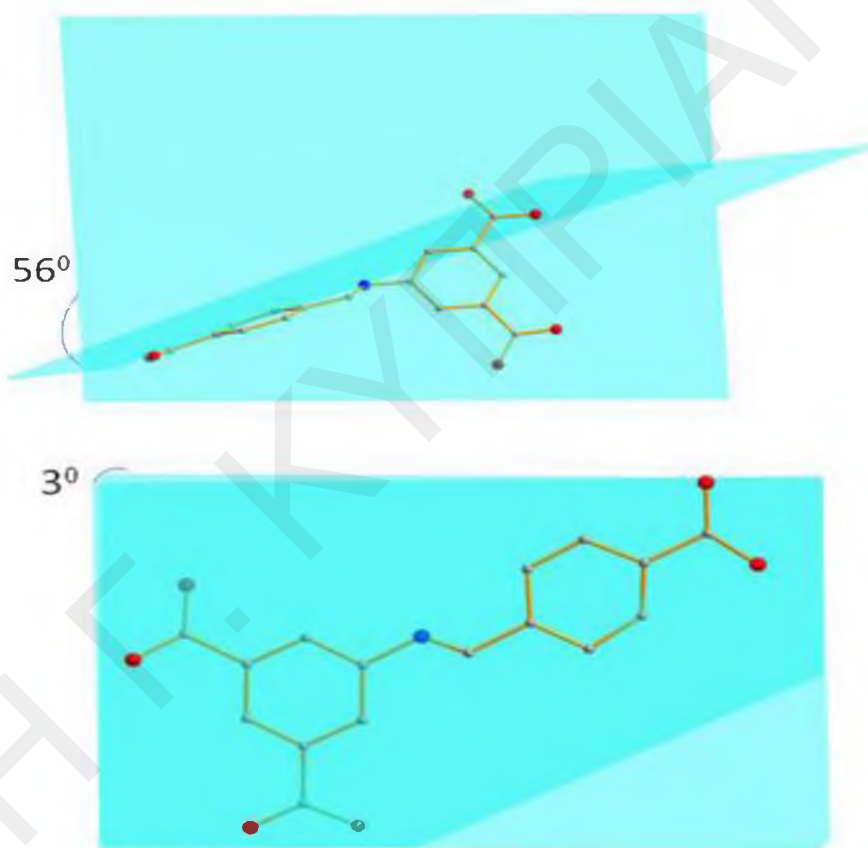
*Εικόνα 3.2-80: Αριστερά: Δομή της ένωσης UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> και δεξιά: UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Τα Η παραλείπονται.*

Όπως ήταν αναμενόμενο οι ενώσεις ανταλλαγής UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> και UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> έχουν μεγαλύτερο όγκο μοναδιαίας κυψελίδας σε σύγκριση με την αρχική ένωση UCY-3. Τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> είναι πολύ πιο μεγάλα από αυτά της αρχικής ένωσης (~2.5 Å) καθώς το μέγεθος τους ξεπερνά τα 4 Å (Εικόνα 3.2-81). Αυτό το εύρημα δείχνει ότι όπως και στην περίπτωση της UCY-2 οι πόροι της ένωσης UCY-3 διογκώνονται για να διαχυθεί το βενζόλιο στο εσωτερικό τους. Η εισαγωγή του βενζολίου στην ένωση UCY-3 οφείλεται συνεπώς 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 CIP<sup>3-</sup>.



*Εικόνα 3.2-81: Αναπαράσταση των καναλιών των ενώσεων UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> κατά μήκος του άξονα b. Τα κανάλια και οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με πράσινο χρώμα.*

Επίσης οι 2 κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητοι υποκαταστάτες  $CIP^{3-}$  της ένωσης **UCY-3**/ $C_6H_6$  έχουν διαφορετική διαμόρφωση (η δίεδρη γωνία μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων για τον υποκαταστάτη A είναι  $56^\circ$  και για τον υποκαταστάτη B  $3^\circ$ ) (Εικόνα 3.2-83). Η μελέτη της ένωσης **UCY-3**/ $C_7H_8$  έδειξε ότι τα κανάλια μεταξύ των πόρων της ένωσης είναι  $\sim 3.6 \text{ \AA}$  (Εικόνα 3.2-82). Οι δίεδρες γωνίες μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων των ξεχωριστών ανιόντων του υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  στην ένωση **UCY-3**/ $C_7H_8$  είναι  $48^\circ$  και  $36^\circ$ . Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά με αυτές της αρχικής ένωσης **UCY-3**. Και σε αυτή την περίπτωση, η εισαγωγή του τολουολίου οφείλεται στο φαινόμενο «αναπνοής» της δομής αν και η εισαγωγή του τολουολίου συμβαίνει σε μικρότερο βαθμό ενώ και οι παραμορφώσεις στη δομή της ένωσης είναι σχετικά περιορισμένες.

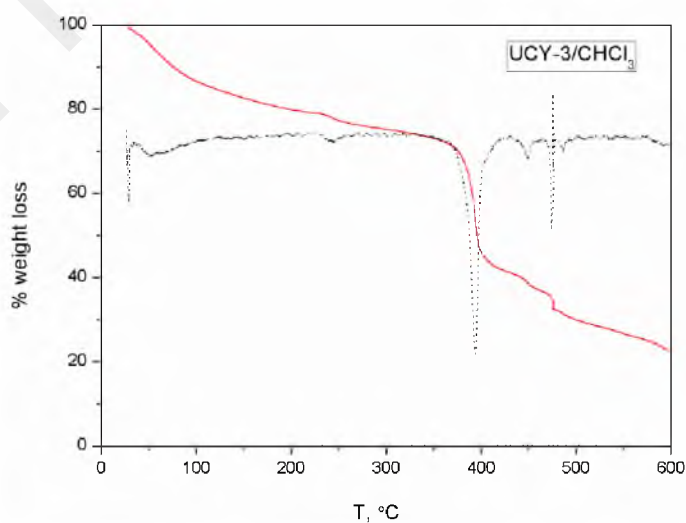


*Εικόνα 3.2-82: Πάνω: Δίεδρες γωνίες μεταξύ των φαινυλικών δακτυλίων του υποκαταστάτη A και κάτω: του υποκαταστάτη B της ένωσης **UCY-3**/ $C_6H_6$ .*

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις ανταλλαγής SCSC της ένωσης **UCY-3** με ισομοριακό μείγμα βενζολίου και τολουολίου με σκοπό να προσδιοριστεί εάν η αρχική ένωση έχει εκλεκτικότητα όσον αφορά την προσρόφιση για κάποιο από τα δύο αυτά οργανικά μόρια. Οι αντιδράσεις αυτές έγιναν σε διάφορες συνθήκες (διάφορες θερμοκρασίες ( $50^\circ$  ή  $100^\circ C$ ) και διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (2-8 μέρες)). Σε όλες τις περιπτώσεις προέκυψε η ένωση **UCY-3**/ $C_7H_8$ . Η εκλεκτικότητα της ένωσης ως προς το

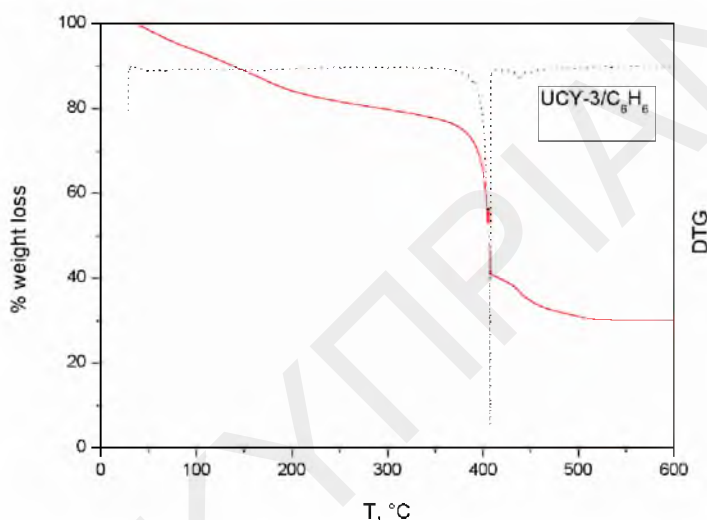
τολουόλιο δεν ήταν αναμενόμενη αφού η αρχική ένωση έδειξε μεγαλύτερη ικανότητα για προσρόφηση βενζολίου (23% κ.β.) παρά για τολουόλιο (6.5% κ.β.). Μια πιθανή εξήγηση για την εκλεκτικότητα ως προς το τολουόλιο είναι ότι η προσθήκη του τολουολίου στους πόρους της ένωσης **UCY-3** δεν περιλαμβάνει αλλαγή στη δομή της ένωσης και ίσως να ευνοείται η αντίδραση ανταλλαγής με τολουόλιο σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση με βενζόλιο όπου οι υποκαταστάτες  $CIP^{3-}$  αλλάζουν διαμόρφωση. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για τα τροποποιημένα ανάλογα της ένωσης **UCY-3** περιλαμβάνονται στους Πίνακες Π2-14 – Π2-17 στο Παράρτημα Ι.

