



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών  
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΤΙΤΛΟΣ: «Σύνθεση και δομική μελέτη πολυμερών συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με  
ουδέτερους αρωματικούς υποκαταστάτες με N-δότες»**

**ΦΩΝΤΗ ΦΑΝΗ**  
**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2020**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**«Σύνθεση και δομική μελέτη πολυμερών συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με ουδέτερους  
αρωματικούς υποκαταστάτες με N-δότες»**

**Φωντή Φανή**

**A.M.: 181805**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Χριστίνα – Άννα Μητσοπούλου**, Καθηγήτρια Ανόργανης Χημείας Εθνικού και  
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

- **Χριστίνα – Άννα Μητσοπούλου**, Καθηγήτρια Ανόργανης Χημείας Εθνικού και  
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών
- **Αικατερίνη Ραπτοπούλου**, Ερευνήτρια Α' Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και  
Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»
- **Ιωάννης Παπαευσταθίου**, Αναπληρωτής Καθηγητής Ανόργανης Χημείας Εθνικού και  
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### «Σύνθεση και δομική μελέτη πολυμερών συμπλόκων του $\text{Ni}^{\text{II}}$ με ουδέτερους αρωματικούς υποκαταστάτες με N-δότες»

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός πολυμερών ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με ουδέτερους αρωματικούς υποκαταστάτες που περιέχουν άτομα αζώτου ως δότες, και συγκεκριμένα το 1,2-δισ(4-πυριδυλο)αιθάνιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethane, bpa) και το 1,2-δισ(4-πυριδυλο)αιθυλένιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, bpe).

Κατά τη συνθετική πειραματική διαδικασία εξετάσθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στη φύση των προϊόντων όσον αφορά τις διαστάσεις και την τοπολογική διαμόρφωση των πλεγμάτων. Μελετήθηκε η επίδραση των διαλυτών αντίδρασης, των αναλογιών μεταξύ των αντιδρώντων, του τρόπου κρυστάλλωσης, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, της φύσης των ανιόντων των μεταλλικών αλάτων, και των υποκαταστατών στα τελικά προϊόντα των αντιδράσεων. Απομονώθηκαν συνολικά έντεκα πολυμερή ένταξης, τα  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.6n\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n}$  (**3**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n}$  (**5**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH}$  (**6**),  $[\text{Ni}(\text{bpa})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 0.5n\text{MeOH}$  (**7**),  $[\text{Ni}(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot nbpe \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**8**),  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpa})_{1.5}]_n$  (**9**),  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH} \cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$  (**10**), και  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpe})_{1.5}]_n \cdot n\text{Me}_2\text{CO}$  (**11**). Τα πολυμερή ένταξης **1-7**, **10** συντέθηκαν και μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα πλαίσια της εργασίας, ενώ τα πολυμερή ένταξης **8**, **9**, και **11** ήταν γνωστά στη βιβλιογραφία και η σύνθεσή τους επαναλήφθηκε με σκοπό την περαιτέρω μελέτη των φυσικών τους ιδιοτήτων.

Τα πολυμερή ένταξης **1-5** αποτελούνται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , μεθόξυ ανιόντα  $\text{MeO}^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{H}_2\text{O}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bpa και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών. Κάθε υποκαταστάτης bpa εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (διέδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 180^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλεγμάτων που περιγράφονται ως 2D(4,4). Τα μεθόξυ ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος και συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Τα διδιάστατα πλέγματα διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο

σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4). Τα 2D πλέγματα στα πολυμερή ένταξης **2** και **4** εμφανίζουν κυματιστή δομή ενώ στο **1** είναι επίπεδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το διαφορετικό Εικόνα των πόρων μεταξύ των πολυμερών **1** και **2, 4**. Οι πόροι των πλεγμάτων στα **1, 2** και **4** είναι περίπου το 45% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και καταλαμβάνονται από τα μεθόξυ ανιόντα και τους διαλύτες πλέγματος.

Το πολυμερές ένταξης **6** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , υπερχλωρικά ανιόντα  $\text{ClO}_4^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bra και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών. Κάθε υποκαταστάτης bra εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την gauche- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-}$   $\text{C}_{\text{py}} \sim 66^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονοδιάστατης δομής. Τα υπερχλωρικά ανιόντα και ο διαλύτης πλέγματος βρίσκονται εκτός της μονοδιάστατης δομής και συμμετέχουν σε υδρογονικούς δεσμούς με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατου υπερμοριακού πλέγματος.

Το πολυμερές ένταξης **7** αποτελείται από το ουδέτερο σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$  και διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}$ . Το περιβάλλον ένταξης γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τρία άτομα αζώτου που προέρχονται από τρεις υποκαταστάτες bra και τρία άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο νιτράτο υποκαταστάτες που υιοθετούν τον δίδοντικό χηλικό και μονοδοντικό τρόπο ένταξης. Κάθε υποκαταστάτης bra εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά. Οι δύο υποκαταστάτες bra υιοθετούν την anti- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 180^\circ$ ) και γεφυρώνουν δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  οδηγώντας στο σχηματισμό διδιάστατου πλέγματος. Ο τρίτος υποκαταστάτης bra υιοθετεί την gauche- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 55^\circ$ ).

Το πολυμερές ένταξης **10** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bre})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , νιτρικά ανιόντα  $\text{NO}_3^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bre})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bre και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών. Κάθε υποκαταστάτης bre εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 180^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλεγμάτων 2D(4,4). Τα νιτρικά ανιόντα και οι διαλύτες

πλέγματος βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος, και συμμετέχουν σε υδρογονικούς δεσμούς. Τα διδιάστατα πλέγματα διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4). Οι πόροι του πλέγματος καταλαμβάνουν ~44% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Ανόργανη Συνθετική Χημεία

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Πολυμερή ένταξης, Νικέλιο, Αρωματικοί υποκαταστάτες, Σύνθεση, Κρυσταλλογραφία





## **ABSTRACT**

### **“Synthesis and structural characterization of Ni<sup>II</sup> coordination polymers with neutral aromatic ligands with N-donors”**

The scope of the present work is the synthesis and structural characterization of Ni<sup>II</sup> coordination polymers with neutral aromatic ligands with N-donors, in particular the 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa) and the 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe).

The effect of various factors on the nature of the products with respect to the dimensionality and topological diversity of the frameworks was examined, i.e. the reaction solvents, the reactants' ratio, the crystallization method and temperature, the nature of the metal anions, and the nature of the ligands. Eleven coordination polymers were isolated, [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub>·0.2nH<sub>2</sub>O (**1**), [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub>·3.6nH<sub>2</sub>O (**2**), [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub> (**3**), [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub>·3.5nH<sub>2</sub>O (**4**), [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub> (**5**), [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2n</sub>·2nMeOH (**6**), [Ni(bpa)<sub>1.5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·0.5nMeOH (**7**), [Ni(bpe)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2n</sub>·nbpe·nH<sub>2</sub>O (**8**), [Ni(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpa)<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> (**9**), [Ni(bpe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub>·2nMeOH·0.7nH<sub>2</sub>O (**10**), και [Ni(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpe)<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub>·nMe<sub>2</sub>CO (**11**). Coordination polymers **1-7**, **10** were synthesized and studied for the first time during this work, while coordination polymers **8**, **9**, and **11** were known in the literature and their synthesis was repeated for further study of their physical properties.

The coordination polymers **1-5** consist of the [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation, MeO<sup>-</sup> anions, and H<sub>2</sub>O lattice solvents. The coordination environment of the Ni<sup>II</sup> ion consists of four nitrogen atoms from four bpa ligands and two oxygen atoms from the two aqua ligands. Each bpa ligand is coordinated through the pyridine nitrogen atoms to two Ni<sup>II</sup> ions and bridges two metal ions by adopting the anti-configuration (C<sub>py</sub>-C-C-C<sub>py</sub> ~ 180°) resulting in the formation of two-dimensional frameworks described as 2D (4,4). The methoxy anions and the solvents lie outside the two-dimensional framework and participate in hydrogen bonds. The two-dimensional layers interpenetrate and form a three-dimensional framework described as interpenetrating 2D(4,4). The 2D frameworks in **2** and **4** show a wave-structure in contrast to the planar framework structure in **1**. This results in different pore shape between polymers **1** and **2**, **4**. The pores in **1**, **2** and **4** occupy the ~ 45% of the total cell unit volume and are filled by the methoxy anions and the solvents.

The coordination polymer **6** consists of the  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  cation,  $\text{ClO}_4^-$  anions, and MeOH lattice solvents. The coordination environment of the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ion consists of four nitrogen atoms from four bpa ligands and two oxygen atoms from the two aqua ligands. Each bpa ligand is coordinated through the pyridine nitrogen atoms to two  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions and bridges two metal ions by adopting the gauche-configuration ( $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 66^\circ$ ) resulting in the formation of one-dimensional structure. The perchlorate anions and the lattice solvents lie out of the one-dimensional structure and participate in hydrogen bonds resulting in the formation of a supramolecular two-dimensional lattice.

The coordination polymer **7** consists of the  $[\text{Ni}(\text{bpa})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$  complex and MeOH solvents. The coordination environment around the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ion is octahedral and consists of three nitrogen atoms derived from three bpa ligands and three oxygen atoms from two nitrates which adopt the bidentate chelate and the monodentate coordination modes. Each bpa ligand coordinates through the pyridine nitrogen atoms to two  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions acting as bridges. The two bpa ligands adopt the anti-configuration ( $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 180^\circ$ ) and bridge two  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions leading to two-dimensional framework. The third bpa ligand adopts the gauche-configuration ( $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 55^\circ$ ).

The coordination polymer **10** consists of the  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  cation,  $\text{NO}_3^-$  anions, and MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  lattice solvents. The coordination environment around the  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ion is octahedral and consists of four nitrogen atoms from four bpe ligands and two oxygen atoms of two aqua ligands. Each bpe ligand is coordinated through the pyridine nitrogen atoms to two  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ions and acts as bridging by adopting the anti-configuration ( $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} \sim 180^\circ$ ) thus resulting in the formation of two-dimensional frameworks 2D(4,4). Nitrate anions and solvents lie out of the 2D lattice and participate in hydrogen bonds. The two-dimensional lattices interpenetrate and form a three-dimensional framework described as interpenetrating 2D(4,4). The pores occupy  $\sim 44\%$  of the total unit cell volume.

**SUBJECT AREA:** Inorganic Synthetic Chemistry

**KEY WORDS:** Coordination polymers, Nickel, Aromatic ligands, Synthesis, Crystallography

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Κρυσταλλογραφίας και Υλικών Χημείας Ένταξης στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος».

Επιστημονική υπεύθυνος της παρούσας εργασίας είναι η Ερευνήτρια Α' Δρ. Αικατερίνη Ραπτοπούλου.

Η περίοδος εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας είναι Σεπτέμβριος 2019 έως Φεβρουάριος 2020.



***Στην οικογένειά μου..***



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της. Πρώτη από όλους θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής εργασίας, **κα. Χριστιάννα Μητσοπούλου**, για την πολύτιμη καθοδήγηση της, την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε.

Ένα εξίσου τεράστιο «ευχαριστώ» οφείλω στους Ερευνητες **κα. Αικατερίνη Ραπτοπούλου, κ. Αριστείδη Τερζή** και **κ. Βασίλειο Ψυχάρη** (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»), οι οποίοι πραγματοποίησαν τη συλλογή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων και την επίλυση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων που αναφέρονται στην παρούσα Εργασία, αλλά και με βοήθησαν ουσιαστικά στην κατανόηση πολλών συνθετικών αλλά και δομικών θεμάτων.

Ιδιαίτερα, και λόγω προσωπικής φιλίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά την Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια **Δέσποινα Δερμιτζάκη** και την Υποψήφια Διδάκτορα **Σοφία Τζάνη** για την ηθική τους συμπαράσταση και στήριξη όλο αυτό το διάστημα. Τους ευχαριστώ γιατί ήταν δίπλα μου όχι μόνο στις ευχάριστες, αλλά και στις δύσκολες στιγμές.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τους γονείς μου **Γεώργιο** και **Μαρία**, ολόκληρη την **οικογένειά** μου και τους **φίλους** μου, για την ηθική και οικονομική τους στήριξη καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της Μεταπτυχιακής Εργασίας και των σπουδών μου.

Σας ευχαριστώ όλους θερμά,

Φανή Φωντή

Αθήνα, Ιανουάριος 2020





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|        |                                                                              |    |
|--------|------------------------------------------------------------------------------|----|
| A.     | Θεωρητικό μέρος                                                              | 26 |
| 1.     | Η Χημεία του Ni                                                              | 26 |
| 1.1.   | Το Μέταλλο                                                                   | 26 |
| 1.2.   | Η Χημεία του Ni <sup>II</sup>                                                | 27 |
| 1.2.1. | Δυσαιδικές ενώσεις του Ni <sup>II</sup>                                      | 27 |
| 1.2.2. | Σύμπλοκες ενώσεις του Ni <sup>II</sup>                                       | 29 |
| 1.2.3. | «Ανώμαλη» Συμπεριφορά των Συμπλόκων του Ni <sup>II</sup>                     | 35 |
| 1.3.   | Η Χημεία του Ni <sup>III</sup>                                               | 39 |
| 1.3.1. | Δυσαιδικές ενώσεις του Ni <sup>III</sup>                                     | 39 |
| 1.3.2. | Σύμπλοκες ενώσεις του Ni <sup>III</sup>                                      | 39 |
| 1.4.   | Η Χημεία του Ni <sup>IV</sup>                                                | 41 |
| 1.5.   | Η Χημεία του Ni σε Χαμηλότερες Οξειδωτικές Βαθμίδες - Ενώσεις Μικτού Σθένους | 42 |
| 1.6.   | Η Βιοανόργανη Χημεία του Ni                                                  | 44 |
| 1.7.   | Οργανομεταλλική Χημεία του Ni                                                | 47 |
| 2.     | Μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs)                                               | 49 |
| 2.1.   | Τα πρώτα παραδείγματα                                                        | 50 |
| 2.2.   | MOFs και Πολυμερή Ένταξης – Ορισμοί                                          | 51 |
| 2.3.   | Κρυσταλλική Μηχανική                                                         | 52 |
| 2.3.1. | Επίδραση των μεταλλοϊόντων και των υποκαταστατών                             | 54 |
| 2.3.2. | Επίδραση των ανιόντων                                                        | 55 |
| 2.3.3. | Επίδραση του διαλύτη της αντίδρασης                                          | 55 |
| 2.4.   | Η δομή των MOFs                                                              | 56 |
| 2.4.1. | Κύριες δομικές μονάδες                                                       | 57 |
| 2.4.2. | Δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs)                                         | 60 |
| 2.5.   | Δομικές ιδιότητες των MOFs                                                   | 61 |
| 2.5.1. | Αλληλοδιεισδύμενα MOFs                                                       | 61 |
| 2.5.2. | MOFs με μεγάλο πορώδες                                                       | 62 |
| 2.5.3. | Κατιονικά MOFs                                                               | 65 |
| 2.5.4. | Ανιονικά MOFs                                                                | 67 |

|        |                                                                                                                       |     |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.6.   | Μέθοδοι Σύνθεσης MOFs                                                                                                 | 70  |
| 2.6.1. | Υδρο-/Διαλυτο-θερμική μέθοδος σύνθεσης                                                                                | 72  |
| 2.6.2. | Σύνθεση με μέθοδο αργής εξάτμισης                                                                                     | 72  |
| 2.6.3. | Σύνθεση με χρήση μικροκυμάτων                                                                                         | 73  |
| 2.6.4. | Σύνθεση MOFs χωρίς τη χρήση διαλύτη                                                                                   | 73  |
| 2.6.5. | Συνθετική Μέθοδος Μικρογαλακτώματος και Αντιστρεπτής Φάσης Μικρογαλακτώματος                                          | 74  |
| 2.6.6. | Μετασυνθετική τροποποίηση                                                                                             | 75  |
| 3.     | Εφαρμογές των MOFs                                                                                                    | 77  |
| 3.1.   | Ενέργεια και Περιβάλλον                                                                                               | 78  |
| 3.1.1. | Αποθήκευση ενέργειας                                                                                                  | 78  |
| 3.1.2. | Συλλογή και διαχωρισμός του CO <sub>2</sub>                                                                           | 80  |
| 3.1.3. | Προσρόφηση βλαβερών αερίων                                                                                            | 82  |
| 3.1.4. | Χημικοί αισθητήρες                                                                                                    | 86  |
| 3.1.5. | Απορρόφηση αλκοόλ και διαχωρισμός πετρελαίου / νερού / αλκοόλης / νερού                                               | 92  |
| 3.2.   | Ιατρική και Νανοϊατρική                                                                                               | 98  |
| 3.2.1. | Τα MOFs ως έξυπνοι φορείς φαρμάκων                                                                                    | 99  |
| 3.2.2. | Τα MOFs ως φωτοδυναμικοί θεραπευτικοί παράγοντες                                                                      | 102 |
| 3.2.3. | Επιφανειακή μηχανική των MOFs                                                                                         | 105 |
| B.     | Πειραματικό μέρος                                                                                                     | 109 |
| 1.     | Σύνθεση και δομική μελέτη πολυμερών συμπλόκων του Ni <sup>II</sup> με ουδέτερους αρωματικούς υποκαταστάτες με N-δότες | 109 |
| 1.1.   | Πειραματική διαδικασία                                                                                                | 109 |
| 1.1.1. | Γενικά                                                                                                                | 109 |
| 1.1.2. | Σύνθεση των πολυμερών συμπλόκων                                                                                       | 109 |
| 1.1.3. | Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X                                                                                             | 114 |
| 1.2.   | Αποτελέσματα – Συζήτηση                                                                                               | 119 |
| 1.2.1. | Σύνθεση και χαρακτηρισμός                                                                                             | 119 |
| 1.2.2. | Περιγραφή των δομών                                                                                                   | 123 |
| Γ.     | Συμπεράσματα                                                                                                          | 144 |
| Δ.     | Βιβλιογραφία                                                                                                          | 147 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ – ΣΥΜΒΟΛΩΝ

|                           |                                                                                                    |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>bpa:</b>               | 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθάνιο                                                                         |
| <b>bpe:</b>               | 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθυλένιο                                                                       |
| <b>MeOH:</b>              | Μεθανόλη                                                                                           |
| <b>H<sub>2</sub>O:</b>    | Νερό                                                                                               |
| <b>tbp:</b>               | τριγωνική διπυραμίδα                                                                               |
| <b>sp:</b>                | τετραγωνική πυραμίδα                                                                               |
| <b>MeCN:</b>              | Ακετονιτρίλιο                                                                                      |
| <b>pdtc<sup>2-</sup>:</b> | διανιόν του πυρίδινο-2,6-δισ(μονοθειοκαρβοξυλικού)οξέος                                            |
| <b>COD:</b>               | 1,5-κυκλοοκταδιένιο                                                                                |
| <b>MOFs:</b>              | μεταλλοργανικά πλέγματα                                                                            |
| <b>ZIFs:</b>              | ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα                                                                     |
| <b>IUPAC:</b>             | Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry) |
| <b>IRMOFs:</b>            | Ισοπλεγματικά μεταλλοργανικά πλέγματα                                                              |
| <b>SBU:</b>               | δευτεροταγείς δομικές μονάδες                                                                      |
| <b>bpy:</b>               | Διπυριδίνη                                                                                         |
| <b>MTV</b>                | μεταλλοργανικά πλέγματα πολλαπλών μεταβλητών                                                       |
| <b>MOFs:</b>              | μεταλλοργανικά πλέγματα                                                                            |
| <b>H<sub>3</sub>TATB:</b> | 2,4,6-τριαζίνη-4,4',4''-τριβενζοϊκό οξύ                                                            |
| <b>DEF:</b>               | Διαίθυλφορμαμίδιο                                                                                  |
| <b>TCPSH<sub>4</sub>:</b> | τετρακίς(4καρβοξυφαινυλ)σιλάνιο                                                                    |
| <b>DMA:</b>               | Διμεθυλακεταμίδιο                                                                                  |
| <b>NMP:</b>               | N-μεθυλ-2-πυρολιδόνη                                                                               |
| <b>DMF:</b>               | Διμεθυλφορμαμίδιο                                                                                  |
| <b>PSM:</b>               | μετασυνθετική τροποποίηση                                                                          |
| <b>BBR:</b>               | μετασυνθετική τροποποίηση με αντικατάσταση των κύριων δομικών συστατικών                           |
| <b>SALE:</b>              | μετασυνθετική τροποποίηση με ανταλλαγή υποκαταστατών με τη βοήθεια διαλύτη                         |
| <b>DABCO:</b>             | 1,4-Διαζαδικυκλο [2.2.2] οκτάνιο                                                                   |
| <b>DPTZ:</b>              | 3,6-δι (πυριδιν-4-υλ) -1,2,4,5-τετραζίνη                                                           |
| <b>OBA:</b>               | 4,4-οξειδομεταλλικό                                                                                |
| <b>BPDC:</b>              | διφαινυλ δικαρβοξυλικό οξύ                                                                         |
| <b>BPEE:</b>              | 1,2-διπυριδυλαιθελένιο                                                                             |
| <b>NDI:</b>               | 1,4,5,8-ναφθαλινοδιιμιδίου                                                                         |
| <b>dpNDI:</b>             | N, N'-δι (4-πυριδυλ) -1,4,5,8-ναφθαλινοδιιμίδιο                                                    |
| <b>BTC:</b>               | 1,3,5-βενζολοτρικαρβοξυλικό οξύ                                                                    |
| <b>HITP:</b>              | 2,3,6,7,10,11-hex-στόχος-τριφαινυλένιο                                                             |
| <b>PXRD:</b>              | περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη                                                                       |
| <b>GSH:</b>               | Γλουταθειόνη                                                                                       |
| <b>ATP:</b>               | τριφωσφορική αδενοσίνη                                                                             |
| <b>Et<sub>2</sub>O:</b>   | Διαιθυλαιθέρας                                                                                     |
| <b>EtOH:</b>              | Αιθανόλη                                                                                           |
| <b>THF:</b>               | Τετραϋδροφουράνιο                                                                                  |
| <b>Me<sub>2</sub>CO:</b>  | Ακετόνη                                                                                            |
| <b>MeNO<sub>2</sub>:</b>  | Νιτρομεθάνιο                                                                                       |



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b><u>Εικόνα 1:</u></b> Φάσματα απορρόφησης των ιόντων $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (συνεχής γραμμή) και $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (διακεκομμένη γραμμή).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 30 |
| <b><u>Εικόνα 2:</u></b> (α) Η τρισδιάστατη δομή της ουρεάσης, και (β) Η σχηματική αναπαράσταση του ενεργού κέντρου της ουρεάσης από το <i>B. pasteurii</i> (BPU).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 47 |
| <b><u>Εικόνα 3:</u></b> Σχηματική παράσταση μέρους του πλέγματος ενός MOF με κυβική τοπολογία.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 49 |
| <b><u>Εικόνα 4:</u></b> Παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε MOFs.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 57 |
| <b><u>Εικόνα 5:</u></b> Μερικοί από τους κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένους τρόπους συμπλοκοποίησης των καρβοξυλικών υποκαταστατών με τα μεταλλικά κέντρα ( $\text{R} = \text{Me}$ , $\text{Et}$ , $\text{Ph}$ , κ.λ.π.).                                                                                                                                                                                                                                                                      | 58 |
| <b><u>Εικόνα 6:</u></b> Παραδείγματα γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών ιόντων. Οι αριθμοί που εμφανίζονται στην εικόνα μαρτυρούν το πλήθος των θέσεων πρόσδεσης.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 59 |
| <b><u>Εικόνα 7:</u></b> Παραδείγματα SBUs των καρβοξυλάτο-MOFs. Μεταλλικά πολύεδρα: μπλε, Ο: κόκκινο, C: μαύρο. Τα πολύγωνα ή πολύεδρα που καθορίζονται από καρβοξυλικά άτομα άνθρακα είναι κόκκινα.                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| <b><u>Εικόνα 8:</u></b> Παράδειγμα αλληλοδιεισδυόμενου πλέγματος πολυμερούς ένταξης με μικτό γεφυρωτικό υποκαταστάτη $[\text{Cd}(\text{bdc})(\text{pyr}z)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{DMF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ με τερεφθαλικά (bdc) και δις[(διμέθυλπυριδύλ)πυραζολύλ]μεθάνιο (pyr $z$ ) (α) μία εξαγωνική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, με μπλε εμφανίζονται τα πολύεδρα που αναπαριστούν τα επταενταγμένα άτομα Cd, (β) δύο αλληλοδιεισδυόμενα επίπεδα πλέγματα (6,3). | 62 |
| <b><u>Εικόνα 9:</u></b> Η δομή του MOF-5. Πάνω εμφανίζεται η πλειάδα $\text{Zn}_4(\text{O})\text{O}_{12}\text{C}_6$ (πράσινο τετράεδρο: $\text{Zn}_4(\text{O})$ , μπλε τετράεδρα: $\text{ZnO}_4$ ). Στο κάτω μέρος παρουσιάζεται μία από τις κοιλότητες του πλέγματος του MOF-5 που απεικονίζεται με μία κίτρινη σφαίρα διαμέτρου 18.5 Å σε επαφή με 72 άτομα C (γκρι).                                                                                                                     | 63 |
| <b><u>Εικόνα 10:</u></b> Ο δεσμός Fe-O-Fe μεταξύ των τεράστιων σφαιρών που απαρτίζονται από 72 άτομα Mo και 30 άτομα Fe.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 64 |
| <b><u>Εικόνα 11:</u></b> Η κρυσταλλική δομή του $[\text{Cu}(\text{bpp})](\text{BF}_4)$ (Cu: τirkουάζ, O: κόκκινο, Cl: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, B: σκούρο κίτρινο).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 66 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b><u>Εικόνα 12:</u></b> Οι μονοδιάστατες αλυσίδες αδενινικού ψευδαργύρου (A) και το πορώδες κατιονικό πλέγμα (B) στο bio-MOF-1.                                                                                                                                                          | 67 |
| <b><u>Εικόνα 13:</u></b> Κατιοντοανταλλαγή από το bio-MOF-1.                                                                                                                                                                                                                              | 68 |
| <b><u>Εικόνα 14:</u></b> (α) Η σφαίρα ένταξης του In(III) στο (Et <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [In <sub>3</sub> (TATB) <sub>4</sub> ], (β) το διάγραμμα πλήρωσης χώρου μετά την απομάκρυνση των διαλυτών από τη δομή του παραπάνω MOF και (γ) η άποψη της νέας δικομβικής τοπολογίας του. | 68 |
| <b><u>Εικόνα 15:</u></b> Μια άποψη της δομής του κατιονικού πλέγματος [Cd <sub>3</sub> (TCPS) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> <sup>2n-</sup> . Με κίτρινες σφαίρες αναπαρίσταται ο χώρος που δεσμεύεται από τα κατιόντα [CdL <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> .                                   | 69 |
| <b><u>Εικόνα 16:</u></b> (α) Συνθετικές πορείες για την παραγωγή MOFs, (β) Οι μέθοδοι σύνθεσης σε ποσοστιαία κατάταξη σύμφωνα με τη χρήση τους.                                                                                                                                           | 71 |
| <b><u>Εικόνα 17:</u></b> Συσκευές αυτόματων σφαιρόμυλων που παράγουν μικροκρυσταλλικά προϊόντα μέσα σε λίγα λεπτά                                                                                                                                                                         | 74 |
| <b><u>Εικόνα 18:</u></b> Παράδειγμα μετασυνθετικής τροποποίησης πορώδους MOF.                                                                                                                                                                                                             | 75 |
| <b><u>Εικόνα 19:</u></b> Εισαγωγή και ανταλλαγή υποκαταστάτη.                                                                                                                                                                                                                             | 76 |
| <b><u>Εικόνα 20:</u></b> Συνολική πρόσληψη CH <sub>4</sub> για έξι MOF που μελετήθηκαν.                                                                                                                                                                                                   | 79 |
| <b><u>Εικόνα 21:</u></b> Υπερβολικές ποσότητες απορρόφησης H <sub>2</sub> S σε διαφορετικά MOFs.                                                                                                                                                                                          | 83 |
| <b><u>Εικόνα 22:</u></b> Ορατά φάσματα και φωτογραφίες των κρυστάλλων MOF που περιέχουν διαλύτες.                                                                                                                                                                                         | 87 |
| <b><u>Εικόνα 23:</u></b> Διαφορετικές μεταβολές φθορισμού που προκαλούνται από αναλύτες με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες.                                                                                                                                                           | 88 |
| <b><u>Εικόνα 24:</u></b> Πολύχρωμη φωταύγεια του Zn <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (dpNDI) προς VOCs.                                                                                                                                                                                    | 89 |
| <b><u>Εικόνα 25:</u></b> (A) ταινίες MOF εναποτιθέμενες στα διηλεκτρικά ηλεκτρόδια. (B) σφαιρίδιο MOF συμπιεσμένο μεταξύ ηλεκτροδίων χρυσού δίσκου.                                                                                                                                       | 91 |
| <b><u>Εικόνα 26:</u></b> Φωτογραφίες που δείχνουν την κατάσταση των πειραμάτων διαχωρισμού, την αποτελεσματικότητα διαχωρισμού ελαίου / νερού. Το νερό χρωματίστηκε με οξύ «Κόκκινο 18» για παρατήρηση.                                                                                   | 94 |
| <b><u>Εικόνα 27:</u></b> Σχηματική απεικόνιση προεπεξεργασμένης κυματοειδής πορώδης επιφάνειας με κατά βάση φθοριούχα σύνδεση, για την αξιοποίηση της ως μια πιθανή μέθοδος για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας σε MOFs.                                                                 | 96 |
| <b><u>Εικόνα 28:</u></b> a) Ορθογραφική επιφάνεια του συνθετοποιημένου UHMOF-100 α. b) έναν ενιαίο φθορικό πόρο UHMOF-100. c) διακοσμημένα φθορικά κενά στην επιφάνεια του                                                                                                                | 97 |

Connolly. **d)** PXRD προφίλ για διάφορες φάσεις του UHMOF-100, επικυρώνοντας την μαλακή πορώδη κρυσταλλικότητα και τη σταθερότητα του νερού.

**Εικόνα 29:** Εξωτερική τροποποίηση μοριακού επιπέδου για υπερδροφοβικά MOFs χρησιμοποιώντας OPA. 98

**Εικόνα 30:** Α) Απελευθέρωση φορτίου από το πολυπεπτίδιο MOF με διαφορετικά ερεθίσματα όπως η DNάση I, το ένζυμο χάραξης (Nt.BbvCI), η ενδονουκλεάση (EcoRI) και η εξωνουκλεάση (Exo III) ως βιοκαταλύτες. 100

Β) Απελευθέρωση του φαρμάκου από την ATP.

**Εικόνα 31:** Ελεγχόμενη από το μέγεθος σύνθεση της πορφυρίνης Zr-MOF (PCN-224) για φωτοδυναμική θεραπεία. 102

**Εικόνα 32:** Α) Σύζευξη νουκλεϊκού οξέος-MOF μέσω ομοιοπολικής αντίδρασης κλικ. Β) Άμεση σύνδεση φωσφορικού-τερματικού DNA με MOF. 108

**Εικόνα 33:** Η anti- και gauche- διαμόρφωση του υποκαταστάτη bra λόγω στροφής του δεσμού -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-. 123

**Εικόνα 34:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Ni<sup>II</sup> στο κατιόν [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> του πολυμερούς ένταξης **1**. Πράξεις συμμετρίας: (') -x, -y, z; (") y, x, 1.5-z; (""') -y, -x, 1.5-z. 124

**Εικόνα 35:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **1**. 125

**Εικόνα 36:** Το αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **1** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα MeO<sup>-</sup> ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια H<sub>2</sub>O (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας). 125

**Εικόνα 37:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος Ni<sup>II</sup> στο κατιόν [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> του πολυμερούς ένταξης **2**. Πράξεις συμμετρίας: (') 1-x, 1-y, z; (") 0.5-y, 1.5-x, 0.5+z; (""') 0.5+y, 0.5-x, -0.5+z. 127

**Εικόνα 38:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **2**. 128

**Εικόνα 39:** Το αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **2** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα MeO<sup>-</sup> ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια H<sub>2</sub>O (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας). 128

- Εικόνα 40:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **4**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $-x, -y, z$ ; (")  $0.5-y, 0.5-x, 0.5+z$ ; (""')  $-0.5+y, -0.5+x, 0.5+z$ . 131
- Εικόνα 41:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **4**. 131
- Εικόνα 42:** Το αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **4** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα  $\text{MeO}^-$  ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας). 132
- Εικόνα 43:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **6**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $x, 0.5-y, 0.5-z$ ; (")  $1+x, 0.5-y, 0.5-z$ ; (""')  $1+x, y, z$ . 134
- Εικόνα 44:** Η μονοδιάστατη δομή του πολυμερούς συμπλόκου **6**. 135
- Εικόνα 45:** Το διδιάστατο υπερμοριακό πλέγμα στη δομή του **6**. 135
- Εικόνα 46:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bpa})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$  του πολυμερούς ένταξης **7**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $0.5+x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (")  $-x, y, 0.5-z$ . 137
- Εικόνα 47:** Το διδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς **7**. Με κόκκινο φαίνεται το πλέγμα που δημιουργείται μέσω των γεφυρωτικών  $\text{bpa}$  υποκαταστατών με anti- διαμόρφωση και με μπλε φαίνονται οι  $\text{bpa}$  υποκαταστάτες με gauche- διαμόρφωση. 138
- Εικόνα 48:** Το διδιάστατο πλέγμα του **7** όπως φαίνεται παράλληλα στο  $bc$  κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Με μπλε τονίζονται οι υποκαταστάτες  $\text{bpa}$  με gauche- διαμόρφωση. 138
- Εικόνα 49:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **10**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $-x, -y, z$ ; (")  $0.5-y, 0.5-x, 0.5+z$ ; (""')  $-0.5+y, -0.5+x, 0.5+z$ . 141
- Εικόνα 50:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **10** 141
- Εικόνα 51:** Το αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **10** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα  $\text{NO}_3^-$  ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας). 142



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b><u>Πίνακας 1:</u></b> Οξειδωτικές καταστάσεις και στερεοχημεία του Ni.                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <b>33</b>  |
| <b><u>Πίνακας 2:</u></b> Ιδιότητες των υδρόφοβων MOFs όπως η γωνία επαφής (CA), η μετασυνθετική τροποποίηση (PSM), ο αυτοκαθαρισμός (SC), η σταθερότητα του pH (SC), η σταθερότητα υγρασίας (MS), η θερμική σταθερότητα (TS), το φάσμα σταθερότητας ιοντικού διαλύματος (ISSR), το Brunauer-Emmett-Teller (BET) εμβαδόν επιφάνειας (SA) και το η-οκταδεκυλοφωσφονικό οξύ (OPA). | <b>95</b>  |
| <b><u>Πίνακας 3:</u></b> Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα $1 \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$ , <b>2</b> and $4 \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                                                                             | <b>115</b> |
| <b><u>Πίνακας 4:</u></b> Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα $6 \cdot 2n\text{MeOH}$ , $7 \cdot 0.5n\text{MeOH}$ and $10 \cdot 2n\text{MeOH} \cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$ .                                                                                                                                                                                              | <b>117</b> |
| <b><u>Πίνακας 5:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ του πολυμερούς ένταξης <b>1</b> .                                                                                                                                                                                                                     | <b>126</b> |
| <b><u>Πίνακας 6:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ του πολυμερούς ένταξης <b>2</b> .                                                                                                                                                                                                                     | <b>129</b> |
| <b><u>Πίνακας 7:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ του πολυμερούς ένταξης <b>4</b> .                                                                                                                                                                                                                     | <b>133</b> |
| <b><u>Πίνακας 8:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ του πολυμερούς ένταξης <b>6</b> .                                                                                                                                                                                                                     | <b>137</b> |
| <b><u>Πίνακας 9:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$ του πολυμερούς ένταξης <b>7</b> .                                                                                                                                                                                                                           | <b>139</b> |
| <b><u>Πίνακας 10:</u></b> Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν $[\text{Ni}(\text{bre})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ του πολυμερούς ένταξης <b>10</b> .                                                                                                                                                                                                                   | <b>143</b> |



## Α. Θεωρητικό μέρος

### 1. Η Χημεία του Ni<sup>[1-6]</sup>

#### 1.1. Το Μέταλλο

Το μέταλλο που είναι γνωστό ως «ο χαλκός του διαβόλου» ονομάζεται νικέλιο. Τον 18<sup>ο</sup> αιώνα, στη Σαξονία, οι μεταλλωρύχοι γνώριζαν ένα ερυθρώπο μέταλλευμα που έμοιαζε με το οξείδιο του χαλκού(I), Cu<sub>2</sub>O, από το οποίο όμως δεν μπορούσαν με κανένα τρόπο να πάρουν χαλκό. Έτσι, θεώρησαν το μέταλλευμα μαγεμένο και το ονόμασαν Κουπφερνίκελ (*Kupfer-nickel*, στα Γερμανικά *Kupfer* σημαίνει χαλκός και *Nickel* είναι το κακό πνεύμα, ο διάβολος). Το 1751, στη Στοκχόλμη, ο Σουηδός χημικός και ορυκτολόγος Cronstedt απομόνωσε από το ορυκτό νικελίτης (NiAs) ένα νέο μέταλλο, το νικέλιο. Αργότερα διαπίστωσε ότι το ίδιο μέταλλο υπήρχε και στο κουπφερνίκελ της Σαξονίας. Το νικέλιο παρασκευάστηκε, για πρώτη φορά, σε καθαρή μορφή το 1775 από τον Σουηδό χημικό Bergmann. Το νικέλιο είναι ευρύτατα διαδεδομένο στη φύση ενωμένο με το αρσενικό, το αντιμόνιο και το θείο. Τα κυριότερα μεταλλεύματα του νικελίου είναι το ορυκτό γαρνιερίτης, που αποτελεί ένυδρο πυριτικό άλας μαγνησίου-νικελίου και συναντάται κυρίως στη Νέα Καλχηδόνα και οι σιδηροπυρίτες του Καναδά που περιέχουν 3-5% νικέλιο. Στην Ελλάδα συναντάται ο γαρνιερίτης με 1-3% νικέλιο στη περιοχή της Λάρυμνας, όπου από το 1953 βρίσκονται εγκαταστάσεις παρασκευής σιδηρονικελίου με ταυτόχρονη εκμετάλλευση και του σιδηρούχου μεταλλεύματος μέσα στο οποίο απαντάται και το νικέλιο.

Το νικέλιο είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 28. Η σχετική ατομική του μάζα είναι 58.71, ενώ η ηλεκτρονική του διαμόρφωση είναι [Ar]4s<sup>2</sup> 3d<sup>8</sup>. Το σημείο τήξεως του νικελίου είναι 1452°C, ενώ το σημείο βρασμού του είναι 2732°C. Το νικέλιο είναι ασημί-άσπρο μέταλλο, με υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Είναι αρκετά ανθεκτικό στον αέρα και στο νερό στις συνήθεις θερμοκρασίες όταν είναι συμπαγές και ηλεκτροαποτίθεται ως προστατευτικό επίστρωμα. Επειδή το νικέλιο αντιδρά πολύ αργά με φθόριο, το μέταλλο και μερικά κράματά του χρησιμοποιούνται για να αποθηκεύουν F<sub>2</sub> και άλλα διαβρωτικά φθορίδια. Είναι επίσης σιδηρομαγνητικό υλικό, αλλά όχι τόσο όσο ο σίδηρος.

Το μέταλλο είναι μέτρια ηλεκτροθετικό:



και διαλύεται εύκολα σε αραιά ανόργανα οξέα. Όπως ο σίδηρος, δεν διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ επειδή μεταπίπτει στην παθητική του κατάσταση.

Οι γνωστές οξειδωτικές καταστάσεις του νικελίου είναι οι: 0, +I, +II, +III και +IV. Η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση είναι η +II. Οι πιο χαμηλές οξειδωτικές καταστάσεις παρατηρούνται σε οργανομεταλλικές ενώσεις.

## 1.2. Η Χημεία του Ni<sup>II</sup>

### 1.2.1. Δυσαιδικές ενώσεις του Ni<sup>II</sup>

Το οξείδιο του νικελίου(II), ένα πράσινο στερεό με τη δομή του ορυκτού άλατος, σχηματίζεται όταν το υδροξείδιο του νικελίου, το ανθρακικό νικέλιο, το οξαλικό νικέλιο ή το νιτρικό νικέλιο θερμαίνονται. Είναι αδιάλυτο σε νερό, αλλά διαλύεται εύκολα σε οξέα.

Το υδροξείδιο του νικελίου,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , μπορεί να καταβυθιστεί από υδατικά διαλύματα αλάτων του  $\text{Ni}^{2+}$  με προσθήκη υδροξειδίων των αλκαλιμετάλλων, σχηματίζοντας ένα ογκώδες πράσινο ζελέ το οποίο κρυσταλλώνεται [δομή  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] κατά την μακροχρόνια παραμονή του. Διαλύεται εύκολα σε οξέα ( $K_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-16}$ ) και επίσης σε υδατική αμμωνία σχηματίζοντας άμινο σύμπλοκα. Το  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  δεν είναι επαμφοτερίζον.

Η προσθήκη θειούχων ιόντων σε υδατικά διαλύματα  $\text{Ni}^{2+}$  καταβυθίζει μαύρο στερεό  $\text{NiS}$ . Αυτό είναι αρχικά διαλυτό σε οξέα, αλλά όπως το  $\text{CoS}$ , με έκθεσή του στον αέρα σύντομα γίνεται αδιάλυτο εξαιτίας της μετατροπής του σε  $\text{Ni}(\text{OH})\text{S}$ . Η σύντηξη Ni, S και BaS δίνει  $\text{BaNiS}_2$ , το οποίο σχηματίζει μαύρα πλακίδια· αυτό το προϊόν είναι μεταλλικό και έχει το Ni σε τετραγωνική πυραμιδική ένταξη.

Και τα τέσσερα αλογονίδια του νικελίου είναι γνωστά στην άνυδρη μορφή. Εκτός από το φθορίδιο, το οποίο παρασκευάζεται καλύτερα έμμεσα, αυτά μπορούν να παραχθούν με απευθείας αντίδραση των στοιχείων. Όλα τα αλογονίδια είναι διαλυτά στο νερό (το φθορίδιο μέτρια) και από υδατικά διαλύματα μπορούν να κρυσταλλωθούν ως εξυδρίτες, εκτός από το φθορίδιο το οποίο δίνει  $\text{NiF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Το στερεό  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  έχει τη δομή *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  αλλά δίνει το εξυδατο σύμπλοκο ιόν σε διάλυμα. Με θέρμανση υπό κενό, σχηματίζεται το άνυδρο  $\text{NiCl}_2$  ως ένα κίτρινο στερεό. Προσθήκη περίσσειας  $\text{Cl}^-$  σε διαλύματα χλωριδίου του νικελίου δίνει το ιόν  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  το οποίο, όπως τα τετρααλόγονο σύμπλοκα ιόντα άλλων δισθενών μετάλλων, είναι τετραεδρικό.

Προσθήκη ιόντων  $\text{CN}^-$  σε υδατικό  $\text{Ni}^{II}$  έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση του *κυανιδίου* ως μία πράσινη ένυδρη μορφή. Όταν θερμανθεί από τους  $180^\circ\text{C}$  έως τους  $200^\circ\text{C}$  η ένυδρη μορφή μετατρέπεται στο κίτρινο-καφέ, άνυδρο  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ . Το πράσινο ίζημα εύκολα επαναδιαλύεται σε περίσσεια των κυανιδίων σχηματίζοντας το κίτρινο ιόν  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , το οποίο είναι θερμοδυναμικά πολύ σταθερό και κινητικά αδρανές απελευθερώνοντας πολύ αργά ιόντα  $\text{CN}^-$ . Πολλά ένυδρα άλατα αυτού του ιόντος, για παράδειγμα το  $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , μπορούν να κρυσταλλωθούν από τέτοια διαλύματα. Σε πυκνά κυανιούχα διαλύματα, ένα επιπλέον  $\text{CN}^-$  δίνει το κόκκινο ιόν  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ . Το θειοκυανιούχο νικέλιο(II) είναι γνωστό ως ένα κίτρινο-καφέ ένυδρο στερεό το οποίο αντιδρά με περίσσεια  $\text{SCN}^-$  για να σχηματίσει τα ιόντα  $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$  και  $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ .

Άλλες δυαδικές ενώσεις του νικελίου, πιθανά όχι όλες στοιχειομετρικές, μπορούν να ληφθούν από απευθείας αντίδραση του νικελίου με ποικιλία αμετάλλων, όπως P, As, Sb, S, Se, Te, C και B.

Επίσης είναι γνωστά πολλά άλατα του νικελίου όπως για παράδειγμα τα  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , τα περισσότερα από τα οποία είναι υδατοδιαλυτά. Εξαίρεση αποτελεί το ανθρακικό άλας  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  το οποίο καταβυθίζεται από διαλύματα  $\text{Ni}^{II}$  με την προσθήκη όξινου ανθρακικού αλκαλίου, και το φωσφορικό άλας  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Τα υδατικά διαλύματα  $\text{Ni}^{II}$ , απουσία ισχυρού παράγοντα ένταξης, περιέχουν το πράσινο εξυδατο ιόν νικελίου,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , το οποίο επίσης υπάρχει και στα ένυδρα άλατα  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

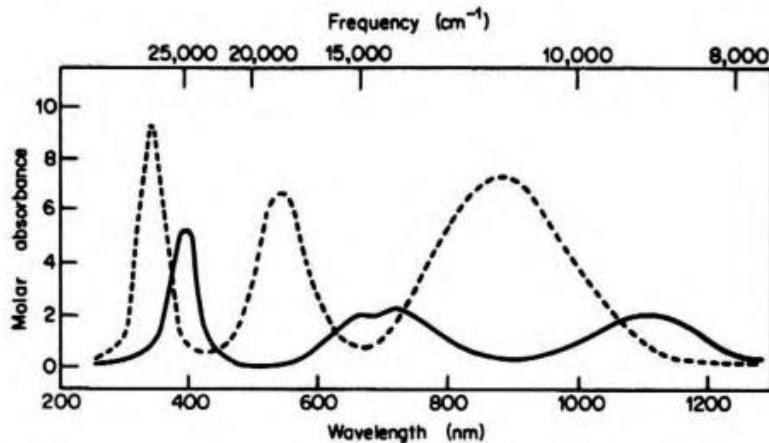
### 1.2.2. Σύμπλοκες ενώσεις του $\text{Ni}^{\text{II}}$

Το νικέλιο(II) σχηματίζει ένα μεγάλο αριθμό συμπλόκων με αριθμούς ένταξης 3 έως 6 (**Πίνακας 1**). Μαλακοί υποκαταστάτες (HSAB), όπως αυτοί που έχουν P και S, δίνουν 4-ενταγμένα είδη με μία ισχυρή προτίμηση για επίπεδη τετραγωνική στερεοχημεία. Το νικέλιο έχει μια ισχυρή τάση να προσθέτει έναν επιπλέον υποκαταστάτη και να δίνει 5-ενταγμένες ενώσεις· διαφέρει σε αυτό από τα ομόλογα των  $\text{Pd}^{\text{II}}$  και  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Συνεπώς, οι αντιδράσεις ανταλλαγής για το  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι προσεταιριστικές, ενώ στη χημεία των  $\text{Pd}^{\text{II}}$  και  $\text{Pt}^{\text{II}}$  επικρατούν αφεταιριστικοί μηχανισμοί.

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη περίπλοκων ισορροπιών, συχνά εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, που περιλαμβάνουν διαφορετικούς δομικούς τύπους.

#### Οκταεδρικά Σύμπλοκα

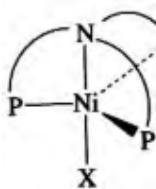
Ο μεγαλύτερος αριθμός ένταξης του νικελίου(II) είναι 6. Ένας σημαντικός αριθμός ουδέτερων υποκαταστατών, ειδικά αμίνες, αντικαθιστούν μερικά ή όλα τα μόρια νερού στο οκταεδρικό ιόν  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  για να σχηματιστούν σύμπλοκα όπως τα *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$  και  $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{SO}_4)$ . Αυτά τα σύμπλοκα είναι μπλε ή μωβ, σε αντίθεση με το ιόν του εξαϋδατο νικελίου που είναι λαμπερό πράσινο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας των μετατοπίσεων στις ταινίες απορρόφησης όταν οι ύδατο υποκαταστάτες αντικαθίστανται από άλλους που βρίσκονται προς το δεξιότερο άκρο της φασματοχημικής σειράς. Αυτό φαίνεται στην **Εικόνα 1**, όπου παρατίθενται τα φάσματα των  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  και  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ . Τρεις επιτρεπόμενες λόγω spin μεταπτώσεις αναμένονται από το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για τα  $d^8$  ιόντα. Αυτές οι ταινίες διακρίνονται καθαρά στην **Εικόνα 1**. Στα οκταεδρικά σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  η τιμή της ενεργού μαγνητικής ροπής,  $\mu_{\text{eff}}$ , κυμαίνεται στην περιοχή 2.9-3.4 B.M., λόγω μικρής τροχιακής συνεισφοράς.



**Εικόνα 1:** Φάσματα απορρόφησης των ιόντων  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (συνεχής γραμμή) και  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  (διακεκομμένη γραμμή).

