

ABSTRACT

The current state of art in synthetic materials chemistry lacks mechanistic understanding in terms of the formation of a crystal from soluble molecular species. This, thereby, creates a bottleneck in terms of designing synthesis of novel functional materials with desirable properties. The importance of retrosynthetic analysis via literature mining, in investigating the structural landscape of a set of molecular building blocks is highlighted. This approach facilitates the qualitative development of crystallization phase diagrams. Such techniques are necessary in absence of actual phase boundaries and phase equilibria, unattainable due to experimental limitations, to understand formation of a crystalline solid from soluble molecular species under given experimental condition. To be able to rationalize changes in crystal structures as a function of synthetic variables, the judicious choice of a set of molecular building blocks is eminent such that the variations in their atomic connectivity must provide the compositional diversity to be able to assess the consequences of reaction variables on structure and in turn property. Thus, Polyoxomolybdates (POMos), were used as the primary building blocks in the study. These discrete anionic molecular analogues of bulk oxides were paired with lanthanide cations. The choice was eminent not only because of the multitude of applications envisaged using multifunctional materials and the relative rarity such materials in the literature but also to understand the changes in the final crystal structures owing to the decreasing size of the lanthanide ions along the series. Among the POMo clusters, the Anderson-Evans cluster was chosen as the primary polyoxometalate anion in this study owing to its robustness and structural versatility as well as due to the fact that the hexamolybdo(VI)chromate(III) type of this cluster (i.e. with Cr^{3+} as the heteroatom) is a molecular analogue of ruby. However, an earlier investigation from our group had reported the quenching of luminescence of Ln^{3+} cations when coordinated with the Anderson-Evans cluster. To probe this

further, we set out to investigate the structural landscape of ‘Ln³⁺-Anderson-Evans⁻-sol’ system. In **Chapter II**, using a systematic synthetic protocol, modified via literature analysis as well as experimental experience, we were able to isolate a series of solids where lanthanide-aquo complex was coordinated to the Anderson-Evans cluster (with both optically active Cr³⁺ and optically silent Al³⁺ as heteroatom). An interesting observation made during this study was that heavier lanthanides, due to their smaller size, preferred a slightly different crystal structure (**Series IIb**) wherein a pair of octa-coordinated lanthanide hydrate complexes compared to lighter lanthanides that exhibited a 1D-chain (**Series IIa**). However, the similarity in the intermolecular interaction patterns made clear that the changes manifested in the structure of larger (La-Ho) and smaller (Er-Lu) lanthanides are due to the decrease in the size of the lanthanide cations. Photoluminescence (PL) of single crystals of all chromium molybdates including those with optically active Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ and Dy³⁺ ions was dominated by a ruby-like emission in contrast to characteristic lanthanide emissions in corresponding aluminium analogues. Our results suggested a possible energy transfer from 4*f* levels of lanthanide ions to 3*d* levels of chromium(III), causing the quenching of lanthanide emission when it is coordinated with chromium molybdates. **Chapter III** describes the effect of changing the solvent used to solubilize lanthanide precursor from water to DMSO. The choice was dictated by its ligating nature, reasonable polarity, miscibility with water and a higher affinity for Ln³⁺ than water. Also, the number of Anderson-Evans based POMos with DMSO as part of the solid were only a handful. There was a need to isolate Ln³⁺ containing Cr³⁺-Anderson-Evans cluster-based solids wherein lanthanide was not coordinated to the cluster. Our modified synthetic protocol resulted in the crystallization of two different concomitant series from the supramolecular aggregation of {Ln(DMSO)₄(H₂O)₄} and {Cr(OH)₆Mo₆O₁₈}: (i) A 0D solid of the composition {Ln(DMSO)₄(H₂O)₄} {Cr(OH)₆Mo₆O₁₈}.DMSO (**Series IIIa**) where Ln=La,

