



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**Σχολή Τεχνολογικών και**  
**Θετικών Επιστημών**  
**Τμήμα Χημείας**

---

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων  
πορωδών υλικών συναρμογής**

Υπ. Καθηγητής: Π. Τρικαλίτης  
Δανάη Μπατζάβαλη  
Α.Μ. 1833  
2016-2017

## Πίνακας περιεχομένων

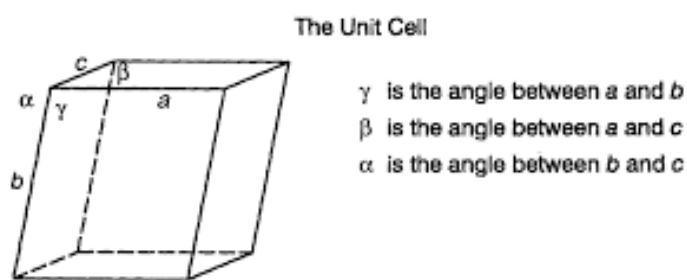
1. Εισαγωγήστα Metal Organic Frameworks2
  - 1.1 Στόχος Παρούσας Εργασίας12
2. Συνθετικές Πορείες13
  - 2.1 Σχεδιάγραμμα Σύνθεσης Οργανικού Υποκαταστάτη13
  - 2.2 Σύνθεση του υποκαταστάτη 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC)16
  - 2.3 Σύνθεση του 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-2,2'-sulfone]-4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>)22
  - 2.4 Επιτυχείς Συνθέσεις Υλικών23
    - 2.4.1 Σύνθεση του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>23
    - 2.4.2 Σύνθεση του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>24
    - 2.4.3 Σύνθεση του Y-MTBC-SO<sub>2</sub>26
  - 2.5 Μη επιτυχείς συνθέσεις27
3. Χαρακτηρισμός Συντιθεμένων Ενώσεων-Υλικών32
  - 3.1 Χαρακτηρισμός Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>35
  - 3.2 Χαρακτηρισμός Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>36
  - 3.3 Χαρακτηρισμός Y-MTBC-SO<sub>2</sub>38
4. Μετρήσεις ιδιοτήτων39
  - 4.1 Τεστ Σταθερότητας39
    - 4.1.1 Σταθερότητα Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες40
    - 4.1.2 Σταθερότητα Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες41
    - 4.1.3 Σταθερότητα Y-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες42
  - 4.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης42
    - 4.2.1 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>43
    - 4.2.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>52
    - 4.2.3 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Y-MTBC-SO<sub>2</sub>66
  - 4.3 Σύγκριση Ισόθερμων Καμπυλών Προσρόφησης68
5. Ισοστερική Ενθαλπία Προσρόφησης74
  - 5.1 Υπολογισμοί Ισοστερικής Ενθαλπίας Προσρόφησης του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>74
  - 5.2 Υπολογισμοί Ισοστερικής Ενθαλπίας Προσρόφησης του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>78
6. Συμπεράσματα81
7. Βιβλιογραφία82

## 1. Εισαγωγήστα Metal Organic Frameworks

Τα MetalOrganicFrameworks είναι μια κατηγορία πορωδών υλικών, η

οποία έχει γνωρίσει τεράστια ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Έχουν μια πληθώρα εφαρμογών, όπως η αποθήκευση, ο διαχωρισμός αερίων, η μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών κ.ά. Πρόκειται για υβριδικά υλικά, καθώς αποτελούνται από οργανικές και ανόργανες οντότητες. Οι οργανικές οντότητες είναι οργανικά μόρια με δύο ή και παραπάνω ομάδες συναρμογής (συνήθως καρβοξυλικά οξέα) και οι ανόργανες οντότητες μπορεί να είναι μεμονωμένα μεταλλικά κατιόντα, αλυσίδες αποτελούμενες από μεταλλικά κατιόντα επεκτεινόμενες σε μια διάσταση ή συστάδες (clusters) μεταλλικών κατιόντων. Οι οργανικές και ανόργανες συστάδες ενώνονται με δεσμούς συναρμογής και είναι διατεταγμένες με περιοδικό τρόπο στον χώρο, δημιουργώντας ένα κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο επεκτείνεται στις τρεις διαστάσεις. Ως αποτέλεσμα, τα MetalOrganicFrameworks είναι κρυσταλλικά στερεά.

Ένα χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών στερεών είναι η μοναδιαία κυψελίδα. Η μοναδιαία κυψελίδα είναι ο μικρότερος δυνατός όγκος ενός στερεού, ο οποίος όταν επαναλαμβάνεται προς όλες τις διαστάσεις χωρίς κενά, δημιουργεί το κρυσταλλικό στερεό. Χαρακτηρίζεται από τις διαστάσεις των ακμών ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) και τις γωνίες ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) μεταξύ δύο ακμών.

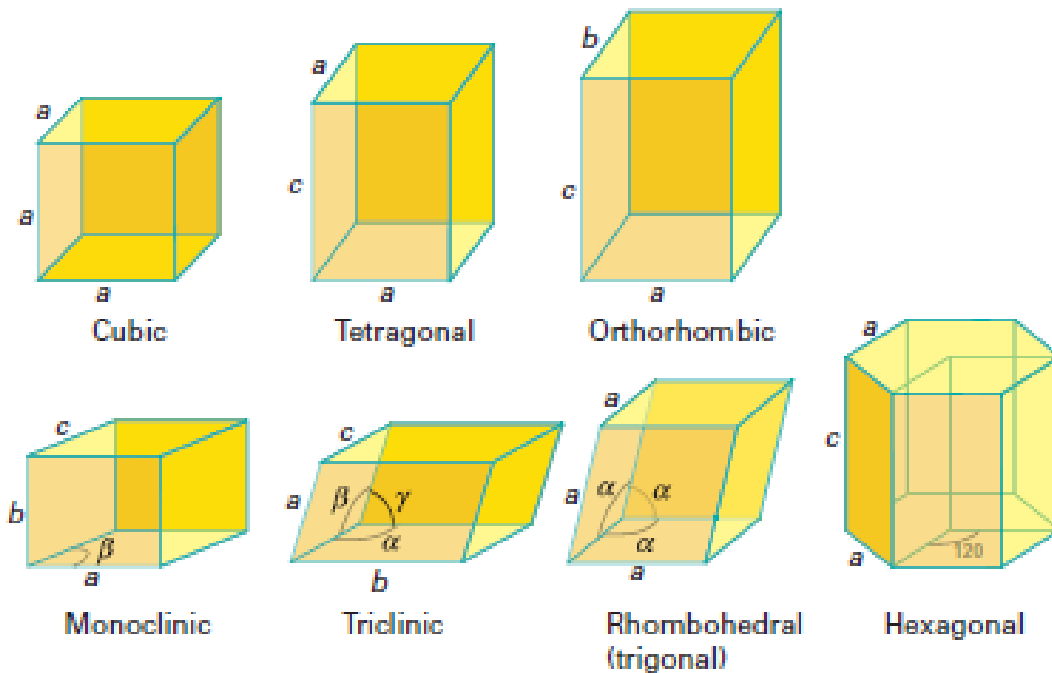


Εικόνα 1: Τα χαρακτηριστικά μιας μοναδιαίας κυψελίδας

Υπάρχουν επτά γεωμετρικές κατηγορίες μοναδιαίων κυψελίδων (κρυσταλλικά συστήματα), ανάλογα με τις διαστάσεις των ακμών και την ορθότητα των γωνιών μιας κυψελίδας. Τα κρυσταλλικά συστήματα είναι:

- Κυβικό

- Τετραγωνικό
- Ορθορομβικό
- Μονοκλινές
- Τρικλινές
- Τριγωνικό
- Εξαγωνικό



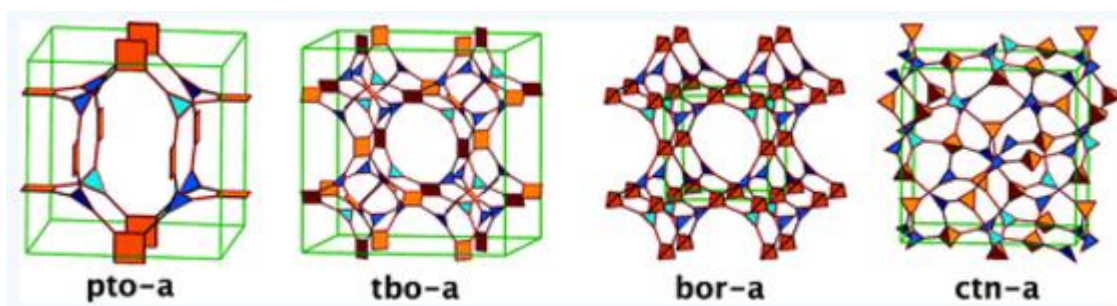
Εικόνα 2: Τα επτά κρυσταλλικά συστήματα

System	Relationships between lattice parameters	Unit cell defined by	Essential symmetries
Triclinic	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \ b \ c \ \alpha \ \beta \ \gamma$	None
Monoclinic	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \gamma \neq 90^\circ \quad \beta = 90^\circ$	$a \ b \ c \ \alpha \ \gamma$	One twofold rotation axis and/or a mirror plane
Orthorhombic	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ b \ c$	Three perpendicular twofold axes and/or mirror planes
Rhombohedral	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a$	One threefold rotation axis
Tetragonal	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ c$	One fourfold rotation axis
Hexagonal	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 120^\circ \quad \gamma = 90^\circ$	$a \ c$	One sixfold rotation axis
Cubic	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a$	Four threefold rotation axes tetrahedrally arranged

Εικόνα 3: Τα χαρακτηριστικά κάθε κρυσταλλικού συστήματος

Σε ένα MetalOrganicFramework, οι δεσμοί συναρμογής που μπορεί να

δημιουργήσει το ανόργανο και το οργανικό μέρος, αλλά και η γεωμετρία που δημιουργείται μέσα από τον αριθμό συναρμογής τους, αλλάζει την περιοδικότητα τους. Οι πολυποίκιλες γεωμετρίες και ο απεριόριστος αριθμός συνδυασμών μεταξύ οργανικού και ανόργανου μέρους δημιούργησαν την ανάγκη για την ονοματολογία των στερεών αυτών, ανάλογα με την γεωμετρία του εκάστοτε μέρους. Δημιουργήθηκε συνεπώς, ο όρος τοπολογία όπου είναι ένα είδος γεωμετρικής ονοματολογίας και εκφράζεται συνήθως με τρία γράμματα της αγγλικής αλφαβήτου. Για την διευκόλυνση των ερευνητών και των σπουδαστών, δημιουργήθηκε μάλιστα και μία διαδικτυακή βάση δεδομένων<sup>(1)</sup>.



Εικόνα 4: Παραδείγματα διαφορετικών τοπολογιών από την βάση δεδομένων (RCSR).

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, ανεξάρτητα με την τοπολογία του στερεού, διαμορφώνονται πόροι στο εσωτερικό του. Οι πόροι αυτοί έχουν διάφορα μεγέθη και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες<sup>(2)</sup>.

- Τα μικροπορώδη (με μέγεθος πόρων  $<2\text{nm}$ ).
- Τα μεσοπορώδη (με μέγεθος πόρων  $2-50\text{nm}$ ).
- Τα μακροπορώδη (με μέγεθος πόρων  $>50\text{nm}$ ).

Σε αυτούς τους πόρους οφείλεται και η ιδιότητα των MetalOrganicFrameworks να προσροφούν αέρια, μια ιδιότητα που συνηθίζεται να μελετάται πιο συχνά.

## Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα ρευστό αλληλεπιδρά με την επιφάνεια ενός στερεού και προσκολλάται σε αυτήν. Η

αλληλεπίδραση γίνεται μέσω της διεπιφάνειας ρευστού-στερεού και στην περίπτωση που το ρευστό είναι αέριο τότε πρόκειται για μια διεπιφάνεια αερίου-στερεού.

Ανάλογα με την ισχύ της αλληλεπίδρασης αυτής, η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες, την χημειορόφηση και την φυσιορόφηση.

Η χημειορόφηση χαρακτηρίζεται από την ισχυρή αλληλεπίδραση αερίου-προσροφητικού και την δημιουργία δεσμών του αερίου με την επιφάνεια. Επίσης, καθώς η δημιουργία δεσμών συμβαίνει μόνο στην επιφάνεια του προσροφητικού, το αέριο δημιουργεί μόνο μια στοιβάδα στην επιφάνεια. Τα μόρια του αερίου που είναι προσροφημένα είναι πιο καλά εντοπισμένα στην επιφάνεια σε σύγκριση με την φυσιορόφηση καθώς ο χημικός δεσμός ανάμεσα στο αέριο και στο προσροφητικό είναι σε συγκεκριμένο σημείο. Η χημειορόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία.

Η φυσιορόφηση αντίθετα, είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία η οποία συμβαίνει όταν ένα αέριο έρθει σε επαφή με την επιφάνεια ενός στερεού. Είναι πιο κατάλληλη για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας για τους παρακάτω λόγους. Η φυσιορόφηση συμβαίνει χωρίς να αλλάζει η δομή του στερεού κατά την μέτρηση της προσρόφησης. Σε αντίθεση με την χημειορόφηση, η φυσιορόφηση μπορεί να οδηγήσει σε κάλυψη της επιφάνειας από πάνω από μία στοιβάδα αερίου. Οι πόροι μπορούν να πληρωθούν με το αέριο για τον προσδιορισμό του όγκου και του μεγέθους των πόρων του στερεού. Η ισορροπία στην φυσιορόφηση επιτυγχάνεται γρήγορα, καθώς δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης όπως στην χημειορόφηση. Καθώς η φυσιορόφηση είναι αντιστρεπτή διαδικασία, μπορεί να μελετηθεί και η εκρόφηση. Τέλος, τα μόρια του αέρα που προσροφώνται καλύπτουν όλη την επιφάνεια καθώς δεν είναι περιορισμένα σε συγκεκριμένη θέση.

Σε μια φυσικοχημική προσέγγιση, είναι φανερό ότι με την προσρόφηση ενός αερίου, η εντροπία του μειώνεται και άρα η διαφορά  $\Delta S$  είναι αρνητική, καθώς χάνοντας τουλάχιστον ένα βαθμό ελευθερίας, βρίσκεται σε συμπυκνωμένη μορφή. Η εντροπία του στερεού παραμένει σταθερή. Έτσι η συνολική εντροπία του συστήματος παραμένει σταθερή. Καθώς η προσρόφηση είναι αυθόρμητη διαδικασία, η ενέργεια κατά Gibbs,  $\Delta G$ ,

έχει αρνητικό πρόσημο. Από την εξίσωση

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

προκύπτει ότι η μεταβολή της ενθαλπίας είναι αρνητική και άρα πρόκειται για μια εξώθερμη διαδικασία. Συνεπώς ένα αέριο θα προσροφάται πιο ισχυρά όταν βρίσκεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

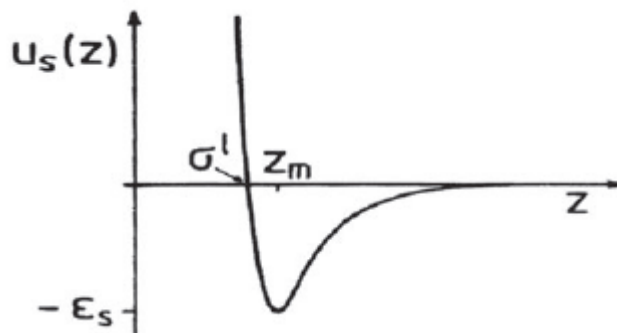
Η προσρόφηση γίνεται μέσω vanderWaals αλληλεπιδράσεις οι οποίες περιλαμβάνουν.

- Δυνάμεις Διασποράς.
- Ιόντος- Διπόλου.
- Διπόλου-Επαγόμενου Διπόλου.
- Διπόλου-Διπόλου
- Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις

Το δυναμικό της αλληλεπίδρασης ενός μορίου αερίου με την επιφάνεια, μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω εξίσωση

$$U_s(z) = C_1 z^{-9} - C_2 z^{-3}$$

Όπου  $C_1, C_2$  σταθερές και  $z$  η απόσταση μεταξύ του μορίου του αερίου και

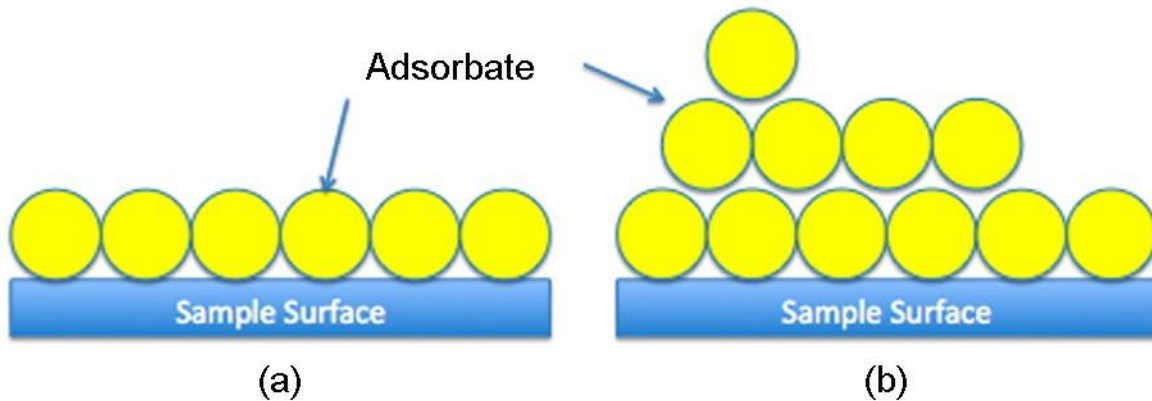


Εικόνα 5: Η γραφική παράσταση του δυναμικού.

της επιφάνειας. Ο πρώτος όρος αφορά τις απωστικές δυνάμεις που προκύπτουν όταν το μόριο είναι πολύ κοντά στην επιφάνεια ενώ ο δεύτερος αφορά τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ επιφάνειας και μορίου. Το δυναμικό έχει ένα ελάχιστο σημείο σχετικά κοντά στην επιφάνεια και τείνει στο μηδέν όταν η απόσταση γίνεται μεγάλη.



Σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως κοντά στο σημείο βρασμού του αερίου) μια μονοστρωμάδα από μόρια του αερίου σχηματίζεται σε πίεση χαμηλότερη από την πίεση κορεσμού, ενώ όσο η πίεση αυξάνεται σχηματίζονται πολλαπλές στρωβάδες οι οποίες έχουν συμπεριφορά και πυκνότητα υγρού.

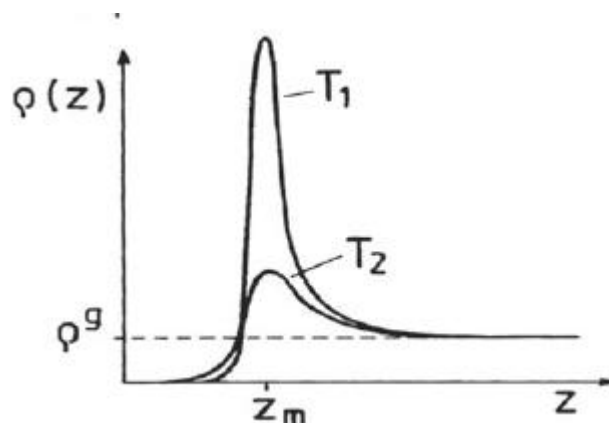


Εικόνα 6: Η μονοστρωματική και πολυστρωματική κάλυψη ανάλογα με την πίεση.

Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όμως το μοντέλο αυτό που περιγράφηκε δεν είναι πλέον ρεαλιστικό καθώς η τάση των μορίων αέρα να συσσωρευτούν στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου γίνεται λιγότερο έκδηλη.

Επίσης λόγω της ασθενέστερης αλληλεπίδρασης του αερίου σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, μεγαλύτερη πίεση πρέπει να ασκηθεί έτσι ώστε να επιτευχθεί επαρκή κάλυψη της επιφάνειας.

Συνεπώς, η διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ του αερίου και αερίου κοντά στην επιφάνεια μειώνεται. Ωστόσο, ξεκάθαρος διαχωρισμός μεταξύ των δύο φάσεων δεν μπορεί να γίνει. Η πυκνότητα αλλάζει σταδιακά από αυτή

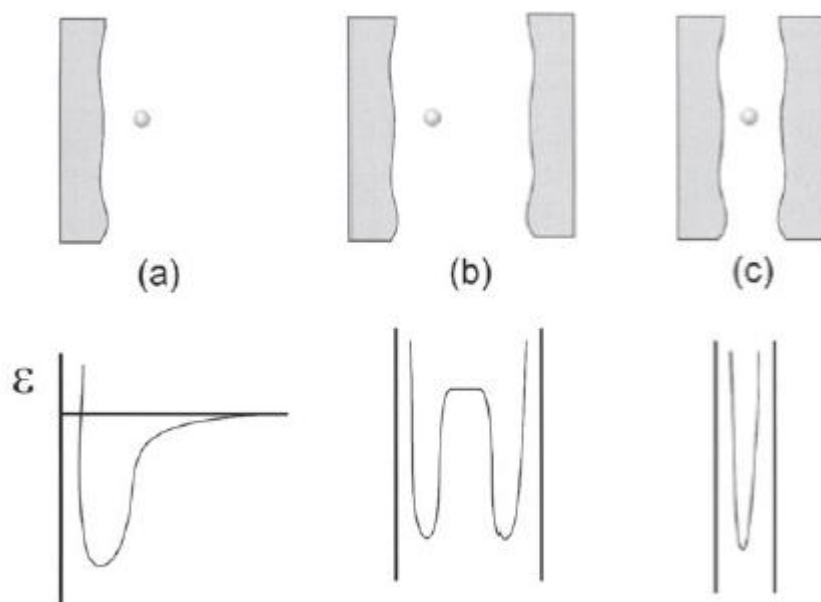


Εικόνα 7: Η μεταβολή της πυκνότητας του αερίου κοντά στην επιφάνεια με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

του αερίου σε αυτή του αερίου στην επιφάνεια.



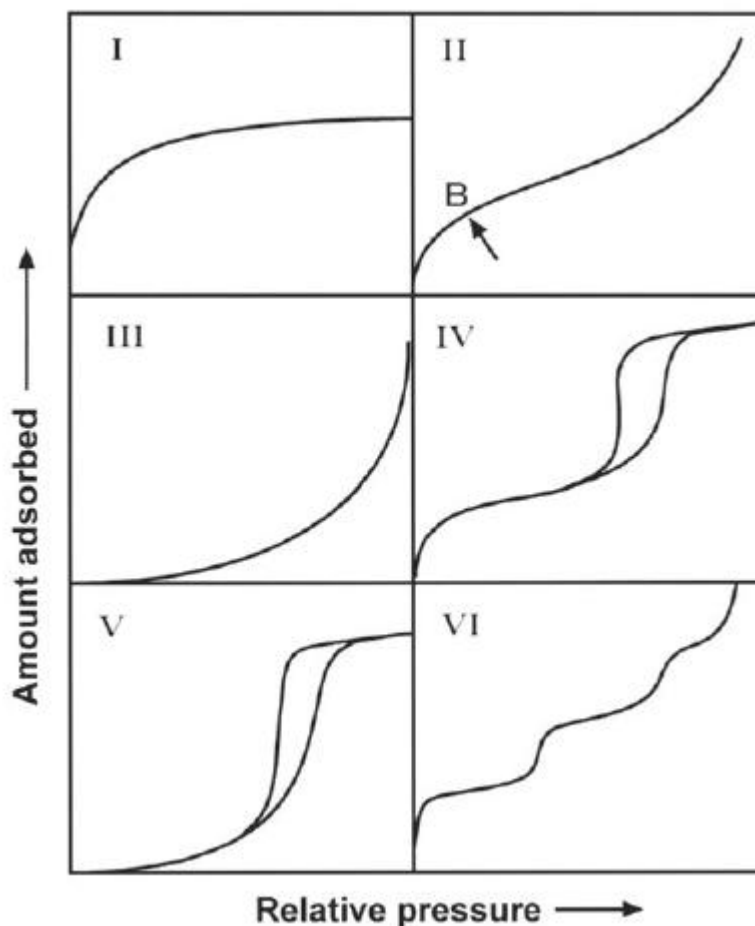
Τώρα, εκτός από την προσρόφιση σε μία επιφάνεια υπάρχει και η προσρόφιση στους πόρους ενός υλικού. Εκεί θα συμβάλουν και άλλοι παράγοντες όπως οι αλληλεπιδράσεις ρευστού-επιφάνειας, ρευστού-ρευστού. Ανάλογα με το μέγεθος του πόρου (μικροπορώδες, μεσοπορώδες, μακροπορώδες) το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταβάλλεται σύμφωνα με την παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 8: Η αλλαγή του δυναμικού στους πόρους.

Στα μακροπορώδη, καθώς υπάρχει μεγάλη απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων του πόρου, το δυναμικό είναι σαν αυτό μια επιφάνειας. Στα μεσοπορώδη και μικροπορώδη υλικά όμως, το δυναμικό και άρα η συμπεριφορά της προσρόφησης είναι τελείως διαφορετική. Στα μικροπορώδη υλικά, οι καμπύλες που δυναμικού σε απέναντι τοιχώματα αλληλεπικαλύπτονται. Στα μεσοπορώδη υλικά, το ελάχιστο του δυναμικού δεν είναι στο κέντρο. Πρέπει να ληφθούν υπόψη όχι μόνο οι αλληλεπιδράσεις ρευστού-επιφάνειας αλλά και ρευστού-ρευστού.

Με βάση λοιπόν τον τρόπο που αλληλεπιδρά το αέριο σε ένα πορώδες υλικό έχει γίνει μια κατηγοριοποίηση στο είδος των διαγραμμάτων προσρόφησης που μπορούν να προκύψουν.



Εικόνα 9: Τα είδη των διαγραμμάτων προσρόφησης.

Στο διάγραμμα προσρόφησης τύπου I η τιμή της προσροφημένης ποσότητας αερίου φτάνει σε ένα οριακό σημείο καθώς το  $p/p_0$  τείνει στο 1. Όταν πρόκειται για χημειορόφηση το όριο αυτό σημαίνει ότι όλες οι διαθέσιμες θέσεις είναι κατειλημμένες. Στην φυσιορόφηση, τέτοια διαγράμματα λαμβάνονται συνήθως από μικροπορώδη υλικά. Οι μικροπόροι γεμίζουν και συνεπώς παρατηρείται μεγάλη προσρόφηση μεγάλης ποσότητας σε σχετικά μικρή σχετική πίεση.

Τα διαγράμματα προσρόφησης τύπου II συνήθως αφορούν μακροπορώδη ή μη πορώδη υλικά όπου μπορεί να προκύψει μονοστρωματική και πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας χωρίς περιορισμούς. Το σημείο που η καμπύλη κάνει «γόνατο» (σημείο B) είναι αυτό κατά το οποίο έχει συμπληρωθεί η μονοστοιβάδα.

Τα διαγράμματα προσρόφησης τύπου III είναι καμπύλα σε όλο το εύρος του και δεν έχουν «γόνατο». Οι καμπύλες αυτές δεν είναι συνήθεις και υποδηλώνουν ασθενή αλληλεπίδραση ρευστού-επιφάνειας.

Τα διαγράμματα προσρόφησης τύπου IV είναι χαρακτηριστικά για υλικά που είναι μεσοπορώδη. Χαρακτηριστική είναι η υστέρηση που παρουσιάζουν. Το πλατό της καμπύλης κοντά στην πίεση κορεσμού υποδεικνύει την πλήρωση των πόρων.

Τα διαγράμματα προσρόφησης τύπου V έχουν και αυτά υστέρηση. Σε αντίθεση όμως με τα τύπου IV, η αρχή της καμπύλης μοιάζει με τα διαγράμματα τύπου III υποδηλώνοντας έτσι ασθενείς αλληλεπιδράσεις ρευστού-επιφάνειας.

Τα διαγράμματα προσρόφησης τύπου VI αποτελούν μια ιδιαίτερη περίπτωση καθώς αντιπροσωπεύουν μια κλιμακωτή πολυστρωματική προσρόφηση σε μία μη πορώδη επιφάνεια από συμμετρικά, μη-πολικά μόρια ρευστού. Η οξύτητα των «γονάτων» εξαρτάται από την ομοιογένεια της επιφάνειας, το είδος του ρευστού και την θερμοκρασία.

## **Σύνθεση MetalOrganicFrameworks**

Υπάρχουν πολλοί τρόποι σύνθεσης υβριδικών πολυμερικών υλικών. Η διαδικασία περιλαμβάνει συνήθως την ανάμειξη ενός μεταλλικού άλατος (ως πηγή του επιθυμητού μεταλλικού κατιόντος), ενός οργανικού μορίου-υποκαταστάτη (στην πρωτονιωμένη του μορφή), ενός διαλύτη (συνήθως διμεθυλοφορμαμίδιο) και ενίοτε ποσότητα ενός μορίου-ρυθμιστή (modulator).

Ο ρυθμιστής είναι ένα μόριο με μια θέση πρόσδεσης στην ανόργανη συστάδα που θα δημιουργηθεί. Με το να συναρμόζεται και να αποσυναρμόζεται από αυτή δημιουργεί μια διαδικασία κατά την οποία η κρυστάλλωση καθυστερεί χρονικά και έτσι υπάρχει δυνατότητα για διόρθωση λαθών και καλύτερη κρυσταλλοποίηση του υλικού.

### **1.1 Στόχος Παρούσας Εργασίας**

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η σύνθεση νέων πορωδών υλικών βασισμένα σε έναν τετράεδρο υποκαταστάτη υποκατεστημένο με σουλφωνα ομάδες. Χρησιμοποιούνται μέταλλα με μεγάλο αριθμό σθένους ( $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ) καθώς παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα. Ακολουθεί

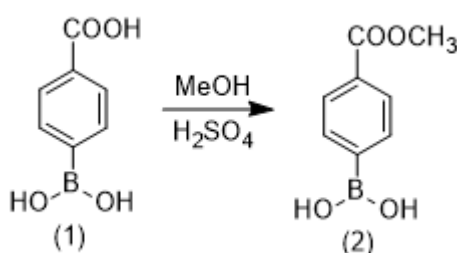
χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων των υλικών που συντίθεται. Ο χαρακτηρισμός, επιτυγχάνεται μέσω σύγκρισης διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτινών χ με την βιβλιογραφία. Η μελέτη ιδιοτήτων αποτελείται από την σταθερότητα σε διαλύτες και στην συνέχεια από τα διαγράμματα προσροφήσεων τα οποία λαμβάνονται.