Στην Εικόνα 3.2-83 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **UCY-3/CHCl<sub>3</sub>**. Η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνεται στους ~140 °C αποδίδεται στην απώλεια 6.5 μορίων H<sub>2</sub>O και 1 μορίου CHCl<sub>3</sub> που βρίσκονται στους πόρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 16.8 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 16.8 %. Η επόμενη απώλεια μάζας η ολοκληρώνεται στους ~ 280 °C αποδίδεται σε 3 μόρια DMF και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 15.4 % της συνολικής μάζας της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 15.5 %). Οι επόμενες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 350 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 520 °C αποδίδονται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $CIP^{3-}$  και η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 44.6 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 43.9 %). Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **UCY-3 · CHCl<sub>3</sub> · 6.5H<sub>2</sub>O**.



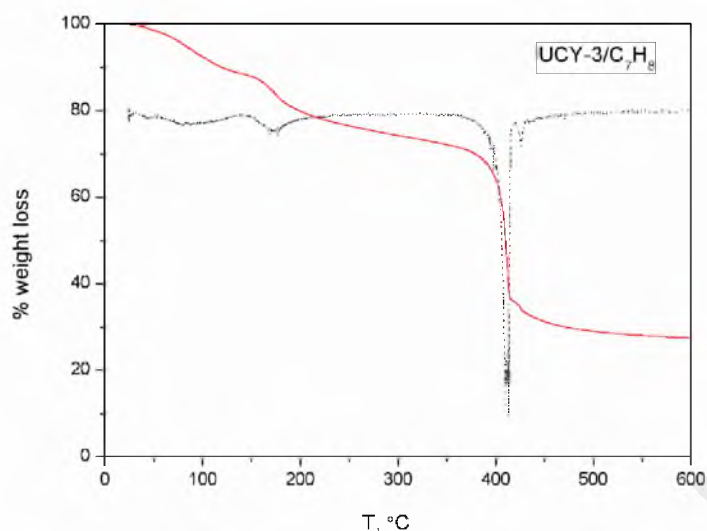
Εικόνα 3.2-83: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-3/CHCl<sub>3</sub>**.

Στην Εικόνα 3.2-84 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**. Στην Εικόνα αυτή παρατηρείται ένα πλατό στο οποίο οι απώλειες είναι μικρές. Οι απώλειες οι οποίες ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 500 °C αποδίδονται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> αλλά και στην απώλεια των μορίων βενζολίου που βρίσκονται στους πόρους της ένωσης. Αυτό αντιστοιχεί στο 67.8 % της συνολικής μάζας του δείγματος ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε ίση με 69.0 %. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **UCY-3·4.5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.



*Εικόνα 3.2-84: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **UCY-3/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.*

Στην Εικόνα 3.2-85 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 230 °C αποδίδονται στην απώλεια 8 μορίων H<sub>2</sub>O και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 22.5 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 25.7 %. Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 500 °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> καθώς και στην απώλεια του τολουολίου που βρίσκεται στους πόρους της ένωσης. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 50.5 % της συνολικής μάζας του δείγματος ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 50.4 %. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **UCY-3·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>·8H<sub>2</sub>O**.



Εικόνα 3.2-85: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης UCY-3/C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

### 3.2.4 Χαρακτηρισμός του υποκαταστάτη H<sub>3</sub>CAP και των ενώσεων CeCAP, NdCAP, GdCAP, EuCAP, PrCAP

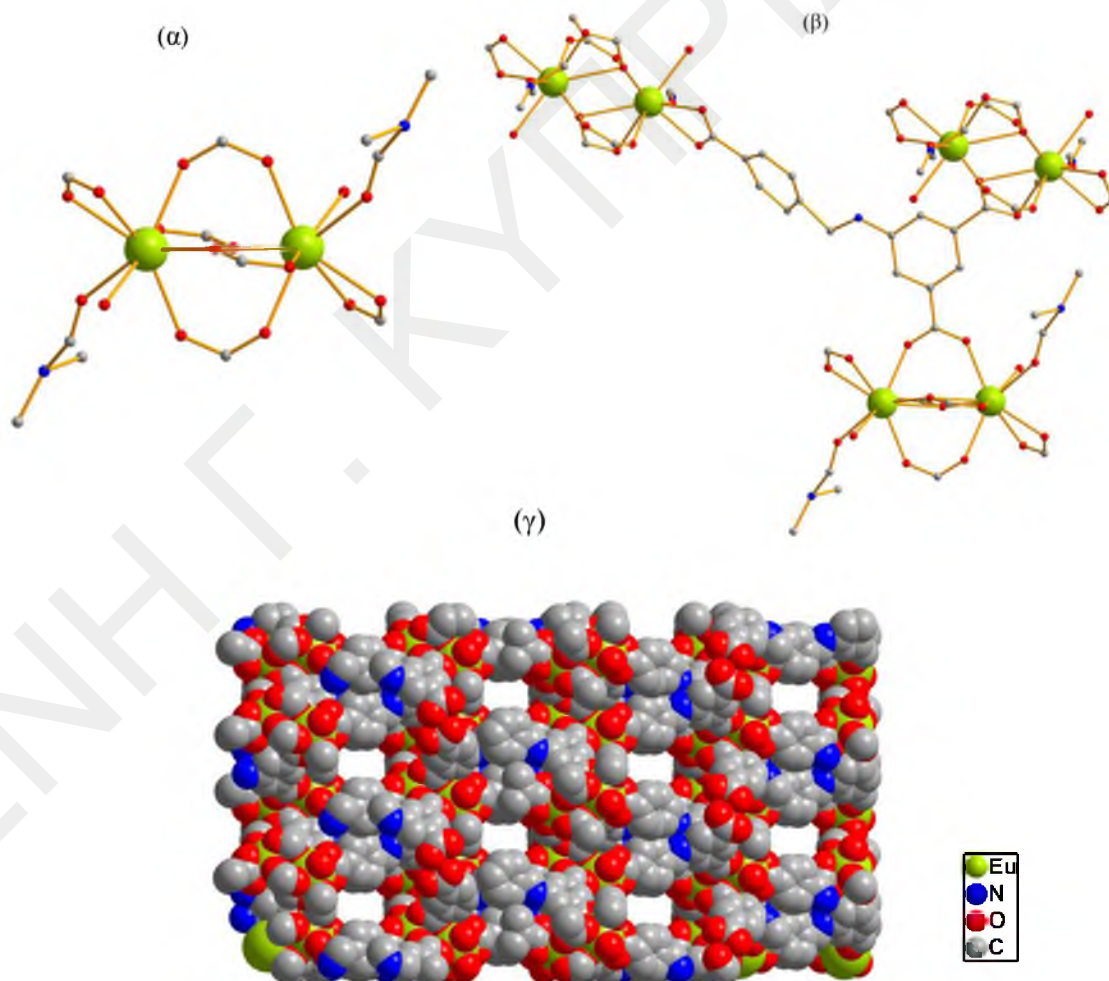
Η σύνθεση του υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CAP** έγινε με αναγωγή του **H<sub>3</sub>CIP** με NaBH<sub>4</sub> σε διαλύτη MeOH. Σημειώνεται ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης είναι βιβλιογραφικά γνωστός και για τη σύνθεσή του ακολουθήθηκε η διαδικασία που είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία.<sup>[60]</sup> Η ένωση ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και το φάσμα της ένωσης φαίνεται στο Παράρτημα I στην Εικόνα Π1 όπου διαπιστώθηκε πλήρης ταύτιση των κορυφών της.

Οι ενώσεις **CeCAP**, **NdCAP**, **GdCAP**, **EuCAP**, **PrCAP** είναι δομικά σχετιζόμενες με τις ανάλογες ενώσεις LnCIP. Επίσης, οι ενώσεις αυτές είναι ισοδομικές μεταξύ τους γι' αυτό θα γίνει λεπτομερής περιγραφή μόνο της ένωσης **EuCAP** και στη συνέχεια θα αναφερθούν οι σημαντικότερες διαφορές της με τις υπόλοιπες ανάλογες ενώσεις με διαφορετικά ιόντα λανθανιδίων. Επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών για την ένωση **EuCAP** περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.2-6 και για τις ενώσεις **CeCAP**, **NdCAP**, **GdCAP** και **PrCAP** στους Πίνακες Π1-10 – Π1-13 στο παράρτημα I.

