

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη Ενός Μοριακού Υλικού που Λειτουργεί Ταυτόχρονα ως Αισθητήρας και ως Προσροφητικό Υγρασίας

Παχής Γεώργιος

Μηχανικός Τεχνολογίας Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου

Διατριβή Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης (M.Sc)

 $I\Omega ANNINA 2018$

Η διατριβή αυτή εκπονήθηκε κατά την περίοδο 2016–2018 στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών ΔΠΜΣ «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών».

Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον καθηγητή της Ανόργανης Χημείας κ. Ιωάννη Πλακατούρα τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την υπόδειξη του θέματος και το αμείωτο ενδιαφέρον του αλλά και την πολύτιμη βοήθεια του σε όλη την διάρκεια αυτής της διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

1. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)	1
1.1. Μεταλλοργανικά πλέγματα – πολυμερή ένταξης	2
1.2 Η δομή των μεταλλοργανικών πλεγμάτων	3
1.2.1. Κύριες δομικές μονάδες	3
1.2.2. Δευτερεύουσες δομικές μονάδες	7
1.3. Τοπολογία πλεγμάτων	8
2. ΜΑΛΑΚΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ	10
2.1. Γενική θεώρηση της ευκαμψίας των μεταλλοργανικών πλεγμάτων	12
2.1.1. Τύποι δομικής ευκαμψίας	13
2.1.2. Αλληλεπιδράσεις με το φως	17
2.1.3. Επίδραση της θερμοκρασίας	18
2.1.4. Μηχανικές ιδιότητες, ελαστικότητα	19
2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία των πλεγμάτων	21
2.2.1. Η ευκαμψία του μεταλλικού κόμβου	23
2.2.2. Η ευκαμψία που προκύπτει μέσω της τροποποίησης των υποκαταστατα	ώv 28
3. ΤΑ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ	32
3.1. Η σταθερότητα των MOFs στο νερό	32
3.1.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα	34
3.1.2. Κινητική σταθερότητα	36
3.2. Ιδιότητες προσρόφησης νερού στα MOFs	40

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ	43
4.1. Αντλίες θερμότητας και θερμικοί ψύκτες	44
4.2. Παραγωγή πόσιμου νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα	48
4.3. Αφύγρανση αέρα	50
4.4. MOFs ως αισθητήρες υγρασίας	52
5. ΤΡΙΚΑΡΒΑΛΛΥΛΙΚΟ ΟΞΥ	53
5.1. Απομόνωση και χρήσεις	54
<u>ΙΙ. ΣΚΟΠΟΣ</u>	57
ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΑΣΤΗΡΙΑ	59
2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	59
2.1. Φασματοσκοπία IR και UV-Vis	59
2.2. Θερμικές μετρήσεις (TG-DTA)	59
2.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ κόνεως	60
2.4. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου	60

3. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

ΙΥ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	64
1.1. Γενική θεώρηση της πειραματικής πορείας	64
1.2. Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου {[Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O}n	65
1.3. Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O [2]	74
1.4. Περίθλαση ακτίνων Χ σε σκόνη	84
1.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	88
1.6. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (UV-Vis)	90
1.7. Μελέτη της Θερμικής Διάσπασης των Συμπλόκων	93

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΩΝ	
ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ	97
<u>V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>	103
<u>VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	106

[V]

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 : Παράδειγμα σχηματισμού πλέγματος με κυβική τοπολογία, ¹ από τον
συνδυασμό μεταλλικών κόμβων και οργανικών υποκαταστατών
<i>Σχήμα 2</i> : Η ιεραρχία των πολυμερών ένταξης και των μεταλλοργανικών
πολυμερών. ⁸ Η περιγραφή της τοπολογίας με χρήση κωδικών τριών γραμμάτων
βασίζεται στους O'Keeffe et al. ⁹ 3
<i>Σχήμα 3</i> : Παραδείγματα γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών ιόντων. ² Οι αριθμοί
που εμφανίζονται πάνω από τις δομές υποδηλώνουν τον αριθμό των θέσεων
ένταξης4
<u>Σχήμα 4</u> : Χαρακτηριστικά παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που
χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων
Σχήμα 5 : Παραδείγματα δευτεροταγών δομικών μονάδων (SBUs) με διαφορετικές
γεωμετρίες: (α) τετραγωνική γεωμετρία, (β) τριγωνική γεωμετρία, (γ) οκταεδρική
γεωμετρία, και (δ) τριγωνικό πρίσμα8
Σχήμα 6 : Σχηματισμός μεταλλοργανικών πλεγμάτων με διαφορετικές
δευτερεύουσες δομικές μονάδες και διαφορετικούς υποκαταστάτες. Μεταλλικά
πολύεδρα : μπλε, Ο : κόκκινο, C : μαύρο. Οι μεγάλες κίτρινες σφαίρες
αντιπροσωπεύουν τις μεγαλύτερες σφαίρες van der Waals που θα μπορούσαν να
χωρέσουν στις κοιλότητες, χωρίς να εφάπτονται στο πλέγμα
<i>Σχήμα 7</i> : Ταξινόμηση των πορωδών πολυμερών ένταξης στις τρεις κατηγορίες11
<i>Σχήμα 8</i> : Ταξινόμηση των διαφόρων τύπων ευκαμψίας που παρουσιάζουν τα MOFs.
<i>Σχήμα 9</i> : Παράδειγμα εκλεκτικού ανοίγματος πύλης, λόγω περιστροφικής κίνησης
των υποκαταστατών. Οι μπλε ράβδοι αντιπροσωπεύουν τους υποκαταστάτες, οι
κόκκινες σφαίρες τις δευτεροταγείς δομικές μονάδες και οι μωβ/πράσινες σφαίρες
τα μόρια μπορούν να ενεργοποιήσουν το άνοιγμα της πύλης και να εισέλθουν
στους πόρους15
<i>Σχήμα 10</i> : α) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του
[Cu2(DHBC) ₂ (BPY)] _n ,, κατά την αντιστρεπτή προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων.
β) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του
αλληλοδιεισδυόμενου [Zn2(BDC)₂(BPY)] _n πλέγματος16

Σχήμα 11: Απεικόνιση των μεταβολών φάσης που συμβαίνουν στα μεταλλοργανικά πλέγματα λόγω της αλληλεπίδρασης με το φως. Πρώτη εικόνα : τροποποίηση οργανικού υποκαταστάτη με αζωβενζολικές λειτουργικές ομάδες, σε άκαμπτα MOFs. Δεύτερη εικόνα : αζωβενζολικά μόρια καταλαμβάνουν τους πόρους ενός **Σχήμα 12**: Σχηματική απεικόνιση του ανοίγματος των πόρων της δομής του [Zn₂(BME-BDC)₂(DABCO)]_n, κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες......19 **Σχήμα 13**: Απεικόνιση των πιθανών δομικών μετασχηματισμών που υφίστανται τα MOFs κατά την άσκηση μηχανικής πίεσης......20 **Σχήμα 14**: α) Δευτεροταγής δομική μονάδα του [Zn₂(1,4-BDC)₂(DABCO)], β) δευτεροταγής δομική μονάδα του MIL-88, γ) Δευτεροταγής δομική μονάδα του **Σχήμα 15:** (α) προοπτική της δομής του MIL-53 μετά την ενεργοποίησή του σε υψηλή θερμοκρασία(ht), (β)-(δ) προβολή κατά μήκος της κατεύθυνσης των καναλιών : (β) το MIL-53 στην αρχική του κατάσταση, πριν την ενεργοποίηση (στους πόρους του υπάρχουν μερικά μόρια παραμορφωμένου τερεφθαλικού οξέος), (γ) MIL-53-ht, (δ) το MIL-53 μετά την προσρόφηση μορίων νερού, σε χαμηλή θερμοκρασία(lt), (ε),(στ) απεικόνιση της σύνδεσης των αλυσίδων χρωμίου με τα ιόντα του τερεφθαλικού οξέος. Τα οκτάεδρα του χρωμίου εμφανίζονται με πράσινο, Σχήμα 16: Προσομοίωση της κρυσταλλικής δομής του MIL-88A στην (α) δομή των στενών πόρων, (β) στην αρχική μη ενεργοποιημένη δομή και (γ) στην δομή των **Σχήμα 17:** Απεικόνιση του άξονα περιστροφής (kneecap), γύρω από τον οποίο λαμβάνουν χώρα οι περιστροφικές κινήσεις που δημιουργούν τη διόγκωση του πλέγματος των MIL-88......27 **Σχήμα 18:** Η κρυσταλλική δομή του [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n. Στα αριστερά φαίνεται η αρχική, μη ενεργοποιημένη μορφή του, στη μέση η δομή του μετά την ενεργοποίηση και στα δεξιά η δομή μετά την προσρόφηση βενζολικών μορίων (Ζη-**Σχήμα 19:** Εξέλιξη των παραμέτρων της κυψελίδας ανάλογα την κατάσταση που βρίσκεται το υλικό. Από αριστερά προς τα δεξιά : οι μη ενεργοποιημένες δομές (-

as), οι δομές μετά την προσρόφηση DMF, οι δομές στη μορφή των στενών πόρων, μετά την προσρόφηση νερού σε χαμηλή θερμοκρασία (lt), οι δομές στη μορφή των μεγάλων πόρων, μετά την ενεργοποίηση σε υψηλή θερμοκρασία (ht), η δομή του MIL-53 (AI)-(OH)₂, του οποίου το πλέγμα καταρρέει μετά την απομάκρυνση των *Σχήμα 20*: Αριστερά : απεικόνιση της εξέλιξης του όγκου της κυψελίδας κατά τη διάρκεια της αναπνοής, η οποία εξαρτάται από τις διαφορετικές λειτουργικές ομάδες που εισάγονται στους υποκαταστάτες (MIL-88B (Fe). Δεξιά : σχηματική απεικόνιση της διόγκωσης των πόρων των MIL-88B και MIL-88D, ανάλογα τους υποκαταστάτες των βενζολικών δακτυλίων.31 **Σχήμα 21:** Πίνακας παραγόντων που επηρεάζουν τη δομική σταθερότητα των MOFs <u>Σχήμα 22</u>: Απεικόνιση ενεργειακού διαγράμματος αντίδρασης υδρόλυσης. Ενώ οι δομές 1 και 2 (πράσινο και κόκκινο αντίστοιχα), παρουσιάζουν την ίδια θερμοδυναμική σταθερότητα (ΔG_{Υδρόλυσης}), η δομή 1 είναι πιο σταθερή στις υδατικές συνθήκες εξαιτίας κινητικών παραγόντων που αυξάνουν το ενεργειακό φράγμα (Ea) **Σχήμα 23:** Απεικόνιση της δομικής μετατροπής του MIL-53(Cr) και των αλλαγών στις **Σχήμα 24:** Αρχή λειτουργίας του κύκλου μετατροπής θερμότητας......45 **Σχήμα 25**: Πειραματική διάταξη για την απεικόνιση της παραγωγής θερμότητας και κρύου κατά το στάδιο της προσρόφησης. Η αριστερή εικόνα δείχνει το σύστημα πριν από το άνοιγμα της χειροκίνητης βαλβίδας. Η δεξιά εικόνα δείχνει τα δεδομένα που καταγράφονται με τη χρήση μίας θερμικής κάμερας, λίγα λεπτά μετά το άνοιγμα της βαλβίδας. Τα θερμικά δεδομένα δείχνουν τις διαφορετικές θερμοκρασίες στη συσκευή : - 5°C στη φιάλη νερού (με σχηματισμό πάγου) και 40°C στη φιάλη με το προσροφητικό μέσο.46 **Σχήμα 26:** Αρχή λειτουργίας θερμικών ψυκτών ή θερμικών αντλιών. Α→Β, παραγωγή ή κύκλος προσρόφησης. C →D, αναγέννηση ή κύκλος εκρόφησης.......48 **Σχήμα 27:** Απεικόνιση διαδικασίας παραγωγής πόσιμου νερού από την ατμόσφαιρα, μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας......49

<u>Σχήμα 28</u> : Απεικόνιση διαδικασίας απομάκρυνσης του νερού από τον αέρα, με το
πέρασμά του μέσω ενός ξηραντικού μέσου51
<i>Σχήμα 29</i> : Πειραματική παρατήρηση της μεταβολής του χρώματος του [Co _{1.5} (TIPB)-
(SO₄)(BDC) _{0.5}] _n , λόγω της μεταβολής της γεωμετρίας ένταξης κατά την προσρόφηση
μορίων νερού53
<u>Σχήμα 30</u> : Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος54
<u>Σχήμα 31</u> : Μετατροπή κιτρικού σε ισοκιτρικό, μέσω της ενζυμικής δράσης της
ακονιτάσης55
<u>Σχήμα 32</u> : Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου [1]. Τα θερμικά ελλειψοειδή
είναι στο επίπεδο του
40%66
Σχήμα 33: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη BTC ⁴⁻ στο σύμπλοκο [1]. Τα θερμικά
ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του
40%70
<u>Σχήμα 34</u> : Το διδιάστατο φύλλο, το οποίο σχηματίζεται από την ένταξη έξι
διαφορετικών οξυγόνων στον Zn1, παράλληλα στο επίπεδο bc
<u>Σχήμα 35</u> : Η σύνδεση των διδιάστατων φύλλων μέσω του Zn(2) και ο σχηματισμός
της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου [1]παράλληλα στο επίπεδο
ab72
<u>Σχήμα 36</u> : Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου [1](οι
συμπαγείς μπλε κύκλοι (4 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι
συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του
υποκαταστάτη)74
<u>Σχήμα 37</u> : Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου [2]. Τα θερμικά ελλειψοειδή
είναι στο επίπεδο του 40%75
<u>Σχήμα 38</u> : Η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων Co(1) και Co(2) στο
σύμπλοκο [2],συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά
ελειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη
παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x+1/2,-y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z,
#4: -x+1/2, -y-1/2, -z)

<u>Σχήμα 39</u> : Ένα διάγραμμα σφαιρών και ράβδων (ballandstick) που δείχνει τους δύο
διαφορετικούς τρόπους ένταξης του υποκαταστάτη BTC ⁴⁻ στο σύμπλοκο [2]. Τα
άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας
<u>Σχήμα 40</u> : Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [2]. Τα άτομα
υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας82
<u>Σχήμα 41</u> : Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [2]. Οι ταινίες
δείχνουν την εναλλαγή των μ_4 και μ_8 καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τα άτομα
υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας83
<i>Σχήμα 42:</i> Τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων Χ των ενώσεων 1 (μαύρο) και 2
(κόκκινο)85
<i>Σχήμα 43</i> : Τα ακτινογραφήματα κόνεως των ενώσεων που παρασκευάστηκαν
συγκεντρωτικά86
Σχήμα 44 : Σύγκριση των ακτινογραφημάτων σκόνης τριών αντιπροσωπευτικών
ενώσεων. Μαύρο: [Zn(BTC) ₂ (H ₂ O) ₄].2H ₂ O [1], Μπλε: [Zn _{0.80} Co _{0.20} (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O
[6], Κόκκινο: [Zn _{0.50} Co _{0.50} (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O [9]87
<i>Σχήμα 45</i> : Το IR φάσμα του συμπλόκου [1]89
<u>Σχήμα 46</u> : Το IR φάσμα του συμπλόκου [2]90
Σχήμα 47: Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των συμπλόκων 3 - 9.(μαύρο:σύμπλοκο 3,
μπλε:σύμπλοκο 4, λαχανί: σύμπλοκο 5, κόκκινο:σύμπλοκο 6, λαδί:σύμπλοκο 7,
γαλάζιο:σύμπλοκο 8, μωβ:σύμπλοκο 9)93
<u>Σχήμα 48</u> : Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη
καμπύλη) για το σύμπλοκο [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (1) στους 30 - 700 ^o C94
<u>Σχήμα 49</u> : Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη
καμπύλη) για το σύμπλοκο [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O (2) στους 30 - 700 ^o C95
<i>Σχήμα 50</i> : (α) Προσομοιωμένο διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (1) (b)
Πειραματικό διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (6) (c) Διαγράμματα
σκόνης ακτίνων Χ του θερμικού ενδιαμέσου του συμπλόκου (6) στους 200 °C (d)
Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υδρατμούς
Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υδρατμούς και (e) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υγρό

<i>Σχήμα 51</i> : Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των άνυδρων συμπλόκων 3-
9.(μαύρο:σύμπλοκο 3, μπλε:σύμπλοκο 4, λαχανί: σύμπλοκο 5, κόκκινο:σύμπλοκο 6,
λαδί:σύμπλοκο 7, γαλάζιο:σύμπλοκο 8, μωβ:σύμπλοκο 9)
<u>Σχήμα 52</u> : Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο
[Zn _{0,99} Co _{0,01} (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O (3). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και
το κόκκινο στην άνυδρη102
Σχήμα 53 : Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο
$[Zn_{0,80}Co_{0,20}(BTC)_2(H_2O)_4].2H_2O$ (6). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και
το κόκκινο στην άνυδρη103

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<u>Πίνακας 1:</u> Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (ο) για το
σύμπλοκο [Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O [1]67
Πίνακας 2: Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο
[Zn ₂ (BTC)(H ₂ O) ₄].2H ₂ O [1]69
<u>Πίνακας 3:</u> Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (ο) για το
σύμπλοκο [Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O [2]77
Πίνακας 4: Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο
[Co ₂ (BTC)(H ₂ O) ₅].2H ₂ O [2]79
<u>Πίνακας 5:</u> Επιλεγμένες ταινίες των φασμάτων ΙR των συμπλόκων που
παρασκευάστηκαν
<i>Πίνακας 6:</i> Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα σύμπλοκα 3-991
<u>Πίνακας 7:</u> Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα άνυδρα σύμπλοκα
3-9

<u>Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>

1. ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (MOFs)

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

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



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

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

(i) Τα μεταλλοργανικά πλέγματα παρουσιάζουν δομές με χαρακτηριστικά μεγάλο πορώδες. Το μέγεθος και το σχήμα των πόρων τους, καθώς και η μεγάλη ειδική επιφάνεια,² συντελούν στη δημιουργία ενός εξαιρετικά μεγάλου ελεύθερου χώρου, όπου μπορούν να φιλοξενηθούν μόρια.

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

Ο συνδυασμός των παραπάνω συντελεί στην ανάδειξη των MOFs σε μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών για πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι η αποθήκευση αερίων (π.χ. H₂/CH₄/CO₂),³ η μοριακή απορρόφηση και ο διαχωρισμός,⁴ η ετερογενής κατάλυση,⁵ η μεταφορά φαρμάκων ⁶ και πολλές ακόμα.

1.1 Μεταλλοργανικά πλέγματα – πολυμερή ένταξης

Ο όρος μεταλλοργανικά πλέγματα (Metal-Organic Framework-MOF) εισήχθη από τον Yaghi το 1995,⁷ μετά την σύνθεση ενός συμπλόκου χαλκού/4,4-διπυριδίνης, το οποίο παρουσίαζε εκτεταμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μετάλλου και του οργανικού υποκαταστάτη. Στην ουσία, τα MOFs ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των πολυμερών ένταξης. Ο όρος «πολυμερές ένταξης» εμφανίστηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1960, δηλαδή πολύ νωρίτερα από τον όρο «μεταλλοργανικό πλέγμα». Σε γενικές γραμμές, τα πολυμερή ένταξης περιλαμβάνουν όλες τις δομές που παρουσιάζουν εκτεταμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μεταλλικών ιόντων και γεφυρωτικών υποκαταστατών.



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

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

1.2 Η δομή των μεταλλοργανικών πλεγμάτων

1.2.1 Κύριες δομικές μονάδες

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

(i) Μεταλλικά ιόντα

Στη σύνθεση των μεταλλοργανικών πλεγμάτων χρησιμοποιούνται κατά κόρον τα κατιόντα των μετάλλων μετάπτωσης, ιδίως αυτά που ανήκουν στην πρώτη σειρά του περιοδικού πίνακα (π.χ. Cr³+, Fe³+, Cu²+, Zn²+).^{10,11}.

Σχετικά πρόσφατα, εμφανίστηκαν στη βιβλιογραφία και MOFs που περιέχουν Zr⁺⁴, Hf⁺⁴, Ce⁺⁴, και Al⁺³.¹²⁻¹⁴ Ακόμη, υπάρχουν κάποια παραδείγματα σύνθεσης μεταλλοργανικών πλεγμάτων με χρήση ιόντων αλκαλίων¹⁵ και αλκαλικών γαιών.¹⁶ Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα ιόντα των μετάλλων είναι ο αριθμός και η γεωμετρία ένταξής τους. Αναλόγως το μέταλλο και την οξειδωτική του κατάσταση, ο αριθμός ένταξης κυμαίνεται από 2 μέχρι 7, οδηγώντας στη δημιουργία διαφόρων γεωμετριών, όπως είναι η γραμμική, η τριγωνική, η τετραεδρική, η επίπεδη τετραγωνική, η τριγωνική διπυραμίδα, η οκταεδρική κ.α. Για παράδειγμα ο Cu(II), με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d⁹, βρίσκεται σε ποικιλία γεωμετριών ένταξης, με κυριότερες την τετραεδρική και την τριγωνική πυραμιδική, ενώ το Pd(II) προτιμά σχεδόν αποκλειστικά την επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Επίσης, στη σύνθεση των MOFs χρησιμοποιούνται πολύ συχνά και ιόντα λανθανιδίων,¹⁷ τα οποία έχουν την δυνατότητα να δημιουργούν πλέγματα με καινούριες και ασυνήθιστες τοπολογίες, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού ένταξης που παρουσιάζουν (7-10).



