

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΥΚΑΜΠΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

ΤΡΑΚΑ ΕΛΕΝΗ
ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΤΡΙΚΑΛΙΤΗΣ ΠΑΝΤΕΛΗΣ
ΗΡΑΚΛΕΙΟ, 2023

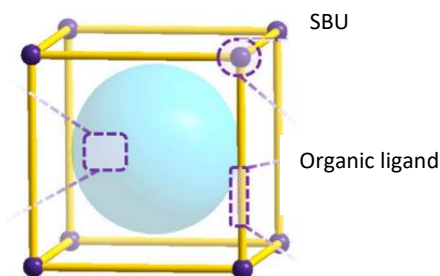
Πίνακας περιεχομένων

<i>Εισαγωγή</i>	<i>3</i>
<i>Κεντρική ιδέα εργασίας</i>	<i>8</i>
<i>Αποτελέσματα- Συζήτηση</i>	<i>9</i>
<i>Συμπεράσματα</i>	<i>34</i>
<i>Βιβλιογραφία</i>	<i>35</i>
<i>Παράρτημα</i>	<i>36</i>

Εισαγωγή

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα ο σχεδιασμός και η σύνθεση μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (metal-organic frameworks, MOFs) με σκοπό τη χρήση τους σε πληθώρες εφαρμογές όπως είναι η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, η κατάλυση αντιδράσεων και η ενθυλάκωση και μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών.

Τα MOFs είναι πορώδη πολυμερή συναρμογής, αποτελούνται από ανόργανες μεταλλικές πλειάδες (clusters) και οργανικούς υποκαταστάτες (ligands) ενωμένα μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς συναρμογής, σχηματίζοντας ένα πορώδες δίκτυο υψηλής κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 1: Δομικές μονάδες MOF

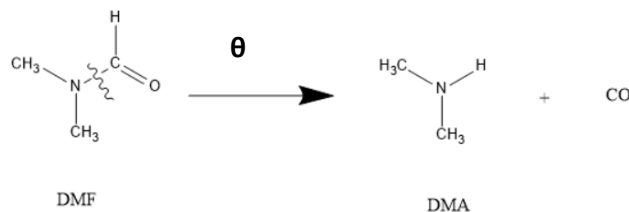
Οι ανόργανες μεταλλικές πλειάδες, οι οποίες αναφέρονται και ως δευτερογενείς δομικές μονάδες (SBUs) αυτό-οργανώνονται και σχηματίζονται *in situ* στο διάλυμα αντίδρασης, καθώς συνήθως το μέταλλο προστίθεται με τη μορφή κάποιου άλατος. Αυτές παρέχουν υψηλή κατευθυντικότητα στη δημιουργία δεσμών συναρμογής.

Οι οργανικοί υποκαταστάτες έχουν ομάδες όπως καρβοξυλομάδες, φωσφορικές ομάδες, ιμιδαζολικές και προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα στα μέταλλα προς το σχηματισμό δεσμών συναρμογής. Η γεωμετρία και το μήκος των υποκαταστατών μπορεί να είναι πολύ διαφορετικό. ⁽¹⁾

Η γεωμετρία ένταξης τόσο των πολυπυρηνικών μεταλλικών πλειάδων όσο και των οργανικών υποκαταστατών καθορίζει τη γεωμετρία του σκελετού του υλικού. Επομένως, ο τεράστιος διαθέσιμος αριθμός ανόργανων μεταλλικών πλειάδων και οργανικών υποκαταστατών αλλά και η δυνατότητα συνδυασμού των παραπάνω δομικών μονάδων καθορίζουν και επιτρέπουν τον έλεγχο ιδιοτήτων των MOFs, όπως είναι το μέγεθος, το σχήμα και η συνδεσιμότητα των πόρων, η ειδική επιφάνεια των υλικών και ο υδρόφιλος-υδρόφοβος χαρακτήρας τους. Με αυτό τον τρόπο, είναι εφικτή η ανάπτυξη νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες και κατ'επέκταση η χρήση αυτών των υλικών σε συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως αναλύεται στη συνέχεια.

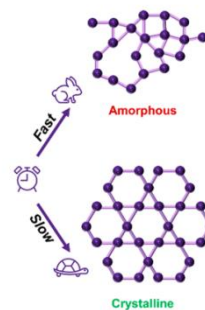
Η αντίδραση ελεγχόμενης συναρμογής των μεταλλικών κέντρων με τους οργανικούς υποκαταστάτες προς τον σχηματισμό μιας θερμοδυναμικά ευνοούμενης-σταθερής κρυσταλλικής δομής, δηλαδή ενός MOF, ελέγχεται τόσο από την επιλογή κατάλληλου διαλύτη όσο και από τη προσθήκη κάποιου μονο-καρβοξυλικού οξέος, ρυθμιστής (modulator). ⁽²⁾

Αναφορικά με τον διαλύτη επιλέγεται κάποιος πολικός, μη πρωτικός, όπως είναι το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) διότι αφενός διαλύει τα αρχικά αντιδραστήρια χωρίς να αποπρωτονιώνει απευθείας τον υποκαταστάτη, αφετέρου παρουσία οξέος/βάσης και θερμότητας διασπάται αργά και σε πολύ μικρά ποσοστά σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



Από τη παραπάνω μερική αποκαρβονίωση του διαλύτη, παράγεται η ισχυρή βάση διμεθυλαμίνη (DMA) με $pK_b=3.29$ ⁽¹⁾, η οποία αντιδρά με τον οργανικό υποκαταστάτη, έτσι αυτός αποπρωτονιώνεται αργά και πλέον μπορεί να σχηματιστεί ο δεσμός συναρμογής μεταξύ του μετάλλου και του ligand. Πέρα από τον αποπρωτονιωμένο οργανικό υποκαταστάτη προϊόν της αντίδρασης του DMA με τον οργανικό υποκαταστάτη είναι και το κατιόν διμεθυλαμίνης (DMA⁺), το οποίο μπορεί να δράσει ως αντισταθμιστικό για ηλεκτρική ουδετερότητα σε περιπτώσεις ανιονικών σκελετικών υλικών.

Η προσθήκη κάποιου ρυθμιστή (modulator), είναι ένας ακόμη παράγοντας που καθυστερεί-βοηθάει τη κρυστάλλωση του προϊόντος καθώς εμποδίζει τη γρήγορη δημιουργία ενός άμορφου υλικού. Η ένωση-ρυθμιστής που επιλέγεται έχει την ίδια ομάδα συναρμογής με τον υποκαταστάτη αλλά διαφορετική τιμή pK_a , επομένως δρα ανταγωνιστικά με τον ligand ως προς τη συναρμογή με τα μέταλλα της δομής.



Εικόνα 2: Χρόνος σχηματισμού - φύση του υλικού. ⁽²⁾

Οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων, η θερμοκρασία αλλά και ο χρόνος αντίδρασης είναι πειραματικές παράμετροι που επηρεάζουν σημαντικά το σχηματισμό του τελικού προϊόντος. Αναφορικά με την αναλογία *mole* Μετάλλου/Οργανικού υποκαταστάτη, όσο αυξάνεται η σχετική συγκέντρωση του μετάλλου, ευνοείται ο σχηματισμός εκτεταμένης δομής, δηλαδή στερεού, ενώ όσο μεγαλώνει η σχετική συγκέντρωση οργανικού υποκαταστάτη ευνοείται ο σχηματισμός μοριακών ενώσεων. Μέσω της θερμοκρασίας, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων, επομένως κινητικά μειώνεται ο απαιτούμενος χρόνος σχηματισμού προϊόντος και

θερμοδυναμικά σχηματίζονται τα πιο σταθερά. Οι συνήθεις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης των MOFs κυμαίνονται από 80 ως 200 °C. Τέλος, για την απομόνωση του επιθυμητού υλικού, ειδικά σε περιπτώσεις που δημιουργούνται πάνω από 1 διαφορετικές φάσεις, ο χρόνος αντίδρασης είναι σημαντικός, καθώς τα κινητικά ευνοούμενα προϊόντα εμφανίζονται σε μικρότερους χρόνους. Συνήθως, απαιτούνται 12 ως 48 ώρες για τη σύνθεση του κρυσταλλικού προϊόντος.⁽²⁾

Βάσει όλων των παραπάνω, η πιο κοινή μέθοδος σύνθεσης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων είναι η διαλυτο-θερμική κατά την οποία τα αντιδραστήρια διαλυμένα σε διαλύτη υψηλού σημείου ζέσεως, προστίθενται σε αυτόκλειστο δοχείο και αυτό τοποθετείται σε κλίβανο κατάλληλης θερμοκρασίας. Μέσα στο κλειστό φιαλίδιο αναπτύσσονται υψηλές πιέσεις πάνω από 1 bar.⁽³⁾

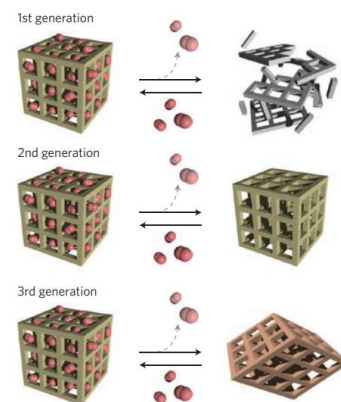
Σχετικά με το πορώδες των πολυμερών συναρμογής, επίκληση σε αυτό μπορεί να γίνει μετά από τη ρόφηση κάποιου αδρανούς αερίου ή ατμού διαλύτη, καθώς από τα δεδομένα της καμπύλης ισόθερμου προσρόφησης-εκρόφησης της μέτρησης μεταξύ άλλων πληροφοριών εξάγεται ο συνολικός όγκος πόρου ανά γραμμάριο υλικού ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{υλικού}}$), άρα το εν λόγω υλικό είναι πορώδες.

Η μέτρηση προσρόφησης αδρανούς αερίου ή ατμού διαλύτη προϋποθέτει την ενεργοποίηση του υλικού, η οποία μπορεί να γίνει με θέρμανση υπό κενό ή με ανταλλαγή του διαλύτη του MOF με υπερκρίσιμο CO_2 .

Σημείωση: Πριν την ενεργοποίηση του MOF, γίνεται ανταλλαγή του διαλύτη του υλικού με κάποιον διαλύτη πιο πτητικό που αλληλεπιδρά λιγότερο ισχυρά με τη δομή, ώστε να μην τσαλακωθεί-καταστραφεί ο κρυσταλλικός σκελετός του υλικού κατά την απομάκρυνση του διαλύτη στη διαδικασία της ενεργοποίησης.

Το 1998, ο Kitagawa και οι συνεργάτες του ταξινόμησαν τα πορώδη πολυμερή συναρμογής σε 3 κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους μετά την απομάκρυνση μορίων μέσα από τους πόρους αυτών.⁽⁴⁾

Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά στα οποία παρατηρείται καταστροφή της κρυσταλλικής δομής μετά την απομάκρυνση προσροφημένων μορίων ανήκουν στη 1^η γενιά ενώ τα υλικά των οποίων ο σκελετός της δομής παραμένει άκαμπτος, διατηρώντας το αρχικό τους πορώδες κατατάσσονται στη 2^η γενιά. Τέλος, στη 3^η γενιά ταξινομούνται τα εύκαμπτα υλικά. Διατηρώντας τη κρυσταλλικότητα τους και χωρίς να σπάνε χημικοί δεσμοί, παρατηρούνται αντιστρεπτές δομικές αλλαγές στο δίκτυο εξαιτίας κάποιου εξωτερικού ερεθίσματος, όπως είναι η

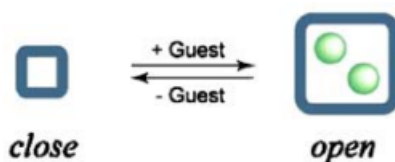


Εικόνα 3: Τρεις γενιές των πορώδων πολυμερών συναρμογής.⁽⁴⁾

απομάκρυνση μορίων διαλύτη από τους πόρους, η ακτινοβολία με φως, η πίεση και η θερμοκρασία.⁽⁵⁾

Σχετικά με την ευκαμψία των δομών των MOFs, αυτή μπορεί να εμφανίζεται είτε σε όλη την επιφάνεια του υλικού είτε τοπικά όταν η κίνηση είναι ανεξάρτητη από τον κρυσταλλικό σκελετό.⁽¹⁾

Συνήθως υπάρχουν 2 διακριτές ακραίες καταστάσεις, ανοικτή και κλειστή, η πλειοψηφία των εύκαμπτων υλικών μάλιστα κρυσταλλώνει στην ανοικτή δομή και με απομάκρυνση μορίων διαλύτη μεταβαίνει στη κλειστή.⁽⁶⁾



Εικόνα 4: Αντιστρεπτή αλλαγή κρυσταλλικών καταστάσεων ανάλογα με τη παρουσία ή μη μορίων στους πόρους.⁽⁷⁾

Αντίθετα, η παρατήρηση συνεχών αλλαγών μεταξύ διαφορετικών κρυσταλλικών καταστάσεων, δηλαδή η ύπαρξη ενδιάμεσων ανοικτών και κλειστών φάσεων είναι ένα ασυνήθιστο φαινόμενο για τα πορώδη πολυμερή συναρμογής. Η σειρά υλικών **Re-thc-MOF-1** αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα του τελευταίου φαινομένου και η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία βασίζεται στη περαιτέρω διερεύνηση αυτής της σειράς, όπως θα αναλυθεί παρακάτω.⁽⁵⁾

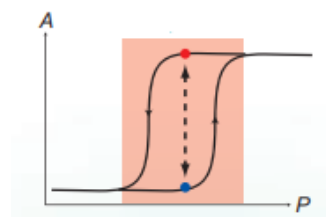
Η ευκαμψία των MOFs προσδιορίζεται κρυσταλλογραφικά μέσω των διάφορων δομικών αλλαγών που συμβαίνουν στη δομή όπως είναι η μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και η παραμόρφωση του ligand (κάμψη, στρέψη). Επίσης, η δυναμική συμπεριφορά ενός υλικού μπορεί να φανεί και μέσω της μετατόπισης των κορυφών των οικογενειών πλεγματικών επιπέδων στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης (PXRD patterns). Σύμφωνα με τον Νόμο του Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (n : τάξη ανάκλασης, λ : μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας ακτίνων-Χ), η μετατόπιση κορυφών σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ με τη πάροδο του χρόνου ή τη χρήση ενός πιο πτητικού διαλύτη δείχνει μείωση της απόστασης d των γειτονικών πλεγματικών επιπέδων της ίδιας οικογένειας, επομένως η δομή κλείνει.

Επίσης, η ευκαμψία των πορώδων υλικών παρατηρείται και από τη καμπύλη ισόθερμου προσρόφησης-εκρόφησης αδρανούς αερίου ή ατμού διαλύτη. Κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, η συνεχής αύξηση της πίεσης (P) της αέριας φάσης στην ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του αερίου πάνω από το υλικό οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στους πόρους. Τα προσροφημένα αυτά μόρια αλληλεπιδρούν τόσο μεταξύ τους όσο και με το σκελετό της δομής στους πόρους των υλικών.⁽⁴⁾

Σημείωση: Η ισχύς των παραπάνω αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τη φύση της προσροφημένης ουσίας (μέγεθος, πολικότητα μορίων) και του κρυσταλλικού σκελετού. Στη περίπτωση ανάπτυξης ελκτικών αλληλεπιδράσεων ουσίας-υλικού όπως είναι οι Van der Waals και οι π-π αλληλεπιδράσεις η προσρόφηση ονομάζεται φυσική ενώ όταν σχηματίζονται χημικοί δεσμοί μεταξύ της ουσίας και του υλικού αυτή καλείται χημική.

Οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε σταθεροποίηση του συστήματος, η οποία υπερνικά την ενέργεια που απαιτείται για τις δομικές αλλαγές των κρυσταλλικών υλικών, δηλαδή το άνοιγμα των δομών. Επομένως κατά τη προσρόφηση, τα υλικά με εύκαμπτο χαρακτήρα εμφανίζουν τις διαφορετικές-ενδιάμεσες κρυσταλλικές τους φάσεις, κάτι που φαίνεται από τα χαρακτηριστικά πολλαπλά βήματα στη καμπύλη ισόθερμου προσρόφησης.⁽⁴⁾

Ακόμη, η καμπύλη ισόθερμου προσρόφησης-εκρόφησης αδρανούς αερίου ή ατμού διαλύτη ενός εύκαμπτου MOF παρουσιάζει χαρακτηριστικό έντονο βρόχο υστέρησης λόγω τριχοειδούς υγροποίησης του αερίου μέσα στους πόρους του υλικού.



Εικόνα 5: Βρόγχος υστέρησης ⁽⁴⁾

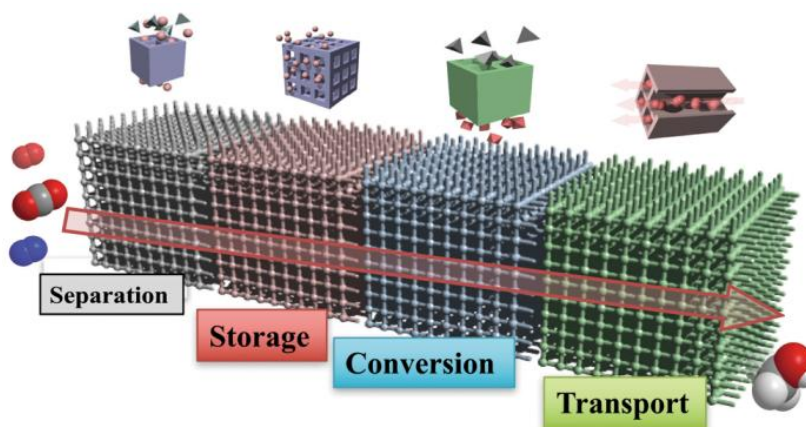
Καθώς τα συγκεκριμένα πορώδη υλικά, παρουσιάζουν με ελεγχόμενο τρόπο διαφορετική συμπεριφορά σε ποικίλα εξωτερικά ερεθίσματα θεωρούνται πολλά υποσχόμενα «εργαλεία» για σύγχρονες και προηγμένες πρακτικές εφαρμογές.⁽⁵⁾

Τα εξωτερικά αυτά ερεθίσματα πέρα από δομικές αλλαγές προκαλούν και αλλαγές στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις των ατόμων του πλέγματος, προσδίδοντας έτσι στη δομή ξεχωριστές φυσικές ιδιότητες όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα και φωταύγεια.⁽⁸⁾

Αναφορικά με τις συνηθέστερες πρακτικές εφαρμογές των εύκαμπτων MOFs, σε αυτές συγκαταλέγονται η αποθήκευση και ο διαχωρισμός αερίων, η κατάλυση αντιδράσεων και η ενθυσιάκωση και μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών. Τα MOFs μπορούν είτε να χρησιμοποιηθούν για μια συγκεκριμένη εφαρμογή κάθε φορά είτε να συνδυαστούν για την υλοποίηση πάνω από μία εφαρμογής, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 6**.

