ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σχεδιασμός και Σύνθεση Νέων Πορωδών Πολυμερών Συναρμογής (MOFs) Βασισμένων σε Τροποποιημένους Οργανικούς Υποκαταστάτες

Χριστίνα Σαρτσίδου

Υπεύθυνος Καθηγητής: Παντελής Ν. Τρικαλίτης

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2017

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF MATERIALS CHEMISTRY

Master Thesis

Design and Synthesis of Novel Porous Coordination Polymers based on functionalized organic linkers

Christina Sartsidou

Master Thesis Supervisor: Pantelis N. Trikalitis

HERAKLION 2017

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Παντελής Ν. Τρικαλίτης

Καθηγητής, (Επιβλέπων), Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γεώργιος Φρουδάκης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών, του τομέα της Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο 2015-2017 στα πλαίσια του Γενικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών.

Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Αριάδνη Σιαραφέρα και Θεόδωρο Σαρτσίδη για την πολύπλευρη υποστήριξή τους σε κάθε μου προσπάθεια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα μου Καθηγητή Π.Ν. Τρικαλίτη για την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα τα χρόνια της συνεργασίας μας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κ. Μήλιο και τον Καθηγητή Γ. Φρουδάκη, που δεχτήκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησής μου και για το χρόνο που αφιέρωσαν στην εργασία μου. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ε. Κλώντζα για την πολύτιμη συνεισφορά του στις θεωρητικούς υπολογισμούς καθώς και τους συνεργάτες του εργαστηρίου από το Ινστιτούτο ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ για τις μετρήσεις προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις, Δρ. Θ. Στεριώτη (Ερευνητής Α') και τον υποψήφιο διδάκτορα Χρ. Ταμπαξή.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου τα παλαιότερα άλλα και τα νυν, για όλη την γνώση που μου προσέφεραν, καθώς και όλους τους ανθρώπους που συνάντησα όλα αυτά τα χρόνια εντός κι εκτός της πανεπιστημιακής κοινότητας για ό,τι μου προσέφεραν.

Χριστίνα Σαρτσίδου

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Χριστίνα Σαρτσίδου

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Ημερομηνία Γέννησης	11/02/1993
Εθνικότητα	Ελληνική
Διεύθυνση E-mail	sartsidoux@gmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

10/2015-Παρόν	Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας Τομέας Ανόργανης Χημείας, Υπολογιζόμενος Βαθμός Πτυχίου (Μέχρι τώρα): 9.25
9/2011-7/2015	Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας Βαθμός Πτυχίου: 7.79
2011	Απολυτήριο Γενικού Λυκείου, Βαθμός: 18.7

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

7/2014-9/2014	Πρακτική Άσκηση στο Εργαστήριο Σύνθεσης Φυσικών Προϊόντων & Βιοργανικής Χημείας, ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ, Ινστιτουτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας, υπό την επίβλεψη του Δρ. Ε. Ν. Πιτσινού. • Σύνθεση και χαρακτηρισμό ενδιαμέσων οργανικών ενώσεων για τη σύνθεση αναλόγων του φυσικού προϊόντος Taepeenin D.
10/2014-6/2015	Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Π.Ν. Τρικαλίτη. • Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και ιδιότητες νέων πορωδών πολυμερών συναρμογής
10/2015-6/2017	Διπλωματική Εργασία στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Π. Ν. Τρικαλίτη

- Σχεδιασμός και Σύνθεση Νέων Πορωδών Πολυμερών Συναρμογής (MOFs) Βασισμένων σε Τροποποιημένους Οργανικούς Υποκαταστάτες.

9/2015-5/2016	Βοηθός εκπαιδευτικών προπτυχιακών εργαστηρίων Ανόργανης Χημείας Ι και ΙΙ.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

26-27/3/2016	18^{ο} Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας Αναρτημένη Εργασία: **«Νέα Πορώδη Πολυμερή Συναρμογής Τροποποιημένα με Σουλφονικές Ομάδες»**
2-4/6/2016	7^{ο} Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών Αναρτημένη Εργασία: **«Novel Mesoporous Mixed-Ligand MOFs»**
2-4/5/2017	19^{ο} Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας Ομιλία: **«A Hafnium-based-Metal-Organic Framework with she topology»**

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Γλώσσες

Μητρική	Ελληνικά
Άλλες Γλώσσες	Αγγλικά (Certificate of Proficiency in English, University of Michigan) Γαλλικά (Α2)
Πληροφορική	European Computer Driving License Core Certificate (Word processor, Spread Sheet, Presentation Software, Database) European Computer Driving License Expert Certificate (in study) Βασική γνώση λογισμικών: Origin, Chem Draw, MestReNova,Topspin, MS Modeling, Mercury

CURRICULUM VITAE

Christina Sartsidou

PERSONAL INFORMATION

Date of birth	11/02/1993
Nationality	Greek
E-mail address	sartsidoux@gmail.com

EDUCATION

10/2015-Present	Msc, Inorganic Chemistry, Laboratory of Materials Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis, Current Grade: 9.25
9/2011-7/2015	Bsc in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete Grade: 7.79
2011	High school Diploma, Grade: 18.7

WORKING EXPERIENCE

7/2014-9/2014	Internship in the Laboratory of Natural Products Synthesis & Bioorganic Chemistry, NCSR DEMOKRITOS, Institute for Advanced Materials, Physicochemical Processes, Nanotechnology & Microsystems, Department of Physical Chemistry, under the supervision of Dr. E.N. Pitsinos • Synthesis and characterization of intermediate organic compounds for the synthesis of analogues of natural product Taepeenin D.
10/2014-6/2015	Degree Thesis in the Laboratory of Materials Chemistry & Development, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis. • Design, synthesis and structural characterization of Metal-Organic Frameworks and characterization of their physical and chemical properties.
10/2015-6/2017	Master Thesis in the Laboratory of Materials Chemistry & Development, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis. • Design and Synthesis of Novel Porous Coordination Polymers based on functionalized organic linkers

9/2015-5/2016	Assistant in undergraduate Inorganic Chemistry laboratory I and II.

CONFERENCES

26-27/3/2016	18^{o} Chemistry Postgraduates' Conference 2016, University of Crete, Department of Chemistry Poster presentation: **« Novel Porous Coordination Polymers functionalized with sulfonic groups»**
2-4/6/2016	7th Panhellenic Symposium on Porous Materials Poster presentation: **«Novel Mesoporous Mixed-Ligand MOFs»**
2-4/5/2017	19^{o} Chemistry Postgraduates Conference 2017, University of Crete, Department of Chemistry Oral presentation: **«A Hafnium-based-Metal-Organic Framework with she topology»**

PERSONAL SKILLS

Languages

Mother tongue	Greek
Other languages	English (Certificate of Proficiency in English, University of Michigan) Good knowledge in French (A2)
Computer Skills	European Computer Driving License Core Certificate (Word processor, Spread Sheet, Presentation Software, Database) European Computer Driving License Expert Certificate (in study) Good Knowlegde of softwares: Origin, Chem Draw, MestReNova, Topspin, MS Modeling, Mercury

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα Metal Organic Frameworks (MOFs) είναι μια σχετικά καινούρια οικογένεια πορωδών υλικών που σχηματίζονται από την ένωση με δεσμό συναρμογής ενός μεταλλικού κατιόντος ή μεταλλικής πλειάδας με έναν οργανικό υποκαταστάτη. Μεταβάλλοντας την φύση της ανόργανης μεταλλικής πλειάδας ή την γεωμετρία του οργανικού υποκαταστάτη, είναι εφικτός ο σχεδιασμός υλικών με διαφορετικές δομές/τοπολογίες. Επιπλέον, τροποποιώντας τον οργανικό υποκαταστάτη με λειτουργικές ομάδες, μεταβάλλονται και οι ιδιότητες των υλικών αυτών. Το εξαιρετικό πορώδες των MOFs σε συνδυασμό με την δυνατότητα ελέγχου στο μέγεθος, στο σχήμα και τη λειτουργικότητα του πόρου καθιστά αυτά τα υλικά κατάλληλα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως η αποθήκευση αερίων και ο διαχωρισμός αερίων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (CO_2, CH_4, H_2,), η κατάλυση, μεταφορά φαρμάκων, αγωγιμότητα πρωτονίων κ.α.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τροποποιημένα με πολικές ομάδες (-NO_2, -SO_3H, -NH-) MOFs, και αξιολογήθηκε η επίδραση αυτών στην προσρόφηση των αερίων. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν με τον τροποποιημένο υποκαταστάτη με μία σουλφονική ομάδα 4-sulfonapthelene-2,6-dicarboxylic acid, τα MOFs IRMOF-8-SO_3H και μία σειρά από MOFs με **fcu** τοπολογία βασισμένα σε σπάνιες γαίες. Στη συνέχεια, το Y-**fcu**-MOF τροποποιήθηκε με κατιόντα Ag^+ κι ελέγχθηκε η ικανότητα του διαχωρισμού του προπενίου από το προπάνιο.

Επιπλέον, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκε το πορώδες τριών μεσοπορώδων MOFs με τη χρήση δύο διαφορετικής γεωμετρίας υποκαταστατών και την τετραπυρηνική μεταλλική πλειάδα [$Zn_4O(COO)_6$].

Τέλος, με τη χρήση ενός υποκαταστάτη με τετράγωνη γεωμετρία σύνδεσης (τετρατοπικός), συντέθηκαν με επιτυχία δύο MOFs με τις σπάνιες τοπολογίες **she** και **csq**. Η τοπολογία **she** σχηματίστηκε από τον συνδυασμό του τετρατοπικού υποκαταστάτη με την εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Hf_6, [$Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5\,(H_2O)_6(COO)_6$]. Το Hf-**she**-MOF ενεργοποιήθηκε επιτυχώς και οι προσροφητικές του ιδιότητες μελετήθηκαν εκτενώς ως προς τα αέρια CO_2, CH_4 και H_2 σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις. Το Y-**csq**-MOF σχηματίστηκε από τον συνδυασμό του τετρατοπικού υποκαταστάτη με την τετραπυρηνική πλειάδα του Y_4, [$Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8$]. Αξιολογήθηκαν οι προσροφητικές του ιδιότητες ως προς τα αέρια CO_2, CH_4 και H_2.

Λέξεις κλειδιά: MOFs, πορώδη υλικά, προσρόφηση αερίων

ABSTRACT

Metal organic frameworks (MOFs) are a relatively new class of porous materials that consists of inorganic nodes (metals or clusters) bridged by polytopic organic linkers (mostly carboxylates), forming coordination bonds. Altering the nature of the inorganic node or the geometry of the organic linker, it is possible to design materials with different topologies. This tunable nature of MOFs makes them suitable candidates in various key applications such as gas storage/separation, catalysis and drug release.

The main purpose of this work is the synthesis and characterization of functionalized MOFs, with polar groups such as $-NO_2$, $-SO_3H$, -NH- and their effect on gas sorption properties. The functionalized IRMOF-8 with sulfonic groups was successfully synthesized and structurally characterized and its gas-sorption properties were studied. Also with the use of the same organic linker, a series of rare-earth MOFs (RE-MOFs) with the **fcu** topology were synthesized. The Y-**fcu** analogue was functionalized with Ag^+ cations, and the selectivity of propane/propene was evaluated.

Furthermore, three novel mesoporous MOFs were synthesized, using two different linkers with different geometries. These mesoporous MOFs were activated using supercritical CO_2 and their porosity was evaluated.

With the use of a tetragonal linker, two MOFs were synthesized with the rare topologies **she** and **csq**. The **she** topology was obtained with the use of the 6-connected Hf_6 cluster, $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$ and the 4-connected tetragonal linker. The Hf-**she**-MOF was successfully activated and its gas sorption properties were evaluated at low and high pressures. The Y-**csq**-MOF was obtained with the use of the same linker and an 8-connected Y_4 cluster $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$.