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης **EuCAP** αποκαλύπτει ότι είναι ένα πολυμερές ένταξης τριών διαστάσεων το οποίο κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Η ένωση **EuCAP** περιέχει μια διπυρηνική δομική μονάδα, [Eu<sub>2</sub>(CAP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ως τη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU) (Εικόνα 3.2-86(α)). Κάθε SBU αποτελείται από δύο εννεαενταγμένα ιόντα Eu<sup>3+</sup>, τα οποία ενώνονται με έξι ανιόντα COO<sup>-</sup>, που προέρχονται από έξι διαφορετικούς υποκαταστάτες CIP<sup>3-</sup>. Τέσσερα από τα ανιόντα COO<sup>-</sup> γεφυρώνουν τα δύο κέντρα Eu<sup>3+</sup>, ενώ οι υπόλοιπες δύο

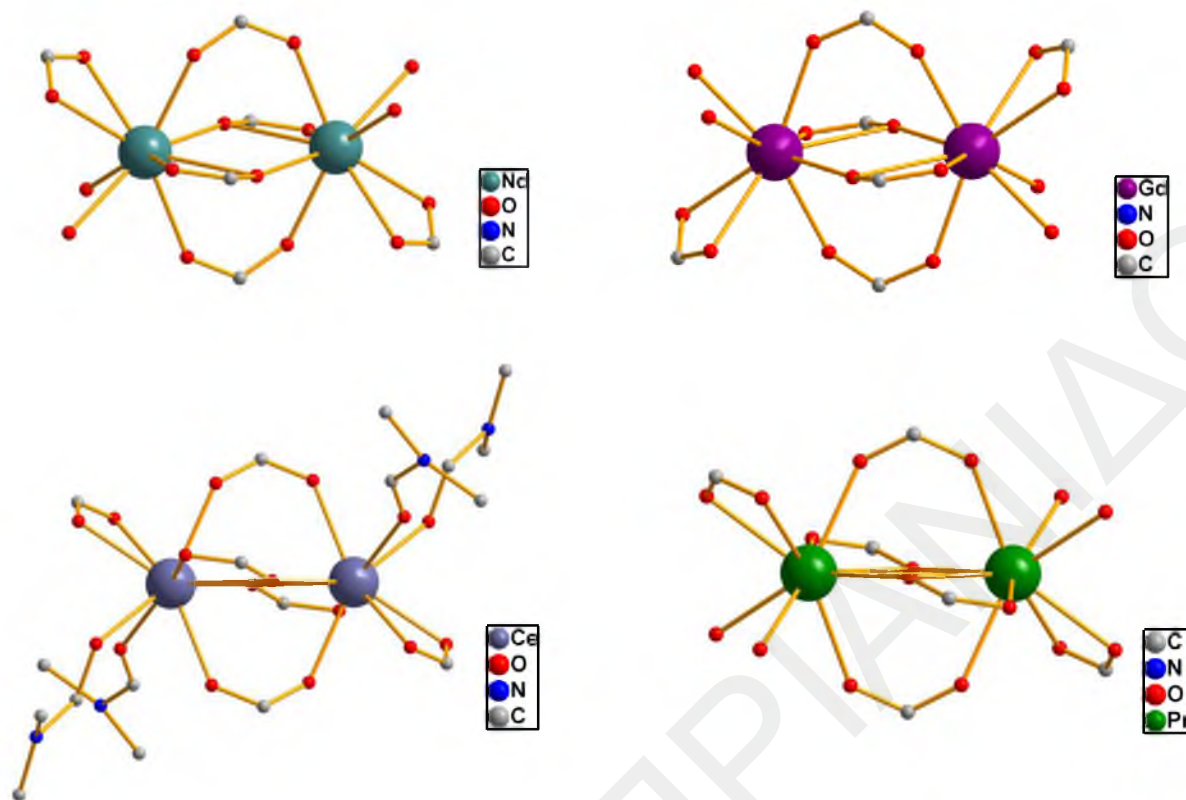
καρβοξυλομάδες δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες, με την καθεμία από αυτές να ενώνεται με ένα ιόν  $\text{Eu}^{3+}$ . Η σφαίρα ένταξης κάθε μεταλλοϊόντος συμπληρώνεται με τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλυτών και συγκεκριμένα από δύο άτομα οξυγόνου, που προέρχονται από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  και ένα μόριο  $\text{DMF}$ . Οι δομικές μονάδες εκτείνονται στο άπειρο δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο (Εικόνα 3.2-86(β)).

Στον Πίνακα 3.2-7 φαίνονται συνοπτικά οι εμπειρικοί τύποι των ενώσεων **CeCAP**, **NdCAP**, **EuCAP**, **GdCAP** και **PrCAP** όπου εύκολα διαπιστώνεται ότι η ένωση **EuCAP** διαφέρει από τα ανάλογά της με άλλα ιόντα λανθανιδίων ως προς το είδος και τον αριθμό των τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη. Συγκεκριμένα, στις ενώσεις **NdCAP**, **GdCAP** και **PrCAP** σε κάθε μεταλλοϊόν εντάσσονται δύο τερματικά μόρια νερού, ενώ στην ένωση **CeCAP** δύο μόρια  $\text{DMF}$  (Εικόνα 3.2-87).



*Εικόνα 3.2-86: Αναπαραστάσεις (α) του διπυρηγικού SBU (β) του τρόπου σύνδεσης τριών SBUs από τον υποκαταστάτη  $\text{CAP}^{3-}$  και (γ) της τρισδιάστατης δομής της ένωσης **EuCAP**. Τα H παραλείπονται.*





Εικόνα 3.2-87: Αναπαραστάσεις των διπυρηνικών SBU των ενώσεων *CeCAP*, *NdCAP*, *GdCAP* και *PrCAP*. Τα H παραλείπονται.

Πίνακας 3.2-6: Μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση *EuCAP*.

#### Μήκη δεσμών (Å) της ένωσης

Eu(1)-O(6)	2.365(6)	Eu(1)-O(2)	2.449(8)
Eu(1)-O(4)	2.377(7)	Eu(1)-O(7)	2.454(7)
Eu(1)-O(3)	2.395(6)	Eu(1)-O(1)	2.518(8)
Eu(1)-O(8)	2.418(9)	Eu(1)-O(6)	2.640(7)
Eu(1)-O(5)	2.44(2)	Eu(1)-O(2)	2.449(8)

#### Γωνίες δεσμών (°) της ένωσης *EuCAP*

O(6)-Eu(1)-O(4)	74.0(3)	O(8)-Eu(1)-O(7)	73.7(4)
O(6)-Eu(1)-O(3)	79.6(2)	O(5)-Eu(1)-O(7)	147.0(3)
O(4)-Eu(1)-O(3)	133.5(3)	O(2)-Eu(1)-O(7)	81.6(3)
O(6)-Eu(1)-O(8)	147.2(3)	O(6)-Eu(1)-O(1)	85.4(3)
O(4)-Eu(1)-O(8)	138.4(4)	O(4)-Eu(1)-O(1)	71.7(3)

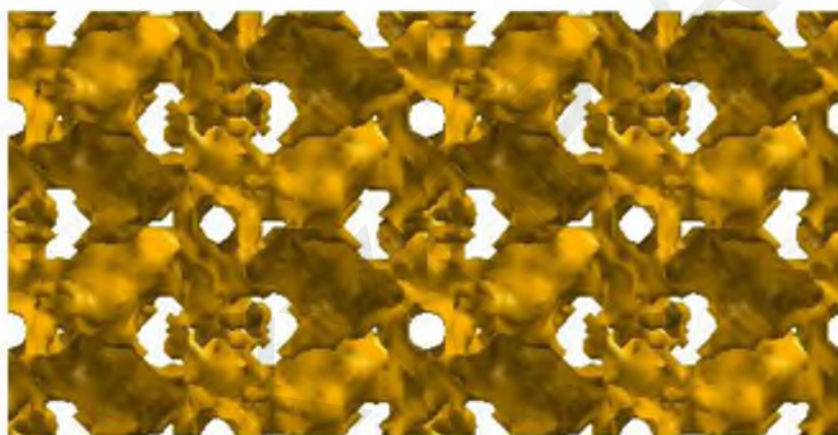
O(3)-Eu(1)-O(8)	72.0(3)	O(3)-Eu(1)-O(1)	143.3(3)
O(6)-Eu(1)-O(5)	82.8(3)	O(8)-Eu(1)-O(1)	107.7(4)
O(4)-Eu(1)-O(5)	137.1(3)	O(5)-Eu(1)-O(1)	71.0(4)
O(3)-Eu(1)-O(5)	74.0(4)	O(2)-Eu(1)-O(1)	51.5(3)
O(8)-Eu(1)-O(5)	74.0(4)	O(7)-Eu(1)-O(1)	125.7(3)
O(6)-Eu(1)-O(2)	134.8(3)	O(6)-Eu(1)-O(6)	74.5(2)
O(4)-Eu(1)-O(2)	79.2(3)	O(4)-Eu(1)-O(6)	68.4(3)
O(3)-Eu(1)-O(2)	142.5(3)	O(3)-Eu(1)-O(6)	68.1(2)
O(8)-Eu(1)-O(2)	70.6(3)	O(8)-Eu(1)-O(6)	108.5(3)
O(5)-Eu(1)-O(2)	93.5(4)	O(5)-Eu(1)-O(6)	138.4(3)
O(6)-Eu(1)-O(7)	123.3(2)	O(2)-Eu(1)-O(6)	127.1(3)
O(4)-Eu(1)-O(7)	74.2(3)	O(7)-Eu(1)-O(6)	50.4(2)
O(3)-Eu(1)-O(7)	90.2(3)	O(1)-Eu(1)-O(6)	138.8(3)
O(6)-Eu(1)-O(4)	74.0(3)	O(8)-Eu(1)-O(7)	73.7(4)
O(6)-Eu(1)-O(3)	79.6(2)	O(5)-Eu(1)-O(7)	147.0(3)
O(4)-Eu(1)-O(3)	133.5(3)	O(2)-Eu(1)-O(7)	81.6(3)
O(6)-Eu(1)-O(8)	147.2(3)	O(6)-Eu(1)-O(1)	85.4(3)
O(4)-Eu(1)-O(8)	138.4(4)	O(4)-Eu(1)-O(1)	71.7(3)

Πίνακας 3.2-7: Εμπειρικοί τύποι των ενώσεων **CeCAP**, **PrCAP**, **NdCAP**, **EuCAP** και **GdCAP**.

