

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΝΕΩΝ ΠΟΡΩΔΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ»**

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΝΕΟΦΩΤΙΣΤΟΥ

**Εργαστήριο Χημείας Υλικών
Τομέας Ανόργανης Χημείας**

Ηράκλειο 2009

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Ph. D Thesis

**«SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF
NEW POROUS COORDINATION POLYMERS»**

ELEFThERIA NEOFOTISTOU

**Material Chemistry Laboratory
Division of Inorganic Chemistry**

Heraklion 2009

στην οικογένειά μου

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

1. Τρικαλίτης Παντελής, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης (επιβλέπων).
2. Βαμβακάκη Μαρία, Επίκουρη Καθηγήτρια Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης.
3. Λάμπας Αλέξανδρος , Ερευνητής Β΄, ΙΗΔΛ/ΙΤΕ
4. Κουτσολέλος Αθανάσιος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
5. Δημάδης Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
6. Αναστασιάδης Σπύρος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.
7. Φρουδάκης Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΔ 2003 (ΠΕΝΕΔ 2003-03ΕΔ 581) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας του Υπουργείου Ανάπτυξης. Το έργο συγχρηματοδοτείται κατά:

1. 75 % της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
2. 25 % της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
3. και από τον Ιδιωτικό Τομέα

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

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

Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον καθηγητή κ. 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. Ακόμα επιθυμώ να ευχαριστήσω τους υπόλοιπους καθηγητές της επιτροπής μου, που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Mercouri Kanatzidi και τον Δρ. Χρήστο Μαλλιάκα από το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Northwestern, Evanston, Illinois για τις μετρήσεις ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου που πραγματοποίησαν σε αρκετά δειγμάτα.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου, Μπίνα Βασίλη, Τσαμουρτζή Ντίνα, Άγγελο Φιλλιπίδη και Παπαδάκη Ιωάννα για το ωραίο κλίμα συνεργασίας και αλληλεγγύης που είχαμε αυτά τα χρόνια.

Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη του εργαστηρίου Θεωρητικής και Υπολογιστικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης Κλώντζα Μανώλη και Δημητρακάκη Γιώργο για την συνεργασία τους σε ερευνητικά και τεχνικά υπολογιστικά ζητήματα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την αγάπη μου και την ευγνωμοσύνη μου στη μητέρα μου Μαρία και στον αδερφό μου Αντώνη για την κατανόηση, ενθάρρυνση και συμπαράσταση που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια και συνεχίζουν να μου προσφέρουν.

Β Ι Ο Γ Ρ Α Φ Ι Κ Ο Σ Η Μ Ε Ι Ω Μ Α

Επώνυμο: ΝΕΟΦΩΤΙΣΤΟΥ
Όνομα: ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ
Διεύθυνση: ΚΥΡΑ ΤΗΣ ΡΩ 34, ΗΡΑΚΛΕΙΟ, Τ.Κ: 71307
Τηλ: 6972774837
Ημερ. Γέννησης: 27-01-1980
Ειδικότητα: Χημικός

Σπουδές

29/06/2005 – 16/12/2009: Διδακτορικό Δίπλωμα ειδίκευσης στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στο τμήμα Χημείας στον τομέα της Ανόργανης Χημείας με θέμα: «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και ιδιότητες νέων πορωδών πολυμερών συναρμογής».

15/10/2002 – 17/03/2005: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα ειδίκευσης στο Πανεπιστήμιο Κρήτης στο τμήμα Χημείας στον τομέα της Ανόργανης Χημείας με θέμα: «Σχηματισμός SiO₂ σε υδατικά συστήματα και παρεμπόδισή του με χρήση δενδριμερών και πολυμερών».

1998 – 2002: Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης, με γενικό βαθμό 8.30

Διπλωματική Εργασία

01/07/2001 – 30/3/2002: «Απομόνωση μιας 30 kDa μεμβρανικής πρωτεΐνης από το φωτοσυνθετικό βακτήριο *Chlorobium Tepidum*»

Ερευνητική Εμπειρία

- Σύνθεση κρυσταλλικών μεταλλοργανικών στερεών και χαρακτηρισμός τους.
- Φασματομετρία UV-Vis και IR,
- Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)
- Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός ελεύθερων πυριτικών ιόντων στο νερό.
- Τεχνικές απομόνωσης και χαρακτηρισμού πρωτεϊνών.

Γνώσεις Η/Υ

- E.C.D.L (λειτουργικό σύστημα Windows, Word, Excel, Internet, Power Point, Access)

Ξένες Γλώσσες

- Αγγλικά σε επίπεδο Lower (καλή γνώση)

Διακρίσεις – Βραβεία

- Υποτροφία του κληροδοτήματος «ΜΑΡΙΑ ΜΙΧΑΗΛ ΜΑΝΑΣΑΚΗ» ως επιβράβευση υψηλής επίδοσης στο γενικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης για το ακαδημαϊκό έτος 2002 - 2003.
- Βραβείο καλής επίδοσης από το Πανεπιστήμιο Κρήτης το 2002.
- Υποτροφία καλής επίδοσης από το Ι.Κ.Υ (Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών) για τα ακαδημαϊκά έτη 1999-2000, 2000-2001.

Δημοσιεύσεις

1. E. Neofotistou, D. Malliakas and P. N. Trikalitis, “Remarkable structural diversity and single-crystal-to-single-crystal transformations in sulfone functionalized lanthanide MOF’s”, CrystEngComm, 2010, DOI: 10.1039/b918269c.
2. E. Neofotistou, D. Malliakas and P. N. Trikalitis, “Unprecedented Sulfone-Functionalized Metal–Organic Frameworks and Gas-Sorption Properties”, Chem. Eur. J. 2009, 15, 4523 – 4527.
3. E. Neofotistou, D. Malliakas and P. N. Trikalitis, “Novel coordination polymers based on the tetrathioterephthalate dianion as bridging ligand”, Inorg. Chem., 2007, 46, 8487-8489.
4. E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou, K. D. Demadis, “Environmentally benign chemical additives in the treatment and chemical cleaning of process water systems: Implications for green chemical technology”, Desalination, 2007, 210, 257–265.
5. Demadis, K.D.; Neofotistou, E.; “Synergistic Effects of Combinations of Cationic Polyaminoamide Dendrimers/Anionic Polyelectrolytes on Amorphous Silica Formation: A Bioinspired Approach”, Chem. Mater., 2007, 19, 581-587.
6. K. D. Demadis, E. Mavredaki, A. Stathoulopoulou, E. Neofotistou, C. Mantzaridis, “Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries”, Desalination, 2007, 213, 38–46.
7. Demadis, K.D.; Neofotistou, E.; Mavredaki, E.; Tsiknakis, M.; Sarigiannidou, E.-M.; Katarachia, S.D., “Inorganic Foulants in Membrane Systems: Chemical Control Strategies and the Contribution of “Green Chemistry”, Desalination, 2005, 179, 281-295.
8. Mavredaki, E.; Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Inhibition and Dissolution as Dual Mitigation Approaches for Colloidal Silica (SiO₂) Fouling and Deposition in Process Water Systems: Functional Synergies.”, Industrial and Engineering Chemistry Research 2005, 44, 7019-7026.
9. Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Silica Scale Growth Inhibition By Polyaminoamide STARBURST[□] Dendrimers”, Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 242, 213.
10. Neofotistou, E.; Demadis, K.D. “Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO₂) Fouling and Deposition: Fundamentals and Applications in Desalination Systems.”, Desalination, 2004, 167, 257.
11. Demadis, K.D.; E. Neofotistou “Inhibition and Growth Control of Colloidal Silica: Designed Chemical Approaches”, Materials Performance 2004, 43(4), 38.
12. M. Aivaliotis, E. Neofotistou, H.-W. Remigy, G. Tsimpinos, Ariel Lustig, F. Lottspeich & G. Tsiotis. “Isolation and characterization of an outer membrane protein of *Chlorobium tepidum*”, Photosynthesis Research, 2004, 79, 161–166.
13. M. Aivaliotis, P. Samolis, E. Neofotistou, H. Remigy, A. K. Rizos, G. Tsiotis: “Molecular size determination of a membrane protein in surfactants by light scattering”, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 2003, 1615, 1-2, p. 69-76

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί αλματώδης πρόοδος στο πεδίο των μέταλλο-οργανικών στερεών ανοικτής δομής (MOFs, Metal Organic Frameworks). Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλά υποσχόμενων εφαρμογών τους σε πεδία όπως η εκλεκτική προσρόφηση/αποθήκευση αερίων και η κατάλυση. Τα MOFs είναι ενώσεις πολυμερικού τύπου και δημιουργούνται από τη συναρμογή μεμονωμένων μεταλλικών κατιόντων ή πλειάδων (clusters) με κατάλληλους πολυδοντικούς υποκαταστάτες υπό κατάλληλες συνθήκες, οδηγώντας στον σχηματισμό μικροπορώδων, κρυσταλλικών ανόργανων-οργανικών στερεών. Οι σημαντικές ιδιότητες των στερεών αυτών προέρχονται από τον επιτυχή συνδυασμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ανόργανου-οργανικού σκελετού με το πορώδες.

Στο πρώτο μέρος της παρούσας διατριβής περιγράφεται η σύνθεση του τετραθείο-τερεφθαλικού διανιόντος, το οποίο αποτελεί το θειούχο ανάλογο του 1,4-φαινυλο δικαρβοξυλικού διανιόντος, με στόχο την ανάπτυξη πολυμερών συναρμογής με ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες. Τονίζεται, ότι ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης δεν έχει αναφερθεί σε πολυμερή συναρμογής και στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν επιτυχώς και χαρακτηρίστηκαν τα πρώτα ημιαγώγιμα μέταλλο-οργανικά υλικά βασισμένα σε ψευδάργυρο, μαγγάνιο και κάδμιο.

Στο δεύτερο μέρος της διατριβής περιγράφεται η επιτυχής σουλφονίωση του 4,4-διφαινυλο-δικαρβοξυλικού οξέος, προς τον σχηματισμό του 2,2-σουλφόνο-4,4-διφαινυλο-δικαρβοξυλικού οξέος, το οποίο στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη σύνθεση νέων MOF τόσο με μέταλλα της πρώτης σειράς μεταβατικών στοιχείων όσο και λανθανιδών. Χρησιμοποιώντας αποκλειστικά το σουλφόνο-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ, ή σε συνδυασμό με διαμίνες παρασκευάστηκαν είκοσι τρία (23) νέα μέταλλο-οργανικά στερεά σε διαλύτες αμινών (DMF, DMA) υπό ήπιες διαλυτο-θερμικές συνθήκες. Τα δεκατρία (13) από αυτά διαθέτουν ανοικτή τρισδιάστατη δομή. Ειδικότερα, σχηματίστηκαν δευτερογενείς δομικές μονάδες (Secondary Building Units, SBU) τόσο ανόργανες όσο και οργανικές, οι οποίες δεν είχαν παρατηρηθεί σε ολόκληρη την οικογένεια των πολυμερών συναρμογής.

Στις περιπτώσεις όπου ήταν επιτυχής η πρόσβαση στο πορώδες της δομής, μελετήθηκε η προσρόφηση υδρογόνου, διοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα συγκεκριμένα στερεά έδειξαν σημαντική προσρόφηση CO₂ και μεγάλη εκλεκτικότητα CO₂/CH₄. Επίσης, παρατηρήθηκε αυξημένη ενθαλπία προσρόφησης H₂ σε χαμηλές πιέσεις η οποία συνδέεται με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της δομής των στερεών (μικροπορώδες, πολικές ομάδες και φορτισμένος σκελετός).

Στη περίπτωση των λανθανιδών, αναπτύχθηκαν νέες τρισδιάστατες ανοικτές δομές, βασισμένες επίσης σε νέες ανόργανες και οργανικές SBU. Επιπλέον, σε τρεις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια εντυπωσιακή μετατροπή της αρχικής σχηματιζόμενης κρυσταλλικής φάσης σε μια νέα κρυσταλλική φάση, σε θερμοκρασία δωματίου. Πρώτες προσπάθειες για την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη από τα κανάλια της δομής, δεν ήταν επιτυχείς.

Τέλος, παρασκευάστηκε ο υποκαταστάτης 2-ύδροξυ-4,4-διφαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ, με τον οποίο αναπτύχθηκε ένα νέο 3D MOF σε σύστημα Zn^{2+}/DMF , το οποίο διαθέτει την χαρακτηριστική SBU και τοπολογία που υπάρχει στη σειρά υλικών IRMOF. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο MOF εμφανίζεται επίσης και ο υποκαταστάτης 4,4-διφαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ. Το ύδροξυ MOF που παρασκευάστηκε διαθέτει ειδική επιφάνεια $\sim 1370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Λέξεις κλειδιά: πολυμερη συναρμογής, τετραθειοτερεφθαλικό, , ημιαγωγίμα, σουλφονο, υδροξυλιωμένα, προσρόφηση, διοξειδιο του άνθρακα, εκλεκτικότητα.

Abstract

During the last decade, MOFs (Metal-Organic Frameworks) have attracted remarkable attention worldwide, because of their great potential as functional porous solids in the field of gas storage/separation and catalysis. MOFs belong to a new class of crystalline nanoporous materials that have good thermal stability, high void volume, uniform pore size and shape. They are made of metal oxide vertices interconnected by rigid organic molecules, through self-assembly processes. As MOF chemistry expands, there is a demand for more complex structures with increased functionality, that allow the combination of porosity with novel framework properties. This goal could be achieved through the utilization of suitable functionalized ligands or with post-synthetic methodologies.

In the first part of the present Ph.D. Thesis we have synthesized the sulfur analogue of the terephthalate dianion, namely the tetrathioterephthalate dianion. This ligand has never been used before in the synthesis of coordination polymers. Herein, we report the first crystalline, semiconducting coordination polymers based on zinc, manganese and cadmium.

In the second part of the Thesis, we have synthesized the sulfone and hydroxyl derivatives of the 4,4'-biphenyl-dicarboxylic acid for the development of new MOFs. We note that these ligands have never been used before in the entire family of coordination polymers. We have discovered a novel family of sulfone functionalized MOFs based on first row transition metals as well as lanthanides. Accordingly, 23 new MOFs have been isolated and structurally characterized, from which 13 are three-dimensional. Many of these 3D MOFs, consist of novel secondary building units (SBU), both organic and inorganic. Gas sorption measurements including N₂, Ar, H₂, CO₂ and CH₄ revealed accessible porosity in some of these MOFs with enhanced H₂ enthalpy of adsorption and CO₂/CH₄ selectivity.

In the case of lanthanides MOFs, we discovered a remarkable single-crystal-to-single-crystal transformation, at room temperature. Novel, 3D isostructural solids were obtained in the case of La, Ce, Pr.

Finally, the reaction between the ligand 2-hydroxyl-4,4'-biphenyl dicarboxylic acid with zinc nitrate afforded a new 3D open-framework solid, made of two interpenetrating cubic sub-lattices. Each sub-lattice consists of the well known [Zn₄O]⁺ SBU in the IRMOF series, however, the network accommodates also the ligand 4,4-biphenyl dicarboxylate. After removing the guest solvent molecules from the as-synthesized material, nitrogen adsorption isotherm recorded at 77 K, revealed the presence of permanent porosity and a specific surface area of ~1300 m²g⁻¹.

Key Words: coordination polymers, tetrathioterephthalate, semiconductive, sulfone, hydroxyl, adsorption, carbon dioxide, selectivity.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Μέρος 1^ο

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση – Σκοπός	1
1. Μικροπορώδη στερεά	2
2. Πολυμερή συναρμογής	5
3. Ιστορική αναδρομή	6
4. Είδη μετάλλων και οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση μεταλλοργανικών στερεών.....	8
5. Δομική ποικιλότητα στα μεταλλοργανικά στερεά.....	12
6. Ιδιότητες –Εφαρμογές μέταλλο-οργανικών στερεών	21
6.1 Ετερογενής κατάλυση	22
6.2 Μαγνητικές ιδιότητες.....	24
6.3 Ιδιότητες Φωταύγειας	27
6.4 Χρήση ως νανοαντιδραστήρες.....	28
6.5 Προσρόφηση αερίων.....	30
6.5.1 Προσρόφηση υδρογόνου	30
6.5.2 Προσρόφηση μεθανίου	40
6.5.3 Προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα.....	41
7. Σκοπός της παρούσας Διατριβής	42
8. Βιβλιογραφία	45

Μέρος 2^ο

Ανάπτυξη Πολυμερών Συναρμογής

Βασισμένα στον Τετραθείο-τερεφθαλικό Υποκαταστάτη	48
--	-----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων τετραθειοτερεφθαλικού διανιόντος και πολυμερών συναρμογής.....	49
1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης (C ₅ H ₁₀ NH ₂) ₂ (S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂).....	49
1.2 Σύνθεση της πρόδρομης ένωσης HS ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂ H	52
1.3 Σύνθεση της πρόδρομης ένωσης NaS ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂ Na.....	52
1.4 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής [Zn(S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂)DMF ₂]DMF (1)	52
1.5 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής [Mn(S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂)DMF ₂]DMF (3)	53
1.6 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής [Mn((S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂)(DMF) ₂]C ₆ H ₆ (5).....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Αποτελέσματα-Συζήτηση	54
2.1 Σύνθεση και Δομικός χαρακτηρισμός Πολυμερών με Zn ²⁺ και Mn ²⁺ Βασισμένα στον Υποκαταστάτη [S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂] ²⁻	54
2.2 Μελέτη συστήματος Cd ²⁺ / [S ₂ CC ₆ H ₄ CS ₂] ²⁻	69
2.3 Συνθέσεις με άλλα μέταλλα	71
2.4 Συνθέσεις με στοιχειακό χαλκό και ψευδάργυρο	72
2.5 Συνθετικές προσπάθειες με άλλα παράγωγα του τετραθειο-τερεφθαλικού διανιόντος	74
2.6 Οπτικές Ιδιότητες- Φάσματα UV-vis/ near IR στερεάς κατάστασης	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Συμπεράσματα	77
Βιβλιογραφία	78

Μέρος 3^ο

Ανάπτυξη Πολυμερών Συναρμογής Βασισμένα στον Υποκαταστάτη

2,2' σουλφόνο-4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ	79
---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2' σουλφόνο - 4,4' διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ και πολυμερών συναρμογής	80
1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης 2,2' σουλφόνο - 4,4' διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ (SBBDC)	80
1.2 Σύνθεση της ένωσης [H ₃ O][Zn ₇ (SBBDC) ₆ (μ ₃ -OH) ₃](DMF) _x UoC-1	84
1.3 Σύνθεση της ένωσης [(CH ₃) ₂ NH ₂][Zn ₆ (SBBDC) ₅ (μ ₃ -OH)(μ ₄ -O)(H ₂ O) ₂](DMF) _x UoC-2	84
1.4 Σύνθεση της ένωσης [Cu ₂ (SBBDC) ₂ (DMF) ₂] UoC-3	85
1.5 Σύνθεση της ένωσης [Zn ₂ (SBBDC) ₂ (4,4 bipy)](DMF) _x UoC-4	85
1.6 Σύνθεση της ένωσης [Zn ₂ (SBBDC) ₂ (BPE)](DMF) _x UoC-5	85
1.7 Σύνθεση της ένωσης [Co ₃ (μ ₂ -O) ₂ (H ₂ O) ₂ (SBBDC) ₄](DABCOH ₂) ₂ UoC-6	85
1.8 Σύνθεση της ένωσης La ₃ (SBBDC) ₄ (CH ₃ COO)](DMF) _x La-1 (ή UoC-7)	86
1.9 Σύνθεση Ln ₃ (SBBDC) ₄ (CH ₃ COO)](DMF) _x (Ln= Ce ή Pr) Ce-1 (ή UoC-10) και Pr-1 (ή UoC-13)	86
1.10 Σύνθεση [Dy ₂ (SBBDC) ₃ (DMF) ₄](DMF) _x (UoC-16)	86
1.11 Σύνθεση υλικού με Zn ²⁺ και SBBDC σε μίγμα διαλυτών διμέθυλο-ακεταμίδιο (DMA) – νερό [ZnSBBDC(DMA) _x (H ₂ O)] (UoC-17)	86
1.12 Σύνθεση υλικού με Co ²⁺ και SBBDC σε μίγμα διαλυτών διμέθυλο-ακεταμίδιο (DMA) – νερό (UoC-18)	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο Μεταλλοργανικά στερεά Zn^{2+} - $SBBDC^{2-}$ σε διαλύτη διμέθυλο-φορμαμίδιο (DMF)	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο Μεταλλοργανικό στερεό $[Cu(SBBDC)DMF](DMF)_2$	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο Μέταλλο-οργανικά Στερεά με $SBBDCCH_2$ και διαμίνες	113
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο Σύνθεση μεταλλο-οργανικών στερεών βασισμένα σε κατιόντα λανθανιδών και τον υποκαταστάτη $SBBDCCH_2$	127
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο Μεταλλο-οργανικά στερεά με Ψευδάργυρο ή Κοβάλτιο και $SBBDCCH_2$ σε σύστημα διαλυτών διμέθυλο ακεταμίδιο – νερό.....	151
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο Συμπεράσματα	153
Βιβλιογραφία	156
Μέρος 4^ο Πολυμερή συναρμογής με 2-υδρόξυ-4,4' - διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ.....	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο Σύνθεση 2-υδρόξυ-4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ και πολυμερών συναρμογής.....	159
1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης 2-υδρόξυ-4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ	159
1.2 Σύνθεση μεταλλο-οργανικού σκελετού στο σύστημα Zn^{2+} / 2-ύδροξυ 4,4' διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ/DMF (ή UoC-19).....	160
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο Αποτελέσματα Συζήτηση.....	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο Συμπεράσματα	168
Βιβλιογραφία	169
Παράρτημα I: Μέθοδοι και Οργανολογία	170
Παράρτημα II: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα.....	172

Μέρος 1^ο
Βιβλιογραφική Ανασκόπηση - Σκοπός

1. Μικροπορώδη στερεά

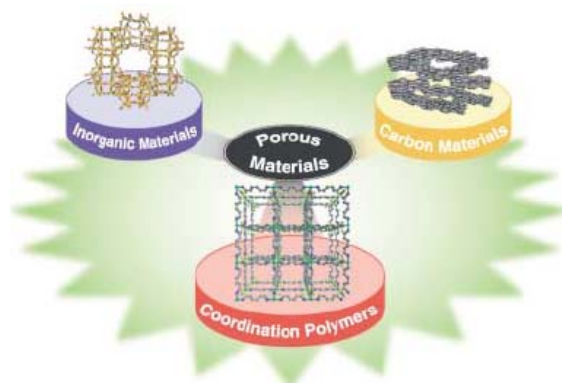
Τα πορώδη υλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον χημικών, φυσικών και των επιστημόνων των υλικών, εξαιτίας του ενδιαφέροντος τους να δημιουργήσουν νανοπορώδη υλικά, δηλαδή υλικά με μέγεθος πόρων 10-100 Å, με στόχο την εφαρμογή τους σε σημαντικούς τομείς όπως οι διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευσης αερίων και στην κατάλυση.

Μέχρι τα μέσα του 1990, υπήρχαν βασικά δύο τύποι πορωδών στερεών: τα ανόργανα και τα υλικά με βάση το άνθρακα (carbon based materials), που μπορεί να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά¹. Όσον αφορά τα κρυσταλλικά ανόργανα μικροπορώδη στερεά, με μέγεθος πόρων μικρότερο των 20 Å, η ανάπτυξη ξεκινά στα τέλη του 1940 με την παραγωγή συνθετικών ζεολίθων, με χαρακτηριστικά υλικά τους ζεόλιθους A, X και Y. Στα επόμενα τριάντα χρόνια, παρασκευάστηκαν ζεόλιθοι με διάφορες τοπολογίες και χημική σύσταση. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αλούμινο-πυριτικά υλικά με γενικό τύπο $M_{2/n} Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$, όπου $y \geq 2$, n το φορτίο του κατιόντος στις κοιλότητες του ζεολίθου και w τα μόρια νερού που υπάρχουν στους πόρους.

Ο τρισδιάστατος σκελετός των ζεολίθων σχηματίζεται από τη συνένωση τετραέδρων $[SiO_4]^{4-}$ και $[AlO_4]^{4-}$ μέσω γεφυρών οξυγόνου, δημιουργώντας ομοιόμορφα κανάλια και κοιλότητες, σε όλο το πλέγμα του στερεού. Το μικρότερο φορτίο των ιόντων αργιλίου (Al^{3+}) σε σχέση με τα ιόντα πυριτίου (Si^{4+}) αναπτύσσει στο σχηματιζόμενο σκελετό αρνητικό φορτίο, το οποίο αντισταθμίζεται από ανόργανα ή οργανικά ιόντα, που εντοπίζονται στα κανάλια/κοιλότητες του στερεού. Τα αντισταθμιστικά κατιόντα είναι συνήθως ευκίνητα και μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα, προσδίδοντας έτσι στους ζεόλιθους μια σημαντική ιδιότητα. Σημαντική εξέλιξη στη πορεία των μικροπορωδών υλικών αποτέλεσε η σύνθεση αντίστοιχων αλουμινο-φωσφορικών και παραγώγων τους είτε με πυρίτιο (υλικά SAPO) είτε με δισθενή μεταβατικά μέταλλα (υλικά MeAPO).

Μετά την ανάπτυξη οξειδικών μικροπορωδών στερεών αναμενόμενη ήταν η προσπάθεια ανάπτυξης αντίστοιχων μη-οξειδικών υλικών, με αποτέλεσμα να παρασκευαστούν στερεά ανοικτής δομής που περιέχουν χαλκογονίδια (άτομα S, Se, Te) στη θέση του οξυγόνου². Μικροπορώδη στερεά με σκελετό από χαλκογονίδια εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί συνδυάζουν το πορώδες με οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες. Όμοια με τους ζεόλιθους, έτσι και στα μικροπορώδη στερεά βασισμένα σε χαλκογονίδια, εμφανίζονται τετραεδρικές ομάδες μετάλλου-χαλκογονιδίου όπως τα ανιόντα $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ τα οποία συνδέονται συνήθως μέσω

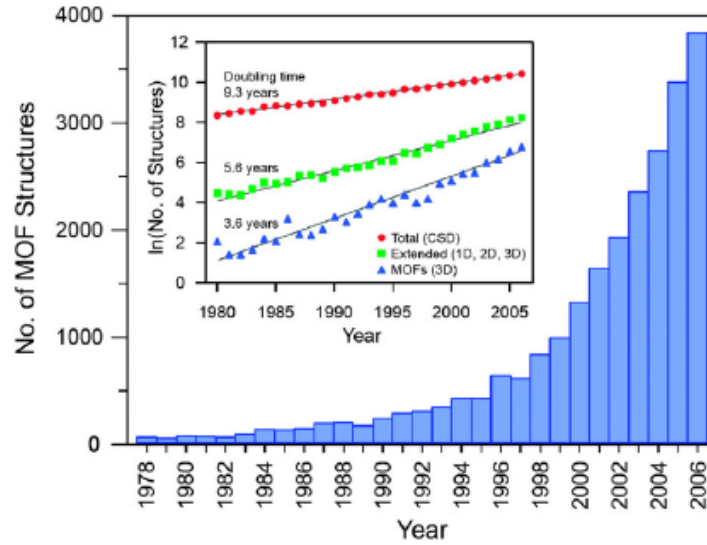
κατιόντων μετάλλων μετάπτωσης. Η δομή που προκύπτει φέρει αρνητικό φορτίο και σταθεροποιείται από πρωτονιωμένες αμίνες ή τεταρτοταγή κατιόντα αμμωνίου.



Εικόνα 1: Κατηγορίες πορωδών υλικών¹.

Όλοι οι παραπάνω τύποι μικροπορωδών κρυσταλλικών στερεών διαθέτουν καθαρά ανόργανο σκελετό. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια νέα πολλά υποσχόμενη κατηγορία μικροπορωδών στερεών όπου ο σκελετός τους αποτελείται τόσο από ανόργανο όσο και από οργανικό μέρος, δηλαδή πρόκειται για υβριδικά πορώδη στερεά¹. Τα συγκεκριμένα στερεά προκύπτουν κάτω από ήπιες συνθήκες αντίδρασης, από τη συναρμογή μεμονωμένων μεταλλικών κατιόντων ή πλειάδων (clusters) με διδοντικούς ή πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες, δημιουργώντας μικροπορώδη, κρυσταλλικά, ανόργανα-οργανικά υλικά. Ο σχηματιζόμενος σκελετός αποτελεί μίγμα ανόργανων και οργανικών δομικών μονάδων και πρέπει να διαχωρίζεται από τα υπόλοιπα μικροπορώδη στερεά στα οποία τα οργανικά μόρια υπάρχουν ως αντισταθμιστικά κατιόντα στις κοιλότητες του αμιγώς ανόργανου σκελετού.

Αυτή η νέα κατηγορία στερεών καθιερώθηκε ως ένα αυτοτελές πεδίο έρευνας περίπου δεκαπέντε χρόνια πριν (εικόνα 1) και στις μέρες μας έχει πλέον καθιερωθεί ως ένα σημαντικό ερευνητικό πεδίο όπου η χημεία τους αναπτύσσεται με εκρηκτικούς ρυθμούς, με τον αριθμό των δημοσιεύσεων πάνω σε αυτό το αντικείμενο να αυξάνει με εκθετικό βαθμό³ (εικόνα 2). Τα πρώτα χρόνια, στα περισσότερα άρθρα παρουσιάζονταν η κρυσταλλική δομή της νέας φάσης και μερικές φορές συμπεριλαμβάνονταν ενδείξεις σχετικά με την πιθανή ύπαρξη πορώδους στο νέο υλικό. Τώρα σχεδόν σε κάθε τεύχος κάθε χημικού περιοδικού περιλαμβάνεται τουλάχιστον ένα άρθρο που σχετίζεται με αυτά τα υλικά.

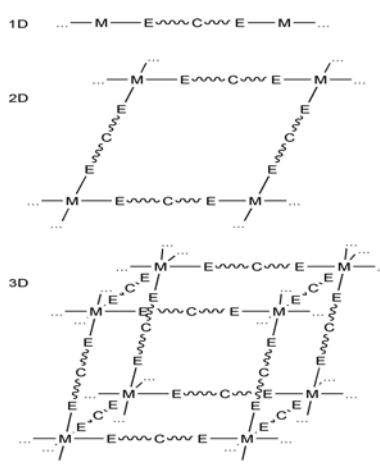


Εικόνα 2: Αριθμός δομών μεταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών (MOF) που έχουν καταχωρηθεί στη κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge (Cambridge Structural Database (CSD)) από το 1978 έως το 2006. Η ένθετη εικόνα παρουσιάζει το εξαιρετικά σύντομο διάστημα διπλασιασμού των δομών MOFs σε σχέση με το συνολικό αριθμό δομών στη βάση δεδομένων³.

2. Πολυμερή συναρμογής

Τα πολυμερή συναρμογής δημιουργούνται από την αντίδραση μεταξύ οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών κατιόντων. Έτσι κτίζονται δομές που περιέχουν τόσο οργανικά όσο και ανόργανα τμήματα ενωμένα μέσω δεσμών συναρμογής μετάλλου-υποκαταστάτη. Επομένως, πολυμερή συναρμογής ονομάζονται τα υλικά που περιέχουν μέταλλο-υποκαταστάτη και εκτείνονται προς μια, δύο ή τρεις διαστάσεις (1D, 2D, 3D αντίστοιχα), με τον υποκαταστάτη να είναι πολυδοντικό οργανικό μόριο και τα άτομα μετάλλου να γεφυρώνονται αποκλειστικά μέσω του οργανικού υποκαταστάτη τουλάχιστον στη μια κατεύθυνση⁴ (εικόνα 3).

Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση των 1D, 2D, 3D πολυμερών συναρμογής που έχουν οργανικό υποκαταστάτη γέφυρας με τουλάχιστον ένα άτομο άνθρακα ανάμεσα στα άτομα δότες (E). Τα άτομα δότες (E) μπορεί να είναι O, N, S, Se.



Ως ισοδύναμες ονομασίες χρησιμοποιούνται οι εξής: μέταλλο-οργανικά σκελετικά υλικά (MOFs, Metal Organic Frameworks) ή πορώδη πολυμερή συναρμογής (PCPs, Porous Coordination Polymers) ή μέταλλο οργανικά υλικά (MOMs, Metal Organic Materials). Συνηθέστερα τα πολυμερή συναρμογής αποκαλούνται MOFs. Γενικά ένα υλικό για να ονομαστεί μέταλλο-οργανικό στερεό (MOF) θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- ισχυρούς δεσμούς που θα του προσδίδουν σταθερότητα (robustness).
- υποκαταστάτες γέφυρας (linking units),
- υψηλή κρυσταλλικότητα, ώστε να είναι δυνατός ο πλήρης δομικός χαρακτηρισμός τους με ανάλυση ακτίνων X μονοκρυστάλλου.

3. Ιστορική αναδρομή

Ήδη από το 1965, χρονολογία εμφάνισης του όρου «μέταλλο-οργανικό» στερεό, ο Tomić, et. al⁵, παρουσίασαν υλικά τα οποία σήμερα χαρακτηρίζονται σήμερα ως MOFs, μέταλλο-οργανικά πολυμερή ή υπερμοριακές δομές. Δι-καρβοξυλικά και τετρα-καρβοξυλικά αρωματικά οξέα χρησιμοποιήθηκαν για να σχηματιστούν σκελετικές δομές με ψευδάργυρο, νικέλιο, σίδηρο, αργίλιο, θόριο και ουράνιο. Η μελέτη των υλικών αποκάλυψε ότι πρόκειται για στερεά με μεγάλη θερμική σταθερότητα και με υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο. Επίσης την ίδια περίοδο (1965) οι Biondi et al⁶, ανακοίνωσαν το στερεό Cu (II) tricyanomethanide που ήταν κρυσταλλικό και πολυμερές.

Εντούτοις, δεκαετίες αργότερα αναζωπυρώθηκε το ενδιαφέρον για αυτό το πεδίο². Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων μέταλλο-οργανικών σκελετικών υλικών αναθερμάνθηκε στις αρχές του 1990 ως εξέλιξη των τρισδιάστατων ανάλογων στερεών «Prussian Blue», τα οποία περιλαμβάνουν κυανιούχους οργανικούς υποκαταστάτες. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τέτοιου τύπου υλικών είναι το $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$, στο οποίο τα οκταεδρικά ιόντα Fe^{3+} και Zn^{2+} συνενώνονται μέσω των γραμμικών ανιόντων CN^- σχηματίζοντας τρισδιάστατο πλέγμα όπου στις κοιλότητες υπάρχουν κατιόντα K^+ και μόρια νερού.

Πολλές ερευνητικές ομάδες αναγνώρισαν ότι η δημιουργία μεγαλύτερων κοιλοτήτων μπορεί να επιτευχθεί αν χρησιμοποιηθούν οργανικοί υποκαταστάτες μεγαλύτερου μήκους, βασισμένα σε νιτρίλια, αμίνες, καρβοξυλικά. Με βάση αυτή την προσέγγιση πληθώρα στερεών δημιουργήθηκε, ανοίγοντας σταδιακά το δρόμο για την εδραίωση της κατηγορίας των μέταλλο-οργανικών υλικών.

Το 1990 ο Robson et. al⁷, παρουσίασαν τις ιδέες τους για τον σχεδιασμό και ανάπτυξη μιας νέας και δυναμικής κατηγορίας υλικών με εκτεταμένη σκελετική δομή μέσω διαδικασιών αυθόρμητης συνένωσης, χρησιμοποιώντας μεταλλικά κέντρα Cu(I) και tetracyanotetraphenylmethane. Το πορώδες πολυμερές που σχηματίστηκε εμφάνιζε ανιοανταλλακτική ικανότητα.

Το 1993 οι Fujita et al⁸, με αφορμή τη γνώση ότι υπάρχουν ανόργανα υλικά που στις κοιλότητες τους φιλοξενούν οργανικά μόρια (όπως οι ζεόλιθοι) και εμφανίζουν αξιόλογες καταλυτικές ιδιότητες, στόχευσαν στη σύνθεση υλικών στα οποία οι εσωτερικές κοιλότητες να περιβάλλονταν από οργανικό σκελετό. Κατάφεραν να συνθέσουν το δύο διαστάσεων υλικό $\{[Cu(4,4'-bipyridine)_2](NO_3)_2\}_m$, που εντάσσεται στα μέταλλο-οργανικά υλικά και μελετήθηκε για την καταλυτική του συμπεριφορά.

Το 1995 από τις ομάδες των Yaghi⁹ και Moore¹⁰ παρουσιάστηκαν αναλυτικές μελέτες προσρόφησης σε τέτοιου τύπου υλικά και το 1997 μετρήσεις προσρόφησης σε ήπιες θερμοκρασίες από τον Kitagawa¹¹.

Καθοριστικό σημείο στην ανάπτυξη των μέταλλο-οργανικών στερεών και στη μετέπειτα καθιέρωση του πεδίου αποτέλεσε η δημοσίευση¹² από την ομάδα του Yaghi της δομής του MOF-5 στα τέλη του 1999 και κατόπιν η παρουσίαση των ισοδομικών υλικών του MOF-5.

4. Είδη μετάλλων και οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών.

Τα πολυμερή συναρμογής περιέχουν δύο κεντρικά συστατικά και συγκεκριμένα το μεταλλικό κατιόν ή πλειάδα αυτών, που αποτελεί το σημείο συνένωσης, (κόμβο, node) και τον οργανικό υποκαταστάτη, τα οποία ορίζονται ως τα αρχικά αντιδραστήρια με τα οποία κατασκευάζεται το πολυμερές συναρμογής. Τα δύο αυτά δομικά στοιχεία αποτελούν τους θεμέλιους λίθους για τη δημιουργία μιας σκελετικής δομής, χωρίς να παραλείπεται η σημαντική συμμετοχή βοηθητικών στοιχείων όπως παρεμποδιστές, αντισταθμιστικά ιόντα και μόρια που δεν συναρμόζονται αλλά φιλοξενούνται στη δομή ή λειτουργούν ως καθοδηγητές δομής (templates) (εικόνα 4)¹.

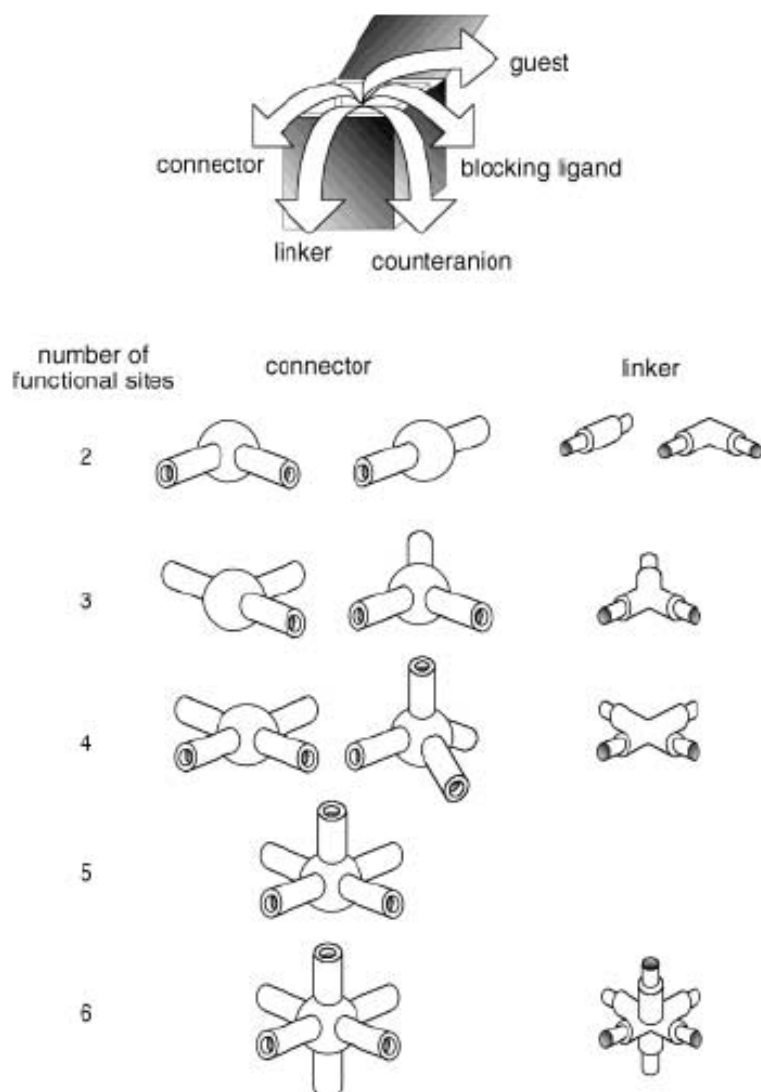
Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του σημείου σύνδεσης είναι ο αριθμός συναρμογής του μετάλλου και για το μέσο συνένωσης, το πλήθος των διαθέσιμων ομάδων για συναρμογή καθώς επίσης και η γεωμετρία τους στο μόριο.

Συνηθέστερη επιλογή στην κατασκευή πολυμερών συναρμογής ως σημεία σύνδεσης αποτελούν τα κατιόντα των μεταβατικών στοιχείων. Ανάλογα με τη φύση του μετάλλου και την οξειδωτική κατάσταση στην οποία βρίσκεται, μπορεί να έχει αριθμό ένταξης από 2 έως 7, λαμβάνοντας διάφορες γεωμετρίες όπως τετραεδρική, επίπεδη τετραγωνική, τριγωνική διπυραμίδα, οκταεδρική κ.ά.

Μια άλλη ενδιαφέρουσα ομάδα μεταλλικών ιόντων είναι η οικογένεια των λανθανιδών, λόγω του μεγάλου αριθμού συναρμογής που εμφανίζουν, συνήθως από 7 έως 12. Εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού που διαθέτουν, είναι δυνατή η δημιουργία νέων, διαφορετικών και ασυνήθιστων σκελετών. Επιπλέον, τα πολυμερή συναρμογής βασισμένα σε κατιόντα λανθανιδών, εκτός της πιθανής εφαρμογής τους σε πεδία όπως η κατάλυση (η σφαίρα συναρμογής τους συμπληρώνεται συνήθως από μόρια διαλύτη τα οποία μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν και να δημιουργηθούν με αυτό τον τρόπο ακόρεστα μεταλλικά κέντρα) και η προσρόφηση αερίων, εμφανίζουν επίσης και σημαντικές οπτικές ιδιότητες σε ορισμένες περιπτώσεις¹³.

Τελευταία, έρευνες έχουν επικεντρωθεί στην παρασκευή μέταλλο-οργανικών στερεών με αλκάλια¹⁴, αλκαλικές γαιές¹⁵, ομάδες μετάλλων που έχουν διερευνηθεί πολύ λιγότερο σε σύγκριση με τα δισθενή και τρισθενή 3d μεταβατικά μέταλλα. Επίσης, αρκετό ενδιαφέρον έχουν συγκεντρώσει και τα μέταλλα του p τομέα του περιοδικού πίνακα, ιδίως το αργίλιο, γάλλιο και ο κασσίτερος¹⁶.

Το είδος της ένταξης και η τελική δομή δεν καθορίζονται αποκλειστικά από το μέταλλο, αλλά εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος που παίζουν οι συνθήκες αντίδρασης, ο διαλύτης, τα αντισταθμιστικά ιόντα και ο οργανικός υποκαταστάτης¹.

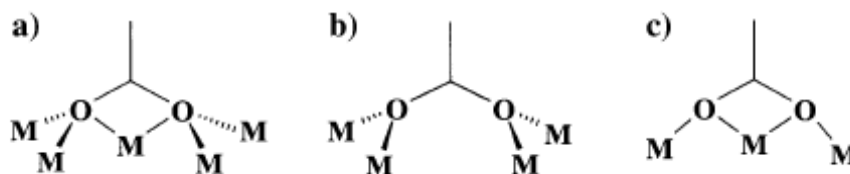


Εικόνα 4: Συστατικά πολυμερών συναρμογής¹.

Μεγάλη είναι η γκάμα των οργανικών μορίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες γέφυρας στη σύνθεση μέταλλο-οργανικών υλικών. Κατάλληλοι υποκαταστάτες είναι οι πολυδοντικοί με δύο ή περισσότερα άτομα δότες για συναρμογή. Επιπλέον, σημαντικό στοιχείο είναι οι υποκαταστάτες γέφυρας να μην είναι εύκαμπτοι, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη σταθερότητα του σκελετού της δομής.

Οι διαθέσιμοι υποκαταστάτες ποικίλουν στο είδος των ατόμων μέσω των οποίων συνδέονται με το μέταλλο και συνηθέστερα πρόκειται για μόρια με δότες άτομα οξυγόνου ή αζώτου, ενώ περιορισμένες είναι οι περιπτώσεις όπου η συνένωση πραγματοποιείται μέσω ατόμων θείου (εικόνα 6)¹⁷. Στην περίπτωση του οξυγόνου υπάρχουν κύρια τα μόνο- ή

πολυκαρβοξυλικά, μόνο- ή πολυφωσφονικά, σπάνια σουλφονικά οργανικά μόρια, όπου όλα τους ή σε συνδυασμό μπορούν να δώσουν διαφορετικούς τρόπους σύνδεσης με την ανόργανη μονάδα είτε χηλικά είτε με απλό δεσμό ή σχηματίζοντας γέφυρα μεταξύ διαφορετικών μετάλλων (εικόνα 5)¹⁸.



Εικόνα 5: Τρόποι συναρμογής καρβοξυλικών μορίων ^{4α}.

Στα αζωτούχα οργανικά μόρια όπως τα κυανίδια, μιδαζόλια, διπυριδίνες κ.ά, το άτομο του αζώτου ενώνεται άμεσα στο μεταλλικό κατιόν.

Η ποικιλότητα των οργανικών υποκαταστατών ενισχύεται ακόμα περισσότερο με τη δυνατότητα τροποποίησης του καθαρά οργανικού μέρους του υποκαταστάτη. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει εισαγωγή επιπλέον λειτουργικών ομάδων ή να επιμηκυνθεί ο αρχικός υποκαταστάτης.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες δεν διαφοροποιούνται μόνο στο είδος του ατόμου μέσω του οποίου γεφυρώνεται με το μέταλλο, αλλά και στο φορτίο. Έτσι υπάρχουν οι ανιοντικοί, οι ουδέτεροι, ενώ ελάχιστοι είναι οι κατιοντικοί οργανικοί υποκαταστάτες. Επιπλέον τα οργανικά μόρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν στο προσανατολισμό των λειτουργικών ομάδων (π.χ. γραμμικά ή τριγωνικά) καθώς και στο μήκος τους.

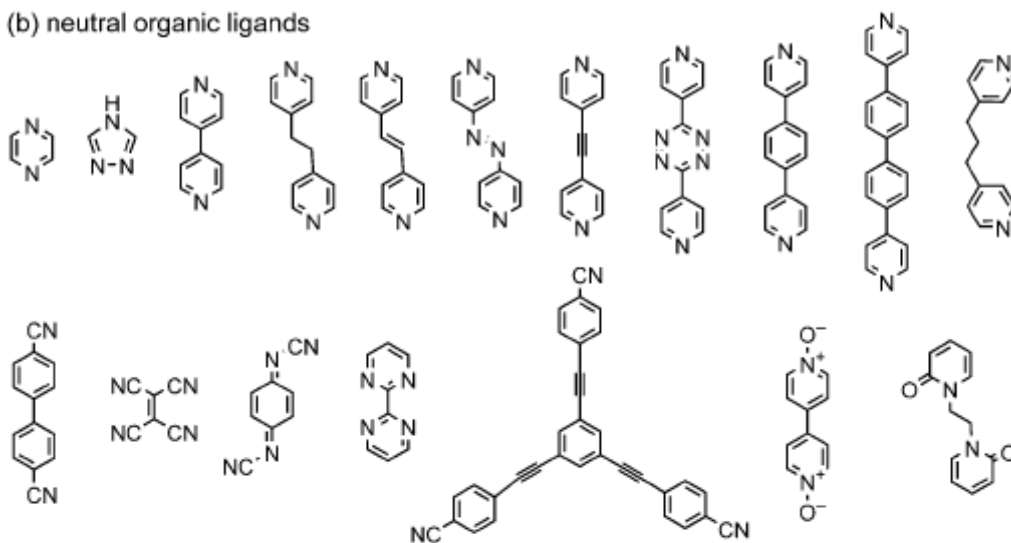
(a) inorganic ligands

Halides (F, Cl, Br, and I)

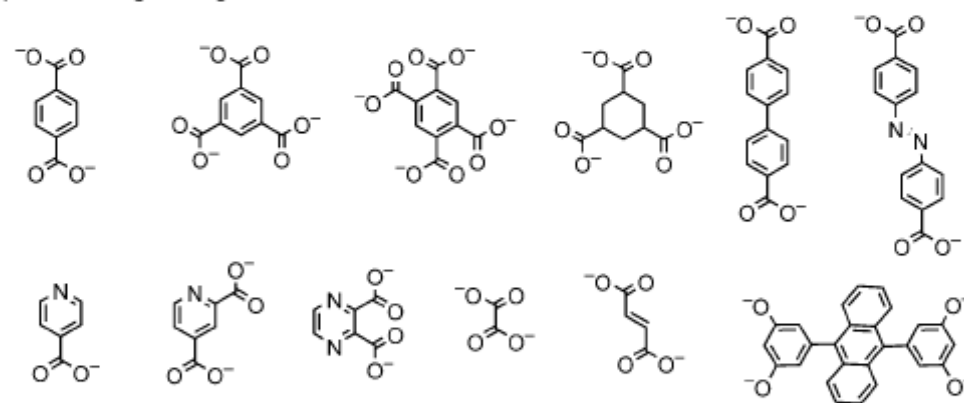
Cyanometallate ($[M(CN)_x]^{n-}$)

CN^- SCN^-

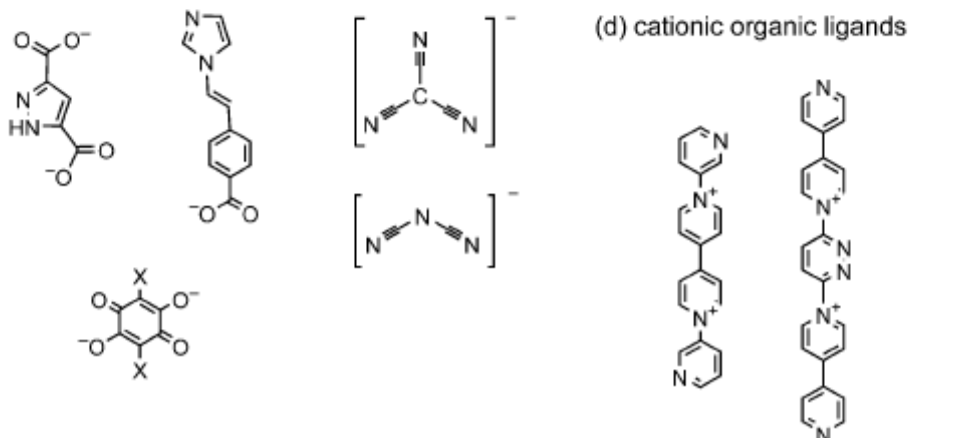
(b) neutral organic ligands



(c) anionic organic ligands



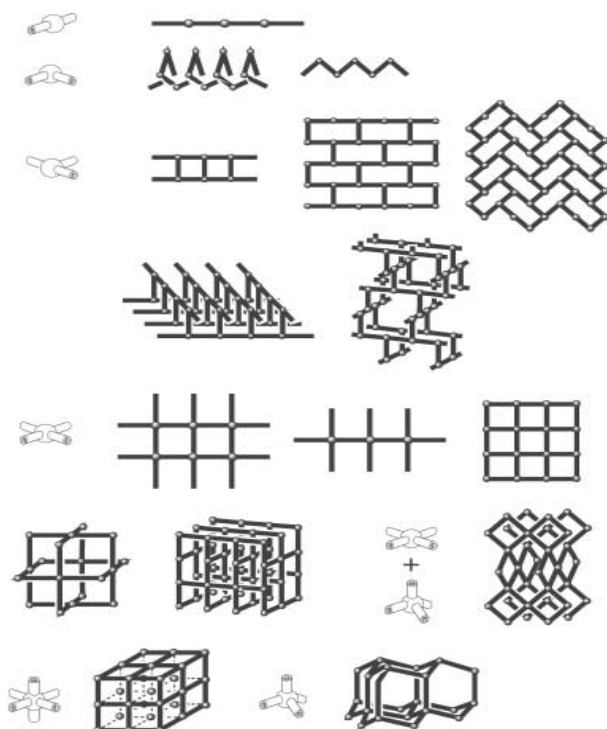
(d) cationic organic ligands



Εικόνα 6: Διάφορα είδη οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των MOFs ¹.

5. Δομική ποικιλότητα στα μέταλλο-οργανικά στερεά

Οι συνδυασμοί διαφορετικών τύπων ανόργανης μονάδας (μέταλλο ή cluster) και οργανικού υποκαταστάτη δημιουργούν πολυμερή συναρμογής με διαφορετικές τοπολογίες. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά της ανόργανης δομικής μονάδας και του υποκαταστάτη γέφυρας είναι τα στοιχεία που καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη δομή του τελικού στερεού, αλλά επίσης σημαντικές είναι οι πειραματικές συνθήκες που θα επιλεχθούν. Στην εικόνα 7 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικοί τύποι δομών που έχουν παρατηρηθεί από την συνένωση γραμμικών οργανικών υποκαταστατών με διαφορετικές ανόργανες ομάδες (κόμβοι: μεταλλικά κατιόντα ή πλειάδες τους)¹. Οι τύποι σκελετικών υλικών που υπάρχουν με βάση τη δομή τους είναι: α) δομές μονοδιάστατων αλυσίδων, όπως στη περίπτωση του Ag^+ με γραμμικό υποκαταστάτη, β) δομές που σχηματίζουν δισδιάστατο πλέγμα (όπως το φύλλο γραφίτη), όπου τα φύλλα μπορεί να είναι συσσωματωμένα (όπως στα διαδοχικά φύλλα στο γραφίτη) ή προσωρινά υποστυλωμένα (αντιστρεπτά, με μόρια διαλύτη, ιόντα ή με οργανικούς υποκαταστάτες) και γ), σχηματισμός μιας τρισδιάστατης δομής, που μπορεί να προκύπτει και από την ομοιοπολική σύνδεση μέσω οργανικών υποκαταστατών κατάλληλου αριθμού συναρμογής μεταξύ δυσδιάστατων πλεγμάτων. Οι τρισδιάστατες δομές μπορούν να έχουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών τοπολογιών, όπως για παράδειγμα κυβική, ή και άλλες πιο πολύπλοκες τοπολογίες.

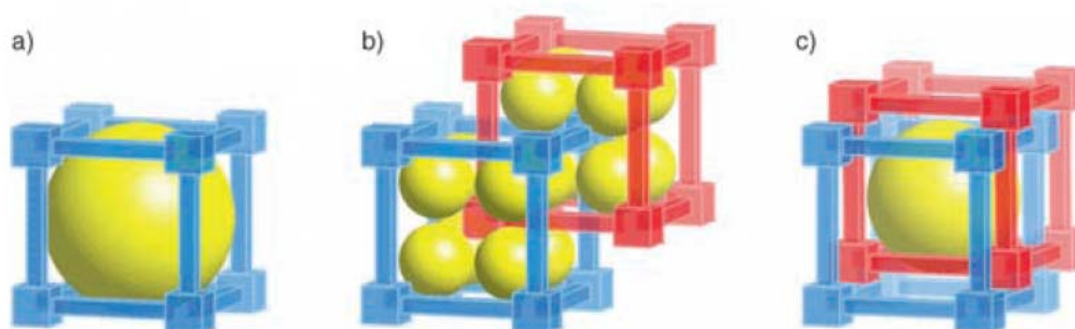


Εικόνα 7: Διάφορες δομές από το συνδυασμό γραμμικού υποκαταστάτη με διάφορους κόμβους¹.

Ένα άλλο δομικό γνώρισμα που υπάρχει στα μέταλλο-οργανικά στερεά είναι η σύνθεση χειρόμορφων υλικών. Πρόκειται για υλικά με χειρόμορφο πορώδες που η κατασκευή τους στηρίζεται στη χρήση χειρόμορφων οργανικών μορίων. Αυτού του τύπου τα στερεά προορίζονται για ετερογενή ασύμμετρη κατάλυση και σε εναντιο-εκλεκτικούς διαχωρισμούς.

Επίσης δομικό χαρακτηριστικό των MOF είναι το φαινόμενο «αλυσίδας» (catenation, εικόνα 8b), κατά το οποίο δύο ή περισσότεροι όμοιοι σκελετοί υπάρχουν ο ένας μέσα στον άλλο¹⁹. Αυτό το φαινόμενο υπάρχει σε δύο τύπους και συγκεκριμένα, μπορεί να έχει τη μορφή «αλληλο-διείσδυσης» (interpenetration) όπου τα δύο δίκτυα εμφανίζουν τη μέγιστη απόσταση μεταξύ τους και την «συν-υφασμένη» (interwoven) μορφή (εικόνα 8c) όπου το ένα δίκτυο βρίσκεται όσο εγγύτερα γίνεται προς το άλλο, αλληλεπιδρώντας με αυτόν τον τρόπο μεταξύ τους.

Η αλληλοδιείσδυση των ανεξάρτητων σκελετών αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια στην ανάπτυξη MOF με πορώδες, γιατί οι κενοί χώροι του ενός σκελετού καταλαμβάνονται από τον άλλο σκελετό (εικόνα 8).



Εικόνα 8: Αλληλο-διείσδυόμενες δομές MOFs b-c σε σχέση με την α¹⁹.

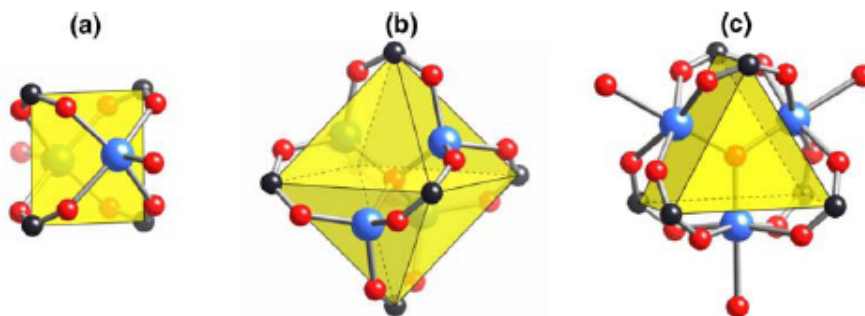
Η σύνθεση των μέταλλο-οργανικών σκελετών μπορεί να γίνει με χρήση περισσότερων του ενός οργανικών υπακαταστατών (συνήθως δύο). Αυτή η προσέγγιση συμβάλει τόσο στη δημιουργία νέων τοπολογιών όσο και στη δημιουργία πολυ-λειτουργικών σκελετών (multifunctional). Οι κυριότεροι συνδυασμοί υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται είναι ουδέτερο–ουδέτερο και ουδέτερο– ανιοντικό.

Έκτος από την περίπτωση χρήσης διαφορετικών οργανικών μορίων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης και διαφορετικά μέταλλα ταυτόχρονα. Η σύνθεση έτερο-μεταλλικών πολυμερών συναρμογής συγκεντρώνει μεγάλο ενδιαφέρον γιατί μπορούν να προκύψουν νέα υλικά τα οποία θα συνδυάζουν τις ιδιότητες των διαφορετικών μετάλλων που περιέχουν και μια πιθανή εφαρμογή που έχει προταθεί σε μερικές περιπτώσεις είναι η χρήση τους ως μαγνήτες²⁰. Οι συνδυασμοί που έχουν επιτευχθεί είναι 3d-3d 3d-4f καθώς επίσης

και συνδυασμός μεταβατικών στοιχείων με εκείνα της κύριας ομάδας του περιοδικού πίνακα²¹.

Σημαντικό χαρακτηριστικό ορισμένων μέταλλο-οργανικών στερεών αποτελεί η ύπαρξη ακόρεστων, από άποψη συναρμογής, μεταλλικών κέντρων τα οποία και βρίσκονται ακινητοποιημένα σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σκελετό. Για τον σχηματισμό τους, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη αρχικά μορίων διαλύτη (π.χ. DMF) ενταγμένων στο μεταλλικό κέντρο, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με θερμική κατεργασία ή ανταλλαγή αυτών με διαλύτη που δεν διαθέτει την ιδιότητα της συναρμογής (π.χ. CHCl_3 , CH_2Cl_2). Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα ελκυστική, καθώς οι συγκεκριμένες θέσεις μπορούν να δράσουν ως καταλυτικά κέντρα ή κέντρα αυξημένης αλληλεπίδρασης όπως στην περίπτωση της προσρόφησης αερίων (π.χ. H_2 , CO_2 , NO)²².

Ο σχηματισμός των MOF ακολουθεί συγκεκριμένο συνθετικό πρωτόκολλο και περιλαμβάνει συνήθως την ανάμιξη των αρχικών αντιδραστηρίων (το αλάτι του μετάλλου και τον οργανικό υποκαταστάτη) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην συνέχεια την αντίδραση υπό διαλυτο-θερμικές (solvothermal). Αρχικά, τα πρωτογενή είδη (μεταλλικά κατιόντα και μόρια υποκαταστάτη) αυτο-οργανώνονται στο διάλυμα (in-situ) δημιουργώντας δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBUs, Secondary Building Units), οι οποίες στη συνέχεια συμπολυμερίζονται δημιουργώντας κρυσταλλικά MOFs. Παραδείγματα SBUs που είναι κοινά στα μέταλλο-καρβοξυλικά MOFs φαίνονται στην επόμενη εικόνα⁹²³.

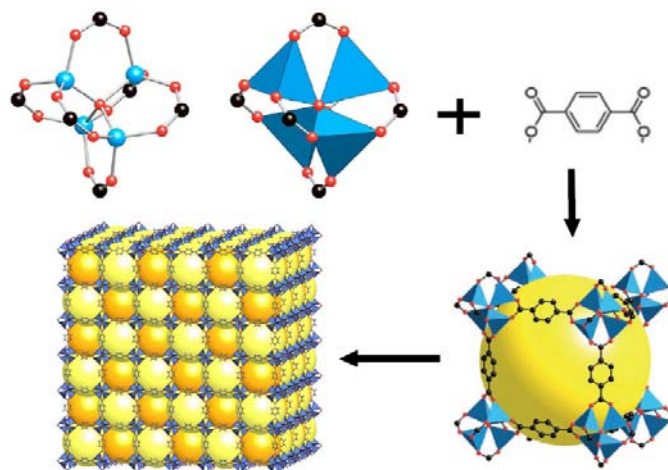


Εικόνα 9: Δευτερογενείς δομικές μονάδες ψευδαργύρου (μπλε σφαίρα) με καρβοξυλικές ομάδες, (οξυγόνο κόκκινες σφαίρες, άνθρακας μαύρες σφαίρες)²³.

Τα στερεά MOFs έχουν ένα σημαντικό πλεονέκτημα προκειμένου να μειωθεί το πλήθος των πιθανών δομών που δύναται να προκύψουν από τους διαφορετικούς συνδυασμούς μεταλλικών ιόντων και οργανικών υποκαταστατών. Με ανάλογο τρόπο όπως στα ζεολιθικά στερεά όπου γίνονται αντικαταστάσεις ομάδων από άλλες (π.χ. $\text{PO}_4 \rightarrow \text{AsO}_4$) και διατηρείται η ίδια τοπολογία στο στερεό που προκύπτει μετά την αντικατάσταση, μπορεί να γίνει αλλαγή στον οργανικό υποκαταστάτη. Το οργανικό πολυδοντικό μόριο αντικαθίσταται από άλλο μεγαλύτερου μήκους με τις ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες ή με κάποιο άλλο που φέρει

επιπλέον χαρακτηριστικές ομάδες ή άλλο τύπο υποκαταστάτη που θεωρείται δομικό ανάλογο του αρχικού. Εάν ο τρόπος σύνδεσης των διαφορετικών υποκαταστατών γέφυρας με τα ανόργανα σχήματα διατηρείται ο ίδιος, τότε δημιουργούνται σειρές ισοδομικών στερεών, που ονομάζονται “isoreticular solids”, όπου συγκροτούνται από τον ίδιο τύπο SBU και διαφοροποιούνται στο κορμό του οργανικού τμήματος (reticular synthesis)²³.

Χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιας ισοδομικής σειράς στερεών έχει αναφερθεί στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ψευδάργυρος με διάφορα αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα, γνωστά ως IRMOFs, από την ομάδα του Yaghi²⁴. Όλη η οικογένεια των καρβοξυλικών IRMOF έχουν τη δομή του MOF-5 (IRMOF-1), που ορίζεται ως αρχέτυπη δομή. Στα συγκεκριμένα στερεά η δευτεροταγής δομική μονάδα, SBU, αποτελείται από ένα τετραδικό άτομο οξυγόνου που ενώνεται με τέσσερα άτομα ψευδαργύρου, σχηματίζοντας όξο-κεντρωμένα κανονικά τετράεδρα Zn_4O^{6+} . Κάθε άτομο ψευδαργύρου είναι επίσης τετραεδρικά ενταγμένο έχοντας ως υποκαταστάτες το κεντρικό μ_4-O άτομο και άλλα τρία άτομα οξυγόνου που προέρχονται από τρεις διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες. Οι δευτεροταγής δομικές μονάδες που σχηματίζονται, $Zn_4O(CO_2)_6$, έχουν οκταεδρική τοπολογία (εικόνα 10 επάνω) και ενώνονται μεταξύ τους μέσω έξι άκαμπτων βενζολικών δακτυλίων, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό μια κυβική δομή.



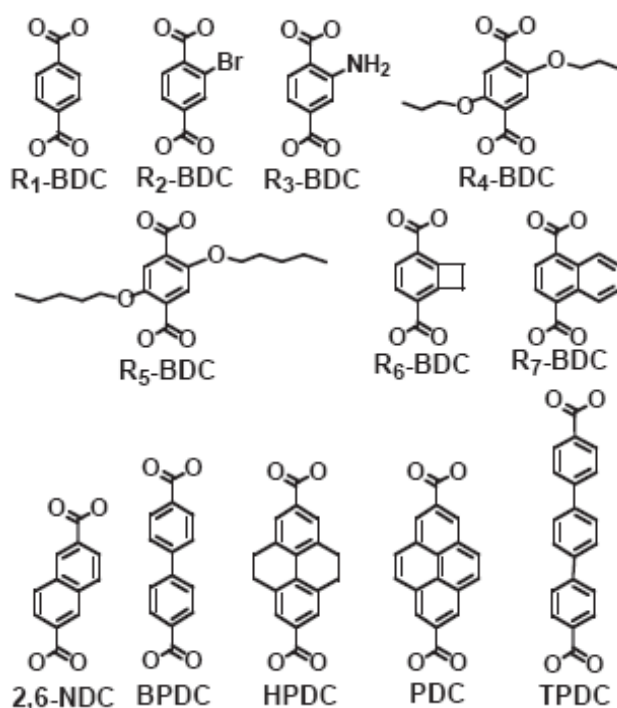
Εικόνα 10: Πορεία δημιουργίας IRMOF-1.

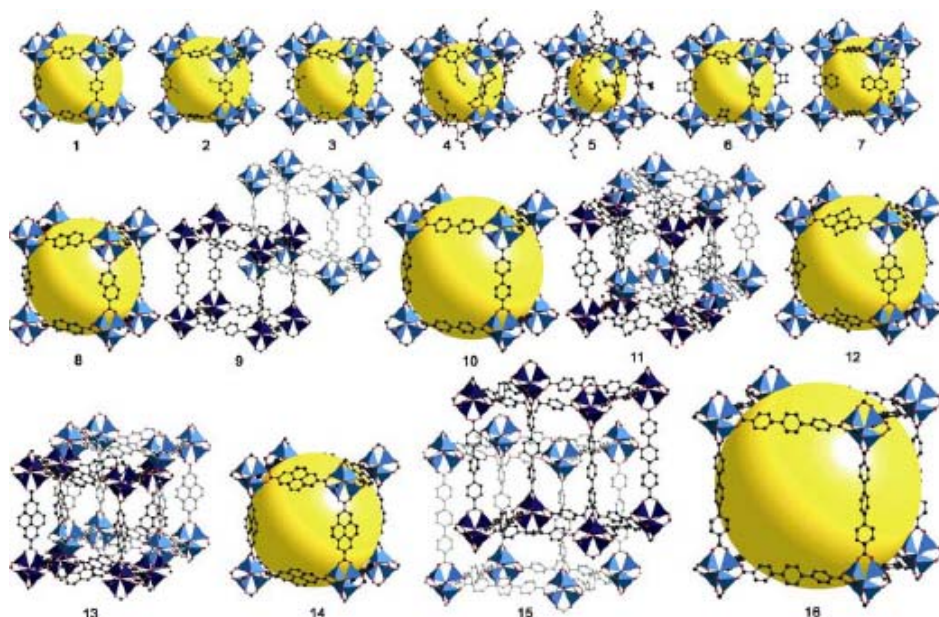
Σημαντικό στοιχείο για την ανάπτυξη της οικογένειας των ισοδομικών στερεών IRMOFs, ήταν η εύρεση των πειραματικών συνθηκών (θερμοκρασία, συγκέντρωση, διαλύτης και χρόνος αντίδρασης) που επιτρέπουν τον σχηματισμό των οκταεδρικών SBUs $Zn_4O(CO_2)_6$ παρουσία διαφορετικών, αρωματικών δικαρβοξυλικών υποκαταστατών. (εικόνες 11 και 12)²⁴. Με τον τρόπο αυτό, σε όλα τα μέλη της σειράς διατηρείται ο ίδιος τύπος SBU και η τρισδιάστατη ανοικτή κυβική δομή. Τονίζεται ότι τα στερεά της οικογένειας IRMOFs

διαφέρουν τόσο στη φύση των λειτουργικών ομάδων που είναι εκτεθειμένες στους πόρους όσο και στο μέγεθος του οργανικού κορμού του υποκαταστάτη. Αυτά τα χαρακτηριστικά των υποκαταστατών διαφοροποιούν σημαντικά τόσο το μέγεθος των πόρων όσο και τις ιδιότητες του υλικού.

Αυξάνοντας το μήκος του οργανικού υποκαταστάτη, σε σχέση με τον ένα βενζολικό δακτύλιο του τερεφθαλικού οξέος (IRMOF 8-16), συχνά δημιουργούνται δομές στις οποίες ανεξάρτητα τρισδιάστατα δίκτυα περιπλέκονται μεταξύ τους (catenation). Για παράδειγμα, τα στερεά IRMOF 10-16 αποτελούνται από το συνδυασμό δυο ανεξάρτητων δικτύων. Σημειώνεται ότι όταν αντίστοιχα πειράματα (με τον ίδιο οργανικό υποκαταστάτη) έγιναν σε πιο αραιά διαλύματα προέκυψαν στερεά αποτελούμενα από ένα δίκτυο (non-catenated).

Εικόνα 11: Αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση της οικογένειας IRMOFs. Οι υποκαταστάτες γέφυρας διαφέρουν στις περιφερειακές ομάδες (R₁-R₇) και στο μήκος (R₈-R₁₆)²⁴.



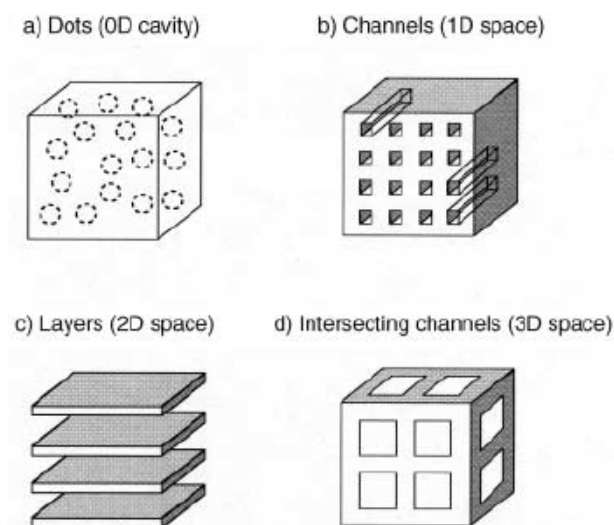


Εικόνα 12: Τα στερεά της οικογένειας IRMOFs που έχουν παρασκευαστεί. Το κάθε μέλος αποτελείται από τα ίδια SBU και εμφανίζουν κυβική δομή²³.

Στις προσπάθειες ανάπτυξης πορωδών πολυμερών συναρμογής πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής^{1, 17}:

1. η απομόνωση ενός πολυμερούς συναρμογής που διαθέτει ανοικτό σκελετό δεν εμφανίζει πρόσβαση στα κανάλια ή τους πόρους της δομής μιας και αυτά καταλαμβάνονται συνήθως από μόρια διαλύτη ή άλλα μόρια που υπάρχουν στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης. Επομένως, σε αυτές τις περιπτώσεις, ο σχηματισμός ενός πραγματικά πορώδους στερεού επιτυγχάνεται σε επόμενο στάδιο όπου με κατάλληλη κατεργασία (π.χ. με ανταλλαγή των φιλοξενούμενων μορίων με πιο πτητικά μόρια) απομακρύνονται τα φιλοξενούμενα στους πόρους μόρια. Τονίζεται ότι το συγκεκριμένο στάδιο είναι πολύ κρίσιμο, ενώ σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι δυνατή η απομάκρυνση αυτών των μορίων χωρίς την καταστροφή της δομής.
2. οι μεγάλοι μήκους υποκαταστάτες μπορούν αφενός να μεγαλώνουν την απόσταση μεταξύ των μεταλλικών κόμβων του σκελετού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πόροι μεγαλύτερων διαστάσεων, αφετέρου μια τέτοια επιλογή ενισχύει την περίπτωση της αλληλο-διείσδυσης των σκελετών (catenation) ή την πιθανότητα κατάρρευσης του σκελετού μετά την απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν στους πόρους.
3. σημαντικό εργαλείο στην ανάπτυξη πορωδών πολυμερών συναρμογής αποτελεί η ιδέα των SBUs γιατί ο συνδυασμός τους με συγκεκριμένου τύπου οργανικών υποκαταστατών μπορεί να οδηγήσει ουσιαστικά στην πρόβλεψη της δομής του τελικού στερεού.