Key words: MOFs, porous materials, gas sorption

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	σελ.16-17
1.1.1.	“Reticular synthesis”-Δικτυωτή σύνθεση	σελ. 17-19
1.1.2.	MOFs και Πορώδες	σελ. 19-20
1.1.3.	Σύνθεση των MOFs	σελ. 20-21
1.1.4.	Ενεργοποίηση των MOFs	σελ. 22-23
1.1.5.	Σταθερότητα των MOFs	σελ. 24
1.2.	Εφαρμογές των MOFs	σελ. 25
1.2.1.	Προσρόφηση αερίων	σελ. 25-26
1.2.2.	MOFs και δέσμευση CO_2	σελ. 26-30
1.2.3.	MOFs και αποθήκευση H_2	σελ. 30-31
1.2.4.	MOFs και αποθήκευση CH_4	σελ. 32-34
1.2.5.	Διαχωρισμός προπανίου/προπυλενίου	σελ. 34-36
	Βιβλιογραφία	σελ. 36-37
1.3.	ΣΚΟΠΟΣ	σελ. 38
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	
2.1.	Σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $[Zn_4O(COO)_6]$ και τον διτοπικό υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$	σελ. 39-52
2.2.	Σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $[RE_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(COO)_{12}]^{2-}$ και τον διτοπικό υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$	σελ. 53-75
2.3.	Ιονοανταλλαγή των κατιόντων διμεθυλοαμμωνίου (DMA^+) με κατιόντα αργύρου (Ag^+) και μελέτη προσρόφησης του προπανίου και του προπυλενίου στο $(Ag)_3\ (DMA)_5[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(NDC\text{-}SO_3)_6(H_2O)_6]$	σελ. 76-78
2.4.	Σύνθεση μέταλλο-οργανικού σκελετού βασισμένο στη μεταλλική πλειάδα $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$ και	σελ. 79-98

τον τετρατοπικό υποκαταστάτη H_4L1

2.5. *Σύνθεση μέταλλο-οργανικού σκελετού βασισμένο στη μεταλλική πλειάδα $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$ και τον τετρατοπικό υποκαταστάτη* H_4L1. σελ. 99-112

2.6. *Χαρακτηρισμός του πορώδους μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $Zn_4O(COO)_6$, στον τριτοπικό υποκαταστάτη H_3TATAB και στους διτοπικούς ευθύγραμμους υποκαταστάτες (H_2BDC, H_2NDC, $H_2NDC\text{-}2NO_2$)* σελ. 113-128

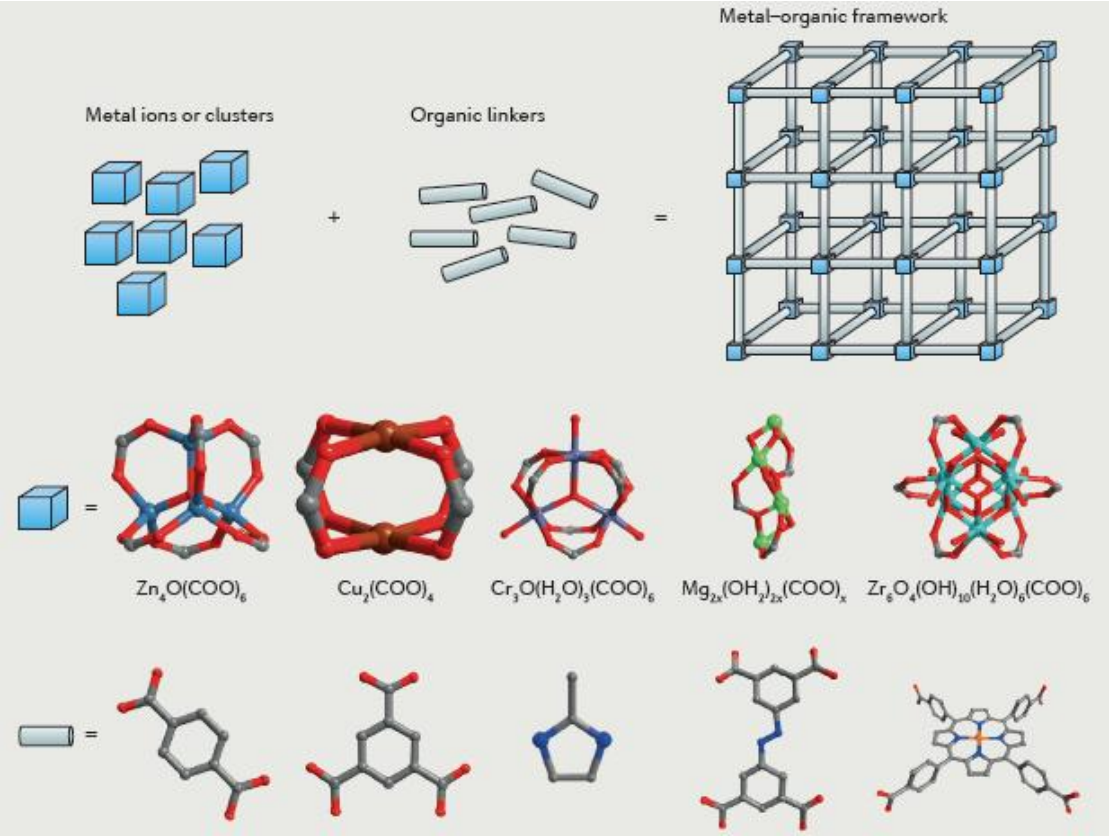
3. *ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ* σελ. 129-130

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι σελ. 131-138

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ σελ. 139-143

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μέταλλο-οργανικά πολυμερή συναρμογής ή όπως είναι γνωστά στην βιβλιογραφία MOFs (Metal-Organic Frameworks), είναι υβριδικά, κρυσταλλικά πορώδη υλικά που δομούνται από δίκτυα μετάλλων-υποκαστατών. Το ανόργανο μέρος στο πλέγμα αποτελείται από μεταλλικά κατιόντα όπως ο Zn(II), το Cr(III), ο Fe(III), το Al(III), και το Zr(IV) ή μεταλλικές πλειάδες, γνωστές στη βιβλιογραφία κι ως δευτερογενείς δομικές μονάδες, SBUs (Secondary Building Units) για παράδειγμα, $Zn_4O(COO)_6$, $Cr_3O(H_2O)_3(COO)_6$ και $Zr_6O_4(OH)_{10}(H_2O)_6(COO)_6$. Να σημειωθεί, ότι τα καρβοξυλικά των υποκαταστατών (ή άλλες τερματικές ομάδες ή άτομα των υποκαταστατών), παρουσιάζονται ως δομικά στοιχεία των SBUs. Ο δεσμός μεταξύ των δομικών μονάδων είναι δεσμός συναρμογής. Οι ομάδες που μπορεί να έχουν οι οργανικοί υποκαταστάτες έτσι ώστε να σχηματίσουν την SBU είναι καρβοξυλικές, φωσφονικές, πυριδίνης και ιμιδαζολίου, μεταξύ άλλων. Οι οργανικοί υποκαταστάτες μπορεί να είναι δι-, τρι-, τέτρα-, ή πολυτοπικοί. Ο συνδυασμός των οργανικών υποκαταστατών μαζί με τα διαφορετικά μεταλλικά κατιόντα ή τις διαφορετικές SBUs που έχουν πληθώρα γεωμετριών και τοπολογίας σύνδεσης, οδηγεί στον σχηματισμό πλεγμάτων με διαφορετικές τοπολογίες.



Σχήμα 1.1. Απεικόνιση σχηματισμού των MOFs. Αντιπροσωπευτικές μεταλλικές πλειάδες και αντιπροσωπευτικοί οργανικοί υποκαταστάτες.[1]

Η προσεκτική επιλογή των ανόργανων και οργανικών δομικών μονάδων καθιστά εφικτή τη σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών με περίπλοκες και ενδιαφέρουσες δομές αλλά και με πληθώρα διαφορετικών ιδιοτήτων.[1]

Η σύνθεση νέων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες είναι μεγάλης σημασίας για σημαντικές εφαρμογές, ιδιαίτερα εκείνες που σχετίζονται με την ενέργεια και το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, η ανακάλυψη νέων υλικών βασιζόταν σε μεθόδους όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως "ανακατεύω και περιμένω", "ανακατεύω και ψήνω" ("shake and bake" ή "mix and wait"). Η μέθοδος αυτή απέδωσε σημαντικά υλικά στερεής κατάστασης με εξαιρετικές ιδιότητες και θα συνεχίσει να αποδίδει. Ωστόσο είναι πολύ σημαντικός ο σχεδιασμός κι η σύνθεση υλικών με προκαθορισμένες ιδιότητες.

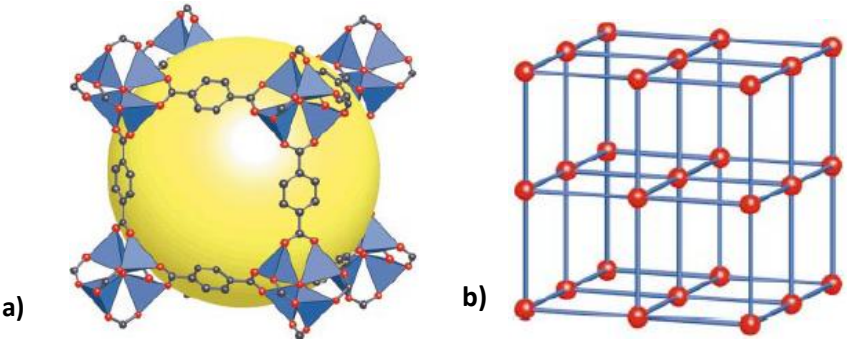
1.1.1 "Reticular synthesis"-Δικτυωτή σύνθεση

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο σχεδιασμός ενός εκτεταμένου δικτύου βασίζεται στην "ένωση" προκαθορισμένων συμπαγών μοριακών δομικών μονάδων, οι οποίες θα διατηρήσουν την δομική τους ακεραιότητα κατά την διαδικασία της σύνθεσης. Εναλλακτικά επειδή δεν είναι πάντα εφικτό να διατηρηθούν οι δομικές μονάδες ακέραιες, μπορεί να γίνει η χρήση καθορισμένων συνθηκών κατά την σύνθεση, που να οδηγούν στον σχηματισμό των δομικών αυτών μονάδων κατά την διαδικασία της σύνθεσης (*in situ*). Η συνθετική αυτή μέθοδος είναι κι αυτή που χρησιμοποιείται με επιτυχία στην χημεία των MOFs. Ο σχεδιασμός των MOFs συνήθως ξεκινάει στοχεύοντας ένα συγκεκριμένο πλέγμα κι έπειτα να γίνεται η επιλογή των απαραίτητων δομικών μονάδων για τον σχηματισμό του. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ σημαντική για τον πραγματικό σχεδιασμό υλικών στερεής κατάστασης και η εκτέλεσή της αναφέρεται ως reticular σύνθεση.

Ως δικτυωτή σύνθεση, ορίζεται η διαδικασία της σύνδεσης μοριακών δομικών μονάδων με καθορισμένο σχήμα, προς τον σχηματισμό προκαθορισμένων δομών (δικτύων), οι οποίες συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς.

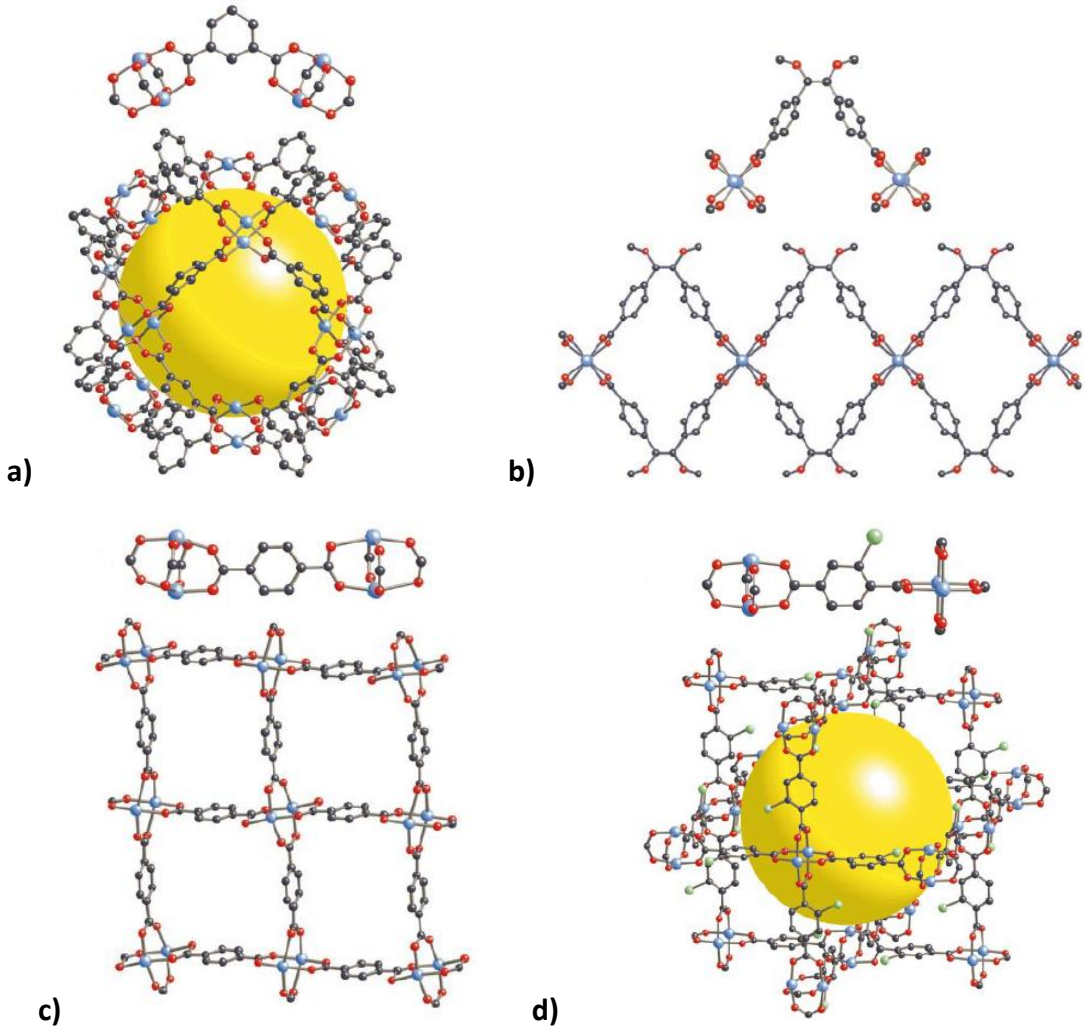
Η πρώτη επιτυχημένη εφαρμογή της δικτυωτής σύνθεσης έγινε με το MOF-5. Το MOF-5 αποτελείται από τη δομική μονάδα $[Zn_4O(COO)_6]$, η οποία αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Zn^{2+} με τετραεδρική γεωμετρία ένταξης, τα οποία γεφυρώνονται από μία μ_4-O^{2-} ομάδα. Έξι καρβοξυλικές ομάδες που προέρχονται από τους υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα τέσσερα κατιόντα Zn^{2+}, ορίζοντας μία SBU σε σχήμα οκταέδρου. Κάθε οκταεδρική SBU ενώνεται με έξι διαφορετικούς υποκαταστάτες τερεφθαλικού οξέως και κάθε υποκαταστάτης ενώνεται με δύο οκταεδρικές SBUs οδηγώντας σε ένα κυβικό πλέγμα, στο οποίο οι κορυφές του κύβου καταλαμβάνονται από τις οκταεδρικές SBUs και στις πλευρές του βρίσκεται το τερεφθαλικό οξύ. Στην πράξη, το MOF-5 συντέθηκε από Zn(II) και τερεφθαλικό οξύ

(H_2BDC), υπό τις κατάλληλες συνθήκες που εξασφάλισαν τον σχηματισμό της οκταεδρικής SBU *in situ*.