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

(ii) Οργανικοί υποκαταστάτες

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

Όσον αφορά το φορτίο, οι υποκαταταστάτες χωρίζονται σε ουδέτερους, ανιονικούς και κατιονικούς. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ουδέτεροι υποκαταστάτες είναι η πυραζίνη και η 4,4-διπυριδίνη (BPY).¹⁸ Αυτά τα μόρια χρησιμοποιούνται κυρίως ως βοηθητικοί σύνδεσμοι για την υποστήριξη φύλλων και τη μετατροπή τους σε τρισδιάστατα πλέγματα. Οι κύριοι ανιονικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται είναι οι καρβοξυλικοί,¹⁹ διτοπικοί ή πολυτοπικοί, οι οποίοι όταν συνδέονται με τα μεταλλικά ιόντα ή με τις μεταλλικές πλειάδες σχηματίζουν δομές με μεγάλη σταθερότητα. Τέλος, οι κατιονικοί οργανικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται με μικρότερη συχνότητα λόγω της χαμηλής προτίμησής τους για τα κατιονικά μεταλλικά ιόντα.

[5]



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

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

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

1.2.2. Δευτερεύουσες δομικές μονάδες

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

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

[7]



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

1.3. Τοπολογία πλεγμάτων

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

Η τοπολογία των δομών των μεταλλοργανικών πλεγμάτων καθορίζεται από τη γεωμετρία ένταξης, τόσο του μεταλλικού κέντρου (μεταλλοϊόντα και μεταλλικές πλειάδες), όσο και του οργανικού υποκαταστάτη. Ένα σχετικό παράδειγμα υπάρχει στο σχήμα 6, όπου παρουσιάζονται δύο δευτερεύουσες δομικές μονάδες, οι Cr₃O(CO₂)₆M₃ (CO₂=καρβοξυλική ομάδα, M=ενταγμένο μη γεφυρωτικό μόριο, σαν το H₂O) και Zn₄O(CO₂)₆.²³

Και οι δύο δομικές μονάδες παρέχουν έξι σημεία σύνδεσης, αλλά διαφορετική κατεύθυνση και μορφή γεωμετρίας. Όταν οι δομικές μονάδες συνδεθούν με τον ίδιο υποκαταστάτη (BDC) προκύπτουν δομές με διαφορετικές τοπολογίες, MIL-88B ([Cr₃OM₃(BDC)₃]) και IRMOF-1 ([Zn₄O(BDC)₃]). Επιπλέον, η σύνδεση της ίδιας δευτερεύουσας δομικής μονάδας [Zn₄O(CO₂)₆] με έναν τριτοπικό υποκαταστάτη (BTB), αντί του διτοπικού (BDC), οδηγεί και αυτή σε πλέγμα με διαφορετική

τοπολογία, το MOF-177 ([Zn₄O(BTB)₂]). Έτσι, οι ιδιότητες των προκυπτόντων πλεγμάτων, όπως είναι η διάμετρος και το σχήμα των πόρων, είναι διαφορετικές.



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

Οι μεταλλικοί κόμβοι ελέγχουν την κατεύθυνση και τη μορφή της γεωμετρίας (ευθύγραμμη, τετραεδρική, οκταεδρική κ.α.) και οι οργανικοί υποκαταστάτες ελέγχουν χαρακτηριστικά, όπως είναι η ισχύς του δεσμού, η διεύθυνση της διάδοσης και το μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται σε αυτά τα υλικά. Η κατανόηση της γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών κόμβων και των οργανικών υποκαταστατών είναι απαραίτητη προϋπόθεση, ώστε, να καθίσταται δυνατή η πρόβλεψη της τοπολογίας των πλεγμάτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή ειδικά σχεδιασμένων μεταλλοργανικών πλεγμάτων, τα οποία θα παρουσιάζουν συγκεκριμένες διαστάσεις, μέγεθος πόρων και λειτουργικές ομάδες.²⁴

2. ΜΑΛΑΚΟΙ ΠΟΡΩΔΕΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ

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

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

[10]

Οι μαλακοί κρύσταλλοι παρουσιάζουν δύο ειδών μετασχηματισμούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο δομικός μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα ενώ ταυτόχρονα διατηρείται η κρυσταλλικότητα του πλέγματος (κρυσταλλικό-σε κρυσταλλικό), ενώ υπάρχουν και οι περιπτώσεις **όπου ο μετασχηματισμός οδηγεί** στην απώλεια της τέλειας κρυσταλλικότητας της δομής (κρυσταλλικό-σε-λιγότερο κρυσταλλικό). Η ατελής κρυσταλλικότητα που αποκτάει το πλέγμα σε αυτήν την περίπτωση δεν σημαίνει ότι η δομή γίνεται άμορφη, αλλά ότι η δομική ακεραιότητα του πλέγματος χάνεται, χωρίς την κατάρρευση του πολυμερικού δικτύου.



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

2.1. Γενική θεώρηση της ευκαμψίας των μεταλλοργανικών πλεγμάτων

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



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

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

2.1.1. Τύποι δομικής ευκαμψίας

Η αναπνοή (breathing) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο συμβαίνει μία αντιστρεπτή δομική μεταβολή, όπου η μετατόπιση των ατόμων του πλέγματος συνοδεύεται από αλλαγή στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας (DV \neq 0). Οι χαρακτηριστικές αποστάσεις και οι γωνίες της κυψελίδας αλλάζουν, καθώς επίσης μπορεί να διαφέρουν και οι κρυσταλλογραφικές ομάδες σημείου μεταξύ των δύο φάσεων (στενού πόρου-μεγάλου πόρου, np-lp). Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα πλεγμάτων που παρουσιάζουν αυτού του τύπου την ευκαμψία, είναι η οικογένεια των MIL-53 (M) ([M(BDC)(OH)]_n, όπου BDC = τερεφθαλικό οξύ και M = Al, Fe, Cr, Sc, Ga, In).

Ένας άλλος τύπος δομικής ευκαμψίας είναι η διόγκωση (swelling), η οποία χαρακτηρίζεται από βαθμιαία διεύρυνση του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας του MOF (DV \neq 0), χωρίς όμως αυτή να χάνει το σχήμα της και συνήθως χωρίς να παρατηρείται αλλαγή στην ομάδα σημείου. Το πιο αντιπροσωπευτικό υλικό που παρουσιάζει αυτό το είδος ευκαμψίας είναι το MIL-88. Η κρυσταλλική δομή του βασίζεται σε μία τριπυρηνική δευτεροταγή δομική μονάδα, την M₃O(H₂O)₂X⁶⁺ (M = Fe³⁺, Cr³⁺, X = F⁻, OH⁻), η οποία αποτελείται από οκτάεδρα που συνδέονται μέσω δικαρβοξυλικών υποκαταστατών. Οι αλλαγές που παρατηρούνται στις παραμέτρους και στον όγκο της κυψελίδας του πλέγματος είναι ισχυρά εξαρτώμενες από το είδος του φιλοξενούμενου μορίου. Για παράδειγμα, ξεκινώντας από το MIL-88A (υποκαταστάτης : φουμαρικό οξύ), μετά την απομάκρυνση των αρχικών φιλοξενούμενων μορίων στους 423 K, παρατηρείται διαφορετική διεύρυνση του όγκου ανάλογα το μόριο που θα προσροφηθεί. Ο όγκος της κυψελίδας αυξάνεται από τα 1135 Å³ στα 1840 Å³ στην περίπτωση προσρόφησης n-βουτανόλης, στα 1970 Å³ μετά την προσρόφηση αιθανόλης και στα 2110 Å³ μετά την πρόσληψη νερού.²⁹

[13]

Ένα είδος ευκαμψίας που παρουσιάζει ομοιότητες με την διόγκωση είναι η θερμική επέκταση ή συρρίκνωση του πλέγματος, απουσία φιλοξενούμενων μορίων (ή απουσία φαινομένων προσρόφησης/εκρόφησης). Ο συγκεκριμένος τύπος ευκαμψίας έχει παρατηρηθεί σε μερικά άκαμπτα MOFs, όπως είναι το MOF-5 (γνωστό και ως IRMOF-1, [Zn₄O(BDC)₃]_n)³⁰ και το HKUST-1 ([Cu₃(BTC)₂]_n).³¹

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

Η ευκαμψία που βασίζεται στην περιστροφική κίνηση του υποκαταστάτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ειδικών λειτουργιών στο πλέγμα. Ένα πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα παρουσιάστηκε από τον Seo και τους συνεργάτες του. Το μεταλλοργανικό πλέγμα [Cd₂(PZDC)₂(BHE-BPB)]_n, αποτελείται από δισδιάστατα φύλλα [Cd₂(PZDC)₂]_n, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω των αλκόξυ τροποποιημένων πυρίδυλο υποκαταστατών.³³

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

[14]



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

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



Σχήμα 10: α) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του [Cu₂(DHBC)₂(BPY)]_n, κατά την αντιστρεπτή προσρόφηση φιλοξενούμενων μορίων. β) Απεικόνιση της ανοιχτής και της κλειστής μορφής της δομής του αλληλοδιεισδυόμενου [Zn₂(BDC)₂(BPY)]_n πλέγματος.

Η αλληλοδιείσδυση θεωρείτο για πολύ καιρό ως ένα ελάττωμα που παρουσιάζουν οι δομές των μεταλλοργανικών πλεγμάτων, λόγω της έλλειψης πορωδών χαρακτηριστικών. Ωστόσο, όσον αφορά τα μεταλλοργανικά πλέγματα τρίτης γενιάς, η αλληλοδιείσδυση αποτελεί έναν ακόμη τρόπο για την εισαγωγή ευκαμψίας στις δομές τους. Τα αλληλοδιεισδύοντα πλέγματα μπορούν να σχηματίζουν ανοιχτού και κλειστού τύπου δομές μέσω μίας καθοδικής κίνησης, χωρίς καμία διάσπαση ή παραμόρφωση των δεσμών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διπλή αλληλοδιείσδυση των κυβικών τρισδιάστατων πλεγμάτων που συμβαίνει στην περίπτωση της δομής του [Zn₂(BDC)₂(BPY]_n (MOF-508).³⁶

Απουσία φιλοξενούμενων μορίων η δομή βρίσκεται στην κλειστή μορφή της, δηλαδή δεν παρουσιάζει πορώδες λόγω της αλληλοδιείσδυσης των δικτύων, και μόλις τα φιλοξενούμενα μόρια ενσωματωθούν στο στερεό σχηματίζονται μικροπόροι, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πορώδους πλέγματος με διάμετρο πόρων 4×4 Å² (Σχήμα 10.β).

2.1.2. Αλληλεπιδράσεις με το φως

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

Μία διαφορετική προσέγγιση για την εισαγωγή τέτοιων μορίων στα πλέγματα των MOFs, είναι η εισαγωγή τους ως φιλοξενούμενα μόρια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n, τα μόρια του αζωβενζολίου βρίσκονται μέσα στους πόρους ως φιλοξενούμενα μόρια. Όταν το αζωβενζόλιο βρίσκεται στην cis διαμόρφωση το πλέγμα συστέλλεται γύρω από τα αζωβενζολικά μόρια. Μετά την έκθεσή του στο φως, η διαμόρφωση των αζωβενζολικών μορίων μεταβάλλεται στο trans ισομερές και το πλέγμα επεκτείνεται υιοθετώντας την lp (μεγάλοι πόροι) μορφή του (σχήμα 11).

[17]



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

2.1.3. Επίδραση της θερμοκρασίας

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

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του εκτενώς μελετημένου MIL-53. Κατόπιν ψύξης υπό κενό σε χαμηλή θερμοκρασία παρατηρείται μία μεταβολή φάσης, από την δομή των μεγάλων πόρων στη δομή των στενών πόρων (lp – np), περίπου στους 125 Κ.³⁸ Μετά από θέρμανση, το υλικό αρχίζει να μετατρέπεται σταδιακά στην αρχική του μορφή (lp) σε θερμοκρασία υψηλότερη των 325 K, και η μετάβαση της φάσης ολοκληρώνεται στους 375 K.

Ένα ακόμη παράδειγμα πλέγματος που παρουσιάζει μεταβολή φάσης μετά από θερμική κατεργασία, είναι το [Zn₂(BME-BDC)₂(DABCO)]_n. Οι πόροι του υλικού αυτού καταλαμβάνονται από αιωρούμενες πλευρικές αλυσίδες και από μόρια διαλύτη. Μετά την ενεργοποίησή του, δηλαδή την απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη, το υλικό υιοθετεί την np μορφή του. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των πλευρικών ομάδων των υποκαταστατών (και ως εκ τούτου οι πλευρικές ομάδες χρειάζονται περισσότερο χώρο), με αποτέλεσμα τη διόγκωση των πόρων και τη μεταβολή φάσης στην lp μορφή του υλικού, στους 493 K (σχήμα 12).³⁹



Σχήμα 12: Σχηματική απεικόνιση του ανοίγματος των πόρων της δομής του [Zn₂(BME-BDC)₂(DABCO)]_n, κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.1.4. Μηχανικές ιδιότητες, ελαστικότητα

Οι μηχανικές ιδιότητες των MOFs, η «μαλακότητά» τους δηλαδή, συνδέεται με μία εξαιρετικά ανισοτροπική ελαστική συμπεριφορά που παρουσιάζουν. Η ιδιότητά τους αυτή είναι θεμελιώδους σημασίας για όλα τα παραπάνω φαινόμενα που ενεργοποιούνται από εξωτερικά ερεθίσματα και που συνδέονται με τη δομική ευκαμψία. Μέσα από τις διάφορες μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα, παρατηρήθηκαν διάφορα φαινόμενα, όπως η παραλαβή άμορφων ενώσεων λόγω συμπίεσης,^{40,41} αλλά και μεταβολές φάσης σε υψηλές πιέσεις.⁴² Ωστόσο, αυτοί οι τύποι των δομικών μετασχηματισμών δεν είναι απαραίτητα αντιστρεπτοί, παρόλο που σε κάθε περίπτωση οι συμπιέσεις θεωρούνται ως ένα πλήρως αντιστρεπτό φαινόμενο. Είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον ότι διάφορα MOFs όχι μόνο παρουσιάζουν αντιστρεπτές παραμορφώσεις λόγω συμπίεσης, αλλά μπορούν να υποβληθούν και σε πλήρεις μεταβολές φάσης, με αποτέλεσμα η άσκηση πίεσης να θεωρείται ως ένα ακόμη εξωτερικό ερέθισμα που μπορεί να ενεργοποιήσει την ευκαμψία των δομών.

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



Σχήμα 13: Απεικόνιση των πιθανών δομικών μετασχηματισμών που υφίστανται τα MOFs κατά την άσκηση μηχανικής πίεσης.
Από το σημείο αυτό και μετά ο όγκος της κυψελίδας μειώνεται μέχρι τα 0.96 GPa, όπου και φτάνει σε μία τιμή παρόμοια με την αρχική (4893.5 Å³). Με την περαιτέρω αύξηση της πίεσης ακολουθεί εκ νέου αύξηση του όγκου της κυψελίδας και στα 1.47 GPa παρατηρείται μεταβολή φάσης σε μία νέα κατάσταση υψηλής πίεσης. Το πλέγμα του ZIF-8 επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση κατόπιν μείωσης της πίεσης, στα 0.82 GPa, περίπου. Στα παραπάνω παραδείγματα είναι λογικό ότι η περιστροφή και ο επαναπροσανατολισμός των υποκαταστατών ευθύνονται για τις παρατηρούμενες μεταβολές φάσης.

2.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία των πλεγμάτων

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

(i) Ο πρώτος κανόνας αφορά τη δευτεροταγή δομική μονάδα (SBU). Ανεξάρτητα από τη φύση του υποκαταστάτη, είναι μάλλον σαφές ότι οι

[21]

δευτεροταγείς δομικές μονάδες που επιτρέπουν αναπνοή είναι αυτές που διαθέτουν κατοπτρικό επίπεδο συμμετρίας, με τα καρβοξύλια σε συμμετρική θέση προς αυτή την κατεύθυνση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα SBUs με τέτοια συμμετρία είναι η διπυρηνική μονάδα του [Zn₂(1,4-BDC)₂(DABCO)] και η τριπυρηνική του MIL-88 (σχήμα 14 α,β αντίστοιχα).

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



Σχήμα 14: α) Δευτεροταγής δομική μονάδα του [Zn₂(1,4-BDC)₂(DABCO)], β) δευτεροταγής δομική μονάδα του MIL-88, γ) Δευτεροταγής δομική μονάδα του MOF-5.

(ii) Όπως φαίνεται, ο λόγος C/M (C: αριθμός ατόμων άνθρακα των καρβοξυλικών ενώσεων που περιβάλλουν τη μεταλλική πλειάδα, M: αριθμός μεταλλικών ατόμων εντός της πλειάδας) αποτελεί μία καλή ένδειξη της δυνατότητας της δευτεροταγούς δομικής μονάδας για φαινόμενα αναπνοής. Από τα λίγα αποτελέσματα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, φαίνεται ότι ο λόγος C/M πρέπει να ισούται με 2 για να ευνοούνται τέτοια φαινόμενα, όπως στην περίπτωση του [Zn₂(1,4-BDC)₂(DABCO) και του MIL-88 (4/2 και 6/3, αντίστοιχα).

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

(iv) Η ύπαρξη δομών με περίεργα κυκλικά σχήματα, τόσο στο επίπεδο των μεταλλικών πλειάδων, όσο και στο επίπεδο της τοπολογίας του πλέγματος, είναι ανεπιθύμητη όσον αφορά τα φαινόμενα αναπνοής, λόγω της άκαμπτης φύσης τους (π.χ. MOF-5). Ένα σχετικό παράδειγμα είναι αυτό του MIL-101 [Cr₃F(H₂O)₂O(BDC)₃], το οποίο παρόλο που διαθέτει τριπυρηνικές δευτεροταγείς δομικές μονάδες και διτοπικούς καρβοξυλικούς υποκαταστάτες, δεν παρουσιάζει φαινόμενα αναπνοής λόγω του ότι τα περισσότερα παράθυρα των κοιλοτήτων στη δομή του έχουν πενταγωνικό σχήμα.

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

2.2.1. Η ευκαμψία του μεταλλικού κόμβου

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

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

Μεταξύ της οικογένειας των MIL-53, η εκδοχή του MIL-53 (Cr) είναι από τις πιο καλά μελετημένες, όσον αφορά τη δομική ευκαμψία.⁴⁴ Η δομή του MIL-53 (Cr)

συνίσταται από [Cr(OH)(COO₂)₂]_n δευτεροταγείς δομικές μονάδες σε μορφή αλυσίδας, και από βενζοδικαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Μετά την ενεργοποίηση του πλέγματος στους 300 °C, το υλικό βρίσκεται στη δομή των μεγάλων πόρων (lp) και κατόπιν ψύξης σε συνθήκες περιβάλλοντος μετατρέπεται στη δομή των στενών πόρων (np), λόγω προσρόφησης μορίων νερού. Βάσει του ότι ο BDC είναι ένας άκαμπτος οργανικός υποκαταστάτης, η πηγή της ευκαμψίας του πλέγματος θα πρέπει να πηγάζει από αλλαγές στην δευτεροταγή δομική μονάδα ή στην διεδρική γωνία που σχηματίζεται μεταξύ αυτής και του υποκαταστάτη. Από την μία, οι λεπτομερείς αναλύσεις που έγιναν στη δομή του MIL-53 (Cr) δεν έδειξαν κάποια σημαντική αλλαγή της δευτεροταγούς δομικής μονάδας, που να είναι ικανή να οδηγήσει σε μία τόσο δραστική αλλαγή στον όγκο της κυψελίδας [1012.6 Å³ (lp) \rightarrow 1486.3 Å³ (np), σχήμα 15]. Η γωνία Ο–Cr–Ο είναι και στις τρεις μορφές μεταξύ των 88-94°. Επίσης, η γωνία Cr-O-Cr δεν φαίνεται να αλλάζει έντονα και κυμαίνεται μεταξύ των 125–132°. Αντίθετα, η αλλαγή της διεδρικής γωνίας, που σχηματίζεται μεταξύ των Ο-Cr-Cr-O και Ο-C-O επιπέδων, είναι ενδεικτική της αναπνοής του πλέγματος (177.5°-as → 180°-ht → 139°-lt). Η δομική μετατροπή που λαμβάνει χώρα κατά την προσρόφηση μορίων νερού, εξηγείται από τις ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί υδρογόνου) που συμβαίνουν μεταξύ των πολικών ομάδων του πλέγματος και των μορίων νερού.