<b>CeCAP</b>	$[\text{Ce}_2(\text{CAP})_3(\text{DMF})_4]$
<b>PrCAP</b>	$[\text{Pr}_2(\text{CAP})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>NdCAP</b>	$[\text{Nd}_2(\text{CAP})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>EuCAP</b>	$[\text{Eu}_2(\text{CAP})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>GdCAP</b>	$[\text{Gd}_2(\text{CAP})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$

Ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος των ενώσεων αυτών υπολογίστηκε με το πρόγραμμα PLATON και βρέθηκε ότι αντιστοιχεί στο 21 %, 38.9 %, 49.9 %, 48.2 % και 50.1 % για τις ενώσεις **CeCAP**, **EuCAP**, **GdCAP**, **PrCAP**, **NdCAP** αντίστοιχα του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας τους. Οι διαφορές που παρατηρούνται όσον αφορά τον εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο των ενώσεων οφείλονται στα τερματικά μόρια διαλύτη των ενώσεων. Συγκεκριμένα στην ένωση **CeCAP** υπάρχουν 4 τερματικά μόρια DMF που σε μεγάλο βαθμό καταλαμβάνουν το χώρο στους πόρους της ένωσης και ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος είναι μικρός (21 %). Αντίθετα, στις ενώσεις **GdCAP**, **PrCAP**, και **NdCAP** οι τερματικές θέσεις ένταξης των μεταλλοϊόντων καταλαμβάνονται

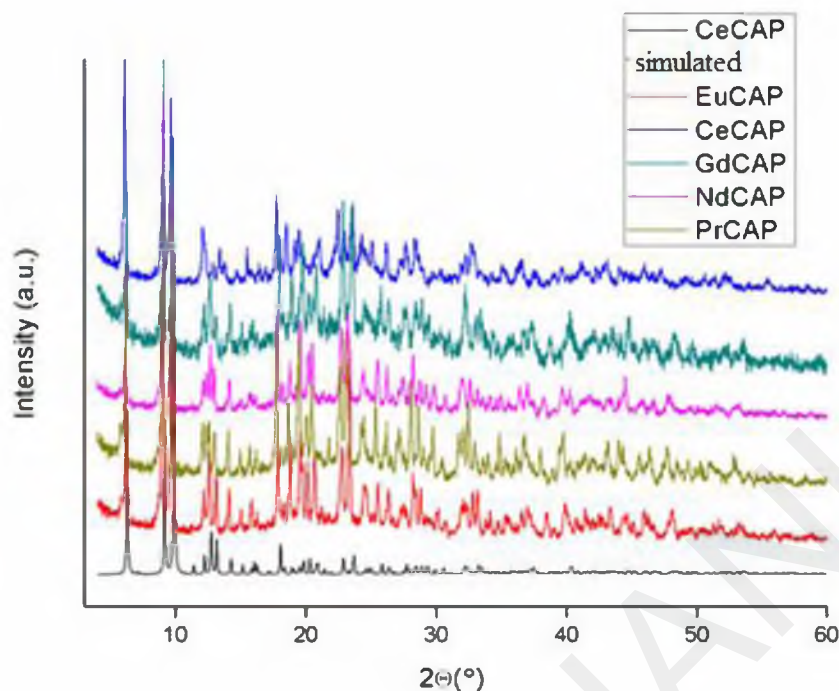
από μόρια  $H_2O$  που είναι αρκετά μικρά και ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος είναι πολύ μεγαλύτερος (48.2 – 50.1 %), ενώ στην περίπτωση του **EuCAP** παρουσιάζεται μία ενδιάμεση κατάσταση καθώς οι τερματικές θέσεις ένταξης των μεταλλοϊόντων καταλαμβάνονται από 2 μόρια νερού και δύο DMF και ο εν δυνάμει προσβάσιμος όγκος είναι στο ενδιάμεσο μεταξύ των δύο περιπτώσεων (38.9 %). Οι δομές παρουσιάζουν πόρους μεγέθους περίπου 4 - 5 Å. Αναπαράσταση των πόρων των ενώσεων με το πρόγραμμα MERCURY φανερώνει ότι τα κανάλια μεταξύ των πόρων των ενώσεων είναι ~2 Å για τις ενώσεις **CeCAP** και **EuCAP** ενώ για τις ενώσεις **GdCAP**, **PrCAP**, και **NdCAP** είναι μεγαλύτερα από 4 Å (Εικόνα 3.2-88). Οι σημαντικές διαφορές στον εν δυνάμει προσβάσιμο όγκο και στο μέγεθος των πόρων των ενώσεων οφείλεται στο διαφορετικό είδος και αριθμό τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη.



*Εικόνα 3.2-88: Αναπαράσταση των πόρων της ένωσης CeCAP κατά μήκος του άξονα b. Οι πόροι των ενώσεων αναπαρίστανται με κίτρινο χρώμα*

#### 3.2.4.1 Μελέτες Περίθλασης Ακτινών X σκόνης των ενώσεων **CeCAP**, **NdCAP**, **GdCAP**, **EuCAP** και **PrCAP**

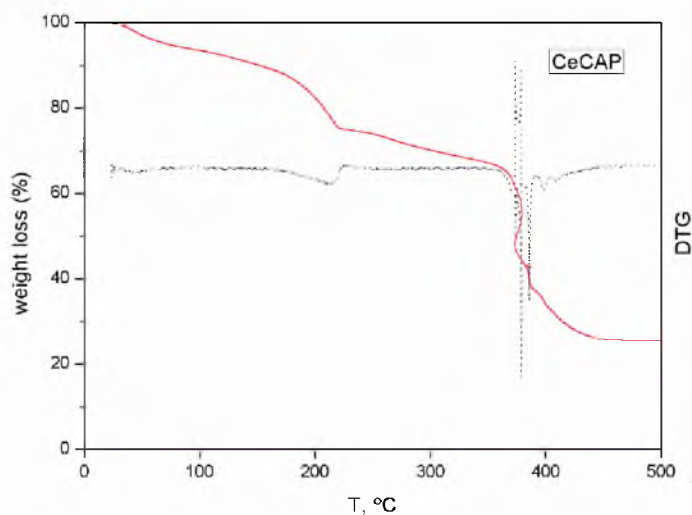
Τα περιθλασιγράμματα ακτινών X των ενώσεων **CeCAP**, **NdCAP**, **GdCAP**, **EuCAP** και **PrCAP** παρατίθενται στην Εικόνα 3.2-89. Από τα περιθλασιγράμματα αυτά, καθώς και τη μεταξύ τους σύγκριση συμπεραίνεται ότι (α) οι ενώσεις διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους ακόμα και όταν απομακρυνθούν από το διάλυμα, (β) έχουν ανάλογες κρυσταλλικές δομές αφού εμφανίζουν σχεδόν ίδια φάσματα περίθλασης ακτινών X σε σκόνη και (γ) τα πολυκρυσταλλικά δείγματα που μελετήθηκαν είναι σχετικά υψηλής καθαρότητας αφού υπάρχει καλή ταύτιση τόσο μεταξύ τους όσο και με τα θεωρητικώς αναμενόμενα περιθλασιγράμματα ακτινών X.



*Εικόνα 3.2-89: Σύγκριση των πειραματικών και του θεωρητικός αναμενόμενου περιθλασιγραμμάτων των ενώσεων CeCAP, NdCAP, GdCAP, EuCAP και PrCAP.*

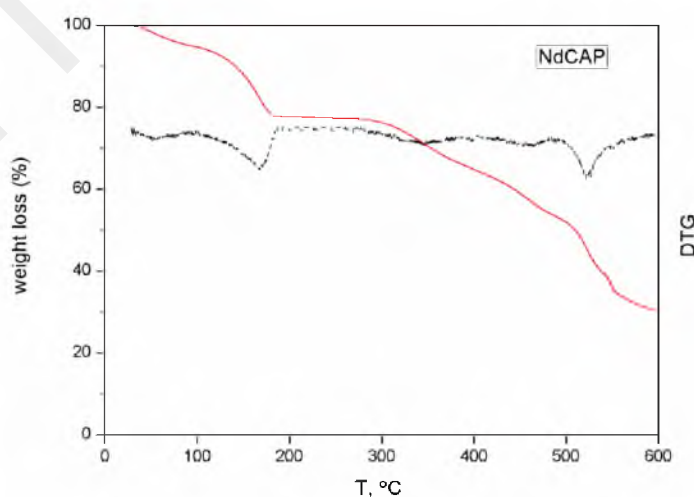
### 3.2.4.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση των ενώσεων CeCAP, NdCAP, GdCAP, EuCAP και PrCAP

Στην Εικόνα 3.2-90 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **CeCAP**. Η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 250 °C αποδίδεται στην απώλεια 4 μορίων DMF και ενός μορίου H<sub>2</sub>O. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 26.0 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 25.5 %. Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 500 °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχεί στο 48.5 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 51.4 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **CeCAP** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει ένα μόριο H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Ce<sub>2</sub>(CAP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O, CeCAP·H<sub>2</sub>O**.



Εικόνα 3.2-90: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **CeCAP**.