Σχήμα 1.1.2. Η δομή του MOF-5 κι η τοπολογία του. **a)** Η δομή του MOF-5, όπου τα τετράεδρα ZnO_4 (μπλε πολύεδρα), ενώνονται από υποκαταστάτες, τερεφθαλικού οξέος (O, κόκκινο και C, γκρι), δίνοντας ένα εκτεταμένο 3D πλέγμα. (Η κίτρινη σφαίρα απεικονίζει τον κενό χώρο λαμβάνοντας υπόψη τις ακτίνες van den Waals **b)** Η τοπολογία της δομής (primitive cubic net) με την αναπαράσταση του μοντέλου ball-and-stick.[2]

Όπως προαναφέρθηκε, οι μεταλλικές πλειάδες, ή αλλιώς SBUs, δεν είναι απομονώσιμες οντότητες (στην πλειοψηφία τους), έτσι είναι απαραίτητο να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης, οι οποίες θα έχουν ως αποτέλεσμα στον σχηματισμό της συγκεκριμένης SBU *in situ*. Από την άλλη πλευρά, οι οργανικοί υποκαταστάτες είναι προ-σχηματισμένοι, χρησιμοποιώντας την οργανική σύνθεση. Η γεωμετρία των οργανικής μονάδας για μία συγκεκριμένη SBU παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο να κατευθύνει τελικά τη δομή. Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό με ένα παράδειγμα, όπου συνδυάζεται η μεταλλική πλειάδα «πετάλι» (paddle wheel) $Cu_2(COO)_4$ με διτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες προς τον σχηματισμό τεσσάρων διαφορετικών δομών. Οι τέσσερις δομές που σχηματίζονται έχουν διαφορά στον αριθμό των διαστάσεων που εκτείνονται. Η πρώτη δομή είναι ένα «κολοβό» κυβο-οκτάεδρο (0D), μία ράβδος (1D), ένα τετραγωνικό πλέγμα (2D) ή ένα τρισδιάστατο πλέγμα δομής ανάλογης του μονοξειδίου του νιοβίου NbO (3D) (Σχήμα 1.1.3.) Η δίεδρη γωνία μεταξύ των paddle wheel (τετράγωνες SBUs) παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της τελικής δομής. Σε κάθε μία από τις τέσσερις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης έτσι ώστε να σχηματιστεί η μεταλλική πλειάδα των διμερών χαλκού *in situ*, η οποία συνδυάστηκε με κάθε έναν από τους τέσσερις υποκαταστάτες δίνοντας κάθε φορά διαφορετική δομή.

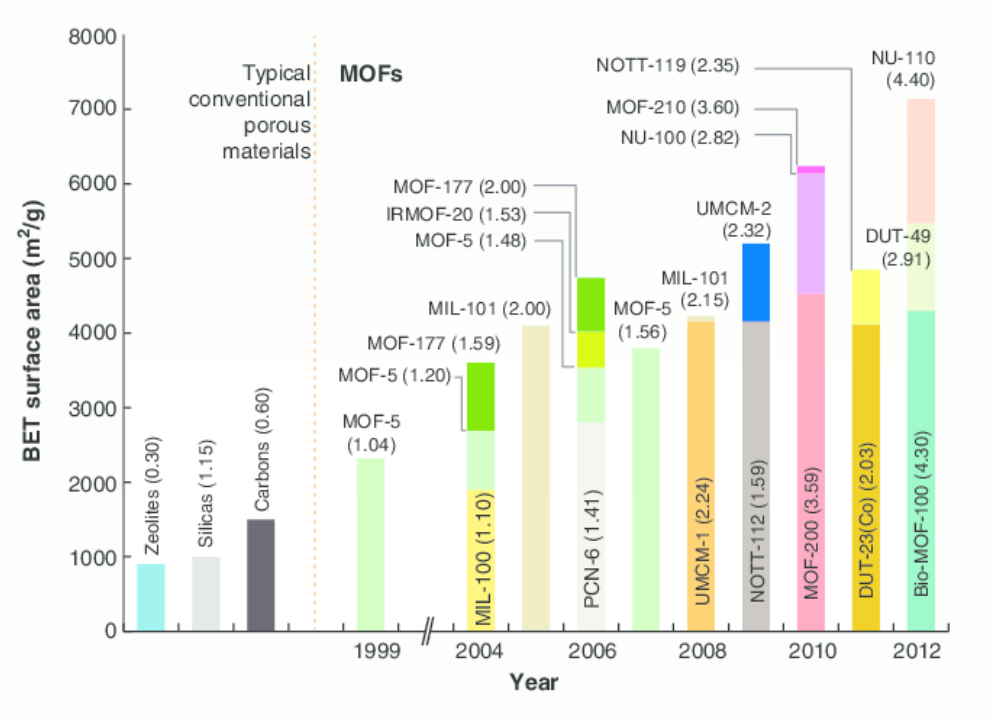


Σχήμα 1.1.3. Διαφορετικές δομές από την συνένωση των διμερών χαλκού με συγκεκριμένης γεωμετρίας υποκαταστάτες. **a)** MOP-1, **b)** MOF-222, **c)** MOF-2, **d)** MOF-101. Στο επάνω μέρος κάθε δομής απεικονίζεται ένα υποκαταστάτης και ο τρόπος που συνδέεται με τα paddle-wheels.[2]

1.1.2 MOFs και Πορώδες

Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα της σύνθεσης MOFs τα οποία είναι βασισμένα σε μεταλλικές πλειάδες είναι ότι λόγω του όγκου τους, οδηγούν στον σχηματισμό χώρων μέσα στο πλέγμα. Σε πολλές περιπτώσεις, τέτοια στερεά αναφέρονται ως «πορώδη» ή ως «ανοιχτά πλέγματα», χωρίς όμως επαρκής απόδειξης του πορώδους. Απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί ένα στερεό ως πορώδες, είναι να υπάρχει πρόσβαση είτε από υγρό είτε από αέριο.[2]

Τα MOFs, τα οποία βασίζονται σε SBUs παρουσιάζουν ειδική επιφάνεια, διάμετρο και όγκο πόρων πολύ μεγαλύτερο από τα παραδοσιακά πορώδη υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι, μεσοπορώδη SiO_2 κι ο πορώδης άνθρακας. Στο Σχήμα 1.1.4. συγκρίνεται η ειδική επιφάνεια BET (m^2g^{-1}) των παραδοσιακών πορωδών υλικών με αυτήν των MOFs σε συνάρτηση με το χρόνο.[3]



Σχήμα 1.1.4. Ειδική επιφάνεια BET των παραδοσιακών πορωδών και των MOFs υλικών σε συνάρτηση με το χρόνο. Στην παρένθεση καταγράφεται ο όγκος των πόρων (cm^3g^{-1}) του κάθε υλικού.[3]

Επιπλέον, τα MOFs σχηματίζουν δίκτυα με πάχος συνήθως τη διάμετρο ενός ατόμου, χωρίς συμπαγείς τοίχους, όπως στην περίπτωση της μεσοπορώδους SiO_2, όπου οι τοίχοι των πόρων αποτελούνται από άμορφο SiO_2.

1.1.3 Σύνθεση των MOFs

Η σύνθεση των MOFs γίνεται με μία μεγάλη ποικιλία συνθετικών μεθόδων, όπως η διαλυτοθερμική/υδροθερμική, η μηχανοχημική, η ηλεκτροχημική σύνθεση κι η σύνθεση με τη χρήση μικροκυμάτων ή υπερήχων.

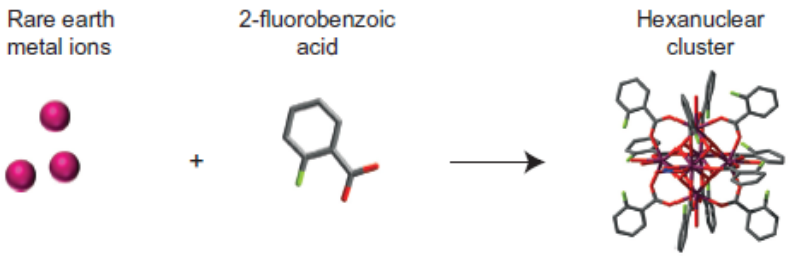
Η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως όμως για την σύνθεση των MOFs είναι η διαλυτοθερμική σύνθεση, χρησιμοποιώντας συνήθως κάποιον αμιδικό διαλύτη όπως το διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF) το διαίθυλο φορμαμίδιο (DEF), διμέθυλο ακεταμίδιο (DMA). Η χρήση των αμιδικών διαλυτών έγκειται στην ιδιότητα τους να διαλύουν τους οργανικούς υποκαταστάτες διατηρώντας τους όμως πρωτονιωμένους. Με τον τρόπο αποφεύγεται η καταβύθιση του προϊόντος κατά την προσθήκη του μεταλλικού άλατος σε θερμοκρασία δωματίου που θα είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση μη-επιθυμητού προϊόντος. Κατά την θέρμανση του διαλύματος της αντίδρασης, ο αμιδικός διαλύτης διασπάται θερμικά, παράγοντας την αντίστοιχη αμίνη, η οποία αποπρωτονιώνει τον καρβοξυλικό υποκαταστάτη, επιτρέποντας την συναρμογή με το μεταλλικό κατιόν, τα οποία ταυτόχρονα έχουν τον χρόνο να σχηματίσουν τις SBUs.

Οι παράμετροι της αντίδρασης που μπορούν συστηματικά να τροποποιηθούν είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, ο διαλύτης, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, και η φύση των πρόδρομων ουσιών που θα χρησιμοποιηθούν. Οι παράμετροι αυτοί μπορούν να επηρεάσουν όχι μόνο την τοπολογία, το μέγεθος των κρυστάλλων, αλλά και την καθαρότητα της φάσης του υλικού.

Σε μερικές περιπτώσεις, ειδικά όταν ο δεσμός μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη είναι ισχυρός χρειάζεται η παρουσία ενός οξέος γνωστός στη βιβλιογραφία με τον όρο «ρυθμιστής» (“modulator”), ο οποίος αποτρέπει την γρήγορη καταβύθιση στερεών. Ο όρος αυτός χρησιμοποιείται κυρίως σε MOFs που είναι βασισμένα είτε σε Zr είτε σε Hf.

