



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων νέων  
Μέταλλο-Οργανικών Κατασκευών**

**ΑΛΕΞΙΟΣ ΠΛΕΣΣΑΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ  
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022**



## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων νέων Μέταλλο-Οργανικών Κατασκευών

**ΑΛΕΞΙΟΣ ΠΛΕΣΣΑΣ**

**A.M.:** 001822

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

ΙΩΑΝΝΗΣ Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

ΙΩΑΝΝΗΣ Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΜΕΘΕΝΙΤΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Καθ. Ιωάννης Παπαευσταθίου

Καθ. Χριστιάνα Μητσοπούλου

Αν. Καθ. Κωνσταντίνος Μεθενίτης

Καθ. Παναγιώτης Κυρίτσης

Αναπλ. Καθ. Ελένη Ευθυμιάδου

Επικ. Καθ. Αθανάσιος Χρυσανθόπουλος

Επικ. Καθ. Νικόλαος Τσουρέας

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 17/10/2022



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, μελετάται η χημεία ένταξης δισαμιδικών υποκαταστατών, που αποτελούν παράγωγα του διχλωριδίου είτε του οξαλικού είτε του τερεφθαλικού οξέος με 4 ή 5-άμινοσαλικυλικό οξύ ή και τερεφθαλικό οξύ. Με τους υποκαταστάτες αυτούς απομονώθηκαν 10 IR-MOF-74 από τα οποία τα 6 αποτελούν νέα προϊόντα ενώ τα υπόλοιπα 4 ήταν γνωστά από τη βιβλιογραφία. Επιπλέον συντέθηκαν και 6 νέα προϊόντα που αποτελούν παραμορφωμένα ανάλογα της οικογένειας των IR-MOF-74. Τα παραπάνω υλικά μελετήθηκαν ως προς τη ρόφηση γλυκόζης αλλά και ως τροποποιητές ηλεκτροδίου πάστας άνθρακα για τον μη ενζυματικό ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης στον ανθρώπινο ιδρώτα. Για τον ίδιο σκοπό συντέθηκαν και μελετήθηκαν και 3 σύμπλοκα του Cu(II) με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα (Πίνακας 14) που οδήγησαν και σε δημοσίευση, ενώ οι αντίστοιχες μελέτες με τα MOFs βρίσκονται ακόμα υπό επεξεργασία.

Παράλληλα οι ίδιοι υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν και με μέταλλα της λανθανιδικής σειράς, οδηγώντας στην απομόνωση 4 νέων πολυμερών ένταξης, τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί μονοκρυστάλλου, και των οποίων οι ιδιότητες και πιθανές εφαρμογές βρίσκονται ακόμα υπό μελέτη.

Τέλος συνεχίστηκε η μελέτη της οξικής σαλικυλαλδοξίμης, η οποία είχε ξεκινήσει κατά τη διάρκεια των σπουδών μου για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, με ιόντα της 3d σειράς, οδηγώντας στην απομόνωση 2 νέων προϊόντων, τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί μονοκρυστάλλου. Το πρώτο αποτελεί πολυμερές ένταξης δύο διαστάσεων (που εκτείνεται στην τρίτη μέσω δεσμών H) και έχει μελετηθεί για τις μαγνητικές του ιδιότητες, ενώ το δεύτερο απομονώθηκε πολύ πρόσφατα και οι ιδιότητές του είναι ακόμα υπό μελέτη.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** MOFs, Μεταλλο-Οργανικές Κατασκευές, Ρόφηση γλυκόζης, Ηλεκτροχημική ανίχνευση γλυκόζης, SMM, Μαγνήτες Μοναδικού Μορίου.



## **ABSTRACT**

In the present Ph.D. thesis, we study the coordination chemistry of bis amide ligands, synthesised by the dichloride of either oxalic or terephthalic acid and with 4 or 5-aminosalicylic acid and terephthalic acid. Using those ligands, 10 IR-MOF-74 were synthesised, 6 of them being new products, while the other 4 are known from the literature. Moreover, 6 new products were synthesised being deformed analogues of the IR-MOF-74 family. All the above materials were studied as glucose sorbents and as carbon-paste-electrode modifiers for the non-enzymatic electrochemical detection of glucose in human sweat. For the same purpose 3 Cu(II) complexes were also synthesised and studied, featuring very promising results which led to a publication, while the corresponding studies on the MOFs are still under way.

Meanwhile the same ligands were used with lanthanides, leading to 4 new coordination polymers, which were fully characterised with single crystal X-ray crystallography, and their properties and potential applications are still under study.

Finally, the study of acetic salicylaldoxime, which started during my Master's degree studies, was continued leading to 2 new products, which were fully characterised with single crystal X-ray crystallography. The first one is a two-dimensional coordination polymer (which extends to the third dimension via H bonds) and has been studied for its magnetic properties, while the latter was synthesised recently and is still under study.

**SUBJECT AREA:** Metal-Organic Frameworks

**KEYWORDS:** MOFs, Metal-Organic Frameworks, Glucose sorption, Glucose electrochemical detection, SMM, Single Molecule Magnet.





*“Εάν μπόρεσα να δω πιο μακριά, είναι γιατί στεκόμουν πάνω σε ώμους γιγάντων.”*

*Στη Ζωή, στον Κώστα, στον Στέλιο,*

*στην Εύα, στον Μάνθο, στον Μάνο,*

*στη Μαρία,*

*στην Φαίδρα*



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	15
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	23
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	25
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ .....	26
ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	29
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟ–ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ.....</b>	<b>31</b>
1.1 Ιστορική αναδρομή .....	31
1.2 Ορολογία .....	40
1.2.1 Πολυμερές ένταξης .....	40
1.2.2 Δίκτυο ένταξης .....	41
1.2.3 Μεταλλο–οργανική κατασκευή .....	42
1.2.4 Ασύμμετρη μονάδα .....	42
1.2.5 Μοναδιαία κυψελίδα.....	42
1.3 Ποικιλομορφία .....	42
1.4 Ιδιότητες – Εφαρμογές.....	43
1.4.1 Διαχωρισμός – Εξαγνισμός Αερίων .....	44
1.4.2 Αποθήκευση αερίων .....	45
1.4.3 Κατάλυση.....	48
1.4.4 Ανίχνευση .....	49
1.5 Τεχνικές σύνθεσης.....	52
<b>2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΜΕ MOFS.....</b>	<b>55</b>
2.1 Εισαγωγή στους ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές .....	55
2.2 Ανίχνευση ιόντων με MOFs .....	55
2.3 Ανίχνευση οργανικών ενώσεων με MOFs .....	56
2.4 Η γλυκόζη στον ανθρώπινο οργανισμό .....	57

2.5	Ανίχνευση γλυκόζης με MOFs .....	57
<b>3.</b>	<b>ΣΤΟΧΟΣ.....</b>	<b>61</b>
<b>4.</b>	<b>ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ</b>	<b>63</b>
	<b>63</b>	
4.1	Δονητικά Φάσματα στη Στερεά Κατάσταση .....	63
4.2	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) .....	63
4.3	Θερμικές Τεχνικές.....	63
4.4	Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ.....	63
4.5	Περίθλαση Ακτίνων Χ επί Μικροκρυσταλλικής Σκόνης (PXRD).....	64
4.6	Μαγνητικές Μετρήσεις .....	64
<b>5.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>65</b>
5.1	Αντιδραστήρια .....	65
5.2	Σύνθεση των υποκαταστατών .....	65
5.2.1	Σύνθεση του 4-υδροξυ-3-((υδροξυϊμινο)μεθυλ) βενζοϊκού οξέος (saoH <sub>2</sub> COOH) .....	66
5.2.2	Σύνθεση του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(διβενζοϊκού οξέος) (H <sub>2</sub> T-4BA) .....	67
5.2.3	Σύνθεση του 4,4'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> O-4SA) .....	68
5.2.4	Σύνθεση του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> T-4SA).....	69
5.2.5	Σύνθεση του 5,5'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> O-5SA) .....	70
5.2.6	Σύνθεση του 5,5'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυ-βενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> T-5SA).....	71
5.3	Σύνθεση των συμπλόκων .....	72
5.3.1	Σύνθεση του {[Mn <sub>4</sub> O(saoCOO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ]·11H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> ([Mn <sub>4</sub> ]).....	74
5.3.2	Σύνθεση των IR-MOF-74 .....	75
5.3.3	Σύνθεση των παραμορφωμένων IR-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>y</sub> .....	76

5.3.4	Σύνθεση του $(Et_4N)_{10}[Ni_3O(saoCOO)_3]_2 \cdot 22H_2O$ ( $[Ni_3]$ ) .....	76
5.3.5	Σύνθεση των Ln-1D .....	77
5.3.6	Σύνθεση συμπλόκων Cu.....	81
<b>6.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>83</b>
6.1	Δισαμιδικοί υποκαταστάτες.....	83
6.1.1	Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας .....	83
6.1.2	Δομικός χαρακτηρισμός .....	84
6.2	Ο υποκαταστάτης $saoH_2COOH$ .....	92
6.3	Ισοδικτυωτά MOF-74.....	95
6.3.1	Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας .....	95
6.3.2	Δομικός χαρακτηρισμός .....	99
6.3.3	Ιδιότητες – Εφαρμογές .....	110
6.4	Παραμορφωμένα MOF-74.....	115
6.4.1	Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας .....	115
6.4.2	Δομικός χαρακτηρισμός .....	116
6.4.3	Ιδιότητες – Εφαρμογές .....	118
6.5	Μονοδιάστατα πολυμερή λανθανιδών .....	123
6.5.1	Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας .....	123
6.5.2	Δομικός χαρακτηρισμός .....	125
6.6	Σύμπλοκα Cu .....	136
6.6.1	Δομικός χαρακτηρισμός .....	136
6.6.2	Ιδιότητες – Εφαρμογές .....	142
6.7	$[Mn_4]$ και $[Ni_3]$ .....	145
6.7.1	Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας .....	145
6.7.2	Δομικός χαρακτηρισμός .....	147
6.7.3	Ιδιότητες – Εφαρμογές .....	160
<b>7.</b>	<b>ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>165</b>

<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ .....</b>	<b>167</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ .....</b>	<b>168</b>
<b>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ.....</b>	<b>169</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....</b>	<b>171</b>
Φάσματα NMR των υποκαταστατών.....	171
Πίνακες ταινιών από τα φάσματα υπερύθρου .....	181
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>183</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς  $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{4,4',4''},\text{4'''}\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....32
- Εικόνα 2: Απεικόνιση του MOF-5. Χρωματικός κώδικας: Zn: μωβ, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....33
- Εικόνα 3: Γραφική αναπαράσταση του συνολικού αριθμού κρυσταλλογραφικών δομών πολυμερών ένταξης και ζεολίθων στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD από το 1934 έως και σήμερα. Σε ένθεση παρουσιάζεται εστιασμένη η περίοδος 1934-1970....34
- Εικόνα 4: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς HKUST-1. Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....35
- Εικόνα 5: Απεικόνιση των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b (αριστερά) και του τρισδιάστατου δικτύου του MIL-53 (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Cr: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....36
- Εικόνα 6: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς MIL-88. Χρωματικός κώδικας: Fe: πορτοκαλί, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.....37
- Εικόνα 7: Απεικόνιση των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c (αριστερά) και του τρισδιάστατου δικτύου του MOF-74 (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Zn: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας....38
- Εικόνα 8: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς ZIF-67. Χρωματικός κώδικας: Co: μωβ, C: γκρι, N: μπλε, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....39
- Εικόνα 9: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς UiO-66. Χρωματικός κώδικας: Zr: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.....40
- Εικόνα 10: Απεικόνιση του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης Ce-1D στο οποίο θα αναφερθούμε στην παράγραφο 6.5.2. Χρωματικός κώδικας: Ce: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....41
- Εικόνα 11: Απεικόνιση του δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης  $[\text{Mn}_4]$  στο οποίο θα αναφερθούμε στην παράγραφο 6.7.2. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....41
- Εικόνα 12: Γενική απεικόνιση μιας μοναδιαίας κυψελίδας στο τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα.....42

Εικόνα 13: Διάγραμμα συνεχούς απομάκρυνσης τετραϋδροθειοφαινίου από το φυσικό αέριο με την χρήση του HKUST-1. ....	45
Εικόνα 14: Διάγραμμα χωρητικότητας ευγενών αερίων σε φιάλες πληρωμένες με MOF-5 συγκριτικά με κενές φιάλες. ....	46
Εικόνα 15: Διάγραμμα χωρητικότητας H <sub>2</sub> σε φιάλες πληρωμένες με MOF, συγκριτικά με κενή φιάλη (77 K).....	48
Εικόνα 16: Κινητική μείωσης του δείκτη BCOD ακατέργαστων αποβλήτων συγκριτικά με τα επεξεργασμένα με HKUST-1 και την μέθοδο WHPCO.....	49
Εικόνα 17: Φάσμα UV για κάθε διαλύτη που έχει εμβαπτιστεί το MOF $\{[(WS_4Cu_4)I_2(dptz)_3] \cdot DMF\}_n$ , και φωτογραφία των εκάστοτε κρυστάλλων. ....	50
Εικόνα 18: Μεταβολές στο φάσμα φθορισμού του εναιωρήματος του $\{[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMA\}_n$ σε ξηρή EtOH, ύστερα από την προσθήκη διάφορων ποσοτήτων H <sub>2</sub> O. Μήκος κύματος διέγερσης: 350 nm.....	51
Εικόνα 19: Απεικόνιση της δομής της γλυκόζης. Χρωματικός κώδικας: C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.....	57
Εικόνα 20: Εστίαση στην περιοχή 0.35 – 0.65 V του 30 <sup>ου</sup> κύκλου κυκλικής βολταμετρίας (μαύρο) και ο διαχωρισμός των κορυφών οξειδωσης (πράσινο, μωβ.) ....	60
Εικόνα 21: Αναπαράσταση της τρισδιάστατα εκτυπωμένης φορετής συσκευής για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης στον ιδρώτα. ....	62
Εικόνα 22: Οι υποκαταστάτες R-saoH <sub>2</sub> και τα αντίστοιχα ανιόντα τους. ....	82
Εικόνα 23: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>2</sub> T-4BA (εστίαση στην περιοχή 7.5-13.5 ppm). ....	85
Εικόνα 24: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA (εστίαση στην περιοχή 6.5-14.5 ppm). ....	86
Εικόνα 25. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA (εστίαση στην περιοχή 105-175 ppm). ....	87
Εικόνα 26: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA (εστίαση στην περιοχή 6.6-12.6 ppm). ....	88
Εικόνα 27. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA (εστίαση στην περιοχή 105-175 ppm). ....	89



Εικόνα 28: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA (εστίαση στην περιοχή 6.5-12.5 ppm). .....	90
Εικόνα 29. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA (εστίαση στην περιοχή 100-175 ppm). .....	91
Εικόνα 30: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA (εστίαση στην περιοχή 6.8-12 ppm). .....	92
Εικόνα 31: Απεικόνιση της δομής της απλής σαλικυλαλδοξίμης.....	93
Εικόνα 32: Μηχανισμός σύνθεσης του 3-φορμυλ-4-υδροξυβενζοϊκού οξέος.....	93
Εικόνα 33: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH (εστίαση στην περιοχή 6.5-13 ppm). .....	94
Εικόνα 34. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH (εστίαση στην περιοχή 114-170 ppm). .....	95
Εικόνα 35: Απεικόνιση της δομής του άλατος [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](H <sub>2</sub> T-4SA)·3DMF. Χρωματικός κώδικας: Ni: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	97
Εικόνα 36: Συγκριτικό περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για τα προϊόντα που βασίζονται στους οξάλυλο-υποκαταστάτες. Με μαύρο φαίνεται το αντίστοιχο προϊόν της βιβλιογραφίας. <sup>83</sup> .....	99
Εικόνα 37: Συγκριτικό περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για τα προϊόντα που βασίζονται στους τερεφθαλούλο-υποκαταστάτες. Με μαύρο φαίνεται το αντίστοιχο προϊόν της βιβλιογραφίας. <sup>83</sup> .....	100
Εικόνα 38: Απεικόνιση του τρόπου γεφύρωσης του υποκαταστάτη στο κλασικό MOF-74. ....	101
Εικόνα 39. Αντιστοίχιση του τρόπου λειτουργίας των υποκαταστατών H <sub>4</sub> O-4SA (πάνω) και H <sub>4</sub> O-5SA (κάτω) στα IR-MOF-74. ....	101
Εικόνα 40. Αντιστοίχιση του τρόπου λειτουργίας των υποκαταστατών H <sub>4</sub> T-4SA (πάνω) και H <sub>4</sub> T-5SA (κάτω) στα IR-MOF-74.....	102
Εικόνα 41: Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του τρισδιάστατου δικτύου του MOF-74. ....	103
Εικόνα 42: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA. ....	104

Εικόνα 43: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA.....	105
Εικόνα 44: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA. ....	105
Εικόνα 45: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA.....	106
Εικόνα 46: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοίβαξη.....	107
Εικόνα 47: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοίβαξη.....	108
Εικόνα 48: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοίβαξη.....	109
Εικόνα 49: Φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοίβαξη.....	109
Εικόνα 50: Συγκριτική απεικόνιση του μεγέθους ενός μορίου γλυκόζης έναντι της διαμέτρου των καναλιών στο MOF-74 .....	110
Εικόνα 51: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό ανά επανάληψη. ....	112
Εικόνα 52: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό ανά επανάληψη σε διαφορετικές τιμές pH. ....	113
Εικόνα 53: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφορετικών συγκεντρώσεων γλυκόζης.....	114
Εικόνα 54: Αναπαράσταση των τριών πιθανών τρόπων ένταξης των μετάλλων στα προϊόντα M-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub> .....	116
Εικόνα 55: Φάσματα υπερύθρου των παραμορφωμένων MOF-74 και του μη παραμορφωμένου σε στοίβαξη. ....	117
Εικόνα 56: Εστίαση στη περιοχή 800 – 450 cm <sup>-1</sup> των φασμάτων υπερύθρου των παραμορφωμένων MOF-74 και του μη παραμορφωμένου σε υπέρθεση.....	117
Εικόνα 57: Βολταμογράφημα του Ni-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=6. ....	119

Εικόνα 58: Βολταμογράφημα του Ni-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=8. ....	120
Εικόνα 59: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>20</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).....	121
Εικόνα 60: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>40</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).....	121
Εικόνα 61: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).....	122
Εικόνα 62: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό σε υδατικά διαλύματα και διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφορετικών συγκεντρώσεων γλυκόζης με pH=4.....	123
Εικόνα 63: Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του Ce-1D. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Cl: κίτρινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.....	125
Εικόνα 64: Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του Ce-1D. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Cl: κίτρινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	126
Εικόνα 65: Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του Ce <sup>III</sup> . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης. ....	127
Εικόνα 66: Απεικόνιση του τρόπου γεφύρωσης του υποκαταστάτη. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	127
Εικόνα 67: Απεικόνιση της διάδοσης του πολυμερούς στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο a-c (πάνω) και στο a-b (κάτω). Οι ενταγμένοι διαλύτες και τα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	128
Εικόνα 68: Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του Nd <sup>III</sup> . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης. ....	129
Εικόνα 69: Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του Sm <sup>III</sup> . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης. ....	129

Εικόνα 70: Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του $Gd^{III}$ . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης. ....	130
Εικόνα 71: Περιθλασιγραφήματα ακτίνων X επί κόνεως για τα προϊόντα Ln-1D. Σύγκριση των πειραματικών μοτίβων (μπλε), με τα αντίστοιχα θεωρητικά, εξαγόμενα από τις κρυσταλλικές τους δομές (μαύρο).....	131
Εικόνα 72: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Ce-1D.....	132
Εικόνα 73: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Nd-1D.....	133
Εικόνα 74: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Sm-1D.....	134
Εικόνα 75: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Gd-1D. ....	135
Εικόνα 76: Φάσματα υπερύθρου των Ln-1D και του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA σε στοίβαξη. ....	136
Εικόνα 77: Απεικόνιση του περιβάλλοντος ένταξης του Cu(II) (α), της ασύμμετρης μονάδας του πολυμερούς (β) και της διάδοσης της πολυμερικής αλυσίδας κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου bc. Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: γαλάζιο. ....	137
Εικόνα 78: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Cu(PhCOO)].....	138
Εικόνα 79: Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου [Cu(Me-saoH) <sub>2</sub> ]. Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο. ....	139
Εικόνα 80: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Cu(Me-saoH) <sub>2</sub> ].	139
Εικόνα 81: Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου [Cu(Et-saoH) <sub>2</sub> ]. Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο. ....	140
Εικόνα 82: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Cu(Et-saoH) <sub>2</sub> ]. ...	140
Εικόνα 83: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Cu(PhCOO)]. ...	141
Εικόνα 84: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα [Cu(Me-saoH) <sub>2</sub> ] και [Cu(Et-saoH) <sub>2</sub> ]. ....	142
Εικόνα 85: Βολταμογραφήματα των τροποποιημένων ηλεκτροδίων σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4.....	143

Εικόνα 86: Βολταμογραφήματα του [Cu(PhCOO)]/ACE σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφόρων συγκεντρώσεων γλυκόζης. Σε ένθεση το γράφημα της γραμμικής συσχέτισης της έντασης του ηλεκτρικού σήματος ως προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης. ....	145
Εικόνα 87: Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του προϊόντος [Mn <sub>4</sub> ]. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για καλύτερη ευκρίνεια. ....	148
Εικόνα 88: Απεικόνιση του περιβάλλοντος ένταξης για τα τρισθενή (αριστερά) και το δισθενές (δεξιά) ιόν Mn. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, N: μπλε, O: κόκκινο. ....	149
Εικόνα 89: Απεικόνιση των διαφορετικών τρόπων λειτουργίας του υποκαταστάτη. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο. ....	150
Εικόνα 90: Απεικόνιση του δισδιάστατου δικτύου κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου bc. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H και ενταγμένοι διαλύτες παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	150
Εικόνα 91: Απεικόνιση (κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα b) του τρισδιάστατου δικτύου που σχηματίζεται μέσω δεσμών H μεταξύ των δισδιάστατων δικτύων ένταξης. Με πράσινο και με κίτρινο χρωματίζονται τα διαδοχικά 2D δίκτυα, ενώ με μπλε διακεκομμένες γραμμές οι δεσμοί H. ....	151
Εικόνα 92: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Mn <sub>4</sub> ]. ....	152
Εικόνα 93: Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του [Ni <sub>3</sub> ]. Χρωματικός κώδικας: Ni: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Τα άτομα H, οι διαλύτες και τα κατιόντα πλέγματος παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας. ....	153
Εικόνα 94: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Ni <sub>3</sub> ]. ....	154
Εικόνα 95: Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του δισδιάστατου δικτύου του [Mn <sub>4</sub> ]. ....	156
Εικόνα 96: Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του τρισδιάστατου δικτύου του [Mn <sub>4</sub> ]. Με μπλε διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι δεσμοί H μεταξύ των διαδοχικών 2D δικτύων. ....	157
Εικόνα 97: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Mn <sub>4</sub> ]. ....	158
Εικόνα 98: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Ni <sub>3</sub> ]. ....	159
Εικόνα 99: Φάσματα υπερύθρου των [Mn <sub>4</sub> ], [Ni <sub>3</sub> ] και του υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH σε στοίβαξη. ....	160

Εικόνα 100: Διάγραμμα της $\chi_{\text{M}}T$ ως προς την θερμοκρασία για το σύμπλοκο $[\text{Mn}_4]$ χρησιμοποιώντας το 3-J μοντέλο που φαίνεται σε ένθεση. ....	162
Εικόνα 101: Απεικόνιση των 3d τροχιακών του $\text{Ni}(\text{II})$ σε επίπεδο τετραγωνικό πεδίο υποκαταστατών. ....	163

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας ενεργειακού περιεχομένου και εκπομπών CO <sub>2</sub> για διάφορα καύσιμα. ....	47
Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας μεταλλο-οργανικών κατασκευών ως τροποποιητών ηλεκτροδίου για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης.....	58
Πίνακας 3: Συνοπτικός πίνακας όλων των υποκαταστατών που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. ....	65
Πίνακας 4: Συνοπτικός πίνακας όλων των συμπλόκων που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. ....	73
Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (1).....	75
Πίνακας 6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (18).....	77
Πίνακας 7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (19).....	78
Πίνακας 8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (20).....	79
Πίνακας 9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (21).....	80
Πίνακας 10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (22).....	81
Πίνακας 11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](H <sub>2</sub> T-4SA)·3DMF. ....	98
Πίνακας 12: Αλληλουχία ένταξης του πεντα-ενταγμένου κόμβου για το δίκτυο των MOF-74. ....	103
Πίνακας 13: Περιεχόμενα τεχνητού ιδρώτα.....	115
Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ανόργανες ενώσεις για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης σε ιδρώτα <sup>91</sup> . ....	144
Πίνακας 15: Δεσμοί H μεταξύ διαδοχικών 2D δικτύων.....	151
Πίνακας 16: Παράμετροι δεσμού σθένους για δεσμούς Ni-O και Ni-N.....	155

Πίνακας 17: Αλληλουχία ένταξης του τρι-ενταγμένου κόμβου για το δισδιάστατο δίκτυο του προϊόντος [Mn <sub>4</sub> ].....	156
Πίνακας 18: Αλληλουχία ένταξης του τετρα-ενταγμένου κόμβου για το τρισδιάστατο δίκτυο του προϊόντος [Mn <sub>4</sub> ].....	157
Πίνακας 19: Πίνακας αντιστοίχισης ξενόγλωσσων – ελληνικών όρων.....	167
Πίνακας 20: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους.....	168



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αντιδράσεις καύσης του H <sub>2</sub> και της κοινής βενζίνης. ....	47
Σχήμα 2: Προτεινόμενες αντιδράσεις οξειδωσης της γλυκόζης από Ni(IV) και Ni(III).....	60
Σχήμα 3: Αντίδραση σύνθεσης του 3-φορμυλο-4-υδροξυβενζοϊκού οξέος. ....	66
Σχήμα 4: Αντίδραση σύνθεσης του 4-υδροξυ-3-((υδροξυίμινο)μεθυλ) βενζοϊκού οξέος (saoH <sub>2</sub> COOH).....	67
Σχήμα 5: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(διβενζοϊκού οξέος) (H <sub>2</sub> T-4BA).....	68
Σχήμα 6: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> O-4SA). ....	69
Σχήμα 7: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(τερεφθαλοϋδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> T-4SA).....	70
Σχήμα 8: Αντίδραση σύνθεσης του 5,5'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> O-5SA). ....	71
Σχήμα 9: Αντίδραση σύνθεσης του 5,5'-(τερεφθαλοϋδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H <sub>4</sub> T-5SA).....	72

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

Εικόνα Π 1: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>2</sub> T-4BA. ....	171
Εικόνα Π 2: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA.....	172
Εικόνα Π 3. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA.....	172
Εικόνα Π 4. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω). ....	173
Εικόνα Π 5: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA. ....	174
Εικόνα Π 6. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA. ....	174
Εικόνα Π 7. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω). ....	175
Εικόνα Π 8: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA.....	176
Εικόνα Π 9. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA.....	176
Εικόνα Π 10. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-5SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω). ....	177
Εικόνα Π 11: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA. ....	178
Εικόνα Π 12: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH.....	179
Εικόνα Π 13. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH.....	179
Εικόνα Π 14. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω). ....	180
Πίνακας Π 1. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> O-4SA.....	181
Πίνακας Π 2. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-4SA.....	181
Πίνακας Π 3. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη H <sub>4</sub> T-5SA.....	182
Πίνακας Π 4. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερύθρου του υποκαταστάτη saO <sub>2</sub> COOH. ....	182





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κατά τα Ακαδημαϊκά έτη 2018 – 2023 υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. ΙΩΑΝΝΗ Σ. ΠΑΠΑΕΥΣΤΑΘΙΟΥ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για τον κ. Παπαευσταθίου, με τον οποίο συνεργάζομαι τα τελευταία οκτώ χρόνια, από προπτυχιακός φοιτητής, ύστερα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, έως και σήμερα που ολοκληρώνω τις διδακτορικές μου σπουδές. Από το καλοκαίρι του 2014 που εντάχθηκα στην ερευνητική ομάδα του κ. Παπαευσταθίου ξεκίνησε το ταξίδι μου στον κόσμο της Χημείας και της επιστημονικής έρευνας που από μικρός επιθυμούσα. Σε όλο αυτό το ταξίδι ο «Δάσκαλός» μου με εφοδίασε με απαραίτητες γνώσεις και συμβουλές, τόσο σε ερευνητικό και ακαδημαϊκό επίπεδο, όσο και σε προσωπικό. Έδειξε εμπιστοσύνη στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου διάφορα πρότζεκτ, αλλά και την επίβλεψη τεσσάρων συνολικά πτυχιακών φοιτητών κατά τη διάρκεια αυτών των ετών, οι οποίοι με τη σειρά τους με προμήθευσαν με νέες γνώσεις και ενέργεια για να συνεχίζω το έργο μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το ερευνητικό πρόγραμμα «Ερευνώ – Δημιουργώ – Καινοτομώ» μέσω του επιχειρησιακού προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα, Καινοτομία 2014-2020» (κωδικός έργου: T2EDK-00028 / MIS 5067540) για την χρηματοδότηση μέρους των διδακτορικών μου σπουδών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσουρέα, για την πρόσβαση στον νέο όργανο κρυσταλλογραφίας μονοκρυστάλλου της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, αλλά και την καθοδήγησή του ώστε να μπορέσω να συλλέξω τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την επίλυση των δομών που αναλύονται στην παρούσα διατριβή.

Οι μελέτες ρόφησης της γλυκόζης πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή κ. Νικόλαου Θωμαΐδη τον οποίο και ευχαριστώ. Οι μελέτες της τροποποίησης των ηλεκτροδίων με τα υλικά που συνέθεσα πραγματοποιήθηκαν από τις ερευνητικές ομάδες των Καθηγητών Χρήστου Κόκκινου και Αναστάσιου Οικονόμου τους οποίους και ευχαριστώ.



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΕΤΑΛΛΟ–ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ

## 1.1 Ιστορική αναδρομή

Από την ανακάλυψή τους, τα πορώδη υλικά προσέλκυσαν το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο όγκος των πόρων τους. Η πρώτη αυτή ανακάλυψη έγινε από τον Σουηδό ορυκτολόγο Cronstedt<sup>1</sup> το 1756. Ο Cronstedt αναγνώρισε το ορυκτό Στιλβίτη ως μέλος μιας νέας κατηγορίας κρυσταλλικών υλικών, που αποτελούνται από ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών. Η παρατήρησή του πως τα υλικά αυτά διογκώνονται κατά τη θέρμανσή τους με πυρσό, τον οδήγησε στην ονομασία «Ζεόλιθοι», από τα αρχαία ελληνικά «ζέω» και «λίθος».

Τις επόμενες δεκαετίες, το πεδίο των ζεολίθων γνώρισε τεράστια άνθηση όσο όλο και περισσότερες από τις ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές τους είχαν αρχίσει ήδη να κατανοούνται, όπως η ικανότητά τους να ενεργοποιούνται<sup>1</sup> και στη συνέχεια να προσροφούν υγρά και αέρια.

Η θέληση και περιέργεια του ανθρώπου να μιμηθεί την φύση, οδήγησε τον St. Claire Deville στη σύνθεση του πρώτου μη φυσικού ζεολίθου, με υδροθερμική τεχνική, το 1862.<sup>2</sup> Από το 1927 έως το 1930 αναπτύχθηκε η τεχνική χαρακτηρισμού των ζεολίθων με περίθλαση ακτίνων Χ.<sup>3-6</sup>

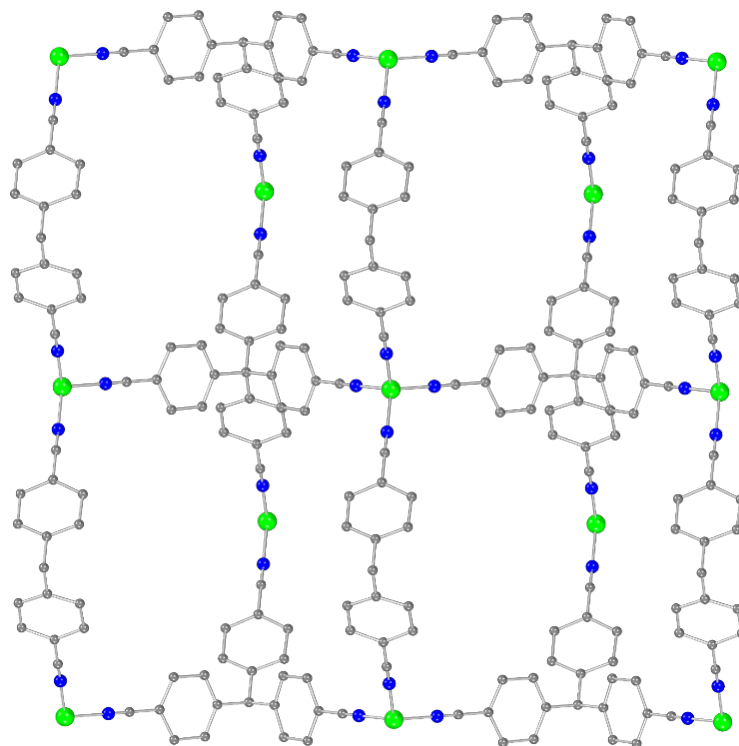
Παρόλο που οι ζεόλιθοι βρήκαν τεράστια εφαρμογή στη χημική βιομηχανία, η μικρή ποικιλία και η σχετική μικρή αφθονία τους στη φύση, καθώς και η δυσκολία που εμφανίζουν κατά τη σύνθεσή τους, οδήγησε την επιστημονική κοινότητα σε παρόμοια υλικά που όμως δεν εμφανίζουν αυτές τις δυσκολίες.

Το πιο γνωστό πολυμερές ένταξης εκείνη την εποχή ήταν το «Πρωσικό Μπλε» ενώ μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1990 το πεδίο ήταν ακόμα άγονο. Η πρώτη Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή (Metal-Organic Framework, MOF)

---

<sup>1</sup> Ενεργοποίηση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία απομακρύνονται οι διαλύτες από το κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού (χωρίς αυτό να καταρρέει), είτε θερμικά, είτε με κάποια άλλη τεχνική.

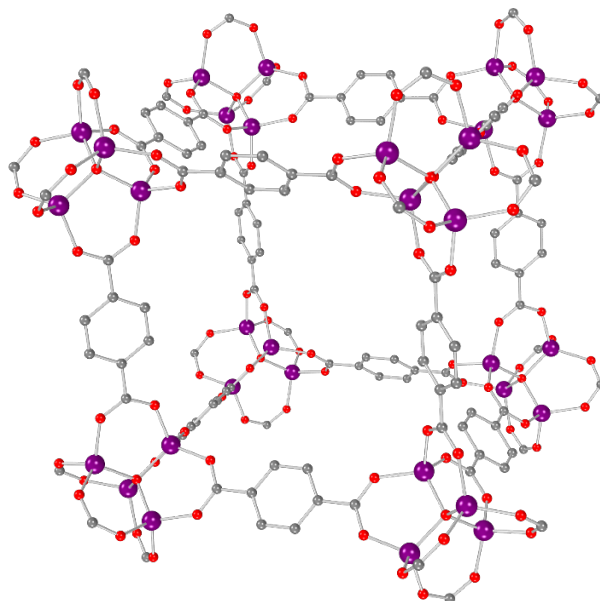
συντέθηκε από τους Hoskins και Robson, το 1990<sup>7</sup>, ύστερα από αργή εξάτμιση ενός διαλύματος  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  και 4,4',4'',4''',-τετρακυανο-τετραφαινυλομεθανίου σε ακετονιτρίλιο. Το πολυμερές αυτό (Εικόνα 1) κρυσταλλώνει στην τετραγωνική ομάδα χώρου  $I-4m2$ , ενώ κάθε ιόν  $\text{Cu}(\text{I})$  έχει τετραεδρική γεωμετρία.



**Εικόνα 1:** Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς  $\text{Cu}[4,4',4'',4''']$ -**tetracyanotetraphenylmethane] $\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Το έναυσμα για τη ραγδαία άνθηση του πεδίου δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Omar Yaghi, ενός από τους πρωτοπόρους και κορυφαίους ερευνητές στη χημεία των πολυμερών ένταξης, με τη σύνθεση του MOF-5 (Εικόνα 2)<sup>8</sup>, αλλά και την εισαγωγή του όρου MOF για την περιγραφή αυτών των υλικών.

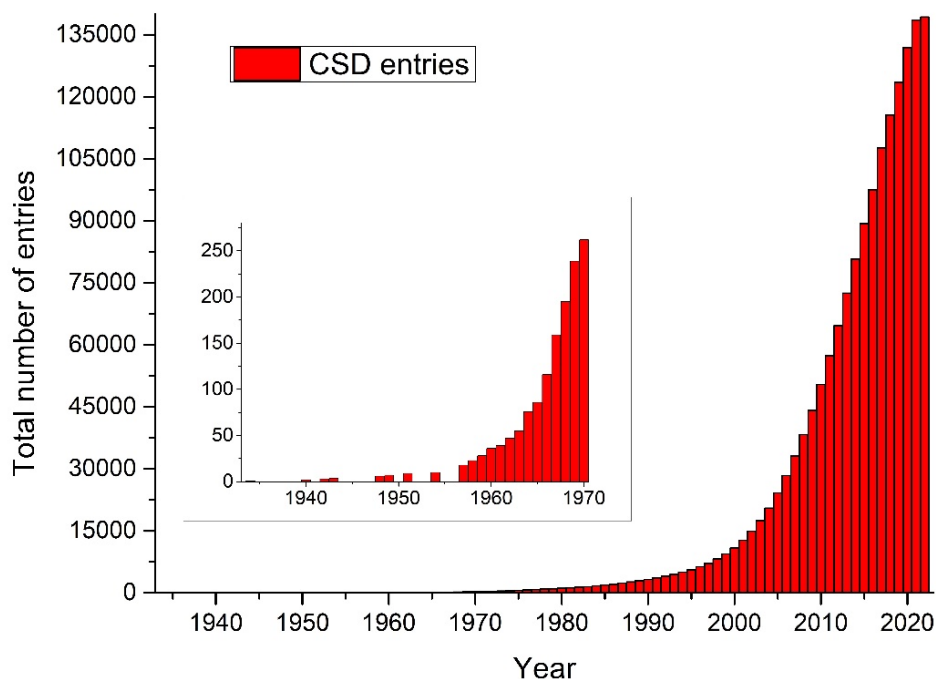




**Εικόνα 2: Απεικόνιση του MOF-5. Χρωματικός κώδικας: Zn: μωβ, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγος ευκρίνειας.**

Το MOF-5, πέραν του γεγονότος ότι ανήκει στα πρώτα MOFs που συντέθηκαν και άνοιξαν τον δρόμο για τα επόμενα, κατέκτησε και το ρεκόρ του υλικού με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια των  $6500 \text{ m}^2/\text{g}$  (εκείνης της περιόδου). Ταυτόχρονα η δεύτερη καινοτομία του είναι πως βασίζεται σε μεταλλικές πλειάδες ως δευτερεύουσες δομικές μονάδες (secondary building units, SBU), οι οποίες σχηματίζονται από τέσσερα τετραεδρικά ιόντα  $\text{Zn(II)}$ , γεφυρωμένα μεταξύ τους από μία  $\mu_4\text{-O}^{2-}$  γέφυρα και ανά δύο, μέσω των καρβοξυλομάδων, από έξι ιόντα τereφθαλικού οξέος. Το MOF-5 (Εικόνα 2) κρυσταλλώνει στην κυβική ομάδα χώρου  $Fm-3m$  ενώ κάθε ιόν  $\text{Zn(II)}$  έχει τετραεδρική γεωμετρία ένταξης. Η σύνθεσή του επιτυγχάνεται από ένα διάλυμα  $\text{Zn(NO}_3)_2$  και τereφθαλικού οξέος σε DMF/χλωροβενζόλιο, ύστερα από αέρια διάχυση με τριαιθυλαμίνη ( $\text{Et}_3\text{N}$ ).

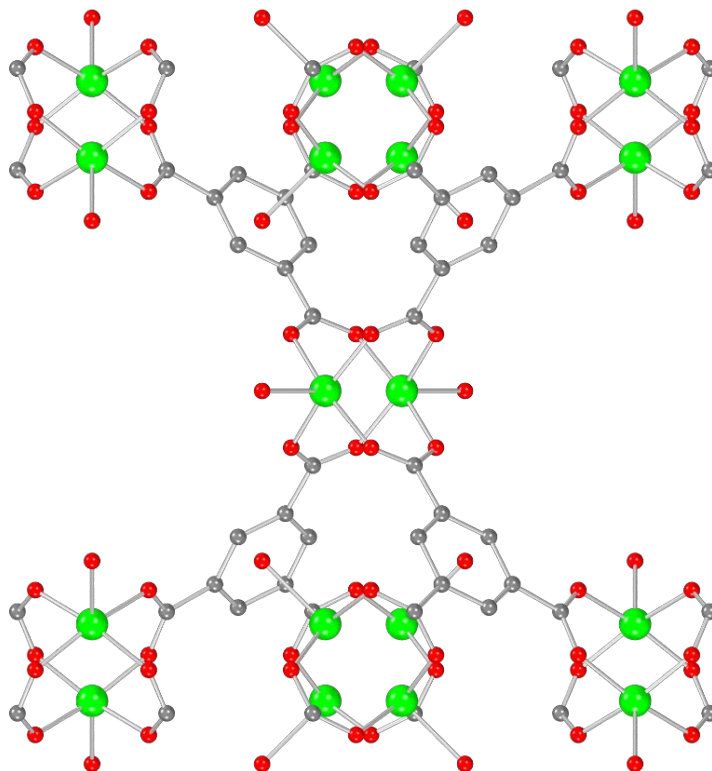
Στη συνέχεια, το πεδίο των MOFs, αλλά και των πολυμερών ένταξης γενικότερα άρχισε να εξελίσσεται ραγδαία, όπως φαίνεται και από το παρακάτω γράφημα (Εικόνα 3).<sup>9</sup>



**Εικόνα 3: Γραφική αναπαράσταση του συνολικού αριθμού κρυσταλλογραφικών δομών πολυμερών ένταξης και ζεολίθων στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD από το 1934 έως και σήμερα. Σε ένθεση παρουσιάζεται εστιασμένη η περίοδος 1934-1970.**

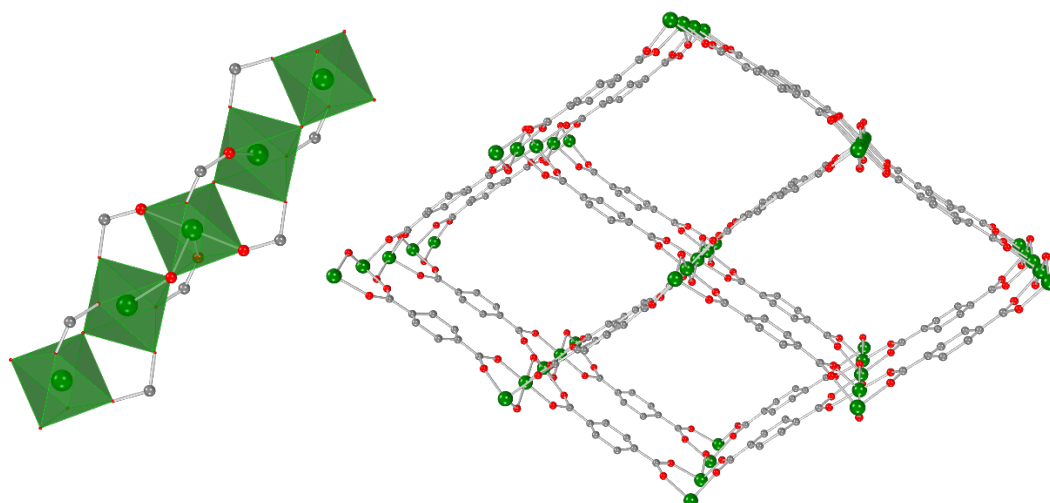
Λόγω της πληθώρας των MOF που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, παρακάτω θα αναφερθούν μερικά από τα δημοφιλέστερα ως προς τις ιδιότητές και τις καινοτομίες τους.

Το 1999, δημοσιεύθηκε η σύνθεση του HKUST-1<sup>10</sup> (Hong Kong University of Science and Technology), ενός τρισδιάστατου MOF που βασίζεται σε ιόντα Cu(II) και ανιόντα του 3,5-δικαρβοξυ βενζοϊκό οξύ. Η απομόνωση των κρυστάλλων έγινε με διαλυτοθερμική τεχνική από διάλυμα H<sub>2</sub>O/EtOH. Το πολυμερικό δίκτυο (Εικόνα 4) αποτελείται από διμερή Cu(II) (τύπου paddlewheel), ως SBU, σχηματιζόμενα από τέσσερις καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών. Κάθε ιόν Cu(II) υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία ένταξης.



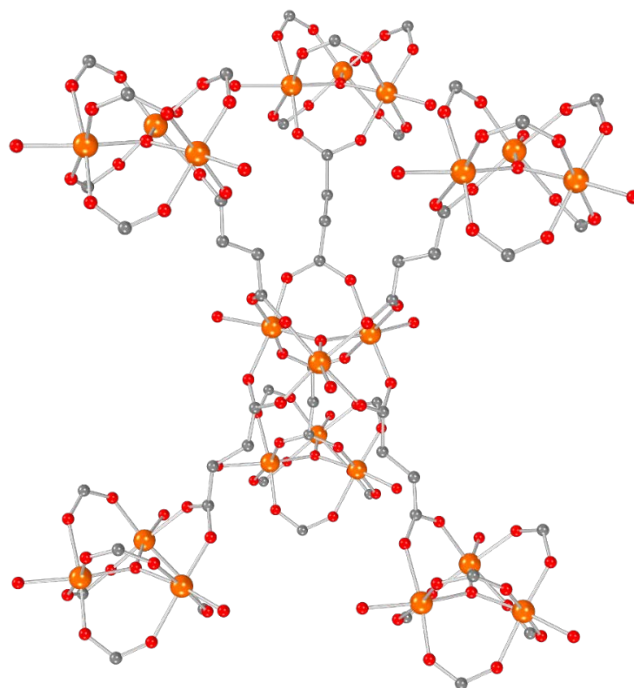
**Εικόνα 4: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς HKUST-1. Χρωματικός κώδικας:  
Cu: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Η ερευνητική ομάδα του Gérard Férey, το 2002 δημοσίευσε τη σύνθεση του MIL-53<sup>11</sup> (Materials Institute Lavoisier), ενός τρισδιάστατου MOF αποτελούμενο από μονοδιάστατες αλυσίδες (ράβδους), οι οποίες σχηματίζονται από τα διαμοιραζόμενης κορυφής οκταεδρικά πολύεδρα ένταξης των ιόντων Cr(III) με τα άτομα O των καρβοξυλομάδων των υποκαταστατών, κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b. Τα τερεφθαλικά ανιόντα γεφυρώνουν τις ράβδους κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου a-c (Εικόνα 5). Το MIL-53 κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Pnma*, ενώ η απομόνωση των κρυστάλλων επιτεύχθηκε με διαλυτοθερμική τεχνική (220 °C, 3 ημέρες), από υδατικό διάλυμα Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> και τερεφθαλικού οξέος, παρουσία HF.



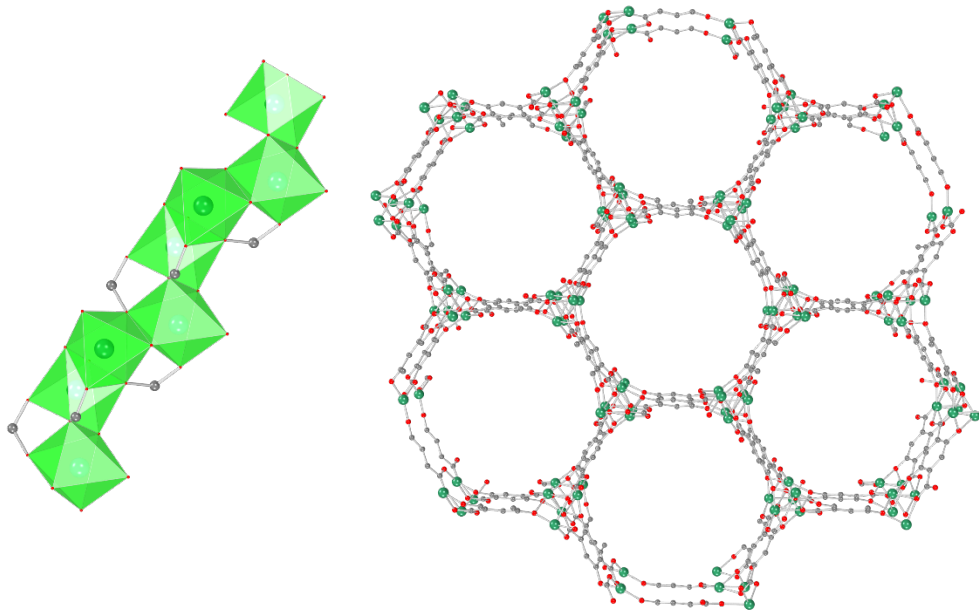
**Εικόνα 5: Απεικόνιση των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b (αριστερά) και του τρισδιάστατου δικτύου του MIL-53 (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Cr: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Αργότερα, η ίδια ομάδα αναφέρει και τη σύνθεση μίας νέας μεταλλο-οργανικής κατασκευής, ονομαζόμενης MIL-88<sup>12</sup>, το 2004. Το συγκεκριμένο MOF αποτελείται από τριπυρηνικές πλειάδες Fe(II)/ Fe(III) ως SBU, όπου τα ιόντα Fe συνδέονται μεταξύ του από μια  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  γέφυρα και ανά δύο από δύο καρβοξυλικές ομάδες υποκαταστατών. Κάθε πλειάδα λειτουργεί ως εξατοπικός κόμβος οδηγώντας σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο, το οποίο κρυσταλλώνει στην εξαγωνική ομάδα χώρου *P-62c* (Εικόνα 6). Η απομόνωση των κρυστάλλων επιτυγχάνεται πάλι διαλυτοθερμικά (100 °C, 3 ημέρες), από ένα διάλυμα  $[\text{Fe(II)Fe(III)}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{13}$ , φουμαρικού οξέος και NaOH σε  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ .



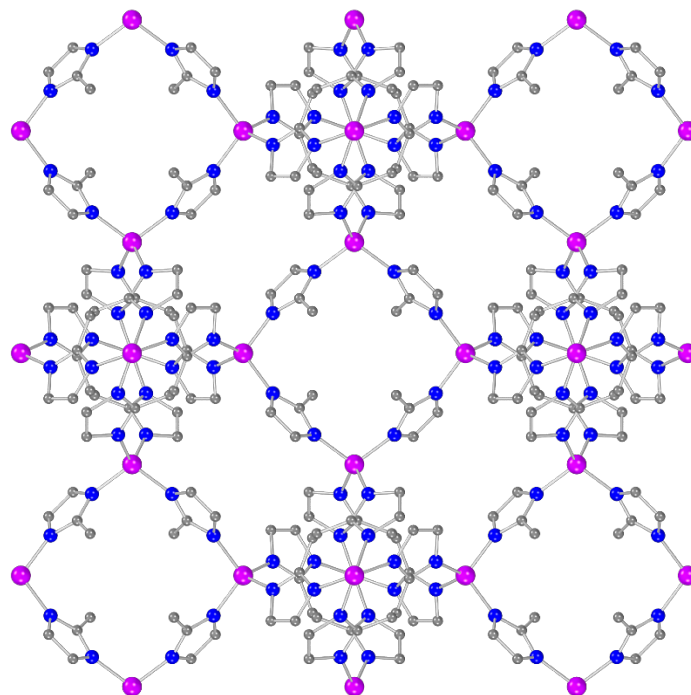
**Εικόνα 6: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς MIL-88. Χρωματικός κώδικας: Fe: πορτοκαλί, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Επιστρέφοντας στην ερευνητική ομάδα του Omar Yaghi, το 2005, δημοσιεύεται μια εργασία<sup>14</sup> με 14 νέες μεταλλο-οργανικές κατασκευές, μεταξύ των οποίων και το MOF-74, με το οποίο θα ασχοληθούμε διεξοδικά στην παρούσα διατριβή. Το εν λόγω MOF κρυσταλλώνει στην ρομβοεδρική ομάδα χώρου *R-3*, και αποτελείται από μονοδιάστατες, ελικοειδείς αλυσίδες, οι οποίες σχηματίζονται από τα οκταεδρικά πολυέδρα διαμοιραζόμενης ακμής των ιόντων Zn(II) με τα άτομα O των καρβοξυλομάδων και φαινολικών υδροξυλομάδων των υποκαταστατών. Οι αλυσίδες εκτείνονται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *c*, ενώ συνδέονται μεταξύ τους από τα ανιόντα του 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικού οξέος κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου *a-b* (Εικόνα 7). Για την απόκτηση κρυσταλλικού MOF-74, η πειραματική πορεία ξεκινάει από τη διάλυση  $Zn(NO_3)_2$  και 2,5-διυδροξυ-τερεφθαλικού οξέος σε μείγμα διαλυτών DMF/2-PrOH/H<sub>2</sub>O εντός ενός rygex σωλήνα. Στη συνέχεια ο σωλήνας ψύχεται υπό υγρό N<sub>2</sub>, αποσυμπιέζεται στα 0.2 mbar και τέλος θερμαίνεται στους 105 °C για 20 ώρες.



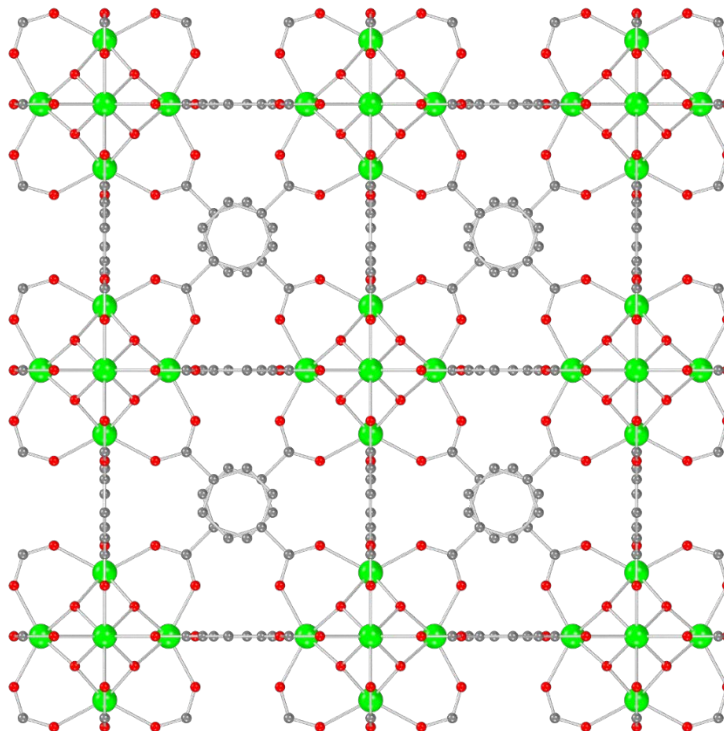
**Εικόνα 7: Απεικόνιση των μονοδιάστατων αλυσίδων κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c (αριστερά) και του τρισδιάστατου δικτύου του MOF-74 (δεξιά). Χρωματικός κώδικας: Zn: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Η ίδια ερευνητική ομάδα δημοσίευσε το 2008 τη σύνθεση 16 νέων μεταλλο-οργανικών κατασκευών,<sup>15</sup> τα οποία τα εντάσσει στην οικογένεια που αποκαλεί «Ζεολιθικές Ιμιδαζολικές κατασκευές» (ZIFs, Zeolitic imidazolate frameworks). Ανάμεσά τους και το ZIF-67 (στο οποίο θα αναφερθούμε στην παράγραφο 2.3), το οποίο αποτελείται από ιόντα Co(II) και 2-νιτροϊμιδαζόλιο ως υποκαταστάτη. Το ZIF-67 κρυσταλλώνει στην κυβική ομάδα χώρου *I-43m*, ενώ η σύνθεσή του επιτυγχάνεται από ανάμειξη ενός διαλύματος  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0.2 M και ενός διαλύματος 2-νιτροϊμιδαζολίου 0.2 M σε DMF. Το τελικό διάλυμα θερμαίνεται σε αυτόκλειστο δοχείο στους 100 °C για 72 ώρες. Στο συγκεκριμένο δίκτυο (Εικόνα 8) κάθε ιόν Co(II) λειτουργεί ως ένας τετραενταγμένος κόμβος (όπως και στους ζεολίθους).



**Εικόνα 8: Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς ZIF-67. Χρωματικός κώδικας:  
Co: μωβ, C: γκρι, N: μπλε, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Τέλος, το 2008 αναφέρεται η σύνθεση του UiO-66<sup>16</sup> (University of Oslo) από την ερευνητική ομάδα του Karl Petter Lillerud, ενός επίσης τρισδιάστατου MOF που βασίζεται σε εξαπυρηνικές πλειάδες Zr(IV) όπου τα κατιόντα γεφυρώνονται εσωτερικά από τέσσερις  $\mu_3\text{-O}^{2-}$  και τέσσερις  $\mu_3\text{-OH}^-$  γέφυρες, ενώ περιφερειακά γεφυρώνονται ανά δύο από έξι καρβοξυλομάδες των υποκαταστατών (Εικόνα 9). Με κλασική διαλυτοθερμική τεχνική (120 °C, 1 ημέρα) από ένα διάλυμα  $\text{ZrCl}_4$  και τereφθαλικού οξέος σε DMF απομονώνονται μονοκρύσταλλοι (κυβική ομάδα χώρου  $Fm-3m$ ), κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων X (SCXRD).



**Εικόνα 9:** Απεικόνιση του τρισδιάστατου πολυμερούς UiO-66. Χρωματικός κώδικας:  
Zr: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

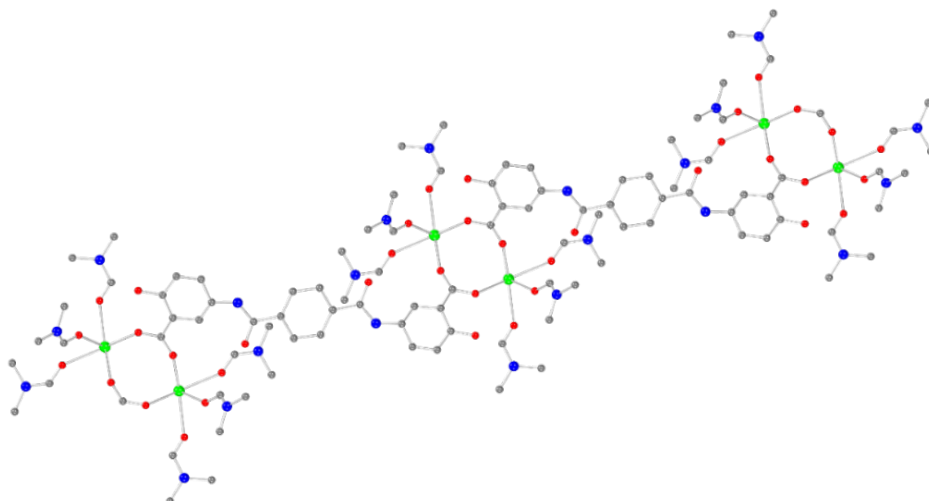
## 1.2 Ορολογία

Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), έχουν δοθεί τρεις διαφορετικοί ορισμοί για τα διάφορα είδη ανόργανων πολυμερικών υλικών που θα αναφερθούν στην παρούσα διατριβή.<sup>17</sup> Στην παράγραφο αυτή θα αναφερθούν επίσης ορισμοί που αφορούν στην κρυσταλλογραφία.

### 1.2.1 Πολυμερές ένταξης

Ονομάζεται μια ένωση ένταξης η οποία αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες και μπορεί να εκτείνεται, μέσω δεσμών ένταξης, σε μία, δύο ή και τρεις διαστάσεις.

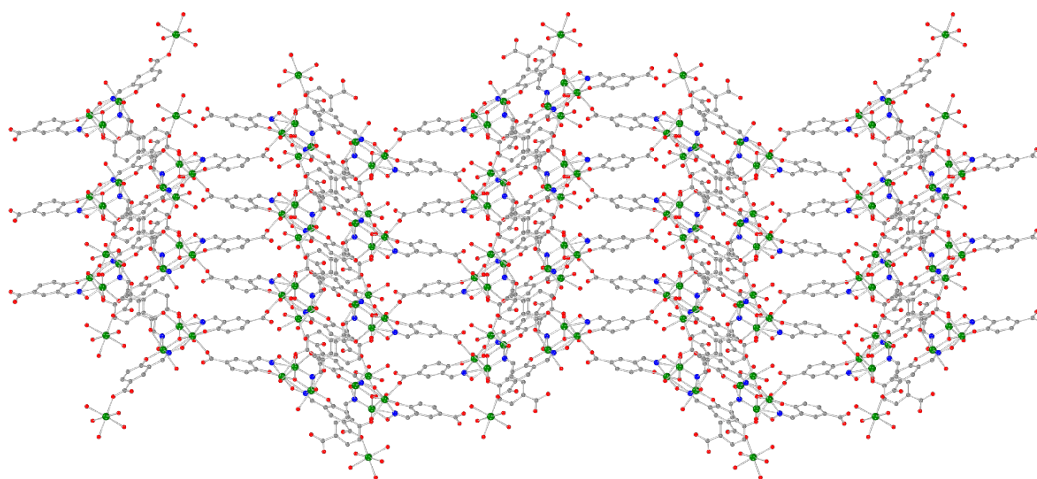




**Εικόνα 10:** Απεικόνιση του μονοδιάστατου πολυμερούς ένταξης Ce-1D στο οποίο θα αναφερθούμε στην παράγραφο 6.5.2. Χρωματικός κώδικας: Ce: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

### 1.2.2 Δίκτυο ένταξης

Ονομάζεται ένα πολυμερές ένταξης, που εκτείνεται μέσω δεσμών ένταξης σε μία διάσταση, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζει διασταυρώσεις με γειτονικές αλυσίδες, ή ένα πολυμερές ένταξης το οποίο εκτείνεται σε δύο ή τρεις διαστάσεις μέσω δεσμών ένταξης.