#### Πενταενταγμένα Σύμπλοκα του Νικελίου(II)

Ένας σημαντικός αριθμός τριγωνικών διπυραμιδικών και τετραγωνικών πυραμιδικών συμπλόκων υπάρχει και είναι γνωστά τέτοια παραδείγματα μορίων υψηλού ( $S = 1$ ) και χαμηλού spin ( $S = 0$ ) της κάθε γεωμετρίας. Πολλά από τα τριγωνικά διπυραμιδικά σύμπλοκα περιέχουν έναν από τους τριποδικούς υποκαταστάτες, όπως  $\text{pp}_3$  και  $\text{np}_3$ , και έχουν το δομικό τύπο που φαίνεται παρακάτω (A-I). Ο πέμπτος υποκαταστάτης είναι συνήθως ένα ιόν αλογόνου, αν και το υδρίδιο,θειολάτο ιόντα, αλκύλια και άλλοι ανιοντικοί υποκαταστάτες είναι επίσης γνωστοί· τα σύμπλοκα είναι επομένως κατιοντικά με φορτίο +1. Οι σύμπλοκες αυτές ενώσεις είναι συνήθως διαμαγνητικές και έχουν τη δομή τριγωνικής διπυραμίδας (*tbp*). Το σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]^+$  είναι υψηλού spin, αλλά η αντικατάσταση του ατόμου N του υποκαταστάτη από P, S, As, Se κλπ επιφέρει μεγαλύτερη διάσχιση του πεδίου υποκαταστατών και σταθεροποίηση της χαμηλού spin διαμόρφωσης. Άλλα παραδείγματα χαμηλού spin, 5-ενταγμένων συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  περιλαμβάνουν ενώσεις όπως  $[\text{NiL}_5]^{2+}$ ,  $[\text{NiL}_3\text{X}_2]$  και  $[\text{NiL}_4\text{X}]^+$  (όπου L= φωσφίνη ή αρσίνη). Σε πολλές περιπτώσεις οι υποκαταστάτες είναι μονοδοντικοί, όπως στο  $[\text{Ni}(\text{SbMe}_3)_5]^{2+}$ , στο  $[\text{NiBr}(\text{PMe}_3)_4]^+$ , στο  $[\text{NiMe}(\text{PMe}_3)_4]^+$  και στο  $[\text{NiX}_2(\text{SbMe}_3)_3]$ .

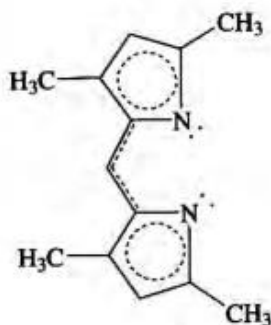


A-I

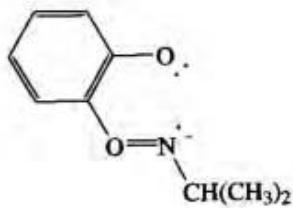
Το ιόν  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$  σχηματίζει άλατα με κατάλληλα μεγάλα κατιόντα και συνήθως υιοθετεί την τετραγωνική πυραμιδική (*sp*) γεωμετρία. Στο σύμπλοκο  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα ιόντα  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , το ένα με *sp* γεωμετρία και το άλλο με *tbp* γεωμετρία. Όμως, όταν αυτή η ένωση αφυδατώνεται ή υπόκειται σε πίεση προκαλούνται αλλαγές στην κρυσταλλική δομή και η *tbp* γεωμετρία γίνεται *sp*. Υπάρχει ένας αριθμός 5-ενταγμένων συμπλόκων με Ο-υποκαταστάτες ασθενούς πεδίου, για παράδειγμα το  $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{AsO})_5](\text{ClO}_4)_2$  που είναι υψηλού spin.

#### Τετραεδρικά Σύμπλοκα

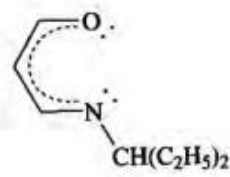
Αυτά είναι κυρίως των ακόλουθων στοιχειομετρικών τύπων:  $[\text{NiX}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NiX}_3\text{L}]^-$ ,  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  και  $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]$ , όπου το X είναι ένα αλογονίδιο ή SPh, ο L είναι ένας ουδέτερος υποκαταστάτης όπως η φωσφίνη, το οξείδιο της φωσφίνης ή η αρσίνη, και το L-L είναι διδοντικός υποκαταστάτης, π.χ. οι υποκαταστάτες A-II, A-III και A-IV.



A-II



A-III



A-IV



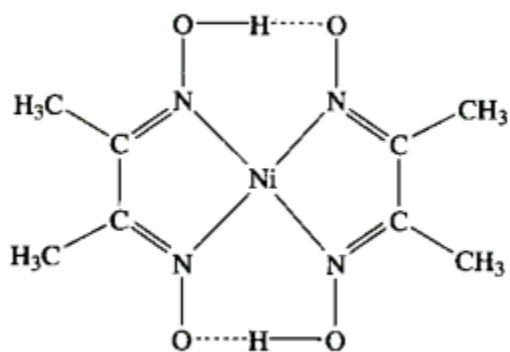
Αυτά τα τρία διδοντικά ανιόντα περιέχουν αρκετά ογκώδεις υποκατεστημένες ομάδες στο Ν ή σε γειτονικές θέσεις, οπότε τα σύμπλοκα  $[\text{Ni}(\text{L-L})_2]$  δεν μπορούν να είναι επίπεδα. Όταν οι υποκατεστημένες ομάδες είναι μικρού μεγέθους, σχηματίζονται επίπεδα ή σχεδόν επίπεδα σύμπλοκα. Πρέπει να τονιστεί ότι εκτός από τα είδη  $[\text{NiX}_4]^{2-}$ , μία αυστηρά τετραεδρική διαμόρφωση δεν μπορεί να αναμένεται. Στα τετραεδρικά σύμπλοκα του  $\text{Ni}(\text{II})$ , η τιμή της ενεργού μαγνητικής ροπής,  $\mu_{\text{eff}}$ , κυμαίνεται στην περιοχή 3.5 - 4.0 B.M., λόγω μεγάλης τροχιακής συνεισφοράς.

### Επίπεδα Τετραγωνικά Σύμπλοκα

Για τη μεγαλύτερη πλειοψηφία των 4-ενταγμένων συμπλόκων του νικελίου(II), προτιμάται η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Αυτή είναι μία φυσική συνέπεια της  $d^8$  διαμόρφωσης, επειδή η διευθέτηση των ατόμων-δοτών των επίπεδων υποκαταστατών γίνεται η αιτία ένα από τα d τροχιακά ( $d_{x^2-y^2}$ ) να είναι ενεργειακά πολύ υψηλά και έτσι τα οκτώ ηλεκτρόνια να μπορούν να καταλάβουν τα άλλα τέσσερα d τροχιακά, αφήνοντας αυτό το ισχυρά αντιδεσμικό τροχιακό κενό. Στην τετραεδρική ένταξη, από την άλλη πλευρά, η κατάληψη αντιδεσμικών τροχιακών είναι αναπόφευκτη.

Σχεδόν όλα τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι διαμαγνητικά (υπάρχουν μόνο μία ή δύο εξαιρέσεις). Αυτά είναι συνήθως κόκκινα, κίτρινα ή καφέ εξαιτίας της παρουσίας μίας ταινίας απορρόφησης μέτριας έντασης στην περιοχή 450-600 nm ( $\epsilon = 60$ ), ενώ άλλα χρώματα επικρατούν όταν υπάρχουν επιπλέον ταινίες απορρόφησης.

Ως σημαντικά παραδείγματα επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων μπορούμε να αναφέρουμε το κίτρινο  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , το κόκκινο δις(διμεθυλογλυοξιμάτο)νικέλιο(II) (A-V), το οποίο δίνει ένα «στοιβαγμένο» πολυμερές και οι κίτρινες ή πορτοκαλοκαφέ ενώσεις  $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$  (R= αλκύλιο ή αρύλιο).



A-V

**Πίνακας 1:** Οξειδωτικές καταστάσεις και στερεοχημεία του Ni.

| Οξειδωτική Κατάσταση             | Αριθμοί Ένταξης | Γεωμετρία   | Παραδείγματα                                                                                        |
|----------------------------------|-----------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ni <sup>0</sup>                  | 2               | Γραμμική    | [Ni(1,3diarylimidazolylidene) <sub>2</sub> ]                                                        |
| Ni <sup>0</sup>                  | 3               | ?           | Ni[P(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-Me) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>                              |
| Ni <sup>0</sup>                  | 4               | Τετραεδρική | [Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ], [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> , [Ni(CO) <sub>4</sub> ] |
| Ni <sup>0</sup>                  | 5               | ?           | [NiH[P(OEt) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>                                              |
| Ni <sup>I</sup> , d <sup>9</sup> | 4               | Τετραεδρική | [Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br]                                                             |

|                               |       |                               |                                                                                                                                              |
|-------------------------------|-------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | 3     | Επίπεδη τριγωνική             | $[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$ , $[\text{Ni}_2(\text{NR}_2)_4]$                                                                             |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | $4^a$ | Επίπεδη τετραγωνική           | $[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,<br>$[\text{Ni}(\text{DMGH})_2]$                                        |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | $4^a$ | Τετραεδρική                   | $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$                                                                                   |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | 5     | Τετραγωνική<br>πυραμιδική     | $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , $\text{BaNiS}$ , $[\text{Ni}_2\text{Cl}_8]^{4-}$                                                           |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | 5     | Τριγωνική<br>διπυραμιδική     | $[\text{NiX}(\text{trident})]^{+\beta}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ,<br>$\text{Ni}(\text{SiCl}_3)_2(\text{CO})_3$                     |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | $6^a$ | Οκταεδρική                    | $\text{NiO}$ , $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ , $\text{KNiF}_3$ ,<br>$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ |
| $\text{Ni}^{\text{II}}, d^8$  | 6     | Τριγωνική<br>πρισματική       | $\text{NiAs}$                                                                                                                                |
| $\text{Ni}^{\text{III}}, d^7$ | 5     | Τριγωνική<br>διπυραμιδική     | $[\text{NiBr}_3(\text{PR}_3)_2]$                                                                                                             |
| $\text{Ni}^{\text{III}}, d^7$ | 6     | Οκταεδρική<br>(παραμορφωμένη) | $[\text{Ni}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]^+$ , $[\text{NiF}_6]^{3-}$                                                                           |
| $\text{Ni}^{\text{IV}}, d^6$  | 6     | Οκταεδρική<br>(παραμορφωμένη) | $[\text{K}_2\text{NiF}_6]$ , $\{\text{Ni}[\text{Bu}_2(\text{dtc})]_3\}^+$ ,<br>$\{\text{Ni}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]_3\}^{2-}$    |

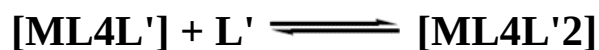
<sup>a</sup> Οι πιο συνηθισμένες γεωμετρίες, <sup>β</sup> trident = τριδοντικός υποκαταστάτης.

### 1.2.3. «Ανώμαλη» Συμπεριφορά των Συμπλόκων του Ni<sup>II</sup>

Ένας σημαντικός αριθμός συμπλόκων του νικελίου(II) δεν συμπεριφέρεται ομαλά σύμφωνα με τις προσδοκίες για τους διακριτούς δομικούς τύπους, και στο παρελθόν αυτά έχουν ονομαστεί «ανώμαλα». Όλες οι ανωμαλίες μπορούν ικανοποιητικά να εξηγηθούν σε σχέση με διαμορφωτικές ή δομικές αλλαγές. Σήμερα η ονομασία «ανώμαλα» σύμπλοκα δεν είναι πια κατάλληλη. Οι τρεις κύριες δομικές και διαμορφωτικές αλλαγές που υφίστανται τα σύμπλοκα του νικελίου(II) περιγράφονται και διευκρινίζονται περιληπτικά παρακάτω:

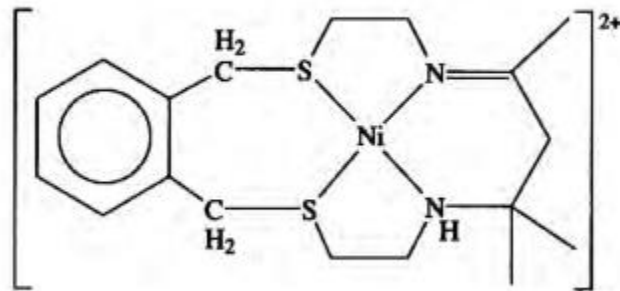
#### 1. Σχηματισμός 5- και 6- ενταγμένων συμπλόκων με προσθήκη υποκαταστατών σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα

Για κάθε επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο [NiL<sub>4</sub>], οι παρακάτω ισορροπίες με επιπλέον υποκαταστάτες L' μπορούν δυνητικά να υπάρξουν .



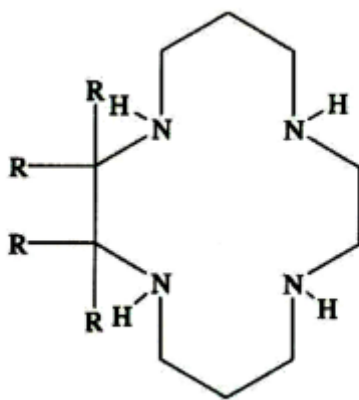
Στην περίπτωση όπου L = L' = CN<sup>-</sup>, μόνο το 5-ενταγμένο είδος σχηματίζεται, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις οι ισορροπίες ευνοούν τα 6-ενταγμένα είδη που έχουν *trans* δομές και δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Μία ενδιαφέρουσα ομάδα ενώσεων είναι τα ιόντα [NiL]<sup>2+</sup>, όπως φαίνεται στο A-VI. Στο υπερχλωρικό άλας [NiL](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, το ιόν του νικελίου είναι 4-ενταγμένο, και η ένωση είναι κόκκινη και διαμαγνητική. Οι ενώσεις [NiLX]X (X= Cl, Br, I) είναι μπλε ή πράσινες και έχουν 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Το κατιοντικό σύμπλοκο είναι 5-ενταγμένο με γεωμετρία *sp*, ενώ το σύμπλοκο [NiL(NCS)<sub>2</sub>] είναι οκταεδρικό, βιολετί, και έχει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια.



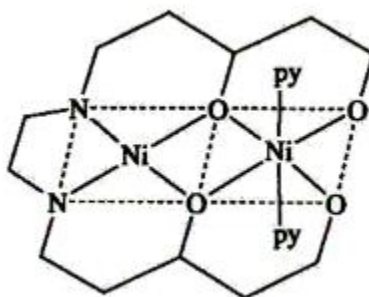
A-VI

Οι δομές πολλών συμπλόκων του Ni(II) είναι πολύ ευαίσθητες στις στεreoχημικές επιδράσεις. Αυτές οι επιδράσεις αντανακλώνται επίσης στα οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Σύμπλοκα των υποκαταστατών του γενικού τύπου “cyclam” (A-VII) είναι ιδιαίτερα σταθερά και μπορούν να υπάρχουν ως 4-, 5- ή 6-ενταγμένες ενώσεις στη στερεά κατάσταση, ανάλογα με τη φύση του R. Εάν R = Me, συνυπάρχουν στην ίδια μοναδιαία κυψελίδα, επίπεδες και *sp* δομές.



A-VII

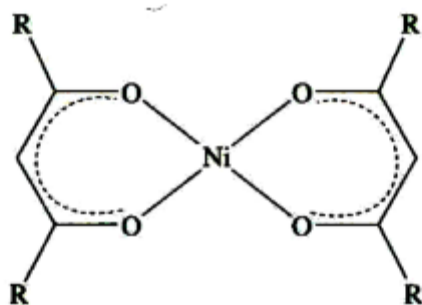
Το σύμπλοκο A-VIII είναι ενδιαφέρον γιατί περιέχει, δίπλα-δίπλα, χαμηλού spin, επίπεδο τετραγωνικό  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , και υψηλού spin οκταεδρικό  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .



A-VIII

## 2. Ισορροπίες μονομερών-πολυμερών

Σε πολλές περιπτώσεις, 4-ενταγμένα σύμπλοκα συνδέονται ή πολυμερίζονται, για να δώσουν χημικά είδη όπου τα ιόντα του νικελίου γίνονται 5- ή 6-ενταγμένα. Σε ορισμένες περιπτώσεις η σύνδεση είναι πολύ ισχυρή και τα 4-ενταγμένα μονομερή παρατηρούνται μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε άλλες περιπτώσεις η θέση της ισορροπίας είναι τέτοια ώστε κόκκινα, διαμαγνητικά μονομερή και πράσινα ή μπλε, παραμαγνητικά πολυμερή να συνυπάρχουν. Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ένα κλασικό παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι τα διάφορα β-κετοενολάτο σύμπλοκα A-IX. Εάν η ομάδα R είναι ογκώδης, π.χ.  $\text{CMe}_3$ , τότε προκύπτει ένα κόκκινο διαμαγνητικό, επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο. Αντίθετα όταν  $\text{R} = \text{Me}$ , σχηματίζεται ένα πράσινο παραμαγνητικό ένυδρο σύμπλοκο, που με απομάκρυνση των ενταγμένων μορίων  $\text{H}_2\text{O}$ , τριμερίζεται.



A-IX

### 3. Επίπεδη τετραγωνική-τετραεδρική ισορροπία και ισομέρεια

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι σύμπλοκα του νικελίου μερικών στοιχειομετρικών τύπων, π.χ. αυτά με υποκαταστάτες δύο ιόντα αλογονιδίου και δύο φωσφίνες ή με δύο σαλικυλαλδιμινάτο ιόντα, μπορούν να έχουν είτε επίπεδες είτε τετραεδρικές δομές, ανάλογα με την χημική ταυτότητα των υποκαταστατών. Για παράδειγμα, στις περιπτώσεις  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ , όταν ο L είναι τριφαινυλοφωσφίνη, παρατηρούνται τετραεδρικές δομές, ενώ τα σύμπλοκα με τριαλκυλοφωσφίνες είναι γενικά επίπεδα τετραγωνικά. Ίσως δεν είναι τότε έκπληξη ότι σύμπλοκα  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$ , όπου ο L είναι μία μικτή αλκυλοαρυλοφωσφίνη, υπάρχουν σε διάλυμα σε μία ισορροπία μεταξύ τετραεδρικών και τετραγωνικών μορφών. Η επίδραση των ποικίλων R ομάδων στις φωσφίνες είναι σχεδόν εξ' ολοκλήρου ηλεκτρονική και όχι στερεοχημική. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι δυνατόν να απομονώσουμε δύο κρυσταλλικές μορφές μιας ένωσης, είτε μία κίτρινη ή κόκκινη και διαμαγνητική, είτε μία πράσινη ή μπλε με 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αξιοσημείωτη είναι η ένωση  $[\text{NiBr}_2\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\}_2]$ , όπου τετραεδρικά και επίπεδα τετραγωνικά μόρια βρίσκονται μαζί στην ίδια κρυσταλλική ουσία.

### 1.3. Η Χημεία του $\text{Ni}^{\text{III}}$

#### 1.3.1. Αναδικές ενώσεις του $\text{Ni}^{\text{III}}$

Το φθορίδιο του νικελίου(III) έχει παρασκευασθεί ως ένα ακάθαρτο μαύρο μη κρυσταλλικό στερεό με θερμική αποσύνθεση του  $\text{NiF}_4$  στους  $0^\circ\text{C}$ . Υπάρχουν διάφορες μορφές. Το  $\text{NiF}_3$  είναι σταθερό στους  $20^\circ\text{C}$  αλλά χάνει  $\text{F}_2$  υπό θέρμανση για να δώσει  $\text{NiF}_2$ . Είναι ένα πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο.

Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την ύπαρξη του  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , αλλά υπάρχουν δύο αποδεδειγμένες κρυσταλλικές μορφές του μαύρου  $\text{NiO}(\text{OH})$ . Το πιο κοινό  $\beta\text{-NiO}(\text{OH})$  παραλαμβάνεται από την οξείδωση διαλυμάτων νιτρικού νικελίου(II) με βρώμιο σε υδατικό υδροξείδιο του καλίου κάτω από τους  $25^\circ\text{C}$ . Είναι διαλυτό σε οξέα με γήρανση, ή με οξείδωση σε θερμά διαλύματα, παραλαμβάνεται ένα υδροξείδιο  $\text{Ni}^{\text{II}} - \text{Ni}^{\text{III}}$  της στοιχειομετρίας  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ . Η οξείδωση αλκαλικών διαλυμάτων του θεικού νικελίου με  $\text{NaOCl}$  δίνει ένα μαύρο «υπεροξείδιο» με τύπο  $\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Αυτό είναι ασταθές, ανάγεται εύκολα από το νερό, αλλά είναι ένα χρήσιμο οξειδωτικό μέσο για οργανικές ενώσεις.

Η ένωση  $\text{NaNiO}_2$  και αρκετές συναφείς με αυτή φαίνονται να είναι μοναδικές. Μπορούν να παρασκευασθούν με διοχέτευση οξυγόνου μέσα από τηγμένα υδροξείδια των αλκαλιμετάλλων που περιέχονται σε δοχεία νικελίου στους  $800^\circ\text{C}$  περίπου. Άλλα οξείδια και φάσεις οξειδίων μπορούν να ληφθούν θερμαίνοντας το  $\text{NiO}$  με αλκάλια ή οξείδια αλκαλικών γαιών παρουσία οξυγόνου. Αυτά τα μικτά οξείδια απελευθερώνουν οξυγόνο ύστερα από κατεργασία με νερό ή με οξύ.

#### 1.3.2. Σύμπλοκες ενώσεις του $\text{Ni}^{\text{III}}$

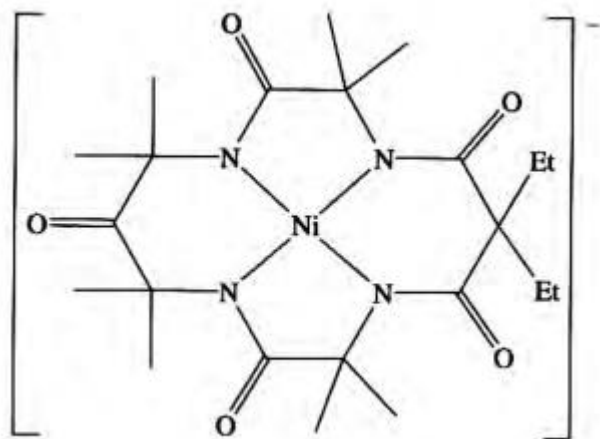
Το ενδιαφέρον για τα σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{III}}$  έχει αυξηθεί σημαντικά εξαιτίας της πιθανής παρουσίας αυτής της οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου στα νικελοένζυμα. Όπως άλλα τρισθενή ιόντα ( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ), το  $\text{Ni}^{\text{III}}$  σχηματίζει ένα «βασικό οξικό άλας»,  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OOCR})_6\text{L}_3]^+$ . Η οξείδωση των καφέ χηλικών συμπλόκων  $[\text{Ni}^{\text{III}}_2(\text{L-L})_2]$  με πυκνό  $\text{HNO}_3$  παρέχει πράσινο  $[\text{Ni}^{\text{I}}_2(\text{L-L})_2]^+$  ( $\text{LL} = \text{διφωσφίνη ή διαρσίνη}$ ). Οι ενώσεις  $[\text{NiX}_3(\text{διφωσφίνη})]$  είναι



τετραγωνικές πυραμιδικές, ενώ οι μονοφωσφινικές ενώσεις  $[\text{NiX}_3\text{L}_2]$  έχουν *tbp* δομή ( $\text{X}$  = αλογόνο,  $\text{L}$  = τριαλκυλοφωσφίνη). Η αντίδραση του  $\text{Me}_3\text{PI}_2$  με κονιοποιημένο μεταλλικό νικέλιο δίνει μαύρο  $[\text{NiI}_3(\text{PMe}_3)_2]$  ποσοτικά.

Οι ανοικτής αλυσίδας υποκαταστάτες, όπως το  $\text{EDTA}^{4-}$  και αποπρωτονιωμένα πεπτίδια, δίνουν σταθερά σύμπλοκα σε υδατικό διάλυμα.

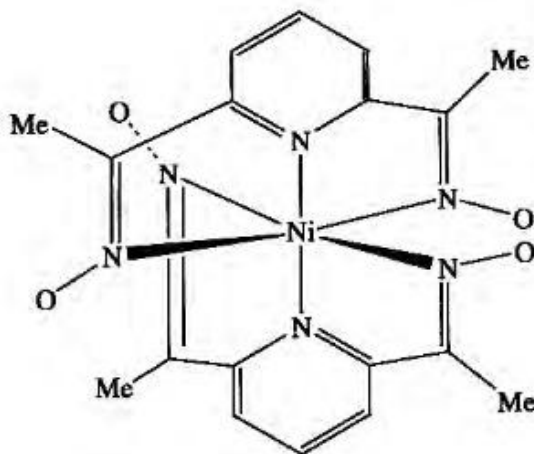
Υπάρχει ένας αριθμός συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{III}}$  με μακροκυκλικούς υποκαταστάτες αζώτου. Αυτά συνήθως παρασκευάζονται με οξείδωση ενός ηλεκτρονίου χημικών ειδών του  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Το μέγεθος του δακτυλίου και το μέγεθος της κοιλότητας των μακροκυκλικών υποκαταστατών έχουν επίδραση στο οξειδοαναγωγικό δυναμικό  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ . Μερικά μακροκυκλικά σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{III}}$  μπορούν επίσης να οξειδωθούν σε σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{IV}}$ . Ένα δομικά χαρακτηρισμένο παράδειγμα μακροκυκλικού συμπλόκου του  $\text{Ni}^{\text{III}}$  είναι το σκούρο μωβ σύμπλοκο A-X, το οποίο περιέχει ένα επίπεδο τετραγωνικό «πυρήνα»  $\text{NiN}_4$ .



A-X

#### 1.4. Η Χημεία του Ni<sup>IV</sup>

Φθορίωση των φθοριδίων των αλκαλιμετάλλων του Ni<sup>II</sup> δίνει κόκκινα ή μωβ άλατα M<sub>2</sub>[NiF<sub>6</sub>]. Το Ni<sup>IV</sup> επίσης εμφανίζεται στα BaNiO<sub>3</sub>, [NiNb<sub>12</sub>O<sub>38</sub>]<sup>12-</sup>, και στα υπεριοδικά άλατα MNiO<sub>6</sub> (M = κατιόν αλκαλιμετάλλου, NH<sub>4</sub>), τα οποία σχηματίζονται από την οξείδωση των αλάτων του νικελίου(II) σε θερμό υδατικό διάλυμα παρουσία υπεριοδικών ιόντων. Η προσθήκη δεκτών F<sup>-</sup> (BF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>) σε άλατα [NiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> σε άνυδρο HF στους -65°C οδηγεί στο NiF<sub>4</sub>, το οποίο είναι μαύρο στερεό, θερμικά ασταθές και αποσυντίθεται σε NiF<sub>3</sub>. Ένα ευρέως γνωστό σύμπλοκο του Ni<sup>IV</sup> είναι το διακετυλοπυριδινηδιοξιμάτο σύμπλοκο A-XI· είναι αρκετά σταθερό σε υδατικό διάλυμα σε μικρές τιμές pH. Η ένωση εύκολα ανάγεται σε ένωση του Ni<sup>II</sup>.



A-XI

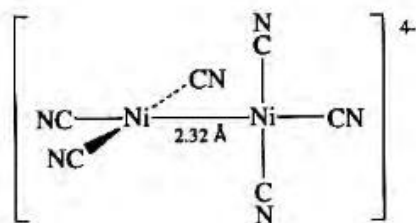
Υπάρχει ένας αριθμός παρόμοιων οξειδοαναγωγικά δραστικών χηλικών συμπλόκων του νικελίου. Όμως, μερικά από αυτά, όπως τα 1,2-διθειολάτο, περιέχουν την οξειδωμένη μορφή του υποκαταστάτη και πιο σωστά θεωρούνται ως ενώσεις του Ni<sup>II</sup>.

Άλλα παραδείγματα χημικών ειδών του Ni<sup>IV</sup> περιλαμβάνουν το «δικαρβολιδικό» σύμπλοκο [Ni(*closo*-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>] που αντιδρά με δότες ηλεκτρονίων για να δώσει ηλεκτρικώς αγωγίμα

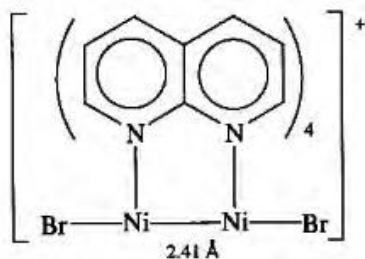
άλατα τύπου μεταφοράς φορτίου του ριζικού ανιόντος  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ , και το ανιόν του πολυσεληνιδίου με τύπο  $[\text{Ni}_4\text{Se}_4(\text{Se}_3)_5(\text{Se}_4)]^{4-}$  που έχει ένα κυβανικό πυρήνα  $\text{Ni}_4\text{Se}_4$ .

### 1.5. Η Χημεία του Ni σε Χαμηλότερες Οξειδωτικές Βαθμίδες - Ενώσεις Μικτού Σθένους

Τα μικτού σθένους οξείδια  $\text{K}_3[\text{NiO}_2]$  και  $\text{KNa}_2[\text{NiO}_2]$  περιέχουν γραμμικές μονάδες  $[\text{O}-\text{Ni}^{\text{I}}-\text{O}]^{3-}$ , παρόμοιες με αυτές του Fe και του Co. Υπάρχει ένας αριθμός συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{I}}$  με δεσμούς μετάλλου-μετάλλου ποικίλων μηκών και άλλα σύμπλοκα μικτού σθένους, π.χ. τα A-XII και A-XIII.



A-XII



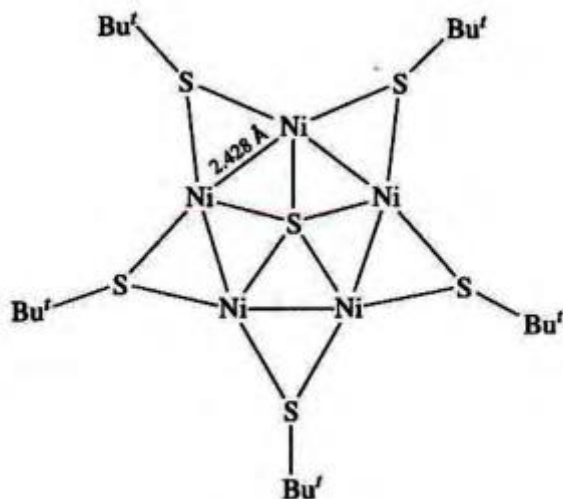
A-XIII

Η πλειοψηφία των συμπλόκων του νικελίου(I) περιέχει φωσφινικούς υποκαταστάτες και έχουν τετραεδρικές ή *tbp* δομές. Είναι παραμαγνητικά όπως αναμένεται για  $d^9$  διαμορφώσεις. Οι τετραεδρικές ενώσεις  $[\text{NiX}(\text{PPh}_3)_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  και  $\text{I}$ ) ήταν μεταξύ των πρώτων αυτής της κατηγορίας που απομονώθηκαν· οι ενώσεις αποσυντίθενται αργά στον αέρα και είναι σταθερές για μεγάλες περιόδους του χρόνου σε ατμόσφαιρα αζώτου. Ηλεκτρολυτικές αναγωγές του  $\text{Ni}^{2+}$  σε MeCN παρουσία  $\text{PR}_3$  μπορούν να σταθεροποιήσουν το  $\text{Ni}^{\text{I}}$ , αλλά οι φωσφορώδεις εστέρες σταθεροποιούν το  $\text{Ni}^0$  ή το  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , παρ'όλο ότι εξαιτίας των κινητικών επιδράσεων, το  $\{\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4\}^+$  μπορεί να απομονωθεί.

Με τον τριποδικό υποκαταστάτη  $np3$  όλες οι σειρές των ενώσεων με δομές  $tbp$ ,  $[Ni(np_3)X]$  ( $X = Cl, Br, I, CN, CO$  και  $H$ ) μπορούν να παρασκευαστούν με αντίδραση των αλογονιδίων του νικελίου με τον υποκαταστάτη  $np_3$  παρουσία  $BH_4^-$ .

Σύμπλοκα του νικελίου(I) με μακροκυκλικούς  $N_4$  υποκαταστάτες μπορούν να παρασκευασθούν με αναγωγή των αντίστοιχων συμπλόκων του  $Ni^{II}$  με αμάλγαμα νατρίου. Έχουν περισσότερο ή λιγότερο παραμορφωμένες επίπεδες τετραγωνικές δομές. Αντίθετα, η αναγωγή ενός ηλεκτρονίου πορφυρινικών συμπλόκων του  $Ni^{II}$  μπορεί να οδηγήσει σε πορφυρινικά σύμπλοκα  $Ni^I$  ή σε π-ανιοντικές ρίζες του  $Ni^{II}$ , ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Σύμπλοκα αυτού του είδους είναι χρήσιμα μοντέλα για τις θέσεις του  $Ni$  σε μερικά μεταλλοένζυμα.

Θειολάτο και χαλκόγενο υποκαταστάτες σταθεροποιούν μία μεγάλη ποικιλία συμπλόκων του  $Ni$  μικτού σθένους. Παραδείγματα είναι οι ενώσεις  $[Ni_4(SPr^i)_8X]$  ( $X = Br, I$ ),  $[Ni_8S(SC_4H_9)_9]^-$  και  $[Ni_5S(SBu^t)_5]$ . Το τελευταίο χημικό είδος έχει μία ασυνήθιστη «αστεροειδή» δομή μ' ένα  $\mu_5-S^{2-}$  υποκαταστάτη (A-XIV). Παραδείγματα για μια σειρά χαλκόγενο συμπλόκων με το μέταλλο σε ποικίλες οξειδωτικές καταστάσεις είναι τα  $[Ni_{20}Se_{12}(SeMe)_{10}]^{2-}$ ,  $[Ni_{34}Se_{22}(PPh_3)_{10}]$  και  $[Ni_9Te_6(PEt_3)_8]$ .



A-XIV

Υπάρχει ένας αριθμός συμπλόκων με το νικέλιο σε μηδενικό σθένος, που συνήθως περιέχουν ως υποκαταστάτες δότες  $N$  ή  $P$  ή οργανομεταλλικά σύμπλοκα με ολεφίνες ή μόρια  $CO$  ως υποκαταστάτες. Η δραστηριότητα των χημικών ειδών του  $Ni^0$  εξαρτάται πολύ από τον

υποκαταστάτη. Το νικέλιο(0) σταθεροποιείται επίσης από υποκαταστάτες που είναι π-δέκτες, όπως 2,2'-διπυριδίνη (bipy) και 1,4-διαζαδιένια.

### 1.6. Η Βιοανόργανη Χημεία του Ni

Είναι ευρύτατα γνωστό ότι το νικέλιο αποτελεί ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους. Παρόλο που ο ρόλος αυτού του μετάλλου δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια στη βιοχημεία των ζώων, έχει διαπιστωθεί ότι τέσσερα βακτηριακά ένζυμα περιέχουν νικέλιο στο ενεργό τους κέντρο. Τα ένζυμα αυτά είναι:

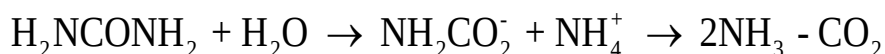
- η υδρογονάση,
- η αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα,
- η ουρεάση, η οποία απαντάται και στα φυτά, και
- η μεθυλο-S-συνένζυμο-M-μεθυλοαναγωγάση, η οποία χρησιμοποιεί μια προσθετική ομάδα που περιέχει Ni (παράγοντας F430).

Το περιβάλλον ένταξης του Ni σε κάθε μία από τις παραπάνω πρωτεΐνες διαφέρει, και πιστεύεται ότι το Ni βρίσκεται στα ενεργά κέντρα των ενζύμων αυτών διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στους καταλυτικούς τους κύκλους. Η χημεία του στα βιολογικά συστήματα είναι μάλλον ασυνήθιστη σε σχέση με τη γνωστή χημεία ένταξης του νικελίου. Τρία από τα τέσσερα παραπάνω ένζυμα είναι γνωστό ότι περιέχουν οξειδοαναγωγικά κέντρα Ni, με την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου να λαμβάνει τις τιμές +III, +II, ή/και +I, ευρισκόμενο σε περιβάλλον με πολλούς θειολάτο ή τετραπυρρολικούς υποκαταστάτες.

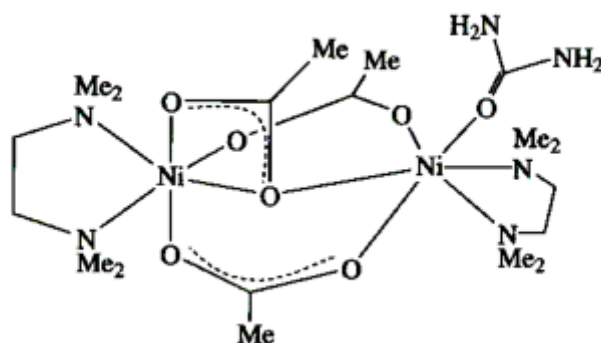
Οι αντιδράσεις που καταλύονται από τα ένζυμα αυτά, και συγκεκριμένα η οξείδωση του H<sub>2</sub> και η αναγωγή του H<sup>+</sup> (υδρογονάση), η αλληλομετατροπή του CO σε CO<sub>2</sub> και ο σχηματισμός ή η σχάση των δεσμών C-S και C-C (αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα), και η σχάση του δεσμού C-S (μεθυλο-S-συνένζυμο-M-μεθυλοαναγωγάση), είναι εντελώς ασυνήθιστες για μη-οργανομεταλλικά σύμπλοκα του νικελίου. Εξάιρεση αποτελεί η ουρεάση που έχει χαρακτηριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X, και επομένως τα δομικά χαρακτηριστικά του ενζύμου είναι γνωστά, ενώ για τα υπόλοιπα ένζυμα η γνώση των λειτουργικών και δομικών χαρακτηριστικών των ενεργών τους κέντρων είναι περιορισμένη, εφόσον αυτή πηγάζει κυρίως από φασματοσκοπικές μεθόδους και φυσικοχημικές τεχνικές.

Λόγω της σπουδαιότητας και του ιδιαίτερου ρόλου της ουρεάσης στην ανάπτυξη της ενζυμολογίας, σε συνδυασμό με την επίλυση της κρυσταλλικής της δομής, **Εικόνα 2α**, και της αποκάλυψης της ύπαρξης Ni στο ενεργό της κέντρο, κρίνεται απαραίτητη μια περιληπτική αναφορά στη δράση και στα λειτουργικά της χαρακτηριστικά.

Η ουρεάση καταλύει την αντίδραση υδρόλυσης της ουρίας σε ιόντα καρβαμιδίου και αμμωνίου, σύμφωνα με τη παρακάτω χημική εξίσωση.



Το ενεργό κέντρο του ενζύμου περιέχει μία οξειδοαναγωγικά ανενεργή μονάδα  $\text{Ni}^{\text{II,II}}$  στην οποία τα ιόντα νικελίου είναι 6- και 5- ενταγμένα και δρουν ως οξέα κατά Lewis για τη δέσμευση του υποστρώματος. Διπυρηνικά σύμπλοκα με ουρία, A-XV, έχουν προταθεί ως μοντέλα.

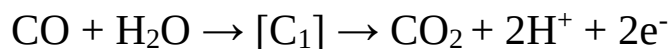


A-XV

Η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης φαίνεται στην **Εικόνα 2β**. Το ενεργό της κέντρο αποτελείται από ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , με τα δύο μεταλλοϊόντα να βρίσκονται σε απόσταση  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  μεταξύ τους. Η αντίδραση είναι συνεργιστικής φύσεως, με την έννοια ότι το ιόν  $\text{Ni}^{2+}$  σταθεροποιεί το καρβαμιδικό ιόν, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με το μέταλλο και το συγκρατεί στο ενεργό κέντρο. Στην **Εικόνα 2β** φαίνεται ότι το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}(1)$  αποτελείται από δύο μονοδοντικά ενταγμένες ιστιδίνες, ένα άτομο O από το Lys-καρβαμιδικό

υποκαταστάτη, και ένα άτομο O από ένα  $\mu_2$ -γεφυρωτικό ιόν  $\text{OH}^-$ . Η γεωμετρία ένταξης του είναι παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμιδική, με την πέμπτη θέση ένταξης να καταλαμβάνεται από ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ . Η σφαίρα ένταξης του δεύτερου  $\text{Ni}^{\text{II}}$  [ $\text{Ni}(2)$ ] περιλαμβάνει το άλλο άτομο-δότη O του Lys-καρβαμιδικού υποκαταστάτη, δύο N-δότες από μόρια ιστιδίνης, ένα μονοδοντικά ενταγμένο ασπαραγινάτο υποκαταστάτη, ένα άτομο O από το  $\mu_2$ -γεφυρωτικό ιόν  $\text{OH}^-$  και ένα μόριο  $\text{H}_2\text{O}$ . Η τοπολογική διευθέτηση των παραπάνω υποκαταστατών οδηγεί σε μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης γύρω από το δεύτερο μεταλλοϊόν. Κατά καιρούς έχουν συντεθεί από διάφορες επιστημονικές ομάδες αρκετά διμερή σύμπλοκα του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με σκοπό την προσέγγιση της δομής του ενεργού κέντρου του ενζύμου. Δυστυχώς, κανένα από αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητικό δομικό μοντέλο του ενεργού κέντρου της ουρεάσης.

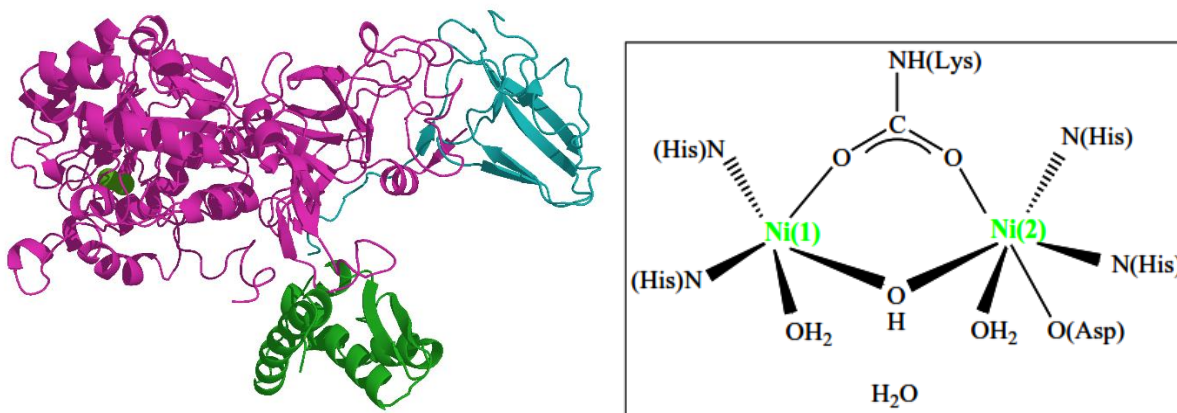
Η αφυδρογονάση του μονοξειδίου του άνθρακα καταλύει την αντίδραση:



Ένζυμα που περιέχουν νικέλιο μερικών οργανισμών που τρέφονται από μεθάνιο, επίσης καταλύουν τη σύνθεση του ακέτυλο συνενζύμου A:



Το οξειδοαναγωγικά δραστικό κέντρο του Ni στις υδρογονάσεις πιθανώς έχει μία  $\text{N}_3\text{S}_2$  σφαίρα ένταξης. Σε ορισμένους τύπους υδρογονασών το Ni είναι ενταγμένο με ένα άτομο Se από ένα κατάλοιπο σεληνοκυστείνης. Αυτά τα μεταλλικά κέντρα χαρακτηρίζονται από ασυνήθιστα χαμηλά οξειδοαναγωγικά δυναμικά  $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ . Διάφορα σύμπλοκα-μοντέλα χρησιμοποιούνται για να μιμηθούν φασματοσκοπικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ενζύμων, για παράδειγμα, το παραμορφωμένο οκταεδρικό ανιόν  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdtc})_2]^{2-}$ , το οποίο εύκολα οξειδώνεται από ιώδιο σε  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{pdtc})_2]^-$  [ $\text{pdtc}^{2-}$ = το διανιόν του πυριδίνη-2,6-δισ(μονοθειοκαρβοξυλικού)οξέος].



**Εικόνα 2:** (α) Η τρισδιάστατη δομή της ουρεάσης, και (β) Η σχηματική αναπαράσταση του ενεργού κέντρου της ουρεάσης από το *B. pasteurii* (BPU).

### 1.7. Οργανομεταλλική Χημεία του Ni

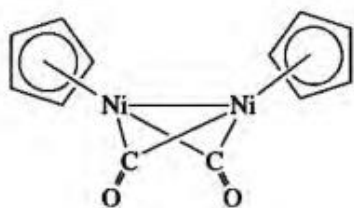
Το νικέλιο σχηματίζει οργανομεταλλικά σύμπλοκα κυρίως στις οξειδωτικές καταστάσεις 0, I και II. Το τετρακαρβονύλιο του νικελίου, το πρώτο καρβονύλιο ενός μετάλλου με μηδενικό σθένος, παρασκευάζεται εύκολα από μεταλλικό νικέλιο και CO. Η αναγωγή αλάτων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  παρουσία 1,5-κυκλοοκταδιενίου (COD) παρέχει το κίτρινο κρυσταλλικό στερεό  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ . Οι υποκαταστάτες COD είναι ευκίνητοι και η τετραεδρική ένωση είναι ένα εξαιρετικό αντιδρών. Το τρις(αιθυλενο)νικέλιο, αντίθετα, είναι επίπεδο τριγωνικό. Υπάρχει ένας αριθμός ανάλογων συμπλόκων που σταθεροποιούνται από φωσφίνες ως υποκαταστάτες, όπως τα τετραεδρικά  $[\text{Ni}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n]$ , το τριγωνικό  $[\text{L}_2\text{Ni}(\text{αλκένιο})]$  και το  $[\text{L}_2\text{Ni}(\text{αλκύνιο})]$ .

Η αλκυλίωση των αλογονιδίων  $[\text{NiX}_2\text{L}_2]$  ( $\text{L}$  = φωσφίνη κλπ.) με λίθιο ή αντιδραστήρια Grignard οδηγεί σε άλκυλο, άρυλο ή βένζυλο σύμπλοκα  $[\text{NiRXL}_2]$  και  $[\text{NiR}_2\text{L}_2]$ . Παρόμοια προϊόντα λαμβάνονται με οξειδωτική προσθήκη των  $\text{R-X}$  σε σύμπλοκα του  $\text{Ni}^0$ .

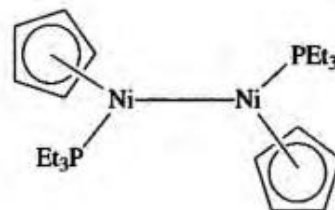
Το νικελοκένιο  $[\text{NiCp}_2]$  λαμβάνεται από την αντίδραση του  $\text{Cp}^-$  με άλατα  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Είναι ένα πράσινο παραμαγνητικό σύμπλοκο τύπου «σάντουιτς» 20 ηλεκτρονίων (2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια) με μία τάση να σχηματίζει προϊόντα 18 ηλεκτρονίων στις περισσότερες αντιδράσεις. Για παράδειγμα, κατεργασία με (άλλυλο) $\text{MgBr}$  δίνει το πορτοκαλί διαμαγνητικό σύμπλοκο  $[\text{CpNi}(\eta^3\text{-άλλυλο})]$ , και αυτο-οξειδοαναγωγή του  $[\text{NiCp}_2]$  με το  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  δίνει το διμερές σύμπλοκο του  $\text{Ni}^{\text{I}}$  A-XVI. Η



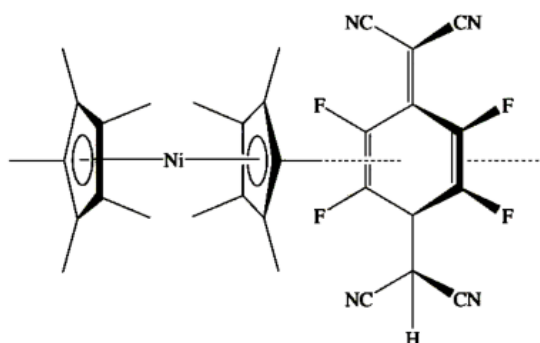
ένωση  $[\text{NiCrp}_2]$  μπορεί να οξειδωθεί ηλεκτροχημικά σε  $[\text{NiCrp}_2]^+$  και  $[\text{NiCrp}_2]^{2+}$ , αν και το δεύτερο είναι πολύ ευαίσθητο σε πυρηνόφιλη προσβολή και αποσυντίθεται εύκολα. Η ανάλογη ένωση με  $\text{PEt}_3$  περιέχει δεσμό  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{I}}$  που δεν υποστηρίζεται από γέφυρες (A-XVII). Το ηλεκτρονικά πιο πλούσιο σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$  υφίστανται δύο αντιστρεπτές οξειδώσεις ενός ηλεκτρονίου και σχηματίζει σταθερά άλατα του τύπου κατιοντική ρίζα-ανιοντική ρίζα με ηλεκτρονικούς δέκτες  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+\text{X}^-$ , π.χ. με  $\text{X} =$  τετρακυανοτετραφθοροβενζοκινόνη (A-XVIII).



A-XVI



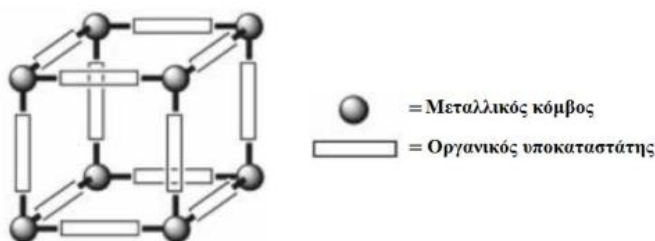
A-XVII



A-XVIII

## 2. Μεταλλοργανικά πλέγματα (MOFs)<sup>[7-20]</sup>

Τα μεταλλοργανικά πλέγματα (Metal Organic Frameworks, MOFs), γνωστά και ως πορώδη πολυμερή ένταξης, αποτελούνται από μεταλλικούς κόμβους (nodes), ιόντα μετάλλων ή μεταλλικές πλειάδες και πολυδοντικούς οργανικούς υποκαταστάτες με αποτέλεσμα το σχηματισμό δομών με μεγάλο πορώδες. Οι μεταλλικοί κόμβοι (μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικές πλειάδες) δρουν ως σημεία σύνδεσης και οι οργανικοί υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα μεταλλικά κέντρα μέσω δεσμών ένταξης, σχηματίζοντας έτσι ένα πλέγμα τριών διαστάσεων (**Εικόνα 3**). Τα MOFs αποτελούν μία νέα τάξη υβριδικών στερεών και παρουσιάζουν ομοιότητες με τους ζεόλιθους.