Οι «ρυθμιστές» που έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία είναι μονο-καρβοξυλικά οξέα, όπως το οξικό οξύ, το βενζοϊκό οξύ και το φορμικό οξύ, οι οποίοι δρουν ανταγωνιστικά ως προς του πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες. Ο ανταγωνισμός αυτός καθυστερεί την ανάπτυξη των MOFs, επιτρέποντας την «επιδιόρθωση ατελειών» κατά τον σχηματισμό των δεσμών και με τον τρόπο αυτό ευνοείται ο σχηματισμός μονοκρυστάλλων. Η μέθοδος αυτή λειτουργεί, διότι ενώ οι δεσμοί Zr(IV)-O είναι μεν ισχυρότεροι από τους αντίστοιχους των μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς, παρόλα αυτά υπό τις συνθήκες αντίδρασης μπορούν να σπάσουν και να επανασχηματιστούν οδηγώντας στον σχηματισμό κρυσταλλικών στερεών και σε πολλές περιπτώσεις μονοκρυστάλλων.[4]

Στην περίπτωση των RE-MOFs και ειδικότερα σε αυτά με τοπολογία **fcu** ή **ftw**, ως ρυθμιστής χρησιμοποιείται το 2-φθοροβενζοϊκό οξύ. Αν και ο ρόλος του δεν έχει ακόμα κατανοηθεί, η παρουσία του είναι κρίσιμη για τον σχηματισμό MOFs βασισμένων σε απομονωμένες ανόργανες πλειάδες. Είναι γνωστό ότι πολλά RE-MOFs πολύ συχνά σχηματίζουν δομικές μονάδες τύπου ράβδου (rod like) κι όχι απομονωμένες μεταλλικές πλειάδες. Πιθανόν, η παρουσία της ομάδας φθορίου σε όρθο θέση ως προς την καρβοξυλομάδα στο μόριο του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος, προσφέρει υδροφοβικότητα απωθώντας τα μόρια νερού, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο τον σχηματισμό της εξαπυρηνικής μεταλλικής πλειάδας των RE. (Σχήμα 1.1.4.).[5]



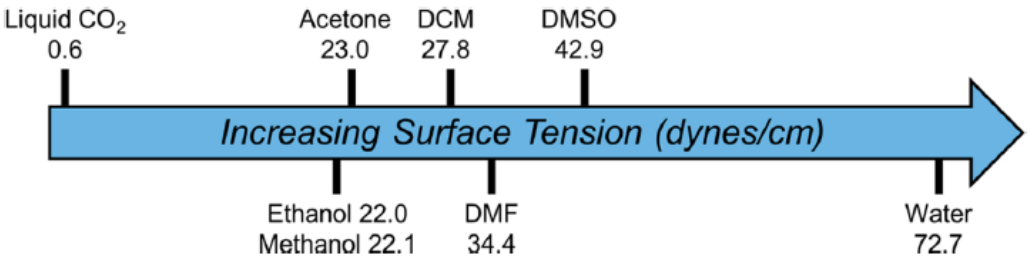
Σχήμα 1.1.4. Συνδυασμός των RE μεταλλικών κατιόντων και του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος ευνοεί τον σχηματισμό μίας εξαπυρηνικής RE μεταλλικής πλειάδας.[5]

1.1.4 Ενεργοποίηση των MOFs

Όπως προαναφέρθηκε, συνήθως κατά τη σύνθεση των MOFs χρησιμοποιούνται αμιδικοί διαλύτες υψηλού σημείου βρασμού ο οποίος παγιδεύεται στους πόρους του πλέγματος. Σε μερικές περιπτώσεις είναι παγιδευμένα εκτός από τους διαλύτες και περίσσεια μετάλλου ή υποκαταστάτη που δεν αντέδρασαν. Για να υπάρχει πρόσβαση στο πορώδες του κάθε MOF, είναι απαραίτητα η απομάκρυνση όλων των οντοτήτων από το εσωτερικό των πόρων, μία διαδικασία που ονομάζεται ενεργοποίηση. Η ενεργοποίηση των MOFs είναι πολύ σημαντικό βήμα για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων του υλικού κι ο τελικός στόχος είναι να ληφθεί το μέγιστο δυνατό πορώδες, το οποίο αναμένεται σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή. Στην συνέχεια θα αναφερθούν οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση των MOFs.

Σε μερικές περιπτώσεις, απλή θέρμανση του MOF υπό κενό απευθείας μετά την σύνθεση μπορεί να είναι αρκετή για την ενεργοποίηση του υλικού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το Cr-MIL-101, το οποίο έχει ειδική επιφάνεια BET περίπου 3500 m^2g^{-1}. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, η απευθείας εφαρμογή θέρμανσης και κενού αμέσως μετά τη σύνθεση οδηγεί σε χαμηλότερες επιφάνειες από τις αναμενόμενες λόγω καταστροφής του πλέγματος. Οι λόγοι για τους οποίους το πλέγμα καταρρέει κατά την ενεργοποίηση σχετίζονται με την επιφανειακή τάση και τις τριχοειδείς δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του πλέγματος και του διαλύτη. Ο πιο εύκολος τρόπος να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα είναι η ανταλλαγή του διαλύτη της σύνθεσης με έναν με χαμηλότερο σημείο βρασμού και ταυτόχρονα με χαμηλότερη επιφανειακή τάση (οι παράμετροι αυτοί συσχετίζονται) πριν την θέρμανση υπό κενό.

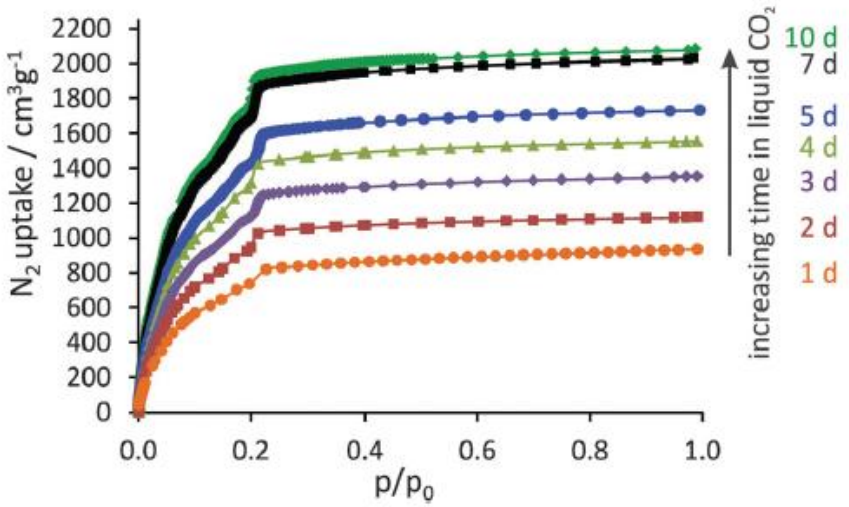
Μία νέα σχετικά μέθοδος ενεργοποίησης των MOFs, είναι η ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμο CO_2. Η ενεργοποίηση με αυτή τη μέθοδο θεωρείται μία πιο ήπια μέθοδος που απαιτείται όταν η συμβατική ανταλλαγή του διαλύτη με έναν με χαμηλότερο σημείο βρασμού κι απομάκρυνση του υπό κενό, προκαλεί κατάρρευση του πλέγματος. Η μέθοδος αυτή είναι σημαντικά ηπιότερη διότι μετά την ανταλλαγή του διαλύτη με υγρό CO_2, αυτό μετατρέπεται στην συνέχεια σε αέριο σε υπερκρίσιμες συνθήκες, όπου η πυκνότητα του αερίου πλέον CO_2, είναι ίδια με εκείνη του υγρού CO_2. Επομένως το πλέγμα του MOF δεν έχει «αισθανθεί» καμία τάση. Τέλος, το αέριο πλέον CO_2 απομακρύνεται από το πλέγμα αυθόρμητα. Στο Σχήμα 1.1.5. φαίνεται η επιφανειακή τάση ορισμένων κοινών διαλυτών.



Σχήμα 1.1.5. Επιφανειακή τάση ορισμένων κοινών διαλυτών συγκριτικά με την επιφανειακή τάση του υγρού CO_2. DCM: dichloromethane; DMF: N,N-dimethylformamide; DMSO: dimethyl sulfoxide.[4]

Η προετοιμασία του MOF για την ενεργοποίηση με $scCO_2$ απαιτεί και πάλι την ανταλλαγή του διαλύτη σύνθεσης με έναν με χαμηλότερο σημείου βρασμού ο οποίος πρέπει να είναι αναμίξιμος με τον υγρό CO_2 (π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη). Στην συνέχεια, ανταλλάσσεται ο δεύτερος διαλύτης με το υγρό CO_2, όπου παραμένει για όσο χρόνο θεωρείται απαραίτητο, μετατρέπεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση του και απομακρύνεται αργά (7-8h).[4]

Ο χρόνος παραμονής στο υγρό CO_2 είναι πολύ σημαντικός για την επιτυχή ενεργοποίηση ειδικότερα σε περιπτώσεις μεσοπορώδων MOFs. Στην Εικόνα 6. φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης N_2 στους 77K ενός μεσοπορώδους MOF, του DUT-32, όπου αποδεικνύεται ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής στο υγρό CO_2 αυξάνεται συστηματικά η χωρητικότητα του N_2 από 935 cm^3g^{-1} (μία μέρα στο υγρό CO_2) σε 2040 cm^3g^{-1} (επτά μέρες στο υγρό CO_2). Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε όγκο των πόρων 3.16 cm^3g^{-1}, τιμή εξαιρετικά μεγάλη για MOFs. Τέλος, αύξηση του χρόνου παραμονής στις δέκα ημέρες είχε μικρή βελτίωση στη χωρητικότητα του N_2, με τιμή 2080 cm^3g^{-1}.[6]



Σχήμα 1.1.6. Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 στους 77 K του DUT-32, μετά από ενεργοποίηση με $scCO_2$, με διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο υγρό CO_2.[6]

1.1.5 Σταθερότητα των MOFs

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα MOFs έχουν πολύ καλές επιδόσεις σε μία μεγάλη ποικιλία εφαρμογών συγκριτικά με τα παραδοσιακά πορώδη στερεά υλικά, όπως οι ζεόλιθοι ή πορώδη υλικά βασισμένα στον άνθρακα. Σε αντίθεση όπως με τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και είναι βασισμένα σε ομοιοπολικούς δεσμούς, τα MOFs όπως προαναφέρθηκε βασίζονται σε δεσμούς συναρμογής μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών υποκαταστατών.

Η σχετικά χαμηλή σταθερότητα των MOFs οφείλεται στους δεσμούς συναρμογής και συχνά αυτό είναι το κύριο μειονέκτημα τους. Οι δεσμοί συναρμογής είναι επιδεκτικοί σε προσβολή από κάποιο πυρηνόφιλο μόριο, π.χ. νερό. Εάν το πυρηνόφιλο που θα προσβάλλει τον δεσμό, σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς με το κατιόν από ότι ο υποκαταστάτης, τότε θα σπάσει ο δεσμός. Σε όξινες συνθήκες παρατηρείται υδρόλυση του δεσμού συναρμογής και πρωτονίωση του υποκαταστάτη, ενώ σε βασικές συνθήκες παρατηρείται υδρόλυση και πάλι αλλά η μεταλλική πλειάδα τερματίζεται είτε με μόρια νερού είτε με υδρόξο-ομάδες.

Η σταθερότητα των MOFs εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων του pK_a των υποκαταστατών, της οξειδωτικής βαθμίδας και της ιοντικής ακτίνας των μεταλλικών κατιόντων, τη γεωμετρία συναρμογής μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη, την υδροφοβικότητα του πόρου κ.α. Συγκεκριμένα, η ισχύς του δεσμού μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη, θεωρείται πολύ σημαντικός παράγοντας για την υδροθερμική σταθερότητα των MOFs.

Για τη βελτίωση της σταθερότητας των MOFs, έγινε η εισαγωγή μεταλλικών κατιόντων με υψηλή οξειδωτική βαθμίδα M(III) και M(IV) (μέταλλα όπως το Al, Ti, Cr, In, Zr, Hf). Συγκεκριμένα στην περίπτωση των MOFs που είναι βασισμένα σε καρβοξυλικούς οργανικούς υποκαταστάτες και μεταλλικές πλειάδες Zr ή Hf, λόγω της υψηλής οξειδωτική βαθμίδας του μετάλλου αλλά και της πόλωσης του δεσμού, υπάρχει μεγάλη συγγένεια μεταξύ του μετάλλου και του ατόμου του O που προέρχεται από την καρβοξυλική ομάδα. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την θεωρία του Pearson για τα σκληρά/μαλακά οξέα και βάσεις. Σύμφωνα με την θεωρία, το κατιόν Zr(IV) θεωρείται σκληρό οξύ κι οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες θεωρούνται σκληρές βάσεις κι έτσι ο δεσμός συναρμογής τους είναι ισχυρός. Το αποτέλεσμα είναι ότι τα Zr-MOFs είναι σταθερά σε μία πληθώρα οργανικών διαλυτών, στο νερό ακόμη και σε όξινα διαλύματα. Να σημειωθεί ότι η σταθερότητα τους όμως δεν είναι τόσο καλή σε βασικά διαλύματα.[7]

1.2 Εφαρμογές των MOFs

Το εξαιρετικό πορώδες των MOFs σε συνδυασμό με την δυνατότητα ελέγχου στο μέγεθος, στο σχήμα αλλά και τη δυνατότητα τροποποίησης του τοιχώματος του πόρου με λειτουργικές ομάδες ($-SO_3H$, $-NH_2$, NO_2, $-CH_3$) καθιστά αυτά τα υλικά κατάλληλα για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, όπως η αποθήκευση αερίων κι ο διαχωρισμός αερίων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον (CO_2, CH_4, H_2,), η κατάλυση, η μεταφορά φαρμάκων, αγωγιμότητα πρωτονίων κ.α.

1.2.1 Προσρόφηση αερίων

Η προσρόφηση των αερίων σε μία επιφάνεια ανάλογα την ισχύ της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας με το αέριο μπορεί να χωριστεί σε χημειορόφηση ή φυσιορόφηση. Η χημειορόφηση αποκαλείται διαφορετικά και μη αντιστρέψιμη προσρόφηση και χαρακτηρίζεται από μεγάλα δυναμικά αλληλεπίδρασης, που οδηγούν σε υψηλές ενθαλπίες προσρόφησης, φτάνοντας συχνά τις τιμές του χημικού δεσμού. Επιπλέον κατά την χημειορόφηση παρατηρείται μόνο ένα στρώμα προσροφούμενου στην επιφάνεια.