Με βάση τις διαστάσεις των κενών που υπάρχουν στα πολυμερή συναρμογής διακρίνονται τέσσερις τύποι πορωδών δομών, όπως φαίνεται στην εικόνα 13:

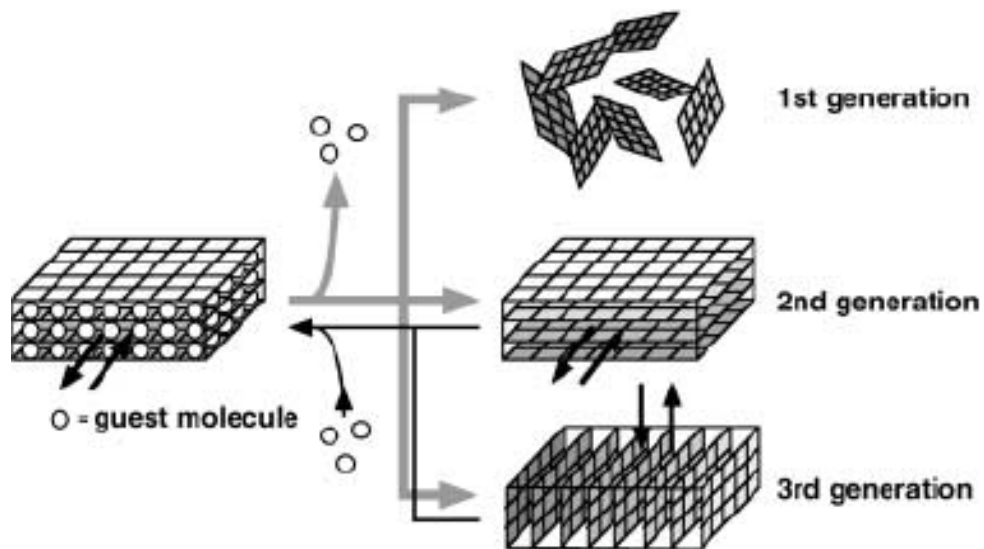


Εικόνα 13: Τύποι πορωδών δομών με βάση τις διαστάσεις των κενών ¹.

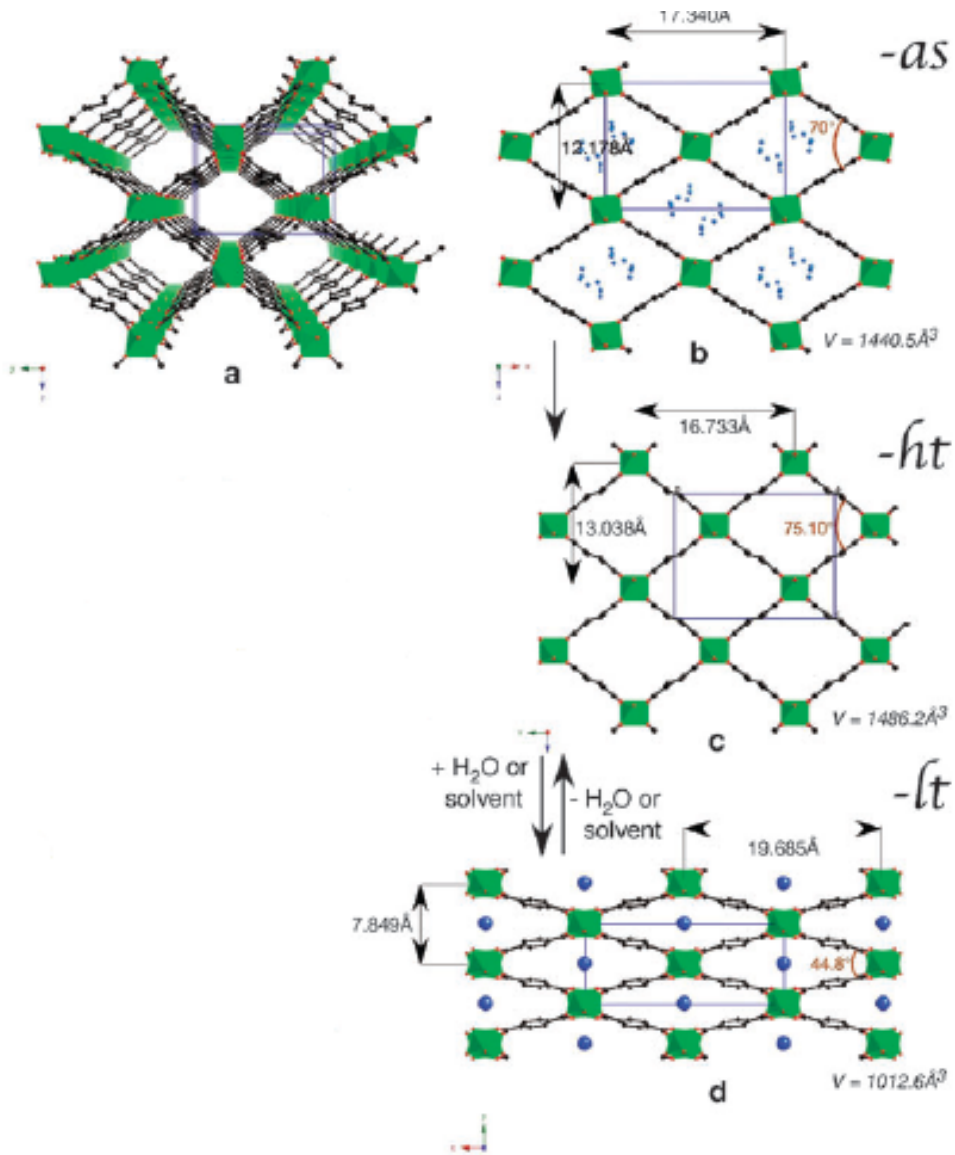
Οι κοιλότητες 0D είναι μεμονωμένες και διεσπαρμένες σε όλη την έκτασή του στερεού, ενώ μέσα τους φιλοξενούνται μόρια. Κανάλια (1D), φύλλα (2D) και διασταυρωμένα κανάλια (3D), χρησιμοποιούνται συχνά για τη φιλοξενία ή την ανταλλαγή μορίων.

Ο Kitagawa¹ έχει ταξινομήσει τα υβριδικά πορώδη πολυμερή σε τρεις γενεές. Τα στερεά πρώτης γενεάς έχουν μικροπορώδη σκελετό που στηρίζεται μόνο στα φιλοξενούμενα μόρια (π.χ. μέσω δεσμών υδρογόνου) και καταρρέει με την απομάκρυνσή τους, τις περισσότερες φορές μη αντιστρεπτά. Η δεύτερη γενεά περιλαμβάνει σταθερούς, μη-εύκαμπτους σκελετούς (stable and robust) που εμφανίζουν μόνιμο πορώδες χωρίς κανένα μόριο στους πόρους τους. Η τελευταία κατηγορία αναφέρεται σε εύκαμπτους και δυναμικούς σκελετούς που ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, μεταβάλλοντας τη δομή τους. Τα ερεθίσματα μπορεί να είναι θερμοκρασία, πίεση, ακτινοβολία, ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και μόρια ή ιόντα (εικόνα 14). Ανάλογα με τη δομή του στερεού και τη μεταβολή που επέρχεται καταγράφεται διαστολή ή συστολή των πόρων. Τέτοιου τύπου υλικά είναι του τύπου MIL-53, μέταλλο-οργανικά υλικά με 1,4 βένζυλο-δικαρθοξυλικό (1,4-BDC) και τύπο $[M(X)[BDC]_xG$, (M =τρισθενές Al, Cr, Fe, Ga, ενώ $X=OH$, F και G =τα φιλοξενούμενα μόρια), που αποτελούνται από μονοδιάστατες αλυσίδες οκταέδρων που μοιράζονται κορυφές OH και συνενώνονται στις άλλες δύο διευθύνσεις μέσω υποκαταστατών γέφυρας, δημιουργώντας ρομβοειδούς σχήματος κανάλια. Τα φιλοξενούμενα μόρια στα κανάλια των αρχικών υλικών είναι μόρια του αρωματικού δικαρθοξυλικού (όγκος $V=1440 \text{ \AA}^3$), τα οποία απομακρύνονται από τη δομή με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία και καταγράφεται διαστολή ($V = 1486 \text{ \AA}^3$). Ψύχοντας στον αέρα, νερό παγιδεύεται στα κανάλια και επάγει

συρρίκνωση του σκελετού. Αυτός ο μετασχηματισμός του σκελετού με το νερό είναι πλήρως αντιστρεπτός (εικόνα 15)^{25,26,27}.



Εικόνα 14: Ταξινόμηση πορωδών υλικών ως 1^{ης}, 2^{ης}, 3^{ης} γεννεάς¹.



Εικόνα 15: Διαστολή και συστολή των καναλιών στο MIL-53: (a) το υλικό MIL-53 μετά τη θέρμανση, (b) το ακατέργαστο MIL-53, (c) το υλικό MIL-53 μετά τη θέρμανση και (d) ο ενυδατωμένο MIL-53²⁷.

6. Ιδιότητες –Εφαρμογές μέταλλο-οργανικών στερεών

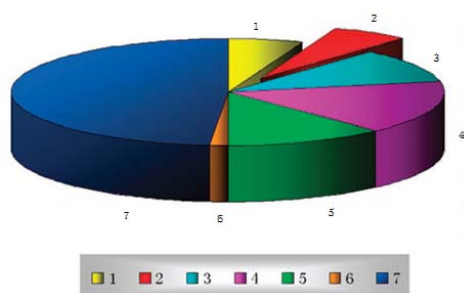
Τα υβριδικά πορώδη στερεά τύπου MOF παρέχουν την δυνατότητα να συνδυαστεί ένα συγκεκριμένο μέταλλο με διαφορετικού μήκους οργανικούς υποκαταστάτες της ίδιας κατηγορίας (π.χ αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα), δημιουργώντας στερεά που μοιράζονται την ίδια τοπολογία, αφού σχηματίζεται η ίδια δευτερογενής δομική μονάδα (SBU). Το αποτέλεσμα αυτό δίνει την δυνατότητα, ως ένα βαθμό, σχεδιασμού και πρόβλεψης της τελικής δομής (rational design, reticular synthesis) ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τον συστηματικό έλεγχο του μεγέθους των πόρων. Επιπλέον, με την κατάλληλη επιλογή οργανικού υποκαταστάτη μπορεί να μεταβληθεί το είδος των λειτουργικών ομάδων του ανόργανου-οργανικού σκελετού.

Από την ανάλυση της δομής των MOFs με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρυστάλλο, διαπιστώνεται ότι όσα είναι 2D ή 3D διαθέτουν πόρους ομοιόμορφου μεγέθους και κατανομής σε όλη την έκταση του στερεού. Ακόμη από το δομικό χαρακτηρισμό των πολυμερών συναρμογής γίνεται φανερό ότι δεν υπάρχουν συμπαγή τοιχώματα, γεγονός που τα κατατάσσει ως υλικά με τη χαμηλότερη πυκνότητα ανάμεσα στο σύνολο των πορώδων κρυσταλλικών υλικών μέχρι σήμερα²⁸.

Μετρήσεις για την ύπαρξη προσβάσιμου και μόνιμου πορώδους στα MOFs, κατόπιν διεργασιών εκκένωσης των πόρων που συνήθως είναι κατειλημμένοι από μόρια διαλύτη, φανερώνει την μεγάλη ειδική επιφάνεια που έχουν. Συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια (m^2g^{-1}) και η κατανομή των πόρων, προσδιορίζεται με μετρήσεις προσρόφησης αερίου αζώτου στους 77K.

Από τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των MOFs συμπεραίνεται ότι σε αρκετές περιπτώσεις έχουν υψηλή θερμική αντοχή έως 500 °C, αλλά δεν προσεγγίζουν τη σταθερότητα των ζεολίθων.

Μέχρι τώρα ένας περιορισμένος αριθμός εφαρμογών έχουν μελετηθεί για τα MOFs (εικόνα 16), ενώ ακόμα δεν έχουν εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο.



Εικόνα 16: Κατανομή άρθρων σχετικά με εφαρμογές των MOFs (SciFinder until Feb. 2009)²⁹

- 1: Αποθήκευση αερίων
- 2: Εκλεκτική προσρόφηση-διαχωρισμός αερίων
- 3: Κατάλυση
- 4: Μαγνητικές Ιδιότητες
- 5: Φωταύγεια
- 6: Ηλεκτρονικές ιδιότητες
- 7: Διάφορες

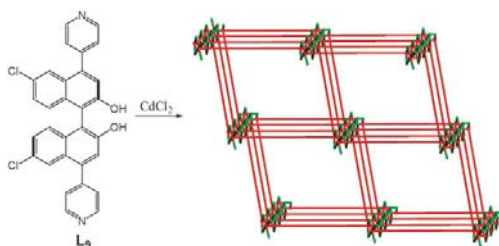
6.1 Ετερογενής κατάλυση

Η ετερογενής κατάλυση ήταν από τις πρώτες πιθανές εφαρμογές που προτάθηκαν για τα κρυσταλλικά MOFs, καθώς και από τις πρώτες που επιβεβαιώθηκαν²⁸. Αν και τα κρυσταλλικά μέταλλο-οργανικά στερεά εμφανίζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά με τους ζεόλιθους, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια με ομοιόμορφους πόρους και κανάλια, διαφέρουν σε σημαντικά σημεία. Πρώτον, τα MOFs περιέχουν οργανικό τμήμα στο σκελετό τους και μπορούν να εμφανίζουν μεγαλύτερη χημική ποικιλομορφία σε σχέση με τους ζεόλιθους. Δεύτερον, η θερμική σταθερότητα των πολυμερών συναρμογής καθώς επίσης και η σταθερότητα τους έναντι της υδρόλυσης, είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των ζεόλιθων. Έτσι τα MOFs δεν μπορούν να βρουν εφαρμογή σε καταλυτικές διαδικασίες που απαιτούν έντονες συνθήκες (υψηλές θερμοκρασίες και υγρασία) αντίδρασης και περιορίζονται σε ήπιες εφαρμογές. Τρίτον, ενώ πολλά MOFs εμφανίζουν σταθερό πορώδες άλλα καταρρέουν μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Η διατήρηση του πορώδους είναι ουσιαστική για την κατάλυση (υγρή ή αέρια), καθώς για εφαρμογές διαχωρισμού και αποθήκευσης αερίων. Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί περιπτώσεις MOFs όπου χρησιμοποιήθηκαν σε ετερογενή κατάλυση στην υγρή φάση, χωρίς να έχει εξασφαλιστεί η διατήρηση του πορώδους. Για παράδειγμα, το φυλλόμορφο πολυμερές με Cd και 4,4 dipyridyl χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη κυανο-πυριτίωσης (cyanosilylation) διαφόρων αλδευδών όπου είναι σχεδόν απίθανο να είχε διατηρηθεί η δομή του μετά την απομάκρυνση του διαλύτη^{30,31}.

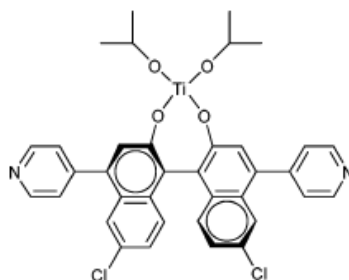
Η χρησιμοποίηση των MOFs σε καταλυτικές διεργασίες είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα λόγω πέντε ιδιοτήτων που απαντώνται σε αυτά¹⁷: (α) την εναντιομέρεια που εμφανίζουν ορισμένα μέταλλο-οργανικά υλικά που έχουν παρασκευαστεί με χρήση χειρόμορφων οργανικών υποκαταστατών, (β) τα μεταλλικά κέντρα ή το οργανικό τμήμα που υπάρχει, (γ) τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα που δημιουργούνται μετά την απομάκρυνση του μορίου διαλύτη που είναι συναρμοσμένα πάνω τους, (δ) η δυνατότητα διασποράς νανο-σωματιδίων μετάλλου ή οξειδίων μετάλλου στο πορώδες³², (ε) η ύπαρξη μεταλλικών συμπλόκων μέσα στο σκελετό του πολυμερούς συναρμογής.

Περίπτωση χρήσης των MOFs στην εναντιο-εκλεκτική κατάλυση αποτελεί η εργασία του Tanaka και των συνεργατών του³³. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές, αφού δημιούργησαν το χειρόμορφο πορώδες MOF $[Cd_3(L_9)_3Cl_6] \cdot 4DMF \cdot 6MeOH \cdot 3H_2O$ (εικόνα 17), πρόσδεσαν με χημειορόφηση σε ελεύθερες υδροξυλομάδες του υποκαταστάτη γέφυρας, ισοπροπυλοξείδιο του τιτάνιου (εικόνα 18), το χρησιμοποίησαν στην καταλυτική προσθήκη $ZnEt_2$ σε

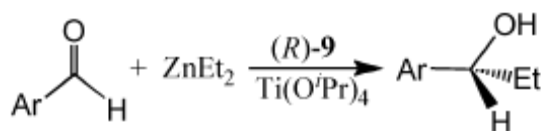
αρωματικές αλδεΐδες, με υψηλά ποσοστά εναντι-εκλεκτικότητας για ετερογενή ασύμμετρη κατάλυση (εικόνα 19).



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης του $[Cd_3(L_9)_3Cl_6] \times 4DMF \times 6MeOH \cdot 3H_2O$ και το 3D δίκτυο του υλικού

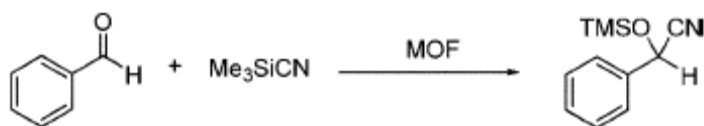


Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση πρόσδεσης ισοπροπυλοξειδίου στον οργανικό υποκαταστάτη γέφυρας του $Cd_3(L_9)_3Cl_6] \times 4DMF \times 6MeOH \cdot 3H_2O$.



Εικόνα 19: Αντίδραση προσθήκης $ZnEt_2$ σε αρωματικές αλδεΐδες καταλυόμενη από Ti(IV).

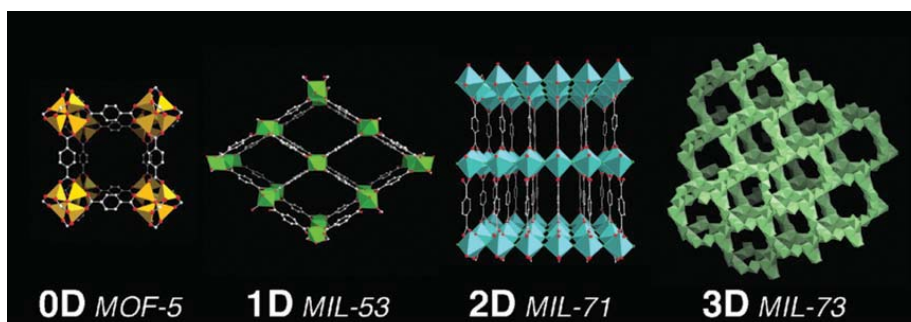
Τα περισσότερα δημοφιλή παραδείγματα χρήσης των MOFs ως καταλύτες είναι εκείνα όπου τα μεταλλικά κέντρα του MOF λειτουργούν ως τα σημεία κατάλυσης. Τα MOF $Cd(4,4'-bpy)_2(NO_3)_2$, ($bpy = bipyridine$), $[Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3]$ (MIL-101)³⁴, $Mn_3[(Mn_4Cl)_3BTT_8(CH_3OH)_{10}]_2$ ($H_3BTT=1,3,5$ -benzenetris(tetrazol-5-yl))³⁵ χρησιμοποιούνται στην καταλυτική κυανο-πυριτίωση των αλδεϋδών (cyanosilylation of aldehydes, εικόνα 20)



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης κυανοσιλίωσης αλδεϋδών.

6.2 Μαγνητικές ιδιότητες

Σημαντικό κεφάλαιο στα MOFs αποτελούν οι μαγνητικές τους ιδιότητες³⁶, γιατί η συνεργιστική δράση μαγνητικών ιδιοτήτων και των έμφυτων χαρακτηριστικών των πολυμερών συναρμογής, ανοίγει το δρόμο για την ανάπτυξη μαγνητικών υλικών χαμηλής πυκνότητας. Η μαγνητική συμπεριφορά των MOFs μπορεί να προέρχεται τόσο από το μεταλλικό κατιόν και γενικότερα από την ανόργανη δευτερογενή δομική μονάδα, που μπορεί να είναι 0D, 1D ή 2D (εικόνα 21) όσο και από τον τύπο του οργανικού υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται για να ενώσει τις ανόργανες μονάδες.

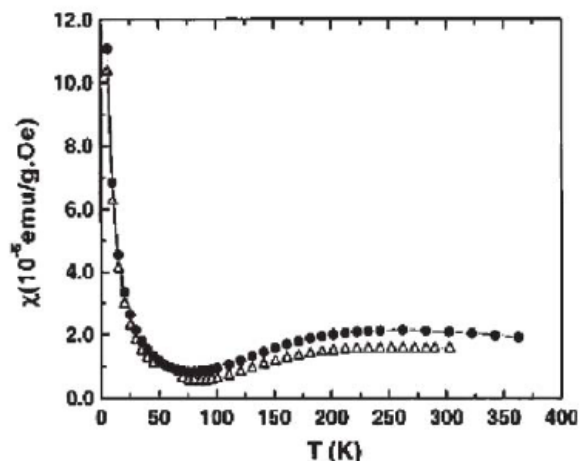


Εικόνα 21: Η διάσταση του ανόργανου δικτύου από τα 0D σε 3D σε πολυμερή συναρμογής^{17α}.

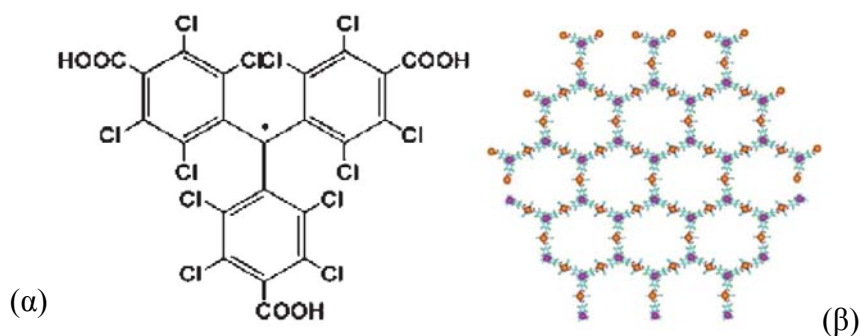
Γενικά η μαγνητική συμπεριφορά των MOFs εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, συνηθέστερα από τα παραμαγνητικά μέταλλα της πρώτης σειράς των μεταβατικών στοιχείων. Καθοριστική είναι η διεύθυνση των παραμαγνητικών μετάλλων στη πλειάδα, γιατί επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την μεταξύ τους μαγνητική σύζευξη³⁷.

Στο HKUST-1, που δομείται από διμερή, “paddle-wheel”, χαλκού που ενώνονται μέσω 1,3,5-βένζυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ κατά τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις δημιουργώντας 3D δίκτυο καναλιών, διαπιστώθηκε μαγνητική συμπεριφορά μετά την απομάκρυνση μορίων νερού που είναι συναρμοσμένα στο χαλκό. Το άνυδρο στερεό HKUST-1 διαθέτει πορώδες που συνοδεύεται με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον χημική τροποποίηση του αφυδατωμένου HKUST-1 με συναρμογή στο χαλκό μορίων πυριδίνης επιφέρει διαφοροποίηση στις μαγνητικές ιδιότητες (εικόνα 22)^{37,38}.

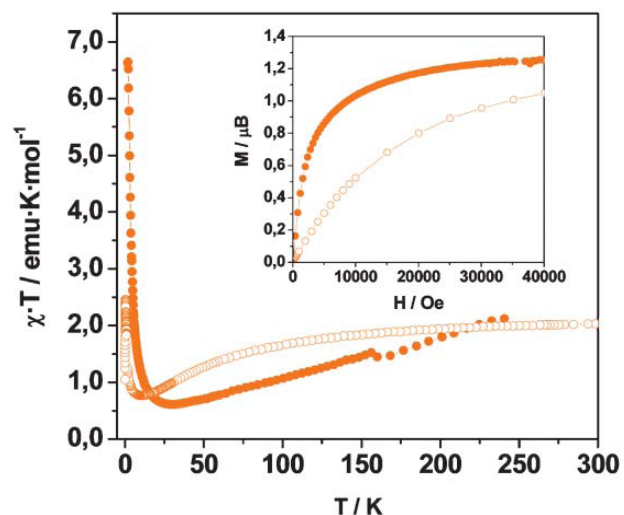
Εικόνα 22: Μαγνητική επιδεκτικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του ακατέργαστου HKUST-1 (●) και του HKUST-1 μετά από επεξεργασία με απόλυτη πυριδίνη (Δ)³⁷.



Η επιλογή οργανικού υποκαταστάτη με φαινολικούς δακτυλίους συμβάλει στην εμφάνιση μαγνητικών ιδιοτήτων, επειδή μέσω των π-ηλεκτρονίων μπορούν να μεταφέρουν την μαγνητική πληροφορία μεταξύ πολλών ανόργανων δομικών μονάδων και να δημιουργήσουν μακράς εμβέλειας αλληλεπίδραση, ακόμη και για τα 0D πολυμερή συναρμογής. Η μαγνητική σύζευξη ανάμεσα στα μεταβατικά μέταλλα στα πολυμερή συναρμογής γενικά λαμβάνει χώρα μέσω μηχανισμό superexchange που εμπλέκει τα τροχιακά του οργανικού υποκαταστάτη, μηχανισμός που εξαρτάται σημαντικά από τον προσανατολισμό και την απόσταση, ακολουθώντας συμπεριφορά εκθετική μείωσης. Έτσι η χρήση όμως μεγάλου μήκους υποκαταστάτη αφενός οδηγεί σε μέταλλο-οργανικά στερεά με μεγαλύτερους πόρους από την άλλη εξασθενεί η μαγνητική συμπεριφορά. Στη προσπάθεια να συνδυαστεί αυξημένο μέγεθος πόρων και μαγνητικές ιδιότητες αναπτύχθηκε η στρατηγική να χρησιμοποιούνται παραμαγνητικά μεταβατικά μέταλλα και πολυ-λειτουργικές οργανικές ρίζες ως πολυδοντικό υποκαταστάτη γέφυρας, όπου η οργανική ρίζα θα βοηθά στη μαγνητική συμπεριφορά. Αυτή η προσέγγιση έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στο πεδίο των μοριακών μαγνητών, όπως είναι η περίπτωση του $[\text{Cu}_3(\text{PTMTC})_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (MOROF-1, Metal–Organic Radical Open-Framework) (εικόνα 23)^{39,40}.



(γ)

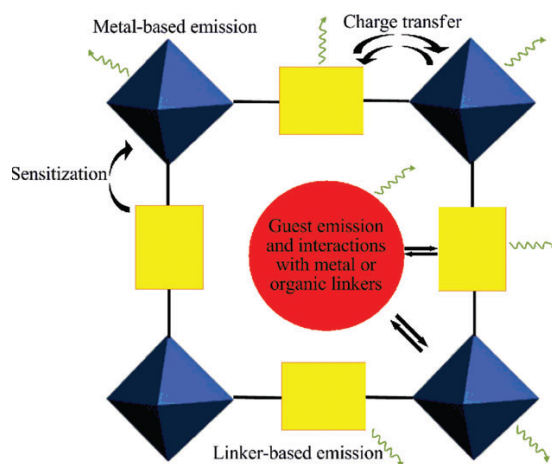


Εικόνα 23: (α) Ο Οργανικός υποκαταστάτης ρίζα PTMTC (β) Το honeycomb (6,3) επίπεδο του MOROF-1, (γ) Η τιμή χT ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το ακατέργαστο (●) MOROF-1 και εκκενωμένο στερεό (○), η ένθετη εικόνα δείχνει την επίδραση του πεδίου στο μαγνητισμό³⁷.

Γενικά η μαγνητική συμπεριφορά των MOFs εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, συνηθέστερα από τα παραμαγνητικά μέταλλα της πρώτης σειράς των μεταβατικών στοιχείων, από τον τύπο του υποκαταστάτη (παραμαγνητικός), το είδος των SBUs, τη τελική δομή και τέλος την επίδραση των φιλοξενούμενων μορίων στο σκελετό. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τις παρατηρούμενες μαγνητικές ιδιότητες είτε ανεξάρτητα είτε σε συνδυασμό.

6.3 Ιδιότητες Φωταύγειας

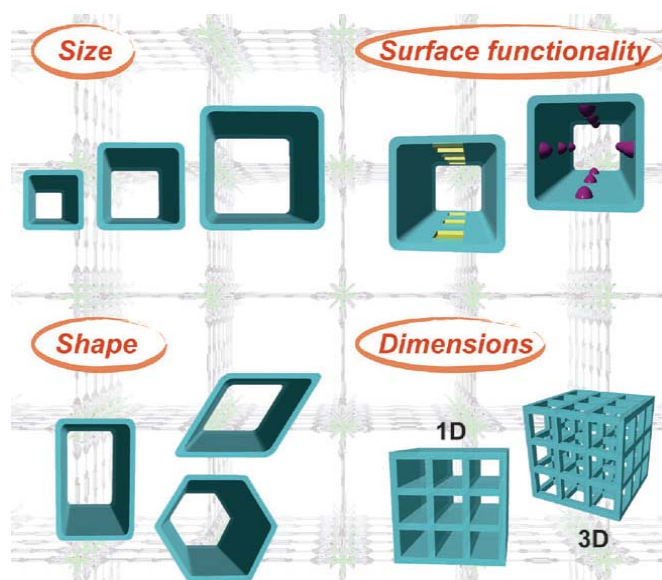
Ένα άλλο πολλά υποσχόμενο πεδίο για τα MOFs αποτελεί η φωταύγεια^{41,42}. Τα πολυμερή συναρμογής εξετάζονται για ύπαρξη φωταύγεια εξαιτίας της υψηλότερης θερμικής σταθερότητας που έχουν σε σύγκριση με εκείνη των καθαρών οργανικών υποκαταστατών και της ικανότητας επηρεασμού του μήκους κύματος εκπομπής του οργανικού τμήματος λόγω της συναρμογής με το μέταλλο. Ο συνδυασμός οργανικού μορίου και μεταβατικού μετάλλου ή λανθανιδών στα πολυμερή συναρμογής, οδηγεί σε έναν αποτελεσματικό τρόπο για την απόκτηση νέων τύπων υλικών που εμφανίζουν φωταύγεια με πιθανή εφαρμογή σε συστήματα όπως δίοδοι εκπεμπόμενου φωτός. Η παρατήρηση φαινομένων φωταύγειας στα MOFs που δεν έχουν καταγραφεί στα κλασσικά ανόργανα σύμπλοκα προέρχονται συχνά από το σταθεροποιημένο πορώδες, όπου μπορεί να προσροφηθούν μόρια κοντά στα κέντρα που προκαλούν φωταύγεια. Τα προσροφημένα μόρια μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες εκπομπής των MOFs, επιφέροντας μετατόπιση στα μήκη κύματος ή μεταβολή στην ένταση ή ακόμη νέες εκπομπές, οδηγώντας στην πιθανή χρήση τους και ως αισθητήρες μικρών μορίων. Επίσης η σταθερότητα του πλέγματος στα πολυμερή συναρμογής «κλειδώνει» τους οργανικούς υποκαταστάτες σε μορφές που δεν παρατηρούνται στα αντίστοιχα σύμπλοκα στο διάλυμα, αυξάνοντας το χρόνο ζωής του φορισμού και τις κβαντικές αποδόσεις. Τέλος, η δυνατότητα τροποποίησης του σκελετού των MOFs συμβάλει στην ενίσχυση των υπάρχοντων ιδιοτήτων που εμφανίζουν τα αρχικά στερεά, αλλά και στην δημιουργία νέων. Οι οπτικές ιδιότητες των MOFs και οι βασικές σχετικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα συνοψίζονται στην παρακάτω εικόνα 24:



Εικόνα 24: Αναπαράσταση πιθανών εκπομπών σε MOF⁴¹.

6.4 Χρήση ως Νανο-αντιδραστήρες

Μια άλλη ενδιαφέρουσα εφαρμογή των MOFs που έχει αρχίσει να εδραιώνεται τελευταία, είναι η χρήση τους ως νανο-αντιδραστήρες, για την παραγωγή πολυμερών και νανοσωματιδίων⁴³. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των πολυμερών συναρμογής όπως το ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, το σχήμα τους, οι διαστάσεις και το είδος των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται εκτεθειμένοι στους πόρους, τα καθιστούν ελκυστικά για ένα τέτοιο πεδίο και χρήσιμα στη δημιουργία μοναδικών νανο-κοιλοτήτων αντίδρασης (εικόνα 25). Χρησιμοποιώντας μέταλλο-οργανικά στερεά παρέχεται ευκαιρία πολύ-επίπεδου ελέγχου στον πολυμερισμό (στερεο-εκλεκτικότητα, τοπο-χημεία, μοριακό βάρος,) και δημιουργίας καλά ορισμένων νανο-δομών και νανο-υβριδίων, που θα ευνοούν τη παραγωγή νέων υλικών.



Εικόνα 25: Η δυνατότητα ελέγχου των γεωμετρικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών στα MOFs⁴³.

Το πρώτο παράδειγμα επιτυχούς εφαρμογής της παραπάνω προσέγγισης έρχεται από το MIL-101. Εφόσον πρώτα εκκενωθούν οι πόροι του, προστίθεται σε διάλυμα ιόντων Zn^{2+} και κατόπιν το σύστημα $Zn^{2+}@MIL-101$ κατεργάζεται με ρεύμα αέριου H_2S , όπου σχηματίζονται νανοσωματίδια ZnS . Μελέτη μικρών κρυστάλλων αποκαλύπτουν ότι τα ημιαγωγιμα σωματίδια υπάρχουν μόνο εντός των πόρων και όχι στη επιφάνεια του MOF^{44} .

Ακόμα μέσα στα MOFs, έχει αποδειχτεί ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί με ελεγχόμενο τρόπο πολυμερισμός μέσω ριζών (radical polymerization), όπως των βινυλικών μονομερών στυρενίου και μεθυλμεθακρυλικού στο $[M_2(L)_2ted]_n$ (ted =τριαιθυλενοδιαμίνη, 1α) $M=Cu^{2+}$, $L = 4, 4'$ διφαίνυλοδικαρβοξυλικό οξύ, 1β : $M =Cu^{2+}$, $L=1,4$ -βένζυλοδικαρβοξυλικό, 1γ)

M=Cu²⁺, L=1,4-ναφθαλένο-δικαρβοξυλικό, 2β) M = Zn²⁺, L = 1,4-βένζυλοδικαρβοξυλικό, 2γ) M = Zn²⁺, L = 1,4 ναφθαλένιοδικαρβοξυλικό). Η επιτυχία στηρίζεται στην αποτελεσματική σταθεροποίηση των ριζών εξαιτίας της παγίδευσής τους στα κανάλια του στερεού^{45,46}.

6.5 Προσρόφηση αερίων

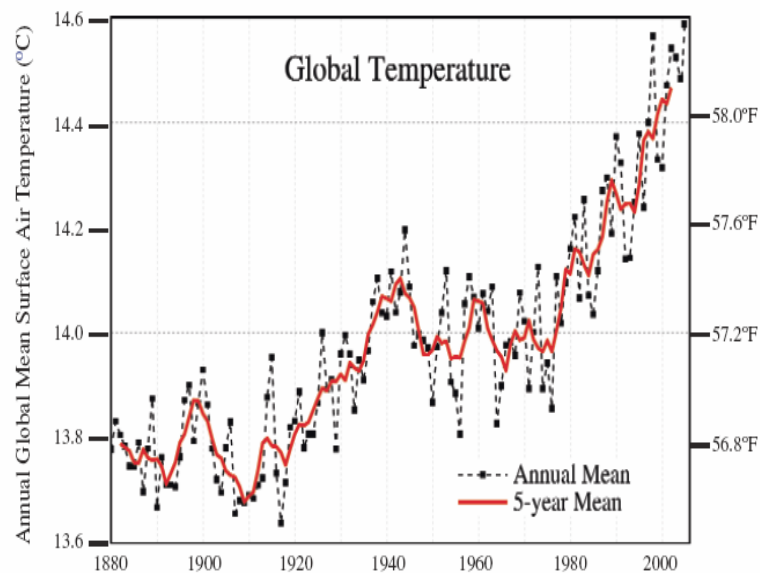
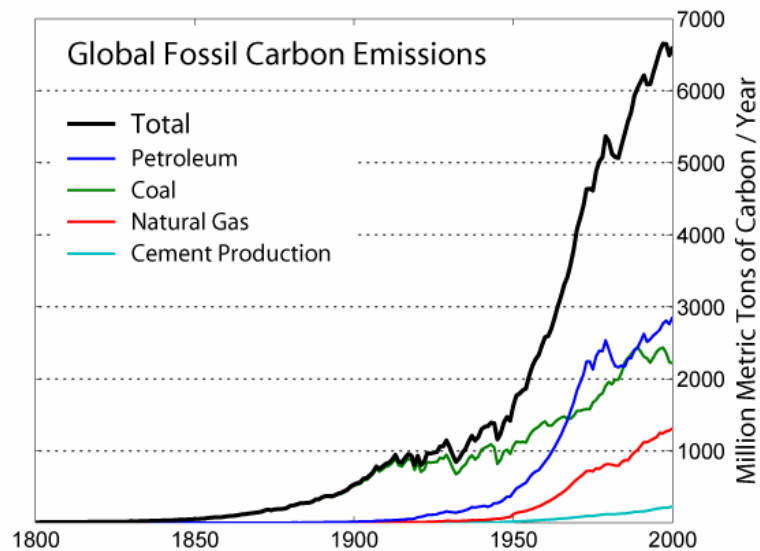
Οι σημαντικές δομικές ιδιότητες των πορωδών MOFs οι οποίες εντοπίζονται στην χημική σύσταση του ανόργανου σκελετού (ανόργανος-οργανικός), στην μεγάλη τους ειδική επιφάνεια και το ομοιόμορφο μέγεθος πόρων, έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον για την μελέτη προσρόφησης αερίων με στόχο την πιθανή εφαρμογή τους σε σημαντικά τεχνολογικά πεδία όπως η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων.

Αν και σχετικά μεγάλες ειδικές επιφάνειες είναι ήδη γνωστές σε στερεά όπως οι ενεργοποιημένοι άνθρακες και οι ζεόλιθοι, η απουσία πυκνών (dense) τοιχωμάτων στα MOFs αποτελεί έναν βασικό λόγο για την εμφάνιση υψηλής προσροφητικής ικανότητας και τεραστίων ειδικών επιφανειών. Τονίζεται ότι τα MOFs κατέχουν το ρεκόρ της ειδικής επιφάνειας σε ολόκληρη την οικογένεια των πορωδών στερεών που έχει μέχρι τώρα καταγραφεί²⁸. Για παράδειγμα τα στερεά MOF-177 και MIL-101 έχουν ειδική επιφάνεια που προσεγγίζει τα 5040 m²/g και 5900 m²/g αντίστοιχα.^{44,47}

Μετά την πρώτη επιτυχία απ' τον Kitagawa το 1997 της εισαγωγής μεγάλων ποσοτήτων μεθανίου σε πολυμερές συναρμογής, άνοιξε ο δρόμος για εκτεταμένη σχετική έρευνα στα μέταλλο-οργανικά στερεά. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον εντοπίζεται σήμερα στη μελέτη της προσρόφησης και διαχωρισμού των αερίων H₂, CO₂ και CH₄.

6.5.1 Προσρόφηση Υδρογόνου

Η μείωση των ορυκτών καυσίμων, συνυπολογίζοντας τις διαρκώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες, καθιστά επιτακτική την ανάγκη εύρεσης αντικαταστατών τους. Επιπλέον, αν η υπερθέρμανση του πλανήτη και οι κλιματικές αλλαγές που επακολουθούν πρέπει να περιοριστούν, τότε η χρήση πράσινων και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι επιβεβλημένη (εικόνα 26).



Εικόνα 26: (πάνω) εκπομπές CO₂ από τη χρήση ορυκτών καυσίμων συνάρτηση του χρόνου, (κάτω) αύξηση της θερμοκρασίας της γης με την πάροδο του χρόνου.

Το υδρογόνο θεωρείται ως μια εναλλακτική λύση λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου της αντίδρασης καύσης του (μεγαλύτερο από αυτό της βενζίνης στην ίδια μονάδα μάζας), ενώ ταυτόχρονα το μοναδικό προϊόν καύσης είναι το νερό⁴⁸. Παρόλα αυτά για να αποτελέσει το υδρογόνο καύσιμο και ιδιαίτερα στα μέσα μαζικής μεταφοράς πρέπει να λυθεί πρώτα το πρόβλημα της ασφαλούς αποθήκευσης του. Το υπουργείο ενέργειας (DOE) των ΗΠΑ έχει θέσει τους εξής στόχους για τα πιθανά συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου: 6.0 %wt H₂ (45 g H₂/L) έως το 2010 και 9.0 %wt H₂ (81 g H₂/L) μέχρι το 2015.

Τα αυτοκίνητα που θα σχεδιαστούν και θα χρησιμοποιούν την τεχνολογία H₂ θα πρέπει να είναι ανταγωνιστικά των συμβατικών, καλύπτοντας αντίστοιχα μήκη διαδρομών (~500Km),

να λειτουργούν κοντά στις συνθήκες περιβάλλοντος και επιπλέον να είναι εύκολος, σύντομος και ασφαλής ο ανεφοδιασμός τους. Το υδρογόνο επειδή έχει περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο κατά βάρος από το πετρέλαιο, μια ικανή ποσότητα H_2 για την κάλυψη απαιτήσεων είναι 5-10Kg. Το στερεό που θα λειτουργεί ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου πρέπει να έχει τις εξής βασικές προδιαγραφές: α) να προσροφά το υδρογόνο σε αποδεκτές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, β) να τις αποδίδει επίσης εύκολα σε ήπιες συνθήκες, γ) ο χρόνος «φόρτισης» να είναι σύντομος και δ) να είναι σταθερό για πολλές χρήσεις (πολλοί κύκλοι προσρόφησης-εκρόφησης)²².

Η αποθήκευση του υδρογόνου σε ένα απλό ντεπόζιτο εμφανίζεται εύκολη, αλλά για να αποθηκευτούν ικανά ποσά αερίου υδρογόνου ανά όγκο αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με την αποθήκευση του ως υγρό, που γίνεται μέσω υγροποίησης του σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, είτε ως συμπιεσμένο αέριο όπως στις φιάλες αερίων με την εφαρμογή υψηλών πιέσεων. Οι κρυογονικές μέθοδοι και οι μέθοδοι συμπίεσης μπορούν από τη μια να επιτυγχάνουν αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων, από την άλλη όμως ο απαιτούμενος εξοπλισμός αποτελεί το 90% της συνολικής μάζας του συστήματος σε μέσα μαζικής μεταφοράς (π.χ. αυτοκίνητα), μειώνοντας με τον τρόπο αυτό σημαντικά την κατά βάρος περιεκτικότητα σε υδρογόνο (εικόνα 27).

Δεύτερος τρόπος στην αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί η δέσμευσή του σε προσροφητικά υλικά με χημικό τρόπο, όπου λαμβάνει χώρα διάσπαση του μοριακού υδρογόνου σε ατομικό όπως στα υδρίδια μετάλλων ή αμέταλλων^{49,50,51}. Στο μηχανισμό αυτό, μετά την επιφανειακή προσρόφηση το μοριακό υδρογόνο διασπάται σε άτομα, τα οποία αντιδρούν με το μέταλλο δημιουργώντας το υδρίδιο του μετάλλου. Παραδείγματα μεταλλικών υδριδίων⁵² που έχουν μελετηθεί στην αποθήκευση υδρογόνου είναι το MgH_2 , αλλά και υδρίδια κραμάτων μετάλλων⁵³ όπως Mg_2Ni . Άλλη μια κατηγορία υδριδίων που λειτουργούν ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου αποτελούν τα περίπλοκα υδρίδια όπως $AlBH_4$, γνωστά και ως χημικά υδρίδια⁵⁴. Η δέσμευση υδρογόνου σε τέτοια συστήματα γίνεται σε σταθερές πιέσεις, μέχρι να σχηματιστεί η καθαρή φάση του υδριδίου, που μπορεί να φτάσει μέχρι $150 \text{ Kg } H_2 \text{ ανά } m^3$ (ογκομετρική πυκνότητα). Το πρόβλημα για την χρήση των υδριδίων ως μέσο αποθήκευσης του υδρογόνου εντοπίζεται στην λήψη του υδρογόνου από τα συγκεκριμένα στερεά η οποία σε ιδανική περίπτωση θα πρέπει να είναι αντιστρεπτή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) και πιέσεις (1-10bar). Δυστυχώς όμως, η λήψη του υδρογόνου από τα συγκεκριμένα στερεά λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τις επιθυμητές, με συνέπεια να μειώνεται η απόδοση του συστήματος,

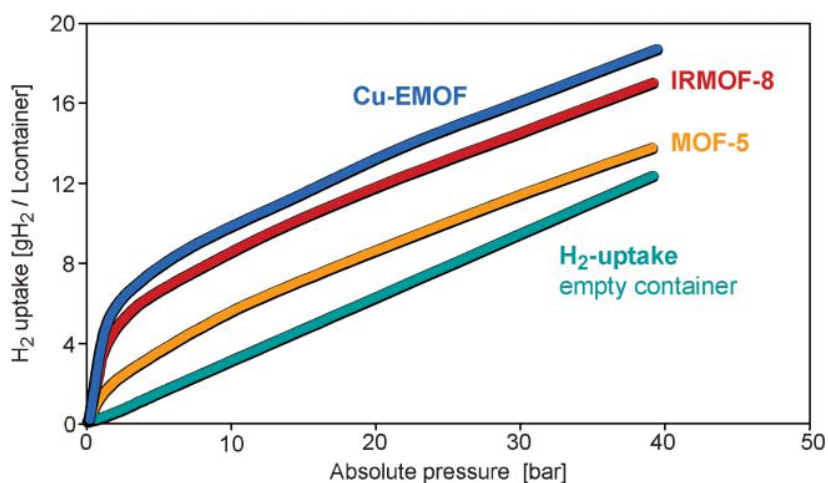
αφού σημαντικό μερίδιο της αποθηκευμένης ενέργειας θα δαπανηθεί στην αποδέσμευση των ατόμων υδρογόνου από το υλικό.



Εικόνα 27: Όγκος των 4 kg υδρογόνου αποθηκευμένος με διάφορους τρόπους, σε μέγεθος σχετικό με το μέγεθος του αυτοκινήτου⁴⁹.

Η τρίτη εναλλακτική περίπτωση για την αποθήκευση του υδρογόνου είναι η φυσιορόφηση του σε νανοπορώδη υλικά. Ζεόλιθοι, MOFs και υλικά άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτεταμένα στην προσρόφηση υδρογόνου. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα φυσιοροφημένα μόρια υδρογόνου και της δομής του πορώδους στερεού είναι αρκετά ασθενής, με την ενθαλπία προσρόφησης (ΔH_{ads}) να είναι λιγότερη των 10 kJ/mol και για τον λόγο αυτό η διεργασία της εκρόφησης είναι αντιστρεπτή. Δυστυχώς όμως οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις στα συγκεκριμένα στερεά επιβάλλουν χαμηλές θερμοκρασίες (77 K) προκειμένου να προσροφήσει ικανοποιητική ποσότητα. Τέτοιες εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες προσρόφησης αποτελούν σοβαρό μειονέκτημα για την συγκεκριμένη εφαρμογή (μέσα μεταφοράς) γιατί επιβαρύνουν το σύστημα αποθήκευσης με επιπλέον κρυογονικό εξοπλισμό. Επομένως, με στόχο την εφαρμογή των MOFs ως μέσο αποθήκευσης υδρογόνου είναι σημαντικό να αυξηθεί η προσροφητική ικανότητα σε θερμοκρασία κοντά σε αυτές του περιβάλλοντος. Επιπρόσθετα, ακόμα και στους 77 K, μεγάλες τιμές προσρόφησης καταγράφονται μόνο σε υψηλές πιέσεις (~100 bar) και αποτελεί πλεονέκτημα η μείωση τους όσο το δυνατόν περισσότερο.

Η προσθήκη κάποιου μέταλλο-οργανικού στερεού σε μια τυπική φιάλη αποθήκευσης αερίου συμβάλει στην αύξηση των ποσών υδρογόνου που μπορούν να εισαχθούν σε μια ίδια φιάλη που δεν περιέχει MOF (εικόνα 28)²⁸. Η σκελετική φύση της δομής των MOFs (απουσία τοιχωμάτων σε αντίθεση με στους ζεόλιθους) ισοσταθμίζει σχεδόν πλήρως την απώλεια όγκου που προκαλεί η προσθήκη τους στον κύλινδρο.



Εικόνα 28: Σύγκριση προσρόφησης H₂ (77K) σε άδεια φιάλη και σε φιάλες με MOFs²⁸.

Μέσα από το πλήθος των διαφορετικών υλικών που έχουν εξετασθεί ως προς την προσρόφηση υδρογόνου (πίνακας 1), έχει προκύψει μια σειρά χαρακτηριστικών που πρέπει να υπάρχουν στα υποψήφια υλικά, ώστε να εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου.

Πίνακας 1: Επιφάνεια, όγκος πόρων, αποθήκευση υδρογόνου σε συγκεκριμένες συνθήκες για χαρακτηριστικά MOF⁵⁵.

Material ^a	SA ^b /m ² g ⁻¹	Pore volume/cm ³ g ⁻¹	H ₂ uptake at 77 K, 1 atm (wt%)	Maximum H ₂ uptake (wt%)		ΔH_{ads}^c /kJ mol ⁻¹
				77 K	298 K	
MOF-5, Zn ₄ O(bdc) ₃ , IRMOF-1	4170		1.5	5.2, 48 bar	0.45, 60 bar	4.8
Sc ₂ (bdc) ₃	721 ^d	0.332	1.5			
MIL-53(Al), Al(OH)(bdc)	1590	0.59	2.1	3.8, 16 bar		
MIL-53(Cr), Cr(OH)(bdc)	1500	0.56	1.8	3.1, 15 bar		
HKUST-1, Cu ₃ (btc) ₂	2175	0.75	2.54	3.6, 10 bar	0.35, 65 bar	6.8
MIL-96, Al ₂ O(btc) ₃			1.6	1.96, 3 bar		
MIL-100, Cr ₃ O ^f (btc)	2800	1.0	1.0	3.28, 26.5 bar	0.15, 73.3 bar	6.3 ^d
Dy(btc)	655 ^d		1.32			
TUDMOF-1, Mo ₃ (btc) ₂	2010	0.67	1.75			
PCN-6, Cu ₂ (tatb) ₂	3800	1.453	1.9			
PCN-9, Co ₄ (tatb) ₃	1355	0.51	1.53			10.1
MOF-177, Zn ₄ O(bt ₂ b)	5640		1.25	7.5, 70 bar		
MIL-102, Cr ₃ O ^f (ntc) ₃	42.1	0.12	0.65	0.9, 10 bar	0.05, 35 bar	5.99 ^f
MOF-505, Cu ₂ (bptc)	1830	0.680	2.59	4.2 ^h		6.5 ^f
Cu ₂ (tptc)	2247 ^d	0.886	2.52	6.7 ^h		
Cu ₂ (qptc)	2932 ^d	1.138	2.24	7.01 ^h		

Τα χαρακτηριστικά που θα συμβάλλουν στη βελτίωση των νέων υλικών με στόχο την προσέγγιση της προοπτικής αποθήκευσης του υδρογόνου σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και σε λογικές πιέσεις είναι: α) η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (specific surface area), β) η ύπαρξη πόρων κατάλληλων διαστάσεων (pore size) και γ) η ύπαρξη θέσεων στον σκελετό της δομής με αυξημένη ενέργεια προσρόφησης (high energy binding sites)^{55,56,57,22,17}. Οι δύο πρώτοι παράγοντες σχετίζονται με την συνολική ποσότητα υδρογόνου που μπορεί να αποθηκευτεί, αφού η φυσιορόφηση σχετίζεται με την επιφάνεια, όπου μεγάλες επιφάνειες ευνοούν μεγαλύτερη εισαγωγή υδρογόνου στο στερεό. Το μέγεθος πόρων επίσης εμπλέκεται στο βαθμό της προσρόφησης. Υπολογισμοί σε ιδανικά ομογενή υλικά όπως γραφίτες και νανοσωλήνες άνθρακα προβλέπουν ότι μικροπορώδη στερεά με πόρους 7Å, θα εμφανίζουν μέγιστη προσρόφηση υδρογόνου. Κατ' ουσία αυτό το μέγεθος πόρων μεγιστοποιεί τις Van der Waals αλληλεπιδράσεις, επιτρέποντας ακριβώς σε ένα στρώμα μορίων H₂ να προσροφηθεί στις απέναντι επιφάνειες, χωρίς να μένει κενός χώρος ανάμεσα.

Βέβαια οι πολλοί μεγάλοι πόροι στα μέταλλο-οργανικά στερεά είναι επιζήμιοι στην αποθήκευση υδρογόνου, γιατί τα μόρια H₂ κοντά στο κέντρο του πόρου δεν δέχονται καμία επίδραση από την επιφάνεια του τοιχώματος του πόρου. Τέτοιου τύπου σκελετικά υλικά χαμηλής πυκνότητας έχουν χαμηλή προσροφητική ικανότητα, με συνέπεια να γίνεται αντιληπτό ότι είναι ευνοϊκότερο ο μεγάλος όγκος να αποτελείται από πολλούς μικρούς πόρους (microporous materials). Τα υλικά αυτά, θα διατηρούν τη μεγάλη ειδική επιφάνεια που διαθέτουν, αλλά κατανεμημένη σε μικρούς πόρους και θα προσροφούν H₂ πιο ισχυρά.

Η μείωση των μεγάλων πόρων σε μια δομή θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με την αλληλο-διείσδυση των σκελετών (catenation), ένα φαινόμενο συχνό στις δομές MOFs. Το αποτέλεσμα της αλληλο-διείσδυσης στο πορώδες έγκειται στο γεγονός ότι διαμερίζει το μεγάλο πόρο που περιβάλλεται από το σύνολο του οργανικού υποκαταστάτη, με κάθε νέο τμήμα που προκύπτει να περικλείεται από μικρότερο ποσοστό του οργανικού μορίου. Ένα παράδειγμα υψηλού βαθμού αλληλο-διείσδυσης αποτελεί η δομή του Zn₄O(L)₃ (L=6,6'-dichloro-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-dibenzoate), που διαθέτει μια τετάρτου βαθμού αλληλο-διεισδυόμενη δομή (τέσσερα διακριτά δίκτυα εμφανίζονται το ένα μέσα στο άλλο) με μέγεθος πόρων 5 Å και επιφάνεια BET 502 m²/g. Το υλικό αυτό μπορεί και προσροφά 1,12 %wt υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 48 bar, όταν το MIL-101 με επιφάνεια 5500 m²/g μπορεί να προσροφήσει ποσοστό μόλις 0,43 % wt υπό τις ίδιες συνθήκες. Συνθετικά ωστόσο, είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί η αλληλο-διείσδυση και μόνο ένα παράδειγμα υπάρχει όπου η αλληλο-διεισδυόμενη και η μη, μορφή μπορούν

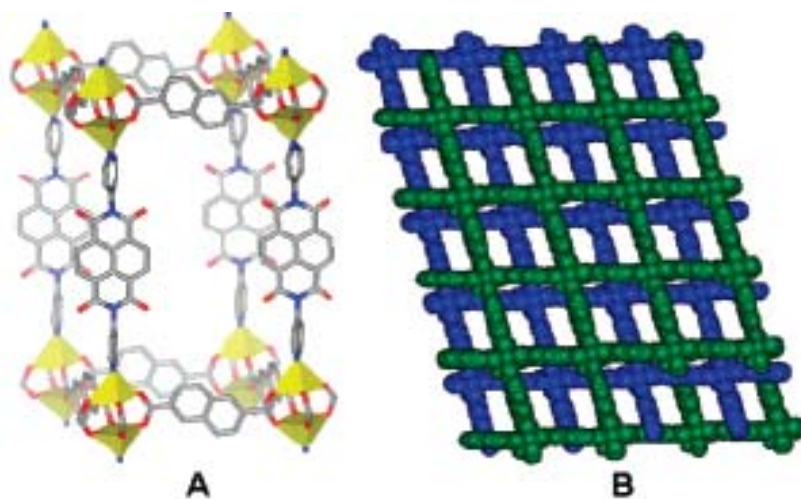
άμεσα να συγκριθούν στην προσρόφηση H_2 . Το στερεό $Cu_3(tatb)_2$ ($tatb_3 = 4,4',4''$ -s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate) αποτελείται επίσης από μικτά δίκτυα και προσροφάει 1.9 wt% H_2 σε πίεση 1 bar στους 77 K, σχεδόν 0.6 wt% παραπάνω από το στερεό PCN-6' που αποτελείται από ένα και μόνο δίκτυο⁵⁸. Η PCN-6' παρουσιάζει μεγαλύτερο συνολικό πορώδες, αλλά η PCN-6 εμφανίζει αύξηση 41% στην ενεργή επιφάνεια, 133% στο ογκομετρικό ποσοστό προσρόφησης υδρογόνου και 29% στο βαρυμετρικό προσρόφησης υδρογόνου σε σύγκριση με την μη αλληλο-διδυδόμενη. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν προκύψει από θεωρητικές μελέτες σε αλληλο-διδυδόμενα υλικά IRMOF, όπου το φαινόμενο της αλληλο-διδύσεως οδήγησε στην αύξηση της ισχύος της αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με τον σκελετό, όπως αποτυπώνεται στις καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης υδρογόνου στους 77 K και 1 atm. Στην καταγραφόμενη αυξημένη ενθαλπία προσρόφησης συντελούν οι μικρότεροι σε μέγεθος πόροι και τα πολλαπλά δίκτυα που υπάρχουν σε σχέση με την μη αλληλο-διδυδόμενη μορφή, που επιτρέπουν στα μόρια υδρογόνου να αλληλεπιδράσουν ταυτόχρονα με περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους διαφορετικών οργανικών δομικών μονάδων. Ασαφές όμως παραμένει αν αυτή η βελτίωση μπορεί να γενικευτεί και σε άλλα υλικά ή κατά πόσο αυτή η διαφορά μεταξύ των δύο ισομερών θα διατηρείται σε υψηλές πιέσεις.

Ο παράγοντας των θέσεων υψηλής ενέργειας προσρόφησης υδρογόνου (high energy binding sites) σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ σκελετού και μορίου υδρογόνου και εκφράζεται με το μέγεθος ΔH_{ads} . Μεταξύ H_2 και των περισσοτέρων σκελετών υπάρχουν μόνο αλληλεπιδράσεις Van der Waals, οι οποίες ευθύνονται για την πολύ μικρή αποθηκευτική ικανότητα που παρατηρείται στους 298 K. Πράγματι το H_2 με τα δύο μόνο ηλεκτρόνια που έχει σχηματίζει εξαιρετικά ασθενείς Van der Waals δεσμούς, καταλήγοντας σε ΔH_{ads} στη περιοχή 4-7 kJ/mol. Η αύξηση της ενέργειας προσρόφησης στα ~20 kJ/mol αποτελεί στόχο για την ενίσχυση της φυσιορόφησης υδρογόνου σε επίπεδα που επιτρέπουν πραγματοποίηση εφαρμογών σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

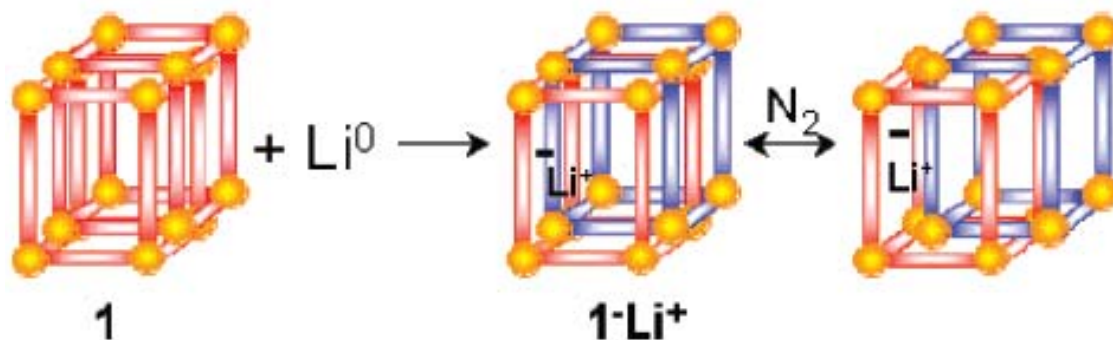
Αύξηση στην ενθαλπία προσρόφησης H_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί με εισαγωγή/ύπαρξη ακόρεστων μεταλλικών κέντρων πάνω στην επιφάνεια του υλικού. Η περισσότερο κοινή μέθοδος επίτευξης ακόρεστων θέσεων συναρμογής περιλαμβάνει την απομάκρυνση των πτητικών ειδών που είναι προσδεδεμένα πάνω στο μέταλλο, μετά από κατάλληλη διαδικασία ανταλλαγής των μορίων διαλυτή σύνθεσης του υλικού, που είναι συναρμοσμένα στα μεταλλικά κέντρα, με μόρια πτητικών διαλυτών. Παράδειγμα τέτοιας προσέγγισης είναι η δουλειά των Chen et.al, οι οποίοι έχουν δείξει ότι μετά την απομάκρυνση των αζονικών μορίων νερού από τα ιόντα χαλκού, που δημιουργούν δι-πυρηνική δευτερογενή μονάδα

τύπου προπέλας (paddle-wheel), στο MOF-505, καταγράφηκε προσρόφιση 2,47 wt% υδρογόνου στα 750 Torr και στους 77 K⁵⁹. Αξιοσημείωτη περίπτωση ανάλογης συμπεριφοράς, δημιουργίας ακόρεστων μεταλλικών κέντρων με την απομάκρυνση αζονικών μορίων διαλύτη είναι πάλι περίπτωση μέταλλο-οργανικού στερεού με χαλκό, το HKUST-1 και το MOF-11 (με ενθαλπία προσρόφισης ~6,6 kJ/mol)^{60,61}. Χαρακτηριστική περίπτωση, επίσης, δημιουργίας ακόρεστων μεταλλικών κέντρων αποτελούν τα Mn²⁺ εντός του Mn₃[(Mn₄Cl)₃(BTT)₈]₂ (BTT = 1,3,5-Benzenetristetrazolate)⁶².

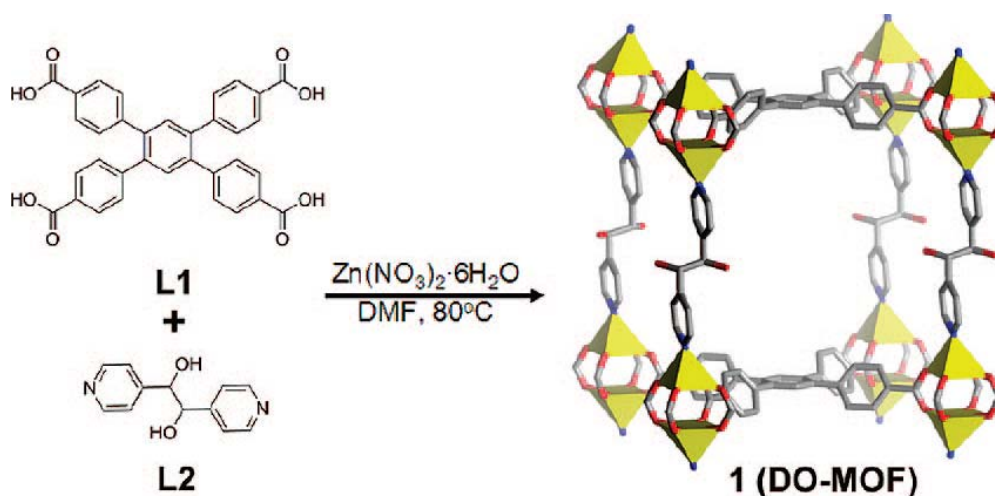
Άλλες μέθοδοι που έχουν αναφερθεί, περιλαμβάνουν τα παρακάτω: α) την ενσωμάτωση μεταλλικών ειδών εντός του υποκαταστάση γέφυρας του στερεού (metal doping), όπως στη περίπτωση του Zn₂(NDC)₂(diPyNI) (εικόνες 29 και 30)^{63, 64a}, β) επεξεργασία συγκεκριμένου MOF με περίσσεια μεταλλικών κατιόντων, όπως λιθίου, που αντιδρούν με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες του οργανικού υποκαταστάτη (επιμετάλλωση) όπως στη περίπτωση του DO-MOF(εικόνα 31 και 32)^{64b} και γ) την ανταλλαγή οργανικών κατιόντων που υπάρχουν στη δομή με μεταλλικά κατιόντα, όπως στο πολυμερές συναρμογής [Me₂NH₂][In(L)], L = διφαινυλο-3,3',5,5'- τετρακαρβοξυλικό) που τα κατιόντα διμεθυλο-αμμωνίου ιονανταλλάχτηκαν με κατιόντα λιθίου⁶⁵. Τόσο τα διαθέσιμα μεταλλικά κέντρα του σκελετού όσο και εκείνα που εισάγονται επιπλέον, δημιουργούν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου ή φορτίου-επαγόμενου διπόλου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια προσρόφισης υδρογόνου και κατ' επέκταση το ποσοστό αποθήκευσης.



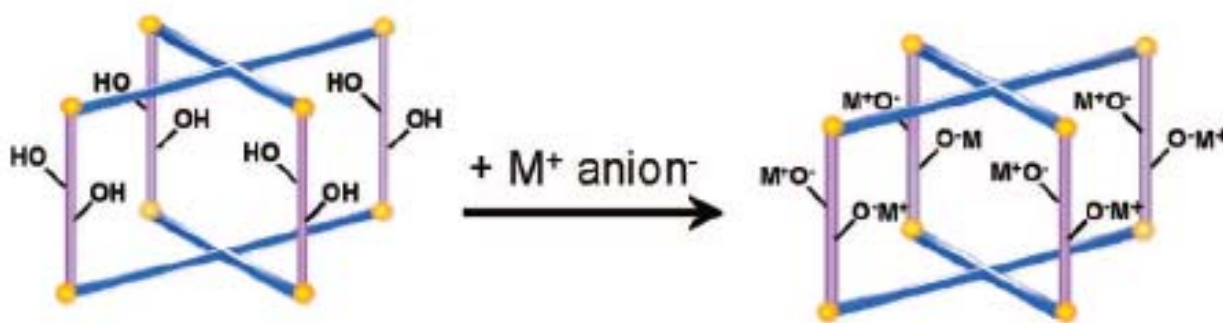
Εικόνα 29: (A) Κρυσταλλική δομή του Zn₂(NDC)₂(diPyNI), **1** [NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylate, diPyNI : *N,N*-di-(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide), παραλείποντας το δεύτερο αλληλοδισυδρούμενο δίκτυο, τα κίτρινα πολύεδρα αναπαριστούν ιόντα ψευδαργύρου. (B) Πακετάρισμα του **1**⁶⁴.



Εικόνα 30: Αναγωγή του $\text{Zn}_2(\text{NDC})_2(\text{diPyNI})$, **1** [NDC: 2,6-naphthalenedicarboxylate, diPyNI : *N,N*-di-(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxydiimide) σε DMF προς το σχηματισμό του 1-Li^+ .⁶⁴



Εικόνα 31: Το μέταλλο-οργανικό στερεό DO-MOF^{64b}.



Εικόνα 32: Σχηματισμός μέταλλο-αλκοξειδίων μέσα σε πορώδες DO-MOF^{64b}.

Με στόχο την αύξηση της προσρόφησης υδρογόνου στα MOFs, ένας διαφορετικός τρόπος είναι η σύνθεση στερεών χρησιμοποιώντας ελαφριά μέταλλα των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα, όπως λίθιο, μαγνήσιο, βηρύλλιο, αργίλιο και ασβέστιο²². Αυτή η προσέγγιση θα συμβάλλει στην ανάπτυξη ελαφρύτερων υλικών, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την κατά βάρος χωρητικότητα. Το πορώδες σκελετικό υλικό με βηρύλλιο που έχει αναφερθεί^{15c} έχει ειδική επιφάνεια 3500 m²/g (BET) και προσροφεί H₂ 53 mg/g σε

συνθήκες 24 bar and 77 K, αν και η τοξικότητα του καθιστά τέτοια υλικά απίθανο να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποθήκευσης. Από τα γνωστά MOFs μαγνησίου, σχεδόν όλα έχουν αρκετά χαμηλή ειδική επιφάνεια και το μέγιστο ποσό H₂ που έχει αναφερθεί να είναι χαμηλό της τάξης του 0.78% wt στους 77 K και πίεση 1 bar, όπως στη περίπτωση του Mg₃(NDC)₃^{15a}. Δυο MOF με βάση το αργίλιο που έχουν μετρηθεί, συμπεριφέρονται αρκετά ικανοποιητικά ως αποθηκευτικά υλικά, με το Al(OH)(BDC)^{16b} να έχει 3.8 %wt κατά βάρος χωρητικότητα και κατά όγκο 37g/L, στους 77 K και πίεση 16 bar. Κανένα πορώδες υλικό ασβεστίου δεν έχει ακόμα αναφερθεί.

Αν και οι μεταλλικές θέσεις είναι οι πιο προτιμητέες στην προσρόφηση H₂ και με τη μεγαλύτερη ΔH_{ads}, ο οργανικός υποκαταστάτης γέφυρας μπορεί να διαδραματίσει ένα σημαντικό δευτερεύοντα ρόλο στην αύξηση της προσρόφησης περαιτέρω⁵⁵. Στην περίπτωση των IRMOF η βασική δομική μονάδα Zn₄(μ₄-O)(COO)₆ συνδέεται μέσω αρωματικών οργανικών τμημάτων, που διαφοροποιούνται, δίδοντας τα γνωστά ισοδομικά υλικά. Αυξάνοντας την αρωματικότητα στο κεντρικό τμήμα του οργανικού υποκαταστάτη, από τον απλό φαινολικό δακτύλιο (MOF-5/ IRMOF-1) στο κυκλο-βούτυλο-βενζόλιο (IRMOF-6) στο ναφθαλένιο (IRMOF-8), αυξάνει η πρόσληψη υδρογόνου από 1.32% wt σε 1.48% wt και 1.5% wt αντίστοιχα, στους 77 K και 1 atm^{66,67}.

Ένας επιπλέον πιθανός τρόπος ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας του υποκαταστάτη προς το υδρογόνο είναι η χημική του τροποποίηση, η οποία επιτυγχάνεται με εισαγωγή στο κύριο τμήμα του υποκαταστάτη ομάδων που είναι δότες ηλεκτρονίων. Στα IRMOFs μελετήθηκε αυτός ο τρόπος, αντικαθιστώντας ένα υδρογόνο από το βενζολικό δακτύλιο στον υποκαταστάτη του IRMOF-1 με -Br ή -NH₂ δημιουργώντας τα IRMOF-2 και IRMOF-3 αντίστοιχα, ενώ αντικαθιστώντας όλα τα αρωματικά υδρογόνα στο τερεφθαλικό διανιόντος με -CH₃ σχηματίζεται το IRMOF-18. Ακόμα η ενσωμάτωση ετερο-ατόμων στον οργανικό υποκαταστάτη γέφυρας επηρεάζει την συμπεριφορά προσρόφησης, όπως στο IRMOF-20 με thieno-[3,2-b]thiophene. Παρά τις σημαντικές αυτές προσπάθειες, η παρουσία διαφόρων ομάδων και ετερο-ατόμων συνέβαλαν σε μικρή μόνο βελτίωση της αποθήκευσης υδρογόνου, γεγονός που μπορεί να συνδέεται με την μείωση του ελεύθερου χώρου στους πόρους καθώς επίσης και με την παρεμπόδιση των μεταλλικών θέσεων πρόσδεσης.

6.5.2 Προσρόφηση μεθανίου

Το μεθάνιο, κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, είναι άλλος ένας ενεργειακός φορέας, που συγκεντρώνει το ενδιαφέρον να αποθηκευτεί μέσω διαδικασιών φυσιορόφησης, ώστε να χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση ενεργειακών αναγκών. Σε αντίθεση με το υδρογόνο το μεθάνιο προσροφάται σε ικανοποιητικό βαθμό σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσροφημένη ποσότητα μεθανίου σε νανοπορώδη στερεά πρέπει να είναι συγκρίσιμη με αυτή του συμπιεσμένου φυσικού αερίου, οπότε ο αποθηκευτικός στόχος για το μεθάνιο βρίσκεται περίπου στο 35 %wt. Η ενέργεια φυσιορόφησης μεθανίου κυμαίνεται μεταξύ 10-20 kJ/mol και από τις πρώτες έρευνες φάνηκε η άμεση συσχέτιση επιφάνειας και ποσοστού προσρόφησης, ανεξάρτητα από τη φύση του προσροφητικού μέσου. Η απαίτηση για υψηλές επιφάνειες έφερε στο προσκήνιο τα MOFs, που έχουν χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτα μεγάλες επιφάνειες. Αν και με το μεθάνιο ξεκίνησε η μελέτη προσρόφησης αερίων στα MOFs, οι περαιτέρω μελέτες είναι λίγες, με αξιοσημείωτη εκείνη από την ομάδα του Yaghi, που για το IRMOF-6 έδειξαν εξαιρετικά υψηλή προσρόφηση μεθανίου.^{57,24,17}

Από υπολογιστικές μελέτες προέκυψε ότι τα σημαντικά σημεία που ελέγχουν την προσρόφηση μεθανίου είναι πρώτα η επιφάνεια, ακολουθεί ο ελεύθερος όγκος, η πυκνότητα του σκελετού και η ενέργεια προσρόφησης.

Οι προκλήσεις για τους συνθετικούς χημικούς να δημιουργήσουν υλικά για την αποθήκευση μεθανίου είναι όμοιες με αυτές του υδρογόνου, ιδίως η ανάγκη για μεγαλύτερες επιφάνειες. Η κυριότερη διαφορά μεταξύ των δύο αερίων προέρχεται από το γεγονός ότι στο μεθάνιο η υπάρχουσα ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου και επιφάνειας του υλικού είναι ήδη αρκετή για να δώσει ικανοποιητική προσρόφηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και η επίτευξη του ογκομετρικού στόχου είναι αρκετά κοντά. Παρ' όλα αυτά η αντιμετώπιση των μηχανικών και οικονομικών απαιτήσεων των υλικών αυτών πρέπει να ξεπεραστούν πριν γίνει πραγματικότητα η εφαρμογή τους σε βιομηχανικό επίπεδο.

6.5.3 Προσρόφηση Διοξειδίου του άνθρακα

Το CO₂ αποτελεί τον ο κυριότερο παράγοντα που συμβάλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη (φαινόμενο θερμοκηπίου) και η απαίτηση για νέες τεχνολογίες είναι αναγκαία όσο ποτέ ώστε να μειωθούν οι εκπομπές και να μετριαστούν οι κλιματικές αλλαγές. Αυτό μπορεί να γίνει εφικτό, είτε με τη δέσμευσή του, είτε χρησιμοποιώντας πηγές ενέργεια που δεν θα παράγουν CO₂, είτε καταναλώνοντας λιγότερη ενέργεια. Η απομάκρυνση του CO₂ από τις καμινάδες βιομηχανιών, επιτυγχάνεται είτε με ψύξη και συμπίεση των καυσαερίων είτε με πέρασμα τους από αμμωνιακά διαλύματα. Και οι δυο αυτοί τρόποι έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος και είναι ανεπαρκή μέτρα. Άλλες μέθοδοι στηρίζονται στη χημειορόφηση του CO₂ σε οξειδικές επιφάνειες ή προσρόφηση του σε πορώδη πυριτικά υλικά ή άνθρακα.^{68,69,57, 17}

Αν και έχουν μελετηθεί πολλά υλικά για την προσρόφηση CO₂, όπως αμιγή πυριτικά, ζεόλιθοι και υλικά με βάση τον άνθρακα με αρκετά καλά αποτελέσματα, τα MOFs εμφανίζονται να έχουν καλύτερη απόδοση. Το CO₂ εμφανίζει τετραπολική ροπή ($-1.4 \times 10^{-35} \text{ C}\cdot\text{m}^2$) που επάγει ειδικές αλληλεπιδράσεις με κάθε διαθέσιμη θέση πρόσδεσης. Αυτό δεν συμβαίνει με το H₂ και το CH₄ για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς. Επιπλέον το CO₂ όπως και το CH₄ προσροφάται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά το CO₂ εμφανίζει μεγαλύτερη προσρόφηση.