**Εικόνα 3.** Σχηματική παράσταση μέρους του πλέγματος ενός MOF με κυβική τοπολογία.<sup>[8]</sup>

Τα κυριότερα δομικά χαρακτηριστικά των MOFs, που συνδέονται άμεσα με τις ιδιότητες και τις εφαρμογές τους, είναι:

- α) το μεγάλο πορώδες,
- β) ο μεγάλος όγκος των πόρων (90% του κρυσταλλικού όγκου ή και περισσότερο),
- γ) η μεγάλη ειδική επιφάνεια (μερικές χιλιάδες  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) και
- δ) η υψηλή θερμική σταθερότητα (250-500 °C) η οποία οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς των δομών τους (π.χ. C-C, C-H, C-O και M-O).

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί MOFs με εσωτερική διάμετρο πόρων έως 48Å με αποτέλεσμα αυτά τα υλικά να έχουν προταθεί για εφαρμογές στην αποθήκευση αερίων (όπως  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ) στη μοριακή απορρόφηση και το διαχωρισμό, στη μεταφορά φαρμάκων, στην κατάλυση κ.α. Η Χημεία των MOFs έχει εξελιχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια και έχει καταστεί δυνατό να ρυθμιστούν το μέγεθος και το Εικόνα των πόρων, η τοπολογία του πλέγματος και η επιφανειακή

δραστηριότητά τους ώστε οι δομές και οι ιδιότητες των MOFs να μπορούν να προσαρμοστούν στις ανάγκες κάθε εφαρμογής.

## **2.1. Τα πρώτα παραδείγματα<sup>[21-25]</sup>**

Η Χημεία των πολυμερών ένταξης πρωτοαναφέρθηκε το 1964 και από τότε έχουν συντεθεί πολλές ενώσεις που ονομάζονται πολυμερή ένταξης.

Ενώσεις του τύπου Prussian Blue και οι κλειθρίτες Hofmann ήταν γνωστές για τις ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης αλλά το μεγάλο ενδιαφέρον για τα MOFs ξεκίνησε το 1990 με τις εργασίες των Hoskins & Robson οι οποίοι πρότειναν τον σχηματισμό νέων στερεών πολυμερών υλικών με βάση τη σύνδεση τετραεδρικών ή οκταεδρικών μεταλλικών κέντρων μέσω οργανικών υποκαταστατών με ιδιότητες προσρόφησης αερίων, ιονοανταλλαγής και περαιτέρω εισαγωγή λειτουργικών ομάδων με μετασυνθετική τροποποίηση.

Ο όρος MOF καθιερώθηκε από το Yaghi και την επιστημονική του ομάδα, περίπου το 1995 όπου παρουσίασε ένα φυλλόμορφο MOF με ιδιότητες αντιστρεπτής προσρόφησης. Ο Kitagawa δημοσίευσε το 1997 ένα τρισδιάστατο MOF με ιδιότητες προσρόφησης σε θερμοκρασίες δωματίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το MOF-5 και το HKUST-1 ενώ ο Férey και η ομάδα του δημοσίευσαν τόσο άκαμπτα όσο και εύκαμπτα MOFs όπως τα MIL-47, MIL-53 και MIL-88 αντίστοιχα. Το πρώτο MOF με διαφορετικούς μεικτούς υποκαταστάτες δημοσιεύτηκε το 2001 ενώ το 2002 δημοσιεύθηκαν MOFs με βάση το ιμιδαζόλιο, που λέγονται ζεολιθικά ιμιδαζολικά πλέγματα (ZIFs).

Τα MOFs είναι γενικά ασταθή και καταρρέουν όταν απομακρυνθούν τα μικρά μόρια που φιλοξενούνται στους πόρους τους. Έχουν όμως συντεθεί και MOFs που είναι αρκετά σταθερά και διατηρούν μόνιμο πορώδες, δηλ. το κρυσταλλικό πλέγμα δεν καταρρέει με την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων. Αυτό το προέβλεψε ο Kitagawa το 1998, ο οποίος επίσης περιέγραψε τη δημιουργία "μαλακών κρυστάλλων" δηλ. MOFs στα οποία μετά την απομάκρυνση των φιλοξενούμενων μορίων οι πόροι θα κλείνουν με αποτέλεσμα να αλλάζουν τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά της δομής και θα επανέρχονται στην αρχική κατάσταση με την επαναπρόσληψη μικρών μορίων.

## 2.2. MOFs και Πολυμερή Ένταξης – Ορισμοί<sup>[26-30]</sup>

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η αλματώδης ανάπτυξη των MOFs προκάλεσε το ενδιαφέρον της χημικής βιομηχανίας. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δίνονται συνεχώς διαφορετικοί όροι για την περιγραφή των υλικών αυτών, δημιουργώντας υποκατηγορίες και συντομογραφίες προκαλώντας ένα χάος στη διεθνή βιβλιογραφία που συχνά οδηγούσε σε παρερμηνείες, διαστρεβλώσεις και λανθασμένα συμπεράσματα.

Η χρήση των όρων πολυμερή ένταξης και MOFs και η διαμάχη για την ορθότητα κάθε όρου, μπορεί να αποδοθεί στον διαφορετικό τρόπο προσέγγισης μέσω της Χημείας Ένταξης και της Χημείας Στερεάς Κατάστασης. Επιστήμονες που ασχολούνται με τη Χημεία Ένταξης θεωρούν ότι τα MOFs είναι μια νέα κατηγορία υβριδικών υλικών και συχνά δεν αναφέρουν τον όρο πολυμερή ένταξης. Πολλοί επιστήμονες θεωρούν τους όρους πολυμερή ένταξης και MOFs ταυτόσημους, και άλλοι θεωρούν ότι τα MOFs αποτελούν υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης. Τέλος πολλοί επιστήμονες θεωρούν ότι δεν θα πρέπει να υπάρχει ταύτιση των δύο όρων και τις διαχωρίζουν πλήρως. Το κυριότερο επιχείρημα για τον πλήρη διαχωρισμό των δύο εννοιών είναι ότι τα MOFs είναι κρυσταλλικά υλικά που το μέγεθός τους περιορίζεται από το μέγεθος του κρυστάλλου καθώς το μοριακό βάρος των MOFs δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά, σε αντίθεση με τα παραδοσιακά οργανικά πολυμερή που έχουν συγκεκριμένο μέγεθος και μοριακό βάρος. Έτσι ο όρος MOFs χρησιμοποιείται για υλικά με ανεπτυγμένο πορώδες και αυξημένη θερμική σταθερότητα και προτιμάται ο όρος μεταλλοργανικό πλέγμα για τις υπόλοιπες κατηγορίες υλικών ώστε να αποφεύγονται ατέρμονες αντιπαραθέσεις.

Τελικά επετεύχθη μία συμφωνία μεταξύ των εμπειρογνομόνων της IUPAC το 2009, και το 2013 έγιναν οι τελικές συστάσεις για την ορολογία των μεταλλοργανικών πλεγμάτων και των πολυμερών ένταξης. Τα πολυμερή ένταξης αποτελούν την πιο γενική κατηγορία, τα πλέγματα ένταξης είναι υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης, και τέλος τα MOFs είναι υποκατηγορία των πλεγμάτων ένταξης.

Πολυμερές ένταξης (coordination polymer): είναι μία ένωση με επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες ένταξης, οι οποίες εκτείνονται σε μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Τα πολυμερή ένταξης δεν είναι απαραίτητο να είναι κρυσταλλικά και μπορούν να χαρακτηρίζονται με τα προθέματα 1D-, 2D- ή 3D- για να οριστούν οι διαστάσεις τους.

Πλέγμα ένταξης (coordination network): είναι μία ένωση, η οποία επεκτείνεται μέσω επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων σε μία διάσταση, αλλά η χρήση δεσμών μεταξύ δύο ή περισσότερων ανεξάρτητων αλυσίδων ή άλλων δομικών τύπων, εκτείνεται σε δύο ή τρεις διαστάσεις. (Ο πιο κατανοητός όρος βέβαια είναι: «πολυμερές ένταξης». Ωστόσο, η IUPAC υποστηρίζει αυτοί οι δύο όροι δεν είναι συνώνυμοι και ότι το πλέγμα ένταξης αποτελεί στην πραγματικότητα μία υποκατηγορία των πολυμερών ένταξης.)

Μεταλλοργανικό πλέγμα (metal-organic framework, MOF): είναι ένα πλέγμα ένταξης με οργανικούς υποκαταστάτες και περιέχει πόρους. Ο παραπάνω ορισμός επεξηγεί το γεγονός ότι πολλά συστήματα είναι δυναμικά, και οι αλλαγές στη δομή και επομένως οι αλλαγές που μπορεί να συμβούν στο πορώδες ή στο διαλύτη και/ή στα μόρια τα οποία καλύπτουν στους πόρους εξαρτώνται από παράγοντες όπως είναι η θερμοκρασία, η πίεση κ.α. Για τους παραπάνω λόγους δεν απαιτείται ένα MOF να είναι κρυσταλλικό. Επιπλέον, ο ορισμός των MOFs ο οποίος επικρατεί σήμερα, είναι πολύ κοντά σε έναν αυτοπροσδιορισμό τους, καθώς οι λέξεις μέταλλο, οργανικό και πλέγμα μπορούν να ερμηνευτούν από ένα πιο γενικό επιστημονικό κοινό και όχι αποκλειστικά από την κοινότητα της Ανόργανης Χημείας.

### 2.3. Κρυσταλλική Μηχανική<sup>[31-41]</sup>

Η Κρυσταλλική Μηχανική (Crystal Engineering) είναι ο κλάδος της Υπερμοριακής Χημείας που αφορά τον σχεδιασμό και τη σύνθεση μοριακών δομών στερεάς κατάστασης με επιθυμητές ιδιότητες, με βάση την κατανόηση και τη χρήση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Το πεδίο αυτό παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον από θεωρητική και πρακτική άποψη.

Ο όρος Crystal Engineering χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1971 από τον Schmidt ενώ ο Gautam Desiraju το 1989 έδωσε τον ορισμό "Κρυσταλλική Μηχανική είναι η κατανόηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο πλαίσιο της τρισδιάστατης διάταξης και η χρήση αυτή της κατανόησης για τον σχεδιασμό νέων στερεών υλικών με επιθυμητές φυσικές και χημικές ιδιότητες".

Η κρυσταλλική δομή που υιοθετεί ένα μόριο είναι αποτέλεσμα ισορροπίας δυνάμεων και αλληλεπιδράσεων και είναι εξαιρετικά δύσκολο να προβλεφθεί ακόμη και στην περίπτωση που είναι γνωστή η δομή των επιμέρων συστατικών του. Για τον σχεδιασμό των μοριακών στερεών

πρέπει να αξιοποιηθούν σταθερές και επαναλαμβανόμενες μοριακές αλληλεπιδράσεις που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ενός κρυσταλλικού υλικού. Αυτές οι μοριακές αλληλεπιδράσεις βασίζονται στους δεσμούς υδρογόνου και στους δεσμούς ένταξης. Στην Κρυσταλλική Μηχανική, τα σταθερά αυτά μοτίβα διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ονομάζονται υπερμοριακές συνθόνες (supramolecular synthons) και τα μόρια ή τα τμήματα των μορίων, που συμμετέχουν στις συνθόνες ονομάζονται τεκτόνες (tectons).

Η Κρυσταλλική Μηχανική έχει αναπτυχθεί αλματωδώς τα τελευταία 20 χρόνια παράλληλα με την ανάπτυξη των MOFs, και έχει συμβάλλει στο να κατανοηθούν οι δυνάμεις που σχηματίζουν και κατευθύνουν τον σχηματισμό μίας δομής.

Ο σχεδιασμός ενός MOF απαιτεί τον απόλυτο έλεγχο των συστατικών και των εργαλείων που θα χρησιμοποιηθούν και έχει αμφισβητηθεί έντονα από πολλούς ερευνητές που θεωρούν ότι σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να ελεγχθούν όλες οι παράμετροι σε μία αντίδραση. Οι υπέρμαχοι της άλλης πλευράς αναφέρουν το παράδειγμα των IRMOFs, όπου ξεκινώντας από το MOF-5, σχεδιάστηκε μία αρκετά μεγάλη σειρά πλεγμάτων καθώς και άλλες σειρές.

Στην πραγματικότητα, αυτό που μπορεί να γίνει, είναι ο απόλυτος και εξαντλητικός έλεγχος των συνθηκών, των συστατικών και των εργαλείων, που θα παράγουν κόμβους συγκεκριμένης γεωμετρίας οι οποίοι σε συνδυασμό με οργανικούς υποκαταστάτες κατάλληλης γεωμετρίας θα οδηγήσουν σε προσχεδιασμένους δομικούς τύπους. Οι τέκτονες που αποτελούνται από μεταλλικά σύμπλοκα αναφέρονται και ως δευτεροταγείς δομικές μονάδες (SBUs, Secondary Building Units) και πρακτικά παρέχουν άπειρες πιθανότητες συνδεσιμότητας. Το πιο εντυπωσιακό στοιχείο των MOFs όσον αφορά την Κρυσταλλική Μηχανική, είναι η σύνθεση των κρυστάλλων με συγκεκριμένες ιδιότητες και πολλές φορές αναφέρεται ως δικτυωτή σύνθεση (Reticular Synthesis). «Reticular» είναι η λατινική λέξη για το πλέγμα και η αυτή η δικτυωτή σύνθεση αναπαριστά τη στοχοποιημένη, σαν ρετροσυνθετική σύνθεση των ολοκληρωμένων δικτύων.

Η Κρυσταλλική Μηχανική όσον αφορά τα MOFs μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη που εμπλέκονται άμεσα στην πορεία της σύνθεσης και της τελικής δομής των ενώσεων αυτών. Το πρώτο μέρος αφορά τη Χημεία γύρω από το μέταλλο και τον υποκαταστάτη, το δεύτερο σχετίζεται με τη Χημεία των ανιόντων και τη μεγάλη επίδρασή τους στην κρυστάλλωση των MOFs και το τρίτο κομμάτι αφορά τον ακόμα λιγότερο προβλέψιμο ρόλο του διαλύτη.

### 2.3.1. Επίδραση των μεταλλοϊόντων και των υποκαταστατών

Η επίδραση των μεταλλοϊόντων στον σχεδιασμό των MOFs σχετίζεται με τις πολλές και διαφορετικές γεωμετρίες ένταξης που μπορούν να υιοθετήσουν και η οποία επηρεάζει τη δημιουργία μεταλλικών κόμβων με διαφορετικές δομικές ιδιότητες.

Στην περίπτωση που οι μεταλλικοί κόμβοι αποτελούνται από ένα μεταλλοϊόν, η μεγάλη διαφορετικότητα των τεκτονικών μονάδων αρχικά σχετίζεται με το εύκαμπτο περιβάλλον ένταξης των μεταλλικών ιόντων, συνήθως εκείνων με  $d^{10}$  διαμόρφωση, όπως  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Cu^{+}$  και πιο συγκεκριμένα ο ψευδάργυρος είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μεταλλικό ιόν που μπορεί να δώσει πολλές γεωμετρίες ένταξης, εκτός από την πιο γνωστή τετραεδρική διαμόρφωση, και πολλές άλλες, όπως είναι η τετραγωνική πυραμιδική, η τριγωνική διπυραμιδική και η οκταεδρική, οι οποίες είναι εξίσου γνωστές.

Στην περίπτωση που οι μεταλλικοί κόμβοι αποτελούνται από ολιγοπυρηνικά σύμπλοκα μεταλλοϊόντων, η δυνατότητα σχεδιασμού των δομικών τους χαρακτηριστικών είναι μειωμένη, καθώς είναι γεγονός ότι στη χημεία των πολυπυρηνικών συμπλόκων των μετάλλων μετάπτωσης έχει γίνει ελάχιστη πρόοδος για πετυχημένο σχεδιασμό πλειάδων ένταξης.

Όσον αφορά τον οργανικό υποκαταστάτη, θα πρέπει να περιέχει λειτουργικές ομάδες που θα πρέπει να εντάσσονται με το μεταλλοϊόν, πχ ομάδες θείου, οξυγόνο, αζώτου κλπ και να βρίσκονται σε τέτοιες θέσεις ώστε να απαγορεύουν ή να προάγουν τον σχηματισμό πολυμερούς ένταξης.

Πολύ σημαντικό ρόλο για τον σχεδιασμό ενός MOF παίζει η χρήση άκαμπτων ή ευκαμπτων οργανικών υποκαταστατών. Και σε αυτή την περίπτωση, η πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής δεν είναι εύκολη καθώς τα άκαμπτα μόρια μπορούν να αξιοποιήσουν άλλες υπερμοριακές συνθόνες και να προκύψουν πολύμορφες ενώσεις. Στην περίπτωση των εύκαμπτων υποκαταστατών, λόγω των αυξημένων βαθμών ελευθερίας, οι ενδο- και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε απρόβλεπτες κρυσταλλικές δομές. Η πιο αποτελεσματική προσέγγιση φαίνεται να είναι η μετασυνθετική τροποποίηση των MOFs που αποτελεί νέο πεδίο έρευνας.

### 2.3.2. Επίδραση των ανιόντων

Τα ανιόντα που είναι παρόντα στο διάλυμα της αντίδρασης λόγω της χρήσης μεταλλικών αλάτων, επιδρούν συχνά στην τελική τοπολογία του MOF είτε ως πιθανοί ενισχυτές της κρυσταλλικότητας είτε ως παράγοντες κατεύθυνσης για τη δημιουργία του MOF.

Τα ανιόντα μπορεί να εντάσσονται στα μεταλλοϊόντα των κόμβων όπως για παράδειγμα τα πολυμερή ένταξης Zn, τα οποία καταλαμβάνουν διπυραμιδική γεωμετρία με την επίδραση των νιτρικών ανιόντων, ενώ με την επίδραση των ισοθειοκυανιούχων ανιόντων καταλαμβάνουν οκταεδρική γεωμετρία.

Επιπλέον, σημαντικός είναι ο ρόλος των ανιόντων στην περίπτωση των ουδέτερων υποκαταστατών για το σχηματισμό κατιονικών πλεγμάτων. Η επίδραση των ανιόντων είναι σημαντική γιατί ανταγωνίζονται τους ουδέτερους οργανικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες στη σφαίρα ένταξης του μετάλλου. Μη εντάξιμα ανιόντα, όπως τα  $\text{ClO}^-$  ή  $\text{BF}_4^-$  είναι σε πλεονεκτική θέση όσον αφορά την αύξηση των διαστάσεων ενός πλέγματος. Ένα ανιόν, όπως το  $\text{NO}_3^-$ , ή τα αλογόνα, τα οποία μπορούν να ενταχθούν με ποικίλους τρόπους, συμπεριλαμβανομένου και του γεφυρωτικού, μπορούν να επιδράσουν εξίσου σημαντικά στην τοπολογία του πλέγματος.

### 2.3.3. Επίδραση του διαλύτη της αντίδρασης

Η σύνθεση των MOFs γίνεται συχνά σε διαλυτοθερμικές συνθήκες και η επιλογή του διαλύτη αποτελεί σημαντική παράμετρο στην κινητική της κρυστάλλωσης, στη δομή του πλέγματος και στην τελική τοπολογία. Η φύση της εξάρτησης της δομής από το διαλύτη είναι πολύπλευρη καθώς ο διαλύτης μπορεί να επηρεάσει τη δομή του πολυμερούς ένταξης δρώντας ως υποκαταστάτης ή και μέσω άλλων αλληλεπιδράσεων, όπως οι δεσμοί υδρογόνου. Επιπλέον, μπορεί να προωθεί τοπολογίες, ως μοριακό καλούπι, βοηθώντας τη μετασυνθετική τροποποίηση ή επιδρώντας ενεργά στην κρυσταλλική μορφολογία.

Οι ενταγμένοι διαλύτες μπορούν να ασκούν επίδραση στην τοπολογία του πλέγματος μέσω στερικών φαινομένων. Συμπερασματικά, ο ρόλος του διαλύτη ως παράγοντα καθοδήγησης της δομής και ο συσχετισμός του με το πλέγμα όσον αφορά το μέγεθός του, το Εικόνα και τις ιδιότητες των δεσμών που δημιουργεί τις περισσότερες φορές είναι απρόβλεπτος, καθώς μπορεί να δρα είτε



ως υποκαταστάτης, είτε ως μη ενταγμένο καλούπι και πιθανόν σε κάποιες περιπτώσεις ακόμα και ως ομογενής καταλύτης.

## **2.4. Η δομή των MOFs<sup>[42-64]</sup>**

Τα MOFs απαρτίζονται από μεταλλοϊόντα και οργανικούς υποκαταστάτες (κύριες δομικές μονάδες) ή από μεταλλικές πλειάδες (δευτερεύουσες δομικές μονάδες).

Τα MOFs χαρακτηρίζονται από τρισδιάστατες δομές, που σχηματίζονται λόγω ισχυρών δεσμών μεταξύ των ατόμων, και εμφανίζουν περιοδικές κοιλότητες και εσωτερικές επιφάνειες μεταξύ του κενού χώρου και της ύλης. Το ανόργανο τμήμα απαρτίζεται είτε από μεταλλικά ιόντα, μεταλλικές πλειάδες, φύλλα, είτε από τρισδιάστατες διευθετήσεις. Οι οργανικοί υποκαταστάτες είναι συνήθως πολύ-καρβοξυλικά, -φωσφονικά και -σουλφονικά ανιόντα.

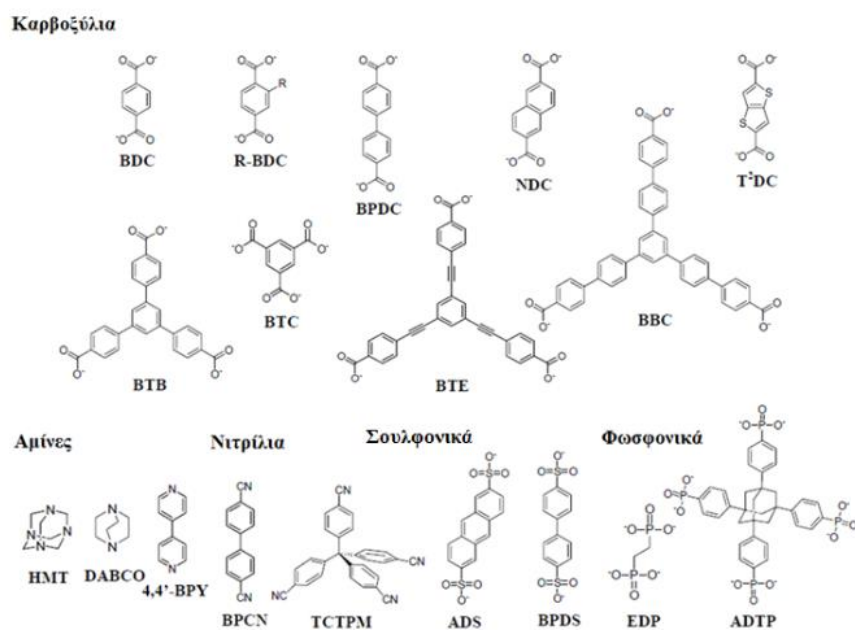
Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων διακρίνονται σε νανοπορώδη (με πόρους διαμέτρου μικρότερους από 20Å), μεσοπορώδη (20-500Å) και μακροπορώδη (πάνω από 500Å). Τα περισσότερα στερεά των δύο τελευταίων κατηγοριών είναι δομικά άμορφα.

Η τελική δομή ελέγχεται από τον αριθμό των δεσμών που δημιουργούνται από το γεφυρωτικό υποκαταστάτη και τον αριθμό ένταξης του μετάλλου. Υπάρχουν πολλοί τύποι αλληλεπιδράσεων για το σχηματισμό των MOFs. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται συνήθως μεταξύ μεταλλικών κέντρων και υποκαταστατών. Οι δεσμοί υδρογόνου και άλλες αλληλεπιδράσεις όπως είναι οι δεσμοί μετάλλου-μετάλλου και οι π-π αλληλεπιδράσεις μπορούν συχνά να παρουσιαστούν σε τέτοιες δομές. Επειδή οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι οι ισχυρότεροι από όλες τις αλληλεπιδράσεις στα MOFs, οι δομές με περισσότερους ομοιοπολικούς δεσμούς είναι και οι πιο σταθερές. Αντιθέτως, οι δομές με περισσότερους δεσμούς υδρογόνου ή άλλες αλληλεπιδράσεις συχνά παρουσιάζουν έλλειψη δομικής σταθερότητας.

### 2.4.1. Κύριες δομικές μονάδες

#### I. Οι οργανικοί υποκαταστάτες

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των MOFs περιέχουν τουλάχιστον μία λειτουργική ομάδα, η οποία μπορεί να είναι ένα καρβοξύλιο, μια φωσφονική ομάδα, μια ομάδα θείου, μια αμινομάδα ή ένα νιτρίλιο. Στην **Εικόνα 4** παρουσιάζονται κάποια από τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτών των οργανικών υποκαταστατών.



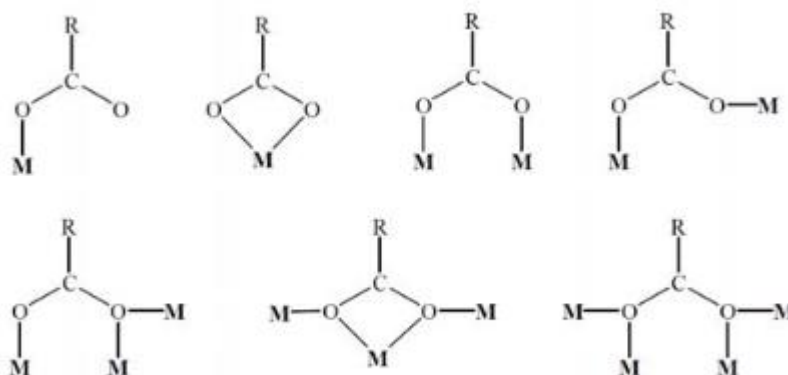
**Εικόνα 4:** Παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε MOFs.<sup>[47]</sup>

Οι οργανικοί υποκαταστάτες μπορεί να παρουσιάζουν άκαμπτο ή εύκαμπτο σκελετό, να είναι ουδέτεροι, ανιονικοί ή κατιονικοί.

Οι ουδέτεροι οργανικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι η πυραζίνη και η 4,4'-διπυριδίνη (bpy) και συνήθως δρουν ως βοηθητικοί σύνδεσμοι για την υποστήριξη φύλλων και τη μετατροπή τους σε τρισδιάστατα πλέγματα. Στην περίπτωση των ουδέτερων γεφυρωτικών υποκαταστατών, η εξισορρόπηση φορτίου επιτυγχάνεται με ανιόντα από το αρχικό άλας μετάλλου όπως για παράδειγμα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

Οι ανιονικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι καρβοξυλικοί, διτοπικοί ή πολυτοπικοί, οι οποίοι υιοθετούν πολλούς τρόπους ένταξης με τα μεταλλοϊόντα και μπορούν να δράσουν ως μονοδοντικοί, χηλικοί ή/και γεφυρωτικοί. Έτσι όταν συνδεθούν με τα μεταλλικά ιόντα ή με τις μεταλλικές πλειάδες σχηματίζουν σταθερές κρυσταλλικές δομές εξαιρετικής αρχιτεκτονικής, με τυπικό πορώδες μεγαλύτερο από το 50% του συνολικού κρυσταλλικού όγκου του MOF. Οι περισσότεροι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες είναι πολυδοντικοί για να μπορούν να συνδεθούν με περισσότερα από ένα μεταλλικά κέντρα και να σχηματίσουν διευρυμένα πλέγματα μέσω ομάδων M-O-C (π.χ.  $\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4$  και  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ ), με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σταθερότερες δομές.

Οι δυνατοί τρόποι συμπλοκοποίησης των  $\text{RCO}_2^-$  παρουσιάζονται στην **Εικόνα 5**. Έχει διαπιστωθεί ότι ένα απλό ιόν  $\text{RCO}_2^-$  μπορεί να ενωθεί το πολύ με τρία μεταλλοϊόντα μετάπτωσης.



**Εικόνα 5:** Μερικοί από τους κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένους τρόπους συμπλοκοποίησης των καρβοξυλικών υποκαταστατών με τα μεταλλικά κέντρα ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{κ.λ.π.}$ ).<sup>[55]</sup>

Οι κατιονικοί οργανικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιούνται σπανιότερα εξαιτίας της χαμηλής προτίμησής τους για τα κατιονικά μεταλλικά ιόντα.

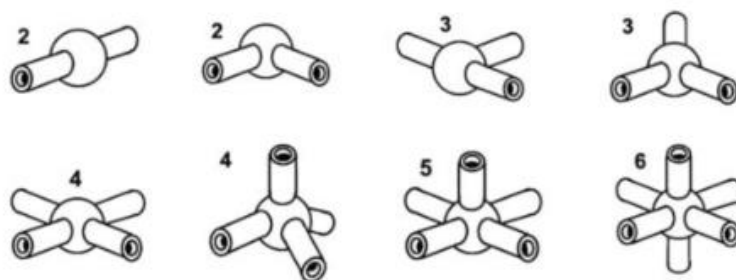
Επίσης έχουν αναφερθεί MOFs που περιέχουν συνδυασμό υποκαταστατών, και ονομάζονται MOFs πολλαπλών μεταβλητών (Multivariate MOFs, MTV MOFs). Πρόσφατα, μάλιστα, κατασκευάστηκαν MOFs που περιέχουν τρία ή ακόμα και τέσσερα διαφορετικά είδη

υποκαταστατών και τα οποία διαθέτουν πόρους που παρουσιάζουν διαφορετική λειτουργικότητα, όπως είναι οι διαφορετικές ιδιότητες προσρόφησης.

## II. Τα μεταλλοϊόντα

Για τη σύνθεση MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί ιόντα των μεταβατικών μετάλλων, των λανθανιδίων και ακτινιδίων, των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών αλλά και συνδυασμοί αυτών. Τα μεταλλοϊόντα δρουν ως δομικά συστατικά των MOFs και προσδίδουν πολλές ιδιότητες στο τελικό υλικό όπως πχ δέσμευση των φιλοξενούμενων μορίων στους πόρους μέσω αλληλεπίδρασης με κάποιο κενό d τροχιακό του μετάλλου μετάπτωσης. Το ερευνητικό αυτό πεδίο ονομάζεται Μεταλλοϋπερμοριακή Χημεία.

Τα μεταλλοϊόντα της πρώτης σειράς των μεταβατικών μετάλλων, πχ  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη σύνθεση MOFs. Ο αριθμός και η γεωμετρία ένταξης εξαρτάται από το μεταλλοϊόν και την οξειδωτική του κατάσταση και μπορεί να πάρει τιμές 2-7 ή και μεγαλύτερες στην περίπτωση των τρισθενών λανθανιδίων οδηγώντας σε μεγάλη ποικιλία γεωμετριών ένταξης, γραμμική, κυβική, τετραεδρική, τετραγωνική πυραμιδική, οκταεδρική κ.α. (**Εικόνα 6**), οι οποίες επηρεάζουν το σχηματισμό της δομής των MOFs. Η μεγάλη ενέργεια των δεσμών ένταξης (συνήθως 40-50 kcal/mol) προσδίδει σταθερότητα στην τελική δομή του MOF.

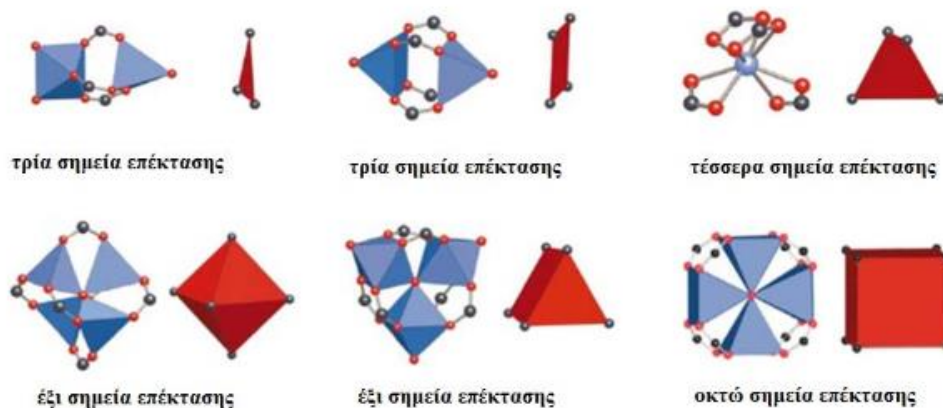


**Εικόνα 6:** Παραδείγματα γεωμετρίας ένταξης των μεταλλικών ιόντων. Οι αριθμοί που εμφανίζονται στην εικόνα μαρτυρούν το πλήθος των θέσεων πρόσδεσης.<sup>[8]</sup>

Είναι γνωστό ότι αρκετά μέταλλα έχουν σαφείς προτιμήσεις σε συγκεκριμένες γεωμετρίες ένταξης, πχ ο Cu(II), με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^9$  και αριθμό ένταξης 4, προτιμά απλή τετραγωνική ή τετραεδρική γεωμετρία και το Pd(II) προτιμά σχεδόν αποκλειστικά επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία. Επίσης, τα ιόντα λανθανιδίων στα καρβοξυλάτο σύμπλοκά τους εμφανίζουν αριθμό ένταξης 8 και 9, με πιο συνηθισμένες γεωμετρίες το τετραγωνικό αντίπρισμα και το τριεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα, αντίστοιχα, αλλά και πιο σπάνιες γεωμετρίες, όπως η δωδεκαεδρική για αριθμό ένταξης 8 και η επιστεγασμένη τετραγωνική πρισματική αντιπρισματική για αριθμό ένταξης 9. Έχουν λοιπόν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη σύνθεση MOFs με ασυνήθιστες τοπολογίες.

#### 2.4.2. Δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs)

Ως μεταλλικοί κόμβοι ενός MOF μπορούν να χρησιμοποιηθούν ολιγοπυρηνικές πλειάδες που συνήθως περιέχουν καρβοξυλικούς υποκαταστάτες και βασίζονται σε αλληλουχίες δεσμών M-O-C και ονομάζονται δευτερεύουσες δομικές μονάδες. Αυτές σχηματίζουν ενδιαφέρουσες γεωμετρίες, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό και στην τοπολογία των MOFs. Κάποιες από αυτές τις πιθανές γεωμετρίες παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7**. Ο Yaghi και οι συνεργάτες του έχουν περιγράψει λεπτομερώς μία πληθώρα από SBUs με γεωμετρίες που περιέχουν 3 έως 66 σημεία σύνδεσης, οι οποίες προσφέρουν πολλές επιλογές για το σχεδιασμό των MOFs. Οι δευτερεύουσες δομικές μονάδες είναι γενικά πολύ δύσκαμπτες διότι τα μεταλλοϊόντα κλειδώνουν τις ελεύθερες θέσεις από τα καρβοξύλια. Έτσι, τα MOFs που σχηματίζονται από SBUs γενικά χαρακτηρίζονται από μεγάλη δομική σταθερότητα.



**Εικόνα 7:** Παραδείγματα SBUs των καρβοξυλάτο-MOFs. Μεταλλικά πολύεδρα: μπλε, O: κόκκινο, C: μαύρο. Τα πολύγωνα ή πολύεδρα που καθορίζονται από καρβοξυλικά άτομα άνθρακα είναι κόκκινα.<sup>[64]</sup>

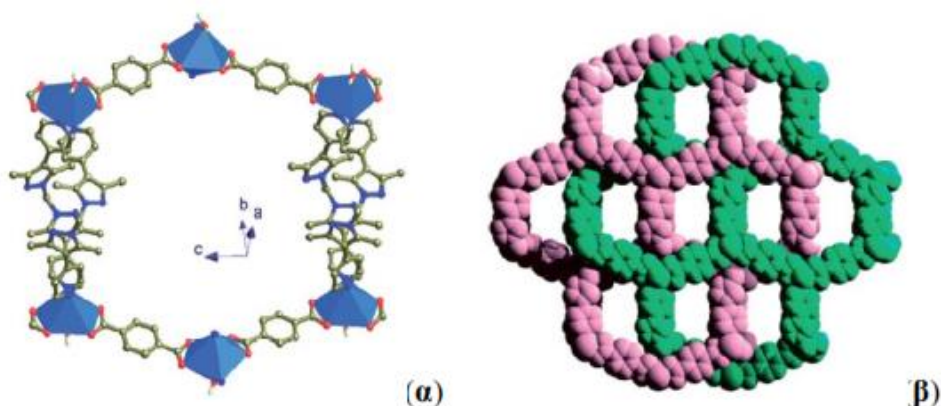
## 2.5. Δομικές ιδιότητες των MOFs<sup>[65-99]</sup>

### 2.5.1. Αλληλοδιεισδυόμενα MOFs

Η αλληλοδιείσδυση σχετίζεται με το "μπλέξιμο" μεμονωμένων εξελισσόμενων μοτίβων και οφείλεται στην παρουσία ελεύθερου κενού χώρου σε ένα πλέγμα. Κατά τη διαδικασία της αλληλοδιείσδυσης δημιουργείται μία πυκνή πακεταρισμένη δομή και αποφεύγεται οποιοδήποτε πιθανό πορώδες της δομής. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πληθώρα δομών αλληλοδιεισδυόμενων πλεγμάτων.

Η ύπαρξη αλληλοδιείσδυσης δεν αποκλείει και την πιθανότητα εμφάνισης ανοιχτών πόρων στα υλικά. Ο σχηματισμός των ανεξάρτητων πλεγμάτων ελέγχεται από ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις, όπως είναι οι π-π αλληλεπιδράσεις, οι οποίες παρατηρούνται συχνά σε παράγωγα πυριδίνης ή σε άλλους ετεροκυκλικούς γεφυρωτικούς υποκαταστάτες με άζωτο.

Οι γεφυρωτικοί βενζο-δι- και βενζο-τρι-καρβοξυλικοί υποκαταστάτες δεν επιτρέπουν το φαινόμενο της αλληλοδιείσδυσης και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην απουσία π-π αλληλεπιδράσεων σε αντίθεση με τους αρωματικούς ετεροκυκλικούς υποκαταστάτες που διαθέτουν άζωτο. Οι π-π αλληλεπιδράσεις είναι μια σημαντική ασθενής ενδομοριακή δύναμη που ελέγχει την εσωτερική ανάπτυξη των αλληλοδιεισδυόμενων πλεγμάτων (**Εικόνα 8**).

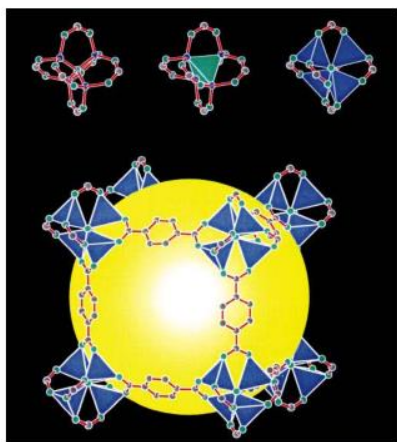


**Εικόνα 8:** Παράδειγμα αλληλοδιδεισδύμενου πλέγματος πολυμερούς ένταξης με μικτό γεφυρωτικό υποκαταστάτη  $\{[\text{Cd}(\text{bdc})(\text{pyrpz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{DMF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}$  με τερεφθαλικά (bdc) και δις[(διμέθυλπυριδύλ)πυραζολύλ]μεθάνιο (pyrpz) (α) μία εξαγωνική επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, με μπλε εμφανίζονται τα πολύεδρα που αναπαριστούν τα επταενταγμένα άτομα Cd, (β) δύο αλληλοδιδεισδύμενα επίπεδα πλέγματα (6,3).<sup>[32]</sup>

### 2.5.2. MOFs με μεγάλο πορώδες

Όπως προαναφέρθηκε τα MOFs πρέπει να εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και μεγάλους πόρους που να είναι προσβάσιμοι σε φιλοξενούμενα μόρια. Το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι τέτοιο που να μπορεί να φιλοξενήσει πληθώρα μορίων και η ειδική επιφάνεια να είναι μεγάλη ώστε να πραγματοποιούνται αλληλεπιδράσεις προσροφημένων μορίων στα τοιχώματά τους.

Η πρώτη απόδειξη για μόνιμο πορώδες στα MOFs παρατηρήθηκε με μέτρηση αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα σε ένα φυλλόμορφο μεταλλοργανικό πλέγμα από τερεφθαλικό ψευδάργυρο και ακολούθησε το 1999, η σύνθεση και ο προσδιορισμός της δομής του MOF-5 με ακτίνες X, που παρουσίαζε μεγάλο πορώδες (**Εικόνα 9**).



**Εικόνα 9:** Η δομή του MOF-5. Πάνω εμφανίζεται η πλειάδα  $\text{Zn}_4(\text{O})\text{O}_{12}\text{C}_6$  (πράσινο τετράεδρο:  $\text{Zn}_4(\text{O})$ , μπλε τετράεδρα:  $\text{ZnO}_4$ ). Στο κάτω μέρος παρουσιάζεται μία από τις κοιλότητες του πλέγματος του MOF-5 που απεικονίζεται με μία κίτρινη σφαίρα διαμέτρου 18.5 Å σε επαφή με 72 άτομα C (γκρι).<sup>[69]</sup>

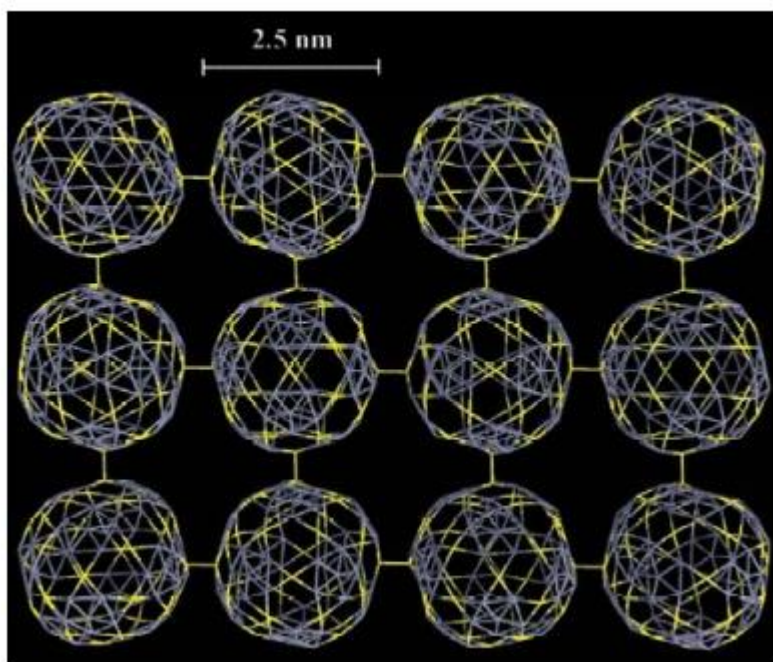
Η αύξηση του μεγέθους των πόρων αποτελεί πρόκληση, αφού το μέγεθός τους περιοριζόταν σε διάμετρο (10 Å) μέχρι και πριν από 15 χρόνια, ενώ μεγαλύτεροι πόροι με διάμετρο μικρότερη από 20 Å αφορούσε αποκλειστικά μικροπορώδη στερεά.

Η σύνθεση MOFs με μεγάλη ειδική επιφάνεια απαιτεί τη χρήση μεγάλων οργανικών υποκαταστατών που να παρέχουν μεγάλο χώρο αποθήκευσης και μεγάλο αριθμό σημείων προσρόφησης στο υλικό. Όμως, ο μεγάλος χώρος μεταξύ των πλεγμάτων καθιστά το πλέγμα επιρρεπές σε κατάρρευση και παρέχει τη δυνατότητα σταθεροποίησής του μέσω αλληλοδιείσδυσης. Ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να αποφευχθεί η αλληλοδιείσδυση, είναι η δημιουργία MOFs, των οποίων η τοπολογία απαγορεύει αυτό το φαινόμενο αφού το δεύτερο πλέγμα θα ήταν απαραίτητο να έχει διαφορετική τοπολογία. Επίσης, είναι σημαντικό να διατηρηθεί η διάμετρος των πόρων κάτω από 2 nm με προσεκτική επιλογή οργανικών υποκαταστατών, με σκοπό την απαγόρευση διέλευσης μεγάλων μορίων, όπως είναι οι πρωτεΐνες. Ο καλύτερος τρόπος για να αυξηθεί το άνοιγμα των πόρων είναι να χρησιμοποιηθούν SBUs με ευθύγραμμη διάταξη και υποκαταστάτες αυθαίρετου μεγέθους που διαθέτουν περιοδικότητα στις άλλες δύο διαστάσεις και δεν επιτρέπουν το σχηματισμό αλληλοδιεισδυόμενων δομών. Οι διαστάσεις των SBUs καθορίζουν σημαντικά το μέγεθος του πορώδους, έτσι, όσο μεγαλώνουν οι



διαστάσεις των SBUs τόσο μεγαλώνουν και οι πόροι. Έχουν αναφερθεί εκτεταμένοι τριτοπικοί υποκαταστάτες βασισμένοι σε αλκίνια που μπορούν να αυξήσουν την προσρόφηση και την ειδική επιφάνεια των MOFs.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, ο A. Müller και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια πρωτότυπη προσέγγιση που αφορούσε τη δημιουργία πολύ μεγάλων πολυοξομεταλλικών συνθόνων, όπως είναι τα μεγάλα συγκροτήματα που περιέχουν έως και 248 άτομα μολυβδαινίου. Η ομάδα του Müller απομόνωσε τα μεγάλα αυτά τμήματα από τις δομές και προχώρησε σε μία νέα μέθοδο για την τρισδιάστατη σύνδεση πολύ μεγάλων δευτερεύουσων δομικών μονάδων κατά τον Müller (Müller's 3D Connection of very large SBU), η οποία είναι πολύ διαφορετική από τις κλασικές ανόργανες αντιδράσεις συμπίκνωσης πολυκατιόντων. Στην **Εικόνα 10** παρουσιάζονται οι σφαιρικές δομές διαμέτρου 25 Å που περιέχουν 75 άτομα μολυβδαινίου και 30 άτομα σιδήρου και οι οποίες αφήνουν ελεύθερα ανοίγματα μεγαλύτερα των 30 Å.



**Εικόνα 10:** Ο δεσμός Fe-O-Fe μεταξύ των τεράστιων σφαιρών που απαρτίζονται από 72 άτομα Mo και 30 άτομα Fe.<sup>[80]</sup>

### 2.5.3. Κατιονικά MOFs

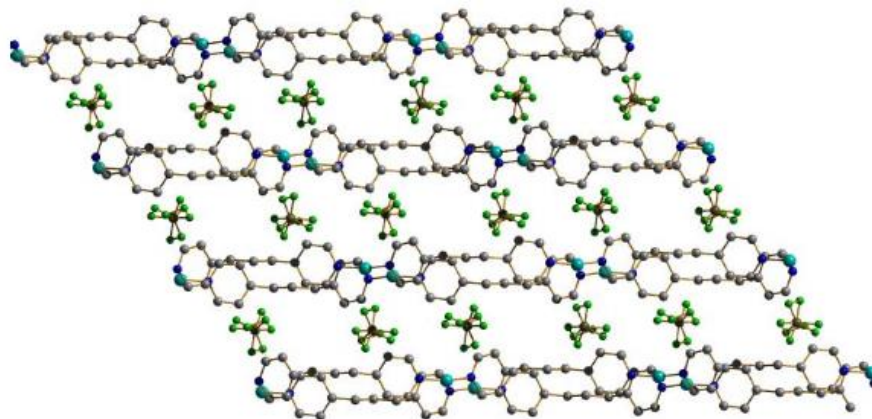
Τα κατιονικά MOFs είναι θετικά φορτισμένα υλικά με πολλαπλές εφαρμογές ανάλογα με τα ανιόντα που περιέχουν. Εμφανίζουν ισορροπία ανιοντοανταλλαγής, με πληθώρα πλεονεκτημάτων, όπως είναι η ετερογένεια και η υψηλή εκλεκτικότητα σε σχέση με άλλα συμβατικά υλικά και έχουν εφαρμογή στη δέσμευση αλλά και στον διαχωρισμό ανιονικών ρυπαντών παρόλο που πολλά από αυτά παρουσιάζουν χαμηλή χημική και θερμική σταθερότητα ειδικά σε περιβάλλον υδατικών αποβλήτων.

Τα κατιονικά MOFs προκύπτουν όταν το θετικό φορτίο των μεταλλικών ιόντων υπερέχει του αρνητικού ή του ουδέτερου φορτίου των οργανικών υποκαταστατών. Σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των κατιονικών MOFs παίζουν ο αριθμός και η γεωμετρίας ένταξης του μετάλλου, ο υποκαταστάτης, οι διαλύτες και τα αντισταθμιστικά ανιόντα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διαστάσεις του πλέγματος αυξάνουν σημαντικά καθώς αυξάνει ο αριθμός ένταξης του μετάλλου ή των μεταλλικών πλειάδων. Επίσης η πόλωση του μετάλλου παίζει σημαντικό ρόλο για τη σύνδεση των ανιόντων ειδικά στις περιπτώσεις που οι υποκαταστάτες περιέχουν ετεροκυκλικούς δακτυλίους, όπως π.χ. η πυραζίνη.

Κατιονικά πλέγματα σχηματίζονται όταν χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες ουδέτερα οργανικά μόρια που βασίζονται στην πυριδίνη και περιέχουν ως δότες άτομα αζώτου. Τα αντισταθμιστικά ανιόντα είναι μη ενταγμένα ή ασθενώς ενταγμένα και βρίσκονται μέσα στα κανάλια ή πόρους του πλέγματος. Ανιονικοί οργανικοί υποκαταστάτες μπορούν επίσης να οδηγήσουν στο σχηματισμό κατιονικών MOFs στην περίπτωση που το ολικό θετικό φορτίο των μεταλλοϊόντων είναι μεγαλύτερο από το αρνητικό φορτίο του υποκαταστάτη. Τέλος, κατιονικά MOFs μπορούν να σχηματιστούν και με μετασυνθετικές τροποποιήσεις αυτών με την εισαγωγή θετικού φορτίου στο πλέγμα.

Ο ρόλος των ανιόντων είναι ιδιαίτερα σημαντικός διότι αφενός αντισταθμίζουν το θετικό φορτίο του κατιονικού MOF και αφετέρου επιδρούν στο σχηματισμό της υπερμοριακής δομής. Οι Noro *et al.* ερεύνησαν το φαινόμενο παραμόρφωσης Jahn Teller των πλεγμάτων Cu(II) και 4,4'-διπυριδίνης, στα οποία δοκιμάστηκαν διάφορα ανόργανα ανιόντα, όπως  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{GeF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ . Τα πολυμερή ένταξης που προέκυψαν κατείχαν μια σειρά από πορώδη πλέγματα τα οποία έχουν δομές που εκτείνονται σε 2-D ή 3-D (**Εικόνα 11**).