Η δεύτερη κατηγορία προσρόφησης, η φυσιορόφηση, είναι ένα γενικό φαινόμενο και παρατηρείται όταν ένα αέριο έρθει σε επαφή με την επιφάνεια του στερεού. Τα χαρακτηριστικά της φυσιορόφησης είναι:

1. Η χαμηλή ενθαλπία προσρόφησης κι η απουσία σημαντικών δομικών αλλαγών κατά την διαδικασία της προσρόφησης.
2. Η πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του στερεού.
3. Κατά αυτήν την διεργασία οι πόροι μπορούν να γεμίσουν πλήρως από το αέριο.
4. Η ισορροπία της προσρόφησης μπορεί να επιτευχθεί γρήγορα καθώς δεν χρειάζεται ενέργεια ενεργοποίησης όπως χρειάζεται στην περίπτωση της χημειορόφησης. Εξαίρεση σε αυτό αποτελούν στερεά με μικρούς πόρους όπου η μειωμένη διάχυση περιορίζει τον ρυθμό της προσρόφησης.
5. Είναι πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία.
6. Κατά αυτήν τα μόρια που έχουν φυσιοροφηθεί δεν είναι εντοπισμένα σε συγκεκριμένες θέσεις κι η φυσιορόφηση μπορεί να γίνει σε όλη της επιφάνεια του στερεού.

Κατά την προσρόφηση, η εντροπία του αερίου που προσροφάται αλλάζει κι είναι αρνητική, λόγω μείωσης τουλάχιστον ενός βαθμού ελευθερίας καθώς η προσροφημένη φάση είναι πιο «τακτοποιημένη» από την αέρια φάση. Μια λογική υπόθεση που γίνεται είναι ότι κατά την φυσιορόφηση η εντροπία του προσροφητικού παραμένει σταθερή και δεν αυξάνεται παραπάνω από ότι η εντροπία του αερίου που προσροφάται μειώνεται. Έτσι, η εντροπία (ΔS) ολόκληρου

του συστήματος είναι αρνητική. Η αυθόρμητη διαδικασία της προσρόφησης απαιτεί ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG, είναι επίσης αρνητική. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη ότι κι η εντροπία κι η ελεύθερη ενέργεια αλλάζει, αλλάζει και η ενθαλπία κι είναι αρνητική κατά την φυσιορόφηση, υποδεικνύοντας ότι είναι μια εξώθερμη διαδικασία, όπως φαίνεται από την εξίσωση:

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

Η φυσιορόφηση οφείλεται σε δυνάμεις τύπου van der Waals, οι οποίες περιλαμβάνουν τις:

1. Δυνάμεις διασποράς: οι δυνάμεις αυτές είναι παρούσες ανεξαρτήτως της φύση άλλων δυνάμεων και συχνά είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο μέρος του δυναμικού προσροφούμενου-προσροφητικού.
2. Δυνάμεις ιόντος-δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός ιονικού στερεού κι ενός ηλεκτρικά ουδέτερου αλλά πολικό προσροφούμενου.
3. Δυνάμεις ιόντος-επαγόμενου δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός πολικού στερεού κι ενός πολώσιμου προσροφούμενου.
4. Δυνάμεις δίπολου-δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός πολικού στερεού και ενός πολικού προσροφούμενου.
5. Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις: συμμετρικά μόρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα δεν έχουν διπολική ροπή, αλλά έχουν τετραπολική (π.χ. $^{-}$O-C^{++}-O^{-}), που οδηγεί σε αλληλεπιδράσεις με πολικές επιφάνειες.[8]

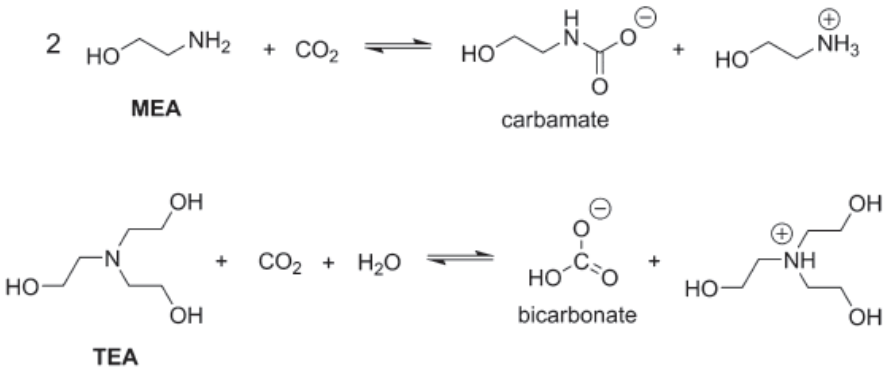
1.2.2 MOFs και δέσμευση CO_2

Ένα από τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο σύγχρονος κόσμος είναι το συνεχώς αυξανόμενο επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα προέρχονται κυρίως από την καύση των ορυκτών καυσίμων και σύμφωνα με μελέτες θα συνεχίσουν να αυξάνονται λόγω οικονομικής και βιομηχανικής ανάπτυξης ειδικά στα αναπτυσσόμενα κράτη. Η μετάβαση από τις υπάρχουσες υποδομές που βασίζονται στην καύση του άνθρακα, σε εναλλακτικές, πιο φιλικές για το περιβάλλον θα ήταν το ιδανικό σενάριο, αλλά αυτό θα απαιτούσε σημαντικές τροποποιήσεις, που δεν είναι ακόμη εφικτές να γίνουν. Έτσι, θα πρέπει να αναπτυχθούν αποτελεσματικές τεχνολογίες για τη δέσμευση και αποθήκευση του CO_2 από τις υπάρχουσες πηγές εκπομπής του.

Οι κυριότερες πηγές εκπομπής CO_2 είναι από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, το 60% παγκοσμίως. Έτσι, η εγκατάσταση αποτελεσματικών συστημάτων δέσμευσης του CO_2 στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών. Στη συνέχεια το δεσμευμένο πλέον

CO_2, διοχετεύεται κάτω από το έδαφος για παράδειγμα σε άδειες δεξαμενές πετρελαίου.

Η τωρινή δέσμευση του CO_2 από τα απαέρια καύσης (post combustion) στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με διαλύματα αλκανολαμινών. Η αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ των αλκανολαμινών και του CO_2 φαίνεται στο Σχήμα 1.2.1.



Σχήμα 1.2.1. Αντίδραση του CO_2 με την μονοαιθανολαμίνη (MEA) δίνοντας carbamate ως προϊόν κι η αντίστοιχη αντίδραση με την τριαιθανολαμίνη (TEA) δίνοντας bicarbonate.[9]

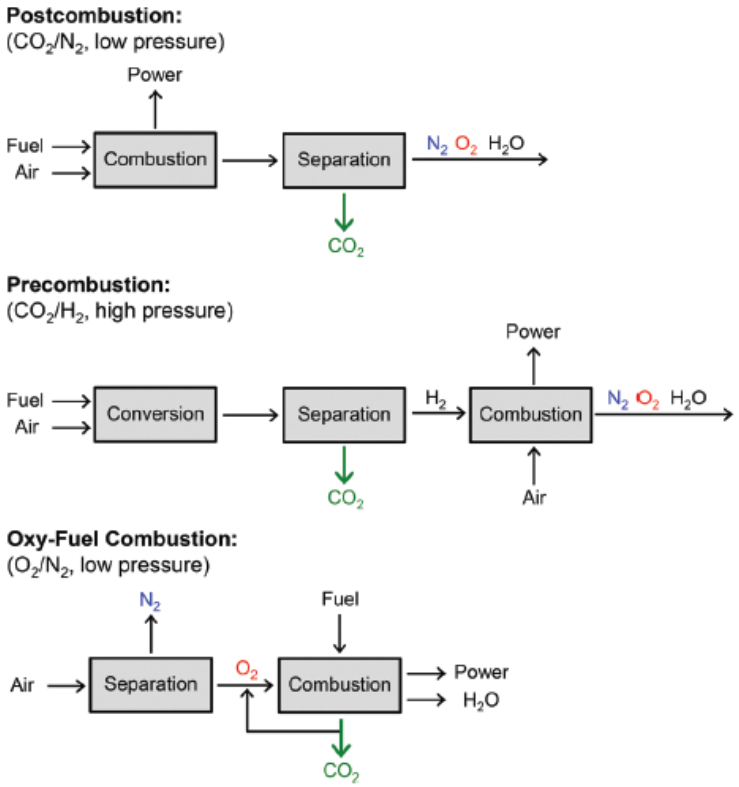
Τα διαλύματα αυτά έχουν μεγάλη συγγένεια με το CO_2 (χημειορόφηση) έχοντας ως αποτέλεσμα το 30% της ενέργειας που παράγεται να δαπανάται για την αναγέννηση αυτών των διαλυμάτων. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση καινούριων υλικών με χαμηλότερο κόστος αναγέννησης, ρυθμίζοντας την θερμοδυναμική της αλληλεπίδρασης μεταξύ του υλικού που θα προσροφήσει το CO_2 και του CO_2.

Στα πλαίσια της δέσμευσης του CO_2 που προέρχεται από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καίγοντας ορυκτά καύσιμα, τρεις πιθανοί οδοί υπάρχουν για την δέσμευση του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.2. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει την δέσμευση του CO_2 μετά την καύση του καυσίμου στον αέρα (post-combustion). Η δέσμευση αυτή περιλαμβάνει τον διαχωρισμό του CO_2 από το N_2 και εκλεκτική δέσμευση του CO_2. Το N_2 βρίσκεται σε ποσοστό 73-77%, ενώ το CO_2 σε ποσοστό 15-16%. Η περίπτωση της δέσμευσης μετά την καύση είναι αυτή που έχει μελετηθεί περισσότερο.

Εναλλακτικά, δέσμευση του CO_2 πριν από την καύση ακολουθούμενη από αεριοποίηση του ορυκτού καυσίμου πριν την καύση παράγοντας ένα μείγμα αερίων H_2 και CO_2 υπό υψηλή πίεση. Ο διαχωρισμός H_2/CO_2 είναι πιο εύκολος διαχωρισμός συγκριτικά με τον CO_2/N_2. Μόλις το CO_2 απομακρυνθεί από το μείγμα αερίων, το H_2 χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, δίνοντας ως παραπροϊόν H_2O.

Άλλη μία πιθανή περίπτωση για την μείωση των εκπομπών του CO_2 είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων με καθαρό O_2 (oxy-fuel combustion). Στην περίπτωση αυτή, διαχωρίζεται το O_2 από το N_2 του αέρα και το O_2 διαλύεται με το CO_2 πριν την καύση, οδηγώντας σε ένα μείγμα αερίων μετά την καύση CO_2 και H_2O, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας τις υπάρχουσες υποδομές.

Όπως είναι κατανοητό κάθε περίπτωση απαιτεί διαφορετικό διαχωρισμό αερίων κι ως άμεση συνέπεια είναι η εύρεση διαφορετικών υλικών μεταξύ του με τις κατάλληλες ιδιότητες για τον κάθε διαχωρισμό, λόγω των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων κάθε αερίου (Σχήμα 1.2.2.).



Σχήμα 1.2.2. Σχηματική απεικόνιση των τριών διαφορετικών διαδικασιών τύπων διαχωρισμού και δέσμευσης του CO_2 (Postcombustion, Precombustion, Oxy-fuel combustion).[9]

Οι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την αξιολόγηση της προσρόφησης του CO_2 σε MOFs είναι η χωρητικότητα του CO_2 στο MOF, η ενθαλπία προσρόφησης κι η εκλεκτικότητα. Όσον αφορά την χωρητικότητα του CO_2 αυτή μπορεί να χωριστεί στην *γραμμομοριακή* (gravimetric uptake) και στην *ογκομετρική*. Η πρώτη αναφέρεται στην ποσότητα του CO_2 που προσροφάται σε μία μονάδα μάζας του υλικού, κι υπαγορεύει την μάζα του MOF που απαιτείται για το

προσροφητικό στρώμα. Η δεύτερη υπαγορεύει πόσο «καλά» πακετάρεται το CO_2 μέσα στο υλικό. Οι δύο παράμετροι αυτοί ρυθμίζουν την θερμοκρασία που θα πρέπει να εφαρμοστεί ώστε να γίνει η εκρόφηση του CO_2 και να αναγεννηθεί το υλικό. Παρατηρήθηκε πειραματικά, ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του MOF, τόσο μεγαλύτερη η χωρητικότητα του ως προς το CO_2 σε υψηλές πιέσεις. Παράλληλα, μεγάλες χωρητικότητες παρατηρούνται και σε MOF που έχουν μεγάλη συγγένεια με το CO_2, αλλά με μέτριες τιμές επιφάνειας. Τα MOFs αυτά έχουν τροποποιημένες με λειτουργικές ομάδες επιφάνειες, είτε έχουν εκτεθειμένα μεταλλικά κέντρα.

Μία άλλη σημαντική παράμετρος είναι η ενθαλπία προσρόφησης, όπου δείχνει τη συγγένεια της επιφάνειας του πόρου με το CO_2, η τιμή της οποία καθορίζει την εκλεκτικότητα με τον οποία θα προσροφηθεί το CO_2. Ακριβής έλεγχος στην ισχύς της αλληλεπίδρασης του CO_2 στο MOF μπορεί να χαμηλώσει το κόστος της δέσμευσης.

