



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Ανάπτυξη Μοριακών Υλικών που Λειτουργούν
Ταυτόχρονα ως Αισθητήρες και Προσροφητικά Υγρασίας»**



Σταυρούλα Μουλατσιώτη
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Ανάπτυξη Μοριακών Υλικών που Λειτουργούν
Ταυτόχρονα ως Αισθητήρες και Προσροφητικά Υγρασίας»**



Σταυρούλα Μουλατσιώτη
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

Εισαγωγή στο ΠΜΣ του Τμήματος Χημείας: 23 – 03 – 2014

Επιβλέπων Μέλος ΔΕΠ:

Καθηγητής Ιωάννης Πλακατούρας

Θέμα: «Ανάπτυξη Μοριακών Υλικών που Λειτουργούν Ταυτόχρονα ως Αισθητήρες
και Απορροφητικά Υγρασίας»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Ιωάννης Πλακατούρας, Καθηγητής
2. Αχιλλέας Γαρούφης, Καθηγητής
3. Γεράσιμος Μαλανδρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	i
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	x
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ & ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	xi
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	xiv
ABSTRACT	xv

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)	1
1.1.Μεταλλοργανικά πλέγματα – πολυμερή ένταξης	2
1.2. Η δομή των μεταλλοργανικών πλεγμάτων	3
1.2.1. Κύριες δομικές μονάδες.....	3
1.2.2. Δευτερεύουσες δομικές μονάδες	6
1.3. Τοπολογία πλεγμάτων	7
2. ΜΑΛΑΚΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ.....	9
2.1. Γενική θεώρηση της ευκαμψίας των μεταλλοργανικών πλεγμάτων	10
2.1.1. Τύποι δομικής ευκαμψίας	11
2.1.2. Αλληλεπιδράσεις με το φως.....	15
2.1.3. Επίδραση της θερμοκρασίας.....	16
2.1.4. Μηχανικές ιδιότητες, ελαστικότητα	17
2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία των πλεγμάτων	19
2.2.1. Η ευκαμψία του μεταλλικού κόμβου	21
2.2.2. Μεταβολές λόγω της τροποποίησης των υποκαταστατών	26
3. ΤΑ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ.....	29
3.1. Η σταθερότητα των MOFs στο νερό.....	29
3.1.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα.....	30
3.1.2. Κινητική σταθερότητα	33
3.2. Ιδιότητες προσρόφησης νερού στα MOFs.....	36
4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ.....	39
4.1. Αντλίες θερμότητας και θερμικοί ψύκτες	40
4.2. Παραγωγή πόσιμου νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα.....	44

4.3. Αφύγρανση αέρα	45
4.4. MOFs ως αισθητήρες υγρασίας.....	47
5. ΤΡΙΚΑΡΒΑΛΛΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	48
II. ΣΚΟΠΟΣ.....	53
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΡΑΣΤΗΡΙΑ	56
2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....	56
2.1. Φασματοσκοπία IR και UV-Vis.....	56
2.2. Θερμικές μετρήσεις (TG-DTA).	56
2.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X κόνεως.....	57
2.4. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου	57
3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	58
3.1. Παρασκευή του $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [1].....	58
3.2. Παρασκευή του $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [2].....	58
3.3. Παρασκευή του $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [3].....	59
3.4. Παρασκευή του $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [4].....	60
3.5. Παρασκευή του $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [5].....	60
3.6. Παρασκευή του $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [6].....	61
3.7. Παρασκευή του $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [7].....	62
3.8. Παρασκευή του $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [8]	62
3.9. Σύνθεση σε μεγάλη κλίμακα	63
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	
.....	66
1.1. Γενική θεώρηση της πειραματικής πορείας	66
1.2. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	67
1.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X κόνεως.....	79
1.4. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	81
1.5. Μελέτη θερμικής διάσπασης συμπλόκων.....	85
1.6. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (UV-Vis)	91

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	94
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	105
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	108

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Παράδειγμα σχηματισμού πλέγματος με κυβική τοπολογία, ¹ από τον συνδυασμό μεταλλικών κόμβων και οργανικών υποκαταστατών.....	1
Σχήμα 2. Η ιεραρχία των πολυμερών ένταξης και των μεταλλοργανικών πολυμερών. ⁸ Η περιγραφή της τοπολογίας με χρήση κωδικών τριών γραμμάτων βασίζεται στους O’Keeffe et al. ⁹	2
Σχήμα 3. Παραδείγματα γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών ιόντων. ² Οι αριθμοί που εμφανίζονται πάνω από τις δομές υποδηλώνουν τον αριθμό των θέσεων ένταξης.	4
Σχήμα 4. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων.....	5
Σχήμα 5. Παραδείγματα δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs) με διαφορετικές γεωμετρίες: (α) τετραγωνική γεωμετρία, (β) τριγωνική γεωμετρία, (γ) οκταεδρική γεωμετρία, και (δ) τριγωνικό πρίσμα.....	7
Σχήμα 6. Σχηματισμός μεταλλοργανικών πλεγμάτων με διαφορετικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες και διαφορετικούς υποκαταστάτες. Μεταλλικά πολύεδρα : μπλε, O : κόκκινο, C : μαύρο. Οι μεγάλες κίτρινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες σφαίρες van der Waals που θα μπορούσαν να χωρέσουν στις κοιλότητες, χωρίς να εφάπτονται στο πλέγμα.....	8
Σχήμα 7. Ταξινόμηση των πορωδών πολυμερών ένταξης στις τρεις κατηγορίες.	10
Σχήμα 8. Ταξινόμηση των διαφόρων τύπων ευκαμψίας που παρουσιάζουν τα MOFs.	11
Σχήμα 9. Παράδειγμα εκλεκτικού ανοίγματος πύλης, λόγω περιστροφικής κίνησης των υποκαταστατών. Οι μπλε ράβδοι αντιπροσωπεύουν τους υποκαταστάτες, οι κόκκινες σφαίρες τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες και οι μωβ/πράσινες σφαίρες τα μπορούν να ενεργοποιήσουν το άνοιγμα της πύλης και να εισέλθουν στους πόρους.	13
Σχήμα 10. α) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του $[Cu_2(dhbc)_2(bpy)]_n$, κατά την αντιστρεπτή προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων. β) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του αλληλοδιεισδυόμενου $[Zn_2(BDC)_2(BIPY)]_n$ πλέγματος.....	14
Σχήμα 11. Απεικόνιση των μεταβολών φάσης που συμβαίνουν στα μεταλλοργανικά πλέγματα λόγω της αλληλεπίδρασης με το φως. Πρώτη εικόνα : τροποποίηση οργανικού υποκαταστάτη με αζωβενζολικές λειτουργικές ομάδες, σε άκαμπτα MOFs.	

Δεύτερη εικόνα : αζωβενζολικά μόρια καταλαμβάνουν τους πόρους ενός εύκαμπτου πλέγματος, μέσω αλληλεπιδράσεων τους με το πλέγμα.....	16
Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση του ανοίγματος των πόρων της δομής του $[Zn_2(BME-bdc)_2(dabco)]_n$, κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.	17
Σχήμα 13. Απεικόνιση των πιθανών δομικών μετασχηματισμών που υφίστανται τα MOFs κατά την άσκηση μηχανικής πίεσης.	18
Σχήμα 14. α) Δευτεροταγής δομική μονάδα του $[Zn_2(1,4-BDC)_2(DABCO)]$, β) δευτεροταγής δομική μονάδα του MIL-88, γ) Δευτεροταγής δομική μονάδα του MOF-5.....	20
Σχήμα 15. (α) προοπτική της δομής του MIL-53 μετά την ενεργοποίησή του σε υψηλή θερμοκρασία(ht), (β)-(δ) προβολή κατά μήκος της κατεύθυνσης των καναλιών: (β) το MIL-53 στην αρχική του κατάσταση, πριν την ενεργοποίηση (στους πόρους του υπάρχουν μερικά μόρια παραμορφωμένου τερεφθαλικού οξέος), (γ) MIL-53-ht, (δ) το MIL-53 μετά την προσρόφηση μορίων νερού, σε χαμηλή θερμοκρασία(It), (ε),(στ) απεικόνιση της σύνδεσης των αλυσίδων χρωμίου με τα ιόντα του τερεφθαλικού οξέος. Τα οκτάεδρα του χρωμίου εμφανίζονται με πράσινο, τα μόρια νερού με σκούρο μπλε, οι υδροξυλομάδες με ανοιχτό μπλε	22
Σχήμα 16. Προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής του MIL-88A στην (α) δομή των στενών πόρων, (β) στην αρχική μη ενεργοποιημένη δομή και (γ) στην δομή των μεγάλων πόρων.....	23
Σχήμα 17. Απεικόνιση του άξονα περιστροφής (kneecap), γύρω από τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι περιστροφικές κινήσεις που δημιουργούν τη διόγκωση του πλέγματος των MIL-88.....	24
Σχήμα 18. Η κρυσταλλική δομή του $[Zn_2(BDC)_2(DABCO)]_n$. Στα αριστερά φαίνεται η αρχική, μη ενεργοποιημένη μορφή του, στη μέση η δομή του μετά την ενεργοποίηση και στα δεξιά η δομή μετά την προσρόφηση βενζολικών μορίων (Zn-μπλε, Ο-κόκκινο, C-γκρι).	25
Σχήμα 19. Εξέλιξη των παραμέτρων της κυψελίδας ανάλογα την κατάσταση που βρίσκεται το υλικό. Από αριστερά προς τα δεξιά : οι μη ενεργοποιημένες δομές (-as), οι δομές μετά την προσρόφηση DMF, οι δομές στη μορφή των στενών πόρων, μετά την προσρόφηση νερού σε χαμηλή θερμοκρασία (It), οι δομές στη μορφή των μεγάλων πόρων, μετά την ενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (ht), η δομή του MIL-53 (Al)-(OH) ₂ , του οποίου το πλέγμα καταρρέει μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων	27

Σχήμα 20. Αριστερά : απεικόνιση της εξέλιξης του όγκου της κυψελίδας κατά τη διάρκεια της αναπνοής, η οποία εξαρτάται από τις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που εισάγονται στους υποκαταστάτες (MIL-88B (Fe). Δεξιά : σχηματική απεικόνιση της διόγκωσης των πόρων των MIL-88B και MIL-88D, ανάλογα τους υποκαταστάτες των βενζολικών δακτυλίων.	28
Σχήμα 21. Πίνακας παραγόντων που επηρεάζουν τη δομική σταθερότητα των MOFs παρουσία νερού.....	30
Σχήμα 22. Απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος αντίδρασης υδρόλυσης. Ενώ οι δομές 1 και 2 (πράσινο και κόκκινο αντίστοιχα), παρουσιάζουν την ίδια θερμοδυναμική σταθερότητα ($\Delta G_{\text{Υδρόλυσης}}$), η δομή 1 είναι πιο σταθερή στις υδατικές συνθήκες εξαιτίας κινητικών παραγόντων που αυξάνουν το ενεργειακό φράγμα (E_a) που πρέπει φτάσει για να βρεθεί στη μεταβατική φάση TS.	34
Σχήμα 23. Απεικόνιση της δομικής μετατροπής του MIL-53(Cr) και των αλλαγών στις παραμέτρους της κυψελίδας, κατά την προσρόφηση μορίων νερού.....	39
Σχήμα 24. Αρχή λειτουργίας του κύκλου μετατροπής θερμότητας.....	41
Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη για την απεικόνιση της παραγωγής θερμότητας και κρύου κατά το στάδιο της προσρόφησης. Η αριστερή εικόνα δείχνει το σύστημα πριν από το άνοιγμα της χειροκίνητης βαλβίδας. Η δεξιά εικόνα δείχνει τα δεδομένα που καταγράφονται με τη χρήση μίας θερμικής κάμερας, λίγα λεπτά μετά το άνοιγμα της βαλβίδας. Τα θερμικά δεδομένα δείχνουν τις διαφορετικές θερμοκρασίες στη συσκευή: - 5°C στη φιάλη νερού (με σχηματισμό πάγου) και 40°C στη φιάλη με το προσροφητικό μέσο.	42
Σχήμα 26. Αρχή λειτουργία θερμικών ψυκτών ή θερμικών αντλιών. A → B, παραγωγή ή κύκλος προσρόφησης. C → D, αναγέννηση ή κύκλος εκρόφησης.	43
Σχήμα 27. Απεικόνιση διαδικασίας παραγωγής πόσιμου νερού από την ατμόσφαιρα, μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας.	44
Σχήμα 28. Απεικόνιση διαδικασίας απομάκρυνσης του νερού από τον αέρα, με το πέρασμά του μέσω ενός ξηραντικού μέσου.....	46
Σχήμα 29. Πειραματική παρατήρηση της μεταβολής του χρώματος του $[\text{Co}_{1.5}(\text{TIPB})-(\text{SO}_4)(\text{BDC})_{0.5}]_n$, λόγω της μεταβολής της γεωμετρίας ένταξης κατά την προσρόφηση μορίων νερού.....	48
Σχήμα 30. Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος.....	49
Σχήμα 31. Μετατροπή κιτρικού σε ισοκιτρικό, μέσω της ενζυμικής δράσης της ακονιτάσης.	50

Σχήμα 32. Η ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. Τα άτομα παριστάνονται σαν θερμικά ελλειψοειδή στο επίπεδο 50 %.	70
Σχήμα 33. Η σφαίρα ένταξης του Zn(1) (#5: 1-x, 1-y, 1-z).	70
Σχήμα 34. Η σφαίρα ένταξης του Zn(2) (#1: -x, 1-y, -z, #3: 1-x, 1-y, -z, #6: -x, 2-y, -z, #7: 1-x, 1+y, z, #8: x, 1+y, z).	71
Σχήμα 35. Ο τρόπος ένταξης του τρικαρβαλλυλικού ανιόντος. Οι διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδύναμων ατόμων είναι : #1: -x, 1-y, -z, #2: x, -1+y, z, #3: 1-x, 1-y, -z, #4: 1+x, -1+y, z.	71
Σχήμα 36. Ο τρόπος που συνδέονται οι πτερυγιτροχοί μέσω του υποκαταστάτη και ο σχηματισμός των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του άξονα της μοναδιαίας κυψελίδας.	72
Σχήμα 37. Ο τρόπος που συνδέονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες των πτερυγιτροχών μέσω της ένταξης του τρίτου καρβοξυλίου στις αξονικές θέσεις των πτερυγιτροχών και ο σχηματισμός των δισδιάστατων φύλλων παράλληλα με την <i>ab</i> έδρα της μοναδιαίας κυψελίδας.	73
Σχήμα 38. Το τρισδιάστατο πολυμερές που σχηματίζεται από τη σύνδεση των δισδιάστατων φύλλων, το οποίο περιγράφεται μέσω της ένταξης του Zn(1) στο άτομο οξυγόνου του καρβοξυλίου που συνδέεται στην αξονική θέση του πτερυγιτροχού. Φαίνονται οι μονοδιάστατοι πόροι που φιλοξενούν τα κρυσταλλικά μόρια νερού. ...	73
Σχήμα 39. Το πακετάρισμα της δομής του πολυμερούς $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, παράλληλα στον άξονα της μοναδιαίας κυψελίδας . Η δομή του πολυμερούς παριστάνεται με μαύρες ράβδους ενώ για τα μόρια του νερού έχουν χρησιμοποιηθεί σφαίρες με ακτίνες VanderWaals. Φαίνονται τα κανάλια της δομής που είναι γεμάτα με τα κρυσταλλικά μόρια νερού.	74
Σχήμα 40. Η ασύμμετρη μονάδα του 3D πολυμερούς εκτεταμένη έτσι ώστε να φαίνονται όλοι οι κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητοι δεσμοί υδρογόνου (#5: 1-x, 1-y, 1-z, #7: -1+x, 1+y, z, #9: 1+x, -y, 1-z, #10: -x, 1-y, 1-z, #11: -1+x, y, z, #12: -x, 2-y, 1-z).	75
Σχήμα 41. Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς θεωρώντας ως κόμβους τον υποκαταστάτη και τον Zn(2). Διακρίνεται η δομή φυλλόμορφου υλικού. Α) 2D μονοκομβικό φύλλο με τοπολογία <i>sp</i> , και με σύμβολο Schlafli $[4^8 \cdot 6^2]$. Β) Δικομβικό, 5 και 6 συνδέσεων με σύμβολο Schlafli $[4^8 \cdot 6^2][4^8 \cdot 6^7]$.	77
Σχήμα 42. Το καλλωπισμένο πλέγμα του πολυμερούς. Ο πτερυγιτροχός αντικαταστάθηκε με το κεντροειδές του. Α) Δισδιάστατο kagome (kg) πλέγμα με σύμβολο Schlafli $[4^3]_2 [4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3]$ (2D φύλλα). Β) Δικομβικό 4 και 6 συνδέσεων με τοπολογικό τύπο fsh και με σύμβολο Schlafli $[4^3 \cdot 6^3]_2 [4^6 \cdot 6^6 \cdot 8^3]$.	78

Σχήμα 43.	Σύγκριση ακτινογραφημάτων κόνεως των συμπλόκων 1-8.	79
Σχήμα 44.	Μερικές λεπτομέρειες από τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων X των συμπλόκων 3, 7 και 8.	80
Σχήμα 45.	Το IR φάσμα του συμπλόκου $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (2). ...	82
Σχήμα 46.	Σύγκριση των Το IR φασμάτων των συμπλόκων 2,3,4,5,6,7,8.	82
Σχήμα 47.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 2, $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$...	88
Σχήμα 48.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 3, $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	88
Σχήμα 49.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 4, $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	89
Σχήμα 50.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 5, $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	89
Σχήμα 51.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 6, $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	90
Σχήμα 52.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 7, $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	90
Σχήμα 53.	Καμπύλη TG για το σύμπλοκο 8, $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$..	91
Σχήμα 54.	Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των συμπλόκων 2-8. (μαύρο: σύμπλοκο 2, μπλε: σύμπλοκο 3, λαχανί: σύμπλοκο 4, κόκκινο: σύμπλοκο 5, λαδί: σύμπλοκο 6, γαλάζιο: σύμπλοκο 7, μωβ: σύμπλοκο 8).	93
Σχήμα 55.	Μια άποψη της δομής του πολυμερούς μετά την απομάκρυνση του περιεχομένου νερού, παράλληλα με το επίπεδο 0 1 1 της μοναδιαίας κυψελίδας και ο πιθανότερος τρόπος συρρίκνωσης της για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξης του Co(1).	95
Σχήμα 56.	Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (2). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.	97
Σχήμα 57.	Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (3). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.	98
Σχήμα 58.	Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (5). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.	99
Σχήμα 59.	Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (8). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην	

αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση. **100**

Σχήμα 60. Συγκριτικό φάσμαUV-Vis των άνυδρων συμπλόκων 2-8.(μαύρο: σύμπλοκο 2, μπλε: σύμπλοκο 3, λαχανί: σύμπλοκο 4, κόκκινο: σύμπλοκο 5, λαδί: σύμπλοκο 6, γαλάζιο: σύμπλοκο 7, μωβ: σύμπλοκο 8). **101**

Σχήμα 61. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (2). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη..... **102**

Σχήμα 62. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (5). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη..... **103**

Σχήμα 63. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (8). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη..... **103**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά του $[\text{Zn}_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	68
Πίνακας 2. Δεσμοί Υδρογόνου	69
Πίνακας 3. Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων 1-8	83
Πίνακας 4. Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα σύμπλοκα 2-8	92
Πίνακας 5. Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα άνυδρα σύμπλοκα 2-8 . ..	101

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ & ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

MOFs	Μεταλλοργανικά πλέγματα
PCPs	Πορώδη πολυμερή ένταξης
MIL	Υλικό του Ινστιτούτου Lavoisier
DUT	Πανεπιστήμιο Τεχνολογίας του Ντελφτ
HKUST	Πανεπιστήμιο Επιστήμης και Τεχνολογίας του Χονγκ Κονγκ
PCN	Πορώδη δίκτυα ένταξης
ZIF	Ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα
UIO	Πανεπιστήμιο του Όσλο
SBU_s	Δευτεροταγείς δομικές μονάδες
BPY	4,4-διπυριδίνη
H₂BDC	Τερεφθαλικό οξύ
H₃BTC	1,3,5-βενζοτρίκαρβοξυλικό οξύ
BTB	1,3,5-τρις(4-βενζοϊκό)βενζόλιο
DABCO	1,4-διαζαδικυκλο [2.2.2] οκτάνιο
H₂PZDC	2,5-πυραζόλιο-δικαρβοξυλικό οξύ
MIM	2-μεθυλοϊμιδαζόλιο
BME	2,5-δισ (2-μεθοξυαιθοξυ) τερεφθαλικό οξύ
H₄BOBDC	2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ

H₂BPDC	4,4-διφαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ
MTB	Μεθάνοτετρα-(4-βενζοϊκό οξύ)
H₂DOBDC	2,5-διοξειδο-1,4-βενζοδικαρβοξυλικό οξύ
TⁱPB	2,4,6-τρισοπροπυλοβενζόλιο
DV	Διαφορά όγκου
Å	Μονάδα μήκους (Angstrom)
D	Δότης (donor, δεσμοί υδρογόνου)
A	Αποδέκτης (acceptor, δεσμοί υδρογόνου)
FL-MOFs	Μεταλλοργανικά πλέγματα με εύκαμπτους υποκαταστάτες
PTCH₃	Τικαρβαλλυλικό οξύ
nm	Νανόμετρο - μονάδα μέτρησης του μήκους
D_c	Κρίσιμη διάμετρος πόρων
M	Συμβολισμός μετάλλου
L	Γενικό σύμβολο υποκαταστάτη
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο
P_{ka}	Σταθερά ισορροπίας χημικών αντιδράσεων
ΔG	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs
TS	Μεταβατική κατάσταση
(E_a)	Ενέργεια ενεργοποίησης αντίδρασης
GPa	Μονάδα μέτρησης της πίεσης στο SI
μ₂	Γεφυρωτικοί τύπος ένταξης υποκαταστατών
UV-Vis	Περιοχή υπεριώδους - περιοχή ορατού (φασματοσκοπία)
IR	Περιοχή υπερόθρου (φασματοσκοπία)
TG	Θερμοσταθμική ανάλυση
λ	Μήκος κύματος
b	Ευρεία κορυφή (φασματοσκοπία)
δ	Δόνηση παραμόρφωσης εντός επιπέδου (φασματοσκοπία IR)

sb	Ισχυρής έντασης και ευρεία ταινία (φασματοσκοπία)
w	Ασθενής ταινία (φασματοσκοπία)
mb	Μέτριας έντασης και ευρεία ταινία (φασματοσκοπία)
s	Ισχυρής έντασης ταινία (φασματοσκοπία)
m	Μέτριας έντασης ταινία (φασματοσκοπία)
μeff.	Ενεργή μαγνητική ροπή
W	Νερό
ρ_wρ_r	Δονήσεις αιώρησης και σείσης αντίστοιχα (φασματοσκοπία)
v	Δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
v_{as}	Αντισυμμετρική δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
v_s	Συμμετρική δόνηση τάσης (φασματοσκοπία)
CH₃Cl	Χλωροφόρμιο
MeOH	Μεθανόλη
EtOH	Αιθανόλη
Et₂O	Διαιθυλαιθέρας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή ακολουθούμε μια συνθετική προσέγγιση που ανήκει στο γενικότερο πεδίο της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού πολυμερών ένταξης με εύκαμπτους υποκαταστάτες.

Σε αυτό το πλαίσιο ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση ενός συμπλόκου ψευδαργύρου με τρικαρβαλλυλικό οξύ, με μοριακό τύπο $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (σύμπλοκο **1**). Το τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι ένας ιδιαίτερα εύκαμπτος υποκαταστάτης, και αυτή του η ευκαμψία δίνει στα σύμπλοκά του χαρακτηριστικά «μαλακών κρυστάλλων». Η ένυδρη δομή του συμπλόκου μελετήθηκε, κυρίως, μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου και στην παρούσα εργασία υπάρχει η αναλυτική περιγραφή της.

Στη συνέχεια, ακολούθησαν πειράματα ιχνηθέτησης του αρχικού συμπλόκου (**1**) με ιόντα κοβαλτίου, σε διάφορες γραμμομοριακές αναλογίες. Από τα πειράματα αυτά, παραλάβαμε επτά μικροκρυσταλλικά στερεά: $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**2**], $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**3**], $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**4**], $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**5**], $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**6**], $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**7**] και $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [**8**].

Όλα τα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν κάτω από ήπιες συνθήκες και χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας (UV-Vis), φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), Θερμικών μετρήσεων (TG-DTA) και κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ κόνεως.

Με τη βοήθεια των τεχνικών χαρακτηρισμού αποδείξαμε ότι τα σύμπλοκα **2-6** είναι ισοδομικά με το σύμπλοκο **1** και ότι το κοβάλτιο που εισάγουμε στη δομή καταλαμβάνει τη θέση του ψευδαργύρου που έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Αυξημένες συγκεντρώσεις Co(II) οδηγούν σε μίγματα.

Τέλος, ακολούθησαν πειράματα για τον έλεγχο των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι δομές των συμπλόκων **2-8**. Κατόπιν αφυδάτωσης και επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε υδατικό περιβάλλον, παρατηρούμε ότι και τα επτά στερεά παρουσιάζουν αντιστρεπτή προσρόφηση μορίων νερού, με ταυτόχρονη αντιστρεπτή παραμόρφωση του πλέγματος. Επίσης, κατά τη διάρκεια των προσροφητικών κύκλων παρατηρείται μεταβολή στο χρώμα των στερεών. Σύμφωνα με τα παραπάνω, τα υλικά αυτά θεωρούνται κατάλληλα για τη χρήση τους ως προσροφητικά και ως οπτικοί αισθητήρες υγρασίας.

ABSTRACT

In the present thesis, we follow a synthetic approach that belongs to the general field of the synthesis and characterization of coordination polymers with flexible ligands.

Within this context, we have dealt with the synthesis of a zinc complex with tricarballic acid, with molecular formula $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (complex **1**). Tricarballic acid is a highly flexible ligand. This property gives its complexes attributes of "soft crystals". The hydrated structure of the complex has been mainly studied by single-crystal X-ray crystallography and its description is explained in detail in the present study.

Subsequently, we performed experiments in which we doped the initial complex (1) with cobalt ions, in various molar ratios. From these experiments, we received seven microcrystalline solids : $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**2**], $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**3**], $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**4**], $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**5**], $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**6**], $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**7**] and $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ [**8**].

All complexes were prepared under mild conditions and characterized using electron spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy (IR), thermal measurements (TG-DTA) and powder X-ray crystallography.

With the assistance of characterization techniques, it was proven that complexes **2-6** are isostructural to complex **1** and that the cobalt ions which are introduced into the structure, occupy the position of the zinc ions with octahedral geometry. Increased concentrations of Co(II) lead to mixtures and poorly identified products.

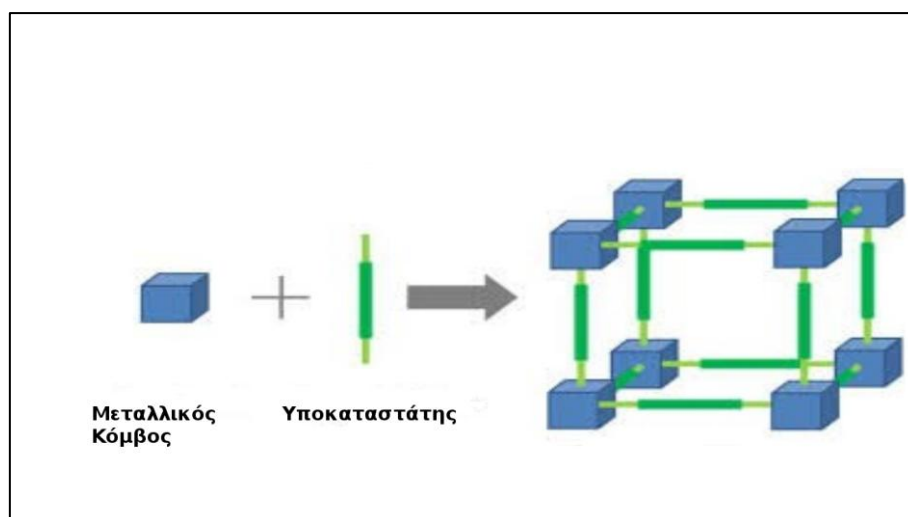
Finally, we performed some experiments in order to investigate the properties of complexes **2-8**. After dehydration and rehydration of the complexes in aqueous conditions, we observed that all seven solids exhibit reversible adsorption of water molecules, with simultaneous reversible deformation of the framework. What is more, during the adsorption cycles we observed a change in the color between hydrated and dehydrated species. Accordingly, these materials are considered suitable for their use as adsorbents and as optical moisture sensors.

Ι.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)

Τα MOFs είναι κρυσταλλικές ενώσεις και σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ πολυδοντικών οργανικών υποκαταστατών και μεταλλικών κατιόντων. Στο παράδειγμα του σχήματος 1, οι μεταλλικοί κόμβοι (μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικές πλειάδες) λειτουργούν ως σημεία σύνδεσης, τα οποία γεφυρώνονται από τους οργανικούς υποκαταστάτες μέσω δεσμών ένταξης, σχηματίζοντας ένα πλέγμα τριών διαστάσεων.

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) αποτελούν μία σχετικά νέα κατηγορία υβριδικών (ανόργανων/οργανικών) πορωδών υλικών, η οποία έκανε την εμφάνισή της στα μέσα της δεκαετίας του 1990 και έκτοτε μονοπωλεί το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της.



Σχήμα 1. Παράδειγμα σχηματισμού πλέγματος με κυβική τοπολογία,¹ από τον συνδυασμό μεταλλικών κόμβων και οργανικών υποκαταστατών.

Η χημεία των MOFs εξελίσσεται με ραγδαίο ρυθμό τα τελευταία χρόνια. Ενδεικτικά, αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάστημα μεταξύ 2000-2015 ο αριθμός των δημοσιεύσεων πάνω στο θέμα σχεδόν τριπλασιάστηκε. Το έντονο ενδιαφέρον που έχει προσελκύσει αυτή η κατηγορία υλικών συνδέεται με δύο βασικούς παράγοντες :

(i) Τα μεταλλοργανικά πλέγματα παρουσιάζουν δομές με χαρακτηριστικά μεγάλο πορώδες. Το μέγεθος και το σχήμα των πόρων τους, καθώς και η μεγάλη ειδική

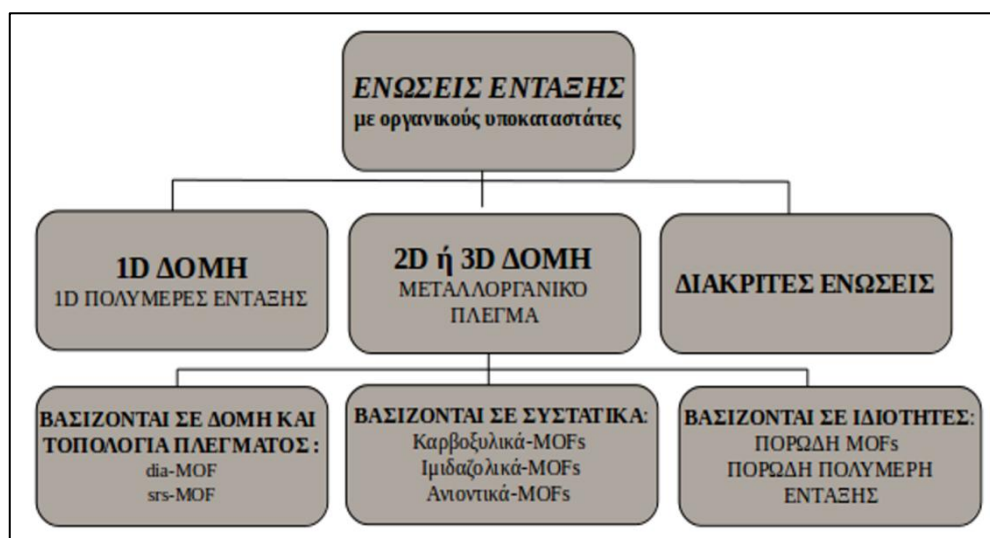
επιφάνεια,² συντελούν στη δημιουργία ενός εξαιρετικά μεγάλου ελεύθερου χώρου, όπου μπορούν να φιλοξενηθούν μόρια.

(ii) Στη σύνθεση των MOFs υπάρχει η δυνατότητα της συστηματικής ρύθμισης χαρακτηριστικών όπως είναι το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, η τοπολογία του πλέγματος και η επιφανειακή δραστηριότητα. Αυτό έχει σαν να αποτέλεσμα τη δυνατότητα σύνθεσης πλεγμάτων με δομές και ιδιότητες που να μπορούν να προσαρμοστούν στις ανάγκες κάθε εφαρμογής.

Ο συνδυασμός των παραπάνω συντελεί στην ανάδειξη των MOFs σε μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών για μία πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι η αποθήκευση αερίων (π.χ. H₂/CH₄/CO₂),³ η μοριακή απορρόφηση και ο διαχωρισμός,⁴ η ετερογενής κατάλυση,⁵ η μεταφορά φαρμάκων⁶ και πολλές ακόμα.

1.1. Μεταλλοργανικά πλέγματα – πολυμερή ένταξης

Ο όρος μεταλλοργανικά πλέγματα (Metal-Organic Framework-MOF) εισήχθη από τον Yaghi το 1995,⁷ μετά την σύνθεση ενός συμπλόκου χαλκού/4,4-διπυριδίνης, το οποίο παρουσίαζε εκτεταμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού υποκαταστάτη. Στην ουσία, τα MOFs ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια



Σχήμα 2. Η ιεραρχία των πολυμερών ένταξης και των μεταλλοργανικών πολυμερών.⁸ Η περιγραφή της τοπολογίας με χρήση κωδικών τριών γραμμάτων βασίζεται στους O'Keeffe et al.⁹

των πολυμερών ένταξης. Ο όρος «πολυμερές ένταξης» εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1960, δηλαδή πολύ νωρίτερα από τον όρο «μεταλλοργανικό πλέγμα». Σε γενικές γραμμές, τα πολυμερή ένταξης περιλαμβάνουν όλες τις δομές που παρουσιάζουν εκτεταμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικών ιόντων και γεφυρωτικών υποκαταστατών.

Σε σύγκριση με τον γενικό όρο των πολυμερών ένταξης, ο όρος των μεταλλοργανικών πλεγμάτων αναφέρεται πιο συγκεκριμένα σε κρυσταλλικά δίκτυα 2 και 3 διαστάσεων με πορώδεις ιδιότητες. Η κρυσταλλική και πορώδης φύση των MOFs αποτελούν τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά τους. Έτσι, για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι γενικά αποδεκτό τα μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs) να καλούνται και πορώδη πολυμερή ένταξης (PCPs).²

1.2. Η δομή των μεταλλοργανικών πλεγμάτων

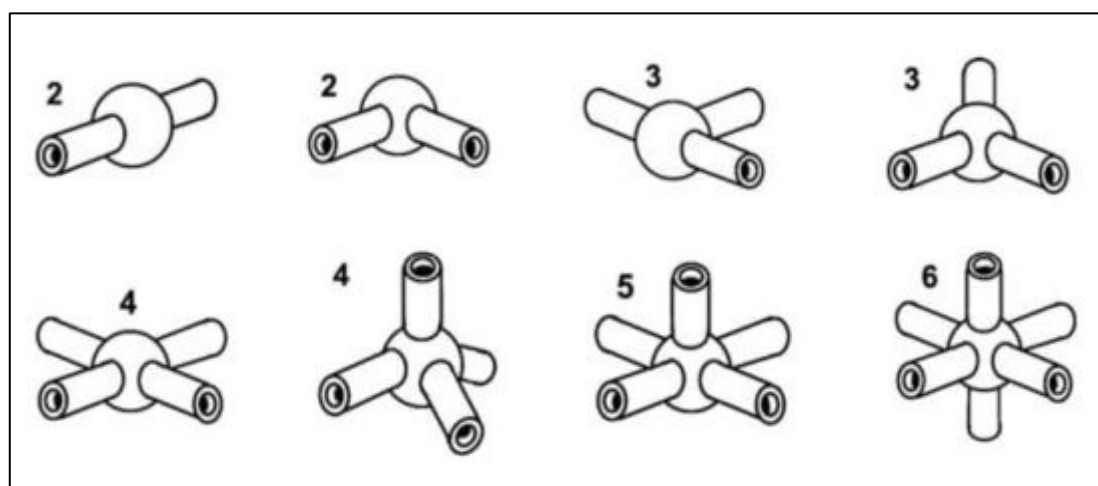
1.2.1. Κύριες δομικές μονάδες

Τα μεταλλικά ιόντα και οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων καλούνται «κύριες δομικές μονάδες».

(i) Μεταλλικά ιόντα

Στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων χρησιμοποιούνται κατά κόρον τα κατιόντα των μετάλλων μετάπτωσης, ιδίως αυτά που ανήκουν στην πρώτη σειρά του περιοδικού πίνακα (π.χ. Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).^{10,11} Σχετικά πρόσφατα, εμφανίστηκαν στη βιβλιογραφία και MOFs που περιέχουν Zr^{+4} , Hf^{+4} , Ce^{+4} , και Al^{+3} .¹²⁻¹⁴ Ακόμη, υπάρχουν κάποια παραδείγματα σύνθεσης μεταλλοργανικών πλεγμάτων με χρήση ιόντων αλκαλίων¹⁵ και αλκαλικών γαιών.¹⁶ Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα ιόντα των μετάλλων είναι ο αριθμός και η γεωμετρία ένταξής τους. Αναλόγως το μέταλλο και την οξειδωτική του κατάσταση, ο αριθμός ένταξης κυμαίνεται από 2 μέχρι 7, οδηγώντας στη δημιουργία διαφόρων γεωμετριών, όπως είναι η γραμμική, η τριγωνική, η τετραεδρική, η επίπεδη τετραγωνική, η τριγωνική διπυραμίδα, η οκταεδρική κ.α. Για παράδειγμα ο Cu(II) , με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^9 , βρίσκεται σε ποικιλία γεωμετριών ένταξης, με κυριότερες την τε-

τραεδρική και την τριγωνική πυραμιδική, ενώ το Pd(II) προτιμά σχεδόν αποκλειστικά την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Επίσης, στη σύνθεση των MOFs χρησιμοποιούνται πολύ συχνά και ιόντα λανθανιδίων,¹⁷ τα οποία έχουν την δυνατότητα να δημιουργούν πλέγματα με καινούριες και ασυνήθιστες τοπολογίες, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού ένταξης που παρουσιάζουν (7-10).



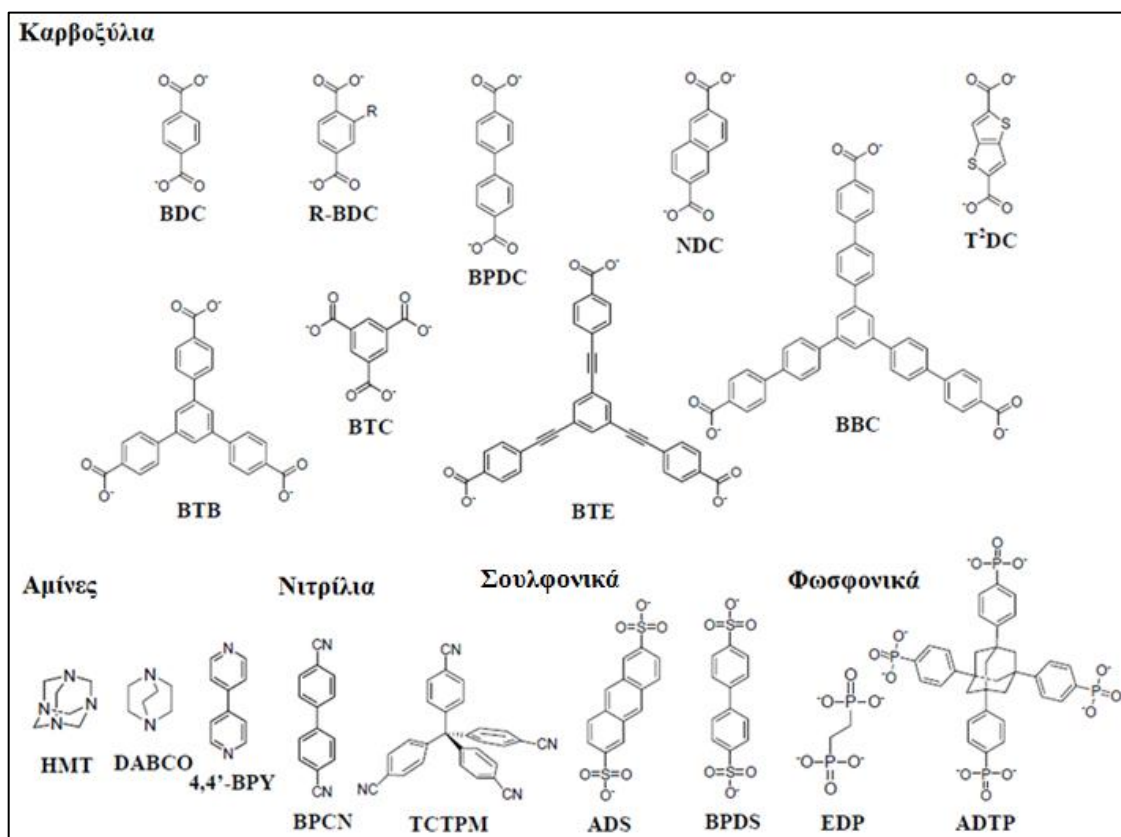
Σχήμα 3. Παραδείγματα γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών ιόντων.² Οι αριθμοί που εμφανίζονται πάνω από τις δομές υποδηλώνουν τον αριθμό των θέσεων ένταξης.

(ii) Οργανικοί υποκαταστάτες

Στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία τεράστια ποικιλία οργανικών μορίων, με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες και διαφορετικές γεωμετρίες. Συνήθως, κατάλληλοι θεωρούνται οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες, με δύο ή περισσότερα άτομα δότες. Οι υποκαταστάτες ποικίλουν στο είδος των ατόμων μέσω των οποίων εντάσσονται στο μέταλλο και συνήθως πρόκειται για μόρια με δότες άτομα οξυγόνου (καρβοξύλια, φωσφονικά και σουλφονικά μόρια) ή αζώτου (κυανίδια, ιμιδαζόλια, διπυριδίνες), ενώ σπάνια παρατηρείται η ένταξη μέσω ατόμων θείου.

Όσον αφορά το φορτίο, οι υποκαταστάτες χωρίζονται σε ουδέτερους, ανιονικούς και κατιονικούς. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ουδέτεροι υποκαταστάτες είναι η πυραζίνη και η 4,4-διπυριδίνη (BPY).¹⁸ Αυτά τα μόρια χρησιμοποιούνται κυρίως ως βοηθητικοί σύνδεσμοι για την υποστήριξη φύλλων και τη μετατροπή τους σε τρις-

διάστατα πλέγματα. Οι κύριοι ανιονικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται είναι οι καρβοξυλικοί,¹⁹ διτοπικοί ή πολυτοπικοί, οι οποίοι όταν συνδέονται με τα μεταλλικά ιόντα ή με τις μεταλλικές πλειάδες σχηματίζουν δομές με μεγάλη σταθερότητα. Τέλος, οι κατιονικοί οργανικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται με μικρότερη συχνότητα λόγω της χαμηλής προτίμησής τους για τα κατιονικά μεταλλικά ιόντα.



Σχήμα 4. Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων.

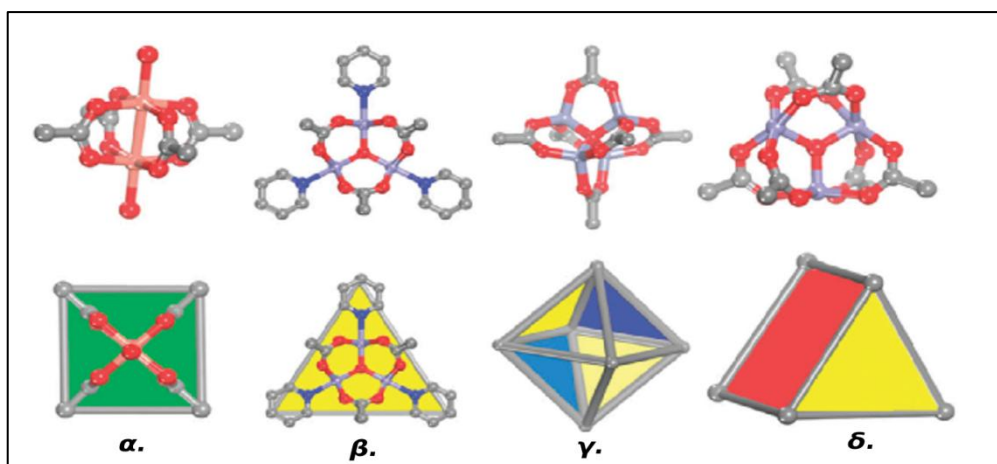
Άλλη μία διάκριση που μπορεί να γίνει μεταξύ των οργανικών μορίων αφορά την ευκαμψία των δομών τους. Συνήθως, στην σύνθεση των MOFs προτιμάται η χρήση άκαμπτων οργανικών μορίων, μιας και η φύση της δομής τους καθιστά ευκολότερη την πρόβλεψη της τοπολογίας του πλέγματος.²⁰ Αντίθετα, η χρήση εύκαμπτων υποκαταστατών είναι πιο περιορισμένη, λόγω της δυνατότητάς τους να υιοθετούν πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις, γεγονός που παρεμποδίζει την πρόβλεψη της τελικής δομής.²¹

Η ποικιλία των οργανικών υποκαταστατών ενισχύεται ακόμη περισσότερο με τη δυνατότητα τροποποίησης του καθαρά οργανικού μέρους του υποκαταστάτη. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί ενίσχυση των λειτουργικών ομάδων του μορίου, καθώς και επιμήκυνσή του. Τέλος, τα οργανικά μόρια που χρησιμοποιούνται ποικίλουν και στον προσανατολισμό των λειτουργικών τους ομάδων (πχ. γραμμικά ή τριγωνικά).