Η ισχύς των αλληλεπιδράσεων ουσίας-υλικού και οι σχετικές διαμέτροι (διάμετρος πόρων-κινητική διάμετρος μορίων ουσίας) καθορίζουν την εκλεκτικότητα των MOFs ως προς μια συγκεκριμένη ουσία. Συνεπώς, λόγω της υψηλής εκλεκτικότητας των εύκαμπτων πορώδων υλικών, ένα μίγμα διαφορετικών ενώσεων μπορεί να διαχωριστεί και να αποθηκευτεί η ισχυρότερα προσροφημένη ουσία σε σχετικά χαμηλές τιμές πιέσεων και θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Ακόμη, με τη βοήθεια MOFs διαφορετικών ιδιοτήτων επιτυγχάνεται η

καταλυτική μετατροπή της αρχικής προσροφημένης ουσίας σε κάποια άλλη και τέλος η αποτελεσματική της μεταφορά σε διάφορα σημεία που είναι απαραίτητη, όπως στη περίπτωση μεταφοράς φαρμάκων στους οργανισμούς.⁽⁸⁾

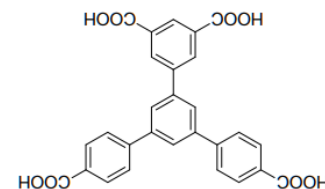


Εικόνα 6: Πρακτικές εφαρμογές των MOFs⁽⁸⁾

Κεντρική ιδέα εργασίας

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή της εργασίας, η σειρά δημοσιευμένων υλικών **Re-thc-MOF-1** του εργαστηρίου αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα εύκαμπτων πορώδων υλικών με ενδιάμεσες καταστάσεις και ιδιότητες παγίδευσης αερίων μέσα στους πόρους των υλικών λόγω συνεργατικής δράσης πολλών παραγόντων δηλαδή των συναρμοσμένων μορίων διαλύτη στη δομή, του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος (2-FBA) που χρησιμοποιήθηκε ως ρυθμιστής αλλά και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του ανιονικού σκελετού της δομής με τα αντισταθμιστικά κατιόντα DMA ((CH₃)₂NH₂).⁽⁵⁾

Ο ασύμμετρος 4-τοπικός υποκαταστάτης H₄CPTTA (H₄L) των **Re-thc-MOF-1** σε συνδυασμό με τα 6-πυρηνικά clusters σπάνιων γαίων (Re), συνδεσιμότητας 8 ως προς τον ligand με ημί-κυβοκτάεδρη γεωμετρία, σχηματίζουν μια εύκαμπτη πορώδη δομή με χημική φόρμουλα [(CH₃)₂NH₂]₂[Re₆(μ₃-OH)₈L₂(2-FBA)₃(HCOO)(DMF)₄].



Εικόνα 7: H₄CPTTA, (5'-(4-carboxyphenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,4'',5-tricarboxylic acid)⁽⁵⁾

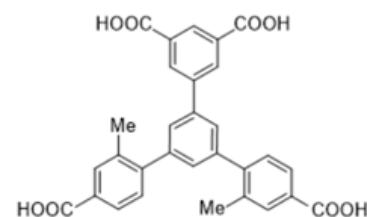
Σε διαφορετικούς διαλύτες και θερμοκρασίες παρατηρούνται κρυσταλλογραφικά δομικές αλλαγές στα **Re-thc-MOF-1**, δηλαδή σταδιακή στρέψη των αρωματικών δακτυλίων του

υποκαταστάτη και του 2-FBA, επομένως επιβεβαιώνονται οι συνεχόμενες ενδιάμεσες δομικές καταστάσεις (δυναμική συμπεριφορά) που παρατηρούνται και από τη μετακίνηση των κορυφών στα διαγράμματα σκόνης περίθλασης ακτίνων-Χ. Επίσης, μέσω μιας σειράς πειραμάτων ρόφησης αερίων και ατμών διαλυτών φαίνονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των **Re-thc-MOF-1**, δηλαδή η παγίδευση αερίων στους πόρους και η υψηλότερη τάση προσρόφησης άπολων ενώσεων σε σχέση με τις πιο πολικές.⁽⁵⁾

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας σκοπός είναι να μελετηθεί η επίδραση που έχει στη δυναμική συμπεριφορά του υλικού η πλήρης απομάκρυνση του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος (2-FBA), που συναρμόζεται τερματικά στις πολυπυρηνικές μεταλλικές πλειάδες και η αντικατάσταση από μόρια φορμικού οξέος (HCOOH). Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ο μεθυλιωμένος ασύμμετρος

4-τοπικός υποκαταστάτης **Εικόνα 8**. Η εισαγωγή των 2 μεθυλίων

επηρεάζει τις γωνίες στρέψης των αρωματικών δακτυλίων του υποκαταστατη, αρα και τη κατευθυντικότητα των καρβοξυλικών ομάδων στο χώρο.



Εικόνα 8: H₄CMMTTA, (5'-(4-carboxy-2-methylphenyl)-2''-methyl-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,4'',5-tricarboxylic acid)

Αποτελέσματα- Συζήτηση

Σύνθεση και χαρακτηρισμός MOF: Y-CMMTTA

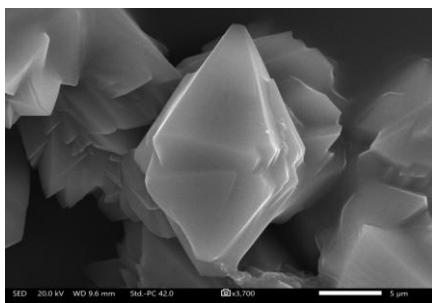
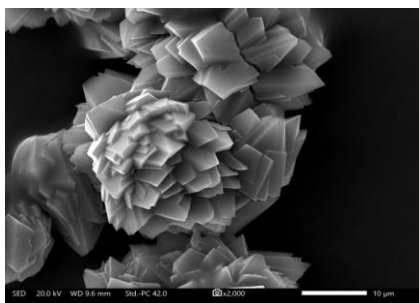
Σε γυάλινο αυτόκλειστο vial των 20 ml προστέθηκαν με την ακόλουθη σειρά: 12.2 mg Y(NO₃)₃ · 6 H₂O διαλυμένα σε 0.32 ml DMF (0.032 mmol), 1.55 ml διαλύτη DMF, 200 mg 2-FBA (1.43 mmol), 3.9 mg H₄CMMTTA διαλυμένα σε 0.85 ml DMF (0.007 mmol) και 0.75 ml H₂O. Το vial τοποθετήθηκε σε φούρνο κρυστάλλωσης 120°C για 24 ώρες, οπότε και σχηματίστηκαν άχρωμα ρομβικού σχήματος κρύσταλλα, όπως φαίνονται από το οπτικό στερεοσκόπιο **Εικόνα 9**.



Εικόνα 9: Άχρωμα κρύσταλλα Y-CMMTTA ρομβικού σχήματος

Το ρομβικό σχήμα των κρυστάλλων φαίνεται καλύτερα στις εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) **Εικόνες 10**.

Στην αριστερή εικόνα φαίνονται συσσωματώματα των ρομβικών κρυστάλλων Y-CMMTTA ενώ δεξιά απεικονίζεται απομονωμένος ένας κρύσταλλος.



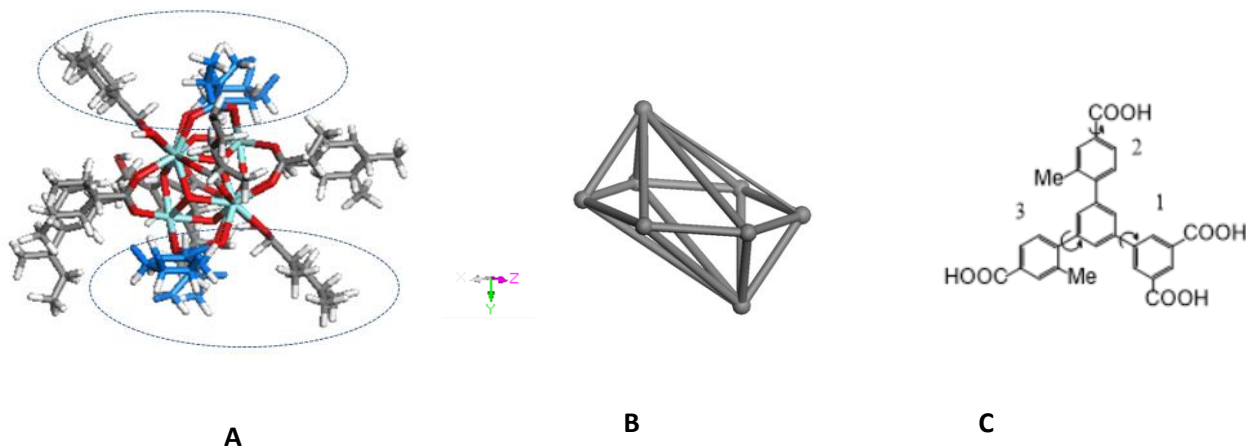
Εικόνα 10: Απεικόνιση SEM κρυστάλλων Y-CMMTTA (SEM image)

Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της περίθλασης ακτίνων-Χ μονοκρυστάλλου Y-CMMTTA, προκύπτει ότι το MOF κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα και τα στοιχεία της μοναδιαίας κυψελίδας απεικονίζονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα μοναδιαίας κυψελίδας του Y-CMMTTA

Παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας	Y-CMMTTA
Formula	$C_{87}H_{53}F_2O_{34}Y_6$
Cell Lengths (Å) : a	38.7230
b	14.3624
c	25.4610
Cell Angles (°): α	90
β	122.96
γ	90
Cell Volume (Å ³)	11881.0

Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής προκύπτει ότι το παραπάνω MOF αποτελείται από 6-πυρηνικά clusters Y^{3+} και στο κάθε cluster $Y_6(\mu_3-X)_8$ τα μεταλλικά κέντρα ενώνονται μεταξύ τους με 8 γεφυρωτικά ανιόντα σχηματίζοντας ένα φανταστικό οκτάεδρο. Τα γεφυρωτικά ανιόντα X μπορεί να είναι OH^- ή/και F^- , όπως προκύπτει από ακόλουθες μετρήσεις⁽⁹⁾. Η κάθε ανόργανη δομική μονάδα ενώνεται με 8 διαφορετικές COO^- 8 διαφορετικών μορίων 4-τοπικού οργανικού υποκαταστάτη. Οι 6 από τις 8 COO^- συναρμόζονται με τα μεταλλικά κέντρα του cluster στο ίδιο ισημερινό επίπεδο (σχηματίζοντας ένα νοητό εξάγωνο **Εικόνα 11 B**), ενώ οι άλλες 2 COO^- συναρμόζονται σε αξονικές θέσεις σε σχέση με το παραπάνω επίπεδο. Μία από τις 2 αξονικές COO^- βρίσκεται πάνω το επίπεδο ενώ η άλλη κάτω από αυτό. Επομένως η γεωμετρία του 6-πυρηνικού cluster περιγράφεται ως ημί-κυβοκτάεδρη, **Εικόνα 11 A και B**.



Εικόνα 11: Η ημι-κυβοκτάεδρη γεωμετρία της ανόργανης δομικής μονάδας της δομής. **A.** Αναπαρίστανται τα άτομα του cluster και των συναρμοσμένων οργανικών υποκαταστατών, οι κύκλοι δείχνουν τα 2 επίπεδα πάνω και κάτω από το ισημερινό. **B.** Νοητό ημι-κυβοκτάεδρο που σχηματίζουν οι C των COO^- ομάδων ενωμένοι μεταξύ τους. **C.** Ασύμμετρος 4-τοπικός υποκαταστάτης H_4CMMTTA και οι θετικές φορές περιστροφής των δακτυλίων.

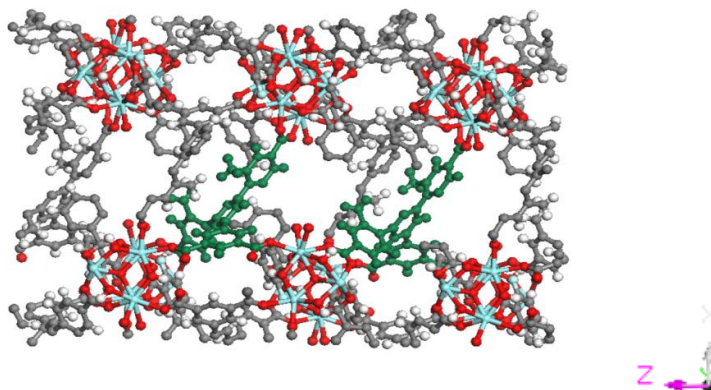
Το κάθε 6-πυρηνικό cluster Y^{3+} συμπληρώνει τη σφαίρα συναρμογής του με ανιόντα 2-FBA και 4 μόρια διαλύτη DMF. Σχετικά με τον ρυθμιστή, 4 ανιόντα 2-FBA εντοπίζονται κρυσταλλογραφικά ανά cluster Y_6 , όπως φαίνονται με μπλε χρώμα στην **Εικόνα 11 A**. Από αυτά, τα 2 βρίσκονται αξονικά πάνω από το ισημερινό επίπεδο και τα άλλα 2 αξονικά κάτω από αυτό, σχηματίζοντας μαζί με τις 8 COO^- των 8 L^4 ένα τυπικό κυβοκτάεδρο.

Παρόλα αυτά από το ^1H NMR του υλικού (Παράρτημα, **Φάσμα 6**) προκύπτει ότι ανά cluster ο ακριβής αριθμός των τερματικών 2-FBA είναι 1.72, επομένως η σφαίρα συναρμογής των μεταλλικών κέντρων συμπληρώνονται με τερματικά OH^- ή/και H_2O .

Επομένως, η χημική φόρμουλα της δομής είναι $[\text{Y}_6(\mu_3\text{-X})_8 \text{L}_2 (2\text{-FBA})_{1.72}(\text{OH})_\gamma(\text{H}_2\text{O})_z (\text{DMF})_4]$, με $\text{X:OH}^-, \text{F}^-$ και $\gamma+z=2.28$.

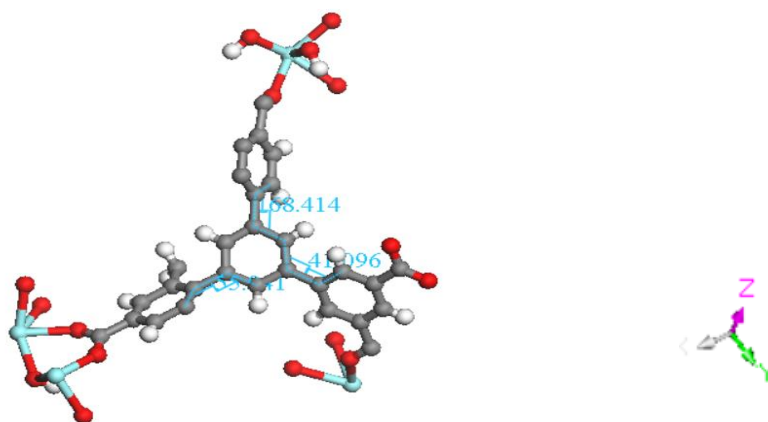
Στη περίπτωση που ο τρισδιάστατος σκελετός του MOF είναι ανιονικός υπάρχουν αντισταθμιστικά κατιόντα DMA ώστε να διατηρείται ηλεκτρική ουδετερότητα στη δομή. Τα κατιόντα DMA παράγονται από τη μερική αποκαρβονιλίωση του διαλύτη DMF, όπως αναφέρεται στην εισαγωγή.

Αναφορικά με τον οργανικό υποκαταστάτη, οι αρωματικοί δακτύλιοι **1** και **2**, όπως σημειώνονται στην **Εικόνα 11 C**, συναρμόζονται μέσω των αντίστοιχων COO^- με μεταλλικά κέντρα πλειάδων, που ανήκουν στο ίδιο φύλλο ενώ ο 2^{ος} μεθυλιωμένος δακτύλιος (**3** στην **Εικόνα 11 C**) λειτουργεί ως στύλος/κολώνα καθώς συναρμόζεται με μέταλλο που ανήκει σε γειτονικό φύλλο της δομής, **Εικόνα 12**.



Εικόνα 12: Τρόπος συναρμογής του L^4 στο δίκτυο της 3-D δομής, οι υποκαταστάτες απεικονίζονται με πράσινο χρώμα για ευκρίνεια.

Επίσης κρυσταλλογραφικά προκύπτει ότι και οι 3 αρωματικοί δακτύλιοι-υποκαταστάτες του κεντρικού αρωματικού δακτυλίου, εμφανίζουν μια γωνία στρέψης σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο προκειμένου να συναρμοστούν με τις μεταλλικές πλειάδες με κατάλληλο τρόπο και θέση όπως προαναφέρθηκε και να δημιουργηθεί η συγκεκριμένη 3-D δομή, **Εικόνα 13**. Μάλιστα τη μεγαλύτερη γωνία στρέψης ίση με 68.4° την εμφανίζει ο μεθυλιωμένος δακτύλιος No.2 στην **Εικόνα 11 C**.



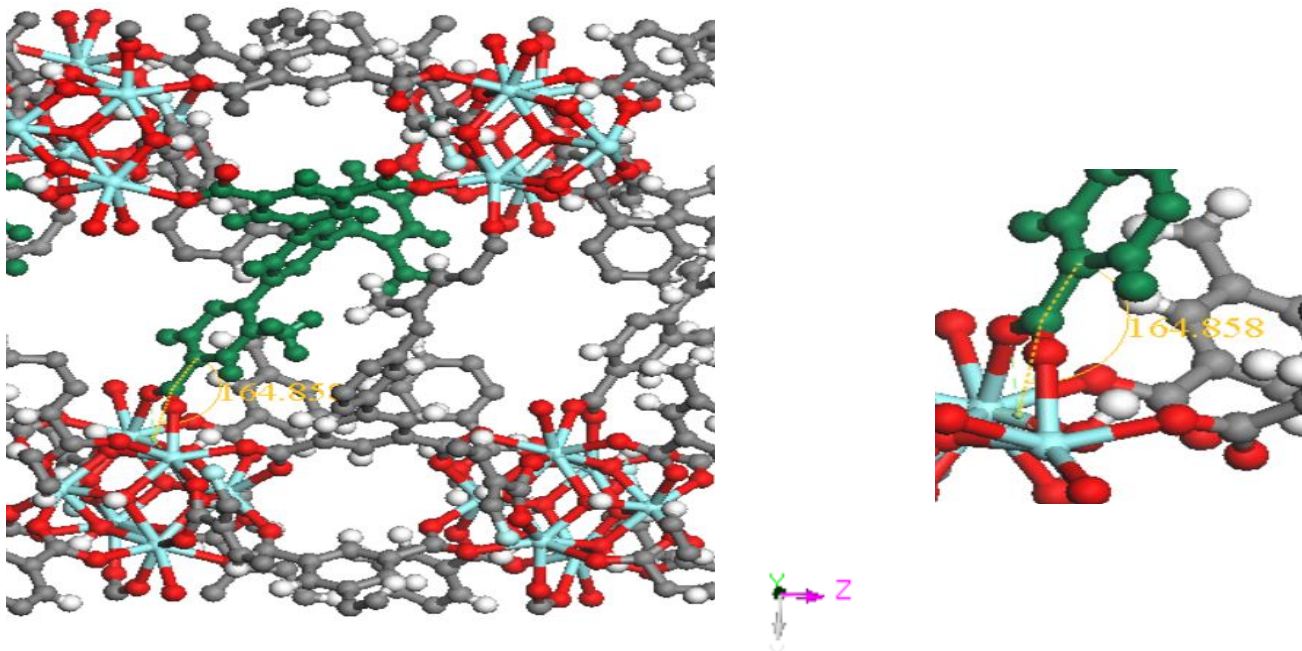
Εικόνα 13: Γωνίες στρέψης των 3 δακτυλίων-υποκαταστατών σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο του ligand

Παρόλο που κρυσταλλογραφικά φαίνεται ότι το παραπάνω υλικό γ -CMMTTA δεν είναι ισοδομικό με τα αντίστοιχα της σειράς **Re-thc-MOF-1** και στις 2 περιπτώσεις ο ίδιος αρωματικός δακτύλιος του υποκαταστάτη (**Εικόνα 11 C**, **No. 2**) εμφανίζει τη μεγαλύτερη γωνία στρέψης.⁽⁵⁾ Βέβαια οι γωνίες στρέψης των 2 μεθυλιωμένων δακτυλίων είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές των αντίστοιχων δακτυλίων του μη μεθυλιωμένου ligand $CPTTA^{4-}$, καθώς οι μεθυλομάδες αυξάνουν τη στερική παρεμπόδιση επομένως μεγαλώνει η γωνία στρέψης των δακτυλίων, **Πίνακας 2**.