**Εικόνα 11:** Απεικόνιση του δισδιάστατου πολυμερούς ένταξης [Mn<sub>4</sub>] στο οποίο θα αναφερθούμε στην παράγραφο 6.7.2. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: άζωτο, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

### 1.2.3 Μεταλλο–οργανική κατασκευή

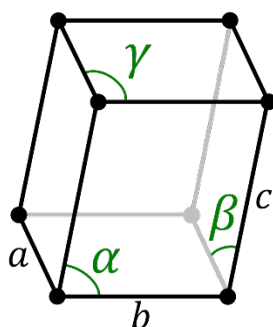
Μεταλλο-Οργανική Κατασκευή (Metal–organic framework, MOF) ονομάζεται ένα δίκτυο ένταξης αποτελούμενο από μεταλλικά ιόντα και οργανικούς υποκαταστάτες, το οποίο όμως διαθέτει δυνητικά κενούς χώρους.

### 1.2.4 Ασύμμετρη μονάδα

Ως ασύμμετρη μονάδα (Asymmetric Unit, ASU) ορίζεται το μικρότερο τμήμα μιας κρυσταλλικής δομής, το οποίο με τις κατάλληλες πράξεις συμμετρίας δημιουργεί τη μοναδιαία κυψελίδα.

### 1.2.5 Μοναδιαία κυψελίδα

Ως μοναδιαία κυψελίδα (Unit Cell) ορίζεται η μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα, περιέχοντας όλες τις πληροφορίες συμμετρίας ώστε να δομήσει ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Χαρακτηρίζεται από τα αγγλικά γράμματα  $a$ ,  $b$ ,  $c$  για τα μήκη των πλευρών της, και από τα ελληνικά γράμματα  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  για τις γωνίες που σχηματίζουν οι άξονες  $b$ - $c$ ,  $a$ - $c$ , και  $a$ - $b$ , αντίστοιχα.



Εικόνα 12: Γενική απεικόνιση μιας μοναδιαίας κυψελίδας στο τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα.

## 1.3 Ποικιλομορφία

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα MOFs αποτελούνται τόσο από ανόργανο μέρος, όσο και από οργανικό. Επιπροσθέτως, ανάλογα με τις συνθήκες της πειραματικής πορείας, όπως διάφοροι διαλύτες, θερμοκρασίες, χρήση τροποποιητών, στοιχειομετρία της αντίδρασης, είναι δυνατό να καταλήξει κανείς σε διαφορετικά προϊόντα κάθε φορά, ακόμα και αν έχει ξεκινήσει από το

ίδιο μεταλλικό άλας και τον ίδιο υποκαταστάτη. Συνεπώς, η διαδικασία για την απομόνωση ενός νέου MOF βασίζεται στην τεχνική της δοκιμής και του σφάλματος.

Άπαξ και γίνει η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ενός MOF, ή γενικότερα ενός πολυμερούς ένταξης, πολλές φορές είναι δυνατό να απομονωθούν και περαιτέρω προϊόντα, με τη χρήση διαφορετικών μετάλλων, που όμως οδηγούν στο ίδιο ακριβώς δίκτυο. Τα προϊόντα αυτά ονομάζονται ισοδομικά, καθώς έχουν ακριβώς την ίδια δομή μεταξύ τους, με μόνες διαφορές κάποιες διακυμάνσεις στο μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας, στην ομάδα χώρου, όχι όμως στο κρυσταλλικό σύστημα.

Ταυτόχρονα είναι δυνατή και η χρήση μεταλλικών πλειάδων, αντί απλών μεταλλικών ιόντων, ως δευτερευουσών δομικών μονάδων, οι οποίες λειτουργούν πάλι ως κόμβοι, οι οποίοι μέσω των υποκαταστατών επεκτείνονται για τον σχηματισμό του ίδιου ή ελαφρώς διαφορετικού δικτύου.

Ακόμη ένα ενδιαφέρον στοιχείο ποικιλομορφίας είναι η ικανότητα σύνθεσης πολυμερών ένταξης με τη χρήση μεγαλύτερων σε μήκος υποκαταστατών, που όμως φέρουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες οι οποίες εντάσσονται στα μεταλλικά ιόντα με τον ίδιο τρόπο, οδηγώντας έτσι σε παρόμοια προϊόντα με μεγαλύτερο μέγεθος πόρου, ίδιο κρυσταλλικό σύστημα και ομάδα χώρου, αλλά με συνήθως μεγαλύτερες μοναδιαίες κυψελίδες. Τα προϊόντα αυτά ονομάζονται ισοδικτυωτά.

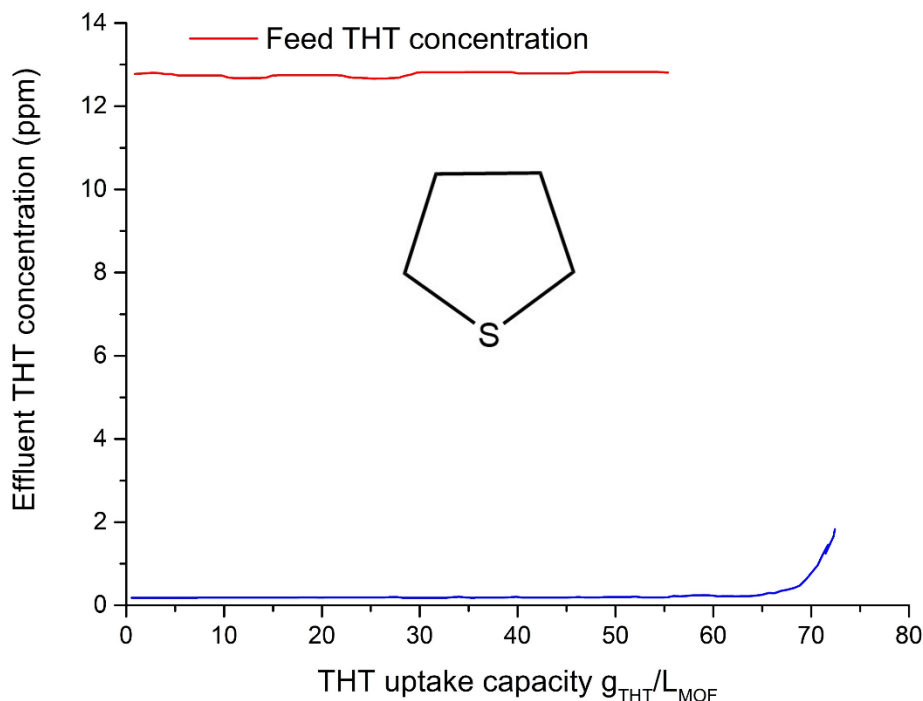
#### **1.4 Ιδιότητες – Εφαρμογές**

Οι μεταλλο-οργανικές κατασκευές χαρακτηρίζονται από πολλές ιδιότητες που τα καθιστούν υλικά εξαιρετικής σημασίας και χρηστικότητας, σε μια ποικιλία τομέων όπως η φαρμακευτική, η ιατρική, το περιβάλλον, η χημική βιομηχανία, κ.α. Ως επί το πλείστον, παρουσιάζουν σταθερό πορώδες με σημαντικές ικανότητες ρόφησης και φιλοξενίας διαφόρων χημικών ειδών στους πόρους τους. Παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε διάφορους διαλύτες, κάτι που τους προσδίδει και την ιδιότητα της ανακυκλωσιμότητας. Ορισμένα εξ αυτών, τα οποία αποτελούνται από παραμαγνητικά μέταλλα, εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, έτσι

ώστε να συμπεριφέρονται ως μαγνήτες μοναδικού μορίου (single molecule magnet, SMM) ή ως μοριακά μαγνητικά υλικά. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός πως μπορούν να συνδυάζουν περισσότερες από μια ιδιότητες, γεγονός που τα κατατάσσει στην αφρόκρεμα των πολυχρηστικών υλικών. Τέλος, οι τρόποι με τους οποίους τα MOFs συντίθενται, τις περισσότερες φορές οδηγούν σε κρυσταλλικά προϊόντα, των οποίων η δομή μπορεί να χαρακτηριστεί απόλυτα με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου (SCXRD).

#### **1.4.1 Διαχωρισμός – Εξαγνισμός Αερίων**

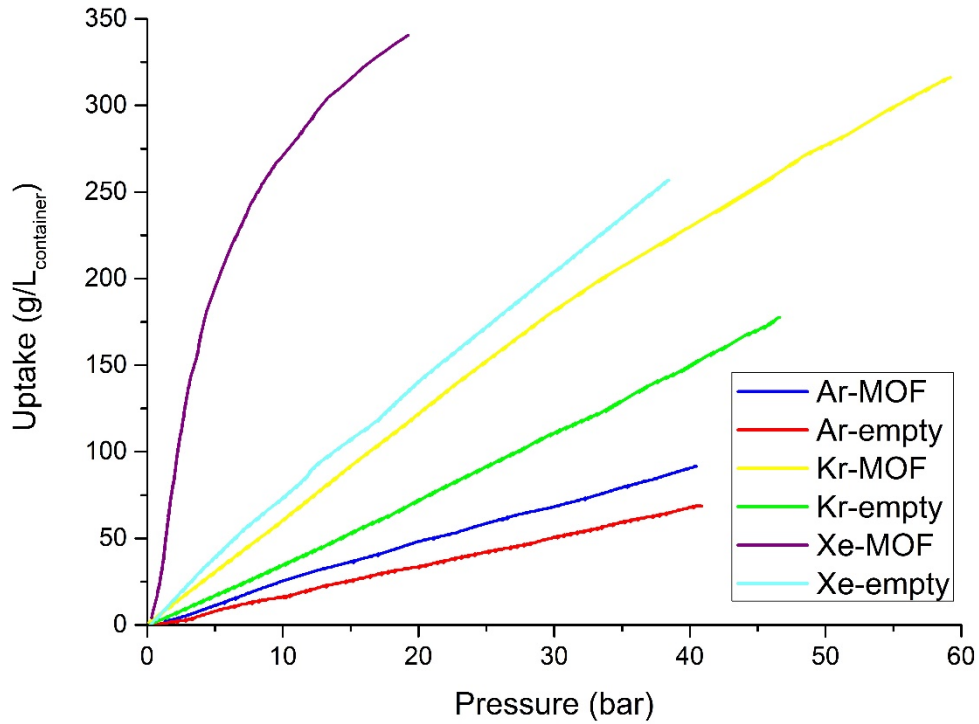
Λόγω του μεγάλου, και πολλές φορές σταθερού πορώδους που παρουσιάζουν οι περισσότερες μεταλλο-οργανικές κατασκευές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον διαχωρισμό – εξαγνισμό αερίων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με το φαινόμενο της ρόφησης ενός αερίου μέσα στον πόρο του MOF για διάφορους λόγους, όπως το μέγεθος, η ικανότητα χημικού δεσμού ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με κάποιες λειτουργικές ομάδες του υποκαταστάτη που κοσμούν το εσωτερικό του πόρου, η ένταξή του στο μέταλλο του MOF (εάν υπάρχει ελεύθερη θέση ένταξης), ή και η πολικότητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το τελευταίο αποτελεί ο εξαγνισμός του φυσικού αερίου από θειούχες, δύσοσμες ενώσεις, με τη χρήση του HKUST-1<sup>18</sup>. Το MOF πακετάρεται σε μία στήλη από όπου διοχετεύεται μεθάνιο, σε θερμοκρασία δωματίου, με σταθερή συγκέντρωση τετραϋδροθειοφαινίου (THT), ενώ το εκρεόμενο αέριο αναλύεται με αέρια χρωματογραφία. Από την Εικόνα 13 μπορούμε να διαπιστώσουμε πως το εν λόγω MOF έχει ροφήσει το THT και το παραγόμενο αέριο είναι πλέον εξαγνισμένο. Αξιοσημείωτο είναι πως η μέγιστη χωρητικότητα του HKUST-1 είναι 70 g THT ανά λίτρο του υλικού, μια τιμή σχεδόν 10-20 φορές μεγαλύτερη από εκείνες που εμφανίζουν διάφορα εμπορικά διαθέσιμα υλικά που βασίζονται στον ενεργό άνθρακα.



**Εικόνα 13: Διάγραμμα συνεχούς απομάκρυνσης τετραϋδροθειοφαινίου από το φυσικό αέριο με την χρήση του HKUST-1.**

#### 1.4.2 Αποθήκευση αερίων

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, οι μεταλλο-οργανικές κατασκευές έχουν την δυνατότητα να αποθηκεύουν αέρια στο εσωτερικό τους. Το πλεονέκτημα αυτής της χρήσης είναι πως η αποθήκευση του αερίου μπορεί να γίνει σε μια φιάλη πακτωμένη με το εκάστοτε MOF, χωρίς όμως να απαιτούνται υψηλές πιέσεις για την πλήρωση συγκεκριμένου όγκου του αερίου. Εξαιρετικό παράδειγμα μιας τέτοιας διαδικασίας αποτελεί το MOF-5, το οποίο έχει μελετηθεί ως προς την ικανότητά του να αποθηκεύει ευγενή αέρια.<sup>18</sup> Είναι φανερό από την Εικόνα 14 πως η ίδια φιάλη, όταν είναι γεμάτη με MOF-5, μπορεί να αποθηκεύσει μεγαλύτερες ποσότητες του εκάστοτε αερίου, στην ίδια ή και μικρότερη πίεση. Στην προκείμενη περίπτωση αξίζει να σημειωθεί πως λόγω της μεγάλης διαφοράς που εμφανίζει το MOF-5 ως προς τη ρόφηση μεταξύ Xe και Ar, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον διαχωρισμό αυτών των αερίων.



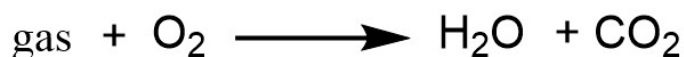
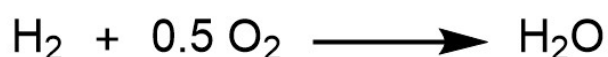
**Εικόνα 14: Διάγραμμα χωρητικότητας ευγενών αερίων σε φιάλες πληρωμένες με MOF-5 συγκριτικά με κενές φιάλες.**

Δεδομένης της ενεργειακή κρίσης στην οποία οδεύει ο πλανήτης, πολλές ερευνητικές ομάδες και βιομηχανίες έχουν στραφεί στο  $H_2$  ως εναλλακτικό καύσιμο. Αρκεί κανείς να μελετήσει τις ενέργειες ανά γραμμάριο καυσίμου ώστε να συμπεράνει το τεράστιο πλεονέκτημα σε ποσά ενέργειας που προσφέρει η χρήση του  $H_2$ .

**Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας ενεργειακού περιεχομένου και εκπομπών CO<sub>2</sub> για διάφορα καύσιμα.**

Καύσιμο	Ενεργειακό περιεχόμενο (kJ/g)	Εκπομπές CO <sub>2</sub> (mol/MJ)
H <sub>2</sub>	120	-
Βενζίνη	51.6	1.2
Πετρέλαιο	43.6	1.6
Ορυκτά καύσιμα	39.3	2.0
Αιθανόλη	27.3	1.6

Φυσικά όπως είναι γνωστό, τα κοινά καύσιμα παράγουν διοξείδιο του άνθρακα, ένα αέριο αρκετά βλαβερό για το περιβάλλον, που όμως απουσιάζει από την καύση του υδρογόνου.

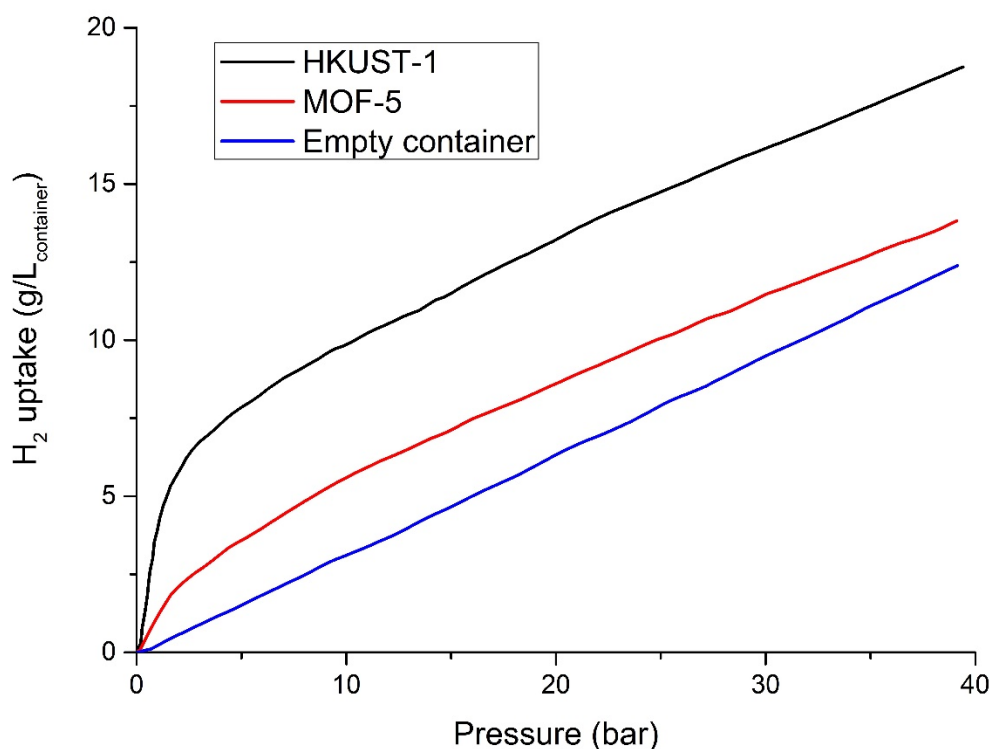


**Σχήμα 1: Αντιδράσεις καύσης του H<sub>2</sub> και της κοινής βενζίνης.**

Πέραν της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η χρήση του H<sub>2</sub> ως εναλλακτικού καυσίμου, είναι και αρκετά τα εμπόδια που εμφανίζονται ως προς την αποθήκευση και τη διανομή του. Το H<sub>2</sub> στην ελεύθερη μορφή του είναι αέριο, εξαιρετικά εύφλεκτο, και συνεπώς απαιτούνται ειδικά δοχεία για τη διαχείρισή του. Λόγω της πολύ μικρής πυκνότητάς του ως αερίου, σε σχέση με τα κοινά υγρά καύσιμα, απαιτείται η συμπίεσή του, μέχρι υγροποίησης, ώστε αυτό να είναι οικονομικά ανταγωνίσιμο, κάτι όμως που το καθιστά ακόμα πιο επικίνδυνο.

Για τον λόγο αυτό, έχουν γίνει αρκετές μελέτες για την εύρεση υλικών που να μπορούν να αποθηκεύσουν αυτό το πολύτιμο αέριο σε ασφαλέστερες και οικονομικά ανταγωνίσιμες συνθήκες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η

χρήση των HKUST-1 και MOF-5, τα οποία φαίνεται να εμφανίζουν αυτή τη δυνατότητα.<sup>18</sup> Όπως φαίνεται και από την Εικόνα 15, μέχρι τα 10 bar και σε θερμοκρασία 77 K, οι φιάλες που περιέχουν MOF αυξάνουν ραγδαία τη χωρητικότητά τους σε σχέση με την πίεση και δίνουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν σχεδόν διπλάσιες ποσότητες αερίου υδρογόνου, στην ίδια πίεση, σε σχέση με μία κενή φιάλη.



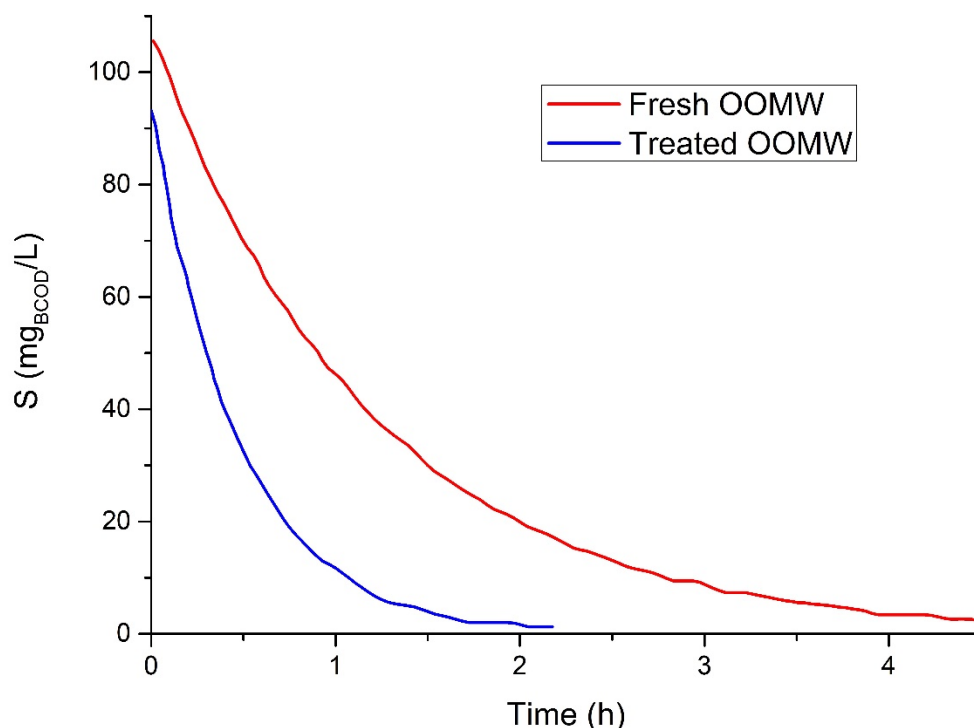
Εικόνα 15: Διάγραμμα χωρητικότητας H<sub>2</sub> σε φιάλες πληρωμένες με MOF, συγκριτικά με κενή φιάλη (77 K).

### 1.4.3 Κατάλυση

Κύριο χαρακτηριστικό που γνωρίζει η σημερινή κοινωνία είναι η βιομηχανική ανάπτυξη, για την οποία υπάρχει συνεχώς η ανάγκη εύρεσης διεργασιών περισσότερο αποδοτικών και λιγότερο ενεργοβόρων. Αν εστιάσουμε στη χημική βιομηχανία, ο πιο δημοφιλής τρόπος για να καλυφθούν οι παραπάνω ανάγκες είναι η χρήση καταλυτών. Αξιοσημείωτο είναι πως, λόγω των πλεονεκτημάτων τους, οι ετερογενείς καταλύτες χρησιμοποιούνται στο 90% των χημικών διεργασιών παγκοσμίως.<sup>19</sup>



Το HKUST-1 έχει μελετηθεί ως καταλύτης για την μέθοδο της υγρής καταλυτικής οξειδωσης με υπεροξείδιο του υδρογόνου (WHPCO, wet hydrogen peroxide catalytic oxidation) σε υδατικά απόβλητα ελαιόμυλων (OOMW, olive oil mill wastewaters), καθώς τα συγκεκριμένα απόβλητα έχουν μικρή βιοαποικοδομησιμότητα, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων πολυφαινολών.<sup>20</sup> Η παρουσία του HKUST-1 στην οξειδωση των πολυφαινολών με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> φαίνεται πως οδηγεί σε βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα, σχεδόν στο μισό χρόνο (Εικόνα 16).



**Εικόνα 16: Κινητική μείωσης του δείκτη BOD<sub>5</sub> ακατέργαστων αποβλήτων συγκριτικά με τα επεξεργασμένα με HKUST-1 και την μέθοδο WHPCO.**

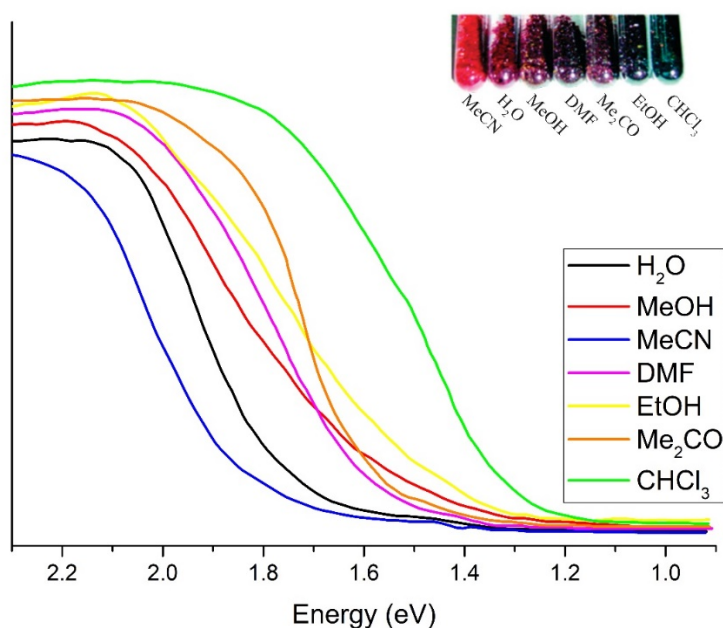
#### 1.4.4 Ανίχνευση

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός χημικού ανιχνευτή είναι η ευαισθησία, η εκλεκτικότητα, ο μικρός χρόνος απόκρισης, η σταθερότητά του, καθώς και η επαναχρησιμοποίησή του. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα MOFs παρουσιάζουν ευαισθησία και πολλές φορές εκλεκτικότητα σε διάφορα αέρια, κάνοντάς τα ικανά για την ανίχνευσή τους. Ένα ακόμα πλεονέκτημα που εμφανίζουν, είναι πως «συγκεντρώνουν» τον επιθυμητό αναλύτη στο εσωτερικό των πόρων

τους, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολη η ανίχνευσή του, ακόμα κι αν υπάρχουν ελάχιστες ποσότητες του αναλύτη στο περιβάλλον.<sup>21</sup>

Ο πιο απλός τρόπος ανίχνευσης – παραγωγής σήματος, είναι οπτικά, με την ιδιότητα του διαλυτοχρωμισμού ή αεριοχρωμισμού. Η ιδιότητα αυτή αναφέρεται στη μεταβολή του φάσματος απορρόφησης ενός υλικού λόγω της αλλαγής ενταγμένων ή πλεγματικών μορίων. Συνήθως αυτές οι μεταβολές συνάδουν με τη διαφορά της πολικότητας του φιλοξενούμενου στο δίκτυο αναλύτη, και υπονοούν πως η χρωματική αλλαγή οφείλεται σε μεταφορά φορτίου, λόγω της μεταβολής της διπολικής ροπής του χρωμοφόρου, ύστερα από διέγερση από τη θεμελιώδη κατάσταση.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μεταλλο-οργανική κατασκευή  $\{[(WS_4Cu_4)I_2(dptz)_3] \cdot DMF\}_n$  ( $dptz = 3,6$ -δι(πυριδιν-4-υλ)-1,2,4,5-τετραζίνη),<sup>22</sup> η οποία όταν εμβαπτίζεται σε διάφορους διαλύτες, με διαφορετικές πολικότητες, αλλάζει το χρώμα της (Εικόνα 17).

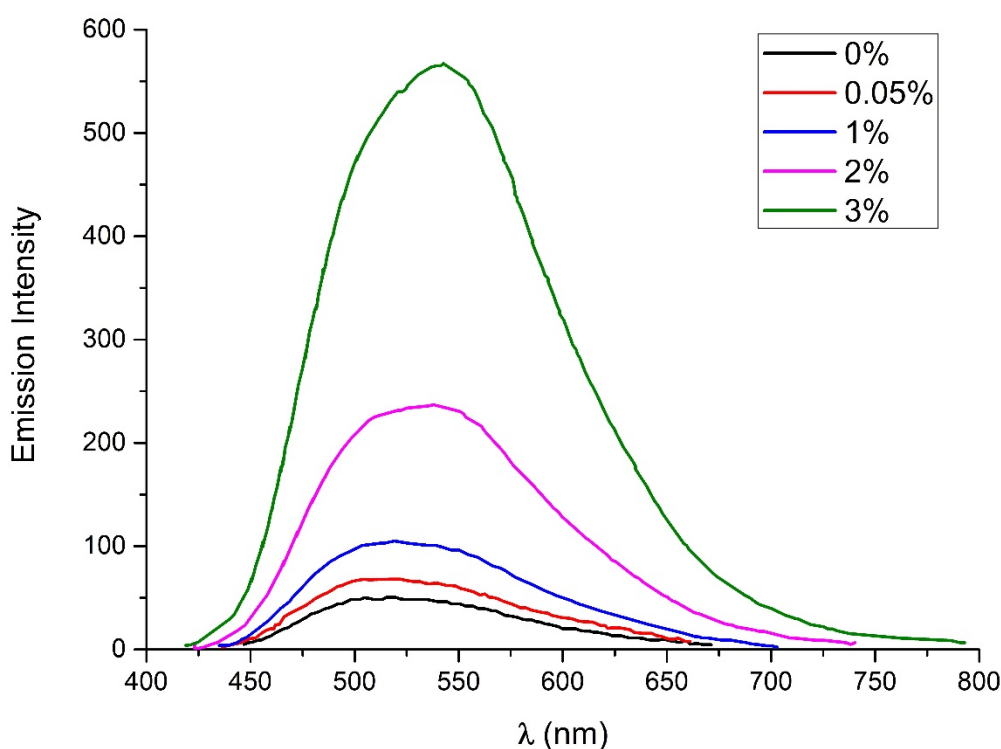


**Εικόνα 17: Φάσμα UV για κάθε διαλύτη που έχει εμβαπτιστεί το MOF  $\{[(WS_4Cu_4)I_2(dptz)_3] \cdot DMF\}_n$ , και φωτογραφία των εκάστοτε κρυστάλλων.**

Ένας δεύτερος οπτικός τρόπος, και ίσως ο πιο διαδεδομένος, είναι η φωτοφωταύγεια. Μεταλλο-οργανικές κατασκευές που βασίζονται σε

χρωμοφόρα μέταλλα ή υποκαταστάτες, μπορεί να εμφανίζουν απόσβεση ή ενίσχυση του φάσματος εκπομπής του, είτε λόγω μεταφοράς ενέργειας μεταξύ του αναλύτη και του MOF, είτε λόγω φωτοεπαγόμενης μεταφοράς ηλεκτρονίου (photoinduced electron transfer, PET) όταν ο αναλύτης είναι καλός δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων (π.χ. νιτροενώσεις).<sup>23</sup>

Ως παράδειγμα, αξίζει να αναφερθεί το  $\{[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMA\}_n$ <sup>24</sup> το οποίο είναι ικανό να ανιχνεύσει μικροποσότητες H<sub>2</sub>O σε οργανικούς διαλύτες, μέσω ενός πρωτότυπου μηχανισμού φωταύγειας (Εικόνα 18).



**Εικόνα 18: Μεταβολές στο φάσμα φθορισμού του εναιωρήματος του  $\{[Mg(H_2dhtp)(H_2O)_2] \cdot DMA\}_n$  σε ξηρή EtOH, ύστερα από την προσθήκη διάφορων ποσοτήτων H<sub>2</sub>O. Μήκος κύματος διέγερσης: 350 nm.**

Τέλος, σημαντικό είναι και το πεδίο των ηλεκτροχημικών ανιχνευτών που βασίζονται σε μεταλλο-οργανικές κατασκευές. Καθώς μερικά από τα υλικά που θα αναφερθούν στην παρούσα διατριβή, έχουν μελετηθεί ως προς την ικανότητά τους να ανιχνεύουν ηλεκτροχημικά την γλυκόζη, το πεδίο αυτό θα

αναλυθεί περαιτέρω στο κεφάλαιο 2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΜΕ MOFS.

### 1.5 Τεχνικές σύνθεσης

Οι μεταλλο-οργανικές κατασκευές συντίθενται μέσω της διαδικασίας που ονομάζεται αυτοσυναρμογή (self-assembly). Η απλούστερη πειραματική πορεία ξεκινάει με τη διάλυση ενός μεταλλικού άλατος και ενός υποκαταστάτη στον ίδιο, ή και σε διαφορετικούς διαλύτες, και ύστερα με απλή ανάμειξη των διαλυμάτων και αργή εξάτμιση για μερικές ημέρες, καταβυθίζεται το επιθυμητό προϊόν.

Στις περιπτώσεις που με την ανάμειξη των δύο αντιδραστηρίων, η αντίδραση πραγματοποιηθεί ταχύτατα, τότε το προϊόν καταβυθίζεται ως σκόνη, μερικές φορές κρυσταλλική ή και άμορφη. Σε αυτή την περίπτωση είναι αδύνατος ο χαρακτηρισμός της δομής του προϊόντος με SCXRD, οπότε επιλέγονται τεχνικές που δύνανται να επιβραδύνουν την πορεία της αντίδρασης. Αντίστοιχα παραδείγματα είναι η υγρή και αέρια διάχυση. Στην υγρή διάχυση επιλέγονται δύο ή και περισσότεροι διαλύτες, όπου ο καθένας από αυτούς διαλύει πλήρως και τα δύο αντιδρώντα, είναι αναμείξιμοι, και έχουν σχετικά διαφορετικές πυκνότητες. Έτσι λοιπόν, το κάθε αντιδρών διαλύεται σε έναν από τους διαλύτες και ύστερα τα δύο διαλύματα τοποθετούνται σε έναν δοκιμαστικό σωλήνα, με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθούν δύο στοιβάδες, οι οποίες θα αναμειχθούν βραδέως με την πάροδο των ημερών.

Με παρόμοιο τρόπο επιτυγχάνεται και η αέρια διάχυση, όπου το μείγμα της αντίδρασης τοποθετείται σε ένα μικρό φιαλίδιο, εντός ενός δεύτερου. Στο εξωτερικό φιαλίδιο τοποθετείται ένα ακόμα πτητικό αντιδραστήριο ή διαλύτης. Το εξωτερικό φιαλίδιο σφραγίζεται, και ύστερα από το πέρασμα των ημερών, οι ατμοί από το εξωτερικό αντιδραστήριο έχουν εισέλθει στο εσωτερικό, ολοκληρώνοντας την αντίδραση.

Αργότερα στην ιστορία των MOFs εισήλθε και η τεχνική της υδροθερμικής ή διαλυτοθερμικής σύνθεσης. Ο όρος υδροθερμική αναφέρεται σε αποκλειστικά υδατικά διαλύματα, ενώ ο δεύτερος αφορά κάθε είδος διαλύτη. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των τεχνικών είναι η χρήση του διμεθυλοφορμαμιδίου

(DMF) το οποίο σε υψηλές θερμοκρασίες διασπάται βραδέως σε διμεθυλαμίνη και φορμικό οξύ. Η αργή παραγωγή της διμεθυλαμίνης είναι ικανή για την αργή αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη, ώστε να παραχθεί τελικά το προϊόν σε κρυσταλλική μορφή.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναδειχθεί και μια νέα τεχνική, η οποία έχει γίνει δημοφιλής, λόγω του μειωμένου κόστους της, των σύντομων χρόνων αντίδρασης και του ελάχιστου περιβαλλοντικού αντικτύπου της. Πρόκειται για τη μηχανοχημική σύνθεση, όπου τα αντιδραστήρια προστίθενται σε στερεά μορφή εντός ενός δοχείου (συνήθως από ατσάλι ή ζirkόνια), και ανακινούνται σε υψηλές συχνότητες ώστε να λειοτριβηθούν πλήρως (grinding). Συνήθως εντός των δοχείων προστίθενται και σφαίρες (ίδιο υλικό με το δοχείο) ή και ελάχιστος διαλύτης (LAG = liquid assisted grinding), ώστε να έρθουν σε καλύτερη επαφή τα αντιδραστήρια μεταξύ τους. Το αρνητικό αυτής της μεθόδου είναι πως τα προϊόντα δεν μπορούν να απομονωθούν σε κρυσταλλική μορφή όπως αυτή του μονοκρυστάλλου, λόγω του βίαιου τρόπου σύνθεσης, παρόλα αυτά όμως μπορούν να χαρακτηριστούν με περίθλαση ακτίνων Χ επί κόνεως (PXRD, powder X-ray diffraction).

Τέλος, αξίζει να αναφέρουμε πως δεν είναι πάντα εφικτό να καταλήξουμε σε κρυσταλλικά προϊόντα, όταν μεταβάλλονται συνεχώς οι συνθήκες τις αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό, έχουν ανέλθει οι μετασυνθετικές τροποποιήσεις (post synthetic modifications), όπου το προϊόν υποβάλλεται σε μια ήπια διαδικασία με σκοπό να μας δώσει ένα παρόμοιο πολυμερές ένταξης. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η τεχνική της διαμετάλλωσης (transmetalation), όπου ένα πολυμερές ένταξης (βασισμένο στο μέταλλο  $M_a$ ) εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα ενός δεύτερου μεταλλικού ιόντος ( $M_b$ ) με σκοπό να γίνει αργά η ανταλλαγή μεταλλικών ιόντων μεταξύ του πολυμερικού δικτιού και του διαλύματος, ενώ ταυτόχρονα η κρυσταλλικότητα του δείγματος επηρεάζεται ελάχιστα. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η σύνθεση ενός ισοδομικού προϊόντος που δεν θα μπορούσε να απομονωθεί σε κρυσταλλική μορφή με τις συμβατικές τεχνικές.



## 2. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΜΕ MOFS

### 2.1 Εισαγωγή στους ηλεκτροχημικούς ανιχνευτές

Οι ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών ανιχνευτών που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι η αυξημένη ευαισθησία και εκλεκτικότητα ως προς έναν συγκεκριμένο αναλύτη, καθώς επίσης και ο γρήγορος χρόνος απόκρισης, κάνοντάς τους κατάλληλους ακόμα και για ιατρικές, ή και φαρμακευτικές εφαρμογές.<sup>25</sup>

Μπορούν να διακριθούν σε δύο ευρύτερες κατηγορίες, οι οποίες χαρακτηρίζουν ουσιαστικά την αρχή λειτουργίας τους, στους ενζυματικούς και στους μη-ενζυματικούς. Στην παρούσα διατριβή, θα επικεντρωθούμε στους δεύτερους, καθώς η χρήση ενζύμων, παρότι παρέχει υψηλή ακρίβεια και εκλεκτικότητα, υστερεί ως προς την σταθερότητα σε εξωτερικές συνθήκες (pH, θερμοκρασία, υγρασία), αλλά και στον οικονομικό παράγοντα.<sup>26</sup>

### 2.2 Ανίχνευση ιόντων με MOFs

Ένα από τα πολυτιμότερα αγαθά του πλανήτη μας, που δίνει και διατηρεί τη ζωή γύρω μας, είναι το νερό. Δυστυχώς τα τελευταία χρόνια, με την τεράστια έκρηξη της βιομηχανικής ανάπτυξης, το αγαθό αυτό αρχίζει να γίνεται όλο και πιο σπάνιο, ως προς την καθαρή και πόσιμη μορφή του. Στα παρακάτω παραδείγματα θα αναφερθούμε σε μερικούς κύριους ρυπαντές που εντοπίζονται σε πόσιμα ύδατα, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να ανιχνευθούν.

Βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος (Hg) καταλήγουν στον υδάτινο ορίζοντα, μέσω κυρίως των βιομηχανικών αποβλήτων, και αποτελούν άμεσο κίνδυνο στην τοπική χλωρίδα και πανίδα, αλλά ακόμη και στον άνθρωπο, μέσω της τροφικής αλυσίδας. Οι ερευνητικές ομάδες των Παπαευσταθίου και Κόκκινου ανέπτυξαν και μελέτησαν το 2020<sup>27</sup> έναν ανιχνευτή πάστας άνθρακα τροποποιημένο με το υλικό Ca-MOF<sup>28</sup> για την ανίχνευση ιόντων Hg σε υδατικά μέσα, με την τεχνική της ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας (anodic stripping

voltammetry, ASV). Ο ανιχνευτής βασίζεται στην ικανότητα του Ca-MOF να ροφά ιόντα Hg, κάνοντάς τον εξαιρετικά ευαίσθητο και εκλεκτικό ως προς τον συγκεκριμένο αναλύτη με γραμμικότητα στο εύρος 2 – 40  $\mu\text{g}_{\text{Hg}} \text{L}^{-1}$  και όριο ανίχνευσης στα 0.6  $\mu\text{g}_{\text{Hg}} \text{L}^{-1}$ , αρκετά χαμηλότερο από άλλους ανιχνευτές.

Τα νιτρώδη άλατα χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία τροφίμων ως συντηρητικά, ή ενισχυτές γεύσης και με το πέρασμα των χρόνων έχουν αρχίσει να ανιχνεύονται σε υδατικά περιβάλλοντα. Ως αποτέλεσμα έχουν αρχίσει να βιοσυσσωρεύονται στη χλωρίδα, αλλά και σε ανώτερους οργανισμούς, μέσω της τροφικής αλυσίδας, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως διαταραχή της μεταφοράς οξυγόνου στον οργανισμό λόγω της αντίδρασής τους με την αιμογλοβίνη, ή ακόμη και γαστρικό καρκίνο λόγω της παραγωγής νιστροζαμινών στον οργανισμό.<sup>29</sup> Το 2019,<sup>30</sup> η ερευνητική ομάδα του Weihua Li δημοσίευσε έναν ανιχνευτή  $\text{NO}_2^-$  βασισμένο σε ένα τροποποιημένο ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα με το υλικό Cu-MOF, διακοσμημένο με νανοσωματίδια Au. Ο ανιχνευτής χρησιμοποιήθηκε σε δείγματα υδάτων ποταμών και εμφάνισε αξιόλογα αποτελέσματα, με το χαμηλότερο έως τώρα όριο ανίχνευσης των 0.082  $\mu\text{M}$ , και γραμμικότητα στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.1  $\mu\text{M}$  – 10 mM.

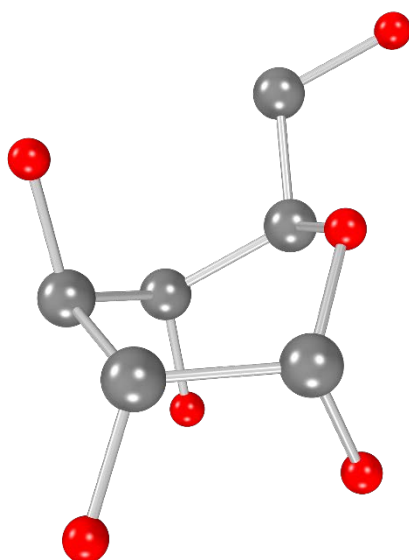
### 2.3 Ανίχνευση οργανικών ενώσεων με MOFs

Η τυροσίνη (Tyr) είναι ένα από τα βασικά αμινοξέα του ανθρώπινου οργανισμού και δομικός λίθος πολλών πρωτεϊνών. Η παρουσία της στον οργανισμό είναι υπεύθυνη για τη σωστή ισορροπία του αζώτου. Έλλειψή της μπορεί να προκαλέσει κατάθλιψη, άνοια, ακόμη και υποθυρεοειδισμό ενώ η παρουσία της σε υψηλά επίπεδα μπορεί να οδηγήσει στη νόσο Πάρκινσον ή και σε υπερθυρεοειδισμό. Για τον προσδιορισμό των επιπέδων της, η ερευνητική ομάδα του Maojun Zhao ανέπτυξε έναν αισθητήρα<sup>31</sup> βασισμένο σε ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα, τροποποιημένο με μοριακά αποτυπωμένη πολυανιλίνη, πολυθειονίνη και το υλικό ZIF-67, διακοσμημένο με νανοσωματίδια Au. Ο ανιχνευτής χρησιμοποιήθηκε σε δείγματα ορού αίματος με καλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Το όριο ανίχνευσης υπολογίστηκε στα 0.79 nM, ενώ η γραμμική περιοχή ήταν από 10 nM έως 1  $\mu\text{M}$ .



## 2.4 Η γλυκόζη στον ανθρώπινο οργανισμό

Όπως είναι γνωστό, η γλυκόζη είναι για τον άνθρωπο, αλλά και για πολλούς έμβιους οργανισμούς, η κύρια πηγή ενέργειας για τις βασικές λειτουργίες του. Το πολύτιμο αυτό «καύσιμο» λαμβάνεται από την τροφή μας, ενώ το πάγκρεας είναι υπεύθυνο για τη ρύθμιση των επιπέδων της γλυκόζης στο αίμα μέσω της παραγωγής ινσουλίνης. Όταν αυτή η διαδικασία δεν γίνεται εφικτή, τότε εμφανίζεται η διαταραχή, γνωστή ως σακχαρώδης διαβήτης (Diabetes mellitus). Ο διαβήτης μπορεί να εμφανιστεί με δύο τρόπους, τον διαβήτη τύπου I, όπου το πάγκρεας δεν είναι ικανό να παράξει την επιθυμητή ποσότητα ινσουλίνης, και τον τύπου II όπου ο ίδιος ο οργανισμός εμφανίζει αντίσταση στην ινσουλίνη.



Εικόνα 19: Απεικόνιση της δομής της γλυκόζης. Χρωματικός κώδικας: C: γκρι, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Η ανικανότητα της ρύθμισης των επιπέδων της γλυκόζης στο αίμα, εντός των φυσιολογικών ορίων, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως καρδιακά επεισόδια, νεφρική ανεπάρκεια, ακόμα και τύφλωση.<sup>32</sup>

## 2.5 Ανίχνευση γλυκόζης με MOFs

Λόγω της αστάθειας των ενζύμων σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως προαναφέραμε, έχει αναπτυχθεί ενδιαφέρον για τη χρήση των MOFs σε

ηλεκτρόδια, με σκοπό την *in situ* οξειδωση της γλυκόζης σε γλουκονικό οξύ (ή γλουκολακτόνη σε μερικές περιπτώσεις), και κατά συνέπεια την ποσοτικοποίησή της σε διάφορα μέσα. Παρακάτω εμφανίζονται συνοπτικά τα MOFs που έχουν χρησιμοποιηθεί με αυτό τον τρόπο (Πίνακας 2). Η τεχνική αυτή αποτελεί εξαιρετική εναλλακτική, λόγω της ανακυκλωσιμότητας του MOF, του χαμηλού κόστους σύνθεσης του υλικού αλλά και του ηλεκτροδίου.<sup>33</sup>

**Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας μεταλλο-οργανικών κατασκευών ως τροποποιητών ηλεκτροδίου για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης.**

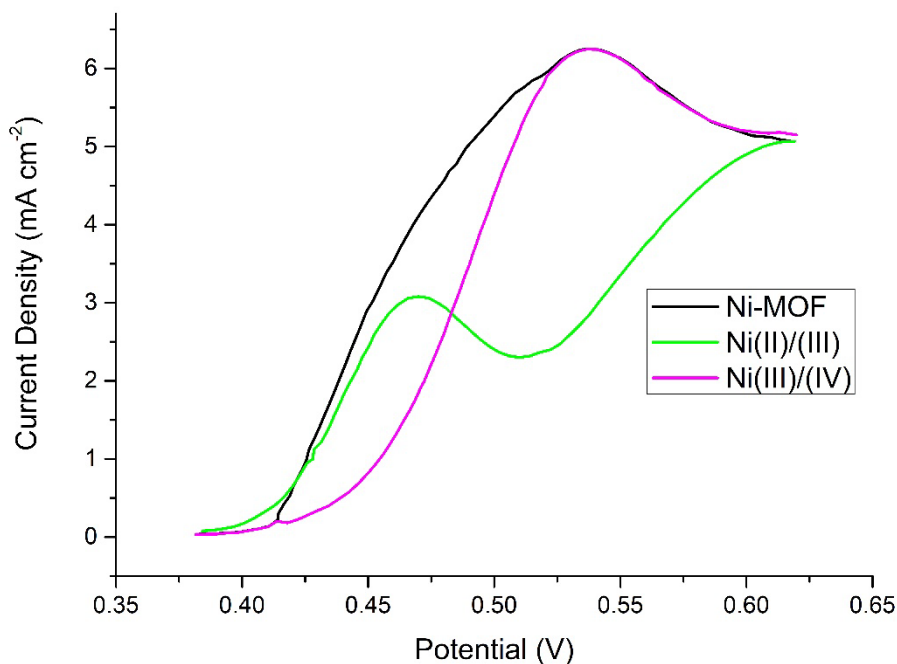
MOF	Δείγμα	Όριο Ανίχνευσης	Γραμμική περιοχή	*
Cu-MOF	Ούρα	10.5 nM	0.06 μM - 5 mM	34
Cu-MOF/CPE	-	1 μM	0.005 μM - 2.8 mM	32
[Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub> ]	-	-	0.125 μM - 2250 μM	35
Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	-	-	-	36
Ni-MIL-77	Ορός αίματος	0.25 μM	1 μM - 500 μM	37
Ni-MOF/NF	Ορός αίματος	85 nM	0.04 μM - 2 mM	38
Ni-MOF	Ιδρώτας	1.16 μM	10 μM - 2000 μM	39
Ni-BDC	Αίμα	6.68 μM	0.01 μM - 0.8 mM	40
Ni-MOF/CNTs	Ορός αίματος	0.82 μM	1 μM - 1.6 mM	41
NiCPNP/rGO	Ορός αίματος	0.14 μM	0.01 - 8.75 mM	42
NH <sub>2</sub> -GP-Cu <sub>3</sub> (btc) <sub>2</sub>	-	0.03 μM	0.05 - 1775.5 μM	43
Co-MOF/Acb-2%/GCE	-	1.7 μM	5 μM - 1000 μM	44
Co-MOF/CC/Paper	Ορός αίματος, ούρα, σάλιο	0.15 mM	0.8 μM - 16 mM	45
Ni/Co(HHTP)MOF/CC	Ορός αίματος, τσάι, χυμός πορτοκαλιού	100 nM	0.3 μM - 2.312 mM	46
Ni-nano-ZSM-5	Ορός αίματος	10 μM	100 μM - 34 mM	47
Ag@ZIF-67/GCE	-	0.66 μM	2 μM - 1000 μM	48
AgNPs/MOF-4(Ni)	Αίμα	4.7 μM	0.01 - 4 mM	49
Cu-in-ZIF-8/SPCE	Ορός αίματος	2.76 μM	0 μM - 0.7 mM	50
Bimetallic Cu@Ni organic framework	Αίμα	0.4 μM	0 μM - 5.0 mM	51
CuONPs/Ce-MOF	Αίμα	2 nM	5 nM - 8.6 mM	52
NCNT MOF CoCu	Ορός αίματος	0.15 μM	0.05 μM - 2.5 mM	53
CuO/NiO-C/CT	Ορός αίματος	37 nM	100 nM - 4.5 mM	54
Ni/NiO@C	Ορός αίματος	0.116 μM	0.01 μM - 10 mM	55
Cu@porous carbon	-	0.6 μM	1 μM - 300 μM	56
Ni@C/Ni foam	Ορός αίματος	50 nM	0.15 μM - 1.48 mM	57
CuNi/C	Ορός αίματος	66.67 nM	0.2 μM - 2.72 mM	58
NiCo NSs/GNR	Ορός αίματος	0.6 μM	5 μM - 800 μM	59
Porous Co nanobeads/rGO	Ορός αίματος	47.5 μM	0.15 μM - 6.25 mM	60
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PrGO	Ορός αίματος	0.15 μM	0.5 μM - 3354 μM	61
Ni <sub>2</sub> P/G	Ορός αίματος	0.44 μM	5 μM - 1.4 mM	62
CuO-350-NA/GCE	Σάλιο	0.15 μM	0 μM - 6.535 mM	63
CuO polyhedrons/CC	-	0.46 μM	0.5 μM - 800 μM	64

MOF	Δείγμα	Όριο Ανίχνευσης	Γραμμική περιοχή	*
CuO/GC	Ορός αίματος	70 nM	500 nM - 5 mM $\mu$ M	65
CuO/Cu <sub>2</sub> O@CuO/Cu <sub>2</sub> O	Ορός αίματος	0.48 $\mu$ M	0.99 $\mu$ M - 1330 $\mu$ M	66
CuO nanorods	-	1 $\mu$ M	0 $\mu$ M - 1.25 mM	67
3D NiO	-	4.34 $\mu$ M	0 $\mu$ M - 400 $\mu$ M	68
Au-Ni/GCE	Ορός αίματος	0.1 $\mu$ M	0.4 $\mu$ M - 900 $\mu$ M	69
Co (OH) <sub>2</sub> /GCE	-	1.73 mM	5 nM - 6.7 mM	70
Co(OH) <sub>2</sub>	Ορός αίματος	1.6 $\mu$ M	5 $\mu$ M - 900 $\mu$ M	71
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -HND	-	0.58 $\mu$ M	2 $\mu$ M - 6.06 Mm	72
NPC-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ορός αίματος	0.002 nM	0.005 nM - 0.205 nM	73
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	2 $\mu$ M - 8 mM	74
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	15.7 $\mu$ M	0 $\mu$ M - 9.0 mM	75

Ενδιαφέρον επίσης αποτελεί και η προσπάθεια ανίχνευσης της γλυκόζης στον ιδρώτα,<sup>39</sup> μια προσέγγιση που αποφεύγει την επεμβατική και επίπονη διαδικασία λήψης αίματος από τον ασθενή, ώστε να ποσοτικοποιηθούν τα επίπεδα σακχάρου. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως τα επίπεδα γλυκόζης στον ιδρώτα κυμαίνονται στις συγκεντρώσεις 5.6 – 2200  $\mu$ M, και συσχετίζονται άμεσα με τα αντίστοιχα στο αίμα.<sup>76</sup>

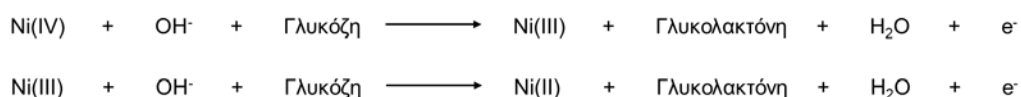
Στο συγκεκριμένο παράδειγμα χρησιμοποιείται μια μεταλλο-οργανική κατασκευή, βασιζόμενη σε ιόντα Ni και τερεφθαλικό οξύ, αποκαλούμενο Ni-MOF, ως τροποποιητής του ηλεκτροδίου εργασίας (μείγμα του συγκεκριμένου υλικού με αιθάλη και φθοριούχο πολυβινυλιδένιο σε χαρτί ινών άνθρακα), ενώ ο βιοαισθητήρας ολοκληρώνεται με ένα φύλλο γραφίτη ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, μια μεμβράνη Ag/AgCl, ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και πολυβινυλο-αλκοόλη/NaOH ως ηλεκτρολύτη στερεάς κατάστασης.

Η ενεργοποίηση και σταθεροποίηση του Ni-MOF επιτυγχάνεται ύστερα από 30 κύκλους κυκλικής βολταμετρίας, με ρυθμό 20 mV/s σε διάλυμα NaOH 0.1 M. Εστιάζοντας στον 30<sup>ο</sup> κύκλο (Εικόνα 20), μπορούμε να παρατηρήσουμε την ύπαρξη δύο κορυφών στα 0.44 και 0.53 V που οφείλονται στην οξείδωση του Ni(II) σε Ni(III), και του Ni(III) σε Ni(IV) αντίστοιχα.



**Εικόνα 20:** Εστίαση στην περιοχή 0.35 – 0.65 V του 30<sup>ου</sup> κύκλου κυκλικής βολταμετρίας (μαύρο) και ο διαχωρισμός των κορυφών οξειδωσης (πράσινο, μωβ.)

Στη συνέχεια, το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της γλυκόζης σε δείγματα ιδρώτα (σύμφωνα με τις αντιδράσεις στο Σχήμα 2), παρουσιάζοντας υποσχόμενα αποτελέσματα (όριο ανίχνευσης: 1.16 μM, γραμμική περιοχή: 10 μM - 2000 μM).



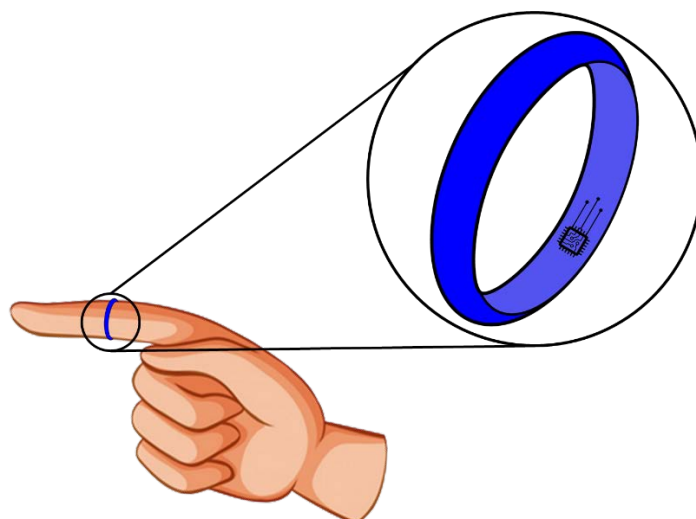
**Σχήμα 2:** Προτεινόμενες αντιδράσεις οξειδωσης της γλυκόζης από Ni(IV) και Ni(III).

### 3. ΣΤΟΧΟΣ

Ο ρόλος της επιστήμης είναι να προσπαθεί, μέσω έρευνας και δοκιμών, να εντοπίζει, να μελετά και να επιλύει προβλήματα που αντιμετωπίζει η κοινωνία σε διάφορους τομείς, όπως ιατρική, περιβάλλον, ενέργεια, κ.α. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, το πρόβλημα στο οποίο επικεντρωθήκαμε ήταν ο τρόπος με τον οποίον παρακολουθούνται τα επίπεδα γλυκόζης στον οργανισμό ενός ασθενούς που πάσχει από σακχαρώδη διαβήτη. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, σχεδόν 9% του παγκόσμιου πληθυσμού πάσχει από αυτή τη διαταραχή, η οποία εάν δεν παρακολουθηθεί και θεραπευτεί, μπορεί να αποβεί θανατηφόρα. Με τη χρήση των σημερινών μέσων, οι ασθενείς είναι αναγκασμένοι να υποβάλλονται σε επεμβατικές και επώδυνες μεθόδους για την ανάκτηση του συγκεκριμένου αναλύτη από το αίμα, ενώ ο προσδιορισμός των επιπέδων της γλυκόζης γίνεται με ενζυματικούς μηχανισμούς που είναι αρκετά ευαίσθητοι σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως υγρασία, θερμοκρασία, κ.α.

Γνωρίζοντας πως η χρήση γραμμικών υποκαταστατών που φέρουν στα άκρα τους καρβοξυλομάδες και υδροξυλομάδες σε όρθο θέση, οδηγούν σε γνωστά MOFs με ενδιαφέρουσες ροφητικές ικανότητες, ο κύριος στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν ο σχεδιασμός, η σύνθεση αλλά και η μελέτη παρόμοιων υποκαταστατών, με μεγαλύτερο μήκος ώστε να οδηγήσουν σε αντίστοιχα υλικά με μεγαλύτερο πορώδες.

Σκοπός των υλικών αυτών είναι να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης στον ανθρώπινο ιδρώτα, ή και ως ροφητές γλυκόζης για τη βελτίωση των ανιχνευτικών τους ιδιοτήτων. Με αυτό τον τρόπο στοχεύουμε στη δημιουργία ενός ηλεκτροδίου, εντός μίας φορετής συσκευής, η οποία θα είναι ικανή να παρακολουθεί τα επίπεδα ζαχάρου στον ιδρώτα ενός ασθενή, αποφεύγοντας έτσι τις έως σήμερα γνωστές και επώδυνες μεθόδους μέτρησης της γλυκόζης από το αίμα του ασθενούς.



**Εικόνα 21: Αναπαράσταση της τρισδιάστατα εκτυπωμένης φορητής συσκευής για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης στον ιδρώτα.**

Παράλληλα, προσωπικός μου στόχος ήταν η συνέχιση της μελέτης του υποκαταστάτη  $\text{saO}_2\text{H}_2\text{COOH}$  με μέταλλα της 3d σειράς, που είχε ξεκινήσει κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών, με στόχο τη σύνθεση και μελέτη νέων πολυμερών ή και συμπλόκων ένταξης με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.

## 4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

### 4.1 Δονητικά Φάσματα στη Στερεά Κατάσταση

Τα IR φάσματα των ενώσεων στην περιοχή  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  καταγράφηκαν με φασματόμετρο Shimadzu FT/IR IRAffinity-1, στο τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των διαφανών δισκίων με φασματοσκοπικό KBr.

### 4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Τα φάσματα NMR ελήφθησαν στο τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών με το όργανο Bruker Ascend 400 MHz. Ο διαλύτης είναι DMSO- $d_6$ . Η ρύθμιση της κλίμακας γίνεται με την επιλογή της κορυφής του DMSO στα 2.50 ppm.

### 4.3 Θερμικές Τεχνικές

Οι καμπύλες TGA ελήφθησαν με όργανο TGA/DCS1 της Mettler Toledo, χρησιμοποιώντας ροή ξηρού  $\text{N}_2$  ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ). Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξεως των 4-15 mg. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

### 4.4 Κρυσταλλογραφία Ακτίνων Χ

Τα τελικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα των δομών συλλέχθηκαν με το όργανο Bruker D8 Venture, εφοδιασμένο με ανιχνευτή Photon3 και four circle Kappa γωνιόμετρο, στην Σχολή Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα ορισμένων δομών συλλέχθηκαν αρχικά και στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης από την ομάδα του Αναπλ. Καθηγητή κ. Κ. Μήλιου. Η συλλογή των δεδομένων έγινε με περιθλασίμετρο Bruker D8 Venture Duo χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Mo ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) και με PHOTION II CPAD ανιχνευτή σε περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών

#### **4.5 Περίθλαση Ακτίνων Χ επί Μικροκρυσταλλικής Σκόνης (PXRD)**

Τα γραφήματα περίθλασης ακτίνων Χ επί κρυσταλλικής σκόνης ελήφθησαν με το όργανο Bruker D8 Advance, εφοδιασμένο με ανιχνευτή Lynxeye XE-T, πηγή Cu Ka ακτινοβολίας,  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ , σε θερμοκρασία δωματίου και εύρος γωνιών  $3^\circ - 30^\circ$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη Σχολή Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

#### **4.6 Μαγνητικές Μετρήσεις**

Οι μαγνητικές μετρήσεις ελήφθησαν με το Quantum Design MPMS-XL SQUID μαγνητόμετρο το οποίο διαθέτει μαγνήτη 7 T στην περιοχή θερμοκρασιών 5-300 K. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή κ. Euan K. Brechin.



## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 5.1 Αντιδραστήρια

Όλα τα αρχικά αντιδραστήρια είναι διαθέσιμα στο εμπόριο.