1.2.2. Δευτερεύουσες δομικές μονάδες

Ο σχηματισμός των μεταλλοργανικών πλεγμάτων ακολουθεί συνήθως συγκεκριμένη συνθετική πορεία και περιλαμβάνει την ανάμειξη των αρχικών αντιδραστηρίων (μεταλλικό άλας και υποκαταστάτης) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια αντίδραση υπό διαλυτο-θερμικές συνθήκες. Οι κύριες δομικές μονάδες (μόρια υποκαταστάτη και μεταλλικά κατιόντα) μπορούν να αυτο-οργανωθούν στο διάλυμα (*in situ*) και να δημιουργήσουν δευτερεύουσες δομικές μονάδες. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση των καρβοξυλικών υποκαταστατών, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να εντάσσονται στο μέταλλο δημιουργώντας πλειάδες που στηρίζονται σε αλληλουχίες δεσμών μετάλλου-οξυγόνου-άνθρακα (M-O-C). Οι σχηματιζόμενες μεταλλικές πλειάδες (ή δευτερεύουσες δομικές μονάδες) αποτελούν τους κόμβους, οι οποίοι ενώνονται μέσω των υποκαταστατών, σχηματίζοντας πλέγματα με μεγάλη δομική σταθερότητα. Η σταθερότητα των πλεγμάτων αυτών οφείλεται στην άκαμπτη φύση της δομής των πλειάδων, λόγω του ότι τα μεταλλοϊόντα κλειδώνουν τις ελεύθερες θέσεις από τα καρβοξύλια. Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες σχηματίζουν πολύ ενδιαφέρουσες γεωμετρίες,²² που παίζουν καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό και στην τοπολογία των μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Κάποιες από αυτές τις πιθανές γεωμετρίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.

Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες αποτελούν, επίσης, ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη σύνθεση πλεγμάτων με μεγάλο και μόνιμο πορώδες. Εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους των μονάδων τους, σε σχέση με τα μεταλλοϊόντα, διευκολύνεται η δημιουργία δομών με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και αυξημένο μέγεθος πόρων και κοιλοτήτων.



Σχήμα 5. Παραδείγματα δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs) με διαφορετικές γεωμετρίες: (α) τετραγωνική γεωμετρία, (β) τριγωνική γεωμετρία, (γ) οκταεδρική γεωμετρία, και (δ) τριγωνικό πρίσμα.

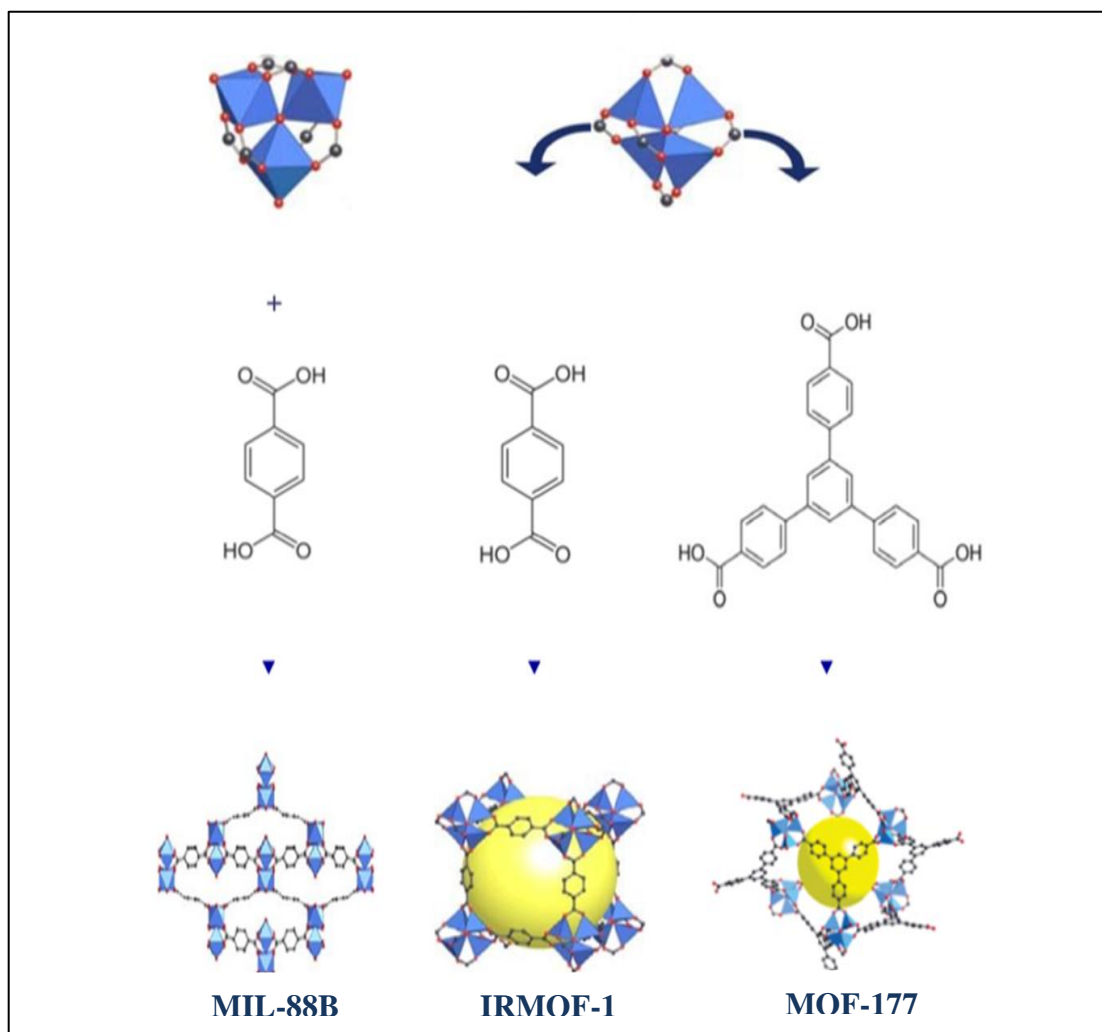
1.3. Τοπολογία πλεγμάτων

Η χρήση της τοπολογίας και η περιγραφή της αποτελούν ένα πολύ σπουδαίο εργαλείο στην κατανόηση και την ανάλυση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Στην πραγματικότητα, η τοπολογία των πλεγμάτων μπορεί να θεωρηθεί ως μία φυσική επέκταση της στερεοϊσομέρειας, όπως είναι τα E, Z, cis, trans, fac, και mer για τις μοριακές ενώσεις και χρησιμοποιείται με τον ίδιο τρόπο.

Η τοπολογία των δομών των μεταλλοργανικών πλεγμάτων καθορίζεται από τη γεωμετρία ένταξης, τόσο του μεταλλικού κέντρου (μεταλλοϊόντα και μεταλλικές πλειάδες), όσο και του οργανικού υποκαταστάτη. Ένα σχετικό παράδειγμα υπάρχει στο σχήμα 6, όπου παρουσιάζονται δύο δευτερεύουσες δομικές μονάδες, οι $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6\text{M}_3$ (CO_2 =καρβοξυλική ομάδα, M=ενταγμένο μη γεφυρωτικό μόριο, σαν το H_2O) και $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$.²³

Και οι δύο δομικές μονάδες παρέχουν έξι σημεία σύνδεσης, αλλά διαφορετική κατεύθυνση και μορφή γεωμετρίας. Όταν οι δομικές μονάδες συνδεθούν με τον ίδιο υποκαταστάτη (BDC) προκύπτουν δομές με διαφορετικές τοπολογίες, οι MIL-88B ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CO}_2)_6\text{M}_3(\text{BDC})_3]$) και IRMOF-1 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6(\text{BDC})_3]$). Επιπλέον, η σύνδεση της ίδιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6]$ με έναν τριτοπικό υποκαταστάτη (BTB), αντί του διτοπικού (BDC), οδηγεί και αυτή σε πλέγμα με διαφορετική

τοπολογία, το MOF-177 ($[Zn_4O(BTB)_2]$). Έτσι, οι ιδιότητες των προκύπτοντων πλεγμάτων, όπως είναι η διάμετρος και το σχήμα των πόρων, είναι διαφορετικές.



Σχήμα 6. Σχηματισμός μεταλλοργανικών πλεγμάτων με διαφορετικές δευτερεύουσες δομικές μονάδες και διαφορετικούς υποκαταστάτες. Μεταλλικά πολύεδρα : μπλε, O : κόκκινο, C : μαύρο. Οι μεγάλες κίτρινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες σφαίρες van der Waals που θα μπορούσαν να χωρέσουν στις κοιλότητες, χωρίς να εφάπτονται στο πλέγμα.

Οι μεταλλικοί κόμβοι ελέγχουν την κατεύθυνση και τη μορφή της γεωμετρίας (ευθύγραμμη, τετραεδρική, οκταεδρική κ.α.) και οι οργανικοί υποκαταστάτες ελέγχουν χαρακτηριστικά, όπως είναι η ισχύς του δεσμού, η διεύθυνση της διάδοσης και το μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται σε αυτά τα υλικά.

Η κατανόηση της γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών κόμβων και των οργανικών υποκαταστατών είναι απαραίτητη προϋπόθεση, ώστε να καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη της τοπολογίας των πλεγμάτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή ειδικά σχεδιασμένων μεταλλοργανικών πλεγμάτων τα οποία θα παρουσιάζουν συγκεκριμένες διαστάσεις, μέγεθος πόρων και λειτουργικές ομάδες.²⁴

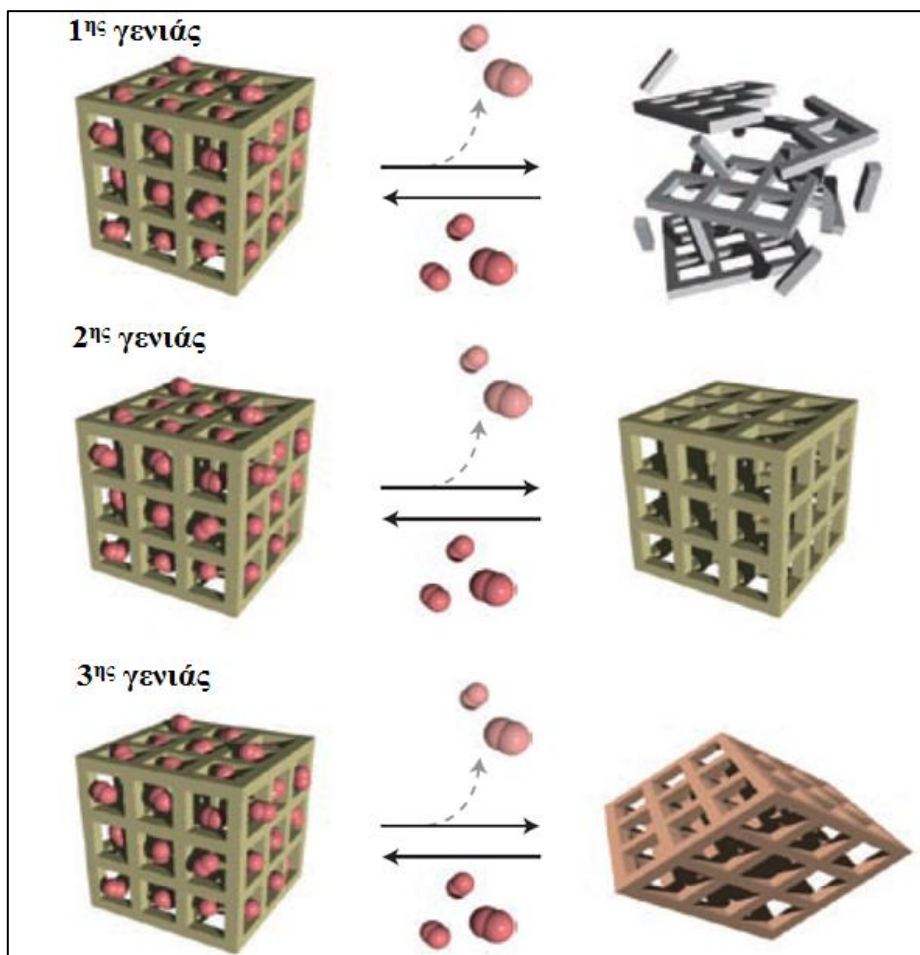
2. ΜΑΛΑΚΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

Το 1998, τα πορώδη πολυμερή ένταξης ταξινομήθηκαν σε τρεις κατηγορίες – πρώτη, δεύτερη και τρίτη γενιάς (σχήμα 7) – προβλέποντας την ύπαρξη και τη σημασία των μαλακών πορωδών κρυστάλλων.²⁵ Τα υλικά που ανήκουν στην πρώτη γενιά παρουσιάζουν πλέγματα των οποίων η πορώδης δομή καταστρέφεται μη αντιστρεπτά μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων, δηλαδή δεν παρουσιάζουν μόνιμο πορώδες. Στην δεύτερη γενιά ανήκουν σταθερά και άκαμπτα πλέγματα, τα οποία διατηρούν την αρχική πορώδη δομή τους, πριν και μετά την προσρόφηση των φιλοξενούμενων μορίων. Τα υλικά της δεύτερης γενιάς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα και θεωρούνται ενώσεις ανάλογες των ζεόλιθων. Τα υλικά που ανήκουν στην τρίτη γενιά παρουσιάζουν εύκαμπτα ή δυναμικά πλέγματα, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ανταποκρίνονται αντιστρεπτά σε εξωτερικά ερεθίσματα, όχι μόνο χημικής αλλά και φυσικής προέλευσης.

Ως μαλακοί κρύσταλλοι ορίζονται τα πορώδη στερεά που παρουσιάζουν, ταυτόχρονα, πλέγματα με μεγάλη δομική τάξη και ικανότητα αντιστρεπτών μετασχηματισμών. Είναι δισταθή και πολυσταθή κρυσταλλικά υλικά που παρουσιάζουν δομική τάξη σε μεγάλη έκταση, ικανότητα αντιστρεπτών δομικών μετασχηματισμών μεταξύ των φάσεων, και μόνιμο πορώδες. Ο όρος μόνιμο πορώδες σημαίνει ότι τουλάχιστον μία κρυσταλλική φάση διαθέτει χώρο που μπορεί να καταλαμβάνεται από τα φιλοξενούμενα μόρια, έτσι ώστε το πλέγμα να παρουσιάζει επαναλήψιμη προσρόφηση των μορίων αυτών.

Οι μαλακοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν δύο ειδών μετασχηματισμούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο δομικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα ενώ ταυτόχρονα διατηρείται η κρυσταλλικότητα του πλέγματος (κρυσταλλικό-σε κρυσταλλικό), ενώ υπάρχουν και οι περιπτώσεις όπου ο μετασχηματισμός οδηγεί στην απώλεια της τέλει κρυσταλλικότητας της δομής (κρυσταλλικό-σε-

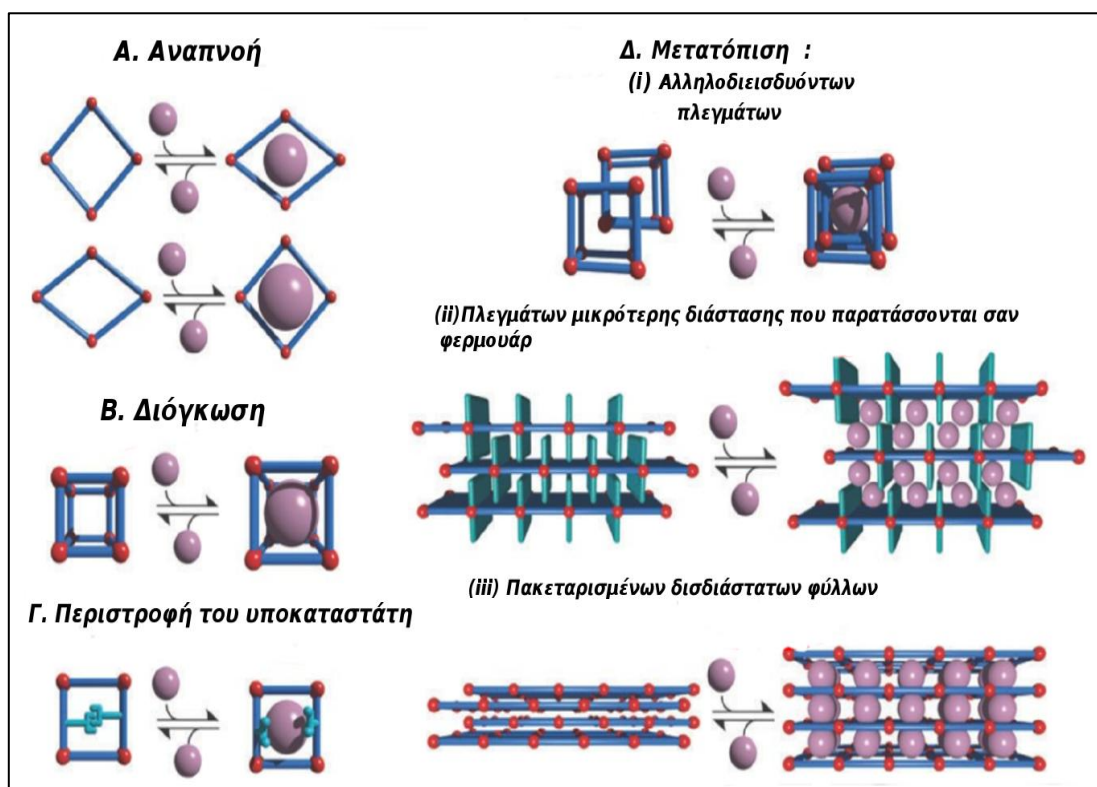
λιγότερο κρυσταλλικό). Η ατελής κρυσταλλικότητα που αποκτάει το πλέγμα σε αυτήν την περίπτωση δεν σημαίνει ότι η δομή γίνεται άμορφη, αλλά ότι η δομική ακεραιότητα του πλέγματος χάνεται, χωρίς την κατάρρευση του πολυμερικού δικτύου.



Σχήμα 7. Ταξινόμηση των πορωδών πολυμερών ένταξης στις τρεις κατηγορίες.

2.1. Γενική θεώρηση της ευκαμψίας των μεταλλοργανικών πλεγμάτων

Για την συστηματική μελέτη των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν οι δομές τους, όσο και για τις πιθανές εφαρμογές τους στη βιομηχανία, κρίθηκε απαραίτητη η ταξινόμηση των διαφορετικών λειτουργικών τύπων ευκαμψίας που μπορούν να παρουσιαστούν στα μεταλλοργανικά πλέγματα. Μία ευρέως αποδεκτή διάκριση μεταξύ των διαφορετικών τύπων ευκαμψίας παρουσιάστηκε από τις επιστημονικές ομάδες των Bousquet και Coudert (σχήμα 8).^{26,27}



Σχήμα 8. Ταξινόμηση των διαφόρων τύπων ευκαμψίας που παρουσιάζουν τα MOFs.

Συνήθως, η ευκαμψία του πλέγματος συνδέεται με υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του φιλοξενούμενου μορίου και του πλέγματος. Ωστόσο, τα MOFs ως πορώδεις μαλακοί κρύσταλλοι μπορούν να παρουσιάσουν δομική ευκαμψία ακόμη και χωρίς την παρουσία φιλοξενούμενων μορίων ή δηλαδή χωρίς την συμμετοχή φαινομένων προσρόφησης-εκρόφησης. Με άλλα λόγια, η ευκαμψία ή η απόκριση του πλέγματος μπορεί να ενεργοποιηθεί γενικότερα από διάφορα εξωτερικά ερεθίσματα (από φιλοξενούμενα μόρια και από εξωτερικά πεδία δυνάμεων, όπως είναι η μηχανική πίεση, η θερμοκρασία, και οι αλληλεπιδράσεις με το φως).²⁸

2.1.1. Τύποι δομικής ευκαμψίας

Η αναπνοή (breathing) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μία αντιστρεπτή δομική μεταβολή, όπου η μετατόπιση των ατόμων του πλέγματος συνοδεύεται από αλλαγή στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας ($DV \neq 0$). Οι χαρακτηριστικές αποστάσεις και οι γωνίες της κυψελίδας αλλάζουν, καθώς επίσης

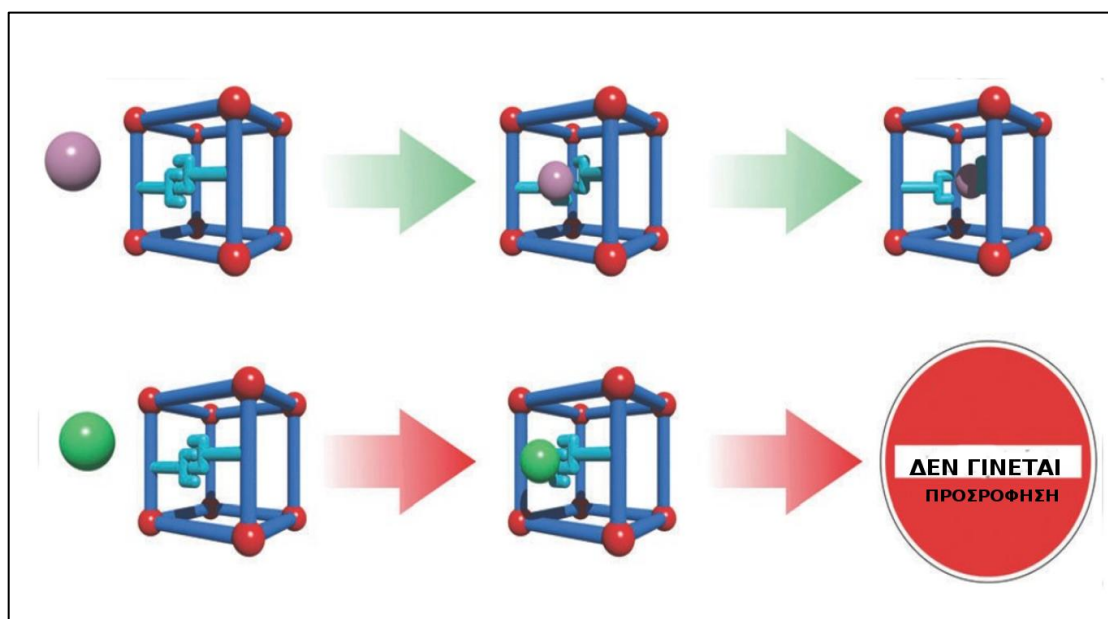
μπορεί να διαφέρουν και οι κρυσταλλογραφικές ομάδες σημείου μεταξύ των δύο φάσεων (στενού πόρου-μεγάλου πόρου, pr-1p). Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα πλεγμάτων που παρουσιάζουν αυτού του τύπου την ευκαμψία, είναι η οικογένεια των MIL-53 (M) ($[M(\text{BDC})(\text{OH})]_n$, όπου BDC = τερεφθαλικό οξύ και M = Al, Fe, Cr, Sc, Ga, In).

Ένας άλλος τύπος δομικής ευκαμψίας είναι η *διόγκωση* (swelling), η οποία χαρακτηρίζεται από βαθμιαία διεύρυνση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του MOF ($DV \neq 0$), χωρίς όμως αυτή να χάνει το σχήμα της και συνήθως χωρίς να παρατηρείται αλλαγή στην ομάδα σημείου. Το πιο αντιπροσωπευτικό υλικό που παρουσιάζει αυτό το είδος ευκαμψίας είναι το MIL-88. Η κρυσταλλική δομή του βασίζεται σε μία τριπυρηνική δευτεροταγή δομική μονάδα, την $M_3O(\text{H}_2\text{O})_2X^{6+}$ (M = Fe³⁺, Cr³⁺, X = F⁻, OH⁻), η οποία αποτελείται από οκτάεδρα που συνδέονται μέσω δικαρβοξυλικών υποκαταστατών. Οι αλλαγές που παρατηρούνται στις παραμέτρους και στον όγκο της κυψελίδας του πλέγματος είναι ισχυρά εξαρτώμενες από το είδος του φιλοξενούμενου μορίου. Για παράδειγμα, ξεκινώντας από το MIL-88A (υποκαταστάτης : φουμαρικό οξύ), μετά την απομάκρυνση των αρχικών φιλοξενούμενων μορίων στους 423 K, παρατηρείται διαφορετική διεύρυνση του όγκου ανάλογα το μόριο που θα προσροφηθεί. Ο όγκος της κυψελίδας αυξάνεται από τα 1135 Å³ στα 1840 Å³ στην περίπτωση προσρόφησης n-βουτανόλης, στα 1970 Å³ μετά την προσρόφηση αιθανόλης και στα 2110 Å³ μετά την πρόσληψη νερού.²⁹

Ένα είδος ευκαμψίας που παρουσιάζει ομοιότητες με την διόγκωση είναι η θερμική επέκταση ή συρρίκνωση του πλέγματος απουσία φιλοξενούμενων μορίων (ή απουσία φαινομένων προσρόφησης/εκρόφησης). Ο συγκεκριμένος τύπος ευκαμψίας έχει παρατηρηθεί σε μερικά άκαμπτα MOFs, όπως είναι το MOF-5 (γνωστό και ως IRMOF-1, $[Zn_4O(\text{BDC})_3]_n$)³⁰ και το HKUST-1 ($[Cu_3(\text{BTC})_2]_n$).³¹

Η *περιστροφή του υποκαταστάτη* ορίζεται ως μία συνεχής μετάβαση, κατά την οποία η χωρική ευθυγράμμιση του υποκαταστάτη μεταβάλλεται λόγω της κίνησής του γύρω από έναν άξονα περιστροφής. Ένα απλό παράδειγμα πλέγματος που διαθέτει αυτό το είδος ευκαμψίας είναι το ZIF-8 ($[Zn(\text{MIM})_2]_n$, MIM = 2-μεθυλοϊμιδαζόλιο). Ο συνδυασμός των πειραματικών και των θεωρητικών μελετών που έχουν γίνει για την περίπτωση του ZIF-8, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η περιστροφική κίνηση του υποκαταστάτη προκαλεί την διεύρυνση των παραθύρων των πόρων, με αποτέλεσμα να μπορούν να προσροφηθούν μόρια μεγαλύτερα από το αναμενόμενο.³²

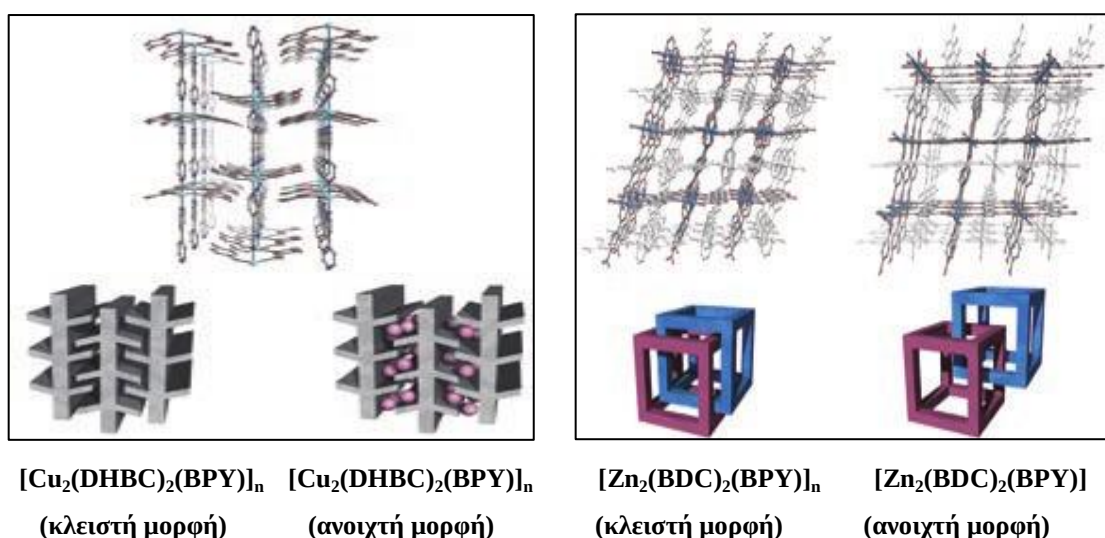
Η ευκαμψία που βασίζεται στην περιστροφική κίνηση του υποκαταστάτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ειδικών λειτουργιών στο πλέγμα. Ένα πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα παρουσιάστηκε από τον Seo και τους συνεργάτες του. Το μεταλλοργανικό πλέγμα $[Cd_2(PZDC)_2(BHE-BPB)]_n$, αποτελείται από δισδιάστατα φύλλα $[Cd_2(PZDC)_2]_n$, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των αλκόξυ τροποποιημένων πυρίδυλο υποκαταστατών.³³



Σχήμα 9. Παράδειγμα εκλεκτικού ανοίγματος πύλης, λόγω περιστροφικής κίνησης των υποκαταστατών. Οι μπλε ράβδοι αντιπροσωπεύουν τους υποκαταστάτες, οι κόκκινες σφαίρες τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες και οι μωβ/πράσινες σφαίρες τα μόρια μπορούν να ενεργοποιήσουν το άνοιγμα της πύλης και να εισέλθουν στους πόρους.

Στην άκρη της αλκόξυ αλυσίδας κάθε πυρίδυλο υποκαταστάτη, υπάρχει μία υδροξυλομάδα η οποία αλληλεπιδρά με τις υδροξυλικές ομάδες των γειτονικών πυρίδυλο υποκαταστατών. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στην περίφραξη του πόρου, η οποία ενεργοποιεί την εκλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων φιλοξενούμενων μορίων. Εάν κάποια πολικά μόρια προσεγγίσουν την πύλη που δημιουργείται από την αλληλεπίδραση των υποκαταστατών, τότε μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το μεταλλικό κέντρο. Αυτό οδηγεί στην περιστροφή του υποκαταστάτη έχοντας ως τελικό αποτέλεσμα το άνοιγμα της πύλης και την προσρόφηση των συγκεκριμένων μορίων (σχήμα 9).

Η μετατόπιση των πλεγμάτων είναι ένα φαινόμενο που περιορίζεται σε συστήματα που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μεμονωμένα δίκτυα, τα οποία δεν συνδέονται μέσω ισχυρών χημικών δεσμών, αλλά αλληλεπιδρούν μέσω ασθενέστερων δυνάμεων (π.χ. van der Waals αλληλεπιδράσεις). Για τον λόγο αυτό, τα πλέγματα των συστημάτων αυτών έχουν τη δυνατότητα να αποκλίνουν, να μετατοπίζονται και να μετακινούνται το ένα σε σχέση με το άλλο. Στα συστήματα αυτά συμπεριλαμβάνονται τα αλληλοδιεισδύοντα τρισδιάστατα πλέγματα, όπως επίσης και πλέγματα μικρότερης διάστασης που παρατάσσονται σαν φερμουάρ.^{34,35}



Σχήμα 10. α) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του $[Cu_2(DHBC)_2(BPY)]_n$, κατά την αντιστρεπτή προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων. β) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του αλληλοδιεισδύοντος $[Zn_2(BDC)_2(BPY)]_n$ πλέγματος.

Η αλληλοδιείσδυση θεωρείτο για πολύ καιρό ως ένα ελάττωμα που παρουσιάζουν οι δομές των μεταλλοργανικών πλεγμάτων λόγω της έλλειψης πορωδών χαρακτηριστικών. Ωστόσο, όσον αφορά τα μεταλλοργανικά πλέγματα τρίτης γενιάς, η αλληλοδιείσδυση αποτελεί έναν ακόμη τρόπο για την εισαγωγή ευκαμψίας στις δομές τους. Τα αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα μπορούν να σχηματίζουν ανοιχτού και κλειστού τύπου δομές μέσω μίας καθοδικής κίνησης, χωρίς καμία διάσπαση ή παραμόρφωση των δεσμών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διπλή αλληλο-

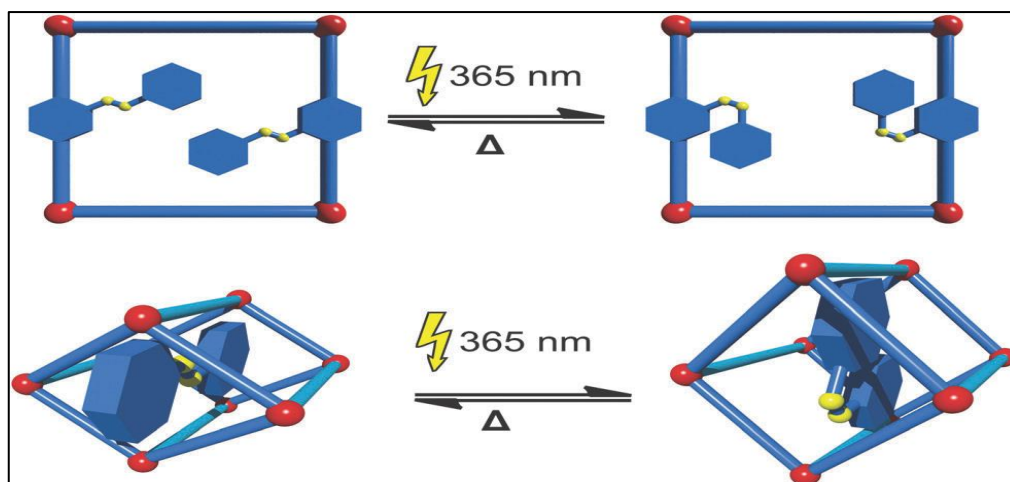
διείσδυση των κυβικών τρισδιάστατων πλεγμάτων που συμβαίνει στην περίπτωση της δομής του $[Zn_2(BDC)_2(BPY)]_n$ (MOF-508).³⁶

Απουσία φιλοξενούμενων μορίων η δομή βρίσκεται στην κλειστή μορφή της, δηλαδή δεν παρουσιάζει πορώδες λόγω της αλληλοδιείσδυσης των δικτύων, και μόλις τα φιλοξενούμενα μόρια ενσωματωθούν στο στερεό σχηματίζονται μικροπόροι, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πορώδους πλέγματος με διάμετρο πόρων $4 \times 4 \text{ \AA}^2$ (Σχήμα 10.β).

2.1.2. Αλληλεπιδράσεις με το φως

Εάν κάποια οργανικά μόρια, τα οποία παρουσιάζουν ιδιότητες μεταβολής της διαμόρφωσης και της δομής τους μετά την αλληλεπίδραση τους με το φως (γνωστά και ως φωτοδιακόπτες), ενσωματωθούν στη δομή των MOFs, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων, και ως εκ τούτου η εκλεκτική προσρόφηση μορίων μπορούν να ρυθμιστούν μέσω της ακτινοβολίας. Η πιο κοινή μέθοδος εισαγωγής τέτοιων μορίων στη δομή των μεταλλοργανικών πλεγμάτων είναι η προσθήκη τους ως πλευρικές λειτουργικές ομάδες στους υποκαταστάτες. Παρόλο που υπάρχει μεγάλη ποικιλία τέτοιων οργανικών μορίων, μέχρι στιγμής μόνο η αζωβενζολική ομάδα έχει ενσωματωθεί στα μεταλλοργανικά πλέγματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο αζωβενζολικός φωτοδιακόπτης αιωρείται στους πόρους του πλέγματος και ύστερα από την έκθεσή του στο φως (365 nm) αλλάζει τη διαμόρφωσή του από *trans* σε *cis*. Η μετάβαση στην αρχική κατάσταση μπορεί να ενεργοποιηθεί ύστερα από έκθεση σε φως μεγαλύτερου μήκους κύματος (440 nm), είτε κατόπιν θέρμανσης (σχήμα 11).³⁷

Μία διαφορετική προσέγγιση για την εισαγωγή τέτοιων μορίων στα πλέγματα των MOFs, είναι η εισαγωγή τους ως φιλοξενούμενα μόρια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του $[Zn_2(BDC)_2(DABCO)]_n$, τα μόρια του αζωβενζολίου βρίσκονται μέσα στους πόρους ως φιλοξενούμενα μόρια. Όταν το αζωβενζόλιο βρίσκεται στην *cis* διαμόρφωση το πλέγμα συστέλλεται γύρω από τα αζωβενζολικά μόρια. Μετά την έκθεσή του στο φως η διαμόρφωση των αζωβενζολικών μορίων μεταβάλλεται στο *trans* ισομερές και το πλέγμα επεκτείνεται υιοθετώντας την *lp* (μεγάλοι πόροι) μορφή του (σχήμα 11).



Σχήμα 11. Απεικόνιση των μεταβολών φάσης που συμβαίνουν στα μεταλλοργανικά πλέγματα λόγω της αλληλεπίδρασης με το φως. Πρώτη εικόνα : τροποποίηση οργανικού υποκαταστάτη με αζωβενζολικές λειτουργικές ομάδες, σε άκαμπτα MOFs. Δεύτερη εικόνα : αζωβενζολικά μόρια καταλαμβάνουν τους πόρους ενός εύκαμπτου πλέγματος, μέσω αλληλεπιδράσεων τους με το πλέγμα.

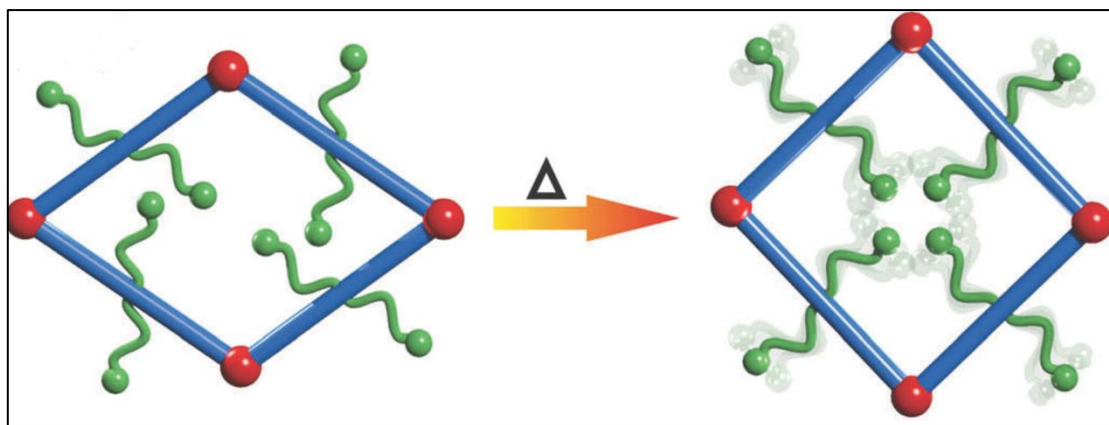
2.1.3. Επίδραση της θερμοκρασίας

Τα MOFs που αποκρίνονται αντιστρεπτά στην επίδραση της θερμοκρασίας παρουσιάζουν μεταβολές στις παραμέτρους των πλεγμάτων τους, χωρίς όμως να μεταβάλλεται η μοριακή τους σύσταση. Για το λόγο αυτό, ενώσεις που περιέχουν μόρια διαλύτη εξαιρούνται από αυτή την κατηγορία, καθώς η έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να οδηγήσει σε μεταβατικές καταστάσεις, μόνο, λόγω της εκρόφησης των μορίων του διαλύτη. Στο πλαίσιο αυτό, είναι αναγκαίο να γίνει μία διάκριση μεταξύ δύο φαινομένων. Με βάση τη δομή τους σε θερμοκρασία δωματίου, υπάρχουν τα συστήματα που (i) βρίσκονται στην lp (μεγάλοι πόροι) μορφή και (ii) αυτά που βρίσκονται στη np (στενοί πόροι) μορφή. Τα συστήματα που ανήκουν στην ομάδα (i) είναι πιο πιθανό να υποστούν μεταβολές φάσης κατά τη ψύξη τους, ενώ τα συστήματα της ομάδας (ii) υφίστανται αντιστρεπτές μεταβολές φάσης κατόπιν θέρμανσης.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του εκτενώς μελετημένου MIL-53. Κατόπιν ψύξης υπό κενό σε χαμηλή θερμοκρασία παρατηρείται μία μεταβολή φάσης από την δομή των μεγάλων πόρων στη δομή των στενών πόρων (lp – np), περίπου

στους 125 K.³⁸ Μετά από θέρμανση, το υλικό αρχίζει να μετατρέπεται σταδιακά στην αρχική του μορφή (Ip) σε θερμοκρασία υψηλότερη των 325 K και η μετάβαση της φάσης ολοκληρώνεται στους 375 K.

Ένα ακόμη παράδειγμα πλέγματος που παρουσιάζει μεταβολή φάσης μετά από θερμική κατεργασία είναι το $[Zn_2(BME-BDC)_2(DABCO)]_n$. Οι πόροι του υλικού αυτού καταλαμβάνονται από αιωρούμενες πλευρικές αλυσίδες και από μόρια διαλύτη. Μετά την ενεργοποίησή του, δηλαδή την απομάκρυνση των μορίων αρχικών διαλύτη, το υλικό υιοθετεί την Ip μορφή του. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των πλευρικών ομάδων των υποκαταστατών - και ως εκ τούτου οι πλευρικές ομάδες χρειάζονται περισσότερο χώρο - με αποτέλεσμα τη διόγκωση των πόρων και τη μεταβολή φάσης στην Ip μορφή του υλικού στους 493 K (σχήμα 12).³⁹



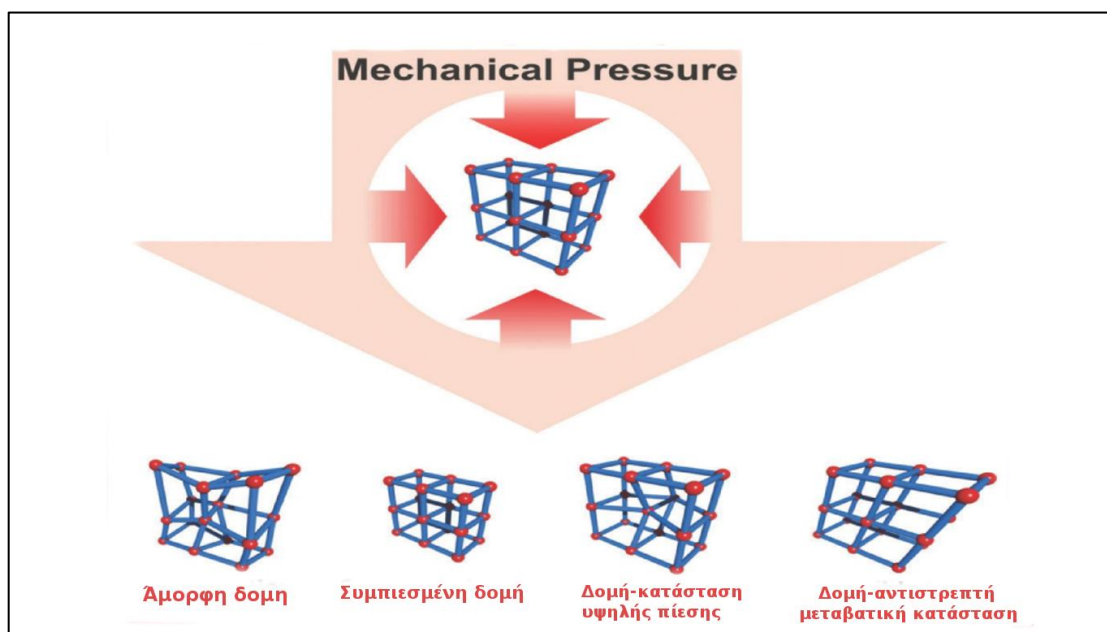
Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση του ανοίγματος των πόρων της δομής του $[Zn_2(BME-BDC)_2(DABCO)]_n$, κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.1.4. Μηχανικές ιδιότητες, ελαστικότητα

Οι μηχανικές ιδιότητες των MOFs, η «μαλακότητά» τους δηλαδή, συνδέεται με μία εξαιρετικά ανισοτροπική ελαστική συμπεριφορά που παρουσιάζουν. Η ιδιότητά τους αυτή είναι θεμελιώδους σημασίας για όλα τα παραπάνω φαινόμενα που ενεργοποιούνται από εξωτερικά ερεθίσματα και που συνδέονται με τη δομική ευκαμψία. Μέσα από τις διάφορες μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα, παρατηρήθηκαν διάφορα φαινόμενα όπως η παραλαβή άμορφων ενώσεων λόγω συμπίεσης,^{40,41} αλλά και μεταβολές φάσης σε υψηλές πιέσεις.⁴² Ωστόσο, αυτοί οι

τύποι των δομικών μετασχηματισμών δεν είναι απαραίτητα αντιστρεπτοί, παρόλο που σε κάθε περίπτωση οι συμπιέσεις θεωρούνται ως ένα πλήρως αντιστρεπτό φαινόμενο. Είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον ότι διάφορα MOFs όχι μόνο παρουσιάζουν αντιστρεπτές παραμορφώσεις λόγω συμπίεσης, αλλά μπορούν να υποβληθούν και σε πλήρεις μεταβολές φάσης, με αποτέλεσμα η άσκηση πίεσης να θεωρείται ως ένα ακόμη εξωτερικό ερέθισμα που μπορεί να ενεργοποιήσει την ευκαμψία των δομών.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα δομής που παρουσιάζει ευκαμψία λόγω συμπίεσης είναι το ZIF-8 (σχήμα 13).⁴¹ Κατόπιν εφαρμογής πίεσης ίσης με 0.34 GPa (υπό υδροστατικές και μη υδροστατικές συνθήκες) το πλέγμα του ZIF-8 συμπιέζεται κατά 5%. Με την περαιτέρω αύξηση της πίεσης παρατηρείται μη αντιστρεπτή μεταβολή φάσης που οδηγεί σε μία άμορφη κατάσταση (παρόλο που η άμορφη κατάσταση παραμένει πορώδης). Σε ένα άλλο πείραμα, έγινε επί τόπου περίθλαση ακτίνων X στο πλέγμα του ZIF-8,⁴² κατά τη συμπίεση του υπό υδροστατικές συνθήκες. Στο πείραμα αυτό παρατηρήθηκε ότι αρχικά ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνεται ($4900.5 \text{ \AA}^3 \rightarrow 4999.6 \text{ \AA}^3$) μέχρι η πίεση να φτάσει τα 0.18 GPa.



