

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ – ΧΑΛΚΟΓΟΝΙΔΙΩΝ:**  
**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ**  
**ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΟΥΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ ΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009**

*Στους Γονείς μου  
Μηνά, Αγαθή*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το Γενικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών για την υποστήριξη σε όλη την διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον καθηγητή Παντελή Τρικαλίτη, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Χημείας Υλικών, για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διατριβής, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης τον καθηγητή Σπύρο Περγαντή για τη πολύτιμη βοήθεια του στην ενότητα της διατριβής που αφορούσε τη φασματομετρία μάζας. Την υπόλοιπη μου επιτροπή που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου, Μπίνα Βασίλη, Τσαμουρτζή Κωνσταντίνα, Νεοφώτιστου Ελευθερία και Παπαδάκη Ιωάννα για το ωραίο κλίμα συνεργασίας που είχαμε αυτά τα χρόνια.

Τους φίλους μου Κατερίνα Κανάκη, Νίκο Κάπουα, Βασίλη Παπαδημητρίου, Μαρία Γραμματικοπούλου, Βασίλη Στεφανόπουλο, Νίκο Γαλάνη, Λέττα Τζανάκη, Μανόλη Κλώντζα και Στέλιο Τσολακίδη.

Ένα ευχαριστώ, θα ήταν λίγο, για τους γονείς μου Μηνά και Αγαθή για όλα όσα έχουν κάνει για μένα όλα τα χρόνια της ζωής μου. Επίσης τον αδερφό μου Γιώργο για την στήριξη και την υπομονή του.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΔ 2003 (ΠΕΝΕΔ 2003-03ΕΔ 548) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης. Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

1. 80 % της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
2. 20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
3. και από τον Ιδιωτικό Τομέα
4. στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη .....	1
----------------	---

### Πρώτη Ενότητα

Κεφάλαιο 1: "Μελέτη ενώσεων μετάλλων χαλκογονιδίων που περιέχουν την ανιοντική ομάδα τύπου αδαμαντανίου $[M_4Q_{10}]^{4-}$ (M: Ge, Sn και Q:S, Se)" .....	2
Εισαγωγή .....	3
Στόχος της παρούσας εργασίας.....	6
1.1. Σύνθεση της ένωσης $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ , (όπου TMA: $(CH_3)_4N$ ).....	7
1.2 Φασματομετρία μάζας ηλεκτροψεκασμού ιοντικής παγίδας (ESI-MS).....	9
1.2.1. Θεωρία φασματομετρίας μάζας ηλεκτροψεκασμού ιοντικής παγίδας .....	10
1.2.2. Πειραματική Μεθοδολογία.....	14
1.2.3. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....	14
Επίδραση του χρόνου γείρασης .....	14
Μελέτη της θερμοκρασίας.....	18
Μελέτη της επίδρασης του διαλύτη.....	20
Μελέτη της ένωσης $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ σε υδατικά διαλύματα με ελεγχόμενο pH .....	24
Μελέτη της ένωσης $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$ (2).....	26
Μελέτη με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	29
Μελέτη της ένωσης $(TMA)_4Sn_4Se_{10}$ (3) .....	30
Μελέτη με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	31
Μελέτη με φασματοσκοπία $^{119}Sn$ Mössbauer.....	32
Συμπεράσματα .....	33
Βιβλιογραφία .....	34

Κεφάλαιο 2: "Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) για τις ενώσεις $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ και $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$ "	36
Εισαγωγή	37
2.1 Θεωρία φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)	38
2.2 Πειραματικό Μέρος	38
Συνδυασμός ICP-MS με χρωματογραφικές τεχνικές	41
Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography)	41
Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RPLC)	43
Συνδυασμός ESI-MS με χρωματογραφικές τεχνικές	46
Συμπεράσματα	48
Βιβλιογραφία	48
Κεφάλαιο 3: "Μελέτη ενώσεων μετάλλων χαλκογονιδίων με ανιοντικές ομάδες τύπου $[MQ_4]^+$ και $[M_2Q_6]^+$ (όπου M: Sn και Q: Se)"	50
Εισαγωγή	51
Στόχος της παρούσας μελέτης	53
3.1 Σύνθεση των ενώσεων $K_4SnSe_4$ και $K_4Sn_2Se_6$ και χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^{119}Sn$ Mössbauer	53
3.2 Μελέτη των διαλυμάτων των ενώσεων $K_4SnSe_4$ και $K_4Sn_2Se_6$ με φασματοσκοπία ηλεκτροψεκασμού ESI-MS	55
Μελέτη της επίδρασης του pH	57
Μελέτη της επίδρασης των αντισταθμιστικών κατιόντων στη διεργασία ηλεκτροψεκασμού των ανιόντων $[SnSe_4]^+$	59
Προσθήκη αιθέρα στέμματος (2,2,2 crypt) στα διαλύματα των ενώσεων $K_4SnSe_4$ και $K_4Sn_2Se_6$	61
3.3 Μελέτη των ενώσεων $K_4SnSe_4$ (4) και $K_4Sn_2Se_6$ (5) με τη φασματοσκοπία Raman	62

3.4 Μελέτη των ενώσεων $K_4SnSe_4$ (4) και $K_4Sn_2Se_6$ (5) με τη φασματοσκοπία $^{119}Sn$ και $^{77}Se$ NMR .....	64
Συμπεράσματα .....	74
Βιβλιογραφία .....	76

## Δεύτερη Ενότητα

Κεφάλαιο 4: "Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων νέων ημιαγώγιμων στερεών, με τη χρήση οργανικών μορίων ως περιγράμματα δομής" .....	77
Εισαγωγή .....	78
Στόχος .....	81
Αποτελέσματα-Συζήτηση .....	82
4.1 Μελέτη του συστήματος Sn/Q (Q=S, Se) με διάφορες αμίνες .....	82
4.1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_3)_2Sn_5Se_{12}$ (1) .....	82
4.1.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_3)_2Sn_5S_{12}$ (2) .....	89
4.1.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(C_{13}H_{28}N_2) Sn_3Se_7$ (3) .....	92
4.1.4. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(C_{13}H_{27}N_2)(C_6H_{16}N_3)Sn_4Se_9$ (4) .....	99
4.2. Σύνθεση κρυσταλλικών στερεών σε τρυαδικά συστήματα με μέταλλα μετάπτωσης (Zn, Mn), $M^{4+}$ (Sn, Ge) και Se .....	106
4.2.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(AEP)_2Zn_2Sn_2Se_7$ (5) .....	106
4.2.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_2)(HN(CH_2)_4NH_2)_3Zn_2Ge_2Se_8$ (6) .....	113
4.2.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_2)(HN(CH_2)_4NH_2)_3Mn_2Ge_2Se_8$ (7) .....	121
4.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων μικροκρυσταλλικών στερεών .....	125

4.3.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέας μικροκρυσταλλικής ένωσης στο σύστημα Cu/Ge/Se (8) .....	126
4.3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέας μικροκρυσταλλικής ένωσης στο σύστημα In/Sn/S/Se (9).....	127
4.3.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός δύο νέων μικροκρυσταλλικών ενώσεων (10 και 11) στο σύστημα In/Ge/Se. ....	128
Συμπεράσματα .....	131
Βιβλιογραφία .....	134

### **Παράρτημα 1 - Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών**

Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (PXRD).....	137
Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).....	138
Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N).....	138
Φασματοσκοπία Raman.....	139
Φασματομετρία Υπερύθρου (IR).....	140
Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου (diffuse reflectance UVvis/ near-IR spectroscopy).....	140
Περίθλαση Ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο (single-crystal X-ray diffractometer) .....	141
Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας EDS.....	141
Φασματοσκοπία Mössbauer.....	142
Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) .....	144

### **Παράρτημα 2 - Λεπτομέρειες Σύνθεσης και Πειραματικές Μετρήσεις**

Διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις ανάπτυξης στερεών .....	148
Πειράματα NMR.....	154

### **Παράρτημα 3 - Πρόσθετα Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα**

Μήκη δεσμών και γωνίες για τα στερεά που χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο.....	155
--	-----

## **ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ**

### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Επώνυμο: Φιλιππίδης

Όνομα: Άγγελος

Εθνικότητα: Ελληνική

Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμος

Στρατιωτικές υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες

Ημερομηνία γεννήσεως: 2 Δεκεμβρίου 1976, Καβάλα

Διεύθυνση Κατοικίας: Πλάτωνος 8, Καβάλα Τ.Κ. 65302

Τηλέφωνα : 2510-222752, 6974820741

e-mail: filagg@chemistry.uoc.gr

### **ΣΠΟΥΔΕΣ**

6/2005 - σήμερα Εκπόνηση διδακτορικής διατριβής στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

9/2001 - 11/2003 Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Εκπαίδευσης και Αρχικής Επαγγελματικής Κατάρτισης (ΕΠΕΑΕΚ): "Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία"

9/1996 - 3/2001 Πτυχίο Σχολής Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης  
Επίδοση : Λίαν καλώς

### **ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ**

1/11/2005 – 31/10/2008 Απασχόληση ως Χημικός με σύμβαση ανάθεσης έργου στο ερευνητικό πρόγραμμα (ΚΑ: 2270) με τίτλο «Νέα νανοπορώδη ημιαγώγιμα στερεά βασισμένα σε μέταλλα χαλκογονίδια οπτοηλεκτρονικές και καταλυτικές τεχνολογίες», με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Τρικαλίτη Παντελή.

1/8/2008 – 31/10/2008 Απασχόληση ως Χημικός με σύμβαση ανάθεσης έργου στο ερευνητικό πρόγραμμα (ΚΑ: 2416) με τίτλο «Εκπαίδευση και έρευνα σε θέματα Νανο-υλικών και Νανο τεχνολογίας : Σχεδιασμός, Ανάπτυξη και Εφαρμογές – INTERREG IIIA ΕΛΛΑΔΑ-ΚΥΠΡΟΣ», με επιστημονικό υπεύθυνο τον κ. Τρικαλίτη Παντελή.

### **ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

1/2006 - 6/2006 Εργαστηριακός Βοηθός Φυσικοχημείας



3/2004 - 1/2005 Ναύσταθμος Κρήτης, Διεύθυνση Τεχνική, Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου : Διεξαγωγή ελέγχων εκρηκτικών και τοξικών αερίων σε δεξαμενές και διαμερίσματα Πολεμικών Πλοίων, με ευθύνη χορήγησης πιστοποιητικών απουσίας των αερίων στους παραπάνω χώρους, "Gas Free Certificate". Διεξαγωγή ποιοτικών ελέγχων λιπαντικών, καυσίμων καθώς και παρεμβυσμάτων αξόνων πολεμικών πλοίων. Απόκτηση εμπειρίας σε βιομηχανική ραδιογραφία.

9/2001 - 11/2003 Εκπόνηση διατριβής στο εργαστήριο φασματοσκοπίας NMR του Πανεπιστημίου Κρήτης, με θέμα: "Γεωγραφική και βοτανική ταξινόμηση Ελληνικών παρθένων ελαιολάδων με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας NMR και Χημειομετρίας ."

1/2003 - 6/2003 Εργαστηριακός Βοηθός Ανόργανης Χημείας

1/2002 - 6/2002 Εργαστηριακός Βοηθός Ανόργανης Χημείας

4/1999 - 2/2000 Διπλωματική Εργασία, Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας: "Σύνθεση Απομόνωση και Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Πορφυρινικών Συμπλόκων με Ιόντα Λανθανιδών."

7/1998 – 10/1998 Τρίμηνη Πρακτική Εργασία στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας και Έρευνας. Θέμα: "Εφαρμογές λέιζερ στη χημική ανάλυση, χαρακτηρισμό επιφανειών, συντήρηση έργων τέχνης, ιατρικής. Ανάπτυξη νέων συστημάτων λέιζερ."

6/1997 - 10/1997 Τετράμηνη απασχόληση σε ιδιωτικό εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου στην Καβάλα.

## **ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

Φασματοφωτομετρικές μέθοδοι UV-Vis (σε υγρά και στερεά), F.T. - I.R

Φασματοσκοπία Raman

Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Υγρή και Αέρια Χρωματογραφία (HPLC, GC )

Τεχνική ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (ESI - MS)

Τεχνική υγρής χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP - MS)

Φασματοσκοπία LASER

Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (powder X-ray diffraction)

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Στοιχειακή Ανάλυση (E.A.) για (C, N, O, S)

## **ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

Αγγλικά: First Certificate του Πανεπιστημίου Cambridge

## **ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ**

Βεβαίωση του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης για γνώση Πληροφορικής και Χειρισμού Ηλεκτρονικών Υπολογισμών, μέσω επιτυχούς παρακολούθησης τεσσάρων και πλέον προπτυχιακών και μεταπτυχιακών εξαμηνιαίων μαθημάτων του αντικειμένου.

## **ΣΥΜΜΕΤΟΧΕΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ**

Binas V., **Philippidis A.**, Tsamourtzis K., Trikalitis P.

«Hydrogen Storage Properties of High Surface Area, Amorphous, Carbon Nanosheets».

Solid Storage of Hydrogen - International Perspectives Workshop, Crete, 10-11 June 2009.

**Φιλίππιδης Α.**, Μπάκας Θ., Τρικαλίτης Π.

«Σύνθεση και Χαρακτηρισμός ενός Νέου Υβριδικού Ημιαγωγού με Μόρια Αμίνης που Δρουν Ταυτόχρονα ως Υποκαταστάτης και Αντισταθμιστικό Μόριο».

1<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας Ελλάδας – Κύπρου, Κύπρος 3-7 Ιουλίου 2008.

**Philippidis A.**, Bakas T., Trikalitis P.

«A Hybrid Layered Semiconductor Stabilized by Amine Molecules Acting Simultaneously as Ligand and Counter-Ion».

3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη 1-2 Νοεμβρίου, 2007.

**Φιλίππιδης Α.**, Περγαντής Σ., Τρικαλίτης Π.

«Μελέτη της Χημείας των Διαλυμάτων Μοριακών Ενώσεων Μετάλλων – Χαλκογονιδίων με Φασματομετρία Μάζας Ηλεκτροσπασμού».

XXIII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, Αθήνα, 23-26 Σεπτεμβρίου 2007

**Philippidis A.**, Bakas T., Trikalitis P.

«A Hybrid Layered Semiconductor Stabilized by Amine Molecules Acting Simultaneously as Ligand and Counter-Ion».

Gordon Research Conference on Solid State Chemistry, Magdalene College Oxford, UK, September 2-9, 2007.

**Φιλιππίδης Α.**, Περγαντής Σ., Τρικαλίτης Π.

«Μελέτη της Χημείας των Διαλυμάτων Μοριακών Ενώσεων Μετάλλων – Χαλκογονιδίων με Φασματομετρία Μάζας Ηλεκτροσπασμού».

13<sup>0</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Σαντορίνη, 6-9 Ιουλίου 2007

**Φιλιππίδης Α.**, Περγαντής Σ., Τρικαλίτης Π.

«Μοριακές Ενώσεις Μετάλλων – Χαλκογονιδίων: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη της Χημείας των Διαλυμάτων τους».

12<sup>0</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Σαντορίνη, 7-10 Ιουλίου 2006

Νταής Φ., Βίγλη Γ., **Φιλιππίδης Α.**, Σπύρος Α.

«Classification of vegetable oils by <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. Detection of seed oils adulteration in virgin olive oils».

International Symposium on the Olive tree and the Environment, October 1-3, 2003, Chania, Greece.

**Φιλιππίδης Α.**, Νταής Φ.

«Ταξινόμηση Ελληνικών παρθένων ελαιολάδων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας NMR και τη χημειομετρία».

9<sup>0</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ιούνιος, 2003, Ανώγεια, Κρήτη.

**Φιλιππίδης Α.**, Νταής Φ.

«Ταξινόμηση Ελληνικών παρθένων ελαιολάδων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας NMR και τη χημειομετρία».

19<sup>0</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 6- 10 Νοεμβρίου, 2002, Ηράκλειο, Κρήτη.

**Φιλιππίδης Α.**, Τσικαλάς Γ., Κουτσολέλος Αθ.

"Σύνθεση Απομόνωση και Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Πορφυρινικών Συμπλόκων με Ιόντα Λανθανιδών."

7<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ιούνιος, 2001, Κολυμπάρι, Κρήτη.

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

**1. Philippidis A., Trikalitis P.** «  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  : A new, templated one-dimensional ternary semiconductor stabilized by mixed organic cations». *Polyhedron*, **2009**, doi: 10.1016/j.poly.2009.04.028.

**2. Philippidis A., Bakas T., Trikalitis P.** «  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{Se}_7$  : A Hybrid Ternary Semiconductor Stabilized by Amine Molecules Acting Simultaneously as Ligands and Counterions». *Chem. Commun.*, **2009**, 1556-1558.

3. Spyros A., **Philippidis A.**, Dais P.

«Kinetics of diglyceride formation and isomerization in virgin olive oils by employing  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. Formulation of a quantitative measure to assess olive oil storage history», *J. Agric. Food Chem.*, 52, 157-164, **2004**.

4. Vigli G., **Philippidis A.**, Spyros A., Dais P.

«Classification of edible oils by employing  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils», *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5715-5722, **2003**.

## ΕΡΓΑΣΙΕΣ ΥΠΟ ΣΥΓΓΡΑΦΗ

**1. Probing Solution Chemistry of Adamantane Metal-Chalcogenide Anions  $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$  (M=Ge, Sn; Q=Se, Te) with Electrospray Mass Spectrometry.** A. Philippidis, S.A. Pergantis and P.N. Trikalitis.

**2. Templated Synthesis of New One-dimensional Selenostannates.** A. Philippidis and P.N. Trikalitis.

**3. Synthesis and Characterization of Mesostructured Tin Selenides with Cubic Gyroid Framework from Aqueous Solutions: Probing Complex Equilibria with  $^{119}\text{Sn}$  Solution NMR.** K. Tsamourtzi, A. Philippidis and P.N. Trikalitis.

**4. Hydrogen Storage Properties of High Surface Area, Amorphous, Carbon Nanosheets** Vassilios D. Binas, Aggelos Philippidis, Konstantina Tsamourtzi and Pantelis N. Trikalitis.

#### **ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ**

Μέλος Ένωσης Ελλήνων Χημικών

## Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αναφέρεται στην σύνθεση και των χαρακτηρισμό ενώσεων μετάλλου χαλκογονιδίου. Συγκεκριμένα, η διατριβή χωρίζεται σε δύο ενότητες. Η πρώτη ενότητα αναφέρεται στη μελέτη διαλυτών ανιοντικών ομάδων όπως  $[MQ_4]^{4-}$ ,  $[M_2Q_6]^{4-}$  και  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  ( $M=Ge, Sn, Q=S, Se$ ), χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματομετρίας μάζας ESI-MS,  $^{119}Sn$  NMR,  $^{77}Se$  NMR και φασματοσκοπία  $^{119}Sn$  Mössbauer. Στόχος της συγκεκριμένης ενότητας αποτελεί ο ειδοπροσδιορισμός (speciation) των διαφόρων ειδών στο διάλυμα τα οποία προκύπτουν από την διάλυση πρόδρομων αλάτων όπως  $A_4MQ_4$ ,  $A_4M_2Q_6$  και  $A_4M_4Q_{10}$  (όπου  $A=Na^+, K^+$  ή  $(CH_3)_4N^+$ ). Ο συνδυασμός των παραπάνω τεχνικών εφαρμόζεται για πρώτη φορά και έρχεται να αντιμετωπίσει την αρκετά πολύπλοκη χημεία των σχετικών ανιόντων τα οποία τονίζεται ότι έχουν χρησιμοποιηθεί πρόσφατα ως δομικές μονάδες για την ανάπτυξη καινοτόμων νανοδομημένων ημιαγωγικών στερεών. Η ειδοταυτοποίηση των διαφόρων μοριακών ειδών στο διάλυμα θα βοηθήσει σημαντικά στον συστηματικό και όχι τον εμπειρικό σχεδιασμό νανοδομημένων στερεών. Στόχος αποτελεί η δυνατότητα σχεδιασμού νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες και εφαρμογές.

Η δεύτερη ενότητα αναφέρεται στην σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νέων κρυσταλλικών στερεών με βάση τα χαλκογονίδια (S, Se), χρησιμοποιώντας οργανικά μόρια (κυρίως αμίνες) ως περιγράμματα δομής (templates). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν διαλυτο-θερμικές (solvo-thermal) αντιδράσεις σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (200 °C) υπό πίεση. Η κρυσταλλική δομή επτά (7) νέων ενώσεων προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Επιπλέον, ο πλήρης χαρακτηρισμός της μορφολογίας και της δομής των συγκεκριμένων στερεών πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS), περίθλαση ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης, φασματοσκοπία  $^{119}Sn$  Mössbauer, IR, Raman και θερμική ανάλυση, ενώ οι οπτικές ιδιότητες μελετήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας (UV-vis/near IR) σε στερεά κατάσταση.

*Λέξεις κλειδιά:* χαλκογονίδια, ημιαγωγοί, ειδοπροσδιορισμός, ηλεκτροψευκασμός σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, υβριδικά στερεά.

## Abstract

The present Ph.D. Thesis is related to metal chalcogenides materials and is divided into two parts. The first part deals with the synthesis, structural characterization and study of the solution chemistry of soluble metal-chalcogenide anions including  $[MQ_4]^{4-}$ ,  $[M_2Q_6]^{4-}$  and  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  (M= Ge, Sn, Q=S, Se). These anionic groups have been recently utilized as building blocks for the construction of novel mesostructured materials. However, their complex solution chemistry greatly affects the quality and properties of the final solid materials and therefore speciation analysis of the precursor solution is of paramount importance not only for understanding how these system forms but also to design and systematic develop new, chalcogenides-based nanostructured materials with improved properties.

We have studied the stability of the above anions towards oligomerization and/or dissociation reactions in aqueous and formamide solutions using electron spray mass spectrometry ESI-MS,  $^{119}\text{Sn}$  NMR,  $^{77}\text{Se}$  NMR and  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy. The combination of all these techniques was applied for the first time in an effort to elucidate the complex solution equilibria. In the case of  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  anions in aqueous solution, we have indentified for the first time the new anion  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ . The formation of this anion is accelerated upon heating of the solution at 80 °C and exposure to atmosphere. In the case of  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  anions, their aqueous solution chemistry is greatly affected by the concentration and the pH. In particular, while at high concentration and high pH these anions are stable, at low concentration and near neutral pH, an almost quantitative dimerization that affords  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  anions, was observed. In more complex systems such as mixtures of  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  and  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  anions, we indentified for the first time the anions  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ .

The second part of the Ph.D. Thesis deals with the solvothermal synthesis and structural characterization of novel crystalline metal-chalcogenides using organic molecules (mainly amines) as structure directing agents (templates). In particular, solvothermal reactions were performed at 200 °C under pressure using parr reactors. The atomic structure of seven (7) new, crystalline materials in the systems Sn/Se, Zn/Sn/Se, and M/Ge/Se (M=Zn, Mn) was determined using single-crystal X-ray diffractometry. In addition, all materials were fully characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), powder X-ray diffraction (PXRD),  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer, IR and Raman spectroscopy and

thermogravimetry analysis (TGA). Finally, their optical properties were studied using solid-state, diffuse reflectance UVvis/ near-IR spectroscopy.

*Keywords:* chalcogenides, semiconductors, speciation, electron spray mass spectrometry ESI-MS, hybrid solids.



# Πρώτη Ενότητα

## Κεφάλαιο 1

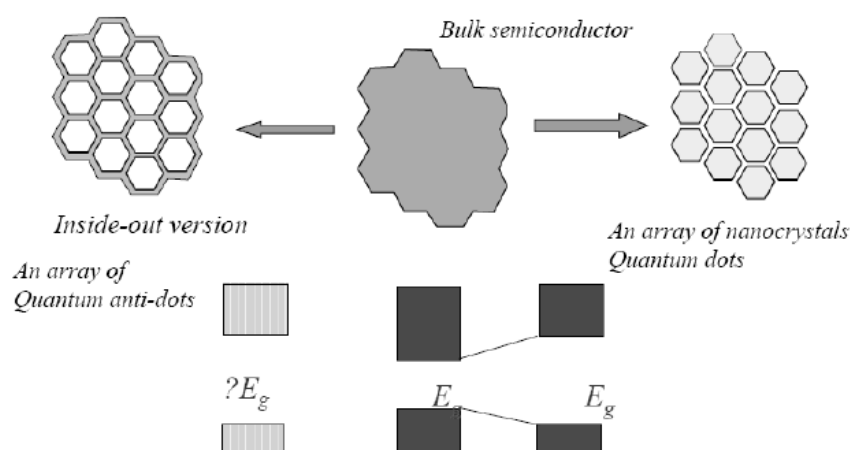
Μελέτη ενώσεων μετάλλων χαλκογονιδίων που περιέχουν την ανιοντική ομάδα τύπου αδαμαντανίου  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  (M: Ge, Sn και Q:S, Se)

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών ασχολείται με την ανάπτυξη υλικών που να συνδυάζουν το ομοιόμορφο και οργανωμένο πορώδες (υψηλή ειδική επιφάνεια και εκλεκτικότητα) με τις σημαντικές καταλυτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης. Σε αυτή τη κατεύθυνση έχουν γίνει επιτυχημένες προσπάθειες με οξειδία των μετάλλων Zr, Nb, Ti, Ta, Hf και Mn.<sup>[1]</sup>

Παρόλο που τα νανοπορώδη οξειδικά υλικά έχουν σημαντικές εφαρμογές κυρίως στη κατάλυση, δεν εμφανίζουν ενδιαφέρουσες οπτικές, ηλεκτρονικές και φωτονικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ανόργανος οξειδικός σκελετός είναι μονωτής. Αντίθετα, οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες εμφανίζουν τα συστήματα των ημιαγωγών, οι οποίοι σε μεγάλο βαθμό είναι ενώσεις των χαλκογονιδίων (S, Se, Te). Στόχος είναι ο συνδυασμός των ημιαγωγικών ιδιοτήτων και του πορώδους σε ένα υλικό και αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη πορώδων υλικών βασισμένα σε χαλκογονίδια. Τέτοιου είδους υλικά υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές σε πεδία τόσο της χημείας όπως η φωτοκατάλυση και οι μοριακοί ανιχνευτές, όσο και της φυσικής, όπως μη-γραμμικά οπτικά συστήματα, δίοδοι εκπεμπόμενου φωτός και κβαντικά φωτονικά στερεά.

Οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού (σε bulk μορφή) αλλάζουν δραστικά όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι στην περιοχή των νανομέτρων. Αυτό οφείλεται στην εμφάνιση κβαντικών φαινομένων λόγω του περιορισμού της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων και οπών. Αυτά τα συστήματα ονομάζονται "κβαντικές κουκίδες" (quantum dots) και αποτελούν το επίκεντρο της σημερινής έρευνας στη νανοτεχνολογία των ημιαγωγών, (CdS, ZnS, PbTe). Η αρνητική εικόνα ενός οργανωμένου συστήματος "κβαντικών κουκίδων" προσομοιάζει την εικόνα του πορώδους ενός ημιαγωγικού υλικού και ονομάζεται "κβαντική αντικουκίδα" (σχήμα 1.1). Στα υλικά αυτά τα κβαντικά φαινόμενα εμφανίζονται λόγω περιορισμού των ηλεκτρονίων και οπών στο σκελετό της δομής, που έχει πάχος μερικά νανόμετρα.<sup>[2-3]</sup>



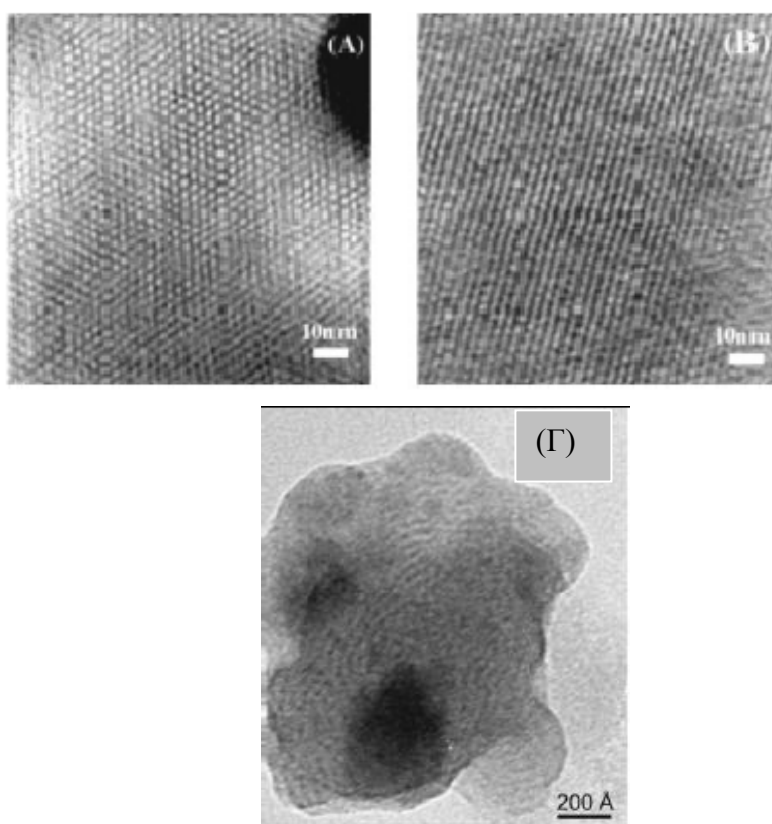
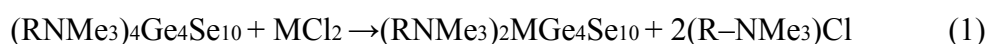
**Σχήμα 1.1.** Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης του ενεργειακού χάσματος μεταξύ μη-οξειδικού νανοδομημένου στερεού (αριστερά) και διάταξης νανοκρυστάλλων (δεξιά). Και τα δύο προέρχονται από ημιαγωγό σε bulk μορφή. ( $E_g$  : band gap).<sup>[2b]</sup>

Η σύνθεση νανοπορωδών ημιαγωγών κατά αντιστοιχία με τα νανοπορώδη πυριτικά στερεά, αποτελεί σήμερα μία πρόκληση. Συγκεκριμένα η απευθείας εφαρμογή του πρωτοκόλλου σύνθεσης των νανοπορωδών πυριτικών στερεών θα απαιτούσε τη χρήση ανιόντων του τύπου  $[\text{SiQ}_4]^{4-}$  (Q: S, Se, Te). Τα ανιόντα όμως αυτά είναι πολύ ασταθή στην υδρόλυση οπότε δε σχηματίζουν πολυμερικό σκελετό παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων.

Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί με τη χρήση άλλων ιοντικών ομάδων από μέταλλο-χαλκογονίδιο, όπως  $[\text{MQ}_4]^{4-}$ ,  $[\text{M}_2\text{Q}_6]^{4-}$ ,  $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{M}'\text{Q}_3]^{3-}$  με **M** : Ge, Sn, **M'** : Ga, In, Sb και **Q**: S, Se, Te. Τα συγκεκριμένα ανιόντα σταθεροποιούνται σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό και το φορμαμίδιο (FM) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικές μονάδες. Για παράδειγμα το βαρύτερο ανάλογο της ανιοντικής ομάδας  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  είναι το θείο-ανιόν τύπου αδαμαντανίου  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  (και τα ανάλογα του με Sn και Se), το οποίο έχει τετραεδρική τοπολογία ένταξης και παρόμοιο φορτίο και αποτελείται από τέσσερα τετράεδρα  $[\text{GeS}_4]^{4-}$  που συνδέονται μέσω τριών τερματικών ατόμων θείου.

Η χρήση της συγκεκριμένης ανιοντικής ομάδας  $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$  στην προσπάθεια ανάπτυξης νέων πορωδών στερεών έχει οδηγήσει σε υλικά που χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος δομών και μεγέθους πόρων (βλέπε σχήμα 1.2). Συγκεκριμένα, στην σχετική βιβλιογραφία, σε αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν σε μίγματα  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  ή  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  με τα μεταλλοκατιόντα  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  και  $\text{Co}^{2+}$  και τις

ανιοντικές ομάδες  $[\text{Ge}_4\text{Q}_{10}]^{4+}$  (Q= S, Se) παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων, προέκυψαν υλικά με στοιχειομετρικό χημικό τύπο  $(\text{RNMe}_3)_2\text{M}[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]$ .<sup>[4a]</sup> Το μέγεθος των πόρων στα υλικά αυτά ρυθμίζεται κυρίως από το μήκος της αλυσίδας του επιφανειοδραστικού μορίου. Αυτά τα υλικά, όπως και όλα τα νανοδομημένα υλικά είναι άμορφα σε ατομικό επίπεδο. Αυτό καθιστά μη εφικτή την άμεση ταυτοποίηση των ανιοντικών ομάδων  $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4+}$  στον ανόργανο σκελετό της δομής (π.χ. με περίθλαση ακτίνων-X). Το υλικό του σχήματος 1.2 (Γ) προκύπτει μέσω των παρακάτω αντιδράσεων:



**Σχήμα 1.2.** Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης του υλικού  $\text{CPIInGeS}$  (A) παράλληλα με τα κανάλια των πόρων και (B) κάθετα στα κανάλια των πόρων καθώς και του υλικού<sup>[5a]</sup> (Γ)  $\text{CnMGeQ}$  με ακανόνιστο πορώδες τύπου wormhole.<sup>[5c]</sup>

Η επιλογή του διαλύτη και της επιφανειοδραστικής ομάδας αποδείχθηκε ότι παίζει σημαντικό ρόλο στα συγκεκριμένα συστήματα. Στις σχετικές μελέτες παρατηρήθηκε πως η χρήση νερού ως διαλύτη, αλκοόλης ή μίγμα αυτών οδηγεί σε συστήματα με ακανόνιστο πορώδες (βλέπε σχήμα 1.2Γ). Μόνο με τη χρήση φορμαμίδιου ως διαλύτη τα υλικά που προέκυπταν είχαν εξαγωνική διεύθυνση

πόρων (βλέπε σχήμα 1.2A-B), τα οποία όμως βρέθηκε ότι έχουν διαφορετική χημική σύσταση από τα αντίστοιχα υλικά σε διαλυτή νερό. Το σύστημα  $MCl_2 / [Ge_4S_{10}]^{4-}$  (M: Ni, Zn, Co, Cu) με επιφανειοδραστικό μόριο alkyl- trimethylammonium bromide (CTABr) σε φορμαμίδιο, οδήγησε σε νανοδομημένα στερεά με εξαγωνική διάταξη πόρων και χημικό τύπο  $(CTA)_2M_2[Ge_4S_{10}]$ .<sup>[4b,4c]</sup> Όπως φαίνεται από τον χημικό τύπο, στα στερεά αυτά υπάρχει πρόβλημα αντιστάθμισης του φορτίου και συγκεκριμένα υπάρχει περίσσεια θετικού φορτίου. Στις σχετικές εργασίες<sup>4</sup> (*Nature* **1999**, 397, 681-684 και *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12005) οι συγγραφείς κάνουν λόγο για πιθανή ύπαρξη επιπλέον ανιόντων θείου στη δομή χωρίς όμως να προσφέρουν καμία πειραματική απόδειξη.

### Στόχος της παρούσας εργασίας

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι ιοντικές ενώσεις με γενικό τύπο  $A_4M_4Q_{10}$  (όπου  $A=Na^+, K^+, (CH_3)_4N^+$ ) είναι διαλυτές σε πολικούς διαλύτες (νερό, φορμαμίδιο) και αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη νέων ημιαγωγικών μεσοδομημένων στερεών.<sup>[4-6]</sup> Αν και στην στερεά κατάσταση οι πρόδρομες αυτές ενώσεις αποτελούνται από διακριτές ομάδες ανιόντων  $[M_4Q_{10}]^{4-}$ , όπως έχειδειχθεί με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X, η μεταφορά τους σε διάλυμα ενός πολικού διαλύτη, όπως το νερό και το φορμαμίδιο, για τον σχηματισμό μεσοδομημένων στερεών, πιθανώς να οδηγεί στη μερική διάσπαση τους σε άλλα ανιόντα ή/και στον σχηματισμό άλλων ολιγομερών.<sup>[7]</sup> Η αδυναμία εύρεσης ενός στοιχειομετρικού χημικού τύπου για τα μεσοδομημένα στερεά μπορεί να εξηγηθεί μόνο εάν στο διάλυμα τα ανιόντα  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  συμμετέχουν σε αντιδράσεις που μεταβάλλουν τόσο τη φύση όσο και τη χημική τους σύσταση (π.χ. μερική υδρόλυση, διάσπαση, ολιγομερισμός). Είναι προφανές ότι τόσο η φύση όσο και το σχετικό ποσοστό των προϊόντων της χημικής μετατροπής των ανιόντων  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  θα επηρεάζει σε μέγιστο βαθμό τόσο τις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών στερεών (σταθερότητα, ενεργειακό χάσμα, οπτικές ιδιότητες) όσο και την ποιότητα τους σε σχέση με το είδος και την οργάνωση των πόρων.

Γίνεται φανερό ότι η ταυτοποίηση όλων των ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα μετά την διάλυση των πρόδρομων ιοντικών ενώσεων  $A_4M_4Q_{10}$  είναι πρωταρχικής σημασίας τόσο για την κατανόηση του μηχανισμού σύνθεσης των ημιαγωγικών μεσοδομημένων στερεών όσο και για τον συστηματικό σχεδιασμό τους με επιθυμητές ιδιότητες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι κλασσικές αναλυτικές τεχνικές όπως UV, IR,

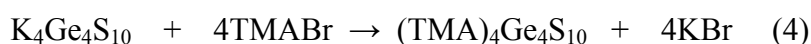
Raman αδυνατούν να δώσουν σχετικές απαντήσεις, το πρόβλημα της ειδοταυτοποίησης σε τέτοιου είδους συστήματα αποτελεί μια ιδιαίτερη πρόκληση. Για τους παραπάνω λόγους, στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια επίλυσης του συγκεκριμένου προβλήματος με την χρήση της τεχνικής του ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (ESI-MS). Οι συγκεκριμένες ενώσεις μελετήθηκαν και με τη φασματοσκοπία NMR, όπου αυτό ήταν δυνατό. Ειδικότερα λήφθηκαν φάσματα  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{77}\text{Se}$  NMR. Προσπάθειες ποσοτικού προσδιορισμού πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας την τεχνική υγρής χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.

### 1.1. Σύνθεση της ένωσης $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ , (όπου TMA: $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ )

Πρωταρχικής σημασίας για την συγκεκριμένη μελέτη είναι η σύνθεση σε καθαρή μορφή των προς ανάλυση ενώσεων. Η σύνθεση της ένωσης  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  (**1**) πραγματοποιήθηκε ως εξής: το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση μεταξύ στοιχειομετρικών ποσοτήτων  $\text{K}_2\text{S}$ , στοιχειακού θείου (S) και γερμανίου (Ge). Η ανάμειξη των συγκεκριμένων αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε σε glove box υπό συνθήκες  $\text{N}_2$ :

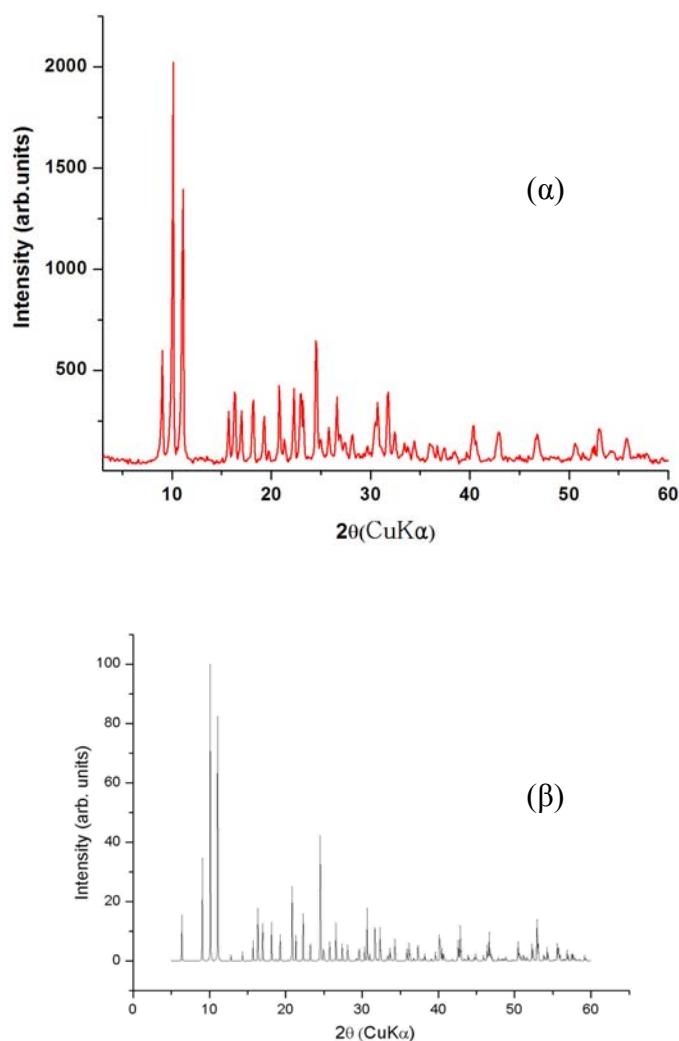


Τα αρχικά υλικά τοποθετήθηκαν σε σωλήνα χαλαζία (quartz), ο οποίος σφραγίστηκε στη συνέχεια υπό κενό. Ακολούθως, ο σωλήνας τοποθετήθηκε στο φούρνο σε θερμοκρασία 800-850  $^\circ\text{C}$ , για 24 ώρες. Σε δεύτερο στάδιο, γίνεται η ιονανταλλαγή των ιόντων  $\text{K}^+$  με τα κατιόντα τετραμεθυλοαμμωνίου ( $\text{TMA}^+$ ) σε διαλύτη αιθυλενοδιαμίνη. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του  $\text{K}_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  τοποθετείται σε κωνική φιάλη, προστίθεται στοιχειομετρική ποσότητα  $\text{TMABr}$  και αιθυλενοδιαμίνη. Η συνολική αντίδραση περιγράφεται με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Το μίγμα θερμαίνεται στους 110  $^\circ\text{C}$  για 24 ώρες υπό ισχυρή ανάδευση. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό, εκπλύσεις με αιθανόλη και ξήρανση. Το προϊόν ανακρυσταλλώθηκε σε μίγμα νερού/ακετόνης. Ο χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  έγινε με περίθλαση ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης. Το διάγραμμα των ακτίνων-X παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3 στο οποίο εμφανίζονται πληθώρα ανακλάσεων τύπου Bragg υποδηλώνοντας ότι το στερεό είναι κρυσταλλικό.

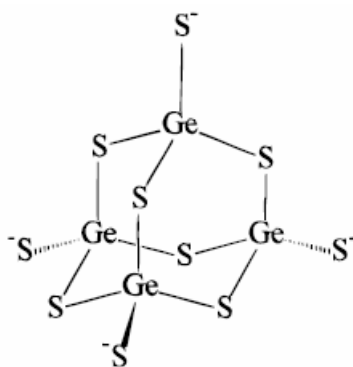
Επειδή ακριβώς η κρυσταλλική δομή του στερεού  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  έχει προσδιοριστεί με πειράματα περίθλασης ακτίνων-Χ από μονοκρύσταλλο, από τη σύγκριση του υπολογιζόμενου (calculated) διαγράμματος ακτίνων-Χ με το πειραματικό διάγραμμα, ελέγχεται η δομή και η καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3 υπάρχει πλήρης συμφωνία μεταξύ πειραματικού και υπολογιζόμενου διαγράμματος γεγονός που υποδηλώνει τον υψηλό βαθμό καθαρότητας του στερεού ακολουθώντας την παραπάνω συνθετική πορεία.



**Σχήμα 1.3.** (α) Πειραματικό διάγραμμα ακτίνων-Χ της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (κόκκινο) και (β) το αντίστοιχο υπολογιζόμενο από την κρυσταλλική δομή (μαύρο).

Η συγκεκριμένη ένωση είναι διαλυτή σε πολικούς διαλύτες όπως νερό και φορμαμίδιο. Η σύνθεση που μόλις αναφέρθηκε αποτελεί γενική μέθοδο για τα ανιόντα τύπου  $[M_4Q_{10}]^{4-}$ . Με παρόμοιο τρόπο παρασκευάστηκαν οι ενώσεις  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  (**2**) και  $(TMA)_4Sn_4Se_{10}$  (**3**). Τα ανιόντα  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$  (και τα αντίστοιχα

στις ενώσεις **2** και **3**) είναι τύπου αδαμαντανίου και φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Δομή ανιόντων  $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ .

## 1.2 Φασματομετρία μάζας ηλεκτροψεκασμού ιοντικής παγίδας (ESI-MS)

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, έγινε χρήση της αναλυτικής τεχνικής του ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας (ESI-MS) χρησιμοποιώντας το όργανο LCQ Advantage (Thermo Elemental, UK). Αρχικός στόχος ήταν να ελέγξουμε αν η συγκεκριμένη τεχνική είναι ικανή στην ανάλυση των διαφόρων ανιόντων μετάλλων-χαλκογονιδίων και απώτερος σκοπός η ταυτοποίηση αυτών στο διάλυμα. Με άλλα λόγια, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ESI-MS ως ένα αναλυτικό εργαλείο για τον ειδοπροσδιορισμό των ανιοντικών ομάδων  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  (M: Ge, Sn και Q:S, Se) σε διαλύματα.

Η τεχνική του ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας (ESI-MS) έχει χρησιμοποιηθεί σε κάποιο βαθμό τα τελευταία χρόνια για την ανάλυση ενώσεων με χαλκογονίδια.<sup>[8-10]</sup> Επειδή η συγκεκριμένη τεχνική δεν αποτελεί μια συνηθισμένη μέθοδο, τουλάχιστον για τα συστήματα που ερευνώνται στην παρούσα διατριβή, κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν τα βασικά μέρη του συστήματος και η βασική πειραματική μεθοδολογία που ακολουθείται για την συλλογή των φασμάτων.



### 1.2.1. Θεωρία φασματομετρίας μάζας ηλεκτροψεκασμού ιοντικής παγίδας

Το φαινόμενο του ηλεκτροψεκασμού είναι γνωστό αρκετά χρόνια αλλά μόλις στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα έγινε πλήρως κατανοητό από τους επιστήμονες.<sup>[11]</sup> Το 1968, ο Dole και οι συνεργάτες του απέδειξαν πρώτοι τη δυνατότητα χρήσης του ηλεκτροψεκασμού σαν μέθοδο ιονισμού των μορίων, δίνοντας έτσι το έναυσμα για την ανάπτυξη της τεχνικής.<sup>[12]</sup> Παρ' όλα αυτά χρειάστηκε να περάσουν είκοσι χρόνια ώσπου ο John Fenn παρουσίασε για πρώτη φορά την χρήση του ηλεκτροψεκασμού για τον ιονισμό βιολογικών μορίων με μεγάλη μάζα και την ανάλυση αυτών με την φασματομετρία μάζας.<sup>[13]</sup> Η τετραπολική ιοντική παγίδα σαν αναλυτής μαζών αναπτύχθηκε από τον Wolfgang Paul στον οποίο απονεμήθηκε το Nobel φυσικής για αυτήν την εργασία.<sup>[11,12]</sup> Στην αρχή της δεκαετίας του 1950, αναπτύχθηκαν οι κύριες αρχές λειτουργίας της ιοντικής παγίδας. Τρεις δεκαετίες μετά, σχεδιάστηκε από την εταιρία Finnigan MAT η ιοντική παγίδα σαν ένα απλό στην χρήση όργανο για ανάλυση μαζών.<sup>[13]</sup>

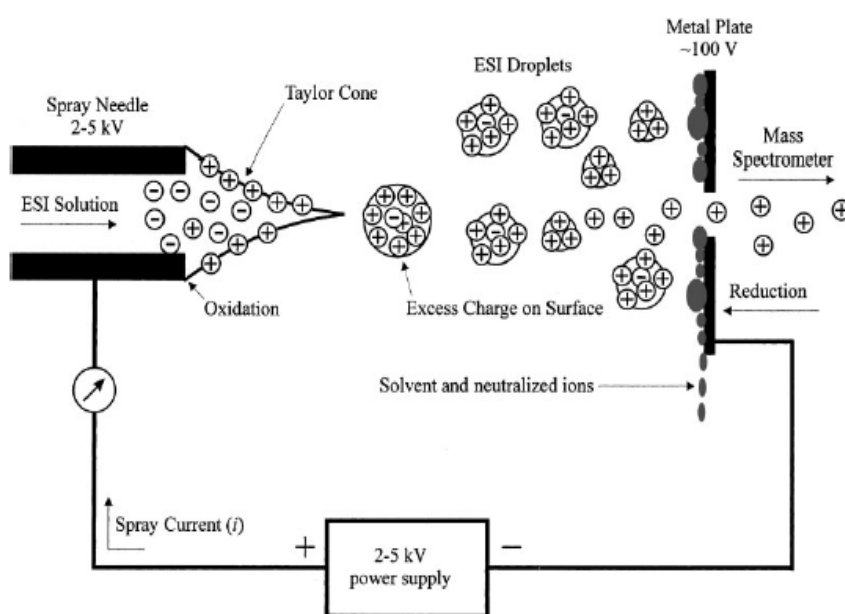
Στην πραγματικότητα, ο ηλεκτροψεκασμός δεν αποτελεί μέθοδο ιονισμού, σε αντίθεση με τον ηλεκτρονιακό και χημικό ιονισμό (Electron Ionization - EI και Chemical Ionization - CI αντίστοιχα) όπου λαμβάνει χώρα η μετατροπή ουδέτερων μορίων σε ιόντα. Με τον ηλεκτροψεκασμό συνήθως δε δημιουργούνται ιόντα, απλά μεταφέρονται τα ήδη υπάρχοντα ιόντα του αναλύτη από το διάλυμα στην αέρια φάση.<sup>[14]</sup> Η ανάλυση των ιόντων του αναλύτη κατευθείαν από το διάλυμα είναι καθοριστικής σημασίας ιδιαίτερα σε περιπτώσεις μη πτητικών ή θερμικά ασταθών ενώσεων (των οποίων η εξάτμιση πριν τον ιονισμό είναι αδύνατη) και συμβάλλει στη διατήρηση σημαντικών ιδιοτήτων του αναλύτη, όπως η οξειδωτική κατάσταση και ο μοριακός τύπος.<sup>[15]</sup>

Κατά τη διαδικασία του ηλεκτροψεκασμού, αραιό διάλυμα δείγματος εισάγεται σε τριχοειδή σωλήνα με χαμηλή ταχύτητα ροής (0.1-10  $\mu\text{l} / \text{min}$ ). Μεταξύ αυτού του τριχοειδούς και ενός αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού (2-5 kV).<sup>[16]</sup> Το δυναμικό αυτό είναι ικανό να παράγει το ηλεκτρικό πεδίο που επιδρά στα φορτία του διαλύματος διαχωρίζοντας και συσσωρεύοντας τα θετικά ή τα αρνητικά φορτία (ανάλογα με το πρόσημο της τάσης που εφαρμόζεται στον τριχοειδή) στην άκρη του τριχοειδούς σχηματίζοντας τον “κώνο του Taylor”. Αυτός ο κώνος είναι διάλυμα που προεξέχει από τον τριχοειδή και φέρει συσσωρευμένο φορτίο ή αλλιώς περίσσεια φορτίου, δηλαδή το φορτίο που διαχωρίστηκε, στην επιφάνεια του. Καθώς το δυναμικό αυξάνει, το διάλυμα που σχηματίζει τον κώνο του

Taylor φτάνει στο σημείο Rayleigh,<sup>[17]</sup> δηλαδή το σημείο εκείνο που η πίεση από τις απωστικές δυνάμεις των ιόντων εξισορροπείται από την επιφανειακή τάση του διαλύματος με συνέπεια ο κώνος να σχάζεται και να παράγει φορτισμένα σταγονίδια (σχήμα 1.5).<sup>[16]</sup> Αυτά τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς κινούνται προς την είσοδο του φασματομέτρου μάζας και παράγονται ελεύθερα, φορτισμένα μόρια αναλύτη που μπορούν να αναλυθούν από το λόγο μάζα προς φορτίο ( $m/z$ )<sup>[15,18]</sup>, με βάση έναν από τους δύο προτεινόμενους μηχανισμούς:

Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό, που είναι γνωστός ως “Σχάση Coulomb” (Coulomb Fission), η αυξανόμενη πυκνότητα φορτίου της σταγόνας (λόγω εξάτμισης του διαλύτη, καθώς η σταγόνα διέρχεται από μια περιοχή ελαττωμένης πίεσης), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φορτίων και τη σχάση της σταγόνας. Τα παραγόμενα σταγονίδια υφίστανται περαιτέρω συρρίκνωση-σχάση και η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, οπότε τελικά σχηματίζονται σταγονίδια με ένα μόνο φορτίο, τα οποία, έπειτα από την εξάτμιση και των τελευταίων μορίων του διαλύτη, παράγουν τα ιόντα του αναλύτη στην αέρια φάση.<sup>[12]</sup>

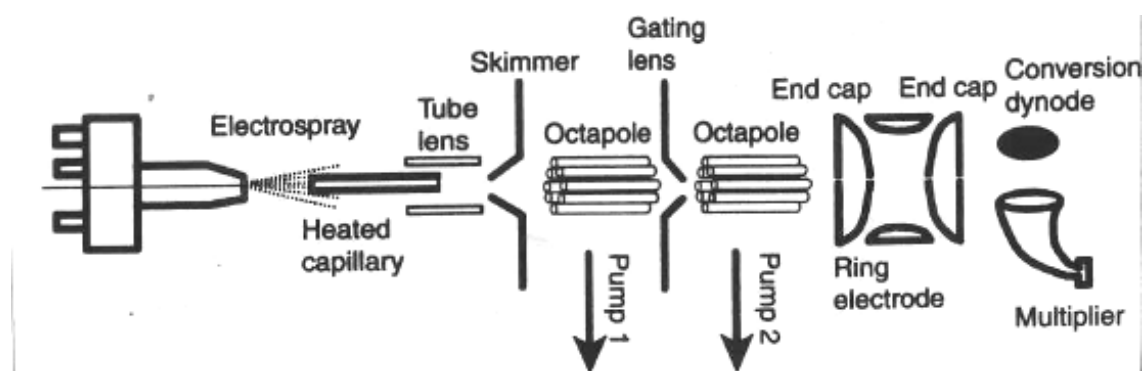
Ο δεύτερος μηχανισμός, που είναι γνωστός σαν “Εξάτμιση Ιόντων” (Ion Evaporation), βασίζεται στις θεωρίες των Iribarne και Thomson.<sup>[19]</sup> Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η αυξανόμενη πυκνότητα φορτίου στη σταγόνα (λόγω εξάτμισης του διαλύτη), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απωστικής δύναμης Coulomb μεταξύ των φορτίων, η οποία υπερνικά την επιφανειακή τάση του υγρού, απελευθερώνοντας τελικά τα ιόντα του αναλύτη από τη σταγόνα.



Σχήμα 1.5. Αναπαράσταση του ηλεκτροψεκασμού για την ανίχνευση θετικών ιόντων.<sup>[16b]</sup>

Ο ηλεκτροψεκασμός λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Επειδή όμως η ανάλυση μαζών πραγματοποιείται σε χαμηλή πίεση είναι απαραίτητο η μεταφορά των ιόντων από την περιοχή ατμοσφαιρικής πίεσης σε περιοχή χαμηλού κενού, πριν αναλυθούν από τον αναλυτή μάζας.

Τα ιόντα περνάνε από ξεχωριστές περιοχές διαφορετικής πίεσης πριν φτάσουν στην ιοντική παγίδα. Αυτή η σταδιακή μείωση της πίεσης (διαφορικό κενό) από την πηγή στον αναλυτή χρησιμοποιείται έτσι ώστε να γίνεται μια ομαλή μετάβαση από την ατμοσφαιρική πίεση σε πίεση υψηλού κενού (σχήμα 1.6).<sup>[15]</sup>



**Σχήμα 1.6.** Το σύστημα μεταφοράς των ιόντων από την πηγή ιοντισμού στην ιοντική παγίδα.<sup>[15]</sup>

Αναλυτικότερα, υπάρχει η περιοχή του θερμαινόμενου τριχοειδή (heated capillary) που λειτουργεί σε πίεση 1.3 Torr. Ο θερμαινόμενος τριχοειδής βοηθά τόσο στην εξάτμιση του διαλύτη λόγω της θερμοκρασίας όσο και στη θραυσματοποίηση των συσσωματωμάτων που παράγονται κατά τον ιοντισμό, αφού σε αυτόν εφαρμόζεται δυναμικό. Αμέσως μετά, βρίσκονται ηλεκτρικοί φακοί (tube lens) που εστιάζουν τα ιόντα που βγαίνουν από το θερμαινόμενο τριχοειδή και δεν επιτρέπουν την εκτόνωση της δέσμης ιόντων. Τα ουδέτερα είδη που έχουν σχηματιστεί δεν εστιάζονται και απομακρύνονται μέσω της μηχανικής αντλίας που διατηρεί την πίεση στα 1.3 Torr. Στη συνέχεια υπάρχει η περιοχή του πρώτου οκταπόλου που λειτουργεί σε πίεση  $1.7 \times 10^{-3}$  Torr η οποία διαχωρίζεται από την προηγούμενη περιοχή μέσω ενός skimmer. Το skimmer είναι γειωμένο και έχει μια μικρή οπή από όπου περνάνε τα ιόντα, ενώ τα ουδέτερα μόρια που μπορεί να έχουν φθάσει σε αυτή την περιοχή, δεν περνάνε.

Κατόπιν υπάρχει η περιοχή του δεύτερου οκταπόλου που λειτουργεί σε πίεση  $2 \times 10^{-5}$  Torr (που είναι και η πίεση λειτουργίας της ιοντικής παγίδας), η οποία διαχωρίζεται από το πρώτο οκτάπολο μέσω ηλεκτρικών φακών που

χρησιμοποιούνται και για την εστίαση των ιόντων από το πρώτο οκτάπολο στο δεύτερο. Η χρήση των οκταπόλων γίνεται για την εστίαση των ιόντων πριν εισέλθουν στην ιοντική παγίδα. Ο λόγος που υπάρχουν δύο οκτάπολα αντί ενός, είναι ότι έτσι υπάρχει διαφορικό κενό στην περιοχή εστίασης και προκαλείται επιτάχυνση των ιόντων.

Πριν προχωρήσουμε είναι σημαντικό να αναφέρουμε κάποιες βασικές παραμέτρους και χαρακτηριστικά του οργάνου, οι τιμές των οποίων βελτιστοποιήθηκαν πειραματικά:

α) το δυναμικό της πηγής (spray voltage): είναι το υψηλό δυναμικό που εφαρμόζεται στη βελόνα (spray needle) της πηγής ηλεκτροψεκασμού, για να παραχθεί το αντίστοιχο ρεύμα (spray current). Τυπικές τιμές είναι  $\pm 3$  έως  $\pm 5$  KV (θετικό για τα θετικά ιόντα και αρνητικό για τα αρνητικά ιόντα).

β) το δυναμικό του τριχοειδή (capillary voltage): Είναι το δυναμικό (dc) που εφαρμόζεται στο θερμαινόμενο τριχοειδή. Έχει θετική τιμή για τα κατιόντα και αρνητική για τα ανιόντα. Βοηθάει στην εστίαση των ιόντων από το θερμαινόμενο τριχοειδή στο skimmer. Τυπικές τιμές είναι  $\pm 5$  έως  $\pm 30$  V.

γ) η θερμοκρασία του τριχοειδούς (capillary temperature): Ένας θερμαντήρας ενσωματώνεται στο θερμαινόμενο τριχοειδή και τον θερμαίνει έως και  $400$  °C. Μια τυπική τιμή είναι  $350$  °C για 1-10  $\mu$ l/min ροή διαλύτη.

δ) το δυναμικό των ηλεκτρικών φακών (tube lens offset): Είναι ένα δυναμικό (dc) που προστίθεται στο βασικό (default) δυναμικό των φακών σε όλες τις μάζες για να εξασφαλίσει μία νέα καμπύλη βαθμονόμησης. Η αύξηση του συγκεκριμένου δυναμικού (περισσότερο αρνητικό για τα αρνητικά ιόντα) οδηγεί σε αύξηση της θραυσματοποίησης των μορίων. Το δυναμικό των ηλεκτρικών φακών επιταχύνει τα ιόντα μέσα από τα αέρια υποβάθρου, (ατμοί διαλύτη και αέριο άζωτο), πριν αυτά περάσουν το skimmer. Τυπικές τιμές για την απομάκρυνση μορίων του διαλύτη (desolvation) είναι από 0 έως  $\pm 40$  V.

ε) τα βοηθητικά αέρια (άζωτο), sheath gas: Πριν τα ιόντα περάσουν το φασματομέτρο μάζας, ο σχηματισμός των σταγονιδίων μπορεί να ενισχυθεί με τη χρήση μίας ομοαξονικής ροής από ουδέτερο αέριο (sheath gas) γύρω από την άκρη της βελόνας. Το sheath gas επίσης βοηθά στην απομάκρυνση μορίων του διαλύτη από τις σταγόνες (droplet desolvation).<sup>[16]</sup> Auxiliary (sweep) gas : Είναι το εξωτερικό ομοαξονικό αέριο (άζωτο) στην περιοχή γύρω από τον τριχοειδή που βοηθά στην εξάτμιση του διαλύτη.

στ) μέγιστος χρόνος εισαγωγής (maximum inject time): Είναι ο μέγιστος χρόνος όπου τα ιόντα επιτρέπεται να συσσωρευτούν στον αναλυτή μάζας. Μία τυπική τιμή είναι 200 ms.

ζ) αριθμός μικρο-σαρώσεων (number of microscan) : Οι μικρο-σαρώσεις αθροίζονται για την παραγωγή μίας σάρωσης ώστε να βελτιωθεί ο λόγος σήμα προς θόρυβο, των δεδομένων. Μία τυπική τιμή είναι 3 microscans ανά σάρωση, για full scan μετρήσεις. Ο αριθμός των μικρο-σαρώσεων και η διάρκεια τους (ion injection) επηρεάζουν το χρόνο σάρωσης (scan time).

### 1.2.2. Πειραματική Μεθοδολογία

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα των αλάτων  $(TMA)_4M_4Q_{10}$  χρησιμοποιώντας υπερ-καθαρό νερό (18.2 MΩ/cm) και αντίστοιχα διαλύματα σε φορμαμίδιο (99.5%). Συγκεκριμένα, 10 mg των αλάτων  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (1),  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  (2) και  $(TMA)_4Sn_4Se_{10}$  (3), όπου  $(TMA = (CH_3)_4N^+)$ , διαλύθηκαν σε 20 ml διαλύτη και στη συνέχεια αναλύθηκαν με ESI-MS, *ανιχνεύοντας αρνητικά ιόντα*. Τα διαλύματα των ενώσεων **2** και **3** παρασκευάστηκαν μέσα σε glove box υπό ατμόσφαιρα αζώτου και αναλύθηκαν αμέσως μετά την παρασκευή τους. Επίσης η σταθερότητα των αρχικών ανιοντικών ομάδων εξετάστηκε με ανάλυση των ίδιων διαλυμάτων μετά την πάροδο συγκεκριμένων χρονικών περιόδων. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στα διαλύματα καθώς αυτά θερμάνθηκαν για α) μια ώρα και β) για 12 ώρες στους 80 °C πριν τη μέτρηση.

Τα δείγματα εισήλθαν στο φασματομέτρο με ροή 5 μL/min χρησιμοποιώντας μία σύριγγα των 500 μL. Οι πειραματικές παράμετροι ήταν:

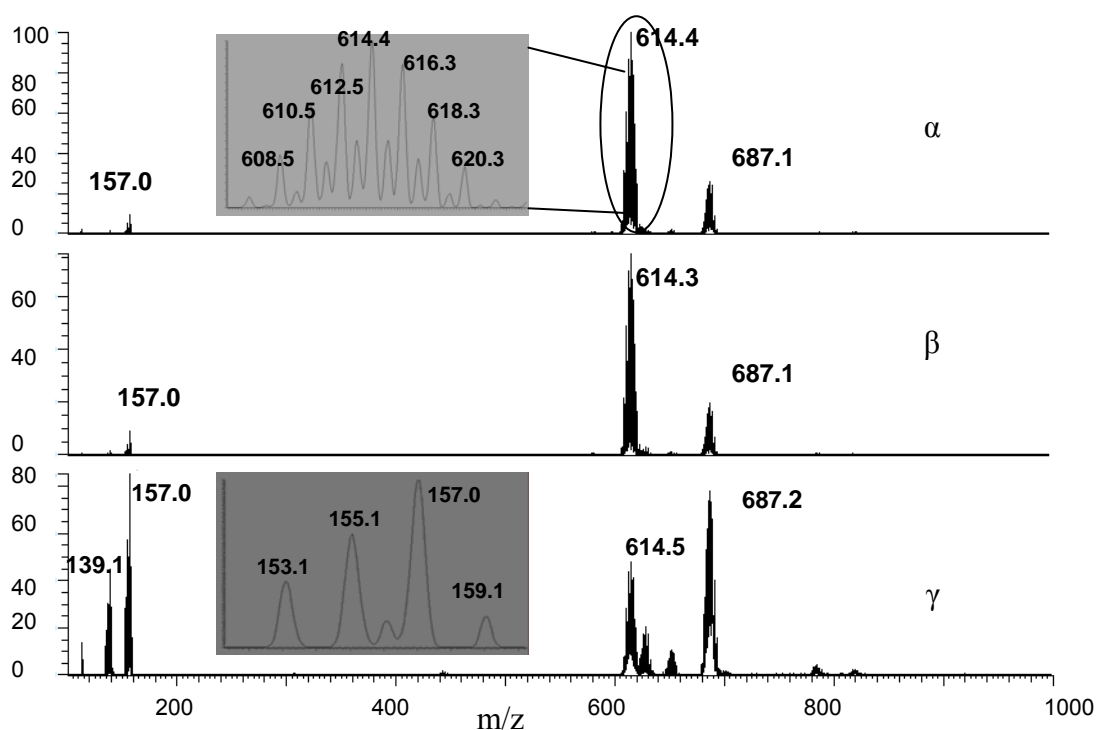
spray voltage 3 KV, capillary voltage -17 V, capillary temperature 300 °C, sheath gas flow rate 14, aux gas flow rate 4, tube lens -10 V, number of microscans 3 και maximum injection time 50 ms. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν με τη χρήση του φασματομέτρου μάζας LCQ Advantage (ThermoFinnigan, UK), *ανιχνεύοντας αρνητικά ιόντα*.