### 5.2 Σύνθεση των υποκαταστατών

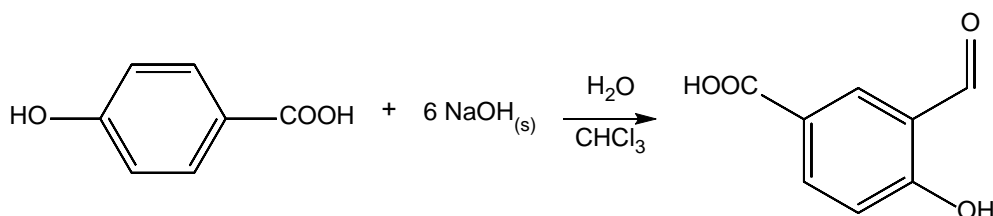
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν έξι συνολικά υποκαταστάτες. Ο πρώτος αποτελεί προϊόν της εργασίας μου στα πλαίσια του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, και η μελέτη του συνεχίστηκε κατά τη διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών. Οι πέντε τελευταίοι αποτελούν το κύριο μέρος της εργασίας μου, η σύνθεση των οποίων μελετήθηκε και επιτεύχθηκε στο διάστημα των διδακτορικών μου σπουδών. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τις παρακάτω συνθέσεις των οργανικών υποκαταστατών προηγήθηκαν πολλές δοκιμές πριν καταλήξουμε στις βέλτιστες συνθήκες που επιτρέπουν τη σύνθεσή τους σε σχετικά μεγάλη κλίμακα, ικανή για την περαιτέρω χρήση τους στη σύνθεση πολυμερών συμπλόκων.

**Πίνακας 3: Συνοπτικός πίνακας όλων των υποκαταστατών που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.**

L#	Υποκαταστάτης	Κωδική ονομασία
L <sub>1</sub>	4-υδροξυ-3-((υδροξυϊμινο)μεθυλ) βενζοϊκό οξύ	saoH <sub>2</sub> COOH
L <sub>2</sub>	4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(διβενζοϊκό οξύ)	H <sub>2</sub> T-4BA
L <sub>3</sub>	4,4'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκό οξύ)	H <sub>4</sub> O-4SA
L <sub>4</sub>	4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκό οξύ)	H <sub>4</sub> T-4SA
L <sub>5</sub>	5,5'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκό οξύ)	H <sub>4</sub> O-5SA
L <sub>6</sub>	5,5'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκό οξύ)	H <sub>4</sub> T-5SA

### 5.2.1 Σύνθεση του 4-υδροξυ-3-((υδροξυϊμινο)μεθυλ) βενζοϊκού οξέος (saoH<sub>2</sub>COOH)

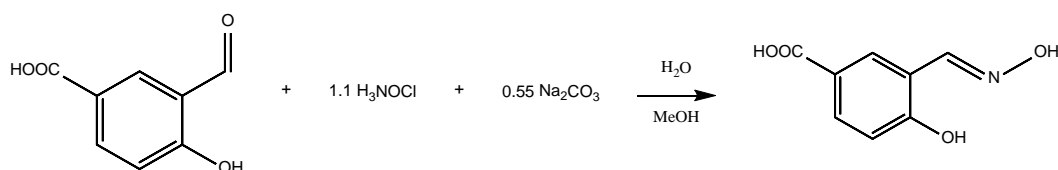
Στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης, διαλύονται εντός σφαιρικής φιάλης, 20 g 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος (145 mmol) και 34.8 g NaOH (870mmol), σε 100 mL H<sub>2</sub>O. Το άχρωμο, διαυγές διάλυμα που προκύπτει αφήνεται να ψυχθεί, και ύστερα σε αυτό προστίθενται, στάγδην, 25 mL CHCl<sub>3</sub>. Τέλος, το διάλυμα βράζει υπό αναρροή και αφήνεται σε αυτές τις συνθήκες, υπό ανάδευση για πέντε ημέρες. Κατά τη διάρκεια αυτών των ημερών, το διάλυμα αποκτά ένα διαυγές πορτοκαλί, και ύστερα σκούρο καφέ χρώμα, γεγονός που φανερώνει τη σύνθεση της αντίστοιχης αλδεΐδης (3-φορμυλο-4-υδροξυβενζοϊκού οξέος, Σχήμα 3). Ύστερα από την πάροδο των πέντε ημερών, απομακρύνεται η περίσσεια του CHCl<sub>3</sub> με τη χρήση περιστροφικού συμπυκνωτή, και το υπόλοιπο διάλυμα αραιώνεται σε 500 mL H<sub>2</sub>O. Ακολούθως προστίθεται πυκνό υδροχλωρικό οξύ, μέχρι το pH του διαλύματος να είναι περίπου 2, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται η καταβύθιση υποκίτρινης σκόνης. Το στερεό προϊόν διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με H<sub>2</sub>O, και μελετάται η περιεκτικότητά του στην αντίστοιχη αλδεΐδη με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Απόδοση σε καθαρό προϊόν 87.1% (2.895 g, 17.4 mmol).



Σχήμα 3: Αντίδραση σύνθεσης του 3-φορμυλο-4-υδροξυβενζοϊκού οξέος.

Στο δεύτερο στάδιο, η αλδεΐδη (2.895 g, 17.4 mmol) διαλύεται σε 50 mL MeOH εντός σφαιρικής φιάλης, δίνοντας ένα θολό, καφέ μείγμα (A). Ένα δεύτερο διάλυμα (B) παρασκευάζεται από υδροχλωρική υδροξυλαμίνη (1.33 g, 19.2 mmol) και Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.02 g, 9.6 mmol) σε 50 mL H<sub>2</sub>O εντός ενός ποτηριού ζέσεως. Το διάλυμα B αποχύνεται βραδέως στο μείγμα A, και προκύπτει ένα διαυγές, σκούρο καφέ διάλυμα, το οποίο θερμαίνεται μέχρι βρασμού, υπό αναρροή για 8 ώρες (Σχήμα 4). Τέλος, για την καταβύθιση του προϊόντος,

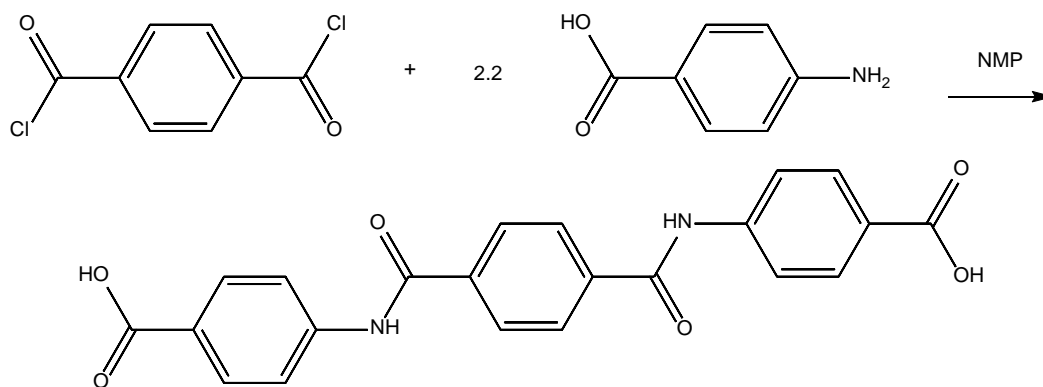
προστίθενται 300 mL H<sub>2</sub>O και η φιάλη αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Το υποκίτρινο στερεό παραλαμβάνεται ύστερα από διήθηση υπό κενό και έκπλυση με H<sub>2</sub>O. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 95%. IR: 3424s, 2819w, 2568w, 1819w, 1695s, 1625m, 1584m, 1495m, 1423m, 1394m, 1316w, 1293w, 1269s, 1238m, 1213w, 1195w, 1126w, 1011m, 956w, 910w, 840m, 803w, 786w, 770m, 728w, 686m, 636m, 564w, 471w. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.65 (s, 1H), 11.44 (s, 1H), 10.83 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.81 (dd, *J* = 8.6, 2.2 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).



**Σχήμα 4: Αντίδραση σύνθεσης του 4-υδροξυ-3-((υδροξυϊμινο)μεθυλ) βενζοϊκού οξέος (saoH<sub>2</sub>COOH).**

### 5.2.2 Σύνθεση του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιουλ))δισ(διβενζοϊκού οξέος) (H<sub>2</sub>T-4BA)

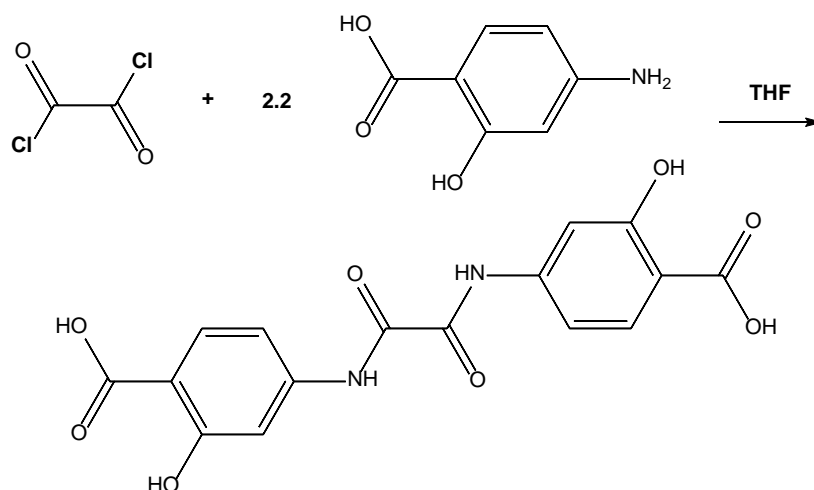
Σε ένα διάλυμα 4-αμινο-βενζοϊκού οξέος (6.034 g, 44 mmol) σε 40 mL NMP προστίθεται βραδέως ένα διάλυμα τερεφθαλόυλο διχλωριδίου (4.06 g, 20 mmol) σε 40 mL NMP. Το τελικό μείγμα θερμαίνεται υπό ανάδευση στους 50 °C για 3 ημέρες και στη συνέχεια το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και έκπλυση με THF. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 69.4% (8.082 g). IR: 3289 (w), 1670 (s), 1639 (s), 1591 (m), 1541 (s), 1490 (s), 1449 (s), 1329 (s), 1299 (s), 1277 (s), 1200 (s), 1140 (m), 1121 (m), 1081 (m), 1017 (m), 959 (w), 905 (w), 879 (m), 860 (m), 832 (m), 803 (m), 791 (m), 764 (m), 732 (m), 691 (m), 676 (m), 560 (m), 472 (m), 436 (w). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 12.77 (s, 2H), 10.69 (s, 2H), 8.13 (s, 4H), 7.96 (d, *J* = 2.7 Hz, 8H).



**Σχήμα 5: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιου))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>2</sub>T-4BA).**

### 5.2.3 Σύνθεση του 4,4'-(οξαλυλδισ(αζανεδιου))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>O-4SA)

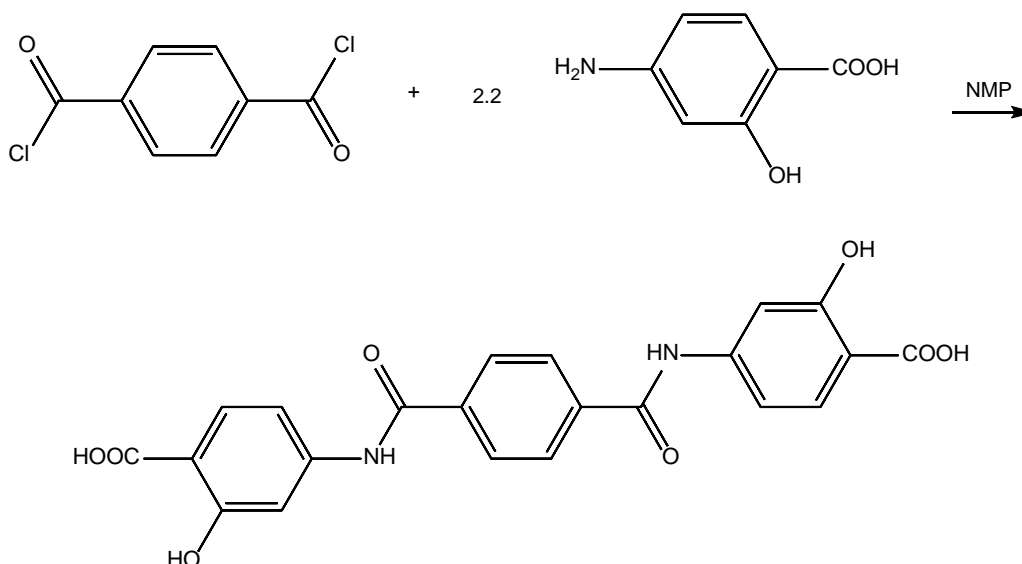
Σε ένα διάλυμα 4-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (6.74 g, 44 mmol, 75 mL THF) προστίθεται βραδέως οξάλυλο διχλωρίδιο (2.54 g, 20 mmol). Το σκούρο γκρι μείγμα που προκύπτει θερμαίνεται μέχρι βρασμού, υπό αναρροή για 1 ώρα. Ύστερα από ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και έκπλυση με THF και MeOH. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 65.4% (4.71 g). IR: 3331 (m), 3104 (w), 2852 (w), 2543 (w), 1778 (w), 1699 (s), 1647 (s), 1618 (m), 1586 (s), 1517 (m), 1452 (s), 1304 (m), 1247 (m), 1206 (m), 1173 (m), 981 (w), 922 (w), 876 (w), 838 (w), 784 (m), 734 (w), 692 (w), 518 (w), 469 (w), 451 (w). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 13.75 (s, 2H), 11.37 (s, 2H), 11.08 (s, 2H), 7.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.59 (s, 2H), 7.44 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 2H).



**Σχήμα 6: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>O-4SA).**

#### **5.2.4 Σύνθεση του 4,4'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>T-4SA)**

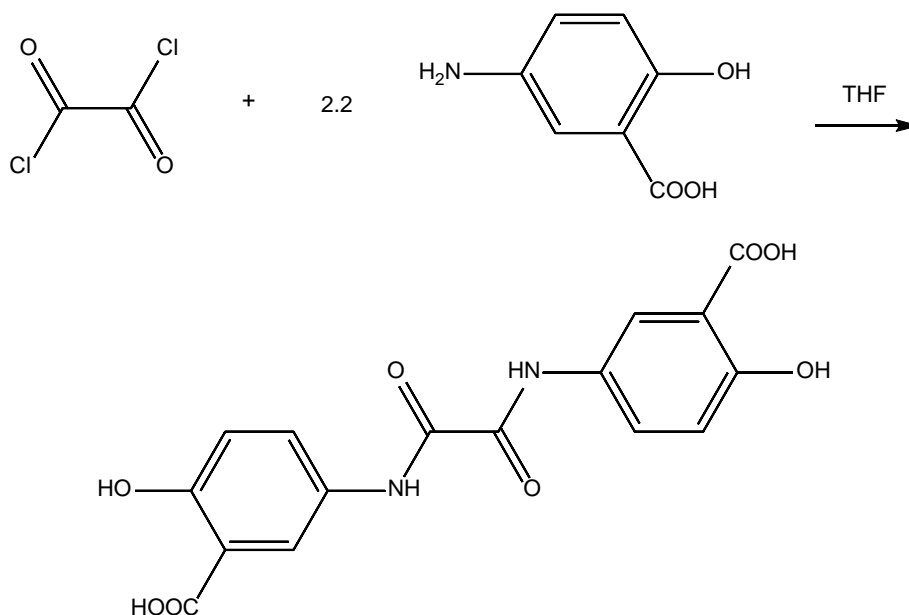
Σε ένα διάλυμα 4-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (6.74 g, 44 mmol, 50 mL NMP) προστίθεται βραδέως ένα διάλυμα τερεφθαλόυλο διχλωριδίου (4.06 g, 20 mmol, 25 mL NMP). Το τελικό μείγμα αναδεύεται στους 50 °C για 2 ημέρες. Ύστερα, το μείγμα αποχύνεται σε ένα ποτήρι ζέσεως με 150 mL ελαφρώς οξυνισμένου H<sub>2</sub>O, όπου και καταβυθίζεται μεγάλη ποσότητα γκρι σκόνης. Το προϊόν παραλαμβάνεται ύστερα από διήθηση υπό κενό και έκπλυση με H<sub>2</sub>O, EtOH και THF, σε αυτήν ακριβώς την σειρά. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 61.9% (8.73 g). IR: 3360 (w), 2860 (w), 2538 (w), 1665 (w), 1636 (w), 1612 (w), 1591 (w), 1560 (w), 1528 (w), 1495 (w), 1454 (w), 1383 (w), 1306 (w), 1271 (w), 1238 (w), 1163 (w), 1130 (w), 1111 (w), 1018 (w), 982 (w), 903 (w), 862 (w), 818 (w), 777 (w), 758 (w), 718 (w), 671 (w), 604 (w), 449 (w), 407 (w). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 11.40 (s, 2H), 10.62 (s, 2H), 8.10 (s, 3H), 7.79 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.36 (dd, *J* = 8.7, 2.3 Hz, 2H).



**Σχήμα 7: Αντίδραση σύνθεσης του 4,4'-(τερεφθαλοϋδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>T-4SA).**

### 5.2.5 Σύνθεση του 5,5'-(οξαλυδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>O-5SA)

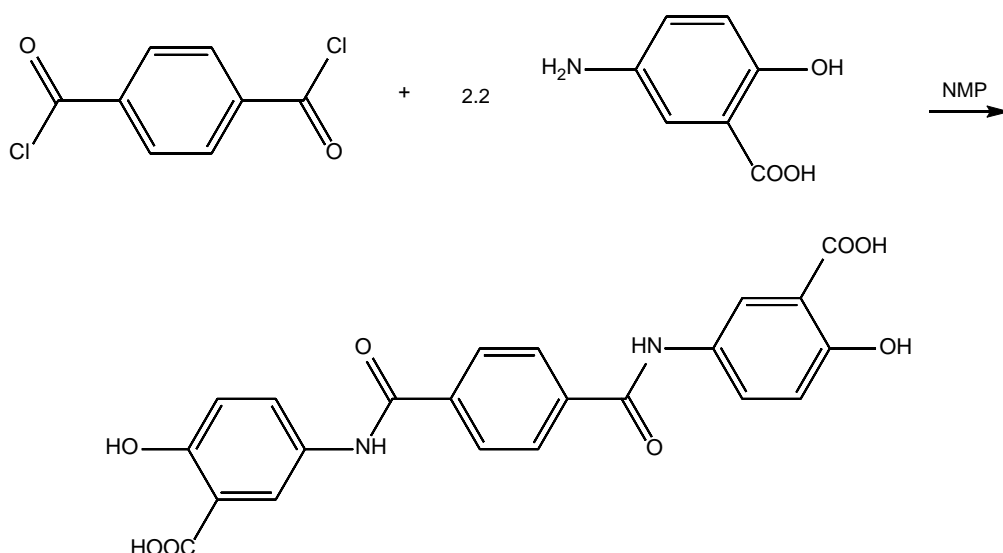
Σε ένα διάλυμα 5-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (6.74 g, 44 mmol, 75 mL THF) προστίθεται βραδέως οξάλυλο διχλωρίδιο (2.54 g, 20 mmol). Το λευκό μείγμα που προκύπτει θερμαίνεται μέχρι βρασμού, υπό αναρροή για 1 ώρα. Ύστερα από ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και έκπλυση με THF και MeOH. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 71% (5.12 g). IR: 3278 (m), 2817 (w), 2504 (w), 1763 (w), 1676 (s), 1619 (m), 1591 (m), 1532 (s), 1449 (m), 1376 (w), 1345 (w), 1284 (w), 1221 (m), 1198 (s), 1171 (m), 1082 (w), 951 (w), 900 (w), 855 (w), 835 (m), 792 (w), 756 (m), 733 (m), 672 (w), 572 (w), 528 (w), 486 (w), 471 (w). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 11.16 (s, 2H), 10.83 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.91 (dd, *J* = 9.0, 2.7 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H).



**Σχήμα 8: Αντίδραση σύνθεσης του 5,5'-(οξαλυλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>O-5SA).**

### 5.2.6 Σύνθεση του 5,5'-(τερεφθαλοϋλδισ(αζανεδιυλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>T-5SA)

Σε ένα διάλυμα 5-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκού οξέος (6.74 g, 44 mmol, 60 mL NMP) προστίθεται βραδέως ένα διάλυμα τερεφθαλόυλο διχλωριδίου (4.06 g, 20 mmol, 40 mL NMP). Το τελικό μείγμα αναδεύεται στους 50 °C για 2 ημέρες. Ύστερα, το μείγμα αποχύνεται σε ένα ποτήρι ζέσεως με 200 mL ελαφρώς οξυνισμένου H<sub>2</sub>O, όπου και καταβυθίζεται μεγάλη ποσότητα λευκής-ροζ σκόνης. Το προϊόν παραλαμβάνεται ύστερα από διήθηση υπό κενό και έκπλυση με H<sub>2</sub>O, EtOH και THF, σε αυτή ακριβώς τη σειρά. Απόδοση σε καθαρό προϊόν 46.9% (4.094 g). IR: 3292 (w), 1672 (w), 1638 (w), 1547 (w), 1489 (w), 1427 (w), 1287 (w), 1198 (w), 1138 (w), 1016 (w), 932 (w), 878 (w), 833 (w), 791 (w), 764 (w), 729 (w), 694 (w), 665 (w), 556 (w), 471 (w). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 11.11 (s, 2H), 10.38 (s, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.09 (s, 4H), 7.90 (d, *J* = 9.4 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H).



Σχήμα 9: Αντίδραση σύνθεσης του 5,5'-(τερεφθαλοϋδισ(αζανεδιουλ))δισ(2-υδροξυβενζοϊκού οξέος) (H<sub>4</sub>T-5SA).

### 5.3 Σύνθεση των συμπλόκων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν 27 συνολικά υλικά ένταξης με τη χρήση των υποκαταστατών που αναφέρθηκαν παραπάνω (Πίνακας 3). Το πρώτο, **(1)**, αποτελεί προϊόν που αποκτήθηκε στα τέλη της εργασίας μου για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, με τη χρήση του υποκαταστάτη  $\text{saOH}_2\text{COOH}$ , που όμως η κρυσταλλική του δομή δεν είχε ακόμα λυθεί επαρκώς. Τα προϊόντα **(2)** – **(13)** αποτελούν ισοδικτυωτά MOF-74 (IR-MOF-74), όπως και τα προϊόντα **(14)** – **(19)**, τα οποία όμως έχουν συντεθεί με συγκεκριμένα ποσοστά ατέλειας στο δίκτυό τους. Το προϊόν **(20)**, σε αντίθεση με τα προηγούμενα, δεν αποτελεί πολυμερές ένταξης, αλλά είναι ένα τριπυρηνικό σύμπλοκο, με ελεύθερες θέσεις ένταξης και θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον ως μεταλλο-υποκαταστάτης. Τα προϊόντα **(21)** – **(24)**, είναι πολυμερή ένταξης μίας διάστασης (1D) βασιζόμενα σε μέταλλα της λανθανιδικής σειράς. Τέλος, τα προϊόντα **(25)** – **(27)** συντέθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία, με σκοπό να μελετηθούν ως τροποποιητές ηλεκτροδίου για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης σε τεχνητό ιδρώτα.



**Πίνακας 4: Συνοπτικός πίνακας όλων των συμπλόκων που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.**

#	Κωδική ονομασία	Μοριακός τύπος
1	[Mn <sub>4</sub> ]	{[Mn <sub>4</sub> O(saoCOO) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ]·11H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
2	Ni-MOF-74-O <sub>4</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (O-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
3	Ni-MOF-74-T <sub>4</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (T-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
4	Ni-MOF-74-O <sub>5</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (O-5SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
5	Ni-MOF-74-T <sub>5</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (T-5SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
6	Co-MOF-74-O <sub>4</sub>	{[Co <sub>2</sub> (O-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
7	Co-MOF-74-T <sub>4</sub>	{[Co <sub>2</sub> (T-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
8	Fe-MOF-74-O <sub>4</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (O-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
9	Fe-MOF-74-T <sub>4</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (T-4SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
10	Fe-MOF-74-O <sub>5</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (O-5SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
11	Fe-MOF-74-T <sub>5</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (T-5SA)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
12	Ni-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>20</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.2, x=1-y
13	Ni-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>40</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.4, x=1-y
14	Ni-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub>	{[Ni <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.6, x=1-y
15	Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>20</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.2, x=1-y
16	Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>40</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.4, x=1-y
17	Fe-MOF-74-T <sub>4</sub> -D <sub>60</sub>	{[Fe <sub>2</sub> (T-4SA) <sub>x</sub> (T-4BA) <sub>y</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>y</sub> ·2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> y≈0.6, x=1-y
18	[Ni <sub>3</sub> ]	(Et <sub>4</sub> N) <sub>10</sub> [Ni <sub>3</sub> O(saoCOO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ·22H <sub>2</sub> O
19	Ce-1D	{[Ce(H <sub>2</sub> T-5SA)(DMF) <sub>4</sub> ]Cl) <sub>0.5</sub> ·DMF·4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
20	Nd-1D	{[Nd(H <sub>2</sub> T-5SA)(DMF) <sub>4</sub> ]Cl) <sub>0.5</sub> ·DMF·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
21	Sm-1D	{[Sm(H <sub>2</sub> T-5SA)(DMF) <sub>4</sub> ]Cl) <sub>0.5</sub> ·DMF·3H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>
22	Gd-1D	{[Gd(H <sub>2</sub> T-5SA)(DMF) <sub>4</sub> ]Cl)·DMF·4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>

#	Κωδική ονομασία	Μοριακός τύπος
23	[Cu(PhCOO)]	[Cu(PhCOO)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·(PhCOO)(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
24	[Cu(Me-saoH) <sub>2</sub> ]	[Cu(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]
25	[Cu(Et-saoH) <sub>2</sub> ]	[Cu(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]

### 5.3.1 Σύνθεση του {[Mn<sub>4</sub>O(saoCOO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]·11H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> ([Mn<sub>4</sub>])

Ένα διάλυμα του υποκαταστάτη saoH<sub>2</sub>COOH (18 mg, 0.1 mmol, 30 mL MeOH) τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Ένα δεύτερο διάλυμα Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (74 mg, 0.3 mmol, 10 mL H<sub>2</sub>O) διαβιβάζεται με σύριγγα στον πυθμένα του δοκιμαστικού σωλήνα, ώστε να δημιουργηθούν δύο φάσεις. Ο δοκιμαστικός σωλήνας σφραγίζεται και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 5 ημέρες. Σκούροι πράσινοι, βελονοειδείς κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, σχηματίζονται στη μεσεπιφάνεια των διαλυμάτων. IR: 3219 (m), 1647 (w), 1597 (w), 1557 (w), 1516 (w), 1474 (w), 1418 (w), 1368 (m), 1279 (w), 1204 (w), 1123 (w), 1040 (w), 957 (w), 824 (w), 791 (w), 702 (w), 637 (w), 463 (w).

**Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (1).**

Κωδικός δείγματος	[Mn <sub>4</sub> ]	$\rho_{\text{calc}}$ g/cm <sup>3</sup>	1.232
Εμπειρική φόρμουλα	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Mn <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>21</sub>	$\mu$ /mm	1.064
Μοριακό βάρος	914.25	F(000)	3688.0
Θερμοκρασία/Κ	100.00	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	0.040 × 0.090 × 0.101
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Ακτινοβολία	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Ομάδα χώρου	C2/c	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	4.002 to 53.464
a/Å	35.107(4)	Περιοχή δεικτών	-44 ≤ h ≤ 44, -9 ≤ k ≤ 8, -50 ≤ l ≤ 50
b/Å	7.7246(9)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	57342
c/Å	39.710(5)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	10432 [R <sub>int</sub> = 0.0921, R <sub>sigma</sub> = 0.0847]
$\alpha$ °	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	10432/1/479
$\beta$ °	113.746(5)	Goodness-of-fit on F	1.026
$\gamma$ °	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0627, wR <sub>2</sub> = 0.1533
Όγκος/Å <sup>3</sup>	9857(2)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R <sub>1</sub> = 0.0979, wR <sub>2</sub> = 0.1673
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	0.79/-0.84

### 5.3.2 Σύνθεση των IR-MOF-74

Σε αυτόκλειστο δοχείο τοποθετούνται 0.3 mmol M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni) και 0.08 mmol υποκαταστάτη (H<sub>4</sub>O-4SA, H<sub>4</sub>T-4SA, H<sub>4</sub>O-5SA, H<sub>4</sub>T-5SA). Όλα τα στερεά διαλύονται σε 7 mL DMF, 0.5 mL H<sub>2</sub>O, 0.5 mL EtOH, και το τελικό διάλυμα θερμαίνεται στους 100 °C για 2 ημέρες. Τα προϊόντα **(2)** – **(11)** που καταβυθίζονται δεν έχουν τη μορφή μονοκρυστάλλου, αλλά κρυσταλλικής σκόνης, και η επιβεβαίωση της δομής τους γίνεται με περίθλαση ακτίνων Χ επί κόνεως (PXRD).

### 5.3.3 Σύνθεση των παραμορφωμένων IR-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>y</sub>

Σε αυτόκλειστο δοχείο τοποθετούνται 0.3 mmol M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Fe, Ni) και συνολικά 0.08 mmol μείγματος υποκαταστατών H<sub>4</sub>T-4SA / H<sub>2</sub>T-4BA σε αναλογίες 80:20, 60:40 και 40:60 (οδηγώντας στα προϊόντα M-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>20</sub>, -D<sub>40</sub> και -D<sub>60</sub>, αντίστοιχα). Όλα τα στερεά διαλύονται σε 7 mL DMF, 0.5 mL H<sub>2</sub>O, 0.5 mL EtOH, και το τελικό διάλυμα θερμαίνεται στους 100 °C για 2 ημέρες. Τα προϊόντα **(12)** – **(17)** που καταβυθίζονται ως άμορφες σκόνες δεν μπορούσαν να μελετηθούν με PXRD παρά μόνο με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).

### 5.3.4 Σύνθεση του (Et<sub>4</sub>N)<sub>10</sub>[Ni<sub>3</sub>O(saoCOO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·22H<sub>2</sub>O ([Ni<sub>3</sub>])

Σε 20 mL DMF διαλύονται 0.2 mmol NiCl<sub>2</sub> (48 mg) και 0.4 mmol υποκαταστάτη saoH<sub>2</sub>COOH (72 mg). Ύστερα προστίθεται 1.2 mmol Et<sub>4</sub>NOH (0.882 mL) και το καφέ διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται για 1 ώρα. Τέλος αφήνεται για αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Πορτοκαλί παραλληλεπίπεδοι κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, καταβυθίζονται ύστερα από 3-5 ημέρες. IR: 3339 (m), 2982 (w), 1655 (w), 1597 (w), 1576 (w), 1555 (w), 1526 (w), 1481 (w), 1366 (m), 1315 (w), 1250 (w), 1206 (w), 1175 (w), 1119 (w), 1059 (w), 1001 (w), 959 (w), 932 (w), 791 (w), 735 (w), 712 (w), 664 (w), 525 (w).

**Πίνακας 6: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (18).**

Κωδικός δείγματος	[Ni3]	$\rho$ cal/cm	1.350
Εμπειρική φόρμουλα	C <sub>64</sub> H <sub>134</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>24</sub>	$\mu$ /mm	0.798
Μοριακό βάρος	1575.91	F(000)	6800.0
Θερμοκρασία/Κ	100.00	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	0.578 × 0.264 × 0.137
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Ακτινοβολία	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Ομάδα χώρου	P2 <sub>1</sub> /n	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	3.654 to 56.618
a/Å	33.2590(15)	Περιοχή δεικτών	-44 ≤ h ≤ 44, -20 ≤ k ≤ 20, -44 ≤ l ≤ 44
b/Å	15.0944(7)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	241143
c/Å	33.5409(16)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	38410 [R <sub>int</sub> = 0.0420, R <sub>sigma</sub> = 0.0217]
$\alpha$ °	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	38410/60/1970
$\beta$ °	112.963(2)	Goodness-of-fit on F	1.099
$\gamma$ °	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R <sub>1</sub> = 0.0650, wR <sub>2</sub> = 0.1343
Όγκος/Å	15504.0(13)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R <sub>1</sub> = 0.0850, wR <sub>2</sub> = 0.1494
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	2.04/-0.69

### 5.3.5 Σύνθεση των Ln-1D

Σε 20 mL DMF διαλύονται 0.1 mmol LnCl<sub>3</sub> (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd) και 0.1 mmol υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA (44 mg) και το υποκίτρινο διαυγές διάλυμα που προκύπτει τοποθετείται σε φούρνο, στους 100 °C. Ύστερα από 4 ημέρες καταβυθίζονται κίτρινοι παραλληλεπίπεδοι κρύσταλλοι, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ.

**Πίνακας 7: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (19).**

Κωδικός δείγματος	Ce-1D	$\rho$ calcg/cm	1.210
Εμπειρική φόρμουλα	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> CeClN <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	$\mu$ /mm	8.050
Μοριακό βάρος	902.30	F(000)	3672.0
Θερμοκρασία/Κ	100	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	? × ? × ?
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Ακτινοβολία	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
Ομάδα χώρου	Cccm	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	5.008 to 137.554
a/Å	35.287(2)	Περιοχή δεικτών	-41 $\leq$ h $\leq$ 42, -14 $\leq$ k $\leq$ 13, -26 $\leq$ l $\leq$ 28
b/Å	11.8808(7)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	29840
c/Å	23.6377(14)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	4702 [Rint = 0.0482, Rsigma = 0.0360]
$\alpha$ °	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4702/511/389
$\beta$ °	90	Goodness-of-fit on F	1.132
$\gamma$ °	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1723
Όγκος/Å	9909.7(10)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1728
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	0.85/-1.04

**Πίνακας 8: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (20).**

Κωδικός δείγματος	Nd-1D	$\rho$ calcg/cm	1.236
Εμπειρική φόρμουλα	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> ClN <sub>6</sub> NdO <sub>12</sub>	$\mu$ /mm	1.174
Μοριακό βάρος	906.42	F(000)	3688.0
Θερμοκρασία/Κ	100.00	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	3 × 0.8 × 0.15
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό	Ακτινοβολία	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Ομάδα χώρου	Ccmm	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	4.02 to 52.742
a/Å	35.1731(18)	Περιοχή δεικτών	-43 ≤ h ≤ 43, -14 ≤ k ≤ 14, -29 ≤ l ≤ 29
b/Å	11.8707(6)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	88231
c/Å	23.3374(12)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	5115 [Rint = 0.1248, Rsigma = 0.0428]
$\alpha$ °	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5115/724/365
$\beta$ °	90	Goodness-of-fit on F	1.194
$\gamma$ °	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1200, wR2 = 0.2551
Όγκος/Å	9744.0(9)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R1 = 0.1236, wR2 = 0.2569
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	2.14/-6.83

**Πίνακας 9: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (21).**

Κωδικός δείγματος	Sm-1D	$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}$	1.233
Εμπειρική φόρμουλα	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClN}_6\text{O}_{12}\text{Sm}$	$\mu/\text{mm}$	1.322
Μοριακό βάρος	898.42	$F(000)$	3592.0
Θερμοκρασία/Κ	100.00	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	$0.221 \times 0.148 \times 0.085$
Κρυσταλλικό σύστημα	orthorhombic	Ακτινοβολία	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Ομάδα χώρου	Cccm	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	4.024 to 49.426
a/Å	11.8732(8)	Περιοχή δεικτών	$-13 \leq h \leq 13, -41 \leq k \leq 41, -27 \leq l \leq 27$
b/Å	35.169(3)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	249461
c/Å	23.187(2)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	4238 [Rint = 0.1106, Rsigma = 0.0193]
$\alpha^\circ$	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	4238/263/370
$\beta^\circ$	90	Goodness-of-fit on F	1.188
$\gamma^\circ$	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1585
Όγκος/Å	9682.1(14)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R1 = 0.0694, wR2 = 0.1605
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	1.05/-2.27



**Πίνακας 10: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του συμπλόκου (22).**

Κωδικός δείγματος	Gd-1D	$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}$	1.256
Εμπειρική φόρμουλα	$\text{C}_{33.96}\text{H}_{39.17}\text{ClGdN}_{5.97}\text{O}_{12}$	$\mu/\text{mm}$	1.478
Μοριακό βάρος	915.63	F(000)	3694.0
Θερμοκρασία/Κ	100.00	Διαστάσεις κρυστάλλου/mm	3.4 × 0.95 × 0.44
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές	Ακτινοβολία	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
Ομάδα χώρου	C2/c	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	4.028 to 52.744
a/Å	35.2828(14)	Περιοχή δεικτών	-44 ≤ h ≤ 43, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 28
b/Å	11.8500(4)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	111086
c/Å	23.1695(9)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	9904 [Rint = 0.0576, Rsigma = 0.0251]
$\alpha^\circ$	90	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	9904/509/723
$\beta^\circ$	90.213(2)	Goodness-of-fit on F	1.230
$\gamma^\circ$	90	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1974
Όγκος/Å	9687.1(6)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R1 = 0.0893, wR2 = 0.1981
Z	8	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	1.80/-4.67

### 5.3.6 Σύνθεση συμπλόκων Cu

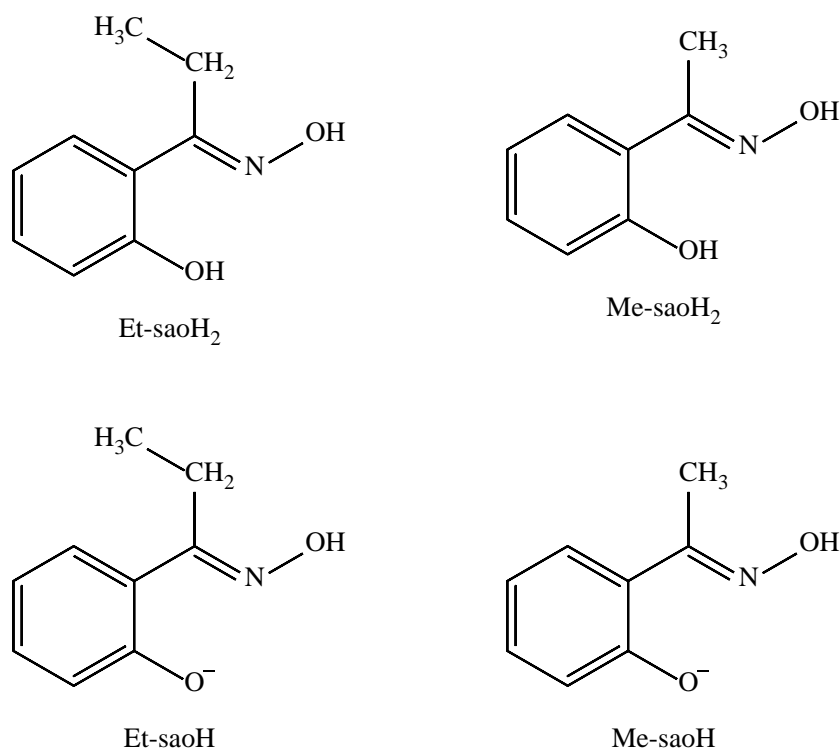
#### Σύνθεση του $[\text{Cu}(\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]_x(\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})\}_n$

Ακολουθώντας τη γνωστή σύνθεση,<sup>77,78</sup> ένα διάλυμα βενζοϊκού νατρίου (576 mg, 4 mmol, 10 mL EtOH) αναμειγνύεται με ένα διάλυμα  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3.19 g, 8 mmol, 20 mL H<sub>2</sub>O). Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται υδατικό διάλυμα οξικού οξέος (0.1 M) έως ότου το έντονο μπλε διάλυμα να αποκτήσει pH=3. Το διάλυμα αναδεύεται για 3 ώρες, διηθείται, και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για αργή εξάτμιση. Ύστερα από 3 ημέρες καταβυθίζεται μπλε κρυσταλλική σκόνη, η οποία παραλαμβάνεται με διήθηση, και έκπλυση με EtOH. IR: 3609 (m), 3440 (s), 3064 (m), 3027 (m),

2926 (w), 2661 (w), 2549 (w), 1679 (m), 1614 (s), 1598 (m), 1571 (s), 1552 (s), 1528 (m), 1504 (m), 1408 (s), 1319 (w), 1282 (m), 1179 (w), 1126 (w), 1070 (w), 1026 (w), 917 (w), 845 (w), 806 (w), 726 (w), 712 (m), 685 (w), 660 (w), 486 (w).

### Σύνθεση των $[Cu(R-saoH)_2]$

Ακολουθώντας δημοσιευμένες συνθέσεις,<sup>79,80</sup> με μερικές παραλλαγές, ένα διάλυμα  $CuCl_2$  (341 mg, 2 mmol, 15 mL  $H_2O$ ) αναμειγνύεται με ένα διάλυμα  $R-saoH_2$  (4 mmol, 15 mL MeOH) ( $R = Me-, Et-,$  Εικόνα 22) και  $Et_4NOH$  (2.94 mL, 4 mmol 1.36 M). Το θολό πράσινο μείγμα που προκύπτει αναδεύεται για 24 ώρες και το προϊόν παραλαμβάνεται υπό τη μορφή πράσινης, μικροκρυσταλλικής σκόνης, ύστερα από διήθηση και έκπλυση με MeOH.



Εικόνα 22: Οι υποκαταστάτες  $R-saoH_2$  και τα αντίστοιχα ανιόντα τους.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κατά το πρώτο έτος της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η σύνθεση δισαμιδικών υποκαταστατών με διάφορα παράγωγα του αμινοβενζοϊκού οξέος που αποτέλεσαν τον κύριο άξονα της έρευνάς μου. Από τη μελέτη αυτή απομονώσαμε γνωστές από τη βιβλιογραφία, αλλά και νέες μεταλλο-οργανικές κατασκευές, με κύριο στόχο τη μελέτη τους ως προς την ικανότητα ρόφησης και ανίχνευσης γλυκόζης. Παράλληλα συνεχίστηκε η μελέτη του υποκαταστάτη  $\text{saOH}_2\text{COOH}$ , η οποία είχε ξεκινήσει στα πλαίσια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

### 6.1 Δισαμιδικοί υποκαταστάτες

Καθώς κύριος στόχος μας ήταν η σύνθεση ισοδικτυωτών MOF-74 (IR-MOF-74), επιλέχθηκαν οργανικές ενώσεις, όπως 4-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκό οξύ και το 5-αμινο-2-υδροξυβενζοϊκό οξύ, που φέρουν μία καρβοξυλομάδα και μία υδροξυλομάδα σε όρθο θέση μεταξύ τους, όπως ακριβώς συμβαίνει και στον υποκαταστάτη 2,5-διυδοξυτερεφθαλικό οξύ του πρωτότυπου MOF-74. Ταυτόχρονα, η αμινομάδα που φέρουν τα παραπάνω οξέα, μας δίνει τη δυνατότητα, μέσω αμιδικών δεσμών, για τη σύνθεση εκτενέστερων υποκαταστατών, ώστε να καταλήξουμε τελικά σε IR-MOF-74. Ως γέφυρες χρησιμοποιήθηκαν το διχλωρίδιο του οξαλικού οξέος και το διχλωρίδιο του τερεφθαλικού οξέος.

#### 6.1.1 Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας

Η διερεύνηση της σύνθεσης των υποκαταστατών αυτών έγινε μόνο σε μη πρωτικούς διαλύτες, λόγω της δραστικότητας του εκάστοτε διχλωριδίου. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το τετραϋδροφουράνιο (THF), το διμεθυλο-ακεταμίδιο (DMA) και η Ν-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη (NMP). Για τη σύνθεση των  $\text{H}_4\text{O-4SA}$  και  $\text{H}_4\text{O-5SA}$ , οι οποίοι βασίζονται στο οξαλυλοχλωρίδιο ως γέφυρα, προτιμήθηκε ο διαλύτης THF, καθώς η αντίδραση γίνεται αρκετά γρήγορα και σε καλύτερες αποδόσεις έναντι των άλλων δύο διαλυτών, λόγω της καλής διαλυτότητας των υποκαταστατών σε αυτούς.

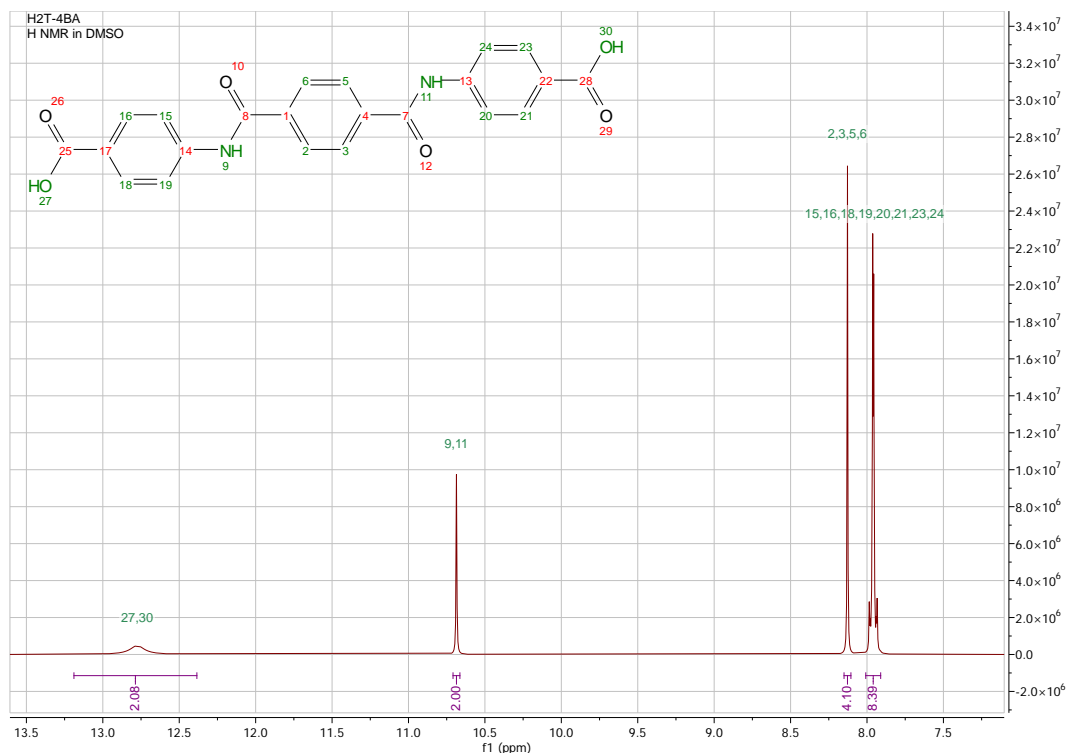
Για τους υποκαταστάτες H<sub>2</sub>T-4BA, H<sub>4</sub>T-4SA, H<sub>4</sub>T-5SA, δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί THF, καθώς η γέφυρα, που σε αυτή την περίπτωση είναι το τερεφθαλούλο-διχλωρίδιο, είναι αδιάλυτη στο THF. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το DMA και το NMP, με το δεύτερο να προτιμάται τελικά, λόγω καλύτερης απόδοσης σε καθαρό προϊόν. Να τονισθεί σε αυτό το σημείο, πως για τους δύο τελευταίους υποκαταστάτες είναι απαραίτητη η καταβύθιση σε H<sub>2</sub>O, λόγω της πολύ καλής διαλυτότητάς τους στο NMP. Επίσης, πρέπει να προηγηθεί επαρκής έκπλυση με H<sub>2</sub>O ώστε να απομακρυνθούν τυχόν μόρια NMP που έχουν συκρυσταλλωθεί με το προϊόν. Σε περίπτωση που δεν γίνει αυτό, η ακόλουθη έκπλυση με THF για την απομάκρυνση της περίσσειας αμινοσαλικυλικού οξέος, θα οδηγήσει σε μειωμένη απόδοση, λόγω της καλής διαλυτότητας που προσφέρει το NMP όταν συνυπάρχει στο κρυσταλλικό πλέγμα αυτών των ενώσεων.

### 6.1.2 Δομικός χαρακτηρισμός

Ο προσδιορισμός της δομής, αλλά και η εξακρίβωση της καθαρότητας των υποκαταστατών μελετήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

#### ***H<sub>2</sub>T-4BA***

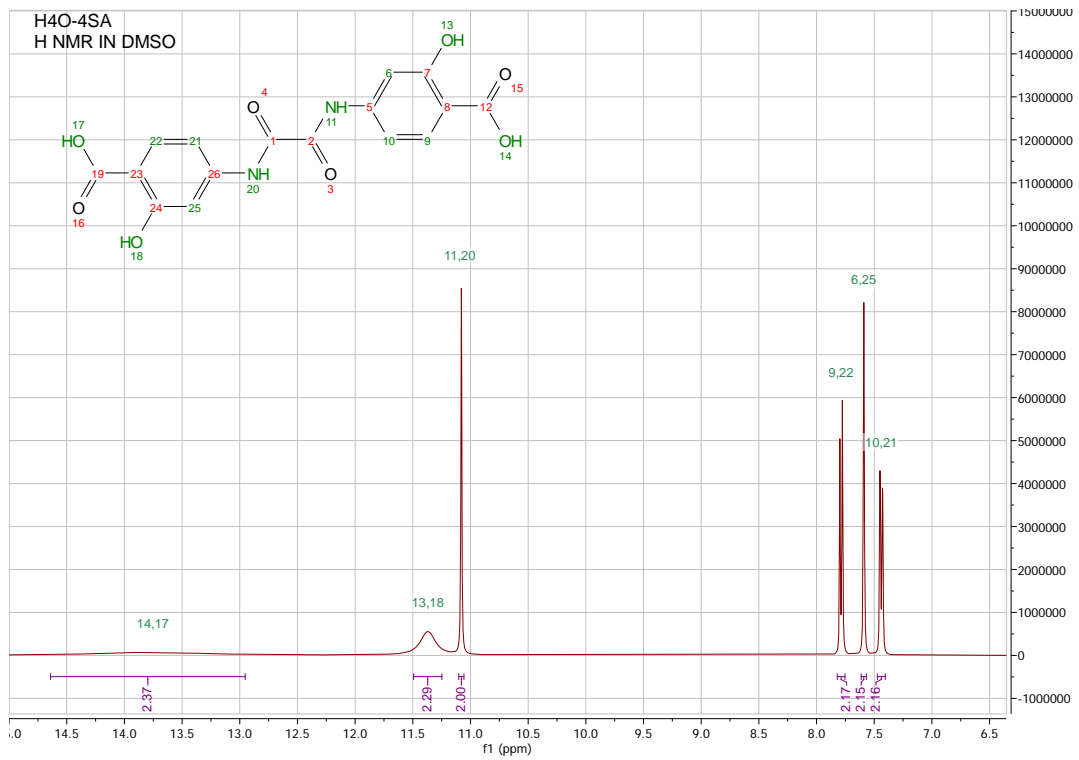
Στο φάσμα NMR του υποκαταστάτη (Εικόνα 23) παρατηρούμε τις αναμενόμενες 4 κορυφές, καθώς το μόριο είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του δακτυλίου της τερεφθαλούλο γέφυρας. Υψηλότερη μετατόπιση φυσικά έχουν τα πρωτόνια H<sub>27</sub> και H<sub>30</sub> που ανήκουν στις καρβοξυλομάδες, και εμφανίζονται ως ένας μικρός ώμος στα 12.77 ppm καθώς είναι ανταλλάξιμα. Στη συνέχεια εμφανίζονται τα H<sub>9</sub> και H<sub>11</sub> (10.69 ppm) των ατόμων N των αμιδικών δεσμών και ακολουθούν τα H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> (8.13 ppm) αρωματικά πρωτόνια της τερεφθαλούλο γέφυρας. Τέλος, στα 8.39 ppm εμφανίζονται τα αρωματικά πρωτόνια H<sub>15</sub>, H<sub>16</sub>, H<sub>18</sub>, H<sub>19</sub>, H<sub>20</sub>, H<sub>21</sub>, H<sub>23</sub>, H<sub>24</sub> του 4-αμινο-βενζοϊκού άκρου ως μια πολλαπλή κορυφή. Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας.<sup>81</sup> Το πλήρες φάσμα του υποκαταστάτη παρατίθενται στο Παράρτημα (Εικόνα Π 1).



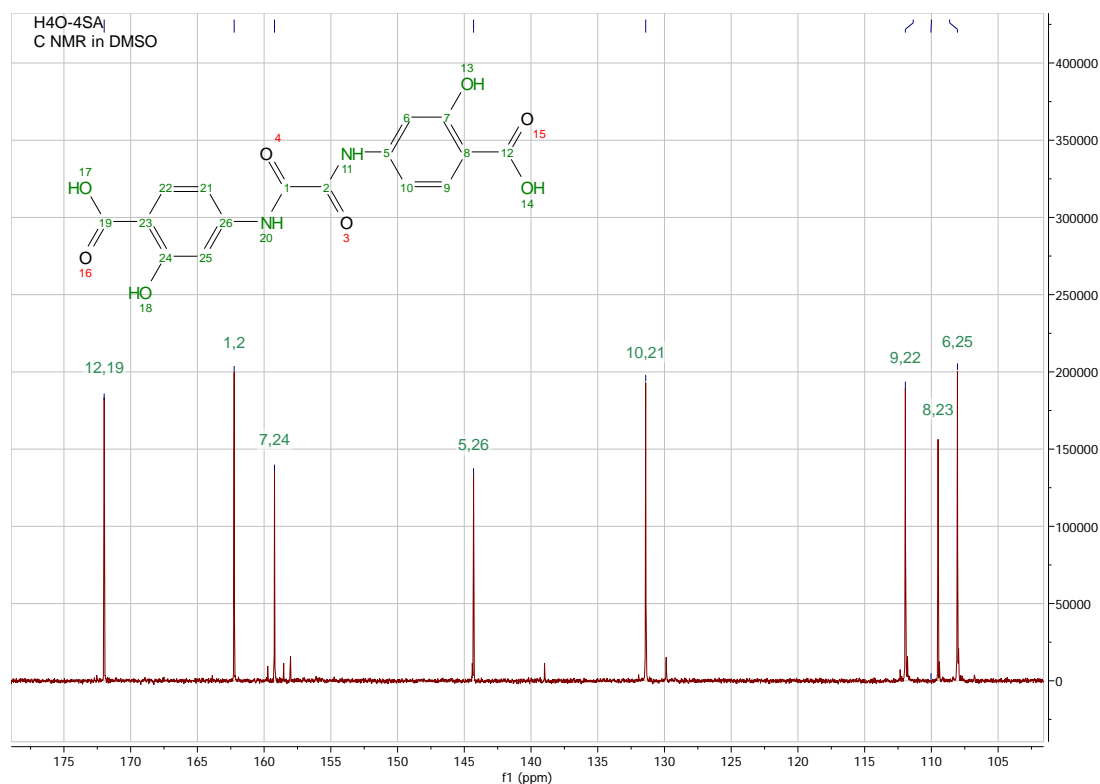
**Εικόνα 23: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>T-4BA (εστίαση στην περιοχή 7.5-13.5 ppm).**

#### **H<sub>4</sub>O-4SA**

Στο φάσμα NMR του υποκαταστάτη (Εικόνα 24) παρατηρούμε τις 6 αναμενόμενες κορυφές καθώς το μόριο είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του δεσμού C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> της οξάλυλο γέφυρας. Υψηλότερη μετατόπιση (13.75 ppm) έχουν τα πρωτόνια H<sub>14</sub> και H<sub>17</sub> που ανήκουν στις καρβοξυλομάδες ενώ ακολουθούν τα H<sub>13</sub> και H<sub>18</sub> (11.37 ppm) των υδροξυλομάδων. Οι δύο αυτές κορυφές έχουν πολύ μικρή ένταση καθώς τα πρωτόνια αυτά είναι ανταλλάξιμα. Στη συνέχεια ακολουθούν τα πρωτόνια H<sub>11</sub> και H<sub>20</sub> (11.08 ppm) των αμινομάδων. Τέλος εμφανίζονται τα αρωματικά H<sub>9</sub>, H<sub>22</sub> (7.79 ppm,  $J = 8.7$  Hz) ως μια διπλή κορυφή, τα H<sub>6</sub>, H<sub>25</sub> (7.59 ppm) ως απλή και τα H<sub>10</sub>, H<sub>21</sub> (7.44 ppm,  $J = 8.7, 2.1$  Hz) ως διπλή διπλών. Τα πλήρη φάσματα του υποκαταστάτη παρατίθενται στο Παράρτημα (Εικόνα Π 2 – Εικόνα Π 4).



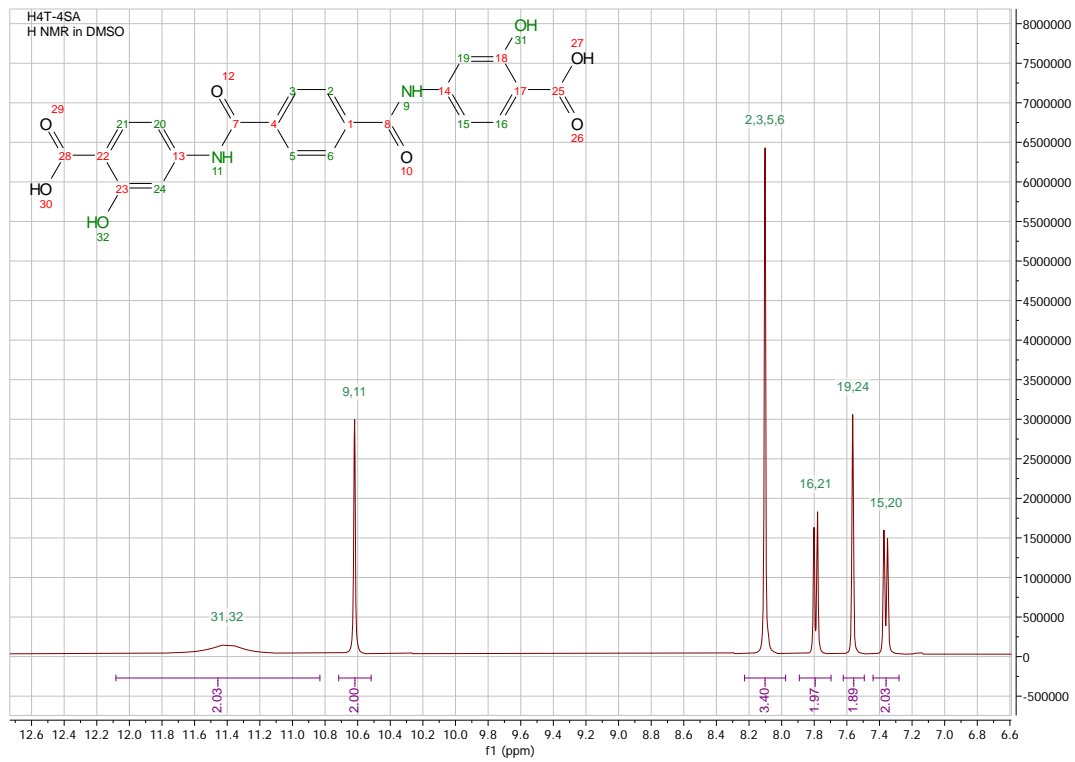
**Εικόνα 24: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA (εστίαση στην περιοχή 6.5-14.5 ppm).**



**Εικόνα 25. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA (εστίαση στην περιοχή 105-175 ppm).**

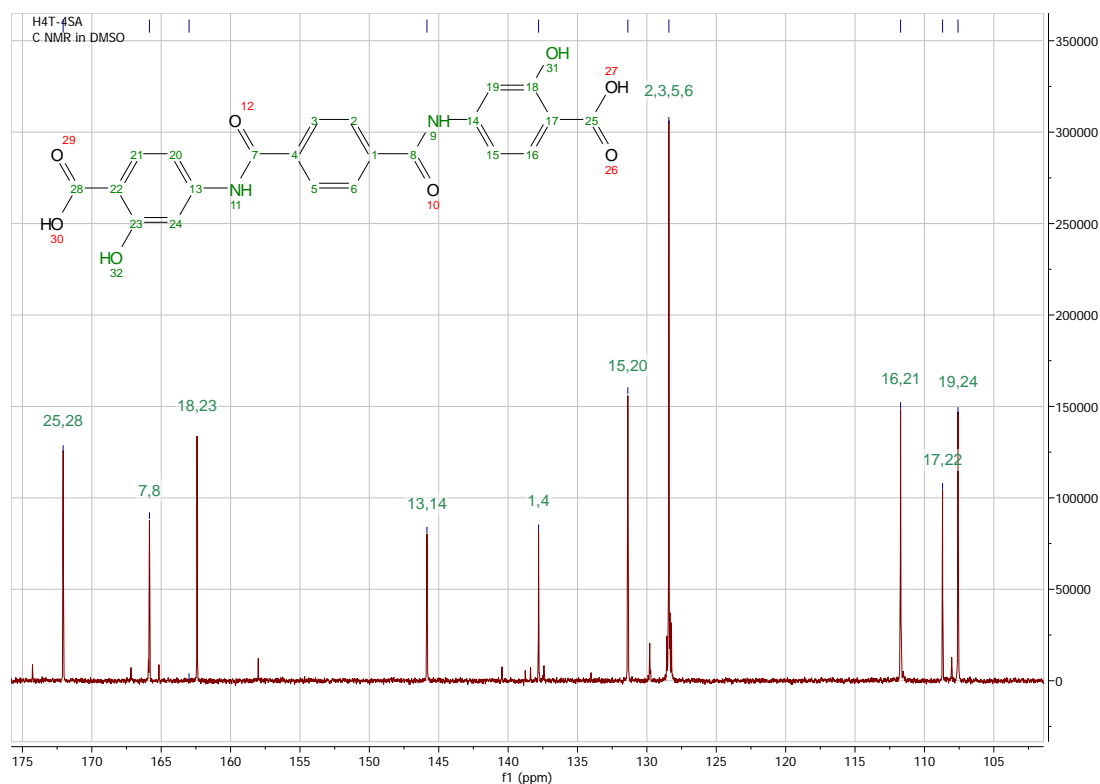
### **H<sub>4</sub>T-4SA**

Στο φάσμα NMR του υποκαταστάτη (Εικόνα 26) παρατηρούμε 6 από τις 7 αναμενόμενες κορυφές, καθώς το μόριο είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του δακτυλίου της τερεφθαλούλο γέφυρας. Τα πρωτόνια H<sub>27</sub> και H<sub>30</sub> των καρβοξυλομάδων δεν εμφανίζονται περί τα 13 ppm, όπως θα αναμέναμε, λόγω της ανταλλαξιμότητάς τους όπως επίσης και τα H<sub>31</sub> και H<sub>32</sub> εμφανίζονται ως ένας μικρός ώμος στα 11.40 ppm. Ύστερα εμφανίζονται τα H<sub>9</sub> και H<sub>11</sub> (10.62 ppm) των αμινομάδων και ακολουθούν τα αρωματικά H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> (8.10 ppm) της τερεφθαλούλο γέφυρας. Τέλος, εμφανίζονται τα πρωτόνια του 4-αμινοσαλικυλικού άκρου H<sub>16</sub>, H<sub>21</sub> (7.79 ppm,  $J = 8.7 \text{ Hz}$ ) ως μια διπλή κορυφή, H<sub>19</sub>, H<sub>24</sub> (7.56 ppm) ως απλή και τα H<sub>15</sub>, H<sub>20</sub> (7.36 ppm,  $J = 8.7, 2.3 \text{ Hz}$ ) ως διπλή διπλών. Τα πλήρη φάσματα του υποκαταστάτη παρατίθενται στο Παράρτημα (Εικόνα Π 5 – Εικόνα Π 7).



