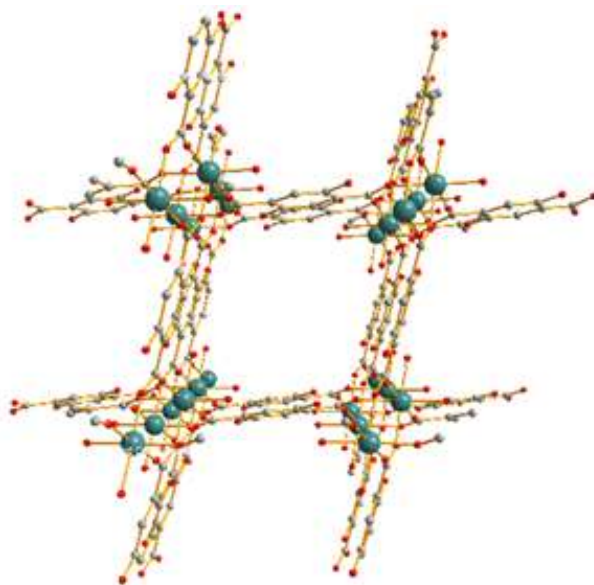




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Μικροπορώδη υλικά  $Mg^{2+}$  με το 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ ως  
αισθητήρες φωταύγειας για την ανίχνευση ιχνών νερού σε  
οργανικούς διαλύτες»**



**Αντιγόνη Δούβαλη**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

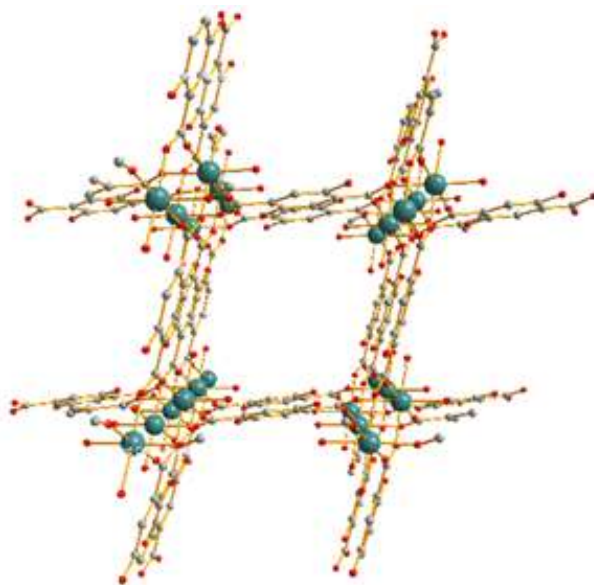
**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015**





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**«Μικροπορώδη υλικά  $Mg^{2+}$  με το 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ ως  
αισθητήρες φωταύγειας για την ανίχνευση ιχνών νερού σε  
οργανικούς διαλύτες»**



**Αντιγόνη Δούβαλη**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015**



Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του τμήματος Χημείας: 18-11-2013

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Επίκουρος Καθηγητής Εμμανουήλ Μάνος

Θέμα: «Μικροπορώδη υλικά  $Mg^{2+}$  με το 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ ως αισθητήρες φωταύγειας για την ανίχνευση ιχνών νερού σε οργανικούς διαλύτες»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Εμμανουήλ Μάνος, Επίκουρος Καθηγητής
2. Τσίπης Αθανάσιος, Αναπληρωτής Καθηγητής
3. Πλακατούρας Ιωάννης, Καθηγητής



**I. Περιεχόμενα**

II. Ευχαριστίες.....	xv
III. Περίληψη.....	xvi-xvii
IV. Abstract.....	xviii
1. Εισαγωγή.....	1-65
1.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	3-39
1.1.1 Γενικά για το Mg <sup>2+</sup> .....	3-4
1.1.2 Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CP) και Μεταλλο- οργανικά Πλέγματα (Metal-organic Frameworks, MOFs).....	4-5
1.1.3 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs.....	6
1.1.4 Μετασυνθετική τροποποίηση (PSM) των MOFs.....	7-8
1.1.5 Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs.....	8-12
1.1.6 Ιδιότητες και εφαρμογές των MOFs.....	12-27
1.1.6.1 MOFs στην αποθήκευση υδρογόνου H <sub>2</sub> , μεθανίου CH <sub>4</sub> και διοξειδίου του άνθρακα CO <sub>2</sub> .....	12-16
1.1.6.2 MOFs ως προσροφητές μορίων.....	16-17
1.1.6.3 MOFs ως καταλύτες.....	17-18
1.1.6.4 MOFs ως αισθητήρες.....	18-27
1.1.7 Παραδείγματα MOFs με τον υποκαταστάτη 2,5-διϋδροξυ- τερεφθαλικό οξύ (H <sub>4</sub> dhtp).....	27-37
1.1.8 Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των Αποτελεσμάτων που θα περιγραφούν.....	37-39
1.2 Θεωρητικό Μέρος.....	40-65
1.2.1 Κρύσταλλος-Κρυστάλλωση.....	40-42

1.2.2 Μέθοδοι Σύνθεσης Κρυστάλλωσης-Διαλυτοθερμική Μέθοδος..	42-43
1.2.3 Πορώδη υλικά.....	43-47
1.2.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	47-65
1.2.4.1 Κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους.....	47-49
1.2.4.2 Περίθλαση ακτίνων X σε κονιοποιημένο κρυσταλλικό υλικό (PXRD).....	49-50
1.2.4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	50-51
1.2.4.4 Θερμοβαρυνμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	51
1.2.4.5 Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis).....	51-53
1.2.4.6 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).....	53-56
1.2.4.7. Φασματοσκοπία μοριακής φωταύγειας (molecular luminescence) - Ενδομοριακή μεταφορά διεγερμένης κατάστασης πρωτονίου (excited-state intramolecular proton transfer - ESIPT).....	56-65
2. Πειραματικό Μέρος.....	67-74
2.1 Αντιδραστήρια.....	69
2.2 Αντιδράσεις που Οδήγησαν στη Σύνθεση Νέων Ενώσεων.....	69-70
2.3 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία.....	70-73
2.4 Κρυσταλλογραφικά Δεδομένα.....	73-74
3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	75-123
3.1 Σύνθεση.....	77-80
3.2 Χαρακτηρισμός των ενώσεων.....	81-103



3.2.1 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$ (AEMOF-1·DMAc).....	81-89
3.2.1.1 Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός της ένωσης (AEMOF-1·DMAc).....	81-83
3.2.1.2 Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης της ένωσης (AEMOF-1·DMAc).....	83-85
3.2.1.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	85-86
3.2.1.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	87
3.2.1.5 Φάσματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	87-88
3.2.1.6 Φάσματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	88-89
3.2.2 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ AEMOF-1'....	89-92
3.2.2.1 Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης της ένωσης AEMOF-1'.....	89-90
3.2.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1'.....	90-91
3.2.2.3 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1'.....	91
3.2.2.4 Φάσματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1'.....	92
3.2.3 Χαρακτηρισμός της ένωσης $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{xMeOH}$ AEMOF-1·xMeOH.....	92-96
3.2.3.1 Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	92-93

3.2.3.2	Φάσματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	93-94
3.2.3.3	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	95
3.2.3.4	Φάσματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	95-96
3.2.4	Χαρακτηρισμός της ένωσης [Mg(H <sub>2</sub> dhtp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].6H <sub>2</sub> O (AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O).....	96-99
3.2.4.1	Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	96
3.2.4.2	Φάσματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	97
3.2.4.3	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O... ..	98
3.2.4.4	Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	98-99
3.2.5	Χαρακτηρισμός της ένωσης [Mg(H <sub>2</sub> dhtp)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].xEtOH (AEMOF-1·xEtOH).....	99-103
3.2.5.1	Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	99-100
3.2.5.2	Φάσματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	100-101
3.2.5.3	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	101-102
3.2.5.4	Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	102-103
3.3	Μελέτη αναπνοής του φαινομένου αναπνοής της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	103-109

3.4 Φθορισμός – ESIPT.....	109-123
3.4.1 Μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων.....	109-114
3.4.2 Μελέτη των ιδιοτήτων αισθητήρα νερού.....	114-120
3.4.3 Εξήγηση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων - θεωρητικές μελέτες..	120-123
4. Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία.....	125-129
5. Βιβλιογραφία.....	131-139
6. Παράρτημα.....	141-166

## Περιεχόμενα Σχημάτων

<i>Σχήμα 1.1.1:</i> Το μεταλλικό Mg.....	3
<i>Σχήμα 1.1.2:</i> Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του Mg.....	3
<i>Σχήμα 1.1.3:</i> Σχηματική αναπαράσταση των 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.....	5
<i>Σχήμα 1.1.4:</i> Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs.....	6
<i>Σχήμα 1.1.5:</i> Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες.....	9
<i>Σχήμα 1.1.6:</i> Σχηματισμός SBUs με δομή «έλικας-πλοίου» και μονοδιάστατου δικτύου.....	10
<i>Σχήμα 1.1.7:</i> Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, MOF-199 και MOF-74. Η δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ που ενώνεται με τα: τερεφθαλικό οξύ (MOF-5), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (IRMOF-3), βενζολο-1,3-5-τρις(4-βενζοϊκό οξύ) (MOF-177) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ) (IRMOF-62). Η δομική μονάδα $Cu_2(CO_2)_4$ που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (MOF-199) και το 1D πολυμερές $Zn_2O_2(CO_2)_2$ που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (MOF-74).....	11
<i>Σχήμα 1.1.8:</i> α) Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Στα αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες $Zn_4O(BDC)_3$ και στα δεξιά ο υποκαταστάτης BDC. β) Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5.....	12
<i>Σχήμα 1.1.9:</i> α) Ο υποκαταστάτης $LH_6$ . β) Η δομή του $[Cu_3(L)(H_2O)_3]_n$ . γ) Το τρισδιάστατο δίκτυο της ένωσης.....	14
<i>Σχήμα 1.1.10:</i> Απεικόνιση της δομικής μονάδας του CPO-27-Mg. Είναι εμφανής η γεωμετρία του μονοδιάστατου (1-D) πόρου, (β) Η δομική μονάδα με μόρια $H_2$ στις ανοιχτές μεταλλικές θέσεις. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κάθε μεταλλικό ιόν μπορεί να προσδεθεί απευθείας σε ένα $H_2$ , το οποίο αντιστοιχεί στο $\sim 1,2\%w/w$ της ικανότητας προσρόφησης.....	14

<b>Σχήμα 1.1.11:</b> α) Ο υποκαταστάτης $H_3BTE$ . β) Ο υποκαταστάτης $H_2BPDC$ . γ) Η δομή του MOF-210. δ) Η δομική μονάδα $Zn_4O(CO_2)_6$ .....	15
<b>Σχήμα 1.1.12:</b> α) Ο υποκαταστάτης $H_3BBC$ . β) Η δομή του MOF-200.....	16
<b>Σχήμα 1.1.13:</b> Μοντέλο <i>space-filling</i> της πορώδους δομής του $Mg(DOBDC)$ . ( $Mg$ πράσινο, $O$ κόκκινο, $C$ γκρι).....	16
<b>Σχήμα 1.1.14:</b> Η δομή του MOF CPO-27-Ni.....	17
<b>Σχήμα 1.1.15:</b> Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki–Miyaura καταλυόμενη από το $[Pd(2-pyridyl)2]n$ .....	18
<b>Σχήμα 1.1.16:</b> (α) Μείωση φθορισμού του του $Zn_2(tcpe)$ (τετράγωνα) και του TPE (κύκλοι) με την αύξηση της θερμοκρασίας. PXRD του $Zn_2(tcpe)$ : ενεργοποιούνται και αφού θερμαίνονται εισάγονται. Στις εικόνες φαίνεται ο φθορισμός της $Zn_2(tcpe)$ ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον αέρα. (β) Τα φάσματα εκπομπής των $Zn_2(tcpe)$ ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) μετά από έκθεση σε αναλυτές στους 25 και $100^\circ C$ .....	21
<b>Σχήμα 1.1.17:</b> (α) η 3D δομή του $[Eu_2(L^{33})_3(H_2O)_4] \cdot 3DMF$ με ανοιχτά κανάλια. (Τα άτομα υδρογόνου και μόρια του διαλύτη δεν απεικονίζονται), (β) η ενίσχυση φθορισμού του <i>water-exchanged Eu-MOF</i> μετά από έκθεση σε αναλυτές. Στην εικόνα απεικονίζονται τα "on" και "off" στάδια του MOF κάτω από υπεριώδη διέγερση.....	22
<b>Σχήμα 1.1.18:</b> (α) Μια απεικόνιση των κοιλοτήτων του ASMOF-5. (β) Φωτογραφίες κρυστάλλων του ASMOF-5 μετά από έκθεση σε $Pd(II)$ σε διάφορες συγκεντρώσεις στους $80^\circ C$ , υπό υπεριώδη ακτινοβολία ( $365nm$ ) (πάνω σειρά) και το φως του περιβάλλοντος (κάτω σειρά).....	23
<b>Σχήμα 1.1.19:</b> Αριστερά: μια απεικόνιση της απόσβεσης φθορισμού λόγω της απορρόφησης του αναλυτή και η επακόλουθη μεταφορά ηλεκτρονίων. Δεξιά: φάσματα φθορισμού πριν (μπλε) και μετά (μαύρο) την έκθεση στον ατμό σε DMNB σε θερμοκρασία δωματίου για 10 s.....	24
<b>Σχήμα 1.1.20:</b> Φασματική επικάλυψη μεταξύ των φασμάτων εκπομπής του LMOF (πράσινη συνεχής γραμμή) και των φασμάτων απορρόφησης των αναλυτών.....	25

<b>Σχήμα 1.1.21:</b> Εκπομπές φθορισμού μεταξύ 10 και 300K ( $\lambda_{exc}=355\text{nm}$ ) για το (α) Tb-dmbdc, (β) Eu-dmbdc, (γ) Eu0.0069Tb0.9931-dmbdc. (δ) Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες εντάσεις φθορισμού για το Eu0.0069Tb0.9931-dmbdc. Στο ένθετο σχήμα φαίνεται ο θερμοκρασιακά εξαρτώμενος φθορισμός για Tb-dmbdc και Eu-dmbdc.....	26
<b>Σχήμα 1.1.22:</b> (α) Εντάσεις φθορισμού ενός δείγματος $[\text{Eu}_2(\text{fma})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ με την προσθήκη 1ppm των διαφόρων αναλυτών ( $^6\text{D}_0 \leftarrow ^7\text{F}_2$ μετάβαση, $\lambda_{exc}=279\text{nm}$ ) σε διάλυμα αιθανόλης. (β) Τα φάσματα εκπομπής του Eu-MOF σε αιθανόλη με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων DPA.....	27
<b>Σχήμα 1.1.23:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-26-Mg: γεωμετρία ένταξης γύρω από το άτομο μαγνησίου.....	29
<b>Σχήμα 1.1.24:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-26-Mg: το τρισδιάστατο πλαίσιο.....	29
<b>Σχήμα 1.1.25:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-27-Mg: ελικοειδής τριπλή αλυσίδα.....	30
<b>Σχήμα 1.1.26:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-27-Mg: τρόπος διάταξης κατά μήκος του [001] που δείχνει τα γεμάτα με νερό μονοδιάστατα κανάλια.....	30
<b>Σχήμα 1.1.27:</b> Ισόθερμη για το CPO-27-Mg. Η ισόθερμη καταγράφηκε στους 296 K και σε εύρος πίεσης $6 \times 10^{-3} < P/P_0 < 1$ .....	31
<b>Σχήμα 1.1.28:</b> Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης που δείχνει το περιβάλλον ένταξης του μαγνησίου(II). Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί για λόγους σαφήνειας.....	32
<b>Σχήμα 1.1.29:</b> (α) Σχηματισμός μιας 1D αλυσίδας μαγνησίου κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c, (b) 3D πλαίσιο που δημιουργείται μέσω της σύνδεσης των 1D αλυσίδων από $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ υποκαταστάτες.....	33
<b>Σχήμα 1.1.30:</b> (α) Φάσμα φθορισμού στερεής κατάστασης, (β) Φάσματα κανονικοποιημένων εντάσεων εκπομπής της ένωσης σε διαφορετικούς διαλύτες (α) αιθανόλη, (b) DMSO, (c) νερό και (d) DMF.....	33

<b>Σχήμα 1.1.31:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-20-Ca: (α) περιβάλλον ένταξης του ατόμου του ασβεστίου, (β) κρυσταλλική δομή κατά μήκος του [010] τονίζοντας τα δομικά στοιχεία των διμερών με συνδεδεμένο άκρο πολυέδρων του ασβεστίου.....	34
<b>Σχήμα 1.1.32:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-21-Ca: (α) Περιβάλλον ένταξης του ατόμου του ασβεστίου, (β) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος του [001,](γ) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος του [110] τονίζοντας τη γραμμική διάταξη του ασβεστίου κατά μήκος του κρυσταλλικού άξονα c στις 1D αλυσίδες των συμπυκνωμένων πολυέδρων ένταξης του ασβεστίου.....	36
<b>Σχήμα 1.1.33:</b> Κρυσταλλική δομή του CPO-22-Sr: (α) Περιβάλλον ένταξης του στροντίου, (β) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος της [001], (γ) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος της [110] τονίζοντας τα 1D κυματοειδή πολυέδρα ένταξης του στροντίου.....	37
<b>Σχήμα 1.1.34:</b> (α) Ο υποκαταστάτης 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικό οξύ (H <sub>4</sub> dhtp), (β) μεταφορά πρωτονίου από το υδροξύλιο στο άτομο οξυγόνου του καρβονυλίου μέσω ενός ισχυρού δεσμού υδρογόνου (διαμόρφωση εξαμελούς δακτυλίου).....	38
<b>Σχήμα 1.2.1:</b> Αναπαράσταση του κρυστάλλου στις τρεις διαστάσεις.....	40
<b>Σχήμα 1.2.2:</b> Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερβούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης μέχρι τον τελικό σχηματισμό κρυστάλλου.....	41
<b>Σχήμα 1.2.3:</b> Διαλυτοθερμική σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων.....	42
<b>Σχήμα 1.2.4:</b> α) Γυάλινο δοχείο με πόμα των 20 mL. β) Αυτόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon.....	43
<b>Σχήμα 1.2.5:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης όπως έχουν ταξινομηθεί από την IUPAC.....	45
<b>Σχήμα 1.2.6:</b> Ισόθερμοι προσρόφησης, όταν από μη πορώδες υλικό γίνεται μετασχηματισμός σε πορώδες υλικό. Τα σημεία A και B δείχνουν τις πιέσεις εκείνες, στις οποίες αρχίζει και τελειώνει ο μετασχηματισμός, αντίστοιχα.....	47

<b>Σχήμα 1.2.7:</b> Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg.....	48
<b>Σχήμα 1.2.8:</b> Σχηματική διάταξη της περίθλασης ακτίνων X από μονοκρυσταλλούς.....	48
<b>Σχήμα 1.2.9:</b> Σχηματική αναπαράσταση διάταξης NMR.....	56
<b>Σχήμα 1.2.10:</b> Οι μεταπτώσεις που αφορούν στα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού.....	58
<b>Σχήμα 1.2.11:</b> Διέγερση φθορισμοφόρου σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος (EX1, EX2, EX3) δεν αλλάζει τη μορφή του φάσματος εκπομπής αλλά προκαλεί διαφοροποιήσεις στην ισχύ του εκπεμπόμενου φθορισμού (EM1, EM2, EM3).....	60
<b>Σχήμα 1.2.12:</b> (α) θεμελιώδης απλή, (β) διεγερμένη απλή, (γ) διεγερμένη τριπλή κατάσταση.....	61
<b>Σχήμα 1.2.13:</b> Τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων.....	62
<b>Σχήμα 1.2.14:</b> Απεικόνιση της ESIPT για την HBO.....	65
<b>Σχήμα 3.1:</b> Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της AEMOF-1·DMAc.....	81
<b>Σχήμα 3.2:</b> Μια αλυσίδα των οκταέδρων MgO <sub>6</sub> .....	82
<b>Σχήμα 3.3:</b> Η τρισδιάστατη δομή της AEMOF-1·DMAc.....	82
<b>Σχήμα 3.4:</b> Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση AEMOF-1·DMAc.....	84
<b>Σχήμα 3.5:</b> Διαγράμματα PXRD διαφορετικών θερμοκρασιών για το AEMOF-1·DMAc.....	85
<b>Σχήμα 3.6:</b> Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση AEMOF-1·DMAc συγκρινόμενο με αυτό του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη.....	86
<b>Σχήμα 3.7:</b> Θερμοβαρμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	87
<b>Σχήμα 3.8:</b> Φάσμα υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	88
<b>Σχήμα 3.9:</b> Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	89
<b>Σχήμα 3.10:</b> Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1' με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	90
<b>Σχήμα 3.11:</b> Σύγκριση του φάσματος υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1' με το φάσμα υπερύθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	91
<b>Σχήμα 3.12:</b> Θερμοβαρμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1'.....	91



<b>Σχήμα 3.13:</b> Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1'.....	92
<b>Σχήμα 3.14:</b> Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·xMeOH με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	93
<b>Σχήμα 3.15:</b> Σύγκριση του φάσματος υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xMeOH με το φάσμα υπερύθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	94
<b>Σχήμα 3.16:</b> Θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	95
<b>Σχήμα 3.17:</b> Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	96
<b>Σχήμα 3.18:</b> Το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	96
<b>Σχήμα 3.19:</b> Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	97
<b>Σχήμα 3.20:</b> Θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	98
<b>Σχήμα 3.21:</b> Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	99
<b>Σχήμα 3.22:</b> Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·xEtOH με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	100
<b>Σχήμα 3.23:</b> Σύγκριση του φάσματος υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xEtOH με το φάσμα υπερύθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	101
<b>Σχήμα 3.24:</b> Θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	102
<b>Σχήμα 3.25:</b> Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	103
<b>Σχήμα 3.26:</b> Δεδομένα PXRD της αρχικής ένωσης AEMOF-1, του αναγεννημένου AEMOF-1 και της AEMOF-1'. Η απουσία κορυφών στις μικρότερες γωνίες (<10°) υποδεικνύει τη σημαντική συρρίκνωση της δομής της σε σύγκριση με τη δομή της μητρικής (και της αναγεννημένης) ένωσης AEMOF-1.....	104
<b>Σχήμα 3.27:</b> Θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1' και της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	104
<b>Σχήμα 3.28:</b> Δεδομένα PXRD της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc και της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	105
<b>Σχήμα 3.29:</b> Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης N <sub>2</sub> στους 77 K, των ενώσεων AEMOF-1" (μπλε γραμμή) και AEMOF-1' (κόκκινη γραμμή).....	106
<b>Σχήμα 3.30:</b> Ισόθερμη προσρόφησης CO <sub>2</sub> για την ένωση AEMOF-1", μετρούμενη στους 278 K. Ένθετο: η αντίστοιχη κατανομή DFT του μεγέθους των μικροπόρων, δείχνοντας μεγέθη πόρων στα ~ 6 Å και ~ 8.3 Å, αντίστοιχα.....	107

<b>Σχήμα 3.31:</b> Διάγραμμα Dubinin-Radushkevich για την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από την AEMOF-1" στους 278 K. Η κόκκινη γραμμή ταιριάζει στα δεδομένα.....	108
<b>Σχήμα 3.32:</b> Διαγράμματα PXRD για την AEMOF-1" μετά από προσρόφηση αερίου και μετά την έκθεση στον αέρα για 3 ημέρες (σχετική υγρασία ~ 80%).....	109
<b>Σχήμα 3.33:</b> Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) της AEMOF-1·DMAc, καταδεικνύοντας την μετατόπιση προς την περιοχή του κόκκινου του φθορισμού της, μειώνοντας τη θερμοκρασία.....	110
<b>Σχήμα 3.34:</b> Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O, καταδεικνύοντας την μετατόπιση προς την περιοχή του κόκκινου του φθορισμού της, μειώνοντας τη θερμοκρασία.....	110
<b>Σχήμα 3.35:</b> Η εκπομπή (A) της αρχικής, (B) της guest – free και (C) της ένυδρης ένωσης AEMOF-1 υπό UV ακτινοβολία λυχνίας εργαστηρίου ( $\lambda=360\text{ nm}$ ). (D) Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) AEMOF-1', σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	111
<b>Σχήμα 3.36:</b> Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) της AEMOF-1·xEtOH.....	111
<b>Σχήμα 3.37:</b> Το προφίλ διέγερσης στα 500 nm και το προφίλ διάχυτης ανάκλασης της AEMOF-1·DMAc. Τα φάσματα παρουσιάζονται σε μια κανονικοποιημένη κλίμακα για να καταστεί δυνατή η σύγκριση.....	112
<b>Σχήμα 3.38:</b> Αυτό – απόσβεση της εκπομπής του AEMOF-1" και ο έντονος τρικουάζ φθορισμός του AEMOF-1".....	113
<b>Σχήμα 3.39:</b> Φάσματα φθορισμού της AEMOF-1' ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) σε διάφορους διαλύτες.....	114
<b>Σχήμα 3.40:</b> Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδεδυόμενου διαλύματος της AEMOF-1' σε ξηρό THF με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ).....	116
<b>Σχήμα 3.41:</b> Φάσματα NMR της AEMOF-1' μετά από επεξεργασία του με (α) THF και (β) CH <sub>3</sub> CN. (Η κορυφή στα 4.76 ppm οφείλεται στο διαλύτη D <sub>2</sub> O, ενώ η κορυφή στα 7.24 ppm οφείλεται αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη.....	117
<b>Σχήμα 3.42:</b> Σύγκριση των προφίλ εκπομπής αναδεδυόμενου εναιωρήματος της AEMOF-1' και διαλύματος H <sub>4</sub> dhtp σε ξηρό THF με την προσθήκη κλασμάτων	

νερού (0-5% v/v) (Το μήκος κύματος διέγερσης και στις δύο περιπτώσεις ήταν $\lambda=350$ nm).....	117
<b>Σχήμα 3.43:</b> Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδεδυόμενου διαλύματος της AEMOF-1' σε αιθανόλη με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350$ nm).....	118
<b>Σχήμα 3.44:</b> Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδεδυόμενου διαλύματος της AEMOF-1' σε ακετονιτρίλιο με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350$ nm).....	119
<b>Σχήμα 3.45:</b> Φάσμα φθορισμού της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O με DMAc. ( $\lambda_{exc}=350$ nm).....	119
<b>Σχήμα 3.46:</b> Διάγραμμα PXRD της αναγεννημένης ένωσης με DMAc σε σύγκριση με το πειραματικό PXRD της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	120
<b>Σχήμα 3.47:</b> (α) Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ελάχιστης ενέργειας δομών του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> dhtp <sup>2-</sup> που βρίσκεται στην PES σε αέρια φάση (C μαύρο, O γκρι, H ανοιχτό γκρι). A <sub>gas</sub> , B <sub>gas</sub> , C <sub>gas</sub> , αντιστοιχούν στην S <sub>0</sub> κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT PES, και C <sub>gas</sub> <sup>*</sup> αντιστοιχούν στην S <sub>1</sub> κατάσταση των χαμηλότερης ενέργειας φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ESIPT PES. (β) Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ελάχιστης ενέργειας δομών του υποκαταστάτη H <sub>2</sub> dhtp <sup>2-</sup> που βρίσκεται στην PES σε υδατικό διάλυμα (C μαύρο, O γκρι, H ανοιχτό γκρι). A <sub>aq</sub> , B <sub>aq</sub> αντιστοιχούν στην S <sub>0</sub> κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT PES, και A <sub>aq</sub> <sup>*</sup> , B <sub>aq</sub> <sup>*</sup> αντιστοιχούν στην S <sub>1</sub> κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ESIPT PES.....	121
<b>Σχήμα 3.48:</b> PES των πιθανών φωτοφυσικών διεργασιών κατά μήκος της proton transfer coordinate (α) στην αέρια φάση και (β) σε υδατικό διάλυμα για τον H <sub>2</sub> dhtp <sup>2-</sup> υποκαταστάτη. A <sub>gas</sub> , B <sub>gas</sub> , C <sub>gas</sub> , A <sub>aq</sub> , B <sub>aq</sub> αντιστοιχούν στην S <sub>0</sub> κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT PES, και A <sub>gas</sub> <sup>*</sup> , B <sub>gas</sub> <sup>*</sup> , C <sub>gas</sub> <sup>*</sup> , A <sub>aq</sub> <sup>*</sup> , B <sub>aq</sub> <sup>*</sup> αντιστοιχούν στην S <sub>1</sub> κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ESIPT PES. Δίνονται επίσης τα φυσικά ατομικά φορτία για τα O···H···O άτομα των A <sub>gas</sub> , A <sub>aq</sub> , C <sub>gas</sub> <sup>*</sup> , B <sub>aq</sub> <sup>*</sup> δομών. (O μαύρο, H ανοιχτό γκρι).....	122
<b>Σχήμα 3.49:</b> 3-D διαγράμματα του HOMO(π) και LUMO+1(π*) του H <sub>2</sub> dhtp <sup>2-</sup> ....	123

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.2.1: Ταξινόμηση κλίμακας πόρων ανάλογα με το μέγεθος τους.....	44
Πίνακας 2.4.1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης <b>AEMOF-1</b> στους 293 Κ.....	73
Πίνακας 2.4.2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης <b>AEMOF-1</b> στους 100 Κ.....	74
Πίνακας 3.1 Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση AEMOF-1·DMAc.....	83
Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·DMAc.....	85
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1'.....	90
Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.....	94
Πίνακας 3.5: Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O.....	97
Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·xEtOH.....	100

## II. Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Επίκουρο Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο, για την πολύτιμη βοήθεια του, στην επίβλεψη και την επιστημονική του καθοδήγηση, το αμέριστο ενδιαφέρον του, τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις του για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω επίσης, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου κατά την ανάθεση αυτής της διατριβής και που στάθηκε δίπλα μου όλο αυτό τον καιρό.

Ευχαριστώ πολύ τον Επίκουρο Καθηγητή Θεόδωρο Λαζαρίδη για τις πολύτιμες συμβουλές και τη βοήθειά του, που ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή Αθανάσιο Τσίπη και Καθηγητή Ιωάννη Πλακατούρα.

Στη συνέχεια, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη Δρ. Αναστασία Πουρνάρα, για την πολύτιμη βοήθειά της από την αρχή αυτού του μεταπτυχιακού και τις πολύτιμες συμβουλές της κατά τη διάρκειά του.

Ακόμη, ευχαριστώ πολύ τη συνάδελφο και φίλη μου Σοφία Ράπτη, για την συμπαράσταση, την ηθική στήριξη και για το γεγονός ότι είναι πάντα εκεί για μένα.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική στήριξη και στους οποίους οφείλω όλη τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα.

### III. Περίληψη

Η ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πλειάδα βιομηχανιών, όπως χημικές βιομηχανίες που παράγουν ξηρούς διαλύτες και χημικές ουσίες ευαίσθητες στην υγρασία, βιομηχανίες ελαίων και προϊόντων πετρελαίου κλπ. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται μέσω της παραδοσιακής μεθόδου τιτλοδότησης Karl Fischer, η οποία όμως απαιτεί εξειδικευμένη οργανολογία, καλά εκπαιδευμένο προσωπικό, κλπ. Έτσι η ανάπτυξη φωταυγών αισθητήρων νερού έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι αποτελεί πολύ πιο απλή μέθοδο από την τιτλοδότηση Karl Fischer, και παράλληλα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και αξιόπιστη. Μέχρι στιγμής, οι φωταυγείς αισθητήρες νερού περιορίζονται σε οργανικά φθορίζοντα μόρια. Ωστόσο, οι περισσότεροι τέτοιοι αισθητήρες δεν μπορούν να ανιχνεύσουν το νερό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<1% v/v) και τα οργανικά φθορίζοντα μόρια δεν μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, η ανίχνευση σε διάλυμα από οργανικούς μοριακούς αισθητήρες παράγει υγρά απόβλητα (το διάλυμα του οργανικού αισθητήρα).

Σε αυτό το πλαίσιο, φωταυγή μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic framework - MOFs), τα οποία συνδυάζουν το εγγενές πορώδες και την ικανότητά τους για σύνδεση με φιλοξενούμενα μόρια, είναι αρκετά ελπιδοφόρα για εφαρμογές ανίχνευσης. Αυτά τα υλικά παρασκευάζονται εύκολα και προσφέρουν μια διαδικασία στερεάς κατάστασης («πράσινης») ανίχνευσης, με τη δυνατότητα για εύκολη ανάκτηση και αναγέννηση του αισθητήρα. Μέχρι στιγμής, ορισμένα φωταυγή MOFs έχουν μελετηθεί ως αισθητήρες υγρασίας, αλλά ακόμα δεν έχουν αναφερθεί μελέτες για την χρήση τέτοιων υλικών για την ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες.

Το θέμα της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η μελέτη της φωταύγειας - ιδιοτήτων αισθητήρα νερού νέων μεταλλο-οργανικών πολυμερών των μεταλλοϊόντων  $Mg^{2+}$ , από τη χρήση του 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικού οξέος ( $H_4dhtp$ ) ως υποκαταστάτη. Οι ενώσεις που προέκυψαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, είναι οι  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMAc$  (AEMOF-1·DMAc),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2]$  (AEMOF-1'),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xMeOH$  (AEMOF-1·xMeOH),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xEtOH$  (AEMOF-1·xEtOH), και ο χαρακτηρισμός τους έγινε με περίθλαση ακτινών X μονοκρυστάλλων και σκόνης, φασματοσκοπίες υπεριώθρου, υπεριώδους – ορατού και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, στοιχειακή (C, H, N)

και θερμική ανάλυση, ποροσιμετρία αζώτου (BET) και διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, μελετήθηκε εκτενώς η φωταύγεια των νέων υλικών και μελετήθηκε η ιδιότητα ανίχνευσης νερού μέσω φωταύγειας σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Για να εξηγηθούν οι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες φωταύγειας και αισθητήρα νερού έγιναν επίσης θεωρητικοί υπολογισμοί.

#### IV. Abstract

The detection of water in organic solvents is particularly important for several industries, such as chemical industries producing dry solvents and chemicals sensitive to moisture, oil and petroleum products industries, etc. The determination of water content is done by the traditional method of Karl Fischer titration, which requires specialized instruments, well-trained personnel, etc. Therefore, the development of luminescent water sensor has attracted great interest, as it is a much simpler method than Karl Fischer titration, and is also highly sensitive and reliable. So far, luminescent water sensors are limited to organic fluorescent molecules. However, the majority of such sensors are unable to detect water in very low concentrations (<1% v/v) and the organic fluorescent molecules cannot be readily recovered and reused. In addition, the solution-phase sensing by organic molecular sensors generates liquid waste (i.e., the solution of the organic sensor).

In this context, luminescent metal–organic framework (MOF) compounds which combine inherent porosity and guest-binding ability are rather promising for sensing applications. These materials are easy to prepare and offer a green solid-state sensing process, with the capability for facile recovery and regeneration of the sensor. So far, some luminescent MOFs have been tested as humidity sensors, but to the best of our knowledge no studies for the use of such materials for the detection of water in organic solvents have been reported.

In the present thesis, we describe the synthesis of new metal-organic polymers of  $\text{Mg}^{2+}$  metal ions, with the use of 2,5-dihydroxyterephthalic acid ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ ) as ligand. The compounds obtained in this work are the  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$  (AEMOF-1·DMAc),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (AEMOF-1'),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot x\text{MeOH}$  (AEMOF-1·xMeOH),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot x\text{EtOH}$  (AEMOF-1·xEtOH). Their characterization was done by single-crystal X-ray crystallography, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, ultraviolet - visible and nuclear magnetic resonance, elemental (C, H, N) and thermogravimetric analysis, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> gas sorption studies (determination of BET surface area and pore size distribution). Moreover, the luminescence of the new materials and their water sensing properties were extensively investigated. To explain the interesting luminescent and water sensor properties, theoretical calculations were also performed.



*Κεφάλαιο 1*  
*Εισαγωγή*



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ****1.1. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ****1.1.1. Γενικά για το Μαγνήσιο (Mg)**

Στη συγκεκριμένη εργασία έλαβε χώρα σύνθεση νέων μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων βασισμένα στο Mg. Στη συνέχεια θα γίνει μια σύντομη συζήτηση για το μέταλλο αυτό.

Το όνομα του μαγνησίου προέρχεται από την Μαγνησία της Θεσσαλίας [1]. Πρόκειται για ένα μέταλλο αλκαλικών γαιών (3<sup>η</sup> Περίοδος) και βρίσκεται στην Ομάδα ΠΑ (2) του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ατομικό αριθμό 12, ατομικό βάρος 24,3050 και ηλεκτρονιακή δομή [Ne] 3s<sup>2</sup> (Σχήμα 1.1.2).



*Σχήμα 1.1.1: Το μεταλλικό Mg*



*Σχήμα 1.1.2: Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του Mg.*

Το στοιχειακό μαγνήσιο είναι ένα αρκετά ανθεκτικό και ελαφρύ αργυρόλευκο μέταλλο με σημείο τήξεως 650°C (Σχήμα 1.1.1). Ο συνηθισμένος βαθμός οξείδωσης του είναι +2. Πρόκειται για ένα μέταλλο, το όγδοο (8ο) κατά σειρά αφθονίας στο φλοιό της Γης (2% κατά βάρος) και το ένατο (9ο) γενικά στο σύμπαν. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι σχετικά εύκολα παράγεται από τα υπερκαινοφανή άστρα από την κύρια σειρά πυρηνικών συντήξεων: υδρογόνο → ήλιο → άνθρακας → μαγνήσιο. Η μεγάλη διαλυτότητα του ιόντος του (Mg<sup>2+</sup>) στο νερό, το κάνει ακόμη το τρίτο (3ο) πιο άφθονο διαλυμένο ιόν του θαλασσινού νερού, μετά από αυτά του νατρίου (Na<sup>+</sup>) και του χλωρίου (Cl<sup>-</sup>), φυσικά.

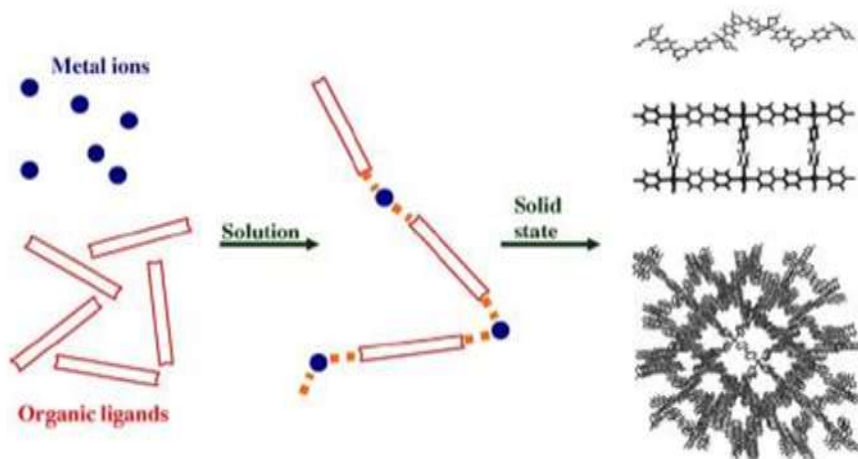
Το ελεύθερο στοιχείο δεν βρίσκεται στη Γη, επειδή είναι πολύ δραστικό όταν παράγεται, αν και όταν εκτίθεται στην ατμόσφαιρα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του (MgO) που προστατεύει το εσωτερικό του από την παρά πέρα οξείδωση και γενικά περιορίζει κάπως τη δραστικότητά του. Με την έκθεσή του ωστόσο σε καθαρό οξυγόνο (O<sub>2</sub>) αναφλέγεται εκπέμποντας χαρακτηριστικό έντονο φως, καθιστώντας το ένα χρήσιμο συστατικό για φωτοβολίδες και πυροτεχνήματα. Το μέταλλο πλέον παράγεται κυρίως με ηλεκτρόλυση αλάτων του που παραλαμβάνονται από τη θαλάσσια άλμη και από το δολομίτη. Η κύρια εμπορική χρήση του είναι να σχηματίζει κράματα με αλουμίνιο (Al), που συχνά γι' αυτό ονομάζονται «μαγνάλια» ή «μαγνήλια» (magnalium ή magnelium). Επειδή το μαγνήσιο έχει μικρότερη πυκνότητα από το αλουμίνιο (Al) τα κράματα αυτά είναι προικισμένα με σχετικά μεγάλη ελαφρότητα και αντοχή. Ωστόσο το μαγνήσιο βρέθηκε σε πάνω από 60 ορυκτά, από τα οποία μόνο ο δολομίτης, ο μαγνησίτης, ο βρουσίτης, ο καρναλλίτης, ο τάλκης και ο ολιβίνης έχουν εμπορική σημασία. Αποτελεί ακόμη εξαιρετικά σημαντικό αντιδραστήριο για τη συνθετική Οργανική Χημεία, γιατί αποτελεί τη βάση των οργανομαγνησιακών ενώσεων που έχουν μια μεγάλη πληθώρα συνθετικών εφαρμογών.

Οι (ανόργανες) ενώσεις του μαγνησίου είναι τυπικά λευκοί κρύσταλλοι. Οι περισσότερες μπορούν να διαλυθούν στο νερό αποδίδοντας το κατιόν μαγνησίου (Mg<sup>2+</sup>) με την ξινή, δυσάρεστή του γεύση. Μικρά ποσά διαλυμένων ιόντων μαγνησίου συνεισφέρουν στην οξύτητα και τη γεύση των φυσικών υδάτων. Ιόντα μαγνησίου σε μεγάλες ποσότητες χρησιμεύουν ως ήπια καθαρτικά και το θειώδες μαγνήσιο (MgSO<sub>3</sub>) χρησιμοποιείται συνήθως γι' αυτό το σκοπό. Το γνωστό «γάλα της μαγνησίας» είναι μία από τις πιο δυσδιάλυτες ουσίες του μαγνησίου, το υδροξείδιο του μαγνησίου [Mg(OH)<sub>2</sub>]. Το «γάλα της μαγνησίας» είναι μια αραιά βάση και χρησιμοποιείται συνήθως ως αντιόξινο.

### **1.1.2. Πολυμερή ένταξης (Coordination Polymers, CP) και Μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs)**

Τα πολυμερή ένταξης (coordination polymers, CP) είναι κρυσταλλικά ανόργανα-οργανικά υβριδικά υλικά που βασίζονται σε μεταλλοϊόντα ή πολυμεταλλικές πλειάδες και πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες σχηματίζοντας μονο-, δις- και τρισδιάστατες (1D, 2D και 3D, αντίστοιχα) δομές μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη και υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων (π.χ. δεσμών

υδρογόνου).[2] Ο όρος πολυμερές ένταξης περιλαμβάνει όλα τα μεταλλο-οργανικά πολυμερή ενώ ως μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Metal-Organic Frameworks, MOFs) θεωρούνται οι ενώσεις με δισδιάστατες και τρισδιάστατες δομές (Σχήμα 1.1.3).



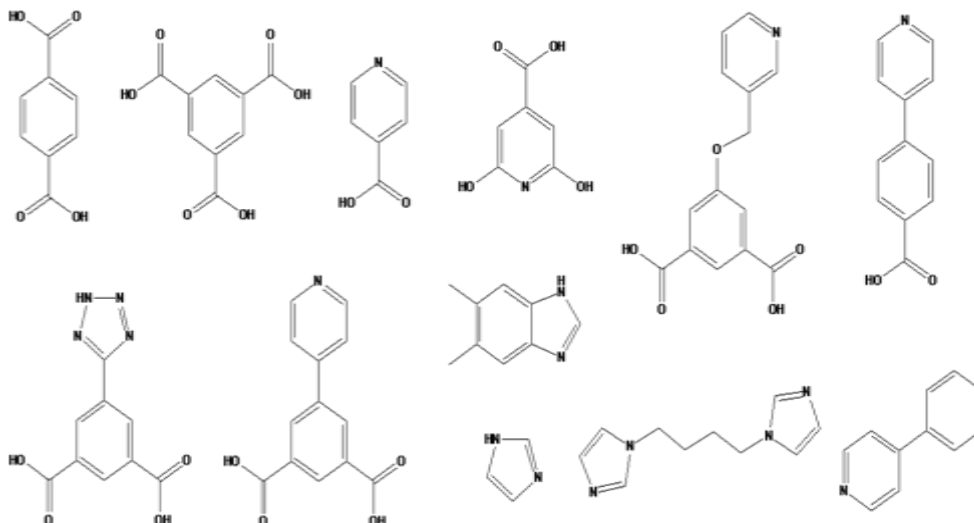
*Σχήμα 1.1.3: Σχηματική αναπαράσταση των 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.*

Σύμφωνα με τον καθηγητή O. Yaghi, έναν από τους πρωτοπόρους στην ανάπτυξη της χημείας των MOFs, για να ανήκει ένα στερεό στην κατηγορία των MOFs πρέπει να έχει τις εξής ιδιότητες: συμπαγή δομή, συνδετικές μονάδες που μπορεί να τροποποιηθούν με οργανική σύνθεση και μια καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή.

Οι υποκατηγορίες των MOFs περιλαμβάνουν ενώσεις με διαφορετικές δομικές τοπολογίες (που επηρεάζει το μέγεθος του πόρου και το σχήμα), διαφορετικούς υποκαταστάτες όπως πολυκαρβοξυλικοί, πολυ-ιμιδαζολικοί, διάφορα ανιόντα και διαφορετικές ιδιότητες όπως οπτικές, μαγνητικές, ικανότητα προσρόφησης αερίων, κλπ.[3] Η επιλογή μετάλλου και οργανικών υποκαταστατών μπορεί, επίσης, να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες των MOFs με διάφορους τρόπους, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια [4]. Στα MOFs ο διαλύτης πλέγματος εμφανίζει συνήθως ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τον σκελετό και άρα μπορεί να απομακρυνθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα τη διατήρηση της κρυσταλλικότητας της ένωσης και τη δημιουργία προσβάσιμων πόρων. Επιπλέον, η ύπαρξη του οργανικού και ανόργανου μέρους στη δομή αφήνει υδροφιλικά και υδροφοβικά μέρη να συνυπάρχουν μέσα στο πόρο και να έχουν επίδραση στην προσρόφηση αερίων. Η πληθώρα δυνατοτήτων που υπάρχουν όσον αφορά τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των MOFs έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

### 1.1.3. Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs

Η απομόνωση των MOFs επιτυγχάνεται είτε με αντιδράσεις σε θερμοκρασία δωματίου είτε διαλυτοθερμικά (σύνθεση σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης).[5] Συγκεκριμένα, η σύνθεση MOFs συνήθως πραγματοποιείται με αντιδράσεις αλάτων μεταλλοϊόντων ή προσχηματισμένων μεταλλικών πλειάδων παρουσία διαφόρων πολυτοπικών υποκαταστατών (Σχήμα 1.1.4).



**Σχήμα 1.1.4:** Μερικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs.

Το αντιδρών μίγμα μπορεί επίσης, να περιέχει μία βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, έναν δεύτερο υποκαταστάτη (π.χ. καρβοξυλικό) και επίσης, διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα). Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι νερό, αλκοόλες, διαλυτο-φορμαμίδια, κλπ. Γενικά, τέτοιες αντιδράσεις είναι ιδιαίτερα περίπλοκες και το αντιδρών μίγμα περιέχει μία σειρά από ενώσεις που βρίσκονται σε ισορροπία. Παράγοντες, όπως η σχετική διαλυτότητα, ενέργειες πλέγματος, κινητική κρυστάλλωσης, κλπ., καθορίζουν την ταυτότητα του τελικού προϊόντος.

#### 1.1.4. Μετασυνθετική τροποποίηση (Post Synthesis Modification, PSM) των MOFs

Παρά την επιτυχία στη σύνθεση διαφόρων MOFs μέσω διαλυτοθερμικών συνθηκών, το πεδίο της έρευνας πάνω στην εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στα MOFs δεν έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερα. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο γεγονός ότι δεν είναι όλες οι λειτουργικές ομάδες συμβατές ή σταθερές στις διαλυτοθερμικές συνθήκες, στις οποίες τα περισσότερα MOFs συντίθενται και κατά συνέπεια είναι δύσκολο να συντεθούν με απευθείας σύνθεση, σε ένα στάδιο, MOFs με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες.

Μία από τις σημαντικότερες μεθόδους τροποποίησης της δομής των MOFs είναι η μετασυνθετική τροποποίησή τους (Post Synthesis Modification, PSM) [6]. Η PSM αρχικά προτάθηκε από τους Wang και Cohen [7] και ορίζεται ως η χημική τροποποίηση ενός πλέγματος μετά τη σύνθεσή του. Αντί να συντεθεί ένα MOF με μία λειτουργική ομάδα απευθείας από ένα υποκαταστάτη με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες, αυτό μπορεί να συντεθεί και να τροποποιηθεί με έναν ετερογενή τρόπο μετά τον σχηματισμό στερεού πλέγματος. Η PSM έχει αποδειχθεί μία επιτυχημένη προσέγγιση για την απομόνωση MOFs με ελεύθερες λειτουργικές ομάδες [8],[9]. Επίσης, σε σύγκριση με τη σύνθεση των MOFs με μία λειτουργική ομάδα απευθείας από ένα υποκαταστάτη πλεονεκτεί, λόγω του καλύτερου ελέγχου του τύπου και του αριθμού των λειτουργικών ομάδων, που μπορούν να ενσωματωθούν μέσα στο πλέγμα.

Η PSM είναι ένα εξαιρετικό εργαλείο για παρασκευή ταυτόσημων πλεγμάτων με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Εναλλακτικά, MOFs με διαφορετικές δομές μπορούν να τροποποιηθούν και να περιέχουν κάποιους παρόμοιους υποκαταστάτες [9]. Με βάση αυτούς τους δύο διαφορετικούς τρόπους, μπορούν να πραγματοποιηθούν διάφορες μελέτες για την ανάπτυξη σχέσης δομής-λειτουργικής ομάδας, δεδομένου ότι μπορούν να συγκριθούν οι ιδιότητες MOFs που έχουν πολύ παρόμοιες δομές, αλλά έχουν διαφορά σε μία ή περισσότερες λειτουργικές ομάδες. Έτσι λοιπόν, με τη χρήση της στρατηγικής PSM, είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες των MOFs.

Οι κύριες στρατηγικές της PSM για τα MOFs με λειτουργικές ομάδες συμπεριλαμβάνουν τις τροποποιήσεις σε οργανικές ομάδες των υποκαταστατών (covalent modification) και τις τροποποιήσεις στο περιβάλλον ένταξης του μετάλλου (coordinate covalent modification).

Τέτοιοι μετασυνθετικοί μετασχηματισμοί είναι προτιμότερο να πραγματοποιούνται από μονοκρύσταλλο σε μονοκρύσταλλο (single-crystal-to-single-crystal, SCSC transformations), προκειμένου να αποκτηθούν άμεσες δομικές πληροφορίες για τις τροποποιημένες ενώσεις, μέσω του πλήρους χαρακτηρισμού με κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρυστάλλους [10]. Οι μετασχηματισμοί SCSC, συνήθως, παρατηρούνται στα MOFs με καλά ταξινομημένες πορώδεις δομές και ευελιξία πλέγματος (επίσης ονομάζονται μαλακοί πορώδεις κρύσταλλοι) [11]. Αυτοί περιλαμβάνουν κυρίως τρεις διαφορετικούς τύπους δομικών τροποποιήσεων: (α) εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων στους πόρους, [12]-[18], (β) τροποποιήσεις οργανικών υποκαταστατών [19]-[23], και (γ) αλλαγή στο περιβάλλον ένταξης των μεταλλικών ιόντων [11],[18],[23],[24].

Τέτοιες PSM είναι ιδιαίτερα σημαντικές, δεδομένου ότι μπορούν να δώσουν MOFs με ξένα μόρια και πολλαπλές λειτουργίες (από την εισαγωγή των κατάλληλων ξένων μορίων με SCSC τύπου (α)), ή MOFs με βελτιστοποιημένες ιδιότητες (από τη εισαγωγή των κατάλληλων λειτουργικών ομάδων τύπου (β) και (γ)) [10],[20],[23],[25],[26]. Ωστόσο, οι μετασχηματισμοί SCSC των τύπων (β) και (γ) είναι πιο σπάνιοι, διότι περιλαμβάνουν το σπάσιμο των ομοιοπολικών δεσμών ή των δεσμών ένταξης και τον σχηματισμό νέων, γεγονότα που συνήθως οδηγούν στην καταστροφή της κρυσταλλικότητας και της μακράς εμβέλειας δομικής τάξης των αρχικών ενώσεων. Αν και είναι γενικά δύσκολο να συντεθούν επί σκοπώ MOFs με ικανότητα για μετασχηματισμούς SCSC, μία στρατηγική που μπορεί να βοηθήσει στην απομόνωση MOFs με τέτοιες ιδιότητες περιλαμβάνει τη χρήση ημιάκαμπτων ή εύκαμπτων πολυτοπικών υποκαταστατών [10].

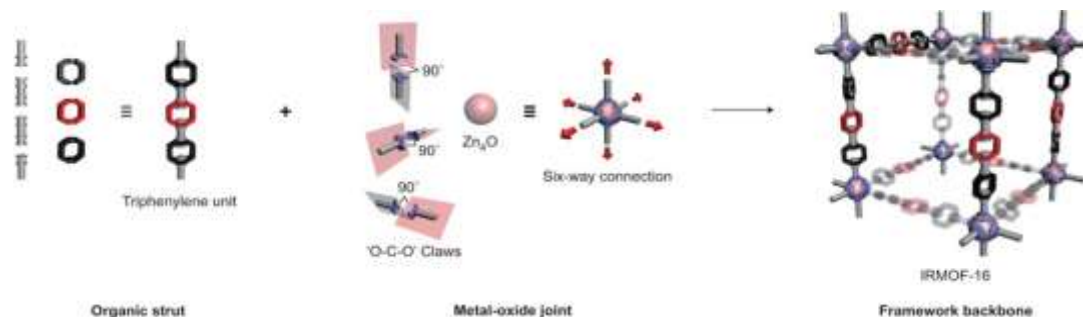
### 1.1.5. Δομικά χαρακτηριστικά των MOFs

Τα MOFs αποτελούνται είτε από μεταλλοϊόντα, τα οποία συνδέονται με κατάλληλους πολυτοπικούς υποκαταστάτες, είτε από μεταλλικές πλειάδες ή όπως ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες (secondary building units - SBUs), οι οποίες ενώνονται μέσω πολυτοπικών υποκαταστατών, σχηματίζοντας, έτσι, τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units) των πολυδιάστατων πολυμερικών πλεγμάτων.

Στις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units), τα μεταλλικά ιόντα και οι οργανικοί υποκαταστάτες ενώνονται μεταξύ τους στον χώρο μέσω ομοιοπολικών



αλληλεπιδράσεων και σχηματίζουν τα δισ- και τρισδιάστατα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (Σχήμα 1.1.5).



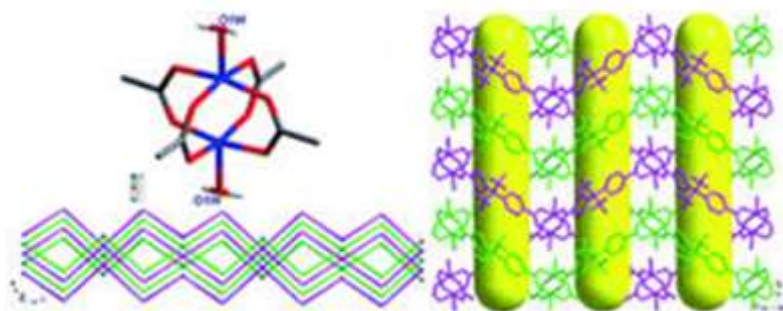
**Σχήμα 1.1.5:** Σχηματική αναπαράσταση της συναρμολόγησης μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (MOFs) με συμπολυμερισμό μεταλλικών ιόντων με οργανικούς υποκαταστάτες.

Με την κατάλληλη επιλογή του μεταλλικού ιόντος και του οργανικού υποκαταστάτη μπορούμε να συνθέσουμε MOF με καθορισμένες διαστάσεις και μέγεθος πόρου. Συγκεκριμένα, η σφαίρα ένταξης του μεταλλικού ιόντος επηρεάζει το μέγεθος και το σχήμα των πόρων αφού αυτή καθορίζει τον αριθμό των υποκαταστατών που μπορούν να ενταχθούν στο μεταλλοϊόν αλλά και την κατεύθυνσή τους. Ο οργανικός υποκαταστάτης καθορίζει τα χαρακτηριστικά του μορίου, όπως το μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται σε αυτά τα υλικά.[27] Τα MOFs συνεπώς, ανήκουν στην κατηγορία των πορώδων υλικών. Γενικά, τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: τα μικροπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μικρότερο των 2nm, τα μεσοπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μεταξύ 2 και 50 nm και τα μακροπορώδη υλικά με άνοιγμα πόρων μεγαλύτερο των 50 nm.

Πολυδοντικοί υποκαταστάτες, όπως είναι τα πολυκαρβοξυλικά οξέα επιτρέπουν τον σχηματισμό συμπαγών δομών λόγω της ικανότητάς τους να συσσωματώνουν τα μεταλλικά ιόντα οδηγώντας έτσι σε πολυμεταλλικές πλειάδες. Αυτές οι πλειάδες ονομάζονται δευτεροταγείς δομικές μονάδες και συνδέονται μέσω πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών σχηματίζοντας εκτεταμένα πορώδη δίκτυα. Τα SBUs είναι αρκετά συμπαγή επειδή τα μεταλλικά ιόντα είναι «παγιδευμένα» στις θέσεις τους από τους υποκαταστάτες. Το πλεονέκτημα των MOFs που βασίζονται σε πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs) σε σχέση με τα υλικά που βασίζονται σε απλά μεταλλοϊόντα συνδεδεμένα με οργανικούς υποκαταστάτες είναι η υψηλή δομική

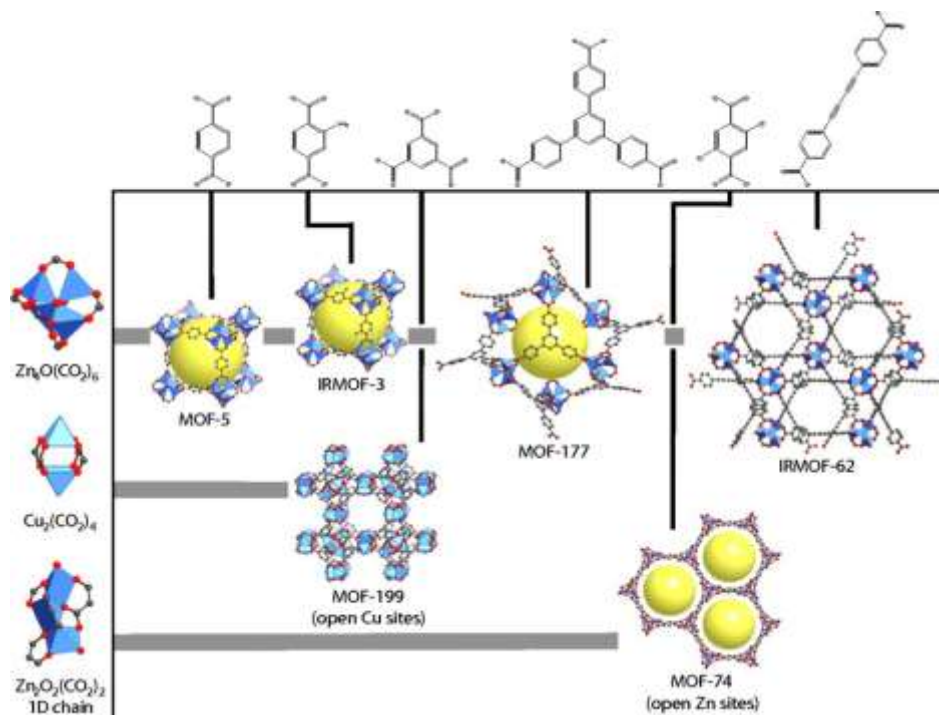
σταθερότητα που επιτρέπει τη σχετικά εύκολη απελευθέρωση των πόρων αυτών των ενώσεων χωρίς κατάρρευση της δομής τους.[28]

Όταν οι υποκαταστάτες ενταχθούν με μεταλλοϊόντα, είναι δυνατό να προκύψουν πολλά διαφορετικά SBUs. Για παράδειγμα, ένταξη τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων με δύο μεταλλοϊόντα οδηγεί σε SBU με δομή «έλικας-πλοίου» η οποία πολυμερίζεται και οδηγεί σε ένα μονοδιάστατο πολυμερές (Σχήμα 1.1.6).



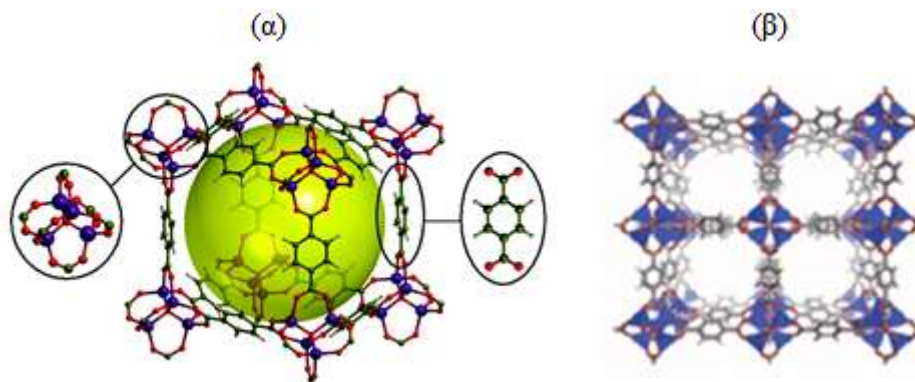
*Σχήμα 1.1.6: Σχηματισμός SBUs με δομή «έλικας-πλοίου» και μονοδιάστατου δικτύου.[29]*

Με βάση τα πιο πάνω, είναι ξεκάθαρο ότι για τη σύνθεση πορώδων MOFs πρέπει να γίνει σωστή επιλογή των συνδετικών ομάδων, δηλαδή των πολυτοπικών οργανικών υποκαταστατών. Χαρακτηριστικοί πολυτοπικοί υποκαταστάτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση MOFs είναι άκαμπτα καρβοξυλικά οξέα, όπως το 1,3,5-φαινυλο-τρικαρβοξυλικό οξύ (ή τριμεσικό οξύ) και το 1,4-φαινυλο-δικαρβοξυλικό οξύ (ή τερεφθαλικό οξύ), τα οποία βρέθηκε ότι σταθεροποιούν τρισδιάστατες πορώδεις και ουδέτερες δομές. Αυτές οι δομές έχουν τη δυνατότητα να διατηρούν την κρυσταλλικότητά τους και μετά την απομάκρυνση των διαλυτών πλέγματος. Η σταθερότητα αυτών των υλικών οφείλεται στους δεσμούς μετάλλου-καρβοξυλικού οξέος. Αυτό συμβαίνει γιατί οι καρβοξυλικές ομάδες τους, μπορούν να δράσουν τόσο ως γεφυρωτικοί όσο και ως χηλικοί υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν άκαμπτες και με καθορισμένη γεωμετρία πολυμεταλλικές πλειάδες (SBUs). Στο Σχήμα 1.1.7 φαίνονται παραδείγματα MOFs που έχουν συντεθεί με τη χρήση διάφορων πολυκαρβοξυλικών υποκαταστατών.