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

(ii) Παραμόρφωση μεταλλικού κόμβου : MIL-88

Τα MOFs που περιλαμβάνουν τρισθενή μεταλλικά ιόντα, συχνά παρουσιάζουν δευτεροταγή δομική μονάδα με γεωμετρία τριγωνικού πρίσματος [(M₃O(COO)₆(H₂O)₂X), όπου M = Fe, Cr, Al και X = F⁻, OH⁻]. Η αντίδραση μεταξύ της τριπυρηνικής μονάδας του οξικού σιδήρου (III) με φουμαρικό τερεφθαλικό, 2,6-NDC ή BPDC, ως υποκαταστάτες (σε βασικές συνθήκες), οδηγούν στη δημιουργία μίας σειράς εύκαμπτων MOFs, των MIL-88A, MIL-88B, MIL-88C και MIL-88D, αντίστοιχα. Οι δομές της οικογένειας των MIL-88 παρουσιάζουν φαινόμενα αντιστρεπτής διόγκωσης των πλεγμάτων τους, κατά την απομάκρυνση των αρχικών μορίων διαλύτη που βρίσκονται στο πλέγμα, όπως επίσης και κατά την μετέπειτα προσρόφηση πολικών μορίων (σχήμα 16).



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

Με την ενυδάτωση του MIL-88A (από το οποίο έχουν απομακρυνθεί τα αρχικά μόρια διαλύτη), παρατηρείται αύξηση του όγκου της κυψελίδας κατά 85%, από την δομή των στενών πόρων (1135 Å³) στη δομή των μεγάλων πόρων (2110 Å³). Με άλλα λόγια, οι πόροι αυτού του πλέγματος συρρικνώνονται μετά την ενεργοποίησή του και μπορούν να ξανανοίξουν μετά την έκθεσή του σε πολικά μόρια. Η κινητήριος δύναμη αυτής της δομικής μετατροπής είναι ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου, μεταξύ των μορίων του πολικού διαλύτη (εδώ το νερό) και των πολικών ομάδων του πλέγματος.

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



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

(iii) Παραμόρφωση μεταλλικού κόμβου : [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n

Ο πτερυγιοτροχός (paddle-wheel), γνωστός και ως «εύκαμπτη δευτεροταγής δομική μονάδα»,⁴⁵ αποτελεί το ανόργανο τμήμα για τα περισσότερα από τα γνωστά εύκαμπτα MOFs (σχήμα 18).⁴⁶⁻⁴⁸ Οι διπυρηνικές μονάδες συνδέονται μέσω τεσσάρων καρβοξυλικών ομάδων, σχηματίζοντας μία δευτεροταγή δομική μονάδα με τέσσερα σημεία σύνδεσης (τετραγωνική ή ψευδοτετραγωνική). Η σύνδεση των πτερυγιοτροχών μέσω γραμμικών υποκαταστατών οδηγεί στο σχηματισμό δισδιάστατων φύλλων [M₂L₂]_n, τα οποία συνήθως υποστηρίζονται μέσω βοηθητικών συνδέσμων (πχ. DABCO, BPY) σχηματίζοντας πλέγματα τριών διαστάσεων και **a-Po** τοπολογίας.

Το πιο αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τέτοιου συστήματος είναι η δομή του [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n.⁴⁹ Τα δισδιάστατα φύλλα σχηματίζονται από [Zn₂(COO)₄] δευτεροταγείς δομικές μονάδες και από BDC υποκαταστάτες. Τα [Zn₂₍BDC)₂] φύλλα υποστηρίζονται μέσω του υποκαταστάτη DABCO, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Η αρχική δομή (αυτή που προκύπτει μετά τη σύνθεση και περιέχει φιλοξενούμενα μόρια στους πόρους της) παρουσιάζει μία ισχυρή αμοιβαία παραμόρφωση των [Zn₂(BDC)₂] φύλλων στον άξονα c (σχήμα 18). Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι η ενεργοποιημένη μορφή του [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n παρουσιάζει μεγάλη δομική τάξη. Κατά την προσρόφηση βενζολικών μορίων προκαλείται συρρίκνωση της κρυσταλλικής δομής του πλέγματος.



Σχήμα 18: Η κρυσταλλική δομή του [Zn₂(BDC)₂(DABCO)]_n. Στα αριστερά φαίνεται η αρχική, μη ενεργοποιημένη μορφή του, στη μέση η δομή του μετά την ενεργοποίηση και στα δεξιά η δομή μετά την προσρόφηση βενζολικών μορίων (Zn-μπλε, O-κόκκινο, C-γκρι).

Σε αντίθεση με το MIL-53, όπου η δευτεροταγής δομική μονάδα δεν συμμετέχει ενεργά στη διαδικασία της αναπνοής, σε αυτήν την περίπτωση ο πτερυγιοτροχός παίζει σημαντικό ρόλο στο δομικό μετασχηματισμό. Έτσι, μετά την προσρόφηση των βενζολικών μορίων, οι Ο–Zn–O γειτονικές γωνίες του πτερυγιοτροχού μεταβάλλονται από τις 90° (δομή μεγάλων πόρων) στις 87° (δομή στενών πόρων). Ταυτόχρονα οι γωνίες, Ο–Zn–Zn–O (επιγονατίδα) και η διεδρική O–C–O, που είναι υπεύθυνες για την αναπνοή του MIL-53, μετατρέπονται από τις 0° (lp) στις 9.8° (np).

2.2.2. Η ευκαμψία που προκύπτει μέσω της τροποποίησης των υποκαταστατών

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

Μία από τις πιο εμπεριστατωμένες μελέτες που έχουν γίνει πάνω στο θέμα, αφορά στην επίδραση που έχει η τροποποίηση των υποκαταστατών στα φαινόμενα αναπνοής των MIL-53. Στην περίπτωση του MIL-53 (Al), στον υποκαταστάτη BDC εισήχθησαν οι λειτουργικές ομάδες -Cl, -Br, $-CH_3$, $-NO_2$, ή $-(OH)_2$.⁵² Στο σχήμα 19, απεικονίζεται η εξέλιξη των παραμέτρων της κυψελίδας, ξεκινώντας από τις αρχικές, μη ενεργοποιημένες δομές και καταλήγοντας στις δομές των μεγάλων και των στενών πόρων (ακόμη συμπεριλαμβάνεται η φάση της προσρόφησης μορίων DMF). Οι όγκοι της μοναδιαίας κυψελίδας, των αρχικών, μη ενεργοποιημένων MIL-53 (Al) παραγώγων, κυμαίνονται μεταξύ των 1375 Å³ και των 1450 Å³. Οι μεγαλύτερες τιμές της κυψελίδας παρατηρήθηκαν για τα παράγωγα με τις πιο ογκώδεις λειτουργικές ομάδες, οι οποίες δεν επιτρέπουν τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου με τα μόρια του διαλύτη (-Cl, -Br, -CH₃,-NO₂). Μικρότεροι όγκοι κυψελίδας παρατηρήθηκαν για τις λειτουργικές ομάδες που αλληλεπιδρούν μέσω δεσμών υδρογόνο με τον διαλύτη (π.χ. –NH₂, – (OH)₂, ή – (COOH)₂). Στην τελευταία περίπτωση, αναμένεται πιο στενό πακετάρισμα (ενεργειακά πιο αποδοτικό), λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πλέγματος και των φιλοξενούμενων μορίων. Κατά την προσρόφηση μορίων DMF, παρατηρήθηκε ότι τα πλέγματα με τις πιο ογκώδεις μη πολικές ομάδες είχαν τους μεγαλύτερους όγκους κυψελίδας [MIL-53(AI)-Br>MIL-53(AI)-CH₃>MIL-53(AI)-CI], ενώ αυτά με τις πολικές λειτουργικές ομάδες παρουσίασαν μικρότερους όγκου κυψελίδας [MIL-53(AI)-NO₂> MIL-53(AI)-(OH)₂>MIL-53(AI)-NH₂]. Μετά την ενεργοποίηση, τα υλικά αυτά

[29]

υιοθετούν τη δομή των μεγάλων πόρων τους, στην κατάσταση της υψηλής θερμοκρασίας (lp,ht).



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

Η μόνη εξαίρεση αφορά τη δομή του MIL-53 (Al)-(OH)₂, του οποίου το πλέγμα καταρρέει μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στα φαινόμενα αναπνοής των MIL-53 (Al) παραγώγων, μπορούν να αποδοθούν στις διαφορετικές ενδομοριακές και διαμοριακές (δεσμοί υδρογόνου μεταξύ πλέγματος και φιλοξενούμενων μορίων) αλληλεπιδράσεις. Οι μ₂-OH ομάδες και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα φιλοξενούμενα μόρια έχει αποδειχτεί ότι διαδραματίζουν τον κυρίαρχο ρόλο κατά την αναπνοή των MIL-53.

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



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

3. ΤΑ MOFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

Μέχρι πριν από λίγα χρόνια, τα MOFs είχαν μελετηθεί κυρίως για τις εφαρμογές τους στην αποθήκευση αερίων (υδρογόνο και μεθάνιο), στο διαχωρισμό, στην κατάλυση και για τις μαγνητικές και οπτικές τους ιδιότητες. Η προσρόφηση νερού στα πλέγματα των MOFs θεωρούνταν για πολύ καιρό ως ανεπιθύμητη ενέργεια κατά την προσρόφηση μορίων υδρογόνου και μεθανίου. Επιπλέον, πολλές φορές ήταν αναγκαία η απομάκρυνση των μορίων νερού κατά τη διάρκεια των κύκλων προσρόφησης διαφόρων αερίων, καθώς πολλά από τα πλέγματα (ιδίως της {Zη₄O}-IRMOF-_n οικογένειας) παρουσίαζαν αστάθεια στις συνθήκες υγρασίας.

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

3.1. Η σταθερότητα των MOFs στο νερό

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

[32]

του υποκαταστάτη και η προστασία των θέσεων ένταξης του μετάλλου από λειτουργικές ομάδες.⁵³ Στις επόμενες ενότητες ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των παραγόντων που συντελούν στην ανάπτυξη σταθερών πλεγμάτων παρουσία νερού (σχήμα 21).



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

3.1.1. Θερμοδυναμική σταθερότητα

Το βασικό κοινό χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν τα θερμοδυναμικά σταθερά MOFs, είναι μια αδρανής δευτεροταγής δομική μονάδα, η οποία να καθιστά αδύνατη την μη αντιστρεπτή υδρόλυση του πλέγματος. Το άτομο του οξυγόνου στο νερό είναι πυρηνόφιλο, ενώ τα μεταλλικά κέντρα στα MOFs είναι ηλεκτρονιόφιλα. Εάν ένα μεταλλικό κέντρο δεν είναι αρκετά αδρανές, τότε μπορούν τα μόρια του νερού να ενταχθούν στις μεταλλικές πλειάδες και να παραμορφώσουν ή να καταστρέψουν το κρυσταλλικό πλέγμα του MOF. Η θερμοδυναμική σταθερότητα μίας δομής παρουσία νερού μπορεί να υπολογιστεί άμεσα εξετάζοντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης της υδρόλυσης, μέσω της παρακάτω σχέσης :

 $\Delta G_{Y\delta\rho\delta\lambda\nu\sigma\eta\varsigma} = \Delta G_{\pi\rho\sigma\delta\nu\tau\omega\nu(MOF + nH2O)} - \Delta G_{\alpha\nu\tau\iota\delta\rho\omega\nu\tau\omega\nu(MOF + nH2O)}$ (1)

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

(i) Ισχύς δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη

Ο δεσμός ένταξης μετάλλου-υποκαταστάτη στα MOFs είναι το βασικό χαρακτηριστικό που τα διαχωρίζει από τα πιο χημικά σταθερά πορώδη υλικά, όπως οι ζεόλιθοι και οι ενεργοί άνθρακες. Η ισχύς του δεσμού αυτού αποτελεί μία ισχυρή ένδειξη της υδρολυτικής σταθερότητας των MOFs.⁵⁴ Επειδή η δημιουργία δεσμών μεταξύ των μεταλλικών κέντρων και των υποκαταστατών στα MOFs βασίζονται σε οξεο-βασικές αντιδράσεις κατά Lewis, η Pka του ατόμου του υποκαταστάτη που εντάσσεται στο μέταλλο μπορεί να χρησιμεύσει ως μία πρώτη εκτίμηση της ισχύος του δεσμού ένταξης. Οι επιστημονικές ομάδες που ασχολήθηκαν με το θέμα κατέληξαν στο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η Pka του ατόμου του υποκαταστάτη που εντάσσεται στο μέταλλο, τόσο πιο ισχυρός μπορεί να είναι ο δεσμός μετάλλουυποκαταστάτη.⁵⁵ Οι ιδιότητες του μετάλλου διαδραματίζουν, επίσης, σημαντικό ρόλο για τον προσδιορισμό της ισχύος του δεσμού μετάλλου-υποκαταστάτη, γι' αυτό και παράγοντες όπως η οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου και η ιονική του ακτίνα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν. Για παράδειγμα, τα μεταλλοργανικά πλέγματα που περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα της ομάδα ΙV του περιοδικού πίνακα (Ti, Zr, και Hf), με αριθμό οξείδωσης +4, έχουν την τάση να σχετίζονται με υψηλά επίπεδα χημικής σταθερότητας.⁵⁶

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

(ii) Αστάθεια παρουσία νερού

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

[35]

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία, έχουν προταθεί κάποιοι κατευθυντήριοι κανόνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση σταθερών μεταλλοργανικών πλεγμάτων. Η σειρά Irving-Williams περιγράφει τη σχετική σταθερότητα των δισθενών μεταλλικών ιόντων μετάπτωσης της πρώτης σειράς (Mn < Fe < Co <Ni < Cu >Zn), για μία μεγάλη γκάμα υποκαταστατών.⁵⁹ Μία άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την οικογένεια του MOF-74 [M₂(BOBDC), όπου M=Ni, Co, Mg και BOBDC=2,5-διυδροξυτερεφθαλικό οξύ], προτείνει ότι τα πλέγματα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα που είναι ασθενέστεροι αναγωγικοί παράγοντες τείνουν να παρουσιάζουν σταθερότερες δομές στις συνθήκες υγρασίας, κάνοντας έτσι το δυναμικό αναγωγής του μετάλλου ένα δυνητικά χρήσιμο προγνωστικό μέσο.⁶⁰ Οι κανόνες του Pauling χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ευνοούμενων κρυσταλλικών δομών των ιοντικών κρυστάλλων, από το λόγο της ακτίνας των ανιόντων και των κατιόντων, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ακόμη μία χρήσιμη κατευθυντήρια γραμμή, για να προσδιορίσουν πότε η ιοντική συνεισφορά ευνοεί μία μη αντιστρεπτή αντίδραση να συμβεί, με βάση τη γεωμετρία ένταξης του προϊόντος της υδρόλυσης.⁶¹ Αυτή η ιδέα χρησιμοποιήθηκε για την κατανόηση της ιοντικής προέλευσης της υψηλότερης υδρολυτικής σταθερότητας που παρατηρήθηκε πειραματικά στα πλέγματα των IRMOF-1 με Be, έναντι των ομολόγων τους με Zn.

3.1.2. Κινητική σταθερότητα

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

$$\Delta G_{Ea} = \Delta G_{TS(MOF + nH2O)} - \Delta G_{\alpha v \tau \iota \delta \rho \omega v \tau \omega v (MOF + nH2O)}$$
(2)

Στην αντίδραση αυτή το ΔG_{TS} είναι η ελεύθερη ενέργεια των μεταβατικών καταστάσεων της αντίδρασης της υδρόλυσης, ενώ το ΔG_{αντιδρώντων} είναι η ελεύθερη ενέργεια του MOF και των μορίων νερού πριν την αντίδραση. Ωστόσο, οι κινητικοί παράγοντες είναι μεγάλης σημασίας για την πλήρη κατανόηση των διαφορετικών συμπεριφορών των μεταλλοργανικών πλεγμάτων στις διάφορες συνθήκες υγρασίας.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 22, ακόμη και αν μία ένωση δεν παρουσιάζει θερμοδυναμική σταθερότητα, η παρουσία κινητικών παραγόντων, όπως η υδροφοβικότητα του πλέγματος και τα στερεοχημικά φαινόμενα των υποκαταστατών, μπορεί να αυξήσουν το φράγμα της Εa, καθιστώντας την ένωση σταθερή στις συνθήκες υγρασίας.



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

(i) Υδροφοβικός χαρακτήρας

Μία αντίδραση υδρόλυσης μπορεί να προχωρήσει όταν συμβαίνουν δύο διαφορετικά γεγονότα. Πρώτον, τα μόρια του νερού πρέπει να έρχονται αρκετά κοντά στο μέταλλο, ούτως ώστε να επιτρέπονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τροχιακών των ηλεκτρονιόφιλων μετάλλων και των πυρηνόφιλων μορίων νερού. Δεύτερον, οι ενέργειες αυτών των αλληλεπιδράσεων πρέπει να είναι τέτοιες, ώστε να μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης. Η αναγκαιότητα της πρώτης συνθήκης υποδηλώνει τη σημασία της υδροφοβικής φύσης του πλέγματος, η οποία μπορεί να το καταστήσει σταθερό στις συνθήκες υγρασίας. Έχει αναφερθεί σε πολλές περιπτώσεις, ότι η σταθερότητα των MOFs στις υδατικές συνθήκες μπορεί να βελτιωθεί με την εισαγωγή υδρόφοβων φθοριωμένων και άλκυλο λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες ^{62,63} των πλεγμάτων τους. Αυτή η αύξηση της σταθερότητας μπορεί να οφείλεται σε δύο υδροφοβικούς μηχανισμούς. Στην πρώτη περίπτωση, η υδροφοβική φύση των πόρων αποτρέπει την προσρόφηση μορίων νερού μέσα σε αυτούς.⁶⁴ Στην άλλη περίπτωση, η υδροφοβική φύση στο εξωτερικό του πλέγματος μπορεί να επιτρέψει την προσρόφηση μορίων νερού στους πόρους, αλλά αποτρέπει την συγκέντρωση τους γύρω από τα μεταλλικά κέντρα, έτσι ώστε να μην μπορούν να αντιδράσουν με αυτά.⁶⁵

(ii) Στερεοχημικοί παράγοντες

Ακόμη και αν τα μόρια του νερού μπορέσουν να πλησιάσουν τα μεταλλικά κέντρα, η παρουσία στερεοχημικών παρεμποδίσεων μπορεί να αποτρέψει την υδρόλυση, λόγω της αύξησης του ενεργειακού φράγματος της αντίδρασης. Ανεξάρτητα από την σχετικά χαμηλή Pka των καρβοξυλικών υποκαταστατών, ο μεγάλος αριθμός ένταξης που παρουσιάζουν τα μεταλλικά ιόντα των δομών της οικογένειας του UiO-66 [Zr₆O₄(OH)₄] βοηθάει στην σταθεροποίησή τους, ακόμη και μετά την προσρόφηση μεγάλης ποσότητας νερού.^{54,56,62} Ο μεγάλος αριθμός ένταξης σχετίζεται, επίσης, με τη σταθερότητα που παρουσιάζουν και άλλα γνωστά MOFs, όπως τα MIL-140,101, DUT-51,67–69, PCN-56–59,222,224,225 και MOF-525,545 με βάση το ζιρκόνιο.⁶⁶⁻⁶⁹ Η μεγαλύτερη σταθερότητα που παρουσιάζουν αυτές οι δομές βασίζεται στο σκεπτικό ότι ο μεγάλος αριθμός ένταξης οδηγεί στην καλύτερη προστασία των μεταλλικών κέντρων, με αποτέλεσμα αυτά να μην μπορούν να προσεγγιστούν εύκολα από τα μόρια νερού.

[38]

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

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

[39]

3.2. Ιδιότητες προσρόφησης νερού στα MOFs

(i) Προσρόφηση στα άκαμπτα πλέγματα

Η προσρόφηση του νερού στα MOFs γίνεται μέσω τριών βασικών μηχανισμών :

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

Επειδή τα περισσότερα MOFs αποτελούνται από αρωματικούς υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι υδρόφοβα μόρια, η προσρόφηση νερού μέσω δημιουργίας πλειάδων επικρατεί της στρωματικής προσρόφησης. Οι πλειάδες νερού μπορούν να σχηματιστούν γύρω από τρεις διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα. Πρώτον, στα πλέγματα που περιέχουν μεταλλικά ιόντα με ακόρεστες θέσεις ένταξης μπορούν να δημιουργηθούν πλειάδες νερού γύρω από αυτές. Όπως προαναφέρθηκε, το πρώτο μόριο νερού θα προσροφηθεί μη αντιστρεπτά καταλαμβάνοντας την πρώτη σφαίρα ένταξης του εκάστοτε μεταλλοϊόντος. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα προσρόφησης στο μεταλλικό ιόν του πλέγματος παρουσιάζει η δομή του CPO-27 (γνωστό και ως MOF-74).⁷⁵ Στην κρυσταλλική δομή του CPO-27, μετά την απομάκρυνση των μορίων του διαλύτη, το μεταλλικό ιόν έχει ακόρεστες θέσεις ένταξης και παρουσιάζει γεωμετρία τετραγωνικής πυραμίδας με αριθμό ένταξης 5. Μετά την προσρόφηση μορίων νερού, παρατηρείται ένταξη ενός μορίου στην ακόρεστη θέση του μετάλλου, με αποτέλεσμα τη μεταβολή της γεωμετρίας σε οκταεδρική και του αριθμού ένταξης σε 6. Αυτού του είδους η ισχυρή προσρόφηση στα μεταλλικά ιόντα έχει σαν αποτέλεσμα την τοπική ή την ολική παραμόρφωση του πλέγματος και απαντάται συνήθως σε πλέγματα που παρουσιάζουν συστήματα **πτερυγιοτροχού** (π.χ. HKUST-1)⁷⁶ ή συστήματα τριγωνικών πρισμάτων (π.χ.MIL-100⁷⁷/101⁷⁸). Οι τερματικές ομάδες που βρίσκονται στην μεταλλική πλειάδα, όταν υπάρχουν, είναι συνήθως υδροξυλικής φύσης και μπορούν επίσης να δράσουν σαν πυρήνες για τη δημιουργία πλειάδων νερού. Τέλος, υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες μπορούν να ενσωματωθούν στους οργανικούς υποκαταστάτες και να δημιουργήσουν επιπλέον πυρήνες δημιουργίας πλειάδων νερού.