**Εικόνα 11:** Η κρυσταλλική δομή του  $[\text{Cu}(\text{bpp})](\text{BF}_4)$  (Cu: τικκούάζ, O: κόκκινο, Cl: πράσινο, N: μπλε, C: γκρι, B: σκούρο κίτρινο).

Πολλά ανόργανα και οργανικά ανιόντα, π.χ. αλογονίδια, οξικά, θειικά, νιτρικά, υπερχλωρικά και οργανοκαρβοξυλικά ιόντα, καθορίζουν τη διαμόρφωση της δομής μαζί με τα μέταλλα μετάπτωσης και τους εύκαμπτους υποκαταστάτες με δότες N και μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό του συνολικού φορτίου των τελικών δομών.

Ο Custelcean και οι συνεργάτες του κατέταξαν το ρόλο των ανιόντων σε τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με δομικά κριτήρια.

Έτσι τα ανιόντα:

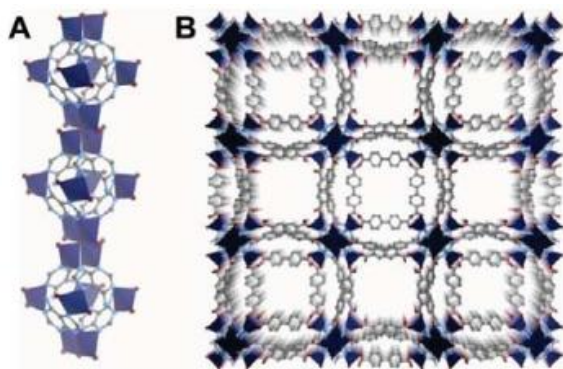
- (i) δρουν ως απλά αντισταθμιστικά ιόντα,
- (ii) παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό της δομής, καθώς έμμεσα επηρεάζουν την κατασκευή του πλέγματος,
- (iii) συμμετέχουν άμεσα στο σχηματισμό κατιονικών δομών, χωρίς να είναι συστατικά του πλέγματος, και
- (iv) αποτελούν ένα κεντρικό συστατικό της δομής.

Τέλος, πολύ σημαντική είναι και η χρήση ιοντικών υγρών κατά τη συνθετική πορεία, τα οποία δρουν και ως διαλύτες και ως πηγή ανιόντων. Τα κατιονικά πλέγματα με ιοντικά υγρά κρυσταλλώνουν κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες και/ή σε συνθήκες αργής διάχυσης. Επίσης, η παρουσία ενός ακόμα συνδιαλύτη διαφορετικού από τα ιοντικά υγρά διευκολύνει την κρυστάλλωση του πλέγματος, αφού υπάρχουν και ανιονικά τμήματα από το ιοντικό υγρό αλλά και ο διαλύτης μπορεί να εισαχθεί στα μονοδιάστατα κανάλια της δομής.

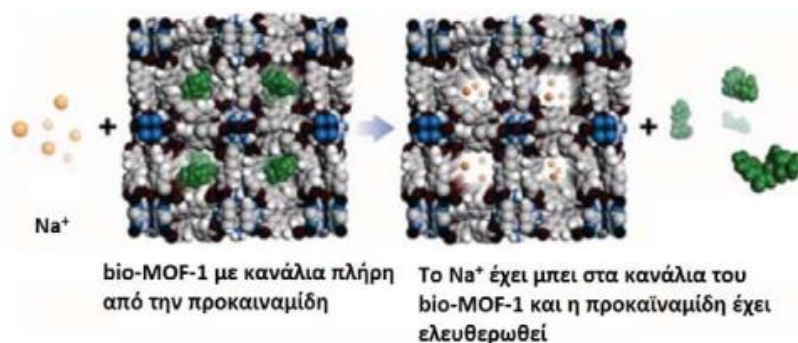
#### 2.5.4. Ανιονικά MOFs

Στα ανιονικά MOFs διακρίνουμε δύο περιπτώσεις ανάλογα με το αν αντισταθμιστικό κατιόν: (α) είναι οργανικό κατιόν οπότε έχουμε γνήσιο ανιονικό MOF, και (β) είναι μεταλλοϊόν οπότε αλληλεπιδρά με τα δομικά συστατικά του πλέγματος και αποτελεί μέρος αυτού αίρωντας τον χαρακτηρισμό ανιονικό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το bio-MOF-1 το οποίο αποτελείται από αλυσίδες αδενινικού ψευδαργύρου οι οποίες συνδέονται από γεφυρωτικά ανιόντα διφαινυλιοδικαρβοξυλικού οξέος σε ένα 3D πλέγμα με κανάλια παράλληλα στον άξονα c (**Εικόνα 12**). Το αρνητικό φορτίο του πλέγματος αντισταθμίζεται στο αρχικό υλικό από κατιόντα διμεθυλαμμωνίου, τα οποία παρήχθησαν από την υδρόλυση του DMF. Αυτά μπορούν να ανταλλάγουν με μεγαλύτερα κατιόντα προκαϊναμιδίου τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν αργά όταν το MOF βρεθεί σε περιβάλλον που περιέχει άλλα κατιόντα (**Εικόνα 13**).

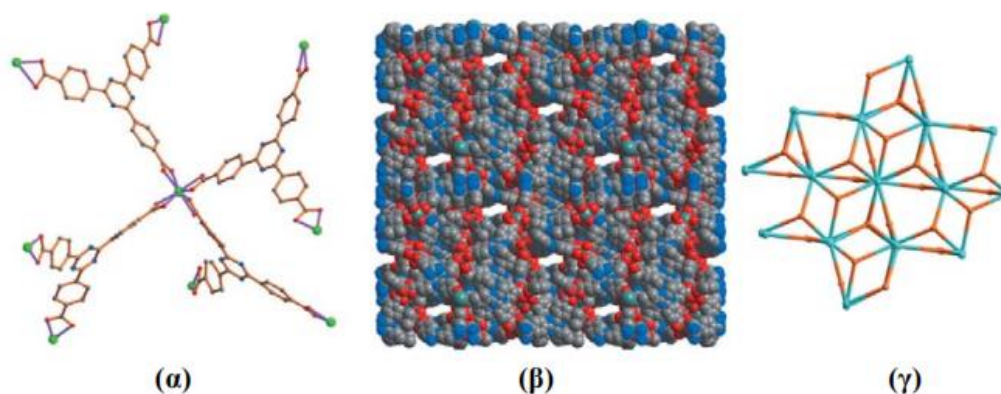


**Εικόνα 12:** Οι μονοδιάστατες αλυσίδες αδενινικού ψευδαργύρου (A) και το πορώδες κατιονικό πλέγμα (B) στο bio-MOF-1.<sup>[91]</sup>



**Εικόνα 13:** Κατιοντοανταλλαγή από το bio-MOF-1.<sup>[91]</sup>

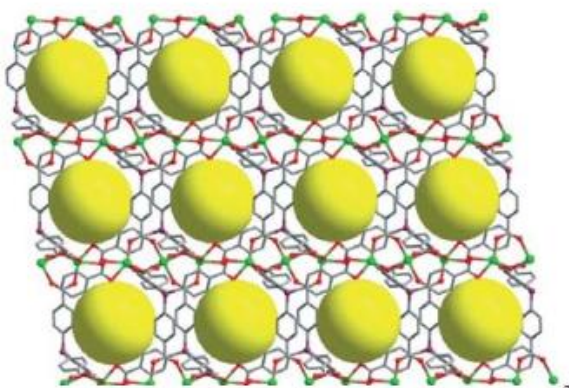
Όταν το μεταλλοϊόν μπορεί να ενταχθεί με περισσότερους ανιονικούς υποκαταστάτες από όσους απαιτεί το φορτίο του, τότε σχηματίζεται επίσης ανιονικό MOF. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{In}_3(\text{TATB})_4] \cdot x(\text{διαλύτες})$  (όπου  $\text{H}_3\text{TATB} = 2,4,6\text{-τριαζίνη-4,4',4''}\text{-τριβενζοϊκό οξύ}$  και  $\text{διαλύτες} = 16 \text{ DEF και } 11 \text{ H}_2\text{O}$ ) που κρυσταλλώνει παρουσία  $\text{Et}_4\text{NCl}$  και έχει ικανοποιητικό μέγεθος πόρων ώστε να επιτρέπει το διαχωρισμό υδρογονανθράκων (**Εικόνα 14**).



**Εικόνα 14:** (α) Η σφαίρα ένταξης του  $\text{In(III)}$  στο  $(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{In}_3(\text{TATB})_4]$ , (β) το διάγραμμα πλήρωσης χώρου μετά την απομάκρυνση των διαλυτών από τη δομή του παραπάνω MOF και (γ) η άποψη της νέας δικομβικής τοπολογίας του.<sup>[92]</sup>

Ανιονικά MOFs μπορούν να σχηματιστούν και όταν ο μεταλλικός κόμβος είναι ανιονική πλειάδα, όπως π.χ. στο MOF FIR-4,  $((\text{CH}_3)_4\text{N})(\text{Zn}_4\text{L}_3)\cdot 28\text{DMF}$ , όπου L = το τριανιόν της τρις(4καρβοξυφαινυλ)-φαινυλντουρυλαμίνης. Ο μεταλλικός κόμβος είναι το γραμμικό τετραμερές  $[\text{Zn}_4(\text{RCOO})_9]^-$ , το οποίο σχηματίζει μονοδιάστατες αλυσίδες και συνδέεται στις άλλες δύο διαστάσεις μέσω του οργανικού τμήματος του υποκαταστάτη, αφήνοντας εξαγωνικά κανάλια που γεμίζουν με τα κατιόντα και τα μόρια του διαλύτη.

Όταν το αντισταθμιστικό κατιόν είναι μεταλλοϊόν η σφαίρα ένταξης του μπορεί να είναι συμπληρωμένη, συνήθως από μόρια διαλύτη ή αμίνες (π.χ. en) με την προϋπόθεση ότι το μέγεθος των πόρων είναι αρκετά μεγάλο για τον όγκο ενός τέτοιου συμπλόκου. Εξαιρετικό παράδειγμα αποτελεί το ανιονικό MOF  $[\text{Cd}_3(\text{TCPS})_2]_n[\text{CdL}_6]_n$ , όπου  $\text{TCPSH}_4$  = τετρακίς(4καρβοξυφαινυλ)σιλάνιο και L =  $\text{H}_2\text{O}$ , DMA, NMP, DMF. Η τοπολογία του πλέγματος είναι **flu**, και το πλέγμα κρυσταλλώνει με διαφορετικά αντισταθμιστικά κατιόντα που βασίζονται σε κάδμιο (**Εικόνα 15**).



**Εικόνα 15:** Μια άποψη της δομής του κατιονικού πλέγματος  $[\text{Cd}_3(\text{TCPS})_2]_n^{2n-}$ . Με κίτρινες σφαίρες αναπαρίσταται ο χώρος που δεσμεύεται από τα κατιόντα  $[\text{CdL}_6]^{2+}$ .<sup>[95]</sup>

Σε εξαιρετικές περιπτώσεις το σύμπλοκο διαλυτωμένο κατιόν που βρίσκεται στους πόρους του MOF μπορεί να ανταλλάγει οπότε το υλικό χρησιμοποιείται ως αισθητήρας του νεοεισερχόμενου μεταλλοϊόντος, όπως για παράδειγμα στο MOF  $\{[\text{Yb}_2\text{L}_6\text{Cd}_2][\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  ( $\text{H}_2\text{L}$  = οξοδιοξικό οξύ) που τα εγκλωβισμένα  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  μπορούν να ανταλαχθούν με τα  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .



Μια σημαντική κατηγορία ανιονικών πλεγμάτων είναι τα MOFs που είναι αγωγοί πρωτονίων. Βρίσκουν εφαρμογή σε μεμβράνες κυψελών καυσίμου. Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτά που είναι αγωγιμα σε υγρές συνθήκες (σε θερμοκρασίες μικρότερες από 100 °C) και σε αυτά που λειτουργούν σε ξηρές συνθήκες (θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100 °C). Ενώ το αρνητικό φορτίο του πλέγματος δεν αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για να άγουν πρωτόνια, πολλά από αυτά είναι ανιονικά MOFs των οποίων το φορτίο αντισταθμίζεται από μικρές πρωτονιωμένες αμίνες ή από πρωτόνια που είναι συνδεδεμένα στα μόρια του διαλύτη με δεσμούς υδρογόνου, ή είναι πρωτόνια ασθενώς συνδεδεμένα σε λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη (σπανιότερα σε καρβοξύλια, συχνότερα σε σουλφονικούς και φωσφονικούς υποκαταστάτες). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το διμεταλλικό ανιονικό MOF με τύπο  $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{ox})_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και το φωσφονικό υλικό  $[\text{Gd}_3(\text{H}_{0.75}\text{O}_3\text{PCHOHCOO})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 15-16$ ).

## 2.6. Μέθοδοι Σύνθεσης MOFs<sup>[100-127]</sup>

Η σύνθεση των MOFs καθορίζεται από πολλούς παράγοντες που σχετίζονται με τον χρόνο και τη θερμοκρασία της αντίδρασης, το διαλύτη που χρησιμοποιείται, τη φύση των μεταλλοϊόντων και των οργανικών υποκαταστατών, την παρουσία ανιόντων και γενικά αντισταθμιστικών ιόντων, την κινητική της κρυστάλλωσης που πρέπει να οδηγήσει σε πυρηνοποίηση και ανάπτυξη κρυστάλλων, το μέγεθος των κόμβων και η μορφολογία τους.

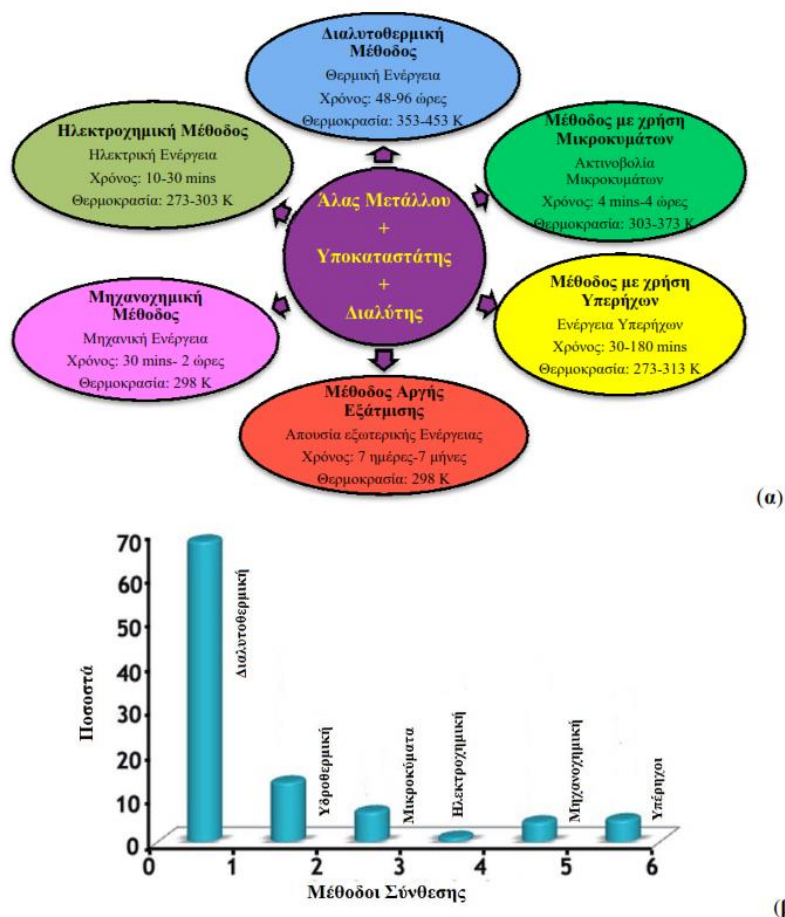
Στις περισσότερες περιπτώσεις η σύνθεση των MOFs γίνεται στην υγρή φάση, με ανάμιξη των διαλυμάτων του υποκαταστάτη και του άλατος μετάλλου. Η επιλογή του διαλύτη βασίζεται στη δραστηριότητα, τη διαλυτότητα και το οξειδωαναγωγικό δυναμικό. Επίσης ο διαλύτης παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της θερμοδυναμικής και της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε αντίδραση.

Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί η σύνθεση σε στερεά κατάσταση επειδή είναι πιο εύκολη και γρήγορη, αλλά δημιουργεί προβλήματα στην παραγωγή μονοκρυστάλλων και στον καθορισμό της δομής. Η μέθοδος αργής εξάτμισης είναι μια κλασική διαδικασία κρυστάλλωσης, η οποία εφαρμόζεται αρκετά συχνά για την παραγωγή κρυστάλλων MOFs.

Γενικά η σύνθεση των MOFs πραγματοποιείται σε διαλυτοθερμικές μεθόδους σύνθεσης με τη θερμοκρασία και την πίεση σε υψηλά επίπεδα.

Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικές συνθετικές μέθοδοι, που πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα, παράγουν καθαρότερα προϊόντα και έχουν χαμηλότερο κόστος, όπως οι μηχανοχημικές μέθοδοι σύνθεσης, η σύνθεση με μικροκύματα και οι μέθοδοι με τη χρήση υπερήχων. Η τελευταία θεωρείται ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους σύνθεσης μικροκρυσταλλικών MOFs, όπως για παράδειγμα το MOF-5 με υψηλής ποιότητας κρυστάλλους περίπου 5-25μm και χρόνο αντίδρασης περίπου 30 λεπτά.

Τέλος, MOFs σε μεγάλες ποσότητες συνθέτονται και με την ηλεκτροχημική μέθοδο κατά την οποία τα μεταλλικά ιόντα παράγονται συνεχώς μέσω ανοδικής διάλυσης. Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι αποκλείει ανιόντα τα οποία δεν χρειάζονται κατά τη σύνθεση, τα οποία συμβάλλουν στη ροή αποβλήτων και θα μπορούσαν να περιπλέξουν τη σύνθεση και τον καθαρισμό.



**Εικόνα 16:** (α) Συνθετικές πορείες για την παραγωγή MOFs, (β) Οι μέθοδοι σύνθεσης σε ποσοστιαία κατάταξη σύμφωνα με τη χρήση τους.<sup>[107]</sup>



### 2.6.1. Υδρο-/Διαλυτο-θερμική μέθοδος σύνθεσης

Σύμφωνα με τον ορισμό που έχει προταθεί από τον Rabenau, οι υδρο-/διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις διεξάγονται σε κλειστά δοχεία κάτω από αυτογενή πίεση κάτω από το σημείο βρασμού του διαλύτη. Η πλειοψηφία των δομών MOFs που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία, έχουν συντεθεί με τη βοήθεια μίας συμβατικής μεθόδου σύνθεσης, της υδρο-/διαλυτο-θερμικής συνθετικής μεθόδου. Οι αντιδράσεις γίνονται συνήθως σε πολικούς διαλύτες χρησιμοποιώντας κλειστά δοχεία, ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία ανεβαίνει σταδιακά μεταξύ των 50-150 °C. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται διαλύτες με υψηλό σημείο ζέσεως. Οι πιο κοινοί διαλύτες είναι το DMF, το ακετονιτρίλιο, το νερό κ.α. Κατά την υδρο-/διαλυτο-θερμική μέθοδο πολλά αρχικά αντιδραστήρια παθαίνουν απροσδόκητα χημικές αλλαγές που δεν επιτυγχάνονται με τις παραδοσιακές μεθόδους, οδηγώντας στο σχηματισμό *in situ* υποκαταστατών.

Οι υδροθερμικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για τη σύνθεση ανόργανων υλικών, όπως οι συνθετικοί ζεόλιθοι, σε θερμοκρασίες και πιέσεις που οδηγούν τους διαλύτες σε υπερκρίσιμη κατάσταση π.χ. 800 °C και 200 atm. Αυτές οι οριακές συνθήκες δεν είναι απαραίτητες για τη σύνθεση των MOFs και συνήθως χρησιμοποιούνται πιο ήπιες συνθήκες.

Οι υδρο-/διαλυτο-θερμικές αντιδράσεις μπορούν να διαρκέσουν από μερικές ώρες έως και κάποιες μέρες, είναι μία εύκολη διαδικασία που δεν απαιτεί ακριβή οργανολογία και οδηγούν σε μεγάλες αποδόσεις, για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για τη σύνθεση των MOFs. Για αντιδράσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται τα δοχεία γυαλιού, ενώ για θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 400 K χρησιμοποιούνται ειδικά δοχεία με επένδυση τεφλόν. Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης είναι αρκετές φορές αναγκαία για να διασφαλιστεί η κατάλληλη κρυστάλλωση και η διευκόλυνση δημιουργίας δεσμών, ειδικά αν χρησιμοποιούνται περισσότερο κινητικά αδρανή ιόντα. Η θερμοκρασία επίσης επιδρά στη μορφολογία των κρυστάλλων ενώ η παράταση του χρόνου αντίδρασης μπορεί να έχει ανεπιθύμητα αποτελέσματα και να οδηγήσει στη διάσπαση του τελικού προϊόντος.

### 2.6.2. Σύνθεση με μέθοδο αργής εξάτμισης

Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και συνίσταται στην αργή εξάτμιση διαλύματος των αντιδρώντων. Πολλές φορές χρησιμοποιείται μίγμα διαλυτών όπου κάνει τη

διαδικασία πιο γρήγορη χρησιμοποιώντας διαλύτες χαμηλού σημείου ζέσεως. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν καταλώνεται καθόλου ενέργεια, αλλά το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι ότι χρειάζεται πολύ περισσότερος χρόνος για την κρυστάλλωση.

Βασική προϋπόθεση για την επιτυχία της μεθόδου είναι ο συντονισμός των κατάλληλων συνθηκών της αντίδρασης, δηλαδή ο ρυθμός πυρηνοποίησης και η ανάπτυξη των κρυστάλλων. Για να αναπτυχθούν οι κρύσταλλοι από καθαρά διαλύματα, η συγκέντρωση των αντιδρώντων πρέπει να ισορροπηθεί με έναν τρόπο όπου η κρίσιμη συγκέντρωση πυρηνοποίησης υπερτερεί. Αυτό έχει επιτευχθεί αλλάζοντας τη θερμοκρασία ή εξατμίζοντας το διαλύτη.

Μερικά πολύ γνωστά MOFs που έχουν συντεθεί με τη μέθοδο της αργής εξάτμισης είναι τα MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1 ή ZIF-8.

### **2.6.3. Σύνθεση με χρήση μικροκυμάτων**

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ σύντομη, διαρκεί μερικά λεπτά, είναι οικονομική και με μεγάλη συνθετική απόδοση. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η βελτιωμένη καθαρότητα και μακροσκοπική μορφολογία. Χρησιμοποιείται συχνά στην οργανική σύνθεση και στην παρασκευή νανοπορώδων ανόργανων υλικών. Πολύ πρόσφατα, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και στην παρασκευή μεταλλικών πλειάδων και στη σύνθεση MOFs με γνωστές αλλά και νέες δομές. Τα μικροκύματα δημιουργούν κατάλληλο περιβάλλον σε πολικούς διαλύτες για την ανάπτυξη πυρηνοποίησης, διευκολύνουν την κίνηση των μορίων του διαλύτη και την κίνηση των μορίων των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της ανάπτυξης κρυστάλλων MOFs. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορεί επίσης να ελεγχθεί το μέγεθος των κρυστάλλων (έως 100 μm) ρυθμίζοντας κατάλληλα τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων του διαλύματος.

### **2.6.4. Σύνθεση MOFs χωρίς τη χρήση διαλύτη**

Πρόκειται για μηχανοχημικές μεθόδους με τη χρήση μηχανικών δυνάμεων, αντί για χρήση διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η μηχανοχημική σύνθεση των MOFs ενεργοποιείται από τη δυνατότητα που έχει να δημιουργεί δεσμούς μετάλλου-υποκαταστάτη μέσω της λειοτρίβισης, χειροκίνητα ή πιο συχνά με αυτόματους σφαιρόμυλους. Η μέθοδος αυτή διευκολύνει τη μεταφορά μάζας, μειώνει το μέγεθος των

σωματιδίων, θερμαίνει και λιώνει τοπικά τα αντιδρώντα, γεγονός που επιταχύνει την ολοκλήρωση της αντίδρασης.



**Εικόνα 17:** Συσκευές αυτόματων σφαιρόμυλων που παράγουν μικροκρυσταλλικά προϊόντα μέσα σε λίγα λεπτά.<sup>[32]</sup>

Τα μεγάλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι: (α) πολύ φιλική προς το περιβάλλον λόγω της απουσίας διαλύτη κατά τη σύνθεση και αποτελεί μία πράσινη διαδικασία για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, (β) η μεγάλη απόδοση, (γ) η καθαρότητα των προϊόντων, και (δ) ο μικρός χρόνος αντίδρασης. Η εφαρμογή της μηχανοχημείας για τη σύνθεση MOFs είναι επιπλέον ελκυστική διότι αποτελεί μία εναλλακτική λύση στην υψηλή θερμοκρασία και στην πίεση της διαλυτοθερμικής σύνθεσης. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι ο χαρακτηρισμός των προϊόντων της είναι σχεδόν αδύνατος καθώς τα προϊόντα αυτά είναι ακατάλληλα για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ σε μονοκρυστάλλους.

#### **2.6.5. Συνθετική Μέθοδος Μικρογαλακτώματος και Αντιστρεπτής Φάσης Μικρογαλακτώματος**

Η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή νανοσωματιδίων και πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση MOFs. Τα μικρογαλακτώματα νερού περιέχουν σταγόνες νερού, μεγέθους νανομέτρων, ακινητοποιημένες από μία τασιενεργό ουσία πάνω σε μια κυρίαρχη οργανική φάση. Τα μικύλια του μικρογαλακτώματος δρουν ως νανοαντιδραστήρες και ελέγχουν την κινητική της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης των σωματιδίων. Το μέγεθος και ο αριθμός

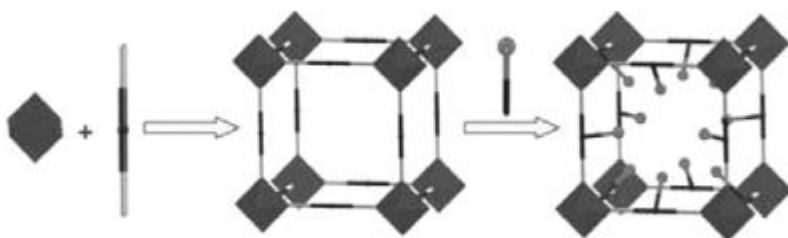
των μικυλίων μέσα στο μικρογαλάκτωμα μπορούν να ρυθμιστούν μεταβάλλοντας την αναλογία του νερού προς το επιφανειοδραστικό και την ταυτότητα του επιφανειοδραστικού.

Η μέθοδος πλεονεκτεί διότι μπορούν να ελεγχθούν οι διαστάσεις των υλικών μεγέθους νανοκλίμακας, ενώ τα μεγάλα μειονεκτήματα είναι το υψηλό κόστος και το γεγονός ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται είναι περιβαλλοντικά ρυπογόνα.

### 2.6.6. Μετασυνθετική τροποποίηση

Η μέθοδος αφορά την ενσωμάτωση επιθυμητών λειτουργικών ομάδων στο MOF μετά τη σύνθεσή του (PSM, Post Synthetic Modification) και ουσιαστικά αποτελεί διαδικασία χημικής μετατροπής των MOFs μετά το σχηματισμό τους (**Εικόνα 18**).

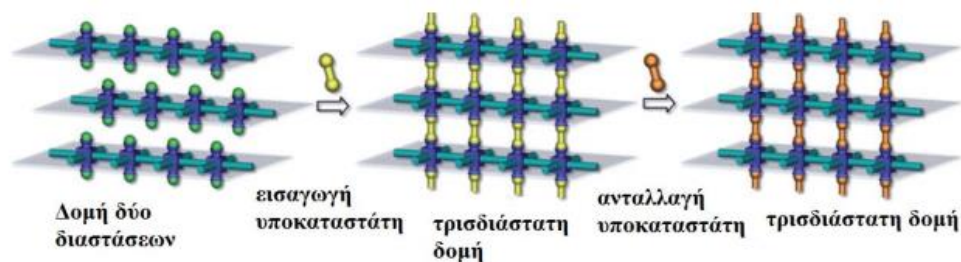
Οι Cohen και Burrows, χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της μετασυνθετικής τροποποίησης για να συνθέσουν ισοδομικά MOFs που παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.



**Εικόνα 18:** Παράδειγμα μετασυνθετικής τροποποίησης πορώδους MOF.<sup>[126]</sup>

Η μετασυνθετική τροποποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με αντικατάσταση των κύριων δομικών συστατικών των MOFs (BBR, Building Block Replacement), π.χ. ανταλλαγή υποκαταστατών με τη βοήθεια διαλύτη (SALE, Solvent-assisted Linker Exchange), αντικατάσταση μη γεφυρωτικών υποκαταστατών και αντικατάσταση των μετάλλων των κόμβων, με αποτέλεσμα τη σύνθεση ισοδομικών MOFs (**Εικόνα 19**). Οι αντιδράσεις BBR περιλαμβάνουν ετερογενή ανταλλαγή, υποκαταστατών ή μεταλλικών ιόντων μέσω καταστροφής και αναδημιουργίας χημικών δεσμών μέσα στο μητρικό MOF, εξασφαλίζοντας την αποτελεσματική χρήση των συχνά πολύτιμων υποκαταστατών. Τέλος, οι μέθοδοι BBR χρησιμοποιούνται όταν η

δημιουργία των MOFs δεν επιτυγχάνεται με απευθείας μεθόδους, μεταβάλλοντας τους πόρους ή τους κόμβους μέσα στα MOFs, μεταδίδοντας ή ενισχύοντας επιθυμητές λειτουργικές συμπεριφορές όπως η κατάλυση, η επιλεκτική προσρόφηση αερίων, η οξειδοαναγωγική και η ιοντική αγωγιμότητα. Οι αντιδράσεις BBR παρατηρούνται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των κρυστάλλων των MOFs ή κοντά σε αυτούς.



**Εικόνα 19:** Εισαγωγή και ανταλλαγή υποκαταστάτη.<sup>[127]</sup>

### 3. Εφαρμογές των MOFs<sup>[128]</sup>

Ο κίνδυνος για σοβαρή έλλειψη ενέργειας στο άμεσο μέλλον και η περιβαλλοντική ρύπανση έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον και καθαρών καυσίμων, όπως  $H_2$  και  $CH_4$ , που αποτελούν ρεαλιστικά υποκατάστατα των παραδοσιακών ορυκτών καυσίμων. Επομένως, αποτελεί επιστημονική και κοινωνική πρόκληση και επείγουσα ανάγκη η ανάπτυξη νέων υλικών αποθήκευσης και αποτελεσματικής χρήσης τους ως καύσιμα με χαμηλό κόστος και υψηλή ασφάλεια. Η ρύπανση του περιβάλλοντος που προκαλείται από την αδικαιολόγητη χρήση ορυκτών καυσίμων και η απελευθέρωση ή διαρροή τοξικών αερίων (όπως βενζόλιο,  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  κλπ.) από διάφορες βιομηχανίες στο περιβάλλον είναι ένα άλλο παγκόσμιο πρόβλημα. Αυτά τα επιβλαβή αέρια αποτελούν σοβαρή απειλή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Επομένως, η αποτελεσματική αφαίρεση και η προσρόφηση αυτών των επιβλαβών χημικών ουσιών είναι πολύ σημαντικές τόσο για την προστασία του περιβάλλοντος όσο και για θέματα υγείας. Τα πορώδη υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές λόγω των πόρων που παρουσιάζουν.

Τα μεταλλικά-οργανικά πλαίσια (MOFs) είναι ένα νέο είδος περιοδικών πορωδών υλικών μέσω αυτοσυναρμολόγησης μεταλλικών ιόντων και οργανικών υποκαταστατών, που συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υλικών. Σε σύγκριση με άλλα παραδοσιακά πορώδη υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας (AC), οι ζεόλιθοι και το διοξείδιο του πυριτίου, εμφανίζουν μεγάλη επιφάνεια, προσαρμόσιμα μεγέθη πόρων και υψηλό πορώδες τα οποία παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην λειτουργικότητά τους, όπως στην αποθήκευση και τον διαχωρισμό αερίων, στον μαγνητισμό, στην καταλυτική, ανίχνευση ή αναγνώριση, στην μεταφορά φαρμάκου, στην ηλεκτροχημεία. Λεπτές μεμβράνες MOFs και σύνθετα MOFs που διατηρούν την κρυσταλλικότητα και το πορώδες τους, έχουν επίσης διερευνηθεί εκτενώς επειδή μπορούν να ενισχύσουν τις ιδιότητες και να εισαγάγουν νέες λειτουργικές ιδιότητες. Ως ένα είδος πολυλειτουργικών υλικών, τα MOFs μπορούν να ληφθούν σε υψηλές αποδόσεις με υψηλή θερμική σταθερότητα, χρησιμοποιώντας φθηνά αρχικά υλικά και διάφορες μεθόδους παρασκευής, οι οποίες τα καθιστούν ιδανικούς υποψήφιους για τέτοιου είδους εφαρμογές.

### 3.1. Ενέργεια και Περιβάλλον<sup>[129-141]</sup>

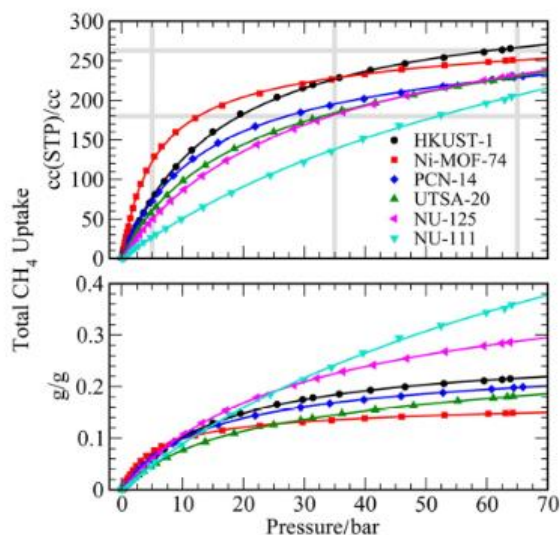
#### 3.1.1. Αποθήκευση ενέργειας

Η αποθήκευση και χρήση πράσινης ενέργειας αποτελεί πρόκληση για τους χημικούς στον 21ο αιώνα, λόγω της αυξανόμενης έλλειψης ορυκτών καυσίμων. Τα μικροπορώδη MOFs με μεγάλη επιφάνεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση φιλικών καυσίμων όπως το  $H_2$  και το  $CH_4$ . Οι δύο παράγοντες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της ικανότητας αποθήκευσης υδρογόνου βελτιώνοντας την αλληλεπίδραση του  $H_2$  με τα MOFs είναι ο μεγάλος όγκος των πόρων και οι κενές θέσεις ένταξης των μεταλλικών κέντρων.

Τις υψηλότερες ικανότητες αποθήκευσης  $H_2$  εμφανίζουν οκτώ MOFs (IRMOF-1, IRMOF-2, IRMOF-3, IRMOF-6, IRMOF-9, IRMOF-13, IRMOF-20, MOF-74 και HKUST-1) (MOF-74 και HKUST-1), ενώ η HKUST-1 έχει την υψηλότερη απορρόφηση  $H_2$  ( $25,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  στα 77 K και 1 ατμόσφαιρα) λόγω του μεγαλύτερου όγκου πόρων. Στους 77 K, η πρόσληψη υδρογόνου του ZIP-8 ήταν  $12,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  σε 1 atm ή  $31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  στα 55 bar. Ο Lin et al. συνέθεσαν μια σειρά από σύμπλοκα  $[Cu_2(L)]$  (NOTTs) με ολική απορρόφηση  $H_2$  του NOTT-103 μέχρι  $77,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  στους 77 K και 60 bar, ενώ το PCN-6 έδειξε συνολική πρόσληψη υδρογόνου  $95 \text{ mg g}^{-1}$  (8,7% κατά βάρος, που αντιστοιχεί σε  $53,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) στους 77 K και 50 bar. Τα σύνθετα MOFs μπορούν επίσης να ενισχύσουν τις ικανότητες αποθήκευσης  $H_2$  βελτιώνοντας τους μεγάλους κενούς χώρους σε MOFs με κοινά μικροπορώδη υλικά (και συγκεκριμένα συνεργιστικά αποτελέσματα). Ο Yang et al. συνέθεσε ένα νέο σύνθετο MOF με προσθήκη CNT στο MOF-5, το οποίο όχι μόνο μπορεί να αυξήσει την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου κατά 50%, αλλά και να βελτιώσει σημαντικά τη χημική σταθερότητα σε υγρό περιβάλλον σε σύγκριση με το αρχικό MOF-5. Ο Prasanth et al. παρασκεύασε ένα σύνθετο MOF με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα με μοναδικό τοίχωμα (SWCNTs, 8% κ.β.) in situ κατά τη διάρκεια της σύνθεσης του MIL-101. Η ικανότητα προσρόφησης υδρογόνου του σύνθετου SWCNT / MIL-101 ήταν 9,18% κατά βάρος στους 77 K και 60 bar που ήταν πολύ υψηλότερη από αυτή του MIL-101 (6,37% κατά βάρος) στις ίδιες συνθήκες. Η ενσωμάτωση του SWCNT στο MIL-101 μπορεί να μειώσει το μέγεθος των πόρων και να ενισχύσει τον όγκο των μικροπόρων του MIL-101, πράγμα που ωφελεί την υψηλότερη πρόσληψη υδρογόνου. Ενώ το σύνθετο AC / MIL-101 παρασκευασμένο με ενσωμάτωση 0.63%

κ.β. AC σε MIL-101 παρουσίασε πρόσληψη υδρογόνου 10.1% κατά βάρος στους 77.4 K και 60 bar.

Τα MOFs είναι επίσης πιθανά προσροφητικά υλικά για την αποθήκευση μεθανίου για να επιτευχθεί ο στόχος του US DOE ( $263 \text{ (STP) cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) και δρουν σε ήπιες συνθήκες λόγω της τεράστιας επιφάνειας και του υψηλού πορώδους τους. Ο Peng et al. μελέτησαν την ικανότητα απορρόφησης μεθανίου από έξι γνωστά MOFs (HKUST-1, Ni-MOF-74, PCN-14, UTSA-20, NU-12 και NU-111). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η HKUST-1 είχε την υψηλότερη τιμή πρόσληψης  $\text{CH}_4$  η οποία ήταν  $227 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  στα 35 bar και  $267 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  στα 65 bar και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (**Εικόνα 20**). Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ζητήματα γύρω από τη χημική σταθερότητα αυτών των υλικών MOFs. Η ομάδα του Yaghi συνέθεσε τα MOF-519 και MOF-520 που εμφανίζουν με υψηλή χημική σταθερότητα και ικανότητα προσρόφησης  $\text{CH}_4$   $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  στα 35 bar ή  $279 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  στα 80 bar και στους 298 K για το MOF-519, και πρόσληψη μεθανίου 162 και  $231 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$  υπό τις ίδιες συνθήκες για το MOF-520. Έτσι, το MOF-519 αποτελεί καλύτερη εναλλακτική λύση για την αποθήκευση  $\text{CH}_4$ .



**Εικόνα 20:** Συνολική πρόσληψη  $\text{CH}_4$  για έξι MOF που μελετήθηκαν.<sup>[129]</sup>

Τα σύνθετα MOFs μπορούν επίσης να αυξήσουν την ικανότητα προσρόφησης του μεθανίου. Ο Anbia et al. πρόσθεσαν MWCNTs in situ κατά τη διάρκεια σύνθεσης του MIL-53 (Cu) και



παρατήρησαν αύξηση της ικανότητας προσρόφησης  $\text{CH}_4$  από 8,52 σε 13,72  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  σε θερμοκρασία δωματίου και 35 bar. Ο Xiang et al. ετοίμασε ένα σύνθετο υλικό με πρόσμιξη λιθίου στο MWCNT / HKUST-1. Η παρουσία ιόντων Li και MWCNT αύξησε τις συγγένειες μεταξύ των μορίων αερίων και του σύνθετου MOF, αυξάνοντας τις ικανότητες προσρόφησης μεθανίου κατά περίπου 200% (από 72 έως 130  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  στους 298 K και 18 bar) σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο HKUST-1.

### 3.1.2. Συλλογή και διαχωρισμός του $\text{CO}_2$

Το  $\text{CO}_2$  είναι το κύριο αέριο του θερμοκηπίου και είναι υπεύθυνο για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα (CCS) που χρησιμοποιούνται σε διάφορους κλάδους ή σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο αντιμετώπισης αυτού του ζητήματος. Επιπλέον, ο διαχωρισμός προσρόφησης του  $\text{CO}_2$  από άλλα αέρια, ειδικά από τα  $\text{CH}_4$  και  $\text{N}_2$ , είναι επίσης πολύ σημαντικός επειδή το  $\text{CO}_2$  στο φυσικό αέριο μπορεί να αποτρέψει την πλήρη καύση και να δημιουργήσει πιθανά προβλήματα ασφάλειας. Τα πορώδη MOFs έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την δέσμευση και τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα λόγω του υψηλού πορώδους τους, των ειδικών μεγεθών των πόρων και των ευκολιών προσαρμογής των χημικών ουσιών.

Η ικανότητα απορρόφησης  $\text{CO}_2$  σε διάφορα πορώδη υλικά MOFs που μπορούν να κατακρατήσουν μαζικά  $\text{CO}_2$  στους πόρους τους έχουν διερευνηθεί. Για παράδειγμα, το MOF-177 έχει ικανότητα απορρόφησης  $\text{CO}_2$  33,5  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και 35 bar και τα μεσοπορώδη MOFs MIL-100 και MIL-101 18 και 40  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα, στους 303 K και 5 MPa. Το NU-100 με ιδιαίτερα υψηλή επιφάνεια BET (6143  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) έχει μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης 2315  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (52,6  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) στους 298 K και 40 bar. Ο Furukawa et al. συνέθεσαν τα MOP-200 και MOP-210 τα οποία αμφότερα είχαν τιμή απορρόφησης  $\text{CO}_2$  54,5  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  λόγω των τεράστιων επιφανειών BET (4530 και 6240  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) και των μεγάλων όγκων πόρων (3,59 και 3,60  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ). Τα σύνθετα MOFs μπορούν να ενισχύσουν την ικανότητα αποθήκευσης  $\text{CO}_2$  λόγω των νέων πόρων στην διεπιφάνεια των δύο υλικών. Ο Kumar et al. συνέθεσε μια σειρά σύνθετων υλικών ZIF-8 με διαφορετική περιεκτικότητα οξειδίου του γραφίτη (GO). Το σύνθετο GO / ZIF-8 με περιεκτικότητα 20% κατά βάρος GO έχει την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης  $\text{CO}_2$  72% κ.β. (720  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), η οποία ήταν πολύ υψηλότερη από αυτή του παρθένου ZIF-8 (27,2% ή GO

(33% κατά βάρος) στους 195 K και 1 atm. Το GO / HKUST-1 εμφανίζει πρόσληψη CO<sub>2</sub> 4,23 mmol·g<sup>-1</sup> στους 30 °C, η οποία είναι διπλάσια από εκείνη του αρχικού HKUST-1 και 10 φορές υψηλότερη του GO υπό τις ίδιες συνθήκες. Η πρόσληψη CO<sub>2</sub> από το σύνθετο MWCNT / HKUST-1 με πρόσμιξη Li είναι 660 mg·g<sup>-1</sup> δηλ. Εμφανίζει αύξηση κατά περίπου 300% σε σύγκριση με εκείνη του μη τροποποιημένου HKUST-1 σε θερμοκρασία δωματίου και 18 bar. Ο Qian et al. συνέθεσε το σύνθετο υλικό HKUST-1 με χρήση ιεραρχικού πορώδους μονολιθικού άνθρακα (HCM) σαν ένα πλέγμα με μια σταδιακή μέθοδο εμποτισμού και κρυστάλλωσης, η οποία διατήρησε το μονολιθικό Εικόνα του HCM. Αυτό το σύνθετο υλικό έδειξε υψηλή ικανότητα απορρόφησης CO<sub>2</sub> 22,7 cm<sup>3</sup>·cm<sup>-3</sup> σε ογκομετρική βάση περίπου διπλάσια από την πρόσληψη του αρχικού HCM. Επίσης, η σύνθεση τροποποιημένων με αμίνη MOFs προσροφητικών με την προσθήκη μορίων αλκυλαμίνης σε MOFs αποτελεί έναν άλλο αποτελεσματικό τρόπο για την αποθήκευση και ελεγχόμενη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα.

Όσον αφορά τον διαχωρισμό αερίων, τα MOFs με μεγάλους πόρους έχουν κακή επιλεκτικότητα διαχωρισμού προς μικρά μόρια αερίων επειδή τα φιλοξενούμενα μόρια δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν μέσα στους μεγάλους πόρους των MOFs. Ο Bétard et al. κατασκεύασε μία MOF μεμβράνη [Cu<sub>2</sub>(BME-BDC)<sub>2</sub>(DABCO) διαχωρισμού CO<sub>2</sub>, όπου DABCO = 1,4-Διαζαδικυκλο [2.2.2] οκτάνιο], στο οποίο το BME-BDC αποτελούνταν από ένα βενζολικό δακτύλιο με δύο μεγάλες πλευρικές ομάδες αιθέρα (O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) με σταδιακή εναπόθεση υγρής φάσης. Οι πολικές λειτουργικές ομάδες θα μπορούσαν να ενισχύσουν τη συγγένεια πλαισίου για τα μόρια του CO<sub>2</sub>. Έτσι, παρουσίασε υψηλή επιλεκτικότητα προς το CO<sub>2</sub>, ιδιαίτερα σε σύγκριση με το CH<sub>4</sub>. Ο παράγοντας εκλεκτικότητας διαχωρισμού των ισομοριακών μειγμάτων CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> σε αυτή τη μεμβράνη MOF ήταν μέχρι 4,5 σε θερμοκρασία δωματίου. Η επιλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> είχε επίσης αποδειχθεί στην τροποποιημένη με O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> λειτουργική ομάδα [Zn<sub>2</sub>(BME-BDC)<sub>2</sub>(DABCO)] με έναν παράγοντα επιλεκτικότητας 3,78. Ο Gao et al. συνέθεσε ένα άκαμπτο MOF που χαρακτηρίζεται από θερμο-ευαίσθητη συμπεριφορά απορρόφησης και το οποίο έδειξε υψηλή επιλεκτικότητα προσρόφησης CO<sub>2</sub> σε σχέση με τα N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και Ar στους 273 K. Πρόκειται για μια νέα και αποτελεσματική στρατηγική για την δέσμευση και την διάσπαση του CO<sub>2</sub> μέσω του ελέγχου ενός θερμο-ευαίσθητου υλικού. Τα σύνθετα MOFs θα μπορούσαν επίσης να εφαρμοστούν στον διαχωρισμό μορίων με υψηλή απόδοση διαχωρισμού. Ο Zhou et al. συνέθεσε το σύνθετο υλικό GO / MIL-101 με ενσωμάτωση του GO σε MIL-101 που παρουσιάζει υψηλότερη επιφάνεια BET και καλύτερο πορώδες από το αρχικό MIL-101. Η επιλεκτικότητα του

σύνθετου υλικού GO / MIL-101 για προσομοιωμένα μείγματα βιοαερίου  $\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_4$  (γραμμομοριακή αναλογία = 10:90) είναι μέχρι 32 στους 298 K και 1,5 bar που είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του αρχικού MIL-101 (10). Το σύνθετο υλικό CNT / HKUST-1 έχει επίσης παρασκευαστεί για τον διαχωρισμό  $\text{CO}_2$  από το μείγμα  $\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_4$ . Έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα στην κλίμακα από 5,5 έως 7,0 για  $\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_4$  (γραμμομοριακή αναλογία = 1:1) με πίεση μεταξύ 1 και 20 bar, ενώ η επιλεκτικότητα διαχωρισμού παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με τις αλλαγές της περιεκτικότητας σε  $\text{CH}_4$  του μείγματος  $\text{CO}_2$  /  $\text{CH}_4$ , ιδιότητα πολύ σημαντική για ένα πολλά υποσχόμενο υλικό διαχωρισμού. Ο Dumée et al. συνέθεσε μια συνεχή και πυκνή σύνθετη μεμβράνη CNT / ZIF-8 με άμεση υδροθερμική ανάπτυξη του ZIF-8 σε υποστηρίγματα χαρτιού CNT, που έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα  $\text{N}_2$  έναντι του  $\text{CO}_2$  για το μίγμα  $\text{N}_2$  /  $\text{CO}_2$  (50:50). Επιπλέον, σύνθετες μεμβράνες CNT / ZIF-8 θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό αερίων σε υγρό περιβάλλον λόγω της υψηλής υδροθερμικής σταθερότητας του ZIF-8.

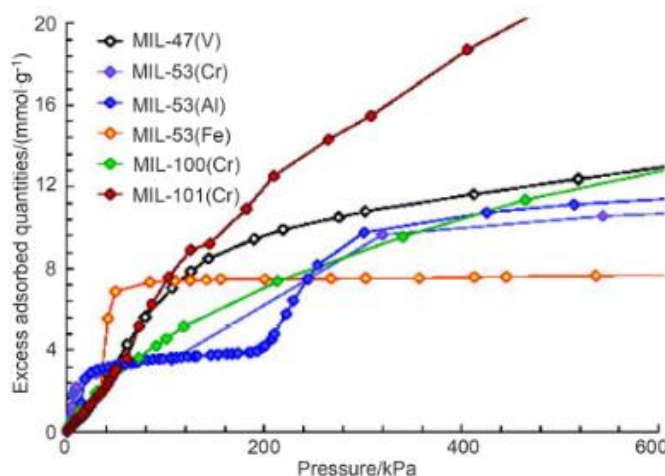
### 3.1.3. Προσρόφηση βλαβερών αερίων

Τα MOFs έχουν επίσης διερευνηθεί ευρέως για την απομάκρυνση των επιβλαβών αερίων ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ , χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, βενζόλιο κ.λπ.) από το περιβάλλον λόγω των μεγάλων επιφανειών, των ρυθμιζόμενων μεγεθών πόρων και των προσαρμοσμένων λειτουργιών εντός των πόρων τους.