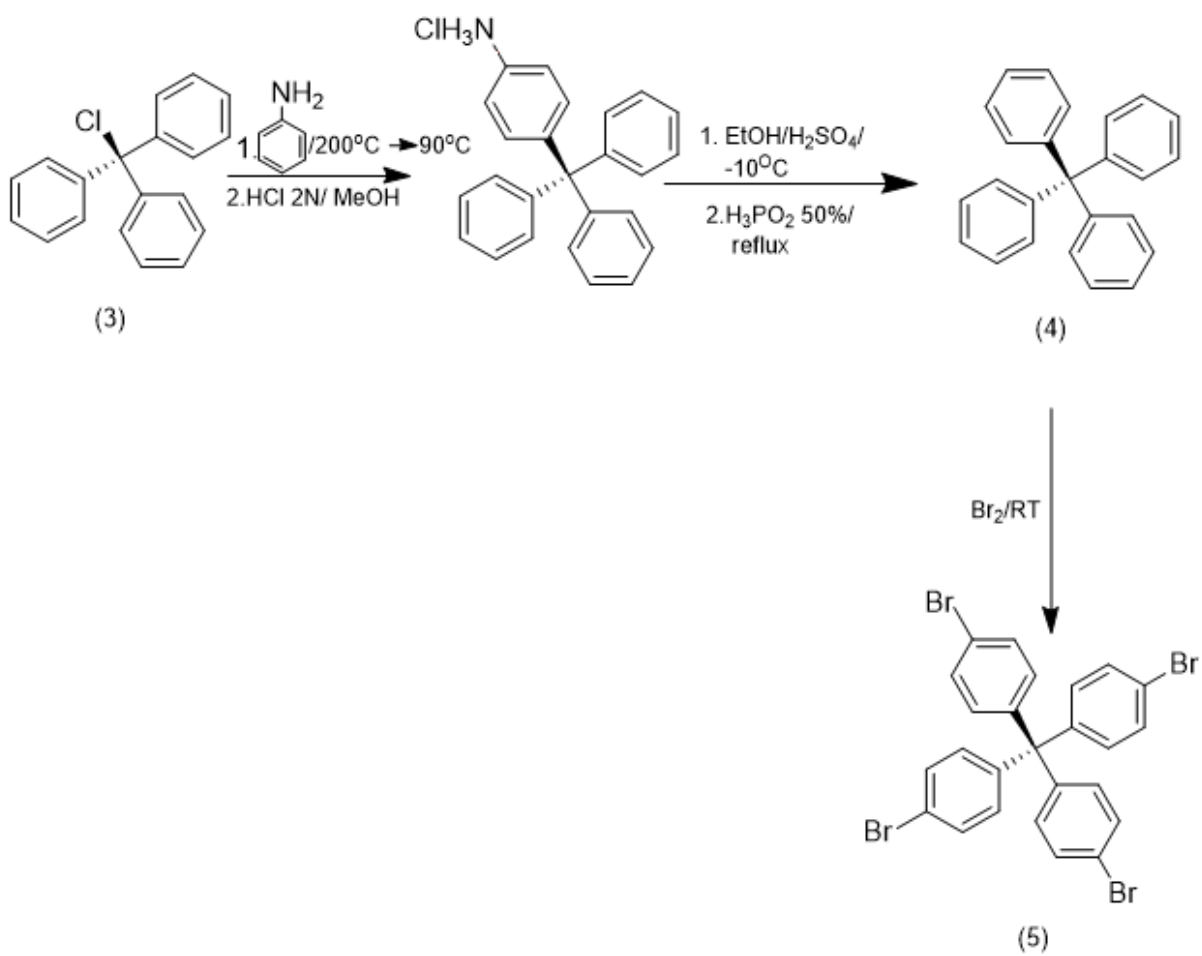
Η εισαγωγή της σουλφονο ομάδας στον υποκαταστάτη έχει σκοπό να επιφέρει αύξηση της προσρόφησης αερίων. Καθώς είναι μια πολική ομάδα, αυξάνει την αλληλεπίδραση αερίου-επιφάνειας, ιδιαίτερα στο διοξείδιο του άνθρακα το οποίο κατέχει ισχυρή τετραπολική ροπή. Η αλληλεπίδραση αυτή συγκεκριμένα συμβαίνει μέσω του θετικά πολωμένου άνθρακα του διοξειδίου του άνθρακα και του αρνητικά πολωμένου οξυγόνου της σουλφονο ομάδας<sup>(6,7)</sup>.

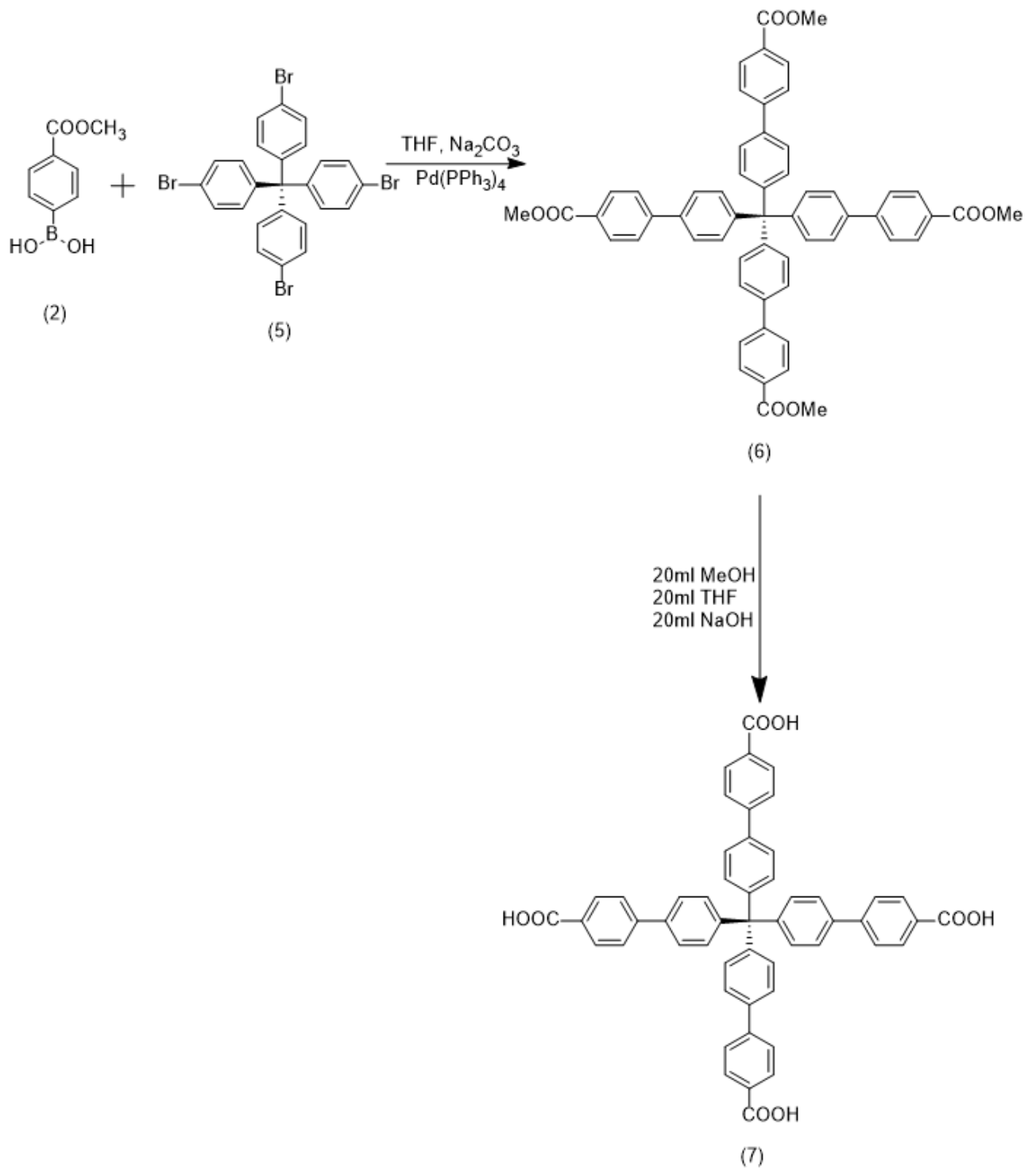
## 2. Συνθετικές Πορείες

Παρακάτω περιγράφεται η πορεία σύνθεσης του υποκαταστάτη που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν με αυτόν, επιτυχείς και μη.

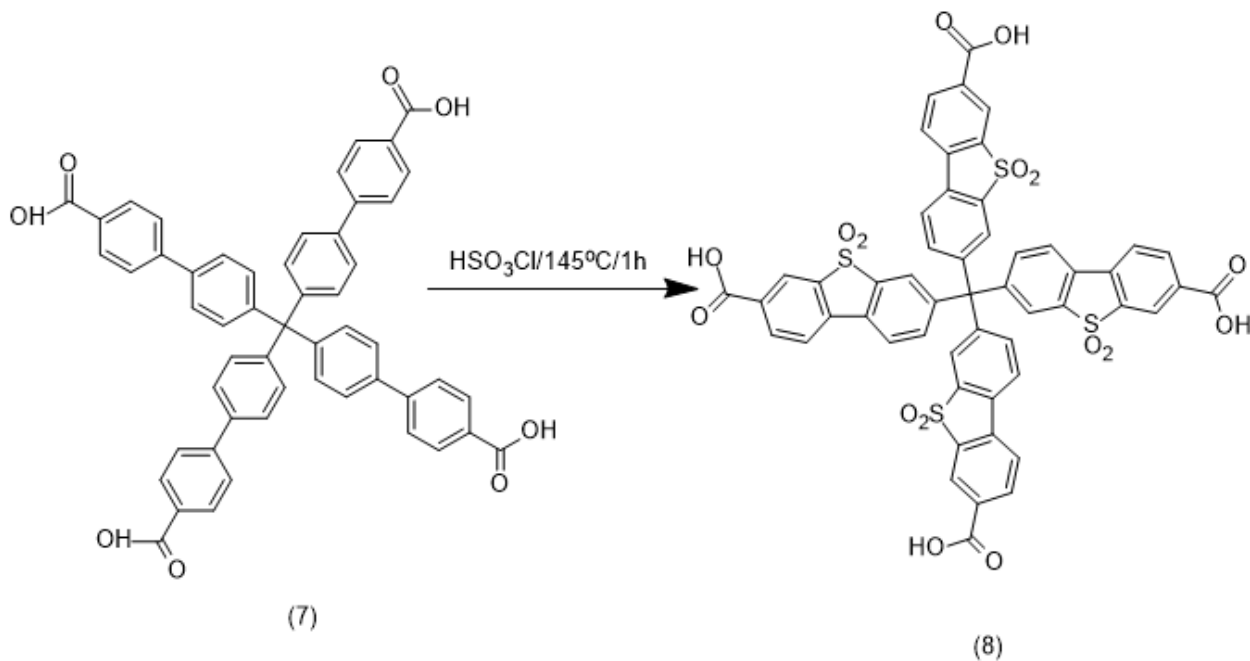
### 2.1 Σχεδιάγραμμα Σύνθεσης Οργανικού Υποκαταστάτη





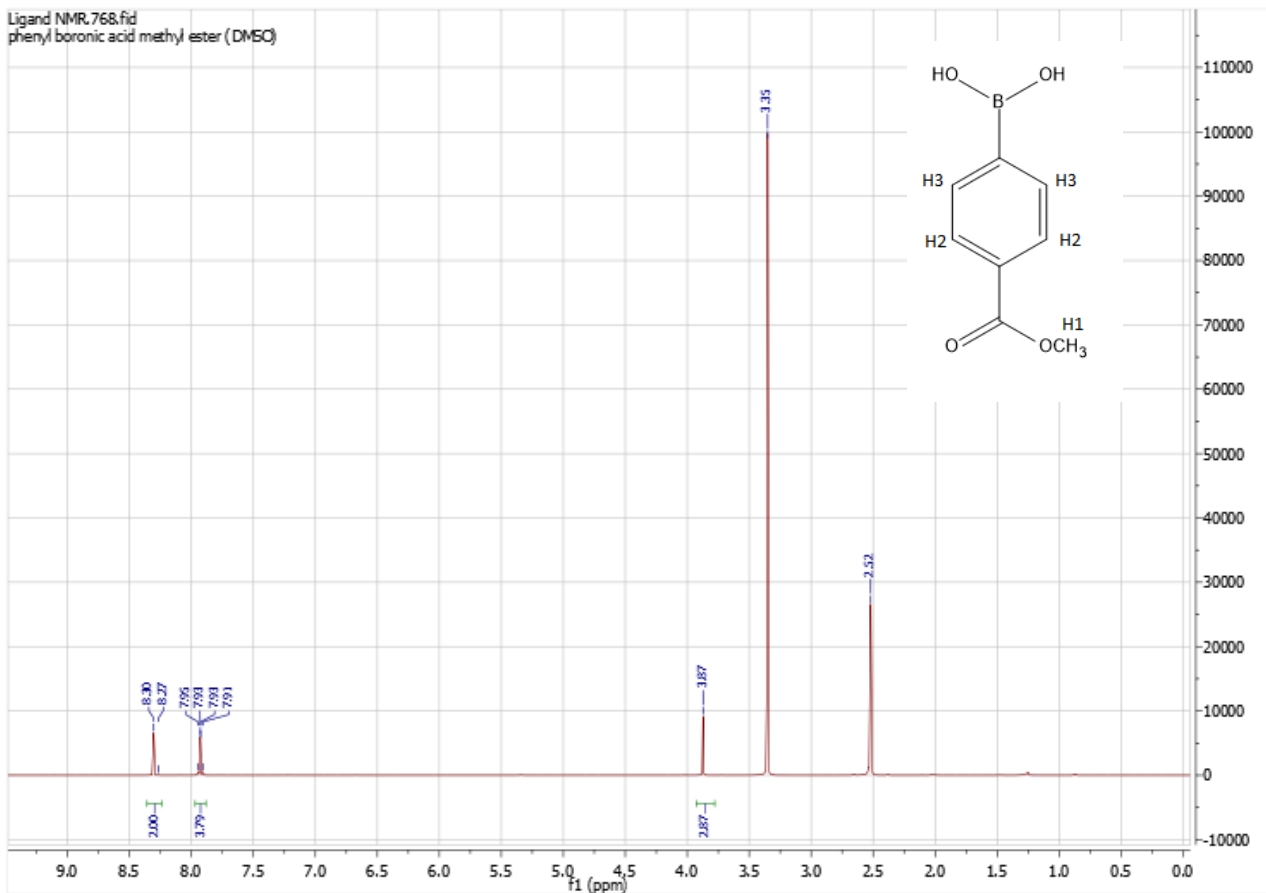






## 2.2 Σύνθεση του υποκαταστάτη 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC)

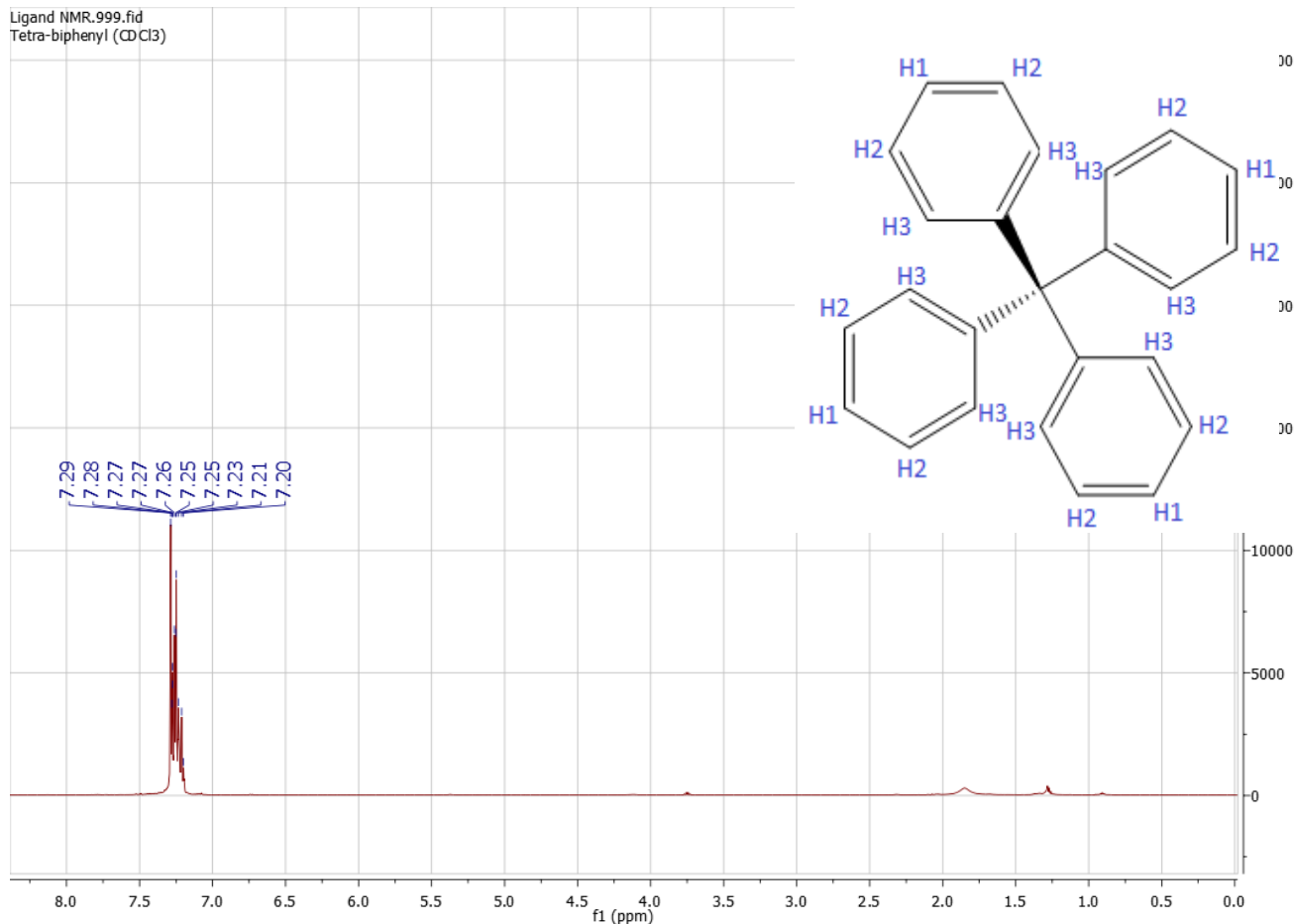
Αρχικά γίνεται παρασκευή του αντιδραστηρίου 4-(μεθοξυκαρβονυλ) φαινυλο βορονικού οξέος (2). Σε μια σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 2gr (12,05mmol) 4- καρβοξυφαινυλο βορονικού οξέος, 20ml (494,4mmol) μεθανόλη και 0,4ml (7,5mmol) πυκνό θειικό οξύ 98%. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε συνθήκες reflux για 18 ώρες. Το διάλυμα που προκύπτει συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού, και το λευκό ίζημα που σχηματίζεται με την συμπύκνωση διηθείται και εκπλένεται με κρύο νερό. Το ίζημα στην συνέχεια στεγνώνει σε φούρνο.



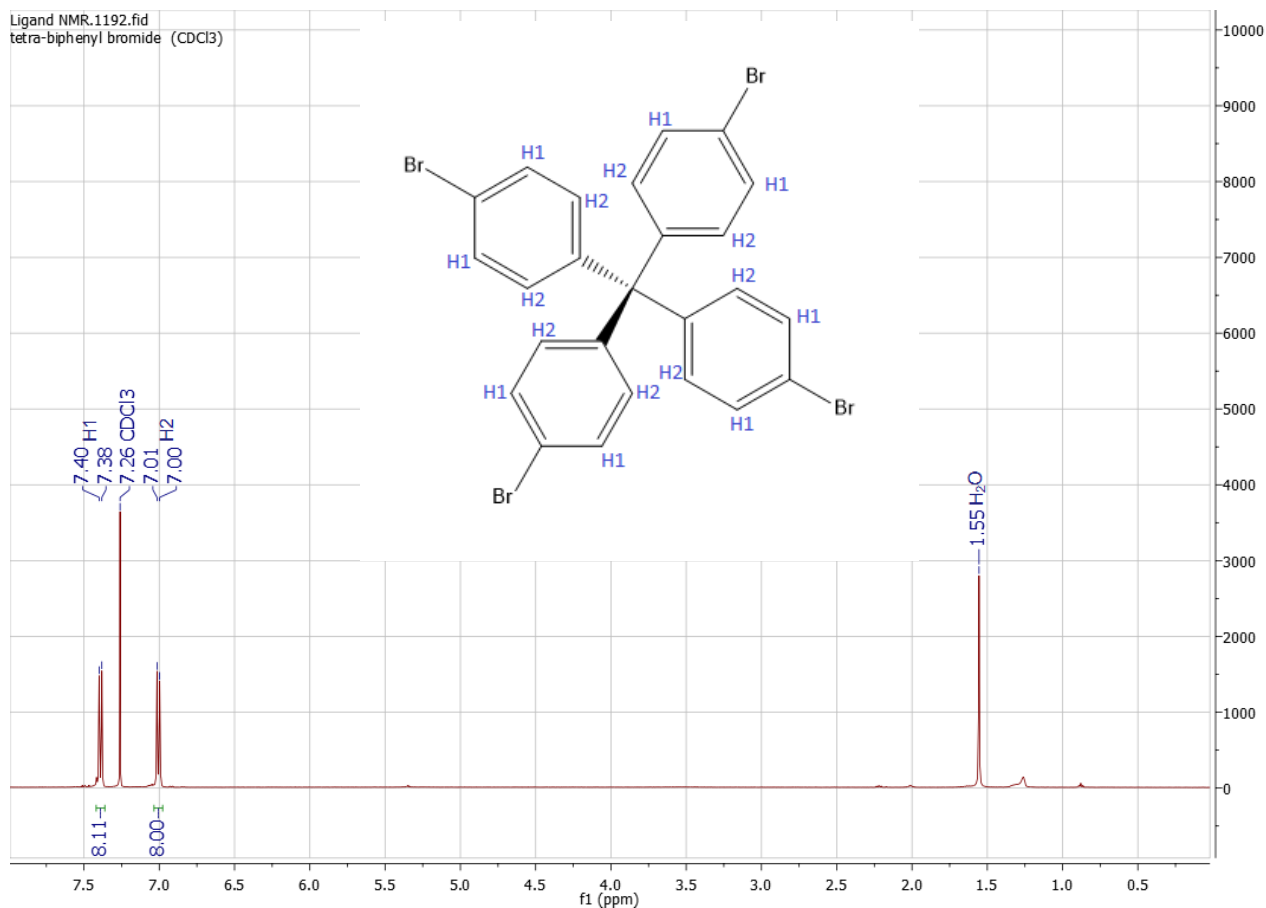
Στην συνέχεια γίνεται σύνθεση της ένωσης (5). Σε μια σφαιρική φιάλη των 50ml προστίθενται 1gr (3,58mmol) chlorotriphenylmethane (3) και 2ml (21,95mmol) ανιλίνης. Το διάλυμα τοποθετείται για 5 λεπτά στους 200°C και στην συνέχεια για 30 λεπτά στους 90°C. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, στο διάλυμα προστίθενται 8ml υδροχλωρικού οξέος 2N και 5ml μεθανόλης. Το νέο διάλυμα παραμένει στους 90°C όπου και βρίσκεται σε συνθήκες reflux για ακόμα 30 λεπτά. Στην συνέχεια, το ίζημα που έχει σχηματιστεί διηθείται και εκπλύσεις γίνονται με ελάχιστη μεθανόλη, καθώς διαλύει το στερεό.

Το ίζημα μεταφέρεται εκ νέου σε σφαιρική φιάλη και σε αυτή προστίθενται 10ml αιθανόλης και 1ml υδροχλωρικού οξέος 98%. Η προσθήκη γίνεται ενώ η σφαιρική βρίσκεται σε θερμοκρασία περίπου -10°C (αιθυλενογλυκόλη και ξηρός πάγος). Στην συνέχεια προστίθεται 0,8ml (5,97mmol) isopentyl nitrite και το διάλυμα αφήνεται στους -10°C για 30 λεπτά. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου προστίθεται 1,7ml φωσφορικού οξέος 50% και το διάλυμα αφήνεται σε συνθήκες reflux για

30 λεπτά. Το στερεό που δημιουργείται διηθείται και εκπλένεται με αιθανόλη. Ξήρανση γίνεται στον φούρνο. Συλλέγεται η ένωση (4).



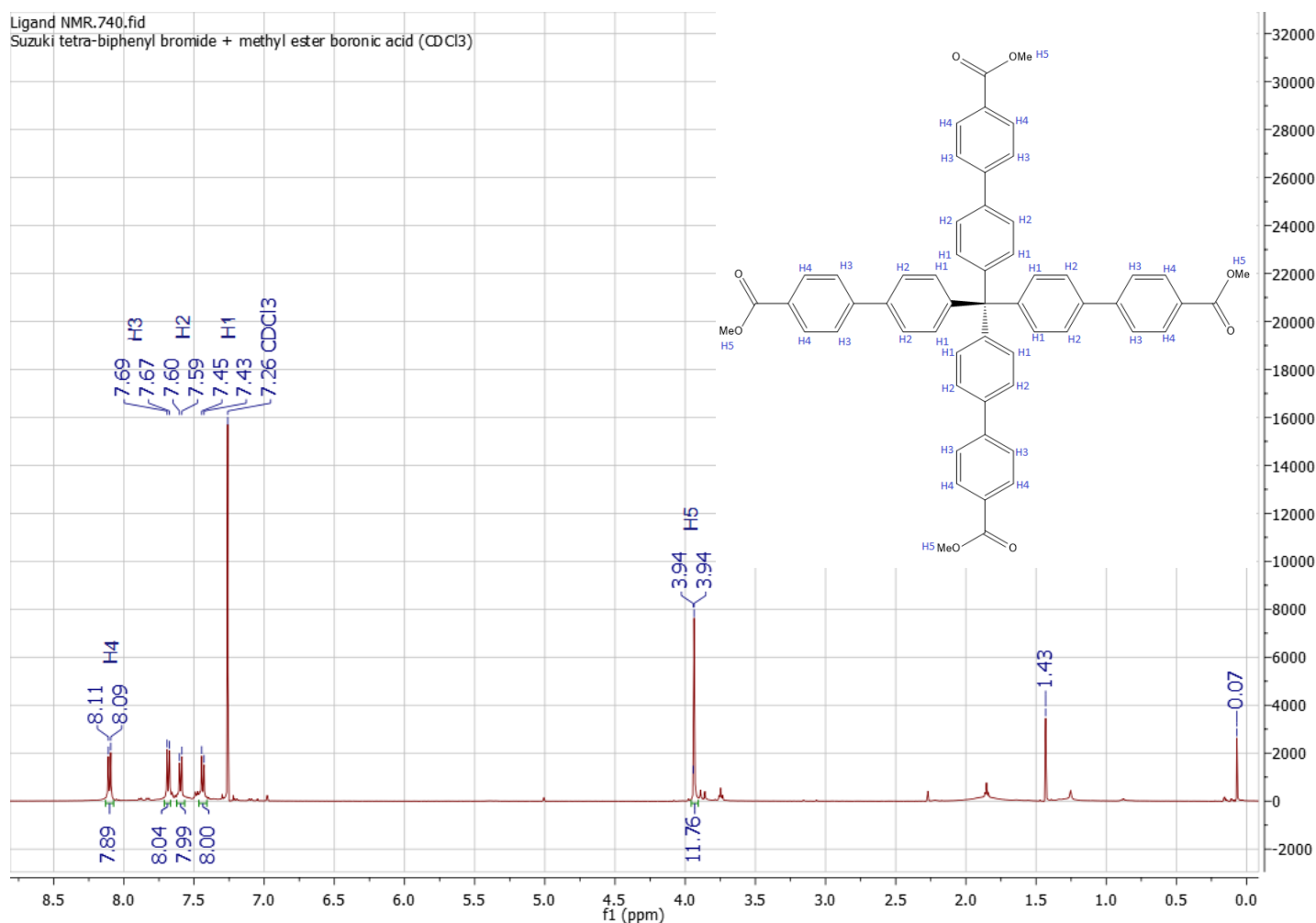
Ακολουθεί αντίδραση βρωμίωσης κατά την οποία το στερεό που συλλέγεται τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και σε αυτή προστίθεται υγρό βρώμιο σε στοιχειομετρική αναλογία 1:36 αντίστοιχα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και πραγματοποιείται σε 60 λεπτά. Στην συνέχεια προστίθεται προσεκτικά και σταδιακά ψυχρή αιθανόλη (η προσθήκη είναι εξώθερμη) και το διάλυμα αφήνεται για 18 ώρες σε παγωμένο περιβάλλον. Ακολουθεί διήθηση του στερεού και εκπλύσεις με παγωμένη αιθανόλη. Ξήρανση του στερεού γίνεται στον φούρνο.



Ακολουθεί αντίδραση σύζευξης Suzuki μεταξύ της ένωσης (2) και της ένωσης (5). Η αντίδραση αυτή απαιτεί ξηρές συνθήκες και συνεπώς ο ψυκτήρας αλλά και η δίλιμη σφαιρική που χρησιμοποιείται ξηραίνονται σχολαστικά με ροή αερίου αργού. Αέριο αργό παραμένει στο σύστημα της αντίδρασης κατά όλη την διάρκεια πραγματοποίησης της. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι απεσταγμένος με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην περιέχει υγρασία (dryTHF). Στην σφαιρική προστίθεται η ένωση (2) και η ένωση (5) με στοιχειομετρική αναλογία 5:1. Επίσης προστίθενται διάλυμα ανθρακικού νατρίου (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2M) σε στοιχειομετρική αναλογία 7:1 ως προς την ένωση (2). Τέλος, ο καταλύτης της αντίδρασης, το τετράκις τριφαινυλοφωσφίνη παλλάδιο (0), μπαίνει σε ποσοστό 0,94% ως προς την ένωση (2). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε 40ml ξηρού THF, στους 85°C

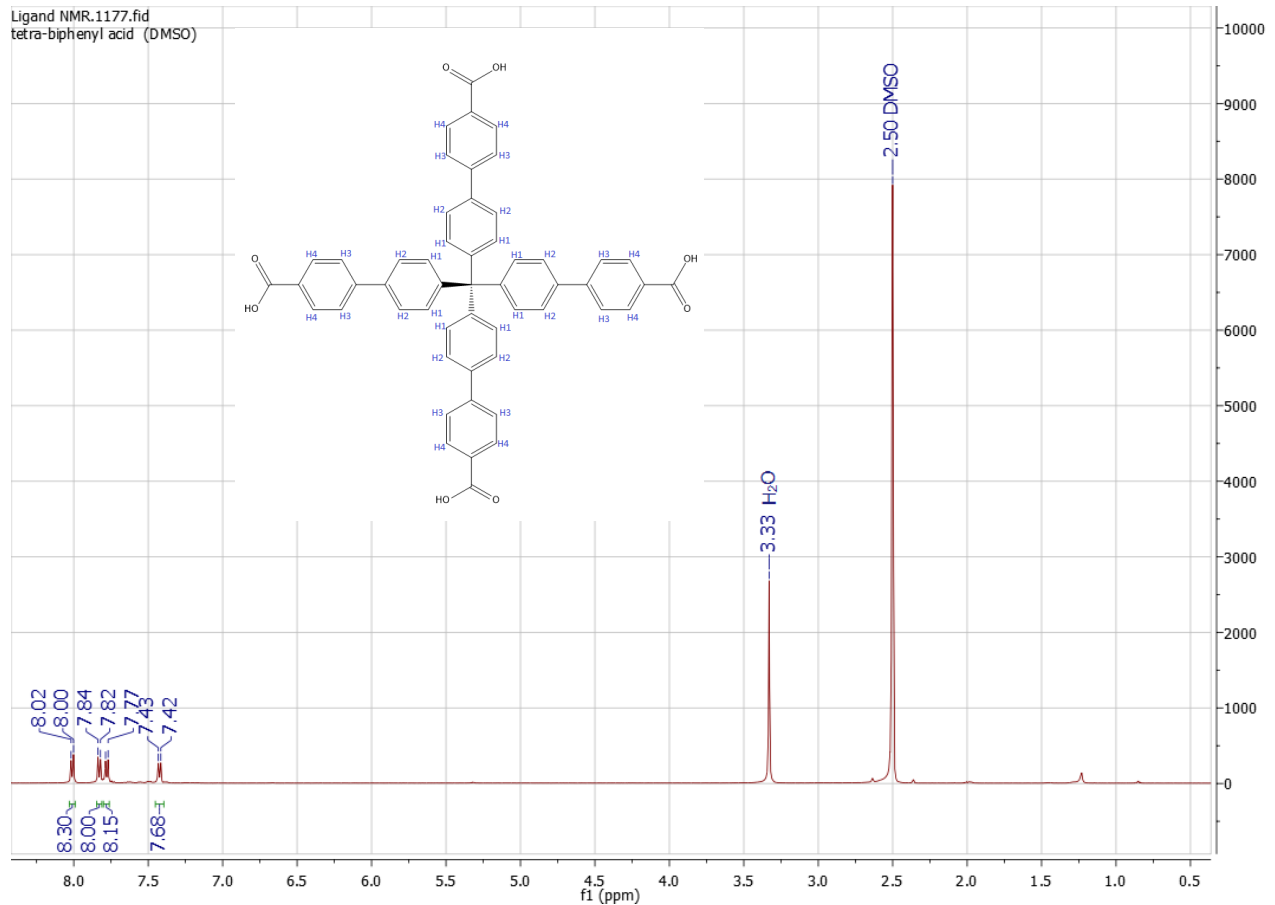
σε συνθήκες reflux σε επτά ημέρες.