Το πρώτο MOF που μελετήθηκε για προσρόφηση CO₂ ήταν το MOF-2⁷⁰, το οποίο μπορεί να αποθηκεύσει περισσότερο από 2 mmol/g στους 195 K και 1 atm. Η ομάδα του Yaghi έχει παρουσιάσει συγκριτική μελέτη υπεροχής των μέταλλο-οργανικών στερεών στην προσρόφηση CO₂ σε σχέση με καθιερωμένα πορώδη υλικά, όπου φαίνεται το σαφές προβάδισμα τους και ειδικότερα του MOF -177 με χωρητικότητα 35.5 mmol/g⁶⁹.

Μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά η οποία έχει παρατηρηθεί κατά την προσρόφηση CO₂ σε μια οικογένεια μέταλλο-οργανικών στερεών, χωρίς αυτή να συνοδεύεται από υψηλές τιμές προσρόφησης, είναι το «breathing effect» στα υλικά MIL-n από την ομάδα του G. Ferey. Πολλά από αυτά τα υλικά όπως το MIL-53 MIL-88 δείχνουν έντονες δομικές αλλαγές κατά την είσοδο ή την απομάκρυνση μορίων CO₂^{17, 25,26,27,71}.

7. Σκοπός της παρούσας Διατριβής

Τα πορώδη μέταλλο-οργανικά στερεά αντιπροσωπεύουν μια μοναδική κατηγορία κρυσταλλικών στερεών με ανοικτό σκελετό, τα οποία εμφανίζουν χαμηλή πυκνότητα, πρωτότυπες τοπολογίες, ποικιλότητα στη χημική σύσταση, ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων, μεγάλες ειδικές επιφάνειες και όγκο πόρων. Αυτά τα υβριδικά υλικά προκύπτουν από την αυθόρμητη αυτο-οργάνωση διαφόρων μεταλλικών κατιόντων ή πλειάδων αυτών με πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες γέφυρας, κατά την διάρκεια διαλυτο-θερμικών αντιδράσεων, συνήθως σε μη υδατικούς διαλύτες όπως το διμέθυλο-φορμαμίδιο ή διαίθυλο-φορμαμίδιο. Ο συνδυασμός του προσβάσιμου πορώδους και της λειτουργικότητας του σκελετού σε αυτά τα στερεά, που οφείλονται τόσο στο ανόργανο όσο και στο οργανικό τμήμα τους, προσδίδει ξεχωριστές ιδιότητες που επιτρέπει στα συγκεκριμένα υλικά να μπορούν χρησιμοποιηθούν σε αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων, στην ετερογενή κατάλυση καθώς επίσης σε μαγνητικές και οπτο-ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Η διαθεσιμότητα μεγάλου αριθμού διαφορετικών οργανικών υποκαταστατών γέφυρας που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πρωτογενή δομική μονάδα, αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο καθώς επιτρέπει την ανάπτυξη διαφορετικών, δομικά και τοπολογικά, MOFs. Γίνεται φανερό πως δίνεται η δυνατότητα για την ανάπτυξη MOFs που θα εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές. Για παράδειγμα πορώδη MOFs με ελεύθερες αμινομάδες ήδη μελετώνται ως καταλύτες σε βασικά καταλυόμενες αντιδράσεις και ως προσροφητές και μέσα αποθήκευσης CO₂⁷².

Σημείο κλειδί στην ανάπτυξη νέων MOFs κατάλληλων για πιο ειδικές και εξεζητημένες εφαρμογές αποτελεί η εισαγωγή περισσότερο πολύπλοκων χαρακτηριστικών ομάδων σε αυτά τα υλικά⁷³. Η εισαγωγή αυτών των ομάδων στον σκελετό των MOFs μπορεί να επιτευχθεί είτε με την επιλογή κατάλληλων αντιδραστηρίων (συνήθως των οργανικών υποκαταστατών) που διαθέτουν τις επιθυμητές ομάδες είτε με χημική τροποποίηση των MOFs μετά τον σχηματισμό τους. Στην δεύτερη περίπτωση (post synthesis modification) είναι σημαντικό ο σκελετός της δομής να διαθέτει την απαραίτητη σταθερότητα ώστε να αποφευχθεί η κατάρρευση του κατά την αντίδραση τροποποίησης. Για τον λόγο αυτό η συγκεκριμένη μεθοδολογία έχει βρει περιορισμένη εφαρμογή⁷³⁻⁸¹.

Σημαντικό ενδιαφέρον έχει εντοπιστεί στην σύνθεση τροποποιημένων MOFs χρησιμοποιώντας κατάλληλα τροποποιημένους οργανικούς υποκαταστάτες. Βέβαια, η άμεση σύνθεση με προ-εγκατεστημένες λειτουργικές ομάδες σε γνωστά πρόδρομα οργανικά μόρια στη σύνθεση MOF ενέχει ορισμένες δυσκολίες. Αν και η ύπαρξη ορισμένων ομάδων μπορεί

να είναι ιδιαίτερα επιθυμητή, εξαιτίας μοναδικών χαρακτηριστικών που έχουν όπως χημικών (π.χ. δραστικότητα, ύπαρξη αμινομάδων, υδροξυλομάδων) ή φυσικών (π.χ πολικότητα, ύπαρξη $-SO_3H$), δεν αποκλείεται το ενδεχόμενο οι νέες ομάδες να παρεμβάλλονται στο σχηματισμό του επιθυμητού MOF, δρώντας ανταγωνιστικά προς τις κύριες ομάδες του οργανικού υποκαταστάτη στη συναρμογή με το ανόργανο τμήμα. Ακόμα η παρουσία των επιπλέον λειτουργικών ομάδων στον οργανικό υποκαταστάτη μπορεί να κάνει τη νέα μορφή του οργανικού μορίου μη συμβατή με τις συνθήκες σύνθεσης των MOFs, να είναι π.χ αδιάλυτη ή ευπαθής. Επιπλέον, μετασχηματίζοντας τον αρχικό οργανικό υποκαταστάτη, δεν είναι απαραίτητο ότι οι συνθήκες σύνθεσης του ισοδομικού αναλόγου του αρχικού οργανικού υποκαταστάτη παραμένουν αμετάβλητες. Έτσι προκύπτει η ανάγκη να προσδιοριστούν οι νέες βέλτιστες συνθήκες παραγωγής του ισοδομικού υλικού αλλά και εκείνων που ευνοούν το σχηματισμό στερεών με νέες τοπολογίες. Τέλος μικρές αλλαγές στους υποκαταστάτες του αρχικού πολυδοντικού μορίου έχει αποδειχτεί ότι επηρεάζει σημαντικά την τοπολογία και τη χειρομορφία⁸².

Παραμένοντας στην τακτική της χρήσης τροποποιημένων οργανικών υποκαταστατών για τη σύνθεση νέων μέταλλο-οργανικών υλικών με νέες ιδιότητες, μια διαφορετική προσέγγιση αποτελεί η χρήση οργανικών υποκαταστατών που αποτελούν χημικά ανάλογα ευρέως μελετημένων οργανικών μορίων. Στη σύνθεση των MOFs, τα αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα συγκέντρωσαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όχι άδικα αφού έδωσαν εξαιρετικά αποτελέσματα ως οργανικοί υποκαταστάτες. Πολύ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν οι τετραζόλες⁸³, αντί των αρωματικών δικαρβοξυλικών οξέων, που αποτελούν χημικά ανάλογα τους, ενώ δεν έχει αναφερθεί κάποιο ανάλογο που να περιέχει άτομα θείου. Γενικά, στη σύνθεση των MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα οργανικά μόρια που περιέχουν άτομα οξυγόνου ή αζώτου, ενώ ελάχιστες είναι οι αναφορές με οργανο-θειούχα μόρια. Η χρήση υποκαταστατών που περιέχουν άτομα S στα πολυμερή συναρμογής, αντί των ισχυρά ηλεκτραρνητικών ατόμων O και N, πιθανώς θα ευνοήσει την «ηλεκτρονιακή επικοινωνία» μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα τα αντίστοιχα στερεά να εμφανίζουν ενδιαφέρουσες οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες⁸⁴. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με το πορώδες της δομής, αποτελεί σήμερα μια πρόκληση.

Το πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας στοχεύει να διερευνήσει τις παραπάνω προοπτικές: αρχικά, να παρασκευαστούν νέοι οργανικοί υποκαταστάτες που αποτελούν τα πλήρη ή τα μερικώς θειούχα ανάλογα των δικαρβοξυλικών αρωματικών οξέων, που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα με μεγάλη επιτυχία στη παραγωγή MOF και στη συνέχεια, να επιτευχθεί η σύνθεση νέων μέταλλο-οργανικών στερεών, επιδιώκοντας την ανάπτυξη υλικών

που θα συνδυάζουν τον ανοικτό σκελετό με οπτο-ηλεκτρονικές ιδιότητες. Τονίζεται ότι το συγκεκριμένο πεδίο έρευνας στα πολυμερή συναρμογής είναι πολύ περιορισμένο.

Το δεύτερο μέρος της παρούσας διατριβής στοχεύει στην τροποποίηση του οργανικού υποκαταστάτη 1,1-διφαινυλο -4,4'δικαρβοξυλικό οξύ είτε με ομάδες $-\text{SO}_3\text{H}$ είτε με υδροξυλομάδες. Οι αναφορές σε MOFs με ελεύθερες όξινες Lewis ομάδες που προέρχονται από το οργανικό μέρος του σκελετού και όχι από ακόρεστα μεταλλικά κέντρα μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, είναι πολύ περιορισμένες. Οι όξινες αυτές θέσεις, μπορούν στη συνέχεια να αποπρωτονιωθούν και ως βασικές θέσεις πλέον, να συμβάλλουν σε αυξημένη προσρόφηση αερίων και καταλυτικές ιδιότητες σε οξινο-βασικές διεργασίες, όπως χαρακτηριστικά έχει αναφερθεί ένα παράδειγμα από την ομάδα του Kitagawa και των συνεργατών του⁸⁵ και αφορά ένα σταθερό πορώδες πολυμερές συναρμογής με ελεύθερες ομάδες $-\text{SO}_3^-$.

Η παρουσία ομάδων $-\text{OH}$ στο 1,1 διφαινυλο -4,4'δικαρβοξυλικό οξύ επίσης μπορεί να επιτρέψει, εφόσον παραμένουν ελεύθερες στο χώρο των πόρων, την αποπρωτονίωσή τους με την επίδραση αλκαλίων, παράγοντας στερεά που θα εμφανίζουν αυξημένη προσρόφηση ή την δυνατότητα να προσδεθούν πάνω τους μόρια με σημαντικές ιδιότητες (π.χ φάρμακα) και να βρουν εφαρμογή σε διεργασίες ελεγχόμενης απελευθέρωσης τους⁸⁶.

8. Βιβλιογραφία

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334–2375.
2. Peidong Yang, “The chemistry of Nanostructured Materials”, World Scientific Publishing, 2003.
3. J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1213–1214.
4. α. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781 – 2804.
β. A. K. Cheetham, C.N.R. Rao and R. K. Feller, *Chem. Comm.*, 2006, 4780-4795.
5. E. A. Tomic, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3745.
6. C. Biondi, M. Bonamico, L. Torelli and A. Vaciago, *Chem. Comm.*, 1965, 191.
7. B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 1546.
8. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 1151 – 1152.
9. O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, 1995, 378, 703 – 706.
10. D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11600 – 11601.
11. M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1725 – 1727.
12. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, 402, 276-279.
13. Yin-Feng han, Xin-Hui Zhou, You-Xuan Zheng, Zhen Shen, You Song and Xiao-Zeng You, *CrystEngComm*, 2008, 10, 1237 – 1242.
14. D. Banerjee, S. J. Kim and J. B. Parise, *Crystal Growth & Design*, 2009, 9, 2500-2503.
15. a.I. Senkovska and S. Kaskel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4564–4569_Mg.
b.C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey and T. Loiseau, *Crystal Growth & Design*, 2007, 2, 685-689_Ca.
c. W. W. Porter, A. Wong-Foy, A. Dailly and A. J. Matzger, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 6489–6491, 6489_Be
16. a.A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Mastuda, J.Chen, M. Takata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 13664-13672_Al.
b. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and A. Percheron-Guegan, *Chem. Comm.*, 2003, 2976–2977_Al.
17. α. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 191.,
β. G. Férey, *Dalton Trans.*, 2009, 4400–4415.
18. C. N. R. Rao, S. Natarajan, and R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1466 – 1496.
19. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4670 –4679.
20. M. Cavellec, D. Riou and G. Férey, *J. Solid State Chem.*, 1994, 112, 441.
21. α. Jing-xin Ma, Xiao-feng Huang, Xue-qin Song, Liu-qing Zhou, Wei-sheng Liu, *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362, 3274–3278.
β. Guo Peng, Yong-Cai Qiu, Zhi-Hui Liu, Ying-Hua Li, Biao Liu, Hong Deng, *Inorganic Chemistry Communications* 2008, 11, 409–1411.
22. L. J. Murray, M. Dinca and J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1294–1314.
23. J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 73, 3–14.
24. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469.
25. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13519–13526.

26. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10, 1373-1382.
27. Gerard Férey and Christian Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1380–1399.
28. α. A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1284–1293.
β. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626–636.
29. J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477–1504.
30. J.Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1450 – 1459.
31. L. Ma, C. Abney and W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1248–1256.
32. M. Muller, S. Hermes, K. Kahler, M.W.E. van den Berg, M. Muhler and R.A. Fischer, *Chem. Mater.* 2008, 20, 4576-4587.
33. K. Tanaka, S. Oda and M. Shiro, *Chem. Commun.*, 2008, 820.
34. S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 5854–5855.
35. A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert and S. Kaskel, *Chem. Comm.*, 2008, 4192–4194.
36. Mohamedally Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1353–1379.
37. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina and J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2713–2723.
38. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, 283, 1148.
39. X. X. Zhang, S. S.-Y. Chui and I. D. Williams, *J. Appl. Phys.*, 2000, 87, 6007.
40. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira and J. Veciana, *Nature Mater.*, 2003, 2, 190.
41. M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1330–1352.
42. α. C.A. Bauer, T.V. Timofeeva, T.B. Settersten, B.D. Patterson, V.H. Liu, B.A. Simmons, M.D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 7136-7144.
β. S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen and A. Zecchina, *Chem. Comm.*, 2004, 2300-2301.
43. T. Uemura, N. Yanai and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1228–1236.
44. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, 2005, 309, 2040.
45. T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno and K. Endo, *Chem. Commun.*, 2005, 5968.
46. T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 4987.
47. H. Furukawa, M. A. Miller and O. M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3197–3204
48. A. W.C. van den Berg and C. O. Arean, *Chem. Comm*, 2008, 668-681.
49. L. Schlapbach & A. Züttel, *Nature*, 2001, 414, 353-358.
50. J. Graetz, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 73 – 82.
51. Tapas K. M. and Duncan H. Gr., *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, 2009, 105, 21–54
52. W. Luo, *J. Alloys Compd*, 2004, 381, 284
53. G. Sandrock *J. Alloys Compd*, 1999, 295, 877
54. S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, and C. M. Jensen, *Chemical Reviews*, 2007, 104, 4111
55. D.J. Collins and Hong-Cai Zhou, *J. Mater. Chem*, 2007, 17, 3154-3160
56. T. Duren, Y.-S. Bae and R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1237–1247
57. R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 27, 4966-4981
58. S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin, and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 1858–1859.

59. B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4745–4749
60. C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, and S. Bordiga, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 1337–1346.
61. B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11559–11560.
62. M. Dinca and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 11172
63. E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis and G. E. Froudakis *Nano Lett.*, 2008, 8, 1572–1576
64. a. K. L. Mulfort and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 9604–9605.
b. K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, and J.T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3866–3868.
65. F. Nouar, J. Eckert, J. F. Eubank, P. Forster, and M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2864–2870.
66. J.L. C. Rowsell and O M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 304-1315
67. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, and O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5666-5667
68. K. S. Walton, A. R. Millward, D. Dubbeldam, H. Frost, J. J. Low, O. M. Yaghi, and R.I Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 406–407
69. A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998–17999
70. H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571-8572
71. C. Serre, P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, G. Maurin, Y. Filinchuk, A. Vimont, M. Daturi, O. Leynaud, P. Barnes and G. Férey, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2246
72. Y.K. Hwang, Do-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H.Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4144-4148.
73. Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1315–1329.
74. Y.-F. Song and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 4635–4637.
75. C. J. Doonan, W. Morris, H. Furukawa, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9492–9493.
76. W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 12626–12627.
77. A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon and C. Richardson, *Chem. Commun.*, 2009, 4218 – 4220.
78. Emily Dugan, Zhenqiang Wang, Marilyn Okamura, Annette Medina and Seth M. Cohen, *Chem. Comm.*, 2008, 3366 – 3368.
79. A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, and C. Richardson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8482 –8486
80. Z.Wang, Seth M. Cohen, *Angewandte Chemie* , 2008, 120, 4777-4780.
81. T. Gadzikwa, G. Lu, C.L. Stern, S.R. Wilson, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, *Chem. Comm.*, 2008, 5493-5495
82. T. Gadzikwa, B-S. Zeng, J.T. Hupp, S.T. Nguyen, *Chem. Comm.*, 2008, 3672-3674.
83. M. Dinca , A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 16876–16883
84. D. L. Turner, T. P. Vaid, P. W. Stephens, K. H. Stone, A. G. DiPasquale, and A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 14–15
85. S. Horike, S. Bureekaew and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 2008, 471-473
86. M. Vallet-Regi, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 5934

ΜΕΡΟΣ 2^ο

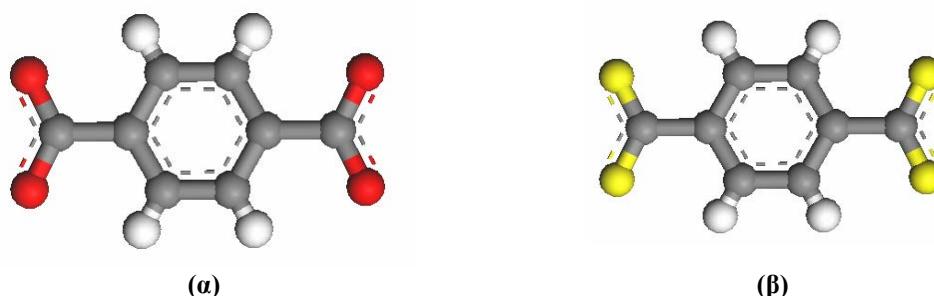
**Ανάπτυξη Πολυμερών Συναρμογής Βασισμένα στο
Τετραθείο-τερεφθαλικό Ανιόν ως Υποκαταστάτη**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σύνθεση πρόδρομων ενώσεων τετραθειοτερεφθαλικού διανιόντος και πολυμερών συναρμογής

1.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης ($C_5H_{10}NH_2$)₂($S_2CC_6H_4CS_2$)

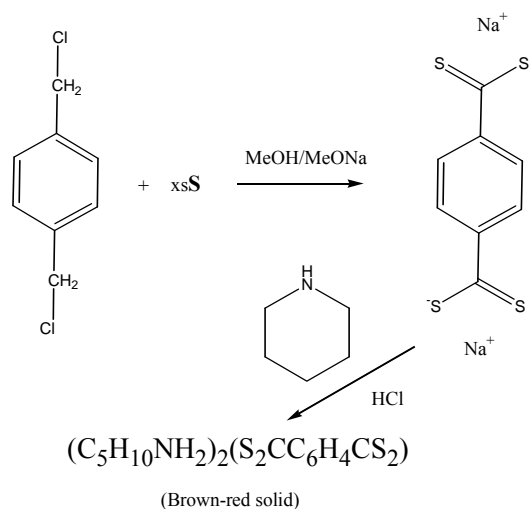
Σε αντίθεση με το τερεφθαλικό οξύ (βλέπε εικόνα 1α) ή τα αντίστοιχα άλατα με κατιόντα άλκαλι-μετάλλων, το θειούχο ανάλογο δεν είναι εμπορικά διαθέσιμο. Ταυτόχρονα, στην βιβλιογραφία περιγράφεται η σύνθεση του ως ενδιάμεσο με περιορισμένο χαρακτηρισμό. Επομένως, βασικός στόχος αποτέλεσε η ανάπτυξη κατάλληλης πειραματικής μεθοδολογίας που θα επιτρέπει την σύνθεση του τετραθειο-τερεφθαλικού υποκαταστάτη (βλέπε εικόνα 1β) σε ποσότητες γραμμαρίων και σε καθαρή μορφή.



Εικόνα 1: (α) Τερεφθαλικό διανιόν (1, 4 βενζυλο-δικαρβοξυλικό) και (β) Τετραθειο-τερεφθαλικό διανιόν

● O, ● C, ● S, ● H

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την παρακάτω χημική αντίδραση(σχήμα 1)¹,



Σχήμα 1: Αντίδραση παρασκευής του ($C_5H_{10}NH_2$)₂($S_2CC_6H_4CS_2$).

Συγκεκριμένα, σε 60 ml μεθανόλης διαλύονται 0.04 mol Na ή μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) και προστίθενται 0.04 mol στοιχειακού θείου (S). Το μίγμα θερμαίνεται υπό αδρανείς συνθήκες (N_2), στους ~ 65 °C, υπό ανάδευση, με χρήση ψυκτήρα, σε ελαιόλουτρο για 2.5 h, όπου αποκτά κοκκινωπό χρώμα. Στη συνέχεια προστίθεται αργά 0.01 mol

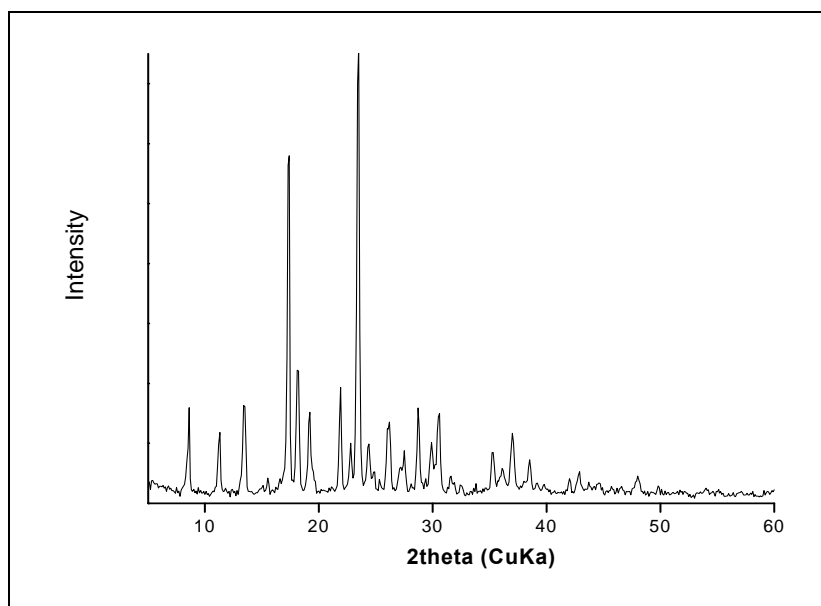
ClH₂CC₆H₄CH₂Cl σε διάστημα 30 min. Το τελικό μίγμα θερμαίνεται περαιτέρω με τις ίδιες συνθήκες για ~16 h. Μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης το διάλυμα έχει βαθύ κόκκινο χρώμα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση του NaCl ως παραπροϊόν της αντίδρασης και του θείου που δεν αντέδρασε. Στο διήθημα, που υπάρχει το διανιόν του 1,4-τετραθειοτερεφθαλικού, αφού πρώτα συμπυκνωθεί στο μισό, προστίθενται αρχικά 0.04 mol πιπεριδίνης (~4 ml, σε περίσσεια) και κατόπιν αργά 20 ml διαλύματος 1M HCl, όπου καταβυθίζεται του αντίστοιχο τετραθειοτερεφθαλικό άλας. Το στερεό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό, εκπλένεται με μεθανόλη και ξηραίνεται υπό κενό. Το ίζημα έχει καφεκόκκινο χρώμα, είναι σταθερό στον αέρα και ευδιάλυτο σε διαλύτες όπως φορμαμίδιο, διμέθυλοφορμαμίδιο και διαίθυλοφορμαμίδιο. Το στερεό χαρακτηρίστηκε με στοιχειακή ανάλυση (C,H,N,S), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), με περίθλαση ακτίνων -X σε δείγμα σκόνης (PXRD) και με φασματοσκοπία υπεριώδους στερεάς κατάστασης (UV-DRS). Το τετραθειο-τερεφθαλικό διανιόν θα αναγράφεται ως tttp²⁻ για συντόμευση και το άλας με την πιπεριδίνη ως (piper)₂tttp.

Ο μοριακός τύπος του άλατος επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση C,H,N,S, όπου τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον επόμενο πίνακα 1:

Πίνακας 1: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης C, H, N, S του (C₅H₁₀NH₂)₂(S₂CC₆H₄CS₂)

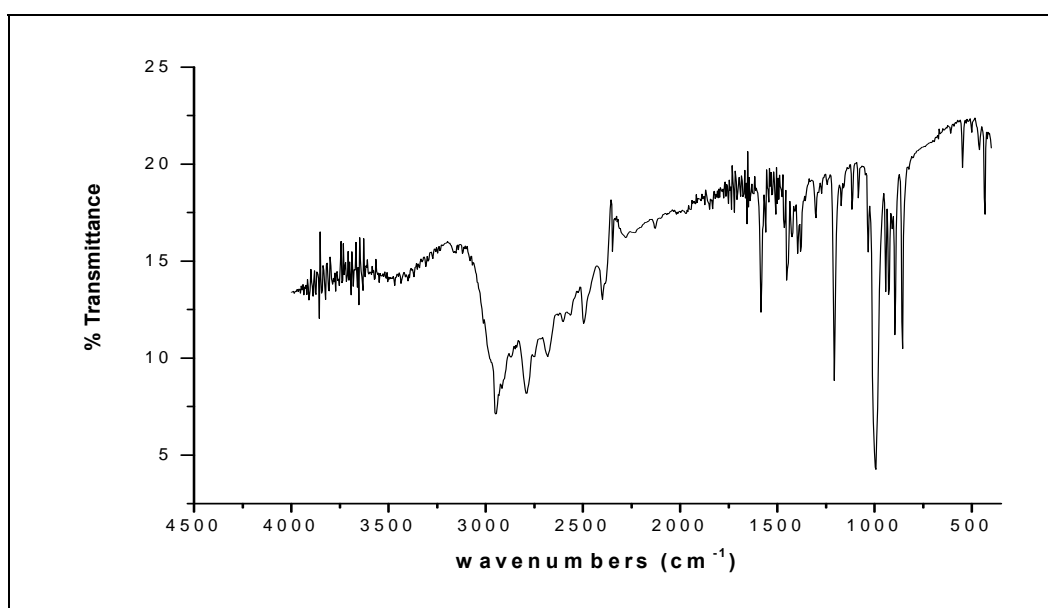
<i>(C₅H₁₀NH₂)₂(S₂CC₆H₄CS₂)</i>		
Mr = 400.70		
	θεωρητική τιμή	πειραματική τιμή
%N	6.99	7.22
%C	53.95	54.92
%H	7.04	7.32
%S	32.01	33.19

Το διάγραμμα ακτίνων-X του στερεού φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 2:



Εικόνα 2: Διάγραμμα ακτίνων-Χ (Cu, Κα) σε δείγμα σκόνης του στερεού $(C_5H_{10}NH_2)_2(S_2CC_6H_4CS_2)$

Η ύπαρξη του υποκαταστάτη $ttpr^{2-}$ επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία IR όπου οι απορροφήσεις στην περιοχή $2950 - 2347\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στο μόριο της πιπεριδίνης ενώ η δόνηση στους 995 cm^{-1} και $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική για την ομάδα CSS^- (εικόνα 3).



Εικόνα 3: Φάσμα IR της ένωσης $(C_5H_{10}NH_2)_2(S_2CC_6H_4CS_2)$

1.2 Σύνθεση της πρόδρομης ένωσης $HS_2CC_6H_4CS_2H$

Η σύνθεση της όξινης μορφής του υποκαταστάτη ttpr^{2-} , έχει ως εξής: σε 60 ml μεθανόλης διαλύονται 0.04 mol Na ή μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) και προστίθενται 0.04 mol στοιχειακού θείου (S). Το μίγμα θερμαίνεται σε αδρανείς συνθήκες (N_2) στους $\sim 65^\circ\text{C}$ υπό ανάδευση χρησιμοποιώντας ψυκτήρα σε ελαιόλουτρο, για 2.5h όπου αποκτά κοκκινωπό χρώμα. Στη συνέχεια προστίθεται αργά 0.01 mol $\text{ClH}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ σε διάστημα 30 min. Το τελικό μίγμα θερμαίνεται περαιτέρω με τις ίδιες συνθήκες για ~ 16 h. Μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης το διάλυμα έχει βαθύ κόκκινο χρώμα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση του NaCl ως παραπροϊόν της αντίδρασης και του θείου που δεν αντέδρασε. Το διήθημα, που υπάρχει το διανιόν του 1,4 - τετραθειοτερεφθαλικού, συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Το βαθύ κόκκινο στερεό, $\text{NaS}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{Na}$, διαλυτοποιείται με μικρή ποσότητα νερού και προστίθεται μεγάλη περίσσεια αραιωμένου HCl^2 , όπου καταβυθίζεται το πράσινο ίζημα του $\text{HS}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{H}$.

1.3 Σύνθεση της πρόδρομης ένωσης $\text{NaS}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{Na}$

Στη σύνθεση του μετά νατρίου άλατος του υποκαταστάτη ttpr^{2-} , ακολουθείται η επόμενη πορεία: σε 60 ml μεθανόλης διαλύονται 0.04 mol Na ή μεθοξείδιο του νατρίου (CH_3ONa) και προστίθενται 0.04 mol στοιχειακού θείου (S). Το μίγμα θερμαίνεται υπό αδρανείς συνθήκες (N_2), στους $\sim 65^\circ\text{C}$, υπό ανάδευση, με χρήση ψυκτήρα, σε ελαιόλουτρο για 2.5 h, όπου αποκτά κοκκινωπό χρώμα. Στη συνέχεια προστίθεται αργά 0.01 mol $\text{ClH}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ σε διάστημα 30 min. Το τελικό μίγμα θερμαίνεται περαιτέρω με τις ίδιες συνθήκες για ~ 16 h. Μετά την ολοκλήρωση της θέρμανσης το διάλυμα έχει βαθύ κόκκινο χρώμα. Ακολουθεί διήθηση για την απομάκρυνση του NaCl ως παραπροϊόν της αντίδρασης και του θείου που δεν αντέδρασε³. Το διήθημα, που υπάρχει το διανιόν του 1,4 τετραθειοτερεφθαλικού, συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Το βαθύ κόκκινο στερεό, $\text{NaS}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2\text{Na}$ ανακρυσταλώνεται με THF.

1.4 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$ (1)

Ένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.141 mmol (42 mg)) και 0.141 mmol $(\text{piper})_2\text{ttpr}$ (56 mg) διαλύονται το καθένα σε 5 ml DMF. Στη συνέχεια το διάλυμα της ένωσης $(\text{piper})_2\text{ttpr}$ προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα του νιτρικού ψευδαργύρου. Αμέσως σχηματίζεται ίζημα – πάστα. Η πυκνή πάστα που σχηματίζεται αφήνεται σε ηρεμία σε συνθήκες δωματίου για μια εβδομάδα κατά την οποία σχηματίζεται κρυσταλλικό, βαθύ

κόκκινο στερεό, το οποίο απομονώνεται με διήθηση και εκπλένεται επαναληπτικά με αιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα. Τα κρύσταλλα που απομονώθηκαν ήταν κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο.

1.5 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$ (3)

Ένυδρο νιτρικό μαγγάνιο ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.259 mmol (65 mg)) και 0.141 mmol $(\text{piper})_2\text{tttp}$ (56 mg) διαλύονται το καθένα σε 5 ml DMF. Στη συνέχεια το διάλυμα του $(\text{piper})_2\text{tttp}$ προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα του νιτρικού μαγγανίου. Δεν σχηματίζεται ίζημα. Το μίγμα αντίδρασης, αφού αναμιχθεί καλά, αφήνεται σε ηρεμία σε συνθήκες δωματίου. Την επόμενη μέρα έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα κρυστάλλων. Το κρυσταλλικό στερεό συγκεντρώνεται με απόχυση και εκπλένεται επαναληπτικά με αιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα.

1.6 Σύνθεση του πολυμερούς συναρμογής $[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)]\text{C}_6\text{H}_6$ (5)

Ένυδρο νιτρικό μαγγάνιο ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.175 mmol (44 mg)) και 0.175 mmol $(\text{piper})_2\text{tttp}$ (70 mg) διαλύονται το καθένα σε 5 ml DMF. Στο διάλυμα του μαγγανίου προστίθεται 5 ml βενζολίου. Στη συνέχεια το διάλυμα του $(\text{piper})_2\text{tttp}$ προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα του νιτρικού μαγγανίου. Δεν σχηματίζεται ίζημα. Το μίγμα αντίδρασης, αφού αναμιχθεί καλά, αφήνεται σε ηρεμία σε συνθήκες δωματίου. Την επόμενη μέρα έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα κρυστάλλων. Το κρυσταλλικό στερεό συγκεντρώνεται με απόχυση και εκπλένεται επαναληπτικά με αιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα.

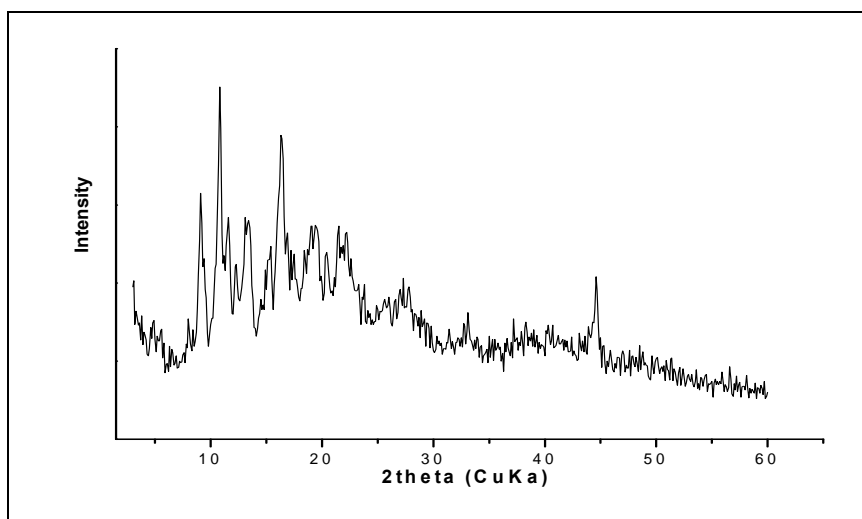
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Αποτελέσματα-Συζήτηση

2.1 Σύνθεση και Δομικός χαρακτηρισμός Πολυμερών με Zn^{2+} και Mn^{2+} Βασισμένα στον Υποκαταστάτη $[S_2CC_6H_4CS_2]^{2-}$.

Μετά την επιτυχή σύνθεση του θειούχου αναλόγου του τερεφθαλικού οξέος, άρχισαν οι προσπάθειες σύνθεσης νέων κρυσταλλικών υλικών με το οργανικό αυτό μόριο ως υποκαταστάτη. Πρώτο μέταλλο επιλέχθηκε ο ψευδάργυρος και ειδικότερα στη μορφή του νιτρικού ψευδαργύρου ($Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$), γιατί τα νιτρικά ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα (labile) και δεν συναρμόζονται ισχυρά στο μεταλλοκατιόν, όπως τα χλωριόντα. Ως διαλύτης επιλέχθηκε το διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF), ένας συνηθισμένος διαλύτης στη σύνθεση πολυμερών συναρμογής και στον οποίο ήταν διαλυτό τετραθείο αλάτι.

Κατά την ανάμιξη ισομοριακών διαλυμάτων νιτρικού ψευδαργύρου και τετραθειούχου άλατος της πιπεριδίνης, σχηματίστηκε αμέσως ίζημα, σκούρο κόκκινο, υφής πάστας. Το στερεό απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε αρχικά με περίθλαση ακτίνων-X σε δείγμα σκόνης (PXRD). Το σχετικό διάγραμμα φαίνεται στην εικόνα 4 παρακάτω.

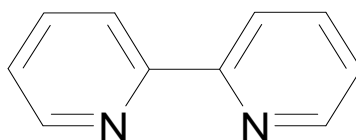


Εικόνα 4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X του στερεού αμέσως μετά από την αντίδραση μεταξύ $Zn^{2+}/tttp^{2-}$.

Το παραπάνω διάγραμμα υποδηλώνει ότι το στερεό είναι κρυσταλλικό, αλλά εξέταση του υλικού σε στερεοσκόπιο δεν έδειξε την ύπαρξη κρυστάλλων. Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι για την πλήρη ταυτοποίηση της δομής η ανάπτυξη μονοκρυστάλλων αποτελεί βασική προϋπόθεση.

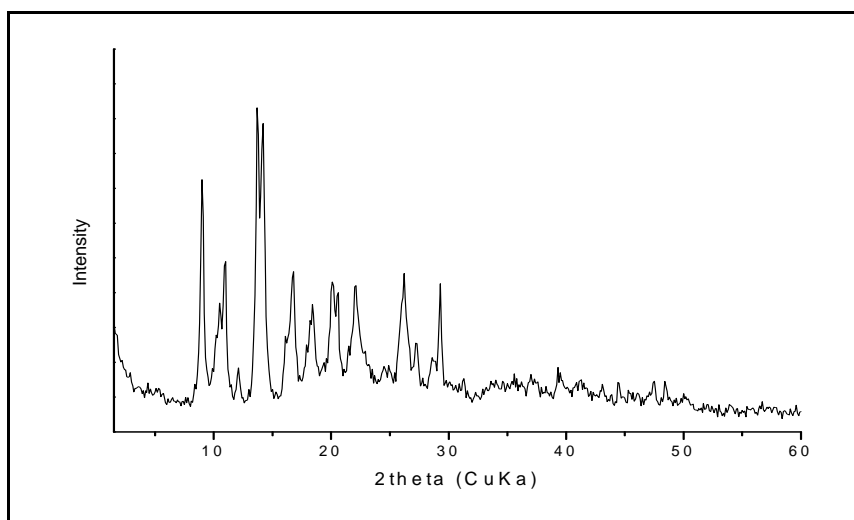
Επειδή ακριβώς το αποτέλεσμα της ανάμιξης των διαλυμάτων του μετάλλου και του υποκαταστάτη ήταν ο άμεσος σχηματισμός ιζήματος, κρίθηκε αναγκαία η επιβράδυνση της

αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε συμπλοκοποίηση του μετάλλου με έναν χηλικό υποκαταστάτη με στόχο την σταδιακή απελευθέρωση του, επιβάλλοντας αργό και ελεγχόμενο ρυθμό στην αντίδραση σχηματισμού του πολυμερούς συναρμογής. Σε μια πρώτη προσπάθεια χρησιμοποιήθηκε η ένωση 2,2'-διπυριδίνη (εικόνα 5) η οποία μπορεί να συναρμοστεί χηλικά στο κατιόν του μετάλλου μέσω των ατόμων αζώτου σχηματίζοντας σταθερό σύμπλοκο, επιβραδύνοντας με τον τρόπο αυτό την ταχύτητα αντίδρασης του.



Εικόνα 5: Το μόριο της 2,2' διπυριδίνης.

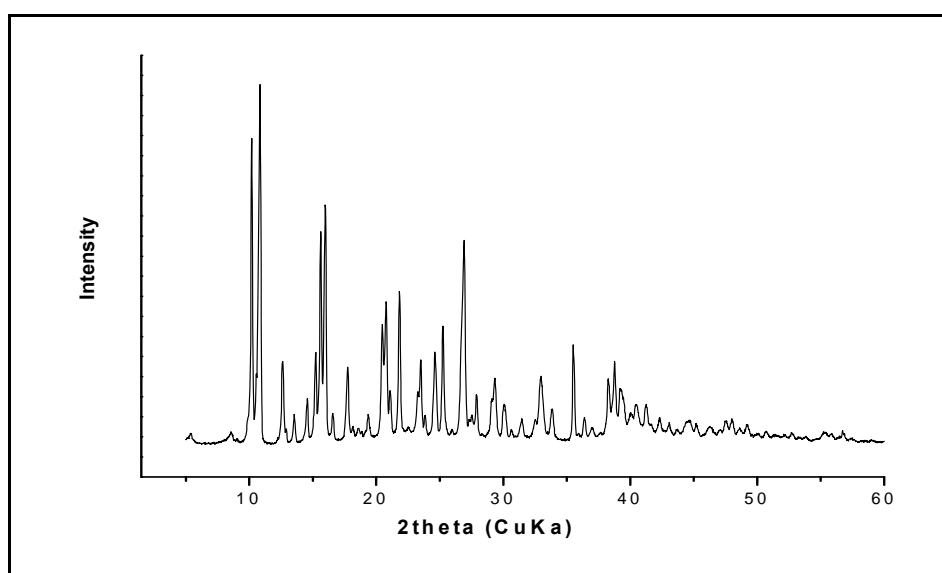
Συγκεκριμένα, διαλύθηκαν 0.43 mmol 2,2'-διπυριδίνης (67 mg) σε 5 ml DMF και προστέθηκαν στο διάλυμα 0.141 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (42 mg) σε 5 ml DMF. Στη συνέχεια προστέθηκε σταδιακά και με ανάδευση το διάλυμα της ένωσης $(\text{piper})_2\text{tttr}$ σε 5 ml DMF (0.141 mmol, 0.56 mg). Κατά την προσθήκη δεν σχηματίστηκε αρχικά ίζημα, αλλά το αποτέλεσμα ήταν ξανά η καταβύθιση σκούρου στερεού υφής πάστας, το οποίο απομονώθηκε και χαρακτηρίστηκε με PXRD (εικόνα 6).



Εικόνα 6: Διάγραμμα ακτίνων-X στερεού λαμβανομένου με επίδραση 2,2 διπυριδίνης.

Το διάγραμμα δείχνει ότι πρόκειται για κρυσταλλικό υλικό, αλλά πάλι δεν υπάρχουν κρύσταλλα ώστε να προσδιοριστεί η δομή περίθλαση ακτίνων-Χ και επιπλέον ο αρχικός στόχος να επιβραδυνθεί ο σχηματισμός στερεού, όπου θα παράγονταν καλής ποιότητας κρύσταλλα για ανάλυση δομής, δεν επιτεύχθηκε.

Στη συνέχεια δοκιμάστηκε το κιτρικό οξύ, το οποίο είναι σε θέση να συναρμοστεί μέσω των οξυγόνων των καρβοξυλίων. Πραγματοποιήθηκε αντίδραση σε διαλύτη DMF 0.141 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ((42 mg) σε 5 ml DMF), 0.141 mmol κιτρικού οξέος (27 mg σε 5 ml DMF) και 0.141 mmol $(\text{riper})_2 \text{ ttp}$ (56 mg σε 5 ml DMF), με προσθήκη αρχικά του κιτρικού οξέος στον διάλυμα ψευδαργύρου και κατόπιν έγινε η σταδιακή προσθήκη της ένωσης $(\text{riper})_2 \text{ ttp}$. Όμως, αμέσως σχηματίστηκε ίζημα-πάστα, όπως στην περίπτωση της μη προσθήκης συμπλοκοποιητή στο μέταλλο. Το μη επιτυχημένο μίγμα της αντίδρασης διατηρήθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Ελέγχοντας το μίγμα μετά από αρκετές ημέρες διαπιστώθηκε ότι, κατά ένα εντυπωσιακό τρόπο, το ίζημα δεν είχε πλέον την υφή πάστας, αλλά είχε μετατραπεί σε κρυσταλλικό στερεό, που είχε βαθύ κόκκινο χρώμα. Το στερεό συλλέχθηκε άμεσα. Εξέταση του ιζήματος στο στερεοσκόπιο επιβεβαίωσε την κρυσταλλικότητα του παρατηρούμενου υλικού, το οποίο χαρακτηρίστηκε αρχικά με PXRD (εικόνα 7).



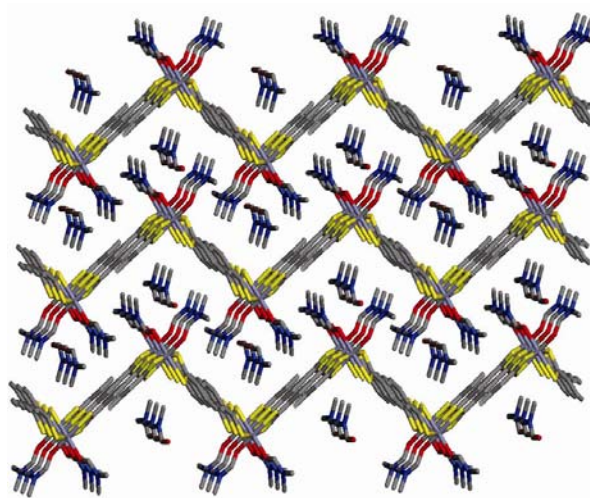
Εικόνα 7: Διάγραμμα ακτίνων-X στερεού λαμβανομένου με επίδραση κιτρικού οξέος.

Πριν γίνουν άλλες μελέτες επαναλήφθηκε η παραπάνω σύνθεση χωρίς την προσθήκη κιτρικού οξέος, αφήνοντας την πάστα που σχηματίζεται μετά την ανάμιξη για αρκετές μέρες. Το υλικό που απομονώθηκε ήταν το ίδιο, οπότε οι επόμενες συνθέσεις γίνονταν χωρίς κιτρικό οξύ.

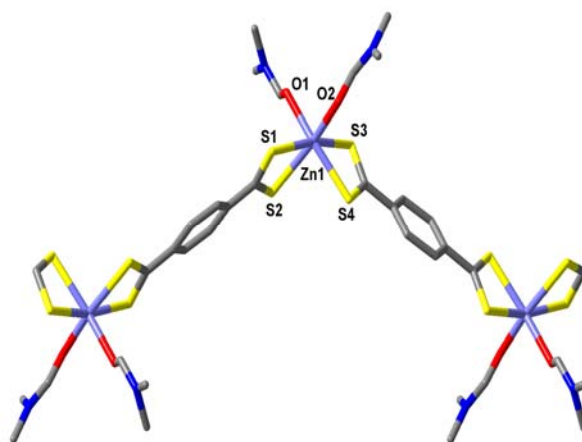
Στη συνέχεια, επιλέχθηκε μονοκρυστάλλος κατάλληλος για τον προσδιορισμό της δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρυστάλλο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρόκειται για ένα στερεό με μοριακό τύπο $[Zn((S_2CC_6H_4CS_2)(DMF)_2) \cdot DMF$ (**1**). Η ένωση κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα P-1 με σταθερές κυψελίδας $a = 7.0008(10) \text{ \AA}$,

$b = 9.7164(11) \text{ \AA}$, $c = 16.693(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.219(10)^\circ$, $\beta = 99.415(11)^\circ$ και $\gamma = 92.663(10)^\circ$. Στον πίνακα 2 συνοψίζονται τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενώ στον πίνακα 3 φαίνονται χαρακτηριστικά μήκη δεσμών. Τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δίνονται στο παράρτημα κρυσταλλογραφικών δεδομένων.

(α)



(β)



Εικόνα 8: (α) Δομή 1D πολυμερούς 1 και (β) Περιβάλλον συναρμογής κατιόντων Zn²⁺.

Πίνακας 2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής $[\text{Zn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2\text{DMF}) (\mathbf{1})$.

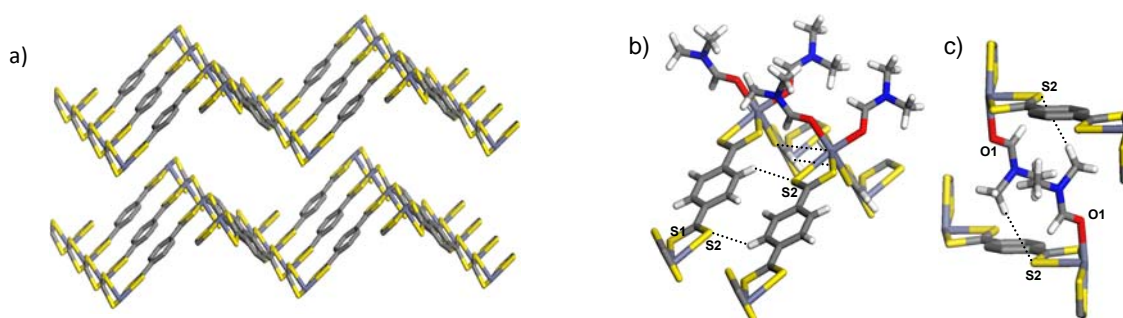
Empirical formula	C17 H25 N3 O3 S4 Zn1
Formula weight	513
Temperature	100.0(3) K
Wavelength	0.70926 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 7.0008(10) Å, α = 94.219(10) ^o b = 9.7164(11) Å, β = 99.415(11) ^o c = 16.693(2) Å, γ = 92.663(10) ^o
Volume	1115.2(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.5273 g/cm ³
Absorption coefficient	1.508 mm ⁻¹
F(000)	532
Crystal size	0.27 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.10 to 29.30 ^o
Index ranges	-9<h<9, -12<k<12, -22<l<22
Reflections collected	14818
Independent reflections	3204 [R _{int} = 0.1433]
Completeness to theta = 25.03 ^o	80 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3204 / 100 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.19
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0724, wR ₂ = 0.1162
R indices (all data)	R ₁ = 0.1165, wR ₂ = 0.1277
Largest diff. peak and hole	0.60 and -0.54 e.Å ⁻³

$w=1/(\sigma^2(I)+0.0016I^2)$

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά μήκη δεσμών του $\text{Zn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2\text{DMF}) (\mathbf{1})$.

Label	Distances	Label	Distances
Zn(1)-S(1)#	2.430(2)	Zn(1)-S(4)	2.489(2)
Zn(1)-S(2)	2.648(2)	Zn(1)-O(1)#1	2.134(5)
Zn(1)-S(3)	2.507(2)	Zn(1)-O(2)#1	2.057(6)

Αποτελείται από zig-zag αλυσίδες του τύπου $^1_\infty[\text{Zn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)]$ οι οποίες τακτοποιούνται παράλληλα μεταξύ τους και η μια πάνω στην άλλη κατά τον άξονα b σχηματίζοντας διάκενα τα οποία καταλαμβάνονται από ελεύθερα μόρια DMF (βλέπε εικόνες 8α και 9α). Το κατιόν ψευδαργύρου είναι οκταεδρικά ενταγμένο με σημαντική παραμόρφωση και περιλαμβάνει τέσσερα άτομα θείου τα οποία προέρχονται από δύο μη ισοδύναμους υποκαταστάτες ttpr^{-2} και δύο άτομα οξυγόνου από μόρια DMF (βλέπε εικόνα 8β). Η γωνία που σχηματίζουν τρία διαδοχικά άτομα ψευδαργύρου στην ίδια αλυσίδα είναι 119.1° ενώ η γωνία που σχηματίζει η ομάδα συναρμογής CSS^- είναι 120.4° για $(-\text{CS1S2})$ και 118.7° $(-\text{CS3S4})$ αντίστοιχα (βλέπε εικόνα 8β). Οι γειτονικές αλυσίδες αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}\cdots\text{S}$, λόγω της διευθέτησης τους, ενώ επιπλέον δεσμοί υδρογόνου τύπου $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}\cdots\text{S}$ υπάρχουν μεταξύ των δεσμευμένων μορίων DMF και γειτονικών αλυσίδων κατά μήκος του b-άξονα (βλέπε εικόνα 9β, γ). Τα φιλοξενούμενα μόρια DMF σχηματίζουν σχετικά ισχυρούς δεσμούς $\text{O}\cdots\text{H-C}$ υδρογόνου με τα συναρμοσμένα μόρια DMF.



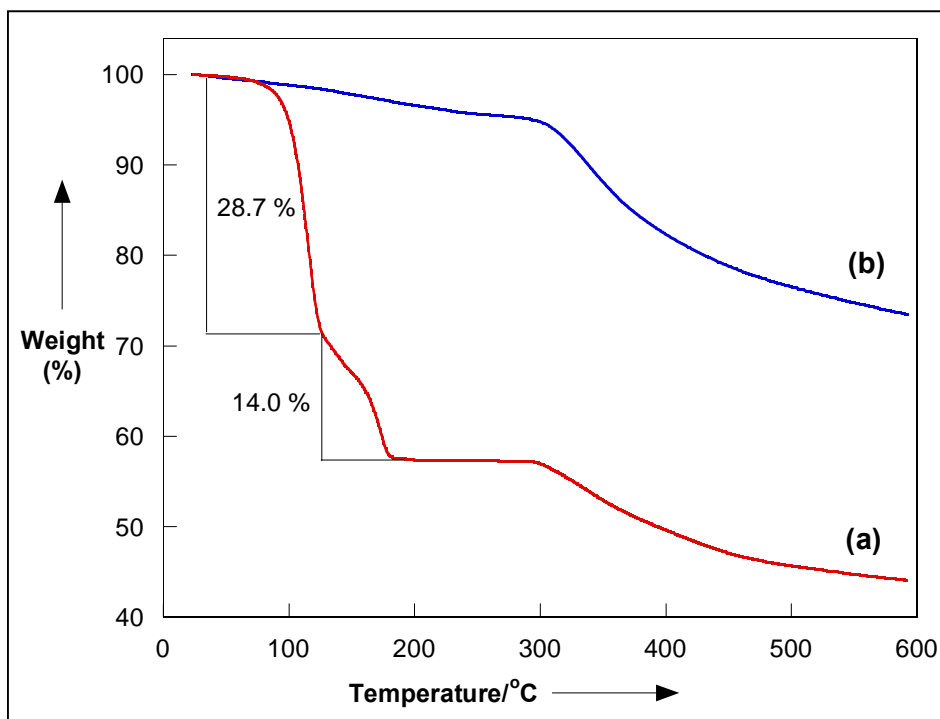
Σχήμα 9: (α) Διευθέτηση αλυσίδων $^1_\infty[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)]$ στην δομή **1**, (β) δεσμοί υδρογόνου $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}\cdots\text{S}$ και (γ) δεσμοί υδρογόνου $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}\cdots\text{S}$.

Εξαιτίας της απουσίας άλλων ισχυρών αλληλεπιδράσεων (π.χ. ηλεκτροστατικών) στην δομή **1**, γίνεται φανερό ότι οι δεσμοί υδρογόνου $\text{C-H}\cdots\text{S}$ καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο οι ουδέτερες αλυσίδες $^1_\infty[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]$ διευθετούνται. Το γεγονός μάλιστα ότι η συγκεκριμένη ένωση αναπτύσσεται με τη μορφή μονοκρυστάλλων ενισχύει σημαντικά τον σημαντικό ρόλο των συγκεκριμένων δεσμών υδρογόνου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι γενικά οι δεσμοί υδρογόνου $\text{C-H}\cdots\text{S}$ θεωρούνται πάρα πολύ ασθενείς και το στερεό **1** αποτελεί την πρώτη ένωση στην οποία παίζουν τόσο καθοριστικό ρόλο⁴.

Γενικά, η σύνθεση των πορωδών MOFs στηρίζεται στην δημιουργία (in-situ) δευτερογενών δομικών ομάδων, SBU, (π.χ. η ομάδα $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{CO}_2)_6$ στο MOF-5) λόγω της αργής αποπρωτονίωσης της όξινης μορφής του υποκαταστάτη. Σε αντίθεση με τα

δικαρβοξυλικά αρωματικά οξέα⁵, το τετραθειο-τερεφθαλικό ανάλογο, επειδή αντιδρά ταχύτατα με δισθενή κατιόντα, όπως αυτά του ψευδαργύρου, δεν υπάρχει ικανός χρόνος για την δημιουργία SBUs, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το μη-πορώδες, 1D, πολυμερές συναρμογής (ένωση **1**) με 1:1 αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη. Παρόλα αυτά στην σχετική βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ο σχηματισμός μοριακών SBUs στην περίπτωση του διθειοβενζοϊκού υποκαταστάτη⁵. Αυτοί οι τύποι SBUs είναι διαφορετικοί από εκείνους που σχηματίζονται στη περίπτωση των καρβοξυλικών υποκαταστατών, γιατί το άτομο του S έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το άτομο του οξυγόνου και επιπρόσθετα το θείο μπορεί να έχει τρεις θέσεις συναρμογής. Γι' αυτούς τους λόγους νέες πορώδεις δομές ίσως μπορούν να αναπτυχθούν αν θα χρησιμοποιηθεί κατάλληλη πρόδρομη μορφή του τετραθειο-υποκαταστατή που θα ευνοεί τον σχηματισμό SBUs. Αντίστοιχο πρόβλημα δημιουργίας δευτερογενών δομικών ομάδων υπάρχει και στην περίπτωση θειόλο-υποκαταστατών⁶.

Η θερμική σταθερότητα της ένωσης **1** μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA). Στην εικόνα 10α φαίνεται το διάγραμμα μεταβολής του βάρους σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

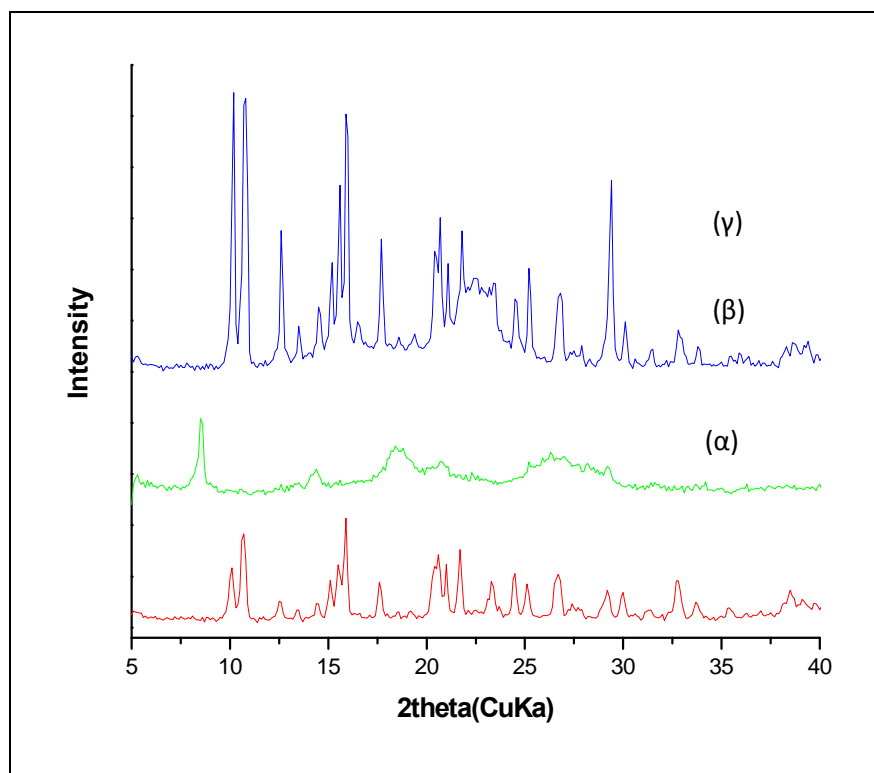


Εικόνα 10: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης σε αδρανή ατμόσφαιρα (a) του στερεού $[\text{Zn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$ (b) του στερεού μετά την απομάκρυνση των μορίων DMF χρησιμοποιώντας CHCl_3 θερμοκρασία δωματίου.

Είναι φανερό ότι τα μόρια DMF απομακρύνονται σε δυο ξεχωριστά στάδια. Η πρώτη απώλεια βάρους 28.7 % μέχρι τους 125 °C (28.5 % θεωρητική τιμή) αντιστοιχεί σε απώλεια δύο μορίων DMF στον χημικό τύπο $[\text{Zn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$, ενώ η επόμενη μεταβολή 14 % στους 180 °C (14.2 % θεωρητικά) δηλώνει απομάκρυνση ενός μορίου DMF.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σταθερότητα που έχει η δομή σε εύρος θερμοκρασιών από 180-300 °C. Σε αυτή την περιοχή το στερεό δεν περιέχει DMF υποδηλώνοντας τον σχηματισμό σταθερής ένωσης με χημικό τύπο $Zn((S_2CC_6H_4CS_2))$ (**2**).

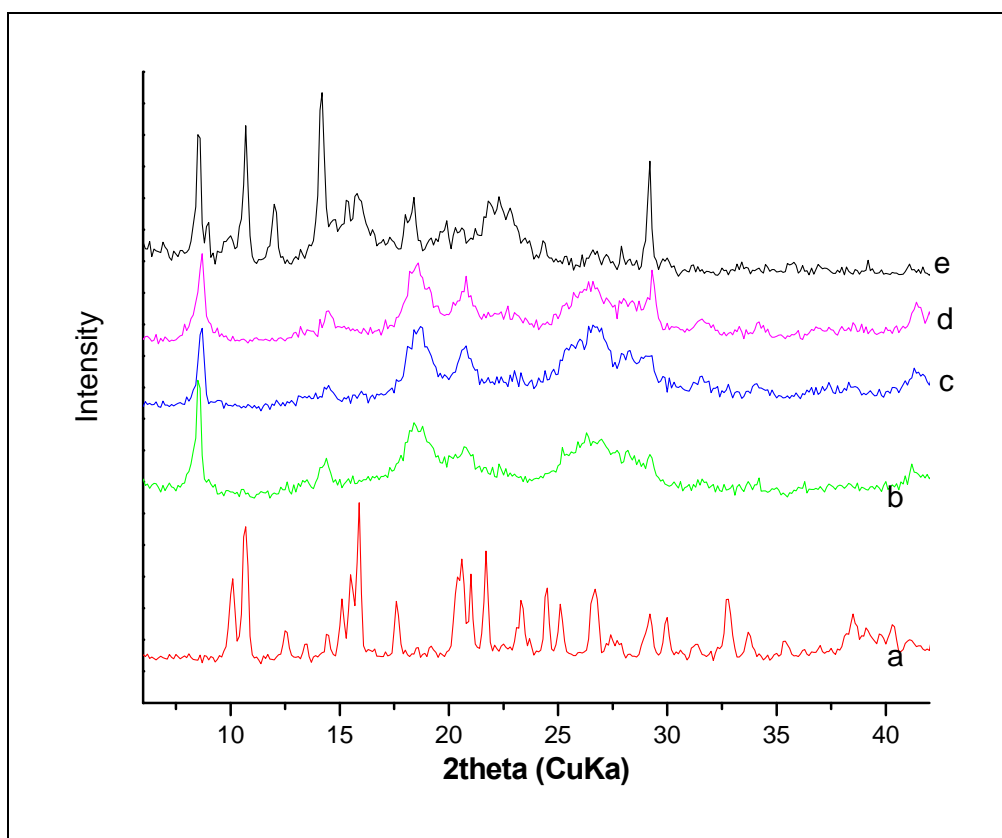
Εξαιτίας της σταθερότητας που έχει το προϊόν χωρίς διαλύτη $Zn((S_2CC_6H_4CS_2))$ **2** διερευνήθηκε περαιτέρω η χημική του συμπεριφορά. Αρχικά έγιναν προσπάθειες να απομακρυνθούν τα μόρια DMF με ήπιο τρόπο και όχι με θερμική επεξεργασία του δείγματος. Έτσι, βρέθηκε ότι αν το στερεό **1** τοποθετηθεί σε χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) για δύο ή περισσότερες ώρες σε θερμοκρασία δωματίου όλα τα μόρια DMF απομακρύνονται, γεγονός που επιβεβαιώνεται με θερμοσταθμική ανάλυση (εικόνα 10β). Έλεγχος του προκύπτοντος στερεού **2** με PXRD (εικόνα 11β) δείχνει ότι υπάρχει κάποια κρυσταλλικότητα, λόγω της ανάκλασης τύπου Bragg που υπάρχει σε χαμηλές γωνίες, παρόμοια με αυτή του μητρικού υλικού **1**. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αν το στερεό **2** επανατοποθετηθεί σε καθαρό DMF και παραμείνει σε αυτό για 24 h, διαπιστώνεται ο σχηματισμός της αρχικής ένωσης **1** όπως δείχνει καθαρά το διάγραμμα ακτίνων-X (εικόνα 11γ: μπλέ).



Εικόνα 11: Διάγραμμα ακτίνων-X αρχικού στερεού (α), μετά την επεξεργασία με $CHCl_3$ (β), επεξεργασία β με DMF (γ).

Διαπιστώθηκε λοιπόν, ότι τα μόρια DMF που υπάρχουν στη δομή **1**, τόσο τα συναρμοσμένα όσο και τα φιλοξενούμενα είναι πολύ ευκίνητα και είναι δυνατή η αντιστρεπτή απομάκρυνσή τους. Επομένως μπορούμε να ισχυριστούμε ότι στη δομή **2** οι δεσμοί υδρογόνου C-S...H μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων διατηρούνται και εξαιτίας αυτών το στερεό **1** εμφανίζει την παρατηρούμενη συμπεριφορά. Ακόμα, είναι πιθανό κατά την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη τα φύλλα να μετατοπίζονται ελαφρά το ένα προς το άλλο, έτσι ώστε τα ακόρεστα Zn²⁺ να συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής τους με άτομα S από γειτονικά φύλλα. Αυτό το πιθανό σενάριο της τροποποίησης της δομής κατά την απομάκρυνση των συναρμοσμένων μορίων διαλύτη έχει παρατηρηθεί στην περίπτωση του MOF-2⁷ (2D στερεό).

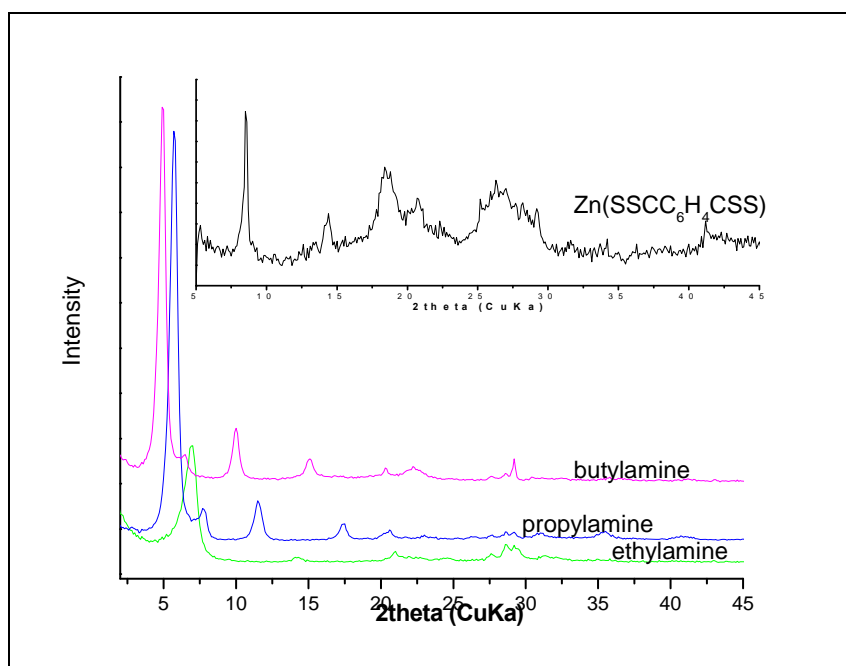
Το αποτέλεσμα της ανασύστασης της δομής **1** από την **2**, έδωσε το κίνητρο να εξεταστεί η πιθανότητα εισαγωγής διαφορετικών μορίων στο στερεό Zn((S₂CC₆H₄CS₂), που θα μπορούν να συναρμοστούν στον ψευδάργυρο, ώστε να προκύψουν νέα κρυσταλλικά υλικά. Για τον λόγο αυτό το στερεό **2** τοποθετήθηκε σε φορμαμίδιο (c), μέθυλοφορμαμίδιο (d) και διαίθυλοφορμαμίδιο (e) και το ίζημα που απομονώθηκε σε κάθε περίπτωση χαρακτηρίστηκε με PXRD (εικόνα 12).



Εικόνα 12: Διάγραμμα ακτίνων-X (a) στερεό [Zn((S₂CC₆H₄CS₂)(DMF)₂]DMF, (b) στερεό Zn((S₂CC₆H₄CS₂) **2**, (c) 2σε φορμαμίδιο, (d) **2** σε μεθυλοφορμαμίδιο και (e) **2** σε διαίθυλοφορμαμίδιο.

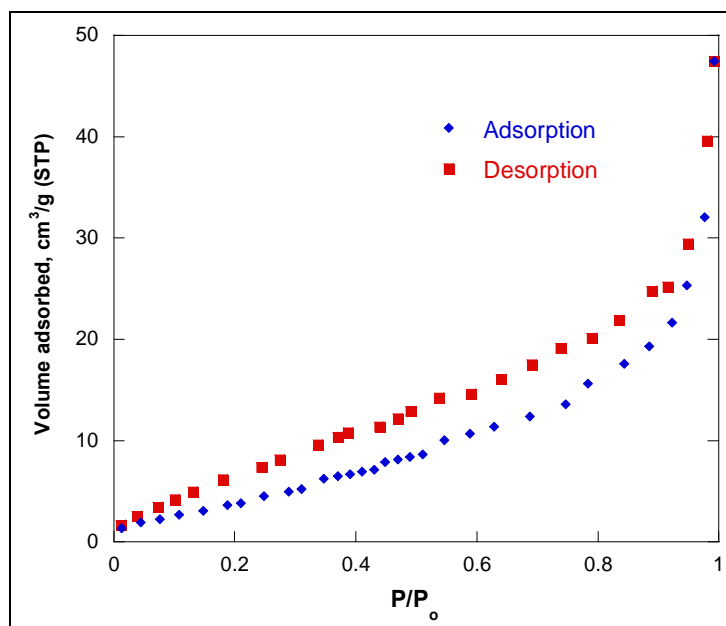
Μόνο στην περίπτωση του διαίθυλο-φορμαμίδιου προέκυψε διαφορετικό στερεό, ενώ στις υπόλοιπες δύο το στερεό παρέμεινε στην μορφή $Zn((S_2CC_6H_4CS_2)_2)$.

Με στόχο να διαπιστωθεί αν το στερεό **2** συμπεριφέρεται ως ένα τυπικό φυλλόμορφο υλικό που ανταποκρίνεται σε αντιδράσεις παρένθεσης (intercalation), σε αυτό προστέθηκε αιθυλαμίνη, προπυλαμίνη, βουτυλαμίνη, μόρια που έχουν δυνατότητα συναρμογής μέσω του αζώτου της αμινομάδας (εικόνα 13). Σε όλες τις περιπτώσεις προκύπτουν νέα κρυσταλλικά υλικά, όπως δείχνει το PXRD. Παρόλα αυτά η ποιότητα των λαμβανόμενων στερεών δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό της ατομικής δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο.



Εικόνα 13: Διαγράμματα ακτίνων-X των στερεών που προέκυψαν μετά την επεξεργασία του στερεού $Zn((S_2CC_6H_4CS_2)_2)$ **2** με αιθυλαμίνη, προπυλαμίνη, βουτυλαμίνη.

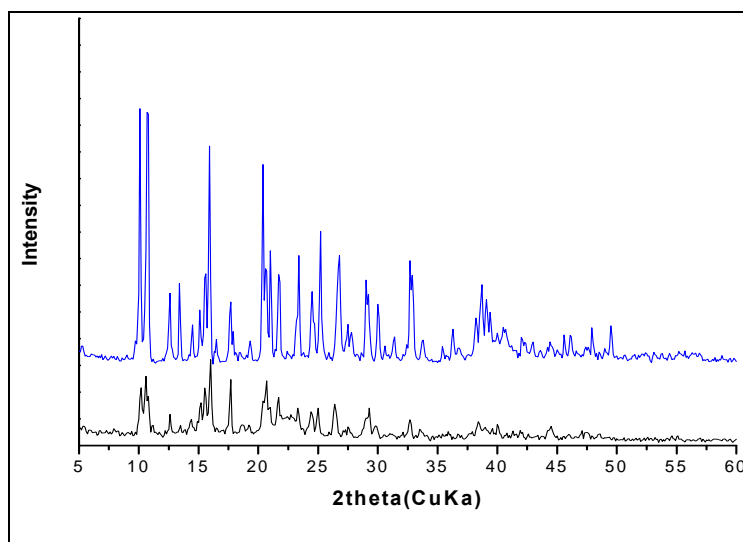
Από τη στιγμή που επιβεβαιώθηκε η δυνατότητα εισχώρησης διαφόρων μορίων στο σκελετό της ένωσης $Zn((S_2CC_6H_4CS_2)_2)$ **2**, θεωρήθηκε απαραίτητο να διερευνηθεί η ύπαρξη πορώδους σε αυτόν. Έτσι πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσρόφησης N_2 στους 77 K, οι οποίες έδειξαν ότι δεν υπάρχει προσβάσιμο πορώδες, τουλάχιστον ως προς το άζωτο (εικόνα 14).



Εικόνα 14: Ισόθερμος προσρόρησης/εκρόφησης N₂ στους 77K του στερεού 2.

Η επιφάνεια που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο BET είναι 16 m²/g.

Η αντίδραση μεταξύ του ανιόντος ttp²⁻ και κατιόντων Mn²⁺ σε όμοιες συνθήκες αντίδρασης όπως στη περίπτωση του ψευδαργύρου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό της ισοδομικής ένωσης [Mn((S₂CC₆H₄CS₂)(DMF)₂)]DMF, όπως προκύπτει από την σύγκριση των αντίστοιχων διαγραμμάτων PXRD (εικόνα 15). Το στερεό του μαγγανίου καταβυθίζεται από διάλυμα και δεν συμβαίνει μετατροπή στερεού όπως στο ψευδάργυρο. Το στερεό μαύρου χρώματος που καταβυθίζεται μέσα σε μια μέρα, είναι συσσωματώματα μικροκρυστάλλων. Αν και έγιναν προσπάθειες απομόνωσης μονοκρυστάλλων κατάλληλων για ανάλυση της ατομικής δομής από αραιότερα διαλύματα, αυτό δεν ήταν δυνατό.