Η τελευταία παράμετρος που είναι εξίσου σημαντική, είναι η εκλεκτικότητα της δέσμευσης του CO_2 συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος. Η εκλεκτικότητα βασίζεται είτε στο μέγεθος κι ονομάζεται κινητικός διαχωρισμός, όπου MOFs με μικρό μέγεθος πόρου επιτρέπει τη διάχυση μορίων συγκεκριμένης κινητικής διαμέτρου, κι έτσι γίνεται διαχωρισμός μορίων με βάση το μεγέθους τους. Οι διαχωρισμοί που αφορούν όμως τη δέσμευση του CO_2 από εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την καύση ορυκτών καυσίμων απαιτούν διαχωρισμούς κατά κύριο λόγο CO_2/N_2 και CO_2/H_2, μόρια με παρόμοια κινητική διάμετρο. Έτσι, κατά κύριο λόγο στα MOFs, πραγματοποιείται διαχωρισμός, που βασίζεται στην διαφορετική συγγένεια των συστατικών του μείγματος με την επιφάνεια του πόρου του MOF, που προκύπτουν από τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των μορίων, όπως είναι η τετραπολική ροπή ή η πολωσιμότητα.

Υπάρχουν διάφορες στρατηγικές για την αύξηση της εκλεκτικότητας του CO_2/N_2 και περιλαμβάνουν την εισαγωγή λειτουργικών ομάδων που είναι βασισμένες στο άζωτο (π.χ. $-NH_2$, $-NO_2$). Η αυξημένη αλληλεπίδραση οφείλεται στις δυνάμεις διασποράς και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ της τετραπολικής ροπής του CO_2 και των εντοπισμένων δίπολων που αναπτύσσονται λόγω του ετεροατόμου. Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις τύπου οξέος-βάσεως μεταξύ του ασύζευκτου ζεύγους του αζώτου και του CO_2. Με αντίστοιχη λογική, άλλες πολικές λειτουργικές ομάδες όπως υδρόξο (-OH), κυάνο (-CN), σουλφονικές ($-SO_3H$), σουλφόνο ($-SO_2$) ή αλογονομάδες (-F, -Cl, -Br) αυξάνουν την αλληλεπίδραση του CO_2 με το τροποποιημένο πλέγμα του MOF.

Μία δεύτερη στρατηγική για την αυξημένη εκλεκτικότητα του CO_2/N_2 είναι η χρήση MOFs που φέρουν ακόρεστα μεταλλικά κέντρα. Η αλληλεπίδραση αυξάνεται, διότι

τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα είναι οξέα κατά Lewis και αλληλεπιδρούν ισχυρά με το CO_2.[9]

1.2.3. MOFs και αποθήκευση H_2

Τα μειωμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων σε συνδυασμό με τις αυξανόμενες εκπομπές CO_2 που προέρχεται από την καύση αυτών, δημιουργεί την ανάγκη για την ανάπτυξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Το H_2 είναι από το πιο υποσχόμενο καύσιμο για την αντικατάσταση των πηγών ενέργειας βασισμένων στον άνθρακα. Τα πλεονεκτήματα του υδρογόνου είναι η μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα συγκριτικά με το πετρέλαιο αλλά και η απουσία CO_2 κατά την καύση του, καθώς η καύση του H_2 με O_2 παράγει ως παραπροϊόν μόνο H_2O.

Το πρόβλημα που προκύπτει με την χρήση του H_2 ως καύσιμο σε αυτοκίνητα σχετίζεται με τν αποθήκευσή του και την μεταφορά του. Το υπουργείο ενέργειας των ΗΠΑ (DOE-Department of Energy), έθεσε ως στόχους για το έτος 2017, 5.5 wt% γραμμομοριακή χωρητικότητα H_2, 40 g L^{-1} ογκομετρική χωρητικότητα σε θερμοκρασία μεταξύ -40 ^oC-60 ^oC με μέγιστη τιμή πίεσης παράδοσης του H_2 τις 100 atm. Κανένα από τα υποψήφια υλικά για την αποθήκευση του H_2 δεν ικανοποιεί τους στόχους ακόμη. Ο κύριος στόχος είναι η εύρεση υλικών τα οποία να προσροφούν το υδρογόνο, με πυκνότητα αυτού μεγαλύτερη από αυτή του υγρού H_2.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες υλικών για την αποθήκευση του H_2, ανάλογα με τη σχετική ισχύ της αλληλεπίδρασης του υλικού με το αυτό: τα υλικά που γίνεται φυσιορόφηση, τα on-board αντιστρεπτά υδρίδια και τα off-board αναγεννήσιμα υδρίδια. Στα πλαίσια της παρούσας εργασία θα εξεταστούν τα υλικά στα οποία γίνεται προσρόφηση και συγκεκριμένα στα MOFs. Ο περιορισμός της κατηγορίας αυτής για την αποθήκευση του H_2 είναι οι ασθενείς van der Waals αλληλεπιδράσεις μεταξύ του H_2 και της επιφάνειας του υλικού. Έτσι, πολλά από αυτά εμφανίζουν υψηλή χωρητικότητα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) και υψηλή πίεση, αλλά η χωρητικότητα μειώνεται σημαντικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες πιέσεις.

Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την χωρητικότητα του H_2 στα MOFs είναι η ειδική επιφάνεια. Βρέθηκε να υπάρχει ποσοτικά ανάλογη σχέση στους 77 K, έτσι για την αύξηση της χωρητικότητας του H_2, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας θα αυξήσει και την χωρητικότητα. Παρατηρήθηκε όμως ότι αυτός ο συσχετισμός ισχύει υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις όπου η θερμοκρασία είναι 77 K, η πίεση 1 atm κι η ειδική επιφάνεια 100-2000 m^2g^{-1}. Ωστόσο, παρατηρείται όμως ότι ο συσχετισμός αυτός δεν ισχύει όταν η ειδική επιφάνεια ξεπεράσει τα 2000 m^2g^{-1}, καθώς η επιφάνεια δεν μπορεί να καλυφθεί με μόρια H_2, διότι σε χαμηλές πιέσεις καλύπτονται μόνο οι θέσεις που έχουν μεγάλη συγγένεια με το H_2.

Ένας δεύτερος παράγοντας που ενδέχεται να επηρεάζει την χωρητικότητα του MOF σε H_2 είναι εάν το πλέγμα του είναι πεπλεγμένο ή όχι. Συγκρίνοντας πεπλεγμένα MOFs και τα αντίστοιχα μη πεπλεγμένα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα πεπλεγμένα εμφανίζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα H_2 σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς όμως αυτό να αποτελεί κανόνα, καθώς υπάρχουν πολλά πεπλεγμένα MOFs, τα οποία εμφανίζουν πολύ μικρή χωρητικότητα σε H_2. Γενικά, τα πεπλεγμένα MOFs έχουν μικρότερο ελεύθερο όγκο το οποίο έχει αρνητική επίδραση στην αποθήκευση σε υψηλές πιέσεις ή στην χειρότερη περίπτωση οδηγεί σε μη πορώδη δομές. Η θετική επίδραση στην αύξηση της χωρητικότητας του H_2 των πεπλεγμένων MOFs οφείλεται στα στενότερα μεγέθη πόρων, σε χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις αλλά σε συνθήκες δωματίου η προσρόφηση μειώνεται δραματικά.

Η αύξηση της χωρητικότητας του H_2 σε συνθήκες δωματίου μπορούν να βελτιωθούν με την αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης του H_2, η προτεινόμενη ενθαλπίας προσρόφησης για την αποτελεσματική αποθήκευση του H_2 σε συνθήκες δωματίου είναι 15 kJ mol^{-1}, τιμή που δεν έχει ικανοποιηθεί ακόμη από κανέναν MOF. Μία γενική στρατηγική για την αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης είναι η σύνθεση MOFs με ακόρεστα μεταλλικά κέντρα, διότι τα μόρια H_2 αλληλεπιδρούν απευθείας με αυτά τα σημεία. Οι χωρητικότητες του H_2 σε θερμοκρασία δωματίου των MOFs που φέρουν ακόρεστα μεταλλικά κέντρα, ειδικά όταν η ειδική επιφάνεια είναι μεγαλύτερη των 3000 m^2g^{-1}. Ωστόσο, στην περίπτωση που η ειδική επιφάνεια είναι χαμηλότερη, η επίδραση των μεταλλικών κέντρων σε θερμοκρασία δωματίου δεν είναι σημαντική.

Παρόλα αυτά, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας κι η δημιουργία ακόρεστων μεταλλικών κέντρων δεν εγγυάται μεγάλη χωρητικότητα H_2 σε θερμοκρασία δωματίου. Μία παράμετρος που θεωρείται ότι αυξάνει την χωρητικότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι το μικρό μέγεθος πόρων, καθώς οι μικροί πόροι έχουν αλληλεπικαλυπτόμενα δυναμικά ενέργειας μεταξύ των απέναντι τοίχων, οδηγώντας σε μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τα μόρια του H_2. Ένας τρόπος για τη δημιουργία στενών πόρων είναι ο έλεγχος στην αλληλοδιείσδυση ων πλεγμάτων του MOF. Τέλος, η προσρόφηση του H_2 μπορεί να αυξηθεί με τροποποίηση του περιβάλλοντος του πόρου, αλλάζοντας ως επακόλουθο και το μέγεθος του πόρου, με την προσθήκη λειτουργικών ομάδων.

Όπως γίνεται αντιληπτό, η αποθήκευση του H_2 αποτελεί ένα πρόβλημα που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και θα συνεχίσει να την απασχολεί καθώς δεν έχει βρεθεί ακόμη κατάλληλο υλικό για την προσρόφηση του που να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις.[10]

1.2.4. MOFs και αποθήκευση CH_4

Λαμβάνοντας υπόψη τις ανθρωπογενείς εκπομπές του CO_2 που προέρχονται κατά κύριο λόγο από την καύση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και τη κίνηση των οχημάτων αλλά και το πρόβλημα της μη αποτελεσματικής αποθήκευσης του H_2, ως εναλλακτική πηγή ενέργειας άκρως φιλική προς το περιβάλλον κρίνεται ύψιστης σημασίας εύρεσης μιας εναλλακτικής. Η εναλλακτική που προτείνεται είναι το CH_4. Ανάμεσα σε όλους τους υδρογονάνθρακες, το CH_4 έχει τη μεγαλύτερη αναλογία H:C κι η καύση του παράγει το μικρότερο ποσό CO_2 για κάθε μονάδα ενέργειας που ελευθερώνεται, καθιστώντας το πιο «καθαρό» καύσιμο συγκριτικά με τα καύσιμα που είναι βασισμένα στο πετρέλαιο. Το φυσικό αέριο, αποτελείται κατά κύριο λόγο από CH_4 σε ποσοστό >95%, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι μείγμα αιθανίου και πιο βαριών υδρογονανθράκων, N_2 και CO_2.

Οι πιο κοινές μέθοδοι για την αποθήκευση του φυσικού αερίου που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η υγροποίηση του σε χαμηλές θερμοκρασίες, είτε η συμπίεση του σε υψηλές πιέσεις (200-300 bar) σε θερμοκρασία δωματίου. Η πρώτη μέθοδος απαιτεί την χρήση ακριβών κρυογονικών δοχείων και πάσχει από απώλειες (boil-off losses), ενώ η δεύτερη απαιτεί τη χρήση βαριών κυλινδρικών δοχείων με παχιά τοιχώματα και πολλών σταδίων συστημάτων συμπίεσης.

Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση εναλλακτικών τεχνολογιών για την ασφαλή και αποτελεσματική αποθήκευση του CH_4. Τα πορώδη υλικά προτάθηκαν ως πιο ασφαλή, απλή και οικονομική λύση για την αποθήκευση του φυσικού αερίου σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλότερες πιέσεις (35 bar) στη μορφή του προσροφημένου φυσικού αερίου, σε σχετικά μεγάλη πυκνότητα.

Το υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE-Department of Energy), λαμβάνοντας υπόψη τις υπάρχουσες τεχνολογίες, έχει εκδώσει τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν τα πορώδη υλικά για την αποτελεσματική αποθήκευση του φυσικού αερίου. Τα πορώδη υλικά θα πρέπει να έχουν ογκομετρική και γραμμομοριακή χωρητικότητα >12.5 MJ L^{-1} (314.2 V_{CH4} (STP)/$V_{sorbent}$) και 0.5 g $_{CH4}$/g $_{sorbent}$ (700 cm^3_{CH4} (STP)/g $_{sorbent}$), αντίστοιχα, σε συνθήκες πίεσης ≤ 35 bar κι εύρος θερμοκρασιών -40 ^oC με 85 ^oC, έτσι ώστε να επιτευχθεί ο στόχος για τα επιβατικά οχήματα >9.2 MJ L^{-1} και > 0.4 g $_{CH4}$/g $_{sorbent}$ σε ένα σύστημα αποθήκευσης όπου το φυσικό αέριο θα είναι προσροφημένο.

Η χωρητικότητα του CH_4 σε πορώδη υλικά δεν είναι η μοναδική ιδιότητα που πρέπει να εξεταστεί για την εφαρμογή τους στην αποθήκευση του φυσικού αερίου. Άλλες εξίσου σημαντικοί παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η a) η ποσοτική εκρόφηση του φυσικού αερίου υπό ήπιες συνθήκες, b) χαμηλή θέρμανση της προσρόφησης (προσρόφηση : ΔH<0), c) η υψηλή θερμοχωρητικότητα, d) υψηλή

πυκνότητα πακεταρίσματος, e) υψηλή μηχανική σταθερότητα, f) μικρή συγγένεια για άλλα είδη εκτός του CH_4, και g) λογικό κόστος.