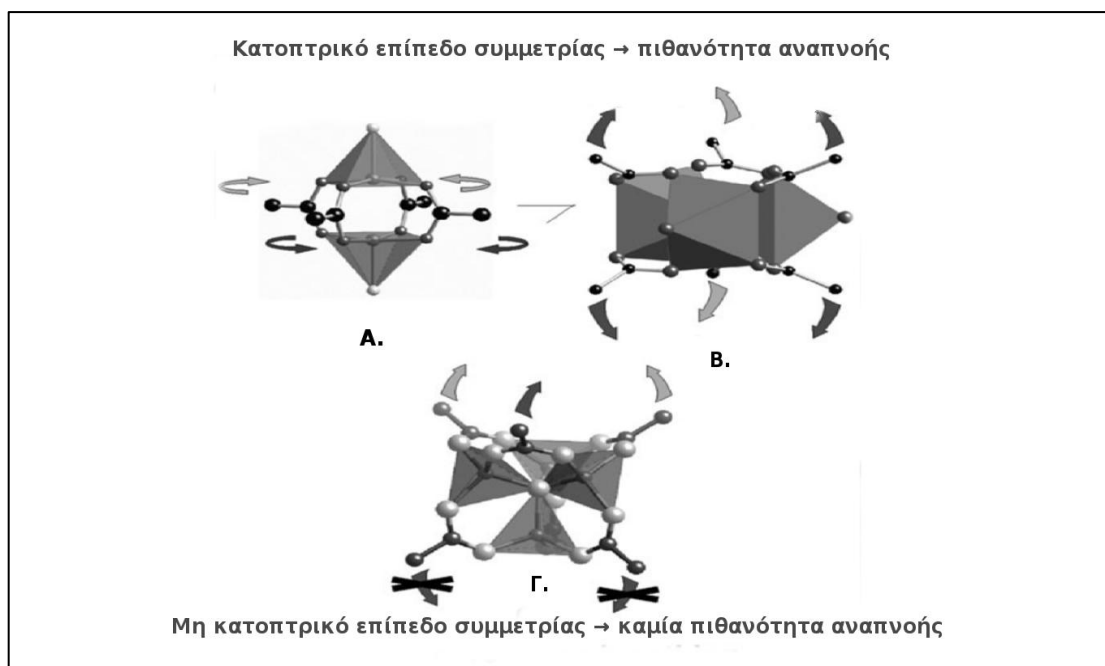
Σχήμα 13. Απεικόνιση των πιθανών δομικών μετασχηματισμών που υφίστανται τα MOFs κατά την άσκηση μηχανικής πίεσης.

Από το σημείο αυτό και μετά ο όγκος της κυψελίδας μειώνεται μέχρι τα 0.96 GPa, όπου και φτάνει σε μία τιμή παρόμοια με την αρχική (4893.5 \AA^3). Με την περαιτέρω αύξηση της πίεσης ακολουθεί εκ νέου αύξηση του όγκου της κυψελίδας και στα 1.47 GPa παρατηρείται μεταβολή φάσης σε μία νέα κατάσταση υψηλής πίεσης. Το πλέγμα του ZIF-8 επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση κατόπιν μείωσης της πίεσης στα 0.82 GPa περίπου. Στα παραπάνω παραδείγματα είναι λογικό ότι η περιστροφή και ο επαναπροσανατολισμός των υποκαταστατών ευθύνονται για τις παρατηρούμενες μεταβολές φάσης.

2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία των πλεγμάτων

Μέχρι στιγμής, στη διαθέσιμη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα εύκαμπτων μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Ωστόσο, εκτός από την διαπίστωση της ύπαρξής τους, είναι επίσης απαραίτητη η κατανόηση και η επεξήγηση των διαφόρων παραμέτρων που οδηγούν στην ευκαμψία των πλεγμάτων τους. Στο προηγούμενο κεφάλαιο έγινε μία λεπτομερής αναφορά στα διάφορα είδη ευκαμψίας που παρουσιάζουν τα MOFs ως μαλακοί κρύσταλλοι. Από αυτά, το πιο ενδιαφέρον και το πιο καλά μελετημένο είδος είναι αυτό της αναπνοής (breathing). Πρόκειται για ένα φαινόμενο που οφείλεται στην συνεργατική δράση των δευτεροταγών δομικών μονάδων και του οργανικού υποκαταστάτη. Μέχρι στιγμής, δεν έχει καθιερωθεί μία ολοκληρωμένη θεωρία σύμφωνα με την οποία να μπορεί να γίνει πρόβλεψη και πλήρης κατανόηση των βασικών παραμέτρων που επηρεάζουν την ευκαμψία των MOFs. Ωστόσο, με τη βοήθεια των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων, οι G. Férey και C. Serre διαμόρφωσαν μία σειρά από εμπειρικούς κανόνες που υποδεικνύουν τους βασικούς παράγοντες που συντελούν στην ανάπτυξη φαινομένων αναπνοής στα πλέγματα των MOFs.⁴³ Αυτοί οι εμπειρικοί κανόνες συνοψίζονται παρακάτω :

(i) Ο πρώτος κανόνας αφορά τη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU). Ανεξάρτητα από τη φύση του υποκαταστάτη, είναι μάλλον σαφές ότι οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες που επιτρέπουν αναπνοή είναι αυτές που διαθέτουν κατοπτρικό επίπεδο συμμετρίας, με τα καρβοξύλια σε συμμετρική θέση προς αυτή την κατεύθυνση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα SBUs με τέτοια συμμετρία είναι η διπυρηνική μονάδα του $[\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{DABCO})]$ και η τριπυρηνική του MIL-88 (σχήμα 14 α,β αντίστοιχα).



Σχήμα 14. α) Δευτεροταγής δομική μονάδα του $[Zn_2(1,4-BDC)_2(DABCO)]$, β) δευτεροταγής δομική μονάδα του MIL-88, γ) Δευτεροταγής δομική μονάδα του MOF-5.

Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν η δευτεροταγής δομική μονάδα δεν παρουσιάζει κατοπτρική συμμετρία, είναι αδύνατο να επιτευχθούν φαινόμενα αναπνοής (σχήμα 14 γ, MOF-5).

(ii) Όπως φαίνεται, ο λόγος C/M (C: αριθμός ατόμων άνθρακα των καρβοξυλικών ενώσεων που περιβάλλουν τη μεταλλική πλειάδα, M: αριθμός μεταλλικών ατόμων εντός της πλειάδας) αποτελεί μία καλή ένδειξη της δυνατότητας της δευτεροταγούς δομικής μονάδας για φαινόμενα αναπνοής. Από τα λίγα αποτελέσματα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι ο λόγος C/M πρέπει να ισούται με 2 για να ευνοούνται τέτοια φαινόμενα, όπως στην περίπτωση του $[Zn_2(1,4-BDC)_2(DABCO)]$ και του MIL-88 (4/2 και 6/3, αντίστοιχα).

(iii) Φαινόμενα αναπνοής μπορούν να επιτευχθούν μόνο με τη χρήση διτοπικών καρβοξυλικών υποκαταστατών. Μεταξύ δύο μεταλλικών πλειάδων, οι γωνίες που δημιουργούνται από τον O–O άξονα των καρβοξυλικών ομάδων (επιγονατίδα – kneecaps) θα πρέπει να είναι σε παράλληλη θέση, ούτως ώστε να επιτρέπονται περιστροφικές κινήσεις. Αυτή η συνθήκη προφανώς απαγορεύει την χρήση τριτοπικών και τετρατοπικών υποκαταστατών για πιθανά φαινόμενα αναπνοής.

(iv) Η ύπαρξη δομών με περιεργα κυκλικά σχήματα τόσο στο επίπεδο των μεταλλικών πλειάδων, όσο και στο επίπεδο της τοπολογίας του πλέγματος, είναι ανεπιθύμητη όσον αφορά τα φαινόμενα αναπνοής λόγω της άκαμπτης φύσης τους (π.χ. MOF-5). Ένα σχετικό παράδειγμα είναι αυτό του MIL-101 $[\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC})_3]$, το οποίο παρόλο που διαθέτει τριπυρηνικές δευτεροταγείς δομικές μονάδες και διτοπικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, δεν παρουσιάζει φαινόμενα αναπνοής λόγω του ότι τα περισσότερα παράθυρα των κοιλοτήτων στη δομή του έχουν πενταγωνικό σχήμα.

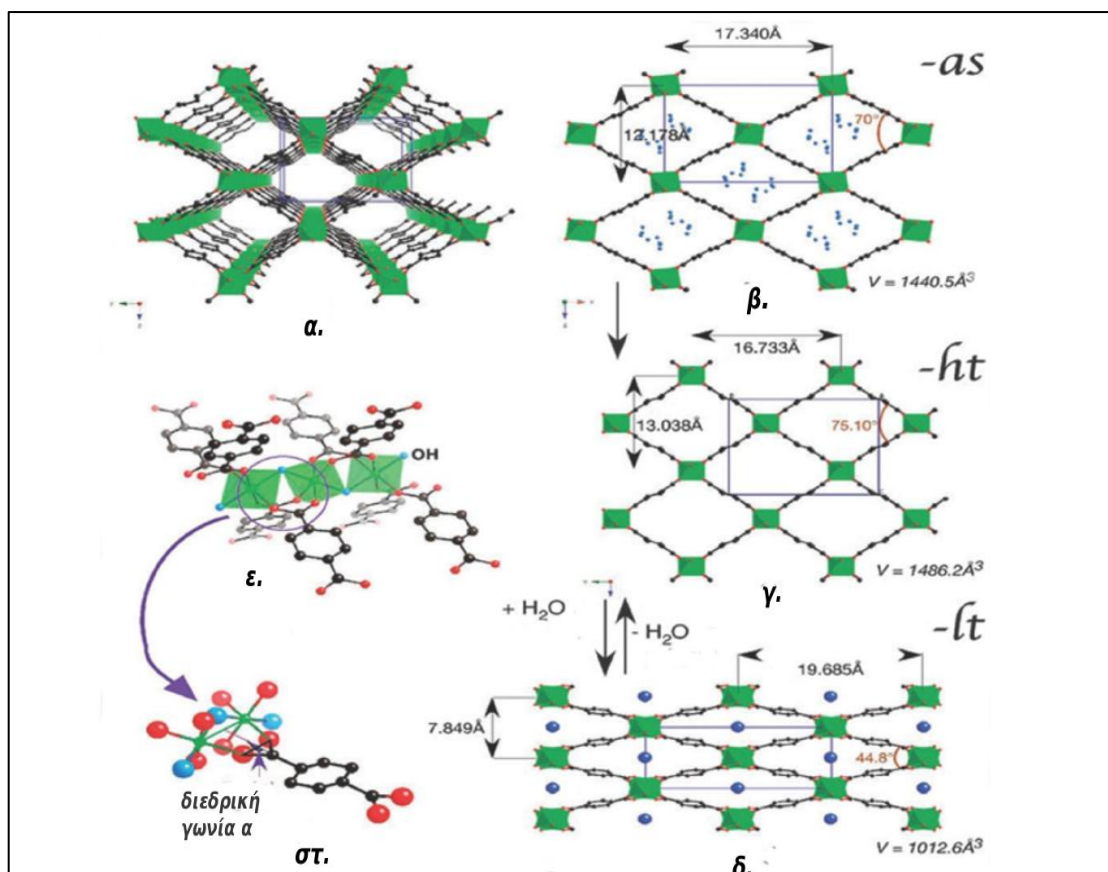
(v) Φαινόμενα αναπνοής μπορούν να επιτευχθούν μόνο εάν πληρούνται ταυτόχρονα όλες οι παραπάνω συνθήκες.

2.2.1. Η ευκαμψία του μεταλλικού κόμβου

Όπως προαναφέρθηκε, η ευκαμψία ενός μεταλλοργανικού πλέγματος πηγάζει από την συνεργατική δράση του μεταλλικού κόμβου και των υποκαταστατών. Οι παραπάνω εμπειρικοί κανόνες προτείνουν κάποια δομικά μοτίβο, τα οποία όπως φαίνεται συντελούν στην ανάπτυξη ευκαμψίας στις δομές των MOFs. Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή της παραμόρφωσης των μεταλλικών κόμβων, τριών πολύ χαρακτηριστικών και ευρέως μελετημένων μαλακών κρυστάλλων.

(i) Παραμόρφωση μεταλλικού κόμβου : MIL-53 (Cr)

Μεταξύ της οικογένειας των MIL-53, η εκδοχή του MIL-53 (Cr) είναι από τις πιο καλά μελετημένες όσον αφορά τη δομική ευκαμψία.⁴⁴ Η δομή του MIL-53 (Cr) συνίσταται από $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{COO}_2)_2]_n$ δευτεροταγείς δομικές μονάδες σε μορφή αλυσίδας και από βενζοδικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Μετά την ενεργοποίηση του πλέγματος στους 300 ° C, το υλικό βρίσκεται στη δομή των μεγάλων πόρων (1p) και κατόπιν ψύξης σε συνθήκες περιβάλλοντος μετατρέπεται στη δομή των στενών πόρων (np), λόγω προσρόφησης μορίων νερού. Βάσει του ότι ο BDC είναι ένας άκαμπτος οργανικός υποκαταστάτης, η πηγή της ευκαμψίας του πλέγματος θα πρέπει να πηγάζει από αλλαγές στην δευτεροταγή δομική μονάδα ή στην διεδρική γωνία που σχηματίζεται μεταξύ αυτής και του υποκαταστάτη. Από την μία, οι λεπτομερείς



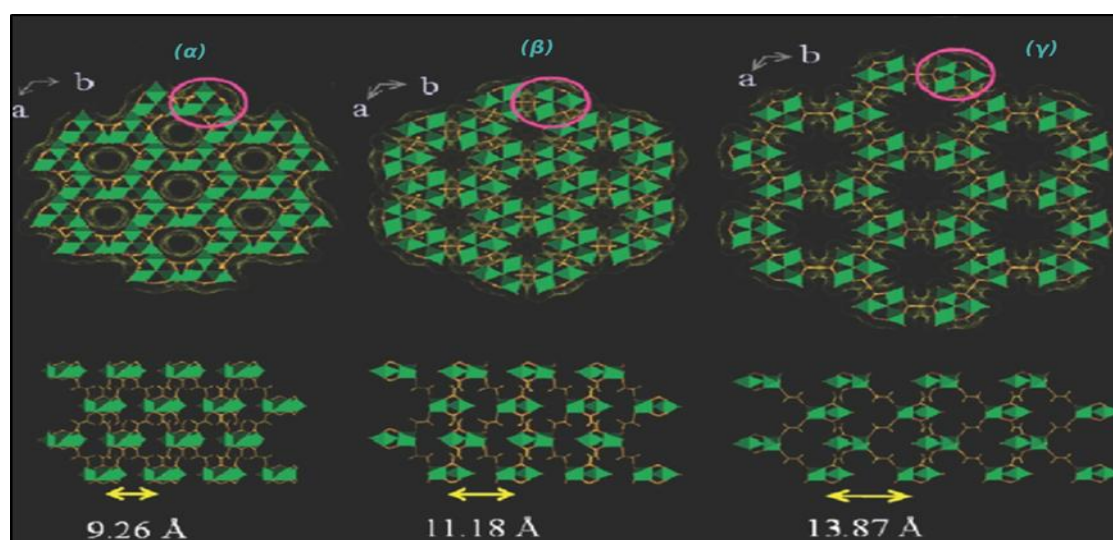
Σχήμα 15. (α) προοπτική της δομής του MIL-53 μετά την ενεργοποίησή του σε υψηλή θερμοκρασία(ht), (β)-(δ) προβολή κατά μήκος της κατεύθυνσης των καναλιών : (β) το MIL-53 στην αρχική του κατάσταση, πριν την ενεργοποίηση (στους πόρους του υπάρχουν μερικά μόρια παραμορφωμένου τερεφθαλικού οξέος), (γ) MIL-53-ht, (δ) το MIL-53 μετά την προσρόφηση μορίων νερού, σε χαμηλή θερμοκρασία(lt), (ε),(στ) απεικόνιση της σύνδεσης των αλυσίδων χρωμίου με τα ιόντα του τερεφθαλικού οξέος. Τα οκτάεδρα του χρωμίου εμφανίζονται με πράσινο, τα μόρια νερού με σκούρο μπλε, οι υδροξυλομάδες με ανοιχτό μπλε.

αναλύσεις που έγιναν στη δομή του MIL-53 (Cr) δεν έδειξαν κάποια σημαντική αλλαγή της δευτεροταγούς δομικής μονάδας που να είναι ικανή να οδηγήσει σε μία τόσο δραστική αλλαγή στον όγκο της κυψελίδας [1012.6 \AA^3 (lp) \rightarrow 1486.3 \AA^3 (hp), σχήμα 15]. Η γωνία O–Cr–O είναι και στις τρεις μορφές μεταξύ των $88\text{--}94^\circ$. Επίσης, η γωνία Cr–O–Cr δεν φαίνεται να αλλάζει έντονα και κυμαίνεται μεταξύ των $125\text{--}132^\circ$. Αντίθετα, η αλλαγή της διεδρικής γωνίας, που σχηματίζεται μεταξύ των O–Cr–Cr–O και O–C–O επιπέδων, είναι ενδεικτική της αναπνοής του πλέγματος (177.5° -as \rightarrow 180° -ht \rightarrow 139° -lt). Η δομική μετατροπή που λαμβάνει χώρα κατά την προσρό-

ψηση μορίων νερού, εξηγείται από τις ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου) που συμβαίνουν μεταξύ των πολικών ομάδων του πλέγματος και των μορίων νερού.

(ii) Παραμόρφωση μεταλλικού κόμβου : MIL-88

Τα MOFs που περιλαμβάνουν τρισθενή μεταλλικά ιόντα, συχνά παρουσιάζουν δευτεροταγή δομική μονάδα με γεωμετρία τριγωνικού πρίσματος $[(M_3O(COO)_6(H_2O)_2X)]$, όπου $M = Fe, Cr, Al$ και $X = F^-, OH^-$. Η αντίδραση μεταξύ της τριπυρηνικής μονάδας του οξικού σιδήρου (III) με φουμαρικό, τερεφθαλικό, 2,6-NDC ή BPDC ως υποκαταστάτες (σε βασικές συνθήκες), οδηγούν στη δημιουργία μίας σειράς εύκαμπτων MOFs, των MIL-88A, MIL-88B, MIL-88C και MIL-88D, αντίστοιχα.



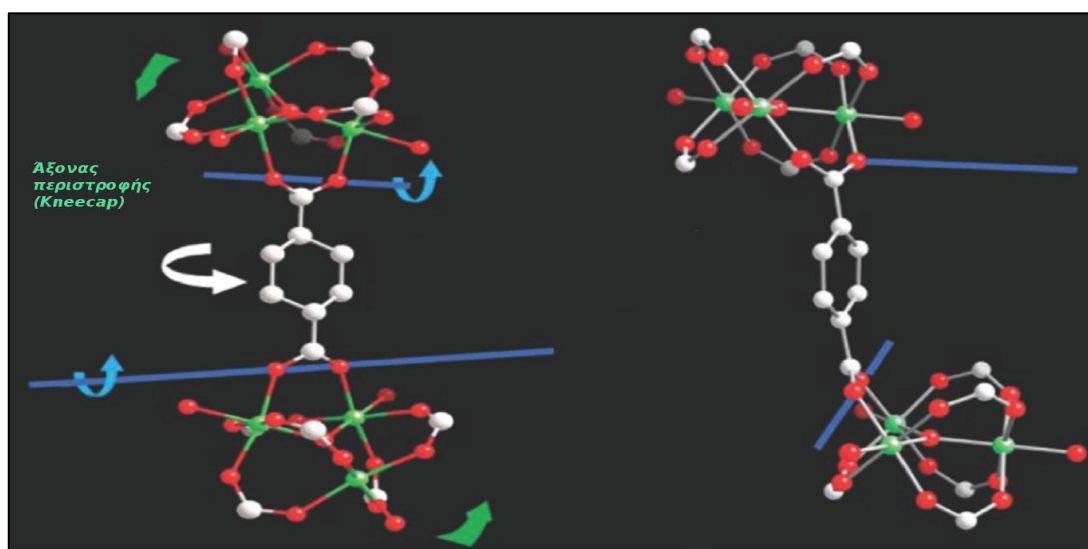
Σχήμα 16. Προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής του MIL-88A στην (α) δομή των στενών πόρων, (β) στην αρχική μη ενεργοποιημένη δομή και (γ) στην δομή των μεγάλων πόρων.

Οι δομές της οικογένειας των MIL-88 παρουσιάζουν φαινόμενα αντιστρεπτής διόγκωσης των πλεγμάτων τους κατά την απομάκρυνση των αρχικών μορίων διαλύτη που βρίσκονται στο πλέγμα, όπως επίσης και κατά την μετέπειτα προσρόφηση πολικών μορίων (σχήμα 16).

Με την ενυδάτωση του MIL-88A (από το οποίο έχουν απομακρυνθεί τα αρχικά

μόρια διαλύτη), παρατηρείται αύξηση του όγκου της κυψελίδας κατά 85%, από την δομή των στενών πόρων (1135 \AA^3) στη δομή των μεγάλων πόρων (2110 \AA^3). Με άλλα λόγια, οι πόροι αυτού του πλέγματος συρρικνώνονται μετά την ενεργοποίησή του και μπορούν να ξαναοίξουν μετά την έκθεσή του σε πολικά μόρια. Η κινητήριος δύναμη αυτής της δομικής μετατροπής είναι ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολικού διαλύτη (εδώ το νερό) και των πολικών ομάδων του πλέγματος.

Αν και η γεωμετρία της δευτεροταγούς δομικής μονάδας δεν μεταβάλλεται σημαντικά, παρατηρείται μία συνεχής περιστροφική κίνηση γύρω από την κατεύθυνση [001]. Κάτι τέτοιο είναι δυνατό λόγω της ύπαρξης άξονα περιστροφής που θυμίζει επιγονατίδα (*kneesap*), ο οποίος βρίσκεται στον O–O άξονα που σχηματίζουν οι καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών. Γύρω από αυτόν τον άξονα η τριπυρηνική μονάδα και οι φαινολικοί δακτύλιοι των υποκαταστατών μπορούν να αλλάζουν τον γωνιακό τους προσανατολισμό, αντίστοιχα (σχήμα 17).



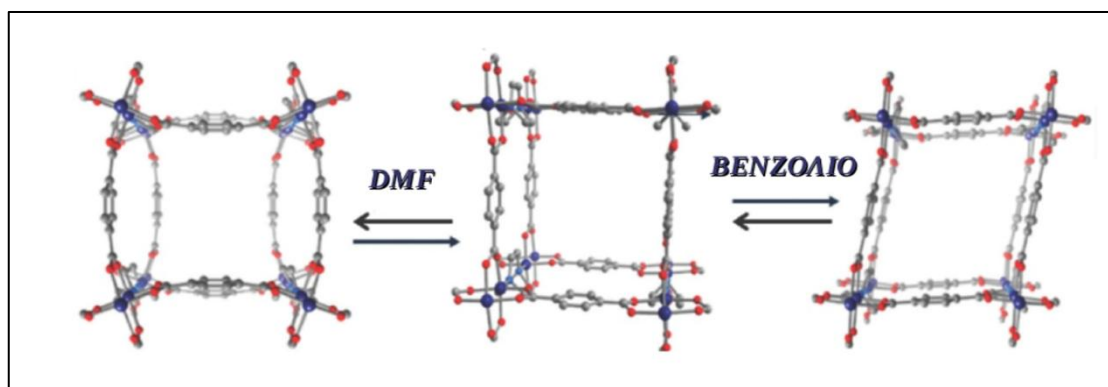
Σχήμα 17. Απεικόνιση του άξονα περιστροφής (*kneesap*), γύρω από τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι περιστροφικές κινήσεις που δημιουργούν τη διόγκωση του πλέγματος των MIL-88.

(iii) Παραμόρφωση μεταλλικού κόμβου : $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})]_n$

Ο πτερυγιοτροχός (*paddle-wheel*), γνωστός και ως «εύκαμπτη δευτεροταγής δομική μονάδα»,⁴⁵ αποτελεί το ανόργανο τμήμα για τα περισσότερα από τα γνωστά εύκαμπτα MOFs (σχήμα 18).⁴⁶⁻⁴⁸ Οι διπυρηνικές μονάδες συνδέονται μέσω τεσσάρων

καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας μία δευτεροταγή δομική μονάδα με τέσσερα σημεία σύνδεσης (τετραγωνική ή ψευδοτετραγωνική). Η σύνδεση των πτερυγιοτροχών μέσω γραμμικών υποκαταστατών οδηγεί στο σχηματισμό δισδιάστατων φύλλων $[M_2L_2]_n$, τα οποία συνήθως υποστηρίζονται μέσω βοηθητικών συνδέσμων (πχ. DABCO, BPY) σχηματίζοντας πλέγματα τριών διαστάσεων και **a-Po** τοπολογίας .

Το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τέτοιου συστήματος είναι η δομή του $[Zn_2(BDC)_2(DABCO)]_n$.⁴⁹ Τα δισδιάστατα φύλλα σχηματίζονται από $[Zn_2(COO)_4]$ δευτεροταγείς δομικές μονάδες και από BDC υποκαταστάτες. Τα $[Zn_2(BDC)_2]$ φύλλα υποστηρίζονται μέσω του υποκαταστάτη DABCO, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Η αρχική δομή (αυτή που προκύπτει μετά τη σύνθεση και περιέχει φιλοξενούμενα μόρια στους πόρους της) παρουσιάζει μία ισχυρή αμοιβαία παραμόρφωση των $[Zn_2(BDC)_2]$ φύλλων στον άξονα c (σχήμα 18). Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η ενεργοποιημένη μορφή του $[Zn_2(BDC)_2(DABCO)]_n$ παρουσιάζει μεγάλη δομική τάξη. Κατά την προσρόφηση βενζολικών μορίων προκαλείται συρρίκνωση της κρυσταλλικής δομής του πλέγματος.



Σχήμα 18. Η κρυσταλλική δομή του $[Zn_2(BDC)_2(DABCO)]_n$. Στα αριστερά φαίνεται η αρχική, μη ενεργοποιημένη μορφή του, στη μέση η δομή του μετά την ενεργοποίηση και στα δεξιά η δομή μετά την προσρόφηση βενζολικών μορίων (Zn-μπλε, O-κόκκινο, C-γκρι).

Σε αντίθεση με το MIL-53, όπου η δευτεροταγής δομική μονάδα δεν συμμετέχει ενεργά στη διαδικασία της αναπνοής, σε αυτήν την περίπτωση ο πτερυγιοτροχός παίζει σημαντικό ρόλο στο δομικό μετασχηματισμό. Έτσι, μετά την προσρόφηση των βενζολικών μορίων, οι O–Zn–O γειτονικές γωνίες του πτερυγιοτροχού μεταβάλλονται από τις 90° (δομή μεγάλων πόρων) στις 87° (δομή στενών πόρων).

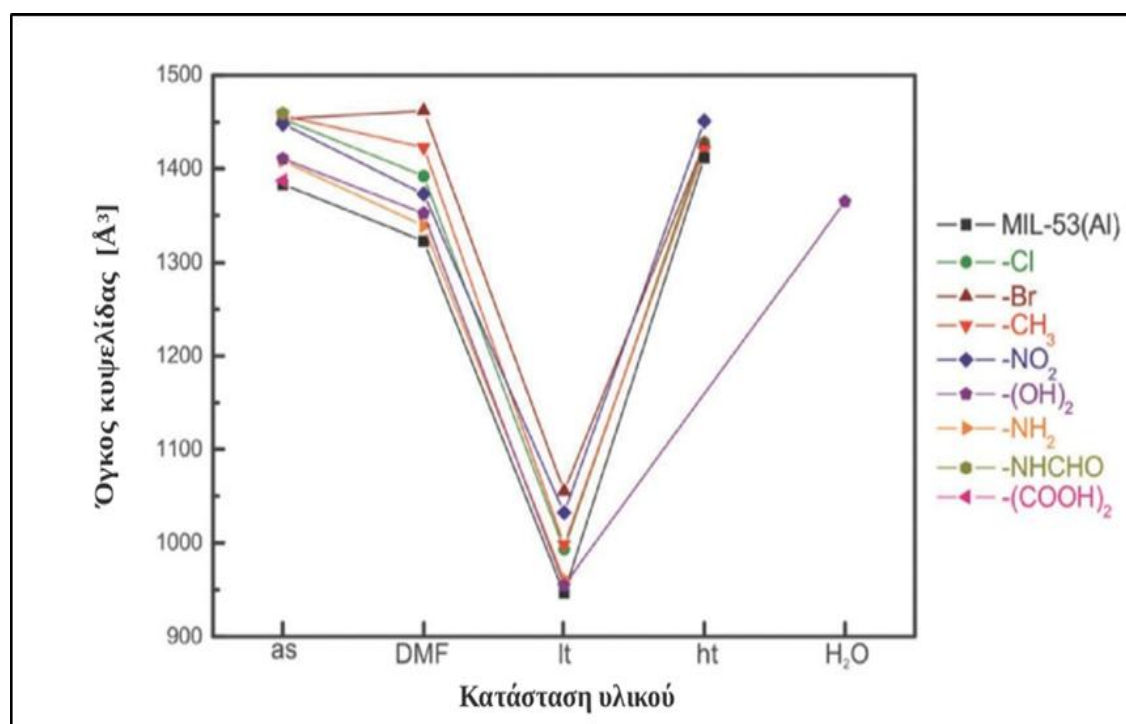
Ταυτόχρονα οι γωνίες, O–Zn–Zn–O (επιγονατίδα) και η διεδρική O–C–O, που είναι υπεύθυνες για την αναπνοή του MIL-53, μετατρέπονται από τις 0° (lp) στις 9.8° (np).

2.2.2. Μεταβολές λόγω της τροποποίησης των υποκαταστατών

Κατά τη σύνθεση των MOFs υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης των ιδιοτήτων των πλεγμάτων τους μέσω της εισαγωγής κατάλληλων λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση μπορούν είτε να είναι άκαμπτοι (μόρια με φαινολικούς δακτυλίους ή με πολλαπλούς δεσμούς), είτε να παρουσιάζουν πιθανές μεταβολές της διαμόρφωσής τους, όταν η ανθρακική αλυσίδα είναι αλειφατική.⁵⁰ Επιπλέον, ανεξάρτητα από τη φύση του υποκαταστάτη (πχ. καρβοξυλικός, σουλφονικός, φωσφονικός) υπάρχει πάντα η δυνατότητα για συγκεκριμένες περιστροφικές κινήσεις μεταξύ των λειτουργικών ομάδων και του κορμού του, οι οποίες οδηγούν σε ένα βαθμό ελευθερίας. Αυτές οι περιστροφικές κινήσεις εξαρτώνται άμεσα από τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις του κορμού. Παρακάτω αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα, που έχουν ως στόχο να περιγράψουν την επιρροή που ασκεί η τροποποίηση του υποκαταστάτη στη δομική ευκαμψία των MOFs.⁵¹

Μία από τις πιο εμπειριστατωμένες μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα αφορά στην επίδραση που έχει η τροποποίηση των υποκαταστατών στην αναπνοή των MIL-53. Στην περίπτωση του MIL-53 (Al), στον υποκαταστάτη BDC εισήχθησαν οι λειτουργικές ομάδες –Cl, –Br, –CH₃, –NO₂, ή –(OH)₂.⁵² Στο σχήμα 19 απεικονίζεται η εξέλιξη των παραμέτρων της κυψελίδας, ξεκινώντας από τις αρχικές, μη ενεργοποιημένες δομές και καταλήγοντας στις δομές των μεγάλων και των στενών πόρων (ακόμη συμπεριλαμβάνεται η φάση της προσρόφησης μορίων DMF). Οι όγκοι της μοναδιαίας κυψελίδας των αρχικών, μη ενεργοποιημένων MIL-53 (Al) παραγώγων κυμαίνονται μεταξύ των 1375 Å³ και των 1450 Å³. Οι μεγαλύτερες τιμές της κυψελίδας παρατηρήθηκαν για τα παράγωγα με τις πιο ογκώδεις λειτουργικές ομάδες, οι οποίες δεν επιτρέπουν τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του διαλύτη (–Cl, –Br, –CH₃, –NO₂). Μικρότεροι όγκοι κυψελίδας παρατηρήθηκαν για τις λειτουργικές ομάδες που αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνου με τον διαλύτη (π.χ. –NH₂, –(OH)₂, ή –(COOH)₂). Στην τελευταία περίπτωση αναμένεται πιο στενό πακετάρισμα (ενεργειακά πιο αποδοτικό), λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πλέγματος και των φιλοξενούμενων μορίων.

Κατά την προσρόφηση μορίων DMF, παρατηρήθηκε ότι τα πλέγματα με τις πιο ογκώδεις, μη πολικές ομάδες είχαν τους μεγαλύτερους όγκους κυψελίδας [MIL-53(Al)-Br>MIL-53(Al)-CH₃>MIL-53(Al)-Cl], ενώ αυτά με τις πολικές λειτουργικές ομάδες παρουσίασαν μικρότερους όγκου κυψελίδας [MIL-53(Al)-NO₂> MIL-53(Al)-(OH)₂>MIL-53(Al)-NH₂]. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, τα υλικά υιοθετούν τη δομή των μεγάλων πόρων στην κατάσταση της υψηλής θερμοκρασίας (lp,ht).



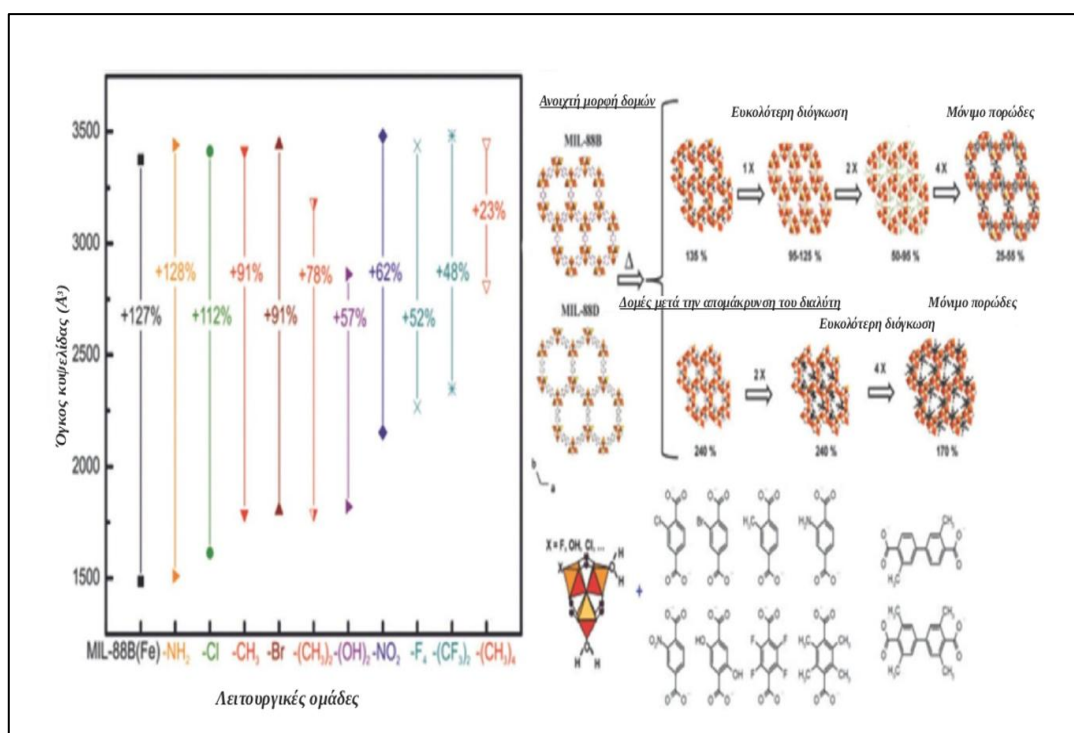
Σχήμα 19. Εξέλιξη των παραμέτρων της κυψελίδας ανάλογα την κατάσταση που βρίσκεται το υλικό. Από αριστερά προς τα δεξιά : οι μη ενεργοποιημένες δομές (-as), οι δομές μετά την προσρόφηση DMF, οι δομές στη μορφή των στενών πόρων, μετά την προσρόφηση νερού σε χαμηλή θερμοκρασία (lt), οι δομές στη μορφή των μεγάλων πόρων, μετά την ενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (ht), η δομή του MIL-53 (Al)-(OH)₂, του οποίου το πλέγμα καταρρέει μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων.

Η μόνη εξαίρεση αφορά τη δομή του MIL-53 (Al)-(OH)₂, του οποίου το πλέγμα καταρρέει μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων.

Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στην αναπνοή των MIL-53 (Al) παραγώγων, μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικές ενδομοριακές και διαμοριακές (δεσμοί υδρογόνου μεταξύ πλέγματος και φιλοξενούμενων μορίων) αλληλεπιδράσεις. Οι μ₂-

OH ομάδες και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα φιλοξενούμενα μόρια έχει αποδειχτεί ότι διαδραματίζουν τον κυρίαρχο ρόλο κατά την αναπνοή των MIL-53.

Ένα ακόμη πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα είναι αυτό του πλέγματος MIL-88B. Ο BDC υποκαταστάτης τροποποιήθηκε με πληθώρα λειτουργικών ομάδων. Παρατηρήθηκε ότι ο αριθμός και η φύση των λειτουργικών ομάδων ασκούν μεγάλη επιρροή στη διόγκωση των πόρων. Ο όγκος της μονάδας της κυψελίδας της αφυδατωμένης δομής (np) εξαρτάται άμεσα από τον τύπο της λειτουργικής ομάδας - όσο πιο ογκώδης είναι η ομάδα τόσο μεγαλύτερος χώρος χρειάζεται για τη φιλοξενία της. Επίσης, όταν στον υποκαταστάτη εισάγεται **μία** λειτουργική ομάδα (πχ. Cl-BDC, Br-BDC, NH₂-BDC, NO₂-BDC ή (OH)₂-BDC), οι πόροι της δομής συρρικνώνονται. Αντίθετα, όταν ο BDC υποκαθίσταται **διπλά** ή **τετραπλά** από λειτουργικές ομάδες με υψηλές χωρικές απαιτήσεις [πχ. F₄-BDC, (CH₃)₂-BDC, (CH₃)₄-BDC, και (CF₃)₂-BDC], τότε μπορεί να επιτευχθεί μόνιμο πορώδες στις δομές.



Σχήμα 20. Αριστερά : απεικόνιση της εξέλιξης του όγκου της κυψελίδας κατά τη διάρκεια της αναπνοής, η οποία εξαρτάται από τις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που εισάγονται στους υποκαταστάτες (MIL-88B (Fe)). Δεξιά : σχηματική απεικόνιση της διόγκωσης των πόρων των MIL-88B και MIL-88D, ανάλογα τους υποκαταστάτες των βενζολικών δακτυλίων.

3. ΤΑ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

Μέχρι πριν από λίγα χρόνια, τα MOFs είχαν μελετηθεί κυρίως για τις εφαρμογές τους στην αποθήκευση αερίων (υδρογόνο και μεθάνιο), στο διαχωρισμό, στην κατάλυση και για τις μαγνητικές και οπτικές τους ιδιότητες. Η προσρόφηση νερού στα πλέγματα των MOFs θεωρούνταν για πολύ καιρό ως ανεπιθύμητη ενέργεια κατά την προσρόφηση μορίων υδρογόνου και μεθανίου. Επιπλέον, πολλές φορές ήταν αναγκαία η απομάκρυνση των μορίων νερού κατά τη διάρκεια των κύκλων προσρόφησης διαφόρων αερίων, καθώς πολλά από τα πλέγματα (ιδίως της {Zn₄O}-IRMOF-η οικογένειας) παρουσίαζαν αστάθεια στις συνθήκες υγρασίας.

Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια οι έρευνες που έχουν διεξαχθεί για την καταλληλότητα των MOFs στη χρήση τους ως προσροφητικά υλικά υγρασίας για εφαρμογές μετατροπής θερμότητας έδειξαν μεγάλη πιθανότητα εφαρμογής. Επιπλέον, η δέσμευση νερού από τα MOFs ξεπερνά κατά πολύ οποιοδήποτε άλλο συμβατικό υλικό όπως είναι οι ζεόλιθοι, τα πυριτικά gel, τα SAPO/AIPO (SAPO, silicoaluminophosphates και AIPO, aluminophosphates). Πλέον, υπάρχουν στη διαθέσιμη βιβλιογραφία αρκετά υποψήφια MOFs που έχουν χαρακτηριστεί και έχουν συνδεθεί με την έρευνα για την προσρόφηση νερού.⁵²

3.1. Η σταθερότητα των MOFs στο νερό

Η συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα μεταλλοργανικά πλέγματα παρουσία νερού είναι μεγάλης σημασίας όσον αφορά τη μελέτη τους για τις διάφορες εφαρμογές. Από το 2012, όλο και περισσότερες επιστημονικές ομάδες ασχολήθηκαν με την προσρόφηση νερού στα MOFs ή με την έκθεσή τους σε συνθήκες υγρασίας. Κάτι τέτοιο είχε σαν αποτέλεσμα την ανάδειξη διαφόρων παραγόντων που συντελούν δραστικά στην δομική σταθερότητα των μεταλλοργανικών πλεγμάτων κατά την έκθεσή τους σε υδατικές συνθήκες. Αυτοί οι παράγοντες έχουν να κάνουν με διάφορα χαρακτηριστικά των πλεγμάτων όπως η βασικότητα (PKa) του υποκαταστάτη, η ισχύς του δεσμού μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη και η προστασία των θέσεων ένταξης του μετάλλου από λειτουργικές ομάδες.⁵³ Στις επόμενες ενότητες ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των παραγόντων που συντελούν στην ανάπτυξη σταθερών πλεγμάτων παρουσία νερού (σχήμα 21).

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ	ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		
<p>Δυσμενείς συνθήκες για τη μη αντιστρεπτή αντίδραση της υδρόλυσης.</p>	<p style="text-align: right;">ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ</p> <p style="text-align: center;">Αδράνεια μεταλλικού κόμβου</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p><u>Δεσμός μέταλλο-υποκαταστάτη</u></p> <p><u>Υποκαταστάτης</u></p> <p>P_{ka}</p> <p><u>Μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός Οξειδωσης</p> <p>Ιοντική Ακτίνα</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p><u>Αστάθεια στο νερό</u></p> <p><u>Ιδιότητες μέταλλου</u></p> <p>Δυναμικό αναγωγής</p> <p>Σειρά Irving-Williams</p> <p>LUMO ενεργειακά επίπεδα</p> <p>Γεωμετρία ένταξης</p> </td> </tr> </table>	<p><u>Δεσμός μέταλλο-υποκαταστάτη</u></p> <p><u>Υποκαταστάτης</u></p> <p>P_{ka}</p> <p><u>Μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός Οξειδωσης</p> <p>Ιοντική Ακτίνα</p>	<p><u>Αστάθεια στο νερό</u></p> <p><u>Ιδιότητες μέταλλου</u></p> <p>Δυναμικό αναγωγής</p> <p>Σειρά Irving-Williams</p> <p>LUMO ενεργειακά επίπεδα</p> <p>Γεωμετρία ένταξης</p>
<p><u>Δεσμός μέταλλο-υποκαταστάτη</u></p> <p><u>Υποκαταστάτης</u></p> <p>P_{ka}</p> <p><u>Μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός Οξειδωσης</p> <p>Ιοντική Ακτίνα</p>	<p><u>Αστάθεια στο νερό</u></p> <p><u>Ιδιότητες μέταλλου</u></p> <p>Δυναμικό αναγωγής</p> <p>Σειρά Irving-Williams</p> <p>LUMO ενεργειακά επίπεδα</p> <p>Γεωμετρία ένταξης</p>		
<p>Τα μόρια του νερού δεν μπορούν να προσεγγίσουν τα μεταλλικά κέντρα.</p> <hr/> <p>Τα μόρια του νερού προσεγγίζουν τα μεταλλικά κέντρα, αλλά οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές λόγω στερεοχημικών παραγόντων.</p>	<p style="text-align: right;">ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ</p> <p style="text-align: center;">Υδροφοβικός χαρακτήρας</p> <p style="text-align: center;">α) Εντός των πόρων β) Γύρω από το πλέγμα (Εξωτερικά)</p> <hr/> <p style="text-align: center;">Στερεοχημικοί παράγοντες</p> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p><u>Γύρω από το μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός ένταξης μέταλλου</p> <p>Δομικές μεταπτώσεις</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p><u>Γύρω από τους υποκαταστάτες</u></p> <p>Αλληλοδιείσδυση</p> <p>Στερεοχημικές παρεμβολές</p> </td> </tr> </table>	<p><u>Γύρω από το μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός ένταξης μέταλλου</p> <p>Δομικές μεταπτώσεις</p>	<p><u>Γύρω από τους υποκαταστάτες</u></p> <p>Αλληλοδιείσδυση</p> <p>Στερεοχημικές παρεμβολές</p>
<p><u>Γύρω από το μέταλλο</u></p> <p>Αριθμός ένταξης μέταλλου</p> <p>Δομικές μεταπτώσεις</p>	<p><u>Γύρω από τους υποκαταστάτες</u></p> <p>Αλληλοδιείσδυση</p> <p>Στερεοχημικές παρεμβολές</p>		

Σχήμα 21. Πίνακας παραγόντων που επηρεάζουν τη δομική σταθερότητα των MOFs παρουσία νερού.

3.1.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα

Το βασικό κοινό χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν τα θερμοδυναμικά σταθερά MOFs είναι μια αδρανής δευτεροταγής δομική μονάδα, η οποία να καθιστά αδύνατη την μη αντιστρεπτή υδρόλυση του πλέγματος. Το άτομο του οξυγόνου στο νερό είναι πυρηνόφιλο, ενώ τα μεταλλικά κέντρα στα MOFs είναι ηλεκτρονιόφιλα. Εάν ένα μεταλλικό κέντρο δεν είναι αρκετά αδρανές, τότε μπορούν τα μόρια του νερού να

ενταχθούν στις μεταλλικές πλειάδες και να παραμορφώσουν ή να καταστρέψουν το κρυσταλλικό πλέγμα του MOF. Η θερμοδυναμική σταθερότητα μίας δομής παρουσία νερού μπορεί να υπολογιστεί άμεσα, εξετάζοντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης της υδρόλυσης μέσω της παρακάτω σχέσης :

$$\Delta G_{\text{Υδρόλυσης}} = \Delta G_{\text{προϊόντων(MOF+nH}_2\text{O)}} - \Delta G_{\text{αντιδρώντων(MOF +nH}_2\text{O)}} \quad (1)$$

Στην εξίσωση 1, η $\Delta G_{\text{προϊόντων}}$ είναι η ελεύθερη ενέργεια του συμπλόκου που έχει δημιουργηθεί μεταξύ του MOF και του νερού μετά την υδρόλυση και η $\Delta G_{\text{αντιδρώντων}}$ είναι η ελεύθερη ενέργεια του MOF και των μορίων νερού πριν να συμβεί η υδρόλυση.