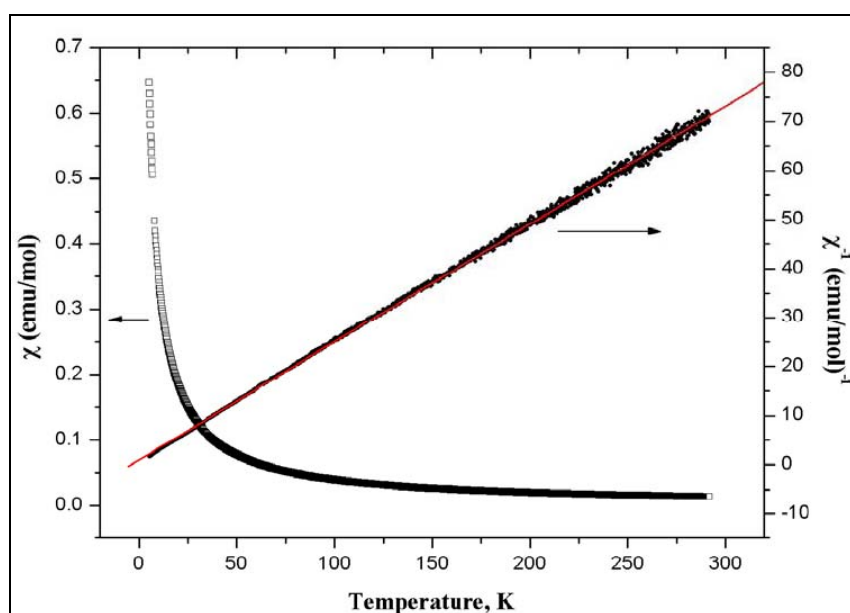
Εικόνα 15: Σύγκριση διαγραμμάτων ακτίνων-X των στερεών [Mn((S₂CC₆H₄CS₂)(DMF)₂)]DMF (3) (κάτω διάγραμμα) και [Zn((S₂CC₆H₄CS₂)(DMF)₂)]DMF (1)

Η επιβεβαίωση του μοριακού τύπου $[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$ (**3**) έγινε με στοιχειακή CHNS ανάλυση (πίνακας 4). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αναμενόμενα.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του $[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$ (**3**).

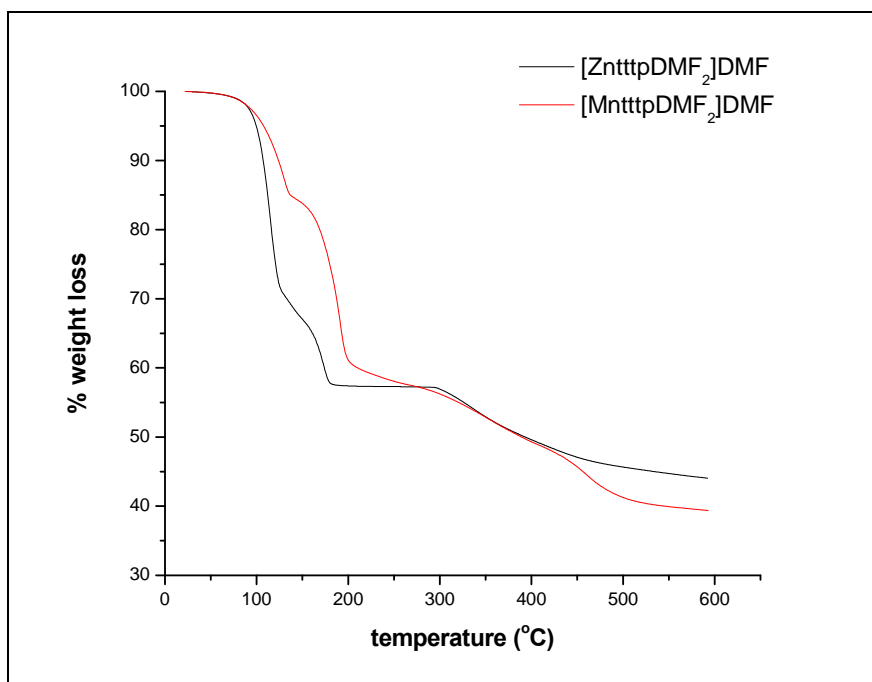
$[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$ (3)		
Mr = 502.6		
%	Θεωρητική τιμή	Πειραματική τιμή
N	8.36	8.46
C	40.63	40.48
H	5.01	4.99
S	25.52	26.09

Επιπλέον, από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας επιβεβαιώνεται ότι το μαγγάνιο στην ένωση **3** βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση 2+ (εικόνα 16).



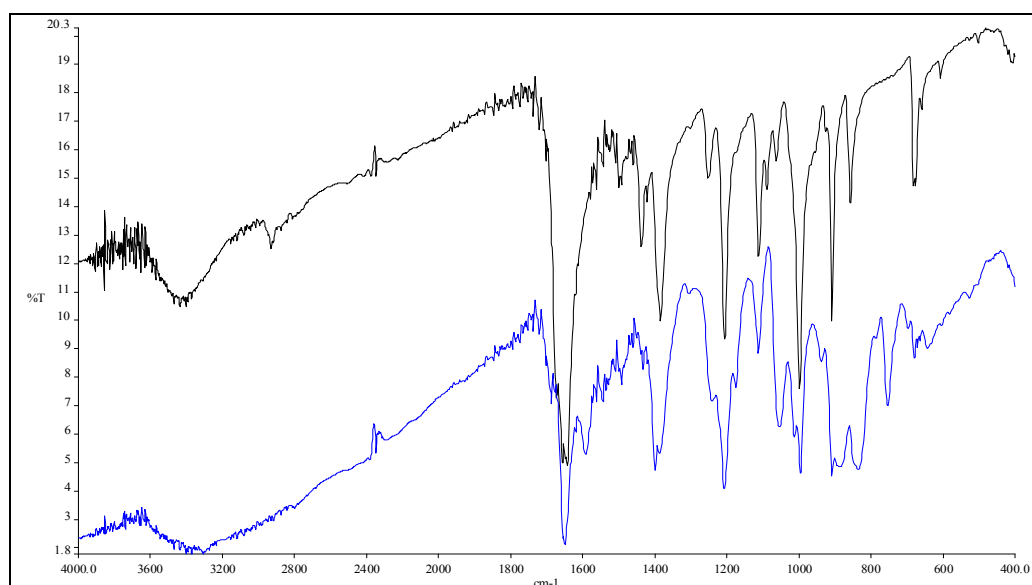
Εικόνα 16: Μαγνητική επιδεκτικότητα (αριστερά) και αντίστροφη μαγνητική επιδεκτικότητα της ένωσης $[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}]$ (**3**) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στην περιοχή 5-300 K.

Όσον αφορά τη θερμική μελέτη της ένωσης **3**, από το διάγραμμα TGA φαίνεται ότι χάνει τα μόρια DMF σε δύο στάδια (εικόνα 17). Συγκεκριμένα, πρώτα απομακρύνεται ένα μόριο DMF (απώλεια 14%) και στο επόμενο στάδιο δύο μόρια διαλύτη, ενώ στο ισοδομικό υλικό του ψευδαργύρου συμβαίνει το ανάποδο. Επομένως, η δομή της ένωσης **3** εμφανίζει διαφορετική θερμικής συμπεριφορά σε σχέση με την ισοδομική ένωση του Zn.



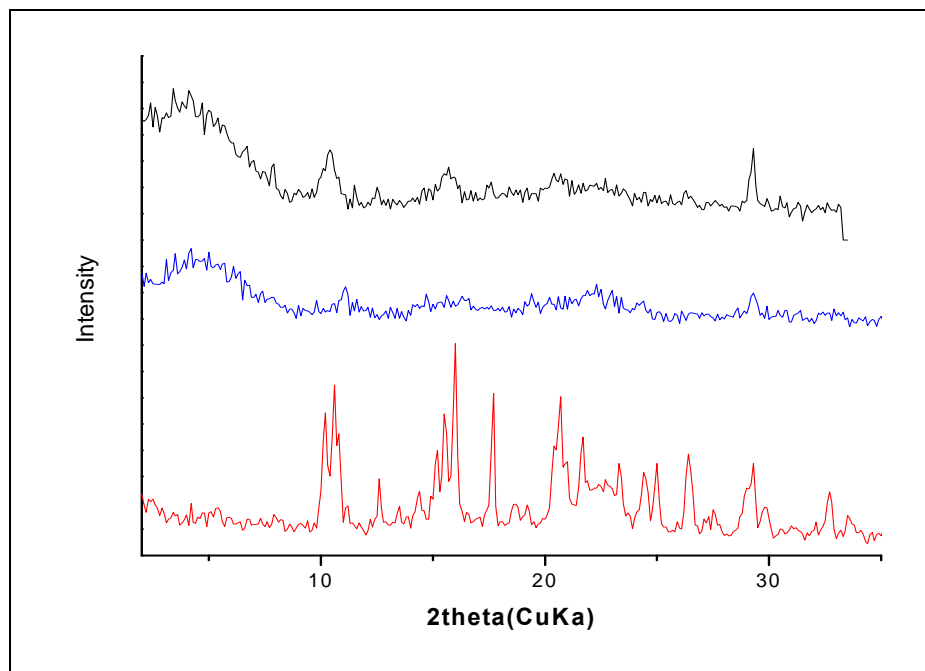
Εικόνα 17: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης σε αδρανή ατμόσφαιρα (a) $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2]\text{DMF}$ (μαύρο) και (b) $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2]\text{DMF}$ (κόκκινο)

Στη συνέχεια ελέγχθηκε σε πρώτη φάση αν ήταν δυνατή η απομάκρυνση των μορίων DMF κατόπιν επεξεργασίας του στερεού **3** με χλωροφόρμιο, διατηρώντας την κρυσταλλικότητα και σε δεύτερη φάση αν ήταν δυνατή η επιστροφή των μορίων DMF. Η παραμονή του στερεού **3** σε χλωροφόρμιο οδηγεί σε στερεό χωρίς κρυσταλλικότητα. Το φάσμα IR (εικόνα 18) δεν επιβεβαιώνει την πλήρη απομάκρυνση των μορίων DMF, αφού συνεχίζουν να υπάρχουν δονήσεις στους $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ που οφείλονται σε αυτά.



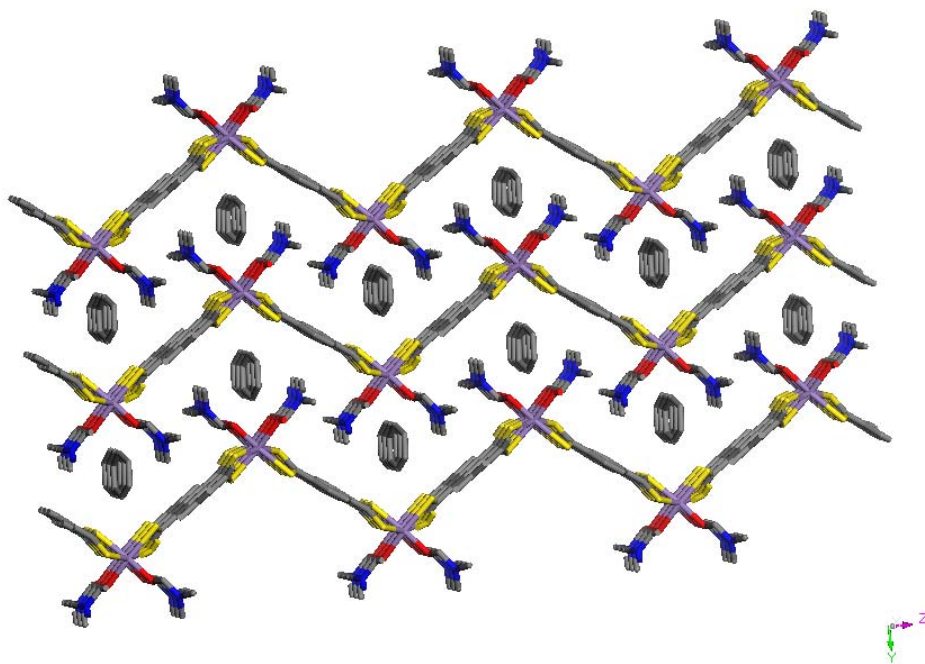
Εικόνα 18: Φάσμα IR του $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2]\text{DMF}$ μετά από επεξεργασία με CHCl_3 .

Αν θεωρηθεί ότι σχηματίζεται το $\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)_2)$ **4**, όταν αυτό παραμένει στο διαλύτη δεν εισέρχονται πάλι μόρια DMF. Άρα η απομάκρυνση του διαλύτη οδηγεί σε πλήρη κατάρρευση της δομής και δεν υπάρχει η δυνατότητα επανασχηματισμού της ένωσης **3** (εικόνα 19).



Εικόνα 19: Διαγράμματα ακτίνων Χ στερεών **3** (κάτω), **4** (μεσαίο) μετά από επεξεργασία του **4** με DMF (επάνω).

Σε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης των συνθηκών κρυστάλλωσης της ένωσης **3**, μετά τη διάλυση του $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ στο DMF έγινε προσθήκη βενζολίου, ενός διαλύτη που δεν έχει δυνατότητα συναρμογής και στη συνέχεια προστέθηκε το διάλυμα της ένωσης $(\text{piper})_2\text{tttp}$. Την επόμενη μέρα στο μίγμα υπήρχε κρυσταλλικό υλικό με σχετικά καλά σχηματισμένους μονοκρυστάλλους, κόκκινου χρώματος, κατάλληλους για τον προσδιορισμό της δομής. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι πρόκειται για 1D πολυμερές συναρμογής όπως στην περίπτωση της ένωσης **1** με χημικό τύπο $[\text{Mn}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{C}_6\text{H}_6]$ (**5**). Η σημαντική διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι μεταξύ των αλυσίδων δεν υπάρχουν στην περίπτωση αυτή μόρια DMF αλλά μόρια βενζολίου (βλέπε σχήμα 20).



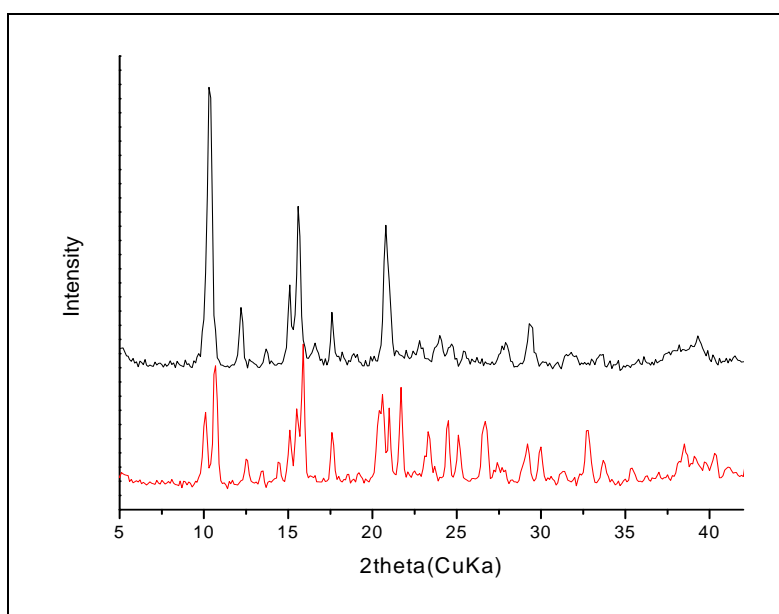
Εικόνα 20: Δομή πολυμερούς συναρμογής $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2]\text{C}_6\text{H}_6$

Η ένωση κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα P-1 με σταθερές κυψελίδας $a = 7.1817, \text{ \AA}$, $b = 9.6549, \text{ \AA}$, $c = 17.5699, \text{ \AA}$, $\alpha = 90.1600^\circ$, $\beta = 101.4560^\circ$ και $\gamma = 89.9040^\circ$ και έχει χημικό τύπο $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2] \text{DMF}$ (**5**). Τα δεδομένα περίθλασης χρειάζονται περαιτέρω βελτιστοποίηση και για αυτό δεν παρατίθενται οι πίνακες με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής.

Με ήπια θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε προσπάθεια για την απομάκρυνση των μορίων βενζολίου από την ένωση **4** και κατόπιν καταγράφηκε η ισόθερμος προσρόφησης N_2 στους 77 K. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση αποδείχθηκε ότι δεν υπάρχει προσβάσιμο πορώδες.

2.2 Μελέτη συστήματος $\text{Cd}^{2+}/[\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2]^{2-}$.

Επόμενο μέταλλο που μελετήθηκε ήταν το κάδμιο. Πάλι χρησιμοποιήθηκε νιτρικό αλάτι του μετάλλου και οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν όπως στην περίπτωση του ψευδαργύρου. Η ανάμιξη διαλυμάτων $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ και $(\text{pipef})_2\text{tttr}$ σε DMF είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ιζήματος με υφή πάστας. Γνωρίζοντας από την περίπτωση του ψευδαργύρου την μετατροπή της πάστας σε κρυσταλλικό υλικό που λαμβάνει χώρα, το μίγμα διατηρήθηκε σε ηρεμία σε συνθήκες περιβάλλοντος περίπου δέκα ημέρες. Μετά από κάποιο χρονικό διάστημα έγινε απομόνωση του ιζήματος και λήφθηκε το διάγραμμα PXRD (εικόνα 21).

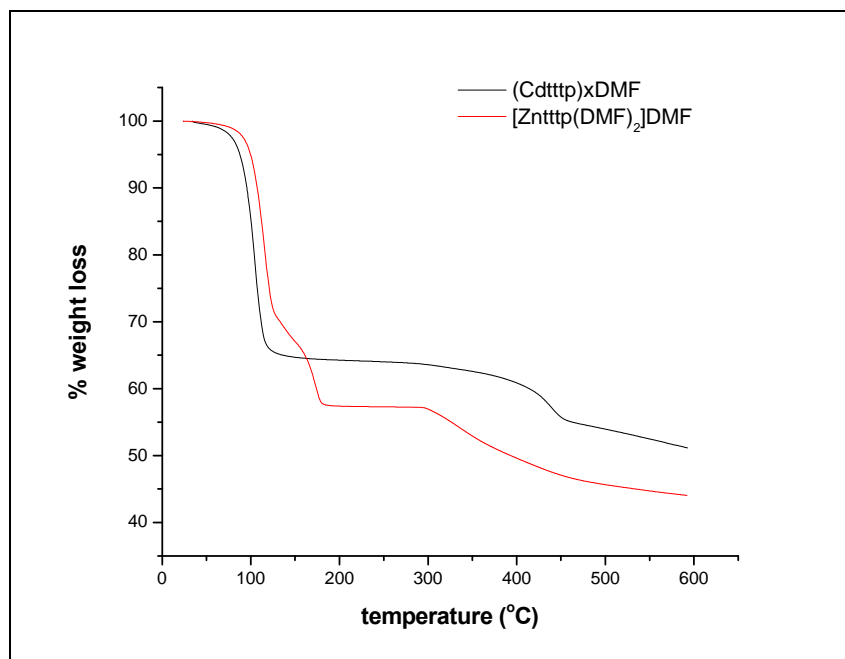


Εικόνα 21: Διαγράμματα ακτίνων-X των υλικών καδμίου (επάνω) και ψευδαργύρου (κάτω).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι πρόκειται μάλλον για κρυσταλλικό υλικό ισοδομικό με εκείνο του ψευδαργύρου. Ακριβής όμως απάντηση μπορεί να δοθεί μόνο με επίλυση της δομής του υλικού αλλά στην περίπτωση αυτή δεν ήταν δυνατή η απομόνωση κατάλληλων μονοκρυστάλλων. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης βρίσκονται σε μερική συμφωνία με τα αναμενόμενα σύμφωνα με τον χημικό τύπο $[\text{Cd}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)]\text{DMF}$ (**6**) (βλέπε πίνακα 5). Επίσης, από τη σύγκριση των διαγραμμάτων θερμικής ανάλυσης των υλικών **1** και **7**, φαίνεται πως το υλικό με κάδμιο συμπεριφέρεται διαφορετικά, αφού σε ένα βήμα χάνει τα μόρια διαλύτη που περιέχει (εικόνα 22).

Πίνακας 5: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης του $[\text{Cd}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}$ (6).

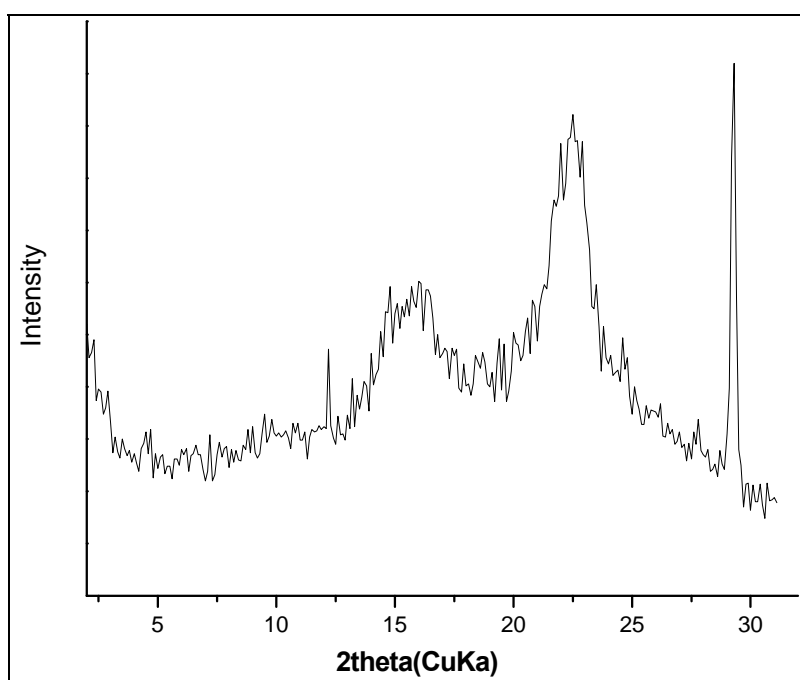
$[\text{Cd}((\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)(\text{DMF})_2)\text{DMF}$ (6)		
Mr = 560.07		
%	θεωρητική	πειραματική
N	7.50	7.30
C	36.46	36.51
H	4.50	3.88
S	22.90	17.59



Εικόνα 22: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του στερεού με $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$.

2.3 Συνθέσεις με άλλα μέταλλα

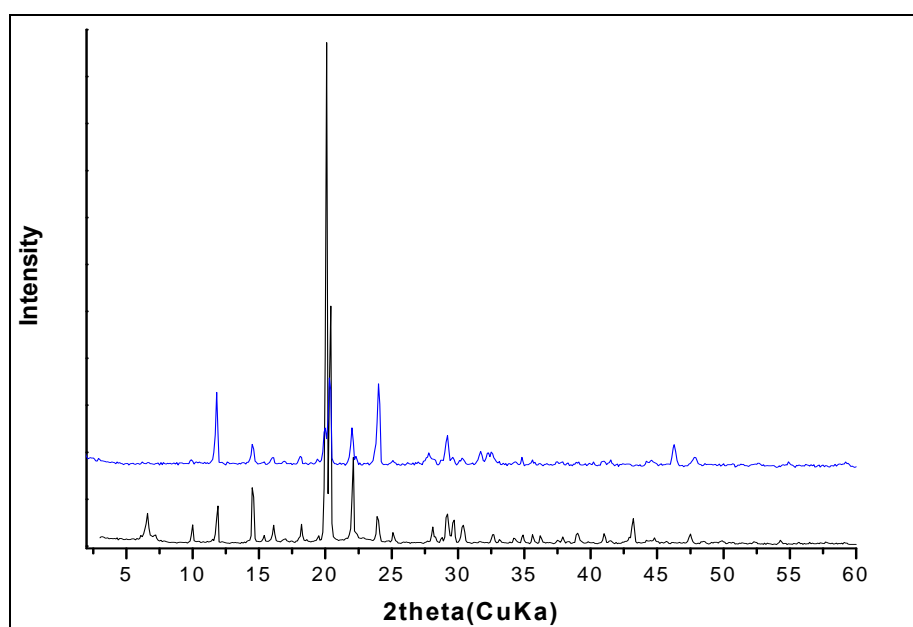
Διάφορα μέταλλα όπως Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ δοκιμάστηκαν σε διαλύτη DMF (ίδια πειραματική πορεία με ψευδάργυρο). Η προσθήκη διαλύματος $(\text{pipef})_2\text{tttp}$ σε διάλυμα νιτρικού άλατος των παραπάνω μετάλλων είχε ως αποτέλεσμα σε όλες τις περιπτώσεις τον άμεσο σχηματισμό ιζήματος το οποίο δεν είχε υφής πάστας. Τα ιζήματα απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με PXRD, όπου διαπιστώθηκε ότι ήταν άμορφα, καθώς δεν καταγράφηκαν ανακλάσεις σε χαμηλές γωνίες. (εικόνα 23 , σύστημα $\text{Ni}^{2+}/\text{tttp}^{2-}$).



Εικόνα 23: Διάγραμμα ακτίνων – Χ υλικού που απομονώθηκε στο σύστημα $\text{Ni}^{2+}/\text{tttp}^{2-}$ σε DMF.

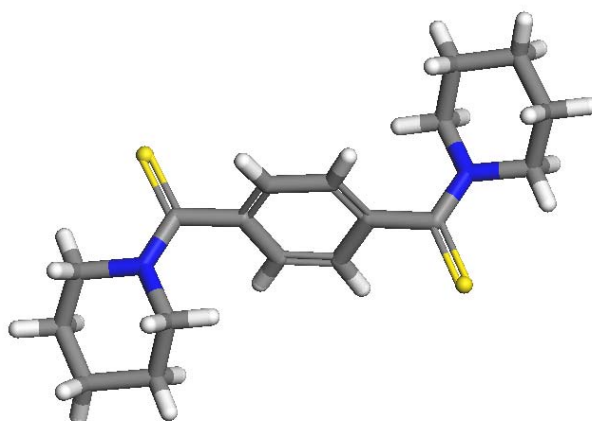
2.4 Συνθέσεις με στοιχειακό χαλκό και ψευδάργυρο

Η αντίδραση νιτρικών αλάτων ψευδαργύρου και χαλκού έχει ως αποτέλεσμα την άμεση καταβύθιση στερεού, όπου στην περίπτωση του ψευδαργύρου λαμβάνει χώρα μετατροπή του στερεού προς κρυσταλλικό τελικό στερεό. Θεωρήθηκε καλή προσέγγιση να χρησιμοποιηθεί μίγμα στοιχειακού μετάλλου και του τετραθείο-τερεφθαλικό αλάτι της πιπεριδίνης σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο και να θερμανθεί στους 70 °C με στόχο την πιθανή και αργή οξείδωση του μετάλλου προς σχηματισμό αντίστοιχων κατιόντων και τον σχηματισμό καλής ποιότητας κρυσταλλικού στερεού. Πραγματοποιώντας αυτές τις αντιδράσεις σχηματίστηκε κρυσταλλικό στερεό και στις δύο περιπτώσεις, τα οποία χαρακτηρίστηκαν αρχικά με PXRD, (εικόνα 24)



Εικόνα 24 :Διάγραμμα ακτίνων-Χ υλικών με στοιχειακό ψευδάργυρο(κάτω) και στοιχειακό χαλκό (επάνω)

Από τα διαγράμματα επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για ισοδομικά υλικά. Επειδή στο δείγμα του ψευδαργύρου υπήρχαν καλοσχηματισμένα κρύσταλλα, ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η δομή. Προς έκπληξη διαπιστώθηκε ότι στην τελική δομή δεν συμπεριλαμβάνεται μέταλλο, αλλά ότι πρόκειται για μετασχηματισμό του τετραθείο-τερεφθαλικού διανιόντος σε νέο ουδέτερο οργανικό μόριο. Το νέο μόριο έχει μοριακό τύπο $(C_5H_{10}N)_2(SCC_6H_4CS)$ και φαίνεται στην εικόνα 25 παρακάτω.



Εικόνα 25: Δομή μορίου $(C_5H_{10}N)_2(SCC_6H_4CS)$.

Η ίδια ένωση σχηματίστηκε όταν πραγματοποιήθηκε η αντίδραση σε διαλύτη πιπεριδίνη αντί DMF. Επομένως, υπό θέρμανση το αλάτι $(\text{piper})_2\text{tttr}$ δεν είναι σταθερό και αυτό οφείλεται στο αντισταθμιστικό κατιόν του, αφού τόσο σε διαλύτη DMF όσο και σε πιπεριδίνη παράγεται το ίδιο στερεό⁸. Η πιθανή στοιχειομετρική αντίδραση αποπρωτονίωσης του αντισταθμιστικού κατιόντος με ταυτόχρονη απόσπαση ενός ατόμου θείου από τον υποκαταστάτη προς σχηματισμό H_2S , δίνεται παρακάτω:



2.5 Συνθετικές προσπάθειες με άλλα παράγωγα του τετραθειο-τερεφθαλικού διανιόντος

Στοχεύοντας πάντα στην δημιουργία πολυμερών συναρμογής 2D και 3D και μελετώντας την σχετική βιβλιογραφία για τα καρβοξυλικά, έγινε αντιληπτό ότι η επιτυχία τους στηρίζεται στη χρησιμοποίηση δικαρβοξυλικών υποκαταστατών στην όξινη μορφή τους και όχι στη μορφή αλάτων⁹. Επιπλέον από το αποτέλεσμα της επίδρασης του κατιόντος της πιπεριδίνης στο τετραθειοτερεφθαλικό διανιόν, που δημιουργεί ουδέτερο μόριο, κρίθηκε αναγκαία η σύνθεση νέων παραγώγων του συγκεκριμένου υποκαταστάτη. Οι προσπάθειες εντοπίστηκαν σε άλατα του τετραθειο-τερεφθαλικού διανιόντος με αντισταθμιστικά κατιόντα που δε θα μπορούν να έχουν κάποια επίδραση στο ανιόν, μέσω αντίδρασης αποπρωτονίωσης (περίπτωση του άλατος της πιπεριδίνης) όπως κατιόντα νατρίου. Επιπλέον παρασκευάστηκε και η όξινη μορφή του υποκαταστάτη, δηλαδή το τετραθειο-τερεφθαλικό οξύ.

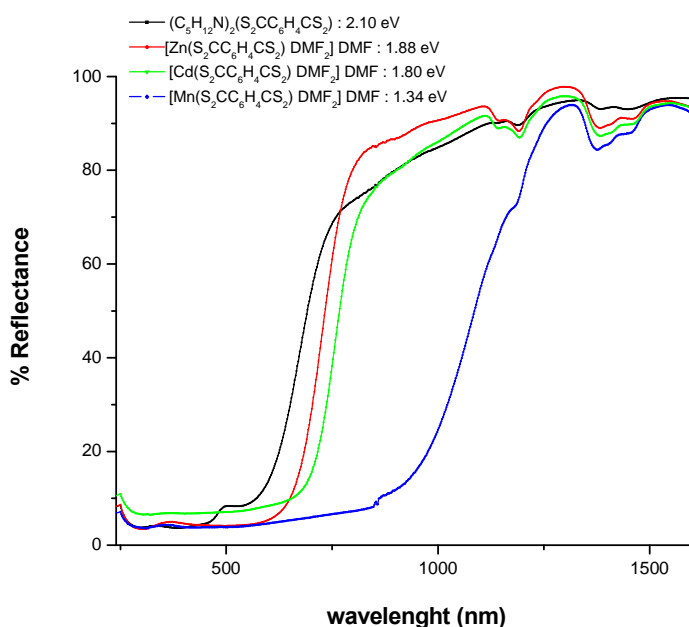
Οι συνθέσεις που έγιναν με το αλάτι νατρίου του υποκαταστάτη δεν διαφοροποίησαν το αποτέλεσμα σε σχέση με τη χρήση του διπιπεριδίνιου άλατος. Αμέσως καταβυθίζονταν στερεό, όπως και στις συνθέσεις με το αρχικό αλάτι.

Η προσδοκία ότι με τη χρήση της όξινης μορφής του υποκαταστάτη θα δοθεί ο αναγκαίος χρόνος στο σύστημα να δημιουργήσει SBUs, διαψεύστηκε από νωρίς. Το οξύ δεν είναι πλήρως διαλυτό στο διμεθυλο-φορμαμίδιο, όπου έμενε αδιάλυτο ένα ροζ στερεό. Μετά από διήθηση, έγινε προσθήκη του διηθήματος σε διάλυμα άλατος μετάλλου, όπου καταβυθίστηκε αμέσως ίζημα.

2.6 Οπτικές Ιδιότητες- Φάσματα UV-vis/ near IR στερεάς κατάστασης

Το τετραθειο-τερεφθαλικό διανιόν αναμένεται να αποτελεί ένα ικανό υποκαταστάτη που θα ευνοεί την ηλεκτρονιακή επικοινωνία μεταξύ των μεταλλικών κέντρων που γεφυρώνει. Το τερεφθαλικό διανιόν (1,4-βενζοδικαρβοξυλικό, BDC) είναι ένας σταθερός υποκαταστάτης που έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στη σύνθεση σημαντικών μεταλλο-οργανικών στερεών¹⁰. Η αντικατάσταση του O με S θα συμβάλλει στη μείωση του ενεργειακού χάσματος των υψηλότερων κατειλημμένων μοριακών τροχιακών (HOMO) με τα χαμηλότερα μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά (LUMO), γιατί οι π-δεσμοί C-S είναι ασθενέστεροι από εκείνους του C-O. Επιπλέον το S είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το O, γεγονός που αυξάνει την ενέργεια των HOMO του μετάλλου και μειώνει την ενέργεια των LUMO (π^*) του υποκαταστάτη¹¹.

Καταγράφοντας τα φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis/ near IR στερεάς κατάστασης¹² των υλικών $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$, $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$ και $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$ επιχειρήθηκε να διερευνηθούν οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών. (εικόνα 26). Ο ελεύθερος υποκαταστάτης στη μορφή του άλατος της πιπεριδίνης εμφανίζει μια καθαρή απορρόφηση στα 590 nm (2.10 eV), που προέρχεται από τις μεταπτώσεις $n \rightarrow \pi^*$ της χρωμοφόρου ομάδας $-\text{CSS}^{-13,5}$.



Εικόνα 26: Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας UV-vis/ near IR στερεάς κατάστασης των υλικών $\text{Zn}(\text{TTTP})\text{DMF}_2\text{DMF}$, $\text{Mn}(\text{TTTP})\text{DMF}_2\text{DMF}$, $\text{Cd}(\text{TTTP})\text{xDMF}$ και ελεύθερου υποκαταστάτη.

Τα πολυμερή συναρμογής εμφανίζουν απορροφήσεις σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και ταυτόχρονα υπάρχει έντονη εξάρτηση από τη φύση του μεταβατικού μετάλλου. Στη περίπτωση του $[\text{Mn}(\text{S}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CS}_2)\text{DMF}_2]\text{DMF}$ η απορρόφηση εμφανίζεται στα 925 nm (1.34 eV), σε συμφωνία με το σχεδόν μαύρο χρώμα του στερεού, ενώ το ισοδομικό ανάλογο του Zn (**1**), που έχει βαθύ κόκκινο χρώμα, απορροφά στα 660 nm (1.88 eV). Το υλικό του καδμίου που έχει λίγο πιο βαθύ χρώμα από το στερεό του ψευδαργύρου απορροφάει 674 nm (1.80 eV). Οι ενέργειες αυτών των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων, οι οποίες πιθανόν να προέρχονται από διεργασίες μεταφοράς φορτίου από τον υποκαταστάτη στο μέταλλο, είναι ανάμεσα στις χαμηλότερες που έχουν παρατηρηθεί στην οικογένεια των μεταλλο-οργανικών στερεών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, από τη μελέτη του τετραθείο-τερεφθαλικού ανιόντος, όπου με επιτυχία παρασκευάστηκε ο οργανικός υποκαταστάτης σε διάφορες μορφές, επιτεύχθηκε η σύνθεση πολυμερών συναρμογής με τα κατιόντα Zn^{2+} , Mn^{2+} και Cd^{2+} . Τα πολυμερή αυτά είναι τα πρώτα μεταλλο-οργανικά στερεά με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη.

Με την παρούσα εργασία αποδεικνύεται ότι είναι δυνατή η παρασκευή κρυσταλλικών πολυμερών συναρμογής με ημιαγώγιμες ιδιότητες, χρησιμοποιώντας οργανικούς υποκαταστάτες που είναι θείο-παράγωγα του τερεφθαλικού διανιόντος.

Στη περίπτωση του $[Zn(S_2CC_6H_4CS_2)(DMF)_2]DMF$ τα μόρια DMF είναι πολύ ευκίνητα και είναι δυνατή η αντιστρεπτή απομάκρυνσή τους και η αντικατάστασή τους από άλλα μόρια.

Διαπιστώθηκε, κατά την πειραματική πορεία, η επίδραση του αντισταθμιστικού κατιόντος της πιπεριδίνης στη σταθερότητα του τετραθείο- υποκαταστάτη, όπου το κατιόν αντιδρά με το ανιόν, δημιουργώντας ένα ουδέτερο οργανικό μόριο.

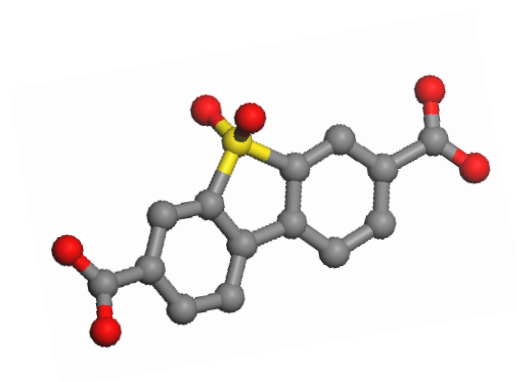
Δεν επιτεύχθηκε η σύνθεση ημιαγώγιμων μεταλλοοργανικών σκελετών 2D και 3D, που θα συνδύαζαν οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες και πορώδες, γιατί μεταξύ μεταλλο-ιόντων και τετραθείοτερεφθαλικού διανιόντος υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση, με συνέπεια να καταβυθίζεται αμέσως άμορφο στερεό ή συσσωματώματα κρυστάλλων. Η αρχική σκέψη ότι είναι αναγκαίο να παρασκευαστεί το τετραθείο-τερεφθαλικό οξύ, που θα συμπεριφέρονταν ανάλογα με το τερεφθαλικό οξύ, όπου με σταδιακή διάσταση θα έδινε τις αντίστοιχες SBUs που υπάρχουν σε γνωστά καρβοξυλικά MOFs ή πρωτότυπες, δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα πιθανόν γιατί το τετραθείο-τερεφθαλικό οξύ είναι σαφώς ισχυρότερο από το τερεφθαλικό οξύ με αποτέλεσμα το πρώτο να αποπρωτονιώνεται πολύ πιο εύκολα αντιδρώντας με τον τρόπο αυτό πολύ πιο γρήγορα. Επομένως, η αυξημένη κινητική της αντίδρασης είναι πιθανόν υπεύθυνη για την άμεση καταβύθιση προϊόντων μειωμένης κρυσταλλικότητας.

Βιβλιογραφία

1. Y.Ueno, M.Bahry, M.Okawara, *Tetrahydron Letters*, 1977, 18, 4607 – 4610
2. J.E. Mulvaney, F.R. Figueroa, *Journal of Polymer Science*, 1986, 24, 147-153
3. U. Mikloweit and R. Matte, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1986, 532, 145-149
4. E. Neofotistou, C.D. Malliakas, and P.N. Trikalitis, *Inorganic Chemistry*, 2007, 46, 8487–8489.
5. Naokazu Kano, Takayuki Kawashima, *Top Curr. Chem.*, 2005, 251, 141-180.
6. Lei Han, X. Bu, Q. Zhang, and P. Feng, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 5736–5738.
7. H. Li, M. Eddaoudi, T. L.Groy, O.M.Yaghi, *J.Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 8571.
8. Mitsutoshi Kimura, Akiynki Iwata, Massahiro Itoh, Kazuki Yamada, Tsutomn Kimura, Noriynki Sugiura, Masaru Ishida, Shinzi Kato, *Helvetika Chimika Acta*, 2006, 89, 747-783.
9. G. Guilera and J. W. Steed, *Chem. Comm.*, 1999, 1563-1564.
10. Mei Juan Han, Chun Y. Liu, and Peng Fei Tian, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 634-7.
11. Chisholm, M.H., Patmore, N. J., *Dalton Trans.*, 2006, 3164-3169.
12. T. J. McCarthy, S. P. Ngeyi, Ju H. Liao, D.d C. DeGroot, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 1993, 5, 331.
13. S.Ghoshal, V. K. Jain, D. P. Dutta, P. P. Phadnis, M. Nethaji, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691, 5838–5844.

ΜΕΡΟΣ 3^ο

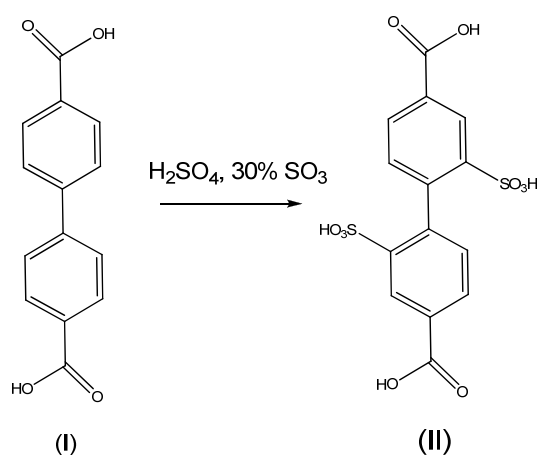
Ανάπτυξη Πολυμερών Συναρμογής Βασισμένα στον Υποκαταστάτη 2,2'
σουλφόνο-4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σύνθεση του υποκαταστάτη 2,2'-σουλφόνο-4,4'-διφαλινυλοδικαρβοξυλικό οξύ και πολυμερών συναρμογής

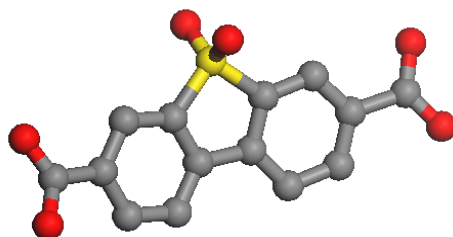
Ξεκινώντας από τον υποκαταστάτη 4,4'-διφαλινυλοδικαρβοξυλικό οξύ, αρχικός στόχος ήταν η σύνθεση του υποκατεστημένου με σουλφονικές ομάδες (-SO₃H) αναλόγου (βλέπε σχήμα 1). Στην σχετική βιβλιογραφία^{1α} έχει αναφερθεί ότι η συγκεκριμένη αντίδραση απαιτεί την χρήση του ισχυρού μέσου σουλφούρωσης H₂SO₄, 30% SO₃. Αποφασίζοντας να ακολουθήσουμε την ίδια συνθετική πορεία, διαπιστώσαμε ότι εμπορικά διαθέσιμο ήταν μόνο το H₂SO₄, 20% SO₃ (λόγω ασφάλειας μεταφορών) και επομένως η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με το συγκεκριμένο αντιδραστήριο. Προς έκπληξη μας διαπιστώσαμε (βλέπε σχήμα 2) ότι το προϊόν δεν ήταν το επιθυμητό αλλά η αντίστοιχη σουλφόνη. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρεται παρακάτω, ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης αποδείχθηκε εξίσου ενδιαφέρον, οδηγώντας στον σχηματισμό νέων πορωδών πολυμερών συναρμογής με ενδιαφέρουσες προσροφητικές ιδιότητες.



Σχήμα 1: Σύνθεση του υποκαταστάτη (II) από τον (I) χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο H₂SO₄, 30% SO₃.

1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης 2,2'-σουλφόνο-4,4'-διφαίνυλοδικαρβοξυλικό οξύ

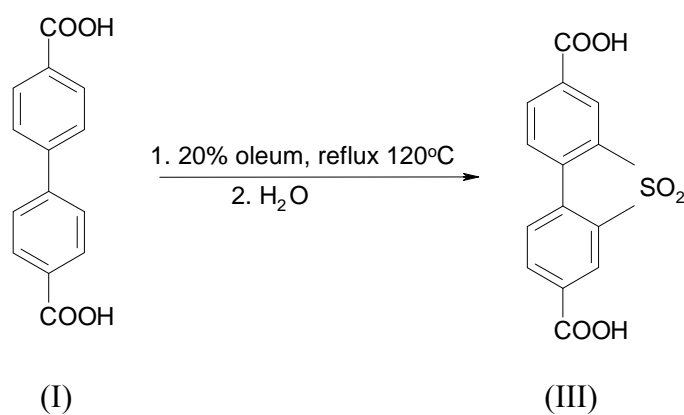
Ο υποκαταστάτης 2,2'-σουλφόνο-4,4'-διφαίνυλοδικαρβοξυλικό οξύ (για συντομία SBBDC_H₂) δεν είναι εμπορικά διαθέσιμος και παρασκευάζεται με τροποποίηση του (1,1'-διφαίνυλο)-4,4'-δικαρβοξυλικού οξέος με ισχυρά αντιδραστήρια σουλφούρωσης όπως ατμίζον οξύ (oleum: H₂SO₄, 20% SO₃) ή χλωροσουλφονικό οξύ (ClSO₃H).



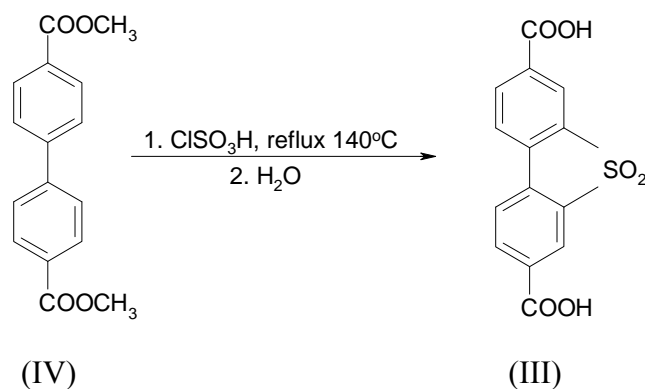
Εικόνα 1 : Δομή του ανιόντος 4,4'-διφαίνυλοδικαρβοξυλικό οξύ-2,2'-σουλφόνο. (τα άτομα υδρογόνου παραλείπονται).



Η σύνθεση του υποκαταστάτη πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές πορείες όπως περιγράφεται παρακάτω στο σχήμα 2 και σχήμα 3.^{1β}



Σχήμα 2: Συνθετική πορεία του III με πρώτη ύλη το 4,4' διφαίνυλο δικαρβοξυλικό οξύ.

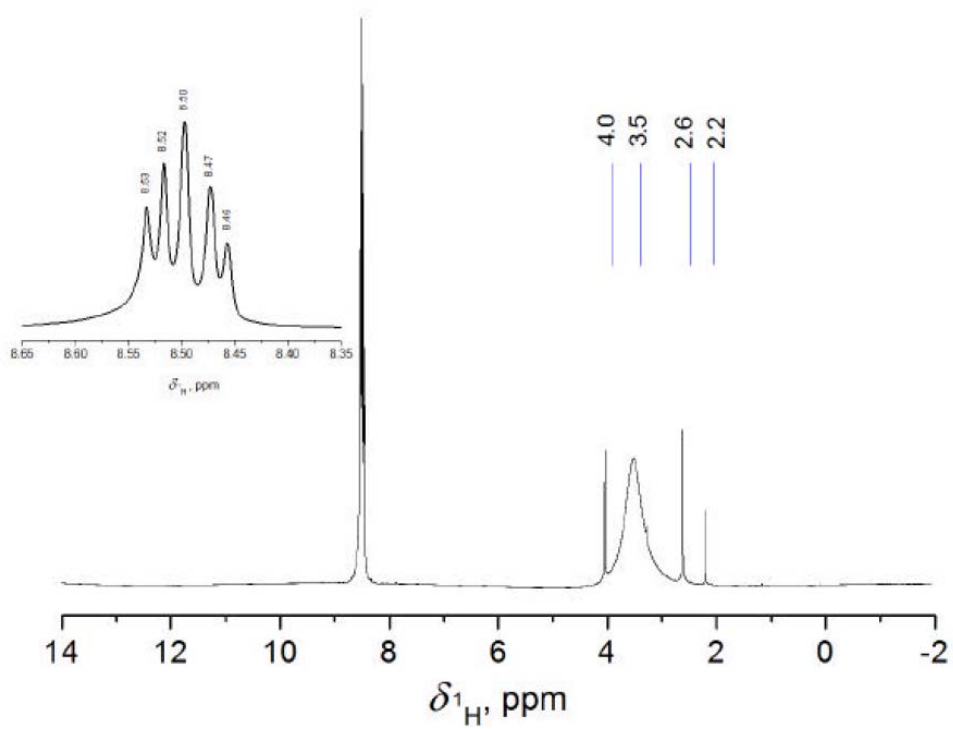


Σχήμα 3: Συνθετική πορεία του III με πρώτη ύλη το 4,4' διφαινύλο δικαρβοξυλικό διμεθυλεστέρα..

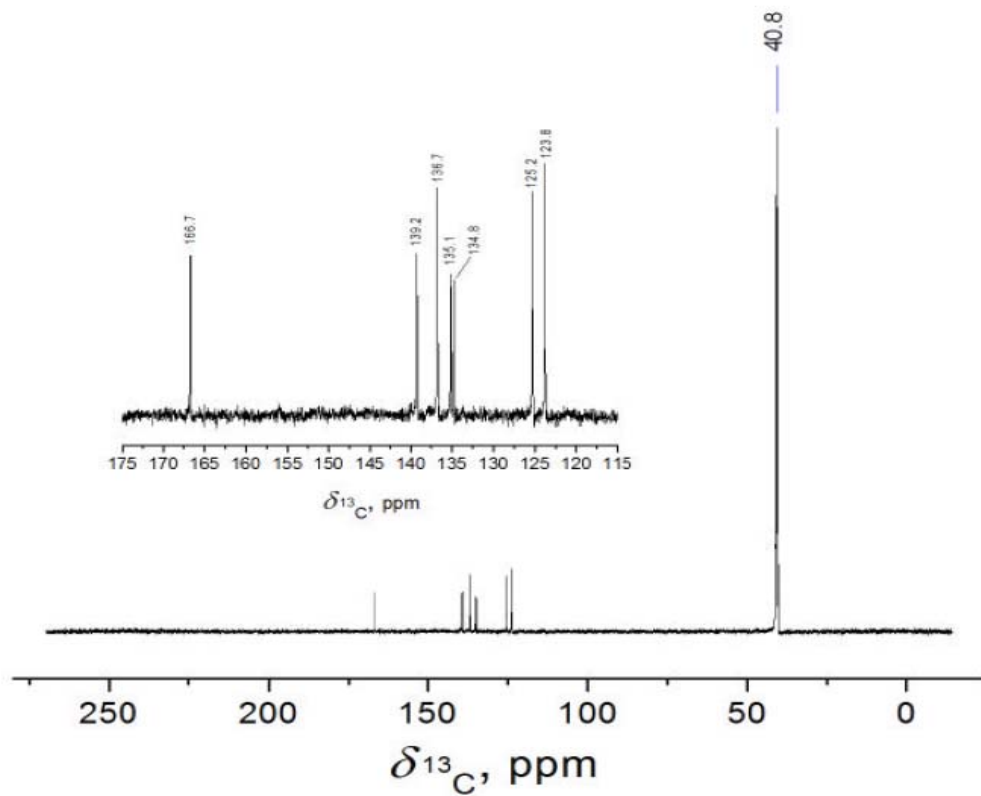
Αναλυτικότερα, η πειραματική διαδικασία στις δύο περιπτώσεις ήταν η εξής: (σχήμα 2) σε σφαιρική φιάλη των 10 ml προστέθηκαν 500 mg (I) και 3 ml 20% oleum. Το μίγμα υπό έντονη ανάδευση θερμάνθηκε υπό επαναροή (reflux) σε θερμοκρασία 120 °C, σε ελαιόλουτρο, για 22 ώρες. Στη συνέχεια, αφού το μίγμα (μαύρο διάλυμα) ψύχθηκε, αποχύθηκε σε παγωμένο νερό, όπου καταβυθίστηκε λευκό στερεό. Η προσθήκη νερού πέρα από το σχηματισμού του ιζήματος συμβάλλει στην εξουδετέρωση της περίσσειας SO₃. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό. Το στερεό εκπλύθηκε με μεγάλη ποσότητα νερού και ξηράνθηκε στους 80-90 °C. Η απόδοση της αντίδρασης είναι ~ 60 % (550 mg).

Κατά την δεύτερη πορεία (σχήμα 3), σε σφαιρική φιάλη των 10 ml τοποθετήθηκαν 810 mg (IV) και 3 ml χλωροσουλφονικού οξέος (περίσσεια). Το μίγμα υπό έντονη ανάδευση θερμάνθηκε υπό επαναροή (reflux) σε θερμοκρασία 135-150 °C, σε ελαιόλουτρο, για 3 ώρες. Στη συνέχεια, αφού ψύχθηκε το μίγμα (μαύρο διάλυμα), αποχύθηκε σε παγωμένο νερό, όπου καταβυθίστηκε λευκό στερεό. Στο στερεό προστέθηκε επιπλέον νερό. Ακολούθησε διήθηση, εκπλύσεις με μεγάλο όγκο νερού για την απομάκρυνση της περίσσειας οξέος και κατόπιν ξήρανση. Το στερεό εκ νέου επεξεργάστηκε με νερό, ώστε να απομακρυνθούν τα τυχόν υπολείμματα οξέος, και απομονώθηκε με διήθηση. Η απόδοση κυμαίνεται ~ 95% (850 mg).

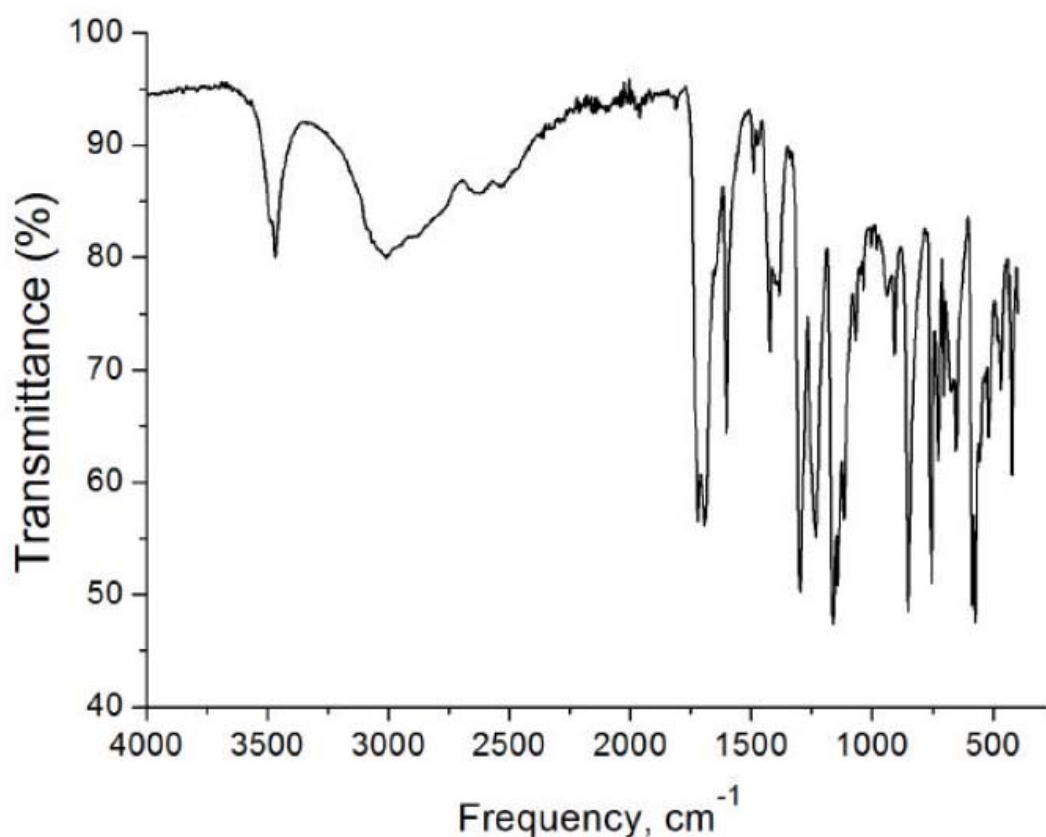
Το στερεό που απομονώθηκε και από τις δύο συνθετικές πορείες είναι το ίδιο, όπως ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία NMR και IR. Για συντόμευση, η ένωση (III) θα αναφέρεται από εδώ και στο εξής ως SBBDC₂.



Εικόνα 2: Φάσμα ¹H - NMR (500 MHz, d₆-DMSO) του SBDCH₂ : δ =8.53 (d, J =8.0 Hz, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.46 (d, J =8.0 Hz, 2H).



Εικόνα 3: Φάσμα ¹³C - NMR (500 MHz, d₆-DMSO) του SBDCH₂.



Εικόνα 4: Φάσμα IR του SBBDCCH₂: SO₂: 1300(m),1170(m).

1.2 Σύνθεση της ένωσης [H₃O][Zn₇(SBBDC)₆(μ₃-OH)₃](DMF)_x UoC-1

Σε φιαλίδιο των 20ml διαλύθηκαν 147 mg Zn(NO₃)₂ x 6H₂O (0.494 mmol) και 50 mg SSBDCCH₂ (0.164 mmol) σε 10 ml DMF. Το μίγμα αντίδρασης, αφού προστέθηκαν 3 σταγόνες H₂O, θερμάνθηκε στους 95 °C. Εντός 24 h θέρμανσης σχηματίστηκαν άχρωμα διάφανα καλοσχηματισμένα κρύσταλλα κυβικού σχήματος κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-1.

1.3 Σύνθεση της ένωσης [(CH₃)₂NH₂][Zn₆(SBBDC)₅(μ₃-OH)(μ₄-O)(H₂O)₂](DMF)_x UoC-2

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύθηκαν 147 mg Zn(NO₃)₂ x 6H₂O (0.49 mmol) και 50 mg SSBDCCH₂ (0.16 mmol) με 20 ml DMF. Το μίγμα αντίδρασης θερμάνθηκε στους 95 °C. Εντός 24h θέρμανσης σχηματίστηκαν άχρωμα διάφανα καλοσχηματισμένα κρύσταλλα κυβικού σχήματος κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-2.

1.4 Σύνθεση της ένωσης $[\text{Cu}_2(\text{SBBDC})_2(\text{DMF})_2](\text{DMF})_x$ UoC-3

Σε 10 ml DMF διαλύθηκαν 50 mg SBBDC H_2 (0.164 mmol) και προστέθηκαν 124 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (0.513 mmol). Το γαλάζιο διάλυμα που προέκυψε θερμάνθηκε στους 95°C. Μετά από 30 min καταβυθίστηκε γαλάζιο στερεό. Η θέρμανση του μίγματος συνεχίστηκε για 24h. Το στερεό που δημιουργήθηκε ήταν μικροκρυσταλλικό. Πραγματοποίηση της παραπάνω αντίδρασης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα (parr reactor), με το μισό διαλύτη και θέρμανση στους 95°C για 24 h, απέφερε κρύσταλλα κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-3.

1.5 Σύνθεση της ένωσης $[\text{Zn}_2(\text{SBBDC})_2(4,4 \text{ bipy})](\text{DMF})_x$ UoC-4

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύθηκαν 74 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.49 mmol) και 25 mg SSBDC H_2 (0.16 mmol) σε 10 ml DMF, με ήπια θέρμανση. Στο μίγμα αυτό προστέθηκαν 13 mg 4,4' διπυριδίνης (4,4 bipy) (0.08 mmol) που είχαν διαλυθεί σε 5 ml αιθανόλης. Το τελικό μίγμα αντίδρασης θερμάνθηκε στους 70 °C. Εντός 18 h θέρμανσης σχηματίστηκαν άχρωμα, διάφανα καλοσχηματισμένα ραβδοειδή κρύσταλλα κατάλληλα για τον προσδιορισμό της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-4.

1.6 Σύνθεση της ένωσης $[\text{Zn}_2(\text{SBBDC})_2(\text{BPE})](\text{DMF})_x$ UoC-5

Η πορεία είναι ανάλογη με τη σύνθεση του UoC-4 αλλά χρησιμοποιήθηκαν 15 mg διπυριδύλο-αιθανίου (bpe, 0.08 mmol). Τα κρύσταλλα ήταν άχρωμα διαφανή, σχήματος ράβδου. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-5.

1.7 Σύνθεση της ένωσης $[\text{Co}_3(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SBBDC})_4(\text{DMF})_2](\text{DABCOH}_2)_2](\text{DMF})_x$ UoC-6

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύθηκαν 143 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.49 mmol) και 50 mg SSBDC H_2 (0.16 mmol) με 10 ml DMF. Παράλληλα, σε 5 ml αιθανόλης διαλύθηκαν 18 mg DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) (0.16 mmol) και το διάλυμα προστέθηκε στο παραπάνω μίγμα. Το τελικό μίγμα της αντίδρασης, αφού αναμίχθηκε επαρκώς, αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από περίπου 20 ημέρες διαπιστώθηκε η παρουσία ανοιχτόχρωμων ροδόχρωμων κρυστάλλων. Η συγκεκριμένη ένωση αναφέρεται με την κωδική ονομασία UoC-6.

1.8 Σύνθεση της ένωσης $\text{La}_3(\text{SBBDC})_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DMF})_5(\text{DMF})_x$ **La-1 (UoC-7)**

Διάλυμα DMF 10 ml με σύσταση 144 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33 mol) 50 mg SBBDC (0.164mmol) θερμάνθηκε στους 95 °C για 12 h. Κρυσταλλική φάση σχηματίστηκε σε μεγάλη απόδοση.

1.9 Σύνθεση $\text{Ln}_3(\text{SBBDC})_4(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DMF})_5(\text{DMF})_x$ (Ln= Ce ή Pr) **Ce-1 (UoC-8)** και **Pr-1 (UoC-9)**

Η σύνθεση των υλικών **Ce-1** και **Pr-1** πραγματοποιήθηκε με ανάλογο τρόπο με του **La-1**, αλλά χρησιμοποιώντας το χλωριούχο αλάτι του αντίστοιχου μετάλλου. Έτσι, μίγμα $\text{MCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, M = Ce, Pr (0.33 mmol) και SBBDC H_2 (0.164 mmol, 50 mg) διαλύθηκε σε 10ml DMF και θερμάνθηκε στους 95 °C για 12 h, όπου δημιουργήθηκε κρυσταλλικό στερεό.

1.10 Σύνθεση $[\text{Dy}_2(\text{SBBDC})_3(\text{DMF})_4](\text{DMF})_x$ **(UoC-16)**

Ποσότητα $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (0.041 mmol) και SBBDC H_2 (0.082 mmol) διαλύθηκαν σε 10 ml DMF και θερμάνθηκαν στους 95 °C για 12 h. Απομονώθηκε κρυσταλλικό στερεό σε αρκετά καλή απόδοση.

1.11 Σύνθεση υλικού με Zn και SBBDC H_2 σε μίγμα διαλυτών διμέθυλο-ακεταμίδιο(DMA) – νερό $[\text{Zn}(\text{SBBDC})(\text{DMA})_x(\text{H}_2\text{O})]$ **(UoC-17)**

Ποσότητες SBBDC H_2 (0.16 mmol, 50 mg) και $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.16 mmol, 50 mg) διαλύθηκαν σε μίγμα DMA (6 ml) – H_2O (2 ml). Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 110 °C, όπου στις επόμενες 18-24 h σχηματίστηκαν άχρωμες βελόνες κατάλληλες για περίθλαση ακτίνων X.

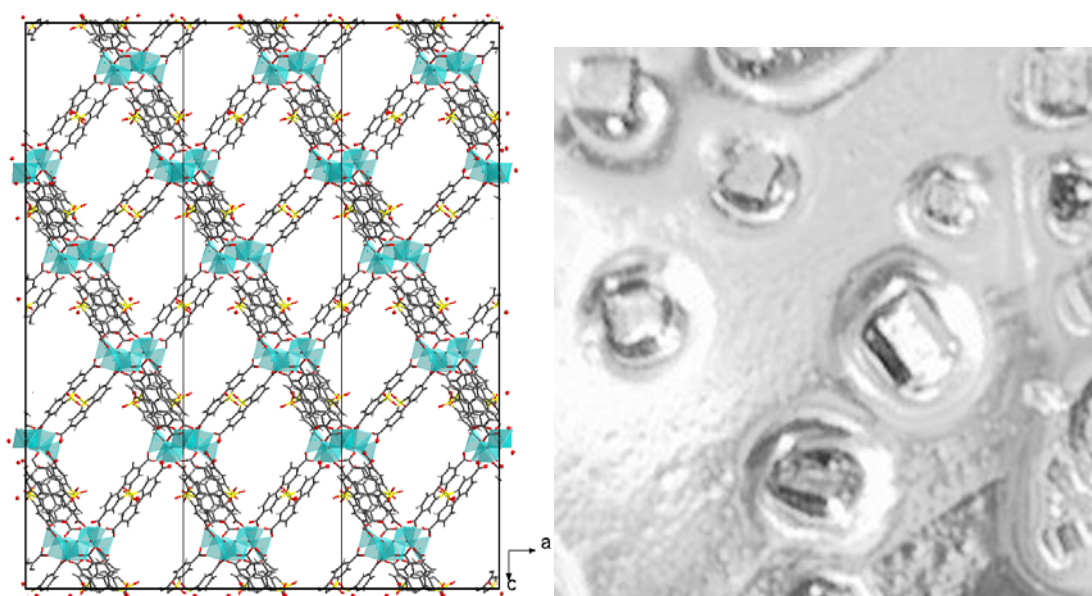
1.12 Σύνθεση υλικού με Co και SBBDC H_2 σε μίγμα διαλυτών διμέθυλοακεταμίδιο(DMA) – νερό **(UoC-18)**

Ποσότητες SBBDC H_2 (0.082 mmol, 25 mg) και $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (0.41 mmol, 120 mg) διαλύθηκαν σε μίγμα DMA (10 ml) – H_2O (10 ml). Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 110 °C, όπου στις επόμενες 18-24 h σχηματίστηκαν ροζ βελόνες κατάλληλες για περίθλαση ακτίνων X.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Μεταλλοργανικά στερεά Zn^{2+} - SBBDC²⁻ σε διαλύτη διμέθυλο-φορμαμίδιο (DMF)

Η αντίδραση $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ με SBBDC H_2 σε DMF/ H_2O (67:1 % v/v) στους 95 °C για 24h είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό καλής ποιότητας κρυστάλλων, από όπου και προσδιορίστηκε η δομή της ένωσης UoC-1 (εικόνα 5 δεξιά). Διαπιστώθηκε ότι το περιεχόμενο του νερού στο DMF είναι καθοριστικό για το σχηματισμό της συγκεκριμένης δομής. Αν η περιεκτικότητα σε νερό είναι υψηλότερη δεν ευνοείται ο σχηματισμός κρυστάλλων αλλά καταβυθίζεται άμορφο στερεό, ενώ αν είναι χαμηλότερη σχηματίζονται κρύσταλλα διαφορετικής μορφολογίας, ραβδοειδή κρύσταλλα, και απομονώνεται ένα νέο μέταλλο-οργανικό στερεό το UoC-2².



Εικόνα 5: (αριστερά) Το 3D MOF UoC-1 και (δεξιά) εικόνα μονοκρυστάλλων UoC-1. από οπτικό μικροσκόπιο.

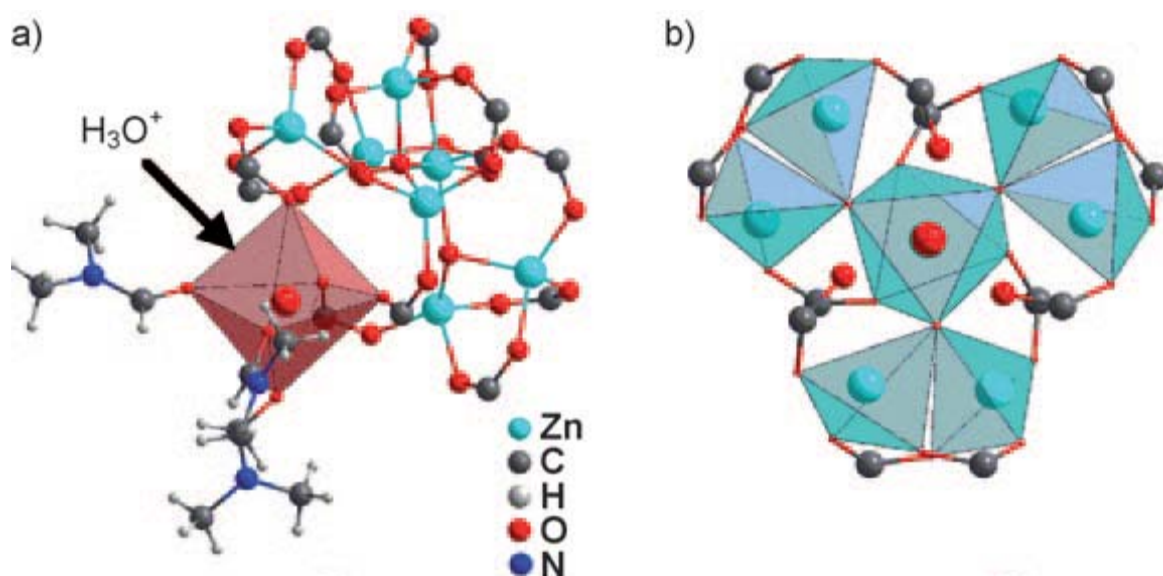
Το UoC-1 κρυσταλλώνει στο τριγωνικό σύστημα (space group R-3) με μεγάλες παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a = b = 23.0793(6) \text{ \AA}$, $c = 71.787(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120.8^\circ$, $V = 33114.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $\rho_{\text{calcd}} = 0.769 \text{ g cm}^{-3}$ (πίνακας 1). Η ανόργανη δομική μονάδα, SBU, (εικόνα 6) είναι μια νέα επταπυρηνική ανιοντική πλειάδα με τύπο $[Zn_7(\mu_3\text{-OH})_3(\text{CO}_2)_{12}]^-$, που αποτελείται από ένα οκταεδρικό και έξι τετραεδρικά κατιόντα Zn^{2+} . Το οκταεδρικό κατιόν ψευδαργύρου βρίσκεται πάνω σε τριπλό άξονα περιστροφής (C_3) ενώνεται μέσω $\mu_3\text{-OH}$ γεφυρών με τρία ζεύγη τετραεδρικών κατιόντων ψευδαργύρου (εικόνα 6). Αυτή η οργάνωση έχει ως αποτέλεσμα η συγκεκριμένη δομική μονάδα να έχει σχήμα κλωβού. Κάθε SBU ενώνεται με άλλα έξι μέσω

Πίνακας 1. Κρυσταλλικά δεδομένα της δομής UoC-1 (C₉₃ H₅₇ N₃ O₄₃ S₆ Zn₇) στους 100(2) Κ.

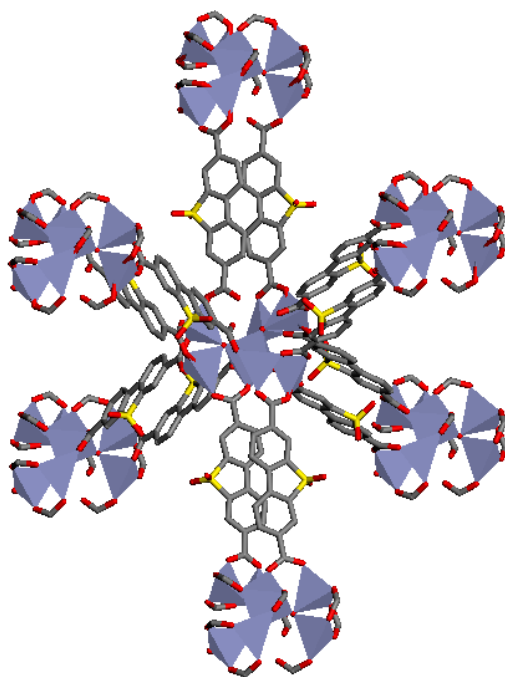
Empirical formula	C ₉₃ H ₅₇ N ₃ O ₄₃ S ₆ Zn ₇
Formula weight	2554.57
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R -3
Unit cell dimensions	a = 23.0793(6) Å, α = 90.00° b = 23.0793(6) Å, β = 90.00° c = 71.787(2) Å, γ = 120.00°
Volume	33114.8(16) Å ³
Z	6
Density (calculated)	0.769 g/cm ³
Absorption coefficient	0.847 mm ⁻¹
F(000)	7716
Crystal size	0.50 x 0.16 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	3.28 to 20.00°
Index ranges	-22<=h<=22, -22<=k<=22, -69<=l<=69
Reflections collected	63157
Independent reflections	6848 [R _{int} = 0.0992]
Completeness to θ = 20.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6848 / 0 / 457
Goodness-of-fit on F ²	1.207
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0783, wR _{obs} = 0.2162
R indices (all data)	R _{all} = 0.1045, wR _{all} = 0.2304
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.738 and -0.490 e.Å ⁻³

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR = \{ \sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^4)] \}^{1/2} \text{ and calc}$$
$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1361P)^2 + 0.0000P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

δώδεκα SSBDC^{2-} υποκαταστάτων, δημιουργώντας μια ψευδοοκταεδρική δομική μονάδα (εικόνα 7). Σε κάθε κατεύθυνση, δύο οργανικοί υποκαταστάτες στοιβάζονται παράλληλα, ο ένας πάνω από τον άλλο και λειτουργούν ως σύνδεσμοι μεταξύ δύο ανόργανων SBU. Η απόσταση μεταξύ των δύο οργανικών υποκαταστατών κυμαίνεται στα 3.6 Å, η οποία είναι τυπική για αρωματικές π-π αλληλεπιδράσεις. Κάθε δυάδα οργανικών μορίων αποτελεί ουσιαστικά μια οργανική SBU που σταθεροποιείται με π-π αλληλεπιδράσεις. Από τα δώδεκα ligand που υπάρχουν γύρω από την ανόργανη μονάδα τα τρία προσδέονται μονοδοντικά από τη μια πλευρά, ενώ από την άλλη συναρμόζονται διδοντικά, γεφυρώνοντας δύο τετράεδρα Zn^{2+} . Το υπόλοιπα εννέα ενώνονται διδοντικά και από τις δύο καρβοξυλομάδες. Συνολικά το τρισδιάστατο (3D) δίκτυο που δημιουργείται στην ένωση UoC-1 δεν εμφανίζει αλληλοδιείσδυση (εικόνα 5).



Εικόνα 6: (α) Η νέα επταπυρηνική ανιοντική SBU $[\text{Zn}_7(\mu_3\text{-OH})_3(\text{CO}_2)_6]^-$ στο UoC-1 που ισοσταθμίζεται με H_3O^+ και (β) η SBU κατά τον C_3 άξονα της.

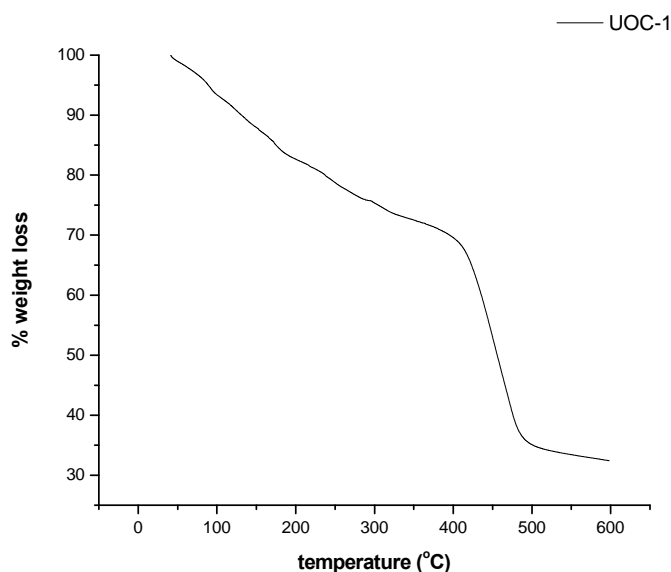


Εικόνα 7: Η ψευδοοκταεδρική διευθέτηση των SBUs στο UoC-1.