**Σχήμα 1.1.7:** Οι δομικές μονάδες καθώς και οι υποκαταστάτες των ενώσεων MOF-5, IRMOF-3, MOF-177, IRMOF-62, MOF-199 και MOF-74. Η δομική μονάδα  $Zn_4O(CO_2)_6$  που ενώνεται με τα: τερεφθαλικό οξύ (MOF-5), 2-αμινο-τερεφθαλικό οξύ (IRMOF-3), βενζολο-1,3-5-τρισ(4-βενζοϊκό οξύ) (MOF-177) και το διακετυλενο-1,4-δισ(4-βενζοϊκό οξύ) (IRMOF-62). Η δομική μονάδα  $Cu_2(CO_2)_4$  που ενώνεται με το τριμεσικό οξύ (MOF-199) και το 1D πολυμερές  $Zn_2O_2(CO_2)_2$  που ενώνεται με το 2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ (MOF-74).[30]

Μια από τις πιο γνωστές δομές στη βιβλιογραφία των υλικών αυτών είναι το MOF-5, το οποίο έχει συντεθεί από την ομάδα του καθηγητή O. Yaghi. (Σχήμα 1.1.8) [31]. Αποτελεί την πρώτη δομή που έχει μελετηθεί εκτεταμένα όσο αφορά τις ιδιότητές της, και αποτέλεσε τη βάση για την παρασκευή και άλλων MOFs τα οποία έχουν παρόμοια δομή με αυτό, αλλά περιέχουν δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που φέρουν λειτουργικές ομάδες. Στόχος αυτών των μελετών ήταν η τροποποίηση των ιδιοτήτων ρόφησης του συγκεκριμένου υλικού. Τα MOFs αυτά έχουν παρόμοια δομή με το MOF-5 αλλά αποτελούνται από δικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες που περιέχουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.



**Σχήμα 1.1.8:** *α)* Το κυβικό τρισδιάστατο πλέγμα του MOF-5. Στα αριστερά φαίνονται οι οκταεδρικές ανόργανες μονάδες  $Zn_4O(BDC)_3$  και στα δεξιά ο υποκαταστάτης BDC [32]. *β)* Η τρισδιάστατη δομή του MOF-5 [33]

### 1.1.6. Ιδιότητες και εφαρμογές των MOFs

Τα MOFs λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους και των ενδιαφερουσών φυσικών τους ιδιοτήτων μπορεί να χρησιμοποιηθούν για διάφορες εφαρμογές. Έτσι, τέτοια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί στην αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), [34],[35] στην κατάλυση, [36] σαν χημικοί αισθητήρες, [37] κλπ. Επίσης, συχνά εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές [38] και οπτικές ιδιότητες. [39] Ως πορώδη υλικά, τα MOFs επιδεικνύουν τις αναμενόμενες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν σε κλασσικές εφαρμογές, όπως ετερογενή κατάλυση και αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων και υδρογονανθράκων. Οι ιδιότητές τους, όπως η εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια καθώς και η χαμηλή πυκνότητα, τα κάνει να ξεχωρίζουν από άλλα πορώδη υλικά.

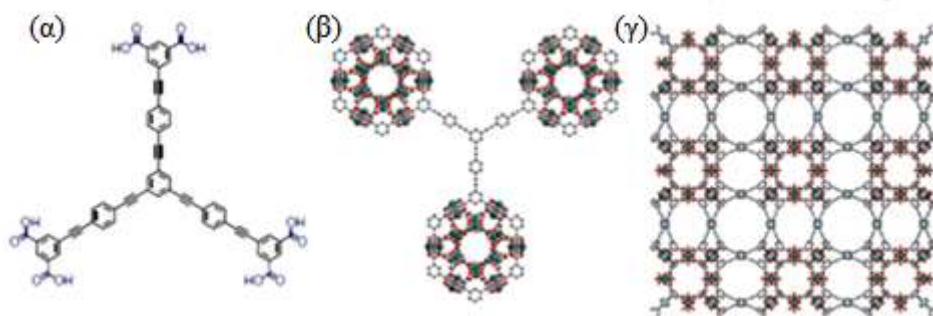
#### 1.1.6.1. MOFs στην αποθήκευση υδρογόνου $H_2$ , μεθανίου $CH_4$ και διοξειδίου του άνθρακα $CO_2$

Η εξάντληση των αποθεμάτων των υγρών καυσίμων καθώς και η μόλυνση του περιβάλλοντος από τις καύσεις τους έχει δημιουργήσει την ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών περισσότερο φιλικών προς το περιβάλλον πηγών ενέργειας. Μία από τις σημαντικές προκλήσεις που αντιμετωπίζει η επιστημονική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες, είναι η ασφαλής αποθήκευση υδρογόνου για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών δεδομένου ότι, το υδρογόνο θεωρείται ως το καύσιμο του μέλλοντος. Το υδρογόνο ως καύσιμο παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα καθώς μπορεί να παρασκευαστεί εύκολα και είναι φιλικό προς το περιβάλλον δεδομένου ότι, το προϊόν καύσης του είναι το νερό. Γενικά, είναι πλέον αποδεκτό ότι οι συμβατικές μέθοδοι αποθήκευσης υδρογόνου, όπως η συμπίεσή του ή η κρυογονική αποθήκευση δεν μπορούν να ανταποκριθούν στις τρέχουσες και μελλοντικές ανάγκες. Έτσι, η επιτυχής

ανάπτυξη νέων υλικών για αποθήκευση υδρογόνου, θεωρείται το κλειδί για την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου υδρογόνου. Για την αποθήκευση υδρογόνου έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά στα οποία η αποθήκευση γίνεται μέσω χημικών δεσμών δηλ. με χημικό τρόπο όπως μεταλλικά υδρίδια (πχ  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{AlH}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$ ) και ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο (πχ  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , υδρογονάνθρακες) καθώς επίσης και πορώδη υλικά (π.χ νανοσωλήνες άνθρακα, ζεόλιθοι, MOFs) στα οποία η αποθήκευση γίνεται με φυσικό τρόπο μέσω προσρόφησης.[40] Παρόλα αυτά, η υψηλή πυκνότητά τους (που οδηγεί σε χαμηλή κατά βάρος αποθήκευση υδρογόνου) δεν τα καθιστούν ελκυστικά για βιομηχανική χρήση.

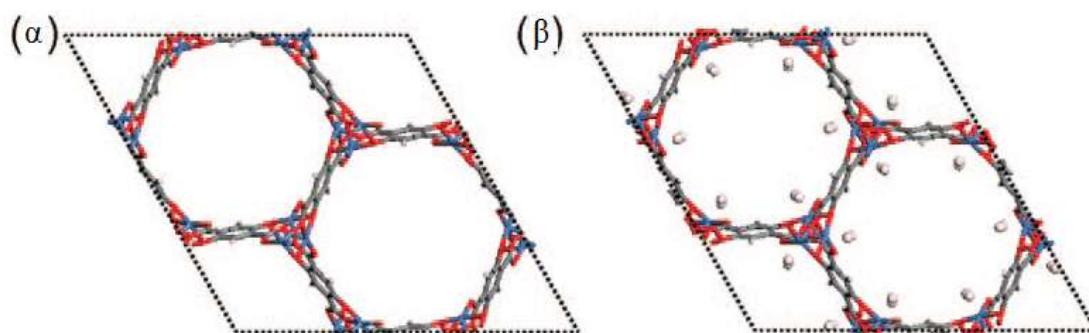
Τα MOFs δεν έχουν αυτούς τους περιορισμούς δεδομένου ότι, η πυκνότητά τους είναι πολύ χαμηλή ( $<1 \text{ g/cm}^3$ ) και η αποθήκευση υδρογόνου γίνεται με φυσική προσρόφηση και άρα το  $\text{H}_2$  μπορεί εύκολα να απελευθερωθεί. Μάλιστα, λόγω της μεγάλης προσβάσιμης εσωτερικής επιφάνειάς τους και των μεγάλων πόρων τους, θεωρούνται ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου. Έτσι, έχει αποδειχθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες ότι τα MOFs με μόνιμο πορώδες είναι χρήσιμα ως αποθηκευτικά υλικά για το  $\text{H}_2$ . [41] Η αλληλεπίδραση μεταξύ των MOFs και των μορίων του υδρογόνου οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Από τα υπάρχοντα δεδομένα δεν υπάρχει συσχέτιση της ικανότητας των MOFs να αποθηκεύουν υδρογόνο με την προσβάσιμη επιφάνειά τους ή τον όγκο των πόρων τους. Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες υποδηλώνουν ότι σε χαμηλές πιέσεις το  $\text{H}_2$  επιδρά με τα μεταλλοϊόντα, ενώ με αύξηση της πίεσης το  $\text{H}_2$  προσροφάται στους αρωματικούς δακτυλίους των οργανικών υποκαταστατών. Επίσης, βάσει κάποιων θεωρητικών μελετών υπολογίστηκε ότι τα MOFs με ελαφρύτερα μέταλλα όπως είναι το βηρύλλιο (Be) και το μαγνήσιο (Mg), και με μεγαλύτερους αρωματικούς υποκαταστάτες θεωρούνται κατάλληλα για αποθήκευση υδρογόνου.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ορισμένα MOFs έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες αποθήκευσης  $\text{H}_2$ . Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ένωση NU-100,  $([\text{Cu}_3(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_3]_n)$  όπου  $\text{L}=1,3,5\text{-tris}[(1,3\text{-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl)phenyl))butadiynyl}]\text{-benzene}$  και NU=Northwestern University) (Σχήμα 1.1.9). Η συγκεκριμένη ένωση στους 77 K και πίεση 70 bar έδειξε ικανότητα πρόσληψης  $\text{H}_2$  164 mg/g, τιμή η οποία αποτελεί την υψηλότερη που καταγράφηκε ποτέ σε MOFs.



**Σχήμα 1.1.9:** α) Ο υποκαταστάτης LH<sub>6</sub>. β) Η δομή του [Cu<sub>3</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>. γ) Το τρισδιάστατο δίκτυο της ένωσης [42].

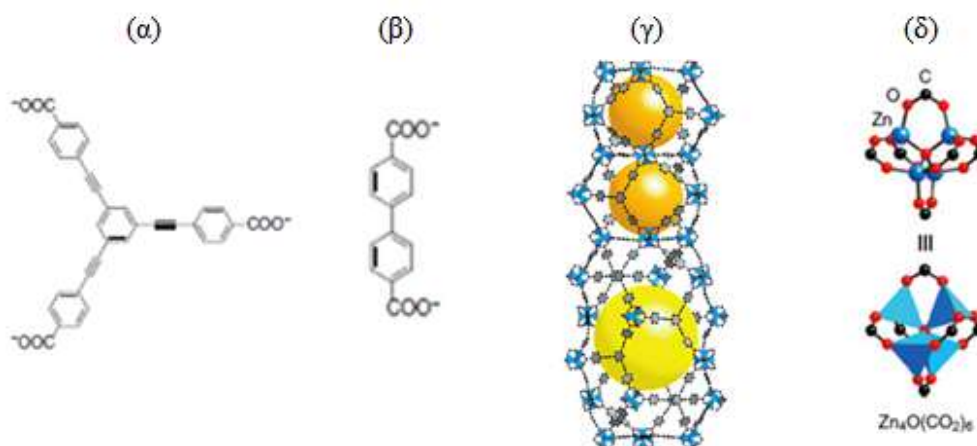
Έχει αναφερθεί επίσης, ένα MOF Mg το Mg(DOBDC) ή CPO-27-Mg, όπου DOBDC=2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, το οποίο παρουσιάζει αξιοσημείωτη ικανότητα αποθήκευσης H<sub>2</sub> (Σχήμα 1.1.10). Πιο συγκεκριμένα, στους 77 K και σε πίεση 1 bar έδειξε ικανότητα πρόσληψης H<sub>2</sub> 2% w/w.



**Σχήμα 1.1.10:** Απεικόνιση της δομικής μονάδας του CPO-27-Mg. Είναι εμφανής η γεωμετρία του μονοδιάστατου (1-D) πόρου, (β) Η δομική μονάδα με μόρια H<sub>2</sub> στις ανοιχτές μεταλλικές θέσεις. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κάθε μεταλλικό ιόν μπορεί να προσδεθεί απευθείας σε ένα H<sub>2</sub>, το οποίο αντιστοιχεί στο ~1,2%w/w της ικανότητας προσρόφησης.

Το μεθάνιο χρησιμοποιείται ως καύσιμο καθώς είναι φθηνό, έχει καθαρή καύση και κυρίως λόγω των μεγάλων αποθεμάτων του φυσικού αερίου (περιέχει > 95% CH<sub>4</sub>, λίγο αιθάνιο, άζωτο, ανώτερους υδρογονάνθρακες, και διοξείδιο του άνθρακα) σε όλο τον κόσμο.

Αρκετά είναι τα MOFs που έχουν αναφερθεί με ικανότητα προσρόφησης μεθανίου, με σημαντικότερα εκείνα με ελεύθερες θέσεις ένταξης στο μέταλλο. Μάλιστα, στα MOFs έχουν καταγραφεί αρκετά μεγαλύτερες ποσότητες πρόσληψης μεθανίου, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές σε άλλα παραδοσιακά ανόργανα υλικά, όπως είναι οι ζεόλιθοι. Συγκεκριμένα, για ζεόλιθους έχουν μετρηθεί προσροφήσεις που ανέρχονται στα 100 mg/g στους 298 K και πίεση 35 bar. Αντίστοιχα στα MOFs, από μελέτες προσρόφησης αερίου μεθανίου στους 298 K και σε πίεση μέχρι 80 bar προσδιορίστηκε πρόσληψη CH<sub>4</sub> στο MOF-210, [(Zn<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>(BTE)<sub>4</sub>(BPDC)<sub>3</sub>] (BTE=4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tribenzoate, PDC=διφαινυλο-4,4'-δικαρβοξυλικό οξύ), 476 mg/g, τιμή η οποία είναι η μεγαλύτερη που έχει βρεθεί μέχρι σήμερα (Σχήμα 1.1.11) [43].

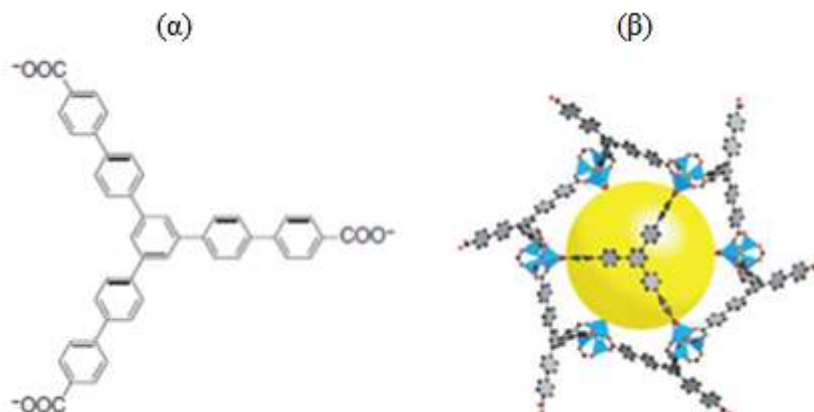


**Σχήμα 1.1.11:** α) Ο υποκαταστάτης H<sub>3</sub>BTE. β) Ο υποκαταστάτης H<sub>2</sub>BPDC. γ) Η δομή του MOF-210. δ) Η δομική μονάδα Zn<sub>4</sub>O(CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> [43].

Το CO<sub>2</sub> θεωρείται και είναι το βασικότερο ανθρωπογενές αέριο θερμοκηπίου με σημαντική συμβολή στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη [44]. Από την άλλη πλευρά, ο ενεργειακός τομέας και συγκεκριμένα, ο τομέας ηλεκτροπαραγωγής είναι η κύρια πηγή εκπομπών CO<sub>2</sub>. Υπολογίζεται ότι το 25-30% των συνολικών εκπομπών CO<sub>2</sub> οφείλεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα [45]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, ο ενεργειακός τομέας εξακολουθεί να είναι ισχυρά εξαρτώμενος από τα ορυκτά καύσιμα (άνθρακας, φυσικό αέριο) παρά τις προσπάθειες που καταβάλλονται για την υποκατάστασή τους από άλλες εναλλακτικές πηγές ενέργειας με μηδενικές εκπομπές CO<sub>2</sub> π.χ. από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

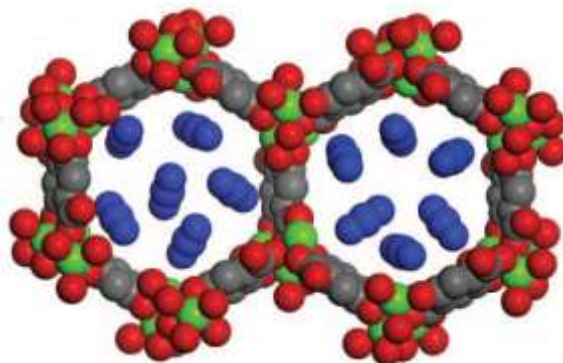
Μέχρι σήμερα έχουν συντεθεί αρκετά MOFs τα οποία παρουσιάζουν σημαντική ικανότητα αποθήκευσης CO<sub>2</sub>. Ωστόσο το MOF-200, [Zn<sub>4</sub>O(BBC)<sub>2</sub>] (BBC=4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1-diyl)]tribenzoate), αποτελεί το πιο

χαρακτηριστικό παράδειγμα MOF με ικανότητα αποθήκευσης CO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στους 298 K και σε πίεση 50 bar η προσρόφηση CO<sub>2</sub> ανήλθε στα 2400 mg/g, καταγράφοντας έτσι τη μεγαλύτερη τιμή πρόσληψης, που έχει αναφερθεί ποτέ σε MOF (Σχήμα 1.1.12).



**Σχήμα 1.1.12:** α) Ο υποκαταστάτης H<sub>3</sub>BBC. β) Η δομή του MOF-200 [43].

Ένα ακόμη παράδειγμα MOF με ικανότητα αποθήκευσης CO<sub>2</sub>, είναι και το Mg(DOBDC) [46], που βρέθηκε να είναι εξαιρετικά ικανό σε χαμηλής πίεσης φυσιορόφηση του CO<sub>2</sub> (Σχήμα 1.1.13). Συγκεκριμένα, στους 296 K και σε πίεση 1 bar, η προσρόφηση CO<sub>2</sub> ανήλθε στα 180 ml/g.



**Σχήμα 1.1.13:** Μοντέλο space-filling της πορώδους δομής του Mg(DOBDC). (Mg πράσινο, O κόκκινο, C γκρι)

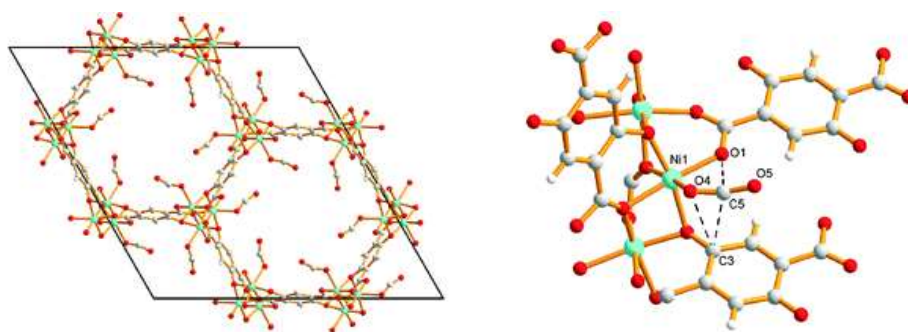
### 1.1.6.2. MOFs ως προσροφητές μορίων

Η δυνατότητα απομόνωσης MOFs με διάφορα μεγέθη πόρων επιτρέπει την απορρόφηση πολύ μικρών έως αρκετά μεγάλων μορίων. Για παράδειγμα, έχουν ανακαλυφθεί μεσοπορώδη MOFs που επιτρέπουν την εισαγωγή μορίων με μεγάλα μοριακά βάρη. Μία ενδιαφέρουσα εφαρμογή τέτοιων MOFs είναι η αποθήκευση και η



μεταφορά φαρμάκων. Τα MOFs, επιτρέπουν τόσο την εισαγωγή όσο και την αποδέσμευση συγκεκριμένων μορίων με ελεγχόμενο τρόπο.

Ένα τέτοιο παράδειγμα, αποτελεί το CPO-27-Ni (Σχήμα 1.1.14), το οποίο φαίνεται να ενεργεί σαν μεταφορέας των αντικαρκινικών φαρμάκων  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2(\text{pta})](\text{RAPTA-C})$  και του μονοξειδίου του αζώτου, NO [47]. Το NO αλληλεπιδρά με τις θέσεις Ni ενώ το  $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2(\text{pta})](\text{RAPTA-C})$  φυσιοροφάται μέσα στους πόρους της ένωσης. Επομένως, η αποτελεσματικότητα μερικών αντικαρκινικών θεραπειών θα μπορούσε ενδεχομένως να αυξηθεί και οι παρενέργειες να μειωθούν με βελτίωση τόσο της μεταφοράς όσο και της απελευθέρωσης των φαρμάκων στη θέση του καρκινικού όγκου. Τα MOFs αποτελούν πολύ ελκυστικούς υποψήφιους μεταφορείς καθώς μπορούν να έχουν πολλαπλούς τύπους πόρων με διαφορετικά χαρακτηριστικά και διαφορετικές θέσεις μετάλλων, όπου θα μπορούν ενταχθούν τα προσροφημένα φάρμακα έτσι ώστε να είναι δυνατή η ενσωμάτωση διαφορετικών βιοδραστικών μορίων στο ίδιο MOF.



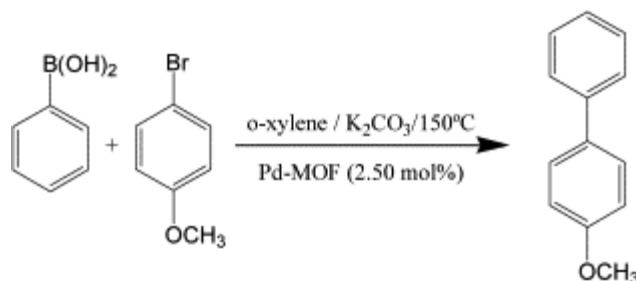
*Σχήμα 1.1.14: Η δομή του MOF CPO-27-Ni*

### 1.1.6.3. MOFs ως καταλύτες

Τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς για εφαρμογές στο πεδίο της κατάλυσης όχι μόνο λόγω της μεγάλης πορώδους επιφάνειας που επιδεικνύουν, αλλά και λόγω της παρουσίας μεταλλοϊόντων μετάπτωσης, τα οποία πιθανόν να μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν.

Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το τρισδιάστατο MOF  $[\text{Pd}(\text{2-pymo})_2]_n$  (2-pymo = 2-hydroxyxyrimidinolate) που βρέθηκε να καταλύει την αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki–Miyaura (Suzuki–Miyaura coupling) (Σχήμα 1.1.15) του φαινυλ-βορικού οξέος και της 4-βρομοανιζόλης σε υψηλή απόδοση (99%) χωρίς να καταρρεύσει η δομή του MOF [49]. Επομένως, τα MOFs αποτελούν νέα υλικά

με ενδιαφέρουσες καταλυτικές ιδιότητες και όπως αποδεικνύεται χρησιμοποιούνται επιτυχώς στην ετερογενή κατάλυση.



**Σχήμα 1.1.15:** Η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Suzuki–Miyaura καταλυόμενη από το  $[Pd(2-pymo)_2]_n$  [49]

#### 1.1.6.4. MOFs ως αισθητήρες [50]

Τα MOFs όπως και γενικά τα πορώδη υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και υψηλή ευαισθησία σε μικρές αλλαγές στο περιβάλλον (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, υγρασία, φως) έχουν χρησιμοποιηθεί ως συσκευές ανίχνευσης π.χ. για εύφλεκτα αέρια, αιθανόλη και υδρογονάνθρακες. Η ανίχνευση επιτυγχάνεται λόγω της μεταβολής κάποιας ιδιότητας του MOF εξαιτίας της παρουσίας κάποιας εξωτερικής επίδρασης (π.χ. ενός οργανικού μορίου, ενός μεταλλοϊόντος, κ.ά). Ιδιαίτερα ενδιαφέροντες αισθητήρες αποτελούν MOFs που παρουσιάζουν μεταβολές στην φωτοφωταύγεια (Photoluminescence) τους (Luminescent MOFs – LMOFs), παρουσία διαφορετικών αναλυτών.

Η φωταύγεια των LMOFs προκύπτει γενικά από τα δομικά συστατικά τους: συζευγμένους οργανικούς υποκαταστάτες και/ή ιόντα μετάλλων ή συμπλέγματα, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις προσροφημένα φιλοξενούμενα μόρια μπορούν επίσης να συμβάλουν στην εκπομπή. Οργανικοί υποκαταστάτες με αρωματικές χαρακτηριστικές ομάδες ή εκτεταμένα π συστήματα χρησιμοποιούνται συνήθως στην κατασκευή πορώδων LMOFs λόγω της άκαμπτης μοριακής ραχοκοκαλιάς τους.

Το μόνιμο πορώδες των LMOFs, τα καθιστά ως μια μοναδική οικογένεια λειτουργικών υλικών. Οι εγγενώς πορώδεις δομές τους είναι υπεύθυνες σχεδόν για όλες τις εφαρμογές τους, πολλές από τις οποίες επωφελούνται από την ικανότητα προσρόφησης φιλοξενούμενων μορίων στις κοιλότητες του πλέγματος. Η δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους, τους επιτρέπει να είναι σε στενή γειτνίαση

με τους οργανικούς υποκαταστάτες ή τα μεταλλικά κέντρα της δομής υποδοχής (host), και ως εκ τούτου, εύκολα να αλληλεπιδρούν με το LMOF. Η διαταραχή που προκαλείται από αυτά τα φιλοξενούμενα μόρια μπορεί να αλλάξει πολλαπλές πτυχές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της ένωσης, συμπεριλαμβανομένων της απορρόφησης του φωτός και των προφίλ εκπομπών. Η αλλαγή του χρώματος που είναι ορατή με γυμνό μάτι είναι αναμφισβήτητο το πιο προτιμώμενο σήμα για την ανίχνευση, απλά επειδή δεν απαιτεί όργανα μέτρησης και αποτελεί την πιο εύκολη μέθοδο ανίχνευσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πραγματοποιώντας μια ανταλλαγή φιλοξενούμενων μορίων διαλύτη θα μετατοπίσει το φάσμα εκπομπής και θα αλλάξει το χρώμα της ένωσης. Το μέγεθος του πόρου, το σχήμα, η χημική σύνθεση, και οι λειτουργικές ομάδες των LMOFs μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα, και ενδεχομένως να διευκολύνουν την επιλεκτική πρόσληψη ορισμένων φιλοξενούμενων μορίων, καθιστώντας τα υλικά αυτά εξαιρετικούς υποψηφίους για χημική ανίχνευση (chemosensing).

Τα LMOFs συχνά συγκρίνονται με οργανικά συζευγμένα πολυμερή κατά την αξιολόγηση των επιδόσεών τους ως υλικά ανίχνευσης. Η κρυσταλλική φύση τους, οι ποικιλόμορφες και εύκολα τροποποιήσιμες δομές και τοπολογίες, το μόνιμο πορώδες, και ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, όλα είναι μερικά από τα πλεονεκτήματά τους. Πιο συγκεκριμένα, οι πόροι στο πλαίσιο των LMOFs παρέχουν φυσικό περιβάλλον για φιλοξενούμενα μόρια. Η δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους του πλέγματος, όχι μόνο αυξάνει τις πιθανότητες host-guest αλληλεπιδράσεων, αλλά επίσης και προ-συμπυκνώνει το φιλοξενούμενο μόριο, το οποίο μπορεί να είναι υπεύθυνο για ανίχνευση. Επιπλέον, λειτουργικές ομάδες εντός του πλέγματος, όπως Lewis όξινες ή βασικά θέσεις στους υποκαταστάτες, και/ή ανοιχτές μεταλλικές θέσεις, προωθούν περαιτέρω την επιθυμητή δέσμευση αναλυτή για την επιλεκτική ανίχνευση. Τρίτον, οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες μιας δομής LMOF μπορούν να τελειοποιηθούν. Τέταρτον, ακινητοποίηση των οργανικών υποκαταστατών σε ένα άκαμπτο πλέγμα, μπορεί δυνητικά να μειώσει την μη-ακτινοβόλα χαλάρωση που προκαλείται από την ελεύθερη περιστροφή και δόνηση του υποκαταστατή, και ως εκ τούτου να οδηγήσει σε ισχυρότερες εκπομπές. Επιπλέον, αρκετά LMOFs έχουν σχετικά υψηλή θερμική σταθερότητα και μπορούν να παραμείνουν κρυσταλλικά σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Αρκετά MOFs έχουν αναφερθεί ότι διατηρούν το φθορισμό τους σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, και ως εκ τούτου καθίσταται δυνατή η αξιοποίηση του φθορισμού τους, όταν ένας συγκεκριμένος δεσμός αναλυτή - LMOF

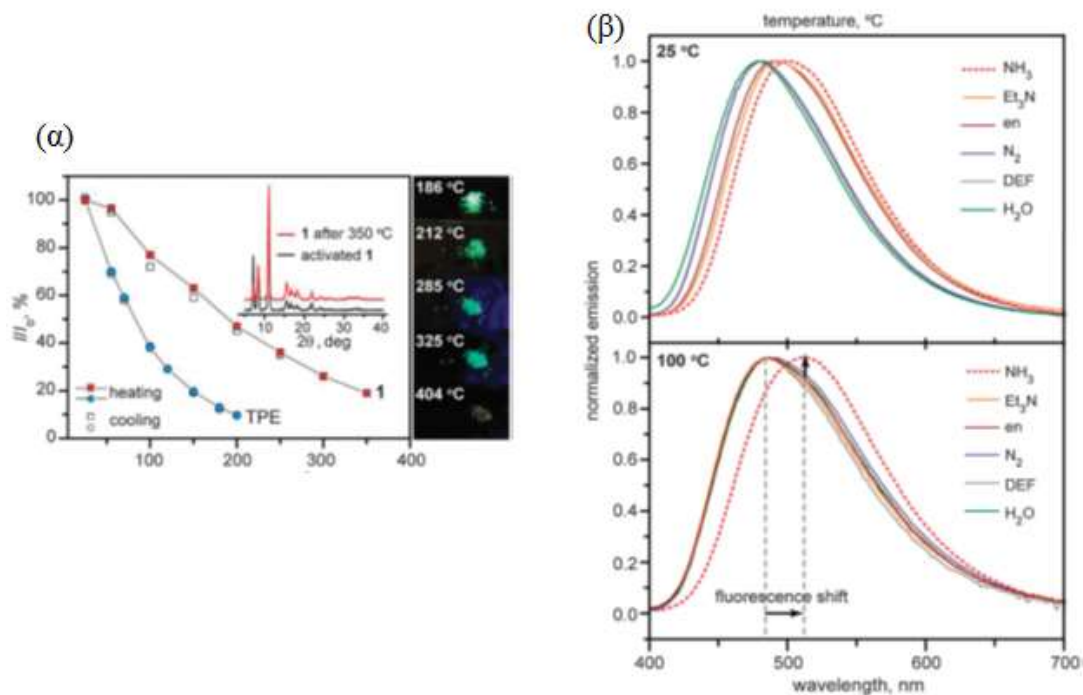
απαιτεί αυξημένη θερμοκρασία. Τέλος, σε σύγκριση με άμορφα υλικά, η ιδιαίτερα κρυσταλλική φύση των MOFs επιτρέπει την ακριβή και εύκολη ταυτοποίηση και χαρακτηρισμό των δομών τους (π.χ. με τις μεθόδους περίθλασης ακτίνων - X), καθιστώντας τα ιδανικά συστήματα για τη διερεύνηση της συσχέτισης δομής - ιδιοτήτων και των host - guest αλληλεπιδράσεων. Αυτή το πλεονέκτημα έχει σημαντικές επιπτώσεις τόσο στις εφαρμογές όσο και τις μελέτες. Συνολικά, τα LMOFs έχουν μεγάλες δυνατότητες ως μια μοναδική κατηγορία ανιχνευτικών υλικών.

Στη συνέχεια, αναφέρονται παραδείγματα MOFs ως αισθητήρες, για διαφορετικές κατηγορίες ανίχνευσης.

- **Ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και μικρών μορίων**

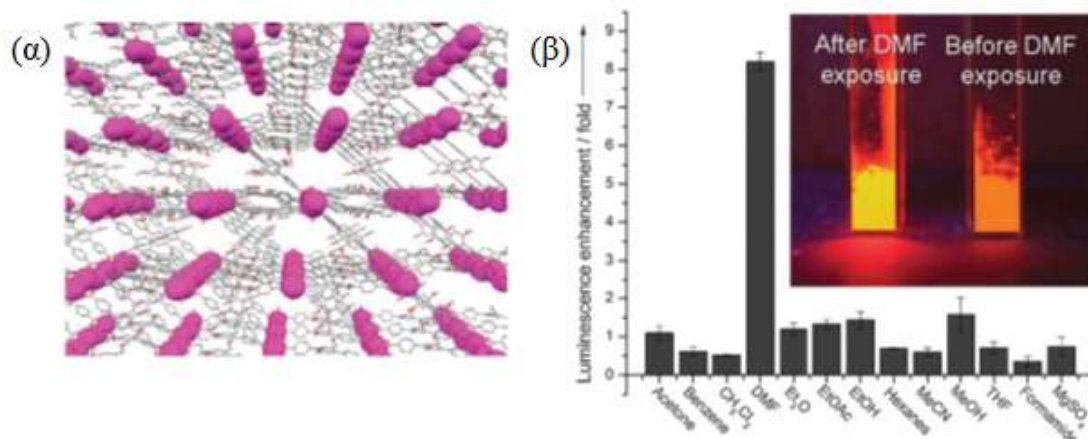
Δύο τέτοια LMOFs είναι τα  $Zn_2(tcpe)$  ( $tcpe$ =tetrakis(4-carboxyphenyl)ethylene) και  $[Eu_2(L^{33})_3(H_2O)_4] \cdot 3DMF$ , ( $L^{33}$ =2',5'-bis(methoxymethyl)-[1,1':4',1''terphenyl]-4,4''-dicarboxylate).

Για το  $Zn_2(tcpe)$ , έκθεση του σε μια σειρά αναλυτών (αμμωνία ( $NH_3$ ), τριαιθυλαμίνη ( $Et_3N$ ), αιθυλενοδιαμίνιο ( $en$ ), άζωτο ( $N_2$ ), N, N-δισυλοφορμαμίδιο (DEF) και  $H_2O$ ) σε θερμοκρασία δωματίου, μετατοπίζει το μέγιστο εκπομπής σε διαφορετικά μήκη κύματος. Είναι ενδιαφέρον ότι η εκλεκτικότητα αυτού του LMOF ενεργοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία. Στους  $100^\circ C$  το υλικό αυτό παρουσιάζει αξιοσημείωτη εκλεκτικότητα για την  $NH_3$ . Μόνο η  $NH_3$  είναι σε θέση να μετατοπίσει το μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής κατά 24 nm, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.16.



**Σχήμα 1.1.16:** (α) Μείωση φθορισμού του του  $Zn_2(tcpe)$  (τετράγωνα) και του TPE (κύκλοι) με την αύξηση της θερμοκρασίας. PXRD του  $Zn_2(tcpe)$ : ενεργοποιούνται και αφού θερμαίνονται εισάγονται. Στις εικόνες φαίνεται ο φθορισμός της  $Zn_2(tcpe)$  ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) σε διαφορετικές θερμοκρασίες στον αέρα. (β) Τα φάσματα εκπομπής των  $Zn_2(tcpe)$  ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) μετά από έκθεση σε αναλυτές στους 25 και 100°C.

Το  $[Eu_2(L^{33})_3(H_2O)_4] \cdot 3DMF$  ενεργοποιήθηκε μετά από εμφύσηση σε νερό για τρεις μέρες. Η ένταση εκπομπής του ανταλλαγμένου με νερό (water-exchanged) πλέγματος ενισχύθηκε κατά την έκθεσή του σε διάφορους ατμούς διαλυτών, μεταξύ των οποίων το DMF πυροδοτεί την πιο σημαντική «ενεργοποίηση» (turn-on) : περισσότερο από οκταπλάσια ενίσχυση της έντασης εκπομπής αποδείχθηκε (Σχήμα 1.1.17).

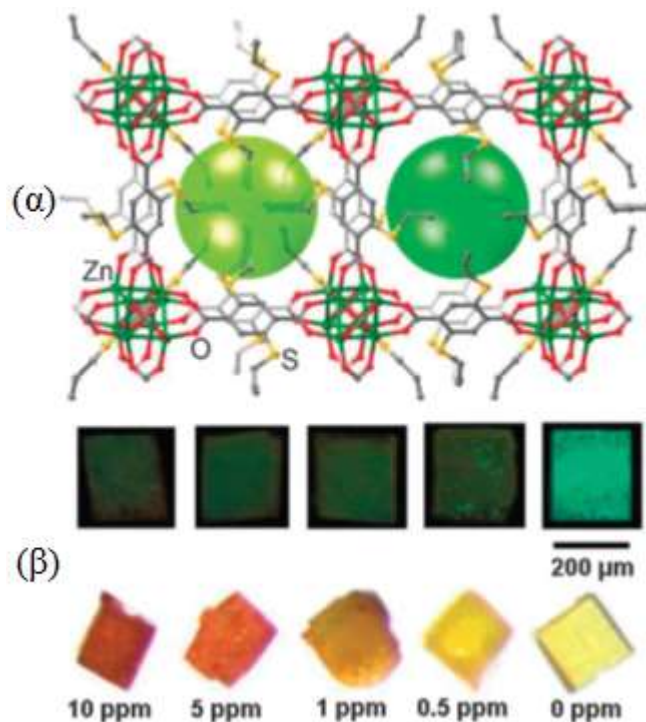


**Σχήμα 1.1.17:** (α) η 3D δομή του  $[Eu_2(L^{33})_3(H_2O)_4] \cdot 3DMF$  με ανοιχτά κανάλια. (Τα άτομα υδρογόνου και μόρια του διαλύτη δεν απεικονίζονται), (β) η ενίσχυση φθορισμού του water-exchanged Eu-MOF μετά από έκθεση σε αναλυτές. Στην εικόνα απεικονίζονται τα "on" και "off" στάδια του MOF κάτω από υπεριώδη διέγερση.

- **Ανίχνευση ιοντικών ειδών**

Η χρωματομετρική ανίχνευση είναι ίσως η πιο επιθυμητή μέθοδος μεταξύ των μηχανισμών ανίχνευσης, απλά επειδή δεν απαιτεί τη βοήθεια πρόσθετης οργανολογίας.

Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το ASMOF-5 που παρασκευάζεται από  $Zn^{2+}$  και 2,5-dithioalloyterephthalic acid. Κατά την έκθεση του σε  $Pd^{2+}$  σε διάλυμα συγκέντρωσης σε ppm, το ASMOF-5 αλλάζει χρώμα από ανοιχτό κίτρινο έως πορτοκαλί-κόκκινο όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.18β. Άλλα μεταλλικά ιόντα δεν επηρεάζουν το χρώμα του κρυστάλλου σε χαμηλές συγκεντρώσεις (5ppm), και αλλάζουν το χρώμα του κρυστάλλου σε καφετί - γκρι (ή πράσινο για  $Cu^{2+}$ ) σε υψηλές συγκεντρώσεις (1.500ppm). Το μοναδικό χρώμα που προκαλείται από το  $Pd^{2+}$  διακρίνεται εύκολα από τις λιγότερο χαρακτηριστικές χρωματικές αλλαγές που προκαλούνται από άλλα μεταλλικά ιόντα. Με το συνδυασμό θειοαιθέρα και χαρακτηριστικές αλκενικές ομάδες, το ASMOF-5 αποδεικνύεται ότι είναι ένας εξαιρετικός χρωματομετρικός αισθητήρας για  $Pd^{2+}$ .

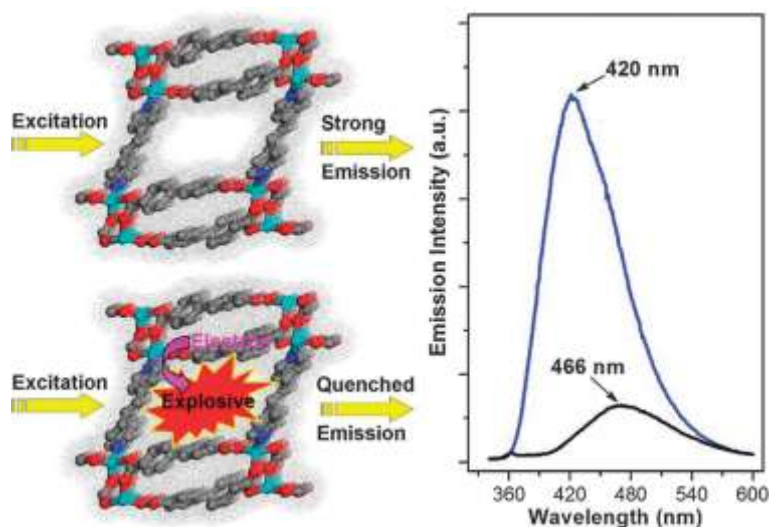


**Σχήμα 1.1.18:** (α) Μια απεικόνιση των κοιλοτήτων του ASMOF-5. (β) Φωτογραφίες κρυστάλλων του ASMOF-5 μετά από έκθεση σε  $Pd_{(II)}$  σε διάφορες συγκεντρώσεις στους  $80^{\circ}C$ , υπό υπεριώδη ακτινοβολία ( $365nm$ ) (πάνω σειρά) και το φως του περιβάλλοντος (κάτω σειρά).

- **Ανίχνευση εκρηκτικών**

Ανίχνευση εκρηκτικών ουσιών μπορεί να γίνει στην αέρια και στην υγρή φάση. Ακολουθούν δυο παραδείγματα MOFs που επιδεικνύουν τέτοια ικανότητα.

Έκθεση του  $[Zn(bpdc)_2(bpee) \cdot 2DMF]$  (LMOF-111),  $[bpdc=4,4'$ -biphenyldicarboxylate -  $bpee=1,2$ -δις(4-πυριδυλο)αιθυλένιο)] σε ατμούς του δινιτροτολουολίου (DNT) [0.18 ppm, ένα υποπροϊόν από την κατασκευή τρινιτροτολουολίου (TNT)] και DMNB ((2,3-διμέθυλο-2,3-δινιτροβουτάνιο) (2.7 ppm, ένας εκρηκτικός ιχνηθέτης) σε θερμοκρασία δωματίου, προκαλεί δραματική απόσβεση του φθορισμού ενός ενεργοποιημένου δείγματος περισσότερο από το 80% εντός 10 s, καθώς επίσης παρουσιάζει και μετατόπιση στην περιοχή του κόκκινου (Σχήμα 1.1.19).

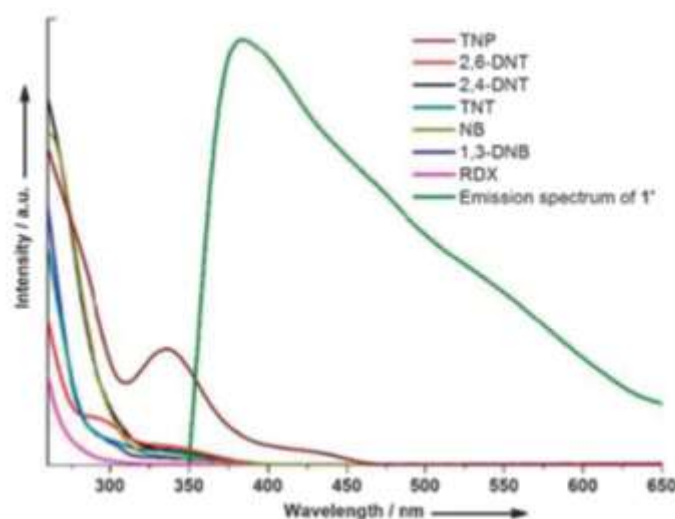


**Σχήμα 1.1.19:** Αριστερά: μια απεικόνιση της απόσβεσης φθορισμού λόγω της απορρόφησης του αναλυτή και η επακόλουθη μεταφορά ηλεκτρονίων. Δεξιά: φάσματα φθορισμού πριν (μπλε) και μετά (μαύρο) την έκθεση στον ατμό σε DMNB σε θερμοκρασία δωματίου για 10 s.

Το LMOF- 111 επιδεικνύει εξαιρετική ευαισθησία στην ανίχνευση DNT, και παρουσιάζει τόσο μεγαλύτερο φαινόμενο απόσβεσης όσο και ταχύτερο χρόνο απόκρισης από τους αισθητήρες που βασίζονται σε πολυμερή σύζευξης. Τέλος, ως υλικό ανίχνευσης, το LMOF-111 είναι πλήρως ανακυκλώσιμο: ο φθορισμός του μπορεί άνετα να ανακτηθεί με θέρμανση στους 150°C για ένα λεπτό.

Το  $[Cd(ndc)_{0.5}(pca)] \cdot xG$  [ $ndc=2,6$ -naphthalenedicarboxylic acid,  $pca=4$ -pyridinecarboxylic acid και  $G=$ guest molecules] συνδυάζει αποτελεσματικά τα φαινόμενα ηλεκτρονιακής μεταφοράς και μεταφοράς ενέργειας, που οδηγούν σε ένα προφίλ ανίχνευσης με εξαιρετική ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Η συγκεκριμένη ένωση, έδειξε επιλεκτικότητα στην TNP (ή 2,4,6-τρινιτροφαινόλη) σε διάλυμα ακετονιτριλίου, ενώ έκθεση της σε άλλες νιτρο-ενώσεις είχε μικρή επίδραση στην ένταση φθορισμού του (Σχήμα 1.1.20)

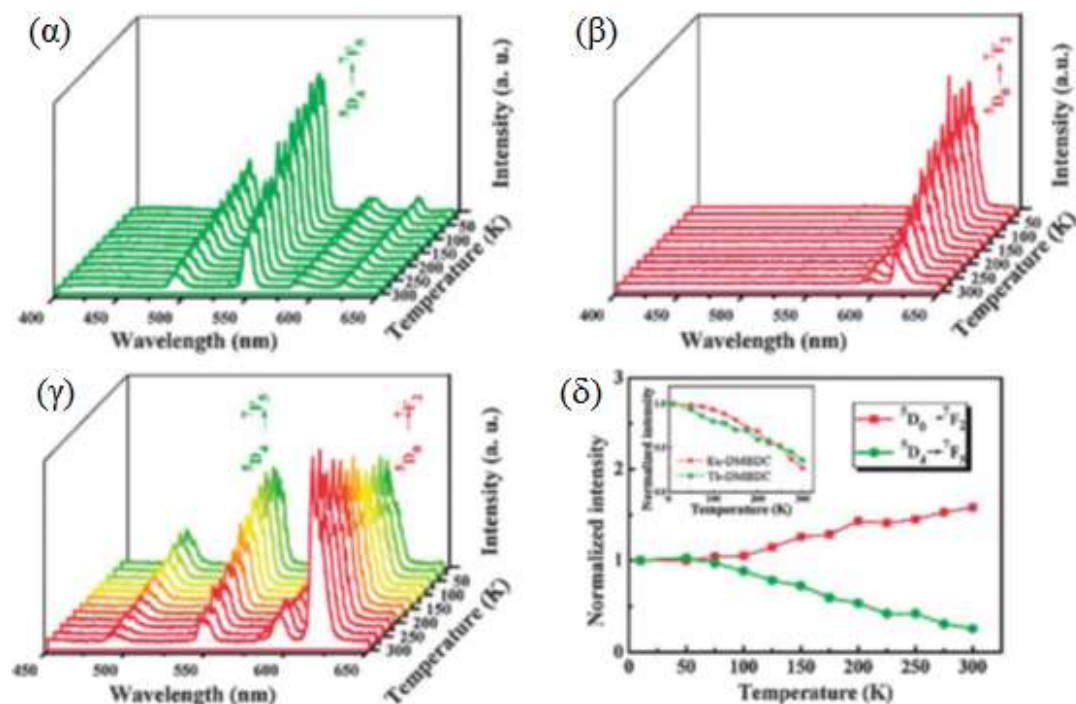




**Σχήμα 1.1.20:** Φασματική επικάλυψη μεταξύ των φασμάτων εκπομπής του LMOF (πράσινη συνεχής γραμμή) και των φασμάτων απορρόφησης των αναλυτών.

- **Θερμόμετρα φωταυγών αισθητήρων**

Οι οπτικές ιδιότητες των LMOFs συχνά εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της ικανότητας αποτελούν τα 3D MOFs, Tb-dmbdc και Eu-dmbdc (dmbdc=2,5-dimethoxy-1,4-benzene dicarboxylate), καθώς επίσης και μια σειρά από μικτά LMOFs  $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}\text{-dmbdc}$  ( $x=0.0011, 0.0046$  και  $0.0069$ ), τα οποία επιδεικνύουν χαρακτηριστικό φθορισμό, υποδεικνύοντας την ισχυρή ικανότητα ευαισθητοποίησης του υποκαταστάτη dmbdc και της αποτελεσματικότητάς του σαν έναν εξαιρετικό χρωμοφόρο ανιχνευτή. Πέραν της ευαισθητοποίησης από τον υποκαταστάτη, τα ιόντα  $\text{Eu}^{3+}$  επίσης ευαισθητοποιούνται από τα ιόντα  $\text{Tb}^{3+}$  ιόντα στα μικτά LMOFs. Οι εκπομπές εξαιτίας των μετάλλων στις Eu-dmbdc και Tb-dmbdc σταδιακά μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.21α,β. Είναι ενδιαφέρον, ότι το μικτό LMOF  $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-dmbdc}$  συμπεριφέρεται διαφορετικά από την μητρική ένωση. Οι εκπομπές που οφείλονται στο  $\text{Tb}^{3+}$  μειώνονται, ενώ ο φθορισμός του  $\text{Eu}^{3+}$  αυξάνεται με τη θέρμανση (Σχήμα 1.1.21γ,δ). Αυτές οι διαφορετικές εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία εκπομπές μέσα στην ίδια ένωση, επιτρέπουν την αυτοβαθμονόμηση και αυτοσυσχέτιση, καθιστώντας το υλικό ιδανικό υποψήφιο για θερμόμετρο φθορισμού. Επιπλέον, η αναλογία εντάσεων εκπομπής,  $I_{\text{Tb}} / I_{\text{Eu}}$ , σχετίζεται γραμμικά με τη θερμοκρασία από τους 50 έως 200 K. Αυτή η μοναδική συμπεριφορά των μικτών LMOFs υποδηλώνει μια ενισχυμένη μεταφορά ενέργειας από το  $\text{Tb}^{3+}$  στο  $\text{Eu}^{3+}$  με αύξηση της θερμοκρασίας.

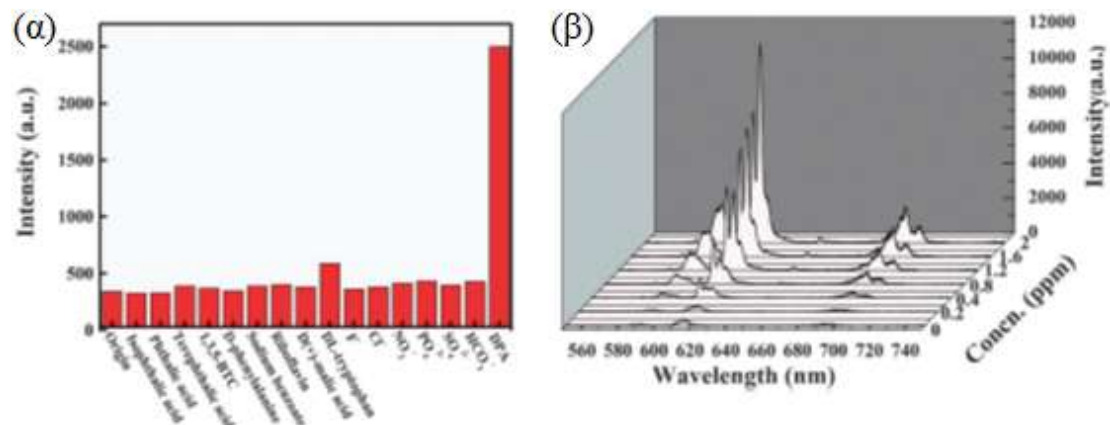


**Σχήμα 1.1.21:** Εκπομπές φθορισμού μεταξύ 10 και 300K ( $\lambda_{exc}=355\text{nm}$ ) για το (α) Tb-dmbdc, (β) Eu-dmbdc, (γ) Eu<sub>0.0069</sub>Tb<sub>0.9931</sub>-dmbdc. (δ) Θερμοκρασιακά εξαρτώμενες εντάσεις φθορισμού για το Eu<sub>0.0069</sub>Tb<sub>0.9931</sub>-dmbdc. Στο ένθετο σχήμα φαίνεται ο θερμοκρασιακά εξαρτώμενος φθορισμός για Tb-dmbdc και Eu-dmbdc.

- **Ανίχνευση βιολογικών μορίων και βιοιατρική απεικόνιση**

Η ανίχνευση μέσω φθορισμού μπορεί να αποδειχθεί αποδοτική για την ανίχνευση μορίων με σημαντικές βιολογικές συνέπειες. Το διπικολινικό οξύ (DPA) είναι ένα παράδειγμα ενός τέτοιου μορίου, που υπάρχει ευρέως σε βακτηριακά ενδοσπόρια. Η ανίχνευση του DPA συμβάλλει στην πρόληψη από το Bacillus anthracis που σχετίζεται με βιολογικές επιθέσεις. Για την αποδοτική ανίχνευση του DPA έχει χρησιμοποιηθεί το MOF [Eu<sub>2</sub>(fma)<sub>2</sub>(ox)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O] (fma=φουμαρικό οξύ). Μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του συγκεκριμένου υλικού στη νανοκλίμακα, όχι μόνο διασφαλίζει την ομοιόμορφη διασπορά σε διαλύτη, αλλά και ενισχύει την ευαισθησία για την ανίχνευση του DPA. Προσθήκη μιας μικρής ποσότητας DPA σε εναιώρημα του LMOF αυξάνει σημαντικά την ένταση φωταύγειας του μίγματος. Όταν η συγκέντρωση του DPA είναι 2ppm, αυτή η αύξηση μπορεί να είναι τόσο υψηλή, έως και 90 φορές μεγαλύτερη από την αρχική ένταση εκπομπής του. Έκθεση σε άλλα συστατικά που συνυπάρχουν εντός των βακτηριακών ενδοσπορίων, επηρεάζουν ελάχιστα την ένταση εκπομπής του LMOF, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.22. Τέτοια ευαισθησία στο DPA

είναι πιθανό να οφείλεται στην ευνοϊκή πρόσδεση του DPA στο κέντρο  $\text{Eu}^{3+}$ , το οποίο μπορεί να διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό την ενδομοριακή μεταφορά ενέργειας.



**Σχήμα 1.1.22:** (α) Εντάσεις φθορισμού ενός δείγματος  $[\text{Eu}_2(\text{fma})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  με την προσθήκη  $1 \mu\text{M}$  των διαφόρων αναλυτών ( $^3D_0 \leftarrow ^7F_2$  μετάβαση,  $\lambda_{\text{exc}} = 279 \text{ nm}$ ) σε διάλυμα αιθανόλης. (β) Τα φάσματα εκπομπής του Eu-MOF σε αιθανόλη με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων DPA.

### 1.1.7. Παραδείγματα MOFs με τον υποκαταστάτη 2,5-διδυδροξυτερεφθαλικό οξύ ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ )

Το 2,5-διδυδροξυτερεφθαλικό οξύ είναι ένας ενδιαφέρον πολυλειτουργικός οργανικός υποκαταστάτης, που έχει δομική ακαμψία, με τέσσερα pH-εξαρτώμενα αποσπώμενα πρωτόνια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή σταθερών και άκαμπτων MOFs. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει χρησιμοποιηθεί για απομόνωση ιδιαίτερα πορώδων MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως το Ni-CPO που αναφέρθηκε παραπάνω. Ιδιαίτερα, έχουν αναφερθεί MOFs με το 2,5-διδυδροξυτερεφθαλικό οξύ και αλκαλικές γαίες, τα οποία έχουν δείξει σημαντική ικανότητα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  (όπως το CPO-Mg-27) [51], καθώς και ενδιαφέρουσες ιδιότητες φθορισμού (ESIPT), όπως το  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{DMF})_2$  [54].

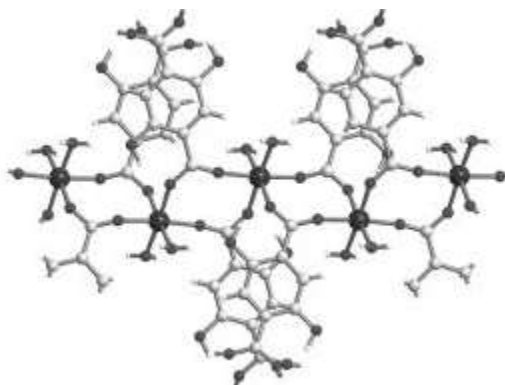
Δεδομένου ότι, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν αντιδράσεις του υποκαταστάτη 2,5-διδυδροξυ-τερεφθαλικό οξύ ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ ) με συγκεκριμένο μέταλλο της ομάδας των αλκαλικών γαιών ( $\text{Mg}^{2+}$ ) και απομονώθηκαν ενώσεις με τον διπρωτονιομένο υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ , κρίνεται σκόπιμο να γίνει αναφορά στα παραδείγματα πολυμερών ένταξης με τον υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  και μέταλλα αλκαλικών γαιών που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία και σε ένα χαρακτηριστικό

παράδειγμα MOF με τον υποκαταστάτη με αποπρωτονιομένες τόσο τις καρβοξυλικές όσο και τις ύδροξυ-ομάδες. Συγκεκριμένα θα περιγραφεί η σύνθεση, κρυσταλλική δομή και ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών.

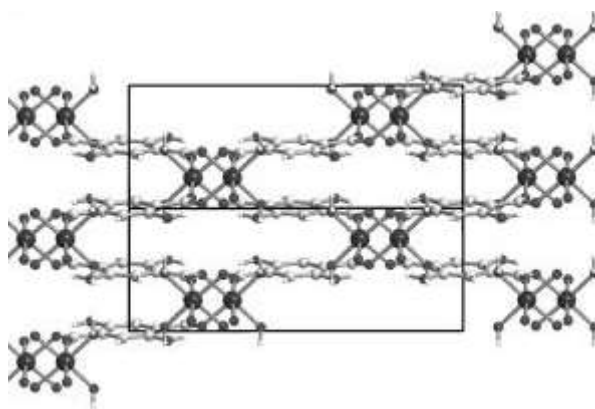
#### 1.1.7.1. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (CPO-26-Mg)

Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_4\text{dhtp}$  (0.198 g,  $1 \times 10^{-3}$  mol) και αιθανόλη (10 mL) τοποθετήθηκαν στο Teflon ενός αυτόκλειστου δοχείου. Υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (2 mL, 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) προστέθηκε στο εναιώρημα αυτό υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε διάλυμα  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0.256 g,  $1 \times 10^{-3}$  mol) σε νερό (3 mL). Το αυτόκλειστο (επίπεδο πλήρωσης περίπου 50%), σφραγίστηκε και το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει στους 110°C για 3 d. Με διήθηση απομονώθηκε το προϊόν  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  [51], σε μορφή μεγάλων διαφανών κρυσταλλών ανοικτού κίτρινου χρώματος.

Από τις πρωτικές λειτουργικές ομάδες του  $\text{H}_4\text{dhtp}$ , μόνο οι ομάδες του καρβοξυλικού οξέος αποπρωτονώνονται στο CPO-26-Mg. Ως εκ τούτου, μόνο οι καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη συμμετέχουν στην ένταξη του ατόμου του μαγνησίου, ενώ οι ομάδες υδροξυλίου σχηματίζουν ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου των γειτονικών καρβοξυλικών ομάδων. Κάθε ένα από τα άτομα οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας συντονίζει ένα άτομο μαγνησίου. Οι καρβοξυλικές ομάδες λειτουργούν έτσι σαν συνδέτες μεταξύ απομονωμένων οκταεδρικά ενταγμένων ατόμων μαγνησίου που περιβάλλονται από άτομα οξυγόνου, τέσσερα εκ των οποίων ανήκουν σε καρβοξυλικές ομάδες και τα υπόλοιπα δύο ανήκουν σε δύο μόρια νερού με cis προσανατολισμό το ένα προς το άλλο. Το οκταεδρικά ενταγμένο μαγνήσιο σχηματίζει ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες (Σχήμα 1.1.23). Οι αλυσίδες συνδέονται με τον οργανικό υποκαταστάτη σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλαίσιο στο οποίο οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες παράλληλα (Σχήμα 1.1.24). Τα επίπεδα των δακτυλίων φαινυλίου διατάσσονται σε κλιμακωτή διαμόρφωση το ένα πάνω από το άλλο και παράλληλα, με απόσταση 3,499 Å μεταξύ των κέντρων βάρους τους.