Το αν η προσρόφηση του νερού θα ακολουθήσει την αντιστρεπτή προσρόφηση μέσω του σχηματισμού πλειάδων νερού ή αν θα ακολουθήσει τη μη αντιστρεπτή προσρόφηση μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης, εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων του υλικού. Για πόρους με διάμετρο μικρότερη μίας συγκεκριμένης κρίσιμης τιμής, D_c, η προσρόφηση του νερού γίνεται μόνο μέσω του σχηματισμού πλειάδων νερού. Για διάμετρο πόρων μεγαλύτερη αυτής της συγκεκριμένης τιμής η προσρόφηση γίνεται μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης. Για παράδειγμα, στη δομή του μικροπορώδους MOF-801 {[Zr₆O₄(OH)₄(C₂H₂-(COOH)₂)₆], με διάμετρο<D_c},⁷⁹ η προσρόφηση των μορίων στους πόρους ξεκινάει μέσω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με τις υδροξυλομάδες της μεταλλικής πλειάδας. Με την αύξηση τη πίεσης, περισσότερα μόρια νερού εισέρχονται στις κοιλότητες και σχηματίζουν νέους δεσμούς υδρογόνου με τα προϋπάρχοντα μόρια νερού. Αυτά τα προσροφόμενα μόρια δρουν ως πυρήνες δημιουργίας μεγαλύτερων πλειάδων νερού. Τελικά, αυτές οι πλειάδες συνδέονται κατά μήκος της επιφάνειας με αποτέλεσμα την πλήρωση του πόρου. Αντίθετα, στην περίπτωση των μεσοπορωδών πλεγμάτων των MIL100/101 (διάμετρος>D_c)⁸⁰ η πλήρωση των πόρων γίνεται μέσω τριχοειδούς συμπύκνωσης. Στην πρώτη περίπτωση η προσρόφηση γίνεται μέσω μίας συνεχούς και αντιστρεπτής διαδικασίας, ενώ στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται υστέρηση μεταξύ της προσρόφησης και της εκρόφησης, λόγω της θερμοδυναμικά μη αντιστρεπτής φύσης της τριχοειδούς συμπύκνωσης. Η κρίσιμη τιμή της διαμέτρου, που καθορίζει το είδος της προσρόφησης στους πόρους, μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης :

 $D_{c} = 4\sigma T_{c} / T_{c} - T$ (3)

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

[41]

(ii) Προσρόφηση στα εύκαμπτα πλέγματα

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

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



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

Η θέση των μορίων του νερού στο MIL-53 (Cr), που εντοπίστηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων X για τη δομή των στενών πόρων, υποδεικνύει δύο ειδών διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φιλοξενούμενων μορίων και του πλέγματος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές βασίζονται σε δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του νερού και των υδρογόνων των μ₂-OH ομάδων του πλέγματος, και μεταξύ των πρωτονίων του νερού και των οξυγόνων των καρβοξυλικών ομάδων των υποκαταστατών. Παρόμοιες ιδιότητες αναπνοής παρουσία μορίων νερού παρουσιάζει και το MIL-53 (AI).⁸²

4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΟFs ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ

Η προσρόφηση νερού στα πορώδη υλικά αποτελεί μία πολύ σημαντική ιδιότητά τους για μία πληθώρα εφαρμογών, όπως είναι η μετατροπή θερμότητας, η απομάκρυνση της υγρασίας (π.χ. αφυγραντήρες), η παραγωγή πόσιμου νερού, κ.α. Οι μελέτες που έχουν γίνει για τα MOFs ως προσροφητές νερού έχουν δείξει μεγάλη πιθανότητα εφαρμογής τους. Η επιστημονική ομάδα του Yaghi παρουσίασε πρόσφατα τρία κριτήρια τα οποία αφορούν διάφορους παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν για τη σύνθεση υλικών που θα παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις για τέτοιες εφαρμογές.⁸³ Εκτός από την καλή σταθερότητα στο νερό, αυτά τα κριτήρια συμπεριλαμβάνουν την παρουσία μίας απότομης, καλά καθορισμένης πλήρωσης των πόρων σε χαμηλή σχετική πίεση, μέγιστη χωρητικότητα νερού στους πόρους, και εύκολη ανακύκλωση των μορίων νερού κατά τη διαδικασία της προσρόφησης-εκρόφησης. Η σταθερότητα των MOFs παρουσία νερού αποτελούσε για πολύ καιρό μειονέκτημα για τη χρήση τους σε τέτοιες εφαρμογές. Ευτυχώς, μέσω των διαφόρων συστηματικών ερευνών οι επιστήμονες κατάφεραν να κατανοήσουν αρκετούς από τους μηχανισμούς που διέπουν τη θερμοδυναμική και την κινητική σταθερότητα των δομών, έτσι υπάρχει πλέον η δυνατότητα σύνθεσης σταθερών MOFs ή βελτίωσης των χαρακτηριστικών σταθερότητάς τους. Ένα πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα MOFs σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, όπως οι ζεόλιθοι και τα πυριτικά gel, είναι η δυνατότητα της τροποποίησης των πλεγμάτων τους με στόχο την εισαγωγή των κατάλληλων χαρακτηριστικών για την εκάστοτε εφαρμογή. Για παράδειγμα, η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες (αμίνες και αλδεΰδες) συντελεί στην μείωση της σχετικής πίεσης στην οποία συμβαίνει η πλήρωση των πόρων από τα μόρια του νερού. Επίσης, η εισαγωγή κατάλληλων λειτουργικών ομάδων στους υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των πόρων, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη χωρητικότητα για φιλοξενούμενα μόρια. Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα MOFs αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών για τις διάφορες εφαρμογές προσρόφησης νερού.

4.1. Αντλίες θερμότητας και θερμικοί ψύκτες

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

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



Σχήμα 24: Αρχή λειτουργίας του κύκλου μετατροπής θερμότητας.

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

Αντίθετα, η εξάτμιση του νερού απορροφά θερμότητα και οδηγεί στη μείωση της θερμοκρασίας στην άλλη φιάλη. Κατά τη διαδικασία της αναγέννησης, χρησιμοποιείται θερμότητα από μία πηγή μεγάλης θερμοκρασίας (όπως οι ηλιακοί συλλέκτες, ή η απορριπτόμενη θερμότητα κ.α.), ούτως ώστε να γίνει η εκρόφηση του νερού από το υλικό. Οι υδρατμοί που απελευθερώνονται συμπυκνώνονται σε μία ενδιάμεση θερμοκρασία, και η θερμότητα που παράγεται κατά τη συμπύκνωση αποβάλλεται στο περιβάλλον στην περίπτωση που ο στόχος είναι οι εφαρμογές ψύξης, ενώ στην περίπτωση των θερμικών αντλιών αποτελεί τη χρήσιμη θερμότητα.



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

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

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

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

[47]



Σχήμα 26: Αρχή λειτουργίας θερμικών ψυκτών ή θερμικών αντλιών. Α→Β, παραγωγή ή κύκλος προσρόφησης. C →D, αναγέννηση ή κύκλος εκρόφησης.

4.2. Παραγωγή πόσιμου νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα

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

με το ότι δεν χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια, η δομή είναι απλούστερη και το κόστος πολύ μικρότερο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή. Στο σχήμα 27, υπάρχει μία σχηματική απεικόνιση παραγωγής νερού από τον ατμοσφαιρικό αέρα με τη βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας.



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

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν κάποια παραδείγματα μεταλλοργανικών πλεγμάτων που έχουν μελετηθεί για την παραγωγή πόσιμου νερού σε περιοχές με μεγάλη ξηρασία. Η καταλληλότητα των πλεγμάτων για αυτές τις εφαρμογές καθορίζεται κυρίως από την ενεργή χωρητικότητα. Με βάση την ενεργή χωρητικότητα που παρουσιάζει η δομή του MOF-841 [Zr₆O₄(OH)₄(MTB)_n] ⁹¹ μεταξύ των P/P₀=0.05–0.35, ο Yaghi και οι συνεργάτες του υποστήριξαν ότι η δομή αυτή είναι κατάλληλη για την παραγωγή πόσιμου νερού σε ερήμους, όπως η πόλη της Ταμπούκ στη Σαουδική Αραβία, όπου η τυπική σχετική υγρασία (RH) κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας είναι 5% και 35%, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα, οι συνθήκες υγρασίας ποικίλουν ανάλογα την περιοχή και την εποχή του χρόνου. Για παράδειγμα, στην περιοχή Pampas de La Joya, που βρίσκεται στο νότιο Περού, η σχετική υγρασία κατά τη διάρκεια της μέρας είναι 0% και κατά τη διάρκεια της νύχτας 45%. Στην έρημο Mojave της Καλιφόρνια, οι τυπικές σχετικές υγρασίες το απόγευμα και το βράδυ είναι 30% και 55%, αντίστοιχα για τους χειμερινούς μήνες. Ως εκ τούτου, η συστηματική μελέτη για την συσχέτιση των ενεργών χωρητικοτήτων και των συνθηκών υγρασίας είναι απαραίτητη. Με βάση την υψηλή ενεργή χωρητικότητα, τη σταθερότητα κατά τη διάρκεια των προσροφητικών κύκλων, και την καλή υδροθερμική σταθερότητα, τα MIL-101 (Cr), MIL-100 (Cr), MIL-100 (Al) και MIL-100 (Fe),⁹² βρέθηκε ότι είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για την παραγωγή πόσιμου νερού σε συνθήκες μέτριας και υψηλής σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια της νύχτας.

4.3. Αφύγρανση αέρα

Στην βιομηχανία η χρήση του πεπιεσμένου αέρα είναι πολύ σημαντική. Σχεδόν το 70% των εταιρειών χρησιμοποιεί πεπιεσμένο αέρα. Στο ευρύ πεδίο που βρίσκει εφαρμογή συγκαταλέγονται η ενεργειακή αποθήκευση, η μηχανική κατεργασία μετάλλων και η επεξεργασία των τροφίμων. Μετά τη συμπίεση, το σημείο δρόσου του αέρα αυξάνεται, καθιστώντας αναγκαία την απομάκρυνση του νερού για την αποφυγή φαινομένων όπως η συμπύκνωση, η διάβρωση και η μόλυνση του καταλύτη. Η ξήρανση ενός αερίου, όταν απαιτούνται ιδιαίτερα ξηρές συνθήκες (δηλαδή το σημείο δρόσου να είναι από -40 °C μέχρι -70 °C, που αντιστοιχεί σε σχετική υγρασία ίση με 0.59%-0.014% και απόλυτη υγρασία ίση με 0.13 g/m^3 -0.0033 g/m³ σε stp συνθήκες), τυπικά επιτυγχάνεται με το πέρασμα ενός αερίου μέσω ενός ανανεώσιμου ξηραντικού στρώματος (σχήμα 28).⁹³ Η συγκεκριμένη μέθοδος αυξάνει κατά 15-20% το επιχειρηματικό κόστος για τη χρήση πεπιεσμένου αέρα. Παρόλο που η χρήση του οξειδίου του αργιλίου (αλουμίνα) ως ξηραντικό είναι ευρεία, λόγω του χαμηλού κόστους και της εύκολης αναγέννησης του, δεν είναι το κατάλληλο μέσο για τη ξήρανση αέρα με χαμηλή σχετική υγρασία, όπως επίσης και η χωρητικότητά της σε νερό είναι μικρή. Το πιο σημαντικό στοιχείο είναι ότι η αναγέννησή της απαιτεί υψηλά ποσά ενέργειας, μιας και επιτυγχάνεται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση σε εφαρμογές αφύγρανσης και ιδιαίτερα για την ξήρανση αερίων σε χαμηλή σχετική υγρασία. Ωστόσο, παρουσιάζουν μειονεκτήματα σε σχέση με τη μικρή χωρητικότητά τους σε νερό και το μεγάλο κόστος για την αναγέννησή τους. Το 75% του συνολικού κόστους για τη χρήση

[50]

πεπιεσμένου αέρα, στο διάστημα μίας δεκαετίας, οφείλεται στην ενεργειακή κατανάλωση.



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

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

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν κάποιες μελέτες που έχουν δείξει καλή πιθανότητα εφαρμογής των MOFs για την αφύγρανση αερίων. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι δομές των HKUST-1, Co/DOBDC, UiO-66, UiO-66-NH₂, MIL-100, MIL-101, και MIL-101-SO₃H ⁹⁴ οι οποίες παρουσίασαν πολύ υψηλότερη χωρητικότητα από ότι τα συμβατικά ξηραντικά από αλουμίνα. Από αυτά, τα HKUST-1, Co/DOBDC, UiO-66-NH₂ και MIL-101-SO₃H, έδειξαν τις καλύτερες επιδόσεις. Αν και η χωρητικότητα από μόνη της δεν καθιστά ένα υλικό κατάλληλο για τέτοιες εφαρμογές, το γεγονός ότι η κυκλική αναγέννηση των προαναφερθέντων υλικών μπορεί να επιτευχθεί με πολύ χαμηλότερο ενεργειακό κόστος από τα συμβατικά υλικά, καθιστά απαραίτητη τη συστηματική μελέτη των MOFs για αυτές τις εφαρμογές.

4.4. MOFs ως αισθητήρες υγρασίας

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

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

Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα πλεγμάτων, εύκαμπτων και άκαμπτων, που υφίστανται χρωματικές αλλαγές κατά την προσρόφηση μορίων νερού. Ένα πολύ ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί το εύκαμπτο, εξαιρετικά μικροπορώδες [Co_{1.5}(TIPB)-(SO₄)(BDC)_{0.5}]_n.⁹⁵ Η ένωση δείχνει εξαιρετική απόκριση στα μόρια νερού και αμμωνίας. Κατά την προσρόφηση μορίων νερού, παρατηρείται μία αντιστρεπτή δομική μεταβολή που οφείλεται στην μεταβολή της γεωμετρίας

[52]

ένταξης του μετάλλου από τετραεδρική σε οκταεδρική. Η μεταβολή αυτή συνοδεύεται από αλλαγή του χρώματος από μπλε σε ροζ, που συμβαίνει σε μία πολύ στενή περιοχή πίεσης των υδρατμών (σχήμα 29).



Σχήμα 29: Πειραματική παρατήρηση της μεταβολής του χρώματος του [Co_{1.5}(TIPB)-(SO₄)(BDC)_{0.5}]_{νν} λόγω της μεταβολής της γεωμετρίας ένταξης κατά την προσρόφηση μορίων νερού.

5. ΤΡΙΚΑΡΒΑΛΛΥΛΙΚΟ ΟΞΥ

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

πορώδες. Αυτά τα MOFs παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές, οι οποίες είναι αδύνατο να επιτευχθούν με τη χρήση άκαμπτων υποκαταστατών.

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

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



Σχήμα 30: Ο τύπος του τρικαρβαλλυλικού οξέος.

5.1. Απομόνωση και χρήσεις

Από μελέτες που έχουν γίνει in vitro, έχει αποδειχθεί ότι το trans-ακονιτικό οξύ παράγεται πολύ γρήγορα κατά τη διάρκεια της ζύμωσης παρουσία μικροοργανισμών στα έντερα των μηρυκαστικών ζώων.^{100,101} Ένα μικρό ποσοστό

μετατρέπεται σε οξικά, ενώ σχεδόν το 50% μετατρέπεται σε τρικαρβαλλυλικό, μέσω μίας αναγωγικής αντίδρασης. Επίσης, κάποια πειράματα που έχουν γίνει σε πρόβατα και βοοειδή έχουν δείξει ότι το trans-ακονιτικό που λαμβάνουν μέσω της τροφής τους μετατρέπεται άμεσα σε τρικαρβαλλυλικό, το οποίο σε αντίθεση με το trans-ακονιτικό παραμένει στα έντερα των ζώων για μεγάλα χρονικά διαστήματα, απορροφάται πολύ εύκολα από αυτά και συμπλέκεται ισχυρά με το μαγνήσιο, το ασβέστιο και τον ψευδάργυρο.¹⁰² Έτσι, το τρικαρβαλλυλικό όχι μόνο παράγεται από τους.

Το τρικαρβαλλυλικό δρα ως αναστολέας του ενζύμου ακονιτάση και επομένως παρεμβαίνει στον κύκλο του Krebs (ή κύκλος Κιτρικού οξέος).¹⁰³ Η ακονιτάση είναι το ένζυμο που καταλύει, μέσω του cis-ακονιτικού οξέος, την μετατροπή του κιτρικού οξέος σε ισοκιτρικό οξύ (σχήμα 31). Η χημική δομή του τρικαρβαλλυλικού και η αντίστοιχη δομή του κιτρικού διαφέρουν κατά μία υδροξυλομάδα. Έτσι, το τρικαρβαλλυλικό έχει τη δυνατότητα να συνδέεται με την ακονιτάση και να παρεμποδίζει τη δράση της, καθώς για να γίνει η μετατροπή στο cis-ακονιτικό είναι απαραίτητη η υδροξυλική ομάδα που υπάρχει μόνο στο κιτρικό.



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

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

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

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

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

Σε παλαιότερη έρευνα που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού πολυμερών ένταξης με εύκαμπτους υποκαταστάτες. Σε αυτό το πλαίσιο ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση ενός συμπλόκου του ψευδαργύρου με το τρικαρβαλλυλικό οξύ. Το τρικαρβαλλυλικό οξύ είναι ένας ιδιαίτερα εύκαμπτος υποκαταστάτης, και αυτή του η ευκαμψία δίνει στα σύμπλοκά του χαρακτηριστικά "μαλακών κρυστάλλων". Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε το 1,2,3,4-τετρακαρβοξυβουτάνιο, το οποίο περιέχει 4 καρβοξυλικές ομάδες, είναι επίσης εύκαμπτος υποκαταστάτης, τα μεταλλοργανικά προϊόντα που παρέχει μπορούν να έχουν ιδιότητες μαλακών κρυστάλλων και οι δομές των συμπλόκων του με μεταλλοϊόντα είναι σίγουρα διαφορετικές από τις αντίστοιχες του τρικαρβαλλυλικού οξέως.

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

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

Για τους παραπάνω λόγους, αποφασίσαμε να ιχνηθετίσουμε σύμπλοκα του ψευδαργύρου με κάποιο έγχρωμο μέταλλο. Καταλληλότερος υποψήφιος αποδείχθηκε το κοβάλτιο [Co(II)], λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας με τον ψευδάργυρο και λόγω του ηλεκτρονιακού του φάσματος στο ορατό. Το πρώτο βήμα της ερευνητικής μας εργασίας είναι η σάρωση γραμμομοριακών αναλογιών Zn/Co για να αποδείξουμε την ισοδομικότητα των ιχνηθετιμένων συμπλόκων με το γονικό υλικό. Όπως είναι γνωστό, η "ένταση του χρώματος" ενός υλικού εξαρτάται από την συγκέντρωση του χρωμοφόρου. Πιλοτικά πειράματα μας έδειξαν ότι τα υλικά που λαμβάνονται από κοβάλτιο και 1,2,3,4-τετρακαρβοξυβουτάνιο είναι διαφορετικά από αυτά του ψευδαργύρου.

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

[58]

<u>ΙΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>

1. ΧΗΜΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΑΣΤΗΡΙΑ.

Τα στερεά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των συμπλόκων, Zn(NO₃)₂.4H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, HOOCCH₂CH(COOH)-CH(COOH)CH₂COOH (1,2,3,4-τετρακαρβοξυ-βουτάνιο ή BTCH₄), προμηθεύτηκαν από τις εταιρίες Aldrich και Sigma και ήταν υψηλού βαθμού καθαρότητας. Τέλος, το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν απλά απιονισμένο στο εργαστήριο.

2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.

2.1. Φασματοσκοπία ΙR και UV-Vis.

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

Τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) όλων των ενώσεων σε στερεά κατάσταση ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UVPC 2401, χρησιμοποιώντας σαν ένωση αναφοράς το BaSO₄, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.2. Θερμικές μετρήσεις (TG-DTA).