Πίνακας 2: Γωνίες στρέψης των 3 δακτυλίων-υποκαταστατών σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο στα υλικά Y-CPTTA και Y-CMMTTA.

Y-CPTTA	Y-CMMTTA
Δακτύλιος No 1: 47.5°	Δακτύλιος No 1: 41.1°
Δακτύλιος No 2: 48.0°	Δακτύλιος No 2: 68.4°
Δακτύλιος No 3: 25.9°	Δακτύλιος No 3: 55.9°

Πέρα από τη στρέψη των δακτυλίων που περιγράφηκε παραπάνω, παρατηρείται και κάμψη δεσμού. Συγκεκριμένα, η δίεδρη γωνιά μεταξύ του C της COO⁻ του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου Y₂=O₂ αποκλίνει από τις 180° που θα ήταν θεωρητικά και εντοπίζεται κάμψη ίση με 15.1°, δηλαδή η παραπάνω δίεδρη γωνία γίνεται 164.8°, **Εικόνα 14**.



Εικόνα 14: Δίεδρη γωνία του C της COO⁻ του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου Y₂=O₂ λόγω κάμψης

Το ενεργειακό «κόστος» των παραπάνω παραμορφώσεων του ligand αναπληρώνεται από την ενέργεια που κερδίζει το σύστημα λόγω σχηματισμού της τελικής δομής. Τελικά το σύστημα έχει ενεργειακό όφελος, οπότε και ευνοείται ο σχηματισμός του υλικού.⁽¹⁰⁾

Η αντίστοιχη διέδρη γωνία του δημοσιευμένου υλικού είναι ίση με 151.3° , άρα καθώς η παρουσία των 2 μεθυλομάδων αυξάνει τη στερική παρεμπόδιση του συστήματος, η κάμψη είναι μικρότερη (σημείο αναφοράς των μηδέν μοιρών οι 180°).⁽⁵⁾

Μετά-συνθετική τροποποίηση του MOF: Y-CMMTTA

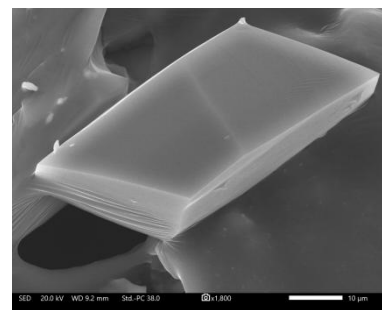
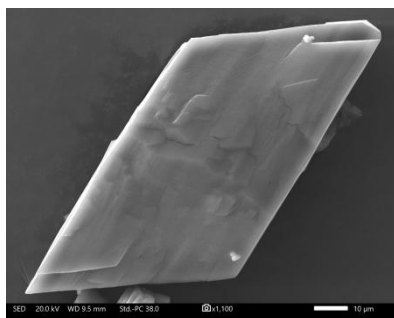
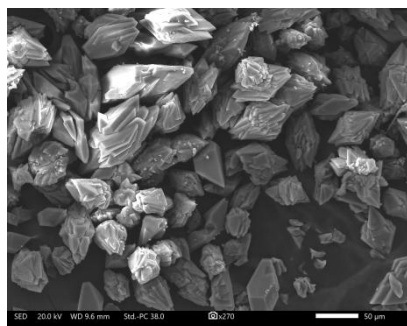
Ύστερα από 8 επαναλήψεις της σύνθεσης του Y-CMMTTA σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, συνένωση αυτών βάσει των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ σκόνης κάθε επανάληψης και έκπλυσης της συνενωμένης πλέον ποσότητας με καθαρό DMF, σχηματίστηκε επαρκής ποσότητα υλικού για τη μετά-συνθετική τροποποίηση, δηλαδή τη πλήρη ανταλλαγή του modulator 2-FBA με HCOOH.

Συγκεκριμένα από το vial που περιείχε τη παραπάνω ποσότητα υλικού αφαιρέθηκε όλη η ποσότητα του διαλύτη DMF και προστέθηκαν 7.8 ml φρέσκου DMF με σιφώνι πλήρωσης των 10 ml και 0.3 ml HCOOH καθαρότητας 95% με πιπέτα Gilson των 1000 μl.

Το vial τοποθετήθηκε σε φούρνο κρυστάλλωσης στους 100°C για 17 ώρες και ύστερα έγιναν 4 εκπλύσεις με καθαρό DMF.

Η πλήρης ανταλλαγή του ρυθμιστή επιβεβαιώνεται τόσο από το αντίστοιχο φάσμα NMR ^1H καθώς απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές των H του 2-FBA στα 7.3, 7.6 και 7.85 ppm (Παράρτημα: Φάσμα 7) όσο και από το φάσμα NMR ^{19}F αφού απουσιάζει επίσης η χαρακτηριστική κορυφή στα -100.06 ppm. Παρόλα αυτά εμφανίζεται κορυφή στα -164.57 ppm, η οποία υποδηλώνει τη παρουσία ανόργανου F, (Παράρτημα: Φάσμα 9). Αυτό μπορεί να προέρχεται από γεφυρωτικά ιόντα F^- ή/και τερματικά στη δομή, όπως προκύπτει από ακόλουθα δεδομένα.

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι μετά την ανταλλαγή του 2-FBA με HCOOH οι κρύσταλλοι διατηρούν τη μορφολογία τους, το ρομβικό σχήμα.



Εικόνα 15: Απεικόνιση SEM HCOOH-exchanged κρυστάλλων Y-CMMTTA (SEM image)

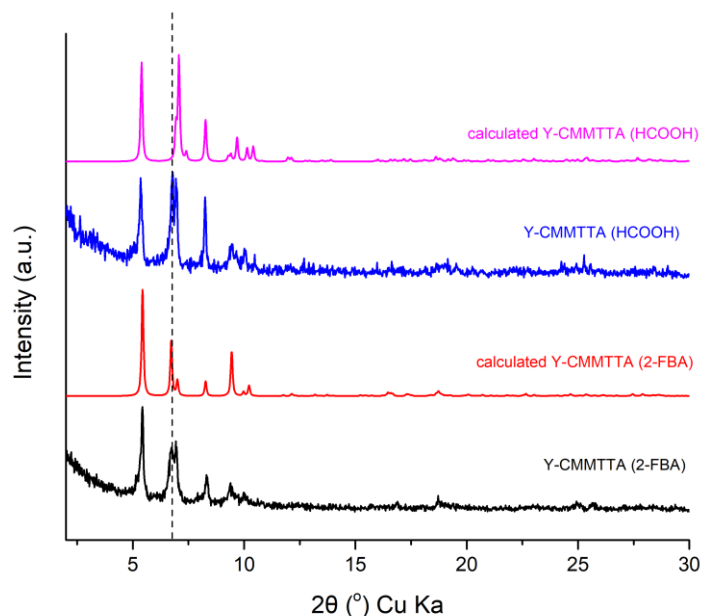
Από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα της περίθλασης ακτινών-Χ μονοκρυστάλλου HCOOH-exchanged Y-CMMTTA, προκύπτει ότι το MOF κρυσταλλώνει σε μονοκλινές σύστημα και τα στοιχεία της μοναδιαίας κυψελίδας απεικονίζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα μοναδιαίας κυψελίδας του HCOOH-exchanged Y-CMMTTA

Παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας	Y-CMMTTA (HCOOH)
Formula	$C_{73.07}H_2N_4O_{34}Y_6$
Cell Lengths (Å) : a	39.2970
b	13.5125
c	25.6478
Cell Angles (°): α	90
β	123.55
γ	90
Cell Volume (Å ³)	11350.1

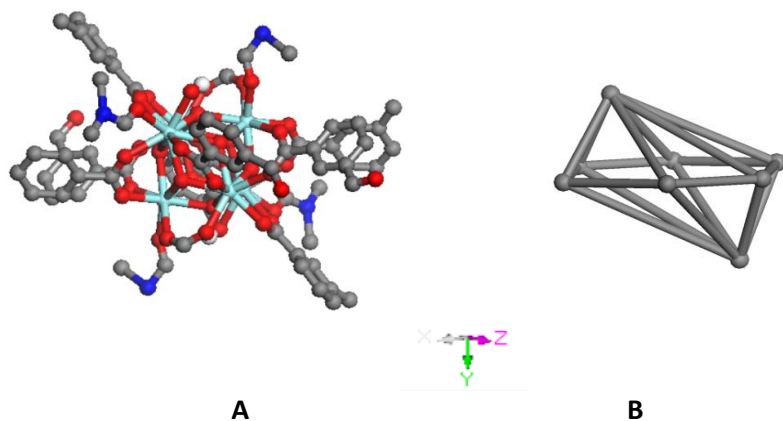
Συγκρίνοντας τα δεδομένα του **Πίνακα 1** για το Y-CMMTTA (2-FBA) και **Πίνακα 3** για το Y-CMMTTA (HCOOH), υπολογίζεται ότι η ανταλλαγή του 2-FBA με HCOOH έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μήκους της πλευράς της κυψελίδας που βρίσκεται πάνω στον b άξονα κατά 5.9% και κατά συνέπεια τη μείωση του όγκου της κυψελίδας κατά 4.5%.

Η παραπάνω μείωση που έχει ως αποτέλεσμα το κλείσιμο της δομής επιβεβαιώνεται και από τα αντίστοιχα $pxrd$ patterns, όπου παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ στο πειραματικό και θεωρητικό διάγραμμα του Y-CMMTTA (HCOOH).



Διάγραμμα 1: Πειραματικά και θεωρητικά διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σκόνης των Y-CMMTTA (2-FBA) και Y-CMMTTA(HCOOH)

Από την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του Y-CMMTTA (HCOOH) προκύπτει ότι το MOF αποτελείται από 6-πυρηνικά clusters Y^{3+} και στο κάθε cluster $Y_6(\mu_3-X)_8$ τα μεταλλικά κέντρα ενώνονται μεταξύ τους με 8 γεφυρωτικά ανιόντα σχηματίζοντας ένα φανταστικό οκτάεδρο. Τα γεφυρωτικά ανιόντα X μπορεί να είναι OH^- ή/και F^- . Βάσει της παρακάτω στοιχειακής ανάλυσης από τη φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS) προκύπτει ότι και τα 8 γεφυρωτικά ιόντα είναι F^- . Η γεωμετρία των ανόργανων δομικών μονάδων είναι ημικυβοκτάεδρη ίδια με τη περίπτωση του Y-CMMTTA (2-FBA), καθώς και στη δομή του Y-CMMTTA (HCOOH) οι 6 από τις 8 συνολικές COO^- συναρμολογούνται με τα μεταλλικά κέντρα του cluster στο ίδιο ισημερινό επίπεδο (σχηματίζοντας ένα νοητό εξάγωνο **Εικόνα 16 B**), ενώ οι άλλες 2 COO^- συναρμολογούνται σε αξονικές θέσεις σε σχέση με το παραπάνω επίπεδο. Μία από τις 2 αξονικές COO^- βρίσκεται πάνω το επίπεδο ενώ η άλλη κάτω από αυτό.



Εικόνα 16: Η ημι-κυβοκτάεδρη γεωμετρία της ανόργανης δομικής μονάδας της δομής. **A.** Αναπαρίστανται τα άτομα του cluster και των συναρμοσμένων οργανικών υποκαταστατών. **B.** Νοητό ημι-κυβοκτάεδρο που σχηματίζουν οι C των COO⁻ ομάδων ενωμένοι μεταξύ τους.

Το κάθε 6-πυρηνικό cluster Y³⁺ συμπληρώνει τη σφαίρα συναρμογής του με 2 ανιόντα HCOO⁻, 2 OH⁻ τα οποία προέρχονται από μόρια H₂O και 6 μόρια διαλύτη DMF. Ένα από τα 2 HCOO⁻ και ένα μόριο DMF είναι συναρμοσμένα στις αξονικές θέσεις πάνω από το ισημερινό εξαγωνικό επίπεδο ενώ το άλλο HCOO⁻ και ένα 2^ο μόριο DMF βρίσκονται στις αξονικές θέσεις κάτω από το επίπεδο. Τα παραπάνω μαζί με τις 8 COO⁻ των 8 L⁴⁻ σχηματίζουν ένα τυπικό κυβοκτάεδρο.

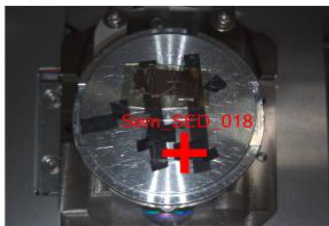
Αντισταθμιστικά κατιόντα DMA υπάρχουν στην δομή, όπως στην περίπτωση του Y-CMMTTA (2-FBA).

Παρόλα αυτά από το ¹H NMR του υλικού μετά τις ροφήσεις ατμών διαλυτών (Παράρτημα, **Φάσμα 12**) προκύπτει ότι ανά cluster ο ακριβής αριθμός των τερματικών ανιόντων HCOO⁻ είναι 1.3.

Επομένως, η χημική φόρμουλα της δομής είναι [(CH₃)₂NH₂]₂[Y₆(μ₃-F)₈L₂(HCOO)_{1.3}(OH)_{2.7}(DMF)₆].

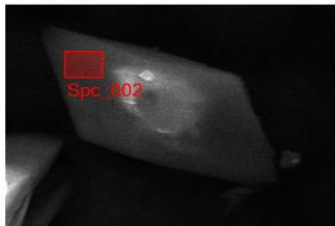
Βάσει της στοιχειακής ανάλυσης από τη φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας (EDS) του δείγματος μετά τις ροφήσεις ατμών διαλυτών προκύπτει ότι πέρα από τα 8 γεφυρωτικά ιόντα F⁻, υπάρχει επιπλέον F άρα πιθανώς υπάρχουν και τερματικά ανιόντα F. Όπως φαίνεται στη παρακάτω στοιχειακή ανάλυση του F από διαφορετικές περιοχές του ίδιου κρυστάλλου (3 πρώτες Εικόνες), από διαφορετικά μεμονωμένα κρύσταλλα και από χαρτογράφηση μιας περιοχής με πολλά κρύσταλλα δεν προκύπτει σταθερός αριθμός ατόμων F κάθε φορά. Επομένως, υπάρχει διακύμανση του λόγου των τερματικών OH⁻/F⁻ στη δομή ακόμη και στον ίδιο κρύσταλλο, ετερογένεια του δείγματος.

Smp_746

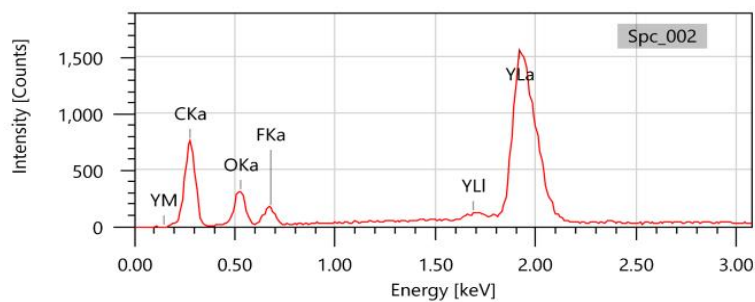


20 mm

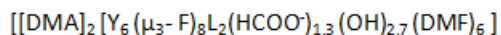
Sem_SED_018



5 μm



$$F/Y = 5.71/4.27 = 1.33 \Rightarrow 8F \text{ and } 6Y \text{ (cluster)}$$



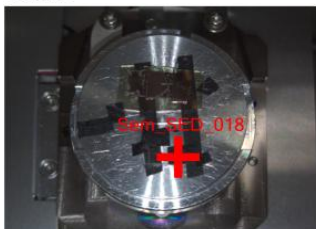
Signal SED
Landing Voltage 20.0 kV
WD 10.3 mm
Magnification x3,700
Vacuum Mode HighVacuum

Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	20.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 3700
Process time	T3
Measurement detector	First
Live time	60.00 seconds
Real time	60.36 seconds
Dead time	1.00 %
Count rate	1002.00 CPS

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_002	Standardless	ZAF	Metal

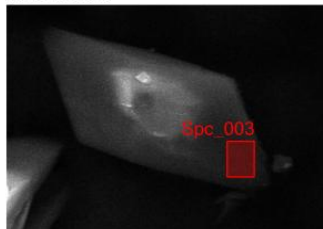
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	51.76±0.68	70.93±0.93
O	K	18.55±0.66	19.08±0.68
F	K	6.60±0.34	5.71±0.30
Y	L	23.09±0.39	4.27±0.07
Total		100.00	100.00
Spc_002			Fitting ratio 0.0482

Smp_746

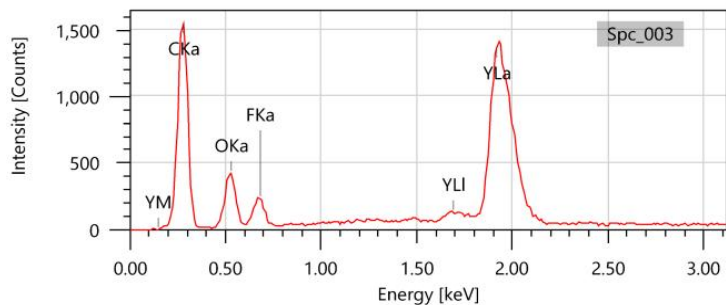


20 mm

Sem_SED_018



5 μm



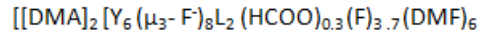
Signal SED
Landing Voltage 20.0 kV
WD 10.3 mm
Magnification x3,700
Vacuum Mode HighVacuum

Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	20.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 3700
Process time	T3
Measurement detector	First
Live time	60.00 seconds
Real time	60.38 seconds
Dead time	1.00 %
Count rate	1062.00 CPS

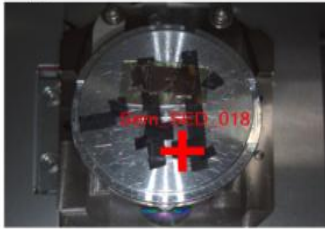
Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_003	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	59.13±0.54	74.36±0.68
O	K	18.93±0.58	17.87±0.54
F	K	6.47±0.30	5.14±0.24
Y	L	15.47±0.27	2.63±0.05
Total		100.00	100.00
Spc_003			Fitting ratio 0.0398

$$F/Y = 5.14/2.63 = 1.95 \Rightarrow 11.7 F \text{ ανά } 6Y \text{ (cluster)}$$

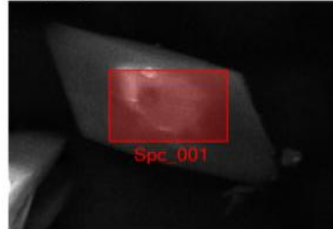


Smp_746



20 mm

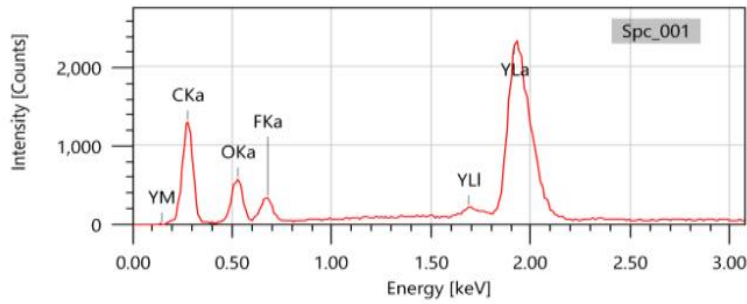
Sem_SED_018



5 μm

Signal SED
Landing Voltage 20.0 kV
WD 10.3 mm
Magnification x3,700
Vacuum Mode HighVacuum

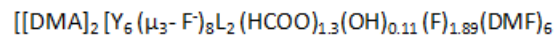
Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	20.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 3700
Process time	T3
Measurement detector	First
Live time	60.00 seconds
Real time	60.49 seconds
Dead time	1.00 %
Count rate	1419.00 CPS