**Σχήμα 1.1.23:** Κρυσταλλική δομή του CPO-26-Mg: γεωμετρία ένταξης γύρω από το άτομο μαγνησίου



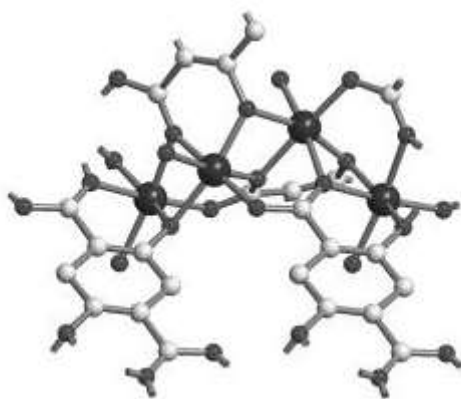
**Σχήμα 1.1.24:** Κρυσταλλική δομή του CPO-26-Mg: το τρισδιάστατο πλαίσιο.

#### 1.1.7.2. $[\text{Mg}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (CPO-27-Mg)

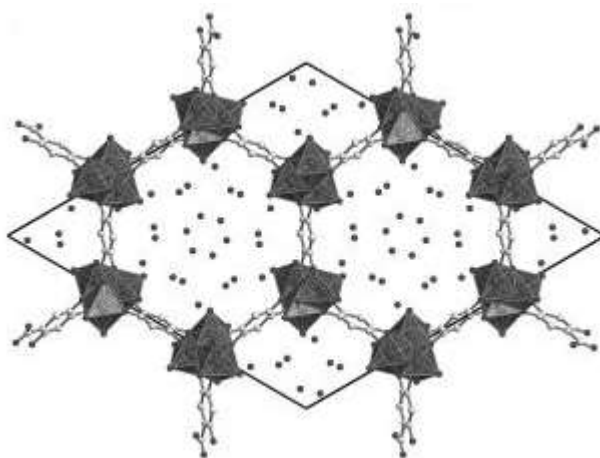
Ο υποκαταστάτης  $\text{H}_4\text{dhtp}$  (0,149 g,  $0,75 \times 10^{-3}$  mol) διαλύθηκε σε τετραϋδροφουράνιο THF (10 mL) στο Teflon ενός αυτόκλειστου δοχείου. Υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (3 mL,  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) προστέθηκε στο διάλυμα αυτό υπό ανάδευση. Στη συνέχεια,  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0,384 g,  $1,5 \times 10^{-3}$  mol) διαλύθηκε σε νερό (3 mL) και προστέθηκε στο Teflon, όπου σχηματίστηκε ένα κίτρινο ίζημα. Το αυτόκλειστο (επίπεδο πλήρωσης περίπου 50%) σφραγίστηκε και το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει στους  $110^\circ\text{C}$  για 3 d. Με διήθηση απομονώθηκε το προϊόν  $[\text{Mg}_2(\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [51], σε μορφή ελαφρά κίτρινων μικρών, βελονοειδούς-σχήματος κρυσταλλών.

Όλες οι λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη αποπρωτονιώνονται και όλες τους εντάσσονται ως προς τα άτομα μαγνησίου στην κρυσταλλική δομή (Σχήμα 1.1.25). Το άτομο του μαγνησίου είναι πάλι οκταεδρικά ενταγμένο από άτομα οξυγόνου, με πέντε από αυτά να ανήκουν σε έναν υποκαταστάτη. Το έκτο άτομο οξυγόνου είναι μέρος ενός μορίου νερού. Η πολύ στενή διάταξη των πολλαπλών

ατόμων μετάλλου και των υποκαταστατών, έχει ως αποτελέσματα την δημιουργία μονοδιάστατων τριπλών ελικοειδών αλυσίδων οκταέδρων μαγνησίου – οξυγόνου, που μοιράζονται κοινές ακμές σε θέση cis μεταξύ τους (Σχήμα 1.1.26). Φυσικά, αυτές οι αλυσίδες είναι χηλικές, και θα μπορούσε κανείς να σκεφτεί στερεοεκλεκτική προσρόφηση. Ωστόσο, το πλαίσιο περιέχει ένα ρακεμικό μείγμα των δύο αλυσίδων και των δύο άκρων, ως συνέπεια της παρουσίας ενός κέντρου αντιστροφής. Ο οργανικός υποκαταστάτης συνδέει τις ελικοειδείς αλυσίδες με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζεται ένα σχέδιο με μορφή κυψέλης (Σχήμα 1.1.26).

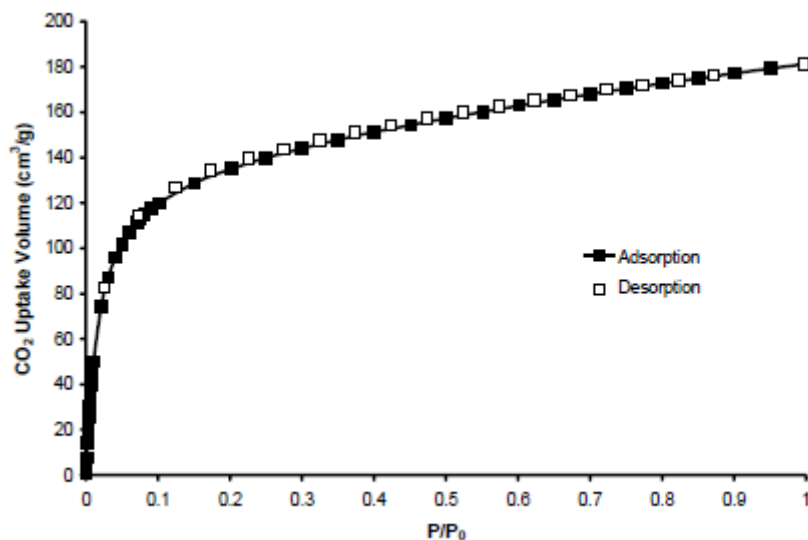


*Σχήμα 1.1.25: Κρυσταλλική δομή του CPO-27-Mg:ελικοειδής τριπλή αλυσίδα*



*Σχήμα 1.1.26: Κρυσταλλική δομή του CPO-27-Mg: τρόπος διάταξης κατά μήκος του [001] που δείχνει τα γεμάτα με νερό μονοδιάστατα κανάλια.*

Το CPO-27-Mg παρουσιάζει καλή προσρόφηση CO<sub>2</sub> όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.27. Η ισόθερμη απορρόφησης του CO<sub>2</sub> μετρήθηκε στους 296 K για τη διαλεύκανση της επίδρασης της μεταλλικής ταυτότητας στην προσρόφηση. Η ένωση βρέθηκε να παρέχει προσρόφηση 23.6% w/w σε 0.1 atm και 35,2% w/w σε 1 atm.

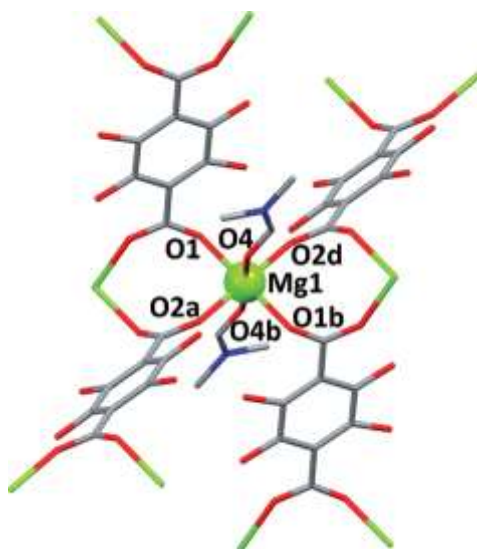


**Σχήμα 1.1.27:** Ισόθερμη για το CPO-27-Mg. Η ισόθερμη καταγράφηκε στους 296 K και σε εύρος πίεσης  $6 \times 10^{-3} < P/P_0 < 1$ .

### 1.1.7.3. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{dmf})_2]$

Ένα διάλυμα DMF (15 mL) του  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (46 mg, 0.18 mmol) και του 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικού οξέος ( $\text{H}_2\text{dhtp}$  – 53 mg, 0.27 mmol) που αντιστοιχεί σε μια αναλογία μετάλλου προς υποκαταστάτη 1:1.5, σφραγίστηκε σε ένα γυάλινο δοχείο και θερμάνθηκε στους 120°C για 1 μέρα. Ακολούθως, το μίγμα της αντίδρασης ψύχθηκε με ρυθμό 5 °C/h. Βελονοειδούς-σχήματος, ελαφρά πορτοκαλί κρύσταλλοι της ένωσης, οι οποίοι δεν ήταν ευαίσθητοι στον αέρα, λήφθηκαν σε απόδοση 68% (44 mg) με βάση το μαγνήσιο. [54]

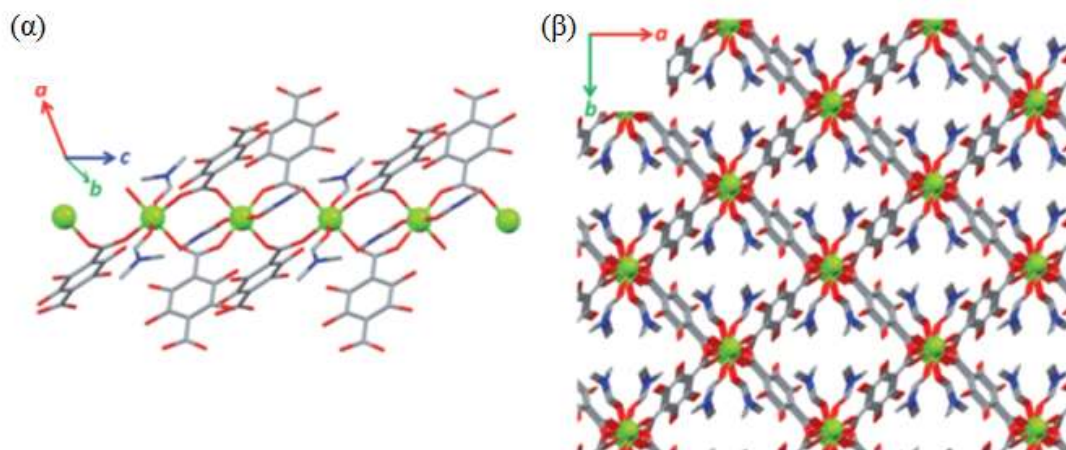
Η ένωση κρυσταλλώνει στην μονοκλινή ομάδα χώρου  $C2/c$ . Μια αναπαράσταση της μοριακής δομής της, στην οποία φαίνεται το περιβάλλον ένταξης γύρω από το μεταλλικό ιόν, φαίνεται στο Σχήμα 1.1.28.



*Σχήμα 1.1.28: Αναπαράσταση της μοριακής δομής της ένωσης που δείχνει το περιβάλλον ένταξης του μαγνησίου(II). Τα άτομα υδρογόνου έχουν παραλειφθεί για λόγους σαφήνειας.*

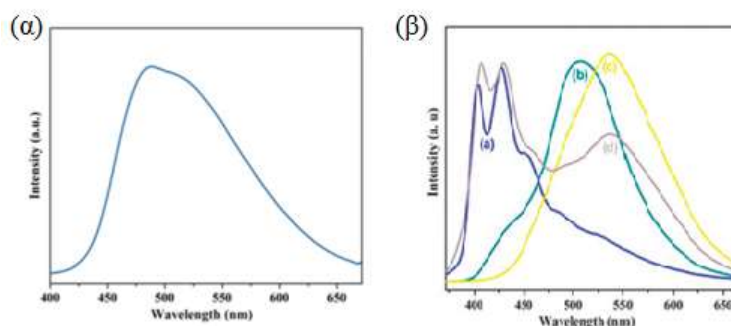
Το κέντρο του μαγνησίου(II) της ένωσης βρίσκεται σε ένα οκταεδρικό περιβάλλον ένταξης. Το ισημερινό επίπεδο του οκταέδρου σχηματίζεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν σε τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες  $H_2dhtp^{2-}$ . Οι αξονικές θέσεις καταλαμβάνονται από δύο μόρια DMF (Σχήμα 1.1.28). Το Mg γεφυρώνεται από δύο συμμετρικά συνδεδεμένα άτομα μαγνησίου μέσω τεσσάρων υποκαταστατών  $H_2dhtp^{2-}$  για τη δημιουργία μιας 1D αλυσίδας μεταλλικών ιόντων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c (Σχήμα 1.1.29, α). Αυτή η αλυσίδα είναι συνδεδεμένη σε τέσσερις γειτονικές παράλληλες αλυσίδες στο επίπεδο ab παράγοντας ένα 3D πλαίσιο που παρουσιάζει κανάλια που καταλαμβάνονται από ενταγμένα μόρια διμεθυλφορμαμιδίου (DMF) (Σχήμα 1.1.29, β).





**Σχήμα 1.1.29:** (α) Σχηματισμός μιας 1D αλυσίδας μαγνησίου κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα  $c$ , (β) 3D πλαίσιο που δημιουργείται μέσω της σύνδεσης των 1D αλυσίδων από  $H_2dhtp^{2-}$  υποκαταστάτες.

Το συγκεκριμένο MOF παρουσιάζει εξαιρετικές ιδιότητες φθορισμού. Στερεό δείγμα της ένωσης έδειξε μια έντονα Stokes μετατοπισμένη φωτεινή πράσινη εκπομπής, η οποία μπορεί πιθανώς να αποδοθεί στη διαδικασία ESIPΤ του υποκαταστάτη (Σχήμα 1.1.30,α) (το φαινόμενο ESIPΤ αναφέρεται εκτενώς στο θεωρητικό μέρος). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, παρατηρήθηκαν μεταβολές στον φθορισμό της ένωσης που προκαλούνται από την ESIPΤ του υποκαταστάτη, λαμβάνοντας εκπομπές πολλαπλών χρωμάτων, που κυμαίνονται από μπλε σε κίτρινο, ανάλογα με τους διαλύτες. Σε διάλυμα αιθανόλης, η ένωση δείχνει μπλε εκπομπή με μέγιστα στα 404 και 429 nm, ενώ σημαντική μετατόπιση στα 508 nm παρατηρήθηκε σε διάλυμα DMSO, χαρακτηριστικό των αλλαγών που προκαλούνται από την ESIPΤ (Σχήμα 1.1.30,β).

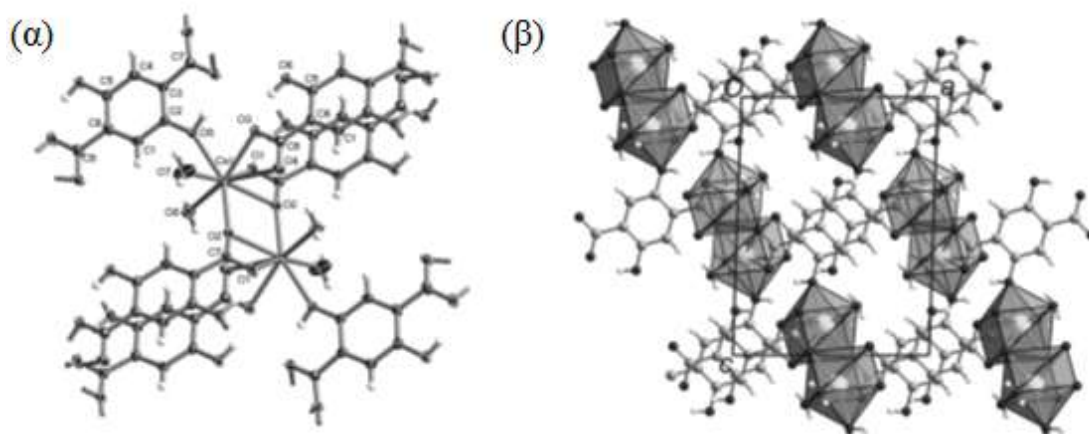


**Σχήμα 1.1.30:** (α) Φάσμα φθορισμού στερεής κατάστασης, (β) Φάσματα κανονικοποιημένων εντάσεων εκπομπής της ένωσης σε διαφορετικούς διαλύτες (α) αιθανόλη, (β) DMSO, (c) νερό και (d) DMF.

**1.1.7.4. [Ca(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (CPO-20-Ca)**

Ένα διάλυμα 40% υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου (0,973 g,  $1,5 \times 10^{-3}$  mol) προστέθηκε σε ένα διάλυμα 2,5-διυδροξυτερεφθαλικού οξέος (0,149g,  $0,75 \times 10^{-3}$  mol) σε THF (10 mL) σε ένα δοχείο Teflon, υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, διάλυμα από Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.177 g,  $0,75 \times 10^{-3}$  mol) σε νερό (3 mL) προστέθηκε σε αυτό το διάλυμα. Το αυτόκλειστο σφραγίστηκε και θερμάνθηκε στους 120°C για 1 μέρα. Με διήθηση ελήφθησαν άχρωμοι κρύσταλλοι βελονοειδούς σχήματος. [55,56]

Το άτομο ασβεστίου στην [Ca(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] είναι οκταενταγμένο. Έξι από τις αποστάσεις Ca-O είναι μεταξύ 2,32 - 2,54 Å. Οι υπόλοιπες δύο αποστάσεις είναι μεγαλύτερες (2.67 και 2.84 Å). Στην κρυσταλλική δομή του CPO-20, δύο από το ενταγμένα πολύεδρα του ασβεστίου ενώνονται με ένα κοινό άκρο (Σχήμα 1.1.31,α). Αυτές οι διμερείς μονάδες συνδέονται στην συνέχεια με τον οργανικό υποκαταστάτη, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλαίσιο (Σχήμα 1.1.31,β). Σε αντίθεση με άλλες κρυσταλλικές δομές, στις οποίες η ασύμμετρη μονάδα περιέχει μόνο μισό μόριο του οργανικού υποκαταστάτη (το άλλο μισό παράγεται από τη συμμετρία), ένα πλήρες μόριο είναι κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο στη δομή του CPO-20. Επίσης, σε αντίθεση άλλες δομές, μια από τα υδροξυλικές ομάδες συμμετέχει στην ένταξη του ατόμου του ασβεστίου. Η δεύτερη υδροξυλική ομάδα είναι μέρος ενός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου με ένα καρβοξυλικό άτομο οξυγόνου.

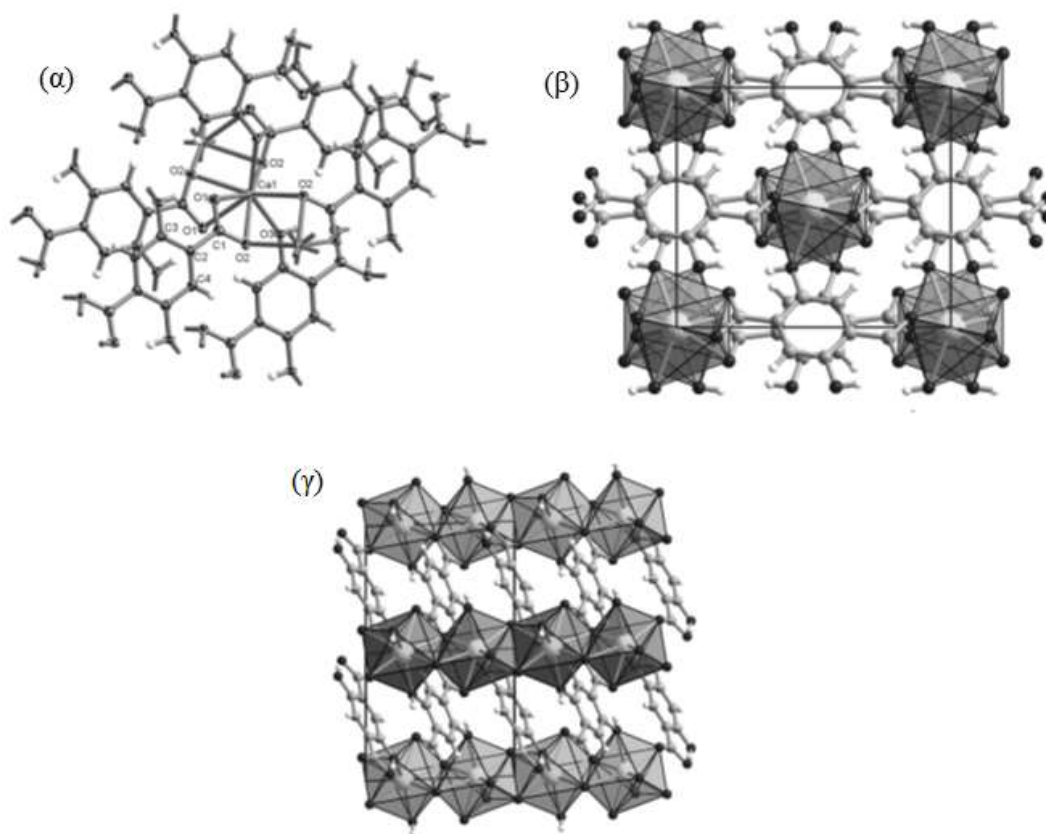


**Σχήμα 1.1.31:** Κρυσταλλική δομή του CPO-20-Ca: (α) περιβάλλον ένταξης του ατόμου του ασβεστίου, (β) κρυσταλλική δομή κατά μήκος του [010] τονίζοντας τα δομικά στοιχεία των διμερών με συνδεδεμένο άκρο πολυέδρων του ασβεστίου.

**1.1.7.5. [Ca(H<sub>2</sub>dhtp)] (CPO-21-Ca)**

2,5-δωδροξυτερεφθαλικό οξύ (0.198 g,  $1 \times 10^{-3}$  mol), αιθανόλη (10 mL), και όξινο ανθρακικό νάτριο (0.168 g,  $2 \times 10^{-3}$  mol) συνενώθηκαν σε ένα δοχείο Teflon. Διάλυμα Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.118 g,  $0.5 \times 10^{-3}$  mol) σε νερό (5 mL) προστέθηκε σε αυτό το μίγμα. Το δοχείο Teflon τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο, το οποίο σφραγίστηκε και θερμάνθηκε στους 120°C για 1 μέρα. Με διήθηση ελήφθησαν κίτρινοι κρύσταλλοι. [56]

Το CPO-21-Ca διαφέρει από το CPO-20-Ca στο ότι δεν υπάρχει στη δομή ενταγμένο νερό. Κατά συνέπεια, τα οκτώ άτομα οξυγόνου που εντάσσουν το ασβέστιο προέρχονται από τον οργανικό συνδετικό υποκαταστάτη, ο οποίος περιλαμβάνει και το υδροξυλικό άτομο οξυγόνου (Σχήμα 1.1.32,α). Ως αποτέλεσμα, το πλαίσιο είναι πυκνότερο από αυτό του CPO-20-Ca. Αντί των διμερών ομάδων που συναντάμε στο CPO-20-Ca, το ενταγμένο πολύεδρο ασβεστίου οξυγόνου συμπυκνώνονται με κοινά άκρα σε μονοδιάστατες αλυσίδες κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c. Οι 1D αλυσίδες διασυνδέονται από τον οργανικό υποκαταστάτη με τέτοιο τρόπο που η καρβοξυλική ομάδα συνδέει τις αλυσίδες στην κατεύθυνση [010], ενώ οι υδροξυλικές ομάδες τις ενώνουν στην κατεύθυνση [100]. Σε μια προβολή του επιπέδου ab, οι αλυσίδες και ο υποκαταστάτης σχηματίζουν ένα εδροκεντρωμένο μοτίβο (Σχήμα 1.1.32,β). Τα άτομα του ασβεστίου εντός αυτών των αλυσίδων βρίσκονται σε μια ευθεία γραμμή κατά μήκος του άξονα (Σχήμα 1.1.32,γ).



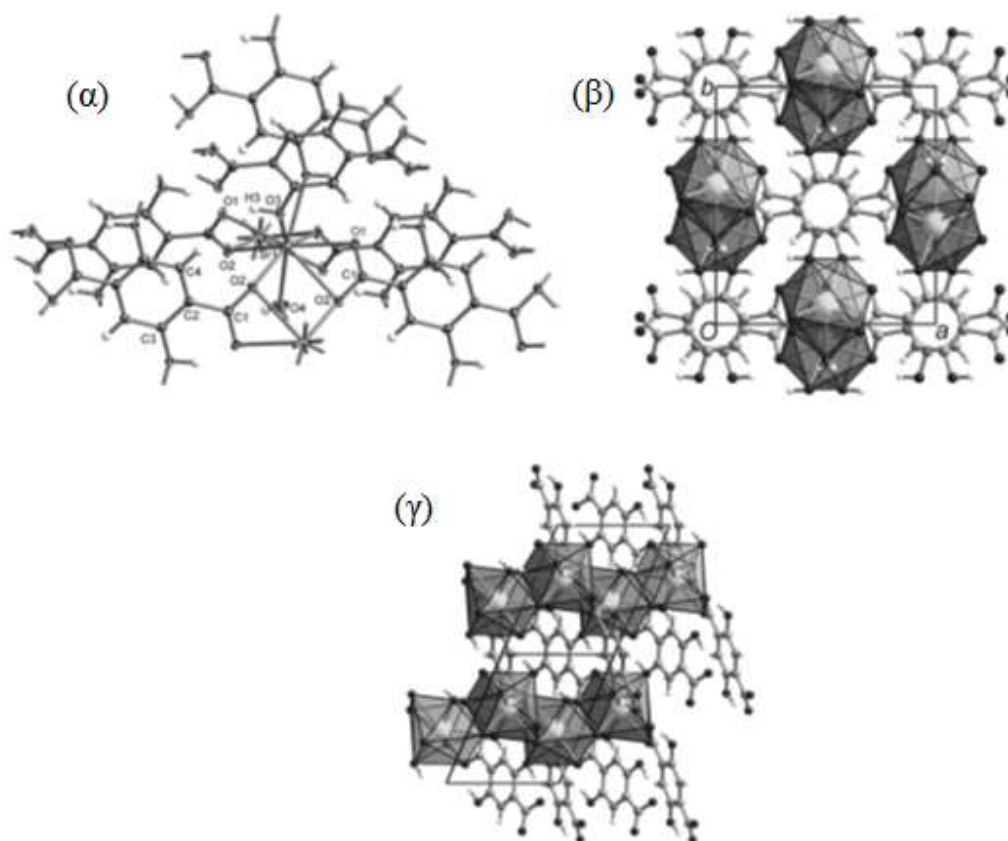
**Σχήμα 1.1.32:** Κρυσταλλική δομή του CPO-21-Ca: (α) Περιβάλλον ένταξης του ατόμου του ασβεστίου, (β) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος του  $[001]$ , (γ) προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος του  $[110]$  τονίζοντας τη γραμμική διάταξη του ασβεστίου κατά μήκος του κρυσταλλικού άξονα  $c$  στις 1D αλυσίδες των συμπυκνωμένων πολυέδρων ένταξης του ασβεστίου.

#### 1.1.7.6. $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})]$ (CPO-22-Sr)

Ένα διάλυμα 2,5-διυδροξυτερεφθαλικού οξέος ( $0.198\text{g}$ ,  $1 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) σε THF ( $10\text{mL}$ ) και ένα διάλυμα  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $0.206\text{g}$ ,  $1 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) σε νερό ( $10\text{ml}$ ) συνενώθηκαν σε ένα δοχείο Teflon, το οποίο τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο. Το αυτόκλειστο σφραγίστηκε και θερμάνθηκε στους  $120^\circ\text{C}$  για 1 μέρα. Με διήθηση ελήφθησαν κρύσταλλοι χρώματος κίτρινου ανοιχτού. [56]

Η μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα του στροντίου σε σύγκριση με του ασβεστίου οδηγεί σε μια αύξηση στον αριθμό ένταξης σε εννέα. Ο επιπλέον υποκαταστάτης είναι ένα μόριο νερού (Σχήμα 1.1.33,α), το οποίο φυσικά δεν αυξάνει τον αριθμό των δεσμών του μεταλλικού ατόμου στο πλαίσιο. Τα πολυέδρα ένταξης του στροντίου και πάλι συνδέονται με κοινά άκρα σε 1D αλυσίδες. Όπως και στο CPO-21-Ca, αυτές οι αλυσίδες και ο οργανικός υποκαταστάτης είναι τοποθετημένα σε ένα εδροκεντρωμένο

μοτίβο στο  $ab$  επίπεδο (Σχήμα 1.1.33,β), και οι καρβοξυλικές ομάδες συνδέουν τις αλυσίδες στην  $[100]$  κατεύθυνση, ενώ οι υδροξυλικές ομάδες τις συνδέουν στην  $[010]$ . Ωστόσο, σε αντίθεση με την ένωση του ασβεστίου, τα άτομα στροντίου στο CPO-22 δεν βρίσκονται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα  $c$ . Αντ' αυτού σχηματίζουν μια κυματοειδή αλυσίδα ως συνέπεια του αυξημένου αριθμού ένταξης και της διαταραχής που προκαλείται από την παρουσία του υποκαταστάτη νερού (Σχήμα 1.1.33γ).

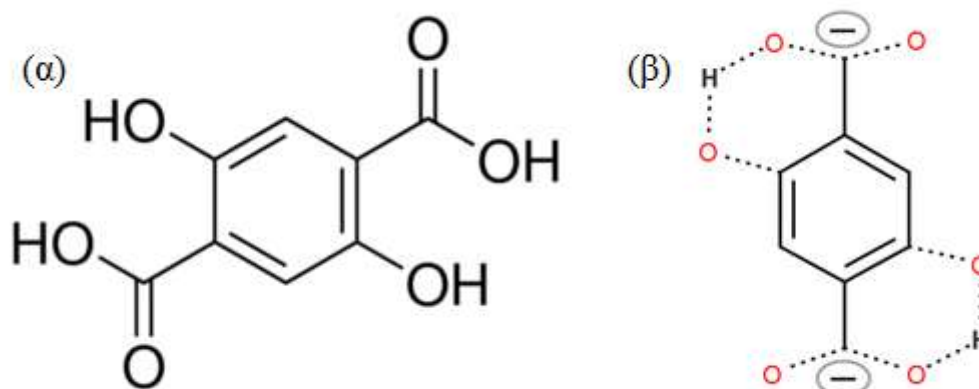


**Σχήμα 1.1.33:** Κρυσταλλική δομή του CPO-22-Sr: (α) Περιβάλλον ένταξης του στροντίου, (β) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος της  $[001]$ , (γ) Προβολή της κρυσταλλικής δομής κατά μήκος της  $[110]$  τονίζοντας τα 1D κυματοειδή πολύεδρα ένταξης του στροντίου.

#### 1.1.8. Στόχος – Συνοπτική περιγραφή των Αποτελεσμάτων

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση, ο δομικός χαρακτηρισμός και η μελέτη της φωταύγειας - ιδιοτήτων αισθητήρα νερού νέων μεταλλο-οργανικών πολυμερών των μεταλλοϊόντων  $Mg^{2+}$ , από τη χρήση του 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικού οξέος (H<sub>4</sub>dhtp) ως υποκαταστάτη (Σχήμα 1.1.34,α). Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει αποδειχτεί

ιδιαίτερα αποτελεσματικός στη σύνθεση νέων MOFs. Μάλιστα, δεδομένου ότι, ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης περιέχει άτομα δότες - σκληρές βάσεις, είναι ιδιαίτερα κατάλληλος για τη σύνθεση MOFs με σκληρά οξέα όπως είναι τα ιόντα αλκαλικών γαιών. Επίσης, οι καρβοξυλομάδες που διαθέτει βοηθούν στην ισοστάθμιση του θετικού φορτίου των μεταλλοϊόντων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ουδέτερων πλεγμάτων. Είναι επίσης σημαντικό, ότι στην διπρωτονιομένη μορφή αυτού του υποκαταστάτη ( $H_2dhtp^{2-}$ ) παρατηρούνται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ύδροξυ-ομάδων και καρβοξυλικών ατόμων οξυγόνου (σχηματισμός εξαμελούς δακτύλιου, Σχήμα 1.1.34,β). Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό του  $H_2dhtp^{2-}$  είναι πολύ σημαντικό για τις ιδιότητες φωταύγειας, όπως θα δούμε στη συνέχεια.



**Σχήμα 1.1.34:** (α) Ο υποκαταστάτης 2,5-διύδροξυτερεφθαλικό οξύ ( $H_4dhtp$ ), (β) μεταφορά πρωτονίου από το υδροξύλιο στο άτομο οξυγόνου του καρβονυλίου μέσω ενός ισχυρού δεσμού υδρογόνου (διαμόρφωση εξαμελούς δακτύλιου).

Αν και υπάρχουν στη βιβλιογραφία αρκετές ενώσεις με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη και ιόντα μετάλλων μετάπτωσης ή λανθανιδίων, δεν υπάρχουν ωστόσο πολλά παραδείγματα ανάλογων MOFs με ιόντα αλκαλικών γαιών (Alkaline Earth metal ion MOFs, AEMOFs). Επίσης, αν και τα MOFs με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη έχουν ιδιαίτερα μελετηθεί για προσρόφηση αερίων, πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με τις ιδιότητες φθορισμού τους και την πιθανή χρήση τους ως αισθητήρων φωταύγειας. Ιδιαίτερα θα πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν γενικά παραδείγματα MOFs (με οποιοδήποτε υποκαταστάτη και μέταλλο) που να έχουν μελετηθεί ως ανιχνευτές-αισθητήρες νερού σε οργανικούς διαλύτες. Τέτοιοι αισθητήρες είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι σε χημικές βιομηχανίες, βιομηχανίες

πετρελαιοειδών κλπ. Στη συγκεκριμένη διατριβή παρουσιάζεται για πρώτη φορά MOF το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες αισθητήρα νερού.

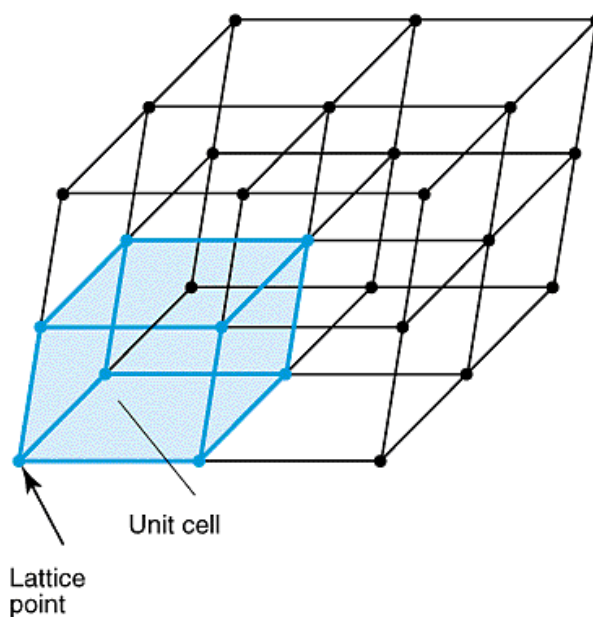
Στην παρούσα εργασία απομονώθηκαν και μελετήθηκαν πέντε καινούριες ενώσεις με τον υποκαταστάτη 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικό οξύ ( $H_4dhtp$ ). Στη συνέχεια θα περιγραφεί η σύνθεση των ενώσεων  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMAc$  (AEMOF-1·DMAc),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2]$  (AEMOF-1'),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xMeOH$  (AEMOF-1·xMeOH),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O),  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xEtOH$  (AEMOF-1·xEtOH), και ο χαρακτηρισμός τους με περίθλαση ακτινών X μονοκρυστάλλων και σκόνης, φασματοσκοπίες υπερύθρου, υπεριώδους – ορατού και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, στοιχειακή (C,H,N) και θερμική ανάλυση και ποροσιμετρία αζώτου (BET) και διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, μελετήθηκε εκτενώς η φωταύγεια των νέων υλικών και μελετήθηκε η ιδιότητα ανίχνευσης νερού μέσω φωταύγειας σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Για να εξηγηθούν οι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες φωταύγειας και αισθητήρα νερού έγιναν επίσης θεωρητικοί υπολογισμοί.

## 1.2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη αναφορά όσον αφορά τον τρόπο με τον οποίο δημιουργούνται οι κρύσταλλοι όπως και στη βασική μέθοδο κρυστάλλωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, στα πορώδη υλικά και στις μεθόδους απελευθέρωσης των πόρων και προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας τέτοιων υλικών, καθώς και κάποιες βασικές αρχές που αφορούν τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Ιδιαίτερη αναφορά θα γίνει στις ιδιότητες φωταύγειας και στο φαινόμενο ESIPT (Excited State Intramolecular Proton Transfer) μιας και οι ενώσεις της παρούσας διατριβής παρουσιάζουν ανάλογες ιδιότητες.

### 1.2.1. Κρύσταλλος – Κρυστάλλωση

Κρύσταλλος ονομάζεται η κανονική, επαναλαμβανόμενη διευθέτηση ατόμων ή μορίων σε τρεις διαστάσεις. Η τάξη που παρατηρείται στην κρυσταλλική κατάσταση προκύπτει από την άπειρη και τριπεριοδική (στις τρεις διαστάσεις του χώρου) επανάληψη ενός βασικού συγκροτήματος ατόμων, ιόντων ή μορίων από τα οποία αποτελείται η κρυσταλλική ύλη. Η περιοδικότητα και η συμμετρία είναι οι κυριότερες ιδιότητες της κρυσταλλικής κατάστασης. Το επαναλαμβανόμενο βασικό συγκρότημα από το οποίο παράγεται (με περιοδικές μετατοπίσεις) το σύνολο της κρυσταλλικής δομής ονομάζεται δομική μονάδα (κυψελίδα) ενώ η τριδιάστατη περιοδική διάταξη που προκύπτει αποτελεί τον κρύσταλλο (Σχήμα 1.2.1).



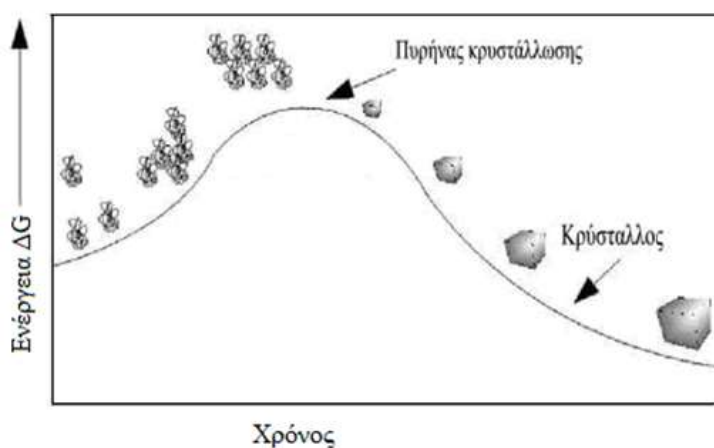
*Σχήμα 1.2.1: Αναπαράσταση του κρυστάλλου στις τρεις διαστάσεις.*



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

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

Για την κρυσταλλογραφική μελέτη μίας ένωσης απαιτούνται μεγάλοι και καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι, γι' αυτό σε πρώτη φάση πρέπει να δημιουργηθούν πυρήνες κρυστάλλωσης και να αφεθούν για να μεγαλώσουν. Αυτό προϋποθέτει ότι η ένωση θα υπερβεί ένα φράγμα ενέργειας προκειμένου να μπορέσει να κρυσταλλώσει, ανάλογο με αυτό των τυπικών χημικών αντιδράσεων (Σχήμα 1.2.2).

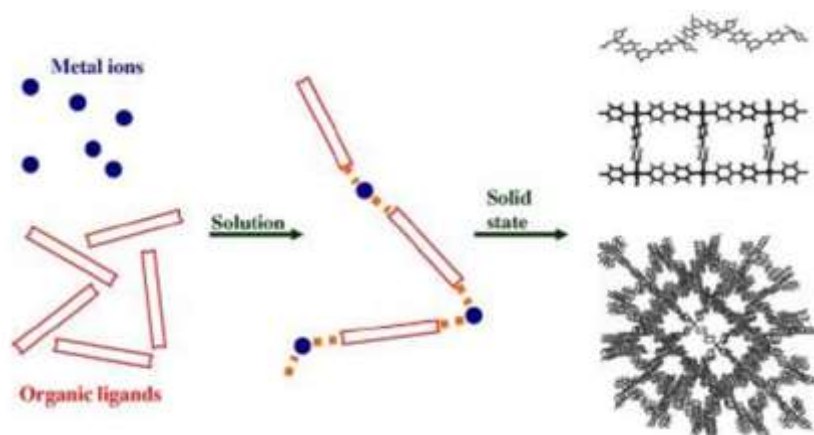


**Σχήμα 1.2.2:** Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού φράγματος που πρέπει να υπερβούν οι πυρήνες κρυστάλλωσης μέχρι τον τελικό σχηματισμό κρυστάλλου. [57]

Το διάλυμα της ένωσης πρέπει να περάσει από τη διαλυτή φάση στη ζώνη πυρήνωσης και να παραμείνει εκεί για σύντομο χρονικό διάστημα έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν πολλοί πυρήνες κρυστάλλωσης που οδηγούν σε πολλούς και μικρότερου όγκου κρυστάλλους. Η αύξηση του όγκου των κρυστάλλων σε διάλυμα με πολλούς πυρήνες κρυστάλλωσης οδηγεί σε επικαλύψεις κρυσταλλικών πλεγμάτων, άρα σε κακοσχηματισμένους κρυστάλλους. Στη συνέχεια, όταν το διάλυμα μεταπέσει στη μετα-σταθερή ζώνη, οι πυρήνες θα συνεχίσουν να μεγαλώνουν και θα δώσουν καλοσχηματισμένους κρυστάλλους. Όσο οι κρύσταλλοι μεγαλώνουν τόσο η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μικραίνει, με αποτέλεσμα η μετασταθερή ζώνη να μετατοπίζεται.

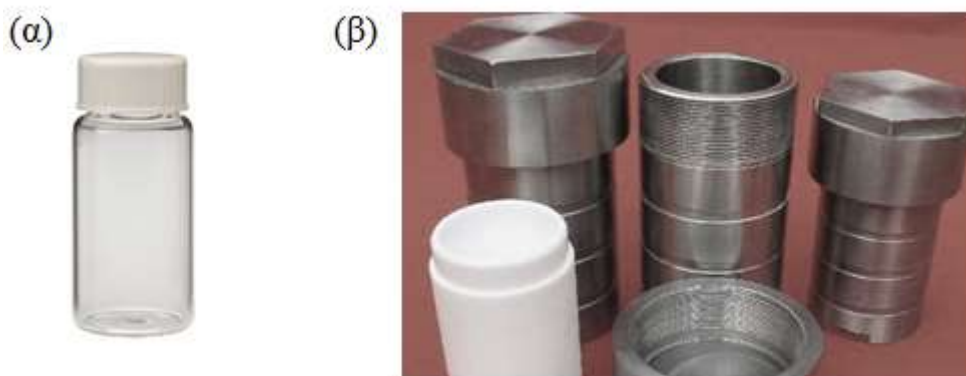
### 1.2.2. Μέθοδοι Σύνθεσης/Κρυστάλλωσης: Διαλυτοθερμική μέθοδος

Ο πλέον κοινός τρόπος σύνθεσης και παρασκευής μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων είναι η διαλυτοθερμική σύνθεση (Σχήμα 1.2.3). Η σύνθεση αυτή επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται αεροστεγώς κλεισμένα δοχεία, τα οποία δεν ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον. Τέτοια δοχεία είναι τα αυτόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon ενώ σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται γυάλινα δοχεία με πώμα των 10-20mL (vials) τα οποία μπορούν να σφραγιστούν και να μην ανταλλάσσουν ύλη με το περιβάλλον (Σχήμα 1.2.4). Στα δοχεία αυτά προστίθεται ο υποκαταστάτης, ο διαλύτης και το άλας του μετάλλου. Ακολούθως, το δοχείο τοποθετείται σε φούρνους, σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς με τη χρήση της, παρέχεται στο μίγμα αντίδρασης σημαντικό ποσό ενέργειας και έτσι είναι δυνατόν να απομονωθούν ενώσεις που δεν μπορεί να συντεθούν υπό ήπιες συνθήκες.



Σχήμα 1.2.3: Διαλυτοθερμική σύνθεση των μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων. [58]

Επίσης, κατά την ψύξη του μίγματος μετά το πέρας της διαλυτοθερμικής αντίδρασης, συχνά σχηματίζονται μονοκρύσταλλοι των προϊόντων της αντίδρασης και έτσι μπορεί να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή των ενώσεων που απομονώνονται με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλων.



*Σχήμα 1.2.4: α) Γυάλινο δοχείο με πόμα των 20 mL. β) Αυτόκλειστα δοχεία stainless steel με Teflon*

### 1.2.3. Πορώδη υλικά

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

Τα πορώδη υλικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία υλικών με πλήθος εφαρμογών βιομηχανικής ή περιβαλλοντικής σημασίας, όπως διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευση φυσικών πόρων, ετερογενής κατάλυση, διαχείριση αποβλήτων κλπ. Τα πορώδη υλικά μπορούν να οριστούν ως στερεά υλικά, τα οποία περιέχουν πόρους, οι οποίοι αποτελούν κενούς χώρους που κατανέμονται με συγκεκριμένο τρόπο μέσα στο υλικό. Οι πόροι είναι κοιλότητες στην επιφάνεια, όπου από το στόμιό τους είναι εφικτή η πρόσβαση στην επιφάνεια. Οι πόροι στα περισσότερα στερεά είναι αποτέλεσμα της συσσώρευσης των σωματιδίων του στερεού που αφήνει κενά μεταξύ τους [59]. Επομένως, δημιουργούνται κατά τη σύνθεση του στερεού και η υφή τους πηγάζει από τις μεθόδους προετοιμασίας του στερεού. Με τον όρο υφή εννοούμε τον όγκο και το μέγεθος των πόρων [60]. Ανάλογα με το μέγεθός τους, οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, τα μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη σύμφωνα με τον Πίνακα 1.2.1.

**Πίνακας 1.2.1:** Ταξινόμηση κλίμακας πόρων ανάλογα με το μέγεθος τους

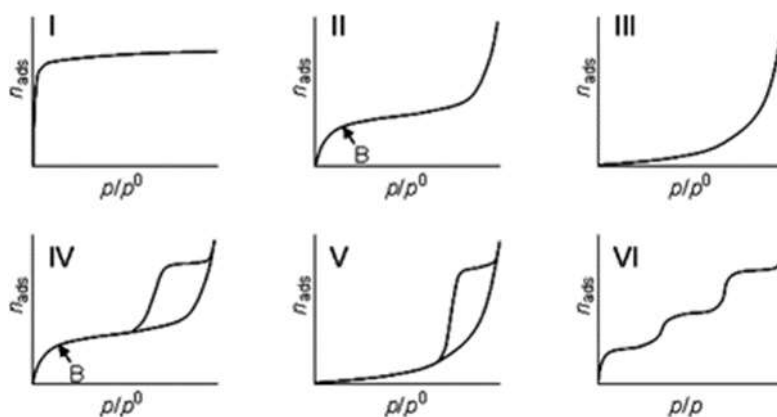
<b>Κατηγορία</b>	<b>Διάμετρος πόρων</b>
<b>Μικροπορώδη</b>	<2 nm
<b>Μεσοπορώδη</b>	2-50 nm
<b>Μακροπορώδη</b>	>50 nm

Η απομόνωση ενός πραγματικά πορώδους υλικού επιτυγχάνεται με απελευθέρωση των πόρων τους από φιλοξενούμενα μόρια (συνήθως διαλύτες). Η απελευθέρωση των πόρων μπορεί να επιτευχθεί με τις εξής μεθόδους:

1. με θέρμανση του υλικού. Με την μέθοδο αυτή, σε κατάλληλες θερμοκρασίες (π.χ. πάνω από το σημείο ζέσεως των μορίων) τα φιλοξενούμενα μόρια μπορεί να απομακρυνθούν, αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει ο κίνδυνος κατάρρευσης της κρυσταλλικής δομής.
2. με ανταλλαγή των φιλοξενούμενων μορίων με πιο πτητικά μόρια, όπως είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, το διχλωρομεθάνιο κα. Σε αυτήν την περίπτωση, ο διαλύτης που ανταλλάσσει τα φιλοξενούμενα μόρια μπορεί να απομακρυνθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και έτσι περιορίζεται ο κίνδυνος κατάρρευσης της δομής. Αυτή η μέθοδος αποδείχτηκε ιδιαίτερα πετυχημένη για τα MOFs, όπου υψηλού σημείου ζέσεως διαλύτες, όπως το DMF, ανταλλάσσονται από πτητικούς διαλύτες, που εύκολα κάτω υπό κενό μπορεί να εξατμιστούν από τους πόρους ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου.
3. με ξήρανση του υλικού με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>). Κατά την συγκεκριμένη κατεργασία, το CO<sub>2</sub> διοχετεύεται στους πόρους του υλικού με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων από αυτούς. Η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά τη διεργασία αυτή, μειώνει τον κίνδυνο κατάρρευσης της δομής του υλικού, γι' αυτό και η μέθοδος αυτή αποτελεί την πιο ήπια μέθοδο απελευθέρωσης των πόρων ενός υλικού.

Η απομάκρυνση από τους πόρους των φιλοξενούμενων μορίων ενός υλικού αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα για τα πορώδη υλικά, καθώς με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνειά τους, κι έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, όπως είναι η αποθήκευση αερίων.

Οι ιδιότητες προσρόφησης αερίων στα πορώδη υλικά μπορούν να ερμηνευτούν με διάφορες τεχνικές. Μία συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται, είναι μέσω των ισόθερμων προσρόφησης. Οι ισόθερμοι εκφράζουν το ποσό του αερίου που προσροφάται σε στερεή επιφάνεια υπό σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει της πίεσης του αερίου στην αέρια φάση. Βάσει αυτών των μετρήσεων, μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα για διάφορα χαρακτηριστικά των πορωδών υλικών (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρου, μέγεθος πόρου, κατανομή πόρου). Η IUPAC πρότεινε την κατηγοριοποίηση των ισόθερμων προσρόφησης σε έξι διαφορετικούς τύπους βάσει του σχήματος της ισόθερμου (Σχήμα 1.2.5) [61].



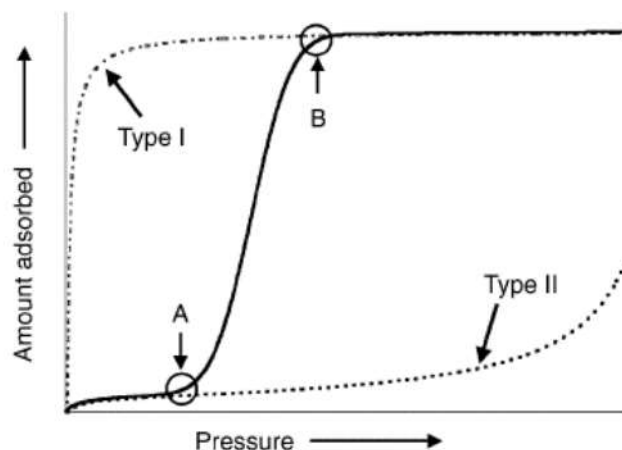
**Σχήμα 1.2.5:** Ισόθερμοι προσρόφησης όπως έχουν ταξινομηθεί από την IUPAC [62].

Τα κύρια χαρακτηριστικά της ισόθερμου τύπου I είναι η απότομη αύξηση του προσροφούμενου ποσού σε χαμηλές σχετικές πιέσεις καθώς επίσης και η ύπαρξη οριακής τιμής, αφού η προσρόφηση δεν αυξάνεται συνεχώς αλλά φτάνει μέχρι ενός οριακού σημείου. Η ισόθερμος αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση και για την ερμηνεία της χρησιμοποιείται το μοντέλο Langmuir. Η ισόθερμος τύπου I χαρακτηρίζει μικροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου II αρχικά μοιάζει με την ισόθερμο τύπου I για χαμηλές πιέσεις, μέχρι όμως ενός σημείου που ονομάζεται σημείο B. Το σημείο αυτό είναι σημείο καμπής, αφού πραγματοποιείται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης, υποδηλώνοντας τη συμπλήρωση του μονοστρώματος και την έναρξη της πολυστρωματικής προσρόφησης. Και αυτή η ισόθερμος είναι αντιστρεπτή. Η συγκεκριμένη ισόθερμος είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη και μακροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου III χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ποσοστό προσρόφησης σε χαμηλές σχετικές πιέσεις, ενώ σε υψηλές σχετικές πιέσεις έχουμε συμπύκνωση του αερίου. Είναι χαρακτηριστική για μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά. Η ισόθερμος τύπου IV σε χαμηλές σχετικές πιέσεις μοιάζει με την ισόθερμο τύπου II όπου συμβαίνει

μονοστρωματική κάλυψη ενώ μετά το σημείο Β, το οποίο αντιπροσωπεύει τη συμπλήρωση του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική κάλυψη. Σε υψηλές σχετικές πιέσεις εμφανίζει βρόχο υστέρησης, λόγω της διαφορετικής πορείας που ακολουθεί η ισόθερμος κατά την προσρόφηση και την εκρόφηση. Από κάποιο σημείο και μετά δεν υπάρχει περαιτέρω προσρόφηση και γι' αυτό εμφανίζεται μία οριακή τιμή στην ισόθερμο [63]. Συγκεκριμένα, η υστέρηση συμβαίνει αφού έχουν ήδη δημιουργηθεί μερικά στρώματα προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια. Ακολούθως, παρατηρείται απότομη αύξηση της πίεσης, το αέριο συμπυκνώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει περαιτέρω προσρόφηση, κι έτσι να γεμίζουν οι πόροι με τον μηχανισμό της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Για τον λόγο αυτό εμφανίζεται στην ισόθερμο μία οριακή τιμή. Όταν η πίεση μειωθεί ακολουθεί η εκρόφηση, όπου το υγροποιημένο αέριο στους πόρους εξατμίζεται και έτσι έχουμε ύπαρξη βρόχου υστέρησης σε ψηλές σχετικές πιέσεις.

Η ισόθερμος τύπου V σε χαμηλές σχετικές πιέσεις είναι όμοια με την ισόθερμο τύπου III, επομένως δεν παρουσιάζει σημείο Β. Επιπλέον, σε ψηλές σχετικές πιέσεις υπάρχει βρόχος υστέρησης καθώς και οριακή τιμή. Όπως και η ισόθερμος τύπου IV έτσι και ισόθερμος τύπου V χαρακτηρίζουν μεσοπορώδη στερεά. Στην ισόθερμο τύπου VI παρουσιάζεται πολυστρωματική προσρόφηση όπου κάθε στρώμα δημιουργείται ξεχωριστά. Δημιουργούνται διακριτά μονοστρώματα το ένα πάνω στο άλλο με σειρά. Πρώτα δημιουργείται μία στρώση, καλύπτεται όλη η επιφάνεια, σταματά η προσρόφηση και αφού αυξηθεί λίγο η πίεση δημιουργείται δεύτερη στρώση. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επέλθει κορεσμός. Ο τύπος αυτός της ισοθέρμου είναι σπάνιος, αποτελείται από δύο, τρία ή περισσότερα βήματα ίδιου ύψους και παρατηρείται σε επίπεδες ομοιογενείς επιφάνειες μη πορώδων υλικών. [63]

Εάν οι πόροι που είναι κατειλημμένοι έχουν μία ευέλικτη φύση, για παράδειγμα, όταν ένας μετασχηματισμός δομής από μη πορώδες σε μικροπορώδες συμβαίνει κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, η ισόθερμος μπορεί να είναι συνδυασμός των ισόθερμων τύπου I και II ή III. Για παράδειγμα στο Σχήμα 1.2.6 η ισόθερμος προσρόφησης, ακολουθεί την ισόθερμο τύπου II σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πιέσεις, χαρακτηριστικό μη πορώδους υλικού. Μετά από ένα σημείο Α η ισόθερμος προσεγγίζει αυτή της τύπου I με μία ξαφνική άνοδο. Στο σημείο Β η διαρθρωτική μετατροπή από μη πορώδες σε πορώδες υλικό είναι πλήρης.



*Σχήμα 1.2.6: Ισόθερμοι προσρόφησης, όταν από μη πορώδες υλικό γίνεται μετασχηματισμός σε πορώδες υλικό. Τα σημεία A και B δείχνουν τις πιέσεις εκείνες, στις οποίες αρχίζει και τελειώνει ο μετασχηματισμός, αντίστοιχα. [63]*

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

#### 1.2.4. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

##### 1.2.4.1. Κρυσταλλογραφία ακτίνων X σε μονοκρύσταλλους [64],[65]

Οι ακτίνες X (ή ακτίνες Röntgen) είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος 0.1-100Å και καταλαμβάνουν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ανάμεσα στις υπεριώδεις και τις ακτίνες γ. Η περίθλαση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια του κρυσταλλικού υλικού και η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα να αποτυπωθεί η δομή του κρυσταλλικού πλέγματος σε ατομική κλίμακα.

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

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

όπου:

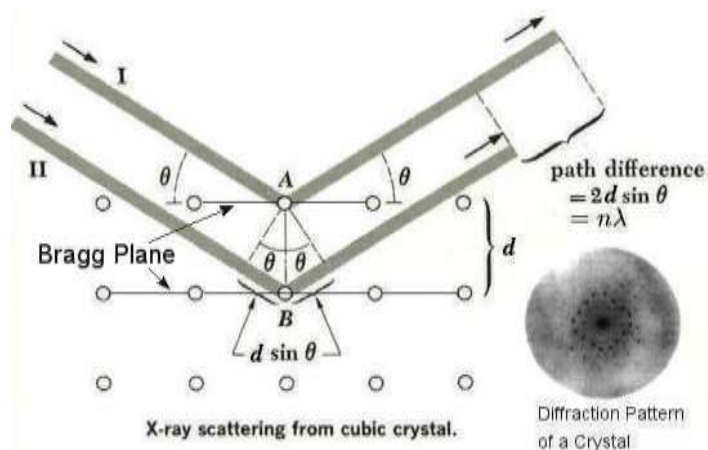
n: είναι η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός)

$\lambda$ : το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης

$d$ : η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων

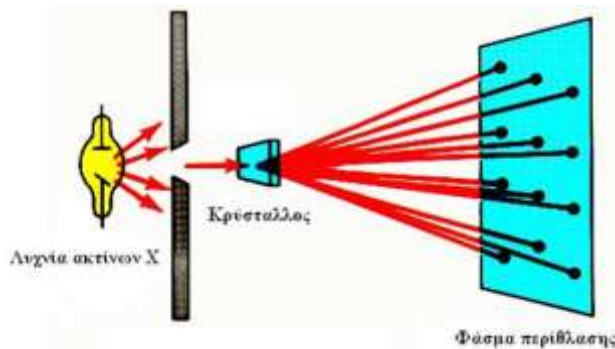
$\theta$ : η γωνία της ανάκλασης

Ο νόμος του Bragg συσχετίζει την απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων και τη γωνία ανάκλασης με την τάξη του διαγράμματος περίθλασης (Σχήμα 1.2.7).



**Σχήμα 1.2.7:** Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg [66].

Κάθε κρυσταλλικό υλικό που ακτινοβολείται με ακτίνες X περιθλά τις προσπίπτουσες ακτινοβολίες προς ορισμένες κατευθύνσεις που συμβολίζονται με τους δείκτες  $hkl$  (φαινόμενο περίθλασης, X-ray diffraction). Οι εντάσεις των περιθλασμένων ακτινών μπορούν να αποτυπωθούν σε φιλμ ή να μετρηθούν από ανιχνευτή ακτίνων X. Έτσι, προκύπτει το φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό ανακλάσεων (Σχήμα 1.2.8).



**Σχήμα 1.2.8:** Σχηματική διάταξη της περίθλασης ακτίνων X από μονοκρύσταλλους.

[66]



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

#### **1.2.4.2. Περίθλαση ακτίνων X σε κωνιοποιημένο κρυσταλλικό υλικό (PXRD) [67]**

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

Σε ένα πολυκρυσταλλικό υλικό μπορούμε να υπολογίσουμε τις αποστάσεις  $d_{hkl}$  διαφόρων επιπέδων  $hkl$  τα οποία ικανοποιούν τη συνθήκη του Bragg και συνεπώς περιθλούν. Οι αποστάσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές (ως δακτυλικό αποτύπωμα) κάθε κρυσταλλικού σώματος και ως εκ τούτου η τεχνική αυτή αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των κρυσταλλικών μορφών, των ένυδρων και άμορφων υλικών.

Γνωρίζοντας τις αποστάσεις  $d_{hkl}$  καθώς και αντίστοιχες σχετικές εντάσεις τους, από το πείραμα περίθλασης ακτίνων X σε μικροκρυστάλλο, μπορεί να γίνει η σύγκριση με τις τιμές που περιέχονται στη βάση δεδομένων X-Ray Powder Diffraction File, το οποίο περιέχει αντίστοιχες πληροφορίες για χιλιάδες γνωστές ενώσεις κι έτσι να γίνει εφικτή η ποιοτική ανάλυση του υπό εξέταση δείγματος. Επιπλέον, η συγκεκριμένη τεχνική δίνει τη δυνατότητα να ταυτοποιηθεί ένα μικροκρυσταλλικό δείγμα και να

διαπιστωθεί η καθαρότητά του μέσω σύγκρισης του πειραματικού PXRD του δείγματος με το αναμενόμενο περιθλασίγραμμα με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Τα άμορφα υλικά διακρίνονται εύκολα από την απουσία κορυφών στο περιθλασίγραμμα PXRD.

### 1.2.4.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για την έρευνα στον τομέα της Ανόργανης Χημείας και συγκεκριμένα σε θέματα ανάλυσης δομής σύμπλοκων ενώσεων. Είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη και αποδοτική τεχνική για τον χαρακτηρισμό σύμπλοκων ενώσεων γιατί επιτρέπει την άμεση μελέτη χαρακτηριστικών δονήσεων δεσμών των ατόμων που αποτελούν το σύμπλοκο. Η αρχή της στηρίζεται στο γεγονός ότι, διαφορετικές ομάδες απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες στην περιοχή του υπέρυθρου φωτός, δίνοντας χαρακτηριστικές κορυφές που χρησιμεύουν στην ταυτοποίησή τους. Αυτές οι ταινίες απορρόφησης εμφανίζονται σε συγκεκριμένα όρια, μπορεί όμως να παρατηρηθεί μετατόπιση που οφείλεται κυρίως στη γεωμετρία του μορίου στον χώρο, στην ηλεκτροαρνητικότητα γειτονικών ομάδων και στην αλληλεπίδραση δονητικών καταστάσεων.