Μετά το πέρας αυτού του χρόνου, η αντίδραση αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια γίνονται πολλές εκχυλίσεις με διαλύτη THF, έτσι ώστε το προϊόν της αντίδρασης να βρίσκεται μόνο στην οργανική και όχι στην υδατική φάση. Το σύνολο του διαλύματος του οργανικού διαλύτη (THF) εξατμίζεται υπό κενό και το στερεό που προκύπτει, διηθείται και πλένεται με απιονισμένο νερό.



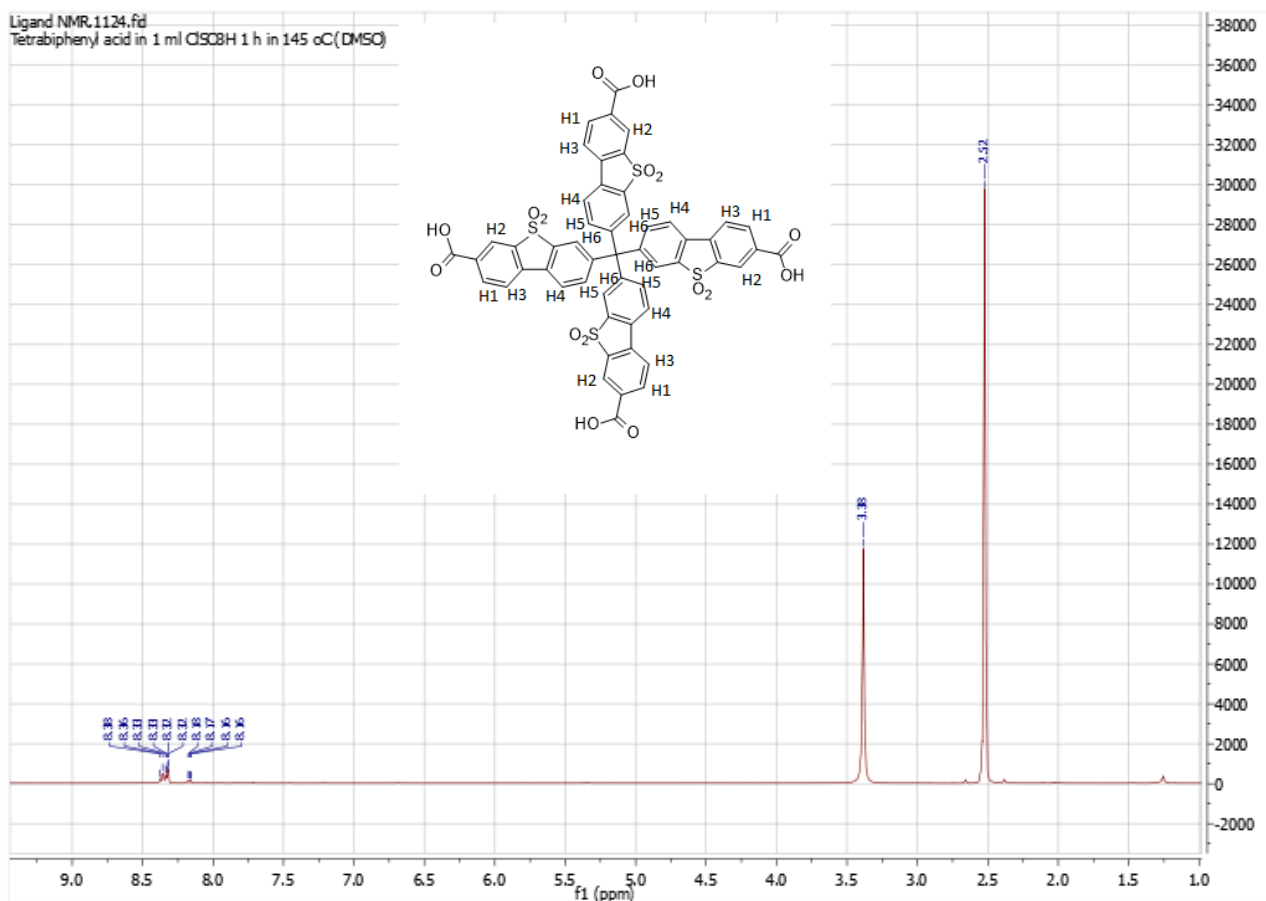
Ακολουθεί υδρόλυση του εστέρα. Η ένωση (6) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και σε αυτή προστίθενται 20ml μεθανόλης, 20ml THF και 20ml καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 5N. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε

συνθήκες reflux μέσα σε 18 ώρες. Στην συνέχεια γίνεται εξάτμιση υπό κενό του τετραϋδροφουρανίου και της μεθανόλης. Προστίθεται διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 3N έως ότου το διάλυμα αποκτήσει pH=1. Ακολουθεί διήθηση και πολλές εκπλύσεις με απιονοσμένο νερό. Τελική έκπλυση γίνεται με διχλωρομεθάνιο και τελικά το στερεό στεγνώνει στον φούρνο.



## 2.3 Σύνθεση του 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl-2,2'-sulfone]-4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>)

Σε μια σφαιρική φιάλη των 25ml τοποθετούνται 100mg (0,125mmol) από την ένωση (7) και 1ml (1,75gr/ 15,02mmol) HSO<sub>3</sub>Cl. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 145°C σε 60 λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου, το διάλυμα μεταγγίζεται εν θερμώ σε νιφάδες πάγου όπου και η αλλαγή διαλυτότητας και θερμοκρασίας, επάγει τον σχηματισμό στερεού. Το στερεό διηθείται και εκπλένεται με κρύο απιονισμένο νερό. Η τελευταία πλύση γίνεται με διχλωρομεθάνιο. Το στερεό στεγνώνει στον φούρνο.





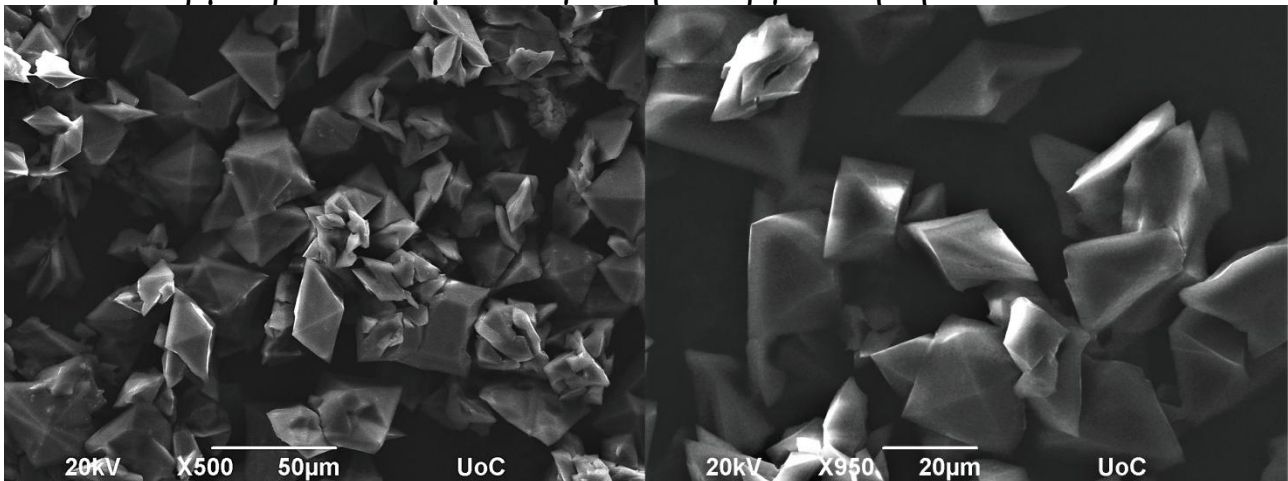
## 2.4 Επιτυχείς Συνθέσεις Υλικών

Παρακάτω περιγράφονται οι συνθέσεις οι οποίες είχαν ως αποτέλεσμα την δημιουργία κρυσταλλικών υλικών.

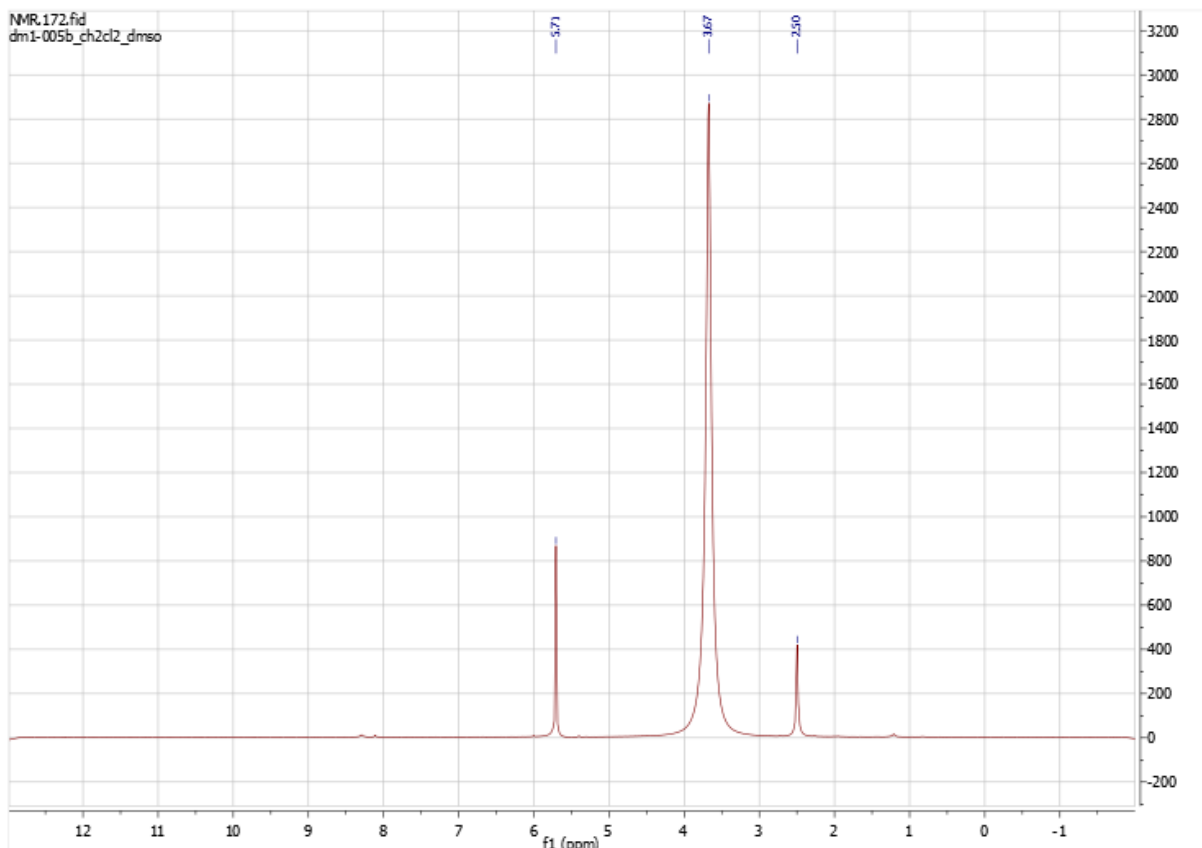
### 2.4.1 Σύνθεση του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>

Ένα διάλυμα από 3ml (2,844gr/38,9mmol) διμεθυλοφορμαμιδιο, 0,0075mmol (8mg) H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>, 0,03mmol (6,9912mg) ZrCl<sub>4</sub> και 1ml (1,22g/26,5mmol) φορμικού οξέος τοποθετήθηκε σε σύστημα autoclave όπου και θερμάνθηκε στους 120°C για 48 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτή, σχηματίστηκαν οκταεδρικοί κρύσταλλοι οι οποίοι εκπλύθηκαν με φρέσκο διμεθυλοφορμαμιδιο για την απομάκρυνση του μητρικού διαλύματος.

Η ανταλλαγή των μορίων-ξενιστών (διμεθυλοφορμαμιδίου) των πόρων του υλικού πραγματοποιήθηκε με μόρια διαχλωρομεθανίου. Η μη ύπαρξη μορίων διμεθυλοφορμαμιδίου επιβεβαιώνεται μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Συντονισμού (NMR). Ακολούθησε ολονύχτια ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για την ενεργοποίηση του υλικού.



Εικόνα 10: Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σκέδασης (SEM) από το υλικό Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>

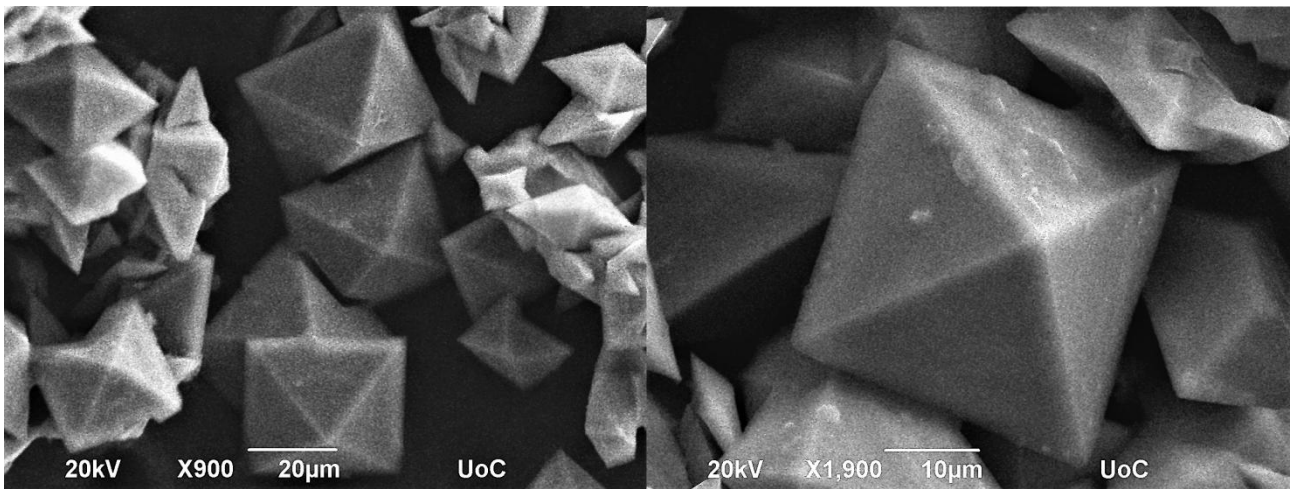


Εικόνα 11: Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του DMF δηλώνει ότι δεν υπάρχει καθόλου στο υλικό

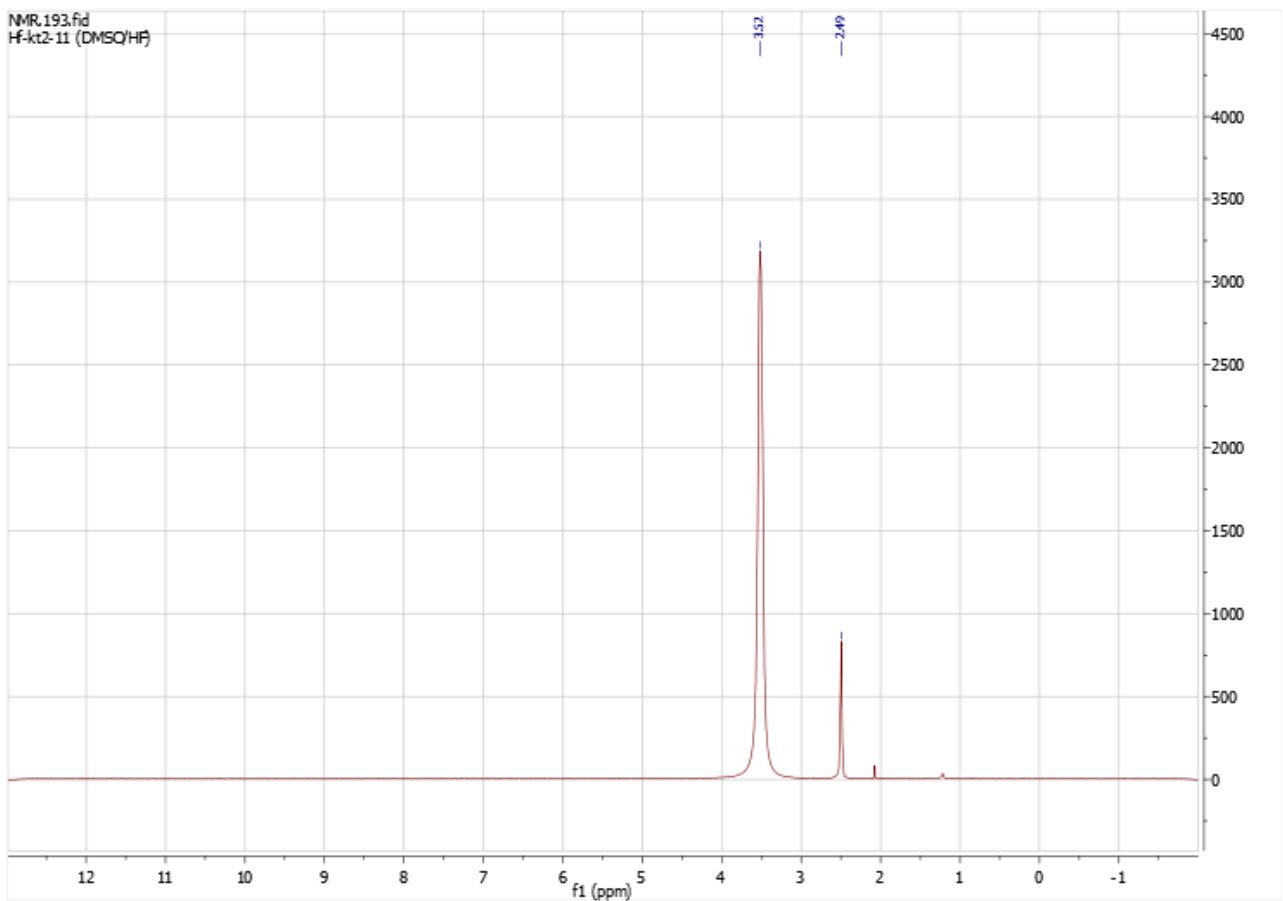
## 2.4.2 Σύνθεση του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>

Ένα διάλυμα από 3ml (2,844gr/38,9mmol) διμεθυλοφορμαμίδιο, 0,0075mmol (8mg) **H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>**, 0,03mmol (9,609mg) HfCl<sub>4</sub> και 26,5mmol (1,22g/26,5mmol) φορμικού οξέος τοποθετήθηκε σε σύστημα autoclave όπου και θερμάνθηκε στους 120°C για 48 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτή, σχηματίστηκαν οκταεδρικοί κρύσταλλοι οι οποίοι εκπλύθηκαν με φρέσκο διμεθυλοφορμαμίδιο για την απομάκρυνση του μητρικού διαλύματος.

Η ανταλλαγή των μορίων-ξενιστών (διμεθυλοφορμαμιδίου) των πόρων του υλικού πραγματοποιήθηκε με μόρια ακετόνης. Η μη ύπαρξη μορίων διμεθυλοφορμαμιδίου επιβεβαιώνεται μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Συντονισμού (NMR). Ακολούθησε ολονύχτια ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για την ενεργοποίηση του υλικού.



Εικόνα 12: Φωτογραφίες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σκέδασης (SEM) από το υλικό Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>.

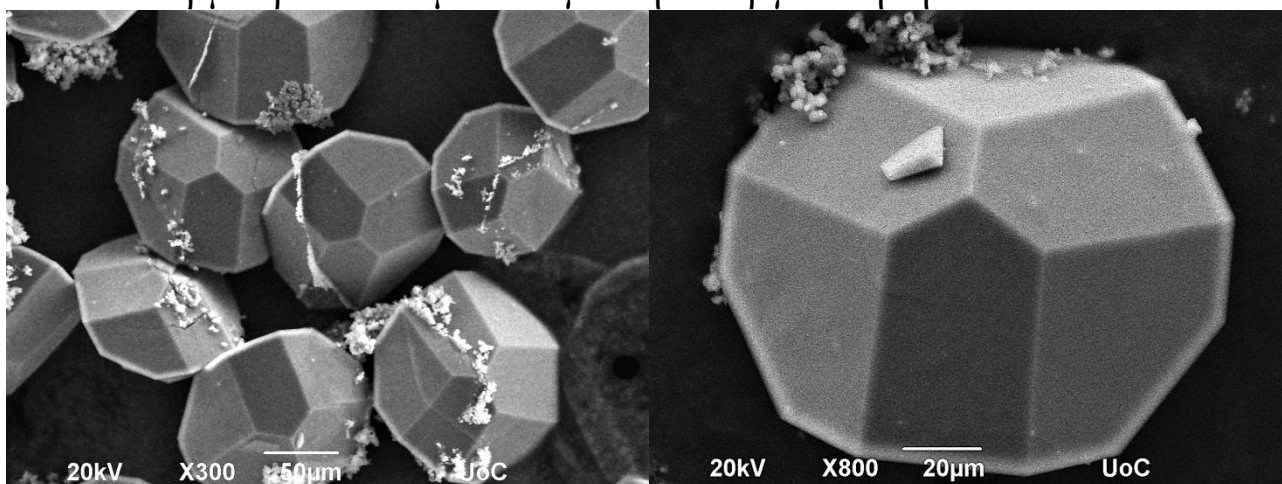


Εικόνα 13: Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του DMF δηλώνει ότι δεν υπάρχει καθόλου στο υλικό

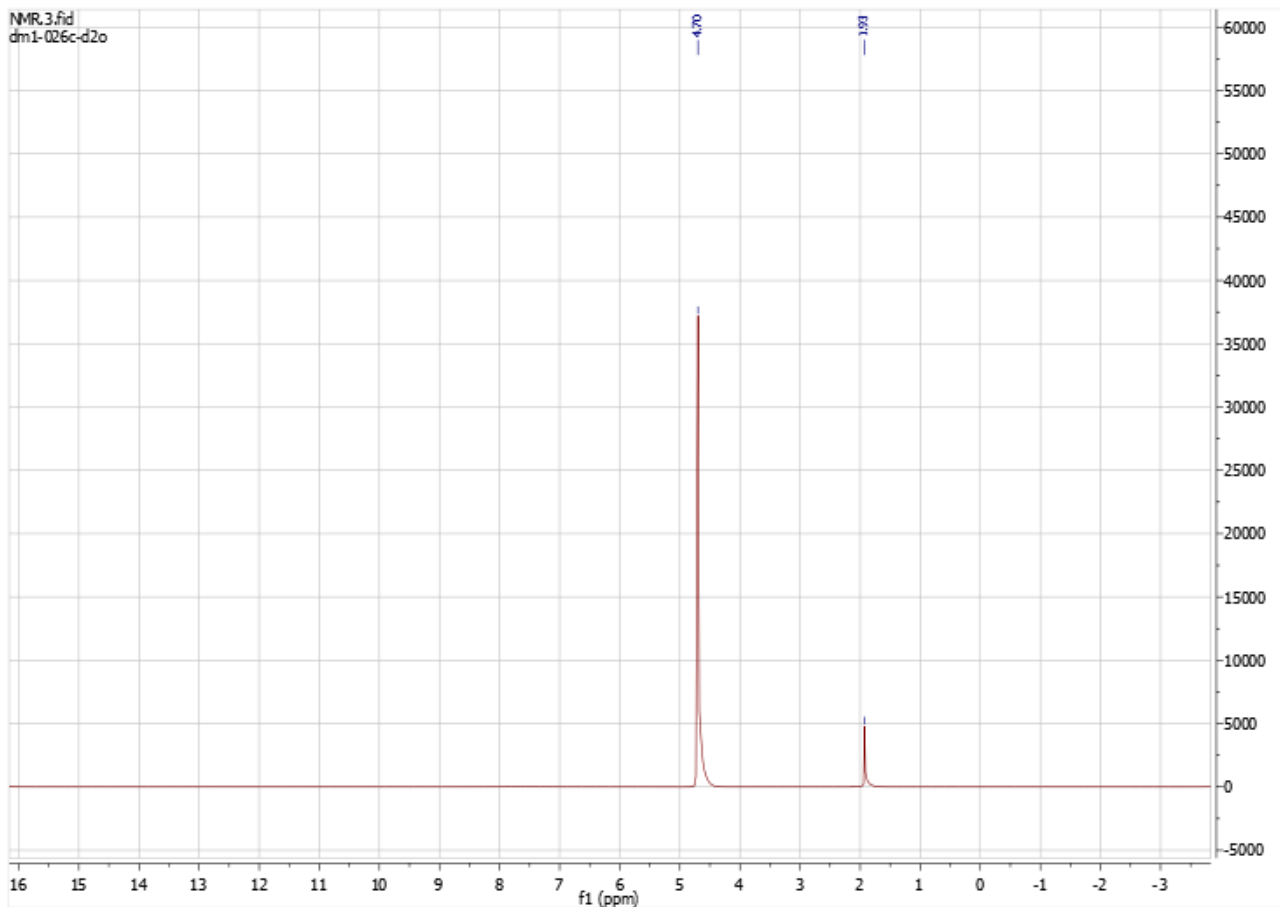
### 2.4.3 Σύνθεση του Y-MTBC-SO<sub>2</sub>

Ένα διάλυμα από 3ml (2,844gr/38,9mmol) διμεθυλοφορμαμίδιο, 0,0075mmol (8mg) H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>, 0,03mmol (11,4903mg) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 12,23mmol (0,7343gr/ 0,7ml) οξικού οξέος και 4,28mmol (0,6gr) 2-φθοροβενζοϊκού οξέος τοποθετήθηκε σε γυάλινο φιαλίδιο των 20ml με πάμα όπου και θερμάνθηκε στους 120°C για 48 ώρες. Κατά την διάρκεια αυτή, σχηματίστηκαν πολύεδροι κρύσταλλοι οι οποίοι εκπλύθηκαν με φρέσκο διμεθυλοφορμαμίδιο για την απομάκρυνση του μητρικού διαλύματος.

Η ανταλλαγή των μορίων-ξενιστών (διμεθυλοφορμαμίδιου) των πόρων του υλικού πραγματοποιήθηκε με μόρια διχλωρομεθανίου. Η μη ύπαρξη μορίων διμεθυλοφορμαμίδιου επιβεβαιώνεται μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Συντονισμού (NMR). Ακολούθησε ολονύχτια ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία δωματίου για την ενεργοποίηση του υλικού.



Εικόνα 14: Φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σκέδασης (SEM) από το υλικό Y-MTBC-SO<sub>2</sub>.



Εικόνα 15: Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του DMF δηλώνει ότι δεν υπάρχει καθόλου στο υλικό

## 2.5 Μη επιτυχείς συνθέσεις

Η κατηγορία αυτή, χωρίζεται σε κατηγορίες, ανάλογα με το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά τα πειράματα. Τα μέταλλα αυτά είναι υπό την μορφή αλάτων και είναι:

- $ZrCl_4$
- $HfCl_4$
- $Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$

## Χρησιμοποιώντας ως πηγή μετάλλου το $ZrCl_4$ .

Όνομα Πειράματος	$ZrCl_4$	MTBC-SO <sub>2</sub>	DMF	Οξύ	Αναλογία	Θερμοκρασία
dm1_001a	0,0375mmol	0,0075mmol	4ml	1,7ml CH <sub>3</sub> COOH	5:1	120°C
dm1_001b	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	4:1	120°C
dm1_001c	0,0225mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	3:1	120°C
dm1_001d	0,0225mmol	0,0075mmol	3ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH	3:1	120°C
dm1_002a	0,0375mmol	0,0075mmol	3ml	1,7ml CH <sub>3</sub> COOH	5:1	120°C
dm1_002b	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	4:1	120°C
dm1_002c	0,0225mmol	0,0075mmol	2ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	3:1	120°C
dm1_002d	0,0225mmol	0,0075mmol	2ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH	3:1	120°C
dm1_003a	0,015mmol	0,0075mmol	3ml	1,8ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_003b	0,015mmol	0,0075mmol	3ml	1,6ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_029a	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_029b	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_029c	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,2ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_032a	0,05mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	6,6:1	100°C
dm1_032b	0,05mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,2ml CH <sub>3</sub> COOH	6,6:1	100°C
dm1_032c	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	100°C
dm1_033a	0,015mmol	0,0075mmol	3ml	1ml HCOOH**	2:1	120°C
dm1_035a	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml	2:1	120°C



				CH <sub>3</sub> COOH		
dm1_35b	0,015mmol	0,0075mmol	1,5ml	2ml CH <sub>3</sub> COOH	2:1	120°C
dm1_041b	0,05mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	6,6:1	120°C
dm1_041c	0,05mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,7ml CH <sub>3</sub> COOH	6,6:1	120°C
dm1_042b	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_054a*	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_054b*	0,03mmol	0,0075mmol	1,5ml	1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_054c*	0,03mmol	0,0075mmol	1,5ml	0,7ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_055a*	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1,1 HCOOH**	4:1	120°C
dm1_055b*	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	1ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_055c*	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	1,2ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_060a*	0,03mmol	0,0075mmol	1,7ml	1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_060b*	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1,1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_060c*	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	1,5ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_061a*	0,06mmol	0,0075mmol	2ml	1ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_061b*	0,06mmol	0,0075mmol	2ml	1,2ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_061c*	0,03mmol	0,0075mmol	2,5ml	1,1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_062a*	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1,1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_062b*	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	1,7ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_062c*	0,06mmol	0,0075mmol	2ml	1,7ml HCOOH**	8:1	120°C
dm1_063a*	0,075mmol	0,0075mmol	2ml	0,7ml HCOOH**	10:1	120°C
dm1_063b*	0,075mmol	0,0075mmol	2ml	1ml HCOOH**	10:1	120°C
dm1_064a*	0,06mmol	0,0075mmol	2,5ml	1,3ml HCOOH**	8:1	130°C
dm1_064b*	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1ml HCOOH**	4:1	130°C
dm1_065a*	0,03mmol	0,0075mmol	2,5ml	1ml HCOOH**	4:1	130°C
dm1_065b*	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1ml HCOOH**	4:1	130°C



\* Τα πειράματα αυτά είχαν σκοπό την ανάπτυξη μεγαλύτερων κρυστάλλων από την σύνθεση που περιγράφεται στο μέρος 2.3.1.