Με την ανάλυση της δομής του UoC-1 διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός ατόμου οξυγόνου (O15) πάνω στον C_3 άξονα της SBU και κοντά στην κοιλότητα, σε απόσταση $5.029(5) \text{ \AA}$ από το κεντρικό οκταεδρικό άτομο Zn1 (εικόνα 6). Επιπρόσθετα βρέθηκε ότι το οξυγόνο αυτό ανήκει σε τρία, κρυσταλλογραφικά ισοδύναμα, μόρια DMF. Όπως φαίνεται από το σχήμα, αυτό το άτομο οξυγόνου εντοπίζεται σε οκταεδρική θέση που σχηματίζεται από τρία άτομα οξυγόνου των μορίων DMF και από τρία μη συναρμοσμένα άτομα οξυγόνου των καρβοξυλικών ομάδων. Αυτές οι παρατηρήσεις σε συνδυασμό με την ισοστάθμιση φορτίου στον ανιοντικό σκελετό του UoC-1, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το συγκεκριμένο άτομο οξυγόνου ανήκει σε H_3O^+ το οποίο εξουδετερώνει το αρνητικό φορτίο της SBU. Οι αποστάσεις μεταξύ $O \cdots O$ ($O15 - O4$ $2.417(10) \text{ \AA}$ για τις μονοδοντικά συναρμοσμένες καρβοξυλομάδες και για τα τρία άτομα οξυγόνου μορίων DMF ($O15 - O13$ $2.355(10) \text{ \AA}$) υποδεικνύουν την ύπαρξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου, όπως αναμένεται. Πρέπει να επισημανθεί ότι ο C_3 άξονας του O_{15} είναι σε συμφωνία με την αναμενόμενη C_{3v} συμμετρία του κατιόντος οξωνίου³. Αυτά τα αποτελέσματα εξηγούν την αναγκαιότητα της χρήσης μίγματος DMF/ H_2O για τη σύνθεση του UoC-1 και όχι μόνο DMF.

Η τρισδιάστατη ανοικτή δομή του UoC-1 δείχνει παραλληλόγραμμα 3D κανάλια, διαστάσεων $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$ περίπου, μετρώντας την απόσταση μεταξύ των ατόμων οξυγόνου από ομάδες $-SO_2$ που βρίσκονται απέναντι, αφαιρώντας τις ακτίνες Van der Waals. Τα κανάλια είναι κατειλημμένα από μόρια διαλυτή DMF και πιθανώς από μόρια νερού (εικόνα 5). Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Platon υπολογίστηκε ότι ο όγκος που καταλαμβάνουν

τα μόρια διαλύτη είναι 69% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Με θερμική ανάλυση βρέθηκε ότι στο UoC-1 υπάρχουν περίπου 13 μόρια DMF ανά μοριακό τύπο.



Εικόνα 8: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης UoC-1 με ρυθμό 10 oC/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

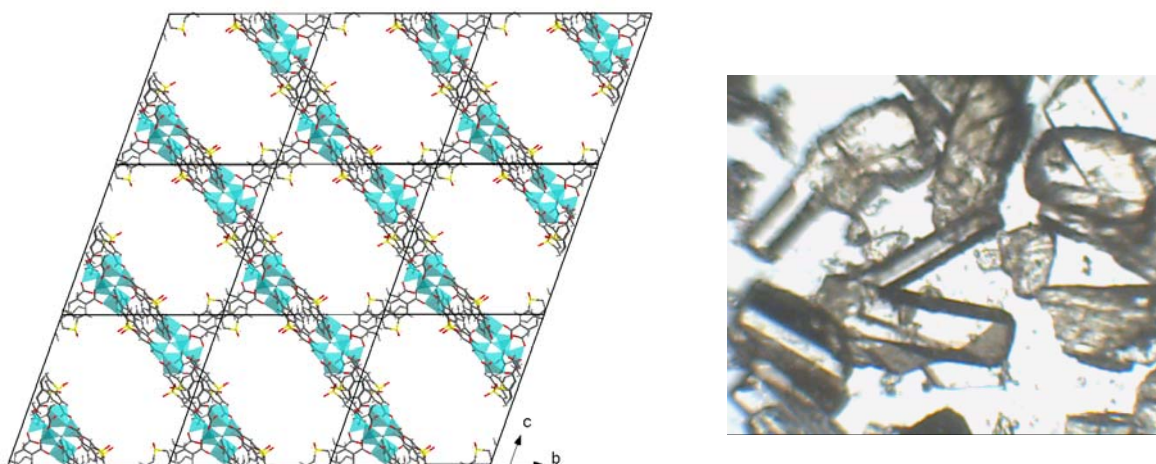
Επομένως, ο μοριακός τύπος του UoC-1 είναι $[\text{H}_3\text{O}][\text{Zn}_7(\mu_3\text{-OH})_3(\text{SBBDC})_6](\text{DMF})_{13}$. Οι κρύσταλλοι του UoC-1 είναι ευαίσθητοι στην έκθεση στον αέρα, οπότε δεν είναι δυνατόν να γίνει ακριβής στοιχειοακή ανάλυση.

Η πραγματοποίηση αντίδρασης με $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και SBBDC σε καθαρό DMF αντί μίγματος DMF/H₂O σε ανάλογες συνθήκες, δημιουργεί ένα νέο MOF σε καλή απόδοση. Το UoC-2 κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα P-1 $a = 21.4410(2) \text{ \AA}$, $b = 23.212(2) \text{ \AA}$, $c = 24.646(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.103(7)^\circ$, $\beta = 67.490(7)^\circ$, $\gamma = 79.993(7)^\circ$, $V = 10507.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calcd}} = 0.622 \text{ g cm}^{-3}$ (πίνακας 2). Η ανόργανη δομική μονάδα, SBU, στο UoC-2 (εικόνα 10) είναι μια νέα εξαπυρηνική πλειάδα με τύπο $[\text{Zn}_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CO}_2)_{10}]^-$ που συγκροτείται από δύο οκτάεδρα και τέσσερα τετράεδρα ψευδαργύρου.

Πίνακας 2: Κρυσταλλικά δεδομένα του UoC -2 στους 100(2)

Empirical formula	C70 H30 N0 O34 S5 Zn6
Formula weight	1967.46
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 21.4410(18) Å, α = 68.103(7)° b = 23.212(2) Å, β = 67.490(7)° c = 24.646(3) Å, γ = 79.993(7)°
Volume	10507.0(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	0.622 g/cm ³
Absorption coefficient	0.757 mm ⁻¹
F(000)	1964
Crystal size	0.49 x 0.33 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	3.18 to 20.00°
Index ranges	-20<=h<=20, -22<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	69048
Independent reflections	19544 [R _{int} = 0.1218]
Completeness to θ = 20.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19544 / 0 / 1011
Goodness-of-fit on F ²	0.788
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0494, wR _{obs} = 0.1124
R indices (all data)	R _{all} = 0.0968, wR _{all} = 0.1227
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.449 e.Å ⁻³

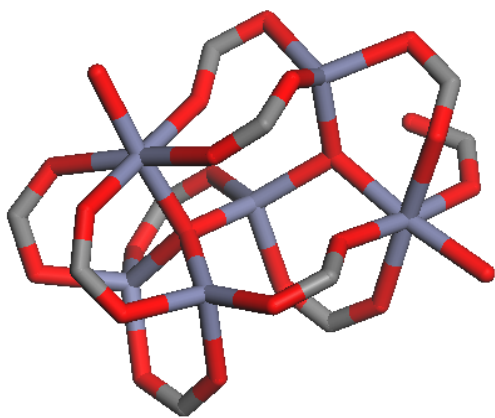
$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR = \{\sum[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum[w(|F_o|^4)]\}^{1/2}$ and calc
 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0604P)^2+0.0000P]$ where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$



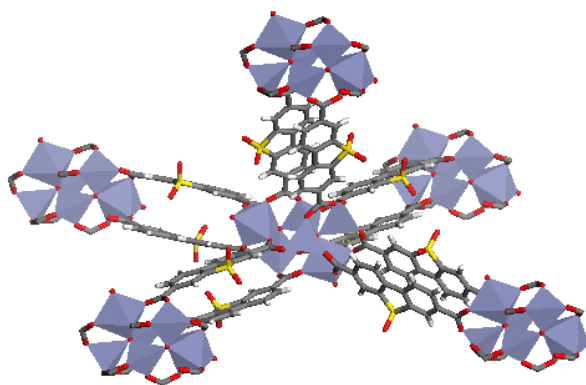
Εικόνα 9: (αριστερά) Το 3D MOF UoC-2 και (δεξιά) εικόνα μονοκρυστάλλων του UoC-2 από οπτικό μικροσκόπιο.

Σε αυτή την πλειάδα, ένας οκταεδρικός και τρεις τετραεδρικοί ψευδάργυροι μοιράζονται ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζοντας τοπικά κανονικό τετράεδρο Zn_4O , ενώ ένας από τους συγκεκριμένους τετραεδρικούς ψευδαργύρους μοιράζεται με τον τέταρτο τετραεδρικό και το δεύτερο οκταεδρικό ψευδάργυρο το οξυγόνο ενός OH , που λειτουργεί ως μ_3-OH γέφυρα. Επιπλέον, από ένα μόριο H_2O είναι συναρμοσμένο σε κάθε οκταεδρικό ψευδάργυρο σε αξονική θέση. Κάθε ανόργανη SBU συνδέεται με πέντε άλλες μονάδες μέσω δέκα $SBBDC^{2-}$ υποκαταστάτες γέφυρας, δίδοντας μια συνολική γεωμετρία ψευδο-τετραγωνικής πυραμίδας, όπως φαίνεται στην εικόνα 11. Όπως στο UoC-1 έτσι και στο UoC-2, ο οργανικός υποκαταστάτης εμφανίζεται σε ζεύγη που σταθεροποιούνται από ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις ($\sim 3.9 \text{ \AA}$), δημιουργώντας οργανική δομική μονάδα. Από τους δέκα υποκαταστάτες που ενώνουν μια ανόργανη SBU με πέντε άλλες, δύο από αυτούς (κρυσταλλογραφικά ισοδύναμοι) εμφανίζουν διαφορετικό τρόπο συναρμογής. Πιο συγκεκριμένα, από τη μια μεριά η καρβοξυλομάδα προσδένεται μονοδοντικά πάνω σε οκταεδρικό ψευδάργυρο και από το άλλο άκρο διδοντικά, γεφυρώνοντας ένα οκταεδρικό και ένα τετραεδρικό ψευδάργυρο. Οι υπόλοιποι οκτώ υιοθετούν διδοντικό τρόπο συναρμογής και από τα δύο άκρα τους.

Η δομή του UoC-2 έχει μεγάλα 3D κανάλια με μέγεθος κατά την διεύθυνση $[100]$ περίπου $16 \times 10 \text{ \AA}$ (μετρώντας την απόσταση μεταξύ των ατόμων οξυγόνου από ομάδες $-SO_2$ που βρίσκονται απέναντι, αφαιρώντας τις ακτίνες Van der Waals) (εικόνα 9). Ο διαλύτης στο UoC-2 αποτελεί το 73% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



Εικόνα 10: Η SBU στο UoC-2

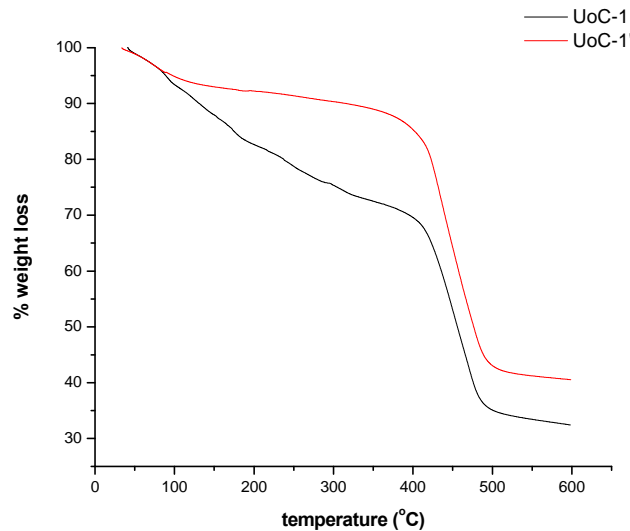


Εικόνα 11: Η οργάνωση των SBU στο UoC-2.

Το UoC-2 έχει ανιοντικό σκελετό και από την ανάλυση της δομής δεν βρέθηκε συγκεκριμένη θέση αντισταθμιστικού κατιόντος. Δεδομένου ότι δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί στοιχειακή ανάλυση λόγω ευαισθησίας του στερεού κατά την έκθεση στον αέρα, δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο μοριακός τύπος του UoC-2 ούτε ο ακριβής αριθμός των μορίων διαλύτη που φιλοξενούνται στην δομή. Επίσης είναι γνωστό, ότι κατά τη θέρμανση του DMF αυτό διασπάται μερικώς, δημιουργώντας κατιόντα διμεθυλαμμωνίου, οπότε είναι λογικό να θεωρηθεί ότι τα κατιόντα διμεθυλαμμωνίου αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο^{4,5,6}. Έτσι για το UoC-2 προτείνεται μοριακός τύπος $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Zn}_6(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SBBDC})_5](\text{DMF})_x$.

Ο μεγάλος ελεύθερος όγκος των UoC-1 και UoC-2 ώθησε να εξεταστεί αν είναι δυνατή η απομάκρυνση των μορίων που υπάρχουν στα κανάλια τους και να επιτευχθεί πρόσβαση στο χώρο των πόρων. Εξαιτίας της περιορισμένης σταθερότητας των στερεών αυτών στον αέρα, οι προσπάθειες εκκένωσης του πραγματοποιήθηκαν σε απαλλαγμένο από υγρασία glove-box αζώτου⁷.

Στη περίπτωση του UoC-1 ο διαλύτης CH_2Cl_2 είναι ικανός να απομακρύνει τα μόρια που υπάρχουν μέσα στο στερεό. Το διάγραμμα TGA του υλικού, UoC-1', μετά την κατεργασία με CH_2Cl_2 και αφού ξηρανθεί υπό κενό, δείχνει ότι το αρχικό στερεό είναι απαλλαγμένο μόρια διαλύτη και είναι σταθερό έως τους 350°C (εικόνα12).

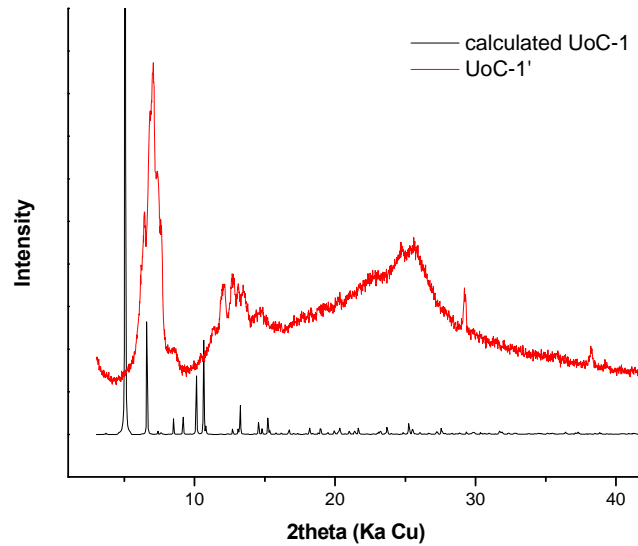


Εικόνα 12: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης UoC-1 και UoC-1' με ρυθμό 10°C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

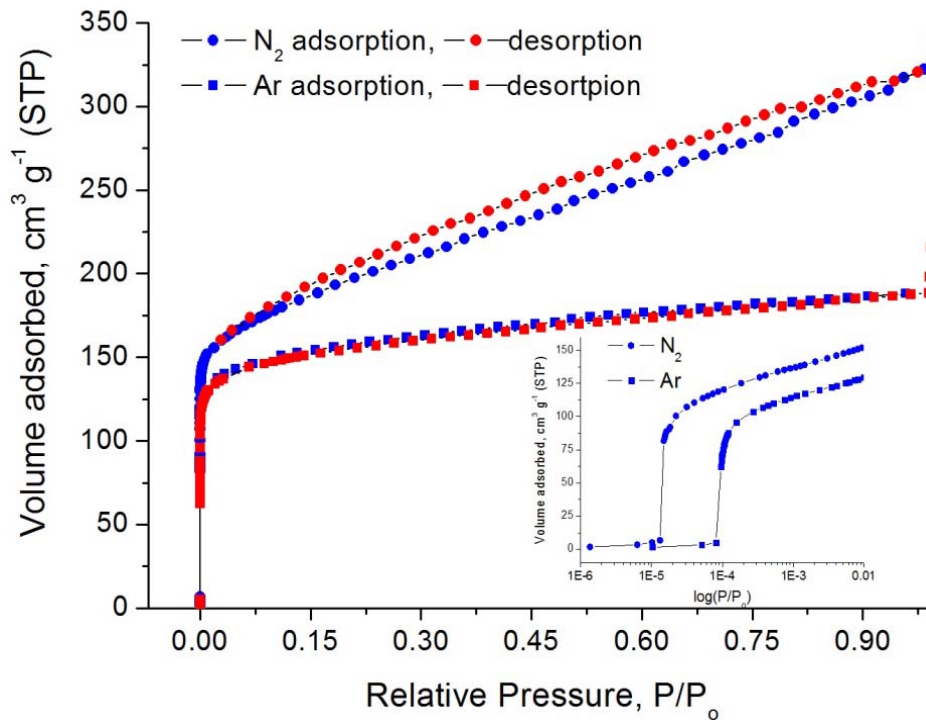
Εξέταση του UoC-1' σε οπτικό μικροσκόπιο έδειξε ότι δεν διατηρεί την αρχική διαφάνεια των κρυστάλλων του UoC-1 και τα κρύσταλλα εμφάνιζαν ρωγμές. Το διάγραμμα PXRD του UoC-1' αποκαλύπτει ότι έχει σχηματιστεί μια νέα φάση χαμηλής κρυσταλλικότητας (εικόνα 13). Παρόλα αυτά, η ισόθερμος προσρόφησης N₂ στους 77 K είναι τύπου I και II πιστοποιώντας την ύπαρξη μικροπόρων (βλέπε εικόνα 14). Συγκεκριμένα, η σημαντική προσρόφηση σε χαμηλές μερικές πιέσεις (τύπος ισοθέρμου I) είναι χαρακτηριστική για την ύπαρξη μικροπόρων ενώ η σχεδόν γραμμική προσρόφηση/εκρόφηση σε μερικές πιέσεις $0.1 < p/p_0 < 1$ ίσως είναι ένδειξη δυναμικής συμπεριφοράς του σκελετού. Η ύπαρξη μικροπόρων επιβεβαιώθηκε και με προσρόφηση Ar στους 77 K. Η ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε από την ισόθερμο προσρόφησης του N₂ εφαρμόζοντας το μοντέλο Langmuir είναι 649 m²/g, ενώ ό όγκος των μικροπόρων 0.24 cm³/g σε μερική πίεση 0.019. Από την άλλη μεριά, η ειδική επιφάνεια που υπολογίστηκε από την δομή του στερεού UoC-1, που ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την ειδική επιφάνεια εάν η δομή του στερεού μετά την απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη παράμενε αμετάβλητη, είναι 2300 m²/g. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει την μερική κατάρρευση του σκελετού της δομής UoC-1 όταν απομακρύνεται ο διαλύτης, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-X.

Λεπτομερής μικροπορώδης ανάλυση χρησιμοποιώντας N₂ και Ar στους 77 K δείχνει ότι οι μικροπόροι γεμίζουν στην περιοχή μερικών πιέσεων 10^{-5} - 10^{-4} (βλέπε ένθετη εικόνα στην εικόνα 14). Η αρκετά χαμηλότερη πίεση στην οποία γεμίζουν οι μικροπόροι στην περίπτωση του αζώτου σε σχέση με το Ar, υποδηλώνει ότι μεταξύ τοιχωμάτων των πόρων και των

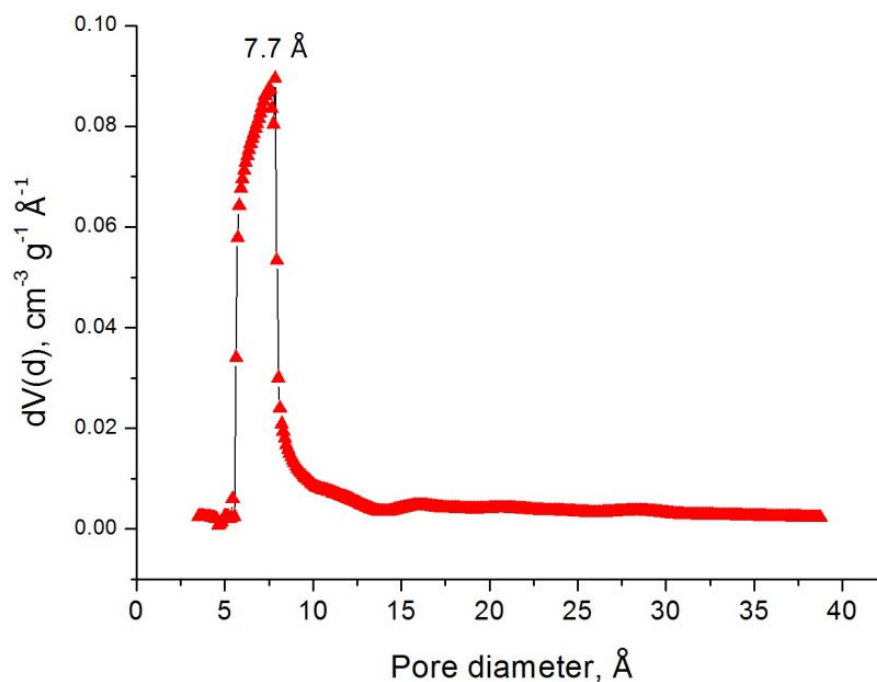
μορίων αζώτου υπάρχουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις από εκείνες με τα άτομα αργού. Η κατανομή των μικροπόρων στο στερεό UoC-1' προσδιορίστηκε με την εφαρμογή της μεθόδου των Sato και Foley⁸ στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης N₂ και το μέγιστο βρέθηκε στα 7.7 Å (βλέπε εικόνα 15).



Εικόνα 13: κάτω θεωρητικό διάγραμμα PXRD στο UoC-1 και πάνω διάγραμμα RXRD του UoC-1'.

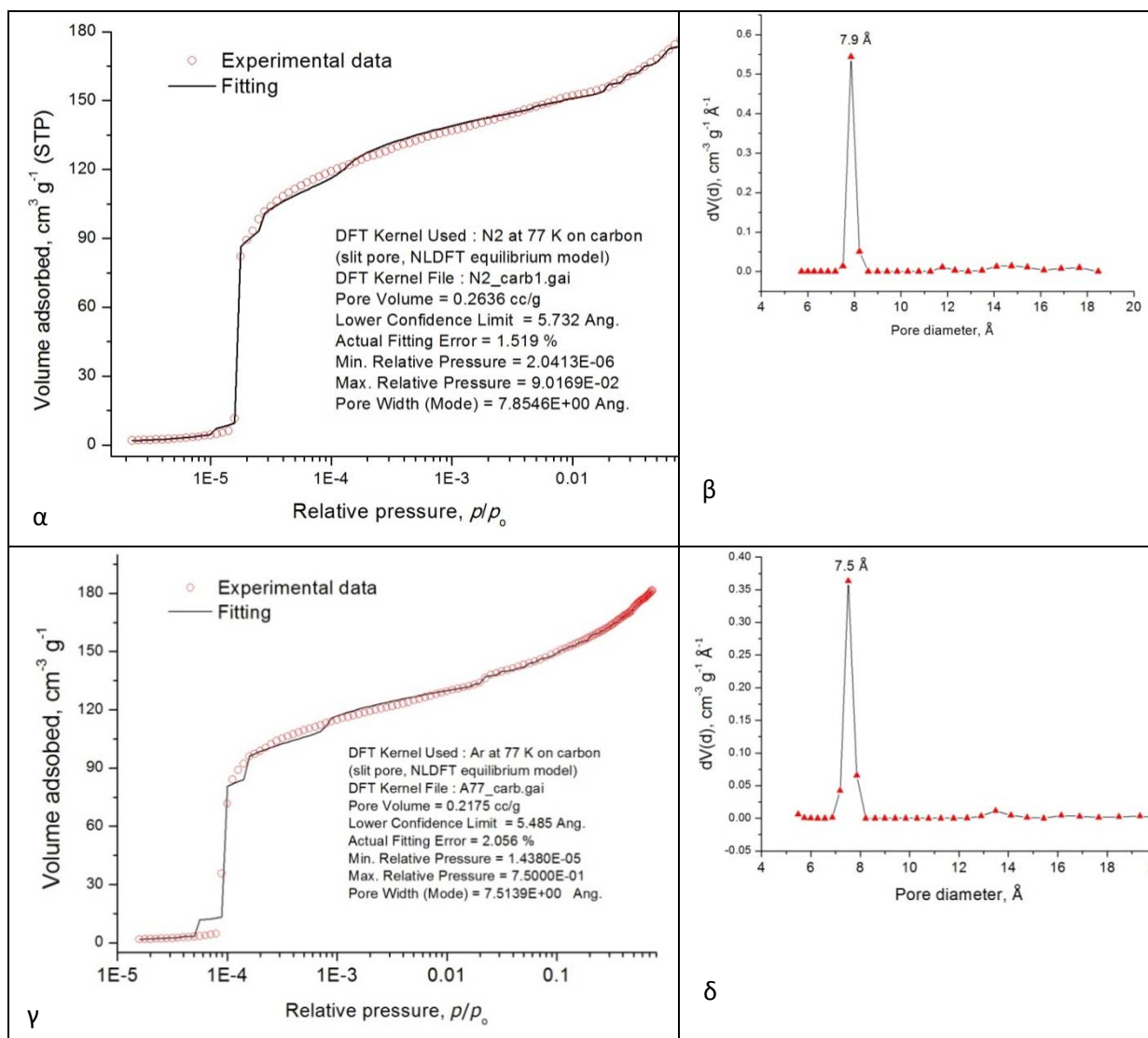


Εικόνα 14: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ και Ar του UoC-1' στους 77 K.



Εικόνα 15: Κατανομή μεγέθους πόρων στο στερεό UoC-1' εφαρμόζοντας το μοντέλο Sato και Foley.

Παρόμοια κατανομή πόρων προέκυψε και από την εφαρμογή μοντέλου βασισμένου στην θεωρία NLDFT (Non-linear Density Functional Theory) τόσο στα δεδομένα προσρόφησης αζώτου όσο και στα αντίστοιχα του αργού. Το συγκεκριμένο μοντέλο περιλάμβανε πόρους σε σχήμα ρωγμής (slit like pores) και χημική σύσταση σκελετού αυτή του άνθρακα. Άλλα μοντέλα που δοκιμάστηκαν ήταν ανεπιτυχή. Η πολύ καλή προσομοίωση των ισόθερων αζώτου και αργού φαίνεται στις εικόνες 16α και 16γ ενώ οι αντίστοιχες κατανομές πόρων δίνονται στις εικόνες 16β και 16δ.



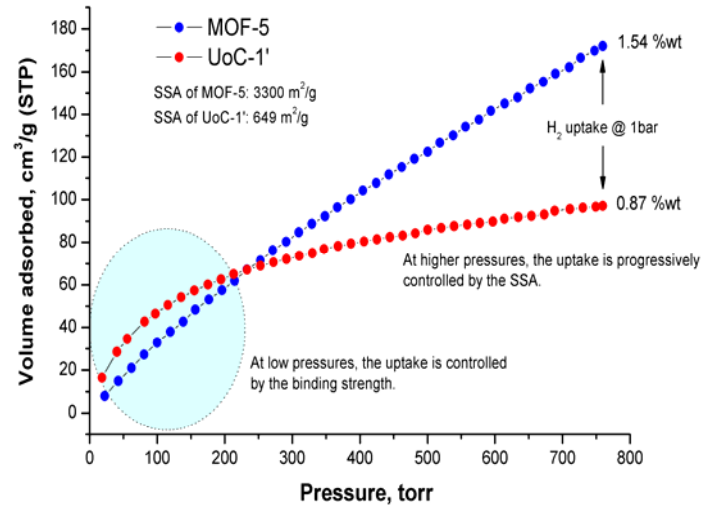
Εικόνα 16: Προσομοίωση NLDFT μοντέλου (carbon, slit pore) στα δεδομένα προσρόφησης αζώτου (α) και αργού (β) και οι αντίστοιχες υπολογιζόμενες κατανομές πόρων.

Η εξακρίβωση της ύπαρξης μικροπόρων στο στερεό $\text{UoC-1}'$ οδήγησε στην περαιτέρω μελέτη προσρόφησης σημαντικών αερίων όπως το υδρογόνο, διοξειδίο του άνθρακα και μεθάνιο σε διάφορες θερμοκρασίες.

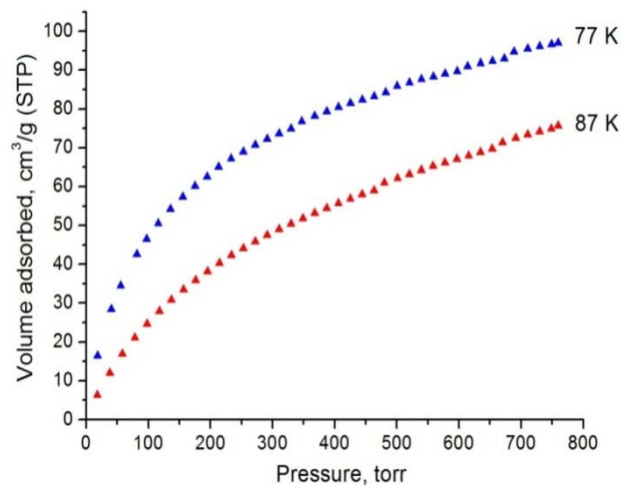
Η προσρόφηση H_2 σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 77 K είναι 0.87% wt (εικόνα 17). Αν το $\text{UoC-1}'$ μετά την εκκένωση των πόρων παρέμενε άθικτο και είχε την επιφάνεια των $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ τότε το υδρογόνο που θα προσροφούσε θα έφτανε το 3% wt στη 1atm και 77 K.

Η ενθαλπία προσρόφησης (Q_{st} : isosteric heat of adsorption) υπολογίζεται από την ισόθερμη προσρόφησης του αερίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 77 K και 87 K (εικόνα 18), χρησιμοποιώντας την εξίσωση Clausius–Clapeyron (εικόνα 20).

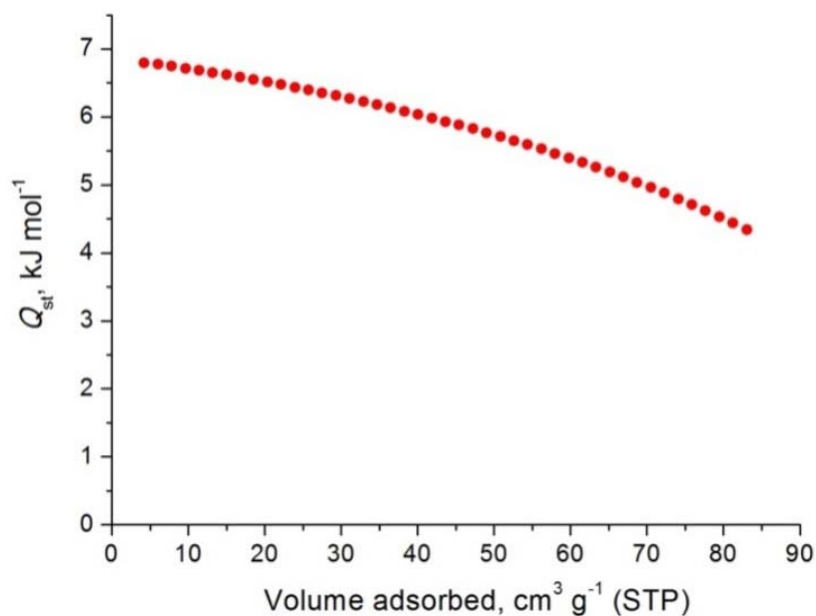
Στην περίπτωση του UoC-1' για το υδρογόνο είναι περίπου 6.8 kJ/mol. Η τιμή αυτή είναι κοντά σε εκείνες που έχουν αναφερθεί για πολλά υποσχόμενα MOFs στην αποθήκευση υδρογόνου (MOF-5 4.8 kJ/mol, HKUST-1 6.8 kJ/mol, MOF-505 6.5 kJ/mol)⁹.



Εικόνα 17: Καμπύλη προσρόφησης H₂ στο UoC-1 στους 77 K σε σύγκριση με την αντίστοιχη του MOF-5.

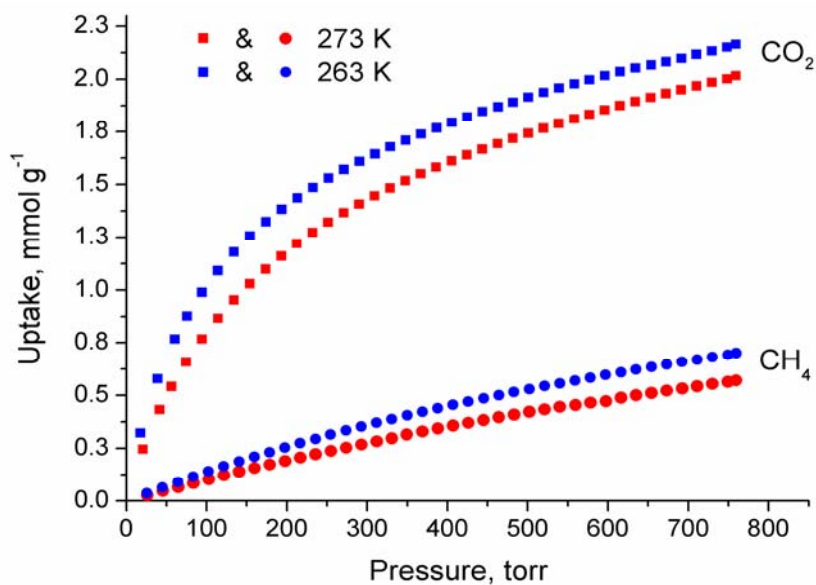


Εικόνα 18: Προσρόφηση H₂ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 77 K και 87 K.



Εικόνα 19: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης Q_{st} του UoC-1.

Ενδιαφέρουσα είναι η πλήρως αντιστρεπτή και υψηλή προσρόφηση που εμφανίζει το UoC-1 σε ήπιες θερμοκρασίες στην περίπτωση του διοξειδίου του άνθρακα. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση CO₂ σε πίεση 1 bar και θερμοκρασία 273 K είναι 2 mmol/g (εικόνα 20) η οποία είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές που εμφανίζουν μερικά αντιπροσωπευτικά MOFs και ZIFs, συμπεριλαμβάνοντας το MOF-5 (1.5 mmol/g) και το ZIF-100 (1.7 mmol/g).



Εικόνα 20: Καμπύλες προσρόφησης CO₂ και CH₄ του UoC-1.

Η προσρόφηση του μεθανίου σε συνθήκες όμοιες με του CO₂ είναι 0.57 mmol/g.

Ένα χαρακτηριστικό των υλικών που μπορούν να προσροφούν διάφορα αέρια είναι η εκλεκτικότητα που εμφανίζει απέναντι σε δύο αέρια. Ο προσδιορισμός της εκλεκτικότητας στηρίζεται στην εμπειρική, μη – γραμμική εξίσωση Toth (1)^{10,11,12}.

$$q = q_{sat} \frac{b^{1/t} P}{(1 + bP^t)^{1/t}} \quad (1)$$

όπου q η ποσότητα του προσροφημένου αερίου σε mmol/g

q_{sat} η ποσότητα του προσροφημένου αερίου σε κατάσταση κορεσμού σε mmol/g

P η πίεση σε torr

t και b είναι παράμετροι χαρακτηριστικοί για κάθε ζεύγος προσροφητικού υλικού – προσροφούμενου αερίου.

Η παράμετρος t σχετίζεται με το βαθμό ετερογένειας του συστήματος προσροφητικού υλικού – προσροφούμενου αερίου και έχει τιμές μικρότερες της μονάδας (αν $t=1$, τότε η (1) ανάγεται στη γνωστή εξίσωση Langmuir). Αν οι τιμές του t διαφοροποιούνται πολύ μονάδα, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα ανομοιογενές.

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται συχνά στην περιγραφή πολλών ισορροπιών προσρόφησης όπως υδρογονανθράκων και οξειδίων του άνθρακα σε ζεόλιθους και υλικά βασισμένα στον άνθρακα.

Η σταθερά του Henry K , ποσοτικοποιεί το βαθμό προσρόφησης του αερίου από το στερεό. Η τιμή της σταθεράς K εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του στερεού όσο και από τις ιδιότητες του αερίου. Η σταθερά του Henry ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση (2), μέσω της εξίσωσης Toth:

$$K = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{dq}{dP} \right) = b^{1/t} q_{sat} \quad (2)$$

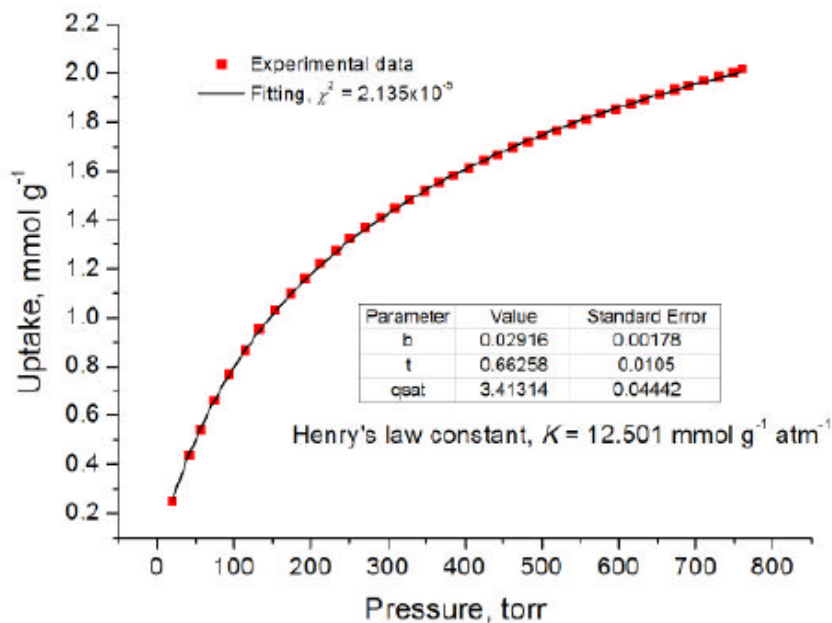
Η εκλεκτικότητα (S) που παρουσιάζει ένα στερεό απέναντι σε δύο αέρια α και β δίδεται από την σχέση (3)

$$S_{\alpha/\beta} = \frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \quad (3)$$

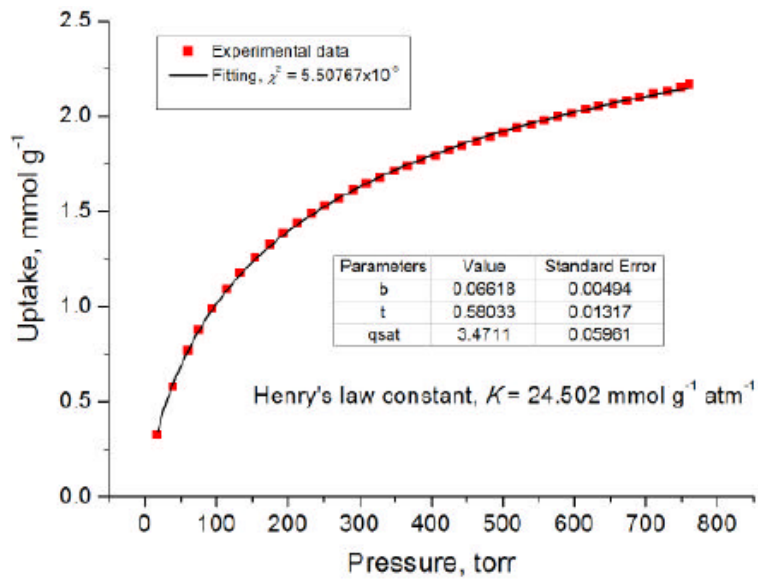
όπου K η σταθερά του Henry κάθε αερίου στο στερεό στην ίδια θερμοκρασία.

Προσαρμόζοντας τα δεδομένα από τις ισόθερμες προσρόφησης των αερίων CO₂ και CH₄ στις θερμοκρασίες 273 K και 263 K με χρήση της σχέσης (1), υπολογίζονται οι συντελεστές q_{sat} , b , t για τα δύο αέρια στις δύο θερμοκρασίες. Κατόπιν με εφαρμογή της εξίσωσης (2) υπολογίζεται η σταθερά Henry κάθε αερίου τόσο στους 273 K και 263 K και από τη σχέση (3) προσδιορίζεται η εκλεκτικότητα σε κάθε περίπτωση.

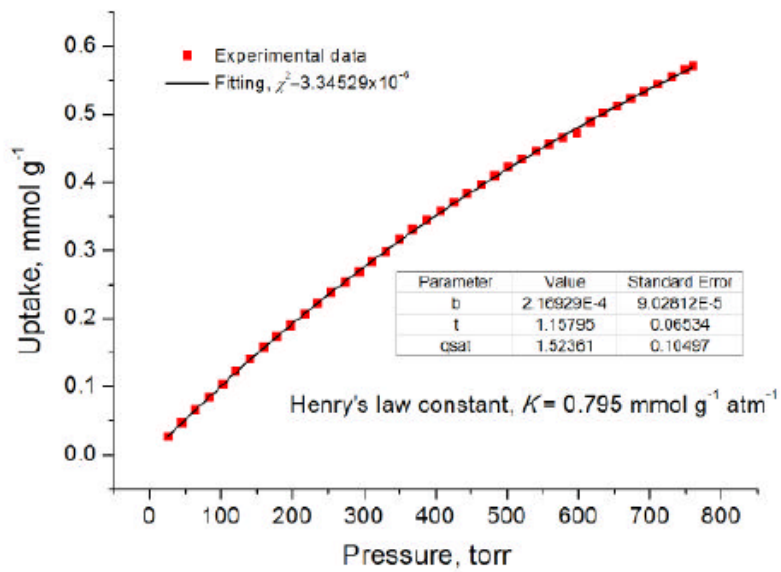
Στη περίπτωση του CH₄ οι τιμές του t που υπολογίστηκαν είναι πολύ κοντά στη μονάδα, ενώ για το CO₂ υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις(εικόνες 21-24). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το UoC-1' αποτελεί ανομοιογενές περιβάλλον για το CO₂, δηλαδή στο στερεό οι θέσεις προσρόφησης που υπάρχουν είναι διαφορετικής ισχύος. Ενώ για τα μόρια του CH₄ οι θέσεις πρόσδεσης του UoC-1' είναι ομοιόμορφης ισχύος.



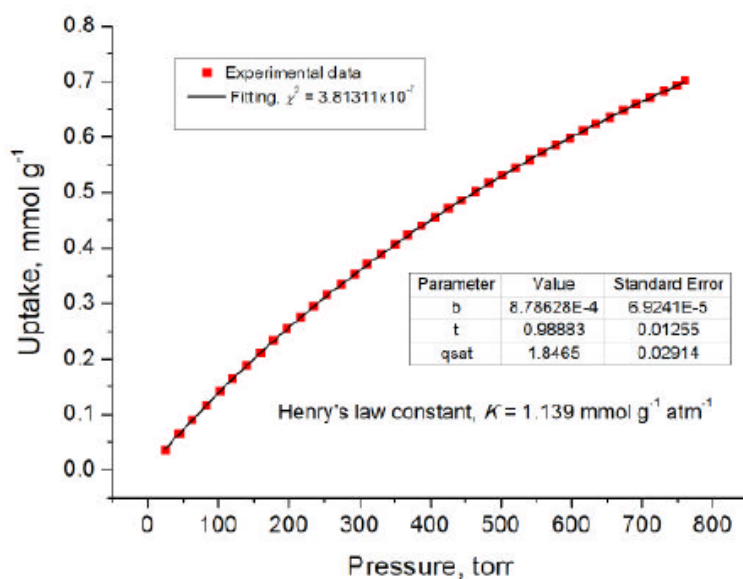
Εικόνα 21: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ UoC-1' στους 273 K.



Εικόνα 22: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ στο UoC-1' στους 263 Κ.



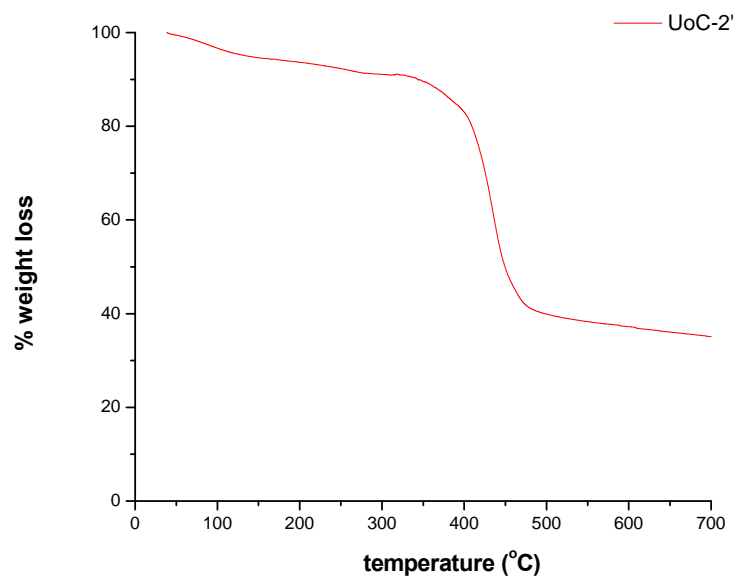
Εικόνα 23: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH₄ UoC-1' στους 273 Κ.



Εικόνα 24: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH_4 UoC-1' στους 263 K.

Η εκλεκτικότητα που εμφανίζει το UoC-1' σε CO_2 σε σχέση με το CH_4 στους 273K είναι 15.7 ενώ στους 263 K είναι 21.5. Για σύγκριση, η αντίστοιχη εκλεκτικότητα στο ZIF-100 και στο πρότυπο υλικό BPL άνθρακα στους 298 K είναι 5.9 και 2.5 αντιστοίχως¹³. Με δεδομένο ότι το UoC-1' παρουσιάζει μηδαμινή προσρόφηση N_2 και H_2 σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία `δωματίου, η μεγάλη και υψηλή εκλεκτική προσρόφηση CO_2 που παρουσιάζει το υλικό το καθιστά υποψήφιο για εφαρμογές εκλεκτικής δέσμευσης και αποθήκευσης CO_2 .

Αντίθετα με το UoC-1', το UoC-2' δεν εμφανίζει πορώδες, παρόλο που το UoC-2' επεξεργάστηκε με ανάλογο τρόπο (διαλύτης CH_2Cl_2). Το υλικό UoC-2', μετά την απομάκρυνση των μορίων διχλωρομεθανίου που υπάρχουν στο σκελετό, εμφανίζει θερμική σταθερότητα έως τους 400°C, όπως δείχνει το TGA (εικόνα 25).

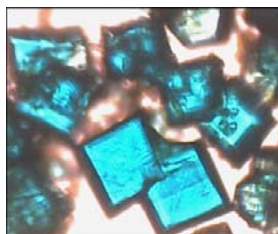


Εικόνα 25: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης UoC-2' με ρυθμό 10°C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Μεταλλοργανικό στερεό $[\text{Cu}(\text{SBBDC})\text{DMF}](\text{DMF})_2$

Στη περίπτωση της αντίδρασης του $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ με τον υποκαταστάτη SBBDCCH_2 σε DMF και αναλογία 3:1 σχηματίζονται γαλάζιοι κύβοι

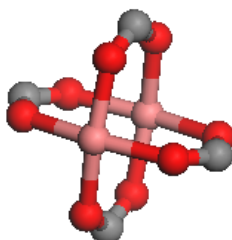


Εικόνα 26: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου κρυστάλλων UoC-3.

οι οποίοι είναι κατάλληλοι για τον προσδιορισμό της δομής με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο (εικόνα 26). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρόκειται για ένα νέο 2D MOF. Αν και πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε διαφορετικές αναλογίες δεν απομονώθηκαν κρύσταλλα διαφορετικής μορφολογίας.

Το νέο MOF, UoC-3, κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα $P 2_1/n$, με σταθερές κυψελίδας $a = 12.531(3) \text{ \AA}$, $b = 20.345(4) \text{ \AA}$, $c = 14.115(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 110.42(3)^\circ$ και $\gamma = 90.00^\circ$. Τα βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα δίνονται στον πίνακα 3 παρακάτω.

Η δευτεροταγής δομική μονάδα, SBU, είναι ένα χαρακτηριστικό διμερές τύπου «προπέλας» (paddle wheel), το οποίο έχει παρατηρηθεί ευρύτατα στα διπυρηνικά μέταλλο-καρβοξυλικά πολυμερή συναρμογής και συνηθισμένο για τον χαλκό^{14,15}. Τα τέσσερα καρβοξύλια διαφορετικών SBBDC ομάδων, είναι δεσμευμένα πάνω σε δύο άτομα Cu δημιουργώντας τη δομή προπέλας με αποστάσεις Cu–Cu 2.681 Å και Cu–O από 1.953 Å έως 1.1972 Å. Οι αξονικές θέσεις στα άτομα Cu καταλαμβάνονται από τερματικά μόρια DMF (εικόνα 27). Ο μοριακό τύπος του στερεού UoC-3 είναι $[\text{Cu}(\text{SBBDC})\text{DMF}](\text{DMF})_x$.

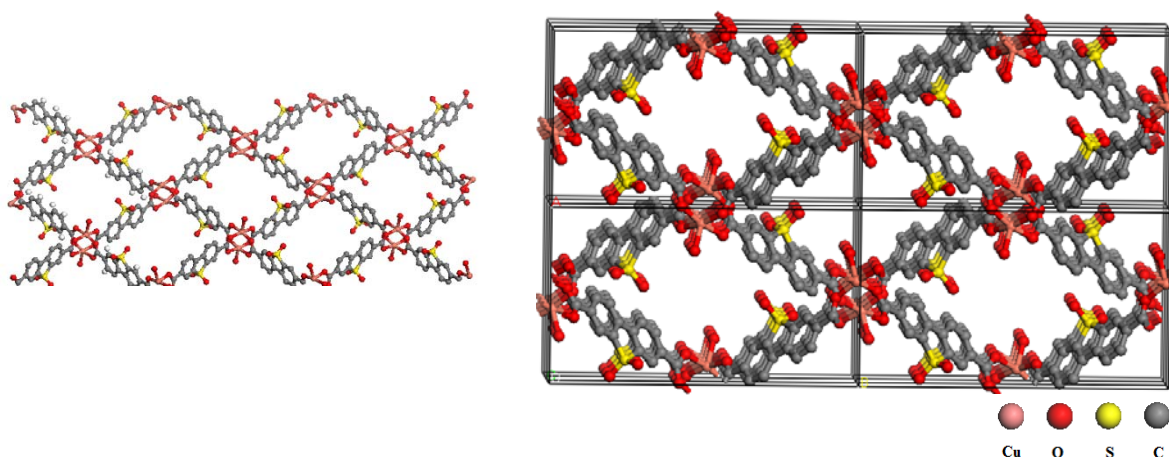


Εικόνα 27: Δομική μονάδα τύπου “paddle wheel” στο στερεό UoC-3.

Πίνακας 3: Βασικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα του πολυμερούς συναρμογής C₁₄ H₆ Cu O₇ S (UoC-3) στους 293(2) K.

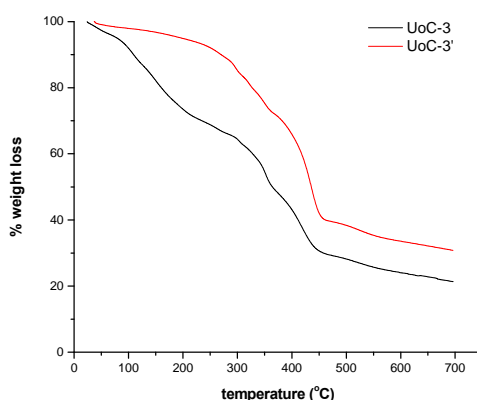
Empirical formula	C ₁₄ H ₆ Cu O ₇ S
Formula weight	381.79
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 12.531(3) Å, α = 90.00° b = 20.345(4) Å, β = 110.42(3)° c = 14.115(3) Å, γ = 90.00°
Volume	3372.4(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.752 g/cm ³
Absorption coefficient	0.724 mm ⁻¹
F(000)	764
Crystal size	
Theta range for data collection	1.84 to 29.35°
Index ranges	-17<=h<=17, -27<=k<=27, -19<=l<=18
Reflections collected	42541
Independent reflections	9136 [R _{int} = 0.1651]
Completeness to θ = 29.35°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9136 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0997, wR _{obs} = 0.2460
R indices (all data)	R _{all} = 0.2462, wR _{all} = 0.2889
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.824 and -0.512 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Κάθε ανόργανη μονάδα SBU συνδέεται με άλλες τέσσερις μέσω τεσσάρων μορίων οργανικού υποκαταστάτη, δημιουργώντας επίπεδα (εικόνα 28) με κοιλότητες μεγέθους 12.7 x 13.9 Å (μεταξύ απέναντι $-\text{SO}_2$ ομάδων). Τα συγκεκριμένα επίπεδα τοποθετούνται το ένα ακριβώς πάνω από το άλλο δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό μονοδιάστατα κανάλια. Με τη βοήθεια του υπολογιστικού πακέτου Platon ο προσβάσιμος χώρος προσδιορίζεται κοντά στο 68% του όγκου της κυψελίδας.



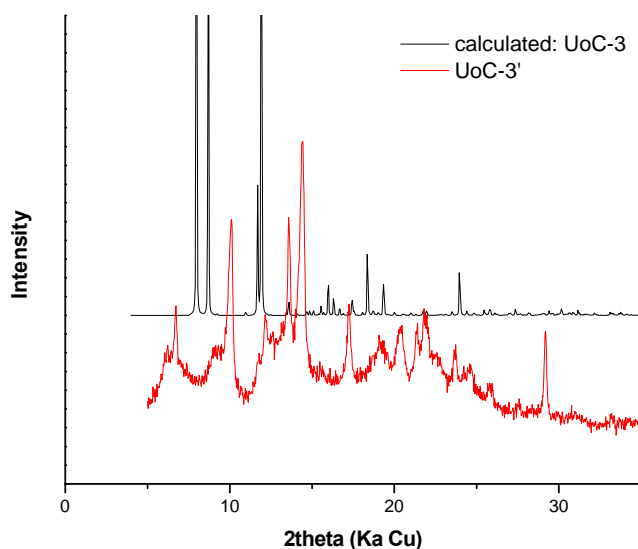
Εικόνα 28: Προβολή σκελετού στο UoC-3 στο επίπεδο α-β.

Από τη θερμική ανάλυση του UoC-3 διακρίνονται τρία στάδια απώλειας βάρους. Μέχρι τους 280 °C από το σκελετό απομακρύνονται τα μόρια διαλύτη, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την αντίστοιχη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε στο ελεύθερο από μόρια διαλύτη στερεό, UoC-3', μετά από κατεργασία με CH_2Cl_2 και ξήρανση υπό κενό (εικόνα 29). Τα μόρια DMF που απομακρύνονται υπολογίστηκε ότι είναι τρία. Άρα ο ολοκληρωμένος τύπος του υλικού είναι $[\text{Cu}(\text{SBBDC})\text{DMF}](\text{DMF})_2$. Τα επόμενα στάδια απώλειας βάρους αποδίδονται στην καταστροφή του σκελετού της δομής.



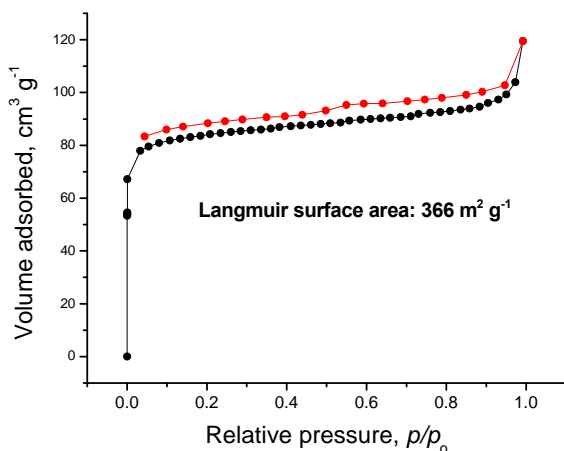
Εικόνα 29: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης UoC-3 και UoC-3', με ρυθμό 10°C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Το διάγραμμα PXRD του UoC-3' φανερώνει ότι μετά την εκκένωση των κοιλοτήτων του UoC-3 το προκύπτον στερεό είναι κρυσταλλικό. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο διάγραμμα ακτίνων-Χ είναι διαφορετικό από εκείνο του αρχικού στερεού που περιέχει τα μόρια διαλύτη (εικόνα 30).



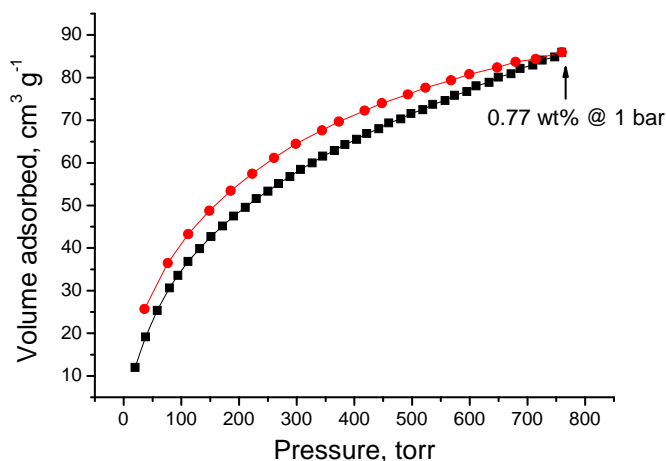
Εικόνα 30: κάτω πειραματικό διάγραμμα PXRD του UoC-3' και πάνω θεωρητικό διάγραμμα του UoC-3.

Η σταθερότητα του UoC-3' και της κρυσταλλικότητα που εμφανίζει, αποτελούν έναυσμα να διερευνηθεί αρχικά η ύπαρξη πορώδους και κατόπιν η προσρόφηση αερίων.



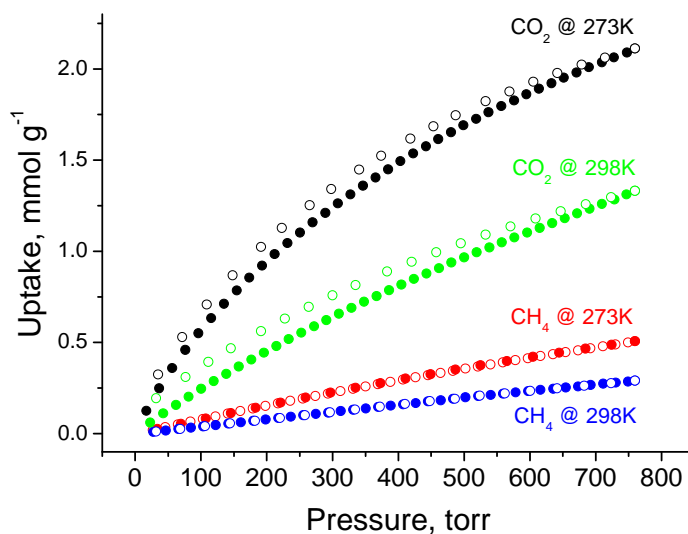
Εικόνα 31: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ του UoC-3' στους 77 Κ.

Από την καμπύλη προσρόφησης N_2 του $UoC-3'$ στους 77 K υπολογίστηκε με βάση το μοντέλο Langmuir ότι το υλικό διαθέτει ειδική επιφάνεια $366 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (εικόνα 31). Η ποσότητα H_2 που μπορεί να προσροφηθεί στο $UoC-3'$ υπολογίστηκε στο 0.77 % w/w στο 1 bar και 77 K (εικόνα 32).

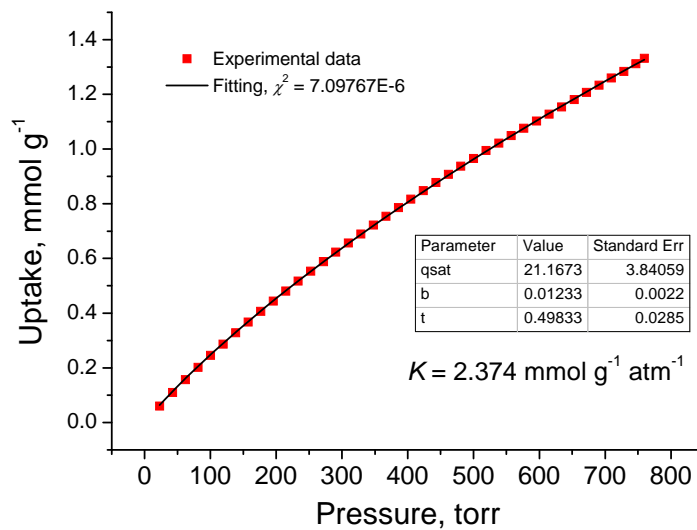


Εικόνα 32: Καμπύλη προσρόφησης H_2 στο $UoC-3'$ στους 77 K.

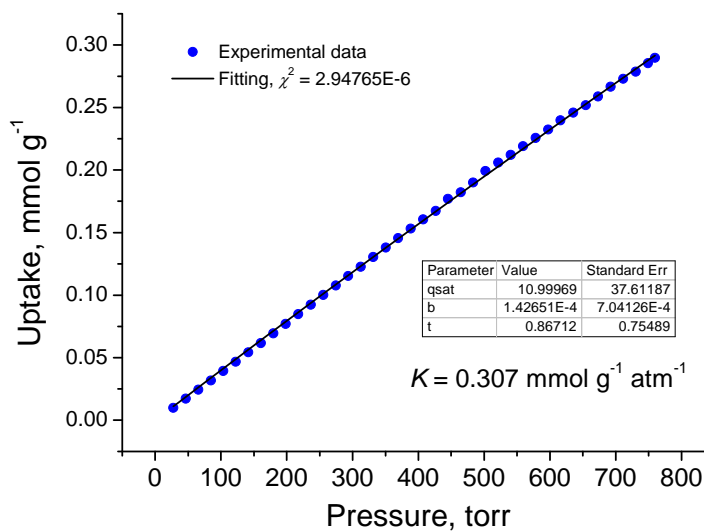
Επιπλέον μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του $UoC-3'$ για τα αέρια CO_2 , CH_4 στους 298 K και 297 K (εικόνα 33) και υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα του για αυτά τα δύο αέρια (εικόνες 34 -37), εφαρμόζοντας την πορεία που ακολουθήθηκε κατά την μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων του $UoC-1'$.



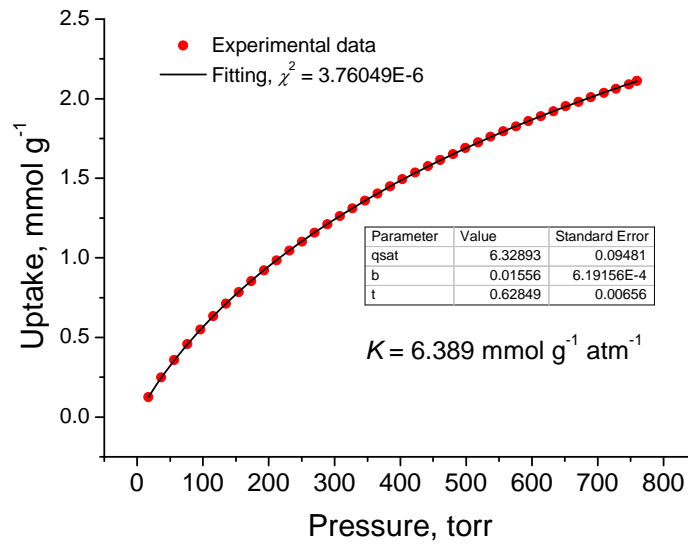
Εικόνα 33: Καμπύλη προσρόφησης CO_2 και CH_4 στο $UoC-3'$ στους 298 K και 273 K..



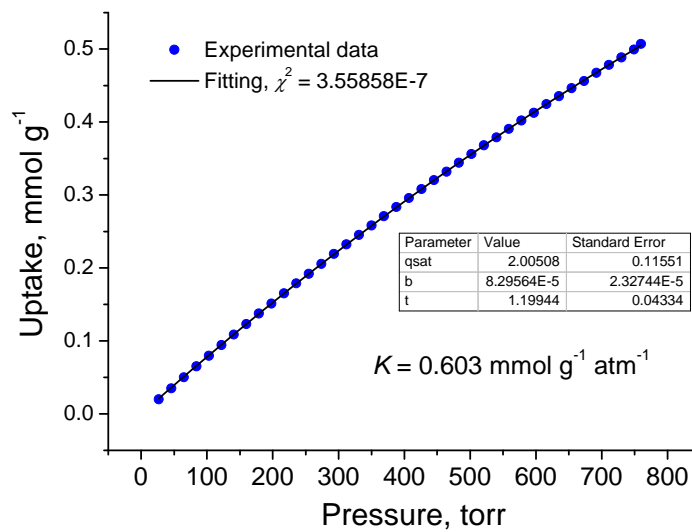
Εικόνα 34: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ UoC-3' στους 298 Κ.



Εικόνα 35: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH₄ UoC-3' στους 298 Κ.



Εικόνα 36: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ UoC-3' στους 273 K.



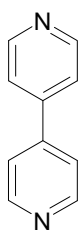
Εικόνα 37: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH₄ UoC-3' στους 273 K.

Το UoC-3' προσροφά CO₂ σε πίεση 1 bar 1.33 mmol g⁻¹ στους 298 K και 2.1 mmol g⁻¹ στους 273 K. Η εκλεκτικότητα του UoC-3' για CO₂/CH₄ στους 298 K προσδιορίστηκε στο 7.7 και για τους 273 K 10.6, αποτέλεσμα καλύτερο από τα αντίστοιχα στα υλικά ZIF-100 (5.9) και στο πρότυπο υλικό BPL άνθρακα (2.5) στους 298 K¹³.

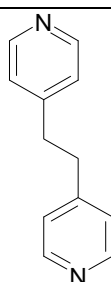
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

Μέταλλο-οργανικά Στερεά με SBBDC_{H2} και διαμίνες

Η σύνθεση MOFs που περιέχουν δύο διαφορετικού τύπου οργανικούς υποκαταστάτες επιτρέπει μεγαλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό του σχήματος του πόρου και άλλων χαρακτηριστικών από ότι στα μέταλλο-οργανικά στερεά που σχηματίζονται από ένα μόνο υποκαταστάτη^{14,15,16,17}. Με βάση αυτή την προσέγγιση πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σύνθεσης μεταξύ ψευδαργύρου, SBBDC_{H2} και διαμίνες. Χρησιμοποιήθηκαν οι 4,4 διπυρίδινη (συντόμευση 4,4' bipy) και 4,4'-δι(4-πυρίδιλο)-αιθάνιο (συντόμευση bpe) διαμίνες, 1,4-διάζαδικυκλο[2.2.2]οκτάνιο (συντόμευση (DABCO)).

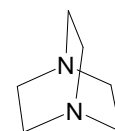


4,4-διπυρίδινη
(bipy)



1,2-δι(4-πυρίδιλο)

αιθάνιο
(bpe)



1,4-διάζαδικυκλο[2.2.2]οκτάνιο
(DABCO)

Οι συνθέσεις περιλαμβάνουν θέρμανση διαλύματος των αντιδρώντων $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: SBBDC_{H2}: διαμίνη με αναλογία 3: 1: 1, σε μίγμα διαλυτών DMF:EtOH 2:1, στους 70 °C σε καλά κλεισμένα δοχεία. Δύο νέα κρυσταλλικά, 3D, μέταλλο-οργανικά στερεά σχηματίζονται με τις δύο διαμίνες, UoC-4 για την 4,4'-bipy και UoC-5 για την bpe, όπου οι αντίστοιχες δομές προσδιορίστηκαν με περίθλαση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο.



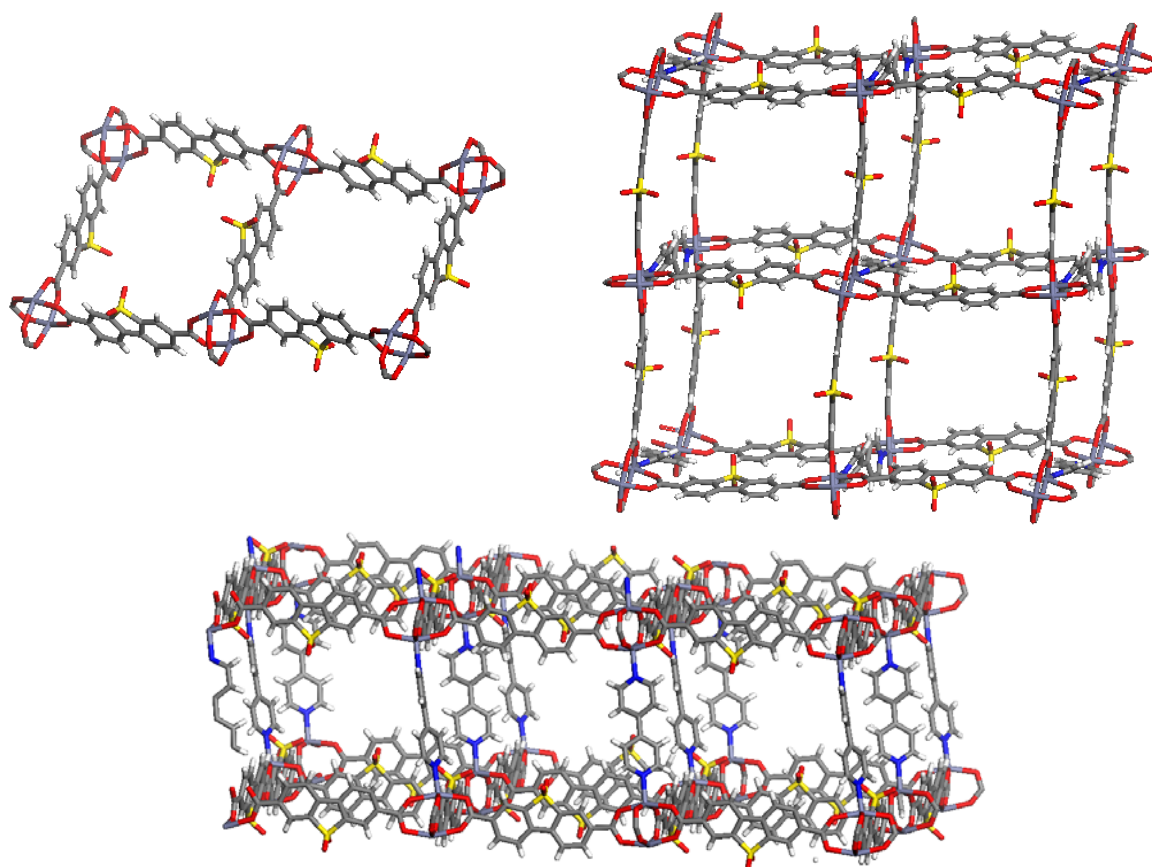
Εικόνα 38: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου κρυστάλλων UoC-5.

Τα δύο στερεά είναι ισόμορφα και ο σκελετός τους αποτελείται από δύο ισοδύναμα δίκτυα το ένα μέσα στο άλλο, τοπολογία ευρύτατα σχηματιζόμενη σε συνδυασμούς ανιοντικών δικαρθοξυλικών οργανικών μορίων με ουδέτερες διαμίνες^{18,19,20}. Ο τύπος μικτού

πλέγματος που παρατηρείται είναι “interwoven”, γιατί τα δίκτυα βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο²¹.

Στο σχηματιζόμενο επίπεδο αναγνωρίζεται η ανόργανη δευτερογενής μονάδα “paddle wheel”, όπου συνενώνονται δύο άτομα ψευδαργύρου με τέσσερα -COO^- ισάριθμων διαφορετικών υποκαταστατών SBDC^{2-} . Οι διαμίνες στη δομή λειτουργούν ως στύλοι που συνδέουν μεταξύ τους τα επίπεδα δημιουργώντας το τελικό 3D πολυμερές συναρμογής.

Το UoC-4 κρυσταλλώνει στο μονοκλινές, $\text{P2}_1/\text{c}$ με χαρακτηριστικά $a = 13.977(3)\text{\AA}$, $b = 22.204(4)\text{\AA}$, $c = 20.232(4)\text{\AA}$ και $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 101.06(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ (πίνακας 4 και παράρτημα II). Στο διμερές SBU (paddle wheel) τα μήκη δεσμών Zn-O είναι: Zn(1)-O(6) 2.033(5) \AA , Zn(1)-O(9) 2.036(5) \AA , Zn(1)-O(4) 2.059(5) \AA , Zn(1)-O(12) 2.060(5) \AA , Zn(2)-O(3) 2.028(5) \AA , Zn(2)-O(10) 2.031(5) \AA , Zn(2)-O(5) 2.041(5) \AA , Zn(2)-O(11) 2.082(5) \AA . Στις αξονικές θέσεις του διμερούς είναι συναρμοσμένα τα άτομα αζώτου της 4,4'-bipy (Zn(1)-N(1) 2.027(5) \AA και Zn(2)-N(2) 2.026(5) \AA). Η απόσταση μεταξύ Zn(1)-Zn(2) είναι 2.9746(11) \AA . Η συνολική διεύθυνση των ατόμων δημιουργεί παραμορφωμένη γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Ο τύπος που περιγράφει το στερεό είναι $(\text{Zn}_2(\text{SBBDC})_2(4,4'\text{-bipy}))$.



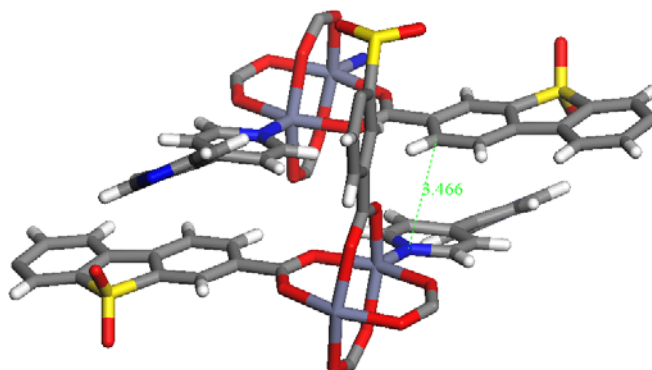
Εικόνα 39: Απομονωμένο επίπεδο (αριστερά) και η τρισδιάστατη δομή ενός πλέγματος του UoC-4 (δεξιά και κάτω).

Πίνακας 4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του UoC-4.