### 1.2.3. Αποτελέσματα – Συζήτηση

#### Επίδραση του χρόνου γήρανσης

Αρχικά μελετήθηκε η ένωση **1** σε υπερ-καθαρό νερό σε συνάρτηση με το χρόνο. Το φάσμα ESI-MS της ένωσης **1** παρουσιάζεται στο σχήμα 1.7. Όπως φαίνεται, το φρέσκο διάλυμα ( $t=0$ ) της ένωσης **1** (σχήμα 1.7α) δίνει τρεις κύριες κορυφές σε m/z 614.4, 687.1 και 157.0 που αντιστοιχούν στα ανιόντα  $[Ge_4S_{10}H_3]^-$ ,

$[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_2((\text{CH}_3)_4\text{N})]^-$  και  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$  αντίστοιχα. Η διαφορά μαζών μεταξύ των κορυφών με 614.4 και 687.1 είναι 73. Στην ουσία γίνεται αντικατάσταση ενός κατιόντος υδρογόνου από ένα  $((\text{CH}_3)_4\text{N})^+$ . Στην ένθετη εικόνα στο σχήμα 1.7α φαίνεται σε μεγέθυνση το φάσμα του ιόντος  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$  με κύρια κορυφή στα 614 m/z. Το αντίστοιχο θεωρητικό (calculated) φάσμα βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία. Στο σχήμα 1.7β παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του προηγούμενου διαλύματος μετά από παραμονή δύο ημερών σε θερμοκρασία δωματίου. Καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε. Μετά όμως από έξι ημέρες παραμονής του ίδιου διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου (σχήμα 1.7γ), η κορυφή με λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) 157.0 αυξάνεται.

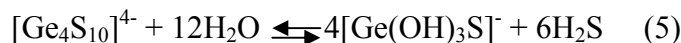


**Σχήμα 1.7.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης 1 σε υπερκαθαρό νερό για α)  $t=0$ , β)  $t=2$  ημέρες και γ)  $t=6$  ημέρες.

Στην ένθετη εικόνα του σχήματος 1.7γ φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή με m/z 157.0. Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  υδρολύονται δίνοντας τα ανιόντα  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ . Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το συγκεκριμένο προϊόν υδρόλυσης **ταυτοποιείται για πρώτη φορά** παρόλο που παρόμοια ανιόντα όπως τα  $[\text{Ge}(\text{OH})_2\text{S}_2]^{2-}$  και  $[\text{Ge}(\text{OH})\text{S}_3]^{3-}$  έχουν ήδη αναφερθεί.<sup>[20]</sup> Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόσφατα ο Bensch<sup>[21]</sup> και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν τη σύνθεση ενός κρυσταλλικού στερεού στο οποίο

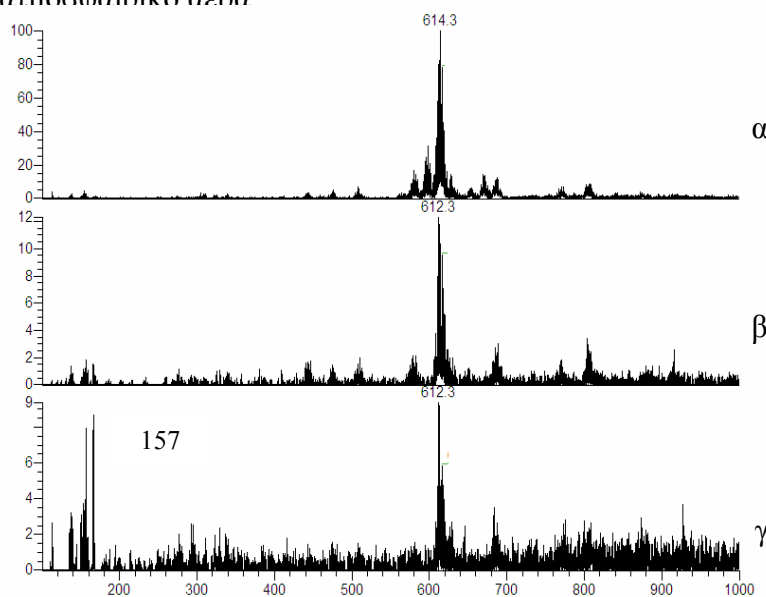
βρέθηκε ότι τα ανιόντα  $[\text{GeO}_3\text{S}]^{4-}$  αποτελούν δομικές ομάδες του ανόργανου σκελετού.

Η υδρόλυση των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  μπορεί να περιγραφεί ποσοτικά με την παρακάτω χημική αντίδραση:



Η κορυφή σε  $m/z$  139.1 (σχήμα 1.7γ) έχει διαφορά 18 μονάδες  $m/z$  από το ανιόν  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$  (157) και αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{Ge}(\text{OH})\text{OS}]^-$  το οποίο πιθανότατα είναι προϊόν της διεργασίας του ηλεκτροψεκασμού.

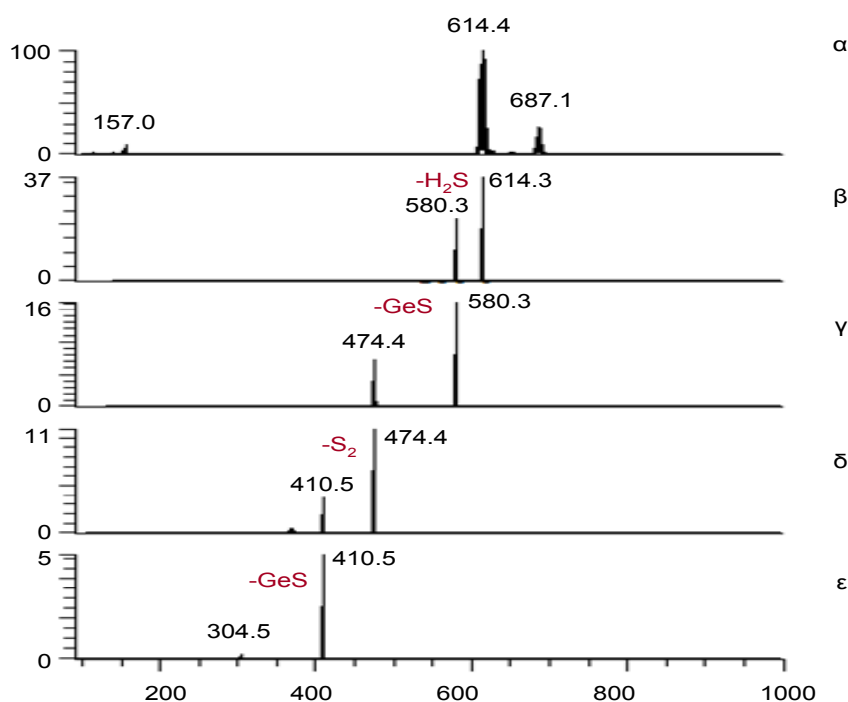
Τα ίδια πειράματα επαναλήφθηκαν αυτή τη φορά υπό ατμόσφαιρα αζώτου μέσα σε glove box με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στην αντίδραση υδρόλυσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  είναι γενικά πιο σταθερά υπό αυτές τις συνθήκες, παρόλο που μετά την πάροδο επτά ημερών σχηματίζεται το προϊόν υδρόλυσης  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ , όπως γίνεται και στα πειράματα υπό ατμοσφαιρική αέρα



**Σχήμα 1.8.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **1** υπό συνθήκες αζώτου και θερμοκρασία περιβάλλοντος σε υπερ-καθαρό νερό για α)  $t=0$ , β)  $t=2$  ημέρες και γ)  $t=6$  ημέρες.

Συγκεκριμένα, ενώ στην περίπτωση του διαλύματος το οποίο παρασκευάστηκε σε αέρα και θερμοκρασία δωματίου η διεργασία της υδρόλυσης άρχισε μέσα σε 24 ώρες, στο αντίστοιχο διάλυμα που παρασκευάστηκε υπό άζωτο το προϊόν υδρόλυσης  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$  παρατηρήθηκε μετά την πάροδο επτά (7) ημερών. Τα αντίστοιχα φάσματα φαίνονται στο σχήμα 1.8. Επομένως, γίνεται φανερό ότι η ύπαρξη ατμοσφαιρικού οξυγόνου επιταχύνει σημαντικά την διεργασία της υδρόλυσης στο συγκεκριμένο σύστημα.

Με στόχο την πλήρη ταυτοποίηση και ανάλυση των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  στο διάλυμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (tandem mass spectrometry – MS/MS).



**Σχήμα 1.9.** Φάσμα ESI-MS/MS της ένωσης **1** σε απιονισμένο νερό για α)  $t=0$  (full ms), β)  $\text{ms}^2$ , γ)  $\text{ms}^3$ , δ)  $\text{ms}^4$  και ε)  $\text{ms}^5$ .

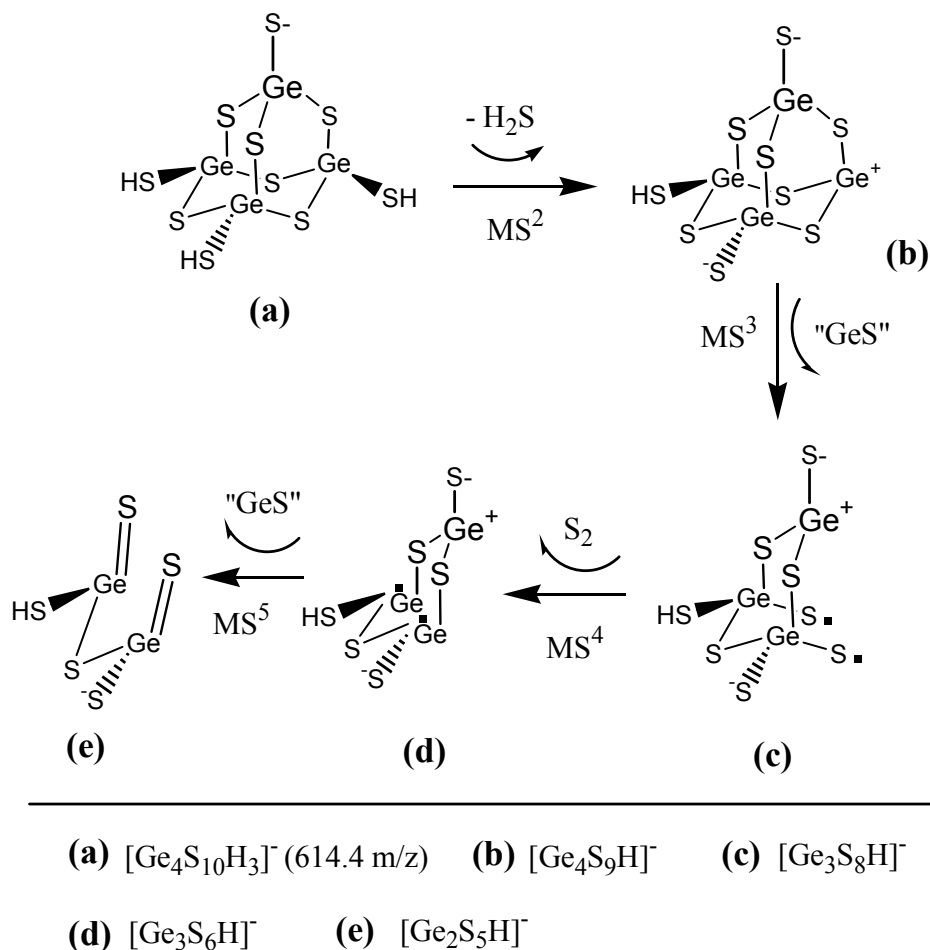
Ο τρόπος με τον οποίο ένα ιόν θραυσματοποιείται είναι χαρακτηριστικός της δομής του. Η φασματομετρία μάζας MS/MS περιλαμβάνει δύο στάδια ανάλυσης μαζών, επιτρέποντας τη θραυσματοποίηση πρόδρομων ιόντων και την ανάλυση των αντίστοιχων παραγόμενων.

Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζεται το φάσμα μάζας της ένωσης **1** όπου η κεντρική κορυφή είναι σε  $m/z$  614.4 και οφείλεται όπως έχουμε αναφέρει στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$  (1.9α). Απομονώνοντας τα συγκεκριμένα ανιόντα και απομακρύνοντας όλα τα υπόλοιπα από την παγίδα, ασκείται ένα ποσοστό ενέργειας πρόσκρουσης. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.9β, εμφανίζεται η κορυφή με  $m/z$  580.3 (χάνετε μία μονάδα  $\text{H}_2\text{S}$ ). Κάνοντας  $\text{ms}^3$  και απομονώνοντας τα ιόντα με  $m/z$  580.3 λαμβάνεται η κορυφή με  $m/z$  474.4 (χάνετε μία μονάδα GeS, σχήμα 1.9γ. Με  $\text{ms}^4$  (σχήμα 1.9δ) από την κορυφή  $m/z$  474.4 λαμβάνεται η κορυφή με  $m/z$  410.5 (χάνετε μία μονάδα  $\text{S}_2$ ). Τέλος με  $\text{ms}^5$  (σχήμα 1.9ε) από την κορυφή με  $m/z$  410.5 λαμβάνεται η κορυφή με  $m/z$  304.5 (χάνεται μία μονάδα GeS).

Στο σημείο αυτό προσπαθώντας να μελετήσουμε το “μονοπάτι” της θραυσματοποίησης των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ , προτείνεται ένας πιθανός μηχανισμός



που παρουσιάζεται στο σχήμα 1.10. Ξεκινώντας από τα αρχικά ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$  η διαδοχική θραυσματοποίηση οδηγεί στον σχηματισμό των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_9\text{H}]^-$  ( $m/s^2$ ),  $[\text{Ge}_3\text{S}_8\text{H}]^-$  ( $m/s^3$ ),  $[\text{Ge}_3\text{S}_6\text{H}]^-$  ( $m/s^4$ ) και  $[\text{Ge}_2\text{S}_5\text{H}]^-$  ( $m/s^5$ ).



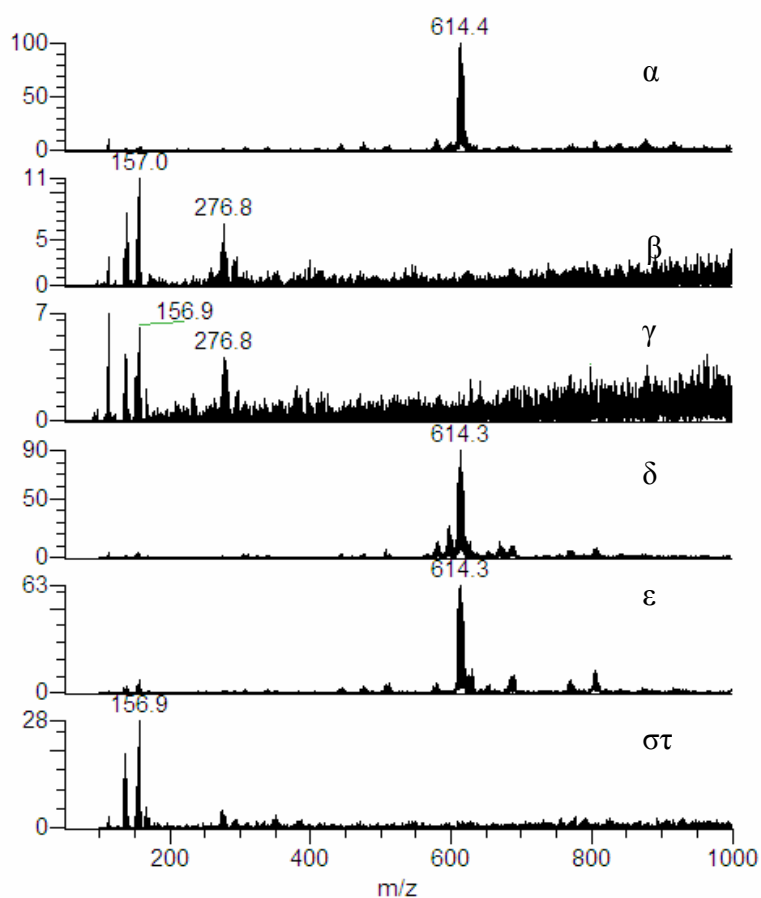
**Σχήμα 1.10.** Πιθανός μηχανισμός θραυσματοποίησης των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  στην αέρια φάση.

### Μελέτη της θερμοκρασίας

Το επόμενο στάδιο ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα διαλύματα. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη ότι η ανάπτυξη νανοδομημένων ημιαγωγικών στερεών, χρησιμοποιώντας τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  ως πρόδρομες δομικές ομάδες, πραγματοποιείται σε θερμοκρασία  $\sim 80$  °C.<sup>[4b,c]</sup> Επομένως, πραγματοποιήθηκε θέρμανση των διαλυμάτων στους 80 °C πριν τη μέτρηση για α) μια ώρα και β) για 12 ώρες. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν τόσο σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα όσο και σε ατμόσφαιρα αζώτου (μέσα σε glove-box).

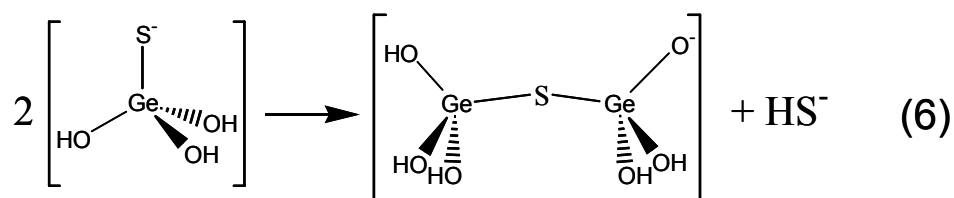
Μετά από θέρμανση της ένωσης **1** σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ελήφθησαν τα φάσματα μάζας του σχήματος 1.11(α-γ). Το φάσμα μάζας του διαλύματος για (t=0) φαίνεται στο σχήμα 1.11α. Το διάλυμα κατόπιν θερμάνθηκε στους 80 °C για μία ώρα (σχήμα 1.11β) και 12 h αντίστοιχα (σχήμα 1.11γ).

Υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες η κορυφή με m/z 614.4 εξαφανίζεται μετά από θέρμανση για 1 h (σχήμα 1.11β) και οι κορυφές με μάζες m/z 276.8 και 157 εμφανίζονται. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η κορυφή με m/z 157 αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ . Η κορυφή με m/z 276.8 αντιστοιχεί στο διμερές  $[\text{Ge}_2\text{S}(\text{OH})_5\text{O}]^-$ .



**Σχήμα 1.11.** Φάσμα ESI-MS υδατικού διαλύματος  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  μετά από θέρμανση στους 80 °C σε ατμόσφαιρα αέρα και χρόνο α) t=0, β) t=1h και γ) t=12 h και σε ατμόσφαιρα αζώτου και χρόνο δ) t=0, ε) t=1h και στ) t=12 h.

Το συγκεκριμένο ανιόν δεν έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και πιθανώς αποτελεί προϊόν συμπύκνωσης μεταξύ των ανιόντων  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$  σύμφωνα με την παρακάτω στοιχειομετρική χημική αντίδραση:

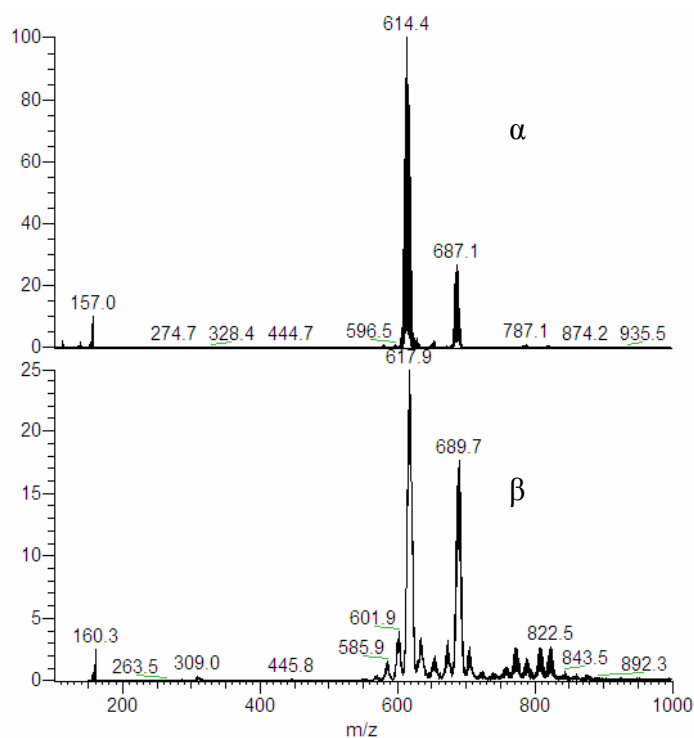


Το αντίστοιχο φάσμα μετά από 12 h θέρμανσης (σχήμα 1.11γ) δεν παρουσιάζει καμία αξιολογική μεταβολή.

Στο σχήμα 1.11(δ-στ) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από πειράματα σε ατμόσφαιρα αζώτου χρησιμοποιώντας glove-box. Η πιο σημαντική διαφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα πειράματα σε αέρα είναι ότι μετά από μια ώρα θέρμανσης το αρχικό ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$   $m/z$  614.4 παραμένει σταθερό ενώ ταυτόχρονα δεν παρατηρείται κανένα άλλο είδος. Επομένως, από το συγκεκριμένο πείραμα γίνεται φανερό ότι **η παρουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου επιταχύνει σημαντικά την υδρόλυση των ανιόντων**  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$ . Παρόλα αυτά, μετά από παρατεταμένη θέρμανση για 12 h (σχήμα 1.11στ) το μοναδικό είδος που ανιχνεύεται, είναι το προϊόν υδρόλυσης  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά διότι μέχρι σήμερα τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  θεωρούνταν αρκετά σταθερά σε υδατικά διαλύματα, γεγονός που όπως φαίνεται δεν ισχύει.

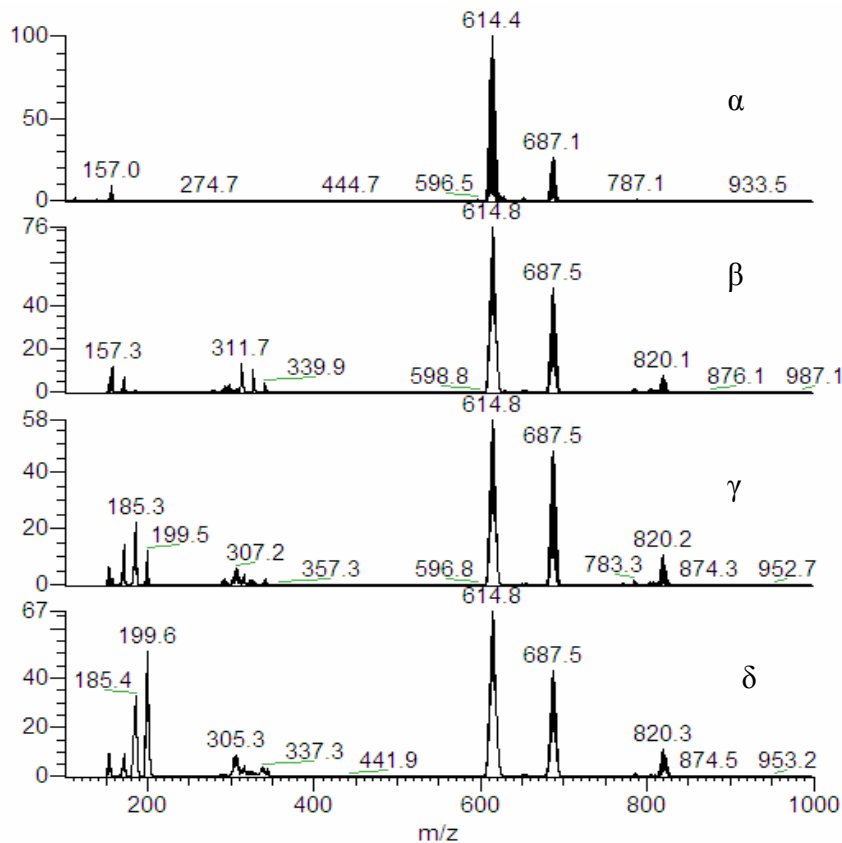
#### **Μελέτη της επίδρασης του διαλύτη**

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι αν αντί για nano-pure χρησιμοποιηθεί δευτεριωμένο νερό και συγκεκριμένα διάλυμα 1 mg/1 ml της ουσίας σε  $\text{D}_2\text{O}$  οι κορυφές παρουσιάζουν μία μετατόπιση προς μεγαλύτερα  $m/z$ , όπως αναμενόταν. Ειδικότερα η κορυφή με  $m/z$  614.4  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$  μετατοπίζεται σε  $m/z$  617.9  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{D}_3]^-$ . Αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη τριών εύκολα ανταλλάξιμων ατόμων υδρογόνου στην ανιοντική ομάδα (ανταλλαγή τριών πρωτονίων από άτομα δευτερίου). Η κορυφή με  $m/z$  687.1  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_2((\text{CH}_3)_4\text{N})]^-$  μετατοπίζεται σε  $m/z$  689.7  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{D}_2((\text{CH}_3)_4\text{N})]^-$  (ανταλλαγή δύο πρωτονίων από άτομα δευτερίου). Επίσης η κορυφή με  $m/z$  157.0  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$  μετατοπίζεται σε  $m/z$  160.3  $[\text{Ge}(\text{OD})_3\text{S}]^-$  (ανταλλαγή τριών πρωτονίων από άτομα δευτερίου). (σχήμα 1.12).



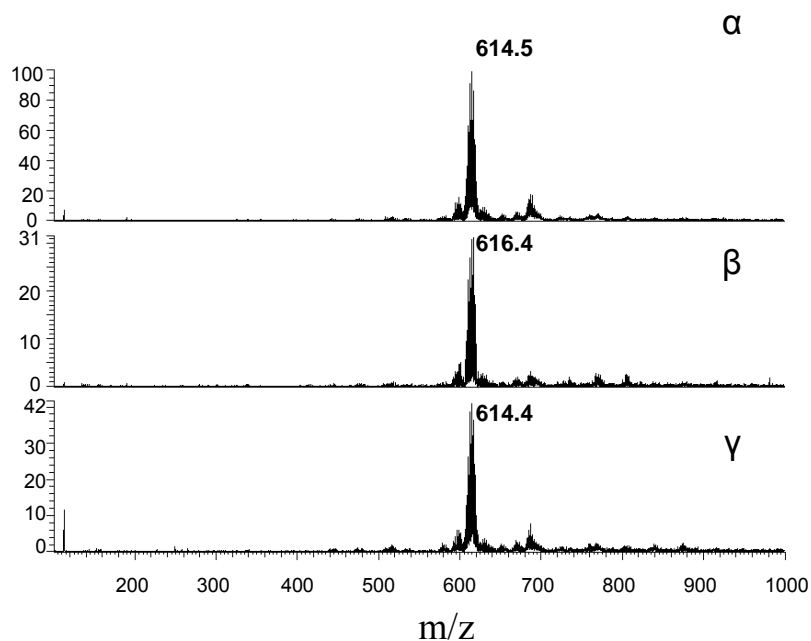
**Σχήμα 1.12.** Υδατικό διάλυμα  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ , α) σε  $\text{H}_2\text{O}$  και β) σε  $\text{D}_2\text{O}$ .

Το επόμενο βήμα ήταν η αλλαγή του διαλύτη, όπου αντί για  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{D}_2\text{O}$  χρησιμοποιήθηκε μίγμα νερού-μεθανόλης διαφόρων αναλογιών. Τονίζεται ότι το συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση νανοδομημένων στερεών με μέταλλα και την ανιοντική ομάδα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ .<sup>[4a]</sup> Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε μίγμα νερού/μεθανόλης με τις εξής αναλογίες: 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 και 1:8. Τα διαλύματα του σχήματος 1.13 είναι σε  $t=0$ . Από τα συγκεκριμένα φάσματα δεν παρατηρούνται διαφορές στις κορυφές καθώς και στη σχετική αναλογία εντάσεων τόσο μεταξύ τους όσο και προς το φάσμα του διαλύματος με διαλύτη μόνο υπερ-καθαρό νερό.



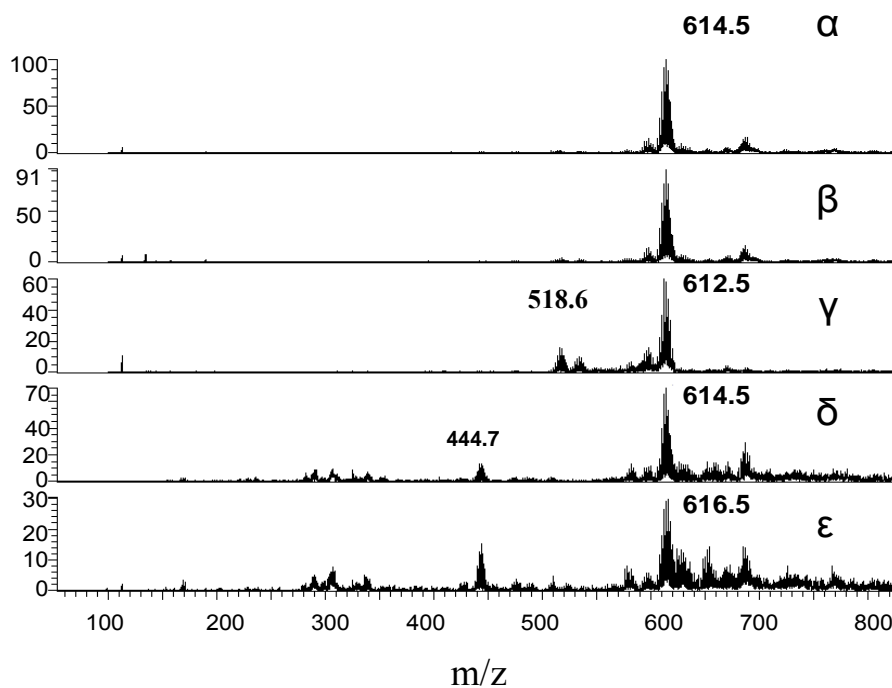
**Σχήμα 1.13.** Φάσμα ESI-MS των διαλυμάτων της ένωσης **1** α) σε υπερ-καθαρό νερό και σε μίγμα H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH με αναλογία β) 1:1, γ) 1:3 και δ) 1:8.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το φορμαμίδιο (FM). Τονίζεται ότι η επιλογή του συγκεκριμένου διαλύτη έγινε επειδή έχει χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση στερεών βασισμένα σε πρόδρομες ενώσεις ανιόντων μετάλλου χαλκογονιδίου όπως η ένωση **1** και μάλιστα τα λαμβανόμενα στερεά σε αντίθεση με αυτά που προέκυψαν από διαλύτη νερό εμφανίζουν εξαγωνική οργάνωση μεσοπόρων.<sup>[5-6]</sup> Η ένωση **1** διαλύθηκε σε διαλύτη φορμαμίδιο και τα φάσματα μάζας παρουσιάζονται στο σχήμα 1.14. Η κύρια κορυφή σε όλα τα φάσματα είναι αυτή με  $m/z$  614.4 (ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$ ). Σε αντίθεση με τα πειράματα που έγιναν σε υπερ-καθαρό νερό, σε διαλύτη φορμαμίδιο δεν παρατηρείται κανένα άλλο είδος ακόμα και μετά την πάροδο έξι (6) ημερών. Με άλλα λόγια, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου και αέρα) τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  είναι σταθερά.



**Σχήμα 1.14.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **1** σε διαλύτη φορμαμίδιο για α)  $t=0$  , β)  $t=1$  ημέρα και γ)  $t=6$  ημέρες. Το διάλυμα διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε αέρα.

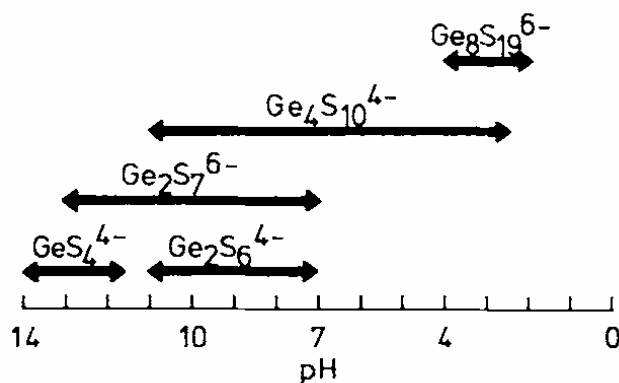
Ακολούθως μελετήθηκε η ένωση **1** σε φορμαμίδιο υπό θέρμανση. Από την ανάλυση των σχετικών φασμάτων οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μετά από θέρμανση μίας ώρας (σχήμα 1.15β) στους  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , εκτός του glove-box, καμιά διαφορά δεν παρατηρήθηκε σε σχέση με το διάλυμα σε  $t=0$ . Μετά όμως από παρατεταμένη θέρμανση ( $t=12$  ώρες) στους  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  το φάσμα μάζας (1.15γ) έδειξε διαφορές. Να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι οι 12 ώρες αποτελούν το συνήθη χρόνο αντίδρασης για την παρασκευή των νανοδομημένων στερεών.<sup>[4b,6]</sup> Συγκεκριμένα, παρατηρείται η εμφάνιση μικρής έντασης κορυφών σε  $m/z$  598.5 ( $[\text{Ge}_4\text{S}_9(\text{OH})\text{H}_2]^-$ ),  $m/z$  536.5 ( $[\text{Ge}_4\text{S}_7(\text{OH})\text{H}_2]^-$ ) και  $m/z$  518.6 ( $[\text{Ge}_4\text{S}_7\text{H}]^-$ ). Όταν το διάλυμα της ένωσης **1** παρασκευάστηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα μέσα σε glove-box, μετά από θέρμανση παρατηρείται η κορυφή σε  $m/z$  444.7 (1.15 δ και ε), η οποία οφείλεται στα ανιόντα  $[\text{Ge}_3\text{S}_7\text{H}]^-$  και αποτελεί προϊόν διάσπασης. Επομένως, τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  δεν είναι σταθερά σε διάλυμα φορμαμιδίου, υπό θέρμανση. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούν τουλάχιστον ποιοτικά τον παρατηρούμενο μη-στοιχειομετρικό χημικό τύπο των νανοδομημένων στερεών βασισμένων στα ανιόντα  $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4-}$  που προέκυψαν από διαλύτη φορμαμίδιο.



**Σχήμα 1.15.**  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  με θέρμανση ( $80^\circ\text{C}$ ) εκτός και εντός του glove-box (σε φορμαμίδιο) α :  $t=0$ , β :  $t=1\text{h}$ , γ:  $t=12\text{h}$ , δ :  $t=1\text{h}$  ( $\text{N}_2$ ), ε :  $t=12\text{h}$  ( $\text{N}_2$ ).

### Μελέτη της ένωσης 1 σε υδατικά διαλύματα με ελεγχόμενο pH

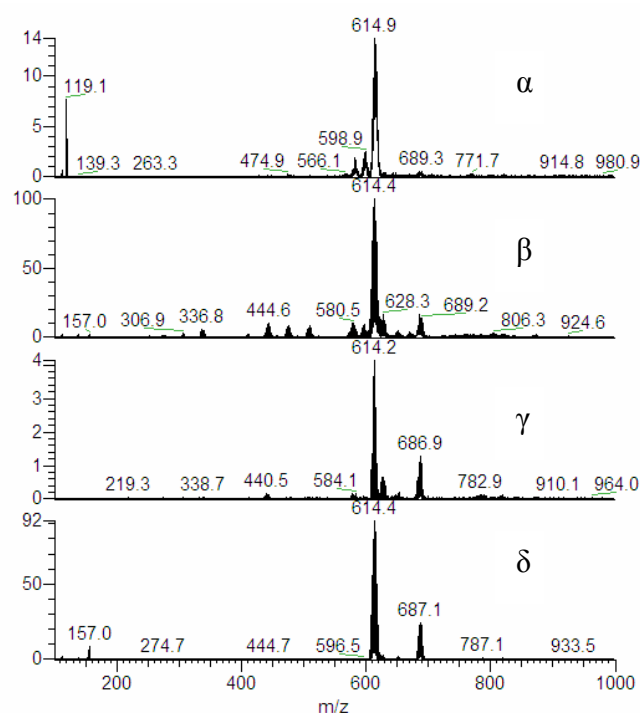
Το επόμενο βήμα ήταν ο έλεγχος της επίδρασης του pH στη διεργασία υδρόλυσης των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ . Ο Krebs και οι συνεργάτες<sup>[7]</sup> του, παρόλο που έχουν μελετήσει την σταθερότητα σχετικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα (βλέπε σχήμα 1.16) η ύπαρξη τυχόν προϊόντων μερικής υδρόλυσης δεν μπορεί να αποκλειστεί. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μελέτη κρίνεται σημαντική, εάν λάβουμε υπόψη ότι στην σύνθεση νανοδομημένων στερεών βασισμένων στα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ , ενώ δεν έχει γίνει μελέτη της επίδρασης του pH, η προσθήκη των συνδετικών μεταλλικών κατιόντων ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ ) επηρεάζει το pH του αρχικού διαλύματος, λόγω



**Σχήμα 1.16.** Εύρος pH στο οποίο διάφορα ανιόντα γερμανίου-θείου είναι σταθερά.<sup>[7]</sup>

της δράσης των τελευταίων ως οξέα κατά Lewis.

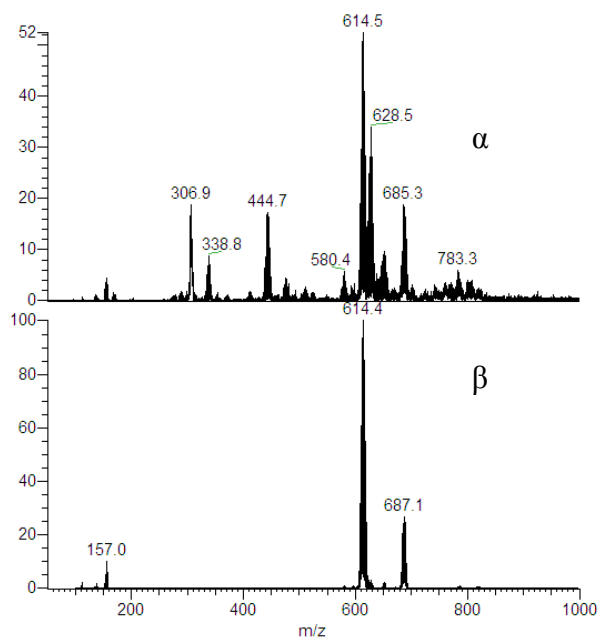
Αρχικά μελετήσαμε την επίδραση όξινου περιβάλλοντος προσθέτοντας σταγόνες διαλύματος οξικού οξέος. Παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα: α) 10 mg στερεού προστέθηκαν σε 20 ml διαλύματος υπερ-καθαρού νερού μαζί με 5 σταγόνες CH<sub>3</sub>COOH 10% (pH<sub>τελικού διαλύματος</sub> = 3), β) 10 mg στερεού σε 20 ml διαλύματος υπερ-καθαρού νερού μαζί με 3 σταγόνες CH<sub>3</sub>COOH 5% (pH<sub>τελικού διαλύματος</sub> = 3.7) και γ) 10mg στερεού σε 20 ml διαλύματος υπερ-καθαρού νερού μαζί με 1 σταγόνα CH<sub>3</sub>COOH 5% (pH<sub>τελικού διαλύματος</sub> = 4.2). Στο σημείο αυτό αναφέρουμε ότι το διάλυμα της ένωσης σε υπερ-καθαρό νερό (πριν τη προσθήκη οξέος) έχει pH 7.1. Στο σχήμα 1.17 παρατίθενται τα σχετικά φάσματα μάζας από τα οποία συμπεραίνουμε ότι η μείωση του pH δεν επιφέρει καμιά μεταβολή στο ανιόν [Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>. Η κύρια κορυφή παραμένει σε m/z 614.4 και οφείλεται στην ανιοντική ομάδα [Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub>H<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.



**Σχήμα 1.17.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **1** σε υδατικό διάλυμα με pH α) 3, β) 3.7, γ) 4.2 και δ) 7.1.

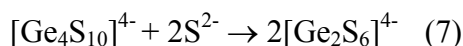
Ακολούθως μελετήσαμε την επίδραση βασικού περιβάλλοντος προσθέτοντας σταγόνες ρυθμιστικού διαλύματος NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> και NH<sub>4</sub>OH. Μετά την προσθήκη στο υδατικό διάλυμα (10 mg στερεού σε 20 ml H<sub>2</sub>O) σταγόνων του βασικού ρυθμιστικού διαλύματος το τελικό pH έφθασε στα 8.9. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18 η αύξηση του pH οδηγεί στη δημιουργία νέων κορυφών στο φάσμα μάζας της ένωσης.





**Σχήμα 1.18.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης 1 σε υδατικό διάλυμα με pH α) 8.9 και β) 7.1.

Στο σχήμα 1.18α η κορυφή σε  $m/z$  614.5 αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_3]^-$ , σε  $m/z$  628.5 στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_2(\text{NH})]^-$ , σε  $m/z$  685.3 στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}(\text{H}_2(\text{CH}_3)_4\text{N})]^-$ , σε  $m/z$  444.7 στο ανιόν  $[\text{Ge}_3\text{S}_7\text{H}]^-$ , σε  $m/z$  338.8 στο ανιόν  $[\text{Ge}_2\text{S}_6\text{H}]^-$  και σε  $m/z$  306.9 στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}\text{H}_2]^{2-}$ . Η εμφάνιση ανιοντικών ομάδων όπως το  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  είναι σημαντικό αποτέλεσμα και ερμηνεύεται με το γεγονός ότι υψηλότερα pH ευνοούν την σταθεροποίηση περισσότερο βασικών ανιόντων σύμφωνα με την παρακάτω χημική ισορροπία:



Το ανιόν  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  είναι πιο βασικό από το ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  λόγω του μικρότερου μεγέθους του.

Η παραπάνω χημική ισορροπία κατά την οποία το ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  μετατρέπεται στο διμερές  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  απαιτεί την παρουσία επιπλέον ανιόντων θείου (βλέπε αριστερό μέρος της χημικής εξίσωσης 7). Η ύπαρξη των επιπλέον αυτών ανιόντων δικαιολογείται από πιθανή μερική υδρόλυση των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:

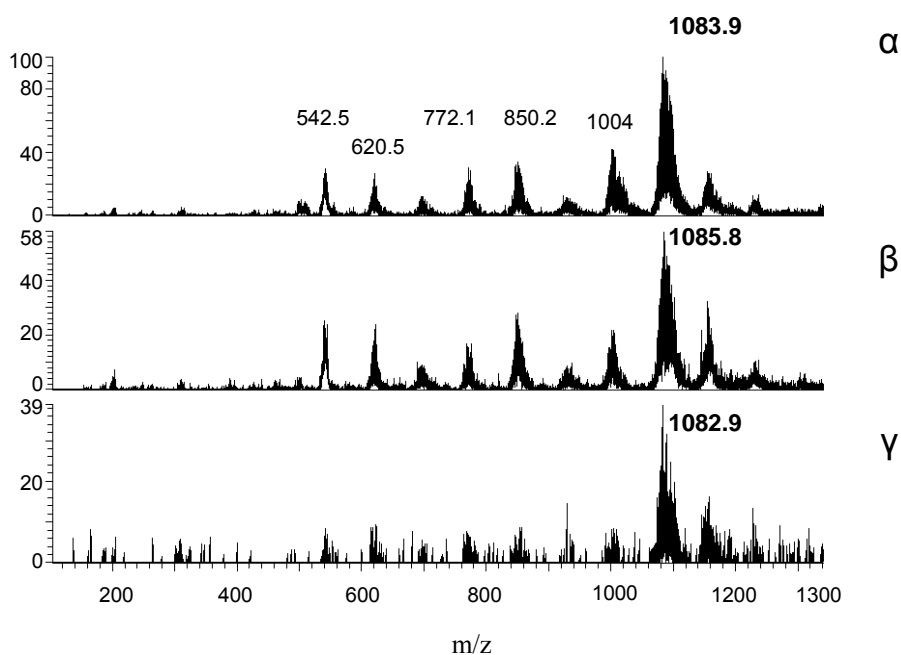


### Μελέτη της ένωσης $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$ (2)

Το επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της ένωσης **2**. Η διαφορά από την ένωση **1** είναι η αντικατάσταση του S από Se. Για αυτό το λόγο τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου (σε glove box). Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνάρτηση με το χρόνο έδειξαν ότι το αρχικό διάλυμα της

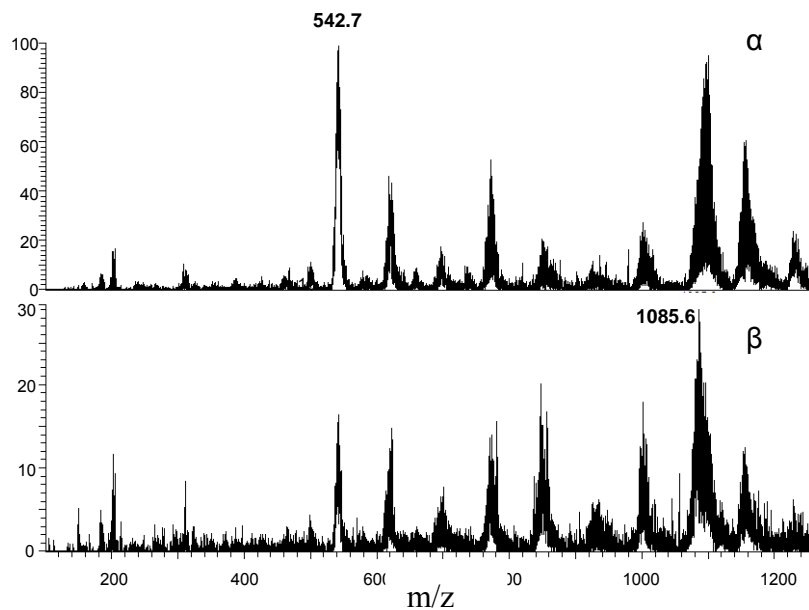
ένωσης **2** εμφανίζει εκτός από την κορυφή σε  $m/z$  1083.9 που αντιστοιχεί στο τετραμερές ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\text{H}_3]^-$  πληθώρα άλλων ειδών (βλέπε σχήμα 1.19). Συγκεκριμένα, η κορυφή σε  $m/z$  1004 αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{Se}_9\text{H}]^-$ , σε  $m/z$  850.2 αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8\text{H}]^-$ , σε  $m/z$  620.5 στο ανιόν  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6\text{H}]^-$  και σε  $m/z$  542.5 στο ανιόν  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}\text{H}_2]^{2-}$ . Δηλαδή από το φάσμα μάζας του υδατικού διαλύματος της ένωσης **2** προκύπτει ότι συνυπάρχουν οι ανιοντικές ομάδες  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4+}$ ,  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8]^{4+}$  και  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4+}$ . Αξίζει να αναφερθεί ότι η ανιοντική ομάδα  $[\text{Sn}_3\text{S}_8]^{4-}$  ή οποία είναι ανάλογη του ανιόντος  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8]^{4+}$  εμφανίζεται στο κρυσταλλικό στερεό  $\text{Na}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ .<sup>[22]</sup>

Παρατηρείται από το φάσμα μάζας ότι σε υδατικό διάλυμα της ένωσης **2** συνυπάρχουν οι ανιοντικές ομάδες  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4+}$  και  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4+}$ , κάτι που δε συμβαίνει στο αντίστοιχο φάσμα της ένωσης **1**. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ένα λάβουμε υπόψη ότι η ανιοντική ομάδα  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  είναι πιο “μαλακή” βάση σε σύγκριση με την ανιοντική ομάδα  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  (λόγω μεγαλύτερου μεγέθους των ατόμων Se σε σχέση με τα άτομα S).



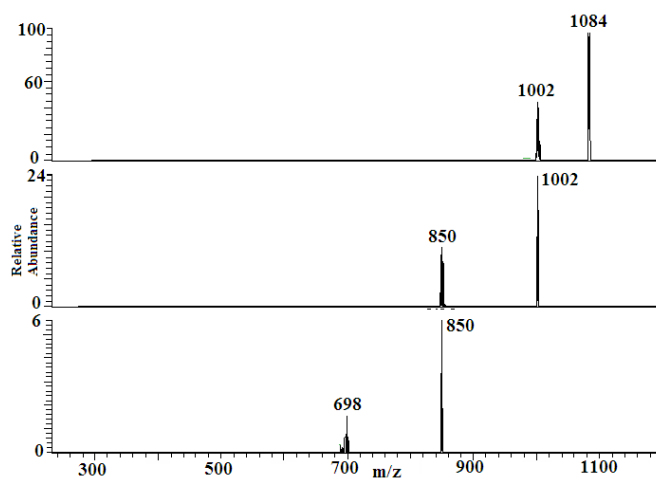
**Σχήμα 1.19.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **2** σε υπερ-καθαρό νερό σε χρόνο α)  $t=0$ , β)  $t=1$  ημέρα και γ)  $t=6$  ημέρες.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο διάλυμα της ένωσης **2** πραγματοποιήθηκε με θέρμανση του αντίστοιχου διαλύματος στους 80 °C. Παρατηρείται ότι η κορυφή σε  $m/z$  1085.6 παραμένει η κύρια κορυφή. (σχήμα 1.20)



**Σχήμα 1.20.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **2** μετά από θέρμανση μέσα στο glove-box σε χρόνο α) 1 h και β) 12 h.

Με στόχο την πλήρη ταυτοποίηση και ανάλυση των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  στο διάλυμα πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαδοχικής φασματομετρίας μάζας (MS/MS). Απομονώνοντας τα ιόντα με  $m/z$  1084 (σχήμα 1.21α) και απομακρύνοντας όλα τα υπόλοιπα από την παγίδα ασκείται μία ενέργειας πρόσκρουσης, οπότε εμφανίζεται η κορυφή με  $m/z$  1002 (χάνετε μία μονάδα  $\text{H}_2\text{Se}$ ). Κάνοντας  $ms^3$  (σχήμα 1.21β) και απομονώνοντας τα ιόντα με  $m/z$  1002 λαμβάνεται η κορυφή σε  $m/z$  850 (χάνετε μία μονάδα  $\text{GeSe}$ ). Με  $ms^4$  (σχήμα 1.21γ) λαμβάνεται η κορυφή σε  $m/z$  698 (χάνετε μία μονάδα  $\text{GeSe}$ ). Επομένως, ακολουθείται αρκετά παρόμοιο “μονοπάτι” θραυσματοποίησης όπως και για τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4-}$  (βλέπε σχήμα 1.9 παραπάνω).

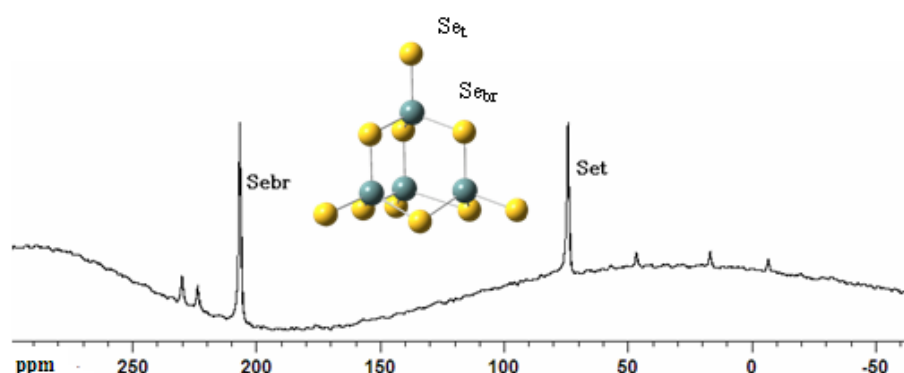


**Σχήμα 1.21.** Φάσμα ESI-MS/MS της ένωσης **2** σε υπερ-καθαρό νερό για α)  $ms^2$ , β)  $ms^3$  και γ)  $ms^4$ .

Τα ίδια πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη φορμαμίδιο, αλλά τα προκύπτοντα φάσματα δεν παρουσίασαν διαφορές σε σχέση με τα πειράματα σε διαλύτη νερό και για τον λόγο αυτό δεν παρουσιάζονται.

### Μελέτη με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Για το χαρακτηρισμό της ένωσης  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  (**2**) χρησιμοποιήθηκε επιπλέον η τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε πυρήνα  $^{77}\text{Se}$ . Συγκεκριμένα, 0.1 g ένωσης διαλύθηκαν σε 1 ml διαλύτη νερό μέσα στο glove-box και το φάσμα λήφθηκε άμεσα. Στο σχήμα 1.22 παρουσιάζεται το φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης **2**. Κατά τη λήψη του φάσματος δε χρησιμοποιήθηκε σταθεροποίηση του πεδίου μέσω δευτερίου (unlocked). Στο φάσμα παρατηρούνται δύο κορυφές μία στα 206.8 ppm που οφείλεται στα “γεφυρωμένα” άτομα Se ( $\text{Se}_{\text{br}}$ ) και μία στα 74.3 ppm που οφείλεται στα “τερματικά” άτομα Se ( $\text{Se}_{\text{t}}$ ) (βλέπε σχήμα 1.22 επάνω). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με σχετικές αναφορές στην βιβλιογραφία.<sup>[23b]</sup>

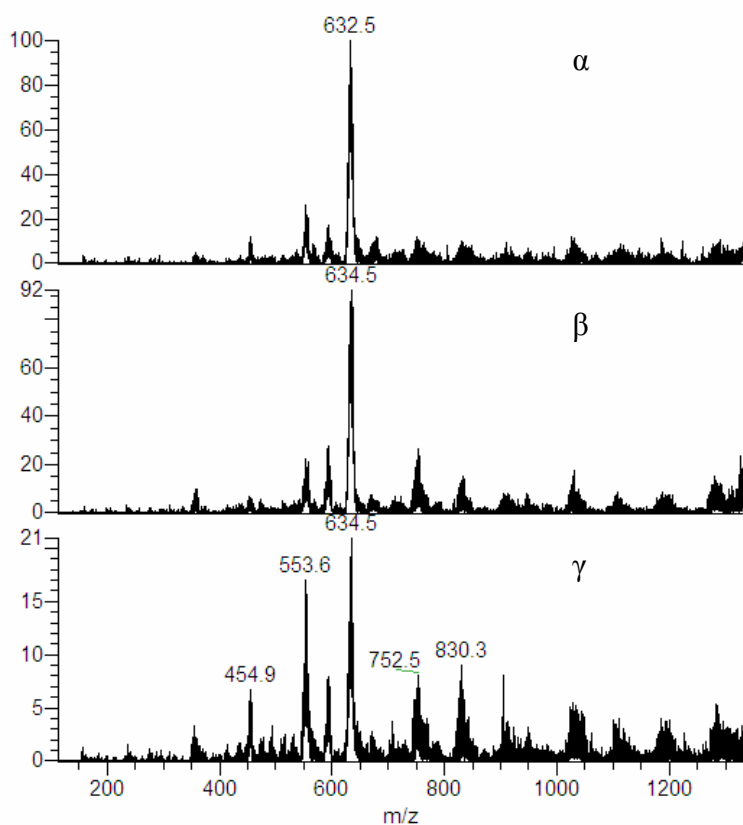


**Σχήμα 1.22.** Εικόνα της ανιοντικής ομάδας  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  (επάνω) όπου δείχνονται τα τερματικά και τα γεφυρωμένα άτομα Se και φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης **2** σε  $\text{H}_2\text{O}$  (κάτω).

Οι μικρότερες κορυφές στο φάσμα NMR δεν έχουν ταυτοποιηθεί. Από σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>[24]</sup> οι κορυφές αυτές δεν ανταποκρίνονται στην ανιοντική ομάδα  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Πιθανόν να οφείλονται στην ανιοντική ομάδα  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8]^{4-}$  που εμφανίζεται και στο φάσμα μάζας με μικρή επίσης ένταση.

### Μελέτη της ένωσης (TMA)<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> (**3**)

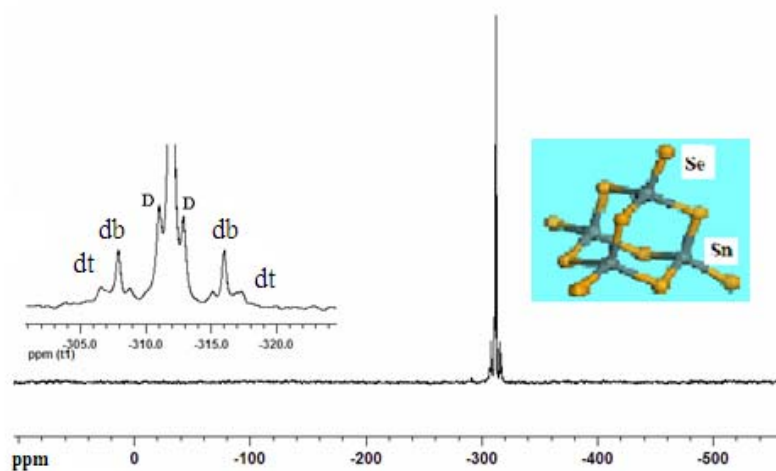
Ολοκληρώνοντας την σειρά των ενώσεων με γενικό τύπο TMA<sub>4</sub>[M<sub>4</sub>Q<sub>10</sub>] (M=Ge, Sn και Q=S, Se), μελετήθηκε η ένωση (TMA)<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>Se<sub>10</sub> (**3**). Σημειώνεται ότι τα σχετικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμόσφαιρα αζώτου σε glove-box λόγω αστάθειας της ένωσης **3** σε αέρα. Στο σχήμα 1.23 φαίνεται το σχετικό φάσμα μάζας σε υπερ-καθαρό νερό ως συνάρτηση του χρόνου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο φρέσκο διάλυμα η κύρια κορυφή σε m/z 634.5 αντιστοιχεί στο ανιόν [Sn<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Εκτός από την κύρια κορυφή εμφανίζονται με αρκετά μικρότερη ένταση οι εξής ανιοντικές ομάδες: [Sn<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (m/z 553.6), [Sn<sub>3</sub>Se<sub>6</sub>H]<sup>-</sup> (m/z 830.3) και [Sn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>H]<sup>-</sup> (m/z 752.5). Με την πάροδο του χρόνου οι συγκεκριμένες κορυφές γίνονται εντονότερες.



**Σχήμα 1.23.** Φάσμα ESI-MS της ένωσης **3** σε υπερ-καθαρό νερό σε χρόνο α) 0, β) 2 ημέρες και γ) 7 ημέρες.

### Μελέτη με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η ένωση **3** χαρακτηρίστηκε επιπλέον με φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{77}\text{Se}$  NMR. Στο σχήμα 1.24 παρουσιάζεται το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR. Η κύρια κορυφή είναι στα  $-311.9$  ppm. Οι σταθερές σύζευξης είναι  $J_{D-D} : 345.2\text{Hz}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ ),  $J_{db-db} : 1506.8\text{Hz}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}_b$ ) και  $J_{dt-dt} : 2004.6\text{Hz}$  ( $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}_t$ ). Να σημειωθεί ότι, όπου  $J_{D-D}$  η σταθερά σύζευξης (doublet coupling) μεταξύ ατόμων κασσιτέρου ( $^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}$ ),  $J_{db-db}$  η σταθερά σύζευξης (doublet coupling) μεταξύ ατόμων κασσιτέρου και “γεφυρωμένων” ατόμων Se ( $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$ ) και  $J_{dt-dt}$  η σταθερά σύζευξης (doublet coupling) μεταξύ ατόμων κασσιτέρου και “τερματικών” ατόμων Se ( $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$ ). Οι παραπάνω τιμές είναι σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές στην βιβλιογραφία.<sup>[25]</sup>

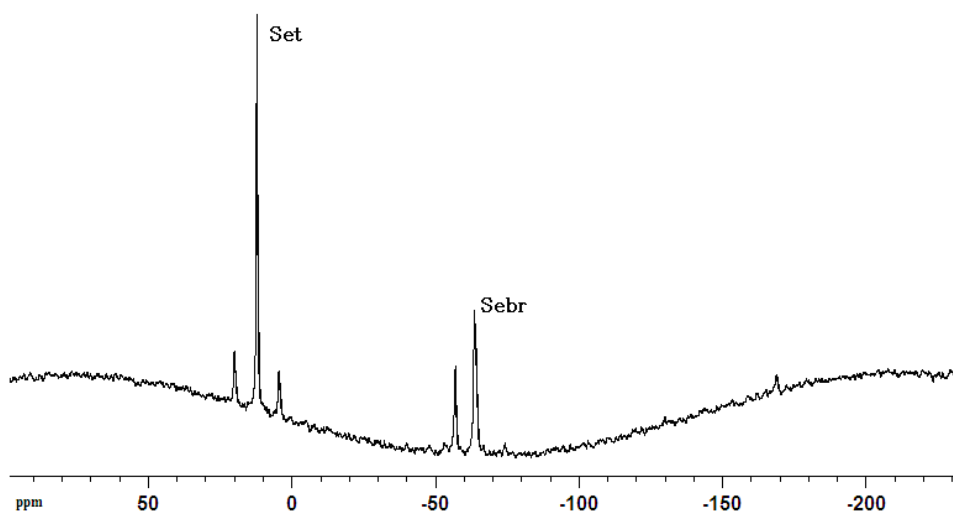


Σχήμα 1.24. Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης **3** σε  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR δεν εμφανίζει καμιά άλλη κορυφή υποδηλώνοντας ότι στο σχετικό διάλυμα υπάρχουν μόνο τα ανιόντα  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της φασματομετρίας μάζας (βλέπε σχήμα 1.23). Μια σημαντική διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι τα δύο διαλύματα (αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ESI-MS και το αντίστοιχο για τα πειράματα NMR) έχουν πολύ διαφορετικές συγκεντρώσεις (το πρώτο είναι πολύ πιο αραιό). Όπως περιγράφεται παρακάτω στην περίπτωση των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  η συγκέντρωση παίζει σημαντικό ρόλο στην φύση των διαφόρων ειδών στο διάλυμα.

Στο σχήμα 1.25 παρουσιάζεται το φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης **3** όπου εμφανίζονται δύο κορυφές στα  $12.2$  ppm ( $\text{Se}_t$ ) με σταθερά σύζευξης  $J=1947$  Hz και στα  $-63.6$  ppm ( $\text{Se}_{br}$ ), (όπου t: τερματικά άτομα Se και br: γεφυρωμένα άτομα Se). Η σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα<sup>[25]</sup> οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι

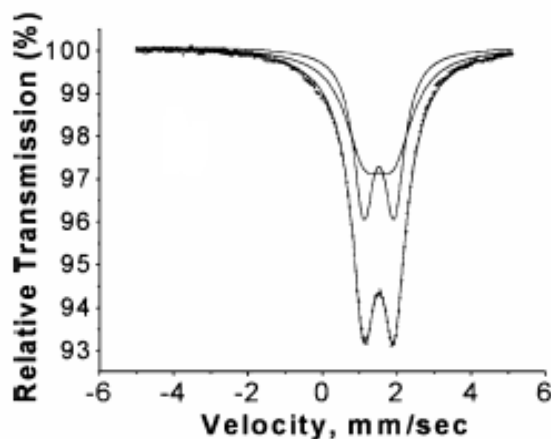
συγκεκριμένες κορυφές αντιστοιχούν στα ανιόντα  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ . Επιπλέον αυτών, εμφανίζεται μια ακόμη κορυφή στα  $-56.9$  ppm η οποία προς το παρόν δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί. Το γεγονός όμως ότι το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR (σχήμα 1.24) εμφανίζει μόνο το «δακτυλικό αποτύπωμα» των ανιόντων  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  σημαίνει πως η άγνωστη κορυφή στα  $-56.9$  ppm που εμφανίζεται στο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR προέρχεται από είδος το οποίο δεν περιέχει άτομα κασσιτέρου. Επομένως πιθανώς η συγκεκριμένη κορυφή να αντιστοιχεί σε πολυσεληνιούχα ανιόντα ή  $\text{Se}^{2-}$ .



**Σχήμα 1.25.** Φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης **3** σε  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Μελέτη με φασματοσκοπία $^{119}\text{Sn}$ Mössbauer

Μία άλλη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό της ένωσης **3** ήταν η φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer. Το φάσμα παρουσιάζει δύο διπλές κορυφές σχεδόν ισοδύναμης περιοχής (48% και 52%) με παρόμοια ισομερή μετατόπιση,  $\delta$ , 1.51 mm/sec και τετραπολική αλληλεπίδραση,  $\Delta E_q$  0.82 mm/sec και 0.80 mm/sec, αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες τιμές παραμέτρων αντιστοιχούν σε  $\text{Sn}^{4+}$  τετραεδρικά ενταγμένο με άτομα Se.<sup>[26]</sup> Επιπλέον η ύπαρξη δυο συνιστωσών υποδηλώνει την ύπαρξη δυο, κρυσταλλογραφικά μη-ισοδύναμων, ατόμων  $\text{Sn}^{4+}$ .<sup>[27]</sup> Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης  $((\text{CH}_3)_4\text{N})_4\text{Sn}_4\text{Se}_{10}$ .



**Σχήμα 1.26.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer της ένωσης **3** στους 80 K.

Το γεγονός ότι στο φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer της ένωσης **3** δεν εμφανίζεται κάποια άλλη συνιστώσα υποδηλώνει ότι τα μοναδικά ανιόντα που περιέχουν κασσίτερο είναι τα τετραμερή  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4+}$ , σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας  $^{119}\text{Sn}$  NMR.

### Συμπεράσματα

Η μελέτη των ενώσεων με γενικό τύπο  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{M}_4\text{Q}_{10}$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Q}=\text{S}, \text{Se}$ ), χρησιμοποιώντας τις τεχνικές φασματομετρίας ηλεκτροψεκασμού (ESI-MS), NMR και Mössbauer οδήγησαν στα παρακάτω αποτελέσματα:

Τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  με την πάροδο του χρόνου σε υδατικό διάλυμα υδρολύονται μερικώς σχηματίζοντας τα ανιόντα  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ , τα οποία ταυτοποιούνται για πρώτη φορά. Επομένως, τα συγκεκριμένα ανιόντα είναι πολύ πιθανόν να αποτελούν δομικές μονάδες των νανοδομημένων στερεών που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις άλατα των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$ .

Η ύπαρξη ατμοσφαιρικού οξυγόνου επιταχύνει σημαντικά τη διεργασία της υδρόλυσης των ανιόντων  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  προς σχηματισμό των ανιόντων  $[\text{Ge}(\text{OH})_3\text{S}]^-$ .