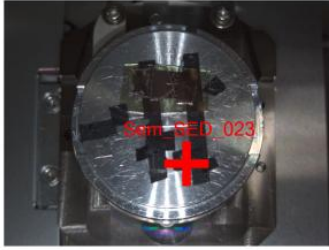
Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_001	Standardless	ZAF	Metal

Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	51.66±0.51	69.71±0.69
O	K	19.87±0.52	20.13±0.53
F	K	7.42±0.29	6.33±0.24
Y	L	21.06±0.29	3.84±0.05
Total		100.00	100.00
Spc_001			Fitting ratio 0.0397

$$F/Y = 6.33/3.84 = 1.64 \Rightarrow 9.89 F \text{ ανά } 6Y \text{ (cluster)}$$

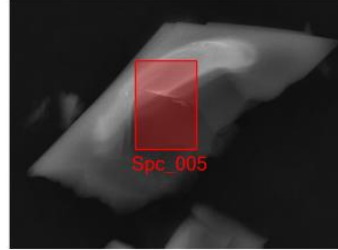


Smp_746

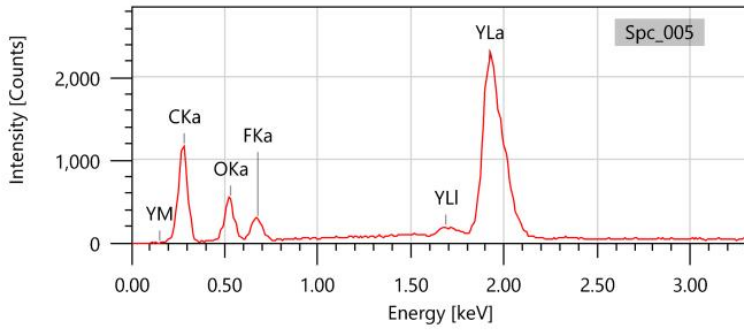


20 mm

Sem_SED_023



5 μm



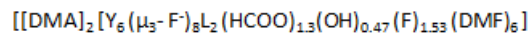
Signal SED
Landing Voltage 20.0 kV
WD 10.3 mm
Magnification x4,000
Vacuum Mode HighVacuum

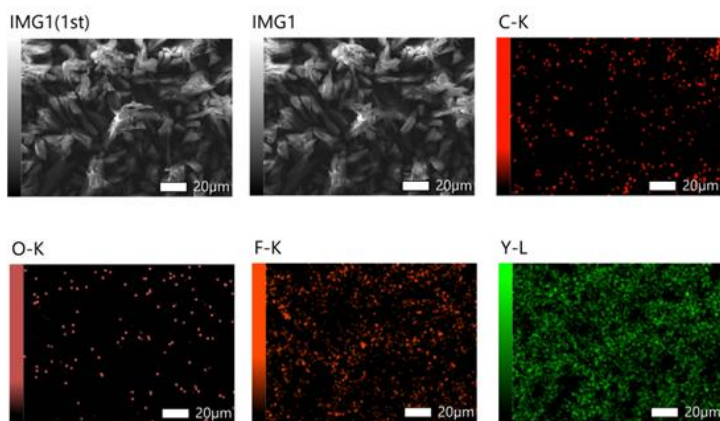
Items	Value
measurement conditions	
Acceleration voltage	20.00 kV
Probe current	-
Magnification	x 4000
Process time	T3
Measurement detector	First
Live time	60.00 seconds
Real time	60.46 seconds
Dead time	1.00 %
Count rate	1339.00 CPS

Display name	Standard data	Quantification method	Result Type
Spc_005	Standardless	ZAF	Metal

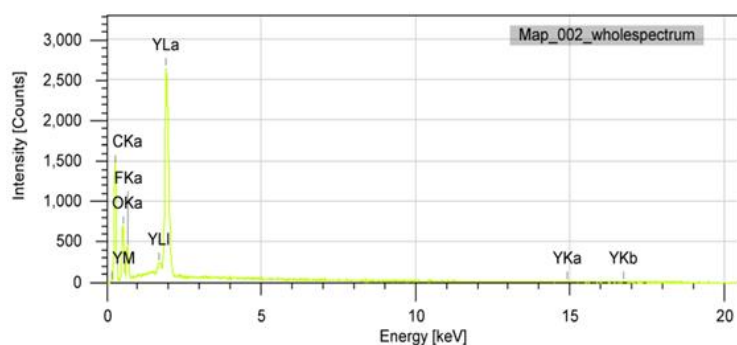
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	50.61±0.54	69.13±0.74
O	K	19.83±0.55	20.33±0.56
F	K	7.49±0.30	6.47±0.26
Y	L	22.08±0.31	4.07±0.06
Total		100.00	100.00
Spc_005			Fitting ratio 0.0414

$$F/Y = 6.47/4.07 = 1.58 \Rightarrow 9.53F \text{ ανά } 6Y \text{ (cluster)}$$

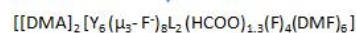




Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	50.00±0.44	67.22±0.59
O	K	21.45±0.47	21.64±0.47
F	K	8.91±0.28	7.57±0.24
Y	L ▼	19.64±0.25	3.57±0.05
Total		100.00	100.00

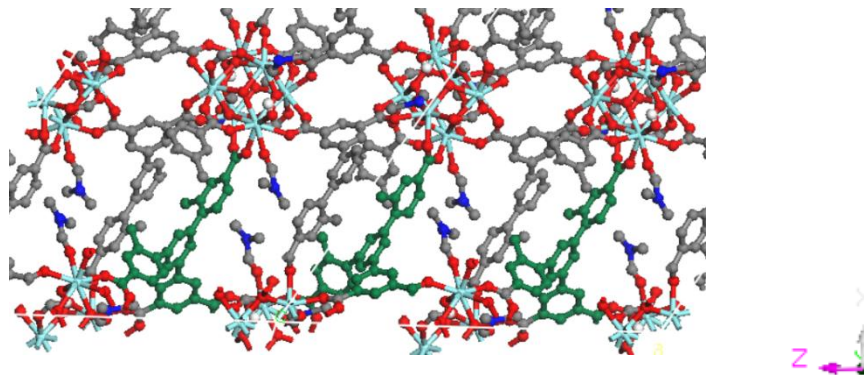


$$F/Y = 7.57/3.57 = 2.12 \Rightarrow 12.7 \text{ F ανά } 6Y \text{ (cluster)}$$



Επομένως, η χημική φόρμουλα της δομής είναι $[(CH_3)_2NH_2]_2[Y_6(\mu_3-F)_8L_2(HCOO)_{1.3}(OH)_\chi(F)_\gamma(DMF)_6]$, με $x+y=2.7$.

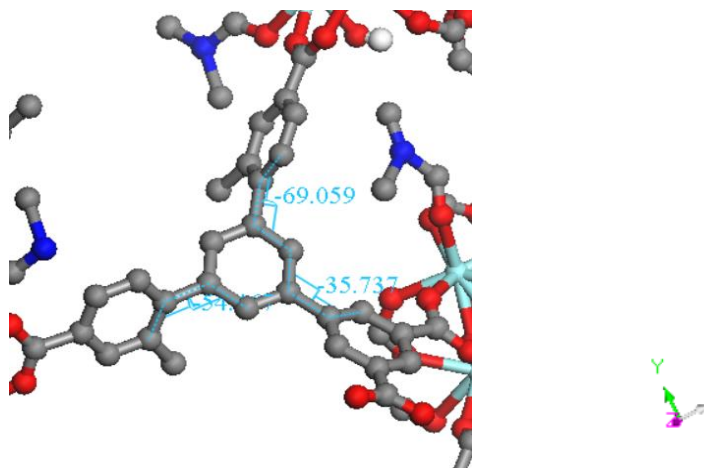
Αναφορικά με τον οργανικό υποκαταστάτη, οι αρωματικοί δακτύλιοι **1** και **2**, όπως σημειώνονται στην **Εικόνα 11 C**, συναρμόζονται μέσω των αντίστοιχων COO^- με μεταλλικά κέντρα πλειάδων, που ανήκουν στο ίδιο φύλλο ενώ ο 2^{ος} μεθυλιωμένος δακτύλιος (**3** στην **Εικόνα 11 C**) λειτουργεί ως στύλος/κολώνα καθώς συναρμόζεται με μέταλλο που ανήκει σε γειτονικό φύλλο της δομής, **Εικόνα 17**.



Εικόνα 17: Τρόπος συναρμογής του L^{4-} στο δίκτυο της 3-D δομής, οι υποκαταστάτες απεικονίζονται με

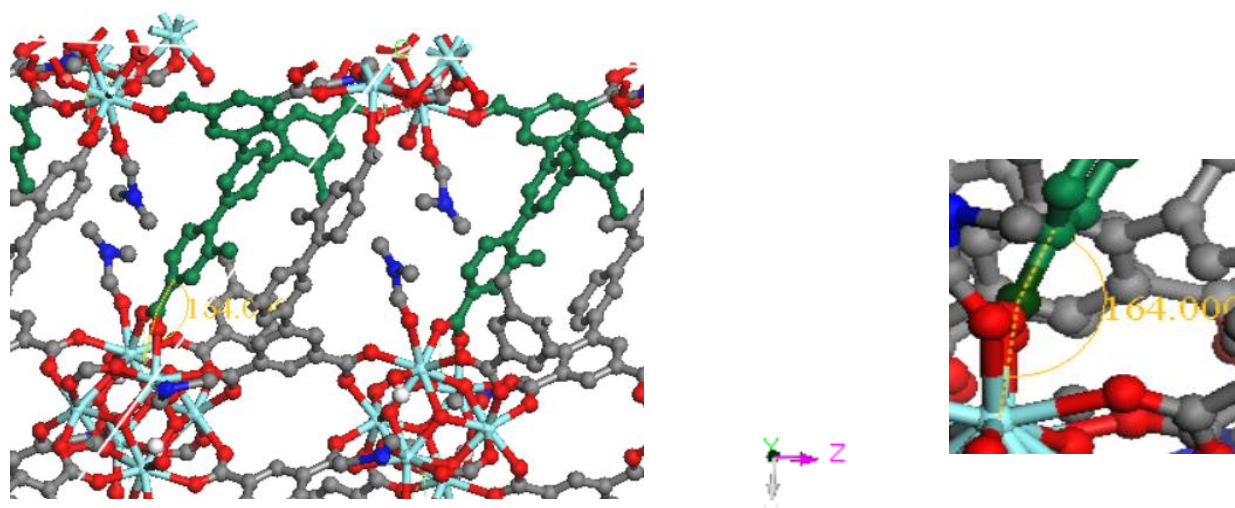
πράσινο χρώμα για ευκρίνεια.

Όπως στο Y-CMMTTA (2-FBA) έτσι και στο Y-CMMTTA οι 3 αρωματικοί δακτύλιοι-υποκαταστάτες του κεντρικού αρωματικού δακτύλιου, εμφανίζουν μια γωνία στρέψης σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο, **Εικόνα 18**. Πάλι τη μεγαλύτερη γωνία στρέψης ίση με -69.1° την εμφανίζει ο μεθυλιωμένος δακτύλιος No.2 στην **Εικόνα 11 C**. Το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ότι ο δακτύλιος έχει περιστραφεί αντίθετα σε σχέση με την φορά που ορίστηκε ως θετική.



Εικόνα 18: Γωνίες στρέψης των 3 δακτυλίων-υποκαταστατών σε σχέση με τον κεντρικό δακτύλιο του ligand

Σχετικά με την δίεδρη γωνιά μεταξύ του C της COO^- του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου $\text{Y}_2=\text{O}_2$ αυτή αποκλίνει από τις 180° που θα ήταν θεωρητικά και υπολογίζεται 164° , **Εικόνα 19**.

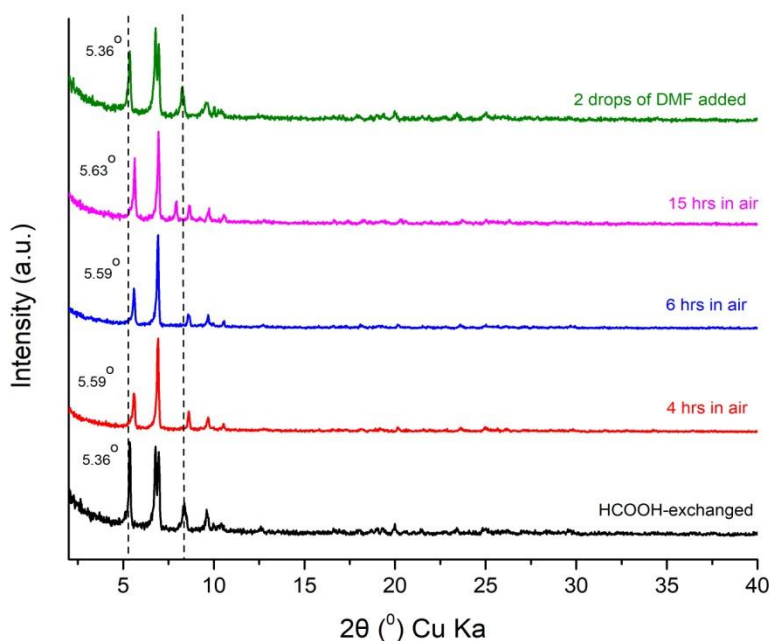


Εικόνα 19: Δίεδρη γωνία του C της COO⁻ του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου Y₂=O₂ λόγω κάμψης

Η κάμψη που παρατηρείται στο Y-CMMTTA (HCOOH) είναι ελάχιστα μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή της δομής Y-CMMTTA (2-FBA), οπότε πιθανώς η ανταλλαγή του modulator επιφέρει κλείσιμο της δομής. Το παραπάνω συμπέρασμα συμφωνεί τόσο με τα υπόλοιπα κρυσταλλογραφικά δεδομένα όσο και με τη μετακίνηση των κορυφών Bragg στα pchrd patterns (**Διάγραμμα 1**), όπως αναφέρεται παραπάνω.

Έλεγχος της σταθερότητας και της ευκαμψίας του υλικού Y-CMMTTA (HCOOH) σε διάφορους διαλύτες

Αρχικά, από τα διαγράμματα σκόνης περίθλασης ακτίνων-X του δείγματος Y-CMMTTA (HCOOH) σε διαλύτη DMF φαίνεται τόσο η διατήρηση της κρυσταλλικότητας της δομής όσο και η ευκαμψία που αυτή παρουσιάζει με τη πάροδο του χρόνου, εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Σχετικά με τον δυναμικό χαρακτήρα της δομής, η 1^η κορυφή Bragg μετακινείται σε μεγαλύτερη γωνία 2θ στις 6 ώρες (5.59°) και σε ακόμη μεγαλύτερη γωνία (5.63°) στις 15 ώρες. Επομένως, καθώς ο διαλύτης DMF εξατμίζεται από την δομή, αυτή σταδιακά κλείνει παρατηρώντας ενδιάμεσες κρυσταλλικές φάσεις. Παρόλα αυτά με την προσθήκη 2 σταγόνων DMF in situ στο δείγμα φαίνεται ότι η δομή ξαναγυρνάει στην αρχική της κατάσταση. Συνεπώς, καταδεικνύεται μια συνεχής μετατροπή της δομής σε διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις που είναι όμως αντιστρεπτή, **Διάγραμμα 2**.

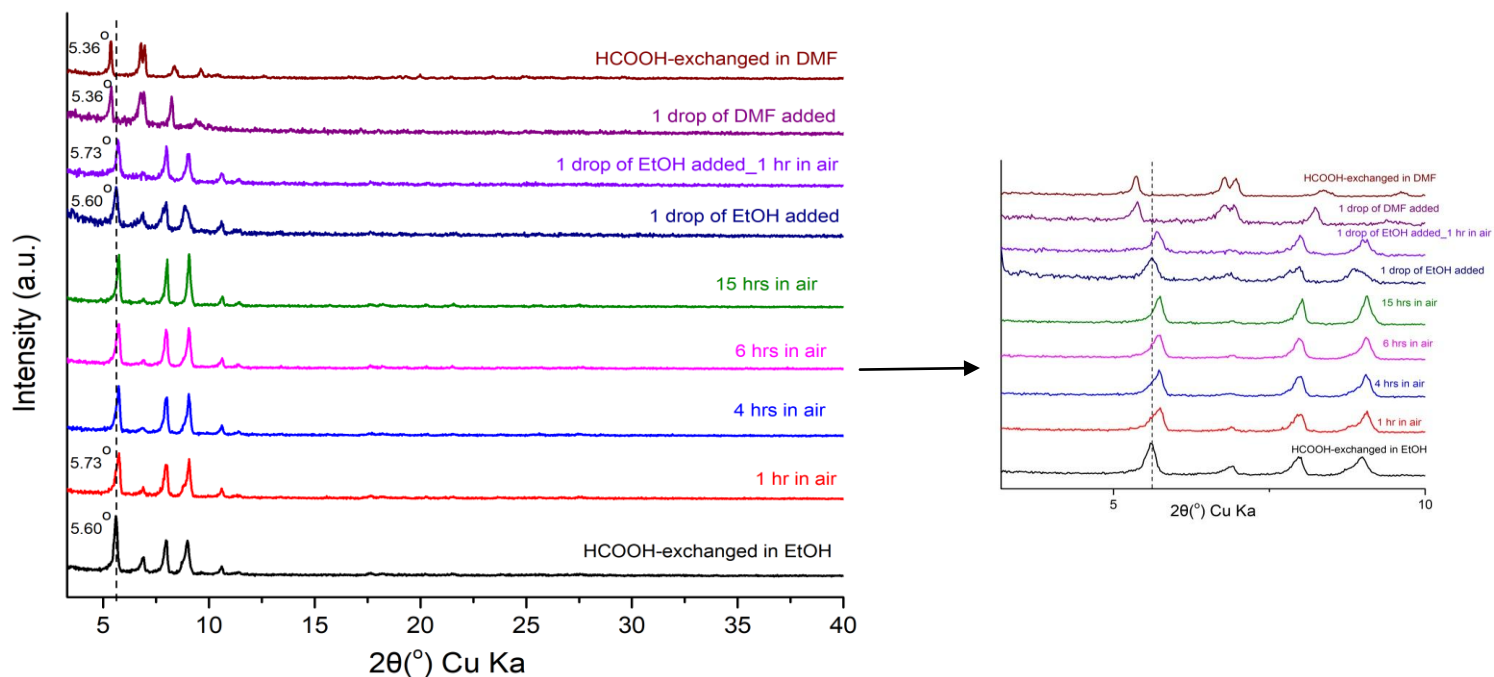


Διάγραμμα 2: Πειραματικά pcrd patterns του Y-CMMTTA (HCOOH) στη διάρκεια του χρόνου.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η παραπάνω συμπεριφορά του υλικού με την παρουσία πιο πτητικών διαλυτών που αλληλεπιδρούν λιγότερο ισχυρά με την δομή, όπως είναι η EtOH.

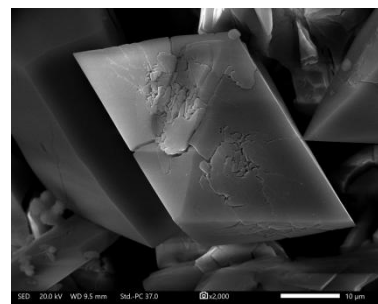
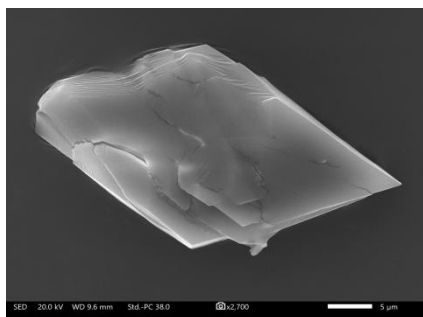
Αρχικά, έγινε πλήρης ανταλλαγή του διαλύτη DMF με EtOH. Επιβεβαίωση από το αντίστοιχο φάσμα NMR ^1H στο οποίο απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές των H του DMF και εμφανίζονται αυτές της EtOH (Παράρτημα: **Φάσμα 10**).