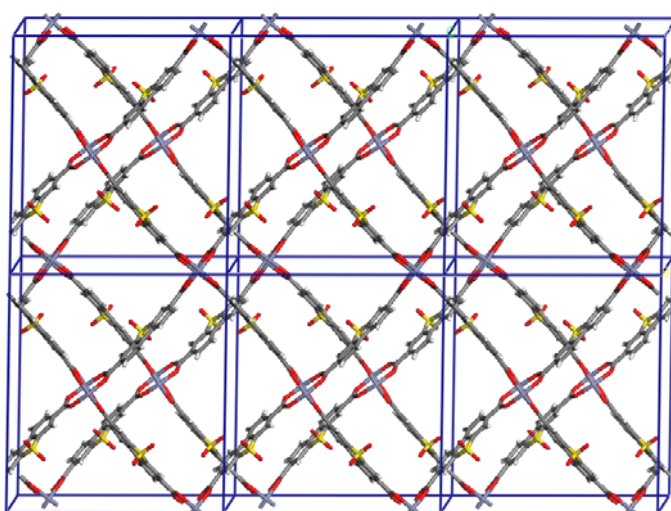
Empirical formula	C38 H20 N2 O12 S2 Zn2
Formula weight	891.42
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 13.977(3) Å, α = 90.00° b = 22.204(4) Å, β = 101.06(3)° c = 20.232(4) Å, γ = 90.00°
Volume	6162(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.961 g/cm ³
Absorption coefficient	0.887 mm ⁻¹
F(000)	1800
Crystal size	
Theta range for data collection	1.74 to 29.28°
Index ranges	-16<=h<=19, -30<=k<=30, -27<=l<=27
Reflections collected	108440
Independent reflections	16679 [R _{int} = 0.1758]
Completeness to θ = 29.28°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16679 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F ²	1.167
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0830, wR _{obs} = 0.2322
R indices (all data)	R _{all} = 0.1782, wR _{all} = 0.2597
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.006 and -0.860 e.Å ⁻³

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

Μεταξύ των δύο πλεγμάτων του στερεού UoC-4 αναπτύσσονται π-π αλληλεπιδράσεις γιατί η απόσταση ανάμεσα στη διαμίνη του ενός πλέγματος και στον οργανικό κορμό του υποκαταστάτη SBBDC²⁻ του άλλου πλέγματος, είναι 3.47 Å (εικόνα 40).



Εικόνα 40: Αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διαμίνη του ενός πλέγματος και στον οργανικό κορμό του υποκαταστάτη SBBDC²⁻ του άλλου πλέγματος.



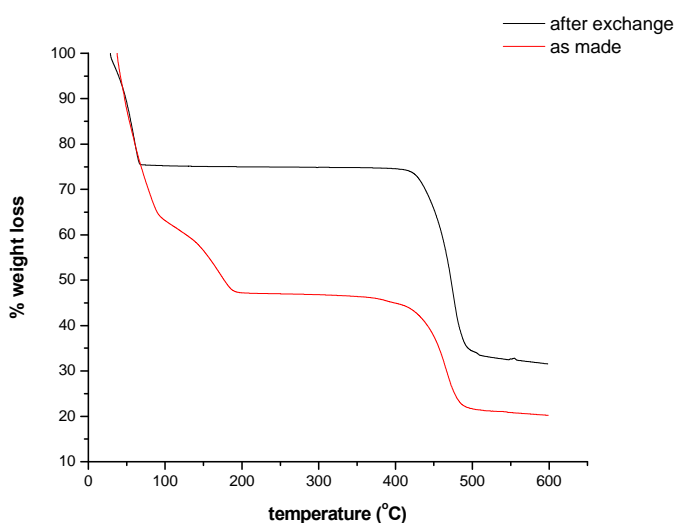
Εικόνα 41: Προβολή του UoC-4 κατά τον άξονα που φαίνονται τα κανάλια.

Στο UoC-4 εντοπίζονται δύο τύποι καναλιών, τα μεγάλου ανοίγματος κανάλια κατά μήκος του a άξονα και τα μικρότερα κατά τον c άξονα (εικόνα 41).

Θερμοσταθμική ανάλυση σε νωπό δείγμα του UoC-4 δείχνει ότι τα φιλοξενούμενα μόρια στο σκελετό του υλικού έχουν απομακρυνθεί πλήρως μέχρι τους 190 °C και ο καθαρός σκελετός είναι σταθερός μεταξύ 190 – 400°C ενώ πάνω από τους 400 °C συμβαίνει απότομη καταστροφή του υλικού.

Στο UoC-4 πραγματοποιήθηκαν διαδικασίες απομάκρυνσης των μοριών DMF, χρησιμοποιώντας διαλύτη CH₂Cl₂. Από το διάγραμμα TGA (εικόνα 42) διαπιστώθηκε ότι με την επεξεργασία σε διχλωρομεθάνιο είναι δυνατή η εκκένωση του UoC-4 και λαμβάνεται το στερεό UoC-4', το οποίο εμφανίζει μεγάλη θερμική σταθερότητα. Να επισημανθεί ότι η

απώλεια βάρους μεταξύ 28-68 °C είναι διαλύτης διχλωρομεθάνιο, γιατί η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε νωπό δείγμα.



Εικόνα 42: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του UoC-4 και UoC-4', με ρυθμό 10°C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

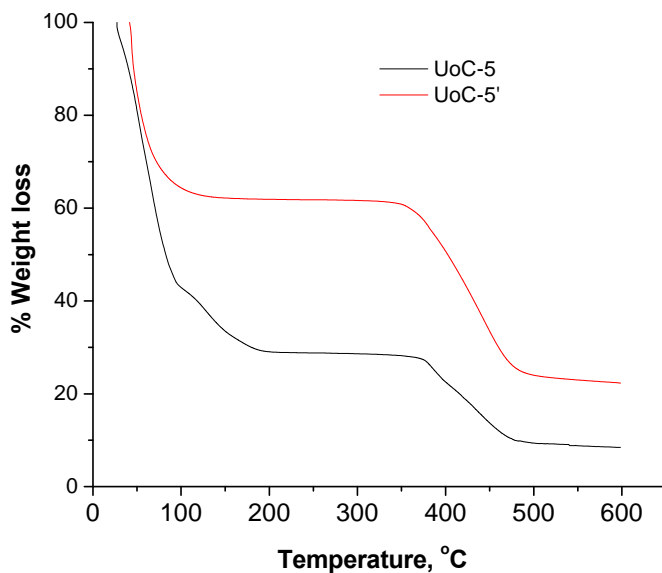
Μετά την επιτυχή σύνθεση του UoC-4, θεωρήθηκε σωστό να δοκιμαστεί μια διαμίνη μεγαλύτερου μήκους όπως η bpe, ώστε να δημιουργηθεί το αντίστοιχο στερεό. Πράγματι, ανάλογη δομή προκύπτει (UoC-5) από το σύστημα $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, το SBBDC H_2 και τη διαμίνη bpe. Όμοια με το υλικό που περιέχει 4,4'-bipy, στο UoC-5, επίπεδα $Zn_2(SBBDC)_2$ αποτελούμενα από διμερή $Zn_2(-CO_2)_4$ τύπου paddle wheel ενώνονται μεταξύ τους μέσω της αμίνης bpe η οποία δρά ως κολώνα (pillar). Και σε αυτήν την περίπτωση, η δομή αποτελείται από δύο ανεξάρτητα 3D πλέγματα τα οποία αναπτύσσονται το ένα μέσα στο άλλο (interwoven). Το στερεό UoC-5 κρυσταλλώνει στο μονοκλινές σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας Cc και σταθερές πλέγματος $a = 38.1367(9) \text{ \AA}$, $b = 19.4470(6) \text{ \AA}$, $c = 22.8849(6) \text{ \AA}$ και $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 122.442(2)^\circ$ και $\gamma = 90^\circ$ (πίνακας 5 και παράρτημα II). Σημειώνεται ότι η επιλογή διαμίνης μεγαλύτερου μήκους συνέβαλλε στη δημιουργία καναλιών μεγαλύτερων διαστάσεων.

Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα UoC-5.

Empirical formula	C40 H24 N2 O12 S2 Zn2
Formula weight	918.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 38.1367(9) Å, α = 90.00° b = 19.4470(6) Å, β = 122.442(2)° c = 22.8849(6) Å, γ = 90.00°
Volume	14323.6(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.304 g/cm ³
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹
F(000)	1292
Crystal size	
Theta range for data collection	1.78 to 25.00°
Index ranges	-45<=h<=45, -23<=k<=23, -27<=l<=27
Reflections collected	90278
Independent reflections	24319 [R _{int} = 0.0675]
Completeness to θ = 25.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24319 / 2 / 647
Goodness-of-fit on F ²	1.237
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0962, wR _{obs} = 0.2816
R indices (all data)	R _{all} = 0.1212, wR _{all} = 0.3108
Extinction coefficient	0.00011(7)
Largest diff. peak and hole	2.165 and -0.808 e.Å ⁻³

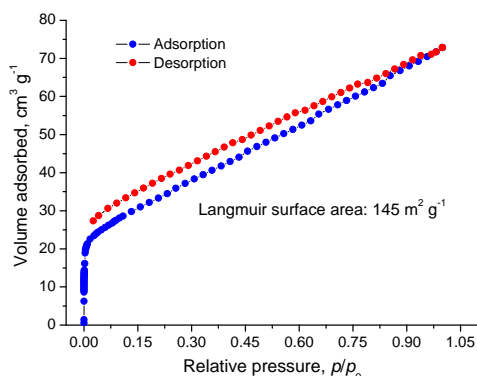
$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR = \{ \sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(|F_o|^4)] \}^{1/2} \text{ and calc}$$
$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1971P)^2 + 0.0000P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$

Η θερμική μελέτη τόσο στο αρχικό υλικό UoC-5, όσο και σε επεξεργασμένο με δίγλωρομεθάνιο, UoC-5', σε νωπά δείγματα, έδειξε μια ανάλογη θερμική συμπεριφορά με το UoC-4. Μέχρι τους 200 °C έχουν απομακρυνθεί από τα κανάλια του υλικού όλα τα φιλοξενούμενα μόρια διαλύτη. Ο σκελετός του UoC-5' είναι σταθερός μεταξύ 120 °C και 350 °C ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες διασπάται (εικόνα 43).



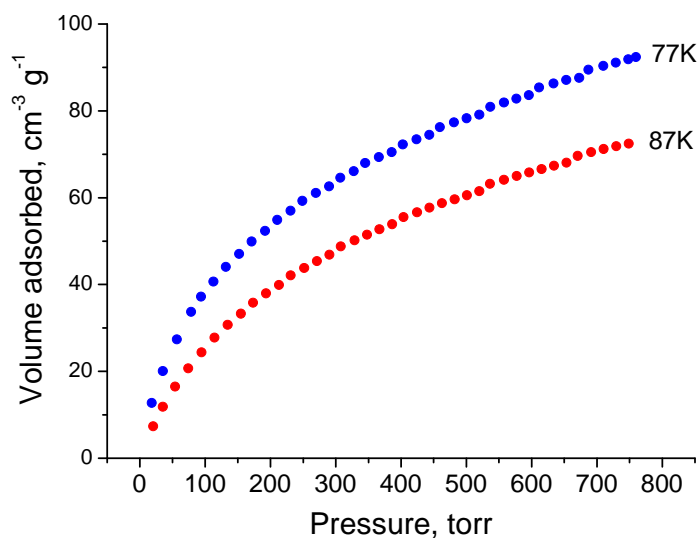
Εικόνα 43: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του UoC-5 και UoC-5', με ρυθμό 10°C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Η μέτρηση πορώδους στο UoC – 5', έδειξε ότι το στερεό διαθέτει μικρή ειδική επιφάνεια της τάξης 145 m²/g κατά Lagmuir (εικόνα 44)



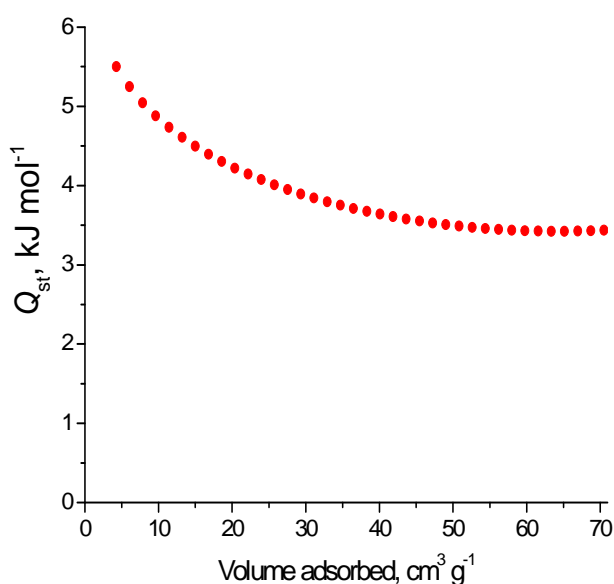
Εικόνα 44: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης N₂ του UoC-5' στους 77 K.

Ακόμα μετρήθηκε το υδρογόνο που μπορεί να προσροφηθεί στο UoC-5' (εικόνα 45) που υπολογίστηκε 0.81 % wt στους 77 K και 1bar.



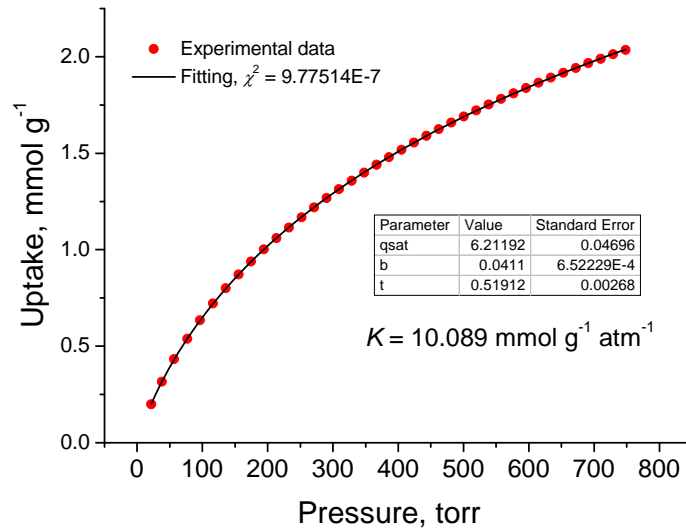
Εικόνα 45: Προσρόφηση H₂ σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 77 K και 87 K.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενθαλπία προσρόφησης του UoC-5' (εικόνα 46), η οποία υπολογίστηκε στα 5.5 kJ mol⁻¹, η οποία είναι κοντά σε εκείνες που έχουν αναφερθεί για πολλά υποσχόμενα MOFs στην αποθήκευση υδρογόνου (MOF-5 4.8 kJ/mol, HKUST-1 6.8 kJ/mol, MOF-505 6.5 kJ/mol)⁹. Το UoC-5' προσροφά CO₂ σε πίεση 1bar 2 mmol g⁻¹ στους 273 K και 2.4 mmol g⁻¹ στους 263 K

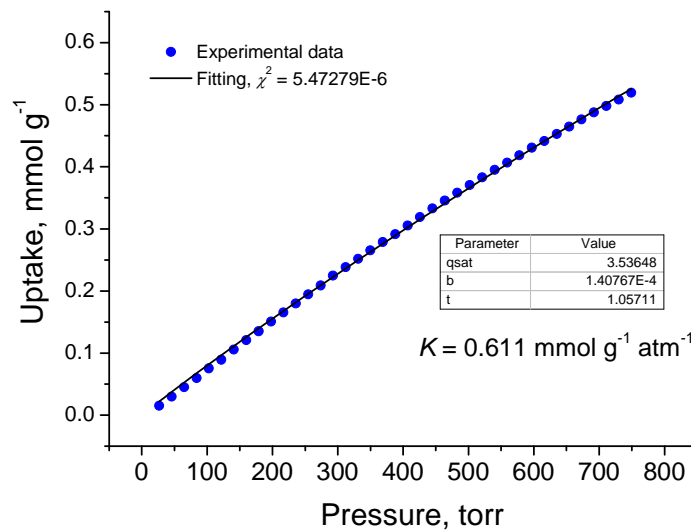


Εικόνα 46: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης Q_{st} του UoC-5'.

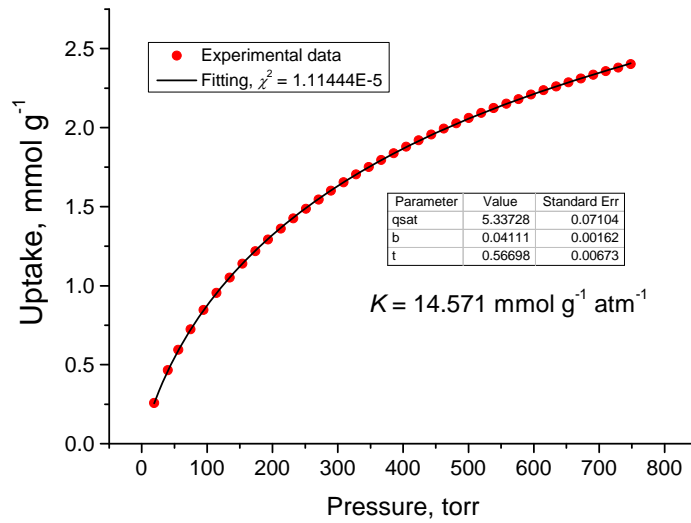
Οι μετρήσεις προσρόφησης CO₂ και CH₄ καθώς και οι υπολογισμοί εκλεκτικότητας παρουσιάζονται στα επόμενα διαγράμματα (εικόνες 47-50), με χρήση του μοντέλου Toth.



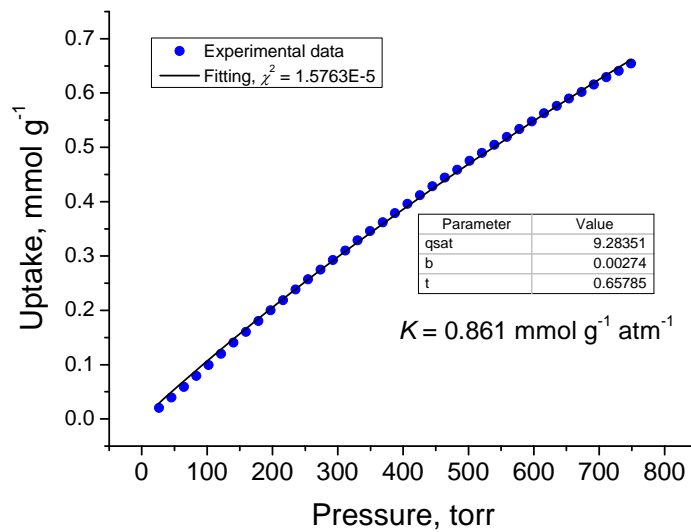
Εικόνα 47: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ στο UoC-5' στους 273 K



Εικόνα 48: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH₄ στο UoC-5' στους 273 K.



Εικόνα 49: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CO₂ στο UoC-5' στους 263 K.

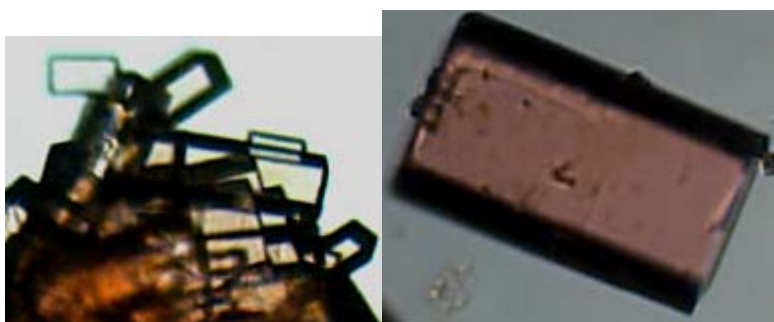


Εικόνα 50: Προσαρμογή εξίσωσης Toth στη πειραματική ισόθερμη προσρόφησης CH₄ στο UoC-5' στους 263 K.

Οι τιμές εκλεκτικότητας που υπολογίστηκαν, από το πηλίκο της σταθεράς Henry τους ενός αερίου προς τη σταθερά Henry του άλλου στην ίδια θερμοκρασία, είναι $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}(273 \text{ K}) = 16.5 S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}(263 \text{ K}) = 16.9$ και δείχνουν την προτίμηση του UoC-5' για CO₂.

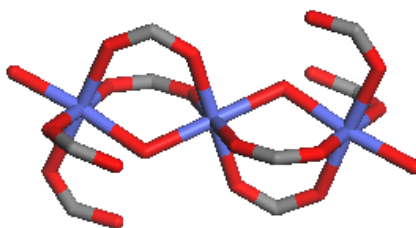
Όταν χρησιμοποιήθηκε η διαμίνη 1,4-διάζαδικυκλο[2.2.2]οκτάνιο (DABCO) στις ίδιες συνθήκες, απομονώθηκε κρυσταλλικό στερεό ίδιας μορφολογίας με αυτό των 4,4'-bipy και bpe. Όμως ο προσδιορισμός δομής με ανάλυση ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο δεν κατέστη δυνατός εξαιτίας της ιδιαίτερα μεγάλης ευαισθησίας των κρυστάλλων στην ατμόσφαιρα.

Παρόλο που στο σύστημα Zn/SBBDCH₂/DABCO/DMF με ήπια θέρμανση σχηματίστηκαν ασταθή κρύσταλλα, σε σύστημα Co/SBBDCH₂/DABCO/DMF σε συνθήκες δωματίου, μετά από είκοσι περίπου μέρες σχηματίστηκαν ροδόχρωμα επίπεδα κρύσταλλα (εικόνα 51), UoC-6, που διέθεταν κατάλληλη σταθερότητα για τον προσδιορισμό της δομής με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X από μονοκρύσταλλο.



Εικόνα 51: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου κρυστάλλων UoC-6.

Τα αποτελέσματα έδειξαν τον σχηματισμό ενός νέου MOF (πίνακα 6) με τρισδιάστατο σκελετό αποτελούμενο από γραμμική τριμερή πλειάδα ατόμων κοβαλτίου (SBU), με όλα τα άτομα να έχουν αριθμό συναρμογής έξι, με οκταεδρική γεωμετρία (εικόνα 52). Τα ακραία άτομα



Εικόνα 52 Το τριμερές του $[Co_3(\mu_2-O)_2(H_2O)_2(COO)_8]$.

κοβαλτίου είναι ισοδύναμα και στο καθένα ένα μόριο νερού είναι συναρμοσμένο, ενώ δεν εντοπίζονται συναρμοσμένα άτομα αζώτου από τη διαμίνη^{22, 23, 24}. Η ανόργανη δομική μονάδα (SBU) έχει χημικό τύπο $[Co_3(\mu_2-O)_2(H_2O)_2(COO)_8]$.

Πίνακας 6: Κρυσταλλικά δεδομένα του UoC-6.

Empirical formula	C ₅₆ H ₂₈ Co ₃ O ₂₈ S ₄
Formula weight	1453.85
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorombic
Space group	P n n m
Unit cell dimensions	a = 14.622(3) Å, α = 90.00° b = 18.012(4) Å, β = 90.00° c = 24.959(5) Å, γ = 90.00°
Volume	6574(2) Å ³
Z	62
Density (calculated)	2.099 g/cm ³
Absorption coefficient	4.344 mm ⁻¹
F(000)	4030
Crystal size	
Theta range for data collection	1.79 to 29.42°
Index ranges	-19<=h<=20, -24<=k<=24, -34<=l<=33
Reflections collected	45908
Independent reflections	8939 [R _{int} = 0.0706]
Completeness to θ = 29.42°	96%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8939 / 0 / 233
Goodness-of-fit on F ²	3.067
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1835, wR _{obs} = 0.4420
R indices (all data)	R _{all} = 0.2040, wR _{all} = 0.4478
Extinction coefficient	0.108(10)
Largest diff. peak and hole	2.658 and -1.068 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Στο UoC-6 ο σκελετός είναι ανιοντικός με χημικό τύπο φόρμουλα $[\text{Co}_3(\mu_2\text{-O})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SBBDC})_4]$. Χρησιμοποιώντας την ευρύτατα εφαρμοζόμενη μέθοδο Bond Valence Sum (BVS) στη χημεία συναρμογής προσδιορίζεται η οξειδωτική κατάσταση των ατόμων.

$$V = \sum v_i$$

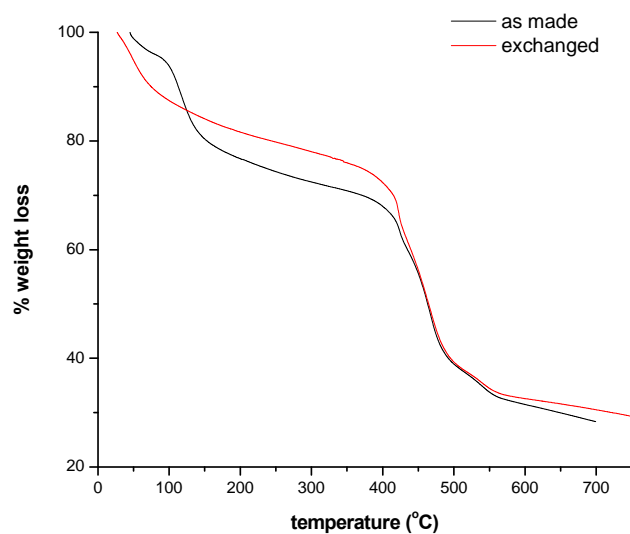
Το σθένος ενός ατόμου είναι το άθροισμα των καθαρών (individual) δεσμών σθένους v_i που περιβάλλουν το συγκεκριμένο άτομο.

$$v_i = \exp\left(\frac{R_o - R_i}{b}\right)$$

με R_i το παρατηρούμενο μήκος δεσμού, R_o από πίνακες²⁵ και b σταθερά, συνήθως 0.37 Å.

Έτσι προσδιορίστηκε ότι τα άτομα κοβαλτίου στο τριμερές είναι σε οξειδωτική κατάσταση +2. Επομένως ο σκελετός φέρει φορτίο 6-, το οποίο πιθανότατα να αντισταθμίζεται από πρωτονιωμένα μόρια της διαμίνης DABCO, που από την θερμική ανάλυση του στερεού, χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια προσπάθεια επεξεργασίας του, φαίνεται να έχουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του σκελετού. Μετά την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη που φιλοξενούνται στο στερεό έως 165 °C, καταγράφεται γραμμική απώλεια βάρους έως τους 400 °C, που ίσως να σχετίζεται με την απομάκρυνση κατιόντων DABCO από το σκελετό. Η απότομη μεταβολή βάρους μετά τους 400 °C έχει να κάνει με την καταστροφή του σκελετού (εικόνα 54).

Ο κρίσιμος ρόλος που έχουν τα κατιόντα της διαμίνης στη σταθερότητα του 3D πλέγματος επιβεβαιώθηκε από το διάγραμμα TGA σε υλικό από το οποίο έχουν απομακρυνθεί τα μόρια διαλύτη, γεγονός που φάνηκε από την χρωματική αλλαγή του αρχικού στερεού από ροδόχρωμο σε βιολετί κατά την επεξεργασία με CH_2Cl_2 , το οποίο διατηρήθηκε κατά το στέγνωμα. Όπως στο ανεπεξέργαστο υλικό έτσι και στο επεξεργασμένο υπάρχει συνεχή απώλεια βάρους έως τους 400 °C (εικόνα 54).



Εικόνα 54: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης του MOF του Co πριν την επεξεργασία και μετά, με ρυθμό 10° C/min σε αδρανή ατμόσφαιρα.

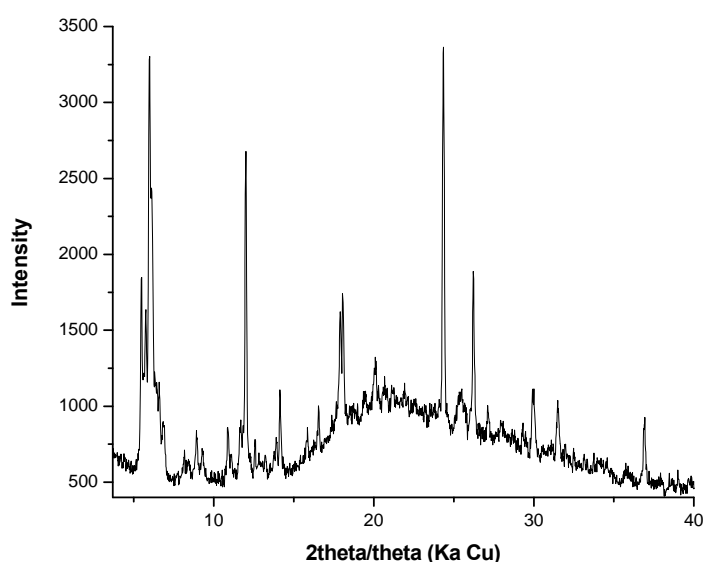
Ανάλογης μορφολογίας με τα κρύσταλλα του κοβαλτίου έχουν απομονωθεί από το αντίστοιχο σύστημα με νικέλιο. Τα ανοιχτόχρωμα πράσινα κρύσταλλα του νικελίου αναμένουν να μετρηθούν με ακτίνες-X μονοκρυστάλλου. Τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ότι το στερεό είναι ισοδομικό με αυτό του Co.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών βασισμένα σε κατιόντα λανθανιδών και τον υποκαταστάτη SBBDC_H₂

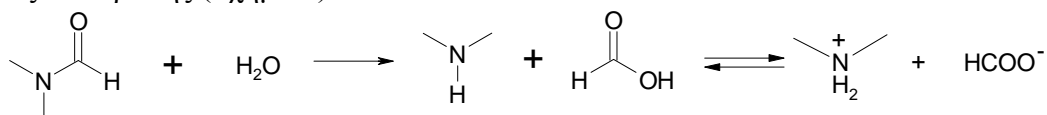
Η σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών με λανθανίδες (LMOFs) αποτελούν την επόμενη σημαντική ομάδα στα MOFs μετά από εκείνη με κατιόντα της πρώτης σειράς μεταβατικών μετάλλων. Το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη LMOFs εντοπίζεται αφενός στο γεγονός ότι ο μεγαλύτερος αριθμός συναρμογής των λανθανιδών, λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους, μπορεί να οδηγήσει σε νέες τοπολογίες και δομές και αφετέρου στις ενδιαφέρουσες οπτικές (π.χ. φωτο-φωταύγεια) και μαγνητικές ιδιότητες αυτών. Ένας σημαντικός αριθμός LMOFs διαφόρων διαστάσεων και τοπολογιών έχουν δημιουργηθεί με πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες^{26,27,28}. Λογική συνέπεια των παραπάνω ήταν να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις χρησιμοποιώντας διάφορα κατιόντα λανθανιδών όπως La, Ce, Pr, Eu και Dy με τον υποκαταστάτη 2,2'-σουλφόνο 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ, με στόχο την ανάπτυξη νέων MOF, όπου καταγράφηκαν σημαντικά αποτελέσματα.²⁹

Αρχικά, η αντίδραση μεταξύ La(NO₃)₃ x 6H₂O (0.332 mmol) και H₂SBBDC (0.164 mmol) σε 10 ml DMF στους 95 °C για 12 h δημιουργεί μια κρυσταλλική φάση (εικόνα 59- κέντρο) σε καλή απόδοση, η οποία εφεξής δηλώνεται ως **La-1**²⁹ (ή UoC-7) και της οποίας το PXRD παρουσιάζεται στην εικόνα 55.

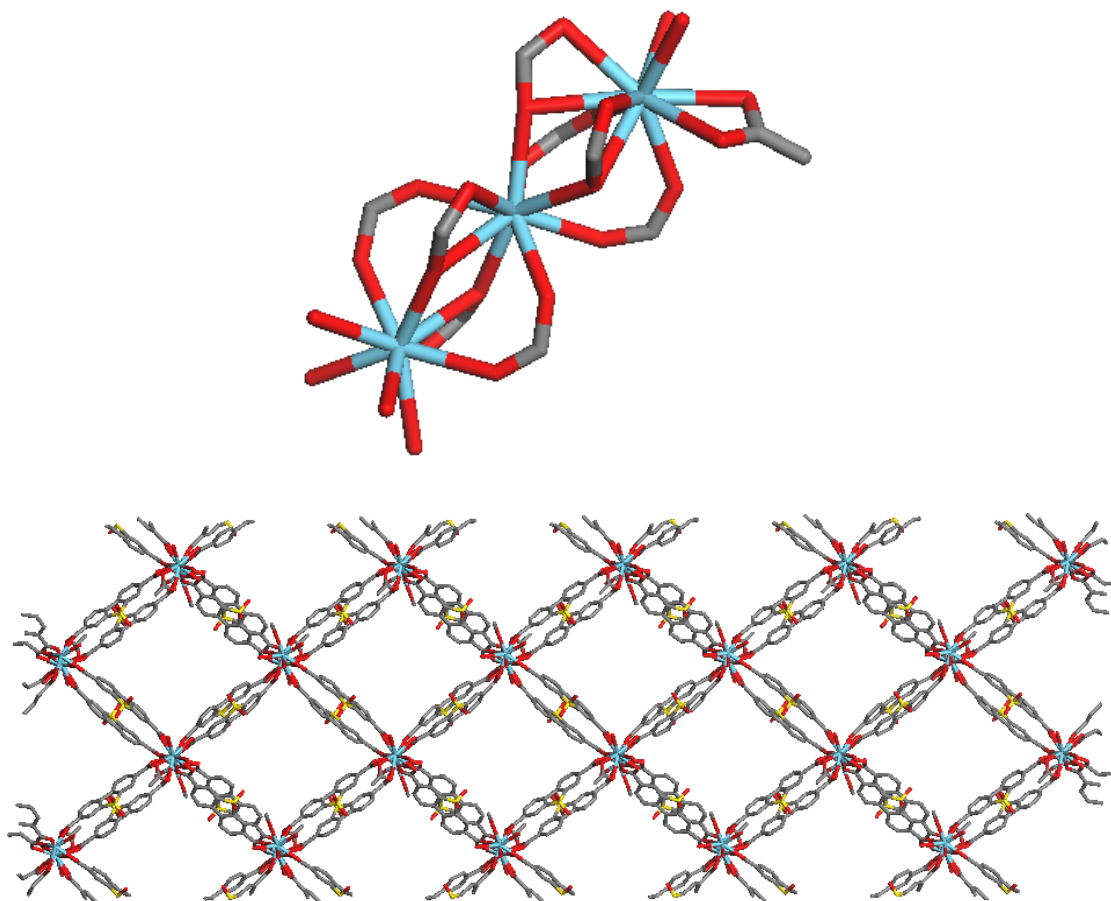


Εικόνα 55: Διάγραμμα PXRD La-1

Η ποιότητα των κρυστάλλων του La-1 ήταν τέτοια που επιτεύχθηκε η ανάλυση της δομής. Πρόκειται για στερεό που κρυσταλλώνει στο τρικλινές P-1 σύστημα με πλευρές $a = 17.620(4)$, $b = 19.128(4)$, $c = 20.916(4)$ και γωνίες $\alpha = 87.41(3)^\circ$, $\beta = 71.72(3)^\circ$, $\gamma = 89.60(3)^\circ$ (πίνακας 7 και παραρτημα II). Βρέθηκε ότι πρόκειται για ένα 2D υλικό με τα άτομα λανθανίου να δημιουργούν τριμερή τα οποία συνενώνονται μέσω CO_2^- (εικόνα 56). Σε ένα από τα ακραία άτομα La υπάρχει χηλικά συναρμοσμένο καρβοξύλιο το οποίο ανήκει σε φορμικό ανιόν, το οποίο προέρχεται από την υδρόλυση του DMF κατά την θέρμανση του μίγματος αντίδρασης (σχήμα 4)^{5,6}.



Σχήμα 4: Αντίδραση υδρόλυσης του διμέθυλοφορμαμίδιου.



Εικόνα 56: (κάτω) Δομή του υλικού La-1 και η SBU στο La-1 (πάνω)

Τα δύο άτομα (ακραίο και κεντρικό) λανθανίου εμφανίζουν αριθμό συναρμογής εννέα και είναι μη ισοδύναμα μεταξύ τους, ενώ το ακραίο άτομο λανθανίου που φέρει την ομάδα HCOO^- έχει αριθμό συναρμογής δέκα. Οι αποστάσεις La-O κυμαίνονται από $2.474(10) \text{ \AA}$

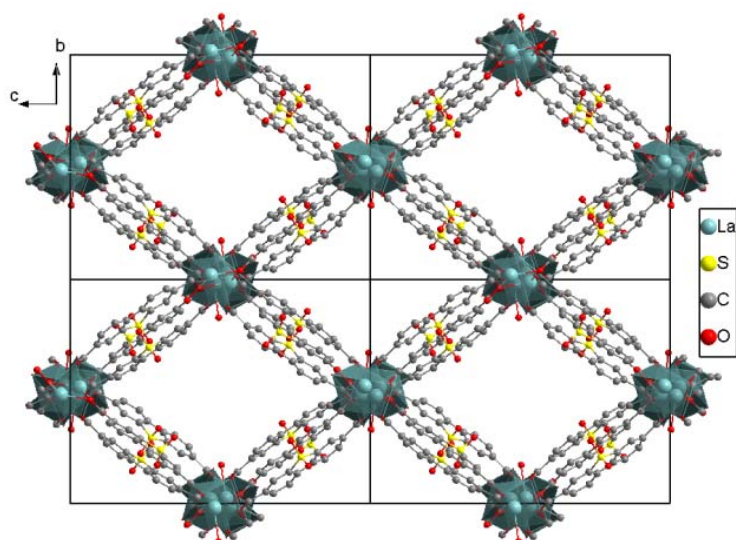
έως 2.865(11) Å. Η σφαίρα συναρμογής στο κεντρικό αποτελείται από άτομα οξυγόνου καρβοξυλομάδας, ενώ στα ακραία άτομα La ορισμένες θέσεις ανήκουν σε μόρια DMF και οι υπόλοιπες σε οξυγόνα καρβοξυλικών ομάδων. Ο σκελετός του La-1 είναι ουδέτερος και μοριακός τύπος του υλικού είναι $[La_3(SBBDC)_4(HCOO)](DMF)_6$. Στο σκελετό του νέου MOF κάθε SBU ενώνεται με άλλες τέσσερις μέσω οκτώ οργανικών υποκαταστατών. Σε κάθε κατεύθυνση εντοπίζονται δύο οργανικοί υποκαταστάτες, ο ένας πάνω από τον άλλο και λειτουργούν ως γέφυρες ανάμεσα σε δύο γειτονικές ανόργανες SBUs, με τη μεταξύ τους απόσταση να προσδιορίζεται στα 3.6 Å, που είναι τυπική για αρωματικές π-π αλληλεπιδράσεις. Κάθε δυάδα οργανικού υποκαταστάτη αποτελεί ουσιαστικά μια δευτερογενή οργανική δομική μονάδα (οργανικό SBU), η οποία σταθεροποιείται από ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις, όπως ακριβώς παρατηρήθηκε ήδη από τα πρώτα MOFs που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τον υποκαταστάτη SBBDC και κατιόντα Zn (UoC-1 και UoC-2). Μια διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι στην δομή του La-1, όλες οι καρβοξυλικές ομάδες των οργανικών υποκαταστατών είναι συναρμοσμένες πάνω σε μεταλλικά κέντρα διδοντικά ή χηλικά, ενώ στα UoC-1 και UoC-2 υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι πρόσδεσης, διδοντικά και μονοδοντικά.

Πίνακας 7.: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το La-1

Empirical formula	C70 H55 La3 N4 O30 S4
Formula weight	1977.16
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 17.620(4) Å, α = 87.41(3)° b = 19.128(4) Å, β = 71.72(3)° c = 20.916(4) Å, γ = 89.60(3)°
Volume	6687(2) Å ³
Z	59
Density (calculated)	3.135 g/cm ³
Absorption coefficient	9.702 mm ⁻¹
F(000)	5605
Crystal size	
Theta range for data collection	1.72 to 25.00°
Index ranges	-18<=h<=20, -21<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	20246
Independent reflections	14717 [R _{int} = 0.0733]
Completeness to θ = 25.00°	63%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14717 / 0 / 680
Goodness-of-fit on F ²	1.812
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1073, wR _{obs} = 0.2645
R indices (all data)	R _{all} = 0.1365, wR _{all} = 0.2798
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.431 and -2.023 e.Å ⁻³

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

Όταν ελήφθη το υπερκείμενο από το παραπάνω μίγμα και διατηρήθηκε σε συνθήκες δωματίου για δύο εβδομάδες, σχηματίστηκαν ραβδοειδή κρύσταλλα εξαιρετικής ποιότητας (εικόνα 59-δεξιά). Το προϊόν, **La-2** (ή UoC-8), είναι ένα νέο 3D MOF που διαθέτει μονοδιάστατα κανάλια όπως φαίνονται στην εικόνα 57 το οποίο κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (space group P2₁/c) με μέγεθος κυψελίδας $a = 19.5011(13) \text{ \AA}$, $b = 16.7853(12) \text{ \AA}$, $c = 24.2950(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 112.891(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ (πίνακας 8 και παράρτημα II).



Εικόνα 57: Τα κανάλια στο La-2.

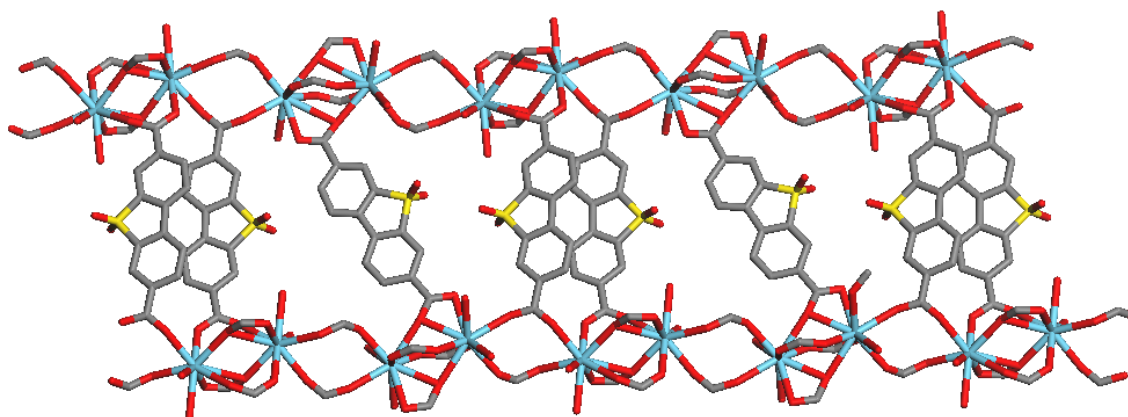
Το ανόργανο μέρος του La-2 αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικά μη ισοδύναμα διμερή $\text{La}_2(\mu_2\text{-CO}_2)_4(-\text{CO}_2)_4$ που ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας κατά μήκος του άξονα a ανόργανες μονοδιάστατες αλυσίδες. Στο ένα διμερές η απόσταση $\text{La}_1\text{-La}_1$ είναι $4.1041(10) \text{ \AA}$ ενώ στο άλλο $4.373(10) \text{ \AA}$. Η απόσταση μεταξύ $\text{La}_1\text{-La}_2$ των δύο διμερών που γεφυρώνονται είναι $5.8419(10) \text{ \AA}$. Στην ανόργανη μονάδα όλα τα άτομα λανθανίου έχουν αριθμό συναρμογής εννέα με το μήκος των δεσμών $\text{La}_1\text{-O}$ να κυμαίνονται μεταξύ $2.439(1)$ έως $2.682(4) \text{ \AA}$ και στο $\text{La}_2\text{-O}$ $2.458(5)$ έως $2.982(6) \text{ \AA}$ (παράρτημα II).

Πίνακας 8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το La-2 .

Empirical formula	C66 H74 La2 N8 O26 S3
Formula weight	1769.33
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.40759 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 19.5011(13) Å, α = 90.00° b = 16.7853(12) Å, β = 112.891(2)° c = 24.2950(17) Å, γ = 90.00°
Volume	7326.2(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.604 g/cm ³
Absorption coefficient	0.703 mm ⁻¹
F(000)	3584
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	5.85 to 16.93°
Index ranges	-23<=h<=27, -23<=k<=23, -34<=l<=34
Reflections collected	161465
Independent reflections	21354 [R _{int} = 0.0946]
Completeness to θ = 16.93°	96%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21354 / 61 / 946
Goodness-of-fit on F ²	1.143
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0663, wR _{obs} = 0.1463
R indices (all data)	R _{all} = 0.1423, wR _{all} = 0.2037
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	4.094 and -2.541 e.Å ⁻³

$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR = \{\sum[w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum[w(|F_o|^4)]\}^{1/2}$ and calc
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0512P)^2 + 59.5859P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Από τις εννέα θέσεις συναρμογής οι δύο καταλαμβάνονται από μόρια DMF. Τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες γεφυρώνουν τα άτομα λανθανίου σε κάθε διμερές, ενώ άλλες τέσσερις ενώνουν τα δύο La γειτονικών διμερών. Οι γωνίες O-M-O ποικίλουν από 65° έως 150° και στα δύο διμερή ενώ η γωνία La-O-La βρίσκεται μεταξύ 100.53° έως 104° (παράρτημα II). Η σύνδεση μεταξύ των αλυσίδων φαίνεται στην εικόνα 58.



Εικόνα 58: Σύνδεση ανόργανων αλυσίδων κατά τον άξονα α στο υλικό La-2.

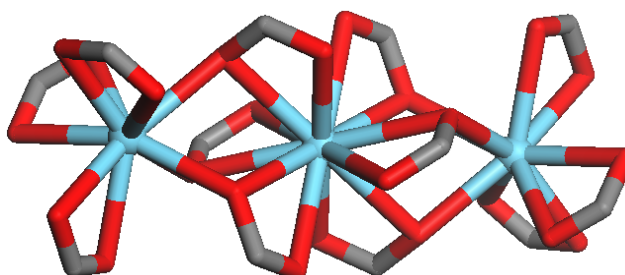
Διαπιστώνεται μια ιδιομορφία στη διάταξη των μορίων οργανικού υποκαταστάτη που συνενώνουν τις ανόργανες αλυσίδες η οποία εντοπίζεται στην εναλλαγή διπλών και μονών μορίων. Το μονό SBBDC²⁻ εντοπίζεται πάνω σε διμερές, αλλά από το ένα άκρο του (επάνω) είναι συναρμοσμένο σε διμερές La₁-La₁ και από το άλλο άκρο (κάτω) σε La₂-La₂. Η δυάδα οργανικού υποκαταστάτη διαφοροποιείται στο τρόπο σύνδεσης. Το αριστερό μέλος από το πάνω άκρο συνδέεται σε La₂-La₂, ενώ από το κάτω άκρο στο διμερές La₂-La₁, οπότε γεφυρώνει τα δύο διαφορετικά διμερή μετάλλου. Το δεξί μέλος αντίστοιχα από το πάνω άκρο σε La₂-La₁ και από το κάτω σε La₁-La₁. Όσον αφορά το φορτίο στο υλικό, ο σκελετός του La-2 είναι ουδέτερος, οπότε ο τύπος του είναι La₂(SBBDC)₃(DMF)₄.

Στη περίπτωση που απομονωθεί το φυλλόμορφο στερεό La-1 και τοποθετηθεί σε φρέσκο DMF παραμένοντας εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα δωματίου, μετά από ένα μήνα διαπιστώνεται ότι στη θέση του φυλλόμορφου La-1 υπάρχουν καλοσχηματισμένα κυβικά διάφανα κρύσταλλα, **La-3** (UoC-9) (εικόνα 59-αριστερά).



Εικόνα 59: Κρύσταλλα La-3 (αριστερά), La-1 (κέντρο) και La-2(δεξιά).

Η νέα κρυσταλλική φάση είναι ένα νέο 3D MOF που κρυσταλλώνει στο τριγωνικό σύστημα (space group R-3) με παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a = 25.169(4) \text{ \AA}$, $b = 25.169(4) \text{ \AA}$, $c = 29.875(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$ (παράρτημα II). Η ανόργανη SBU μονάδα είναι μια πρωτότυπη γραμμική, τριπυρηνική ανιοντική πλειάδα, με τύπο $[\text{La}_3(-\text{CO}_2)_{12}]^{3-}$ (εικόνα 60).

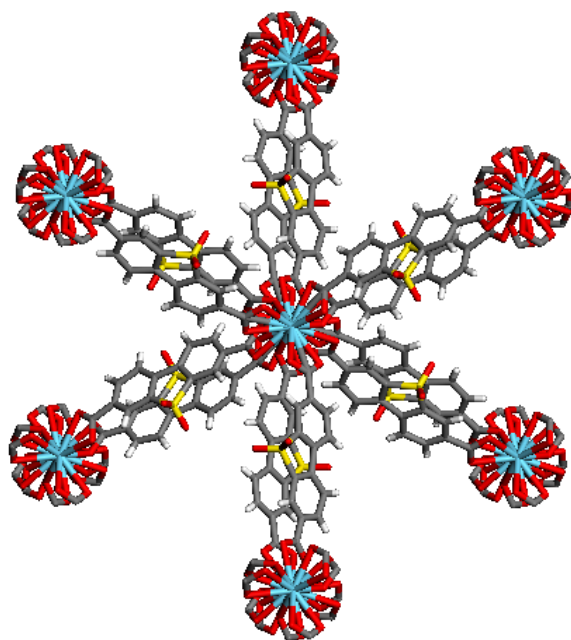


Εικόνα 60: Η νέα τριπυρηνική δομική μονάδα $[\text{La}_3(-\text{CO}_2)_{12}]^{3-}$ στην δομή του στερεού La-3.

Στην ανόργανη SBU υπάρχουν δύο μη ισοδύναμα άτομα La, το κεντρικό και τα ακραία άτομα. Η απόσταση $\text{La}_1\text{-La}_2$ είναι 4.017 \AA , με το La_1 να έχει αριθμό συναρμογής εννέα και το La_2 δώδεκα. Ενώ στην δομή του La-2 υπάρχουν μόρια DMF συναρμοσμένα πάνω στα άτομα La, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην δομή του La-3. Οι δεσμοί La-O στο τριμερές έχουν εύρος τιμών από 2.519 μέχρι 2.745 \AA (παράρτημα II). Κάθε τριμερές ενώνεται με έξι άλλα τριμερή δημιουργώντας μια δεύτερης γενεάς SBU στην οποία παρατηρείται και οργανική SBU, που αποτελείται από το κύριο οργανικό τμήμα δύο μορίων οργανικού υποκαταστάτη (εικόνα 61). Στην οργανική υπομονάδα αναπτύσσονται π-π αλληλεπιδράσεις, αφού η απόσταση μεταξύ των δύο υποκαταστατών είναι περίπου 3.6 \AA .

Πίνακας 8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το La-3 .

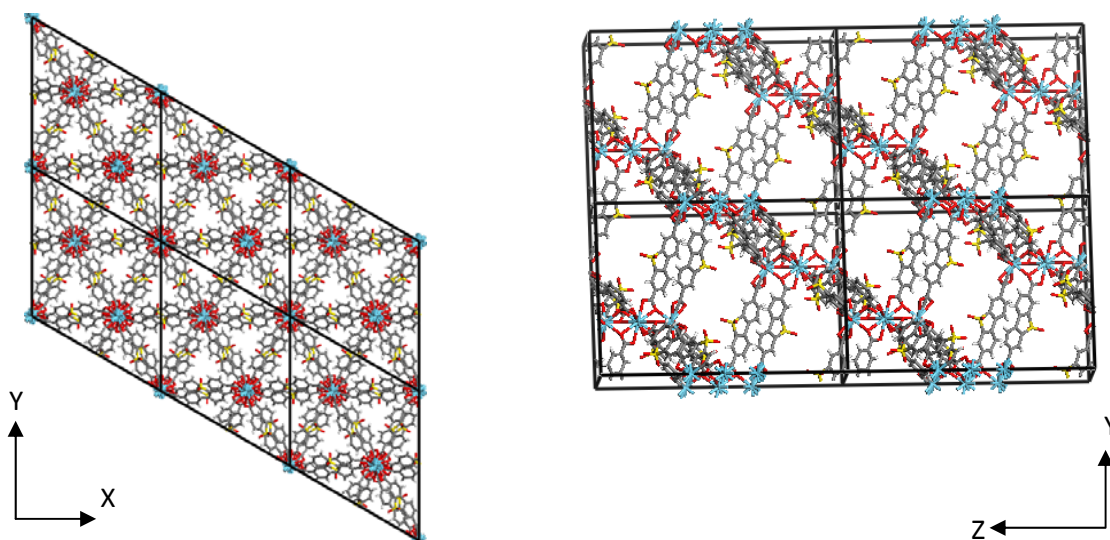
Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ LaO ₁₂ S ₂
Formula weight	743.416
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 25.169(4) Å, α = 90.00° b = 25.169(4) Å, β = 90.00° c = 29.875(6) Å, γ = 120.00°
Volume	16390(5) Å ³
Z	9
Density (calculated)	2.026 g/cm ³
Absorption coefficient	6.697 mm ⁻¹
F(000)	8800
Crystal size	
Theta range for data collection	1.99 to 26.91°
Index ranges	-31<=h<=31, -31<=k<=31, -31<=l<=37
Reflections collected	22553
Independent reflections	7182 [R _{int} = 0.1183]
Completeness to θ = 26.91°	91%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7182 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	2.896
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1113, wR _{obs} = 0.2530
R indices (all data)	R _{all} = 0.2603, wR _{all} = 0.2630
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.580 and -2.410 e.Å ⁻³



Εικόνα 61: Τρόπος σύνδεσης των SBUs στην δομή La-3.

Ο 3D σκελετός του λανθανίου φέρει αρνητικό φορτίο 3-, το οποίο αντισταθμίζεται από κατιόντα διμεθυλαμμωνίου, που δημιουργούνται in situ από τη διάσπαση του DMF κατά τη θέρμανση. Επομένως ο γενικός τύπος του La-3 είναι: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{La}_3(\text{SBBDC})_6](\text{DMF})_x$.

Στο La-3 υπάρχουν κανάλια 3D που καταλαμβάνονται από τα οργανικά κατιόντα και μόρια διαλύτη DMF (εικόνα 62).

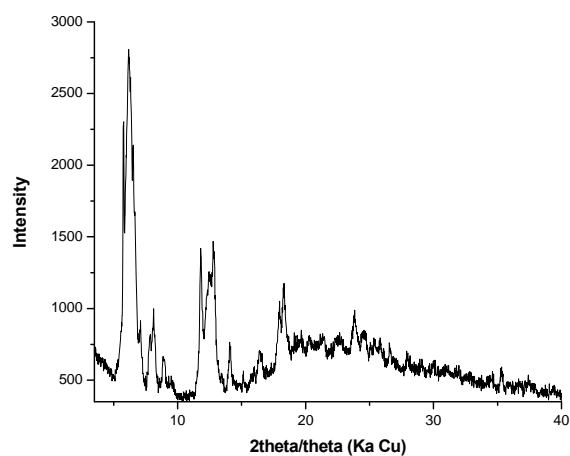


Εικόνα 62: Τα 3D κανάλια στο La-3.

Παράλληλα με τη μελέτη του λανθανίου, ακολουθήθηκε ανάλογη πορεία μελέτης για τη περίπτωση του Ce και Pr.

Από το αρχικό μίγμα αντίδρασης του Ce, μετά από θέρμανση 12 h στους 95°C, απομονώθηκε φυλλόμορφο στερεό, Ce-1 (ή UoC-10), μέτριας ποιότητας αλλά κρυσταλλικό

όπως φαίνεται στο PXRD, που είναι παρόμοιο με το αντίστοιχο του La-1 (εικόνα 63 και εικόνα 64-κέντρο).

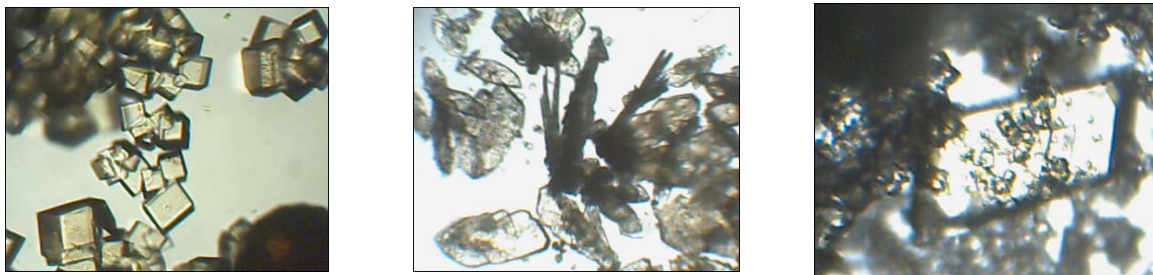


Εικόνα 63: Διάγραμμα PXRD του στερεού Ce-1.

Από το υπερκείμενο διάλυμα αντίδρασης που κρατήθηκε σε συνθήκες δωματίου απομονώθηκε το ισοδομικό στερεό του La-2, το Ce-2 (UoC-11), που κρυσταλλώνει επίσης στο μονοκλινές $P 2_1/c$ σύστημα με παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a = 19.711(4) \text{ \AA}$, $b = 18.928(4) \text{ \AA}$, $c = 23.826(5) \text{ \AA}$ και $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 116.74(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ (πίνακας 9 και παράρτημα II).

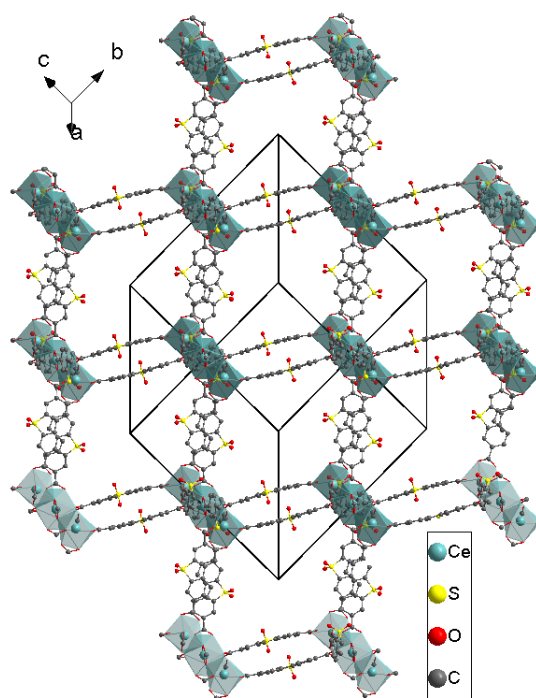
Πίνακας 9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της δομής Ce-2.

Empirical formula	C60 H60 Ce2 N6 O24 S3
Formula weight	1625.56
Temperature	130(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 19.711(4) Å, α = 90.00° b = 18.928(4) Å, β = 116.74(3)° c = 23.826(5) Å, γ = 90.00°
Volume	7938(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.360 g/cm ³
Absorption coefficient	1.281 mm ⁻¹
F(000)	3272
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	1.44 to 23.48°
Index ranges	-21<=h<=21, -20<=k<=21, -26<=l<=26
Reflections collected	55316
Independent reflections	11543 [R _{int} = 0.0565]
Completeness to θ = 23.48°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11543 / 66 / 856
Goodness-of-fit on F ²	0.852
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	R _{obs} = 0.0420, wR _{obs} = 0.0915
R indices (all data)	R _{all} = 0.0693, wR _{all} = 0.0969
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.599 and -1.054 e.Å ⁻³



Εικόνα 64: Κρύσταλλα στερεού Ce-3 (αριστερά), Ce-1 (κέντρο) και Ce-2 (δεξιά).

Αν και η ποιότητα των κρυστάλλων του στερεού Ce-1 δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής όπως στην περίπτωση του La-1, όταν αυτά τοποθετήθηκαν σε φρέσκο DMF και παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για ένα μήνα, παρατηρήθηκε η ποσοτική μετατροπή τους στο ισοδομικό στερεό του La-3, Ce-3 (ή UoC-12), σχηματίζοντας κυβικά κρύσταλλα εξίσου καλής ποιότητας. Το Ce-3 κρυσταλλώνει στο τριγωνικό σύστημα (space group R-3) με 3D κανάλια (εικόνα 65). Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για αυτή τη δομή δίδονται στον επόμενο πίνακα 10 (βλέπε και παράρτημα II).

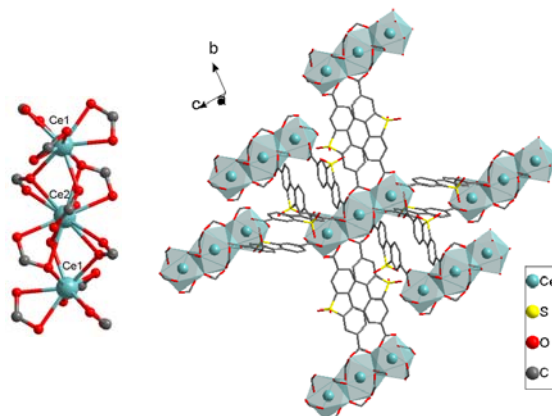


Εικόνα 65: Διευθέτηση καναλιών στο Ce-3.

Πίνακας 10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα Ce-3.

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ Ce O ₁₂ S ₂
Formula weight	744.62
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.41382 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 25.0566(12) Å, α = 90.00° b = 25.0566(12) Å, β = 90.00° c = 29.944(3) Å, γ = 120.00°
Volume	16281.3(19) Å ³
Z	9
Density (calculated)	0.683 g/cm ³
Absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹
F(000)	3294
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	4.75 to 12.81°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, -29 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	52820
Independent reflections	4088 [R _{int} = 0.0815]
Completeness to θ = 12.81°	88%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4088 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	1.339
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0790, wR _{obs} = 0.2104
R indices (all data)	R _{all} = 0.0924, wR _{all} = 0.2168
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.127 and -1.417 e.Å ⁻³

Η ανόργανη SBU μονάδα είναι ένα γραμμικό τριμέρες με χημικό τύπο $[\text{Ce}_3(-\text{CO}_2)_{12}]^{3-}$, όπως στο La-3, (εικόνα 66). Οι υπολογισμοί BVS δείχνουν ότι τα άτομα Ce στο τριμερές βρίσκονται όλα σε οξειδωτική κατάσταση 3+.

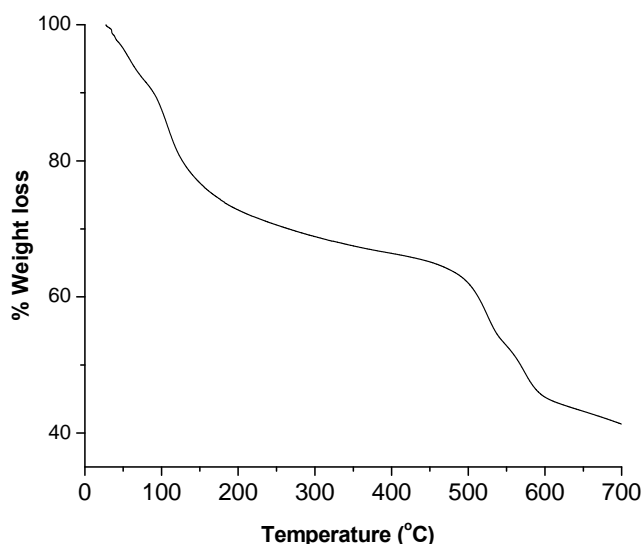


Εικόνα 66: Ανόργανη SBU στο στερεό Ce-3 και ο τρόπος συνένωσης με άλλες.

Στην ανόργανη SBU υπάρχουν δύο μη ισοδύναμα άτομα Ce, το κεντρικό και τα ακραία άτομα. Η απόσταση $\text{Ce}_1\text{-Ce}_2$ είναι 3.981(4) Å, με το Ce_1 να έχει αριθμό συναρμογής εννέα και το Ce_2 δώδεκα. Ενώ στο Ce-2 υπάρχουν μόρια DMF συναρμοσμένα πάνω στα άτομα σερίου, κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στο Ce-3. Τα μήκη δεσμών Ce-O στο τριμερές κυμαίνονται από 2.470(5) Å έως 2.702(5) Å (παράρτημα II). Οι σχετικές αποστάσεις Ln-O ακολουθούν την τάση $\text{La-O} > \text{Ce-O}$, που συμβαδίζει με το γνωστό φαινόμενο της συστολής των λανθανιδών.

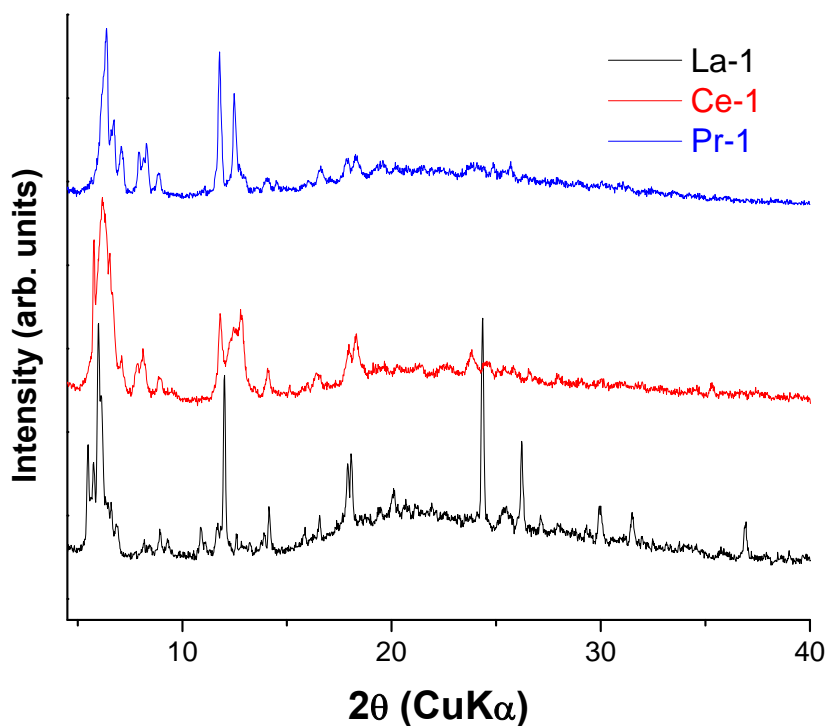
Κάθε τριμερές ενώνεται με άλλα έξι δημιουργώντας μια δεύτερης γενεάς SBU στην οποία παρατηρείται και οργανική SBU, που αποτελείται από το κύριο οργανικό τμήμα δύο μορίων οργανικού υποκαταστάτη. Η απόσταση μεταξύ των δακτυλίων των οργανικών υποκαταστατών είναι 3.6 Å, χαρακτηριστική της ύπαρξης π-π αλληλεπιδράσεων.

Από την ανάλυση της δομής του Ce-3 δεν προσδιορίστηκε ξεκάθαρη θέση κατιόντων που αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο του σκελετού $[\text{Ce}_3(\text{SBBDC})_6]^{3-}$. Και σε αυτήν την περίπτωση, κατιόντα διμεθυλοαμμωνίου τα οποία προκύπτουν από την μερική διάσπαση του DMF, αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο του σκελετού. Με βάση τα παραπάνω, ο τύπος του Ce-3 είναι $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_3[\text{Ce}_3(\text{SBBDC})_6](\text{DMF})_x$. Με τη βοήθεια του διαγράμματος θερμοσταθμικής ανάλυσης (εικόνα 67) ο αριθμός των μορίων DMF προσδιορίζεται στα 6.



Εικόνα 67: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης Ce-3 σε ατμόσφαιρα αζώτου και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

Στη περίπτωση του Pr καταγράφηκαν σχετικά ανάλογα αποτελέσματα. Το πρώτο στερεό Pr-1 που σχηματίζεται διαθέτει επίσης μέτριας ποιότητας κρύσταλλα και παρόμοιας μορφολογίας με τα αντίστοιχα La-1 και Ce-1(εικόνα 69), ενώ από PXRD (εικόνα 68) φαίνεται πως είναι ισοδομικό με αυτά.



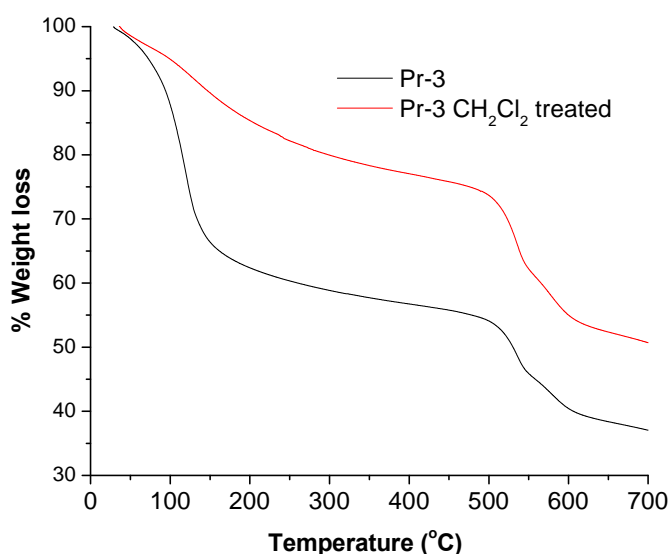
Εικόνα 69: Διάγραμμα PXRD στερεών Pr-1 (πάνω), Ce-1(μέση) και La-1 (κάτω).



Εικόνα 69: Κρύσταλλα στερεού Pr-3 (αριστερά), Pr-1 (κέντρο) και Pr-2 (δεξιά).

Όταν το Pr-1 (UoC-13) μεταφέρθηκε σε φρέσκο DMF και διατηρήθηκε σε συνθήκες δωματίου, μετασχηματίστηκε πλήρως σε κυβικά κρύσταλλα, μορφολογικά ίδια με εκείνα του Ce-3 και La-3. Με πείραμα περίθλασης ακτίνων-X σε μονοκρύσταλλο προσδιορίστηκαν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας επιβεβαιώνοντας ότι πρόκειται για ισοδομικό στερεό με εκείνο των Ce-3 και La-3. Επομένως έχει επιτευχθεί η σύνθεση ισοδομικών στερεών λανθανιδών Ce, La και Pr με υποκαταστάτη γέφυρας το σουλφόνο-διφαινύλο δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη.

Επεξεργασία του Pr-3 (UoC-14) σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, με σκοπό την εκκένωση των καναλιών ώστε να γίνουν προσβάσιμα και να ακολουθήσουν μετρήσεις προσρόφησης αερίων, δεν επέφερε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μέτρηση προσρόφησης N₂ στους 77 K έδειξε ότι δεν υπάρχει προσβάσιμος χώρος στο Pr-3. Το διάγραμμα TGA (εικόνα 70) του επεξεργασμένου στερεού δείχνει συνεχόμενη απώλεια βάρους, ανάλογη με το αρχικό υλικό. Το χάσιμο βάρους που λαμβάνει χώρα μέχρι τους 200 °C προέρχεται από τα οργανικά κατιόντα που υπάρχουν στη δομή και δεν απομακρύνονται κατά την κατεργασία με CH₂Cl₂.



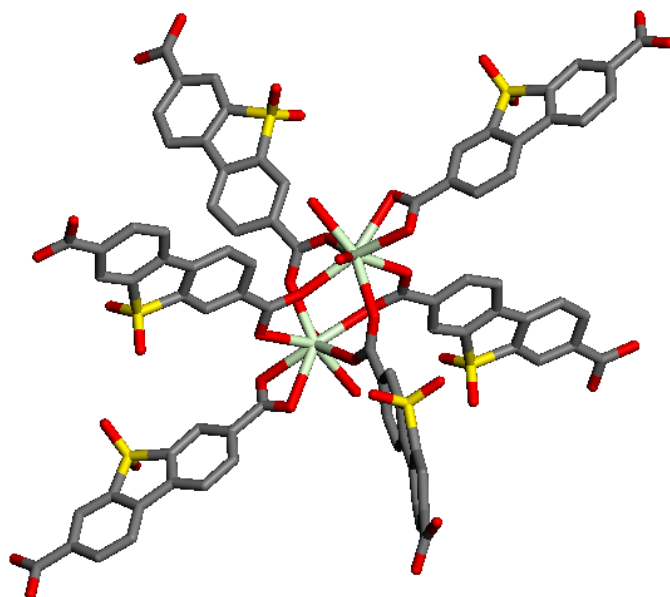
Εικόνα 70: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης Pr-3 σε ατμόσφαιρα αζώτου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

Από το υπερκείμενο διάλυμα, σε αντίθεση με τα ισοδομικά στερεά La-2 και Ce-2, απομονώθηκαν ραβδοειδή κρύσταλλα με διαφορετική δομή. Η δομή Pr-2 (UoC-15) είναι ένα αλληλοεμπλεκόμενο 3D μεταλλο-οργανικό στερεό (εικόνα 72), που αποτελείται από απλά διμερή Pr που συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός υποκαταστάτη SBBDC²⁻ σε ψευδο-οκταεδρική γεωμετρία (εικόνα 71). Το Pr-2 κρυσταλλώνει στο μονοκλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρία C2/c με παραμέτρους μοναδιαίας κυψελίδας $a = 35.0141(19) \text{ \AA}$, $b = 14.9351(8) \text{ \AA}$, $c = 30.3411(17) \text{ \AA}$ και $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 97.4220(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$ (πίνακας 11). Τα άτομα Pr στο διμερές απέχουν $4.2803(2) \text{ \AA}$ (παράρτημα II).

Πίνακας 11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα Pr-2.

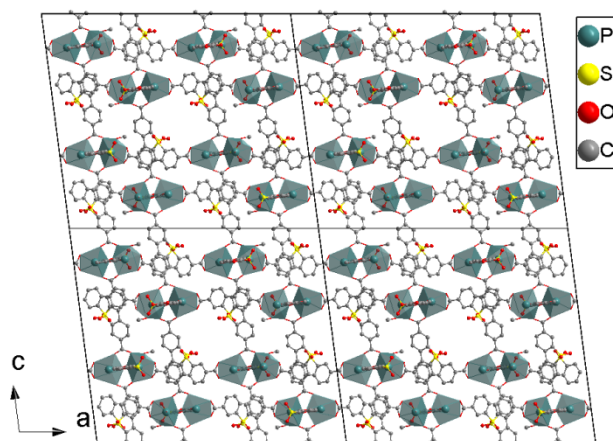
Empirical formula	C60 H60 N6 O24 Pr2 S3
Formula weight	1627.14
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.41328 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 35.0141(19) Å, α = 90.00° b = 14.9351(8) Å, β = 97.4220(10)° c = 30.3411(17) Å, γ = 90.00°
Volume	15733.6(15) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.374 g/cm ³
Absorption coefficient	0.732 mm ⁻¹
F(000)	6560
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	5.93 to 20.13°
Index ranges	-58<=h<=56, -24<=k<=16, -50<=l<=50
Reflections collected	206217
Independent reflections	35429 [R _{int} = 0.0554]
Completeness to θ = 20.13°	93%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	35429 / 26 / 856
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0591, wR _{obs} = 0.1516
R indices (all data)	R _{all} = 0.0768, wR _{all} = 0.1601
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	4.284 and -2.259 e.Å ⁻³

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR = \left\{ \frac{\sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2]}{\sum [w(|F_o|^4)]} \right\}^{1/2} \text{ and calc}$$
$$w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0705P)^2 + 75.7846P] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$$



Εικόνα 71: Η ψεύδο οκταεδρική γεωμετρία του SBU στην δομή Pr-2.