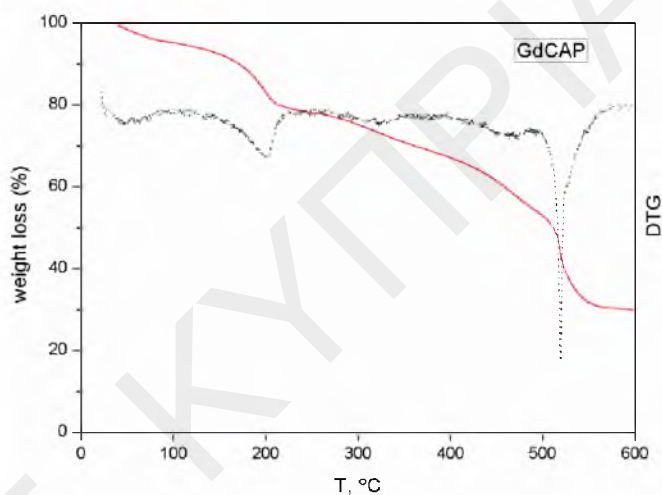
Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στην Εικόνα 3.2-91. Η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους  $\sim 30$  °C και ολοκληρώνεται στους  $\sim 215$  °C αποδίδεται στην απώλεια 4 μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 22.5 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 24.2 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους  $\sim 600$  °C, αντιστοιχεί στο 47.4 % της αρχικής μάζας του δείγματος και αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη  $\text{CIP}^{3-}$  της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 51.7 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **NdCAP** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 3 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι  $[\text{Nd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ , **NdCAP**·3DMF.



Εικόνα 3.2-91: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **NdCAP**.

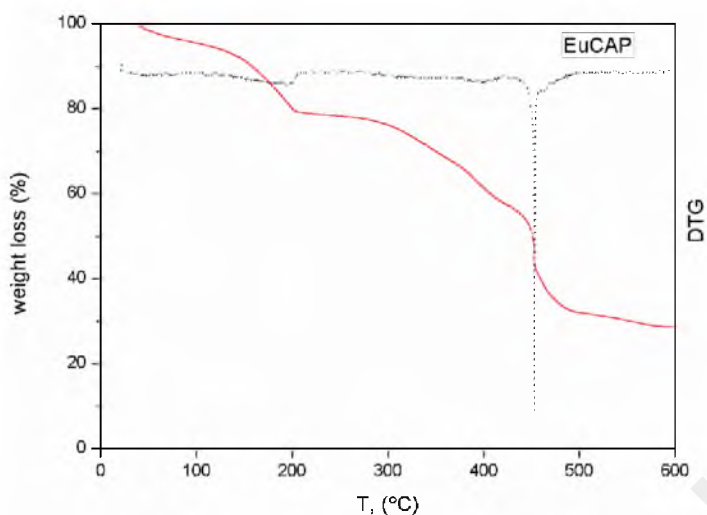
Στην Εικόνα 3.2-92 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **GdCAP**. Όπως φαίνεται στην

Εικόνα αυτή, υπάρχουν συνεχόμενα στάδια απώλειας μάζας. Οι δύο πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 240 °C αποδίδονται στην απώλεια 2 μορίων DMF και 5 μορίων H<sub>2</sub>O. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 21.5 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 20.1 %. Η επόμενη απώλεια μάζας η οποία ολοκληρώνεται στους ~ 580 °C αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχεί στο 48.5 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 53.0 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **GdCAP** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει 2 μόρια DMF και 1 μόριο H<sub>2</sub>O στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Gd<sub>2</sub>(CAP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O·2DMF, GdCAP·H<sub>2</sub>O·2DMF**.



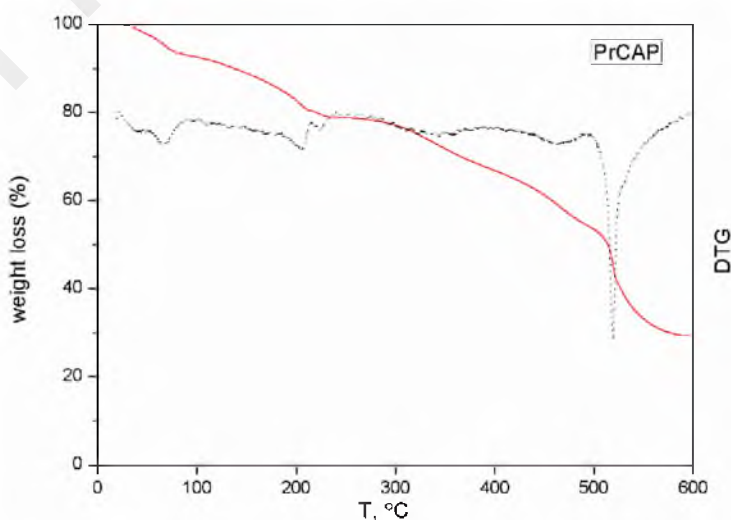
*Εικόνα 3.2-92: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **GdCAP**.*

Το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία φαίνεται στην Εικόνα 3.2-93 για την ένωση **EuCAP**. Η πρώτη απώλεια μάζας που ξεκινά από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνεται στους ~ 215 °C αποδίδεται στην απώλεια 2 μορίων H<sub>2</sub>O και 3 μορίων DMF. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 22.4 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 21.6 %. Η επόμενη απώλεια μάζας που ολοκληρώνεται στους ~ 550 °C, αντιστοιχεί στο 53.0 % της αρχικής μάζας του δείγματος και αποδίδεται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 52.7 %). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **EuCAP** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει ένα μόριο DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Eu<sub>2</sub>(CAP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·DMF, EuCAP·DMF**.



Εικόνα 3.2-93: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **EuCAP**.

Στην Εικόνα 3.2-94 φαίνεται το διάγραμμα % εναπομένουσας μάζας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **PrCAP**. Οι πρώτες απώλειες μάζας που ξεκινούν από τους ~ 30 °C και ολοκληρώνονται στους ~ 240 °C αποδίδονται στην απώλεια 2 μορίων DMF και 5 μορίων H<sub>2</sub>O. Η απώλεια αυτή αντιστοιχεί στο 21.1 % της αρχικής μάζας της ένωσης ενώ η απώλεια μάζας που υπολογίστηκε βρέθηκε να είναι ίση με 20.7 %. Οι επόμενες απώλειες μάζας οι οποίες ολοκληρώνονται στους ~ 600 °C αποδίδονται στην καύση του οργανικού υποκαταστάτη CIP<sup>3-</sup> της ένωσης και αντιστοιχούν στο 51.9 % της αρχικής μάζας του δείγματος (απώλεια μάζας που υπολογίστηκε: 54.6%). Άρα, με βάση τη θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **PrCAP** διαπιστώθηκε ότι, η ένωση διαθέτει ένα μόριο H<sub>2</sub>O και 2 μόρια DMF στο πλέγμα της. Έτσι ο μοριακός τύπος της ένωσης που προκύπτει από τη συγκεκριμένη μελέτη είναι **[Pr<sub>2</sub>(CAP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2DMF·H<sub>2</sub>O, PrCAP·2DMF·H<sub>2</sub>O**.



Εικόνα 3.2-94: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης **PrCAP**.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση μεταλλο-οργανικών πολυμερών ένταξης αποτελεί έναν από τους κυριότερους ερευνητικούς στόχους πολλών ερευνητικών ομάδων παγκοσμίως, όχι μόνο εξαιτίας των ενδιαφερουσών δομικών χαρακτηριστικών τους αλλά και λόγω των φυσικών τους ιδιοτήτων. Τα MOFs με λανθανίδια (LnMOFs) έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή επειδή αποτελούν μια εξαιρετικά υποσχόμενη κατηγορία ενώσεων που μπορεί να βρουν χρήση στην ανάπτυξη νέων πολυλειτουργικών υλικών. Το ενδιαφέρον για τα LnMOFs προκύπτει από το γεγονός ότι αυτά συνδυάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως είναι οι μαγνητικές ιδιότητες, η ποροσιμότητα, η φωταύγεια και η κατάλυση.<sup>[55, 120(ω)]</sup> Η μοναδικότητα των LnMOFs προκύπτει από την φύση των ιόντων  $\text{Ln}^{3+}$  τα οποία μπορούν να είναι ταυτόχρονα μαγνητικά κέντρα καθώς και κέντρα φωταύγειας.<sup>[1]</sup>

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μεταλλο-οργανικών πολυμερών ένταξης λανθανιδίων ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) με τον τρικαρβοξυλικό υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  καθώς και η απομόνωση ενός MOF του  $\text{Cd}^{2+}$ . Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν εύκαμπτες τρισδιάστατες δομές. Οι μελέτες φωταύγειας έδειξαν για τις ενώσεις αυτές ότι τα φάσματα εκπομπής τους εμφανίζουν κορυφές οι οποίες είναι αρκετά μετατοπισμένες στην περιοχή του κόκκινου σε σχέση με το φάσμα εκπομπής του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ , ή εμφανίζουν κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα ιόντα λανθανιδίων ( $\text{Eu}^{3+}$  και  $\text{Tb}^{3+}$ ). Επίσης, πραγματοποιήθηκε αναγωγή του διπλού δεσμού  $\text{C}=\text{N}$  του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$  σε απλό με αποτέλεσμα να προκύψουν 5 νέα LnMOFs ( $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  και  $\text{Gd}^{3+}$ ) με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CAP}$  (5-(4-καρβοξυβενζυλαμινο)ισοφθαλικό οξύ). Οι μοριακοί τύποι των ενώσεων αυτών αναγράφονται στον Πίνακα 4-1. Οι ενώσεις αυτές μελετήθηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων, περίθλαση ακτίνων X σκόνης, φασματοσκοπία υπερύθρου και θερμοσταθμική ανάλυση.