## I. Προσρόφηση όξινων τοξικών αερίων

Το σουλφίδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{S}$ ) είναι ένα τοξικό χημικό που συνήθως απελευθερώνεται από τις βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου, καθώς και ένα αέριο αποχέτευσης που παράγεται μέσω αναερόβιας αποσύνθεσης. Οι άνθρωποι είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στο  $\text{H}_2\text{S}$  λόγω της οσμής χαλασμένου αυγού, με τιμή κατωφλίου οσμής μόλις 4,7 ppb. Η τεχνολογία απορρόφησης

αποτελεί ένα αποτελεσματικό μέτρο για την απομάκρυνση του επιβλαβούς  $\text{H}_2\text{S}$  από το περιβάλλον.



**Εικόνα 21:** Υπερβολικές ποσότητες απορρόφησης  $\text{H}_2\text{S}$  σε διαφορετικά MOFs.<sup>[130]</sup>

Ο Hamon et al. διερεύνησε και σύγκρινε την απορρόφηση του  $\text{H}_2\text{S}$  στα MIL-47, MIL-53 (Cr, Al, Fe), MIL-100 (Cr) και MIL-101 (Cr) σε θερμοκρασία δωματίου (**Εικόνα 21**). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απορρόφηση  $\text{H}_2\text{S}$  των MIL-100 και MIL-101 με μεγάλους πόρους ήταν μη αναστρέψιμη λόγω της αποικοδόμησης του πλέγματος ή των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων  $\text{H}_2\text{S}$  και των κενών θέσεων ένταξης στα μεταλλικά κέντρα του πλέγματος, ενώ η απορρόφηση  $\text{H}_2\text{S}$  στα MOFs μικρού πόρου, MIL-47 (V) και MIL-53 (Al, Cr) εκτός από το MIL-53 (Fe), ήταν αναστρέψιμη. Παραδόξως, το MIL-53 που διαθέτει ομάδες -OH, και οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν δεσμό-H με το  $\text{H}_2\text{S}$  έχουν χαμηλότερη πρόσληψη  $\text{H}_2\text{S}$  σε χαμηλές πιέσεις σε σύγκριση με το MIL-47 χωρίς ομάδες -OH. Ο Petit et al. παρασκεύασε το σύνθετο υλικό GO / HKUST-1 και διερεύνησε την ικανότητα προσρόφησης του  $\text{H}_2\text{S}$  σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το σύνθετο υλικό GO / HKUST-1 με συγκέντρωση 5% κατά βάρος GO έδειξε πρόσληψη  $\text{H}_2\text{S}$   $5,8 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ , η οποία υπερτερεί δραματικά της ικανότητας προσρόφησης του αρχικού HKUST-1 ( $2,7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) λόγω του συνεργιστικού αποτελέσματος. Η διαδικασία προσρόφησης του  $\text{H}_2\text{S}$  επί του σύνθετου GO / HKUST-1 συνοδεύτηκε από αλλαγή χρώματος του προσροφητικού από το μπλε στο μαύρο. Το σύνθετο POM / HKUST-1 που παρασκευάστηκε από

τον Song et al. βρέθηκε ότι οξειδώνει το  $\text{H}_2\text{S}$  σε  $\text{S}_8$  με ρυθμό που ήταν πάνω από 600 φορές υψηλότερος από αυτόν του HKUST-1 μόνο, ενώ η ικανότητα οξείδωσης του POM είναι αμελητέα. Αυτό το σύνθετο υλικό μπορεί να λειτουργήσει ως ένα εξαιρετικό και αποτελεσματικό υλικό που απαιτείται για την προστασία του περιβάλλοντος από το  $\text{H}_2\text{S}$ .

Οι χλωριωμένες οργανικές ενώσεις είναι ένα είδος σημαντικών οργανικών διαλυτών και ενδιάμεσων προϊόντων, αλλά είναι επιβλαβείς για τον άνθρωπο με καρκινογόνες, τερατογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Η απόδοση απορρόφησης του MOF-5 στους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες μελετήθηκε από την ομάδα του Yaghi και η κορεσμένη ικανότητα προσρόφησης του MOF-5 για  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  και  $\text{CCl}_4$  στους 295 K ήταν 1211, 1367 και 1472  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , αντίστοιχα. Έτσι, το MOF-5 έχει πολύ καλή απόδοση απορρόφησης έναντι χλωριωμένων οργανικών ενώσεων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό προσρόφησης για την απομάκρυνση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων από το περιβάλλον.

## II. Προσρόφηση αλκαλικών τοξικών αερίων

Η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) είναι επιβλαβές και ισχυρό ερεθιστικό αέριο με οσφρητικό όριο μόλις 5 ppm. Η αμμωνία έχει διακριθεί ως ένα από τα τοξικά αέρια που συχνά προκαλούν ατυχήματα από τις διαρροές ή τις εκρήξεις σε χημικές βιομηχανίες. Επομένως είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί γρήγορα η  $\text{NH}_3$  από το περιβάλλον. Τα μόρια αμμωνίας μπορούν να αλληλεπιδράσουν με λειτουργικές ομάδες που περιλαμβάνουν ομάδες  $-\text{OH}$  και  $-\text{NH}_2$  στους οργανικούς υποκαταστάτες των MOFs μέσω ισχυρής δεσμεύσης υδρογόνου. Επιπροσθέτως, η αμμωνία μπορεί να εντάσσεται σε ακόρεστα μεταλλικά κέντρα των MOFs μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Ο Spanopoulos et al. έδειξε ότι το DUT-6 με ομάδες  $-\text{OH}$  έχει σημαντικά υψηλότερη πρόσληψη αμμωνίας 16,4  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  στους 298 K και 1 bar λόγω της ισχυρής σύνδεσης μεταξύ αμμωνίας και ομάδων  $-\text{OH}$  σε σύγκριση με το DUT-6 χωρίς  $-\text{OH}$  ομάδες (12  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  στις ίδιες συνθήκες). Περαιτέρω, ο Petit et al. έδειξε ότι τα σύνθετα υλικά GO / MOF μπορούν να βελτιώσουν το πορώδες και την απορρόφηση του αερίου, να αξιοποιήσουν πλήρως τον όγκο πόρων των MOFs και ταυτόχρονα να ενισχύσουν την ικανότητα απορρόφησης μέσω συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ των δύο

υλικών. Επιπλέον, η παρουσία νερού προκάλεσε μείωση της πρόσληψης προσρόφησης αμμωνίας στα σύνθετα υλικά GO / MOF-5 και GO / MIL-100 (Fe) είτε λόγω της κατάρρευσης των δομών MOFs είτε λόγω της μείωσης της οξύτητας του MIL-100 (Fe), ενώ περισσότερη αμμωνία προσροφήθηκε στο σύνθετο υλικό GO / HKUST-1 σε υγρές συνθήκες από ό, τι σε ξηρές συνθήκες, λόγω της διάλυσης της  $\text{NH}_3$  στο νερό που υπάρχει στους πόρους του HKUST-1.

### III. Προσρόφηση ουδέτερων τοξικών αερίων

Το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο το οποίο μπορεί να δεσμεύεται γρήγορα στην αιμοσφαιρίνη, να μειώνει τη συγκέντρωση οξυγόνου του αίματος και στη συνέχεια να προκαλεί υποξία ιστών. Η αναπνοή ενός μεγάλου ποσοστού  $\text{CO}$  προκαλεί δηλητηρίαση και απειλή για τη ζωή. MOFs όπως τα Cu-BTC και MOF-74 που έχουν κενές θέσεις ένταξης στα μεταλλικά κέντρα ικανά να δεσμεύσουν  $\text{CO}$  έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση προσρόφησης του  $\text{CO}$ . Η ικανότητα προσρόφησης  $\text{CO}$  του Cu-BTC στους 295K και 1 bar ήταν αρκετά χαμηλή και μπορεί να αποδοθεί στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων  $\text{CO}$  και του Cu-BTC που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης. Αλλά το Cu-BTC μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης για την οξείδωση του  $\text{CO}$  σε  $\text{CO}_2$ , η μετατροπή του  $\text{CO}$  σε  $\text{CO}_2$  έφθασε το 100% στους 473 K όταν το Cu-BTC ενεργοποιήθηκε στους 523 K. Το MOF-74 (Mg, Co και Ni) παρουσίασε ισομοριακή προσρόφηση μεταξύ των θέσεων  $\text{CO}$  και μετάλλων με γωνία M-O-O περίπου 180 °. Η προσρόφηση ήταν αναστρέψιμη σε θερμοκρασία δωματίου μόνο με συνεχή επεξεργασία υψηλού κενού. Συνεπώς, το MOF-74 είναι ένα καλό προσροφητικό για την απομάκρυνση του  $\text{CO}$  από το περιβάλλον.

Το οξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ) δεν είναι σταθερό και μπορεί γρήγορα να οξειδωθεί σε διοξείδιο του αζώτου στον αέρα, και τα δύο είναι επιβλαβή για το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα. Το  $\text{NO}$  μπορεί επίσης να αλληλεπιδράσει έντονα με κενές θέσεις ένταξης των μετάλλων των MOF. Το Cu-BTC επέδειξε ικανότητα προσρόφησης  $\text{NO}$ , 3 mmol·g<sup>-1</sup> στους 298 K και 1 bar και η προσρόφηση ήταν μη αναστρέψιμη εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων  $\text{NO}$  και κενών θέσεων ένταξης του χαλκού στο Cu-BTC. Θεωρητικοί υπολογισμοί DFT έδειξαν ότι η

ενέργεια δέσμευσης των μορίων NO στις θέσεις ένταξης του χαλκού ήταν χαμηλότερη από εκείνη για τα μόρια H<sub>2</sub>O, πράγμα που σημαίνει ότι τα μόρια NO δεν μπορούν να αντικαταστήσουν τα μόρια νερού που προσροφήθηκαν σε κενές θέσεις ένταξης του χαλκού στο Cu-BTC. Το MOF-74 (Ni) διερευνήθηκε επίσης για την προσρόφηση NO και έδειξε την υψηλότερη αναφερθείσα χωρητικότητα 6.1 mmol·g<sup>-1</sup> σε πίεση μικρότερη από 10 mbar που έδειξε ότι το 95% των θέσεων Ni καταλάμβανε μόρια NO.

Τα βενζένια μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία και να καταστρέψουν το οικολογικό περιβάλλον. Η ομάδα του Yaghi διερεύνησε την προσρόφηση βενζολίου του MOF-5 στην οποία η κορεσμένη φόρτωση του βενζολίου ήταν 802 mg·g<sup>-1</sup>. Μελετήθηκαν επίσης οι ικανότητες προσρόφησης βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, διμεθυλοβενζολίου, στυρενίου στο MOF-177. Η κορεσμένη ποσότητα προσροφήσεως βενζολίου έφθασε τα 800 mg·g<sup>-1</sup>. Η ικανότητα προσρόφησης του βενζολίου στο μεσοπορώδες υλικό MIL-101 που συντέθηκε από την ομάδα του Férey ήταν 1303 mg·g<sup>-1</sup> και ο χρόνος πλήρους προσρόφησης βενζολίου στο MIL-101 ήταν 253 s που ήταν πολύ ταχύτερος από εκείνον του ενεργού άνθρακα (500s). Το MIL-101 δεν μπορεί μόνο να απορροφήσει το βενζόλιο γρήγορα από το περιβάλλον, αλλά επίσης έχει τη μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης από τα παραδοσιακά υλικά ενεργού άνθρακα. Επομένως, το MIL-101 είναι ένας καλός υποψήφιος για την αφαίρεση προσρόφησης βενζολίων χαμηλής συγκέντρωσης στο περιβάλλον. Πρόσφατα, οι Wang et al. συνέθεσαν ένα νέο 3D Na-Zn-MOF με κανάλια 1D και κενές θέσεις ένταξης στα μεταλλικά κέντρα. Το μέγεθος των υποκαταστατών 2,4,6-Τρις (4-πυριδύλ) πυριδίνη (pytpy) ταιριάζει με το μέγεθος πόρου στο Na-Zn-MOF και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτελεσματική ενθυλάκωση των φιλοξενούμενων μορίων στα πορώδη MOFs για τον σχεδιασμό και την κατασκευή κρυσταλλικών καψουλών MOFs.

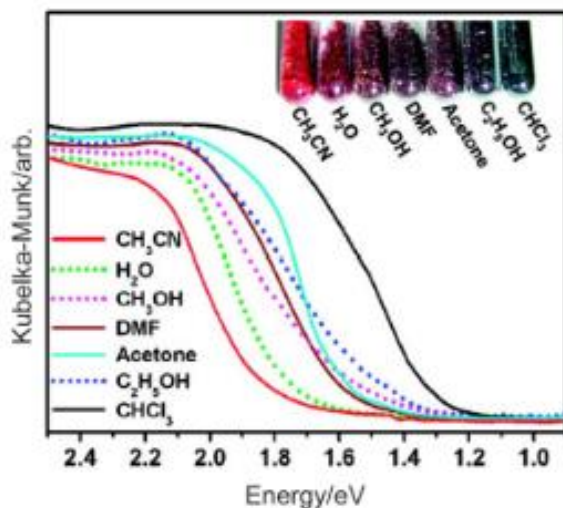
#### **3.1.4. Χημικοί αισθητήρες**

Η ανίχνευση και ταυτοποίηση επιβλαβών και τοξικών αερίων στο περιβάλλον αποτελεί το πρώτο βήμα για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, η οποία απαιτεί πρώτα την προσρόφηση μορίων αερίου στην επιφάνεια των αισθητήρων, δημιουργώντας ένα σήμα ανίχνευσης. Μεταξύ των διαφόρων αισθητήριων υλικών, τα MOFs αποτελούν ιδανικούς υποψήφιους για την κατασκευή χημικών αισθητήρων λόγω των καλών χαρακτηριστικών τους. Το υψηλό πορώδες των MOFs τα

καθιστά καλούς ξενιστές για αναστρέψιμη προσρόφηση και εκρόφηση των φιλοξενούμενων μορίων, πράγμα που εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα της ανίχνευσης. Τα προσαρμοσμένα μεγέθη πόρων και το μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας είναι όλα υπέρ της βελτίωσης της επιλεκτικότητας και της ευαισθησίας. Οι μέθοδοι μεταγωγής σήματος για τη μετατροπή των αλλαγών των MOFs όταν τα φιλοξενούμενα μόρια προσροφούνται στους πόρους των MOF συνοψίζονται απλά ως εξής.

## I. Οπτικοί αισθητήρες

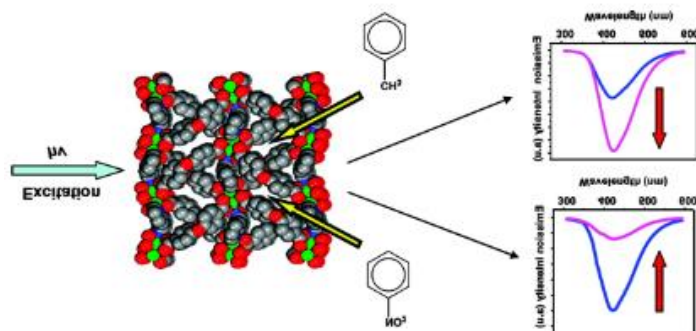
Η αλλαγή χρώματος ενός διαλύματος είναι ένας από τους απλούστερους και πιο ισχυρούς τρόπους μεταφοράς ενός σήματος ανίχνευσης. Για παράδειγμα, ο Lu et al. συνέθεσε ένα νανοσωληνωτό MOF με ιόντα χαλκού και οργανικό υποκαταστάτη 3,6-δι (πυριδιν-4-υλ) -1,2,4,5-τετραζίνη (DPTZ) για την ανίχνευση μορίων διαλύτη. Το υλικό αυτό εμφάνισε διαφορετικά χρώματα όταν εμβαπτίσθηκε σε διαλύτες με διαφορετική πολικότητα κυμαινόμενο από ακετονιτρίλιο έως χλωροφόρμιο, και οι ζώνες απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας των διαλυτών προσρόφησης υλικού ήταν καλά σύμφωνες με τα χρώματα τους (**Εικόνα 22**).



**Εικόνα 22:** Ορατά φάσματα και φωτογραφίες των κρυστάλλων MOF που περιέχουν διαλύτες.<sup>[131]</sup>

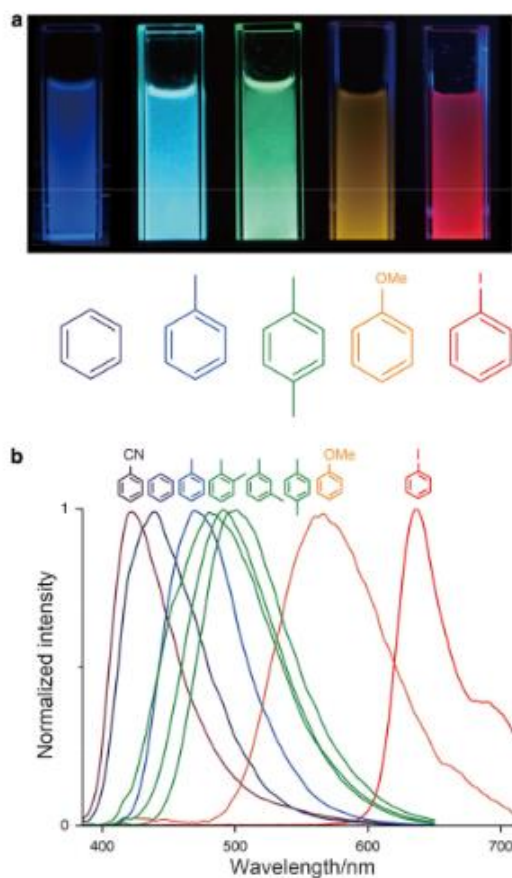


Οι αισθητήρες φωταύγειας MOFs (LMOFs) είναι μακράν οι πιο ευρέως αναπτυγμένοι επειδή οι περισσότερες από τις δομές των MOFs έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά φωταύγειας, ενώ η απόσβεση και η ενίσχυση της φωτοεπαγόμενης εκπομπής είναι οι συνήθεις μορφές μεταγωγής σήματος σε φωταυγή MOFs. Η ισχύς αυτών των αλλαγών εξαρτάται από την ένταση των αλληλεπιδράσεων ξενιστή-επισκέπτη, έτσι οι πλέον εύκολα ανιχνευόμενοι αναλύτες είναι εκείνοι με καλούς δότες ηλεκτρονίων ή δέκτες ηλεκτρονίων. Ο Pramanik et al. μελέτησε συστηματικά τις μεταβολές των φασμάτων εκπομπής στο φωταυγές μικροπορώδες MOF  $[Zn_2(OBA)_2(BPY) \cdot DMA]$ , OBA = 4,4-οξειδομεταλλικό, BPY = 4,4'-διπυριδίνη] παρουσία αρωματικών ενώσεων με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες. Αποδείχθηκε ότι οι αναλύτες με έλλειψη ηλεκτρονίων μπορούν να σβήσουν τον φθορισμό του LMOF, ενώ αντίθετα οι πλούσιοι με ηλεκτρόνια αναλύτες ενισχύουν τον φθορισμό (**Εικόνα 23**). Για παράδειγμα, το MOF  $[Zn_2(BPDC) 2(BPEE) \cdot 2DMF]$ , BPDC = διφαινυλ δικαρβοξυλικό οξύ, BPEE = 1,2-διπυριδυλαιθελένιο], παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία για την ανίχνευση DNT, (ένα παραπροϊόν στην παραγωγή 2,4,6-τρινιτροτολουόλης) εξαιτίας του μεγαλύτερου αποτελέσματος αποσβέσεως (80%) και του ταχύτερου χρόνου απόκρισης (10 δευτερολέπτων) σε σχέση με άλλα ανιχνευτικά υλικά. Το πιο σημαντικό, η ανίχνευση εκρηκτικών μορίων με το LMOF-111 ήταν πλήρως αναστρέψιμη μόνο με θέρμανση στους 150 °C για 1 λεπτό. Εκτός αυτού, το 3D MOF με βάση το Cd που κατασκευάστηκε με τον πλούσιο σε π-ηλεκτρόνια αρωματικό υποκαταστάτη 2,4,6-τρις [1-(3-καρβοξυλ-φαινοξυ) υλμεθυλ]μεσιτυλένιο είχε ισχυρή εκπομπή φωτοφωταύγειας η οποία μπορούσε να σβήσει με ίχνη ποσοτήτων ελλειπύς σε ηλεκτρόνια νιτροβενζολίου και των παραγώγων του σε διάλυμα ή σε κατάσταση ατμού με υψηλή εκλεκτικότητα και ευαισθησία.



**Εικόνα 23:** Διαφορετικές μεταβολές φθορισμού που προκαλούνται από αναλύτες με διαφορετικές ηλεκτρονικές ιδιότητες.<sup>[132]</sup>

Δεδομένου ότι η ανίχνευση των περισσότερων MOFs φωταύγειας εξαρτάται απλώς από την αποτελεσματικότητα της απόσβεσης ή της βελτίωσης του φθορισμού, είναι δύσκολο να διαφοροποιηθούν παρόμοιες αναλυόμενες ουσίες με το ίδιο αποτέλεσμα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, ο Takashima et al. συνέθεσε ένα φωταυγές MOF με ενσωμάτωση του 1,4,5,8-ναφθαλινοδιιμιδίου (NDI) στη δομή του MOF κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες. Το NDI στο  $[Zn_2(BDC)_2(dpNDI)]$ ,  $dpNDI = N, N'$ -δι (4-πυριδυλ) -1,4,5,8-ναφθαλινοδιιμίδιο] διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη δημιουργία διεγερμένης εκπομπής όταν αλληλεπιδρά με τη δομή MOF. Το σήμα φθορισμού του  $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)$  μπορεί να ενεργοποιηθεί από τη σκοτεινή του κατάσταση με ένα διαφορετικό χρώμα εκπομπής παρουσία φιλοξενούμενων μορίων με μικρές διαρθρωτικές διαφορές όπως τολουόλιο, ιωδοβενζόλιο, ανισόλη, βενζόλιο, βενζονιτρίλιο και ξυλόλια (**Εικόνα 24**).



**Εικόνα 24:** Πολύχρωμη φωταύγεια του  $Zn_2(BDC)_2(dpNDI)$  προς VOCs.<sup>[133]</sup>

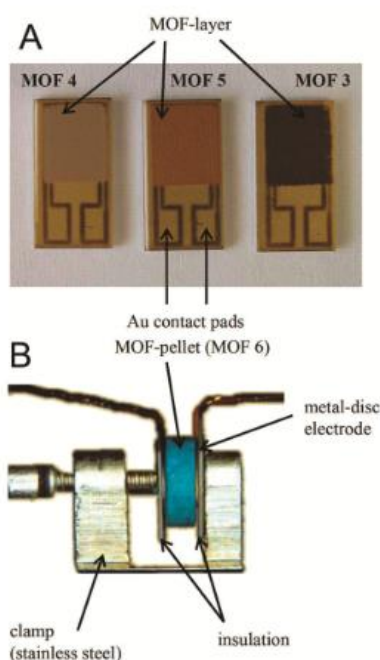
Έτσι, αυτός ο αισθητήρας φωταύγειας MOF μπορεί να εξακριβώσει την ταυτότητα της αναλυόμενης ουσίας και τη συγκέντρωσή της μετρώντας τη συχνότητα εκπομπής και την ένταση του φθορισμού.

## II. Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Χρησιμοποιώντας ηλεκτροχημικούς αισθητήρες οι ταυτότητες και οι συγκεντρώσεις επιβλαβών αερίων αναγνωρίζονται μέσω ανίχνευσης των μεταβολών στις ηλεκτρικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων MOFs. Ενώ οι ηλεκτρομηχανικοί αισθητήρες κατασκευάζονται με την επικάλυψη λεπτών υμενίων MOFs σε συσκευές όπως οι αισθητήρες επιφανειακού ακουστικού κύματος (SAWS), η κρυσταλλική μικροκυψέλη χαλαζία (QCM), και microcantilevers (MCL), έχουν υψηλή ευαισθησία και εξειδίκευση εξαιτίας των μεγάλων επιφανειών και των ρυθμιζόμενων πόρων των MOFs. Ο Zybaylo et al. έθεσε μια λεπτή μεμβράνη του HKUST-1 στο ηλεκτρόδιο χρυσού ενός υποστρώματος QCM με μια μέθοδο επιταξίας υγρής φάσης και διερεύνησε την προσρόφηση διαφόρων αερίων όπως η πυριδίνη, το επτάνιο και το ισοοκτάνιο. Τα δεδομένα έδειξαν μία πολύ γρήγορη αύξηση της μάζας με την προσρόφηση του επτανίου στους πόρους του MOF. Η πρόσληψη μάζας των  $250 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2}$  αντιστοιχεί σε περίπου 9 μόρια επτανίου ανά μονάδα μονάδας HKUST-1. Η διαδικασία προσρόφησης ήταν εντελώς αναστρέψιμη με ανταλλαγή του ρεύματος αερίου επτανίου με το ρεύμα καθαρού αερίου φορέα. Επιπροσθέτως, οι σταθερές διάχυσης μικρών μορίων εντός πορωδών MOFs μπορούν να μετρηθούν με αυτή την διάταξη μετρώντας την χρονική εξάρτηση της πρόσληψης μάζας.

Όσον αφορά τους αγωγίμους αισθητήρες, λεπτές μεμβράνες οξειδίου μετάλλου έχουν εκτεταμένα εφαρμοστεί λόγω της καλής αγωγιμότητάς τους, η οποία μπορεί να ανταποκριθεί σε ένα ευρύ φάσμα, αλλά η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η πολλαπλή ευαισθησία για διαφορετικούς αναλύτες περιορίζουν πιθανές εφαρμογές τους. Ενώ οι αισθητήρες που βασίζονται σε MOFs εμφανίζουν πλεονεκτήματα έναντι του οξειδίου του μετάλλου λόγω των επιλεκτικών προσροφητικών τους δυνατοτήτων και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Ο Achmann et al. μελέτησε τρία διαφορετικά υλικά MOFs (Al-BDC, Fe-BTC (1,3,5-βενζολοτρικαρβοξυλικό οξύ) και Cu-BTC) τα οποία ήταν όλα εμπορικά διαθέσιμα. Αυτά τα MOFs μπορούν να αναπτυχθούν σε μια σχηματοποιημένη συστοιχία διμερών ηλεκτροδίων σε πάστες ή ηλεκτρόδια μεταλλικού

δίσκου σε μορφή σβώλων (**Εικόνα 25**). Και στις δύο περιπτώσεις, τα φάσματα σύνθετης αντίστασης μετρήθηκαν όταν η συσκευή MOF εκτέθηκε σε διάφορα επιβλαβή ή τοξικά αέρια ή ατμούς: 10% CO<sub>2</sub>, 1000 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1000 ppm NO, 0-18% αιθανόλη, 1% -35% μεθανόλη και νερό. Βρέθηκε ότι αυτά τα τρία υλικά MOFs, ειδικά το Fe-BTC, μπορούν να ανιχνεύσουν υγρασία σε συγκεντρώσεις νερού κάτω από 10% και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των παρόντων αισθητήρων. Ωστόσο, οι ηλεκτρικές μεταβολές στο MOF προς άλλα αέρια δεν είναι αρκετά σημαντικές για να ανιχνευθούν με αυτή τη μέθοδο, παρόλο που έχουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης.



**Εικόνα 25:** (A) ταινίες MOF εναποτιθέμενες στα διηλεκτρικά ηλεκτρόδια. (B) σφαιρίδιο MOF συμπιεσμένο μεταξύ ηλεκτροδίων χρυσού δίσκου.<sup>[134]</sup>

Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω η ευαισθησία του αγώγιμου αισθητήρα MOF, οι επιστήμονες προσπαθούν να συνθέσουν πιο αγώγιμα MOFs ή να κατασκευάσουν σύνθετα MOFs με την ενσωμάτωση άλλων αγώγιμων υλικών. Για παράδειγμα, ο Campbell et al. συνέθεσε το ηλεκτρικά αγώγιμο MOF, [Cu<sub>3</sub>(HITP)<sub>2</sub>, HITP = 2,3,6,7,10,11-hex-στόχος-τριφαινυλένιο] το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή χημικών αισθητήρων οι οποίοι είναι ικανοί να

ανιχνεύουν επίπεδα ατμοσφαιρικής αμμωνίας <5 ppm ακόμη και υπό αέρα με σχετική υγρασία 60%. Τα σύνθετα υλικά MOFs μπορούν επίσης να βελτιώσουν την αγωγιμότητα των MOFs με την ενσωμάτωση άλλων λειτουργικών υλικών με καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για παράδειγμα, τα σύνθετα MOFs που ενσωματώνονται με λειτουργικά υλικά με βάση τον άνθρακα όπως ο μακροπορώδης άνθρακας (MPC) και τα CNTs έχουν καλή αγωγιμότητα η οποία είναι ευνοϊκή για την αγωγιμότητα σήματος με υψηλή ευαισθησία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή διαφορετικών χημικών αισθητήρων για την ανίχνευση εκρηκτικών ενώσεων. Επιπλέον, τα σύνθετα MOFs με νανοϋλικά έχουν εξαιρετικά πιθανή εφαρμογή σε αισθητήρες για την επιλεκτική ανίχνευση συγκεκριμένων μορίων εάν τα αρχικά MOFs έχουν την ιδιότητα της εκλεκτικής προσρόφησης. Για παράδειγμα, το MOF-5 έχει την ικανότητα να δεσμεύει επιλεκτικά το CO<sub>2</sub> από αέρια μείγματα, έτσι ώστε το σύνθετο AuNP / MOF-5 με πυρήνα AuNP επικαλυμμένο με ομοιόμορφο κέλυφος MOF-5 να μπορεί να ανιχνεύει επιλεκτικά το CO<sub>2</sub> και να εμφανίζει ιδιαίτερως ενισχυμένη δράση σκέδασης Raman (SERS) προς το CO<sub>2</sub> στο μίγμα αερίων. Τέτοια ευαίσθητη συμπεριφορά SERS μπορεί επίσης να εφαρμοστεί εύκολα στην επιλεκτική ανίχνευση αιθανόλης με τη χρήση σύνθετου υλικού πυρήνα-κελύφους AuNP / ZIF-8 με αρκετή σταθερότητα και αναπαραγωγιμότητα.

### **3.1.5. Απορρόφηση αλκοόλ και διαχωρισμός πετρελαίου / νερού / αλκοόλης / νερού**

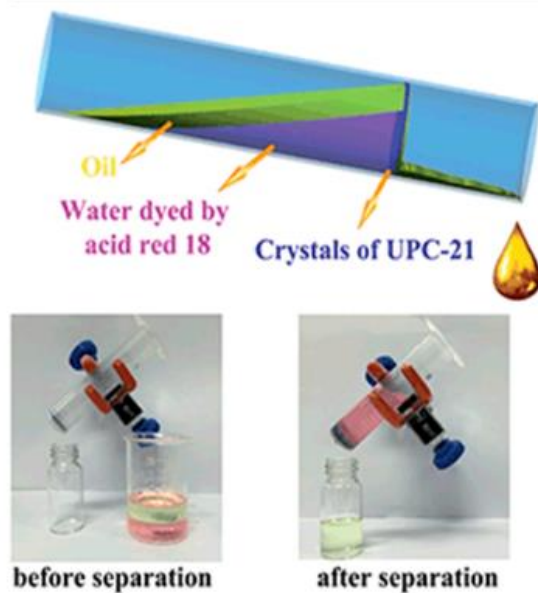
Η ανάπτυξη ανανεώσιμων και καθαρών πηγών ενέργειας, όπως οι βιοαλκοόλες έχει προσελκύσει την προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της αναδυόμενης ανεπάρκειας των ορυκτών πόρων και των συνακόλουθων κρίσιμων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Ο απορροφητικός διαχωρισμός με τη χρήση πορώδων υλικών θεωρείται ως μία από τις πλέον οικονομικά αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους ανάκτησης βιοαλκοολών από ζυμό ζύμωσης που παράγεται από βιομάζα.

Η χρήση υδρόφοβων MOFs για τον διαχωρισμό του μίγματος αλκοόλης / ύδατος είναι μια πιθανή λύση σε αυτό το πρόβλημα καθώς έχουν μικρότερη ισχυρή συγγένεια με το νερό σε σύγκριση με άλλα πορώδη υλικά, όπως ενεργοποιημένοι άνθρακες, ζεόλιθοι και πολυμερείς ρητίνες, που έχουν επίσης ελεγχθεί για αυτή την εφαρμογή. Οι ρυθμιζόμενες ιδιότητες της εσωτερικής επιφάνειας και το ρυθμιζόμενο μέγεθος των και η υδροφοβία είναι σημαντικά κριτήρια για τις επιδόσεις

προσρόφησης τέτοιων υλικών. Επιπλέον, τα υδρόφοβα MOFs είναι υποσχόμενα υλικά τον διαχωρισμό ελαίου / νερού σε σύγκριση με άλλα πορώδη απορροφητικά υλικά, όπως οργανοκλάστες, ζεόλιθοι, ενεργοποιημένοι άνθρακες, ίνες άμμου και βαμβακιού, που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση της διαρροής πετρελαίου. Επιπλέον, τα MOFs είναι σημαντικά για την παρασκευή αποτελεσματικών υλικών που απορροφούν το πετρέλαιο όπως τα μικροπορώδη πολυμερή, τα μακροπορώδη πηκτώματα, τα πολυμερικά πηκτώματα, τα μάτια / μεμβράνες, τα σφουγγάρια και το γραφένιο.

Ο Zhang et al. τροποποίησε το γνωστό MOF UPC-21, καθιστώντας το εξαιρετικά υδρόφοβο, με  $CA\ 145 \pm 1^\circ$  παρουσιάζοντας υψηλή ελαιοφιλία. Ο κύριος παράγοντας που συνέβαλε στην υδροφοβία αυτού του MOF ήταν η ευφυής επιλογή του οργανικού υποκαταστάτη  $H_4L$  ο οποίος φέρει πολλαπλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες στον πυρήνα του πεντιπτυκτενίου, που είναι υδρόφοβες και διατεταγμένες σε ένα 2D στρώμα. Το τροποποιημένο MOF UPC-21 χρησιμοποιήθηκε για να διαχωρίσει το νερό από διάφορους οργανικούς διαλύτες και έλαια με απλή μέθοδο διήθησης και πέτυχε περίπου 99% απόδοση διαχωρισμού **(Εικόνα 26)**.

## Oil / Water Separation



**Εικόνα 26:** Φωτογραφίες που δείχνουν την κατάσταση των πειραμάτων διαχωρισμού, την αποτελεσματικότητα διαχωρισμού ελαίου / νερού. Το νερό χρωματίστηκε με οξύ «Κόκκινο 18» για παρατήρηση.<sup>[140]</sup>

Ο οργανικός υποκαταστάτης επηρεάζει τον έλεγχο των χημικών και δομικών ιδιοτήτων του προκύπτοντος υλικού. Ως εκ τούτου, η συστηματική σύνθεση νέων λειτουργικών MOFs απαιτεί σχολαστική επιλογή του οργανικού υποκαταστάτη. Ενόψει αυτού, ο Mukherjee et al συνέθεσαν ένα υπερυδρόφοβο MOF που ονομάζεται UHMOF-100 με προσεκτική επιλογή του οργανικού υποκαταστάτη.

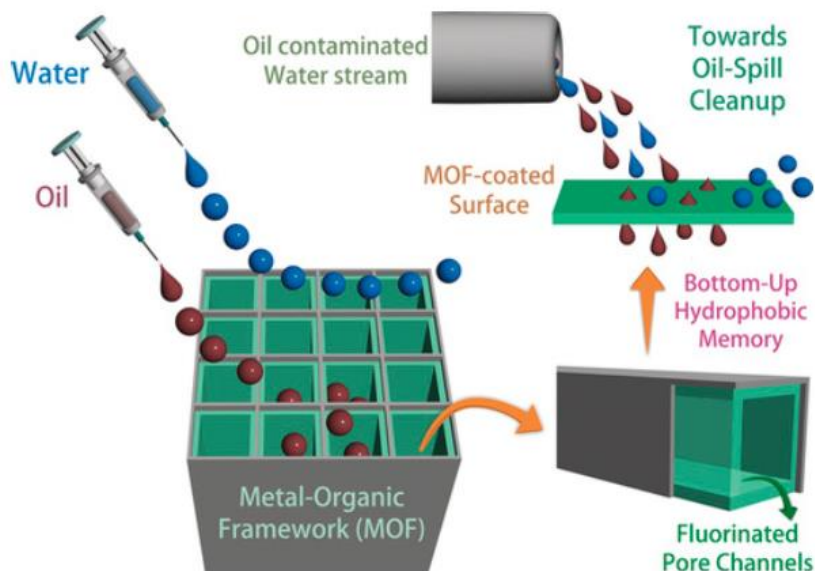
**Πίνακας 2:** Ιδιότητες των υδρόφοβων MOFs όπως η γωνία επαφής (CA), η μετασυνθετική τροποποίηση (PSM), ο αυτοκαθαρισμός (SC), η σταθερότητα του pH (SC), η σταθερότητα υγρασίας (MS), η θερμική σταθερότητα (TS), το φάσμα σταθερότητας ιοντικού διαλύματος (ISSR), το Brunauer-Emmett-Teller (BET) εμβαδόν επιφάνειας (SA) και το η-οκταδεκυλοφωσφονικό οξύ (OPA).<sup>[136-141]</sup>

| MOF                          | CA (°) | PSM | SC  | pH SR | MS  | TS  | ISSR | BET SA (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------|--------|-----|-----|-------|-----|-----|------|-------------------------------------------|
| SH ZIF-90                    | 152.4  | Yes | -   | -     | Yes | Yes | -    | 1182                                      |
| OPA-UiO-66                   | 160    | Yes | -   | 1-11  | Yes | -   | 1-2  | 1068                                      |
| OPA-UiO-66-SO <sub>3</sub> H | >150   | Yes | -   | 1-11  | Yes | -   | 1-2  | 1148                                      |
| OPA-PCN-222                  | >150   | Yes | -   | 1-11  | Yes | -   | 1-2  | 1618                                      |
| UHMOF-100                    | 176    | No  | -   | -     | Yes | Yes | -    | 469.2                                     |
| NMOF-1                       | 162    | No  | Yes | 1-9   | Yes | Yes | 1-4  | -                                         |
| UPC-21                       | ≥145   | No  | -   | -     | Yes | -   | -    | 1725.1                                    |
| SH                           | ≥146   | Yes | -   | -     | Yes | -   | -    | ≈1134                                     |
| NH <sub>2</sub> -MIL-125(Ti) | ≥146   | Yes | -   | -     | Yes | -   | -    | ≈1587                                     |
| SH ZIF-67                    | ≥146   | Yes | -   | -     | Yes | -   | -    | ≈1587                                     |
| SH HKUST-1                   | ≥146   | Yes | -   | -     | Yes | -   | -    | ≈1386                                     |

Ο νέος καρβοξυλικός υποκαταστάτης με χαμηλή συμμετρία συντέθηκε έξυπνα, έχοντας κατά νου ότι αυτά έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στα χαρακτηριστικά της επιφάνειας επαφής του προκύπτοντος υλικού με υγρό νερό. Το αρχικό προϊόν που σχηματίστηκε, ονομαζόμενο UHMOF-100a, περιείχε φιλοξενούμενα μόρια DMF που εκπλύθηκαν για να ληφθεί το UHMOF-100. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη (PXRD) δείχνουν ότι η πορώδης κρυσταλλικότητα και η σταθερότητα στο νερό της τελευταίας είναι πολύ υψηλότερη από αυτή του πρώτου (**Εικόνα 28d**). Το UHMOF-100 έχει καταγράψει μέχρι στιγμής το υψηλότερο CA περίπου 176 ° και αυτό είναι προφανές από τον (**Πίνακας 2**). Η πολυμερής υδρόφοβη μεμβράνη (UHMOF-100 / PDMS / PP) επικαλυμμένη με ψεκασμό UHMOF-100 αξιοποιήθηκε σε διαχωρισμό ελαίου-νερού

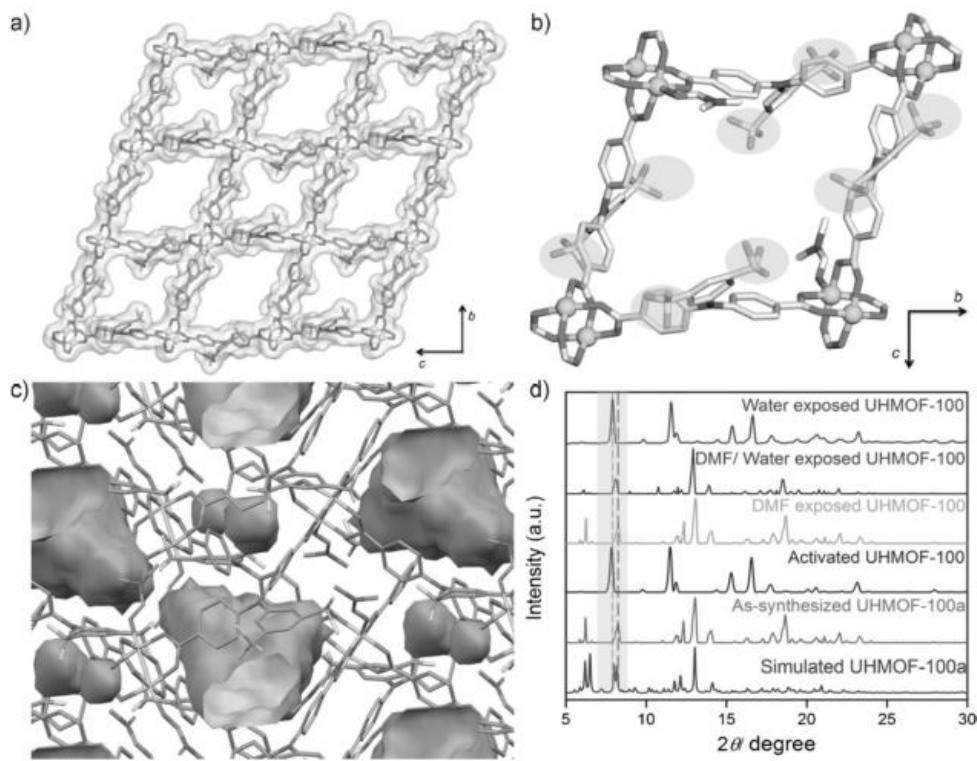


**(Εικόνα 27)**, με ουσιώδη ποσότητα δεκαεξανίου, αδιύλιστο πετρέλαιο, τολουόλιο, βιοντίζελ και  $\text{CCl}_4$ .



**Εικόνα 27:** Σχηματική απεικόνιση προεπεξεργασμένης κυματοειδής πορώδους επιφάνειας με κατά βάση φθοριούχα σύνδεση, για την αξιοποίησή της ως μια πιθανή μέθοδος για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας σε MOFs.<sup>[136]</sup>

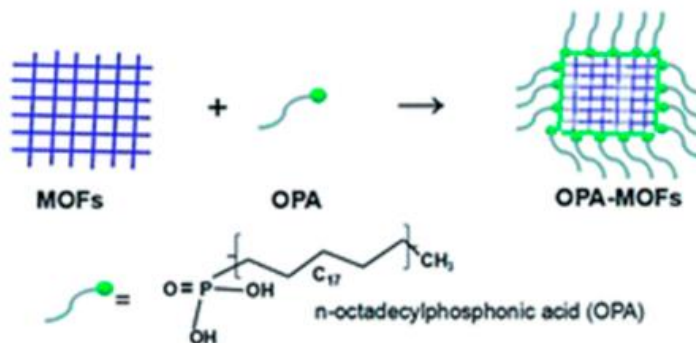
Οι ικανότητες απορρόφησης κυμαίνονταν από 40% κατά βάρος έως 70% κατά βάρος με αμελητέα διαφορά στις ικανότητες απορρόφησης ακόμη και μετά από 10 κύκλους. Και πάλι, όταν τα γαλακτώματα ύδατος σε έλαιο που παρασκευάζονται από διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο και δεκαεξανίο χύθηκαν το καθένα στην άνω πλευρά του UHMOF-100 / PDMS / PP, τα σταγονίδια γαλακτώματος απογυμνώθηκαν αμέσως. Τα συστατικά του πετρελαίου διαπερνούνται αμέσως μέσω της μεμβράνης που συγκρατεί το νερό που βρίσκεται πάνω από τη μεμβράνη. Αποδείχθηκε επίσης αποτελεσματικός στον διαχωρισμό αλκοόλης-νερού, δείχνοντας μια έντονη αντίθεση μεταξύ των ισοθερμών προσρόφησης αλκοόλ και εκείνης του νερού. Η απόδοση αυτού του MOF αποδίδεται εν μέρει σε κενές θέσεις ένταξης του μεταλλικού χαλκού και σε κενά προσβάσιμα από τον ξενιστή **(Εικόνα 28c)**.



**Εικόνα 28:** **a)** Ορθογραφική επιφάνεια του συνθετοποιημένου UHMOF-100 **α.** **b)** έναν ενιαίο φθορικό πόρο UHMOF-100. **c)** διακοσμημένα φθορικά κενά στην επιφάνεια του Connolly. **d)** PXRD προφίλ για διάφορες φάσεις του UHMOF-100, επικυρώνοντας την μαλακή πορώδη κρυσταλλικότητα και τη σταθερότητα του νερού.<sup>[136]</sup>

Και πάλι, η απόκτηση υδρόφοβων MOFs με επικάλυψη της επιφάνειας MOFs με υδρόφοβους πολυμερείς κρυστάλλους είναι ακατάλληλη για αυτή την εφαρμογή. Ο λόγος είναι ότι αυτά τα στρώματα αλληλεπιδρούν ασθενώς με το νερό και δεν προωθούν τα σταγονίδια νερού να εξαπλώνονται στην επιφάνεια του. Η χρήση υδρόφοβων οργανικών υποκαταστατών στη σύνθεση συνήθως οδηγεί σε MOFs χαμηλής επιφάνειας και είναι πολύ εμφανής στο UHMOF100 με BET  $469,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Το UHMOF-100 έδειξε την υψηλότερη απόδοση για το αργό πετρέλαιο, αλλά το αντίστροφο ήταν αληθές για το UPC-21 MOF. Το OPA-UiO-66 (**Εικόνα 29**) έδειξε καλύτερη προσρόφηση μεθανόλης από το φθοριωμένο ZIF-90 MOF. Το τολουόλιο διαχωρίστηκε πολύ

καλύτερα με το OPA-UiO-66 από το UHMOF-100. Το ποσοστό απομάκρυνσης αλκοόλης με φθοριωμένο ZIF-90 αυξήθηκε με μείωση της πολικότητας του προσροφητικού.



**Εικόνα 29:** Εξωτερική τροποποίηση μοριακού επιπέδου για υπερδρροφοβικά MOFs χρησιμοποιώντας OPA.<sup>[137]</sup>

Αυτές οι ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις επαναλαμβάνουν ότι οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των υδρόφοβων MOFs ήταν αποτελεσματικές.

### 3.2. Ιατρική και Νανοϊατρική<sup>[142-147]</sup>

Η ελεγχόμενη δομή, ο ρυθμιζόμενος πορώδης όγκος και η εύκολη χημική λειτουργικότητα καθιστούν τα μεταλλικά-οργανικά πλέγματα (MOFs) ένα ισχυρό βιοϊατρικό εργαλείο. Τα σωματίδια MOFs της νανοκλίμακας έχουν μελετηθεί όλο και περισσότερο ως φορείς φαρμάκων, παράγοντες βιοανάδρασης και θεραπευτικοί παράγοντες λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Αν και έχουν αναφερθεί διάφοροι τύποι MOFs, τα MOFs που έχουν μέγεθος νανοκλίμακας έδειξαν σημαντικό δυναμικό σε εφαρμογές θεραπείας όγκων. Τα πιο δημοφιλή θεραπευτικά μέσα MOFs είναι οι σειρές MOFs με βάση το Zr, οι πορφυρινικές σειρές MOFs, οι

σειρές ζεολιθικών ιμιδαζολικών (ZIFs) και οι σειρές MOFs με βάση τον Fe, οι οποίες τυπικά έχουν εξαιρετική υδατική σταθερότητα.

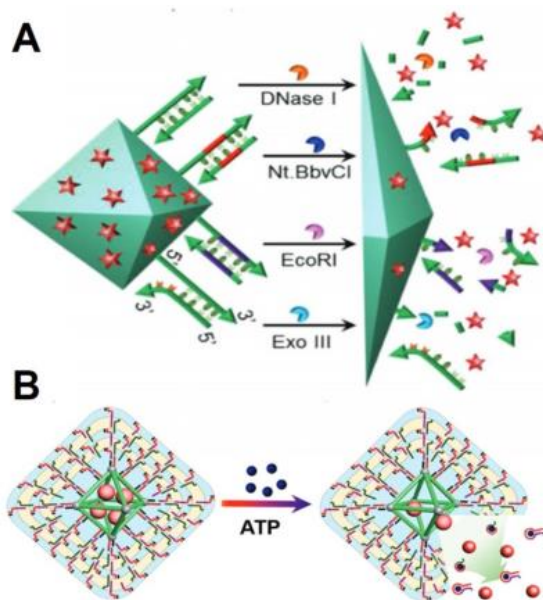
### 3.2.1. Τα MOFs ως έξυπνοι φορείς φαρμάκων

Αν και η υψηλή ικανότητα φόρτωσης, η χαμηλή κυτταροτοξικότητα και η αποτελεσματική διαπέραση κυττάρων και ιστών καθιστούν τα MOFs εξαιρετικούς φορείς φαρμάκων, ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα είναι η πρόωρη απελευθέρωση του φαρμάκου. Για την επίλυση αυτού του ζητήματος έχουν σχεδιαστεί στρατηγικές απελευθέρωσης φαρμάκων που ανταποκρίνονται σε ερεθίσματα. Τυπικά ερεθίσματα όπως το pH, η γλουταθειόνη (GSH), το ATP και το ένζυμο έχουν μελετηθεί για ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου. Το όξινο περιβάλλον στον ιστό του όγκου καθιστά το pH ένα από τα πιο διερευνημένα ερεθίσματα για στοχοθετημένη και ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου. Το ZIF-8 εκμεταλλεύεται την ευαισθησία του pH για να πραγματοποιήσει μια παροχή φαρμάκου που ανταποκρίνεται στο pH.