Οι θερμικές μετρήσεις (TG και DTA) στην περιοχή θερμοκρασιών 20–700°C έγιναν σε θερμοζυγό της Shimadzu DTG 60, υπό ροή N₂ (50 cm³ /min) με ταχύτητα θέρμανσης 10 °C/min. Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 4 έως 10 mg. Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

2.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ κόνεως.

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

2.4. Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου.

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

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

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

[60]

3. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.

3.1. Παρασκευή του {[Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O}_n [1]

Στερεός Zn(NO₃)₂. 6H₂O (0.298 gr, 1 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 8 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο. Με την αργή προσθήκη 2 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται λευκό στερεό Zn(OH)₂.xH₂O, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 ml H₂O. Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος BTCH₄1M (0.5 mmol, 0,50 ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, άχρωμο και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 10 περίπου ημέρες καταβυθίζεται λευκό κρυσταλλικό στερεό. Το στερεό διηθείται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνεται με έκπλυση αιθέρα. Απόδοση = 0.210 gr, 90 % ως προς το Zn(NO₃)₂.4H₂O.

Φασματοσκοπία IR (cm⁻¹):

3512mb, 3338sb, 2912w, 1583sb, 1424s, 1334m, 1284s, 1219m, 1178w, 1054w, 998m, 938w, 894m, 808w, 729w, 683m, 574mb, 512m. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

Θερμοσταθμική ανάλυση:

1. 60 – 95 °C, 0.45 mg, 15.3 %

2. 355 – 435 °C, 1.46 mg, 49.0 %

3.2 Παρασκευή του {[Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O} [2]

Στερεό Co(NO₃)₂.6H₂O (0.25 gr, 0.86 mmol) διαλύεται υπό ανάδευση σε 8 ml H2O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές και έχει χρώμα ροζ. Με την αργή προσθήκη 5ml υδατικού διαλύματος NαOH 1M καταβυθίζεται στερεό Co(OH)₂.xH₂O το χρώμα του οποίου σταδιακά σκουραίνει. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (περίπου 3x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, ενώ στο ίζημα προστίθεται BTCH₄ (0.40 gr, 1.72 mmol),το οποίο προηγουμένως έχει διαλυθεί σε 15 ml H₂O. Το ίζημα δεν διαλύεται πλήρως μετά από ανάδευση και ήπια θέρμανση για περίπου 10 min. Ακολουθεί φυγοκέντριση και απομόνωση του υπερκείμενου υγρού. Το τελικό διάλυμα, το χρώμα του οποίου είναι ροζ, αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 20 περίπου ημέρες καταβυθίζονται ανοιχτόχρωμοι ροζ κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι κατάλληλοι για μελέτη με Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ. Οι κρύσταλλοι διηθούνται με πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται στον αέρα.

Απόδοση = 0.22 gr, 54 % ως προς το Co(NO₃)₂.6H₂O

Φασματοσκοπία IR (cm⁻¹):

3426sb, 3246wb, 2993w, 2923w, 2855w, 2311wb, 2056wb, 1625sb, 1560w, 1543m, 1507m, 1490w, 1417s, 1392s, 1341m, 1285s, 1219s, 1173w, 1086mb, 927m, 870s, 809m, 721w, 677m, 618m, 575m, 511w. Η απόδοση των κορυφών συζητείται παρακάτω.

Μαγνητοχημικές Μετρήσεις:

Θερμοσταθμική ανάλυση:

1. 85 – 185 °C, 0.77 mg, 18.8 %

2. 330 – 400 °C, 1.62 mg, 39.3 %

3.3. Παρασκευή των {[($Zn_{1-x}Cox$)₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O} (x = 0.01, [3], x = 0.05, [4], x = 0.1, [5], x = 0.2, [6], x = 0.3, [7], x = 0.4 [8], x = 0.5, [9]).

ΣτερεάΖn(NO₃)₂.6H₂OκαιCo(NO₃)₂.6H₂O(συνολικά 1 mmol σε αναλογίες 99:1, 95:5, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 και 1:1) προστίθενται μαζί σε ποτήρι ζέσεως και διαλύονται υπό ανάδευση σε 8 ml H₂O. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές ,πολύ ανοιχτό ροζ. Με την αργή προσθήκη 2,02 ml υδατικού διαλύματος NaOH 1M καταβυθίζεται ροζ στερεό (Zn_{1-x}Co_x)(OH)₂.yH₂O, με τη μορφή τζελ. Ακολουθεί φυγοκέντριση και έκπλυση του ιζήματος τρεις φορές με H₂O (3 x 8 ml). Το υπερκείμενο απομακρύνεται, και το ίζημα επαναιωρείται σε 7 mlH₂O. Ακολουθεί αργή προσθήκη (στάγδην) υδατικού διαλύματος BTCH₄ 1M (2,0 mmol, 0,50ml). Το ίζημα διαλύεται πλήρως με ανάδευση περίπου 10 min και με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα που προκύπτει είναι διαυγές, πολύ ανοιχτό ροζ και αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Σε χρονικά διαστήματα 5 – 15 ημερών καταβυθίζονται ροζ κρυσταλλικά στερεά. Τα στερεά διηθούνται σε πτυχωτό ηθμό και ξηραίνονται με έκπλυση με αιθέρα. Η αποδόσεις κυμάνθηκαν στην περιοχή 70 – 90 % ως προς το Zn(NO₃)₂.4H₂O.

Ι<u>V. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ</u>

1. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

1.1. Γενική θεώρηση της πειραματικής πορείας.

Όπως αναφέρθηκε και στον σκοπό της παρούσας διατριβής, ο στόχος ήταν η σύνθεση ενός νέου υλικού που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οπτικός αισθητήρας υγρασίας και να μπορεί να απομακρύνει την υγρασία από οργανικούς διαλύτες. Ως αφετηρία χρησιμοποιήσαμε το σύμπλοκο [*Zn*₂(*BTC*)(*H*₂*O*)₄].2*H*₂*O*, το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης υγρασίας. Για την εφαρμογή του συγκεκριμένου συμπλόκου ως οπτικός αισθητήρας, έγινε ιχνηθέτηση του με κάποιο έγχρωμο μέταλλο.

Πειραματικά έγιναν δοκιμές με διάφορα μεταλλικά ιόντα. Περισσότερη έμφαση δόθηκε στα δισθενή έγχρωμα μέταλλα, όπως το νικέλιο και το κοβάλτιο. Επίσης, πολλά πειράματα διεξήχθησαν και με τη χρήση τρισθενών ιόντων, κυρίως σιδήρου και χρωμίου, αλλά και με κάποια λανθανίδια (Pr⁺³, Tb⁺³, Er⁺³). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι μόνο η ιχνηθέτηση με το κοβάλτιο μπορεί να δώσει, στις συγκεκριμένες συνθήκες, κρυσταλλικά στερεά. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας του κοβαλτίου με τον ψευδάργυρο. Επιπλέον, τα σύμπλοκα του κοβαλτίου παρουσιάζουν μεταβολές στο χρώμα τους ανάλογα με τη γεωμετρία ένταξης του συμπλόκου, κάτι που καθιστά τα σύμπλοκα που μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία κατάλληλα για τη χρήση τους ως αισθητήρες.

Η ιχνηθέτηση του συμπλόκου του ψευδαργύρου με το κοβάλτιο έγινε σε διάφορες αναλογίες [Zn⁺²/Co⁺² : 99/01, 95/05, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70]. Τα πειράματα που διεξήχθησαν μέχρι την αναλογία Zn⁺²/Co⁺²: 50/50, έδωσαν όλα κρυσταλλικά προϊόντα. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό

[64]

του κοβαλτίου στα σύμπλοκα, τόσο πιο σκούρο χρώμα αποκτούν τα στερεά και ότι η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται σταδιακά. Μετά την αναλογία του 50/50, αρχίζουν τα προβλήματα διαλυτότητας του μίγματος των οξειδίων, σε συνέπεια με τη συμπεριφορά του συμπλόκου του Co(II) [2]. Ήταν δυνατή η παραλαβή κρυσταλλικών στερεών, αλλά φαίνεται ότι τα απομονωθέντα προϊόντα ήταν μίγματα που περιείχαν τουλάχιστον 2 συστατικά.

Ακολούθησαν οι χαρακτηρισμοί των συμπλόκων που παραλάβαμε με τη χρήση ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας (UV-Vis), φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), Θερμικών μετρήσεων (TG-DTA) και κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ σκόνης. Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα αφυδάτωσης και επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε οργανικούς διαλύτες και σε νερό, για τη μελέτη της συμπεριφοράς της δομής τους κατά τους κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης.

1.2. Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου {[Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O_n

Στους πίνακες 1 και 2 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [1], αντίστοιχα. Στα σχήματα 32 – 36 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο {[$Zn_2(BTC)(H_2O)_4$].2H₂O}_nείναι ένα πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) και αποτελείται από δομικές υπομονάδες [$Zn_2L_2(H_2O)_4$], όπου L₂ : BTC⁴⁻. Στο σχήμα 32 παρουσιάζεται η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου [1]. Στη δομή της ένωσης υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Zn: ο Zn(1) και ο Zn(2).Η γεωμετρία ένταξης του Zn(1) είναι οκταεδρική και η σφαίρα ένταξης του αποτελείται από έξι καρβοξυλικά άτομα οξυγόνου, τέσσερα που ανήκουν σε χηλικές καρβοξυλομάδες και δύο σε γεφυρωτικές. Συγκεκριμένα τα χηλικά οξυγόνα (O(21)#3, O(22)#3, O(31) και O(32)) {#3: x, -y+1/2, z-1/2} ανήκουν στις κεντρικές καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών υποκαταστατών, ενώ τα γεφυρωμένα (O(12)#1 και O(42)#2) {#1: x, -y+1, -z+1, #2: x, y+1/2, -z+1/2} ανήκουν στις ακραίες syn-anti καρβοξυλικές ομάδες δύο επίσης διαφορετικών υποκαταστατών (και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για το anti άτομο οξυγόνου). Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί κέντρο συμμετρίας.



Σχήμα 32: Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου [1]. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Μήκη Δεσμών		Γωνίες Δεσμών			
Zn(1)-O(12)#1	1.986(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(42)#2	100.7(3)	O(41)#4-Zn(2)-O(4)	93.3(4)
Zn(1)-O(42)#2	2.033(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(21)#3	90.6(4)	O(11)-Zn(2)-O(4)	90.7(3)
Zn(1)-O(21)#3	2.133(8)	O(42)#2-Zn(1)-O(21)#3	111.4(3)	O(3)-Zn(2)-O(4)	88.9(4)
Zn(1)-O(32)	2.168(8)	O(12)#1-Zn(1)-O(32)	115.8(3)	O(2)-Zn(2)-O(4)	87.8(3)
Zn(1)-O(31)	2.221(9)	O(42)#2-Zn(1)-O(32)	91.2(4)	O(41)#4-Zn(2)-O(1)	89.1(3)
Zn(1)-O(22)#3	2.299(9)	O(21)#3-Zn(1)-O(32)	141.8(2)	O(11)-Zn(2)-O(1)	87.2(3)
Zn(1)-C(31)	2.520(1)	O(12)#1-Zn(1)-O(31)	95.3(4)	O(3)-Zn(2)-O(1)	87.9(4)
Zn(1)-C(21)#3	2.540(1)	O(42)#2-Zn(1)-O(31)	150.5(4)	O(2)-Zn(2)-O(1)	95.4(3)
Zn(2)-O(41)#4	2.064(8)	O(21)#3-Zn(1)-O(31)	92.9(3)	O(4)-Zn(2)-O(1)	175.9(4)
Zn(2)-O(11)	2.082(9)	O(32)-Zn(1)-O(31)	59.4(3)	C(41)-O(41)-Zn(2)#5	130.0(7)
Zn(2)-O(1)	2.138(9)	O(12)#1-Zn(1)-O(22)#3	149.1(4)	C(41)-O(42)-Zn(1)#6	133.4(8)
Zn(2)-O(2)	2.115(8)	O(42)#2-Zn(1)-O(22)#3	95.5(4)	C(11)-O(11)-Zn(2)	124.8(7)
Zn(2)-O(3)	2.110(1)	O(21)#3-Zn(1)-O(22)#3	58.8(3)	C(11)-O(12)-Zn(1)#1	133.3(9)
Zn(2)-O(4)	2.130(8)	O(32)-Zn(1)-O(22)	89.7(3)	C(31)-O(32)-Zn(1)	90.1(8)
O(41)-C(41)	1.240(1)	O(31)-Zn(1)-O(22)#3	82.7(3)	C(21)-O(21)-Zn(1)#7	93.6(7)
O(42)-C(41)	1.250(1)	O(41)#4-Zn(2)-O(11)	173.3(3)	O(41)-C(41)-O(41)	121.0(1)
O(11)-C(11)	1.240(1)	O(41)#4-Zn(2)-O(3)	88.3(4)	O(41)-C(41)-C(4)	119.1(9)
O(12)-C(11)	1.260(1)	O(11)-Zn(2)-O(3)	97.4(4)	O(42)-C(41)-C(4)	120.0(1)
O(32)-C(31)	1.270(2)	O(41)#4-Zn(2)-O(2)	90.7(4)	O(11)-C(11)-O(12)	124.0(1)
O(21)-C(21)	1.260(2)	O(11)-Zn(2)-O(2)	83.8(3)	O(11)-C(11)-C(1)	118.3(9)
C(2)-C(21)	1.510(2)	O(3)-Zn(2)-O(2)	176.5(4)	O(12)-C(11)-C(1)	118.0(1)

Πίνακας 1: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (ο) για το σύμπλοκο [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O [1].

Μήκη Δεσμών		Γωνίες Δεσμών			
C(41)-C(4)	1.520(2)	C(31)-O(31)-Zn(1)	88.9(8)	C(21)-O(22)-Zn(1)#7	86.1(7)
C(11)-C(1)	1.510(1)	O(31)-C(31)-O(32)	121.0(1)	O(22)-C(21)-O(21)	120.0(1)
O(31)-C(31)	1.230(2)	O(31)-C(31)-C(3)	120.0(1)	O(22)-C(21)-C(2)	120.0(1)
C(3)-C(31)	1.530(1)	O(32)-C(31)-C(3)	120.0(1)	O(21)-C(21)-C(2)	120.0(1)
O(22)-C(21)	1.260(2)				

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: x, -y+1, -z+1, #2: x, y+1/2, -z+1/2, #3: x, -y+1/2, z-1/2, #4: x+1, -y+1/2, z+1/2, #5: x-1, -

y+1/2, z-1/2,#6: x, y-1/2, -z+1/2, #7: x, -y+1/2, z+1/2

D - HA	D – H (Å)	ΗΔ (Δ)	DA (Å)	D - HA (°)	ΔΗΔ'(°)	۵٬Η۵٬٬(°)	Sum(XY, YZ)	Διέον, Συμ.
	0.04	1.01	2 7749	172	,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	50m(///) 12/	1
01 - H201022	0.94	1.04	2.7740	1/5				1
02 – H10203	0.88	1.12	1.8192	130				
02 – H10206	0.88	2.08	2.8828	150′	74'		354.00	2
03 – H10305	0.89	2.13	2.8888	142				3
O3 – H1O3O6	0.89	2.49	3.1673	133′	14'		289.00	3
03 – H2O3012	0.85	2.53	2.8387	102				
04 – H10401	0.92	2.36	2.9896	126				3
04 – H10405	0.92	1.87	2.6052	136′	63'		325.00	3
04 – H10406	0.92	2.42	3.1464	137′	71''	10	334.00	3
04 – H2O404	0.96	0.96	1.5279	105				4
04 – H2O401	0.96	2.50	3.2556	135′	111′		351.00	5
04 – H2O401	0.96	2.50	2.9896	111''	135''	57	351.00	3
05 – H105021	0.90	1.95	2.7119	142				4
05 – H10605	1.09	2.26	3.3197	166				6
05 – H10606	1.09	2.08	3.0667	149′	17′		332.00	6
05 – H10603	1.09	2.13	2.7260	112''	82''	97	360.00	2
05 – H2O6021	0.91	2.01	2.7119	133				4

Πίνακας 2: Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O [1].

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1/2, -y, z, #2: -x+1, -y+1, -z+1, #3: x, -y+1, z-1/2, #4: -x+1/2, -y+1, z, #5: -x+1/2, y, z-1/2, #6: -x+1, y, -z+3/2 Η γεωμετρία ένταξης του Zn(2) είναι, επίσης, οκταεδρική. Στη σφαίρα ένταξης του υπάρχουν τέσσερα άτομα οξυγόνου που ανήκουν στα 4 ενταγμένα μόρια νερού (O(1), O(2),O(3) και O(4)) που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή του και δύο οξυγόνα που ανήκουν στις ακραίες γεφυρωμένες καρβοξυλικές ομάδες δύο διαφορετικών BTC⁴⁻ ανιόντων (και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για το *syn* άτομο οξυγόνου) (O(11) και O(41)#4) {#4: x+1, -y+1/2, z+1/2}.Ο ψευδάργυρος αυτός είναι τοποθετημένος σε ειδική θέση της κυψελίδας και αποτελεί, επίσης ,κέντρο συμμετρίας.

Ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης BTC⁴⁻ εντάσσεται με ένα ιδιαίτερα «όμορφο» και συμμετρικό τρόπο. Στο σχήμα 33 παρουσιάζεται ο τρόπος ένταξης του BTC⁻⁴ ανιόντος. Είναι προφανές ότι πρόκειται για ένα μ₆-υποκαταστάτη, καθώς γεφυρώνει έξι διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Δύο από τις τέσσερις καρβοξυλάτο ομάδες του (οι μεσαίες) εντάσσονται με τρόπο χηλικό, ενώ οι άλλες δύο (οι ακραίες) εντάσσονται με το γνωστό *syn-anti* γεφυρωτικό τρόπο.



Σχήμα 33: Ο τρόπος ένταξης του υποκαταστάτη ΒΤC⁴ στο σύμπλοκο [1]. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Η ένταξη τόσο των χηλικών όσο και των γεφυρωτικών καρβοξυλομάδων μέσω των *anti* ατόμων οξυγόνου στον Zn(1) οδηγεί στο σχηματισμό του 2D φύλλου τεσσάρων συνδέσεων της ένωσης **[1]**, το οποίο παρουσιάζεται στο σχήμα 34.

Τα syn άτομα οξυγόνου των ακραίων γεφυρωτικών syn-anti καρβοξυλομάδων που απομένουν εντάσσονται στο δεύτερο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο άτομο ψευδαργύρου(Zn(2)) σε θέσεις trans. Με αυτό τον τρόπο ενώνονται τα διδιάστατα φύλλα που περιγράφηκαν προηγουμένως και σχηματίζεται τελικά το τρισδιάστατο πλέγμα της ένωσης **[1]**(σχήμα 35).



Σχήμα 34: Το διδιάστατο φύλλο, το οποίο σχηματίζεται από την ένταξη έξι διαφορετικών οξυγόνων στον Zn1, παράλληλα στο επίπεδο bc.



Σχήμα 35: Η σύνδεση των διδιάστατων φύλλων μέσω του Zn(2) και ο σχηματισμός της τρισδιάστατης υπερμοριακής δομής του συμπλόκου [1]παράλληλα στο επίπεδο ab.

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [1] υφίστανται στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 2 και δεν θα συζητηθούν περαιτέρω εξαιτίας της πολυπλοκότητας τους. Αξίζει απλώς να αναφέρουμε ότι στους δεσμούς υδρογόνου συμμετέχουν όλα τα νερά (2 κρυσταλλικά και 4 ενταγμένα) τόσο ως δότες όσο και ως δέκτες.

Τα μήκη των δεσμών Zn(1) - Ο κυμαίνονται από 1.986 Å έως 2.221 Å. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι μικρότεροι, σε μήκος δεσμοί (ισχυρότεροι δεσμοί) απαντώνται ανάμεσα στον Zn(1) και τα άτομα Ο των γεφυρωτικών καρβοξυλομάδων. Στην περίπτωση του Zn(2) τα μήκη των δεσμών Zn - Ο κυμαίνονται σε ελαφρώς στενότερη περιοχή, δηλαδή από 2.064 Å έως 2.138 Å. Όπως και στην περίπτωση του Zn(1), οι μικρότεροι σε μήκος δεσμοί απαντώνται ανάμεσα στον Zn(2) και τα άτομα Ο των τερματικών καρβοξυλομάδων (τα syn O), δηλαδή τα οξυγόνα που εντάσσονται με τρόπο γεφυρωτικό στο μέταλλο. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Zn-O στο σύμπλοκο [1] βρίσκονται στην περιοχή των (1.986-2.221) Å και συμφωνούν με βιβλιογραφικά δεδομένα.¹⁰⁹⁻¹¹⁶ Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμώνZn(1)-O (2.140 Å) είναι ελάχιστα μεγαλύτερος από το μέσο όρο των μηκώνZn(2)-O (2.107 Å). Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ο Zn(1) είναι συνδεδεμένος με περισσότερα άτομα οξυγόνου, που φέρουν αρνητικό φορτίο.