Σε διαλύτη φορμαμίδιο, τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  είναι σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου και αέρα. Αντιθέτως, με θέρμανση στους 80 °C παρατηρούνται νέες κορυφές στο φάσμα μάζας, υποδηλώνοντας μερική διαλυτόλυση.

Σε βασικό περιβάλλον, τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{S}_{10}]^{4+}$  υδρολύονται μερικώς σχηματίζοντας τα ανιόντα  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4+}$ .



Η τεχνική ESI-MS έδειξε ότι σε υδατικό διάλυμα, τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  υδρολύονται μερικώς σχηματίζοντας τα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ ,  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8]^{4-}$ . Στο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR εκτός των κορυφών που αντιστοιχούν στα ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  δεν εμφανίζονται οι αντίστοιχες των ανιόντων  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν κορυφές που πιθανώς να αντιστοιχούν στα ανιόντα  $[\text{Ge}_3\text{Se}_8]^{4-}$ .

Το φάσμα μάζας του υδατικού διαλύματος των ανιόντων  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  δείχνει ότι αυτά είναι ασταθή. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας  $^{119}\text{Sn}$  NMR και  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer σύμφωνα με τα οποία τα αντίστοιχα ανιόντα είναι σταθερά. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην σημαντική διαφορά συγκέντρωσης των σχετικών διαλυμάτων. Όπως αναφέρθηκε τα διαλύματα για τα φάσματα μάζας είναι κατά πολύ αραιότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα για τις τεχνικές  $^{119}\text{Sn}$  NMR και  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer.

## Βιβλιογραφία

- [1] P.D. Yang, D.Y. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature*, **1998**, 396,152.
- [2] a) Z. Tang, N. Kotov., M. Giersig, *Science* **2002**, 297, 237-240. b) D. Weiss, K. Richter, A. Menschig, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 4118-4121.
- [3] C. Murray, C. Kagan, M. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335-1338.
- [4] a) M. Wachhold, K. K. Rangan, M. Lei, M. F. Thorpe, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising and M. G. Kanatzidis, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 152, 21-36. b) MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., *Nature* **1999**, 397, 681-684. c) M. J. MacLachlan, N. Coombs, R. L. Bedard, S. White, L. K. Thompson, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 12005-12017.
- [5] a) P.N. Trikalitis, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10230-10231. b) Rangan, K. K.; Trikalitis, P. N.; Bakas, T.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Commun*, **2001**, 809-810. c) M. Wachhold, K. K. Rangan, S. J. L. Billinge, V. Petkov, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 85-91.
- [6] P. N. Trikalitis, K.K. Rangan and M. G. Kanatzidis *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2604-2613.
- [7] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 113-134.
- [8] J. J. Gaumet and G. F. Strouse, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2000**, 11, 338-344.
- [9] J. J. Gaumet, G. A. Khitrov, and G. F. Strouse, *Nano Letters*, **2002**, 2, 375-379.

- [10] M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, P. A. Abramov, A. V. Virovets, E. V. Peresyphkina, S. G. Kozlova, B. A. Kolesov, C. Vicent and V. P. Fedin, *Inorg.Chem.* **2005**, 44, 8756-8761.
- [11] S. Chapman, *Physical Review*, **1937**, 10, 184.
- [12] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson and M. B. Alice, *J.Chem. Phys.*, **1968**, 49, 2240.
- [13] J. B. Fenn and M. Yamashita, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 4451.
- [14] I. I. Stewart, *Spectrochim. Acta B*, **1999**, 54, 1649.
- [15] S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.*, **1997**, 32, 677.
- [16] a) N. B. Cech and C. G. Enke, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 2717. b) N. B. Cech and C. G. Enke, *Mass Spectrometry Reviews*, **2001**, 20, 362– 387.
- [17] D. C. Taflin, T. L. Ward and E. J. Davis, *Langmuir*, **1989**, 5, 376.
- [18] P. Kebarle and M. Peschke, *Analyt. Chim. Acta*, **1999**, 20070,1.
- [19] J. V. Iribarne and B. A. Thompson, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64, 2287.
- [20] B. Krebs, H.-J. Wallstab, *Inorganica Chimica Acta*, **1981**, 54, L123-L124.
- [21] D. Pitzschke, J. Wang, R. D. Hoffmann, R.Pottgen, and W. Bensch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1305-1308.
- [22] J. C. Jumas, E. Philippot, M. Maurin, *J. Solid State Chem.*, **1975**, 14, 152.
- [23] a) P. N. Trikalitis, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3910-3920. b) S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science*, **2007**, 317, 490-493.
- [24] S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**.
- [25] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6265-6272.
- [26] P. E. Lippens, J. O. Fourcade, J. C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **2000**, 126, 137– 141.
- [27] C. W. Park, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4555– 4558.

## **Κεφάλαιο 2**

**Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος  
(ICP-MS) για τις ενώσεις  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  και  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$**

## Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε με τη τεχνική του ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (electrospray mass spectrometry, ESI-MS) κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση των ανιοντικών ομάδων  $[M_4Q_{10}]^{4+}$  (όπου M:Ge, Sn και Q: S, Se). Πέραν του ποιοτικού προσδιορισμού των παραπάνω ανιοντικών ομάδων, μέσω του ESI-MS, έγινε και προσπάθεια ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων. Για αυτό το λόγο έγινε χρήση της ατομικής τεχνικής (ICP-MS, inductively coupled plasma-mass spectrometry). Τα σχετικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν εφαρμόζοντας την τεχνική υγρής χρωματογραφίας και φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Στην περίπτωση του διαλύματος της ένωσης  $((CH_3)_4N)_4Ge_4S_{10}$  στόχο αποτέλεσε η δυνατότητα διαχωρισμού των ανιόντων  $[Ge_4S_{10}]^{4+}$  και  $[Ge(OH)_3S]^-$  καθώς επίσης και ο ποσοτικός τους προσδιορισμός. Στην περίπτωση της ένωσης  $((CH_3)_4N)_4Ge_4Se_{10}$  έγινε έλεγχος του λόγου Ge/Se και προσπάθεια χρωματογραφικού διαχωρισμού των διαφόρων ειδών που υπάρχουν στο διάλυμα. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν φασματόμετρο μάζας X Series ICP-MS (Thermo Electron Corporation, Winsford, UK), με τετραπολικό αναλυτή μαζών.

Η τεχνική της φασματομετρίας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP), έχει χρησιμοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την ανάλυση ενώσεων με χαλκογονίδια. Για παράδειγμα η ακριβής χημική σύσταση των ενώσεων  $Ag_8SnS_6$ ,  $Cu_2FeSnS_4$  και  $Cu_2CoSnS_4$  προσδιορίστηκε με ICP-AES (AES: atomic emission spectroscopy).<sup>[1]</sup> Επίσης σε αρκετές περιπτώσεις (π.χ.  $Cu_2FeSnS_4$ <sup>[2]</sup> και  $CuInS_2$ <sup>[3]</sup>) νανουλικών όπου η ακριβής χημική σύσταση είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με κλασσικές τεχνικές όπως XRF (X-ray fluorescence spectroscopy) και EDS (energy dispersive spectroscopy), η τεχνική ICP-AES έχει δώσει πολύ ακριβή αποτελέσματα.

Εκτός από το ICP, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες φασματομετρικές τεχνικές για ενώσεις με χαλκογονίδια. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των μεσοδομημένων υλικών στο σύστημα Pt/Ge/Se που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ ανιόντων  $[Ge_2Se_6]^{4-}$ ,  $[GeSe_4]^{4-}$  και κατιόντων  $Pt^{2+}$  παρουσία επιφανειοδραστικού μορίου, η ταυτοποίηση των ανιοντικών ομάδων σε διάλυμα φορμαμίδιου έγινε με φασματομετρία μάζας FAB.<sup>[4]</sup> Ειδικότερα, ταυτοποιήθηκαν τα ανιόντα  $[Ge_2Se_6]^{4-}$ ,  $[Ge_2Se_7]^{4-}$  και  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ . Τέλος με τις φασματομετρίες μάζας FAB-MS και ICP-MS, χαρακτηρίστηκαν πρόσφατα μεταλλικές ενώσεις γαλλίου-τελλουρίου.<sup>[5]</sup>

## 2.1 Θεωρία φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

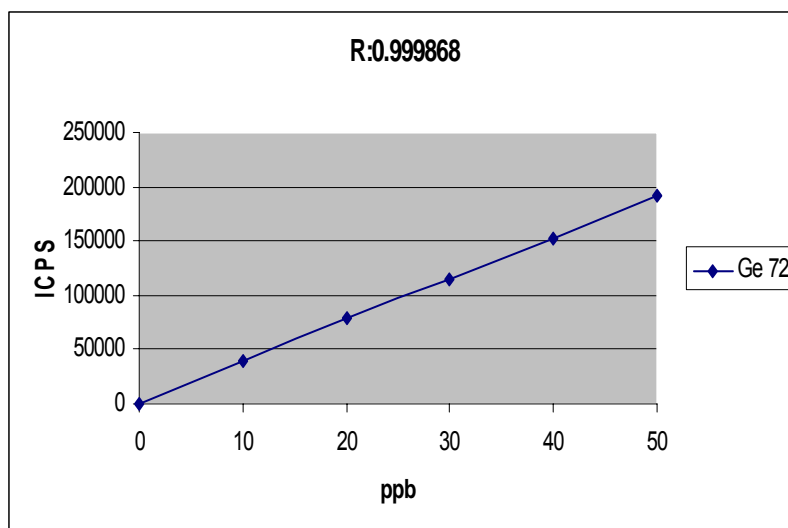
Η τεχνική ICP-MS αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές στοιχειακής ανάλυσης λόγω των χαμηλών ορίων ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία, του υψηλού βαθμού εκλεκτικότητας, της σχετικά καλής επαναληψιμότητας και ακρίβειας, της δυνατότητας πολυστοιχειακής ανάλυσης και τέλος της δυνατότητας μέτρησης ισοτοπικών λόγων. [6,7]

Στο ICP-MS, το πλάσμα, που αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα μόρια, σχηματίζεται από αέριο αργό (Ar) και χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση και τον ιονισμό του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα. Τα παραγόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τα διάφορα τμήματα του οργάνου και καταλήγουν στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζας/φορτίο ( $m/z$ ). Η ένταση μιας συγκεκριμένης κορυφής στο φάσμα μάζας είναι ανάλογη με την ποσότητα του ισοτόπου στο δείγμα. Περισσότερες λεπτομέρειες, που αφορούν την οργανολογία του ICP-MS, δίνονται στο παράρτημα 1.

## 2.2 Πειραματικό Μέρος

Όπως αναφέρθηκε μέσω της τεχνικής ESI-MS, ταυτοποιήθηκαν οι ανιοντικές ομάδες  $[M_4Q_{10}]^{4-}$  (όπου M: Ge, Sn και Q: S, Se). Το επόμενο βήμα ήταν ο έλεγχος του ποσοστού των ανιοντικών ομάδων στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, θέλαμε να διευκρινίσουμε αν οι κορυφές στα σχετικά φάσματα μάζας, που ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένα ανιοντικά είδη, αποτελούν το κύριο μέρος του υπό εξέταση διαλύματος ή ένα μικρό μόνο μέρος του. Με άλλα λόγια θέλαμε να πραγματοποιήσουμε ένα ποσοτικό προσδιορισμό των αποτελεσμάτων.

Αρχικά μέσω πρότυπης καμπύλης προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις σε Ge γνωστών διαλυμάτων της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (1). Με αυτό τον τρόπο έγινε ένας καταρχήν έλεγχος, αν με την τεχνική ICP-MS ανιχνεύονται ποσοτικά τα μέταλλα στις υπό εξέταση ενώσεις και υπολογίζονται οι αναμενόμενες τιμές. Πιο συγκεκριμένα φτιάχτηκαν έξι πρότυπα διαλύματα με τις εξής συγκεντρώσεις σε Ge: 0, 10, 20, 30, 40 και 50 ppb (ng/ml). Οι αραιώσεις προέκυψαν από stock διάλυμα Ge: 9.985μg/ml (ppm). Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη για το ισότοπο  $^{72}Ge$ . Στον



**Σχήμα 2.1.** Πρότυπη καμπύλη για το ισότοπο Ge-72.

άξονα των x είναι η συγκέντρωση (ppb) και στον άξονα των y η ένταση σε απόλυτες μονάδες. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα της ένωσης **(1)** συγκέντρωσης σε Ge: 20, 30 και 40 μg/lit αντίστοιχα. Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα συγκέντρωσης 10.000 μg/lit και με αραιώσεις προέκυψαν οι τελικές συγκεντρώσεις σε Ge. Από την πρότυπη καμπύλη υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις σε Ge των διαλυμάτων και από εκεί τα άτομα Ge στις ενώσεις. Οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 2.1.

**Πίνακας 2.1.** Συγκεντρώσεις για το Ge και υπολογισμός ατόμων Ge στην ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ .

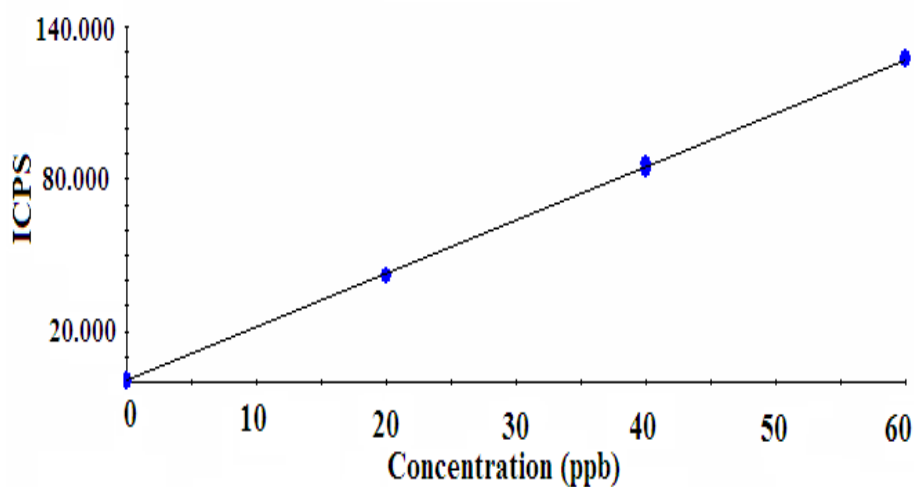
Γνωστά Διαλύματα	Υπολογιζόμενη Συγκέντρωση (σε Ge)	Υπολογιζόμενα Άτομα Ge	Ένωση
20 ppb σε Ge	18.88 ppb	3.81	$(TMA)_4Ge_4S_{10}$
30 ppb σε Ge	27.43 ppb	3.69	$(TMA)_4Ge_4S_{10}$
40 ppb σε Ge	38.36 ppb	3.87	$(TMA)_4Ge_4S_{10}$

Από τις τιμές του πίνακα προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις σε Ge καθώς και τα άτομα Ge στην ένωση **1** είναι τα αναμενόμενα.

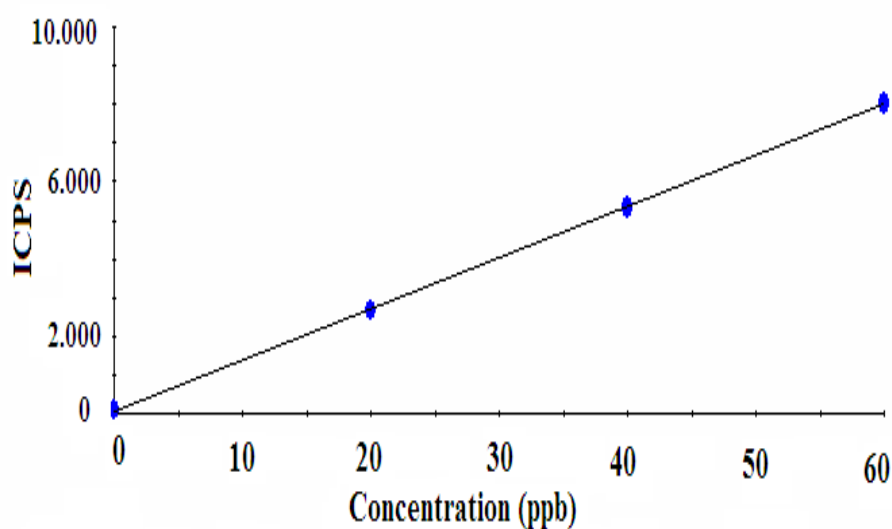
Το επόμενο βήμα ήταν η εύρεση του λόγου Ge/Se σε δείγμα της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  **(2)**. Στην περίπτωση που καταστεί εφικτός ο διαχωρισμός τυχών διαφορετικών ανιοντικών ομάδων από το διάλυμα της ένωσης **2** ο λόγος Ge/Se θα

μας πιστοποιήσει τη φύση των ανιόντων. Για παράδειγμα στα τετραμερή ανιόντα  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  αναμένεται λόγος 4:10 ενώ στην περίπτωση των διμερών  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  2:6.

Για τον υπολογισμό του λόγου Ge/Se κατασκευάστηκε πάλι πρότυπη καμπύλη. Παρασκευάστηκαν από δύο διαλύματα των 20, 40 και 60 ppb σε Ge και Se (πρότυπα διαλύματα) και δύο γνωστά διαλύματα της ένωσης 2 περιεκτικότητας 20 ppb. Τα πρότυπα διαλύματα προέκυψαν από stock διαλύματα Ge 9.985μg/ml (ppm) και Se 1.000 ppm. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη για το ισότοπο  $^{72}\text{Ge}$ , ενώ στο σχήμα 2.3 για το ισότοπο  $^{82}\text{Se}$ .



Σχήμα 2.2. Πρότυπη καμπύλη για το ισότοπο  $^{72}\text{Ge}$  (R: 0.999907).



Σχήμα 2.3. Πρότυπη καμπύλη για το ισότοπο  $^{82}\text{Se}$  (R: 0.999915).

Από τις πρότυπες καμπύλες αναφοράς υπολογίζεται ο λόγος Ge/Se της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  (2), συγκέντρωσης 20 ppb. Αυτό γίνεται ως εξής :

Ένα mol Ge και ένα mol Se ισοδυναμούν με 72.59 και 78.96 ατομικές μονάδες, αντίστοιχα. Επομένως ο λόγος Ge/Se για το πρότυπο διάλυμα είναι  $(20 \text{ ppb}/72.59) : (20 \text{ ppb}/78.96) = 1.09$ . Από την πειραματική μέτρηση παίρνεται ότι για το πρότυπο διάλυμα των 20 ppb η τιμή είναι 15.59 ενώ για το γνωστό διάλυμα της ένωσης 2 των 20 ppb η τιμή είναι 6.97. Επομένως ο λόγος Ge/Se για το γνωστό διάλυμα είναι 0.49, κοντά στην αναμενόμενη τιμή που είναι 0.4. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η τεχνική ICP-MS είναι ικανή να ταυτοποιήσει διαφορετικές ανιοντικές ομάδες, στην περίπτωση βέβαια που μπορούν αυτές να διαχωριστούν με κάποια χρωματογραφική τεχνική πριν την εισαγωγή τους στο ICP-MS.

### **Συνδυασμός ICP-MS με χρωματογραφικές τεχνικές**

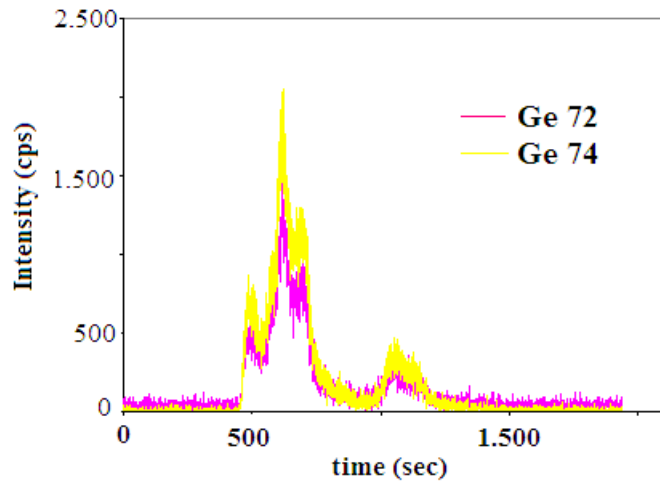
#### **Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography)**

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography). Ο μηχανισμός διαχωρισμού στη συγκεκριμένη χρωματογραφία βασίζεται στο μέγεθος και το σχήμα των ενώσεων. Η στατική φάση αποτελείται από πορώδη σωματίδια (π.χ. διοξείδιο του πυριτίου), ενώ στην ιδανική περίπτωση δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αναλύτη και της επιφάνειας της στατικής φάσης. Αυτού του είδους η χρωματογραφία εφαρμόζεται συνήθως σε αναλύσεις μακρομορίων (π.χ. πεπτίδια, πρωτεΐνες) ή για το διαχωρισμό μικρών μορίων από πολύπλοκη μήτρα (η οποία αποτελείται από μόρια μεγάλου μεγέθους).

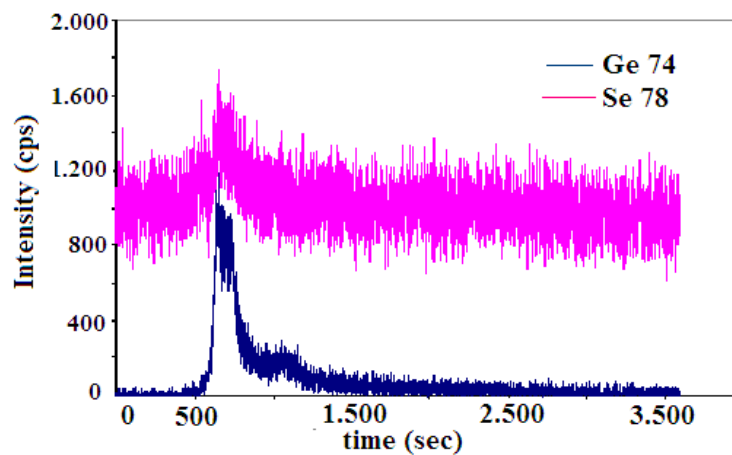
Τα χαρακτηριστικά της στήλης χρωματογραφίας είναι TOYO pearl HW -40S, με μοριακό βάρος να περιορίζεται ~30KDa ή 10KDa. Το μέγεθος των πόρων είναι 5Å και μέγεθος σωματιδίων 30μm. Το μέγεθος της κολώνας είναι 500x8mm. Ως κινητή φάση χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα  $NH_4HCO_3$  (ammonium hydrogen carbonate) 10mM.

Αναλύθηκαν δύο διαλύματα 250 ppb των ενώσεων  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  και  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$ . Το χρωματογράφημα που πήραμε για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4, ενώ στο σχήμα 2.5 φαίνεται το αντίστοιχο χρωματογράφημα για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  (στο x άξονα είναι ο χρόνος σε δευτερόλεπτα και στον άξονα y η ένταση σε απόλυτες μονάδες). Από τα σχήματα αυτά είναι φανερό ότι δεν υπάρχει καλός διαχωρισμός των κορυφών.





**Σχήμα 2.4.** Χρωματογράφημα της τεχνικής αποκλεισμού μεγεθών για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ .



**Σχήμα 2.5** Χρωματογράφημα της τεχνικής αποκλεισμού μεγεθών για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$ .

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η απευθείας εισαγωγή του δείγματος μέσω του συστήματος HPLC χωρίς ωστόσο αυτή τη φορά να παρεμβάλεται χρωματογραφική στήλη (flow injection), με σκοπό τον υπολογισμό των χρωματογραφικών ανακτήσεων. Να σημειωθεί ότι σε κάθε περίπτωση, δηλαδή τόσο με στήλη όσο και χωρίς στήλη πραγματοποιήθηκε η ανάλυση “τυφλών” διαλυμάτων (διάλυμα απιονισμένου νερού) με σκοπό τη διόρθωση της έντασης για το κάθε στοιχείο. Ως ανάκτηση ορίζεται ο λόγος της “διορθωμένης” έντασης του στοιχείου που μετρήθηκε κατά την ανάλυση με στήλη προς την αντίστοιχη ένταση των στοιχείων που μετρήθηκε κατά τις αναλύσεις χωρίς στήλη.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω υπολογίστηκαν οι ανακτήσεις για τα στοιχεία,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{78}\text{Se}$ . Πιο συγκεκριμένα όσο αναφορά την ένωση  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$  οι ανακτήσεις για το  $^{74}\text{Ge}$  ήταν 6.1%, ενώ για την ένωση  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$  ήταν 5,3% για το  $^{74}\text{Ge}$  και 7.3% για το  $^{78}\text{Se}$ . Τα παραπάνω ποσοστά είναι ιδιαίτερα χαμηλά γεγονός που σημαίνει ότι με τις παρούσες χρωματογραφικές συνθήκες σχεδόν το σύνολο της ποσότητας του κάθε στοιχείου κατακρατείται στη στήλη. Επομένως η συγκεκριμένη χρωματογραφία κρίνεται ακατάλληλη για την ανάλυση των παραπάνω ενώσεων.

Όπως ειπώθηκε παραπάνω, η συγκεκριμένη χρωματογραφία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους. Αυτό πιθανόν να αποτελεί την αιτία για την οποία η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών δε στάθηκε ικανή για την έκλυση των υπό εξέταση ενώσεων από τη στήλη. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η μέτρηση του ισοτόπου του θείου ( $^{32}\text{S}$ ) με τη τεχνική ICP-MS δεν είναι εφικτή λόγω των φασματικών παρεμποδίσεων που δημιουργούνται από το μοριακό ιόν  $\text{O}_2^+$  ( το οποίο επίσης έχει λόγο  $m/z$  32).

#### **Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RPLC)**

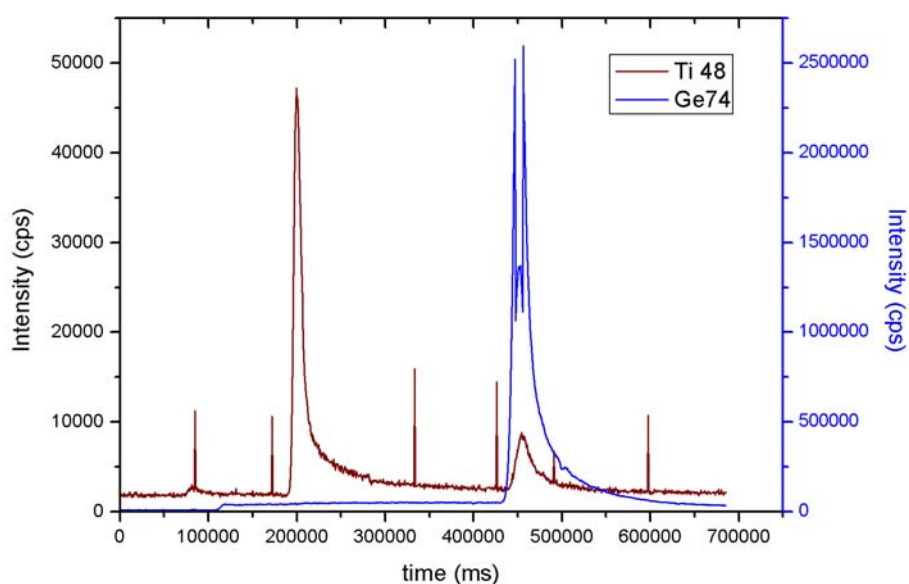
Η επόμενη χρωματογραφική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RPLC). Στη χρωματογραφία αυτή χρησιμοποιούνται χαμηλής πολικότητας στατικές φάσεις που συνήθως είναι υδρόφοβες αλειφατικές αλυσίδες μήκους 4, 8 ή 18 ατόμων άνθρακα (C4, C8 και C18 αντίστοιχα), χημικά δεσμευμένες σε διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Τα χαρακτηριστικά της στήλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν C18 Thermo (BDS Hypersil), μεγέθους 150x2.1mm. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι 5 $\mu\text{m}$ . Η κινητή φάση είναι υδατική με ιοντικό ζεύγος. Το ιοντικό ζεύγος χρησιμοποιείται για τον καλύτερο διαχωρισμό των κορυφών. Ο αναλύτης και το αντιδραστήριο ζεύγους ιόντων (ένωση μεγάλου μοριακού βάρους η οποία φέρει φορτίο αντίθετο από αυτό του αναλύτη), σχηματίζουν ένα ουδέτερο “ζεύγος” που κατανέμεται μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Το υδροξείδιο του τετραβουτυλαμμωνίου (TBAOH) είναι το πιο συνηθισμένο ζεύγος ιόντων.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 2.5mM TBAOH. Αναλύθηκαν δύο διαλύματα των 250 ppb της ένωσης  $(\text{TMA})_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ , το πρώτο ήταν φρέσκο διάλυμα ( $t=0$ ) και το δεύτερο διάλυμα που θερμάνθηκε στους 80  $^\circ\text{C}$  για 12h. (σε αντιστοιχία με τα πειράματα ESI-MS). Με σκοπό την αποφυγή της υδρόλυσης παρουσία του ατμοσφαιρικού οξυγόνου, πραγματοποιήθηκε απαέρωση της κινητής

φάσης (υπερ-καθαρού νερού) με τη χρήση αζώτου, όπως επίσης και του διαλύματος της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ . Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι πριν από τα πειράματα με την τεχνική ICP-MS τα διαλύματα ελέγχθηκαν με τη τεχνική ESI-MS ώστε να είμαστε σίγουροι ότι δίνουν τις γνωστές κορυφές (που ταυτοποιήθηκαν στο πρώτο κεφάλαιο της συγκεκριμένης εργασίας).

Όπως και στην περίπτωση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, υπολογίστηκαν οι ανακτήσεις για να δούμε εάν και κατά πόσο κατακρατά η στήλη. Συγκεκριμένα, για το φρέσκο διάλυμα  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  η ανάκτηση για το  $^{74}Ge$  ήταν 68.6%, ενώ για το θερμό διάλυμα της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  η ανάκτηση για το  $^{74}Ge$  ήταν 95.8%. Τα παραπάνω ποσοστά είναι αρκετά ικανοποιητικά και δείχνουν ότι το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων διέρχεται από τη στήλη.

Το χρωματογράφημα που ελήφθη για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (φρέσκο διάλυμα) παρουσιάζεται στο σχήμα 2.6. Κατά την ανάλυση με ICP-MS παρακολουθείται το στοιχείο  $^{48}Ti$  το οποίο έχει τον ίδιο λόγο  $m/z$  με το μοριακό ιόν  $SO^+$  και επομένως με τον τρόπο αυτό γίνεται έμμεση μέτρηση του ισοτόπου  $^{32}S$ .

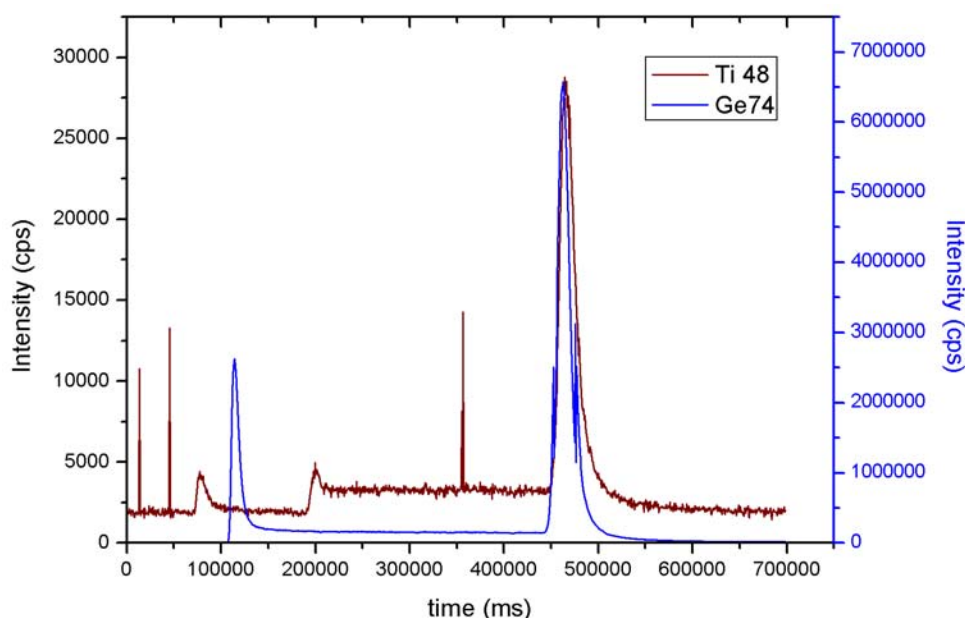


**Σχήμα 2.6.** Χρωματογράφημα (r.p.l.c.) της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (φρέσκο διάλυμα).

Από το χρωματογράφημα του σχήματος 2.6 παρατηρούμε ότι παίρνουμε μία κορυφή για το Ge (φαίνεται με μπλε στο σχήμα) και δύο κορυφές για το S (η δεύτερη κοινή με αυτή του Ge, φαίνεται με μωβ στο σχήμα 2.6). Η κοινή κορυφή για το Ge και το S δηλώνει ότι στο συγκεκριμένο χρόνο εκλύεται μία ανιοντική ομάδα που περιέχει τα δύο αυτά στοιχεία. Η κορυφή που περιέχει μόνο το άτομο του S υποδηλώνει ότι

πρόκειται για κάποια ανόργανη μορφή του συγκεκριμένου στοιχείου, που προκύπτει πιθανόν από υδρόλυση.

Το χρωματογράφημα για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (θέρμανση διαλύματος στους  $80\text{ }^{\circ}C$  για 12 ώρες) παρουσιάζεται στο σχήμα 2.7.



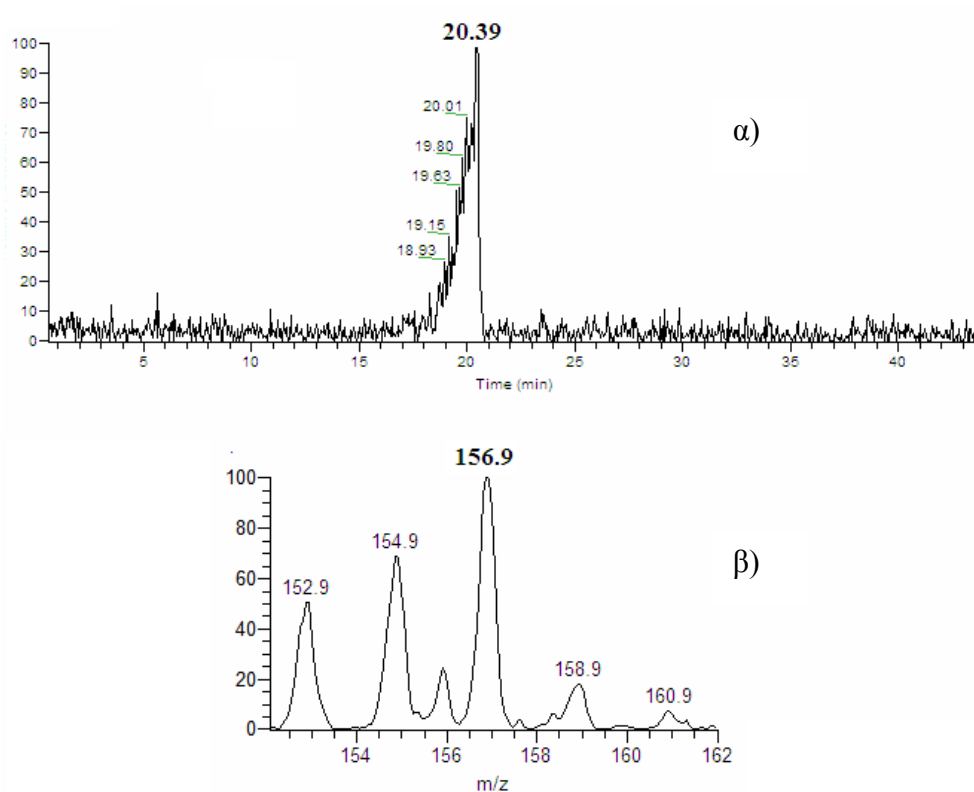
**Σχήμα 2.7.** Χρωματογράφημα (r.p.l.c.) της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  με 12 ώρες θέρμανση).

Στο χρωματογράφημα του σχήματος 2.7 παίρνουμε 2 κορυφές για το Ge (απεικονίζεται με μπλε) και τρεις όσο αφορά το S (απεικονίζεται με μωβ, η τρίτη ίδια με τη δεύτερη κορυφή του Ge). Άρα το διάλυμα το οποίο θερμάνθηκε στους  $80\text{ }^{\circ}C$  για 12 ώρες, δίνει μία επιπλέον κορυφή τόσο για το Ge, όσο και για το S σε σχέση με το φρέσκο διάλυμα  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ . Η πρώτη κορυφή για το Ge καθώς και οι δύο πρώτες για το S αναφέρονται σε ανόργανες μορφές των παραπάνω στοιχείων. Η κοινή κορυφή για το Ge και το S δηλώνει ότι στο συγκεκριμένο χρόνο εκλούεται μία ανιοντική ομάδα που περιέχει τα δύο αυτά στοιχεία.

Για να ερευνήσουμε λοιπόν και να πιστοποιήσουμε τις κορυφές που βλέπουμε στα παραπάνω δύο χρωματογραφήματα προχωρήσαμε στη χρήση της τεχνικής του ESI-MS με χρωματογραφία (RPLC).

### Συνδυασμός ESI-MS με χρωματογραφικές τεχνικές

Το επόμενο βήμα ήταν ο συνδυασμός του ηλεκτροψεκασμού με την υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (RPLC). Χρησιμοποιώντας κινητή φάση υδατικό διάλυμα με ιοντικό ζεύγος TMABr 2.5mM και στήλη C18 Thermo (BDS Hypersil), μεγέθους 150x2.1mm. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι 5μm. Η τεχνική ESI-MS χρησιμοποιήθηκε πάλι για την ανίχνευση αρνητικών ιόντων αλλά αντί για (full ms) έγινε χρήση του τύπου σάρωσης, *selected ion monitoring* (s.i.m.). Ο τελευταίος είναι ένας τύπος σάρωσης ανάλυσης μάζας ενός σταδίου όπου παρακολουθούνται ένα ή περισσότερα ιόντα συγκεκριμένου λόγου μάζας προς φορτίο.

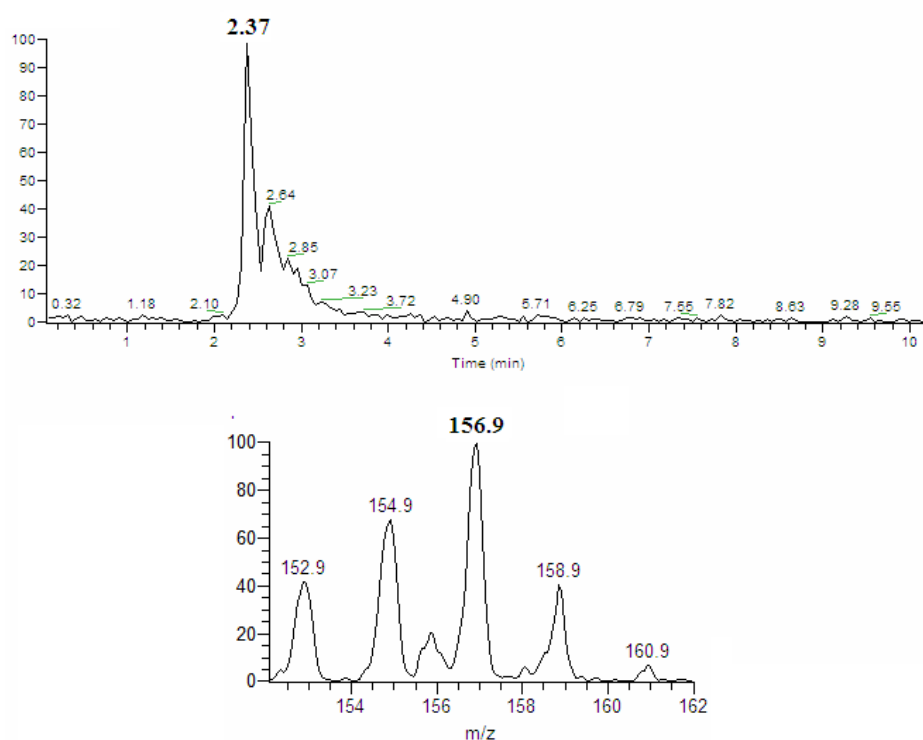


**Σχήμα 2.8.** α) χρωματογράφημα, β) φάσμα μάζας της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (φρέσκο διάλυμα), σε υδατικό διάλυμα, με ιοντικό ζεύγος.

Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα και το φάσμα μάζας για την ένωση  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ , φρέσκο διάλυμα ( $t=0$ ). Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι σε χρόνο ~20 λεπτών παίρνουμε την κορυφή με  $m/z$  157 που όπως έχουμε πει ανταποκρίνεται στο ανιόν  $[Ge(OH)_3S]^-$ .

Με την ίδια τεχνική αλλά χρησιμοποιώντας κινητή φάση απιονισμένο νερό (χωρίς τη χρήση ζεύγους ιόντων) αναλύσαμε το δείγμα της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ ,

500 ppm, φρέσκο διάλυμα ( $t=0$ ). Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το χρωματογράφημα καθώς και το αντίστοιχο φάσμα μάζας.



**Σχήμα 2.9.** α) χρωματογράφημα, β) φάσμα μάζας  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (φρέσκο διάλυμα) σε υπερκαθαρό νερό.

Από το σχήμα 2.9 φαίνεται ότι σε χρόνο  $\sim 2.5$  λεπτών παίρνουμε επίσης την κορυφή με  $m/z$  157 η οποία αντιστοιχεί στο ανιόν  $[Ge(OH)_3S]^-$ . Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι με τη χρήση της συγκεκριμένης στήλης παίρνουμε μόνο την κορυφή σε  $m/z$  157 και όχι την κορυφή με  $m/z$  614.4 που οφείλεται στο ανιόν  $[Ge_4S_{10}H_3]^-$  (βλέπε σχήμα 1.7α). Ενώ λοιπόν παρατηρούμε ότι με τη συγκεκριμένη στήλη τα ποσοστά ανάκτησης είναι υψηλά, εντούτοις για λόγους άγνωστους, μέχρι τώρα, φαίνεται πως η διαδικασία υδρόλυσης μέσω της στήλης επιταχύνεται σημαντικά και για αυτό το λόγο στο φάσμα μάζας παρατηρείται μόνο η ανιοντική ομάδα  $[Ge(OH)_3S]^-$ .

## Συμπεράσματα

Με τη χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και μέσω πρότυπης καμπύλης προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις σε Ge γνωστών διαλυμάτων της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$ . Η τεχνική ICP-MS είναι ικανή στην ποσοτική ανίχνευση των μετάλλων στις υπό εξέταση ενώσεις.

Κατόπιν, πάλι μέσω πρότυπης καμπύλης, υπολογίστηκε ο λόγος Ge/Se σε δείγμα της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$  και βρέθηκε 0.49, πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή (0.4). Αυτό το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη τεχνική είναι ικανή να μας καταδείξει ποιο είδος υπάρχει στο διάλυμα κάθε φορά.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν δύο χρωματογραφικές τεχνικές σε συνδυασμό με το ICP-MS για το διαχωρισμό των ανιόντων και τον ποσοτικό τους προσδιορισμό. Με την πρώτη τεχνική τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών τα ποσοστά ανάκτησης των ατόμων ήταν χαμηλά. Ειδικότερα 6.1%, για το  $^{74}Ge$  της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  και 5,3% για το  $^{74}Ge$  και 7.3% για το  $^{78}Se$  της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4Se_{10}$ . Με τη δεύτερη τεχνική, την υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (R.P.L.C.) τα ποσοστά ανάκτησης ήταν υψηλά. Συγκεκριμένα 68.6% για το  $^{74}Ge$  της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (φρέσκο διάλυμα) και 95.8% για το  $^{74}Ge$  της ένωσης  $(TMA)_4Ge_4S_{10}$  (θερμό διάλυμα, 80 °C). Μέσω της R.P.L.C. έγινε προσπάθεια για χρωματογραφικό διαχωρισμό και ποσοτική ανάλυση. Παρατηρήθηκε ότι η συγκεκριμένη στήλη επιταχύνει σημαντικά τη διαδικασία υδρόλυσης και η μόνη ανιοντική ομάδα που ανιχνεύεται είναι η  $[Ge(OH)_3S]^-$  σε m/z 157. Για το χρωματογραφικό διαχωρισμό των συγκεκριμένων ενώσεων απαιτείται περισσότερη μελέτη και η χρήση κάποιας άλλης χρωματογραφίας “ουδέτερης” ώστε να επιτευχθεί η ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

## Βιβλιογραφία

- [1] C. An, K. Tang, G. Shen, C. Wang, L. Huang, Y. Qian, *Materials Research Bulletin* 38, **2003**, 823–830.
- [2] Z. Gui, R. Fan, X. Chen, Y. Hu, Z. Wang, *Materials Research Bulletin*, 39 **2004**, 237–241.
- [3] H. Zhong, Y. Zhou, M. Ye, Y. He, J. Ye, C. He, C. Yang, Y. Li, *Chem.Mater.* **2008**, 20, 6434–6443.
- [4] S. Bag and M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8366–8376.

- [5] C. E. Anson, A. Eichhofer, I. Issac, D. Fenske, O. Fuhr, P. Sevilano, C. Persau, D. Stalke, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1326–1331.
- [6] D. Selvakumar R. Singh M. Nasim G. N. Mathur, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2005**, 180, 1011–1017.
- [7] D. A. Skoog, F. James Holler and T. A. Nieman, *Αρχες της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5<sup>η</sup> έκδοση, Μετάφραση, **2002**.



## Κεφάλαιο 3

Μελέτη ενώσεων μετάλλων χαλκογονιδίων με ανιοντικές ομάδες τύπου  $[MQ_4]^{4-}$  και  $[M_2Q_6]^{4-}$  (όπου M: Sn και Q: Se)

## Εισαγωγή

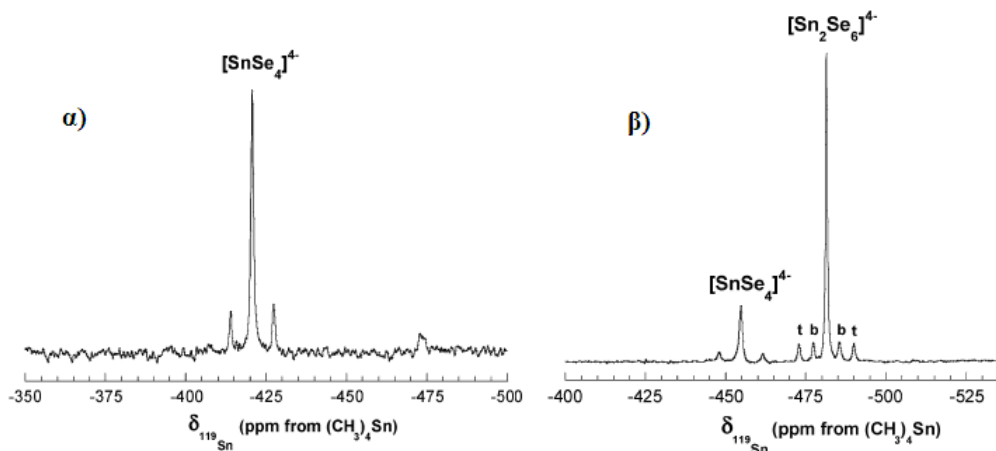
Στη συνέχεια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε η μελέτη των υδατικών διαλυμάτων των ενώσεων **K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (4)** και **K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (5)** με τις τεχνικές ESI-MS, NMR και <sup>119</sup>Sn Mössbauer. Οι συγκεκριμένες ενώσεις αποτελούν τα πρόδρομα άλατα των ανιόντων [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> και [Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη καινοτόμων μεσοδομημένων ημιαγωγικών στερεών.<sup>[1-3]</sup> Και σε αυτές τις περιπτώσεις η άμορφη φύση του ανόργανου σκελετού δεν επιτρέπει τον ακριβή προσδιορισμό της χημικής σύστασης. Λαμβάνοντας υπόψη ταυτόχρονα ότι τα συγκεκριμένα ανιόντα συμμετέχουν εύκολα σε αντιδράσεις συμπύκνωσης και ολιγομερισμού (βλέπε αντιδράσεις 1 και 2), ο προσδιορισμός όλων των ειδών στο διάλυμα είναι επιτακτικός.



(όπου M: Sn και Q: Se)

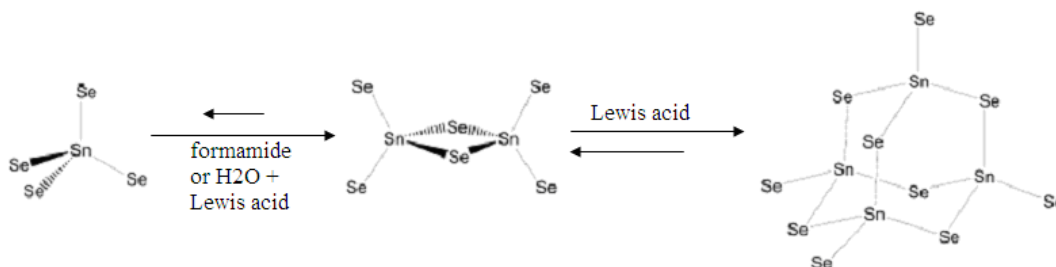
Πιο συγκεκριμένα η χημεία που λαμβάνει χώρα σε διαλύματα των ανιόντων [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, είναι αρκετά περίπλοκη και δημιουργεί πολλά ερωτήματα. Ο ισχυρά βασικός χαρακτήρας του συγκεκριμένου ανιόντος και η δυνατότητα σχηματισμού ολιγομερών με μερική αλλαγή των συνθηκών (συγκέντρωση, θερμοκρασία, pH) καθιστά τον έλεγχο των αντιδράσεων συμπολυμερισμού (συνένωση αυτών μέσω μετάλλων μετάπτωσης) που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο σχηματισμού μεσοδομημένων στερεών, εξαιρετικά περίπλοκο. Τα πιο σημαντικά ερωτήματα εντοπίζονται στην ύπαρξη ή όχι αυτών των ανιόντων στον ανόργανο σκελετό του τελικού προϊόντος καθώς επίσης και εάν υπάρχουν άλλα ανιόντα τα οποία προέκυψαν από μερική διάσπαση ή ολιγομερισμό των αρχικών. Το στερεό άλατι K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> αποτελείται από διακριτά μοριακά ιόντα [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> όπως έχει πιστοποιηθεί με περίθλαση ακτίνων-X και είναι σταθερό υπό αδρανείς συνθήκες. Όταν διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα τα ανιόντα [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> παραμένουν σταθερά σε υψηλά pH ή στην περίπτωση σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων (>0.025 g/ml), ενώ σε διαλυτή μορφή στο διάλυμα συνυπάρχουν οι ανιοντικές ομάδες [Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> και [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>.<sup>[4]</sup> Στο φορμαμίδιο λοιπόν τα ανιόντα [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> υφίστανται συμπύκνωση στο διμερές [Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ελευθερώνοντας ιόντα Se<sup>2-</sup> στο διάλυμα.<sup>[4]</sup> Οι παραπάνω πληροφορίες για τη χημεία του ανιόντος [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, ελήφθησαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας

$^{119}\text{Sn}$  NMR. Στο σχήμα 3.1 φαίνονται τα φάσματα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε διαλύτη νερό και φορμαμίδιο.<sup>[4]</sup>



**Σχήμα 3.1.** Φάσματα  $^{119}\text{Sn}$  NMR των ενώσεων α)  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε διαλύτη νερό (0.1 g/ml), β)  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε διαλύτη φορμαμίδιο (0.1 g/ml).<sup>[4]</sup>

Η παρουσία πρωτονίων  $\text{H}^+$  καθώς και συνδεδειγμένων μεταλλικών κατιόντων  $\text{M}^{n+}$  (χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη μεσοδομημένων στερεών) ως οξέα κατά Lewis, καταλύουν τις αντιδράσεις συμπύκνωσης. Τα πρωτόνια οδηγούν την ισορροπία από  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και τελικά σε  $[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2.



**Σχήμα 3.2.** Ισορροπία των ανιοντικών ομάδων  $[\text{Sn}_x\text{Se}_y]^{2-}$  σε διάλυμα.

### Στόχος της παρούσας μελέτης

Ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι η ταυτοποίηση των προϊόντων ολιγομερισμού και συμπύκνωσης των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε υδατικά διαλύματα αλλά επίσης και διαλύματα φορμαμίδιου. Ειδικότερα έγινε προσπάθεια ειδοταυτοποίησης των ανιοντικών ομάδων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (προέρχονται από την συμπύκνωση δυο μονομερών) σε διαλύματα με τη τεχνική του ηλεκτροψεκασμού σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (electrospray mass spectrometry, ESI-MS). Με στόχο την επαλήθευση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον οι τεχνικές  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{77}\text{Se}$  NMR,  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer καθώς επίσης και φασματοσκοπία Raman.

### 3.1 Σύνθεση των ενώσεων 4 και 5 και χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία $^{119}\text{Sn}$ Mössbauer.

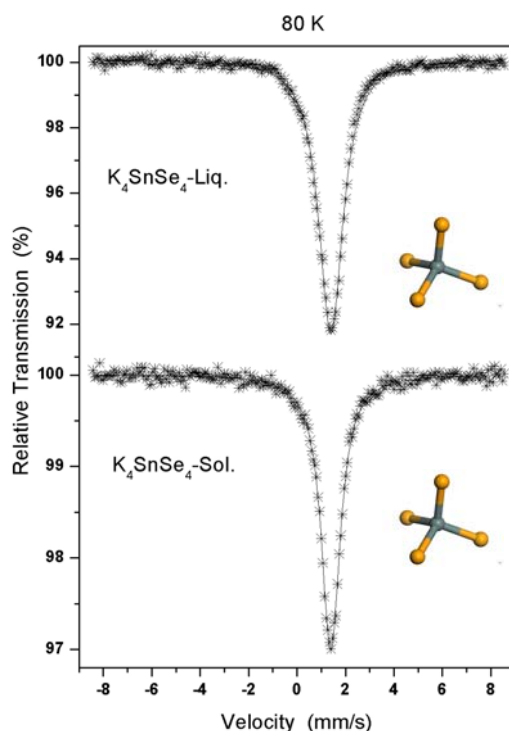
Η σύνθεση των ενώσεων 4 και 5 πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικές ποσότητες  $\text{K}_2\text{Se}$ , Se και Sn σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Συγκεκριμένα, για 0.3 g του στερεού  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$ , τοποθετήθηκαν (1.596 g, 10.15 mmol)  $\text{K}_2\text{Se}$ , (0.603 g, 5.08 mmol) Sn και (0.802 g, 10.15 mmol) Se, σε σωλήνα quartz (12.5 mm εξωτερική διάμετρος και 1 mm πάχος) μέσα σε glove box, υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Η χρήση του glove box είναι απαραίτητη λόγω της αστάθειας του  $\text{K}_2\text{Se}$  παρουσία οξυγόνου και υγρασίας. Τονίζεται επίσης ότι το συγκεκριμένο αντιδραστήριο δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο και παρασκευάστηκε στο εργαστήριο αντιδρώντας στοιχειομετρικές ποσότητες στοιχειακού K και Se σε υγρή αμμωνία στους  $-76^\circ\text{C}$ . Στη συνέχεια, ο σωλήνας σφραγίστηκε υπό κενό σε κατάλληλη γραμμή χρησιμοποιώντας φλόγα ακετυλενίου/οξυγόνου. Ακολούθως ο σωλήνας θερμάνθηκε προσεκτικά με τη χρήση φλόγας μέχρι σημείου όπου λαμβάνεται ένα ομογενές υγρό (melt). Ο συγκεκριμένος τρόπος αντίδρασης αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμος και αποτελεσματικός διότι αφενός είναι εξαιρετικά γρήγορος (μερικά λεπτά), αφετέρου το προϊόν αντίδρασης είναι πολύ καθαρό. Αντίθετα, όταν έγινε έψηση σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας στους  $800^\circ\text{C}$  για 12 h, παρατηρήθηκε σημαντική προσβολή του quartz από τα αντιδραστήρια (glass attack) και σε ορισμένες περιπτώσεις ο σωλήνας έσπασε.

Με ανάλογο τρόπο για 0.3 g της ένωσης  $K_4Sn_2Se_6$ , ζυγίστηκαν (1.087 g, 6.92 mmol)  $K_2Se$ , (0.821 g, 6.91 mmol) Sn και (1.092 g, 13,83 mmol) Se αντίστοιχα. Μετά την αντίδραση με τη χρήση φλόγας, οι σωλίνες μεταφέρθηκαν μέσα στο glove box αζώτου όπου και λήφθηκαν τα τελικά στερεά. Οι συγκεκριμένες ενώσεις είναι ασταθείς στον αέρα. Οι πιο κατάλληλες τεχνικές για την ταυτοποίηση τους είναι οι ακτίνες- X σε δείγμα σκόνης καθώς και η φασματοσκοπία  $^{119}Sn$  Mössbauer.

Επειδή οι παραπάνω ενώσεις περιέχουν άτομα κασσιτέρου μπορούν να χαρακτηριστούν με τη φασματοσκοπία  $^{119}Sn$  Mössbauer η οποία αποτελεί μια εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική από την οποία εξάγονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το σθένος του Sn και τη γεωμετρία ένταξης του. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν δύο δείγματα. Το πρώτο ήταν διάλυμα της ένωσης  $K_4SnSe_4$  (0.05 g  $K_4SnSe_4$  διαλύθηκαν σε 2 ml απιονισμένου νερού και το pH του διαλύματος ήταν 14). Το δεύτερο δείγμα ήταν στερεό  $K_4SnSe_4$ , (ζυγίστηκαν 0.025 g της ένωσης). Τα φάσματα  $^{119}Sn$  Mössbauer της ένωσης **4** φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

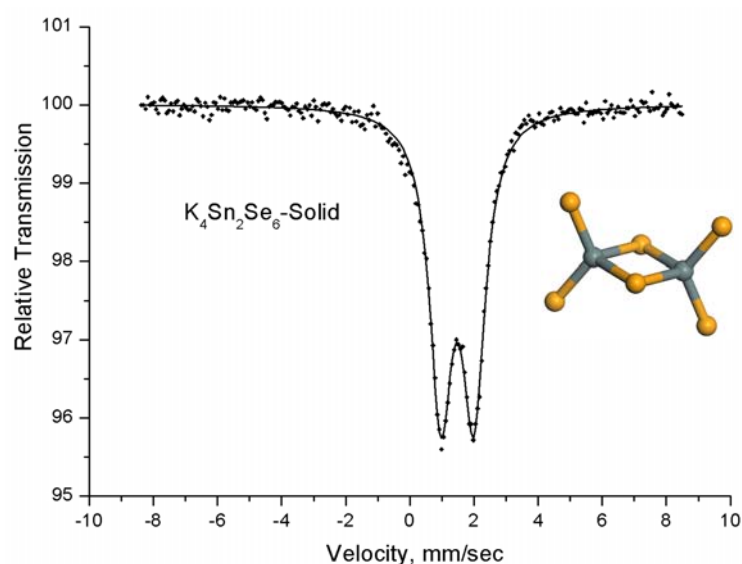


**Σχήμα 3.3.** Φάσμα  $^{119}Sn$  Mössbauer. της ένωσης **4** μετά την διάλυση σε  $H_2O$  (επάνω) και σε στερεή μορφή (κάτω) στους 80 K.

Στο πάνω μέρος του σχήματος φαίνεται το υδατικό διάλυμα της ένωσης **4** και στο κάτω μέρος είναι η ένωση σε στερεή μορφή. Τόσο το φάσμα του στερεού  $K_4SnSe_4$  όσο και του αντίστοιχου διαλύματος (στους 80 K δεν είναι πλέον διάλυμα αλλά στερεό) δείχνει μία κορυφή με ισομερή μετατόπιση,  $\delta$ , 1.4 mm/sec η οποία είναι

χαρακτηριστική Sn(IV) σε κανονική τετραεδρική ένταξη με υποκαταστάτες άτομα σεληνίου.<sup>[5]</sup> Με άλλα λόγια, πιστοποιείται ότι η αρχική ένωση είναι καθαρή χωρίς προσμίξεις και επίσης η διάλυση της σε H<sub>2</sub>O σε συγκέντρωση 0.05g/2ml δεν επιφέρει καμία μεταβολή (π.χ υδρόλυση, ολιγομερισμός).

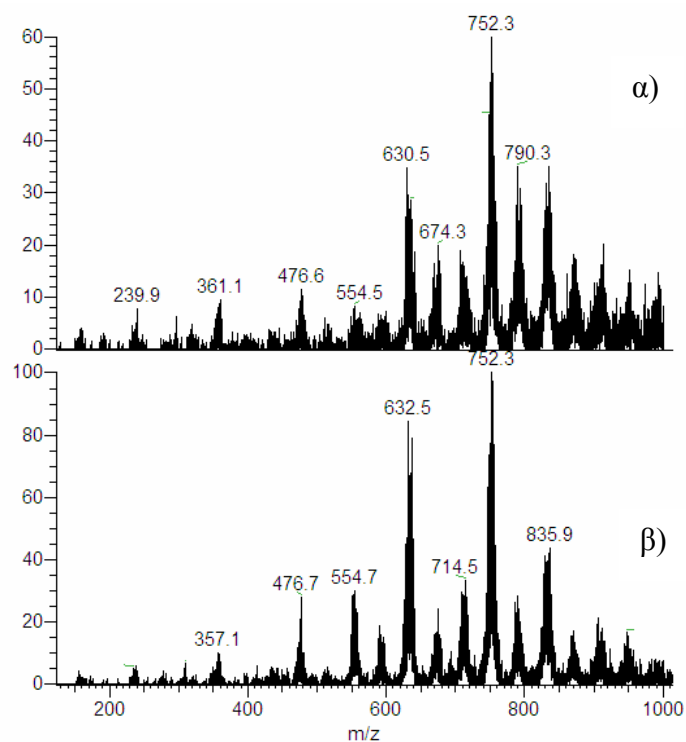
Το φάσμα <sup>119</sup>Sn Mössbauer της ένωσης **5** σε στερεή μορφή φαίνεται στο σχήμα 3.4 από το οποίο πιστοποιείται η καθαρότητα της ένωσης. Το φάσμα αποτελείται από μια διπλή κορυφή με ισομερή μετατόπιση, δ, 1.479 mm/sec και τετραπολική αλληλεπίδραση, ΔEq 1.034 mm/sec, η οποία είναι χαρακτηριστική Sn<sup>4+</sup> σε παραμορφωμένη τετραεδρική ένταξη όπως ακριβώς αναμένεται από την δομή του μορίου (βλέπε ένθετη εικόνα στο σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Φάσμα <sup>119</sup>Sn Mössbauer της ένωσης (5) σε στερεή μορφή στους 80 K.

### 3.2 Μελέτη των διαλυμάτων των ενώσεων 4 και 5 με φασματοσκοπία ηλεκτροψεκασμού ESI-MS.

Με στόχο την ταυτοποίηση των ανιοντικών ομάδων [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> και [Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> έγινε χρήση της φασματοσκοπίας ESI-MS. Να σημειωθεί ότι όλες οι συνθέσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα αζώτου, εντός glove-box. Διαλύθηκαν 10 mg ουσίας σε 20 ml υπερκαθαρού νερού και η λήψη του φάσματος μάζας έγινε άμεσα. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στην τεχνική ESI-MS είναι πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με τη φασματοσκοπία <sup>119</sup>Sn Mössbauer. (50 φορές πυκνότερα τα διαλύματα στη φασματοσκοπία Mössbauer). Αρχικά ελήφθησαν τα φάσματα μάζας των ενώσεων K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (4) και K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (5) σε υπερ-καθαρό νερό. (pH<sub>τελ.δ/τος</sub>=6.5), σχήμα 3.5.



**Σχήμα 3.5.** Φάσματα ESI-MS υδατικών διαλυμάτων των ενώσεων α)  $K_4SnSe_4$  και β)  $K_4Sn_2Se_6$ .

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, τα φάσματα και των δύο ενώσεων είναι αρκετά πολύπλοκα εμφανίζοντας όμως παρόμοιες κορυφές (βρίσκονται στα ίδια m/z). Η ταυτοποίηση των κυριότερων κορυφών είναι η εξής:  $[Sn_2Se_6H_2K]^-$  με m/z 752.3,  $[Sn_2Se_6K_3]^-$  με m/z 833.9,  $[Sn_2Se_5H]^-$  με m/z 632.5,  $[Sn_2Se_6HK_2]^-$  με m/z 790.3,  $[Sn_2Se_6H_3]^-$  με m/z 714.4,  $[SnSe_4H_2K]^-$  με m/z 476.6 και το ανιόν  $[Sn_2Se_6H_2]^{2-}$  σε m/z 359. Γίνεται φανερό ότι και στις δύο περιπτώσεις τα ανιόντα  $[SnSe_4]^{4-}$  εμφανίζονται σε αρκετά μικρό ποσοστό (βάση των σχετικών εντάσεων των κορυφών) ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελούν τα ανιόντα  $[Sn_2Se_6]^{4-}$ . Επομένως στην περίπτωση του άλατος  $K_4SnSe_4$  τα ανιόντα  $[SnSe_4]^{4-}$  στο διάλυμα συμμετέχουν σε αντίδραση ολιγομερισμού σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



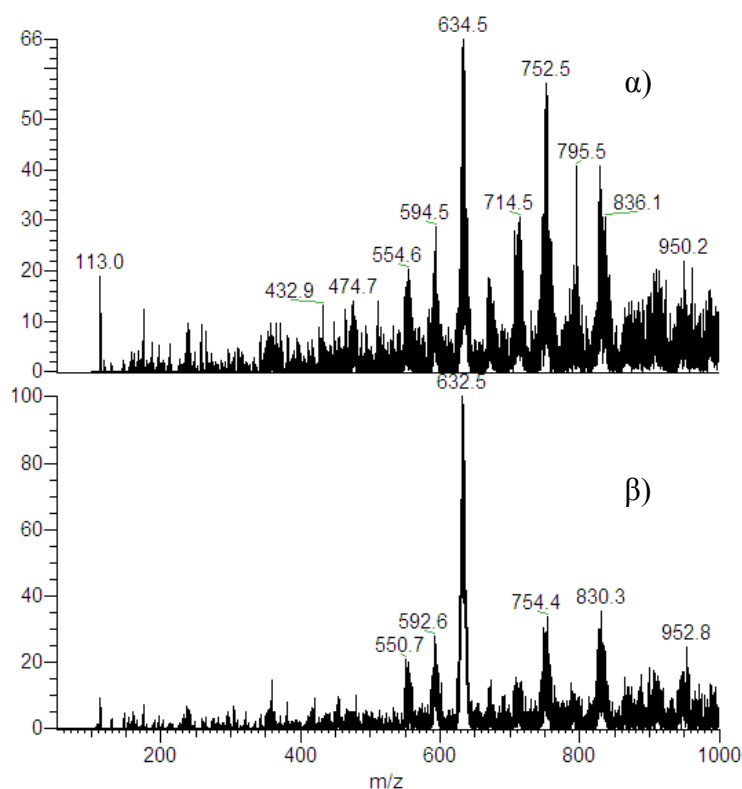
Τονίζεται ότι το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε ασυμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer (το διάλυμα του  $K_4SnSe_4$  είναι σταθερό) όπως έχει αναφερθεί παραπάνω. Παρόλα αυτά μια σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο πειραμάτων (Mössbauer και ESI-MS) εντοπίζεται στην συγκέντρωση του διαλύματος, όπως προαναφέρθηκε. Λόγω της φύσης της τεχνικής ESI-MS

απαιτούνται σχετικά αραιά διαλύματα. Επομένως τα αποτελέσματα συνηγορούν στο ότι η χαμηλή συγκέντρωση των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε συνδυασμό με το pH του υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (nano-pure pH=5.5) είναι υπεύθυνα για τον ολιγομερισμό αυτών προς τα διμερή  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Με στόχο την επαλήθευση του παραπάνω συμπεράσματος πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις διαλυμάτων διαφορετικού pH με την τεχνική ESI-MS.