(i) Ισχύς δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη

Ο δεσμός ένταξης μετάλλου-υποκαταστάτη στα MOFs είναι το βασικό χαρακτηριστικό που τα διαχωρίζει από τα πιο χημικά σταθερά πορώδη υλικά, όπως οι ζεόλιθοι και οι ενεργοί άνθρακες. Η ισχύς του δεσμού αυτού αποτελεί μία ισχυρή ένδειξη της υδρολυτικής σταθερότητας των MOFs.⁵⁴ Επειδή η δημιουργία δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και των υποκαταστατών στα MOFs βασίζονται σε οξο-βασικές αντιδράσεις κατά Lewis, η Pka του ατόμου του υποκαταστάτη που εντάσσεται στο μέταλλο μπορεί να χρησιμεύσει ως μία πρώτη εκτίμηση της ισχύος του δεσμού ένταξης. Οι επιστημονικές ομάδες που ασχολήθηκαν με το θέμα κατέληξαν στο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η Pka του ατόμου του υποκαταστάτη που εντάσσεται στο μέταλλο, τόσο πιο ισχυρός μπορεί να είναι ο δεσμός μετάλλου-υποκαταστάτη.⁵⁵

Οι ιδιότητες του μετάλλου διαδραματίζουν, επίσης, σημαντικό ρόλο για τον προσδιορισμό της ισχύος του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη, γι' αυτό και παράγοντες όπως η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου και η ιονική του ακτίνα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Για παράδειγμα, τα μεταλλοργανικά πλέγματα που περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα της ομάδα IV του περιοδικού πίνακα (Ti, Zr, και Hf), με αριθμό οξείδωσης +4, έχουν την τάση να σχετίζονται με υψηλά επίπεδα χημικής σταθερότητας.⁵⁶

Οι ξεχωριστές ιδιότητες του μετάλλου και του υποκαταστάτη παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την χημική σταθερότητα της προκύπτουσας δομής. Ωστόσο, η πλήρης κατανόηση της ισχύος του δεσμού ένταξης μπορεί να επιτευχθεί μόνο λαμβάνοντας υπόψη τον συνδυασμό των ιδιοτήτων μετάλλου και υποκαταστάτη. Για παράδειγμα, όσο μεγαλύτερη ομοιότητα υπάρχει στην πολωσιμότητα μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη (μαλακά/σκληρά οξέα/βάσεις),⁵⁷ τόσο πιο ισχυροί δεσμοί ένταξης σχηματίζονται. Σε πιο αναλυτικό επίπεδο, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και παράγοντες όπως η ευκολία της αλληλοεπικάλυψης των ατομικών τροχιακών του μετάλλου και του υποκαταστάτη, για συγκεκριμένες γεωμετρίες ένταξης.

(ii) Αστάθεια μεταλλικής πλειάδας παρουσία νερού

Ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις η ισχύς του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη είναι ικανή να εξηγήσει την υδρολυτική σταθερότητα των μεταλλοργανικών πλεγμάτων, υπάρχουν και ορισμένες περιπτώσεις στις οποίες είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη η αστάθεια της μεταλλικής πλειάδας παρουσία νερού. Μια συγκριτική μελέτη που έγινε για τις δομές των MIL-53 (Al, Cr) και MIL-47 (V) [V(III)(OH)(BDC-X)_n], απέδειξε ότι η σχετική χημική σταθερότητα των δομών αυτών (Cr > Al > V) καθορίζεται από την αδράνεια της μεταλλικής πλειάδας, σε αντίθεση με τη μέση ισχύ του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη.⁵⁸ Επομένως, η εξαιρετική σταθερότητα που παρουσιάζει η δομή του MIL-53 (Cr) οφείλεται στην μεγάλη ενεργειακή διαφορά μεταξύ των εξωτερικών τροχιακών του μετάλλου και του νερού.

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, έχουν προταθεί κάποιοι κατευθυντήριοι κανόνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση σταθερών μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Η σειρά Irving-Williams περιγράφει τη σχετική σταθερότητα των δισθενών μεταλλικών ιόντων μετάπτωσης της πρώτης σειράς (Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn), για μία μεγάλη γκάμα υποκαταστατών.⁵⁹ Μία άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την οικογένεια του MOF-74 [M₂(BOBDC)], όπου M=Ni, Co, Mg και BOBDC=2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ], προτείνει ότι τα πλέγματα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα που είναι ασθενέστεροι αναγωγικοί παράγοντες τείνουν να παρουσιάζουν σταθερότερες δομές στις συνθήκες υγρασίας, κάνοντας έτσι το δυναμικό αναγωγής του μετάλλου ένα δυνητικά χρήσιμο προγνωστικό μέσο.⁶⁰ Οι

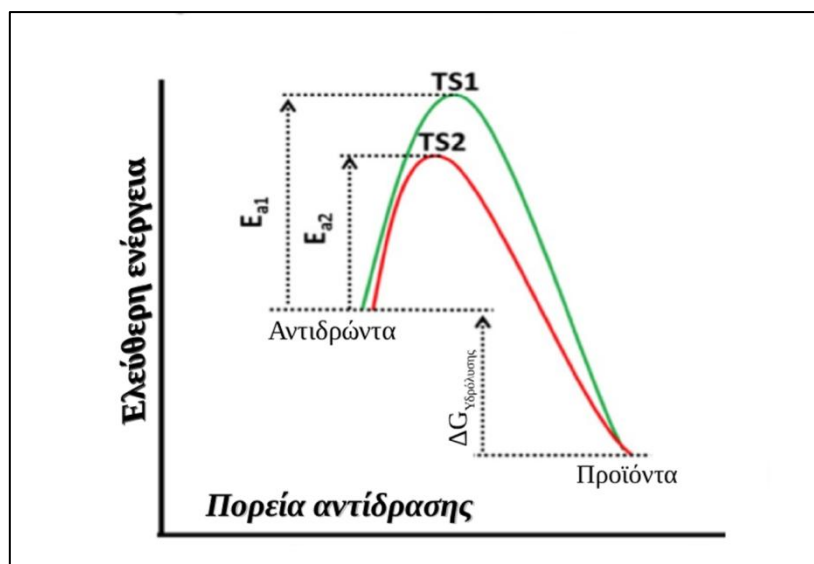
κανόνες του Pauling χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ευνοούμενων κρυσταλλικών δομών των ιοντικών κρυστάλλων, από το λόγο της ακτίνας των ανιόντων και των κατιόντων. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακόμη μία χρήσιμη κατευθυντήρια γραμμή, για να προσδιορίσουν πότε η ιοντική συνεισφορά ευνοεί μία μη αντιστρεπτή αντίδραση να συμβεί με βάση τη γεωμετρία ένταξης του προϊόντος της υδρόλυσης.⁶¹ Αυτή η ιδέα χρησιμοποιήθηκε για την κατανόηση της ιοντικής προέλευσης της υψηλότερης υδρολυτικής σταθερότητας που παρατηρήθηκε πειραματικά στα πλέγματα των IRMOF-1 με Be, έναντι των ομολόγων τους με Zn.

3.1.2. Κινητική σταθερότητα

Ενώ η θερμοδυναμική σταθερότητα των MOFs εκφράζεται μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η κινητική σταθερότητα των δομών παρουσία νερού σχετίζεται με ένα αρκετά μεγάλο ενεργειακό φράγμα. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) μίας αντίδρασης δεν εξαρτάται μόνο από τη φάση των αντιδρώντων και των προϊόντων, αλλά και από τη συγκεκριμένη διαδρομή που θα ακολουθήσει η αντίδραση και από τις μεταβατικές καταστάσεις που εμπλέκονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ο υπολογισμός της κινητικής σταθερότητας μέσω της εξίσωσης 2 να είναι αρκετά πολύπλοκος και δύσκολος.

$$\Delta G_{E_a} = \Delta G_{TS(MOF + nH_2O)} - \Delta G_{αντιδρώντων (MOF + nH_2O)}(2)$$

Στην αντίδραση αυτή το ΔG_{TS} είναι η ελεύθερη ενέργεια των μεταβατικών καταστάσεων της αντίδρασης της υδρόλυσης, ενώ το $\Delta G_{αντιδρώντων}$ είναι η ελεύθερη ενέργεια του MOF και των μορίων νερού πριν την αντίδραση. Ωστόσο, οι κινητικοί παράγοντες είναι μεγάλης σημασίας για την πλήρη κατανόηση των διαφορετικών συμπεριφορών των μεταλλοργανικών πλεγμάτων στις διάφορες συνθήκες υγρασίας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 22, ακόμη και αν μία ένωση δεν παρουσιάζει θερμοδυναμική σταθερότητα, η παρουσία κινητικών παραγόντων, όπως η υδροφοβικότητα του πλέγματος και τα στερεοχημικά φαινόμενα των υποκαταστατών, μπορεί να αυξήσουν το φράγμα της E_a , καθιστώντας την ένωση σταθερή στις συνθήκες υγρασίας.



Σχήμα 22. Απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος αντίδρασης υδρόλυσης. Ενώ οι δομές 1 και 2 (πράσινο και κόκκινο αντίστοιχα), παρουσιάζουν την ίδια θερμοδυναμική σταθερότητα ($\Delta G_{\text{υδρολύσης}}$), η δομή 1 είναι πιο σταθερή στις υδατικές συνθήκες εξαιτίας κινητικών παραγόντων που αυξάνουν το ενεργειακό φράγμα (E_a) που πρέπει φτάσει για να βρεθεί στη μεταβατική φάση TS.

(i) Υδροφοβικός χαρακτήρας

Μία αντίδραση υδρόλυσης μπορεί να προχωρήσει όταν συμβαίνουν δύο διαφορετικά γεγονότα. Πρώτον, τα μόρια του νερού πρέπει να έρχονται αρκετά κοντά στο μέταλλο, ούτως ώστε να επιτρέπονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροχιακών των ηλεκτρονιόφιλων μετάλλων και των πυρηνόφιλων μορίων νερού. Δεύτερον, οι ενέργειες αυτών των αλληλεπιδράσεων πρέπει να είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης. Η αναγκαιότητα της πρώτης συνθήκης υποδηλώνει τη σημασία της υδροφοβικής φύσης του πλέγματος, η οποία μπορεί να το καταστήσει σταθερό στις συνθήκες υγρασίας. Έχει αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις, ότι η σταθερότητα των MOFs στις υδατικές συνθήκες μπορεί να βελτιωθεί με την εισαγωγή υδροφοβών φθοριωμένων και άλκυλο λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες^{62,63} των πλεγμάτων τους. Αυτή η αύξηση της σταθερότητας μπορεί να οφείλεται σε δύο υδροφοβικούς μηχανισμούς. Στην πρώτη περίπτωση, η υδροφοβική φύση των πόρων αποτρέπει την προσρόφηση μορίων νερού

μέσα σε αυτούς.⁶⁴ Στην άλλη περίπτωση, η υδροφοβική φύση στο εσωτερικό του πλέγματος μπορεί να επιτρέψει την προσρόφηση μορίων νερού στους πόρους, αλλά αποτρέπει την συγκέντρωση τους γύρω από τα μεταλλικά κέντρα, έτσι ώστε να μην μπορούν να αντιδράσουν με αυτά.⁶⁵

(ii) Στερεοχημικοί παράγοντες

Ακόμη και αν τα μόρια του νερού μπορέσουν να πλησιάσουν τα μεταλλικά κέντρα, η παρουσία στερεοχημικών παρεμποδίσεων μπορεί να αποτρέψει την υδρόλυση λόγω της αύξησης του ενεργειακού φράγματος της αντίδρασης. Ανεξάρτητα από την σχετικά χαμηλή P_{ka} των καρβοξυλικών υποκαταστατών, ο μεγάλος αριθμός ένταξης που παρουσιάζουν τα μεταλλικά ιόντα των δομών της οικογένειας του UiO-66 [$Zr_6O_4(OH)_4$] βοηθάει στην σταθεροποίησή τους, ακόμη και μετά την προσρόφηση μεγάλης ποσότητας νερού.^{54,56,62} Ο μεγάλος αριθμός ένταξης σχετίζεται, επίσης, με τη σταθερότητα που παρουσιάζουν και άλλα γνωστά MOFs, όπως τα MIL-140,101, DUT-51,67–69, PCN-56–59,222,224,225 και MOF-525,545 με βάση το ζirkόνιο.⁶⁶⁻⁶⁹ Η μεγαλύτερη σταθερότητα που παρουσιάζουν αυτές οι δομές βασίζεται στο σκεπτικό ότι ο μεγάλος αριθμός ένταξης οδηγεί στην καλύτερη προστασία των μεταλλικών κέντρων, με αποτέλεσμα αυτά να μην μπορούν να προσεγγιστούν εύκολα από τα μόρια νερού.

Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν οι υποκαταστάτες μπορούν, επίσης, να μεταβάλλουν το ενεργειακό φράγμα της υδρόλυσης μέσω της περιστροφικής τους κίνησης. Έχει προταθεί ότι η μικρότερη σταθερότητα της δομής του UiO-67 (υποκαταστάτης:BPDC) σε σχέση με το UiO-66 (υποκαταστάτης:BDC) οφείλεται στις πιο έντονες περιστροφικές κινήσεις του BDC γύρω από το μεταλλικό κέντρο. Η στερεοχημικές παρεμποδίσεις γύρω από τον υποκαταστάτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επίσης, για τον προσδιορισμό της σταθερότητας πολλών πλεγμάτων. Μία συγκριτική μελέτη που έχει γίνει για μία σειρά από MOFs με βάση τον ψευδάργυρο έδειξε ότι η αλληλοδιείσδυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη μεγαλύτερης σταθερότητας στα μεταλλοργανικά πλέγματα, ακόμη και όταν η βασικότητα του υποκαταστάτη είναι μικρή.⁷⁰ Κατά την αλληλοδιείσδυση οι ασταθείς υποκαταστάτες κλειδώνονται στις θέσεις τους μέσα στο πλέγμα, έτσι λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων δεν μπορούν να μετατοπιστούν. Η τροποποίηση των

υποκαταστατών με ογκώδεις και άκαμπτες λειτουργικές ομάδες οδηγεί σε παρόμοια αποτελέσματα, παρεμποδίζοντας στερεοχημικά την μετατόπισή τους.

Οι δομικές μεταβάσεις που μπορούν να γίνουν λόγω κάποιων εξωτερικών ερεθισμάτων, όπως η προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων, μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα των MOFs στο νερό, μεταβάλλοντας τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις και κατά επέκταση την ευκολία της προσέγγισης των μορίων νερού γύρω από το μεταλλικό κέντρο.⁷¹ Για παράδειγμα, η αναπνοή των MOFs από τη δομή των μεγάλων πόρων στη δομή των στενών πόρων, μπορεί να επιτρέψει στο σύμπλεγμα των μορίων νερού να έρθει πιο κοντά στα μεταλλικά κέντρα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πλεγμάτων που παρουσιάζουν φαινόμενα αναπνοής κατά την προσρόφηση πολικών μορίων είναι το MIL-53 (Cr) και το DMOF-1.^{72,73}

3.2. Ιδιότητες προσρόφησης νερού στα MOFs

(i) Προσρόφηση στα άκαμπτα πλέγματα

Η προσρόφηση του νερού στα MOFs γίνεται μέσω τριών βασικών μηχανισμών : (i) προσρόφηση στη μεταλλική πλειάδα, όπου μεταβάλλεται η πρώτη σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος (χημειορόφηση), (ii) στρωματική ή μέσω δημιουργίας πλειάδων νερού προσρόφηση στους πόρους (αντιστρεπτή), και (iii) τριχοειδής συμπύκνωση στους πόρους του πλέγματος (μη αντιστρεπτή).⁷⁴

Επειδή τα περισσότερα MOFs αποτελούνται από αρωματικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι υδρόφοβα μόρια, η προσρόφηση νερού μέσω δημιουργίας πλειάδων επικρατεί της στρωματικής προσρόφησης. Οι πλειάδες νερού μπορούν να σχηματιστούν γύρω από τρεις διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα. Πρώτον, στα πλέγματα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα με ακόρεστες θέσεις ένταξης μπορούν να δημιουργηθούν πλειάδες νερού γύρω από αυτές. Όπως προαναφέρθηκε, το πρώτο μόριο νερού θα προσροφηθεί μη αντιστρεπτά καταλαμβάνοντας την πρώτη σφαίρα ένταξης του εκάστοτε μεταλλοϊόντος. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα προσρόφησης στο μεταλλικό ιόν του πλέγματος παρουσιάζει η δομή του CPO-27 (γνωστό και ως MOF-74).⁷⁵ Στην κρυσταλλική δομή του CPO-27, μετά την απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη, το μεταλλικό ιόν έχει ακόρεστες θέσεις ένταξης και παρουσιάζει γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας με αριθμό ένταξης 5. Μετά την προσρόφηση μορίων νερού, παρατηρείται ένταξη ενός μορίου στην ακόρεστη θέση του μετάλλου,

με αποτέλεσμα τη μεταβολή της γεωμετρίας σε οκταεδρική και του αριθμού ένταξης σε 6. Αυτού του είδους η ισχυρή προσρόφηση στα μεταλλικά ιόντα έχει σαν αποτέλεσμα την τοπική ή την ολική παραμόρφωση του πλέγματος και απαντάται συνήθως σε πλέγματα που παρουσιάζουν **συστήματα πτερυγιτροχού** (π.χ. HKUST-1)⁷⁶ ή συστήματα τριγωνικών πρισμάτων (π.χ. MIL-100⁷⁷/101⁷⁸). Οι τερματικές ομάδες που βρίσκονται στην μεταλλική πλειάδα, όταν υπάρχουν, είναι συνήθως υδροξυλικής φύσης και μπορούν επίσης να δράσουν σαν πυρήνες για τη δημιουργία πλειάδων νερού. Τέλος, υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενσωματωθούν στους οργανικούς υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν επιπλέον πυρήνες δημιουργίας πλειάδων νερού.

Το αν η προσρόφηση του νερού θα ακολουθήσει την αντιστρεπτή προσρόφηση μέσω του σχηματισμού πλειάδων νερού ή αν θα ακολουθήσει τη μη αντιστρεπτή προσρόφηση μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης, εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του υλικού. Για πόρους με διάμετρο μικρότερη μίας συγκεκριμένης κρίσιμης τιμής, D_c , η προσρόφηση του νερού γίνεται μόνο μέσω του σχηματισμού πλειάδων νερού. Για διάμετρο πόρων μεγαλύτερη αυτής της συγκεκριμένης τιμής η προσρόφηση γίνεται μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης. Για παράδειγμα, στη δομή του μικροπορώδους MOF-801 $\{[Zr_6O_4(OH)_4(C_2H_2-(COOH)_2)_6]\}$, με $\text{διάμετρο} < D_c$,⁷⁹ η προσρόφηση των μορίων στους πόρους ξεκινάει μέσω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με τις υδροξυλομάδες της μεταλλικής πλειάδας. Με την αύξηση τη πίεσης, περισσότερα μόρια νερού εισέρχονται στις κοιλότητες και σχηματίζουν νέους δεσμούς υδρογόνου με τα προϋπάρχοντα μόρια νερού. Αυτά τα προσροφόμενα μόρια δρουν ως πυρήνες δημιουργίας μεγαλύτερων πλειάδων νερού. Τελικά, αυτές οι πλειάδες συνδέονται κατά μήκος της επιφάνειας με αποτέλεσμα την πλήρωση του πόρου. Αντίθετα, στην περίπτωση των μεσοπορωδών πλεγμάτων των MIL100/101 ($\text{διάμετρος} > D_c$)⁸⁰ η πλήρωση των πόρων γίνεται μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης. Στην πρώτη περίπτωση η προσρόφηση γίνεται μέσω μίας συνεχούς και αντιστρεπτής διαδικασίας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται υστέρηση μεταξύ της προσρόφησης και της εκρόφησης, λόγω της θερμοδυναμικά μη αντιστρεπτής φύσης της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Η κρίσιμη τιμή της διαμέτρου, που καθορίζει το είδος της προσρόφησης στους πόρους, μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης:

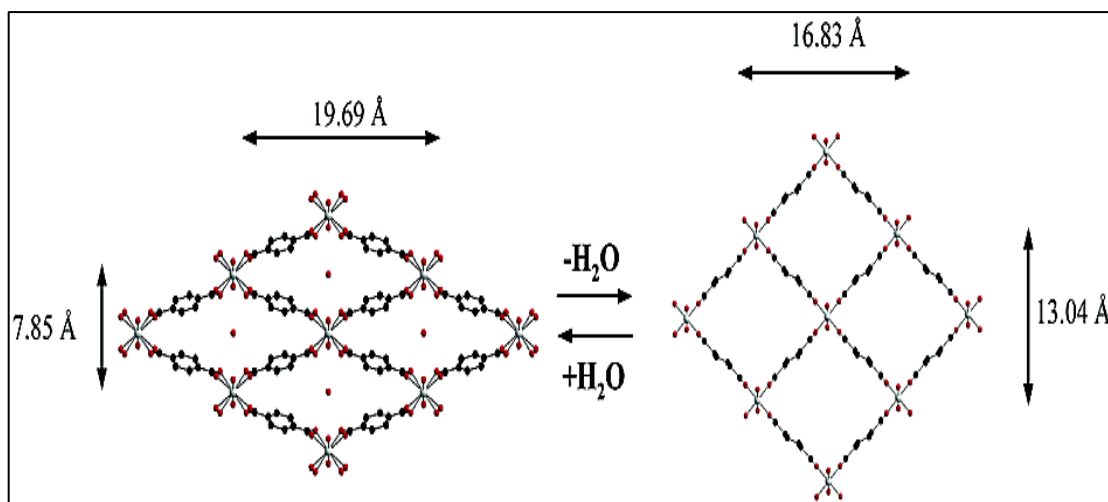
$$D_c = 4\sigma T_c / T_c - T \quad (3)$$

Στην εξίσωση 3, σ είναι το κατά προσέγγιση μέγεθος ενός μορίου νερού (0.28 nm), T_c η κρίσιμη θερμοκρασία του νερού και T η πραγματική θερμοκρασία. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου η κρίσιμη διάμετρος υπολογίζεται στα 2nm.

(ii) Προσρόφηση στα εύκαμπτα πλέγματα

Τα περισσότερα άκαμπτα και σταθερά MOFs παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες προσρόφησης νερού με τα συμβατικά υλικά. Για παράδειγμα, τα μικροπορώδη MOFs παρουσιάζουν ομοιότητες με την προσρόφηση στους ζεόλιθους, ενώ τα μεσοπορώδη MOFs με την προσρόφηση στα πυριτικά gel. Αντίθετα, η προσρόφηση νερού στους μαλακούς κρυστάλλους δεν ακολουθεί τα γνωστά μοτίβο, αλλά καθορίζεται από τις ιδιότητες που προκύπτουν από την ευκαμψία των πλεγμάτων τους.⁸¹ Όπως αναφέρθηκε εκτενώς στην ενότητα 2, η αναπνοή των MOFs είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μία αντιστρεπτή δομική μεταβολή λόγω της προσρόφησης συγκεκριμένων μορίων. Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετά παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων που υφίστανται τέτοιου είδους δομικές μεταβολές λόγω της προσρόφησης μορίων νερού. Η προσρόφηση στους μαλακούς κρυστάλλους είναι μία μη αντιστρεπτή διαδικασία και για το λόγο αυτό παρατηρείται καμπύλη υστέρησης κατά την εκρόφηση, που πηγάζει από τις ιδιότητες ευκαμψίας του πλέγματος.

Η οικογένεια των MIL-53 υλικών είναι η πιο καλά μελετημένη, όσον αφορά τα φαινόμενα αναπνοής παρουσία μορίων νερού. Η αναπνοή της εξαιρετικά σταθερής δομής του MIL-53 (Cr) αποτελεί ένα πολύ γνωστό και χαρακτηριστικό παράδειγμα. Μετά την απομάκρυνση των αρχικών μορίων διαλύτη, το MIL-53(Cr) υιοθετεί τη δομή των μεγάλων πόρων (1p). Μετά την έκθεσή του στον ατμοσφαιρικό αέρα σε θερμοκρασία δωματίου μετατρέπεται στη δομή των στενών πόρων (np), η οποία μπορεί να μετατραπεί ξανά στην ανοιχτή δομή μέσω της απομάκρυνσης των μορίων νερού. Αυτή η μετάβαση μεταξύ των δύο φάσεων δημιουργεί μεγάλη αλλαγή στις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 23).



Σχήμα 23. Απεικόνιση της δομικής μετατροπής του MIL-53(Cr) και των αλλαγών στις παραμέτρους της κυψελίδας, κατά την προσρόφηση μορίων νερού.

Η θέση των μορίων του νερού στο MIL-53 (Cr), που εντοπίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων X για τη δομή των στενών πόρων, υποδεικνύει δύο ειδών διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φιλοξενούμενων μορίων και του πλέγματος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές βασίζονται σε δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του νερού και των υδρογόνων των μ_2 -OH ομάδων του πλέγματος, και μεταξύ των πρωτονίων του νερού και των οξυγόνων των καρβοξυλικών ομάδων των υποκαταστατών. Παρόμοιες ιδιότητες αναπνοής παρουσία μορίων νερού παρουσιάζει και το MIL-53 (Al).⁸²

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

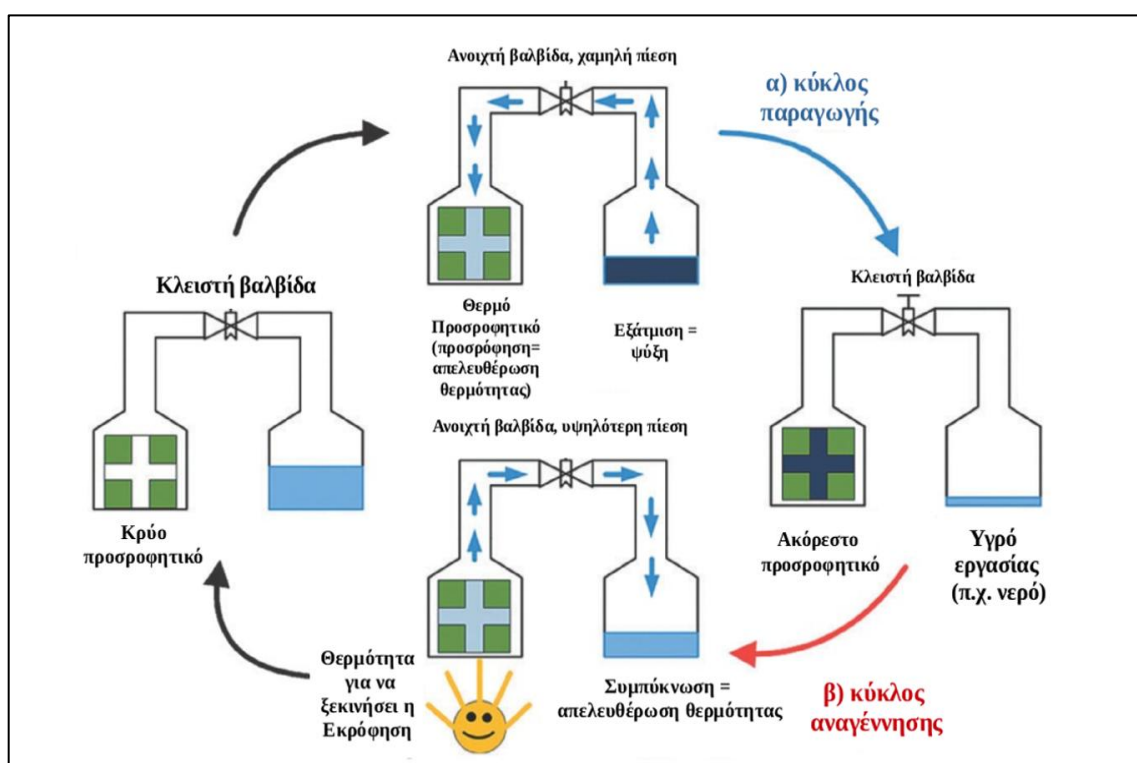
Η προσρόφηση νερού στα πορώδη υλικά αποτελεί μία πολύ σημαντική ιδιότητά τους για μία πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι η μετατροπή θερμότητας, η απομάκρυνση της υγρασίας (π.χ. αφυγραντήρες), η παραγωγή πόσιμου νερού, κ.α. Οι μελέτες που έχουν γίνει για τα MOFs ως προσροφητές νερού έχουν δείξει μεγάλη πιθανότητα εφαρμογής τους. Η επιστημονική ομάδα του Yaghi παρουσίασε πρόσφατα τρία κριτήρια τα οποία αφορούν διάφορους παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη σύνθεση υλικών που θα παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις για τέτοιες εφαρμογές.⁸³ Εκτός από την καλή σταθερότητα στο νερό, αυτά τα κριτήρια συμπεριλαμβάνουν την παρουσία μίας απότομης, καλά καθορισμένης πλήρωσης

των πόρων σε χαμηλή σχετική πίεση, μέγιστη χωρητικότητα νερού στους πόρους και εύκολη ανακύκλωση των μορίων νερού κατά τη διαδικασία της προσρόφησης-εκρόφησης. Η σταθερότητα των MOFs παρουσία νερού αποτελούσε για πολύ καιρό μειονέκτημα για τη χρήση τους σε τέτοιες εφαρμογές. Ευτυχώς, μέσω των διαφόρων συστηματικών ερευνών οι επιστήμονες κατάφεραν να κατανοήσουν αρκετούς από τους μηχανισμούς που διέπουν τη θερμοδυναμική και την κινητική σταθερότητα των δομών, έτσι υπάρχει πλέον η δυνατότητα σύνθεσης σταθερών MOFs ή βελτίωσης των χαρακτηριστικών σταθερότητάς τους. Ένα πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα MOFs σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, όπως οι ζεόλιθοι και τα πυριτικά gel, είναι η δυνατότητα της τροποποίησης των πλεγμάτων τους με στόχο την εισαγωγή των κατάλληλων χαρακτηριστικών για την εκάστοτε εφαρμογή. Για παράδειγμα, η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες (αμίνες και αλδεϋδες) συντελεί στην μείωση της σχετικής πίεσης στην οποία συμβαίνει η πλήρωση των πόρων από τα μόρια του νερού. Επίσης, η εισαγωγή κατάλληλων λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των πόρων, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη χωρητικότητα για φιλοξενούμενα μόρια. Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα MOFs αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών για τις διάφορες εφαρμογές προσρόφησης νερού.

4.1. Αντλίες θερμότητας και θερμικοί ψύκτες

Το ενδιαφέρον για τα αποδοτικά συστήματα ψύξης και θέρμανσης που χρησιμοποιούν φιλικά προς το περιβάλλον ψυκτικά συνεχώς μεγαλώνει. Επιπλέον, υπάρχει μία συνεχώς αυξανόμενη ενεργειακή ανάγκη για τον κλιματισμό τους καλοκαιρινούς μήνες, όπως επίσης, και για την ψύξη των κέντρων δεδομένων. Σε αντίθεση με τις συμβατικές αντλίες θερμότητας που βασίζονται στην συμπύκνωση των ατμών και λειτουργούν μόνο μέσω ηλεκτρικής ενέργειας, οι διεργασίες που βασίζονται στην προσρόφηση μπορούν να αξιοποιήσουν την θερμοκρασία της απορριπτόμενης θερμότητας ή των ηλιακών συλλεκτών ως πηγή πρωτογενούς ενέργειας. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά στοιχεία για αυτή την αναδυόμενη τεχνολογία που βασίζεται στη χρήση των συγκεκριμένων πηγών ενέργειας.⁸⁴ Επίσης, στη βιβλιογραφία υπάρχουν και αρκετά παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων που έχουν ιδιότητες μετατροπής θερμότητας.⁸⁵

Στις διεργασίες που βασίζονται στην προσρόφηση, η μετατροπή θερμότητας καλείται θερμικός ψύκτης όταν το ζητούμενο είναι οι εφαρμογές ψύξης και θερμική αντλία όταν ο στόχος είναι η παραγωγή θερμότητας. Η βασική αρχή της μετατροπής της θερμότητας, λόγω της προσρόφησης και της εκρόφησης ενός υγρού εργασίας, απεικονίζεται στο σχήμα 24.⁸⁶

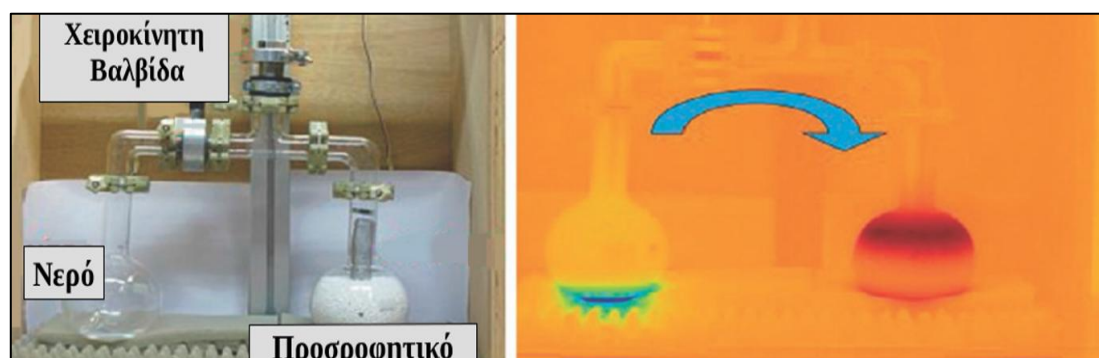


Σχήμα 24. Αρχή λειτουργίας του κύκλου μετατροπής θερμότητας.

Στο σχήμα 25, φαίνονται τα δεδομένα που έχουν καταγραφεί από μία θερμική κάμερα,⁸⁷ η οποία μετράει την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της θερμότητας που παράγεται κατά την προσρόφηση νερού σε μία φιάλη που περιέχει το προσροφητικό μέσο.

Αντίθετα, η εξάτμιση του νερού απορροφά θερμότητα και οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας στην άλλη φιάλη. Κατά τη διαδικασία της αναγέννησης, χρησιμοποιείται θερμότητα από μία πηγή μεγάλης θερμοκρασίας (όπως οι ηλιακοί συλλέκτες, ή η απορριπτόμενη θερμότητα κ.α.), ούτως ώστε να γίνει η εκρόφηση του νερού από το υλικό. Οι υδρατμοί που απελευθερώνονται συμπυκνώνονται σε μία ενδιάμεση θερμοκρασία, και η θερμότητα που παράγεται κατά τη συμπύκνωση

αποβάλλεται στο περιβάλλον στην περίπτωση που ο στόχος είναι οι εφαρμογές ψύξης, ενώ στην περίπτωση των θερμικών αντλιών αποτελεί τη χρήσιμη θερμότητα.

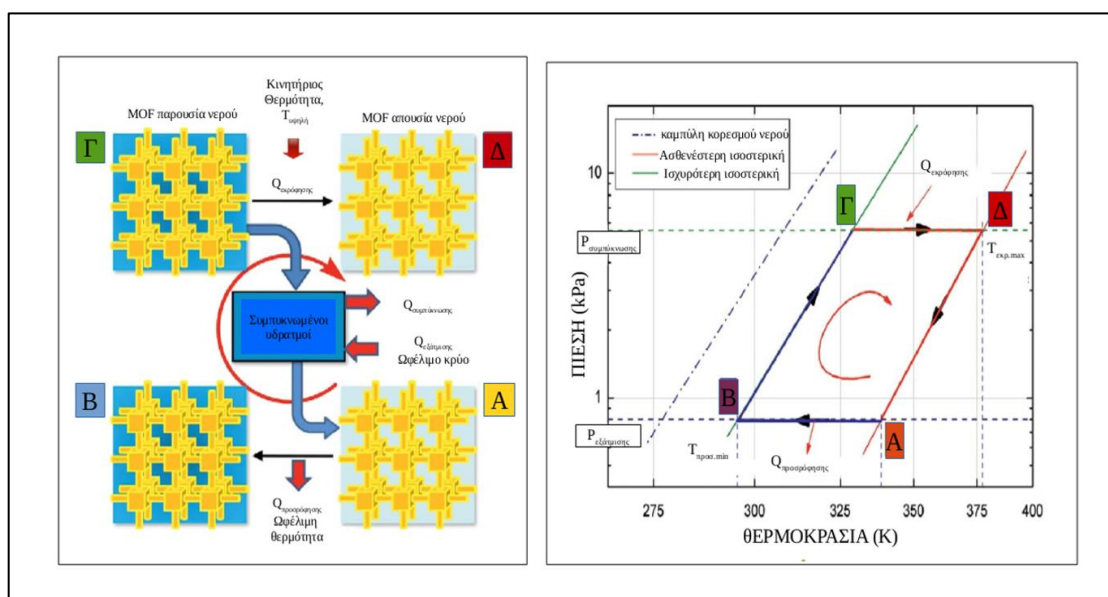


Σχήμα 25. Πειραματική διάταξη για την απεικόνιση της παραγωγής θερμότητας και κρύου κατά το στάδιο της προσρόφησης. Η αριστερή εικόνα δείχνει το σύστημα πριν από το άνοιγμα της χειροκίνητης βαλβίδας. Η δεξιά εικόνα δείχνει τα δεδομένα που καταγράφονται με τη χρήση μίας θερμικής κάμερας, λίγα λεπτά μετά το άνοιγμα της βαλβίδας. Τα θερμικά δεδομένα δείχνουν τις διαφορετικές θερμοκρασίες στη συσκευή: -5°C στη φιάλη νερού (με σχηματισμό πάγου) και 40°C στη φιάλη με το προσροφητικό μέσο.

Από θερμοδυναμικής άποψης το σύστημα αυτό μπορεί να περιγραφεί από τέσσερις αντιστρεπτές μεταβολές, δύο αδιαβατικές και δύο ισόθερμες (σχήμα 26). Οι συνθήκες λειτουργίας καθορίζονται από τρία θερμοκρασιακά επίπεδα : (i) υψηλή θερμοκρασία για την αναγέννηση, (ii) ενδιάμεση θερμοκρασία για τη συμπύκνωση των υδρατμών και για την ψύξη κατά την προσρόφηση, και (iii) χαμηλή θερμοκρασία για την εξάτμιση. Η επιλογή του κατάλληλου ζεύγους προσροφητικού/προσροφόμενου μέσου εξαρτάται από αυτά τα θερμοκρασιακά επίπεδα που υπαγορεύονται από την κάθε εφαρμογή. Για τα συστήματα κλιματισμού, το νερό αποτελεί ένα πολύ αποδοτικό ψυκτικό, λόγω της μεγάλης ενθαλπίας εξάτμισής του που οδηγεί σε υψηλά ποσά θερμότητας που μπορούν να εξαχθούν από το σύστημα ανά προσροφητικό κύκλο.⁸⁷ Όσον αφορά τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά, το πιο σπουδαίο από αυτά είναι η ενεργή χωρητικότητα, δηλαδή η μάζα του προσροφόμενου νερού ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού. Αυτή η ιδιότητα εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του κύκλου, δηλαδή από τα τρία θερμοκρασιακά επίπεδα.

Τα MOFs αποτελούν μία πολύ ελκυστική κατηγορία υλικών για τις παραπάνω εφαρμογές λόγω της δυνατότητας για συστηματική ρύθμιση των ιδιοτήτων προσρόφησης-εκρόφησης. Τα MOFs παρουσιάζουν πολύ μεγάλη πρόσληψη μορίων νερού, που σε κάποιες περιπτώσεις φτάνει και τα 1 g g^{-1} . Επιπλέον, οι ισόθερμες προσρόφησης του τύπου «S», που απαντώνται συχνά στα MOFs, τα καθιστούν κατάλληλα υλικά δεδομένου ότι μπορεί να επιτευχθεί μία πολύ μεγάλη ενεργή χωρητικότητα σε ένα πολύ στενό όριο σχετικών πιέσεων. Μερικά πολύ χαρακτηριστικά παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων, που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και έχουν δείξει καλές πιθανότητες εφαρμογής, είναι μία σειρά πλεγμάτων που ανήκουν στην οικογένεια των MIL-101.⁸⁸ Επίσης, μετρήθηκε και η σταθερότητα των πλεγμάτων αυτών κατά τους διάφορους κύκλους προσρόφησης.

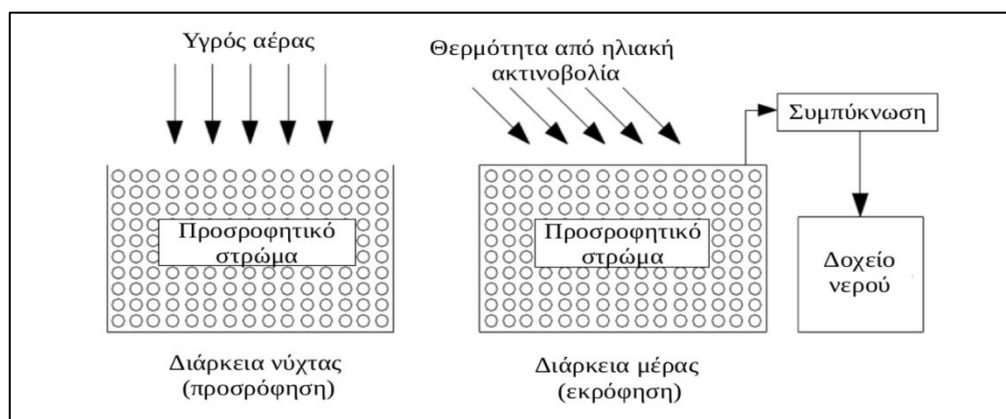
Βρέθηκε ότι αρκετά από αυτά παρέμειναν σταθερά μετά από 40 κύκλους, γεγονός που ενισχύει ακόμη περισσότερο την καταλληλότητά τους για τέτοιες εφαρμογές. Παρόλα αυτά, τα πειραματικά δεδομένα είναι ακόμη ανεπαρκή και χρειάζονται και άλλες μελέτες για να ενισχύσουν τις διάφορες υποθέσεις (τα εμπορικά διαθέσιμα προσροφητικά παρουσιάζουν υδροθερμική σταθερότητα μετά από 200.000 και 600.000 κύκλους). Τέλος, ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα MOFs, το οποίο θα μπορούσε να εμποδίσει τη χρήση τους σε εφαρμογές μετατροπής θερμότητας, είναι τα φαινόμενα υστέρησης μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης που παρουσιάζουν κάποιες από τις δομές.



Σχήμα 26. Αρχή λειτουργία θερμικών ψυκτών ή θερμικών αντλιών. A → B, παραγωγή ή κύκλος προσρόφησης. C → D, αναγέννηση ή κύκλος εκρόφησης.

4.2. Παραγωγή πόσιμου νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα

Είναι γνωστό ότι η βιώσιμη παροχή νερού είναι ζωτικής σημασίας για πολλές περιοχές, όπου η ανεπάρκεια των φυσικών υδάτινων πόρων γίνεται όλο και πιο σοβαρή. Παρόλα αυτά, η ατμόσφαιρα αποτελεί μία τεράστια και ανανεώσιμη πηγή, η οποία περιέχει περίπου 14.000 km³ υδρατμούς. Η πρόσληψη του νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να γίνει μέσω τριών βασικών αρχών, που συμπεριλαμβάνουν την μέθοδο της συμπύκνωσης, την μέθοδο προσρόφησης-αναγέννησης και τη μέθοδο προσρόφησης-εκρόφησης.^{89,90} Η παραγωγή νερού μέσω της συμπύκνωσης του αέρα απαιτεί κατανάλωση μεγάλων ποσών ενέργειας. Η μέθοδος της συμπύκνωσης-αναγέννησης παρουσιάζει και αυτή ελαττώματα, όπως είναι η χρήση ηλεκτρικής ενέργειας επειδή το υγρό προσροφητικό μέσο χρειάζεται να ανακυκλώνεται μέσω μίας αντλίας και το οποίο μπορεί να καταστραφεί κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Η μέθοδος της προσρόφησης-εκρόφησης βασίζεται στην προσρόφηση των υδρατμών της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της νύχτας, μέσω στερεών υλικών, και πρόσληψη του νερού μέσω θέρμανσης του υλικού και συμπύκνωσης του νερού που εκροφάται. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή έχουν να κάνουν με το ότι δεν χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια, η δομή είναι απλούστερη και το κόστος πολύ μικρότερο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή. Στο σχήμα 27, υπάρχει μία σχηματική απεικόνιση παραγωγής νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας.