Η σφαίρα συναρμογής κάθε Pr συμπληρώνεται από οκτώ άτομα οξυγόνου. Τοπικά το κάθε Pr εμφανίζει παραμορφωμένη κυβική δομή. Η σφαίρα συναρμογής του Pr αποτελείται από τα οξυγόνα τεσσάρων διαφορετικών καρβοξυλομάδων από τέσσερα SBBDC^{2-} με αποστάσεις Pr-O σε εύρος 2.387(3) Å έως 2.533(2) Å και συμπληρώνεται από άλλα τέσσερα διαφορετικά οξυγόνα που προέρχονται από μια χηλικά προσδεδεμένη ομάδα καρβοξυλίου στο μέταλλο και δύο μόρια DMF. Από τα έξι SBBDC^{2-} που περιβάλλουν το διμερές του Pr, τα τέσσερα συμμετέχουν στη γεφύρωση των μετάλλων του διμερούς και από τα δύο άκρα.

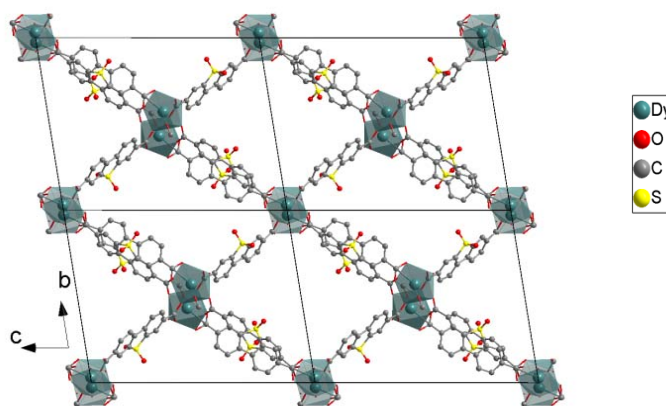


Εικόνα 72: Το 3D δεύτερης τάξης αλληλοδιεισδυόμενο MOF του Pr-2.

Τα άλλα δύο ligands συναρμόζονται χηλικά και από τα δύο άκρα τους σε διαφορετικά διμερή. Συνολικά, κάθε διμερές ενώνεται με άλλα έξι δημιουργώντας τον ουδέτερο 3D σκελετό. Ο χημικός τύπος που περιγράφει το στερεό είναι $[\text{Pr}_2(\text{SBBDC})_3(\text{DMF})_4](\text{DMF})_x$.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι το στερεό Pr-2 είναι ισοδομικό με τα πρόσφατα υλικά Nd, Eu και Gd με τον υποκαταστάτη H₂SBBDC που παρουσιάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του En-Qing Gao³⁰. Αν και από εμάς είχε επιτευχθεί η σύνθεση του ίδιου LMOF με Eu σε πιο ήπιες συνθήκες.

Επόμενη λανθανίδα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη νέων μεταλλο-οργανικών στερεών με το σούλφο-διφαινυλο δικαρβοξυλικό υποκαταστάτη ήταν το δυσπρόσιο (Dy) (UoC-16). Στη περίπτωση του δυσπρόσιου σε αναλογία μετάλλου-υποκαταστάτη 1:2 σε διαλυτοθερμικές συνθήκες (DMF) δημιουργήθηκαν κρύσταλλοι κατάλληλοι για προσδιορισμό δομής. Το υλικό αυτό αποτελεί ένα νέο 3D MOF διαφορετικής τοπολογίας από εκείνα που έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα το οποίο κρυσταλλώνει στο τρικλινές σύστημα (space group P-1) με μέγεθος μοναδιαίας κυψελίδας $a = 12.4996(12) \text{ \AA}$, $b = 17.7008(16) \text{ \AA}$, $c = 22.3869(18) \text{ \AA}$ και γωνίες $\alpha = 79.657(7)^\circ$, $\beta = 80.452(7)^\circ$ και $\gamma = 81.326(8)^\circ$ (πίνακας 12). Το νέο τρισδιάστατο πολυμερές συναρμογής αποτελείται από ένα ανεξάρτητο δίκτυο που εμφανίζει μονοδιάστατα κανάλια (εικόνα 73).



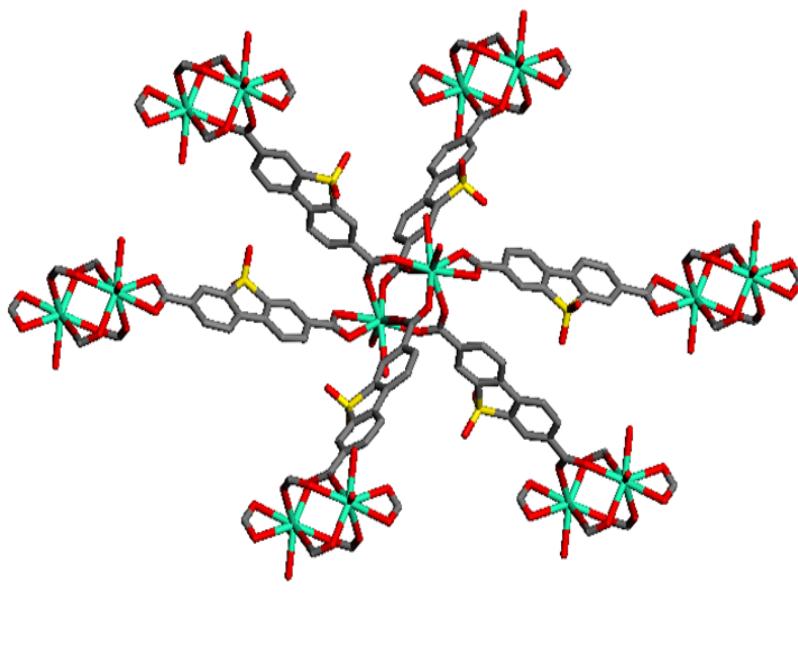
Εικόνα 73: Τα μονοδιάστατα κανάλια στο MOF του Dy.

Ο σκελετός σχηματίζεται από απομονωμένα διμερή $Dy_2(\mu_2-CO_2)_4(-CO_2)_2$ τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με τον οργανικό υποκαταστάτη όπως φαίνεται στην εικόνα 74. Κρυσταλλογραφικά, υπάρχουν δύο μη-ισοδύναμα διμερή με αποστάσεις Dy_1-Dy_1 $4.1027(10) \text{ \AA}$ και Dy_2-Dy_2 $4.2444(13) \text{ \AA}$ (παράρτημα II). Όλα τα άτομα Dy έχουν αριθμό συναρμογής οκτώ με δύο θέσεις να καταλαμβάνονται από μόρια DMF. Οι υπόλοιπες θέσεις καταλαμβάνονται από έξι καρβοξυλικές ομάδες. Ο τύπος του στερεού είναι $[Dy_2(SBBDC)_3(DMF)_4](DMF)_x$.

Πίνακας 12: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για το C₆₀ H₅₉ Dy₂ N₆ O₂₅ S₃

Empirical formula	C ₆₀ H ₅₉ Dy ₂ N ₆ O ₂₅ S ₃
Formula weight	1685.31
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.4996(12) Å, α = 79.657(7)° b = 17.7008(16) Å, β = 80.452(7)° c = 22.3869(18) Å, γ = 81.326(8)°
Volume	4767.6(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.174 g/cm ³
Absorption coefficient	1.680 mm ⁻¹
F(000)	1682
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	1.79 to 25.09°
Index ranges	-14<=h<=14, -21<=k<=21, -26<=l<=26
Reflections collected	46387
Independent reflections	16433 [R _{int} = 0.1589]
Completeness to θ = 25.09°	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16433 / 96 / 865
Goodness-of-fit on F ²	0.866
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0714, wR _{obs} = 0.1719
R indices (all data)	R _{all} = 0.1711, wR _{all} = 0.2047
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.913 and -0.890 e.Å ⁻³

Γύρω από κάθε διμερές υπάρχουν έξι οργανικοί υποκαταστάτες SBBDC^{2-} , των οποίων οι καρβοξυλομάδες διαφοροποιούνται ως προς τον τρόπο συναρμογής τους πάνω στα άτομα Dy. Τέσσερις καρβοξυλομάδες γεφυρώνουν τα άτομα Dy δημιουργώντας το διμερές, οπότε είναι $\mu_2\text{-CO}_2^-$ ενώ άλλες δύο συναρμολάζονται αποκλειστικά πάνω σε ένα άτομο Dy. Τα μήκη των δεσμών $\text{Dy}_1\text{-O}_{\text{καρβοξυλίου}}$ είναι μεταξύ 2.325(10) Å και 2.395(10) Å, $\text{Dy}_1\text{-O}_{\text{DMF}}$ 2.350(11) Å και 2.433(11) Å, $\text{Dy}_2\text{-O}_{\text{καρβοξυλίου}}$ 2.293(9) Å και 2.387(9) Å και τέλος $\text{Dy}_1\text{-O}_{\text{DMF}}$ 2.391(11) Å και 2.427(12) Å (παράρτημα II). Κάθε διμερές συνδέεται με άλλα έξι διμερή μέσω έξι υποκαταστατών SBBDC^{2-} , με τα οργανικά μόρια να ενώνονται με τον ίδιο τρόπο και από τα δύο άκρα. Μελετώντας τη διεύθυνση των διμερών, διαπιστώνεται ότι κάθε διμερές $\text{Dy}_1\text{-Dy}_1$ περιβάλλεται από έξι διμερή $\text{Dy}_2\text{-Dy}_2$, με το αντίστοιχο να ισχύει για το διμερές $\text{Dy}_2\text{-Dy}_2$.



Εικόνα 74: Η ψευδο-οκταεδρική γεωμετρία σύνδεσης των διμερών $\text{Dy}_2(\mu_2\text{-CO}_2)_4(\text{-CO}_2)_2$ με έξι γειτονικά.

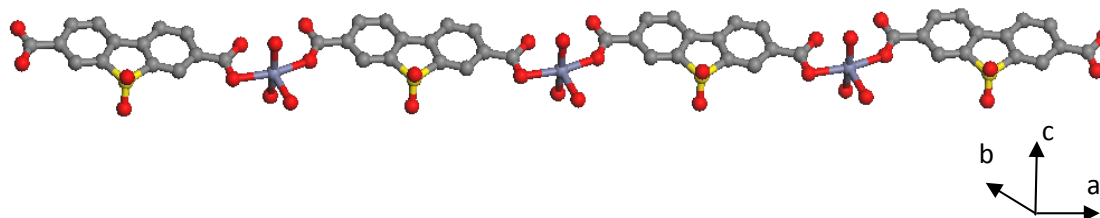
Σε εκκρεμότητα βρίσκεται η ανάλυση δομής κρυστάλλων με Tb και Ho που παρήχθησαν σε ανάλογες συνθήκες με τα προηγούμενα αρχικά στερεά των λανθανιδών.

Η δομική ποικιλότητα που καταγράφηκε στη σειρά των λανθανιδών La, Ce, Pr και Dy μπορεί εν μέρει να ερμηνευτεί με βάση το γνωστό φαινόμενο της συστολής των λανθανιδών. Επομένως, στα ισοδομικά στερεά με ουδέτερο σκελετό Ce-2 και La-2, το μεγάλο μέγεθος των ατόμων Ln που έχουν αριθμό συναρμογής εννέα, καταλήγει στον σχηματισμό αλυσίδων αποτελούμενων από διμερή Ln-Ln, ενώ στη περίπτωση του Pr-2, τα μικρότερου μεγέθους άτομα Pr, με οκτώ αριθμό συναρμογής, υπάρχουν απομονωμένα διμερή και ανάπτυξη δύο δικτύων, το ένα μέσα στο άλλο. Αυτή η κατάσταση δε φαίνεται να αλλάζει προχωρώντας από το Pr προς το Nd, Eu, Gd, όπου σχηματίζονται μόνο οι ισοδομικές φάσεις του Pr-2. Εντούτοις στο Dy, λόγω του ακόμα πιο μικρού μεγέθους που έχει, δεν λαμβάνει χώρα διείσδυση των δικτύων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

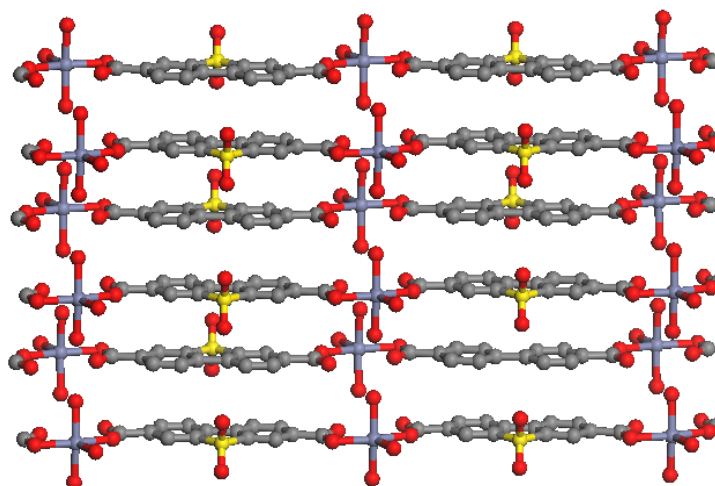
Μεταλλο-οργανικά στερεά με ψευδάργυρο ή κοβάλτιο και SBBDCCH₂ σε σύστημα διαλυτών διμέθυλο ακεταμίδιο – νερό

Διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις σε μίγμα αντίδρασης Zn(NO₃)₂·6H₂O: SBBDCCH₂ με αναλογία 1:1 σε σύστημα διαλυτών DMA/H₂O σε αναλογίες 1:1 ή 3:1 οδηγούν στο σχηματισμό διάφανων ραβδοειδών κρυστάλλων (UoC-17). Από το κρυσταλλικό στερεό επιλέχθηκε κατάλληλος κρύσταλλος και πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της δομής του νέου υλικού με περίθλαση ακτίνων-X. Πρόκειται για μια απλή δομή, που κρυσταλλώνει στο ορθορομβικό, *Rh*mα όπου μόρια υποκαταστάτη γεφυρώνονται μέσω ατόμων ψευδαργύρου, δημιουργώντας μονοδιάστατες αλυσίδες (εικόνα 75), αν και σε άλλες περιπτώσεις η μεταβολή στην αναλογία των διαλυτών σε δυαδικά συστήματα επιδρά καθοριστικά, δημιουργώντας νέες δομές³¹.



Εικόνα 75: Οι 1D αλυσίδες στο πολυμερές συναρμογής Zn²⁺ - SBBDC σε DMA – H₂O.

Τα μόρια του οργανικού υποκαταστάτη συναρμόζονται μονοδοντικά στον ψευδάργυρο, ενώ τρία μόρια DMA συμπληρώνουν τη σφαίρα συναρμογής του ψευδαργύρου. Οι αλυσίδες στοιβάζονται κατά τον άξονα b και κάθε αλυσίδα σε σχέση με την επόμενη και την προηγούμενη έχει αντίθετο προσανατολισμό, με τη μεταξύ τους απόσταση περίπου 3.6 Å. Η χαρακτηριστική αυτή απόσταση υποδηλώνει την ύπαρξη π-π αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους δακτυλίους του υποκαταστάτη, δυνάμεις που σταθεροποιούν τις αλυσίδες (εικόνα 76).



Εικόνα 76: Διευθέτηση των αλυσίδων στο πολυμερές συναρμογής Zn²⁺ - SBBDC σε DMA – H₂O.

Ίδια δομή σχηματίζεται και στο σύστημα $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{SBBDC} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3:1, $\text{DMA}:\text{H}_2\text{O}$ 3:1 (UoC-18).

Πίνακας 13: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}\text{Zn}$

Empirical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}\text{Zn}$
Formula weight	518.43
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	$a = 14.7740(6)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$ $b = 7.2457(3)$ Å, $\beta = 90.00^\circ$ $c = 19.3254(9)$ Å, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	2068.74(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.665 g/cm ³
Absorption coefficient	1.349 mm ⁻¹
F(000)	1035
Crystal size	
Theta range for data collection	10.25 to 29.23°
Index ranges	$-20 \leq h \leq 18$, $-9 \leq k \leq 9$, $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	19866
Independent reflections	2830 [$R_{\text{int}} = 0.0970$]
Completeness to $\theta = 29.23^\circ$	94%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2830 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F^2	3.990
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	$R_{\text{obs}} = 0.1583$, $wR_{\text{obs}} = 0.4618$
R indices (all data)	$R_{\text{all}} = 0.1642$, $wR_{\text{all}} = 0.4671$
Extinction coefficient	0.57(9)
Largest diff. peak and hole	2.693 and -2.375 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR = \{ \sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum [w(F_o ^4)] \}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, χρησιμοποιώντας το σουλφόνο-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ, παρασκευάστηκαν είκοσι τρία (23) νέα μεταλλο-οργανικά στερεά σε διαλύτες αμινών (DMF, DMA) υπό ήπιες διαλυτο-θερμικές συνθήκες. Από αυτά, σε έξι η δομή δεν έχει προσδιοριστεί είτε γιατί είναι αδύνατο να αναλυθεί λόγω αστάθειας των κρυστάλλων (περίπτωση Zn-DABCO), είτε πρόκειται για ισοδομικά στερεά (περίπτωση Ce-1 και Pr-1) είτε γιατί η ανάλυσή τους είναι σε εξέλιξη (περίπτωση Ni-SBBDCH₂-DABCO, Ho-SBBDCH₂, Tb-SBBDCH₂). Από τα υπόλοιπα δεκαεπτά νέα MOF δύο είναι 1D, δύο 2D και δεκατρία 3D. Τα μέταλλα που εμπεριέχονται στα MOF που παρασκευάστηκαν είναι από τη πρώτη σειρά των μεταβατικών μετάλλων (Zn, Cu, Co) και από την οικογένεια των λανθανιδών (La, Ce, Pr, Eu, Dy, Ho, Tb).

Ειδικότερα σε σύστημα Zn²⁺-SBBDCH₂ σε διμεθυλοφορμαμίδιο, ελέγχοντας το ποσοστό του νερού στο μίγμα αντίδρασης δημιουργήθηκαν δύο νέα ανιοντικά μεταλλο-οργανικά στερεά ανοικτού τύπου (UoC-1 και UoC-2) με πρωτότυπες διαφορετικές δευτερογενείς ανόργανες δομικές μονάδες. Ένα άλλο ενδιαφέρον δομικό χαρακτηριστικό που παρατηρήθηκε σε αυτά τα δύο νέα MOF είναι ο τρόπος συνένωσης γειτονικών SBU, που γίνεται μέσω διπλών και όχι μέσω μονών οργανικών μορίων υποκαταστάτη, που υπάρχει στο σύνολο σχεδόν των πολυμερών συναρμογής που έχουν παρουσιαστεί μέχρι σήμερα. Επιπλέον το UoC-1 αποτελεί σπάνια περίπτωση ανιοντικού MOF, γιατί το φορτίο αντισταθμίζεται από κατιόντα H₃O⁺. Προσβάσιμο πορώδες προσδιορίστηκε στο στερεό UoC-1' μετά την απομάκρυνση του διαλύτη από το UoC-1. Το συγκεκριμένο υλικό επιδεικνύει αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα για CO₂ σε σχέση με CH₄, N₂ και H₂ κοντά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σύνθεση των UoC-1 και UoC-2 καταδεικνύει ότι η γενίκευση της στοχευόμενης σύνθεσης (reticular synthesis), αν και έχει επαληθευτεί για πληθώρα επίπεδων δικαρβοξυλικών αρωματικών οξέων, δεν καταλήγει στο αναμενόμενο αποτέλεσμα στη περίπτωση του SBBDCH₂, στις δεδομένες συνθήκες αντίδρασης. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το γεγονός ότι στην σημαντική πληθώρα των πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί, δεν απομονώθηκε ποτέ η αντίστοιχη δομή του MOF-5. Η παρατηρούμενη εξαίρεση πιθανά να σχετίζεται με την ομάδα -SO₂ η οποία προκαλεί κάμψη στο SBBDCH₂, αναιρώντας (οι τερματικές καρβοξυλικές ομάδες στον υποκαταστάτη SBBDCH₂ σχηματίζουν γωνία 163^ο) την γραμμικότητα που έχει το πρόδρομο 4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό. Επιπλέον, η τάση που εμφανίζει η σουλφόνο ομάδα (-SO₂) να έλκει

ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας του υποκαταστάτη και κατ' επέκταση την μείωση της δυνατότητας συναρμογής των καρβοξυλικών ομάδων.

Στα Zn-MOFs που παρήχθησαν από συνδυασμούς του SBBDC_{H2} με διαμίνες, στις δομές τους υπάρχει η γνωστή διμερής δομική μονάδα τύπου “paddle-wheel”. Τα υλικά που σχηματίστηκαν αποτελούνται από δύο δίκτυα το ένα αναπτυσσόμενο μέσα στο άλλο, με την μεταξύ τους απόσταση να είναι ελάχιστη (μορφή “interwoven”). Μετά την απομάκρυνση μορίων διαλύτη που υπάρχουν στο UoC-5, διαπιστώθηκε η ύπαρξη προσβάσιμου πορώδους στο UoC-5'. Προσδιορίστηκε επιφάνεια 145 m²/g. Το UoC-5' προσροφά υδρογόνο περίπου 0.81 %wt στους 77K και 760 Torr και εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα για CO₂/CH₄ τόσο στους 273 K όσο και στους 298 K.

Όμως στη περίπτωση του κοβαλτίου στο σκελετό δεν συναρμόστηκε η διαμίνη DABCO, αλλά βρίσκεται στις κοιλότητες του στερεού ως αντισταθμιστικό κατιόν του ανιοντικού σκελετού. Η παρουσία των οργανικών κατιόντων στα κανάλια λειτουργεί ανασταλτικά στην εκκένωση τους, όπως φάνηκε από τις πρώτες προσπάθειες απομάκρυνσης των μορίων διαλύτη που βρίσκονται στο υλικό. Ίσως πρέπει να προηγηθούν κατάλληλες κατιον-ανταλλακτικές διεργασίες ώστε τα ογκώδη οργανικά κατιόντα να αντικατασταθούν με μικρότερα ανόργανα, πριν την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη από το σκελετό και μετά από αυτό να μετρηθεί η προσροφητική ικανότητα του στερεού.

Η πραγματοποίηση αντιδράσεων Cu²⁺ - SBBDC_{H2} επέφερε το σχηματισμό ενός 2D MOF με τη συνηθισμένη SBU “paddle wheel”. Μετρήσεις ύπαρξης πορώδους στο απαλλαγμένο στερεό από μόρια διαλύτη UoC - 3' απέδειξαν ύπαρξη προσβάσιμης επιφάνειας της τάξης των 366 m² g⁻¹. Επιπλέον διαπιστώθηκε η ικανότητα εκλεκτικής προσρόφησης του UoC-3' για CO₂/CH₄.

Η σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών στερεών με λανθανίδες La, Ce, Pr και SBBDC_{H2} οδήγησε στην απρόσμενη ανακάλυψη της ποσοτικής μετατροπής και αναδιοργάνωσης της αρχικής φάσης La-1, Ce-1, Pr-1 σε ένα πρωτότυπο 3D MOF με ανοικτό σκελετό και στις τρεις περιπτώσεις, La-3, Ce-3 και Pr-3. Επιτυχώς προσδιορίστηκε η δομή στο La-1, ενώ με τη βοήθεια του PXRD συμπεραίνεται ότι και οι φάσεις La-1, Ce-1, Pr-1 είναι ισοδομικές. Κατά τη μετάβαση από τη δομή La-1 στη δομή La-3, διατηρείται το μεταλλικό τριμερές που υπάρχει, αλλά διαφοροποιείται η διάσταση του σκελετού, γιατί από το 2D La-1 προκύπτει το 3D La-3.

Διαφορετικές δομές προέκυψαν από την απομόνωση του υπερκείμενου μετά το σχηματισμό των La-1, Ce-1, Pr-1, όπου μόνο οι La-2, Ce-2 είναι ισοδομικές ενώ η Pr-2 διαφοροποιείται. Ο προσδιορισμός των παραγόντων που ελέγχουν τη δημιουργία των

διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων είναι χρήσιμο να γίνει ώστε να κατανοηθεί ο μηχανισμός σχηματισμού τους.

Επεκτείνοντας τη μελέτη σε άλλες λανθανίδες επιτεύχθηκε η σύνθεση MOF με Eu, που είναι ισοδομικό με το Pr-2, με Dy η δομή του οποίου διαφοροποιείται από τις υπόλοιπες που έχουν αναλυθεί μέχρι τώρα με λανθανίδες και SBBDCH₂.

Σε συνθέσεις με τον πιο ισχυρά συναρμοζόμενο διαλύτη διμέθυλο-ακεταμίδο και σε μίγμα με νερό δημιουργήθηκαν απλές αλυσίδες μεταλλο-οργανικών στερεών με κατιόντα των μετάλλων Zn²⁺ και Co²⁺.

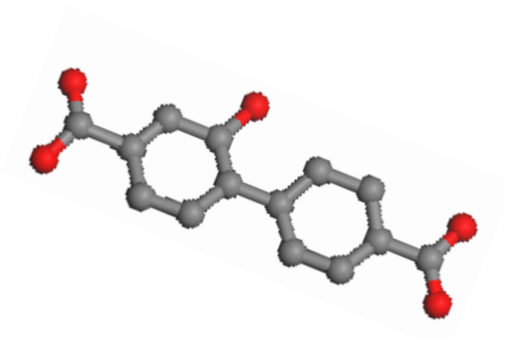
Βιβλιογραφία

- 1α. patent
- 1β. V. K. Ol'khovik, Y. V. Matveenko, G. V. Kalechits, A. A. Pap, A. A. Zenyuk, *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 1164.
2. E. Neofotistou, C. D. Malliakas and P. N. Trikalitis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4523 – 4527.
3. E.S. Stoyanov, K.C. Kim, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1948.
4. A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby and J. E. Warren, *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, *7*, 548 – 550.
5. E. Biemnia, T. Beina and N. Stock, *Solid State Sciences*, **2006**, *8*, 363-370.
6. S. Hausdorf, J. Wagler, R. Moßig, and Florian O.R.L. Mertens, *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 7567-7576.
7. S. S. Kaye, A. Dailly, O.M. Yaghi, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 14176.
8. S. Lowell, J. Shield, T. MA, T.M, “Characterization of porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density”, Springer, 2006.
9. D.J. Collins, H.C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3154.
10. D. Do, in *Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998, pp. 70-104.
11. W. Zhu, J. C. Groen, A. van Miltenburg, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Carbon*, **2005**, *43*, 1416.
12. A. Malek, S. Farooq, *Aiche J.* **1996**, *42*, 3191.
13. B. Wang, A.P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, **2008**, *453*, 207
14. A. Pichon, C. M. Fierro, M. Nieuwenhuyzen and S.L. James, *Cryst.Eng.Comm*, **2007**, *9*, 449-451.
15. M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *PNAS*, **2002**, *99*, *8*, 4900-4904.
16. S.I. Vagin, A.K. Ott, B. Rieger, *Chemie Ingenieur Technik*, **2007**, *79*, *6*, 767-779.
17. H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, K. Kim, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3521-3529.
18. B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1390.
19. B. Chen, S. Ma, F. Zapata, E.B. Lobkovsky, J. Yang, *Inorganic Chemistry*, **2006**, *45*, 5718.
20. P.S. Barcia, F. Zapata, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, B. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 6101.
21. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670 –4679.
22. B. Chen, S. Ma, E.J. Hurtado, E.B. Lobkovsky, c. Liang, H.Zhu, S. Dai, *Inorganic Chemistry*, **2007**, *46*, 8705-8709.
23. H. Wang, J. Getzschmann, I. Senkovska, S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *116*, 653-657.

24. Hyungphil Chun, Heejin Jung, Gumae Koo, Heondo Jeong, Dong-Kook Kim, *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, 5355-5359.
25. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/bond_valence_param/
26. Shengqian Ma, Daqiang Yuan, Xi-Sen Wang, Hong-Cai Zhou, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 2072 – 2077.
27. B.T. Nguyen Pham, L.M. Lund, D. Song, *Inorganic Chemistry*, 2008, 47, 6329-6335.
28. Y-F. Han, X-H. Zhou, Y-X. Zheng, z. Shen, Y. Song, X-Z. You, *Cryst.Eng.Comm*, 2008, 10, 1237-1242.
29. E. Neofotistou, C. D. Malliakas and P. N. Trikalitis, *CrystEngComm*, 2010, DOI: 10.1039/b918269c.
30. Li Yan, Qi Yue, Qin-Xiang Jia, Gilles Lemerrier and En-Qing Gao, *Crystal Growth & Design*, 2009, 9, 2984–2987
31. F.-K. Wang, S.-Y. Yang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng and St. R. Batten, *Cryst. Eng. Comm*, 2008, 10, 1211 – 1215.

ΜΕΡΟΣ 4^ο

Πολυμερή συναρμογής με 2-υδροξύ-4,4'-διφαινύλο δικαρβοξυλικό οξύ

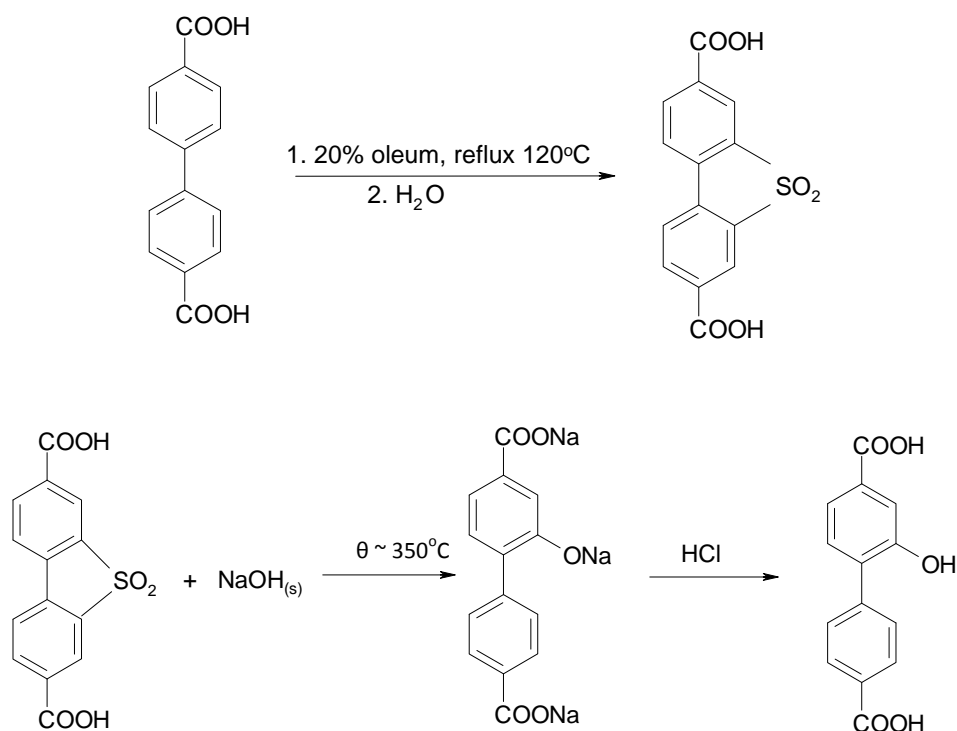


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Σύνθεση 2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ και πολυμερών συναρμογής

1.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός της πρόδρομης ένωσης 2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ

Η εισαγωγή ομάδας υδροξυλίου στη θέση 2 του 4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικού οξέος (BBDCH₂-OH) επιτεύχθηκε εφαρμόζοντας μια αλληλουχία αντιδράσεων τροποποίησης στο διμέθυλο 4,4'-δικαρβοξυλικό εστέρα (σχήμα 1)¹.



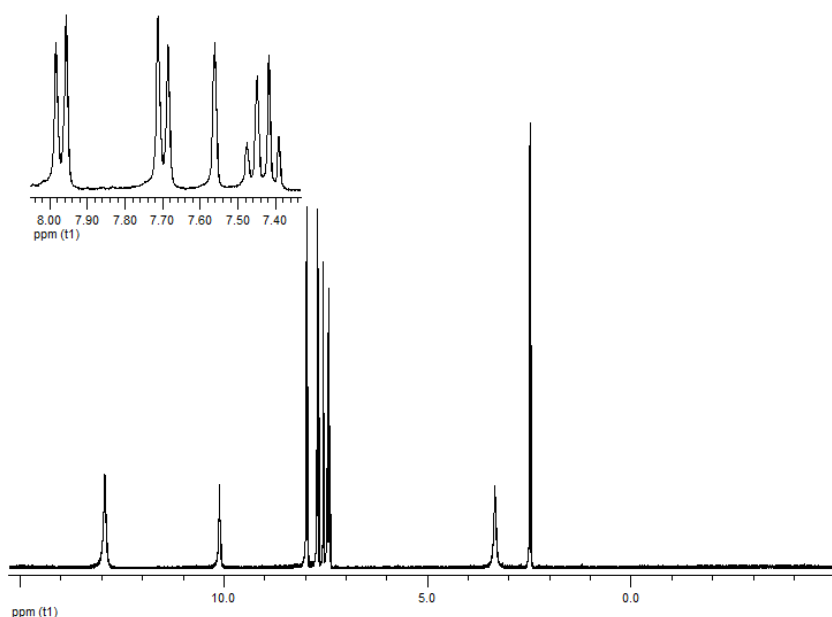
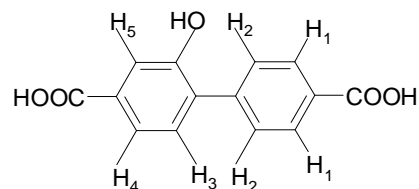
Σχήμα 1 : Πορεία σύνθεσης 2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικού οξέος.

Αρχικά ο εστέρας θερμάνθηκε μέχρι βρασμού με περίσσεια χλωροσουλφονικού οξέος δημιουργώντας ποσοτικά το 4,4'-διβενζοϊκό οξύ 2,2'-σουλφόνο (βλέπε μέρος 2).

Στη συνέχεια σε σωλήνες άνθρακα κατανεμήθηκε μίγμα 4,4'-διβενζοϊκό οξύ-2,2'-σουλφόνο με στερεό NaOH σύστασης 400 mg οργανικού (1.3 mmol)/2.5gr NaOH (62 mmol), οι οποίοι μεταφέρθηκαν σε γυάλινους σωλήνες που σφραγίστηκαν αεροστεγώς με φλόγα υπό κενό. Οι σωλήνες θερμάνθηκαν στους 350 °C για 15 min και κατόπιν ψύχθηκαν αργά. Το μίγμα αντίδρασης επεξεργάστηκε με HCl, όπου καταβυθίστηκε λευκό στερεό. Το ίζημα συλλέχθηκε με διήθηση και επαναδιαλυτοποιήθηκε με υδατικό διάλυμα 2% NaHCO₃. Μετά το φιλτράρισμα του αλκαλικού διαλύματος, το λευκό στερεό ανακτήθηκε με οξίνιση του διηθήματος με πυκνό HCl. Το υλικό συλλέχθηκε με φυγοκέντριση, πλύθηκε με νερό

επαναληπτικά και ξηράνθηκε στους 100 °C. Η απόδοση της όλης διαδικασίας υπολογίστηκε περίπου στο 67%.

Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ πιστοποιήθηκε η σύνθεση του 2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Φάσμα $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6) του 2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ, δ , ppm: 10.2 (1H, OH), 13(2H, COOH), .7.7d(2H, H₁), 7.95d (2H, H₂), 7.45m (2H, H₄ - H₃), 7.56s (1H, H₅)

1.2 Σύνθεση μεταλλο-οργανικού σκελετού στο σύστημα Zn^{2+} /2-υδροξύ-4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ/DMF (UoC-19)

Σε δοχείο των 20 ml διαλύθηκαν 174 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.49 mmol) και 50 mg $\text{BBDCH}_2\text{-OH}$ (0.16 mmol) με 10 ml DMF, όπου προστέθηκαν 3 σταγόνες νερού. Το μίγμα αντίδρασης θερμάνθηκε στους 95 °C. Εντός 20 h θέρμανσης σχηματίστηκαν άχρωμα διάφανα κυβικά κρύσταλλα, κατάλληλα για ανάλυση δομής με ακτίνες X μονοκρυστάλλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

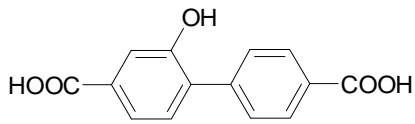
Αποτελέσματα Συζήτηση

Το 2-υδρόξυ 4,4-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ (BBDCH₂-OH) παρασκευάστηκε μέσω μιας διαδικασίας τριών βημάτων η οποία περιλάμβανε αρχικά σουλφούρωση του διμέθυλο 4,4'δικαρβοξυλικό εστέρα, κατόπιν μετατροπή του 2,2'σουλφόνυλο - 4,4'διβενζοϊκού οξέος σε αλάτι του 2-υδροξυ-4,4'διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ και τέλος με προσθήκη HCl καταβυθίστηκε το 2-υδροξυ-4,4'διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ. Από το φάσμα ¹H NMR του τελικού προϊόντος που καταγράφηκε διαφάνηκε ότι το 2-υδροξυ-4,4'διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ είχε απομονωθεί.

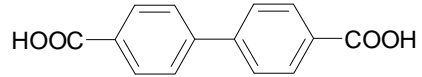
Από τη στιγμή που επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση του νέου ύδροξυ-δικαρβοξυλικού αρωματικού υποκαταστάτη, άμεσα πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σύνθεσης νέων MOF.

Οι πρώτες προσπάθειες σύνθεσης επικεντρώθηκαν στο σύστημα Zn(NO₃)₂·6H₂O - BBDCH₂-OH, αναλογία 3:1 με διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο και θέρμανση στους 95°C, συνθήκες αντίστοιχες με εκείνες που εφαρμόστηκαν στη βελτιωμένη σύνθεση του IRMOF-1^{2,3,4}, ώστε να δημιουργηθεί στερεό ίδιας τοπολογίας με εκείνη των IRMOFs. Ήδη από τις πρώτες συνθέσεις σχηματίστηκαν κυβικά κρύσταλλα, από τα οποία επιλέχθηκε κρύσταλλος για ανάλυση δομής. Όμως η ανάλυση της δομής του νέου MOF UoC-19, έκρυβε μια έκπληξη. Συγκεκριμένα, στο UoC-19 συμμετέχουν δύο είδη δικαρβοξυλικών οξέων το 2-ύδροξυ 4,4-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ και το 4,4-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ.

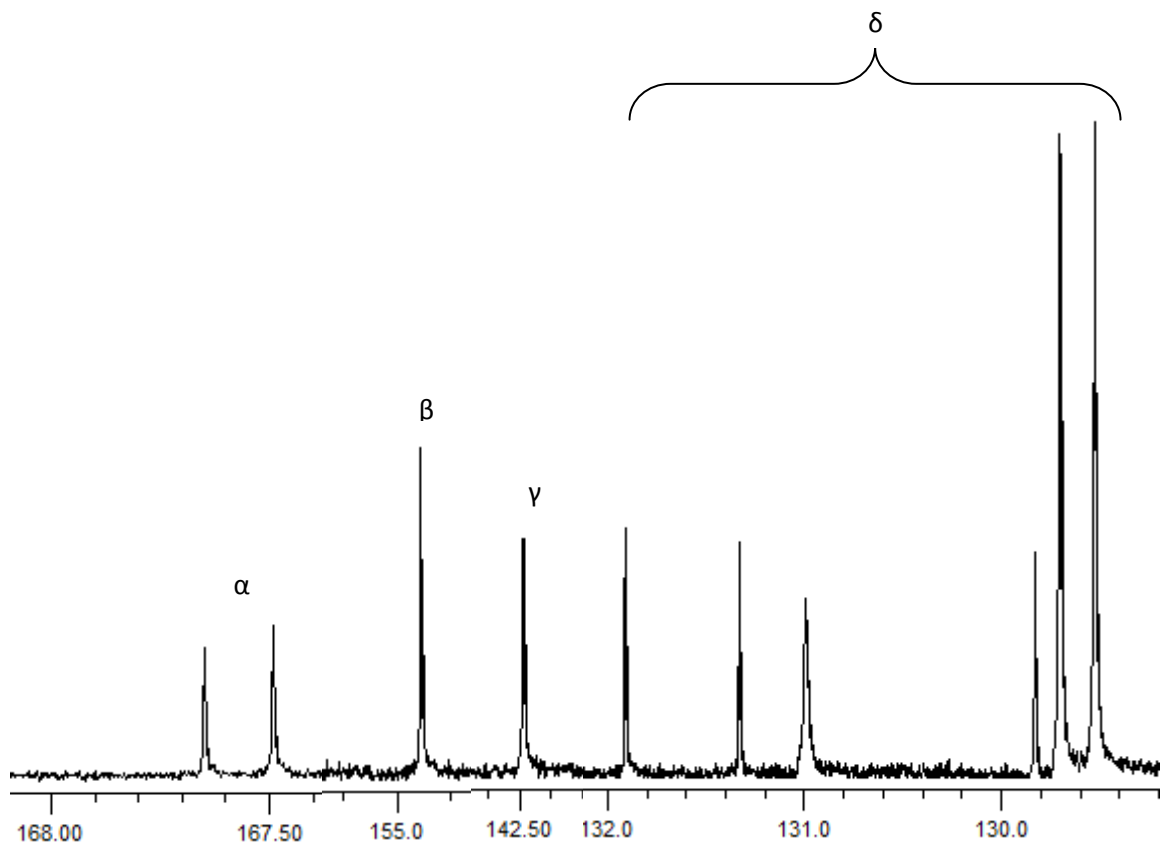
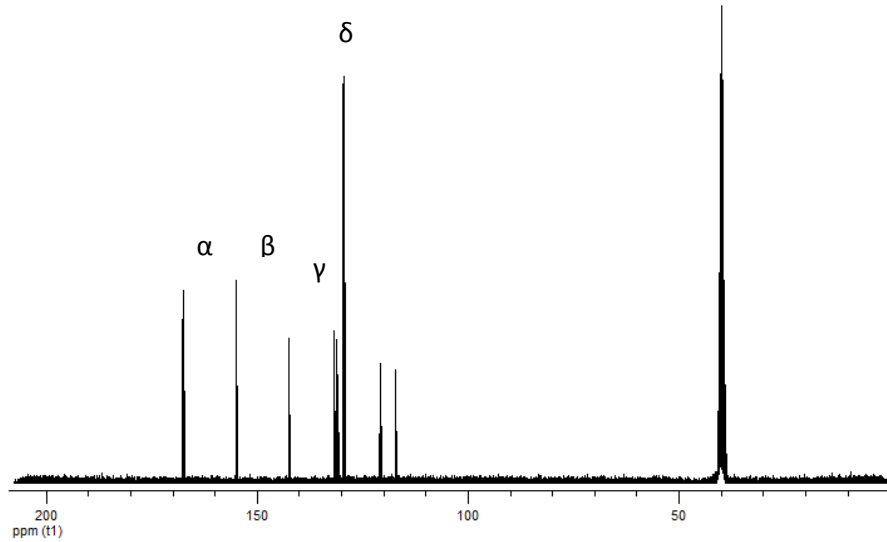
Η φαινομενική καθαρότητα του 2-υδρόξυ 4,4-διφαινυλο δικαρβοξυλικού οξέος που προέκυψε από το φάσμα ¹H – NMR, οφείλεται στο γεγονός ότι οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων και από τα δύο οξέα εμφανίζονται στην ίδια περιοχή, οπότε ήταν δύσκολο να διαπιστωθεί ότι επρόκειτο για μίγμα. Μετά τη λύση της δομής του UoC-7, που φανέρωσε την παρουσία των δύο οργανικών μορίων, θεωρήθηκε αναγκαίο να ληφθεί φάσμα ¹³C-NMR στο αρχικό στερεό του υποκαταστάτη, που ίσως θα συντελούσε να διαπιστωθεί αν συνυπάρχουν οι δύο φάσεις, όπου το φάσμα δεν βοήθησε να ξεκαθαριστεί η καθαρότητα. (εικόνα 2).



2-ύδροξυ - 4,4' διφαλινυλοδικαρβοξυλικό οξύ

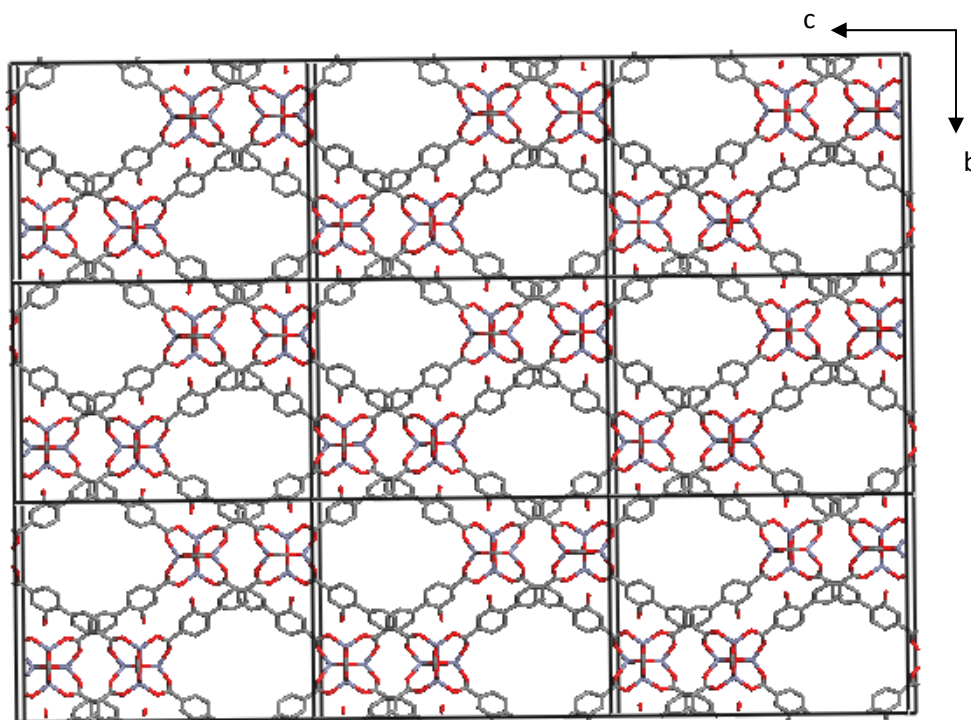


4,4' διφαλινυλοδικαρβοξυλικό οξύ



Εικόνα 2: Φάσμα ^{13}C NMR (DMSO-d_6) του 2-υδροξυ-4,4' διφαίνυλοδικαρβοξυλικό οξύ, δ , ppm:

Το 4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικό οξύ σχηματίζεται πιθανότατα κατά την μετατροπή του σουλφόνο παραγώγου στο ύδροξυ δικαρβοξυλικό οξύ. Η αρκετά υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης (350 °C) είναι ικανή να οδηγήσει στον σχηματισμό του μη-υποκατεστημένου 4,4'-διφαινυλο δικαρβοξυλικού οξέος.

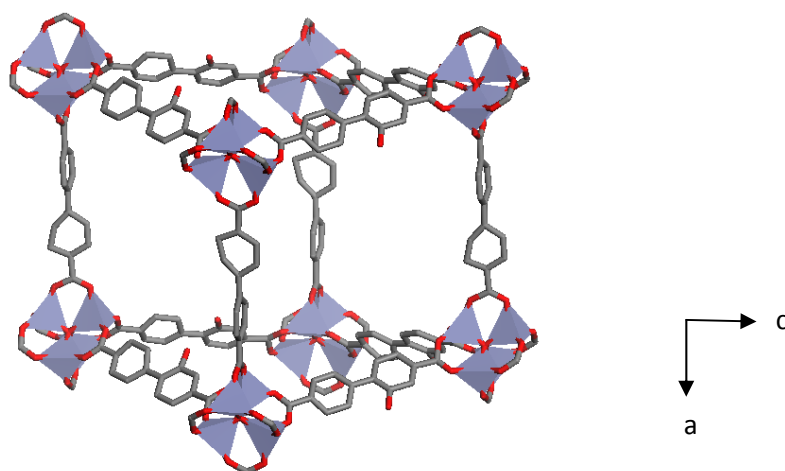


Εικόνα 3: Δομή του νέου MOF UoC-19. Διακρίνονται τα δύο ανεξάρτητα δίκτυα.

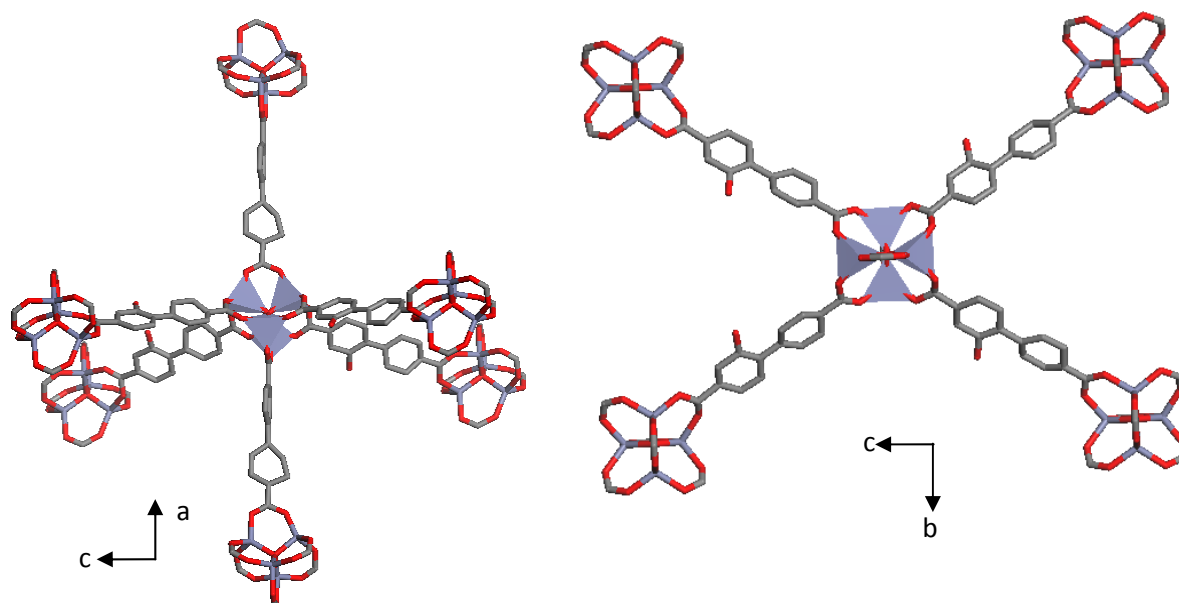
Το νέο μεταλλο-οργανικό στερεό UoC-19 είναι ένα 3D MOF με δύο δίκτυα το ένα αναπτυσσόμενο μέσα στο άλλο (εικόνα 3). Η ανόργανη δομική μονάδα (SBU) είναι η Zn_4O^{6+} που συναντάται στην οικογένεια των στερεών IRMOFs αλλά και σε διαφορετικού τύπου πολυμερή συναρμογής όπως το MOF-177^{5,6}. Το παρόν υλικό εμφανίζει παραμορφωμένη κυβική τοπολογία σε σχέση με αυτή του IRMOF-1 (MOF-5) (εικόνα 4, πίνακας 1). Ο σκελετός του δημιουργείται όταν οκταεδρικές πλειάδες $Zn_4O(-CO_2)_6$ ενώνονται κατά μήκος των αξόνων μέσω των φαινολικών δακτυλίων, όπου στο επίπεδο b και c προέρχονται από το 2-ύδροξυ, 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ και κατά τον άξονα a από το 4,4'-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ.

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα UoC-19

Empirical formula	C42 H24 O15 Zn4
Formula weight	1030.13
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.44280 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P n m a
Unit cell dimensions	a = 17.1238(11) Å, $\alpha = 90.00^\circ$ b = 20.1150(13) Å, $\beta = 90.00^\circ$ c = 27.1291(16) Å, $\gamma = 90.00^\circ$
Volume	9344.5(10) Å ³
Z	117
Density (calculated)	2.254 g/cm ³
Absorption coefficient	3.891 mm ⁻¹
F(000)	6084
Crystal size	
Theta range for data collection	1.26 to 13.31°
Index ranges	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -28<=l<=28
Reflections collected	146774
Independent reflections	5691 [R _{int} = 0.0731]
Completeness to $\theta = 13.31^\circ$	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5691 / 7 / 150
Goodness-of-fit on F ²	2.156
Final R indices [$>2\sigma(I)$]	R _{obs} = 0.0985, wR _{obs} = 0.2697
R indices (all data)	R _{all} = 0.1111, wR _{all} = 0.2785
Extinction coefficient	0.0000(3)
Largest diff. peak and hole	1.556 and -1.037 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $, $wR = \{\sum[w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum[w(F_o ^4)]\}^{1/2}$ and calc $w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.1000P)^2+0.0000P]$ where $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	



Εικόνα 4: Αναπαράσταση ενός πλέγματος στην δομή του UoC-19.

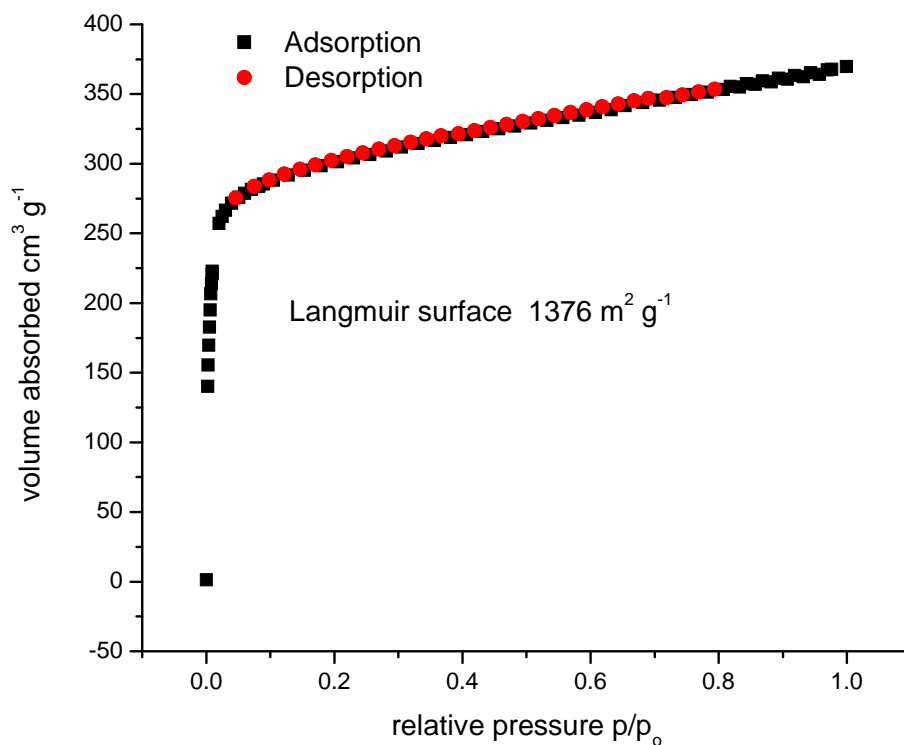


Εικόνα 5: Τρόπος σύνδεσης της ανόργανης πλειάδας $Zn_4O(COO)_6$ στη δομή του UoC-19.

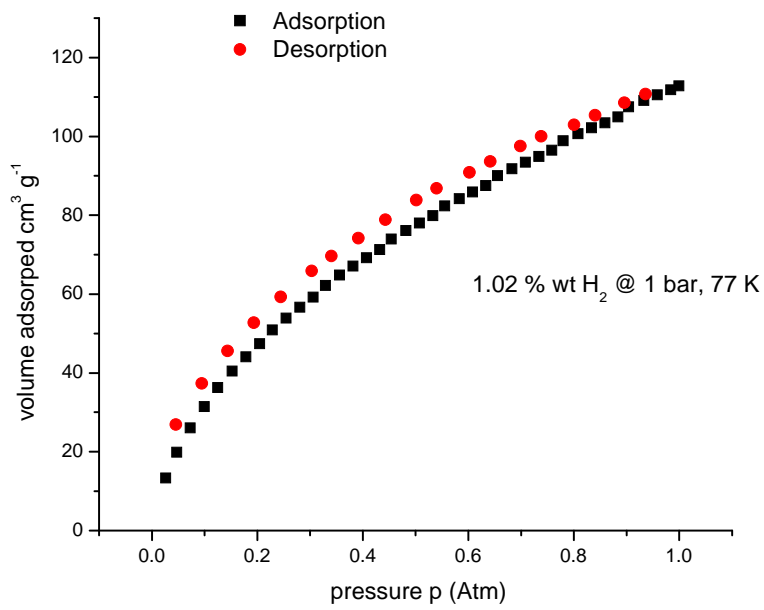
Οι τέσσερις υδροξύ υποκαταστάτες διαφέρουν στον προσανατολισμό με τον οποίο προσεγγίζουν την ανόργανη πλειάδα και συναρμολογούνται πάνω σε αυτή (εικόνα 5). Χωρίζονται σε δύο ζεύγη από τα οποία το ένα συναρμολογείται από το καρβοξύλιο που είναι εγγύτερα στο υδροξύλιο, ενώ το άλλο ζεύγος από την καρβοξυλομάδα του δακτυλίου που δε φέρει άλλη χαρακτηριστική ομάδα. Τα τετράεδρα των ψευδαργύρων στη πλειάδα $Zn_4O(-CO_2)_6$ δεν είναι κανονικά, γιατί τα μήκη δεσμών Zn-O κυμαίνονται μεταξύ των 1.87 Å έως 1.974Å (παράρτημα II).

Στο σκελετό του UoC-19, τα δύο δίκτυα αναπτύσσονται το ένα μέσα στο άλλο με την μορφή «interwoven». Η διεύθετηση των δύο δικτύων έχει γίνει με τέτοιο τρόπο όπου κανένα υδροξύλιο να μην είναι στραμμένο προς το χώρο των καναλιών. Προς το παρόν δεν είναι σαφές εάν η υδροξυλομάδα είναι αποπρωτονιομένη ή όχι.

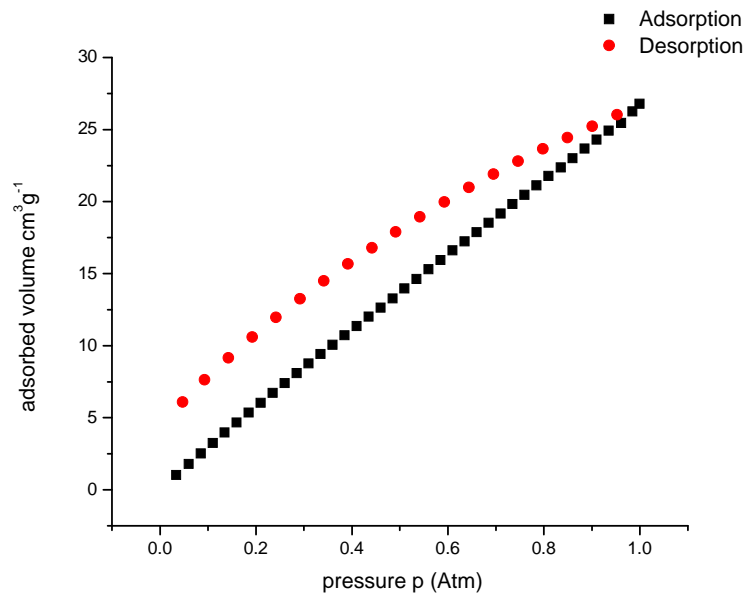
Τα μόρια DMF που καταλαμβάνουν τα κανάλια της δομής στο UoC-19 μπορούν να απομακρυνθούν με κατεργασία του στερεού με CH_2Cl_2 . Πρώτες μετρήσεις προσρόφησης αζώτου στους 77 K στο λαμβανόμενο στερεό μετά την κατεργασία με CH_2Cl_2 έδειξε πρόσβαση στο πορώδες με ειδική επιφάνεια $\sim 1376 \text{ m}^2/\text{g}$ (Langmuir). και εμφανίζει προσρόφηση H_2 1.02 % wt στους 77 K και 1 bar και τέλος προσροφάει CO_2 1.2 mmol/g (5.27% wt) στους 298 K και 1bar (εικόνες 6-8).



Εικόνα 6: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης N_2 του UoC-19' στους 77 K.



Εικόνα 7: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης H₂ του UoC-19' στους 77 K.



Εικόνα 8: Καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης CO₂ του UoC-19' στους 298 K.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Συμπεράσματα

Μετά τη σύνθεση του 2-υδρόξυ 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικού οξέος, έστω και στη μορφή μίγματος όπως αποδείχθηκε εκ των υστέρων, επιτεύχθηκε η δημιουργία ενός νέου μεταλλο-οργανικού στερεού, σε ήπιες διαλυτοθερμικές συνθήκες. Το νέο υλικό έχει στρεβλωμένη κυβική τοπολογία. Στις γωνίες του κύβου συναντάται η γνωστή SBU $Zn_4O(-CO_2)_6$ και στις ακμές του υπάρχουν δύο διαφορετικά οργανικά μόρια που συγκρατούν τις SBUs: στις οκτώ ακμές που βρίσκονται στο επίπεδο b-c υπάρχουν μόρια 2-ύδροξυ 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικού ανιόντος και στις υπόλοιπες τέσσερις το ανιόν του 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικού υποκαταστάτη.

Το νέο MOF συγκροτείται από δύο ισοδύναμα αλληλο-εμπλεκόμενα δίκτυα, παρόλα αυτά όπως έδειξαν προκαταρκτικές μετρήσεις προσρόφησης διαθέτει πορώδες, μετά την εκκένωση των καναλιών του με κατάλληλη διαδικασία και προσροφάει 1.02 % wt H_2 στους 77K και 1 bar ενώ προσροφάει μικρή ποσότητα CO_2 .

Πραγματοποίηση αντιδράσεων σε αραιότερο αρχικό μίγμα αντίδρασης πιθανόν να αποτελεί την ενδεδειγμένη προσέγγιση για το σχηματισμό του αντίστοιχου μη-αλληλο-εμπλεκόμενου MOF. Βέβαια, η σύνθεση καθαρού 2-υδρόξυ 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικού οξέος είναι επιτακτική ώστε να παραχθεί αφενός το ισοδομικό στερεό της οικογένειας IRMOFs και αφετέρου να μπορούν να ελεγχθούν οι συνθήκες προκειμένου να σχηματιστούν ισοδομικά στερεά, αντίστοιχα με το παρόν MOF χρησιμοποιώντας διάφορα αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα αντί του 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικού οξέος. Αν τελικά απομονωθεί το 2-υδρόξυ 4,4'-διφαίνυλο δικαρβοξυλικό οξύ, θα μπορούσε να μελετηθούν μικτά συστήματα του συγκεκριμένου υποκαταστάτη με διάφορες διαμίνες. Όλα τα παραπάνω μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα μεταλλικά κατιόντα πέρα από τον ψευδάργυρο.

Βιβλιογραφία

1. V.K. Ol'khovik, Yu.V. Matveenko, G.V. Kalechits, A.A. Pap and A.A. Zenyuk, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, 48, 1164-1168.
2. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469 - 472.
3. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 626-636.
4. S.S. Kayee, A. Dailly, O.M. Yaghi, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 14176-14177.
5. F. Wa, M.A. Miller, O.M. Yaghi, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3197-3204.
6. H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y.-B. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzer, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, 2004, 427, 523-527.

Παράρτημα I

Μέθοδοι και Οργανολογία

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε δείγματα σκόνης ελήφθησαν σε περιθλασίμετρο Rigaku D/MAX -200H περιστρεφόμενης ανόδου (ακτινοβολίας CuK α) εξοπλισμένη με δευτερογενή μονοχρωμάτορα πυρολυμένου γραφίτη που λειτουργεί στα 40kV και 178mA.

Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις (TGA) πραγματοποιήθηκαν σε θερμοζυγό της Perkin Elmer Pyris Diamond υπό ροή αζώτου με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

Τα φάσματα NMR ^1H και ^{13}C καταγράφηκαν σε 300 MHz ή 500 MHz φασματοφωτόμετρο, σε διαλύματα d_6 - DMSO.

Τα φάσματα ATR-IR καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Thermo-Electron Nicolet 6700 FT-IR με DTGS KBr.

Φάσματα διάχυτης ανακλαστικότητας υπεριώδους ορατού στερεάς κατάστασης καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu model UV-3101PC διπλής δέσμης, διπλού μονοχρωμάτορα σε εύρος 200-2500 nm, χρησιμοποιώντας σκόνη BaSO $_4$ ως ένα πρότυπο υλικό 100% ανακλαστικότητας.

Οι Μαγνητικές Μετρήσεις έγιναν σε όργανο της Maglab Exa Oxford.

Στοιχειακή Ανάλυση έγινε σε αναλύτη EA 1110 (C, H, N, S) CE Instruments analyzer.

Οι ισόθερμες προσρόφησης αερίων κατεγράφησαν σε εμπορικό ογκομετρικό σύστημα Autosorb-1MP της Quantachrome, εξοπλισμένο με πολλαπλούς μη-λαδιού μεταλλάκτες πίεσης για υψηλής ακρίβειας αναλύσεις και ένα μη-λαδιού σύστημα κενού. Εξαιρετικά υψηλής καθαρότητας αέρια N $_2$ (99.999%), Ar (99.999%), He (99.999%), H $_2$ (99.999%), CO $_2$ (99.999%) και CH $_4$ (99.999%) χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις προσρόφησης.

Πριν τις αναλύσεις προσρόφησης κάθε δείγμα επεξεργάστηκε ως εξής: Αρχικά το δείγμα όπως διατηρείται στο μητρικό υγρό μεταφέρθηκε σε απαλλαγμένο από υγρασία glove-box αζώτου¹. Κατόπιν το αρχικό υπερκείμενο υγρό αντικαταστάθηκε με φρέσκο DMF τρεις φορές. Στη συνέχεια το DMF αντικαταστάθηκε με CH $_2$ Cl $_2$. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν πέντε αλλαγές με φρέσκο CH $_2$ Cl $_2$ και το στερεό παρέμεινε στο CH $_2$ Cl $_2$ 24 h. Τέλος αφού στεγνώσουν τα κρύσταλλα με απλή εξάτμιση μέσα στο glove box μεταφέρθηκαν σε προζυγισμένο σωλήνα (9 mm o.d.). Μέχρι αυτό το σημείο τα κρύσταλλα διατηρούν σε μεγάλο βαθμό το σχήμα και τη διαφάνεια τους. Ο σωλήνας σφραγίστηκε με CellSealTM της Quantachrome που παρεμποδίζει την εισχώρηση οξυγόνου και ατμοσφαιρικής υγρασίας κατά την μεταφορά και ζύγιση. Μετά ο σωλήνας προσαρτήθηκε στο σταθμό απαέρωσης του

οργάνου, ώστε να λάβει χώρα η εκκένωση του δείγματος με κενό σε θερμοκρασία δωματίου. Η παραμονή στο κενό διήρκησε μέχρι ο ρυθμός απαέρωσης γίνει χαμηλότερος του 2 mTorr/min. Μετά την ολοκλήρωση της απαέρωσης, ο σωλήνας που περιέχει το προς ανάλυση δείγμα ζυγίστηκε, για να προσδιοριστεί η μάζα του προς ανάλυση στερεού. Τέλος ο σωλήνας προσδέθηκε στη θύρα ανάλυσης του οργάνου. Για την καταγραφή της ισόθερμης προσρόφησης του Ar στους 77K, η πίεση κορεσμού ορίστηκε στα 200 torr.

Οι μελέτες περίθλασης ακτίνων X μονοκρυστάλλου πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασίμετρο STOE IPDS 2T, με συνθήκες λειτουργίας 2000W (50 kV, 40 mA) και ακτινοβολία MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Στην επεξεργασία των δεδομένων που καταγράφηκαν εφαρμόστηκε το πρόγραμμα X-RED (ρουτίνα μέσα στο πακέτο λογισμικού του XAREA). Οι δομές επιλύθηκαν μέσω του λογισμικού SHELXL, (Sheldrick, G. M. SHELXL; University of Göttingen, 2002). Όλα τα άτομα εκτός των υδρογόνων βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά. Τα άτομα υδρογόνου δημιουργήθηκαν με εφαρμογή ιδανικής γεωμετρίας.

1. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14176.

Παράρτημα II: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα

1. Δομή [Zn(S₂CC₆H₄CS₂)DMF₂]DMF

Table 1. Crystal data and structure refinement for C17 H25 N3 O3 S4 Zn1

Empirical formula	C17 H25 N3 O3 S4 Zn1
Formula weight	513
Temperature	100.0(3) K
Wavelength	0.70926 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 7.0008(10) Å, α = 94.219(10) ^o b = 9.7164(11) Å, β = 99.415(11) ^o c = 16.693(2) Å, γ = 92.663(10) ^o
Volume	1115.2(3)
Z	2
Density (calculated)	1.5273 g/cm ³
Absorption coefficient	1.508 mm ⁻¹
F(000)	532
Crystal size	0.27 x 0.20 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	2.10 to 29.30 ^o
Index ranges	-9<=h<=9, -12<=k<=12, -22<=l<=22
Reflections collected	14818
Independent reflections	3204 [R _{int} = 0.1433]
Completeness to theta = 25.03 ^o	80%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3204 / 100 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.19
Final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0724, wR ₂ = 0.1162
R indices (all data)	R ₁ = 0.1165, wR ₂ = 0.1277
Largest diff. peak and hole	0.60 and -0.54 e.Å ⁻³
<hr/>	
w=1/(σ ² (I)+0.0016I ²)	

Table 2. Bond lengths [Å] for C17 H25 N3 O3 S4 Zn1.

Label	Distances (Å)
Zn(1)-S(1)#1	2.430(2)
Zn(1)-S(2)	2.648(2)
Zn(1)-S(3)	2.507(2)
Zn(1)-S(4)	2.489(2)
Zn(1)-O(1)#1	2.134(5)
Zn(1)-O(2)#1	2.057(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# -x+1,-y+1,-z+1 2# -x+1,-y+2,-z+1 3# -x,-y+1,-z+1 4# x,y-1,z 5# -x+1,-y,-z+1 6# -x+1,-y+1,-z+2 7# x-1,y-1,z 8# -x+2,-y+1,-z+1 9# x+1,y,z 10# -x,-y+1,-z 11# x,y,z-1 12# x-1,y,z-1 13# -x,-y+1,-z+2 14# x-1,y,z 15# -x+2,-y+1,-z+2 16# x,y+1,z 17# -x+1,-y+2,-z+2 18# -x,-y,-z+1 19# -x,-y+2,-z+2 20# x,y,z+1 21# x+1,y,z+1 22# x+1,y+1,z

Table 3. Bond angles [°] for C17 H25 N3 O3 S4 Zn1.

Label	Angles (°)
S(1)#1-Zn(1)-S(2)	70.30(7)
S(1)#1-Zn(1)-S(3)	167.90(7)
S(1)#1-Zn(1)-S(4)	102.13(7)
S(1)#1-Zn(1)-O(1)#1	92.87(15)
S(1)#1-Zn(1)-O(2)#1	95.17(16)

2. Δομή UoC-1

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉₃ H₅₇ N₃ O₄₃ S₆ Zn₇ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₉₃ H ₅₇ N ₃ O ₄₃ S ₆ Zn ₇
Formula weight	2554.57
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R -3
Unit cell dimensions	a = 23.0793(6) Å, α = 90.00° b = 23.0793(6) Å, β = 90.00° c = 71.787(2) Å, γ = 120.00°
Volume	33114.8(16) Å ³
Z	6
Density (calculated)	0.769 g/cm ³
Absorption coefficient	0.847 mm ⁻¹
F(000)	7716
Crystal size	0.50 x 0.16 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	3.28 to 20.00°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -69 ≤ l ≤ 69
Reflections collected	63157
Independent reflections	6848 [R _{int} = 0.0992]
Completeness to θ = 20.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6848 / 0 / 457
Goodness-of-fit on F ²	1.207
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0783, wR _{obs} = 0.2162
R indices (all data)	R _{all} = 0.1045, wR _{all} = 0.2304
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.738 and -0.490 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1361P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table2. Bond lengths [Å] for C93 H57 N3 O43 S6 Zn7 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Zn(1)-O(7)#1	2.073(7)
Zn(1)-O(7)#2	2.073(7)
Zn(1)-O(7)	2.073(7)
Zn(1)-O(14)	2.111(5)
Zn(1)-O(14)#2	2.111(5)
Zn(1)-O(14)#1	2.111(5)
Zn(2)-O(3)	1.902(7)
Zn(2)-O(14)	1.965(5)
Zn(2)-O(9)	1.967(6)
Zn(2)-O(1)	2.053(6)
Zn(2)-Zn(3)	3.0179(16)
Zn(3)-O(8)	1.865(9)
Zn(3)-O(2)	1.979(6)
Zn(3)-O(10)	2.009(6)
Zn(3)-O(14)	2.021(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C93 H57 N3 O43 S6 Zn7 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(7)#1-Zn(1)-O(7)#2	87.1(3)
O(7)#1-Zn(1)-O(7)	87.1(3)
O(7)#2-Zn(1)-O(7)	87.1(3)
O(7)#1-Zn(1)-O(14)	98.9(2)
O(7)#2-Zn(1)-O(14)	82.6(2)
O(7)-Zn(1)-O(14)	167.8(2)
O(7)#1-Zn(1)-O(14)#2	82.6(2)
O(7)#2-Zn(1)-O(14)#2	167.8(2)
O(7)-Zn(1)-O(14)#2	98.9(2)
O(14)-Zn(1)-O(14)#2	92.51(18)
O(7)#1-Zn(1)-O(14)#1	167.8(2)
O(7)#2-Zn(1)-O(14)#1	98.9(2)
O(7)-Zn(1)-O(14)#1	82.6(2)
O(14)-Zn(1)-O(14)#1	92.51(18)
O(14)#2-Zn(1)-O(14)#1	92.51(18)
O(3)-Zn(2)-O(14)	130.4(3)
O(3)-Zn(2)-O(9)	110.0(3)
O(14)-Zn(2)-O(9)	111.4(2)
O(3)-Zn(2)-O(1)	98.1(3)
O(14)-Zn(2)-O(1)	100.0(2)
O(9)-Zn(2)-O(1)	100.6(2)
O(3)-Zn(2)-Zn(3)	167.2(2)
O(14)-Zn(2)-Zn(3)	41.47(15)
O(9)-Zn(2)-Zn(3)	82.56(18)
O(1)-Zn(2)-Zn(3)	76.66(19)
O(8)-Zn(3)-O(2)	136.2(5)
O(8)-Zn(3)-O(10)	99.1(4)
O(2)-Zn(3)-O(10)	98.6(2)
O(8)-Zn(3)-O(14)	115.1(3)
O(2)-Zn(3)-O(14)	97.3(2)
O(10)-Zn(3)-O(14)	107.0(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1# -y+1,x-y,z 2# -x+y+1,-x+1,z 3# y+2/3,-x+y+1/3+1,-z+1/3 4# x-y+2/3,x+1/3-1,-z+1/3 5# x-y+1,x,-z 6# y,-x+y+1,-z

3. Δομή UoC-2

Table 1. Crystal data and structure refinement for C70 H30 N0 O34 S5 Zn6 at 100(2) K.