### Μελέτη της επίδρασης του pH

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε μελέτη όξινων διαλυμάτων τόσο των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  όσο και των  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (για λόγους σύγκρισης), χρησιμοποιώντας οξικό οξύ (δύο σταγόνες διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5%).

Από το σχήμα 3.6 εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσθήκη οξέος δεν επηρεάζει τις κορυφές στα φάσματα τα οποία είναι σχεδόν όμοια με εκείνα του σχήματος 3.5 (χωρίς προσθήκη οξέος).



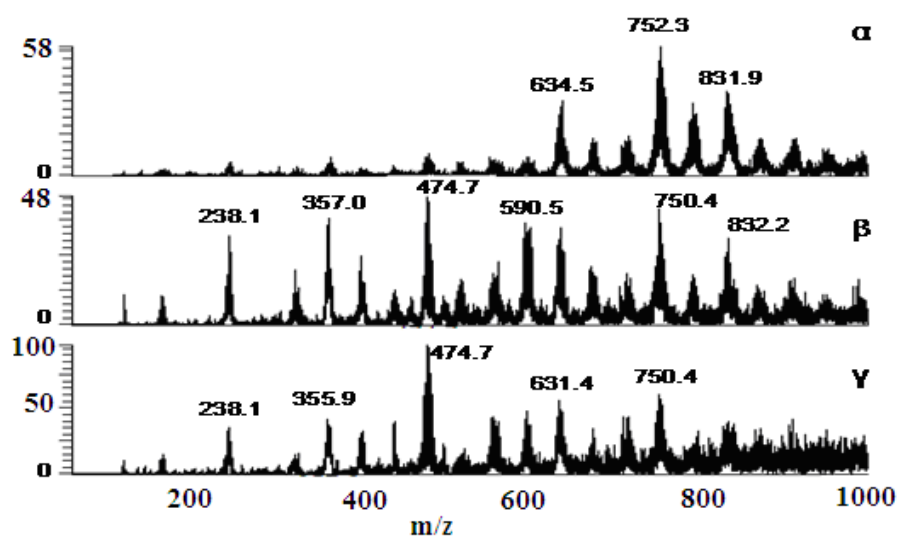
**Σχήμα 3.6.** Φάσματα ESI-MS υδατικών διαλυμάτων των ενώσεων α)  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και β)  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  με προσθήκη οξικού οξέος.



Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε μελέτη των παραπάνω διαλυμάτων αυξάνοντας όμως το pH του διαλύματος με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Υπενθυμίζεται ότι το υπερ-καθαρό νερό είχε pH 5.5 ενώ με την προσθήκη του  $K_4SnSe_4$  ή του  $K_4Sn_2Se_6$  αυξανόταν στο 6.5. Η μελέτη σε μεγαλύτερα pH πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας  $NH_4HCO_3$  (ammonium bicarbonate) και συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα σε pH 6.7 και 7.5 Στο σχήμα 3.7 φαίνονται τα φάσματα μάζας του υδατικού διαλύματος της ένωσης  $K_4SnSe_4$  στις διάφορες τιμές pH. Με την αύξηση του pH παρατηρούνται κορυφές σε χαμηλότερα m/z (474.7, 357, 238) αλλά η 750 που οφείλεται στα  $[Sn_2Se_6]^{4-}$  παραμένει. Η κορυφή με m/z 474.7 οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[SnSe_4H_2K]^-$ , η κορυφή στα 238.1 οφείλεται στα ανιόντα  $[SnSe_4HK]^{2-}$ , ενώ η κορυφή με m/z 357 οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[Sn_2Se_6H_2]^{2-}$ .

Επομένως το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του ποσοστού των ανιόντων  $[SnSe_4]^{4-}$  στο διάλυμα. Με στόχο την πλήρη εναρμόνιση των αποτελεσμάτων από την τεχνική ESI-MS τόσο με αυτά που προέκυψαν από την φασματοσκοπία Mössbauer όσο και τα αντίστοιχα των πειραμάτων NMR που παρουσιάζονται παρακάτω, παρασκευάστηκε διάλυμα της ένωσης  $K_4SnSe_4$  σε pH 13.

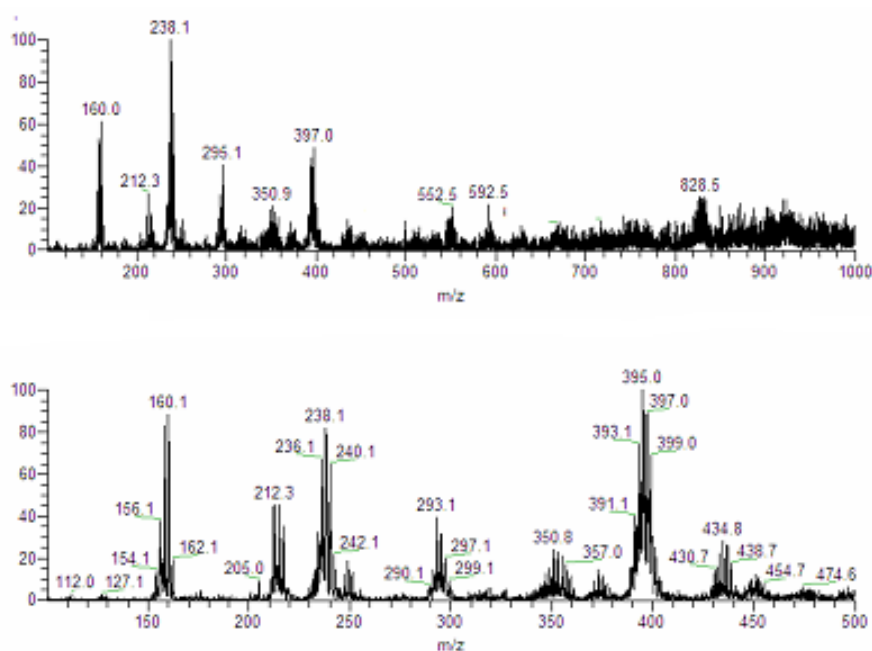


**Σχήμα 3.7.** Τα φάσματα ESI-MS της ένωσης  $K_4SnSe_4$  σε υπερ-καθαρό σε pH, α) 5.5, β) 6.7 και γ) 7.5.

Συγκεκριμένα, 10 mg  $K_4SnSe_4$  διαλύθηκαν σε 20 ml διαλύματος  $NH_4OH$  25%. Το φάσμα (βλέπε σχήμα 3.8) εμφανίζει ως κύρια κορυφή αυτή των ανιόντων  $[SnSe_4HK]^{2-}$  σε m/z 238.1 υποδηλώνοντας τον σημαντικό περιορισμό της αντίδρασης

ολιγομερισμού. Το συγκεκριμένο φάσμα λήφθηκε σε δύο διαφορετικές περιοχές μαζών όπου με ενδιαφέρον παρατηρείται ότι η σχετική ένταση των κορυφών έχει αλλάξει. Συγκεκριμένα, η κορυφή με  $m/z$  238.1 (ανιόντα  $[\text{SnSe}_4\text{HK}]^{2-}$ ) στο φάσμα σε μικρότερη περιοχή εύρους μαζών έχει σχεδόν την ίδια ένταση με την κορυφή σε  $m/z$  395 που αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{SnSe}_3\text{K}]^-$ . Το γεγονός αυτό περιπλέκει περισσότερο την ποιοτική ταυτοποίηση των διαφόρων ειδών στα συγκεκριμένα συστήματα.

Το ανιόν  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  που εμφανίζεται στο φάσμα του σχήματος 3.8 με την μορφή του ανιόντος  $[\text{SnSe}_3\text{K}]^-$  ( $m/z$  395) συνδέεται με τον ανιόν  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και συγκεκριμένα προέρχεται από το τελευταίο όταν το διάλυμα γίνει ισχυρά βασικό με την προσθήκη ανιόντων  $\text{OH}^-$ , όπως έδειξε η μελέτη με φασματοσκοπία NMR που παρουσιάζεται παρακάτω. Επομένως η εικόνα που σχηματίζεται από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι η ακόλουθη: το διάλυμα των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε pH 13 έχει μερικώς ολιγομεριστεί σχηματίζοντας τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  τα οποία όμως παρουσία ανιόντων  $\text{OH}^-$  μετατρέπονται στα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . (βλέπε αποτελέσματα NMR παρακάτω).



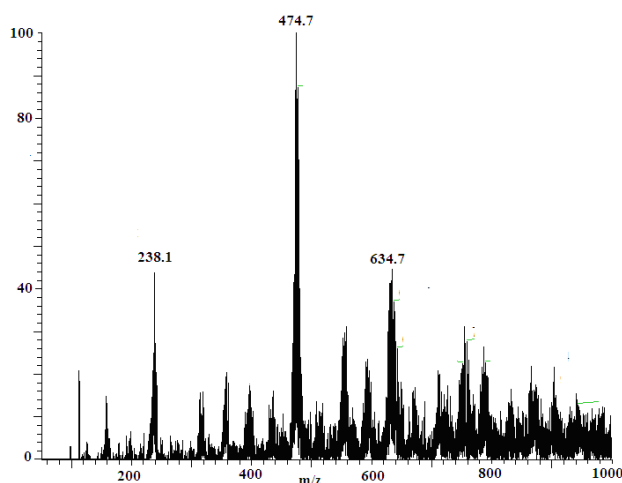
**Σχήμα 3.8.** Το ίδιο φάσμα ESI-MS της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε δύο διαφορετικές περιοχές ( $m/z$ ), σε υπερ-καθαρό νερό με pH=13. Παρατηρούνται οι εξής ανιοντικές ομάδες:  $[\text{SnSe}_4\text{HK}]^{2-}$  ( $m/z$  :238.1),  $[\text{SnSe}_3\text{K}]^-$  ( $m/z$  :395),  $[\text{SnSe}_3\text{HK}]$  ( $m/z$  :160.0) και  $[\text{SnSe}_2(\text{OH})]^-$  ( $m/z$  :295.1).

### Μελέτη της επίδρασης των αντισταθμιστικών κατιόντων στη διεργασία ηλεκτροψεκασμού των ανιόντων $[\text{SnSe}_4]^{4-}$

Η παρουσία των αντισταθμιστικών κατιόντων  $\text{K}^+$  κατά την διεργασία του ηλεκτροψεκασμού συμβάλει αρνητικά στην ποιότητα των λαμβανομένων φασμάτων

(χαμηλές εντάσεις κορυφών και αυξημένος θόρυβος) Το πρόβλημα εντοπίζεται πιθανότατα στη μη ομαλή ροή κατά τη διάρκεια του ηλεκτροψεκασμού. Τα αντισταθμιστικά ιόντα πρέπει να είναι πτητικά ώστε να επιτευχθεί καλός ηλεκτροψεκασμός. Σε μια προσπάθεια βελτίωσης της ποιότητας των φασμάτων έγινε προσθήκη στο αρχικό διάλυμα της ένωσης  $K_4SnSe_4$  ποσότητας tetramethylammonium-bromide (TMABr). Η στοιχειομετρική αναλογία (mol) της ένωσης (4) (ως προς τα άτομα K), σε σχέση με το TMABr ήταν 1:1. Από την σύγκριση των φασμάτων του σχήματος 3.9 και 3.7α παρατηρούμε ότι η προσθήκη TMABr έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της κορυφής σε  $m/z$  474.7 με την μεγαλύτερη ένταση, η οποία αντιστοιχεί στα ιόντα  $[SnSe_4H_2K]^+$ . Παρόλα αυτά το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αύξηση του pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, το pH του διαλύματος με την προσθήκη του TMABr αυξήθηκε από 6.5 σε 7.0 και επομένως σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω, η αύξηση του pH ευνοεί την σταθεροποίηση των ανιόντων  $[SnSe_4]^{4-}$ . Η αύξηση του pH πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση της ιονικής ισχύος με την προσθήκη των κατιόντων  $TMA^+$ .

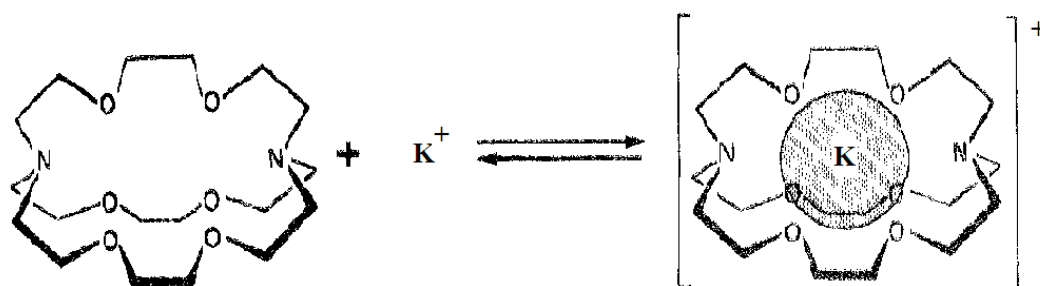
Το συμπέρασμα από το συγκεκριμένο πείραμα είναι ότι η προσθήκη TMABr δεν έχει κάποιο άμεσο θετικό αποτέλεσμα στην ποιότητα των λαμβανόμενων φασμάτων. Η μικρή βελτίωση αλλά και ταυτόχρονα η αλλαγή στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φάσματος (αλλαγή σχετικών εντάσεων) οφείλονται καθαρά σε αλλαγή του pH.



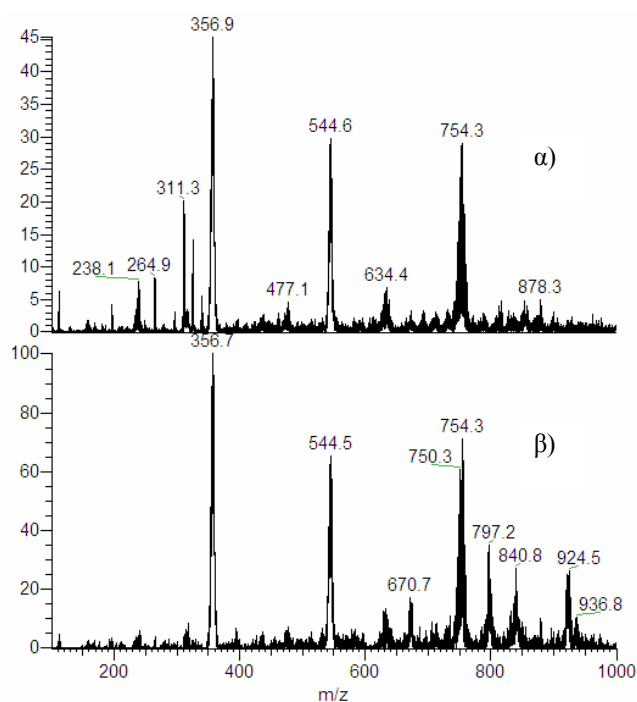
**Σχήμα 3.9.** Το φάσμα ESI-MS της ένωσης  $K_4SnSe_4$  σε υπερ-καθαρό νερό με προσθήκη TMABr.

### Προσθήκη αιθέρα στέμματος (2,2,2 crypt) στα διαλύματα των ενώσεων (4) και (5)

Σε μια ακόμα προσπάθεια για τον περιορισμό της επίδρασης των κατιόντων  $K^+$  έγινε προσπάθεια συμπλοκοποίησης αυτών χρησιμοποιώντας έναν αιθέρα στέμμα (crown ether). Ειδικότερα, η ένωση 2,2,2-crypt (macrobicyclic ligand) έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη δέσμευση των αλκαλι-μετάλλων ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) σε διαλύματα.<sup>[6]</sup> Το αντιδραστήριο 2,2,2-crypt : (4,7,13,16,21,24-hexaoxa, 10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane) έχει μοριακό βάρος 376.5 και περιέχει μία τριών διαστάσεων ενδομοριακή κοιλότητα, με έξι οξυγόνα και δύο άζωτα ως σημεία δέσμευσης φτιάχνοντας σύμπλοκα στα οποία το αλκαλι-μέταλλο δεσμεύεται στον χώρο αυτό.<sup>[7]</sup> (σχήμα 3.10)



**Σχήμα 3.10.** Σχηματική παράσταση του αιθέρα στέμματος με τη δημιουργία κοιλότητας όπου δεσμεύεται το ιόν  $K^+$ .



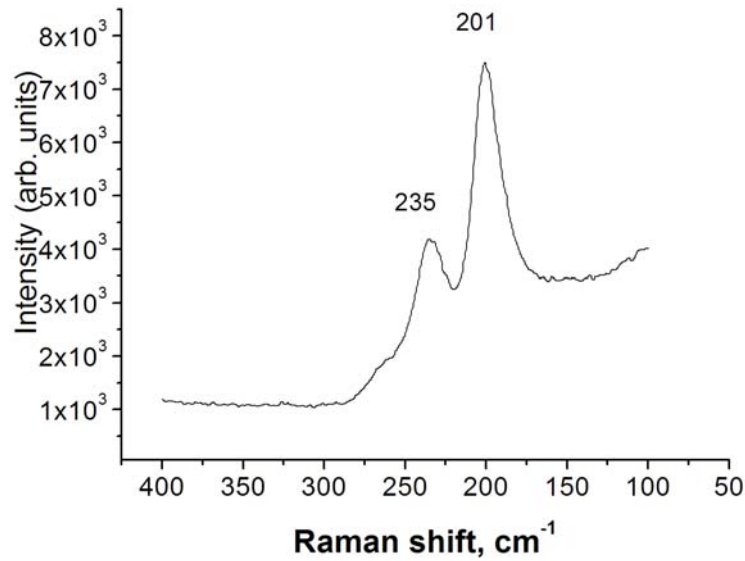
**Σχήμα 3.11.** Τα φάσματα ESI-MS των ενώσεων α)  $K_4SnSe_4$  και β)  $K_4Sn_2Se_6$  σε υπερ-καθαρό νερό με προσθήκη crown ether σε αναλογία 1:2.

Χρησιμοποιώντας την ένωση 2,2,2-crypt παρασκευάστηκαν διαλύματα των αλάτων  $K_4SnSe_4$  και  $K_4Sn_2Se_6$  σε στοιχειομετρική γραμμομοριακή αναλογία 1:1 και 1:2 ως προς τα κατιόντα καλίου. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα μάζας των ενώσεων **4** και **5** με τη προσθήκη στοιχειομετρικής αναλογίας 1:2. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.11 η ποιότητα των λαμβανομένων φασμάτων είναι σαφώς βελτιωμένη. Επομένως η χρήση του αιθέρα στέμματος είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την λήψη καθαρών φασμάτων. Οι κορυφές με την ισχυρότερη ένταση εμφανίζονται σε  $m/z$  754.3, 544.5 και 356.7 και για τα δύο διαλύματα. Η κορυφή σε  $m/z$  754.3 οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[Sn_2Se_6H_2K]^-$  η κορυφή σε  $m/z$  356.7 στα ανιόντα  $[Sn_2Se_6H_2]^{2-}$  και η κορυφή σε  $m/z$  544.5 στα ανιόντα  $[Sn_2Se_6H(2,2,2-crypt)]^{2-}$ . Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι σε pH 6.5 το διάλυμα που προέκυψε από την διάλυση του άλατος  $K_4SnSe_4$  δεν περιέχει τα ανιόντα  $[SnSe_4]^{4-}$  αλλά τα διμερή  $[Sn_2Se_6]^{4-}$ .

### 3.3 Μελέτη των ενώσεων $K_4SnSe_4$ (**4**) και $K_4Sn_2Se_6$ (**5**) με τη φασματοσκοπία Raman

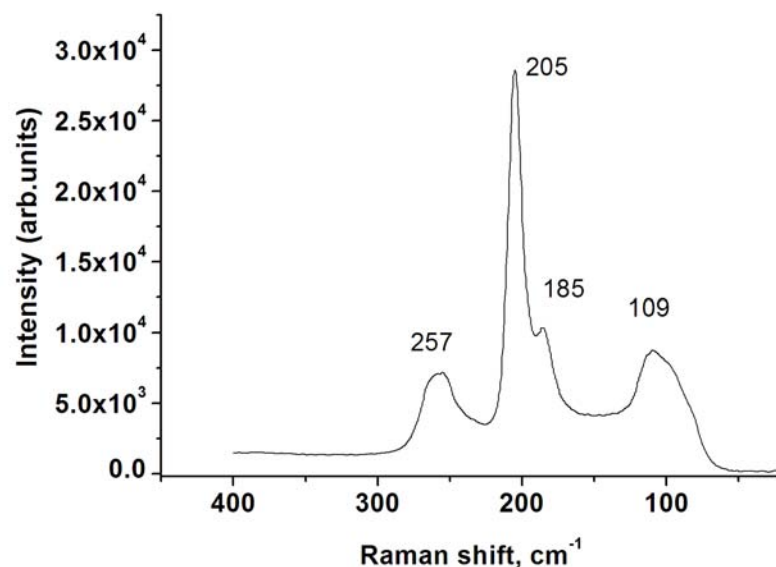
Μία επιπλέον τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην προσπάθεια χαρακτηρισμού των ενώσεων  $K_4SnSe_4$  και  $K_4Sn_2Se_6$  όχι τόσο σε στερεή μορφή αλλά σε υδατικά διαλύματα είναι η φασματοσκοπία Raman. Τα προς ανάλυση διαλύματα παρασκευάστηκαν μέσα στο glove-box σε αδρανείς συνθήκες. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε τριχοειδή σωλήνα. Ειδικότερα παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα : α) 0.05 g  $K_4SnSe_4$  σε 0.5 ml απιονισμένου νερού, β) 0.05 g  $K_4Sn_2Se_6$  σε 0.5 ml απιονισμένου νερού και γ) 0.05 g  $K_4Sn_2Se_6$  σε 0.5 ml απιονισμένου νερού και προσθήκη τριών σταγόνων NaOH (1N), ώστε να πάω σε βασικό περιβάλλον. Το τελευταίο διάλυμα παρασκευάστηκε με βάση τα αποτελέσματα κυρίως από την φασματοσκοπία NMR (βλέπε παρακάτω) όπου τα ανιόντα  $[Sn_2Se_6]^{4-}$  μετατρέπονται στα ανιόντα  $[SnSe_3]^{2-}$ .

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται το φάσμα Raman του διαλύματος  $K_4SnSe_4$ . Εμφανίζονται δύο κορυφές, μία έντονη στα  $201\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην πλήρως συμμετρική δόνηση έκτασης (stretching) του δεσμού Sn-Se και στα  $235\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης του δεσμού Sn-Se.<sup>[8]</sup>



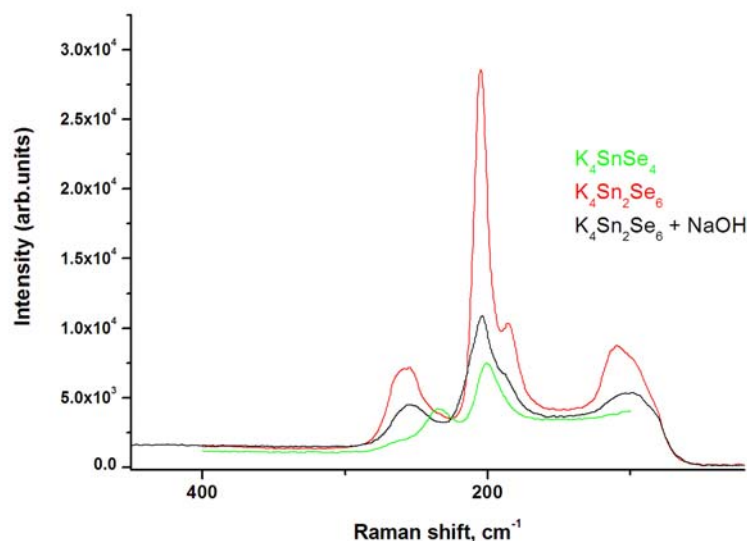
**Σχήμα 3.12.** Φάσμα Raman υδατικού διαλύματος της ένωσης K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>.

Στο σχήμα 3.13 φαίνεται το φάσμα Raman του διαλύματος K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>. Στο συγκεκριμένο φάσμα διακρίνονται τουλάχιστον τέσσερις κορυφές. Η κορυφή στα 205 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις του δακτυλίου “Sn<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>” ενώ η κορυφή στα 257 cm<sup>-1</sup> στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών Sn-Se<sub>t</sub> (Se<sub>t</sub>: τερματικά άτομα Se). Η πλατιά κορυφή στα 109 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη συμμετρική παραμόρφωση των δεσμών Sn-Se<sub>t</sub> ενώ η κορυφή (ώμος) στα 185 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-Se.<sup>[9]</sup>



**Σχήμα 3.13.** Φάσμα Raman υδατικού διαλύματος της ένωσης K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>.

Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται σε ένα σχήμα τα φάσματα Raman των τριών διαλυμάτων (σχήμα 3.14).



**Σχήμα 3.14.** Φάσματα Raman υδατικών διαλυμάτων των ενώσεων K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (πράσινη γραμμή), K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (κόκκινη γραμμή) και K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> με NaOH (μαύρη γραμμή).

Τα φάσματα Raman μεταξύ των δύο διαλυμάτων της ένωσης K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, με και χωρίς την προσθήκη των ανιόντων OH<sup>-</sup> είναι παρόμοια.

Συγκρίνοντας τα φάσματα και των τριών διαλυμάτων (σχήμα 3.14), δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές και επομένως η φασματοσκοπία Raman δεν αποτελεί κατάλληλη τεχνική για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ταυτοποίησης των διαφορετικών ανιόντων στα συγκεκριμένα συστήματα.

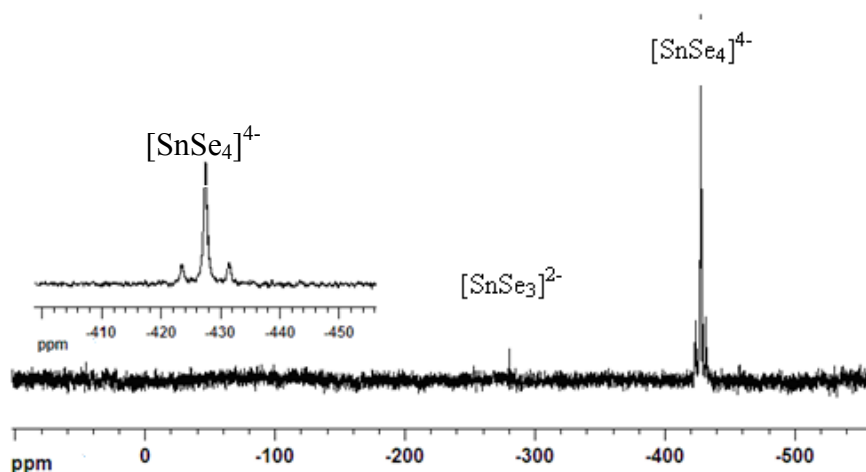
#### 3.4 Μελέτη των ενώσεων K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (4) και K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (5) με τη φασματοσκοπία <sup>119</sup>Sn και <sup>77</sup>Se NMR

Το πρόβλημα της ειδοταυτοποίησης στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων των ενώσεων K<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub> (4) και K<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (5) μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) σε πυρήνες <sup>119</sup>Sn και <sup>77</sup>Se. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν σε φασματόμετρο Bruker AMX-500. Κατά τη λήψη των φασμάτων δε χρησιμοποιήθηκε σταθεροποίηση του πεδίου μέσω δευτερίου (unlocked). Ως διαλύματα αναφοράς για τη λήψη των φασμάτων NMR χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn για <sup>119</sup>Sn και (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se για <sup>77</sup>Se. Τα προς ανάλυση διαλύματα προέκυψαν με διάλυση 0.1 gr των ουσιών (4) και (5) σε 1 ml απιονισμένου νερού. Η παρασκευή των διαλυμάτων έγινε σε ατμόσφαιρα αζώτου

μέσα στο glove-box και η λήψη των φασμάτων ήταν άμεση. Λεπτομερείς πειραματικές συνθήκες και παράμετροι περιγράφονται στο παράρτημα 2.

Στο σχήμα 3.15 παρουσιάζεται το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  (4) σε απιονισμένο νερό.

Από το παραπάνω φάσμα παρατηρείται μία μονή κορυφή στα  $-427.5$  ppm που πλαισιώνεται από ένα ζευγάρι κορυφών “satellites” με σταθερά σύζευξης  $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$   $1491.6$  Hz (βλέπε μεγέθυνση σχήματος). Η ύπαρξη ενός ζεύγους satellites υποδηλώνει ότι όλα τα άτομα Se είναι ισοδύναμα. Από τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη τη μετρούμενη τιμή της σταθεράς σύζευξης  $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$  σε συνδυασμό με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας,<sup>[9]</sup> πιστοποιείται η ύπαρξη των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ . Με άλλα λόγια το φάσμα του σχήματος 3.15 αποτελεί το «δακτυλικό» αποτύπωμα των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ . Μία πολύ μικρή κορυφή στα  $-279.4$  ppm οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  (βλέπε παρακάτω).



**Σχήμα 3.15.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε απιονισμένο νερό.

Γίνεται φανερό πως τα αποτελέσματα από το NMR βρίσκονται σε πλήρη ασυμφωνία με τα αποτελέσματα της τεχνικής ESI-MS (βλέπε σχήμα 3.11). Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι μια βασική διαφορά των διαλυμάτων που αναλύθηκαν με την τεχνική NMR και ESI-MS εντοπίζεται στη σχετική τους συγκέντρωση. Συγκεκριμένα, η τεχνική NMR απαιτεί αρκετά πιο πυκνά διαλύματα σε σχέση με την τεχνική ESI-MS. Στην παρούσα μελέτη τα διαλύματα του NMR ήταν 200 φορές πιο πυκνά σε σχέση με τα αντίστοιχα του ESI-MS. Σε πολύ πυκνά διαλύματα τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  είναι σταθερά, ενώ αντιδράσεις ολιγομερισμού λαμβάνουν χώρα σε πιο αραιά διαλύματα οδηγώντας στον σχηματισμό άλλων ειδών

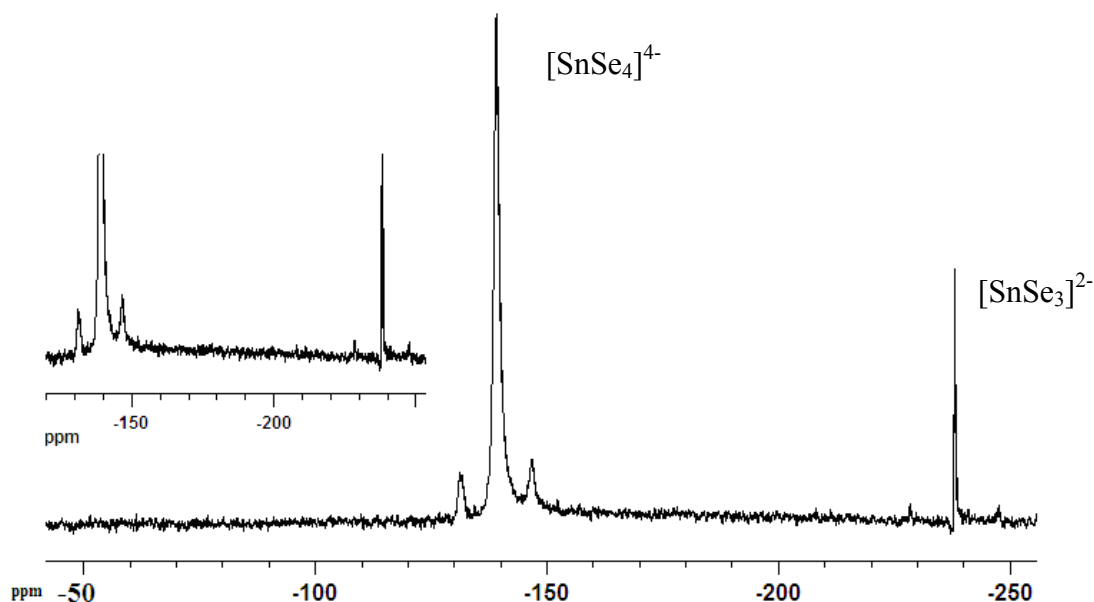


όπως τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Μετρώντας το pH των διαλυμάτων του NMR βρέθηκε ισχυρά βασικό  $\sim 14$ . Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται με την παρακάτω χημική ισορροπία:



Με άλλα λόγια, τα ισχυρώς βασικά και μαλακά άτομα Se στο ανιόν  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  πρωτονιώνονται δημιουργώντας ελεύθερα ανιόντα υδροξυλίου, οδηγώντας σε πολύ υψηλή τιμή το pH του διαλύματος. Υπενθυμίζεται ότι όταν και τα πειράματα ESI-MS διεξήχθησαν σε υψηλές τιμές pH, (βλέπε σχήμα 3.8) ένα από τα κύρια ανιόντα που ανιχνεύτηκαν ήταν το  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ .

Ακολούθως η ένωση  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  μελετήθηκε με φασματοσκοπία  $^{77}\text{Se}$  NMR. Το αντίστοιχο φάσμα φαίνεται στο σχήμα 3.16.



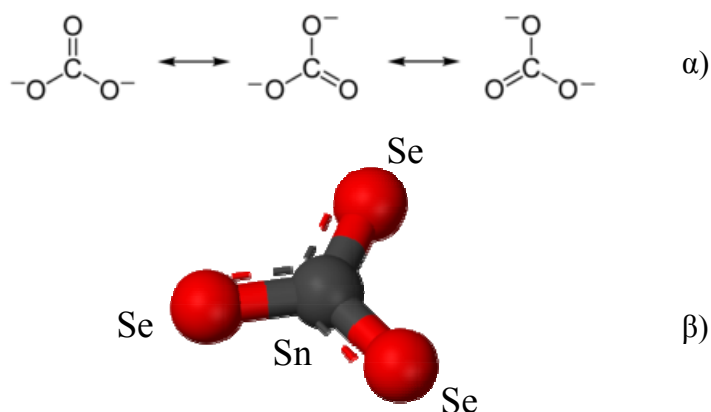
**Σχήμα 3.16.** Φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε απιονισμένο νερό.

Από το παραπάνω φάσμα παρατηρείται μία κορυφή στα  $-138.7$  ppm που οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ , η οποία πλαισιώνεται από ένα ζευγάρι κορυφών “satellites” με σταθερά σύζευξης  $^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}$ ,  $J_{1,2} : 1443.5$  Hz. Η δεύτερη κορυφή βρίσκεται στα  $-237.8$  ppm και οφείλεται στην ανιοντική ομάδα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ ,<sup>[9]</sup> (έχει ταυτοποιηθεί και παρακάτω). Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ανιοντική ομάδα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  πιθανώς να σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης:



Σημειώνεται ότι στο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR δεν εμφανίζεται κάποια επιπλέον κορυφή η οποία να μπορεί να αποδοθεί στα ανιόντα  $\text{Se}^{2-}$  όπως θα αναμενόταν βάση της αντίδρασης 7. Με στόχο την απάντηση στο ερώτημα εάν η φασμοσκοπία  $^{77}\text{Se}$  NMR είναι ικανή να ανιχνεύσει ελεύθερα ανιόντα  $\text{Se}^{2-}$  παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα του άλατος  $\text{K}_2\text{Se}$  και λήφθηκε το αντίστοιχο φάσμα όπου δεν παρατηρήθηκε καμία κορυφή.

Η ταυτοποίηση του ανιόντος  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  είναι αρκετά αξιοσημείωτη επειδή ακριβώς η δομή του συγκεκριμένου ανιόντος είναι επίπεδη γεγονός που αναμένεται να επιφέρει μια σχετική αστάθεια στο μόριο αυτό διότι ο τετρασθενής κασσίτερος προτιμά τετραεδρική γεωμετρία. Η δομή του συγκεκριμένου μορίου μπορεί να παρομοιαστεί με εκείνη του ανθρακικού ανιόντος  $\text{CO}_3^{2-}$  και ουσιαστικά αντιπροσωπεύει ένα βαρύτερο ανάλογο (Sn αντί για C και Se αντί για O). Η δομή του  $\text{CO}_3^{2-}$  σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού όπως φαίνεται στο σχήμα 3.17. Κάτι αντίστοιχο συμβαίνει και για τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ .

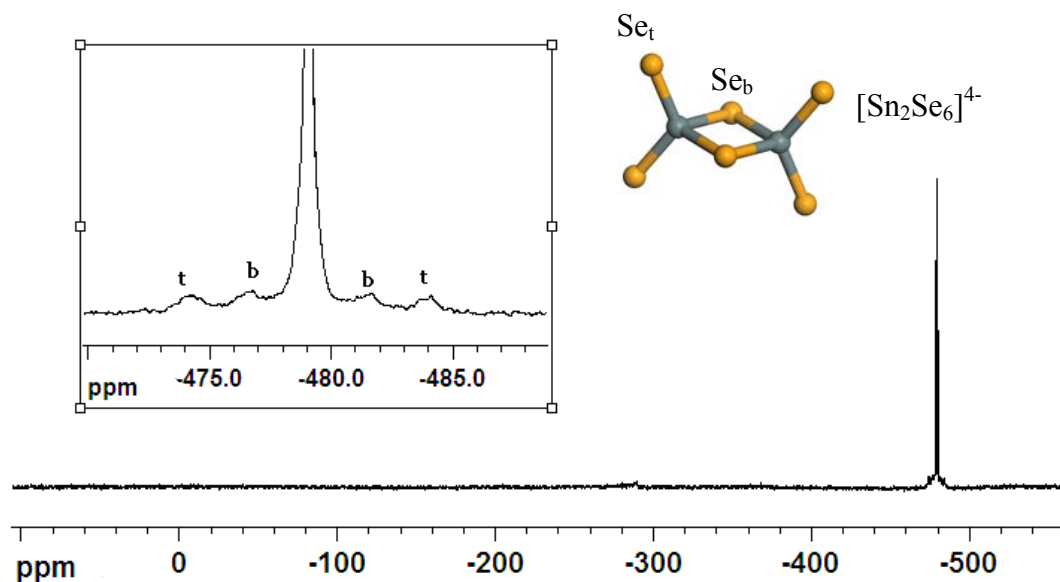


**Σχήμα 3.17.** α) Δομές συντονισμού ανθρακικών ανιόντων και β) μοντέλου του ανιόντος  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  (γκρι σφαίρα : άτομο Sn και κόκκινες σφαίρες : άτομα Se).

Παρόλα αυτά ο διπλός δεσμός μεταξύ Sn και Se (κατά αντιστοιχία με τον διπλό δεσμό στο ανιόν  $\text{CO}_3^{2-}$ ) αναμένεται να είναι σημαντικά πιο ασθενής εξαιτίας του σημαντικά μεγαλύτερου μεγέθους των ατόμων Sn και Se σε σχέση με τα άτομα C και O. Για τους παραπάνω λόγους θα αναμενόταν το ανιόν  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  να μετατρέπεται στο ανιόν  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  μέσω της παρακάτω ισορροπίας:



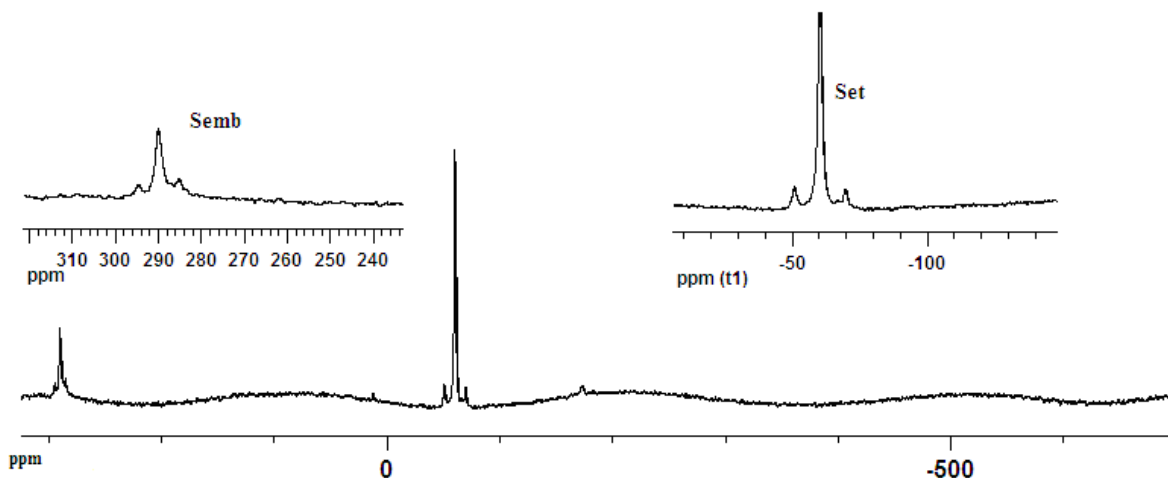
Λαμβάνοντας υπόψη την πιθανή σχέση των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  μέσω της παραπάνω ισορροπίας έγιναν προσπάθειες για την εύρεση των πειραματικών εκείνων συνθηκών που θα σταθεροποιούσαν το ανιόν  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  σε σχέση με το  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Το φάσμα του υδατικού διαλύματος της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  φαίνεται στο σχήμα 3.18.



**Σχήμα 3.18.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  σε απιονισμένο νερό.

Το φάσμα εμφανίζει μία μονή κορυφή στα  $-479.1$  ppm που πλαισιώνεται από δύο ζεύγη κορυφών με σταθερές σύζευξης  $^{119}\text{Sn}$ - $^{77}\text{Se}$   $1821.5$  Hz και  $925.1$  Hz αντίστοιχα. Το συγκεκριμένο φάσμα αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα των ανιόντων  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Η σταθερά σύζευξης  $925.1$  Hz αναφέρεται στα “γεφυρωμένα” άτομα Se (b: bridging), ενώ η σταθερά σύζευξης  $1821.5$  Hz στα “τερματικά” άτομα Se (t: terminal).

Το αντίστοιχο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  σε διαλύτη απιονισμένο νερό, παρουσιάζεται στο σχήμα 3.19. Η κεντρική κορυφή στα  $-60.3$  ppm με ένα ζεύγος κορυφών (σταθερά σύζευξης,  $J_{1,2}$ ,  $1809.7\text{Hz}$ ) οφείλεται στα τερματικά  $\text{Se}_t$ , ενώ η κορυφή στα  $289.9$  ppm επίσης πλαισιωμένη με ένα ζεύγος κορυφών (σταθερά σύζευξης,  $J_{3,4}$ ,  $892.6\text{Hz}$ ) αντιστοιχεί στα γεφυρωμένα  $\text{Se}_{mb}$  (mb, monoselleno-bridging atoms). Στις ένθετες εικόνες φαίνονται σε μεγέθυνση οι περιοχές που εμφανίζονται οι δύο κορυφές (δεξιά εικόνα για  $\text{Se}_t$  και αριστερή εικόνα για  $\text{Se}_{mb}$ ).

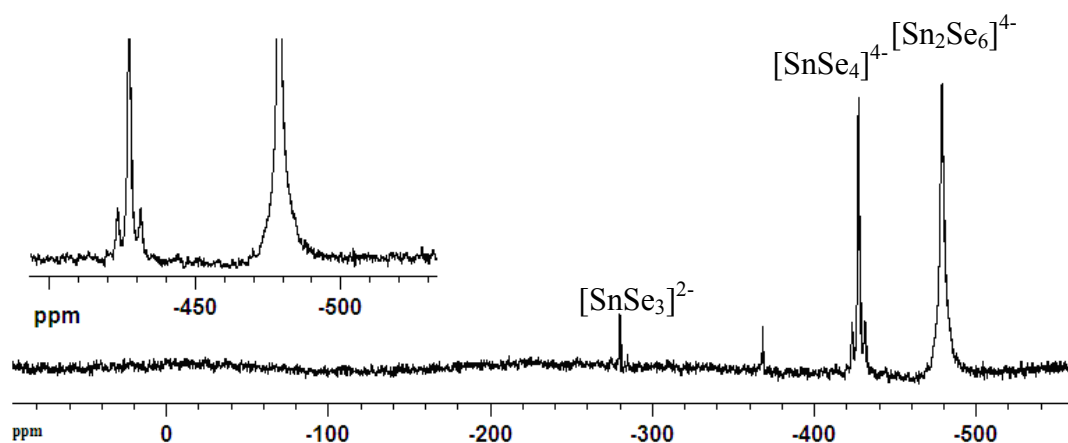


**Σχήμα 3.19.** Φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  (5) σε απιονισμένο νερό.

Επειδή ακριβώς στα φάσματα  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{77}\text{Se}$  της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  δεν παρατηρούνται άλλες κορυφές καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες (συγκέντρωση και θερμοκρασία) τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  είναι σταθερά σε υδατικό διάλυμα.

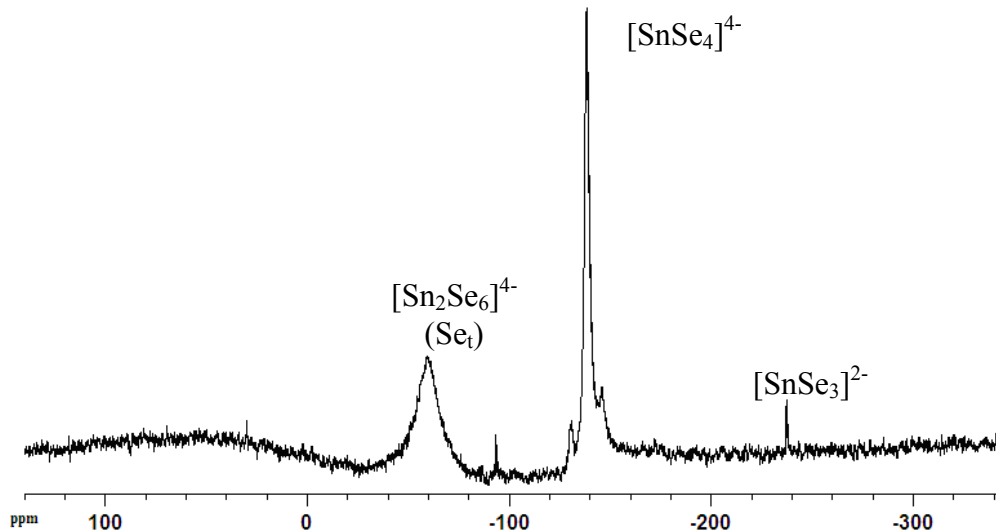
Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε υδατικά διαλύματα η σύνθεση καλά οργανωμένων (ordered) μεσοδομημένων στερεών με κυβική συμμετρία πόρων, σε σύστημα M/Sn/Se απαιτεί την χρήση ισομοριακού μίγματος των αλάτων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ ,<sup>[10]</sup> κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη με φασματοσκοπία NMR του συγκεκριμένου μίγματος.

Το υδατικό διάλυμα των αλάτων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1 παρασκευάστηκε μέσα στο glove-box. Στο σχήμα 3.20 που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR του συγκεκριμένου διαλύματος.



**Σχήμα 3.20.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR του υδατικού διαλύματος των ενώσεων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ , σε απιονισμένο νερό.

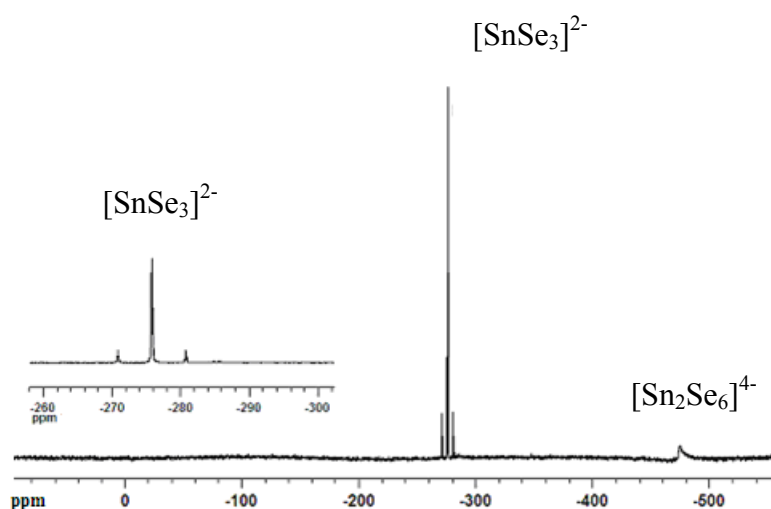
Στο φάσμα παρατηρούνται τέσσερις κορυφές στα -478.9, -427.3, -279.9 και -368.1 ppm. Οι τρεις πρώτες κορυφές ταυτοποιούνται με τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ ,  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Η κορυφή στα -368.1 ppm δεν μπορεί να ταυτοποιηθεί με κανένα γνωστό ανιόν στο σύστημα Sn/Se και η μικρή ένταση της δεν επιτρέπει την περαιτέρω ανάλυση.



**Σχήμα 3.21.** Φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR μίγματος των ενώσεων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ , σε απιονισμένο νερό.

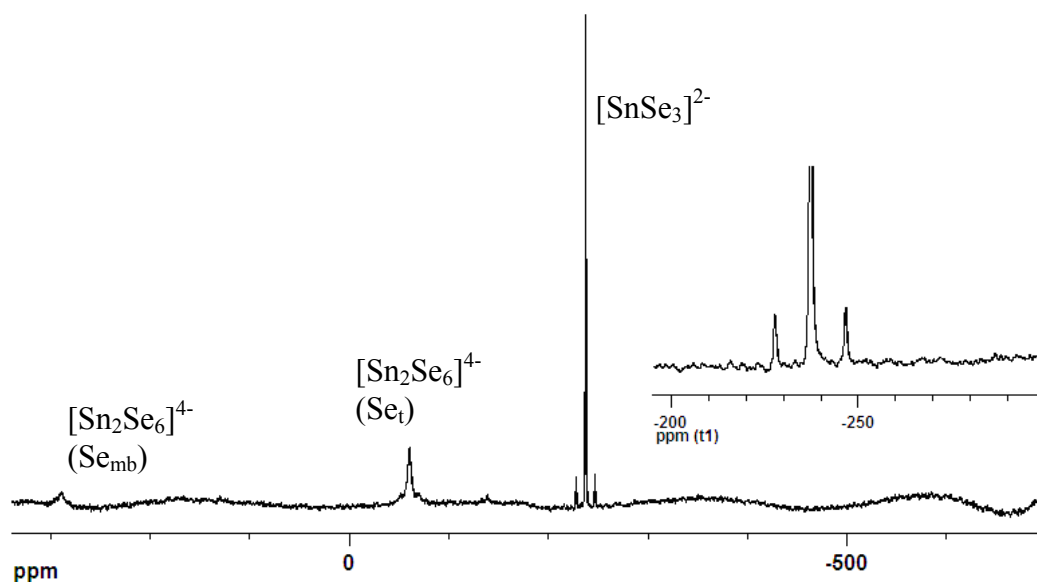
Το αντίστοιχο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, όπου διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές από τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  (-138.4 ppm),  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (-58.9 ppm) και  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  (-237.2 ppm).

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα από το παραπάνω πείραμα είναι το γεγονός ότι το μίγμα των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  σε υδατικό διάλυμα οδηγεί στον σχηματισμό και νέων ανιόντων όπως το  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Ποιοτικά, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό εάν λάβουμε υπόψη τη διαφορά βασικότητας μεταξύ των δύο ανιόντων. Τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  είναι πιο βασικά από τα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  με αποτέλεσμα την ανάπτυξη χημικής ισορροπίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  εμφανίζεται διευρυμένη γεγονός το οποίο δείχνει ότι τα συγκεκριμένα ανιόντα βρίσκονται σε χημική ισορροπία η οποία μάλιστα είναι αργή και για τον λόγο αυτό «ανιχνεύεται» από το NMR. Λαμβάνοντας υπόψη την χημική ισορροπία (6) κατά την οποία τα ισχυρώς βασικά ανιόντα σε υδατικό διάλυμα οδηγούν στον σχηματισμό ανιόντων  $\text{OH}^-$ , ένα πιθανό σενάριο για τον σχηματισμό των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  είναι ότι αυτά προέρχονται από τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  μετά από πυρηνόφιλη προσβολή από τα ανιόντα  $\text{OH}^-$ . Με στόχο την επαλήθευση του συγκεκριμένου σεναρίου λήφθηκε το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR διαλύματος της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  στο οποίο προστέθηκε ποσότητα  $\text{NaOH}$  (βλέπε παράρτημα 2). Το φάσμα φαίνεται στο σχήμα 3.22 όπου εμφανίζονται δύο κορυφές. Μια ισχυρής έντασης κορυφή στα  $-275.8$  ppm που πλαισιώνεται από ένα ζεύγος κορυφών (σταθερά σύζευξης  $J_{1,2} : 1844,4$  Hz) και αντιστοιχεί στα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  και μία μικρής έντασης κορυφή στα  $-474.8$  ppm που αντιστοιχεί στα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ . Επομένως η προσθήκη ανιόντων  $\text{OH}^-$  οδήγησε στην σχεδόν ποσοτική μετατροπή των ανιόντων  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  στα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ , επαληθεύοντας με τον τρόπο αυτό το παραπάνω σενάριο.



**Σχήμα 3.22.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ , σε απιονισμένο νερό με προσθήκη  $\text{NaOH}$ . Το τελικό pH ήταν 14.

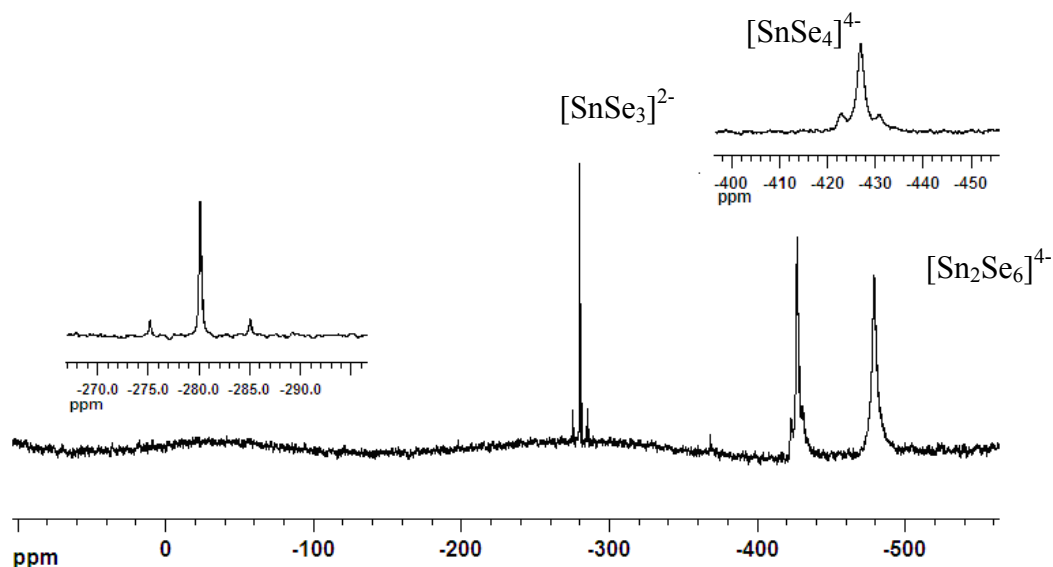
Το φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR του ίδιου διαλύματος φαίνεται στο σχήμα 3.23 όπου παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  (-237.2 ppm) και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  (-60.7 και 290.2 ppm), σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα του φάσματος  $^{119}\text{Sn}$  NMR.



**Σχήμα 3.23.** Φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ , σε απιονισμένο νερό (με προσθήκη  $\text{NaOH}$ ,  $\text{pH}=14$ ).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το φάσμα NMR του υδατικού διαλύματος του άλατος  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  εμφανίζει, σε πολύ μικρό ποσοστό, τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη ανιόντων  $\text{Se}^{2-}$  σύμφωνα με την εξίσωση 7. Επομένως και στο μίγμα των δύο αλάτων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  αναμένεται να υπάρχουν ανιόντα  $\text{Se}^{2-}$ . Τα συγκεκριμένα ανιόντα πιθανόν να επιδρούν και αυτά στα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  κατά ανάλογο τρόπο όπως και τα ανιόντα  $\text{OH}^-$  (και τα δύο είναι ισχυρές βάσεις). Επομένως κρίθηκε σημαντικό να ελεγχθεί μίγμα ανιόντων  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και  $\text{Se}^{2-}$  με φασματοσκοπία NMR. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα με γραμμομοριακή αναλογία  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}:\text{Se}^{2-}$  1:1 και 1:2. Το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR για το 1;1 μίγμα φαίνεται στο σχήμα 3.24 όπου παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω στοιχειομετρική χημική εξίσωση:

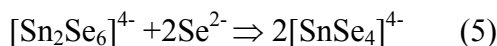




**Σχήμα 3.24.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$ , σε απιονισμένο νερό, με προσθήκη  $\text{K}_2\text{Se}$  (αναλογία mol  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}:\text{Se}^{2-}$  1:1).

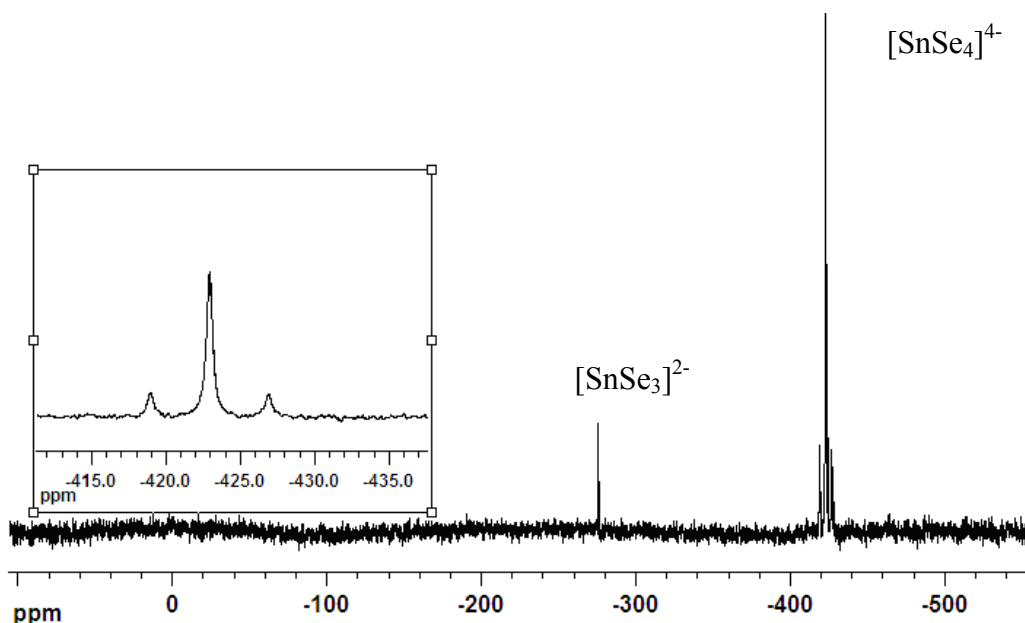
Επομένως, το σημαντικό αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ότι τυχόν παρουσία ανιόντων  $\text{Se}^{2-}$  σε διάλυμα ανιόντων  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  οδηγεί στον σχηματισμό μίγματος. Τονίζεται ότι μικρή περίσσεια ανιόντων  $\text{Se}^{2-}$  είναι δυνατόν να προκύπτει και από την αρχική σύνθεση της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  η οποία λαμβάνεται με αντίδραση στερεάς κατάστασης. Για τον λόγο αυτό είναι πολύ σημαντικό να ζυγίζονται με ακρίβεια οι αρχικές ενώσεις και ιδιαίτερα το αντιδραστήριο  $\text{K}_2\text{Se}$ .

Στο σχήμα 3.25 φαίνεται το φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  του μίγματος  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}:\text{Se}^{2-}$  σε αναλογία 1:2, όπου παρατηρείται σε μεγάλο ποσοστό η κορυφή που αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και σε μικρό ποσοστό η χαρακτηριστική κορυφή του ανιόντος  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα περιγράφεται με την παρακάτω στοιχειομετρική χημική εξίσωση:



Ο σχηματισμός των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  αποδίδεται στην επίδραση ανιόντων  $\text{OH}^-$  (σχηματίζονται από την αντίδραση πρωτονίωσης των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ ) στα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  όπως έχει περιγραφεί παραπάνω.





Σχήμα 3.25. Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR του υδατικού μίγματος  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6:\text{K}_2\text{Se}$  σε αναλογία 1:2.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι στη βιβλιογραφία έχει μελετηθεί η συμπεριφορά των ανιόντων  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  σε διάλυμα.<sup>[11]</sup> Συγκεκριμένα όταν η ένωση  $\text{K}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$  διαλυθεί σε φορμαμίδιο, η ισορροπία οδηγείται ποσοτικά στα ανιόντα  $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ , με την προσθήκη ποσότητας  $\text{K}_2\text{Se}$ . Στο σύστημα Sn/Se, το αποτέλεσμα συμφωνεί με την περίπτωση της αναλογίας  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6:\text{K}_2\text{Se}$  1:2, όπου λαμβάνεται κατά κύριο λόγο η ανιοντική ομάδα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ . Ίσως δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι δεν αναφέρεται η ύπαρξη ανιόντων  $[\text{GeSe}_3]^{2-}$  αφού το φορμαμίδιο είναι μη-πρωτικός πολικός διαλύτης (αδυναμία πρωτονίωσης ανιόντων  $[\text{GeSe}_4]^{4-}$  και σχηματισμού ανιόντων  $\text{OH}^-$ ).

### Συμπεράσματα

Η τεχνική του ηλεκτροσπασμού σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας, ESI-MS, απαιτεί σχετικά αραιά, προς εξέταση, διαλύματα. Η χαμηλή λοιπόν συγκέντρωση ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε συνδυασμό με το pH του υδατικού διαλύματος (pH=5.5) οδήγησαν στον ολιγομερισμό αυτών προς τα διμερή  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ .

Η αύξηση του pH οδήγησε σε σταδιακή αύξηση του ποσοστού των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  στο διάλυμα. Όταν μάλιστα το pH του διαλύματος έφθασε την τιμή 13 παρατηρήθηκε σημαντικός περιορισμός της αντίδρασης ολιγομερισμού. Η κύρια κορυφή στο φάσμα μάζας ήταν αυτή των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4\text{HK}]^{2-}$ . Στο φάσμα παρατηρείται και κορυφή που αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{SnSe}_3\text{K}]^-$ . Η συγκεκριμένη

ανιοντική ομάδα ( $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ ) προέρχεται από το διμερές  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  όταν το διάλυμα γίνει ισχυρά βασικό με την προσθήκη ανιόντων  $\text{OH}^-$ .

Η τεχνική του ηλεκτροψευκασμού δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσο αναφορά την ειδοταυτοποίηση των υπό μελέτη ανιόντων. Αυτό ίσως να οφείλεται και στην ίδια την τεχνική του ηλεκτροψευκασμού, όπου η παρουσία κατιόντων όπως αυτά του  $\text{K}^+$  να καθιστούν προβληματική την εφαρμογή της. Όταν προστέθηκε στο διάλυμα ένας αιθέρας στέμματος (2,2,2 crypt), τα λαμβανόμενα φάσματα ήταν πολύ καλύτερης ποιότητας.

Τα αποτελέσματα της τεχνικής ESI-MS έρχονται σε αντίθεση με αυτά των φασματοσκοπιών, Mössbauer και NMR. Ειδικότερα στη φασματοσκοπία NMR τα διαλύματα έχουν υψηλότερο pH και είναι πυκνότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα, της φασματομετρίας μάζας.

Από τη φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  NMR της ένωσης  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε υδατικό διάλυμα συμπεραίνεται ότι σε πολύ πυκνά διαλύματα τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  είναι σταθερά. Το αντίστοιχο φάσμα  $^{77}\text{Se}$  NMR εμφανίζει δύο κορυφές. Εκτός από τη κορυφή που οφείλεται στα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ , υπάρχει και η κορυφή που οφείλεται στα ανιόντα  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ .

Από την ανάλυση των φασμάτων  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{77}\text{Se}$  NMR, υδατικού διαλύματος της ένωσης  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  προκύπτει ότι τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  είναι σταθερά.

Η μελέτη του ισομοριακού μίγματος των ενώσεων  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  και  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$  οδηγεί στον σχηματισμό και νέων ανιόντων όπως το  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Αυτό που συμβαίνει είναι ότι τα ισχυρά βασικά ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  σε υδατικό διάλυμα οδηγούν στον σχηματισμό ανιόντων  $\text{OH}^-$ . Τα ανιόντα  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  κατόπιν υφίστανται πυρηνόφιλη προσβολή από τα ανιόντα  $\text{OH}^-$  προς σχηματισμό των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ .

Η ύπαρξη στο φάσμα NMR του υδατικού διαλύματος του άλατος  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  σε μικρό ποσοστό, των ανιόντων  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$  (όπως αναφέρθηκε) εξηγείται λόγω πιθανής παρουσίας των ανιόντων  $\text{Se}^{2-}$ . Ειδικότερα, στο φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  NMR του μίγματος  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}:\text{Se}^{2-}$  1:1, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ . Επομένως, η τυχόν παρουσία ανιόντων  $\text{Se}^{2-}$  σε διάλυμα ανιόντων  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  οδηγεί στον σχηματισμό μίγματος. Όταν η αναλογία του μίγματος  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}:\text{Se}^{2-}$  γίνει 1:2, παρατηρείται σε μεγάλο ποσοστό η κορυφή που αντιστοιχεί στο ανιόν  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και σε μικρό ποσοστό η χαρακτηριστική κορυφή του ανιόντος  $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ .

## Βιβλιογραφία

- [1] P.N.Trikallitis, M.G. Kanatzidis, *Nature*, **2001**, 410, 671-675.
- [2] P.N.Trikallitis, M.G. Kanatzidis, *J.Am. Chem.Soc.*, **2004**, 126, 15326-15327.
- [3] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *J. Am.Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12255-12260.
- [4] P. N. Trikalitis, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *J. Am.Chem. Soc.* **2005**, 125, 3910-3920.
- [5] P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J. C Jumas, *Hyperfine Interact.* **2000**, 126, 137-141.
- [6] J. M Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49.
- [7] R. C. Burns, L. A. Devereux, P. Granger, and G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2615-2624.
- [8] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, and M. Willuhn, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6265-6272.
- [9] J. Campbell, L. A. Devereux, M. Gerken, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, and G. J. Schrobilgen, *Inorganic Chemistry*, **1996**, 35, 2945-2962.
- [10] Κωνσταντίνα Τσαμουρτζή, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο 2008.
- [11] S. Bag and M. G. Kanatzidis, *J. Am.Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8366-8376.

## **Δεύτερη Ενότητα**

### **Κεφάλαιο 4**

**Συνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων νέων ημιαγώγιμων στερεών, με τη χρήση οργανικών μορίων ως περιγράμματα δομής.**

## Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στην σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων νέων ημιαγωγικών στερεών, χρησιμοποιώντας οργανικά μόρια και συγκεκριμένα αμίνες, ως περιγράμματα δομής (templates). Η συγκεκριμένη, διερευνητική μελέτη, πραγματοποιήθηκε με βασικό άξονα την προσπάθεια ανάπτυξης κρυσταλλικών, μη-οξειδικών, πορωδών στερεών με ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

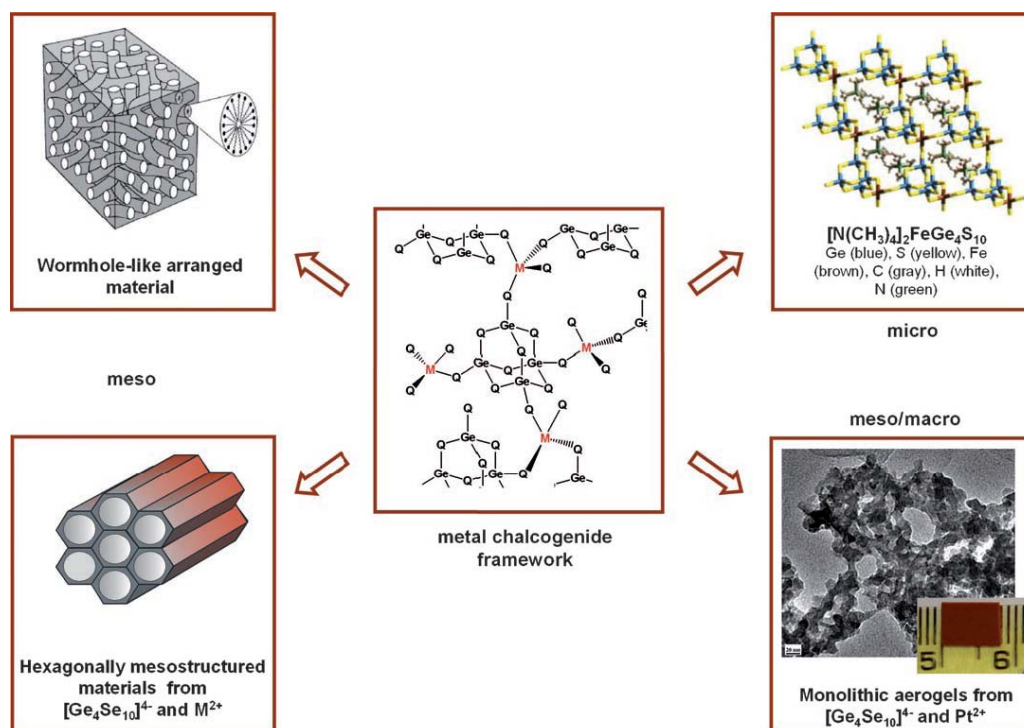
Τα πορώδη στερεά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία υλικών με εφαρμογές σε σύγχρονα τεχνολογικά πεδία όπως η κατάλυση και η προσρόφηση/διαχωρισμός αερίων. Οι ζεόλιθοι και τα αλουμινο-φωσφορικά στερεά αποτελούν κλασικά πορώδη στερεά τα οποία έχουν μελετηθεί εκτενώς τις προηγούμενες δεκαετίες.<sup>[1]</sup> Στα συγκεκριμένα στερεά το ενδιαφέρον είχε επικεντρωθεί στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων και πολύ λιγότερο στις ιδιότητες του ανόργανου σκελετού όπου σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις εντοπίζονταν σε οξεία-βασικές ιδιότητες. Η σημαντική γνώση που αποκτήθηκε σχετικά με την σύνθεση των συγκεκριμένων στερεών οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη νέων πορωδών στερεών τόσο με ελεγχόμενο πορώδες, συμπεριλαμβανομένης και της περιοχής των μεσοπόρων (20-500 Å), όσο και με διαφορετική χημική σύσταση του ανόργανου σκελετού. Στόχος αποτέλεσε ο συνδυασμός του πορώδους με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ανόργανου σκελετού. Χαρακτηριστικά παραδείγματα καινοτόμων πορωδών στερεών που έχουν αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία είναι εκείνα που αποτελούνται από ανόργανο-οργανικό σκελετό (metal-organic frameworks, MOFs).<sup>[2]</sup> Η συγκεκριμένη οικογένεια στερεών αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό πεδίο έρευνας παγκοσμίως λόγω των σημαντικών εφαρμογών που υπόσχονται σε πεδία όπως η εκλεκτική προσρόφηση και αποθήκευση αερίων, διαχωρισμούς και καταλυτική σύνθεση χειρόμορφων μορίων, μεταξύ άλλων.

Σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, ο ανόργανος ή ο ανόργανος-οργανικός σκελετός δεν εμφανίζει ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με ελεγχόμενο πορώδες θα είχε ως πιθανό αποτέλεσμα την εφαρμογή αυτών των στερεών σε νέα σημαντικά τεχνολογικά πεδία όπως η φωτοκατάλυση, οι αισθητήρες και η εκλεκτική προσρόφηση. Σύντομα έγινε φανερό πως η ανάπτυξη τέτοιων υλικών έπρεπε να αναζητηθεί σε μη οξειδικά στερεά και συγκεκριμένα στις ενώσεις των χαλκογονιδίων (ενώσεις μετάλλων με θείο, σελήνιο

και τελλούριο). Τα χαλκογονίδια αποτελούν μια πολύ σπουδαία κατηγορία στερεών με τεράστιο τεχνολογικό ενδιαφέρον εξαιτίας των ελεγχόμενων οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, σημαντικές ιδιότητες όπως η ελεγχόμενη αγωγιμότητα (semiconductors) και η φωτοφωταύγεια έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνολογικά καινοτόμων εφαρμογών όπως οι θερμοηλεκτρικές συσκευές και τα φωτοβολταϊκά συστήματα.<sup>[3-7]</sup>

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει σημαντικά βήματα στο πεδίο των πορωδών χαλκογονιδίων. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα της Feng έχει αναπτύξει μια νέα σειρά κρυσταλλικών χαλκογονιδίων (S, Se) χρησιμοποιώντας μέταλλα της σειράς 13 (Ga, In), 14 (Ge, Sn) και μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς (κυρίως Zn και Cu), παρουσία διαφόρων αμιμών υπό διαλυτο-θερμικές συνθήκες. Σε ορισμένες περιπτώσεις η ύπαρξη του πορώδους πιστοποιήθηκε με προσρόφηση αζώτου ενώ ταυτόχρονα τα συγκεκριμένα στερεά εμφανίζουν ενδιαφέρουσα φωτοφωταύγεια, φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (παραγωγή υδρογόνου) και ιοντική αγωγιμότητα.<sup>[3,8-10]</sup>

Μια επίσης σημαντική, νέα κατηγορία πορωδών ημιαγώγιμων στερεών έχει αναπτυχθεί από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Κανατζίδη. Τα συγκεκριμένα στερεά είναι μεσοπορώδη (μέγεθος πόρων μεταξύ 20-40 Å) και αποτελούνται από άμορφο σκελετό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα στερεά έδειξαν σημαντική εκλεκτική προσρόφηση βαρέων μετάλλων ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ).<sup>[11]</sup> Σε πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης<sup>[12]</sup> περιγράφονται οι σημαντικότερες εξελίξεις στο συγκεκριμένο πεδίο (βλέπε σχήμα 4.1). Επίσης, η ίδια ερευνητική ομάδα, πολύ πρόσφατα δημοσίευσε την σύνθεση κρυσταλλικών χαλκογονιδίων με ανοικτό σκελετό τα οποία εμφανίζουν σημαντική εκλεκτικότητα ως προς την ιονανταλλαγή κατιόντων  $\text{Cs}^+$  και  $\text{Sr}^{2+}$  και επομένως υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές στην εκλεκτική δέσμευση και απομάκρυνση ραδιενεργών κατιόντων  $\text{Cs}^+$  και  $\text{Sr}^{2+}$ .<sup>[13]</sup>



Σχήμα 4.1. Διάφορες κατηγορίες νανοδομημένων ημιαγωγικών στερεών.<sup>[12]</sup>

Στην πλειοψηφία τους οι παραπάνω ενώσεις λαμβάνονται με την χρήση διαλυτο-θερμικών αντιδράσεων. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις περιλαμβάνουν τη χρήση διαφορετικού διαλύτη πέραν του νερού (υδροθερμικές αντιδράσεις), οργανικού ή ανόργανου (τήγματα αλάτων π.χ.  $K_2Q$ ,  $Q=S, Se$ ), σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $<400\text{ }^\circ\text{C}$ ) και συνήθως σε υψηλές πιέσεις, σε κλειστό σύστημα. Υπό αυτές τις συνθήκες, συγκεκριμένες ιδιότητες του διαλύτη όπως η πυκνότητα και το ιξώδες αλλάζουν σημαντικά.<sup>[14]</sup> Με αυτό τον τρόπο η διαλυτότητα, οι διεργασίες διάχυσης και η χημική δραστηριότητα των αντιδρώντων (συνήθως στερεών) αυξάνεται. Αυτό οδηγεί την αντίδραση να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.<sup>[14]</sup> Οι πιο ήπιες συνθήκες, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, οδηγούν συνήθως στον σχηματισμό κινητικά και όχι θερμοδυναμικά σταθερών ενώσεων όπως παρόμοια συμβαίνει και στην περίπτωση των ζεολίθων (υδροθερμικές αντιδράσεις).

Μία σημαντική μερίδα ερευνητών έχει επικεντρωθεί σε διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις στις οποίες οργανικά μόρια χρησιμοποιούνται ως παράγοντες καθορισμού δομής (structure directing agents ή templates).<sup>[9,15-16]</sup> Στόχος αποτελεί η σύνθεση νέων στερεών με ανοιχτό σκελετό τα οποία πιθανώς θα μπορούσαν να συνδυάζουν το πορώδες με οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.<sup>[9,17-19]</sup> Ταυτόχρονα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εντοπίζεται στην ανάπτυξη υβριδικών στερεών βασισμένα σε

χαλκογονίδια στα οποία τα οργανικά μόρια αποτελούν μέρος του σκελετού.<sup>[20-23]</sup> Τέτοιου είδους υβριδικά, ανόργανα-οργανικά στερεά, υπόσχονται σημαντικές εφαρμογές όπως είναι τα φωτοβολταϊκά συστήματα και οι δίοδοι εκπομπόμενου φωτός.<sup>[8, 24]</sup>

Σε αρκετές περιπτώσεις, ο συνδυασμός διαφόρων αμινών, μετάλλων των ομάδων 13 (In, Ga), 14 (Ge, Sn), 15 (As, Sb) του περιοδικού πίνακα και χαλκογονιδίων (κυρίως θείο και σελήνιο) έχει οδηγήσει στον σχηματισμό νέων στερεών με ανοικτό σκελετό (open framework) και ενδιαφέρουσες ιδιότητες.<sup>[8,24-27]</sup> Στη μεγαλύτερη πλειοψηφία τους, τα μόρια των αμινών εισέρχονται στο ανόργανο πλέγμα είτε ως ουδέτερα μόρια (space filling molecules), είτε ως αντισταθμιστικά κατιόντα του ανόργανου σκελετού.

### Στόχος

Αρχικός στόχος της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση διαλυτο-θερμικών αντιδράσεων σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (~200 °C), για την σύνθεση νέων ημιαγωγικών στερεών με ανοικτό σκελετό, χρησιμοποιώντας τις δομικές μονάδες  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  ή/και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$  παρουσία διαφόρων αμινών. Η συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών δεν έχει διερευνηθεί εκτενώς σε σχετικά συστήματα, ενώ ταυτόχρονα η ύπαρξη προσχηματισμένων δομικών μονάδων όπως τα ανιόντα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  ή/και  $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , σε αντίθεση με τη χρήση στοιχειακών αντιδραστηρίων (π.χ. Sn/S ή Sn/Se) ίσως οδηγήσει στον σχηματισμό νέων δομών. Παρόλα αυτά, τα μέχρι τώρα πειράματα έδειξαν πως οι κρυσταλλικές ενώσεις που απομονώθηκαν χρησιμοποιώντας της πρόδρομες ενώσεις  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  ή/και  $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$  μπορούν επίσης να ληφθούν με την χρήση των αντίστοιχων στοιχειακών αντιδραστηρίων (Sn και Se).

Το πιο σημαντικό αποτέλεσμα που προέκυψε από την παρούσα μελέτη εντοπίζεται στο γεγονός ότι η χρήση διαφορετικών αμινών ή μίγμα διαφορετικών αμινών (βλέπε παράρτημα 3) οδηγεί στον σχηματισμό νέων ημιαγωγικών ενώσεων με διαφορετική χημική σύσταση και δομή. Όπως περιγράφεται παρακάτω, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι διαφορετικά οργανικά μόρια (κατά βάση αμίνες) είναι σε θέση να οδηγήσουν στον σχηματισμό ημιαγωγικών στερεών με διαφορετική δομή, αποτελούμενα από μέταλλα-χαλκογονίδια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Με άλλα λόγια, η φύση των οργανικών μορίων αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τον σχηματισμό συγκεκριμένων ενώσεων στα



υπό μελέτη συστήματα μετάλλου-χαλκογονιδίου. Στις επόμενες ενότητες περιγράφεται με λεπτομέρεια η δομή νέων ημιαγωγικών στερεών χρησιμοποιώντας διαφορετικές αμίνες, όπως προέκυψε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρυστάλλους. Ο πλήρης χαρακτηρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X σε δείγματα σκόνης,  $^{119}\text{Sn}$  φασματοσκοπία Mössbauer, θερμική ανάλυση (TGA), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και Raman καθώς επίσης και με φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επιπλέον, οι οπτικές ιδιότητες των νέων ενώσεων μελετήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας UV/Vis/near IR) σε στερεά κατάσταση. Πληροφορίες για τις παραπάνω τεχνικές αναφέρονται στο παράρτημα 1.

### **Αποτελέσματα-Συζήτηση**

Στην συγκεκριμένη μελέτη εξετάστηκαν πρώτα δυαδικά συστήματα χρησιμοποιώντας κυρίως τα μέταλλα Sn και Ge και ως χαλκογονίδια θείο (S) ή/και σελήνιο (Se). Όπως ήδη αναφέρθηκε, αρχικά χρησιμοποιήθηκε η δομική μονάδα  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ . Στην πορεία όμως αποδείχθηκε ότι λαμβάνονται οι ίδιες ενώσεις χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικές ποσότητες των αντίστοιχων στοιχείων.

Στο ίδιο σύστημα M/Q (M=Ge, Sn και Q=S, Se) πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις χρησιμοποιώντας διαφορετικές αμίνες καθώς επίσης και μίγματα αυτών.

Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε τριαδικά συστήματα με την εισαγωγή μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς καθώς επίσης και μετάλλων της ομάδας 13 (Ga, In) του περιοδικού πίνακα. Στόχος αποτέλεσε τόσο ο σχηματισμός ανόργανων-οργανικών υβριδικών ημιαγωγών, όσο και ενώσεων με ανοικτό τρισδιάστατο σκελετό.

## **4.1 Μελέτη του συστήματος Sn/Q (Q=S, Se) με διάφορες αμίνες.**

### **4.1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Sn}_5\text{Se}_{12}$ (1).**

Η ένωση **1** απομονώθηκε με την μορφή κόκκινων μονοκρυστάλλων (blocks) στο σύστημα Sn/Se παρουσία της αμίνης N-(2-aminoethyl)piperazine σε μεθανόλη. Μετά τον ακριβή προσδιορισμό της δομής με πειράματα ακτίνων-X σε μονοκρύσταλλο, η ένωση **1** παρασκευάστηκε σε καθαρή μορφή (βλέπε παράρτημα 2, για πειραματική διαδικασία σύνθεσης). Το στερεό κρυσταλλώνεται στο τρικλινές

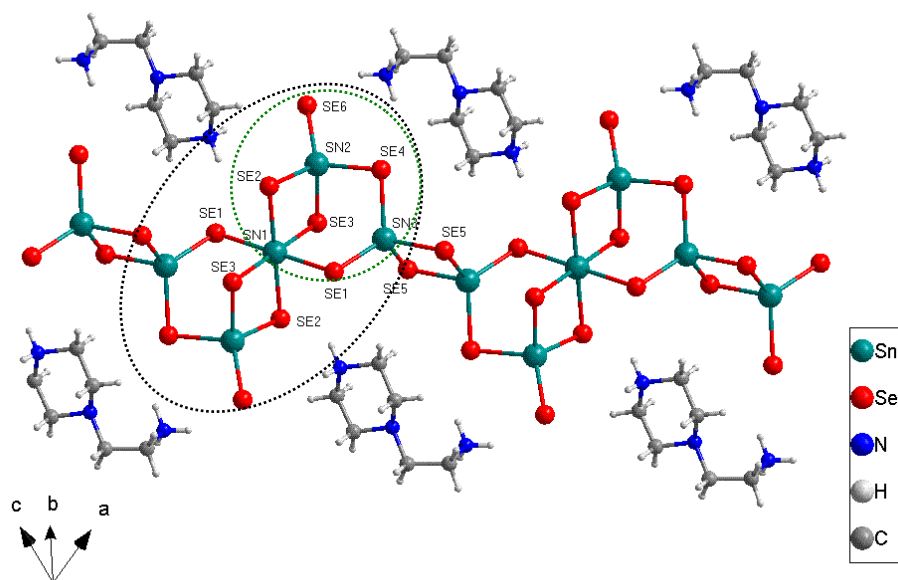
σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας P-1. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης συνοψίζονται στον πίνακα 4.1.

**Πίνακας 4.1** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της ένωσης **1** στους 293(2) K.

Empirical formula	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Se <sub>6</sub> Sn <sub>2.50</sub>
Formula weight	901.71
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.734(2) Å, α = 62.41(3)° b = 10.686(2) Å, β = 61.34(3)° c = 10.819(2) Å, γ = 67.47(3)°
Volume	944.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	3.172 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	14.844 mm <sup>-1</sup>
F(000)	806
Crystal size	x x mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.43 to 36.48°
Index ranges	-17<=h<=13, -17<=k<=17, -17<=l<=18
Reflections collected	14433
Independent reflections	8054 [R <sub>int</sub> = 0.0753]
Completeness to θ = 36.48°	87%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8054 / 0 / 160
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.960
Final R indices [>2σ(I)]	R <sub>obs</sub> = 0.0701, wR <sub>obs</sub> = 0.1589
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.1244, wR <sub>all</sub> = 0.1818
Largest diff. peak and hole	2.349 and -4.693 e.Å <sup>-3</sup>

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2} \text{ and calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0957P)^2 + 0.0000P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) /$$

Το κρυσταλλικό στερεό **1** αποτελείται από αλυσίδες [Sn<sub>5</sub>Se<sub>12</sub>]<sup>4+</sup> όπως φαίνονται στο σχήμα 4.2.

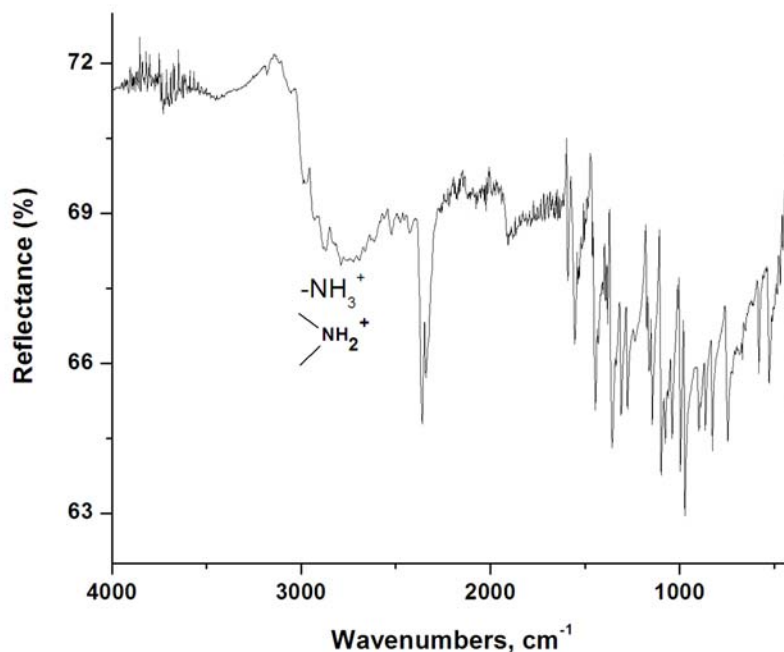


**Σχήμα 4.2.** Δομή αλυσίδων  $[\text{Sn}_5\text{Se}_{12}]^{4-}$  στην ένωση **1**.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2, οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_5\text{Se}_{12}]^{4-}$  αποτελούνται από τετράεδρα (άτομα Sn2 και Sn3) και οκτάεδρα Sn (άτομο Sn1) τα οποία ενώνονται μεταξύ τους μέσω ατόμων Se. Συγκεκριμένα το κάθε οκτάεδρο  $\text{SnSe}_6$  μοιράζεται δύο ακμές και δύο κορυφές με τέσσερα γειτονικά τετράεδρα ενώ κρυσταλλογραφικά υπάρχουν δύο διαφορετικά τετραέδρα τα οποία μοιράζονται μια κορυφή. Τα μήκη των δεσμών Sn-Se στο οκτάεδρο  $\text{SnSe}_6$  είναι μεταξύ 2.6668(15)-2.7634(15) Å ενώ στα δύο τετράεδρα μεταξύ 2.4473(14)-2.5851(16) Å. Οι γωνίες Sn-Se-Sn κυμαίνονται μεταξύ 89.83(4)-90.17(4)<sup>0</sup> στο οκτάεδρο  $\text{SnSe}_6$  και μεταξύ 94.21(5)-122.38(5)<sup>0</sup> στα δύο τετράεδρα  $\text{SnSe}_4$ . Στο παραρτημα 3 (πίνακες 1-2) αναφέρονται αναλυτικά τα μήκη καθώς και οι γωνίες δεσμών στην ένωση (**1**). Εναλλακτικά, οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_5\text{Se}_{12}]^{4-}$  μπορεί να περιγραφούν ως δύο συγχωνευμένοι (μαύρος κύκλος στο σχήμα 4.2) ημι-κύβοι ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ (πράσινος κύκλος στο σχήμα 4.2) οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους μέσω των τετραέδρων  $\text{SnSe}_4$  (άτομο Sn3) μοιραζόμενα μια ακμή (edge-shared Se5). Στους συγκεκριμένους ημι-κύβους ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ η απόσταση μεταξύ των ατόμων Sn3 και Se3 είναι 3.3578(14) Å και επομένως δεν υφίσταται δεσμός μεταξύ τους. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονιστεί ότι παρόλο που παρόμοιοι ημι-κύβοι έχουν αναφερθεί σε μονο-διάστατες και δισδιάστατες ενώσεις μεταξύ Sn και Se η συγκεκριμένη δομή παρατηρείται για πρώτη φορά. Συγκεκριμένα

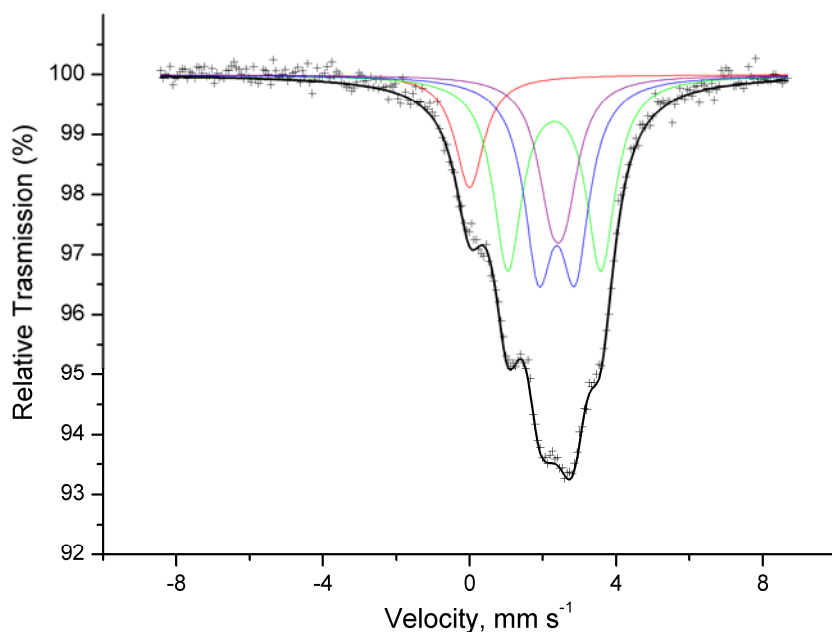
στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί περιπτώσεις όπου οι ημι-κύβοι αποτελούνται είτε από πενταεδρικά άτομα Sn (τριγωνική διπυραμίδα) είτε από συνδυασμό τετραεδρικών και πενταεδρικών ατόμων Sn.<sup>[28]</sup>

Το ανιοντικό φορτίο των αλυσίδων  $[\text{Sn}_5\text{Se}_{12}]^{4-}$  αντισταθμίζεται από δύο διπρωτονιομένα μόρια N-(2-aminoethyl)piperazine και επομένως ο χημικός τύπος της ένωσης **1** είναι  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Sn}_5\text{Se}_{12}$ . Η ύπαρξη πρωτονιομένων ατόμων αζώτου πιστοποιείται με φασματοσκοπία υπερύθρου όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.



**Σχήμα 4.3.** ATR-IR φάσμα του κρυσταλλικού στερεού **1**.

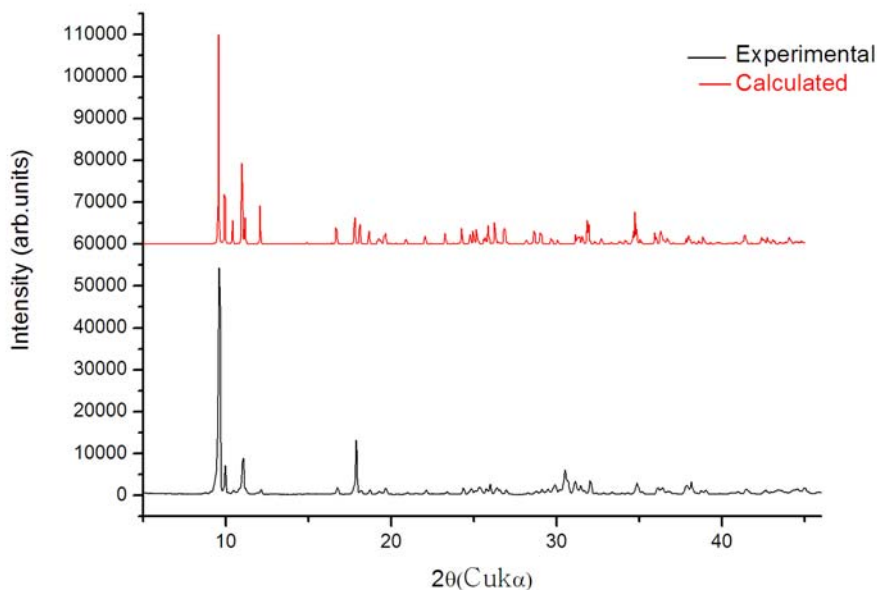
Σημαντικές πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων Sn αλλά και για τη γεωμετρία ένταξης τους λήφθηκαν με φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer. Στο σχήμα 4.4 φαίνεται το σχετικό φάσμα στους 77K. Το φάσμα προσομοιώνεται πολύ καλά με τέσσερις συνιστώσες με τις εξής παραμέτρους  $\delta(\text{mm s}^{-1})/\Delta E_q(\text{mm s}^{-1})/\text{ποσοστό } (\%)$ : 0.0/0.0/10.8, 2.312/2.545/36.4, 2.381/0.995/34.2 και 2.416/0.373/18.6. Η πρώτη συνιστώσα (κόκκινη γραμμή) με μηδέν ισομερή μετατόπιση και τετραπολική αλληλεπίδραση (10.8%) αποδίδεται σε οξειδωμένο Sn πιθανώς με την μορφή  $\text{SnO}_2$ .



**Σχήμα 4.4.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer της ένωσης **1** στους 77 K. Οι ισομερείς μετατοπίσεις δίνονται σε σχέση με την ένωση  $\text{CaSnO}_3$ .

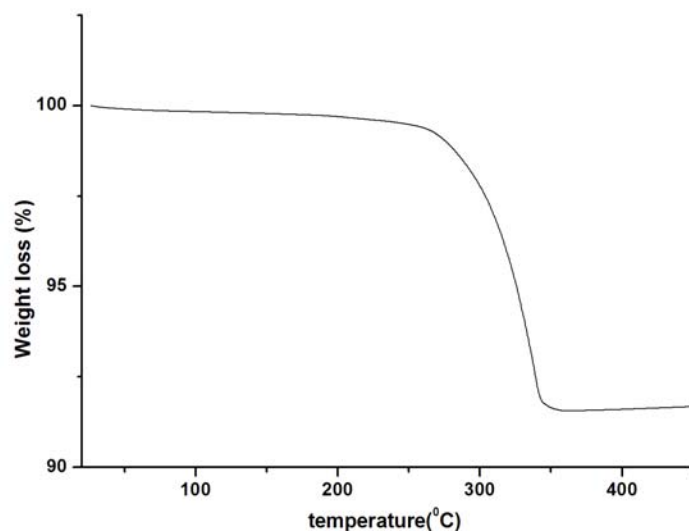
Η δεύτερη και τρίτη συνιστώσα (μπλέ και βιολετί γραμμή) με παρόμοια ποσοστά και σχετικά υψηλές τιμές τετραπολικής αλληλεπίδρασης αποδίδονται στα δύο, κρυσταλλογραφικά διαφορετικά, τετραεδρικά άτομα Sn (Sn2 και Sn3). Η τέταρτη συνιστώσα (πράσινη γραμμή) με ποσοστό 18.6% και σχετικά χαμηλή τιμή  $\Delta E_q$  αποδίδεται στο οκταεδρικό άτομο Sn1. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι οι παρατηρούμενες σχετικές αναλογίες των τριών συνιστωσών (36.4%, 34.2% και 18.6%) που αναφέρονται σε τετραεδρικά και οκταεδρικά άτομα Sn είναι πάρα πολύ κοντά με τις αναμενόμενες από την κρυσταλλική δομή. Συγκεκριμένα, όπως διακρίνεται στο σχήμα 4.2 (βλέπε μαύρο κύκλο), ο τύπος  $[\text{Sn}_5\text{Se}_{12}]^{4+}$  περιέχει τέσσερα τετραεδρικά άτομα Sn (ανά δύο ισοδύναμα και επομένως η μεταξύ τους αναλογία είναι 1:1) και ένα οκταεδρικό άτομο Sn και επομένως η σχετική αναλογία μεταξύ τους είναι 4:1, όπως επιβεβαιώνεται από την φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer. Παρόλα αυτά, προς διερεύνηση είναι το γεγονός ότι οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης είναι υψηλότερες από εκείνες που αναμένονται για την περίπτωση  $\text{Sn}^{4+}$  όπου συνήθως είναι περίπου  $1.5 \text{ mm s}^{-1}$ .<sup>[29]</sup>

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (powder XRD pattern, PXRD) της ένωσης **1** (experimental) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από την κρυσταλλική δομή (calculated). Η καλή συσχέτιση των δύο διαγραμμάτων πιστοποιεί την σχετική καθαρότητα της ένωσης **1**.



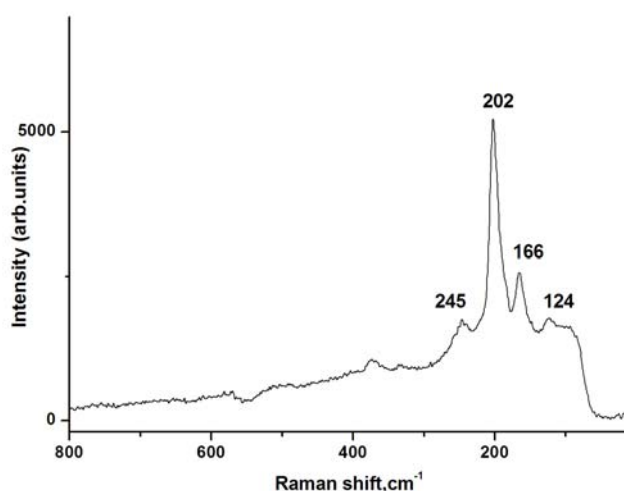
**Σχήμα 4.5.** Πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (κόκκινη γραμμή) διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού **1**.

Η μελέτη της θερμικής σταθερότητας της ένωσης **1** πραγματοποιήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA). Ποσότητα στερεού (20 mg) θερμάνθηκε έως τους 450 °C υπό ροή αργού. Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.6, καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρήθηκε μέχρι τους 250 °C που συμφωνεί με το γεγονός ότι το στερεό δεν περιέχει μόρια διαλύτη (μεθανόλη). Μεταξύ των 250 °C και 353 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 8% που οφείλεται στη διάσπαση του οργανικού μορίου. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους είναι μικρότερη από το ποσοστό (14.5 %) που υπολογίζεται σύμφωνα με τον μοριακό τύπο της ένωσης **1** υποθέτοντας πλήρη απομάκρυνση των οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη διαφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι η θέρμανση έγινε υπό ροή αργού με αποτέλεσμα η καύση των οργανικών μορίων να μην είναι πλήρης (σχηματισμός κωκ).



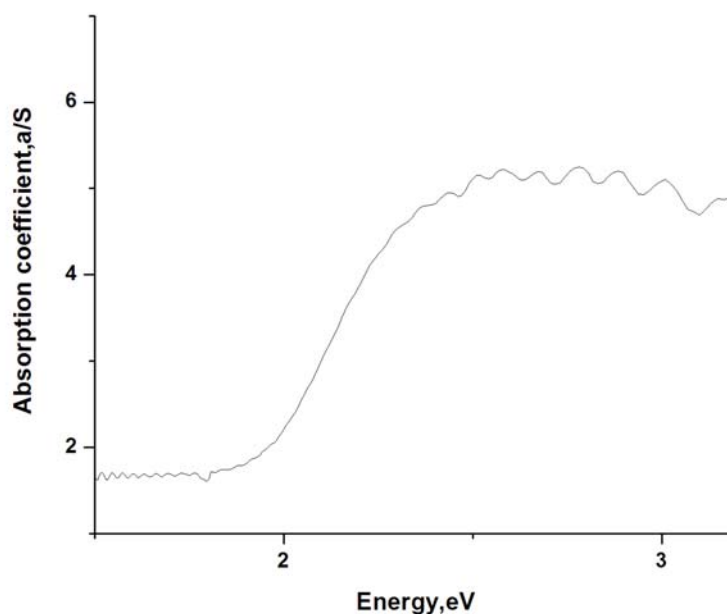
**Σχήμα 4.6.** Καμπύλη μεταβολής του βάρους σε συνάρτηση της θερμοκρασίας για την ένωση **1** υπό ροή Αργού.

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω χαρακτηρισμό του ανόργανου σκελετού. Το φάσμα Raman της ένωσης **1** στην περιοχή  $0-800\text{ cm}^{-1}$  λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε μονοκρύσταλλο και παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7. Τουλάχιστον τέσσερις κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή  $0-300\text{ cm}^{-1}$  και οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών Sn-Se. Συγκεκριμένα, η έντονη κορυφή σε  $202\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-Se (symmetric stretching vibration). Η κορυφή σε  $245\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-Se, ενώ οι κορυφές στα  $166\text{ cm}^{-1}$  και  $124\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών Sn-Se.<sup>[30]</sup>



**Σχήμα 4.7.** Φάσμα Raman της ένωσης **1** σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από μονοκρύσταλλο.

Οι οπτικές ιδιοότητες της ένωσης **1** μελετήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου (diffuse reflectance UV-vis/near-IR spectroscopy) στερεάς κατάστασης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8, το στερεό εμφανίζει έντονη οπτική απορρόφηση η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα (band gap) 1.8 eV.



**Σχήμα 4.8.** Φάσμα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου της ένωσης **1**, σε θερμοκρασία δωματίου.

#### 4.1.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Sn}_5\text{S}_{12}$ (**2**).

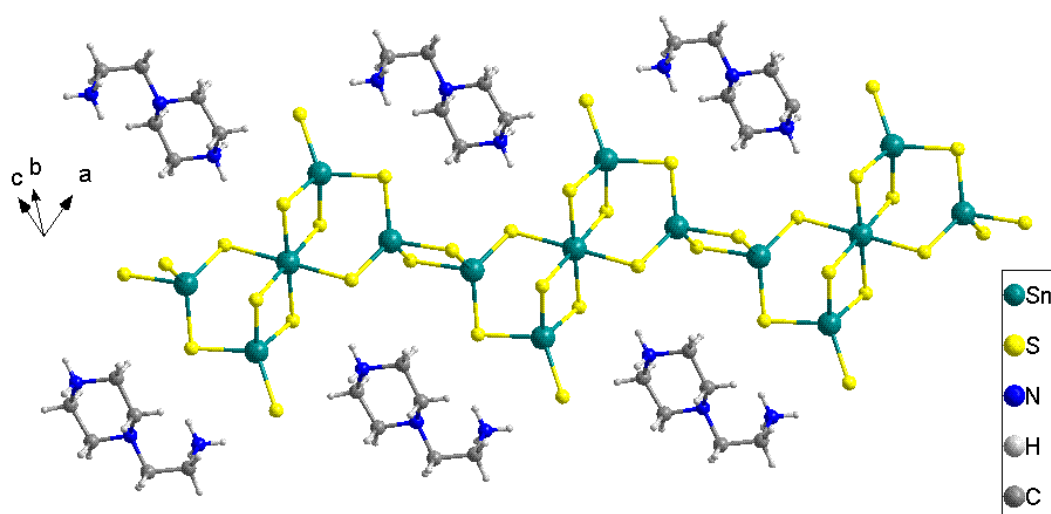
Με στόχο την διερεύνηση της πιθανότητας για την σύνθεση της ισοδομικής ένωσης **1** με θείο αντί για σελήνιο πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη διαλυτο-θερμική αντίδραση (βλέπε παράρτημα 2) σε μεθανόλη παρουσία της αμίνης N-(2-aminoethyl)piperazine. Το στερεό που απομονώθηκε περιείχε κίτρινους κρυστάλλους. Η επίλυση της δομής με περίθλαση ακτίνων-X σε μονο-κρύσταλλο έδειξε πράγματι ότι σχηματίζεται η ισοδομική ένωση του θείου με χημικό τύπο  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Sn}_5\text{S}_{12}$  (**2**). Στον πίνακα 4.2 φαίνονται τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και στο σχήμα 4.9 οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-}$ .



**Πίνακας 4.2.** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της ένωσης **2** στους 293(2) Κ.

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>5</sub> S <sub>12</sub> Sn <sub>5</sub>
Formula weight	1202.42
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 10.449(2) Å, α = 62.80(3)° b = 10.447(2) Å, β = 60.70(3)° c = 10.563(2) Å, γ = 67.46(3)°
Volume	875.2(3) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	2.281 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.248 mm <sup>-1</sup>
F(000)	559
Crystal size	x x mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.93 to 36.67°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	12346
Independent reflections	7017 [R <sub>int</sub> = 0.0728]
Completeness to θ = 36.67°	81%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7017 / 0 / 160
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	2.506
Final R indices [>2σ(I)]	R <sub>obs</sub> = 0.0914, wR <sub>obs</sub> = 0.1509
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.1651, wR <sub>all</sub> = 0.1570
Largest diff. peak and hole	7.346 and -2.783 e.Å <sup>-3</sup>

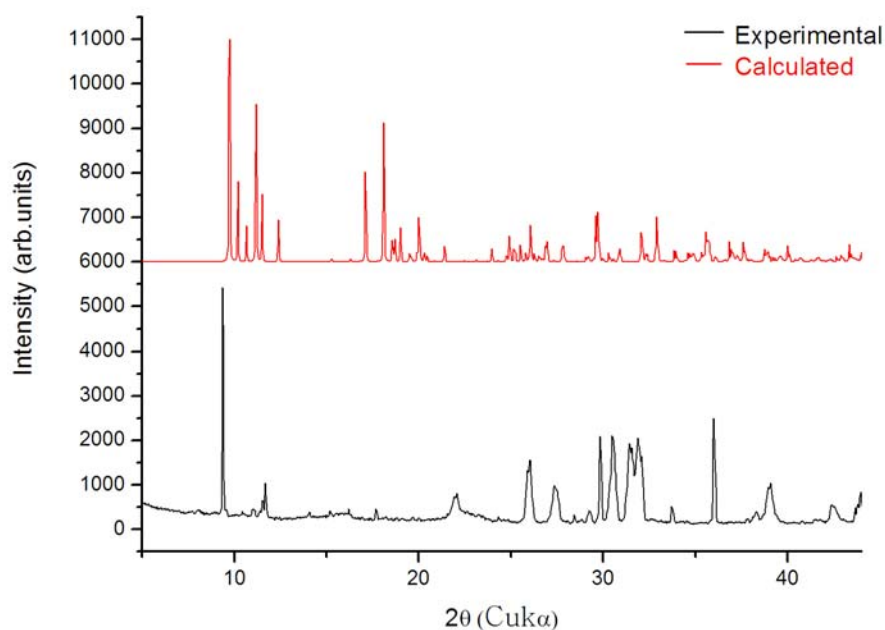
$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,  $wR = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2}$  and calc  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0100P)^2 + 0.0000P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)$ .



**Σχήμα 4.9.** Δομή αλυσίδων [Sn<sub>5</sub>S<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> στην ένωση **2**. Οι αλυσίδες εκτίθενται κατά μήκος της κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης [-1, 0, 1].

Το ανιοντικό φορτίο των αλυσίδων  $[\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-}$  αντισταθμίζεται από δύο διπρωτονιομένα μόρια N-(2-aminoethyl)piperazine.

Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (powder XRD pattern, PXRD) της ένωσης **2** (experimental) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από την κρυσταλλική δομή (calculated), όπου παρατηρείται μερική συμφωνία μεταξύ τους. Πιθανώς η απουσία Bragg ανακλάσεων στο πειραματικό διάγραμμα σε σχέση με το θεωρητικό, να οφείλεται σε προτιμητέο προσανατολισμό (preferred orientation) των μονοκρυστάλλων.

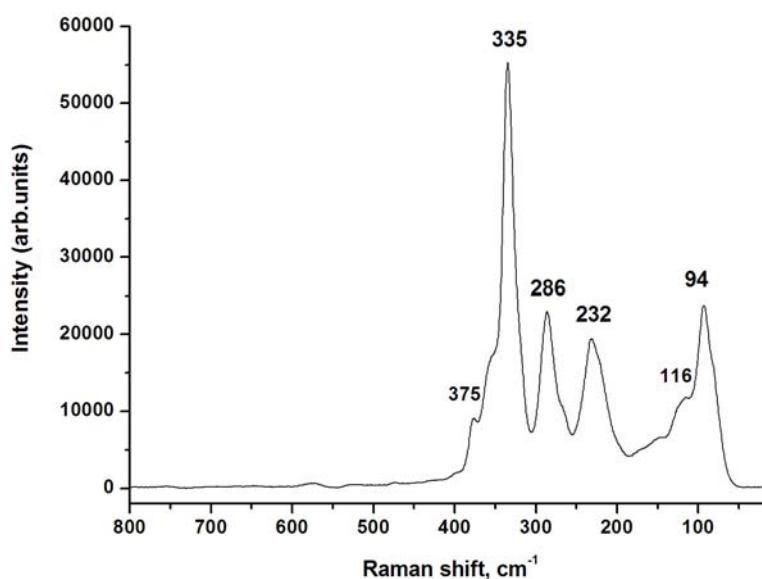


**Σχήμα 4.10.** Πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (κόκκινη γραμμή) διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού **2**.

Τονίζεται ότι στη σχετική βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί οι ενώσεις  $\text{Cs}_4\text{Sn}_5\text{S}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Sn}_5\text{S}_{12}(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{11})_2(\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_{24})$  (τριαθυλενοδιαμίνη : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) οι οποίες όμως παρόλο που εμφανίζουν τον ίδιο χημικό τύπο για τον ανόργανο σκελετό,  $[\text{Sn}_5\text{S}_{12}]^{4-}$ , έχουν τελείως διαφορετική δομή. Συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τα στερεά **1** και **2**, οι παραπάνω ενώσεις αποτελούνται από φύλλα ανάμεσα από τα οποία τοποθετούνται τα αντισταθμιστικά κατιόντα.<sup>[31]</sup>

Το φάσμα Raman της ένωσης **2** στην περιοχή  $0-800 \text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζεται στο σχήμα 4.11. Τουλάχιστον πέντε κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή  $0-500 \text{ cm}^{-1}$ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η κορυφή στα  $335 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-S (symmetric stretching vibration). Η κορυφή σε  $286 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-S, ενώ οι κορυφές στα  $232 \text{ cm}^{-1}$  και  $94 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις

κάμψης των δεσμών Sn-S.<sup>[30]</sup>



**Σχήμα 4.11.** Φάσμα Raman της ένωσης **2** που λήφθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από μονοκρυστάλλο.

#### 4.1.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>) Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub> (**3**)

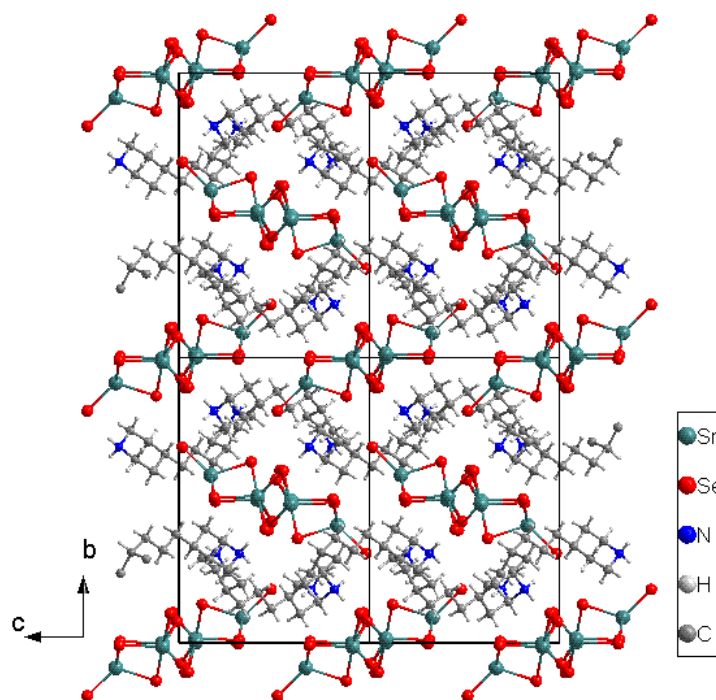
Με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της φύσης του οργανικού μορίου στην τελική δομή των λαμβανομένων στερεών, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις χρησιμοποιώντας την αμίνη 4,4 trimethylene-dipiperidine. Στο σύστημα Sn/Se σε μεθανόλη υπό διαλυτοθερμικές συνθήκες (βλέπε παράρτημα 2) απομονώθηκε με την μορφή κόκκινων κρυστάλλων η ένωση με χημικό τύπο (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub> (**3**). Η ένωση κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας P 2<sub>1</sub>/c (βλέπε πίνακα 4.3) και αποτελείται από απομονωμένες αλυσίδες [Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> όπως φαίνεται στα σχήματα 4.12 και 4.13.

**Πίνακας 4.3.** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της ένωσης **3** στους 293(2) K.

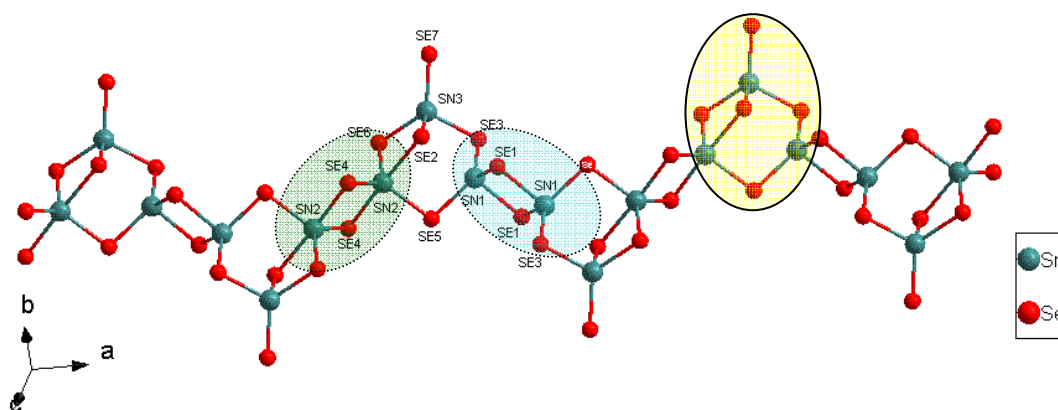
Empirical formula	C13 H28 N2 Se7 Sn3
Formula weight	1121.16
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 13.723(3) Å, α = 90.00° b = 17.162(3) Å, β = 107.05(3)° c = 11.969(2) Å, γ = 90.00°
Volume	2695.2(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.763 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	12.215 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2032
Crystal size	x x mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.10 to 36.90°
Index ranges	-22<=h<=22, -28<=k<=28, -19<=l<=20
Reflections collected	68704
Independent reflections	13141 [R <sub>int</sub> = 0.2011]
Completeness to θ = 36.90°	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13141 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.061
Final R indices [>2σ(I)]	R <sub>obs</sub> = 0.1266, wR <sub>obs</sub> = 0.2507
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.2818, wR <sub>all</sub> = 0.3174
Largest diff. peak and hole	8.466 and -2.004 e.Å <sup>-3</sup>

---

$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,  $wR = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2}$  and  $\text{calc } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1210P)^2 + 0.0000P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$



**Σχήμα 4.12.** Δομή του στερεού **3** κοιτάζοντας κατά μήκος του άξονα *a*. Οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  εκτείνονται κατά μήκος του άξονα *a* (κάθετα στο επίπεδο της σελίδας).

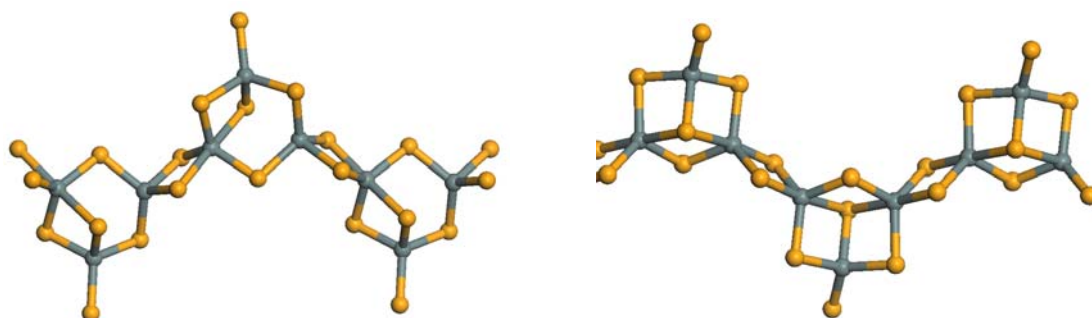


**Σχήμα 4.13.** Δομή αλυσίδων  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  στην ένωση **3**. Με πράσινο κύκλο τονίζεται η ένωση δύο γειτονικών τριγωνικών διπυραμίδων μέσω ακμής και με μπλέ κύκλο η ένωση δύο γειτονικών τετραέδρων επίσης μέσω ακμής.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.13, οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  αποτελούνται από τετραεδρικά (άτομα Sn1 και Sn3) και πενταεδρικά (τριγωνική διπυραμίδα) ενταγμένα άτομα Sn (άτομα Sn2). Τα τετράεδρα Sn1 ενώνονται από μια μεριά μεταξύ τους μέσω ακμής ενώ από την άλλη μεριά μοιράζονται την μια κορυφή με τα τετράεδρα Sn3 και την άλλη με τις τριγωνικές διπυραμίδες Sn2. Τα τετράεδρα Sn3 ενώνονται με τις τριγωνικές διπυραμίδες μέσω ακμής ενώ οι τελευταίες ενώνονται μεταξύ τους επίσης μέσω ακμής. Τα μήκη των δεσμών Sn2-Se στην τριγωνική διπυραμίδα  $\text{SnSe}_5$  είναι μεταξύ 2.520(2)-2.822(2) Å ενώ στα δύο τετράεδρα  $\text{Sn}(1)\text{Se}_4$  και  $\text{Sn}(3)\text{Se}_4$  μεταξύ

2.530(2)-2.642(2)Å και 2.428(2)-2.579(3) αντίστοιχα (βλέπε παράρτημα 3, πίνακες 3 και 4). Οι αποστάσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές για  $\text{Sn}^{4+}$  όπως επιβεβαιώνεται και με φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer (βλέπε παρακάτω).

Εναλλακτικά, οι αλυσίδες  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  μπορεί να περιγραφούν ως αποτελούμενες από ημι-κύβους ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ (κίτρινος κύκλος στο σχήμα 4.13) οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους από την μια πλευρά μέσω τριγωνικών διπυραμίδων και από την άλλη μεριά μέσω τετραέδρων. Στους συγκεκριμένους ημι-κύβους ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ η απόσταση μεταξύ των ατόμων Sn1 και Se2 είναι 3.037(2) Å ενώ η απόσταση μεταξύ Sn2 και Se2 είναι 2.822(2). Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως παρόμοιες αλυσίδες με τον ίδιο χημικό τύπο  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  έχουν αναφερθεί, όπου επίσης εμφανίζονται οι ίδιοι ημι-κύβοι ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’, παρόλα αυτά στην ένωση **3** οι ημι-κύβοι εμφανίζουν διαφορετικό τρόπο σύνδεσης (connectivity). Συγκεκριμένα, σε αντίθεση με την ένωση **3**, στην ένωση  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  οι ημι-κύβοι ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ ενώνονται μεταξύ τους και από τις δυο πλευρές μέσω ενός τετραέδρου και μιας τριγωνικής διπυραμίδας (μοιραζόμενα ακμή) όπως φαίνεται στο σχήμα 4.14.

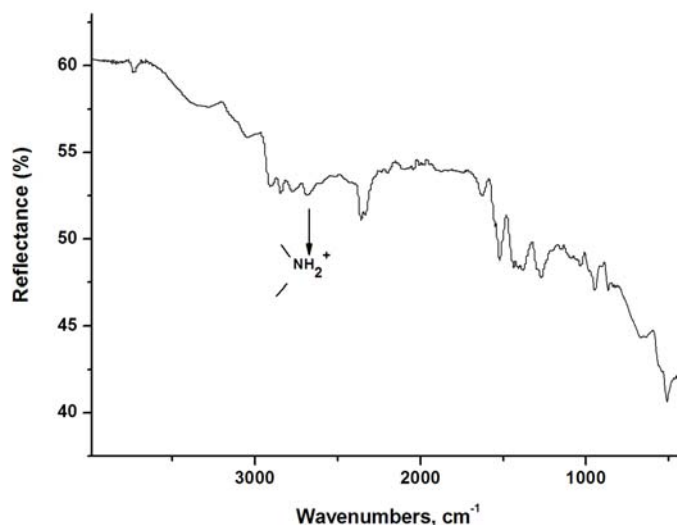


**Σχήμα 4.14.** Δομή αλυσίδων  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  στην ένωση  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (αριστερά) και στην ένωση  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$  (δεξιά). Παρατηρείστε τον τρόπο σύνδεσης των ημι-κύβων μεταξύ τους και συγκρίνετε με τον σχήμα 4.14.

Επίσης, η ένωση  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$  αποτελείται επίσης από ημι-κύβους ‘ $\text{Sn}_3\text{Se}_5$ ’ οι οποίοι όμως ενώνονται μεταξύ τους αποκλειστικά μέσω τριγωνικών διπυραμίδων (βλέπε σχήμα 4.14 δεξιά). Η συγκεκριμένη δομή έχει εμφανιστεί και σε διδιάστατες ενώσεις όπως στο ορθορομβικό  $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , το μονοκλινές  $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{Sn}_3\text{Se}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[32]</sup> το τρικλινές  $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_8\text{NH}_3)\text{Sn}_3\text{Se}_7$  και το μονοκλινές  $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_3)\text{Sn}_3\text{Se}_7$ <sup>[33]</sup>

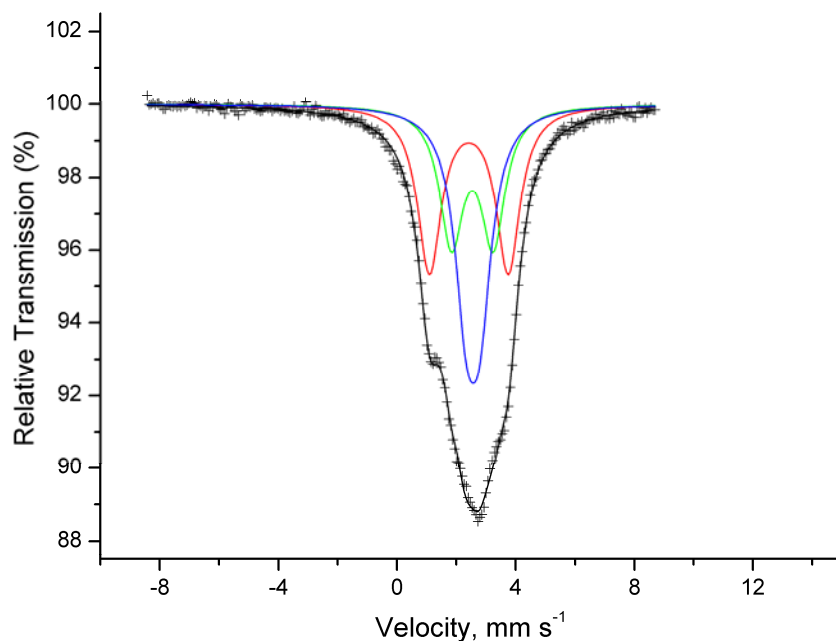
Το ανιοντικό φορτίο των αλυσίδων  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$  αντισταθμίζεται από δι-πρωτονιωμένα μόρια 4,4 trimethylene-dipiperidine. Η ύπαρξη πρωτονιομένων

ατόμων αζώτου πιστοποιείται με φασματοσκοπία υπερόθρου όπως φαίνεται στο σχήμα 4.15.



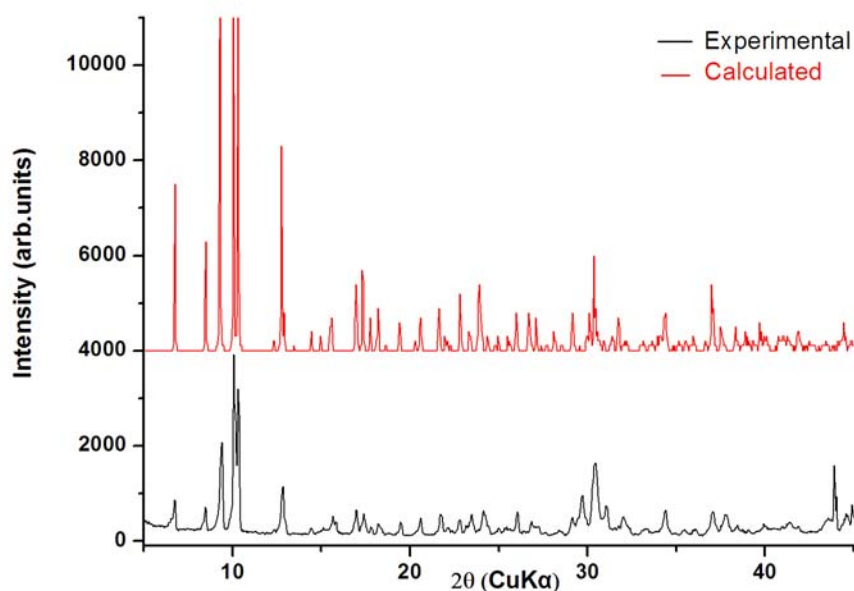
**Σχήμα 4.15.** ATR-IR φάσμα του κρυσταλλικού στερεού **3**.

Πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων Sn αλλά και για την γεωμετρία ένταξης τους λήφθηκαν με φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer. Στο σχήμα 4.16 φαίνεται το σχετικό φάσμα στους 77K. Το φάσμα προσομοιώνεται πολύ καλά με τρεις συνιστώσες με τις εξής παραμέτρους  $\delta(\text{mm s}^{-1})/\Delta E_q(\text{mm s}^{-1})/\text{ποσοστό } (\%)$ : 2.40/2.65/35.1, 2.52/1.405/28.5 και 2.55/0.46/36.4. Και σε αυτήν την περίπτωση, οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης είναι υψηλότερες από εκείνες που αναμένονται για την περίπτωση  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\sim 1.5 \text{ mm s}^{-1}$ ).<sup>[29]</sup> Η πρώτη συνιστώσα (κόκκινη γραμμή) με μεγάλη τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta E_q = 2.65 \text{ mm s}^{-1}$ ) αποδίδεται στα άτομα Sn που έχουν δομή τριγωνικής διπυραμίδας, ενώ η δεύτερη (πράσινη γραμμή) και η τρίτη (μπλέ γραμμή) αποδίδονται στα τετραεδρικά άτομα Sn1 και Sn3 αντίστοιχα (βλέπε σχήμα 4.13). Τα σχετικά ποσοστά των τριών συνιστωσών βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αναμενόμενα από την κρυσταλλική δομή.



**Σχήμα 4.16.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer της ένωσης **3** στους 77 K. Οι ισομερείς μετατοπίσεις δίνονται σε σχέση με την ένωση  $\text{CaSnO}_3$ .

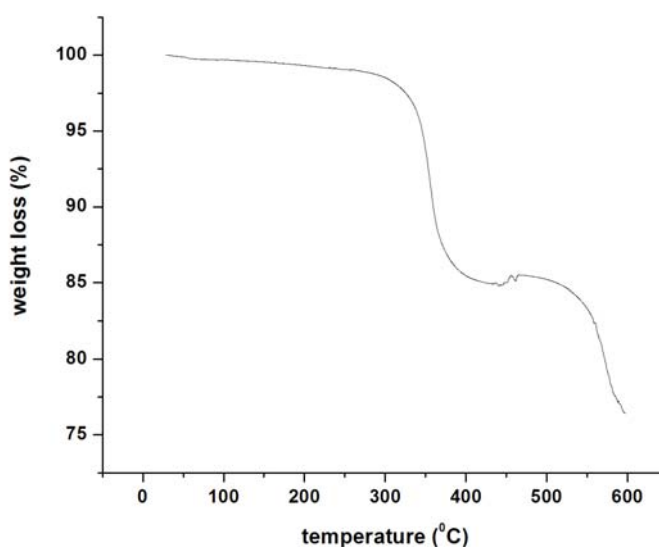
Στο σχήμα 4.17 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (powder XRD pattern, PXRD) της ένωσης **3** (experimental) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από την κρυσταλλική δομή (calculated). Η πολύ καλή συσχέτιση των δύο διαγραμμάτων πιστοποιεί την καθαρότητα της ένωσης **3**.



**Σχήμα 4.17.** Πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (κόκκινη γραμμή) διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού **3** σε δείγμα σκόνης.

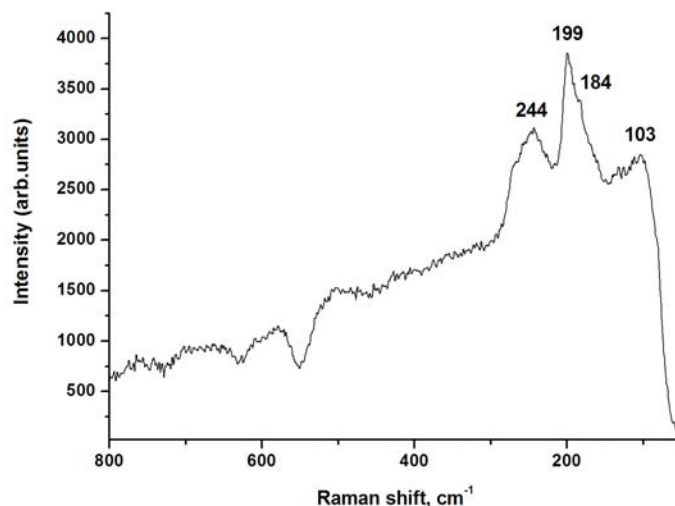


Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της ένωσης **3** υπό ροή Ar φαίνεται στο σχήμα 4.18. Καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρείται μέχρι τους 280 °C γεγονός που επιβεβαιώνει την απουσία μορίων διαλύτη (μεθανόλης) στην ένωση **3**. Μεταξύ 280 °C και 430 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 14% η οποία αντιστοιχεί στην διάσπαση των οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους είναι μικρότερη από το ποσοστό (18.9 %) που υπολογίζεται σύμφωνα με τον μοριακό τύπο της ένωσης **3** υποθέτοντας πλήρη απομάκρυνση των οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη διαφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι η θέρμανση έγινε υπό ροή αργού με αποτέλεσμα η καύση των οργανικών μορίων να μην είναι πλήρης (σχηματισμός κωκ), όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της ένωσης **1**. Το διάγραμμα των ακτίνων-X του στερεού που προκύπτει μετά την θέρμανση στους 600 °C δείχνει τον σχηματισμό κρυσταλλικού SnSe<sub>2</sub>.