Από το **Διάγραμμα 3** φαίνεται η διατήρηση της κρυσταλλικότητας και ο αντιστρεπτός εύκαμπτος χαρακτήρας του υλικού Y-CMMTTA (HCOOH) σε διαλύτη EtOH. Καθώς η EtOH είναι πιο πτητική και αλληλεπιδρά λιγότερο ισχυρά με τη δομή σε σχέση με το DMF, εξατμίζεται γρηγορότερα, επομένως η δομή κλείνει πιο γρήγορα και έτσι η $1^{\text{η}}$ κορυφή Bragg εμφανίζεται στις 5.60° ενώ σε διαλύτη DMF αυτή είναι στις 5.36° . Από τη 1 ώρα έκθεσης του δείγματος στον αέρα μέχρι τις 15 ώρες δεν παρατηρείται αλλαγή της δομής. Μετά τις 15 ώρες, η προσθήκη 1 σταγόνας EtOH στο δείγμα in situ επαναφέρει τη δομή στην αρχική της κατάσταση και μετά από άλλη 1 ώρα στον αέρα η δομή ξανακλείνει. Τέλος με τη προσθήκη 1 σταγόνας DMF στο δείγμα, η δομή εμφανίζει την πιο ανοικτή κρυσταλλική της κατάσταση και το pcrd pattern είναι ίδιο με αυτό όπου ο διαλύτης είναι DMF (**Διάγραμμα 2**, μαύρο).



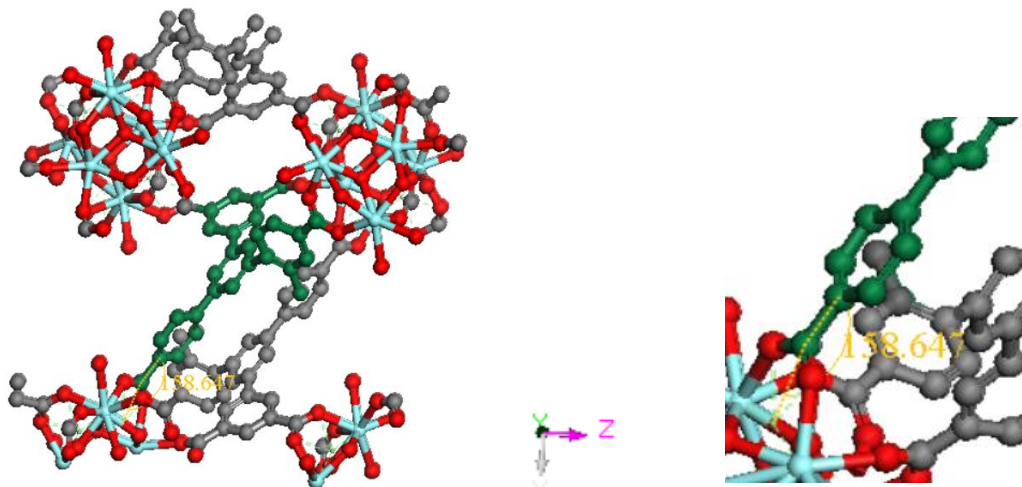
Διάγραμμα 3: Πειραματικά pcrd patterns του EtOH-exchanged Y-CMMTTA (HCOOH) στη διάρκεια του χρόνου.

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι μετά την ανταλλαγή του DMF με EtOH οι κρύσταλλοι διατηρούν τη μορφολογία τους, το ρομβικό σχήμα.



Εικόνα 20: Εικόνες SEM των EtOH-exchanged κρυστάλλων Y-CMMTTA (HCOOH). Δεξιά το δείγμα σε EtOH αφέθηκε εκτεθειμένο στον αέρα για 90 λεπτά.

Βάσει των κρυσταλλογραφικών δεδομένων της περιθλάσης ακτίνων-X μονοκρυστάλλου Y-CMMTTA (HCOOH) σε διαλύτη EtOH στους 280 K, υπολογίζεται μείωση του μήκους της πλευράς της κυψελίδας που βρίσκεται πάνω στον b άξονα κατά 4.8% και μείωση του όγκου της κυψελίδας κατά 9.7% συγκριτικά με τη κυψελίδα του κρυστάλλου σε DMF. Επίσης, η διεδρη γωνία μεταξύ του C της COO⁻ του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου Y₂=O₂ στη δομή της EtOH είναι 158.6° (**Εικόνα 21**) ενώ η αντίστοιχη σε DMF είναι 164.0° (**Εικόνα 19**), όπως αναφέρθηκε.

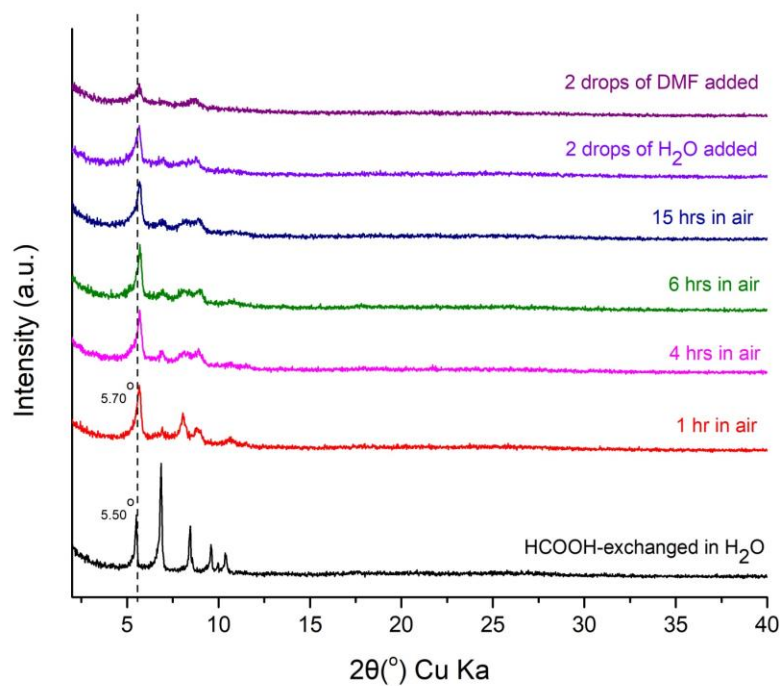


Εικόνα 21: Διεδρη γωνία του C της COO⁻ του δακτυλίου-κολώνα και του επιπέδου Y₂=O₂ λόγω κάμψης σε Y-CMMTTA (HCOOH) σε διαλύτη EtOH

Όλα τα παραπάνω, επιβεβαιώνουν ότι η γρήγορη εξάτμιση της EtOH δεν επιτρέπει τη παρατήρηση της πιο ανοικτής δομής που παρατηρείται σε DMF και καταδεικνύουν τις δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά τη μετάβαση σε μια διαφορετική κρυσταλλική κατάσταση.

Τέλος, ελέγχθηκε η σταθερότητα και η ευκαμψία του υλικού κατά την εξάτμιση του H₂O.

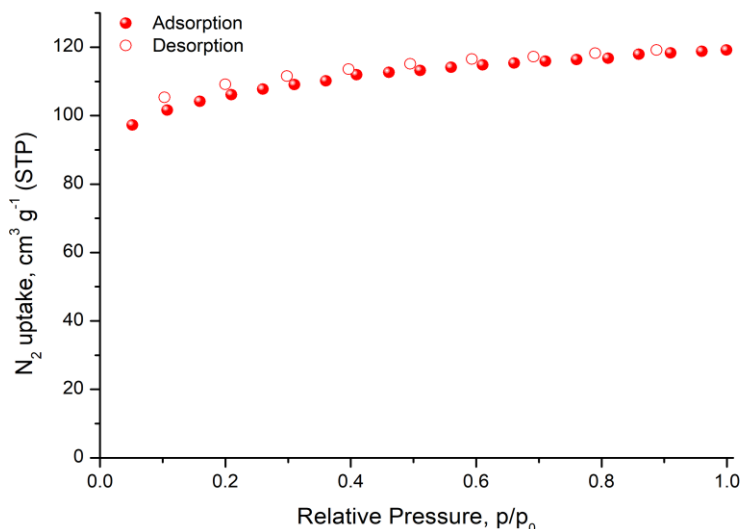
Από το **Διάγραμμα 4** φαίνεται ότι κατά την εξάτμιση του διαλύτη η δομή κλείνει στη 1 ώρα έκθεσης στον αέρα και παράλληλα μειώνεται η κρυσταλλικότητα του δείγματος. Καθώς τα μόρια του H₂O είναι πιο ισχυρά συναρμοσμένα πάνω στη δομή σε σχέση με τους παραπάνω διαλύτες, η απομάκρυνση του H₂O τσαλακώνει το πορώδες δίκτυο. Τελικά, καταστρέφεται σταδιακά η περιοδικότητα της δομής αφού μετά τις 15 ώρες στον αέρα και την in situ προσθήκη 2 σταγόνων H₂O στο δείγμα, η προσθήκη 2 σταγόνων DMF δίνει rpxrd pattern άμορφου υλικού και όχι κάποια κορυφή Bragg.



Διάγραμμα 4: Πειραματικά xrd patterns του Y-CMMTTA (HCOOH) σε H₂O στη διάρκεια του χρόνου.

Μετρήσεις ρόφησης N₂ και ατμών διαλυτών: EtOH, MeCN, Βενζόλιο, Εξάνιο και H₂O

Επιλέχθηκε ποσότητα δείγματος Y-CMMTTA (HCOOH) σε EtOH και ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο ενεργοποίησης για απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σε διάστημα 2 ωρών σταδιακή θέρμανση του υλικού από τους 40 °C στους 60 °C και παρέμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 5 ώρες υπό δυναμικό κενό. Στη συνέχεια αφέθηκε υπό δυναμικό κενό, χωρίς θέρμανση για 1 μέρα μέχρι τη μέτρηση της ρόφησης του N₂ στους 77 K, **Διάγραμμα 5**.



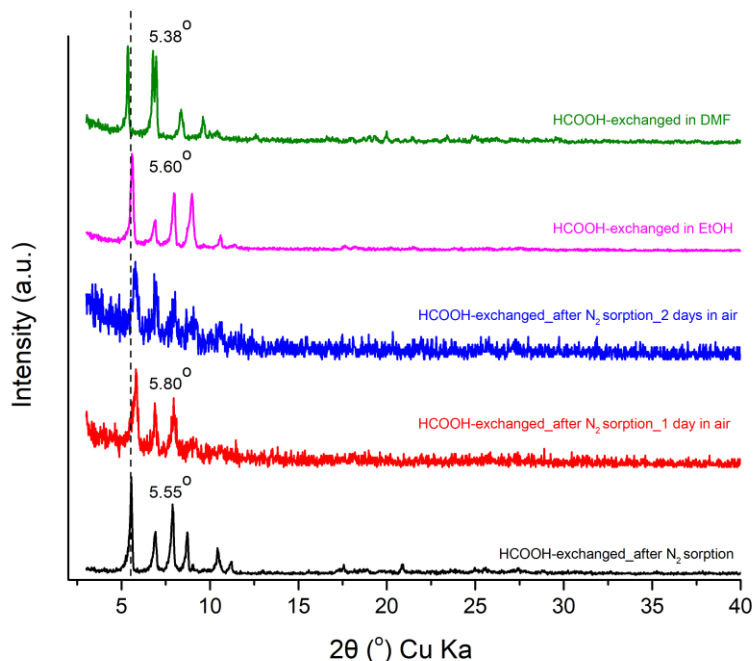
Διάγραμμα 5: Καμπύλη ισόθερμου προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77 K

Στο σημείο $0.99 p/p_0$ σε κρυογενική θερμοκρασία του εκάστοτε μετρούμενου αερίου θεωρείται πως έχει επέλθει κορεσμός του αερίου, δηλαδή αυτό υγροποιείται πάνω από το υλικό, μέσα στους πόρους θεωρείται ακόμα αέριο, επομένως σε αυτό το σημείο υπάρχει η μέγιστη προσρόφηση της ουσίας.

Με P τη πίεση της αέριας φάσης στην ισορροπία μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του αερίου πάνω από το υλικό και P_0 τη πίεση κορεσμού του αερίου.

Από την παραπάνω καμπύλη ισόθερμου ρόφησης, χαρακτηριστική Τύπου I για μικροπορώδη υλικά (διάμετρος πόρου μικρότερη από 2 nm), υπολογίζεται ότι στο σημείο $0.99 P/P_0$ η συνολική ποσότητα όγκου N_2 που προσροφάτε ανά γραμμάριο υλικού είναι 0.18 ml (pore volume: $0.18 cm^3 g^{-1}$). Η τιμή αυτή είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει από την επίλυση της ανοικτής κρυσταλλικής δομής του Y-CMMTTA σε DMF (pore volume ανοικτής δομής: $0.43 cm^3 g^{-1}$, χωρίς να ληφθούν υπόψη τα αντισταθμιστικά κατιόντα DMA, άρα το πραγματικό pore volume της δομής είναι μικρότερο από $0.43 cm^3 g^{-1}$). Επίσης, δεν παρατηρούνται κάποια χαρακτηριστικά βήματα-steps- που δηλώνουν αλλαγή φάσης σε κάποια πιο ανοικτή κατάσταση κατά την προσρόφηση του N_2 . Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι η αλληλεπίδραση των μορίων του N_2 με το υλικό δεν ήταν ικανή να ανοίξει τελείως τη δομή και να προσροφηθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα αερίου. Ακόμη, μπορεί να έχουν παραμείνει παγιδευμένα μόρια διαλύτη EtOH στους πόρους μετά την ενεργοποίηση, οπότε αυτό να επηρεάζει τη συνολική του pore volume των μετρήσεων.

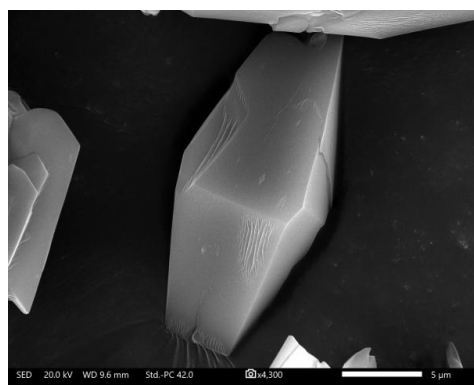
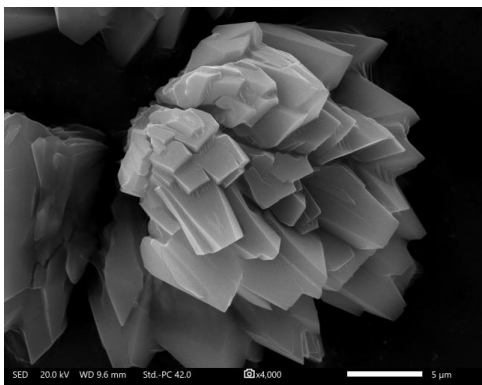
Το ότι κατά την προσρόφηση του αερίου N_2 το υλικό δεν ήταν στη τελείως ανοικτή φάση αλλά σε κάποια ενδιάμεση επιβεβαιώνεται και από το xrd pattern του δείγματος που λήφθηκε αμέσως μετά το πέρας της ρόφησης, **Διάγραμμα 8**.



Διάγραμμα 6: Πειραματικά xrd patterns του Y-CMMTTA (HCOOH) μετά τη ρόφηση N_2 (μαύρο), εκτεθειμένο στον αέρα για 1 μέρα (κόκκινο), για 2 μέρες (μπλε) και σύγκριση με τα πειραματικά xrd patterns των EtOH-exchanged Y-CMMTTA (HCOOH) (μωβ) και του Y-CMMTTA (HCOOH) σε DMF (πράσινο).

Το υλικό αμέσως μετά το τέλος της εκρόφησης εμφανίζει 1^η κορυφή Bragg στις 5.55° ενώ η αντίστοιχη κορυφή της τελείως ανοικτής φάσης σε DMF είναι στις 5.36°. Επομένως πράγματι το δείγμα μετά τη μέτρηση δεν ήταν στην ανοικτή κατάσταση. Αφήνοντας το συγκεκριμένο MOF εκτεθειμένο στον αέρα για 1 μέρα και στη συνέχεια για άλλη 1 παρατηρείται μετακίνηση της 1^{ης} κορυφής, αρά περαιτέρω κλείσιμο της δομής.

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι μετά τη ρόφηση N_2 οι κρύσταλλοι διατηρούν τη μορφολογία τους, το ρομβικό σχήμα.

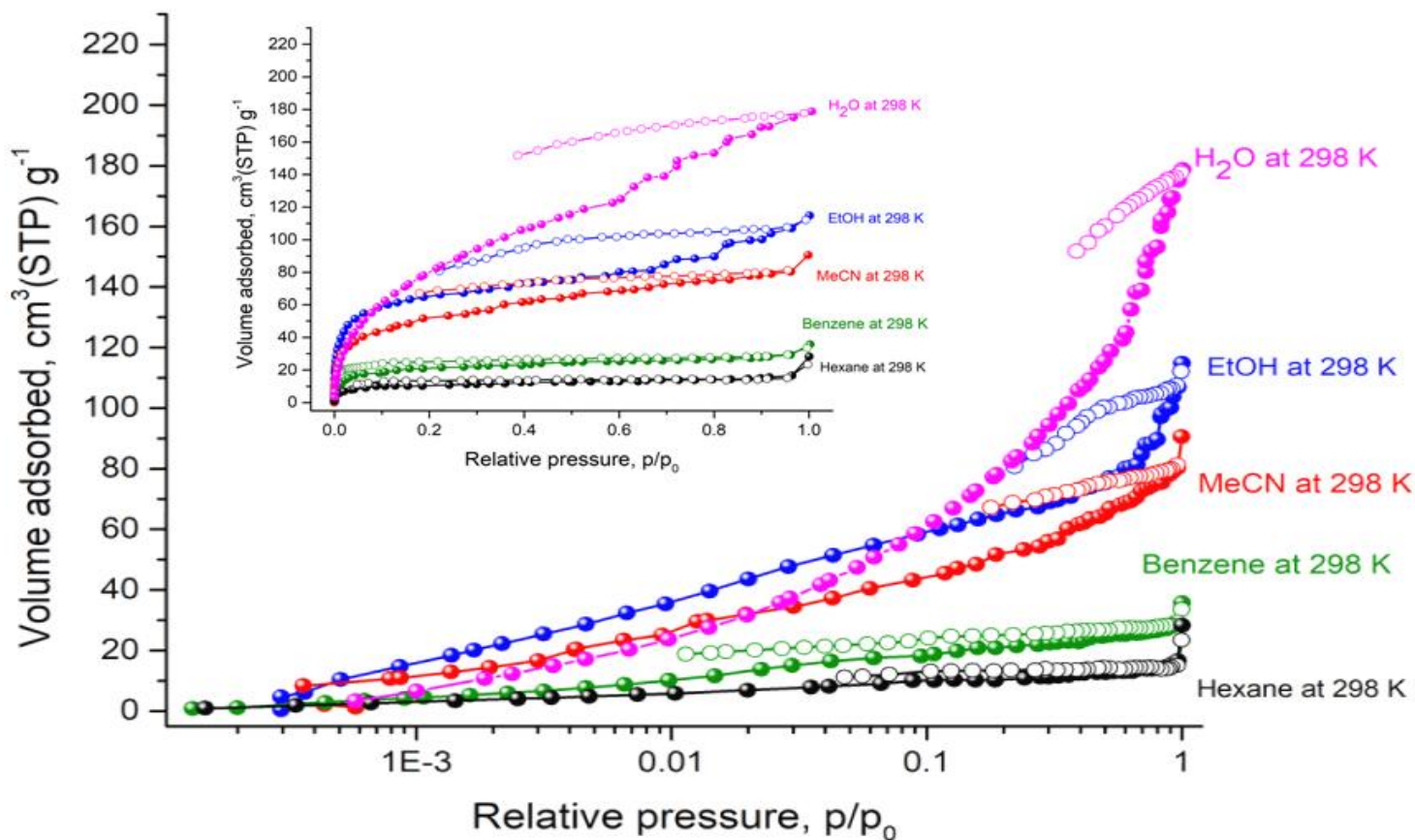


Εικόνα 22: Εικόνες SEM των κρυστάλλων Υ-CMMTTA (HCOOH) μετά τη μέτρηση της ρόφησης N₂.