Επιπλέον, έχουν αναφερθεί και άλλα "έξυπνα" σχέδια για τη μείωση του τοπικού pH και την τόνωση της απελευθέρωσης του φαρμάκου. Για παράδειγμα, η οξειδάση γλυκόζης και η ενσωματωμένη στην ινσουλίνη ZIP-8 μπορεί να ενεργοποιηθεί με γλυκόζη για χορήγηση ινσουλίνης. Το νουκλεϊνικό οξύ με όξινη ευαισθησία στο pH τροποποιήθηκε στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων MOF ως "κλειδαριά" για τον έλεγχο της απελευθέρωσης του φαρμάκου. Σε ένα περιβάλλον ουδέτερου pH, τα νουκλεϊνικά οξέα κλειδώνουν το φάρμακο μέσα στα πορώδη νανοσωματίδια MOF. Όταν τα νανοσωματίδια MOFs τροποποιημένα με νουκλεϊνικό οξύ μεταφέρθηκαν σε όξινο περιβάλλον, όπως pH = 5,5, το νουκλεϊνικό οξύ θα ανοίξει το "κλείδωμα" και θα απελευθερώσει αργά το φάρμακο. Σε σύγκριση με τα φυσιολογικά κύτταρα, η υψηλή ενδοκυτταρική συγκέντρωση της GSH σε καρκινικά κύτταρα καθιστά την GSH το δεύτερο σημαντικότερο ερέθισμα για ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου. Τα μόρια που περιέχουν δισουλφιδικό δεσμό με τις ιδιότητες απόκρισης της GSH έχουν μελετηθεί ευρέως όχι μόνο στην απελευθέρωση φαρμάκου με βάση το πολυμερές, αλλά και σε απελευθέρωση φαρμάκου με βάση

τα ανόργανα νανοσωματίδια μέσω λειτουργικοποίησης της επιφάνειας. Στην περίπτωση νανοσωματιδίων MOFs, μόρια ή πολυμερή που περιέχουν δισουλφιδικό δεσμό τροποποιήθηκαν στην επιφάνεια για να εμποδίσουν την πρόωρη απελευθέρωση του φαρμάκου. Κατά τη μεταφορά σε καρκινικά κύτταρα με υψηλό επίπεδο GSH, ο δισουλφιδικός δεσμός θα μειωνόταν και θα απελευθέρωνε τα μόρια του φαρμάκου. Η χρήση όξινου pH και GSH ως παροχείς φαρμάκου που ανταποκρίνεται στο ερέθισμα συνήθως επιτυγχάνουν στοχοθετημένη απελευθέρωση και υψηλότερη αποτελεσματικότητα θεραπείας του καρκίνου. Η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP) είναι μια πολύ σημαντική πολύπλοκη οργανική χημική ουσία που τα ζωντανά κύτταρα χρησιμοποιούν για την παροχή ενέργειας για να οδηγήσει περαιτέρω πολλές βιολογικές διεργασίες. Το μιτοχόνδριο, μια οργανική μεμβράνη διπλής στρώσης σε ζωντανά κύτταρα, ονομάζεται «εργοστάσιο ενέργειας» για την παραγωγή ενέργειας.

Υψηλή συγκέντρωση ATP στα μιτοχόνδρια των κυττάρων μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην απελευθέρωση φαρμάκου και στην ενδοκυτταρική απεικόνιση **(Εικόνα 30B)**.

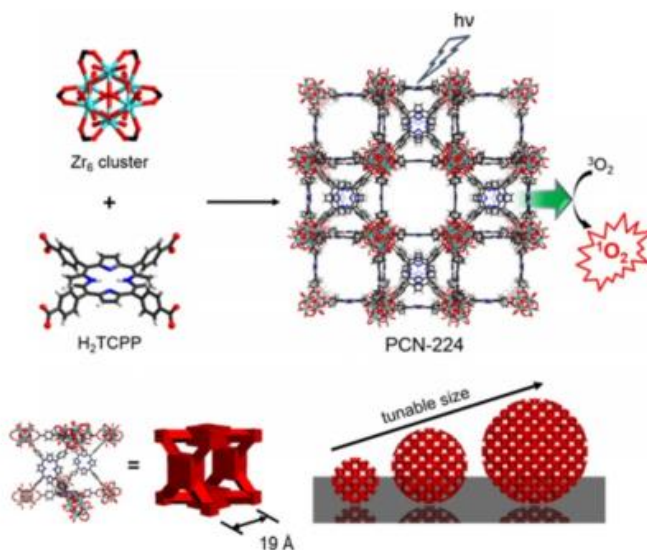


**Εικόνα 30:** A) Απελευθέρωση φορτίου από το πολυπεπτίδιο MOF με διαφορετικά ερεθίσματα όπως η DNάση I, το ένζυμο χάραξης (Nt.BbvCI), η ενδονουκλεάση (EcoRI) και η εξωνουκλεάση (Exo III) ως βιοκαταλύτες.<sup>[144]</sup>  
B) Απελευθέρωση του φαρμάκου από την ATP.<sup>[143]</sup>

Για παράδειγμα, ο φθορισμός που οδηγεί στην ενθυλάκωση της ροδαμίνης B στο ZIF-90 παρέχει μια πλατφόρμα για ενδοκυτταρική απεικόνιση ATP με βάση την αποσυναρμολόγηση που ενεργοποιείται από την ATP. Ο φθορισμός της ροδαμίνης B καταστέλλεται σημαντικά μετά την ενθυλάκωση σε ZIF-90. Ωστόσο, η ανταγωνιστική σχέση μεταξύ του μεταλλικού κόμβου του ZIF-90 και του ATP μπορεί να αποσυναρμολογήσει τη δομή του ZIF-90, απελευθερώνοντας έτσι τη ροδαμίνη B από τα νανοσωματίδια ZIF-90. Οι δυναμικές εικόνες των ATC μιτοχονδρίων σε ζωντανά κύτταρα έχουν παρατηρηθεί μέσω αυτού του συστήματος που ανταποκρίνεται στα ερεθίσματα. Περαιτέρω, αναπτύχθηκε μια πλατφόρμα ZIF-90 ανταποκρινόμενη στο ATP για παροχή κυτοσολικής πρωτεΐνης και συσσωματώθηκε συστηματικά διαμερισμένη βραχεία παλινδρομική επανάληψη πρωτεΐνης 9 (CRISPR / Cas9) επεξεργασία γονιδιώματος χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο σύστημα. Το CRISPR / Cas9 έχει καταδειχθεί ως πολύ ελπιδοφόρο εργαλείο επεξεργασίας γονιδιώματος. Με τη μέθοδο σύνθεσης ενός δοχείου, η πρωτεΐνη CRISPR / Cas9 ενθυλακώθηκε σε ZIF-90 χωρίς να αλλάξει η λειτουργία του CRISPR / Cas9. Κατά την παροχή του ενθυλακωμένου με CRISPR / Cas9 ZIF-90, η υψηλή συγκέντρωση του ενδοκυτταρικού ATP θα προάγει την αποσυναρμολόγηση του ZIF-90 για απελευθέρωση του CRISPR / Cas9. Με αυτό το σύστημα χορήγησης ανταποκρινόμενο σε ATP, η πρωτεΐνη επεξεργασίας γονιδιώματος CRISPR / Cas9 χτύπησε αποτελεσματικά την έκφραση της πράσινης φθορίζουσας πρωτεΐνης σε κύτταρα HeLa. Περαιτέρω, η εγκλεισμένη σε κυτταροτοξική RNάση-A ZIF-90 απαγορεύει σημαντικά την ανάπτυξη καρκινικών κυττάρων. Το ένζυμο παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην ισορροπία των βιολογικών συστημάτων. Κάθε ένζυμο έχει ειδική λειτουργία και μπορεί να καταλύει το υπόστρωμα του μόνο υπό ορισμένες συνθήκες. Τα ολιγονουκλεοτίδια δρουν ως υποστρώματα διαφόρων ενζύμων, όπως DNάση-I, ενδονουκλεάση και εξωνουκλεάση III (**Εικόνα 30Α**). Η λειτουργικοποίηση του DNA στην επιφάνεια των κολλοειδών νανοσωματιδίων έχει μελετηθεί καλά. Τόσο το μονόκλωνο όσο και το διπλόκλωνο DNA μπορούν να ενεργοποιηθούν στην επιφάνεια των MOFs για την απελευθέρωση φαρμάκου που ανταποκρίνεται στο ένζυμο. Για παράδειγμα, το φορτισμένο με καμπτοθεκίνη και προσαρμοσμένο MOF φέρουσα κλωστή DNA έδειξε εκλεκτική κυτταροτοξικότητα έναντι MDA-MB-231 καρκινικών κυττάρων που είχαν υψηλή έκφραση της εξωνουκλεάσης III. Έχει παρατηρηθεί επίσης χαμηλή απόπτωση στα επιθηλιακά κύτταρα στήθους MCF-10A που έχει χαμηλή έκφραση εξωνουκλεάσης III.

### 3.2.2. Τα MOFs ως φωτοδυναμικοί θεραπευτικοί παράγοντες

Η φωτοδυναμική θεραπεία, ως μη επεμβατική θεραπεία, έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον εξαιτίας των λιγότερων επιβλαβών παρενεργειών της. Ωστόσο, η ενσωμάτωση του φωτοευαισθητοποιητή στα νανοϋλικά περιορίζεται συχνά λόγω της χαμηλής αποτελεσματικότητας φόρτωσης, της κακής σταθερότητας και της αυξημένης κυτταροτοξικότητας. Πρόσφατα, η παρασκευή MOFs με βάση το φωτοευαισθητοποιητή υπερέβη τους περιορισμούς των φωτοευαισθητοποιητών, όπως η συσσωμάτωση, η αυτοκαυστήρια και η ανεξέλεγκτη *in vivo* χορήγηση. Με την ομοιόμορφη και σαφώς καθορισμένη πορώδη κρυσταλλική δομή, το πορφυρινικό MOF επιτρέπει στα  $^3\text{O}_2$  και  $^1\text{O}_2$  να διαχέονται ελεύθερα μέσα και έξω από το πλέγμα. Κατά την τελευταία δεκαετία, διάφοροι υποκαταστάτες πορφυρίνης και παραγώγων της έχουν συντεθεί για την παρασκευή MOFs. Η ισχυρή χημική δομή και οι φυσικές λειτουργίες των πορφυρινών συμβάλλουν στη διατήρηση της λειτουργικότητας των πορφυρινών μετά την ένταξή τους σε μεταλλικά ιόντα για να σχηματίσουν ένα MOF.



**Εικόνα 31:** Ελεγχόμενη από το μέγεθος σύνθεση της πορφυρίνης Zr-MOF (PCN-224) για φωτοδυναμική θεραπεία.<sup>[145]</sup>

Το 2014, το πρώτο νανοϋλικό MOF που χρησιμοποιήθηκε για τη φωτοδυναμική θεραπεία αναφέρθηκε από την ομάδα του Lin. Το Hf-MOF με διάμετρο 100 nm και πάχος 10 nm παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας την διαλυτοθερμική μέθοδο μέσω ένταξης της 5,15-δι(πιπεξοατο)-πορφυρίνης σε Hf. Αυτό το Hf-MOF έδειξε τουλάχιστον μια διπλάσια αύξηση στην παραγωγή  $^1\text{O}_2$  σε σύγκριση με την ελεύθερη πορφυρίνη. Το 2016, η ομάδα του Zhou συνέθεσε το Zr-MOF για στοχευμένη φωτοδυναμική θεραπεία **(Εικόνα 31)** και κατάφερε να ελέγξει συνθετικά το μέγεθος των σωματιδίων με σκοπό την εξαρτώμενη από το μέγεθος κυτταρική πρόσληψη και τη φωτοδυναμική θεραπεία. Οι μελέτες ενδοκυτταρικής κυτταροτοξικότητας έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια Zr-MOF 90 nm έδειξαν την καλύτερη αποτελεσματικότητα φωτοδυναμικής θεραπείας, υποδηλώνοντας ότι είναι υποψήφιο για φωτοδυναμική θεραπεία. Αργότερα, διάφορες πορφυρινικές MOFs με βάση το μέταλλο παρασκευάστηκαν για συνεργική θεραπεία όγκων, όπως η φωτοδυναμική-φωτοθερμική θεραπεία, η φωτοδυναμική-ραδιοθεραπεία και η φωτοδυναμική-ανοσοθεραπεία. Η δομή πυρήνα-κελύφους NP@MOF παρέχει μια πολυλειτουργική πλατφόρμα για την επέκταση των βιοχημικών εφαρμογών του MOF στη βιοαπεικόνιση, τη νανο-ιατρική και την θεραπεία του καρκίνου. Η ομάδα του Huo ξεπέρασε την πρόκληση και αύξησε επιτυχώς το ZIF-8 σε διάφορα κolloειδή νανοσωματίδια. Η δομή του ZIF-8 δεν άλλαξε μετά την ενθυλάκωση των κolloειδών νανοσωματιδίων. Ωστόσο, συλλογικές ιδιότητες όπως φωτοφωταυγές, καταλυτικές και μαγνητικές ιδιότητες ελήφθησαν με τις ετερογενείς δομές MOFs. Η φωτοδυναμική θεραπεία με χρήση φωτός NIR (980 nm) επιτεύχθηκε όταν διενεργήθηκε διμερής μετατροπή νανοσωματιδίων @MOF (UCNP@MOF) μέσω στρατηγικής μεταφοράς ενέργειας φθορισμού (FRET). Η εκπομπή UCNP με διέγερση φωτός 980 nm στα 650 nm μπορεί να απορροφηθεί από πορφυρινικό MOF, δημιουργώντας έτσι το τοξικό μονοκύτταρο οξυγόνο για θεραπεία καρκινικών κυττάρων. Στην περίπτωση της φωτοδυναμικής-φωτοθερμικής θεραπείας, χρησιμοποιήθηκαν φωτοθερμικά πράσινα νανοράβδοι Au (AuNR) για φωτοθερμική θεραπεία υπό την ακτινοβολία του φωτός NIR. Τα πορφυρινικά MOFs χρησιμοποιήθηκαν ως γεννήτρια οξυγόνου για φωτοδυναμική θεραπεία. Τα νανοσωματίδια AuNR @ MOF από πυρήνα-κελύφος νανοκλίμακας παρασκευάστηκαν αναπτύσσοντας ένα στρώμα πορφυρίνης MOF στην επιφάνεια του νανοράβδους Au. Αυτός ο πυρήνας-κελύφος AuNR @ MOF παρέχει ένα μοντέλο διπλής θεραπείας για αναστολή όγκου. Η συνεργιστική λειτουργία από το φως NIR 808 nm για νανοσωλήνες Au για παραγωγή θερμότητας και 660 nm για πορφυρινικό MOF για τη δημιουργία οξυγόνου οδήγησε σημαντικά στην αποτελεσματικότητα της θεραπείας τόσο in vitro όσο και in



vivo. Η ακτινοθεραπεία εφαρμόζεται συνήθως στη θεραπεία όγκων λόγω της ικανότητάς της να ελέγχει την ανάπτυξη των καρκινικών κυττάρων. Ωστόσο, η υψηλή δόση ακτινοβολίας προκαλεί συνήθως σοβαρές παρενέργειες. Τα βαρέα μέταλλα όπως τα Au, Hf και Ru είναι συνήθεις ραδιοευαισθητοποιητές για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας της ακτινοθεραπείας. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια Au που συσσωρεύονται στη θέση του όγκου θα μπορούσαν να ενισχύσουν την ακτινοθεραπεία. Το MOF με βάση Hf έχει αποδειχθεί ως αποτελεσματικός παράγοντας για την ακτινοθεραπεία. Ο καινοτόμος συνδυασμός ακτινοθεραπείας και η ραδιοδυναμική θεραπεία έχει επίσης αποδειχθεί ότι καταστέλλει σημαντικά την ανάπτυξη όγκου με χαμηλή δόση ακτινοβολίας. Πρόσφατα, η ομάδα του Lin ανέπτυξε ένα νανοσωματίδιο MOF, Hf-DBB-Ru [DBB-Ru = δις (2,2'-διπυριδίνη) (5,5'-δι (4-βενζοατο) χλωριούχο)], για συνδυασμένη ακτινοθεραπεία και ραδιοδυναμική θεραπεία (RT-RDT). Με το νανοσωματίδιο MOF Hf-DBB-Ru ως φορέα, και τα δύο μέταλλα, Hf και Ru, χρησιμοποιήθηκαν ως ραδιοευαισθητοποιητές για να ενισχύσουν την αποτελεσματικότητα της ακτινοθεραπείας. Μετά την ακτινοβολήση με ακτίνες X, μπορεί να δημιουργηθεί ρίζα υδροξυλίου και οξυγόνο με αυτό το νανοσωματίδιο Hf-DBB-Ru MOF. Οι μελέτες *in vitro* και *in vivo* έδειξαν ότι η RT-RDT που στοχεύει σε μιτοχόνδρια μπορεί να αποπολώσει τη μεμβράνη των μιτοχονδρίων για την έναρξη της απόπτωσης των καρκινικών κυττάρων, αναστέλλοντας έτσι σημαντικά την ανάπτυξη του όγκου σε μοντέλα ποντικών. Η ανοσοθεραπεία που ενεργοποιεί ή καταστέλλει το ανοσοποιητικό σύστημα για την θεραπεία καρκίνων έχει προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Οι τρέχουσες μέθοδοι ανοσοθεραπείας, όπως οι μη εξειδικευμένες ανοσοθεραπείες, η ογκολυτική θεραπεία με ιούς, τα μονοκλωνικά αντισώματα και οι θεραπευτικές αγωγές όγκων, η θεραπεία με T-κύτταρα και τα εμβόλια κατά του καρκίνου, λειτουργούν τυπικά με την καταστολή της ανάπτυξης των καρκινικών κυττάρων, τη διακοπή της εξάπλωσης των καρκινικών κυττάρων και τη βοήθεια του ανοσοποιητικού για την καταπολέμηση των καρκινικών κυττάρων. Πρόσφατα, τα MOFs χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση της ανοσοθεραπείας αποκλεισμού σημείων ελέγχου. Με την ενσωμάτωση ραδιοευαισθητοποιητών στο MOF, επιτεύχθηκε ενισχυμένη ακτινοθεραπεία για την ενίσχυση της ανοσοθεραπείας αποκλεισμού σημείων ελέγχου. Επιπλέον, συνδυάζοντας αντιπρογραμματισμένο αντίσωμα θανάτου-προσδέματος 1 με MOF-μεσολαβούμενη ακτινοθεραπεία χαμηλής δόσης, παρατηρήθηκε το προφανές αποτέλεσμα της απώλειας παρατηρήθηκε από έναν απομακρυσμένο όγκο. Έτσι, η τοπική ακτινοθεραπεία μπορεί να προκαλέσει μια τοπική ανοσοαπόκριση απελευθερώνοντας σήματα ανοσοδιέγερσης για να αυξηθεί η διήθηση κυττάρων

Τ στον όγκο. Αργότερα, η συνδυασμένη ακτινοθεραπεία ακτίνων-X χαμηλής δόσης και η ραδιοδυναμική θεραπεία χρησιμοποιώντας MOFs ναοκλίμακας αποδείχτηκαν επίσης ότι ενισχύουν την ανοσοθεραπεία αποκλεισμού σημείων ελέγχου.

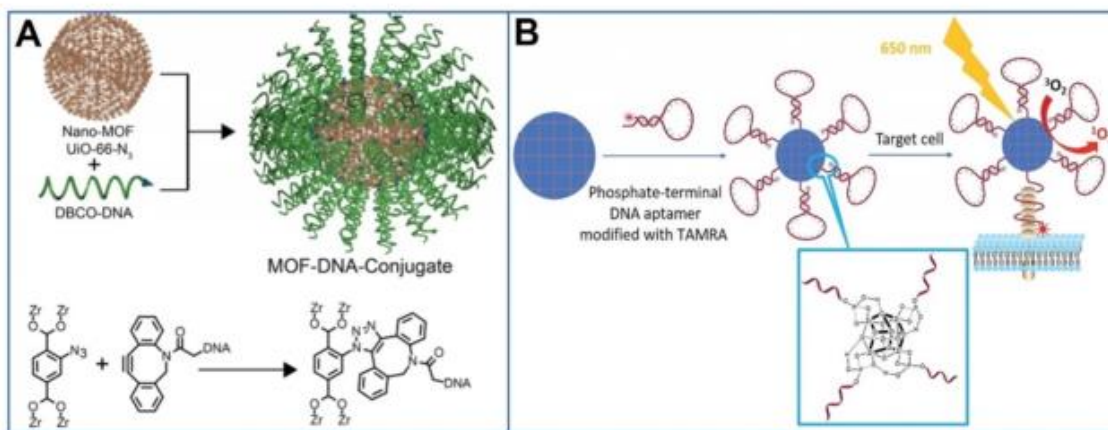
### 3.2.3. Επιφανειακή μηχανική των MOFs

Η επιφανειακή λειτουργικοποίηση των νανοϋλικών ήταν πάντα πολύ σημαντική για βιοχημικές εφαρμογές, όπως η ανίχνευση της ανάλυσης, η βιοαποτύπωση και η θεραπεία του καρκίνου. Ο ελεγχόμενος χειρισμός της εξωτερικής επιφάνειας των MOFs για την τοποθέτηση συγκεκριμένων απαιτήσεων και την επίτευξη της επιθυμητής λειτουργίας είναι υψίστης σημασίας καθώς καθορίζει τη συνολική απόδοση των νανοσωματιδίων MOFs. Για παράδειγμα, η PEGυλίωση τυπικά χρησιμοποιήθηκε για να βελτιώσει την κολλοειδή σταθερότητα των ανόργανων νανοσωματιδίων. Η ομοιοπολική αγκύρωση ενός φθοροφόρου επί της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιοαποτύπωση. Η λειτουργικοποίηση επιφανείας ενός μορίου στόχευσης, όπως ένα πεπτίδιο ή ένα απταμερές, μπορεί να πραγματοποιήσει τη δέσμευση στόχου ή την στοχευμένη παροχή. Η μεταμόσχευση λειτουργικών πολυμερών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μπορεί να επιτύχει ορισμένες ιδιότητες που ανταποκρίνονται στα ερεθίσματα. Ως ένας πολλά υποσχόμενος ναοκαρδιογράφος, η επιφανειακή λειτουργικοποίηση των MOFs χωρίς αλλαγή του πλέγματος και του πορώδους είναι επίσης σημαντική για τις απαιτούμενες βιοϊατρικές εφαρμογές. Υπάρχουν δύο δημοφιλείς τρόποι ενσωμάτωσης μετά την σύνθεσή τους για την βιοενέργεια της επιφάνειας των MOFs. Δεδομένου ότι τα MOFs είναι κατασκευασμένα από οργανικούς υποκαταστάτες και μεταλλικά ιόντα μέσω δεσμών ένταξης, ο πρώτος τρόπος είναι να τροποποιηθεί μια άγκυρα στον οργανικό υποκαταστάτη πριν από τη σύνθεση του MOF και έπειτα να συζευχθεί ομοιοπολικά το μόριο στόχο με την άγκυρα στην επιφάνεια του παρασκευασθέντος MOF. Η δεύτερη μέθοδος είναι να ενωθεί το μόριο στόχος στην επιφάνεια του MOF απευθείας στο οποίο η χηλικοποίηση μεταξύ μεταλλικών ιόντων και μορίου στόχου δρα ως γέφυρα για την λειτουργικοποίηση της επιφάνειας του MOF. Το πρώτο παράδειγμα της τροποποίησης της αγκύρωσης σε έναν οργανικό υποκαταστάτη είναι τα UiO-66 έως τα UiO-66-N3 νανοσωματίδια. Ο οργανικός υποκαταστάτης του UiO-66, το βενζολο-1,4-δικαρβοξυλικό

οξύ δεν έχει καμία άγκυρα και το προκύπτων UiO-66 δεν μπορεί να λειτουργήσει μέσω μιας ομοιοπολικής άγκυρας. Στην περίπτωση του UiO-66-N3, η ομάδα αζιδίου στο 2-αζιδο-1,4-βενζολο δικαρβοξυλικό οξύ μπορεί να αντιδράσει με την ομάδα αλκανίου μέσω αντιδράσεων κλικ, τροποποιώντας το μόριο στόχο στην επιφάνεια του MOF. Οποιοσδήποτε υποκαταστάτης τερματικού αλκανίου μπορεί να ενεργοποιηθεί στην επιφάνεια του MOF με ελεγχόμενη φόρτιση μέσω αυτής της αντίδρασης κλικ. Επιπλέον, μια αλληλουχία τερματικού DNA διβενζυλκυκλοοκτυνίου μπορεί να συζευχθεί στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων UiO-66-N3. Τα επιφανειακά ελαττώματα των νανοσωματιδίων είναι πολύ κοινά κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Οι κενές θέσεις ένταξης των μετάλλων στην επιφάνεια των MOFs παρέχουν ευκαιρίες για τα μόρια στόχους να δεσμεύονται με νανοσωματίδια MOFs μέσω συμπλοκοποίησης. Μέχρι στιγμής, έχουν αναφερθεί διάφοροι λειτουργικοί υποκαταστάτες με τερματικές ομάδες, όπως ομάδες καρβοξυλικού, φωσφονικού, ιστιδίνης και φαινυλίου, που επιτυγχάνουν ενσωμάτωση. Οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για να σχηματίσουν διαφορετικά MOFs σε οργανικό διαλύτη. Η συγγένεια δέσμησης είναι ένας σημαντικός τρόπος για να αξιολογηθεί η αντοχή σύνδεσης μεταξύ μετάλλου και υποκαταστάτη και ποικίλλει μεταξύ διαφορετικών μετάλλων και υποκαταστατών. Στην περίπτωση MOFs βασισμένων σε Zr, τόσο το καρβοξυλικό όσο και το φωσφονικό μπορεί να ενωθεί με το Zr, καλύπτοντας έτσι τον υποκαταστάτη στην επιφάνεια του MOF με βάση Zr. Ωστόσο, η συγγένεια σύνδεσης μεταξύ του Zr και του φωσφονικού είναι ισχυρότερη από αυτή μεταξύ Zr και καρβοξυλικού. Η ομάδα του Farha έδειξε ότι τόσο οι καρβοξυλικοί όσο και οι φωσφονικοί τερματικοί υποκαταστάτες μπορούν να ενσωματωθούν στην επιφάνεια του NU-1000. Εν τούτοις, οι επιπλέον υποκαταστάτες τερματικού φωσφονικού μπορούν να αποσυνθέσουν τη δομή του NU-1000, ενώ οι καρβοξυλικοί τερματικοί υποκαταστάτες δεν μπορούν. Η ιστιδίνη η οποία μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί σε πρωτεΐνες ή πεπτίδια επέκτεινε σημαντικά το πεδίο για τη στόχευση MOFs που λειτουργούν με μόρια. Η ομάδα του Lächelt ανέφερε μια σειρά MOFs με διαφορετικές ετικέτες ολιγοϊστιδίνης. Παρά τα διαφορετικά μεταλλικά συστατικά, οι MIL-88A, HKUST-1 και Zr-fum επέδειξαν σημαντική δέσμηση His-tag. Φθορίζοντα μοντέλα που περιλαμβάνουν His-καρβοξυφλουορεσκεΐνη, His-πράσινη πρωτεΐνη φλουορεσκεΐνης και ανθρώπινη τρανσφερίνη επισημασμένη με His-ATTO 647N επιλέχθηκαν για να δοκιμαστούν η συντονιστική δέσμηση και η κυτταρική εσωτερίκευση χρησιμοποιώντας κυτταρομετρία ροής και συγκροτημένη μικροσκοπία σάρωσης με λέιζερ. Οι His-tag που συνδέονται με το MOF έδειξαν μια γενική μέθοδο

λειτουργικοποίησης του MOF με δυνατότητα για παροχή πρωτεΐνης και φαρμάκου. Ωστόσο, η περιορισμένη ομάδα ιστιδίνης στο πεπτίδιο και στις πρωτεΐνες περιορίζει την εφαρμογή αυτής της στρατηγικής γενικής λειτουργικοποίησης επιφάνειας λόγω της σχετικά ασθενούς συγγένειας δέσμευσης μεταξύ ιστιδίνης και μεταλλικού κόμβου των νανοσωματιδίων MOFs. Η επικάλυψη λιπιδίων σε MOFs είναι μια εύκολη μέθοδος για τη λειτουργικότητα του MOF χωρίς να αλλάζει η δομική ακεραιότητά του και το πορώδες. Ο λιπιδικός υποκαταστάτης DOPA έχει χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει MOF από την υδατική φάση στην οργανική φάση με εύκολη επικάλυψη επιφάνειας. Παρομοίως, αναπτύχθηκε MOF με διπλό επικαλυμμένο λιπίδιο για να μελετηθεί η ενδοκυτταρική απελευθέρωση της χρωστικής φόρτωσης με 1,2-διολεοϋλ-σνεγλυκερο-3-φωσφοχολίνη. Αυτό το διπλοστρωματικό λιπίδιο όχι μόνο αποθηκεύει αποτελεσματικά τα μόρια χρωστικής ουσίας μέσα στο πορώδες ικρίωμα του MOF, αλλά επίσης επιτρέπει μια υψηλή κυτταρική πρόσληψη νανοσωματιδίων MOF. Σε σύγκριση με τα τεχνητά λιπιδικά στρώματα, τα εξωσώματα τα οποία έχουν πολύ παρόμοιες δομές μεμβράνης στις κυτταρικές μεμβράνες τυπικά χρησιμοποιούνται για επικοινωνιακούς σκοπούς από τα κύτταρα. Έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν μια προστατευτική επικάλυψη σε νανοσωματίδια για να παρακάμψουν το ανοσοποιητικό σύστημα για μεγαλύτερο χρόνο κυκλοφορίας για πλήρη βιοσυμβατότητα. Η ομάδα του Wuttke ξεπέρασε την πρόκληση και με επιτυχία επικάλυψε τα εξωσώματα στην επιφάνεια του MIL-88A χρησιμοποιώντας μια μέθοδο σύντηξης. Παρατηρήθηκε αργή απελευθέρωση καλσεΐνης με νανοσωματίδια MIL-88A με φορτισμένη με καλσείνη σε κύτταρα HeLa, υποδεικνύοντας ότι η επικάλυψη εξωσωμάτων είναι ένα πολύ ελπιδοφόρο σύστημα χορήγησης φαρμάκου. Ο συνδυασμός εξωσώματος και MOF λύνει το πρόωρο ζήτημα απελευθέρωσης και βελτιώνει τη βιοσυμβατότητα των νανοσωματιδίων του MOF. Ο υποκαταστάτης με τερματική φαινολική ομάδα μπορεί επίσης να σχηματίσει ένα σταθερό δεσμό για την άμεση τροποποίηση των νανοσωματιδίων MOFs. Διάφορα μέταλλα όπως το Zr, το Cr, το Fe, το Co, το Cu, το Zn, το Al, το In και το Eu έχουν δείξει ότι ενώνονται χηλικά με φαινολική ομάδα. Ο σταθερός δεσμός μπορεί να αποδοθεί σε έναν 5μελή δακτύλιο που σχηματίζεται μεταξύ μεταλλικού ιόντος και φαινολικής ομάδας. Τα νανοσωματίδια MOFs συμπεριλαμβανομένων των UiO-66, ZIF, HKUST και MIL-101 μεταφέρθηκαν στην οργανική φάση από την υδατική φάση με φαινολικό λιπίδιο. Αυτή η φαινολική ομάδα παρέχει μια ευέλικτη πλατφόρμα για την λειτουργικότητα της επιφάνειας MOF. Τα τρισδιάστατα ολιγονουκλεοτίδια έχουν τεράστια σημασία και έχουν ευρεία εφαρμογή σε βιοαποτύπωση, στοχοθετημένη δέσμευση και γενωμική

επεξεργασία. Η μελέτη των ιδιοτήτων χημικής διασύνδεσης μεταξύ των MOFs και των νουκλεϊνικών οξέων καθιστά πιθανή την εφαρμογή των MOFs για αναλυτική ανίχνευση, βιοαποτύπωση, χορήγηση φαρμάκου και θεραπεία του καρκίνου. Ένα συζυγές νουκλεϊνικού οξέος-MOF (**Εικόνα 32A**) κατασκευάστηκε μέσω μιας ομοιοπολικής αντίδρασης κλικ με αζωτούχο UiO-66 και διβενζυλκυκλοοκτυνικό λειτουργικό DNA.



**Εικόνα 32:** A) Σύζευξη νουκλεϊκού οξέος-MOF μέσω ομοιοπολικής αντίδρασης κλικ.<sup>[146]</sup>

B) Άμεση σύνδεση φωσφορικού-τερματικού DNA με MOF.<sup>[147]</sup>

Λόγω της δομής του φυσικού φωσφορικού σκελετού του DNA, το τελικό φωσφορικό DNA βρέθηκε αργότερα ότι είναι ικανό να είναι άμεσα ενσωματωμένο στην επιφάνεια των MOFs (**Εικόνα 32B**). Με την επικάλυψη DNA στην επιφάνεια, η κολλοειδής σταθερότητα και η βιοσυμβατότητα των νανოსωματιδίων MOFs έχουν βελτιωθεί σημαντικά. Τα απταμερή είναι ολιγονουκλεοτίδια RNA και DNA που δεσμεύουν τους στόχους τους με υψηλή συγγένεια και εκλεκτικότητα. Η στοχευμένη απεικόνιση και η απελευθέρωση φαρμάκων επιτεύχθηκαν με την ενσωμάτωση απταμερών στην επιφάνεια των νανοςωματιδίων MOFs.

## B. Πειραματικό μέρος

### 1. Σύνθεση και δομική μελέτη πολυμερών συμπλόκων του $\text{Ni}^{\text{II}}$ με ουδέτερους αρωματικούς υποκαταστάτες με N-δότες

#### 1.1. Πειραματική διαδικασία

##### 1.1.1. Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση, κρυστάλλωση και μελέτη της μοριακής δομής των πολυμερών συμπλόκων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με υποκαταστάτες το 1,2-δισ(4-πυριδύλιο)αιθάνιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethane, bpa) και το 1,2-δισ(4-πυριδύλιο)αιθυλένιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, bpe).

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε στερεά καθαρή μορφή, όπως αγοράστηκαν από την εταιρεία παραγωγής. Η κρυστάλλωση των προϊόντων έγινε με πολύ αργή ανάμιξη του διαλύματος του άλατος του δισθενούς νικελίου που βρισκόταν μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα, με τον στερεό υποκαταστάτη ο οποίος τοποθετήθηκε σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί με τρόπο ώστε η άκρη του να ακουμπά μόλις την επιφάνεια του διαλύματος. Η κρυστάλλωση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου σε πωματισμένο σωλήνα.

Οι κρύσταλλοι κάθε προϊόντος συλλέχθηκαν με διήθηση σε διηθητικό χαρτί και χρησιμοποιήθηκαν για στοιχειακή ανάλυση C, H, N η οποία πραγματοποιήθηκε σε στοιχειακό αναλυτή τύπου Perkin Elmer 2400/II automatic.

#### 1.1.2. Σύνθεση των πολυμερών συμπλόκων

##### 1.1.2.1. $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$ (1)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07gr, 0.24 mmol). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.14 gr, 0.76 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 7 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml). Απόδοση: 65 % (0.082 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με

κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OMe})_2$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_4\text{Ni}$  (fw = 525.23): C 59.45, H 6.52, N 10.67 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 59.33, H 6.49, N 10.64 %.

#### 1.1.2.2. $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.6n\text{H}_2\text{O}$ (2)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07gr, 0.24 mmol) και αφού διαλύθηκε προστέθηκαν 10 ml Toluene. Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.14 gr, 0.76 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 6 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml). Απόδοση: 55% (0.074 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OMe})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6\text{Ni}$  (fw = 561.29): C 55.64, H 6.82, N 9.98 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 55.51, H 6.79, N 9.94 %.

#### 1.1.2.3. $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n}$ (3)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07gr, 0.24 mmol). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.09 gr, 0.48 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 10 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml). Απόδοση: 40% (0.050g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου ( $a = b = 14.32$ ,  $c = 17.66$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3619.79$  Å<sup>3</sup>, Mo Kα, T = -93 °C).

#### 1.1.2.4. $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ (4)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07gr, 0.24 mmol) και αφού διαλύθηκε προστέθηκαν 10 ml Toluene. Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλάζιο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από

διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.09 gr, 0.48 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 10 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση ανοιχτό μπλε κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 60% (0.080 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](OMe)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ni (fw = 561.29): C 55.64, H 6.82, N 9.98 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 55.50, H 6.80, N 9.95 %.

#### 1.1.2.5. [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(OMe)<sub>2n</sub> (5)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07gr, 0.24 mmol) και αφού διαλύθηκε προστέθηκαν 10 ml Toluene. Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.044 gr, 0.24 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 15 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 40% (0.050 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου (a = b = 14.57, c = 17.21 Å, α = β = γ = 90 °, V = 3651.75 Å<sup>3</sup>, Mo Ka, T = -83 °C) και ταυτοποιήθηκε ως το πολυμερές 2.

#### 1.1.2.6. [Ni(bpa)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2n</sub>·2nMeOH (6)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.09 gr, 0.24 mmol). Το προκύψαν διάλυμα ήταν πρασινωπό. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.044 gr, 0.24 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από περίπου 30 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 60 % (0.104 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. Υπολογισμένες τιμές για τύπο C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Ni (fw = 724.12): C 43.12, H 4.73, N 7.74 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 43.03, H 4.71, N 7.71 %.



#### 1.1.2.7. $[\text{Ni}(\text{bpa})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 0.5n\text{MeOH}$ (7)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.07 gr, 0.24 mmol). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpa (0.09 gr, 0.48 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 7 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση σκούρων μπλε και γαλάζιων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml). Απόδοση: 40 % (0.044 g). Η ταυτότητα των δύο διαφορετικών ειδών κρυστάλλων διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. Οι μπλε κρύσταλλοι αντιστοιχούν στο σύμπλοκο 7 και οι γαλάζιοι κρύσταλλοι ταυτοποιήθηκαν ως το σύμπλοκο 1 με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = b = 14.772(2)$ ,  $c = 17.191(3)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3752$  Å<sup>3</sup>, Mo Ka,  $T = 293^\circ\text{C}$ ). Υπολογισμένες τιμές για τύπο  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_6\text{Ni}$  (fw = 459.03): C 47.09, H 3.95, N 15.26 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 46.99, H 3.93, N 15.21 %.

#### 1.1.2.8 $[\text{Ni}(\text{bpe})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot nbpe \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (8)

Σε 5 ml EtOH προστέθηκε bpa (0.37 gr, 2.00 mmol) (I). Σε 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  προστέθηκε  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.183 gr, 0.50 mmol) (II). Εφαρμόστηκε υγρή διάχυση του διαλύματος (II) στο διάλυμα (I). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο και δημιουργήθηκε αμέσως γαλάζιο ίζημα στον πυθμένα. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 8 ημέρες οδήγησε στον σχηματισμό σκούρο γαλάζιων κρυστάλλων στα τοιχώματα. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x5 ml). Απόδοση: 42 % (0.220 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου ( $a = 14.53$ ,  $b = 21.09$ ,  $c = 16.35$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 114.73$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4548.62$  Å<sup>3</sup>).<sup>[148]</sup>

#### 1.1.2.9. $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bpa})_{1.5}]_n$ (9)

Σε 4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  προστέθηκαν  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0364 gr, 0.10 mmol) και  $\text{PhCOONa}$  (0.0363 gr, 0.20 mmol) (I). Σε 4 ml από ανάμειξη  $\text{Me}_2\text{CO}/\text{MeOH}/\text{EtOH}$  (2/2/2) προστέθηκε bpa (0.046 gr, 0.20 mmol) (II). Εφαρμόστηκε υγρή διάχυση του διαλύματος (I) στο διάλυμα (II). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο και δημιουργήθηκε αμέσως γαλαζοπράσινο ίζημα στον πυθμένα.

Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 7 ημέρες οδήγησε στον σχηματισμό σκούρο γαλάζιων κρυστάλλων στα τοιχώματα. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 45 % (0.030 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου ( $a = 17.23$ ,  $b = 17.47$ ,  $c = 21.68$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6524.51$  Å<sup>3</sup>).<sup>[149]</sup>

#### 1.1.2.10. [Ni(bpe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2n</sub>·2nMeOH·0.7nH<sub>2</sub>O (10)

Σε 10 ml MeOH προστέθηκε Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.07gr, 0.24 mmol) και αφού διαλύθηκε προστέθηκαν 10 ml THF. Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Στη συνέχεια σε χωνάκι από διηθητικό χαρτί προστέθηκε bpe (0.14 gr, 0.76 mmol) και τοποθετήθηκε στο διάλυμα, ώστε να ακουμπάει μόνο η μύτη. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 15 ημέρες οδήγησε στην καταβύθιση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 47 % (0.073 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου. Υπολογισμένες τιμές για τύπο C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>Ni (fw = 651.26): C 47.95, H 5.57, N 12.90 %. Αναλυτικά δεδομένα: C 47.85, H 5.55, N 12.86 %.

#### 1.1.2.11. [Ni(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(bpe)<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub>·nMe<sub>2</sub>CO (11)

Σε 4 ml H<sub>2</sub>O προστέθηκαν Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.0364 gr, 0.125 mmol) και PhCOONa (0.0355 gr, 0.25 mmol) (I). Σε 4 ml Me<sub>2</sub>CO προστέθηκε bpe (0.047 gr, 0.25 mmol) (II). Εφαρμόστηκε υγρή διάχυση του διαλύματος (I) στο διάλυμα (II). Το προκύψαν διάλυμα ήταν γαλαζοπράσινο. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από 5 ημέρες οδήγησε στον σχηματισμό γαλάζιων κρυστάλλων στα τοιχώματα. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με MeOH (2 ml) και Et<sub>2</sub>O (2x5 ml). Απόδοση: 48 % (0.039 g). Η ταυτότητα του προϊόντος διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X επί μονοκρυστάλλου ( $a = 17.32$ ,  $b = 17.62$ ,  $c = 21.72$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6624.76$  Å<sup>3</sup>).<sup>[150]</sup>

### 1.1.3. Κρυσταλλογραφία ακτίνων-X

Οι μετρήσεις περίθλασης έγιναν σε περιθλασίμετρο Rigaku R-AXIS SPIDER IPDS με μονοχρωμάτορα γραφίτη και ακτινοβολία Mo Kα. Η συλλογή των δεδομένων (ω-scans) και η επεξεργασία (βελτιστοποίηση διαστάσεων μοναδιαίας κυψελίδας, ολοκλήρωση των δεδομένων και διόρθωση απορρόφησης) πραγματοποιήθηκαν με το κρυσταλλογραφικό πακέτο CrystalClear.<sup>[151]</sup> Η επίλυση των δομών έγινε με το πρόγραμμα SHELXS v.2013/1 με τη χρήση άμεσων μεθόδων και η βελτίωση των τιμών των παραμέτρων δομής έγινε με το πρόγραμμα SHELXL ver.2014/6 με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.<sup>[152]</sup> Οι θέσεις των ατόμων υδρογόνου βρέθηκαν στους χάρτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας και χρησιμοποιήθηκαν ισοτροπικοί θερμικοί παράγοντες ή τοποθετήθηκαν σε θεωρητικές θέσεις με βάση τα άτομα στα οποία ανήκουν. Για όλα τα υπόλοιπα άτομα χρησιμοποιήθηκαν ανισοτροπικοί θερμικοί παράγοντες. Για την απεικόνιση των κρυσταλλικών δομών των συμπλόκων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Diamond.<sup>[153]</sup> Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα **1, 2, 4, 6, 7, 10** δίνονται στους Πίνακες 3, 4.

**Πίνακας 3: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα 1·0.2*n*H<sub>2</sub>O, 2 and 4·3.5*n*H<sub>2</sub>O**

|                                            | 1·0.2 <i>n</i> H <sub>2</sub> O                                       | 2*                                                              | 4·3.5 <i>n</i> H <sub>2</sub> O                                    |
|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Μοριακός Τύπος                             | C <sub>26</sub> H <sub>35.60</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>4.80</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>4</sub> | C <sub>26</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>7.50</sub> |
| Μοριακό Βάρος                              | 539.69                                                                | 525.28                                                          | 588.34                                                             |
| Ομάδα συμμετρίας<br>χώρου                  | tetragonal <i>I</i> -4 <i>c</i> 2                                     | tetragonal <i>P</i> -42 <sub>1</sub> <i>c</i>                   | tetragonal <i>P</i> -42 <sub>1</sub> <i>c</i>                      |
| <i>T</i> , °C                              | 25                                                                    | -113                                                            | -83                                                                |
| $\lambda$ , Å                              | Mo K $\alpha$ (0.71073 Å)                                             | Mo K $\alpha$ (0.71073 Å)                                       | Mo K $\alpha$ (0.71073 Å)                                          |
| <i>a</i> , Å                               | 14.7716(4)                                                            | 14.5698(3)                                                      | 14.6042 (3)                                                        |
| <i>b</i> , Å                               | 14.7716(4)                                                            | 14.5698(3)                                                      | 14.6042 (3)                                                        |
| <i>c</i> , Å                               | 17.1458(4)                                                            | 17.0968(3)                                                      | 17.1193 (4)                                                        |
| $\alpha$ (°)                               | 90.0                                                                  | 90.0                                                            | 90.0                                                               |
| $\beta$ (°)                                | 90.0                                                                  | 90.0                                                            | 90.0                                                               |
| $\gamma$ (°)                               | 90.0                                                                  | 90.0                                                            | 90.0                                                               |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>                  | 3741.2(2)                                                             | 3629.29(16)                                                     | 3651.25 (17)                                                       |
| <i>Z</i>                                   | 4                                                                     | 4                                                               | 4                                                                  |
| $\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 0.958                                                                 | 0.961                                                           | 1.070                                                              |
| $\mu$ , (Mo K $\alpha$ ), mm <sup>-1</sup> | 0.55                                                                  | 0.56                                                            | 0.57                                                               |
| 2 $\theta_{\text{max}}$ , °                | 54                                                                    | 50                                                              | 50                                                                 |
| Ανακλάσεις ολικές /<br>ανεξάρτητες         | 41276 / 2012 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =<br>0.038]                    | 83335 / 3177 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =<br>0.039]              | 37771 / 3192 [ <i>R</i> <sub>int</sub> =<br>0.053]                 |
| Ανακλάσεις /<br>παράμετροι                 | 1763 / 97                                                             | 3177 / 160                                                      | 3192 / 170                                                         |
| <i>R</i> 1 / w <i>R</i> 2 <sup>α</sup>     | 0.054 / 0.146 <sup>β</sup>                                            | 0.113 / 0.350 <sup>γ</sup>                                      | 0.131 / 0.362 <sup>δ</sup>                                         |

|                                                                  |               |               |               |
|------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| R1 / wR2 (ολικές ανακλάσεις)                                     | 0.059 / 0.151 | 0.119 / 0.367 | 0.147 / 0.387 |
| $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}, \text{e}/\text{\AA}^3$ | 0.45/-0.34    | 4.06/-0.62    | 2.79/-0.63    |

\* Η βελτιστοποίηση της δομής έγινε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SQUEEZE για την απομάκρυνση της συνεισφοράς των διαλυτών πλέγματος

<sup>a</sup> $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(aP)^2+bP]$  και  $P = (\max(F_o^2,0)+2F_c^2)/3$ ,  $R1=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma(|F_o|)$  and  $wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

<sup>β</sup> για 1763 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$ , <sup>γ</sup> για 2764 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$ , <sup>δ</sup> για 2523 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$

**Πίνακας 4:** Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για τα σύμπλοκα  $6\cdot 2n\text{MeOH}$ ,  $7\cdot 0.5n\text{MeOH}$  and  $10\cdot 2n\text{MeOH}\cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$ .

|                                            | $6\cdot 2n\text{MeOH}$                                           | $7\cdot 0.5n\text{MeOH}$                                   | $10\cdot 2n\text{MeOH}\cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$         |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Μοριακός Τύπος                             | $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{NiO}_{12}$ | $\text{C}_{18.50}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{NiO}_{6.50}$ | $\text{C}_{26}\text{H}_{32.35}\text{N}_6\text{NiO}_{10.70}$ |
| Μοριακό Βάρος                              | 726.20                                                           | 475.10                                                     | 658.84                                                      |
| Ομάδα συμμετρίας χώρου                     | orthorhombic $F2dd$                                              | monoclinic, $C2/c$                                         | tetragonal, $P-42_1c$                                       |
| $T$ , °C                                   | -83                                                              | -103                                                       | -103                                                        |
| $\lambda$ , Å                              | Mo $K\alpha$ (0.71073 Å)                                         | Mo $K\alpha$ (0.71073 Å)                                   | Mo $K\alpha$ (0.71073 Å)                                    |
| $a$ , Å                                    | 9.6308(2) Å                                                      | 25.418(4)                                                  | 14.1619(11)                                                 |
| $b$ , Å                                    | 22.9994(4) Å                                                     | 9.034(2)                                                   | 14.1619(11)                                                 |
| $c$ , Å                                    | 29.6074(5) Å                                                     | 19.282(3)                                                  | 18.3343(16)                                                 |
| $\alpha$ (°)                               | 90.0                                                             | 90.0                                                       | 90.0                                                        |
| $\beta$ (°)                                | 90.0                                                             | 95.550(4)                                                  | 90.0                                                        |
| $\gamma$ (°)                               | 90.0                                                             | 90.0                                                       | 90.0                                                        |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                       | 6558.1(2)                                                        | 4406.8(13)                                                 | 3677.1(7)                                                   |
| $Z$                                        | 8                                                                | 8                                                          | 4                                                           |
| $\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup> | 1.471                                                            | 1.432                                                      | 1.190                                                       |
| $\mu$ , (Mo $K\alpha$ ), mm <sup>-1</sup>  | 0.82                                                             | 0.93                                                       | 0.58                                                        |
| $2\theta_{\text{max}}$ , °                 | 54                                                               | 54                                                         | 50                                                          |
| Ανακλάσεις ολικές / ανεξάρτητες            | 17510 / 3562 [Rint = 0.027 ]                                     | 20919 / 4768 [Rint = 0.038 ]                               | 34023 / 3171 [Rint = 0.129 ]                                |
| Ανακλάσεις / παράμετροι                    | 3407 / 266                                                       | 3925 / 289                                                 | 2144 / 179                                                  |

|                                                              |                            |                            |                            |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $R1 / wR2^a$                                                 | 0.025 / 0.059 <sup>β</sup> | 0.073 / 0.194 <sup>γ</sup> | 0.074 / 0.190 <sup>δ</sup> |
| $R1 / wR2$ (ολικές ανακλάσεις)                               | 0.027 / 0.060              | 0.085 / 0.205              | 0.108 / 0.214              |
| $(\Delta\rho)_{\max}/(\Delta\rho)_{\min}$ , e/Å <sup>3</sup> | 0.22 / -0.20               | 1.64 / -0.47               | 0.52 / -0.57               |

<sup>a</sup> $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(aP)^2+bP]$  και  $P = (\max)F_o^2,0)+2F_c^2)/3$

$R1=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma(|F_o|)$  and  $wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$

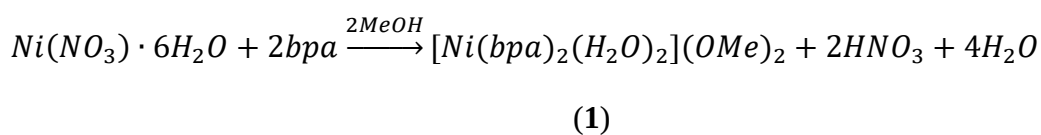
<sup>β</sup> για 3407 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$ , <sup>γ</sup> για 3925 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$ , <sup>δ</sup> για 2144 ανακλάσεις με  $I>2\sigma(I)$

## 1.2. Αποτελέσματα - Συζήτηση

### 1.2.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις μεταξύ δύο αλάτων του  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , συγκεκριμένα  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , και δύο ουδέτερων αρωματικών υποκαταστατών με N-άτομα δότες, 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθάνιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethane, bpa) και 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθυλένιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, bpe). Εξετάστηκε η επίδραση των διαλυτών αντίδρασης και της αναλογίας μεταξύ των αντιδρώντων στα προϊόντα των αντιδράσεων. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα διαλυτών προκειμένου να εξετασθεί η επίδρασή τους στη φύση των προϊόντων των αντιδράσεων. Η κρυστάλλωση των πολυμερών **1-11** έγινε σε όλες τις περιπτώσεις με αργή εξάτμιση του διαλύματος αντίδρασης που προέκυψε με πολύ αργή διάλυση του στερεού υποκαταστάτη στο διάλυμα του άλατος του  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Οι κρυσταλλώσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης εξετάστηκε η επίδραση της ικανότητας ένταξης των ανιόντων και των καρβοξυλικών αλάτων στη φύση του προϊόντος με προσθήκη  $\text{PhCO}_2\text{Na}$ .