**Εικόνα 26: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA (εστίαση στην περιοχή 6.6-12.6 ppm).**

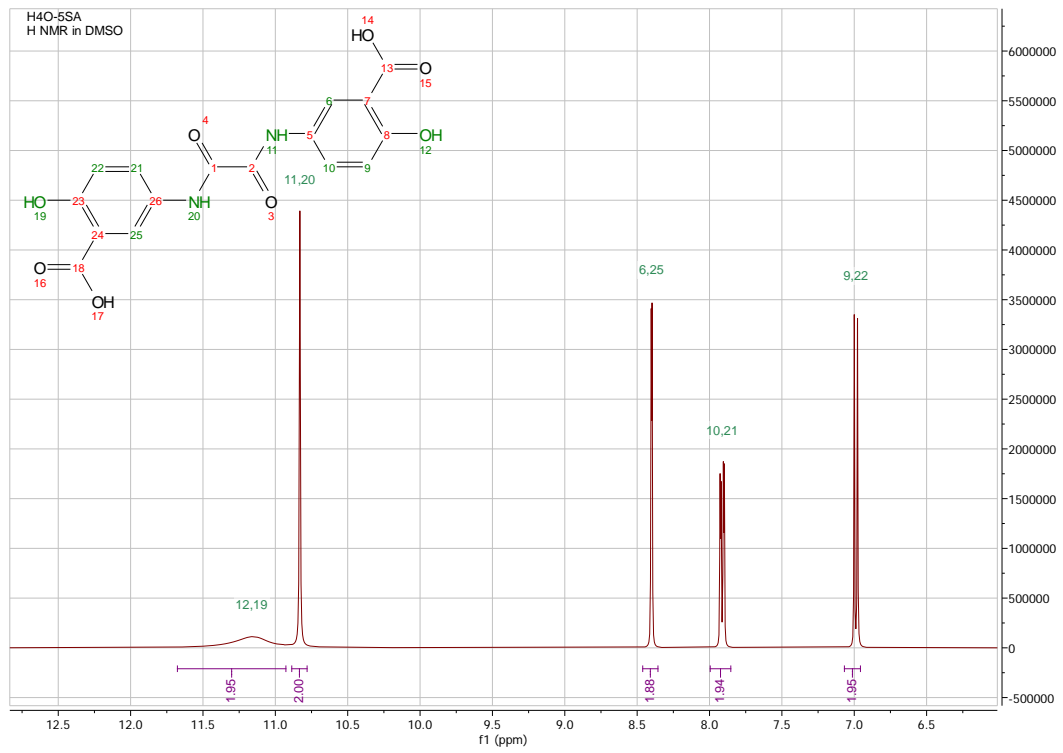




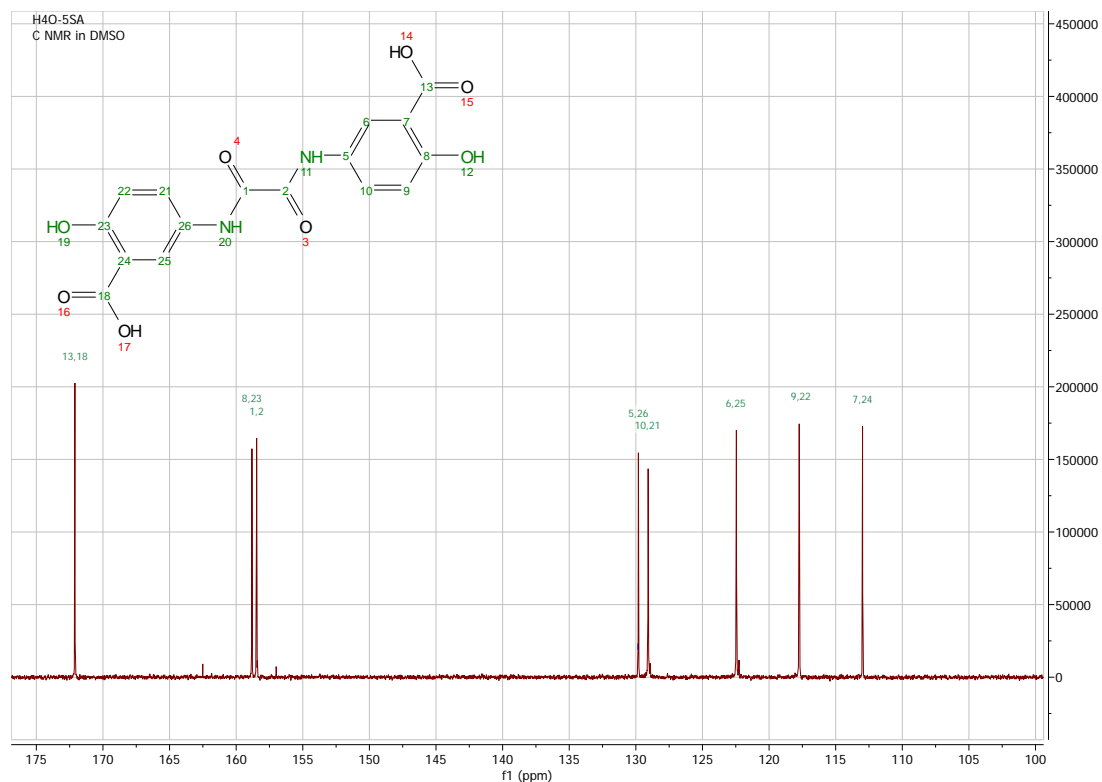
**Εικόνα 27. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA (εστίαση στην περιοχή 105-175 ppm).**

### **H<sub>4</sub>O-5SA**

Στο φάσμα NMR του υποκαταστάτη (Εικόνα 28) παρατηρούμε τις 5 από τις 6 αναμενόμενες κορυφές καθώς το μόριο είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του δεσμού C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> της οξάλυλο γέφυρας. Τα πρωτόνια H<sub>14</sub> και H<sub>17</sub> των καρβοξυλομάδων δεν εμφανίζονται περί τα 13 ppm, όπως θα αναμέναμε, λόγω της ανταλλαξιμότητάς τους όπως επίσης και τα H<sub>12</sub> και H<sub>19</sub> εμφανίζονται ως ένας μικρός ώμος στα 11.16 ppm. Ύστερα εμφανίζονται τα H<sub>11</sub> και H<sub>20</sub> (10.83 ppm) των αμινομάδων και τέλος τα αρωματικά πρωτόνια του 5-αμινοσαλικυλικού άκρου H<sub>6</sub>, H<sub>25</sub> (8.40 ppm) ως μια απλή κορυφή, H<sub>10</sub>, H<sub>21</sub> (7.91 ppm,  $J = 9.0, 2.7$  Hz) ως διπλή διπλών, και τα H<sub>9</sub> H<sub>22</sub> (6.99 ppm,  $J = 9.0$  Hz) ως διπλή.



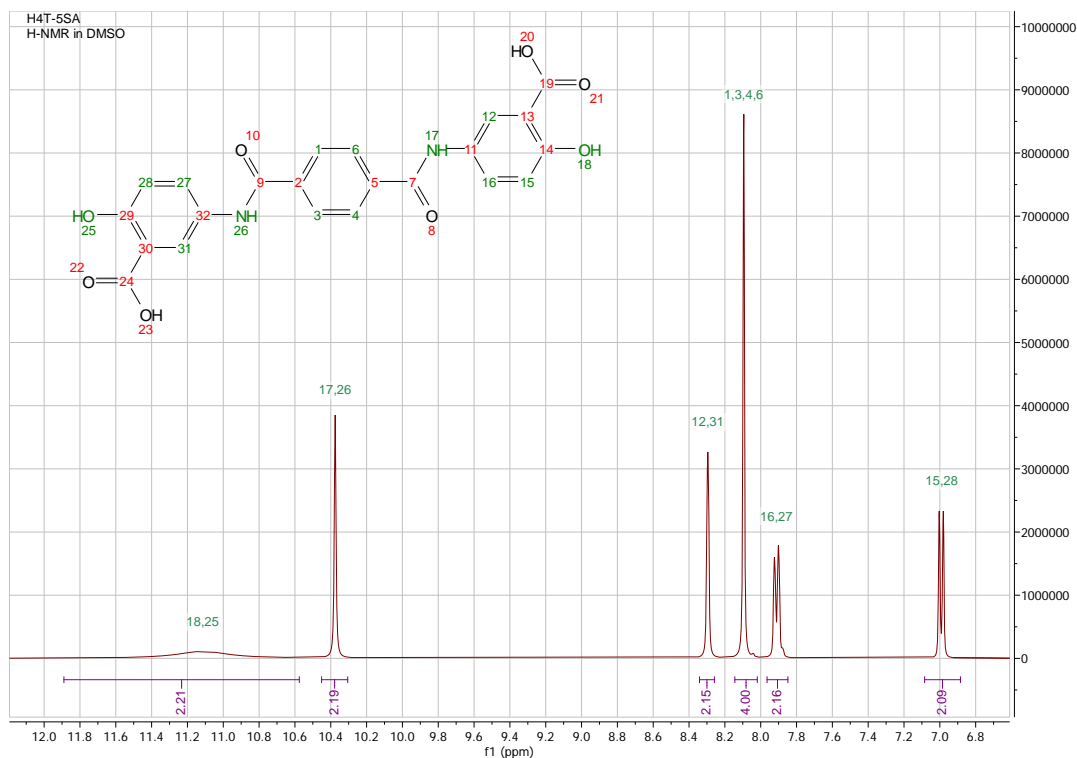
**Εικόνα 28: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA (εστίαση στην περιοχή 6.5-12.5 ppm).**



**Εικόνα 29. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA (εστίαση στην περιοχή 100-175 ppm).**

### **H<sub>4</sub>T-5SA**

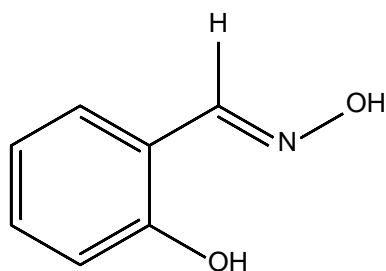
Στο φάσμα NMR του υποκαταστάτη (Εικόνα 30) παρατηρούμε 6 από τις 7 αναμενόμενες κορυφές, καθώς το μόριο είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του δακτυλίου της τερεφθαλούλο γέφυρας. Τα πρωτόνια H<sub>20</sub> και H<sub>23</sub> των καρβοξυλομάδων δεν εμφανίζονται περί τα 13 ppm, όπως θα αναμέναμε, λόγω της ανταλλαξιμότητάς τους όπως επίσης και τα H<sub>18</sub> και H<sub>25</sub> εμφανίζονται ως ένας μικρός ώμος στα 11.11 ppm. Ύστερα εμφανίζονται τα H<sub>17</sub> και H<sub>26</sub> (10.38 ppm) των αμινομάδων και τα αρωματικά H<sub>12</sub> και H<sub>31</sub> (8.30 ppm) του 5-αμινοσαλυκιλικού άκρου, ως απλή κορυφή. Ακολουθούν τα αρωματικά H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>6</sub> (8.09 ppm) της τερεφθαλούλο γέφυρας και τα υπόλοιπα πρωτόνια του 5-αμινοσαλυκιλικού άκρου H<sub>16</sub>, H<sub>27</sub> (7.90 ppm,  $J = 9.4$  Hz) και H<sub>15</sub>, H<sub>28</sub> (6.99 ppm,  $J = 9.1$  Hz) ως διπλές κορυφές.



**Εικόνα 30: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA (εστίαση στην περιοχή 6.8-12 ppm).**

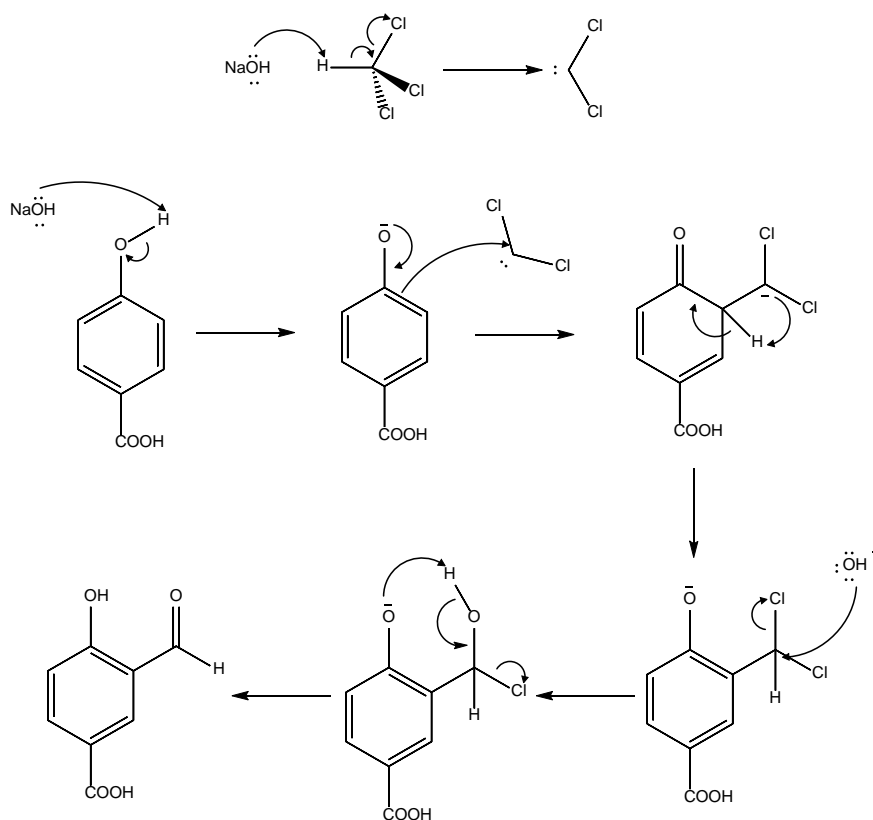
## 6.2 Ο υποκαταστάτης saOH<sub>2</sub>COOH

Ο σχεδιασμός του υποκαταστάτη βασίστηκε στο γεγονός πως η σαλικυλαλδοξίμη (Εικόνα 31) σχηματίζει σταθερές τριπυρηνικές πλειάδες με τα ιόντα Mn<sup>3+</sup>, οι οποίες μάλιστα εμφανίζουν ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες.<sup>82</sup> Στοχεύοντας στη σύνθεση τέτοιων πλειάδων, με τον ταυτόχρονο πολυμερισμό τους μέσω δεσμών ένταξης, σχεδιάσαμε, συνθέσαμε και χαρακτηρίσαμε έναν υποκαταστάτη με διπλό ρόλο. Η saOH<sub>2</sub>COOH φέρει από τη μία της πλευρά τις ίδιες λειτουργικές ομάδες με την απλή σαλικυλαλδοξίμη, ώστε να δημιουργηθεί η τριπυρηνική πλειάδα, ενώ παράλληλα στο άλλο άκρο της υπάρχει μια καρβοξυλομάδα με δυνατότητα γεφύρωσης με γειτονικά ιόντα ή πλειάδες.



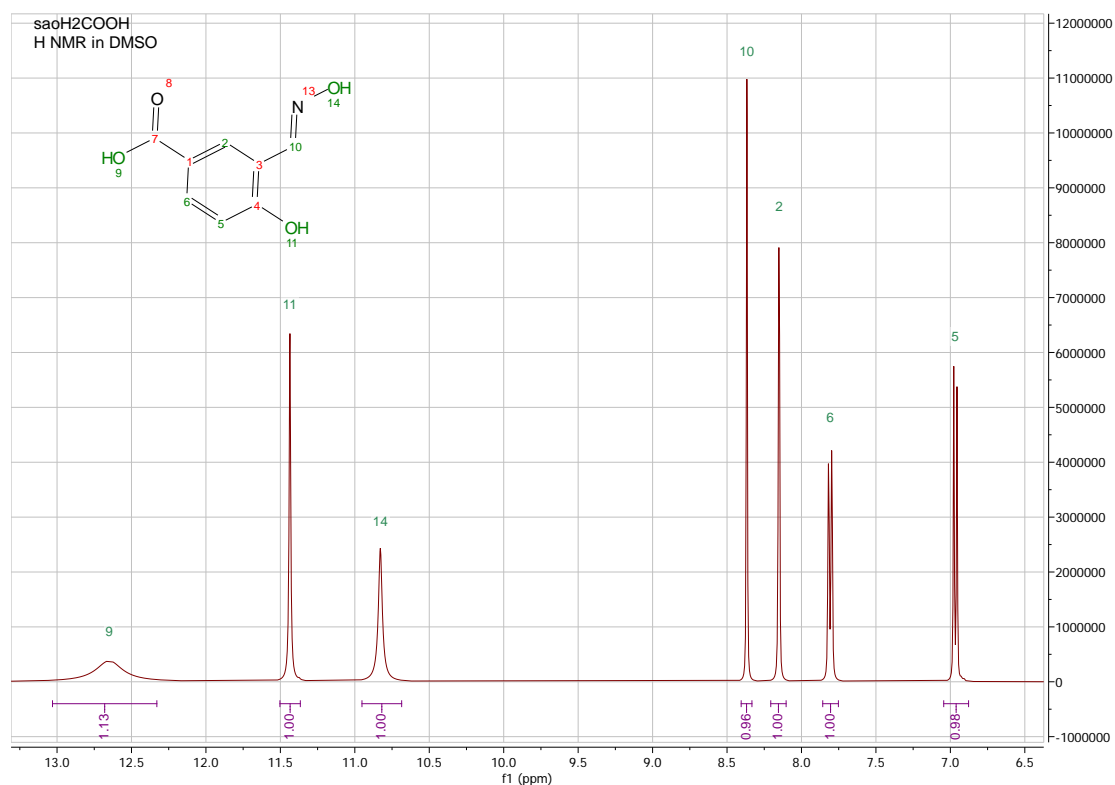
Εικόνα 31: Απεικόνιση της δομής της απλής σαλικυλαλδοξίμης.

Ο μηχανισμός του πρώτου σταδίου σύνθεσης του υποκαταστάτη είναι τύπου ακυλίωσης Friedel-Crafts όπως φαίνεται στην Εικόνα 32. Να υπενθυμίσουμε εδώ πως το συγκεκριμένο στάδιο διαρκεί πέντε ημέρες υπό έντονες συνθήκες βρασμού υπό αναρροή, κάτι που δικαιολογείται λόγω της έλλειψης του καταλύτη Friedel-Crafts. Παρ' όλα αυτά, μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα πως τα πρώτα στάδια των αποπρωτονιώσεων του  $\text{CHCl}_3$  και του 4-υδροξυβενζοϊκού οξέος γίνονται ταχύτατα, καθώς παρατηρούμε χρωματική αλλαγή στο διάλυμα μόλις σε 10 λεπτά.

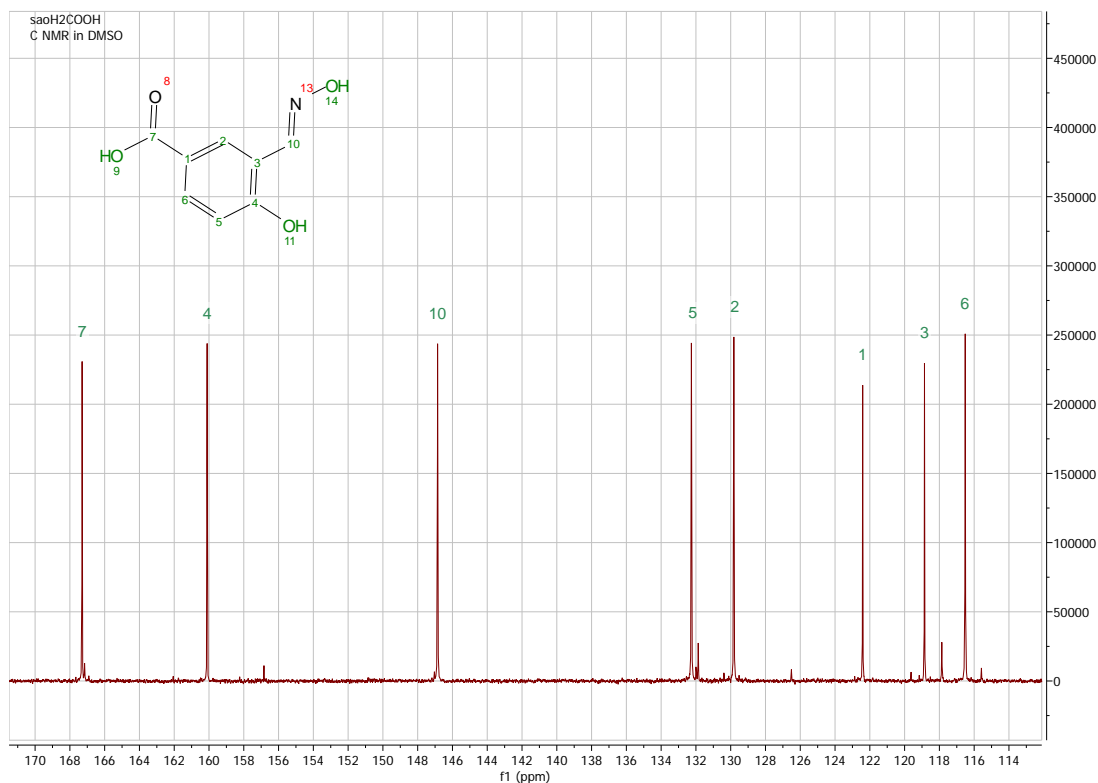


Εικόνα 32: Μηχανισμός σύνθεσης του 3-φορμυλ-4-υδροξυβενζοϊκού οξέος.

Στο φάσμα NMR της  $\text{saOH}_2\text{COOH}$  (Εικόνα 33) παρατηρούμε τις 7 αναμενόμενες κορυφές, με την κορυφή του  $\text{H}_9$  της καρβοξυλομάδας να έχει την μεγαλύτερη μετατόπιση στα 12.65 ppm. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται ως μικρός ώμος λόγω της ανταλλαξιμότητάς των όξινων Η. Ύστερα εμφανίζεται το  $\text{H}_{11}$  (11.44 ppm) της φαινολικής υδροξυλομάδας και ακολουθεί το  $\text{H}_{14}$  (10.83 ppm) της οξιμικής υδροξυλομάδας. Ακολουθεί το αλδεϋδικό πρωτόνιο  $\text{H}_{10}$  (8.37 ppm) και τέλος τα αρωματικά  $\text{H}_2$  (8.15) ως απλή κορυφή και τα  $\text{H}_6, \text{H}_5$  (7.81 ppm,  $J = 8.6, 2.2 \text{ Hz}$  και 6.97 ppm,  $J = 8.5 \text{ Hz}$  αντίστοιχα) ως διπλές.



**Εικόνα 33: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη  $\text{saOH}_2\text{COOH}$  (εστίαση στην περιοχή 6.5-13 ppm).**



**Εικόνα 34. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub>COOH (εστίαση στην περιοχή 114-170 ppm).**

### 6.3 Ισοδικτυωτά MOF-74

#### 6.3.1 Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας

Για τη σύνθεση των IR-MOF-74 χρησιμοποιήθηκαν οι υποκαταστάτες L<sub>3</sub>–L<sub>6</sub> με χλωριούχα και νιτρικά άλατα των στοιχείων μετάπτωσης όπως Fe, Co, Ni, Cu και Zn. Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στη σύνθεση MOFs με Fe, Co και Ni, λόγω των οξειδοαναγωγικών τους ικανοτήτων, με σκοπό και τη χρήση τους στην ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης. Η διερεύνηση του συστήματος ξεκίνησε από την κλασική σύνθεση της βιβλιογραφίας<sup>83</sup> σε μείγμα DMF/H<sub>2</sub>O/EtOH που όμως απέφερε μόνο προϊόντα σε μορφή σκόνης, και όχι μονοκρυστάλλου που επιθυμούσαμε για τον πλήρη καθορισμό της δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί μονοκρυστάλλου. Να σημειωθεί ότι οι κρυσταλλικές δομές αυτών των MOFs δεν είχαν προσδιορισθεί με

κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου, οπότε και προσπαθήσαμε να παραλάβουμε αυτά τα προϊόντα υπό αυτή τη μορφή.

Η πρώτη ιδέα για να μειωθεί η ταχύτητα της αντίδρασης ήταν η προσθήκη οξέων στο σύστημα, με σκοπό να μειωθεί ο ρυθμός της αποπρωτονίωσης των υποκαταστατών, έτσι ώστε να οδηγηθούμε σε καλύτερης κρυσταλλικότητας προϊόντα. Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν (HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH) κατάφεραν μέχρι ένα σημείο τον σκοπό τους, και η καταβύθιση των προϊόντων έγινε μετά από 4 – 7 ημέρες, χωρίς όμως αυτά να είναι κρυσταλλικά. Μια δεύτερη παραλλαγή που επιχειρήθηκε ήταν η μείωση της θερμοκρασίας της διαλυτοθερμικής σύνθεσης, από τους 100 στους 85 °C, με σκοπό να γίνει πιο αργά η διάσπαση του DMF σε διμεθυλαμίνη και κατά συνέπεια η αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε πως δεν καταβυθίζεται κάποιο προϊόν, ακόμα και μετά το πέρασμα 30 ημερών.

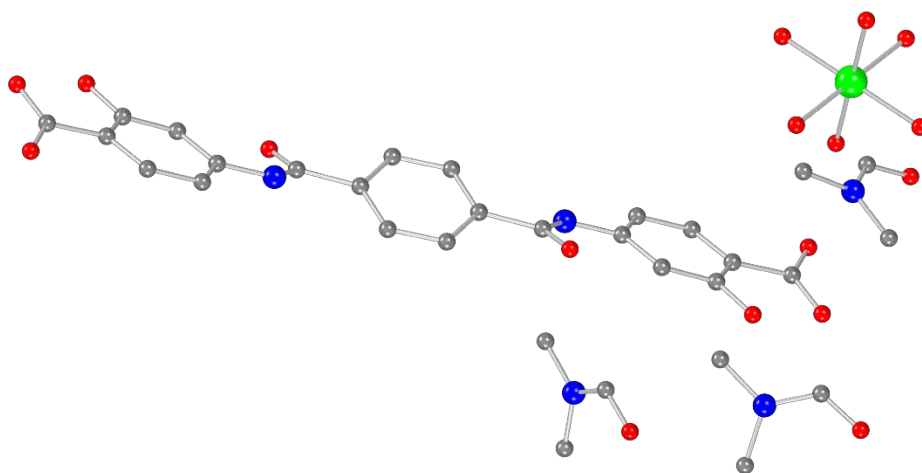
Άλλος ένας παράγοντας που επιχειρήσαμε να ρυθμίσουμε ήταν η συγκέντρωση των διαλυμάτων. Όπως είναι γνωστό, η ταχύτητα μιας αντίδρασης, κατά γενικό κανόνα μειώνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Σε μια τέτοια προσπάθεια παρασκευάστηκε μια σειρά διαλυμάτων με συγκεντρώσεις που έφταναν μέχρι και το 1/10 της κλασικής συγκέντρωσης (Παράγραφος 5.3.2). Το αρχικά παράδοξο που παρατηρήθηκε ήταν πως αφού τα διαλύματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο, μετά το πέρασμα μερικών λεπτών, ξεκίνησαν να θολώνουν και να καταβυθίζουν σκόνη με σειρά από το αραιότερο προς το πυκνότερο. Το γεγονός αυτό μας υπέδειξε πως με τη μείωση της συγκέντρωσης, δημιουργήθηκε μεγαλύτερη περίσσεια της in-situ συντιθέμενης διμεθυλαμίνης, και κατά συνέπεια ταχύτερη αντίδραση και καταβύθιση των προϊόντων.

Στην προσπάθειά μας να μειώσουμε το DMF από το σύστημα της αντίδρασης, έγιναν ίδιες δοκιμές και σε άλλους διαλύτες, όπως DMA, NMP και DMSO που όμως δεν οδήγησαν σε στερεό προϊόν ακόμα και μετά την πάροδο εβδομάδων. Ύστερα στους παραπάνω διαλύτες προστέθηκαν μικρές ποσότητες DMF από 0.25 έως και 10 mL. Αξιοσημείωτο είναι πως σε αυτές τις συνθήκες στερεό προϊόν καταβυθίστηκε μόνο όταν η αναλογία του DMF ως προς έναν από τους



άλλους τρεις διαλύτες ήταν μεγαλύτερη από 1/4. Τα προϊόντα και πάλι είχαν τη μορφή σκόνης.

Σημαντικό ρόλο επίσης παίζει η παρουσία του H<sub>2</sub>O στην αντίδραση. Όταν αυτό απουσιάζει εντελώς από την αντίδραση, τότε οδηγούμαστε σε μια καφέ, άμορφη σκόνη, και όχι στην πράσινη κρυσταλλική (για την περίπτωση του Ni) που είναι το επιθυμητό προϊόν. Αντίθετα όταν χρησιμοποιείται μεγαλύτερη από την επιθυμητή ποσότητα H<sub>2</sub>O τότε το διάλυμα μπορεί να παραμείνει διαυγές στον φούρνο (100 °C) ακόμα και μετά από 2 μήνες. Ο λόγος είναι πως λόγω της περίσσειας του H<sub>2</sub>O, το σύστημα της αντίδρασης οδηγεί σε ένα ιοντικό προϊόν, και όχι προϊόν ένταξης, καθώς όταν το διάλυμα αφεθεί σε θερμοκρασία δωματίου για αργή εξάτμιση, γίνεται καταβύθιση πράσινων κρυστάλλων, κατάλληλων για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η επίλυση της δομής μας υπέδειξε πως δεν πρόκειται και πολυμερές, παρά για ένα απλό άλας του υποκαταστάτη με το ενυδατωμένο μεταλλικό κατιόν. Ο υποκαταστάτης είναι δύο φορές αποπρωτονιωμένος από τις καρβοξυλομάδες και δεν σχηματίζει δεσμό ένταξης με το μέταλλο, καθώς αυτό έχει σχηματίσει οκτάεδρο με 6 μόρια H<sub>2</sub>O. Τέλος, στο κρυσταλλικό πλέγμα απαντώνται 3 μόρια DMF (Εικόνα 35).



**Εικόνα 35:** Απεικόνιση της δομής του άλατος [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>T-4SA)·3DMF. Χρωματικός κώδικας: Ni: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Συνεπώς, ο καταλληλότερος όγκος νερού βρέθηκε πως είναι το 1/14 του όγκου του DMF. Από την άλλη πλευρά, η EtOH δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντίδραση, αλλά παρατηρήθηκε πως η παρουσία της σε ίσο όγκο με το H<sub>2</sub>O οδηγεί σε καλύτερης κρυσταλλικότητας σκόνη. Δυστυχώς ακόμη δεν έχει γίνει εφικτό να χαρακτηρίσουμε τα προϊόντα αυτά με SCXRD, παρά μόνο με PXRD, παρότι αυτές οι προσπάθειες συνεχίζονται ακόμη.

**Πίνακας 11: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής του [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](H<sub>2</sub>T-4SA)·3DMF.**

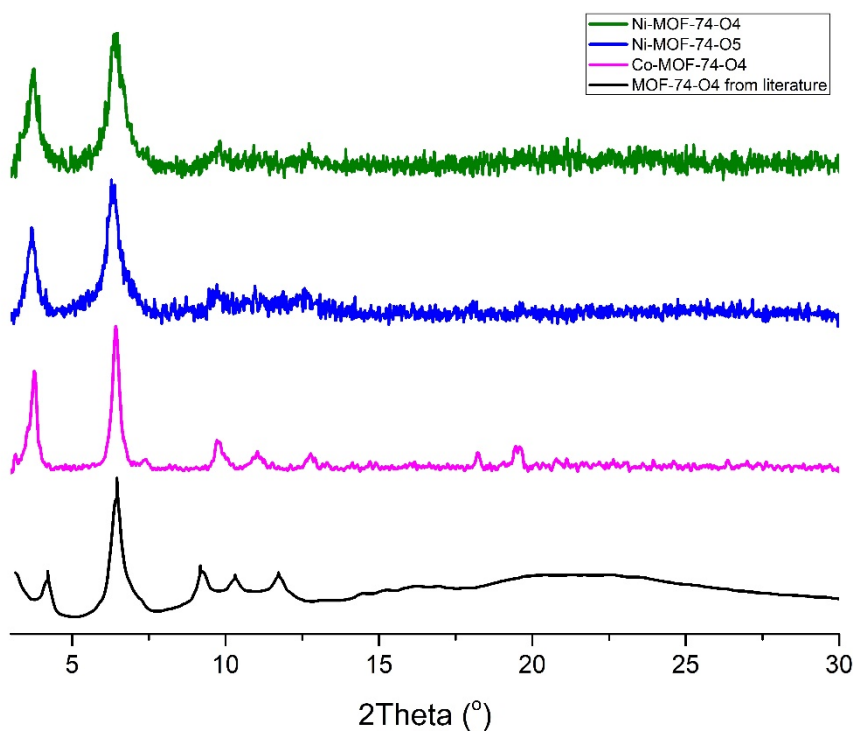
Κωδικός δείγματος	[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](H <sub>2</sub> T-4SA)·3DMF	$\rho$ calcg/cm	1.380
Εμπειρική φόρμουλα	C <sub>40</sub> H <sub>68</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>20</sub>	$\mu$ /mm	1.268
Μοριακό βάρος	1039.73	F(000)	552.0
Θερμοκρασία/Κ	199.99	Ακτινοβολία	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές	Περιοχή 2 $\theta$ για πλήρη συλλογή δεδομένων	8.246 to 149.038
Ομάδα χώρου	P-1	Περιοχή δεικτών	-7 $\leq$ h $\leq$ 7, -11 $\leq$ k $\leq$ 11, -26 $\leq$ l $\leq$ 26
a/Å	6.2581(4)	Συλλεχθέντες περιθλάσεις	17144
b/Å	9.3453(6)	Ανεξάρτητες περιθλάσεις	5050 [R <sub>int</sub> = 0.0333, R <sub>sigma</sub> = 0.0412]
c/Å	21.5371(14)	Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	5050/0/344
$\alpha$ /°	87.7920(10)	Goodness-of-fit on F	1.039
$\beta$ /°	85.0780(10)	Τελικοί δείκτες R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1778
$\gamma$ /°	85.8360(10)	Τελικοί δείκτες R [όλα τα δεδομένα]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1804
Όγκος/Å	1250.95(14)	Μέγιστη διαφορά κορυφής/οπής/ e Å	0.76/-1.35
Z	1		

### 6.3.2 Δομικός χαρακτηρισμός

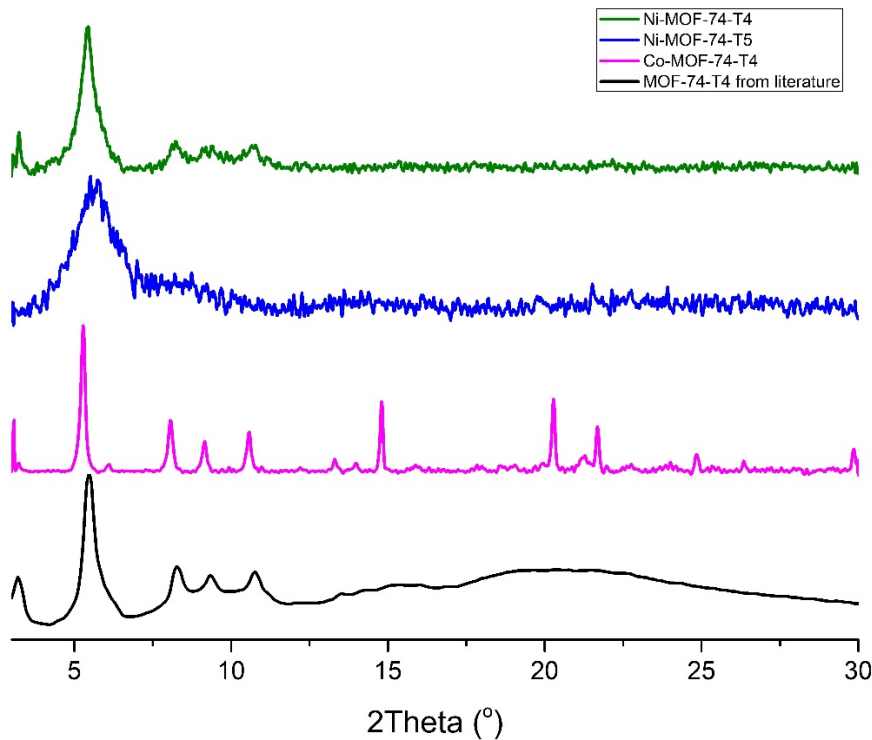
Για τον χαρακτηρισμό των IR-MOF-74, καθώς δεν αποκτήθηκε μονοκρύσταλλος για SCXRD, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία υπερέυθρου, θερμοσταθμική ανάλυση και κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί κόνεως.

#### ***Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί κόνεως (PXRD)***

Από τα περιθλασιγράφημα παρατηρούμε πως τα προϊόντα **(2)** – **(7)** ακολουθούν το ίδιο μοτίβο και κατά συνέπεια μπορούμε να τα κατατάξουμε στην οικογένεια των IR-MOF-74



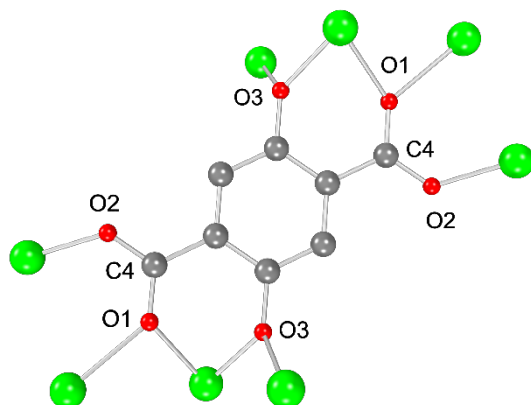
**Εικόνα 36:** Συγκριτικό περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για τα προϊόντα που βασίζονται στους οξάλυλο-υποκαταστάτες. Με μαύρο φαίνεται το αντίστοιχο προϊόν της βιβλιογραφίας.<sup>83</sup>



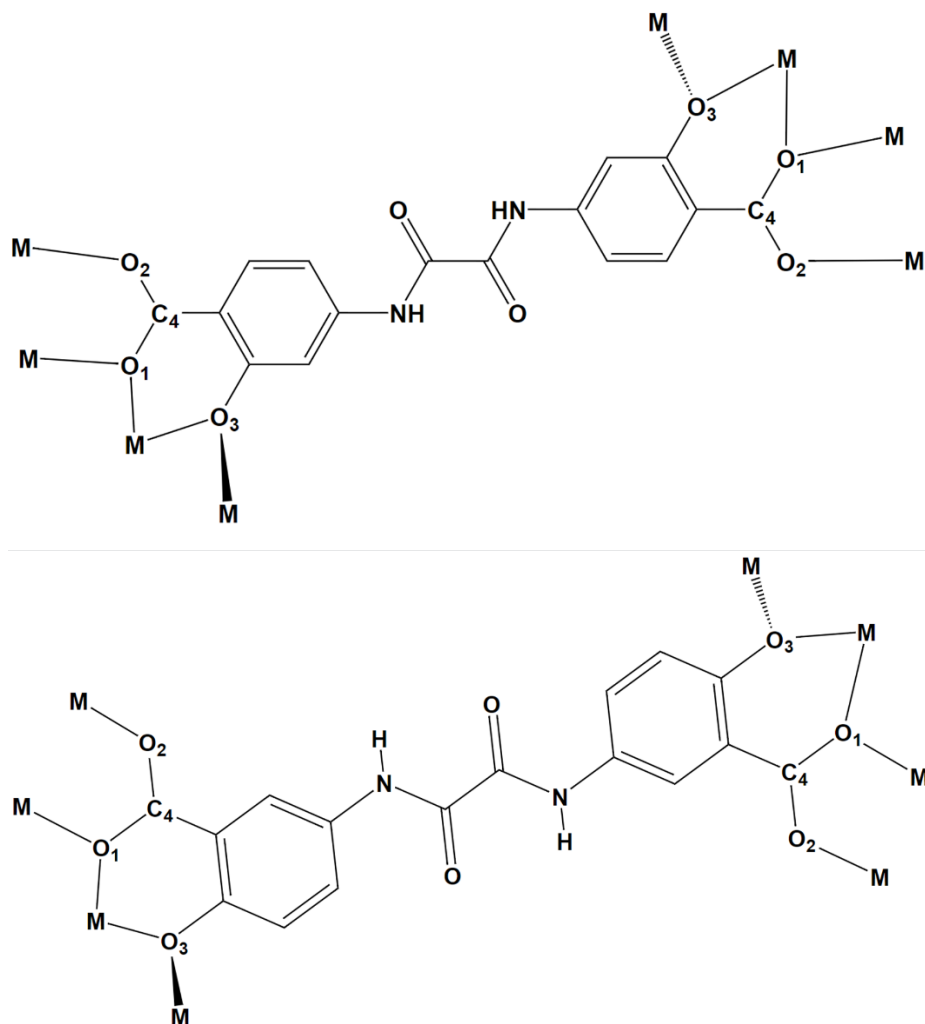
**Εικόνα 37: Συγκριτικό περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για τα προϊόντα που βασίζονται στους τερεφθαλούλο-υποκαταστάτες. Με μαύρο φαίνεται το αντίστοιχο προϊόν της βιβλιογραφίας.<sup>83</sup>**

### **Περιγραφή της δομής**

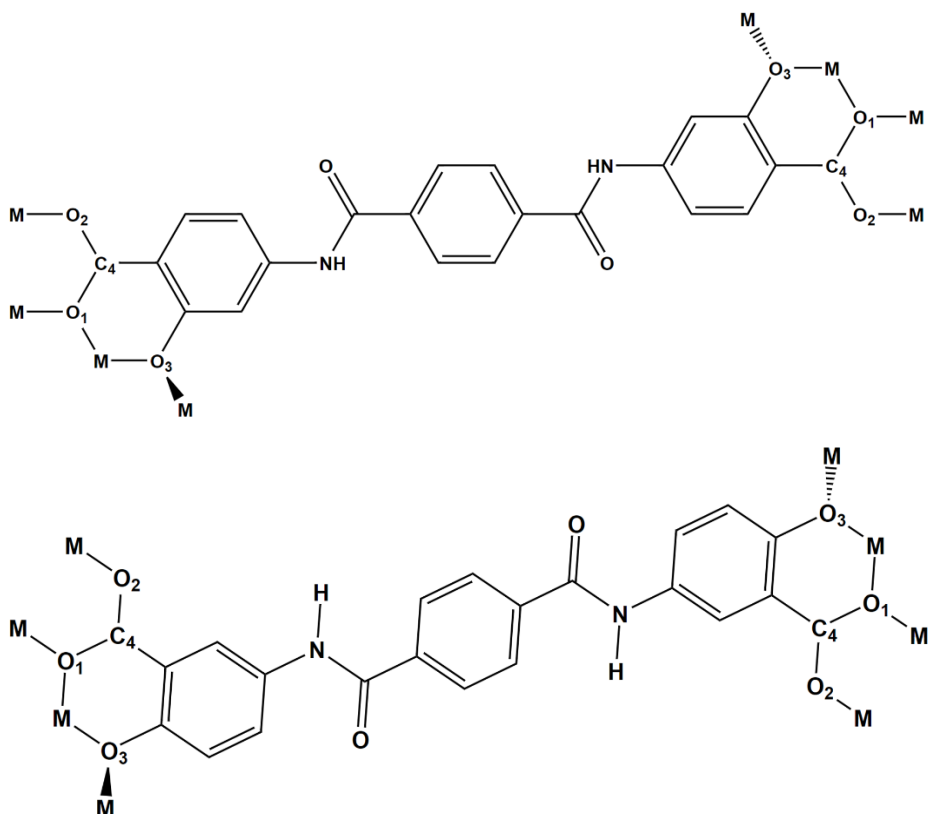
Όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 1.1, πρόκειται για ένα πολυμερές τριών διαστάσεων που βασίζεται σε ελικοειδείς αλυσίδες (Εικόνα 7) οι οποίες γεφυρώνονται από τους υποκαταστάτες κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου a-b. Ο υποκαταστάτης είναι τέσσερις φορές αποπρωτονιωμένος και λειτουργεί ως μια  $\mu_8\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$  γέφυρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 38.



Εικόνα 38: Απεικόνιση του τρόπου γεφύρωσης του υποκαταστάτη στο κλασικό MOF-74.



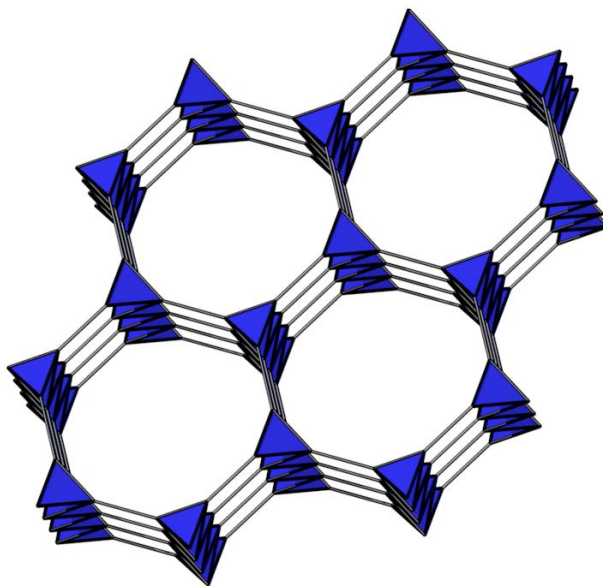
Εικόνα 39. Αντιστοίχιση του τρόπου λειτουργίας των υποκαταστατών H<sub>4</sub>O-4SA (πάνω) και H<sub>4</sub>O-5SA (κάτω) στα IR-MOF-74.



Εικόνα 40. Αντιστοίχιση του τρόπου λειτουργίας των υποκαταστατών H<sub>4</sub>T-4SA (πάνω) και H<sub>4</sub>T-5SA (κάτω) στα IR-MOF-74.

### Τοπολογική ανάλυση

Η απλοποίηση του δικτύου μπορεί να γίνει εάν θεωρήσουμε τον άνθρακα C<sub>4</sub> του καρβοξυλίου ως έναν πενταενταγμένο κόμβο (5-c node), δίνοντάς μας έτσι ένα τρισδιάστατο **sqc1539** δίκτυο με σύμβολο σημείου (point symbol) 3<sup>3</sup>.4<sup>2</sup>.5.6<sup>4</sup>. Στην Εικόνα 41 μπορούμε να διακρίνουμε τα εξαγωνικά κανάλια που σχηματίζονται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα c, καθώς και τις μονοδιάστατες αλυσίδες (rods) των μεταλλικών ιόντων με μπλε χρώμα. Η τοπολογική ανάλυση έγινε με τη χρήση του λογισμικού ToposPro 5.5.0.0.<sup>84</sup>



**Εικόνα 41: Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του τρισδιάστατου δικτύου του MOF-74.**

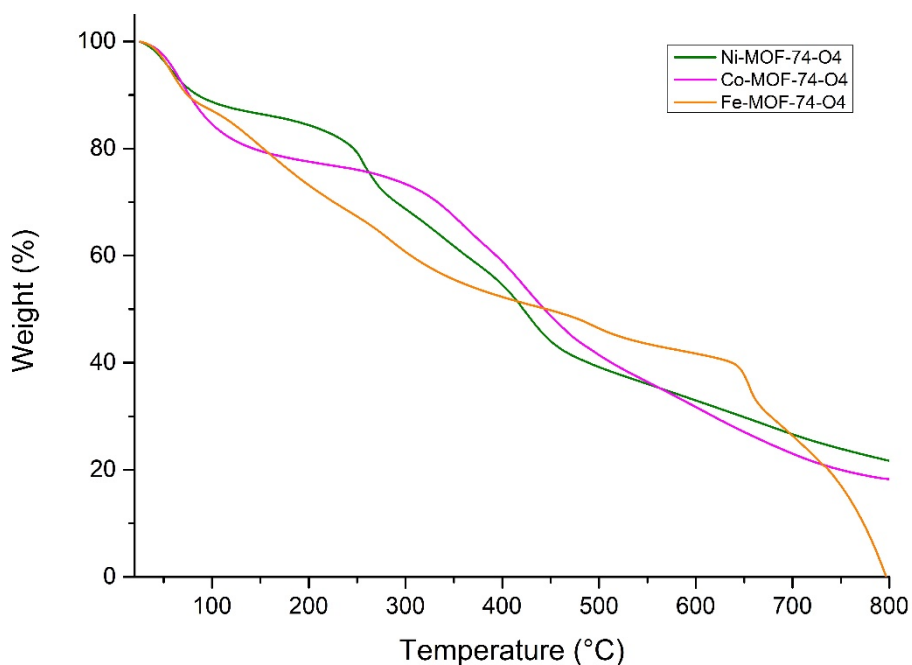
**Πίνακας 12: Αλληλουχία ένταξης του πεντα-ενταγμένου κόμβου για το δίκτυο των MOF-74.**

<b>5-c:</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Num</b>	5	12	26	42	74	104	137	180	235	282
<b>Cum</b>	6	18	44	86	160	264	401	581	816	1098

### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

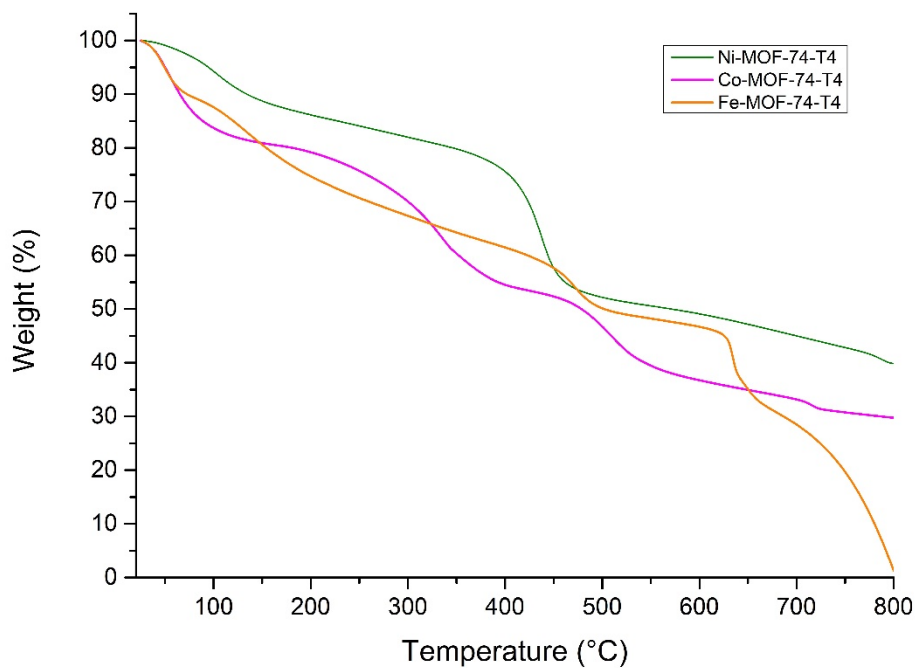
Από τα διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης που παρατίθενται παρακάτω (Εικόνα 42 – Εικόνα 45) μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το αρχικό μοριακό βάρος του εκάστοτε προϊόντος, και κατά συνέπεια να εξακριβώσουμε τον μοριακό του τύπο. Στα θερμογραφήματα φαίνεται πως τα IR-MOF-74 αποβάλουν τα δύο πλεγματικά μόρια H<sub>2</sub>O μέχρι τους 100 °C και τα υπόλοιπα δύο ενταγμένα μέχρι τους 250 °C περίπου. Ύστερα διασπάται το οργανικό μέρος των υλικών μέχρι και τους 800 °C όπου και παραμένει ως υπόλειμμα μόνο το μέταλλο του κάθε υλικού. Το γεγονός ότι τα IR-MOFs διατηρούν τη

δομή τους μέχρι τους 250 °C είναι εξαιρετικά σημαντικό για την εφαρμογή που θέλουμε να μελετήσουμε, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία λιώνει το πλαστικό νήμα του τρισδιάστατου εκτυπωτή, που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της φορητής συσκευής ηλεκτροχημικής ανίχνευσης της γλυκόζης.

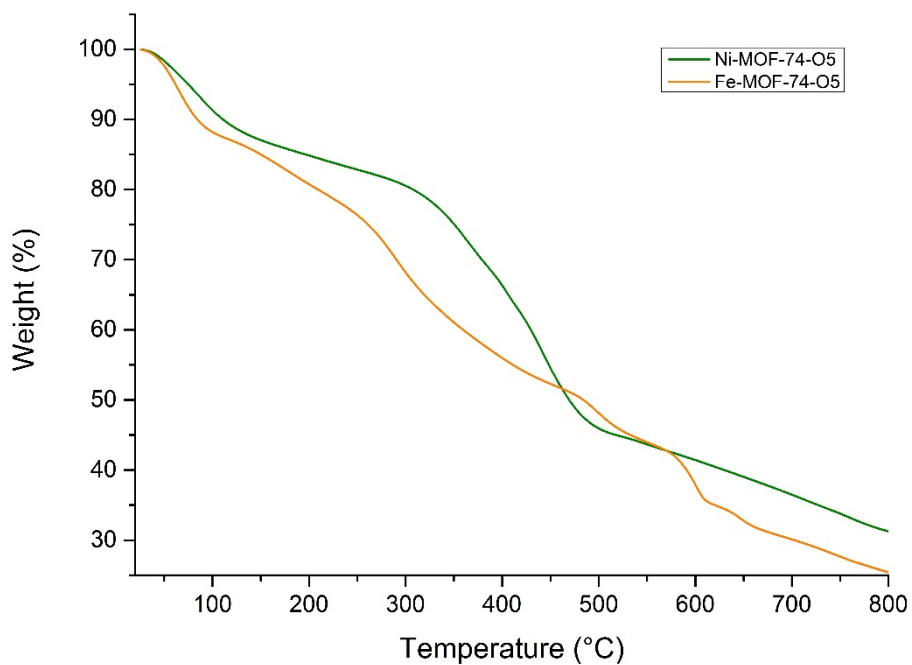


**Εικόνα 42: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA.**

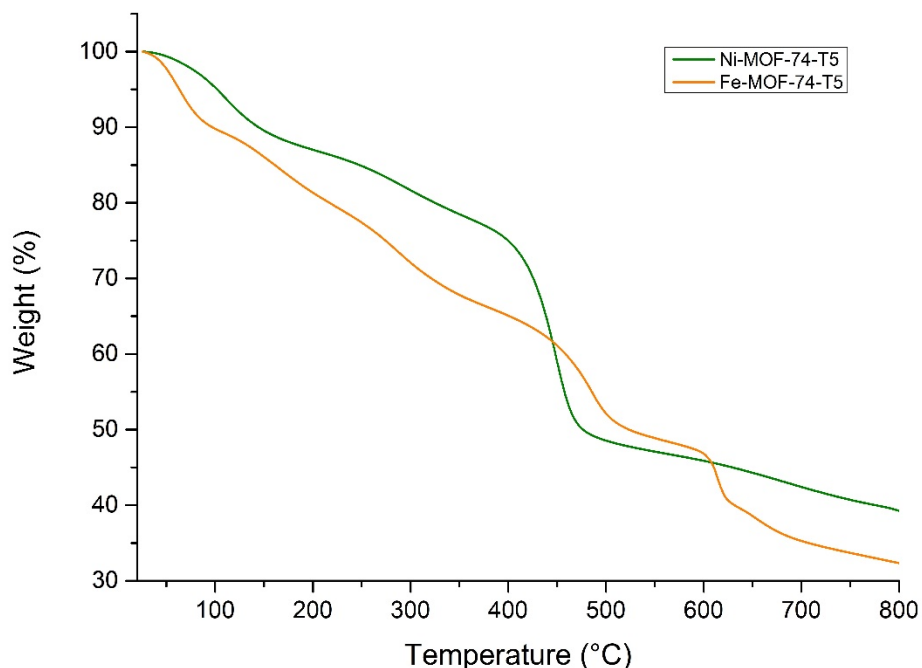




**Εικόνα 43: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA.**



**Εικόνα 44: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA.**

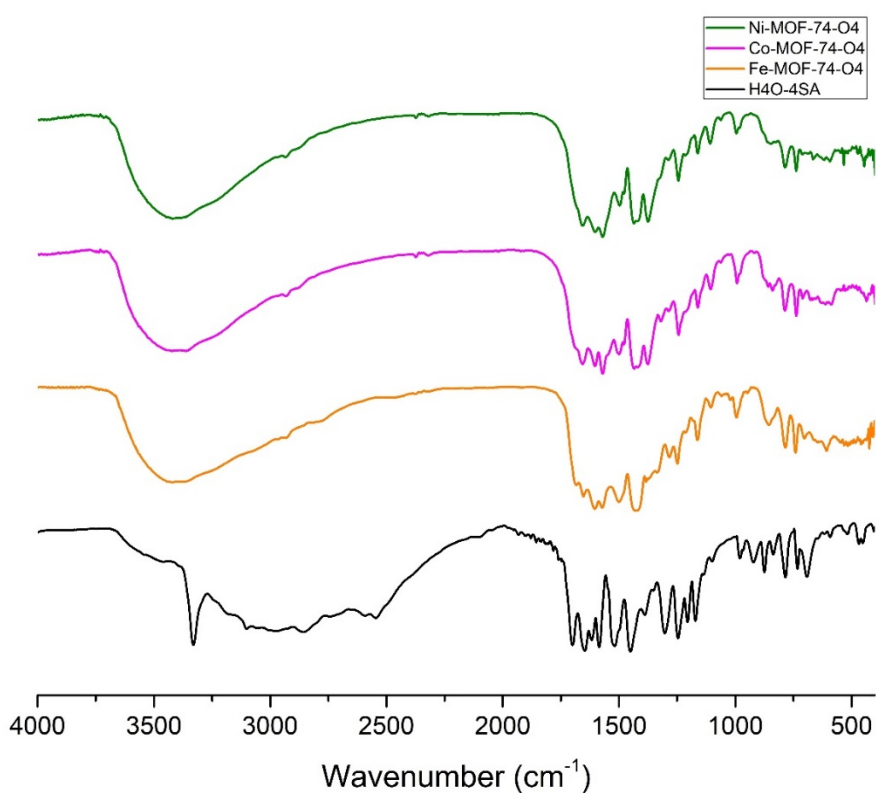


**Εικόνα 45: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα που βασίζονται στον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA.**

### **Φασματοσκοπία υπερέυθρου (IR)**

Από τα φάσματα υπερέυθρου των συμπλόκων **(2)**, **(6)**, **(8)**, και του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA (Εικόνα 46) μπορούμε να διαπιστώσουμε πως ο υποκαταστάτης έχει συμπλεχθεί στο μεταλλικό ιόν, καθώς στα προϊόντα υπάρχει μια μετατόπιση των ταινιών προς μικρότερους κυματαριθμούς και πως όλα τα προϊόντα έχουν την ίδια δομή. Πιο συγκεκριμένα μπορούμε να δούμε πως η ταινία περί τα 1700 cm<sup>-1</sup>, που οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O, αλλά και η ταινία περί τα 1515 cm<sup>-1</sup>, που οφείλεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H του καρβοξυλίου, απουσιάζουν από τα φάσματα των συμπλόκων, γεγονός που αποδεικνύει την αποπρωτονίωση των καρβοξυλομάδων του υποκαταστάτη. Ακόμη μια ταινία του υποκαταστάτη που απουσιάζει από τα φάσματα των συμπλόκων είναι αυτή περί τα 1300 cm<sup>-1</sup>, που οφείλεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H της φαινολικής υδροξυλομάδας, αποδεικνύοντάς μας πως ο υποκαταστάτης είναι τέσσερις φορές αποπρωτονιωμένος. Σημαντική ένδειξη σύμπλεξης αποτελεί επίσης και η μετατόπιση (σε μικρότερους κυματαριθμούς) της ταινίας του υποκαταστάτη

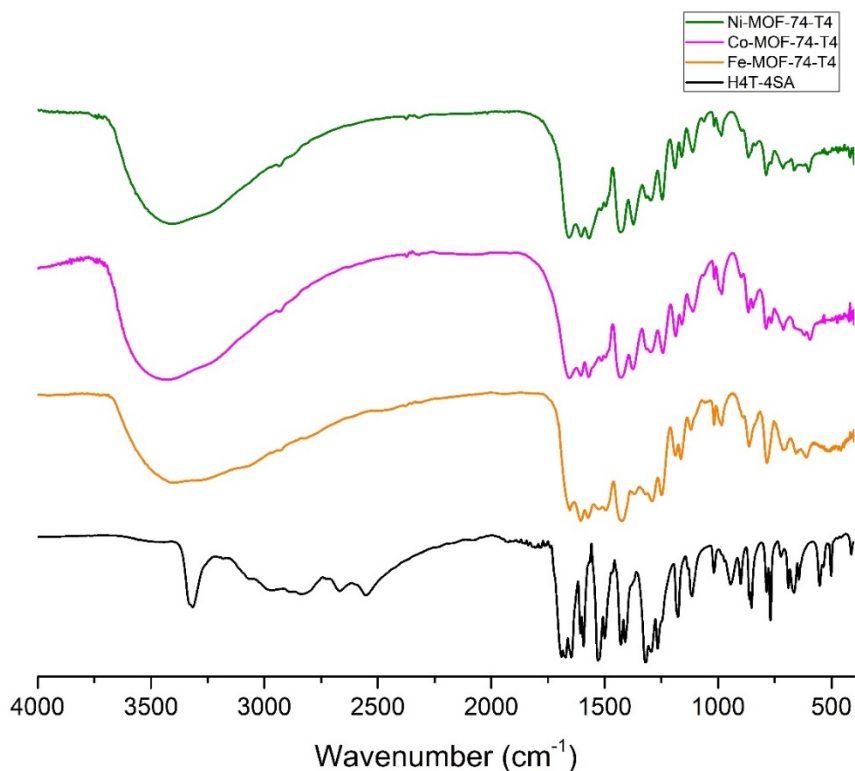
περί τα  $1174\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-O του αρωματικού άνθρακα με το οξυγόνο της φαινολικής υδροξυλομάδας. Τέλος, χαρακτηριστικές ταινίες του υποκαταστάτη που απαντώνται και στα φάσματα των συμπλόκων είναι η δόνηση τάσης του δεσμού C=O και η δόνηση κάμψης του δεσμού N-H του αμιδίου στα  $1650\text{ cm}^{-1}$  και  $1617\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, η δόνηση τάσης του δεσμού C-N του αρωματικού άνθρακα με την αμινομάδα στα  $1245\text{ cm}^{-1}$  και η δόνηση κάμψης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων στα  $786\text{ cm}^{-1}$ . Οι ταινίες που προαναφέρονται παρουσιάζονται συνοπτικά στο παράρτημα (Πίνακας Π 1).