Μετά το τέλος της μέτρησης N₂ το δείγμα έμεινε στο degasing station του οργάνου Autosorb-iQ2 για 3 μέρες, και στη συνέχεια μεταφέρθηκε εντός glovebox στη κυψελίδα BEL για μετρήσεις ατμών διαλυτών.

Πραγματοποιήθηκαν οι ροφήσεις ατμών EtOH, MeCN, Βενζολίου, Εξανίου και H₂O με την παραπάνω σειρά στο όργανο BELSORP-max II της Microtrac MRB. Μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων ατμών γινόταν θέρμανση του δείγματος στους 60°C υπό κενό με σκοπό τη πλήρη απομάκρυνση της εκροφηθείσας ουσίας από τους πόρους του υλικού πριν την έναρξη της επόμενης μέτρησης.

Στο **Διάγραμμα 7** φαίνονται οι καμπύλες ισόθερμων ροφήσεων σε θερμοκρασία 298 K.



Διάγραμμα 7: Καμπύλες ισόθερμων ροφήσεων ατμών διαλυτών στους 298 K σε γραμμική και λογαριθμική κλίμακα. Τα σημεία των προσροφήσεων αναπαρίστανται ως κύκλοι με χρώμα εσωτερικά ενώ τα σημεία των εκροφήσεων αναπαρίστανται ως κενοί κύκλοι στο εσωτερικό.

Σχετικά με την EtOH, από το διάγραμμα λογαριθμικής κλίμακας φαίνεται ότι αυξάνεται γραμμικά η προσροφούμενη ποσότητα ατμών EtOH και στο γραμμικό φαίνονται 2 μικρά βήματα σε υψηλές μερικές πιέσεις, στα σημεία 0.8 και 0.9 p/p_0 που υποδηλώνουν ότι η δομή αλλάζει φάση σε μια πιο ανοικτή κατά τη προσρόφηση των πολικών μορίων της EtOH. Επομένως, παρατηρείται ο εύκαμπτος χαρακτήρας της δομής. Η αλληλεπίδραση των προσροφούμενων πολικών μορίων με τις πολικές ομάδες του σκελετού του υλικού βοηθάει τη δομή να ανοίξει σε ενδιάμεσες καταστάσεις και τελικά αυτή φτάνει σε μία φάση πολύ κοντά στη τελείως ανοικτή. Το παραπάνω συμπεραίνεται καθώς στο σημείο 0.99 p/p_0 η συνολική ποσότητα προσροφημένων μορίων EtOH ανά γραμμάριο υλικού είναι 0.29 ml (pore volume: $0.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Η τιμή αυτή είναι σχετικά κοντινή στο $0.43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, δηλαδή στην αντίστοιχη τιμή (χωρίς να ληφθούν υπόψη τα αντισταθμιστικά κατιόντα DMA) που προκύπτει από την επίλυση

της κρυσταλλικής δομής του Y-CMMTTA σε DMF, η οποία είναι η πιο ανοικτή φάση που έχει απομονωθεί.

Οι πειραματικές τιμές pore volume σε πιέσεις κορεσμού για τους διαλύτες MeCN, βενζόλιο, εξάνιο και H₂O είναι 0.20, 0.13, 0.10 και 0.14 cm³ g⁻¹ αντίστοιχα. Από τη 1^η μέτρηση της EtOH μέχρι και τη προτελευταία του εξανίου παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της τιμής η οποία συνάδει με τα δεδομένα του φάσματος NMR ¹H του δείγματος που λήφθηκε μετά το τέλος των παραπάνω ροφήσεων (Παράρτημα: **Φάσμα 11**). Από τις χαρακτηριστικές κορυφές H όλων των παραπάνω διαλυτών που εμφανίζονται στο φάσμα, συμπεραίνεται ότι το υλικό έχει παγιδευμένους στους πόρους του όλους τους διαλύτες που μελετήθηκαν. Ίσως μόρια διαλυτών να βρίσκονται και συναρμοσμένα πάνω στη δομή. Επομένως, η τιμές pore volume για το MeCN, βενζόλιο, εξάνιο και H₂O δεν είναι οι πραγματικές αλλά μικρότερες από αυτές.

Παρόλα αυτά το H₂O, αν και μετρήθηκε τελευταίο, εμφανίζει λίγο μεγαλύτερη τιμή pore volume συγκριτικά με το βενζόλιο και το εξάνιο.

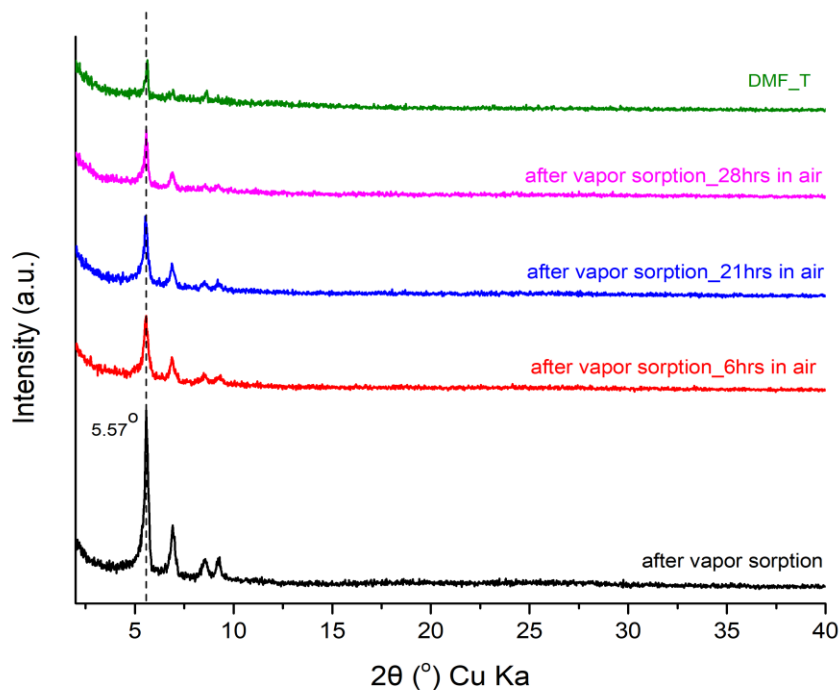
Επίσης, από το **Διάγραμμα 7** στη λογαριθμική κλίμακα παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση των καμπυλών των πολικών μορίων - EtOH και H₂O - σε χαμηλές μερικές πιέσεις, επομένως πιθανώς η δομή εμφανίζει μια τάση προσρόφησης πολικών μορίων σε σχέση με μη πολικά και παρουσιάζει έναν υδρόφιλο χαρακτήρα.

Σημείωση: 1. Στο εξάνιο η παραπάνω τιμή προέκυψε από το προτελευταίο σημείο της καμπύλης δηλαδή από το 0.96 p/p₀, διότι στο τελευταίο σημείο 0.99 p/p₀ έχει επέλθει υγροποίηση του ατμού μέσα στους πόρους του υλικού, οπότε αυτό δεν θεωρείται έγκυρο για την εξαγωγή της τιμής.

2. Εξαιτίας τεχνικών προβλημάτων με τη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος, η διαδικασία της εκρόφησης του H₂O σταμάτησε χωρίς να έχει ολοκληρωθεί, οπότε το υλικό περιέχει ποσότητα H₂O μετά το τέλος των ροφήσεων.

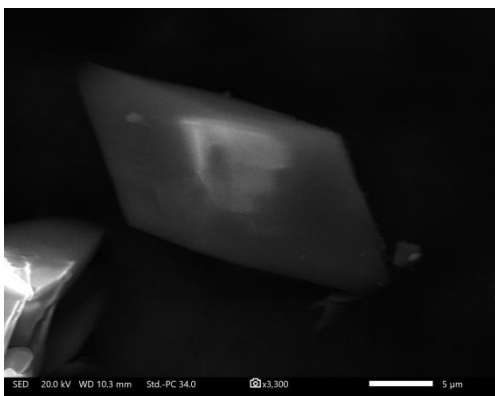
Από το διάγραμμα σκόνης περίθλασης ακτίνων-Χ του δείγματος που λήφθηκε μετά το τέλος των παραπάνω ροφήσεων, **Διάγραμμα 8**, φαίνεται ότι το υλικό διατηρεί τη κρυσταλλικότητα του μετά από όλες της μετρήσεις, όμως κατά την εξάτμιση του H₂O το δίκτυο της δομής τσαλακώνεται, αυτό συνάδει με τα δεδομένα του **Διαγράμματος 4** (πειράματα ελέγχου σταθερότητας και ευκαμψίας του υλικού κατά την εξάτμιση του H₂O). Η μείωση της περιοδικότητας της δομής είναι μη αντιστρεπτή, διότι με μεταφορά του δείγματος σε erpendorf, προσθήκη 2 σταγόνων καθαρού DMF και θέρμανση του δείγματος σε αμμόλουτρο στους 40 °C για 2 μέρες φαίνεται ότι η κρυσταλλικότητα του δείγματος δεν επανέρχεται, **Διάγραμμα 6** (πράσινο).

Επίσης η 1^η κορυφή Bragg rxrd pattern που πάρθηκε αμέσως μετά τις μετρήσεις ρόφησης είναι στις 5.57° γωνία 2θ, **Διάγραμμα 8** (μαύρο), οπότε επιβεβαιώνεται ότι το υλικό είναι σε κάποια ενδιάμεση κλειστή φάση.



Διάγραμμα 8: Πειραματικά rxrd patterns του Y-CMMTTA (HCOOH) μετά τις ροφήσεις ατμών διαλυτών στη διάρκεια του χρόνου και με προσθήκη 2 σταγόνων καθαρού DMF και θέρμανση του δείγματος.

Από τις εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) φαίνεται ότι μετά τη ρόφηση ατμών οι κρύσταλλοι διατηρούν τη μορφολογία τους, το ρομβικό σχήμα.



Εικόνα 23: Εικόνες SEM των κρυστάλλων Y-CMMTTA (HCOOH) μετά τη μέτρηση ρόφησης ατμών.

Συμπεράσματα

Το Y-CMMTTA (HCOOH) είναι ένα πορώδες υλικό σταθερό με αντιστρεπτό εύκαμπτο χαρακτήρα, δηλαδή εμφανίζει πολλές διαφορετικές ενδιάμεσες φάσεις μεταξύ της τελείως ανοικτής κα κλειστής κατάστασης.

Τα 6-πυρηνικά clusters Y^{3+} ημί-κυβοκτάεδρη γεωμετρίας σε συνδυασμό με τον μεθυλιωμένο, ασύμμετρο, 4-τοπικό υποκαταστάτη $H_4CMMTTA$ σχηματίζουν ένα άχρωμο υλικό ρομβικού σχήματος, υψηλής κρυσταλλικότητας. Αυτό διατηρεί τη μορφολογία του μετά από την ανταλλαγή του διαλύτη σύνθεσης DMF με EtOH και μετά από τις μετρήσεις ρόφησης N_2 και ατμών μορίων διαλυτών διαφορετικού μεγέθους και πολικότητας. Επίσης, διατηρεί και τη κρυσταλλικότητά του όταν εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα και μέσα σε πολικούς διαλύτες EtOH, H_2O .

Κατά τη διάρκεια του φαινομένου αναπνοής κρυσταλλογραφικά παρατηρούνται παρόμοιου είδους δομικές αλλαγές με αυτές της σειράς υλικών **Re-thc-MOF-1**, δηλαδή στρέψη και κάμψη δεσμών των αρωματικών δακτυλίων του οργανικού υπακαταστάτη.

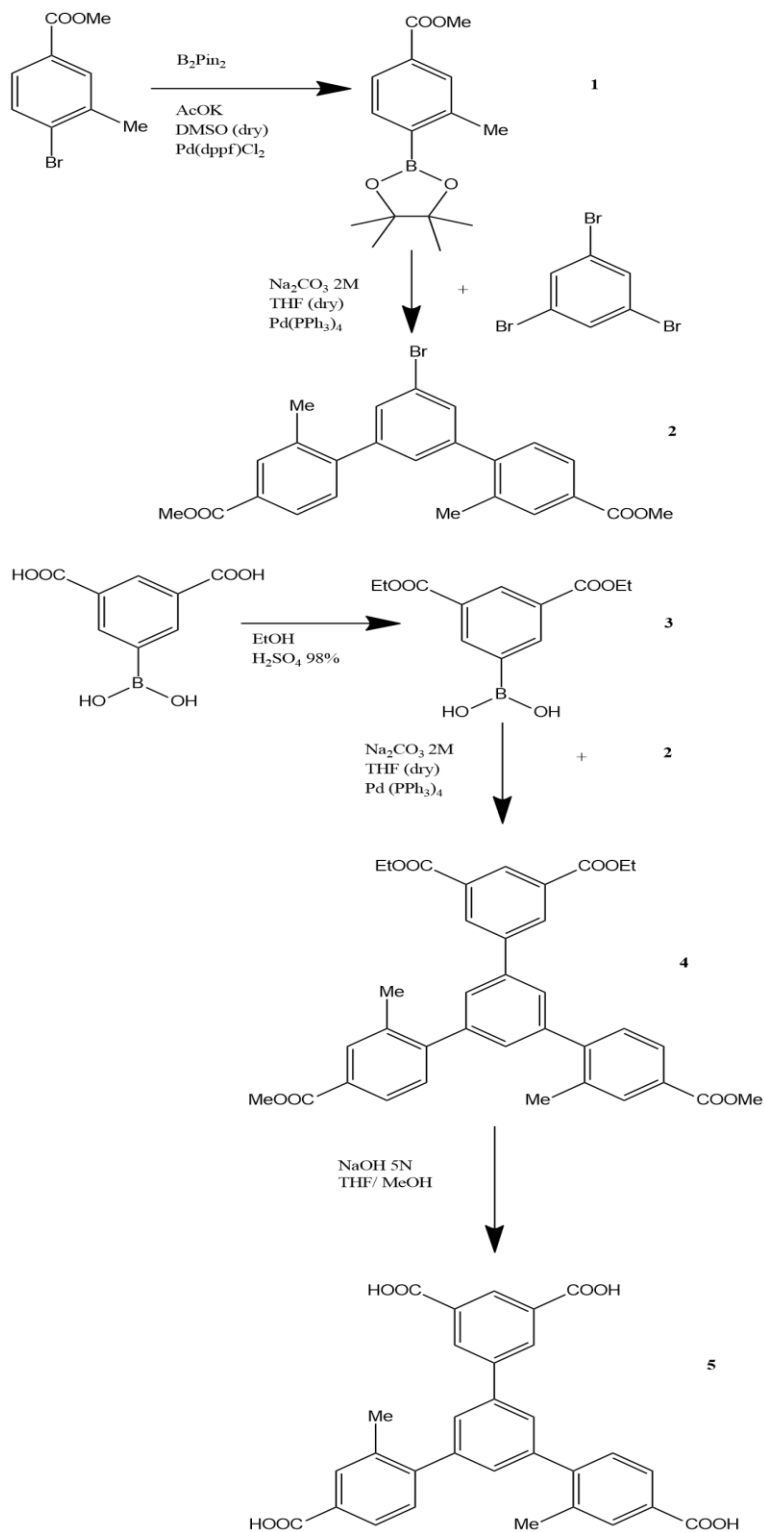
Τέλος από τις διαδοχικές μετρήσεις ροφήσεων ατμών διαλυτών, προκύπτει ότι το υλικό παγιδεύει μη αντιστρεπτά μόρια όλων των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν, εμφανίζοντας μια μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση πολικών μορίων έναντι των άπολων. Τα παραπάνω ενδεχομένως αποτελούν αφορμή για περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων του συγκεκριμένου υλικού και εξέταση των πιθανών εφαρμογών αυτού.

Βιβλιογραφία

- (1) Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. K.; Diercks, C. S. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks; Wiley-VCH: 2019.
- (2) Kirlikovali, K. O.; Hanna, S. L.; Son, F. A.; Farha, O. K. Back to the Basics: Developing Advanced Metal-Organic Frameworks Using Fundamental Chemistry Concepts. *ACS Nanoscience* **2023**, 3 (1), 37-45.
- (3) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, 29 (1), 26-29.
- (4) Horike, S.; Shimomura S.; Kitagawa, S. Soft porous crystals. *Nat. Chem.* **2009**, 1 (9), 695-704.
- (5) Angeli, G. K.; Loukopoulos, E.; Kouvidis, K.; Bosveli, A.; Tsagarakis, C.; Tylianakis, E.; Froudakis, G.; Trikalitis, P.N. Continuous Breathing Rare-Earth MOFs Based on Hexanuclear Clusters with Gas Trapping Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (27), 10250-10260.
- (6) Krause, S.; Hosono, N.; Kitagawa, S. Chemistry of Sort Porous Crystals: Structural Dynamics and Gas Adsorption Properties. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, 59 (36), 15325-15341.
- (7) Uemura, K.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. Flexible microporous coordination polymers. *J. Sol. St. Chem.* **2005**, 178 (8), 2420-2429.
- (8) Kitagawa, S. Future Porous Materials. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50 (3), 514-516.
- (9) Loukopoulos, E.; Angeli, G. K.; Kouvidis, K.; Tsagarakis, C.; Trikalitis, P.N. Accessing 14-Connected Nets: Continuous Breathing, Hydrophobic Rare-Earth Metal Organic Frameworks Based on 14-c Hexanuclear Clusters with High Affinity for Non-Polar Vapors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14 (19), 22242-22251.
- (10) Angeli, G. K.; Batzavali, D.; Mavronasou, K.; Tsagarakis, C.; Stuerzer, T.; Ott, H.; Trikalitis, P.N. Remarkable Structural Diversity between Zr/Hf and Rare-Earth MOFS via Ligand Functionalization and the Discovery of Unique (4, 8)-c and (4, 12)-connected Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (37), 15986-15994.