Empirical formula	C70 H30 N0 O34 S5 Zn6
Formula weight	1967.46
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 21.4410(18) Å, α = 68.103(7)° b = 23.212(2) Å, β = 67.490(7)° c = 24.646(3) Å, γ = 79.993(7)°
Volume	10507.0(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	0.622 g/cm ³
Absorption coefficient	0.757 mm ⁻¹
F(000)	1964
Crystal size	0.49 x 0.33 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	3.18 to 20.00°
Index ranges	-20<=h<=20, -22<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	69048
Independent reflections	19544 [R _{int} = 0.1218]
Completeness to θ = 20.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	19544 / 0 / 1011
Goodness-of-fit on F ²	0.788
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0494, wR _{obs} = 0.1124
R indices (all data)	R _{all} = 0.0968, wR _{all} = 0.1227
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.449 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0604P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [\AA] for C70 H30 N0 O34 S5 Zn6 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (\AA)
Zn(1)-O(31)	1.905(4)
Zn(1)-O(32)	1.939(3)
Zn(1)-O(27)	1.971(5)
Zn(1)-O(4)	2.004(4)
Zn(1)-O(2)	2.486(5)
Zn(1)-Zn(4)	2.9952(10)
Zn(2)-O(31)	1.912(3)
Zn(2)-O(21)	1.921(4)
Zn(2)-O(10)	1.964(5)
Zn(2)-O(26)	1.995(5)
Zn(2)-Zn(4)	3.0026(10)
Zn(2)-Zn(5)	3.1538(11)
Zn(3)-O(15)	2.053(4)
Zn(3)-O(28)	2.082(5)
Zn(3)-O(22)	2.088(5)
Zn(3)-O(33)	2.090(3)
Zn(3)-O(32)	2.119(3)
Zn(3)-O(13)	2.185(5)
Zn(4)-O(31)	1.944(4)
Zn(4)-O(3)	1.947(4)
Zn(4)-O(8)	1.973(4)
Zn(4)-O(25)	1.976(4)
Zn(5)-O(31)	2.026(4)
Zn(5)-O(34)	2.039(5)
Zn(5)-O(9)	2.091(4)
Zn(5)-O(20)	2.100(4)
Zn(5)-O(2)	2.138(4)
Zn(5)-O(7)	2.198(4)
Zn(6)-O(19)	1.927(5)
Zn(6)-O(32)	1.961(4)
Zn(6)-O(14)	1.986(4)
Zn(6)-O(1)	2.009(3)

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

Table 3. Bond angles [°] for C70 H30 N0 O34 S5 Zn6 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(31)-Zn(1)-O(32)	127.99(17)
O(31)-Zn(1)-O(27)	100.24(17)
O(32)-Zn(1)-O(27)	104.94(17)
O(31)-Zn(1)-O(4)	110.63(15)
O(32)-Zn(1)-O(4)	112.97(16)
O(27)-Zn(1)-O(4)	92.22(19)
O(31)-Zn(1)-O(2)	76.90(15)
O(32)-Zn(1)-O(2)	83.72(15)
O(27)-Zn(1)-O(2)	170.41(15)
O(4)-Zn(1)-O(2)	80.42(16)
O(31)-Zn(2)-O(21)	137.31(16)
O(31)-Zn(2)-O(10)	107.25(17)
O(21)-Zn(2)-O(10)	106.02(18)
O(31)-Zn(2)-O(26)	104.71(18)
O(21)-Zn(2)-O(26)	96.91(19)
O(10)-Zn(2)-O(26)	97.0(2)
O(15)-Zn(3)-O(28)	96.09(18)
O(15)-Zn(3)-O(22)	175.31(18)
O(28)-Zn(3)-O(22)	87.57(18)
O(15)-Zn(3)-O(33)	85.97(17)
O(28)-Zn(3)-O(33)	84.93(17)
O(22)-Zn(3)-O(33)	97.30(16)
O(15)-Zn(3)-O(32)	90.09(15)
O(28)-Zn(3)-O(32)	98.95(16)
O(22)-Zn(3)-O(32)	86.43(15)
O(33)-Zn(3)-O(32)	174.75(15)
O(15)-Zn(3)-O(13)	89.16(17)
O(28)-Zn(3)-O(13)	172.66(16)
O(22)-Zn(3)-O(13)	87.47(18)
O(33)-Zn(3)-O(13)	90.34(16)
O(32)-Zn(3)-O(13)	86.13(15)
O(31)-Zn(4)-O(3)	111.43(17)
O(31)-Zn(4)-O(8)	112.7(2)
O(3)-Zn(4)-O(8)	103.62(17)
O(31)-Zn(4)-O(25)	117.02(16)
O(3)-Zn(4)-O(25)	108.3(2)

O(8)-Zn(4)-O(25)	102.6(2)
O(31)-Zn(4)-Zn(1)	38.43(12)
O(3)-Zn(4)-Zn(1)	76.71(12)
O(8)-Zn(4)-Zn(1)	139.43(17)
O(25)-Zn(4)-Zn(1)	115.95(12)
O(31)-Zn(4)-Zn(2)	38.49(10)
O(3)-Zn(4)-Zn(2)	143.62(12)
O(8)-Zn(4)-Zn(2)	107.78(14)
O(25)-Zn(4)-Zn(2)	82.37(13)
Zn(1)-Zn(4)-Zn(2)	67.56(2)
O(31)-Zn(5)-O(34)	172.11(17)
O(31)-Zn(5)-O(9)	97.15(18)
O(34)-Zn(5)-O(9)	90.39(19)
O(31)-Zn(5)-O(20)	88.96(16)
O(34)-Zn(5)-O(20)	94.01(19)
O(9)-Zn(5)-O(20)	85.19(15)
O(31)-Zn(5)-O(2)	83.30(17)
O(34)-Zn(5)-O(2)	89.27(18)
O(9)-Zn(5)-O(2)	177.47(16)
O(20)-Zn(5)-O(2)	92.33(15)
O(31)-Zn(5)-O(7)	93.09(17)
O(34)-Zn(5)-O(7)	85.29(19)
O(9)-Zn(5)-O(7)	84.53(15)
O(20)-Zn(5)-O(7)	169.69(17)
O(2)-Zn(5)-O(7)	97.95(15)
O(19)-Zn(6)-O(32)	120.68(17)
O(19)-Zn(6)-O(14)	104.35(17)
O(32)-Zn(6)-O(14)	101.80(17)
O(19)-Zn(6)-O(1)	116.93(18)
O(32)-Zn(6)-O(1)	103.84(18)
O(14)-Zn(6)-O(1)	107.66(17)

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

4. Δομή UoC-3

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₄ H₆ Cu O₇ S at 293(2) K.

Empirical formula	C ₁₄ H ₆ Cu O ₇ S
Formula weight	381.79
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	N/A
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 12.531(3) Å, α = 90.00° b = 20.345(4) Å, β = 110.42(3)° c = 14.115(3) Å, γ = 90.00°
Volume	3372.4(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.752 g/cm ³
Absorption coefficient	0.724 mm ⁻¹
F(000)	764
Crystal size	
Theta range for data collection	1.84 to 29.35°
Index ranges	-17<=h<=17, -27<=k<=27, -19<=l<=18
Reflections collected	42541
Independent reflections	9136 [R _{int} = 0.1651]
Completeness to θ = 29.35°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9136 / 0 / 208
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0997, wR _{obs} = 0.2460
R indices (all data)	R _{all} = 0.2462, wR _{all} = 0.2889
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	0.824 and -0.512 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \frac{\{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]\}}{\sum [w(F_o ^4)]}^{1/2}$ and calc $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C14 H6 Cu O7 S at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Cu(1)-O(2)	1.953(5)
Cu(1)-O(4)	1.969(5)
Cu(1)-O(3)	1.972(5)
Cu(1)-O(1)	1.977(5)
Cu(1)-O(6)	2.146(6)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.6812(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C14 H6 Cu O7 S at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(2)-Cu(1)-O(4)	167.4(2)
O(2)-Cu(1)-O(3)	89.0(2)
O(4)-Cu(1)-O(3)	90.1(3)
O(2)-Cu(1)-O(1)	89.0(2)
O(4)-Cu(1)-O(1)	89.1(2)
O(3)-Cu(1)-O(1)	167.2(2)
O(2)-Cu(1)-O(6)	96.8(3)
O(4)-Cu(1)-O(6)	95.8(3)
O(3)-Cu(1)-O(6)	96.6(3)
O(1)-Cu(1)-O(6)	96.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

5. Δομή UoC-4

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₈ H₂₀ N₂ O₁₂ S₂ Zn₂ at 293(2) K.

Empirical formula	C ₃₈ H ₂₀ N ₂ O ₁₂ S ₂ Zn ₂
Formula weight	891.42
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	
Space group	
Unit cell dimensions	a = 13.977(3) Å, α = 90.00° b = 22.204(4) Å, β = 101.06(3)° c = 20.232(4) Å, γ = 90.00°
Volume	6162(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.961 g/cm ³
Absorption coefficient	0.887 mm ⁻¹
F(000)	1800
Crystal size	
Theta range for data collection	1.74 to 29.28°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 19, -30 ≤ k ≤ 30, -27 ≤ l ≤ 27
Reflections collected	108440
Independent reflections	16679 [R _{int} = 0.1758]
Completeness to θ = 29.28°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16679 / 0 / 505
Goodness-of-fit on F ²	1.167
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0830, wR _{obs} = 0.2322
R indices (all data)	R _{all} = 0.1782, wR _{all} = 0.2597
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.006 and -0.860 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C38 H20 N2 O12 S2 Zn2 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Zn(1)-N(1)	2.027(5)
Zn(1)-O(6)	2.033(5)
Zn(1)-O(9)	2.036(5)
Zn(1)-O(4)	2.059(5)
Zn(1)-O(12)	2.060(5)
Zn(1)-Zn(2)	2.9746(11)
Zn(2)-N(2)	2.026(5)
Zn(2)-O(3)	2.028(5)
Zn(2)-O(10)	2.031(5)
Zn(2)-O(5)	2.041(5)
Zn(2)-O(11)	2.082(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C38 H20 N2 O12 S2 Zn2 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
N(1)-Zn(1)-O(6)	100.8(2)
N(1)-Zn(1)-O(9)	99.3(2)
O(6)-Zn(1)-O(9)	159.6(2)
N(1)-Zn(1)-O(4)	97.7(2)
O(6)-Zn(1)-O(4)	85.5(2)
O(9)-Zn(1)-O(4)	88.4(2)
N(1)-Zn(1)-O(12)	105.5(2)
O(6)-Zn(1)-O(12)	89.7(2)
O(9)-Zn(1)-O(12)	88.3(2)
O(4)-Zn(1)-O(12)	156.8(2)
N(2)-Zn(2)-O(3)	105.8(2)
N(2)-Zn(2)-O(10)	102.2(2)
O(3)-Zn(2)-O(10)	89.9(2)
N(2)-Zn(2)-O(5)	99.8(2)
O(3)-Zn(2)-O(5)	88.4(2)
O(10)-Zn(2)-O(5)	157.5(2)
N(2)-Zn(2)-O(11)	93.8(2)
O(3)-Zn(2)-O(11)	160.4(2)
O(10)-Zn(2)-O(11)	85.3(2)
O(5)-Zn(2)-O(11)	88.9(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

6. Δομή UoC-5

Table 1. Crystal data and structure refinement for C40 H24 N2 O12 S2 Zn2 at 100(2) K.

Empirical formula	C40 H24 N2 O12 S2 Zn2
Formula weight	918.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 38.1367(9) Å, α = 90.00° b = 19.4470(6) Å, β = 122.442(2)° c = 22.8849(6) Å, γ = 90.00°
Volume	14323.6(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.304 g/cm ³
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹
F(000)	1292
Crystal size	
Theta range for data collection	1.78 to 25.00°
Index ranges	-45<=h<=45, -23<=k<=23, -27<=l<=27
Reflections collected	90278
Independent reflections	24319 [R _{int} = 0.0675]
Completeness to θ = 25.00°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	24319 / 2 / 647
Goodness-of-fit on F ²	1.237
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0962, wR _{obs} = 0.2816
R indices (all data)	R _{all} = 0.1212, wR _{all} = 0.3108
Extinction coefficient	0.00011(7)
Largest diff. peak and hole	2.165 and -0.808 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1971P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C₂₀ H₁₂ N O₆ S Zn₄ at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Zn(1A)-O(3A)	2.033(9)
Zn(1A)-O(2A)	2.031(9)
Zn(1A)-N(2A)	2.035(13)
Zn(1A)-O(5A)	2.058(8)
Zn(1A)-O(4A)	2.058(9)
Zn(1A)-Zn(2A)	2.9845(16)
Zn(1B)-O(5B)	1.999(7)
Zn(1B)-N(2B)	2.014(11)
Zn(1B)-O(2B)	2.022(8)
Zn(1B)-O(3B)	2.046(7)
Zn(1B)-O(4B)	2.062(8)
Zn(1B)-Zn(2B)	2.9912(18)
Zn(2A)-O(7A)	1.986(9)
Zn(2A)-O(8A)	2.008(9)
Zn(2A)-N(1A)	2.030(11)
Zn(2A)-O(6A)	2.033(9)
Zn(2A)-O(1A)	2.047(8)
Zn(2B)-O(1B)	2.032(7)
Zn(2B)-N(1B)	2.032(12)
Zn(2B)-O(7B)	2.061(8)
Zn(2B)-O(8B)	2.092(7)
Zn(2B)-O(6B)	2.104(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x, -y, z+1/2 2# x,-y,z-1/2 3# x,-y+1,z-1/2 4# x,-y-1,z+1/2 5# x-1/2,-y+1/2,z-1/2 6# x+1/2,-y-1/2,z+1/2 7# x,-y+1,z+1/2 8# x,-y-1,z-1/2 9# x+1/2, -y+1/2, z+1/2 10# x-1/2,-y-1/2,z-1/2 11# x+1/2,-y+1/2,z+1/2+1 12# x-1/2,y-1/2,z-1 13# x+1/2,y+1/2,z+1 14# x+1/2,-y-1/2,z+1/2+1

Table 3. Bond angles [°] for C20 H12 N O6 S Zn4 at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(3A)-Zn(1A)-O(2A)	86.9(4)
O(3A)-Zn(1A)-N(2A)	105.3(4)
O(2A)-Zn(1A)-N(2A)	99.2(4)
O(3A)-Zn(1A)-O(5A)	92.2(4)
O(2A)-Zn(1A)-O(5A)	163.8(4)
N(2A)-Zn(1A)-O(5A)	96.6(4)
O(3A)-Zn(1A)-O(4A)	151.6(4)
O(2A)-Zn(1A)-O(4A)	87.8(4)
N(2A)-Zn(1A)-O(4A)	103.1(4)
O(5A)-Zn(1A)-O(4A)	85.4(3)
O(5B)-Zn(1B)-N(2B)	98.0(4)
O(5B)-Zn(1B)-O(2B)	163.8(3)
N(2B)-Zn(1B)-O(2B)	98.2(4)
O(5B)-Zn(1B)-O(3B)	85.0(3)
N(2B)-Zn(1B)-O(3B)	104.5(3)
O(2B)-Zn(1B)-O(3B)	91.6(3)
O(5B)-Zn(1B)-O(4B)	88.7(3)
N(2B)-Zn(1B)-O(4B)	101.3(4)
O(2B)-Zn(1B)-O(4B)	87.5(3)
O(3B)-Zn(1B)-O(4B)	154.0(3)
O(5B)-Zn(1B)-Zn(2B)	77.2(2)
N(2B)-Zn(1B)-Zn(2B)	173.4(3)
O(2B)-Zn(1B)-Zn(2B)	86.6(3)
O(3B)-Zn(1B)-Zn(2B)	79.8(2)
O(4B)-Zn(1B)-Zn(2B)	74.2(3)
O(7A)-Zn(2A)-O(8A)	86.8(4)
O(7A)-Zn(2A)-N(1A)	100.4(4)
O(8A)-Zn(2A)-N(1A)	99.8(4)
O(7A)-Zn(2A)-O(6A)	89.6(4)
O(8A)-Zn(2A)-O(6A)	153.1(4)
N(1A)-Zn(2A)-O(6A)	107.0(4)
O(7A)-Zn(2A)-O(1A)	160.8(4)
O(8A)-Zn(2A)-O(1A)	88.7(3)
N(1A)-Zn(2A)-O(1A)	98.8(4)
O(6A)-Zn(2A)-O(1A)	86.0(3)

O(1A)-Zn(2A)-Zn(1A)	75.9(2)
O(1B)-Zn(2B)-N(1B)	96.0(4)
O(1B)-Zn(2B)-O(7B)	165.0(3)
N(1B)-Zn(2B)-O(7B)	99.0(4)
O(1B)-Zn(2B)-O(8B)	87.2(3)
N(1B)-Zn(2B)-O(8B)	96.6(4)
O(7B)-Zn(2B)-O(8B)	91.3(3)
O(1B)-Zn(2B)-O(6B)	86.1(3)
N(1B)-Zn(2B)-O(6B)	111.7(4)
O(7B)-Zn(2B)-O(6B)	88.3(3)
O(8B)-Zn(2B)-O(6B)	151.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# x, -y, z+1/2 2# x,-y,z-1/2 3# x,-y+1,z-1/2 4# x,-y-1,z+1/2 5# x-1/2,-y+1/2,z-1/2 6# x+1/2,-y-1/2,z+1/2 7# x,-y+1,z+1/2 8# x,-y-1,z-1/2 9# x+1/2, -y+1/2, z+1/2 10# x-1/2,-y-1/2,z-1/2 11# x+1/2,-y+1/2,z+1/2+1 12# x-1/2,y-1/2,z-1 13# x+1/2,y+1/2,z+1 14# x+1/2,-y-1/2,z+1/2+1

7.Δομή UoC-6

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₅₆ H₂₈ Co₃ O₂₈ S₄ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₅₆ H ₂₈ Co ₃ O ₂₈ S ₄
Formula weight	1453.85
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	orthorombic
Space group	P n n m
Unit cell dimensions	a = 14.622(3) Å, α = 90.00° b = 18.012(4) Å, β = 90.00° c = 24.959(5) Å, γ = 90.00°
Volume	6574(2) Å ³
Z	62
Density (calculated)	2.099 g/cm ³
Absorption coefficient	4.344 mm ⁻¹
F(000)	4030
Crystal size	
Theta range for data collection	1.79 to 29.42°
Index ranges	-19<=h<=20, -24<=k<=24, -34<=l<=33
Reflections collected	45908
Independent reflections	8939 [R _{int} = 0.0706]
Completeness to θ = 29.42°	96%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8939 / 0 / 233
Goodness-of-fit on F ²	3.067
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1835, wR _{obs} = 0.4420
R indices (all data)	R _{all} = 0.2040, wR _{all} = 0.4478
Extinction coefficient	0.108(10)
Largest diff. peak and hole	2.658 and -1.068 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o , wR = \{ \sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum [w(F_o ^4)] \}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] C56 H28 Co3 O28 S4 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Co(1)-Q(5)#1	2.067(5)
Co(1)-Q(5)	2.067(5)
Co(1)-Q(5)#2	2.067(5)
Co(1)-Q(5)#3	2.067(5)
Co(1)-Q(1)	2.062(6)
Co(1)-Q(1)#2	2.062(6)
Co(2)-Q(3)	2.055(7)
Co(2)-Q(4)	2.073(5)
Co(2)-Q(4)#1	2.073(5)
Co(2)-Q(1)	2.099(7)
Co(2)-Q(2)#4	2.145(5)
Co(2)-Q(2)#5	2.145(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C56 H28 Co3 O28 S4 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
Q(5)#1-Co(1)-Q(5)	92.1(5)
Q(5)#1-Co(1)-Q(5)#2	87.9(5)
Q(5)-Co(1)-Q(5)#2	180.0(3)
Q(5)#1-Co(1)-Q(5)#3	180.0(3)
Q(5)-Co(1)-Q(5)#3	87.9(5)
Q(5)#2-Co(1)-Q(5)#3	92.1(5)
Q(5)#1-Co(1)-Q(1)	91.7(2)
Q(5)-Co(1)-Q(1)	91.7(2)
Q(5)#2-Co(1)-Q(1)	88.3(2)
Q(5)#3-Co(1)-Q(1)	88.3(2)
Q(5)#1-Co(1)-Q(1)#2	88.3(2)
Q(5)-Co(1)-Q(1)#2	88.3(2)
Q(5)#2-Co(1)-Q(1)#2	91.7(2)
Q(5)#3-Co(1)-Q(1)#2	91.7(2)
Q(1)-Co(1)-Q(1)#2	180.0(4)
Q(3)-Co(2)-Q(4)	91.5(2)
Q(3)-Co(2)-Q(4)#1	91.5(2)
Q(4)-Co(2)-Q(4)#1	93.2(3)
Q(3)-Co(2)-Q(1)	173.9(3)
Q(4)-Co(2)-Q(1)	92.7(2)
Q(4)#1-Co(2)-Q(1)	92.7(2)
Q(3)-Co(2)-Q(2)#4	86.2(2)
Q(4)-Co(2)-Q(2)#4	177.6(2)
Q(4)#1-Co(2)-Q(2)#4	86.3(2)
Q(1)-Co(2)-Q(2)#4	89.69(19)
Q(3)-Co(2)-Q(2)#5	86.2(2)
Q(4)-Co(2)-Q(2)#5	86.3(2)
Q(4)#1-Co(2)-Q(2)#5	177.6(2)
Q(1)-Co(2)-Q(2)#5	89.69(19)
Q(2)#4-Co(2)-Q(2)#5	94.1(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

8.Δομή La-1 (UoC-7)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C H La N O S at 293(2) K.

Empirical formula	C70 H55 La3 N4 O30 S4
Formula weight	1977.16
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 17.620(4) Å, α = 87.41(3) ^o b = 19.128(4) Å, β = 71.72(3) ^o c = 20.916(4) Å, γ = 89.60(3) ^o
Volume	6687(2) Å ³
Z	59
Density (calculated)	3.135 g/cm ³
Absorption coefficient	9.702 mm ⁻¹
F(000)	5605
Crystal size	
Theta range for data collection	1.72 to 25.00 ^o
Index ranges	-18<=h<=20, -21<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	20246
Independent reflections	14717 [R _{int} = 0.0733]
Completeness to θ = 25.00 ^o	63%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14717 / 0 / 680
Goodness-of-fit on F ²	1.812
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1073, wR _{obs} = 0.2645
R indices (all data)	R _{all} = 0.1365, wR _{all} = 0.2798
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.431 and -2.023 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2 Bond lengths [Å] for C H La N O S at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
La(1)-O(15)	2.474(10)
La(1)-O(12)	2.494(10)
La(1)-O(21)	2.506(9)
La(1)-O(9)	2.508(11)
La(1)-O(5)	2.544(10)
La(1)-O(20)	2.561(11)
La(1)-O(6)	2.566(11)
La(1)-O(7)	2.584(9)
La(1)-O(18)	2.865(11)
La(1)-La(2)	4.1724(15)
La(2)-O(24)	2.474(10)
La(2)-O(34)	2.513(12)
La(2)-O(31)	2.516(11)
La(2)-O(8)	2.547(11)
La(2)-O(22)	2.557(12)
La(2)-O(13)	2.569(10)
La(2)-O(17)	2.614(11)
La(2)-O(30)	2.663(9)
La(2)-O(7)	2.743(10)
La(2)-O(6)	2.845(9)
La(3)-O(18)	2.474(11)
La(3)-O(25)	2.485(11)
La(3)-O(10)	2.492(9)
La(3)-O(14)	2.523(10)
La(3)-O(29)	2.526(13)
La(3)-O(11)	2.560(11)
La(3)-O(42)	2.563(11)
La(3)-O(50)	2.602(15)
La(3)-O(9)	2.816(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table3. Bond angles [°] for C H La N O S at 293(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(15)-La(1)-O(12)	72.2(3)
O(15)-La(1)-O(21)	139.3(3)
O(12)-La(1)-O(21)	127.9(3)
O(15)-La(1)-O(9)	81.5(3)
O(12)-La(1)-O(9)	72.9(3)
O(21)-La(1)-O(9)	74.2(3)
O(15)-La(1)-O(5)	72.0(3)
O(12)-La(1)-O(5)	140.0(3)
O(21)-La(1)-O(5)	73.8(3)
O(9)-La(1)-O(5)	84.8(3)
O(15)-La(1)-O(20)	143.9(3)
O(12)-La(1)-O(20)	85.0(3)
O(21)-La(1)-O(20)	76.7(3)
O(9)-La(1)-O(20)	118.6(3)
O(5)-La(1)-O(20)	134.9(3)
O(15)-La(1)-O(6)	104.7(3)
O(12)-La(1)-O(6)	134.3(3)
O(21)-La(1)-O(6)	85.0(3)
O(9)-La(1)-O(6)	152.9(3)
O(5)-La(1)-O(6)	72.6(3)
O(20)-La(1)-O(6)	71.6(3)
O(15)-La(1)-O(7)	71.7(3)
O(12)-La(1)-O(7)	71.9(3)
O(21)-La(1)-O(7)	143.3(3)
O(9)-La(1)-O(7)	140.8(3)
O(5)-La(1)-O(7)	112.2(3)
O(20)-La(1)-O(7)	74.8(3)
O(6)-La(1)-O(7)	64.3(3)
O(15)-La(1)-O(18)	133.3(3)
O(12)-La(1)-O(18)	63.7(3)
O(21)-La(1)-O(18)	68.3(3)
O(9)-La(1)-O(18)	71.8(3)
O(5)-La(1)-O(18)	139.4(3)
O(20)-La(1)-O(18)	47.3(3)
O(6)-La(1)-O(18)	116.6(3)

O(7)-La(1)-O(18)	106.7(3)
O(24)-La(2)-O(34)	73.1(4)
O(24)-La(2)-O(31)	71.2(3)
O(34)-La(2)-O(31)	110.5(4)
O(24)-La(2)-O(8)	131.1(3)
O(34)-La(2)-O(8)	137.1(4)
O(31)-La(2)-O(8)	111.1(3)
O(24)-La(2)-O(22)	144.0(4)
O(34)-La(2)-O(22)	74.0(4)
O(31)-La(2)-O(22)	135.4(3)
O(8)-La(2)-O(22)	69.3(4)
O(24)-La(2)-O(13)	80.3(3)
O(34)-La(2)-O(13)	73.9(3)
O(31)-La(2)-O(13)	147.7(3)
O(8)-La(2)-O(13)	76.7(3)
O(22)-La(2)-O(13)	76.9(3)
O(24)-La(2)-O(17)	108.0(4)
O(34)-La(2)-O(17)	70.7(3)
O(31)-La(2)-O(17)	66.8(4)
O(8)-La(2)-O(17)	117.8(3)
O(22)-La(2)-O(17)	74.0(4)
O(13)-La(2)-O(17)	139.0(4)
O(24)-La(2)-O(30)	137.6(3)
O(34)-La(2)-O(30)	116.6(3)
O(31)-La(2)-O(30)	66.8(3)
O(8)-La(2)-O(30)	72.0(3)
O(22)-La(2)-O(30)	71.8(3)
O(13)-La(2)-O(30)	141.7(3)
O(17)-La(2)-O(30)	49.3(3)
O(24)-La(2)-O(7)	95.0(3)
O(34)-La(2)-O(7)	167.5(3)
O(31)-La(2)-O(7)	67.9(3)
O(8)-La(2)-O(7)	49.2(3)
O(22)-La(2)-O(7)	116.3(3)
O(13)-La(2)-O(7)	100.7(3)
O(17)-La(2)-O(7)	117.9(3)
O(30)-La(2)-O(7)	74.8(3)
O(24)-La(2)-O(6)	65.8(3)

O(34)-La(2)-O(6)	111.4(3)
O(31)-La(2)-O(6)	105.1(3)
O(8)-La(2)-O(6)	66.8(3)
O(22)-La(2)-O(6)	114.4(3)
O(13)-La(2)-O(6)	47.5(3)
O(17)-La(2)-O(6)	171.6(4)
O(30)-La(2)-O(6)	131.1(3)
O(7)-La(2)-O(6)	58.7(3)
O(18)-La(3)-O(25)	140.2(3)
O(18)-La(3)-O(10)	75.1(3)
O(25)-La(3)-O(10)	144.4(4)
O(18)-La(3)-O(14)	74.5(3)
O(25)-La(3)-O(14)	76.0(4)
O(10)-La(3)-O(14)	130.7(3)
O(18)-La(3)-O(29)	93.6(4)
O(25)-La(3)-O(29)	93.2(4)
O(10)-La(3)-O(29)	77.9(4)
O(14)-La(3)-O(29)	141.6(4)
O(18)-La(3)-O(11)	120.2(3)
O(25)-La(3)-O(11)	75.2(4)
O(10)-La(3)-O(11)	89.4(3)
O(14)-La(3)-O(11)	73.9(3)
O(29)-La(3)-O(11)	139.6(4)
O(18)-La(3)-O(42)	144.8(3)
O(25)-La(3)-O(42)	73.6(3)
O(10)-La(3)-O(42)	71.0(3)
O(14)-La(3)-O(42)	137.0(3)
O(29)-La(3)-O(42)	70.1(4)
O(11)-La(3)-O(42)	69.5(3)
O(18)-La(3)-O(50)	76.7(4)
O(25)-La(3)-O(50)	69.8(4)
O(10)-La(3)-O(50)	133.7(4)
O(14)-La(3)-O(50)	73.7(4)
O(29)-La(3)-O(50)	68.0(4)
O(11)-La(3)-O(50)	136.8(4)
O(42)-La(3)-O(50)	121.3(4)
O(18)-La(3)-O(9)	73.2(3)
O(25)-La(3)-O(9)	119.1(3)

O(10)-La(3)-O(9)	65.8(3)
O(14)-La(3)-O(9)	68.7(3)
O(29)-La(3)-O(9)	143.3(3)
O(11)-La(3)-O(9)	48.4(3)
O(42)-La(3)-O(9)	101.0(3)
O(50)-La(3)-O(9)	136.6(4)
La(3)-O(18)-La(1)	107.2(4)

9. Δομή La-2 (UoC-8)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C66 H74 La2 N8 O26 S3 at 100(2) K.

Empirical formula	C66 H74 La2 N8 O26 S3
Formula weight	1769.33
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.40759 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 19.5011(13) Å, α = 90.00° b = 16.7853(12) Å, β = 112.891(2)° c = 24.2950(17) Å, γ = 90.00°
Volume	7326.2(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.604 g/cm ³
Absorption coefficient	0.703 mm ⁻¹
F(000)	3584
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	5.85 to 16.93°
Index ranges	-23<=h<=27, -23<=k<=23, -34<=l<=34
Reflections collected	161465
Independent reflections	21354 [R _{int} = 0.0946]
Completeness to θ = 16.93°	96%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	21354 / 61 / 946
Goodness-of-fit on F ²	1.143
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0663, wR _{obs} = 0.1463
R indices (all data)	R _{all} = 0.1423, wR _{all} = 0.2037
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	4.094 and -2.541 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0512P)^2 + 59.5859P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C66 H74 La2 N8 O26 S3 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
La(1)-O(4)	2.439(4)
La(1)-O(1)	2.444(4)
La(1)-O(21)	2.470(7)
La(1)-O(11)	2.551(7)
La(1)-O(20)	2.573(5)
La(1)-O(16)	2.586(6)
La(1)-O(3)	2.627(5)
La(1)-O(19)	2.658(5)
La(1)-O(19)#1	2.682(4)
La(1)-C(64)	3.005(7)
La(1)-La(1)#1	4.1064(7)
La(2)-O(6)	2.458(5)
La(2)-O(2)	2.474(4)
La(2)-O(13)	2.518(7)
La(2)-O(5)	2.521(5)
La(2)-O(10)	2.540(5)
La(2)-O(7)	2.546(5)
La(2)-O(22)	2.569(7)
La(2)-O(15)	2.646(9)
La(2)-O(10)#2	2.982(6)
O(19)-La(1)#1	2.682(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C66 H74 La2 N8 O26 S3 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(4)-La(1)-O(1)	76.67(15)
O(4)-La(1)-O(21)	135.7(3)
O(1)-La(1)-O(21)	116.0(2)
O(4)-La(1)-O(11)	81.2(3)
O(1)-La(1)-O(11)	71.3(3)
O(21)-La(1)-O(11)	65.7(4)
O(4)-La(1)-O(20)	73.16(18)
O(1)-La(1)-O(20)	139.78(18)
O(21)-La(1)-O(20)	72.02(19)
O(11)-La(1)-O(20)	78.3(2)
O(4)-La(1)-O(16)	88.4(2)
O(1)-La(1)-O(16)	69.33(16)
O(21)-La(1)-O(16)	135.8(3)
O(11)-La(1)-O(16)	140.6(3)
O(20)-La(1)-O(16)	134.47(19)
O(4)-La(1)-O(3)	76.01(15)
O(1)-La(1)-O(3)	130.90(15)
O(21)-La(1)-O(3)	112.2(3)
O(11)-La(1)-O(3)	141.27(19)
O(20)-La(1)-O(3)	65.39(17)
O(16)-La(1)-O(3)	69.90(16)
O(4)-La(1)-O(19)	125.16(15)
O(1)-La(1)-O(19)	143.84(15)
O(21)-La(1)-O(19)	70.8(3)
O(11)-La(1)-O(19)	134.5(3)
O(20)-La(1)-O(19)	76.29(19)
O(16)-La(1)-O(19)	81.9(2)
O(3)-La(1)-O(19)	49.92(15)
O(4)-La(1)-O(19)#1	150.52(16)
O(1)-La(1)-O(19)#1	74.00(14)
O(21)-La(1)-O(19)#1	62.9(2)
O(11)-La(1)-O(19)#1	92.0(2)
O(20)-La(1)-O(19)#1	133.72(17)

O(16)-La(1)-O(19)#1	78.7(2)
O(3)-La(1)-O(19)#1	122.49(15)
O(19)-La(1)-O(19)#1	79.47(16)
O(6)-La(2)-O(2)	76.73(16)
O(6)-La(2)-O(13)	144.2(2)
O(2)-La(2)-O(13)	122.2(2)
O(6)-La(2)-O(5)	84.1(2)
O(2)-La(2)-O(5)	73.68(16)
O(13)-La(2)-O(5)	128.46(18)
O(6)-La(2)-O(10)	148.3(2)
O(2)-La(2)-O(10)	77.43(15)
O(13)-La(2)-O(10)	66.7(2)
O(5)-La(2)-O(10)	71.2(2)
O(6)-La(2)-O(7)	72.69(18)
O(2)-La(2)-O(7)	135.19(19)
O(13)-La(2)-O(7)	101.5(3)
O(5)-La(2)-O(7)	71.34(19)
O(10)-La(2)-O(7)	115.53(18)
O(6)-La(2)-O(22)	74.5(3)
O(2)-La(2)-O(22)	131.4(3)
O(13)-La(2)-O(22)	70.6(3)
O(5)-La(2)-O(22)	139.3(3)
O(10)-La(2)-O(22)	137.1(3)
O(7)-La(2)-O(22)	69.4(3)
O(6)-La(2)-O(15)	100.4(3)
O(2)-La(2)-O(15)	71.3(3)
O(13)-La(2)-O(15)	64.1(3)
O(5)-La(2)-O(15)	142.4(3)
O(10)-La(2)-O(15)	88.2(3)
O(7)-La(2)-O(15)	145.8(3)
O(22)-La(2)-O(15)	76.4(4)
O(6)-La(2)-O(10)#2	118.30(17)
O(2)-La(2)-O(10)#2	144.68(17)
O(13)-La(2)-O(10)#2	65.6(2)
O(5)-La(2)-O(10)#2	76.33(18)
O(10)-La(2)-O(10)#2	75.59(17)
O(7)-La(2)-O(10)#2	45.63(15)

O(22)-La(2)-O(10)#2	83.9(4)
O(15)-La(2)-O(10)#2	129.6(2)
La(2)-O(10)-La(2)#2	104.41(17)
La(1)-O(19)-La(1)#1	100.53(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: 1# -x,-y+1,-z 2# -x+1,-y+1,-z 3# x+1/2,-y+3/2,z+1/2 4# x-1/2,-y+3/2,z-1/2 5# x+1/2,-y+3/2,z-1/2 6# x-1/2,-y+3/2,z+1/2

10. Δομή La-3 (UoC-9)

Table 1. Crystal data and structure refinement C₂₈H₁₂ LaO₁₂ S₂ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ LaO ₁₂ S ₂
Formula weight	743.416
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 25.169(4) Å, α = 90.00° b = 25.169(4) Å, β = 90.00° c = 29.875(6) Å, γ = 120.00°
Volume	16390(5) Å ³
Z	9
Density (calculated)	2.026 g/cm ³
Absorption coefficient	6.697 mm ⁻¹
F(000)	8800
Crystal size	
Theta range for data collection	1.99 to 26.91°
Index ranges	-31<=h<=31, -31<=k<=31, -31<=l<=37
Reflections collected	22553
Independent reflections	7182 [R _{int} = 0.1183]
Completeness to θ = 26.91°	91%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7182 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	2.896
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1113, wR _{obs} = 0.2530
R indices (all data)	R _{all} = 0.2603, wR _{all} = 0.2630
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	2.580 and -2.410 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \frac{\{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]\}}{\sum [w(F_o ^4)]}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0100P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C28H12 LaO12 S2 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
La(1)-O(4)#1	2.519(12)
La(1)-O(4)#2	2.519(12)
La(1)-O(4)	2.519(12)
La(1)-O(6)#3	2.562(11)
La(1)-O(6)#4	2.563(11)
La(1)-O(6)#5	2.563(11)
La(1)-O(5)#3	2.580(11)
La(1)-O(5)#5	2.580(12)
La(1)-O(5)#4	2.580(12)
La(2)-O(3)#6	2.677(11)
La(2)-O(3)#1	2.677(11)
La(2)-O(3)	2.677(11)
La(2)-O(3)#2	2.677(11)
La(2)-O(3)#7	2.677(11)
La(2)-O(3)#8	2.677(11)
La(2)-O(4)#6	2.745(12)
La(2)-O(4)#8	2.745(12)
La(2)-O(4)#1	2.745(12)
La(2)-O(4)#2	2.745(12)
La(2)-O(4)#7	2.745(12)
La(2)-O(4)	2.745(12)
O(5)-La(1)#5	2.580(11)
O(6)-La(1)#5	2.563(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C28H12 LaO12 S2 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(4)#1-La(1)-O(4)#2	71.4(4)
O(4)#1-La(1)-O(4)	71.4(4)
O(4)#2-La(1)-O(4)	71.4(4)
O(4)#1-La(1)-O(6)#3	90.9(4)
O(4)#2-La(1)-O(6)#3	123.6(4)
O(4)-La(1)-O(6)#3	152.6(4)
O(4)#1-La(1)-O(6)#4	152.6(4)
O(4)#2-La(1)-O(6)#4	90.9(4)
O(4)-La(1)-O(6)#4	123.6(4)
O(6)#3-La(1)-O(6)#4	81.4(4)
O(4)#1-La(1)-O(6)#5	123.6(4)
O(4)#2-La(1)-O(6)#5	152.6(4)
O(4)-La(1)-O(6)#5	90.9(4)
O(6)#3-La(1)-O(6)#5	81.4(4)
O(6)#4-La(1)-O(6)#5	81.4(4)
O(4)#1-La(1)-O(5)#3	75.7(4)
O(4)#2-La(1)-O(5)#3	72.5(4)
O(4)-La(1)-O(5)#3	137.1(4)
O(6)#3-La(1)-O(5)#3	51.2(4)
O(6)#4-La(1)-O(5)#3	79.1(4)
O(6)#5-La(1)-O(5)#3	130.7(4)
O(4)#1-La(1)-O(5)#5	72.5(4)
O(4)#2-La(1)-O(5)#5	137.1(4)
O(4)-La(1)-O(5)#5	75.7(4)
O(6)#3-La(1)-O(5)#5	79.1(4)
O(6)#4-La(1)-O(5)#5	130.7(4)
O(6)#5-La(1)-O(5)#5	51.2(4)
O(5)#3-La(1)-O(5)#5	119.33(9)
O(4)#1-La(1)-O(5)#4	137.1(4)
O(4)#2-La(1)-O(5)#4	75.7(4)
O(4)-La(1)-O(5)#4	72.5(4)
O(6)#3-La(1)-O(5)#4	130.7(4)
O(6)#4-La(1)-O(5)#4	51.2(4)
O(6)#5-La(1)-O(5)#4	79.1(4)
O(5)#3-La(1)-O(5)#4	119.32(9)
O(5)#5-La(1)-O(5)#4	119.32(9)

O(3)#6-La(2)-O(3)#1	180.0(4)
O(3)#6-La(2)-O(3)	64.9(2)
O(3)#1-La(2)-O(3)	115.1(2)
O(3)#6-La(2)-O(3)#2	64.9(2)
O(3)#1-La(2)-O(3)#2	115.1(2)
O(3)-La(2)-O(3)#2	115.1(2)
O(3)#6-La(2)-O(3)#7	115.1(2)
O(3)#1-La(2)-O(3)#7	64.9(2)
O(3)-La(2)-O(3)#7	179.997(1)
O(3)#2-La(2)-O(3)#7	64.9(2)
O(3)#6-La(2)-O(3)#8	115.1(2)
O(3)#1-La(2)-O(3)#8	64.9(2)
O(3)-La(2)-O(3)#8	64.9(2)
O(3)#2-La(2)-O(3)#8	180.0
O(3)#7-La(2)-O(3)#8	115.1(2)
O(3)#6-La(2)-O(4)#6	49.2(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)#6	130.8(4)
O(3)-La(2)-O(4)#6	104.9(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)#6	67.6(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)#6	75.1(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)#6	112.4(4)
O(3)#6-La(2)-O(4)#8	75.1(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)#8	104.9(4)
O(3)-La(2)-O(4)#8	67.6(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)#8	130.8(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)#8	112.4(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)#8	49.2(4)
O(4)#6-La(2)-O(4)#8	64.8(4)
O(3)#6-La(2)-O(4)#1	130.8(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)#1	49.2(4)
O(3)-La(2)-O(4)#1	75.1(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)#1	112.4(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)#1	104.9(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)#1	67.6(4)
O(4)#6-La(2)-O(4)#1	180.0(4)
O(4)#8-La(2)-O(4)#1	115.2(4)
O(3)#6-La(2)-O(4)#2	104.9(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)#2	75.1(4)

O(3)-La(2)-O(4)#2	112.4(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)#2	49.2(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)#2	67.6(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)#2	130.8(4)
O(4)#6-La(2)-O(4)#2	115.2(4)
O(4)#8-La(2)-O(4)#2	179.997(2)
O(4)#1-La(2)-O(4)#2	64.8(4)
O(3)#6-La(2)-O(4)#7	112.4(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)#7	67.6(4)
O(3)-La(2)-O(4)#7	130.8(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)#7	104.9(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)#7	49.2(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)#7	75.1(4)
O(4)#6-La(2)-O(4)#7	64.8(4)
O(4)#8-La(2)-O(4)#7	64.8(4)
O(4)#1-La(2)-O(4)#7	115.2(4)
O(4)#2-La(2)-O(4)#7	115.2(4)
O(3)#6-La(2)-O(4)	67.6(4)
O(3)#1-La(2)-O(4)	112.4(4)
O(3)-La(2)-O(4)	49.2(4)
O(3)#2-La(2)-O(4)	75.1(4)
O(3)#7-La(2)-O(4)	130.8(4)
O(3)#8-La(2)-O(4)	104.9(4)
O(4)#6-La(2)-O(4)	115.2(4)
O(4)#8-La(2)-O(4)	115.2(4)
O(4)#1-La(2)-O(4)	64.8(4)
O(4)#2-La(2)-O(4)	64.8(4)
O(4)#7-La(2)-O(4)	179.997(1)
La(1)-O(4)-La(2)	99.4(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

11. Δομή Ce-2 (UoC-11)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C60 H60 Ce2 N6 O24 S3 at 130(1) K.

Empirical formula	C60 H60 Ce2 N6 O24 S3
Formula weight	1625.56
Temperature	130(1) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 19.711(4) Å, α = 90.00° b = 18.928(4) Å, β = 116.74(3)° c = 23.826(5) Å, γ = 90.00°
Volume	7938(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.360 g/cm ³
Absorption coefficient	1.281 mm ⁻¹
F(000)	3272
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	1.44 to 23.48°
Index ranges	-21<=h<=21, -20<=k<=21, -26<=l<=26
Reflections collected	55316
Independent reflections	11543 [R _{int} = 0.0565]
Completeness to θ = 23.48°	99%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11543 / 66 / 856
Goodness-of-fit on F ²	0.852
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0420, wR _{obs} = 0.0915
R indices (all data)	R _{all} = 0.0693, wR _{all} = 0.0969
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.599 and -1.054 e.Å ⁻³
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o , wR = \{ \sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2] / \sum [w(F_o ^4)] \}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0549P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C60 H60 Ce2 N6 O24 S3 at 130(1) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Ce(1)-O(8)	2.372(6)
Ce(1)-O(2)	2.428(5)
Ce(1)-O(3)	2.480(6)
Ce(1)-O(4)	2.483(4)
Ce(1)-O(15)	2.486(5)
Ce(1)-O(19)	2.491(6)
Ce(1)-O(7)	2.499(4)
Ce(1)-O(22)	2.625(5)
Ce(2)-O(16)	2.422(4)
Ce(2)-O(17)	2.469(4)
Ce(2)-O(1)	2.478(4)
Ce(2)-O(12)	2.497(4)
Ce(2)-O(13)	2.522(4)
Ce(2)-O(18)	2.546(5)
Ce(2)-O(20)	2.553(4)
Ce(2)-O(9)	2.568(4)
Ce(2)-O(17)#1	2.812(4)
O(17)-Ce(2)#1	2.812(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C60 H60 Ce2 N6 O24 S3 at 130(1) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(8)-Ce(1)-O(2)	148.0(2)
O(8)-Ce(1)-O(3)	69.6(2)
O(2)-Ce(1)-O(3)	142.29(17)
O(8)-Ce(1)-O(4)	85.9(3)
O(2)-Ce(1)-O(4)	78.3(2)
O(3)-Ce(1)-O(4)	119.1(2)
O(8)-Ce(1)-O(15)	70.6(2)
O(2)-Ce(1)-O(15)	78.58(14)
O(3)-Ce(1)-O(15)	135.98(18)
O(4)-Ce(1)-O(15)	75.45(15)
O(8)-Ce(1)-O(19)	80.5(3)
O(2)-Ce(1)-O(19)	99.65(19)
O(3)-Ce(1)-O(19)	80.9(2)
O(4)-Ce(1)-O(19)	150.0(2)
O(15)-Ce(1)-O(19)	74.80(19)
O(8)-Ce(1)-O(7)	121.1(2)
O(2)-Ce(1)-O(7)	79.10(14)
O(3)-Ce(1)-O(7)	77.2(2)
O(4)-Ce(1)-O(7)	69.54(15)
O(15)-Ce(1)-O(7)	141.49(14)
O(19)-Ce(1)-O(7)	140.0(2)
O(8)-Ce(1)-O(22)	138.3(2)
O(2)-Ce(1)-O(22)	69.23(17)
O(3)-Ce(1)-O(22)	75.3(2)
O(4)-Ce(1)-O(22)	131.71(18)
O(15)-Ce(1)-O(22)	128.47(18)
O(19)-Ce(1)-O(22)	72.4(2)
O(7)-Ce(1)-O(22)	69.95(17)
O(16)-Ce(2)-O(17)	145.24(15)
O(16)-Ce(2)-O(1)	88.67(13)
O(17)-Ce(2)-O(1)	87.51(13)
O(16)-Ce(2)-O(12)	141.40(13)
O(17)-Ce(2)-O(12)	71.73(13)
O(1)-Ce(2)-O(12)	80.97(14)
O(16)-Ce(2)-O(13)	81.31(14)

O(17)-Ce(2)-O(13)	78.52(13)
O(1)-Ce(2)-O(13)	137.66(15)
O(12)-Ce(2)-O(13)	129.69(14)
O(16)-Ce(2)-O(18)	74.61(14)
O(17)-Ce(2)-O(18)	71.57(14)
O(1)-Ce(2)-O(18)	70.41(15)
O(12)-Ce(2)-O(18)	133.82(13)
O(13)-Ce(2)-O(18)	67.27(14)
O(16)-Ce(2)-O(20)	71.45(14)
O(17)-Ce(2)-O(20)	138.56(13)
O(1)-Ce(2)-O(20)	71.46(14)
O(12)-Ce(2)-O(20)	69.99(14)
O(13)-Ce(2)-O(20)	140.07(13)
O(18)-Ce(2)-O(20)	128.68(15)
O(16)-Ce(2)-O(9)	81.62(14)
O(17)-Ce(2)-O(9)	121.36(13)
O(1)-Ce(2)-O(9)	139.97(14)
O(12)-Ce(2)-O(9)	82.88(13)
O(13)-Ce(2)-O(9)	79.17(14)
O(18)-Ce(2)-O(9)	141.11(13)
O(20)-Ce(2)-O(9)	68.62(14)
O(16)-Ce(2)-O(17)#1	122.79(13)
O(17)-Ce(2)-O(17)#1	72.78(14)
O(1)-Ce(2)-O(17)#1	146.64(12)
O(12)-Ce(2)-O(17)#1	67.54(12)
O(13)-Ce(2)-O(17)#1	65.33(13)
O(18)-Ce(2)-O(17)#1	124.79(13)
O(20)-Ce(2)-O(17)#1	105.89(13)
O(9)-Ce(2)-O(17)#1	48.62(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

12. Δομή Ce-3 (UoC-12)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₈ H₁₂ Ce O₁₂ S₂ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ Ce O ₁₂ S ₂
Formula weight	744.62
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.41382 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	R-3
Unit cell dimensions	a = 25.0566(12) Å, α = 90.00° b = 25.0566(12) Å, β = 90.00° c = 29.944(3) Å, γ = 120.00°
Volume	16281.3(19) Å ³
Z	9
Density (calculated)	0.683 g/cm ³
Absorption coefficient	0.379 mm ⁻¹
F(000)	3294
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	4.75 to 12.81°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, -29 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	52820
Independent reflections	4088 [R _{int} = 0.0815]
Completeness to θ = 12.81°	88%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4088 / 0 / 195
Goodness-of-fit on F ²	1.339
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0790, wR _{obs} = 0.2104
R indices (all data)	R _{all} = 0.0924, wR _{all} = 0.2168
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.127 and -1.417 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1201P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C28 H12 Ce O12 S2 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Ce(1)-O(2)	2.470(5)
Ce(1)-O(2)#1	2.471(5)
Ce(1)-O(2)#2	2.471(5)
Ce(1)-O(3)#3	2.527(5)
Ce(1)-O(3)#4	2.527(6)
Ce(1)-O(3)#5	2.527(5)
Ce(1)-O(4)#3	2.555(5)
Ce(1)-O(4)#5	2.555(5)
Ce(1)-O(4)#4	2.555(5)
Ce(1)-C(14)#3	2.888(8)
Ce(1)-C(14)#5	2.888(8)
Ce(1)-C(14)#4	2.888(8)
Ce(2)-O(1)#6	2.626(5)
Ce(2)-O(1)#1	2.626(5)
Ce(2)-O(1)#2	2.626(5)
Ce(2)-O(1)#7	2.626(5)
Ce(2)-O(1)	2.626(5)
Ce(2)-O(1)#8	2.626(5)
Ce(2)-O(2)#6	2.702(5)
Ce(2)-O(2)#8	2.702(5)
Ce(2)-O(2)#1	2.702(5)
Ce(2)-O(2)#2	2.702(5)
Ce(2)-O(2)#7	2.702(5)
Ce(2)-O(2)	2.702(5)
O(4)-Ce(1)#5	2.555(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C28 H12 Ce O12 S2 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(2)-Ce(1)-O(2)#1	70.59(18)
O(2)-Ce(1)-O(2)#2	70.59(18)
O(2)#1-Ce(1)-O(2)#2	70.59(18)
O(2)-Ce(1)-O(3)#3	150.89(17)
O(2)#1-Ce(1)-O(3)#3	91.30(17)
O(2)#2-Ce(1)-O(3)#3	125.76(17)
O(2)-Ce(1)-O(3)#4	125.75(17)
O(2)#1-Ce(1)-O(3)#4	150.90(17)
O(2)#2-Ce(1)-O(3)#4	91.29(17)
O(3)#3-Ce(1)-O(3)#4	80.88(19)
O(2)-Ce(1)-O(3)#5	91.29(17)
O(2)#1-Ce(1)-O(3)#5	125.76(17)
O(2)#2-Ce(1)-O(3)#5	150.89(17)
O(3)#3-Ce(1)-O(3)#5	80.88(19)
O(3)#4-Ce(1)-O(3)#5	80.88(19)
O(2)-Ce(1)-O(4)#3	138.00(17)
O(2)#1-Ce(1)-O(4)#3	76.28(16)
O(2)#2-Ce(1)-O(4)#3	74.58(17)
O(3)#3-Ce(1)-O(4)#3	51.29(17)
O(3)#4-Ce(1)-O(4)#3	77.02(17)
O(3)#5-Ce(1)-O(4)#3	129.55(18)
O(2)-Ce(1)-O(4)#5	76.28(16)
O(2)#1-Ce(1)-O(4)#5	74.58(17)
O(2)#2-Ce(1)-O(4)#5	137.99(17)
O(3)#3-Ce(1)-O(4)#5	77.01(17)
O(3)#4-Ce(1)-O(4)#5	129.55(18)
O(3)#5-Ce(1)-O(4)#5	51.29(17)
O(4)#3-Ce(1)-O(4)#5	118.87(5)
O(2)-Ce(1)-O(4)#4	74.57(17)
O(2)#1-Ce(1)-O(4)#4	137.99(17)
O(2)#2-Ce(1)-O(4)#4	76.28(16)
O(3)#3-Ce(1)-O(4)#4	129.54(18)
O(3)#4-Ce(1)-O(4)#4	51.29(17)
O(3)#5-Ce(1)-O(4)#4	77.01(17)
O(4)#3-Ce(1)-O(4)#4	118.86(5)
O(4)#5-Ce(1)-O(4)#4	118.86(5)

O(1)#6-Ce(2)-O(1)#1	180.00(18)
O(1)#6-Ce(2)-O(1)#2	66.19(10)
O(1)#1-Ce(2)-O(1)#2	113.81(10)
O(1)#6-Ce(2)-O(1)#7	113.81(10)
O(1)#1-Ce(2)-O(1)#7	66.19(10)
O(1)#2-Ce(2)-O(1)#7	66.19(10)
O(1)#6-Ce(2)-O(1)	66.19(10)
O(1)#1-Ce(2)-O(1)	113.81(10)
O(1)#2-Ce(2)-O(1)	113.81(10)
O(1)#7-Ce(2)-O(1)	180.0
O(1)#6-Ce(2)-O(1)#8	113.81(10)
O(1)#1-Ce(2)-O(1)#8	66.19(10)
O(1)#2-Ce(2)-O(1)#8	179.997(1)
O(1)#7-Ce(2)-O(1)#8	113.81(10)
O(1)-Ce(2)-O(1)#8	66.19(10)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)#6	48.94(16)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)#6	131.06(16)
O(1)#2-Ce(2)-O(2)#6	69.42(15)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)#6	72.72(15)
O(1)-Ce(2)-O(2)#6	107.28(15)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)#6	110.58(15)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)#8	72.72(15)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)#8	107.28(15)
O(1)#2-Ce(2)-O(2)#8	131.06(16)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)#8	110.58(15)
O(1)-Ce(2)-O(2)#8	69.42(15)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)#8	48.94(16)
O(2)#6-Ce(2)-O(2)#8	63.78(16)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)#1	131.06(16)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)#1	48.94(16)
O(1)#2-Ce(2)-O(2)#1	110.58(15)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)#1	107.28(15)
O(1)-Ce(2)-O(2)#1	72.72(15)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)#1	69.42(15)
O(2)#6-Ce(2)-O(2)#1	180.00(17)
O(2)#8-Ce(2)-O(2)#1	116.22(16)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)#2	107.28(15)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)#2	72.72(15)

O(1)#2-Ce(2)-O(2)#2	48.94(16)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)#2	69.42(15)
O(1)-Ce(2)-O(2)#2	110.58(15)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)#2	131.06(16)
O(2)#6-Ce(2)-O(2)#2	116.22(16)
O(2)#8-Ce(2)-O(2)#2	179.997(1)
O(2)#1-Ce(2)-O(2)#2	63.78(16)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)#7	110.59(15)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)#7	69.41(15)
O(1)#2-Ce(2)-O(2)#7	107.28(15)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)#7	48.94(16)
O(1)-Ce(2)-O(2)#7	131.06(16)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)#7	72.72(15)
O(2)#6-Ce(2)-O(2)#7	63.78(16)
O(2)#8-Ce(2)-O(2)#7	63.78(16)
O(2)#1-Ce(2)-O(2)#7	116.22(16)
O(2)#2-Ce(2)-O(2)#7	116.22(16)
O(1)#6-Ce(2)-O(2)	69.42(15)
O(1)#1-Ce(2)-O(2)	110.58(15)
O(1)#2-Ce(2)-O(2)	72.72(15)
O(1)#7-Ce(2)-O(2)	131.06(16)
O(1)-Ce(2)-O(2)	48.94(16)
O(1)#8-Ce(2)-O(2)	107.28(15)
O(2)#6-Ce(2)-O(2)	116.22(16)
O(2)#8-Ce(2)-O(2)	116.22(16)
O(2)#1-Ce(2)-O(2)	63.78(16)
O(2)#2-Ce(2)-O(2)	63.78(16)
O(2)#7-Ce(2)-O(2)	179.996(1)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

13. Δομή Pr-2 (UoC-14)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C60 H60 N6 O24 Pr2 S3 at 100(2) K.

Empirical formula	C60 H60 N6 O24 Pr2 S3
Formula weight	1627.14
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.41328 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 35.0141(19) Å, α = 90.00° b = 14.9351(8) Å, β = 97.4220(10)° c = 30.3411(17) Å, γ = 90.00°
Volume	15733.6(15) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.374 g/cm ³
Absorption coefficient	0.732 mm ⁻¹
F(000)	6560
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	5.93 to 20.13°
Index ranges	-58<=h<=56, -24<=k<=16, -50<=l<=50
Reflections collected	206217
Independent reflections	35429 [R _{int} = 0.0554]
Completeness to θ = 20.13°	93%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	35429 / 26 / 856
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0591, wR _{obs} = 0.1516
R indices (all data)	R _{all} = 0.0768, wR _{all} = 0.1601
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	4.284 and -2.259 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0705P)^2 + 75.7846P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C60 H60 N6 O24 Pr2 S3 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Pr(1)-O(9)	2.399(2)
Pr(1)-O(4)	2.424(2)
Pr(1)-O(12)	2.438(3)
Pr(1)-O(2)	2.455(2)
Pr(1)-O(13)	2.466(3)
Pr(1)-O(1)	2.472(2)
Pr(1)-O(3)	2.502(3)
Pr(1)-O(6)	2.583(2)
Pr(1)-C(2)	2.872(3)
Pr(2)-O(8)	2.387(3)
Pr(2)-O(15)	2.392(3)
Pr(2)-O(5)	2.434(2)
Pr(2)-O(22)	2.488(3)
Pr(2)-O(7)	2.499(2)
Pr(2)-O(24)	2.512(3)
Pr(2)-O(14)	2.533(2)
Pr(2)-O(10)	2.560(2)
Pr(2)-C(14)	2.863(3)
Pr(2)-O(9)	2.930(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C60 H60 N6 O24 Pr2 S3 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(9)-Pr(1)-O(4)	75.12(9)
O(9)-Pr(1)-O(12)	114.21(10)
O(4)-Pr(1)-O(12)	81.83(10)
O(9)-Pr(1)-O(2)	73.91(9)
O(4)-Pr(1)-O(2)	129.35(9)
O(12)-Pr(1)-O(2)	75.72(10)
O(9)-Pr(1)-O(13)	87.95(10)
O(4)-Pr(1)-O(13)	74.58(10)
O(12)-Pr(1)-O(13)	142.19(11)
O(2)-Pr(1)-O(13)	141.82(11)
O(9)-Pr(1)-O(1)	151.80(8)
O(4)-Pr(1)-O(1)	132.80(8)
O(12)-Pr(1)-O(1)	79.09(9)
O(2)-Pr(1)-O(1)	86.52(8)
O(13)-Pr(1)-O(1)	95.66(9)
O(9)-Pr(1)-O(3)	82.01(9)
O(4)-Pr(1)-O(3)	140.93(10)
O(12)-Pr(1)-O(3)	136.96(10)
O(2)-Pr(1)-O(3)	71.09(10)
O(13)-Pr(1)-O(3)	73.33(11)
O(1)-Pr(1)-O(3)	72.38(8)
O(9)-Pr(1)-O(6)	153.60(9)
O(4)-Pr(1)-O(6)	81.23(8)
O(12)-Pr(1)-O(6)	73.07(10)
O(2)-Pr(1)-O(6)	131.58(8)
O(13)-Pr(1)-O(6)	74.43(10)
O(1)-Pr(1)-O(6)	51.98(8)
O(3)-Pr(1)-O(6)	110.53(9)
O(8)-Pr(2)-O(15)	74.27(12)
O(8)-Pr(2)-O(5)	126.89(10)
O(15)-Pr(2)-O(5)	78.71(10)
O(8)-Pr(2)-O(22)	143.04(12)
O(15)-Pr(2)-O(22)	79.62(12)
O(5)-Pr(2)-O(22)	71.12(11)
O(8)-Pr(2)-O(7)	127.01(10)
O(15)-Pr(2)-O(7)	151.92(12)

O(5)-Pr(2)-O(7)	96.69(9)
O(22)-Pr(2)-O(7)	72.75(10)
O(8)-Pr(2)-O(24)	79.80(12)
O(15)-Pr(2)-O(24)	79.49(11)
O(5)-Pr(2)-O(24)	138.06(11)
O(22)-Pr(2)-O(24)	69.98(12)
O(7)-Pr(2)-O(24)	86.34(10)
O(8)-Pr(2)-O(14)	91.64(11)
O(15)-Pr(2)-O(14)	131.34(10)
O(5)-Pr(2)-O(14)	73.48(10)
O(22)-Pr(2)-O(14)	125.31(11)
O(7)-Pr(2)-O(14)	71.53(8)
O(24)-Pr(2)-O(14)	144.60(10)
O(8)-Pr(2)-O(10)	75.14(10)
O(15)-Pr(2)-O(10)	142.59(10)
O(5)-Pr(2)-O(10)	137.92(9)
O(22)-Pr(2)-O(10)	114.70(11)
O(7)-Pr(2)-O(10)	51.88(9)
O(24)-Pr(2)-O(10)	74.35(11)
O(14)-Pr(2)-O(10)	70.26(10)
O(8)-Pr(2)-O(9)	69.89(10)
O(15)-Pr(2)-O(9)	85.16(10)
O(5)-Pr(2)-O(9)	62.95(9)
O(22)-Pr(2)-O(9)	133.58(10)
O(7)-Pr(2)-O(9)	117.71(8)
O(24)-Pr(2)-O(9)	148.78(10)
O(14)-Pr(2)-O(9)	46.69(7)
O(10)-Pr(2)-O(9)	103.92(9)
C(14)-Pr(2)-O(9)	110.40(8)
Pr(1)-O(9)-Pr(2)	106.43(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

14. Δομή Dy (UoC-16)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C60 H59 Dy2 N6 O25 S3 at 130(2) K.

Empirical formula	C60 H59 Dy2 N6 O25 S3
Formula weight	1685.31
Temperature	130(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.4996(12) Å, α = 79.657(7)° b = 17.7008(16) Å, β = 80.452(7)° c = 22.3869(18) Å, γ = 81.326(8)°
Volume	4767.6(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.174 g/cm ³
Absorption coefficient	1.680 mm ⁻¹
F(000)	1682
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.1 mm ³
Theta range for data collection	1.79 to 25.09°
Index ranges	-14<=h<=14, -21<=k<=21, -26<=l<=26
Reflections collected	46387
Independent reflections	16433 [R _{int} = 0.1589]
Completeness to θ = 25.09°	97%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16433 / 96 / 865
Goodness-of-fit on F ²	0.866
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0714, wR _{obs} = 0.1719
R indices (all data)	R _{all} = 0.1711, wR _{all} = 0.2047
Extinction coefficient	
Largest diff. peak and hole	1.913 and -0.890 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and calc $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0869P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C60 H59 Dy2 N6 O25 S3 at 130(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Dy(1)-O(7)#1	2.325(10)
Dy(1)-O(18)	2.340(10)
Dy(1)-O(19)	2.350(10)
Dy(1)-O(8)	2.379(9)
Dy(1)-O(1)	2.392(10)
Dy(1)-O(15)	2.395(10)
Dy(1)-O(20)	2.433(11)
Dy(1)-O(2)	2.546(10)
Dy(1)-C(1)	2.798(15)
Dy(1)-O(7)	2.874(9)
Dy(1)-C(15)	2.982(15)
Dy(2)-O(9)#2	2.293(9)
Dy(2)-O(14)#3	2.365(9)
Dy(2)-O(10)	2.375(9)
Dy(2)-O(13)#4	2.387(9)
Dy(2)-O(21)	2.391(11)
Dy(2)-O(22)	2.427(12)
Dy(2)-O(4)#5	2.439(10)
Dy(2)-O(3)#5	2.473(10)
O(14)-Dy(2)#7	2.365(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C60 H59 Dy2 N6 O25 S3 at 130(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(7)#1-Dy(1)-O(18)	74.6(4)
O(7)#1-Dy(1)-O(19)	148.6(4)
O(18)-Dy(1)-O(19)	136.8(4)
O(7)#1-Dy(1)-O(8)	124.7(3)
O(18)-Dy(1)-O(8)	77.7(3)
O(19)-Dy(1)-O(8)	73.6(3)
O(7)#1-Dy(1)-O(1)	80.9(3)
O(18)-Dy(1)-O(1)	74.9(3)
O(19)-Dy(1)-O(1)	104.1(3)
O(8)-Dy(1)-O(1)	134.9(3)
O(7)#1-Dy(1)-O(15)	80.7(3)
O(18)-Dy(1)-O(15)	129.7(3)
O(19)-Dy(1)-O(15)	77.0(3)
O(8)-Dy(1)-O(15)	81.7(3)
O(1)-Dy(1)-O(15)	142.8(3)
O(7)#1-Dy(1)-O(20)	79.2(4)
O(18)-Dy(1)-O(20)	139.8(4)
O(19)-Dy(1)-O(20)	73.4(4)
O(8)-Dy(1)-O(20)	142.4(4)
O(1)-Dy(1)-O(20)	71.2(4)
O(15)-Dy(1)-O(20)	73.7(4)
O(7)#1-Dy(1)-O(2)	128.1(3)
O(18)-Dy(1)-O(2)	70.3(3)
O(19)-Dy(1)-O(2)	74.8(3)
O(8)-Dy(1)-O(2)	83.4(3)
O(1)-Dy(1)-O(2)	54.0(3)
O(15)-Dy(1)-O(2)	150.9(3)
O(20)-Dy(1)-O(2)	104.8(4)
O(7)#1-Dy(1)-O(7)	76.3(3)
O(18)-Dy(1)-O(7)	64.1(3)
O(19)-Dy(1)-O(7)	114.3(3)
O(8)-Dy(1)-O(7)	48.5(3)
O(1)-Dy(1)-O(7)	137.0(3)
O(15)-Dy(1)-O(7)	67.8(3)
O(20)-Dy(1)-O(7)	137.0(3)

O(2)-Dy(1)-O(7)	118.1(3)
O(9)#2-Dy(2)-O(14)#3	77.1(3)
O(9)#2-Dy(2)-O(10)	122.6(4)
O(14)#3-Dy(2)-O(10)	78.8(3)
O(9)#2-Dy(2)-O(13)#4	75.7(3)
O(14)#3-Dy(2)-O(13)#4	127.5(3)
O(10)-Dy(2)-O(13)#4	79.4(3)
O(9)#2-Dy(2)-O(21)	79.0(4)
O(14)#3-Dy(2)-O(21)	75.9(4)
O(10)-Dy(2)-O(21)	141.6(4)
O(13)#4-Dy(2)-O(21)	139.0(4)
O(9)#2-Dy(2)-O(22)	146.4(4)
O(14)#3-Dy(2)-O(22)	77.9(4)
O(10)-Dy(2)-O(22)	73.3(4)
O(13)#4-Dy(2)-O(22)	137.8(3)
O(21)-Dy(2)-O(22)	73.5(4)
O(9)#2-Dy(2)-O(4)#5	82.4(3)
O(14)#3-Dy(2)-O(4)#5	145.2(3)
O(10)-Dy(2)-O(4)#5	136.0(4)
O(13)#4-Dy(2)-O(4)#5	72.5(3)
O(21)-Dy(2)-O(4)#5	72.7(4)
O(22)-Dy(2)-O(4)#5	106.7(4)
O(9)#2-Dy(2)-O(3)#5	132.3(3)
O(14)#3-Dy(2)-O(3)#5	150.1(3)
O(10)-Dy(2)-O(3)#5	86.2(4)
O(13)#4-Dy(2)-O(3)#5	73.6(3)
O(21)-Dy(2)-O(3)#5	102.0(4)
O(22)-Dy(2)-O(3)#5	73.1(4)
O(4)#5-Dy(2)-O(3)#5	53.9(4)
Dy(1)#1-O(7)-Dy(1)	103.7(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

15. Δομή Zn(SBBDC)(DMA)₃ (UoC-17)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₉H_{4.75}N₂O₁₀SZn at 110(2) K.

Empirical formula	C ₁₄ H ₂₃ N ₃ O ₉ SZn
Formula weight	518.43
Temperature	110(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 14.7740(6) Å, α = 90.00° b = 7.2457(3) Å, β = 90.00° c = 19.3254(9) Å, γ = 90.00°
Volume	2068.74(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.665 g/cm ³
Absorption coefficient	1.349 mm ⁻¹
F(000)	1035
Crystal size	
Theta range for data collection	10.25 to 29.23°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 9, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	19866
Independent reflections	2830 [R _{int} = 0.0970]
Completeness to θ = 29.23°	94%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2830 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F ²	3.990
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.1583, wR _{obs} = 0.4618
R indices (all data)	R _{all} = 0.1642, wR _{all} = 0.4671
Extinction coefficient	0.57(9)
Largest diff. peak and hole	2.693 and -2.375 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C19 H4.75 N2 O10 S Zn at 110(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Zn(1)-O(3)	2.017(8)
Zn(1)-O(1)	2.043(8)
Zn(1)-O(1)#1	2.043(8)
Zn(1)-O(6)	2.050(9)
Zn(1)-O(5)#2	2.124(9)
Zn(1)-O(2)#2	2.399(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C19 H4.75 N2 O10 S Zn at 110(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(3)-Zn(1)-O(1)	95.5(2)
O(3)-Zn(1)-O(1)#1	95.5(2)
O(1)-Zn(1)-O(1)#1	168.8(4)
O(3)-Zn(1)-O(6)	89.5(4)
O(1)-Zn(1)-O(6)	88.8(2)
O(1)#1-Zn(1)-O(6)	88.8(2)
O(3)-Zn(1)-O(5)#2	102.4(4)
O(1)-Zn(1)-O(5)#2	90.01(19)
O(1)#1-Zn(1)-O(5)#2	90.01(19)
O(6)-Zn(1)-O(5)#2	168.0(4)
O(3)-Zn(1)-O(2)#2	160.6(4)
O(1)-Zn(1)-O(2)#2	85.3(2)
O(1)#1-Zn(1)-O(2)#2	85.3(2)
O(6)-Zn(1)-O(2)#2	109.8(3)
O(5)#2-Zn(1)-O(2)#2	58.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

15. Δομή Zn²⁺ με 2-ύδροξυ-4,4-διφαινυλοδικαρβοξυλικό οξύ (UoC-19)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₂ H₂₄ O₁₅ Zn₄ at 100(2) K.

Empirical formula	C ₄₂ H ₂₄ O ₁₅ Zn ₄
Formula weight	1030.13
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.44280 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 17.1238(11) Å, α = 90.00° b = 20.1150(13) Å, β = 90.00° c = 27.1291(16) Å, γ = 90.00°
Volume	9344.5(10) Å ³
Z	117
Density (calculated)	2.254 g/cm ³
Absorption coefficient	3.891 mm ⁻¹
F(000)	6084
Crystal size	
Theta range for data collection	1.26 to 13.31°
Index ranges	-17<=h<=17, -20<=k<=20, -28<=l<=28
Reflections collected	146774
Independent reflections	5691 [R _{int} = 0.0731]
Completeness to θ = 13.31°	100%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5691 / 7 / 150
Goodness-of-fit on F ²	2.156
Final R indices [>2σ(I)]	R _{obs} = 0.0985, wR _{obs} = 0.2697
R indices (all data)	R _{all} = 0.1111, wR _{all} = 0.2785
Extinction coefficient	0.0000(3)
Largest diff. peak and hole	1.556 and -1.037 e.Å ⁻³
$R = \frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, $wR = \left\{ \frac{\sum [w(F_o ^2 - F_c ^2)^2]}{\sum [w(F_o ^4)]} \right\}^{1/2}$ and $\text{calc } w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Table 2. Bond lengths [Å] for C42 H24 O15 Zn4 at 100(2) K with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Distances (Å)
Zn(1)-O(3)	1.915(6)
Zn(1)-O(2)	1.922(3)
Zn(1)-O(4)	1.937(6)
Zn(1)-O(1)	1.991(6)
Zn(1)-Zn(2)	3.1166(11)
Zn(2)-O(2)	1.928(6)
Zn(2)-O(6)	1.930(8)
Zn(2)-O(5)#1	1.965(6)
Zn(2)-O(5)	1.965(6)
Zn(2)-Zn(1)#1	3.1166(11)
Zn(3)-O(8)	1.87(2)
Zn(3)-O(7)#1	1.967(9)
Zn(3)-O(7)	1.967(9)
Zn(3)-O(2)	1.974(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 3. Bond angles [°] for C42 H24 O15 Zn4 at 100(2) K. with estimated standard deviations in parentheses.

Label	Angles (°)
O(3)-Zn(1)-O(2)	117.1(2)
O(3)-Zn(1)-O(4)	111.6(3)
O(2)-Zn(1)-O(4)	114.0(2)
O(3)-Zn(1)-O(1)	101.8(2)
O(2)-Zn(1)-O(1)	109.7(2)
O(4)-Zn(1)-O(1)	100.6(2)
O(3)-Zn(1)-Zn(2)	133.48(18)
O(2)-Zn(1)-Zn(2)	36.02(15)
O(4)-Zn(1)-Zn(2)	78.09(17)
O(1)-Zn(1)-Zn(2)	121.63(16)
O(2)-Zn(2)-O(6)	120.9(3)
O(2)-Zn(2)-O(5)#1	112.1(2)
O(6)-Zn(2)-O(5)#1	105.7(2)
O(2)-Zn(2)-O(5)	112.1(2)
O(6)-Zn(2)-O(5)	105.7(2)
O(5)#1-Zn(2)-O(5)	97.7(4)
O(8)-Zn(3)-O(7)#1	120.1(4)
O(8)-Zn(3)-O(7)	120.1(4)
O(7)#1-Zn(3)-O(7)	101.8(5)
O(8)-Zn(3)-O(2)	105.4(7)
O(7)#1-Zn(3)-O(2)	103.6(3)
O(7)-Zn(3)-O(2)	103.6(3)
Zn(1)#1-O(2)-Zn(1)	110.9(3)
Zn(1)#1-O(2)-Zn(2)	108.10(18)
Zn(1)-O(2)-Zn(2)	108.10(18)
Zn(1)#1-O(2)-Zn(3)	110.64(18)
Zn(1)-O(2)-Zn(3)	110.63(18)
Zn(2)-O(2)-Zn(3)	108.3(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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