\*\* Σε αυτά τα πειράματα απαραίτητη ήταν η χρήση συσκευών autoclave.

### Χρησιμοποιώντας ως πηγή μετάλλου το $\text{HfCl}_4$ .

Όνομα Πειράματος	$\text{HfCl}_4$	MTBC-SO <sub>2</sub>	DMF	Οξύ	Αναλογία	Θερμοκρασία
dm1_023b	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1,25ml HCOOH	4:1	120°C
dm1_024a	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	1ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_024b	0,03mmol	0,0075mmol	2ml	0,7ml HCOOH**	4:1	120°C
dm1_039b	0,05mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	6,6:1	120°C
dm1_039c	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,5ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_045b	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,2ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_045c	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	1,7ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_047b	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_050a	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C
dm1_050b	0,075mmol	0,0075mmol	1,5ml	0,4ml CH <sub>3</sub> COOH	10:1	120°C

\*\* Σε αυτά τα πειράματα απαραίτητη ήταν η χρήση συσκευών autoclave.

**Χρησιμοποιώντας ως πηγή μετάλλου το  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ .**

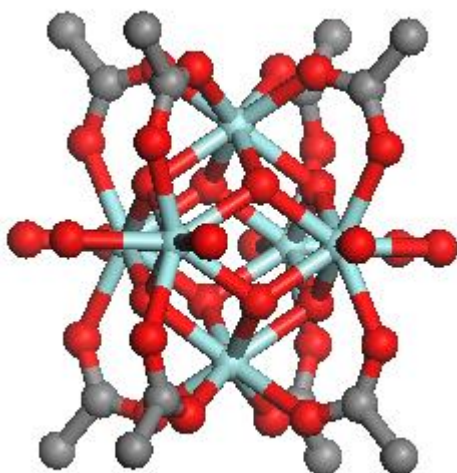
Όνομα Πειράματος	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	MTBC-SO <sub>2</sub>	DMF	Οξύ	Αναλογία	Θερμοκρασία
dm1_026a	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1mlHCOOH**	4:1	120°C
dm1_026b	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	600mgr 2-fluorobenzoic acid	4:1	120°C
dm1_027a	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH	4:1	120°C
dm1_027b	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	600mgr 2-fluorobenzoic acid	8:1	120°C
dm1_027c	0,06mmol	0,0075mmol	3ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH	8:1	120°C
dm1_028a	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	1ml CH <sub>3</sub> COOH/600mgr 2-fluorobenzoic acid	4:1	120°C
dm1_034a	0,03mmol	0,0075mmol	3ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH/600mgr 2-fluorobenzoic acid	4:1	100°C
dm1_034b	0,03mmol	0,0075mmol	3,5ml	0,7ml CH <sub>3</sub> COOH/600mgr 2-fluorobenzoic acid	4:1	120°C

\*\* Σε αυτό το πείραμα απαραίτητη ήταν η χρήση συσκευής autoclave.

### 3. Χαρακτηρισμός Συντιθεμένων Ενώσεων-Υλικών

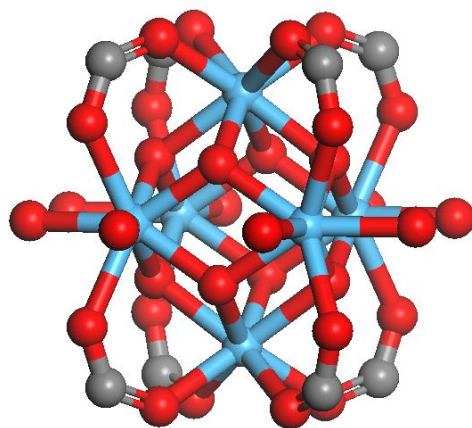
Τα υλικά που συντέθηκαν σύμφωνα με την παραπάνω περιγραφή (βλ. 2.3) μετρήθηκαν αρχικά στο όργανο περιθλασιμετρίας ακτινών χ σκόνης (PXRD). Το διάγραμμα το οποίο λήφθηκε συγκρίθηκε με αντίστοιχα διαγράμματα από την βιβλιογραφία <sup>(3,4)</sup>. Ταύτιση εντοπίστηκε με τα υλικά της βιβλιογραφίας (4), PCN-521 και PCN-523. Εδώ, είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ότι ο υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε πειραματικά είναι ο σουλφονο-υποκατεστημένος υποκαταστάτης του PCN-521 και PCN-523

Το PCN-521 είναι ένα MOF που αποτελείται από εξαπυρηνικές συστάδες (clusters) τετρασθενούς ζirkονίου. Τα έξη κατιόντα ζirkονίου αποκλίνουν από την οκταεδρική γεωμετρία. Κάθε συστάδα συνδέεται με οκτώ διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες, σχηματίζοντας ορθογώνια παραλληλεπίπεδη γεωμετρία.



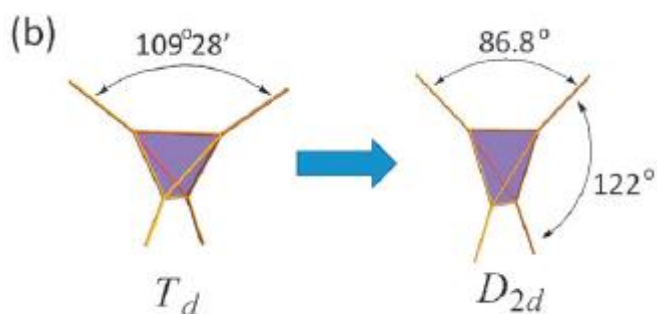
Εικόνα 16: Η ανόργανη συστάδα (cluster) του PCN-521,  $Zr_6(\mu_3-OH)_8$ .

Αντίστοιχα, το PCN-523 αποτελείται από εξαπυρηνικές συστάδες τετρασθενούς αφνίου. Τα έξη κατιόντα αφνίου αποκλίνουν και αυτά από την οκταεδρική γεωμετρία αλλά κατά πολύ λιγότερο από τα αντίστοιχα κατιόντα ζirkονίου. Κάθε συστάδα συνδέεται με οκτώ διαφορετικούς οργανικούς υποκαταστάτες.

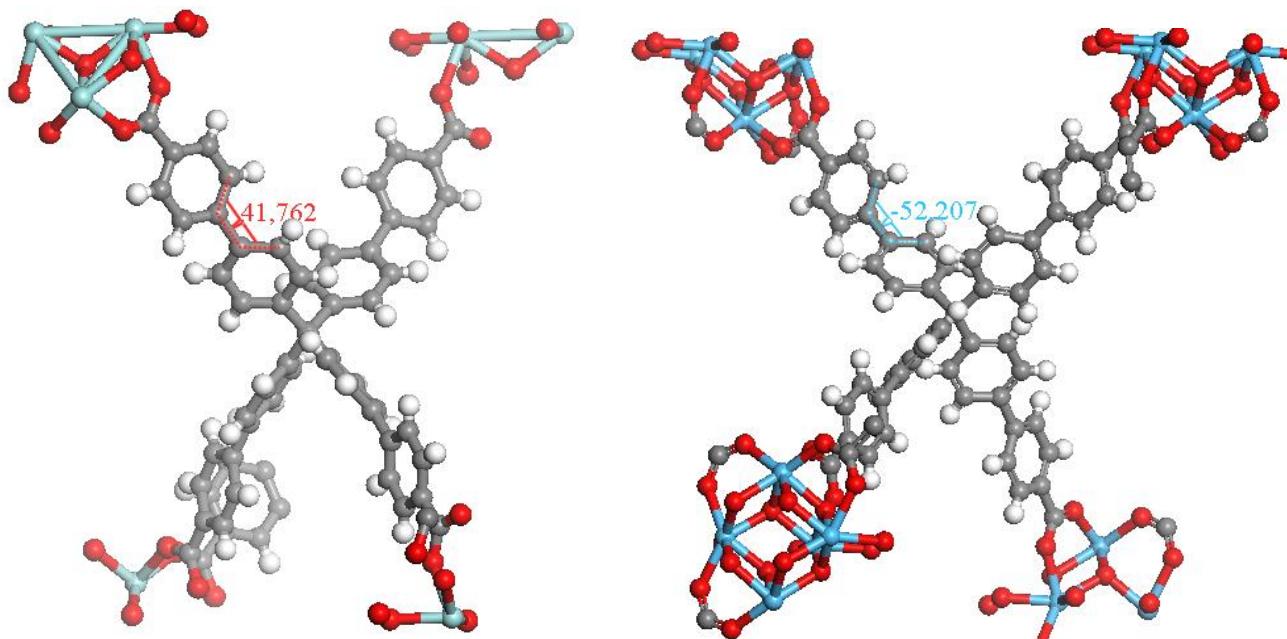


Εικόνα 17: Η ανόργανη συστάδα (cluster) του PCN-523,  $Zr_6(\mu_3-OH)_8$ .

Ο οργανικός υποκαταστάτης είναι τετραεδρικό οργανικό μόριο. Όταν βρίσκεται συναρμοσμένο στις ανόργανες συστάδες του PCN-521, η γεωμετρία του αποκλίνει από την τετραεδρική, καθώς οι γωνίες μεταξύ των άκρων αποκλίνει από τις  $109^\circ$ .



Εικόνα 18: Η παραμόρφωση του υποκαταστάτη.



Εικόνα 19 : Οι διέδρες γωνίες μεταξύ των φαινολικών δακτυλίων στο PCN-521 και PCN-523

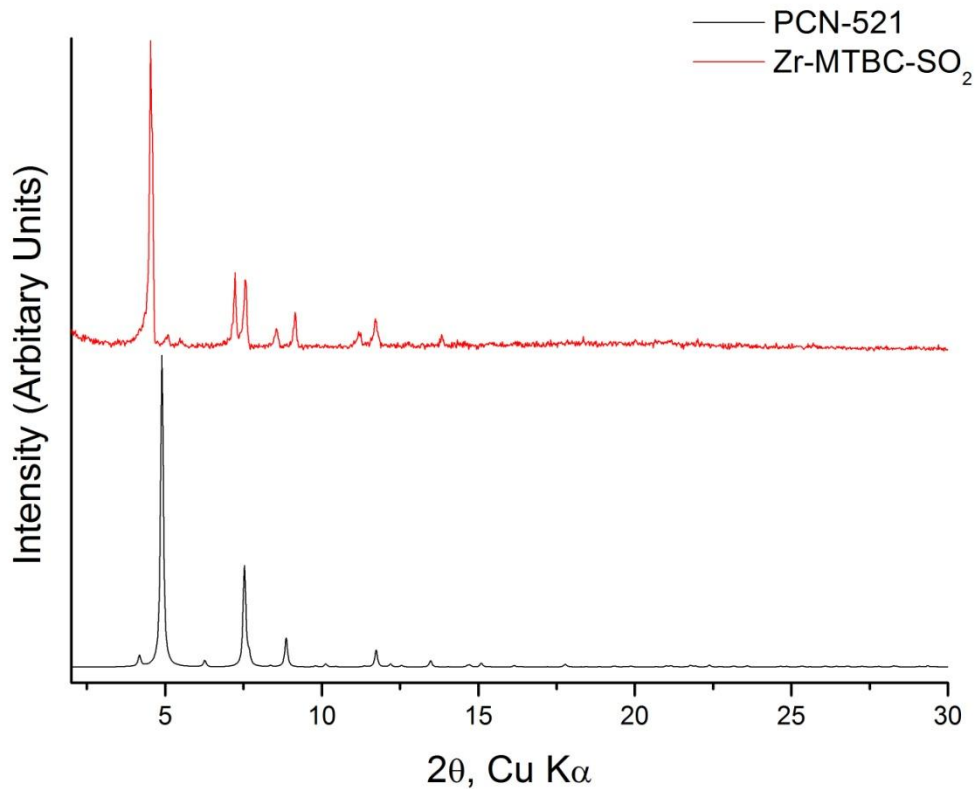
Επιπλέον, οι φαινολικοί δακτύλιοι περιστρέφονται κατά  $41,76^\circ$  στο PCN-521 και κατά  $52,2^\circ$  στο PCN-523 έτσι ώστε να έρθουν στην κατάλληλη θέση για να συναρμοστούν με την ανόργανη συστάδα.

Ως αποτέλεσμα όλων των παραπάνω, το PCN-521 και PCN-523 είναι υλικά με τοπολογία  $fl_u$  και συνδεσιμότητα 4,8, δηλαδή κάθε οργανικός υποκαταστάτης συνδέεται με τέσσερις ανόργανες συστάδες και κάθε ανόργανη συστάδα με οκτώ οργανικούς υποκαταστάτες.

Η τοπολογία  $fl_u$  προέρχεται από την δομή του φλουορίτη, στην οποία τα κατιόντα ασβεστίου ( $Ca^{2+}$ ) βρίσκονται σε cubic closed pack (ccp) διάταξη. Οι τετραεδρικές κοιλότητες που προκύπτουν καλύπτονται από ανιόντα φθορίου ( $F^-$ ) ενώ οι οκταεδρικές παραμένουν κενές. Κατά αντιστοιχία λοιπόν, στην θέση των κατιόντων ασβεστίου βρίσκονται οι ανόργανες συστάδες και στην θέση των ανιόντων φθορίου βρίσκονται οι οργανικοί υποκαταστάτες.

### 3.1 Χαρακτηρισμός Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>

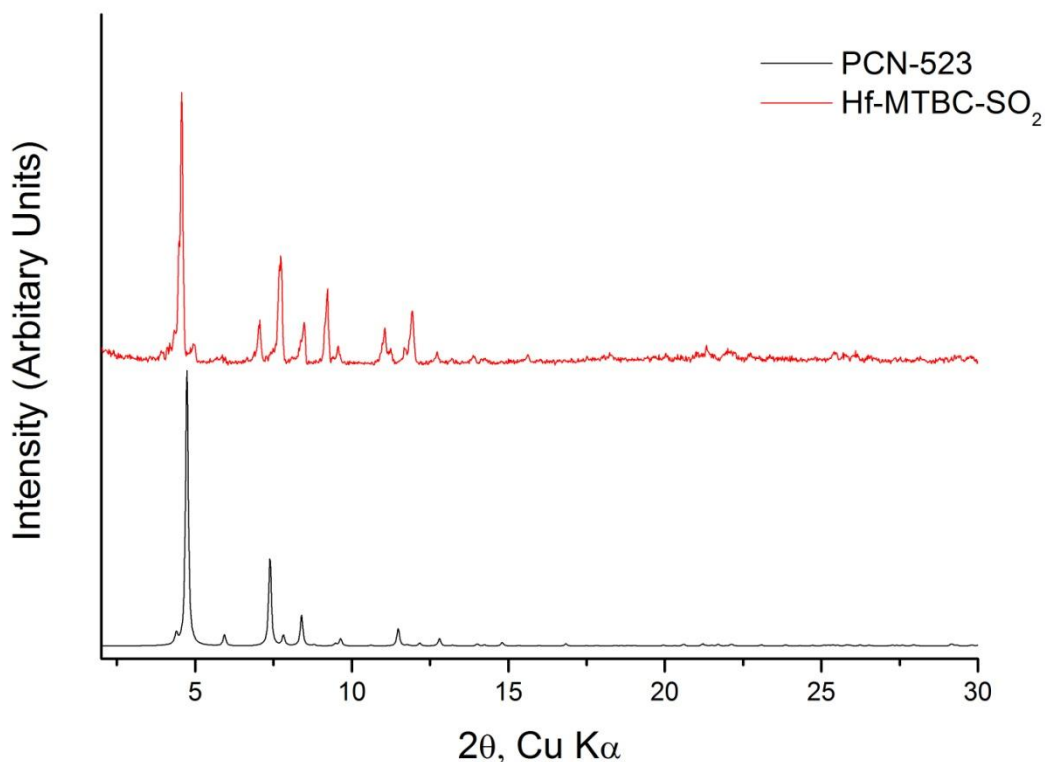
Από την δομή του PCN-521 μπορεί να δημιουργηθεί ένα διάγραμμα περίθλασης ακτινών χ, με το οποίο στην συνέχεια μπορεί να συγκριθεί το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> το οποίου το διάγραμμα είναι πειραματικό.



Τα δεδομένα του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> έχουν μεταφερθεί προς τα πάνω για λόγους ευκρίνειας. Η μικρή απόκλιση που παρατηρείται κυρίως στην πρώτη κορυφή, οφείλεται στην ύπαρξη διαφορετικού υποκαταστάτη ο οποίος διαμορφώνεται διαφορετικά στον χώρο και συνεπώς δημιουργεί διαφορετικού μεγέθους κυψελίδα. Τηρώντας όμως αυτή την απόκλιση παρατηρείται ότι και οι υπόλοιπες (μικρότερες) κορυφές συμπίπτουν.

### 3.2 Χαρακτηρισμός Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>

Στην συνέχεια με τον αντίστοιχο τρόπο γίνεται σύγκριση του PCN-523 με το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>.

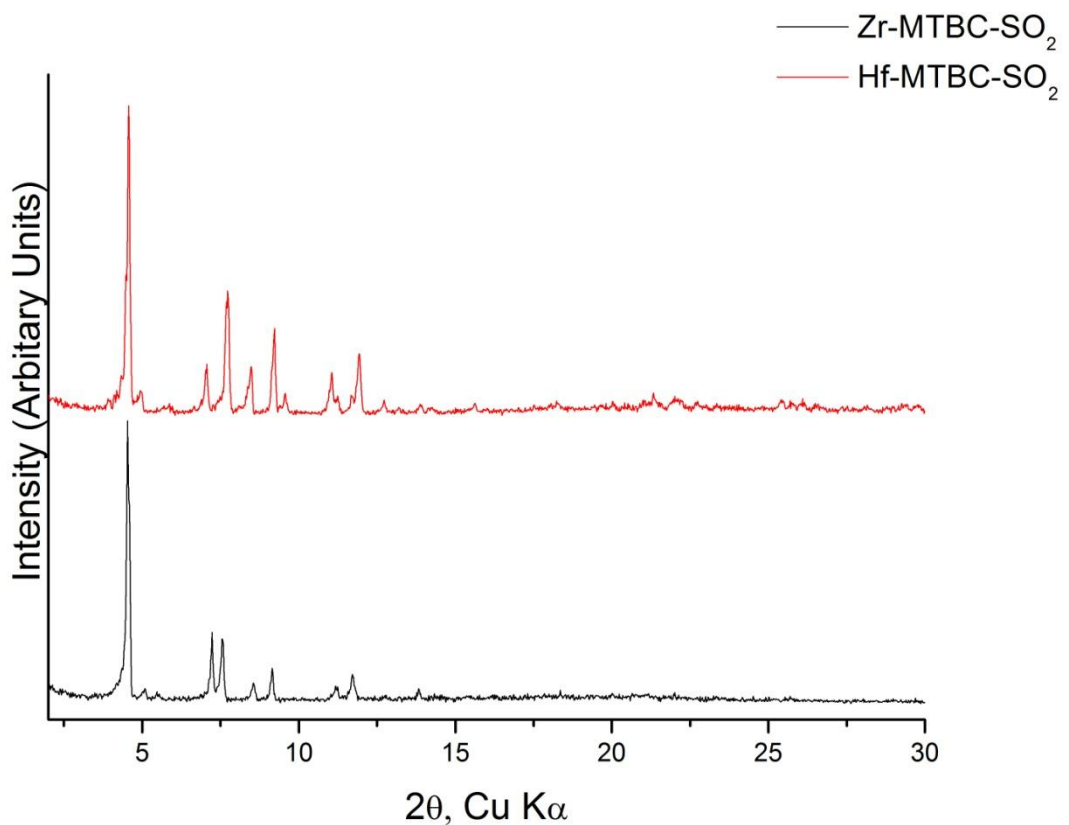


Τα δεδομένα του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> έχουν μετακινηθεί προς τα πάνω για λόγους ευκρίνειας.

Και εδώ παρατηρείται μια μικρή απόκλιση κυρίως στην πρώτη κορυφή η οποία οφείλεται στον ίδιο λόγο. Οι υπόλοιπες κορυφές έρχονται σε καλή συμφωνία, αν και εμφανίζονται παραπάνω κορυφές.

Ένας πιο ευκρινής τρόπος είναι η άμεση σύγκριση του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> με το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>. Πράγματι, το διάγραμμα που προκύπτει είναι το εξής.



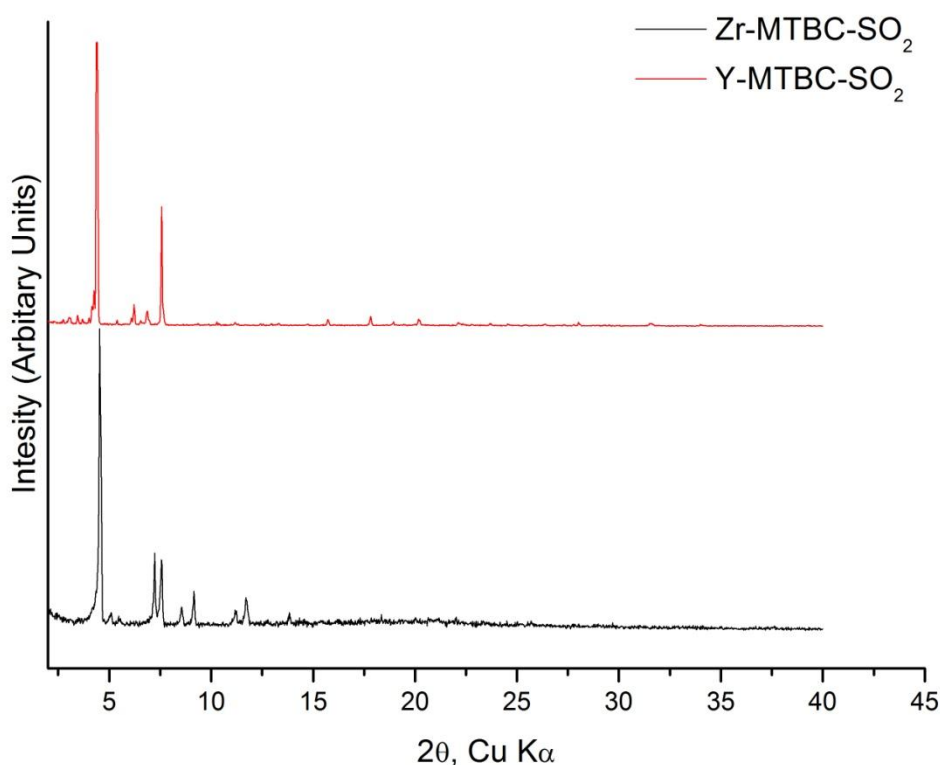


Τα δεδομένα του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> έχουν μετακινηθεί προς τα πάνω για λόγους ευκρίνειας.

Εδώ είναι εμφανής η ομοιότητα των διαγραμμάτων καθώς οι κορυφές ταιριάζουν με καλύτερο τρόπο και στο πλήθος των παρατηρούμενων κορυφών. Το Zr<sup>4+</sup> με το Hf<sup>4+</sup> έχουν σχεδόν την ίδια ιοντική ακτίνα και για αυτό σχηματίζουν ανόργανες συστάδες με παρόμοιο μέγεθος. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα υλικά να έχουν σχεδόν τις ίδιες διαστάσεις κυψελίδας και άρα οι κορυφές να συμπίπτουν. Αυτό το διάγραμμα λοιπόν επιτρέπει να πούμε ότι τα δύο υλικά είναι ισοδομικά.

### 3.3 Χαρακτηρισμός Y-MTBC-SO<sub>2</sub>

Καθώς στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει κάποιο αντίστοιχο υλικό με το οποίο να μπορεί να συγκριθεί η σύγκριση γίνεται με το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>.



Τα δεδομένα του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> έχουν μετακινηθεί προς τα πάνω για λόγους ευκρίνειας.

Παρατηρείται ότι υπάρχουν κορυφές που ταυτίζονται, αν και υπάρχουν κορυφές σε κάθε ένα από τα δύο διαγράμματα που δεν υπάρχει στο άλλο. Η μικρή απόκλιση που παρατηρείται κυρίως μεταξύ των δύο μεγάλων κορυφών μπορεί να εξηγηθεί ως εξής.

Η ιοντική ακτίνα του Y<sup>3+</sup> είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zr<sup>4+</sup>. Συνεπώς αν θεωρήσουμε ότι και το Ύτριο σε αυτό το υλικό έχει την ίδια συστάδα, τότε η συστάδα του Ύτρίου θα είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ζιρκονίου, με αποτέλεσμα την αύξηση των διαστάσεων της κυψελίδας. Η κυψελίδα με το μεγαλύτερο μέγεθος εμφανίζει τις κορυφές σε ελαφρώς μικρότερες γωνίες.

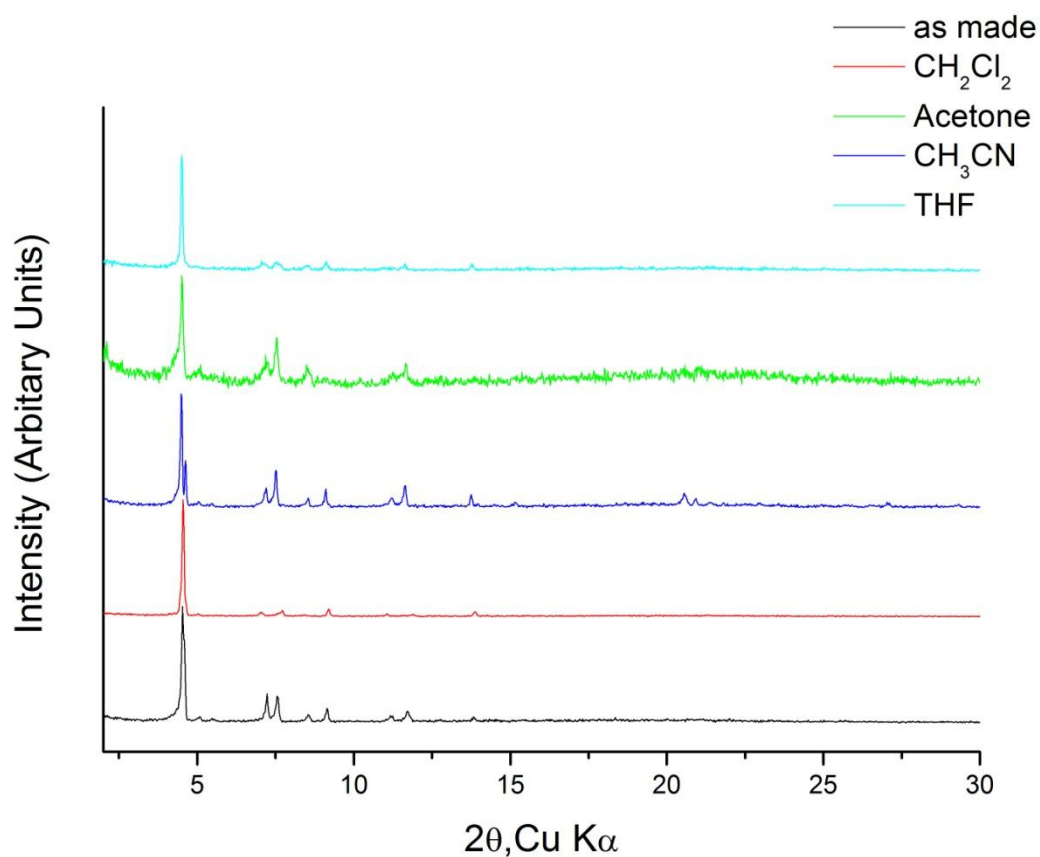
## **4. Μετρήσεις ιδιοτήτων**

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι μετρήσεις που αφορούν τα τρία υλικά που έχουν παρασκευαστεί. Αρχικά παρουσιάζονται οι μετρήσεις σταθερότητας σε διαλύτες και στην συνέχεια τα διαγράμματα με τις προσροφήσεις των υλικών.

### **4.1 Τεστ Σταθερότητας**

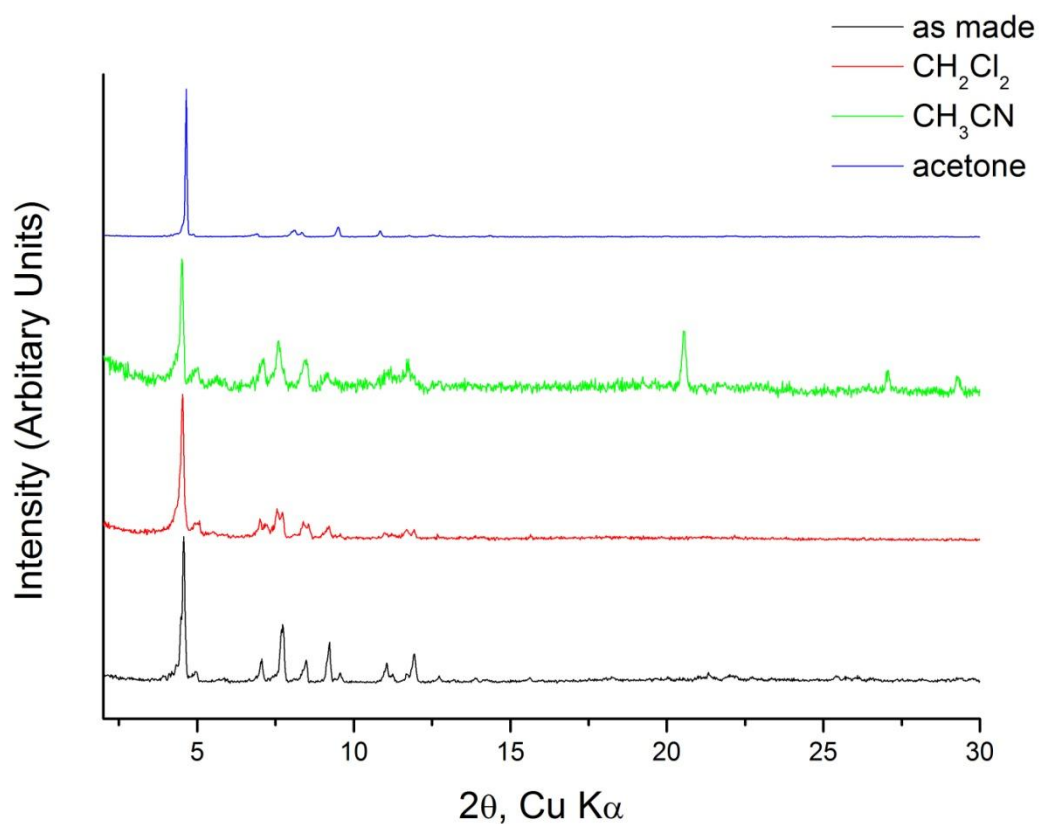
Τα τεστ σταθερότητας σε διάφορους διαλύτες έχουν σκοπό να βρεθεί κάποιος διαλύτης στον οποίο το υλικό να είναι σταθερό έτσι ώστε στην συνέχεια να μπορεί να γίνει η ανταλλαγή των μορίων διμεθυλοφορμαμιδίου με τα μόρια του διαλύτη και στην συνέχεια το υλικό να ενεργοποιηθεί. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι θεμιτό να έχουν χαμηλό σημείο βρασμού καθώς απομακρύνονται με μεγαλύτερη επιτυχία με την εφαρμογή κενού στην διαδικασία της ενεργοποίησης. Οι πιο συνήθεις είναι η ακετόνη, το διχλωρομεθάνιο, ακετονιτρίλιο, τετραυδροφουράνιο κ.ά.