Παράρτημα

Οργανική σύνθεση του H₄CMMTTA και φάσματα NMR



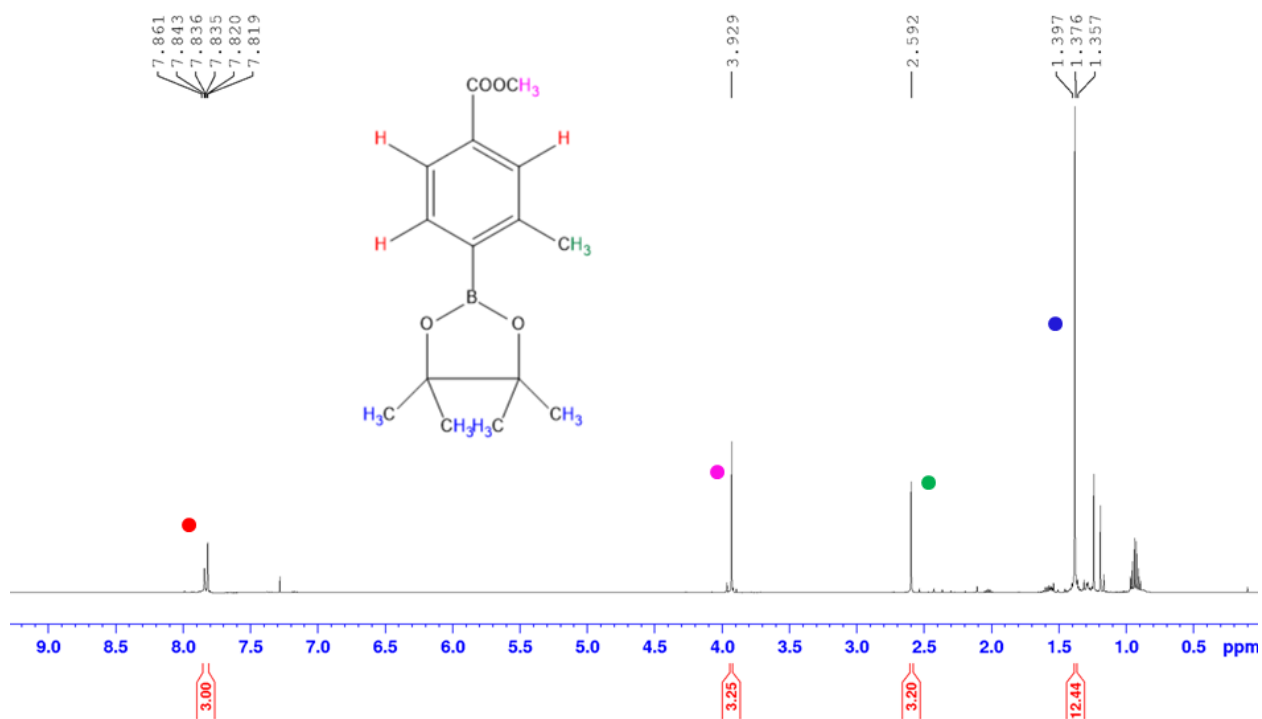
Ένωση 1: Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη υπό Ar τοποθετούνται με τη σειρά 100 mg Methyl-4-bromo-3methyl benzoate (0.43 mmol), 122 mg Bis(pinacolato)diboron (0.48 mmol), 130 mg Potassium Acetate (1.31 mmol), 7 ml άνυδρο DMSO και τέλος 16 mg Pd(dppf)Cl₂ (0.022 mmol). Το σύστημα παρέμεινε υπό Ar σε reflux συνθήκες για 3 μέρες στους 85°C. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη H₂O και εκχυλήσεις με DCM. Εκχύλιση της οργανικής φάσης με H₂O, με Brine και προσθήκη MgSO₄, διήθηση και εξάτμιση διαλύτη στον ρότορα. Στη συνέχεια έγινε κολώνα χρωματογραφίας σε μείγμα διαλυτών PE/EtOAc (100:1, 50:1, 20:1, 10:1 v/v) και απομονώθηκε καθαρό το τελικό προϊόν, **Ένωση 1**.

Ένωση 2: Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη υπό Ar τοποθετούνται με τη σειρά 290 mg 1,3,5-tribromobenzene (0.92 mmol), 500 mg από την **Ένωση 1** (1.84 mmol), 10 ml άνυδρο Na₂CO₃ 2M, 30 ml άνυδρο THF και τέλος 50 mg Pd(PPh₃)₄. Το σύστημα παρέμεινε υπό Ar σε reflux συνθήκες για 1 μέρα στους 80°C σε ελαιόλουτρο. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη H₂O και εκχυλήσεις με DCM. Εκχύλιση της οργανικής φάσης με H₂O, με Brine και προσθήκη MgSO₄, διήθηση και εξάτμιση διαλύτη στο ρότορα. Στη συνέχεια έγινε κολώνα χρωματογραφίας, το προϊόν φορτώθηκε σε σκέτο DCM ενώ ο διαλύτης ανάπτυξης ήταν αρχικά σκέτος PE και κατόπιν PE/EtOAc (50:1, 40:1, 30:1, 20:1 v/v) και απομονώθηκε καθαρό το επιθυμητό τελικό προϊόν, **Ένωση 2**.

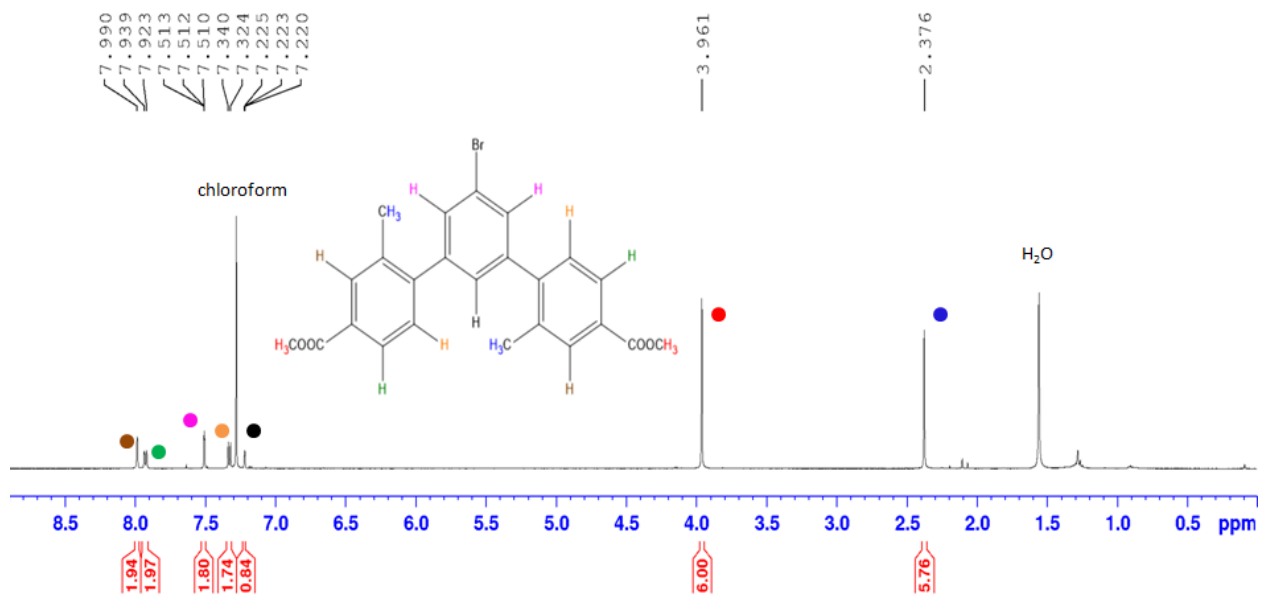
Ένωση 3: Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη προστίθεται 400 mg (1.9mmol) βαρτανικού οξέος, 20 ml άνυδρη EtOH και 0.4 ml π. H₂SO₄ 98%. Το μείγμα αφέθηκε για 12 ώρες στους 85°C. Απομάκρυνση EtOH στο ρότορα μέχρι ξηρού, προσθήκη παγωμένου H₂O στη σφαιρική για καταβύθιση στερεού, διήθηση και ξήρανση στο φούρνο.

Ένωση 4: Σε προξηραμένη δίλαιμη σφαιρική φιάλη υπό Ar τοποθετούνται με τη σειρά 200 mg από την **Ένωση 2** (0.44 mmol), 180 mg **Ένωση 3** (0.66 mmol), 8 ml άνυδρο Na₂CO₃ 2M, 25 ml άνυδρο THF και τέλος 30 mg Pd(PPh₃)₄ (0.026 mmol). Το μείγμα παρέμεινε υπό Ar σε reflux συνθήκες για 1 μέρα στους 85°C. Απομάκρυνση διαλύτη στο ρότορα, εκχυλήσεις με EtOAc, ξήρανση της οργανικής φάσης με MgSO₄, διήθηση και ξανά απομάκρυνση διαλύτη στο ρότορα. Στη συνέχεια έγινε κολώνα χρωματογραφίας, το προϊόν φορτώθηκε σε σκέτο DCM ενώ ο διαλύτης ανάπτυξης ήταν αρχικά σκέτος PE και κατόπιν PE/EtOAc (5:1 v/v) και απομονώθηκε καθαρό το επιθυμητό τελικό προϊόν, **Ένωση 4**.

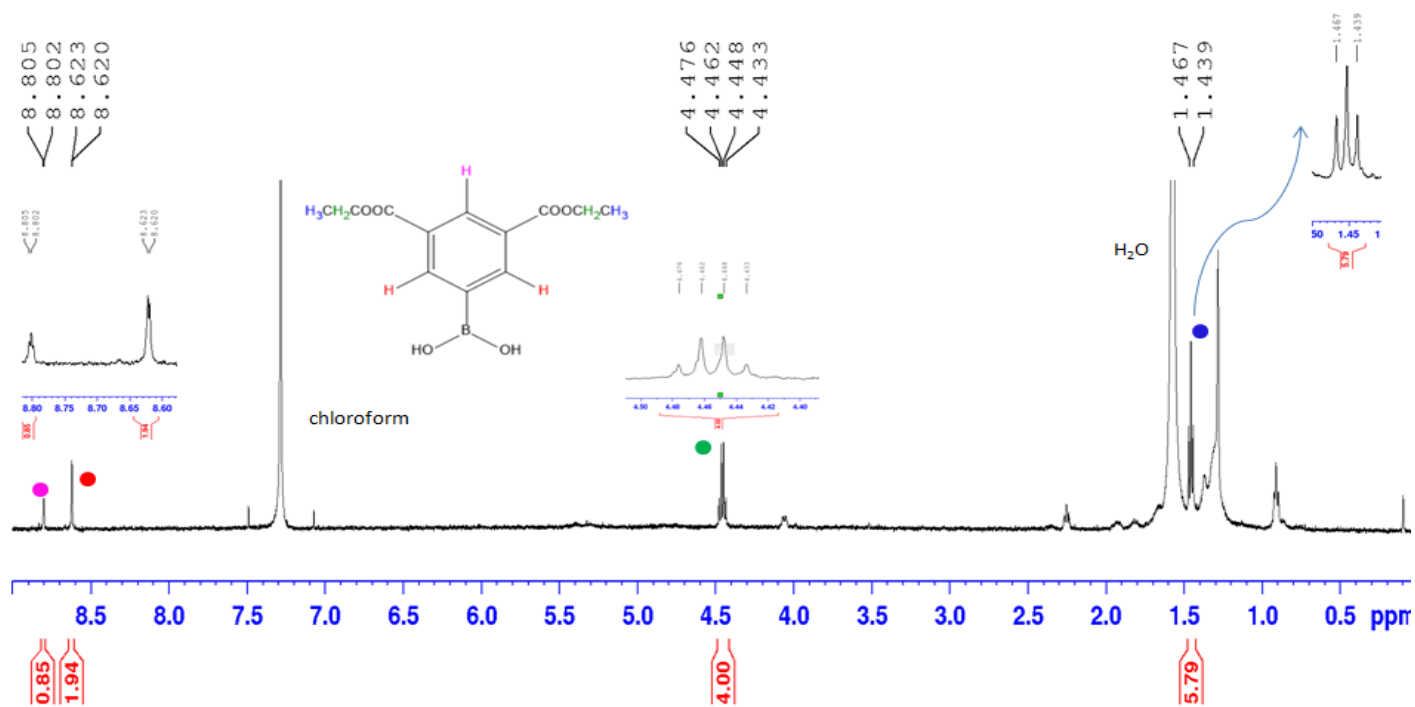
Ένωση 5: Η **Ένωση 4** (120 mg) προστέθηκαν σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη με 5 ml MeOH, 5 ml THF και 4 ml NaOH 5N. Το μείγμα παρέμεινε υπό Ar σε reflux συνθήκες για 12 ώρες στους 85°C. Απομάκρυνση των MeOH και THF στο ρότορα, οξίνιση με 15 ml HCl 3N, ψύξη του προϊόντος, διήθηση υπό κενό και ξήρανση του τελικού προϊόντος, **Ένωση 5**.



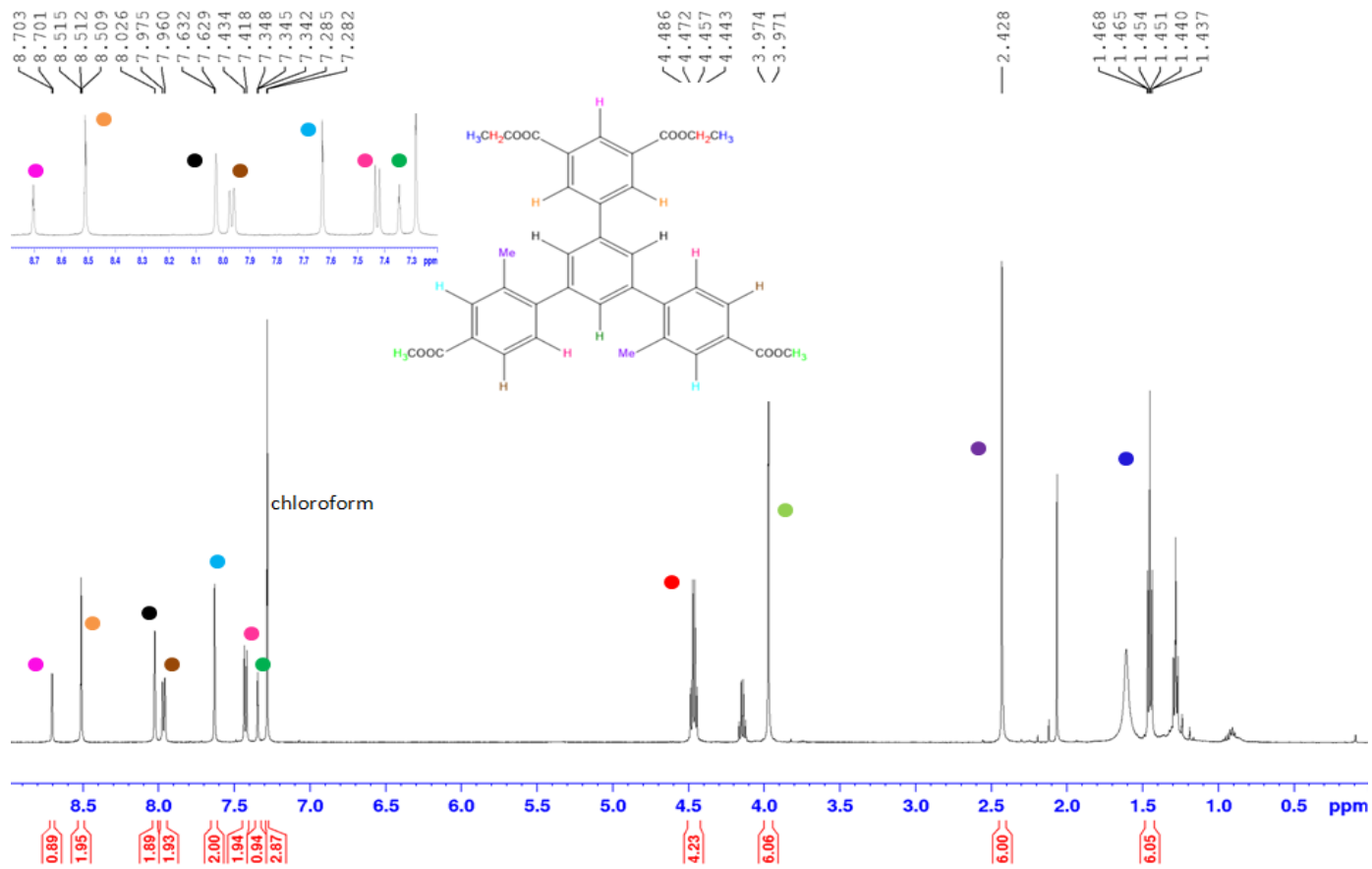
Φάσμα 1: ^1H NMR ένωσης 1 σε CDCl_3 (500 MHz).



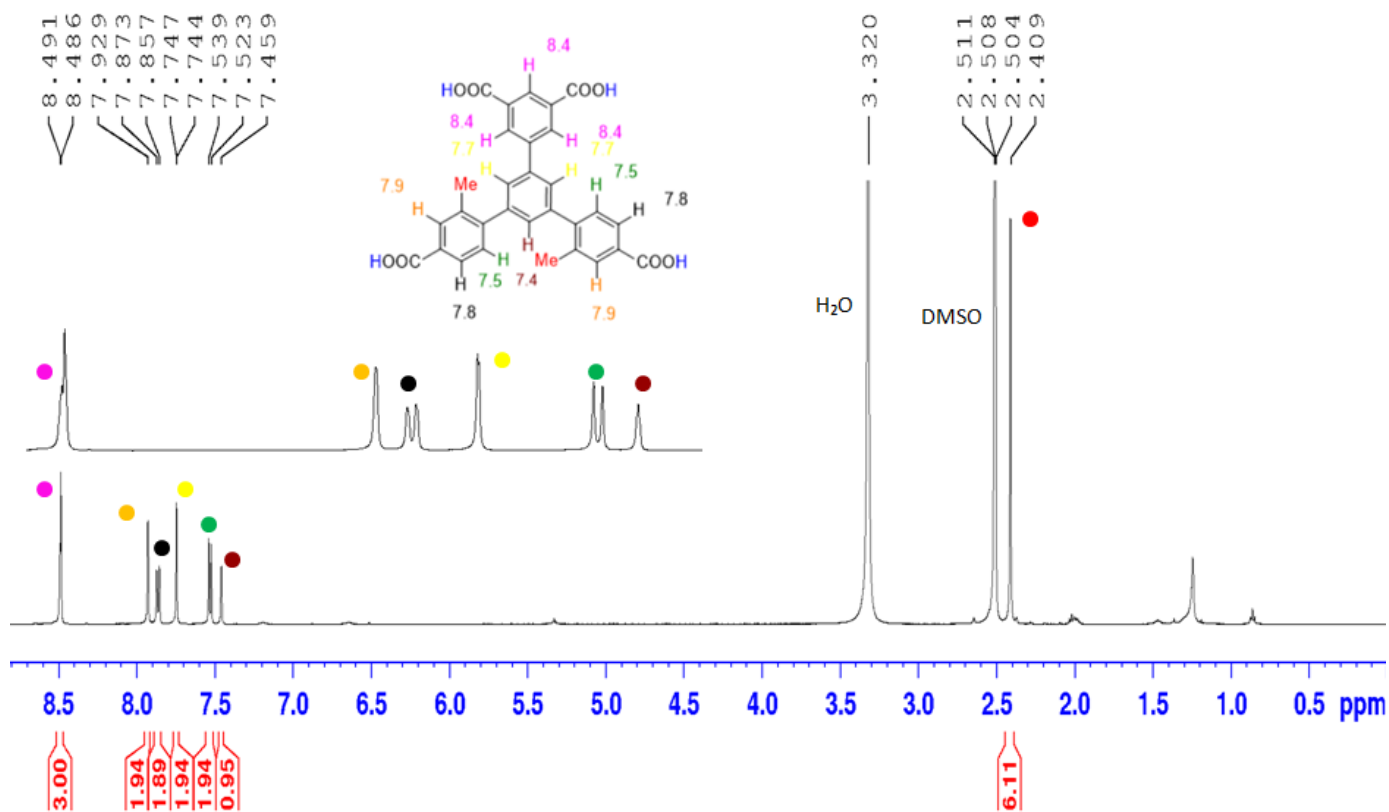
Φάσμα 2: ^1H NMR ένωσης 2 σε CDCl_3 (500 MHz).