Στην περίπτωση του Zn(1) οι γωνίες Ο- Zn(1)-Ο κυμαίνονται σε μια αρκετά ευρεία περιοχή, δηλαδή από 58.8 ° – 150.5 °, ενώ στην περίπτωση του Zn(2) οι αντίστοιχες γωνίες Ο-Zn(2)-Ο είναι αυτές ενός σχεδόν κανονικού οκταέδρου. Κατά συνέπεια μόνο το πολύεδρο ένταξης γύρω από τον Zn(2) μπορεί να περιγραφεί ως κανονικό οκτάεδρο. Η παραμόρφωση του οκταέδρου γύρω από τον Zn(1) οφείλεται στην ύπαρξη δύο χηλικών καρβοξυλομάδων.

Στο σχήμα 36 παρουσιάζεται η τοπολογία του τρισδιάστατου πολυμερούς, το οποίο προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους τα μεταλλικά ιόντα. Το τελικό πλέγμα είναι ένα δικομβικό(4,6) δίκτυο με καινούρια τοπολογία (TOPOS) και συνολικό σύμβολο Schlafli {4⁴, 6¹⁰, 8}{4⁴, 6²}.



Σχήμα 36: Τοπολογική παρουσίαση του 3D πολυμερούς του συμπλόκου [1](οι συμπαγείς μπλε κύκλοι (4 συνδέσεις) παριστάνουν το μεταλλικό ιόν και οι συμπαγείς γαλάζιες σφαίρες (6 συνδέσεις) παριστάνουν το κεντροειδές του υποκαταστάτη).

1.3 Η περιγραφή της δομής του συμπλόκου [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O [2]

Στους πίνακες 3 και 4 παρουσιάζονται επιλεγμένα μήκη και γωνίες δεσμών καθώς και δομικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο [2], αντίστοιχα. Στα σχήματα 37 – 41 παρουσιάζονται διάφορες απόψεις της δομής όπως συζητούνται κατά την περιγραφή της.

Το σύμπλοκο $[Co_2(BTC)(H_2O)_5]$.2H₂O είναι ένα πολυμερές, το οποίο αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις (2D) και αποτελείται από δομικές υπομονάδες $[Co_2(BTC)(H_2O)_5]$. Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου **[2]**παρουσιάζεται στο σχήμα 37 από το οποίο είναι φανερό ότι στην κρυσταλλική δομή του υπάρχουν δύο

κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα Co, το Co(1) και το Co(2). Επίσης, κέντρα συμμετρίας υπάρχουν στο κέντρο του κάθε υποκαταστάτη.



Σχήμα 37: Η ασύμμετρη κυψελίδα του συμπλόκου [2]. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %.

Το πρώτο άτομο Co, δηλ. το Co(1), έχει αριθμό ένταξης 6 και κατά συνέπεια το πολύεδρο ένταξης που σχηματίζεται γύρω από αυτό είναι οκτάεδρο. Από τα έξι άτομα οξυγόνου της σφαίρας ένταξης τα δύο ανήκουν σε δύο ενταγμένα μόρια νερού (ένα τερματικό: O(1W) και ένα γεφυρωτικό: O(2W)) και τα υπόλοιπα τέσσερα ανήκουν στις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών BTC4- ανιόντων (σχήμα ηη). Συγκεκριμένα, το πρώτο από αυτά (O(22A)) ανήκει στη μεσαία καρβοξυλική ομάδα ενός BTC4- ανιόντος (L4-A), η οποία εντάσσεται με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό (γεφυρώνει το Co(1) με το Co(2)). Το δεύτερο άτομο οξυγόνου(O(12A)) ανήκει στην τερματική καρβοξυλομάδα ενός άλλου BTC4- ανιόντος (L4-A), το οποίο σχετίζεται με διεργασία συμμετρίας με το προηγούμενο (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z), και εντάσσεται στο μέταλλο με τον ίδιο διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο. Το επόμενο άτομο οξυγόνου (O11B)ανήκει στην ακραία καρβοξυλομάδα ενός δεύτερου BTC4- ανιόντος (L4-B), η οποία εντάσσεται με τρόπο υσίο τος (L4-B), η οποία εντάσσεται με το προηγούμενο (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z), και εντάσσεται στο μέταλλο με τον ίδιο διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο. Το επόμενο άτομο οξυγόνου (O11B)ανήκει στην ακραία καρβοξυλομάδα ενός δεύτερου BTC4- ανιόντος (L4-B), η οποία εντάσσεται με τρόπο μονοδοντικό. Τέλος, στη σφαίρα ένταξης του Co(1) υπάρχει ένα άτομο οξυγόνου(O22B), που ανήκει σε μια μεσαία μονοδοντική

καρβοξυομάδα ενός υποκαταστάτη που συνδέεται με διεργασία συμμετρίας με το δεύτερο υποκαταστάτη L4-B (#2: -x, -y, -z).

Μήκη δεσμών		Γωνίες δεσμών			
Co(1)-O(12A)#1	2.039(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(22A)	95.2(2)	O(21A)-Co(2)-O(3W)	86.5(3)
Co(1)-O(22A)	2.074(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(11B)	173.8(2)	O(11A)#1-Co(2)-O(3W)	172.6(3)
Co(1)-O(11B)	2.114(6)	O(22A)-Co(1)-O(11B)	88.0(2)	O(4W)-Co(2)-O(3W)	84.7(3)
Co(1)-O(22B)#2	2.115(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(22B)#2	89.1(2)	O(5W)-Co(2)-O(3W)	90.2(3)
Co(1)-O(2W)	2.115(6)	O(22A)-Co(1)-O(22B)#2	174.4(2)	O(2W)-Co(2)-O(3W)	87.6(3)
Co(1)-O(1W)	2.126(6)	O(11B)-Co(1)-O(22B)#2	87.4(2)	C(11B)-O(11B)-Co(1)	129.3(5)
Co(2)-O(21A)	2.027(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(2W)	95.4(2)	C(11A)-O(12A)-Co(1)#1	133.4(5)
Co(2)-O(11A)#1	2.045(6)	O(22A)-Co(1)-O(2W)	92.7(2)	Co(2)-O(2W)-Co(1)	112.3(3)
Co(2)-O(4W)	2.048(6)	O(11B)-Co(1)-O(2W)	89.8(2)	C(21B)-O(22B)-Co(1)#2	127.9(5)
Co(2)-O(5W)	2.072(7)	O(22B)#2-Co(1)-O(2W)	90.4(2)	C(21A)-O(22A)-Co(1)	132.7(5)
Co(2)-O(2W)	2.079(6)	O(12A)#1-Co(1)-O(1W)	87.1(2)	C(11A)-O(11A)-Co(2)#1	135.0(6)
Co(2)-O(3W)	2.188(7)	O(22A)-Co(1)-O(1W)	90.7(2)	C(21A)-O(21A)-Co(2)	132.3(5)
O(11B)-C(11B)	1.270(1)	O(11B)-Co(1)-O(1W)	87.5(2)	O(22B)-C(21B)-O(21B)	123.7(8)
O(12B)-C(11B)	1.250(1)	O(22B)#2-Co(1)-O(1W)	86.0(2)	O(22B)-C(21B)-C(2B)	119.7(7)
O(12A)-C(11A)	1.280(1)	O(2W)-Co(1)-O(1W)	175.6(2)	O(21B)-C(21B)-C(2B)	116.4(8)
O(22B)-C(21B)	1.250(1)	O(21A)-Co(2)-O(11A)#1	98.1(3)	O(12B)-C(11B)-O(11B)	123.6(8)
O(22A)-C(21A)	1.250(1)	O(21A)-Co(2)-O(4W)	90.9(2)	O(12B)-C(11B)-C(1B)	118.2(7)
O(21A)-C(21A)	1.250(1)	O(11A)#1-Co(2)-O(4W)	89.4(2)	O(11B)-C(11B)-C(1B)	118.1(7)
O(11A)-C(11A)	1.260(1)	O(21A)-Co(2)-O(5W)	172.8(3)	O(22A)-C(21A)-O(21A)	126.1(8)
C(21B)-O(21B)	1.280(1)	O(11A)#1-Co(2)-O(5W)	85.9(3)	O(22A)-C(21A)-C(2A)	117.6(7)
C(21B)-C(2B)	1.510(1)	O(4W)-Co(2)-O(5W)	95.1(3)	C(21A)-C(21A)-C(2A)	116.3(7)

Πίνακας 3: Επιλεγμένα μήκη δεσμών (Å) και επιλεγμένες γωνίες δεσμών (ο) για το σύμπλοκο [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O [2].

Γωνίες δεσμών			
 O(21A)-Co(2)-O(2W)	86.9(2)	O(11A)-C(11A)-O(12A)	124.3(7)
O(11A)#1-Co(2)-O(2W)	98.4(2)	O(11A)-C(11A)-C(1A)	118.3(7)
O(4W)-Co(2)-O(2W)	172.1(2)	O(12A)-C(11A)-C(1A)	117.3(7)
O(5W)-Co(2)-O(2W)	86.5(3)		

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων: #1: -x+1/2, -y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z, #4: -x+1/2, -y-1/2, -z

D - HA	D – H (Å)	HA (Å)	DA (Å)	D - HA (°)	Διεργασία Συμμετρίας
O2W – H1W2O12B	0.856	1.792	2.557	147.78	
O2W – H2W2O21B	0.853	1.801	2.531	142.38	1
01W – H1W1021A	0.855	2.533	3.284	147.17	2
01W – H2W106W	0.851	2.428	3.032	128.58	3
O5W – H1W5O21B	0.852	1.999	2.688	137.24	4
05W – H2W507W	0.861	2.308	2.848	120.95	5
O4W – H1W4O1W	0.853	2.496	3.081	126.56	6
O3W – H1W3O22B	0.853	2.567	3.085	120.18	7
O3W – H2W3O1W	0.861	2.543	3.145	127.81	8
O6W – H1W6O22A	0.855	2.270	2.767	117.21	9
06W – H2W6012A	0.850	2.165	2.927	149.18	10
07W – H1W707W	0.831	1.650	2.205	121.90	11
07W – H1W7012B	0.831	2.098	2.838	148.08	12
07W – H2W7012B	0.852	1.868	2.659	153.81	

Πίνακας 4: Πληροφορίες για τους δεσμούς υδρογόνου που υπάρχουν στο σύμπλοκο $[Co_2(BTC)(H_2O)_5]$.2 H_2O [2].

Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ατόμων:#1: -x, -y, -z, #2: x, -y, z+1/2, #3: x, -y+1, z+1/2, #4: x, -y, z-1/2, #5: x, y+1, z, #6: x, -y, z-1/2, #7: -x, y, -z-1/2, #8: x, -y, z-1/2, #9: -x+1/2, -z, #10: -x+1/2, y+1/2, -z-1/2, #11: -x, y, -z-1/2, #12: -x, y, -z-1/2

Σύμφωνα με το ίδιο σχήμα (σχήμα 38) και το δεύτερο άτομο Co παρουσιάζει αριθμό ένταξης 6, αλλά εντάσσεται με διαφορετικό τρόπο σε σχέση με το Co(1). Τα τέσσερα από τα έξι άτομα οξυγόνου της σφαίρας ένταξης του Co(2) ανήκουν σε τέσσερα ενταγμένα μόρια νερού(τρία τερματικά: O(3W), O(4W), O(5W) και ένα γεφυρωτικό: O(2W)). Το πέμπτο άτομο οξυγόνου της σφαίρας ένταξης (O(21A)) ανήκει στη μεσαία καρβοξυλική ομάδα του πρώτου BTC⁴⁻ανιόντος (L⁴⁻A), η οποία όπως και στην περίπτωση του Co(1), εντάσσεται με τρόπο διδοντικό γεφυρωτικό (όπως φαίνεται και από το σχήμα 38 γεφυρώνει το Co(1) με το Co(2)). Τέλος, τη σφαίρα ένταξης του Co(2) συμπληρώνει ένα άτομο οξυγόνου (O11A), που ανήκει σε μια τερματική καρβοξυομάδα ενός άλλου υποκαταστάτη, που συνδέεται με διεργασία συμμετρίας με τον πρώτο υποκαταστάτη $L^{4-}A$ (#1: -x+1/2, -y+1/2, -z) και η οποία εντάσσεται με το διδοντικό γεφυρωτικό τρόπο που προαναφέρθηκε (γεφυρώνει δηλαδή το Co(1) με το Co(2)). Όπως φάνηκε παραπάνω τα δύο μεταλλικά κέντρα μαζί με τους καρβοξυλικούς υποκαταστάτες σχηματίζουν έναν ατελή πτερυγιοτροχό, στη σταθερότητα του οποίου βοηθά το γεφυρωτικό μόριο νερού (O(2W)).



Σχήμα 38: Η σφαίρα ένταξης των μεταλλικών κέντρων Co(1) και Co(2) στο σύμπλοκο [2],συμπεριλαμβανομένης της αρίθμησης των ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι στο επίπεδο του 40 %. Τα άτομα υδρογόνου του υποκαταστάτη παραλείπονται χάριν απλότητας (#1: -x+1/2,-y+1/2, -z, #2: -x, -y, -z, #3: -x, -y-1, -z, #4: -x+1/2, -y-1/2, -z).

Στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **[2]** ο τετρακαρβοξυλικός υποκαταστάτης L^{4-} εντάσσεται με δύο διαφορετικούς τρόπους (σχήμα 39). Και στις δύο περιπτώσεις (L^{4-} Α και L^{4-} Β) ο υποκαταστάτης παρουσιάζει κέντρο συμμετρίας στο κέντρο του, δηλαδή στο μέσο του δεσμού C2-C2. Σε αντίθεση με την περίπτωση του συμπλόκου**[1]**, στην οποία ο καρβοξυλικός υποκαταστάτης συμπεριφέρονταν αποκλειστικά ως μ₆-υποκαταστάτης, στην περίπτωση του συμπλόκου **[2**]συμπεριφέρεται άλλοτε ως μ4- (L4-Β) και άλλοτε ως μ8-υποκαταστάτης (L4-Α).

Στο σχήμα 40 παρουσιάζεται η εναλλάξ σύνδεση των υποκαταστατών L4–A και L4–Bμέσω των μεταλλικών ιόντων Co(1) και Co(2), η οποία οδηγεί στο διδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα της ένωσης [2]. Με άλλα λόγια, στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [2]υπάρχουν ανόργανες και οργανικές ταινίες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους εναλλάξ και οδηγούν τελικά στο διδιάστατο πλέγμα αυτής. Στο σχήμα κκ πλέον, στο οποίο παρουσιάζεται ξανά τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [2],φαίνονται ξεκάθαρα οι ταινίες, οι οποίες δείχνουν την εναλλαγή των μ4 και μ8 καρβοξυλικών υποκαταστατών.





Στη δομή του συμπλόκου [2]υπάρχουν στενά κανάλια, τα οποία πληρούνται από μόρια νερού. Τα τελευταία κρατούνται στο πλέγμα από ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, το οποίο προσδίδει στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου πρόσθετη σταθερότητα. Τα χαρακτηριστικά των δεσμών αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4. Δότες των δεσμών υδρογόνου είναι τα άτομα οξυγόνου όλων των μορίων νερού που συμμετέχουν στη δομή (κρυσταλλικά και ενταγμένα), ενώ δέκτες



Σχήμα 40: Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [2]. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.



Σχήμα 41: Τμήμα του διδιάστατου πλέγματος του συμπλόκου [2]. Οι ταινίες δείχνουν την εναλλαγή των μ₄ και μ₈ καρβοξυλικών υποκαταστατών. Τα άτομα υδρογόνου και τα κρυσταλλικά μόρια νερού παραλείπονται χάριν απλότητας.

είναι τα άτομα οξυγόνου μόνο τριών μορίων νερού (O1W, O6W και O7W) και τα άτομα σχεδόν όλων των καρβοξυλομάδων και των δύο διαφορετικών υποκαταστατών (L⁴⁻A και L⁴⁻B).

Από τον πίνακα, στον οποίο παρουσιάζονται τα μήκη και οι γωνίες δεσμών (πίνακας 3), παρατηρούμε ότι τα μήκη των δεσμών Co(1) - Ο κυμαίνονται από 2.039 Å έως 2.126 Å. Στην περίπτωση του Co(2) τα μήκη των δεσμών Co - Ο κυμαίνονται σε ελαφρώς ευρύτερη περιοχή, δηλαδή από 2.027 Å έως 2.188 Å. Γενικότερα, όλοι οι δεσμοί Co-O στο σύμπλοκο [2] βρίσκονται εντός μιας στενής σχετικά περιοχής. Τέλος, παρατηρούμε ότι ο μέσος όρος των δεσμών Co(1)-O (2.097 Å) είναι περίπου ίσος με το μέσο όρο των μηκών Co(2)-O (2.076 Å). Αυτό συμβαίνει πιθανότατα επειδή τα δύο μεταλλικά ιόντα (Co(1) και Co(2)) εμφανίζουν τον ίδιο αριθμό ένταξης, γεγονός το οποίο συνεπάγεται δεσμούς της ίδιας περίπου ισχύος. Όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της σφαίρας ένταξης, των Co(1) και Co(2) όλες οι γωνίες Ο – Co – Ο πλησιάζουν αυτές ενός ιδανικού οκταέδρου.

Τέλος, η δομική τοπολογία του συμπλόκου **[2]**, η οποία προκύπτει θεωρώντας ως κόμβους αφενός τα μόρια του υποκαταστάτη και αφετέρου τις διμεταλλικές μονάδες Co₂(H₂O), είναι ίδια με την τοπολογία πλέγματος τύπου sql κατά Shubnikov.

1.4 Περίθλαση ακτίνων Χ σε σκόνη

Τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων Χ αποτελούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ταυτοποίηση των δομών των συμπλόκων που δίνουν μικροκρυσταλλικά προϊόντα. Η σύνθεση του συμπλόκου 1 οδήγησε στην παραλαβή κρυστάλλων κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου. Επίσης και η σύνθεση του συμπλόκου 2. Αντίθετα, τα σύμπλοκα που ιχνηθετήθηκαν με κοβάλτιο ή περιείχαν μίγματα ψευδαργύρου - κοβαλτίου έδωσαν μικροκρυσταλλικά προϊόντα, ακατάλληλα για τέτοιες μετρήσεις. Για το λόγο αυτό έγινε σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως των συμπλόκων 3-9, με το ακτινογράφημα του συμπλόκου 1 που ταυτίζεται με αυτό που προσομοιώθηκε από τα δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ σε μονοκρύσταλλο. Η σύγκριση αυτή αποτελεί κριτήριο ισοδομικότητας των ενώσεων αυτών, που περιέχουν τους ίδιους υποκαταστάτες αλλά διαφορετικά μεταλλικά ιόντα. Έτσι, από τη πρώτη σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως του συμπλόκου 1 με τα ακτινογραφήματα των συμπλόκων 3-9 (σχήμα 43), παρατηρούμε ότι οι κορυφές ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό. Κάτι τέτοιο αποδεικνύει ότι οι 7 ενώσεις που περιέχουν ψευδάργυρο και κοβάλτιο είναι ισοδομικές με το αρχικό σύμπλοκο του ψευδαργύρου [1].

[84]



Σχήμα 42: Τα ακτινογραφήματα κόνεως ακτίνων Χ των ενώσεων 1 (μαύρο) και 2 (κόκκινο).



Σχήμα 43: **Τα ακτινογραφήματα κόνεως των ενώσεων που παρασκευάστηκαν** συγκεντρωτικά.

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



Σχήμα 44: Σύγκριση των ακτινογραφημάτων σκόνης τριών αντιπροσωπευτικών ενώσεων. Μαύρο: [Zn(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O [1], Μπλε: [Zn_{0.80}Co_{0.20}(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O [6], Κόκκινο: [Zn_{0.50}Co_{0.50}(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O [9]

Αυτή η συμπεριφορά δεν ήταν αναμενόμενη. Περιμέναμε ότι τουλάχιστον μέχρι την αναλογία Zn/Co 1/1 η δομή θα μπορούσε να διατηρηθεί αφού τα δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα άτομα ψευδαργύρου βρίσκονται σε αναλογία 1/1 και θα μπορούσε θεωρητικά να ανταλλαχθεί μόνο ο Zn(2). Πιθανότατα όταν η ποσότητα του κοβαλτίου αυξάνεται δημιουργείται μια νέα ένωση ή αρχίζει να σχηματίζεται στο σύστημα της αντίδρασης το σύμπλοκο (2) και το τελικό προϊόν είναι μίγμα.

1.5 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Όλα τα σύμπλοκα της παρούσας διατριβής μελετήθηκαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας *IR*. Στα σχήματα 45 – 46 παρουσιάζονται τα φάσματα των ενώσεων [1] και [2] αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τη σκοπιά της δονητικής φασματοσκοπίας οι ενώσεις δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους γιατί τα φάσματα είναι πολύ παρόμοια. Τα IR φάσματα των προϊόντων **3** – **9** ταυτίζονται με τα παραπάνω. Τέλος, στον πίνακα 5 υπάρχουν οι αποδόσεις των διαγνωστικών ταινιών, για τα παραπάνω σύμπλοκα.