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολίες, των οποίων οι κυματαριθμοί τους κυμαίνονται από  $12.800\text{cm}^{-1}$  έως  $10\text{cm}^{-1}$  ή τα μήκη κύματος τους από 0.78 έως 1000 $\mu\text{m}$ . Το φάσμα υπέρυθρου χωρίζεται σε *εγγύς, μέσο και άπω υπέρυθρο*. Οι τεχνικές και οι εφαρμογές των μεθόδων που βασίζονται σε μετρήσεις απορρόφησης στις τρεις περιοχές του φάσματος υπέρυθρου διαφέρουν πολύ μεταξύ τους [68]. Η πλέον διαδεδομένη και εύχρηστη τεχνική της φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι η τεχνική της διαπερατότητας, η οποία χρησιμοποιείται όταν το δείγμα μπορεί να παρασκευαστεί υπό μορφή λεπτού φιλμ (π.χ. πολυμερή υλικά), ή να διασπαρεί υπό μορφή σκόνης σε ένα αδρανές μέσο. Στη φασματική περιοχή του μέσου υπέρυθρου ( $400\text{cm}^{-1}$  έως  $5000\text{cm}^{-1}$ ) κατάλληλα υλικά διασποράς είναι τα αλογονούχα άλατα των αλκαλίων (π.χ. KBr, NaCl, CsI), τα οποία δεν απορροφούν στην περιοχή αυτή, είναι σχετικά αδρανή και παρουσιάζουν μικρή υγροσκοπικότητα. [69]

Στη φασματοσκοπία FTIR με διαπερατότητα, δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα με αποτέλεσμα μέρος της ακτινοβολίας να απορροφάται από τα μόρια του δείγματος ενώ η ακτινοβολία η οποία δεν έχει απορροφηθεί να φτάνει τελικά

στον ανιχνευτή. Πιο συγκεκριμένα, δεν παρατηρείται κανένα σήμα απευθείας από τον ανιχνευτή, αλλά παράγεται μία συμβολή κυμάτων (συμβολόγραμμα) από τα κινούμενα κάτοπτρα του συμβολομέτρου. Το συμβολόγραμμα στη συνέχεια υποβάλλεται σε μετασχηματισμό Fourier όπου μετατρέπεται στο φάσμα το οποίο ανιχνεύεται και καταγράφεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή [70].

#### **1.2.4.4. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)**

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

Μία τέτοια ανάλυση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ακρίβεια στη μέτρηση τριών μεταβλητών: το βάρος, τη θερμοκρασία και τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών υλικών (π.χ. πολυμερή), του απορροφηθέντος ποσοστού υγρασίας από υλικά, αλλά και του επιπέδου ανόργανων και οργανικών συστατικών των υλικών καθώς επίσης και στην εκτίμηση του μηχανισμού της διάβρωσης στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών. Η διάταξη της μέτρησης συνήθως αποτελείται από μία ζυγαριά υψηλής ακρίβειας με μία πλατφόρμα πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Το δείγμα μπαίνει σε έναν ηλεκτρικό φούρνο στον οποίο υπάρχει και ένα θερμοστοιχείο για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία ανυψώνεται σταδιακά και το βάρος του υλικού καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. [70]

#### **1.2.4.5. Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) [70]**

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στο είδος αυτό φασματοσκοπίας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα, που με την ανύψωση ή πτώση από τη μια τροχιά σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες, κβαντωμένες ποσότητες. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του, και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της

ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή υπεριώδους είναι μεταξύ 10 και 380nm μήκους κύματος και η περιοχή ορατού μεταξύ 380 και 780nm.

Η μελέτη πολυατομικών μορίων στην περιοχή UV-VIS γίνεται συνήθως σε υγρή ή στερεή κατάσταση. Στην περίπτωση αυτή η λεπτή υφή του φάσματος, λόγω δονητικής και περιστροφικής κίνησης, δεν εμφανίζεται. Ωστόσο η θέση και η ένταση, κυρίως των ευρύτερων ταινιών απορρόφησης που οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταβάσεις από τη μία ενεργειακή στάθμη σε μία άλλη είναι πολύ χαρακτηριστικές των διαφόρων ομάδων των οργανικών ενώσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί η συχνότητα δόνησης των διαφόρων ομάδων ατόμων στο μόριο των οργανικών ενώσεων είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη φύση του υπόλοιπου μορίου (όπως το μήκος και η ενέργεια διάστασης των δεσμών) αλλά εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή των δεσμών. Στις φασματοσκοπικές μεθόδους UV-VIS οι θέσεις των ταινιών απορρόφησης δίνονται ως μήκος κύματος (wavelength) στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης,  $\lambda_{\max}$ , σε μονάδες Angstrom ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ) ή σε νανόμετρα ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), που είναι η πιο συνηθισμένη μονάδα. Για πρακτικούς λόγους το φάσμα χωρίζεται σε 3 περιοχές:

(α) την ορατή περιοχή (VIS) μεταξύ μηκών κύματος 400-750nm (ή 4000- 7500 $\text{\AA}$  ή 25000-13300 $\text{cm}^{-1}$  κυματαριθμούς).

(β) την κυρίως υπεριώδη περιοχή (near UV) μεταξύ 200-400nm (ή 2000- 4000 $\text{\AA}$  ή 50000-25000 $\text{cm}^{-1}$ ).

(γ) την άπω υπεριώδη περιοχή (far UV) κάτω των 200nm ( ή 2000 $\text{\AA}$  ή άνω των 50000 $\text{cm}^{-1}$ ).

Η ένταση των ηλεκτρονικών απορροφήσεων δίνεται από την κλασική εξίσωση των Beer-Lambert-Bouguer:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

όπου  $c$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα,

$l$ : το πάχος της κυψελίδας στην οποία τοποθετούμε το δείγμα,

$I_0$ : η ένταση του προσπίπτοντος φωτός που διαπερνά το δείγμα (ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται) και

ε: ο συντελεστής απόσβεσης (extinction coefficient) που κυμαίνεται από  $5 \times 10^5$  για ισχυρές ταινίες απορρόφησης μέχρι 1 για τις πιο ασθενείς.

Τα νεότερα φασματοόμετρα UV-VIS αποτελούνται από την πηγή ακτινοβολίας (λάμπα δευτερίου για UV και λάμπα μη νήμα βολφραμίου για VIS). Η ανομοιογενής ακτινοβολία που παράγεται περνάει μέσα από ένα μονοχρωμάτορα που επιλέγει τα διάφορα μήκη κύματος και συνδέεται άμεσα με το καταγραφικό (ηλεκτρονική οθόνη). Η δέσμη του φωτός, μετά το μονοχρωμάτορα, διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες, από τις οποίες η μία περνάει μέσα από την κυψελίδα του δείγματος (sample cell) που περιέχει το διάλυμα της ουσίας στο διαλύτη (1-2%) και η δεύτερη μέσα από μια παρόμοια κυψελίδα που περιέχει μόνο διαλύτη. Οι εντάσεις των δύο δεσμών φωτός μετά την απορρόφηση συγκρίνονται ηλεκτρονικά. Οι κυψελίδες του δείγματος για το ορατό φάσμα κατασκευάζονται από γυαλί, ενώ για την περιοχή του υπεριώδους, επειδή οι προσμίξεις του γυαλιού απορροφούν μέρος της υπεριώδους ακτινοβολίας, χρησιμοποιούνται κυψελίδες κατασκευασμένες από κρυσταλλικό πυρίτιο. Λόγω της ακριβής τιμής των κυψελίδων αυτών πρέπει να πλένονται τακτικά (απεσταγμένο νερό, ακετόνη, αιθανόλη, διχλωρομεθάνιο) και να διατηρούνται σε στεγνό μέρος (ξηραντήρας με Silica Gel).

#### **1.2.4.6. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) [68], [69]**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) βασίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων, από περίπου 4 έως 900 MHz. Σε αντίθεση με την απορρόφηση υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας, στη διαδικασία της απορρόφησης μετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, για τη δημιουργία των πυρηνικών ενεργειακών καταστάσεων, που απαιτούνται για να υπάρξει απορρόφηση, είναι απαραίτητη η τοποθέτηση του αναλυτή εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι ένα από τα αποτελεσματικότερα εργαλεία για τον προσδιορισμό της δομής χημικών ουσιών.

Η θεωρία του NMR βασίζεται στο εξής: ο πυρήνας των ατόμων παρουσιάζει δύο φαινόμενα: το πυρηνικό spin (nuclear spin) και τη στροφορμή (angular momentum) που είναι το αποτέλεσμα της περιστροφής του γύρω από τον άξονα. Το πυρηνικό spin είναι η συνιστώσα των spin των πρωτονίων και των νετρονίων του

πυρήνα. Αποτέλεσμα του πυρηνικού spin είναι η μαγνητική ροπή ( $\mu$ ) του πυρήνα, γιατί ένα περιστρεφόμενο σωματίδιο αποτελεί ένα κυκλικό ηλεκτρικό ρεύμα που δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο, δηλαδή το φορτισμένο σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν ένας μικροσκοπικός μαγνήτης που είναι τοποθετημένος κατά τον άξονα του spin. Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, το spin ενός φορτισμένου σωματιδίου, όπως είναι ο πυρήνας των ατόμων, είναι η εσωτερική στροφορμή του, δηλαδή το τμήμα εκείνο της στροφορμής που υφίσταται ακόμη και όταν το σωματίδιο αδρανεύει, διαχωρίζεται έτσι από το άλλο τμήμα της στροφορμής, την τροχιακή στροφορμή, που οφείλεται στην περιφορά του σωματιδίου σε μια τροχιά. Η ολική στροφορμή ενός σωματιδίου είναι το άθροισμα του spin και της τροχιακής στροφορμής.

Σύμφωνα με τις γενικές αρχές της κβαντομηχανικής, το μέγιστο της τιμής της στροφορμής ενός σωματιδίου πρέπει να είναι ένας ακέραιος αριθμός ή το  $\frac{1}{2}$  ακέραιου αριθμού της τροποποιημένης σταθεράς του Planck  $\hbar$  ( $\hbar/2\pi$ ). Έτσι, το πυρηνικό spin μπορεί να πάρει τις τιμές 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $1 + \frac{1}{2}$ , 2, ... κ.λπ, σε μονάδες  $\hbar = \hbar/2\pi$ . Η τιμή του spin ενός πυρήνα εξαρτάται από το μαζικό και ατομικό του αριθμό. Όταν ο μαζικός του αριθμός είναι περιττός (1, 3, 5, κλπ) και ο ατομικός αριθμός περιττός ή άρτιος τότε το spin (I) έχει τιμές  $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . Όταν είναι και οι δύο αριθμοί άρτιοι τότε το spin είναι μηδέν. Όταν ο μαζικός αριθμός είναι άρτιος και ο ατομικός περιττός τότε το spin έχει τιμές 1, 2, 3, ... . Έτσι, οι πυρήνες  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , κ.λπ έχουν  $I=1/2$ , ενώ οι πυρήνες  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ , και  $^{32}\text{S}$  με άρτιο μαζικό αριθμό και περιττό ατομικό αριθμό έχουν spin (I) μηδέν. Όπως προαναφέρθηκε, οι πυρήνες είναι θετικά φορτισμένα σωματίδια (+) και εξαιτίας της περιστροφής τους γύρω από τον εαυτό τους συμπεριφέρονται ως μαγνητικά δίπολα. Η πυρηνική μαγνητική ροπή τους ( $\mu$ ) (nuclear magnetic moment) δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu = \frac{\gamma I \hbar}{2\pi}$$

όπου  $\gamma$  είναι μια σταθερά αναλογίας που καλείται μαγνητογυρικός λόγος (magnetogyric ratio) και είναι σταθερή ποσότητα για κάθε πυρήνα και το I αναφέρεται στο spin ενός πυρήνα.

Εκτός μαγνητικού πεδίου η συμπεριφορά του πυρήνα από ενεργειακή πλευρά είναι εντελώς διαφορετική από ότι όταν βρεθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Όταν βρεθούν μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο οι πυρήνες συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και προσανατολίζονται ανάλογα με το άνυσμα των

μαγνητικών γραμμών. Σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντομηχανικής το άνυσμα της πυρηνικής μαγνητικής ροπής ( $\mu$ ) επιτρέπει να πάρει μόνο ορισμένες κατευθύνσεις σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ανάλογα με το spin του, ένας πυρήνας μπορεί να πάρει μόνο  $2I+1$  επιτρεπόμενους προσανατολισμούς. Οι τιμές αυτές εκφράζονται με τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό του spin ( $m_I$ ) (magnetic quantum number of spin). Ο  $m_I$  μπορεί να έχει τιμές  $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$ . Δηλαδή, ένας πυρήνας με spin  $I=3/2$  έχει τέσσερις τιμές ( $2 \times 3/2 + 1 = 4$ ):  $m_I = -3/2, -1/2, +1/2$  και  $+3/2$ , ενώ, για παράδειγμα, πυρήνας με spin  $I=1/2$  έχει μόνο δύο τιμές  $m_I = -1/2, +1/2$ .

Για τη μελέτη της μαγνητικής ροπής ενός πυρήνα, που προκύπτει από την ιδιοπεριστροφή του μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κλασική περιγραφή των μεταβατικών φαινομένων και των διεργασιών ανταλλαγής. Με την κβαντική περιγραφή μπορούν να εξηγηθούν η χημική μετατόπιση (chemical shift) και η σύζευξη spin (spin couplings), στα οποία υπεισέρχονται οι έννοιες των κβαντικών ενεργειακών καταστάσεων. Εάν υπάρχει μαγνητικό πεδίο  $H_0$  (τυπικό παράδειγμα 10000–25000 Gauss) και ένας πυρήνας με μαγνητική ροπή  $\mu$ , του οποίου το spin και το πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας,  $H_1$ , προκαλεί τις μεταβάσεις μεταξύ των κβαντικών ενεργειακών σταθμών.

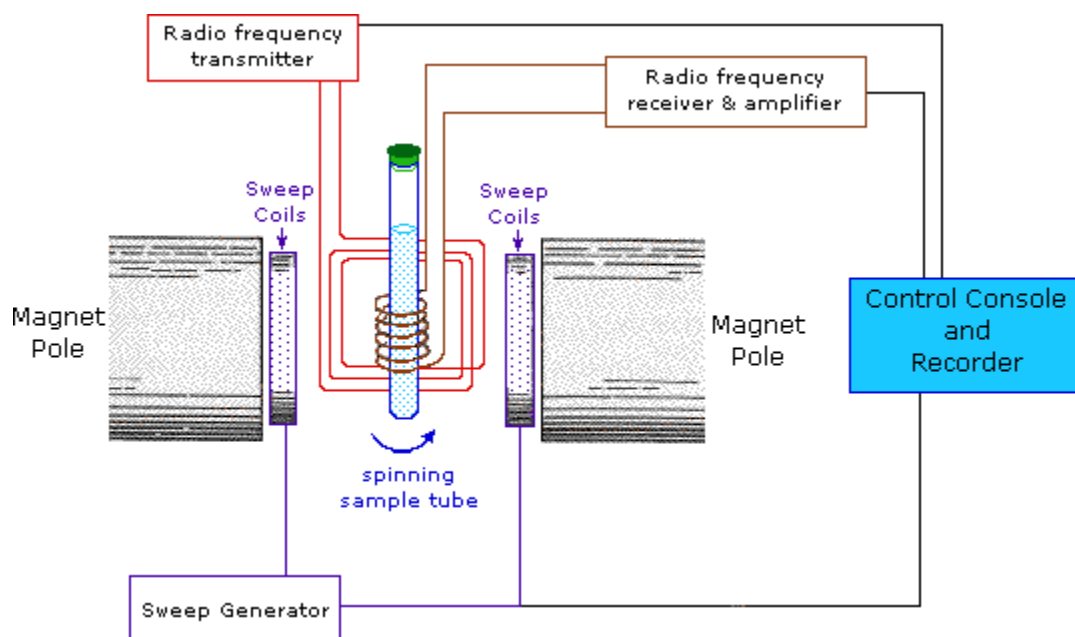
Κατά την καταγραφή του φάσματος NMR, σαρώνεται το δείγμα με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μιας περιοχής συχνοτήτων, ενώ διατηρείται σταθερό το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Ωστόσο, μπορεί να γίνει και το αντίθετο, δηλαδή να διατηρηθεί σταθερή τη συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και να μεταβληθεί το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Τα φασματόμετρα NMR που χρησιμοποιούνται σήμερα δύο ειδών: τα συνεχούς κύματος (CW, continuous wave) και τα φασματόμετρα παλμικής τεχνικής μετασχηματισμού Fourier (FT-NMR, Pulse Fourier Transform Spectrometer). Τα βασικά συστατικά για όλα τα φασματόμετρα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (High-resolution NMR) στον NMR είναι πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (RF) με την οποία βομβαρδίζεται το δείγμα και ένας ισχυρός μαγνήτης που πρέπει να έχει μεγάλο βαθμό σταθερότητας και ομοιογένειας (αντικατάσταση με υπεραγωγίμους).

Το δείγμα υπό μορφή διαλύματος σε κατάλληλο δευτεριωμένο διαλύτη μεταφέρεται με ένα μικρό σιφώνιο σε ένα γυάλινο σωλήνα NMR (διάμετρος 5 mm) με

ομοιογενή τοιχώματα και τοποθετείται σε ένα μεταλλικό κάθετο σωλήνα που βρίσκεται μεταξύ των πόλων του μαγνήτη (Σχήμα 1.2.9). Η ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας (RF) εκπέμπεται από ένα πηνίο που είναι περιτυλιγμένο γύρω από το δείγμα και μετά την απορρόφηση ενέργειας καταγράφει το ίδιο το σήμα (single-coil spectrometer) ή από άλλο πηνίο (cross-coil spectrometer). Για να επιτευχθεί συντονισμός, η ακτινοβολία ραδιοσυχνότητας μεταβάλλεται σιγά-σιγά κατά τη σάρωση. Το σήμα της απορρόφησης RF συλλαμβάνεται από τον ανιχνευτή, ενισχύεται και καταγράφεται.

Οι πυρήνες που μπορούν να μελετηθούν με NMR είναι όλοι οι πυρήνες που έχουν περιττό μαζικό ή ατομικό αριθμό, καθώς παρουσιάζουν μαγνητική ροπή διάφορη του μηδενός (ή πυρηνικό spin  $I \neq 0$ ) και κατά συνέπεια απορρόφηση λόγω πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στην περιοχή ραδιοσυχνότητας. Οι πιο σημαντικοί πυρήνες για την Οργανική Χημεία και τις οργανομεταλλικές ενώσεις που μπορούν να μελετηθούν με NMR είναι:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ .



Σχήμα 1.2.9: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης NMR.

#### 1.2.4.7. Φασματομετρία μοριακής φωταύγειας (molecular luminescence) [68] – Ενδομοριακή μεταφορά διεγερμένης κατάστασης πρωτονίου (excited-state intramolecular proton transfer - ESIPT) [71],[72]

Υπάρχουν τρεις συγγενικοί τύποι οπτικών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην μέτρηση του μοριακού φθορισμού, του φωσφορισμού και της χημειοφωταύγειας. Συνολικά και οι τρεις τεχνικές είναι γνωστές ως τεχνικές μοριακής φωταύγειας, κατά



τις οποίες τα μόρια του αναλυτή διεγείρονται και δίνουν χημικές ουσίες τα φάσματα εκπομπής των οποίων παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση.

Ο φθορισμός και ο φωσφορισμός μοιάζουν κατά το ό,τι η διέγερση προκαλείται με απορρόφηση φωτονίων. Για το λόγο αυτό τα δύο αυτά φαινόμενα αναφέρονται συχνά με το γενικότερο όρο φωτοφωταύγεια (photoluminescence). Ο φθορισμός όμως, διαφέρει από τον φωσφορισμό ως προς το ό,τι η υπεύθυνη για το φθορισμό ηλεκτρονιακή ενεργειακή μετάπτωση δεν περιλαμβάνει μεταβολή του ηλεκτρονιακού spin. Συνεπώς, ο φθορισμός είναι βραχύβιο φαινόμενο και η παραγόμενη φωταύγεια εξαφανίζεται αμέσως ( $<10^{-5}$  sec). Αντίθετα, η εκπομπή φωσφορισμού συνοδεύεται από μεταβολή του ηλεκτρονιακού spin, η οποία προκαλεί ακτινοβολία, εύκολα ανιχνεύσιμη στο χρόνο, που μπορεί να φτάσει μερικά δευτερόλεπτα ή και περισσότερο, μετά τη διακοπή της ακτινοβολίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις η εκπεμπόμενη ακτινοβολία φωτοφωταύγειας, φθορισμού ή φωσφορισμού, περιέχει μήκη κύματος μεγαλύτερα από εκείνα της ακτινοβολίας διέγερσης. Στην παρούσα εργασία θα γίνει αναφορά μόνο στην τεχνική μέτρησης του μοριακού φθορισμού.

### **Φθορισμός (Fluorescence)**

Ο φθορισμός είναι μία διαδικασία τριών σταδίων, η οποία λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένα μόρια (συνήθως πολυαρωματικούς ή ετεροκυκλικούς υδρογονάνθρακες), τα οποία ονομάζονται φθορισμοφόρα (fluorophores ή fluorescent dyes).

#### **Στάδιο 1. Διέγερση**

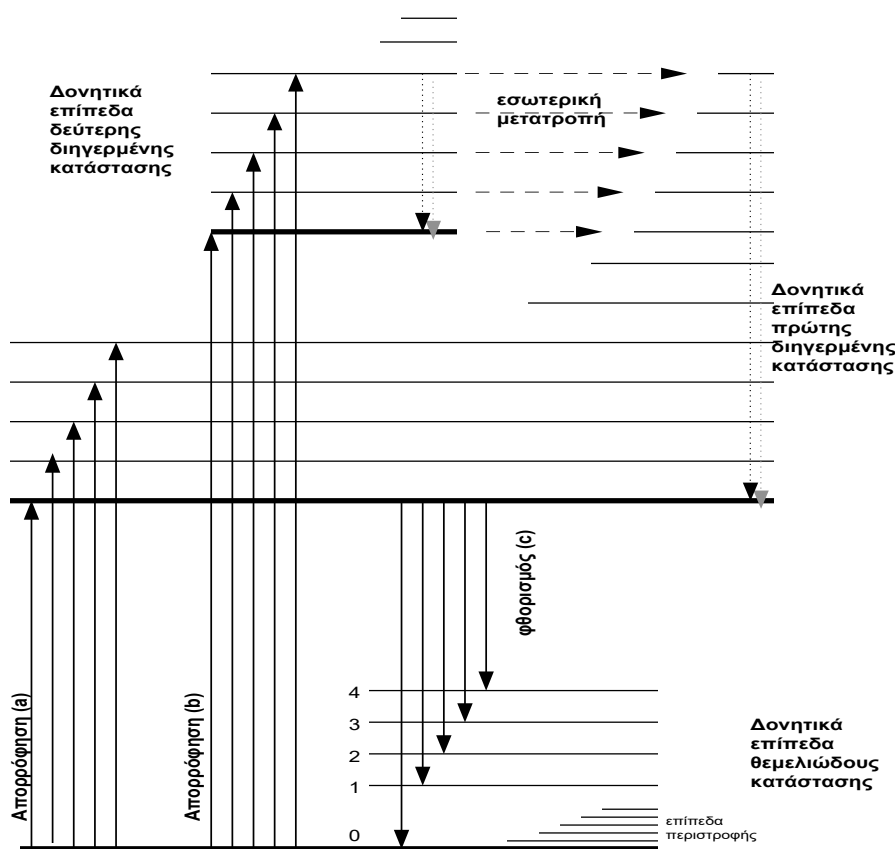
Σε θερμοκρασία δωματίου τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους ηλεκτρονικής κατάστασης,  $S_0$ .

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο -μία διαδικασία που διαρκεί  $\sim 10^{-15}$  s, συνεπάγεται μετάπτωση ηλεκτρονίων από μη δεσμικά ( $n$ ) ή δεσμικά ( $\pi$ ) τροχιακά σε αντιδεσμικά ( $\pi^*$ ) τροχιακά, οπότε το μόριο μεταβαίνει από τη θεμελιώδη απλή κατάσταση,  $S_0$ , σε διεγερμένες καταστάσεις  $S_1, S_2, \dots, S_n$ . Κάθε κατάσταση αποτελείται από αριθμό δονητικών και περιστροφικών σταθμών. Κατά την επιτρεπόμενη  $S_0 \rightarrow S_1$  μετάπτωση απορροφάται ακτινοβολία που αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά των  $S_1$  και  $S_0$  καταστάσεων.

## Στάδιο 2. Διεγερμένη κατάσταση - Χρόνος ζωής

Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 1 και 10ps. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου το φθορισμοφόρο μόριο υφίσταται αλλαγές διαμόρφωσης (conformational changes) και υπόκειται σε μεγάλο αριθμό πιθανών αλληλεπιδράσεων με το μοριακό του περιβάλλον. Οι παραπάνω διαδικασίες έχουν δύο σημαντικές συνέπειες :

- Κατά την αποδιέγερση του μορίου από μία υψηλότερη δονητική στάθμη οποιασδήποτε διεγερμένης κατάστασης μέρος της δονητικής ενέργειας χάνεται λόγω συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη με μια διαδικασία που λέγεται *θερμική επαναφορά* (vibrational or thermal relaxation), και λαμβάνει χώρα σταδιακά - κάθε στάδιο διαρκεί  $10^{-14}$  -  $10^{-13}$  sec (Σχήμα 1.2.10).



**Σχήμα 1.2.10:** Οι μεταπτώσεις που αφορούν στα φάσματα απορρόφησης και φθορισμού

Επίσης, εξαιτίας της μερικής επικάλυψης των ανώτερων διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων, επιτυγχάνεται ταχύτητα η διεργασία της *εσωτερικής μετατροπής* (internal conversion), οπότε το μόριο ξαναχάνει την περίσσεια της δονητικής του

ενέργειας. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω διαδικασιών τα μόρια που μετέβηκαν σε υψηλότερες δονητικές στάθμες επανέρχονται ταχέως στη χαμηλότερη δονητική στάθμη  $S_0$  της  $S_1$  (Σχήμα 1.2.10). Από τη στάθμη αυτή το όριο μπορεί να γυρίσει σε οποιαδήποτε από τις δονητικές στάθμες της θεμελιώδους κατάστασης εκπέμποντας φθορισμό (μετάπτωση  $c$ , Σχήμα 1.2.10).

- Στην ιδανική περίπτωση, όπου όλα τα μόρια που απορροφούν ακτινοβολία επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση εκπέμποντας φθορισμό, η κβαντική απόδοση φθορισμού θα είναι ίση με τη μονάδα. Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις, ένα ποσοστό μορίων μπορεί να επιστρέψει στη θεμελιώδη κατάσταση με άλλους μηχανισμούς - για παράδειγμα με μετάπτωση στην τριπλή κατάσταση ή με το να υποστούν φωτοχημική αντίδραση είτε στην πρώτη, είτε σε υψηλότερη διεγερμένη κατάσταση. Στις περιπτώσεις αυτές η κβαντική απόδοση του φθορισμού θα είναι μικρότερη της μονάδας ή ακόμα και σχεδόν μηδενική.

### **Στάδιο 3. Εκπομπή φθορισμού - Φάσματα**

Με πολύ λίγες εξαιρέσεις, ο φθορισμός πάντα εκπέμπεται από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Εκπομπή ενός φωτονίου  $h\nu_{em}$ , έχει ως αποτέλεσμα την επιστροφή του φθορισμοφόρου στη θεμελιώδη κατάσταση,  $S_0$ .

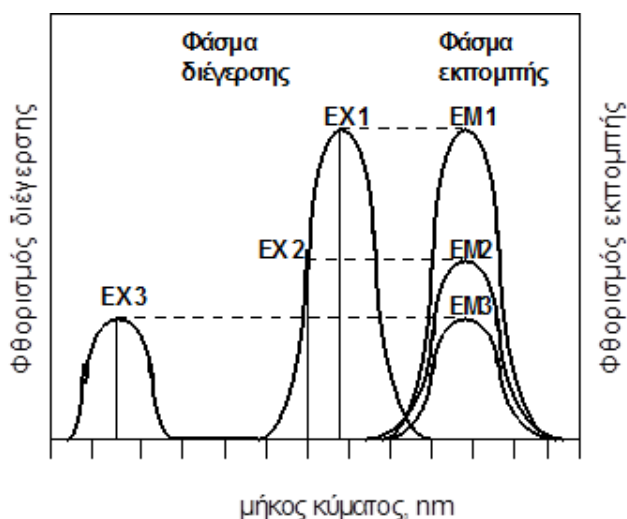
Το γεγονός ότι σε θερμοκρασία δωματίου η απορρόφηση λαμβάνει χώρα σχεδόν αποκλειστικά από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης, ενώ η εκπομπή λαμβάνει χώρα αποκλειστικά από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης εξηγεί ότι μία μόνο μετάπτωση, γνωστή ως 0-0 μετάπτωση, είναι κοινή και στα δύο φάσματα απορρόφησης και εκπομπής. Αντίθετα, όλες οι άλλες μεταπτώσεις στην απορρόφηση (μετάπτωση  $a$ , Σχήμα 1.2.10) απαιτούν περισσότερη ενέργεια από όλες τις παρατηρούμενες μεταπτώσεις στο φάσμα εκπομπής (μετάπτωση  $c$ , Σχήμα 1.2.10). Αυτό σημαίνει ότι το φάσμα εκπομπής φθορισμού επικαλύπτει την υψηλότερη ζώνη απορρόφησης σε μήκος κύματος, που αντιστοιχεί στην 0-0 μετάπτωση, ενώ το υπόλοιπο του φάσματος εκπομπής τοποθετείται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα αυτών του φάσματος απορρόφησης.

Με λίγες εξαιρέσεις το φάσμα εκπομπής είναι σχεδόν είδωλο της πρώτης ζώνης απορρόφησης, γιατί η κατανομή των δονητικών σταθμών στην πρώτη διεγερμένη

κατάσταση είναι αυτή, η οποία και καθορίζει το σχήμα του φάσματος εκπομπής φθορισμού (Σχήμα 1.2.10).

Κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, το φάσμα εκπομπής φθορισμού είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος διέγερσης, λόγω της μερικής απώλειας ενέργειας κατά τη διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης (Σχήμα 1.2.11). Ωστόσο, η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της διέγερσης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος (Σχήμα 1.2.11).

Η διαφορά ενέργειας,  $h\nu_{ex} - h\nu_{em}$ , μεταξύ των μεγίστων των φασμάτων διέγερσης και εκπομπής ονομάζεται μετατόπιση κατά Stokes. Η μετατόπιση Stokes επηρεάζει σημαντικά την ευαισθησία των τεχνικών φθορισμού. Η όλη διαδικασία φθορισμού είναι κυκλική. Αν δεν καταστρέφεται το φθορισμοφόρο στη διεγερμένη κατάσταση, ένα σημαντικό φαινόμενο γνωστό ως φωτολεύκανση, το ίδιο φθορισμοφόρο μπορεί να διεγείρεται και να ανιχνεύεται επανειλημμένα. Θεωρητικά, ένα φθορισμοφόρο με υψηλή κβαντική απόδοση και χρόνο ζωής φθορισμού 5ns μπορεί να διεγερθεί πάνω από  $200 \times 10^6$  φορές το δευτερόλεπτο και να εκπέμψει τον ίδιο αριθμό φωτονίων. Σε διαλύματα πολυατομικών μορίων, οι μεταπτώσεις που αντιστοιχούν στο  $h\nu_{ex}$  και  $h\nu_{em}$  εμφανίζονται ως πλατύ ενεργειακό φάσμα - φάσμα διέγερσης και φάσμα εκπομπής φθορισμού, αντίστοιχα. Το εύρος των κορυφών αυτών των φασμάτων αποτελεί παράμετρο ιδιαίτερης σημασίας για εφαρμογές, στις οποίες δύο ή περισσότερα φθορισμοφόρα ανιχνεύονται ταυτόχρονα.

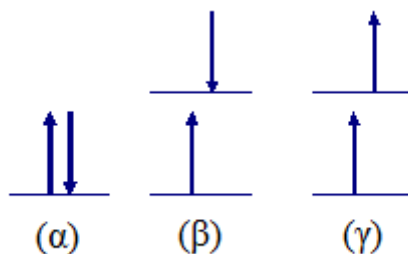


**Σχήμα 1.2.11:** Διέγερση φθορισμοφόρου σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος (EX1, EX2, EX3) δεν αλλάζει τη μορφή του φάσματος εκπομπής αλλά προκαλεί διαφοροποιήσεις στην ισχύ του εκπεμπόμενου φθορισμού (EM1, EM2, EM3).

### Ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις φθορισμού

Στη θεμελιώδη απλή κατάσταση ( $S_0$ ) τα ηλεκτρόνια του μορίου (που βρίσκονται σε δεσμικά ( $\pi$ ) ή μη δεσμικά ( $n$ ) τροχιακά) έχουν αντιπαράλληλα spin (συνολικό  $s_{\text{spin}}=0$ ). Όταν ένα ηλεκτρόνιο κατά τη διέγερση μεταβεί σε ένα υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο σε αντιδεσμικά ( $\pi^*$ ) τροχιακά μπορεί να λάβουν χώρα δύο διεργασίες: i) το διεγερμένο ηλεκτρόνιο να διατηρεί αντιπαράλληλο spin ως προς το έτερο ηλεκτρόνιο, οπότε η διεγερμένη κατάσταση είναι απλή ( $S_1$ ) και ii) το διεγερμένο ηλεκτρόνιο να αποκτήσει spin παράλληλο με αυτό του άλλου ηλεκτρονίου, δηλαδή να συμβεί αναστροφή του spin και η διεγερμένη κατάσταση είναι τριπλή ( $T_1$ ) (Σχήμα 1.2.12). Κατά τη διέγερση λαμβάνουν χώρα μόνο μεταπτώσεις S-S λόγω του ότι οι S-T μεταπτώσεις έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να συμβούν και καλούνται απαγορευμένες. Κατά την εκπομπή ακτινοβολίας μπορεί να συμβεί μετάπτωση S-S με αποτέλεσμα την εκπομπή φθορισμού, αλλά μπορεί η απλή διεγερμένη κατάσταση να μεταφέρει την ενέργειά της στην τριπλή διεγερμένη και στη συνέχεια να μεταπέσει στην αρχική κατάσταση. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι ο φωσφορισμός. Να σημειωθεί ότι, η τριπλή διεγερμένη κατάσταση βρίσκεται χαμηλότερα ενεργειακά από την αντίστοιχη απλή.

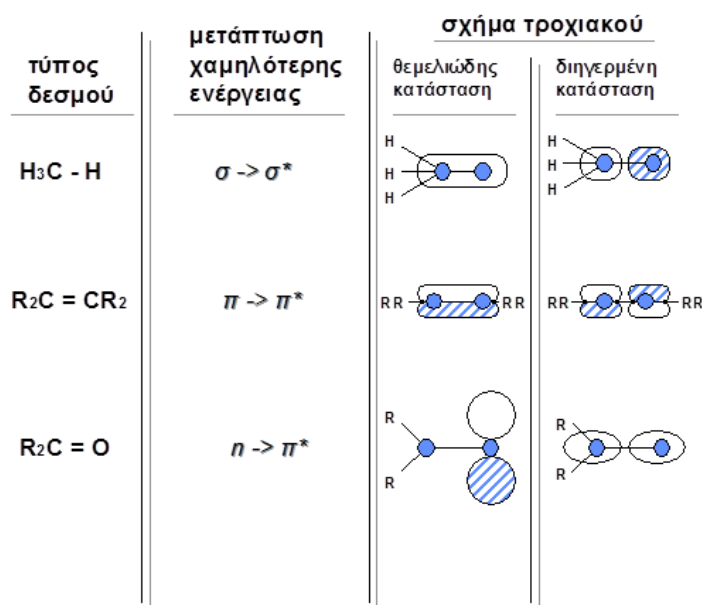
Οι ηλεκτρονικές κατανομές και ενέργειες ενός μορίου στη θεμελιώδη και στη διεγερμένη κατάσταση εξαρτώνται από τις ηλεκτροστατικές έλξεις ηλεκτρονίων και πρωτονίων, τις ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρονίων, τις ενδοπυρηνικές δονήσεις, τη μοριακή περιστροφή, καθώς και των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων προερχόμενων από το spin των ηλεκτρονίων και το spin των πυρήνων.



**Σχήμα 1.2.12:** (α) θεμελιώδης απλή, (β) διεγερμένη απλή, (γ) διεγερμένη τριπλή κατάσταση

Το τροχιακό του ηλεκτρονικού ζεύγους που σχηματίζει απλό δεσμό είναι συμμετρικό γύρω από το δεσμό, με την πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου συγκεντρωμένη μεταξύ των δύο ατόμων (Σχήμα 1.2.13). Αυτό το είδος του τροχιακού είναι γνωστό ως  $\sigma$  (δεσμικό) τροχιακό. Η απορρόφηση φωτός διεγείρει το ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα  $\sigma^*$  (αντιδεσμικό), στο οποίο υπάρχει κομβική επιφάνεια (δηλ. περιοχή μηδενικού φορτίου) στο επίπεδο που είναι κάθετο στο επίπεδο του δεσμού.

Οι  $\sigma$ - $\sigma^*$  μεταπτώσεις απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας και μόνο στις κορεσμένες ενώσεις που απορροφούν σε  $\lambda=200$  nm αντιστοιχούν στη χαμηλότερη ενεργειακά μετάπτωση. Σε κορεσμένα μόρια που έχουν άτομα με μονήρη ηλεκτρόνια οι  $\sigma^*$  διεγερμένες καταστάσεις μπορούν να δημιουργηθούν με διέγερση ενός μονήρους (αντιδεσμικού) ηλεκτρονίου. Τέτοιες  $n$ - $\sigma^*$  μεταπτώσεις είναι πιθανότατα οι χαμηλότερες ενεργειακά μεταπτώσεις στις αλειφατικές αλκοόλες, αιθέρες, αμίνες, αλογονούχα αλκύλια κ.α. Η απορρόφηση είναι διάχυτη και τοποθετείται γύρω στα 200nm για τους αλκυλαιθέρες και τις αλκοόλες, και σε υψηλότερα μήκη κύματος στις αλογονούχες ενώσεις. Φθορισμός συνήθως δεν παρατηρείται από τις  $\sigma^*$  διεγερμένες καταστάσεις.



Σχήμα 1.2.13: Τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων

Γενικά, ο φθορισμός συνδέεται με το  $\pi$  ηλεκτρονικό σύστημα ενός ακόρεστου μορίου. Αν το ακόρεστο σύστημα δεν περιέχει κάποιο άτομο, όπως O, N ή S, που έχει μονήρη ηλεκτρονιακά ζεύγη, η χαμηλότερη ενεργειακά ηλεκτρονική μετάπτωση αντιστοιχεί στην προώθηση ενός από τα ηλεκτρόνια του  $\pi$  τροχιακού της θεμελιώδους

κατάστασης στο υψηλότερο  $\pi^*$  τροχιακό (π.χ. αλκένιο στο Σχήμα 1.2.11). Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του τροχιακού της θεμελιώδους κατάστασης και του χαμηλότερου ενεργειακά διεγερμένου τροχιακού είναι τώρα μικρότερη, και η πρώτη ζώνη απορρόφησης βρίσκεται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η  $\pi$ - $\pi^*$  μετάπτωση είναι ισχυρή ( $\epsilon_{\max}$  συνήθως μεταξύ 10.000 και 100.000) και συχνά δίνει φθορισμό, εκτός και αν είτε είναι μερικώς απαγορευμένη από παράγοντες συμμετρίας, είτε υπάρχει απλή-απλή μετάπτωση χαμηλότερης ενέργειας.

Ακόρεστα συστήματα που περιέχουν ένα άτομο με μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων συχνά προκαλούν μεταπτώσεις χαμηλότερης ενέργειας από την  $\pi$ - $\pi^*$  μετάπτωση (π.χ. η ομάδα του καρβονιλίου Σχήμα 1.2.11). Τα ηλεκτρόνια στο  $n$  τροχιακό έχουν την υψηλότερη ενέργεια και μπορούν να υποστούν μετάπτωση σε ένα υψηλότερο  $\pi^*$  τροχιακό, π.χ.  $n$ - $\pi^*$  μετάπτωση, η οποία είναι γενικά η χαμηλότερη ενεργειακά απλή-απλή μετάπτωση. Τέτοιες μεταπτώσεις έχουν μικρή πιθανότητα να συμβούν ( $\epsilon_{\max} < 2000$ ) και οι  $n$ - $\pi^*$  διεγερμένες καταστάσεις έχουν σχετικά μεγάλο χρόνο ζωής. Γι' αυτό υπόκεινται πολύ περισσότερο σε μη ακτινοβολούσες διαδικασίες απενεργοποίησης από ότι οι  $\pi$ - $\pi^*$  διεγερμένες καταστάσεις, με αποτέλεσμα ο φθορισμός που προέρχεται από αυτές να είναι πολύ ασθενής.

### Χρόνος ζωής φθορισμού

Μια σημαντική ιδιότητα των φθορίζοντων μορίων είναι ο χρόνος ζωής ( $\tau$ ) της χαμηλότερης απλής διεγερμένης κατάστασης. Ο μέσος χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης είναι ο μέσος χρόνος για κάθε γεγονός φθορισμού. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των γεγονότων φθορισμού και όσο ταχύτερες είναι οι διαδικασίες που συναγωνίζονται το φθορισμό για απενεργοποίηση της χαμηλότερης απλής διεγερμένης κατάστασης, τόσο μικρότερος θα είναι ο  $\tau$ . Η μέτρηση του χρόνου ζωής φθορισμού αποτελεί πολύτιμη τεχνική στην ανάλυση σύνθετων φθορισμοφόρων ουσιών με επικαλυπτόμενες κορυφές φθορισμού. Η κβαντική απόδοση φθορισμού,  $\Phi$ , και ο χρόνος ζωής φθορισμού,  $\tau$ , συνδέονται με τη σχέση :

$$\Phi = k_f \tau, \quad (k_f = \text{σταθ.})$$

Μεταξύ των διαδικασιών που συναγωνίζονται το φθορισμό είναι η ενδοσυστηματική διασταύρωση από τη χαμηλότερη απλή διεγερμένη κατάσταση στη χαμηλότερη τριπλή διεγερμένη κατάσταση. Η ενδοσυστηματική διασταύρωση είναι μια διαδικασία χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, η οποία καταλήγει σε αλλαγή του σπιν

του τροχιακού του διεγερμένου μορίου. Παρόλο που μειώνει την κβαντική απόδοση φθορισμού, καταλήγει σε συσσώρευση πληθυσμού στη χαμηλότερη τριπλή κατάσταση.

### Συστήματα ESIPT

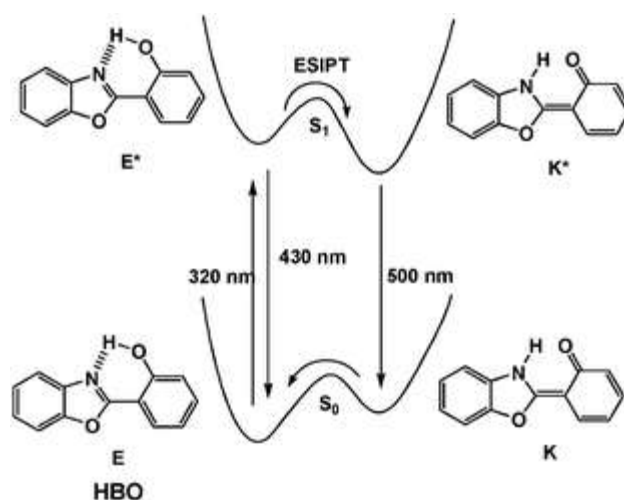
Η διαδικασία ESIPT περιλαμβάνει γενικά την μεταφορά ενός υδροξυλικού (ή αμινικού) πρωτονίου σε οξυγόνο καρβονυλίου (ή ιμίνης αζώτου) σε λιγότερο από  $2\text{\AA}$  μακριά, μέσω μιας προϋπάρχουσας σύνθεσης με δεσμούς υδρογόνου σε έναν έξα- ή πενταδακτύλιο. Στα συστήματα ESIPT, πρωτόνια στη διεγερμένη κατάσταση μεταφέρονται ενδομοριακά με διαφορετικούς ρυθμούς από ότι στη θεμελιώδη κατάσταση. Σε γενικές γραμμές, η ESIPT είναι μια γρήγορη διαδικασία σε σύγκριση με την μεταφορά ηλεκτρονίου (electron transfer), με αναφερόμενες τιμές να κυμαίνονται από κλάσματα πικοδευτερολέπτων σε δεκάδες πικοδευτερόλεπτα. Ο ρυθμός μεταφοράς πρωτονίων εξαρτάται από το περιβάλλον, που για παράδειγμα σε ένα γαλάκτωμα, γίνεται πολύ πιο αργή, λαμβάνοντας νανοδευτερόλεπτα να συμβεί. Η διαδικασία ESIPT είναι εύκολο να αναγνωρισθεί σε σταθερής κατάστασης φάσματα: η απορρόφηση είναι γενικά παρόμοια με εκείνη του μητρικού χρωμοφόρου αλλά ο φθορισμός είναι σημαντικά διαφορετικός. Τα χρωμοφόρα με ESIPT έχουν γενικά μεγάλη μετατόπιση Stokes και είναι ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση ως ιχνηθέτες φθορισμού για την αποφυγή παρεμβολών από άλλα υλικά φθορισμού που υπάρχουν στο δείγμα. Ένα πλεονέκτημα της μεγάλης μετατόπισης Stokes είναι η σχεδόν παντελής έλλειψη φασματικής επικάλυψης μεταξύ απορρόφησης και εκπομπής, γεγονός που καθιστά τα χρωμοφόρα με ESIPT πολλά υποσχόμενα για τη χρήση τους ως αισθητήρες φθορισμού.

Τα μόρια με ESIPT έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή λόγω του διαχωρισμένου διπλού φθορισμού τους σε έναν κύκλο τεσσάρων επιπέδων που ενσωματώνει τις θεμελιώδεις και διεγερμένες καταστάσεις δύο διαφορετικών ταυτομερών. Για παράδειγμα, η 2-(20-υδροξυφαινυλ) βενζοξαζόλη (HBO) ‘υιοθετεί’ κατά προτίμηση την ενόλική μορφή (E) και σταθεροποιείται μέσω ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου στη θεμελιώδη κατάσταση. Κατά την φωτοδιέγερση στα  $320\text{nm}$ , το διεγερμένο ενολικό ταυτομερές ( $E^*$ ) γρήγορα μετατρέπεται σε διεγερμένο κετο ( $K^*$ ) ταυτομερές μέσω ESIPT σε μια χρονική κλίμακα της τάξης των υποπικοδευτερολέπτων, η οποία δημιουργεί μια ζώνη εκπομπής ( $\sim 500\text{ nm}$ ) με μεγάλη μετατόπιση Stokes (Σχήμα 1.2.14). Με την επιστροφή στη θεμελιώδη κατάσταση, η (K) κετο - μορφή επανέρχεται



στην αρχική ενολική μορφή, μέσω μιας αντίστροφης μεταφοράς πρωτονίων. Άλλα διεγερμένα ενολικά μόρια που δεν υφίστανται ESIPT είναι υπεύθυνα για τη ζώνη εκπομπής σε μικρότερα μήκη κύματος (~430 nm).

Με λίγα λόγια, η μεταφορά διεγερμένης κατάστασης πρωτονίων παίζει ένα σημαντικό ρόλο σε ορισμένες φωτοεπαγόμενες χημικές και βιολογικές διεργασίες και πολλοί αισθητήρες που βασίζονται στην ESIPT έχουν αναπτυχθεί για διάφορες εφαρμογές. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι τύποι φθοριοφόρων μορίων για την δημιουργία ESIPT μορίων εξακολουθούν να σπανίζουν, και τα περισσότερα από αυτά έχουν μικρότερο μήκος κύματος εκπομπής (συνήθως στις μπλε και πράσινες περιοχές).



**Σχήμα 1.2.14:** Απεικόνιση της ESIPT για την HBO.

Επιπλέον, τα σήματα μεταφοράς πρωτονίων ορισμένων μορίων ESIPT είναι πολύ αδύναμα σε υδατικό διάλυμα, κάτι το οποίο περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές τους. Συνεπώς, είναι πολύ επιθυμητό να αναπτυχθούν νέα φθοροφόρα που βασίζονται στην ESIPT ώστε να ανταποκρίνονται σε διαφορετικές απαιτήσεις εφαρμογών.



*Κεφάλαιο 2*  
*Πειραματικό Μέρος*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν. Το άλας του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε είναι το  $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ως υποκαταστάτης χρησιμοποιήθηκε το 2,5-διύδροξυτερεφθαλικό οξύ ( $\text{H}_4\text{dhtp}$ ). Οι οργανικοί διαλύτες N,N-διμεθυλο-ακεταμίδιο (DMAc), μεθανόλη (MeOH), αιθανόλη (EtOH) και τετραϋδροφουράνιο (THF) αγοράστηκαν από το εμπόριο και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν, ενώ για τα πειράματα φωτοφωταύγειας ξηράνθηκαν και καθαρίστηκαν με γνωστές μεθόδους. Στις αντιδράσεις όπου χρησιμοποιήθηκε νερό, αυτό ήταν απιονισμένο.

### 2.2. Αντιδράσεις που οδήγησαν στη σύνθεση νέων ενώσεων

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

#### **[Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·DMAc [AEMOF-1·DMAc, Alkaline Earth metal ion MOF-1·DMAc]**

Σε δοχείο Teflon όπου αναδεύοταν διάλυμα του υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{dhtp}$  (0.12 g, 0.61 mmol) σε 5 ml DMA/H<sub>2</sub>O (αναλογία 9:1 v/v), προστέθηκε το  $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.08 g, 0.37 mmol). Το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου πέντε λεπτά, και στη συνέχεια το δοχείο Teflon μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο από ανοξείδωτο ατσάλι. Το αυτόκλειστο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 120°C, όπου παρέμεινε για 20 h, μετά από το πέρας των οποίων αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Οι άχρωμοι κρύσταλλοι που προέκυψαν απομονώθηκαν με διήθηση και ξηράνθηκαν στον αέρα.

Η ένωση AEMOF-1·DMAc αναλύθηκε ως AEMOF-1·DMAc. Στοιχειακή ανάλυση (%) για την  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{MgNO}_9$ : C 41.95, H 4.99, N 4.08. Βρέθηκαν: C 41.85, H 5.03, N 4.28.

#### **[Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [AEMOF-1']**

Για την απομόνωση της ένωσης AEMOF-1', χρησιμοποιήθηκαν περίπου 40mg της ένωσης AEMOF-1·DMAc τα οποία προστέθηκαν σε 10 ml μεθανόλης και το μίγμα

αναδεύτηκε για 12 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένωση που περιείχε μεθανόλη και ξηράνθηκε στους 50 °C για περίπου 4 h, ώστε να προκύψει η ένωση AEMOF-1' (guest – free).

Η ένωση AEMOF-1' αναλύθηκε ως AEMOF-1. Στοιχειακή ανάλυση (%) για την  $C_8H_8MgO_8$ : C 37.47, H 3.14, N 0. Βρέθηκαν: C 37.56, H 2.95, N 0.

#### **[Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ xMeOH [AEMOF-1 $\cdot$ xMeOH]**

Για την απομόνωση της ένωσης [AEMOF-1 $\cdot$ xMeOH], χρησιμοποιήθηκαν περίπου 40 mg της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ DMAc τα οποία προστέθηκαν σε 10 ml μεθανόλης και το μίγμα αναδεύτηκε για 12 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένωση AEMOF-1 $\cdot$ xMeOH.

#### **[Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O [AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O]**

Για την απομόνωση της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 20 mg της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ DMAc τα οποία προστέθηκαν σε νερό (5% v/v σε περίπου 2 ml THF) και το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 2 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένυδρη ένωση AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O.

Η ένυδρη ένωση AEMOF-1 αναλύθηκε ως AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O. Στοιχειακή ανάλυση (%) για την  $C_8H_{20}MgO_{14}$ : C 26.36, H 5.53, N, 0. Βρέθηκαν: C 26.43, H 5.48, N 0.

#### **[Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ xEtOH [AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH]**

Για την απομόνωση της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 20 mg της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ DMAc τα οποία προστέθηκαν σε αιθανόλη (absolute) και το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 2 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένωση AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH.

### **2.3. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού – Οργανολογία**

Η στοιχειακή ανάλυση (C, H, N) έγινε στις εγκαταστάσεις του τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κύπρου, στην Λευκωσία.

**Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους:** Τα δεδομένα για όλες τις ενώσεις συλλέχθηκαν σε ένα STOE (IPDS-2) περιθλασίμετρο (δεδομένα σε θερμοκρασία δωματίου και 77 K). Η αναγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (data reduction) έγινε χρησιμοποιώντας λογισμικό X-AREA. Οι κρυσταλλικές δομές

επλύθηκαν χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS, ενώ η βελτιστοποίηση (refinement) των δομών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXL. Οι αναπαραστάσεις των δομών πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των προγραμμάτων Diamond και Mercury.

**Περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη:** Οι μελέτες περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη έγιναν σε περιθλασίμετρο Rigaku Ultima IV (με ακτινοβολία CuK $\alpha$ ). Η μελέτη αυτή είναι απαραίτητη για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας της μικροκρυσταλλικής σκόνης που απομονώθηκε. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασογράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε, με το θεωρητικά αναμενόμενο με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες για την ένωση AEMOF-1 για να διαπιστωθεί η θερμική σταθερότητα της δομής της.

**Φασματοσκοπία Υπερύθρου:** Τα φάσματα υπερύθρου (FTIR – Fourier Transform InfraRed) στερεών δισκίων KBr των ενώσεων καταγράφηκαν στην περιοχή 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin-Elmer Spectrum GX.

**Θερμοβαρμετρική ανάλυση:** Οι μελέτες θερμικής σταθερότητας διεξήχθησαν με θερμοβαρμετρικό αναλυτή Perkin-Elmer Pyris–Diamond. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και τον υπολογισμό του μοριακού τύπου της ένωσης, καθώς και για τη διαπίστωση της θερμοκρασίας στην οποία παραμένει σταθερή η ένωση.

**Μετρήσεις προσρόφησης αερίου:** Δύο δείγματα μετρήθηκαν, η ένωση AEMOF-1 ανταλλαγής με EtOH (μετά από ξήρανση με υγρό CO<sub>2</sub>) και η ένωση ανταλλαγής με MeOH. Οι ισόθερμες της προσρόφησης αερίου μετρήθηκαν σε έναν ογκομετρικό αναλυτή Quantachrome NOVA 3200e. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα απαερώθηκαν στους 60 °C υπό κενό (<10<sup>-5</sup> Torr) για 12 h για την απομάκρυνση των διαλυτών και της υγρασίας. Οι ισόθερμες του N<sub>2</sub> λήφθηκαν χρησιμοποιώντας ένα λουτρό υγρού αζώτου (-196°C), ενώ οι ισόθερμες του CO<sub>2</sub> στους 0°C μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα λουτρό κυκλοφορούντος νερού PolyScience MX (50:50 vol% νερού/αιθυλενίου σε μίγμα γλυκόλης). Η ειδική επιφάνεια υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την μέθοδο Brumauer-Emmett-Teller (BET) στα δεδομένα προσρόφησης N<sub>2</sub> σε σχετική πίεση 0.05-0.25. Ο συνολικός όγκος πόρων εκτιμήθηκε από το προσροφημένο ποσό σε σχετική πίεση P/P<sub>0</sub>=0.98. Η φαινομενική επιφάνεια

Dubinin-Radushkevich (DR) υπολογίστηκε από τις ισόθερμες προσρόφησης του CO<sub>2</sub> σε χαμηλές πιέσεις  $P/P_0=0.0015-0.01$ . Η κατανομή μεγέθους των μικροπόρων προσδιορίστηκε με τη χρήση της density function theory (DFT) στα δεδομένα προσρόφησης του CO<sub>2</sub>.

**Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis):** Τα φάσματα υπεριώδους – ορατού ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου σε έναν Shimadzu 1200 PC σε φάσμα μήκους κύματος από 200 έως 800 nm. Το BaSO<sub>4</sub> σε σκόνη χρησιμοποιήθηκε ως υλικό αναφοράς (100% ανάκλαση) και ως υλικό βάσης στην οποία τοποθετούνταν το κάθε δείγμα σε σκόνη. Τα δεδομένα ανακλαστικότητας μετατράπηκαν σε απορρόφηση χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kubelka-Munk.

**Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR):** Τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR μετρήθηκαν σε ένα φασματόμετρο Bruker 250 MHz.

**Φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας:** Σταθερής κατάστασης φάσματα εκπομπής και διέγερσης μετρήθηκαν σε ένα φθορισμόμετρο Perkin Elmer LS55 το οποίο είναι εξοπλισμένο με μαγνητικά εξαρτήματα ανάδευσης και φωσφορισμού. Η πηγή φωτός ήταν μια λάμπα Xe και ο ανιχνευτής ένας ευαίσθητος φωτοπολλαπλασιαστής Hamamatsu R928 (photomultiplier tube - PMT). Μια τάση PMT στα 775 χρησιμοποιήθηκε για όλες τις μετρήσεις. Για τα πειράματα ανίχνευσης νερού, 2 mg του MOF στη μορφή λεπτής σκόνης αιωρήθηκαν σε 2 ml του οργανικού διαλύτη και τοποθετήθηκαν σε μια κυψελίδα φθορισμού. Ποσότητες νερού προστέθηκαν με τη χρήση μικροπιπέτας ακρίβειας (εύρος: 0,1 - 10μL) προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση νερού. Φάσματα εκπομπής καταγράφονταν 2 λεπτά μετά κάθε προσθήκη. Το σύστημα κρατήθηκε σε εναιώρημα με συνεχή ανάδευση, χρησιμοποιώντας το μαγνητικό εξάρτημα ανάδευσης του οργάνου. Το φάσμα εκπομπής μετά από κάθε προσθήκη καταγράφονταν τρεις φορές για να εξασφαλιστεί η σταθερότητα του σήματος. Καμία αλλαγή στο τελικό φάσμα εκπομπής του MOF δεν παρατηρήθηκε κατά την ανάδευση του εναιωρήματος για τουλάχιστον 2 ώρες.

Για τη συλλογή των φασμάτων εκπομπής σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κλειστού κύκλου κρυστάτη He (Sumitomo SHI-950 / Janis Research CCS-500/204) και διεγέρθηκαν με μια λυχνία Ξένου (Xe) (300W, Oriel Instruments). Το εκπεμπόμενο φως αναλύθηκε με υψηλής ανάλυσης μονοχρωμάτορα iHR320 Horiba Jobin-Yvon και ανιχνεύθηκε με ένα φωτοπολλαπλασιαστή



(Hamamatsu R928). Όλα τα φάσματα διορθώθηκαν για τις ενόργανες λειτουργίες. Οι κβαντικές αποδόσεις προσδιορίστηκαν με απόλυτη μέθοδο χρησιμοποιώντας ένα φασματοφθορισμόμετρο Fluorolog FL3-22 Horiba Jobin-Yvon και μια σφαίρα ολοκλήρωσης (GMP SA). Κάθε δείγμα μετρήθηκε αρκετές φορές υπό ελαφρώς διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Το εκτιμώμενο πειραματικό σφάλμα για τον προσδιορισμό των κβαντικών αποδόσεων είναι 10%.

**Θεωρητικοί υπολογισμοί:** Οι βελτιστοποιήσεις της γεωμετρίας της θεμελιώδους κατάστασης  $S_0$  και της πρώτης απλής διεγερμένης κατάστασης  $S_1$  πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους DFT και TDDFT αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 09.

#### 2.4. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα

Στους πίνακες που ακολουθούν περιλαμβάνονται επιλεγμένα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την ένωση AEMOF-1·DMAc που λήφθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες.

**Πίνακας 2.4.1:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης AEMOF-1·DMAc στους 293 K.

Παράμετρος	Ένωση AEMOF-1·DMAc
Εμπειρικός Τύπος	$C_{12}H_{17}MgNO_9$
Μοριακό Βάρος	343.58
Θερμοκρασία (K)	293(2) K
Μήκος Κύματος (Å) (MoK $\alpha$ )	1.540600 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	$C2/c$
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 13.741(3)\text{Å}$ , $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.972(3)\text{Å}$ , $\beta = 113.76(3)^\circ$ $c = 8.8045(18)\text{Å}$ , $\gamma = 90^\circ$
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1547.1 Å <sup>3</sup>
Z	4
$\rho_{calcd}(\text{g/cm}^3)$	1.47501 g/cm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	5 έως 50°
$R_{int}$	0.0260
Τελικές ενδείξεις R [ $I > 2\sigma(I)$ ] <sup><math>\beta</math></sup> , $\gamma$	$R_1 = 0.0452$ , $wR_2 = 0.1311$

<sup>$\alpha$</sup> GOF =  $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)]^{1/2}$  όπου n και p σταθερές,  <sup>$\beta$</sup>  $I > 2\sigma(I)$ ,  <sup>$\gamma$</sup>  $R_1 = 100\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$ ,

<sup>$\delta$</sup>  $wR_2 = 100[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o^2) + [(ap)^2 + bp]$  όπου  $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$

**Πίνακας 2.4.2:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα της ένωσης **ΑΕΜΟF-1·DMAc** στους 100 Κ.

Παράμετρος	Ένωση ΑΕΜΟF-1·DMAc
Εμπειρικός Τύπος	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> MgNO <sub>9</sub>
Μοριακό Βάρος	343.58
Θερμοκρασία (Κ)	100(2) Κ
Μήκος Κύματος (Å) (MoKα)	1.540600 Å
Κρυσταλλικό Σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα Χώρου	C2/c
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	a = 13.5104(4)Å, α = 90° b = 14.1107(4)Å, β = 114.617(3)° c = 8.8000(3)Å, γ = 90°
Όγκος (Å <sup>3</sup> )	1525.17 Å <sup>3</sup>
Z	4
$\rho_{calcd}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.496g/cm <sup>3</sup>
$\theta$ περιοχή συλλογής δεδομένων (°)	5 έως 68°
R <sub>int</sub>	0.0901
Τελικές ενδείξεις R [I>2σ(I)] <sup>β, γ</sup>	R <sub>1</sub> =0.0646 , wR <sub>2</sub> =0.2038

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

*Κεφάλαιο 3*  
*Αποτελέσματα και Συζήτηση*



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

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν νέα MOFs, με υποκαταστάτη το 2,5-διϋδροξυ-τερεφθαλικό οξύ ( $H_2dhtp$ ) και μεταλλοϊόν το Mg, με στόχο την περαιτέρω ανάπτυξη της χημείας των MOFs ιόντων αλκαλικών γαιών (AEMOFs) με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη. Ο δεύτερος, ιδιαίτερα σημαντικός στόχος, ήταν η απομόνωση MOFs, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες, για παράδειγμα για την ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες.