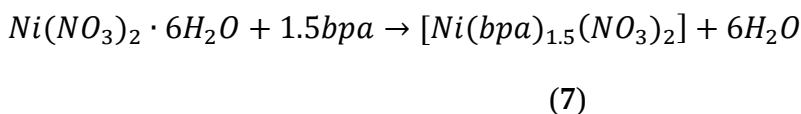
Η αντίδραση  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και 1,2-δισ(4-πυριδιλο)αιθάνιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethane, bpa) σε αναλογία 1:3 σε διαλύτη MeOH έδωσε με αργή κρυστάλλωση το πολυμερές ένταξης  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση:



Η αντίδραση που οδήγησε στο πολυμερές ένταξης **1** πραγματοποιήθηκε με τη στοιχειομετρική αναλογία  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bpa} = 1:2$  με αποτέλεσμα την απομόνωση κρυστάλλων του **3** οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = b = 14.32$ ,  $c = 17.66$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3619.79$  Å<sup>3</sup>, Πίνακας 1) και αντιστοιχούν στο πολυμερές **1**. Η ίδια αντίδραση οδήγησε σε ταυτόχρονο σχηματισμό δύο ειδών κρυστάλλων, ανοιχτού γαλάζιου χρώματος που αντιστοιχούν στο πολυμερές **1** με μέτρηση μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = b = 14.772(2)$ ,  $c = 17.191(3)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3752$  Å<sup>3</sup>, Πίνακας 1) και σκούρου μπλε χρώματος που αντιστοιχούν στο

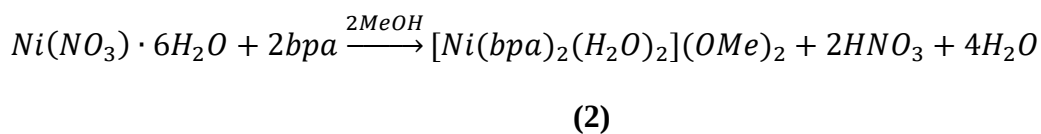


πολυμερές ένταξης  $[Ni(bpa)_{1.5}(NO_3)_2]_n \cdot 0.5nMeOH$  (7). Η στοιχειομετρική αντίδραση σχηματισμού του 7 είναι:

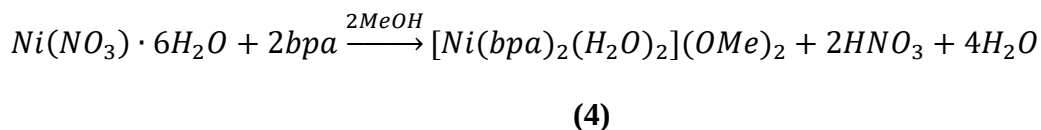


Η ταυτόχρονη καταβύθιση δύο ειδών κρυστάλλων που αντιστοιχούν στα πολυμερή 1 και 7 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο μίγμα της αντίδρασης μπορεί να συνυπάρχουν περισσότερα προϊόντα τα οποία κρυσταλλώνουν ανάλογα με τις συνθήκες π.χ. θερμοκρασία, συγκέντρωση, παρουσία ανιόντων. Η ένταξη των νιτρικών ιόντων στο 7 καθώς και οι διαφορετικές διαμορφώσεις του υποκαταστάτη bpa (anti- και gauche-) οδηγεί σε διαφορετικού τύπου πλέγμα. Συγκεκριμένα η δομή του 1 είναι τρισδιάστατη και αποτελείται από δύο αλληλοδιεισδυόμενα 2D(4,4) πλέγματα ως αποτέλεσμα της anti- διαμόρφωσης της bpa και της μη-ένταξης των νιτρικών ιόντων, ενώ η δομή του 7 είναι διδιάστατη και το πλέγμα καθορίζεται από την anti- και gauche- διαμόρφωση του bpa και της ένταξης των νιτρικών ιόντων.

Η αντίδραση  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  και bpa σε αναλογία 1:3 πραγματοποιήθηκε σε μίγμα διαλυτών MeOH/toluene 1:1 και με αργή κρυστάλλωση έδωσε το πολυμερές ένταξης (2) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση:



Η αντίδραση που οδήγησε στο πολυμερές ένταξης 2 πραγματοποιήθηκε σε αναλογία  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/bpa = 1:2$  με αποτέλεσμα την απομόνωση κρυστάλλων του πολυμερούς 4 σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση:

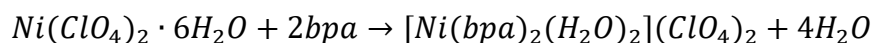


Η αντίδραση που οδήγησε στο πολυμερές ένταξης **2** πραγματοποιήθηκε σε αναλογία  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bra} = 1:1$  με αποτέλεσμα την απομόνωση κρυστάλλων του πολυμερούς **5** οι οποίοι ταυτοποιήθηκαν με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = b = 14.57$ ,  $c = 17.21$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3651.75$  Å<sup>3</sup>, Πίνακας 1) και αντιστοιχούν στο πολυμερές **2**.

Η διαφορά μεταξύ των αντιδράσεων που οδήγησαν στο πολυμερές **1** και στο πολυμερές **2** είναι η ύπαρξη διαλύτη τολουολίου στη δεύτερη, με αποτέλεσμα και τα δύο πολυμερή να έχουν τρισδιάστατη δομή από δύο αλληλοδιδεισδυνόμενα πλέγματα 2D(4,4), όμως στην περίπτωση του **2** τα πλέγματα έχουν κυματιστή διαμόρφωση.

Η αντίδραση  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bra} = 1:2$  παρουσία 2 ισοδύναμων  $\text{PhCO}_2\text{Na}$  σε μίγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O}:(\text{Me}_2\text{CO}/\text{MeOH}/\text{EtOH}) = 1:1$  οδήγησε στην απομόνωση του γνωστού πολυμερούς **9** με τύπο  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{bra})_{1.5}]_n$ . Η ταυτοποίηση του προϊόντος έγινε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = 17.23$ ,  $b = 17.47$ ,  $c = 21.68$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6524.51$  Å<sup>3</sup>).<sup>[149]</sup> Το πολυμερές **9** απομονώθηκε και από μίγμα διαλυτών  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO} = 1:1$  και ταυτοποιήθηκε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = 17.29$ ,  $b = 17.59$ ,  $c = 21.71$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6604.41$  Å<sup>3</sup>).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις με αρχικό άλας  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και διάφορες αναλογίες υποκαταστάτη bra σε διάφορους διαλύτες και μίγματα διαλυτών. Η αντίδραση  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και bra σε αναλογία 1:3 και διαλύτες MeOH, EtOH, MeCN, Me<sub>2</sub>CO, THF και MeNO<sub>2</sub> έδωσε με αργή εξάτμιση του διαλύματος αντίδρασης μικροκρυσταλλικές σκόνες οι οποίες δεν ταυτοποιήθηκαν περαιτέρω. Πραγματοποιήθηκαν επίσης αντιδράσεις σε διαλύτη MeOH και MeCN σε αναλογία  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{bra} = 1:2$  και απομονώθηκαν εκ νέου μικροκρυσταλλικές σκόνες. Τέλος πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις σε διαλύτες MeOH και MeCN σε αναλογία  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{bra} = 1:1$ . Από την αντίδραση σε MeOH απομονώθηκαν κρύσταλλοι του πολυμερούς ένταξης  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH}$  (**6**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αντίδραση:

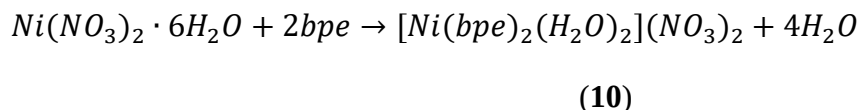


(6)

Η παρουσία υπερχλωρικών ανιόντων στο διάλυμα της αντίδρασης και η δυσκολία ένταξής τους στο περιβάλλον του  $Ni^{II}$  οδήγησε στο πολυμερές **6** που είναι 1D σε σχέση με τα 3D πολυμερή **1-5**.

Η αντίδραση  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  και bpe σε αναλογία 1:4 σε μίγμα διαλυτών EtOH/ $H_2O$  1:3 οδήγησε στην απομόνωση του γνωστού πολυμερούς **8** με τύπο  $[Ni(bpe)_3(H_2O)_2]_n(ClO_4)_{2n} \cdot nbpe \cdot nH_2O$ . Η ταυτοποίηση του προϊόντος έγινε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = 14.53$ ,  $b = 21.09$ ,  $c = 16.35$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 114.73$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4548.62$  Å<sup>3</sup>).<sup>[148]</sup>

Η αντίδραση  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  και 1,2-δισ(4-πυριδύλο)αιθυλένιο (1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, bpe) σε αναλογία 1:3 σε μίγμα διαλυτών MeOH/THF οδήγησε στην απομόνωση του πολυμερούς ένταξης  $[Ni(bpe)_2(H_2O)_2]_n(NO_3)_{2n} \cdot 2nMeOH \cdot 0.7nH_2O$  (**10**) σύμφωνα με την στοιχειομετρική αντίδραση:



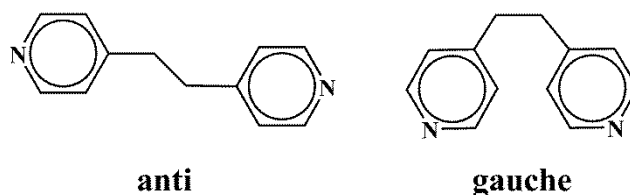
Η παραπάνω αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη MeOH, μίγμα διαλυτών MeOH/toluene και οδήγησε σε απομόνωση μικροκρυσταλλικού προϊόντος που δεν ταυτοποιήθηκε περαιτέρω. Η χρήση διαλύτη DMF οδήγησε στην απομόνωση σκόνης. Η δομή του πολυμερούς **10** είναι ανάλογη του **1** δηλ. 3D που αποτελείται από δύο αλληλοδιεισδούμενα 2D(4,4) πλέγματα που σημαίνει ότι ο υποκαταστάτης bpe στην anti- διαμόρφωση και ο υποκαταστάτης bpe (που μπορεί να λάβει μόνο την anti- διαμόρφωση) μπορούν να οδηγήσουν στην απομόνωση ισοδομικών πλεγμάτων υπό αντίστοιχες συνθήκες αντίδρασης.

Η αντίδραση  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  και bpe παρουσία 2 ισοδύναμων  $PhCO_2Na$  σε μίγμα διαλυτών  $H_2O/Me_2CO$  1:1 οδήγησε στο γνωστό πολυμερές **11** με τύπο  $[Ni(O_2CPh)_2(H_2O)(bpe)_{1.5}]_n \cdot nMe_2CO$  το οποίο ταυτοποιήθηκε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας ( $a = 17.32$ ,  $b = 17.62$ ,  $c = 21.72$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 6624.76$  Å<sup>3</sup>).<sup>[150]</sup>

Η αντίδραση  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  και bpe σε αναλογίες 1:3, 1:2 και 1:1 σε διάφορους διαλύτες ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{MeCN}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{THF}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ ,  $\text{MeNO}_2$ ) οδήγησε σε μικροκρυσταλλικές σκόνες που δεν ταυτοποιήθηκαν περαιτέρω.

### 1.2.2. Περιγραφή των δομών

Ο υποκαταστάτης bpa αποτελεί έναν εύκαμπτο ουδέτερο αρωματικό υποκαταστάτη ο οποίος μπορεί να υιοθετεί την anti- και gauche- διαμόρφωση λόγω στροφής γύρω από τον άξονα του δεσμού  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Αυτή η δυνατότητα έχει επιβεβαιωθεί κρυσταλλογραφικά σε πληθώρα συμπλόκων των 3d μεταλλοϊόντων με bpa με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονο-, δι- και τριδιάστατων πλεγμάτων με σπάνιες τοπολογίες σε αρκετές περιπτώσεις.<sup>[154]</sup>

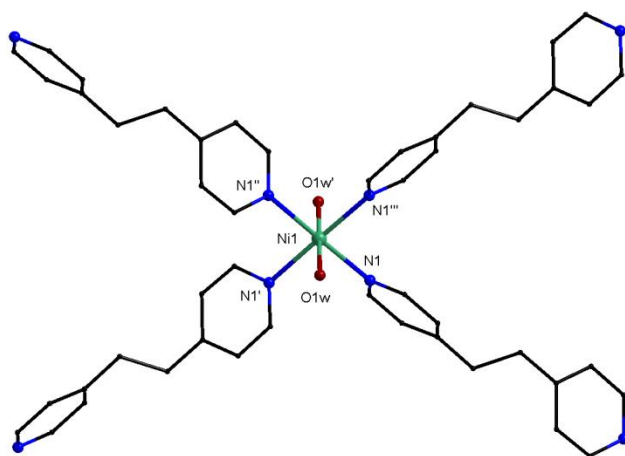


**Εικόνα 33:** Η anti- και gauche- διαμόρφωση του υποκαταστάτη bpa λόγω στροφής του δεσμού  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

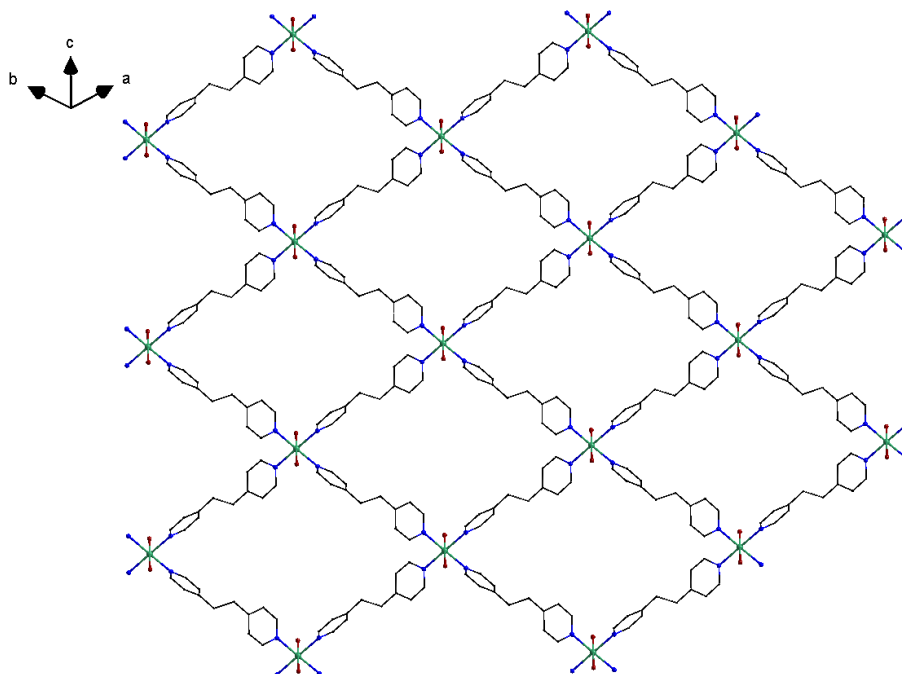
#### 4.2.2.1. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Το πολυμερές ένταξης **1** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , μεθόξυ ανιόντα  $\text{MeO}^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{H}_2\text{O}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bpa και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών (**Εικόνα 34**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον **Πίνακα 3**. Κάθε υποκαταστάτης bpa εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (δίεδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_{\text{py}} = 177.7^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλεγμάτων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 35**. Η διάταξη

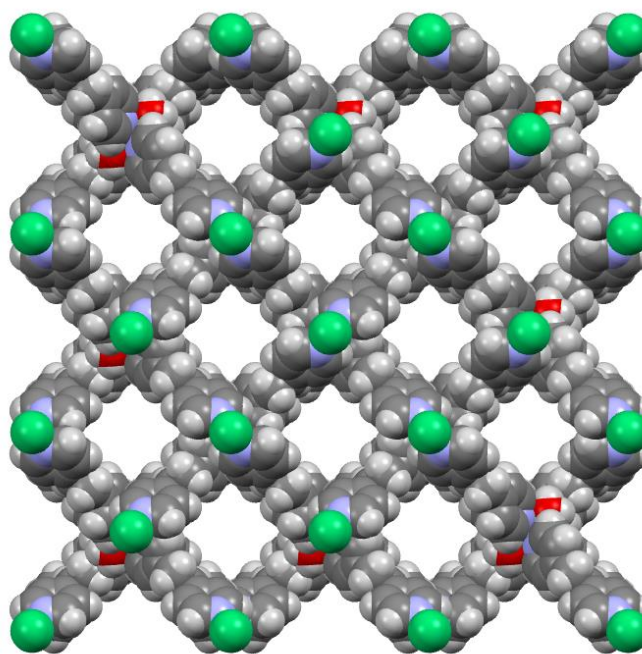
παραλληλογράμμου που φαίνεται στην **Εικόνα 35**, θεωρώντας ως κορυφές τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  έχει διαστάσεις που ορίζονται από δύο αποστάσεις  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}} = 13.5128(2) \text{ \AA}$ , η μικρή διαγώνιος είναι ίση με  $17.1458(4) \text{ \AA}$  δηλ. ίση με το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα  $c$ , και η μεγάλη διαγώνιος είναι ίση με  $20.8902(4) \text{ \AA}$ . Οι γωνίες του παραλληλογράμμου είναι  $78.76$  και  $101.25^\circ$ . Τα μεθόξυ ανιόντα βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος, πάνω και κάτω από αυτό και συγκρατούνται με υδρογονικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μέσω των ενταγμένων ύδατο υποκαταστατών  $[\text{O}(1\text{w})-\text{H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1'')]$ :  $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(1'') = 2.700 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1'') = 1.927 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(1\text{w})-\text{H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1'') = 164.9^\circ$ , ( $''$ )  $y, x, 1.5-z$ ]. Τα διδιάστατα πλέγματα αναπτύσσονται παράλληλα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της διαγωνίου του  $ab$  επιπέδου και διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο  $2\text{D}(4,4)$ . Στην **Εικόνα 36** απεικονίζεται μέρος του τριδιάστατου αλληλοδιεισδυόμενου  $2\text{D}(4,4)$  πλέγματος του **1** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$ , όπου φαίνονται οι πόροι του πολυμερούς μέσα στους οποίους βρίσκονται εγκλωβισμένα τα ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος. Οι πόροι του πλέγματος στο **1** καταλαμβάνουν όγκο  $1664.69 \text{ \AA}^3$ , ποσοστό  $44.5\%$  του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας.



**Εικόνα 34:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **1**. Πράξεις συμμετρίας: ( $'$ )  $-x, -y, z$ ; ( $''$ )  $y, x, 1.5-z$ ; ( $'''$ )  $-y, -x, 1.5-z$ .



**Εικόνα 35:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **1**.



**Εικόνα 36:** Το αλληλοδιεισδύμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **1** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα *c* στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα  $\text{MeO}^-$  ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας).

**Πίνακας 5:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **1**.

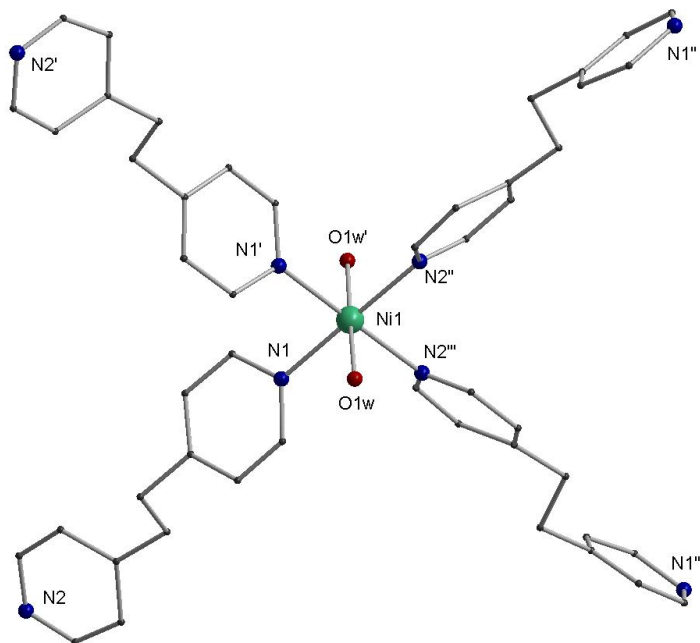
| Μήκη δεσμών         |           |                      |           |
|---------------------|-----------|----------------------|-----------|
| Ni(1)-O(1w)         | 2.096(5)  | Ni(1)-N(1')          | 2.110(2)  |
| Ni(1)-O(1w')        | 2.096(5)  | Ni(1)-N(1'')         | 2.110(2)  |
| Ni(1)-N(1)          | 2.110(2)  | Ni(1)-N(1''')        | 2.110(2)  |
| Γωνίες δεσμών       |           |                      |           |
| O(1w)-Ni(1)-O(1w')  | 180.0     | N(1)-Ni(1)-N(1'')    | 178.1(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1)    | 90.95(15) | N(1')-Ni(1)-N(1'')   | 89.95(14) |
| O(1w')-Ni(1)-N(1)   | 89.05(15) | O(1w)-Ni(1)-N(1''')  | 89.05(15) |
| O(1w)-Ni(1)-N(1')   | 89.05(15) | O(1w')-Ni(1)-N(1''') | 90.95(15) |
| O(1w')-Ni(1)-N(1')  | 90.95(15) | N(1)-Ni(1)-N(1''')   | 89.95(14) |
| N(1)-Ni(1)-N(1')    | 90.08(15) | N(1')-Ni(1)-N(1''')  | 178.1(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1'')  | 90.95(15) | N(1'')-Ni(1)-N(1''') | 90.08(15) |
| O(1w')-Ni(1)-N(1'') | 89.05(15) |                      |           |

Πράξεις συμμετρίας: (') -x, -y, z; (') y, x, 1.5-z; (') -y, -x, 1.5-z.

#### 1.2.2.2. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.6n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

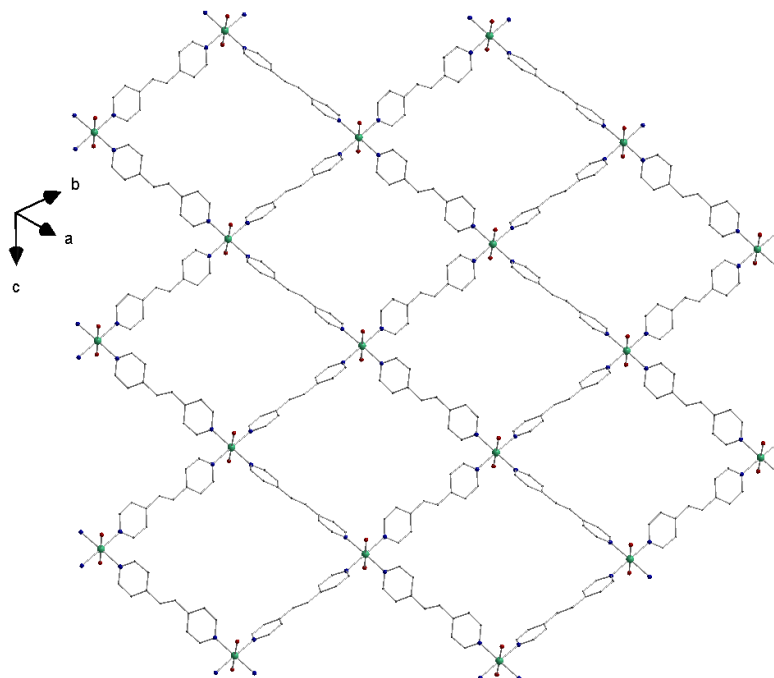
Το πολυμερές ένταξης **2** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , μεθόξυ ανιόντα  $\text{MeO}^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{H}_2\text{O}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bra και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών (**Εικόνα 37**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον Πίνακα 4. Κάθε υποκαταστάτης bra εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (δίεδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} = 167.7^\circ$ ) με

αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλεγμάτων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 38**. Η διάταξη παραλληλογράμμου που φαίνεται στην **Εικόνα 38**, θεωρώντας ως κορυφές τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  έχει διαστάσεις που ορίζονται από δύο αποστάσεις  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}} = 13.3871(9) \text{ \AA}$ , η μικρή διαγώνιος είναι ίση με  $17.0968(15) \text{ \AA}$  δηλ. ίση με το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c, και η μεγάλη διαγώνιος είναι ίση με  $20.6048(3) \text{ \AA}$ . Οι γωνίες του παραλληλογράμμου είναι  $79.37$  και  $100.63^\circ$ . Τα μεθόξυ ανιόντα βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος, και εντός των πόρων του πολυμερούς. Τα διδιάστατα πλέγματα αναπτύσσονται παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο της διαγωνίου του *ab* επιπέδου και διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο  $2\text{D}(4,4)$ . Στην **Εικόνα 39** απεικονίζεται μέρος του τριδιάστατου αλληλοδιεισδυόμενου  $2\text{D}(4,4)$  πλέγματος του **2** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c, όπου φαίνονται οι πόροι του πολυμερούς μέσα στους οποίους βρίσκονται εγκλωβισμένα τα ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος. Οι πόροι του πλέγματος στο **2** καταλαμβάνουν όγκο  $1549.82 \text{ \AA}^3$ , ποσοστό  $42.7\%$  του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Στο **Εικόνα 7** φαίνεται η κυματιστή δομή των  $2\text{D}$  πλεγμάτων που αλληλοδιεισδύονται για το σχηματισμό της τελικής τριδιάστατης δομής. Στο αντίστοιχο πολυμερές **1** τα  $2\text{D}$  πλέγματα είναι επίπεδα και οι πόροι έχουν διαφορετικό **Εικόνα** από ότι στο **2**.

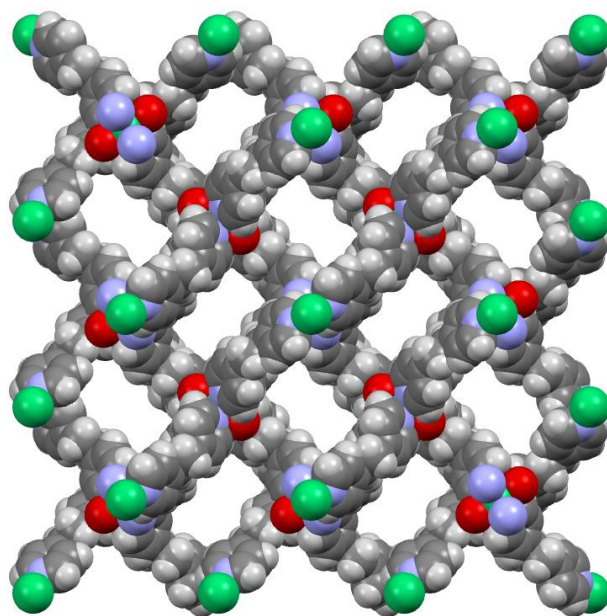


**Εικόνα 37:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **2**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $1-x, 1-y, z$ ; (")  $0.5-y, 1.5-x, 0.5+z$ ; ("" )  $0.5+y, 0.5-x, -0.5+z$ .





**Εικόνα 38:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του 2.



**Εικόνα 39:** Το αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης 2 κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα  $\text{MeO}^-$  ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας).

**Πίνακας 6:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης 2.

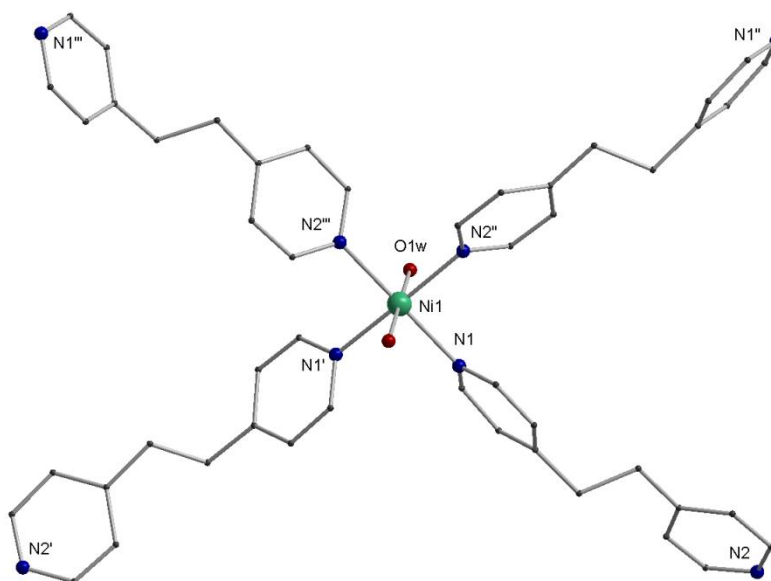
| Μήκη δεσμών         |          |                      |          |
|---------------------|----------|----------------------|----------|
| Ni(1)-O(1w)         | 2.091(6) | Ni(1)-N(1')          | 2.113(6) |
| Ni(1)-O(1w')        | 2.091(6) | Ni(1)-N(2'')         | 2.139(6) |
| Ni(1)-N(1)          | 2.113(6) | Ni(1)-N(2''')        | 2.139(6) |
| Γωνίες δεσμών       |          |                      |          |
| O(1w)-Ni(1)-O(1w')  | 179.0(3) | N(1')-Ni(1)-N(2'')   | 90.4(2)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(1')  | 89.0(3)  | N(1)-Ni(1)-N(2'')    | 178.3(3) |
| O(1w)-Ni(1)-N(1')   | 91.7(3)  | O(1w')-Ni(1)-N(2''') | 89.3(2)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(1)   | 91.7(3)  | O(1w)-Ni(1)-N(2''')  | 90.0(2)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1)    | 89.0(3)  | N(1')-Ni(1)-N(2''')  | 178.3(3) |
| N(1)-Ni(1)-N(1')    | 89.3(3)  | N(1)-Ni(1)-N(2''')   | 90.4(2)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(2'') | 90.0(2)  | N(2'')-Ni(1)-N(2''') | 89.9(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(2'')  | 89.3(2)  |                      |          |

Πράξεις συμμετρίας: (') 1-x, 1-y, z; (") 0.5-y, 1.5-x, 0.5+z; (""') 0.5+y, 0.5-x, -0.5+z.

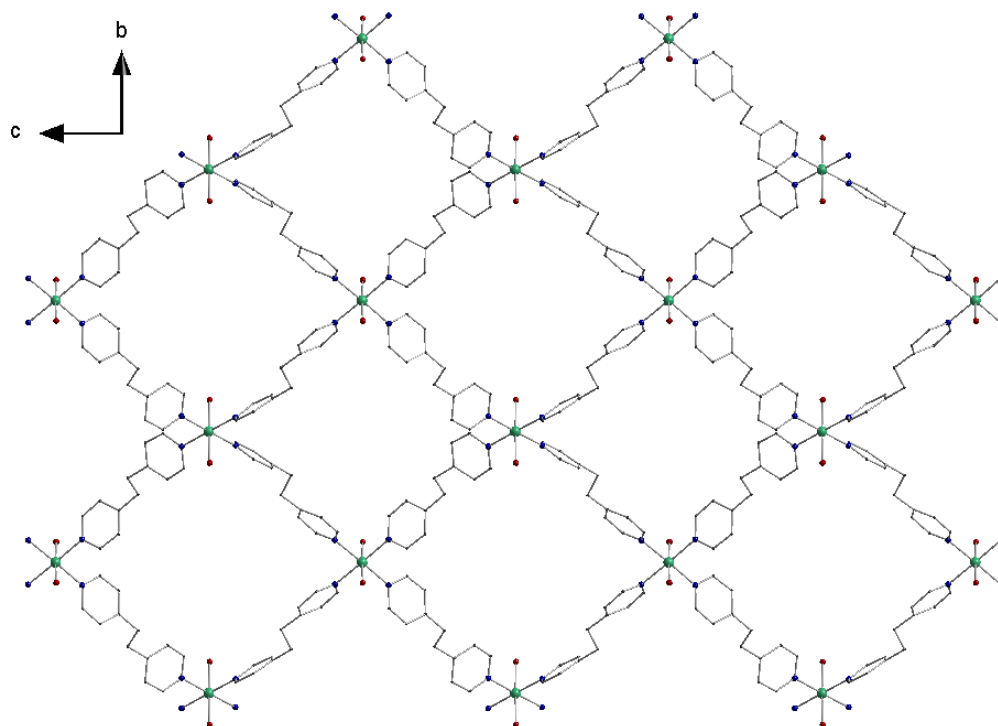
### 1.2.2.3. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$ (4)

Το πολυμερές ένταξης 4 είναι ουσιαστικά το ίδιο με το πολυμερές ένταξης 2. Τα δύο πολυμερή απομονώθηκαν από διαφορετική αναλογία  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{bra}$  και χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X μονοκρυστάλλου σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο γεγονός αυτό οφείλονται και οι μικρές διαφορές στις δομικές παραμέτρους των 2 και 4. Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bra και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο

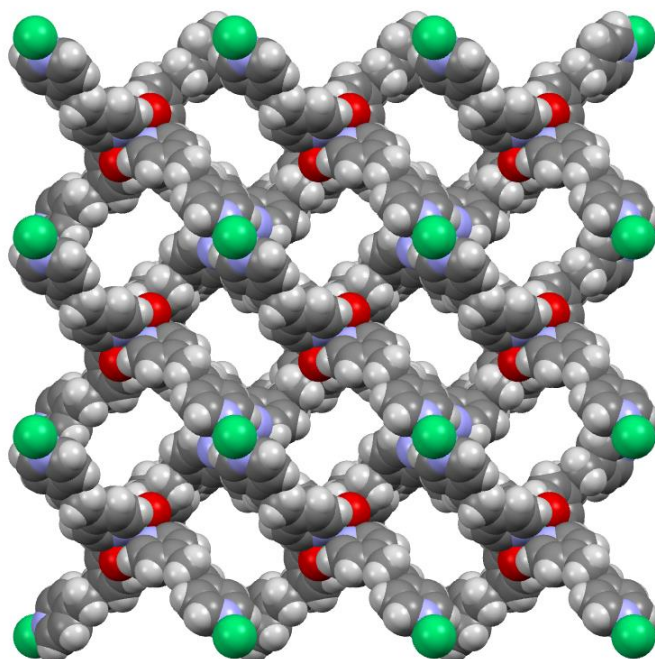
υποκαταστατών (**Εικόνα 40**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον Πίνακα 5. Κάθε υποκαταστάτης bpa εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (διεδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} = 167.5^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλέγμάτων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 41**. Η διάταξη παραλληλογράμμου που φαίνεται στην **Εικόνα 41**, θεωρώντας ως κορυφές τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  έχει διαστάσεις που ορίζονται από δύο αποστάσεις  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}} = 13.4130(16) \text{ \AA}$ , η μικρή διαγώνιος είναι ίση με  $17.1193(25) \text{ \AA}$  δηλ. ίση με το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c, και η μεγάλη διαγώνιος είναι ίση με  $20.6535(3) \text{ \AA}$ . Οι γωνίες του παραλληλογράμμου είναι  $79.31$  και  $100.69^\circ$ . Τα μεθόξυ ανιόντα βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος, και εντός των πόρων του πολυμερούς. Τα διδιάστατα πλέγματα αναπτύσσονται παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο της διαγωνίου του *ab* επιπέδου και διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4). Στην **Εικόνα 42** απεικονίζεται μέρος του τριδιάστατου αλληλοδιεισδυόμενου 2D(4,4) πλέγματος του **4** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c, όπου φαίνονται οι πόροι του πολυμερούς μέσα στους οποίους βρίσκονται εγκλωβισμένα τα ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος. Οι πόροι του πλέγματος στο **4** καταλαμβάνουν όγκο  $1564.49 \text{ \AA}^3$ , ποσοστό 42.8% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Στην **Εικόνα 42** φαίνεται η κυματιστή δομή των 2D πλεγμάτων που αλληλοδιεισδύονται για το σχηματισμό της τελικής τριδιάστατης δομής που είναι όμοια με τη δομή του **2**.



**Εικόνα 40:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **4**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $-x, -y, z$ ; (")  $0.5-y, 0.5-x, 0.5+z$ ; (""')  $-0.5+y, -0.5+x, 0.5+z$ .



**Εικόνα 41:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **4**.



**Εικόνα 42:** Το αλληλοδισυνδεδεμένο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **4** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα c στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα MeO<sup>-</sup> ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια H<sub>2</sub>O (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας).

**Πίνακας 7:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **4**.

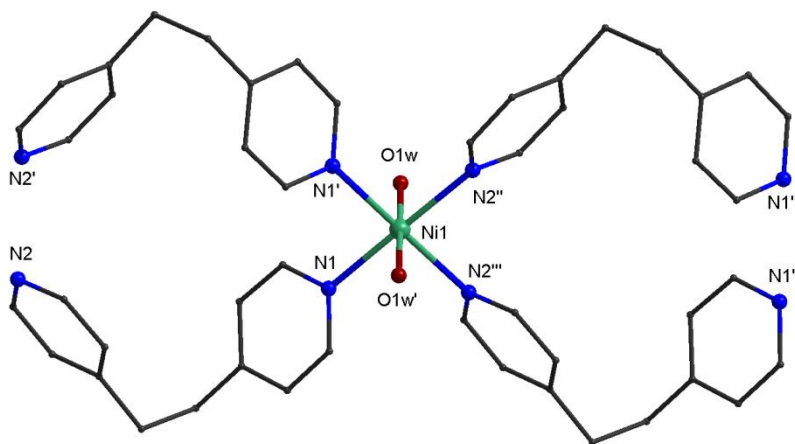
| Μήκη δεσμών         |          |                      |          |
|---------------------|----------|----------------------|----------|
| Ni(1)-O(1w)         | 2.095(7) | Ni(1)-N(1')          | 2.116(8) |
| Ni(1)-O(1w')        | 2.095(7) | Ni(1)-N(2'')         | 2.130(8) |
| Ni(1)-N(1)          | 2.116(8) | Ni(1)-N(2''')        | 2.130(8) |
| Γωνίες δεσμών       |          |                      |          |
| O(1w)-Ni(1)-O(1w')  | 177.9(5) | N(1')-Ni(1)-N(2'')   | 177.8(4) |
| O(1w')-Ni(1)-N(1')  | 90.3(3)  | N(1)-Ni(1)-N(2'')    | 90.2(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1')   | 88.2(3)  | O(1w')-Ni(1)-N(2''') | 89.8(3)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(1)   | 88.2(3)  | O(1w)-Ni(1)-N(2''')  | 91.7(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1)    | 90.3(3)  | N(1')-Ni(1)-N(2''')  | 90.2(3)  |
| N(1)-Ni(1)-N(1')    | 90.5(4)  | N(1)-Ni(1)-N(2''')   | 177.8(4) |
| O(1w')-Ni(1)-N(2'') | 91.7(3)  | N(2'')-Ni(1)-N(2''') | 89.1(5)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(2'')  | 89.8(3)  |                      |          |

Πράξεις συμμετρίας: (') -x, -y, z; (") 0.5-y, 0.5-x, 0.5+z; (""') -0.5+y, -0.5+x, 0.5+z.

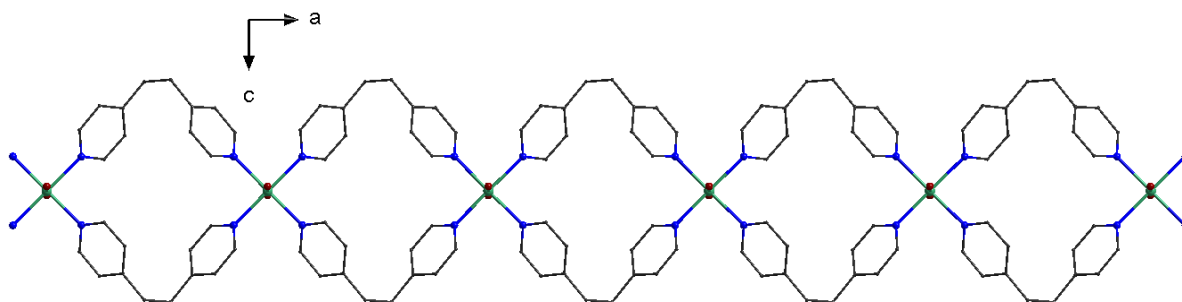
#### 1.2.2.4. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH}$ (**6**)

Το πολυμερές ένταξης **6** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , υπερχλωρικά ανιόντα  $\text{ClO}_4^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες bra και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών (**Εικόνα 43**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον Πίνακα 6. Κάθε υποκαταστάτης bra εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την gauche- διαμόρφωση (δίεδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}}$

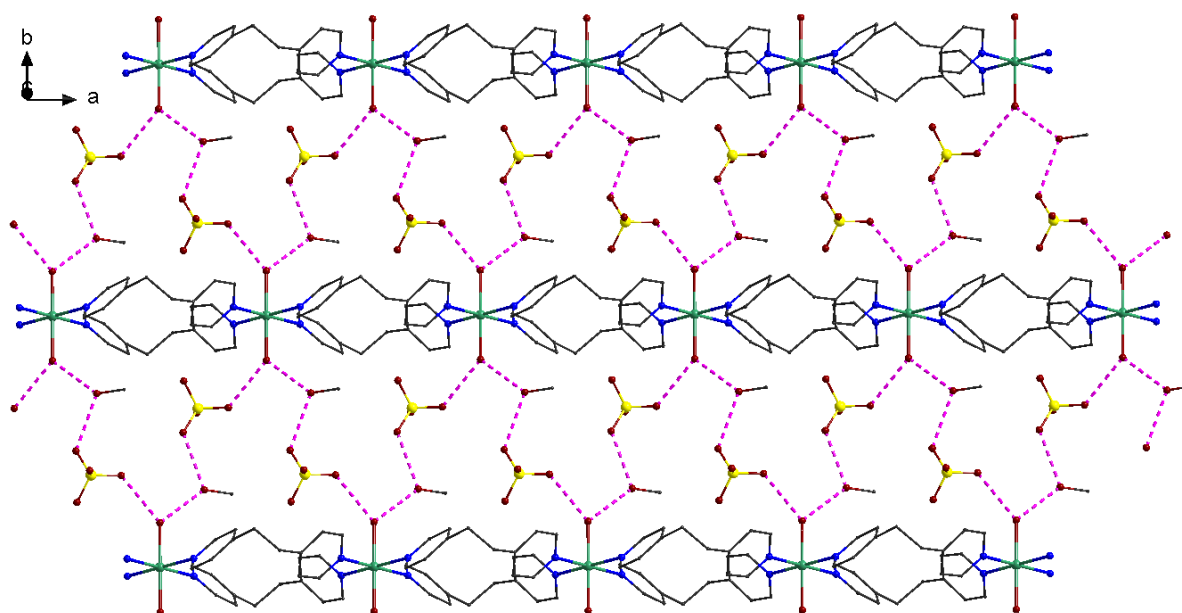
= 66.4 °) με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονοδιάστατης δομής όπως φαίνεται στην **Εικόνα 44**. Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στη μονοδιάστατη δομή είναι ίση με 9.6308(7) Å δηλ. είναι ίση με το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα a. Τα υπερχλωρικά ανιόντα και ο διαλύτης πλέγματος MeOH βρίσκονται εκτός της μονοδιάστατης δομής, πάνω και κάτω από αυτό και συγκρατούνται με υδρογονικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μέσω των ενταγμένων ύδατο υποκαταστατών [O(1w)-H(1wA)...O(2): O(1w)...O(2) = 2.798 Å, H(1wA)...O(2) = 1.919 Å, O(1w)-H(1wA)...O(2) = 174.2 °; O(1w)-H(1wB)...O(1m'): O(1w)...O(1m') = 2.650 Å, H(1wB)...O(1m') = 1.862 Å, O(1w)-H(1wB)...O(1m') = 176.5 °, (') = 0.5+x, 1-y, 0.5-z ]. Επίσης αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου και μεταξύ των υπερχλωρικών ανιόντων και των διαλυτών πλέγματος, O(1m)-H(1Om)...O(1): O(1m)...O(1) = 2.764 Å, H(1Om)...O(1) = 1.940 Å, O(1m)-H(1Om)...O(1) = 174.6 °]. Οι τρεις αυτοί δεσμοί υδρογόνου έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνδεση των μονοδιάστατων αλυσίδων μεταξύ τους και τη δημιουργία διδιάστατου υπερμοριακού πλέγματος που εκτείνεται παράλληλα στο ab κρυσταλλογραφικό επίπεδο (**Εικόνα 45**).



**Εικόνα 43:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης 6. Πράξεις συμμετρίας: (') x, 0.5-y, 0.5-z; (") 1+x, 0.5-y, 0.5-z; ("" ) 1+x, y, z.



**Εικόνα 44:** Η μονοδιάστατη δομή του πολυμερούς συμπλόκου **6**.



**Εικόνα 45:** Το διδιάστατο υπερμοριακό πλέγμα στη δομή του **6**.



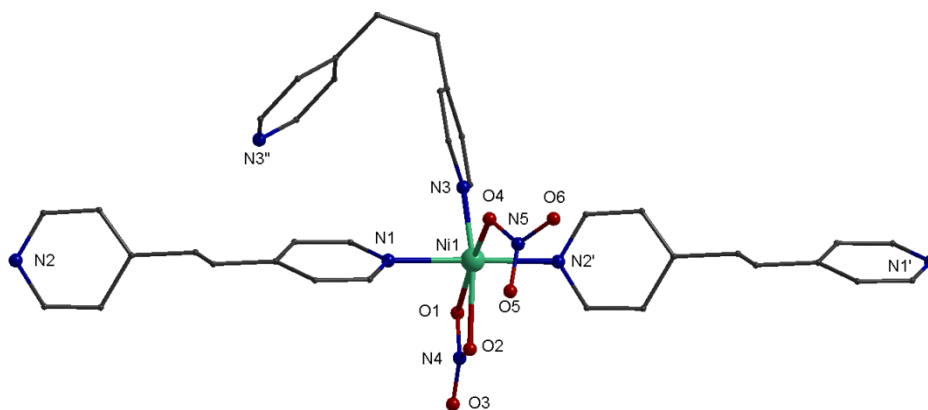
**Πίνακας 8:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **6**.

| Μήκη δεσμών         |          |                      |          |
|---------------------|----------|----------------------|----------|
| Ni(1)-O(1w)         | 2.090(2) | Ni(1)-N(1')          | 2.107(3) |
| Ni(1)-O(1w')        | 2.090(2) | Ni(1)-N(2'')         | 2.124(3) |
| Ni(1)-N(1)          | 2.107(3) | Ni(1)-N(2''')        | 2.124(3) |
| Γωνίες δεσμών       |          |                      |          |
| O(1w)-Ni(1)-O(1w')  | 179.6(2) | N(1)-Ni(1)-N(2'')    | 179.3(1) |
| O(1w)-Ni(1)-N(1)    | 89.2(1)  | N(1')-Ni(1)-N(2'')   | 90.1(1)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(1)   | 90.5(1)  | O(1w)-Ni(1)-N(1''')  | 89.7(1)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1')   | 90.5(1)  | O(1w')-Ni(1)-N(2''') | 90.6(1)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(1')  | 89.2(1)  | N(1)-Ni(1)-N(2''')   | 90.1(1)  |
| N(1)-Ni(1)-N(1')    | 90.6(1)  | N(1')-Ni(1)-N(2''')  | 179.3(1) |
| O(1w')-Ni(1)-N(2'') | 89.7(1)  | N(2'')-Ni(1)-N(2''') | 89.3(1)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(2'')  | 90.6(1)  |                      |          |

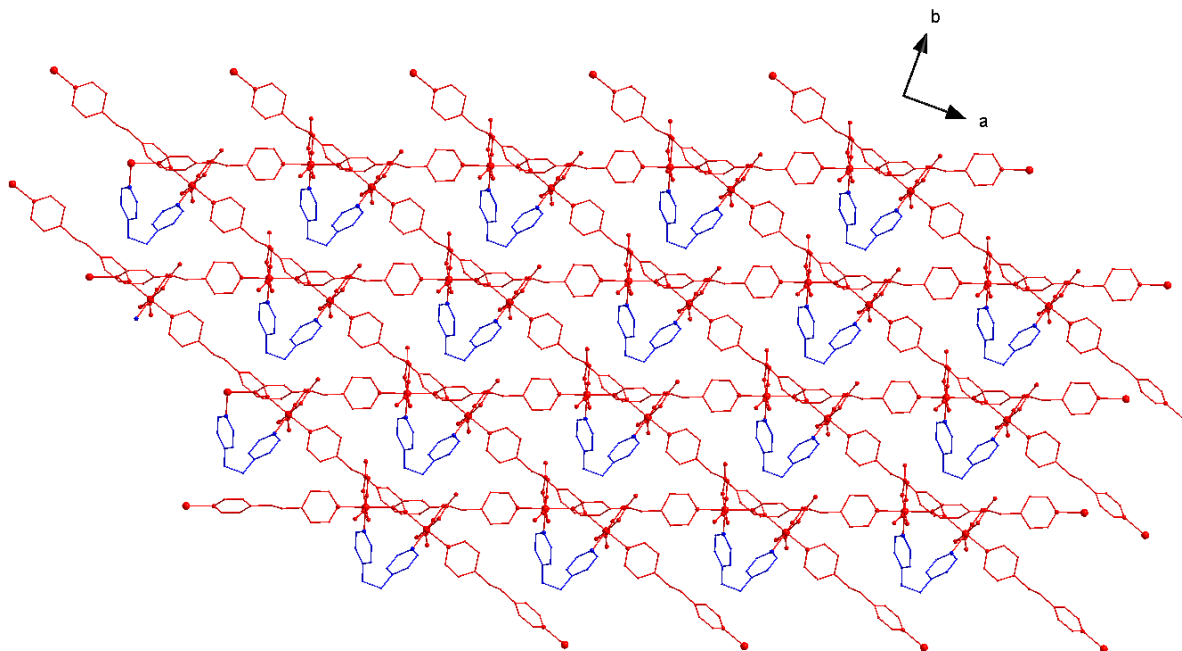
Πράξεις συμμετρίας: (')  $x, 0.5-y, 0.5-z$ ; (')  $1+x, 0.5-y, 0.5-z$ ; (')  $1+x, y, z$ .