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους της διατριβής ήταν η σύνθεση νέων υλικών τα οποία μπορούν να υποστούν ελεγχόμενες τροποποιήσεις στις δομές τους, αφού συντεθούν, καθώς και η μελέτη αυτών των μετασυνθετικών τροποποιήσεων. Οι ενώσεις της οικογένειας LnCIP αποτελούν εξαιρετικά υλικά γι' αυτό το σκοπό καθώς συνδυάζουν τη δομική ευκαμψία (λόγω του υποκαταστάτη  $\text{H}_3\text{CIP}$ ) και την ύπαρξη ασθενώς δεσμευμένων με το ιόν λανθανιδίου τερματικών μορίων διαλύτη τα οποία πιθανά να



μπορούν να αντικατασταθούν σχετικά εύκολα. Πράγματι διαπιστώθηκε και πειραματικώς ότι οι ενώσεις των λανθανιδίων με τον  $\text{H}_3\text{CIP}$  έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν τα τερματικώς ενταγμένα μόρια διαλυτών τους αλλά και τα μόρια επισκέπτες μέσα στους πόρους τους με άλλα οργανικά μόρια μέσω αντιδράσεων που πραγματοποιούνται σε μονοκρυστάλλους τους. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές, λόγω της ευκινησίας των ενταγμένων μορίων διαλύτη αλλά και του φαινομένου «αναπνοής», παρουσιάζουν τοποτακτική ανταλλαγή των ενταγμένων στο λανθανίδιο μορίων διαλύτη με διάφορα οργανικά μόρια που περιέχουν διάφορες ελεύθερες λειτουργικές ομάδες. Οι μετασχηματισμοί που πραγματοποιήθηκαν στις ενώσεις **UCY-2** ( $\text{Nd}^{3+}$ ) και **UCY-8** ( $\text{Eu}^{3+}$ ) περιλαμβάνουν την ανταλλαγή των ενταγμένων μορίων διαλύτη ή/και των πλεγματικών μορίων διαλύτη με: (α) μόρια τα οποία εντάσσονται ως τερματικοί υποκαταστάτες και περιέχουν πάνω από μία λειτουργικές ομάδες, (β) χηλικούς οργανικούς υποκαταστάτες, (γ) δύο διαφορετικά οργανικά μόρια και (δ) άλλα μόρια διαλύτη πλέγματος. Συνεπώς, επιτεύχθηκε η λήψη MOFs που περιέχουν τις μη δεσμευμένες λειτουργικές ομάδες  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$  και  $-\text{NH}_2$  ή συνδυασμό από αυτές. Μάλιστα στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας επιτεύχθηκε η στοχευμένη εισαγωγή ελεύθερης  $-\text{SH}$  ομάδας για πρώτη φορά σε MOFs, γεγονός που είναι σημαντικό για την ανάπτυξη υλικών με ικανότητα εκλεκτικής προσρόφησης βαρέων μετάλλων για περιβαλλοντικές εφαρμογές και για τη χρήση τους ως αισθητήρες τοξικών μεταλλοϊόντων. Ακόμα η εισαγωγή πολικών ομάδων όπως  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ , κλπ είναι σημαντική για την ενίσχυση της ικανότητας πορωδών υλικών για προσρόφηση  $\text{CO}_2$ . Τέτοιες μετασυνθετικές τροποποιήσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές, δεδομένου ότι μπορούν να οδηγήσουν σε MOFs που έχουν «επισκέπτες» μόρια (guest molecules) με πολλαπλές λειτουργίες (από την εισαγωγή των κατάλληλων «επισκεπτών» μορίων), ή MOFs με βελτιστοποιημένες ιδιότητες (από την εισαγωγή των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων). Μάλιστα οι συγκεκριμένες ενώσεις αποτελούν μοναδικά παραδείγματα MOFs τα οποία μπορούν να υποστούν τέτοια πληθώρα δομικών μετασχηματισμών. Μάλιστα διαπιστώθηκαν σημαντικές τροποποιήσεις στις δομές των ανταλλαγμένων αναλόγων σε σχέση με τις μητρικές ενώσεις οι οποίες περιλαμβάνουν μεγάλες διαφοροποιήσεις στο μέγεθος των πόρων και του εν δυνάμει προσβάσιμου όγκου τους. Συνεπώς η ανταλλαγή ενταγμένων μορίων διαλύτη από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ελεγχόμενη τροποποίηση του πορώδους στα LnMOFs.

**Πίνακας 4-1:** Οι χημικοί τύποι των ενώσεων που απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικώς στην παρούσα εργασία.

<b>UCY-2</b>	$[\text{Nd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_{2.8}(\text{H}_2\text{O})_{1.2}]$
<b>UCY-3</b>	$[\text{Cd}_3(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3]$
<b>UCY-4</b>	$[\text{La}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>UCY-5</b>	$[\text{Ce}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>UCY-6</b>	$[\text{Pr}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>UCY-7</b>	$[\text{Sm}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>UCY-8</b>	$[\text{Eu}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-9</b>	$[\text{Gd}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>UCY-10</b>	$[\text{Tb}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-11</b>	$[\text{Dy}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>UCY-12</b>	$[\text{Ho}_2(\text{CIP})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})]$
<b>CeCAP</b>	$[\text{Ce}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_4]$
<b>NdCAP</b>	$[\text{Nd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>GdCAP</b>	$[\text{Gd}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>EuCAP</b>	$[\text{Eu}_2(\text{CAP})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
<b>PrCAP</b>	$[\text{Pr}_2(\text{CAP})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$
<b>CeN-BDC</b>	$[\text{Ce}_2(\text{N-BDC})_3(\text{DMF})_4]$

Ο κύριος όγκος των μετασυνθετικών αντιδράσεων πραγματοποιήθηκαν στα ανάλογα Nd-CIP (**UCY-2**) από το οποίο ήταν εφικτή η απομόνωση άριστης ποιότητας μονοκρυστάλλων και Eu-CIP (**UCY-8**). Ο λόγος που επιλέχθηκε η τελευταία ένωση για την πραγματοποίηση μετασυνθετικών τροποποιήσεων σχετίζεται με την φωταύγεια που εμφανίζουν τα MOFs  $\text{Eu}^{3+}$  και με τη μελέτη του πως επηρεάζεται η φωταύγεια των MOFs αυτών με την τροποποίηση του περιβάλλοντος ένταξης των ιόντων  $\text{Eu}^{3+}$  της ένωσης **UCY-8**. Απώτερος στόχος ήταν η ανάπτυξη μιας συνθετικής στρατηγικής για την ελεγχόμενη ενίσχυση της φωταύγειας MOFs μέσω πραγματοποίησης ελεγχόμενων τροποποιήσεων στη δομή τους. Ένας ακόμη στόχος στα πλαίσια της εργασίας αυτής ήταν η διαπίστωση αν η ανταλλαγή τερματικώς ενταγμένων μορίων διαλύτη με ετερογενείς αντιδράσεις σε μονοκρυστάλλους των MOFs είναι ένα γενικό φαινόμενο ή λαμβάνει χώρα μόνο στις ενώσεις LnCIP λόγω χαρακτηριστικών της δομής τους. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες αντιδράσεις ανταλλαγής των τερματικών μορίων διαλύτη

ενός άκαμπτου MOF του **EuN-BDC** (επιλέχθηκε το  $\text{Eu}^{3+}$  ανάλογο λόγω της ενδιαφέρουσας φωταύγειάς του) και μάλιστα διαπιστώθηκε ότι αυτό είχε παρόμοια συμπεριφορά με τα LnCIP ανάλογα κάτι που δείχνει ότι το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι γενικό για τα MOFs λανθανιδίων. Σημειώνεται ότι η ένωση **EuN-BDC** επιλέχθηκε για την πραγματοποίηση τέτοιων μετασυνθετικών τροποποιήσεων καθώς έχει τελείως διαφορετικά δομικά χαρακτηριστικά από τα μέλη της οικογένειας LnCIP δεδομένου ότι βασίζεται σε ένα άκαμπτο πολυτοπικό υποκαταστάτη. Έτσι έγινε εφικτή η εισαγωγή αρκετών οργανικών μορίων στην ένωση **EuN-BDC**. Επίσης, μελετήθηκε η φωταύγεια των ενώσεων **UCY-8** και **EuN-BDC** και των τροποποιημένων ανάλογών τους και διαπιστώθηκε ότι οι τροποποιημένες ενώσεις που περιλαμβάνουν υποκαταστάτες οι οποίοι έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν ενέργεια στο  $\text{Eu}^{3+}$ , παρουσιάζουν σημαντική ενίσχυση του χρόνου ζωής τους και της κβαντικής τους απόδοσης (μέχρι δεκαέξι φορές για την περίπτωση του **UCY-8**). Έτσι αποδεικνύεται ότι η εισαγωγή των κατάλληλων οργανικών μορίων στις δομές των LnMOFs με αυτή τη μέθοδο αποτελεί μια αποτελεσματική και γενική στρατηγική για την ανάπτυξη υλικών που εμφανίζουν ενισχυμένη φωταύγεια και αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντικές πρακτικές εφαρμογές όπως στην ανάπτυξη αισθητήρων για τοξικές οργανικές ενώσεις.