Ce and Pr and (ii) 1D chain of the composition, $[\{\text{Ln}(\text{DMSO})_4\}\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}].2\text{DMSO}.2\text{H}_2\text{O}$ (**Series IIIb**) where Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Tb. Interestingly, in **Series IIIa**, the building block is a discrete lanthanide solvated POMo complex of 1:1 stoichiometry whereas in **Series IIIb**, lanthanide solvate is coordinated to the chromium molybdate cluster forming 1D chain. However, we succeeded in growing **Series IIIb** only with aluminum-based cluster. **Chapter IV** reports the consequence of changing the solvent from DMSO to DMF along with the change of molybdenum source from $\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ to K_2MoO_4 , which led to the isolation of another series of isostructural solids, $\{\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}.y\text{H}_2\text{O}$ where X=Al, Cr (**Series IVb**). These 0D solids are significantly different from **Series IIIa** where the complex, $\{\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}^{3+}$ is not coordinated but H-bonded to the POMo cluster, $\{\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ as desired. As expected, PL of Cr^{3+} analogues showed emission from both optically active lanthanides as well as the chromium containing cluster. These results corroborated from our earlier observation and supported the hypothesis that quenching of lanthanide luminescence resulted as a consequence of its coordination with the cluster providing a pathway for energy transfer from Ln^{3+} to Cr^{3+} . **Chapter V** reports the observation of a competing phase containing β -octamolybdate of the composition $[\{\text{Ln}(\text{DMSO})_x(\text{H}_2\text{O})_y\}\{\text{NaMo}_8\text{O}_{26}\}]$ (**Series Va**) when DMSO was used as a solvent (**Chapter III**). Here, we report various β - Mo_8O_{26} containing solids isolated when the heteroatoms Cr^{3+} or Al^{3+} were absent under our reaction condition. **Appendix A** details the effect of temperature under hydrothermal/solvothermal conditions, which led to the isolation of a series of solids with the composition $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}\{\text{LnMo}_{12}\text{O}_{42}\}].y\text{H}_2\text{O}$ (**Series A2**). The solid is built of two different POMo anions, namely, Anderson-Evans cluster, $\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}^{3-}$ and Dexter-Silverton cluster, $\{\text{Ln}^{\text{III}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}\}^{9-}$. Solids of the **Series A2** represent a rare class of POM based

solids where two different POMo architectures are connected to each other through a pair of lanthanide complex via coordinate bonds, extending into a 1D chain. **Appendix B** reports the structure and characterization of two concomitant solids made of two different clusters, i.e., “extended octamolybdate”, $\{\text{Mo}_8\text{O}_{27}\}^{6-}$, and an “isopoly-Keggin” $\{\text{Mo}^{\text{VI}}_{12.5}\text{O}_{40}\}^{5-}$, isolated in the presence of imidazole, a weak organic base. The observation of these two solids supported the idea that certain clusters tend to form in preference to the reaction medium – aqueous or non-aqueous media, as evident in the crystal structure databases.

Investigating the structural landscape of a set of molecular building blocks for correlation of structure with property has been the modus-operandi in materials synthesis. However, only a few studies focussed on the aspect of correlating synthesis with structure, which is vital in being able to design synthesis for targeted materials with desired properties. Hence, deliberate attempts were made such that there are minimal deviations in synthetic conditions among the various series of solids reported. In-situ generation of the POMo clusters from a one-pot synthesis was emphasized as it facilitated synthesis-structure-function correlation.