**Εικόνα 46: Φάσματα υπερόθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοιβαξη.**

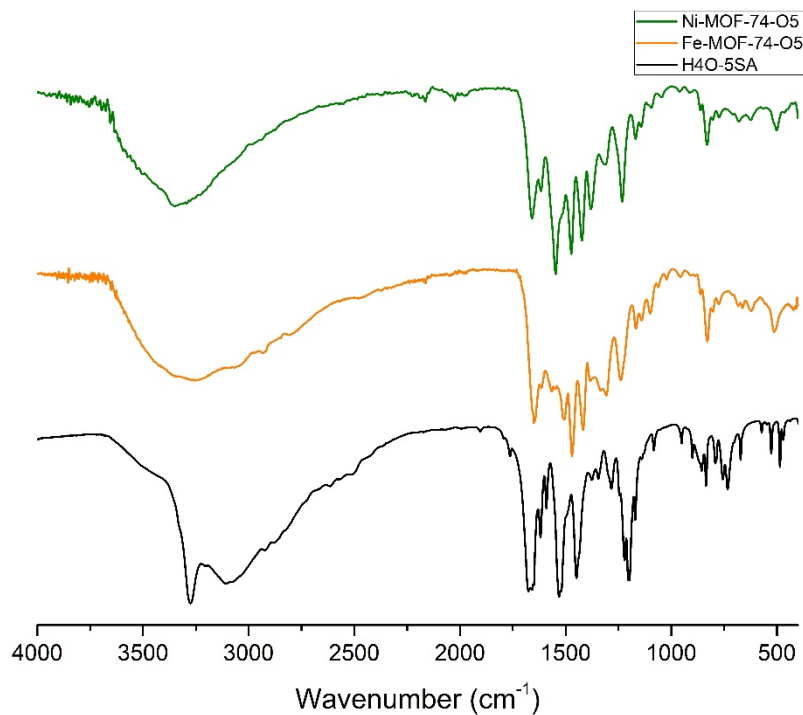
Από τα φάσματα υπερόθρου των συμπλόκων **(3)**, **(7)**, **(9)**, και του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA (Εικόνα 47) μπορούμε επίσης να διαπιστώσουμε πως πρόκειται για προϊόντα ένταξης. Οι ταινίες περί τα  $1690\text{ cm}^{-1}$  και τα  $1409\text{ cm}^{-1}$ , οι οποίες οφείλονται στην τάση του δεσμού C=O και στην κάμψη του δεσμού O-H του καρβοξυλίου, αντίστοιχα, απουσιάζουν από τα φάσματα των

συμπλόκων. Το ίδιο ισχύει και για την ταινία περί τα  $1318\text{ cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στην κάμψη του δεσμού O-H της φαινολικής υδροξυλομάδας του υποκαταστάτη. Οι ταινίες που προαναφέρονται παρουσιάζονται συνοπτικά στο παράρτημα (Πίνακας Π 2).

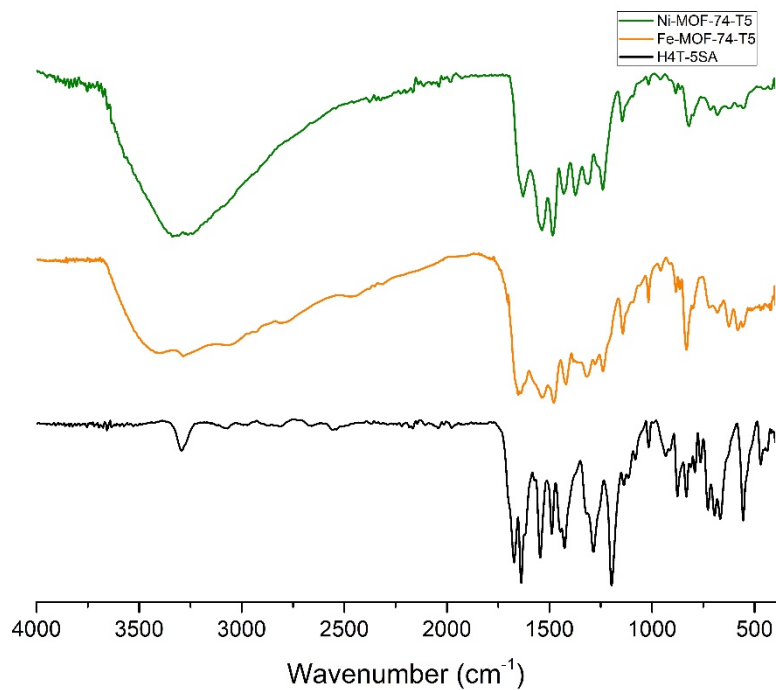


**Εικόνα 47: Φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοίβαξη.**

Ομοίως μπορούμε να αναλύσουμε και τα φάσματα των συμπλόκων **(4)** και **(10)** ως προς τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA (Εικόνα 48), αλλά και των συμπλόκων **(5)** και **(11)** ως προς τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA (Εικόνα 49).



**Εικόνα 48: Φάσματα υπερέυθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοιβαξη.**

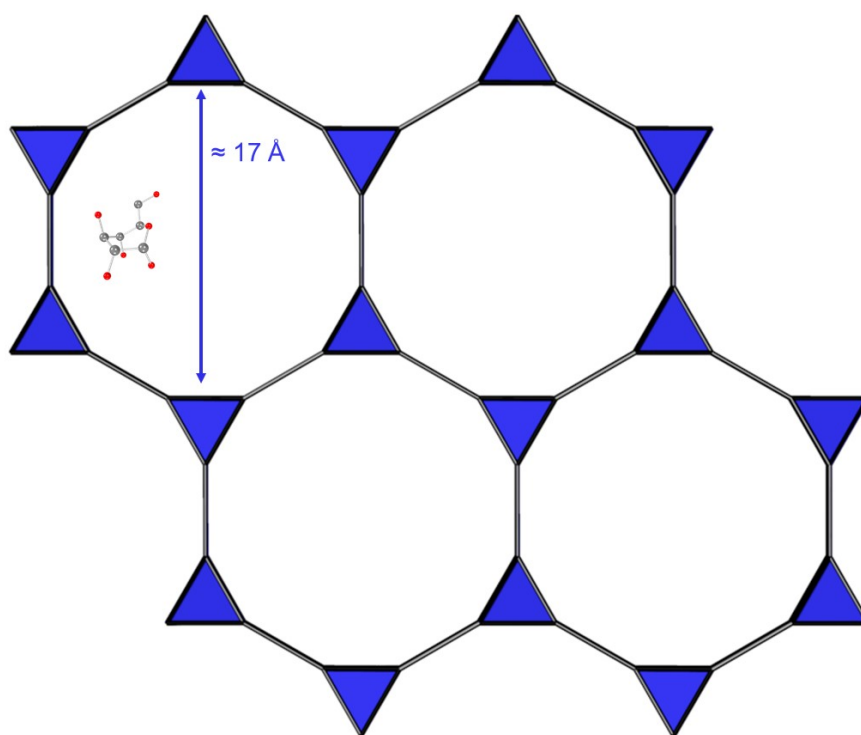


**Εικόνα 49: Φάσματα υπερέυθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA και των συμπλόκων που βασίζονται σε αυτόν σε στοιβαξη.**

### 6.3.3 Ιδιότητες – Εφαρμογές

#### **Ρόφηση γλυκόζης**

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, τα MOFs γενικότερα, αλλά και η οικογένεια των MOF-74 που μελετάμε, εμφανίζουν μεγάλες πορώδεις που είναι ικανό να φιλοξενήσει διάφορα μόρια ενδιαφέροντος (Εικόνα 50). Τα υλικά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ροφήσουν μόρια γλυκόζης, με σκοπό την προσυγκέντρωση του συγκεκριμένου αναλύτη σε πιθανή χρήση τους ως τροποποιητών ηλεκτροδίων.



**Εικόνα 50: Συγκριτική απεικόνιση του μεγέθους ενός μορίου γλυκόζης έναντι της διαμέτρου των καναλιών στο MOF-74**

Τα υδατικά διαλύματα γλυκόζης παρασκευάστηκαν με τη διάλυση 0.2706 g d-γλυκόζης σε 50 mL υπερκάθαρου H<sub>2</sub>O εντός ποτηριού ζέσεως. Στη συνέχεια το διάλυμα αυτό μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και συμπληρώνεται με υπερκάθαρο H<sub>2</sub>O μέχρι την χαραγή (για τελική

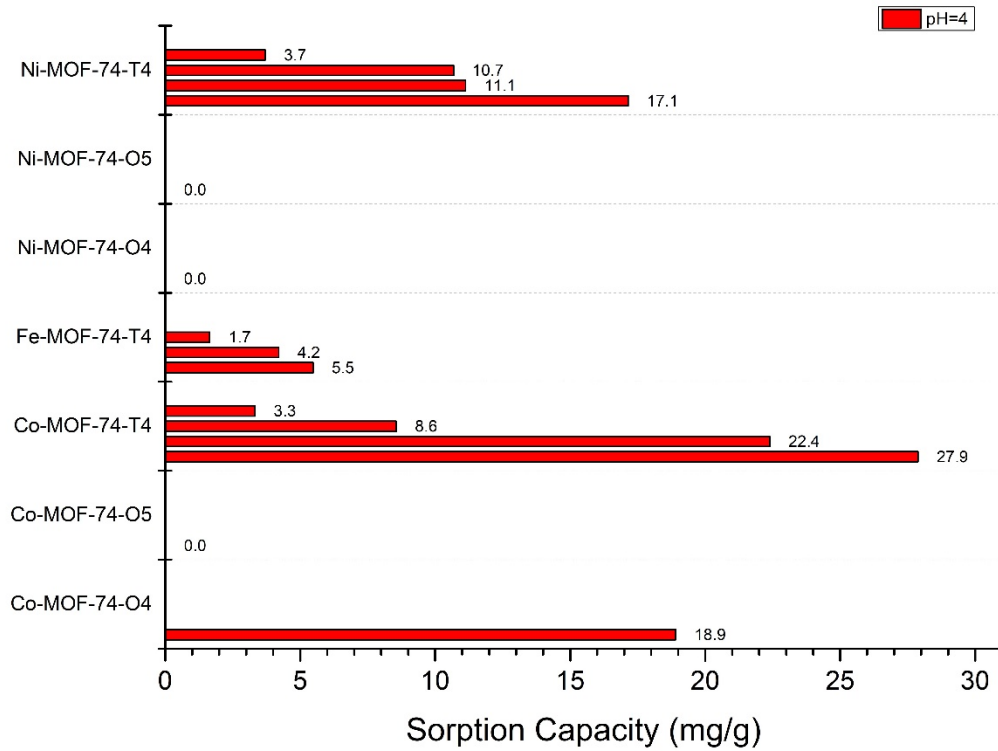
συγκέντρωση γλυκόζης 6 mM). Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή και το τελικό διάλυμα αφήνεται για δύο ημέρες σε θερμοκρασία 4 °C για ισομερείωση. Η ακριβής συγκέντρωση ( $C_i$  σε mg/L) του διαλύματος σε γλυκόζη προσδιορίζεται με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης και φασματομετρία μάζας (HPLC-MS). Οι μετρήσεις HPLC-MS πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του κ. Θωμαΐδη ενώ η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε από εμένα όπως περιγράφεται παρακάτω.

Για τη μελέτη ρόφησης της γλυκόζης, 20 mg του κάθε MOF διασπείρονται σε 10 mL του διαλύματος γλυκόζης και αναδεύονται για 4 ώρες. Τα υπερκείμενα διαλύματα παραλαμβάνονται ύστερα από φυγοκέντρηση και διήθηση, και η συγκέντρωσή τους σε γλυκόζη ( $C_f$  σε mg/L) προσδιορίζεται με HPLC-MS. Τέλος, ο προσδιορισμός της χωρητικότητας ρόφησης ( $S$  σε  $\text{mg}_{\text{glu}}/\text{g}_{\text{MOF}}$ ) προσδιορίζεται από την εξίσωση (1).

$$S = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{\text{MOF}}} \quad (1)$$

όπου  $V$  ο όγκος του διαλύματος γλυκόζης (0.010 L) στον οποίο διασπείρονται τα υλικά και  $m_{\text{MOF}}$  η μάζα του υλικού ( $\approx 0.020$  g).

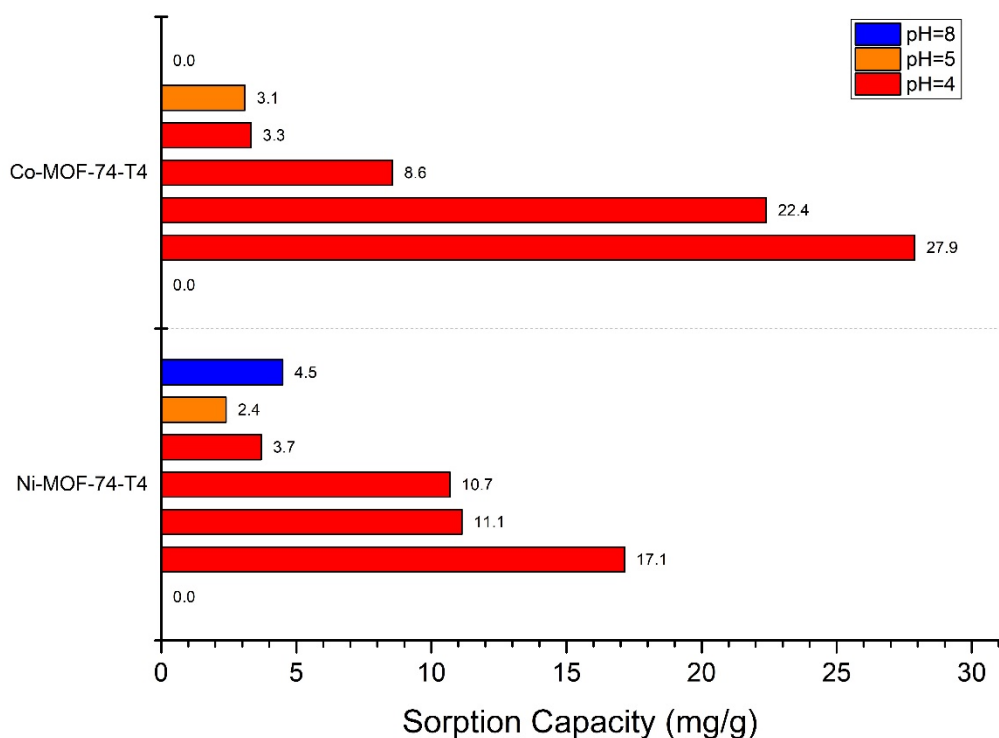
Αρχικά δοκιμάστηκαν τα υλικά που βασίζονται στους υποκαταστάτες  $\text{H}_4\text{O-4SA}$ ,  $\text{H}_4\text{T-4SA}$  και  $\text{H}_4\text{O-5SA}$  σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με  $\text{pH}=4$ , καθώς αυτή την τιμή εμφανίζει και ο ανθρώπινος ιδρώτας, και από τις πρώτες δοκιμές φάνηκε πως τα υλικά των οξάλυλο υποκαταστατών δεν είναι κατάλληλα για ρόφηση γλυκόζης. Διεξήχθησαν κι άλλες επαναλήψεις με τα υλικά που βασίζονται στον υποκαταστάτη  $\text{H}_4\text{T-4SA}$ , με τα αποτελέσματα όμως να κυμαίνονται, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα πως οποιαδήποτε αλληλεπίδραση μεταξύ της γλυκόζης και του υλικού είναι κυρίως επιφανειακή (Εικόνα 51).



**Εικόνα 51: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό ανά επανάληψη.**

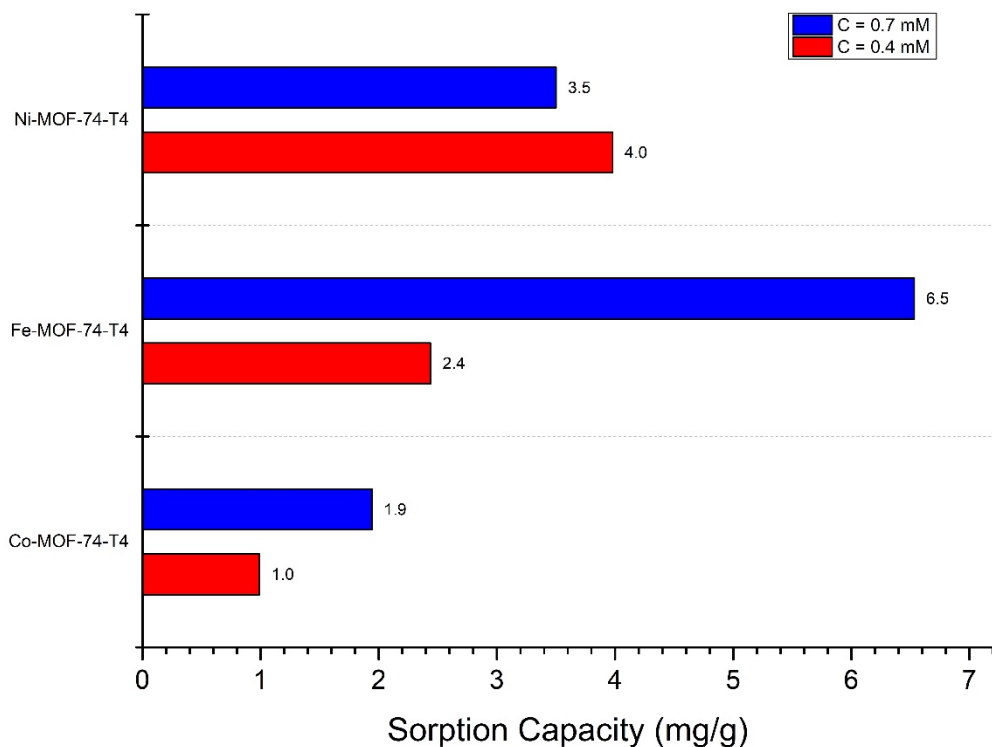
Παράλληλα, οι δύο καλύτεροι ροφητές, το Ni-MOF-74-T<sub>4</sub> και το Co-MOF-74-T<sub>4</sub>, δοκιμάστηκαν και σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=5 (η τιμή του υπερκάθαρου νερού χωρίς καμία ρύθμιση) και με pH=8 (τιμή που χρησιμοποιούνται παρόμοια υλικά αυτών των μετάλλων σε ηλεκτρόδια), χωρίς όμως τα αποτελέσματα να βελτιώνονται (Εικόνα 52).





**Εικόνα 52: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό ανά επανάληψη σε διαφορετικές τιμές pH.**

Πέρα από τα υδατικά διαλύματα γλυκόζης, παρασκευάστηκαν και διαλύματα γλυκόζης σε τεχνητό ιδρώτα (pH=4, Πίνακας 13) σε συγκέντρωση 0.4 mM (συγκέντρωση γλυκόζης στον ιδρώτα υγειούς ατόμου), αλλά έγινε και μελέτη σε διαλύματα 0.7 mM. Η παρασκευή των διαλυμάτων και η πειραματική διαδικασία για τη μελέτη της ρόφησης έγιναν με παρόμοιο τρόπο με τα απλά υδατικά διαλύματα.



**Εικόνα 53: Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφορετικών συγκεντρώσεων γλυκόζης.**

Παρότι και πάλι τα αποτελέσματα δεν ήταν αρκετά ικανοποιητικά, σαν απόλυτοι αριθμοί, μπορούμε να δούμε πως στην περίπτωση των διαλυμάτων τεχνητού ιδρώτα, με συγκεντρώσεις περίπου 10 φορές μικρότερες από τα απλά υδατικά, τα υλικά μας παρουσιάζουν παρόμοιες χωρητικότητες ρόφησης, κάτι που επιβεβαιώνει και την αρχική μας υπόθεση, ότι θα βελτιώσουν την απόδοση του ηλεκτροδίου στο οποίο θα χρησιμοποιηθούν ως τροποποιητές, καθώς βοηθούν έστω και σε μια μικρή προσυγκέντρωση του αναλύτη.

**Πίνακας 13: Περιεχόμενα τεχνητού ιδρώτα.**

<b>Χημική Ουσία</b>	<b>Συγκέντρωση</b>
Ουρία	22 mM
Γαλακτικό οξύ	5.5 mM
NH <sub>4</sub> Cl	3 mM
CaCl <sub>2</sub>	0.4 mM
MgCl <sub>2</sub>	50 μM
KCl	8 mM
NaCl	80 mM
Ουρικό οξύ	25 μM

### ***Τροποποίηση ηλεκτροδίου***

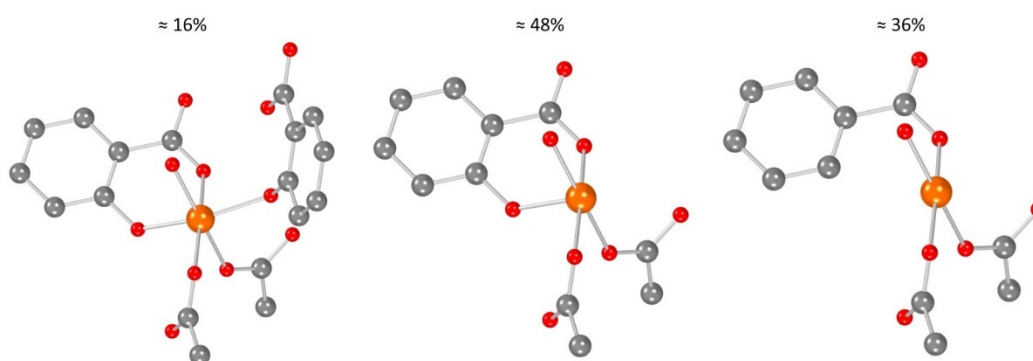
Τα παραπάνω υλικά χρησιμοποιήθηκαν ως τροποποιητές ηλεκτροδίου πάστας άνθρακα, για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης σε υδατικά διαλύματα από τις ερευνητικές ομάδες των κ. Κόκκινου και κ. Οικονόμου, χωρίς όμως να εμφανίζουν κάποια ευαισθησία στον αναλύτη. Για τον λόγο αυτό έγινε σύνθεση των παραμορφωμένων αναλόγων, τους με σκοπό τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής τους συμπεριφοράς.

## **6.4 Παραμορφωμένα MOF-74**

### **6.4.1 Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας**

Όπως αναφέρεται και προηγουμένως, στο MOF-74 τα μεταλλικά ιόντα έχουν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης με πέντε άτομα δότες από τους υποκαταστάτες και ένα μόριο H<sub>2</sub>O. Σκοπός μας ήταν να συνθέσουμε τα ίδια υλικά, ελαφρώς παραμορφωμένα ως προς τη σφαίρα σύνταξης των μετάλλων. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήσαμε δύο υποκαταστάτες (H<sub>4</sub>T-4SA / H<sub>2</sub>T-4BA σε αναλογίες 80:20, 60:40 και 40:60) με σκοπό να οδηγηθούμε στο ίδιο ακριβώς δίκτυο, αλλά με κάποια ποσοστά πεντα-ενταγμένων, και ίσως τετρα-ενταγμένων μεταλλικών ιόντων. Καθώς ο δεύτερος υποκαταστάτης δεν φέρει την υδροξυλομάδα (O<sub>3</sub> από Εικόνα 38) σε όρθο θέση με την καρβοξυλομάδα, περιμένουμε ανάλογα

με την αναλογία υποκαταστατών που χρησιμοποιείται κάθε φορά, τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης για τα μεταλλικά ιόντα με διαφορετικά ποσοστά μέσα στο δίκτυο. Στην Εικόνα 54 αναπαρίστανται οι τρεις πιθανοί τρόποι ένταξης, όπου στην πρώτη περίπτωση (αριστερά) έχουμε την ένταξη δύο υποκαταστατών H<sub>4</sub>T-4SA, στη δεύτερη (κέντρο) έχουμε έναν H<sub>4</sub>T-4SA και έναν H<sub>4</sub>T-4BA και στην τρίτη δύο H<sub>4</sub>T-4BA. Τα ποσοστά που αναφέρονται έχουν υπολογιστεί για αρχική αναλογία υποκαταστατών στην αντίδραση H<sub>4</sub>T-4SA / H<sub>2</sub>T-4BA 40:60, δηλαδή για τα προϊόντα M-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub>.



**Εικόνα 54: Αναπαράσταση των τριών πιθανών τρόπων ένταξης των μετάλλων στα προϊόντα M-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub>.**

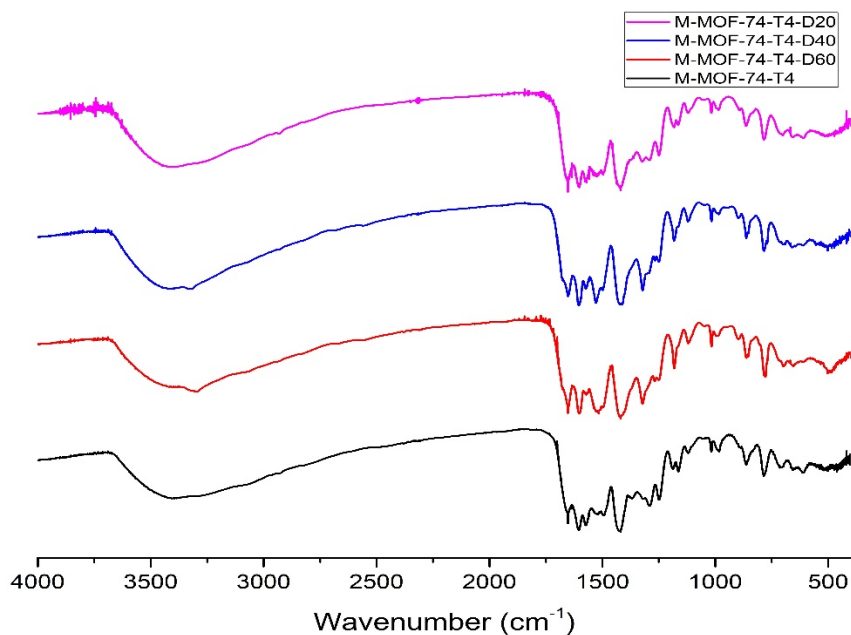
Οι συνθήκες σύνθεσης ήταν ίδιες με εκείνες των μη παραμορφωμένων MOF-74, αλλά αυτήν τη φορά οδηγηθήκαμε σε άμορφα στερεά προϊόντα που δεν μπορούσαν να χαρακτηριστούν με PXRD. Επομένως η ταυτοποίησή τους έγινε μέσω φασματοσκοπίας IR.

#### 6.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός

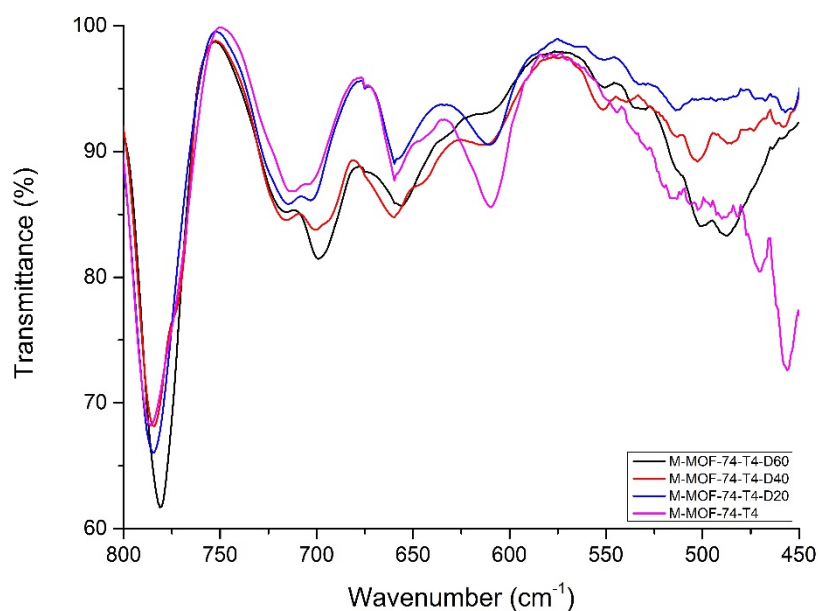
##### **Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)**

Από τα φάσματα υπερύθρου των προϊόντων M-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>γ</sub> (M = Ni, Co, Fe, γ = 20, 40, 60) και σε σύγκριση με το μη παραμορφωμένο ανάλογό τους M-MOF-74-T<sub>4</sub> (Εικόνα 55), μπορούμε να διαπιστώσουμε πως πρόκειται για το ίδιο προϊόν κάθε φορά. Επίσης, εάν εστιάσουμε στην περιοχή του φάσματος περί τα 600 cm<sup>-1</sup> (Εικόνα 56), μπορούμε να διακρίνουμε τη μείωση της έντασης της ταινίας από το μη παραμορφωμένο ανάλογο μέχρι το πιο παραμορφωμένο. Η ταινία αυτή οφείλεται στην τάση των δεσμών M-O με τις φαινολικές

υδροξυλομάδες, και η μείωσή της επιβεβαιώνει την ύπαρξη της παραμόρφωσης στην οποία στοχεύαμε.



**Εικόνα 55: Φάσματα υπέρυθρου των παραμορφωμένων MOF-74 και του μη παραμορφωμένου σε στοιβάξη.**



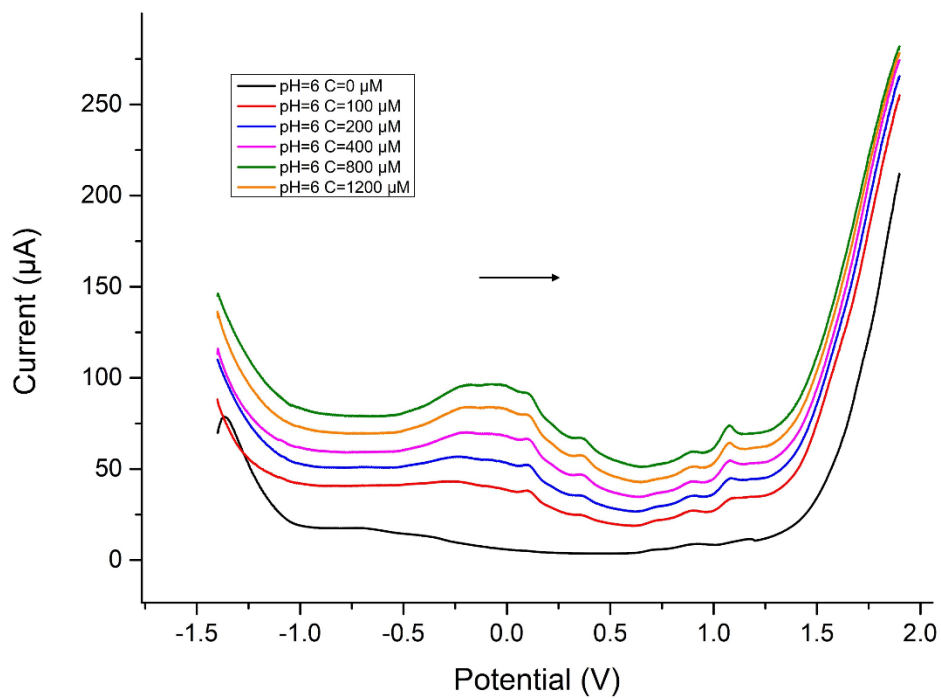
**Εικόνα 56: Εστίαση στη περιοχή 800 – 450 cm<sup>-1</sup> των φασμάτων υπέρυθρου των παραμορφωμένων MOF-74 και του μη παραμορφωμένου σε υπέρθεση.**

### 6.4.3 Ιδιότητες – Εφαρμογές

#### *Τροποποίηση ηλεκτροδίου*

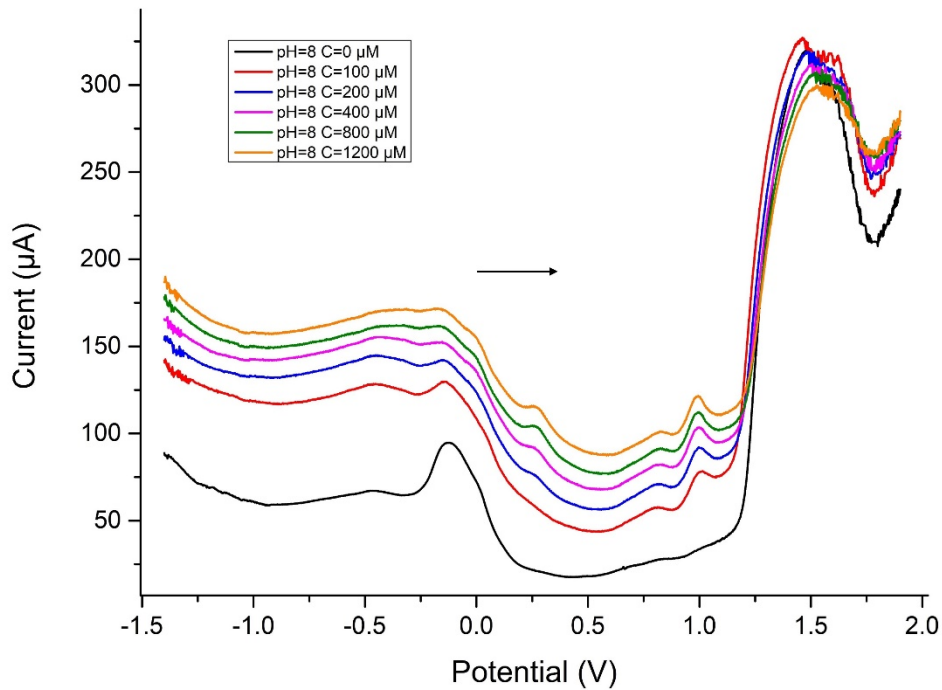
Και τα έξι παραμορφωμένα MOF-74 δοκιμάστηκαν ως τροποποιητές ηλεκτροδίου, η κατασκευή του οποίου ξεκινάει με μίξη του εκάστοτε υλικού με ενεργό άνθρακα σε αναλογία τροποποιητή 5% w/w. Το μείγμα αυτό επεξεργάζεται με παραφίνη, και η πάστα που προκύπτει πακετάρεται σε μια κυλινδρική σύριγγα. Η μελέτη έγινε με τη μέθοδο της αναδιαλυτικής βολταμετρίας σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης διαφόρων συγκεντρώσεων, όπου το pH ρυθμίζεται με ρυθμιστικό διάλυμα. Τα Ni-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>20</sub> και Ni-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>40</sub> απορρίφθηκαν αμέσως καθώς δεν έδωσαν καθόλου σήμα, ενώ τα υπόλοιπα υλικά έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα.

Όπως αναφέρεται και στην παράγραφο 2.5 (Σχήμα 2), τα τροποποιημένα με υλικά Ni ηλεκτρόδια χρειάζονται βασικό pH για να λειτουργήσουν. Για τον λόγο αυτό η μελέτη δεν έγινε σε pH=4 του φυσιολογικού ιδρώτα, αλλά σε pH=6 και pH=8 (Εικόνα 57 και Εικόνα 58). Οι παρασκευές των ηλεκτροδίων και οι μετρήσεις έγιναν από τις ερευνητικές ομάδες των κ. Κόκκινου και κ. Οικονόμου.



**Εικόνα 57: Βολταμογράφημα του Ni-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=6.**

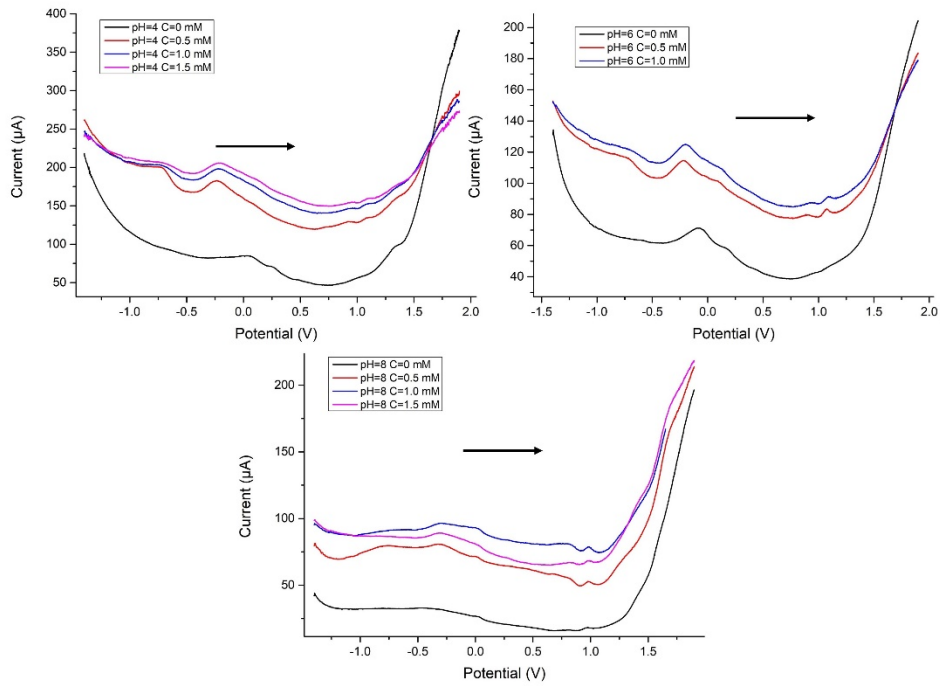
Όπως είναι φυσικό, στο βασικό pH μπορούμε να δούμε πιο οξείες τις κορυφές οξείδωσης της γλυκόζης, περί το 1 V, κάτι που συνάδει με τον προτεινόμενο μηχανισμό της βιβλιογραφίας.



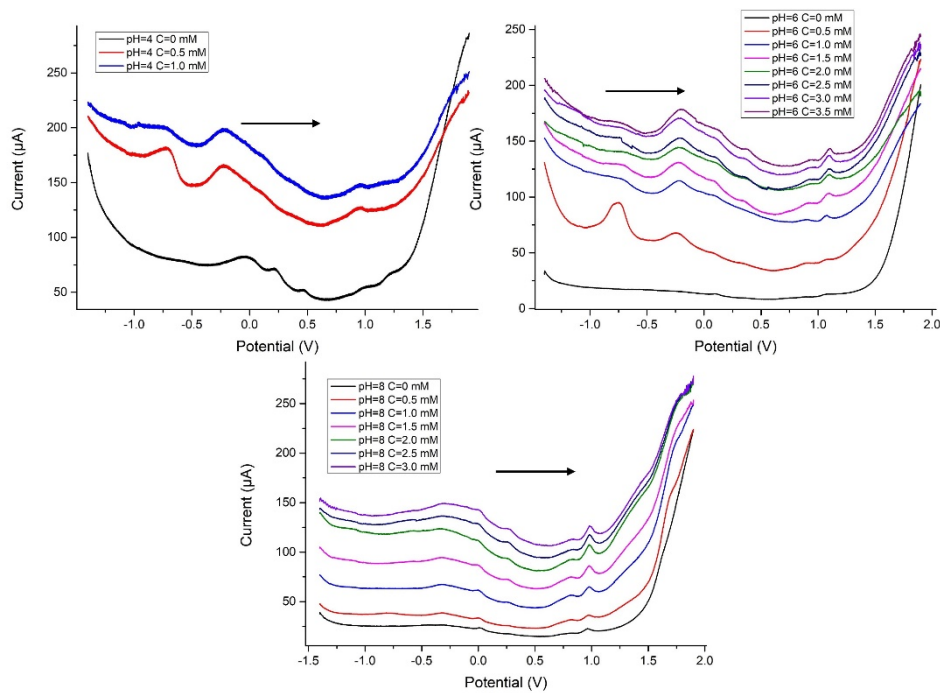
**Εικόνα 58: Βολταμογράφημα του Ni-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=8.**

Όσο για τα υλικά του Fe, μελετήθηκαν τόσο στο φυσιολογικό pH του ιδρώτα, αλλά και σε pH=6 και 8. Από τα παρακάτω βολταμογραφήματα (Εικόνα 59 – Εικόνα 61) μπορούμε να διαπιστώσουμε πως όσο αυξάνεται η παραμόρφωση του υλικού, τόσο καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά εμφανίζει το τροποποιημένο ηλεκτρόδιο, καθώς παρατηρούνται πιο οξείες και μεγαλύτερης έντασης κορυφές της οξειδωσης της γλυκόζης περί το 1 V.

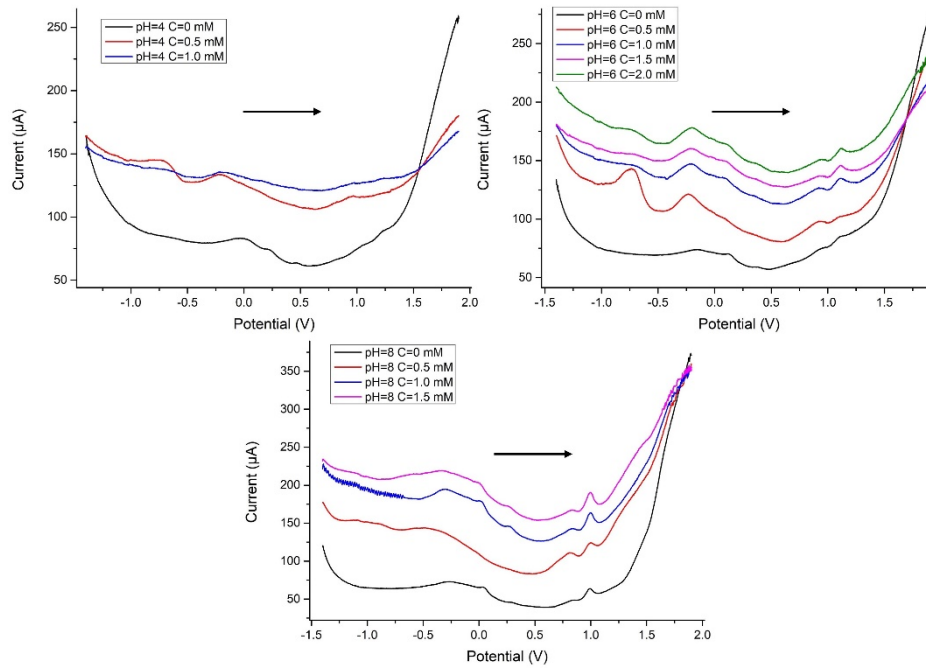




**Εικόνα 59: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>20</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).**



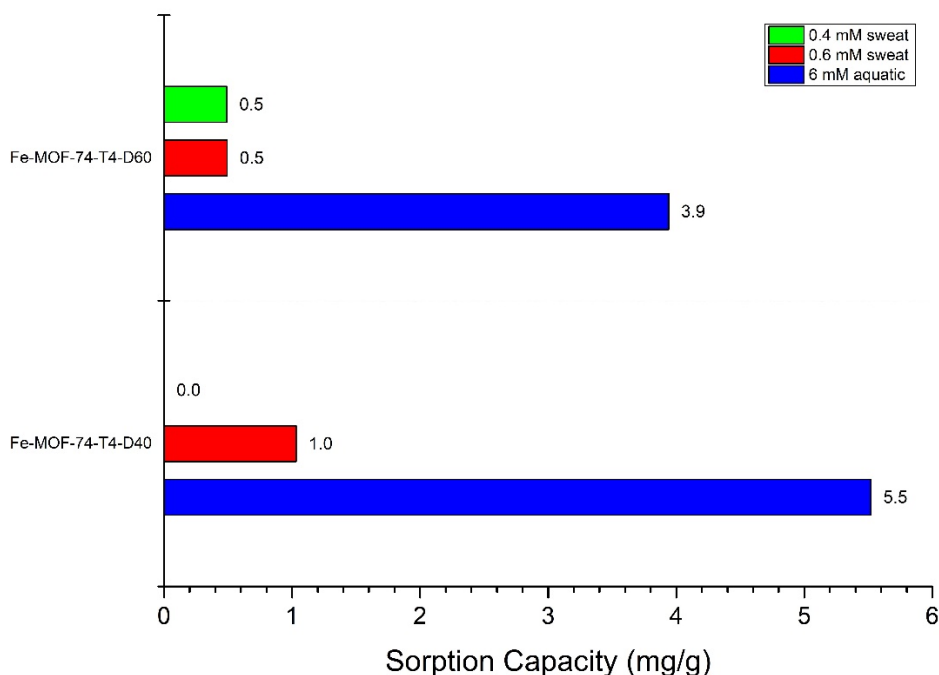
**Εικόνα 60: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>40</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).**



**Εικόνα 61: Βολταμογραφήματα του Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub> τροποποιημένου ηλεκτροδίου σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4 (α), 6 (β) και 8 (γ).**

### **Ρόφηση γλυκόζης**

Καθώς τα υλικά του Fe, και πιο συγκεκριμένα τα Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>40</sub> και Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub> έδειξαν καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες, αυτά μελετήθηκαν και ως προς τη ρόφηση γλυκόζης σε υδατικά διαλύματα, αλλά και σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα. Από το παρακάτω ραβδόγραμμα (Εικόνα 62) είναι ξεκάθαρο πως το Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>60</sub> είναι ένας ικανός ροφητής, στα πλαίσια της απλής προσυγκέντρωσης του αναλύτη που θέλουμε να επιτύχουμε, και σε συνδυασμό με την πολύ καλή του ηλεκτροχημική συμπεριφορά, μπορεί να θεωρηθεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης.



**Εικόνα 62:** Ραβδόγραμμα της χωρητικότητας ρόφησης για κάθε υλικό σε υδατικά διαλύματα και διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφορετικών συγκεντρώσεων γλυκόζης με pH=4.

## 6.5 Μονοδιάστατα πολυμερή λανθανιδών

### 6.5.1 Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας

Οι δισαμιδικοί υποκαταστάτες, πέρα από τα MOF-74, χρησιμοποιήθηκαν και με άλατα των μετάλλων της λανθανιδικής σειράς, και κυρίως με το Ce με σκοπό να συνθέσουμε ανάλογα του UiO-66 που είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία, υπάρχουν και με εξαπυρηνικές πλειάδες Ce.<sup>85</sup> Αρχικά χρησιμοποιήθηκε το σύμπλοκο άλας  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]$  ως πηγή του μετάλλου και οι αντιδράσεις με τους υποκαταστάτες έγιναν σε DMF, DMA και NMP. Τα στερεά που καταβυθίζονταν ως άμορφες σκόρες δεν μπορούσαν να μελετηθούν με PXRD και SCXRD, επομένως έγινε προσπάθεια για βελτίωση της κρυσταλλικότητας. Στην πρωτότυπη σύνθεση των UiO-66, βλέπουμε πως χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες HCl κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, κάτι που δοκιμάσαμε και σε αυτή τη μελέτη, τόσο με HCl, όσο και με άλλα οξέα, όπως  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ύστερα από τη θέρμανση του διαλύματος της

αντίδρασης, μετά την προσθήκη διαφόρων οξέων σε διαφορετικές ποσότητες, παρατηρούμε πως η ποσότητα της σκόνη αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του οξέος που χρησιμοποιήσαμε, από 0.5 έως 3 ισοδύναμα ως προς τον υποκαταστάτη. Μεταξύ των οξέων, το HCl είναι αυτό που οδηγεί σε καλύτερης ποιότητας στερεό προϊόν, που και πάλι όμως δεν είναι κατάλληλο για PXRD. Με την αύξηση της ποσότητας του οξέος, πάνω από 3 ισοδύναμα ως προς τον υποκαταστάτη, παρατηρούμε εκ νέου μείωση της ποσότητας του στερεού προϊόντος και επιβράδυνση της αντίδρασης μέχρι το σημείο που αυτή δεν πραγματοποιείται, με τη χρήση περίπου 5 ισοδυνάμων οξέος.

Μια δεύτερη προσέγγιση, ήταν η χρήση αλάτων τρισθενούς Ce, με την σκέψη πως θα γίνει *in situ* η οξειδωσή του βραδύτερα, και ίσως οδηγηθούμε σε κρυσταλλικά προϊόντα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε το άλας CeCl<sub>3</sub>, και πάλι σε DMF, DMA και NMP. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε 0.1 mmol άλατος και 0.1 mmol υποκαταστάτη σε 20 mL διαλύτη, καθώς αυτή είναι η αναλογία μετάλλου – υποκαταστάτη στο UiO-66. Από τις αντιδράσεις σε DMF, και μόνο με τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA, απομονώθηκε το προϊόν **(19)** σε μορφή κίτρινων, παραλληλεπίπεδων κρυστάλλων, ενώ με τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA καταβυθίστηκαν κίτρινες κρυσταλλικές βελόνες, οι οποίες όμως δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν κρυσταλλογραφικά.

Στην προσπάθειά μας να βελτιώσουμε ίσως την κρυσταλλικότητα των προϊόντων ή και την απόδοση της αντίδρασης, έγιναν δοκιμές τόσο με την αλλαγή της στοιχειομετρίας της αντίδρασης Ce<sup>III</sup> – υποκαταστάτη, όσο και με τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων αλλά και των διαλυτών. Παραδόξως, τόσο στα αραιότερα, όσο και στα πυκνότερα διαλύματα, το τελικό προϊόν είχε τη μορφή σκόνης ή και γέλης, ενώ με την αλλαγή της στοιχειομετρίας, καταλήγαμε σε άμορφες σκόνες.

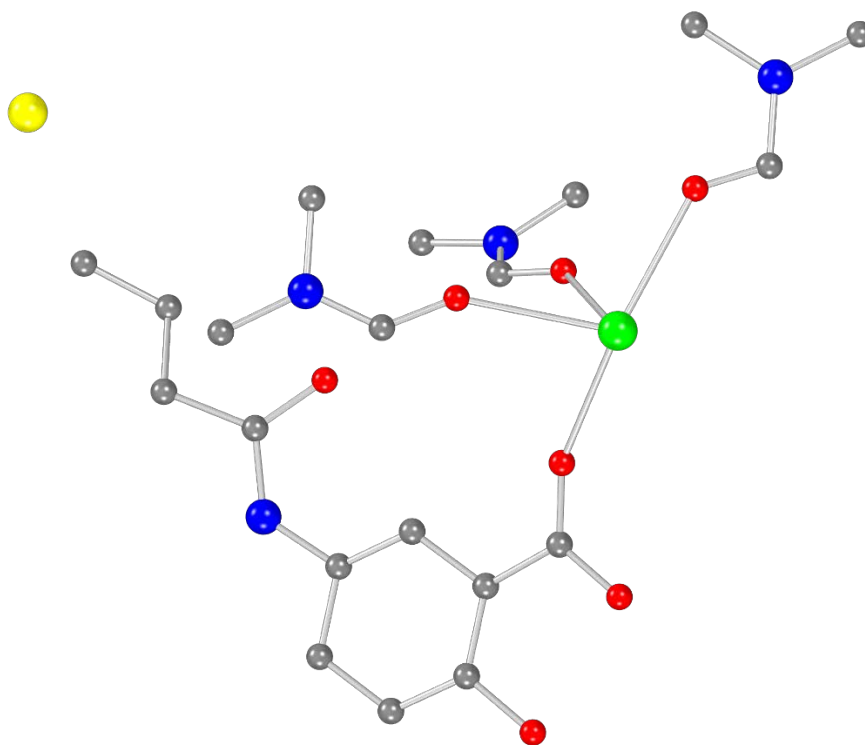
Παρόμοια πειράματα έγιναν και με τα υπόλοιπα μέταλλα της λανθανιδικής σειράς, με μόνο τα Nd, Sm και Gd να οδηγούν στα κρυσταλλικά προϊόντα **(20)**, **(21)**, **(22)**, αντίστοιχα.

### 6.5.2 Δομικός χαρακτηρισμός

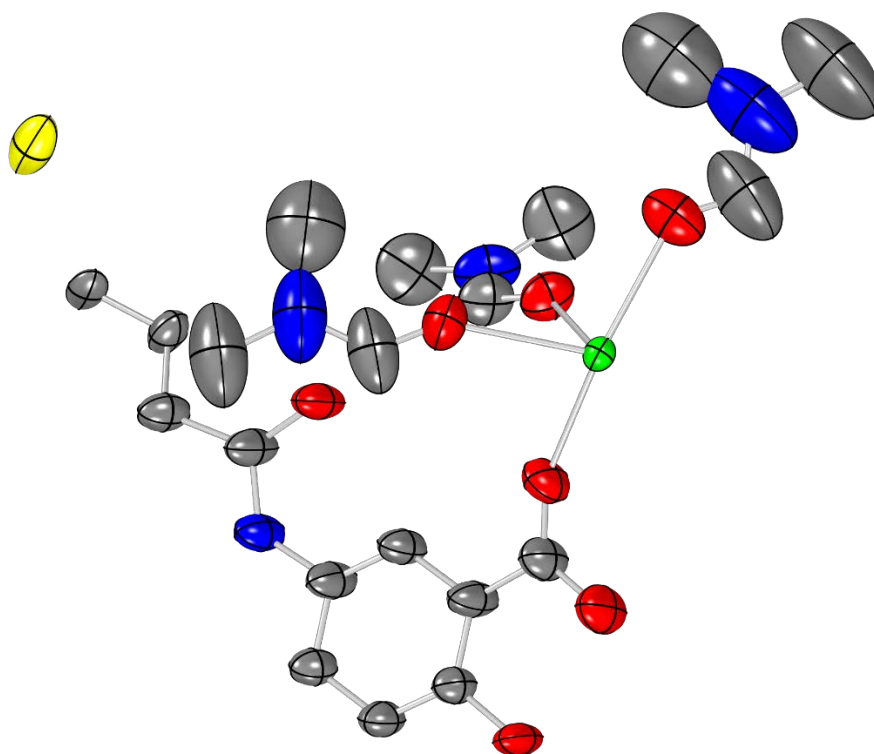
Ο πλήρης χαρακτηρισμός των δομών έγινε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου, κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί κόνεως αλλά και με φασματοσκοπικές και θερμικές μελέτες.

#### *Περιγραφή των δομών από SCXRD*

Το προϊόν (**19**) με μοριακό τύπο  $\{[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T-5SA})(\text{DMF})_4\text{Cl}]_{0.5}\cdot\text{DMF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  και κωδική ονομασία **Ce-1D** κρυστάλλωσε στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Ccsm*. Στην ασύμμετρη μονάδα (Εικόνα 63) απαντώνται μισό κρυσταλλογραφικώς ιόν  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , μισό μόριο του υποκαταστάτη, δύο κρυσταλλογραφικώς μισά μόρια DMF και ένα ολόκληρο, ενταγμένα στο μέταλλο, και ένα κρυσταλλογραφικώς μισό ανιόν  $\text{Cl}^-$  στο κρυσταλλικό πλέγμα.

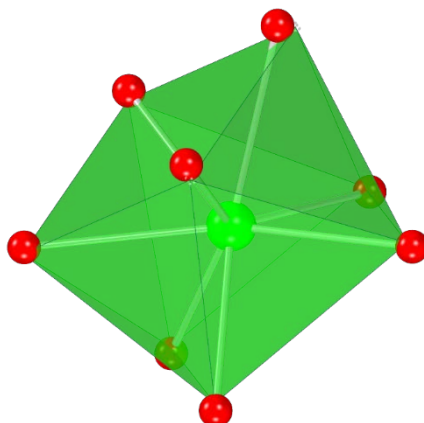


Εικόνα 63: Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του Ce-1D. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Cl: κίτρινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.



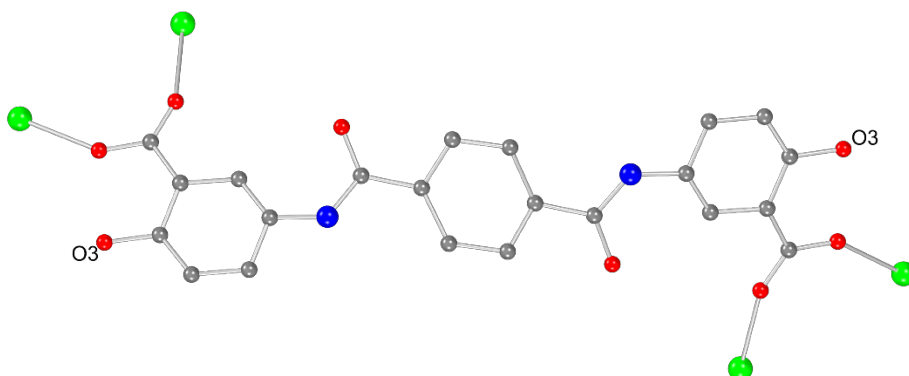
**Εικόνα 64: Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του Ce-1D. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Cl: κίτρινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.**

Το μεταλλικό κέντρο υιοθετεί παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης (βαθμός παραμόρφωσης: 0.41), έχοντας στο περιβάλλον ένταξης του οκτώ άτομα οξυγόνου (Εικόνα 65), τέσσερα από τα οποία ανήκουν στις καρβοξυλομάδες τεσσάρων διαφορετικών μορίων υποκαταστάτη, ενώ τα υπόλοιπα ανήκουν στα ενταγμένα μόρια DMF.



**Εικόνα 65:** Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του  $Ce^{III}$ . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης.

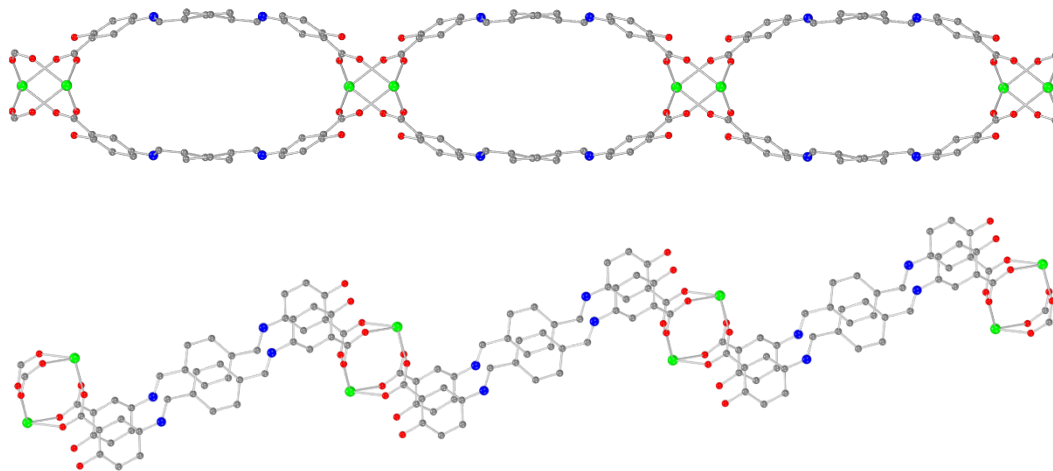
Ο υποκαταστάτης υιοθετεί *trans* διαμόρφωση και δρα ως μια  $\mu_4$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$  γέφυρα. Είναι δύο φορές αποπρωτονιωμένος από τις καρβοξυλομάδες του, ενώ οι φαινολικές υδροξυλομάδες ( $O_3$ ) παραμένουν πρωτονιωμένες (Εικόνα 66). Το κάθε καρβοξύλιο γεφυρώνει δύο γειτονικά ιόντα Ce, τα οποία σε συνδυασμό με άλλα τρία καρβοξύλια που λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο, σχηματίζουν *raddlewheel* υπομονάδες.



**Εικόνα 66:** Απεικόνιση του τρόπου γεφύρωσης του υποκαταστάτη. Χρωματικός κώδικας: Ce, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

Οι διαλύτες πλέγματος δεν μπορούσαν να μοντελοποιηθούν με τον κλασικό τρόπο και επομένως χρησιμοποιήθηκε η τεχνική SQUEEZE μέσω του

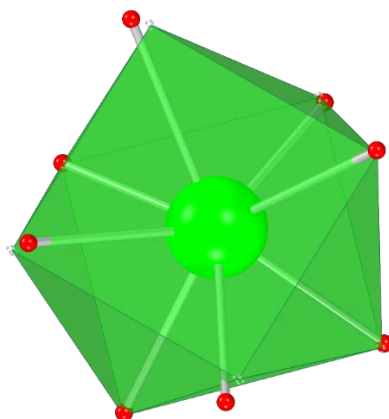
λογισμικού Platon.<sup>86</sup> Σε συνδυασμό με την θερμοσταθμική ανάλυση (Εικόνα 72) μπορούμε να προσδιορίσουμε τέσσερα μόρια H<sub>2</sub>O και ένα μόριο DMF (ανά ασύμμετρη μονάδα) στο κρυσταλλικό πλέγμα.