### 1.2.2.5. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 0.5n\text{MeOH}$ (7)

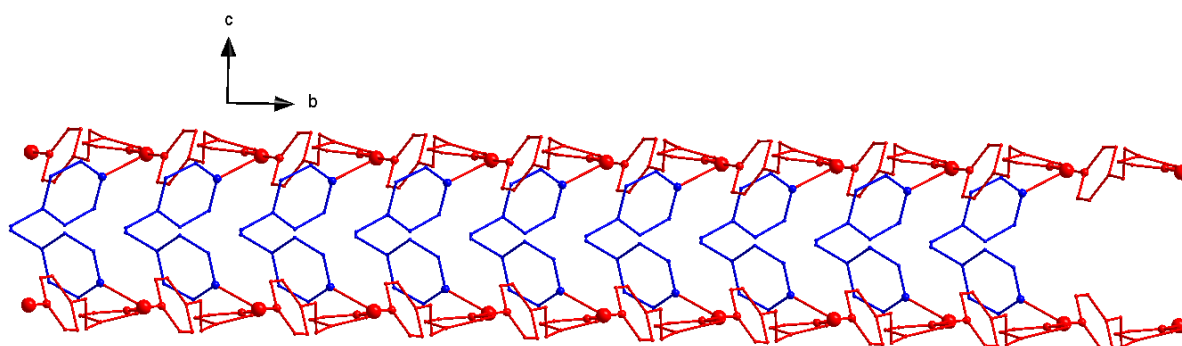
Το πολυμερές ένταξης **7** αποτελείται από το ουδέτερο σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$  και διαλύτες πλέγματος MeOH. Το περιβάλλον ένταξης γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τρία άτομα αζώτου που προέρχονται από τρεις υποκαταστάτες bra και τρία άτομα οξυγόνου που προέρχονται από δύο νιτράτο υποκαταστάτες (**Εικόνα 46**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον Πίνακα 7. Οι δύο νιτράτο- υποκαταστάτες υιοθετούν δύο διαφορετικούς τρόπους ένταξης, διδοντικό χηλικό και μονοδοντικό αντίστοιχα. Κάθε υποκαταστάτης bra εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά. Οι δύο υποκαταστάτες bra υιοθετούν την anti- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-}\text{C}_{\text{py}} = 178.8^\circ$ ) και γεφυρώνουν δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  με απόσταση  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}} = 13.506(2) \text{ \AA}$ , οδηγώντας στο σχηματισμό διδιάστατου πλέγματος (**Εικόνα 47**, κόκκινο πλέγμα) το οποίο εκτείνεται παράλληλα στο ab κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Ο τρίτος υποκαταστάτης bra υιοθετεί την gauche- διαμόρφωση (δίδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} = 54.2^\circ$ ) με αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ γειτονικών ιόντων  $\text{Ni}^{\text{II}}$  να είναι σημαντικά μικρότερη  $8.131(1) \text{ \AA}$  (**Εικόνα 47**, μπλε μόρια bra). Ο τρόπος σύνδεσης των διδιάστατων πλεγμάτων μέσω των gauche-bra υποκαταστατών φαίνεται στην **Εικόνα 48**. Ο διαλύτης πλέγματος MeOH συγκρατείται με υδρογονικούς δεσμούς που αναπτύσσονται με ένα μη ενταγμένο άτομο οξυγόνου του μονοδοντικού νιτράτο υποκαταστάτη  $[\text{O}(1\text{m})\cdots\text{O}(6') = 2.956 \text{ \AA}$ ,  $(') = 0.5-x, 0.5-y, -z$  ].



**Εικόνα 46:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]$  του πολυμερούς ένταξης **7**. Πράξεις συμμετρίας:  $(') 0.5+x, -0.5+y, 0.5-z$ ;  $('') -x, y, 0.5-z$ .



**Εικόνα 47:** Το διδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς 7. Με κόκκινο φαίνεται το πλέγμα που δημιουργείται μέσω των γεφυρωτικών bra υποκαταστατών με anti- διαμόρφωση και με μπλε φαίνονται οι bra υποκαταστάτες με gauche- διαμόρφωση.



**Εικόνα 48:** Το διδιάστατο πλέγμα του 7 όπως φαίνεται παράλληλα στο bc κρυσταλλογραφικό επίπεδο. Με μπλε τονίζονται οι υποκαταστάτες bra με gauche- διαμόρφωση.

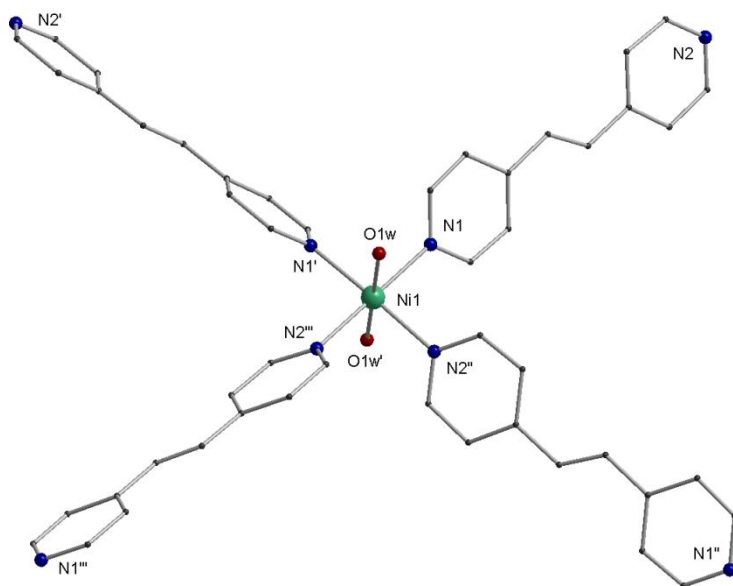
**Πίνακας 9:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο σύμπλοκο [Ni(bpa)<sub>1.5</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] του πολυμερούς ένταξης 7.

| Μήκη δεσμών      |          |                  |          |
|------------------|----------|------------------|----------|
| Ni(1)-N(3)       | 2.040(4) | Ni(1)-N(2')      | 2.090(3) |
| Ni(1)-O(4)       | 2.072(3) | Ni(1)-O(1)       | 2.104(3) |
| Ni(1)-N(1)       | 2.088(3) | Ni(1)-O(2)       | 2.171(4) |
| Γωνίες δεσμών    |          |                  |          |
| N(3)-Ni(1)-O(4)  | 92.1(1)  | N(1)-Ni(1)-O(1)  | 89.3(1)  |
| N(3)-Ni(1)-N(1)  | 89.9(1)  | N(2')-Ni(1)-O(1) | 91.8(1)  |
| O(4)-Ni(1)-N(1)  | 90.7(1)  | N(3)-Ni(1)-O(2)  | 157.1(2) |
| N(3)-Ni(1)-N(2') | 92.4(1)  | O(4)-Ni(1)-O(2)  | 110.4(2) |
| O(4)-Ni(1)-N(2') | 87.8(1)  | N(1)-Ni(1)-O(2)  | 86.1(1)  |
| N(1)-Ni(1)-N(2') | 177.3(1) | N(2')-Ni(1)-O(2) | 92.3(2)  |
| N(3)-Ni(1)-O(1)  | 96.8(1)  | O(1)-Ni(1)-O(2)  | 60.7(2)  |
| O(4)-Ni(1)-O(1)  | 171.1(1) |                  |          |

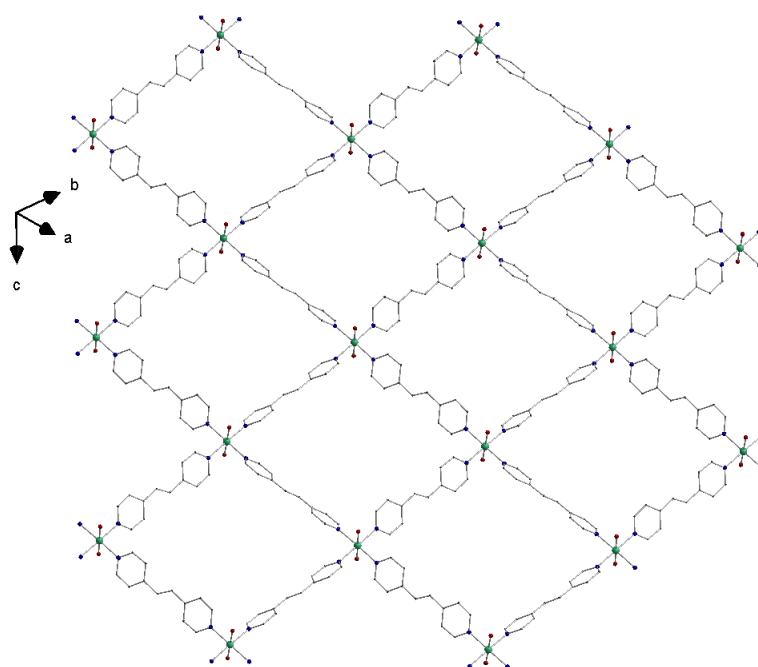
Πράξεις συμμετρίας: (') 0.5+x, -0.5+y, 0.5-z; (") -x, y, 0.5-z.

#### 1.2.2.6. Περιγραφή της δομής του συμπλόκου $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH} \cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$ (10)

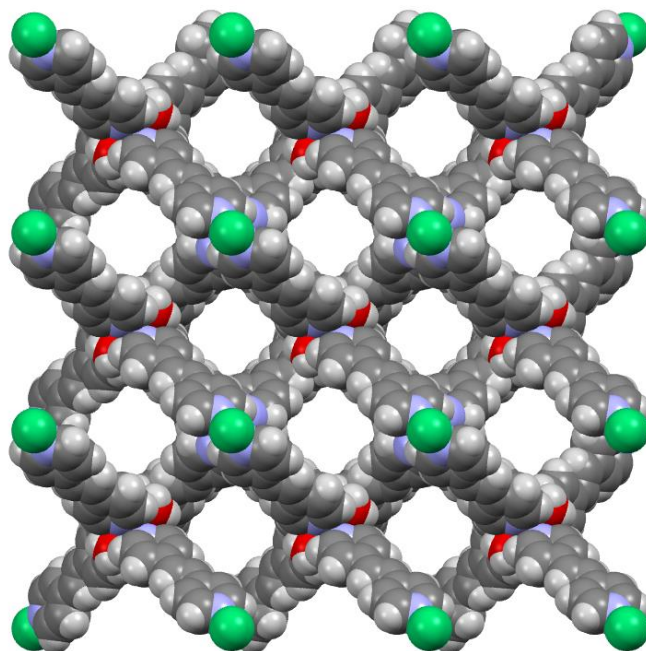
Το πολυμερές ένταξης **10** αποτελείται από το κατιονικό σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , νιτρικά ανιόντα  $\text{NO}_3^-$ , και διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ . Το περιβάλλον ένταξης του  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  είναι οκταεδρικό και αποτελείται από τέσσερα άτομα αζώτου που προέρχονται από τέσσερις υποκαταστάτες  $\text{bpe}$  και δύο άτομα οξυγόνου των δύο ύδατο υποκαταστατών (**Εικόνα 49**). Τα μήκη και οι γωνίες δεσμών γύρω από το ιόν  $\text{Ni}^{\text{II}}$  δίνονται στον Πίνακα 8. Κάθε υποκαταστάτης  $\text{bpe}$  εντάσσεται μέσω των πυριδινικών ατόμων αζώτου σε δύο ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  και δρα γεφυρωτικά υιοθετώντας την anti- διαμόρφωση (δίεδρη γωνία  $\text{C}_{\text{py}}\text{-C-C-C}_{\text{py}} = 179.1^\circ$ ) με αποτέλεσμα το σχηματισμό διδιάστατων πλεγμάτων όπως φαίνεται στην **Εικόνα 50**. Η διάταξη παραλληλογράμμου που φαίνεται στην **Εικόνα 50**, θεωρώντας ως κορυφές τα ιόντα  $\text{Ni}^{\text{II}}$  έχει διαστάσεις που ορίζονται από δύο αποστάσεις  $\text{Ni}^{\text{II}}\cdots\text{Ni}^{\text{II}} = 13.576(1) \text{ \AA}$ , η μικρή διαγώνιος είναι ίση με  $18.334(2) \text{ \AA}$  δηλ. ίση με το μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα  $c$ , και η μεγάλη διαγώνιος είναι ίση με  $20.028(1) \text{ \AA}$ . Οι γωνίες του παραλληλογράμμου είναι  $84.94$  και  $95.06^\circ$ . Τα νιτρικά ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος  $\text{MeOH}$  βρίσκονται εκτός του διδιάστατου πλέγματος, πάνω και κάτω από αυτό και συγκρατούνται με υδρογονικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μέσω των ενταγμένων ύδατο υποκαταστατών  $[\text{O}(1\text{w})\text{-H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1\text{m})]$ :  $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(1\text{m}) = 2.729 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1\text{m}) = 1.930 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(1\text{w})\text{-H}(1\text{wA})\cdots\text{O}(1\text{m}) = 160.5^\circ$ ;  $[\text{O}(1\text{w})\text{-H}(1\text{wB})\cdots\text{O}(1)]$  ( $x-1, y, z$ ):  $\text{O}(1\text{w})\cdots\text{O}(1) = 2.708 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1\text{wB})\cdots\text{O}(1) = 1.943 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(1\text{w})\text{-H}(1\text{wB})\cdots\text{O}(1) = 151.0^\circ$ ;  $[\text{O}(1\text{m})\text{-H}(1\text{Om})\cdots\text{O}(3)]$  ( $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ):  $\text{O}(1\text{m})\cdots\text{O}(3) = 2.745 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1\text{Om})\cdots\text{O}(3) = 1.683 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}(1\text{m})\text{-H}(1\text{Om})\cdots\text{O}(3) = 156.7^\circ$ . Τα διδιάστατα πλέγματα αναπτύσσονται παράλληλα στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο της διαγωνίου του  $ab$  επιπέδου και διεισδύουν το ένα μέσα στο άλλο σχηματίζοντας τελικά τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδύμενο  $2\text{D}(4,4)$ . Στην **Εικόνα 51** απεικονίζεται μέρος του τριδιάστατου αλληλοδιεισδύμενου  $2\text{D}(4,4)$  πλέγματος του **10** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$ , όπου φαίνονται οι πόροι του πολυμερούς μέσα στους οποίους βρίσκονται εγκλωβισμένα τα ανιόντα και οι διαλύτες πλέγματος. Οι πόροι του πλέγματος στο **10** καταλαμβάνουν όγκο  $1625.63 \text{ \AA}^3$ , ποσοστό  $44.2\%$  του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας. Στην **Εικόνα 51** φαίνεται η επίπεδη δομή των  $2\text{D}$  πλεγμάτων που αλληλοδιεισδύονται για το σχηματισμό της τελικής τριδιάστατης δομής που είναι όμοια με τη δομή του **1**.



**Εικόνα 49:** Το περιβάλλον ένταξης του ιόντος  $\text{Ni}^{\text{II}}$  στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **10**. Πράξεις συμμετρίας: (')  $-x, -y, z$ ; (")  $0.5-y, 0.5-x, 0.5+z$ ; (""')  $-0.5+y, -0.5+x, 0.5+z$ .



**Εικόνα 50:** Το διδιάστατο πλέγμα στη δομή του **10**.



**Εικόνα 51:** Το αλληλοδιδυόμενο 2D(4,4) τριδιάστατο πλέγμα του πολυμερούς ένταξης **10** κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα  $c$  στο οποίο φαίνονται οι πόροι μέσα στους οποίους εγκλωβίζονται τα  $\text{NO}_3^-$  ανιόντα και τα πλεγματικά μόρια  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (δεν παρουσιάζονται στο σχήμα για λόγους ευκρίνειας).

**Πίνακας 10:** Μήκη (Å) και γωνίες δεσμών (°) στο κατιόν  $[\text{Ni}(\text{bre})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  του πολυμερούς ένταξης **10**.

| Μήκη δεσμών          |          |                     |          |
|----------------------|----------|---------------------|----------|
| Ni(1)-O(1w)          | 2.068(7) | Ni(1)-N(2''')       | 2.101(7) |
| Ni(1)-O(1w')         | 2.068(7) | Ni(1)-N(1')         | 2.107(7) |
| Ni(1)-N(2'')         | 2.101(7) | Ni(1)-N(1)          | 2.107(7) |
| Γωνίες δεσμών        |          |                     |          |
| O(1w)-Ni(1)-O(1w')   | 178.8(4) | N(2'')-Ni(1)-N(1')  | 177.1(3) |
| O(1w')-Ni(1)-N(2'')  | 88.7(3)  | N(2''')-Ni(1)-N(1') | 91.4(2)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(2'')   | 92.2(3)  | O(1w')-Ni(1)-N(1)   | 90.6(3)  |
| O(1w')-Ni(1)-N(2''') | 92.2(3)  | O(1w)-Ni(1)-N(1)    | 88.6(3)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(2''')  | 88.6(3)  | N(2'')-Ni(1)-N(1)   | 91.4(2)  |
| N(2'')-Ni(1)-N(2''') | 88.0(4)  | N(2''')-Ni(1)-N(1)  | 177.1(3) |
| O(1w')-Ni(1)-N(1')   | 88.6(3)  | N(1')-Ni(1)-N(1)    | 89.4(4)  |
| O(1w)-Ni(1)-N(1')    | 90.6(3)  |                     |          |

Πράξεις συμμετρίας: (') -x, -y, z; (") 0.5-y, 0.5-x, 0.5+z; (""') -0.5+y, -0.5+x, 0.5+z.



## Γ. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν δύο συστήματα αντίδρασης με σκοπό την σύνθεση πολυμερών ένταξης.

Το σύστημα αντίδρασης  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bra}$  σε διαλύτη  $\text{MeOH}$  με αναλογία αντιδρώντων 1:3 οδήγησε στην απομόνωση γαλαζοπράσινων κρυστάλλων που χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X ως το πολυμερές ένταξης με τύπο  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 0.2n\text{H}_2\text{O}$  (**1**). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η ίδια αντίδραση με αναλογία αντιδρώντων 1:2 σε συμφωνία με τη στοιχειομετρική αναλογία στον τύπο του **1** και απομονώθηκε το πολυμερές ένταξης **3** που ταυτοποιήθηκε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X και χαρακτηρίστηκε ως το πολυμερές **1**. Τα πολυμερή ένταξης **1** και **3** παρουσιάζουν τριδιάστατο πλέγμα με δομή που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4). Από το ίδιο σύστημα αντίδρασης με αναλογία αντιδρώντων 1:2 απομονώθηκαν επίσης σκούροι μπλε κρύσταλλοι του πολυμερούς ένταξης με τύπο  $[\text{Ni}(\text{bra})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 0.5n\text{MeOH}$  (**7**) και διδιάστατη δομή. Οι διαφορές μεταξύ των πλεγμάτων των **1** και **7** οφείλονται στη διαφορετική διαμόρφωση που λαμβάνει ο υποκαταστάτης bra ο οποίος μπορεί να εμφανίσει την anti- και gauche- διαμόρφωση λόγω στροφής γύρω από τον άξονα  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ . Στο πολυμερές **1** όλοι οι υποκαταστάτες bra υιοθετούν την anti- διαμόρφωση με αποτέλεσμα το σχηματισμό 2D πλεγμάτων που βασίζονται σε δομή παραλληλογράμμου, τα οποία αλληλοδιεισδύουν και οδηγούν στο τελικό 3D πλέγμα. Στο πολυμερές **7** οι δύο υποκαταστάτες υιοθετούν την anti- διαμόρφωση και σχηματίζουν το 2D πλέγμα ενώ ο τρίτος υποκαταστάτης bra υιοθετεί την gauche- διαμόρφωση και δεν επιδρά στην τοπολογία του πλέγματος.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση του διαλύτη στο προϊόν της αντίδρασης και με την προσθήκη διαλύτη τολουολίου στο σύστημα αντίδρασης  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bra}$  σε  $\text{MeOH}$  και σε αναλογίες αντιδρώντων 1:3, 1:2 και 1:1 απομονώθηκαν γαλαζοπράσινοι κρυστάλλοι που χαρακτηρίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X ως το πολυμερές ένταξης με τύπους  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.6n\text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n} \cdot 3.5n\text{H}_2\text{O}$  (**4**) και  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{OMe})_{2n}$  (**5**). Το πολυμερές **5** ταυτοποιήθηκε με μέτρηση της μοναδιαίας κυψελίδας. Τα πολυμερή ένταξης **2** και **4** παρουσιάζουν τριδιάστατο πλέγμα με δομή που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4). Είναι χαρακτηριστικό ότι στα πολυμερή **2** και **4**,

τα αλληλοδιεισδυόμενα 2D πλέγμα παρουσιάζουν κυματοειδή μορφή ενώ στα πολυμερή **1** και **3** είναι επίπεδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το διαφορετικό Εικόνα των πόρων. Στα πολυμερή **1-5** το ~45% του συνολικού όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας καταλαμβάνεται από τα αντισταθμιστικά μεθόξυ ανιόντα και τους διαλύτες πλέγματος.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του ανιόντος του άλατος μετάλλου στο προϊόν της αντίδρασης, μελετήθηκε το σύστημα  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bra}$  σε αναλογίες αντιδρώντων 1:1 και 1:2 σε διαλύτες MeOH, EtOH, MeCN,  $\text{Me}_2\text{CO}$ , THF,  $\text{MeNO}_2$ . Σε όλες τις περιπτώσεις καταβυθίζονταν μικροκρυσταλλικές σκόνες που δεν ήταν εφικτό να ταυτοποιηθούν. Από την αντίδραση σε MeOH με αναλογία αντιδρώντων 1:1 απομονώθηκαν γαλαζοπράσινοι κρύσταλλοι του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης  $[\text{Ni}(\text{bra})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH}$  (**6**). Οι πολυμερείς αλυσίδες του **6** συνδέονται μέσω δεσμών υδρογόνου με τελικό σχηματισμό διδιάστατου υπερμοριακού πλέγματος.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του οργανικού υποκαταστάτη, μελετήθηκε το σύστημα αντίδρασης  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bre}$  σε διαλύτες MeOH, MeOH/THF, MeOH/toluene, DMF και αναλογίες αντιδρώντων 1:3. Απομονώθηκαν γαλαζοπράσινοι κρύσταλλοι του πολυμερούς  $[\text{Ni}(\text{bre})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_{2n} \cdot 2n\text{MeOH} \cdot 0.7n\text{H}_2\text{O}$  (**10**) από MeOH/THF. Το πολυμερές **10** εμφανίζει τριδιάστατο πλέγμα που περιγράφεται ως αλληλοδιεισδυόμενο 2D(4,4) και είναι ανάλογο των πλεγμάτων των πολυμερών **2** και **4**.

Η κρυστάλλωση των πολυμερών **1-7** και **10** πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με τη μέθοδο της αργής εξάτμισης. Η επίδραση της αναλογίας των αντιδρώντων, των διαφορετικών ανιόντων, των διαφορετικών υποκαταστατών και οι διαλύτες αντίδρασης είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερών ένταξης με διαφορετική τοπολογία πλέγματος, 3D αλληλοδιεισδυόμενα 2D(4,4) (**1-5**, **10**), 2D (**7**) και 1D (**6**). Θα πρέπει να τονιστεί ότι η δυνατότητα του υποκαταστάτη bra να υιοθετεί τις διαμορφώσεις anti- και gauche- και η ταυτόχρονη συνύπαρξή τους σε διάλυμα υπήρξε καθοριστική για την απομόνωση πλεγμάτων διαφορετικής τοπολογίας και διαστάσεων στα πολυμερή ένταξης **1-7**. Η δυνατότητα ύπαρξης anti- και gauche- διαμόρφωσης του bra οφείλεται στην ύπαρξη του απλού δεσμού  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  στο μόριο και στη δυνατότητα στροφής των πυριδινικών δακτυλίων γύρω από αυτό τον δεσμό. Στον υποκαταστάτη bre δεν υπάρχει η δυνατότητα στροφής των πυριδινικών δακτυλίων σε διάλυμα λόγω της ύπαρξης διπλού δεσμού  $-\text{CH}=\text{CH}-$  στο μόριο.

Η χημική διερεύνηση των συστημάτων αντίδρασης  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bpa}$  και  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{bpe}$  σε διάφορους διαλύτες ή μίγματα διαλυτών και με διαφορετικές αναλογίες αντιδρώντων έδειξε την ευελιξία στο σχηματισμό κρυσταλλικών πλεγμάτων με διαφορετικές τοπολογίες, μεγέθη και Εικόνες πόρων που μπορούν να προταθούν για διαφορετικές εφαρμογές.

## Δ. Βιβλιογραφία

- [1] Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M., “Advanced Inorganic Chemistry”, 6th ed., Wiley, New York, USA, **(1999)**, pp. 375-376, 814-876, 1108-1129.
- [2] Nicholls D., “Complexes and First-Row Transition Elements”, *Macmillan*, London, **(1974)**, pp. 185-206.
- [3] Housecroft C.E., Sharpe A.G., “Inorganic Chemistry”, 3rd ed., *Pearson*, London, **(2008)**, pp. 722-732.
- [4] Τσαγκάρης Ι.Μ., «Ανόργανος Χημεία των Στοιχείων Μεταπτώσεως», Τόμος 1<sup>ος</sup>, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, **(1980)**, σελ. 167-182.
- [5] α) Carplus P.A., Pearson M.A., Hausinger R.P., 70 Years of Crystalline Urease: What Have We Learned?, *Acc. Chem. Res.* 30 **(1997)** 330-337.  
β) Barrios A.M., Lippard S., *J. Am. Chem. Soc.* 122 **(2000)** 9172.
- [6] Δερμιτζάκη Δ., «Σε Αναζήτηση Μονομοριακών Μαγνητών και Μαγνητικών Ψυκτών: Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Συμπλόκων των Ni(II), Cu(II), και Ετερομεταλλικών Πλειάδων Cu(II)-Λανθανιδίων(III)», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, **(2015)**, σελ. 29-38.
- [7] Batten S. R., Neville S. M., Turner D. R., *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, RSC Publishing, Cambridge, **(2009)**.
- [8] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2004)**, 43, 2334.
- [9] Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Science* **(2002)**, 295, 469.
- [10] Kitagawa S., Matsuda R., *Coord. Chem. Rev.* **(2007)**, 251, 2490.
- [11] Murray L. J., Dinca M., Long J. R., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1294.
- [12] Morris R. E., Wheatley P. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2008)**, 47, 4966.
- [13] Li J.-R., Kuppler R. J., Zhou H.-C., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1477.
- [14] Lee J., Farha O. K., Roberts J., Scheidt K. A., Nguyen S. T., Hupp J. T., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1450.
- [15] Ma L., Abney C., Lin W., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1248.
- [16] Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J. F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y. K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R., *Nat Mater* **(2010)**, 9, 172.
- [17] Huxford R. C., Della Rocca J., Lin W., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **(2010)**, 14, 262.
- [18] Park K. S., Ni Z., Cote A. P., Choi J. Y., Huang R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Early Ed* **(2006)**, 103, 10186.
- [19] Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P., *J. Am. Chem. Soc.* **(2008)**, 130, 13850.
- [20] Kandiah M., Nilsen M. H., Usseglio S., Jakobsen S., Olsbye U., Tilset M., Larabi C., Quadrelli E. A., Bonino F., Lillerud K. P., *Chem. Mater.* **(2010)**, 22, 6632.
- [21] Hoskins B. F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.* **(1989)**, 111, 5962.
- [22] Hoskins B. F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.* **(1990)**, 112, 1546.
- [23] Robson R., *Dalton Trans.* **(2008)**, 5113.

- [24] Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **(1997)**, 36, 1725.
- [25] Seki K., Mori W., *J. Phys. Chem. B* **(2002)**, 106, 1380.
- [26] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J., *Pure and Appl. Chem.* **(2013)**, 85,1715.
- [27] Öhrström L., *Crystals* **(2015)**, 5, 154.
- [28] Wright P. A., *Microporous Framework Solids*, RSC, **2008**.
- [29] Batten S. R., Champness N. R., Chen X. M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J., *CrystEngComm* **(2012)**, 14, 3001.
- [30] Connelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton A. T., Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC recommendations, International Union of Pure and Applied Chemistry, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **2005**, <http://www.iupac.org/nc/home/publications/iupac-books/books-db/bookdetails>.
- [31] Desiraju G.R., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **(1995)**, 34, 2311.
- [32] Aakeroy C. B., Champness N. R., Janiak C., *CrystEngComm* **(2010)**, 12, 22.
- [33] a. Livage C., Egger C., Nogues M., Férey G., *J. Mater. Chem.* **(1998)**, 8, 2743, b. Long L.-S., Chen X.-M., Tong M.-L., Sun Z.-G., Ren Y.-P., Huang R.-B., Zheng L.-S., *Dalton Trans* **(2001)**, 2888, c. Livage C., Egger C., Férey G., *Chem. Mater.* **(1999)**, 11, 1546, d. Forster P. M., Burbank A. R., Livage C., Férey G., Cheetham A. K., *Chem. Commun.* **(2004)**, 368, e. Livage C., Egger C., Férey G., *Chem. Mater.* **(2001)**, 13, 410.
- [34] Juan-Alcañiz J., Gielisse R. A. M., Lago A. B., Ramos-Fernandez E. V., SerraCrespo P., Devic T., Guillou N., Serre C., Kapteijn F., Gascon J., *Catal. Sci. Technol.* **(2013)**, 3, 2311.
- [35] Goesten M. G., Juan-Alcañiz J., Ramos-Fernandez E. V., Sai Sankar Gupta K. B., Stavitski E., Van Bekkum H., Gascon J., Kapteijn F., *J. Catal.* **(2011)**, 281, 177.
- [36] Hao H. M., Huang F. P., Bian H. D., Yu Q., Sun X. L., Liang H., *Polyhedron* **(2011)**, 30, 2099.
- [37] Loiseau T., Férey G., *J. Fluorine Chem.* **(2007)**, 128, 413.
- [38] Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **(1999)**, 1799.
- [39] Kato M., Fujihara T., Yano D., Nagasawa A., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1460.
- [40] Sague J. L., Meuwly M., Fromm K. M., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1542.
- [41] Noro S.-I., Horike S., Tanaka D., Kitagawa S., Akutagawa T., Nakamura T., *Inorg. Chem.* **(2006)**, 45, 9290.
- [42] Férey G., Haouas M., Loiseau T., Taulelle F., *Chem. Mater.* **(2014)**, 26, 299.
- [43] Guo Y., Liu Z.-Q., Zhao B., Feng Y.-H., Xu G.-F., Yan S.-P., Cheng P., Wang Q.-L., Liao D.-Z., *CrystEngComm* **(2009)**, 11, 61.
- [44] Pal S., Jagadeesan D., Gurunatha K. L., Eswaramoorthy M., Maji T. K., *J. Mater. Chem.* **(2008)**, 18, 5448.
- [45] Bradshaw D., Claridge J. B., Cussen E. J., Prior T. J., Rosseinsky M.J., *Acc. Chem. Res.* **(2005)**, 38, 273.
- [46] Fang Q. R., Zhu G. S., Xue M., Wang Z. P., Sun J. Y., Qiu S. L., *Crystal Growth & Design* **(2008)**, 8, 319.
- [47] Mingyan Ma, Preparation and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Biological Applications, Doctoral Thesis, *Ruhr-Universität Bochum*, **(2011)**.

- [48] Eddaoudi M., Moler D. B., Li H. L., Chen B. L., Reineke T. M., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Acc. Chem. Res.* **(2001)**, 34, 319.
- [49] Gutschke S. O. H., Price D. J., Powell A. K., Wood P. T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2001)**, 40, 1920.
- [50] Prior T. J., Rosseinsky M. J., *Chem. Commun.* **(2001)**, 495.
- [51] Yaghi O. M., Li H. L., Groy T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **(1996)**, 118, 9096.
- [52] Furukawa H., Cordova K. E., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Science* **(2013)**, 341, 6149.
- [53] Mehrotra R.C., Bohra R., Metal Carboxylates, *Academic Press*, London, **1983**.
- [54] Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., *Wiley*, New York, **1988**.
- [55] Papaefstathiou G. S., Perlepes S. P., *Comment Inorg Chem* **(2002)**, 23, 249.
- [56] Zhang J., Matsushita M. M., Kong X. X., Abe J., Iyoda T., *J. Am. Chem. Soc.* **(2001)**, 123, 12105.
- [57] Davidson G. J. E., Loeb S. J., *Angew. Chem., Int. Ed.* **(2003)**, 42, 74.
- [58] Lee E. S., Heo J. S., Kim K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **(2000)**, 39, 2699.
- [59] Deng H. X., Doonan C. J., Furukawa H., Ferreira R. B., Towne J., Knobler C. B., Wang B., Yaghi O. M., *Science* **(2010)**, 327, 846.
- [60] Wu H., Zhou W., Yildirim T., *J. Am. Chem. Soc.* **(2009)**, 131, 4995.
- [61] Wriedt M., Zhou H. C., *Dalton Trans.* **(2012)**, 41, 4207.
- [62] Gustafsson M., Bartoszewicz A., Martin-Matute B., Sun J. L., Grins J., Zhao T., Li Z. Y., Zhu G. S., Zou X. D., *Chem. Mater.* **(2010)**, 22, 3316.
- [63] Yang Q. F., Cui X. B., Chen Y., Wang Z., Yu J. H., Xu J. Q., Wang T. G., *Inorg. Chem. Commun.* **(2011)**, 14, 320.
- [64] Tranchemontagne D. J., Mendoza-Cortes J. L., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1257.
- [65] Sun H.-L., Wang Z.-M., Gao S., Batten S. R., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1796.
- [66] Du M., Zhang Z.-H., Wang X.-G., Tang L.-F., Zhao X.-J., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1855.
- [67] Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., *J. Solid State Chem.* **(2005)**, 178, 2452.
- [68] Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., *Cryst. Growth Des.* **(2008)**, 8, 519.
- [69] Férey G., Cheetham A. K., *Science* **(1999)**, 283, 1125.
- [70] Li H., Laine A., O’Keeffe M., Yaghi O. M., *Science* **(1999)**, 283, 1145.
- [71] Férey G., *Science* **(2001)**, 289, 994.
- [72] Férey G., *J. Solid State Chem.* **(2000)**, 152, 37.
- [73] Müller A., Krickemeyer E., Bögge H., Schmidtman M., Roy S., Berkle A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2002)**, 41, 3604.
- [74] Müller A., Das S. K., Talismanov S., Roy S., Beckmann E., Bögge H., Schmidtman M., Merca A., Berkle A., Allouche L., Zhou Y., Zhang L. , *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2003)**, 42, 5039.
- [75] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., *Acc. Chem. Res.* **(2005)**, 38, 217.
- [76] Walton K. S., Snurr R. Q., *J. Am. Chem. Soc.* **(2007)**, 129, 8552.
- [77] Farha O. K., Wilmer C. E., Eryazici I., Hauser B. G., Parilla P. A., O’Neil K., Sarjeant A. A., Nguyen S. T., Snurr R. Q., Hupp J. T., *J. Am. Chem. Soc.* **(2012)**, 134, 9860.

- [78] Cronin L., Kögerler P., Müller A., *J. Solid State Chem.* **(2000)**, 152, 57.
- [79] Müller A., Das S. K., Krickemeyer E., Kögerler P., Bögge H., Schmidtman M., *Solid State Sci.* **(2000)**, 2, 847.
- [80] Férey G., *Chem Mater* **(2001)**, 13, 3084.
- [81] Custelcean R., Moyer B. A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **(2007)**, 1321.
- [82] Demessence A., D'Alessandro D. M., Foo M. L., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **(2009)**, 131, 8784.
- [83] Dalrymple S. A., Shimizu G. K. H., *Chem. Eur. J.* **(2002)**, 8, 3010.
- [84] Noro S., Kitaura R., Kondo M., Kitagawa S., Ishii T., Matsuzaka H., Yamashita M., *J. Am. Chem. Soc.* **(2002)**, 124, 2568.
- [85] Vilar R., *Eur. J. Inorg. Chem.* **(2008)**, 3, 357.
- [86] Tang J., Costa J. S., Pevec A., Kozlevcar B., Massera C., Roubeau O., Mutikainen I., Turpeinen U., Gamez P., Reedijk J., *Cryst. Growth Des.* **(2008)**, 8, 1005.
- [87] Diaz P., Buchholz J. B., Vilar R., White A. J. P., *Inorg. Chem.* **(2006)**, 45, 1617.
- [88] Custelcean R., *Chem. Soc. Rev.* **(2010)**, 39, 3675.
- [89] Reichert W. M., Holbrey J. D., Vigour K. B., Morgan T. D., Broker G. A., Rogers R. D., *Chem. Commun.* **(2006)**, 4767.
- [90] An J., Geib S. J., Rosi N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **(2009)**, 131, 8376.
- [91] Yu J., Cui Y., Xu H., Yang Y., Wang Z., Chen B., Qian G., *Nature Commun.* **(2013)**, 4, 2719.
- [92] Huang Y., Lin Z., Fu H., Wang F., Shen M., Wang X., Cao R., *ChemSusChem* **(2014)**, 7, 2647.
- [93] He Y.-P., Tan Y.-X., Zhang J., *Cryst. Growth Des.* **(2013)**, 13, 6.
- [94] βλ. p.χ. Davies K., Bourne S. A., Öhrström L., Oliver C. L., *Dalton Trans.* **(2010)**, 39, 2869.
- [95] a. Zhang M., Chen Y.-P., Zhou H.-C., *CrystEngComm* **(2013)**, 15, 9544, b. Zhang M., Bosch M., Zhou H.-C., *CrystEngComm* **(2015)**, 17, 996.
- [96] Wang Y., Wang X.-G., Yuan B., Shao C.-Y., Chen Y.-Y., Zhou B.-B., Li M.-S., An X.-M., Cheng P., Zhao X.-J., *Inorg. Chem.* **(2015)**, 54, 4456.
- [97] Ramaswamy P., Wong N. E., Shimizu G. K. H., *Chem. Soc. Rev.* **(2014)**, 43, 5913.
- [98] Pardo E., Train C., Gontard G., Boubekeur K., Fabelo O., Liu H., Dkhil B., Lloret F., Nakagawa K., Tokoro H., Ohkoshi S.-I., Verdaguer M., *J. Am. Chem. Soc.* **(2011)**, 133, 15328.
- [99] Colodrero R. M. P., Papathanasiou K. E., Stavgianoudaki N., Olivera-Pastor P., Losilla E. R., Aranda M. A. G., León-Reina L., Sanz J., Sobrados I., Choquesillo-Lazarte D., García-Ruiz J. M., Atienzar P., Rey F., Demadis K. D., Cabeza A., *Chem. Mater.* **(2012)**, 24, 3780.
- [100] Stock N., Biswas S., *Chem. Rev.* **(2012)**, 112, 933.
- [101] Yaghi O. M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T. L., *Acc. Chem. Res.* **(1998)**, 31, 474.
- [102] Lazuen-Garay A., Pichon A., James S. L., *Chem. Soc. Rev.* **(2007)**, 36, 846.
- [103] Friscic T., Trask A. V., Jones W., Motherwell W. D. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2006)**, 45, 7546.
- [104] Ni Z., Masel R. I., *J. Am. Chem. Soc.* **(2006)**, 128, 12394.
- [105] Son W. J., Kim J., Ahn W. S., *Chem. Commun.* **(2008)**, 6336.

- [106] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J., *J. Mater. Chem.* **(2006)**, 16, 626.
- [107] Dey C., Kundu T., Biswal B. P., Mallick A., Banerjee R., *Acta Cryst.* **(2014)**, B70, 3.
- [108] Byrappa K., Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology, Materials and Processing Technology*, Noyes Publications, New York, **(2002)**.
- [109] Rabenau A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **(1985)**, 24, 1026.
- [110] Li H., Eddaoudi M., Groy T. L., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **(1998)**, 120, 8571.
- [111] Wang C., Ying J. Y., *Chem. Mater.* **(1999)**, 11, 3113.
- [112] Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T., *Microporous Mesoporous Mater.* **(2009)**, 117, 111.
- [113] Millange F., Osta R. E., Medina M. E., Walton R. I., *Cryst. Eng. Commun.* **(2011)**, 13, 103.
- [114] Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **(2006)**, 128, 15255.
- [115] Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S. J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M., *Chem. Mater.* **(2009)**, 21, 1410.
- [116] Forster P. M., Stock N., Cheetham A. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2005)**, 44, 7608.
- [117] Pichon A., James S. L., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1839.
- [118] Kuroda R., Sato T., Imai Y., *CrystEngComm* **(2008)**, 10, 1881.
- [119] Garay A. L., Pichon A., James S. L., *Chem. Soc. Rev.* **(2007)**, 36, 846.
- [120] Henke S., *Metal-Organic Frameworks with Additional Flexible Substituents-Modulating Responsiveness, Gas Sorption Selectivity & Network Topologies*, Doctoral Thesis, Ruhr-Universität Bochum, **(2011)**.
- [121] Lin W., *J. Solid State Chem.* **(2005)**, 178, 2486.
- [122] Kaye S. S., Long J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **(2008)**, 130, 806.
- [123] Férey G., *Dalton Trans.* **(2009)**, 4400.
- [124] Cohen S. M., *Chem. Rev.* **(2012)**, 112, 970.
- [125] Tanabe K. K., Cohen S. M., *Chem. Soc. Rev.* **(2011)**, 40, 498.
- [126] Wang Z., Cohen S. M., *Chem. Soc. Rev.* **(2009)**, 38, 1315.
- [127] Karagiari O., Bury W., Mondloch J. E., Hupp J. T., Farha O. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **(2014)**, 53, 4530.
- [128] Li Y., Zou B., Xiao A., Zhang H., «Advances of Metal-Organic Frameworks in Energy and Environmental Applications», *Chin. J. Chem.* 2017, XX, 1—11 και αναφορές εκεί.
- [129] Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J. T., Farha O. K., Yildirim T., *J. Am. Chem. Soc.* **(2013)**, 135, 11887.
- [130] Hamon L., Serre C., Devic T., Loiseau T., Millange F., Férey G., De Weireld G. *J. Am. Chem. Soc.* **(2009)**, 131, 8775.
- [131] Lu Z.-Z., Zhang R., Li Y.-Z., Guo Z.-J., Zheng H.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **(2011)**, 133, 4172.
- [132] Pramanik S., Zheng C., Zhang X., Emge T. J., Li J. *J. Am. Chem. Soc.* **(2011)**, 133, 4153.
- [133] Takashima Y., Martinez V. M., Furukawa S., Kondo M., Shimomura S., Uehara H., Nakahama M., Sugimoto K., Kitagawa S. *Nat. Commun.* **(2011)**, 2, 168.
- [134] Achmann S., Hagen G., Kita J., Malkowsky I. M., Kiener C., Moos, R. *Sensors* **(2009)**, 9, 1574.
- [135] Antwi-Baah R., Liu H., «Recent Hydrophobic Metal-Organic Frameworks and Their Applications», *Materials* **(2018)**, 11, 2250 και αναφορές εκεί.



- [136] Mukherjee S., Kansara A.M., Saha D., Gonnade R., Mullangi D., Manna B., Desai A.V., Thorat S.H., Singh P.S., Mukherjee A. et al. An Ultrahydrophobic Fluorous Metal-Organic Framework Derived Recyclable Composite as a Promising Platform to Tackle Marine Oil Spills. *Chem. A Eur. J.* **(2016)**, 22, 10937–10943.
- [137] Sun Y., Sun Q., Huang H., Aguila B., Niu Z., Perman J.A., Ma S. A molecular-level superhydrophobic external surface to improve the stability of metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem. A* **(2017)**, 5, 18770–18776.
- [138] Liu C., Liu Q., Huang A. A superhydrophobic zeolitic imidazolate framework (ZIF-90) with high steam stability for efficient recovery of bioalcohols. *Chem. Commun.* **(2016)**, 52, 3400–3402.
- [139] Roy S., Suresh V.M., Maji T.K. Self-cleaning MOF: Realization of extreme water repellence in coordination driven self-assembled nanostructures. *Chem. Sci.* **(2016)**, 7, 2251–2256.
- [140] Zhang M., Xin X., Xiao Z., Wang R., Zhang L., Sun D. A multi-aromatic hydrocarbon unit induced hydrophobic metal-organic framework for efficient C2/C1 hydrocarbon and oil/water separation. *J. Mater. Chem. A* **(2017)**, 5, 1168–1175.
- [141] Qian X., Sun F., Sun J., Wu H., Xiao F., Wu X., Zhu G. Imparting surface hydrophobicity to metal organic frameworks using a facile solution-immersion process to enhance water stability for CO<sub>2</sub> capture. *Nanoscale* **(2017)**, 9, 2003–2008.
- [142] Liu Y., Zhao Y., Chen X., «Bioengineering of Metal-organic Frameworks for Nanomedicine», **(2019)**; 9(11): 3122-3133 και αναφορές εκεί.
- [143] Chen W.-H., Yu X., Cecconello A., Sohn Y.S., Nechushtai R., Willner I. Stimuli-responsive nucleic acid-functionalized metal–organic framework nanoparticles using pH-and metal-ion-dependent DNAzymes as locks. *Chem Sci.* **(2017)**; 8: 5769-80.
- [144] Chen W.H., Luo G.F., Sohn Y.S., Nechushtai R., Willner I. Enzyme-Driven Release of Loads from Nucleic Acid–Capped Metal–Organic Framework Nanoparticles. *Adv Funct Mater.* **(2019)**; 29: 1805341.
- [145] Park J., Jiang Q., Feng D., Mao L., Zhou H.-C.. Size-controlled synthesis of porphyrinic metal–organic framework and functionalization for targeted photodynamic therapy. *J Am Chem Soc.* **(2016)**; 138: 3518-25.
- [146] Lugade A.A., Moran J.P., Gerber S.A., Rose R.C., Frelinger J.G., Lord E.M. Local radiation therapy of B16 melanoma tumors increases the generation of tumor antigen-specific effector cells that traffic to the tumor. *J Immunol.* **(2005)**; 174: 7516-23.
- [147] Zhu W., Xiang G., Shang J., Guo J., Motevalli B., Durfee P., et al. Versatile Surface Functionalization of Metal–Organic Frameworks through Direct Metal Coordination with a Phenolic Lipid Enables Diverse Applications. *Adv Funct Mater.* **(2018)**; 28: 1705274.
- [148] Rochon F.D., Andruh M., Melanson R., *Can. J. Chem.* 76 **(1998)** 1564-1570.
- [149] Kim S.H., Park B.K., Song Y.J., Yu S.M., Koo H.G., Kim E.Y., Poong J.I., Lee J.H., Kim C., Kim S.-J., Kim Y., *Inorg. Chim. Acta* 362 **(2009)** 4119-4126.
- [150] Kim J.H., Bae J.M., Lee H.G., Kim N.J., Jung K.-D., Kim C., Kim S.-J., Kim Y., *Inorg. Chem. Commun.* 22 **(2012)** 1-5.
- [151] Rigaku/MSD **(2005)**. CrystalClear. Rigaku/MSD Inc., The Woodlands, Texas, USA.

- [152] (a) Sheldrick, G. M. **(2008)**. *Acta Cryst.* A64, 112-122. (b) Sheldrick, G. M. **(2015)**. *Acta Cryst.* C71, 3-8.
- [153] DIAMOND – Crystal and Molecular Structure Visualization, Ver. 3.1, Crystal Impact, Rathausgasse 30, 53111, Bonn, Germany.
- [154] Lazarou K.N. Psycharis V., Terzis A., Raptopoulou C.P., *Polyhedron* 30 **(2011)** 963-970 και αναφορές εκεί.

«Δηλώνω ρητά ότι, το κείμενο της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας δεν αποτελεί προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον»

**Φωντή Φανή**