CRYSTAL ENGINEERING OF LANTHANIDE BASED POLYOXOMOLYBDATES: THE TAXONOMY OF EXPLORING A STRUCTURAL LANDSCAPE

SHAILABH TEWARI

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JUNE 2023

CRYSTAL ENGINEERING OF LANTHANIDE BASED POLYOXOMOLYBDATES: THE TAXONOMY OF EXPLORING A STRUCTURAL LANDSCAPE

by

SHAILABH TEWARI

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Submitted

In fulfillment of the requirements of the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JUNE 2023

Dedicated

to

my family and teachers

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, **"Crystal Engineering of Lanthanide based Polyoxomolybdates: The Taxonomy of exploring a Structural Landscape"** being submitted by **Mr. Shailabh Tewari** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** in Chemistry, is a record of bonafide research work carried out by him. Mr. Shailabh Tewari has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which to my knowledge has reached the requisite standard.

The results contained in this dissertation have not been submitted, in part or full, to any other university or institute for award of any degree or diploma.

(Supervisor)
Dr. A. RAMANAN
Professor
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi-110016

7/10/22

(Notional Supervisor)
Dr. N. D. Kurur
Professor
Department of Chemistry
Indian Institute of Technology Delhi
New Delhi-110016

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to offer my most sincere gratitude to my advisor, ***Prof. Arunachalam Ramanan****, for his outstanding patience, boundless motivation, and extensive guidance. His guidance, co-operation and support were an integral part of my successful completion of the Ph.D. studies and the accompanying research. Without his guidance and support this thesis would not have taken this shape. His direction has shaped my understanding of the world as I see it. Under his tutelage I have aspired to be a better version of myself in a manner, unattainable any other way.*

In addition to expressing my gratitude to my advisor, I would like to thank the members of the thesis committee: Prof. Ashok Kumar Ganguli, Prof. Neeraj Khare, and Prof. Pravin Ingole. The highly helpful recommendations and quick comments that they offered on my work turned out to be extremely profitable in terms of increasing the overall quality of the work. I wish to express my sincere thanks to the heads of the Department of Chemistry, Prof. Ravi Shankar, Prof. Anil J. Elias and Prof. N. D. Kurur for their valuable contribution and support throughout my Ph.D work at IIT Delhi. I would also like to thank all the staff associated with the Department of Chemistry, IIT Delhi.

I am highly obliged to Prof. G. Vijaya Prakash, Nanophotonics Lab, Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, and members of his group, namely, Dr. Mohammed Adnan, Jitendra Nath Acharya, and others, for optical properties characterization as well as valuable inputs. I would also like to thank Dr. Sajesh P. Thomas for valuable discussion and support, Prof. J. J. Vittal, NUS, Singapore, and Dr. B. Sridhar, IIICT, Hyderabad for their help in modelling crystal structures and Mr. Sami Makki, M/s. Matrix India for gifting native ruby crystals.

I would like to thank all my teachers through-out this academic journey for helping me throughout my studies and inspiring me to pursue my career in research. I would like to convey my heartfelt gratitude to my seniors Dr. Vineet Kumar, Dr. Balendra and Dr. Preethi Thomas, for teaching me various techniques and for becoming a wonderful advisor to ease my path in the whole journey. I would like to thank my colleagues, Dr. Bharti Singh, and Manisha Jadon for creating friendly atmosphere in the lab. I also thank my colleagues and friends who have stood by me through all the ups and downs in my life and continue to do so.

Finally, and most importantly, I would like to thank my family, I am grateful to my aunts and uncles for their constant support and encouragement and my brothers, sisters, nephews, and nieces for their faith in me. I deeply thank my source of inspiration: my parents, for their unwavering trust. Their support helped me overcome disappointments and their affection and support have boosted me throughout this journey.

My Ph.D thesis is dedicated to my teachers, family and friends.

Shailabh Tewari

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, a judicious choice 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 for these 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 absence of emission from Ln^{3+} cations when coordinated with the Anderson-Evans cluster. To probe this further, we set out to investigate the structural landscape of 'Ln^{3+}-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 Cr^{3+} and optically silent Al^{3+} as heteroatom). An interesting observation made during this study was that heavier lanthanides (heavier than Ho^{3+}), due to their smaller size, preferred a slightly different crystal structure (**Series IIb**) wherein a pair of octa-coordinated lanthanide hydrate complexes with a cluster and another anionic cluster balances the charge making the composition: $[Ln(H_2O)_7\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}Ln(H_2O)_7][X(OH)_6Mo_6O_{18}]\cdot 16H_2O$ (X=Cr, Al). Whereas lighter lanthanides that exhibited a nona-coordinated hydrated lanthanide cation coordinated to the cluster, forming a1D-chain of composition: $[\{Ln(H_2O)_7\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}\}]\cdot 4H_2O$ (**Series IIa**). 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 Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} and Dy^{3+} 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 Ln^{3+} than water. Also, the number of Anderson-Evans based POMos with DMSO as part of the solid were only a handful. Furthermore, there was a need to isolate Ln^{3+} containing Cr^{3+}-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 $\{Ln(DMSO)_4(H_2O)_4\}$ and