**Εικόνα 67:** Απεικόνιση της διάδοσης του πολυμερούς στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο a-c (πάνω) και στο a-b (κάτω). Οι ενταγμένοι διαλύτες και τα H παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

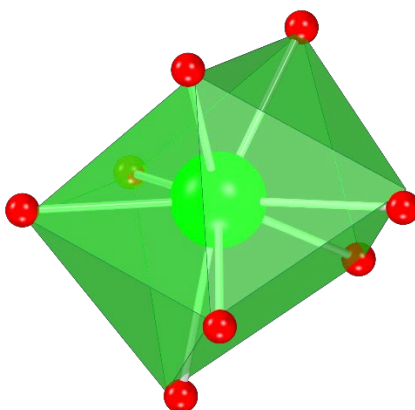
Το προϊόν **(20)** με μοριακό τύπο  $\{[Nd(H_2T-5SA)(DMF)_4Cl]_{0.5} \cdot DMF \cdot 3H_2O\}_n$  και κωδική ονομασία **Nd-1D** κρυστάλλωσε επίσης στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Ccct*. Η ασύμμετρη μονάδα του είναι ίδια με αυτή του Ce-1D και το ιόν Nd υιοθετεί επίσης παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική (βαθμός παραμόρφωσης: 0.67) γεωμετρία ένταξης (Εικόνα 68), έχοντας τα ίδια άτομα δότες στο περιβάλλον ένταξης του. Ομοίως, οι διαλύτες πλέγματος προσδιορίστηκαν με SQUEEZE και θερμοσταθμική ανάλυση (Εικόνα 73).





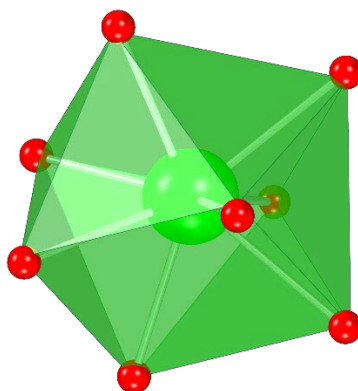
**Εικόνα 68:** Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του Nd<sup>III</sup>. Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης.

Το προϊόν **(21)** με μοριακό τύπο  $\{([Sm(H_2T-5SA)(DMF)_4]Cl)_{0.5} \cdot DMF \cdot 3H_2O\}_n$  και κωδική ονομασία **Sm-1D** κρυστάλλωσε επίσης στην ορθορομβική ομάδα χώρου *Cccm*. Η ασύμμετρη μονάδα του είναι ίδια με αυτή του Ce-1D και το ιόν Sm υιοθετεί επίσης παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική (βαθμός παραμόρφωσης: 0.35) γεωμετρία ένταξης (Εικόνα 69), έχοντας τα ίδια άτομα δότες στο περιβάλλον ένταξής του. Ομοίως, οι διαλύτες πλέγματος προσδιορίστηκαν με SQUEEZE και θερμοσταθμική ανάλυση (Εικόνα 74).



**Εικόνα 69:** Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του Sm<sup>III</sup>. Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης.

Το προϊόν **(22)** με μοριακό τύπο  $\{[Gd(H_2T-5SA)(DMF)_4]Cl\} \cdot DMF \cdot 4H_2O$  και κωδική ονομασία **Gd-1D** κρυστάλλωσε στην μονοκλινή ομάδα χώρου  $C2/c$ . Η ασύμμετρη μονάδα του είναι ακριβώς διπλάσια από αυτή του Ce-1D και το ιόν Gd υιοθετεί επίσης παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική (βαθμός παραμόρφωσης: 0.17) γεωμετρία ένταξης (Εικόνα 70), έχοντας τα ίδια άτομα δότες στο περιβάλλον ένταξής του. Ομοίως, οι διαλύτες πλέγματος προσδιορίστηκαν με SQUEEZE και θερμοσταθμική ανάλυση (Εικόνα 75).

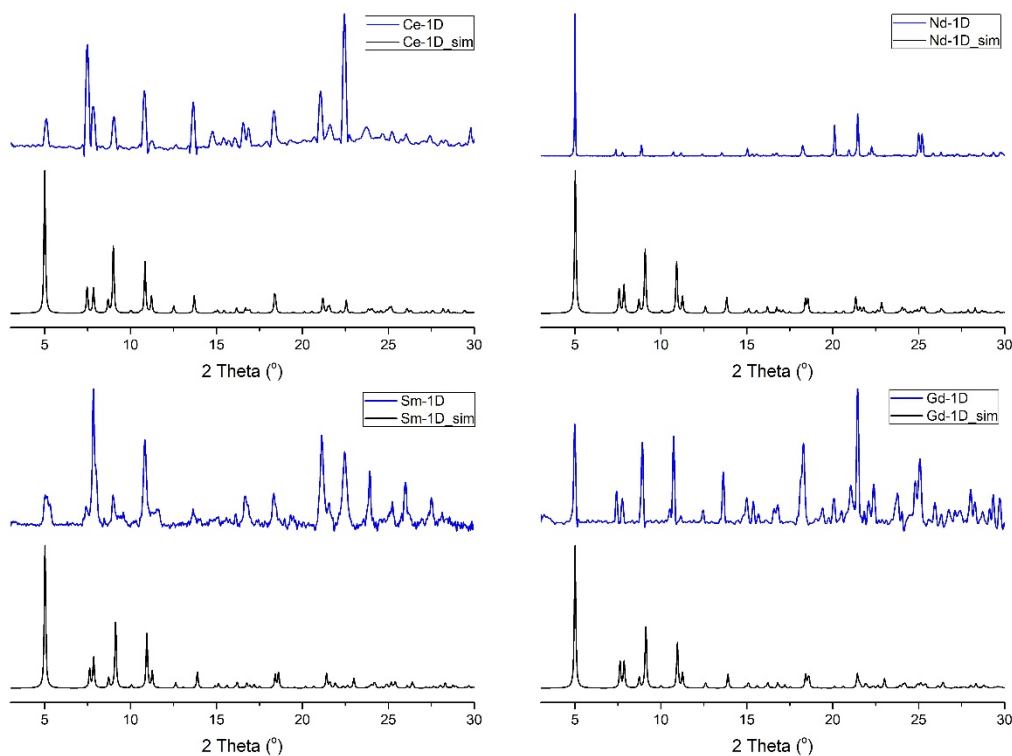


**Εικόνα 70:** Απεικόνιση της παραμορφωμένης τετραγωνικής αντιπρισματικής γεωμετρίας ένταξης του  $Gd^{III}$ . Με κόκκινο χρώμα φαίνονται τα ενταγμένα άτομα O και με διάφανο πράσινο χρώμα απεικονίζεται το κανονικό πολύεδρο ένταξης.

Οι κρυσταλλικές δομές των προϊόντων **(19)** – **(22)** λύθηκαν με το πρόγραμμα ShelXT<sup>87</sup> και βελτιστοποιήθηκαν (refine) με το πρόγραμμα ShelXL<sup>88</sup> εντός του λογισμικού Olex2 1.5.<sup>89</sup> Ο προσδιορισμός της γεωμετρίας ένταξης των  $Ln^{III}$  έγινε με τη χρήση του λογισμικού Shape 2.1.<sup>90</sup>

### ***Κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί κόνεως (PXRD)***

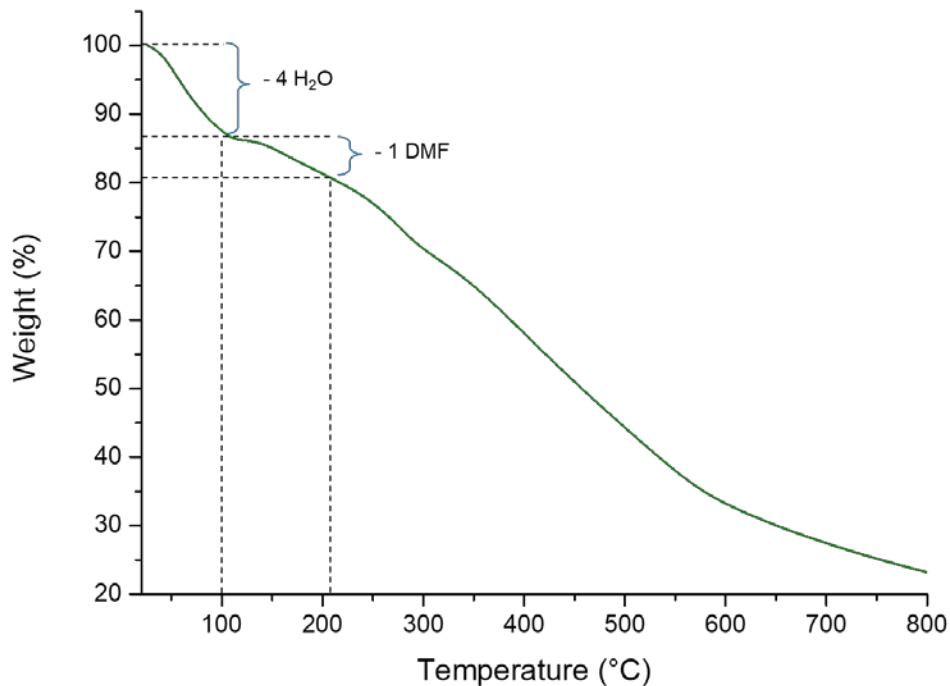
Από τα περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για τα προϊόντα Ln-1D μπορούμε να παρατηρήσουμε, όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο, πως όλα εμφανίζουν το ίδιο μοτίβο (μπλε γραφήματα), και συνεπώς πρόκειται για ισοδομικά προϊόντα. Επίσης, η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα θεωρητικά μοτίβα που εξήχθησαν από τις κρυσταλλικές τους δομές (μαύρα γραφήματα), μας επιβεβαιώνουν τη σωστή επίλυση της δομής, καθώς και την καθαρότητά τους.



**Εικόνα 71: Περιθλασιγραφήματα ακτίνων Χ επί κόνεως για τα προϊόντα Ln-1D. Σύγκριση των πειραματικών μοτίβων (μπλε), με τα αντίστοιχα θεωρητικά, εξαγόμενα από τις κρυσταλλικές τους δομές (μαύρο).**

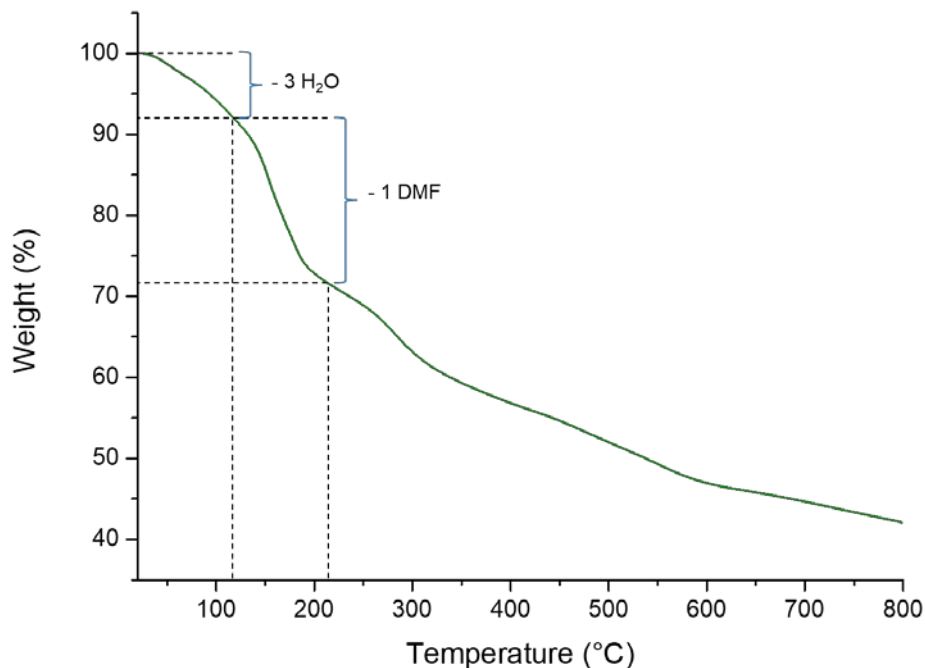
### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το Ce-1D (Εικόνα 72) παρατηρούμε την απώλεια τεσσάρων μορίων H<sub>2</sub>O μέχρι τους 100 °C ενώ στη συνέχεια αποβάλλεται και ένα μόριο DMF μέχρι τους 200 περίπου °C. Τα μόρια αυτά αποβάλλονται ανά ασύμμετρη μονάδα και είναι οι διαλύτες πλέγματος που δεν μπορούσαν να μοντελοποιηθούν στην κρυσταλλική δομή. Επίσης βρίσκονται σε καλή συσχέτιση με την ανάλυση SQUEEZE που έγινε για το Ce-1D, η οποία μας υπέδειξε 82 απροσδιόριστα ηλεκτρόνια ανά ασύμμετρη μονάδα.



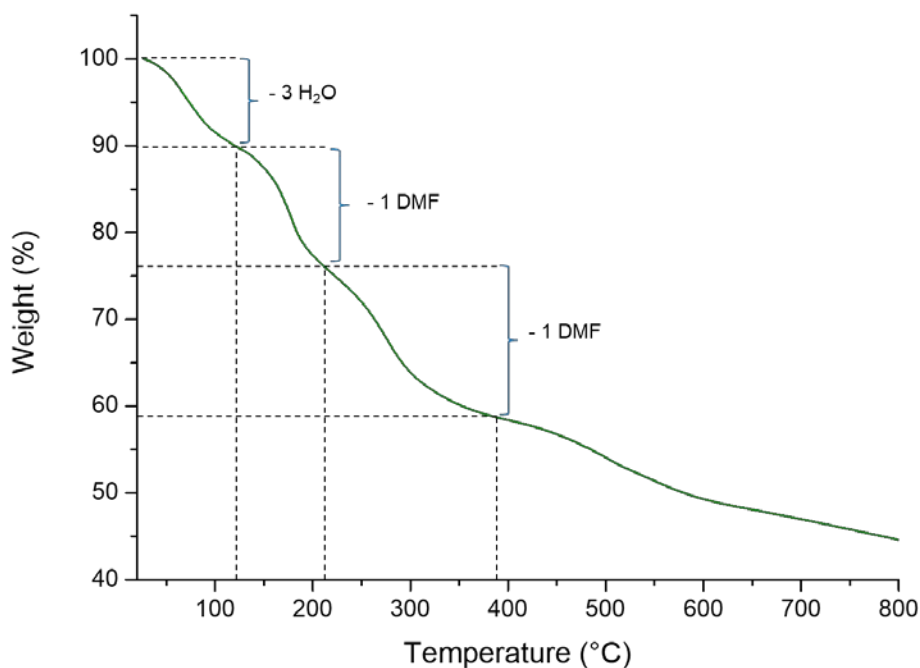
**Εικόνα 72: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Ce-1D.**

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το Nd-1D (Εικόνα 73), παρατηρούμε την απώλεια τριών μορίων  $H_2O$  μέχρι τους  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , ενώ στη συνέχεια αποβάλλεται και ένα μόριο DMF μέχρι τους  $210\text{ }^\circ\text{C}$  περίπου. Τα μόρια αυτά αποβάλλονται ανά ασύμμετρη μονάδα και είναι οι διαλύτες πλέγματος που δεν μπορούσαν να μοντελοποιηθούν στην κρυσταλλική δομή. Επίσης βρίσκονται σε καλή συσχέτιση με την ανάλυση SQUEEZE που έγινε για το Nd-1D, η οποία μας υπέδειξε 79 απροσδιόριστα ηλεκτρόνια ανά ασύμμετρη μονάδα.



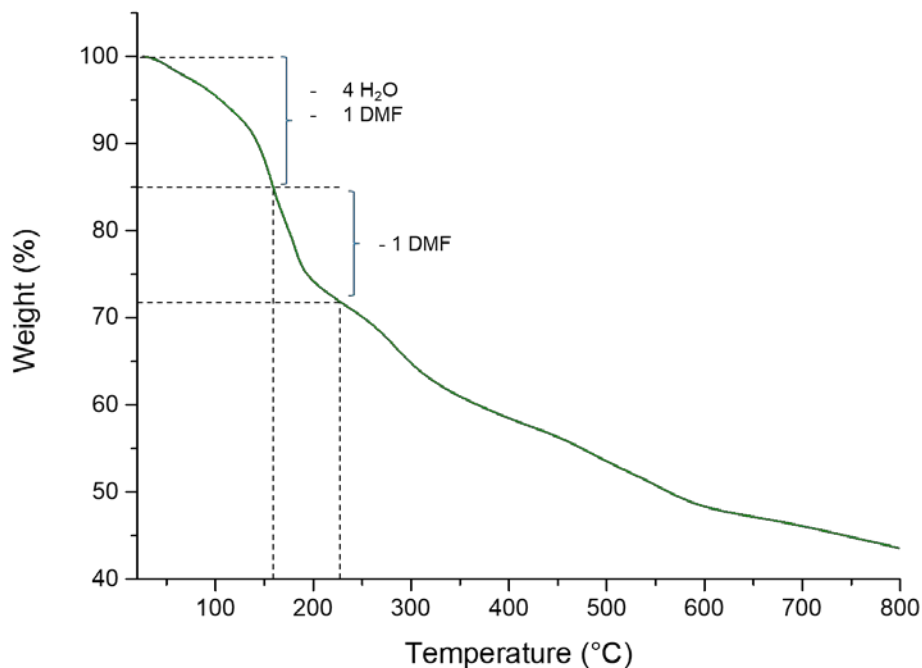
**Εικόνα 73: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Nd-1D.**

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το Sm-1D (Εικόνα 74), παρατηρούμε την απώλεια τριών μορίων H<sub>2</sub>O μέχρι τους 120 °C, ενώ στη συνέχεια αποβάλλεται και ένα μόριο DMF μέχρι 210 °C περίπου. Τα μόρια αυτά αποβάλλονται ανά ασύμμετρη μονάδα και είναι οι διαλύτες πλέγματος που δεν μπορούσαν να μοντελοποιηθούν στην κρυσταλλική δομή. Επίσης βρίσκονται σε καλή συσχέτιση με την ανάλυση SQUEEZE που έγινε για το Sm-1D, η οποία μας υπέδειξε 74 απροσδιόριστα ηλεκτρόνια ανά ασύμμετρη μονάδα. Στη συνέχεια μπορούμε να παρατηρήσουμε και την απώλεια ενός ακόμη μορίου DMF μέχρι τους 380 °C, το οποίο ανήκει στους ενταγμένους διαλύτες του Sm(III).



**Εικόνα 74: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Sm-1D.**

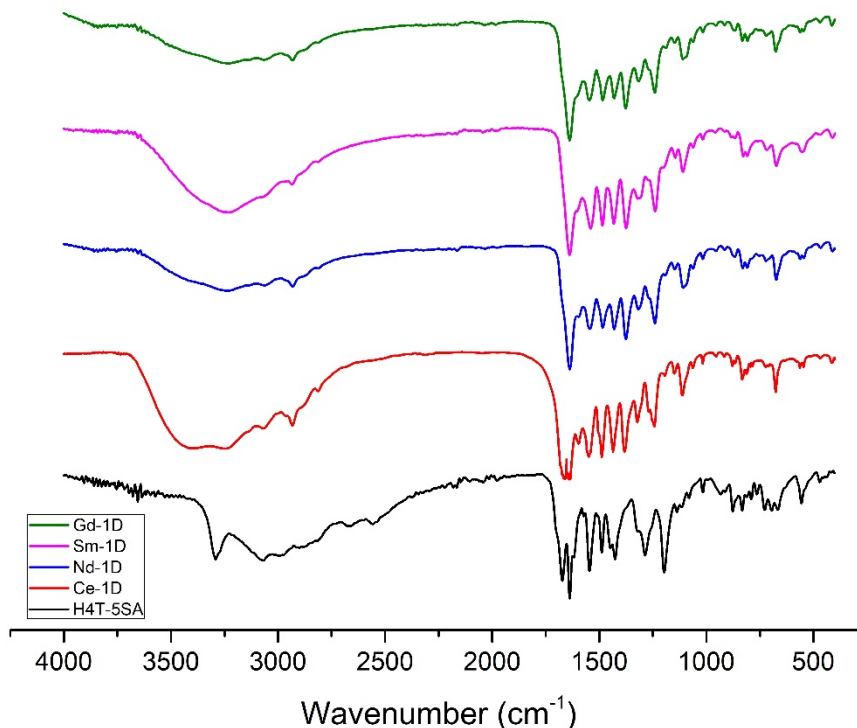
Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το Gd-1D (Εικόνα 75), παρατηρούμε την απώλεια τεσσάρων μορίων H<sub>2</sub>O και ενός μορίου DMF μέχρι τους 155 °C περίπου. Τα μόρια αυτά αποβάλλονται ανά ασύμμετρη μονάδα και είναι οι διαλύτες πλέγματος που δεν μπορούσαν να μοντελοποιηθούν στην κρυσταλλική δομή. Επίσης βρίσκονται σε καλή συσχέτιση με την ανάλυση SQUEEZE που έγινε για το Gd-1D, η οποία μας υπέδειξε 70 απροσδιόριστα ηλεκτρόνια ανά ασύμμετρη μονάδα. Στη συνέχεια μπορούμε να διακρίνουμε και την αποβολή ενός ακόμη μορίου DMF μέχρι τους 240 °C, το οποίο ανήκει στους ενταγμένους διαλύτες του Gd(III).



Εικόνα 75: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο Gd-1D.

### Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Από τα φάσματα υπερύθρου για τα προϊόντα Ln-1D (Εικόνα 76), μπορούμε να διαπιστώσουμε πως όλα εμφανίζουν τις ίδιες ταινίες και συνεπώς πρόκειται για την ίδια οικογένεια προϊόντων. Ο υποκαταστάτης φαίνεται να είναι ενταγμένος καθώς παρατηρούμε παρόμοιες ταινίες στα φάσματα των προϊόντων και μερικές μετατοπίσεις προς μικρότερους κυματαριθμούς. Χαρακτηριστικά μπορούμε να δούμε πως οι ταινίες του υποκαταστάτη περί τα  $3290\text{ cm}^{-1}$  (τάση δεσμού O-H καρβοξυλίου),  $1672\text{ cm}^{-1}$  (τάση δεσμού C=O καρβοξυλίου) και  $1450\text{ cm}^{-1}$  (κάμψη δεσμού O-H καρβοξυλίου) απουσιάζουν από τα φάσματα των προϊόντων. Τέλος, η ταινία περί τα  $1325\text{ cm}^{-1}$  στο φάσμα του υποκαταστάτη, η οποία οφείλεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού O-H της φαινολικής υδροξυλομάδας, εμφανίζεται και στα προϊόντα, καθώς όπως είδαμε και στις κρυσταλλικές δομές, ο υποκαταστάτης είναι αποπρωτονιωμένος μόνο από τα καρβοξύλια. Οι ταινίες που προαναφέρονται παρουσιάζονται συνοπτικά στο παράρτημα (Πίνακας Π 3).



Εικόνα 76: Φάσματα υπερέυθρου των Ln-1D και του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA σε στοιβαξη.

## 6.6 Σύμπλοκα Cu

### 6.6.1 Δομικός χαρακτηρισμός

Για τον χαρακτηρισμό των συμπλόκων Cu(II) αρκεί η σύγκριση των πειραματικών περιθλασιγραφημάτων με τα θεωρητικώς εξαγόμενα από τις κρυσταλλικές δομές που υπάρχουν στην κρυσταλλογραφική βάση δεδομένων CSD, καθώς οι συνθέσεις που ακολουθήσαμε είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία.

#### *Περιγραφή των δομών από PXRD*

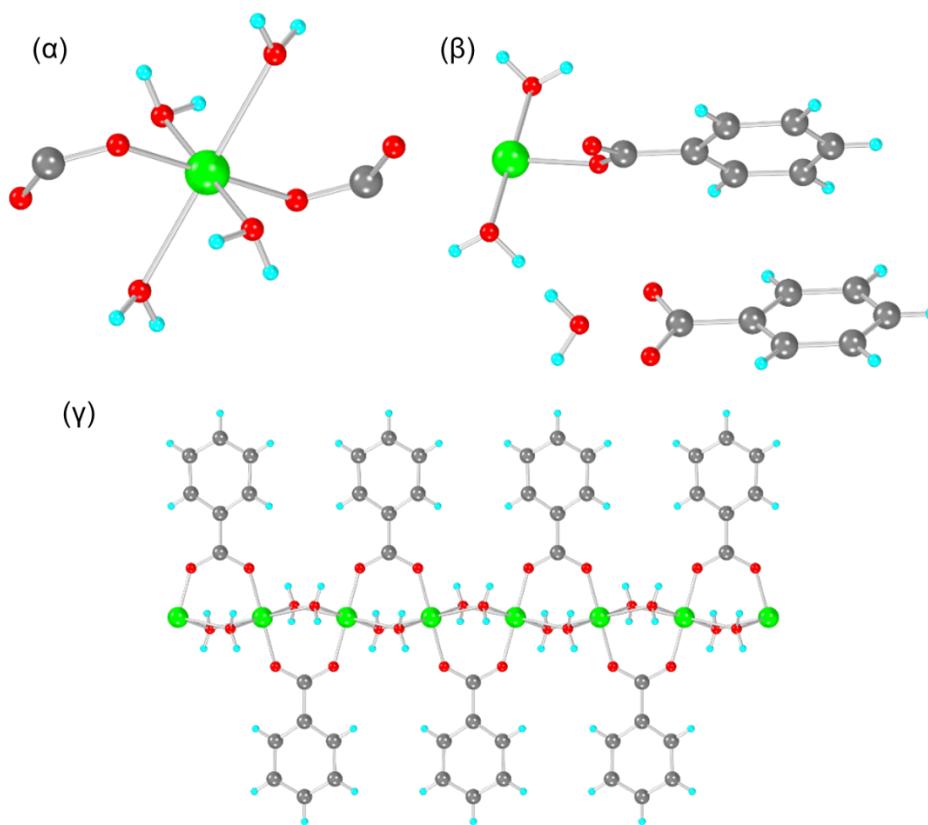
Το προϊόν **(23)** με μοριακό τύπο  $[\text{Cu}(\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})_n$  και κωδική ονομασία **[Cu(PhCOO)]** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Στην ασύμμετρη μονάδα του (Εικόνα 77β) απαντώνται ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Cu(II), ένα ενταγμένο ανιόν του βενζοϊκού



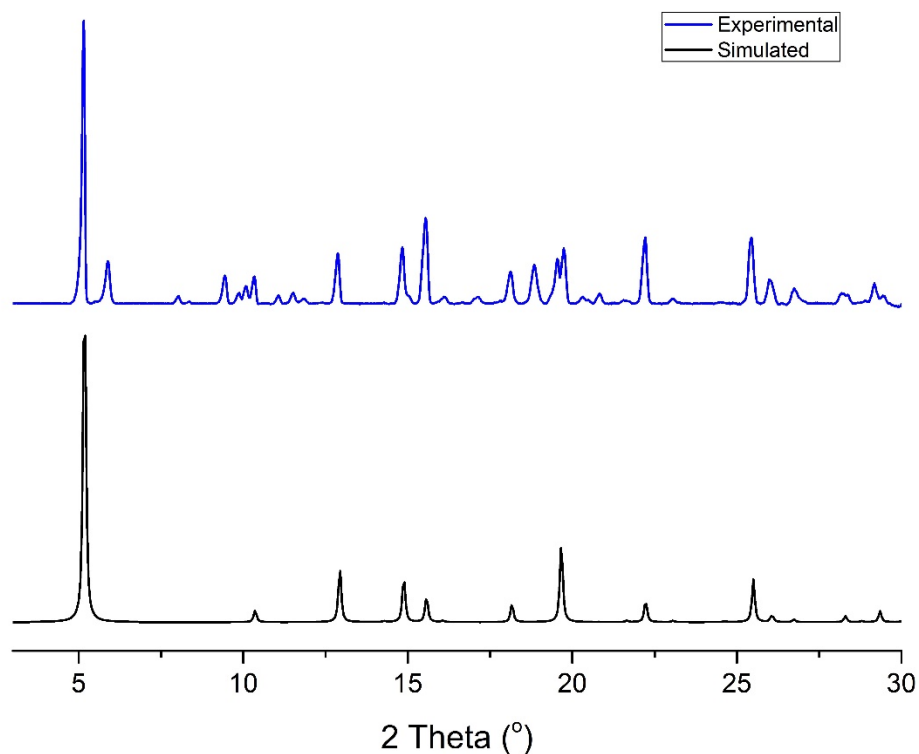
οξέος, δύο ενταγμένα μόρια H<sub>2</sub>O, ενώ στο κρυσταλλικό πλέγμα βρίσκονται ένα ακόμη βενζοϊκό ανιόν και ένα μόριο H<sub>2</sub>O.

Ο Cu έχει αριθμό οξειδωσης 2+ και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία ένταξης με αξονική επιμήκυνση Jahn-Teller, έχοντας στο περιβάλλον ένταξής του τέσσερα άτομα O από τα ενταγμένα μόρια H<sub>2</sub>O και δύο άτομα O από δύο ενταγμένα βενζοϊκά ανιόντα (Εικόνα 77α).

Το ενταγμένο βενζοϊκό ανιόν λειτουργεί ως μ<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup> υποκαταστάτης, γεφυρώνοντας μέσω του καρβοξυλίου του δυο γειτονικά ιόντα Cu(II) κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου bc (Εικόνα 77γ).

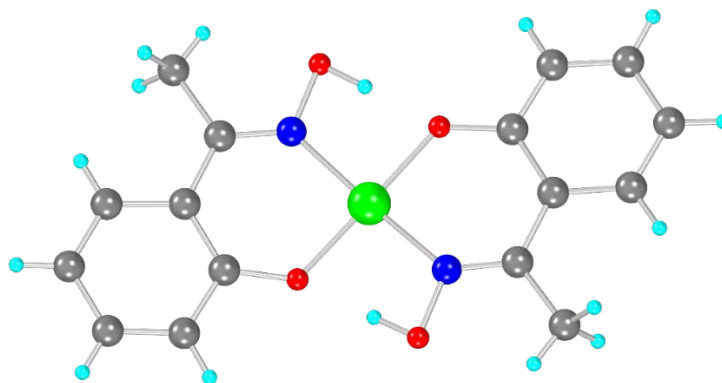


**Εικόνα 77:** Απεικόνιση του περιβάλλοντος ένταξης του Cu(II) (α), της ασύμμετρης μονάδας του πολυμερούς (β) και της διάδοσης της πολυμερικής αλυσίδας κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου bc. Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, O: κόκκινο, H: γαλάζιο.

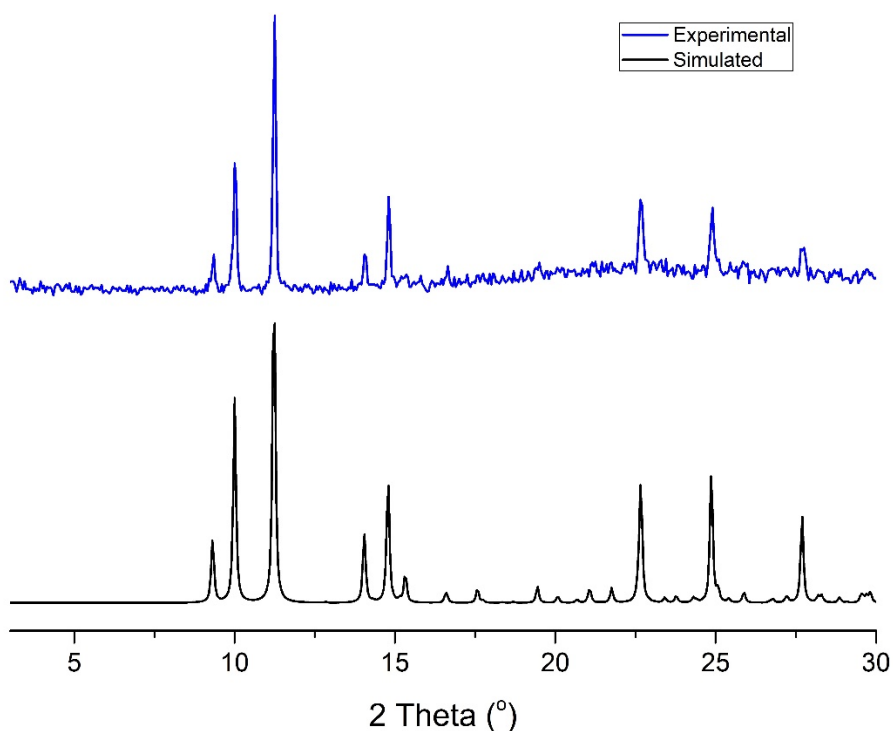


Εικόνα 78: Περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για το προϊόν [Cu(PhCOO)].

Το προϊόν (**24**) με μοριακό τύπο [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] και κωδική ονομασία [**Cu(Me-saoH)<sub>2</sub>**] κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου *P2<sub>1</sub>/c*. Στην ασύμμετρη μονάδα του απαντάται ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Cu(II) και δύο ανιόντα του υποκαταστάτη. Ο Cu έχει αριθμό οξείδωσης 2+ και υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης έχοντας στο περιβάλλον ένταξής του ένα άτομο O και ένα άτομο N από καθένα από τους δύο ενταγμένους υποκαταστάτες. Η μεθυλο-σαλικυλαλδοξίμη είναι μία φορά αποπρωτονιωμένη και λειτουργεί ως η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup> υποκαταστάτης (Εικόνα 79).



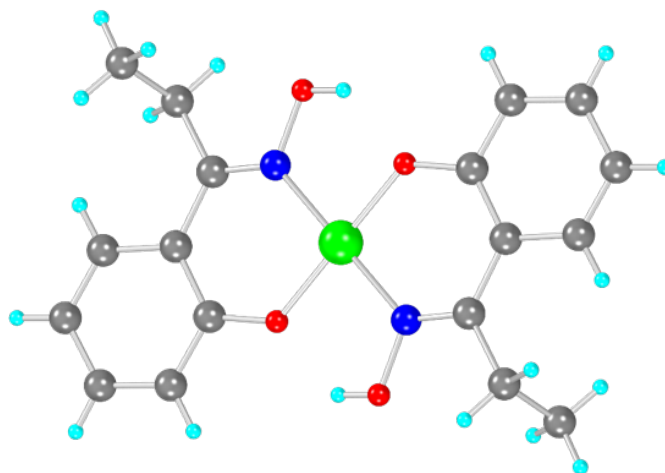
Εικόνα 79: Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου [Cu(Me-saoH)<sub>2</sub>].  
Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο.



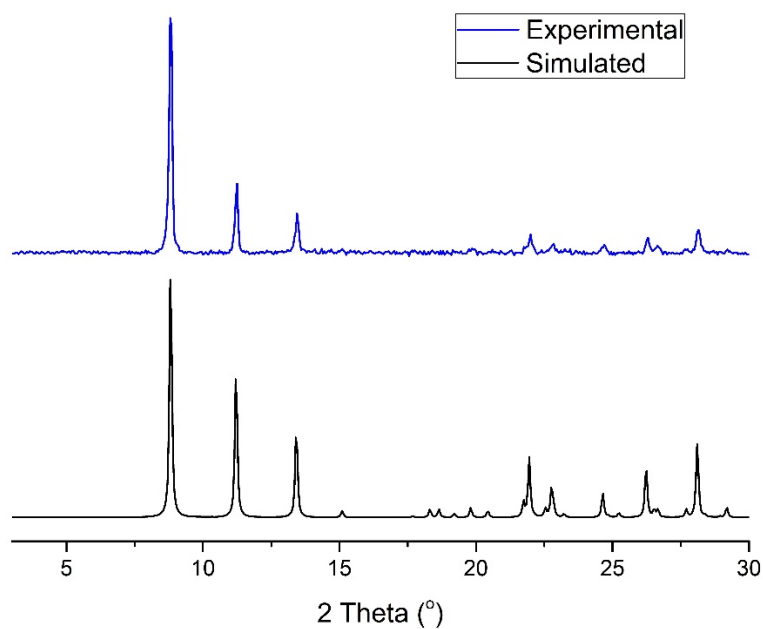
Εικόνα 80: Περιθλασιγράφημα ακτίνων X επί κόνεως για το προϊόν [Cu(Me-saoH)<sub>2</sub>].

Το προϊόν **(25)** με μοριακό τύπο [Cu(C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] και κωδική ονομασία [Cu(Et-saoH)<sub>2</sub>] κρυσταλλώνει επίσης στη μονοκλινή ομάδα χώρου *P2<sub>1</sub>/c*. Στην ασύμμετρη μονάδα του απαντάται ένα κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Cu(II) και δύο ανιόντα του υποκαταστάτη. Ο Cu έχει αριθμό οξειδωσης 2+ και

υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης έχοντας στο περιβάλλον ένταξης του ένα άτομο Ο και ένα άτομο Ν από καθέναν από τους δύο ενταγμένους υποκαταστάτες. Η αιθυλο-σαλικυλαλδοξίμη είναι μία φορά αποπρωτονιωμένη και λειτουργεί ως η<sup>1</sup>η<sup>1</sup> υποκαταστάτης (Εικόνα 81).



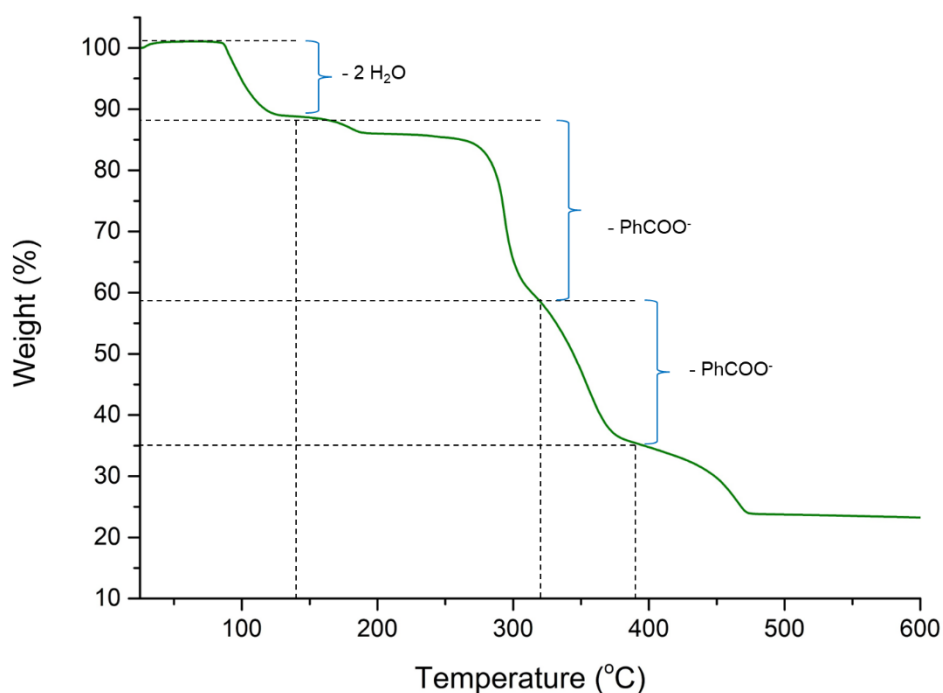
**Εικόνα 81:** Απεικόνιση της ασύμμετρης μονάδας του συμπλόκου [Cu(Et-saoH)<sub>2</sub>].  
Χρωματικός κώδικας: Cu: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο.



**Εικόνα 82:** Περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για το προϊόν [Cu(Et-saoH)<sub>2</sub>].

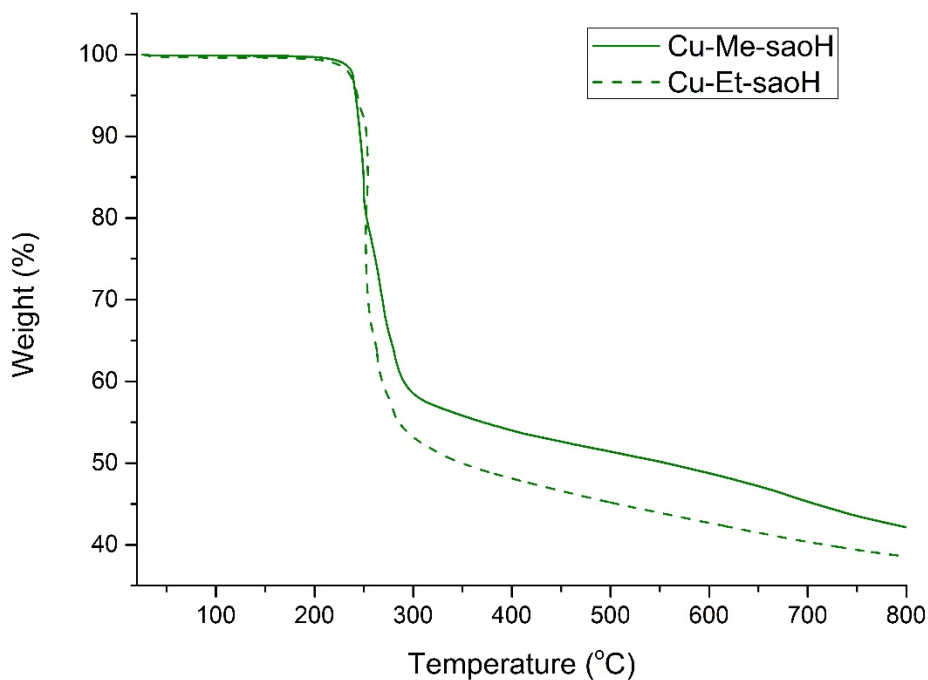
### Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το **[Cu(PhCOO)]** (Εικόνα 83) παρατηρούμε πως το ένα πλεγματικό και το ένα ενταγμένο μόριο H<sub>2</sub>O αποβάλλονται μέχρι τους 140 °C, στη συνέχεια αποβάλλεται το πλεγματικό βενζοϊκό ανιόν μέχρι τους 311 °C, και το ενταγμένο αποβάλλεται τελευταίο μέχρι τους 385 °C. Το υπόλειμμα στους 600 °C μπορεί να αποδοθεί ως CuO.



Εικόνα 83: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο **[Cu(PhCOO)]**.

Στο διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα **[Cu(Me-saoH)<sub>2</sub>]** και **[Cu(Et-saoH)<sub>2</sub>]** παρατηρούμε πως αυτά παραμένουν σταθερά μέχρι τους 250 °C και ύστερα διασπώνται πλήρως προς CuO (Εικόνα 84).

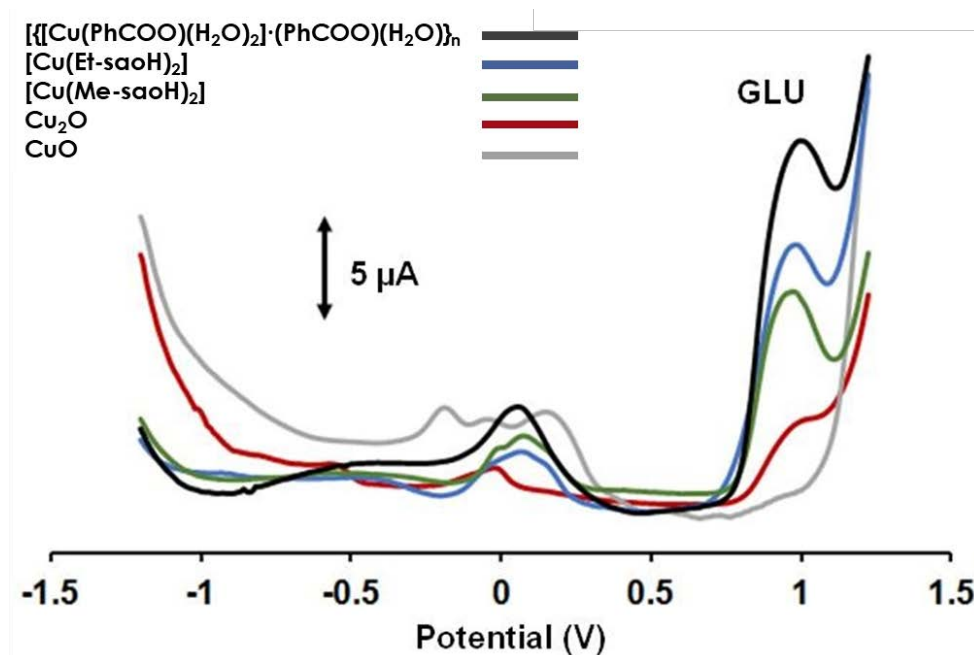


Εικόνα 84: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για τα σύμπλοκα  $[\text{Cu}(\text{Me-saoH})_2]$  και  $[\text{Cu}(\text{Et-saoH})_2]$ .

## 6.6.2 Ιδιότητες – Εφαρμογές

### *Τροποποίηση ηλεκτροδίου*

Τα τρία σύμπλοκα Cu(II) χρησιμοποιήθηκαν ως τροποποιητές ηλεκτροδίου ενεργού άνθρακα (ACE, Activated Carbon Electrode) και μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ανιχνεύουν γλυκόζη με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στην παράγραφο 6.4.3, με τη διαφορά πως η περιεκτικότητα του ηλεκτροδίου σε τροποποιητή ήταν 1% w/w. Παράλληλα παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν και ηλεκτρόδια τροποποιημένα με  $\text{Cu}_2\text{O}$  και  $\text{CuO}$  για πλήρη συγκριτική μελέτη. Οι μελέτες αυτές πραγματοποιήθηκαν από τις ερευνητικές ομάδες των κ. Κόκκινου και κ. Οικονόμου. Όπως φαίνεται στο παρακάτω βολταμογράφημα (Εικόνα 85) το ηλεκτρόδιο με την καλύτερη απόδοση ήταν αυτό που περιείχε το σύμπλοκο  $[\text{Cu}(\text{PhCOO})]$  και επιλέχθηκε για την ανίχνευση γλυκόζης σε διαλύματα γλυκόζης τεχνητού ιδρώτα.



Εικόνα 85: Βολταμογραφήματα των τροποποιημένων ηλεκτροδίων σε υδατικά διαλύματα γλυκόζης με pH=4.

Το ηλεκτρόδιο **[Cu(PhCOO)]/ACE** μελετήθηκε ως προς την ικανότητα ανίχνευσης γλυκόζης σε μια σειρά διαλυμάτων τεχνητού ιδρώτα διαφορετικών συγκεντρώσεων, επιδεικνύοντας εξαιρετική ευαισθησία και εκλεκτικότητα ως προς τη γλυκόζη, παρουσιάζοντας γραμμικότητα στην περιοχή 20 – 400  $\mu\text{M}$  (περιοχή συγκεντρώσεων γλυκόζης στον ιδρώτα υγιούς ατόμου) και χαμηλό όριο ανίχνευσης 5  $\mu\text{M}$  (Εικόνα 86).

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μπορούν να συγκριθούν με αντίστοιχα τροποποιημένα ηλεκτρόδια με απλές ανόργανες ενώσεις. Χαρακτηριστικά παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 14) τα 15 καλύτερα ηλεκτρόδια που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον ηλεκτροχημικό προσδιορισμό της γλυκόζης από ιδρώτα, με το ηλεκτρόδιο [Cu(PhCOO)]/ACE να κατατάσσεται στην 14<sup>η</sup> θέση.

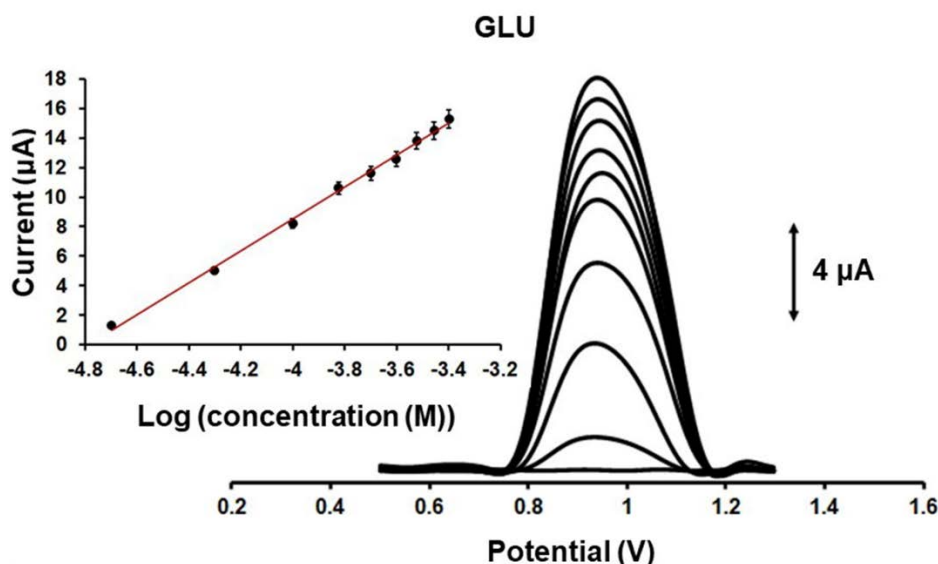
**Πίνακας 14: Συγκεντρωτικός πίνακας τροποποιημένων ηλεκτροδίων με ανόργανες ενώσεις για την ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης σε ιδρώτα<sup>91</sup>.**

Τροποποιητής ηλεκτροδίου	Όριο ανίχνευσης (μM)	Γραμμική περιοχή (μM)	*
NiMnO <sub>3</sub> nanostructure	0.014	0.05-1010	92
AgNPs/MoS <sub>2</sub>	0.03	0.1-1000	93
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ G microspheres	0.038	20-8000	94
LSG/CuO	0.1	1-5000	95
Au-CuO	0.22	220-1000	96
DLEG/CuNCs	0.25	25-4000	97
NiMoO <sub>4</sub> NRs	0.36	50-14000	98
WSNF	0.5	1-10000	99
GP/MoS <sub>2</sub> /Cu	0.5	5-1775	100
Au aerogels	0.58	1-1590	101
3DCu@Cu <sub>2</sub> O aerogels	0.6	1-17120	102
CoNi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> -rGO@ NF	0.65	1-4000	103
Ag-CuT/AgNPs	1.1	3-3300	104
[Cu(PhCOO)]/ACE	5	20-400	Παρούσα εργασία
50nm Au-TiO <sub>2</sub> NTs	10	50-6000	105
Au-dimpled Ti structures/Nafion	30	10-500	106

Η παραπάνω μελέτη και τα αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί στο περιοδικό Journal of Electroanalytical Chemistry με I.F. 4.23.<sup>107</sup>



“Vasiliou, F., **Plessas, A. K.**, Economou, A., Thomaidis, N., Papaefstathiou, G. S. & Kokkinos, C. Graphite paste sensor modified with a Cu(II)-complex for the enzyme-free simultaneous voltammetric determination of glucose and uric acid in sweat. J. Electroanal. Chem. 917, 116393 (2022).”



Εικόνα 86: Βολταμογραφήματα του [Cu(PhCOO)]/ACE σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα διαφόρων συγκεντρώσεων γλυκόζης. Σε ένθεση το γράφημα της γραμμικής συσχέτισης της έντασης του ηλεκτρικού σήματος ως προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης.

## 6.7 [Mn<sub>4</sub>] και [Ni<sub>3</sub>]

### 6.7.1 Συζήτηση επί της πειραματικής διαδικασίας

Από τη βιβλιογραφία της απλής σαλικυλαλδοξίμης, γνωρίζουμε πως αυτή σχηματίζει τριπυρηνικές πλειάδες με μέταλλα μετάπτωσης της 4<sup>ης</sup> περιόδου, και χρησιμοποιείται κυρίως σε αλκοολικά διαλύματα. Η διερεύνησή μας ξεκίνησε λοιπόν από αυτές τις συνθήκες με νιτρικά και χλωριούχα άλατα του Mn(II). Πέρα από τη χρήση MeOH και EtOH, δοκιμάστηκαν και μείγματα αυτών, αλλά και μείγματα με H<sub>2</sub>O. Οι προσπάθειες αυτές δεν απέδωσαν καρπούς, καθώς τα τελικά διαλύματα, αφού είχαν αφεθεί για αργή εξάτμιση, παρέμεναν άχρωμα και διαυγή μέχρι να φτάσουν σχεδόν μέχρι ξηρού, με το τελικό στερεό να αποτελείται από τα αντιδρώντα.

Συνεπώς συμπεραίνουμε πως χρειάζεται να βοηθήσουμε τα αντιδρώντα να έρθουν σε επαφή, και αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση βάσης. Για τον σκοπό αυτό δοκιμάστηκαν διάφορες βάσεις, όπως  $\text{Et}_4\text{NOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{PhCOONa}$ ,  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ , οι οποίες όμως οδηγούσαν αμέσως σε θολά πράσινα αιωρήματα, των οποίων η σκόνη ήταν άμορφη και ακατάλληλη για οποιαδήποτε κρυσταλλογραφική μελέτη. Με την τεχνική της υγρής διάχυσης (layering) μπορέσαμε να πάρουμε καλύτερης ποιότητας σκόνες (οπτικά), αλλά και πάλι δεν είμασταν σε θέση να τις μελετήσουμε κρυσταλλογραφικά.

Η δεύτερη ιδέα βασίστηκε στη χρήση αλάτων του Mn με βασικό χαρακτήρα, όπως  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  και  $\text{Mn}(\text{PhCOO})_2$  χωρίς τη χρήση άλλης βάσης. Με την απλή ανάμειξη ενός υδατικού διαλύματος του άλατος του μετάλλου με ένα αλκοολικό διάλυμα του υποκαταστάτη οδηγηθήκαμε σε διαυγή διαλύματα, που όμως μέσα σε μερικές ώρες καταβύθιζαν πάλι πράσινη σκόνη. Με την υγρή διάχυση όμως των παραπάνω διαλυμάτων καταφέραμε να απομονώσουμε κρυσταλλικά στερεά. Αξίζει να αναφέρουμε πως το καλύτερο προϊόν προήλθε από την αναλογία  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ /υποκαταστάτη 2:1 και όχι 1.33:1 όπως είναι η αναλογία ιόντων Mn(II) ως προς τον υποκαταστάτη στην κρυσταλλική δομή. Με τη χρήση της αναλογίας 3:1 η αντίδραση γίνεται αρκετά πιο γρήγορα και οδηγεί πάλι σε κρυσταλλική σκόνη.

Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει η αναλογία  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  στο σύστημα, όπως παρατηρήθηκε μετά από πολλές δοκιμές. Με την αύξηση της ποσότητας του  $\text{H}_2\text{O}$  ως προς τη  $\text{MeOH}$ , τα διαλύματα που προκύπτουν καταβυθίζουν όλο και λιγότερο στερεό προϊόν, και μάλιστα άμορφο, ενώ εάν το  $\text{H}_2\text{O}$  υπερβεί τη  $\text{MeOH}$ , τότε τα διαλύματα μένουν διαυγή. Με την αύξηση της  $\text{MeOH}$  ως προς το  $\text{H}_2\text{O}$ , η καταβύθιση γίνεται όλο και πιο γρήγορη, δίνοντάς μας άμορφες σκόνες. Η βέλτιστη αναλογία που οδήγησε σε μονοκρυστάλλο βρέθηκε πως είναι η 3  $\text{MeOH}$  / 1  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ανάμεσα στα μέταλλα της 3d σειράς, με εν δυνάμει ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες, είναι και ο Fe. Η αντίδρασή του με την απλή σαλικυλαλδοξίμη είναι γνωστή<sup>108</sup> και οδηγεί σε αντίστοιχες τριπυρηνικές πλειάδες με σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις και spin θεμελιώδους κατάστασης  $S = 15/2$ . Αρχικά πειράματα έγιναν σε αλκοόλες και οδηγούμασταν σε διαυγή μπλε

διαλύματα τα οποία όμως καταβύθιζαν κόκκινες, άμορφες σκόρες. Οι προσπάθειες έγιναν με διάφορα άλατα του Fe και σε διάφορες αναλογίες άλατος/υποκαταστάτη. Με τη χρήση μείγματος αλκοόλης<sup>ii</sup> / H<sub>2</sub>O (σε αναλογίες από 3:1 έως 1:3) οδηγούμασταν σε κόκκινα, διαυγή διαλύματα που επίσης καταβύθιζαν άμορφη σκόνη.

Προσπάθειες επίσης έγιναν με τη χρήση διαλυτοθερμικών τεχνικών σε DMF ή μείγματα αυτού με MeOH, EtOH και H<sub>2</sub>O οδηγώντας σε άμορφα πορτοκαλί στερεά, μετά την παραμονή των διαλυμάτων στους 140 °C ή 160 °C για 2-3 ημέρες. Με τη χρήση HCl για την καθυστέρηση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, τα διαλύματα που εξήλθαν από τους φούρνους ήταν διαυγή πορτοκαλί, ενώ όταν αυτά ήλθαν σε επαφή με την ατμόσφαιρα, θόλωσαν και καταβύθισαν κόκκινη σκόνη εντός ολίγων λεπτών.

Παρόμοιες προσπάθειες έχουν γίνει και με τα επόμενα σε σειρά μέταλλα μετάπτωσης Co και Ni, με το πρώτο να μην έχει δώσει ακόμα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Δοκιμές έχουν γίνει σε όλες τις συνθήκες που αναφέραμε παραπάνω, και μόνο η αργή εξάτμιση από διάλυμα DMF έχει δώσει μέχρι στιγμής κρυσταλλικό προϊόν με το Ni. Η διερεύνηση αυτών των συστημάτων συνεχίζεται επί του παρόντος.

### 6.7.2 Δομικός χαρακτηρισμός

Ο πλήρης χαρακτηρισμός των δομών έγινε με κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί μονοκρυστάλλου, κρυσταλλογραφία ακτίνων X επί κόνεως αλλά και με φασματοσκοπικές και θερμικές μελέτες.

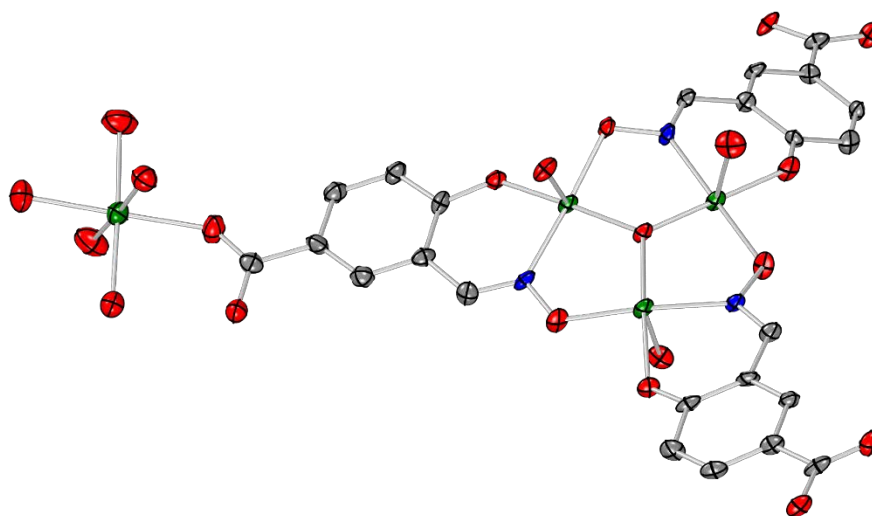
#### **Περιγραφή των δομών από SCXRD**

Το προϊόν (**1**) με μοριακό τύπο {[Mn<sub>4</sub>O(saoCOO)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]·11H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> και κωδική ονομασία **[Mn<sub>4</sub>]** κρυστάλλωσε στη μονοκλινή ομάδα χώρου C2/c. Στην ασύμμετρη μονάδα (Εικόνα 87) του απαντώνται τρία κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα ιόντα Mn(III), ένα Mn(II), τρία ανιόντα υποκαταστάτη, τρία μόρια

---

<sup>ii</sup> Οι αλκοόλες που δοκιμάστηκαν ήταν: MeOH, EtOH, 1-PrOH, 2-PrOH, 1-BuOH και 2-BuOH.

H<sub>2</sub>O ενταγμένα ανά ένα στα τρισθενή ιόντα Mn, και πέντε μόρια H<sub>2</sub>O ενταγμένα στο ιόν Mn(II).

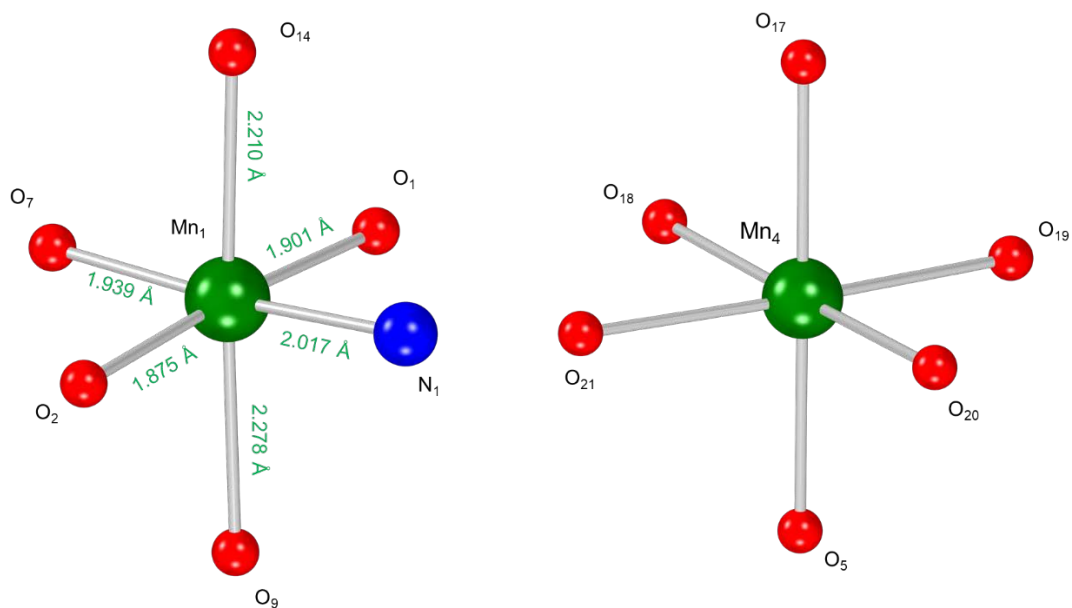


**Εικόνα 87: Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του προϊόντος [Mn<sub>4</sub>]. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: παραλείπονται για καλύτερη ευκρίνεια.**

Η τριπυρηνική πλειάδα σχηματίζεται από μια μ<sub>3</sub>-όξο γέφυρα η οποία συνδέει τα τρία ιόντα Mn(III), τα οποία συνδέονται περαιτέρω ανά δύο, περιφερειακά, από τρία ανιόντα υποκαταστάτη.