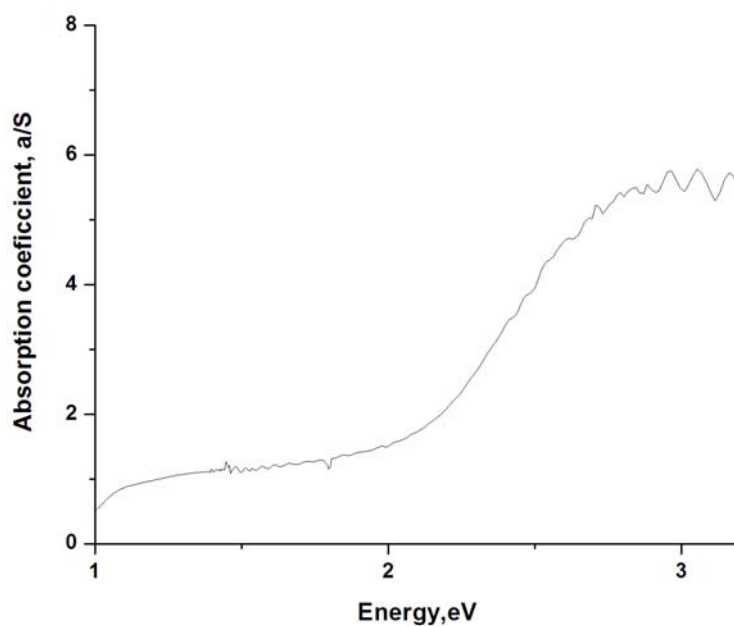
**Σχήμα 4.18** .Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **3** υπό ροή Αργού.

Το φάσμα Raman της ένωσης **3** στην περιοχή 0-800 cm<sup>-1</sup> και σε θερμοκρασία δωματίου από μονοκρύσταλλο φαίνεται στο σχήμα 4.19. Η έντονη κορυφή στους 199 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη συμμετρική δόνηση κάμψης των δεσμών Sn-Se ενώ η κορυφή στους 244 cm<sup>-1</sup> στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-Se. Οι ευρείες κορυφές στους 184 cm<sup>-1</sup> και 103 cm<sup>-1</sup> αποδίδονται στις αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών Sn-Se.<sup>[30]</sup>



**Σχήμα 4.19.** Φάσμα Raman της ένωσης **3** που λήφθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από μονοκρυστάλλο.

Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **3** σε στερεά κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 4.20, όπου παρατηρείται έντονη απορρόφηση η οποία συνδέεται με ενεργειακό χάσμα 1.9 eV.



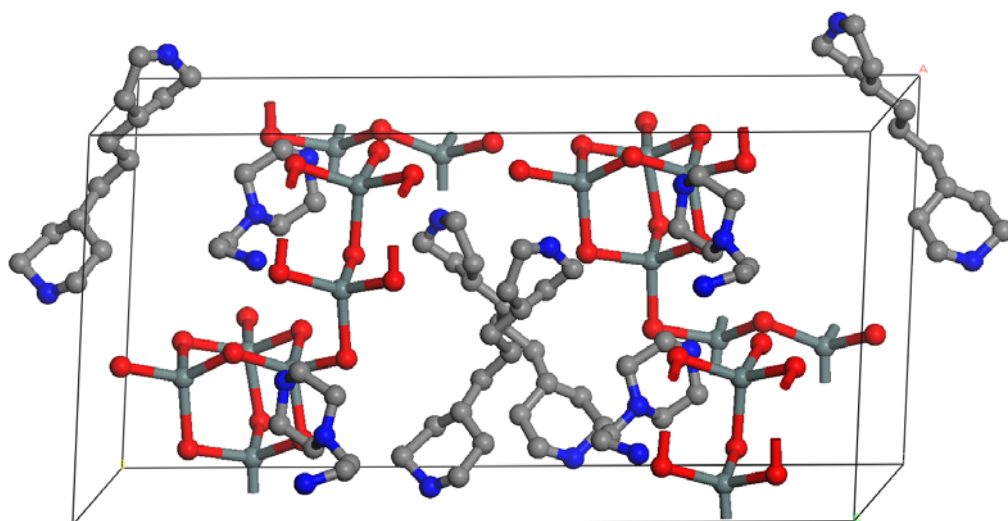
**Σχήμα 4.20.** Φάσμα διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis/near IR στερεάς κατάστασης για την ένωση **3** σε θερμοκρασία δωματίου.

#### 4.1.4. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(C_{13}H_{27}N_2)(C_6H_{16}N_3)Sn_4Se_9$ (**4**)

Τα μέχρι τώρα αποτελέσματα των διαλυτο-θερμικών αντιδράσεων στο σύστημα Sn/Se έδειξαν ότι τουλάχιστον στην περίπτωση των αμινών N-(2-aminoethyl)piperazine και 4,4-trimethylene-dipiperidine λαμβάνονται διαφορετικές

δομές γεγονός το οποίο μπορεί να αποδοθεί τόσο στο διαφορετικό μέγεθος όσο και στην δομική τους ευκαμψία. Το επομένο στάδιο ήταν η πραγματοποίηση αντιδράσεων χρησιμοποιώντας μίγμα των δύο αμινών με στόχο τη διερεύνηση πιθανής συνέργιας στον καθορισμό της δομής του ανόργανου σκελετού στο σύστημα Sn/Se.

Χρησιμοποιώντας παρόμοιες πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την σύνθεση των κρυσταλλικών στερεών **1**, **2** και **3** απομονώθηκε στερεό με την μορφή κίτρινων κρυστάλλων (βλέπε παράρτημα 2), η δομή του οποίου προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Στην δομή του στερεού περιέχονται και οι δύο αμίνες ενώ ο χημικός τύπος της ένωσης είναι  $(C_{13}H_{27}N_2)(C_6H_{16}N_3)Sn_4Se_9$  (**4**) (βλέπε σχήμα 4.21). Η ένωση **4** κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας Cc (non-centrosymmetric) (βλέπε πίνακα 4.4). Το ανόργανο τμήμα αποτελείται από αλυσίδες  $[Sn_4Se_9]^{2-}$  οι οποίες σχηματίζονται από ομάδες 'Sn<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>' τύπου αδαμαντανίου οι οποίες γεφυρώνονται μέσω δύο γειτονικών, τερματικών ατόμου Se, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.22. Όλα τα άτομα Sn είναι τετραεδρικά ενταγμένα και οι αποστάσεις Sn-Se κυμαίνονται μεταξύ 2.457(6)- 2.623(6)Å (βλέπε παράρτημα 3, πίνακες 5 και 6). Στην σχετική βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί ίδιου τύπου αλυσίδες στις ενώσεις  $Sn_4S_9[(C_3H_7)_4N]_2$ ,  $Sn_4S_9[(C_3H_7)_4N][[(CH_3)_3NH]^{34}]$ ,  $A_2Sn_4S_9$  (με A: K, Rb, Cs)<sup>[35]</sup> και  $Ge_4S_9(C_3H_7)_2NH_2(C_3H_7)NH_2(C_2H_5)$ .<sup>[36]</sup> Η ένωση **4** αποτελεί το πρώτο παράδειγμα με σελήνιο.

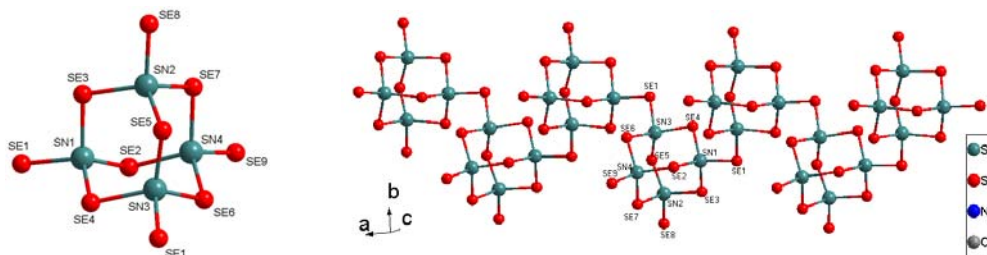


**Σχήμα 4.21.** Μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης **4**. Διακρίνονται τα μόρια N-(2-aminoethyl)piperazine και 4,4-trimethylene-dipiperidine τα οποία είναι πρωτονιωμένα.

**Πίνακας 4.4** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της ένωσης **4** στους 293(2) K.

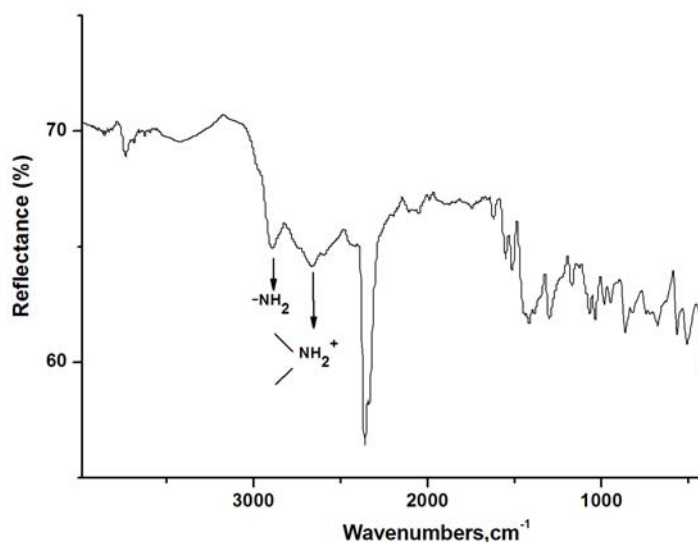
Empirical formula	C <sub>12</sub> N <sub>3.33</sub> Se <sub>9</sub> Sn <sub>4</sub>
Formula weight	1376.22
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 14.601(3) Å, α = 90.00° b = 28.310(6) Å, β = 116.61(3)° c = 11.080(2) Å, γ = 90.00°
Volume	4094.9(14) Å <sup>3</sup>
Z	6
Density (calculated)	3.348 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.624 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3608
Crystal size	x x mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.51 to 30.50°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -26 ≤ k ≤ 40, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	10284
Independent reflections	8638 [R <sub>int</sub> = 0.0823]
Completeness to θ = 30.50°	85%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8638 / 2 / 150
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.642
Final R indices [>2σ(I)]	R <sub>obs</sub> = 0.0734, wR <sub>obs</sub> = 0.1501
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.3119, wR <sub>all</sub> = 0.2453
Largest diff. peak and hole	1.473 and -1.593 e.Å <sup>-3</sup>

$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ ,  $wR = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2}$  and calc  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$



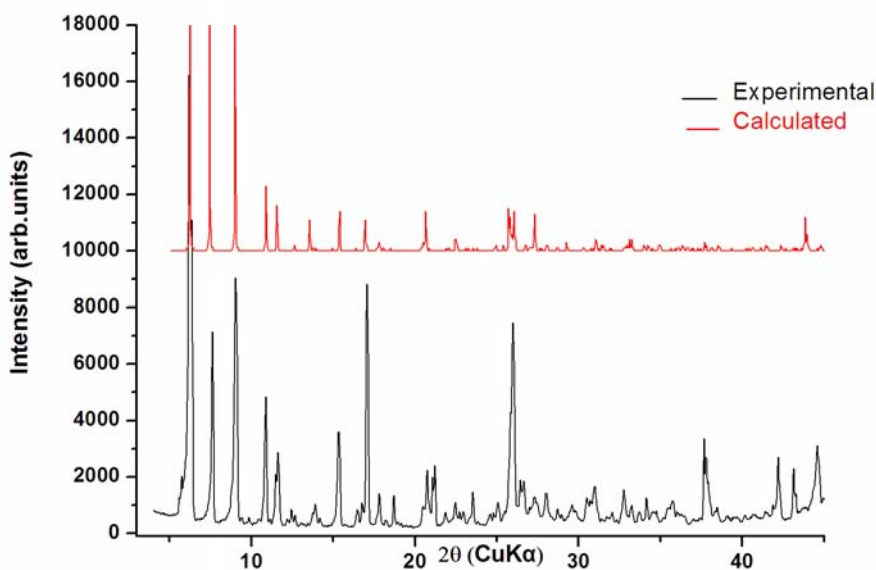
**Σχήμα 4.22.** Η βασική μονάδα των αλυσίδων είναι τύπου αδαμαντανίου ‘Sn<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>’ (αριστερά) οι οποίες γεφυρώνονται μέσω δύο γειτονικών, τερματικών ατόμων Se, σχηματίζοντας τις αλυσίδες [Sn<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> στην ένωση **4** (δεξιά).

Το ανιοντικό φορτίο των αλυσίδων  $[\text{Sn}_4\text{Se}_9]^{2-}$  αντισταθμίζεται από πρωτονιωμένα μόρια N-(2-aminoethyl)piperazine και 4,4-trimethylene-dipiperidine. Η ύπαρξη πρωτονιομένων ατόμων αζώτου πιστοποιείται με φασματοσκοπία υπερόθρου όπως φαίνεται στο σχήμα 4.23.



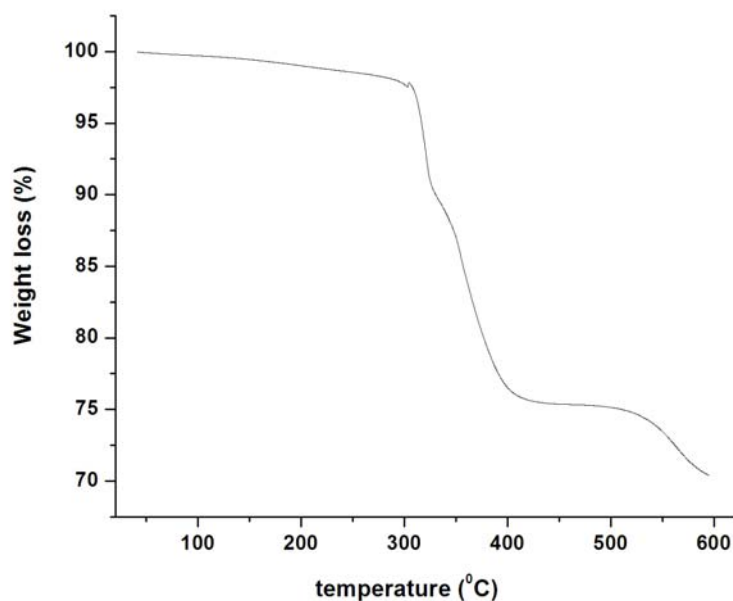
Σχήμα 4.23. ATR-IR φάσμα του κρυσταλλικού στερεού 4.

Στο σχήμα 4.24 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (powder XRD pattern, PXRD) της ένωσης 4 (experimental) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από την κρυσταλλική δομή (calculated). Η πολύ καλή συσχέτιση των δύο διαγραμμάτων πιστοποιεί την καθαρότητα της ένωσης 4.



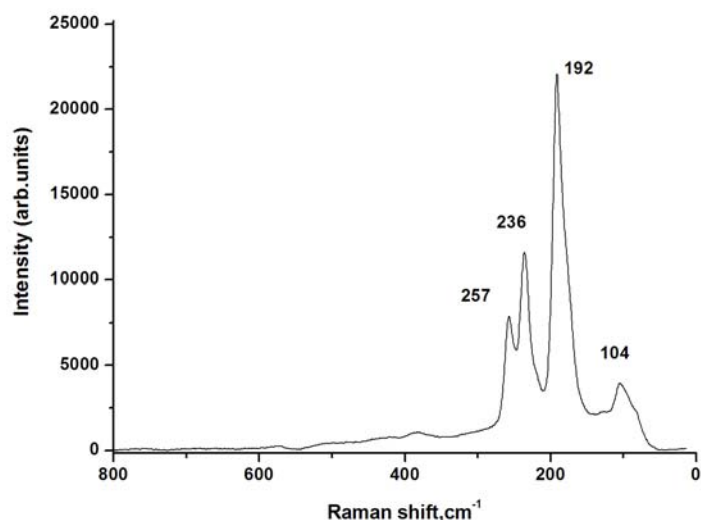
Σχήμα 4.24. Πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (κόκκινη γραμμή) διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού 4 σε δείγμα σκόνης.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της ένωσης **4** υπό ροή Ar φαίνεται στο σχήμα 4.25. Καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρείται μέχρι τους 300 °C γεγονός που επιβεβαιώνει την απουσία μορίων διαλύτη (μεθανόλης) στην ένωση **4**. Μεταξύ 300 °C και 430 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 22.4% η οποία αντιστοιχεί στη διάσπαση των οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους συμφωνεί με το ποσοστό του οργανικού μέρους (22.3 %) όπως υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο της ένωσης **4**.



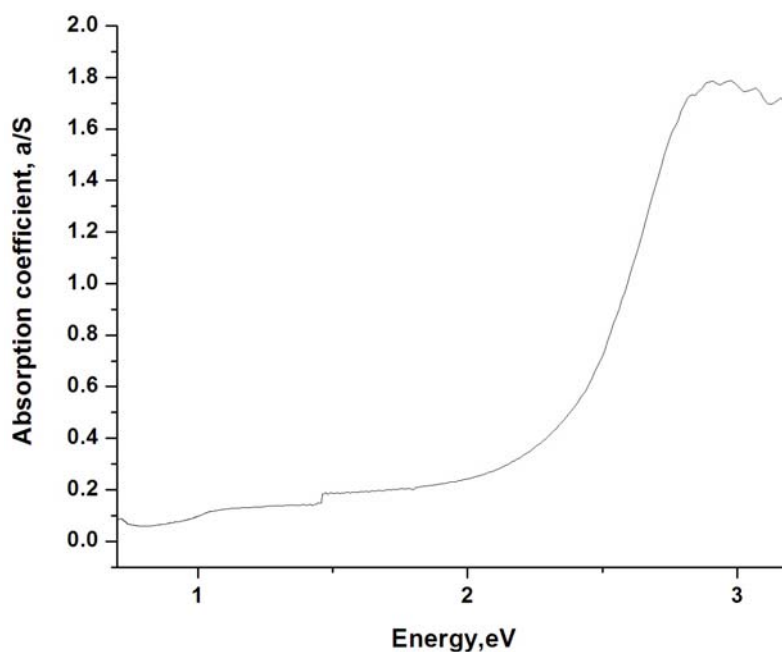
**Σχήμα 4.25.** Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **4**, υπό ροή Αργού.

Το φάσμα Raman της ένωσης **4** στην περιοχή 0-800  $\text{cm}^{-1}$  και σε θερμοκρασία δωματίου από μονοκρύσταλλο φαίνεται στο σχήμα 4.26. Η έντονη κορυφή στους 191  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην συμμετρική συνολική δόνηση του πυρήνα ‘Sn<sub>4</sub>Se<sub>6</sub>’ (total symmetric breathing mode) ενώ η κορυφή στους 236  $\text{cm}^{-1}$  στις αντίστοιχες εσωτερικές καταστάσεις δόνησης (internal modes).<sup>[37]</sup> Η κορυφή στους 257  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των τερματικών δεσμών Sn-Se, ενώ η κορυφή στους 104  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης των τερματικών δεσμών Sn-Se.<sup>[30]</sup>



**Σχήμα 4.26.** Φάσμα Raman της ένωσης **4** σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από μονοκρυστάλλο.

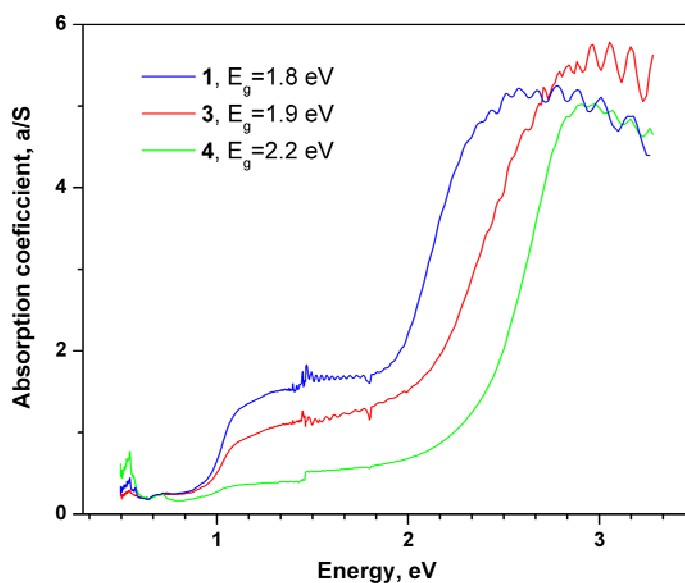
Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **4** σε στερεά κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 4.27 όπου παρατηρείται έντονη απορρόφηση η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 2.2 eV.



**Σχήμα 4.27.** Φάσμα διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis/near IR στερεάς κατάστασης για την ένωση **4** σε θερμοκρασία δωματίου.

Στο σημείο αυτό αξίζει να γίνει μια σύγκριση των οπτικών ιδιοτήτων των στερεών **1**, **3** και **4** στα οποία ο ανόργανος σκελετός αποτελείται από άτομα Sn και Se. Στο σχήμα 4.28 παρουσιάζονται συγκριτικά τα σχετικά φάσματα οπτικής απορρόφησης. Όπως παρατηρούμε, το ενεργειακό χάσμα ακολουθεί την σειρά Eg(**1**)

$< E_g(3) < E_g(4)$ . Τονίζεται ότι το ενεργειακό χάσμα ενός στερεού είναι άμεση συνάρτηση τόσο της χημικής σύστασης όσο και της δομής του. Για παράδειγμα, μια ένωση μετάλλου θείου αναμένεται να έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (band gap) από μια αντίστοιχη του σεληνίου (λόγω περισσότερων ηλεκτρονίων στη δεύτερη περίπτωση), αλλά μεταξύ δύο ενώσεων που αποτελούνται από τα ίδια χημικά στοιχεία τότε η δομή καθορίζει το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος. Συγκεκριμένα, όσο περισσότερο πυκνή (dense) είναι η δομή του ανόργανου σκελετού τόσο μικρότερο αναμένεται να είναι και το ενεργειακό χάσμα. Στις συγκεκριμένες ενώσεις **1**, **3** και **4** παρατηρούμε ότι η σειρά αύξησης του ενεργειακού χάσματος ακολουθεί την σειρά αύξησης του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας [ $V(1)=944.2 \text{ \AA}^3$ ,  $V(3)=2695.2 \text{ \AA}^3$  και  $V(4)=4094.9 \text{ \AA}^3$ ] η οποία αποδίδεται τόσο στο διαφορετικό μέγεθος των αντισταθμιστικών κατιόντων (στην ένωση **1** η αμίνη N-(2-aminoethyl)piperazine είναι μικρότερη από την 4,4-trimethylene-dipiperidine στην ένωση **3**, ενώ η ένωση **4** περιέχει μίγμα των δύο) όσο και στην τακτοποίηση (packing) των μορίων μέσα στην κυψελίδα.



**Σχήμα 4.28.** Φάσματα οπτικής απορρόφησης των ενώσεων **1**, **3** και **4** σε θερμοκρασία δωματίου.



## 4.2. Σύνθεση κρυσταλλικών στερεών σε τρυαδικά συστήματα με μέταλλα μετάπτωσης (Zn, Mn), $M^{4+}$ (Sn, Ge) και Se.

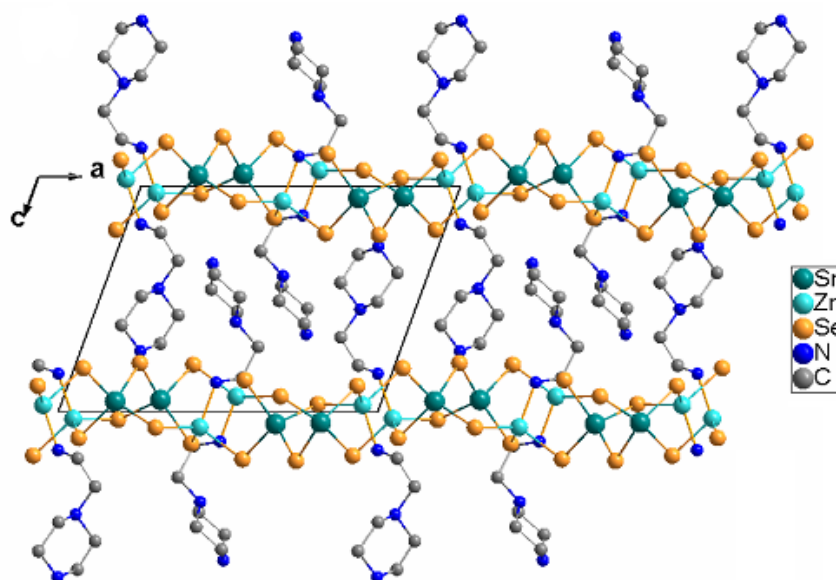
Με στόχο την ανάπτυξη ημιαγωγικών στερεών με εκταταμένη δομή (2D ή/και 3D) πραγματοποιήθηκαν διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις στις οποίες εκτός από το μέταλλο της ομάδας 14 (Ge, Sn) και χαλκογονίδιο (S, Se) προστέθηκε και μέταλλο μετάπτωσης. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις ενώσεων μετάλλου χαλκογονιδίου, όπου το μέταλλο μετάπτωσης δρα ως συνδετικό κατιόν μεταξύ ανιοντικών ομάδων όπως για παράδειγμα συμβαίνει στην οικογένεια των τρισδιάστατων ημιαγωγικών στερεών με γενικό τύπο  $[(CH_3)_4N]_2M[M^2_4Q_{10}]$  ( $M=Mn, Fe, Co, Zn, M^2=Ge, Sn, Q=S, Se, Te$ ).<sup>[38-39]</sup>

### 4.2.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(AEP)_2Zn_2Sn_2Se_7$ (**5**)

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου, αρχικά στις διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκε ως αντιδρών η ένωση  $K_4SnSe_4$  η οποία περιέχει τα ανιόντα  $[SnSe_4]^{4-}$ , με στόχο τα ανιόντα αυτά να δράσουν ως δομικές μονάδες του ανόργανου σκελετού (συνδεδεμένες με κατιόντα μετάλλου μετάπτωσης). Πράγματι, στο σύστημα αντιδρώντων  $K_4SnSe_4/ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  παρουσία N-(2-aminoethyl)piperazine και  $CH_3OH$ , κατόπιν θέρμανσης στους  $200^\circ C$  προκύπτει στερεό με τη μορφή κίτρινων, διαφανών, επιπέδων κρυστάλλων (plate-like). Ο προσδιορισμός της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο έδειξε ότι το στερεό αποτελείται από επίπεδα  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$  με χημικό τύπο  $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_2)_2Zn_2Sn_2Se_7$  (**5**), όπως φαίνεται στα σχήματα 4.29 και 4.31. Παρόλα αυτά, η ένωση **5** απομονώθηκε σε καθαρή μορφή από στοιχειομετρική αντίδραση μεταξύ Zn, Sn και Se (βλέπε παράρτημα 2) και επομένως η παρουσία των ανιόντων  $[SnSe_4]^{4-}$  στα αντιδρώντα δεν αποτελεί καθοριστικό παράγοντα.

Η ένωση **5** κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα (βλέπε πίνακα 4.5 και παράρτημα 3 πίνακες 7 και 8) με ομάδα χώρου συμμετρίας  $P 2_1$  (non-centrosymmetric) και όπως αναφέρθηκε αποτελείται από επίπεδα  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$  (βλέπε σχήμα 4.29). Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό στην δομή της ένωσης **5** αποτελεί το γεγονός ότι τα οργανικά μόρια N-(2-aminoethyl)piperazine συνδέονται ομοιοπολικά με τα κατιόντα  $Zn^{2+}$  (που συμμετέχουν στον σχηματισμό των ανόργανων επιπέδων  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$ ) μέσω της αμινομάδας, ενώ από την άλλη μεριά είναι πρωτονιομένα (βλέπε φάσμα IR, σχήμα 2.3 στο παράρτημα 2) σχηματίζοντας κατιόντα πιπεραζίνης, τα οποία δρουν ως αντισταθμιστικά του αρνητικού φορτίου γειτονικών επιπέδων. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι η ένωση **5**

αποτελεί ουσιαστικά ένα υβρίδιο μετάλλου–χαλκογονιδίου (λόγω παρουσίας ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ ανόργανου και οργανικού μέρους) και μάλιστα είναι η πρώτη φορά όπου το ίδιο οργανικό μόριο παρουσιάζει ταυτόχρονα ομοιοπολικό και ιοντικό χαρακτήρα. Στο σχήμα 4.30 φαίνεται η ασύμμετρη μονάδα του στερεού **5**.

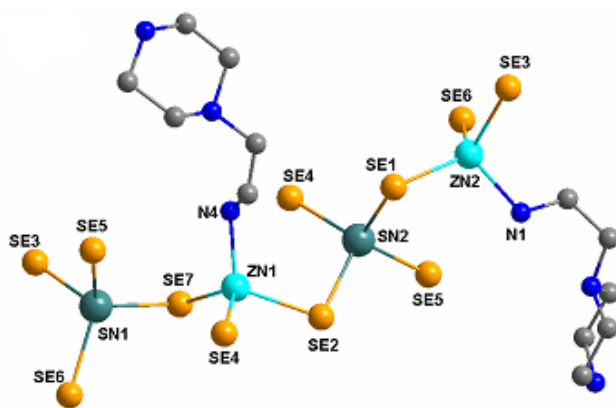


**Σχήμα 4.29.** Απεικόνιση 2x2x2 της ένωσης  $(C_6H_{16}N_3)_2Zn_2Sn_2Se_7$  κοιτώντας παράλληλα με τον άξονα b. Τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

**Πίνακας 4.5** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση **5**, στους 293(2) Κ.

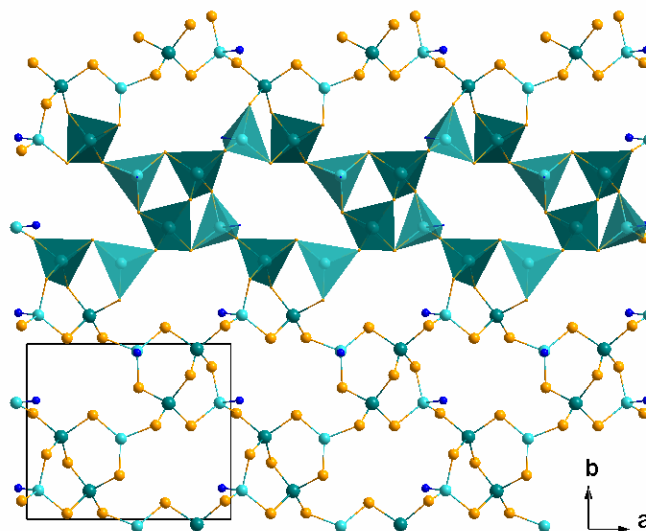
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> Se <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Formula weight	1181.28
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 13.847(3) Å, α = 90.00° b = 11.216(2) Å, β = 110.12(3)° c = 10.447(2) Å, γ = 90.00°
Volume	1523.5(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	2.575 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	11.551 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Crystal size	x x mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.51 to 32.40°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	23628
Independent reflections	10094 [R <sub>int</sub> = 0.1537]
Completeness to θ = 32.40°	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10094 / 1 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.926
Final R indices [ >2σ(I) ]	R <sub>obs</sub> = 0.0830, wR <sub>obs</sub> = 0.1327
R indices (all data)	R <sub>all</sub> = 0.1699, wR <sub>all</sub> = 0.1576
Largest diff. peak and hole	2.050 and -2.649 e.Å <sup>-3</sup>

R =  $\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ , wR =  $\left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2}$  and calc w =  $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0447P)^2 + 0.0000P]$  where P =  $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$



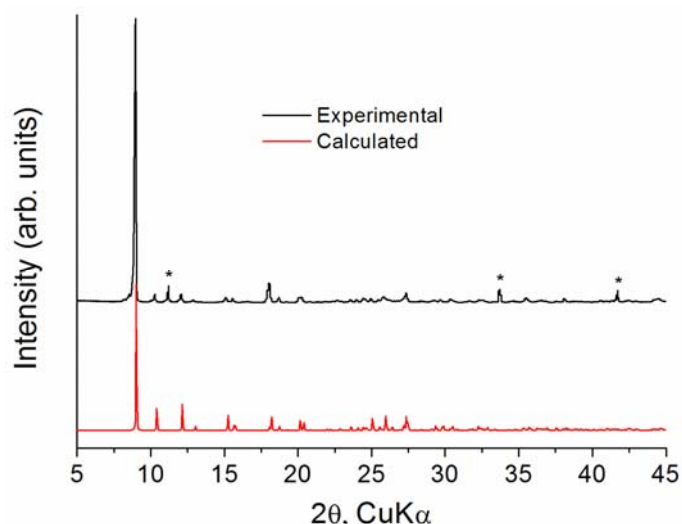
**Σχήμα 4.30.** Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας στο στερεό **5**. Χαρακτηριστικές αποστάσεις σε Å: Sn(1)-Se(3) 2.528(2), Sn(1)-Se(5) 2.578(2), Sn(1)-Se(6) 2.532(2), Sn(1)-Se(7) 2.490(2), Sn(2)-Se(1) 2.500(2), Sn(2)-Se(2) 2.505(2), Sn(2)-Se(4) 2.515(2), Sn(2)-Se(5) 2.582(2), Zn(1)-N(4) 2.091(2), Zn(1)-Se(2) 2.460(3), Zn(1)-Se(4) 2.466(3), Zn(1)-Se(7) 2.437(3), Zn(2)-N(1) 2.091(2), Zn(2)-Se(1) 2.435(3), Zn(2)-Se(3) 2.473(3), Zn(2)-Se(6) 2.481(3).

Τα επίπεδα  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$  σχηματίζονται από τετράεδρα  $[SnSe_4]$  και  $[ZnSe_3N]$  όπου το άζωτο προέρχεται από την αμινομάδα του μορίου N-(2-aminoethyl)piperazine, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 4.30. Τα τετράεδρα  $[SnSe_4]$  και  $[ZnSe_3N]$  μοιράζονται εναλλάξ κορυφές μέσω δεσμών Zn-Se-Sn σχηματίζοντας αλυσίδες κατά μήκος του άξονα a και ενώνονται μεταξύ τους κατά μήκος του άξονα b μέσω δεσμών Zn-Se-Sn και Sn-Se-Sn, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.31. Ο συγκεκριμένος τρόπος σύνδεσης των τετραέδρων έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό 8-μελών δακτυλίων το μέγεθος των οποίων είναι περίπου  $2 \times 7 \text{ \AA}$  (αφαιρώντας τις ακτίνες van der Waals) (βλέπε σχήμα 4.31). Τα επίπεδα  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$  τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο το ένα επάνω στο άλλο κατά μήκος του άξονα c, ώστε οι οκταμελής δακτύλιοι διαφορετικών επιπέδων να βρίσκονται ο ένας επάνω από τον άλλο, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό κανάλια. Παρόμοια επίπεδα έχουν παρατηρηθεί στην δομή των στερεών  $[enH_2][Ga_4S_7(en)_2]^{[40]}$  και  $[enH_2][Ga_4Se_7(en)_2]^{[25]}$ , παρόλα αυτά σε αντίθεση με την ένωση **5** διαφορετικά μόρια αιθυλενοδιαμίνης δρουν ως αντισταθμιστικά κατιόντα και ως υποκαταστάτες (ligands) στα επίπεδα  $[Ga_4Q_7]^{2-}$  (Q=S, Se).



**Σχήμα 4.31.** Δομή ενός απομονωμένου επιπέδου στην ένωση **5** κοιτώντας παράλληλα με τον άξονα c. Παρατηρείστε τον σχηματισμό 8-μελών δακτυλίων, αποτελούμενα από τέσσερα τετράεδρα  $[SnSe_4]$  και τέσσερα  $[ZnSe_3N]$ . Όλα τα τετράεδρα μοιράζονται κορυφές (άτομα Se).

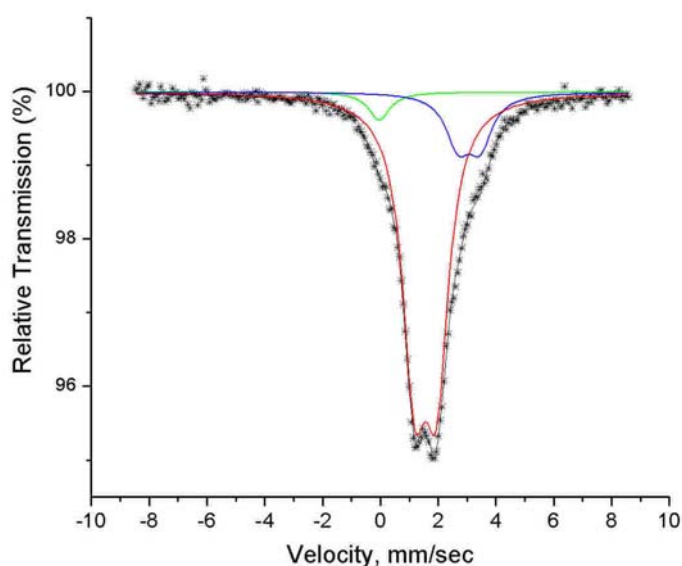
Στο σχήμα 4.32 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης της ένωσης **5** (experimental) καθώς και το αντίστοιχο διάγραμμα που προέκυψε από την



**Σχήμα 4.32.** Πειραματικό (μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (κόκκινη γραμμή) διάγραμμα ακτίνων-Χ του στερεού **5** σε δείγμα σκόνης. Τα αστεράκια υποδηλώνουν άγνωστη κρυσταλλική φάση.

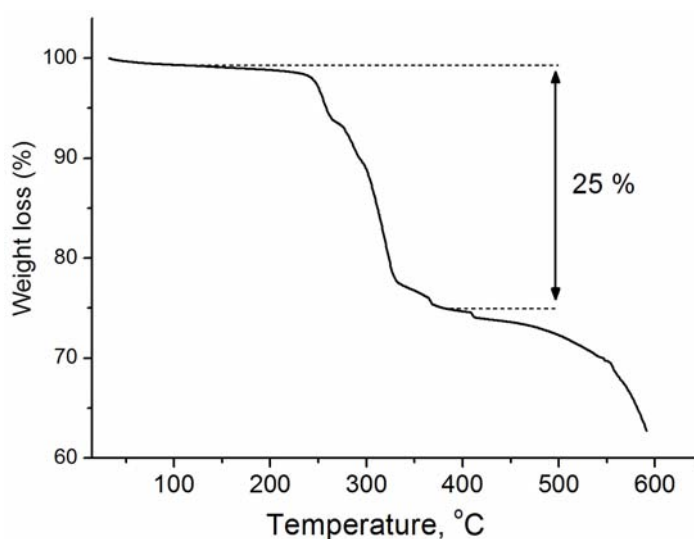
κρυσταλλική δομή (calculated). Η καλή συσχέτιση των δύο διαγραμμάτων υποδηλώνει ότι η ένωση **5** είναι καθαρή σε ικανοποιητικό βαθμό.

Πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων Sn αλλά και για τη γεωμετρία ένταξης τους λήφθηκαν με φασματοσκοπία  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer. Στο σχήμα 4.33 φαίνεται το σχετικό φάσμα στους 77K. Η κύρια συνιστώσα του φάσματος (κόκκινη γραμμή, 81%) είναι μία διπλή κορυφή με ισομερή μετατόπιση,  $\delta$ ,  $1.56 \text{ mms}^{-1}$  και τετραπολική αλληλεπίδραση  $\Delta E_q$ ,  $0.76 \text{ mms}^{-1}$ . Οι τιμές αυτές είναι σύμφωνες με την παρουσία  $\text{Sn}^{4+}$  σε παραμορφωμένο τετραεδρικό περιβάλλον με υποκαταστάτες άτομα  $\text{Se}^{[29]}$ , σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **5**.



**Σχήμα 4.33.** Φάσμα  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer της ένωσης **5** στους 80K. Η πράσινη και μπλε γραμμή οφείλονται σε άγνωστες φάσεις.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της ένωσης **4** υπό ροή Ar φαίνεται στο σχήμα 4.34. Καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρείται μέχρι τους 230 °C γεγονός που επιβεβαιώνει την απουσία μορίων διαλύτη (μεθανόλης) στην ένωση **5**. Μεταξύ 230 °C και 390 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 25% η οποία αντιστοιχεί στη διάσπαση των οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους συμφωνεί με το ποσοστό του οργανικού μέρους (22 %) όπως υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο της ένωσης **5**. Το στερεό που προέκυψε μετά την θέρμανση στους 600 °C περιέχει τις κρυσταλλικές φάσεις ZnSe και SnSe<sub>2</sub>.

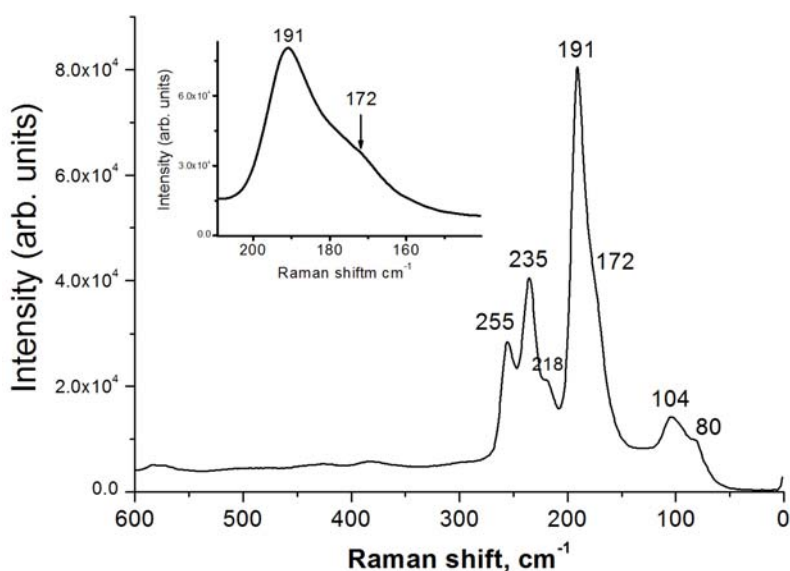


**Σχήμα 4.34.** Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **5** υπό ροή Αργού.

Σε συμφωνία με τα παραπάνω είναι επίσης και τα αποτελέσματα της στοιχειακής C, H, N ανάλυσης, (βλέπε παράρτημα 2).

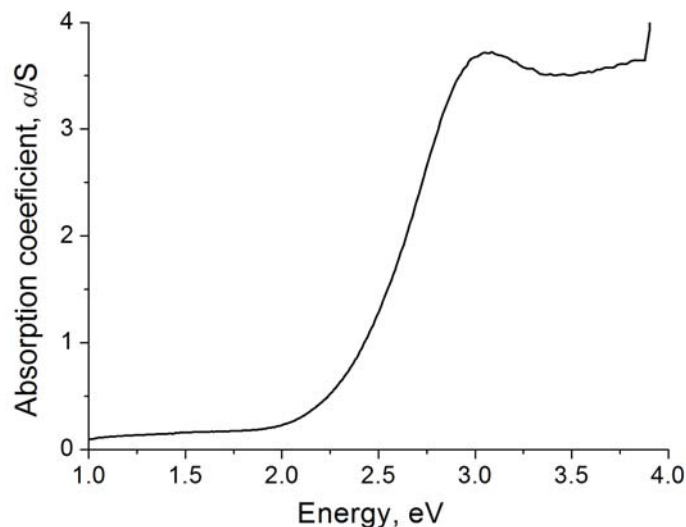
Το φάσμα Raman της ένωσης στην περιοχή 0-600 cm<sup>-1</sup> φαίνεται στο σχήμα 4.35. Η σύγκριση με το φάσμα Raman του απομονωμένου ανιόντος [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> στην ένωση Na<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>·2en επιτρέπει την ποιοτική ταυτοποίηση των παρατηρούμενων κορυφών.<sup>[30]</sup> Στην περιοχή 50-600 cm<sup>-1</sup> παρατηρούνται τουλάχιστον πέντε κορυφές από τις οποίες η έντονη κορυφή σε 191 cm<sup>-1</sup> οφείλεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών Sn-Se (stretching mode) του ανιόντος [SnSe<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>, αντίστοιχη με αυτή στα 199 cm<sup>-1</sup> στο φάσμα του Na<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>·2en, αλλά ελαφρώς μετατοπισμένη εξαιτίας της συναρμογής των κέντρων Zn<sup>2+</sup> στην ένωση **5**. Η διαφορά στους κυματάριθμους είναι σε συμφωνία με τη μεγαλύτερη κατά μέσο όρο απόσταση δεσμού Sn-Se στην ένωση **5** (2.529 Å) , σε σύγκριση με τη κρυσταλλική δομή του Na<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>.<sup>[41]</sup> Οι κορυφές στα 235 cm<sup>-1</sup> και 255 cm<sup>-1</sup> οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Sn-Se (stretching

modes), κατά αντιστοιχία με τις κορυφές  $239\text{ cm}^{-1}$  και  $247\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα των ελεύθερων ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ . Οι πλατιές κορυφές στα  $104\text{ cm}^{-1}$  και  $80\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις μερικώς επικαλυπτόμενες αντισυμμετρικές Se-Sn-Se δονήσεις.<sup>[30]</sup> Η κορυφή που μοιάζει με ώμο στα  $172\text{ cm}^{-1}$  (βλέπε εσωτερικό στο σχήμα 4.35) δεν υπάρχει στο φάσμα των ανιόντων  $[\text{SnSe}_4]^{4-}$  και πιθανόν οφείλεται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών Zn-Se.



**Σχήμα 4.35.** Φάσμα Raman της ένωσης **5** σε θερμοκρασία περιβάλλοντος από μονοκρυστάλλο.

Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **5** σε στερεά κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 4.36 όπου παρατηρείται έντονη απορρόφηση η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 2.3 eV. Το παρατηρούμενο ενεργειακό χάσμα είναι κοντά σε αυτά των στερεών με “ανοικτό σκελετό” (open framework)  $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{Zn}[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$  και  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Zn}_2\text{Sn}_3\text{Se}_9(\text{MeNH}_2)]$ <sup>[42]</sup> (2.23 eV και 2.03 eV αντίστοιχα) στα οποία ο ανόργανος σκελετός αποτελείται από τα ίδια στοιχεία (Zn, Sn, Se) με εκείνα της ένωσης **5**. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στις ενώσεις αυτές (2D και 3D στερεά) η χημική σύσταση του ανόργανου σκελετού ελέγχει σε σημαντικό βαθμό τις οπτικές ιδιότητες. Το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από το γεγονός ότι το δομικά όμοιο στερεό  $[\text{enH}_2]_2[(\text{Ga}_4\text{Se}_7(\text{en})_2)]$  που αποτελείται από διαφορετικά μεταλλικά κατιόντα (τέσσερα  $\text{Ga}^{3+}$  σε σχέση με το συνδυασμό των δύο κατιόντων  $\text{Zn}^{2+}$  και δύο  $\text{Sn}^{4+}$  στην ένωση **5**) παρουσιάζει αρκετά διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, στα 1.69 eV.<sup>[25]</sup>



**Σχήμα 4.36.** Φάσμα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου της ένωσης **5**, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η πολική δομή της ένωσης **5** (non-centrosymmetric space group) καθώς και η οπτικά διαφανή φύση της, μας οδήγησαν να ελέγξουμε την ύπαρξη τυχόν μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων (non linear optical properties, NLO). Προκαταρκτικά πειράματα για τον έλεγχο παραγωγής δεύτερης αρμονικής (second harmonic generation, SHG), σε πολυκρυσταλλικό δείγμα του στερεού, πραγματοποιήθηκαν σε τροποποιημένο σύστημα Kurtz-NLO<sup>[43]</sup> με τη χρήση laser στα 1064 nm. Η ακριβής περιγραφή του εξοπλισμού και της μεθοδολογίας έχουν ήδη δημοσιευθεί.<sup>[44]</sup> Το παρατηρούμενο πράσινο φως, με απόδοση λίγο μικρότερη από αυτή του α-SiO<sub>2</sub>, επιβεβαιώνει την έλλειψη κέντρου συμμετρίας στο υλικό.

#### 4.2.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (**6**)

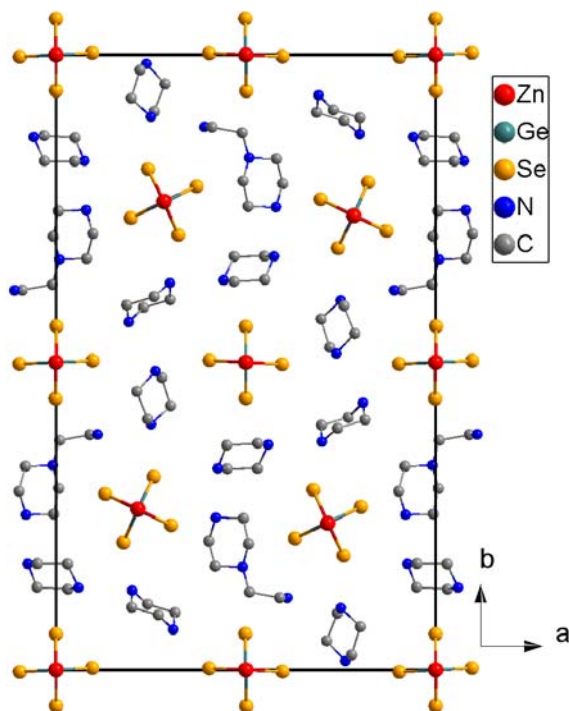
Στη συνέχεια της ερευνητικής εργασίας έγινε προσπάθεια σύνθεσης του ισοδομικού αναλόγου της ένωσης (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> (**5**) με Ge αντί Sn. Ο στόχος ήταν η συστηματοποίηση και ο έλεγχος των οπτικών ιδιοτήτων δομικά όμοιων υλικών. Παρόλα αυτά, ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία και με μόνη αλλαγή την αντικατάσταση του Sn από Ge, δεν απομονώθηκε η ισοδομική ένωση του στερεού **5** ή κάποια άλλη κρυσταλλική φάση. Όταν όμως το πείραμα πραγματοποιήθηκε (βλέπε παράρτημα 2) χρησιμοποιώντας μόνο την αμίνη N-(2-amino-ethyl)piperazine (χωρίς την προσθήκη μεθανόλης) απομονώθηκε ένα νέο κρυσταλλικό στερεό με την μορφή πορτοκαλο-κίτρινων κρυστάλλων. Ο



προδιορισμός της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο έδειξε ότι το στερεό έχει χημικό τύπο  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)_3\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  αποτελούμενο από αλυσίδες  $[\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4+}$  όπως φαίνεται στα σχήματα 4.37 και 4.38. Η ένωση κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας  $P2_12_12$  (non-centrosymmetric) (βλέπε πίνακα 4.6). Τα μήκη των δεσμών Zn-Se και Ge-Se κυμαίνονται μεταξύ 2.4700(15)-2.5173(16) Å και 2.3418(15)-2.3625(15) Å αντίστοιχα (βλέπε παράρτημα 3, πίνακες 9 και 10). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που στο σύστημα Zn/Sn/Se έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί αρκετά κρυσταλλικά υλικά, στο σύστημα Zn/Ge/Se έχει αναφερθεί η σύνθεση μόνο των στερεών  $\text{Zn}_2\text{GeSe}_4$  και  $\text{Zn}_2\text{GeSe}_3$ . Επιπλέον η ένωση **6** αποτελεί το πρώτο στερεό στο σύστημα Zn/Ge/Se στην δομή του οποίου συμμετέχουν οργανικά μόρια.

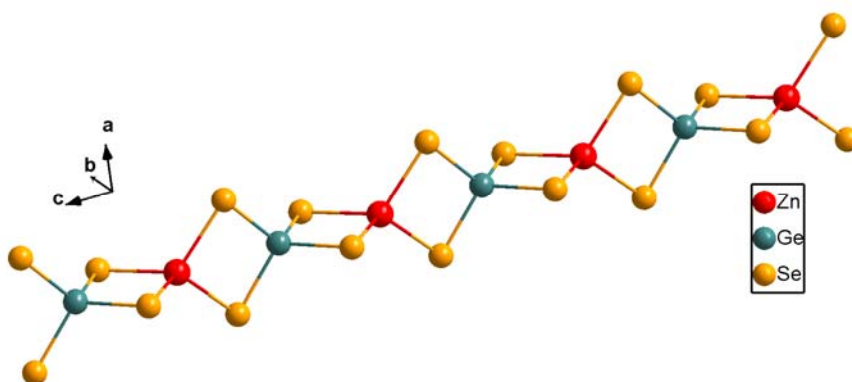
**Πίνακας 4.6** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της ένωσης **6** στους 298(2) K.

Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{49} \text{Ge}_2 \text{N}_9 \text{Se}_8 \text{Zn}_2$
Formula weight	1299.19
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2_12_12$
Unit cell dimensions	$a = 18.928(4) \text{ \AA}, \alpha = 90.00^\circ$ $b = 30.849(6) \text{ \AA}, \beta = 90.00^\circ$ $c = 6.3954(13) \text{ \AA}, \gamma = 90.00^\circ$
Volume	$3734.3(13) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$2.295 \text{ g/cm}^3$
Absorption coefficient	$10.687 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2428
Crystal size	$0.3 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$1.26 \text{ to } 29.23^\circ$
Index ranges	$-25 \leq h \leq 25, -42 \leq k \leq 42, -8 \leq l \leq 8$
Reflections collected	56328
Independent reflections	10084 [ $R_{\text{int}} = 0.1783$ ]
Completeness to $\theta = 29.23^\circ$	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	10084 / 6 / 354
Goodness-of-fit on $F^2$	0.899
Final R indices [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_{\text{obs}} = 0.0590, wR_{\text{obs}} = 0.1075$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.1053, wR_{\text{all}} = 0.1224$
Largest diff. peak and hole	1.029 and $-1.762 \text{ e.\AA}^{-3}$
$R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }, wR = \left\{ \frac{\sum [w( F_o ^2 -  F_c ^2)^2]}{\sum [w( F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0448P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	



**Σχήμα 4.37.** Μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης **6** κοιτάζοντας παράλληλα με τον άξονα *c*. Οι αλυσίδες  $[Zn_2Ge_2Se_8]^{4-}$  εκτίνονται επίσης παράλληλα με τον άξονα *c* (κάθετα στο επίπεδο της σελίδας).

Οι αλυσίδες  $[Zn_2Ge_2Se_8]^{4-}$  στην ένωση **6** αποτελούνται από τετράεδρα  $[ZnSe_4]$  και  $[GeSe_4]$  τα οποία εναλλάσσονται και συνδέονται μεταξύ τους μέσω ακμής (βλέπε σχήμα 4.38). Εναλλακτικά μπορούμε να πούμε ότι οι αλυσίδες  $[Zn_2Ge_2Se_8]^{4-}$  αποτελούνται από ανιόντα  $[GeSe_4]^{4-}$  τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με κατιόντα  $Zn^{2+}$ .

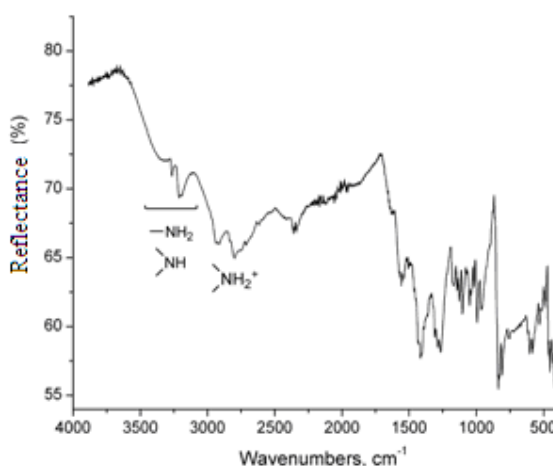


**Σχήμα 4.38.** Δομή των αλυσίδων  $[Zn_2Ge_2Se_8]^{4-}$  στην ένωση **6**.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η σύνθεση της ένωσης **6** μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής: η υψηλή βασικότητα των ανιόντων  $[GeSe_4]^{4-}$  απαιτεί ένα επίσης ισχυρά βασικό περιβάλλον ώστε αυτά να σταθεροποιηθούν και για το λόγο αυτό η σύνθεση της

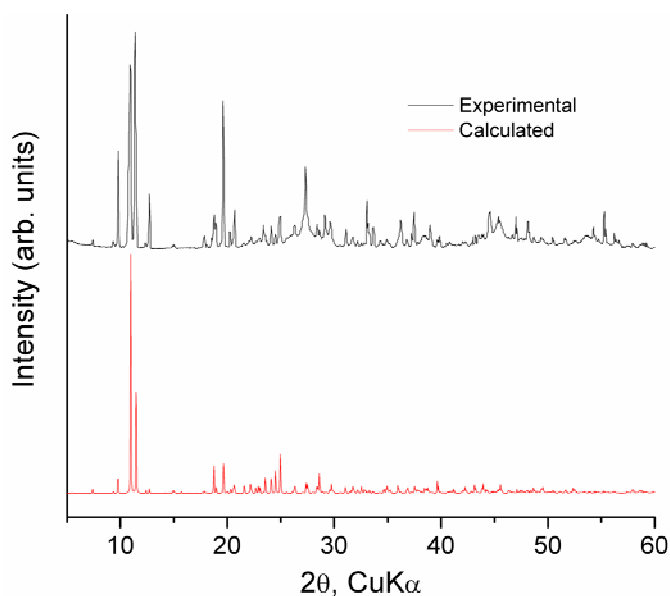
ένωσης **6** απαιτεί την παρουσία μόνο της αμίνης ως διαλύτη και όχι μίγμα αμίνης/μεθανόλης. Στην σχετική βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η επίδραση της βασικότητας του διαλύματος στην σταθεροποίηση διαφορετικών ανιοντικών ομάδων στο σύστημα Ge/Se και συγκεκριμένα σε πολύ βασικά υδατικά διαλύματα σταθεροποιούνται τα ανιόντα  $[\text{GeQ}_4]^{4-}$  (Q=S, Se) ενώ σε λιγότερο βασικό περιβάλλον λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ολιγομερισμού και συμπύκνωσης οδηγώντας στον σχηματισμό διμερών  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$  και τετραμερών  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$  ανιόντων.<sup>[45]</sup>

Ένα επίσης πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό στην ένωση **6** είναι ότι το αρνητικό φορτίο των ανόργανων αλυσίδων,  $[\text{Zn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4-}$ , αντισταθμίζεται από δύο διαφορετικά οργανικά κατιόντα. Συγκεκριμένα, η ασύμμετρη μονάδα του στερεού περιλαμβάνει ένα μόριο της αμίνης N-(2-aminoethyl)piperazine και τρία μόρια πιπεραζίνης. Επειδή ακριβώς η πιπεραζίνη δεν υπήρχε στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης, ο σχηματισμός της υποδηλώνει ότι η N-(2-aminoethyl)piperazine διασπάται μερικώς κατά τη διάρκεια της αντίδρασης σχηματίζοντας πιπεραζίνη και προφανώς αιθυλαμίνη. Το ένα μόριο της N-(2-aminoethyl)piperazine καθώς και τα τρία μόρια της piperazine είναι μονοπρωτονιωμένα σχηματίζοντας τα αντισταθμιστικά κατιόντα N-(2-aminoethyl)piperazinium και piperazinium. Το φάσμα IR επιβεβαιώνει την ύπαρξη των πρωτονιωμένων ατόμων αζώτου (βλέπε σχήμα 4.39).



**Σχήμα 4.39.** ATR-IR φάσμα του στερεού **6**.

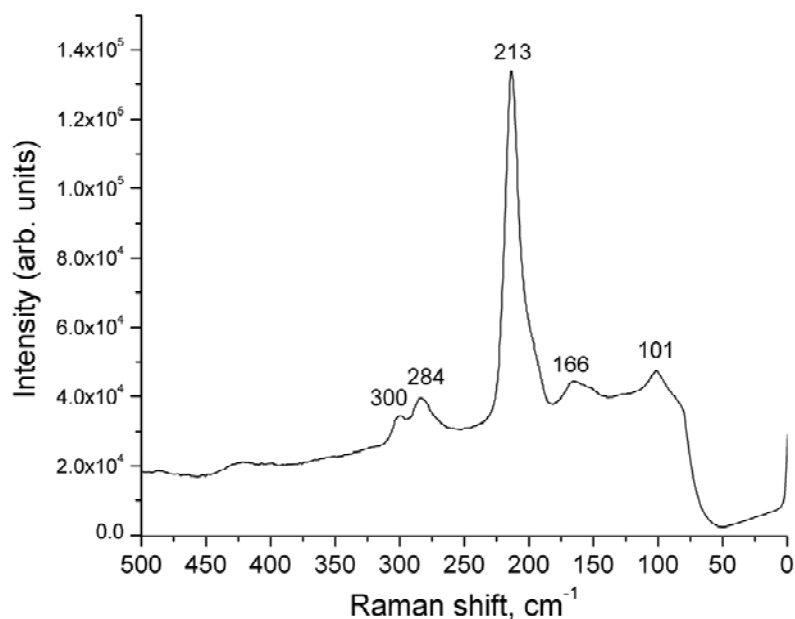
Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της ένωσης **6** σε δείγμα σκόνης είναι σε πλήρη συμφωνία με το θεωρητικό (calculated) διάγραμμα που λαμβάνεται από την



**Σχήμα 4.40.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων  $-X$  σε δείγμα σκόνης της ένωσης **6**, πειραματικό (experimental :μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (calculated: κόκκινη γραμμή).

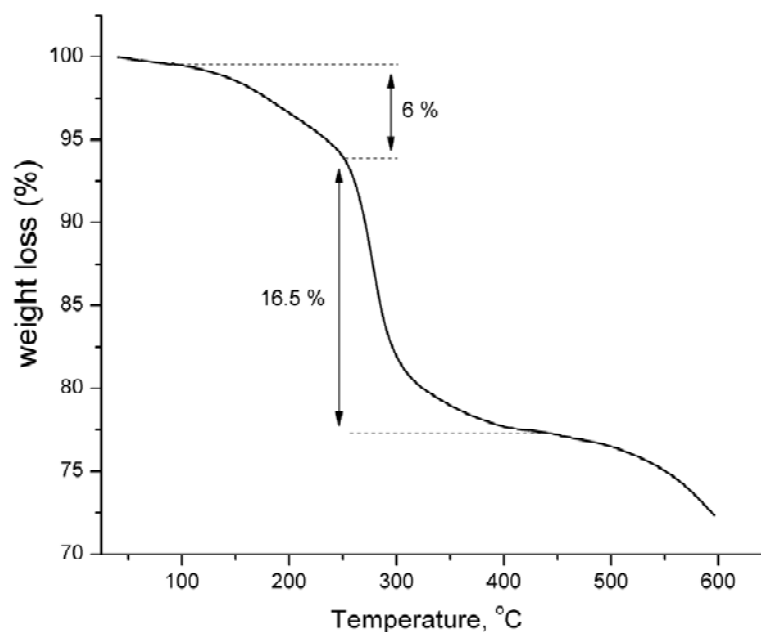
αντίστοιχη κρυσταλλική δομή (βλέπε σχήμα 4.40), υποδηλώνοντας την καθαρότητα της κρυσταλλικής φάσης.

Το φάσμα Raman της ένωσης **6** στην περιοχή  $0-500\text{ cm}^{-1}$  φαίνεται στο σχήμα 4.41. Το φάσμα Raman για ένα τέλειο τετράεδρο  $[\text{GeSe}_4]^{4-}$  εμφανίζει μία μόνο κορυφή που οφείλεται στη συμμετρική δόνηση έκτασης ( $A_g$ ) των δεσμών Ge-Se. Η εμφάνιση πολλών κορυφών στο φάσμα του σχήματος 4.41 υποδηλώνει ότι τα τετράεδρα  $[\text{GeSe}_4]$  είναι παραμορφωμένα (χαμηλότερη συμμετρία από την τέλεια τετραεδρική  $T_d$ ), σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **6**. Η έντονη κορυφή σε  $213\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη βασική συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών Ge-Se ( $A_1$  mode,  $\nu_1$ ), ενώ οι κορυφές σε  $300\text{ cm}^{-1}$  και  $284\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις εκτάσης των δεσμών Ge-Se ( $F$ ). Τέλος οι κορυφές σε  $166\text{ cm}^{-1}$  και  $101\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις μερικώς επικαλυπτόμενες (overlapping) αντισυμμετρικές δονήσεις κάμψης (bend) Se-Ge-Se.<sup>[46-49]</sup>



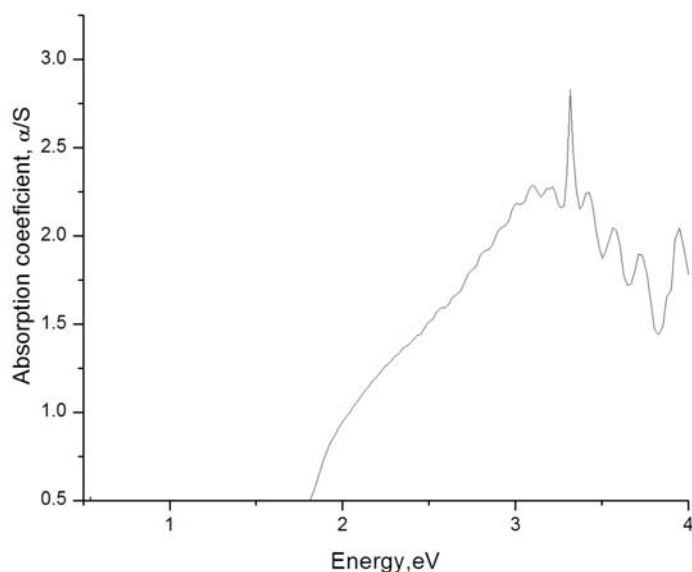
**Σχήμα 4.41.** Φάσμα Raman της ένωσης **6** σε θερμοκρασία δωματίου από μονοκρύσταλλο.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της ένωσης **6** υπό ροή Ar φαίνεται στο σχήμα 4.42. Καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρείται μέχρι τους 105 °C. Μεταξύ 105 °C και 450 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 22.5% η οποία πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Η ύπαρξη των δύο σταδίων ερμηνεύεται με την ύπαρξη των δυο διαφορετικών αντισταθμιστικών οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους είναι σχετικά κοντά με το ποσοστό (30 %) που υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο της ένωσης. Όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις, η παρατηρούμενη διαφορά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το στερεό θερμάνθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα η καύση των οργανικών μορίων να μην είναι πλήρης (σχηματισμός κωκ).