$\{Cr(OH)_6MO_6O_{18}\}$: (i) A 0D solid of the composition $\{Ln(DMSO)_4(H_2O)_4\}\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}.DMSO$ (**Series IIIa**) where Ln=La, Ce and Pr and (ii) 1D chain of the composition, $[\{Ln(DMSO)_4\}\{Cr(OH)_6MO_6O_{18}\}].2DMSO.2H_2O$ (**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 IIIa** only with chromium-based cluster. **Chapter IV** reports the consequence of changing the solvent from DMSO to DMF along with the change of molybdenum source from $Na_2MoO_4.2H_2O$ to K_2MoO_4, which led to the isolation of another series of isostructural solids, $\{Ln(DMF)_4(H_2O)_4\}\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}.yH_2O$ where X=Al, Cr (**Series IVb**). These 0D solids are significantly different from the 0D solids isolated in **Series IIIa,** where the complex $\{Ln(DMF)_4(H_2O)_4\}^{3+}$ is not coordinated but interacts via H-bonding to the POMo cluster,$\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}^{3-}$, 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 absence of lanthanide emission in **Series IIa** 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 $[\{Ln(DMSO)_x(H_2O)_y\}\{NaMo_8O_{26}\}]$ (**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 $[\{Ln(H_2O)_{5\text{-}4}\}_2\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}\{LnMo_{12}O_{42}\}].yH_2O$ (**Series A2**). The solid is built of two different POMo anions, namely, Anderson-Evans cluster, $\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}^{3-}$ and Dexter-Silverton cluster, $\{Ln^{III}Mo_{12}O_{42}\}^{9-}$. 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", $\{Mo_8O_{27}\}^{6-}$, and an "isopoly-Keggin" $\{(Mo^{VI}_{12.5}O_{40}\}^{5-}$, 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 (reported in Inorganic Crystal Structure Database) or non-aqueous media/in presence of organic acid/bases (Reported in Crystal Structure Database), as evident in the 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, पोली-ओक्सो-मेतलतेस (POMos) का उपयोग अध्ययन में प्राथमिक बिल्डिंग ब्लॉक्स के रूप में किया गया था। बल्क ऑक्साइड के इन असतत आयनिक आणविक एनालॉग्स को लैंथेनाइड 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 ल्यूमिनेसिसेंस के शमन की सूचना दी थी। इसकी और जांच करने के लिए, हम 'Ln^{3+}- 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 जहां लैंथेनाइड-एक्का 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 $\{Ln(DMSO)_4(H_2O)_4\}$ और $\{Cr(OH)_6MO_6O_{18}\}$ के सुपरमॉलेक्यूलर एकत्रीकरण से दो अलग-अलग सहवर्ती सीरीज़ का क्रिस्टलीकरण हुआ: (i) संरचना का एक 0D ठोस पदार्थ $\{Ln(DMSO)_4(H_2O)_4\}\{Cr(OH)_6Mo_6O_{18}\}\cdot DMSO$ (श IIIa) जहां Ln=La, Ce और Pr और (ii) संरचना की 1D श्रृंखला, $[\{Ln(DMSO)_4\}\{Cr(OH)_6MO_6O_{18}\}].2DMSO.2H_2O$ (सीरीज़ IIIb) जहां Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, 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 चेन बनाने वाले क्रोमियम मोलिब्डेट क्लस्टर से समन्वित किया जाता है। हालांकि, हम सीरीज 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 $Na_2MoO_4.2H_2O$ से K_2MoO_4 में मोलिब्डेनम स्रोत के परिवर्तन की रिपोर्ट करता है, जिसके कारण आइसोस्ट्रक्चरल सॉलिड की एक और सीरीज़ का अलगाव हुआ, $\{Ln(DMF)_4(H_2O)_4\}\{X(OH)_6Mo_6O_{18}\}\cdot yH_2O$ जहां X=Al, Cr (सीरीज़ IVb)। ये 0डी सॉलिड सीरीज IIIa से काफी अलग हैं, जहां कॉम्प्लेक्स, $\{Ln(DMF)_4(H_2O)_4\}^{3+}$ कोऑर्डिनेटेड 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 ल्यूमिनेसिसेंस 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-ऑक्टामोलिब्डेट $[\{Ln(DMSO)_x(H_2O)_y\}\{NaMo_8O_{26}\}]$ (सीरीज़ Va) शामिल हैं, जब DMSO को विलायक (अध्याय III) के रूप में इस्तेमाल किया गया था। यहां, हम विभिन्न β-ऑक्टामोलिब्डेट 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, अर्थात, "विस्तारित-ऑक्टामोलिब्डेट", $\{Mo_8O_{27}\}^{6-}$, 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।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

List of abbreviations

CP	coordination polymer
CSD	Crystal Structural Database
CCDC	Cambridge crystallographic Data Centre
DMA	Dimethyl acetamide
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MOF	metal-organic framework
ox	oxalato
POM	Polyoxometalate
POMo	Polyoxomolybdate
pzc species	*point zero charged*
TBA	tetrabutylammonium
TMA	tetramethylammonium