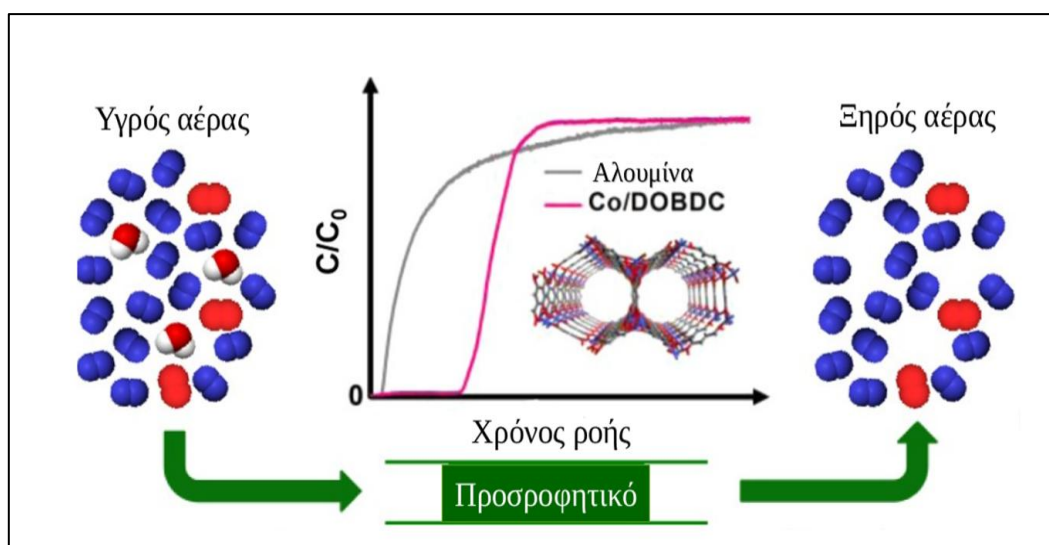
Σχήμα 27. Απεικόνιση διαδικασίας παραγωγής πόσιμου νερού από την ατμόσφαιρα, μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν κάποια παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων που έχουν μελετηθεί για την παραγωγή πόσιμου νερού σε περιοχές με μεγάλη ξηρασία. Η καταλληλότητα των πλεγμάτων για αυτές τις εφαρμογές καθορίζεται κυρίως από την ενεργή χωρητικότητα. Με βάση την ενεργή χωρητικότητα που παρουσιάζει η δομή του MOF-841 $[Zr_6O_4(OH)_4(MTB)_n]$ ⁹¹ μεταξύ των P/P₀=0.05–0.35, ο Yaghi και οι συνεργάτες του υποστήριξαν ότι η δομή αυτή είναι κατάλληλη για την παραγωγή πόσιμου νερού σε ερήμους, όπως η πόλη της Ταμπούκ στη Σαουδική Αραβία, όπου η τυπική σχετική υγρασία (RH) κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας είναι 5% και 35%, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα, οι συνθήκες υγρασίας ποικίλουν ανάλογα την περιοχή και την εποχή του χρόνου. Για παράδειγμα, στην περιοχή Pampas de La Joya, που βρίσκεται στο νότιο Περού, η σχετική υγρασία κατά τη διάρκεια της μέρας είναι 0% και κατά τη διάρκεια της νύχτας 45%. Στην έρημο Mojave της Καλιφόρνια, οι τυπικές σχετικές υγρασίες το απόγευμα και το βράδυ είναι 30% και 55%, αντίστοιχα για τους χειμερινούς μήνες. Ως εκ τούτου, η συστηματική μελέτη για την συσχέτιση των ενεργών χωρητικοτήτων και των συνθηκών υγρασίας είναι απαραίτητη. Με βάση την υψηλή ενεργή χωρητικότητα, τη σταθερότητα κατά τη διάρκεια των προσροφητικών κύκλων, και την καλή υδροθερμική σταθερότητα, τα MIL-101 (Cr), MIL-100 (Cr), MIL-100 (Al) και MIL-100 (Fe),⁹² βρέθηκε ότι είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για την παραγωγή πόσιμου νερού σε συνθήκες μέτριας και υψηλής σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια της νύχτας.

4.3. Αφύγρανση αέρα

Στην βιομηχανία η χρήση του πεπιεσμένου αέρα είναι πολύ σημαντική. Σχεδόν το 70% των εταιρειών χρησιμοποιεί πεπιεσμένο αέρα. Στο ευρύ πεδίο που βρίσκει εφαρμογή συγκαταλέγονται η ενεργειακή αποθήκευση, η μηχανική κατεργασία μετάλλων και η επεξεργασία των τροφίμων. Μετά τη συμπίεση, το σημείο δρόσου του αέρα αυξάνεται, καθιστώντας αναγκαία την απομάκρυνση του νερού για την αποφυγή φαινομένων όπως η συμπύκνωση, η διάβρωση και η μόλυνση του καταλύτη. Η ξήρανση ενός αερίου, όταν απαιτούνται ιδιαίτερα ξηρές συνθήκες (δηλαδή το σημείο δρόσου να είναι από -40°C μέχρι -70°C, που αντιστοιχεί σε σχετική υγρασία ίση με 0.59%–0.014% και απόλυτη υγρασία ίση με 0.13 g/m³–0.0033 g/m³ σε str συνθήκες), τυπικά επιτυγχάνεται με το πέρασμα ενός αερίου μέσω ενός ανανεώσιμου

ξηραντικού στρώματος (σχήμα 28).⁹³ Η συγκεκριμένη μέθοδος αυξάνει κατά 15-20% το επιχειρηματικό κόστος για τη χρήση πεπιεσμένου αέρα. Παρόλο που η χρήση του οξειδίου του αργιλίου (αλουμίνια) ως ξηραντικό είναι ευρεία, λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης αναγέννησής του, δεν είναι το κατάλληλο μέσο για τη ξήρανση αέρα με χαμηλή σχετική υγρασία, όπως επίσης και η χωρητικότητά της σε νερό είναι μικρή. Το πιο σημαντικό στοιχείο είναι ότι η αναγέννησή της απαιτεί υψηλά ποσά ενέργειας, μιας και επιτυγχάνεται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση σε εφαρμογές αφύγρανσης και ιδιαίτερα για την ξήρανση αερίων σε χαμηλή σχετική υγρασία. Ωστόσο, παρουσιάζουν μειονεκτήματα σε σχέση με τη μικρή χωρητικότητά τους σε νερό και το μεγάλο κόστος για την αναγέννησή τους. Το 75% του συνολικού κόστους για τη χρήση πεπιεσμένου αέρα, στο διάστημα μίας δεκαετίας, οφείλεται στην ενεργειακή κατανάλωση.



Σχήμα 28. Απεικόνιση διαδικασίας απομάκρυνσης του νερού από τον αέρα, με το πέρασμά του μέσω ενός ξηραντικού μέσου.

Λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό χρήσης του πεπιεσμένου αέρα και τις ενεργειακές απαιτήσεις της αφύγρανσής του, κρίθηκε προφανώς αναγκαία η ανάπτυξη πιο αποδοτικών αφυγραντικών μέσων.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν κάποιες μελέτες που έχουν δείξει καλή πιθανότητα εφαρμογής των MOFs για την αφύγρανση αερίων. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι

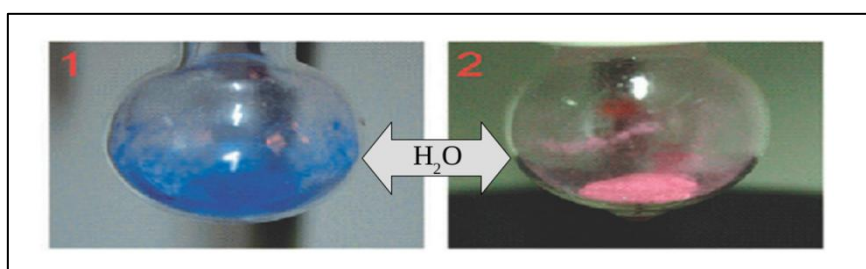
δομές των HKUST-1, Co/DOBDC, UiO-66, UiO-66-NH₂, MIL-100, MIL-101, και MIL-101-SO₃H⁹⁴ οι οποίες παρουσίασαν πολύ υψηλότερη χωρητικότητα από ότι τα συμβατικά ξηραντικά από αλουμίνα. Από αυτά, τα HKUST-1, Co/DOBDC, UiO-66-NH₂ και MIL-101-SO₃H, έδειξαν τις καλύτερες επιδόσεις. Αν και η χωρητικότητα από μόνη της δεν καθιστά ένα υλικό κατάλληλο για τέτοιες εφαρμογές, το γεγονός ότι η κυκλική αναγέννηση των προαναφερθέντων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με πολύ χαμηλότερο ενεργειακό κόστος από τα συμβατικά υλικά, καθιστά απαραίτητη τη συστηματική μελέτη των MOFs για αυτές τις εφαρμογές.

4.4. MOFs ως αισθητήρες υγρασίας

Η υγρασία αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για ένα ευρύ πεδίο οικιακών και βιομηχανικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα ο έλεγχος της ποιότητας των διαδικασιών παραγωγής ή ο έλεγχος των συνθηκών διαβίωσης στα κτίρια. Λόγω αυτών των πολλαπλών εφαρμογών, προκύπτουν διαφορετικές απαιτήσεις για τους αισθητήρες υγρασίας, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, το εύρος υγρασίας, η σταθερότητα του διαλύτη κ.τ.λ. Ο μηχανισμός των διαφόρων υλικών ανίχνευσης βασίζεται κυρίως στη προσρόφηση ή την απορρόφηση μορίων νερού από την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, προκαλώντας μεταβολές στις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού.

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα παρουσιάζουν από τη φύση τους υψηλή ευαισθησία σε αέρια και υδρατμούς λόγω της πολύ αποδοτικής προσρόφησης και της δυνατότητας αποθήκευσης των αναλυτών. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως αισθητήρες υγρασίας παρουσιάζουν τα MOFs των οποίων τα μεταλλικά ιόντα έχουν ακόρεστες θέσεις ένταξης. Η προσρόφηση των αναλυτών μέσω της ένταξης τους στα μεταλλικά ιόντα οδηγεί στην αλλαγή της γεωμετρίας ένταξης, με αποτέλεσμα πολλά από τα υλικά που περιέχουν στοιχεία μετάπτωσης να υφίστανται αλλαγές χρώματος στην περιοχή του ορατού. Λόγω της ίδιας της προσρόφησης η αλλαγή και άλλων οπτικών ιδιοτήτων, όπως ο δείκτης διάθλασης, είναι δυνατές και επομένως είναι εύκολο να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας για παράδειγμα φασματοσκοπικές μεθόδους. Το πιο σημαντικό στοιχείο είναι ότι η πρόσληψη και η απελευθέρωση των φιλοξενούμενων μορίων από τα MOFs, όπως επίσης και η απόκριση που ενεργοποιείται από εξωτερικά ερεθίσματα, μπορούν να παράγουν απευθείας ένα αναγνώσιμο οπτικό σήμα, το οποίο είναι συνήθως ορατό ακόμη και με γυμνό μάτι.

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα πλεγμάτων, εύκαμπτων και άκαμπτων, που υφίστανται χρωματικές αλλαγές κατά την προσρόφηση μορίων νερού. Ένα πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί το εύκαμπτο, εξαιρετικά μικροπορώδες $[Co_{1.5}(TIPB)-(SO_4)(BDC)_{0.5}]_n$.⁹⁵ Η ένωση δείχνει εξαιρετική απόκριση στα μόρια νερού και αμμωνίας. Κατά την προσρόφηση μορίων νερού, παρατηρείται μία αντιστρεπτή δομική μεταβολή που οφείλεται στην μεταβολή της γεωμετρίας ένταξης του μετάλλου από τετραεδρική σε οκταεδρική. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από αλλαγή του χρώματος από μπλε σε ροζ, που συμβαίνει σε μία πολύ στενή περιοχή πίεσης των υδρατμών (σχήμα 29).



Σχήμα 29. Πειραματική παρατήρηση της μεταβολής του χρώματος του $[Co_{1.5}(TIPB)-(SO_4)(BDC)_{0.5}]_n$, λόγω της μεταβολής της γεωμετρίας ένταξης κατά την προσρόφηση μορίων νερού.

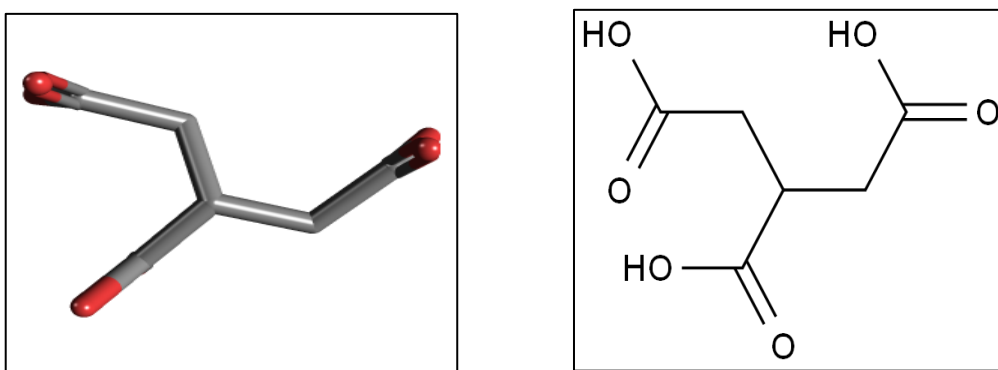
5. ΤΡΙΚΑΡΒΑΛΛΥΛΙΚΟ ΟΞΥ

Ο σχεδιασμός, η σύνθεση και οι εφαρμογές που παρουσιάζουν τα MOFs που αποτελούνται από εύκαμπτους υποκαταστάτες (FL-MOFs) έχουν αποσπάσει ένα πολύ μεγάλο κομμάτι του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Πράγματι, η σύνθεση των FL-MOFs είναι μία δύσκολη διαδικασία λόγω των διαφορετικών διαμορφώσεων που μπορούν να υιοθετήσουν οι υποκαταστάτες κατά την αυτο-οργάνωση, με αποτέλεσμα η πρόβλεψη της τελικής τοπολογίας του πλέγματος να καθίσταται δύσκολη.⁹⁶ Οι δομές των FL-MOFs επηρεάζονται περισσότερο από διάφορους παράγοντες που αφορούν την αντίδραση, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος και το pH. Αυτοί οι παράγοντες παρεμποδίζουν τη ανάπτυξη μίας στρατηγικής σχεδιασμού πλεγμάτων με συγκεκριμένες ιδιότητες. Επιπλέον, τα περισσότερα FL-MOFs είναι ασταθή, καθώς μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων μπορεί να χάσουν το πορώδες τους, λόγω της αδυναμίας του εύκαμπτου υποκαταστάτη να κρατήσει σταθερό τον

σκελετό του πλέγματος. Παρόλα αυτά, κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι για παράδειγμα η κινητικότητα των υποκαταστατών σε συνδυασμό με την προτίμηση ένταξης των μεταλλικών ιόντων, έχουν ως αποτέλεσμα, σε μερικές περιπτώσεις, τη δημιουργία FL-MOFs με ικανοποιητικό πορώδες. Αυτά τα MOFs παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές, οι οποίες είναι αδύνατο να επιτευχθούν με τη χρήση άκαμπτων υποκαταστατών.

Για τους παραπάνω λόγους η πειραματική κατεύθυνση της ερευνητικής μας ομάδας χαρακτηρίστηκε από τη χρήση εύκαμπτων οργανικών μορίων δύο μεγάλων οικογενειών. Η πρώτη κατηγορία αφορά τους πολυκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες ανοιχτής αλυσίδας, όπως είναι το *trans*-ακονιτικό οξύ και το τρικαρβαλλυλικό οξύ, ενώ η δεύτερη κατηγορία τους ψευδοπεπτιδικούς υποκαταστάτες, όπως για παράδειγμα το δις-γλυκινυλ-τερεφθαλικό οξύ, το μαλοναμίδιο-διοξικό οξύ, οξαμίδιο-διοξικό οξύ και το δις-β-αλανινυλ-ισοφθαλικό οξύ.⁹⁷⁻⁹⁹

Στην παρούσα διατριβή η σύνθεση των συμπλόκων ενώσεων έγινε με τη χρήση του τρικαρβαλλυλικού οξέος. Το τρικαρβαλλυλικό, ή αλλιώς το 1,2,3-τρικαρβοξυπροπανοϊκό οξύ, αποτελείται από τρεις καρβοξυλικές ομάδες οι οποίες ιονίζονται σε φυσιολογικές τιμές pH. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 30, το τρικαρβαλλυλικό παρουσιάζει δομικές ομοιότητες με αρκετές βιολογικά δραστικές ενώσεις, όπως το κιτρικό οξύ, τα αμινοξέα, κάποιες τοξίνες, και κάποιους ενζυμικούς αναστολείς.

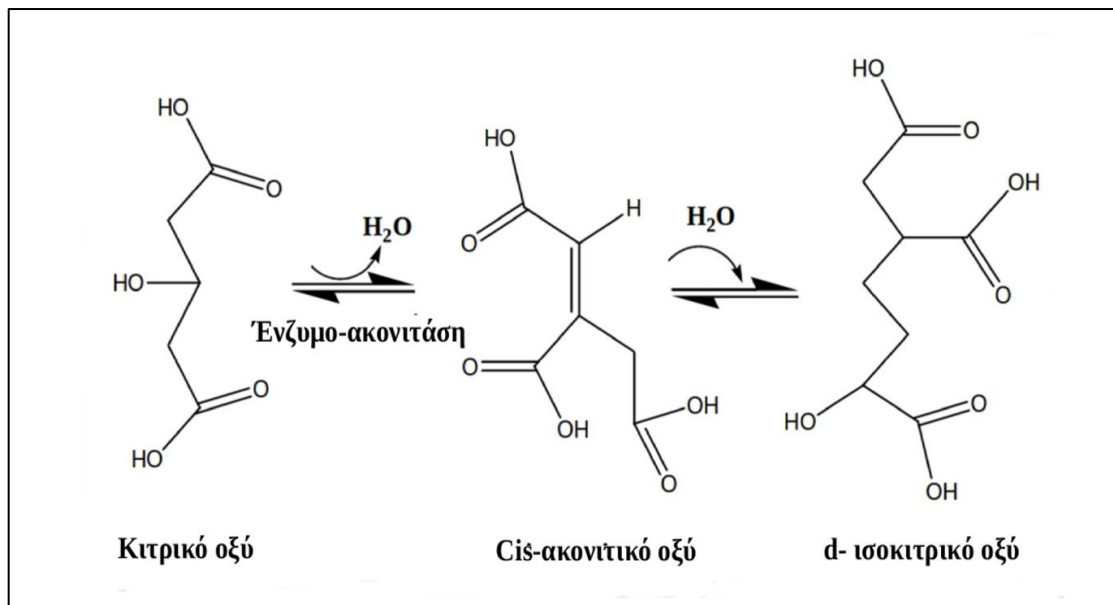


Σχήμα 30. Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος.

- **Απομόνωση και χρήσεις**

Από μελέτες που έχουν γίνει *in vitro*, έχει αποδειχθεί ότι το *trans*-ακονιτικό οξύ παράγεται πολύ γρήγορα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παρουσία μικροοργανισμών στα έντερα των μηρυκαστικών ζώων.^{100,101} Ένα μικρό ποσοστό μετατρέπεται σε οξικά, ενώ σχεδόν το 50% μετατρέπεται σε τρικαρβαλλυλικό, μέσω μίας αναγωγικής αντίδρασης. Επίσης, κάποια πειράματα που έχουν γίνει σε πρόβατα και βοοειδή έχουν δείξει ότι το *trans*-ακονιτικό που λαμβάνουν μέσω της τροφής τους μετατρέπεται άμεσα σε τρικαρβαλλυλικό, το οποίο σε αντίθεση με το *trans*-ακονιτικό παραμένει στα έντερα των ζώων για μεγάλα χρονικά διαστήματα, απορροφάται πολύ εύκολα από αυτά και συμπλέκεται ισχυρά με το μαγνήσιο, το ασβέστιο και τον ψευδάργυρο.¹⁰² Έτσι, το τρικαρβαλλυλικό όχι μόνο παράγεται από τα εντερικά βακτήρια των ζώων, αλλά επηρεάζει σε έναν βαθμό και το μεταβολισμό τους.

Το τρικαρβαλλυλικό δρα ως αναστολέας του ενζύμου ακονιτάση και επομένως παρεμβαίνει στον κύκλο του Krebs (ή κύκλος Κιτρικού οξέος).¹⁰³ Η ακονιτάση είναι το ένζυμο που καταλύει, μέσω του *cis*-ακονιτικού οξέος, την μετατροπή του κιτρικού



Σχήμα 31. Μετατροπή κιτρικού σε ισοκιτρικό, μέσω της ενζυμικής δράσης της ακονιτάσης.

οξέος σε ισοκιτρικό οξύ (σχήμα 31). Η χημική δομή του τρικαρβαλλυλικού και η αντίστοιχη δομή του κιτρικού διαφέρουν κατά μία υδροξυλομάδα. Έτσι, το τρικαρβαλλυλικό έχει τη δυνατότητα να συνδέεται με την ακονιτάση και να παρεμποδίζει τη δράση της, καθώς για να γίνει η μετατροπή στο *cis*-ακονιτικό είναι απαραίτητη η υδροξυλική ομάδα που υπάρχει μόνο στο κιτρικό.

Το τρικαρβαλλυλικό πιστεύεται ότι αποτελεί την πλευρική αλυσίδα διάφορων μυκοτοξινών που βρίσκονται σε φυσικά προϊόντα.¹⁰⁴ Για παράδειγμα απαντάται στις φουμοσινίνες B₁, B₂ και B₃, οι οποίες ανιχνεύτηκαν σε σημαντικές συγκεντρώσεις στο καλαμπόκι και στα παράγωγά του. Επίσης, απαντάται στις AAL τοξίνες και σε ένα μακροκυκλικό πολυκαρβοξυλικό οξύ, το οποίο δρα ως αναστολέας μίας τρανσφεράσης (FPTase : Farnesyl-Protein Transferase) και μοιάζει με το ακτινοπλανικό οξύ. Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι φουμοσινίνες είναι γνωστοί φυσικοί καρκινογόνοι παράγοντες, και έχουν συνδεθεί με καρκίνο του οισοφάγου σε ανθρώπους που ζουν σε περιοχές της Κίνας και της νότιας Αφρικής. Ως εκ τούτου, η εμφάνιση και η βιολογική δράση του τρικαρβαλλυλικού οξέος έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Τέλος, το τρικαρβαλλυλικό οξύ σχηματίζει ισχυρούς διασταυρούμενους εστερικούς δεσμούς με την κυτταρίνη που υπάρχει στις ίνες των υφασμάτων. Εκτός από την ανθεκτικότητα, το οξύ, προσδίδει στα μάλλινα υφάσματα σημαντικές ιδιότητες, όπως η διατήρηση του χρώματος και η ελαστικότητα. Ωστόσο, η χρήση του για την κατεργασία των υφασμάτων είναι περιορισμένη καθώς είναι αρκετά ακριβό και απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα συγκριτικά με άλλα τρικαρβοξυλικά και τετρακαρβοξυλικά οξέα.

II. ΣΚΟΠΟΣ

Όπως έγινε αντιληπτό από την εισαγωγή, τα μεταλλοργανικά πλέγματα(MOFs) αποτελούν έναν πολύ σημαντικό κλάδο στις επιστήμες των υλικών και της χημείας. Τα πλέγματα των MOFs παρουσιάζουν μοναδικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά και για το λόγο αυτό η έρευνα που αφορά τις δομές, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους εξελίσσεται ραγδαία. Το 1998 τα μεταλλοργανικά πλέγματα κατατάχθηκαν σε τρεις κατηγορίες. Τα MOFs που ανήκουν στην τρίτη γενιά, ή όπως αλλιώς αποκαλούνται οι «μαλακοί κρύσταλλοι», παρουσιάζουν ιδιότητες οι οποίες δεν συναντώνται σε καμία άλλη κατηγορία υλικών. Τα δυναμικά τους πλέγματα, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ανταποκρίνονται αντιστρεπτά σε εξωτερικά ερεθίσματα, τους παρέχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν εκλεκτικά με τα διάφορα μόρια, με αποτέλεσμα να θεωρούνται κατάλληλοι υποψήφιοι σε εφαρμογές όπως είναι ο διαχωρισμός, η ελεγχόμενη διάχυση φαρμάκων κ.α. Επιπλέον, όσον αφορά τους μαλακούς κρυστάλλους που παρουσιάζουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού, το πεδίο των εφαρμογών διευρύνεται και αυτά τα συγκεκριμένα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μεγάλης σημασίας, όπως είναι οι μετατροπές θερμότητας, η παραγωγή πόσιμου νερού, η αφύγρανση κ.α.

Η επιστημονική μας ομάδα έχει ασχοληθεί στο παρελθόν με την σύνθεση και την έρευνα υλικών που παρουσιάζουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού. Για το λόγο αυτό, η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή στηρίχτηκε στα παραπάνω πλαίσια, έχοντας ως στόχο τη σύνθεση και τη μελέτη ενός νέου υλικού το οποίο θα έχει την δυνατότητα να λειτουργεί ως οπτικός αισθητήρας υγρασίας και ταυτόχρονα θα μπορεί να απομακρύνει την υγρασία από οργανικούς διαλύτες.

Στην παρούσα διατριβή η συνθετική προσέγγιση που κάνουμε ανήκει στο γενικότερο πεδίο της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού πολυμερών ένταξης με εύκαμπτους υποκαταστάτες. Σε αυτό το πλαίσιο ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση ενός συμπλόκου του ψευδαργύρου με το τρικαρβαλλυλικό οξύ, το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης νερού. Το τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι ένας ιδιαίτερα εύκαμπτος υποκαταστάτης, και αυτή του η ευκαμψία δίνει στα σύμπλοκά του χαρακτηριστικά «μαλακών κρυστάλλων».

Δυστυχώς, ο ψευδάργυρος φασματοσκοπικά μπορεί να χαρακτηριστεί ως άορατο μέταλλο, έτσι οι αλλαγές που προκύπτουν στην δομή του συμπλόκου μπορούν να ανιχνευτούν μόνο με περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη ή και φασματοσκοπία υπερύθρου. Όπως είναι γνωστό, τα δονητικά φάσματα των συμπλόκων είναι αρκετά

πολύπλοκα και δεν είναι δυνατός ο άμεσος χαρακτηρισμός των προϊόντων.

Για να κάνουμε δυνατή την εύκολη παρατήρηση (χωρίς τη χρήση κάποιας φασματοσκοπικής τεχνικής) των αλλαγών που συμβαίνουν, αποφασίσαμε να κάνουμε πειράματα ιχνηθέτησης με άλλα μεταλλοϊόντα. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό είναι η διατήρηση της δομής του πολυμερούς.

Για τους παραπάνω λόγους, αποφασίσαμε να ιχνηθετήσουμε σύμπλοκα του ψευδαργύρου με κάποιο έγχρωμο μέταλλο. Καταλληλότερος υποψήφιος αποδείχθηκε το κοβάλτιο [Co(II)], λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας με τον ψευδάργυρο και λόγω του ηλεκτρονιακού του φάσματος στο ορατό. Το πρώτο βήμα της ερευνητικής μας εργασίας είναι η σάρωση γραμμομοριακών αναλογιών Zn/Co, για να αποδείξουμε την ισοδομικότητα των ιχνηθετημένων συμπλόκων με το γονικό υλικό. Όπως είναι γνωστό, η «ένταση του χρώματος» ενός υλικού εξαρτάται από την συγκέντρωση του χρωμοφόρου. Πιλοτικά πειράματα μας έδειξαν ότι τα υλικά που λαμβάνονται από κοβάλτιο και τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι διαφορετικά από αυτά του ψευδαργύρου.

Κατόπιν, και αφού έχει εξασφαλιστεί η ισοδομικότητα των ιχνηθετημένων δειγμάτων, θα γίνει ο έλεγχος των ιδιοτήτων των νέων υλικών.

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα στερεά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συμπλόκων, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $HOOCCH_2CH(COOH)CH_2COOH$ (τρικαρβαλλυλικό οξύ ή 1,2,3-τρικαρβοξυ-προπάνιο ή PTCH₃), προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Aldrich και Sigma και ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας. Τέλος, το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απλά απιονισμένο στο εργαστήριο.

2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

2.1. Φασματοσκοπία IR και UV-Vis

Τα φάσματα υπερύθρου (IR) όλων των ενώσεων ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX ή Perkin Elmer Spectrum BX II με την μορφή δισκίων KBr ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) όλων των ενώσεων σε στερεά κατάσταση ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UVPC 2401, χρησιμοποιώντας σαν ένωση αναφοράς το $BaSO_4$, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.2. Θερμικές μετρήσεις (TG-DTA).

Οι θερμικές μετρήσεις (TG και DTA) στην περιοχή θερμοκρασιών $20-700^\circ\text{C}$ έγιναν σε θερμοζυγό της Shimadzu DTG 60, υπό ροή N_2 ($50\text{ cm}^3/\text{min}$) με ταχύτητα θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 2,26 έως 5,22 mg. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X κόνεως

Για τη λήψη των ακτινογραφημάτων σκόνης ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο σκόνης (powder diffractometer) Siemens (τώρα Bruker) D8 ADVANCE. Η πηγή ακτινοβολίας ήταν λυχνία Cu που λειτουργούσε με φίλτρο Ni σε τάση 40 KV και ρεύμα 40 mA (CuK α , $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Σαρώθηκε περιοχή γωνίας ανακλάσεως 2θ 5-60°, με βήματα 0.03° σε σταθερό χρόνο. Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Περιθλάσης Ακτίνων-X Κόνεως, του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι).

2.4. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου

Για τη δομή του συμπλόκου **1** χρησιμοποιήθηκε αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-X μονοκρυστάλλου τύπου P4 της εταιρείας Siemens (τώρα Bruker) του Δικτύου Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι). Το όργανο αποτελείται από μια γεννήτρια ακτίνων-X ισχύος 3 KW, ένα γωνιόμετρο τεσσάρων κύκλων, έναν ανιχνευτή σπινθηρισμού και έναν υπολογιστή Pentium εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της λειτουργίας του οργάνου και την αρχική επεξεργασία των δεδομένων.

Η επίλυση της δομής έγινε με το SHELXS¹⁰⁵ και η βελτιστοποίηση με το SHELXL¹⁰⁵ που είναι ενσωματωμένα στο πρόγραμμα WinGX¹⁰⁶. Όλα τα βαριά άτομα βελτιστοποιήθηκαν ανισοτροπικά. Πολλά από τα άτομα H βρέθηκαν σε διαφορετικούς χάρτες Fourier, αλλά όλα τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες θέσεις και βελτιστοποιήθηκαν ως συνδεδεμένα στα γονικά τους άτομα. Τα άτομα H που συνδέονται σε άτομα οξυγόνου βρέθηκαν από χάρτες Fourier και βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά χρησιμοποιώντας περιορισμούς διαθέσιμους στο SHELXL.

Τα γραφικά έγιναν με το POV Ray μέσω του X-seed^{107a} ή με το Diamond^{107b} και η τοπολογική μελέτη με το TOPOS¹⁰⁸.

3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

3.1. Παρασκευή του $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [1]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 2 ml υδατικού διαλύματος $NaOH$ 1M καταβυθίζεται λευκό στερεό $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3x8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (2 mmol, 0,66 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται λευκό κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.390 gr, 59,98 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3530sb, 3403sb, 2914wh, 1620w, 657s, 1521mb, 1426s, 1441s, 1322mh, 1289mh, 1217mh, 1014mh, 950w, 880mb, 517m.

3.2. Παρασκευή του $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [2]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,01 mmol, 0,00293 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,02 ml υδατικού διαλύματος $NaOH$ 1M καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό ροζ στερεό $(Zn_{0,99}Co_{0,01})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (2,02mmol, 0,67 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό

ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.353 gr, 53,87 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3550,32 sb, 3423,59 sb, 2916,68 wh, 1621,21 w, 1418,30, 1658,09, 1521,62 mb
1441,57, 1318,52, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 948,51 w, 881,93 m, 515,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 87,66 °C– 237 °C, 14 %

(2) 357 °C– 440,34 °C, 44 %

3.3. Παρασκευή του $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [3]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,052 mmol, 0,0153 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,104 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό ροζ στερεό $(Zn_{0,95}Co_{0,05})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3x8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (2,104 mmol, 0,7 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ (ελάχιστα πιο σκούρο από το σύμπλοκο 2) και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.361 gr, 52,8 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3584,38sb, 3400,42sb, 2916,68 wh, 1624,96w, 1418,30, 1661,64, 1521,63 mb
1448,27, 1321,67, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 945,51 w, 881,93 m, 518,71 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 34 °C– 207 °C, 22 %

(2) 349 °C– 437 °C, 48,82 %

3.4. Παρασκευή του $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [4]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,111 mmol, 0,0323 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,222 ml υδατικού διαλύματος $NaOH$ 1M καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό ροζ στερεό $(Zn_{0,90}Co_{0,10})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3x8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (2,2 mmol, 0,73 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ (ελάχιστα πιο σκούρο από το σύμπλοκο 3) και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται πολύ ανοιχτό ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.380 gr, 53,27 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}):**

3538,05 sb, 3411,32 sb, 2916,68 wh, 1621,21 w, 1418,30, 1658,09, 1521,62 mb, 1441,57, 1321,52, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 945,04 w, 881,93 m, 515,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 88,25 °C– 243 °C, 14 %

(2) 355 °C– 441 °C, 41%

3.5. Παρασκευή του $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [5]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,25 mmol, 0,0727 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,5 ml υδατικού διαλύματος $NaOH$ 1M καταβυθίζεται ανοιχτό ροζ στερεό $(Zn_{0,80}Co_{0,20})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού

διαλύματος PTCH_3 1M (2,5 mmol, 0,83 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται σκούρο ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.320 gr, 39,59 % ως προς το $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}) :**

3538,32sb, 3411,32 sb, 2916,68 wh, 1634,21 w, 1418,30, 1658,09, 1521,63 mb
1434,57, 1321,67, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 948,59 w, 878,39 m, 515,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 81,85 °C– 253 °C, 22 %

(2) 338 °C– 455,87 °C, 48,42%

3.6. Παρασκευή του $[(\text{Zn}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_3(\text{PTC})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6]

Στερεός $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,42 mmol, 0,122 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,84 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται σκούρο ροζ στερεό $(\text{Zn}_{0,70}\text{Co}_{0,30})(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναωρεείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος PTCH_3 1M (2,84 mmol, 0,94 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ (πιο σκούρο από το σύμπλοκο 5) και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται σκούρο ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.331 gr, 36,17 % ως προς το $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}) :**

3538,38sb, 3423,59 sb, 2916,68 wh, 1624,96 w, 1418,30, 1658,64, 1521,63 mb
1441,257, 1318,67, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 945,04 w, 878,39 m, 518,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 59 °C– 227 °C, 16,7 %

(2) 356 °C– 451,61 °C, 36,5 %

3.7. Παρασκευή του $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [7]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,66 mmol, 0,193 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, ανοιχτό μωβ. Με την αργή προσθήκη 3,32 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται ανοιχτό μωβ στερεό $(Zn_{0,60}Co_{0,40})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ίζηματος τρεις φορές με H_2O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (3,32 mmol, 1,10 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές ανοιχτό μω και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται πολύ σκούρο ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0.293 gr, 27,48 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}) :**

3538,05 sb, 3411,32 sb, 2916,68 wh, 1618,21 w, 1428,30, 1658,09, 1521,63 mb

1441,57, 1321,52, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 945,04w, 878,39 m, 515,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 83°C– 226 °C, 16%

(2) 365 °C– 563 °C, 2,4 46 %

3.8. Παρασκευή του $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [8]

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.2614 gr, 1 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1 mmol, 0,29104gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H_2O . Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο μωβ. Με την αργή προσθήκη 4 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται σκούρο μωβ στερεό

$(Zn_{0,50}Co_{0,50})(OH)_2 \cdot xH_2O$, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H_2O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ιζήμα επαναιωρείται σε 7 ml H_2O . Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος $PTCH_3$ 1M (4 mmol, 1,3 ml). Το ιζήμα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο μωβ και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται πολύ σκούρο ροζ κρυσταλλικό στερεό (πιο σκούρο από το σύμπλοκο 7) . Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με αιθέρα. Απόδοση = 0,303 gr, 17 % ως προς το $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

- **Φασματοσκοπία IR (cm^{-1}) :**

3527,15 sb, 3411,32 sb, 2916,68 wh, 1618,25 w, 1421,45, 1661,64, 1521,63 mb, 1441,57, 1321,67, 1218,35 mh, 1015,24 mh, 945,094 w, 881,93 m, 515,55 m

- **Θερμικές μετρήσεις :**

(1) 94°C– 265 °C, 16,7%

(2) 376 °C– 446 °C, 47,6

3.9. Σύνθεση σε μεγάλη κλίμακα

Τα MOFs είναι μία κατηγορία υλικών που έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρουσιάζουν οι δομές τους, αλλά και για τις πολλές πιθανές εφαρμογές τους στη βιομηχανία. Επομένως, το πέρασμα από την κλίμακα των γραμμαρίων στην κλίμακα των τόνων κρίνεται απαραίτητο ούτως ώστε αυτά τα στερεά να εφαρμοστούν σε μαζική παραγωγή στη βιομηχανία. Στο πλαίσιο αυτό, διεξήχθησαν πειράματα στα οποία αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις των αρχικών αντιδραστηρίων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι τα στερεά που μελετούνται στην συγκεκριμένη διατριβή έχουν τη δυνατότητα σύνθεσης σε μεγαλύτερη κλίμακα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αναφέρεται παρακάτω.

- **Παρασκευή του $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [5] :**

Στερεός $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (2,614 gr, 10 mmol) και στερεό $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2,5 mmol, 0,727 gr) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε

20 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ. Σε αυτό προστίθενται 6.3 mL διαλύματος NaOH 5M με πολύ ισχυρή ανάδευση, οπότε και βαθμιαία καταβυθίζεται ανοιχτό ροζ στερεό (Zn_{0,80}Co_{0,20})(OH)₂.xH₂O, με τη μορφή τζελ. Το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού για να κροκιδωθεί και διηθείται με πτυχωτό ηθμό. Το στερεό εκπλένεται πάνω στον ηθμό με νερό μέχρι το υγρό έκπλυσης να έχει pH~ 7 (περίπου 300 mL) και ακολούθως μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως μαζί με τον ηθμό. Στο ποτήρι ζέσεως προστίθενται 20 ml H₂O και ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος PTCH₃ 5M (31,25 mmol, 2,1 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 20 min και με τη βοήθεια υπερήχων και σε αυτό το σημείο απομακρύνεται ο ηθμός. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, σκούρο ροζ και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Κρύσταλλοι εμφανίζονται την επόμενη ημέρα και μετά από 10 περίπου ημέρες συλλέγεται το σκούρο ροζ κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό, εκπλένεται με αιθανόλη και αιθέρα και ξηραίνεται στον αέρα. Απόδοση= 3,41 gr, 42,3 % ως προς το Zn(NO₃)₂.4H₂O.

IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

1.1. Γενική θεώρηση της πειραματικής πορείας

Όπως αναφέρθηκε και στον σκοπό της διατριβής, η πειραματική μας πορεία στηρίχθηκε σε ένα σύμπλοκο ψευδαργύρου με τρικαρβαλλυλικό οξύ ($[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O(1)$), το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού. Έχοντας ως στόχο την εύκολη παρατήρηση των μεταβολών που υφίσταται η δομή της ένωσης κατά τη διάρκεια των προσροφητικών κύκλων, αποφασίσαμε να ιχνηθετήσουμε το σύμπλοκο **1** με κάποιο έγχρωμο μέταλλο.

Πειραματικά έγιναν δοκιμές με διάφορα μεταλλικά ιόντα. Περισσότερη έμφαση δόθηκε στα δισθενή έγχρωμα μέταλλα, όπως το νικέλιο και το κοβάλτιο. Επίσης, πολλά πειράματα διεξήχθησαν και με τη χρήση τρισθενών ιόντων, κυρίως σιδήρου και χρωμίου, αλλά και με κάποια λανθανίδια (Pr^{+3} , Tb^{+3} , Er^{+3}). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι μόνο η ιχνηθέτηση με το κοβάλτιο μπορεί να δώσει, στις συγκεκριμένες συνθήκες, κρυσταλλικά προϊόντα. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας του κοβαλτίου με τον ψευδάργυρο.

Η ιχνηθέτηση του συμπλόκου του ψευδαργύρου με το κοβάλτιο έγινε σε διάφορες αναλογίες [Zn^{+2}/Co^{+2} : 99/01, 95/05, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70]. Τα πειράματα που διεξήχθησαν μέχρι την αναλογία Zn^{+2}/Co^{+2} :50/50, έδωσαν όλα κρυσταλλικά προϊόντα. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του κοβαλτίου στα σύμπλοκα, τόσο πιο σκούρο χρώμα αποκτούν τα στερεά και ότι η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται σταδιακά. Μετά την αναλογία των 50/50, δεν ήταν δυνατή η παραλαβή κρυσταλλικών στερεών, αντίθετα κατά την εξάτμιση των διαλυμάτων παραλάβαμε σε όλες τις περιπτώσεις στερεά υπό μορφή τζελ. Ακολούθησαν οι χαρακτηρισμοί των συμπλόκων που παραλάβαμε με τη χρήση ηλεκτρονιοακής φασματοσκοπίας (UV-Vis), φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), Θερμικών μετρήσεων (TG-DTA) και κρυσταλλογραφίας ακτίνων X κόνεως.

Τέλος, ακολούθησαν πειράματα αφυδάτωσης και επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε «βρεγμένους» οργανικούς διαλύτες και σε νερό, για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους κατά τους κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης και για τον έλεγχο της καταλληλότητάς τους ως προσροφητικά και ως οπτικοί αισθητήρες υγρασίας.

1.2. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Το σύμπλοκο $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ είναι ένα τρισδιάστατο (3D) μεταλλοργανικό πλέγμα. Αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[Zn_2(-COO)_6]^{2-}$, που συνδέονται μεταξύ τους μέσω του οργανικού σκελετού και γεφυρωμένων ατόμων Zn. Κρυσταλλώνεται στην τρικλινή ομάδα χώρου P $\bar{1}$. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών και στον πίνακα 2 υπάρχουν επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται στη δομή. Επίσης, στα σχήματα 32 – 42 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής, όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Στη δομή της ένωσης $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Zn : ο Zn(1) και ο Zn(2). Ο Zn(1) είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί κέντρο συμμετρίας. Ο ψευδάργυρος αυτός έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης (σχήμα 33). Πιο αναλυτικά, ο Zn(1) εντάσσεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, που ανήκουν σε τέσσερα τερματικά μόρια νερού και από δύο άτομα οξυγόνου, που ανήκουν σε δύο *syn-anti* γεφυρωμένες καρβόξυ ομάδες, δύο διαφορετικών τρικαρβαλλυλικών ανιόντων (το *syn* άτομο οξυγόνου) σε θέσεις *trans*.

Ο Zn(2) εντάσσεται τελειώς διαφορετικά και παρουσιάζει τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία (σχήμα 34). Η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από πέντε οξυγόνα, που ανήκουν σε πέντε διαφορετικές καρβόξυ ομάδες, τέσσερις *syn-syn* γεφυρωμένες που οδηγούν στο σχηματισμό ενός πτερυγιτροχού, και μία *syn-anti* γεφυρωμένη στις αξονικές θέσεις του πτερυγιτροχού, πέντε διαφορετικών τρικαρβαλλυλικών ανιόντων.

Στο σχήμα 35, παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του τρικαρβαλλυλικού ανιόντος (PTC³⁻). Πρόκειται για έναν μ_6 -υποκαταστάτη, καθώς συνδέει γεφυρωτικά έξι διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Δύο από τις τρεις καρβοξυλάτο ομάδες του, εντάσσονται με τρόπο *syn-syn* και οδηγούν στο σχηματισμό της πολύ γνωστής, στην χημεία των MOFs, δευτεροταγούς δομικής μονάδας «πτερυγιτροχός» (paddlewheel) $[Zn_2(-RCOO)_4]$.

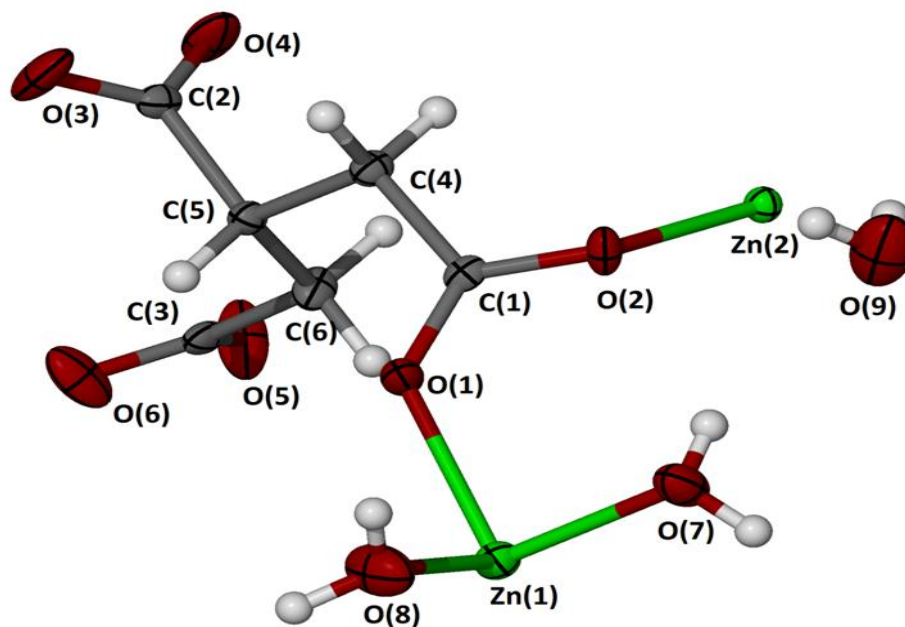
Πίνακας 1. Επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά του $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$.