सार

सिंथेटिक सामग्री रसायन विज्ञान में कला की वर्तमान स्थिति में घुलनशील आणविक प्रजातियों से क्रिस्टल के निर्माण के संदर्भ में यंत्रवत समझ का अभाव है। इस प्रकार, वांछनीय गुणों के साथ उपन्यास कार्यात्मक सामग्री के संश्लेषण को डिजाइन करने के मामले में यह एक बाधा उत्पन्न करता है। आणविक बिल्डिंग ब्लॉक्स के एक सेट के संरचनात्मक परिदृश्य की जांच में साहित्य खनन के माध्यम से रेट्रोसिंथेटिक विश्लेषण के महत्व पर प्रकाश डाला गया है। यह दृष्टिकोण क्रिस्टलीकरण चरण आरेखों के गुणात्मक विकास की सुविधा प्रदान करता है। ऐसी तकनीकें वास्तविक चरण सीमाओं और चरण संतुलन के अभाव में आवश्यक हैं, प्रयोगात्मक सीमाओं के कारण अप्राप्य, दी गई प्रयोगात्मक स्थिति के तहत घुलनशील आणविक प्रजातियों से क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ के गठन को समझने के लिए। सिंथेटिक चर के एक समारोह के रूप में क्रिस्टल संरचनाओं में परिवर्तन को युक्तिसंगत बनाने में सक्षम होने के लिए, आणविक बिल्डिंग ब्लॉक्स के एक सेट का विवेकपूर्ण विकल्प इस तरह से प्रख्यात है कि उनकी परमाणु कनेक्टिविटी में भिन्नता प्रतिक्रिया के परिणामों का आकलन करने में सक्षम होने के लिए संरचनागत विविधता प्रदान करती है। संरचना और बदले में संपत्ति पर चर। इस प्रकार, पोलि-ओक्सो-मेटलतेस (POMos) का उपयोग अध्ययन में प्राथमिक बिल्डिंग ब्लॉक्स के रूप में किया गया था। बल्क ऑक्साइड के इन असतत आयनिक आणविक एनालॉग्स को लैथेनाइड उद्धरणों के साथ जोड़ा गया था। यह विकल्प न केवल बहु-कार्यात्मक सामग्रियों और साहित्य में ऐसी सामग्री की सापेक्ष दुर्लभता का उपयोग करने वाले अनुप्रयोगों की भीड़ के कारण प्रसिद्ध था, बल्कि

श्रृंखला के साथ लैंथेनाइड आयनों के घटते आकार के कारण अंतिम क्रिस्टल संरचनाओं में परिवर्तन को समझने के लिए भी था। पोमो समूहों के बीच, एंडरसन-इवांस क्लस्टर को इस अध्ययन में प्राथमिक पॉलीऑक्सोमेटलेट आयन के रूप में चुना गया था, इसकी मजबूती और संरचनात्मक बहुमुखी प्रतिभा के साथ-साथ इस तथ्य के कारण कि इस क्लस्टर के हेक्सामोलिब्डो (VI) क्रोमेट (III) प्रकार (यानी। Cr^{3+} हेटेरोएटम के रूप में) माणिक का एक आणविक एनालॉग है। हालाँकि, हमारे समूह की एक पहले की जाँच ने एंडरसन-इवांस क्लस्टर के साथ समन्वित होने पर Ln^{3+} उद्धरणों के ल्यूमिनेसेंस के शमन की सूचना दी थी। इसकी और जांच करने के लिए, हम 'Ln³⁺-अन्देर्सन्-एवान्स-विलायक' प्रणाली के संरचनात्मक परिदृश्य की जांच करने के लिए निकल पड़े।

अध्याय II में, एक व्यवस्थित सिंथेटिक प्रोटोकॉल का उपयोग करते हुए, साहित्य विश्लेषण के साथ-साथ प्रयोगात्मक अनुभव के माध्यम से संशोधित, हम ठोस पदार्थों की एक सीरीज़ को अलग करने में सक्षम थे जहाँ लैंथेनाइड-एका कॉम्प्लेक्स को एंडरसन-इवांस क्लस्टर (वैकल्पिक रूप से सक्रिय Cr^{3+} और वैकल्पिक रूप से दोनों के साथ) के साथ समन्वयित किया गया था। मूक Al^{3+} हेटेरोएटम के रूप में। इस अध्ययन के दौरान किया गया एक दिलचस्प अवलोकन यह था कि भारी लैंथेनाइड्स, उनके छोटे आकार के कारण, थोड़ा अलग क्रिस्टल संरचना (सीरीज़ IIb) को पसंद करते थे, जिसमें लाइटर लैंथेनाइड्स की तुलना में ऑक्टा-समन्वित लैंथेनाइड हाइड्रेट कॉम्प्लेक्स की एक जोड़ी 1D-श्रृंखला (सीरीज़ IIa) प्रदर्शित करती थी। हालांकि, इंटरमॉलिक्युलर इंटरैक्शन पैटर्न में समानता ने स्पष्ट किया कि बड़े (La-Ho) और छोटे (Er-Lu) लैंथेनाइड्स की संरचना में प्रकट परिवर्तन लैंथेनाइड के आकार में कमी के कारण हैं। ऑप्टिकल रूप से सक्रिय Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} और Dy^{3+} आयनों सहित सभी क्रोमियम मोलिब्डेट्स के एकल क्रिस्टल की फोटोल्यूमिनेसेंस (PL) संबंधित एल्यूमीनियम एनालॉग्स में विशेषता लैंथेनाइड उत्सर्जन के विपरीत रूबी जैसे उत्सर्जन का प्रभुत्व था। हमारे परिणामों ने लैंथेनाइड आयनों के 4f स्तरों से क्रोमियम (III) के 3d स्तरों तक एक संभावित