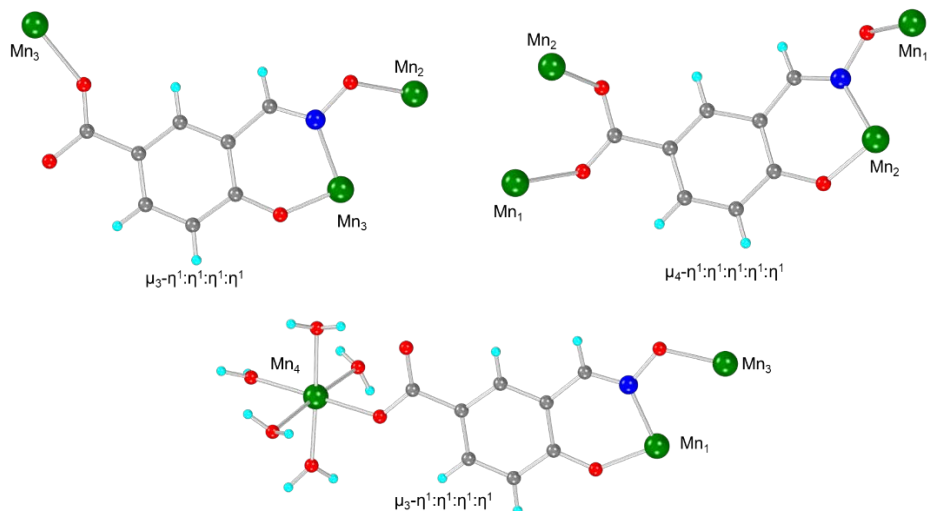
Τα Mn<sub>1</sub>, Mn<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>, έχουν αριθμό οξειδωσης 3+ και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία ένταξης με αξονική επιμήκυνση Jahn-Teller. Στο επίπεδο βάσης τους βρίσκονται ενταγμένα ένα άτομο N της οξιμικής ομάδας, ένα άτομο O της φαινολικής υδροξυλομάδας του ίδιου υποκαταστάτη, ένα άτομο O της οξιμικής ομάδας ενός γειτονικού υποκαταστάτη της ίδιας πλειάδας, και η μ<sub>3</sub>-όξο γέφυρα. Στον άξονα Jahn-Teller βρίσκονται ενταγμένα ένα μόριο H<sub>2</sub>O, και ένα άτομο O της καρβοξυλομάδας ενός υποκαταστάτη γειτονικής πλειάδας (Εικόνα 88 αριστερά).

Το Mn<sub>4</sub> έχει αριθμό οξειδωσης 2+ και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία ένταξης, έχοντας στο περιβάλλον ένταξης του ένα άτομο O της καρβοξυλομάδας ενός υποκαταστάτη και 5 μόρια H<sub>2</sub>O ενταγμένα (Εικόνα 88 δεξιά).

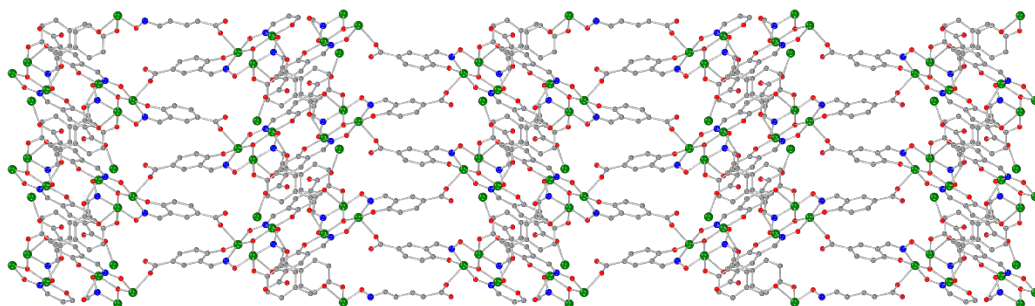


**Εικόνα 88:** Απεικόνιση του περιβάλλοντος ένταξης για τα τρισθενή (αριστερά) και το δισθενές (δεξιά) ιόν Mn. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, N: μπλε, O: κόκκινο.

Ο υποκαταστάτης είναι τρεις φορές αποπρωτονιωμένος και λειτουργεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους όπως φαίνεται στην Εικόνα 89. Και οι τρεις συμμετέχουν στον σχηματισμό της πλειάδας από την πλευρά της οξιμικής ομάδας αλλά ο πρώτος μέσω της καρβοξυλομάδας του εντάσσεται σε ένα Mn(III) γειτονικής πλειάδας και ο δεύτερος σε δύο, οδηγώντας έτσι σε ένα πολυμερικό δίκτυο δύο διαστάσεων (Εικόνα 90). Ο τρίτος λειτουργεί τερματικά, καθώς εντάσσεται σε ένα Mn(II) του οποίου η σφαίρα ένταξης ολοκληρώνεται από μόρια H<sub>2</sub>O.



**Εικόνα 89:** Απεικόνιση των διαφορετικών τρόπων λειτουργίας του υποκαταστάτη.  
 Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H: γαλάζιο.

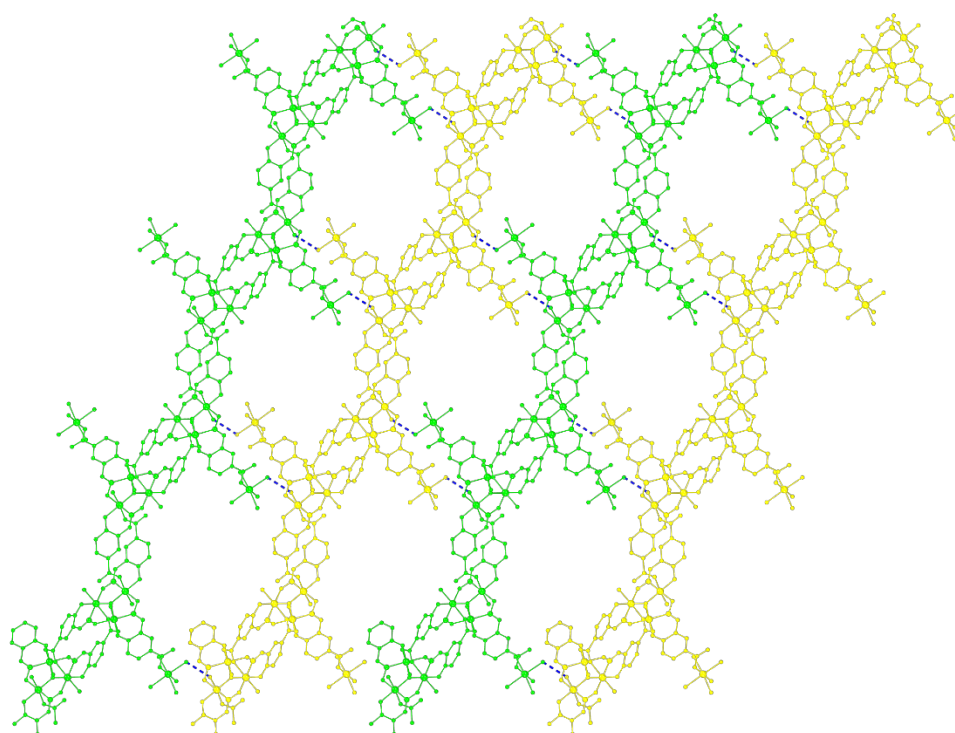


**Εικόνα 90:** Απεικόνιση του δισδιάστατου δικτύου κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου bc. Χρωματικός κώδικας: Mn: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, H και ενταγμένοι διαλύτες παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.

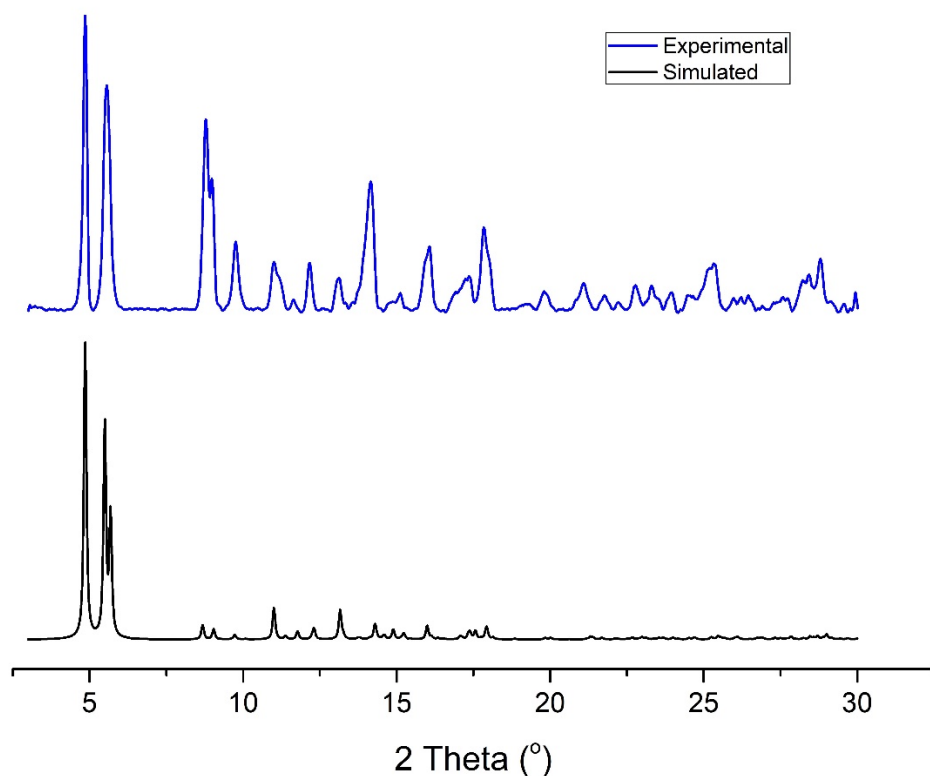
Τα 2D δίκτυα συγκρατούνται μεταξύ τους μέσω δεσμών H που αναπτύσσονται μεταξύ των ενταγμένων μορίων H<sub>2</sub>O που βρίσκονται ενταγμένα στο **Mn<sub>3</sub>** και στο **Mn<sub>4</sub>**, οδηγώντας έτσι σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο (Εικόνα 91).

Πίνακας 15: Δεσμοί Η μεταξύ διαδοχικών 2D δικτύων.

Δότης (Donor)	H	Δέκτης (Acceptor)	D – H (Å)	H ... A (Å)	D ... A (Å)	D – H ... A (°)
O <sub>16</sub>	H <sub>16B</sub>	O <sub>20</sub>	0.89	1.95	2.825	166
O <sub>20</sub>	H <sub>20B</sub>	O <sub>16</sub>	0.90	1.97	2.825	158



Εικόνα 91: Απεικόνιση (κάθετα στον κρυσταλλογραφικό άξονα b) του τρισδιάστατου δικτύου που σχηματίζεται μέσω δεσμών Η μεταξύ των δισδιάστατων δικτύων ένταξης. Με πράσινο και με κίτρινο χρωματίζονται τα διαδοχικά 2D δίκτυα, ενώ με μπλε διακεκομμένες γραμμές οι δεσμοί Η.



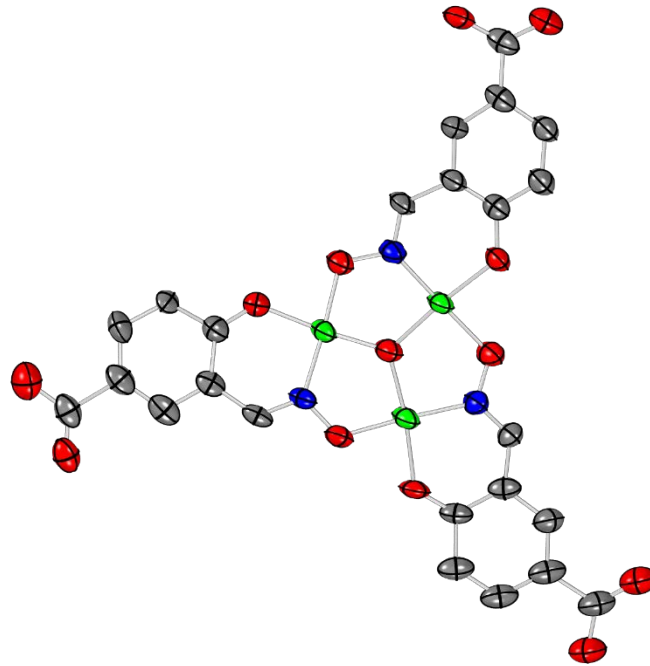
**Εικόνα 92:** Περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για το προϊόν **[Mn<sub>4</sub>]**.

Το προϊόν **(18)** με μοριακό τύπο  $(Et_4N)_{10}[Ni_3O(saoCOO)_3]_2 \cdot 22H_2O$  και κωδική ονομασία **[Ni<sub>3</sub>]** κρυστάλλωσε στη μονοκλινή ομάδα χώρου  $P2_1/n$ . Στην ασύμμετρη μονάδα του (Εικόνα 93) απαντάται δύο φορές μια τριπυρηνική πλειάδα που αποτελείται από τρία κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητα ιόντα Ni(II), μία μ<sub>3</sub>-όξο γέφυρα και τρία ανιόντα υποκαταστάτη που σχηματίζουν την ίδια τριπυρηνική πλειάδα με το **[Mn<sub>4</sub>]**. Επίσης, στο κρυσταλλικό πλέγμα υπάρχουν δέκα κατιόντα Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> και είκοσι δύο μόρια νερού που ήταν ικανά να μοντελοποιηθούν κρυσταλλογραφικά.

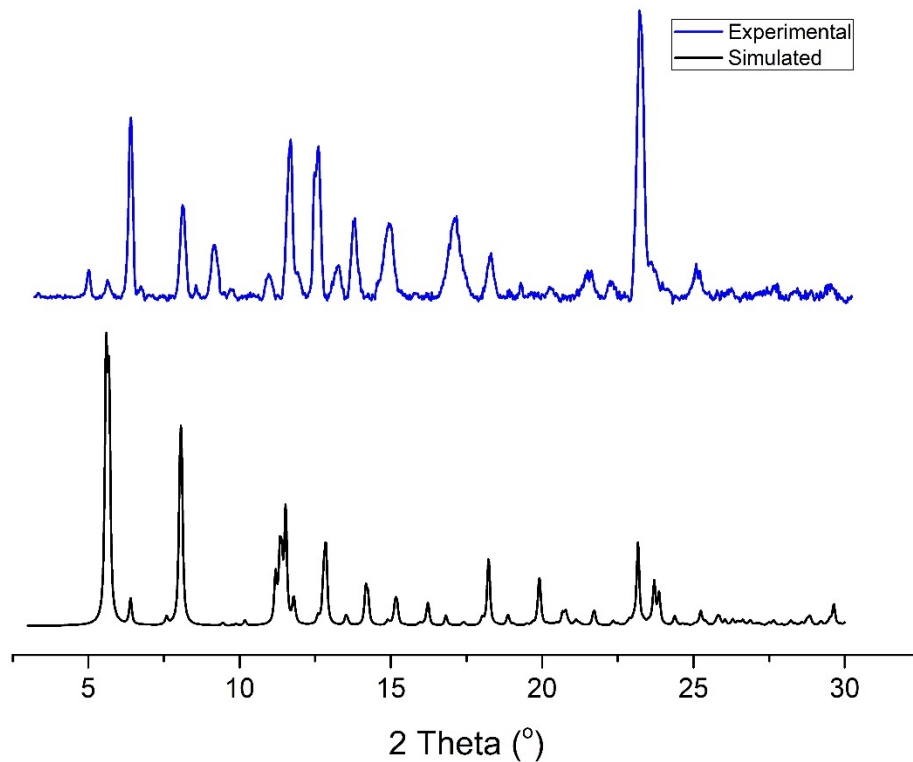
Τα ιόντα Ni έχουν αριθμό οξειδωσης 2+ και υιοθετούν επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ένταξης, έχοντας στο περιβάλλον ένταξής τους μια μ<sub>3</sub>-όξο γέφυρα, ένα άτομο O της φαινολικής υδροξυλομάδας και ένα άτομο N της οξιμικής ομάδας του ίδιου υποκαταστάτη, και ένα άτομο O της οξιμικής ομάδας γειτονικού υποκαταστάτη. Ο υποκαταστάτης είναι τρεις φορές αποπρωτονιωμένος και εντάσσεται στα μεταλλικά κέντρα μόνο με την οξιμική



ομάδα και την φαινολική υδροξυλομάδα, ενώ οι καρβοξυλομάδες του είναι ελεύθερες.



**Εικόνα 93:** Απεικόνιση των θερμικών ελλειψοειδών των ατόμων της ασύμμετρης μονάδας του  $[Ni_3]$ . Χρωματικός κώδικας: Ni: πράσινο, C: γκρι, N: μπλε, O: κόκκινο, Τα άτομα H, οι διαλύτες και τα κατιόντα πλέγματος παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας.



**Εικόνα 94:** Περιθλασιγράφημα ακτίνων Χ επί κόνεως για το προϊόν [Ni<sub>3</sub>].

Το σθένος των ιόντων Ni μπορεί να υπολογιστεί από την κρυσταλλική δομή, αλλά και να επιβεβαιωθεί από την Θεωρία Δεσμού Σθένους, σύμφωνα με τις παραμέτρους που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 16) και με την χρήση των εξισώσεων:

$$s_{ij} = e^{\frac{(R_o - R_{ij})}{B}}$$

$$V_i = \sum s_{ij}$$

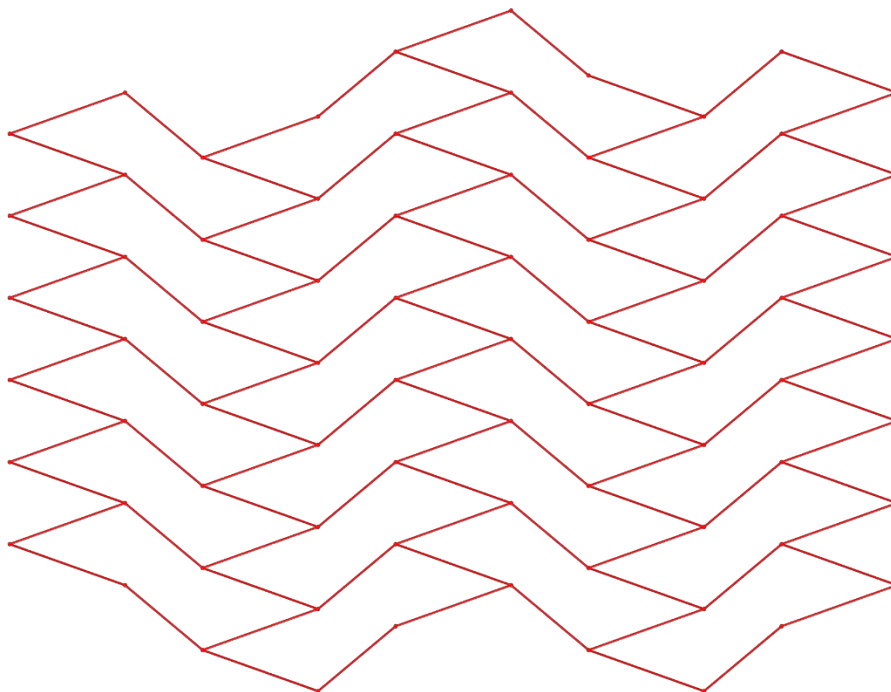
όπου  $V_i$  το σθένος του Ni και  $B=0.37$  για δισθενές κατιόν Ni.

Πίνακας 16: Παράμετροι δεσμού σθένους για δεσμούς Ni-O και Ni-N.

Άτομα	R <sub>ij</sub> (Å)	R <sub>o</sub> (Å)	Σθένος Ni	Άτομα	R <sub>ij</sub> (Å)	R <sub>o</sub> (Å)	Σθένος Ni
Ni1-O5	1.862(2)	1.654	2.370784	Ni4-O18	1.879(2)	1.654	2.333809
Ni1-N2	1.841(2)	1.647		Ni4-N5	1.841(3)	1.647	
Ni1-O1	1.864(2)	1.654		Ni4-O14	1.875(2)	1.654	
Ni1-O2	1.818(2)	1.654		Ni4-O15	1.815(2)	1.654	
Ni2-O7	1.860(2)	1.654	2.413502	Ni5-O24	1.861(2)	1.654	2.415243
Ni2-N1	1.841(2)	1.647		Ni5-N4	1.849(2)	1.647	
Ni2-O2	1.818(2)	1.654		Ni5-O15	1.808(2)	1.654	
Ni2-O6	1.839(2)	1.654		Ni5-O19	1.840(2)	1.654	
Ni3-O9	1.864(2)	1.654	2.421826	Ni6-O27	1.868(2)	1.654	2.404361
Ni3-N3	1.838(2)	1.647		Ni6-N6	1.839(2)	1.647	
Ni3-O2	1.824(2)	1.654		Ni6-O15	1.819(2)	1.654	
Ni3-O3	1.827(2)	1.654		Ni6-O17	1.838(2)	1.654	

### Τοπολογική ανάλυση

Η απλοποίηση του δικτύου του **[Mn<sub>4</sub>]** μπορεί να γίνει εάν θεωρήσουμε την μζ-όξο γέφυρα, που βρίσκεται στο κέντρο της τριπυρηνική πλειάδας, ως έναν τριενταγμένο κόμβο (3-c node) οδηγώντας σε ένα **hcb** 2D δίκτυο με σύμβολο σημείου **6<sup>3</sup>**. Με αυτόν τον τρόπο δηλώνεται πως κάθε κόμβος, δηλαδή μια τριπυρηνική πλειάδα, συνδέεται μέσω δεσμών ένταξης (μέσω των καρβοξυλομάδων) με άλλες τρεις πλειάδες, και ούτω καθεξής, σχηματίζοντας εξαγωνα (Εικόνα 95).

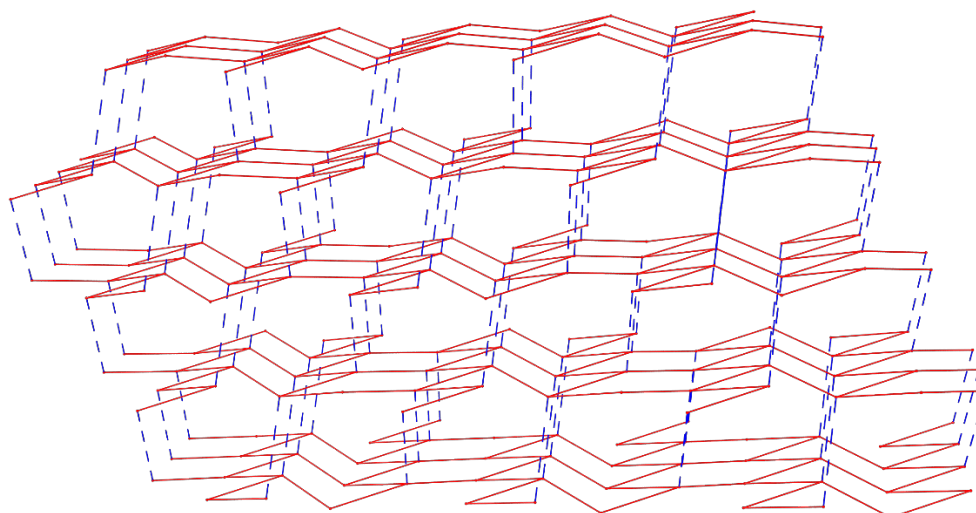


Εικόνα 95: Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του δισδιάστατου δικτύου του  $[Mn_4]$ .

Πίνακας 17: Αλληλουχία ένταξης του τρι-ενταγμένου κόμβου για το δισδιάστατο δίκτυο του προϊόντος  $[Mn_4]$ .

<b>3-c</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Num</b>	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
<b>Cum</b>	4	10	19	31	46	64	85	109	136	166

Εάν συμπεριλάβουμε και τους δεσμούς H που σχηματίζονται ανάμεσα στα διαδοχικά 2D δίκτυα, τότε οδηγούμαστε σε ένα **4T12** 3D δίκτυο με σύμβολο σημείου **6<sup>5</sup>.8**. Με αυτόν τον τρόπο δηλώνεται πως κάθε κόμβος ανήκει σε πέντε εξάγωνα και ένα οκτάγωνο (Εικόνα 96).



**Εικόνα 96:** Απεικόνιση της απλοποιημένης μορφής του τρισδιάστατου δικτύου του  $[Mn_4]$ . Με μπλε διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι δεσμοί H μεταξύ των διαδοχικών 2D δικτύων.

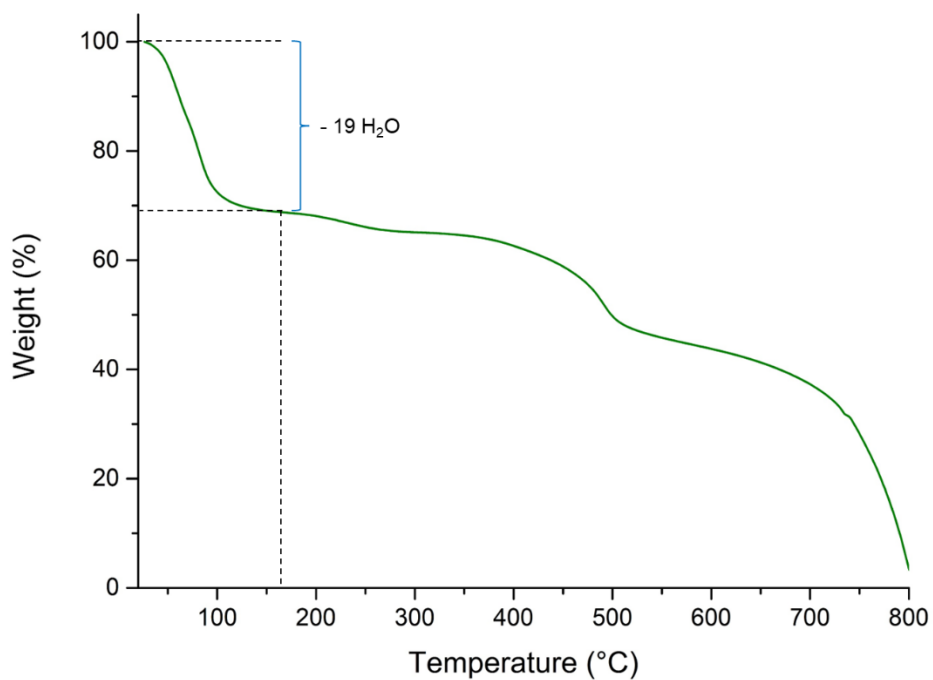
**Πίνακας 18:** Αλληλουχία ένταξης του τετρα-ενταγμένου κόμβου για το τρισδιάστατο δίκτυο του προϊόντος  $[Mn_4]$ .

4-c	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Num	4	12	30	70	118	178	250	336	430	538
Cum	5	17	47	117	235	413	663	999	1429	1967

### **Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

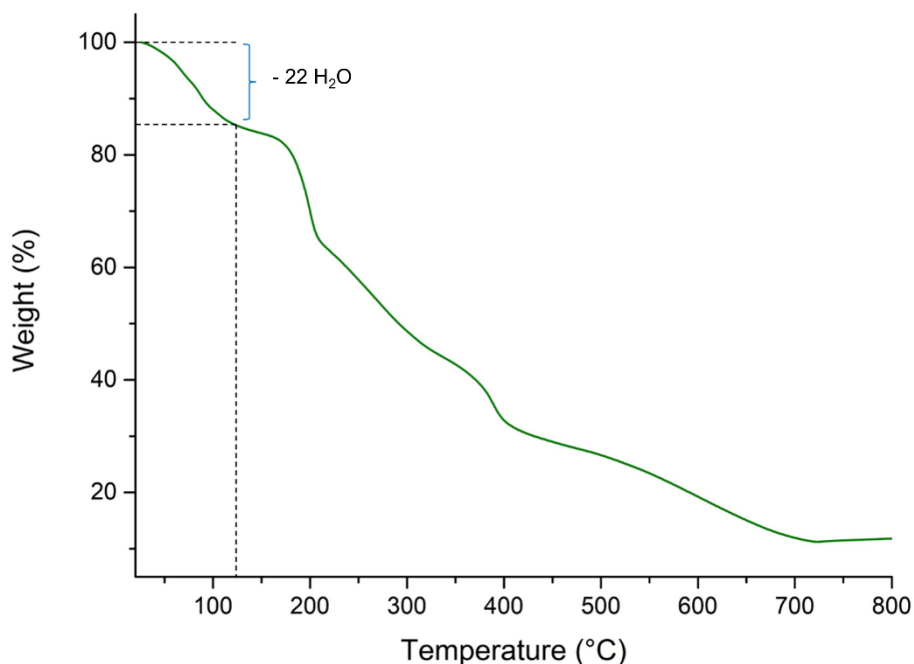
Από το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο  $[Mn_4]$  (Εικόνα 97) και σε συνδυασμό με την ανάλυση SQUEEZE μπορούμε να προσδιορίσουμε τον συνολικό αριθμό μορίων  $H_2O$ , καθώς δεν ήταν δυνατό να μοντελοποιηθούν όλα στην κρυσταλλική δομή. Αναλύοντας το παρακάτω θερμογράφημα, μπορούμε να διαπιστώσουμε την αποβολή 19 μορίων  $H_2O$  ανά ασύμμετρη μονάδα, 8 από τα οποία είναι ενταγμένα στα  $Mn(III)$  και  $Mn(II)$  και έχουν μοντελοποιηθεί στην κρυσταλλική δομή, ενώ τα υπόλοιπα 11 βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε καλή συσχέτιση με

την ανάλυση SQUEEZE που υπέδειξε 160 απροσδιόριστα ηλεκτρόνια ανά ασύμμετρη μονάδα.



Εικόνα 97: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο  $[Mn_4]$ .

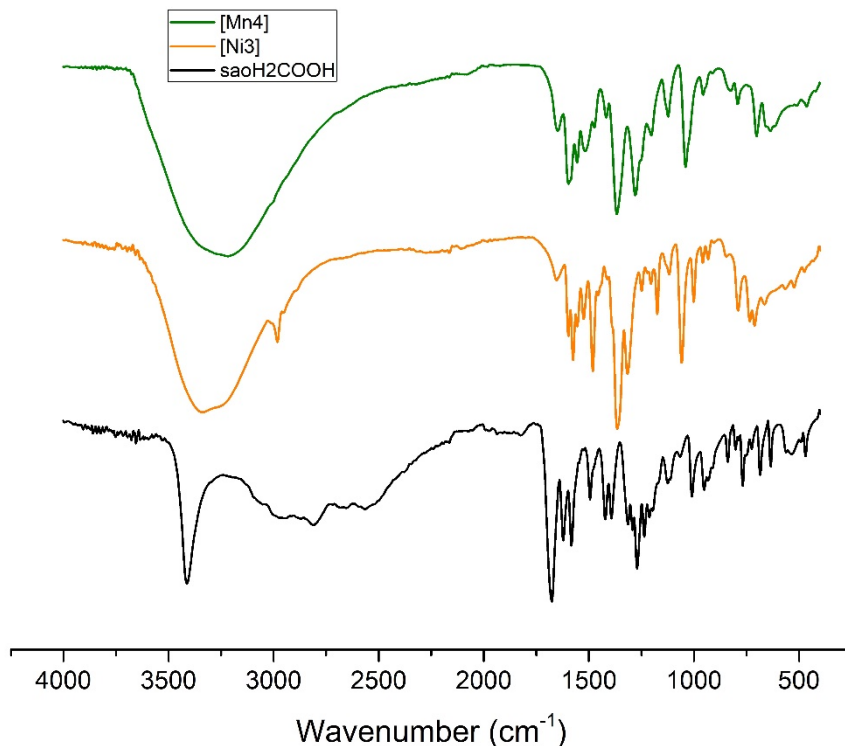
Από το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο  $[Ni_3]$  (Εικόνα 98) μπορούμε να παρατηρήσουμε την απώλεια 22 μορίων  $H_2O$  μέχρι τους 125  $^{\circ}C$ , που συμφωνούν και με την κρυσταλλική δομή.



Εικόνα 98: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης για το σύμπλοκο [Ni<sub>3</sub>].

### Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Από τα φάσματα υπερύθρου για τα [Mn<sub>4</sub>], [Ni<sub>3</sub>] και τον υποκαταστάτη saO<sub>2</sub>COOH (Εικόνα 99), μπορούμε να διαπιστώσουμε αρκετές ομοιότητες, γεγονός που υποδεικνύει την σύμπλεξη του υποκαταστάτη και ότι τα δύο σύμπλοκα έχουν παρόμοια δομή. Χαρακτηριστικά μπορούμε και στα τρία φάσματα να παρατηρήσουμε τις ταινίες περί τα 1615 cm<sup>-1</sup> (τάση δεσμού C=N) ελαφρώς μετατοπισμένη στα δεξιά στα φάσματα των συμπλόκων, και στα 1121 cm<sup>-1</sup> (τάση δεσμού C-O της φαινολικής υδροξυλομάδας). Τέλος, από τα φάσματα των συμπλόκων απουσιάζουν οι ταινίες περί τα 3412 cm<sup>-1</sup> (τάση δεσμών O-H των υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων), 1674 cm<sup>-1</sup> (τάση δεσμού C=O του καρβοξυλίου), 1495 cm<sup>-1</sup> (κάμψη δεσμού O-H της καρβοξυλομάδας) και 1390 cm<sup>-1</sup> (κάμψη δεσμού O-H της φαινολικής υδροξυλομάδας), επιβεβαιώνοντας πως ο υποκαταστάτης είναι πλήρως αποπρωτονιωμένος. Οι ταινίες που προαναφέρονται παρουσιάζονται συνοπτικά στο παράρτημα (Πίνακας Π 4).



Εικόνα 99: Φάσματα υπέρυθρου των  $[Mn_4]$ ,  $[Ni_3]$  και του υποκαταστάτη  $saOH_2COOH$  σε στοιβάξη.

### 6.7.3 Ιδιότητες – Εφαρμογές

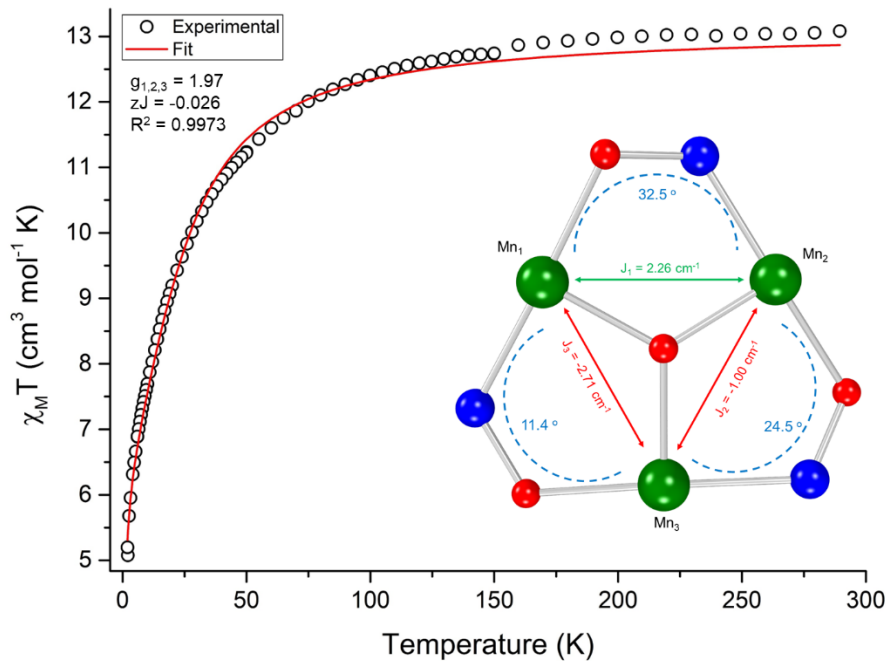
#### **Μαγνητικές ιδιότητες**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η χημεία ένταξης της απλής σαλικυλαλδοξίμης με τα ιόντα  $Mn(III)$  είναι ήδη γνωστή από τη βιβλιογραφία, και οδηγεί σε προϊόντα με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες. Από μελέτες μαγνητοδομικής συσχέτισης που έχουν γίνει στο παρελθόν<sup>109,110</sup> για την οικογένεια των συμπλόκων που περιέχουν τον τριπυρηνικό κόρο  $[Mn_3O]^{7+}$  (Εικόνα 100 σε ένθεση) μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με την αλληλεπίδραση των μεταλλικών κέντρων ανάλογα με τη δίοδρη γωνία που σχηματίζουν τα άτομα  $Mn-N-O-Mn$  εντός του τριγωνικού κόρου. Σύμφωνα με αυτά, αν η δίοδρη γωνία είναι μεγαλύτερη από τις  $31.3^\circ$  τότε αναμένουμε σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ( $J > 0$ ), ενώ αν η γωνία αυτή είναι μικρότερη από τις  $30.4^\circ$  αναμένουμε αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ( $J < 0$ ).



Η μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας του **[Mn<sub>4</sub>]** έγινε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από θερμοκρασία δωματίου έως τους 2 K, υπό σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 0.1 T. Στους 300 K η τιμή της χ<sub>m</sub>T (13.08 cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> K) είναι ελαφρώς χαμηλότερη από την θεωρητικώς υπολογιζόμενη spin-only τιμή των 13.38 cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> K (για *g* = 2), που αναμένεται για τρία τρισθενή και ένα δισθενές, μη αλληλεπιδρώντα ιόντα Mn. Καθώς το σύστημα ψύχεται μέχρι τους 50 K, η τιμή της χ<sub>m</sub>T μειώνεται σταθερά, και ύστερα ραγδαία μέχρι τους 2 K, όπου αγγίζει τα 5.20 cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> K. Η τιμή αυτή είναι χαμηλότερη από την αναμενόμενη θεωρητικώς υπολογιζόμενη των 7.38 cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> K για τρία μη αλληλεπιδρώντα Mn(III) και ένα μη αλληλεπιδρών Mn(II), υποδηλώνοντας την κυριαρχία αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των Mn<sub>1</sub>, Mn<sub>2</sub> και Mn<sub>3</sub>, και ίσως ασθενείς ενδομοριακές αντισιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις (*zJ* < 0). Δεδομένων των τριών αρκετά διαφορετικών γωνιών που έχουμε στον τριγωνικό κόρο, χρησιμοποιήθηκε ένα 3-J μοντέλο για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με βάση την χαμιλτονιανή του spin (2) και χρησιμοποιώντας το λογισμικό PHI 3.1.5.<sup>111</sup> Η καλύτερη προσομοίωση (Εικόνα 100) έδωσε τις παραμέτρους *J*<sub>1</sub> = 2.26 cm<sup>-1</sup> (Mn<sub>1</sub> – Mn<sub>2</sub>), *J*<sub>2</sub> = -1.00 cm<sup>-1</sup> (Mn<sub>2</sub> – Mn<sub>3</sub>), *J*<sub>3</sub> = -271 cm<sup>-1</sup> (Mn<sub>3</sub> – Mn<sub>1</sub>), *zJ* = -0.026 cm<sup>-1</sup> και *g* = 1.97 με *R*<sup>2</sup> = 0.9973.

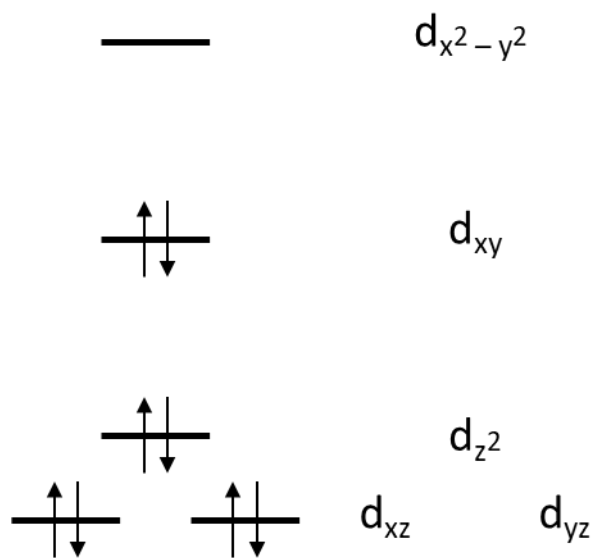
$$H = -2J_1\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J_2\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2J_3\hat{S}_3\hat{S}_1 \quad (2)$$



**Εικόνα 100: Διάγραμμα της  $\chi_M T$  ως προς την θερμοκρασία για το σύμπλοκο  $[Mn_4]$  χρησιμοποιώντας το 3-J μοντέλο που φαίνεται σε ένθεση.**

Από τη δομή του  $[Mn_4]$  αλλά και τα μαγνητικά δεδομένα που παρατίθενται παραπάνω, μπορούμε να συμπεράνουμε πως το δισθενές ιόν Mn δεν αλληλεπιδρά με κανένα από τα άλλα τρία τρισθενή ιόντα, αλλά ούτε και με γειτονικά Mn(II).

Όσον αφορά το  $[Ni_3]$  αναμένουμε να είναι διαμαγνητικό υλικό, λόγω της γεωμετρίας ένταξης που υιοθετούν τα ιόντα Ni στην κρυσταλλική δομή. Σύμφωνα με τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων σε επίπεδο τετραγωνικό πεδίο υποκαταστατών για ιόντα Ni(II) (Εικόνα 101), αυτά είναι όλα συζευγμένα, και συνεπώς δεν θα υπάρχουν παραμαγνητικές ιδιότητες.



**Εικόνα 101: Απεικόνιση των 3d τροχιακών του Ni(II) σε επίπεδο τετραγωνικό πεδίο υποκαταστατών.**



## 7. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εξελίχθηκε σε τρία σκέλη, με το πρώτο να αποτελεί τη σύνθεση υποκαταστατών και MOFs με ικανότητες ρόφησης αλλά και ηλεκτροχημικής ανίχνευσης της γλυκόζης σε ανθρώπινο ιδρώτα. Παράλληλα στο δεύτερο σκέλος έγινε διερεύνηση των ίδιων υποκαταστατών με μέταλλα της λανθανιδικής σειράς, ενώ στο τρίτο σκέλος συνεχίστηκε η μελέτη του υποκαταστάτη  $\text{saOH}_2\text{COOH}$  για τη σύνθεση πολυμερών ένταξης ή και συμπλόκων με μαγνητικές ιδιότητες.

Κατά το πρώτο σκέλος, συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν 5 υποκαταστάτες, οδηγώντας σε συνολικά σε 16 μεταλλο-οργανικές κατασκευές, 4 από τις οποίες είναι γνωστές από τη βιβλιογραφία, ενώ οι υπόλοιπες 12 αποτελούν νέα προϊόντα. Μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα ρόφησης της γλυκόζης από υδατικά διαλύματα, αλλά και σε διαλύματα τεχνητού ιδρώτα, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως δεν υπάρχει φαινόμενο ρόφησης, αλλά οποιαδήποτε αλληλεπίδρασης γλυκόζης – MOF είναι κυρίως επιφανειακή. Τέλος μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για την ανίχνευση της γλυκόζης ηλεκτροχημικά, με τα υλικά Ni-MOF-74-T<sub>4</sub> και Fe-MOF-74-T<sub>4</sub>-D<sub>x</sub> (x = 20, 40, 60) να εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παράλληλα μελετήθηκαν για τον ίδιο σκοπό και τρία σύμπλοκα του Cu(II), με το  $[\text{Cu}(\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{PhCOO})(\text{H}_2\text{O})\}_n$  να παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα με χαμηλό όριο ανίχνευσης στα 5  $\mu\text{M}$  και γραμμική περιοχή 20 – 400  $\mu\text{M}$ , το οποίο οδήγησε και σε μία δημοσίευση.

Κατά το δεύτερο σκέλος οι ίδιοι υποκαταστάτες μελετήθηκαν με μέταλλα της λανθανιδικής σειράς με σκοπό τη σύνθεση νέων MOF, έχοντας ως οδηγό το γνωστό από τη βιβλιογραφία Ce-UiO-66. Αντίθετα απομονώθηκαν 4 νέα μονοδιάστατα πολυμερή ένταξης, με τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA, με μοριακό τύπο  $\{([\text{Ln}(\text{H}_2\text{T-5SA})(\text{DMF})_4\text{Cl}]_{0.5} \cdot \text{DMF} \cdot x\text{H}_2\text{O})\}_n$  (Ln = Ce, Nd, Sm) και  $\{([\text{Gd}(\text{H}_2\text{T-5SA})(\text{DMF})_4\text{Cl}] \cdot \text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O})\}_n$ , τα οποία χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου.

Στο τελευταίο σκέλος μελετήθηκε περαιτέρω η χημεία ένταξης της  $\text{saOH}_2\text{COOH}$ , οδηγώντας στην απομόνωση 2 νέων προϊόντων με μοριακούς

τύπους  $\{[\text{Mn}_4\text{O}(\text{saoCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$  και  $(\text{Et}_4\text{N})_{10}[\text{Ni}_3\text{O}(\text{saoCOO})_3]_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , των οποίων οι δομές χαρακτηρίστηκαν πλήρως με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου. Το  $\{[\text{Mn}_4\text{O}(\text{saoCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$  μελετήθηκε ως προς τις μαγνητικές του ιδιότητες, αποκαλύπτοντας ένα αντισιδηρομαγνητικό σύστημα, στο οποίο εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις μόνο μεταξύ των τριών Mn(III) του τριγωνικού κόρου ( $J_1 = 2.26 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -1.00 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -2.71 \text{ cm}^{-1}$ ) και ασθενείς αντισιδηρομαγνητικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις ( $zJ = -0.026 \text{ cm}^{-1}$ ), ενώ το Mn(II) δεν φαίνεται να αλληλεπιδρά.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 19: Πίνακας αντιστοίχισης ξενόγλωσσων – ελληνικών όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Metal–Organic Framework	Μεταλλο–Οργανικές Κατασκευές
International Union of Pure and Applied Chemistry	Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας
Single Crystal X-ray Diffraction	Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ επί μονοκρυστάλλου
Secondary Building Units	Δευτερεύουσες Δομικές Μονάδες
Biochemical Oxygen Demand	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο
Single Molecule Magnet	Μαγνήτης Μοναδικού Μορίου
Activated Carbon Electrode	Ηλεκτρόδιο Ενεργού Άνθρακα

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 20: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

---

MOF	Metal–Organic Framework
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SCXRD	Single Crystal X-ray Diffraction
SBU	Secondary Building Units
Et <sub>3</sub> N	Τριαθουλαμίνη
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
MeOH	Μεθανόλη
EtOH	Αιθανόλη
2-PrOH	2 προπανόλη
BCOD	Biochemical Oxygen Demand
SMM	Single Molecule Magnet
THF	Tetrahydrofuran
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
DMA	Dimethylacetamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
ACE	Activated Carbon Electrode

---



## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

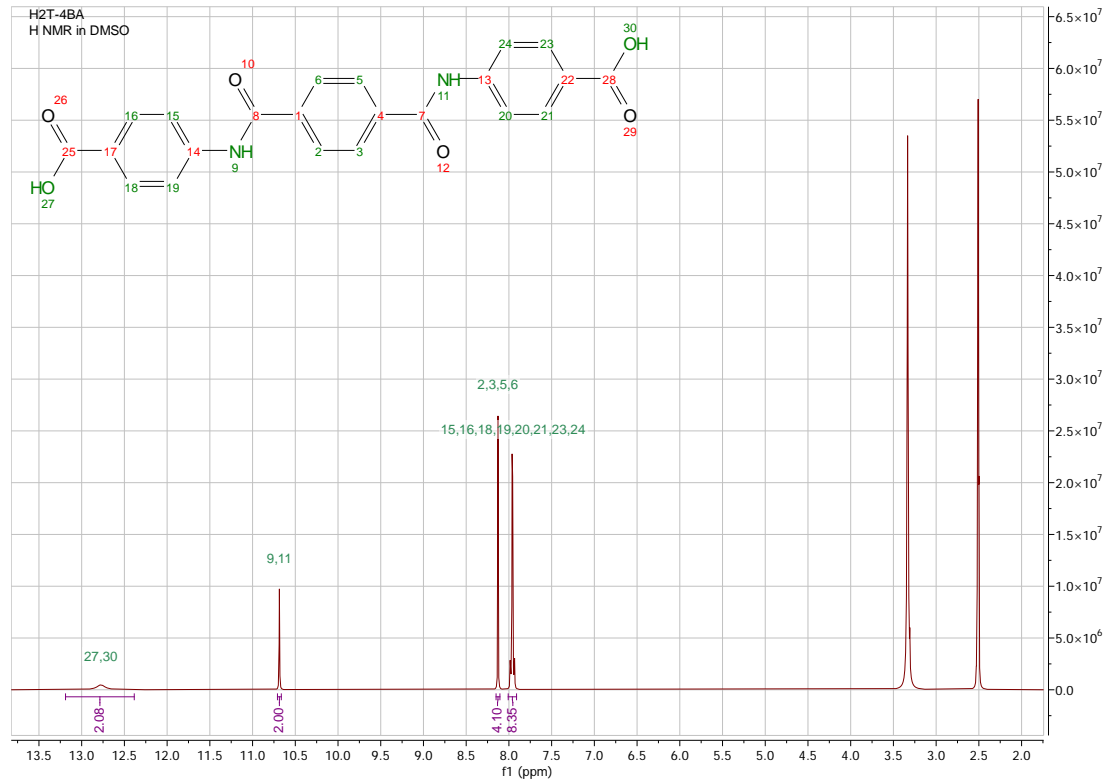
Κατά την διάρκεια των διδακτορικών μου σπουδών συνέβαλα στην συλλογή πειραματικών δεδομένων για μία δημοσίευση, και σε όλη την μελέτη και την συγγραφή μίας δεύτερης, ενώ την παρούσα στιγμή ολοκληρώνεται η συγγραφή μίας τρίτης και η μελέτη για μια τέταρτη.

1. Diamantis, S. A., Hatzidimitriou, A., **Plessas, A. K.**, Pournara, A., Manos, M. J., Papaefstathiou, G. S. & Lazarides, T. Alkaline earth-organic frameworks with amino derivatives of 2,6-naphthalene dicarboxylates: Structural studies and fluorescence properties. *Dalt. Trans.* **49**, 16736–16744 (2020).
2. Vasiliou, F., **Plessas, A. K.**, Economou, A., Thomaidis, N., Papaefstathiou, G. S. & Kokkinos, C. Graphite paste sensor modified with a Cu(II)-complex for the enzyme-free simultaneous voltammetric determination of glucose and uric acid in sweat. *J. Electroanal. Chem.* **917**, 116393 (2022).

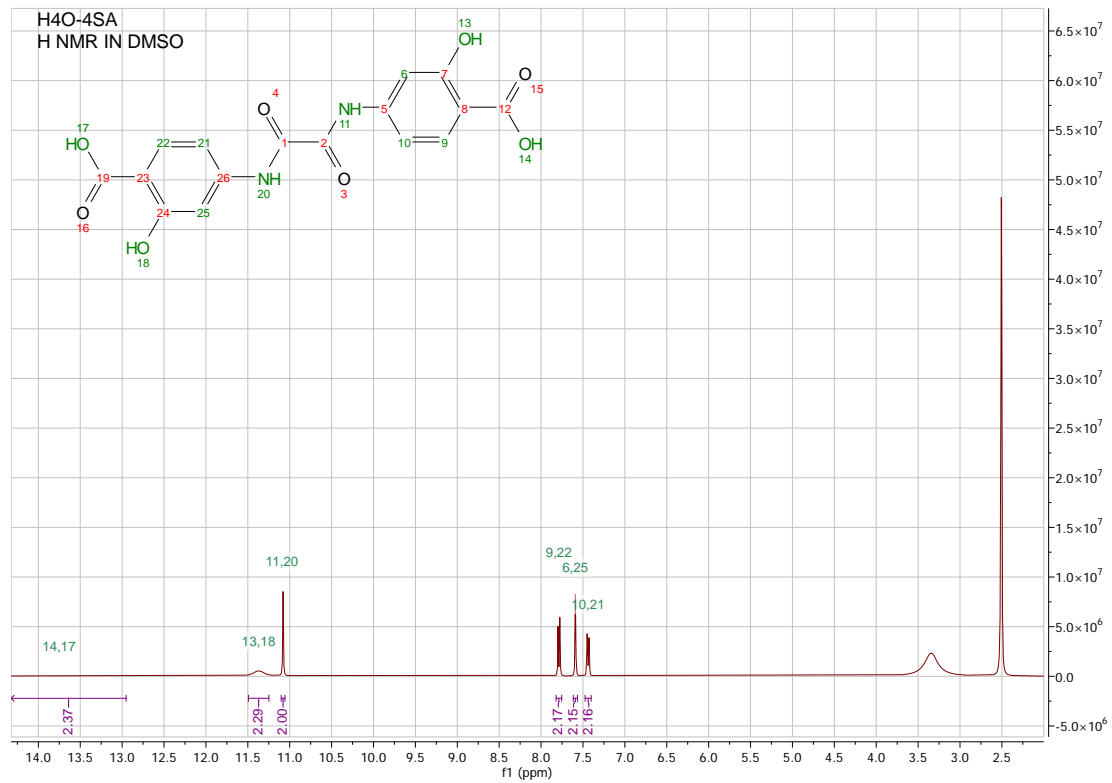


# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

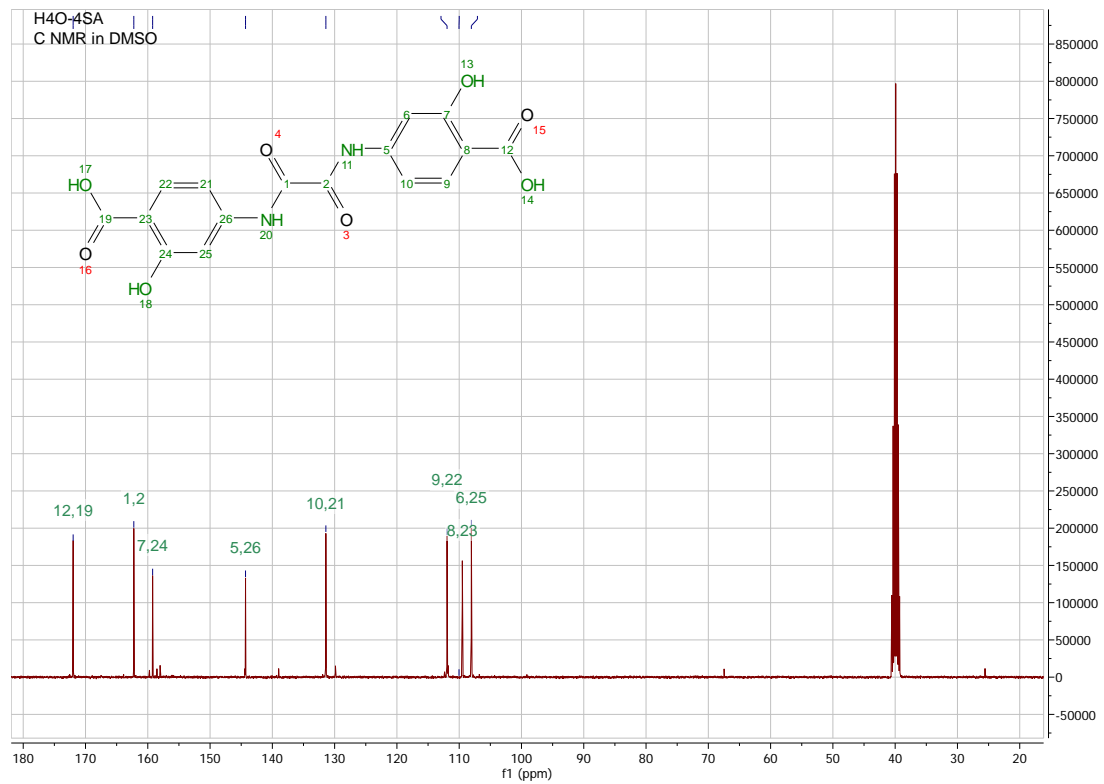
## Φάσματα NMR των υποκαταστατών



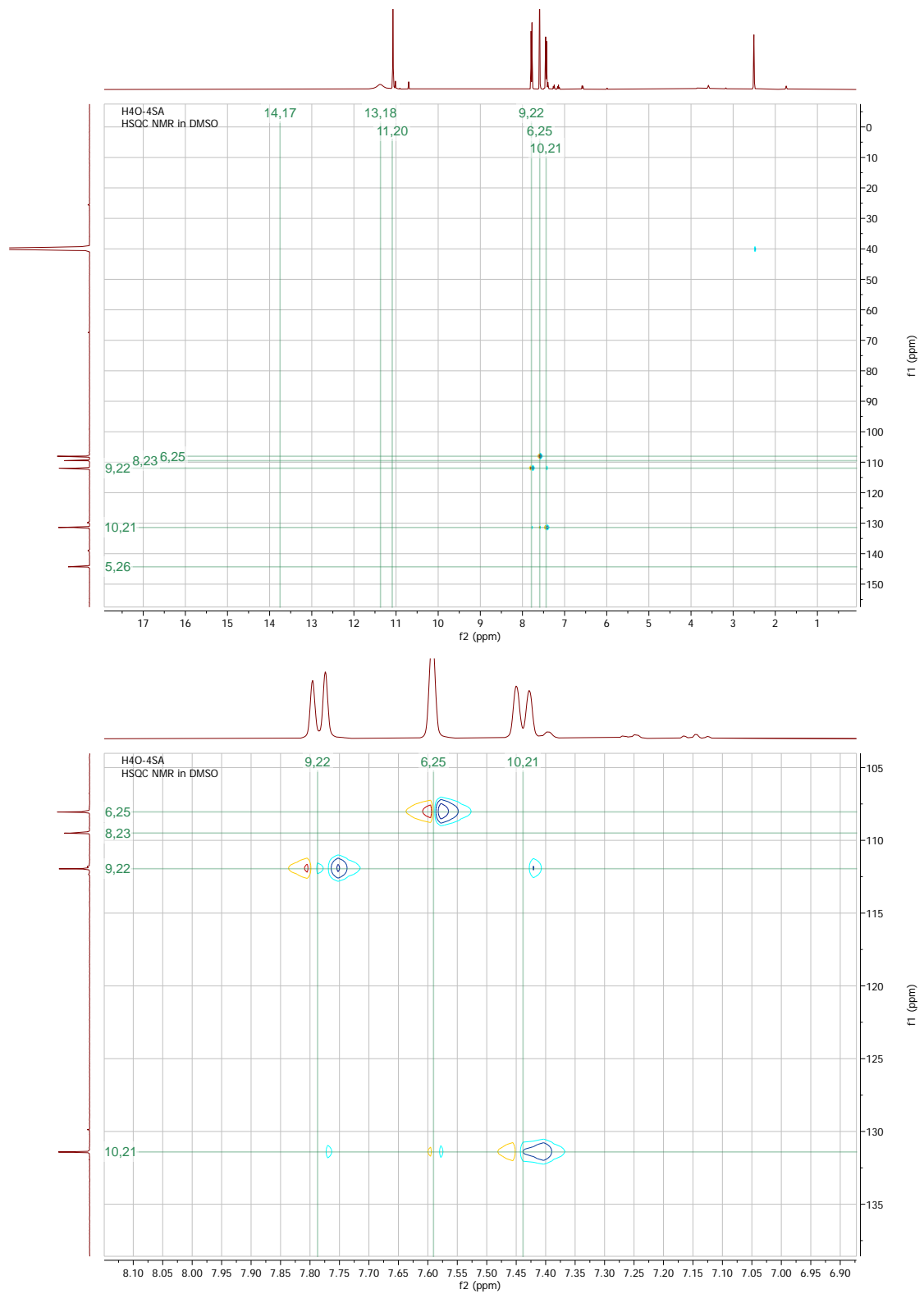
Εικόνα Π 1: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>2</sub>T-4BA.



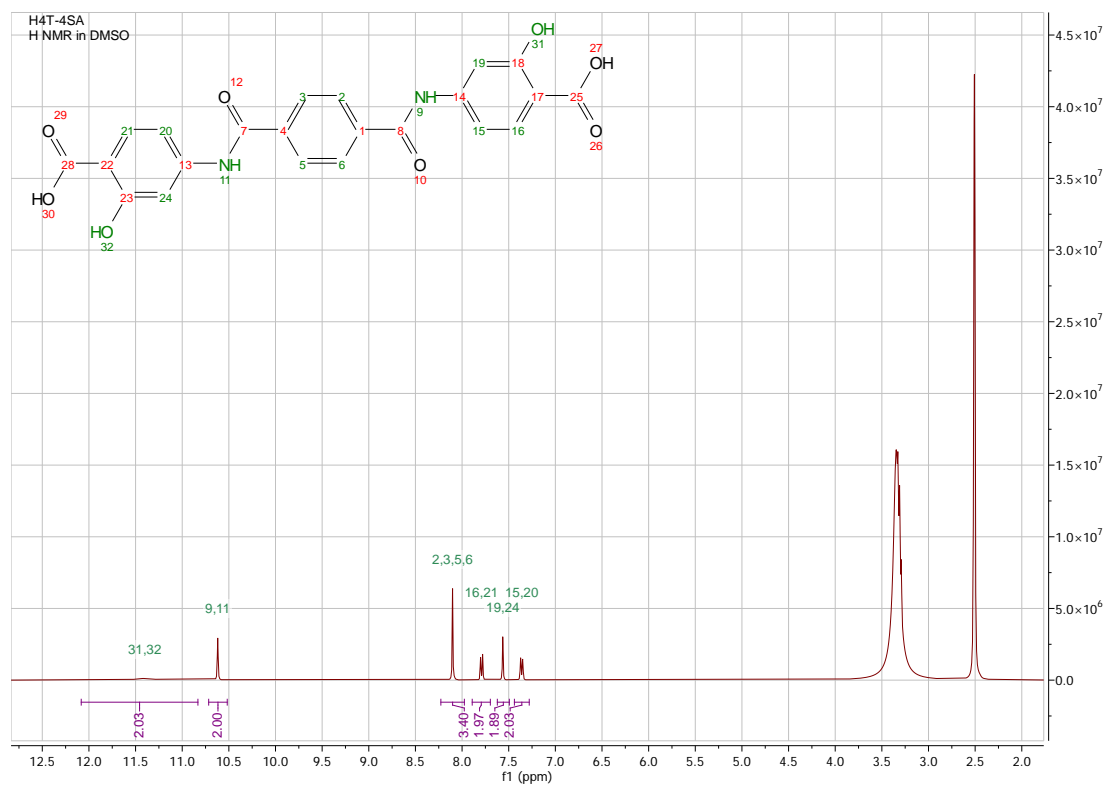
Εικόνα Π 2: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA.