#### 4.1.1 Σταθερότητα Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες



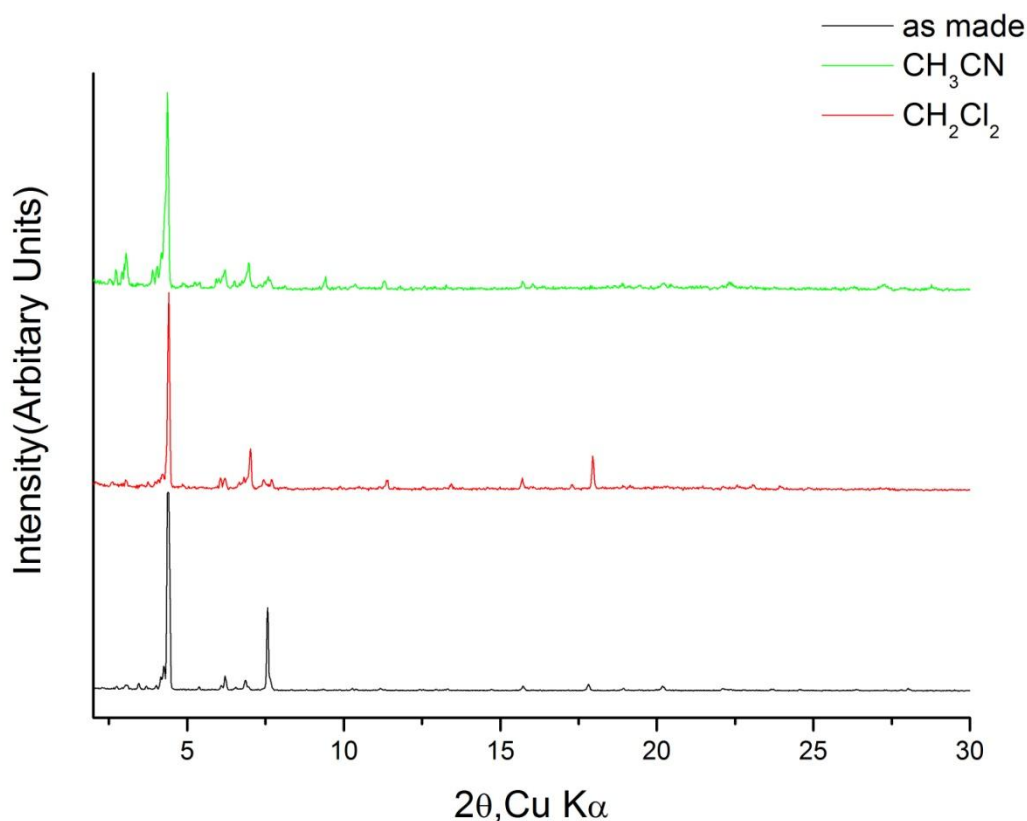
Όπως φαίνεται στο παραπάνω διαγράμματα περίθλασης ακτίνων χ η κρυσταλλικότητα του υλικού δεν χαλάει σε κανέναν από αυτούς τους διαλύτες. Το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> είναι συνεπώς σταθερό και στους τέσσερις αυτούς διαλύτες.

#### 4.1.2 Σταθερότητα Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες



Και σε αυτό το διάγραμμα η κρυσταλλικότητα του υλικού δεν χαλάει συνεπώς το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> είναι σταθερό σε αυτούς τους διαλύτες.

### 4.1.3 Σταθερότητα Y-MTBC-SO<sub>2</sub> σε διαλύτες



Σε αυτό το διάγραμμα περίθλασης ακτινών χ, παρά τις μικρές μεταβολές των κορυφών χαμηλής έντασης, φαίνεται ότι η κρυσταλλικότητα δεν χαλάει και συνεπώς, το υλικό Y-MTBC-SO<sub>2</sub> είναι σταθερό σε αυτούς τους διαλύτες.

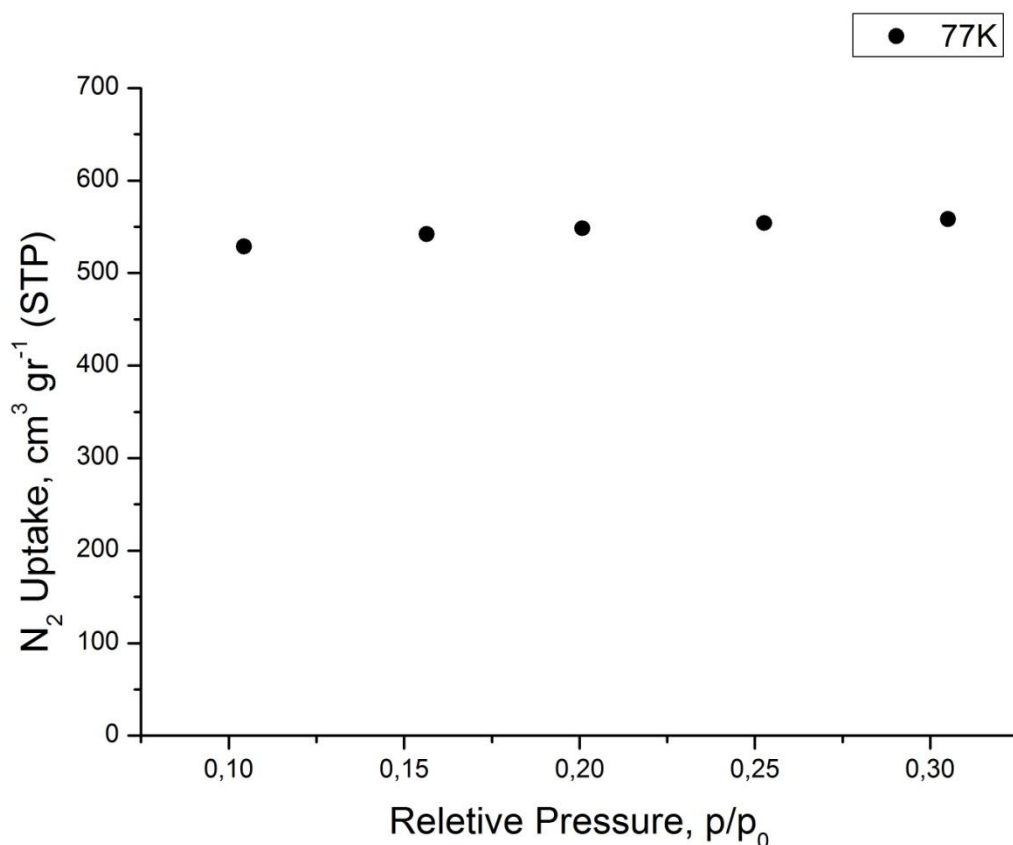
## 4.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης

Όπως έχει αναφερθεί και στην εισαγωγή, προσρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα αέριο ή υγρό (εδώ αέριο) αλληλεπιδρά με την επιφάνεια ενός στερεού και προσκολλάται σε αυτή. Τα πιο συνήθη αέρια στα οποία μετράται η προσροφητική ικανότητα είναι το N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>. Έτσι λοιπόν παρακάτω, παρατίθεται οι ισόθερμες καμπύλες με αυτά

τα αέρια, σε διάφορες θερμοκρασίες.

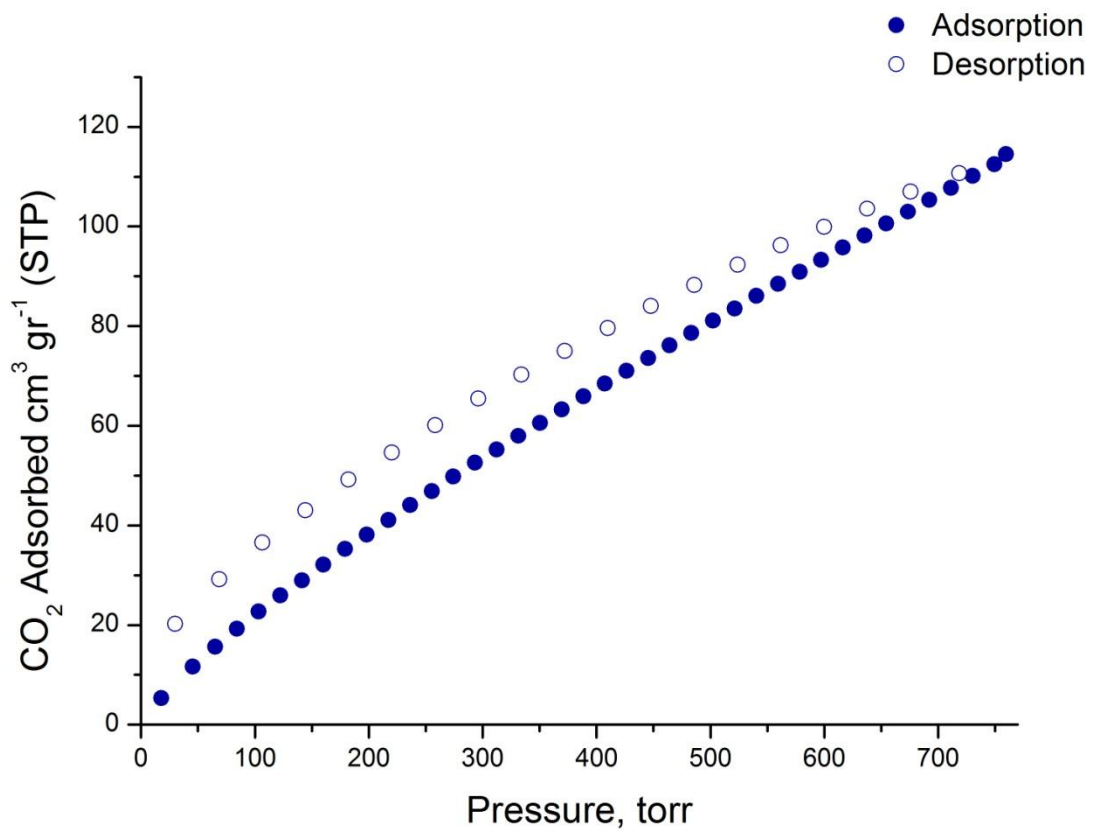
#### 4.2.1 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>

Μετά την ενεργοποίηση του υλικού πραγματοποιείται μια μέτρηση της προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K. Η μέτρηση αυτή περιλαμβάνει μόνο πέντε σημεία σε εύρος  $p/p_0=0,1-0,3$  και έχει σκοπό να επαληθευτεί η ενεργοποίηση του υλικού. Στο εύρος αυτό στα περισσότερα υλικά έχει συμπληρωθεί ήδη μια μονοστοιβάδα οπότε τα πέντε αυτά σημεία σχηματίζουν μια ευθεία που έχει πολύ μικρή κλίση.



- Στην συνέχεια γίνονται οι μετρήσεις προσρόφησης και εκρόφησης CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες 273K και 298K.

Για τους 273K.

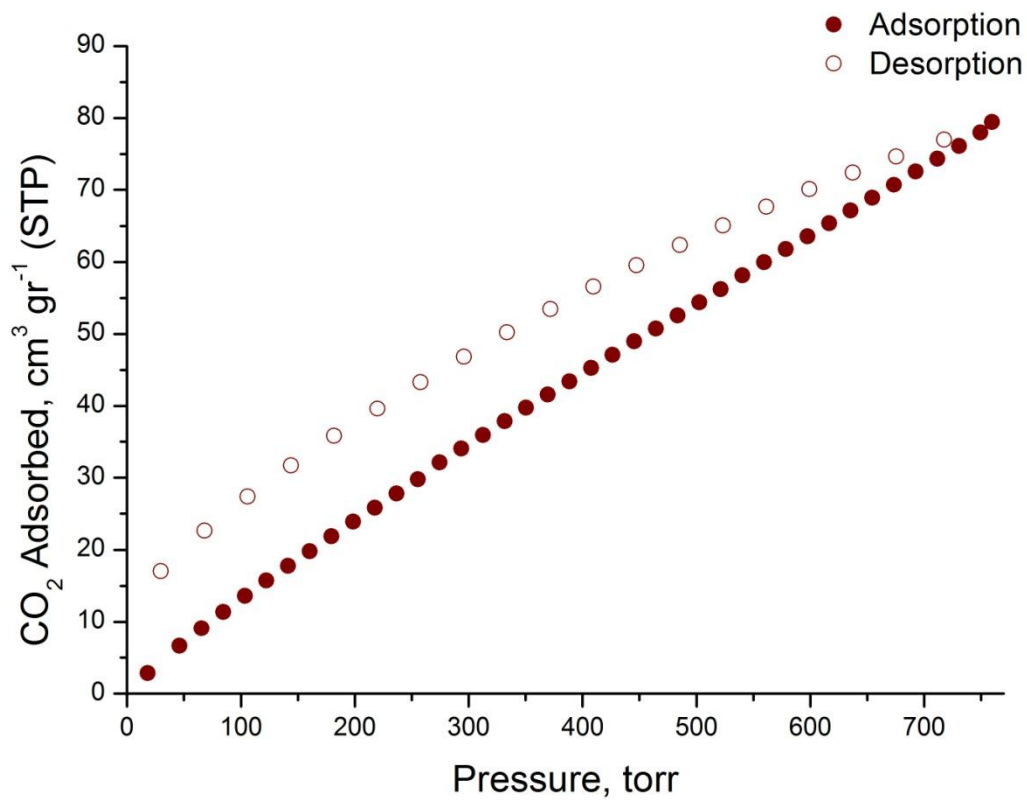


Όπως παρατηρείται υπάρχει υστέρηση κατά την εκρόφιση.

Για τους 298K.

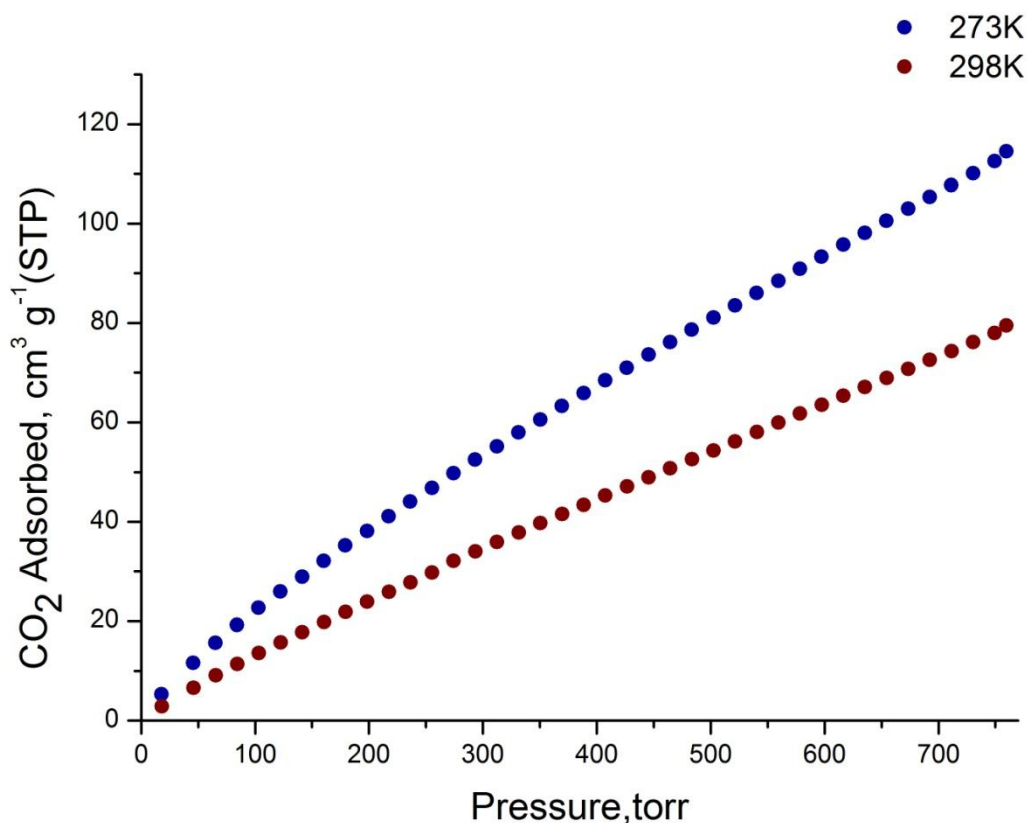
Δανάη Μπατζάβαλη





Και εδώ παρατηρείται υστέρηση στην εκρόφιση.

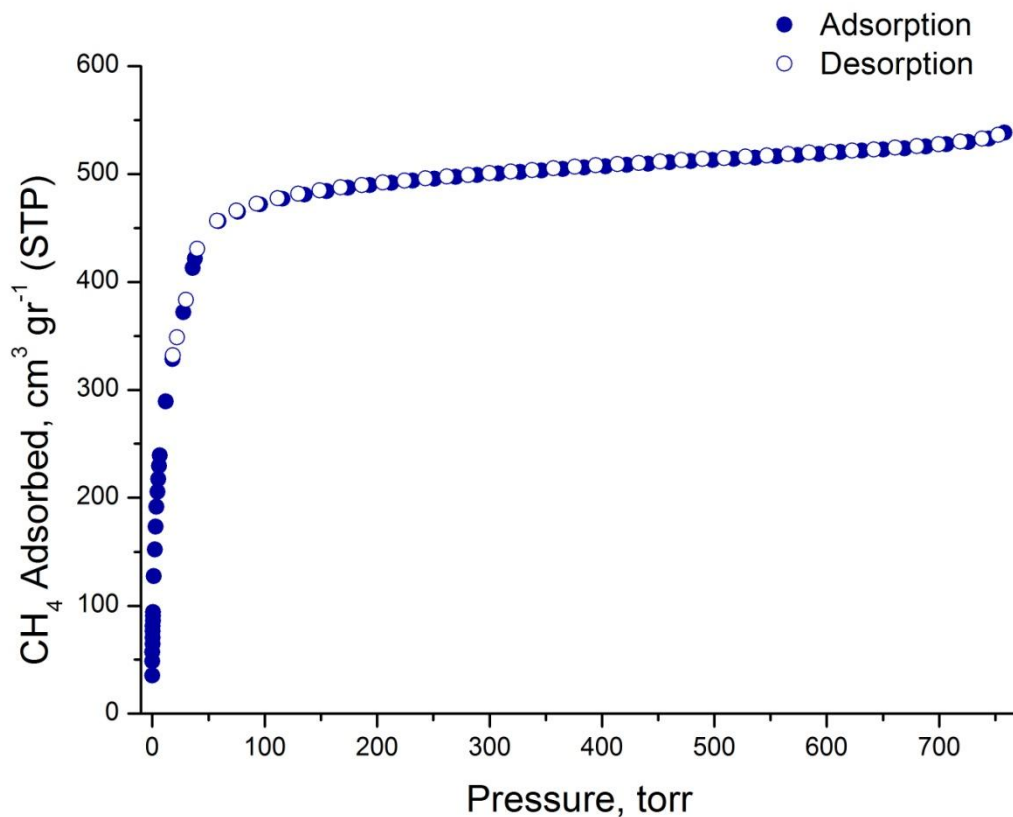
Αν τοποθετήσουμε τις δύο προσροφήσεις στο ίδιο διάγραμμα τότε το διάγραμμα που προκύπτει είναι το εξής.



Η κλίση της νοητής ευθείας των δεδομένων σε θερμοκρασία 273K είναι μεγαλύτερη από αυτή των δεδομένων σε θερμοκρασία 298K. Αυτό συμβαίνει, καθώς όπως έχει ειπωθεί και στην εισαγωγή, η διαδικασία της προσρόφησης είναι εξώθερμη, και άρα ευνοείται περισσότερο σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα αερίου που προσροφάται, αν και δεν είναι ανάμεσα στις κορυφαίες, είναι ικανοποιητική.

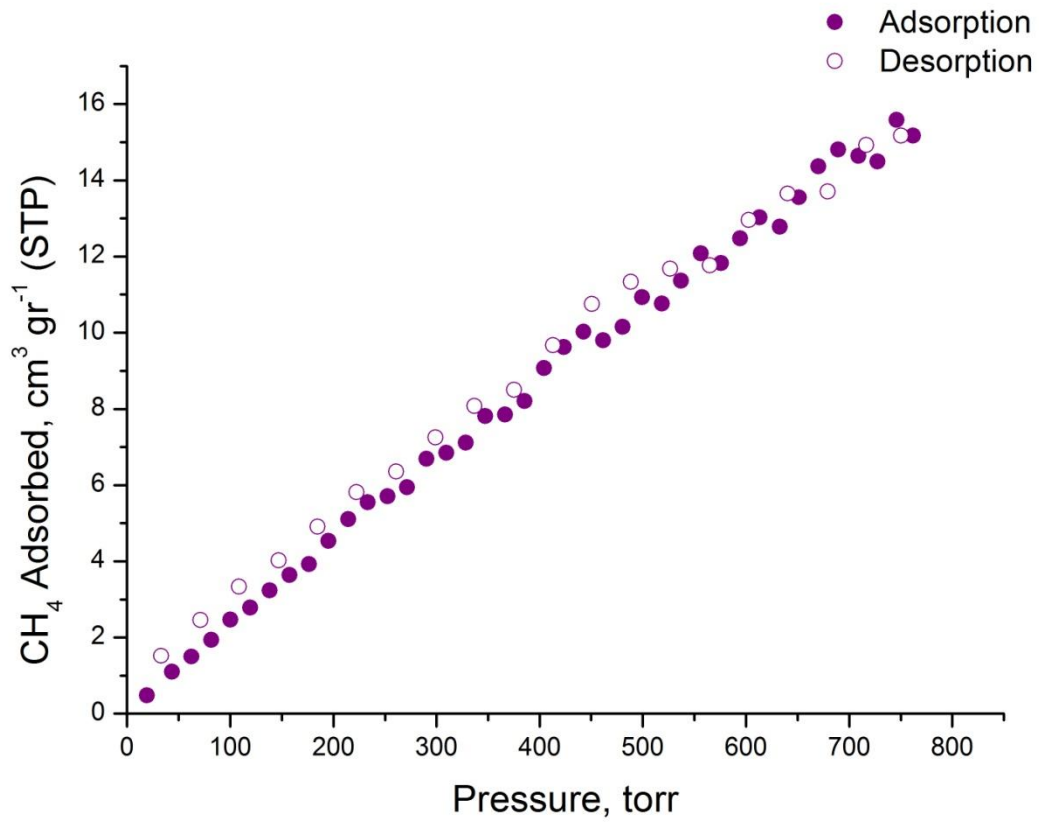
- Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα προσρόφησης του CH<sub>4</sub>. Μετρήσεις έγιναν στους 112K, 273K και 298K.

Για τους 112K.



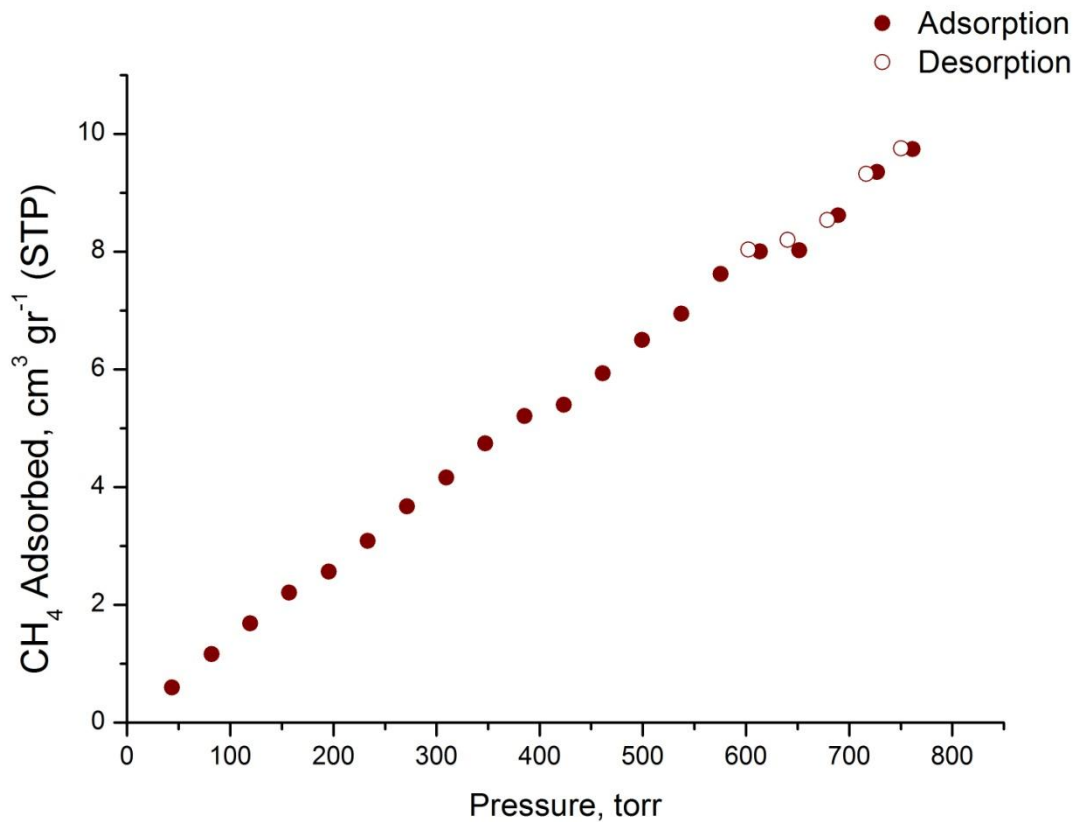
Καθώς στην θερμοκρασία αυτή είναι κοντά στο σημείο βρασμού του CH<sub>4</sub> (σ.β. 111,55K), είναι αναμενόμενο να υπάρχει η αναμενόμενη συμπεριφορά της καμπύλης (όπως έχει ειπωθεί και στην εισαγωγή).

Για τους 273K.



Εδώ, η προσροφημένη ποσότητα δεν είναι ικανοποιητική, σε σύγκριση με την αντίστοιχη προσρόφηση στους 112K.

Για τους 298K.

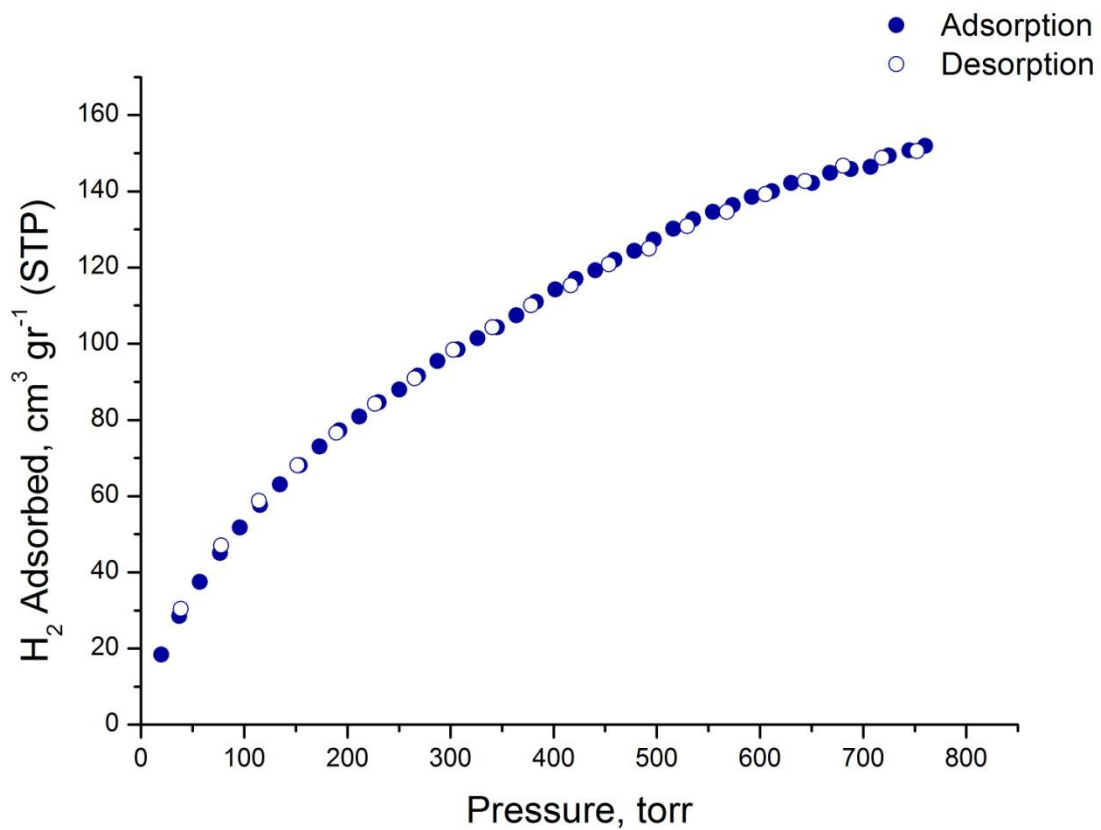


Παρατηρείται και εδώ μια όχι ικανοποιητική προσροφημένη ποσότητα. Η ποσότητα που προσροφήθηκε είναι, όπως είναι αναμενόμενο, λιγότερη από αυτή της μέτρησης στους 273K. Η μέτρηση σταμάτησε κατά την διάρκεια της εκρόφησης.

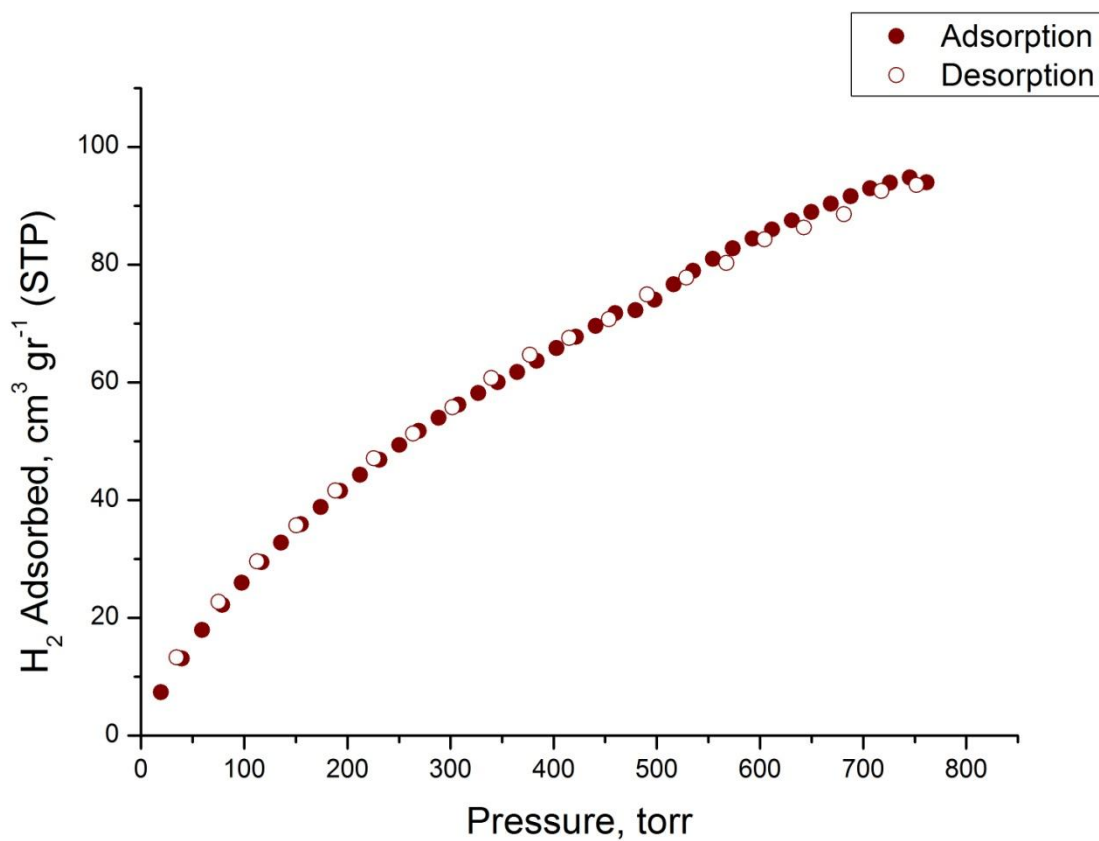
Στην συνέχεια θα μπορούσε να γίνει ένα ολικό διάγραμμα, αλλά κάτι τέτοιο δεν θα προσφέρει κάτι, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω διαγράμματα.

- Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα προσρόφησης του H<sub>2</sub>. Οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία 87K και 77K.

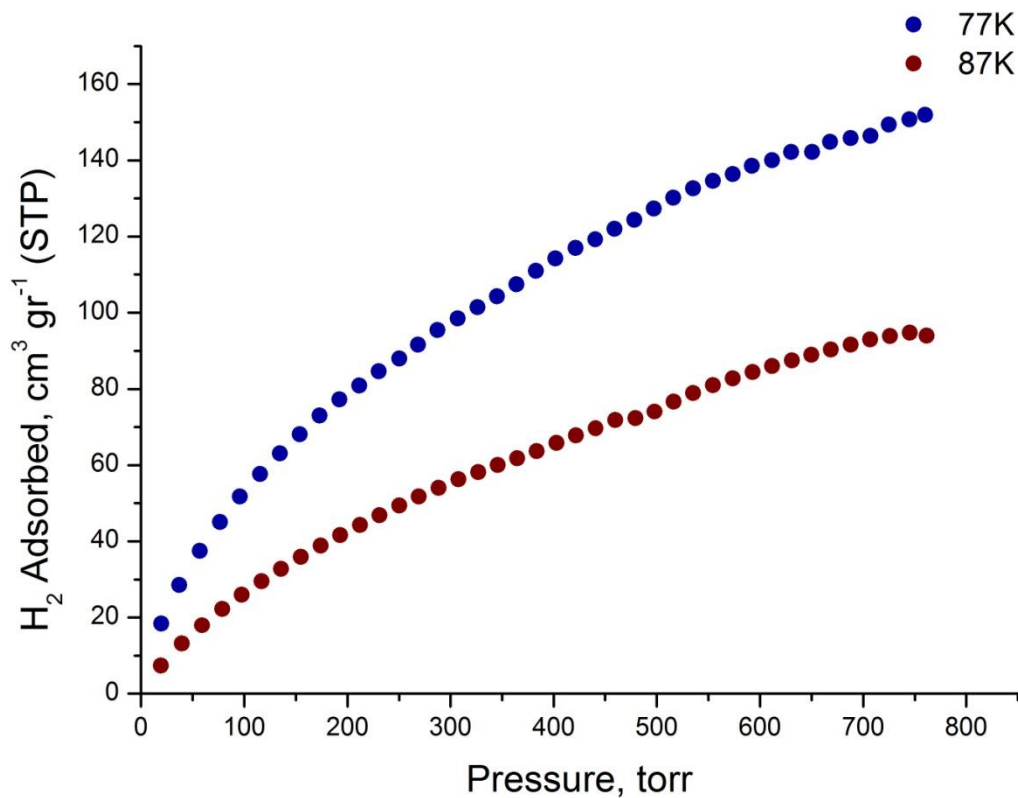
Για τους 77K.



Για τους 87K.



Στην συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα προς σύγκριση μεταξύ των δύο διαφορετικών θερμοκρασιών.

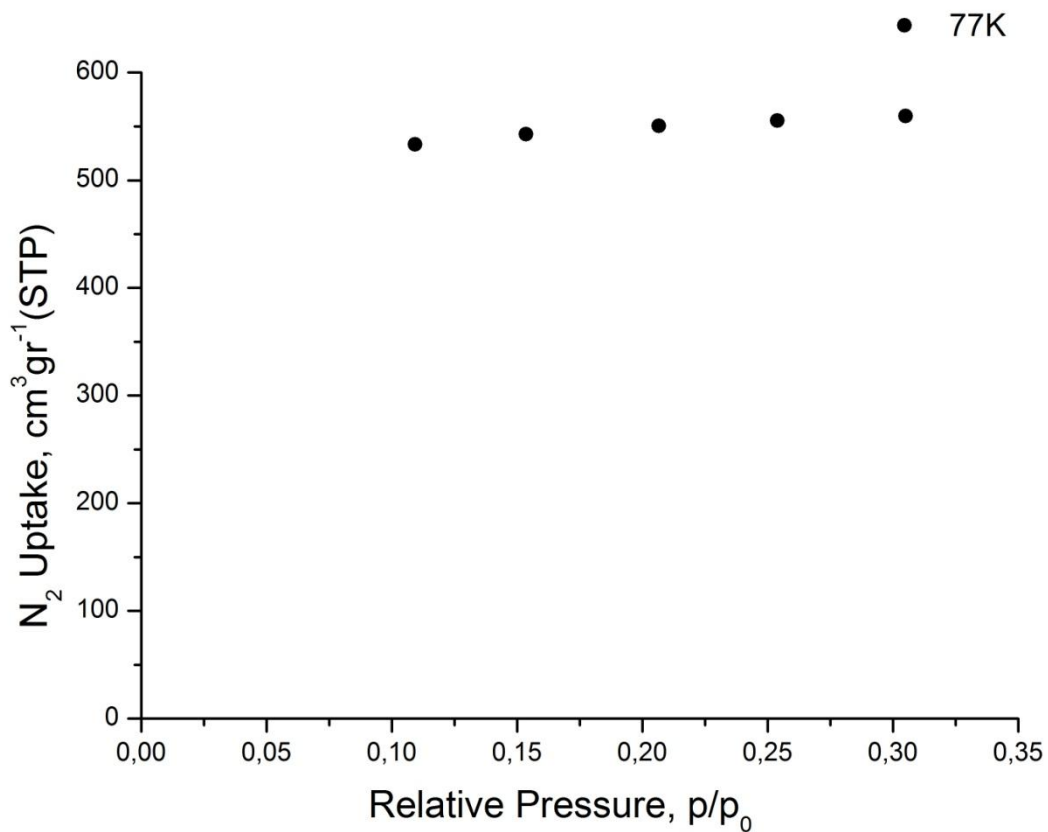


Όπως είναι λογικό η προσροφημένη ποσότητα αερίου είναι μεγαλύτερη στην χαμηλότερη θερμοκρασία.

#### 4.2.2 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>

Αντίστοιχα μετά την ενεργοποίηση του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub> γίνεται με μέτρηση N<sub>2</sub> σε εύρος  $p/p_0=0,1-0,3$  προς επιβεβαίωση της επιτυχούς ενεργοποίησης.



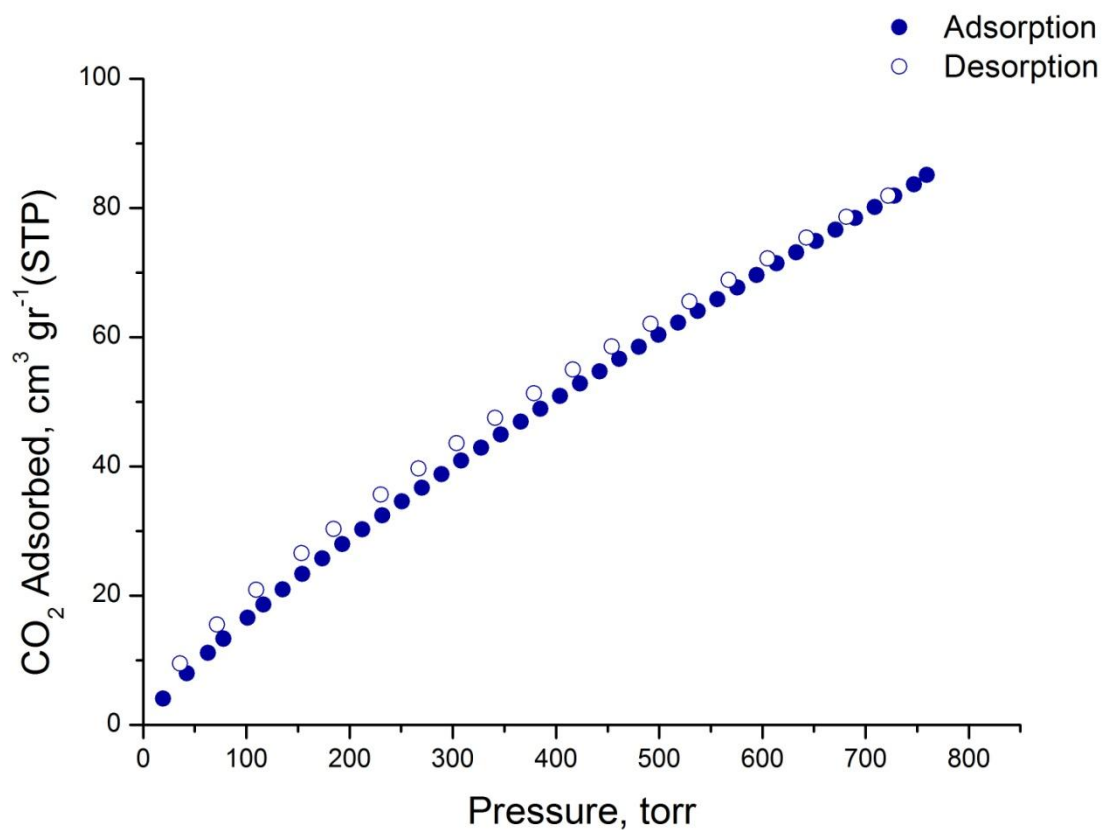


Η μέγιστη ποσότητα που προσροφάται είναι σχεδόν ίδια με αυτή του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> οπότε το υλικό θεωρείται επιτυχώς ενεργοποιημένο.

➤ Μετρήσεις προσρόφησης CO<sub>2</sub>

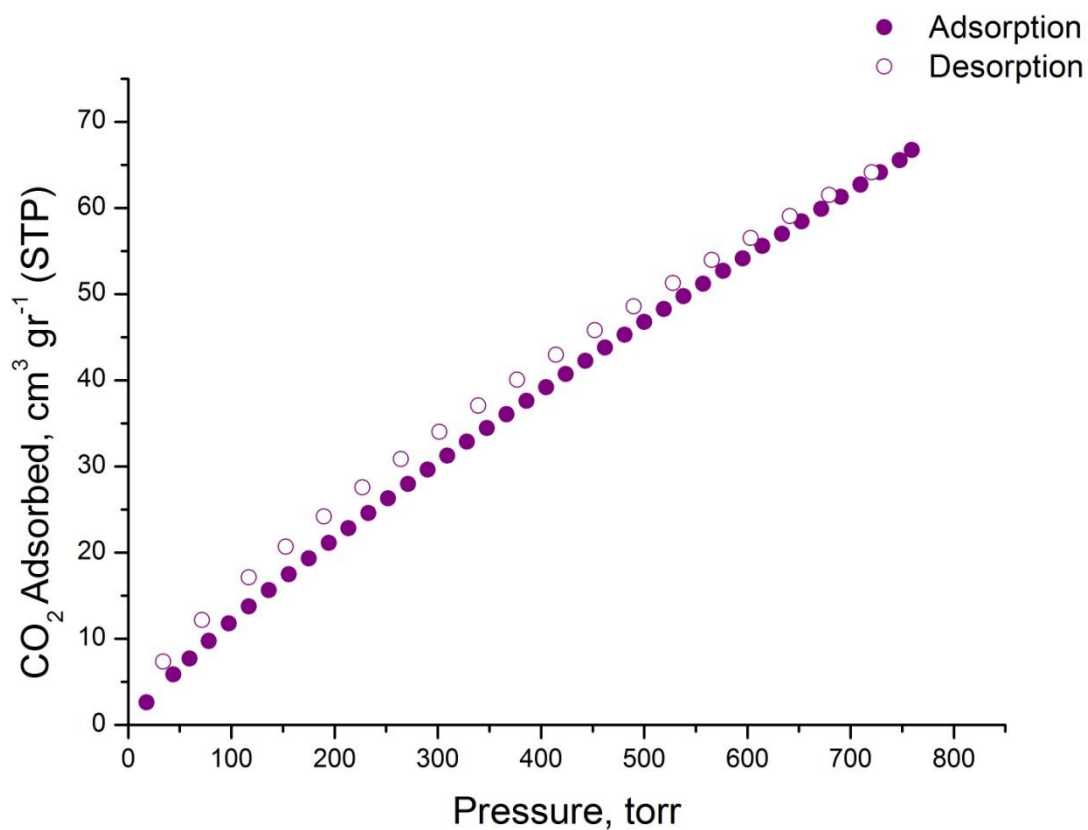
Οι μετρήσεις προσρόφησης CO<sub>2</sub> έγιναν σε θερμοκρασίες 273K, 283K και 298K.

Για τους 273K.



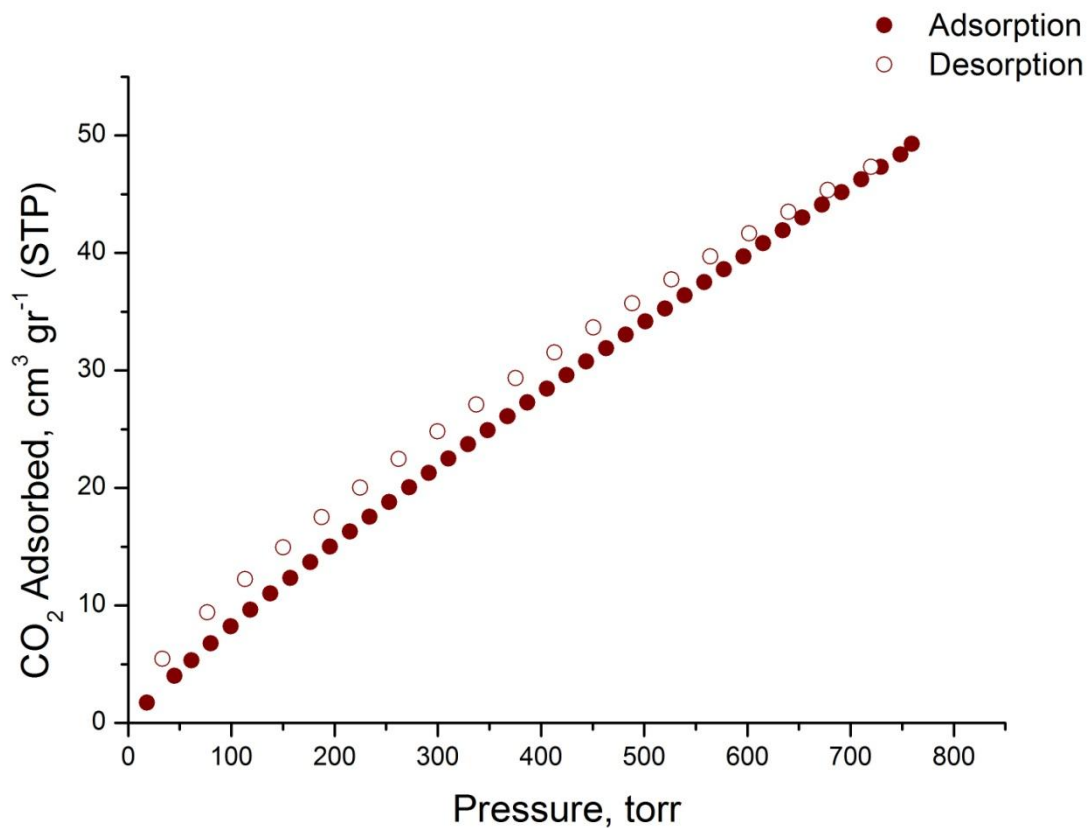
Παρατηρείται μια μικρή υστέρηση κατά την εκρόφιση.

Για τους 283K.



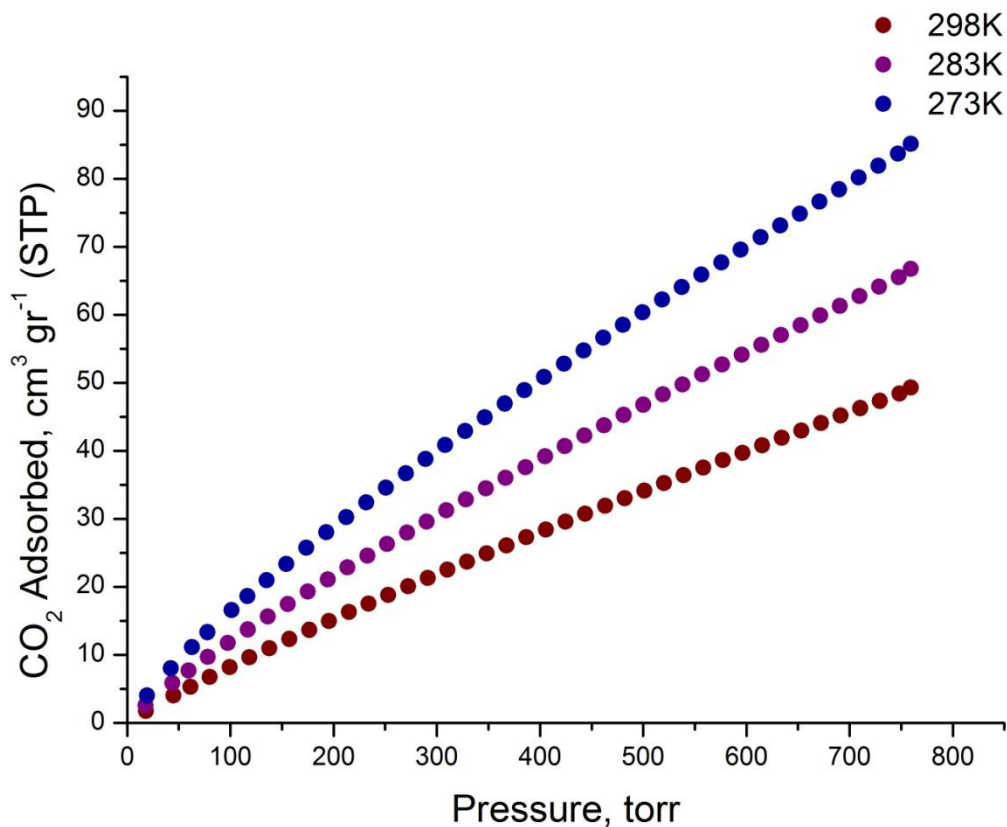
Και εδώ παρατηρείται μια μικρή υστέρηση κατά την εκρόφιση.

Για τους 298K.



Και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται μια μικρή υστέρηση, όπως και στα προηγούμενα δύο διαγράμματα.

Συγκρίνοντας την προσρόφηση και στις τρεις θερμοκρασίες μπορεί να εξαχθεί το παρακάτω διάγραμμα.



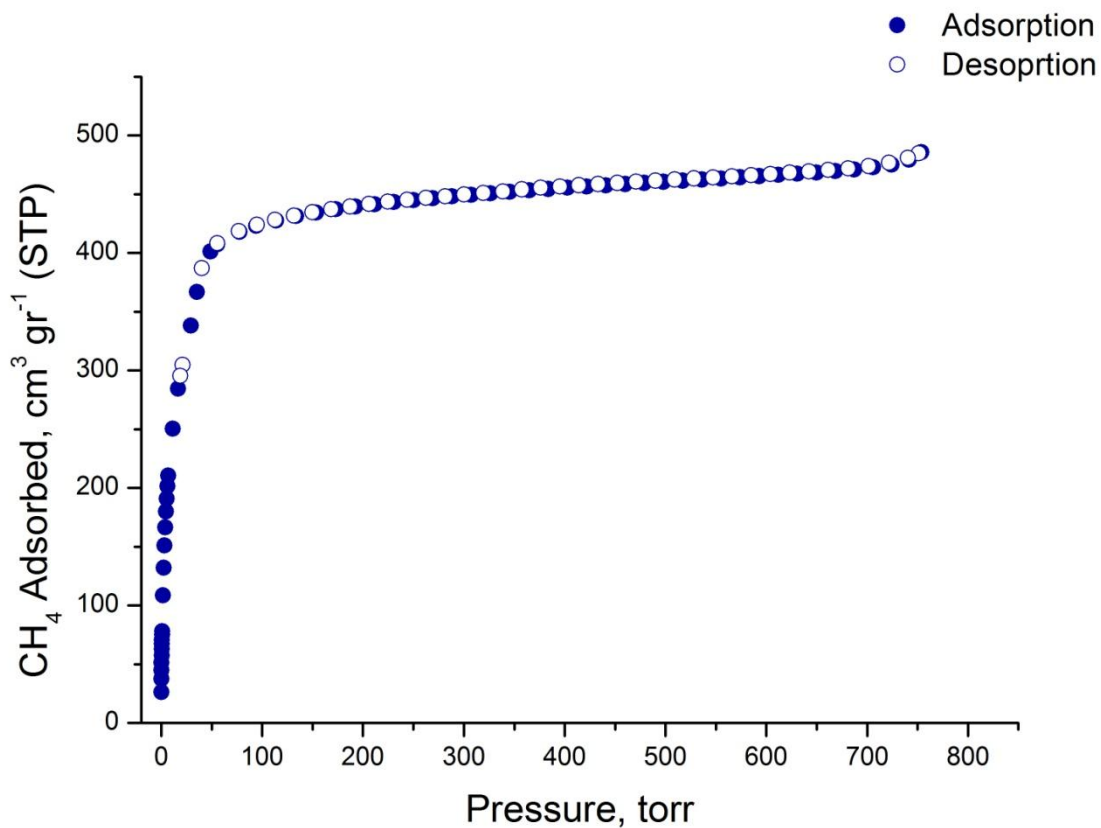
Όπως έχει ειπωθεί προηγουμένως, με την μείωση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της ποσότητας αερίου που προσροφήθηκε.

➤ Μετρήσεις Προσρόφησης CH<sub>4</sub>

Οι μετρήσεις προσρόφησης μεθανίου γίνονται στις θερμοκρασίες 112K (θερμοκρασία υγροποίησης του μεθανίου), 273K, 283K και 298K.

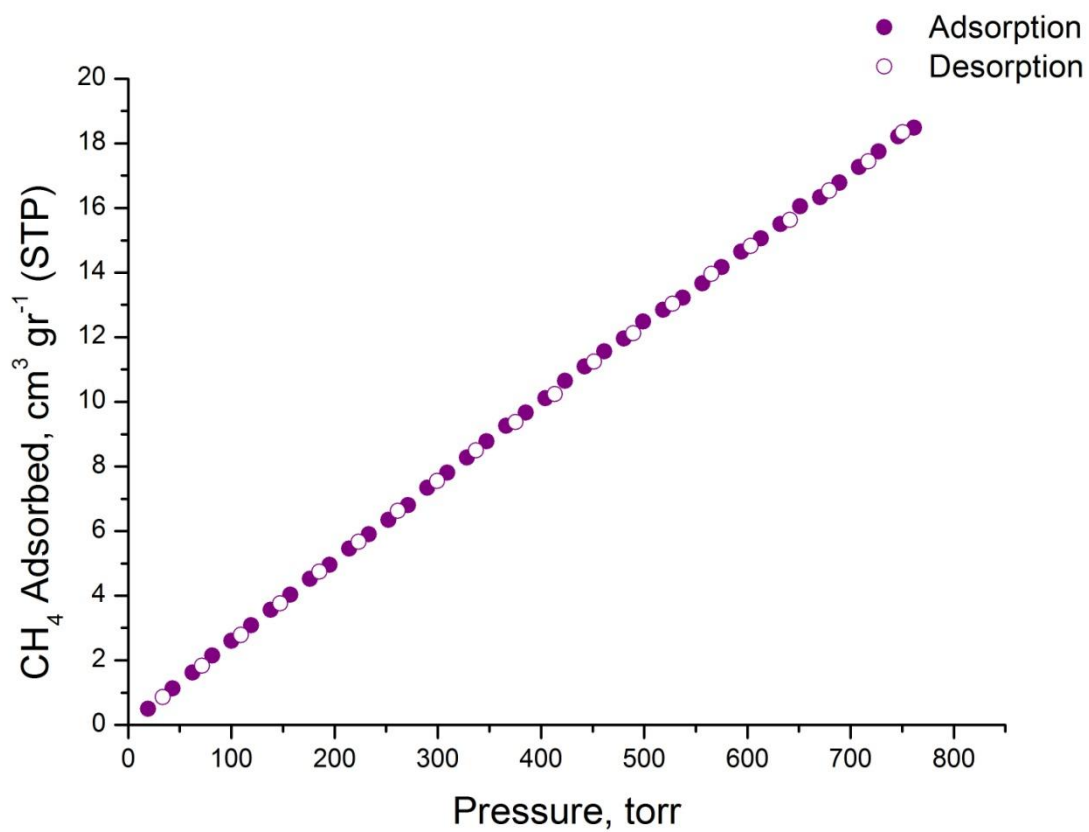
Η μέτρηση στους 112K είναι πολύ διαφορετική σε σχέση με τις υπόλοιπες μετρήσεις καθώς οι 112K είναι η θερμοκρασία υγροποίησης του μεθανίου.

Για τους 112K.

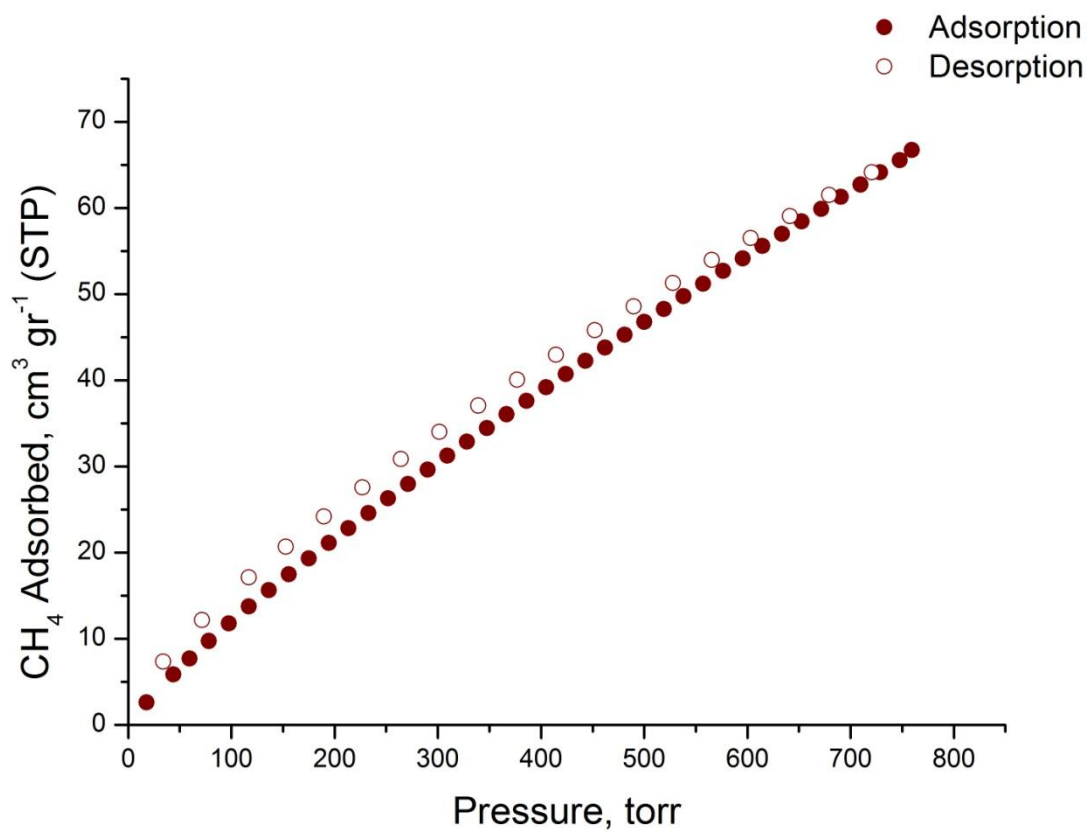


Η θερμοκρασία αυτή είναι κοντά στο σημείο βρασμού του CH<sub>4</sub> για αυτό τον λόγο είναι παρατηρήσιμο το «γόνατο» στην καμπύλη, η συμπλήρωση δηλαδή της μονοστοιβάδας στους πόρους.

Για τους 273K

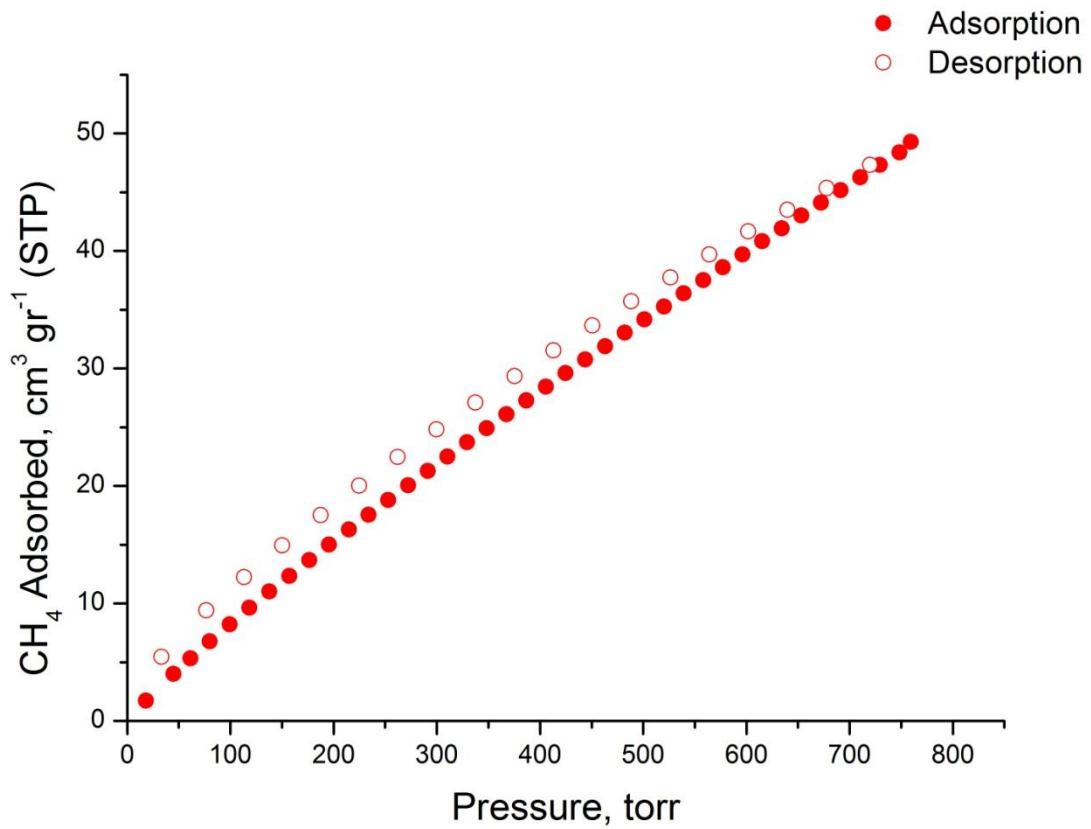


Για τους 283K.