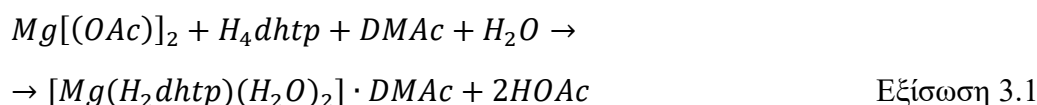
Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικός στη σύνθεση νέων MOFs, λόγω της δυνατότητας τους να εντάσσεται ποικιλοτρόπως με μεταλλοϊόντα. Συγκεκριμένα, αυτός ο υποκαταστάτης εντάσσεται μέσω των καρβοξυλικών O που διαθέτει και οδηγεί σε πολυδιάστατα πολυμερή ένταξης, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να γίνει ένταξη και μέσω πρωτονιομένων ή αποπρωτονιωμένων OH-ομάδων. Σημαντικό πλεονέκτημά του είναι ότι περιέχει άτομα δότες διαφορετικής σκληρότητας κι έτσι μπορεί να ενταχθεί τόσο με σκληρά, όσο και με ενδιάμεσης σκληρότητας μεταλλοϊόντα, ανάλογα με τα άτομα δότες που θα ενταχθούν. Έτσι, έχει την ικανότητα να σχηματίζει ενώσεις με μεγάλη ποικιλία μεταλλοϊόντων και να ενταχθεί με διάφορους τρόπους οδηγώντας σε ενώσεις με πρωτότυπες δομικές τοπολογίες. Επίσης, λόγω των καρβοξυλικών υποκαταστατών του, οι οποίοι συνήθως εντάσσονται αποπρωτονιωμένοι, έχει τη δυνατότητα να ισοσταθμίσει το θετικό φορτίο που φέρουν τα μεταλλοϊόντα και να οδηγήσει έτσι σε ουδέτερα MOFs. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα σημαντικό συνθετικό στόχο, καθώς ουδέτερα MOFs αναμένεται να περιέχουν στους πόρους τους μόνο διαλύτες πλέγματος, οι οποίοι μπορούν να απομακρυνθούν σχετικά εύκολα χωρίς να καταρρεύσει η δομή του υλικού. Επίσης, λόγω των OH ομάδων που διαθέτει μπορεί να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου και να σταθεροποιείται ευρισκόμενος στο πλέγμα των MOFs, συμπεριφερόμενος έτσι, ως μήτρα γύρω από την οποία αναπτύσσονται νέα MOFs. Ακόμη, κατόπιν διέγερσης, ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης  $H_2dhtp^{2-}$ , εμφανίζει το φαινόμενο ESIPT, γεγονός που τον καθιστά ικανό να σχηματίζει MOFs με εξαιρετικές ικανότητες φθορισμού, μια ιδιότητα ιδιαίτερα χρήσιμη για την σύνθεση MOFs που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες. Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα συνδυαζόμενα με το γεγονός ότι είναι οικονομικά προσιτός, καθιστούν τον

συγκεκριμένο υποκαταστάτη ιδανικό για τη σύνθεση MOFs με πρωτότυπες δομικές τοπολογίες πορώδεις δομές και ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Μία ανασκόπηση στη βιβλιογραφία φανέρωσε ότι με τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη υπάρχουν αναφορές ενώσεων με το Mg, αλλά και με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης. Παρόλα αυτά, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη μελέτη του συγκεκριμένου υποκαταστάτη, μιας και οι καρβοξυλικές και ύδροξυ ομάδες του μπορούν να ενταχθούν με διάφορους τρόπους και να οδηγήσουν σε ποικιλία ενώσεων. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η χημεία ένταξης αυτού του υποκαταστάτη φαινομενικά έχει μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό, θεωρείται ότι είναι ιδανικός για την απομόνωση νέων μικροπορώδων MOFs με ενδιαφέρουσες ιδιότητες, δεδομένου ότι μικρές τροποποιήσεις στο αντιδρών μίγμα και στις συνθήκες αντίδρασης (πχ. διαλύτες, αναλογία αντιδρώντων, θερμοκρασία κλπ) πιθανά να οδηγούν σε τελείως διαφορετικά προϊόντα.

Η συνθετική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση MOFs, περιλαμβάνει α) προσθήκη του μεταλλοϊόντος στο διάλυμα που περιέχει τον υποκαταστάτη και αντίδραση κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες και β) αντιδράσεις ανταλλαγής διαλυτών.

Η πρώτη ένωση που συντέθηκε είναι η  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMAc$  (**AEMOF-1.DMAc**) η οποία απομονώθηκε σε απόδοση 71%. Από την αντίδραση του  $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  με  $H_4dhtp$  σε αναλογία 1:1.6 σε διαλύτες DMAc και  $H_2O$  σε αναλογία 9:1 v/v στους 120°C (διαλυτοθερμικές συνθήκες). Η στοιχειομετρική αντίδραση για τη σύνθεση της ένωσης AEMOF-1·DMAc περιγράφεται στην ακόλουθη χημική εξίσωση:



Από την παραπάνω εξίσωση είναι ξεκάθαρο ότι τα  $OAc^-$  υποβοηθούν την αποπρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων του υποκαταστάτη ο οποίος στη συνέχεια μπορεί να ενωθεί με τα ιόντα  $Mg^{2+}$ .

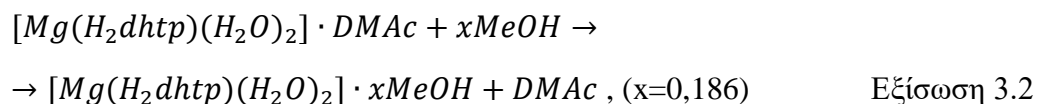
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην εισαγωγή, έχουν μελετηθεί ενώσεις του Mg με υποκαταστάτη το  $H_4dhtp$ . Χρησιμοποιώντας λοιπόν,  $Mg(NO_3)_2$  και τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη, αλλά ως διαλύτη το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), προκύπτει η γνωστή ένωση  $Mg(dmf)_2(H_2dhtp)$  [54]. Ακόμα, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το THF/ $H_2O$  και

με τη χρήση βασικού διαλύματος (διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου), με χρόνο αντίδρασης τρεις μέρες, προκύπτει μια άλλη ένωση, η  $Mg_2(dhtp)(H_2O)_2 \cdot 8H_2O$  ή CPO-27-Mg [51]. Τέλος, με διαλύτη την αιθανόλη και χρήση πάλι του ίδιου βασικού διαλύματος, και με χρόνο αντίδρασης τρεις μέρες, προκύπτει η ένωση  $Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2$  ή CPO-26-Mg [51].

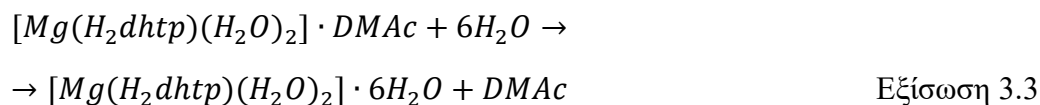
Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το μίγμα DMAc/ $H_2O$ . Η χρήση αυτού του διαλύτη οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης AEMOF-1·DMAc με τελείως καινούργια δομικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τις γνωστές ενώσεις. Έτσι γίνεται ξεκάθαρο πόσο σημαντική είναι η επιλογή του διαλύτη για σύνθεση νέων MOFs. Επίσης, αποφύγαμε τη χρήση βάσης (εκτός από τα οξικά  $OAc^-$ ) για να διατηρήσουμε πρωτονιομένες τις OH-ομάδες, ώστε η ένωση να παρουσιάζει ES IPT. Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης AEMOF-1·DMAc και τη διαπίστωση ότι είναι ουδέτερη διαθέτοντας μεγάλο κενό χώρο στους πόρους, αποφασίστηκε η πραγματοποίηση αντιδράσεων με διάφορα οργανικά μόρια με στόχο την εισαγωγή/αφαίρεση ξένων μορίων από τους πόρους της ένωσης. Συγκεκριμένα, στοχεύσαμε στην ανταλλαγή των μορίων πλέγματος DMAc με διάφορους διαλύτες, όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη και το νερό.

Οι ενώσεις AEMOF-1·xEtOH, AEMOF-1·xMeOH, AEMOF-1·6 $H_2O$  απομονώθηκαν από την AEMOF-1·DMAc με αντιδράσεις ανταλλαγής. Συγκεκριμένα με κατεργασία της AEMOF-1·DMAc με MeOH, EtOH, THF/ $H_2O$  απομονώνονται οι ενώσεις AEMOF-1·xMeOH, AEMOF-1·xEtOH και AEMOF-1·6 $H_2O$  αντίστοιχα. Ο σκοπός της σύνθεσης αυτών των ενώσεων ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφόρων διαλυτών στις ιδιότητες φωταύγειας, όπως θα δούμε στη συνέχεια, καθώς και η ανταλλαγή του DMAc από πτητικά οργανικά μόρια (MeOH, EtOH) που θα μπορούσαν να απομακρυνθούν από τους πόρους της ένωσης κάτω από ήπιες συνθήκες χωρίς κατάρρευση της δομής.

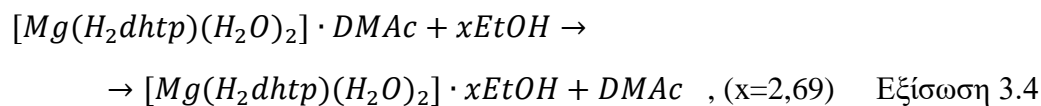
Για τη σύνθεση της ένωσης  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xMeOH$  (AEMOF-1·xMeOH), περίπου 40 mg της ένωσης AEMOF-1·DMAc προστέθηκαν σε 10 ml μεθανόλης και το μίγμα αναδεύτηκε για 12 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένωση AEMOF-1·xMeOH που περιείχε μεθανόλη. Η αντίδραση που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης είναι:



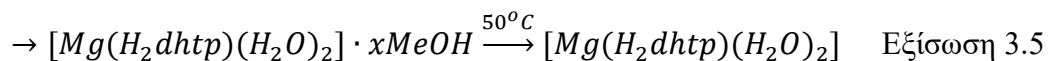
Για το σχηματισμό της ένωσης  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot 6H_2O$  (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O), περίπου 20 mg της ένωσης AEMOF-1·DMAc προστέθηκαν σε νερό (5% v/v σε περίπου 2 ml THF) και το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 2 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένυδρη ένωση AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O. Η αντίδραση που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης είναι:



Για το σχηματισμό της ένωσης  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xEtOH$  (AEMOF-1·xEtOH) περίπου 20 mg της ένωσης AEMOF-1·DMAc προστέθηκαν σε αιθανόλη (absolute) και το μίγμα αναδεύτηκε για περίπου 2 h. Στη συνέχεια, με διήθηση απομονώθηκε η ένωση AEMOF-1·xEtOH που περιείχε αιθανόλη. Η αντίδραση που οδήγησε στην απομόνωση της ένωσης είναι:



Προκειμένου να απομονώσουμε την ένωση χωρίς διαλύτες στους πόρους (AEMOF-1') έγινε ήπια θερμική κατεργασία (στους 50°C) υπό κενό της ένωσης AEMOF-1·xMeOH. Η μεθανόλη (MeOH) είναι πτητική ένωση και μπορεί να απομακρυνθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία χωρίς καταστροφή της δομής:



Να τονίσουμε ότι θερμική κατεργασία της ένωσης AEMOF-1·DMAc οδηγεί σε καταστροφή της δομής (όπως φαίνεται από τα δεδομένα PXRD – Σχήμα 3.5) και άρα δεν είναι ενδεδειγμένος τρόπος για την απελευθέρωση των πόρων της ένωσης.



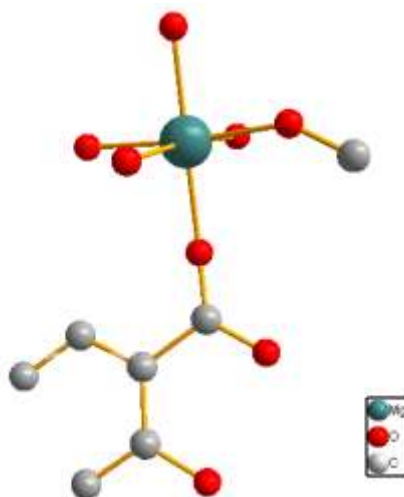
### 3.2. Χαρακτηρισμός των ενώσεων

#### 3.2.1. Χαρακτηρισμός της ένωσης $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$

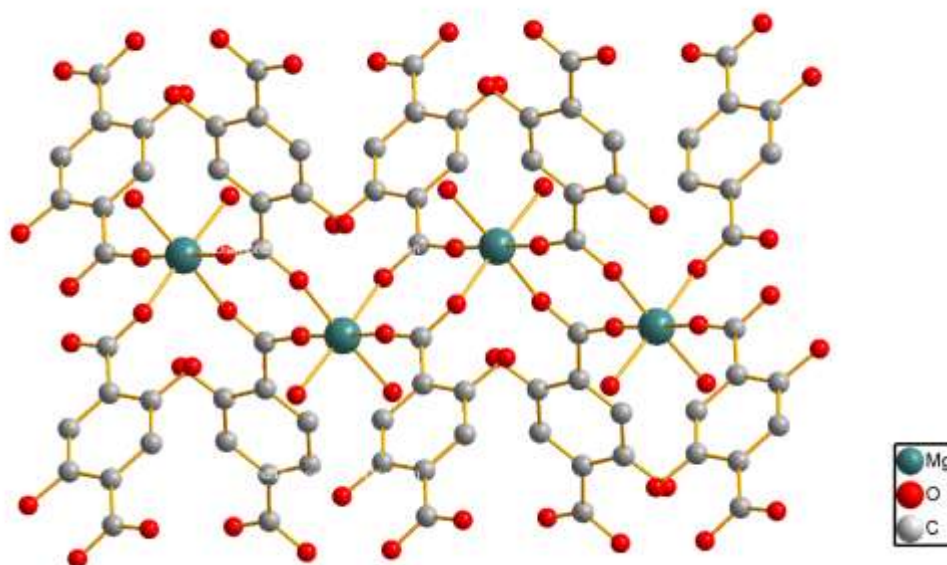
##### (AEMOF-1·DMAc)

##### 3.2.1.1. Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός της ένωσης AEMOF-1·DMAc

Η επίλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης AEMOF-1·DMAc έγινε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 100 K και στους 293 K (κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρουσιάζονται στο πειραματικό μέρος, στους Πίνακες 2.4.2 και 2.4.1 αντίστοιχα), και αποκαλύπτει ότι πρόκειται για το νέο πολυμερές ένταξης  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$ , το οποίο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $C2/c$ . Χαρακτηρίζεται από ένα κρυσταλλογραφικά μοναδικό ιόν  $\text{Mg}^{2+}$ , το οποίο υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία ένταξης και συνδέεται με τέσσερα καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου από τους υποκαταστάτες  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  και δύο τερματικούς υποκαταστάτες νερού (Σχήμα 3.1). Συγκεκριμένα, κάθε άτομο Mg συνδέεται με δύο γειτονικά άτομα Mg από τέσσερις ομάδες  $\eta^1:\eta^1:\mu_2\text{-COO}^-$ , σχηματίζοντας έτσι μια αλυσίδα από οκτάεδρα  $\text{MgO}_6$  κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c (Σχήμα 3.2).

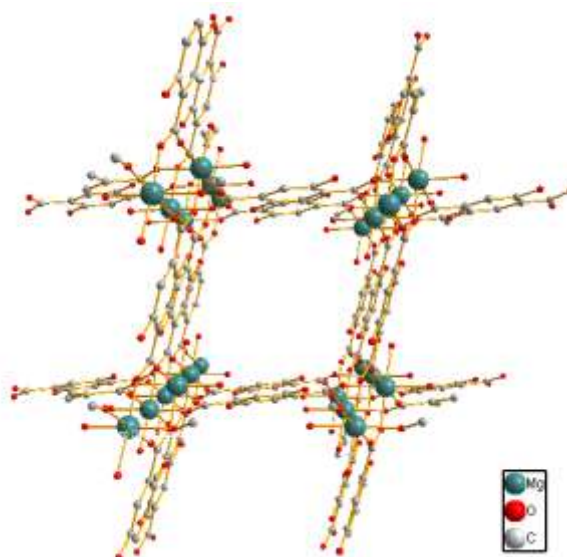


**Σχήμα 3.1:** Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της AEMOF-1·DMAc.



*Σχήμα 3.2: Μια αλυσίδα των οκταέδρων  $MgO_6$ .*

Οι αλυσίδες διασυνδέονται μέσω των  $H_2dhtp^{2-}$  υποκαταστατών για το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλαισίου (Σχήμα 3.3), το οποίο επιδεικνύει εν δυνάμει προσβάσιμη επιφάνεια της ένωσης περίπου 45% της συνολικής επιφάνειας του υλικού και μέγεθος πόρων περίπου 6 Å, υπολογισμένα από το πρόγραμμα PLATON (αφού έχουν αφαιρεθεί όλα τα φιλοξενούμενα μόρια DMAc από τους πόρους).



*Σχήμα 3.3: Η τρισδιάστατη δομή της AEMOF-1·DMAc.*

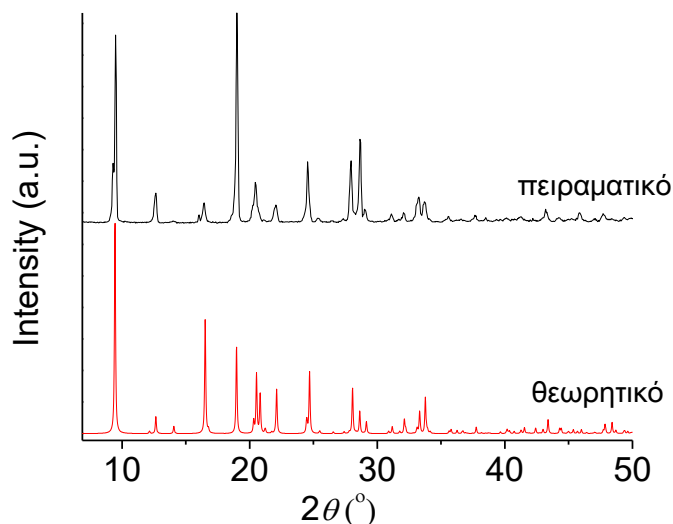
**Πίνακας 3.1** Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και γωνίες (°) για την ένωση **AEMOF-1·DMAc**

<b>Μήκη δεσμών (Å) της ένωσης AEMOF-1·DMAc</b>			
Mg—O(2)	2.0362(11)	O(1)—C(1)	1.2399(16)
Mg—O(1)	2.0417(11)	C(1)—C(2)	1.5002(19)
Mg—O(4)	2.0801(12)	N(1)—C(6)	1.544(5)
Mg—H(4A)	2.08(3)	N(1)—C(7)	0.954(5)
<b>Γωνίες δεσμών (°) της ένωσης AEMOF-1·DMAc</b>			
O(2 <sup>i</sup> )—Mg—O(2)	88.75(7)	C(1)—O(1)—Mg	162.85(11)
O(2 <sup>i</sup> )—Mg—O(1 <sup>i</sup> )	95.26(5)	Mg—O(4)—H(4)	108.(2)
O(2)—Mg—O(1 <sup>i</sup> )	83.20(5)	Mg—O(4)—H(4A)	78.(2)
O(2 <sup>i</sup> )—Mg—O(1)	83.20(5)	C(4)—C(2)—C(1)	121.60(12)
O(2)—Mg—O(1)	95.27(5)	C(4 <sup>iii</sup> )—C3—C(2)	120.90(12)
O(1 <sup>i</sup> )—Mg—O(1)	177.87(7)	C(4 <sup>iii</sup> )—C(3)—H(3A)	119.500
O(2 <sup>i</sup> )—Mg—O(4)	91.42(5)	C(2)—C(3)—H(3A)	119.500
O(2)—Mg—O(4)	173.84(5)	O(3)—C(4)—C(3 <sup>iii</sup> )	117.66(12)
O(1 <sup>i</sup> )—Mg—O(4)	90.65(5)	O(3)—C(4)—C(2)	122.47(12)
O(1)—Mg—O(4)	90.87(5)	C(3 <sup>iii</sup> )—C(4)—C(2)	119.87(12)
O(2 <sup>i</sup> )—Mg—O(4 <sup>i</sup> )	173.84(5)	C(7)—N(1)—N(1 <sup>iv</sup> )	83.2(4)
O(2)—Mg—O(4 <sup>i</sup> )	91.42(5)	N(1)—C(7)—C(5 <sup>v</sup> )	69.2(3)
O(2)—Mg—H(4A)	162.0(2)	C(7 <sup>iv</sup> )—N(1)—C(6)	114.0(3)
O(1)—Mg—H(4A)	67.6(3)	C(7 <sup>iv</sup> )—C(7)—N(1)	92.7(3)
O(4)—Mg—H(4A)	23.8(2)	C(7 <sup>iv</sup> )—C(7)—O(5 <sup>vii</sup> )	69.43(17)

**3.2.1.2. Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων Χ σκόνης της ένωσης AEMOF-1·DMAc**

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη διατριβή για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών (ή πολυκρυσταλλικών) δειγμάτων που απομονώθηκαν. Αυτό έγινε μέσω σύγκρισης του περιθλασιγράμματος του μικροκρυσταλλικού δείγματος που λαμβανόταν σε κάθε περίπτωση με το θεωρητικά αναμενόμενο, με βάση την κρυσταλλική δομή της ένωσης. Σημειώνεται ότι, το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα προκύπτει αυτόματα από το αρχείο κρυσταλλογραφικών πληροφοριών (cif file) της ένωσης με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού (π.χ. με το πρόγραμμα MERCURY). Έτσι, μετά από τη σύγκριση του πειραματικού με το θεωρητικά αναμενόμενο περιθλασίγραμμα διαπιστώνεται αν το πολυκρυσταλλικό δείγμα που απομονώνεται ταυτίζεται με το

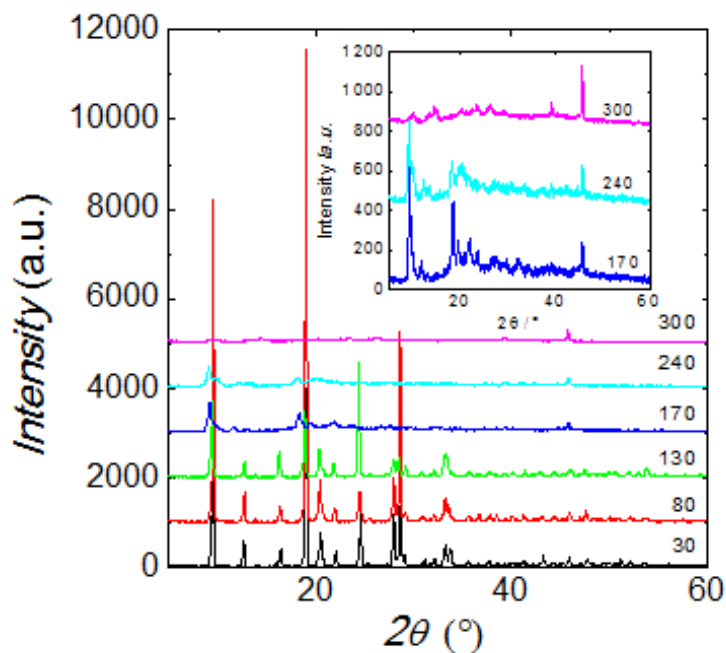
μονοκρυσταλλικό από το οποίο επιλύθηκε η κρυσταλλική δομή, ενώ προκύπτουν και συμπεράσματα για την καθαρότητα του δείγματος.



**Σχήμα 3.4:** Σύγκριση του θεωρητικού με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση **AEMOF-1·DMAc**.

Συγκρίνοντας τα δύο γραφήματα του Σχήματος 3.4 διαπιστώνεται ότι, η ένωση διατηρεί την κρυσταλλικότητά της ακόμα και όταν απομακρυνθεί από το διάλυμα και ότι το υλικό που απομονώθηκε αντιστοιχεί στην ένωση **AEMOF-1·DMAc**, ενώ είναι και σχετικά μεγάλης καθαρότητας. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό αφού οι κορυφές που παρουσιάζουν τα δύο γραφήματα συμπίπτουν.

Πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη περίθλασης ακτίνων X της ένωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες, προκειμένου να διαπιστωθεί η θερμική σταθερότητά της (Σχήμα 3.5). Τα δεδομένα δείχνουν ότι η δομή του MOF διατηρείται μέχρι τους 130 °C, σύμφωνα και με τα δεδομένα της TGA (Σχήμα 3.7 που ακολουθεί) όπου δεν φαίνεται καμία απώλεια βάρους μέχρι τους 130 °C. Ωστόσο, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 130 °C (ένθετο του σχήματος), η δομή του MOF αρχίζει να καταρρέει και πάνω από τους 300 °C (όπου όλοι οι διαλύτες έχουν πιθανώς απομακρυνθεί, Σχήμα 3.7 - TGA) δεν παρατηρούνται κορυφές περίθλασης που να συμπίπτουν με εκείνες του μητρικού MOF.



*Σχήμα 3.5:* Διαγράμματα PXRD διαφορετικών θερμοκρασιών για το AEMOF-1·DMAc.

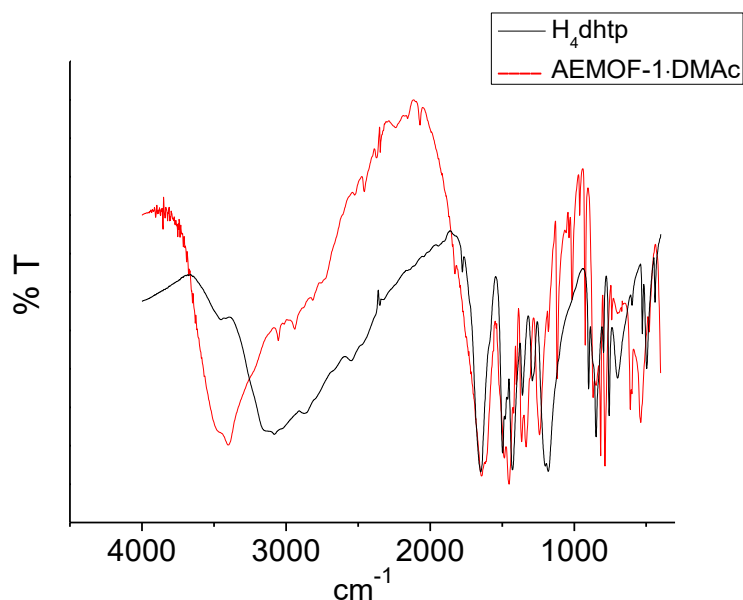
### 3.2.1.3. Φασματοσκοπία υπέρυθρου της ένωσης AEMOF-1·DMAc

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπέρυθρου της ένωσης AEMOF-1·DMAc.

**Πίνακας 3.2:** Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·DMAc και του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>dhtp.

	AEMOF-1·DMAc	H <sub>4</sub> dhtp
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3404	3428
$\nu(=\text{C-H}), \text{cm}^{-1}$	3054	3068
$\nu(\text{C-H, DMAc}), \text{cm}^{-1}$	2940	
(N-CH <sub>3</sub> ) rock, $\text{cm}^{-1}$	1450	
$\nu(\text{C=O, DMAc}), \text{cm}^{-1}$	1648	
$\nu(\text{COOH}), \text{cm}^{-1}$		1650
$\delta(\text{O-H, carboxylic}), \text{cm}^{-1}$		1427
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1612	
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1486	

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.6, το φάσμα υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·DMAc παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους  $3404\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση τάσης δεσμών O-H των μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  και ύδροξυ ομάδων. Στους  $3054\text{ cm}^{-1}$  παρατηρείται κορυφή που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των ομάδων =C-H- του αρωματικού δακτυλίου του  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  υποκαταστάτη. Επίσης, παρατηρείται και μια ασθενής κορυφή στους  $2940\text{ cm}^{-1}$  που πιθανά οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H των μεθυλομάδων του DMAc. Η κορυφή στους  $1486\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην συμμετρική δόνηση τάση του δεσμού  $\text{COO}^-$ . Υπάρχει μια επιπλέον κορυφή στους  $1648\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού  $\nu(\text{C}=\text{O})$  του DMAc όπως φαίνεται και από το φάσμα υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1' (Σχήμα 3.11) όπου η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται λόγω απομάκρυνσης του διαλύτη. Ακόμα, η κορυφή στους  $1450\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην παραμόρφωση του δεσμού (N-CH<sub>3</sub>) του DMAc. Να σημειωθεί ότι η κορυφή στους  $1650\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα υπερύθρου του υποκαταστάτη, που οφείλεται στην ομάδα COOH, καθώς και αυτή στα  $\sim 1427\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη κάμψη της OH ομάδας της COOH, δεν υπάρχουν στο φάσμα της ένωσης AEMOF-1·DMAc λόγω της αποπρωτονίωσης της συγκεκριμένης ομάδας στο MOF. Τέλος, ένας «ώμος» στους  $1612\text{ cm}^{-1}$ , στο φάσμα του MOF, πιθανά αποδίδεται στη αντισυμμετρική δόνηση τάσης  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ant}}$ .

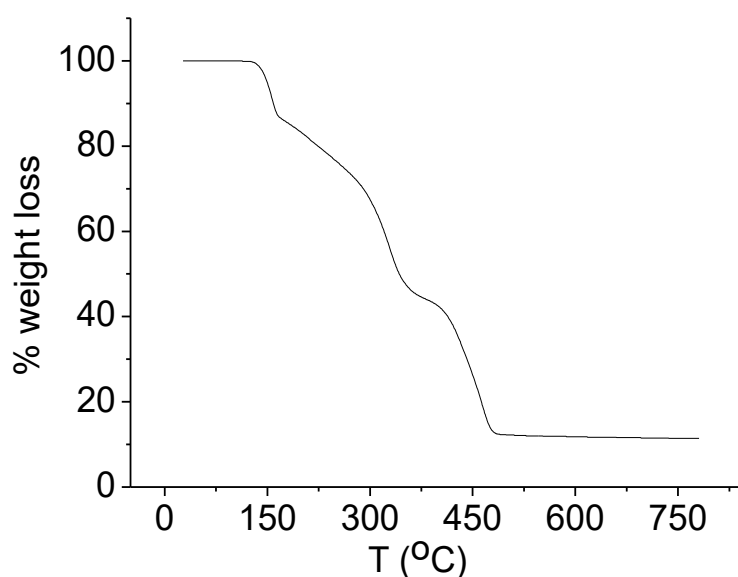


**Σχήμα 3.6:** Το φάσμα υπερύθρου για την ένωση **AEMOF-1·DMAc** συγκρινόμενο με αυτό του ελεύθερου (μη ενταγμένου) υποκαταστάτη.

### 3.2.1.4. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·DMAc

Η τεχνική της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη εργασία για την ταυτοποίηση του ακριβούς αριθμού των διαλυτών πλέγματος που πιθανόν να υπάρχουν στους πόρους των ενώσεων. Επίσης, με την μέθοδο αυτή γίνεται και μία δεύτερη διαπίστωση της καθαρότητας των μικροκρυσταλλικών (ή πολυκρυσταλλικών) δειγμάτων που απομονώθηκαν. Το διάγραμμα % απώλεια μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στο Σχήμα 3.7 φανερώνει ότι υπάρχει μια συνεχής απώλεια βάρους που ξεκινά από τους 125°C και τελειώνει στο 620 °C, λόγω της απομάκρυνσης δύο συντονισμένων μορίων νερού, ενός πλέγματος διαλύτη (DMAc) και ενός υποκαταστάτη H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup>.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το εναπομείναν υλικό από την θερμοβαρουμετρική ανάλυση της ένωσης είναι MgO (όπως επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα PXRD), διαπιστώνεται ότι η συνολική θεωρητική και πειραματική απώλεια βάρους είναι ~ 88,3 και 88,6% αντίστοιχα.

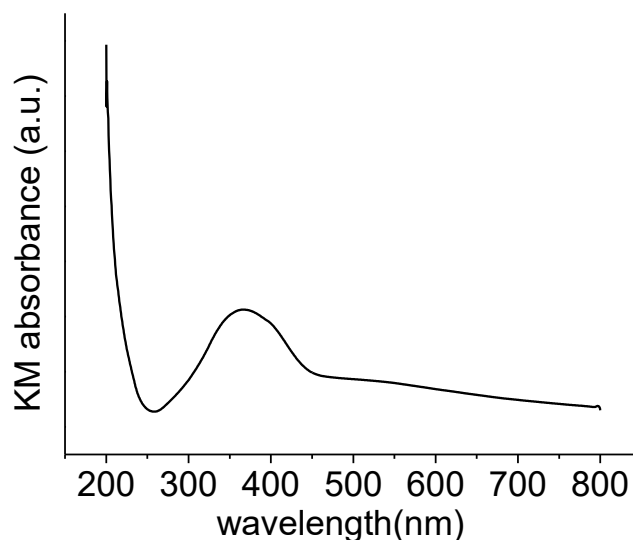


*Σχήμα 3.7: Θερμοβαρουμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·DMAc.*

### 3.2.1.5. Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) της ένωσης AEMOF-1·DMAc

Το φάσμα υπεριώδους – ορατού της ένωσης AEMOF-1·DMAc μετρήθηκε σε στερεά κατάσταση. Ποσότητα των κρυστάλλων της ένωσης τοποθετήθηκε σε μορφή σκόνης πάνω σε στρώμα θειϊκού βαρίου στο φορέα του οργάνου. Στη συνέχεια, το φάσμα

(Σχήμα 3.8) μετρήθηκε με τη μέθοδο διάχυτης ανάκλασης και μετατράπηκε σε απορρόφηση με τη συνάρτηση Kubelka - Munk. Η ένταση έχει κανονικοποιηθεί, ενώ η απορρόφηση παρουσιάζει μέγιστο στα ~ 370 nm και αποδίδεται σε μετάπτωση  $\pi-\pi^*$  του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$ .

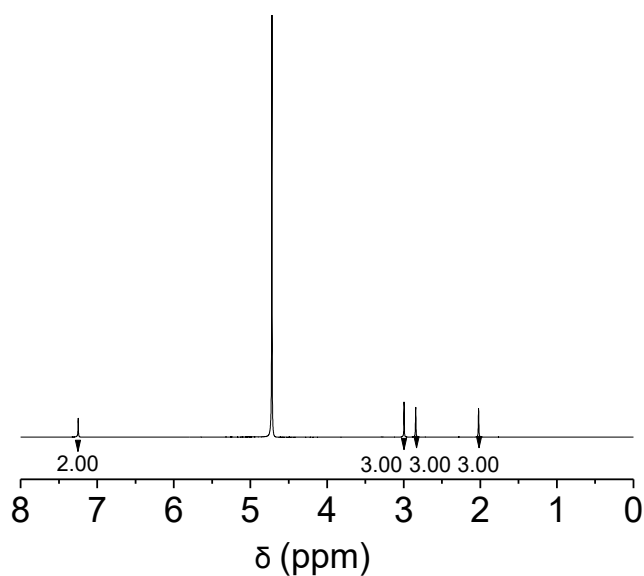


**Σχήμα 3.8:** Φάσμα υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) σε στερεά κατάσταση της ένωσης *AEMOF-1·DMAc*.

### 3.2.1.6. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης *AEMOF-1·DMAc*

Το φάσμα NMR της ένωσης *AEMOF-1·DMAc* λήφθηκε μετά από διάλυση μικρής ποσότητας της ένωσης σε δευτεριωμένο νερό ( $D_2O$ ). Στο Σχήμα 3.9, φαίνονται οι τιμές των ολοκληρωμάτων καθώς και η θέση των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη κορυφή στα 4.76ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ( $D_2O$ ). Στα 7.25ppm εμφανίζεται μία απλή κορυφή που οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη, ενώ στα 3, 2.85 και 2ppm εμφανίζονται απλές κορυφές που οφείλονται στις μεθυλικές ομάδες ( $-CH_3$ ) που υπάρχουν στο διαλύτη της ένωσης *AEMOF-1·DMAc*, *DMAc*. Η αναλογία των ολοκληρωμάτων των κορυφών συμφωνεί με την αναμενόμενη αναλογία των πρωτονίων στην *AEMOF-1·DMAc* (2 αρωματικά πρωτόνια από τον υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$  και εννέα πρωτόνια από τις τρεις μεθυλικές ομάδες ( $-CH_3$ ) του *DMAc*).





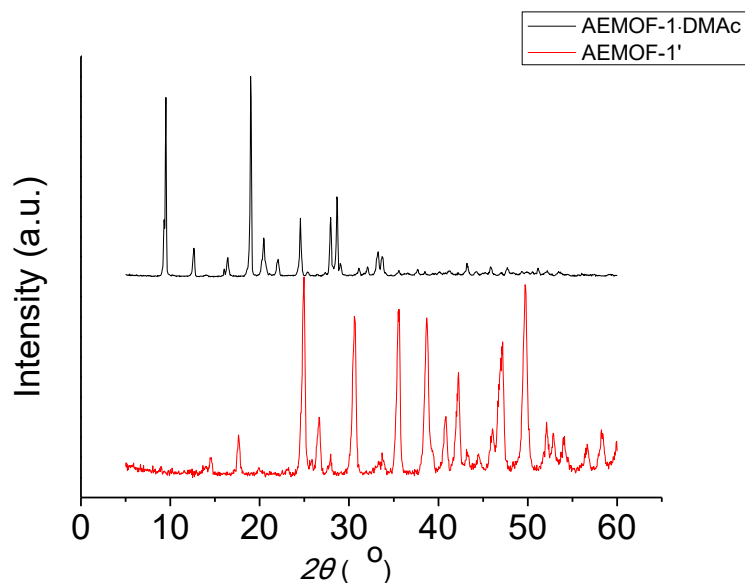
Σχήμα 3.9: Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·DMAc.

### 3.2.2. Χαρακτηρισμός της ένωσης [Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] AEMOF-1'

#### 3.2.2.1. Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης

##### AEMOF-1'

Πραγματοποιήθηκε μελέτη πολυκρυσταλλικού δείγματος της ένωσης με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σκόνης. Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση του περιθλασιγράμματος του πολυκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε με εκείνο της ένωσης AEMOF-1·DMAc (Σχήμα 3.10). Στο διάγραμμα της ένωσης AEMOF-1', παρατηρούμε την απουσία κορυφών στις χαμηλότερες γωνίες (<10°). Αυτό υποδεικνύει τη σημαντική συρρίκνωση της δομής της, σε σύγκριση με εκείνη της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.



**Σχήμα 3.10:** Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης **AEMOF-1'** με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης **AEMOF-1·DMAc**.

### 3.2.2.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1'

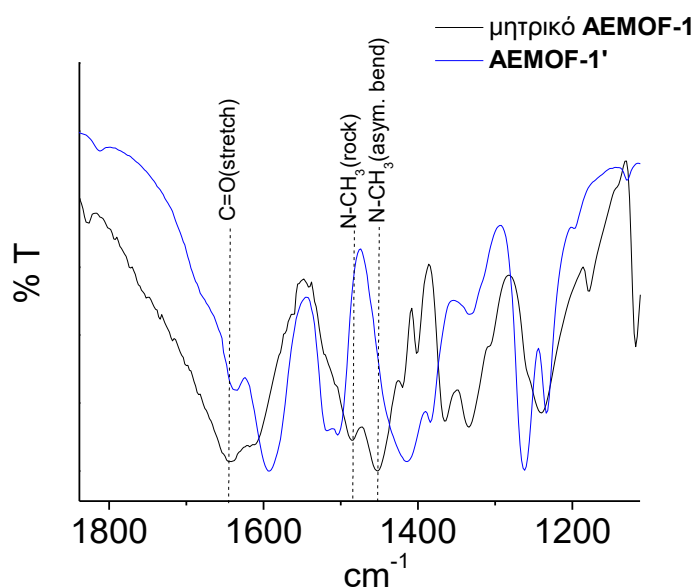
Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc και της ένωσης AEMOF-1'.

**Πίνακας 3.3:** Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1'

	AEMOF-1·DMAc	AEMOF-1'
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3404	3500
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3050	3050
(N-CH <sub>3</sub> ) rock, $\text{cm}^{-1}$	1450	
N-CH <sub>3</sub> , asym. bend	1450	
$\nu(\text{C=O, DMA}), \text{cm}^{-1}$	1648	
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1486	1414
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1612	1594

Στο σχήμα 3.11, παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του διαλύτη της ένωσης AEMOF-1·DMAc DMAc, δεν υπάρχουν στο φάσμα

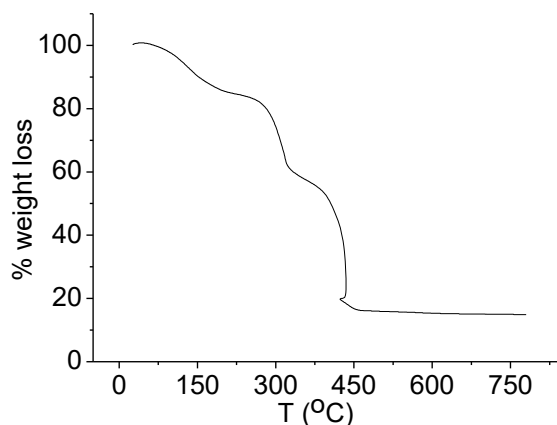
υπερύθρου της ένωσης **AEMOF-1'**. Έτσι, αποδεικνύεται ότι πρόκειται όντως για guest – free ένωση (ο διαλύτης έχει απομακρυνθεί από τη δομή).



**Σχήμα 3.11:** Σύγκριση του φάσματος υπερέθρου της ένωσης **AEMOF-1'** με το φάσμα υπερέθρου της αρχικής ένωσης **AEMOF-1·DMAc**.

### 3.2.2.3. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης **AEMOF-1'**

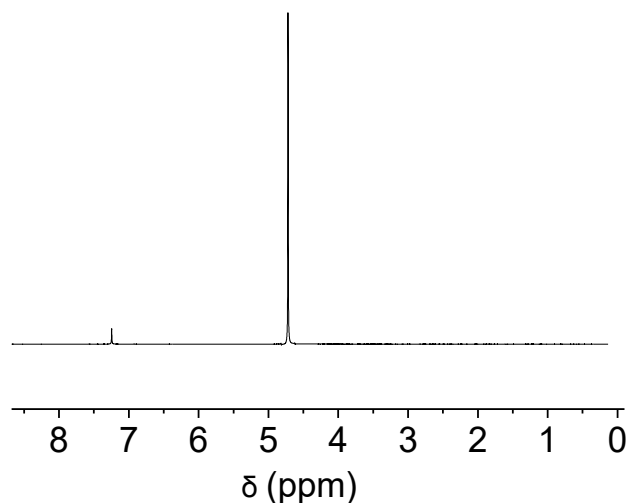
Από το διάγραμμα % απώλεια μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στο Σχήμα 3.12 για την ένωση **AEMOF-1'**, φαίνεται ότι η συνολική θεωρητική και πειραματική απώλεια βάρους είναι 84.3 και 85.1% αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση δύο ενταγμένων μορίων νερού και ενός υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$ , με το εναπομείναν υλικό από την ανάλυση να είναι  $MgO$ .



**Σχήμα 3.12:** Θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ένωσης **AEMOF-1'**.

### 3.2.2.4. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1'

Το φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1' λήφθηκε μετά από διάλυση μικρής ποσότητας της ένωσης σε δευτεριωμένο νερό ( $D_2O$ ). Στο Σχήμα 3.13, φαίνεται η θέση των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη κορυφή στα 4.76ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ( $D_2O$ ). Παρατηρούμε ότι η κορυφή που οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$ , εμφανίζεται στα 7.24ppm, ενώ δεν υπάρχουν οι κορυφές που αντιστοιχούν στις μεθυλικές ομάδες του διαλύτη της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι στη δομή της ένωσης AEMOF-1' δεν υπάρχει DMAc σε συμφωνία με τα δεδομένα IR.



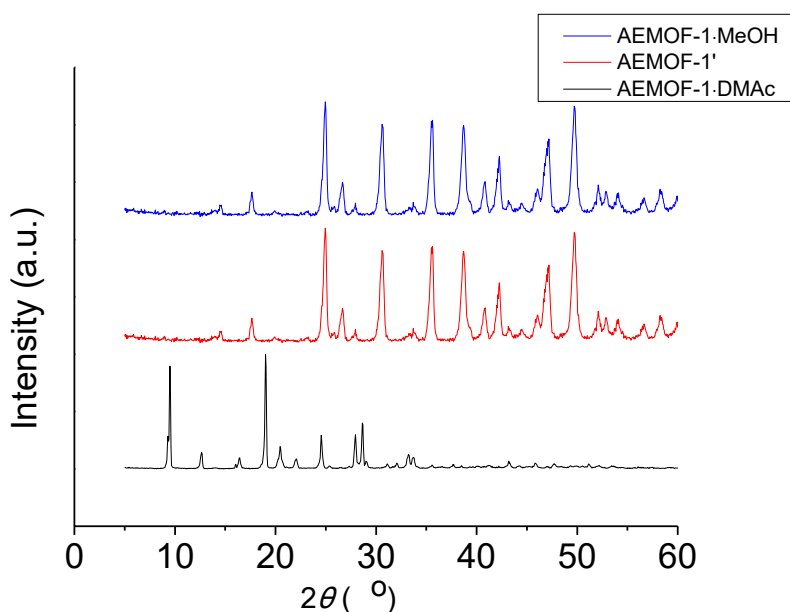
Σχήμα 3.13: Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1'.

### 3.2.3. Χαρακτηρισμός της ένωσης $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot xMeOH$ AEMOF-1·xMeOH

#### 3.2.3.1. Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης AEMOF-1·xMeOH

Για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας του πολυκρυσταλλικού δείγματος που απομονώθηκε πραγματοποιήθηκε μελέτη πολυκρυσταλλικού δείγματος της ένωσης με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σκόνης. Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση του περιθλασιγράμματος του πολυκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε με

εκείνο της ένωσης AEMOF-1·DMAc (Σχήμα 3.14). Στο διάγραμμα της ένωσης AEMOF-1·xMeOH, παρατηρούμε την απουσία κορυφών στις χαμηλότερες γωνίες ( $<10^\circ$ ). Αυτό υποδεικνύει τη σημαντική συρρίκνωση της δομής της, σε σύγκριση με εκείνη της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc. Επίσης η σύγκριση του διαγράμματος της ένωσης AEMOF-1·xMeOH με εκείνο του AEMOF-1' αποδεικνύει ότι οι δύο ενώσεις είναι ισοδομικές. Είναι πιθανό ότι πολύ γρήγορα κατά την παραμονή του AEMOF-1·xMeOH στην ατμόσφαιρα γίνεται εξάτμιση μορίων MeOH από τους πόρους και το AEMOF-1·xMeOH πιθανά μετατρέπεται στο AEMOF-1'.



**Σχήμα 3.14:** Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης **AEMOF-1·xMeOH** με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των ενώσεων **AEMOF-1·DMAc** και **AEMOF-1'**.

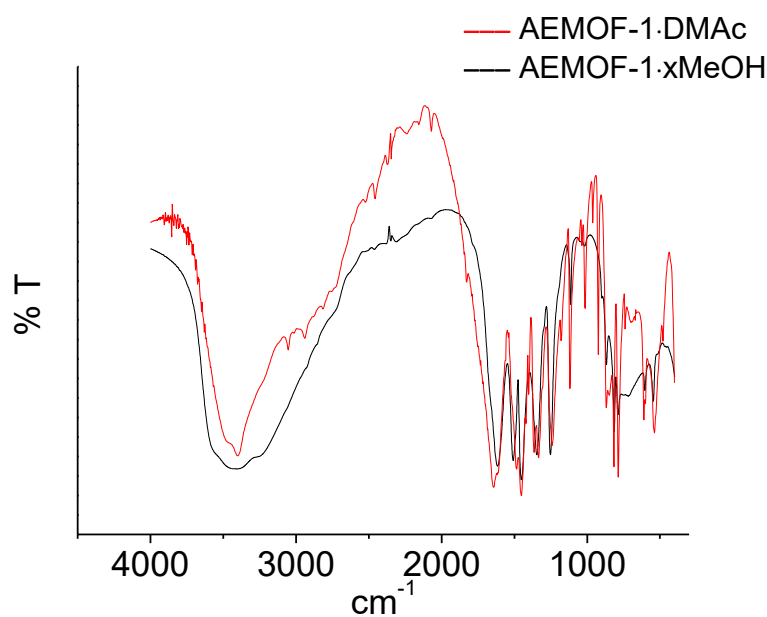
### 3.2.3.2. Φασματοσκοπία υπερόθρου της ένωσης AEMOF-1·xMeOH

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερόθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc και της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.

**Πίνακας 3.4:** Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·xMeOH

	AEMOF-1·DMAc	AEMOF-1·xMeOH
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3404	3420
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3050	3150
(N-CH <sub>3</sub> ) rock, $\text{cm}^{-1}$	1450	
N-CH <sub>3</sub> , asym. bend	1450	
$\nu(\text{C=O, DMA}), \text{cm}^{-1}$	1648	
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1486	1452
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1612	1616

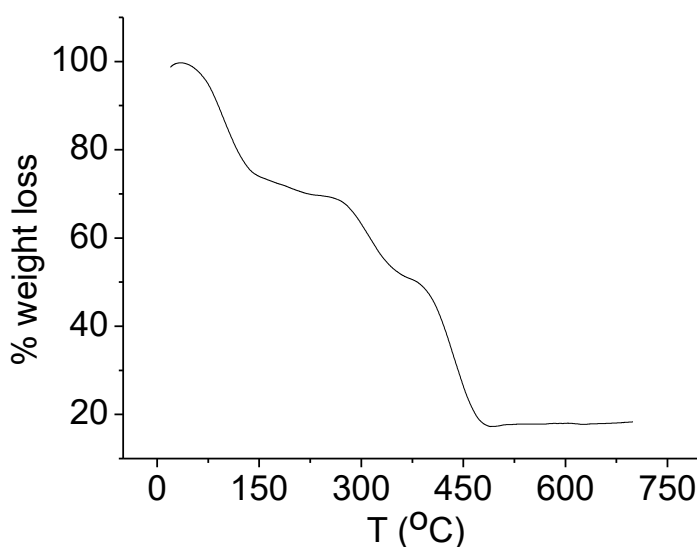
Στο σχήμα 3.15, παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του διαλύτη της ένωσης AEMOF-1·DMAc DMAc, δεν υπάρχουν στο φάσμα υπερέθρου της ένωσης AEMOF-1·xMeOH. Έτσι, αποδεικνύεται ότι ο διαλύτης της αρχικής ένωσης έχει απομακρυνθεί από τη δομή.



**Σχήμα 3.15:** Σύγκριση του φάσματος υπερέθρου της ένωσης AEMOF-1·xMeOH με το φάσμα υπερέθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.

### 3.2.3.3. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xMeOH

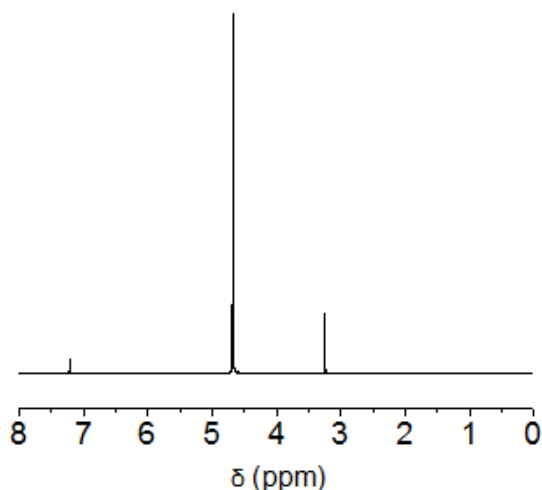
Από το διάγραμμα % απώλεια μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στο Σχήμα 3.16 για την ένωση AEMOF-1·xMeOH, παρατηρείται συνεχόμενη απώλεια μάζας από τους 100°C μέχρι και 470°C, λόγω της απομάκρυνσης MeOH, δύο ενταγμένων μορίων νερού και ενός υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$  από την ένωση, ενώ φαίνεται ότι η συνολική πειραματική απώλεια βάρους είναι ~82,5%, με το εναπομείναν υλικό από την ανάλυση να είναι MgO.



Σχήμα 3.16: Θερμοβαρουμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.

### 3.2.3.4. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·xMeOH

Το φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xMeOH λήφθηκε μετά από διάλυση μικρής ποσότητας της ένωσης σε δευτεριωμένο νερό ( $D_2O$ ). Στο Σχήμα 3.17, φαίνεται η θέση των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη κορυφή στα 4.76 ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ( $D_2O$ ). Παρατηρούμε ότι η κορυφή που οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$ , εμφανίζεται στα 7.24 ppm, ενώ η κορυφή στα 3.25 ppm οφείλεται στην μεθυλική ομάδα της μεθανόλης. Η αναλογία των ολοκληρωμάτων των κορυφών στα φάσματα NMR για διαφορετικά δείγματα MOF με MeOH, υποδεικνύει την ύπαρξη 2-4 μορίων MeOH ανά μονάδα του MOF.

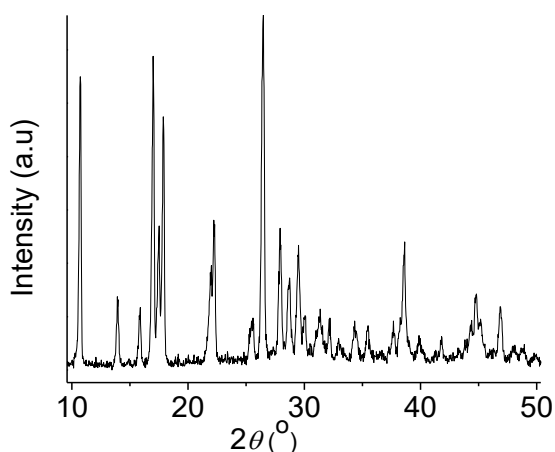


*Σχήμα 3.17: Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xMeOH.*

### 3.2.4. Χαρακτηρισμός της ένωσης $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O)

#### 3.2.4.1. Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

Για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας του πολυκρυσταλλικού δείγματος που απομονώθηκε πραγματοποιήθηκε μελέτη της ένωσης με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σκόνης. Στο Σχήμα 3.18 φαίνεται το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση **AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O**.



*Σχήμα 3.18: Το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για την ένωση AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O.*



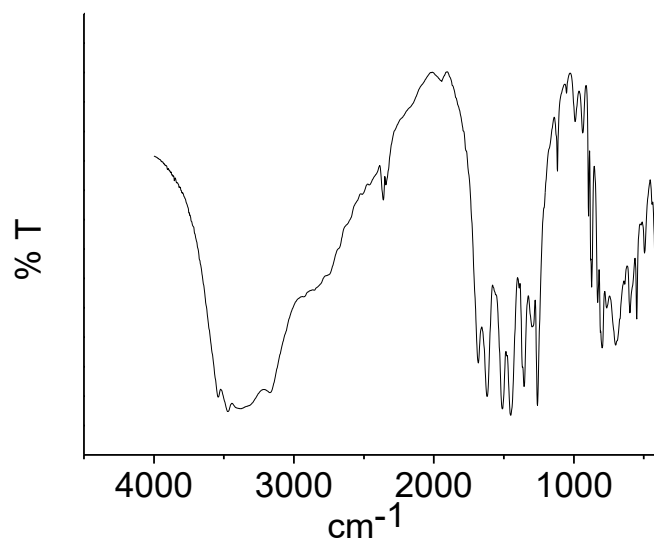
### 3.2.4.2. Φασματοσκοπία υπερόθρου της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερόθρου της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O.

**Πίνακας 3.5:** Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

AEMOF-1·6H <sub>2</sub> O	
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3474
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1684
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1450
$\nu(\text{C-OH}), \text{cm}^{-1}$	1120

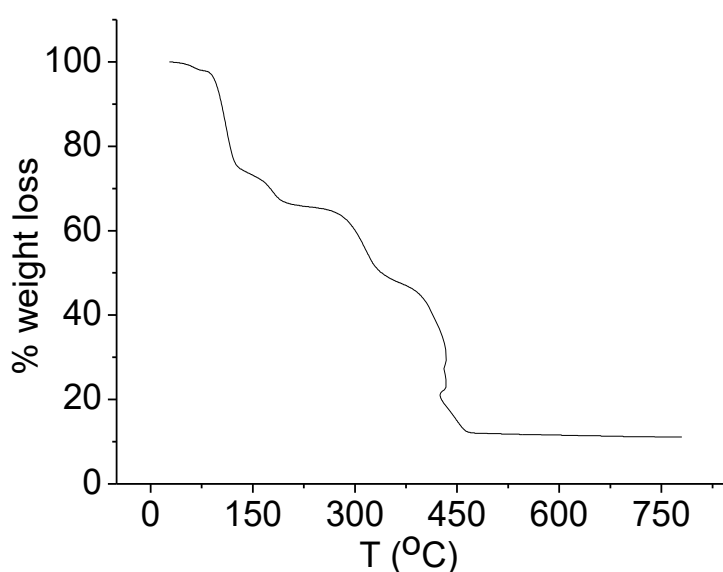
Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.19, το φάσμα υπερόθρου της ένωσης **AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O** παρουσιάζει μία σχετικά ισχυρή ταινία στους 3474  $\text{cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση τάσης δεσμών O-H των μορίων H<sub>2</sub>O και των OH ομάδων του υποκαταστάτη. Παράλληλα, παρατηρούνται κορυφές στους 1684 και 1450  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες αποδίδονται στην αντισυμμετρική και συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού COO<sup>-</sup>. Τέλος, η ταινία που παρατηρείται στους 1120  $\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού -C-OH.



**Σχήμα 3.19:** Το φάσμα υπερόθρου για την ένωση AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O.

### 3.2.4.3. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

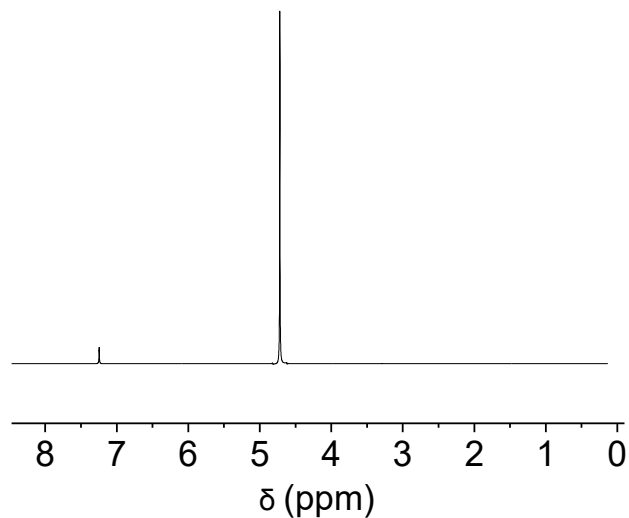
Το διάγραμμα % απώλεια μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στο Σχήμα 3.20 φανερώνει ότι υπάρχει μια συνεχής απώλεια βάρους που ξεκινά από τους 100°C και τελειώνει στο 620 °C, λόγω της απομάκρυνσης δύο συντονισμένων μορίων νερού και ενός υποκαταστάτη H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το εναπομένει υλικό από την θερμοβαρουμετρική ανάλυση της ένωσης είναι MgO (όπως επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα PXRD), διαπιστώνεται ότι η συνολική θεωρητική και πειραματική απώλεια βάρους είναι ~ 88,3 και 88,9% αντίστοιχα.



Σχήμα 3.20: Θερμοβαρουμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

### 3.2.4.4. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O

Το φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O λήφθηκε μετά από διάλυση μικρής ποσότητας της ένωσης σε δευτεριωμένο νερό (D<sub>2</sub>O). Στο Σχήμα 3.21, φαίνεται η θέση των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη κορυφή στα 4.76ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε (D<sub>2</sub>O). Παρατηρούμε ότι η κορυφή που οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup>, εμφανίζεται στα 7.24ppm, ενώ φαίνεται ότι είναι ίδιο με το φάσμα NMR της guest – free ένωσης AEMOF-1'.

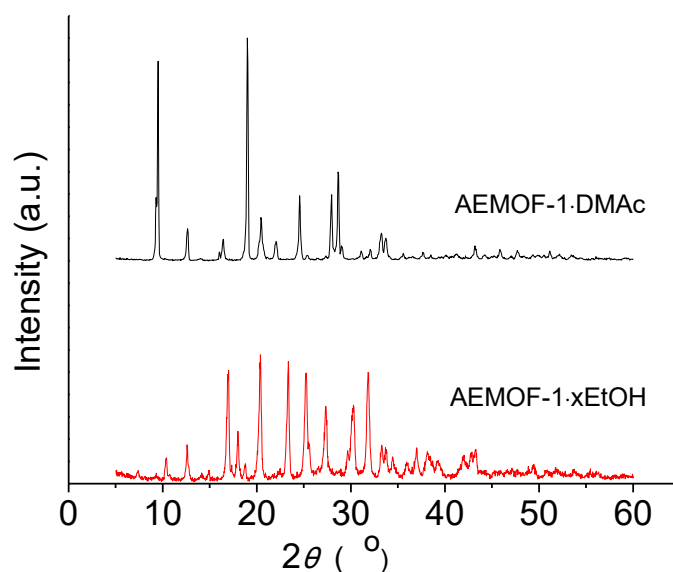


*Σχήμα 3.21: Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O.*

### 3.2.5. Χαρακτηρισμός της ένωσης [Mg(H<sub>2</sub>dhtp)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ xEtOH (AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH)

#### 3.2.5.1. Μελέτες Περίθλασης Ακτίνων X σκόνης της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH

Για την ταυτοποίηση και τη διαπίστωση της καθαρότητας του πολυκρυσταλλικού δείγματος που απομονώθηκε πραγματοποιήθηκε μελέτη πολυκρυσταλλικού δείγματος της ένωσης με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X σκόνης. Συγκεκριμένα, έγινε σύγκριση του περιθλασιγράμματος του πολυκρυσταλλικού δείγματος που λήφθηκε με εκείνο της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ DMAc (Σχήμα 3.22). Στο διάγραμμα της ένωσης AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH, παρατηρούμε σημαντικές διαφοροποιήσεις με το διάγραμμα της AEMOF-1 $\cdot$ DMAc.