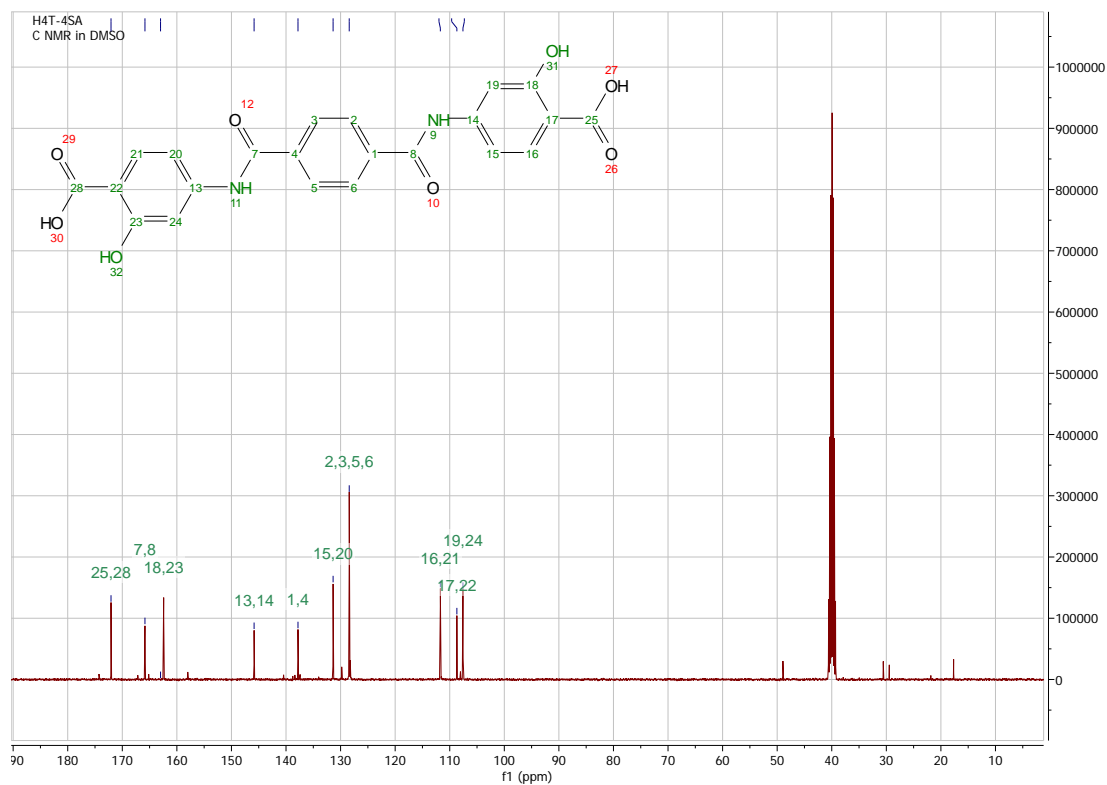
Εικόνα Π 3: Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA.



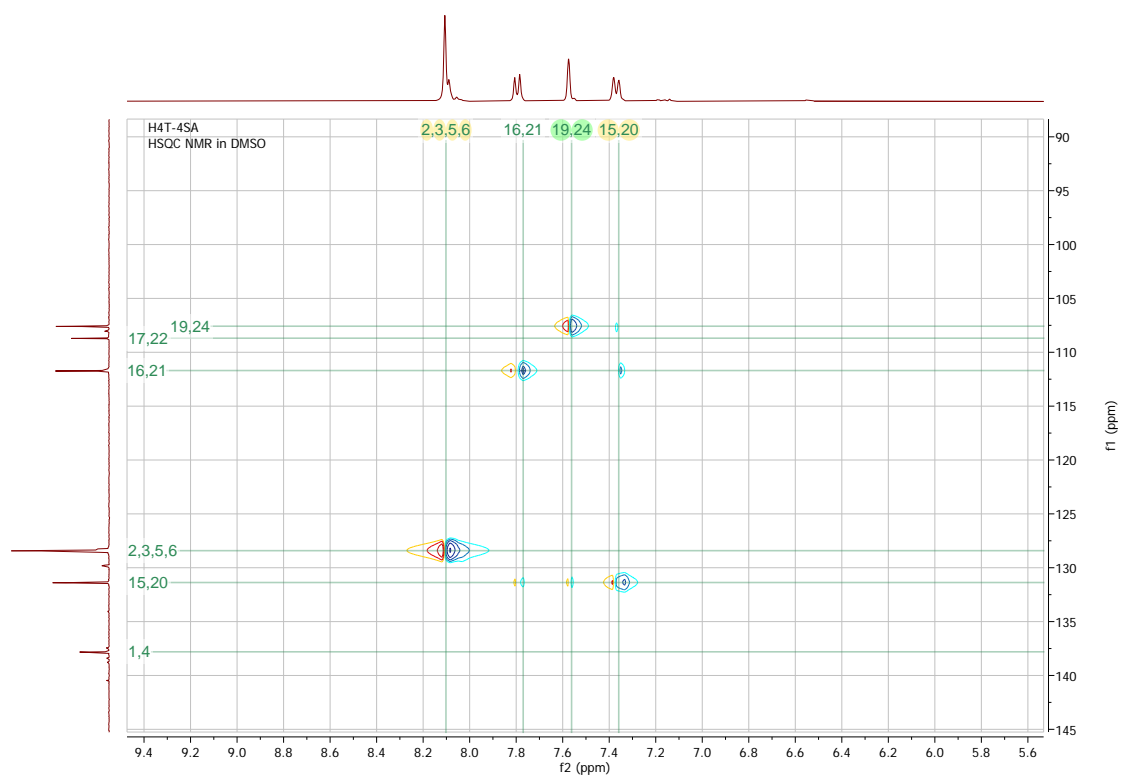
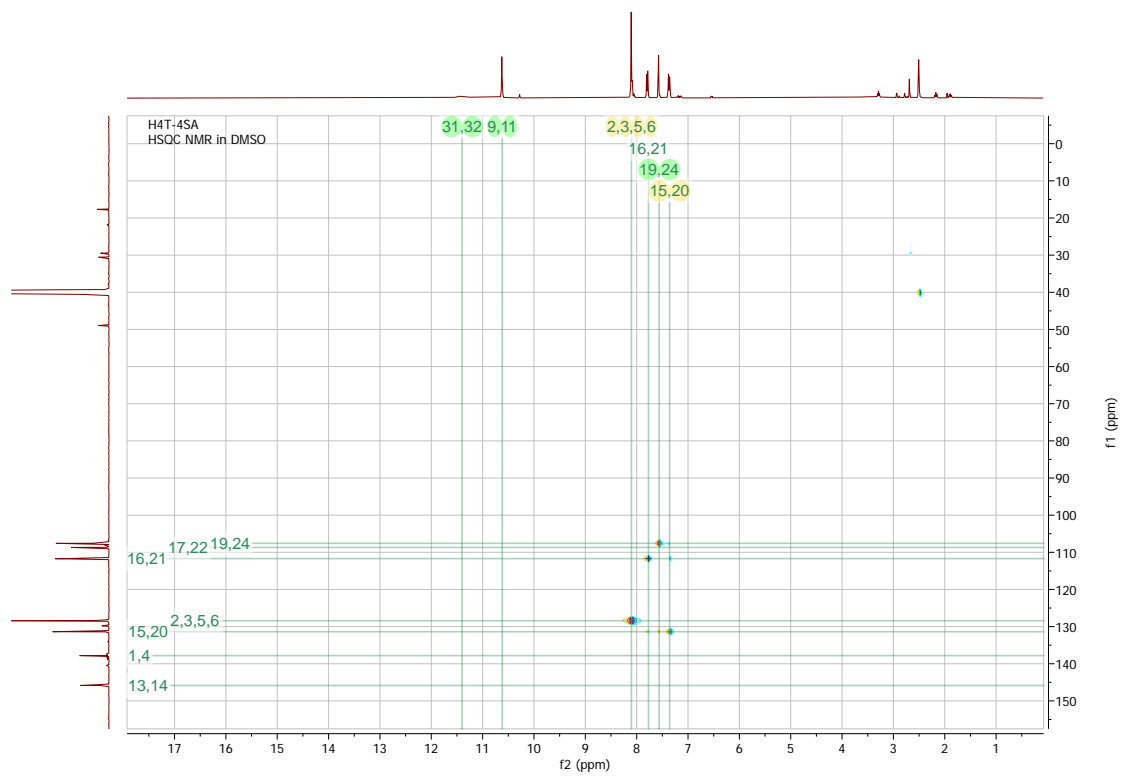
**Εικόνα Π 4. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω).**



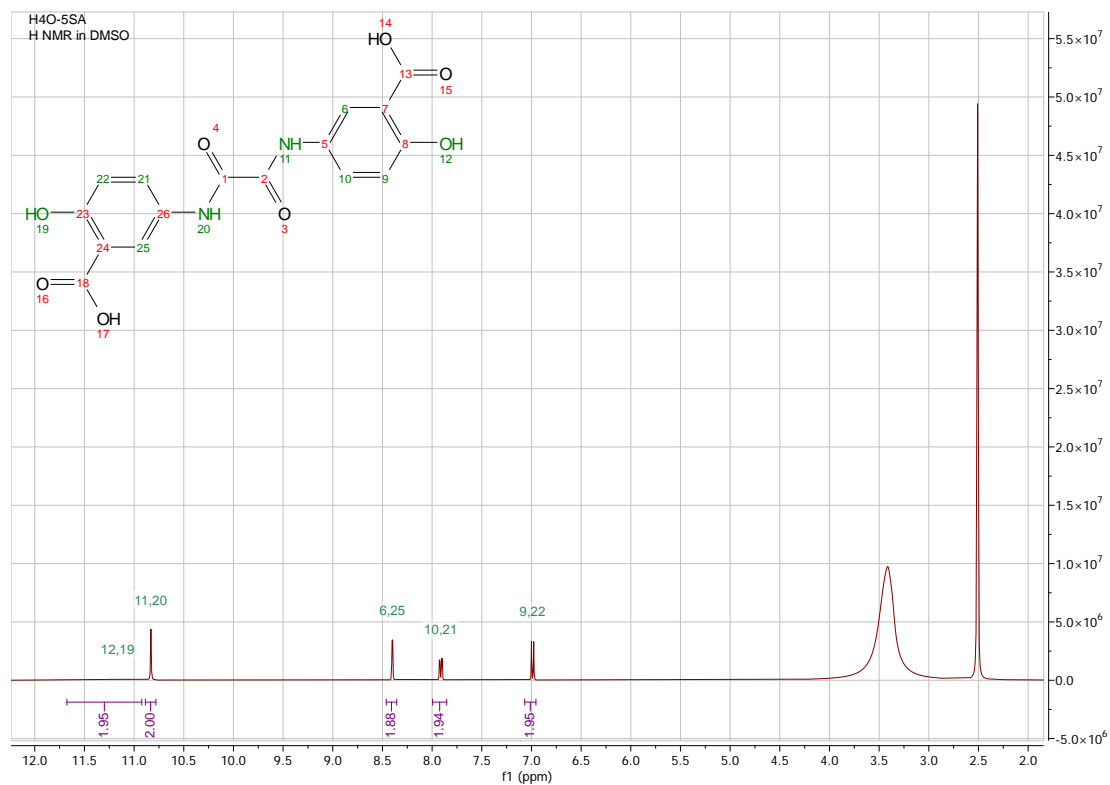
Εικόνα Π 5: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη Η<sub>4</sub>T-4SA.



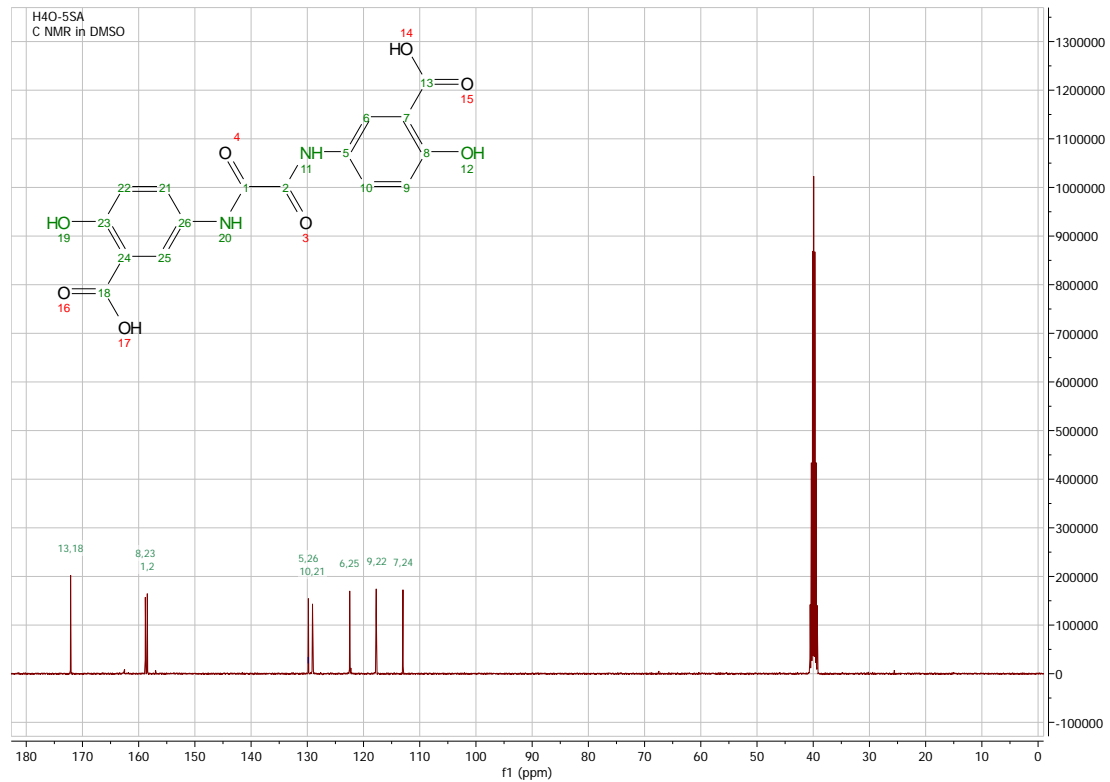
Εικόνα Π 6: Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη Η<sub>4</sub>T-4SA.



**Εικόνα Π 7. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω).**

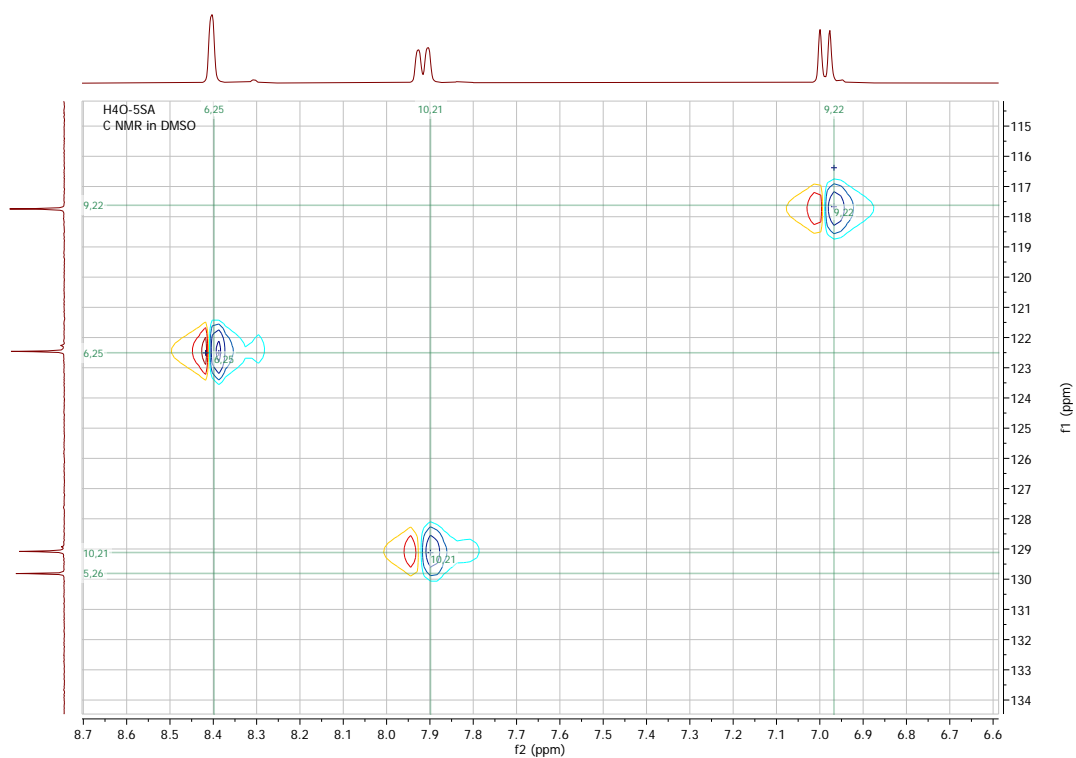
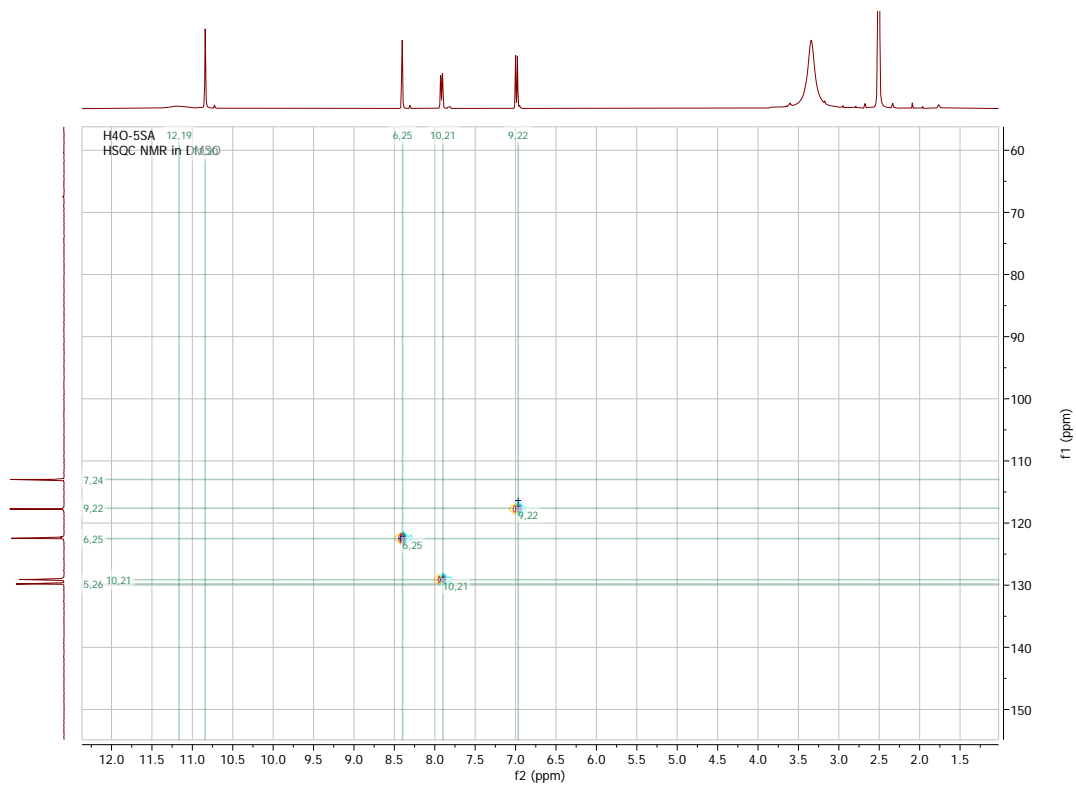


Εικόνα Π 8: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA.

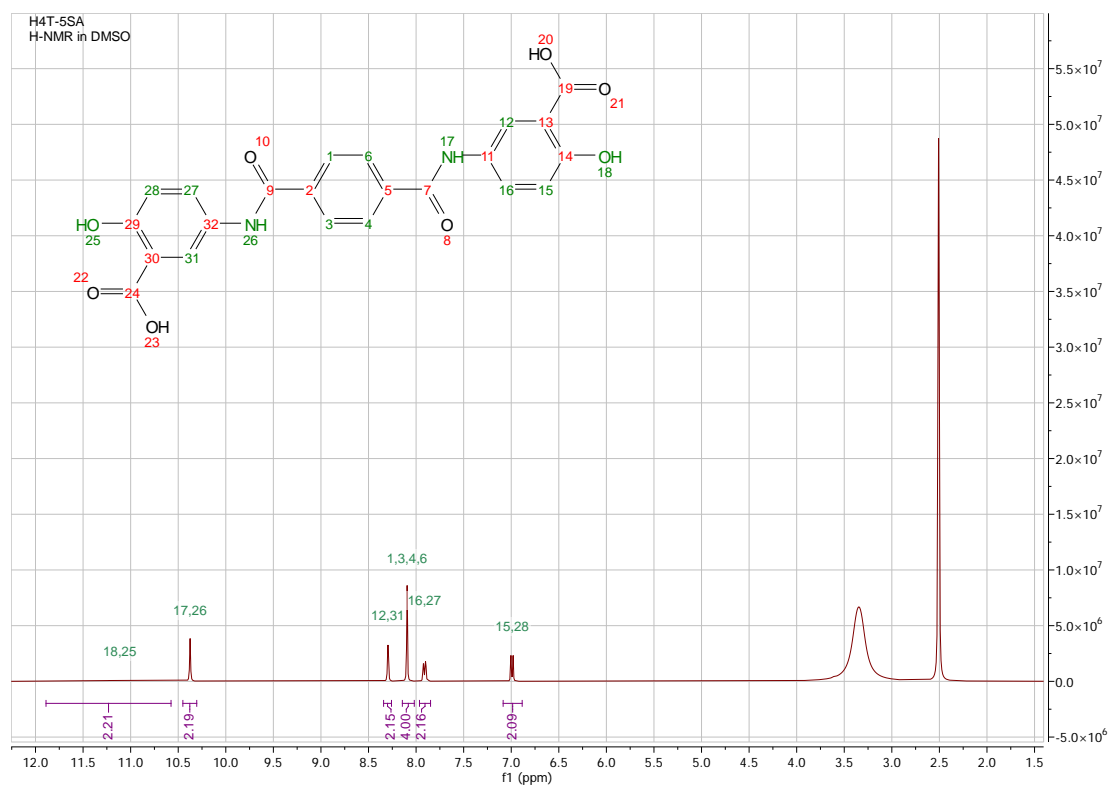


Εικόνα Π 9: Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA.

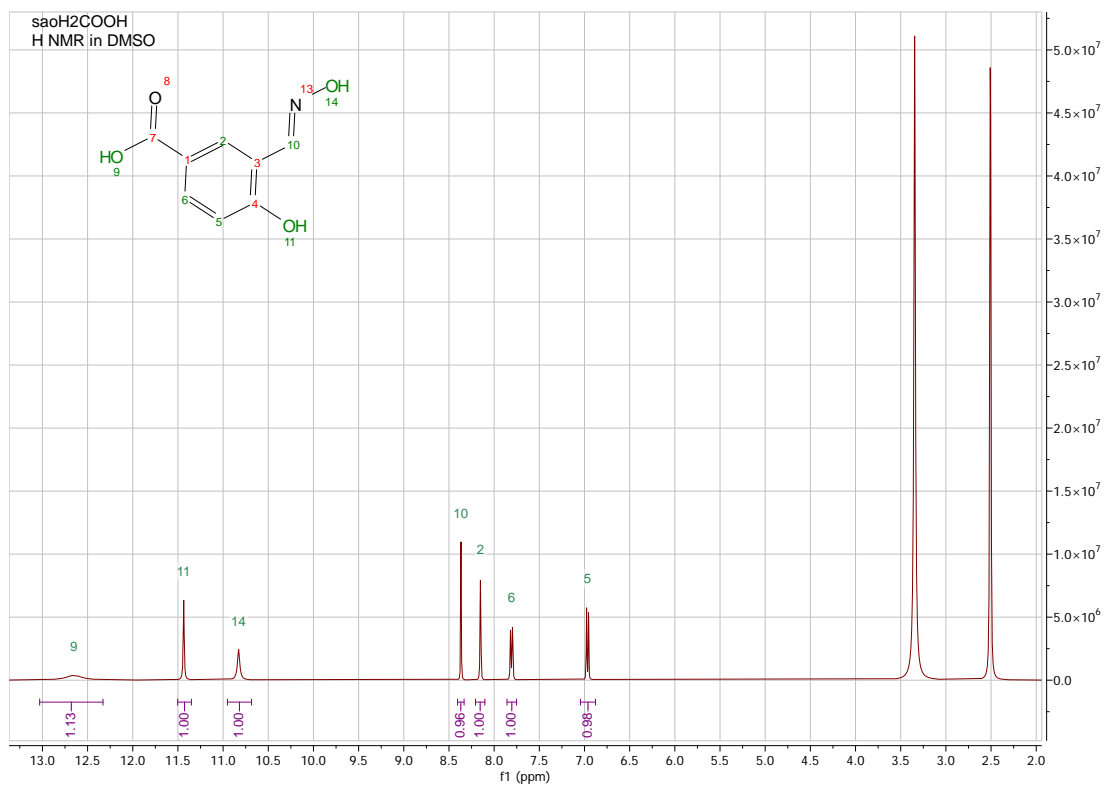




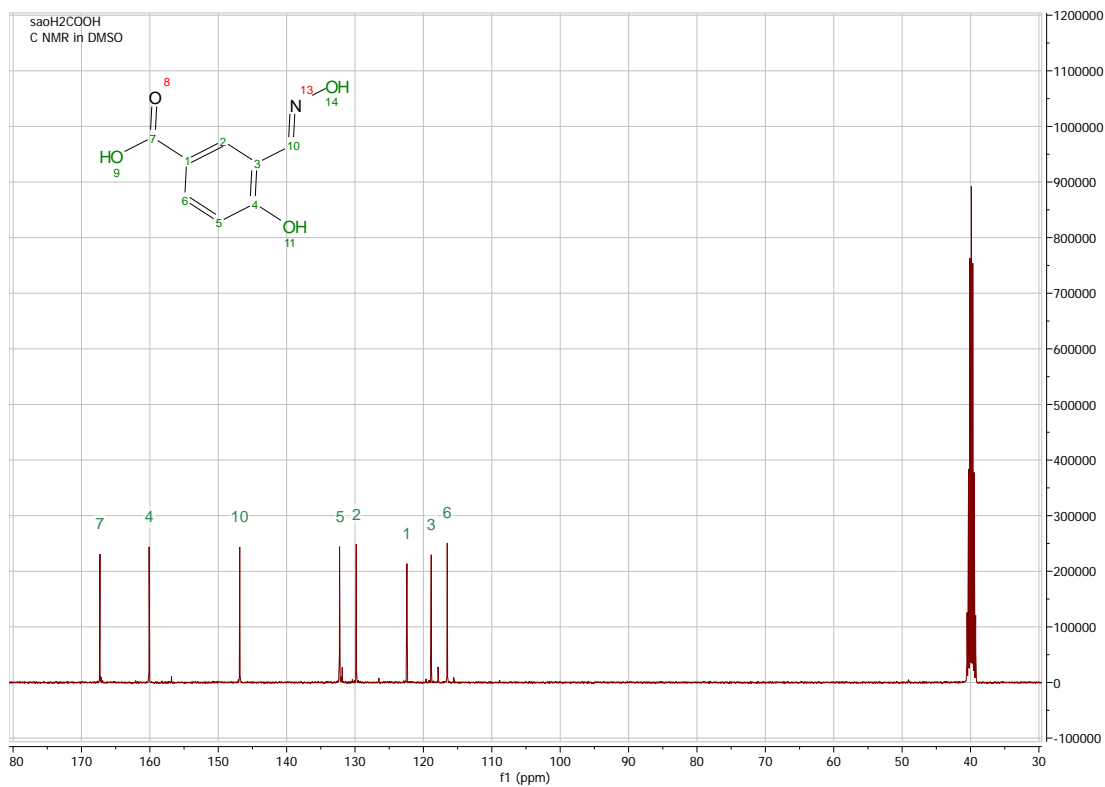
**Εικόνα Π 10. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-5SA, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω).**



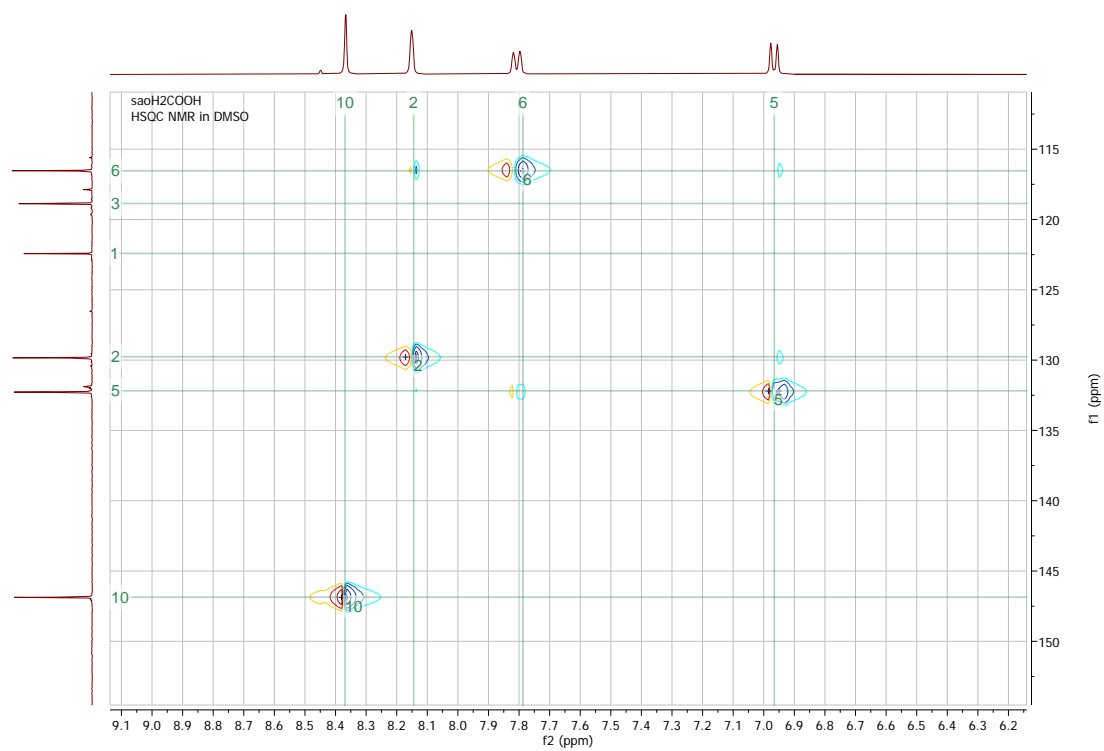
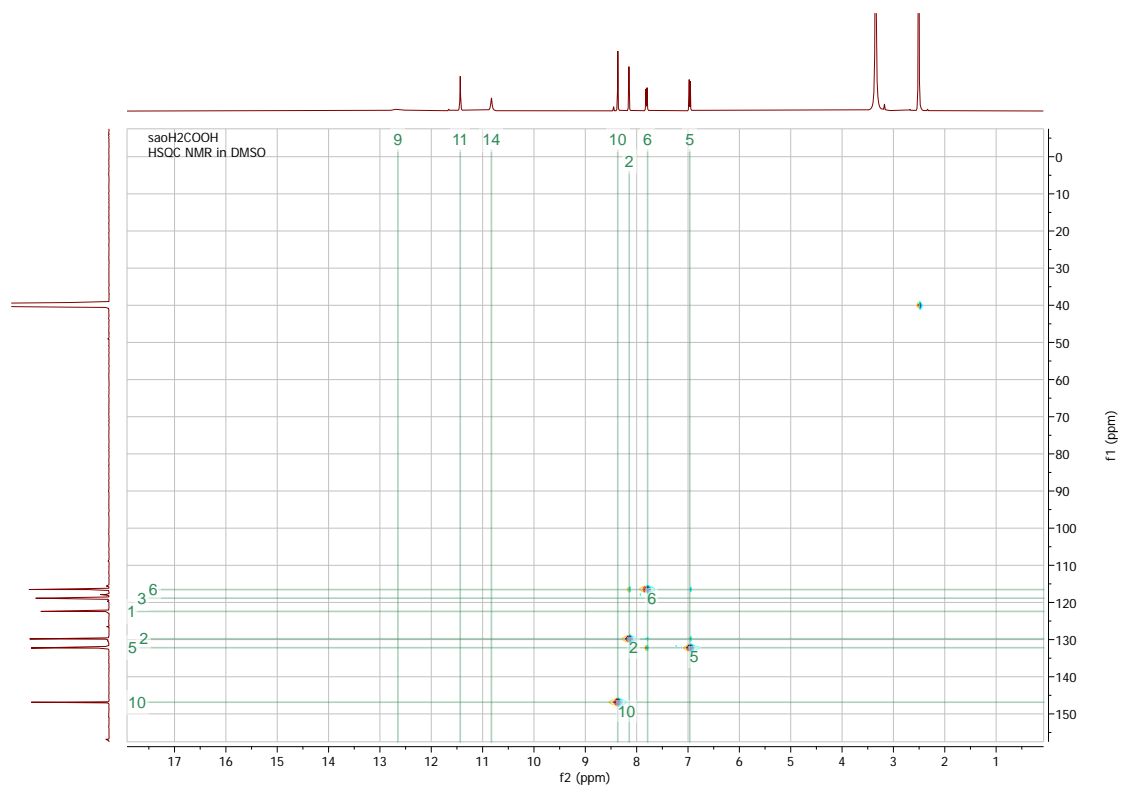
Εικόνα Π 11: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA.



Εικόνα Π 12: Φάσμα H-NMR για τον υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub>COOH.



Εικόνα Π 13. Φάσμα C-NMR για τον υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub>COOH.



**Εικόνα Π 14. Φάσματα HSQC-NMR για τον υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub>COOH, και εστίαση στην περιοχή των αρωματικών H-C (κάτω).**

## Πίνακες ταινιών από τα φάσματα υπερέθρου

Πίνακας Π 1. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>O-4SA.

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Δεσμός	Κλάση δεσμού
1700	Τάση	C=O	Καρβοξυλομάδα
1650	Τάση	C=O	Αμίδιο
1617	Κάμψη	N-H	Αμίδιο
1515	Κάμψη	O-H	Καρβοξυλομάδα
1300	Κάμψη	O-H	Φαινολική υδροξυλομάδα
1245	Τάση	C-N	Αρωματική αμίνη
1174	Τάση	C-O	Αρωματική αλκοόλη
786	Κάμψη	C-H	Αρωματικός δακτύλιος

Πίνακας Π 2. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-4SA.

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Δεσμός	Κλάση δεσμού
1690	Τάση	C=O	Καρβοξυλομάδα
1409	Κάμψη	O-H	Καρβοξυλομάδα
1318	Κάμψη	O-H	Φαινολική υδροξυλομάδα

**Πίνακας Π 3. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη H<sub>4</sub>T-5SA.**

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Δεσμός	Κλάση δεσμού
1672	Τάση	C=O	Καρβοξυλομάδα
1450	Κάμψη	O-H	Καρβοξυλομάδα
1325	Κάμψη	O-H	Φαινολική υδροξυλομάδα

**Πίνακας Π 4. Πίνακας χαρακτηριστικών ταινιών από τα φάσματα υπερέθρου του υποκαταστάτη saOH<sub>2</sub>COOH.**

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δόνησης	Δεσμός	Κλάση δεσμού
1674	Τάση	C=O	Καρβοξυλομάδα
1615	Τάση	C=N	Ιμίνη
1495	Κάμψη	O-H	Καρβοξυλομάδα
1390	Κάμψη	O-H	Φαινολική υδροξυλομάδα
1121	Τάση	C-O	Αρωματική αλκόλη

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Cronstedt, A. F. Akad. Handl. Stockholm. 120 (1756).
2. Schulten, A. de. Reproduction de la molybdénite. *Bull. la Société française Minéralogie* **12**, 545–546 (1889).
3. Löns, J. & Schulz, H. Strukturverfeinerung von Sodalith,  $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ . *Acta Crystallogr.* **23**, 434–436 (1967).
4. Pauling, L. the Structure of Some Sodium and Calcium Aluminosilicates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **16**, 453–459 (1930).
5. Taylor, W. H. The structure of analcite... *Zeits. Krist.* **74**, 1 (1930).
6. Leonard, R. J. The hydrothermal alteration of certain silicate minerals. *Econ. Geol.* **22**, 18–43 (1927).
7. Hoskins, B. F. & Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  and  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1546–1554 (1990).
8. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal- organic framework. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
9. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72**, 171–179 (2016).
10. Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. & Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . *Science*, **283**, 1148–1150 (1999).
11. Millange, F., Serre, C. & Férey, G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first  $\text{Cr}^{\text{III}}$  hybrid inorganic-organic microporous solids:  $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)\cdot(\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H})_x$ . *Chem. Commun.* **2**, 822–823 (2002).

12. Serre, C., Millange, F., Surblé, S. & Férey, G. A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 6285–6289 (2004).
13. Dziobkowski, C. T., Wroblewski, J. T. & Brown, D. B. Magnetic and Spectroscopic Properties of  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3 = \text{H}_2\text{O}$  or  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Direct Observation of the Thermal Barrier to Electron Transfer in a Mixed-Valence Complex. *Inorg. Chem.* **20**, 679–684 (1981).
14. Rosi, N. L., Kim, J., Eddaoudi, M., Chen, B., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504–1518 (2005).
15. Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to  $\text{CO}_2$  capture. *Science*, **319**, 939–943 (2008).
16. Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S. & Lillerud, K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13850–13851 (2008).
17. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Suh, M. P. & Reedijk, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85**, 1715–1724 (2013).
18. Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K. & Pastré, J. Metal-organic frameworks - Prospective industrial applications. *J. Mater. Chem.* **16**, 626–636 (2006).
19. Czaja, A. U., Trukhan, N. & Müller, U. Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1284–1293 (2009).
20. De Rosa, S., Giordano, G., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A. &



- Tropicchio, F. Chemical pretreatment of olive oil mill wastewater using a metal-organic framework catalyst. *J. Agric. Food Chem.* **53**, 8306–8309 (2005).
21. Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P. & Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chem. Rev.* **112**, 1105–1125 (2012).
  22. Lu, Z. Z., Zhang, R., Li, Y. Z., Guo, Z. J. & Zheng, H. G. Solvatochromic behavior of a nanotubular metal-organic framework for sensing small molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4172–4174 (2011).
  23. Diamantis, S. A., Margariti, A., Pournara, A. D., Papaefstathiou, G. S., Manos, M. J. & Lazarides, T. Luminescent metal-organic frameworks as chemical sensors: Common pitfalls and proposed best practices. *Inorg. Chem. Front.* **5**, 1493–1511 (2018).
  24. Douvali, A., Tshipis, A. C., Eliseeva, S. V., Petoud, S., Papaefstathiou, G. S., Malliakas, C. D., Papadas, I., Armatas, G. S., Margiolaki, I., Kanatzidis, M. G., Lazarides, T. & Manos, M. J. Turn-on luminescence sensing and real-time detection of traces of water in organic solvents by a flexible metal-organic framework. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 1651–1656 (2015).
  25. Guth, U., Vonau, W. & Zosel, J. Recent developments in electrochemical sensor application and technology - A review. *Meas. Sci. Technol.* **20**, (2009).
  26. Claussen, J. C., Kim, S. S., Haque, A. U., Artiles, M. S., Porterfield, D. M. & Fisher, T. S. Electrochemical glucose biosensor of platinum nanospheres connected by carbon nanotubes. *J. Diabetes Sci. Technol.* **4**, 312–319 (2010).
  27. Kokkinos, C., Economou, A., Pournara, A., Manos, M., Spanopoulos, I., Kanatzidis, M., Tziotzi, T., Petkov, V., Margariti, A., Oikonomopoulos, P. & Papaefstathiou, G. S. 3D-printed lab-in-a-syringe voltammetric cell based on a working electrode modified with a highly efficient Ca-MOF

- sorbent for the determination of Hg(II). *Sensors Actuators, B Chem.* **321**, 128508 (2020).
28. Margariti, A., Rapti, S., Katsenis, A. D., Friščić, T., Georgiou, Y., Manos, M. J. & Papaefstathiou, G. S. Cu<sup>2+</sup> sorption from aqueous media by a recyclable Ca<sup>2+</sup> framework. *Inorg. Chem. Front.* **4**, 773–781 (2017).
  29. Yang, Z., Zhong, Y., Zhou, X., Zhang, W., Yin, Y., Fang, W. & Xue, H. Metal-organic framework-based sensors for nitrite detection: a short review. *J. Food Meas. Charact.* **16**, 1572–1582 (2022).
  30. Chen, H., Yang, T., Liu, F. & Li, W. Electrodeposition of gold nanoparticles on Cu-based metal-organic framework for the electrochemical detection of nitrite. *Sensors Actuators, B Chem.* **286**, 401–407 (2019).
  31. Chen, B., Zhang, Y., Lin, L., Chen, H. & Zhao, M. Au nanoparticles @metal organic framework/polythionine loaded with molecularly imprinted polymer sensor: Preparation, characterization, and electrochemical detection of tyrosine. *J. Electroanal. Chem.* **863**, 114052 (2020).
  32. Zhang, D., Zhang, J., Zhang, R., Shi, H., Guo, Y., Guo, X., Li, S. & Yuan, B. 3D porous metal-organic framework as an efficient electrocatalyst for nonenzymatic sensing application. *Talanta* **144**, 1176–1181 (2015).
  33. Gorle, D. B., Ponnada, S., Kiai, M. S., Nair, K. K., Nowduri, A., Swart, H. C., Ang, E. H. & Nanda, K. K. Review on recent progress in metal-organic framework-based materials for fabricating electrochemical glucose sensors. *J. Mater. Chem. B* **9**, 7927–7954 (2021).
  34. Sun, Y., Li, Y., Wang, N., Xu, Q. Q., Xu, L. & Lin, M. Copper-based Metal-organic Framework for Non-enzymatic Electrochemical Detection of Glucose. *Electroanalysis* **30**, 474–478 (2018).
  35. Liu, Y., Zhang, Y., Chen, J. & Pang, H. Copper metal-organic framework nanocrystal for plane effect nonenzymatic electro-catalytic activity of glucose. *Nanoscale* **6**, 10989–10994 (2014).

36. Okada, K., Sawai, S., Ikigaki, K., Tokudome, Y., Falcaro, P. & Takahashi, M. Electrochemical sensing and catalysis using  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  coating electrodes from  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  films. *CrystEngComm* **19**, 4194–4200 (2017).
37. Xiao, X., Zheng, S., Li, X., Zhang, G., Guo, X., Xue, H. & Pang, H. Facile synthesis of ultrathin Ni-MOF nanobelts for high-efficiency determination of glucose in human serum. *J. Mater. Chem. B* **5**, 5234–5239 (2017).
38. Lu, W. & Wu, X. Ni-MOF nanosheet arrays: Efficient non-noble-metal electrocatalysts for non-enzymatic monosaccharide sensing. *New J. Chem.* **42**, 3180–3183 (2018).
39. Xuan, X., Qian, M., Pan, L., Lu, T., Han, L., Yu, H., Wan, L., Niu, Y. & Gong, S. A longitudinally expanded Ni-based metal-organic framework with enhanced double nickel cation catalysis reaction channels for a non-enzymatic sweat glucose biosensor. *J. Mater. Chem. B* **8**, 9094–9109 (2020).
40. Gumilar, G., Kaneti, Y. V., Henzie, J., Chatterjee, S., Na, J., Yulianto, B., Nugraha, N., Patah, A., Bhaumik, A. & Yamauchi, Y. General synthesis of hierarchical sheet/plate-like M-BDC (M = Cu, Mn, Ni, and Zr) metal-organic frameworks for electrochemical non-enzymatic glucose sensing. *Chem. Sci.* **11**, 3644–3655 (2020).
41. Zhang, X., Xu, Y. & Ye, B. An efficient electrochemical glucose sensor based on porous nickel-based metal organic framework/carbon nanotubes composite (Ni-MOF/CNTs). *J. Alloys Compd.* **767**, 651–656 (2018).
42. Lu, W., Qin, X., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O. & Sun, X. Facile synthesis of novel Ni(ii)-based metal-organic coordination polymer nanoparticle/reduced graphene oxide nanocomposites and their application for highly sensitive and selective nonenzymatic glucose sensing. *Analyst* **138**, 429–433 (2013).
43. Wang, Z., Gui, M., Asif, M., Yu, Y., Dong, S., Wang, H., Wang, W., Wang, F., Xiao, F. & Liu, H. A facile modular approach to the 2D oriented

- assembly MOF electrode for non-enzymatic sweat biosensors. *Nanoscale* **10**, 6629–6638 (2018).
44. Wen, Y., Meng, W., Li, C., Dai, L., He, Z., Wang, L., Li, M. & Zhu, J. Enhanced glucose sensing based on a novel composite Co<sup>II</sup>-MOF/Acb modified electrode. *Dalt. Trans.* **47**, 3872–3879 (2018).
  45. Wei, X., Guo, J., Lian, H., Sun, X. & Liu, B. Cobalt metal-organic framework modified carbon cloth/paper hybrid electrochemical button-sensor for nonenzymatic glucose diagnostics. *Sensors Actuators B Chem.* **329**, (2021).
  46. Xu, Z., Wang, Q., Zhangsun, H., Zhao, S., Zhao, Y. & Wang, L. Carbon cloth-supported nanorod-like conductive Ni/Co bimetal MOF: A stable and high-performance enzyme-free electrochemical sensor for determination of glucose in serum and beverage. *Food Chem.* **349**, (2021).
  47. Kaur, B., Prathap, M. U. A. & Srivastava, R. Synthesis of transition-metal exchanged nanocrystalline ZSM-5 and their application in electrochemical oxidation of glucose and methanol. *Chempluschem* **77**, 1119–1127 (2012).
  48. Meng, W., Wen, Y., Dai, L., He, Z. & Wang, L. A novel electrochemical sensor for glucose detection based on Ag@ZIF-67 nanocomposite. *Sensors Actuators, B Chem.* **260**, 852–860 (2018).
  49. Peng, X., Wan, Y., Wang, Y., Liu, T., Zou, P., Wang, X., Zhao, Q., Ding, F. & Rao, H. Flower-like Ni(II)-based Metal-organic Framework-decorated Ag Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Electrochemical Detection of Glucose. *Electroanalysis* **31**, 2179–2186 (2019).
  50. Shi, L., Zhu, X., Liu, T., Zhao, H. & Lan, M. Encapsulating Cu nanoparticles into metal-organic frameworks for nonenzymatic glucose sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **227**, 583–590 (2016).
  51. Kim, S. eun & Muthurasu, A. Metal-organic framework–assisted

- bimetallic Ni@Cu microsphere for enzyme-free electrochemical sensing of glucose. *J. Electroanal. Chem.* **873**, (2020).
52. Zhang, J., Chen, L. & Yang, K. In situ synthesis of CuO nanoparticles decorated hierarchical Ce-metal-organic framework nanocomposite for an ultrasensitive non-enzymatic glucose sensor. *Ionics (Kiel)*. **25**, 4447–4457 (2019).
  53. Kim, S. eun & Muthurasu, A. Highly Oriented Nitrogen-doped Carbon Nanotube Integrated Bimetallic Cobalt Copper Organic Framework for Non-enzymatic Electrochemical Glucose and Hydrogen Peroxide Sensor. *Electroanalysis* **33**, 1333–1345 (2021).
  54. Archana, V., Xia, Y., Fang, R. & Gnana Kumar, G. Hierarchical CuO/NiO-Carbon Nanocomposite Derived from Metal Organic Framework on Cello Tape for the Flexible and High Performance Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 6707–6719 (2019).
  55. Ma, X., Tang, K. lai, Yang, M., Shi, W. & Zhao, W. Metal-organic framework-derived yolk-shell hollow Ni/NiO@C microspheres for bifunctional non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide biosensors. *J. Mater. Sci.* **56**, 442–456 (2021).
  56. Zhang, X., Luo, J., Tang, P., Morante, J. R., Arbiol, J., Xu, C., Li, Q. & Fransaer, J. Ultrasensitive binder-free glucose sensors based on the pyrolysis of in situ grown Cu MOF. *Sensors Actuators, B Chem.* **254**, 272–281 (2018).
  57. Zhang, L., Ding, Y., Li, R., Ye, C., Zhao, G. & Wang, Y. Ni-Based metal-organic framework derived Ni@C nanosheets on a Ni foam substrate as a supersensitive non-enzymatic glucose sensor. *J. Mater. Chem. B* **5**, 5549–5555 (2017).
  58. Xu, X. L., Qi, C. Y., Hao, Z. D., Wang, H., Jiu, J. T., Liu, J. B., Yan, H. & Sugauma, K. The Surface Coating of Commercial LiFePO<sub>4</sub> by Utilizing ZIF-8 for High Electrochemical Performance Lithium Ion Battery. *Nano-*

- Micro Lett.* **10**, (2018).
59. Asadian, E., Shahrokhian, S. & Iraj Zad, A. Highly sensitive nonenzymatic glucose sensing platform based on MOF-derived NiCo LDH nanosheets/graphene nanoribbons composite. *J. Electroanal. Chem.* **808**, 114–123 (2018).
  60. Song, Y., Wei, C., He, J., Li, X., Lu, X. & Wang, L. Porous Co nanobeads/rGO nanocomposites derived from rGO/Co-metal organic frameworks for glucose sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **220**, 1056–1063 (2015).
  61. Yang, J., Ye, H., Zhang, Z., Zhao, F. & Zeng, B. Metal–organic framework derived hollow polyhedron  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  functionalized porous graphene for sensitive glucose sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **242**, 728–735 (2017).
  62. Zhang, Y., Xu, J., Xia, J., Zhang, F. & Wang, Z. MOF-Derived Porous  $\text{Ni}_2\text{P}$ /Graphene Composites with Enhanced Electrochemical Properties for Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39151–39160 (2018).
  63. Luo, Y., Wang, Q., Li, J., Xu, F., Sun, L., Bu, Y., Zou, Y., Kraatz, H. B. & Rosei, F. Tunable hierarchical surfaces of CuO derived from metal-organic frameworks for non-enzymatic glucose sensing. *Inorg. Chem. Front.* **7**, 1512–1525 (2020).
  64. Cheng, S., Gao, X., Delacruz, S., Chen, C., Tang, Z., Shi, T., Carraro, C. & Maboudian, R. In situ formation of metal-organic framework derived CuO polyhedrons on carbon cloth for highly sensitive non-enzymatic glucose sensing. *J. Mater. Chem. B* **7**, 4990–4996 (2019).
  65. Arul, P. & Abraham John, S. Electrodeposition of CuO from Cu-MOF on glassy carbon electrode: A non-enzymatic sensor for glucose. *J. Electroanal. Chem.* **799**, 61–69 (2017).
  66. Yu, C., Cui, J., Wang, Y., Zheng, H., Zhang, J., Shu, X., Liu, J., Zhang, Y. & Wu, Y. Porous HKUST-1 derived CuO/Cu<sub>2</sub>O shell wrapped Cu(OH)

- 2 derived CuO/Cu<sub>2</sub>O core nanowire arrays for electrochemical nonenzymatic glucose sensors with ultrahigh sensitivity. *Appl. Surf. Sci.* **439**, 11–17 (2018).
67. Kim, K., Kim, S., Lee, H. N., Park, Y. M., Bae, Y. S. & Kim, H. J. Electrochemically derived CuO nanorod from copper-based metal-organic framework for non-enzymatic detection of glucose. *Appl. Surf. Sci.* **479**, 720–726 (2019).
68. Zhou, Y., Li, J., Wang, S., Zhang, J. & Kang, Z. From MOF membrane to 3D electrode: a new approach toward an electrochemical non-enzymatic glucose biosensor. *J. Mater. Sci.* **52**, 12089–12097 (2017).
69. Chen, J., Xu, Q., Shu, Y. & Hu, X. Synthesis of a novel Au nanoparticles decorated Ni-MOF/Ni/NiO nanocomposite and electrocatalytic performance for the detection of glucose in human serum. *Talanta* **184**, 136–142 (2018).
70. Priolisi, O., Fabrizi, A., Deon, G., Bonollo, F. & Cattini, S. Morphology evolution of gold nanoparticles as function of time, temperature, and Au<sup>(III)</sup>/sodium ascorbate molar ratio. *J. Nanoparticle Res.* **18**, 1–13 (2016).
71. Zhang, L., Wang, N., Cao, P., Lin, M., Xu, L. & Ma, H. Electrochemical non-enzymatic glucose sensor using ionic liquid incorporated cobalt-based metal-organic framework. *Microchem. J.* **159**, (2020).
72. Zhang, E., Xie, Y., Ci, S., Jia, J. & Wen, Z. Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanododecahedra for nonenzymatic glucose biosensor and biofuel cell. *Biosens. Bioelectron.* **81**, 46–53 (2016).
73. Haldorai, Y., Choe, S. R., Huh, Y. S. & Han, Y. K. Metal-organic framework derived nanoporous carbon/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite electrode as a sensing platform for the determination of glucose and high-performance supercapacitor. *Carbon N. Y.* **127**, 366–373 (2018).
74. Han, C., Nie, L., Han, X., Zhuang, X., Zhang, J., Rui, Y. & Meng, W. A good-performance glucose sensor fabricated via rationally designing a

- new cobalt-metal-organic framework precursor. *New J. Chem.* **44**, 14896–14905 (2020).
75. Abrori, S. A., Septiani, N. L. W., Nugraha, Anshori, I., Suyatman, Suendo, V. & Yulianto, B. Metal-organic-framework febdc-derived Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for non-enzymatic electrochemical detection of glucose. *Sensors (Switzerland)* **20**, 1–16 (2020).
76. Moyer, J., Wilson, D., Finkelshtein, I., Wong, B. & Potts, R. Correlation between sweat glucose and blood glucose in subjects with diabetes. *Diabetes Technol. Ther.* **14**, 398–402 (2012).
77. Koizumi, H., Osaki, K. & Watanabé, T. Crystal structure of cupric benzoate trihydrate Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 117–124 (1963).
78. Phetmung, H. & Nucharoen, A. Synthesis, structure, spectroscopy, thermal analysis and electron spin resonance of classical paddle–wheel binuclear and unusual polynuclear copper(II) compounds with benzoate and salicylamide. *Polyhedron* **173**, 114121 (2019).
79. Z. Kangjing, Z. Chengming, C. Xing & Tongbao, Y. C. K. Crystal and molecular structure of bis(2-Hydroxyacetophenoximato) copper(II). *Chinese Sci. Bull.* **30**, 1484–1489 (1985).
80. Lalia-Kantouri, M., Uddin, M., Hadjikostas, C. C., Papanikolas, H., Palios, G., Anagnostis, S. & Anesti, V. Synthesis and spectroscopic investigation of mixed-ligand copper chelates containing 2-hydroxyaryloximes and N-disubstituted dithiocarbamates. Crystal and molecular structure of trans-bis[propanone, 1-(2-hydroxy-phenyl)oximato] copper(II). *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **623**, 1983–1990 (1997).
81. Zhang, Z. H., Wang, Q., Xue, D. X. & Bai, J. Syntheses, Structures and Sorption Properties of Three Isoreticular Trinuclear Indium-Based Amide-Functionalized Metal–Organic Frameworks. *Chem. - An Asian J.* **14**, 3603–3610 (2019).
82. Inglis, R., Jones, L. F., Milios, C. J., Datta, S., Collins, A., Parsons, S.,



- Wernsdorfer, W., Hill, S., Perlepes, S. P., Piligkos, S. & Brechin, E. K. Attempting to understand (and control) the relationship between structure and magnetism in an extended family of Mn<sub>6</sub> single-molecule magnets. *Dalt. Trans.* 3403–3412 (2009) doi:10.1039/b822235e.
83. Nguyen, B. T., Nguyen, H. L., Nguyen, T. C., Cordova, K. E. & Furukawa, H. High Methanol Uptake Capacity in Two New Series of Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Adsorption-Driven Heat Pump Applications. *Chem. Mater.* **28**, 6243–6249 (2016).
84. Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. & Proserpio, D. M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro. *Cryst. Growth Des.* **14**, 3576–3586 (2014).
85. Lammert, M., Wharmby, M. T., Smolders, S., Bueken, B., Lieb, A., Lomachenko, K. A., De Vos, D. & Stock, N. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: Synthesis, properties and redox catalytic activity. *Chem. Commun.* **51**, 12578–12581 (2015).
86. Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65**, 148–155 (2009).
87. Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71**, 3–8 (2015).
88. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71**, 3–8 (2015).
89. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **42**, 339–341 (2009).
90. M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, M. P. A. and & Alvarez, S. SHAPE, v.2.1: Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. *Univ. Barcelona Barcelona, Spain* 1–35 (2013).
91. Zhou, W., He, Q., Ye, H., Ye, C., Wu, X. & Chu, J. Recent advances in

- flexible sweat glucose biosensors. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **54**, 423001 (2021).
92. Balasubramanian, P., Annalakshmi, M., Chen, S. M. & Chen, T. W. Ultrasensitive non-enzymatic electrochemical sensing of glucose in noninvasive samples using interconnected nanosheets-like NiMnO<sub>3</sub> as a promising electrocatalyst. *Sensors Actuators, B Chem.* **299**, (2019).
93. Anderson, K., Poulter, B., Dudgeon, J., Li, S. E. & Ma, X. A highly sensitive nonenzymatic glucose biosensor based on the regulatory effect of glucose on electrochemical behaviors of colloidal silver nanoparticles on MoS<sub>2</sub>. *Sensors (Switzerland)* **17**, (2017).
94. Yang, M. H., Jeong, J. M., Lee, K. G., Kim, D. H., Lee, S. J. & Choi, B. G. Hierarchical porous microspheres of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@graphene with enhanced electrocatalytic performance for electrochemical biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **89**, 612–619 (2017).
95. Prabhakaran, A. & Nayak, P. Surface Engineering of Laser-Scribed Graphene Sensor Enables Non-Enzymatic Glucose Detection in Human Body Fluids. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 391–398 (2020).
96. Yang, B., Yu, Y., Qiao, J., Yuan, L. & Hu, X. Solution plasma method direct synthesis of Au/CuO nanoparticles for glucose enzyme-free detection. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **31**, 12983–12990 (2020).
97. Tehrani, F. & Bavarian, B. Facile and scalable disposable sensor based on laser engraved graphene for electrochemical detection of glucose. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
98. Wang, D., Cai, D., Huang, H., Liu, B., Wang, L., Liu, Y., Li, H., Wang, Y., Li, Q. & Wang, T. Non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on NiMoO<sub>4</sub> nanorods. *Nanotechnology* **26**, (2015).
99. Toi, P. T., Trung, T. Q., Dang, T. M. L., Bae, C. W. & Lee, N. E. Highly Electrocatalytic, Durable, and Stretchable Nanohybrid Fiber for On-Body Sweat Glucose Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 10707–10717 (2019).

100. Wang, Z., Dong, S., Gui, M., Asif, M., Wang, W., Wang, F. & Liu, H. Graphene paper supported MoS<sub>2</sub> nanocrystals monolayer with Cu submicron-buds: High-performance flexible platform for sensing in sweat. *Anal. Biochem.* **543**, 82–89 (2018).
101. Wang, C., Duan, W., Xing, L., Xiahou, Y., Du, W. & Xia, H. Fabrication of Au aerogels with {110}-rich facets by size-dependent surface reconstruction for enzyme-free glucose detection. *J. Mater. Chem. B* **7**, 7588–7598 (2019).
102. Gao, Y., Yang, F., Yu, Q., Fan, R., Yang, M., Rao, S., Lan, Q., Yang, Z. & Yang, Z. Three-dimensional porous Cu@Cu<sub>2</sub>O aerogels for direct voltammetric sensing of glucose. *Microchim. Acta* **186**, (2019).
103. Amin, B. G., Masud, J. & Nath, M. A non-enzymatic glucose sensor based on a CoNi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>/rGO nanocomposite with ultrahigh sensitivity at low working potential. *J. Mater. Chem. B* **7**, 2338–2348 (2019).
104. Khoshroo, A., Sadrjavadi, K., Taran, M. & Fattahi, A. Electrochemical system designed on a copper tape platform as a nonenzymatic glucose sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **325**, (2020).
105. Grochowska, K., Ryl, J., Karczewski, J., Śliwiński, G., Cenian, A. & Siuzdak, K. Non-enzymatic flexible glucose sensing platform based on nanostructured TiO<sub>2</sub> – Au composite. *J. Electroanal. Chem.* **837**, 230–239 (2019).
106. Olejnik, A., Siuzdak, K., Karczewski, J. & Grochowska, K. A Flexible Nafion Coated Enzyme-free Glucose Sensor Based on Au-dimpled Ti Structures. *Electroanalysis* **32**, 323–332 (2020).
107. Vasiliou, F., Plessas, A. K., Economou, A., Thomaidis, N., Papaefstathiou, G. S. & Kokkinos, C. Graphite paste sensor modified with a Cu<sup>(II)</sup>-complex for the enzyme-free simultaneous voltammetric determination of glucose and uric acid in sweat. *J. Electroanal. Chem.* **917**, 116393 (2022).
108. Bill, E., Krebs, C., Winter, M., Gerdan, M., Trautwein, A. X., Flörke, U.,

- Haupt, H. J. & Chaudhuri, P. A triangular iron(III) complex potentially relevant to iron(III)-binding sites in ferreascidin. *Chem. - A Eur. J.* **3**, 193–201 (1997).
109. Milios, C. J., Inglis, R., Vinslava, A., Bagai, R., Wernsdorfer, W., Parsons, S., Perlepes, S. P., Christou, G. & Brechin, E. K. Toward a magnetostructural correlation for a family of Mn<sub>6</sub> SMMs. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12505–12511 (2007).
110. Inglis, R., Taylor, S. M., Jones, L. F., Papaefstathiou, G. S., Perlepes, S. P., Datta, S., Hill, S., Wernsdorfer, W. & Brechin, E. K. Twisting, bending, stretching: Strategies for making ferromagnetic [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>] triangles. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 9157–9168 (2009) doi:10.1039/b911820a.
111. Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A. & Murray, K. S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes. *J. Comput. Chem.* **34**, 1164–1175 (2013).