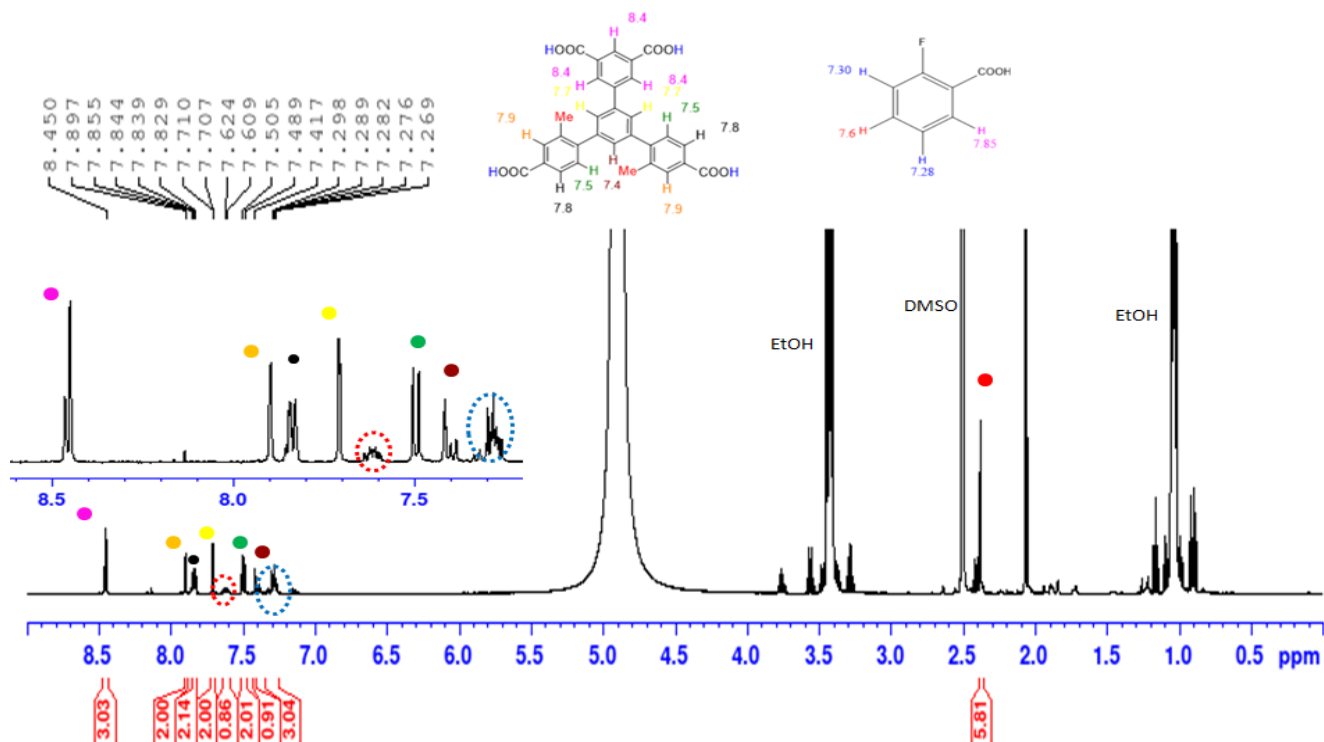
Φάσμα 3: ^1H NMR ένωσης 3 σε CDCl_3 (500 MHz).



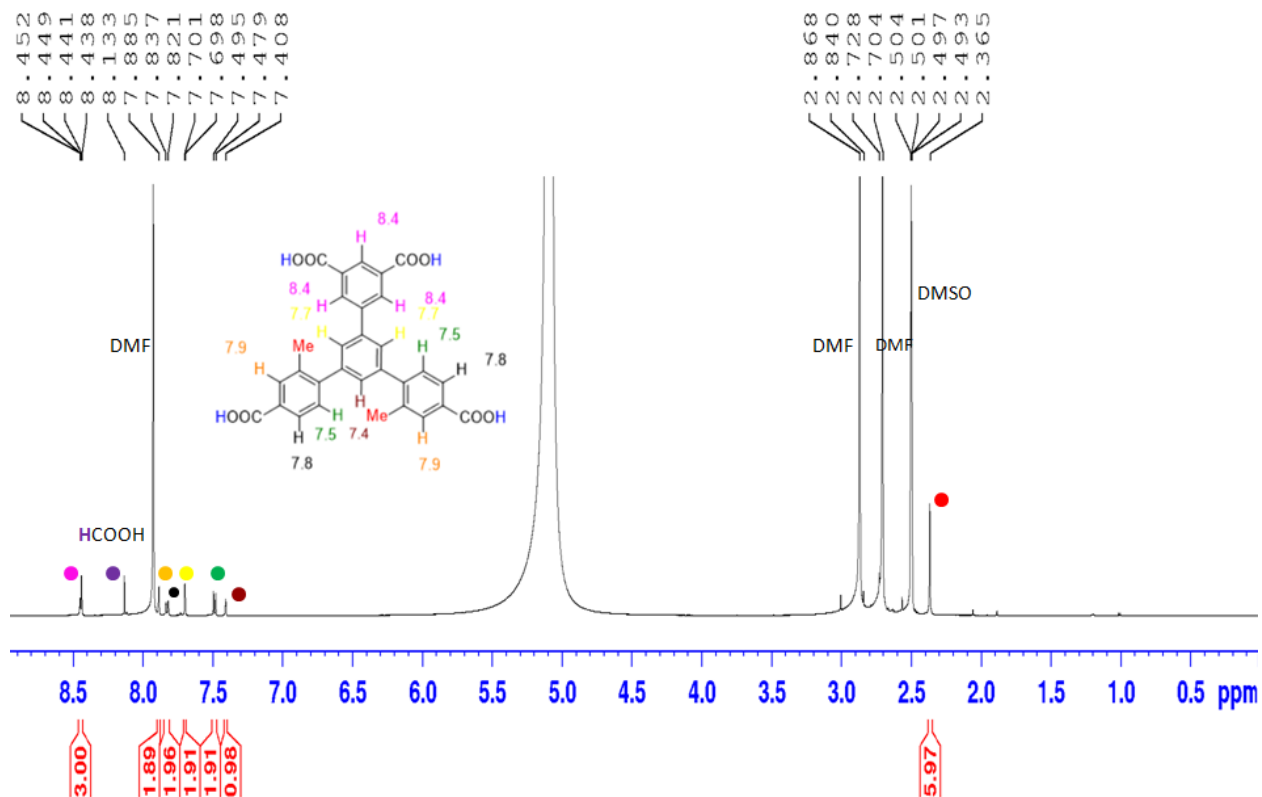
Φάσμα 4: ^1H NMR ένωσης 4 σε CDCl_3 (500 MHz).



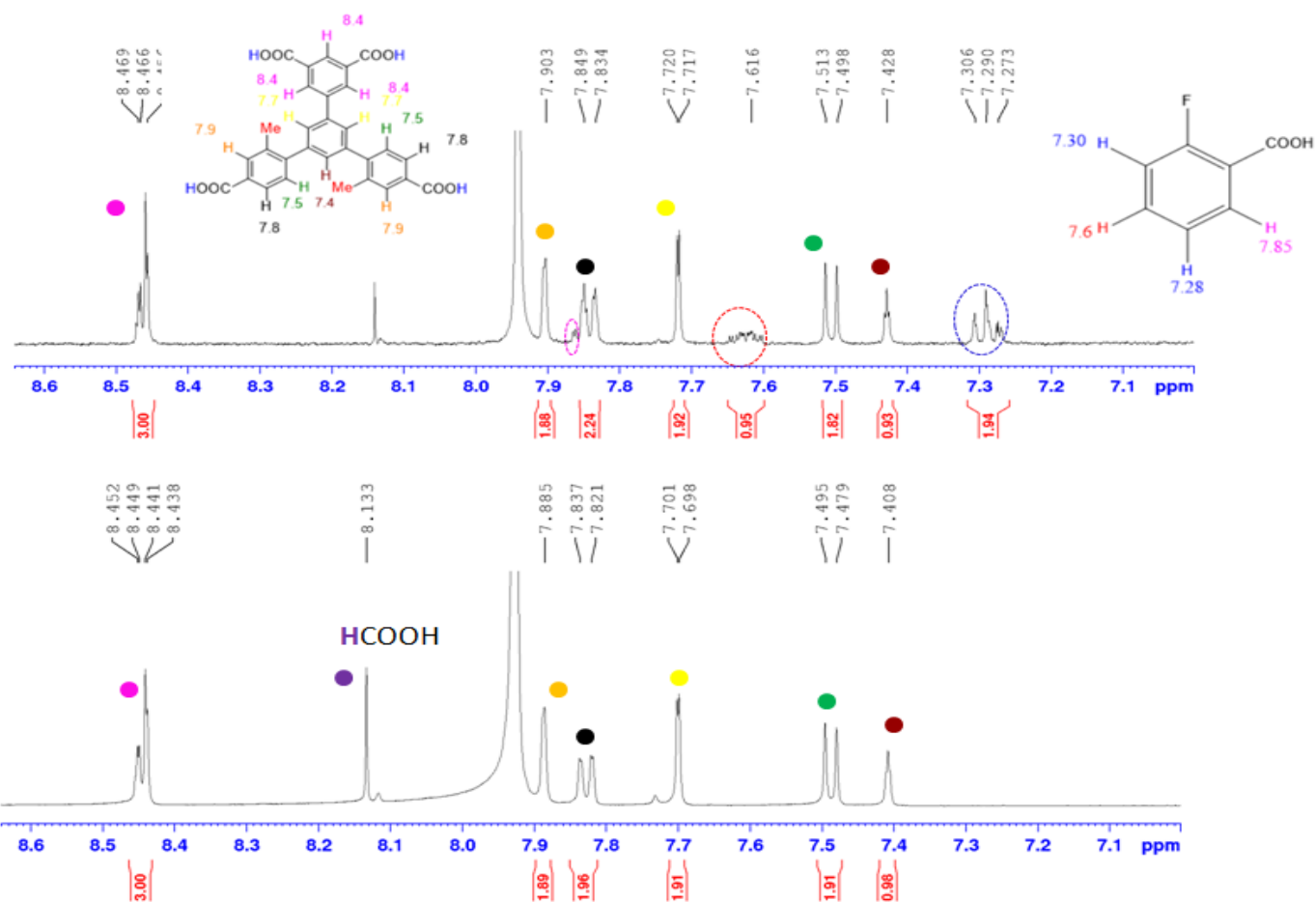
Φάσμα 5: ¹H NMR ένωσης 5 (H₄CMMTTA) σε DMSO-d₆ (500 MHz).



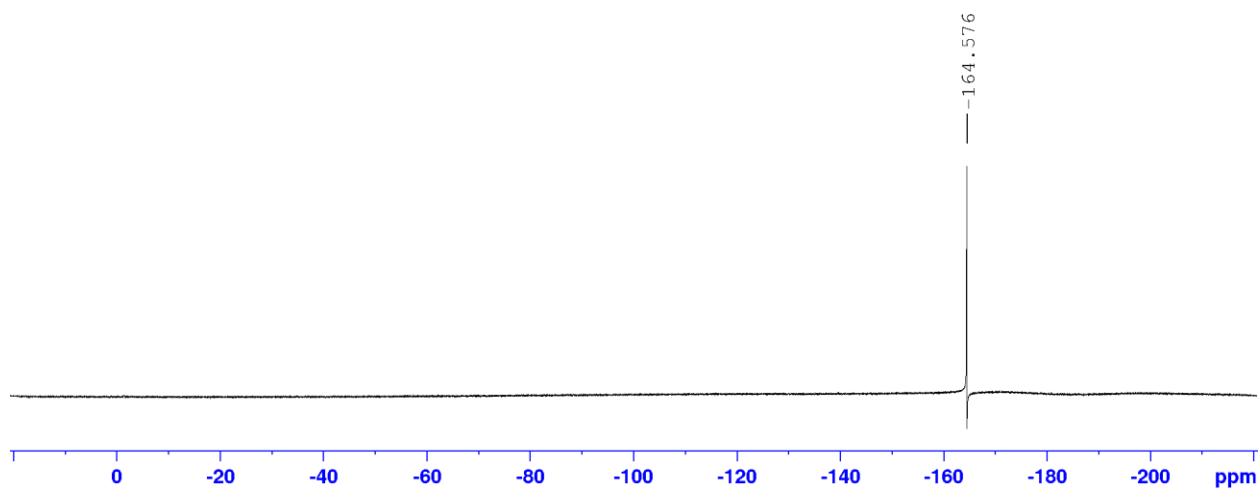
Φάσμα 6: ^1H NMR γ -CMMTTA (2-FBA) σε διάλυμα HCl/DMSO- d_6 (500 MHz).



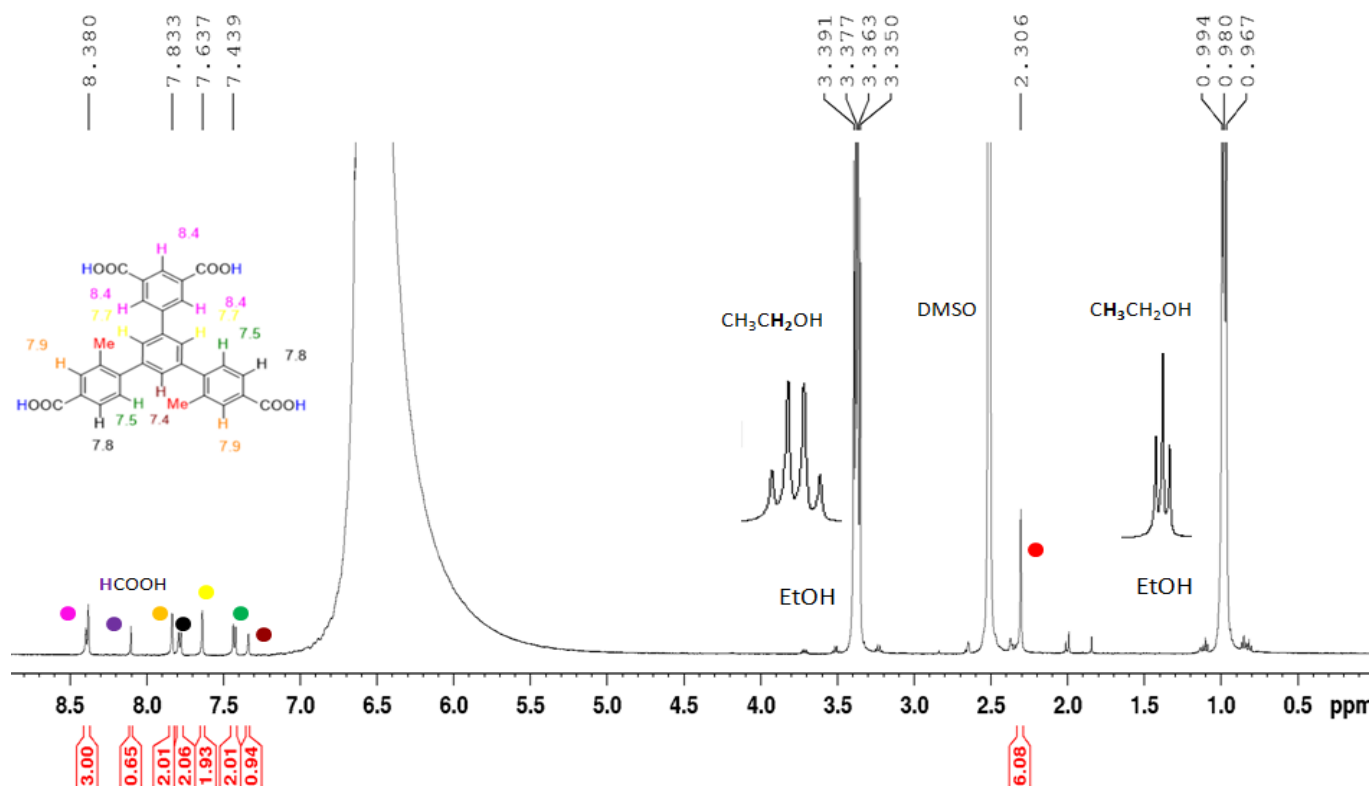
Φάσμα 7: ^1H NMR του γ -CMMTTA (HCOOH) σε διάλυμα HCl/DMSO- d_6 (500 MHz).



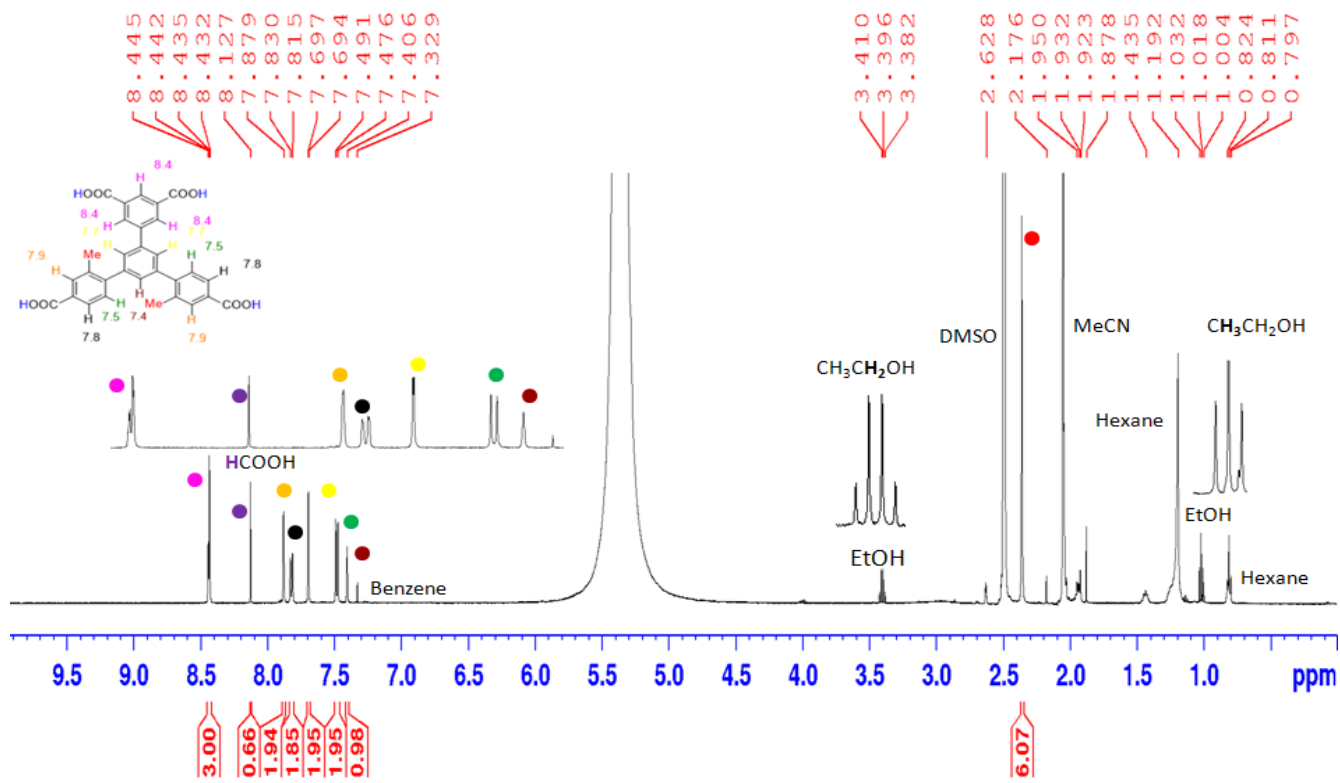
Φάσμα 8: Σύγκριση του **Φάσματος 6** ^1H NMR του Y-CMMTTA (2-FBA) σε DMF πάνω και του **Φάσματος 7** Y-CMMTTA (HCOOH) κάτω (500 MHz). Η απουσία των 3 χαρακτηριστικών κορυφών των ^1H του 2-FBA δηλώνει τη πλήρη ανταλλαγή.



Φάσμα 9: ^{19}F NMR του Υ-CMMTTA (HCOOH) σε διάλυμα $\text{HCl}/\text{DMSO-d}_6$ (500 MHz).



Φάσμα 10: ^1H NMR του Υ-CMMTTA (HCOOH) μετά από πλήρη ανταλλαγή του DMF με EtOH σε διάλυμα $\text{HCl}/\text{DMSO-d}_6$ (500 MHz).



Φάσμα 11: ^1H NMR του γ -CMMTTA (HCOOH) μετά τις ροφήσεις ατμών διαλυτών σε διάλυμα HCl/DMSO- d_6 (500 MHz).