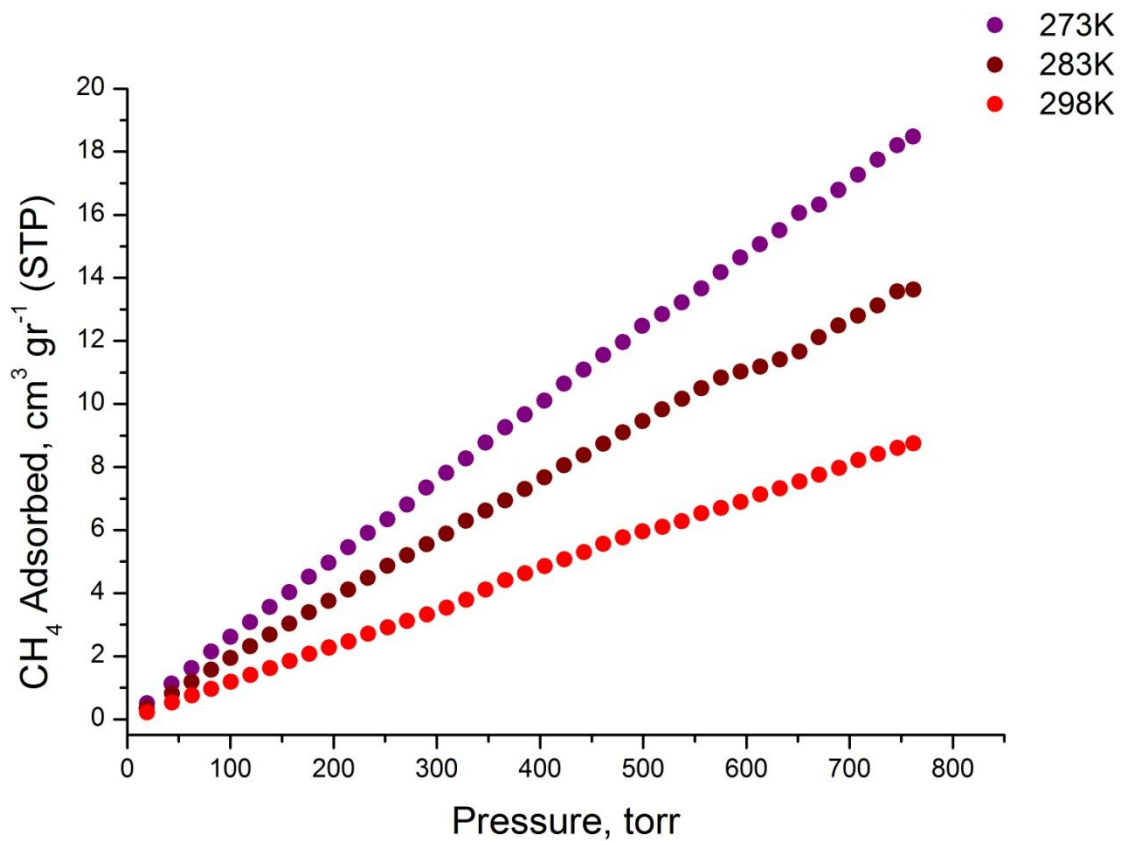




Για τους 298K.



Συνοψίζοντας και συγκρίνοντας τις προσροφήσεις στις θερμοκρασίες 273K, 283K και 298K το εξής διάγραμμα μπορεί να εξαχθεί.

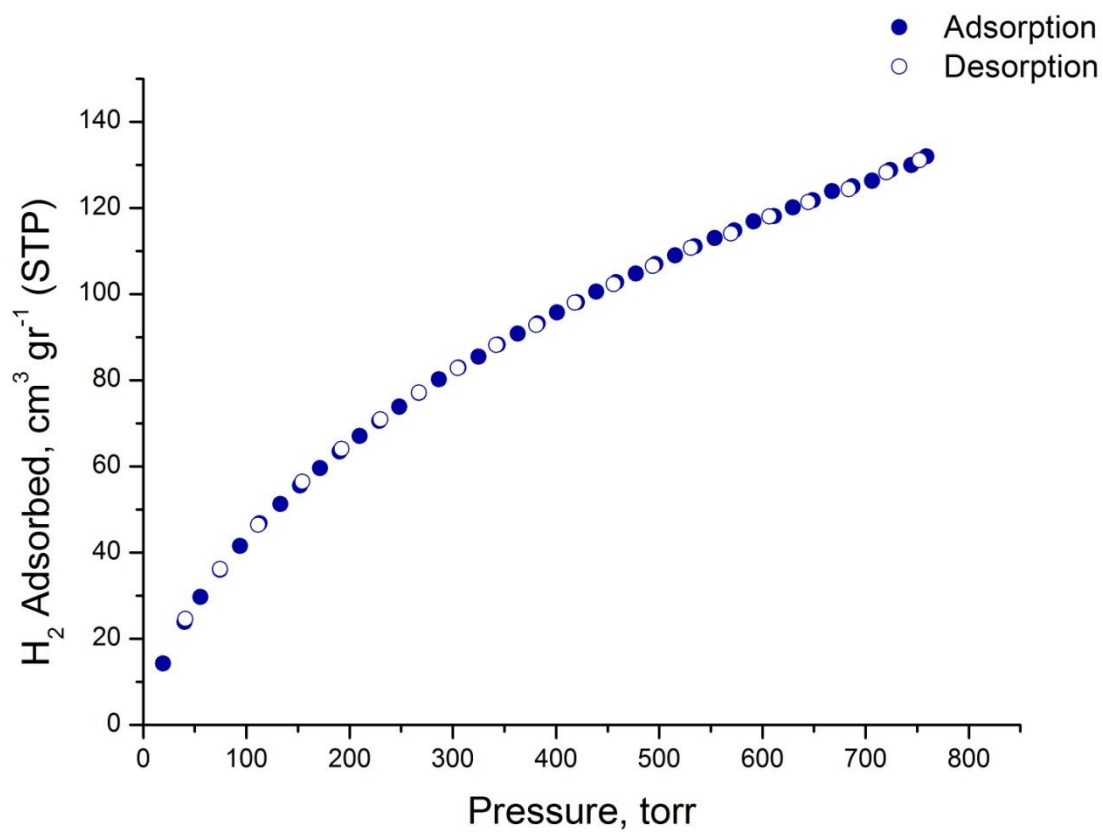


Παρατηρείται και εδώ ότι όσο πιο μικρή η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη η τελική ποσότητα που προσροφάται.

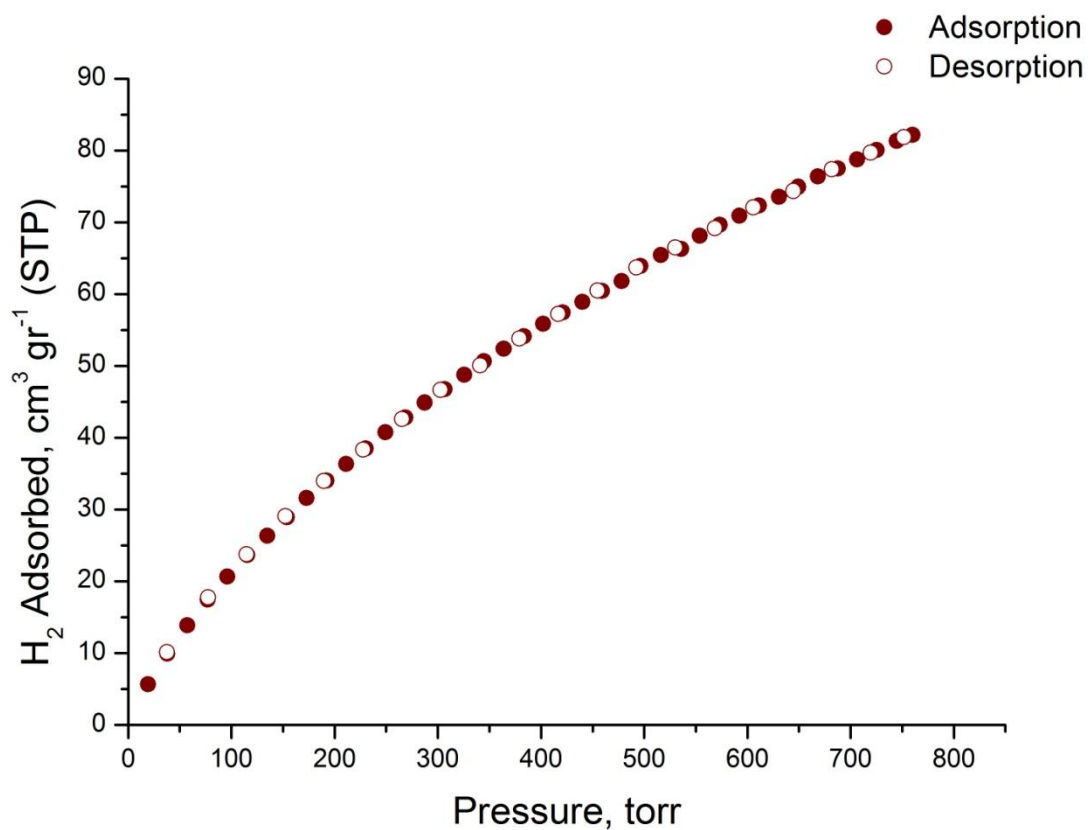
➤ Μετρήσεις Προσρόφησης H<sub>2</sub>.

Οι μετρήσεις προσρόφησης γίνονται στους 77K και 87K.

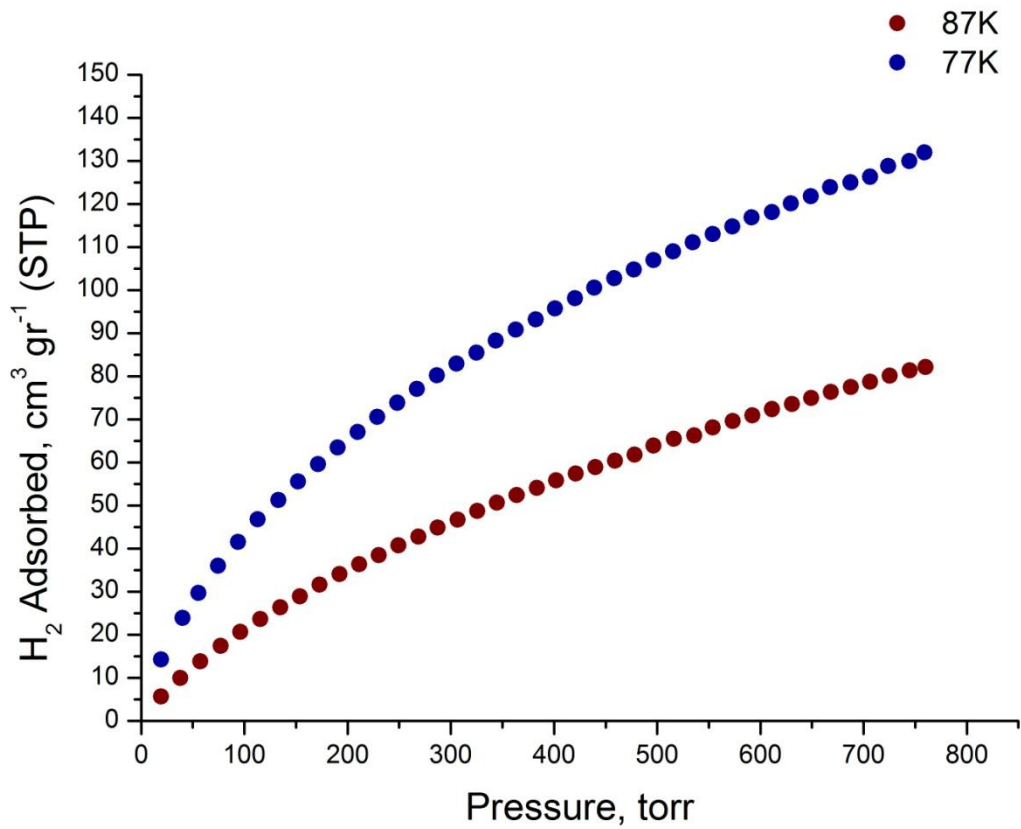
Για τους 77K.



Για τους 87K.

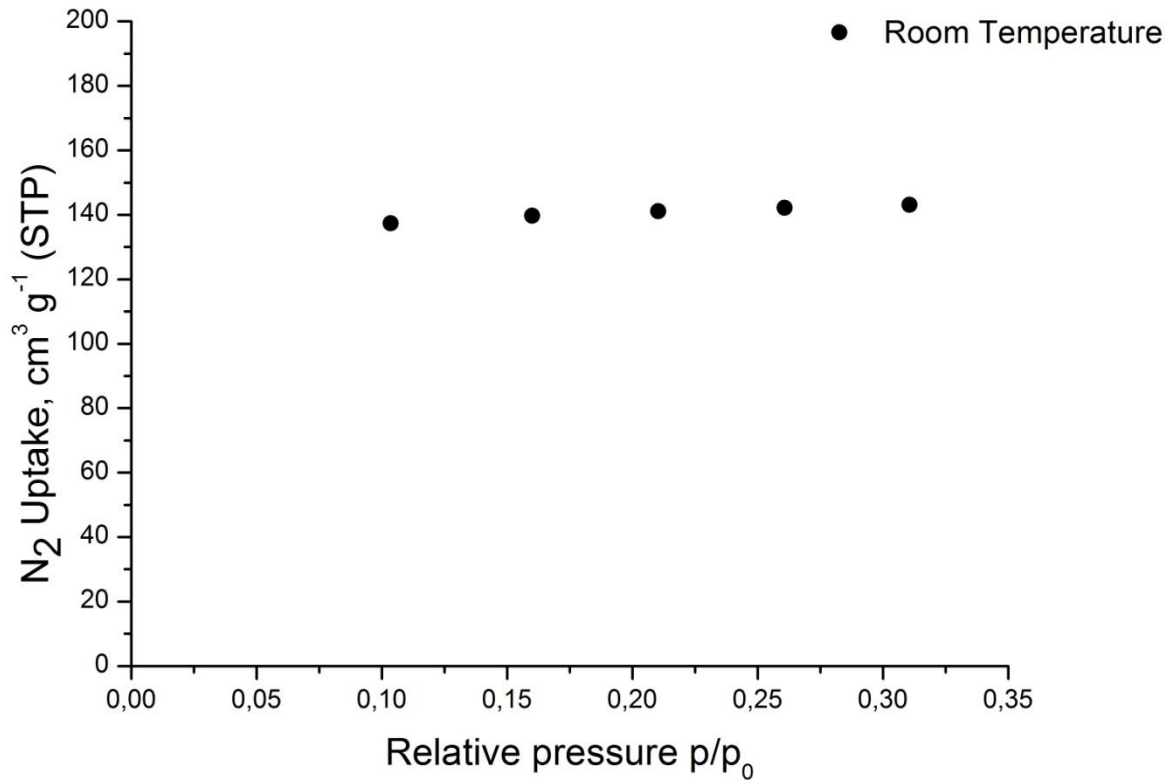


Συγκρίνοντας τις προσροφήσεις για τις δύο θερμοκρασίες, το διάγραμμα που προκύπτει είναι το εξής.

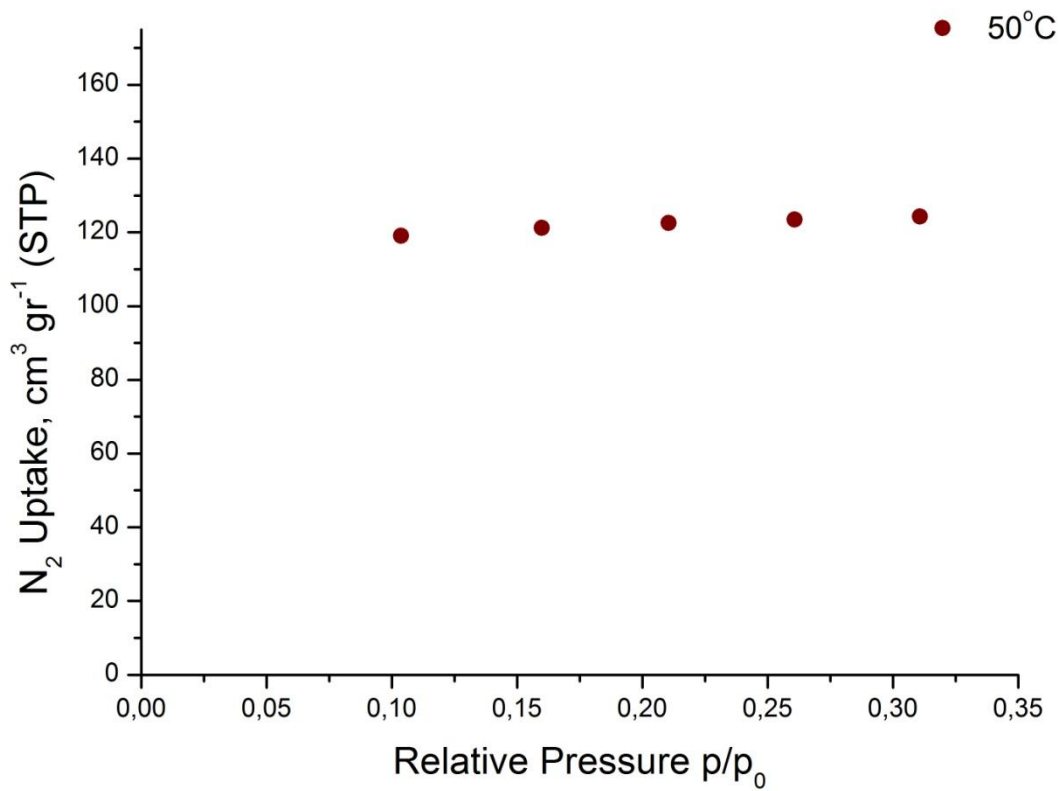


Όπως αναμένεται, η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε στους 77K είναι μεγαλύτερη από αυτή στους 87K.

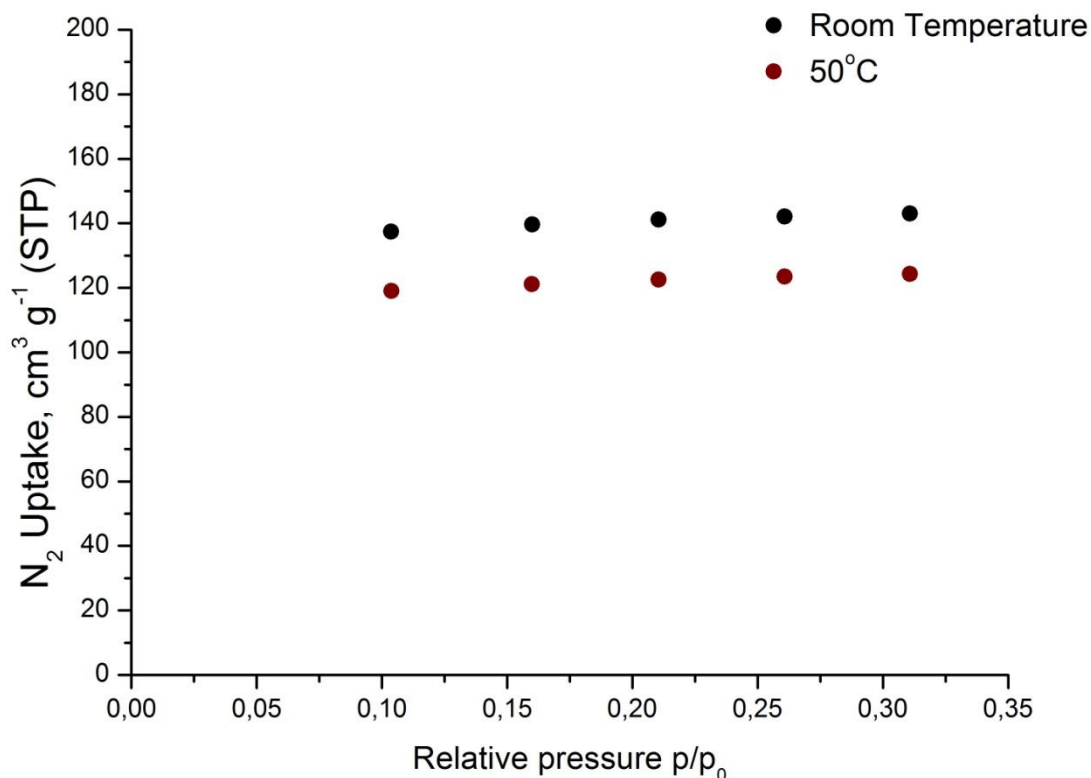
**4.2.3 Ισόθερμες Καμπύλες Προσρόφησης για το Y-MTBC-SO<sub>2</sub>**  
Μετά την ενεργοποίηση γίνεται μια μέτρηση N<sub>2</sub> στους 77K σε εύρος  $p/p_0=0,1-0,3$ , για την εξακρίβωση της επιτυχούς ενεργοποίησης.



Η ποσότητα του αερίου που προσροφήθηκε είναι κατά πολύ μικρότερη με αυτή των υλικών Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> και Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>. Για αυτό τον λόγο θεωρείται ότι δεν ενεργοποιήθηκε επιτυχώς. Για να υποβοηθηθεί η ενεργοποίηση το υλικό θερμαίνεται παράλληλα με την διαδικασία ενεργοποίησης (δημιουργία κενού) στους 50°C. Η καμπύλη προσρόφησης N<sub>2</sub> στους 77K που προκύπτει είναι η εξής.



Συγκριτικά, τα η προσρόφηση πριν και μετά την θέρμανση είναι.



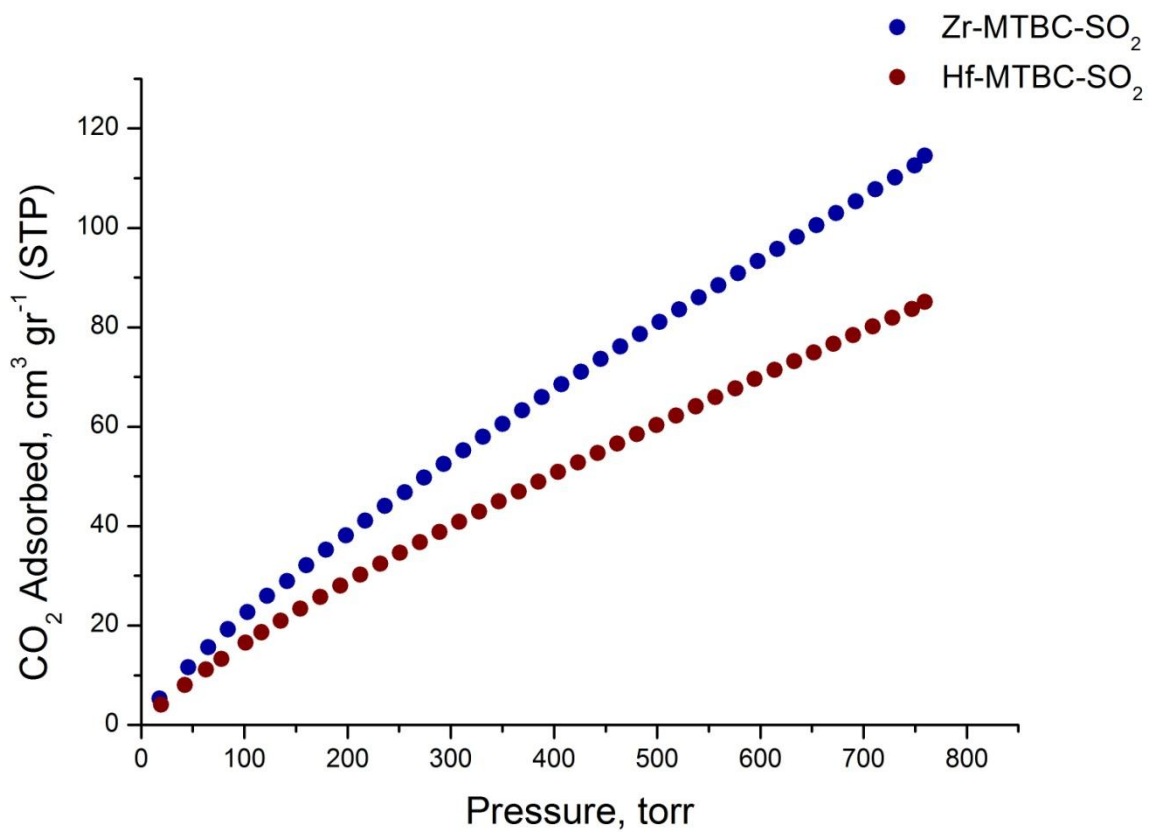
Μετά την θέρμανση η ποσότητα  $N_2$  που προσροφάται είναι λιγότερη από πριν. Άρα το υλικό δεν ενεργοποιήθηκε επιτυχώς ακόμα και μετά την θέρμανση.

### 4.3 Σύγκριση Ισόθερμων Καμπυλών Προσρόφησης

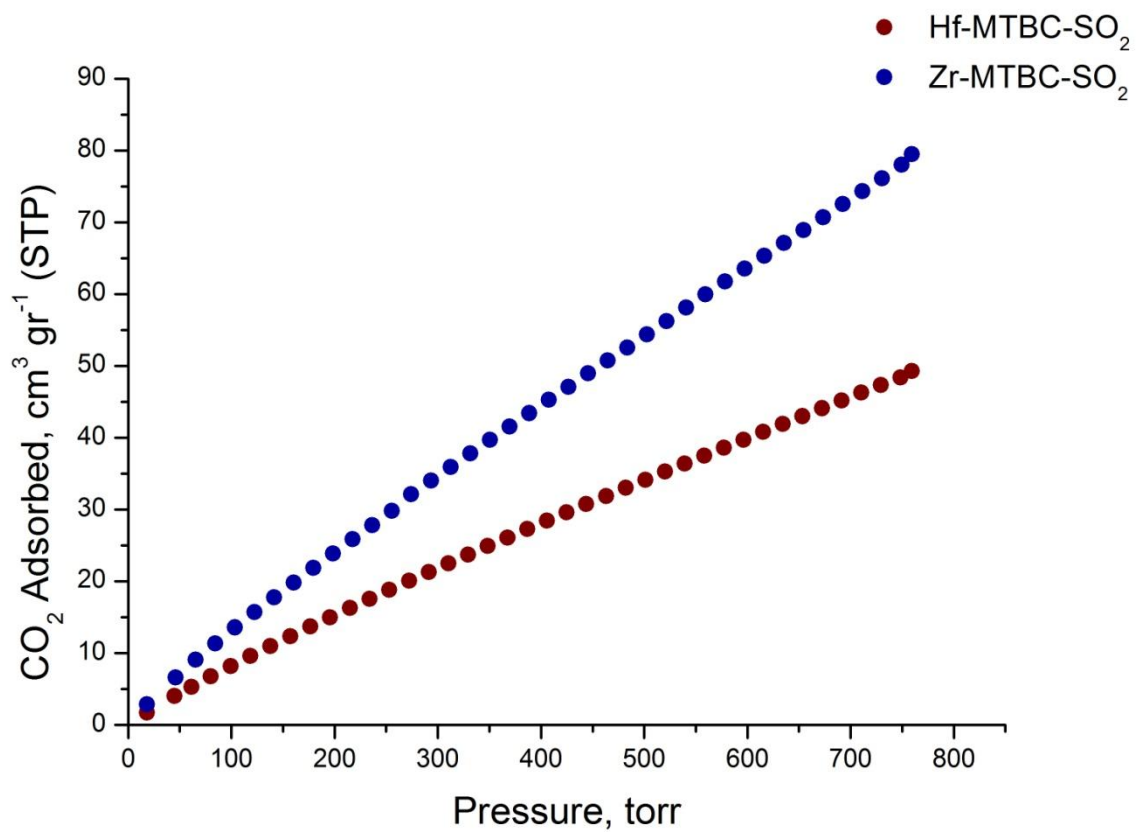
Τα δύο υλικά των οποίων μετρήθηκαν οι προσροφήσεις σε διάφορα αέρια και θερμοκρασίες διαφέρουν μόνο ως προς το μεταλλικό κατιόν από το οποίο αποτελούνται. Για τον λόγο αυτό μπορεί να γίνει η σύγκριση των προσροφήσεων τους. Παρουσιάζονται λοιπόν παρακάτω τα διαγράμματα προσροφήσεων στα οποία μπορεί να γίνει σύγκριση.



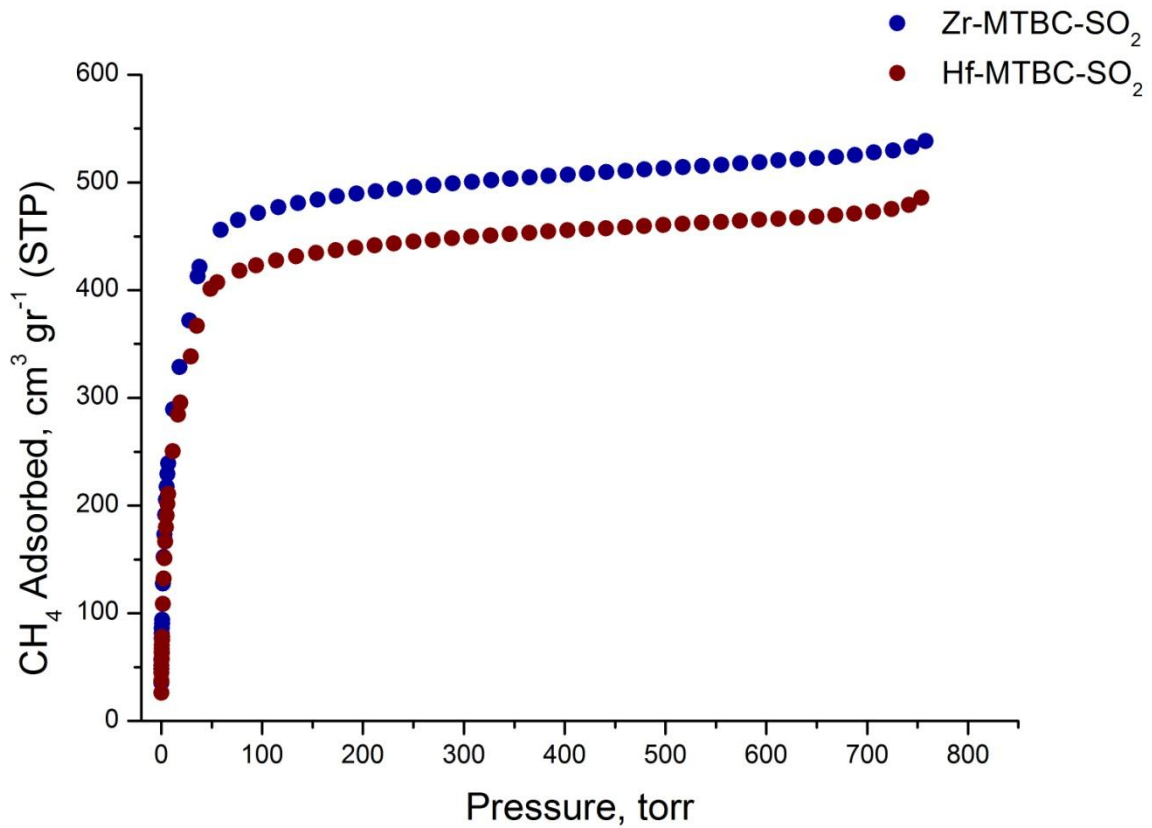
➤ Για την προσρόφιση CO<sub>2</sub> στους 273K.