ऊर्जा हस्तांतरण का सुझाव दिया, जिससे क्रोमियम मोलिब्डेट्स के साथ समन्वयित होने पर लैंथेनाइड उत्सर्जन का शमन होता है। अध्याय III लैंथेनाइड अग्रदूत को पानी से डीएमएसओ में घोलने के लिए उपयोग किए जाने वाले विलायक को बदलने के प्रभाव का वर्णन करता है। पसंद इसकी बंधन प्रकृति, उचित ध्रुवता, पानी के साथ गलतता और पानी की तुलना में Ln^{3+} के लिए एक उच्च आत्मीयता द्वारा निर्धारित किया गया था। इसके अलावा, ठोस पदार्थ के हिस्से के रूप में डीएमएसओ के साथ एंडरसन-इवांस आधारित पोमो की संख्या केवल एक मुट्ठी भर थी। Ln^{3+} को Cr^{3+} -एंडरसन-इवांस क्लस्टर-आधारित ठोस पदार्थों से अलग करने की आवश्यकता थी, जिसमें लैंथेनाइड को क्लस्टर में समन्वित नहीं किया गया था। हमारे संशोधित सिंथेटिक प्रोटोकॉल के परिणामस्वरूप $\{\text{Ln}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}$ और $\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}$ के सुपरमॉलेक्यूलर एकत्रीकरण से दो अलग-अलग सहवर्ती सीरीज़ का क्रिस्टलीकरण हुआ: (i) संरचना का एक 0D ठोस पदार्थ $\{\text{Ln}(\text{DMSO})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}\cdot\text{DMSO}$ (श IIIa) जहां $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$ और Pr और (ii) संरचना की 1D श्रृंखला, $[\{\text{Ln}(\text{DMSO})_4\}\{\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}]\cdot 2\text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (सीरीज़ IIIb) जहां $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ और Tb ।

दिलचस्प बात यह है कि सीरीज़ IIIa में, बिल्डिंग ब्लॉक 1:1 स्टोइकोमेट्री का एक असतत लैंथेनाइड सॉल्वेटेड पोमो कॉम्प्लेक्स है, जबकि सीरीज़ IIIb में, लैंथेनाइड सॉल्वेट को 1D चैन बनाने वाले क्रोमियम मोलिब्डेट क्लस्टर से समन्वित किया जाता है। हालांकि, हम सीरीज़ IIIb को केवल एल्यूमीनियम-आधारित क्लस्टर के साथ विकसित करने में सफल रहे। अध्याय IV, सॉल्वेंट को DMSO से DMF में बदलने के साथ-साथ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ से K_2MoO_4 में मोलिब्डेनम स्रोत के परिवर्तन की रिपोर्ट करता है, जिसके कारण आइसोस्ट्रक्चरल सॉलिड की एक और सीरीज़ का अलगाव हुआ, $\{\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ जहां $\text{X}=\text{Al}, \text{Cr}$ (सीरीज़ IVb)। ये 0डी सॉलिड सीरीज़ IIIa से काफी अलग हैं, जहां कॉम्प्लेक्स, $\{\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_4\}^{3+}$ को ऑर्डिनेटेड नहीं है, लेकिन POMo क्लस्टर के लिए H-बॉन्ड है,