Μία άλλη εφαρμογή που μελετήθηκε ήταν η χρήση των LnMOFs για προσρόφηση υγρής μεθανόλης ( $\text{MeOH}$ ) και η πιθανότητα χρήσης του υλικού αυτού στον εκλεκτικό διαχωρισμό της  $\text{MeOH}$  από βαρύτερες αλκοόλες λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων του που επιτρέπουν στα μόρια της  $\text{MeOH}$  να εισέλθουν στο πλέγμα του, άλλα όχι σε αυτά βαρύτερων αλκοολών. Σημειώνεται ότι η ανάπτυξη υλικών για τον εκλεκτικό διαχωρισμό μεθανόλης από αιθανόλη ( $\text{EtOH}$ ) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στον καθαρισμό της βιοαιθανόλης (που αποτελεί σημαντική εναλλακτική πηγή ενέργειας) από ίχνη  $\text{MeOH}$  καθώς και στην απομάκρυνση τοξικών ποσοτήτων  $\text{MeOH}$  από αλκοολούχα ποτά. Να σημειωθεί ότι ο διαχωρισμός  $\text{EtOH}$  από  $\text{MeOH}$  είναι αρκετά δύσκολος και δαπανηρός λόγω των σχετικά παρόμοιων φυσικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών (σημείο ζέσης, μέγεθος, κλπ). Για τις μελέτες αυτές επιλέχθηκε η ένωση **UCY-5** ( $\text{Ce}^{3+}$ ) αφού είναι από τα πιο φτηνά λανθανίδια, και θα ήταν το καταλληλότερο για πρακτικές εφαρμογές. Η ένωση **UCY-5** χωρίς διαλύτες πλέγματος (**UCY-5/ξηρό**) παρουσίασε εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης  $\text{MeOH}$  στην υγρή φάση. Η κινητική της προσρόφησης  $\text{MeOH}$  ήταν πολύ γρήγορη, ενώ η ένωση **UCY-5/ξηρό** παρουσίασε εξαιρετική εκλεκτικότητα για την προσρόφηση  $\text{MeOH}$  ως προς  $\text{EtOH}$ . Επίσης, η ένωση **UCY-5/ξηρό** μπορεί να επανέλθει στην αρχική της μορφή και να ξαναχρησιμοποιηθεί για προσρόφηση  $\text{MeOH}$  και αυτή η

διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές. Για τους λόγους αυτούς το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει ενδιαφέρον για χρήση στην απομάκρυνση ακαθαρσιών MeOH σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Εκτός από την ένωση **UCY-5** μελετήθηκαν οι ενώσεις **CeN-BDC**, **GdN-BDC** και **UCY-9** ( $Gd^{3+}$ ) για προσρόφηση υγρής MeOH. Να σημειωθεί ότι η ένωση **GdN-BDC** είναι βιβλιογραφικά γνωστή ενώ η ένωση **CeN-BDC** συντέθηκε για πρώτη φορά στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής. Από τις μετρήσεις προσρόφησης υγρής MeOH για τις ενώσεις αυτές παρατηρήθηκε ότι η ένωση **UCY-5/ξηρό** έχει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης MeOH αφού το ποσοστό προσρόφησης φτάνει στο 99 % σε 72 ώρες. Για τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν η ικανότητα προσρόφησης MeOH είναι πολύ μικρή και πιο αργή σε σχέση με την ένωση **UCY-5/ξηρό**.

Επίσης, έχει μελετηθεί η δυνατότητα σύνθεσης ενώσεων με τον υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP** και με άλλα μεταλλοϊόντα εκτός από τα λανθανίδια. Έτσι, έγινε εφικτή η σύνθεση της ένωσης **[Cd<sub>3</sub>(CIP)<sub>2</sub>(DMF)<sub>3</sub>]·DMF·14H<sub>2</sub>O (UCY-3)**. Η ένωση αυτή παρουσιάζει πρωτότυπη δομική τοπολογία και αποτελείται από τη δευτεροταγή δομική μονάδα **[Cd<sub>3</sub>(COO)<sub>6</sub>]** η οποία εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs. Η ένωση **UCY-3** διαπιστώθηκε ότι έχει την ικανότητα να προσροφά στους πόρους της αρωματικά μόρια όπως είναι το βενζόλιο (23% κ.β.) και το τολουόλιο (6.5% κ.β), και κατά συνέπεια παρουσιάζει ενδιαφέρον στην προσρόφηση καρκινογόνων αρωματικών οργανικών μορίων. Και σε αυτή την περίπτωση, η εισαγωγή των ογκωδών μορίων στους πόρους της ένωσης αυτής οφείλεται στο φαινόμενο «αναπνοής» της δομής λόγω της ευκαμψίας του υποκαταστάτη **H<sub>3</sub>CIP**. Επίσης, η ένωση **UCY-3** παρουσιάζει εκλεκτικότητα ως προς την προσρόφηση τολουολίου.

Συμπερασματικά, τα LnMOFs αποτελούν εξαιρετικά υλικά για την ανταλλαγή τερματικών ενταγμένων μορίων διαλύτη αλλά και μορίων «επισκεπτών» μέσα στους πόρους τους με άλλα οργανικά μόρια. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι ανταλλαγές αυτές γίνονται μέσω αντιδράσεων σε μονοκρυστάλλους των LnMOFs, και αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα τερματικά μόρια διαλύτη είναι ασθενώς ενταγμένα στο ιόν λανθανιδίου με αποτέλεσμα να μην χρειάζεται μεγάλη ενέργεια για να απομακρυνθούν από το περιβάλλον ένταξης του ιόντος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι να επιτυγχάνονται αυτές οι δομικές τροποποιήσεις σχετικά εύκολα χωρίς απώλεια της κρυσταλλικότητας της ένωσης κι έτσι παρέχεται η δυνατότητα προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής των νέων ενώσεων με κρυσταλλογραφία ακτινών X. Επίσης, αυτές οι ανταλλαγές μπορούν να

λάβουν χώρα τόσο σε εύκαμπτα όσο και σε άκαμπτα MOFs. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε πολλές εφαρμογές, κάποιες από τις οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή όπως είναι για παράδειγμα η βελτιστοποίηση της φωταύγειας τέτοιων υλικών μέσω της ελεγχόμενης τροποποίησης του περιβάλλοντος ένταξης του ιόντος  $\text{Eu}^{3+}$  καθώς και η εκλεκτική προσρόφηση  $\text{MeOH}$  έναντι  $\text{EtOH}$ .

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. Εμβάθυνση στις εφαρμογές που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα.
2. Ανταλλαγή των γεφυρωτικών υποκαταστατών. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί η εισαγωγή επιπρόσθετων λειτουργικών ομάδων στους πόρους της ένωσης και η στοχευμένη τροποποίηση των ροφητικών ιδιοτήτων των υλικών.
3. Η χρήση των LnMOFs ως προσροφητικά υλικά για σχετικά ογκώδη οργανικά μόρια στην υγρή φάση. Για παράδειγμα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση της φαινόλης και παραγώγων της.
4. Μελέτη των υλικών ως προς την ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων. Για το σκοπό αυτό απαιτούνται LnMOFs με μεγαλύτερα μεγέθη πόρων τα οποία μετά την εισαγωγή των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων θα μπορούσαν να δεσμεύσουν βαρέα μέταλλα.
5. Η διεξοδική μελέτη της χρήσης της μεθόδου ανταλλαγής διαλυτών σε μονοκρυστάλλους MOFs για την τροποποίηση ιδιοτήτων τους (για παράδειγμα την τροποποίηση της ικανότητας τους να προσροφούν αέρια περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, κλπ).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. A. Cotton, «*Lanthanide and Actinide Chemistry*», West Sussex: JohnWiley and Sons, **2006**.
- [2] C. Huang, «*Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*», Peking University, China, Wiley, **2010**, p. 2-6.
- [3] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa and R. J. T. Houkan, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1330.
- [4] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, **2011**, *10*, 1021.
- [5] S. Petoud, S. M. Cohen, J. C. G. Bunzli and K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13324.
- [6] J. Zhang ,P. D. Badger, S. J. Geib, S. Petoud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2508.
- [7] N. Sabbatini, M. Guardigli and J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *123*, 201.
- [8] C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, *14*, 2781.
- [9] S. R. Batten, N. R. Champness, X. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. Suhh, and P. Reedijk, *CrystEngComm.*, **2012**, *14*, 3001.
- [10] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319.
- [11] M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1391.
- [12] D. Farrusseng, «*Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*», First Edition. **2011** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2011 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- [13] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, *295*, 469.
- [14] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, *427*, 523.

- [15] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, **2005**, *309*, 2040.
- [16] K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 677.
- [17] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191.
- [18] D. Farrusseng, S. Aguado and C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7502.
- [19] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.
- [20] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 276.
- [21] J. R. Li, R. J. Kuppler and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1477.
- [22] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450.
- [23] Z. Wang, G. Chen and K. L. Ding, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 322.
- [24] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microp. Mesop. Mat.*, **2004**, *73*, 3.
- [25] S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15255.
- [26] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2684.
- [27] M. H. Alkordi, Y. L. Liu, R.W. Larsen, J. F. Eubank and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12639.
- [28] S. Kitagawa, S. Noro and T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2006**, 701.
- [29] M. E. Kosal, J. H. Chou, S. R. Wilson and K. S. Suslick, *Nat. Mater.*, **2002**, *1*, 118.
- [30] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4204.
- [31] K. C. Szeto, C. Prestipino, C. Lamberti, A. Zecchina, S. Bordiga, M. Bjorgen, M. Tilset and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 211.
- [32] Z. Q. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 296.
- [33] Z. Q. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1315.