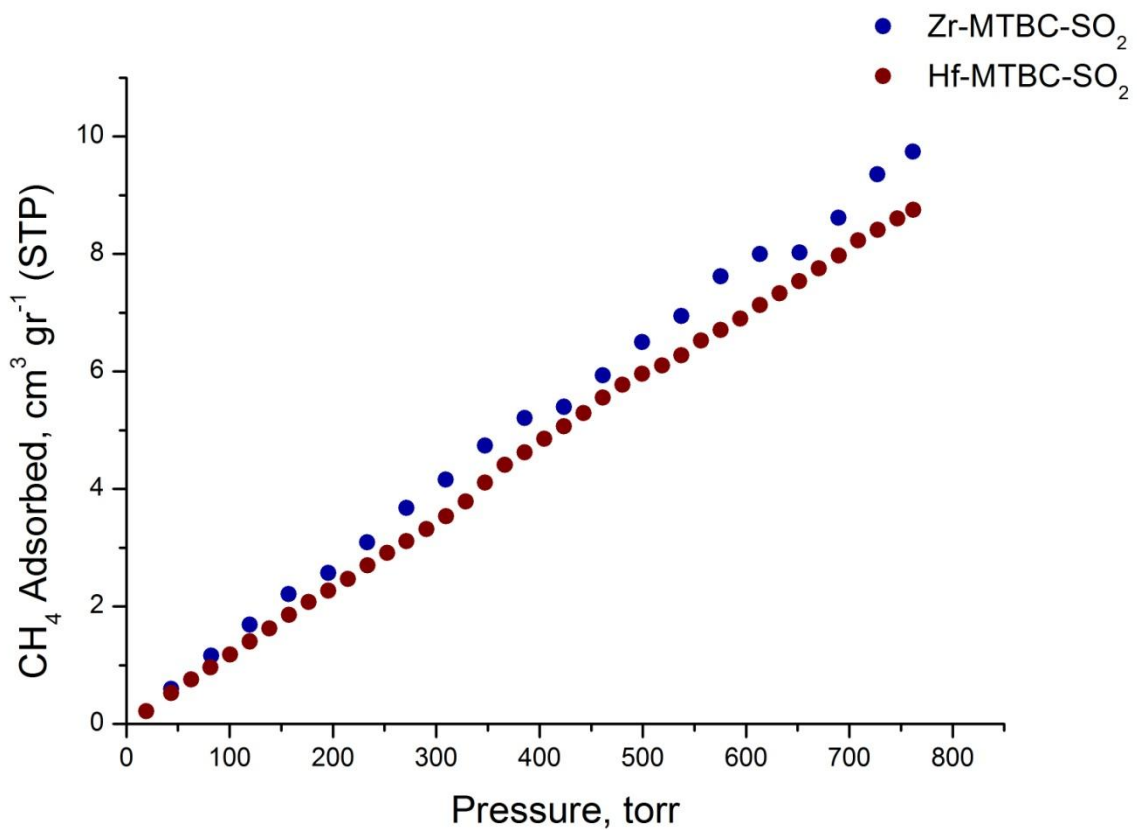
➤ Για την προσρόφιση CO<sub>2</sub> στους 298K.



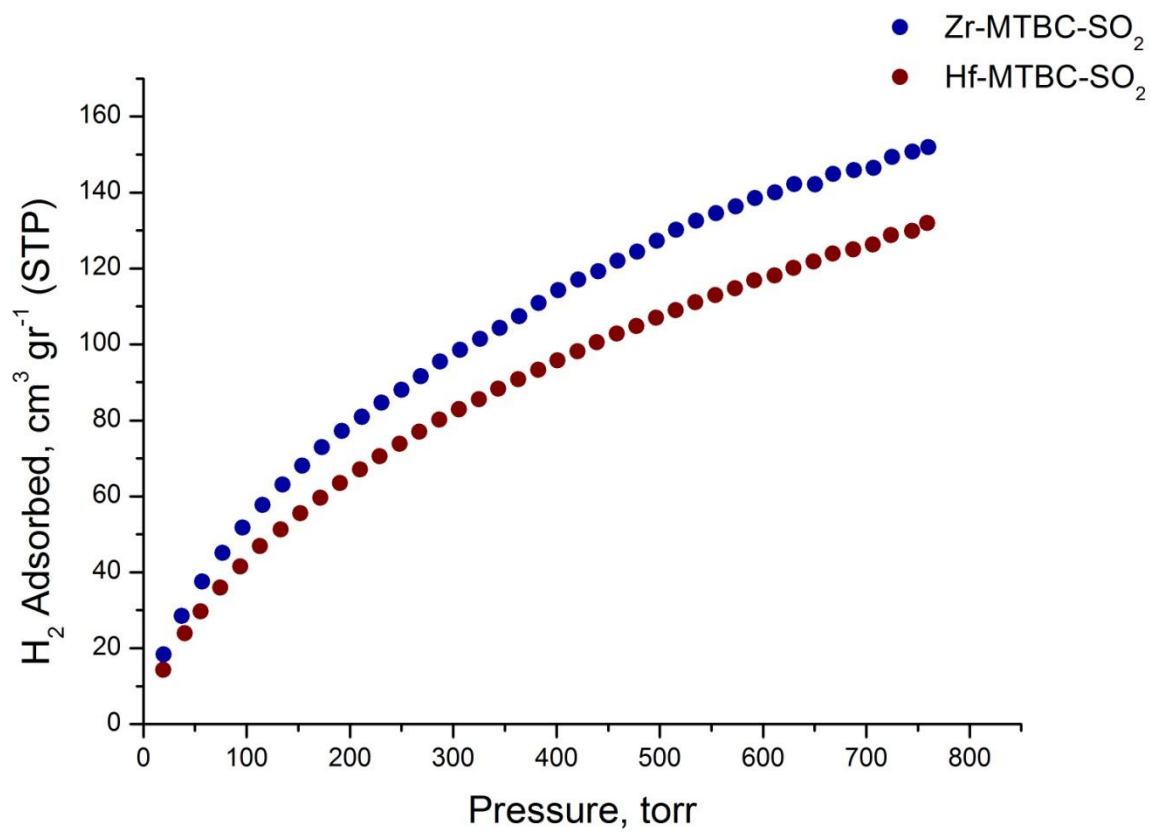
➤ Για την προσρόφηση CH<sub>4</sub> στους 112K.



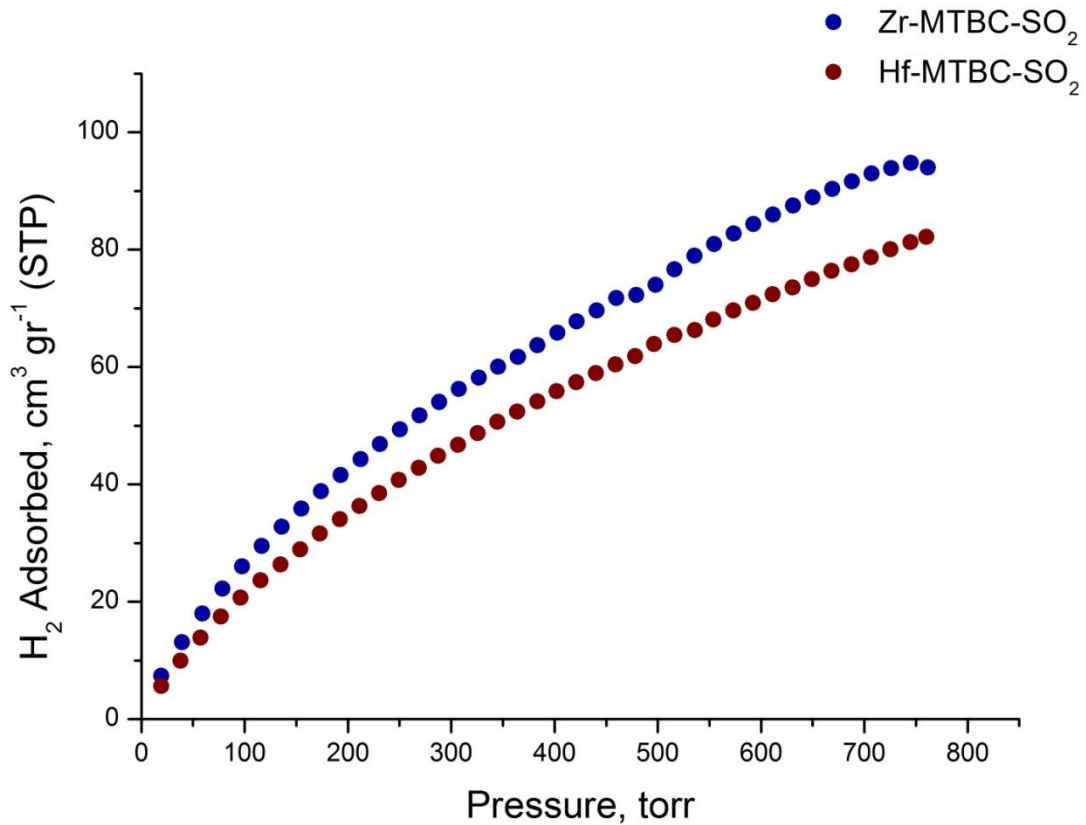
➤ Για την προσρόφηση CH<sub>4</sub> στους 298K.



➤ Για την προσρόφηση H<sub>2</sub> στους 77K.



➤ Για την προσρόφηση  $H_2$  στους 87K.



Σε όλα τα διαγράμματα παρατηρείται ότι το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα αερίου σε σχέση με το Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>. Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε μικρές διαφορές στην γεωμετρία της κάθε συστάδας (cluster), που επιφέρει διαφορές στο μέγεθος των πόρων που προκύπτουν. Καθώς δεν έχει λυθεί κρυσταλλογραφικά η δομή των υλικών έτσι ώστε να μπορεί να αποδειχθεί έμπρακτα, η αιτιολόγηση αυτή είναι μια απλή υπόθεση.

## 5. Ισοστερική Ενθαλπία Προσρόφησης

Καθώς η διαδικασία της προσρόφησης είναι εξώθερμη, απελευθερώνεται ενέργεια με την αλληλεπίδραση ενός μορίου αερίου με την επιφάνεια του στερεού. Η ενέργεια που απελευθερώνεται δείχνει την συγγένεια του αερίου με το στερεό. Χρειάζονται τουλάχιστον δύο μετρήσεις προσρόφησης του ίδιου υλικού, με το ίδιο αέριο σε διαφορετικές θερμοκρασίες για να γίνει ο υπολογισμός.

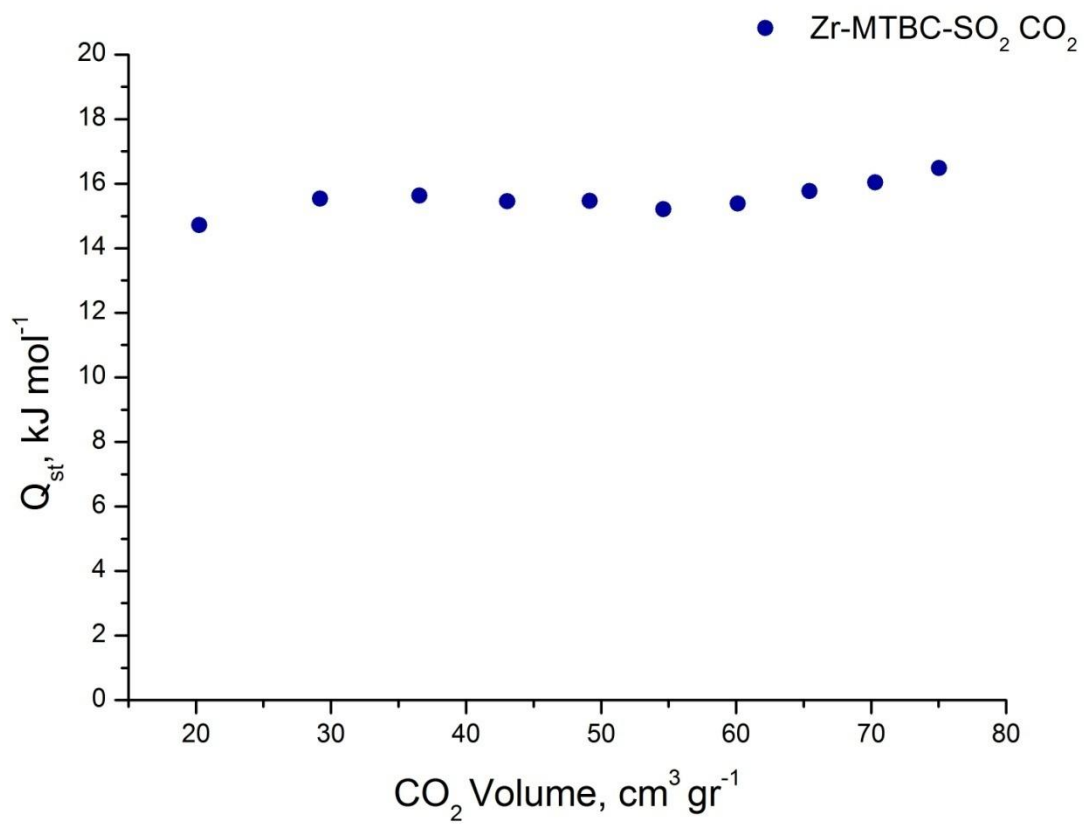
Ο υπολογισμός πραγματοποιείται με την εξίσωση Clausius-Clapeyron, η οποία εφαρμόζεται σε σημεία που το αέριο έχει σε διαφορετικές πιέσεις την ίδια κάλυψη λόγω της διαφορετικής θερμοκρασίας. Στα σημεία λοιπόν που η κάλυψη του αερίου είναι ίδια εφαρμόζεται η μαθηματική εξίσωση

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

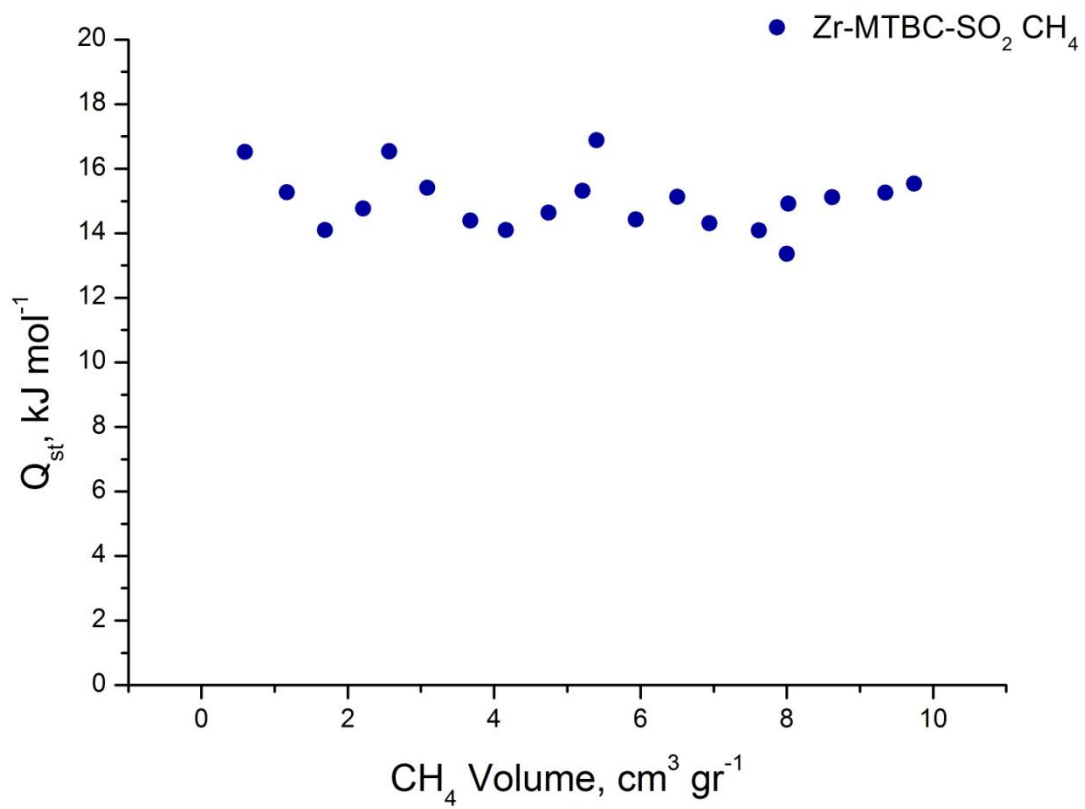
### 5.1 Υπολογισμοί Ισοστερικής Ενθαλπίας Προσρόφησης του Zr-MTBC-SO<sub>2</sub>

Για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν γίνονται οι υπολογισμοί της ισοστερικής ενθαλπίας προσρόφησης, όπου αυτοί είναι δυνατοί.

➤ Για το CO<sub>2</sub>

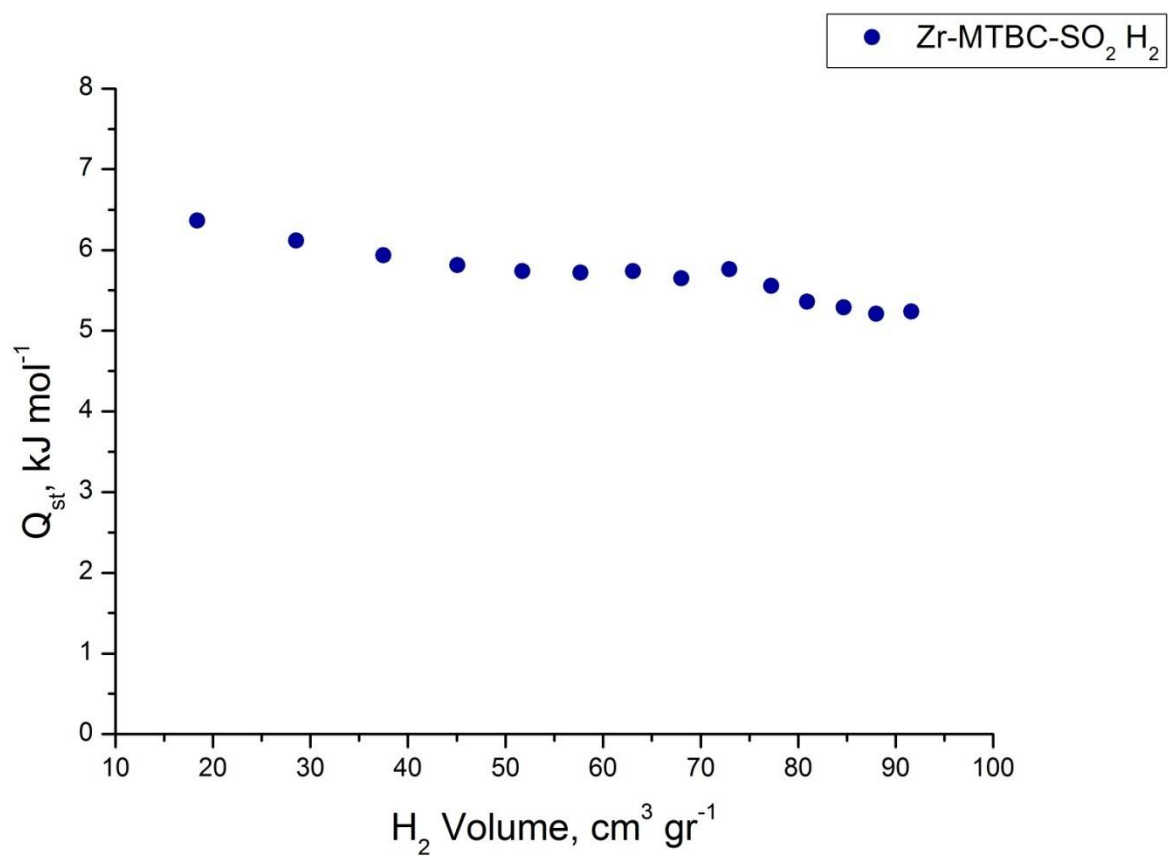


➤ Για το CH<sub>4</sub>



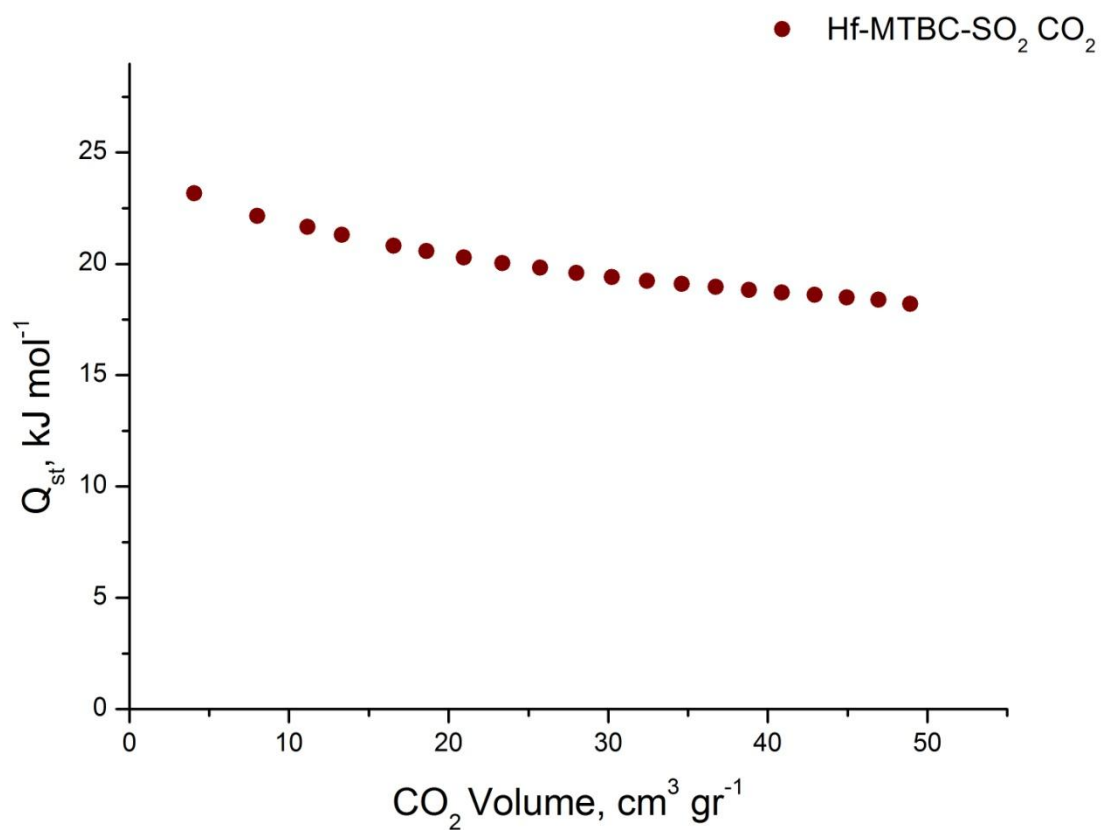


➤ Για το H<sub>2</sub>

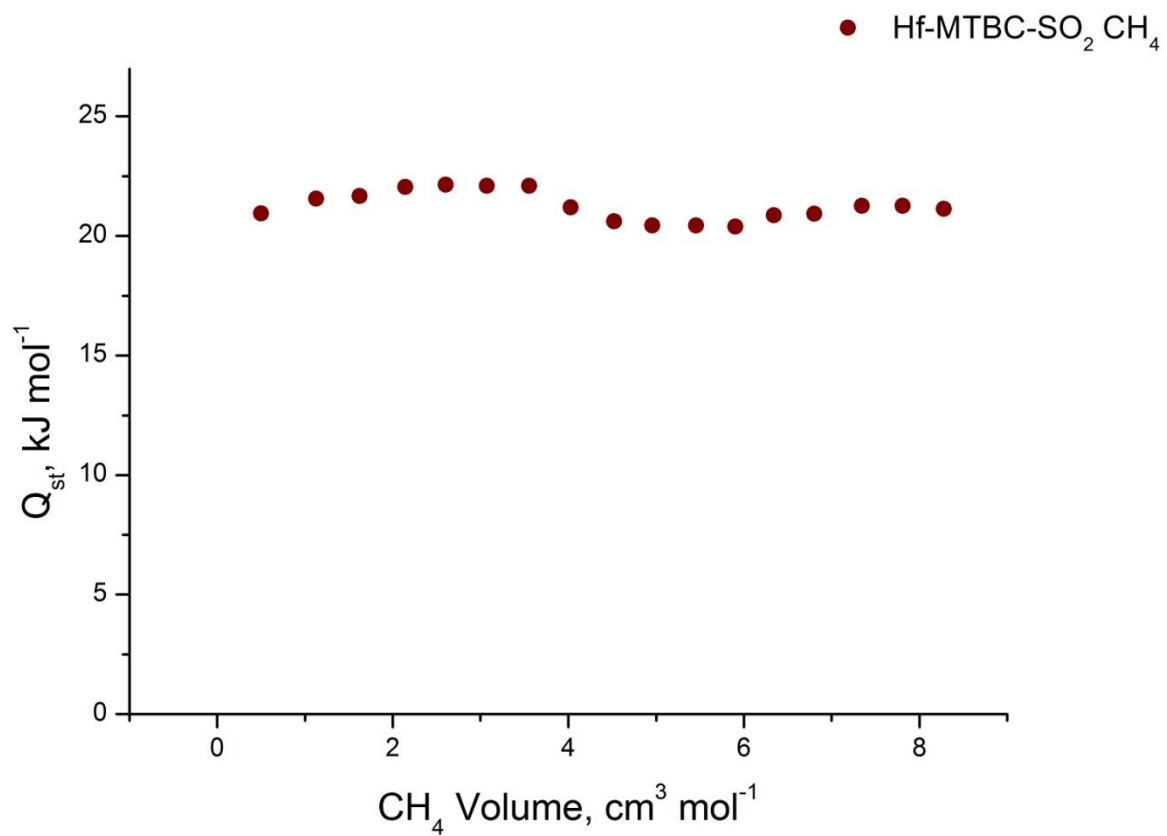


## 5.2 Υπολογισμοί Ισοστερικής Ενθαλπίας Προσρόφησης του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>

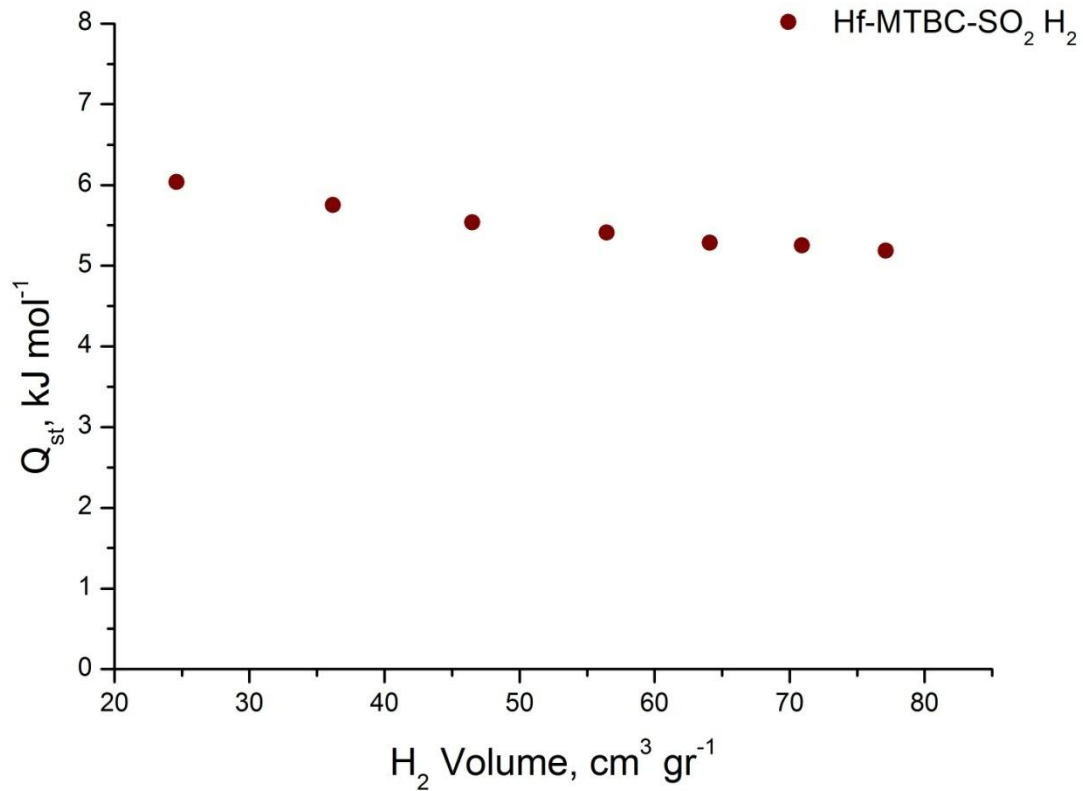
➤ Για το CO<sub>2</sub>



➤ Για το CH<sub>4</sub>



➤ Για το H<sub>2</sub>



Αξίζει να σημειωθεί και για τα δύο υλικά ότι η ενθαλπίες προσρόφησης CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> είναι χαμηλή σε σύγκριση με την βιβλιογραφία<sup>(12,13)</sup> ενώ η ενθαλπία προσρόφησης CH<sub>4</sub> θεωρείται καλή σε σύγκριση με την βιβλιογραφία<sup>(14)</sup>.

## 6. Συμπεράσματα

Χρησιμοποιώντας έναν οργανικό τετράεδρο υποκαταστάτη (MTBC-SO<sub>2</sub>), συντέθηκαν τρία νέα πορώδη υλικά με την ίδια τοπολογία. Χρησιμοποιήθηκαν άλατα των μετάλλων Zr, Hf και Y. Στην συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός της flu τοπολογίας των υλικών μέσω της σύγκρισης με την βιβλιογραφία. Τέλος μετρήθηκαν οι προσροφήσεις CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> στα υλικά Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> και Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>. Το τρίτο υλικό Y-MTBC-SO<sub>2</sub>, δεν ενεργοποιήθηκε επιτυχώς. Συγκρίνοντας τις προσροφήσεις των δύο υλικών, παρατηρήθηκε ότι το Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης αερίων από το ανάλογο του Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>. Τέλος, υπολογίστηκε η ισοστερική ενθαλπία προσρόφησης για τα υλικά Zr-MTBC-SO<sub>2</sub> και Hf-MTBC-SO<sub>2</sub>.

## 7. Βιβλιογραφία

1. a) *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41(12), pp 1782–1789 b) <http://rcsr.anu.edu.au/>
2. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, Version 2.3.3
3. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4369–4381
4. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 815 –818
5. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7660–7667
6. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4523 – 4527
7. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53 (17), pp 9254–9259
8. S. Lowell, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science+Business Media New York, 2004
9. S. Kaskel, *The Chemistry of Metal Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag, 2016
10. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 2327-2367
11. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 1035–1043
12. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1294–1314
13. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7761–7779
14. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 724–781