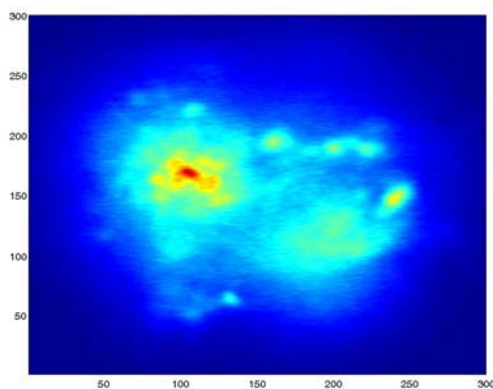
**Σχήμα 4.42.** Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **6** υπό ροή Αργού.

Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **6** σε στερεά κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 4.43 όπου παρατηρείται μία έντονη απορρόφηση η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακό χάσμα 1.8 eV, το οποίο είναι χαμηλότερο από αυτό της ένωσης  $(C_6H_{16}N_3)_2Zn_2Sn_2Se_7$  **5** (2.3 eV). Αυτό είναι αρκετά αξιοσημείωτο επειδή ακριβώς η ένωση **5** είναι δύο διαστάσεων στερεό (2D) και περιέχει βαρύτερο μέταλλο (Sn αντί για Ge), για τους λόγους αυτούς θα αναμενόταν η ένωση **6** να είχε υψηλότερο ενεργειακό χάσμα από το στερεό **5**. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι η χημική σύσταση του ανόργανου μέρους του **6** δεν αποτελεί τον καθοριστικό παράγοντα που ελέγχει τις οπτικές ιδιότητες του υλικού. Αξίζει να σημειωθεί πως παρόμοια “μη αναμενόμενα” αποτελέσματα όσο αναφορά τις οπτικές ιδιότητες, έχουν αναφερθεί για τον ημιαγωγό δύο διαστάσεων με τύπο  $Ga_4Se_7(en)_2(enH)_2$ .<sup>[25]</sup>



**Σχήμα 4.43.** Φάσμα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου της ένωσης **6**, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η απουσία κέντρου συμμετρίας στη δομή της ένωσης **6** καθώς και η οπτικά διαφανή φύση των αντίστοιχων κρυστάλλων, όπως και στην περίπτωση της ένωσης **5** μας οδήγησαν να ελέγξουμε την ύπαρξη τυχόν μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων (non linear optical properties, NLO). Προκαταρκτικά πειράματα παραγωγής δεύτερης αρμονικής (second harmonic generation, SHG), πραγματοποιήθηκαν σε πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **6**. Η λεπτομερής διαδικασία περιγράφεται στο παράρτημα 2. Στο σχήμα 4.44 παρουσιάζεται μία εικόνα SHG από τον κρύσταλλο. Το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο μέγιστο της έντασης του σήματος και το βαθύ μπλε χρώμα στο ελάχιστο της έντασης του SHG σήματος. Η συγκεκριμένη εικόνα αποτελεί μια ποιοτική ένδειξη εμφάνισης SHG και πιστοποιεί την έλλειψη κέντρου συμμετρίας στην ένωση **6**.



**Σχήμα 4.44** Εικόνα παραγωγής δεύτερης αρμονικής (SHG) σε πολυκρυσταλλικό δείγμα της ένωσης **6**.

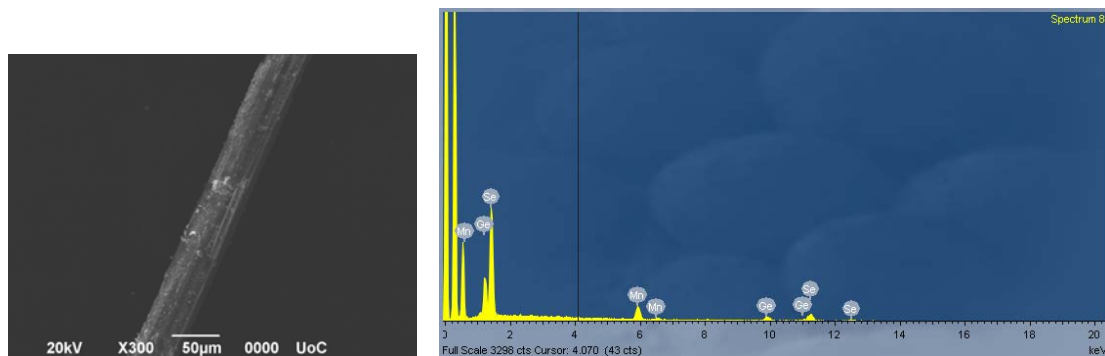
### 4.2.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός της ένωσης $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)_3\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$ (7)

Χρησιμοποιώντας παρόμοιες πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την σύνθεση της ένωσης **6**, παρασκευάστηκε η ισοδομική ένωση με Mn (βλέπε παράρτημα 2), η οποία περιέχει επίσης απομονωμένες αλυσίδες  $[\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4-}$  όπως και η ένωση **6** και έχει χημικό τύπο  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)_3\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  (7). Το στερεό απομονώθηκε με την μορφή καφέ κρυστάλλων σχήματος ράβδου (βλέπε σχήμα 4.45), η δομή του οποίου προσδιορίστηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο (βλέπε πίνακα 4.7). Χημική ανάλυση με φασματοσκοπία EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), επιβεβαιώνει τόσο την παρουσία των στοιχείων Mn, Ge και Se όσο και την σχετική τους αναλογία (2:2:8), (σχήμα 4.45).

**Πίνακας 4.7** Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την ένωση **7** στους 293(2) K.

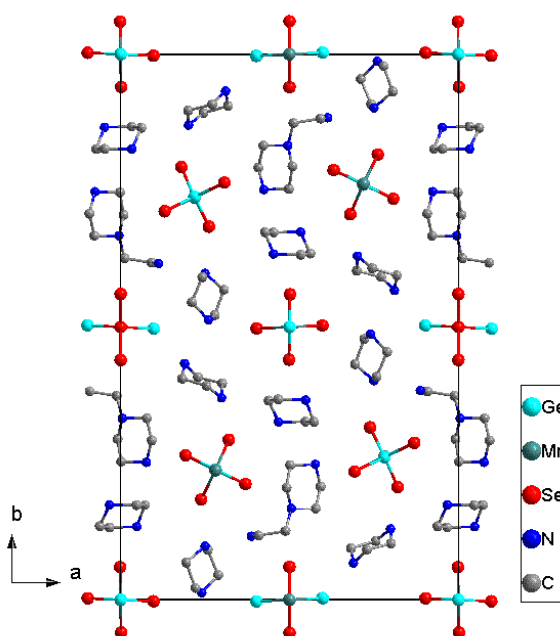
Empirical formula	$\text{C}_{18} \text{H}_{49} \text{Ge}_2 \text{N}_9 \text{Se}_8 \text{Mn}_2$
Formula weight	1216.85
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P 2_1 2_1 2$
Unit cell dimensions	$a = 13.723(3) \text{ \AA}, \alpha = 90.00^\circ$ $b = 30.726(6) \text{ \AA}, \beta = 90.00^\circ$ $c = 6.4865(13) \text{ \AA}, \gamma = 90.00^\circ$
Volume	$3785.4(13) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$2.135 \text{ g/cm}^3$
Absorption coefficient	$9.843 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	2212
Theta range for data collection	1.70 to 27.30°
Index ranges	$-17 \leq h \leq 24, -36 \leq k \leq 39, -8 \leq l \leq 6$
Reflections collected	12164
Independent reflections	8271 [ $R_{\text{int}} = 0.0702$ ]
Completeness to $\theta = 36.90^\circ$	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	8271 / 0 / 354
Goodness-of-fit on $F^2$	1.161
Final R indices [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_{\text{obs}} = 0.0509, wR_{\text{obs}} = 0.1248$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.0650, wR_{\text{all}} = 0.1313$
Largest diff. peak and hole	1.430 and $-1.230 \text{ e.\AA}^{-3}$
$R = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }, wR = \left\{ \frac{\sum [w( F_o ^2 -  F_c ^2)^2]}{\sum [w( F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0697P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	



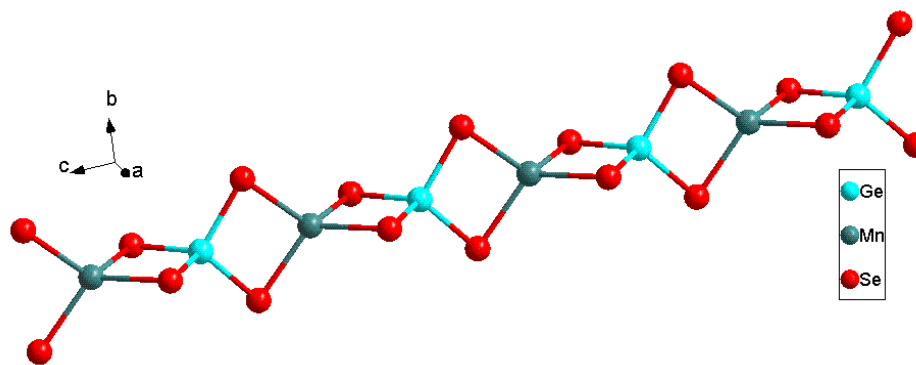


**Σχήμα 4.45.** Φωτογραφία SEM (αριστερά) και φάσμα EDS (δεξιά) μονοκρυστάλλου της ένωσης **7**.

Στο σχήμα 4.46 παρουσιάζεται η μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης **7** και στο σχήμα 4.47 η δομή της αλυσίδας  $[\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4-}$  όπου ανιόντα  $[\text{GeSe}_4]^{4-}$  ενώνονται μεταξύ τους με κατιόντα  $\text{Mn}^{2+}$  τετραεδρικής γεωμετρίας. Οι αποστάσεις των δεσμών Mn-Se και Ge-Se είναι μεταξύ 2.5522(16)-2.5841(15) Å και 2.3503(14)-2.3720(14) Å αντίστοιχα (βλέπε παράρτημα 3, πίνακες 11 και 12). Όπως και στη περίπτωση της **6**, το ανιοντικό φορτίο των αλυσίδων στην ένωση **7** αντισταθμίζεται από ένα πρωτονιωμένο κατιόν της αμίνης N-(2-aminoethyl)riperazine και από τρία κατιόντα πιπεραζίνης. Το φάσμα IR επιβεβαιώνει την ύπαρξη των πρωτονιωμένων ατόμων αζώτου (βλέπε σχήμα 2.4, παράρτημα 2).



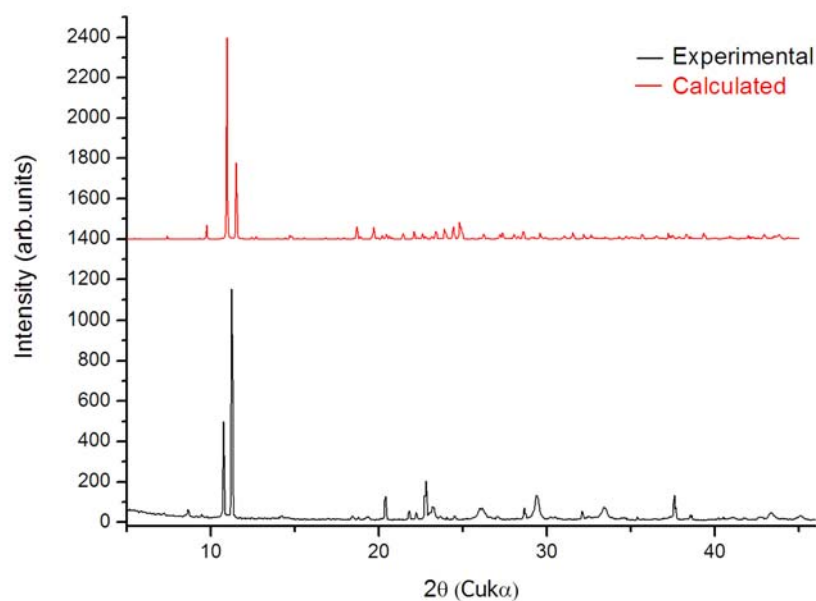
**Σχήμα 4.46.** Μοναδιαία κυψελίδα της ένωσης **7** κοιτάζοντας παράλληλα με τον άξονα c. Οι αλυσίδες  $[\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4-}$  εκτίνονται επίσης παράλληλα με τον άξονα c (κάθετα στο επίπεδο της σελίδας).



**Σχήμα 4.47** Δομή των αλυσίδων  $[\text{Mn}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8]^{4-}$  στην ένωση 7.

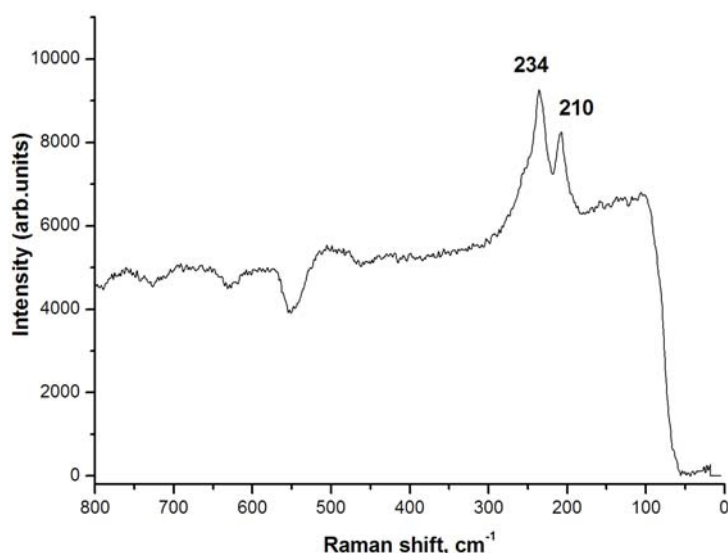
Στη βιβλιογραφία έχουν συντεθεί ενώσεις που περιέχουν στη δομή τους Mn, Ge και Se. Συγκεκριμένα έχει περιγραφεί η δομή και οι μαγνητικές ιδιότητες ενός τριαδικού στερεού με χημικό τύπο  $\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$  που κρυσταλλώνει στη δομή τύπου olivine.<sup>[50]</sup> Επίσης έχουν αναφερθεί στερεά τα οποία περιέχουν τα ανιόντα  $[\text{Mn}_6\text{Ge}_4\text{Se}_{17}]^{6-}$ .<sup>[51]</sup> Ακόμα, έχει παρασκευαστεί η ένωση  $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Ge}_2\text{Se}_6$  (en = ethylenediamine)<sup>[52]</sup> στην οποία όμως το σύμπλοκο  $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$  δρα ως αντισταθμιστικό κατίον των ανιόντων  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{4-}$ .

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της ένωσης 7 σε δείγμα σκόνης είναι σε πλήρη συμφωνία με το θεωρητικό (calculated) διάγραμμα που λαμβάνεται από την αντίστοιχη κρυσταλλική δομή (βλέπε σχήμα 4.48), υποδηλώνοντας την καθαρότητα της κρυσταλλικής φάσης.



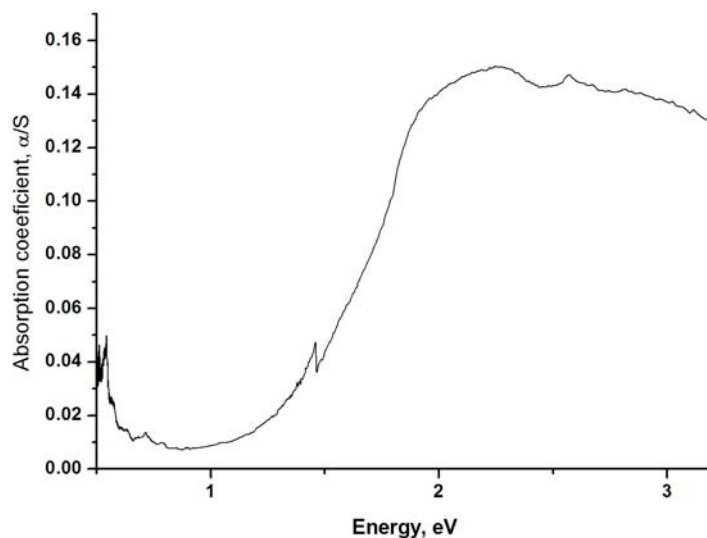
**Σχήμα 4.48** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων -X σε δείγμα σκόνης της ένωσης (7), πειραματικό (experimental :μαύρη γραμμή) και θεωρητικό (calculated: κόκκινη γραμμή).

Το φάσμα Raman της ένωσης **7** στην περιοχή  $0-800\text{ cm}^{-1}$  φαίνεται στο σχήμα 4.49, όπου παρατηρούνται δύο κορυφές στους  $234\text{ cm}^{-1}$  και  $210\text{ cm}^{-1}$ . Οι συγκεκριμένες κορυφές αποδίδονται στις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών Ge-Se, αντίστοιχα. Η χαμηλή ποιότητα του συγκεκριμένου φάσματος αποδίδεται στο γεγονός ότι οι κρύσταλλοι της ένωσης **7** έχουν κάφε χρώμα και απορροφούν μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser.



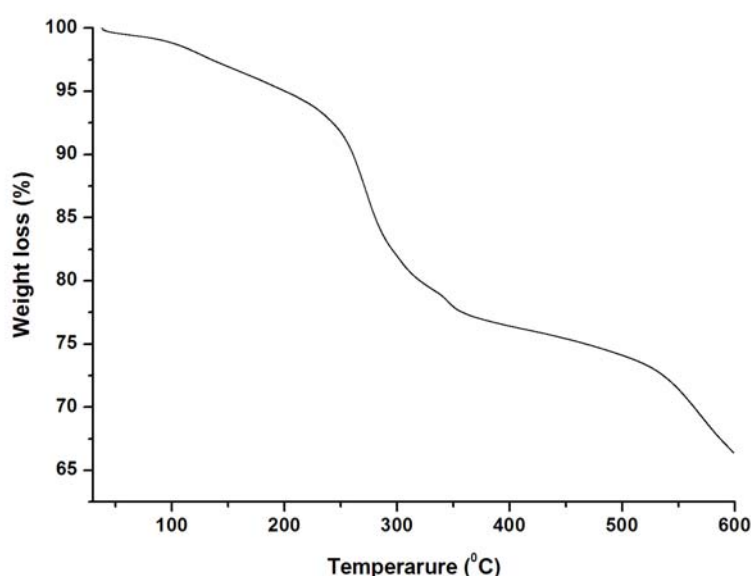
**Σχήμα 4.49.** Φάσμα Raman της ένωσης **7** σε θερμοκρασία δωματίου από μονοκρύσταλλο.

Το φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **7** σε στερεά κατάσταση φαίνεται στο σχήμα 4.50 όπου παρατηρείται έντονη απορρόφηση στα  $1.3\text{ eV}$ . Το ενεργειακό χάσμα ( $E_g$ ) είναι μικρότερο από αυτό της ένωσης **6** ( $1.8\text{ eV}$ ), σε συμφωνία με την παρατηρούμενη διαφορά στο χρώμα των δύο στερεών.



**Σχήμα 4.50.** Φάσμα οπτικής απορρόφησης της ένωσης **7** σε θερμοκρασία δωματίου.

Το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της ένωσης **7** υπό ροή Ar φαίνεται στο σχήμα 4.51 και είναι παρόμοιο με εκείνο της ένωσης **6** όπως αναμενόταν. Συγκεκριμένα, καμία σημαντική απώλεια βάρους δεν παρατηρείται μέχρι τους 105 °C. Μεταξύ 105 °C και 460 °C παρατηρείται απώλεια βάρους 23.5%, που πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Η ύπαρξη των δύο σταδίων αποδίδεται στην ύπαρξη των δυο διαφορετικών αντισταθμιστικών οργανικών μορίων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους είναι σχετικά κοντά με το ποσοστό (30 %) που υπολογίζεται από τον μοριακό τύπο της ένωσης. Όπως και σε προηγούμενες περιπτώσεις, η παρατηρούμενη διαφορά μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το στερεό θερμάνθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα η καύση των οργανικών μορίων να μην είναι πλήρης (σχηματισμός κωκ).



**Σχήμα 4.51.** Καμπύλη μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για την ένωση **7**, υπό ροή Αργού.

### 4.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων μικροκρυσταλλικών στερεών

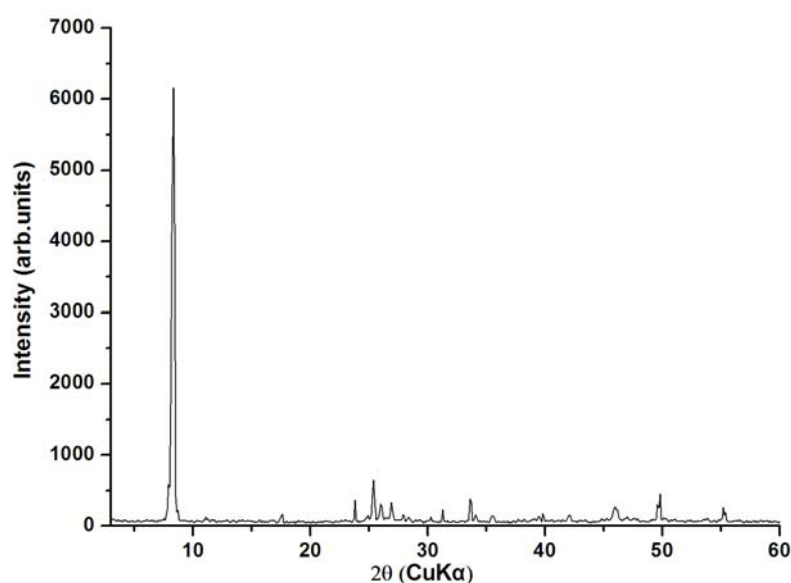
Εκτός από τις περιπτώσεις των κρυσταλλικών ενώσεων που αναφέρθηκαν παραπάνω, η δομή των οποίων προσδιορίστηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο, πραγματοποιήθηκε πληθώρα πειραμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς, μέταλλα της 13<sup>ης</sup> ομάδας του περιοδικού πίνακα (Ga, In), παρουσία διαφόρων αμινών σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους θέρμανσης. Το τελικό προϊόν των περισσότερων αυτών συνθέσεων ήταν στερεό σε μορφή σκόνης ή γνωστά δυαδικά συστήματα (π.χ. άλατα των ανιόντων [Sn<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> και [Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ή μίγματα. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις, οι

οποίες αναφέρονται παρακάτω, το διάγραμμα ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης σε συνδυασμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS), έδειξαν τον σχηματισμό νέων μικροκρυσταλλικών ενώσεων (πολύ μικρά μονοκρύσταλλα για να επιλυθεί η δομή).

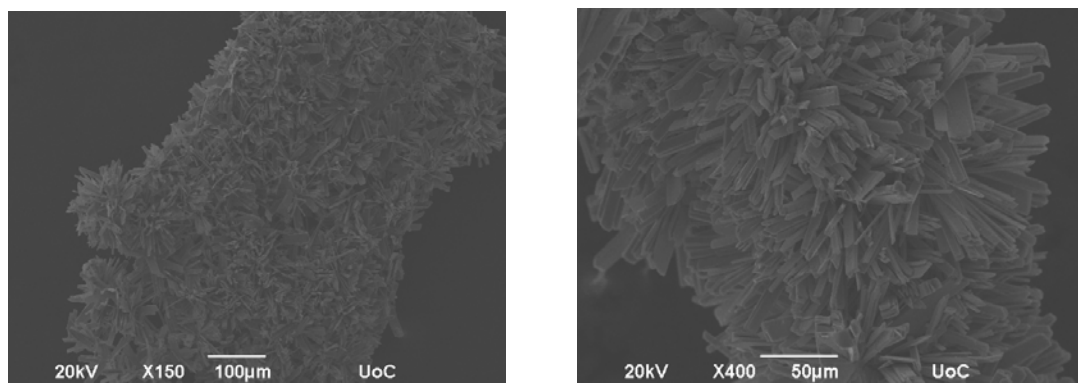
#### 4.3.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέας μικροκρυσταλλικής ένωσης στο σύστημα Cu/Ge/Se (8)

Η επιτυχής σύνθεση των νέων ενώσεων 6 και 7 στο σύστημα M/Ge/Se (M= Zn, Mn) μας οδήγησε στη διεξαγωγή αντίστοιχων πειραμάτων χρησιμοποιώντας Cu, επειδή ακριβώς τα αντίστοιχα κατιόντα εμφανίζουν έντονη προτίμηση στον σχηματισμό σταθερών ενώσεων με χαλκογονίδια (chalcophilic element).

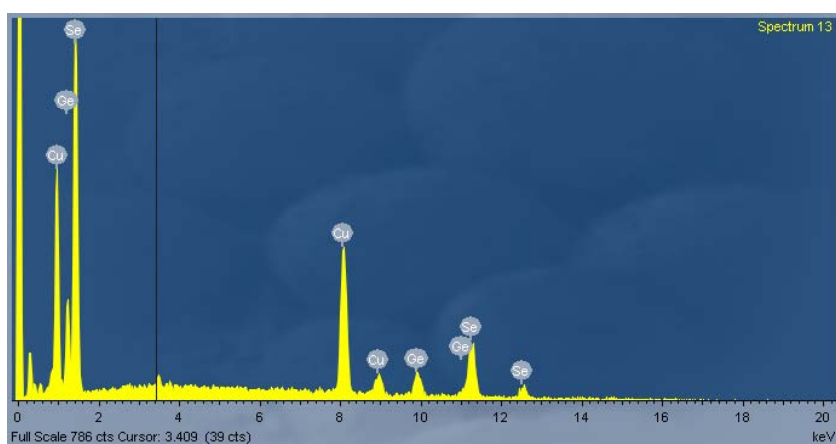
Το προϊόν της σχετικής διαλυτο-θερμικής αντίδρασης παρουσία της αμίνης N-(2-aminoethyl)piperazine είναι ένα μικροκρυσταλλικό στερεό τα σωματίδια του οποίου αποτελούνται από μικρά μονοκρύσταλλα σχήματος ράβδου, όπως φαίνεται στις εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του σχήματος 4.53. Η σύγκριση του διαγράμματος των ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης, που φαίνεται στο σχήμα 4.52, με τα αντίστοιχα διαγράμματα γνωστών ενώσεων, υποδηλώνει τον σχηματισμό νέας κρυσταλλικής φάσης. Η ύπαρξη των στοιχείων Cu, Ge και Se στο συγκεκριμένο προϊόν επιβεβαιώνεται με την φασματοσκοπία EDS όπως φαίνεται στο σχήμα 4.54. Επιπλέον, ποσοτική ανάλυση έδειξε ότι η αναλογία των μετάλλων Cu:Ge:Se είναι 1:3.4:4.7.



**Σχήμα 4.52.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης του μικροκρυσταλλικού στερεού 8.



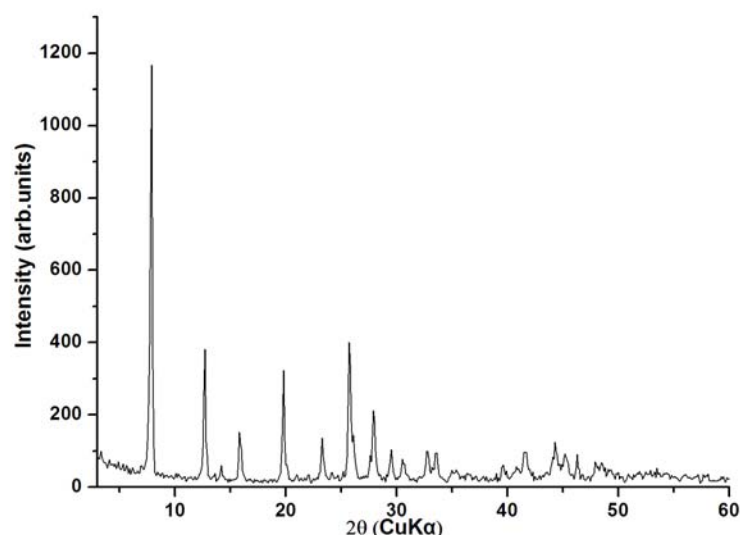
Σχήμα 4.53. Φωτογραφίες SEM του μικροκρυσταλλικού στερεού **8**.



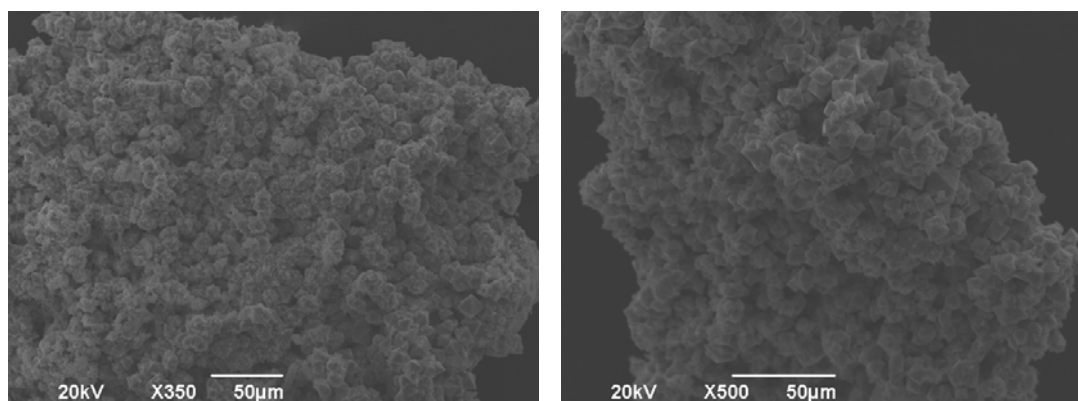
Σχήμα 4.54. Φάσμα EDS του μικροκρυσταλλικού στερεού **8** λαμβανόμενο από τα σωματίδια του σχήματος 4.53.

#### 4.3.2. Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέας μικροκρυσταλλικής ένωσης στο σύστημα In/Sn/S/Se (9)

Χρησιμοποιώντας μίγμα S και Se (αναλογία mole 1:1) σε σύστημα In/Sn, παρουσία μίγματος tris(2-aminoethyl)amine και μεθανόλης, απομονώθηκε μικροκρυσταλλικό στερεό, τα σωματίδια του οποίου αποτελούνται από μικροκρυστάλλους σχήματος ρόμβου, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM του σχήματος 4.56. Το διάγραμμα των ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 4.55 υποδηλώνει τον σχηματισμό νέας κρυσταλλικής φάσης. Η ύπαρξη των στοιχείων In, Sn, S και Se στο συγκεκριμένο προϊόν επιβεβαιώνεται με την φασματοσκοπία EDS ενώ η αναλογία In:Sn:S:Se είναι 1:1.4:1.1:3.4.



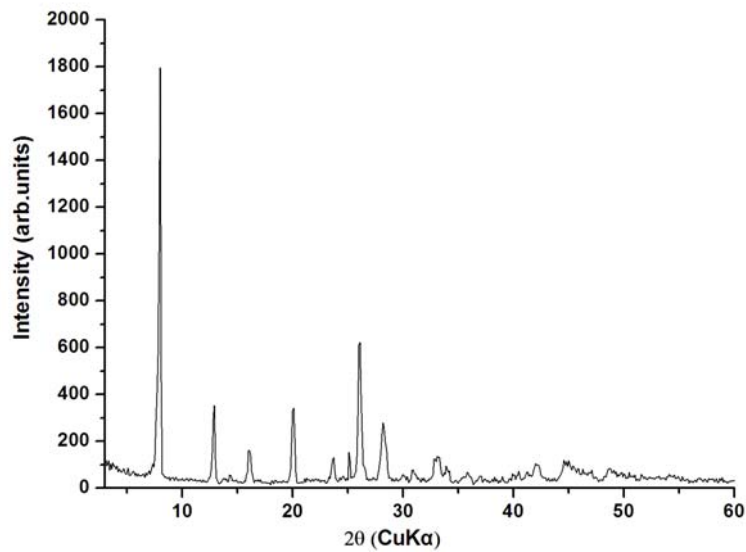
**Σχήμα 4.55.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης του μικροκρυσταλλικού στερεού 9.



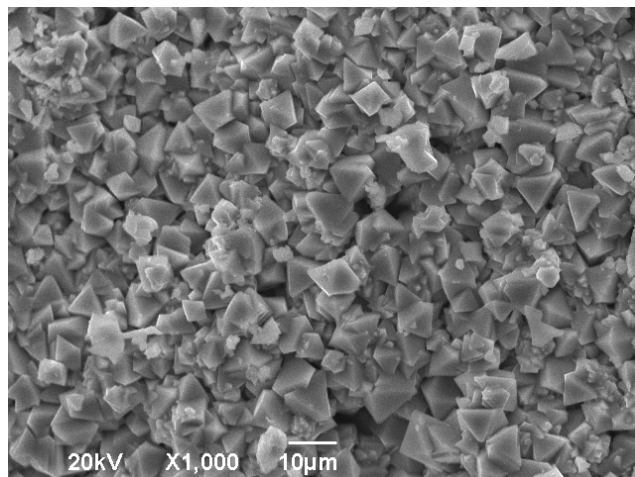
**Σχήμα 4.56.** Φωτογραφίες SEM του μικροκρυσταλλικού στερεού 9.

#### 4.3.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός δύο νέων μικροκρυσταλλικών ενώσεων (10 και 11) στο σύστημα In/Ge/Se.

Το προϊόν της διαλυτο-θερμικής αντίδρασης μίγματος In, Ge και Se, παρουσία της αμίνης tris(2-aminoethyl)amine και μεθανόλης, είναι ένα μικροκρυσταλλικό στερεό, τα σωματίδια του οποίου αποτελούνται από μικροκρυστάλλους σχήματος ρόμβου, όπως φαίνεται στις εικόνες SEM του σχήματος 4.58. Το διάγραμμα των ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 4.57 υποδηλώνει τον σχηματισμό νέας κρυσταλλικής φάσης. Η ύπαρξη των στοιχείων In, Ge και Se στο συγκεκριμένο προϊόν επιβεβαιώνεται με την φασματοσκοπία EDS ενώ η αναλογία In:Ge:Se είναι 3:2:10.



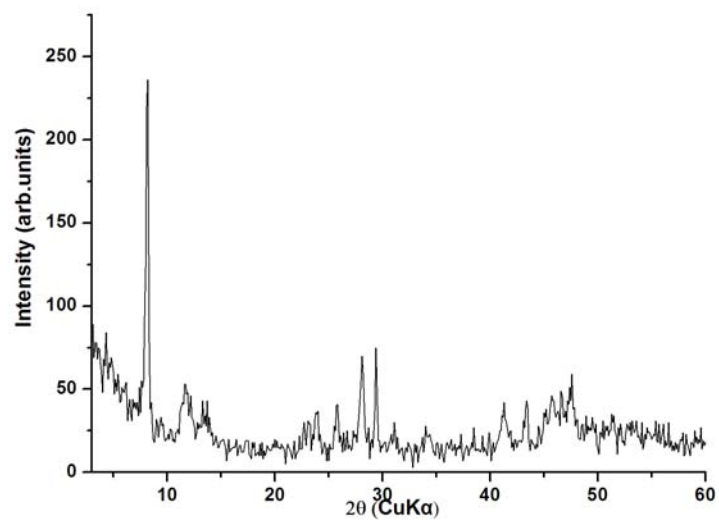
**Σχήμα 4.57.** Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ της μικροκρυσταλλικής ένωσης **10**.



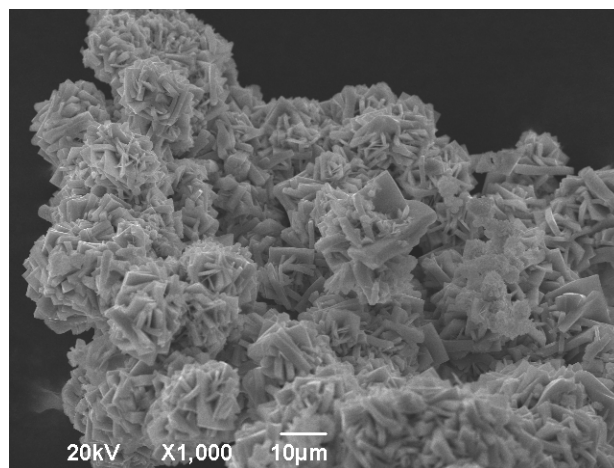
**Σχήμα 4.58.** Φωτογραφία SEM της μικροκρυσταλλικής ένωσης **10**.

Στο ίδιο σύστημα (In, Ge και Se), η αντίδραση παρουσία του ιοντικού υγρού 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide και αιθυλενοδιαμίνης είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό επίσης μικροκρυσταλλικού στερεού, όπως φαίνεται στην εικόνα SEM του σχήματος 4.60. Το αντίστοιχο διάγραμμα των ακτίνων-Χ φαίνεται στο σχήμα 4.59. Η αναλογία In:Ge:Se στην ένωση 11, σύμφωνα με την φασματοσκοπία EDS είναι 3.6:2:9.





Σχήμα 4.59. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ του μικροκρυσταλλικού στερεού 11.



Σχήμα 4.60. Φωτογραφία SEM της μικροκρυσταλλικής ένωσης 11.

## Συμπεράσματα

Το πιο σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει από την παρούσα μελέτη (εκτός του επιμέρους ενδιαφέροντος των νέων ενώσεων **1-7**, η δομή των οποίων προσδιορίστηκε με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρυστάλλο) επικεντρώνεται στο γεγονός ότι απλά οργανικά μόρια, όπως οι συγκεκριμένες αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν, έχουν πρωτεύοντα ρόλο στον καθορισμό της δομής ενώσεων μετάλλου χαλκογονιδίου. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό ένα λάβουμε υπόψη ότι οι σχετικές αντιδράσεις έλαβαν χώρα στους 200 °C, θερμοκρασία η οποία είναι ικανή να οδηγήσει στον σχηματισμό καθαρά ανόργανων δυαδικών ενώσεων με γενικό τύπο MQ<sub>x</sub> (M=Ge, Sn, Q=S, Se και x=1, 2).

Σε όλες τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν χρησιμοποιήθηκαν καθαρά στοιχεία όπως Zn, Ge, Sn, S και Se μεταξύ άλλων, παρουσία διαφορετικών αμινών. Επομένως, ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων (ενώσεις **1-11**) στις οποίες συμμετέχουν τα αντίστοιχα μεταλλικά κατιόντα (Zn<sup>2+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>) τα οποία συνδυάζονται με τα ανιόντα χαλκογονιδίου (S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>) προς τον σχηματισμό του ανόργανου σκελετού, βασίζεται ουσιαστικά σε οξειδοαναγωγική αντίδραση μεταξύ αυτών. Παρόλο που δεν είναι γνωστός ο μηχανισμός των παραπάνω αντιδράσεων, στα αρχικά στάδια πρέπει να περιλαμβάνεται ο σχηματισμός των ανιόντων [MQ<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> (M=Ge, Sn, Q=S, Se) τα οποία στην συνέχεια συμπυκνώνονται προς τον σχηματισμό πολυμερικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καθοριστικό ρόλο στο είδος αυτών των πολυμερικών σκελετών παίζει η φύση των αμινών που υπάρχουν στο αρχικό μίγμα των αντιδρώντων και συγκεκριμένα το μέγεθος τους. Για παράδειγμα, στο σύστημα Sn/Se χρησιμοποιώντας την αμίνη N-(2-aminoethyl)piperazine απομονώθηκαν οι ενώσεις **1** και **2** με χημικό τύπο (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>Q<sub>12</sub> (Q=S, Se) αποτελούμενες από ανόργανες αλυσίδες [Sn<sub>5</sub>Q<sub>12</sub>]<sup>4-</sup> στις οποίες για πρώτη φορά συνδυάζονται κατιόντα Sn<sup>4+</sup> με οκταεδρική και τετραεδρική γεωμετρία ένταξης. Αντίθετα, στο ίδιο σύστημα η χρήση της αμίνης 4,4-trimethylene-dipiperidine οδήγησε στον σχηματισμό της ένωσης **3** με χημικό τύπο (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub> αποτελούμενη από ανόργανες αλυσίδες [Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> οι οποίες συνδυάζουν άτομα Sn<sup>4+</sup> με τετραεδρική και πενταεδρική (τριγωνική διπυραμίδα) τοπολογία ένταξης. Τονίζεται επίσης ότι παρόλο που στην σχετική βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ο συγκεκριμένος συνδυασμός, ο τρόπος σύνδεσης των δύο διαφορετικών ατόμων Sn<sup>4+</sup> στην ένωση **3** παρατηρείται για πρώτη φορά. Ο πολύ σημαντικός ρόλος των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των αμινών στο

συγκεκριμένο σύστημα, επιβεβαιώθηκε στην περίπτωση εφαρμογής μίγματος των δύο στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης. Η ένωση **4** που απομονώθηκε με χημικό τύπο  $(C_{13}H_{27}N_2)(C_6H_{16}N_3)Sn_4Se_9$  περιέχει και τις δύο αμίνες ως αντισταθμιστικά κατιόντα και αποτελείται από αλυσίδες  $[Sn_4Se_9]^{4-}$  στις οποίες μετέχουν μόνο τετραεδρικά άτομα  $Sn^{4+}$ . Γίνεται επομένως φανερό ότι η κάθε αμίνη παίζει το δικό της ρόλο στη δομή και η κοινή παρουσία τους είναι συμπληρωματική.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι ενώσεις **1**, **3** και **4** αποτελούν κινητικά και όχι θερμοδυναμικά ελεγχόμενες φάσεις, γεγονός που οδηγεί στην προοπτική για πιθανή απομόνωση νέων ενώσεων με διαφορετική δομή και ενδιαφέρουσες ιδιότητες, χρησιμοποιώντας διαφορετικές αμίνες. Με άλλα λόγια, οργανικά μόρια με βασικές ιδιότητες όπως αυτές των αμιμών, αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο για την απομόνωση νέων ενώσεων σε συστήματα μετάλλου χαλκογονιδίου. Επιπλέον, μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των στερεών **1**, **3** και **4** έδειξε ότι τον ενεργειακό τους χάσμα (band gap) δεν εξαρτάται μόνο από την χημική σύσταση και την διάσταση του ανοργάνου σκελετού (και οι τρεις ενώσεις αποτελούνται από αλυσίδες, 1D, που περιέχουν άτομα Sn και Se) αλλά και από τα ιδιαίτερα δομικά τους χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα ο τρόπος με τον οποίο τακτοποιούνται οι αλυσίδες στην μοναδιαία κυψελίδα και η σχετική τους αλληλεπίδραση. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι οπτικές ιδιότητες στο σύστημα Sn/Se ελέγχονται ως ένα βαθμό με την χρήση διαφορετικών αμιμών.

Στο τριαδικό σύστημα Zn/Sn/Se με την χρήση της αμίνης N-(2-aminoethyl)piperazine απομονώθηκε η ένωση **5** με χημικό τύπο  $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_2)_2Zn_2Sn_2Se_7$  αποτελούμενη όχι από αλυσίδες αλλά από επίπεδα  $[Zn_2Sn_2Se_7]^{2-}$  όπου όλα τα μεταλλικά κατιόντα έχουν τετραεδρική γεωμετρία. Στην περίπτωση αυτή, ο ρόλος της αμίνης δεν περιορίζεται μόνο στην αντιστάθμιση του αρνητικού φορτίου του ανόργανου σκελετού αλλά κατά ένα μοναδικό τρόπο, συμμετέχει επίσης μέσω ομοιοπολικού δεσμού και στον σχηματισμό του. Η ομοιοπολική σύνδεση της αμίνης επιτυγχάνεται μεταξύ των κατιόντων  $Zn^{2+}$  και της τερματικής αμινομάδας του μορίου N-(2-aminoethyl)piperazine, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό τετραέδρων  $[ZnSe_3N]$ . Η ένωση **5** αποτελεί μια σπάνια περίπτωση ενός πραγματικά ανόργανου-οργανικού υβριδικού στερεού σε συστήματα μετάλλου χαλκογονιδίου. Επομένως, η χρήση μετάλλων μετάπτωσης σε συστήματα μετάλλου-χαλκογονιδίου δεν εντοπίζεται μόνο στην δυνατότητα ανάπτυξης στερεών με εκτεταμένη ανόργανη δομή, αλλά μέσω της πλούσιας χημείας ένταξης τους με

οργανικούς υποκαταστάτες (στην παρούσα περίπτωση μέσω αμινομάδων  $-NH_2$ ) μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό καινοτόμων υβριδικών στερεών. Παρόλα αυτά, όταν παρόμοιες αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα Zn/Ge/Se δεν κατέσται δυνατή η απομόνωση κάποιας κρυσταλλικής ένωσης. Το πρόβλημα στην περίπτωση αυτή εντοπίζεται στην διαφορετική χημική συμπεριφορά των στοιχείων Ge και Sn. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα κατιόντα  $Ge^{4+}$  λόγω μικρότερου μεγέθους από αυτά του  $Sn^{4+}$  είναι πιο σκληρά κατά Pearsons (hard and soft metal cations) αναμένεται ότι η σταθεροποίηση ανιόντων όπως  $[GeSe_4]^{4-}$  απαιτεί περισσότερο βασικές συνθήκες. Πράγματι, όταν στο αρχικό μίγμα χρησιμοποιήθηκε μόνο η αμίνη (χωρίς μεθανόλη) απομονώθηκε η κρυσταλλική ένωση **6** με χημικό τύπο  $(H_2NC_4H_8NCH_2CH_2NH_2)(HN(CH_2)_4NH_2)_3Zn_2Ge_2Se_8$ , στην οποία ο ανόργανος σκελετός αποτελείται από τετράεδρα  $[GeSe_4]$  τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με κατιόντα  $Zn^{2+}$  σχηματίζοντας αλυσίδες. Η συγκεκριμένη ένωση αποτελεί το πρώτο παράδειγμα ένωσης στο σύστημα Zn/Ge/Se η οποία κρυσταλλώνει με την χρήση οργανικών μορίων ως εκμαγείο (template). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στην ένωση **6** υπάρχουν δύο διαφορετικά αντισταθμιστικά μόρια το ένα από τα οποία (πιπεραζίνη) προέκυψε από διάσπαση της αρχικής αμίνης. Η απομόνωση της ισοδομικής ένωσης **7** όπου τα κατιόντα  $Zn^{2+}$  έχουν αντικατασταθεί με κατιόντα  $Mn^{2+}$  δίνει την δυνατότητα διερεύνησης του ρόλου του μετάλλου μετάπτωσης στις οπτικές ιδιότητες των στερεών. Συγκεκριμένα, ενώ η ένωση **6** εμφανίζει οπτική απορρόφηση στα 1.8 eV, η ένωση **7** εμφανίζει απορρόφηση στα 1.3 eV.

## Βιβλιογραφία

- [1] a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146 – 1147. b) E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1351 – 1358.
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334 –2375.
- [3] N. F. Zheng, X. H. Bu and P. Y. Feng, *Nature*, **2003**, 426, 428-432.
- [4] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, *Science*, **2004**, 303, 818-821.
- [5] C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, *Science*, **1995**, 270,1335-1338.
- [6] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel and A. Afzali, *Nature*, **2004**, 428, 299-303.
- [7] K. Tanaka, *Science*, **1997**, 277, 1786-1787.
- [8] N. F. Zheng, X. G. Bu, B. Wang and P. Y. Feng, *Science*, **2002**, 298, 2366-2369.
- [9] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5299 –5303.
- [10] P. Feng, Y. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 293 – 303.
- [11] M. J. Manos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8875-8883.
- [12] N. Husing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2–5.
- [13] N. Ding, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3867-3869.
- [14] J. Li, Z. Chen, R.-Ji Wang, D. M. Proserpio, *Coordination Chemistry Reviews*, 190–192, **1999**, 707–735.
- [15] H. L. Li, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2003**, 42, 1819-1821.
- [16] H. Li, A. Laine, M. O' Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **1999**, 283, 1145-1147.
- [17] Q. C. Zhang, Y. Liu, X. H. Bu, T. Wu and P. Y. Feng, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **2008**, 47, 113-116.
- [18] P. Vaqueiro, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 20-22.
- [19] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard and R. Broach, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 721-732.
- [20] J. N. Rebilly, P. W. Gardner, G. R. Darling, J. Bacsá and M. J. Rosseinsky, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9390-9399.

- [21] N. F. Zheng, X. H. Bu, J. Lauda and P. Y. Feng, *Chem. Mat.*, **2006**, 18, 4307-4311.
- [22] N. F. Zheng, X. H. Bu, H. W. Lu, L. Chen and P. Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14990-14991.
- [23] J. L. Xie, X. H. Bu, N. F. Zheng and P. Y. Feng, *Chem. Commun.*, **2005**, 4916-4918.
- [24] N. Pienack, A. Puls, C. Nather and W. Bensch, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9606-9611.
- [25] Y. Dong, Q. Peng, R. Wang, and Y. Li, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 1794-1796.
- [26] M. J. Manos, C. D. Malliakas and M. G. Kanatzidis, *Chem.-Eur. J.*, **2007**, 13, 51-58.
- [27] J. Zhou, G. Q. Bian, Y. Zhang, Q. Y. Zhu, C. Y. Li and J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6347-6352.
- [28] a) J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 527. b) S. Lu, Y. Ke, J. Li, S. Zhou, X. Wu, W. Du, *Struct. Chem.*, **2003**, 14, 637-642.
- [29] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1999**, 60, 4576-4586.
- [30] J. Campbell, D. P. DiCiommo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6265-6272.
- [31] Y. Ko, C. L. Cahill and J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 69-70.
- [32] H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin and R. L. Bedardb, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1263-1274.
- [33] S. Lu, Y. Ke, J. Li, S. Zhou, X. Wu and W. Du, *Struct. Chem.*, **2003**, 14, 637-642.
- [34] Y. Ko, K. Tan, D. M. Nellis, S. Koch and J. B. Parise, *Journal of Solid State Chemistry*, **1995**, 114, 506-511.
- [35] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, and M. G. Kanatzidis, *Solid State Chem.*, **1998**, 141, 17-28.
- [36] D. M. Nellis Y. Ko, K. Tan, S. Koch and J. B. Parise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 541-542.
- [37] K. Tsamourzi, J.-H. Song, T. Bakas, A. J. Freeman, P. N. Trikalitis and M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **2008**, 11920-11929.

- [38] Yaghi, O. M.; Sun, Z.; Richardson, D. A.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 807–808.
- [39] Ahari, H.; Garcia, A.; Kirkby, S.; Ozin, G. A.; Young, D.; Lough, A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2023–2027.
- [40] P. Vaqueiro, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 4150-4156.
- [41] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1992**, 47, 411-417.
- [42] M. J. Manos, J. I. Jang, J. B. Ketterson and M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.*, **2008**, 972-974.
- [43] S. K. Kurtz and T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, 3798.
- [44] (α) K. M. Ok, N. S. P. Bhuvanesh and P. S. Halasyamani, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 161, 57; (β) Y. Porter, K. M. Ok, N. S. P. Bhuvanesh and P. S. Halasyamani, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1910.
- [45] B. Krebs, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **1983**, 22, 113-134.
- [46] B. R. Martin and P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 385-391.
- [47] A. Choudhury, L. A. Polyakova, I. Hartenbach, T. Schleid and P. K. Dorhout, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 2395-2401.
- [48] R. G. Iyer, J. A. Aitken and M. G. Kanatzidis, *Solid State Sci.*, **2004**, 6, 451-459.
- [49] J. E. Griffiths, G. P. Espinosa, J. C. Phillips and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **1983**, B 28, 4444-4453.
- [50] H.-J. Deiseroth, K. Aleksandrov, R. K. Kremer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 448-450.
- [51] M. Melullis, R. Clerac and Stefanie Dehnen, *Chem. Commun.*, **2005**, 6008–6010.
- [52] D. Jia, A. Zhu, Y. Zhang, J. Deng, *Monatshefte für Chemie*, **2007**, 138, 191-197.

## Παράρτημα 1

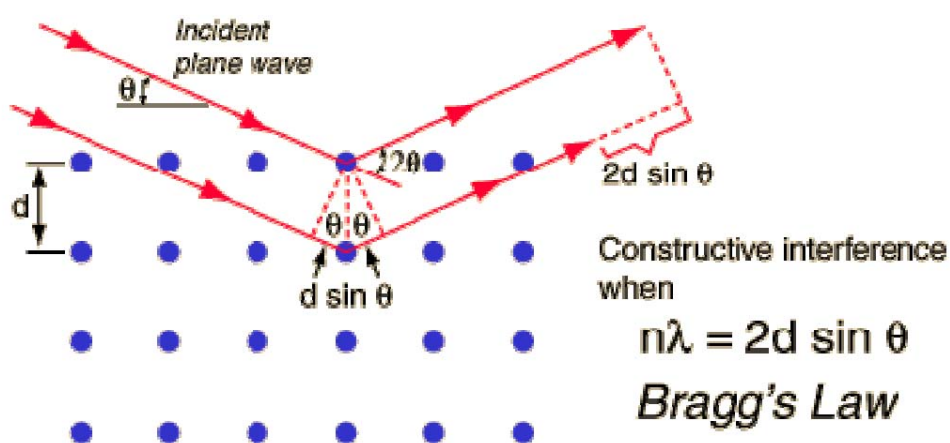
### Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών

#### Περίθλαση Ακτίνων X σε δείγματα σκόνης (PXRD)

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, που παράγεται μετά την επιβράδυνση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ή κατά τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων. Η περιοχή μηκών κύματος των ακτίνων X είναι  $10^{-5}$  έως  $100 \text{ \AA}$ , αν και η συνήθης φασματομετρία ακτίνων X περιορίζεται στην περιοχή  $0,1$  έως  $25 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ).

Όταν οι ακτίνες X σκεδάζονται στο οργανωμένο περιβάλλον του κρυστάλλου, συμβαίνει συμβολή (ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτίνων, επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την περίθλαση της ακτινοβολίας.<sup>[1]</sup>

Σε ένα τυπικό πείραμα περίθλασης ακτίνων-X, απαιτείται μία πηγή ακτίνων-X, συνήθως Cu ή Mo, ένας δειγματοφορέας, όπου τοποθετείται το δείγμα και ένας ανιχνευτής, ο οποίος "συλλέγει" τις περιθλώμενες ακτίνες-X. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μήκη κύματος είναι  $0.71 \text{ \AA}$  (Mo) και  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu).



Σχήμα 1.1 Εικονική παράσταση περίθλασης ακτίνων-X και νόμος του Bragg.

Το διάγραμμα ακτίνων-X είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλικό στερεό, αποτελεί δηλαδή το "δακτυλικό του αποτύπωμα". Από το διάγραμμα ακτίνων-X και



συγκεκριμένα από τη θέση των Bragg ανακλάσεων παίρνονται πληροφορίες για τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, για το κρυσταλλικό σύστημα και για την ποιοτική ταυτοποίηση των φάσεων. Από την ένταση των ανακλάσεων ερμηνεύονται οι θέσεις και το είδος των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα, γίνεται ποσοτική ανάλυση των φάσεων και παίρνονται πληροφορίες για τη συμμετρία. Τέλος από το σχήμα και το πλάτος των ανακλάσεων εξάγονται πληροφορίες για το μέγεθος των κρυσταλλίσκων και για τις πλεγματικές ατέλειες.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν Rigaku D/Max 2000H roating anode με ακτινοβολία χαλκού, CuK $\alpha$ , εφοδιασμένο με ένα “secondary pyrolytic graphite” μονοχρωμάτορα που λειτουργεί στα 40 kV και 178 mA. Τα δείγματα τοποθετούνται και «επιστρώνονται» σε holder αλουμινίου. Η πλειοψηφία των διαγραμμάτων λήφθηκαν με βήμα 0.1<sup>0</sup>/1 sec (fast scan) και 0.04<sup>0</sup>/10 sec (slow scan).

#### Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Σε μια θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetry, TG) καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται “θερμογράφημα” ή καμπύλη θερμοικής διάσπασης. Τα σύγχρονα όργανα για θερμοσταθμικές αναλύσεις αποτελούνται από, ένα ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό, ένα φούρνο, ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ατμόσφαιρα (με αέριο He ή Ne) και ένα μικροπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για έλεγχο του οργάνου και συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων.<sup>[1]</sup>

Οι μετρήσεις της θερμοσταθμικής ανάλυσης πραγματοποιήθηκαν σε όργανο TA SDT Q 600. Μία ποσότητα περίπου 20 mg ουσίας τοποθετείται μέσα σε “καψάκι” αλουμίνιας και θερμαίνεται μέχρι τους 600 °C, υπό ροή N<sub>2</sub> ή Ar, με βήμα 10 °C/λεπτό.

#### Στοιχειακή Ανάλυση (C, H, N)

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων C, H, και N χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό σύστημα EA 1110 CHNS EAGER 200 της εταιρείας Carlo-Erba. Ποσότητα δείγματος 2-3 mg τοποθετείται σε προζυγισμένο καψάκι κασσιτέρου και

εισάγετε στο όργανο με τη βοήθεια αυτόματου δειγματολήπτη. Η θερμοκρασία καύσης του στερεού είναι 1000 °C και τα προϊόντα που προκύπτουν είναι H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> τα οποία διέρχονται από κατάλληλη στήλη διαχωρισμού και ανιχνεύονται σε χρωματογράφο εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD: thermal conductivity detector). Από το χρόνο απόκρισης των προϊόντων της καύσης και μετά από ολοκλήρωση προκύπτουν τα ποσοστά των στοιχείων.

### Φασματοσκοπία Raman

Όταν μονοχρωματική δέσμη (όπως του laser) πέσει σε ένα διαπερατό από ακτινοβολία αέριο, υγρό, ή στερεό μέσο και κατόπιν μετρηθεί σε φασματοσκόπιο, τότε εκτός από τη συχνότητα την αρχική, συνοδεύεται και με φασματικές γραμμές μικρότερου και μεγαλύτερου μήκους κύματος (τις γραμμές Raman). Οι δευτερογενείς αυτές φασματικές γραμμές οφείλονται σε φωτόνια που χάνουν ή κερδίζουν ενέργεια από ελαστικές κρούσεις στα μόρια του διαπερατού μέσου. Το φάσμα Raman διαφέρει από την φύση του υλικού που σκεδάζει τη μονοχρωματική ακτινοβολία.

Αν η συχνότητα (wavelength) της διαχέουσας (scattered) ακτινοβολίας αναλυθεί, δεν είναι μόνο οι κυματάρυθμοι (wavelength) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που παρουσιάζονται (Rayleigh scattering), αλλά και ένα μικρό μέρος ακτινοβολίας το οποίο διαχέεται σε διαφορετικούς κυματάρυθμους (wavelength) το λεγόμενο Stokes and Anti-Stokes Raman scattering. Είναι αυτή η αλλαγή στους κυματάρυθμους των διαχεόμενων φωτονίων που παρέχει χημικές και δομικές πληροφορίες.

Μία τυπική φασματοσκοπική τεχνική Raman αποτελείται από τις εξής συνιστώσες: μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας (συνήθως Laser συνεχούς ακτινοβολίας), σύστημα κατεύθυνσης, προσανατολισμού και πόλωσης της ακτινοβολίας, υποδοχή τοποθέτησης του υπό μελέτη δείγματος (οπτικός φούρνος ή κρυοστάτης), ένας διπλός ή τριπλός μονοχρωμάτορας για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός, ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης, ενίσχυσης και καταγραφής του σήματος.

Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση του οργάνου, Nicolet Almega XR Raman spectrometer με ένα 473 nm μπλε laser (25% από τα 15mW της ισχύος του laser). Η δέσμη εστιάστηκε στο δείγμα μέσω ενός ομοεστιακού μικροσκοπίου με τη χρήση ενός 10x αντικειμενικού φακού.

### Φασματομετρία Υπερύθρου (IR)

Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης υπερύθρου των διαφόρων ουσιών ερμηνεύονται θεωρώντας ότι οφείλονται σε ενεργειακές μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη. Στα περισσότερα όργανα περιλαμβάνεται μικροπολογιστής με κατάλληλο λογισμικό, ο οποίος επεξεργάζεται το σήμα και παρουσιάζει το φάσμα σε διάφορες μορφές, όπως διαπερατότητα ως προς μήκος κύματος ή απορρόφηση ως προς μήκος κύματος ή κυματαριθμούς. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια στα οποία παρουσιάζονται μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων. Ένα μόριο, για να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησής του.<sup>[1]</sup>

Οι μετρήσεις IR έγιναν σε όργανο ATR-IR, τύπου Thermo-Electron Nicolet 6700 FT-IR οπτικό φασματόμετρο με DTGS KBr.

### Φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου (diffuse reflectance UVvis/ near-IR spectroscopy)

Οι οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών μελετήθηκαν με φασματοσκοπία διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους-ορατού-υπερύθρου (diffuse reflectance UVvis/ near-IR spectroscopy), από όπου και προσδιορίζεται το ενεργειακό τους χάσμα (band gap). Το όργανο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις είναι Perkin Elmer Precisely Lambda 950 UV/Vis Spectrometer. Το υλικό που χρησιμοποιείται ως αναφορά είναι BaSO<sub>4</sub>. Η ανακλαστικότητα των δειγμάτων μετρήθηκε στην περιοχή 250 έως 2500 nm. Ο ανηγμένος συντελεστής απορρόφησης ( $\alpha/S$ ) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka-Munk:  $\alpha/S = (1-R/100)^2/2*(R/100)$ , όπου R είναι η μετρούμενη ανακλαστικότητα (όχι επί τοις εκατό). Από τη γραφική παράσταση  $\alpha/S$  σαν συνάρτηση της ενέργειας (eV) υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα.

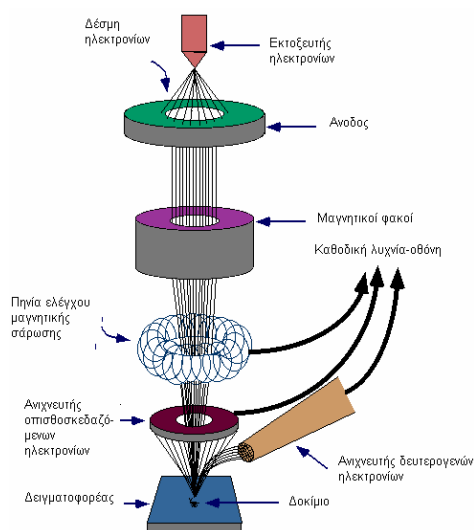
### Περίθλαση Ακτίνων X σε μονοκρύσταλλο (single-crystal X-ray diffractometer)

A STOE IPDS II diffractometer was used to collect intensity data with graphite monochromatized Mo K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) radiation. Absorption correction was applied using the program X-RED (routine within the X-AREA software

package). The structure was solved with SHELXL software (Sheldrick, G. M. SHELXL; University of Göttingen, 2002).

### Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας EDS.

Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (scanning electron microscopy, SEM) η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Τη βάση της τεχνικής SEM αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια.<sup>[1]</sup> Το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο (σχήμα 1.2) είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.



**Σχήμα 1.2** Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου SEM.

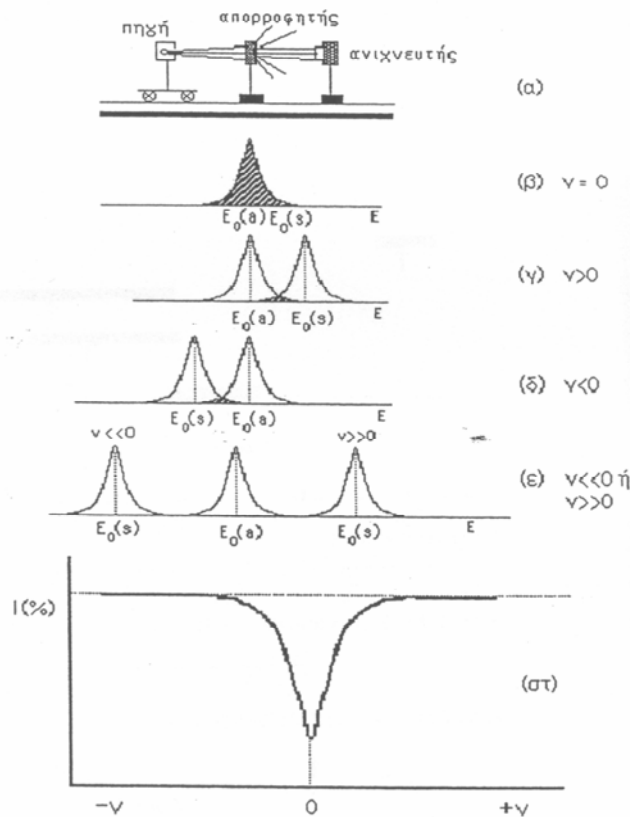
Το κάθε όργανο SEM περιλαμβάνει ένα σύστημα πληροφοριών, δηλαδή ένα ανιχνευτή που δέχεται το σήμα που παράγεται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και ένα σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Πολλά όργανα SEM είναι εφοδιασμένα με EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Το EDS είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη

στοιχειακή ανάλυση ή το χημικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος. Ως είδος φασματοσκοπίας, "εξετάζει" το δείγμα μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και υλικού, αναλύοντας ακτίνες-X που εκπέμπονται από το υλικό, όταν το τελευταίο "χτυπηθεί" με φορτισμένα σωματίδια. Η συγκεκριμένη φασματοσκοπική μέθοδος, βασίζεται στη θεμελιώδη αρχή ότι το κάθε στοιχείο έχει μία μοναδική ατομική δομή, επιτρέποντας ακτίνες-X που είναι χαρακτηριστικές μιας στοιχειακής ατομικής δομής να αναγνωριστούν μοναδικά, από τις υπόλοιπες. Τα μέρη από τα οποία απαρτίζεται ένα όργανο EDS είναι η πηγή δέσμης, ο ανιχνευτής ακτίνων-X, ο επεξεργαστής παλμών και ο αναλυτής. Το όργανο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις είναι το JSM-6390 LV scanning electron microscope. Κάποιες χαρακτηριστικές παράμετροι είναι : 80-85  $\mu\text{A}$  (filament heating: πόσα ηλεκτρόνια υπάρχουν στη δέσμη), 10mm (working distance), 20kV (accelerate voltage: ταχύτητα /ενέργεια των ηλεκτρονίων) και 40-45 (spotsize: διάμετρος της δέσμης).