Στην βιβλιογραφία για την αξιολόγηση των πορωδών υλικών χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο οι όροι excess και total χωρητικότητα. Ο όρος excess χωρητικότητα αναφέρεται στο ποσό του αερίου που αλληλεπιδρά με το πλέγμα, ενώ ο όρος total αναφέρεται σε όλο το ποσό του αερίου που βρίσκεται στον πόρο. Ένας ακόμη όρος που χρησιμοποιείται είναι ο όρος "working capacity" και αναφέρεται ουσιαστικά στην ποσότητα του προσροφημένου αερίου που μπορεί να διοχετευθεί στην μηχανή του οχήματος κι είναι ουσιαστικά η διαφορά της χωρητικότητας μεταξύ των πιέσεων 35 bar και 5 bar. Τα τελευταία χρόνια στη βιβλιογραφία δίνεται το "working capacity" με ανώτατο όριο πίεσης τα 65 bar, όπου είναι η πίεση που επιτυγχάνεται με έναν σχετικό οικονομικό συμπιεστή δύο σταδίων. Η πίεση των 5 bar είναι η χαμηλότερη πίεση στην οποία μπορεί να διοχετευθεί το φυσικό αέριο στην μηχανή του οχήματος.

Η προσρόφηση του μεθανίου στα MOFs γίνεται μέσω δυνάμεων διασποράς (φυσιορόφηση). Συνήθως η επιφάνεια του υλικού συσχετίζεται με την ποσότητα του αερίου που θα προσροφηθεί, όπου υλικά με υψηλότερη επιφάνεια τυπικά εμφανίζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα. Ωστόσο, στην περίπτωση του μεθανίου, η προσβάσιμη επιφάνεια δεν φαίνεται να παίζει τόσο καθοριστικό ρόλο ούτε στην ογκομετρική είτε στην γραμμομοριακή χωρητικότητα. Πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι συνεργητικά δρουν η ειδική επιφάνεια, ο όγκος των πόρων, η ενθαλπία προσρόφησης κι η γεωμετρία του πόρου κι είναι όλοι αυτοί οι παράγοντες που θα καθορίσουν την χωρητικότητα του CH_4 αλλά και το "working capacity" στα MOFs.

Σε αντίθεση με το υδρογόνο, η αλληλεπίδραση του μεθανίου με τα πορώδη υλικά υπάρχει κι είναι σε λογικά επίπεδα. Το πρόβλημα που πρέπει να λυθεί για την χρήση των MOFs σε συστήματα αποθήκευσης φυσικού αερίου είναι η ογκομετρική χωρητικότητα του CH_4 σε ένα τέτοιο σύστημα. Είναι απαραίτητο να αυξηθεί η πυκνότητα των μορίων του CH_4 κατά το πακετάρισμα μέσα στα πορώδη υλικά. Επιπλέον πρέπει να αυξηθεί όχι μόνο η "total" και η "excess" χωρητικότητα αλλά το "working capacity". Έτσι, πρέπει να βρεθεί η χρυσή τομή μεταξύ της ολικής χωρητικότητας και του "working capacity", όπου παρατηρείται ότι αυξάνοντας την ενθαλπία προσρόφησης, ενισχύεται η ολική χωρητικότητα αλλά μειώνεται το "working capacity", καθώς αυξάνεται το ποσό που μένει προσροφημένο σε χαμηλές πιέσεις.

Όπως προαναφέρθηκε οι κυριότεροι παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη σχεδιάζοντας ένα MOF για την αποθήκευση του CH_4 περιλαμβάνει το πορώδες του (ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων, μέγεθος πόρου), η γεωμετρία των πόρων καθώς κι η ενθαλπία προσρόφησης.

Η ενθαλπία προσρόφησης του CH_4 στα MOFs αυξάνεται με την εισαγωγή ακόρεστων μεταλλικών κέντρων. Τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα είναι το πρώτο σημείο όπου το CH_4 θα αλληλεπιδράσει. Εφόσον καλυφθούν οι θέσεις των ακόρεστων μεταλλικών κέντρων. Ένας δεύτερος παράγοντας που επηρεάζει την ενθαλπία προσρόφησης του CH_4 είναι η λειτουργικότητα του πόρου, και κατ' επέκταση η φύση του οργανικού υποκαταστάτη. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι οι οργανικοί υποκαταστάτες πρέπει να αποτελούνται από εκτενείς αρωματικούς δακτυλίους, είτε αυτοί να είναι υποκατεστημένοι με μεθύλια. Το CH_4 αλληλεπιδρά μέσω δυνάμεων διασποράς με το π-ηλεκτρονιακό σύστημα των αρωματικών δακτυλίων ενώ οι μεθυλομάδες οι οποίες είναι ομάδες δότες ηλεκτρονίων, προσφέρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο π-ηλεκτρονιακό σύστημα αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την αλληλεπίδραση με το CH_4.[11]

Ως αναφορά το μέγεθος και τη γεωμετρία του πόρου, το CH_4 έχει βρεθεί να προσροφάται καλύτερα σε στενούς πόρους που δημιουργούνται από μεγάλους υποκαταστάτες σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους. Η χωρητικότητα των MOFs σε CH_4 μπορεί να επιτευχθεί, με αύξηση της πυκνότητας των ακόρεστων μεταλλικών κέντρων και τον σχηματισμό πόρων μεγέθους όσο κινητική διάμετρος του CH_4 ή το διπλάσιο της κινητικής διαμέτρου.

Στην περίπτωση που το μέγεθος των πόρων είναι μεγαλύτερο, τα μόρια του CH_4 δεν αλληλεπιδρούν τόσο ισχυρά, λόγω μείωσης των δυναμικών των αντίθετων επιφανειών, κι έτσι λιγότερα μόρια CH_4 αλληλεπιδρούν απευθείας με την επιφάνεια. Σε υψηλότερες πιέσεις, όπως στα 100 bar, ο προσβάσιμος όγκος μέσα στους πόρους του πλέγματος γίνεται ο πιο σημαντικός παράγοντας για την χωρητικότητα του CH_4. Σε αυτό το σημείο, οι αλληλεπιδράσεις CH_4-CH_4 γίνονται κυρίαρχες και οι αλληλεπιδράσεις CH_4-επιφάνεια πόρου γίνονται λιγότερο σημαντικές.[12,13,14]

1.2.5. Διαχωρισμός προπανίου/προπυλενίου

Ο διαχωρισμός των ολεφινών και των παραφινών είναι ένας πολύ σημαντικός διαχωρισμός στη χημική βιομηχανία. Μέχρι και σήμερα, η πιο κοινή μέθοδος για τον διαχωρισμό μικρών υδρογονανθράκων είναι η κρυογονική απόσταξη, μία διαδικασία η οποία έχει εξαιρετικά μεγάλο κόστος ενεργειακό και οικονομικό, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και των υψηλών πιέσεων που απαιτούνται.

Μία προοπτική για τη μείωση του κόστους ολόκληρης της διαδικασίας είναι η αντικατάσταση την κρυογονικής απόσταξης με υψηλότερης θερμοκρασίας διαχωρισμούς με τη χρήση πορωδών υλικών, η οποία θα εξοικονομήσει μεγάλα ποσά ενέργειας. Μελέτες διαχωρισμού με τη χρήση των παραδοσιακών πορωδών υλικών όπως οι ζεόλιθοι και μικροπορώδη άνθρακα έδειξαν ότι το πορώδες τους

και πιο συγκεκριμένα η λειτουργικότητα και το μέγεθος των πόρων δεν ήταν κατάλληλο για το διαχωρισμό δύο κοντινών σε δομή ενώσεις.

Η κρυογονική απόσταξη βασίζεται στις μικρές διαφορές στο σημείο ζέσεως των ενώσεων προς διαχωρισμό (ολεφίνη-παραφίνη), ενώ ο διαχωρισμός με πορώδη υλικά εκμεταλλεύεται διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών όπως είναι η κινητική διάμετρος, η διπολική ροπή (μ), η τετραπολική ροπή (Θ) κι η πολωσιμότητα (α).

Το προπυλένιο είναι μία πολύ σημαντική ένωση για την πετροχημική παραγωγή δεύτερη σε σημαντικότητα μετά το αιθυλένιο κι είναι βασική πρώτη ύλη στη βιομηχανία για τη σύνθεση διαφόρων χημικών, συμπεριλαμβανομένου και του πολυπροπυλενίου. Η καθαρότητα του προπυλενίου καθορίζει την τελική του χρήση, για παράδειγμα για τη σύνθεση του πολυπροπυλενίου απαιτείται καθαρότητα 99.5 wt% τουλάχιστον. Η καθαρότητα του εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την απομάκρυνση του προπανίου. Όπως προαναφέρθηκε, ο διαχωρισμός γίνεται κατά κύριο λόγο με κρυογονική απόσταξη, αλλά λόγω των κοντινών σημείων ζέσεως των δύο ενώσεων απαιτείται μεγάλο ενεργειακό κόστος.

Εναλλακτικές μέθοδοι που έχουν μελετηθεί για τον διαχωρισμό του προπυλενίου από το προπάνιο περιλαμβάνει την συμπλοκοποίηση του προπυλενίου με ακόρεστο μεταλλικό κέντρο (Cu^+ ή Ag^+) σε διάλυμα, προσροφητικό υλικό ή μεμβράνη. Παρατηρείται ότι ο πλούσιος ηλεκτρονιακά π-δεσμός στο προπυλένιο αλληλεπιδρά με το κενό s-τροχιακό του ακόρεστα μεταλλικού κέντρου, ακολουθούμενη από π-δεσμό επαναφορά από τα γεμάτα d-τροχιακά του μετάλλου στο π*-τροχιακό της ολεφίνης. Η σταθερότητα του συμπλόκου μετάλλου-ολεφίνης εξαρτάται από ηλεκτρονιακούς και στερικούς παράγοντες, όπως το σθένος του μετάλλου και την ύπαρξη ομάδων που έλκουν ηλεκτρόνια από τον ολεφινικό άνθρακα. Ο δεσμός μεταξύ των κατιόντων και της ολεφίνης πρέπει να είναι ασθενής ώστε να επιτρέπεται εύκολα η αποδέσμευσή της. Συνήθως ως μεταλλικά κατιόντα χρησιμοποιούνται ο Cu^+ ή ο Ag^+ διότι σχηματίζουν σύμπλοκα με χαμηλότερη σταθερότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα μετάπτωσης. Παράλληλα, μελετήθηκε κι ο διαχωρισμός προπυλενίου-προπανίου σε MOFs, τα οποία μέσα στην επιφάνεια των πόρων έχουν υψηλή πυκνότητα ακόρεστων μεταλλικών κέντρων (π.χ. MOF-74).

Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει τον διαχωρισμό σε προσροφητικά μέσα ή μεμβράνες, εκμεταλλευόμενοι την διαφορά της διάχυσης των δύο ενώσεων στο σύστημα των πόρων. Η μέθοδος αυτή εμφανίζει δυσκολίες λόγω του κοντινού μεγέθους των δύο μορίων. Παράλληλα, υπάρχει δυσκολία στον ακριβή έλεγχο του μεγέθους του πόρου στην κλίμακα των 0.2 με 1 Å σε ένα μικροπορώδες υλικό. Το κατάλληλο μέγεθος πόρων που απαιτείται έχει εύρος 3-6 Å. Ένα υλικό στο οποίο επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός του προπανίου-προπενίου είναι το NbOFFIVE-1-Ni

(KAUST-7), το οποίο είναι ένα μικροπορώδες 3D MOF που έχει διάμετρο πόρου 3.0471(1) Å. Λόγω του μικρού μεγέθους του πόρου επιτυγχάνεται ο πλήρης αποκλεισμός των μορίων του προπανίου, αφήνοντας μόνο τα μόρια του προπυλενίου να προσροφηθούν ή να διαχυθούν στον πόρο σε θερμοκρασία 298 K μέχρι την πίεση ~1 bar.[15,16,17]

---

[1] Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T.C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Nature Reviews*, **2016**, *1*, 1

[2] Yaghi O.M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature*, **2003**, *423*, 705

[3] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341* (6149), 974

[4] Howarth, A. J.; Peters A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T.C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Chem. Mater.* **2017**, *29(1)*, 26

[5] Guillerm, V.; Weselinski, L. J.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; D'Elia, V.; Wojtas L.; Adil, K.; Eddaoudi, M. Nature Chemistry, **2014**

[6] Grunker, R.; Bon, V.; Muller, P.; Stoeck. U.; Krause, S.; Mueller, U.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 3450

[7] Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L.-H.; Rutledge, W.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2327

[8] S. Lowell et al., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science+Business Media, New York, U.S.A., 2004

[9] Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, A. J.; McDonald, T.M.; Block, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-C.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724

[10] Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. **2012**, *112*, 782

[11] Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G.; Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M.; Trikalitis, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (5), 1568

[12] Makal, T. A.; Li, J.-R., Lu, W.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7761

[13] He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5657

[14] Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. *J. Am. Chem. Soc.,* **2013**, *135 (32)*, 11887

[15] Cadiau, A.; Adil, K.; Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M. *Science*, **2016**, *353*, 137

[16] Geier, S. J.; Mason, J. A.; Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2054

[17] Grande, C. A.; Araujo, J. D. P.; Cavenati, S.; Firpo, N.; Basaldella, E.; Rodrigues, A. E. *Langmuir*, **2004**, *20*, 5291

1.3. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των ιδιοτήτων τροποποιημένων μέταλλο-οργανικών στερεών με ενδιαφέρουσες τοπολογίες, ως προς την προσρόφηση και τον διαχωρισμό αερίων με περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Επιπλέον, στοχεύοντας την σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών με ιδιαίτερες και σπάνιες τοπολογίες χρησιμοποιήθηκε ένας οργανικός υποκαταστάτης με τετραγωνική γεωμετρία σύνδεσης και συνδυάστηκε με μεταλλικά κατιόντα Hf^{4+}, καθώς και Y^{3+}, τα οποία δίνουν πολυπυρηνικές μεταλλικές πλειάδες με μεγάλο εύρος συνδεσιμότητας.