$\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}^{3-}$ इच्छानुसार। जैसा कि अपेक्षित था, Cr^{3+} एनालॉग्स के PL ने वैकल्पिक रूप से सक्रिय लैंथेनाइड्स के साथ-साथ क्रोमियम युक्त क्लस्टर दोनों से उत्सर्जन दिखाया। इन परिणामों ने हमारे पहले के अवलोकन से पुष्टि की और इस परिकल्पना का समर्थन किया कि लैंथेनाइड ल्यूमिनेसेंस के शमन का परिणाम क्लस्टर के साथ इसके समन्वय के परिणामस्वरूप Ln^{3+} से Cr^{3+} तक ऊर्जा हस्तांतरण के लिए मार्ग प्रदान करना है। अध्याय V एक प्रतिस्पर्धी चरण के अवलोकन की रिपोर्ट करता है जिसमें संरचना के β -ऑक्तामोलिब्डेट $[\{Ln(DMSO)_x(H_2O)_y\}\{NaMo_8O_{26}\}]$ (सीरीज़ Va) शामिल हैं, जब DMSO को विलायक (अध्याय III) के रूप में इस्तेमाल किया गया था। यहां, हम विभिन्न β -ऑक्तामोलिब्डेट की रिपोर्ट करते हैं जिसमें अलग-थलग ठोस पदार्थ होते हैं जब हेटेरोएटम Cr^{3+} या Al^{3+} हमारी प्रतिक्रिया की स्थिति में अनुपस्थित थे। परिशिष्ट ए में हाइड्रोथर्मल/सॉल्वोथर्मल स्थितियों के तहत तापमान के प्रभाव का विवरण दिया गया है, जिसके कारण संरचना के साथ ठोस पदार्थों की एक श्रृंखला का अलगाव हुआ $[\{Ln(H_2O)_4\}_2\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}\{LnMo_{12}O_{42}\}].yH_2O$ (सीरीज़ ए2)। ठोस पदार्थ दो अलग-अलग पोमो आयनों से बना है, अर्थात् एंडरसन-इवांस क्लस्टर, $\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}^{3-}$ और डेक्सटर-सिल्वरटन क्लस्टर, $\{Ln^{III}Mo_{12}O_{42}\}^9-$ । सीरीज़ A2 के ठोस पीओएम आधारित ठोस पदार्थों के एक दुर्लभ वर्ग का प्रतिनिधित्व करते हैं जहां दो अलग-अलग पोमो आर्किटेक्चर एक दूसरे से समन्वय बांड के माध्यम से लैंथेनाइड कॉम्प्लेक्स की एक जोड़ी के माध्यम से जुड़े होते हैं, जो 1 डी श्रृंखला में विस्तारित होते हैं। परिशिष्ट बी दो अलग-अलग समूहों से बने दो सहवर्ती ठोसों की संरचना और लक्षण वर्णन की रिपोर्ट करता है, अर्थात्, "विस्तारित-ऑक्तामोलिब्डेट", $\{Mo_8O_{27}\}^{6-}$, और एक "आइसोपॉली-केगिन" $\{(Mo^VI_{12.5}O_{40})\}^{5-}$, अलग-अलग में इमिडाज़ोल की उपस्थिति, एक कमजोर कार्बनिक आधार। इन दो ठोस पदार्थों के अवलोकन ने इस विचार का समर्थन किया कि कुछ क्लस्टर प्रतिक्रिया माध्यम - जलीय या गैर-जलीय मीडिया की वरीयता में बनते हैं, जैसा कि क्रिस्टल संरचना डेटाबेस में स्पष्ट है।

संपत्ति के साथ संरचना के सहसंबंध के लिए आणविक बिल्डिंग ब्लॉक्स के एक सेट के संरचनात्मक परिदृश्य की जांच करना सामग्री संश्लेषण में तौर-तरीका रहा है। हालांकि, केवल कुछ अध्ययनों ने संरचना के साथ सहसंबद्ध संश्लेषण के पहलू पर ध्यान केंद्रित किया, जो वांछित गुणों के साथ लक्षित सामग्री के लिए संश्लेषण को डिजाइन करने में सक्षम होने में महत्वपूर्ण है। इसलिए, जानबूझकर प्रयास किए गए थे कि रिपोर्ट किए गए ठोस पदार्थों की विभिन्न श्रृंखलाओं के बीच सिंथेटिक स्थितियों में न्यूनतम विचलन हो। एक पॉट संश्लेषण से पोमो समूहों की इन-सीटू पीढ़ी पर जोर दिया गया था क्योंकि यह संश्लेषण-संरचना-कार्य सहसंबंध की सुविधा प्रदान करता था।