Μήκη δεσμών							
Zn(1)-O(1)	2.107(3)	Zn(2)-O(4)#1	1.998(4)	Zn(1)-O(7)	2.058(3)	Zn(2)-O(5)#3	2.046(3)
Zn(1)-O(8)	2.137(3)	O(1)-C(1)	1.252(5)	Zn(1)-O(1)#5	2.107(3)	O(2)-C(1)	1.278(5)
Zn(1)-O(7)#5	2.058(3)	O(3)-C(2)	1.234(5)	Zn(1)-O(8)#5	2.137(3)	O(4)-C(2)	1.251(4)
Zn(2)-O(2)	1.984(2)	O(5)-C(3)	1.239(5)	Zn(2)-O(6)#7	2.045(3)	O(6)-C(3)	1.257(5)
Zn(2)-O(3)#8	2.023(4)						
Γωνίες δεσμών							
O(1)-Zn(1)-O(7)	92.97(12)	O(2)-Zn(2)-O(3)#8	95.35(11)	O(1)-Zn(1)-O(8)	88.98(14)	O(2)-Zn(2)-O(4)#1	105.64(12)
O(1)-Zn(1)-O(1)#5	180.00	O(2)-Zn(2)-O(5)#3	101.41(12)	O(1)-Zn(1)-O(7)#5	87.04(12)	O(3)#8-Zn(2)-O(4)#7	87.91(14)
O(1)-Zn(1)-O(8)#5	91.02(14)	O(4)#1-Zn(2)-O(6)#7	89.91(14)	O(7)-Zn(1)-O(8)	89.14(14)	O(5)#3-Zn(2)-O(6)#7	159.32(13)
O(1)#5-Zn(1)-O(7)	87.04(12)	O(3)#8-Zn(2)-O(4)#1	158.98(13)	O(7)-Zn(1)-O(7)#5	180.00	O(3)#8-Zn(2)-O(5)#3	87.08(14)
O(7)-Zn(1)-O(8)#5	90.86(14)	O(4)#1-Zn(2)-O(5)#3	87.63(14)	O(1)#5-Zn(1)-O(8)	91.02(14)	Zn(1)-O(1)-C(1)	129.1(2)
O(7)#5-Zn(1)-O(8)	90.86(14)	Zn(2)-O(2)-C(1)	127.9(2)	O(8)-Zn(1)-O(8)#5	180.00	Zn(2)#2-O(3)-C(2)	124.9(3)
O(1)#5-Zn(1)-O(7)#5	92.97(12)	Zn(2)#1-O(4)-C(2)	131.4(3)	O(1)#5-Zn(1)-O(8)#5	88.98(14)	Zn(2)#3-O(5)-C(3)	135.6(3)
O(7)#5-Zn(1)-O(8)#5	89.14(14)	Zn(2)#4-O(6)-C(3)	120.4(3)	O(2)-Zn(2)-O(6)#7	99.03(11)		

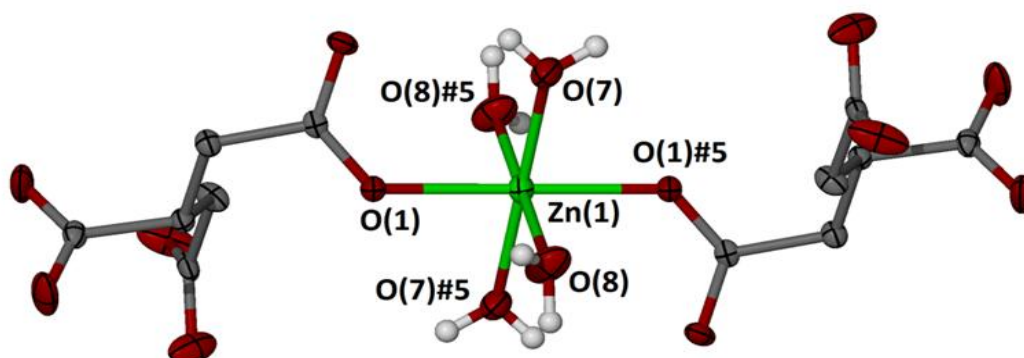
Πίνακας 2. Δεσμοί Υδρογόνου					
D - H...A	D - H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D - H...A (°)	Διεργασίεςσυμμετρίας
O7-H71...O9	0.80(6)	1.98(6)	2.758(5)	165(5)	2
O7-H72...O2	0.71(5)	2.34(5)	2.885(4)	135(6)	
O8-H81...O2	0.72(10)	2.35(9)	3.065(5)	171(8)	2
O8-H81...O3	0.86(11)	2.26(11)	3.084(5)	162(10)	2
O9-H91...O1	0.77(5)	2.28(5)	3.026(5)	164(6)	2
O9-H92...O6	0.72(5)	2.12(5)	2.830(5)	179(7)	1

Διεργασίες συμμετρίας: #1: $-x, 1-y, -z$, #2: $x, -1+y, z$, #3: $1-x, 1-y, -z$, #4: $1+x, -1+y, z$, #5: $1-x, 1-y, 1-z$, #7: $1-x, 1+y, z$, #8: $x, 1+y, z$. (Πίνακες 1 και 2)

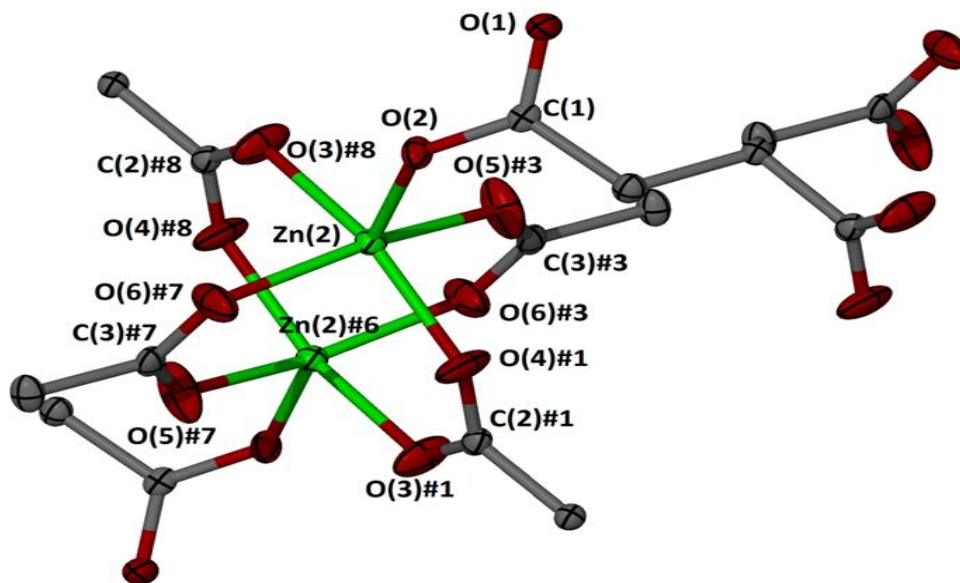
Λόγω του ότι η ανάπτυξη του τρισδιάστατου πλέγματος της δομής του $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ είναι αρκετά περίπλοκη, ακολουθεί σταδιακή περιγραφή της δομής για την ευκολότερη κατανόησή της.



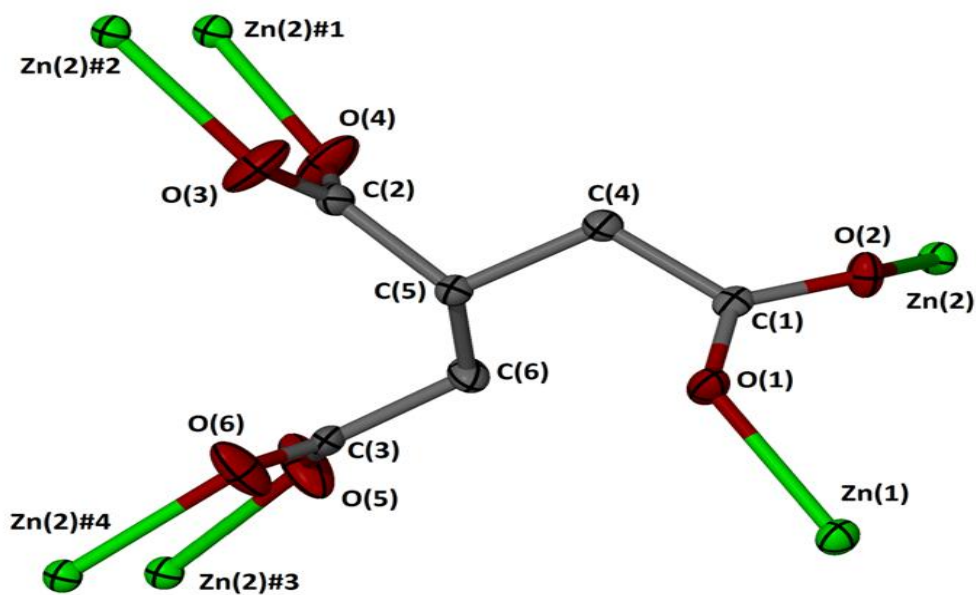
Σχήμα 32. Η ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$. Τα άτομα παριστάνονται σαν θερμικά ελλειψοειδή στο επίπεδο 50 %.



Σχήμα 33. Η σφαίρα ένταξης του Zn(1) (#5: 1-x, 1-y, 1-z).

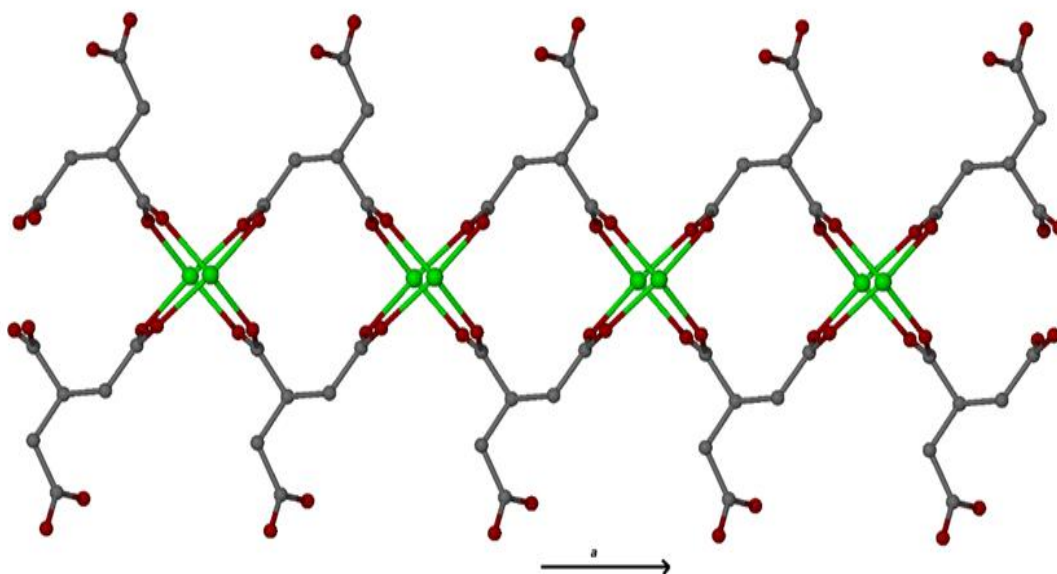


Σχήμα 34. Η σφαίρα ένταξης του Zn(2) (#1: $-x, 1-y, -z$, #3: $1-x, 1-y, -z$, #6: $-x, 2-y, -z$, #7: $1-x, 1+y, z$, #8: $x, 1+y, z$).

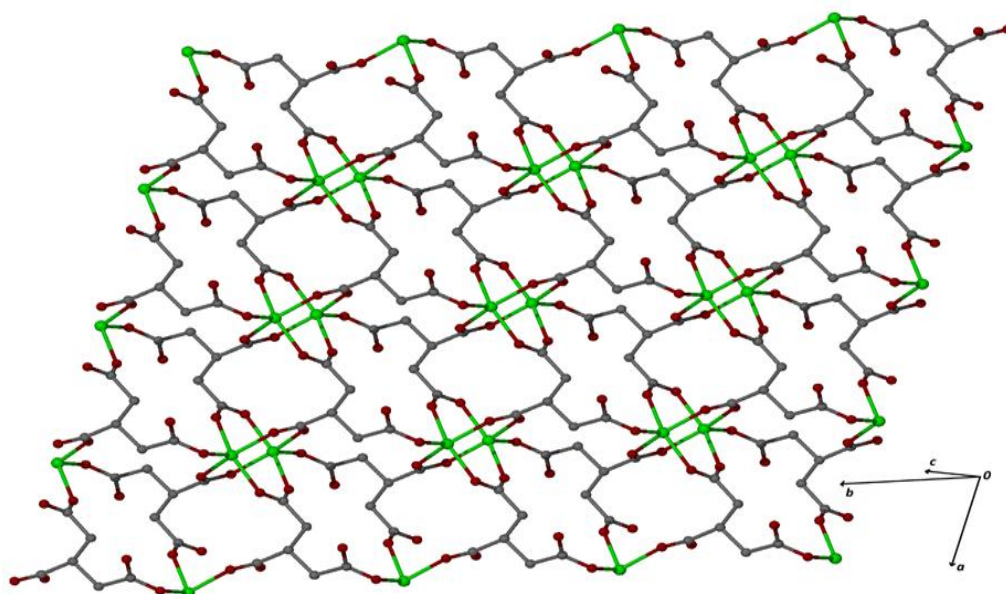


Σχήμα 35. Ο τρόπος ένταξης του τρικαρβαλλυλικού ανιόντος. Οι διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδύναμων ατόμων είναι : #1: $-x, 1-y, -z$, #2: $x, -1+y, z$, #3: $1-x, 1-y, -z$, #4: $1+x, -1+y, z$.

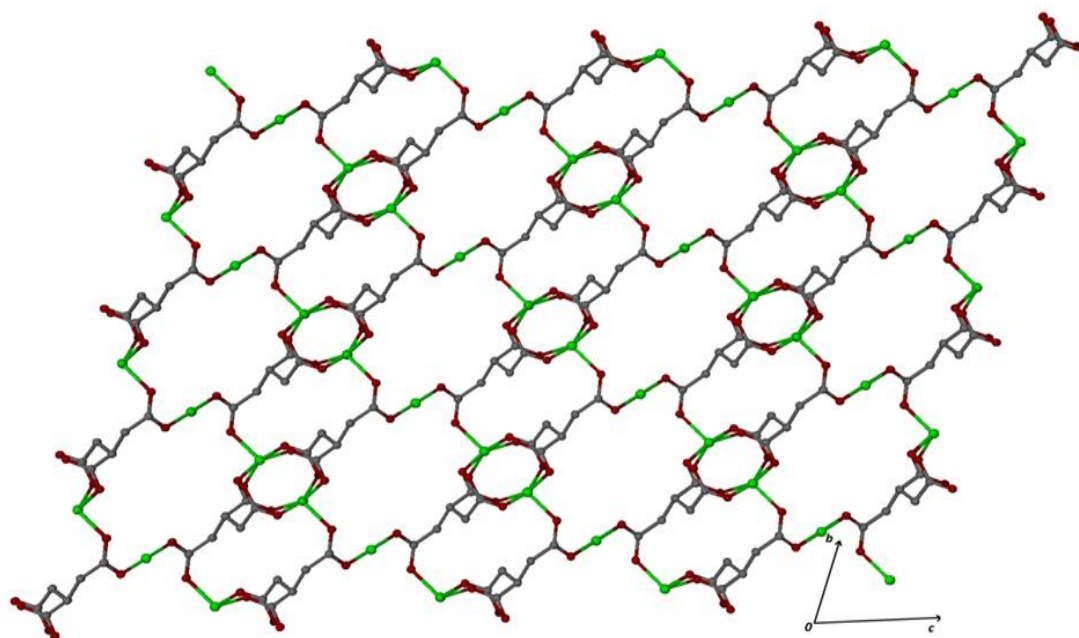
Κάθε μόριο υποκαταστάτη γεφυρώνει, μέσω δύο διαδοχικών καρβοξυλικών ομάδων του, δύο διαφορετικούς περυγιοτροχούς με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μονοδιάστατες αλυσίδες που εκτείνονται κατά μήκος του άξονα a (σχήμα 36). Η τρίτη καρβοξυλική ομάδα του υποκαταστάτη εντάσσεται με τρόπο *syn-anti*, τόσο με τον Zn(1) όσο και με τον Zn(2), μέσω των ατόμων O(1) και O(2), αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, με το *anti* άτομο οξυγόνου (O(2)) εντάσσεται στις αξονικές θέσεις ενός γειτονικού περυγιοτροχού. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται σύνδεση των γειτονικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία *zig-zag* φύλλου που εκτείνεται στο επίπεδο που ορίζουν οι άξονες ab (σχήμα 37). Από την άλλη, με το *syn* άτομο οξυγόνου (O(1)) εντάσσεται στον Zn(1) (σχήμα 38), συνδέοντας έτσι τα δισδιάστατα φύλλα των περυγιοτροχών $[Zn_2(-RCOO)_6]$ μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, το ελεύθερο άτομο του οξυγόνου (O(1)) χρησιμοποιείται από ολόκληρο το φύλλο για την επέκτασή του στην τρίτη διάσταση. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 37, οι οκταεδρικές δομικές υπομονάδες χρησιμοποιούνται ως πυλώνες για την υποστήριξη των δισδιάστατων φύλλων.



Σχήμα 36. Ο τρόπος που συνδέονται οι περυγιοτροχοί μέσω του υποκαταστάτη και ο σχηματισμός των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας.

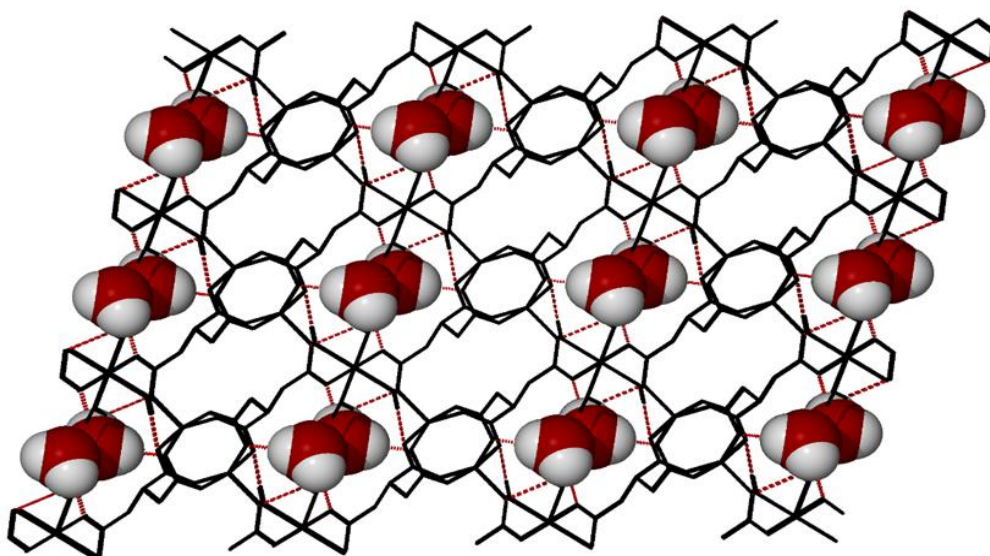


Σχήμα 37. Ο τρόπος που συνδέονται οι μονοδιάστατες αλυσίδες των περυγιτροχών μέσω της ένταξης του τρίτου καρβοξυλίου στις αξονικές θέσεις των περυγιτροχών και ο σχηματισμός των δισδιάστατων φύλλων παράλληλα με την **ab** έδρα της μοναδιαίας κυψελίδας.



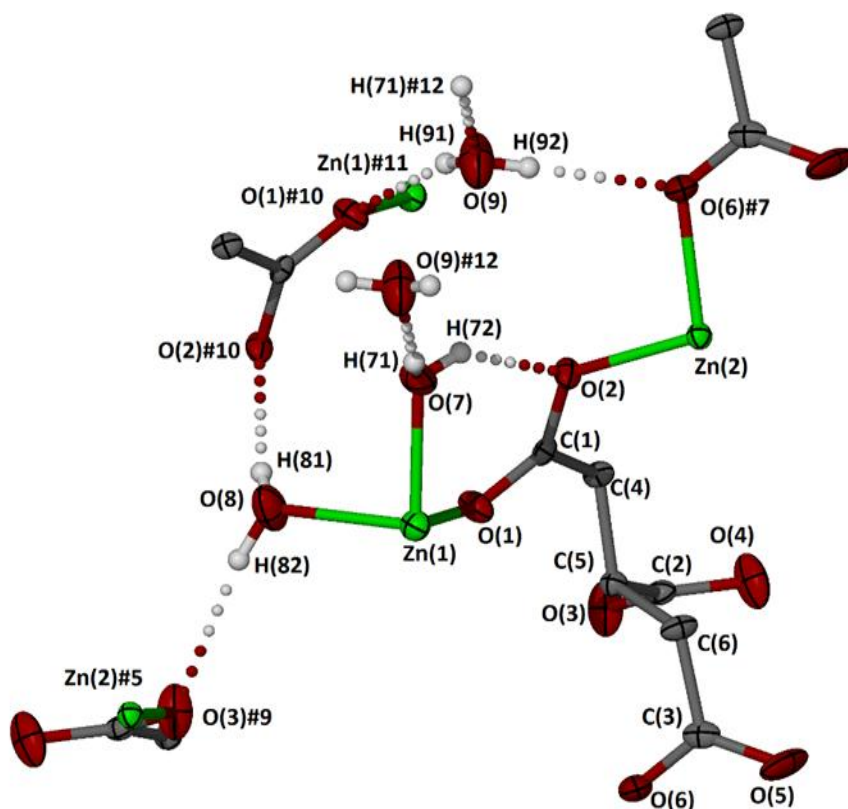
Σχήμα 38. Το τρισδιάστατο πολυμερές που σχηματίζεται από τη σύνδεση των δισδιάστατων φύλλων, το οποίο περιγράφεται μέσω της ένταξης του Zn(1) στο άτομο οξυγόνου του καρβοξυλίου που συνδέεται στην αξονική θέση του περυγιτροχού. Φαίνονται οι μονοδιάστατοι πόροι που φιλοξενούν τα κρυσταλλικά μόρια νερού.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου περιέχει στενά κανάλια, τα οποία φιλοξενούν τα κρυσταλλικά μόρια νερού που υπάρχουν στο πλέγμα και συγκρατούνται μέσω ενός πολύπλοκου δικτύου δεσμών υδρογόνου (σχήμα 39). Η δημιουργία δεσμών υδρογόνου προσδίδει πρόσθετη σταθερότητα στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου.



Σχήμα 39. Το πακετάρισμα της δομής του πολυμερούς $[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, παράλληλα στον άξονα *a* της μοναδιαίας κυψελίδας. Η δομή του πολυμερούς παριστάνεται με μαύρες ράβδους ενώ για τα μόρια του νερού έχουν χρησιμοποιηθεί σφαίρες με ακτίνες Van der Waals. Φαίνονται τα κανάλια της δομής που είναι γεμάτα με τα κρυσταλλικά μόρια νερού.

Τα δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου υπάρχουν στον πίνακα 2. Ως δότες των δεσμών υδρογόνου λειτουργούν τα συμπλοκοποιημένα (O(7), O(8)) και τα πλεγματικά μόρια νερού (O(9)), ενώ δέκτες είναι το οξυγόνο του πλεγματικού μορίου νερού (O(9)) και τα οξυγόνα που ανήκουν στις συμπλοκοποιημένες καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη ((O(1),O(2), O(3), και O(6)). (σχήμα 40).



Σχήμα 40. Η ασύμμετρη μονάδα του 3D πολυμερούς εκτεταμένη έτσι ώστε να φαίνονται όλοι οι κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητοι δεσμοί υδρογόνου (#5: $1-x, 1-y, 1-z$, #7: $-1+x, 1+y, z$, #9: $1+x, -y, 1-z$, #10: $-x, 1-y, 1-z$, #11: $-1+x, y, z$, #12: $-x, 2-y, 1-z$).

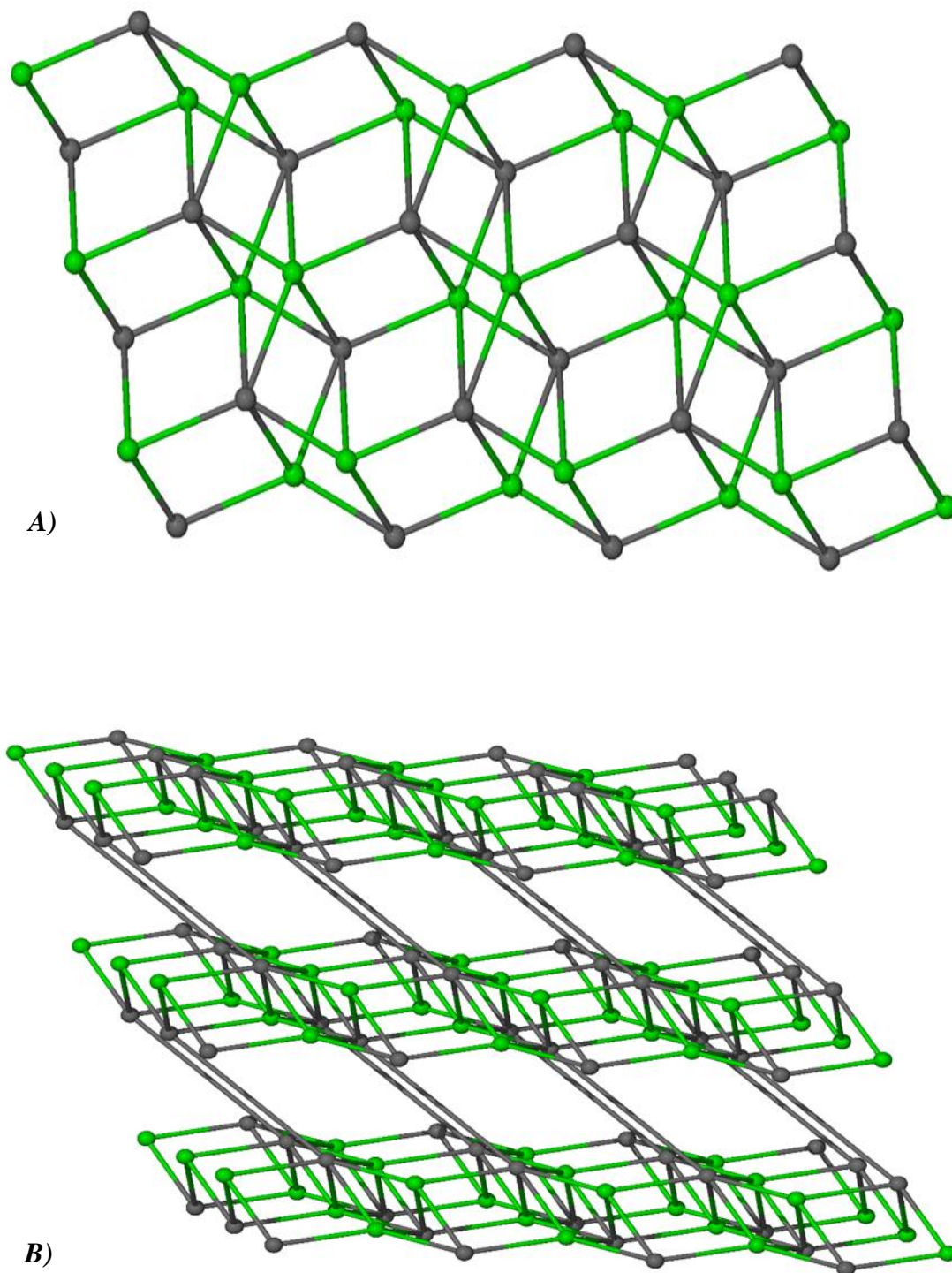
Τα μήκη των δεσμών Zn(2)-O είναι μεταξύ των 1.984-2.046 Å, ενώ το μικρότερο μήκος δεσμού εμφανίζεται ανάμεσα στον Zn(2) και το καρβοξυλάτο άτομο οξυγόνου που εντάσσεται στις αξονικές θέσεις των περυγιοτροχών (δηλαδή το O(2)). Ακόμη, για τον Zn(1) τα μήκη των δεσμών μεταξύ αυτού και των ενταγμένων ατόμων οξυγόνου (O(1), O(7), O(8)) κυμαίνονται μεταξύ 2.058-2.137 Å. Τέλος, όλες οι γωνίες O-Zn(1)-O είναι περίπου 90° και κατά συνέπεια το πολύεδρο ένταξης του Zn(1) περιγράφεται ως κανονικό οκτάεδρο.

Υπάρχουν δύο προφανείς τρόποι για την τοπολογική περιγραφή του πλέγματος που σχηματίζεται στη δομή του πολυμερούς. Και με τους δύο η δομή θυμίζει υποστηριγμένο φυλλόμορφο υλικό. Στην πρώτη περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε ως κόμβους τον $Zn(2)$ και τον υποκαταστάτη. Ο $Zn(1)$ μπορεί να αγνοηθεί τοπολογικά, αφού συνδέεται μόνο με δύο υποκαταστάτες και αποτελεί απλό σύνδεσμο. Έτσι, το δισδιάστατο φύλλο που σχηματίζεται από την ένταξη του υποκαταστάτη στον $Zn(2)$ αποτελεί μονοκομβικό πλέγμα πέντε συνδέσεων, αφού κάθε μεταλλοϊόν συνδέεται σε πέντε υποκαταστάτες και κάθε υποκαταστάτης σε πέντε μεταλλοϊόντα. Η τοπολογία του πλέγματος που προκύπτει είναι **sp**, με σύμβολο Schläfli $[4^8.6^2]$.

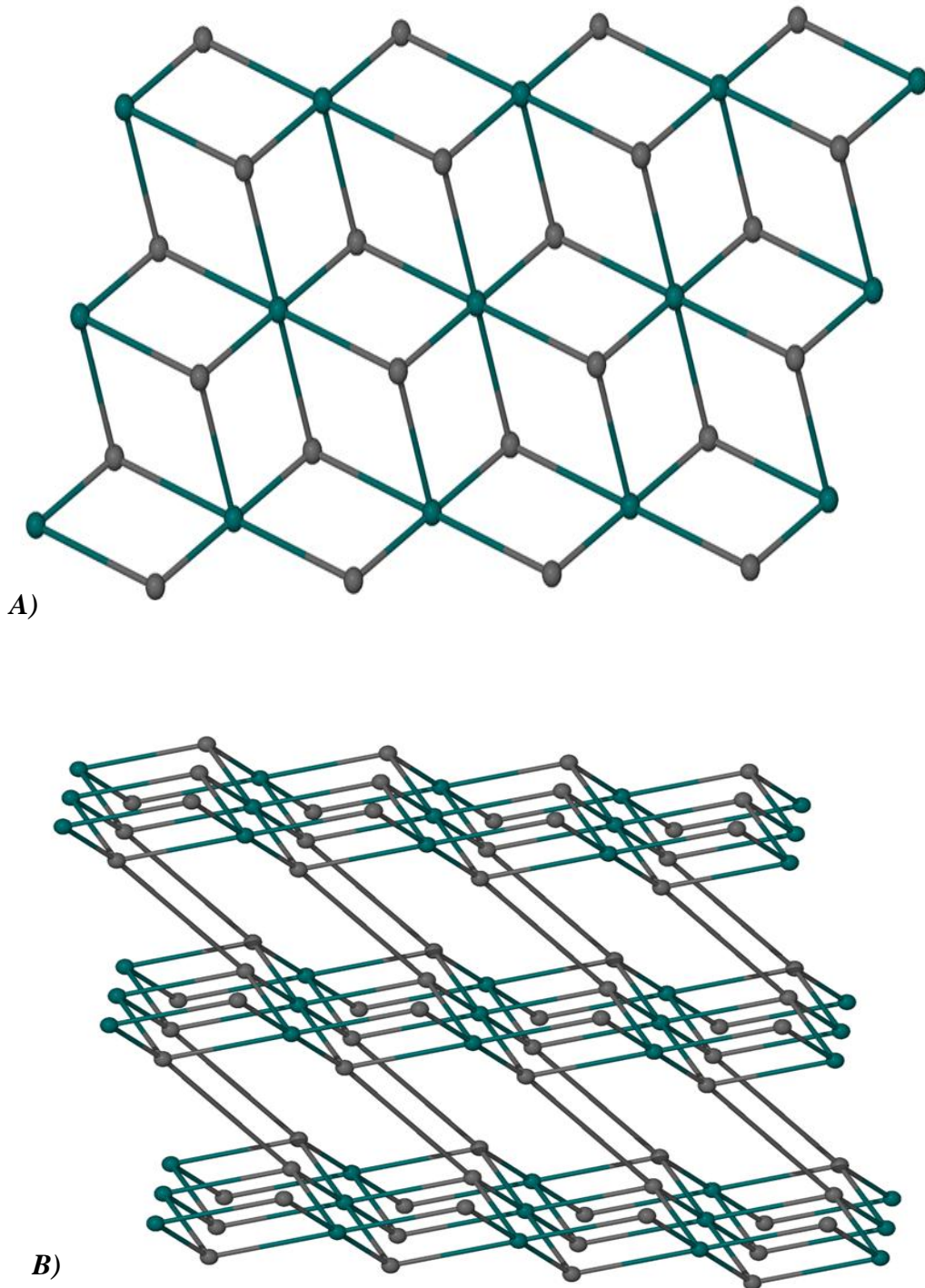
Όταν λάβουμε υπόψη και τον $Zn(1)$, τότε ο υποκαταστάτης μετατρέπεται σε κόμβο έξι συνδέσεων με αποτέλεσμα το συνολικό πλέγμα να είναι δικομβικό, 5 και 6 συνδέσεων. Η τοπολογία του δεν έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία, ενώ το συνολικό σύμβολο Schläfli της είναι $[4^8.6^2][4^8.6^7]$.

Το παραπάνω σκεπτικό παρουσιάζεται γραφικά στο σχήμα 41.

Η δεύτερη περίπτωση τοπολογικής περιγραφής ενέχει καλλωπισμό του προηγούμενου πλέγματος. Έτσι, ενώ αρχικά κάθε πτερυγιτροχός αποτελούνταν από δύο κόμβους, τώρα μετατρέπεται σε έναν κόμβο. Οπότε το δισδιάστατο φύλλο μετατρέπεται σε πλέγμα kagome (**kg**), το οποίο είναι δικομβικό 3 και 6 συνδέσεων, με τον πτερυγιτροχό να αποτελεί τον κόμβο έξι συνδέσεων και τον υποκαταστάτη τον κόμβο των τριών συνδέσεων. Το σύμβολο Schläfli του πλέγματος είναι $[4^3]_2 [4^6.6^6.8^3]$. Όταν λάβουμε υπόψη και τον $Zn(1)$ που γεφυρώνει δύο υποκαταστάτες, ο υποκαταστάτης μετατρέπεται σε κόμβο τεσσάρων συνδέσεων και το συνολικό πλέγμα σε 4 και 6 συνδέσεων. Ο τοπολογικός του τύπος είναι **fsh**, με συνολικό σύμβολο Schläfli $[4^3.6^3]_2 [4^6.6^6.8^3]$. Αυτό το σενάριο παρουσιάζεται στο σχήμα 42.



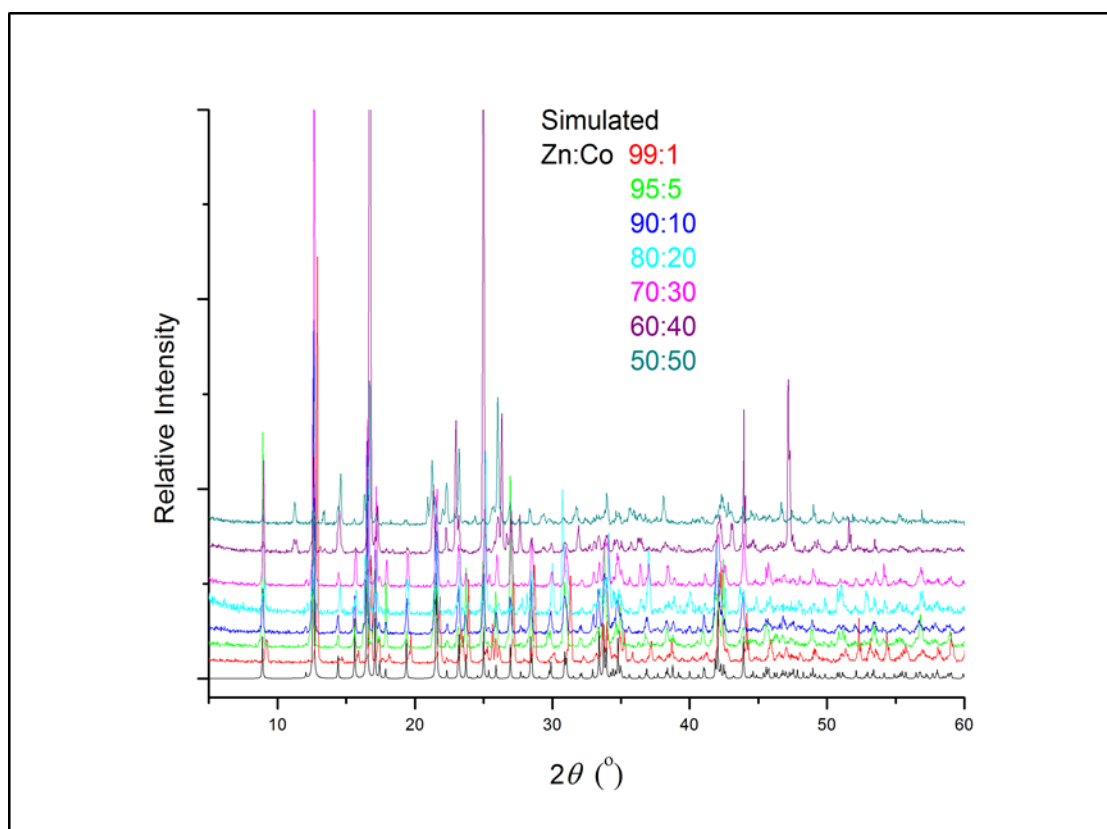
Σχήμα 41. Η τοπολογική απεικόνιση του πολυμερούς θεωρώντας ως κόμβους τον υποκαταστάτη και τον $Zn(2)$. Διακρίνεται η δομή φυλλόμορφου υλικού. A) 2D μονοκομβικό φύλλο με τοπολογία sr , και με σύμβολο Schlegli $[4^8.6^2]$. B) Δικομβικό, 5 και 6 συνδέσεων με σύμβολο Schlegli $[4^8.6^2][4^8.6^7]$.



Σχήμα 42. Το καλωπισμένο πλέγμα του πολυμερούς. Ο περυγιοτροχός αντικαταστάθηκε με το κεντροειδές του. A) Δισδιάστατο kagome (kg) πλέγμα με σύμβολο Schlafli $[4^3]_2 [4^6.6^6.8^3]$ (2D φύλλα). B) Δικομβικό 4 και 6 συνδέσεων με τοπολογικό τύπο fsh και με σύμβολο Schlafli $[4^3.6^3]_2 [4^6.6^6.8^3]$.

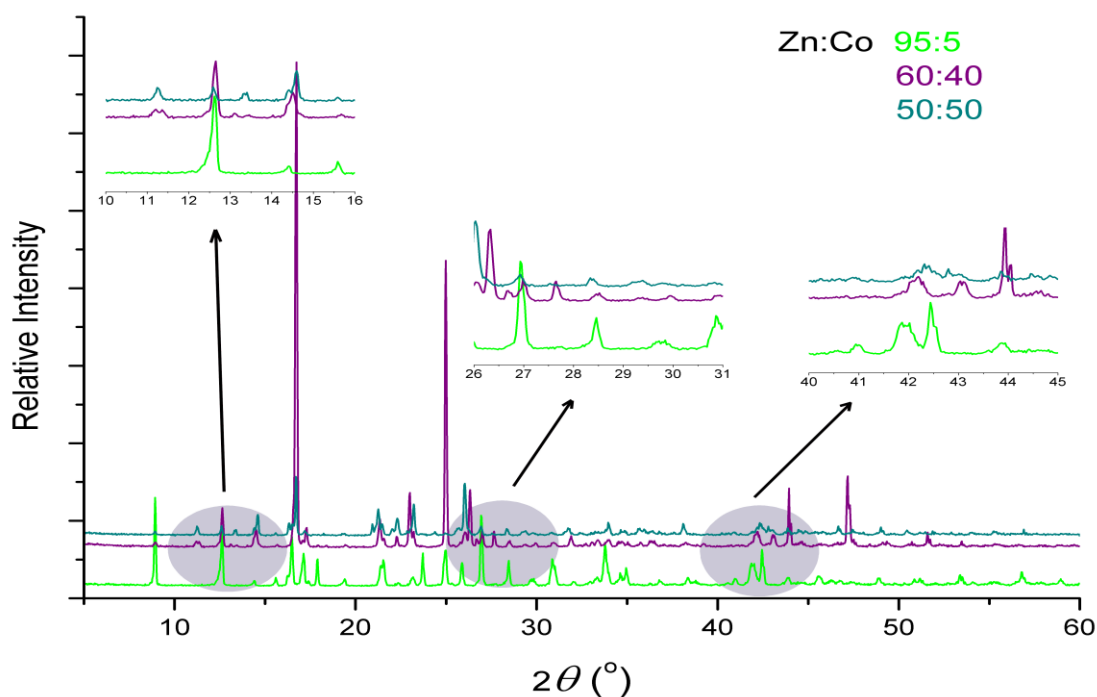
1.3.Κρυσταλλογραφία ακτίνων X κόνεως

Τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων X αποτελούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ταυτοποίηση των δομών των συμπλόκων που δίνουν μικροκρυσταλλικά προϊόντα. Η σύνθεση του συμπλόκου **1** οδήγησε στην παραλαβή κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλου. Αντίθετα, τα σύμπλοκα που ιχνηθετήθηκαν με κοβάλτιο έδωσαν μικροκρυσταλλικά προϊόντα, ακατάλληλα για τέτοιες μετρήσεις. Για το λόγο αυτό, έγινε σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως των συμπλόκων **2-8**, με αυτό που προσομοιώνεται από τα δεδομένα του μονοκρυστάλλου στην περίπτωση του συμπλόκου **1**. Η σύγκριση αυτή αποτελεί κριτήριο ισοδυναμικότητας των ενώσεων αυτών, που περιέχουν τους ίδιους υποκαταστάτες αλλά διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Έτσι, από τη σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως του συμπλόκου **1** με τα ακτινογραφήματα των συμπλόκων **2-8** (σχήμα 43), παρατηρούμε ότι οι κορυφές ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό. Κάτι τέτοιο, αποδεικνύει εκ πρώτης όψεως ότι οι 8 ενώσεις είναι ισοδομικές.



Σχήμα 43. Σύγκριση ακτινογραφημάτων κόνεως των συμπλόκων **1-8**.

Η λεπτομερέστερη συγκριτική μελέτη των ακτινογραφημάτων κόνεως ακτίνων Χ όμως, αποκαλύπτει και μια δεύτερη κρυσταλλική φάση, ή αλλαγή στη δομή του προϊόντος, που εμφανίζεται όταν η γραμμομοριακή αναλογία Co:Zn αυξάνεται περισσότερο από 0,3. Αντιπροσωπευτικά σημεία σύγκρισης παρουσιάζονται στο σχήμα 44.



Σχήμα 44. Μερικές λεπτομέρειες από τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων Χ των συμπλόκων 3, 7 και 8.

Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη. Ο περυγιοτροχός ως δομική μονάδα είναι πολύ κοινός στη χημεία ένταξης του χαλκού και κάποιων άλλων μετάλλων που σχηματίζουν δεσμούς μετάλλου – μετάλλου, όπως το ρόδιο και το μολυβδαίνιο. Στη χημεία όμως του κοβαλτίου και του ψευδαργύρου είναι αρκετά σπάνιος. Στη κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων του Cambridge υπάρχουν δύο (2) μόνο παραδείγματα ενώσεων που περιέχουν περυγιοτροχούς με γενικό τύπο $M_2(RCOO)_4L$ $\frac{O}{2}^{donor}$ για το κοβάλτιο, ενώ υπάρχουν 35 παραδείγματα για τον ψευδάργυρο. Αυτό οφείλεται στην πιο περιορισμένη κατευθυντικότητα των δεσμών Zn – L. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αυξημένη συγκέντρωση κοβαλτίου οδηγεί σε σχηματισμό ένωσης με διαφορετική δομή. Αν λάβουμε υπόψη ότι αναλογία οκταεδρικού προς τετραγωνικό πυραμιδικό μέταλλο είναι 1:2, τότε μπορούμε εύκολα να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι το κοβάλτιο αντικαθιστά μόνο τον οκταεδρικό ψευδάργυρο.

1.4. Φασματοσκοπία υπερόθρου (IR)

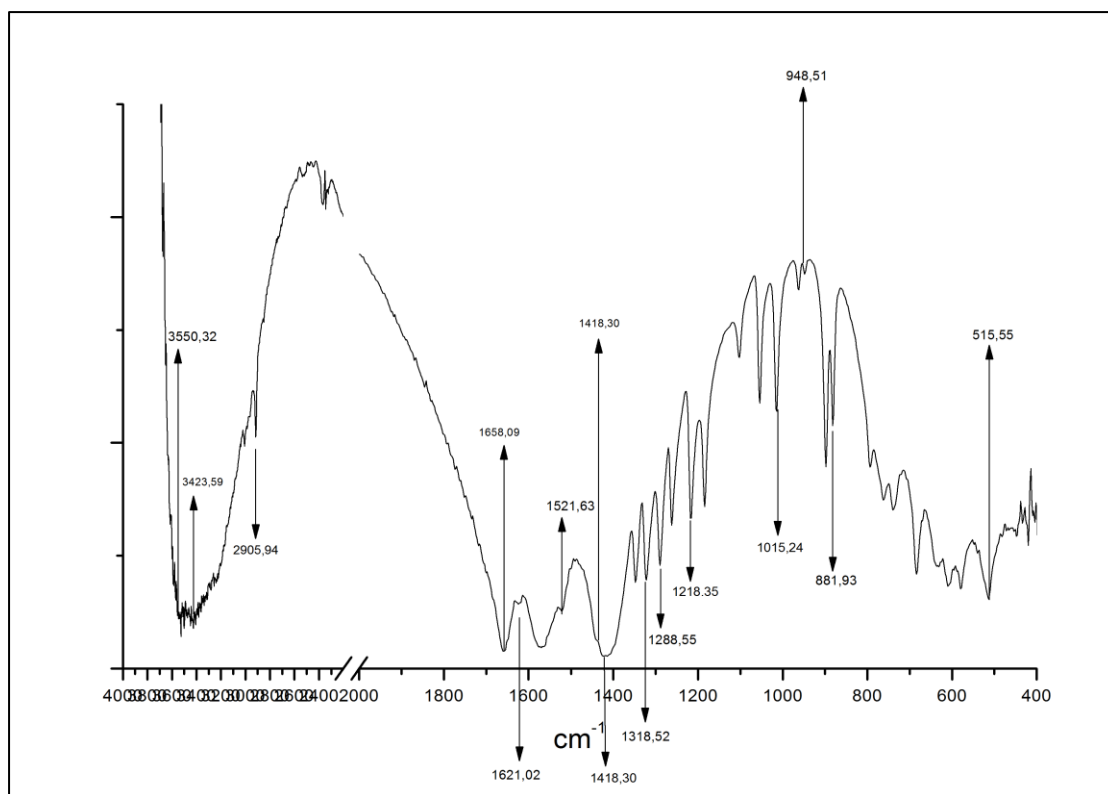
Όλα τα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας IR. Στο σχήμα 45 παρουσιάζεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα που ανήκει στο σύμπλοκο **2** ($[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$). Στο σχήμα 46 παρουσιάζεται η σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων **2-8**. Τέλος, στον πίνακα 3 υπάρχουν οι αποδόσεις των διαγνωστικών ταινιών, για όλα τα σύμπλοκα της διατριβής (**1-8**).

Το πρώτο σημαντικό στοιχείο που αντλούμε από τα φάσματα υπερόθρου προκύπτει από την σύγκριση του αρχικού συμπλόκου με τα σύμπλοκα τα οποία περιέχουν κοβάλτιο. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι τα σύμπλοκα **2-8** παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές με το αρχικό, κάτι που υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο σε όλα. Η συστηματική μελέτη της απόδοσης των κορυφών για το σύμπλοκο **1** έχει γίνει σε παλαιότερη εργασία της επιστημονικής μας ομάδας. Παρακάτω ακολουθεί συνοπτική επεξήγηση των διαγνωστικών ταινιών που εμφανίζονται στα φάσματα των 8 συμπλόκων.