**Σχήμα 3.22:** Σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·xEtOH με το πειραματικό διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X της ένωσης AEMOF-1·DMAc

### 3.2.5.2. Φασματοσκοπία υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xEtOH

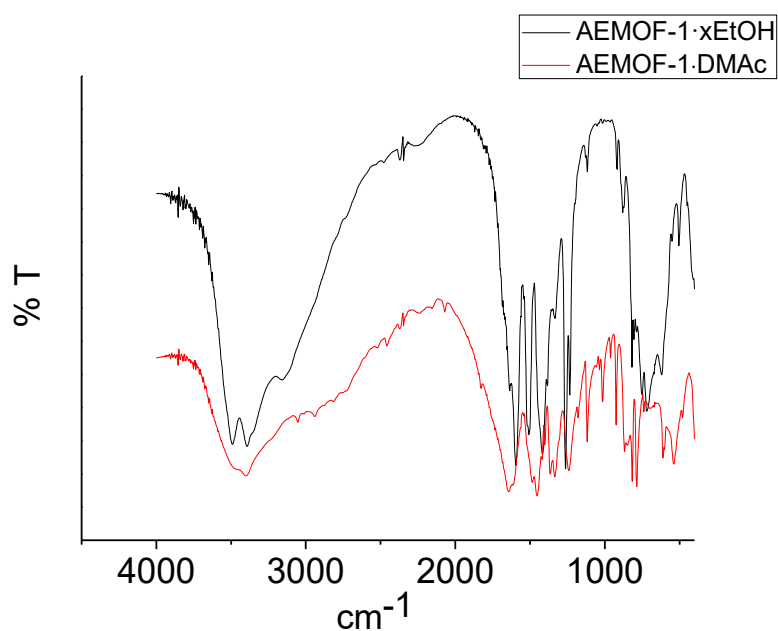
Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης του φάσματος υπερύθρου της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc και της ένωσης με EtOH AEMOF-1·xEtOH.

**Πίνακας 3.6:** Χαρακτηριστικές κορυφές δόνησης της ένωσης AEMOF-1·xEtOH

	AEMOF-1·DMAc	AEMOF-1·xMeOH
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	3404	3394
$\nu(\text{=C-H}), \text{cm}^{-1}$	3050	3150
(N-CH <sub>3</sub> ) rock, $\text{cm}^{-1}$	1450	
N-CH <sub>3</sub> , asym. bend	1450	
$\nu(\text{C=O, DMA}), \text{cm}^{-1}$	1648	
$\nu(\text{C=O})_{\text{sym}}, \text{cm}^{-1}$	1486	1416
$\nu(\text{C=O})_{\text{ant}}, \text{cm}^{-1}$	1612	1594

Στο σχήμα 3.23, παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του διαλύτη της ένωσης AEMOF-1·DMAc DMAc, δεν υπάρχουν στο φάσμα υπερύθρου της ένωσης AEMOF-1·xEtOH. Έτσι, αποδεικνύεται ότι ο διαλύτης της αρχικής ένωσης έχει απομακρυνθεί από τη δομή. Ακόμη, η κορυφή που εμφανίζεται

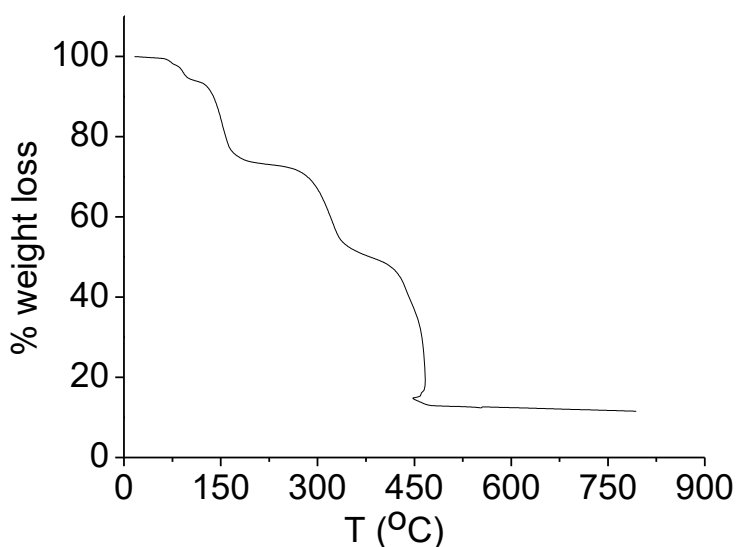
στα  $3394\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική για την αιθανόλη, υποδεικνύει την ύπαρξή της στην ένωση  $\text{AEMOF-1}\cdot\text{xEtOH}$ .



*Σχήμα 3.23: Σύγκριση του φάσματος υπερέθρου της ένωσης  $\text{AEMOF-1}\cdot\text{xEtOH}$  με το φάσμα υπερέθρου της αρχικής ένωσης  $\text{AEMOF-1}\cdot\text{DMAc}$ .*

### 3.2.5.3. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση της ένωσης $\text{AEMOF-1}\cdot\text{xEtOH}$

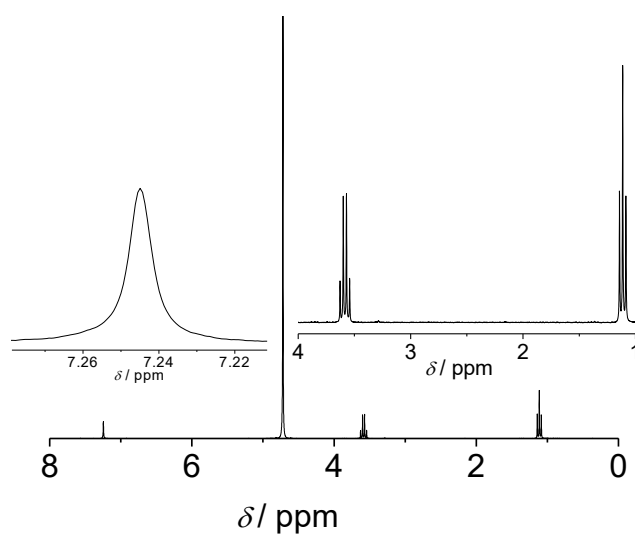
Από το διάγραμμα % απώλεια μάζας ως προς τη θερμοκρασία που φαίνεται στο Σχήμα 3.24 για την ένωση  $\text{AEMOF-1}\cdot\text{xEtOH}$ , παρατηρείται συνεχόμενη απώλεια μάζας από τους  $100^\circ\text{C}$  μέχρι και  $650^\circ\text{C}$ , λόγω της απομάκρυνσης  $\text{EtOH}$ , δύο ενταγμένων μορίων νερού και ενός υποκαταστάτη  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  από την ένωση, ενώ φαίνεται ότι η συνολική πειραματική απώλεια βάρους είναι  $\sim 88,3\%$ , με το εναπομείναν υλικό από την ανάλυση να είναι  $\text{MgO}$ .



*Σχήμα 3.24: Θερμοβαρμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1·xEtOH*

#### **3.2.5.4. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) της ένωσης AEMOF-1·xEtOH**

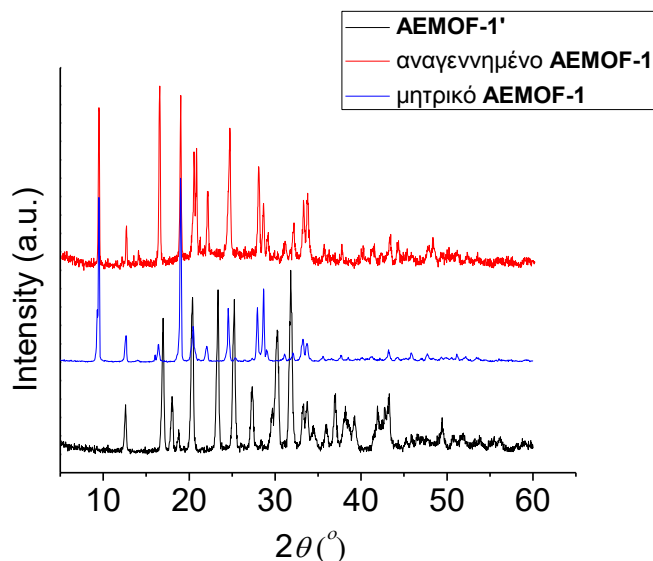
Το φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xEtOH λήφθηκε μετά από διάλυση μικρής ποσότητας της ένωσης σε δευτεριωμένο νερό ( $D_2O$ ). Στο Σχήμα 3.25, φαίνεται η θέση των κορυφών. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη κορυφή στα 4.76ppm αντιστοιχεί στο διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ( $D_2O$ ). Παρατηρούμε ότι η κορυφή που οφείλεται στα αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$ , εμφανίζεται στα 7.24ppm, ενώ εμφανίζονται μια τετραπλή κορυφή στα 3.6 ppm και μια τριπλή στα 1.1ppm, εξαιτίας της σύζευξης με την ομάδα  $-CH_2$  και  $-CH_3$  της αιθανόλης αντίστοιχα. Η αναλογία των ολοκληρωμάτων των κορυφών στα φάσματα NMR για διαφορετικά δείγματα MOF με EtOH, υποδεικνύει την ύπαρξη 2-4 μορίων EtOH ανά μονάδα του MOF.



*Σχήμα 3.25: Φάσμα NMR της ένωσης AEMOF-1·xEtOH*

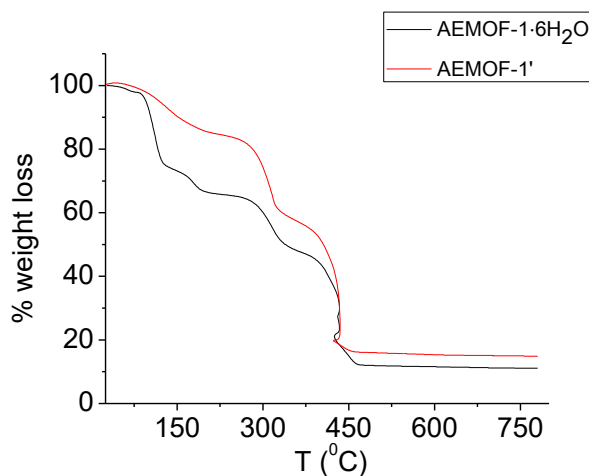
### 3.3. Μελέτη αναπνοής του φαινομένου αναπνοής της ένωσης AEMOF-1·DMAc

Τα δεδομένα PXRD (Σχήμα 3.26) δείχνουν ότι η ένωση AEMOF-1' είναι εξαιρετικά κρυσταλλική, αλλά η δομή της είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με εκείνη της αρχικής ένωσης. Η μικρή ειδική επιφάνεια BET ( $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) της AEMOF-1' επιβεβαιώνει περαιτέρω την συρρίκνωση της δομής του MOF κατά την αφαίρεση του διαλύτη (Σχήματα 3.29 έως 3.32). Είναι αξιοσημείωτο ότι, με βύθιση της AEMOF-1' σε DMAc για λίγα λεπτά, η διευρυμένη δομή της μητρικής ένωσης AEMOF-1·DMAc ανακτάται πλήρως όπως υποδεικνύεται από τα δεδομένα PXRD (Σχήμα 3.25), αποκαλύπτοντας έτσι μια σημαντική ικανότητα αναπνοής και ευελιξίας του MOF.



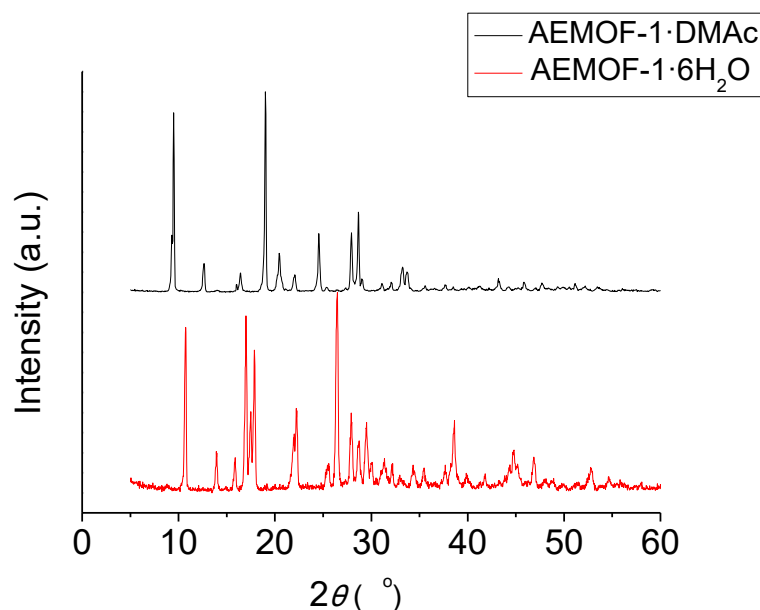
**Σχήμα 3.26:** Δεδομένα PXRD της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc, του αναγεννημένου AEMOF-1·DMAc και της AEMOF-1'. Η απουσία κορυφών στις μικρότερες γωνίες ( $<10^{\circ}$ ) υποδεικνύει τη σημαντική συρρίκνωση της δομής της σε σύγκριση με τη δομή της μητρικής (και της αναγεννημένης) ένωσης AEMOF-1.

Επίσης να τονιστεί ότι η ένωση AEMOF-1' παρουσιάζει σημαντική εκλεκτικότητα για απορρόφηση νερού ευρισκόμενο σε μικρή συγκέντρωση σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Ειδικότερα, η ένωση AEMOF-1' μετά από επεξεργασία με νερό (5% v/v σε THF, CH<sub>3</sub>CN, ή EtOH) απορροφά περίπου 6 μόρια H<sub>2</sub>O ανά μονάδα MOF, όπως φαίνεται από τη στοιχειακή ανάλυση και το TGA (Σχήμα 3.27). Η ένυδρη ένωση είναι εξαιρετικά κρυσταλλική, αλλά όχι ισοδομική με το μητρικό MOF (Σχήμα 3.28).



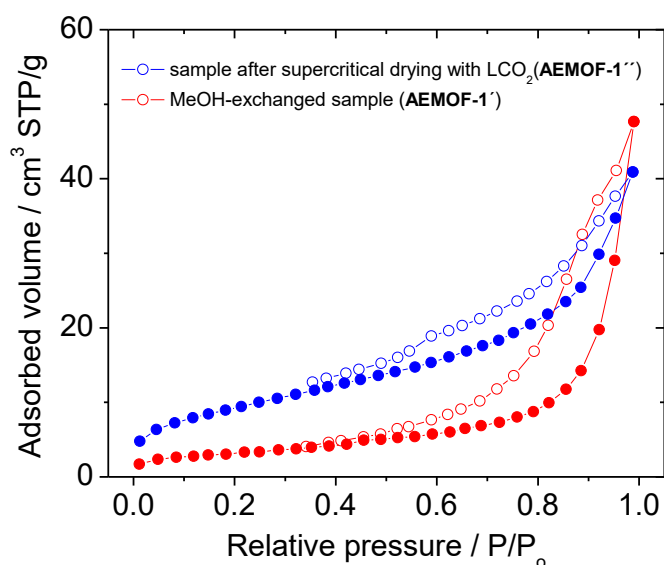
**Σχήμα 3.27:** Θερμοβαρμετρική ανάλυση της ένωσης AEMOF-1' και της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O.





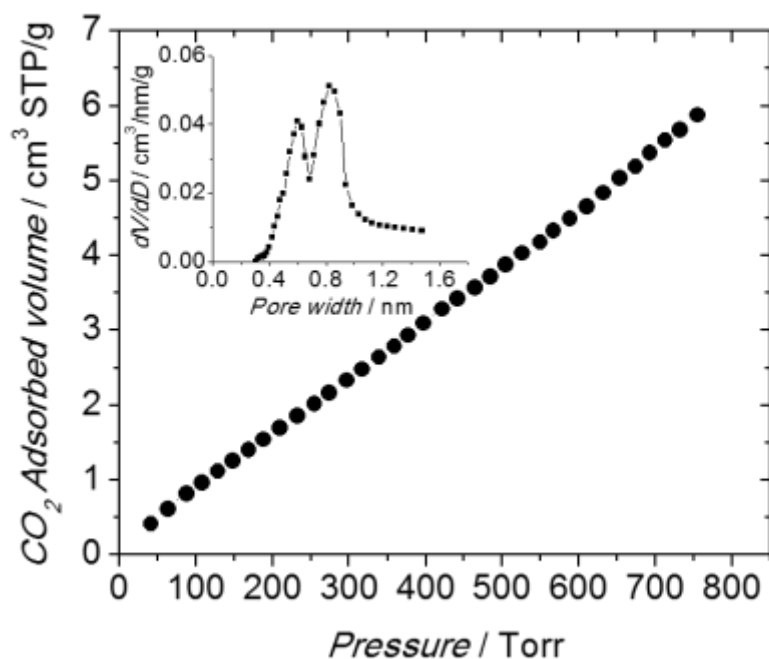
**Σχήμα 3.28:** Δεδομένα PXRD της αρχικής ένωσης **AEMOF-1·DMAc** και της ένυδρης ένωσης **AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O**.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, φαίνονται οι μετρήσεις προσρόφησης N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> για τις ενώσεις AEMOF-1' και AEMOF-1". Η τελευταία έχει προκύψει μετά από ξήρανση με υγρό CO<sub>2</sub> της AEMOF-1·xEtOH, ενώ η πρώτη προκύπτει με ξήρανση της AEMOF-1·xMeOH με ήπια θέρμανση υπό κενό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.29, και τα δύο δείγματα εμφανίζουν ένα συνδυασμό τύπου IV και τύπου I ισοθέρμων προσρόφησης συνδυασμένων με ένα τύπου H3 βρόχο υστέρησης, που αποδίδεται στα μεσοπορώδη στερεά με έντονο μικροπορώδες. Η απότομη αύξηση στις ισόθερμες σε υψηλές σχετικές πιέσεις ( $P/P_0 > 0.85$ ) συνδέεται με την τριχοειδή συμπύκνωση και εξάτμιση του N<sub>2</sub> στα ενδοσωματιδιακά κενά. Η Brunauer-Emmett-Teller (BET) επιφάνεια των AEMOF-1" και AEMOF-1' μετρήθηκε να είναι ~ 34 m<sup>2</sup>/g και ~ 11 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα.



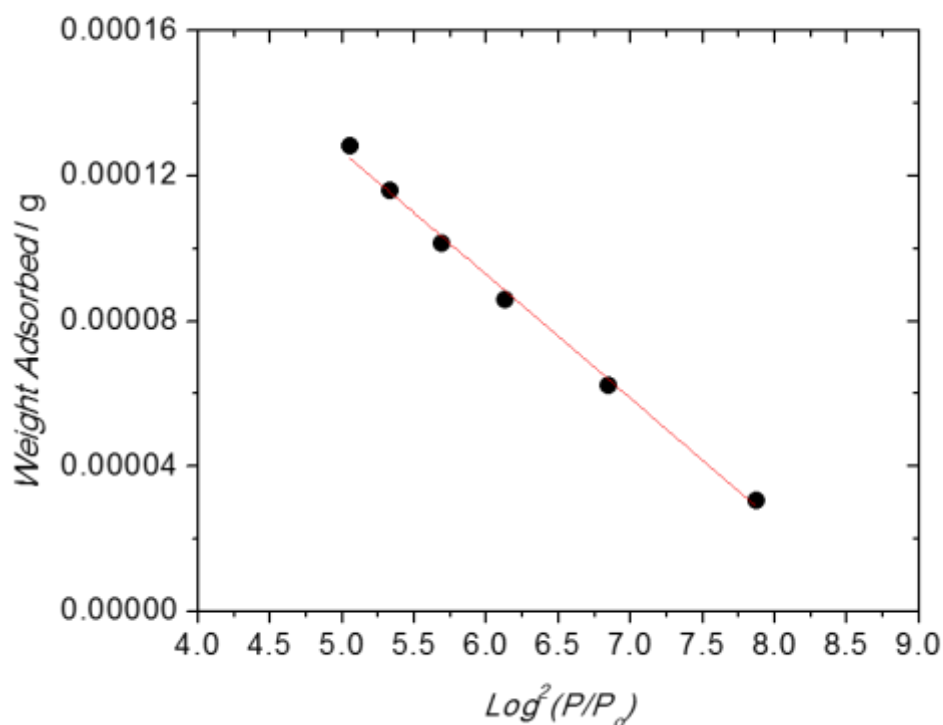
*Σχήμα 3.29: Ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης  $N_2$  στους 77 K, των ενώσεων AEMOF-1'' (μπλε γραμμή) και AEMOF-1' (κόκκινη γραμμή).*

Στο Σχήμα 3.30, φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης του  $CO_2$  στους 278 K για την ένωση AEMOF-1''. Η φαινομενική επιφάνεια BET για την AEMOF-1'' υπολογίζεται από την ισόθερμη προσρόφησης του  $CO_2$  ότι είναι  $54 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης του  $CO_2$  με τη θεωρία λειτουργικής πυκνότητας (DFT) δίνει μια δικόρυφη κατανομή του μεγέθους των πόρων, με το μέγιστο των κορυφών να είναι στα  $\sim 6$  και  $\sim 8.3 \text{ \AA}$  (ένθετο Σχήματος 3.30). Για περισσότερες πληροφορίες για την πορώδη δομή του AEMOF-1'', εφαρμόστηκε το μοντέλο ανάλυσης μικροπόρου Dubinin-Radushkevich (DR) στην περιοχή των χαμηλών σχετικών πιέσεων ( $P/P_0 < 0.01$ ).



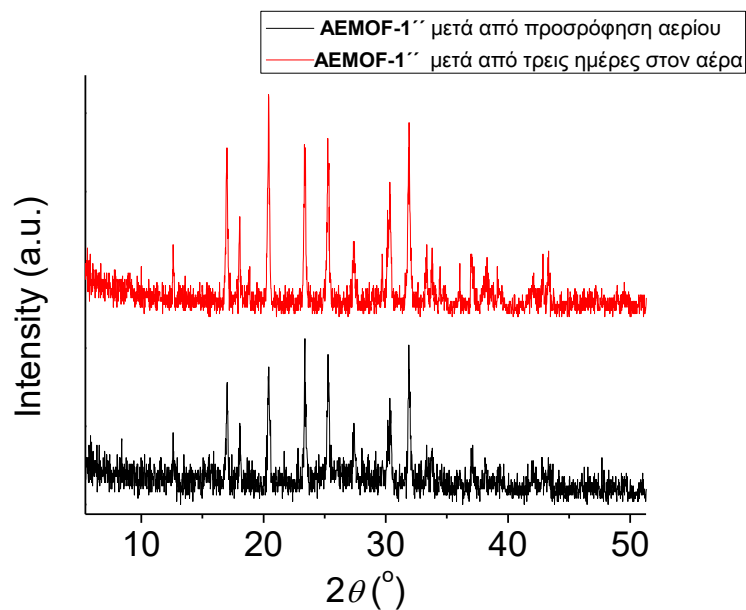
**Σχήμα 3.30:** Ισόθερμη προσρόφησης  $CO_2$  για την ένωση  $AEMOF-1''$ , μετρούμενη στους 278 K. Ένθετο: η αντίστοιχη κατανομή DFT του μεγέθους των μικροπόρων, δείχνοντας μεγέθη πόρων στα  $\sim 6 \text{ \AA}$  και  $\sim 8.3 \text{ \AA}$ , αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την DR μέθοδο (Σχήμα 3.31), η ειδική επιφάνεια των μικροπόρων υπολογίζεται ότι είναι  $\sim 52 \text{ m}^2/\text{g}$ , σύμφωνα με αυτή που πάρθηκε από την ανάλυση BET. Αυτά τα αποτελέσματα, μαζί με την τύπου I προσρόφηση  $N_2$ , άμεσα υποδηλώνουν το εγγενές μικροπορώδες της  $AEMOF-1''$ .



**Σχήμα 3.31:** Διάγραμμα Dubinin-Radushkevich για την απορρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα από την AEMOF-1'' στους 278 K. Η κόκκινη γραμμή ταιριάζει στα δεδομένα.

Η AEMOF-1'' δείχνει παρόμοιο διάγραμμα PRXD με την AEMOF-1'. Αυτό είναι αναμενόμενο αφού και τα δύο υλικά είναι χωρίς διαλύτες με μικρές διαφορές στην επιφάνεια BET τους (εμβαδόν επιφανείας BET AEMOF-1'' και AEMOF-1' μετρήθηκαν να είναι ~ 34 m<sup>2</sup>/g και ~ 11 m<sup>2</sup>/g, αντίστοιχα). Επιπλέον, τα δεδομένα PXRD δείχνουν ότι η AEMOF-1'' είναι σταθερή στον αέρα και κάτω από μια σχετικά υψηλή υγρασία για αρκετές ημέρες. Η AEMOF-1' δείχνει επίσης σταθερότητα στον αέρα για αρκετές ημέρες (Σχήμα 3.32).

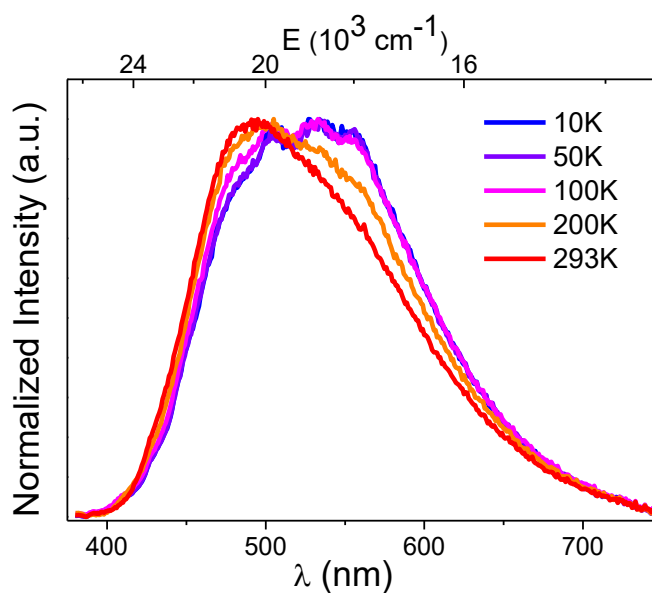


*Σχήμα 3.32: Διαγράμματα PXRD για την AEMOF-1'' μετά από προσρόφηση αερίου και μετά την έκθεση στον αέρα για 3 ημέρες (σχετική υγρασία ~ 80%).*

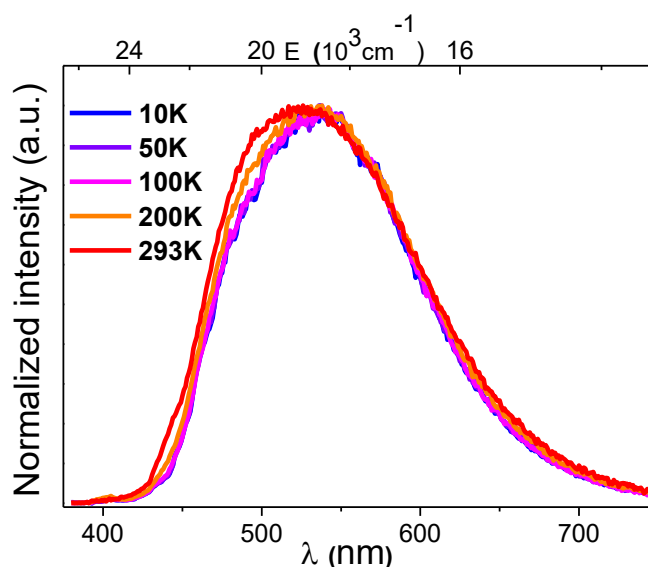
### 3.4. Φθορισμός – ESIPT

#### 3.4.1. Μελέτη των φωτοφυσικών ιδιοτήτων των ενώσεων.

Είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον, ότι η ένωση AEMOF-1·DMAc, παρουσιάζει χαρακτηριστικά φωταύγειας τα οποία μπορούν να τροποποιηθούν σημαντικά κάτω από διάφορες συνθήκες (Σχήματα 3.33 και 3.34).



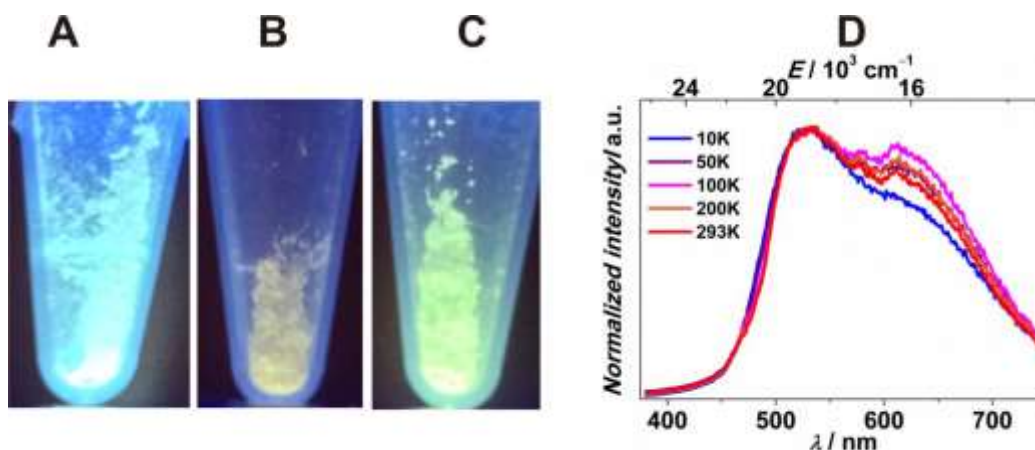
**Σχήμα 3.33:** Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) της AEMOF-1·DMAc, καταδεικνύοντας την μετατόπιση προς την περιοχή του κόκκινου του φθορισμού της, μειώνοντας τη θερμοκρασία.



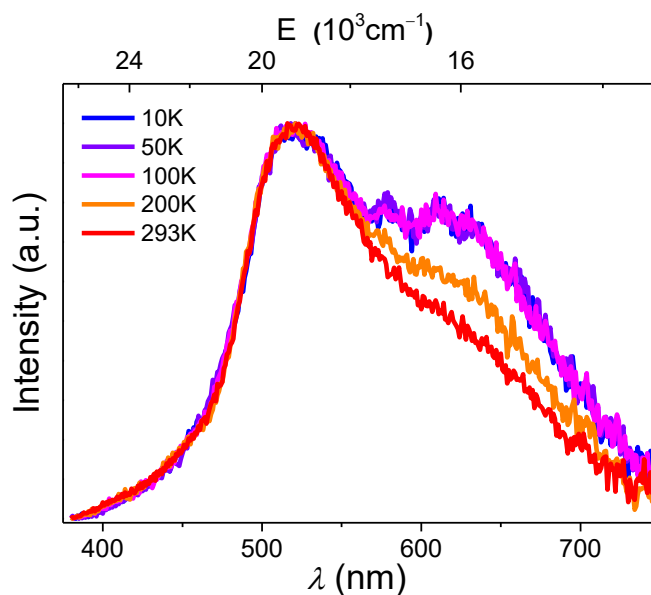
**Σχήμα 3.34:** Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$ ) της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O, καταδεικνύοντας την μετατόπιση προς την περιοχή του κόκκινου του φθορισμού της, μειώνοντας τη θερμοκρασία.

Όταν φωτίζεται με λυχνία UV εργαστηρίου ( $\lambda_{exc}=360\text{ nm}$ ), η AEMOF-1·DMAc δείχνει ένα σχετικά έντονο τιρκουάζ φθορισμό με μια κβαντική απόδοση  $\Phi_F=13,1(1)\%$  (Σχήμα 3.33 και Σχήμα 3.35A), ενώ η guest – free ένωση AEMOF-1' παρουσιάζει μια ασθενή

[ $\Phi_F=1.89(1)\%$ ] κίτρινωπή εκπομπή (Σχήμα 3.35B,D). Το ένδρο MOF (AEMOF- $1 \cdot 6H_2O$ ) δείχνει ενισχυμένο [ $\Phi_F=12,6(1)\%$ ] κίτρινο-πράσινο φθορισμό (Σχήματα 3.34 και 3.35C). Η ένωση AEMOF- $1 \cdot xEtOH$  παρουσιάζει μία μέτρια [ $\Phi_F=8.6(1)\%$ ] πράσινη εκπομπή (Σχήμα 3.36).

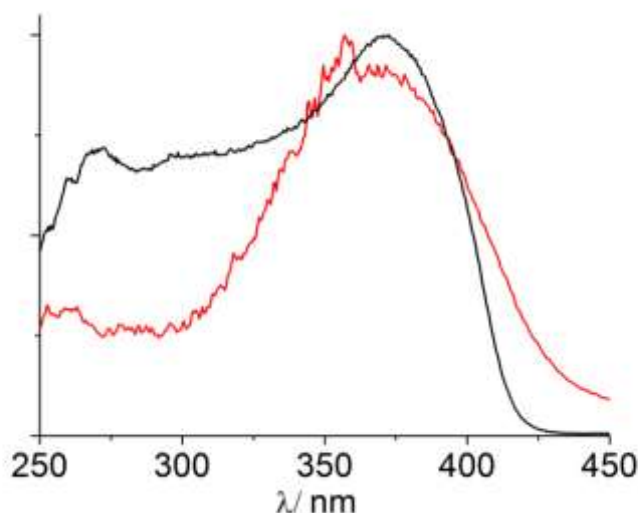


**Σχήμα 3.35:** Η εκπομπή (A) της αρχικής, (B) της *guest-free* και (C) της ένυδρης ένωσης AEMOF-1 υπό UV ακτινοβολία λυχνίας εργαστηρίου ( $\lambda=360$  nm). (D) Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350$  nm) AEMOF-1', σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 3.36:** Φάσματα φθορισμού στερεής κατάστασης ( $\lambda_{exc}=350$ nm) της AEMOF- $1 \cdot xEtOH$ .

Τα φάσματα διέγερσης των ενώσεων AEMOF-1·DMAc, AEMOF-1', AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O και AEMOF-1·xEtOH, που λήφθηκαν σε μήκος κύματος εκπομπής  $\lambda=500\text{nm}$ , κυριαρχούνται από μια ευρεία απορρόφηση, με μέγιστα στα μήκη κύματος  $\lambda=260$  και  $370\text{ nm}$ . Αυτό οφείλεται στις απλές  $\pi-\pi^*$  διεγερμένες καταστάσεις του γεφυρωτικού υποκαταστάτη H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> (Σχήμα 3.37). Η καλή αντιστοιχία μεταξύ της διέγερσης και του φάσματος UV-Vis στερεάς κατάστασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.34, καταδεικνύει ότι η φωταύγεια των διαφόρων μορφών της ένωσης AEMOF-1·DMAc προέρχεται από την πρώτη απλή Frank-Condon διεγερμένη κατάσταση του γεφυρωτικού υποκαταστάτη. Τα φάσματα διέγερσης και UV-Vis στερεάς κατάστασης φάσματα των ενώσεων AEMOF-1' και AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O είναι σχεδόν ταυτόσημα με αυτό της AEMOF-1·DMAc και γι' αυτό δεν παρουσιάζονται.



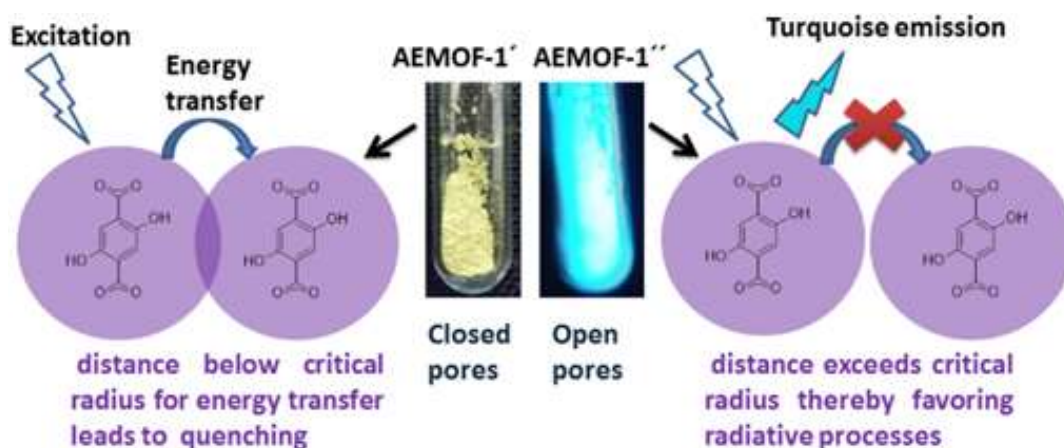
**Σχήμα 3.37:** Το προφίλ διέγερσης στα 500 nm και το προφίλ διάχυτης ανάκλασης της AEMOF-1·DMAc. Τα φάσματα παρουσιάζονται σε μια κανονικοποιημένη κλίμακα για να καταστεί δυνατή η σύγκριση.

Το φάσμα φθορισμού της ένωσης AEMOF-1·DMAc σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσιάζει μια ευρεία μπάντα με μέγιστο περίπου  $\lambda=493\text{ nm}$  και ένα ώμο στη χαμηλής ενέργειας πλευρά της ( $\sim\lambda=540\text{ nm}$ ). Σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας από 293 έως 10 K, καταλήγει σε βελτίωση της συνιστώσας χαμηλής ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση της υψηλής ενεργειακής συνιστώσας του φάσματος φθορισμού (Σχήμα 3.33). Στους 10 K, παρουσιάζει μια ευρείας ζώνης εκπομπή με μέγιστο σε περίπου  $\lambda=532\text{ nm}$ . Η δυνατότητα σημαντικής δομικής τροποποίησης του υλικού κατά τη μείωση της θερμοκρασίας αποκλείεται, δεδομένου ότι τα δεδομένα



κρυσταλλογραφίας της AEMOF-1·DMAc που λήφθηκαν στους 293 και 100 K είναι σχεδόν ταυτόσημα.

Αντίθετα, το φάσμα της AEMOF-1' που αποτελείται από μια ευρεία ζώνη εκπομπής σε περίπου  $\lambda=530$  nm με ένα ώμο σε περίπου  $\lambda=610$  nm, παρουσιάζει ακανόνιστη εξάρτηση από την θερμοκρασία (Σχήμα 3.35D). Η αρκετά αδύναμη φωταύγεια της AEMOF-1', είναι πιθανό να οφείλεται στην αυτο-απόσβεση της εκπομπής των υποκαταστατών  $H_2dhtp^{2-}$  που βρίσκονται σε στενή εγγύτητα, καθώς η AEMOF-1' παρουσιάζει μία σχετικά πυκνή δομή (επιφάνεια BET=11 m<sup>2</sup>/g). Η παραπάνω εξήγηση υποστηρίζεται από τον παρατηρούμενο φθορισμό της AEMOF-1'', που είναι σημαντικά πιο πορώδης από την AEMOF-1' (επιφάνεια BET=34 και 54 m<sup>2</sup>/g όπως υπολογίζεται από τις ισόθερμες προσρόφησης N<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> αντίστοιχα (Σχήματα 3.29, 3.30. Τα δεδομένα PXRD δίνονται στο Σχήμα 3.32). Αυτό το υλικό, το οποίο ενεργοποιήθηκε με εφαρμογή ξήρασης με υγρό CO<sub>2</sub> στο EtOH-ανταλλαγμένο AEMOF-1, εμφανίζει έντονο τρικουάζ φθορισμό όταν φωτίζεται με μια εργαστηριακή λάμπα υπεριώδους ακτινοβολίας ( $\lambda=360$  nm). Πιθανώς, οι αποστάσεις  $H_2dhtp^{2-} \cdots H_2dhtp^{2-}$  στο AEMOF-1'' υπερβαίνουν την κρίσιμη ακτίνα για κουλομβική μεταφορά ενέργειας, ευνοώντας την εκπομπή φωτός από τις διεγερμένες καταστάσεις του υποκαταστάτη, ενώ στην περίπτωση του AEMOF-1' οι βραχύτερες αποστάσεις μεταξύ των υποκαταστατών ευνοούν την αυτο-απόσβεση της εκπομπής των  $H_2dhtp^{2-}$  (Σχήμα 3.38).



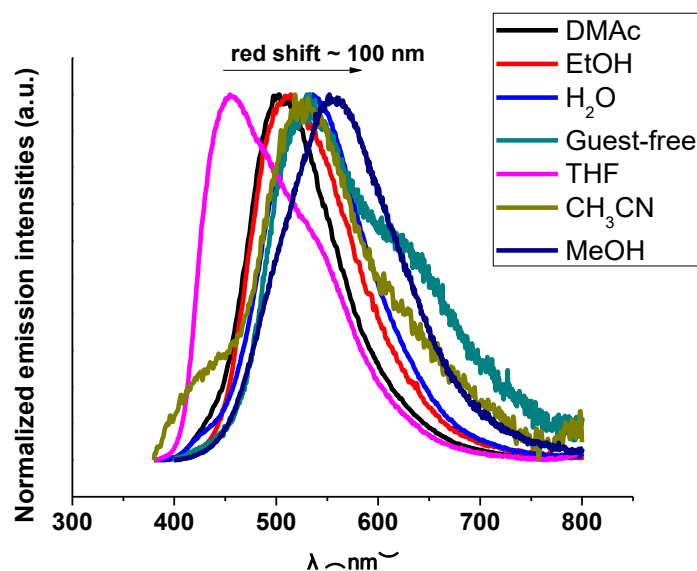
**Σχήμα 3.38:** Αυτό – απόσβεση της εκπομπής του AEMOF-1' και ο έντονος τρικουάζ φθορισμός του AEMOF-1''.

Αντίθετα, η ένυδρη ένωση AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O εμφανίζει σε θερμοκρασία δωματίου μια ευρεία κορυφή εκπομπής με μέγιστο περίπου στα  $\lambda=526$ nm (Σχήμα

3.34). Αυτή η κορυφή δείχνει μια σχετικά μέτρια μετατόπιση στην περιοχή του κόκκινου, περίπου  $\lambda=536$  nm κατά την ελάττωση της θερμοκρασίας στους 10 K.

Η ένωση AEMOF-1·xEtOH εμφανίζει σε θερμοκρασία δωματίου, μια κορυφή φθορισμού με μέγιστο περίπου στο  $\lambda=520$  nm και έναν ώμο στην χαμηλής ενέργειας πλευρά της ( $\lambda=610$  nm), η οποία γίνεται σημαντικά πιο έντονη μετά τη μείωση της θερμοκρασίας (Σχήμα 3.36).

Επιπλέον, τα δεδομένα φθορισμού που λαμβάνονται για την ένωση AEMOF-1' σε διάφορους διαλύτες (τετραυδροφουράνιο - THF, μεθανόλη - MeOH, αιθανόλη - EtOH, ακετονιτρίλιο - CH<sub>3</sub>CN) επιδεικνύουν ισχυρή εξάρτηση του φθορισμού από την φύση του διαλύτη (Σχήμα 3.39). Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι οι πρωτικοί διαλύτες οδηγούν σε εκπομπή μετατοπισμένη στην κόκκινη περιοχή.



**Σχήμα 3.39:** Φάσματα φθορισμού της AEMOF-1' ( $\lambda_{exc}=350$  nm) σε διάφορους διαλύτες.

### 3.4.2. Μελέτη των ιδιοτήτων αισθητήρα νερού.

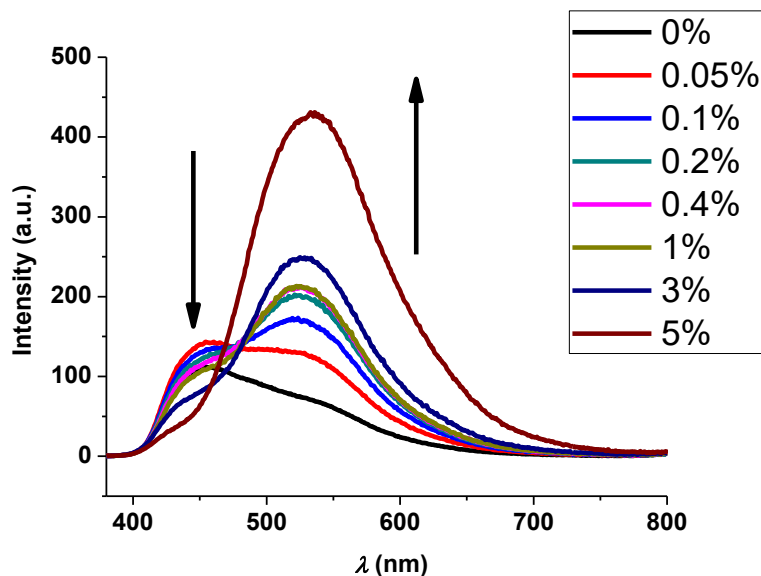
Οι παραπάνω παρατηρήσεις, ειδικά για τον ασθενή φθορισμό της ένωσης AEMOF-1', και την ισχυρή και μετατοπισμένη προς την κόκκινη περιοχή εκπομπή της ένυδρης ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O, μας ώθησε να δοκιμάσουμε την απόδοση της ένωσης AEMOF-1' ως αισθητήρα φωταύγειας της υγρασίας σε οργανικούς διαλύτες.

Η δυνατότητα ανίχνευσης της υγρασίας σε οργανικούς διαλύτες, είναι γενικά απαραίτητη όχι μόνο για τις χημικές βιομηχανίες που παράγουν ξηρούς διαλύτες και

χημικές ουσίες ευαίσθητες στην υγρασία, αλλά και για τις βιομηχανίες ελαίων και τα προϊόντων πετρελαίου, στις οποίες το νερό είναι μια κοινή μόλυνση και ακαθαρσία. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται μέσω της παραδοσιακής μεθόδου τιτλοδότησης Karl Fischer, η οποία όμως απαιτεί εξειδικευμένα εργαλεία, καλά εκπαιδευμένο προσωπικό, κλπ. [73] Έτσι, φωταυγείς αισθητήρες νερού έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων τους έναντι των ηλεκτροχημικών αισθητήρων, που αφορούν την ικανότητά τους για την εξ αποστάσεως και επί τόπου παρακολούθηση, καθώς και την ευκολία της παρασκευής τους. [50] Μέχρι στιγμής, οι φωταυγείς αισθητήρες νερού περιορίζονται σε οργανικά φθορίζοντα μόρια. Ωστόσο, οι περισσότεροι τέτοιοι αισθητήρες δεν μπορούν να ανιχνεύσουν το νερό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<1% v/v) και τα οργανικά φθορίζοντα μόρια δεν μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, η ανίχνευση σε διάλυμα από οργανικούς μοριακούς αισθητήρες παράγει υγρά απόβλητα (το διάλυμα του οργανικού αισθητήρα).

Σε αυτό το πλαίσιο, φωταυγή μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic framework - MOFs), τα οποία συνδυάζουν το εγγενές πορώδες και την ικανότητά τους για σύνδεση με φιλοξενούμενα μόρια, είναι αρκετά ελπιδοφόρα για εφαρμογές ανίχνευσης. Αυτά τα υλικά παρασκευάζονται εύκολα και προσφέρουν μια διαδικασία («πράσινης») ανίχνευσης σε στερεά κατάσταση, με τη δυνατότητα για εύκολη ανάκτηση και αναγέννηση του αισθητήρα. Πρέπει να τονιστεί ότι ενώ ορισμένα MOFs έχουν μελετηθεί για την ανίχνευση νερού (υγρασίας) στην ατμόσφαιρα [74],[75], δεν υπάρχουν μελέτες για ανίχνευση-προσδιορισμό νερού σε οργανικούς διαλύτες.

Παρατηρήσαμε λοιπόν, ότι η προσθήκη κλασμάτων νερού σε ένα εναιώρημα της ένωσης AEMOF-1' σε ξηρό THF, οδηγεί σε μία συνολική αύξηση της έντασης φθορισμού με ταυτόχρονη μετατόπιση προς την περιοχή του κόκκινου της μέγιστης έντασης φθορισμού από περίπου  $\lambda=455$  σε 530 nm (Σχήμα 3.40). Σημαντικό είναι ότι όλες οι μετρήσεις έγιναν 1-2 λεπτά μετά την προσθήκη κλασμάτων νερού σε THF, υποδεικνύοντας έτσι ότι η AEMOF-1' εμφανίζει πολύ γρήγορη απόκριση και ικανότητα σε πραγματικό χρόνο ανίχνευσης του νερού σε οργανικούς διαλύτες.

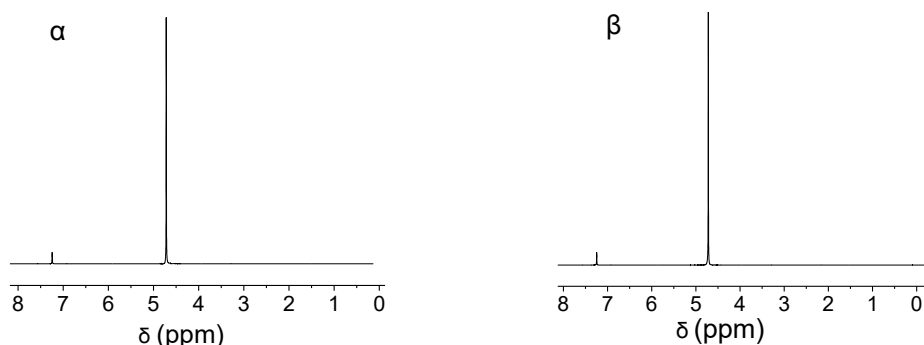


**Σχήμα 3.40:** Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδεδωμένου διαλύματος της AEMOF-1' σε ξηρό THF με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350nm$ )

Είναι αξιοσημείωτο ότι, μια σημαντική αλλαγή στο προφίλ εκπομπής της AEMOF-1' φαίνεται σε συγκέντρωση νερού τόσο χαμηλή όσο είναι η 0.05% v/v. Αρχικά, όταν η ένωση AEMOF-1' αιωρείται σε καθαρό THF, ο φθορισμός της είναι σημαντικά μετατοπισμένος προς την περιοχή του μπλε, σε σύγκριση με αυτόν της στερεάς μορφής guest-free ένωσης (Σχήμα 3.40). Αυτή η μετατόπιση δείχνει ότι η ένωση AEMOF-1' απορροφά το THF υπό αυτές τις κορεσμένες συνθήκες. Όταν η περιεκτικότητα του νερού σε THF φθάνει σε 5% v/v, η AEMOF-1' εμφανίζει φάσμα εκπομπής το οποίο μοιάζει με εκείνο της ένυδρης μορφής της.

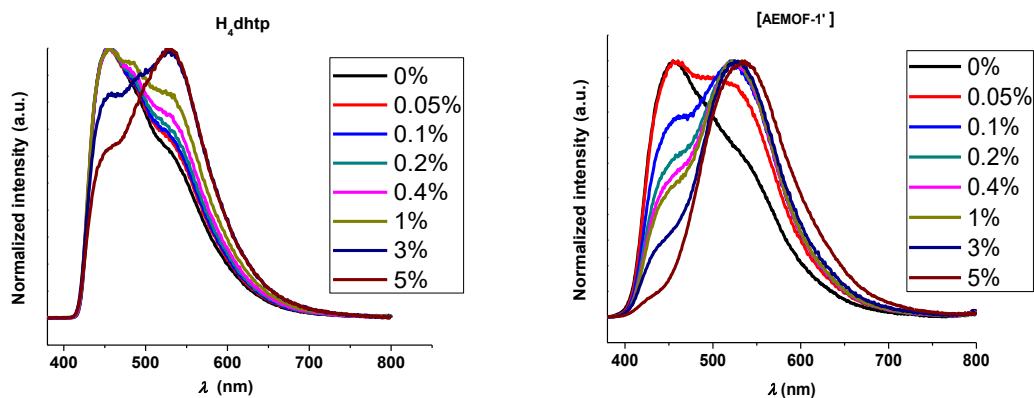
Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι σε ξηρό THF, οι πόροι της ένωσης AEMOF-1' γεμίζουν με τον οργανικό διαλύτη, και όσο το νερό προστίθεται στο σύστημα εκτοπίζει τα μόρια THF, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό της ένυδρης μορφής του MOF. Το γεγονός ότι μία πολύ μικρή ποσότητα νερού δίνει μία μετρήσιμη αλλαγή στο φάσμα εκπομπής της AEMOF-1', υποδηλώνει ότι το τελευταίο παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη τάση ένταξης στους πόρους του MOF από το THF, πιθανότατα λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις του MOF με μόρια του THF καταδείχθηκαν επίσης και από το γεγονός ότι το THF εξατμίζεται εύκολα από τους πόρους του MOF, όταν ένα δείγμα της AEMOF-1' σε THF αφήνεται να στεγνώσει στον αέρα. Τα φάσματα NMR του AEMOF-1' μετά την επεξεργασία του με THF ή CH<sub>3</sub>CN και επακόλουθη ξήρανση του στον αέρα, δείχνουν

ότι αυτοί οι διαλύτες δεν διατηρούνται ως φιλοξενούμενα μόρια στη δομή του MOF (Σχήμα 3.41α και β, αντίστοιχα).



**Σχήμα 3.41:** Φάσματα NMR της AEMOF-1' μετά από επεξεργασία του με (α) THF και (β) CH<sub>3</sub>CN. (Η κορυφή στα 4.76 ppm οφείλεται στο διαλύτη D<sub>2</sub>O, ενώ η κορυφή στα 7.24 ppm οφείλεται αρωματικά πρωτόνια του υποκαταστάτη).

Φάσματα εκπομπής ενός διαλύματος του ελεύθερου υποκαταστάτη H<sub>4</sub>dhtp σε THF με την παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων νερού, υποστηρίζουν την παραπάνω ερμηνεία (Σχήμα 3.42). Προσθήκη νερού σε THF προκαλεί μια σταδιακή μετατόπιση προς την κόκκινη περιοχή του φθορισμού του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>dhtp.

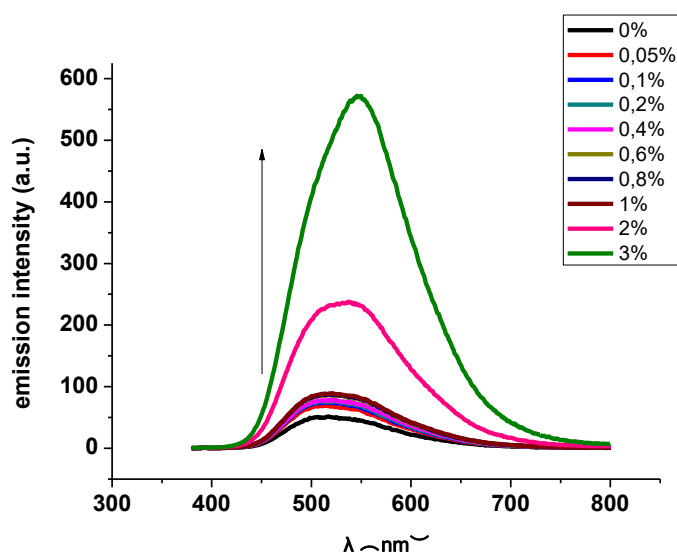


**Σχήμα 3.42:** Σύγκριση των προφίλ εκπομπής αναδεδυόμενου εναιωρήματος της AEMOF-1' και διαλύματος H<sub>4</sub>dhtp σε ξηρό THF με την προσθήκη κλασμάτων νερού (0-5% v/v) (Το μήκος κύματος διέγερσης και στις δύο περιπτώσεις ήταν  $\lambda=350$  nm).

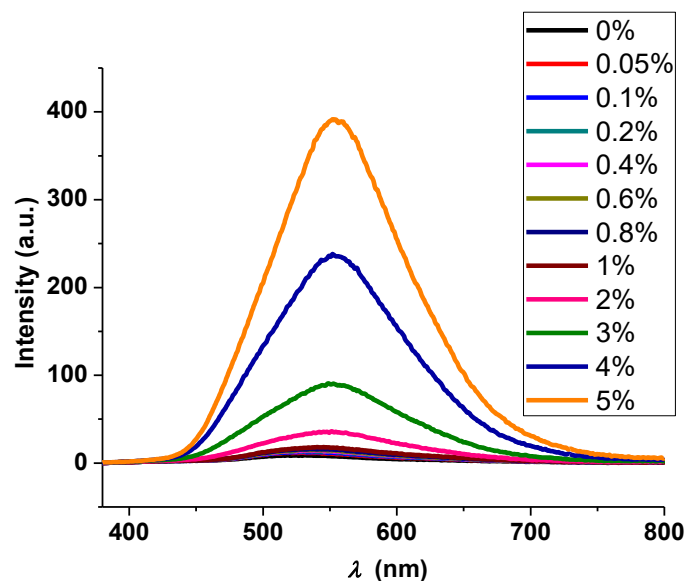
Ωστόσο, σε αντίθεση με την AEMOF-1' , μια σημαντική αλλαγή στο προφίλ εκπομπής του H<sub>4</sub>dhtp παρατηρείται μόνο σε συγκεντρώσεις νερού πάνω από 1% v/v. Φαίνεται λοιπόν ότι η ένωση AEMOF-1' παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία για το

νερό από τον ελεύθερο υποκαταστάτη  $H_4dhtp$  επειδή έχει μια ισχυρή τάση να απορροφά νερό, και ως εκ τούτου αυξάνει την τοπική συγκέντρωση στους πόρους του σημαντικά περισσότερο από ότι σε διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο, η επίδραση του νερού στις ιδιότητες εκπομπής του υποκαταστάτη είναι σημαντικά ενισχυμένες. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της AEMOF-1' ως αισθητήρα υγρασίας στο THF είναι ότι παρουσιάζει μια συνολική αύξηση του φθορισμού και μια μετατόπιση της μέγιστης εκπομπής με την απορρόφηση αναλυτή (νερό). Έτσι, η AEMOF-1' παρέχει δύο μέσα ανίχνευσης αναλυτή, εξαλείφοντας με αυτόν τον τρόπο πιθανή παρερμηνεία των αποτελεσμάτων μας.

Η ένωση AEMOF-1' ελέγχθηκε επίσης ως αισθητήρας υγρασίας σε αιθανόλη και ακετονιτρίλιο (Σχήμα 3.43 και Σχήμα 3.44, αντίστοιχα). Και στους δύο διαλύτες, προσθήκη νερού, οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση του φθορισμού του MOF, υποδεικνύοντας έτσι ότι η AEMOF-1' είναι ικανή να ανιχνεύει νερό σε μια ποικιλία από οργανικούς διαλύτες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παρατηρούμενες αλλαγές στη φωταύγεια της AEMOF-1' δεν είναι τόσο έντονες κατά την προσθήκη εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων νερού (<1% v/v) σε αιθανόλη. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα της αιθανόλης να σχηματίζει σχετικά ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, εξαιτίας της πρωτικής φύσης της, με τις ελεύθερες ομάδες -OH του πλέγματος καθιστώντας έτσι την αντικατάστασή της από μόρια νερού λιγότερο εύκολη.

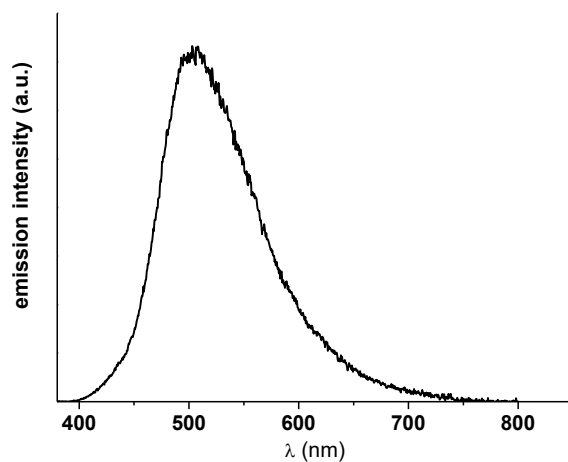


**Σχήμα 3.43:** Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδενόμενου διαλύματος της AEMOF-1' σε αιθανόλη με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350nm$ ).



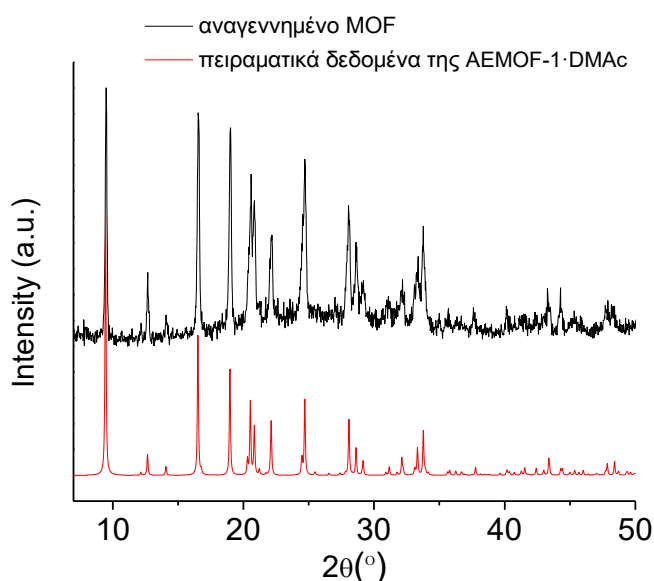
**Σχήμα 3.44:** Αλλαγές στα φάσματα φθορισμού ενός αναδεδωμένου διαλύματος της AEMOF-1' σε ακετονιτρίλιο με την προσθήκη κλασμάτων νερού ( $\lambda_{exc}=350\text{nm}$ ).

Για να δοκιμαστεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του αισθητήρα, ένα δείγμα ένυδρου MOF (ένωση AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O) προστέθηκε σε διάλυμα μεθανόλης, ξηράνθηκε υπό κενό στους 50°C, και στη συνέχεια βυθίστηκε σε DMAc, για να ληφθεί ένα υλικό με ένα φάσμα παρόμοιο με εκείνο της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc (Σχήμα 3.45).



**Σχήμα 3.45:** Φάσμα φθορισμού της ένωσης AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O με DMAc. ( $\lambda_{exc}=350\text{nm}$ ).

Τα δεδομένα PXRD (Σχήμα 3.46) επιβεβαίωσαν ότι το αναγεννημένο MOF είναι πανομοιότυπο με το πρωτογενές υλικό.