Το πρώτο σημαντικό στοιχείο που αντλούμε από τα φάσματα υπερύθρου προκύπτει από την σύγκριση του αρχικού συμπλόκου, στο οποίο στηριχθήκαμε, με τα σύμπλοκα τα οποία ιχνηθετήθηκαν με κοβάλτιο. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι όλα τα σύμπλοκα (3-9) παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές με το αρχικό, κάτι που υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα σύμπλοκα. Η συστηματική μελέτη της απόδοσης των κορυφών για το σύμπλοκο **1** έχει γίνει σε παλαιότερη εργασία της επιστημονικής μας ομάδας. Παρακάτω ακολουθεί συνοπτική επεξήγηση των διαγνωστικών ταινιών που εμφανίζονται στα φάσματα όλων των συμπλόκων.

Η συζήτηση ξεκινάει από τις ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ο-Η. Τα φάσματα όλων των συμπλόκων εμφανίζουν μια ευρεία ταινία στην περιοχή 3200 – 3600 cm⁻¹, η οποία αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών Ο-Η ν(OH)_{H2O}. Η ευρύτητα των περισσοτέρων κορυφών υποδηλώνει τη συμμετοχή των μορίων H₂O σε δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου δεν επιτρέπουν τη διάκριση μεταξύ συμπλοκοποιημένων και πλεγματικών (κρυσταλλικών) μορίων νερού στο πλέγμα. Το H₂O εμφανίζει διάφορους χαρακτηριστικούς τύπους δόνησης,

[88]

όταν είναι συμπλοκοποιημένο. Δύο από αυτούς είναι οι $\rho_w(H_2O)$, και $\rho_r(H_2O)$ και οι ταινίες που αποδίδονται σε αυτούς βρίσκονται γύρω στα 515 cm⁻¹ και 880 cm⁻¹, αντίστοιχα. Ταινίες που οφείλονται σε αυτές τις δονήσεις παρουσιάζονται στα φάσματα όλων των συμπλόκων. Από την δεύτερη ταινία προκύπτει η μοναδική σημαντική διαφορά στα φάσματα του συμπλόκου 2 με τα υπόλοιπα και πιστεύουμε ότι οφείλεται στο γεφυρωτικό μόριο νερού.

Τέλος, τα φάσματα όλων των συμπλόκων εμφανίζουν ταινίες που αποδίδονται στην αντισυμμετρική [v_{as}(CO₂)] και συμμετρική [v_s(CO₂)] δόνηση τάσης της ιονισμένης καρβοξυλομάδας (βλέπε πίνακα 5).

Πίνακας 5: Επιλεγμένες ταινίες των φασμάτων IR των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν.

•		• •	•	•
ΑΠΟΔΟΣΗ	[1]	[2]	[4]	[6]
ν(H₂O) _{συμπλ.νερό}	3200-3600	3200-3550	3200-3600	3200-3600
v(CH ₂)	2947 w	2952 w	2950 w	2949 w
<i>v</i> _{as} .(CO ₂)	1595 mb	1620, 1580 mb	1590 mb	1585 mb
<i>v_s.(CO₂)</i>	1437	1428, 1398	1440	1429
v _{as} .(CCC)	1217 m	1218 m	1218 m	1217 m
<i>v_s.(CCC)</i>	1014 m	1014 msh	1014 mw	1015 mw
$\rho_r(H_2O)$	950 w	1080 w	946 w	945 w
$\rho_w(H_2O)$	517 m	515,55 m	518,71 m	515,55 m



Σχήμα 45: Το IR φάσμα του συμπλόκου [1].



Σχήμα 46: Το IR φάσμα του συμπλόκου [2].

1.6. Ηλεκτρονιακή φασματοσκοπία (UV-Vis).

Τα σύμπλοκα του κοβαλτίου (**3-9**) μπορούν να μελετηθούν μέσω της ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας, σε αντίθεση με το σύμπλοκο του ψευδαργύρου (o Zn έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d¹⁰, έτσι δεν συμβαίνουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στα σύμπλοκα του). Το ηλεκτρονιακό φάσμα των ενώσεων του κοβαλτίου αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη και την κατανόηση της γεωμετρίας των δομών τους. Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, τα χρώματα των συμπλόκων του κοβαλτίου εξαρτώνται από τη γεωμετρία ένταξης. Οι μεταπτώσεις που συμβαίνουν και που καταγράφονται στα φάσματα ορατού μπορούν να δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τη γεωμετρία ένταξης των συμπλόκων αυτών.

Στο σχήμα 47, παρουσιάζεται το συγκριτικό φάσμα των συμπλόκων 3-9. Στον πίνακα 6 υπάρχουν οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι μεταπτώσεις στις οποίες αποδίδονται.

ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (nm)	ΑΠΟΔΟΣΗ
	(UV-Vis)	
	475	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
3	513	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	578	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
	473	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
4	513	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	578	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
5	475	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	513	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	578	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
6	470	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	527	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	579	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
7	472	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	520	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	580	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
8	471	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	515	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	576	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
9	475	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	522	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	578	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}

Πίνακας 6: Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα σύμπλοκα 3-9.

Η θεωρία προτείνει ότι στα σύμπλοκα του κοβαλτίου με αριθμό ένταξης 6 και οκταεδρική ή ψευδοκταεδρική γεωμετρία, παρατηρούνται δύο κύριες περιοχές απορροφήσεων. Η πρώτη βρίσκεται στην περιοχή των 8,000-10,000 cm⁻¹ (1250 –

1000 nm) αποδίδεται στη μετάπτωση ${}^{4}T_{2g}$ --- ${}^{4}T_{1g}$ και δεν μπορεί να παρατηρηθεί με συμβατικά φασματοφωτόμετρα. Η δεύτερη αναμένεται στα 20,000 cm⁻¹ και αποδίδεται στην μετάπτωση ${}^{4}T_{1g}(P)$ --- ${}^{4}T_{1g}$.

Παρατηρούμε ότι όλα τα σύμπλοκα (3-9) παρουσιάζουν τρεις βασικές απορροφήσεις, οι οποίες είναι παρόμοιες και για τις εφτά ενώσεις. Σύμφωνα πάντα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, οι δύο κύριες απορροφήσεις που εμφανίζονται, η μία στα 475 nm (21.000 cm⁻¹) και η άλλη στα 515 nm (19,400 cm⁻¹) περίπου, αντιστοιχούν σε μία χαρακτηριστική μετάπτωση συμπλόκων κοβαλτίου με οκταεδρική γεωμετρία (${}^{4}T_{1g}(P)$ --- ${}^{4}T_{1g}$). Επίσης, στα φάσματα και των εφτά συμπλόκων παρατηρείται ένας όμως σε χαμηλότερη ενέργεια, στα 578 nm (17,200 cm⁻¹) περίπου, ο οποίος αποδίδεται στην άλλη χαρακτηριστική μετάπτωση των συμπλόκων αυτών (${}^{4}A_{2}$ --- ${}^{4}T_{1g}$).

Με βάση αυτά τα δεδομένα, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι το κοβάλτιο που εισάγουμε στη δομή του συμπλόκου του ψευδαργύρου, καταλαμβάνει τη θέση του Zn(2), ο οποίος παρουσιάζει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Μία άλλη υπόθεση είναι ότι το κοβάλτιο μπορεί ακόμη να καταλάβει και τη θέση του Zn(1), το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να είναι δυνατό καθώς η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι απορροφήσεις που συναντώνται σε σύμπλοκα με τέτοια γεωμετρία ένταξης είναι παρόμοιες με αυτές των οκταεδρικών συμπλόκων


Σχήμα 47: Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των συμπλόκων 3 - 9.(μαύρο:σύμπλοκο 3, μπλε:σύμπλοκο 4, λαχανί: σύμπλοκο 5, κόκκινο:σύμπλοκο 6, λαδί:σύμπλοκο 7, γαλάζιο:σύμπλοκο 8, μωβ:σύμπλοκο 9).

1.7 Μελέτη της Θερμικής Διάσπασης των Συμπλόκων

Η θερμική διάσπαση των συμπλόκων **(3)-(9)** μελετήθηκε με τη βοήθεια των τεχνικών TG/DTG και DTA στην περιοχή θερμοκρασιών 10-700 °C. Οι αντίστοιχες καμπύλες για τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζονται στα σχήματα 48 και 49, αντίστοιχα.



Σχήμα 48: Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο [Zn₂(BTC)(H₂O)₄].2H₂O (1) στους 30 - 700 °C.

Το σύμπλοκο (1) διασπάται σε δύο κύρια στάδια. Πριν την περιγραφή των σταδίων αυτών αξίζει να σημειώσουμε ότι από τους 20°C έως τους 50°C το σύμπλοκο χάνει ένα μικρό μέρος του βάρους του (περίπου 2.8%). Η απώλεια αυτή «εκφράζει» την απομάκρυνση τμήματος του πλεγματικού H2O της δομής (θεωρητική τιμή: 7.6%). Προφανώς το υπόλοιπο πλεγματικό H2O (4.8%) είχε απομακρυνθεί από το σύμπλοκο πριν τη μέτρηση λόγω υπερβολικής ξήρανσης. Το πρώτο στάδιο συμβαίνει στην περιοχή 60-95°C και είναι ενδόθερμο. Η απώλεια βάρους αυτού του σταδίου εκφράζει την απομάκρυνση ολόκληρης της ποσότητας του συμπλοκοποιημένου H₂O (πειραματική τιμή: 15.3%, θεωρητική τιμή: 15.3%). Στη συνέχεια παρατηρείται ένα πλατώ μέχρι τους 350°C, το οποίο υποδηλώνει ότι το άνυδρο προϊόν με εμπειρικό τύπο [Zn₂(BTC)] είναι θερμικά σταθερό. Ακολουθεί μία σχετικά ταχεία ενός σταδίου διάσπαση, στην περιοχή 355-435°C, η οποία είναι ιδιαίτερα εξώθερμη. Το στερεό υπόλειμμα (πειραματική τιμή: 22.0%) δεν αντιστοιχεί σε καμία από τις αναμενόμενες ενώσεις: $ZnCO_3$ (θεωρητική τιμή: 53.5%) και ZnO (θεωρητική τιμή: 34.6). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου (1) συνοψίζεται στις εξισώσεις που ακολουθούν:







Σχήμα 49: Δεδομένα TG (μπλε καμπύλη), DTG (πράσινη καμπύλη) και DTA (κόκκινη καμπύλη) για το σύμπλοκο [Co₂(BTC)(H₂O)₅].2H₂O (2) στους 30 - 700 °C.

Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου (2) πραγματοποιείται σε δύο κύρια στάδια, με τρόπο ανάλογο με αυτό που παρατηρήθηκε στο σύμπλοκο (1). Μάλιστα, τονίζουμε ότι και στα σύμπλοκο (2) το δείγμα δεν περιέχει Η₂Ο πλέγματος, γεγονός το οποίο δεν είναι σύμφωνο με την κρυσταλλική δομή τους. Όπως, όμως, προαναφέρθηκε η ασυμφωνία αυτή οφείλεται στο ότι κάποιο ποσοστό του κρυσταλλικού νερού πλέγματος είχε ήδη απομακρυνθεί στη θερμοκρασία δωματίου πριν αρχίσει η θερμική μέτρηση. Όσον αφορά το σύμπλοκο (2) το ενταγμένο H₂O απομακρύνεται σε υψηλότερη περιοχή θερμοκρασιών (είναι ισχυρότερα δεσμευμένο) σε σχέση με αυτή του συμπλόκου (1) - περιοχή 85-185°C- μέσω ενός ενδόθερμου σταδίου (θεωρητική τιμή: 19.0%, πειραματική τιμή:18.8%). Η υψηλότερη θερμοκρασία απομάκρυνσης του H₂O στην περίπτωση του συμπλόκου (2) ενισχύει την άποψη ότι είναι ισχυρά συμπλοκοποιημένο. Το άνυδρο προϊόν του συμπλόκου (2) δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σταθερό, σε αντίθεση με αυτό του συμπλόκου (1) (καμπύλη TG, σχήμα 47), καθώς στην περιοχή 185-330°C παρατηρείται απώλεια βάρους. Η δεύτερη διάσπαση του συμπλόκου (2) (330-400°C) είναι ιδιαίτερα εξώθερμη και πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Πάνω από τους 400°C δεν παρατηρούμε κάποια ουσιαστική μεταβολή στο βάρος της ουσίας. Το στερεό υπόλειμμα στους 600°C (πειραματική τιμή: 32.5%) αντιστοιχεί ικανοποιητικά στην ένωση CoO (θεωρητική τιμή: 31.4%). Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου (2) συνοψίζεται στις επόμενες εξισώσεις:

$$[Co_2(BTC)(H_2O)_5].2H_2O \xrightarrow{(85-185)^{\circ}C, N2} [Co_2(BTC)] + 7 H_2O$$

 $[Co_2(BTC)] \xrightarrow{(340-400)^{\circ}C, N2)} CoO$

Η θερμοσταθμική ανάλυση των συμπλόκων **3** – **9** έδωσε πολύ παρόμοια αποτελέσματα με αυτή του συμπλόκου [**1**]. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν είχαμε σταθερή συγκέντρωση κρυσταλλικού νερού στα στερεά, ενώ το τελικό υπόλειμμα αποδόθηκε σε μίγμα οξειδίων ψευδαργύρου και κοβαλτίου.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.

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

Με βάση τις πληροφορίες που αντλήσαμε από την θερμική μελέτη, πραγματοποιήθηκε θέρμανση των συμπλόκων 3 - 7 στους 200 °C για 20 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν όλα τα μόρια νερού (ενταγμένα και κρυσταλλικά). Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι μετά την αφυδάτωση το χρώμα και των εφτά στερεών άλλαξε από ροζ σε σκούρο μωβ. Η αλλαγή του χρώματος των συμπλόκων οφείλεται στη μεταβολή της οκταεδρικής γεωμετρίας ένταξης του κοβαλτίου. Ακολούθησε μέτρηση των αφυδατωμένων στερεών με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ κόνεως, ώστε να διαπιστωθούν οι διαφορές των δομών τους με τα αντίστοιχα ένυδρα σύμπλοκα. Αυτό που παρατηρήσαμε είναι ότι τα στερεά από μικροκρυσταλλικά μετατρέπονται σε άμορφα (σχήμα 50(C)). Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο, αφού μετά την απομάκρυση των ενταγμένων μορίων νερού το οκταεδρικό μεταλλικό κέντρο μένει με αριθμό ένταξης δύο, οπότε για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξής του από τις καρβοξυλικές ομάδες είναι αναγκαία η παραμόρφωση του πλέγματος.

Στην συνέχεια ακολούθησαν πειράματα επανενυδάτωσης των συμπλόκων σε ξηραντήρα με νερό (24 ώρες) και σε «βρεγμένους» οργανικούς διαλύτες (CH₃Cl, MeOH, EtOH, PrOH, Et₂O). Σε όλες τις περιπτώσεις τα άνυδρα στερεά προσροφούν μόρια νερού στα αντίστοιχα διαλύματα, κάτι που αποδεικνύεται εκ πρώτης όψεως από την αλλαγή του χρώματός τους από μωβ σε ροζ. Αυτό σημαίνει ότι το μεταλλικό κέντρο αποκτά ξανά την οκταεδρική γεωμετρία του λόγω της ένταξης των τεσσάρων μορίων νερού. Για να αποδείξουμε αυτήν την υπόθεση συγκρίναμε τα ακτινογραφήματα κόνεως των αρχικών συμπλόκων με αυτά που προέκυψαν μετά την επανενυδάτωση των στερεών σε ξηραντήρα με νερό για 24 ώρες. Τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά καθώς όλα τα άνυδρα προϊόντα φαίνεται να επανακτούν πλήρως την αρχική τους δομή. Στο σχήμα 50 υπάρχει η αλληλουχία των ακτινογραφημάτων κόνεως των προσροφητικών κύκλων για το σύμπλοκο (**6**).

[97]



Σχήμα 50: (α) Προσομοιωμένο διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (1) (b) Πειραματικό διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του συμπλόκου (6) (c) Διαγράμματα σκόνης ακτίνων Χ του θερμικού ενδιαμέσου του συμπλόκου (6) στους 200 °C (d) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υδρατμούς και (e) Διάγραμμα σκόνης ακτίνων Χ του δείγματος (c) μετά από έκθεση του σε υγρό διαλύτη (Et20).

Από την σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως αποδεικνύεται ότι τα σύμπλοκά μας έχουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης νερού. Μετά την εκρόφηση των μορίων νερού τα μικροκρυσταλλικά στερεά αμορφοποιούνται και μετά την επαναπρόσληψη της υγρασίας επιστρέφουν στην αρχική τους δομή. Παρόλα αυτά, τα ακτινογραφήματα κόνεως δεν μπορούν να μας δώσουν επαρκείς πληροφορίες για την κατάσταση της δομής των υλικών μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού. Για τον λόγο αυτό έγιναν και άλλες μετρήσεις με σκοπό να κατανοήσουμε τις μεταβολές που υφίστανται οι δομές κατά την εκρόφηση.

Όπως προαναφέρθηκε, τα φάσματα ορατού των συμπλόκων που περιέχουν κοβάλτιο μπορούν να μας δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για την γεωμετρία ένταξής του. Γνωρίζουμε ότι στα ένυδρα σύμπλοκα (3-9) το κοβάλτιο έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης και ότι το χρώμα των στερεών είναι ροζ. Κατά την απομάκρυνση των μορίων νερού το μεταλλικό κέντρο μένει με αριθμό ένταξης δύο, έτσι για να κορεσθεί η σφαίρα ένταξής του από τις καρβοξυλικές ομάδες είναι αναγκαία η παραμόρφωση του πλέγματος. Με βάση την πληροφορία που αντλούμε από το χρώμα των άνυδρων στερεών υποθέτουμε ότι η γεωμετρία μεταβάλλεται σε παραμορφωμένη οκταεδρική (τα τετραεδρικά σύμπλοκα του κοβαλτίου παρουσιάζουν σκούρα μπλε χρώματα, ενώ τα σύμπλοκα 3-9 έχουν μωβ χρώμα στην άνυδρη μορφή). Στο σχήμα 51 παρουσιάζεται το συγκριτικό φάσμα ορατού των αφυδατωμένων συμπλόκων (3-9) και στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις και οι αποδόσεις τους.

[99]



Σχήμα 51: Συγκριτικό φάσμα UV-Vis των άνυδρων συμπλόκων 3-9.(μαύρο:σύμπλοκο 3, μπλε:σύμπλοκο 4, λαχανί: σύμπλοκο 5, κόκκινο:σύμπλοκο 6, λαδί:σύμπλοκο 7, γαλάζιο:σύμπλοκο 8, μωβ:σύμπλοκο 9).

Πίνακας7: Απορροφήσεις και αποδόσεις κορυφών για τα άνυδρα σύμπλοκα 3-9.					
ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣ	ΑΠΟΔΟΣΗ	ΣΥΜΠΛΟΚΟ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (nm)	ΑΠΟΔΟΣΗ
	H (nm)			(UV-Vis)	
	(UV-Vis)				
3	529	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}	7	529	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	574	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}		574	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
4	530	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}	8	530	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	574	${}^{4}A_{2} {}^{4}T_{1g}$		575	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}
5	530	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}	9	530	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}
	574	${}^{4}A_{2}$ ${}^{4}T_{1g}$		574	${}^{4}A_{2}{}^{4}T_{1g}$
6	530	⁴ T _{1g} (P) ⁴ T _{1g}			
	575	⁴ A ₂ ⁴ T _{1g}			

Παρατηρούμε ότι οι εφτά άνυδρες δομές παρουσιάζουν όμοια φάσματα. Οι κύριες απορροφήσεις εντοπίζονται στα 530 και στα 575 nm, περίπου. Συγκρίνοντας τα φάσματα ορατού των άνυδρων και των ένυδρων δομών παρατηρούμε κάποιες διαφορές, αλλά και ομοιότητες. Πιο αναλυτικά, στο φάσμα των άνυδρων δομών απουσιάζει η χαρακτηριστική απορρόφηση στα 475 nm, ενώ η απορρόφηση που εμφανίζεται στις ένυδρες δομές στα 515 nm, περίπου, έχει μετατοπιστεί στα 530 nm για τις άνυδρες. Η απορρόφηση που εμφανίζεται στα ένυδρα σύμπλοκα περί των 575 nm εμφανίζεται και στα άνυδρα με μεγαλύτερη ένταση. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει ότι η υπόθεση μας για την μεταβολή της γεωμετρίας ένταξης από οκταεδρική σε παραμορφωμένη οκταεδρική είναι βάσιμη σύμφωνα με τα φάσματα ορατού. Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να λάβουμε υπόψιν μας και τις αναφορές για τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που παρουσιάζουν τα τετραεδρικά σύμπλοκα του κοβαλτίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στα τετραεδρικά σύμπλοκα αναμένονται απορροφήσεις περί των 600 με 700 nm, κυρίως. Η μία εκ των τριών χαρακτηριστικών απορροφήσεων των άνυδρων συμπλόκων μας βρίσκεται αρκετά κοντά στα 600 nm, παρόλα αυτά το φάσμα τους αντιστοιχεί καλύτερα στο φάσμα που παρουσιάζουν τα σύμπλοκα κοβαλτίου με αριθμό ένταξης 6. Τέλος, στα σχήματα 52 – 53 παρουσιάζονται επιλεκτικά τα συγκριτικά φάσματα ορατού των άνυδρων και των ένυδρων δομών.