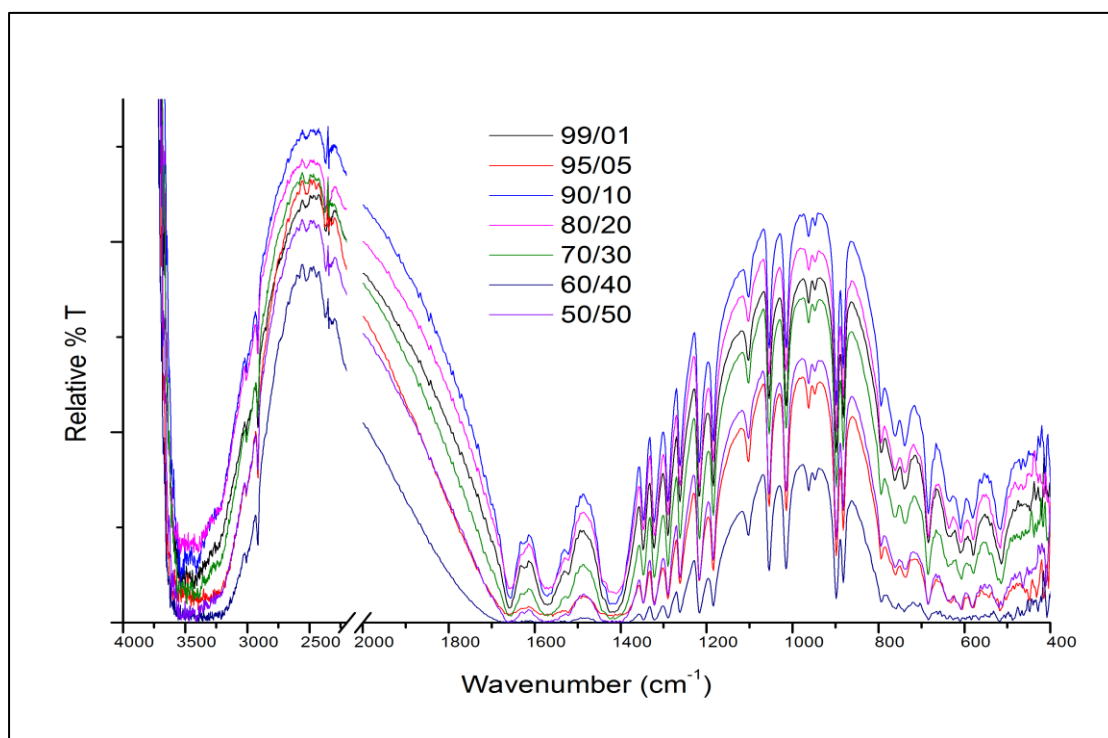
Η συζήτηση ξεκινάει από τις ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H. Τα φάσματα όλων των συμπλόκων εμφανίζουν 2 ταινίες στην περιοχή $3554,42 - 3400,42 \text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H ($\nu(OH)_{H_2O}$). Η ευρύτητα των περισσότερων κορυφών υποδηλώνει τη συμμετοχή των μορίων H_2O σε δεσμούς υδρογόνου. Η ύπαρξη των δύο ταινιών δικαιολογείται από την ταυτόχρονη παρουσία συμπλοκοποιημένων και πλεγματικών (κρυσταλλικών) μορίων νερού στο πλέγμα. Η ταινία υψηλότερης συχνότητας αποδίδεται στην δόνηση $\nu(H_2O)_{\text{συμπλ.νερό}}$ και η χαμηλότερης συχνότητας στη δόνηση $\nu(H_2O)_{\text{πλεγμ.νερό}}$. Η δόνηση κάμψης του νερού $\delta(H_2O)$ εμφανίζεται γύρω στα 1620 cm^{-1} , σε όλες τις ενώσεις.

Το H_2O εμφανίζει τρεις χαρακτηριστικούς τύπους δόνησης όταν είναι συμπλοκοποιημένο. Αυτοί είναι οι τύποι $\rho_w(H_2O)$, $\rho_r(H_2O)$ και $\rho_t(H_2O)$ και οι ταινίες που αποδίδονται στους δύο πρώτους βρίσκονται γύρω στα 515 cm^{-1} και 880 cm^{-1} , αντίστοιχα. Ταινίες που οφείλονται σε αυτές τις δονήσεις παρουσιάζονται στα φάσματα όλων των συμπλόκων.

Τέλος, τα φάσματα όλων των ενώσεων εμφανίζουν ταινίες που αποδίδονται στην αντισυμμετρική [$\nu_{as}(CO_2)$] και συμμετρική [$\nu_s(CO_2)$] δόνηση τάσης της ιονισμένης καρβοξυλομάδας (βλέπε πίνακα 3).



Σχήμα 45. Το IR φάσμα του συμπλόκου $[(Zn_{0.99}Co_{0.01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ [2].



Σχήμα 46. Σύγκριση των IR φασμάτων των συμπλόκων 2,3,4,5,6,7,8.

Πίνακας 3. Διαγνωστικές ταινίες των IR φασμάτων (KBr) των συμπλόκων 1-8.

ΑΠΟΔΟΣΗ	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 1	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 2	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 3	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 4
$\nu(\text{H}_2\text{O})$ συμπλ.νερό	3530 sb	3550sb	3554sb	3538sb
$\nu(\text{H}_2\text{O})$ πλεγμ.νερό	3403 sb	3423sb	3400sb	3411sb
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2914 wh	2916wh	2916wh	2916wh
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1620 w	1621w	1624w	1621w
$\delta(\text{CH}_2)$	1426	1418	1418	1418
$\rho_{\text{w}}(\text{CH}_2)$	1289 mh	1288mh	1288 mh	1288 mh
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1657, 1521mb	1658, 1521mb	1661, 1521mb	1658, 1521mb
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1441, 1322	1441, 1318	1448, 1321	1441, 1321
$\nu_{\text{as}}(\text{CCC})$	1217 mh	1218mh	1218mh	1218mh
$\nu_{\text{s}}(\text{CCC})$	1014 mh	1015mh	1015 mh	1015mh
$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_2)$	950 w	948w	945w	945w
$\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$	880 m	881m	881 m	881m
$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$	517 m	515m	518m	515m

Πίνακας 3. Συνέχεια				
	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 5	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 6	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 7	ΣΥΜΠΛΟΚΟ 8
$v(H_2O)$ συμπλ.νερό	3538sb	3538sb	3538sb	3527sb
$v(H_2O)$ πλεγμα.νερό	3411sb	3423sb	3411sb	3411sb
$v_{as}(CH_2)$	2916wh	2916wh	2916wh	2916wh
$\delta(H_2O)$	1634w	1624w	1618w	1618 w
$\delta(CH_2)$	1418	1418	1428	1421
$\rho_w(CH_2)$	1288mh	1288 mh	1288 mh	1288 mh
$v_{as}(CO_2)$	1658, 1521mb	1658, 1521mb	1658, 1521mb	1661, 1521mb
$v_s(CO_2)$	1434, 1321	1441, 1318	1441, 1321	1441, 1321
$v_{as}(CCC)$	1218 mh	1218mh	1218mh	1218mh
$v_s(CCC)$	1015mh	1015mh	1015mh	1015mh
$\rho_r(CH_2)$	948w	945w	945w	945w
$\rho_r(H_2O)$	878m	878m	878m	881m
$\rho_w(H_2O)$	515m	518m	515m	515m

1.5. Μελέτη θερμικής διάσπασης συμπλόκων

Η θερμική διάσπαση των συμπλόκων **(2)-(8)** μελετήθηκε με τη βοήθεια των τεχνικών TG/DTG και DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 10-700 °C. Στα σχήματα 47-53 παρουσιάζονται τα δεδομένα TG για όλα τα παραπάνω σύμπλοκα.

(i) Σύμπλοκο 2 : $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **2** ξεκινάει στους 87° C και ακολουθεί μία πορεία δύο σταδίων μέχρι να ολοκληρωθεί στους 237° C. Σε αυτό το διάστημα η απώλεια βάρους υπολογίζεται στο 14 %. Σε αυτές τις θερμοκρασίες αναμένεται η απομάκρυνση των συμπλοκοποιημένων και των πλεγματικών μορίων νερού από το υλικό. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί για την απομάκρυνση και των έξι μορίων νερού που υπάρχουν στο πλέγμα δίνουν το ποσοστό του 16,5 %, που είναι ικανοποιητικά κοντά στο πειραματικό αποτέλεσμα.

Η ένωση παραμένει σταθερή μέχρι τους 357° C, όπου και ξεκινάει η θερμική διάσπαση του υποκαταστάτη, η οποία ολοκληρώνεται στους 440° C. Η απώλεια υπολογίζεται στο 44 %. Από το σημείο αυτό και μετά η ένωση παραμένει σταθερή. Το στερεό υπόλειμμα (πειραματική τιμή: 39 %) αντιστοιχεί στο ZnO (θεωρητική τιμή: 37,5 %).

(ii) Σύμπλοκο 3 : $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **3** ξεκινάει σχεδόν αμέσως (34° C), ακολουθεί μία περίπλοκη πορεία δύο σταδίων και ολοκληρώνεται στους 207° C. Η απώλεια βάρους που υπολογίζεται στη θερμοκρασία αυτή είναι 22 % και δεν αντιστοιχεί στην απώλεια των 6 μορίων νερού του πλέγματος (16,5 %). Κάτι τέτοιο μπορεί να οφείλεται στην πρόσληψη υγρασίας από το δείγμα.

Η διάσπαση του υποκαταστάτη ξεκινάει μετά τους 349 ° C και ολοκληρώνεται στους 437° C, όπου παρατηρείται απώλεια βάρους 49,88 %. Το στερεό υπόλειμμα (500° C) υπολογίζεται στα 12,5 %, που αντιστοιχεί στο ZnO (θεωρητική τιμή: 12,5 %).

(iii) Σύμπλοκο 4 : $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **4** ξεκινάει στους 88° C και ολοκληρώνεται στους 243° C. Η απώλεια βάρους αντιστοιχεί στο ποσοστό του 14 %, που είναι αρκετά κοντά στην θεωρητική τιμή της απώλειας των έξι μορίων νερού του πλέγματος (16,5 %).

Η διάσπαση του υποκαταστάτη αρχίζει στους 355° C και ολοκληρώνεται στους 441° C, με απώλεια βάρους της τάξης του 41 %. Το στερεό υπόλειμμα είναι περίπου 40 % και αντιστοιχεί στο ZnO (θεωρητική τιμή: 37,5 %).

(iv) Σύμπλοκο 5 : $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Η θερμική διάσπαση της ένωσης **5** αρχίζει στους 82° C, ακολουθεί μία περίπλοκη πορεία και το πρώτο στάδιο ολοκληρώνεται στους 253° C. Και σε αυτό το σύμπλοκο παρατηρείται απώλεια της τάξης του 22 %, η οποία μάλλον οφείλεται στην πρόσληψη υγρασίας από το δείγμα.

Η διάσπαση του υποκαταστάτη ξεκινάει στους 338 ° C και ολοκληρώνεται στους 456° C, με απώλεια βάρους ίση με 48 %. Το ποσοστό του στερεού υπολείμματος (28 %) αντιστοιχεί ικανοποιητικά στο ZnO (θεωρητική τιμή: 25 %).

(v) Σύμπλοκο 6 : $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$

Αντίστοιχα με την περίπτωση του συμπλόκου **6**, η θερμική διάσπαση αυτής της ένωσης ξεκινάει άμεσα, στους 59° C. Μετά από μία περίπλοκη πορεία, ολοκληρώνεται η πρώτη απώλεια βάρους στους 227° C, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 17 %. Το ποσοστό αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρητικά υπολογισμένη απώλεια των έξι μορίων νερού από το σύμπλοκο (16,5 %).

Η θερμική διάσπαση του υποκαταστάτη αρχίζει στους 356° C και ολοκληρώνεται στους 451° C, σημειώνοντας απώλεια βάρους της τάξης του 45,5 %. Το στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται στα 36,5 %, που αντιστοιχεί ικανοποιητικά στο ZnO (θεωρητική τιμή: 37,5 %).

(vi) Σύμπλοκο 7: $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$

Το σύμπλοκο 7 είναι σταθερό μέχρι τους 83 ° C, από όπου ξεκινάει η πρώτη του διάσπαση. Στους 236 ° C έχει ολοκληρωθεί η πρώτη απώλεια βάρους, που αντιστοιχεί σε ποσοστό 16 %. Το αποτέλεσμα συμφωνεί απόλυτα με την απώλεια των 6 μορίων νερού από το πλέγμα (16,5 %).

Η διάσπαση του υποκαταστάτη ξεκινάει στους 365 ° C και ολοκληρώνεται στους 563 ° C, με απώλεια βάρους της τάξης του 46 %. Το στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται στο 37 %, και αντιστοιχεί πλήρως στο ZnO (θεωρητική τιμή: 37,5 %).

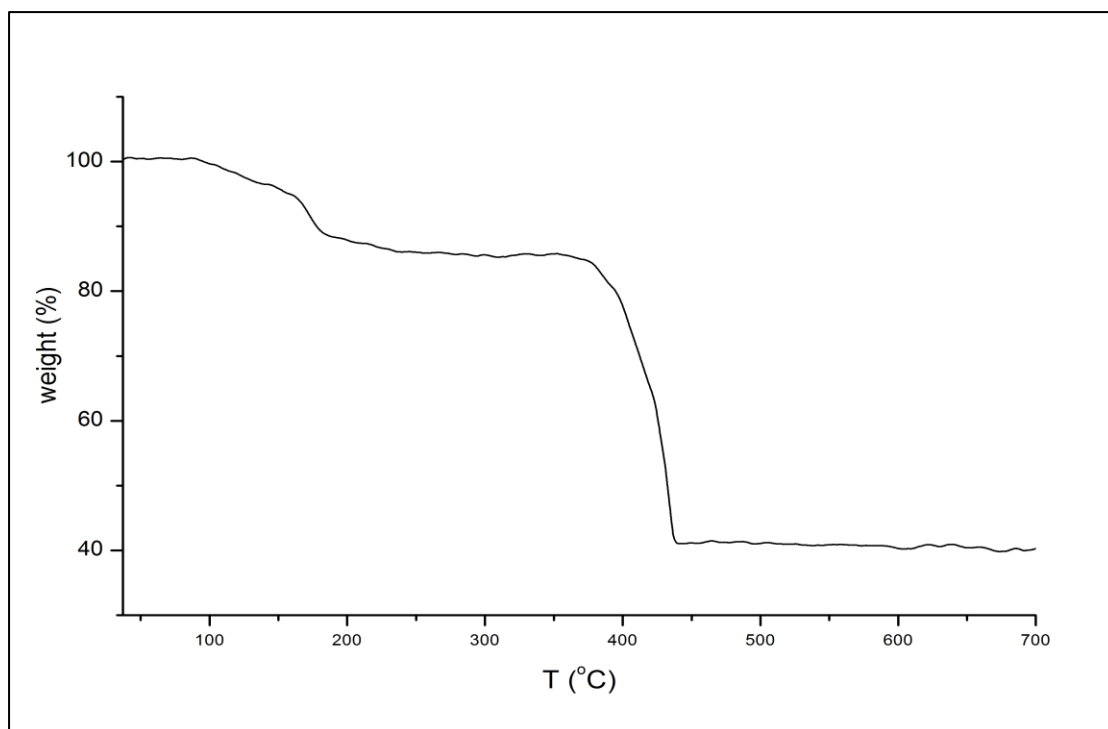
(vii) Σύμπλοκο 8: $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$

Το σύμπλοκο 8 είναι σταθερό μέχρι τους 94 ° C, από όπου ξεκινάει η πρώτη διάσπαση που ολοκληρώνεται στους 265 ° C. Η απώλεια βάρους ισούται με 16,7 % και αντιστοιχεί πλήρως στην απώλεια των έξι μορίων νερού (16,5%).

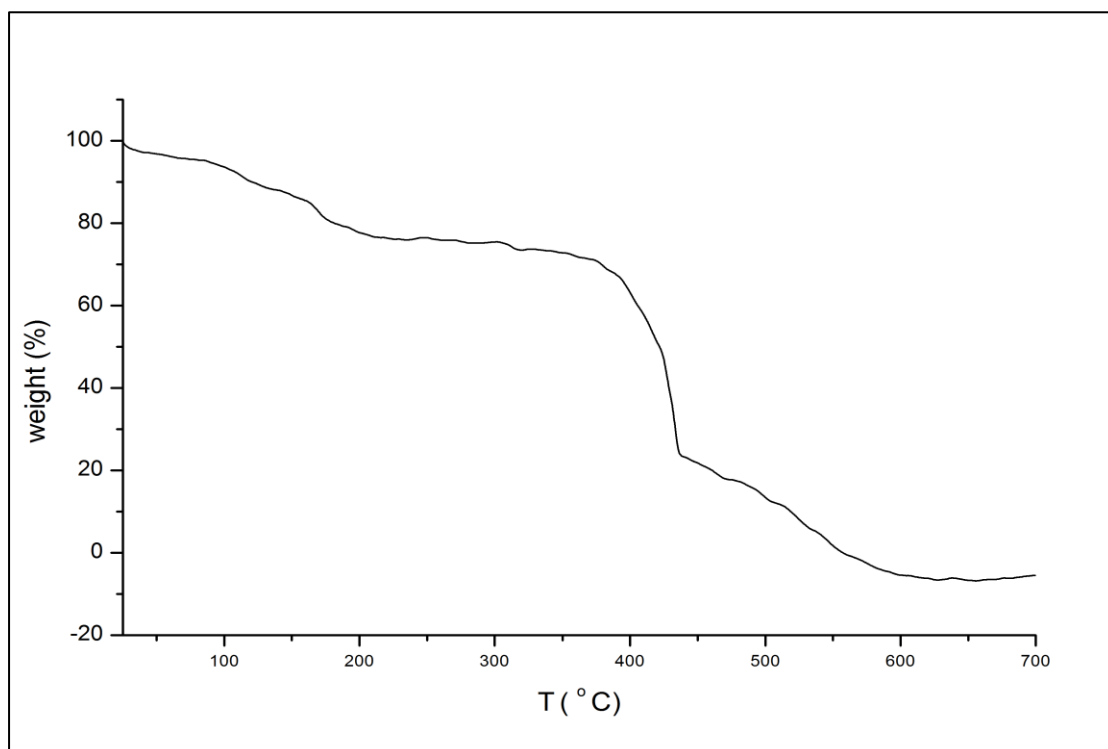
Η διάσπαση του υποκαταστάτη ξεκινάει στους 370 ° C και ολοκληρώνεται στους 446 ° C, με απώλεια βάρους ίση με 47,6 %. Το στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται στο 34 %, και αντιστοιχεί στο ZnO (θεωρητική τιμή: 37,5 %).

- **Συμπεράσματα**

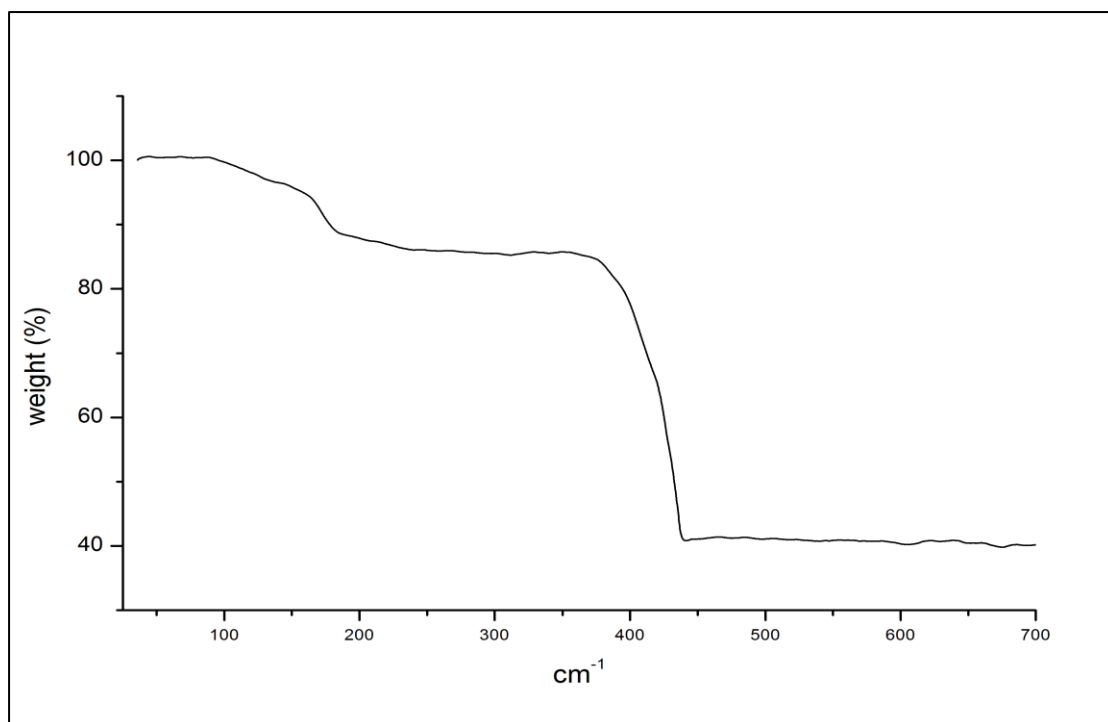
Τα παραπάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι επτά ενώσεις έχουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη θερμική διάσπαση. Με εξαίρεση τα σύμπλοκα 3 και 6, όλες οι υπόλοιπες δομές φαίνεται να παραμένουν σταθερές μέχρι τους 87 ° C, κατά μέσο όρο. Η απώλεια των ενταγμένων και των κρυσταλλικών μορίων νερού ολοκληρώνεται μεταξύ των 236-265 ° C. Εξαίρεση αποτελούν τα σύμπλοκα 3 και 6, των οποίων η θερμική διάσπαση ξεκινάει νωρίτερα και ως εκ τούτου η απώλεια του νερού ολοκληρώνεται σε μικρότερες θερμοκρασίες. Σε όλες τις ενώσεις παρατηρείται ένα σταθερό ενδιάμεσο στάδιο μέχρι τους 355 ° C κατά προσέγγιση, από όπου και ξεκινάει η διάσπαση του υποκαταστάτη, η οποία ολοκληρώνεται μεταξύ των 440-456 ° C. Εξαίρεση αποτελεί το σύμπλοκο 7, στο οποίο η διάσπαση του υποκαταστάτη ολοκληρώνεται περί των 563 ° C. Τέλος, οι απώλειες βάρους που παρατηρούνται στα δύο στάδια των θερμικών διασπάσεων είναι παρόμοιες και στα επτά σύμπλοκα.



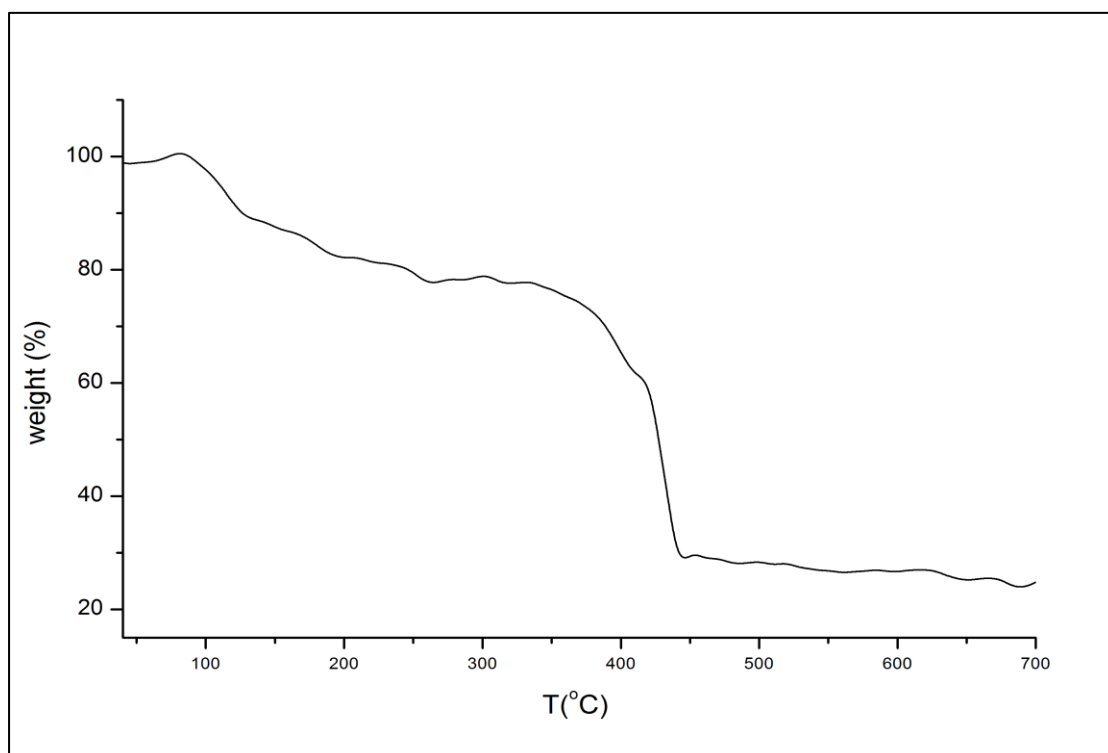
Σχήμα 47. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **2**, $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



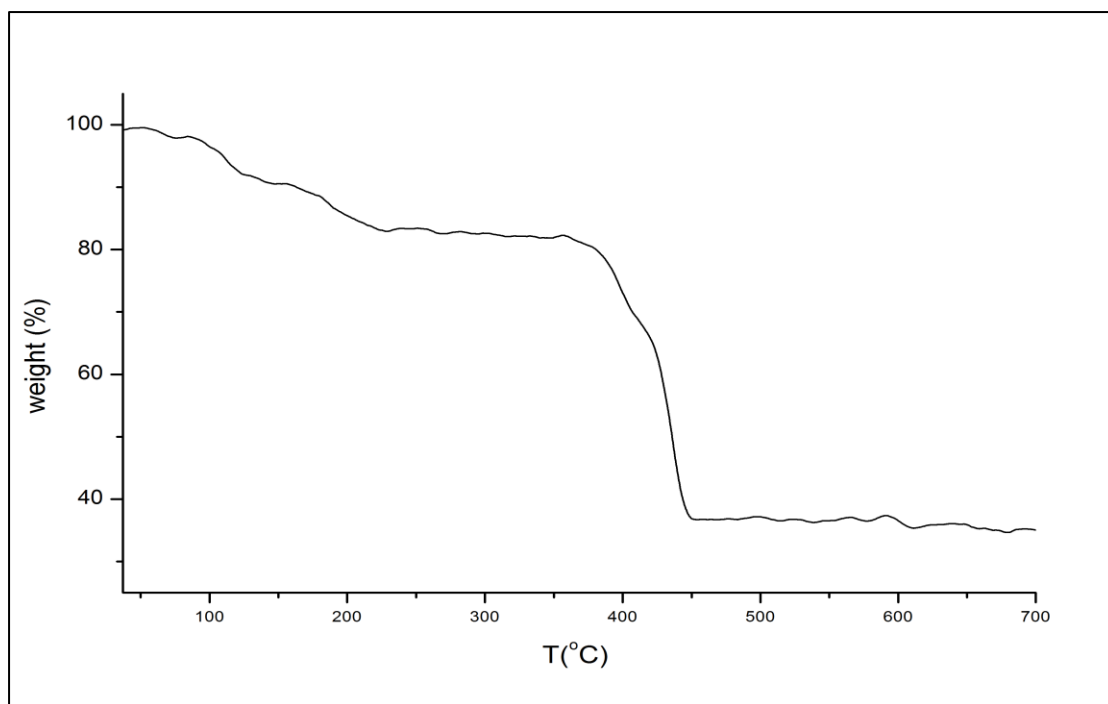
Σχήμα 48. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **3**, $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



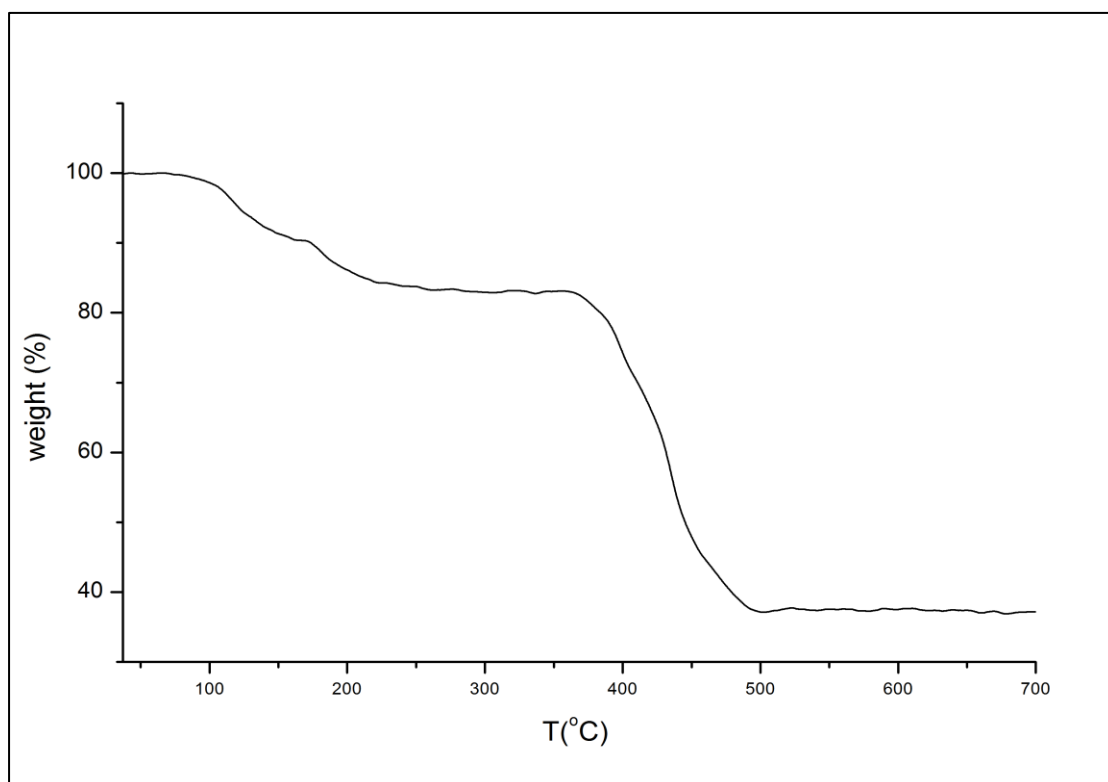
Σχήμα 49. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **4**, $[(Zn_{0,90}Co_{0,10})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



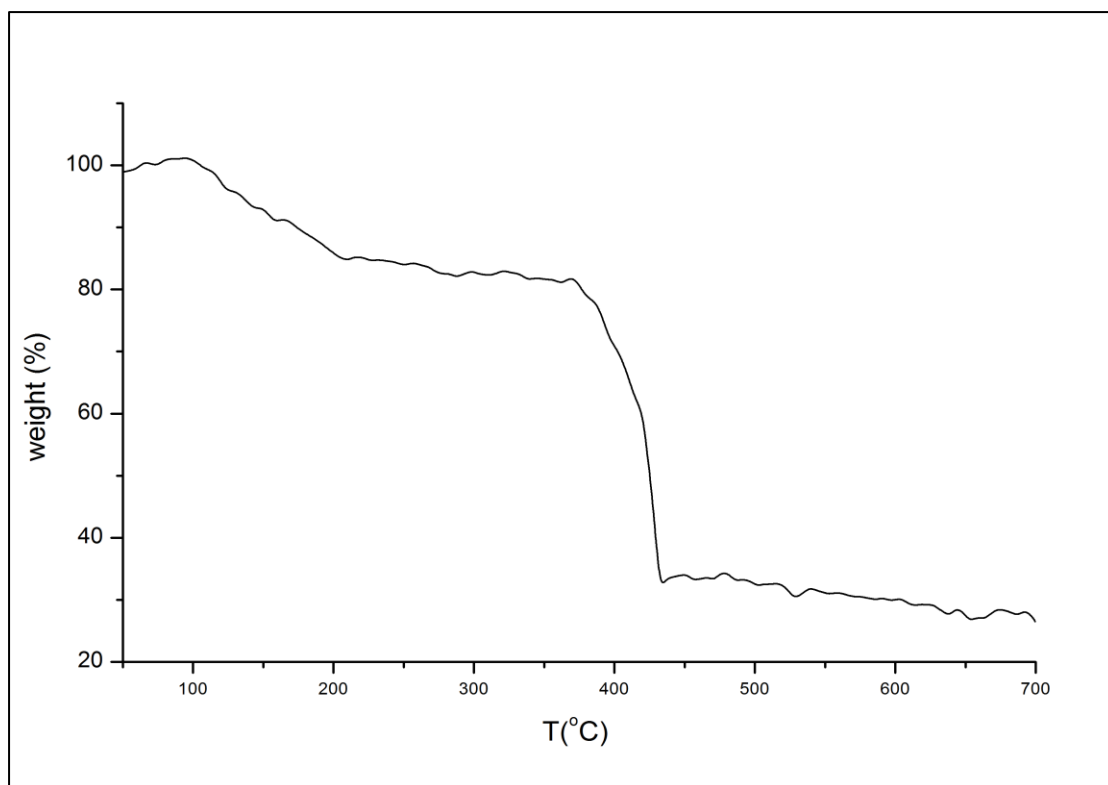
Σχήμα 50. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **5**, $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



Σχήμα 51. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **6**, $[(Zn_{0,70}Co_{0,30})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



Σχήμα 52. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **7**, $[(Zn_{0,60}Co_{0,40})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.



Σχήμα 53. Καμπύλη TG για το σύμπλοκο **8**, $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$.

1.6. Ηλεκτρονική φασματοσκοπία (UV-Vis)

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου (**2-8**) μπορούν να μελετηθούν μέσω της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας, σε αντίθεση με το σύμπλοκο του ψευδαργύρου (ο Zn έχει ηλεκτρονική διαμόρφωση d^{10} , έτσι δεν συμβαίνουν μεταπτώσεις ηλεκτρονίων στα σύμπλοκά του). Το ηλεκτρονικό φάσμα των ενώσεων του κοβαλτίου αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη και την κατανόηση της γεωμετρίας των δομών τους. Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, τα χρώματα των συμπλόκων του κοβαλτίου εξαρτώνται από τη γεωμετρία ένταξης. Οι μεταπτώσεις που συμβαίνουν και που καταγράφονται στα φάσματα ορατού μπορούν να δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τη γεωμετρία ένταξης των συμπλόκων αυτών.

Στο σχήμα 54, παρουσιάζεται το συγκριτικό φάσμα των συμπλόκων **2-8**. Στον πίνακα 4 υπάρχουν οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι μεταπτώσεις στις οποίες αποδίδονται.

Πίνακας 4. Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα σύμπλοκα **2-8**.

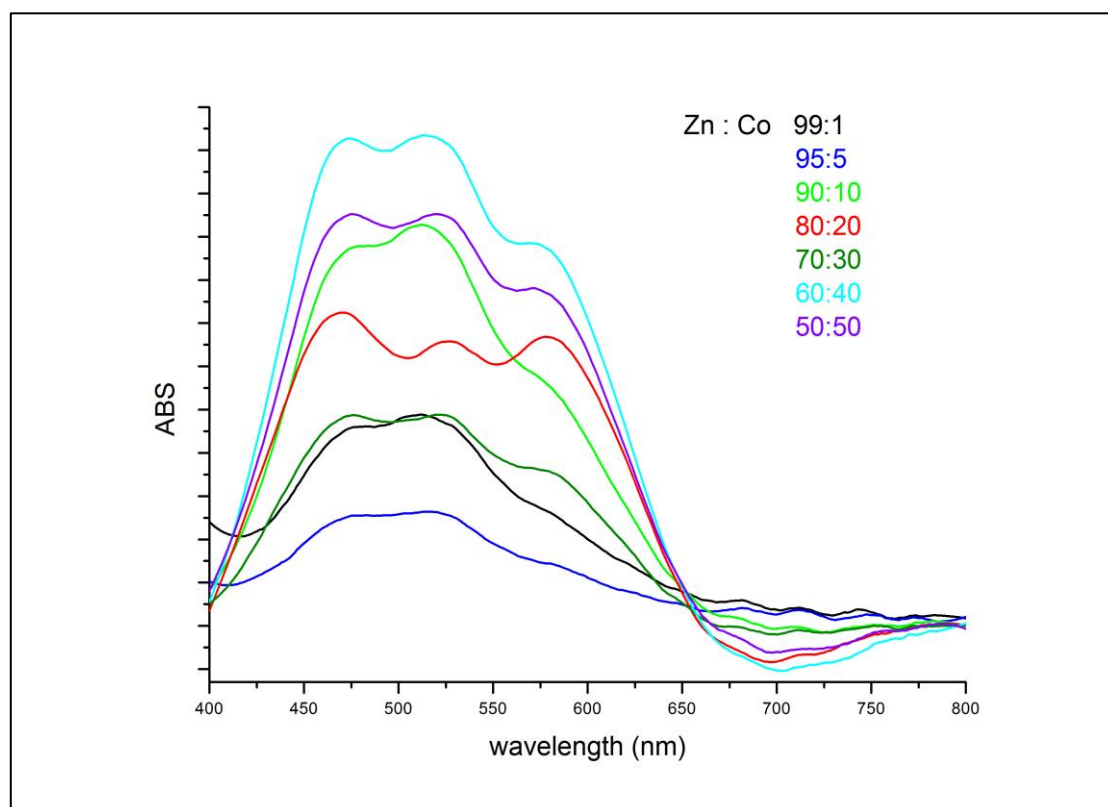
ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (nm) (UV-Vis)	ΑΠΟΔΟΣΗ
2	475	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	513	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	578	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
3	473	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	513	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	578	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
4	475	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	513	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	578	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
5	470	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	527	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	579	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
6	472	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	520	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	580	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
7	471	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	515	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	576	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
8	475	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	522	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	578	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$

Η θεωρία προτείνει ότι στα σύμπλοκα του κοβαλτίου με αριθμό ένταξης 6 και οκταεδρική ή ψευδοοκταεδρική γεωμετρία παρατηρούνται δύο κύριες περιοχές απορροφήσεων. Η πρώτη βρίσκεται στην περιοχή των $8,000-10,000\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται στη μετάπτωση ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$. Η δεύτερη αναμένεται στα $20,000\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται στην μετάπτωση ${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$.

Παρατηρούμε ότι όλα τα σύμπλοκα (**2-8**) παρουσιάζουν τρεις βασικές απορροφήσεις, οι οποίες είναι παρόμοιες και για τις επτά ενώσεις. Σύμφωνα πάντα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, οι δύο κύριες απορροφήσεις που εμφανίζονται, η μία

στα 475 nm (21.000 cm^{-1}) και η άλλη στα 515 nm (19.400 cm^{-1}) περίπου, αντιστοιχούν σε μία χαρακτηριστική μετάπτωση συμπλόκων κοβαλτίου με οκταεδρική γεωμετρία (${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$). Επίσης, στα φάσματα και των εφτά συμπλόκων παρατηρείται ένας ώμος στα 578 nm (17.200 cm^{-1}) περίπου, ο οποίος αποδίδεται σε μια άλλη χαρακτηριστική μετάπτωση των ενώσεων αυτών (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$).

Με βάση αυτά τα δεδομένα, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το κοβάλτιο που εισάγουμε στη δομή του συμπλόκου του ψευδαργύρου, καταλαμβάνει τη θέση του Zn(1) ο οποίος παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Μία άλλη υπόθεση είναι ότι το κοβάλτιο μπορεί ακόμη να καταλάβει και τη θέση του Zn(2), στον πτερυγιοτροχό, ο οποίος έχει αριθμό ένταξης 5 και γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να είναι δυνατό, καθώς η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι απορροφήσεις που συναντώνται σε σύμπλοκα με τέτοια γεωμετρία ένταξης είναι παρόμοιες με αυτές των οκταεδρικών συμπλόκων. Βέβαια η μελέτη των ενώσεων με περίθλαση ακτίνων X έχει αποκλείσει αυτό το ενδεχόμενο.



Σχήμα 54. Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των συμπλόκων 2-8. (μαύρο: σύμπλοκο 2, μπλε: σύμπλοκο 3, λαχανί: σύμπλοκο 4, κόκκινο: σύμπλοκο 5, λαδί: σύμπλοκο 6, γαλάζιο: σύμπλοκο 7, μωβ: σύμπλοκο 8).

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

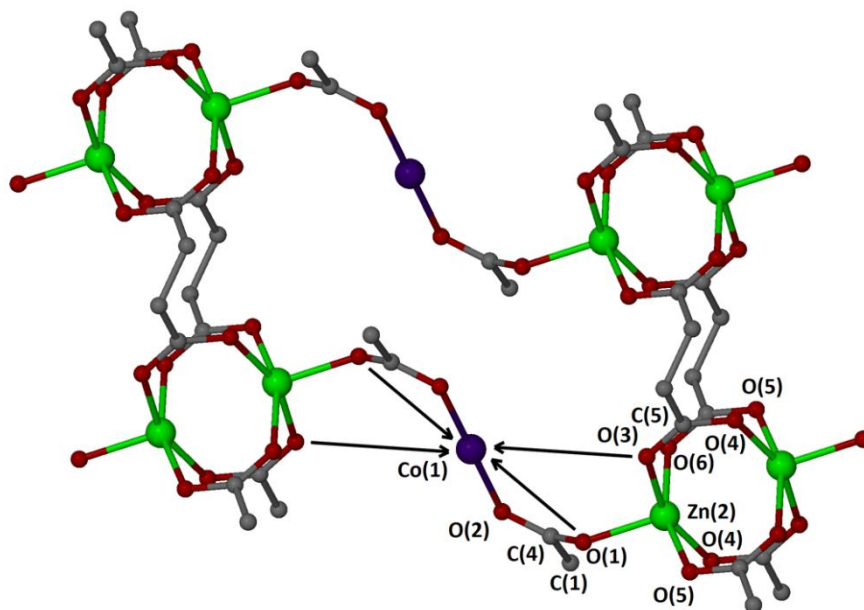
Μετά τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων, ακολούθησαν πειράματα ώστε να διαπιστωθεί η καταλληλότητά τους στο επίπεδο των εφαρμογών τους ως οπτικοί αισθητήρες και ως αφυγραντικά υλικά.

Με βάση τις πληροφορίες που αντλήσαμε από την θερμική μελέτη, πραγματοποιήθηκε θέρμανση των συμπλόκων **2-8** στους 200° C για 20 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν και τα έξι μόρια νερού (ενταγμένα και κρυσταλλικά). Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι μετά την αφυδάτωση το χρώμα και των εφτά στερεών άλλαξε από ροζ σε σκούρο μωβ. Η αλλαγή του χρώματος των συμπλόκων οφείλεται στη μεταβολή της οκταεδρικής γεωμετρίας ένταξης του κοβαλτίου.

Σε αυτό το σημείο για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των διμεταλλικών προϊόντων έγινε και η σύνθεση ενός συμπλόκου με γραμμομοριακή αναλογία Zn/Co ακριβώς 2/1. Ο μοριακός τύπος του παραπάνω προϊόντος μπορεί να θεωρηθεί εκ του ασφαλούς ότι είναι $[Zn_2Co(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, όπως φάνηκε από τη μελέτη των ακτινογραφημάτων ακτίνων X. Το ηλεκτρονιακό φάσμα αυτού του συμπλόκου βρίσκεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα ένυδρα στερεά και η μαγνητική του ροπή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι $\mu_{eff} = 5,05$ BM και βρίσκεται σε συμφωνία με οκταεδρικό σύμπλοκο Co(II) υψηλού σπιν. Ενώ η μαγνητική ροπή του αφυδατωμένου προϊόντος βρίσκεται στη περιοχή που αναμένεται για ψευδοτετραεδρικά σύμπλοκα ($\mu_{eff} = 4,56$ BM), το ηλεκτρονιακό του φάσμα στη στερεά κατάσταση διαφέρει από τα τυπικά φάσματα των τετραεδρικών συμπλόκων του Co(II). Η ταινία π.χ. κοντά στα 525 nm, παρόλο που μοιάζει στην υφή με την n_3 ταινία στο ορατό άλλων τετραεδρικών συμπλόκων του Co(II), βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια. Η παραπάνω περίεργη συμπεριφορά έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία¹⁰⁹ και μπορεί να εξηγηθεί αν θεωρήσουμε ότι στη σφαίρα ένταξης του Co(II), με αριθμό ένταξης 6, βρίσκονται χηλικοί υποκαταστάτες με μικρή γωνία χήλισης, έτσι ώστε να μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι δεσμοί ένταξης κατευθύνονται στο κέντρο τους.

Προσεκτική μελέτη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου, μετά την αφαίρεση των μορίων νερού, δείχνει ότι στη θέση του Zn(1), στην οποία πλέον βρίσκεται Co(II), βρίσκονται σχετικά κοντά δύο άτομα οξυγόνου, το O(1) σε απόσταση 3,37 Å,

και το O(3) σε απόσταση 4,24 Å. Αυτά μπορούν πιθανότατα να προσεγγίσουν το Co(1), και συμπλοκοποιούμενα να οδηγήσουν στη γεωμετρία που θα έδινε τα μαγνητικά και φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 55. Μια άποψη της δομής του πολυμερούς μετά την απομάκρυνση του περιεχόμενου νερού, παράλληλα με το επίπεδο 0 1 1 της μοναδιαίας κυψελίδας και ο πιθανότερος τρόπος συρρίκνωσής της για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξης του Co(1).