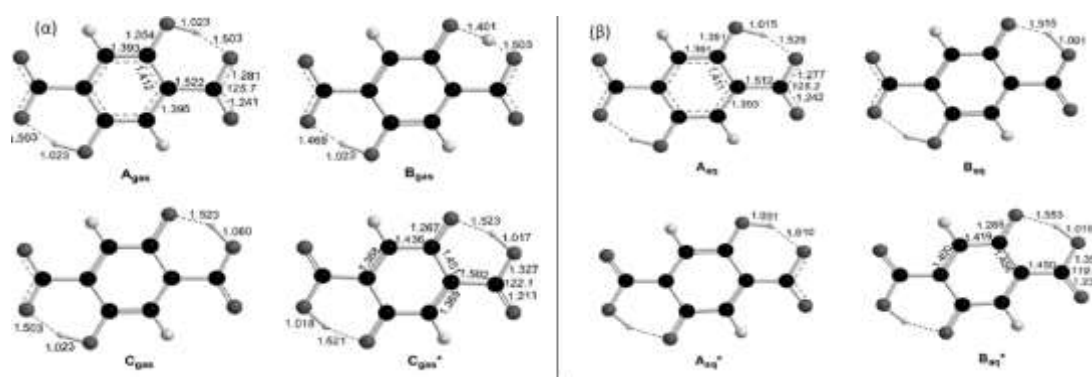
**Σχήμα 3.46:** Διάγραμμα PXRD της αναγεννημένης ένωσης με DMAc σε σύγκριση με το πειραματικό PXRD της αρχικής ένωσης AEMOF-1·DMAc.

Οι παραπάνω δοκιμές αποκαλύπτουν ότι ο αισθητήρας μπορεί να ανακτηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί, προσφέροντας έτσι ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των μοριακών αισθητήρων οι οποίοι βρίσκονται στο διάλυμα και δε μπορούν εύκολα να επανακτηθούν και επαναχρησιμοποιηθούν.

### 3.4.3. Εξήγηση των φωτοφυσικών ιδιοτήτων - θεωρητικές μελέτες.

Οι ιδιότητες φθορισμού των διαφόρων μορφών της ένωσης AEMOF-1·DMAc, μπορούν να εξηγηθούν με βάση την ESIP, η οποία εμφανίζεται στον υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$  κατόπιν διέγερσης. Για το σκοπό αυτό, υπολογίσαμε την (potential energy surface) PES της θεμελιώδους κατάστασης ( $S_0$ ) και της χαμηλότερης ενεργειακά απλής διεγερμένης κατάστασης ( $S_1$ ) του  $H_2dhtp^{2-}$  συναρτήσει της συντεταγμένης μεταφοράς πρωτονίου (proton transfer coordinate) στην αέρια φάση και σε υδατικό διάλυμα. Η υπολογιζόμενη PES μαζί με τις υπολογιζόμενες μεταβάσεις διέγερσης και εκπομπής φαίνονται στο Σχήμα 3.48, ενώ οι δομές που βρίσκονται στην PES δίνονται στο Σχήμα 3.47 α και β.

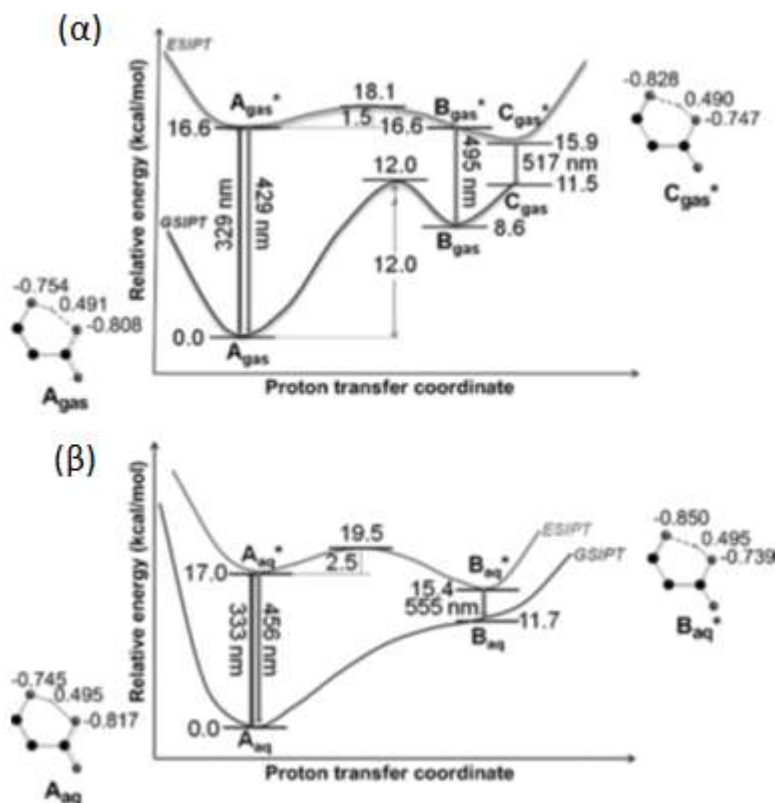




**Σχήμα 3.47:** (α) Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ελάχιστης ενέργειας δομών του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$  που βρίσκεται στην PES σε αέρια φάση (C μαύρο, O γκρι, H ανοιχτό γκρι).  $A_{gas}$ ,  $B_{gas}$ ,  $C_{gas}$ , αντιστοιχούν στην  $S_0$  κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT (Ground State Intramolecular Proton Transfer) PES, και  $C_{gas}^*$  αντιστοιχούν στην  $S_1$  κατάσταση των χαμηλότερης ενέργειας φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ESIPT PES.

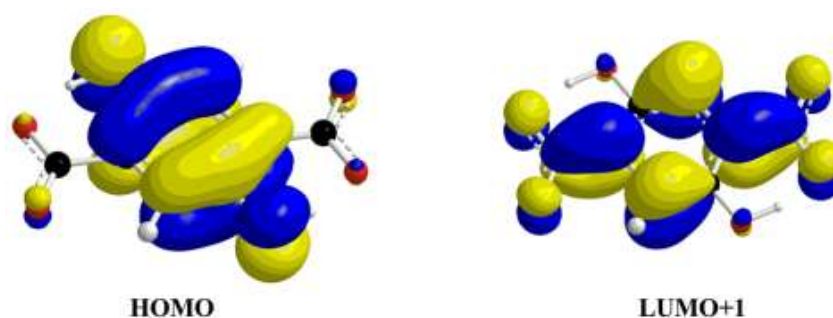
(β) Επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ελάχιστης ενέργειας δομών του υποκαταστάτη  $H_2dhtp^{2-}$  που βρίσκεται στην PES σε υδατικό διάλυμα (C μαύρο, O γκρι, H ανοιχτό γκρι).  $A_{aq}$ ,  $B_{aq}$  αντιστοιχούν στην  $S_0$  κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT PES, και  $A_{aq}^*$ ,  $B_{aq}^*$  αντιστοιχούν στην  $S_1$  κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ESIPT PES.

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την ύπαρξη διπλής εκπομπής από κοντινές διεγερμένες καταστάσεις. Η συνιστώσα υψηλής ενέργειας αποδόθηκε στην μετάβαση HOMO←LUMO+1 ( $A_{gas}$ ← $A_{gas}^*$  στην αέρια φάση και  $A_{aq}$ ← $A_{aq}^*$  σε υδατικό διάλυμα (Σχήμα 3.45) με HOMO και LUMO+1 να είναι τα  $\pi$  και  $\pi^*$ , αντίστοιχα, μοριακά τροχιακά) του  $H_2dhtp^{2-}$  μετατοπισμένη κυρίως στον εξαμελή καρβοκυκλικό δακτύλιο (Σχήμα 3.46). Η συνιστώσα χαμηλής ενέργειας προκύπτει από την αποδιέγερση της χαμηλότερης ενέργειας δομής που βρίσκεται στην ESIPT PES και αποδίδεται επίσης ως μια  $\pi$ ← $\pi^*$  μετάβαση του υποκαταστάτη ( $C_{gas}$ ← $C_{gas}^*$  στην αέρια φάση,  $B_{aq}$ ← $B_{aq}^*$  σε υδατικό διάλυμα, Σχήμα 3.45). Η χαμηλότερη ενεργειακά ESIPT δομή είναι πιο σταθερή σε υδατικό διάλυμα ( $B_{aq}^*$ , 15.4 kcal mol<sup>-1</sup>) από ό,τι σε αέρια φάση ( $C_{gas}^*$ , 15.9 kcal mol<sup>-1</sup>).



**Σχήμα 3.48:** PES των πιθανών φωτοφυσικών διεργασιών κατά μήκος της proton transfer coordinate (α) στην αέρια φάση και (β) σε υδατικό διάλυμα για τον  $H_2dhtp^{2-}$  υποκαταστάτη.  $A_{gas}$ ,  $B_{gas}$ ,  $C_{gas}$ ,  $A_{aq}$ ,  $B_{aq}$  αντιστοιχούν στην  $S_0$  κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην GSIPT PES, και  $A_{gas}^*$ ,  $B_{gas}^*$ ,  $C_{gas}^*$ ,  $A_{aq}^*$ ,  $B_{aq}^*$  αντιστοιχούν στην  $S_1$  κατάσταση των φθορισμοφόρων δομών που βρίσκονται στην ES IPT PES. Δίνονται επίσης τα φυσικά ατομικά φορτία για τα  $O \cdots H \cdots O$  άτομα των  $A_{gas}$ ,  $A_{aq}$ ,  $C_{gas}^*$ ,  $B_{aq}^*$  δομών. (O μαύρο, H ανοιχτό γκρι)

Διπλή εκπομπή από κοντινές διεγερμένες καταστάσεις, ενδεχομένως σε θερμική ισορροπία, πιθανόν να εξηγεί την επαγόμενη αλλαγή θερμοκρασίας στις ιδιότητες φθορισμού της ένωσης AEMOF-1·DMAc. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η θερμική ενεργοποίηση της αντίστροφης ES IPT διαδικασίας δεν ευνοείται, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την χαμηλότερης ενέργειας διεγερμένη κατάσταση, οδηγώντας έτσι στην παρατήρηση ότι επικρατεί η χαμηλότερη ενεργειακά συνιστώσα του φθορισμού της AEMOF-1·DMAc (Σχήμα 3.2).



**Σχήμα 3.49:** 3-D διαγράμματα του HOMO( $\pi$ ) και LUMO+1( $\pi^*$ ) του  $H_2dhtp^{2-}$ .

Η σταθεροποίηση της  $B_{aq}^*$  δομής του  $H_2dhtp^{2-}$  σε υδατικό διάλυμα είναι συνεπής με την πειραματικά παρατηρούμενη χαμηλής ενέργειας εκπομπή του ενυδατωμένου MOF (και γενικότερα της ένωσης AEMOF-1' που ενσωματώνει πρωτικούς διαλύτες) και θα μπορούσε να οφείλεται στο σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του  $B_{aq}^*$  φορισμοφόρου και του πρωτικού διαλύτη. Η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που συμβαίνει κατά μήκος του άξονα μεταφοράς πρωτονίων, συσσωρεύει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο του O του δότη πρωτονίων (Σχήμα 3.45β) και αυτό το άτομο είναι ένα από τα επικρατέστερα ηλεκτραρνητικά κέντρα για τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με πρωτικούς διαλύτες. Ένα άλλο επικρατές κέντρο για το σχηματισμό διαμοριακών δεσμών υδρογόνου είναι το μεταβιβαζόμενο πρωτόνιο που αποκτά μεγαλύτερο θετικό φυσικό ατομικό φορτίο σε υδατικό διάλυμα σε σχέση με την αέρια φάση.



*Κεφάλαιο 4*  
*Συμπεράσματα – Μελλοντική*  
*έρευνα*



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

Η ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες είναι ιδιαίτερα σημαντική σε πλειάδα βιομηχανιών, όπως χημικές βιομηχανίες που παράγουν ξηρούς διαλύτες και χημικές ουσίες ευαίσθητες στην υγρασία, βιομηχανίες ελαίων και τα προϊόντων πετρελαίου κλπ. Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε νερό γίνεται μέσω της παραδοσιακής μεθόδου τιτλοδότησης Karl Fischer, η οποία όμως απαιτεί εξειδικευμένη οργανολογία, καλά εκπαιδευμένο προσωπικό, κλπ. Έτσι η ανάπτυξη φωταυγών αισθητήρων νερού έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι αποτελεί πολύ πιο απλή μέθοδο από την τιτλοδότηση Karl Fischer, και παράλληλα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και αξιόπιστη. Μέχρι στιγμής, οι φωταυγείς αισθητήρες νερού περιορίζονται σε οργανικά φθορίζοντα μόρια. Ωστόσο, οι περισσότεροι τέτοιοι αισθητήρες δεν μπορούν να ανιχνεύσουν το νερό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (<1% v/v) και τα οργανικά φθορίζοντα μόρια δεν μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Επιπλέον, η ανίχνευση σε διάλυμα από οργανικούς μοριακούς αισθητήρες παράγει υγρά απόβλητα (το διάλυμα του οργανικού αισθητήρα).

Σε αυτό το πλαίσιο, φωταυγή μεταλλο-οργανικά πλέγματα (metal-organic framework - MOFs), τα οποία συνδυάζουν το εγγενές πορώδες και την ικανότητά τους για σύνδεση με φιλοξενούμενα μόρια, είναι αρκετά ελπιδοφόρα για εφαρμογές ανίχνευσης. Αυτά τα υλικά παρασκευάζονται εύκολα και προσφέρουν μια διαδικασία («πράσινης») ανίχνευσης σε στερεά κατάσταση, με τη δυνατότητα για εύκολη ανάκτηση και αναγέννηση του αισθητήρα. Μέχρι στιγμής, ορισμένα φωταυγή MOFs έχουν μελετηθεί ως αισθητήρες υγρασίας, αλλά ακόμα δεν έχουν αναφερθεί μελέτες για την χρήση τέτοιων υλικών για την ανίχνευση νερού σε οργανικούς διαλύτες.

Στη συγκεκριμένη διατριβή ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση νέων φωταυγών μεταλλο-οργανικών πολυμερών του  $Mg^{2+}$ , από τη χρήση του 2,5-διϋδροξυτερεφθαλικού οξέος ( $H_4dhtp$ ) σαν υποκαταστάτη. Ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποτελεσματικός στη σύνθεση νέων MOFs. Μάλιστα, δεδομένου ότι, ο συγκεκριμένος υποκαταστάτης περιέχει άτομα δότες - σκληρές βάσεις, είναι ιδιαίτερα κατάλληλος για τη σύνθεση MOFs με σκληρά οξέα όπως είναι τα ιόντα αλκαλικών γαιών. Επίσης, οι καρβοξυλομάδες που διαθέτει βοηθούν στην ισοστάθμιση του θετικού φορτίου των μεταλλοϊόντων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ουδέτερων πλεγμάτων. Επίσης στην διπρωτονιομένη μορφή αυτού του

υποκαταστάτη ( $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ ) παρατηρούνται ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ύδροξυ-ομάδων και καρβοξυλικών ατόμων οξυγόνου. Αυτό το δομικό χαρακτηριστικό του  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  είναι πολύ σημαντικό για τις ιδιότητες φωταύγειας, το οποίο και μας απασχόλησε ιδιαίτερα. Έγινε προσπάθεια σύνθεσης νέων πολυμερών τροποποιώντας διάφορες συνθετικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί αφορούσαν τους διαλύτες και τους συνδυασμούς διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν. Η διαλυτοθερμική μέθοδος για τη σύνθεση ενός καινούργιου MOF, και επίσης αντιδράσεις ανταλλαγής διαλυτών με το συγκεκριμένο MOF πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να τροποποιηθούν οι φυσικοχημικές του ιδιότητες κατάλληλα (φωταύγεια και πορώδες).

Έτσι, στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X μονοκρυστάλλων, περίθλαση ακτίνων X σκόνης, φασματοσκοπία υπερύθρου, στοιχειακή (C, H, N) και θερμοβαρυστρική ανάλυση, φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και πορωσιμετρία  $\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2$  πέντε ενώσεις:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$  (AEMOF-1·DMAc),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (AEMOF-1'),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot x\text{MeOH}$  (AEMOF-1·xMeOH),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O),  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot x\text{EtOH}$  (AEMOF-1·xEtOH). Επίσης, μελετήθηκε εκτενώς η φωταύγεια των νέων υλικών και μελετήθηκε η ιδιότητα ανίχνευσης νερού μέσω φωταύγειας σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Για να εξηγηθούν οι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες φωταύγειας και αισθητήρα νερού έγιναν επίσης θεωρητικοί υπολογισμοί.

Πιο συγκεκριμένα, ένα νέο  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{dhtp}_2$  MOF ( $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMAc}$ ) απομονώθηκε, το οποίο διαθέτει μια εξαιρετικά ευέλικτη 3D δομή. Η ένωση αποτελεί μια σπάνια περίπτωση MOF με φωταύγεια βασισμένη στην ESIPT. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ένωση χωρίς διαλύτες πλέγματος AEMOF-1' ( $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{dhtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ) ενεργεί ως ένας πολύ αποδοτικός αισθητήρας φωταύγειας για την ανίχνευση, σε πραγματικό χρόνο, ιχνών νερού σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, μια ιδιότητα η οποία είναι σχετική με σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές. Είναι ενδιαφέρον ότι, η ανίχνευση νερού από την ένωση AEMOF-1' επιτυγχάνεται μέσω ενός πολύ ασυνήθιστου μηχανισμού ενίσχυσης της φωταύγειας ανίχνευσης, και είναι σε έντονη αντίθεση με τις κοινές μεθόδους ανίχνευσης νερού, που βασίζονται σε απόσβεση (quenching) της φωταύγειας. Στην πραγματικότητα, η AEMOF-1' είναι πολύ πιο αποτελεσματική στην ανίχνευση νερού από ό,τι ο οργανικός υποκαταστάτης  $\text{H}_4\text{dhtp}$



και άλλοι οργανικοί μοριακοί αισθητήρες, δεδομένου ότι η ικανότητα της AEMOF-1' να απορροφά επιλεκτικά τα μόρια νερού και να τα περιορίζει στους πόρους σε υψηλές τοπικές συγκεντρώσεις, οδηγεί σε ισχυρότερη διαλυτοχρωμική (solvatochromic) επίδραση στον φθορισμό από τον υποκαταστάτη.

Ένα πρόσθετο πλεονέκτημα της AEMOF-1' έναντι των συμβατικών οργανικών αισθητήρων, είναι η ικανότητα αναγέννησης/ επαναχρησιμοποίησης του MOF, καθώς αυτό είναι επιθυμητό για πρακτικές εφαρμογές. Τέλος, ένα γενικό συμπέρασμα από αυτή την εργασία, είναι ότι MOFs με ESIPT ενεργούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες μπορούν να αποτελέσουν μια νέα κατηγορία χημικών αισθητήρων.

Γενικά, η εργασία αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει την αρχή προσπαθειών προς την περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των υλικών. Μελλοντικά, λοιπόν, θα μπορούσε να ερευνηθεί η σύνθεση νέων ενώσεων με τη χρήση διαφορετικών μετάλλων των αλκαλικών γαιών, αλλά και με τη χρήση διαφορετικών υποκαταστατών που παρουσιάζουν το φαινόμενο ESIPT, πιο εκτεταμένων του 2,5-διυδροξυτερεφθαλικού οξέος, όπως το διύδροξυ-ναφθαλέν-καρβοξυλικό οξύ. Ακόμα, θα μπορούσε να μελετηθεί και η σύνθεση νέων MOFs, χρησιμοποιώντας υποκαταστάτες με αμινομάδες οι οποίες επίσης μπορεί να οδηγήσουν σε φαινόμενα ESIPT.

Στη συνέχεια, θα μπορούσε να γίνει μελέτη των ιδιοτήτων φθορισμού αυτών των ενώσεων, αλλά και των ιδιοτήτων τους ως αισθητήρες για διάφορα οργανικά μόρια συμπεριλαμβανόμενων εκρηκτικών όπως νιτροφαινόλες, δινιτροφαινόλες κλπ. Αναμένεται ότι οι ενώσεις με ESIPT μπορεί να ανιχνεύουν εκλεκτικά διάφορα μόρια, δεδομένου ότι το φαινόμενο ESIPT επηρεάζεται πολύ από το χημικό περιβάλλον. Σε αντίθεση με το συνήθη τρόπο ανίχνευσης μέσω απόσβεσης φωταύγειας, οι αισθητήρες με ESIPT μπορεί να παρουσιάζουν πιο εκλεκτικό τρόπο ανίχνευσης μέσω αλλαγής όχι μόνο της έντασης φθορισμού αλλά και του μεγίστου εκπομπής (προφίλ εκπομπής).



*Κεφάλαιο 5*  
*Βιβλιογραφία*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)
- [2] C. Janiak, Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804.
- [3] S. R. Batten, N. R. Champness, X. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. P. Suhh, J. Reedijk. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [4] G. Ferey, Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [5] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microp. Mesop. Mat.* **2004**, *73*, 3-14.
- [6] Z. Wang and S. M. Cohen, Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal–organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368–12369.
- [7] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Postsynthetic Modification: A Versatile Approach Toward Multifunctional Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7341–7349.
- [8] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Accessing Postsynthetic Modification in a Series of Metal–Organic Frameworks and the Influence of Framework Topology on Reactivity. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 296–306.
- [9] M. J. Manos, E. J. Kyprianidou, G. S. Papaefstathiou, A. J. Tasiopoulos, Insertion of Functional Groups into a Nd<sup>3+</sup> Metal–Organic Framework via Single-Crystal-to-Single-Crystal Coordinating Solvent Exchange. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6308–6314.
- [10] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Soft porous crystals. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695–704.
- [11] M. Kawano, M. Fujita, Direct observation of crystalline-state guest exchange in coordination networks. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2592– 2605.
- [12] D. Liu, J. Lang, B. Abrahams, Highly Efficient Separation of a Solid Mixture of Naphthalene and Anthracene by a Reusable Porous Metal–Organic Framework through a Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11042–11045.

- [13] D. L. Reger, A. Debreczeni, M. D. Smith, Zinc Paddlewheel Dimers Containing a Strong  $\pi \cdots \pi$  Stacking Supramolecular Synthon: Designed Single-Crystal to Single-Crystal Phase Changes and Gas/Solid Guest Exchange. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11754–11764.
- [14] M. S. Chen, M. Chen, S. Takamizawa, T.-A. Okamura, J. Fan, W.-Y. Sun, Single-crystal-to-single-crystal transformations and selective adsorption of porous copper(II) frameworks. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3787–3789.
- [15] Z. Su, M. Chen, T.-A. Okamura, M. S. Chen, S. S. Chen, W.-Y. Sun, Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Highly Selective Adsorption Property of Three-Dimensional Cobalt(II) Frameworks. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 985–991.
- [16] Y. Inokuma, T. Arai, M. Fujita, Networked molecular cages as crystalline sponges for fullerenes and other guests. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 780–783.
- [17] S. K. Ghosh, J. P. Zhang, S. Kitagawa, Reversible Topochemical Transformation of a Soft Crystal of a Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7965–7968.
- [18] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498–519.
- [19] L. R. Macgillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friscic, T. D. Hamilton, D. K. Bucar, Q. Chu, D. B. Varshney, I. G. Georgiev, Supramolecular control of reactivity in the solid state: from templates to ladderanes to metal-organic frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 280–291.
- [20] D. Liu, Z. Ren, H. Li, J. Lang, N. Li, B. Abrahams, Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations of Two Three-Dimensional Coordination Polymers through Regioselective [2+2] Photodimerization Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4767–4770.
- [21] T. Gadzikwa, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, A Zn-based, pillared paddlewheel MOF containing free carboxylic acids via covalent post-synthesis elaboration. *Chem. Commun.* **2009**, 3720–3722.
- [22] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. Teat, J. Reedijk, Chemical Modification of a Bridging Ligand Inside a Metal–Organic Framework while Maintaining the 3D Structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1551–1554.
- [23] H. J. Park, Y. E. Cheon, M. P. Suh, Post-Synthetic Reversible Incorporation of Organic Linkers into Porous Metal–Organic Frameworks through Single-Crystal-to-

Single-Crystal Transformations and Modification of Gas-Sorption Properties. *Chem.Eur. J.* **2010**, *16*, 11662–11669.

[24] D. L. Reger, J. J. Horger, M. D. Smith, Copper (II) carboxylate tetramers formed from an enantiopure ligand containing a  $\pi$ -stacking supramolecular synthon: single-crystal to single-crystal enantioselective ligand exchange. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2805–2807.

[25] J. Fu, H. Li, Y. Mu, H. Hou, Y. Fan, Reversible single crystal to single crystal transformation with anion exchange-induced weak  $\text{Cu}^{2+}\cdots\text{I}^-$  interactions and modification of the structures and properties of MOFs. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5271–5273.

[26] H. Li, Z. Ren, D. Liu, Y. Chen, J. Lang, Z. Cheng, X. Zhu, B. Abrahams, Single-crystal-to-single-crystal structural transformations of two sandwich-like Cu(II) pyrazolate complexes and their excellent catalytic performances in MMA polymerization. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8430–8432.

[27] R. S. Kumar and S. Sankararaman, Metal Organic Frameworks (MOFs). *Mol. Mater Res.* **2007**, *12*, 77-86.

[28] M. Eddaoudi, D. B. Moller, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.

[29] H.-L. Jiang, Q. Xu, Counterion-induced controllable assembly of 2D and 3D metal–organic frameworks: effect of coordination modes of dinuclear Cu(II) paddle-wheel motifs. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3815-3819.

[30] D. Britt, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *PNAS* **2008**, *105*, 11623–11627.

[31] (a) J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504. (b) S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, S. Kitagawa, Selective guest sorption in an interdigitated porous framework with hydrophobic pore surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, 3395-3397. (c) G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. D. Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang, Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550-562.

- [32] F. Napoli, Y. Noel, C. Roettia and R. Dovesi, Ab-initio prediction of materials properties with CRYSTAL: MOF-5 as a case study Bartolomeo Civalleri, *CrystEngComm* **2006**, 8, 364–371.
- [33] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [34] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC=1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571-8572.
- [35] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of  $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$  (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2186-2187.
- [36] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brow, D. A. Neumann, J. R. Long, Hydrogen Storage in a Microporous Metal–Organic Framework with Exposed  $Mn^{2+}$  Coordination Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16876-16883.
- [37] H. Wu, W., Zhou, T. Yildirim, High-Capacity Methane Storage in Metal–Organic Frameworks  $M_2(dhtp)$ : The Important Role of Open Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4995-5000.
- [38] T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S. J. Teat, P. Gamez, J. Reedijk, Manganese-Based Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Cyanosilylation of Acetaldehyde. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3804-3812.
- [39] B. Liu, Metal–organic framework-based devices: separation and sensors. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10094-10101.
- [40] C. Gkioni, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, Investigation of the zinc(II) acetylacetonate/benzotriazole reaction system in the presence of bridging N,N'-ligands: Pentanuclear, enneanuclear and polymeric complexes. *Polyhedron* **2009**, 28, 3425-3430.
- [41] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, W. R. W. Daud, Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review. *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33, 213–226.
- [42] O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, De novo synthesis of a metal–organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944–948.



- [43] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* **2010**, 329, 424–428.
- [44] IPCC (Intergovernmental Panel for Climate Change), “Third Assessment Report –Climate Change **2001**”.
- [45] K. Thambimuthu, P. Freund, “CO<sub>2</sub> Capture and Sequestration from Power Generation”, Studies by the IEA Greenhouse Gas R&D programme.
- [46] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, Enhanced H<sub>2</sub> Adsorption in Isostructural Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites: Strong Dependence of the Binding Strength on Metal Ions, *Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15268–15269
- [47] S. Rojas, P. S. Wheatley, E. Q. Procopio, B. Gil, B. Marszalek, R. E. Morris, E. Barea, Metal–organic frameworks as potential multi-carriers of drugs. *CrystEngComm* **2013**, 15, 9364-9367.
- [48] B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, Guannan Lin, G. Qian, E. B. Lobkovsky, Luminescent Open Metal Sites within a Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1693–1696.
- [49] F. X. Llabrés i Xamena, A. Abad, A. Corma, H. Garcia, MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF, *Elsevier Journal of Catalysis* **2007**, 2, 294-298
- [50] Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 5815-5840
- [51] P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, Base-Induced Formation of Two Magnesium Metal-Organic Framework Compounds with a Bifunctional Tetratopic Ligand *Eur..J. Inorg. Chem.* **2008**, 23, 3624-3632
- [52] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, R. Blom, H. Fjellvåg, Structural Changes and Coordinatively Unsaturated Metal Atoms on Dehydration of Honeycomb Analogous Microporous Metal–Organic Frameworks *Chem. Pub Soc* **2008**, 8, 2389-2397
- [53] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, An In Situ High-Temperature Single-Crystal Investigation of a Dehydrated Metal–Organic Framework Compound and Field-Induced Magnetization of One-Dimensional Metal–Oxygen Chains *Angewandte Chemie*, **2005**, 39, 6354-6358
- [54] K. Jayaramulu, P. Kanoo, S. J. George, T. K. Maji, Tunable emission from a porous metal–organic framework by employing an excited-state intramolecular proton transfer responsive ligand, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7906-7908

- [55] P. C. Liang, H. K. Liu, C.T. Yeh, C. H. Lin, V. Zima, Supramolecular Assembly of Calcium Metal-Organic Frameworks with Structural Transformations, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 699–708
- [56] P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, Coordination Polymers Based on the 2,5-Dihydroxyterephthalate Ion and Alkaline Earth Metal (Ca, Sr) and Manganese Cations, *ZAAC*, **2009**, *12*, 1953-1958
- [57] [www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html](http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html)
- [58] [www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html](http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/Theory/energy.html)
- [59] C. R. Theocharis, The Measurement of Mesoporosity, Department of Chemistry, Porous Solids Group, University of Cyprus.
- [60] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**, *41*, 207-219.
- [61] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [62] <http://www.rsc.org/ej/NR/2011/c0nr00561d/c0nr00561d-f37.gif>
- [63] X. P. Θεοχάρης, Σημειώσεις Χημείας Επιφανειών (XHM-461), Πανεπιστήμιο Κύπρου **2003**.
- [64] Β. Ναστόπουλος, “Δομική Χημεία”, Πάτρα **2004**.
- [65] W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Gould, P. Main, Crystal Structure Analysis, Principles and Practice, Oxford Science Publications **2004**.
- [66] <http://universe-review.ca/I13-04-Xdiffraction.jpg>
- [67] M. Tiainen, J. Daavitsainen, R.S. Laitinen, The Role of Amorphous Material in Ash on the Agglomeration Problems in FB Boilers. A Powder XRD and SEM-EDS Study. *Energy & Fuels* **2002**, *16*, 871-877.
- [68] ΑΡΧΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, 5η Έκδοση.
- [69] J. McMurry, Οργανική Χημεία, Τόμος I, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο **1998**.
- [70] R. L. Persok, L. D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση, Γ.Α. Πνευματικός, **1980**.

- [71] J. Wu, W. Liu, J. Ge, H. Zhang, P. Wang, New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3483-3495
- [72] B. Liu, H. Wang, T. Wang, Y. Bao, F. Du, J. Tian, Q. Li, R. Bai, A new ratiometric ESIPT sensor for detection of palladium species in aqueous solution, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 2867-2869
- [73] Y. Y. Liang, Automation of Karl Fischer water titration by flow injection sampling, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, 2504
- [74] Y. Yu, J. P. Ma, Y. B. Dong, Luminescent humidity sensors based on porous Ln<sup>3+</sup>-MOFs, *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, *14*, 7157
- [75] Y. Yu, X. M. Zhang, J. P. Ma, Q. K. Liu, P. Wang, Y. B. Dong, Cu(I)-MOF: naked-eye colorimetric sensor for humidity and formaldehyde in single-crystal-to-single-crystal fashion, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1444



*Κεφάλαιο 6*

*Παράρτημα*



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Turn-On Luminescence Sensing and Real-Time Detection of Traces of Water in Organic Solvents by a Flexible Metal–Organic Framework\*\***

Antigoni Douvali, Athanassios C. Tsipis, Svetlana V. Eliseeva, Stéphane Petoud, Giannis S. Papaefstathiou, Christos D. Malliakas, Ioannis Papadas, Gerasimos S. Armatas, Irene Margiolaki, Mercouri G. Kanatzidis, Theodore Lazarides,\* and Manolis J. Manos\*

**Abstract:** *The development of efficient sensors for the determination of the water content in organic solvents is highly desirable for a number of chemical industries. Presented herein is a  $Mg^{2+}$  metal–organic framework (MOF), which exhibits the remarkable capability to rapidly detect traces of water (0.05–5% v/v) in various organic solvents through an unusual turn-on luminescence sensing mechanism. The extraordinary sensitivity and fast response of this MOF for water, and its reusability make it one of the most powerful water sensors known.*

A simple, fast, and reliable chemical analysis method for the water content of organic solvents is essential not only for chemical industries producing dry solvents and moisture-sensitive chemicals but also for industries manufacturing oils and petroleum products, in which water is a common contaminant and impurity. In addition, the accurate determination of water content in ethanol is of high importance for the fuel, alcoholic beverage, and solvent industries.<sup>[1]</sup> Luminescent water sensors have attracted great interest because of their significant advantages over electrochemical sensors involving their capability for remote and in situ monitoring as well as the ease of their fabrication<sup>[1, 2]</sup> Undoubtedly, luminescence-based determination of the water content is a much simpler method than the traditional Karl Fischer titration which requires specialized instruments, well-trained personnel, etc.<sup>[3]</sup>

So far, luminescent water sensors are limited to organic fluorescent molecules. However, the majority of such sensors are unable to detect water in very low concentrations (<1% v/v) and the organic fluorescent molecules cannot be readily recovered and reused.<sup>[2]</sup> In addition, the solution-phase sensing by organic molecular sensors generates liquid waste (i.e., the solution of the organic sensor).

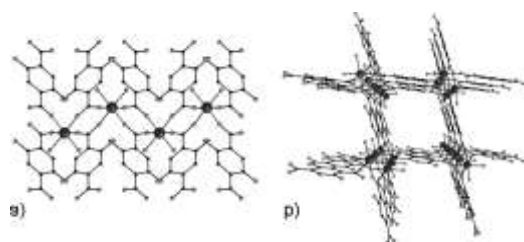
In this context, luminescent metal–organic framework (MOF) compounds which combine inherent porosity and guest-binding ability are rather promising for sensing applications. These materials are easy to prepare and offer a green solid-state sensing process, with the capability for facile recovery and regeneration of the sensor.<sup>[4]</sup> So far, some luminescent MOFs have been tested as humidity sensors<sup>[5]</sup> but to the best of our knowledge no studies for the use of such materials for the detection of water in organic solvents have been reported.

Herein we present the MOF  $[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMAC$ , denoted AEMOF-1·DMAC (AEMOF-1=alkaline earth MOF-1;  $H_2dhtp=2,5$ -dihydroxy-terephthalic acid;  $DMAC=N,N$ -dimethylacetamide). It displays a three-dimensional (3D) open framework structure (Figure 1) with significant breathing capability as proven by the facile removal/readsorption of the guest DMAC molecules. Remarkably, we find that the guest-free MOF (AEMOF-1') is capable of water detection through an unusual luminescence turn-on sensing mechanism.

[\*] A. Douvali, Dr. A. C. Tsipis, Dr. M. J. Manos  
Department of Chemistry, University of Ioannina  
45110 Ioannina (Greece)  
E-mail: emanos@cc.uoi.gr  
Dr. S. V. Eliseeva, Prof. S. Petoud  
Center of Molecular Biophysics, CNRS UPR 4301  
Orleans (France)  
Dr. G. S. Papaefstathiou  
Department of Chemistry, National and Kapodistrian  
University of  
Athens, 15771 Zografou (Greece)  
Dr. C. D. Malliakas, Prof. M. G. Kanatzidis  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston, IL 60208 (USA)  
Dr. I. Papadas, Dr. G. S. Armatas  
Department of Materials Science and Technology  
University of Crete, 71003 Heraklion (Greece)  
Dr. I. Margiolaki  
Department of Biology  
University of Patras, 26500 Patras (Greece)  
Dr. T. Lazarides  
Department of Chemistry, Aristotle University of  
Thessaloniki,  
54124 Thessaloniki (Greece)  
E-mail: tlazarides@chem.auth.gr

[\*\*] Financial support from the National Science Foundation (Grant DMR-1410169) (MGK) and La Ligue Contre le Cancer, La Région Centre and the Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (SVE, SP) are gratefully acknowledged. The work in Center of Molecular Biophysics, France was carried out in the framework of European Cooperation in Science and Technology Actions TD1004 and CM1006. The variable-temperature diffraction measurements were carried out in the J. B. Cohen X-Ray Diffraction Facility supported by the MRSEC program of the National Science Foundation (DMR-1121262) at the Materials Research Center of Northwestern University. We would like also to thank the ESRF for provision of beam time at the ID22 beamline and Panalytical for the provision of the Xb Pert Pro Lab diffractometer as well as F. Karavassili and Dr. A. Fitch for data collection at ID22 beamline. The National Strategic Reference Framework, Regional Operational Program of Epirus 2007-2013 (2011/S 29-048013), is acknowledged for supporting the purchase of an LS55 fluorimeter by the Department of Chemistry of the University of Ioannina.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201410612>.



**Figure 1.** a) A chain of MgO<sub>6</sub> octahedra and b) the 3D structure of AEMOF-1. Mg dark gray, O light gray, C black. Guests (DMAc molecules) and H atoms were omitted for clarity.

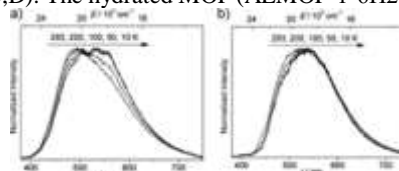
Trace water concentrations (0.05–5% v/v) in various organic solvents are detectable and in fact, the present MOF is the first example showing such sensing capability. The exceptional sensitivity and very fast response of AEMOF-1' for water, and its reusability make it a powerful luminescent sensor for the detection/determination of water in organic solvents.

AEMOF-1·DMAc forms platelike crystals by a reaction of Mg(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>dhtp in DMAc/H<sub>2</sub>O (9:1 v/v) at 120 °C. It crystallizes in the monoclinic space group *C2/c*<sup>[6]</sup> and features one crystallographically unique Mg<sup>2+</sup>, which adopts octahedral coordination geometry and is linked with four carboxylate oxygen atoms from the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> ligands and two terminal water ligands. Each Mg atom is connected to two neighboring Mg atoms by four η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:μ<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, thus forming a chain (rod) of linked MgO<sub>6</sub> octahedra running parallel to the *c* axis (Figure 1a). The chains are interconnected through the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> linkers to form a 3D framework (Figure 1b) which displays a solvent-accessible volume of about 45% and size of pores approximately 6 Å, calculated by PLATON<sup>[7]</sup> (after excluding all guest DMAc solvents from the pores). Topologically the structure of AEMOF-1·DMAc can be treated as a network with twisted ladders as secondary building units (SBUs). Specifically, the carboxylate carbon atoms around the linked MgO<sub>6</sub> octahedra (rod SBU) form a twisted ladder (see Figure S1 in the Supporting Information). The ladders are further connected by the phenyl groups of the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> ligands, thus resulting in a uninodal fourcoordinated network with the three-letter code *irl* and point symbol 4<sup>2</sup>.6<sup>3</sup>.8 (Figure S1).<sup>[8]</sup> Besides crystallography, AEMOF-1·DMAc was characterized by a variety of other techniques including PXRD and thermal analysis (see Figures S2 and S3).

The fact that AEMOF-1·DMAc has a 3D structure with relatively large channels hosting highly disordered guest (DMAc) molecules (see Figure S4), motivated us to investigate the possibility of evacuating its pores with preservation of its porosity, thus activating it. The activation/evacuation of the pores of this MOF is the key feature for its unique sensor properties. Thermal treatment of the MOF seems not to be an appropriate method for its activation, since variable-temperature powder X-ray diffraction (PXRD) data indicate that the material partially decomposes upon heating at temperatures

higher than 130 °C (see Figure S5). Thus, a more benign method of activation was chosen: AEMOF-1·DMAc was initially treated with MeOH to yield a MeOH-exchanged material, which was then subjected to gentle heating at 50 °C under vacuum to yield the guest-free product (AEMOF-1'). The disappearance of characteristic IR absorption peaks of DMAc in the infrared spectrum of AEMOF-1' together with elemental, <sup>1</sup>H NMR, and thermal analyses data confirmed the removal of the guest solvent molecules (see Figures S6, S7, and S8). Powder X-ray diffraction (PXRD) data (see Figure S9) show that AEMOF-1' is highly crystalline but its structure is significantly contracted compared to that of the as-prepared compound. The small BET surface area (11 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) of AEMOF-1' further confirms the contraction of the structure of the MOF upon removal of the guest solvents (for BET surface area measurements, see Figures S10–S13). Remarkably, by immersing AEMOF-1' in DMAc for a few minutes, the expanded structure of the pristine AEMOF-1·DMAc is fully restored as indicated by PXRD (Figure S9), thus revealing a significant breathing behavior and flexibility for this MOF.<sup>[9]</sup> <sup>1</sup>H NMR data of AEMOF-1', after its treatment with THF or CH<sub>3</sub>CN and subsequent drying in air, shows that these solvents are not retained as guests in the structure of the MOF and thus, interact very weakly with the framework. However, AEMOF-1' can absorb about 2–4 EtOH molecules per formula unit, as indicated by <sup>1</sup>H NMR data. EtOH also evaporates from the pores of the MOF (as <sup>1</sup>H NMR data revealed), although at much slower rate (after exposure to air for 3–4 weeks) than THF or CH<sub>3</sub>CN. Interestingly, AEMOF-1' shows selectivity for water over THF, CH<sub>3</sub>CN, or EtOH. Specifically, AEMOF-1' treated with water (5% v/v in THF, CH<sub>3</sub>CN, or EtOH) absorbs about 6 H<sub>2</sub>O molecules per formula unit of the MOF, as indicated by elemental analysis and TGA (Figure S8). The hydrated compound is highly crystalline, but not isostructural with the pristine MOF (for PXRD data and cell indexing of AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O, see Figure S14).

Interestingly, AEMOF-1 shows luminescence characteristics which are highly dependent upon its form (Figure 2). When illuminated with a laboratory UV lamp (λ<sub>exc</sub>≈360 nm), the as prepared MOF (AEMOF-1·DMAc) shows a relatively intense turquoise fluorescence with a quantum yield of Φ<sub>F</sub>=13.1(1)% (Figure 2 and Figure S15A), while the guest-free compound (AEMOF-1') shows a strongly quenched [Φ<sub>F</sub>=1.89(1)%] yellowish emission (Figure S15B,D). The hydrated MOF (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O)



**Figure 2.** Solid-state fluorescence spectra (λ<sub>exc</sub>=350 nm) of the as prepared (a) and hydrated (b) forms of AEMOF-1 showing the red-shift of fluorescence maxima upon lowering the temperature.

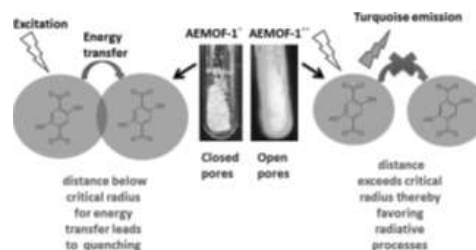


shows enhanced [ $\Phi_F=12.6(1)\%$ ] yellow-green fluorescence (Figures 2 and S15C). The EtOH containing MOF (AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH) exhibits a moderate [ $\Phi_F=8.6(1)\%$ ] green emission (see Figure S16). The excitation spectra of AEMOF-1 $\cdot$ DMAC, AEMOF-1', AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH, and AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O, monitored at  $\lambda=500$  nm, are dominated by a broad absorption feature with maxima at about  $\lambda=260$  and 370 nm which is attributed to the singlet  $p-p^*$  excited states of the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> bridging ligand (see Figure S17). The good match between the excitation and the solid-state diffuse reflectance spectra (Figure S17) demonstrates that the luminescence of the different forms of AEMOF-1 originates from the Frank-Condon first singlet excited state of the bridging ligand. In the following, we describe the luminescence properties of these four derivatives of AEMOF-1.

The fluorescence spectrum of AEMOF-1 $\cdot$ DMAC at room temperature exhibits a broad band with maximum at about  $\lambda=493$  nm and a shoulder on its low-energy side (ca.  $\lambda=540$  nm). Gradually lowering the temperature from 293 to 10 K, results in enhancement of the low-energy component with concomitant decline of the high-energy component of its fluorescence spectrum (Figure 2). At 10 K, it exhibits a broadband emission with maximum at about  $\lambda=532$  nm. The possibility of significant structural modification of the material upon lowering the temperature is excluded since the single-crystal X-ray structural data of AEMOF-1 $\cdot$ DMAC obtained at 293 and 100 K are nearly identical.<sup>[6]</sup>

In contrast, the spectrum of AEMOF-1' consisting of a broad emission band at approximately  $\lambda=530$  nm with a shoulder at about  $\lambda=610$  nm exhibits irregular dependence on the temperature (Figure S15). The quite weak luminescence of AEMOF-1' is likely due to the self-quenching of the emission of H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> ligands which are in close proximity as AEMOF-1' exhibits a relatively dense structure (BET surface area=11 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The above explanation is supported by the observed fluorescence of AEMOF-1'', a relatively porous version of AEMOF-1 (BET surface area=34 and 54 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> calculated from N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> sorption isotherms respectively, Figures S10–12; PXRD data are given in Figure S13). This material, which was activated by applying supercritical CO<sub>2</sub> drying on EtOH-exchanged AEMOF-1,<sup>[10]</sup> exhibits intense turquoise fluorescence upon illumination with a standard laboratory UV lamp ( $\lambda=360$  nm). Presumably, the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup>···H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> separations in AEMOF-1'' exceed the critical radius for coulombic energy transfer, thereby favoring the radiative deactivation of ligand-based excited states, whereas in the case of AEMOF-1' the shorter interligand distances promote self-quenching of H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> emission (Figure 3).

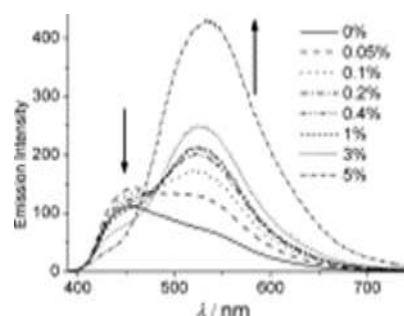
In contrast, AEMOF-1 $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O displays at room temperature a broad and largely featureless emission peak with maximum at about  $\lambda=526$  nm. This peak shows a relatively modest red-shift to approximately  $\lambda=536$  nm upon lowering the temperature to 10 K (Figure 2). AEMOF-1 $\cdot$ xEtOH displays, at room temperature, a fluorescence peak with a maximum at about  $\lambda=520$  nm and a shoulder on its low-energy side (ca.  $\lambda=610$  nm), which becomes significantly more pronounced upon lowering the temperature (Figure



**Figure 3.** Self-quenching of the emission of AEMOF-1' and the intense turquoise fluorescence of AEMOF-1''.

S16). In addition, luminescence data obtained for AEMOF-1' suspended in various solvents (THF, MeOH, EtOH, CH<sub>3</sub>CN) demonstrate strong dependence on the nature of the solvent (Figure S18). In general it is observed that protic solvents result in red-shifted emission.

The above observations, especially the weak fluorescence of the guest-free MOF (AEMOF-1') and the strong and red-shifted emission of the hydrated MOF, prompted us to test the performance of AEMOF-1' as a luminescent sensor of moisture in organic solvents. As an example, the addition of aliquots of water into a suspension of AEMOF-1' in dry THF results in an overall enhancement of fluorescence intensity with a concomitant red-shift of the fluorescence maximum from about  $\lambda=455$  to 530 nm (Figure 4). Note that all measurements were performed



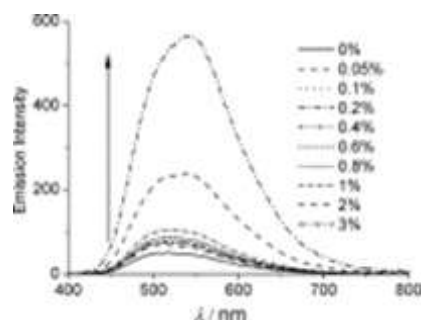
**Figure 4.** Changes in the fluorescence spectrum of a stirred suspension of AEMOF-1' in dry THF upon addition of aliquots of water (0.05–5% v/v). The excitation wavelength was  $\lambda=350$  nm.

1–2 minutes after adding the water aliquots in THF, thus indicating that AEMOF-1' displays very fast response and capability for real-time detection of water in organic solvents. Remarkably, a considerable change in the emission profile of AEMOF-1' is seen at a water concentration as low as 0.05% v/v.

Initially, when AEMOF-1' is suspended in pure THF its fluorescence is significantly blue-shifted in comparison to that of the solid guest-free form (Figure 4 and Figure S15). This shift indicates that AEMOF-1' absorbs THF under these saturated conditions. When the water content in THF reaches 5% v/v, the suspended AEMOF-1' displays an emission spectrum which resembles that of its hydrated form. We therefore propose that initially, in dry THF, the pores of AEMOF-1' are filled with the organic solvent and as water is added to the system it displaces the THF molecules eventually leading to the formation of a

hydrated form of the MOF. The fact that a very small amount of water produces a measurable change in the emission spectrum of AEMOF-1' suggests that the latter has much greater affinity for the pores of the MOF than THF, most likely because of its ability to form strong hydrogen bonds. The weak interactions of the MOF with THF molecules were also demonstrated by the fact that THF readily evaporates from the MOF's pores when a THF-treated sample of AEMOF-1' is left to dry in air (see above). Emission spectra of a solution of the free ligand H<sub>4</sub>dhtp in THF in the presence of different concentrations of water are consistent with the above interpretation (Figure S19). Addition of water in THF causes a gradual red-shift in the fluorescence of H<sub>4</sub>dhtp. However, in contrast to AEMOF-1', a significant change in the emission profile of H<sub>4</sub>dhtp is seen only at water concentrations above 1% v/v. We believe that AEMOF-1' shows higher sensitivity for water than the free H<sub>4</sub>dhtp ligand because it has a strong tendency to absorb water and therefore increases the local concentration in its pores significantly above that in solution. In this way, the effect of water on the emission properties of the bridging ligand is greatly amplified. One more advantage of AEMOF-1' as a moisture sensor in THF is that it shows two types of signal transduction upon analyte (water) uptake: 1) an overall enhancement of luminescence and 2) a shift in the emission maximum. Thus AEMOF-1' offers two means of analyte detection thereby increasing specificity and eliminating possible sources of misinterpretations.<sup>[4a]</sup>

AEMOF-1' was also tested as a moisture sensor in ethanol and acetonitrile (Figure 5 and Figure S20, respectively). In both solvents addition of water results in significant enhancement of the fluorescence of the MOF, thus indicating that AEMOF-1' is capable

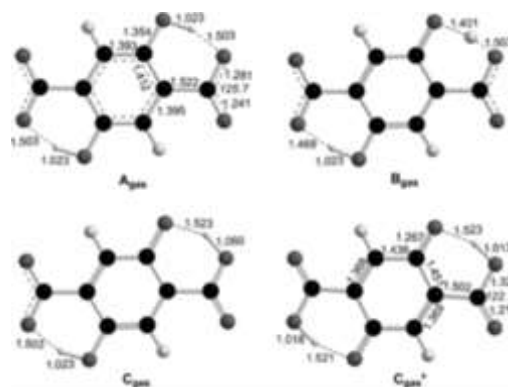


**Figure 5.** Changes in the fluorescence spectrum of a stirred suspension of AEMOF-1' in dry EtOH upon addition of aliquots of water (0.05–3% v/v). The excitation wavelength was  $\lambda=350$  nm.

of detecting water in a variety of organic solvents. It is worth noting that the observed changes in the luminescence of AEMOF-1' are not so pronounced upon addition of extremely small quantities of water (<1% v/v) in EtOH. This observation may be attributed to the ability of EtOH to form relatively strong hydrogen bonds, because of its protic nature, with the free -OH groups of the framework thereby making its replacement by water molecules less facile. Nevertheless, the MOF is still more efficient in detecting water in EtOH in comparison to the free H<sub>4</sub>dhtp ligand, as indicated by comparative luminescence experiments with the ligand in mixtures of EtOH/H<sub>2</sub>O (see Figure S21).

To test the reusability of the sensor, a sample of hydrated MOF was treated with MeOH, dried under vacuum at 50 °C, and then immersed into DMAc to obtain a material with a fluorescence spectrum similar to that of AEMOF-1'·DMAc (see Figure S22). PXRD data (see Figure S23) confirmed that the regenerated MOFs are identical to the pristine material. The above tests reveal that the sensor may be recovered and reused thus offering a significant advantage over molecular (solution phase) sensors.

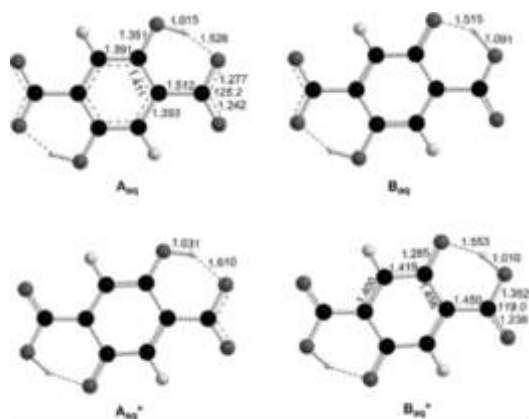
The fluorescence properties of the different forms of AEMOF-1 can be explained on the basis of the excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) which occurs in the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> bridging ligand upon excitation.<sup>[2d, f, 11]</sup> To this end, we calculated the potential energy surfaces (PESs) of the ground state ( $S_0$ ) and the lowest-energy excited singlet state ( $S_1$ ) of the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> bridging ligand along the proton-transfer coordinate in the gas phase and aqueous solution (computational details and detailed discussion of the results are given in the Supporting Information). The computed PESs along with the calculated excitation and emission transitions are shown in Figure 8, while the structures



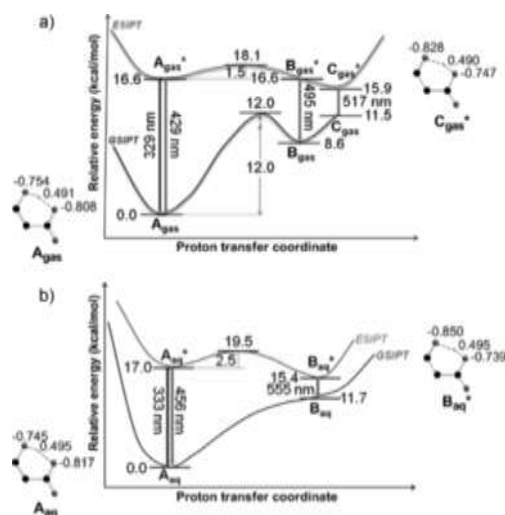
**Figure 6.** Selected structural parameters of minimum energy structures of H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> located on the PESs in gas phase (C black, O gray, H light gray). A<sub>gas</sub>, B<sub>gas</sub>, C<sub>gas</sub>, correspond to  $S_0$  states of fluorophore structures located on the GSIPT PES and C<sub>gas</sub>\* corresponds to the  $S_1$  state of the lowest-energy fluorophore structure located on the ESIPT PES.

located on the PESs are given in Figures 6 and 7.

The results confirmed the existence of dual emission from closely spaced excited states. The high-energy component is attributed to the HOMO←LUMO+1 transition (A<sub>gas</sub>←A<sub>gas</sub>\* in gas phase and A<sub>aq</sub>←A<sub>aq</sub>\* in aqueous solution; Figure 8) with HOMO and LUMO+1 being inherently the  $\pi$  and  $\pi^*$ , respectively, MOs) of the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> bridging ligand delocalized mainly on the six-membered carbocyclic ring (see Figure S24). The low-energy component arises from the deexcitation of the lowest-energy fluorophore structure located on the ESIPT PES and is assigned also as an intraligand  $\pi$ ← $\pi^*$  transition (C<sub>gas</sub>←C<sub>gas</sub>\* in gas phase, B<sub>aq</sub>←B<sub>aq</sub>\* in aqueous solution; Figure 8). The lowest energy ESIPT structure is more stabilized in aqueous solution (B<sub>aq</sub>\*, 15.4 kcal mol<sup>-1</sup>) than in gas phase (C<sub>gas</sub>\*, 15.9 kcal mol<sup>-1</sup>). Dual emission from closely spaced excited states, possibly in thermal



**Figure 7.** Selected structural parameters of minimum energy structures of  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  located on the PESs in aqueous solution (C black, O gray, H light gray).  $A_{\text{aq}}$  and  $B_{\text{aq}}$  correspond to  $S_0$  states of fluorophore structures located on the GS IPT PES, while  $A_{\text{aq}}^*$  and  $B_{\text{aq}}^*$  correspond to  $S_1$  states of the fluorophore structures located on the ES IPT PES.



**Figure 8.** Potential energy surfaces of the possible photophysical processes along the proton-transfer coordinate in the gas phase (a) and in aqueous solution (b) for the  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  ligand calculated at the PBE0/6-311+G(d, p) level of theory.  $A_{\text{gas}}$ ,  $B_{\text{gas}}$ ,  $C_{\text{gas}}$ ,  $A_{\text{aq}}$ ,  $B_{\text{aq}}$  correspond to  $S_0$  states of fluorophore structures located on the GS IPT PES and  $A_{\text{gas}}^*$ ,  $B_{\text{gas}}^*$ ,  $C_{\text{gas}}^*$ ,  $A_{\text{aq}}^*$ ,  $B_{\text{aq}}^*$  correspond to  $S_1$  states of the fluorophore structures located on the ES IPT PES. The natural atomic charges on the  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$  atoms of  $A_{\text{gas}}$ ,  $A_{\text{aq}}$ ,  $C_{\text{gas}}^*$ ,  $B_{\text{aq}}^*$  structures are also given (O gray, H light gray).

equilibrium,<sup>[12]</sup> may explain the temperature-induced change in the fluorescence properties of AEMOF-1·DMAc. Thus, at low temperatures where thermal activation of the reverse ES IPT process is not favored, the equilibrium shifts towards the lowest-energy excited state thereby leading to the observation of predominantly the low-energy component of AEMOF-1 fluorescence (Figure 1a). The stabilization of the

$B_{\text{aq}}^*$  structure of  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  in aqueous solution is consistent with the experimentally observed low-energy emission of the hydrated MOF (and in general AEMOF-1 incorporating protic solvents) and could be due to the intermolecular hydrogen-bond formation between the  $B_{\text{aq}}^*$  fluorophore and the protic solvent. The redistribution of electron density occurring along the proton-transfer coordinate accumulates electron density on the O atom of the proton donor (Figure 8b) and this atom is one of the plausible electronegative centers for hydrogen-bond formation with protic solvents. Another plausible center for intermolecular hydrogen-bond formation is the transferred proton which acquires a higher positive natural atomic charge in aqueous solution than in gas phase.

In conclusion, a new  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  MOF (AEMOF-1·DMAc) has been isolated and features a highly flexible 3D structure with remarkable framework breathing capacity. The compound represents a rare case of an MOF with ES IPT based luminescence and the detailed study provided here strongly contributes in the understanding of the ES IPT process in MOFs photochemistry. Remarkably, the guest-free compound (AEMOF-1') acts as a highly efficient luminescent sensor for the detection, in real time, of traces of water in various organic solvents, a property which is relevant to important industrial applications. Interestingly, the water detection by AEMOF-1' is achieved through a highly unusual turn-on luminescence sensing mechanism, and is in marked contrast to the common water sensing methods which are based on luminescence quenching. In fact, AEMOF-1' is a much more effective water sensor than the  $\text{H}_4\text{dhtp}$  organic ligand and other organic molecular sensors, since the ability of AEMOF-1' to selectively absorb water molecules and confine them in its pores in high local concentrations induces a stronger solvatochromic effect on the fluorescence of the bridging ligand. An additional advantage of AEMOF-1' over conventional organic sensors is the regeneration capability/reusability of the MOF, as this is desirable for practical applications. Finally, a general conclusion from this work is that MOFs with ES IPT active bridging ligands may constitute a new class of chemosensors. Our efforts are currently directed towards the further development of these materials.

#### Experimental Section

$\text{Mg}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.08 g, 0.37 mmol) was added as a solid into a stirred solution of  $\text{H}_4\text{dhtp}$  (0.12 g, 0.61 mmol) in 5 mL DMAc/ $\text{H}_2\text{O}$  (9:1 v/v), in a Teflon cup. The mixture was stirred for ca. 5 min and then, the Teflon cup was transferred into a 23 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. The autoclave was sealed and placed in an oven operated at 120 °C, remained undisturbed at this temperature for 20 h and was then cooled to room temperature. Colorless platelike crystals of AEMOF-1·DMAc were isolated by filtration and dried in the air. Yield: 0.09 g. A typical synthesis of AEMOF-1' involves the treatment of AEMOF-1·DMAc (ca. 40 mg) with MeOH (ca. 10 mL)

for 12 h, followed by drying the MeOH-exchanged material at 50 °C under vacuum for 3–4 h to afford the guest-free compound. The hydrated (AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O) and EtOH-exchanged (AEMOF-1·xEtOH) MOFs are typically prepared by the treatment of AEMOF-1' (ca. 20 mg) with water (5% v/v in ca. 2 mL of THF) and EtOH (absolute) for ca. 2 h, respectively. The details for the characterization of the materials are given in the Supporting Information.

Received: October 31, 2014

Published online: December 8, 2014

Keywords: crystal engineering · luminescence · metal–organic frameworks · microporous materials · sensors

[1] W.-E. Lee, Y.-J. Jin, L.-S. Park, G. Kwak, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5604.

[2] a) Q. Deng, Y. Li, J. Wu, Y. Liu, G. Fang, S. Wang, Y. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3009; b) Y. Ooyama, K. Uenaka, A. Matsugasako, Y. Harima, J. Ohshita, *RSC Adv.* **2013**, 3, 23255; c) Y. Ooyama, M. Sumomogi, T. Nagano, K. Kushimoto, K. Komaguchi, I. Imae, Y. Harima, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1314; d) J. Wu, W. Liu, J. Ge, H. Zhang, P. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3483; e) W.-H. Chen, Y. Xing, Y. Pang, *Org. Lett.* **2011**, 13, 1362; f) H. Mishra, S. Maheshwary, H. B. Tripathi, N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2746; g) N. Suzuki, A. Fukazawa, K. Nagura, S. Saito, H. K. Nishioka, D. Yokogawa, S. Irle, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8231; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8370.