Σχήμα 52: Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο [Zn_{0,99}Co_{0,01}(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O (3). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη.



Σχήμα 53: Σύγκριση φασμάτων ορατού για το σύμπλοκο [Zn_{0,80}Co_{0,20}(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O (6). Το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στην ένυδρη δομή και το κόκκινο στην άνυδρη.

<u>V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

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

Ως αφετηρία χρησιμοποιήσαμε ένα σύμπλοκο ψευδαγύρου με 1,2,3,4τετρακαρβόξυβουτάνιο ([Zn(BTC)₂(H₂O)₄].2H₂O, σύμπλοκο **1**), το οποίο παρουσιάζει χαρακτηριστικά αντιστρεπτής προσρόφησης μορίων νερού, με ταυτόχρονη αντιστρεπτή μετατροπή της δομής του. Η ένυδρη δομή του συμπλόκου μελετήθηκε μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου και στην παρούσα εργασία υπάρχει η αναλυτική περιγραφή της.

Μετά την απομάκρυνση των μορίων νερού το κρυσταλλικό στερεό (σύμπλοκο 1) μετατρέπεται σε άμορφο. Για να μπορέσουμε να μελετήσουμε τις αλλαγές που συμβαίνουν και λαμβάνοντας υπόψιν ότι ο ψευδάργυρος φασματοσκοπικά χαρακτηρίζεται ως αόρατο μέταλλο, αποφασίσαμε να ιχνηθετίσουμε το παραπάνω σύμπλοκο με έγχρωμα μέταλλα. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό ήταν η διατήρηση της δομής του πολυμερούς. Μετά από πειραματικές δοκιμές με διάφορα μεταλλοϊόντα (κυρίως δισθενή, αλλά και τρισθενή) καταλληλότερος υποψήφιος αποδείχθηκε το κοβάλτιο, λόγω της παρόμοιας δομικής χημείας με τον ψευδάργυρο και λόγω του ηλεκτρονιακού του φάσματος. Έτσι προσπαθώντας να απομονώσουμε το αντίστοιχο σύμπλοκο του κοβαλτίου συνθέσαμε μια παρόμοια ένωση η οποία ενώ η μοναδική διαφορά στη σύστασή της είναι ένα περισσότερο μόριο νερού ([Co(BTC)₂(H₂O)₅].2H₂O, σύμπλοκο **2**) η δομή της είναι πολύ διαφορετική.

Οι πειραματικές δοκιμές κατέληξαν στην παραλαβή επτά συμπλόκων Zn/Co (99/1, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50). Και τα εφτά σύμπλοκα χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρονιακής φασματοσκοπίας (UV-Vis), φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR), Θερμικών μετρήσεων (TG-DTA) και κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ κόνεως.

Η σύγκριση των ακτινογραφημάτων κόνεως των συμπλόκων **3-7**, με αυτό που προσομοιώνεται από τα δεδομένα του μονοκρυστάλλου στην περίπτωση του συμπλόκου **1**, έδειξε ότι τα σύμπλοκα που περιέχουν κοβάλτιο είναι ισοδομικά με το αρχικό σύμπλοκο ψευδαργύρου. Οι ενώσεις **8** και **9** φαίνεται ότι είναι μίγματα και περιέχουν και μικρά ποσοστά από το σύμπλοκο **2**, ή έχουν διαφορετική δομή.

Τα αποτελέσματα των θερμικών μετρήσεων υποδεικνύουν ότι όλα τα σύμπλοκα (**1-0**) έχουν παρόμοια συμπεριφορά κατά τη θερμική διάσπαση. Σχεδόν όλες οι

[104]

ενώσεις χάνουν το πλεγματικό τους νερό πολύ εύκολα, ενώ μετά την απώλεια όλου του υδατικού περιεχομένου είναι αρκετά σταθερές.

Από τα φάσματα ΙR των δομών παρατηρούμε είναι ότι όλα τα σύμπλοκα (**3-9**) παρουσιάζουν παρόμοιες κορυφές με το αρχικό, κάτι που υποδεικνύει ότι ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα σύμπλοκα.

Τέλος, πολύ σημαντικές πληροφορίες αντλήσαμε από τα φάσματα ορατού των συμπλόκων με το κοβάλτιο (**3-9**). Οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις υποδεικνύουν ότι κατά πάσα πιθανότητα το κοβάλτιο που ιχνηθετούμε στο σύμπλοκο **1** καταλαμβάνει τη θέση του Zn(2), ο οποίος έχει οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Κάτι τέτοιο επαληθεύεται και από το χρώμα των συμπλόκων που είναι ροζ (χαρακτηριστικό χρώμα συμπλόκων κοβαλτίου με συμμετρική οκταεδρική γεωμετρία).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο πρώτος μας στόχος, που ήταν η διατήρηση της ισοδομικότητας των ιχνηθετημένων συμπλόκων με το αρχικό, στέφθηκε με επιτυχία για μικρές όμως αναλογίες κοβαλτίου προς ψευδάργυρο. Κατόπιν, και αφού έχει εξασφαλιστεί η ισοδομικότητα των ιχνηθετιμένων δειγμάτων, ακολούθησε ο έλεγχος των ιδιοτήτων των δομών. Για το λόγο αυτό τα σύμπλοκα θερμάνθηκαν στους 200° C για είκοσι λεπτά, στο πυριαντήριο. Μετά την αφυδάτωση τα σύμπλοκα άλλαξαν χρώμα και από ροζ μετατράπηκαν σε μωβ. Τα ακτινογραφήματα κόνεως έδειξαν ότι μετά την αφυδάτωση τα μικροκρυσταλλικά στερεά αμορφοποιούνται. Ακολούθησε επανενυδάτωση των συμπλόκων σε νερό και σε διάφορους βρεγμένους οργανικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης των ακτινογραφημάτων έδειξαν ότι όλα τα σύμπλοκα 3 - 7 παρουσιάζουν ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης υγρασίας με ταυτόχρονη αντιστρεπτή μετατροπή των δομών τους. Έτσι, τα σύμπλοκα αυτά αποδεικνύονται κατάλληλα για την απομάκρυνση υγρασίας από οργανικούς διαλύτες, όπως επίσης είναι κατάλληλα και ως οπτικοί αισθητήρες λόγω της μεταβολής του χρώματός τους κατά τους προσροφητικούς κύκλους.

[105]

<u>VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

[1] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, Coordination Polymers: Design, Analysis and Application, RSC Publishing, Cambridge, (2009).

[2] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed. (2004), 43, 2334.

[3] S. Kitagawa, R. Matsuda, Coord. Chem. Rev. (2007), 251, 2490.

[4] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q.

Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, Science (2010), 329, 424.

[5] L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, Chem. Soc. Rev. (2009), 38, 1294.

[6] R. E. Morris, P. S. Wheatley, Angew. Chem. Int. Ed. (2008), 47, 4966.

[7] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, Chem. Soc. Rev. (2009), 38, 1477.

[8] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, Chem. Soc. Rev. (2009), 38, 1450.

[9] L. Ma, C. Abney, W. Lin, Chem. Soc. Rev. (2009), 38, 1248.

[10] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D.

Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V.Marsaud, P.-N. Bories,

L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, Nat Mater (2010), 9, 172.

[11] R. C. Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, Curr. Opin. Chem. Biol. (2010), 14, 262.

[12] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, Angew. Chem. Int. Ed. (2010), 49, 6260.

[13] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, Nature (1995), 378, 703.

[14] O. M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc. (1995), 117, 10401.

[15] J. C. Bailar, Jr, Prep. Inorg. React. 1964, 1, 1.

[16] J. W. Steed, J. L. Atwood, in Supramolecular Chemistry, 2 ed., Wiley, Chichester, UK, 2009, pp.

[17] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L.

Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, Pure and Appl. Chem. (2013), 85, 1715. L.Öhrström, Crystals (2015), 5, 154.

[18] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. Ramsden, O. M. Yaghi, Acc. Chem. Res. (2008), 41, 1782. [19] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 4995.

[20] Loredana Valenzano, B. Civalleri, W. F. Perger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2011, 1366.

[21] D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, R. A. Fischer, Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1418.

[22] Jun Zheng, Mingyan Wu, Feilong Jiang, Weiping Su and Maochun Hong, Chem.Sci., 2015, 6, 3466-3470

[23] Qian-Qian Xu, Hong-Jie Fan, Yin-Tao Li, Kirsten E. ChristensenTie-zhen Ren, Elsevier, Volume 92, 28 May 2015, Pages 60–67.

[24] [42] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R.Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae,

M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Early Ed (2006), 103, 10186.

[25] Kitagawa, S. & Kondo, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. Bull. Chem. Soc. Jpn 71, 1739–1753 (1998).

[26] D. Bousquet, F.-X. Coudert, A. G. J. Fossati, A. V. Neimark, A. H. Fuchs and A. Boutin, J. Chem. Phys., 2013, 138, 174706.

[27] F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs and A. V. Neimark, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 3198.

[28] A. Schneemann, V. Bon, b I. Schwedler, I. Senkovska, b S. Kaskel and R. A. Fischer, Chem. Soc. Rev., 2014,43, 6062-6096.

[29] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand and G. Ferey, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 16273.

[30] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and M. Yaghi, Nature, 1999, 402, 276.

[31] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, Science, 1999, 283, 1148.

[32] G. Garberoglio and S. Taioli, Microporous Mesoporous Mater., 2012, 163, 215.

[33] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau and S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 12792.

[34] T. K. Maji, R. Matsuda and S. Kitagawa, Nat. Mater., 2007, 6, 142.

[35] S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata and S. Kitagawa, Angew. Chem., Int. Ed., 2010, 49, 7660.

[36] Chen, B. L. et al. A microporous metal-organic framework for gaschromatographic separation of alkanes. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 1390–1393 (2006). [37] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges and N. Stock, Dalton Trans., 2011, 40, 4217.

[38] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly, J. Ramirez-Cuesta Anibal, A. Neumann Dan and M. Brown Craig, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 11813.

[39] S. Henke, A. Schneemann and R. A. Fischer, Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 5990.

[40] K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas and T. M. Nenoff, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18583.

[41] K. W. Chapman, G. J. Halder and P. J. Chupas, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 17546.

[42] S. A. Moggach, T. D. Bennett and A. K. Cheetham, Angew. Chem., Int. Ed., 2009, 48, 7087.

[43] Gerard Ferey and Christian Serre, Guest Editors Jeffrey Long and Omar Yaghi, Chem.soc.Reviews(2009).

[44] K. Seki and W. Mori, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1380.

[45] C. Serre, F. Millange, S. Surble and G. Ferey, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 6286.

[46] K. Seki and W. Mori, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1380.

[47] K. Seki and W. Mori, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1380.

[48] R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata and T. C. Kobayashi, Inorg. Chem., 2004, 43, 6522.

[49] D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim, Angew. Chem., Int. Ed., 2004, 43, 5033.

[50] Gérard Férey, Structural flexibility in crystallized matter : from history to applications. Dalton Transactions, 22 Octomber 2015.

[51] C. R. Murdock, B. C. Hughes, Z. Lu and D. M. Jenkins, Coord. Chem. Rev., 2014, 258–259, 119.

[52] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer, C. Janiak, Eur. J. Inorg. Chem. (2012), 2625.

[53] Nicholas C. Burtch, Himanshu Jasuja, and Krista S. Walton, Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks, American Chemical Society, 2014.

[54] Low, J. J. Benin, A. I. Jakubczak, P.; Abrahamian, J. F.Faheem, S. A. Willis, R. R. J.Am. Chem. Soc. 2009, 131, 15834.

[55] Colombo, V. Galli, S. Choi, H. J Han, G. D. Maspero, A. Palmisano, G. Masciocchi,N. Long, J. R. Chem. Sci. 2011, 2, 1311.

- [56] DeCoste, J. B. Peterson, G. W. Schindler, B. J. Killops, K. L. Browe, M. A. Mahle, J.
- J. J. Mater. Chem. A 2013, 1, 11922.
- [57] Pearson, R. G. J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533.
- [58] Kang, I. J. Khan, N. A. Haque, E. Jhung, S. H. Chem.-Eur. J. 2011, 17, 6437.
- [59] Irving, H. Williams, R. J. P. J. Chem. Soc. 1953, 3192.
- [60] Kizzie, A. C. Wong-Foy, A. G. Matzger, A. J. Langmuir 2011, 27, 6368.
- [61] Pauling, L. J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 1010.
- [62] Taylor, J. M. Vaidhyanathan, R. Iremonger, S. S. Shimizu, G. K. H. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14338.
- [63] Liu, H. Zhao, Y. Zhang, Z. Nijem, N. Chabal, Y. J. Peng, X.Zeng, H. Li, J. Chem.-Asian J. 2013, 8, 674.
- [64] Chen, T. H. Popov, I. Zenasni, O. Daugulis, O. Miljanic, O. S. Chem. Commun. 2013, 49, 6846.
- [65] Bellarosa, L. Gutierrez-Sevillano, J. J. Calero, S. Lopez, N. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 17696.
- [66] Bon, V. Senkovskyy, V. Senkovska, I. Kaskel, S. Chem. Commun. 2012, 48, 8407.
- [67] Bon, V. Senkovska, I.Baburin, I. A.Kaskel, S. Cryst. Growth Des. 2013, 13, 1231.
- [68] Jiang, H.-L. Feng, D. Liu, T.-F. Li, J.-R.Zhou, H.-C. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14690.
- [69] Morris, W. Volosskiy, B. Demir, S. Gandara, F. McGrier, P. L. Furukawa, H. Cascio,
- D. Stoddart, J. F.Yaghi, O. M. Inorg. Chem. 2012, 51, 6443.
- [70] Jasuja, H.Walton, K. S. Dalton Trans. 2013, 42, 15421.
- [71] Coudert, F. Boutin, A.Fuchs, A. H.Neimark, A. J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3198.
- [72] Grosch, J. S. Paesani, F. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 4207.
- [73] Uemura, K.Yamasaki, Y. Komagawa, Y. Tanaka, K. Kita, H. Angew. Chem., Int. Ed. 2007, 46, 6662
- [74] Jerome Canivet, Alexandra Fateeva, Youmin Guo, Benoit Coasne and David Farrusseng, Chem. Soc. Rev. 2014
- [75] W. S. Drisdell, R. Poloni, T. M. McDonald, J. R. Long, B. Smit, J. B. Neaton, D. Prendergast and J. B. Kortright, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 18183.
- [76] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, Microporous Mesoporous Mater., 2004, 73, 81.

[77] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Ferey and F. Taulelle, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 17934.

[78] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange,G. Ferey and N. Audebrand, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3218.

[79] H. Furukawa, F. Gandara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 4369.

[80] M. F. De Lange, J.-J. Gutierrez-Sevillano, S. Hamad, T. J. H. Vlugt, S. Calero, J. Gascon and F. Kapteijn, . Phys. Chem. C, 2013, 117, 7613.

[81] Uemura, K. Matsuda, R. Kitagawa, S. J. Solid State Chem. 2005, 178, 2420.

[82] Loiseau, T. Serre, C.Huguenard, C. Fink, G. Taulelle, F.Henry, M. Bataille, T. Ferey, G. Chem.-Eur. J. 2004, 10, 1373.

[83] Jerome Canivet, Jonathan Bonnefoy, Ce cile Daniel, Alexandre Legrand, Benoit Coasne and David Farrusseng, New J. Chem., 2014, 38, 3102.

[84] J. Deng, R. Z. Wang and G. Y. Han, Prog. Energy Combust. Sci., 2011, 37, 172.

[85] A. Khutia, H. U. Rammelberg, T. Schmidt, S. Henninger and C. Janiak, Chem. Mater., 2013, 25, 790.

[86] S. K. Henninger, F. Jeremias, H. Kummer and C. Janiak, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 2625.

[87] C. Janiak and S. K. Henninger, Chimia, 2013, 67, 419.

[88] Johannes Ehrenmann, Stefan K. Henninger and Christoph Janiak, Volume 2011, Issue 4, pages 471–474, February 2011.

[89] H.I. Abualhamayel and P. Gandhidasan, A method of obtaining fresh water from the humid atmosphere, Desalination, 113 (1997) 51–63.

[90] H.E. Gad, A.M. Hamed and I.I. El-Sharkawy, Application of a solar desiccant/collector system for water recovery from atmospheric air, Renewable Energy, 22 (2001) 541–556.

[91] Hiroyasu Furukawa, Felipe Gándara, Yue-Biao Zhang, Juncong Jiang, Wendy L. Queen, Matthew R. Hudson, Omar M. Yaghi, 2014 American Chemical Society.

[92] Seung-Ik Kim, Tae-Ung Yoon, Min-Bum Kim, Seung-Joon Lee, Young Kyu Hwang, Jong-San Chang, Hyun-Jong Kim, Ho-Nyun Lee, U-Hwang Lee, Youn-Sang Bae.

[93] Morvay, Z. K. Gvozdenac, D. D. Compressed Air System. In Applied Industrial Energy and Environmental Management; John Wiley & Sons, Ltd, 2009 pp 323–354.

[94] Ping Guo, Antek G. Wong-Foy, and Adam J. Matzger, Langmuir 2014, 30, 1921–1925.

[95] Q. Chen, Z. Chang, W.-C. Song, H. Song, H.-B. Song, T.-L. Hu and X.-H. Bu, Angew. Chem., Int. Ed., 2013, 52, 11550.

[96] Zu-Jin Lin, Jian Lu, Maochun Hong and Rong Cao, Chem. Soc. Rev. 2014.

[97] G. E. Kostakis, L. Casella, N. Hadjiliadis, E. Monzani, N. Kourkoumelis, J. C. Plakatouras, "Interpenetrated networks from a novel nanometer-sized pseudopeptidic ligand, bridging water, and transition metal ions with cds topology", Chem. Commun., 2005, 3859-3861.

[98] J. G. Servetas, G. E. Kostakis, M. Haukka, T. Bakas, J. C. Plakatouras, 'Synthesis, and characterization of 1- and 2-D coordination polymers derived from the pseudopeptidic ligand oxamide-N,N'-diacetate. Insights into the supramolecular architectures constructed through H-bonds' Polyhedron, (2009), 28, 3322-3330.

[99] C. Pappas, N. Sayyad, A.G. Tzakos, I. Plakatouras, "Novel organogels based on self assembly of rationally designed pseudopeptides" J. Pept. Sci., 2012, 18, S11.

[100] Russell, J. B.; Van Soest, P.J. In vitro ruminal fermentation of organic acids common in forage. Appl. Environ. Microbiol ,47, 1984, p.155-159

[101] Russell, J. B.; Forsberg, N. Production of tricarballylic acid by rumen microorganisms and its potential toxicity in ruminant tissue metabolism. Br. J. Nutr. 56, 1986, p.153-162.

[102] Alexander Bralley, Richard S. Lord, Laboratory Evaluations in Molecular Medicine Nutrients, Toxicants and Cell Regulators.

[103] William P. Norred, Ronald D. Plattner, Mary Ann Dombrink-Kurtzman, Filmore I. Meredith, Ronald T. Riley, Toxicology and Applied Pharmacology, 147, 1997, p.63-70.

[104] A. Vimont, J. M. Goupil, J. C. Lavalley, M. Daturi, S. Surble, C. Serre, F. Millange,G. Ferey and N. Audebrand, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 3218.

[105] G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (2008), A64, 112.

[106] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. (1999), 32, 837.

[107] **a**. L. J. Barbour, J. Supramolecular Chem. (2001), 1, 184, **b**. Diamond v. 3.1, Klaus Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

[108] V. A. Blatov, A. P. Shevchenk, V. N. Serezhkin, J. Appl. Cryst. (2000), 33, 1193.

[109] Y.-Q. Zeng, E.-B. Ying, Polyhedron, 2005, 24, p.397

[110] (α) Ju-Hsiou Liao, Shi-Hao Cheng, Ching-Ting Su, Inorganic Chemistry Communications, 2002, 5, p.761-764, (β) P.G.Sammes, G.Yahioglou, Chem. Soc. Rev., 1994, p. 327, (γ) C.A.Hunter, Chem. Soc. Rev., 1994, p. 101

[111] Miguel Quiros, David M. L. Goodgame, David J. Williams, *Polyhedron*, Vol. 11, No. 11, 1992, p.1343-1348

[112] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Tsohos, V. Papaefthymiou, N.Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 1998, p.13266-13267

[113] Edward N. Baker, Heather M. Baker, Bryan F. Anderson, Roger D. Reeves, Inorganica Chimica Acta, 78, 1983, p.281-285

[114] Zhao-Hui Zhou, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, p.4289-4290

[115] Zhao-Hui Zhou, Hui Zhang, Ya-Qi Jiang, Dong-Hai Lin, Hui-Lin Wan, Khi-Rui Tsai, *TransitionMetal Chemistry*, 24, 1999, p.605-609

[116] M. Matzapetakis, N. Karligiano, A. Bino, M. Danakali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V.Tangoulis, J. Giapintzakis, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.*, 39, 2000, p. 4044-4051)