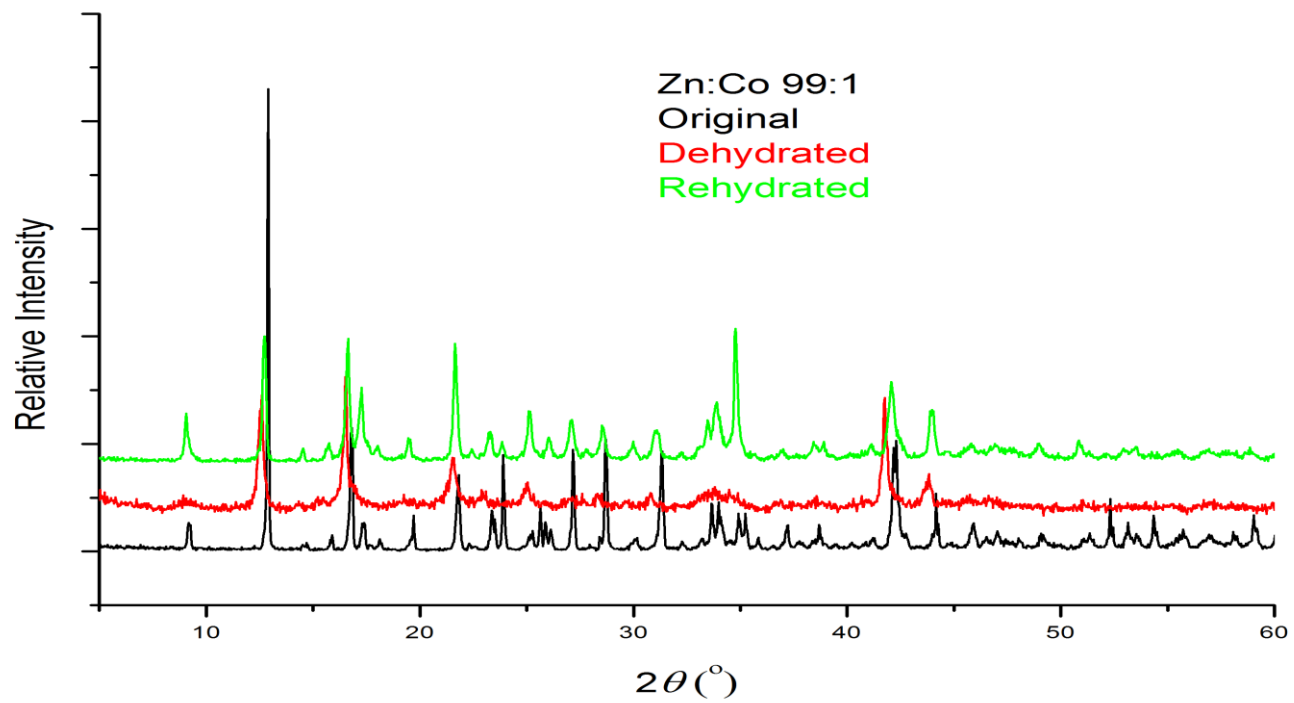
Στη συνέχεια, ακολούθησε μέτρηση των αφυδατωμένων στερεών (2-8) με κρυσταλλογραφία ακτίνων X κόνεως, ώστε να διαπιστωθούν οι διαφορές των δομών τους με τα αντίστοιχα ένυδρα σύμπλοκα. Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι τα στερεά από μικροκρυσταλλικά μετατρέπονται σε άμορφα (σχήματα 56-59). Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο, αφού μετά την απομάκρυνση των ενταγμένων μορίων νερού το οκταεδρικό μεταλλικό κέντρο μένει με αριθμό ένταξης δύο, οπότε για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξης του από τις καρβοξυλικές ομάδες είναι αναγκαία η παραμόρφωση του πλέγματος.

Στην συνέχεια ακολούθησαν πειράματα επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε ξηραντήρα με νερό (24 ώρες) και σε «βρεγμένους» οργανικούς διαλύτες (CH₃Cl, MeOH, EtOH, PrOH, Et₂O). Σε όλες τις περιπτώσεις τα άνυδρα στερεά προσροφούν τα μόρια νερού στα αντίστοιχα διαλύματα, κάτι που αποδεικνύεται εκ πρώτης όψεως από την αλλαγή του χρώματός τους από μωβ σε ροζ. Αυτό σημαίνει ότι το μεταλλικό κέντρο αποκτά ξανά την οκταεδρική γεωμετρία του, λόγω της ένταξης των τεσσάρων μορίων νερού. Για να αποδείξουμε αυτήν την υπόθεση συγκρίναμε τα

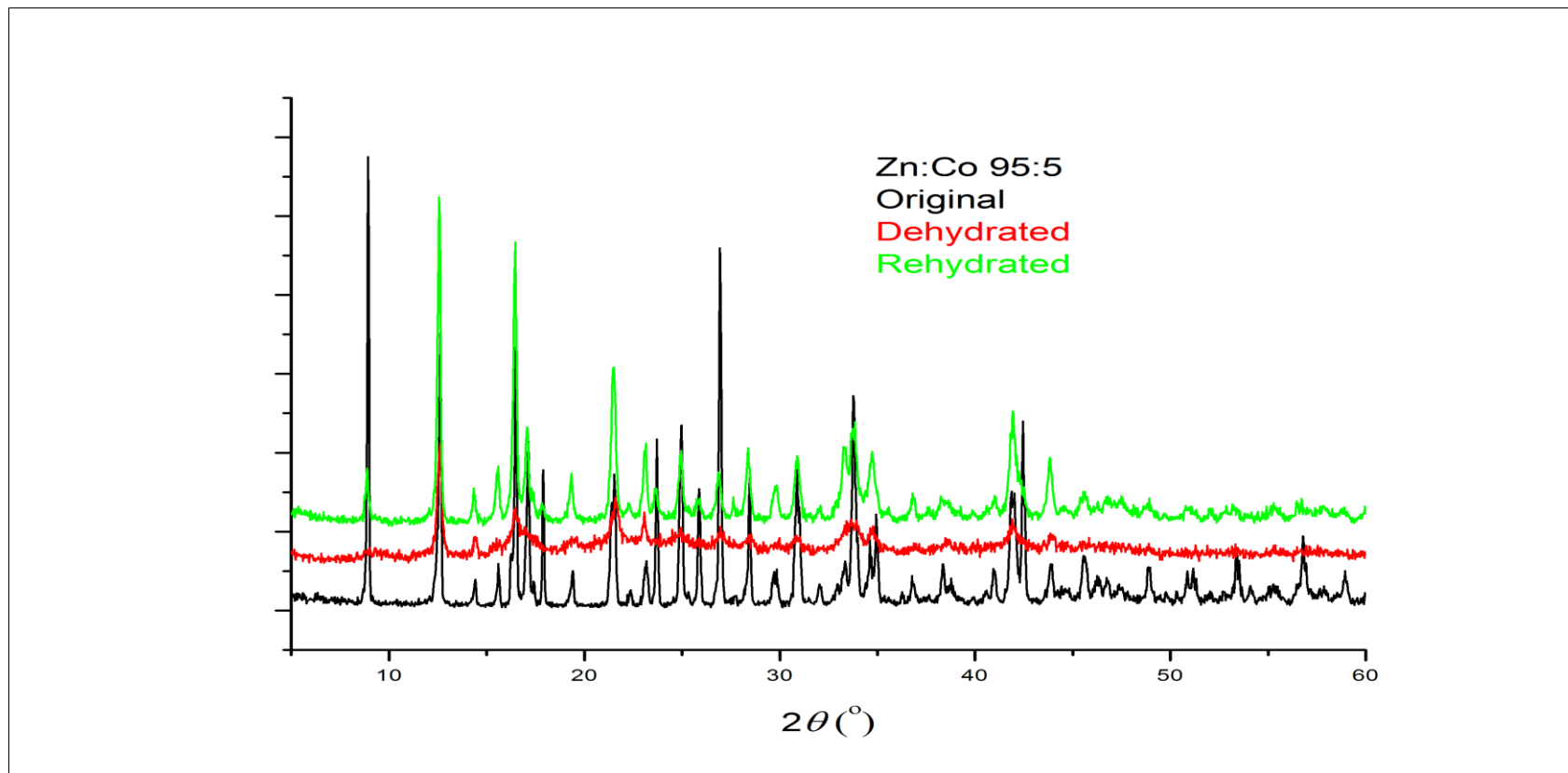
ακτινογραφήματα κόνεως των αρχικών συμπλόκων με αυτά που προέκυψαν μετά την επανενυδάτωση των στερεών σε ξηραντήρα με νερό για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά, καθώς όλα τα άνυδρα προϊόντα φαίνεται να επανακτούν πλήρως την αρχική τους δομή. Στα σχήματα 56-59 υπάρχουν επιλεγμένα ακτινογραφήματα κόνεως των προσροφητικών κύκλων, για τέσσερα από τα επτά σύμπλοκά μας.

Από την σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως αποδεικνύεται ότι τα σύμπλοκά μας έχουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης νερού. Μετά την εκρόφηση των μορίων νερού τα μικροσκυσταλλικά στερεά αμορφοποιούνται και μετά την επαναπρόσληψη της υγρασίας επιστρέφουν στην αρχική τους δομή. Παρόλα αυτά, τα ακτινογραφήματα κόνεως δεν μπορούν να μας δώσουν επαρκείς πληροφορίες για την κατάσταση της δομής των υλικών μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού. Για τον λόγο αυτό έγιναν και άλλες μετρήσεις, με σκοπό να κατανοήσουμε τις μεταβολές που υφίστανται οι δομές κατά την εκρόφηση, όπως περιγράφηκε παραπάνω για το σύμπλοκο $[Zn_2Co(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$.

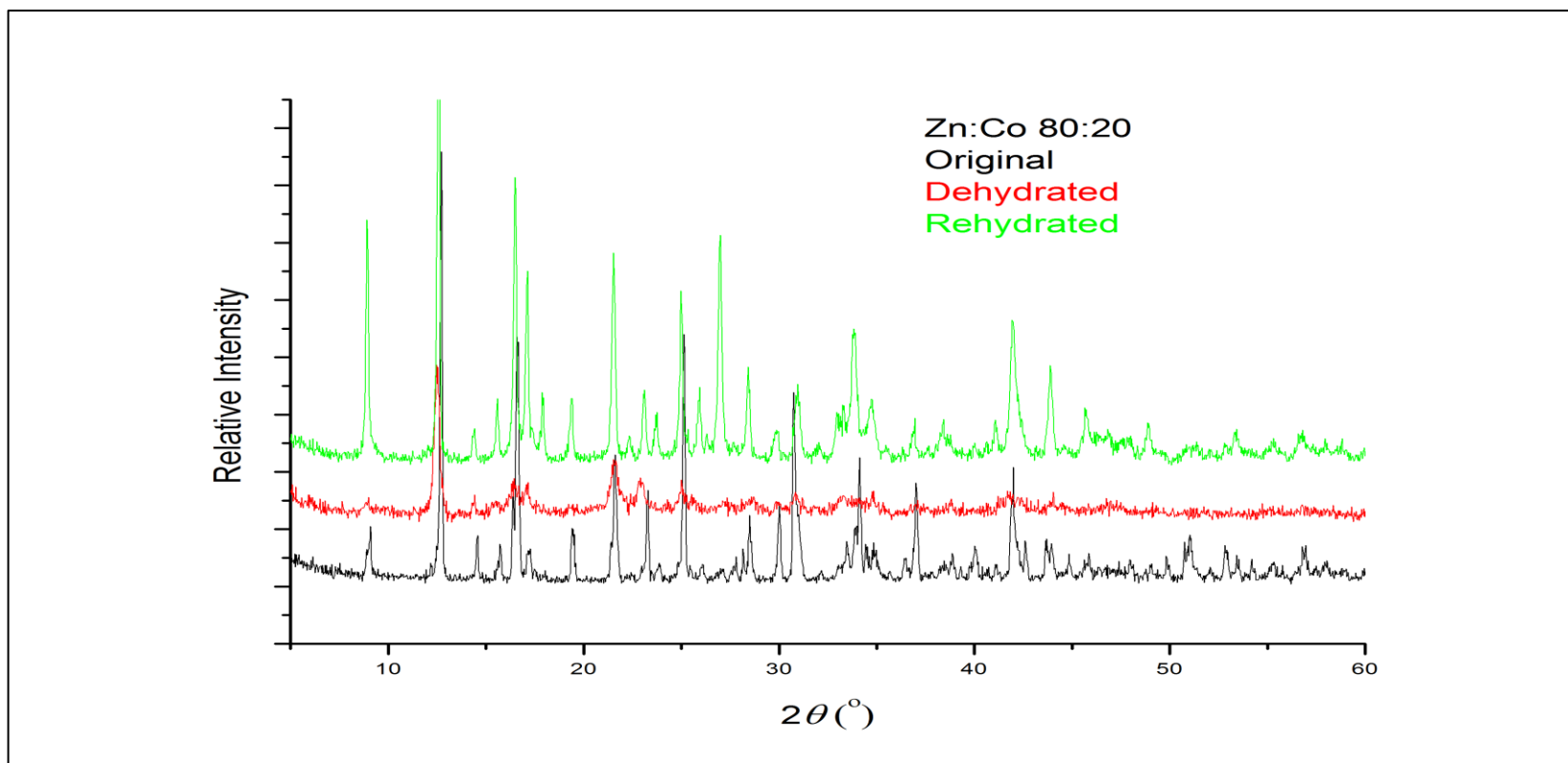
Όπως προαναφέρθηκε, τα φάσματα ορατού των συμπλόκων που περιέχουν κοβάλτιο μπορούν να μας δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για την γεωμετρία ένταξής του. Γνωρίζουμε ότι στα ένυδρα σύμπλοκα **(2-8)** το κοβάλτιο έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης και ότι το χρώμα των στερεών είναι ροζ. Κατά την απομάκρυνση των τεσσάρων μορίων νερού το μεταλλικό κέντρο μένει με αριθμό ένταξης δύο, έτσι για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξής του από τις καρβοξυλικές ομάδες είναι αναγκαία η παραμόρφωση του πλέγματος. Με βάση την πληροφορία που αντλούμε από το χρώμα των άνυδρων στερεών υποθέτουμε ότι η γεωμετρία μεταβάλλεται σε παραμορφωμένη οκταεδρική (τα τετραεδρικά σύμπλοκα του κοβαλτίου παρουσιάζουν σκούρα μπλε χρώματα, ενώ τα σύμπλοκα **2-8** έχουν μωβ χρώμα στην άνυδρη μορφή). Στο σχήμα 60 παρουσιάζεται το συγκριτικό φάσμα ορατού των αφυδατωμένων συμπλόκων **(2-8)** και στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αποδόσεις τους.



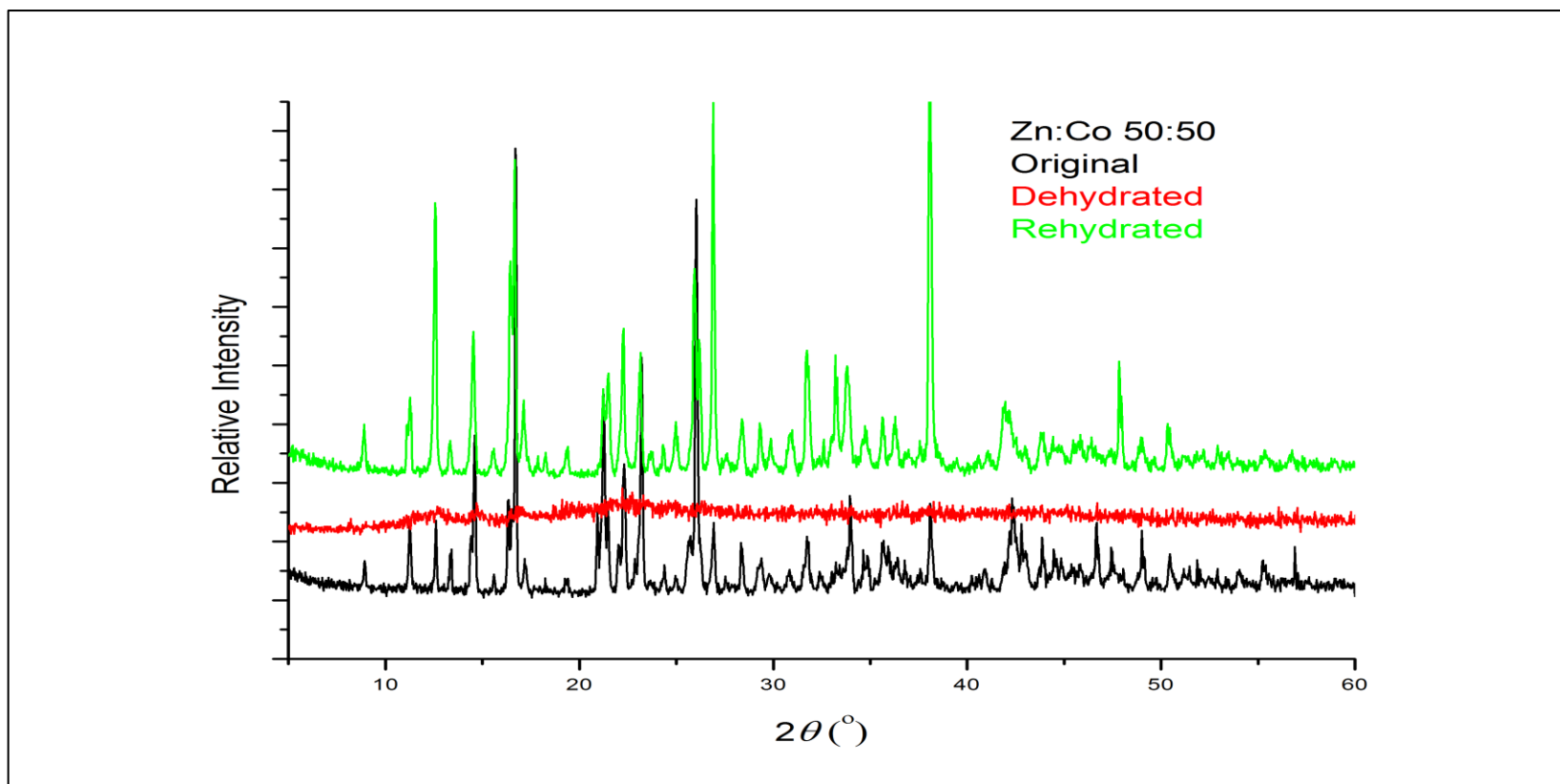
Σχήμα 56. Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (2). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.



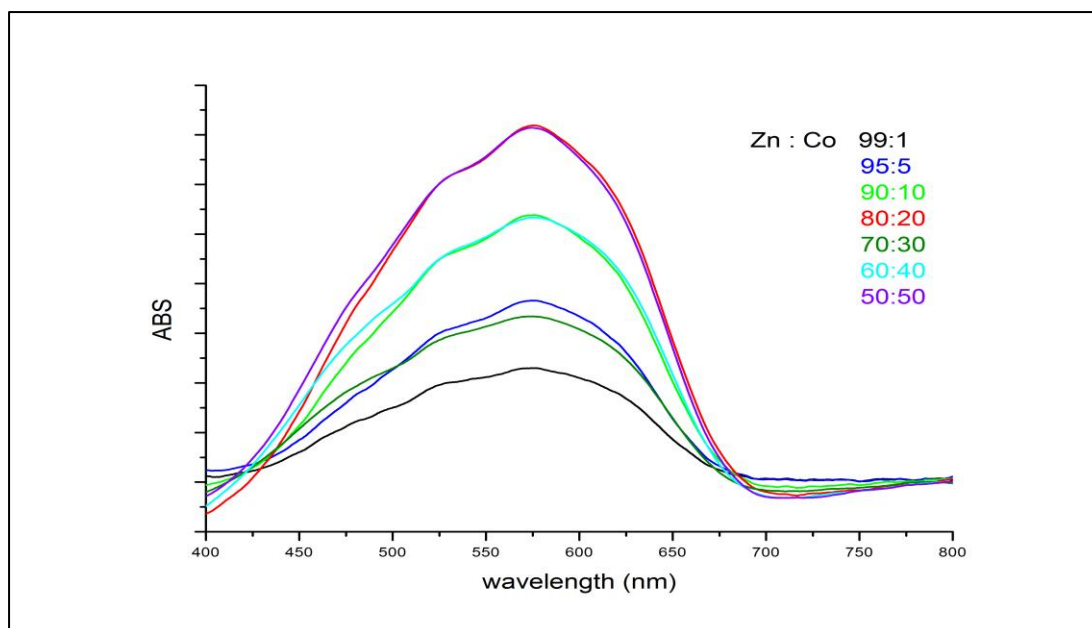
Σχήμα 57. Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,95}Co_{0,05})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (3). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.



Σχήμα 58. Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (5). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.



Σχήμα 59. Ακτινογραφήματα κόνεως για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (8). Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αρχική ένυδρη μορφή, το κόκκινο στο άνυδρο προϊόν και το πράσινο στη δομή μετά την επανενυδάτωση.

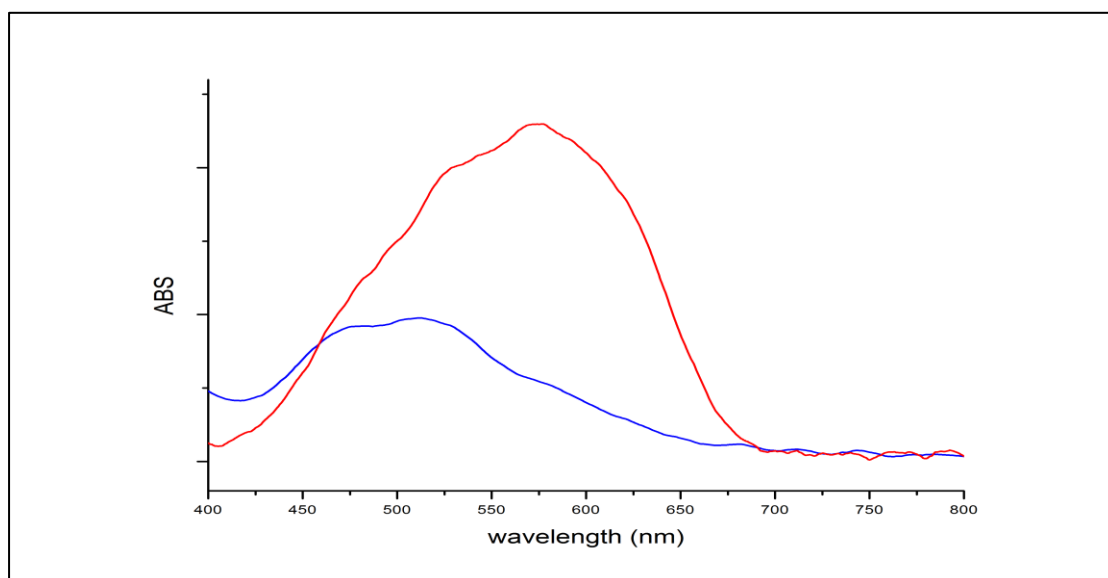


Σχήμα 60. Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των άνυδρων συμπλόκων 2-8. (μαύρο: σύμπλοκο 2, μπλε: σύμπλοκο 3, λαχανί: σύμπλοκο 4, κόκκινο: σύμπλοκο 5, λαδί: σύμπλοκο 6, γαλάζιο: σύμπλοκο 7, μωβ: σύμπλοκο 8).

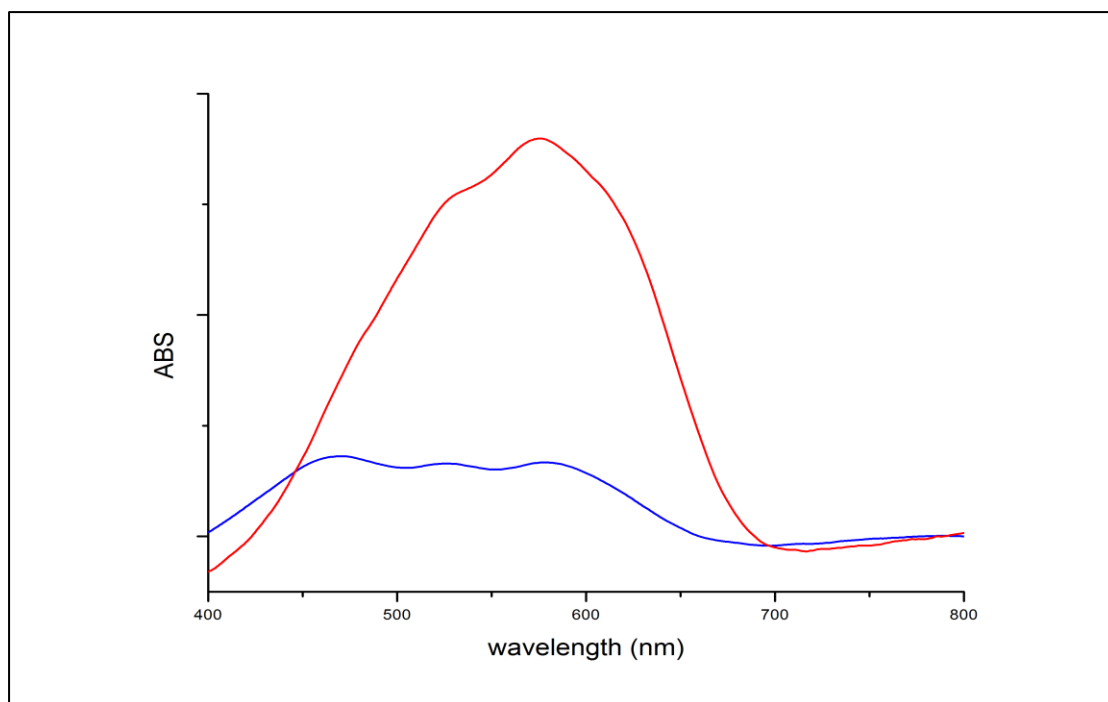
ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (nm) (UV-Vis)	ΑΠΟΔΟΣΗ
2	529	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	574	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
3	530	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	574	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
4	530	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	574	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
5	530	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	575	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
6	529	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	574	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
7	530	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	575	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$
8	530	${}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4T_{1g}$
	574	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g}$

Πίνακας 5. Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα άνυδρα σύμπλοκα 2-8.

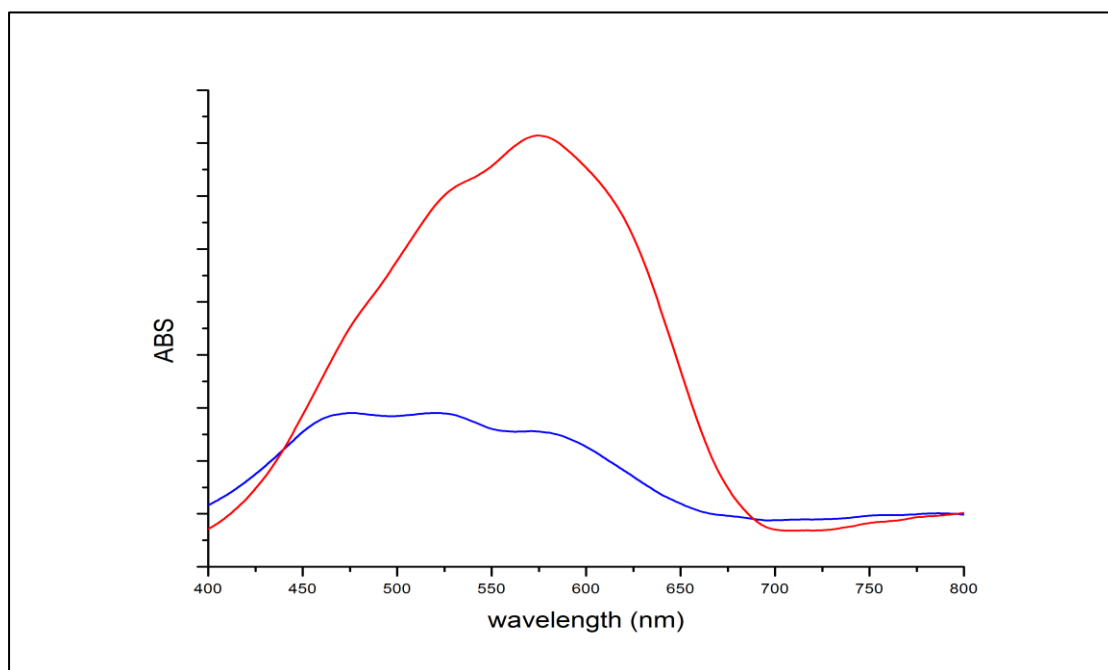
Παρατηρούμε ότι οι εφτά άνυδρες δομές παρουσιάζουν όμοια φάσματα. Οι κύριες απορροφήσεις εντοπίζονται στα 530 και στα 575 nm, περίπου. Συγκρίνοντας τα φάσματα ορατού των άνυδρων και των ένυδρων δομών παρατηρούμε κάποιες διαφορές, αλλά και ομοιότητες. Πιο αναλυτικά, στο φάσμα των άνυδρων δομών απουσιάζει η χαρακτηριστική απορρόφηση στα 475 nm, ενώ η απορρόφηση που εμφανίζεται στις ένυδρες δομές στα 515 nm, έχει μετατοπιστεί στα 530 nm για τις άνυδρες. Η απορρόφηση που εμφανίζεται στα ένυδρα σύμπλοκα περί των 575 nm εμφανίζεται και στα άνυδρα με μεγαλύτερη ένταση. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει ότι η υπόθεση μας για την μεταβολή της γεωμετρίας ένταξης από οκταεδρική σε παραμορφωμένη οκταεδρική είναι βάσιμη σύμφωνα με τα φάσματα ορατού. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να λάβουμε υπόψη μας και τις αναφορές για τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που παρουσιάζουν τα τετραεδρικά σύμπλοκα του κοβαλτίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στα τετραεδρικά σύμπλοκα αναμένονται απορροφήσεις περί των 600 με 700 nm, κυρίως. Η μία εκ των τριών χαρακτηριστικών απορροφήσεων των άνυδρων συμπλόκων μας βρίσκεται αρκετά κοντά στα 600nm, παρόλα αυτά το φάσμα τους αντιστοιχεί καλύτερα στο φάσμα που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα κοβαλτίου με αριθμό ένταξης 6. Τέλος, στα σχήματα 61-63 παρουσιάζονται επιλεκτικά τα συγκριτικά φάσματα ορατού μεταξύ των άνυδρων και των ένυδρων δομών.



Σχήμα 61. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,99}Co_{0,01})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (2). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη.



Σχήμα 62. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,80}Co_{0,20})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (5). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη.



Σχήμα 63. Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο $[(Zn_{0,50}Co_{0,50})_3(PTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (8). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη.

V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στον παρόν κεφάλαιο γίνεται μία ανακεφαλαίωση και θεώρηση των αποτελεσμάτων της διατριβής, καθώς και εκτίμηση της επίτευξης του αρχικού μας στόχου.

Ως αφετηρία χρησιμοποιήσαμε ένα σύμπλοκο ψευδαργύρου με τρικαρβαλλυλικό οξύ ($[Zn_3(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, σύμπλοκο **1**), το οποίο παρουσιάζει χαρακτηριστικά αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού, με ταυτόχρονη αντιστρεπτή μετατροπή της δομής του. Η ένυδρη δομή του συμπλόκου μελετήθηκε μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X μονοκρυστάλλου και στην παρούσα εργασία υπάρχει η αναλυτική περιγραφή της. Έτσι, έγινε επιτυχώς η σύνθεσή του σε μεγάλη κλίμακα.

Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού το κρυσταλλικό στερεό (σύμπλοκο **1**) μετατρέπεται σε άμορφο. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τις αλλαγές που συμβαίνουν και λαμβάνοντας υπόψη ότι ο ψευδάργυρος φασματοσκοπικά χαρακτηρίζεται ως αόρατο μέταλλο, αποφασίσαμε να ιχνηθετήσουμε το παραπάνω σύμπλοκο με έγχρωμα μέταλλα. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό ήταν η διατήρηση της δομής του πολυμερούς. Μετά από πειραματικές δοκιμές με διάφορα μεταλλοϊόντα (κυρίως δισθενή, αλλά και τρισθενή), καταλληλότερος υποψήφιος αποδείχθηκε το κοβάλτιο, λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας με τον ψευδάργυρο και λόγω του ηλεκτρονιακού του φάσματος.

Οι πειραματικές δοκιμές κατέληξαν στην παραλαβή επτά στερεών με Zn/Co (99/1, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50). Και τα επτά συστήματα χαρακτηρίστηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας (UV-Vis), φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), Θερμικών μετρήσεων (TG-DTA) και κρυσταλλογραφίας ακτίνων X κόνεως. Τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων X μας δείχνουν ότι τα προϊόντα από αναλογίες Zn/Co 60/40 και 50/50 δεν είναι καθαρά.

Συνοπτικά, μέσω της θερμικής μελέτης αποδεικνύεται ότι οι επτά ενώσεις έχουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη θερμική διάσπαση. Επίσης, από τα φάσματα IR των δομών παρατηρούμε ότι τα σύμπλοκα **2-8** παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές με το αρχικό, κάτι που υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο σε όλα.

Ωστόσο, τις πιο σημαντικές πληροφορίες, όσον αφορά τη δομή των συμπλόκων μας, τις αντλήσαμε από την ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία και από τα ακτινογραφήματα σκόνης. Μέσω των φασμάτων UV-Vis, καταλήξαμε στο ότι στα ένυδρα σύμπλοκα το κοβάλτιο καταλαμβάνει τη θέση του Zn(1), ο οποίος παρουσιάζει

ζει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Κάτι τέτοιο, υποδηλώνεται και από το ροζ χρώμα των ενώσεων, που είναι χαρακτηριστικό για σύμπλοκα κοβαλτίου με αριθμό ένταξης 6. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που λάβαμε από τις παραπάνω μετρήσεις, εκ πρώτης όψεως οι εφτά ενώσεις παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες και θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε την ισοδομικότητά τους. Παρόλα αυτά, η λεπτομερής μελέτη των ακτινογραφημάτων σκόνης έδειξε ότι η ισοδομικότητα διατηρείται μέχρι την αναλογία Zn/Co: 70/30. Στα ακτινογραφήματα των ενώσεων με αναλογίες Zn/Co: 60/40 και 50/50 παρατηρήθηκαν καινούργιες κορυφές, που αποκαλύπτουν την ύπαρξη μίας δεύτερης κρυσταλλικής φάσης, ή την αλλαγή στη δομή του προϊόντος.

Σε αυτό το σημείο, για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των διμεταλλικών προϊόντων, έγινε και η σύνθεση ενός συμπλόκου με γραμμομοριακή αναλογία Zn/Co 2/1, ακριβώς. Μέσω των πληροφοριών που αντλήσαμε από τα ακτινογραφήματα σκόνης, το ηλεκτρονικό φάσμα, αλλά και την τιμή της μαγνητικής ροπής μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι ο μοριακός τύπος του παραπάνω συμπλόκου είναι $[Zn_2Co(PTC)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$, με το κοβάλτιο να διαθέτει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Έτσι, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι κατά την ιχνηθέτηση του συμπλόκου 1 με κοβάλτιο, η ισοδομικότητα των ενώσεων διατηρείται μέχρι την αναλογία Zn/Co 2/1 (ή 70/35) και ότι το κοβάλτιο που εισάγεται στη δομή καταλαμβάνει αποκλειστικά τη θέση του οκταεδρικού Zn(1).

Σε επόμενη φάση, ακολούθησε ο έλεγχος των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα **2-8**. Για το λόγο αυτό, διεξήχθησαν πειράματα αφυδάτωσης και επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε ξηραντήρα με νερό (24 ώρες) και σε «βρεγμένους» οργανικούς διαλύτες (CH₃Cl, MeOH, EtOH, PrOH, Et₂O). Η σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως και η αλλαγή του χρώματος των συμπλόκων κατά τη διάρκεια των προσροφητικών κύκλων, αποδεικνύουν ότι και τα εφτά σύμπλοκα παρουσιάζουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού, με ταυτόχρονη αντιστρεπτή παραμόρφωση του πλέγματος. Επιπλέον, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού φάσματος μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι μετά την αφυδάτωση των προϊόντων, το κοβάλτιο παρουσιάζει ψευδοοκταεδρική γεωμετρία ένταξης.

Έτσι, είμαστε σε θέση να προτείνουμε ότι οι ενώσεις που αντιστοιχούν στις αναλογίες Zn/Co μέχρι 65/35 (ή 1/2), είναι υλικά κατάλληλα για τη χρήση τους ως προσροφητικά νερού και ως οπτικοί αισθητήρες υγρασίας.

VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, RSC Publishing, Cambridge, (2009).
- [2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2334.
- [3] S. Kitagawa, R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.* (2007), 251, 2490.
- [4] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* (2010), 329, 424.
- [5] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 1294.
- [6] R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 4966.
- [7] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 1477.
- [8] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 1450.
- [9] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* (2009), 38, 1248.
- [10] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat Mater* (2010), 9, 172.
- [11] R. C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* (2010), 14, 262.
- [12] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), 49, 6260.
- [13] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* (1995), 378, 703.
- [14] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* (1995), 117, 10401.
- [15] J. C. Bailar, Jr, *Prep. Inorg. React.* 1964, 1, 1.
- [16] J. W. Steed, J. L. Atwood, in *Supramolecular Chemistry*, 2 ed., Wiley, Chichester, UK, 2009, pp.
- [17] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure and Appl. Chem.* (2013), 85, 1715. L. Öhrström, *Crystals* (2015), 5, 154.
- [18] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. Ramsden, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* (2008), 41, 1782.
- [19] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 4995.
- [20] Loredana Valenzano, B. Civalleri, W. F. Perger, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2011, 1366.
- [21] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1418.
- [22] Jun Zheng, Mingyan Wu, Feilong Jiang, Weiping Su and Maochun Hong, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 3466-3470.
- [23] Qian-Qian Xu, Hong-Jie Fan Elsevier, Volume 92, 28 May 2015, Pages 60–6

- [24] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Early Ed (2006), 103, 10186.
- [25] Kitagawa, S. & Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn 71, 1739–1753 (1998).
- [26] D. Bousquet, F.-X. Coudert, A. G. J. Fossati, A. V. Neimark, A. H. Fuchs and A. Boutin, J. Chem. Phys., 2013, 138, 174706.
- [27] F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs and A. V. Neimark, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 3198.
- [28] A. Schneemann, V. Bon, b I. Schwedler, I. Senkovska, b S. Kaskel and R. A. Fischer, Chem. Soc. Rev., 2014,43, 6062-6096.
- [29] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand and G. Ferey, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 16273.
- [30] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and M. Yaghi, Nature, 1999, 402, 276.
- [31] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, Science, 1999, 283, 1148.
- [32] G. Garberoglio and S. Taioli, Microporous Mesoporous Mater., 2012, 163, 215.
- [33] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau and S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12792.
- [34] T. K. Maji, R. Matsuda and S. Kitagawa, Nat. Mater., 2007, 6, 142.
- [35] S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata and S. Kitagawa, Angew. Chem., Int. Ed., 2010, 49, 7660.
- [36] Chen, B. L. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 1390–1393 (2006).
- [37] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges and N. Stock, Dalton Trans., 2011, 40, 4217.
- [38] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, J. Ramirez-Cuesta Anibal, A. Neumann Dan and M. Brown Craig, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 11813.
- [39] S. Henke, A. Schneemann and R. A. Fischer, Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 5990.
- [40] K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas and T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18583.
- [41] K. W. Chapman, G. J. Halder and P. J. Chupas, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17546.
- [42] S. A. Moggach, T. D. Bennett, Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, 7087.
- [43] Gerard Ferey and Christian Serre, Chem. Soc. Reviews (2009).

- [44] K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 1380.
- [45] C. Serre, F. Millange, S. Surble and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 6286.
- [46] K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 1380.
- [47] K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 1380.
- [48] R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata and T. C. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 6522.
- [49] D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, 43, 5033.
- [50] Gérard Férey, *Dalton Transactions*, 22 October 2015.
- [51] C. R. Murdock, B. C. Hughes, Z. Lu and D. M. Jenkins, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, 258–259, 119.
- [52] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012), 2625.
- [53] Nicholas C. Burtch, Himanshu Jasuja, and Krista S. Walton, *American Chemical Society*, 2014.
- [54] Low, J. J. Benin, A. I. Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F. Faheem, S. A. Willis, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 15834.
- [55] Colombo, V. Galli, S. Choi, H. J Han, G. D. Maspero, A. Palmisano, G. Masciocchi, N. Long, *J. R. Chem. Sci.* 2011, 2, 1311.
- [56] DeCoste, J. B. Peterson, G. W. Schindler, B. J. Killops, K. L. Browe, M. A. Mahle, *J. J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 11922.
- [57] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
- [58] Kang, I. J. Khan, N. A. Haque, E. Jhung, S. H. *Chem.-Eur. J.* 2011, 17, 6437.
- [59] Irving, H. Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* 1953, 3192.
- [60] Kizzie, A. C. Wong-Foy, A. G. Matzger, A. J. *Langmuir* 2011, 27, 6368.
- [61] Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1929, 51, 1010.
- [62] Taylor, J. M. Vaidhyanathan, R. Iremonger, S. S. Shimizu, G. K. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14338.
- [63] Liu, H. Zhao, Y. Zhang, Z. Nijem, N. Chabal, Y. J. Peng, X. Zeng, H. Li, *J. Chem.-Asian J.* 2013, 8, 674.
- [64] Chen, T. H. Popov, I. Zenasni, O. Daugulis, O. Miljanic, O. S. *Chem. Commun.* 2013, 49, 6846.
- [65] Bellarosa, L. Gutierrez-Sevillano, *N. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 17696

- [66] Bon, V. Senkovskyy, V. Senkovska, I. Kaskel, S. Chem. Commun. 2012, 48, 8407.
- [67] Bon, V. Senkovska, I. Baburin, I. A. Kaskel, S. Cryst. Growth Des. 2013, 13, 1231.
- [68] Jiang, H.-L. Feng, D. Liu, T.-F. Li, J.-R. Zhou, H.-C. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14690.
- [69] Morris, W. Voloskiy, B. Demir, S. Gandara, F. McGrier, P. L. Furukawa, H. Cascio, D. Stoddart, J. F. Yaghi, O. M. Inorg. Chem. 2012, 51, 6443.
- [70] Jasuja, H. Walton, K. S. Dalton Trans. 2013, 42, 15421.
- [71] Coudert, F. Boutin, A. Fuchs, A. H. Neimark, A. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3198.
- [72] Grosch, J. S. Paesani, F. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 4207.
- [73] Uemura, K. Yamasaki, Y. Komagawa, Y. Tanaka, K. Kita, H. Angew. Chem., Int. Ed. 2007, 46, 6662
- [74] Jerome Canivet, Alexandra Fateeva, Youmin Guo, Benoit Coasne and David Farrusseng, Chem. Soc. Rev. 2014
- [75] W. S. Drisdell, R. Poloni, T. M. McDonald, J. R. Long, B. Smit, J. B. Neaton, D. Prendergast and J. B. Kortright, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 18183.
- [76] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel. 2004, 73, 81.
- [77] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Ferey and F. Taulelle, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 17934.
- [78] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Ferey and N. Audebrand, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3218.
- [79] H. Furukawa, F. Gandara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 4369.
- [80] M. F. De Lange, J.-J. Gutierrez-Sevillano, S. Hamad, T. J. H. Vlugt, S. Calero, J. Gascon and F. Kapteijn, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 7613.
- [81] Uemura, K. Matsuda, R. Kitagawa, S. J. Solid State Chem. 2005, 178, 2420.
- [82] Loiseau, T. Serre, C. Huguenard, C. Fink, G. Taulelle, F. Henry, M. Bataille, T. Ferey, G. Chem.-Eur. J. 2004, 10, 1373.
- [83] Jerome Canivet, Jonathan Bonnefoy, Cecilia Daniel, Alexandre Legrand, Benoit Coasne and David Farrusseng, New J. Chem., 2014, 38, 3102.
- [84] J. Deng, R. Z. Wang and G. Y. Han, Prog. Energy Combust. Sci., 2011, 37, 172.

- [85] A. Khutia, H. U. Rammelberg, T. Schmidt, S. Henninger and C. Janiak, *Chem. Mater.*, 2013, 25, 790.
- [86] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2625.
- [87] C. Janiak and S. K. Henninger, *Chimia*, 2013, 67, 419.
- [88] Johannes Ehrenmann, Stefan K. Henninger and Christoph Janiak, Volume 2011, Issue 4, pages 471–474, February 2011.
- [89] H.I. Abualhamayel and P. Gandhidasan, 113 (1997) 51–63.
- [90] H.E. Gad, A.M. Hamed and I.I. El-Sharkawy, 22 (2001) 541–556.
- [91] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Omar M. Yaghi, 2014 American Chemical Society.
- [92] Seung-Ik Kim, Tae-Ung Yoon, Min-Bum Kim, Seung-Joon Lee, Young Kyu.
- [93] Morvay, Z. K. Gvozdenac, D. John Wiley & Sons, Ltd, 2009 pp 323–354.
- [94] Ping Guo, Antek G. Wong-Foy, and Adam J. Matzger, *Langmuir* 2014, 30, 1921–1925.
- [95] Q. Chen, Z. Chang, W.-C. Song, H. Song, H.-B. Song, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, 11550.
- [96] Zu-Jin Lin, Jian Lu, Maochun Hong and Rong Cao, *Chem. Soc. Rev.* 2014.
- [97] G. E. Kostakis, L. Casella, N. Hadjiliadis, E. Monzani, N. Kourkoumelis, J. C. Plakatouras, *Chem. Commun.*, 2005, 3859–3861.
- [98] J. G. Servetas, G. E. Kostakis, M. Haukka, T. Bakas, J. C. Plakatouras, *Polyhedron*, (2009), 28, 3322–3330.
- [99] C. Pappas, N. Sayyad, A.G. Tzakos, I. Plakatouras *J. Pept. Sci.*, 2012, 18, S11.
- [100] Russell, J. B.; Van Soest, P. *J. Appl. Environ. Microbiol.* 47, 1984, p.155–159
- [101] Russell, J. B.; Forsberg, Br. *J. Nutr.* 56, 1986, p.153–162.
- [102] Alexander Bralley, Richard S. Lord, *Laboratory Evaluations in Molecular Medicine Nutrients, Toxicants and Cell Regulators* .
- [103] William P. Norred, Ronald D. Plattner, Mary Ann Dombrink-Kurtzman, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 147, 1997, p.63–70.
- [104] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange, G. Ferey and N. Audebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 3218.
- [105] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008), A64, 112.
- [106] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* (1999), 32, 837.

- [107]a. L. J. Barbour, *J. Supramolecular Chem.* (2001), 1, 184, b. *Diamond v. 3.1*, Klaus Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [108]V. A. Blatov, A. P. Shevchenk, V. N. Serezhkin, *J. Appl. Cryst.*(2000), 33, 1193.
- [109]T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, J. Plakatouras, *Monats.Chem.* (1989) 120, 357.