[3] Y. Y. Liang, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 2504.

[4] a) L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1105; b) Y. Takashima, V. M. Martinez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 168; c) D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1916; d) B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 500; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 508; e) B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, J. L. Jorda, H. Garcia, D. Ananias, L. D. Carlos, J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1080; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1096; f) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 189; g) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1651; h) Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5815.

[5] a) Y. Yu, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, *CrystEngComm* **2012**, 14, 7157; b) Y. Yu, X. M. Zhang, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, P. Wang, Y. B. Dong, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1444.

[6] Single-crystal X-ray diffraction data were collected (on two different crystals) at 293 and 100 K. AEMOF-1·DMAc at 293 K: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>MgNO<sub>9</sub>, M=343.58, monoclinic, space group C2/c, a=13.741(3), b=13.972(3), c=8.8045(18) Å, β=113.76(3)°, V=1547.1(7) Å<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>calc</sub>=1.475 g cm<sup>-3</sup>, T=293(2) K, 2θ<sub>max</sub>=50, R<sub>int</sub>=0.0260, R<sub>1</sub>=0.0452 (I>2σ(I)), wR<sub>2</sub>=0.1311 (I>2σ(I)). AEMOF-1·DMAc at 100 K: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>MgNO<sub>9</sub>, M=343.58, monoclinic, space group C2/c, a=13.5104(4), b=14.1107(4), c=8.8000(3) Å, β=114.617(2)°, V=1525.17(8) Å<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>calc</sub>=1.496 g cm<sup>-3</sup>, T=100(2) K, 2θ<sub>max</sub>=68, R<sub>int</sub>=0.0901, R<sub>1</sub>=0.0646 (I>2σ(I)), wR<sub>2</sub>=0.2038 (I>2σ(I)). CCDC 1020008 and 1020009 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

[7] A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.

[8] a) M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 675; b) V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14, 3576.

[9] a) G. Frey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191; b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 695; c) E. J. Kyprianidou, T. Lazarides, S. Kaziannis, C. Kosmidis, G. Itskos, M. J. Manos, A. J. Tasiopoulos, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 5258; d) K. C. Stylianou, R. Heck, S. Y. Chong, J. Bacsá, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimiyak, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4119.

[10] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 458.

[11] a) N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13326; b) K. Jayaramulu, P. Kanoo, S. J. George, T. K. Maji, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7906.

[12] a) K.-C. Tang, M.-J. Chang, T.-Y. Lin, H.-A. Pan, T.-C. Fang, K.-Y. Chen, W.-Y. Hung, Y.-H. Hsu, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17738; b) C.-C. Hsieh, C.-M. Jiang, P.-T. Chou, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1364.



Supporting Information  
© Wiley-VCH 2015  
69451 Weinheim, Germany

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** All reagents and solvents were commercially available and used as received. The organic solvents used in photoluminescence-sensing experiments were dried and purified employing known procedures.

**Physical measurements.** Elemental analyses (C, H, N) were performed by the in-house facilities of the University of Cyprus, Chemistry Department, Nicosia, Cyprus. IR spectra were recorded on KBr pellets in the 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  range using a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer. PXRD diffraction patterns were recorded on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Variable temperature PXRD diffraction measurements were carried out on a Rigaku Ultima IV diffractometer with a Cu K $\alpha$  source. Data collection for the hydrated MOF was performed using different instruments and sources in order to minimize the instrumental errors. Preliminary measurements were performed using the PANalytical diffractometer X'Pert Pro ( $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ ). The highest quality powder X-ray diffraction data were collected at room temperature (RT) and a wavelength of 0.400737(5)  $\text{\AA}$ , at the High Resolution Powder Diffraction Beamline, ID22 at ESRF (Fitch, A. N. (2004). *J. Res. Natl Inst. Stand. Technol.* 109, 133).  $^1\text{H}$  NMR spectra were measured with a Bruker 250 MHz spectrometer. Thermogravimetric analysis (TGA) data were recorded with a Perkin-Elmer Pyris–Diamond TGA/DTA analyzer. UV/vis diffuse reflectance spectra were obtained at room temperature on a Shimadzu 1200 PC in the wavelength range of 200–800 nm. BaSO $_4$  powder was used as a reference (100% reflectance) and base material on which the powder sample was coated. The reflectance data were converted to absorption using the Kubelka-Munk function.

**X-ray Crystallography.** A STOE imaging plate diffraction system (IPDS-2) (data obtained at room temperature) and Bruker Apex-II CCD (data obtained at 100 K) using graphite monochromatized Mo K $\alpha$  radiation, were used for data collection. The data were collected at room temperature and 100 K over a full sphere of reciprocal space, up to 32–35° in  $\theta$ . Cell refinement, data reduction and numerical absorption correction were carried out using X-AREA or BRUKER suite program. The intensities were extracted by the program XPREP (Sheldrick, G. M. In *SHELXTL*; 5.1 ed.; Bruker-AXS: Madison, WI, 1998). The structures were solved with direct methods using SHELXS and least square refinement were done against Fobs 2 using routines from SHELXTL software (Sheldrick, G. M. In *SHELXTL*; 5.1 ed.; Bruker-AXS:Madison, WI, 1998).

**Photoluminescence measurements-sensing experiments.** Steady state emission and excitation spectra were measured on a Perkin Elmer LS55 fluorimeter equipped with a phosphorescence and magnetic stirring accessories. The light source was a Xe arc lamp and the detector a red sensitive Hamamatsu R928 photomultiplier tube (PMT). A PMT voltage of 775 was used for all measurements. For the water sensing experiments, 2 mg

of the MOF in the form of a fine powder were suspended in 2 ml of the organic solvent and placed in a luminescence cuvette. Aliquots of water were added using a precision micropipette (0.1 – 10  $\mu$ L range) in order to achieve the desired water concentration. Emission spectra were recorded 2 min after each addition. The system was kept in suspension by continuous stirring using the magnetic stirring accessory of the instrument. The emission spectrum after each addition was recorded three times to ensure signal stability. No change in the final emission spectrum of the MOF was observed upon stirring the suspension for at least 2 h. The water detection experiments with the free organic ligand were performed similarly to those for the MOF, with the difference that the measurements were carried out in dilute ( $A = 0.1$  at the excitation wavelength) solutions (not suspensions) of the ligand. For collecting emission spectra at different temperatures the samples were placed into closed-cycle He cryostat (Sumitomo SHI-950/Janis Research CCS-500/204) and excited with a Xenon lamp (300W, Oriel Instruments). The emitted light was analyzed with a high-resolution monochromator iHR320 from Horiba-Jobin-Yvon and detected with a photomultiplier tube (R928 from Hamamatsu). All spectra are corrected for the instrumental functions. Quantum yields were determined by an absolute method using a Fluorolog FL3-22 spectrofluorimeter from Horiba-Jobin-Yvon and an integration sphere (GMP SA). Each sample was measured several times under slightly different experimental conditions. Estimated experimental error for quantum yields determination is 10 %.

**Gas sorption measurements.** Two samples were measured, namely EtOH-exchanged (after supercritical drying with liquid CO<sub>2</sub>, see reference 11 in the manuscript) and MeOH-exchanged **AEMOF-1**. Gas sorption isotherms were measured on a Quantachrome NOVA 3200e volumetric analyzer. Before analysis, the samples were outgassed at 60 °C under vacuum (<10<sup>-5</sup> Torr) for 12 h to remove guest solvents and moisture. The N<sub>2</sub> isotherms were obtained using a liquid nitrogen bath (-196 °C), while the CO<sub>2</sub> isotherms at 0 °C were measured using a PolyScience MX circulating water bath (50:50 *vol* % water/ethylene glycol mixture). The specific surface area was calculated using the Brumauer-Emmett-Teller (BET) method on the N<sub>2</sub> adsorption data in the relative pressure range of 0.05-0.25. The total pore volume was estimated from the adsorbed amount at a relative pressure of  $P/P_0=0.98$ . The apparent Dubinin-Radushkevich (DR) surface area was calculated from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms at the lowpressure range  $P/P_0 = 0.0015-0.01$ . The micropore size distribution was determined by using the density function theory (DFT) method on the CO<sub>2</sub> adsorption data.

**Elemental analyses.** Compound **AEMOF-1**·DMAc was analyzed as **AEMOF-1**·DMAc. Anal. Calc. (%) for C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>MgNO<sub>9</sub>: C, 41.95; H, 4.99; N, 4.08. Found: C, 41.85; H, 5.03; N, 4.28. Compound **AEMOF-1'** was analyzed as **AEMOF-1**. Anal. Calc. (%) for C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>MgO<sub>8</sub>: C, 37.47; H, 3.14; N, 0. Found: C, 37.56; H, 2.95; N, 0. The hydrated **AEMOF-1** was analyzed as **AEMOF-1**·6H<sub>2</sub>O. Anal. Calc. (%) for C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>MgO<sub>14</sub>: C, 26.36; H, 5.53; N, 0. Found: C, 26.43; H, 5.48; N, 0.

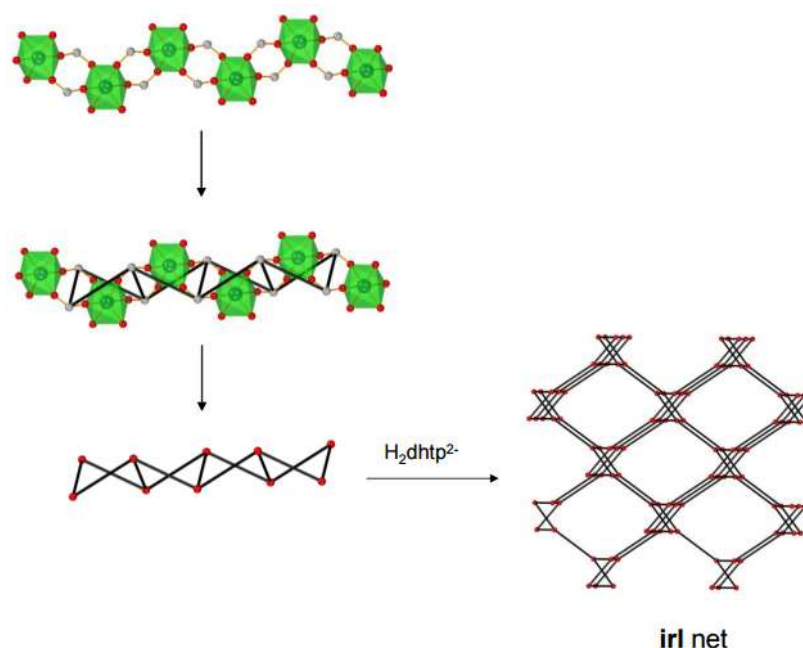
**Computational details.** The ground state (S0) and the first singlet excited state (S1) geometry optimizations were performed by the DFT and TDDFT methods respectively employing the Gaussian 09 program suite. The PBE0 hybrid functional combined with the 6-311++G(d,p) basis set (abbreviated as PBE0/6-311++G(d,p) protocol) was used throughout this computational study, since it has already been applied successfully to the description of both energetic and structural aspects of molecules.[1] All stationary points have been identified as minima (number of imaginary frequencies N<sub>Imag</sub>=0). TDDFT vertical excitation and emission energies and oscillator strengths were calculated at the PBE0/6-311++G(d,p) level of theory. The potential energy surfaces

(PESs) of the ground state ( $S_0$ ) and the lowest-energy excited singlet state ( $S_1$ ) of the  $H_2dhtp^{2-}$  bridging ligand along the proton transfer coordinate were calculated in the gas phase and in aqueous solution at the PBE0/6-311++G(d, p) level by fixing the distance between the proton donor and the transferred proton (proton transfer coordinate) in different values. The Polarizable Continuum Model (PCM) using the integral equation formalism variant (IEFPCM) being the default self-consistent reaction field (SCRf) method [2] was used for the calculations in solution. The natural bond orbital (NBO) population analysis was performed using Weinhold's methodology [3].

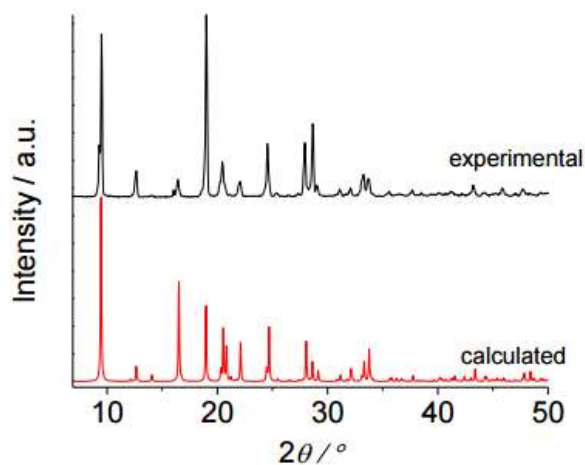
### 3) Gaussian 09 full citation

Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H.Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L.Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F.Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

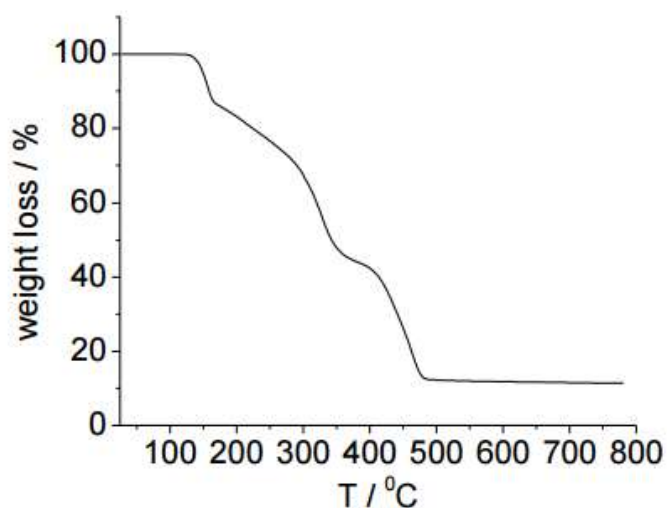
### Topology.



**Figure S1.** The deconstruction of the AEMOF-1 framework. By considering the carboxylate C atoms as the points of connection between the linked MgO<sub>6</sub> octahedra (rod SBU) a twisted ladder forms along the rod. The ladders are further connected by the phenyl groups of the H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> ligands to form a uninodal 4-coordinated network. The three letter code of this net is **irl** with point symbol 4<sup>2</sup>.6<sup>3</sup>.8 and is exactly the same with the one found in MOF-75 (reference [8a] in manuscript).



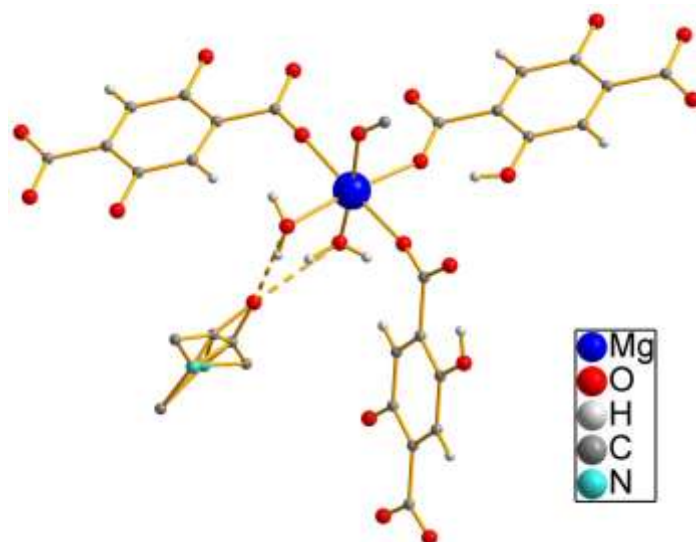
**Figure S2.** Experimental and calculated PXRD patterns of **AEMOF-1·DMAc**.



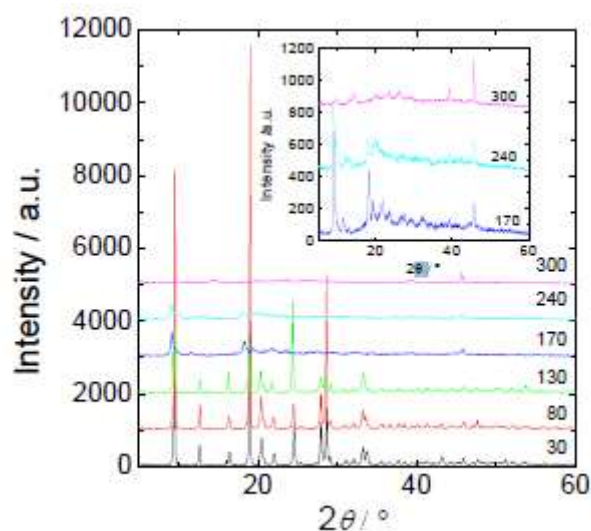
**Figure S3.** The TG curve for **AEMOF-1·DMAc**.

There is a continuous weight loss starting from 125 °C and ending at 620 °C, due to the removal of two coordinating H<sub>2</sub>O molecules, one DMAc lattice solvent and one H<sub>2</sub>dhtp<sup>2-</sup> ligands. Considering that the TGA residue is MgO (as confirmed by PXRD data), the calculated and experimentally found total weight loss are ~ 88.3 and 88.6 % respectively.

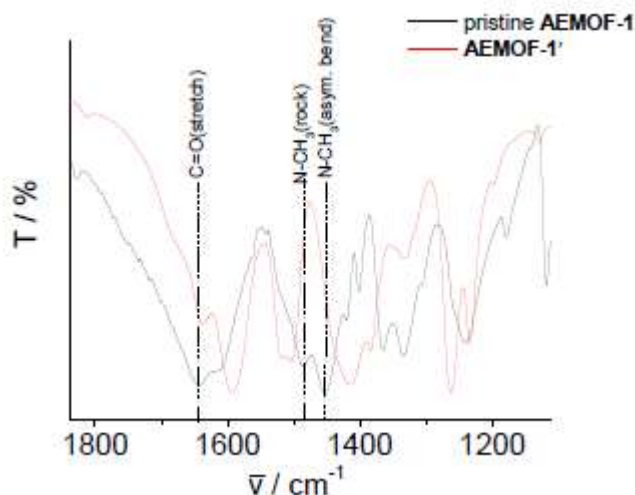




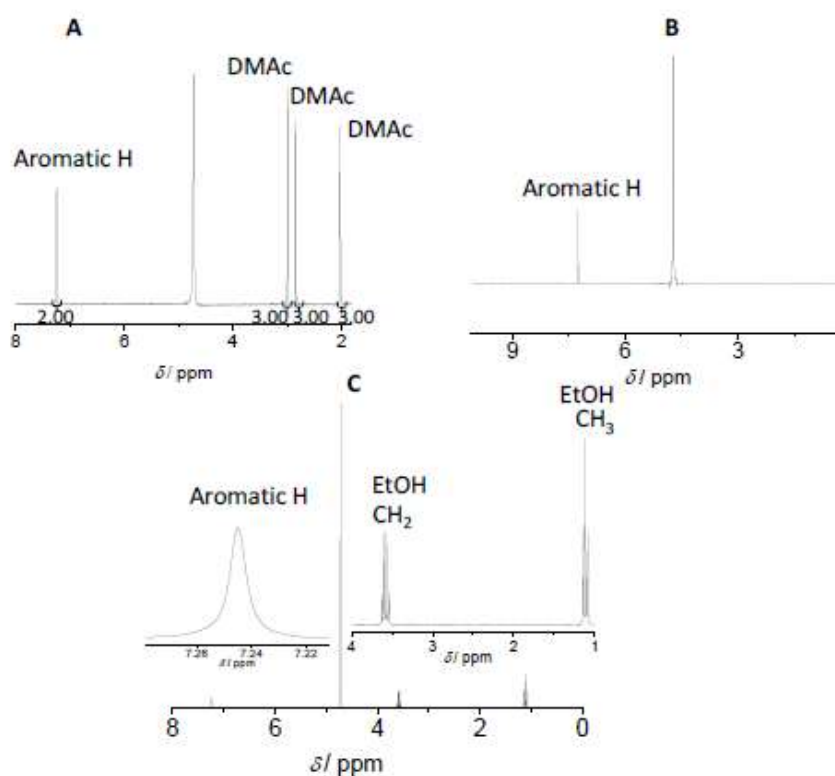
**Figure S4.** The hydrogen bonding interactions ( $\text{O}\cdots\text{O} \sim 2.7 \text{ \AA}$ , dashed lines) between the disordered guest DMAC solvents and coordinated  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in **AEMOF1**·DMAC. No hydrogen bonds exist between the DMAC molecules and hydroxyl or carboxyl oxygen atoms of the MOF.



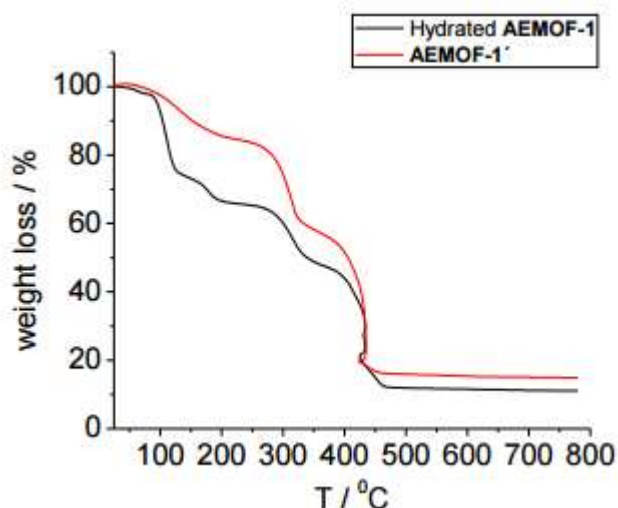
**Figure S5.** Variable temperature PXRD patterns for **AEMOF-1**·DMAC. The data indicate that the structure of the MOF is preserved till 130 °C, in accordance with the TGA data (Fig. S3) showing no weight loss till 130 °C. However, for temperatures greater than 130 °C (see inset of the Figure), the structure of the MOF starts to decompose and above 300 °C (where all solvents were probably removed, see TGA in Fig. S3) no diffraction peaks assigned to the pristine MOF are observed.



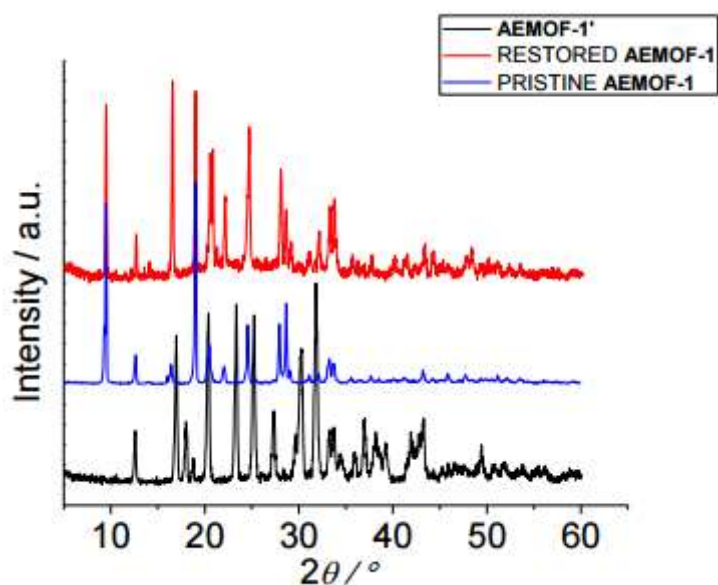
**Figure S6.** IR spectra of pristine **AEMOF-1** and **AEMOF-1'** materials. Characteristic IR absorption peaks of DMAc for the pristine **AEMOF-1** do not exist in the IR spectra of the guest free compound.



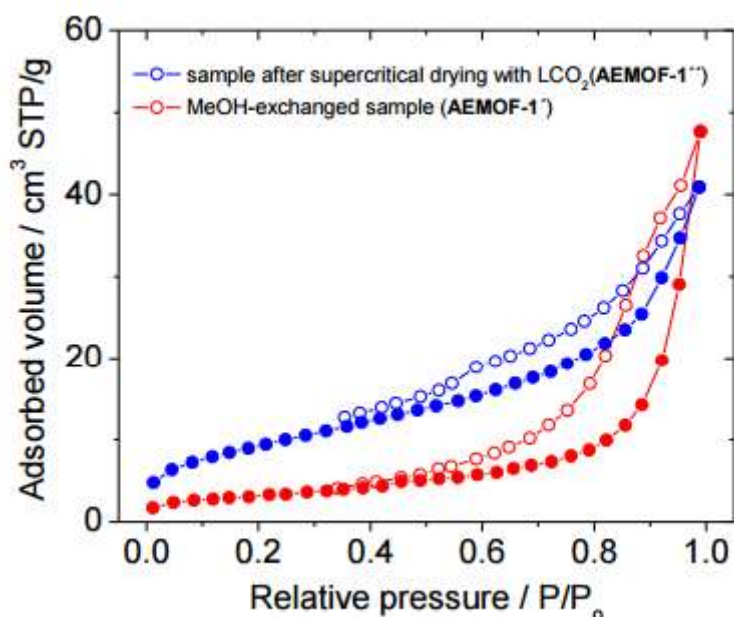
**Figure S7.**  $^1\text{H}$  NMR spectra in  $\text{D}_2\text{O}$  of a) **AEMOF-1**·DMAc, b) **AEMOF-1'** and c) EtOH-exchanged MOF. The intense peak at ca. 4.7 ppm is due to residual water. The ratio of the integrals of the peaks agrees with the expected ratio of protons in **AEMOF-1**·DMAc (2 aromatic protons from the  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  ligand and nine protons from the three  $-\text{CH}_3$  groups of DMAc). In addition, the ratio of the integrals of the peaks in NMR spectra for different batches of EtOH-exchanged MOF indicates the existence of 2-4 EtOH molecules per formula unit of the MOF. The THF and  $\text{CH}_3\text{CN}$ -treated MOF as well as the hydrated compound (**AEMOF-1**· $6\text{H}_2\text{O}$ ) show identical  $^1\text{H}$  NMR spectra with that of **AEMOF-1'**.



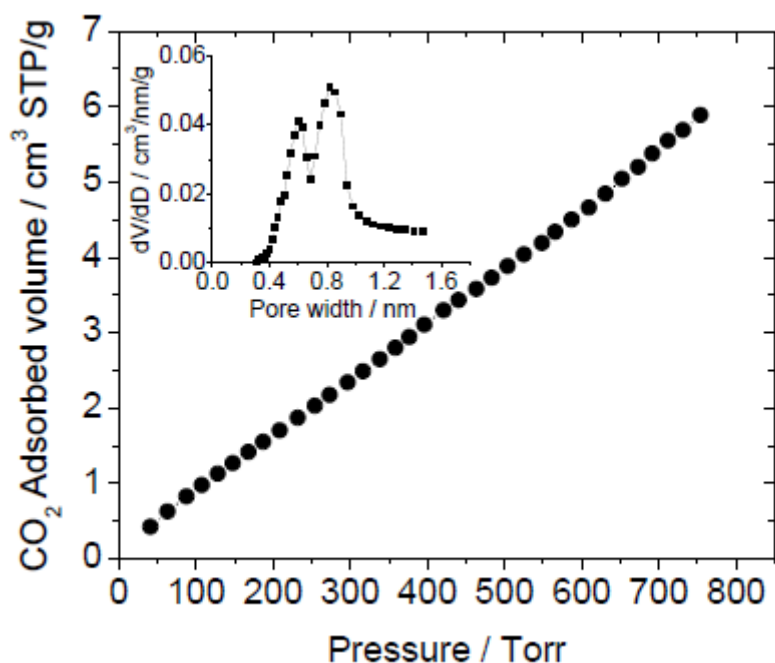
**Figure S8.** The TG curves for **AEMOF-1'** and hydrated **AEMOF-1**. The calculated and found total weight loss for **AEMOF-1'**, considering the removal of two coordinating water molecules and one  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  ligand (with the TGA residue being  $\text{MgO}$ ), are 84.3 and 85.1 % respectively. The found total weight loss (88.9%) for the hydrated **AEMOF-1** is consistent with the formula  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{dhtp})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (calculated weight loss considering  $\text{MgO}$  as the TGA residue=89%).



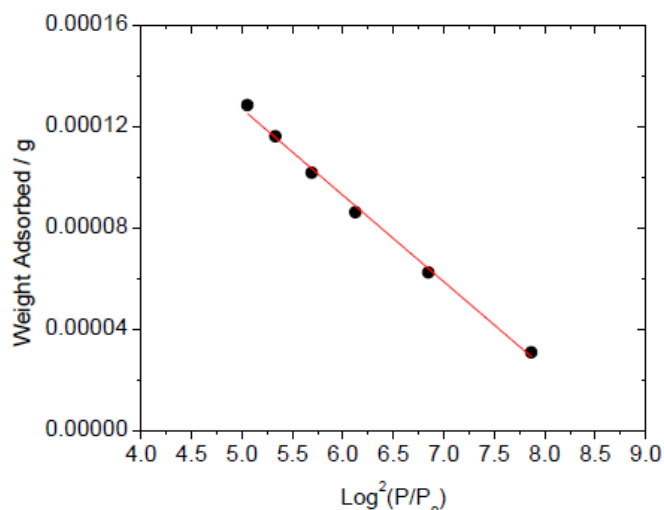
**Figure S9.** PXRD patterns of pristine **AEMOF-1**, **AEMOF-1'** and **AEMOF-1** restored from **AEMOF-1'**. The absence of low angle ( $<10^\circ$ ) peaks in the PXRD pattern of **AEMOF-1'** indicates the significant shrinkage of its structure compared to that of pristine (and restored) **AEMOF-1**.



**Figure S10.** Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77 K of supercritical point dried (blue line) sample (AEMOF-1'') and AEMOF-1' (red line). As shown in **Figure S10**, both samples display a combination of type-IV and type-I adsorption isotherms associated with an H3-type hysteresis loop, attributed to mesoporous solids with a pronounced microporosity. <sup>[4]</sup> The sharp uptake of the isotherms at high relative pressures ( $P/P_0 > 0.85$ ) is associated with the capillary condensation and evaporation of  $N_2$  in interparticle voids. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) <sup>[5]</sup> surface area of AEMOF-1'' and AEMOF-1' was measured to be  $\sim 34 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively.

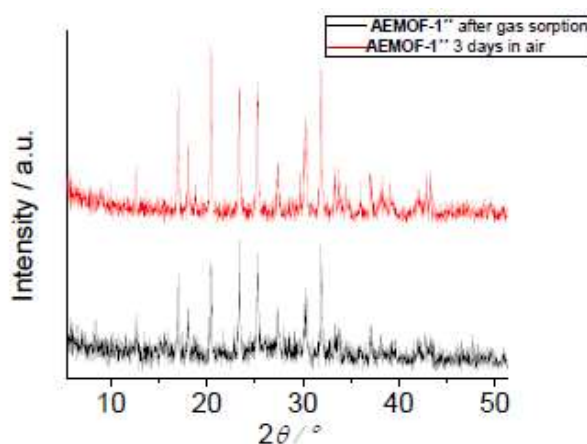


**Figure S11.**  $\text{CO}_2$  adsorption isotherm for AEMOF-1'', measured at 278 K. Inset: the corresponding DFT micropore size distribution, showing pore sizes at  $\sim 6 \text{ \AA}$  and  $\sim 8.3 \text{ \AA}$ , respectively.

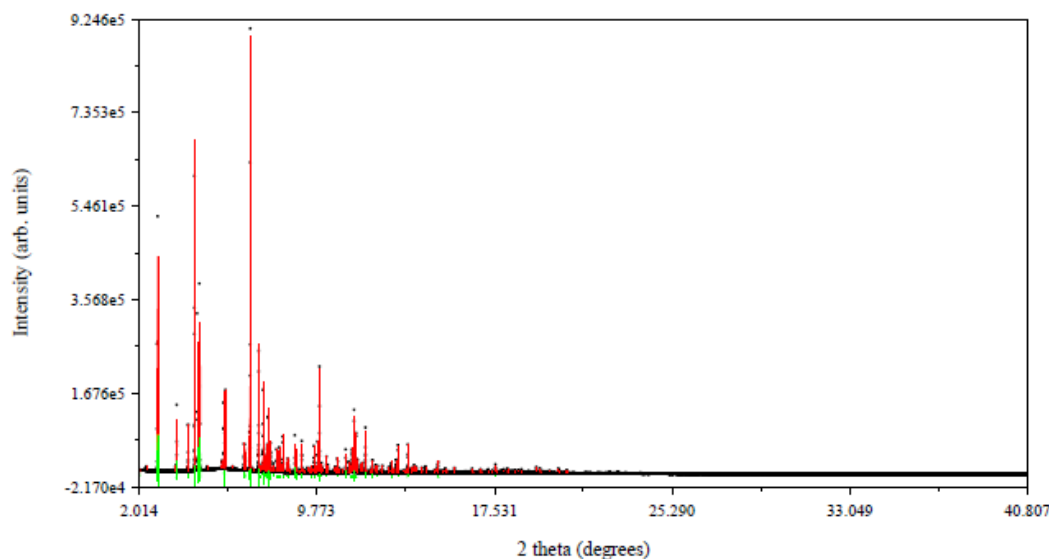


**Figure S12.** Dubinin-Radushkevich plots for carbon dioxide adsorption on **AEMOF-1''** at 278 K. The red line is fit to the data.

**Figure S11** shows the CO<sub>2</sub> adsorption isotherm at 278 K for **AEMOF-1''**. The apparent BET surface area of **AEMOF-1''** calculated from the CO<sub>2</sub> adsorption isotherm is 54 m<sup>2</sup>/g. Analysis of the CO<sub>2</sub> adsorption isotherms with the density function theory (DFT) gives a bimodal size distribution of pores with the maximum of the peaks centered at ~6 and ~8.3 Å for (A) (**Figure S10, inset**). To acquire more information of the porous structure of **AEMOF-1''**, the Dubinin-Radushkevich (DR) <sup>[6]</sup> micropore analysis model was applied in the low relative pressure region ( $P/P_0 < 0.01$ ), **Figure S12**. According to this method, the micropore surface area is estimated to be ~52 m<sup>2</sup>/g that is coincided with that obtained from BET analysis. These results, along with the type-I shape of N<sub>2</sub> adsorption, readily suggest the intrinsic microporosity of **AEMOF-1''**.

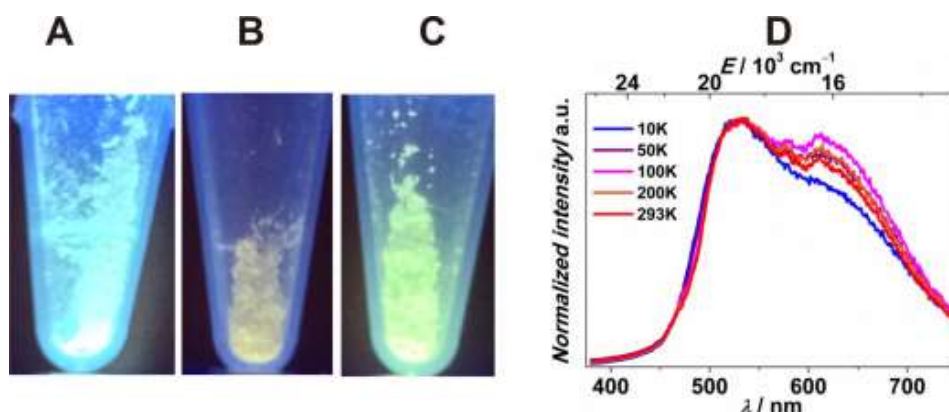


**Figure S13.** PXRD patterns of **AEMOF-1''** after gas sorption and after exposure in air for 3 days (relative humidity of ~ 80%). **AEMOF-1''** shows similar PRXD pattern with **AEMOF-1'**. This is expected since both materials are solvent-free with small difference in their BET surface area (BET surface area of **AEMOF-1''** and **AEMOF-1'** was measured to be ~ 34 m<sup>2</sup>/g and ~ 11 m<sup>2</sup>/g, respectively, see above). In addition, the PXRD data indicate that **AEMOF-1''** is stable in air and under a relatively high humidity for several days. **AEMOF-1'** also shows stability in air for several days.

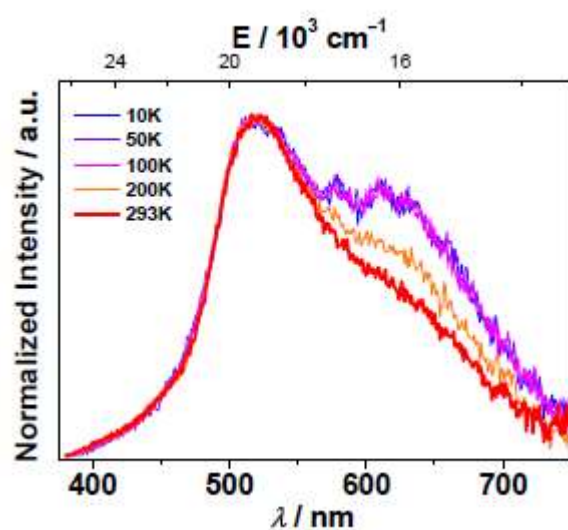


**Figure S14.** Pawley fit of the monoclinic phase **AEMOF-1·6H<sub>2</sub>O** (space group  $P2_1/c$ ,  $a=10.1926(8)$  Å,  $b=6.6965(8)$  Å,  $c=20.8513(6)$  Å,  $\beta=104.748(2)^\circ$ ). The sample was measured at RT using a wavelength of  $\lambda=0.400737(5)$  Å (ID22, ESRF). The black symbols, red, and lower green lines represent the experimental data, calculated pattern, and difference between experimental and calculated profiles respectively.

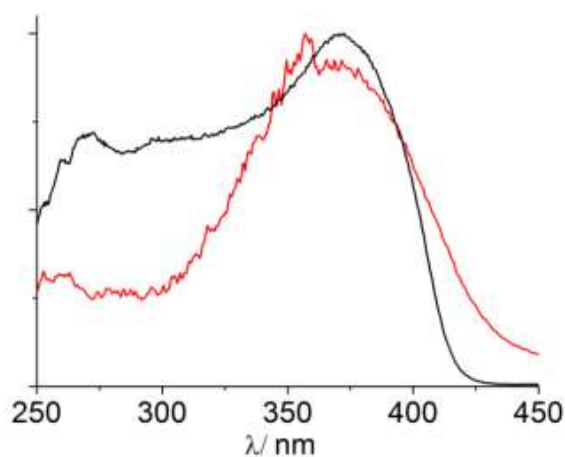
Data analysis was performed using the high resolution ID22 diffraction profile collected for this sample, as this had the best counting statistics. Using positions extracted for the first 40 diffraction lines a monoclinic unit-cell with dimensions of  $a=10.193$  Å,  $b=6.697$  Å,  $c=20.851$  Å,  $\beta=104.75^\circ$  was found using the DICVOL program<sup>[7]</sup> with figures of merit  $M(40)=22.3$ ,  $F(40)=109.2$ , values which indicate that the indexing is substantially correct.<sup>[8]</sup> A probabilistic approach for the space group determination<sup>[9]</sup> incorporated into the DASH software package<sup>[10]</sup> indicated that the space group  $P1\ 2_1/c\ 1$  should be selected. In order to obtain reliable values of the lattice parameters and characterize the peak shape and background coefficients without a structural model, a Pawley fit<sup>[11]</sup> was then performed using the PRODD profile refinement program (**Fig. S14**).<sup>[12]</sup> The refined lattice dimensions are,  $a=10.1926(8)$  Å,  $b=6.6965(8)$  Å,  $c=20.8513(6)$  Å,  $\beta=104.748(2)^\circ$ .



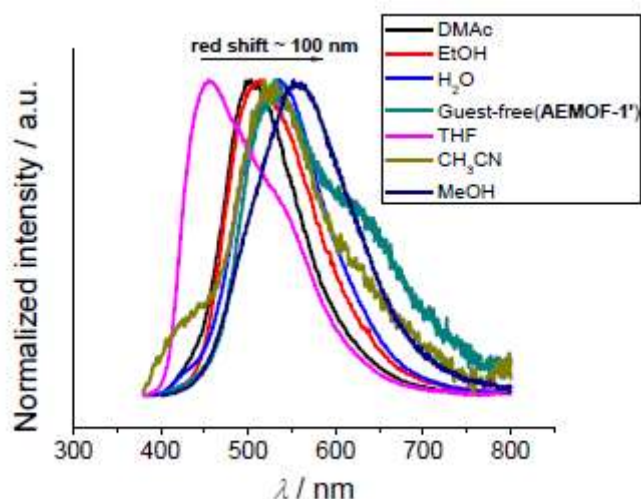
**Figure S15.** The emission of the as prepared (A), guest free (B) and hydrated (C) forms of **AEMOF-1** upon illumination with a standard laboratory UV lamp (360 nm) and the corrected solid state fluorescence spectrum (D) of **AEMOF-1'** at different temperatures upon excitation at 350 nm.



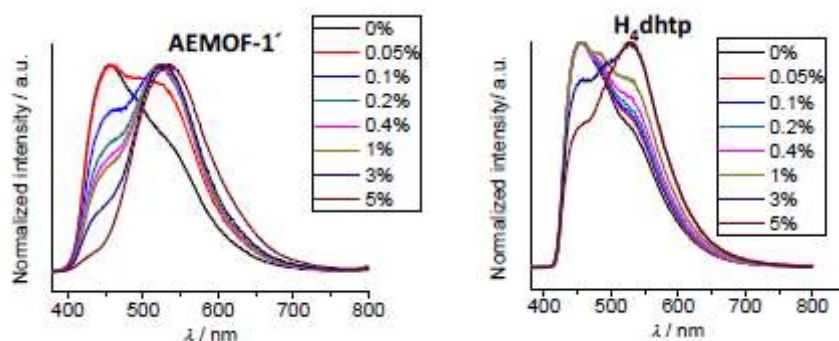
**Figure S16.** Corrected solid state fluorescence spectrum of EtOH-exchanged **AEMOF-1** at different temperatures upon excitation at 350 nm.



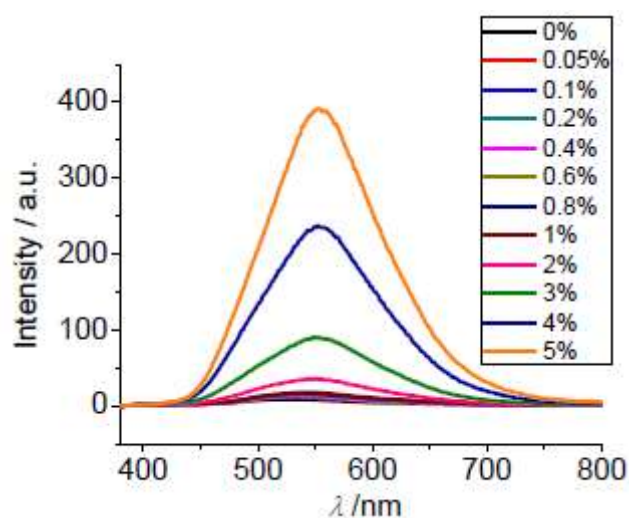
**Figure S17.** The excitation profile of **AEMOF-1·DMAc** monitored at 500 nm (black) and the diffuse reflectance profile (red) of the MOF. The spectra are presented on a normalized scale to allow comparison. The excitation and UV-Vis solid state spectra of **AEMOF-1'** and the hydrated MOF are nearly identical to those of **AEMOF-1·DMAc** and thus, they are not shown.



**Figure S18.** Normalized fluorescence spectra (excitation at 350 nm) of **AEMOF-1'** suspended in various solvents.

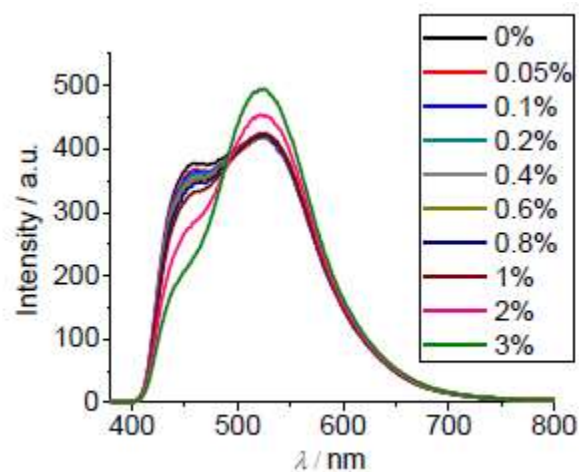


**Figure S19.** Comparison of the emission profiles of a stirred suspension of **AEMOF-1'** and a solution of  $H_4dhtp$  ( $A=0.1$  at the excitation wavelength) in dry THF upon addition of aliquots of water (0 – 5 % v-v). The excitation wavelength in both cases was 350 nm.

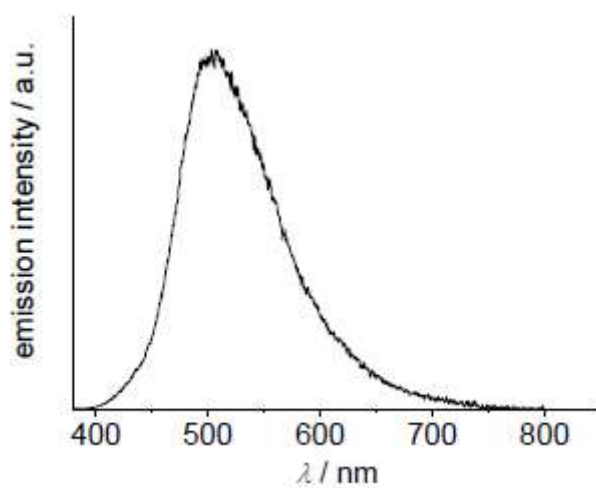


**Figure S20.** Changes in the fluorescence spectrum of a stirred suspension of **AEMOF-1'** in dry acetonitrile upon addition of aliquots of water (0.05-5% v/v). The excitation wavelength was 350 nm.

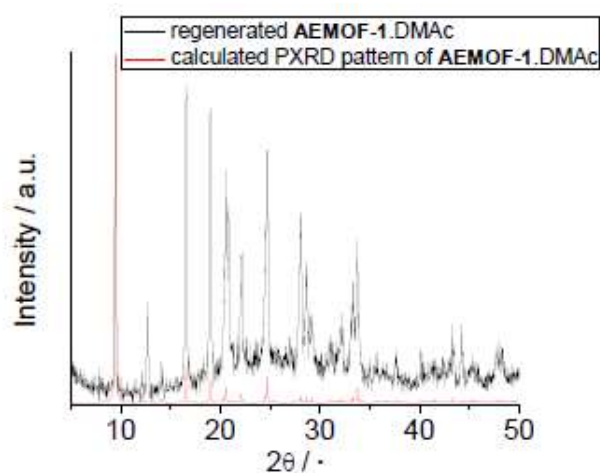




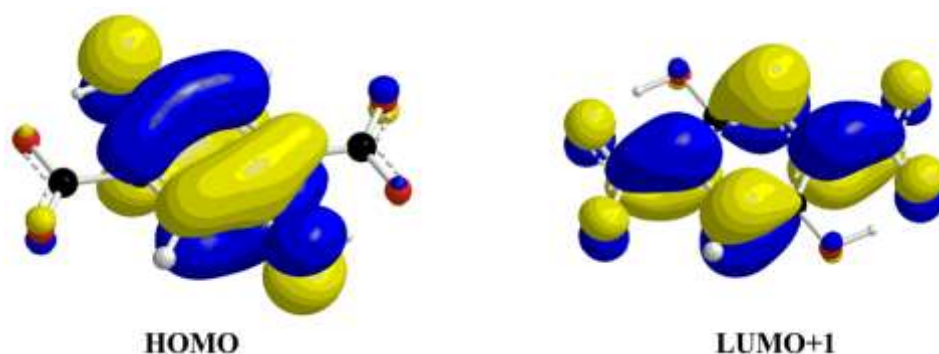
**Figure S21.** Changes in the fluorescence spectrum of a solution of H<sub>4</sub>dhtp ( $A=0.1$  at the excitation wavelength) in dry EtOH upon addition of aliquots of water (0.05-3% v/v). The excitation wavelength was 350 nm.



**Figure S22.** Luminescence spectrum of hydrated AEMOF-1 treated with DMAc. The excitation wavelength was 350 nm.



**Figure S23.** PXRD pattern of regenerated AEMOF-1·DMAc vs. the calculated pattern for AEMOF-1·DMAc.



**Figure S24.** 3-D plots of the HOMO ( $\pi$ ) and LUMO+1 ( $\pi^*$ ) of  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$ .

**Discussion of the results from calculations:** We calculated the potential energy surfaces (PESs) of the ground state ( $S_0$ ) and the lowest-energy excited singlet state ( $S_1$ ) of the  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  bridging ligand (Fig. 6 and 7, main text) along the proton transfer coordinate in the gas phase and in aqueous solution at the PBE0/6-311++G(d,p) level of theory using the Gaussian 09 program suite (see above for computational details). The temperature-induced change in the fluorescence could be due to a dual emission from two closely spaced excited states ( $\mathbf{A}_{\text{gas}}^*$  and  $\mathbf{B}_{\text{gas}}^*$ ) in thermal equilibrium. The high energy component ( $\mathbf{A}_{\text{gas}} \leftarrow \mathbf{A}_{\text{gas}}^*$  transition) at 429 nm (oscillator strength,  $f=0.139$ ) is attributed to the HOMO  $\leftarrow$  LUMO+1 transition with HOMO and LUMO+1 being inherently the  $\pi$  and  $\pi^*$  molecular orbitals (MOs) of the  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  bridging ligand delocalized mainly on the six-membered carbocyclic ring (Fig. S24). Accordingly the HOMO  $\leftarrow$  LUMO+1 transition corresponds to the vibrationally relaxed first singlet  $\pi$ - $\pi^*$  excited state. The low energy component ( $\mathbf{B}_{\text{gas}} \leftarrow \mathbf{B}_{\text{gas}}^*$  transition, Scheme 1) at 495 nm ( $f=0.129$ ) is the result of de-excitation of a locally excited (LE) ESIPT  $\mathbf{B}_{\text{gas}}^*$  state, only 0.7 kcal/mol higher from the minimum ESIPT  $\mathbf{C}^*$  state, to the GSIPT (Ground State Intramolecular Proton Transfer)  $\mathbf{B}_{\text{gas}}$  state of the  $\text{H}_2\text{dhtp}^{2-}$  ligand. The  $\mathbf{B}_{\text{gas}} \leftarrow \mathbf{B}_{\text{gas}}^*$  transition is associated also to HOMO  $\leftarrow$  LUMO+1 transition ascribed as intraligand (IL)  $\pi \leftarrow \pi^*$  transition. Finally the low energy component ( $\mathbf{C}_{\text{gas}} \leftarrow \mathbf{C}_{\text{gas}}^*$  transition, Scheme 1) at 517 nm ( $f=0.129$ ) arises from the de-excitation of the ESIPT  $\mathbf{C}_{\text{gas}}^*$  state and is assigned also as an IL  $\pi \leftarrow \pi^*$  transition. Noteworthy the ESIPT process proceeds easily surmounting only 1.5 kcal/mol energy barrier. In contrast the GSIPT process is less facile surmounting a higher activation barrier predicted to be 12.0 kcal/mol. It is also worthy to note that the ESIPT process is accompanied by redistribution of electron density causing an increase of the acidity of the proton donor and the basicity of the proton acceptor. The proton donor O atom acquiring high negative natural atomic charge becomes the most plausible electronegative center for hydrogen bond formation with protic solvents.

The more striking features of the calculated PESs in aqueous solution is the stabilization of the ESIPT state by 1.6 kcal/mol with respect to the Frank-Condon state, and the higher activation barrier for the ESIPT process (2.5 kcal/mol) compared to the activation barrier in the gas phase. The GSIPT process is also prohibited in aqueous solution and the GSIPT state does not correspond to a local minimum in the PES. The stabilization of the ESIPT state and the higher activation barrier of the ESIPT process in aqueous solution could be due to the intermolecular hydrogen bond formation between the ESIPT fluorophore and the protic solvent. The redistribution of electron density that occurs along the proton transfer coordinate accumulates electron density on the O atom of the proton donor, which is one of the plausible electronegative centers

for hydrogen bond formation with protic solvents. Another plausible center for intermolecular hydrogen bond formation is the transferred proton which acquires a higher positive natural atomic charge in aqueous solution than in gas phase. The high energy component  $\mathbf{A}_{\text{aq}} \leftarrow \mathbf{A}_{\text{aq}}^*$  transition at 456 nm ( $f=0.155$ ) and the low energy component  $\mathbf{B}_{\text{aq}} \leftarrow \mathbf{B}_{\text{aq}}^*$  transition (Scheme 1) at 555 nm ( $f=0.140$ ) both red shifted in aqueous solution are associated to the HOMO  $\leftarrow$  LUMO+1 transition and are assigned as  $\Pi \pi \leftarrow \pi^*$  transitions.

### Cartesian Coordinates

**Table S1.** Cartesian coordinates and Energies (in Hartrees).

Structure $\mathbf{A}_{\text{gas}}$		
O	3.4003767009	-1.4466643654 0.0000475927
O	-3.400360419	1.4466506999 0.0001176138
O	3.5842579449	0.7891220911 0.0001398466
O	-3.5843252612	-0.7891108622 0.0001321884
O	1.5879233208	2.2585856049 0.0001284166
O	-1.5879334987	-2.2585939185 0.0000701017
C	2.917673087	-0.3043843466 0.0000903897
C	-2.9176774637	0.3043638139 0.0001285359
C	1.4047171999	-0.1384581089 0.0000976292
C	-1.4047176164	0.1384193965 0.0001122129
C	0.572028187	-1.257233559 0.0000817266
C	-0.5720219799	1.2571920353 0.0001261448
C	0.8169511708	1.1458872916 0.0001226426
C	-0.8169461354	-1.1459264731 0.0000903031
H	2.5311755932	1.8617748044 0.0001117363
H	-2.5311304957	-1.8615819653 0.0000586122
H	1.0378407528	-2.2378733551 0.0000584732
H	-1.0378290874	2.2378352165 0.0001398338
Total Energy, $E_{\text{tot}} = -758.1099264$		
Structure $\mathbf{A}_{\text{aq}}$		
O	-3.3166932669	-1.5992480269 0.0000870497
O	3.3166838553	1.5992675484 0.0000478876
O	-3.6089335456	0.6184379589 0.0000813234
O	3.6089290754	-0.6184166471 0.0001033578
O	-1.680151921	2.184993542 -0.0000477606
O	1.6801411636	-2.1849804306 0.0000242613
C	-2.8852259349	-0.4341382582 -0.0000163236
C	2.8852180167	0.4341568859 -0.0000694112
C	-1.3912565116	-0.202246284 -0.0000100144
C	1.391248083	0.2022617641 -0.0000401462
C	-0.5138788016	-1.2848028553 0.0000098317
C	0.5138700018	1.2848181024 -0.000057792
C	-0.8657868924	1.1072315918 -0.0000402865
C	0.8657780486	-1.107216437 -0.0000008023
H	-2.6048426034	1.7673660014 -0.000004797
H	2.6048330009	-1.767359707 0.0000268596
H	-0.9261822408	-2.2884680232 0.0000356551
H	0.926173473	2.2884832744 -0.0000838923

Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.3683206$

Structure **B<sub>gas</sub>**

O -3.33176200 -1.59836300 0.00005800  
 O 3.33173800 1.59836400 -0.00001200  
 O -3.61617100 0.62687000 -0.00003400  
 O 3.61622900 -0.62684100 -0.00002700  
 O -1.68805700 2.18477000 -0.00002300  
 O 1.68805900 -2.18476300 0.00003500  
 C -2.90100400 -0.43549900 0.00001500  
 C 2.90100100 0.43549400 -0.00002300  
 C -1.39705800 -0.20158800 0.00000800  
 C 1.39705200 0.20156400 -0.00000700  
 C -0.51481800 -1.28171800 0.00002400  
 C 0.51480500 1.28169100 -0.00002100  
 C -0.86774400 1.10793100 -0.00001700  
 C 0.86773300 -1.10795500 0.00001500  
 H -2.87955861 1.44810709 -0.00001344  
 H 2.55842433 -1.64651638 0.00002939  
 H -0.93598300 -2.28234500 0.00004700  
 H 0.93596500 2.28232200 -0.00003400  
 Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.0962592$

Structure **B<sub>aq</sub>**

O -3.41685486 -1.60123620 0.00029710  
 O 3.35442514 1.52311380 -0.00000290  
 O -3.68623286 0.61456280 0.00036410  
 O 3.62339014 -0.69277320 0.00020310  
 O -1.67916686 2.12460980 -0.00046290  
 O 1.61664514 -2.20242620 0.00024410  
 C -2.89206486 -0.48001220 -0.00007490  
 C 2.82944414 0.40198180 -0.00018390  
 C -1.46137886 -0.24656620 -0.00009190  
 C 1.39876614 0.16867980 -0.00015090  
 C -0.56911886 -1.32556720 0.00007310  
 C 0.50652914 1.24769280 -0.00028990  
 C -0.90496286 1.09864980 -0.00028190  
 C 0.84237614 -1.17652820 0.00009410  
 H -2.74097154 1.79195350 0.00036110  
 H 2.99099814 -1.48008020 0.00018010  
 H -0.96151786 -2.33810820 0.00021510  
 H 0.89893914 2.26022880 -0.00044890  
 Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.3400267$

Structure **C<sub>gas</sub>**

O -3.26499088 -1.52392097 0.00005986  
 O 3.39850912 1.67280603 -0.00001014  
 O -3.54939988 0.70131203 -0.00003214  
 O 3.68300012 -0.55239897 -0.00002514  
 O -1.62128588 2.25921203 -0.00002114  
 O 1.75483012 -2.11032097 0.00003686  
 C -2.83423288 -0.36105697 0.00001686  
 C 2.96777212 0.50993603 -0.00002114

C -1.33028688 -0.12714597 0.00000986  
C 1.46382312 0.27600603 -0.00000514  
C -0.44804688 -1.20727597 0.00002586  
C 0.58157612 1.35613303 -0.00001914  
C -0.80097288 1.18237303 -0.00001514  
C 0.93450412 -1.03351297 0.00001686  
H -3.01310087 1.29922302 -0.00001716  
H 2.60562180 -1.54163940 0.00002125  
H -0.86921188 -2.20790297 0.00004886  
H 1.00273612 2.35676403 -0.00003214  
Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.0911219$

Structure  $C_{\text{aq}}$ 

O -3.31779800 -1.59695400 0.00007700  
O 3.31779700 1.59695700 0.00003800  
O -3.60849900 0.62093500 0.00007100  
O 3.60850300 -0.62093000 0.00009300  
O -1.67863100 2.18615100 -0.00005800  
O 1.67862800 -2.18615500 0.00001400  
C -2.88552200 -0.43214400 -0.00002600  
C 2.88552300 0.43214600 -0.00007900  
C -1.39139200 -0.20128900 -0.00002000  
C 1.39139200 0.20128800 -0.00005000  
C -0.51476600 -1.28445400 0.00000000  
C 0.51476600 1.28445300 -0.00006800  
C -0.86501400 1.10782400 -0.00005000  
C 0.86501300 -1.10782600 -0.00001100  
H -3.24176748 1.48148060 0.00001468  
H 2.60361000 -1.76917600 0.00001700  
H -0.92776600 -2.28783300 0.00002600  
H 0.92776600 2.28783100 -0.00009400  
Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.3374915$

Structure  $C_{\text{gas}}^*$ 

O -3.37948300 -1.54579100 -0.00006600  
O 3.38004800 1.54540500 -0.00026600  
O -3.62356700 0.66202500 0.00049500  
O 3.62286800 -0.66268900 0.00003000  
O -1.62980300 2.15959400 -0.00037600  
O 1.63001900 -2.15914800 0.00026500  
C -2.88514000 -0.44021300 0.00014300  
C 2.88524900 0.44000400 -0.00008000  
C -1.40184700 -0.20678600 0.00009600  
C 1.40186400 0.20709900 -0.00003900  
C -0.55734900 -1.28367100 0.00018100  
C 0.55741900 1.28398300 -0.00032200  
C -0.87163500 1.14398600 -0.00027100  
C 0.87160200 -1.14359500 0.00011300  
H -2.97640400 1.44712900 0.00015500  
H 2.97474100 -1.44747600 0.00010000  
H -0.96076000 -2.29051800 0.00044700  
H 0.96078200 2.29085500 -0.00029200

Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.0845715$

Structure  $C_{\text{aq}}^*$

O -3.38555100 -1.56224500 0.00029700  
 O 3.38572900 1.56210500 -0.00000300  
 O -3.65492900 0.65355400 0.00036400  
 O 3.65469400 -0.65378200 0.00020300  
 O -1.64786300 2.16360100 -0.00046300  
 O 1.64794900 -2.16343500 0.00024400  
 C -2.86076100 -0.44102100 -0.00007500  
 C 2.86074800 0.44097300 -0.00018400  
 C -1.43007500 -0.20757500 -0.00009200  
 C 1.43007000 0.20767100 -0.00015100  
 C -0.53781500 -1.28657600 0.00007300  
 C 0.53783300 1.28668400 -0.00029000  
 C -0.87365900 1.13764100 -0.00028200  
 C 0.87368000 -1.13753700 0.00009400  
 H -3.02269400 1.44104800 0.00036200  
 H 3.02230200 -1.44108900 0.00018000  
 H -0.93021400 -2.29911700 0.00021500  
 H 0.93024300 2.29922000 -0.00044900  
 Total Energy,  $E_{\text{tot}} = -758.3437049$

## References

- [1] a) M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029; b) C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 242; c) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6160; d) C. Adamo, G. E. Scuseria, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889; e) C. Adamo, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 169; f) V. Veter, C. Adamo, P. Maldivi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 99.
- [2] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- [3] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; b) F. Weinhold, in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P.v.R. Ed.; John Wiley & Sons: Chichester 1998, p. 1792; c) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0 Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison*, 2001.
- [4] F. Rouquerol, J. R., K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles Methology and Applications*; Academic, **1999**.
- [5] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
- [6] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic press: New York, **1982**.
- [7] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **1991**, *24*, 987.
- [8] J. De Wolff, *Appl. Cryst.* **1968**, *1*, 108.
- [9] A. J. Markvardsen, W. I. F. David, J. C. Johnson, K. Shankland, *Acta Cryst.* **2001**, *A57*, 47.
- [10] W. I. F. David, K. Shankland, N. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, *8*, 931.
- [11] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* **1981**, *14*, 357.
- [12] J. P. Wright, J. B. F. Forsyth, (2000) Rutherford Appleton Laboratories Report RALTR- 2000-012.