#### Φασματοσκοπία Mössbauer

Το φαινόμενο του συντονισμού μεταξύ εκπομπής και απορροφήσεως ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προέρχεται από πυρηνικές ενεργειακές μεταβάσεις, οδήγησε στη φασματοσκοπία Mössbauer. Ο πυρήνας που εκπέμπει και εκείνος που απορροφά βρίσκονται καλά δεμένοι στο πλέγμα του στερεού. Με τη συγκεκριμένη φασματοσκοπία κατέστη δυνατό να μετρηθούν ενέργειες χαμηλών πυρηνικών σταθμών με μεγάλη ακρίβεια  $10^{-9}$  eV. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πυρήνα και του ατομικού και κρυσταλλικού περιβάλλοντος που είναι από  $10^{-8}$  έως  $10^{-6}$  eV μετρούνται με ακρίβεια, παίρνοντας σπουδαίες πληροφορίες για τη φυσική της στερεάς κατάστασης. Κάποιες σημαντικές παράμετροι της φασματοσκοπίας Mössbauer είναι, η ισομερής μετατόπιση ( $\delta$ ), η τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta E_Q$ ) και η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, H). Η ισομερής μετατόπιση ( $\delta$ ) είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s-ηλεκτρόνια του ατόμου. Από τη τιμή της ισομερούς μετατόπισης εξάγονται πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, για παράδειγμα το σθένος του ατόμου στο οποίο συμμετέχει. Η τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta E_Q$ ) αναφέρεται στο γεγονός ότι σε πολλούς πυρήνες η κατανομή του πυρηνικού φορτίου δεν είναι πλήρως σφαιρική. Από τη τιμή της  $\Delta E_Q$  παίρνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική

συμμετρία της ένωσης στην οποία συμμετέχει το άτομο Mössbauer. Η μαγνητική υπέρλεπτη αλληλεπίδραση (Πεδίο, H) μετράται πειραματικά ως το μαγνητικό πεδίο H που “αισθάνεται” ο πυρήνας. Από αυτή τη τιμή εξάγονται πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού που συμμετέχει ο πυρήνας Mössbauer. Ο πυρήνας που μελετάται περισσότερο στη φασματοσκοπία Mössbauer είναι αυτός του  $^{57}\text{Fe}$ , αλλά και οι πυρήνες του  $^{119}\text{Sn}$  και  $^{151}\text{Eu}$ . Οι ενέργειες των ακτίνων  $\gamma$  που απαιτούνται για την παρατήρηση του φαινομένου Mössbauer είναι συνήθως  $<100$  KeV. Στη συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Mössbauer για πυρήνα  $^{119}\text{Sn}$ . Τα φάσματα λήφθηκαν σε θερμοκρασία 80K.



**Σχήμα 1.3** Αρχή λειτουργίας φασματομέτρου Mössbauer.

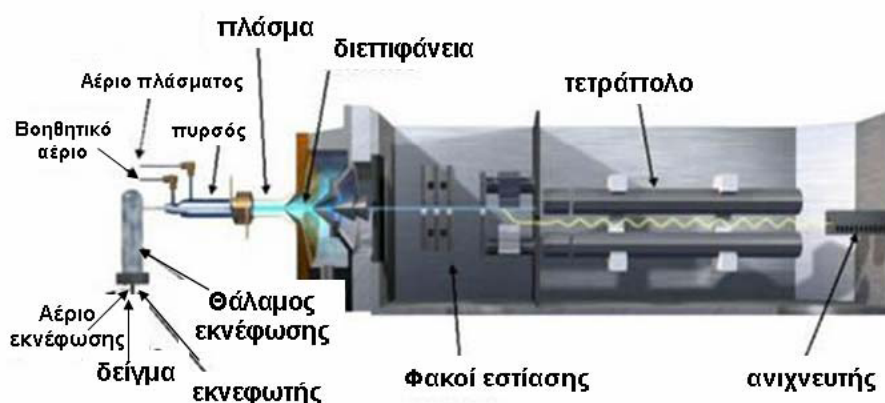
Στο σχήμα 1.3 περιγράφεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματομέτρου Mössbauer. Η διάταξη που χρησιμοποιείται πειραματικά, περιλαμβάνει μία ραδιενεργό πηγή, ένα απορροφητή (δείγμα) και ένα σύστημα καταγραφής των φασμάτων. Για την επίτευξη μονοχρωματικής ακτινοβολίας η πηγή είναι κρύσταλλος κυβικής συμμετρίας. Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από τον απορροφητή που έχει τα άτομα Mössbauer στη βασική τους κατάσταση μετράται σε συνάρτηση της

ταχύτητας της πηγής. Πειραματικά μετράται κάθε στιγμή  $t$  η ένταση  $I(t)$  των ακτίνων που δεν απορροφήθηκαν από τον απορροφητή ενώ είχαν ενέργεια  $E_\gamma + \Delta E(t)$ . Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.3, όταν η ταχύτητα της πηγής είναι  $v=0$  (σχήμα 1.3β) στη γραμμή απορρόφησης (σχήμα 1.3στ) υπάρχει ελάχιστο. Στις περιπτώσεις όπου η ταχύτητα είναι  $v>0$  ή  $v<0$  (σχήμα 1.3γ, δ) η επικάλυψη των φασματικών γραμμών πηγής και απορροφητή είναι περιορισμένη και η γραμμή απορρόφησης αποκλίνει σταδιακά από το ελάχιστο (σχήμα 1.3στ). Όταν η ταχύτητα της πηγής έχει μεγάλες τιμές (θετικές ή αρνητικές, σχήμα 1.3ε) τότε δεν παρατηρείται καθόλου συντονισμός και πειραματικά καταγράφεται η βασική γραμμή (base line).

### Θεωρία φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής :

Η οργανολογία ICP-MS αποτελείται από τρία βασικά μέρη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την πηγή ιόντων (πλάσμα αργού) και τον αναλυτή μάζας (σχήμα 1.4).



**Σχήμα 1.4** Σχηματική αναπαράσταση των βασικών τμημάτων του ICP-MS.

- Το σύστημα εισαγωγής δείγματος : Ο μηχανισμός εισαγωγής υγρού δείγματος απαρτίζεται από δύο μέρη, τον εκνεφωτή (nebulizer) για τη δημιουργία αερολύματος (aerosol) και το θάλαμο εκνέφωσης (spray chamber) για τη διαλογή των σχηματιζόμενων σταγόνων. Το δείγμα εισάγεται στον εκνεφωτή (τυπική ταχύτητα ροής 1 mL/min), μέσω μιας περισταλτικής αντλίας, η οποία εξασφαλίζει σταθερή ταχύτητα ροής. Στον εκνεφωτή, το δείγμα υπό την επίδραση ροής αερίου αργού, διασπάται σε ένα νέφος πολύ λεπτών σταγονιδίων και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το αερόλυμα κατόπιν οδηγείται στο θάλαμο εκνέφωσης, όπου γίνεται η διαλογή των σταγόνων, με τις μεγαλύτερες και βαρύτερες να οδηγούνται στα απόβλητα και τις

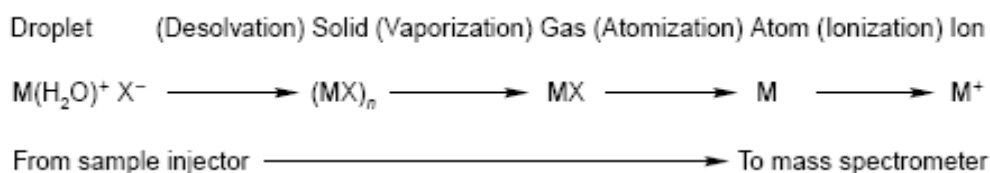
μικρότερες να κατευθύνονται προς το πλάσμα. Η διαλογή των σταγόνων αποτελεί απαραίτητο στάδιο της ανάλυσης, αφού το πλάσμα δεν είναι ικανό να διασπάσει τις μεγάλες σταγόνες και επομένως μόνο οι μικρότερες επιτρέπεται να εισέλθουν σε αυτό.<sup>[1]</sup> Ένας άλλος ρόλος του θαλάμου εκνέφωσης είναι η εξομάλυνση των παλμών που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της περισταλτικής αντλίας.

Ο πιο κοινός εκνεφωτής είναι ο πνευματικός (pneumatic nebulizer) ο οποίος εκμεταλλεύεται τη μηχανική δύναμη μιας ροής αερίου (πίεσης 20-30 psi) για το σχηματισμό του αερολύματος. Ανάλογα με τη γεωμετρία αλληλεπίδρασης υγρού αερίου, οι πνευματικοί εκνεφωτές διακρίνονται σε ομόκεντρους (concentric) και διασταυρούμενης ροής (cross-flow). Συνήθως, οι εκνεφωτές είναι κατασκευασμένοι από γυαλί ή πολυμερικά υλικά (ιδιαίτερα στην περίπτωση ισχυρά διαβρωτικών δειγμάτων). Οι κυριότεροι τύποι θαλάμων εκνέφωσης που χρησιμοποιούνται σε εμπορικά όργανα ICP-MS είναι οι διπλής διαδρομής και οι κυκλωνικοί.

- Πηγή ιόντων (πλάσμα αργού) : Τα κύρια μέρη που χρησιμοποιούνται για την πηγή είναι ο πυρσός πλάσματος (plasma torch), ένα πηνίο ραδιοσυχνοτήτων (πηνίο RF) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (γεννήτρια RF). Ο πυρσός πλάσματος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους αγωγούς, κατασκευασμένους από χαλαζία (quartz). Οι αγωγοί αυτοί είναι γνωστοί ως: εξωτερικός αγωγός (outer tube), ενδιάμεσος αγωγός (middle tube) και αγωγός εισαγωγής δείγματος (sample injector).<sup>[2]</sup>

Μεταξύ εξωτερικού και ενδιάμεσου αγωγού διέρχεται αέριο αργό (~ 12-17 L/min), το οποίο αποτελεί το αέριο πλάσματος (plasma gas) και αφενός μεν συμβάλλει στη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος, αφετέρου προστατεύει τον πυρσό από την υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο πλάσμα. Μια δεύτερη ροή αργού (~ 1 L/min), αυτή του βοηθητικού αερίου (auxiliary gas), διέρχεται μεταξύ ενδιάμεσου αγωγού και αγωγού εισαγωγής δείγματος και είναι αυτή που κατευθύνει το πλάσμα μέσα στον πυρσό. Τέλος, μια τρίτη ροή αργού (~ 1L/min), αυτή του αερίου εκνέφωσης (nebulizer gas), διέρχεται μέσα από τον εκνεφωτή, με σκοπό να εισάγει το δείγμα στο κεντρικό τμήμα του πλάσματος. Ο πυρσός είναι τοποθετημένος οριζόντια, στο κέντρο του πηνίου RF και σε απόσταση ~ 10-20 mm από την διεπιφάνεια πλάσματος-αναλυτή μάζας. Στο σχήμα 1.5 φαίνεται ο μηχανισμός της μετατροπής μίας σταγόνας σε θετικό ιόν στο ICP.





**Σχήμα 1.5** Μηχανισμός μετατροπής σταγόνας σε κατιόν.

• Αναλυτής μάζας : Είναι η περιοχή που χωρίζει τα ιόντα σύμφωνα με το λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Ο αναλυτής μάζας (mass analyzer) είναι τοποθετημένος ανάμεσα στους φακούς εστίασης και τον ανιχνευτή και διατηρείται σε πίεση  $10^{-6}$  Torr, με τη βοήθεια μιας τουρμπομοριακής αντλίας (turbomolecular pump). Υπάρχουν τέσσερα είδη αναλυτών μάζας εμπορικά διαθέσιμοι: το τετράπολο, οι αναλυτές διπλής εστίασης, οι αναλυτές χρόνου πτήσεως και το κελί πρόσκρουσης-αντίδρασης<sup>[3]</sup>. Από αυτούς τους τύπους, το τετράπολο αποτελεί τον πιο διαδεδομένο (χρησιμοποιείται στο 90% των εφαρμογών).

Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους (υπερβολικού ή κυλινδρικού σχήματος), ίδιου μήκους και ίδιας διαμέτρου (15-20 cm μήκος και ~1 cm διάμετρος), τοποθετημένες παράλληλα. Συνήθως, είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και μερικές φορές φέρουν επικάλυψη από κεραμικό υλικό για προστασία από τη διάβρωση. Ανά δύο οι ράβδοι συνδέονται μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζουν ένα ζεύγος στον άξονα X και ένα στον άξονα Y. Κάθε ζεύγος ράβδων είναι συνδεδεμένο με μια πηγή συνεχούς (DC) και εναλλασσόμενης τάσης στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (RF). Ανάλογα με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ιόντα συγκεκριμένου λόγου  $m/z$  διέρχονται μέσω των ράβδων και εστιάζονται στον ανιχνευτή, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα (με διαφορετικούς λόγους  $m/z$ ) εκτρέπονται από το τετράπολο.<sup>[3]</sup>

Η ικανότητα του τετραπόλου να διαχωρίζει διαφορετικές μάζες, δηλαδή η διακριτική του ικανότητα (resolution), καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το σχήμα, η διάμετρος και το μήκος των ράβδων, η συχνότητα RF, το κενό στο οποίο λειτουργεί ο αναλυτής μάζας, τα δυναμικά RF και DC και η κινητική ενέργεια των ιόντων. Ωστόσο, οι μάζες που μπορούν να προσδιοριστούν με αυτού του είδους τον αναλυτή δεν υπερβαίνουν τα 4000 Da, ενώ η διακριτική του ικανότητα φτάνει μέχρι 2000.<sup>[4]</sup>

### **Βιβλιογραφία**

- [1] L. C. Bates and J. W. Olesik, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 5, 239.
- [2] R. S. Houk, V. A. Fassel and H. J. Svec, *Dyn. Mass Spectrom.*, **1990**, 5, 419.
- [3] R. Thomas, *Spectroscopy*, **2001**, 16, 44.
- [4] E. G. Stephanou, in *Introduction to Modern Mass Spectrometry I*, **2005**.

## Παράρτημα 2

### Διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις ανάπτυξης στερεών

#### Δοχεία αντίδρασης για τις διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις

Οι διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου Parr. Οι συγκεκριμένοι αντιδραστήρες επιτρέπουν την διεξαγωγή πειραμάτων σε θερμοκρασία μέχρι 250 °C και μέγιστη πίεση 1800 psi. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από ένα εξωτερικό κυλινδρικό “κορμό”, (ανοξείδωτο ατσάλι) ένα βιδωτό καπάκι και ένα δοχείο Teflon (εσωτερικά). Τα δοχεία Teflon είναι δύο διαφορετικών όγκων 23 και 45 ml. Χαρακτηριστική φωτογραφία του εξωτερικού μέρους ενός αντιδραστήρα Parr 23 ml παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1.



**Σχήμα 2.1** Εξωτερικό μέρος, Parr αντιδραστήρα (acid digestion bomb) όγκου 23 ml.

#### Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στα διαλυτο-θερμικά πειράματα

Οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν οι εξής:

4,4 trimethylene-dipiperidine (TMDP, solid) (97%),  $C_{13}H_{26}N_2$

N-(2-amino-ethyl)piperazine (AEP, liquid) (98%),  $C_6H_{15}N_3$

4-(2-aminoethyl)morpholine (liquid) (98+%),  $C_6H_{14}N_2O$

diethylenetriamine (dien, liquid) (99%),  $C_4H_{13}N_3$

ethylenediamine (en, liquid), (99%),  $C_2H_8N_2$

ethylamine (liquid), (70% aq. solution),  $C_2H_7N$

1-propylamine (liquid) (98%),  $C_3H_9N$

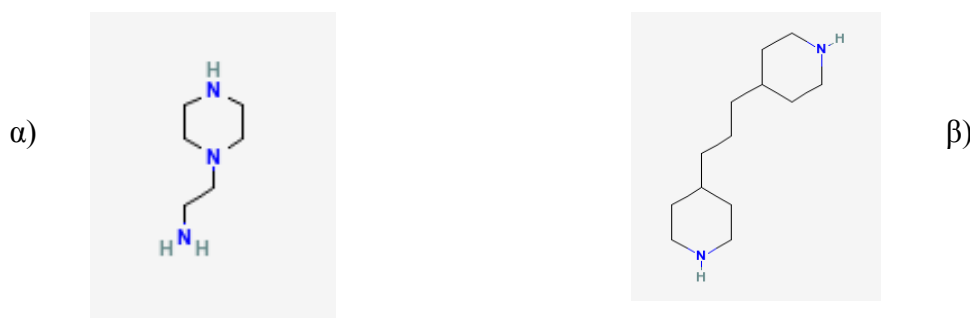
1-butylamine (liquid) (99%),  $C_4H_{11}N$

1,2-bis (4-pyridyl)ethane (solid), (99%),  $C_{12}H_{12}N_2$

4,4-bi-pyridyl (solid), (98%),  $C_{10}H_8N_2$

tris (2-aminoethyl)amine (TAEA, liquid) (97%),  $C_6H_{18}N_4$

1,3-diaminopropane (liquid), (98%), C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>



**Σχήμα 2.2** Εικόνες των δύο περισσότερο χρησιμοποιούμενων αμινών στα διαλυτο-θερμικά συστήματα της συγκεκριμένης έρευνας, α) N-(2-amino-ethyl)piperazine (AEP: C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>) και β) 4,4 trimethylene-dipiperidine (TMDP: C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>).

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες τα ιοντικά υγρά:

1-butyl-3-methyl imidazolium bromide (solid), (≥97%) C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br

1-ethyl-3-methyl imidazolium bromide (solid), (≥97%) C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br

Μαζί με τις αμίνες ή τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες και αντισταθμιστικά ιόντα γίνεται χρήση και διαλυτών όπως το νερό ή αλκοόλες (κυρίως μεθανόλη, αλλά και αιθανόλη και προπανόλη).

Επίσης για τη μελέτη των συστημάτων σε διάφορα pH (κυρίως βασικό περιβάλλον) έγινε χρήση των αντιδραστηρίων :

pyridine (Py, liquid), (99+%), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

4-methyl pyridine (4-picoline), (liquid), (99%), C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N

3,5-dimethyl pyridine (3,5- lutidine), (liquid), (99%), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N

Από τα χαλκογονίδια χρησιμοποιήθηκε κυρίως το Se, αλλά και το S. Σε μικρότερο βαθμό στις συνθέσεις προστέθηκε Te. Επίσης σε κάποια πειράματα έγινε χρήση μιγμάτων χαλκογονιδίων (S/Se, S/Te και Se/Te).

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο (H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>Se<sub>12</sub> (1)**

**Πειραματική διαδικασία**

Σε δοχείο Teflon χωρητικότητας 45 ml, τοποθετούνται στοιχειομετρικές ποσότητες Sn και Se (αναλογία mol Sn / Se : 5 / 12). Συγκεκριμένα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες Sn (0.077 g, 0.649 mmol) και Se (0.123g, 1.558 mmol), N-(2-aminoethyl)piperazine (2 ml) και CH<sub>3</sub>OH (4 ml). Το δοχείο τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου Parr (acid digestion bomb) και θερμαίνεται στους

200 °C για 67 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με μεθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή κόκκινων κρυστάλλων (blocks).

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο  $(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Sn}_5\text{S}_{12}$  (2)**

**Πειραματική διαδικασία**

Σε Parr reactor χωρητικότητας 45 ml τοποθετούνται Sn (0.242 g, 2.039 mmol), S (0.158 g, 4.927 mmol), N-(2-aminoethyl)piperazine (2 ml) και CH<sub>3</sub>OH (4 ml). Ακολουθεί θέρμανση στους 200 °C για 40 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με μεθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή κίτρινων κρυστάλλων (blocks).

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο  $(\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{N}_2)\text{Sn}_3\text{Se}_7$  (3)**

**Πειραματική διαδικασία**

Σε Parr reactor χωρητικότητας 45 ml τοποθετούνται στοιχειομετρικές ποσότητες Sn και Se (αναλογία mol Sn / Se : 3 / 7). Συγκεκριμένα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες Sn (0.078 g, 0.657 mmol) και Se (0.122 g, 1.545 mmol), 4,4 trimethylene-dipiperidine (0.5 g) και CH<sub>3</sub>OH (6 ml). Το δοχείο τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου parr (acid digestion bomb) και θερμαίνεται στους 200 °C για 47 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με μεθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή κόκκινων επιπέδων κρυστάλλων (plate like).

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο  $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_2)(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)\text{Sn}_4\text{Se}_9$  (4)**

**Πειραματική διαδικασία**

Σε Parr reactor χωρητικότητας 45 ml τοποθετούνται στοιχειομετρικές ποσότητες Sn και Se (αναλογία mol Sn / Se : 4 / 9). Συγκεκριμένα προστέθηκαν οι εξής ποσότητες Sn (0.119 g, 1.012 mmol) και Se (0.181 g, 2.278 mmol), 4,4 trimethylene-dipiperidine (TMDP: 0.5 g), N-(2-aminoethyl)piperazine (AEP: 2 ml) και CH<sub>3</sub>OH (4 ml). Το δοχείο τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου parr (acid digestion bomb) και θερμαίνεται στους 200 °C για 42 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με μεθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή κίτρινων επιπέδων κρυστάλλων (plate like).

$(\text{H}_2\text{NC}_4\text{H}_8\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}_2\text{Sn}_2\text{Se}_7$  (5)

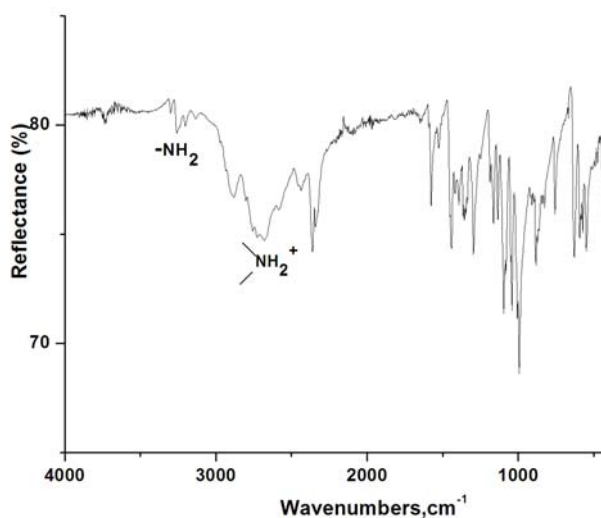
Πειραματική διαδικασία

α) Σε Parr reactor χωρητικότητας 23 ml, τοποθετούνται  $\text{K}_4\text{SnSe}_4$  (0.1g, 0.169 mmol),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.049 g, 0.169 mmol), 2 ml N-(2-aminoethyl)piperazine και 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Το δοχείο τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου parr (acid digestion bomb) και θερμαίνεται στους  $200^\circ\text{C}$  για 48 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με μεθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή κίτρινων διαφανών επιπέδων κρυστάλλων (plate like).

β) Στην απευθείας σύνθεση του στερεού, τοποθετούνται στοιχειομετρικές ποσότητες Zn (0.043 g, 0.657 mmol), Sn (0.078 g, 0.657 mmol) και Se (0.181g, 2.299 mmol) με την παρουσία του οργανικού μορίου και της μεθανόλης κάτω από τις ίδιες διαλυτο-θερμικές συνθήκες.

Φάσμα υπερύθρου για το κρυσταλλικό στερεό 5

Από το φάσμα IR (ATR-IR) παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές “ζώνες απορρόφησης” των ομάδων  $-\text{NH}_2^+$  και  $-\text{NH}_2$ .<sup>[1]</sup>



**Σχήμα 2.3** Φάσμα ATR-IR για την ένωση 5.

Στοιχειακή Ανάλυση (Elemental Analysis, EA) για την ένωση (5)

Ακολουθούν τα αποτελέσματα μέσω της στοιχειακής ανάλυσης σε δείγμα από το στερεό 5. Στη στοιχειακή ανάλυση ως οργανικό μετριέται το συνολικό επί τοις εκατό βάρος των στοιχείων C, H, N. Η απώλεια για τον άνθρακα είναι C: 10.3 % (από τη δομή της ένωσης προκύπτει ότι το ποσοστό του άνθρακα είναι 12.2 %). Για το άζωτο είναι N: 5.2 % (από τη δομή : 6.1% N). Για το υδρογόνο είναι H: 1.6% (από

τη δομή 1.9% H). Το συνολικό ποσοστό του οργανικού μέρους της ένωσης είναι μέσω της στοιχειακής ανάλυσης 17%, ενώ θεωρητικά (από τη δομή) υπολογίζεται 21.9 %. Οι δύο τιμές είναι αρκετά κοντά τόσο μεταξύ τους.

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο**  
**(H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (6)**

**Πειραματική διαδικασία**

Σε Parr reactor χωρητικότητας 45 ml τοποθετούνται Zn (0.052 g, 0.795 mmol), Ge (0.029 g, 0.399 mmol), Se (0.219 g, 2.774 mmol) και N-(2-aminoethyl)piperazine (6 ml). Ακολουθεί θέρμανση στους 200 °C για 62h. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή διαφανών κίτρινο-πορτοκαλί κρυστάλλων (ράβδων, rod like). Η απόδοση της σύνθεσης είναι 0.210 g με βάση το Ge (> 80%).

**Μελέτη μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων (non linear optics NLO) του κρυσταλλικού στερεού (6), (πληροφορίες για τη διάταξη)**

Ένα femtosecond t-παλμού laser στα 1028 nm, χρησιμοποιήθηκε για τη διέγερση του υλικού (κρυστάλλων). Η διάρκεια του παλμού ήταν 200 fs και ο ρυθμός επαναλήψεων 50 MHz. Η δέσμη οδηγείται σε ένα τροποποιημένο οπτικό μικροσκόπιο, με τη χρήση καταλλήλων διχρωματικών καθρεφτών και εστιάζεται στο δείγμα μέσω ενός αντικειμενικού φακού. Επιπλέον ένα φίλτρο στα 514 nm (F03-514.5-CVI) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των σημάτων SHG. Οι διαστάσεις της περιοχής σάρωσης είναι 15x15 μm<sup>2</sup> με διαχωριστική ικανότητα (resolution) των 300x300 σημείων. Η σάρωση πραγματοποιήθηκε σε μία συγκεκριμένη z θέση όπου η συλλογή σήματος SHG που προέρχεται από το δείγμα είναι μέγιστη.

**Σύνθεση του κρυσταλλικού στερεού με τύπο**  
**(H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (7)**

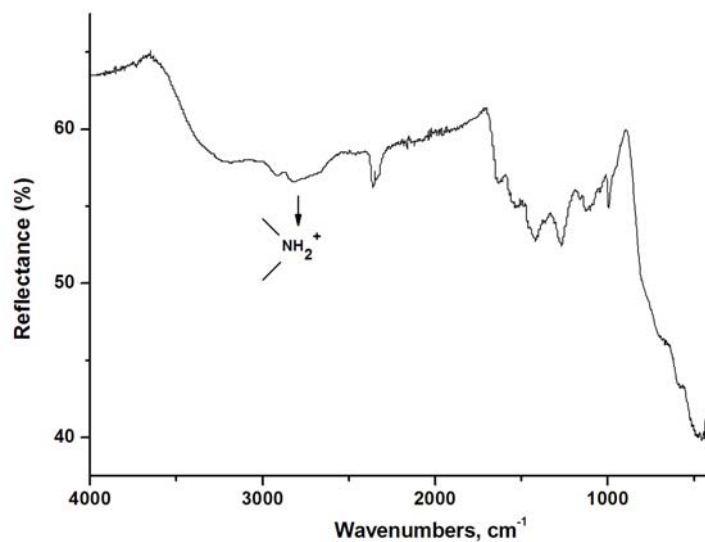
**Πειραματική διαδικασία**

Σε δοχείο Teflon 45 ml τοποθετούνται Mn (0.045 g, 0.819 mmol), Ge (0.030 g, 0.413 mmol), Se (0.225 g, 2.849 mmol) και αμίνη N-(2-aminoethyl)piperazine (6 ml). Το δοχείο τοποθετείται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης τύπου Parr και

θερμαίνεται στους 190 °C για 98 ώρες. Το προϊόν διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη. Η ένωση έχει τη μορφή καφέ κρυστάλλων (ράβδων, rod like).

#### Φάσμα υπερύθρου για το κρυσταλλικό στερεό 7

Από τη φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) επιβεβαιώνεται η παρουσία της ομάδας –NH<sub>2</sub><sup>[1]</sup> στην ένωση (7). (σχήμα 2.4)



Σχήμα 2.4 ATR-IR φάσμα του στερεού 7.

#### **Βιβλιογραφία**

- [1] R. M. Silverstein, T. C. Morrill and G. Clayton, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., **1974**.



## Παράρτημα 2 (συνέχεια)

### Πειράματα NMR

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται λεπτομέρειες για τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων καθώς και για το χρόνο διεξαγωγής των πειραμάτων NMR.

Ένωση	Συγκέντρωση	Διαλύτης	Πυρήνας	Χρόνος Διεξαγωγής	Αριθμός Σχημάτων
(TMA) <sub>4</sub> Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	3 ώρες	1.22
(TMA) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	4 ώρες	1.24
(TMA) <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	12 ώρες	1.25
K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	4 ώρες	3.15
K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	4 ώρες	3.16
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	12 ώρες	3.18
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	0.1 g / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	12 ώρες	3.19
Μίγμα K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub> + K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> (1/1 mol)	[0.085 g (K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub> ) + 0.125 g (K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> )] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	12 ώρες	3.20
Μίγμα K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub> + K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> (1/1 mol)	[0.085 g (K <sub>4</sub> SnSe <sub>4</sub> ) + 0.125 g (K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> )] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	12 ώρες	3.21
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + NaOH	[0.1 g K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + 4 σταγόνες NaOH (1N)] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	3 ώρες	3.22
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + NaOH	[0.1 g K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + 4 σταγόνες NaOH (1N)] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>77</sup> Se	3 ώρες	3.23
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + K <sub>2</sub> Se (1/1 mol)	[0.1 g K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + 0.018 g K <sub>2</sub> Se] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	12 ώρες	3.24
K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + K <sub>2</sub> Se (1/2 mol)	[0.1 g K <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> + 0.036 g K <sub>2</sub> Se] / 1 ml	H <sub>2</sub> O	<sup>119</sup> Sn	4 ώρες	3.25

### Παράρτημα 3

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα μήκη δεσμών και γωνίες για τα στερεά που χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ από μονοκρύσταλλο.



**Πίνακας 1.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **1** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances
Sn(1)-Se(3)#1	2.6668(15)
Sn(1)-Se(3)	2.6668(15)
Sn(1)-Se(2)#1	2.6905(12)
Sn(1)-Se(2)	2.6905(12)
Sn(1)-Se(1)#1	2.7634(15)
Sn(1)-Se(1)	2.7634(15)
Sn(2)-Se(6)	2.4473(14)
Sn(2)-Se(2)	2.5335(16)
Sn(2)-Se(3)#1	2.5559(14)
Sn(2)-Se(4)	2.5846(16)
Sn(3)-Se(1)	2.5076(16)
Sn(3)-Se(5)#2	2.5263(16)
Sn(3)-Se(4)#1	2.5402(15)
Sn(3)-Se(5)	2.5851(16)
Se(3)-Sn(2)#1	2.5559(14)
Se(4)-Sn(3)#1	2.5402(15)
Se(5)-Sn(3)#2	2.5263(16)
N(1)-C(3)	1.465(15)
N(1)-C(4)	1.472(15)
N(1)-C(1)	1.484(12)
N(2)-C(2)	1.486(15)
N(3)-C(5)	1.496(16)
N(3)-C(6)	1.497(17)
C(1)-C(6)	1.501(18)
C(2)-C(4)	1.535(15)
C(3)-C(5)	1.52(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Πίνακας 2.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **1** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Angles
Se(3)#1-Sn(1)-Se(3)	180.00(3)
Se(3)#1-Sn(1)-Se(2)#1	90.17(4)
Se(3)-Sn(1)-Se(2)#1	89.83(4)
Se(3)#1-Sn(1)-Se(2)	89.83(4)
Se(3)-Sn(1)-Se(2)	90.17(4)
Se(2)#1-Sn(1)-Se(2)	180.0
Se(3)#1-Sn(1)-Se(1)#1	93.59(5)
Se(3)-Sn(1)-Se(1)#1	86.41(4)
Se(2)#1-Sn(1)-Se(1)#1	88.17(4)
Se(2)-Sn(1)-Se(1)#1	91.83(4)
Se(3)#1-Sn(1)-Se(1)	86.41(5)
Se(3)-Sn(1)-Se(1)	93.59(4)
Se(2)#1-Sn(1)-Se(1)	91.83(4)
Se(2)-Sn(1)-Se(1)	88.17(4)
Se(1)#1-Sn(1)-Se(1)	180.00(4)
Se(6)-Sn(2)-Se(2)	118.59(5)
Se(6)-Sn(2)-Se(3)#1	118.13(5)
Se(2)-Sn(2)-Se(3)#1	96.02(5)
Se(6)-Sn(2)-Se(4)	113.38(5)
Se(2)-Sn(2)-Se(4)	108.37(5)
Se(3)#1-Sn(2)-Se(4)	99.61(5)
Se(1)-Sn(3)-Se(5)#2	117.23(6)
Se(1)-Sn(3)-Se(4)#1	112.47(5)
Se(5)#2-Sn(3)-Se(4)#1	122.38(5)
Se(1)-Sn(3)-Se(5)	106.59(5)
Se(5)#2-Sn(3)-Se(5)	94.21(5)
Se(4)#1-Sn(3)-Se(5)	98.03(5)
Sn(3)-Se(1)-Sn(1)	99.16(5)
Sn(2)-Se(2)-Sn(1)	86.50(4)
Sn(2)#1-Se(3)-Sn(1)	86.56(4)
Sn(3)#1-Se(4)-Sn(2)	94.03(5)
Sn(3)#2-Se(5)-Sn(3)	85.79(5)
C(3)-N(1)-C(4)	114.3(9)
C(3)-N(1)-C(1)	110.6(8)
C(4)-N(1)-C(1)	107.9(9)

C(5)-N(3)-C(6)	111.6(8)
N(1)-C(1)-C(6)	111.3(10)
N(2)-C(2)-C(4)	110.9(9)
N(1)-C(3)-C(5)	111.4(10)
N(1)-C(4)-C(2)	111.8(10)
N(3)-C(5)-C(3)	109.9(11)
N(3)-C(6)-C(1)	110.9(10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**(C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub> (3)**

**Πίνακας 3.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **3** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances
Sn(1)-Se(1)	2.530(2)
Sn(1)-Se(5)	2.532(2)
Sn(1)-Se(3)	2.539(2)
Sn(1)-Se(1)#1	2.642(2)
Sn(1)-Se(2)	3.037(2)
Sn(2)-Se(4)	2.520(2)
Sn(2)-Se(5)	2.559(2)
Sn(2)-Se(6)	2.626(3)
Sn(2)-Se(4)#2	2.678(2)
Sn(2)-Se(2)	2.822(2)
Sn(3)-Se(7)	2.428(2)
Sn(3)-Se(2)	2.549(2)
Sn(3)-Se(3)	2.579(2)
Sn(3)-Se(6)	2.579(3)
Se(1)-Sn(1)#1	2.642(2)
Se(4)-Sn(2)#2	2.678(2)
N(1)-C(1)	1.45(3)
N(1)-C(6)	1.50(3)
N(2)-C(10)	1.50(3)
N(2)-C(8)	1.53(3)
C(1)-C(3)#3	1.52(3)
C(2)-C(3)#2	1.52(3)
C(2)-C(9)	1.53(3)

C(2)-C(11)	1.55(3)
C(3)-C(1)#4	1.52(3)
C(3)-C(2)#2	1.52(3)
C(4)-C(5)	1.48(3)
C(4)-C(8)	1.51(3)
C(5)-C(7)	1.48(3)
C(5)-C(12)	1.56(3)
C(6)-C(9)#5	1.49(3)
C(7)-C(13)#6	1.58(3)
C(9)-C(6)#7	1.49(3)
C(10)-C(12)	1.53(3)
C(11)-C(13)	1.50(4)
C(13)-C(7)#8	1.58(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x,-y+1,-z+1 2# -x+1,-y+1,-z+1 3# x,-y+3/2,z+1/2 4# x,-y+3/2,z-1/2 5# -x+1,y+1/2,-z+1/2+1 6# -x, y+1/2, -z+1/2 7# -x+1,y-1/2,-z+1/2+1 8# -x,y-1/2,-z+1/2

**Πίνακας 4.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **3** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Angles
Se(1)-Sn(1)-Se(5)	122.46(9)
Se(1)-Sn(1)-Se(3)	122.76(8)
Se(5)-Sn(1)-Se(3)	111.98(9)
Se(1)-Sn(1)-Se(1)#1	91.57(7)
Se(5)-Sn(1)-Se(1)#1	95.13(7)
Se(3)-Sn(1)-Se(1)#1	100.36(7)
Se(1)-Sn(1)-Se(2)	81.85(6)
Se(5)-Sn(1)-Se(2)	84.90(6)
Se(3)-Sn(1)-Se(2)	86.86(7)
Se(1)#1-Sn(1)-Se(2)	172.15(7)
Se(4)-Sn(2)-Se(5)	121.68(10)
Se(4)-Sn(2)-Se(6)	126.08(9)
Se(5)-Sn(2)-Se(6)	111.83(9)
Se(4)-Sn(2)-Se(4)#2	91.69(7)
Se(5)-Sn(2)-Se(4)#2	88.62(7)
Se(6)-Sn(2)-Se(4)#2	95.86(9)
Se(4)-Sn(2)-Se(2)	88.83(7)
Se(5)-Sn(2)-Se(2)	89.00(7)

Se(6)-Sn(2)-Se(2)	85.82(8)
Se(4)#2-Sn(2)-Se(2)	177.47(8)
Se(7)-Sn(3)-Se(2)	117.55(8)
Se(7)-Sn(3)-Se(3)	113.64(9)
Se(2)-Sn(3)-Se(3)	97.33(8)
Se(7)-Sn(3)-Se(6)	121.82(9)
Se(2)-Sn(3)-Se(6)	92.76(9)
Se(3)-Sn(3)-Se(6)	109.54(8)
Sn(1)-Se(1)-Sn(1)#1	88.43(7)
Sn(3)-Se(2)-Sn(2)	86.52(7)
Sn(3)-Se(2)-Sn(1)	81.79(6)
Sn(2)-Se(2)-Sn(1)	82.81(6)
Sn(1)-Se(3)-Sn(3)	91.83(7)
Sn(2)-Se(4)-Sn(2)#2	88.31(7)
Sn(1)-Se(5)-Sn(2)	99.26(7)
Sn(3)-Se(6)-Sn(2)	90.20(8)
C(1)-N(1)-C(6)	114.2(16)
C(10)-N(2)-C(8)	112.1(17)
N(1)-C(1)-C(3)#3	111.7(15)
C(3)#2-C(2)-C(9)	108.4(16)
C(3)#2-C(2)-C(11)	109.2(19)
C(9)-C(2)-C(11)	117.4(19)
C(1)#4-C(3)-C(2)#2	110.7(15)
C(5)-C(4)-C(8)	112.9(16)
C(4)-C(5)-C(7)	115.4(16)
C(4)-C(5)-C(12)	112.7(18)
C(7)-C(5)-C(12)	108.3(18)
C(9)#5-C(6)-N(1)	110.9(17)
C(5)-C(7)-C(13)#6	112(2)
C(4)-C(8)-N(2)	113(2)
C(6)#7-C(9)-C(2)	111.5(16)
N(2)-C(10)-C(12)	112.6(18)
C(13)-C(11)-C(2)	115(2)
C(10)-C(12)-C(5)	110.7(18)
C(11)-C(13)-C(7)#8	111(2)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x,-y+1,-z+1 2# -x+1,-y+1,-z+1 3# x,-y+3/2,z+1/2 4# x,-y+3/2,z-1/2 5# -x+1,y+1/2,-z+1/2+1 6# -x,y+1/2,-z+1/2 7# -x+1,y-1/2,-z+1/2+1 8# -x,y-1/2,-z+1/2

(C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>)Sn<sub>4</sub>Se<sub>9</sub> (4)

**Πίνακας 5.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **4** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances
Sn(1)-Se(4)	2.509(5)
Sn(1)-Se(3)	2.513(6)
Sn(1)-Se(1)	2.552(5)
Sn(1)-Se(2)	2.562(4)
Sn(2)-Se(8)	2.457(6)
Sn(2)-Se(5)	2.502(6)
Sn(2)-Se(7)	2.580(5)
Sn(2)-Se(3)	2.623(6)
Sn(3)-Se(5)#1	2.473(7)
Sn(3)-Se(1)	2.486(7)
Sn(3)-Se(6)	2.487(5)
Sn(3)-Se(4)#1	2.551(7)
Sn(4)-Se(9)#2	2.468(5)
Sn(4)-Se(6)#3	2.501(6)
Sn(4)-Se(7)	2.533(6)
Sn(4)-Se(2)	2.625(6)
Se(4)-Sn(3)#3	2.551(7)
Se(5)-Sn(3)#3	2.473(7)
Se(6)-Sn(4)#1	2.501(6)
Se(9)-Sn(4)#4	2.468(5)
N(1)-C(2)	1.3947
N(1)-C(5)	1.5804
N(2)-C(4)	1.4676
N(2)-C(1)	1.4835
N(2)-C(6)	1.6098
C(1)-C(2)	1.5994
N(3)-C(3)	1.4978
C(3)-C(4)	1.4278
C(5)-C(6)	1.5142
N(4)-C(8)	1.3971
N(4)-C(7)	1.5682

C(7)-C(10)	1.8047
C(8)-C(9)	1.6160
C(9)-C(11)	1.5330
C(10)-C(11)	1.4354
C(11)-C(12)	1.5423
C(12)-C(15)	1.56(10)
C(13)-C(18)	1.34(11)
C(13)-C(19)	1.46(18)
C(13)-C(16)#5	1.52(12)
C(14)-C(20)	1.58(9)
C(14)-C(19)	1.7(2)
C(15)-C(16)	1.76(12)
C(16)-C(13)#6	1.52(12)
C(17)-C(20)	1.27(11)
C(17)-C(18)	1.37(12)
C(18)-C(20)	1.96(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x-1/2, -y+1/2, z-1/2 2# x, -y, z-1/2 3# x+1/2, -y+1/2, z+1/2 4# x, -y, z+1/2 5# x-1, -y, z-1/2 6# x+1, -y, z+1/2

**Πίνακας 6.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **4** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Angles
Se(4)-Sn(1)-Se(3)	111.74(16)
Se(4)-Sn(1)-Se(1)	112.71(18)
Se(3)-Sn(1)-Se(1)	103.64(19)
Se(4)-Sn(1)-Se(2)	111.44(19)
Se(3)-Sn(1)-Se(2)	111.8(2)
Se(1)-Sn(1)-Se(2)	105.12(14)
Se(8)-Sn(2)-Se(5)	111.37(17)
Se(8)-Sn(2)-Se(7)	104.7(2)
Se(5)-Sn(2)-Se(7)	109.72(19)
Se(8)-Sn(2)-Se(3)	107.8(2)
Se(5)-Sn(2)-Se(3)	115.3(2)
Se(7)-Sn(2)-Se(3)	107.38(18)
Se(5)#1-Sn(3)-Se(1)	109.7(2)
Se(5)#1-Sn(3)-Se(6)	110.6(2)
Se(1)-Sn(3)-Se(6)	107.3(2)
Se(5)#1-Sn(3)-Se(4)#1	114.1(2)



Se(1)-Sn(3)-Se(4)#1	96.0(2)
Se(6)-Sn(3)-Se(4)#1	117.7(2)
Se(9)#2-Sn(4)-Se(6)#3	111.5(2)
Se(9)#2-Sn(4)-Se(7)	102.9(2)
Se(6)#3-Sn(4)-Se(7)	116.89(17)
Se(9)#2-Sn(4)-Se(2)	105.80(19)
Se(6)#3-Sn(4)-Se(2)	107.69(19)
Se(7)-Sn(4)-Se(2)	111.5(2)
Sn(3)-Se(1)-Sn(1)	104.9(2)
Sn(1)-Se(2)-Sn(4)	104.84(14)
Sn(1)-Se(3)-Sn(2)	105.3(2)
Sn(1)-Se(4)-Sn(3)#3	101.6(2)
Sn(3)#3-Se(5)-Sn(2)	104.27(17)
Sn(3)-Se(6)-Sn(4)#1	101.5(2)
Sn(4)-Se(7)-Sn(2)	103.59(18)
C(2)-N(1)-C(5)	112.1
C(4)-N(2)-C(1)	121.0
C(4)-N(2)-C(6)	107.7
C(1)-N(2)-C(6)	109.5
N(2)-C(1)-C(2)	108.1
N(1)-C(2)-C(1)	115.2
C(4)-C(3)-N(3)	104.7
C(3)-C(4)-N(2)	112.5
C(6)-C(5)-N(1)	114.9
C(5)-C(6)-N(2)	105.6
C(8)-N(4)-C(7)	118.9
N(4)-C(7)-C(10)	99.9
N(4)-C(8)-C(9)	110.2
C(11)-C(9)-C(8)	115.0
C(11)-C(10)-C(7)	108.5
C(10)-C(11)-C(9)	111.8
C(10)-C(11)-C(12)	106.1
C(9)-C(11)-C(12)	120.2
C(11)-C(12)-C(15)	128(3)
C(18)-C(13)-C(19)	118(10)
C(18)-C(13)-C(16)#5	124(9)
C(19)-C(13)-C(16)#5	111(10)
C(20)-C(14)-C(19)	93(8)

C(12)-C(15)-C(16)	107(7)
C(13)#6-C(16)-C(15)	105(8)
C(20)-C(17)-C(18)	96(10)
C(13)-C(18)-C(17)	120(9)
C(13)-C(18)-C(20)	98(7)
C(17)-C(18)-C(20)	40(6)
C(13)-C(19)-C(14)	120(10)
C(17)-C(20)-C(14)	135(9)
C(17)-C(20)-C(18)	44(6)
C(14)-C(20)-C(18)	111(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x-1/2, -y+1/2, z-1/2 2# x, -y, z-1/2 3# x+1/2, -y+1/2, z+1/2 4# x, -y, z+1/2 5# x-1, -y, z-1/2 6# x+1, -y, z+1/2

**(C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub> (5)**

**Πίνακας 7.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **5** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances
Sn(1)-Se(7)	2.490(2)
Sn(1)-Se(3)	2.528(2)
Sn(1)-Se(6)	2.532(2)
Sn(1)-Se(5)	2.578(2)
Sn(2)-Se(1)	2.500(2)
Sn(2)-Se(2)	2.505(2)
Sn(2)-Se(4)	2.515(2)
Sn(2)-Se(5)#1	2.582(2)
Zn(1)-N(4)	2.091(15)
Zn(1)-Se(7)#2	2.437(3)
Zn(1)-Se(2)	2.460(3)
Zn(1)-Se(4)#3	2.466(3)
Zn(2)-N(1)	2.091(14)
Zn(2)-Se(1)	2.435(3)
Zn(2)-Se(3)	2.473(3)
Zn(2)-Se(6)#1	2.481(3)
Se(4)-Zn(1)#4	2.466(3)
Se(5)-Sn(2)#5	2.582(2)

Se(6)-Zn(2)#5	2.481(3)
Se(7)-Zn(1)#6	2.437(3)
N(1)-C(1)	1.48(2)
C(1)-C(2)	1.55(3)
C(2)-N(2)#1	1.47(3)
N(2)-C(3)#7	1.43(3)
N(2)-C(2)#5	1.47(3)
N(2)-C(6)	1.51(2)
C(3)-N(2)#8	1.43(3)
C(3)-C(4)#5	1.53(3)
C(4)-N(3)	1.48(3)
C(4)-C(3)#1	1.53(3)
N(3)-C(5)#9	1.51(3)
C(5)-C(6)	1.49(3)
C(5)-N(3)#10	1.51(3)
N(4)-C(7)	1.45(3)
C(7)-C(8)#10	1.40(4)
C(8)-C(7)#9	1.40(4)
C(8)-N(5)	1.49(3)
N(5)-C(12)	1.40(3)
N(5)-C(9)#1	1.50(3)
C(9)-N(5)#5	1.50(3)
C(9)-C(10)	1.50(3)
C(10)-N(6)#5	1.45(3)
N(6)-C(10)#1	1.45(3)
N(6)-C(11)#1	1.46(3)
C(11)-N(6)#5	1.46(3)
C(11)-C(12)#5	1.58(4)
C(12)-C(11)#1	1.58(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x+1,y+1/2,-z+2 2# x+1,y,z 3# -x+2,y-1/2,-z+2 4# -x+2,y+1/2,-z+2 5# -x+1,y-1/2,-z+2 6# x-1,y,z 7# x,y,z-1 8# x,y,z+1 9# -x+1,y+1/2,-z+1 10# -x+1,y-1/2,-z+1

**Πίνακας 8.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **5** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

---

Label	Angles
Se(7)-Sn(1)-Se(3)	107.78(8)
Se(7)-Sn(1)-Se(6)	110.96(9)
Se(3)-Sn(1)-Se(6)	112.15(7)

Se(7)-Sn(1)-Se(5)	111.72(7)
Se(3)-Sn(1)-Se(5)	102.04(7)
Se(6)-Sn(1)-Se(5)	111.83(7)
Se(1)-Sn(2)-Se(2)	108.35(7)
Se(1)-Sn(2)-Se(4)	113.47(9)
Se(2)-Sn(2)-Se(4)	106.57(7)
Se(1)-Sn(2)-Se(5)#1	111.24(7)
Se(2)-Sn(2)-Se(5)#1	103.91(8)
Se(4)-Sn(2)-Se(5)#1	112.63(7)
N(4)-Zn(1)-Se(7)#2	107.8(4)
N(4)-Zn(1)-Se(2)	114.5(5)
Se(7)#2-Zn(1)-Se(2)	112.56(11)
N(4)-Zn(1)-Se(4)#3	107.0(5)
Se(7)#2-Zn(1)-Se(4)#3	119.17(10)
Se(2)-Zn(1)-Se(4)#3	95.69(10)
N(1)-Zn(2)-Se(1)	107.9(3)
N(1)-Zn(2)-Se(3)	106.5(4)
Se(1)-Zn(2)-Se(3)	112.09(10)
N(1)-Zn(2)-Se(6)#1	106.0(4)
Se(1)-Zn(2)-Se(6)#1	117.68(10)
Se(3)-Zn(2)-Se(6)#1	105.92(10)
Zn(2)-Se(1)-Sn(2)	101.72(8)
Zn(1)-Se(2)-Sn(2)	100.30(9)
Zn(2)-Se(3)-Sn(1)	106.09(9)
Zn(1)#4-Se(4)-Sn(2)	105.11(9)
Sn(1)-Se(5)-Sn(2)#5	100.90(8)
Zn(2)#5-Se(6)-Sn(1)	103.64(8)
Zn(1)#6-Se(7)-Sn(1)	103.11(9)
C(1)-N(1)-Zn(2)	113.8(10)
N(1)-C(1)-C(2)	111.3(15)
N(2)#1-C(2)-C(1)	108.0(16)
C(3)#7-N(2)-C(2)#5	112.8(16)
C(3)#7-N(2)-C(6)	109.5(16)
C(2)#5-N(2)-C(6)	108.9(16)
N(2)#8-C(3)-C(4)#5	108.6(18)
N(3)-C(4)-C(3)#1	109.2(17)
C(4)-N(3)-C(5)#9	113.8(17)
C(6)-C(5)-N(3)#10	108.7(18)

C(5)-C(6)-N(2)	108.7(17)
C(7)-N(4)-Zn(1)	118.7(14)
C(8)#10-C(7)-N(4)	124(3)
C(7)#9-C(8)-N(5)	113(2)
C(12)-N(5)-C(8)	112(2)
C(12)-N(5)-C(9)#1	110(2)
C(8)-N(5)-C(9)#1	108.3(19)
N(5)#5-C(9)-C(10)	110.4(19)
N(6)#5-C(10)-C(9)	113(2)
C(10)#1-N(6)-C(11)#1	118(2)
N(6)#5-C(11)-C(12)#5	107.9(19)
N(5)-C(12)-C(11)#1	117(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x+1,y+1/2,-z+2 2# x+1,y,z 3# -x+2,y-1/2,-z+2 4# -x+2,y+1/2,-z+2 5# -x+1,y-1/2,-z+2 6# x-1,y,z 7# x,y,z-1 8# x,y,z+1 9# -x+1,y+1/2,-z+1 10# -x+1,y-1/2,-z+1

**(H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (6)**

**Πίνακας 9.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **6** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances	Label	Distances
Zn(1)-Se(2) <sup>#1</sup>	2.4924(15)	Ge(1)-Se(4)	2.3418(15)
Zn(1)-Se(2) <sup>#2</sup>	2.4924(15)	Ge(1)-Se(6)	2.3562(15)
Zn(1)-Se(1)	2.5041(15)	Ge(1)-Se(5)	2.3580(16)
Zn(1)-Se(1) <sup>#3</sup>	2.5041(15)	Ge(1)-Se(3)	2.3625(15)
Zn(2)-Se(6) <sup>#2</sup>	2.4759(17)	Ge(2)-Se(7)	2.3437(14)
Zn(2)-Se(3)	2.4844(17)	Ge(2)-Se(7) <sup>#5</sup>	2.3437(14)
Zn(2)-Se(4)	2.4872(17)	Ge(2)-Se(8)	2.3554(14)
Zn(2)-Se(5) <sup>#2</sup>	2.5173(16)	Ge(2)-Se(8) <sup>#5</sup>	2.3554(15)
Zn(3)-Se(7) <sup>#2</sup>	2.4700(15)	Ge(3)-Se(2)	2.3487(13)
Zn(3)-Se(7) <sup>#4</sup>	2.4700(15)	Ge(3)-Se(2) <sup>#3</sup>	2.3487(13)
Zn(3)-Se(8) <sup>#5</sup>	2.4805(15)	Ge(3)-Se(1) <sup>#3</sup>	2.3558(13)
Zn(3)-Se(8)	2.4805(15)	Ge(3)-Se(1)	2.3558(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x+2,-y+1,z+1 2# x,y,z+1 3# -x+2,-y+1,z 4# -x,-y+1,z+1 5# -x,-y+1,z 6# x,y,z-1 7# x+1/2,-y+1/2,-z+1 8# x-1/2,-y+1/2,-z+1 9# x+1/2,-y+1/2,-z 10# x-1/2,-y+1/2,-z 11# -x+1/2+2,y-1/2,-z-1 12# -x+1/2+2,y+1/2,-z-1

**Πίνακας 10.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **6** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Angles	Label	Angles
Se(2) <sup>#1</sup> -Zn(1)-Se(2) <sup>#2</sup>	94.18(7)	Se(4)-Ge(1)-Se(6)	115.72(6)
Se(2) <sup>#1</sup> -Zn(1)-Se(1)	119.93(4)	Se(4)-Ge(1)-Se(5)	113.11(6)
Se(2) <sup>#2</sup> -Zn(1)-Se(1)	115.95(4)	Se(6)-Ge(1)-Se(5)	101.35(5)
Se(2) <sup>#1</sup> -Zn(1)-Se(1) <sup>#3</sup>	115.95(4)	Se(4)-Ge(1)-Se(3)	100.90(5)
Se(2) <sup>#2</sup> -Zn(1)-Se(1) <sup>#3</sup>	119.93(4)	Se(6)-Ge(1)-Se(3)	112.92(6)
Se(1)-Zn(1)-Se(1) <sup>#3</sup>	93.09(7)	Se(5)-Ge(1)-Se(3)	113.43(6)
Se(6) <sup>#2</sup> -Zn(2)-Se(3)	119.14(6)	Se(7)-Ge(2)-Se(7) <sup>#5</sup>	100.34(7)
Se(6) <sup>#2</sup> -Zn(2)-Se(4)	118.72(7)	Se(7)-Ge(2)-Se(8)	112.22(5)
Se(3)-Zn(2)-Se(4)	93.71(5)	Se(7) <sup>#5</sup> -Ge(2)-Se(8)	116.19(5)
Se(6) <sup>#2</sup> -Zn(2)-Se(5) <sup>#2</sup>	93.83(5)	Se(7)-Ge(2)-Se(8) <sup>#5</sup>	116.19(5)
Se(3)-Zn(2)-Se(5) <sup>#2</sup>	118.35(6)	Se(7) <sup>#5</sup> -Ge(2)-Se(8) <sup>#5</sup>	112.22(5)
Se(4)-Zn(2)-Se(5) <sup>#2</sup>	115.12(6)	Se(8)-Ge(2)-Se(8) <sup>#5</sup>	100.45(8)
Se(7) <sup>#2</sup> -Zn(3)-Se(7) <sup>#4</sup>	93.55(7)	Se(2)-Ge(3)-Se(2) <sup>#3</sup>	102.03(7)
Se(7) <sup>#2</sup> -Zn(3)-Se(8) <sup>#5</sup>	119.78(5)	Se(2)-Ge(3)-Se(1) <sup>#3</sup>	115.77(4)
Se(7) <sup>#4</sup> -Zn(3)-Se(8) <sup>#5</sup>	116.09(5)	Se(2) <sup>#3</sup> -Ge(3)-Se(1) <sup>#3</sup>	111.45(4)
Se(7) <sup>#2</sup> -Zn(3)-Se(8)	116.09(5)	Se(2)-Ge(3)-Se(1)	111.45(4)
Se(7) <sup>#4</sup> -Zn(3)-Se(8)	119.78(5)	Se(2) <sup>#3</sup> -Ge(3)-Se(1)	115.77(4)
Se(8) <sup>#5</sup> -Zn(3)-Se(8)	93.74(7)	Se(1) <sup>#3</sup> -Ge(3)-Se(1)	100.99(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x+2,-y+1,z+1 2# x,y,z+1 3# -x+2,-y+1,z 4# -x,-y+1,z+1 5# -x,-y+1,z 6# x,y,z-1 7# x+1/2,-y+1/2,-z+1 8# x-1/2,-y+1/2,-z+1 9# x+1/2,-y+1/2,-z 10# x-1/2,-y+1/2,-z 11# -x+1/2+2,y-1/2,-z-1 12# -x+1/2+2,y+1/2,-z-1

**(H<sub>2</sub>NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)(HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (7)**

**Πίνακας 11.** Μήκη δεσμών σε (Å) για την ένωση **7** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

Label	Distances
Ge(1)-Se(2)	2.3567(12)
Ge(1)-Mn(1)#1	2.5764(15)
Ge(2)-Se(3)	2.3570(12)
Ge(2)-Se(3)#2	2.3570(12)

Ge(2)-Se(4)	2.3649(13)
Ge(2)-Se(4)#2	2.3649(13)
Ge(3)-Se(5)	2.3503(14)
Ge(3)-Se(7)	2.3697(14)
Ge(3)-Se(6)	2.3710(14)
Ge(3)-Se(8)	2.3720(14)
Mn(1)-Ge(1)#3	2.5764(15)
Mn(1)-Ge(1)#4	2.5764(15)
Mn(1)-Se(1)	2.5841(15)
Mn(1)-Se(1)#5	2.5841(15)
Mn(2)-Se(3)#2	2.5522(16)
Mn(2)-Se(3)	2.5522(16)
Mn(2)-Se(4)#6	2.5613(16)
Mn(2)-Se(4)#4	2.5613(16)
Mn(3)-Se(7)	2.5574(18)
Mn(3)-Se(6)#1	2.5681(17)
Mn(3)-Se(5)#1	2.5761(17)
Mn(3)-Se(8)	2.5828(17)
Se(1)-Se(2)	2.3643(11)
Se(2)-Ge(1)#5	2.3567(12)
Se(2)-Se(1)#5	2.3643(11)
Se(4)-Mn(2)#1	2.5613(16)
Se(5)-Mn(3)#4	2.5760(17)
Se(6)-Mn(3)#4	2.5681(17)
N(1)-C(6)#4	1.525(15)
N(1)-C(4)	1.528(15)
N(2)-C(7)	1.458(13)
N(2)-C(14)	1.462(12)
N(2)-C(8)	1.468(12)
C(3)-N(13)	1.490(15)
C(3)-C(14)	1.533(16)
C(4)-C(8)	1.499(13)
C(5)-C(21)	1.489(16)
C(5)-C(23)	1.521(18)
C(6)-C(7)#1	1.510(15)
C(6)-N(1)#1	1.525(15)
C(7)-C(6)#4	1.510(15)
C(9)-C(15)	1.497(14)

C(9)-C(23)	1.504(14)
C(10)-C(27)	1.472(14)
C(10)-C(20)	1.514(14)
Q(11)-Q(19)	1.485(14)
Q(11)-Q(25)	1.496(14)
Q(12)-Q(26)	1.487(17)
Q(12)-Q(16)	1.500(16)
Q(15)-Q(18)	1.535(17)
Q(16)-Q(20)#2	1.537(15)
Q(17)-Q(24)	1.506(15)
C(17)-C(22)	1.515(16)
C(18)-C(21)	1.492(16)
C(19)-C(24)#4	1.503(16)
C(20)-C(16)#2	1.537(15)
C(22)-C(25)#1	1.531(16)
C(24)-C(19)#1	1.503(16)
C(25)-C(22)#4	1.531(16)
C(26)-C(27)#2	1.536(17)
C(27)-C(26)#2	1.536(17)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x,y,z-1 2# -x+2,-y,z 3# -x+2,-y+1,z+1 4# x,y,z+1 5# -x+2,-y+1,z 6# -x+2,-y,z+1

**Πίνακας 12.** Γωνίες δεσμών σε (°) για την ένωση **7** στους 293(2) K, με υπολογιζόμενες αποκλίσεις σε παρένθεση.

---

Label	Angles
Se(2)-Ge(1)-Mn(1)#1	81.39(5)
Se(3)-Ge(2)-Se(3)#2	102.63(7)
Se(3)-Ge(2)-Se(4)	110.66(4)
Se(3)#2-Ge(2)-Se(4)	115.21(4)
Se(3)-Ge(2)-Se(4)#2	115.21(4)
Se(3)#2-Ge(2)-Se(4)#2	110.66(4)
Se(4)-Ge(2)-Se(4)#2	102.95(7)
Se(5)-Ge(3)-Se(7)	114.45(6)
Se(5)-Ge(3)-Se(6)	103.31(5)
Se(7)-Ge(3)-Se(6)	112.02(5)
Se(5)-Ge(3)-Se(8)	111.91(5)
Se(7)-Ge(3)-Se(8)	103.54(5)



Se(6)-Ge(3)-Se(8)	111.89(5)
Ge(1)#3-Mn(1)-Ge(1)#4	92.68(7)
Ge(1)#3-Mn(1)-Se(1)	117.03(3)
Ge(1)#4-Mn(1)-Se(1)	120.46(3)
Ge(1)#3-Mn(1)-Se(1)#5	120.46(3)
Ge(1)#4-Mn(1)-Se(1)#5	117.03(3)
Se(1)-Mn(1)-Se(1)#5	91.74(7)
Se(3)#2-Mn(2)-Se(3)	92.25(7)
Se(3)#2-Mn(2)-Se(4)#6	116.63(4)
Se(3)-Mn(2)-Se(4)#6	120.69(4)
Se(3)#2-Mn(2)-Se(4)#4	120.69(4)
Se(3)-Mn(2)-Se(4)#4	116.63(4)
Se(4)#6-Mn(2)-Se(4)#4	92.49(7)
Se(7)-Mn(3)-Se(6)#1	119.91(6)
Se(7)-Mn(3)-Se(5)#1	119.24(7)
Se(6)#1-Mn(3)-Se(5)#1	92.08(5)
Se(7)-Mn(3)-Se(8)	92.88(5)
Se(6)#1-Mn(3)-Se(8)	118.92(7)
Se(5)#1-Mn(3)-Se(8)	116.18(6)
Se(2)-Se(1)-Mn(1)	82.46(5)
Ge(1)-Se(2)-Ge(1)#5	104.54(7)
Ge(1)-Se(2)-Se(1)#5	110.37(4)
Ge(1)#5-Se(2)-Se(1)#5	114.26(4)
Ge(1)-Se(2)-Se(1)	114.26(4)
Ge(1)#5-Se(2)-Se(1)	110.37(4)
Se(1)#5-Se(2)-Se(1)	103.34(6)
Ge(2)-Se(3)-Mn(2)	82.56(5)
Ge(2)-Se(4)-Mn(2)#1	82.28(5)
Ge(3)-Se(5)-Mn(3)#4	82.39(5)
Ge(3)-Se(6)-Mn(3)#4	82.16(5)
Ge(3)-Se(7)-Mn(3)	82.08(5)
Ge(3)-Se(8)-Mn(3)	81.50(5)
C(6)#4-N(1)-C(4)	110.7(8)
C(7)-N(2)-C(14)	110.6(8)
C(7)-N(2)-C(8)	110.6(8)
C(14)-N(2)-C(8)	112.9(8)
N(13)-C(3)-C(14)	108.4(9)
C(8)-C(4)-N(1)	108.7(9)

C(21)-C(5)-C(23)	108.3(11)
C(7)#1-C(6)-N(1)#1	109.6(8)
N(2)-C(7)-C(6)#4	110.2(9)
N(2)-C(8)-C(4)	110.8(7)
C(15)-C(9)-C(23)	110.6(8)
C(27)-C(10)-C(20)	112.6(8)
C(19)-C(11)-C(25)	109.8(8)
C(26)-C(12)-C(16)	109.1(10)
N(2)-C(14)-C(3)	109.7(8)
C(9)-C(15)-C(18)	110.8(10)
C(12)-C(16)-C(20)#2	107.4(9)
C(24)-C(17)-C(22)	109.6(8)
C(21)-C(18)-C(15)	109.7(10)
C(11)-C(19)-C(24)#4	114.4(9)
C(10)-C(20)-C(16)#2	109.2(9)
C(5)-C(21)-C(18)	110.0(9)
C(17)-C(22)-C(25)#1	110.5(9)
C(9)-C(23)-C(5)	110.9(11)
C(19)#1-C(24)-C(17)	108.2(9)
C(11)-C(25)-C(22)#4	112.7(10)
C(12)-C(26)-C(27)#2	105.2(10)
C(10)-C(27)-C(26)#2	110.5(10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x,y,z-1 2# -x+2,-y,z 3# -x+2,-y+1,z+1 4# x,y,z+1 5# -x+2,-y+1,z 6# -x+2,-y,z+1