- [34] K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.
- [35] S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **2009**, *1*, 695.
- [36] M. Kawano and M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2592.
- [37] D. Liu, J. Lang and B. Abrahams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11042.
- [38] D. L. Reger, A. Debreczeni and M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 11754.
- [39] M. -S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, T. -A. Okamura, J. Fan and W. -Y. Sun, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3787.
- [40] Z. Su, M. Chen, T. -A. Okamura, M. -S. Chen, S. S. Chen and W. -Y. Sun, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 985.
- [41] Y. Inokuma, T. Arai and M. Fujita, *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 780.
- [42] S. K. Ghosh, J. P. Zhang and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7965.
- [43] L. R. Macgillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friscic, T. D. Hamilton, D. K. Bucar, Q. Chu, D. B. Varshney and I. G. Georgiev, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 280.
- [44] D. Liu, Z. Ren, H. Li, J. Lang, N. Li and B. Abrahams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 4767.
- [45] T. Gadzikwa, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, **2009**, 3720.
- [46] H. J. Park, Y. E. Cheon and M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 11662.
- [47] D. L. Reger, J. J. Horger and M. D. Smith, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2805.
- [48] H. Li, Z. Ren, D. Liu, Y. Chen, J. Lang, Z. Cheng, X. Zhu and B. Abrahams, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 8430.
- [49] J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Brase, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Mullen, I.-B. Magdau, T. Heine and C. Woll, *Scientific Reports* **2012**, *2*, 1.
- [50] R. S. Kumar and S. Sankararaman, *Mol. Mater. Res.*, **2007**, *12*, 77.
- [51] H. -L. Jiang and Q. Xu, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 3815.



- [52] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, *402*, 276.
- [53] F. Napoli, Y. Noel, C. Roettia and R. Dovesi, *CrystEngComm*, **2006**, *8*, 364.
- [54] D. Britt, D. Tranchemontagne and O. M. Yaghi, *PNAS*, **2008**, *105*, 11623.
- [55] C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromi, P. Gamez and J. Reedjik, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 1062.
- [56] Y. Z. Li, S. G. Zhu, X. D. Guo, X. J. Zhao, Z. Jin and S. L. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5174.
- [57] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, and G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 500.
- [58] H. W. Kuai, X. C. Cheng and X. H. Zhu, *Polyhedron*, **2013**, *50*, 390.
- [59] H. W. Kuai, X. C. Cheng and X. H. Zhu, *J. Coord. Chem.*, **2013**, *66*, 2970.
- [60] Y. Y. Liu, Z. H. Wang, J. Yang, B. Liu, Y. Y. Liu and J. F. Ma, *CrystEngComm.*, **2011**, *13*, 3811.
- [61] W. Zhao, L. J. Zhang and X. L. Zhao, *J. Solid State Chem.*, **2013**, *202*, 250.
- [62] Y. F. Niu, W. Zhao, J. Han, G. Tian and Z. L. Zhao, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 2344.
- [63] W. Zhao, J. Han, G. Tian and X. L. Zhao, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 7522.
- [64] J. Duan, Z. Yang, J. Bai, B. Zheng, Y. Li and S. Li, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3058.
- [65] T. Duren, F. Millange, G. Férey, K. S. Walton and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 15350.
- [66] T. H. Park, K. A. Cychosz, A. G. Wong-Foy, A. Dailly and A. J. Matzger, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1452.
- [67] H. Furukawa and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8875.
- [68] B. Ma, K. L. Mulfort and J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **2005**, Vol. 44, No. 14.
- [69] A. P. Nelson, D. A. Parrish, L. R. Cambrea, L. C. Baldwin, N. J. Trivedi, K. L. Mulfort, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, Vol. 9, No. 11.
- [70] G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1380.

- [71] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louer and G. J. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519.
- [72] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu and A. Jacobson, *J. Solid State Sci.*, **2005**, *7*, 1096.
- [73] E. V. Anokhina, M. Vougo-Zanda, X. Wang and A. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15000.
- [74] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J. Greneche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J. Lavalley, M. Daturi and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1127.
- [75] S. V. Potts, L. J. Barbour, D. A. Haynes, J. M. Rawson and G. O. Lloyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12948.
- [76] B. Jee, K. Koch, L. Moschkowitz, D. Himsl, M. Hartman and A. Poppl, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 357.
- [77] J. G. Nguyen, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2335.
- [78] Z. Wang and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12368.
- [79] D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6387.
- [80] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon and F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326.
- [81] S. Horike, S. Bureekaew and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2008**, 471.
- [82] J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski and G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 705.
- [83] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7341.
- [84] A. I. Skoulidas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 1356.
- [85] R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, S. Chempath and S. I. Sandler, *Langmuir*, **2007**, *23*, 659.
- [86] A. D. Barrows, C. G. Frost, M. F. Mahon and C. Richardson, *Chem. Commun.*, **2009**, 4218.

- [87] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3866.
- [88] J. Hafizovic Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850.
- [89] W. Bury, D. Fairen-Jimenez, M. B. Lalonde, R. Q. Snurr, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 739.
- [90] (α) K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga and M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2151 (β) K. Takaoka, M. Kawano, T. Hozumi, S. Ohkoshi and M. Fujita, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 3976.
- [91] [www.chem1.com/acad/webtext/states/state-images/lattice-cell.gif](http://www.chem1.com/acad/webtext/states/state-images/lattice-cell.gif)
- [92] [www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html](http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html)
- [93] A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2127.
- [94] C. R. Theocharis, The Measurement of Mesoporosity, Department of Chemistry, Porous Solids Group, University of Cyprus. «*Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*» C. A. C. Sequeira and M. J. Hudson. Series C: Mathematical and Physical Sciences – Vol. 400.
- [95] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, *Catalysis Today*, **1998**, *41*, 207.
- [96] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603.
- [97] <http://www.rsc.org/ej/NR/2011/c0nr00561d/c0nr00561d-f37.gif>
- [98] X. P. Θεοχάρης, Σημειώσεις Χημείας Επιφανειών (XHM-461), Πανεπιστήμιο Κύπρου **2003**.
- [99] Β. Ναστόπουλος, “Δομική Χημεία”, Πάτρα **2004**.
- [100] W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould, P. Main, *Crystal Structure Analysis, Principles and Practice*, Oxford Science Publications **2004**.
- [101] <http://universe-review.ca/I13-04-Xdiffraction.jpg>

- [102] M. Tiainen, J. Daavitsainen and R.S. Laitinen, *Energy & Fuels*, **2002**, *16*, 871.
- [103] [www.chem.agilent.com/en-US/Products-Services/Instruments-Systems/X-Ray-Crystallography/pages/default.aspx?cid=3948](http://www.chem.agilent.com/en-US/Products-Services/Instruments-Systems/X-Ray-Crystallography/pages/default.aspx?cid=3948)
- [104] ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5<sup>η</sup> Έκδοση.
- [105] J. McMurry, Οργανική Χημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **1998**.
- [106] R. L. Persok, L. D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Γ.Α. Πνευματικός, **1980**.
- [107] <http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/FTIR/FTIR.html>
- [108] [www.shimadzu.com/an/thermal/tga50.html](http://www.shimadzu.com/an/thermal/tga50.html)
- [109] Oxford Diffraction, *CrysAlis RED*, version 1.171.32.15, Oxford Diffraction Ltd, Abington, Oxford, England **2008**.
- [110] G. M. Sheldrich, “*SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structure*”, University of Gottingen, Germany, **1997**.
- [111] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **2012**, *45*, 849.
- [112] K. Brandenburg, “*Diamond Version 3.1d. Crystal impact GbR*”, Bonn, Germany, **2006**.
- [113] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. Van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, *39*, 453.
- [114] <http://topospro.com/>
- [115] M. Du, Z. H. Zhang, L. F. Tang, X. G. Wang, X. J. Zhao and S. R. Batten, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 2578.
- [116] W. Yang, X. Lin, J. Jia, A. J. Blake, C. Wilson, P. Hubberstey, N. R. Champness and M. Schroder, *Chem. Commun.*, **2008**, 359.
- [117] C. Janiak and H. Hemling, *Dalton Trans.*, **1994**, 2947.

- [118] X. Feng, L. Y. Wang, J. G. Wang, C. Z. Xie, J. S. Zhao and Q. A. Sun, *CrystEngComm.*, **2010**, *12*, 3476.
- [119] (α) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerbat, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6081. (β) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerbat, *Comput. Chem.*, **2001**, *22*, 985.
- [120] A. Noble and J. C. Anderson, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 2887.
- [121] (α) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paza and D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 926, (β) Y. Cui, Y. Yanfering, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1126, (γ) G. Katsagounos, E. Stamatatos, N. B. Arabatzis, A. D. Keramidas and P. Lianos, *J. Lumin.*, **2011**, *131*, 1776, (δ) C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J. C. Bunzli, F. Gumy, L. Gatala, T. Mallah, N. Audebrand, Y. Gerault, K. Bernot and G. Galvez, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3700.
- [122] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 487.
- [123] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes and J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 1542.
- [124] N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti and J. C. G. Bunzli, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3927.
- [125] (α) M. J. Manos and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2087, (β) M. J. Manos, V. G. Petkov, and M. G. Kanatzidis, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 2087.
- [126] A. Shigematsu, T. Yamada and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13145.
- [127] M. O'Keefe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1782.
- [128] M. J. Manos, R. G. Iyer, E. Quarez, J. H. Liao and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3552.