Συγκεκριμένα, για την αύξηση της αλληλεπίδρασης αλλά και της εκλεκτικότητας των μέταλλο-οργανικών στερεών με το CO_2, χρησιμοποιήθηκαν υποκαταστάτες τροποποιημένοι με πολικές ομάδες, η σουλφονική ($-SO_3H$), η νίτρο ($-NO_2$), καθώς κι ένας οργανικός υποκαταστάτης που φέρει -NH- και C-N=C ομάδες στη δομή του. Η στρατηγική αυτή εκμεταλλεύεται την τετραπολική ροπή του μορίου του CO_2 και τις δυνάμεις διασποράς και ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ του μορίου και των εντοπισμένων δίπολων που αναπτύσσονται λόγω του ετεροατόμου. Επιπλέον, η παρουσία -NH- μπορεί να δράσει ως βάση κατά Lewis, δημιουργώντας αλληλεπίδραση τύπου οξέος-βάσεως μεταξύ του ασύζευκτου ζεύγους και του άνθρακα του CO_2.

Επιπλέον, επιλέχθηκαν μικρού μήκους υποκαταστάτες για την σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών με μικρό μέγεθος πόρων. Οι μικροί πόροι εμφανίζουν αλληλεπικαλυπτόμενα δυναμικά ενέργειας μεταξύ των απέναντι τοίχων αυξάνοντας την αλληλεπίδραση και του H_2 αλλά και του CH_4. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ένας τροποποιημένος οργανικός υποκαταστάτης που φέρει ομάδες μεθυλίων ($–CH_3$). Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ύπαρξη εκτενών αρωματικών δακτυλίων υποκατεστημένα με μεθύλια στον οργανικό υποκαταστάτη αυξάνουν την αλληλεπίδραση του με το CH_4.

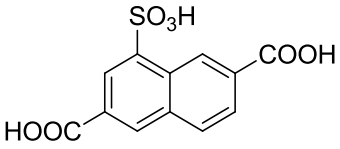
Τέλος, τροποποιήθηκε ένα μέταλλο-οργανικό στερεό με κατιόντα Ag^+, έχοντας ως στόχο τον διαχωρισμό των αερίων προπανίου-προπυλενίου. Η στρατηγική αυτή αποσκοπεί στην αλληλεπίδραση με το υλικό μόνο του προπυλενίου, μέσω συμπλοκοποίησης του Ag^+ με τον πλούσιο ηλεκτρονιακά π-δεσμό του, αποκλείοντας από τον πόρο το προπάνιο.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

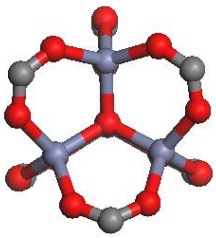
Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρίσκονται στο παράρτημα ΙΙ.

2.1. Σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $[Zn_4O(COO)_6]$ και τον διτοπικό υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$.

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σύνθεση κι ο χαρακτηρισμός του τροποποιημένου με μία σουλφονική ομάδα IRMOF-8. Για την επιτυχή σύνθεση του IRMOF-8-SO_3H επιλέχθηκε ως υποκαταστάτης 4-Sulfonapthalene-2,6-dicarboxylic acid ($H_2NDC\text{-}SO_3H$) και συνδυάστηκε με νιτρικό άλας του ψευδαργύρου. Επιλέχθηκε ο μονά τροποποιημένος υποκαταστάτης για την σύνθεση του μέταλλο-οργανικού στερεού καθώς στόχος ήταν η μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων κι η επίδραση που έχει η σουλφονική ομάδα, αλλά χωρίς τη σημαντική μείωση στο πορώδες το υλικού στην περίπτωση που υπήρχε και δεύτερη σουλφονική ομάδα.



Σχήμα 2.1.1. Δομή του οργανικού υποκαταστάτη 4-Sulfonapthalene-2,6-dicarboxylic acid ($H_2NDC\text{-}SO_3H$).



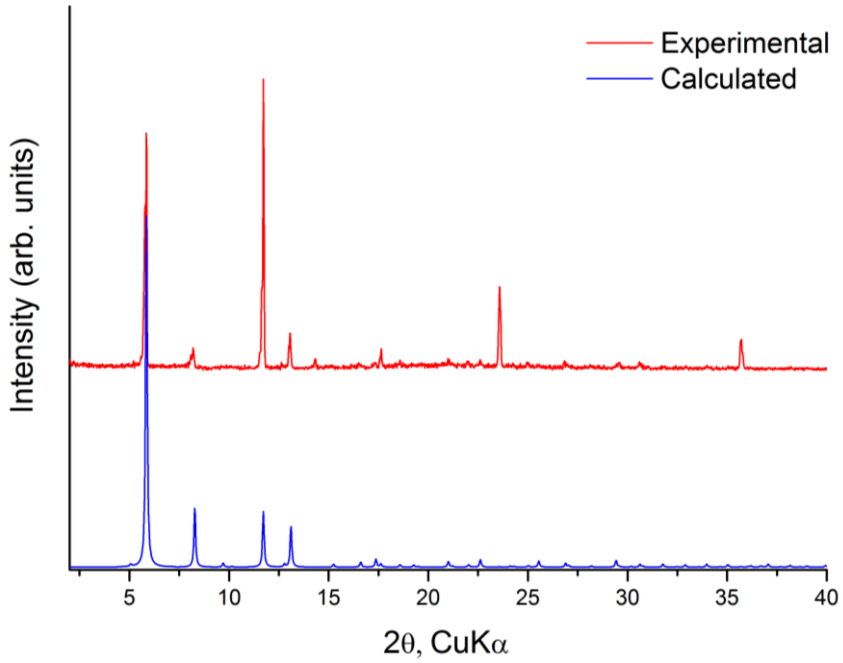
Σχήμα 2.1.2. Μεταλλική πλειάδα $Zn_4O(COO)_6$. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, κόκκινες: O.

*Σύνθεση του $(DMA)_3[Zn_4O(NDC\text{-}SO_3)_3]$, **1***

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 25mg (0.084 mmol) του $H_2NDC\text{-}SO_3H$ και 87mg (0.291 mmol) $Zn(NO_3)_26H_2O$ σε 5 ml DMF και θερμαίνονται για 24h στους 85^oC. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται μεγάλα κυβικά κρύσταλλα, τα οποία εκπλύθηκαν με DMF, για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

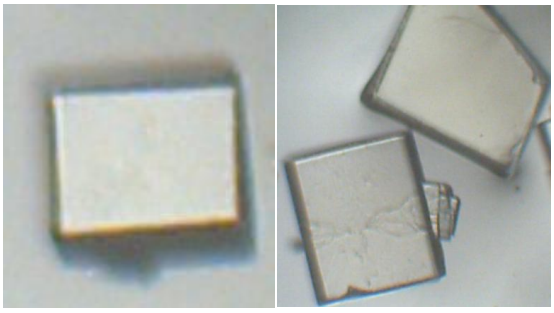
Δομικός χαρακτηρισμός

Τα κρύσταλλα που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης. Στο διάγραμμα που ακολουθεί συγκρίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του υλικού που απομονώθηκε με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή, διάγραμμα του $Zn_4O(NDC\text{-}2OH)_3$. Από τη σύγκριση των δυο διαγραμμάτων προκύπτει ότι τα δύο υλικά είναι ισοδομικά. Δεν πραγματοποιήθηκε πείραμα περίθλασης ακτινών-Χ σε μονοκρύσταλλο του **1**.

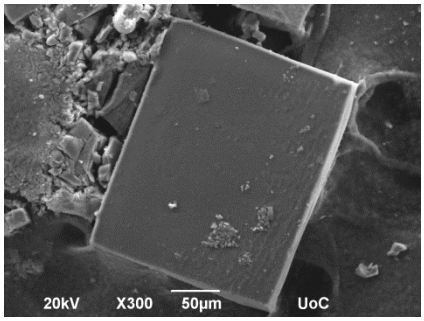


Σχήμα 2.1.3. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του **1** με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή του $[Zn_4O(NDC\text{-}2OH)_3]$.

Η μορφολογία των κρυστάλλων μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αλλά και με οπτικό μικροσκόπιο. Στα σχήματα 2.1.4. και 2.1.5. φαίνεται το κυβικό σχήμα των κρυστάλλων.

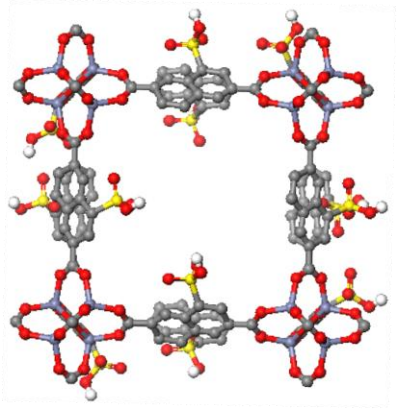


Σχήμα 2.1.4. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των κρυστάλλων του **1**.



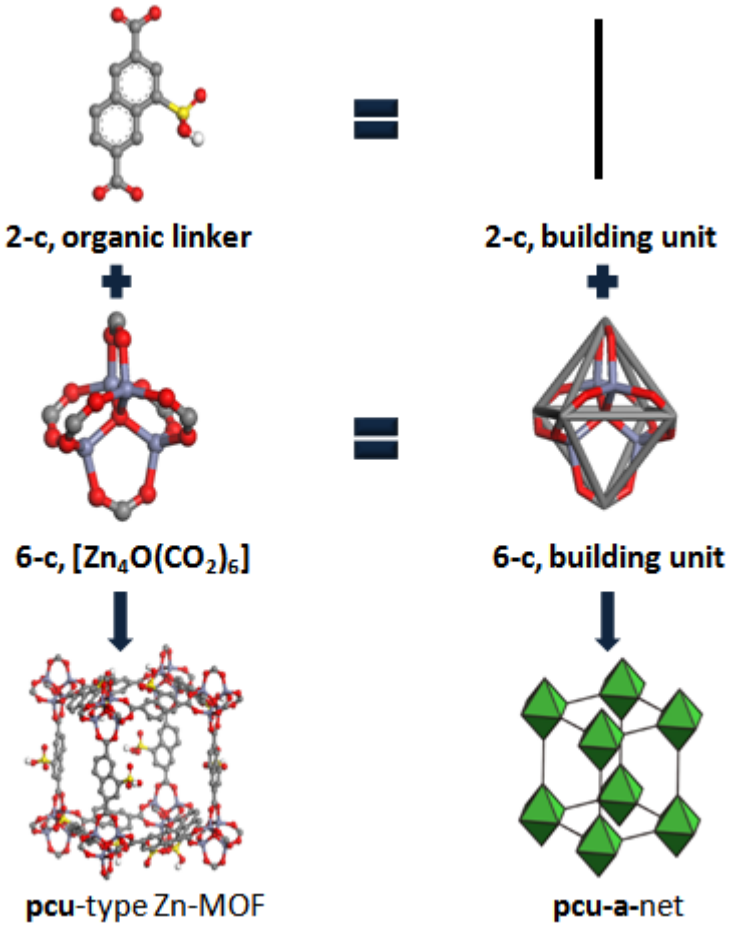
Σχήμα 2.1.5. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) του **1**.

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας F*m-3m*, με διαστάσεις a=b=c=30.1740 Å, α=β=γ=90^{o}. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Zn^{2+} με τετραεδρική γεωμετρία ένταξης, τα οποία γεφυρώνονται από ένα ανιόν μ_4-O^{2-}. Έξι καρβοξυλικές ομάδες που προέρχονται από τους υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα τέσσερα άτομα Zn^{2+}. Η μεταλλική πλειάδα [Zn_4O] εντοπίζεται στις κορυφές του κύβου. Κάθε υποκαταστάτης NDC-SO_3H συνδέεται με δύο μεταλλικές πλειάδες [ZnO_4] και κάθε μεταλλική πλειάδα [ZnO_4] συνδέεται με έξι υποκαταστάτες NDC-SO_3H. Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι $(DMA)_3[Zn_4O(NDC\text{-}SO_3)_3]$**.**Η παρουσία των κατιόντων διμεθυλοαμμωνίου (DMA^+) θα εξηγηθεί παρακάτω.



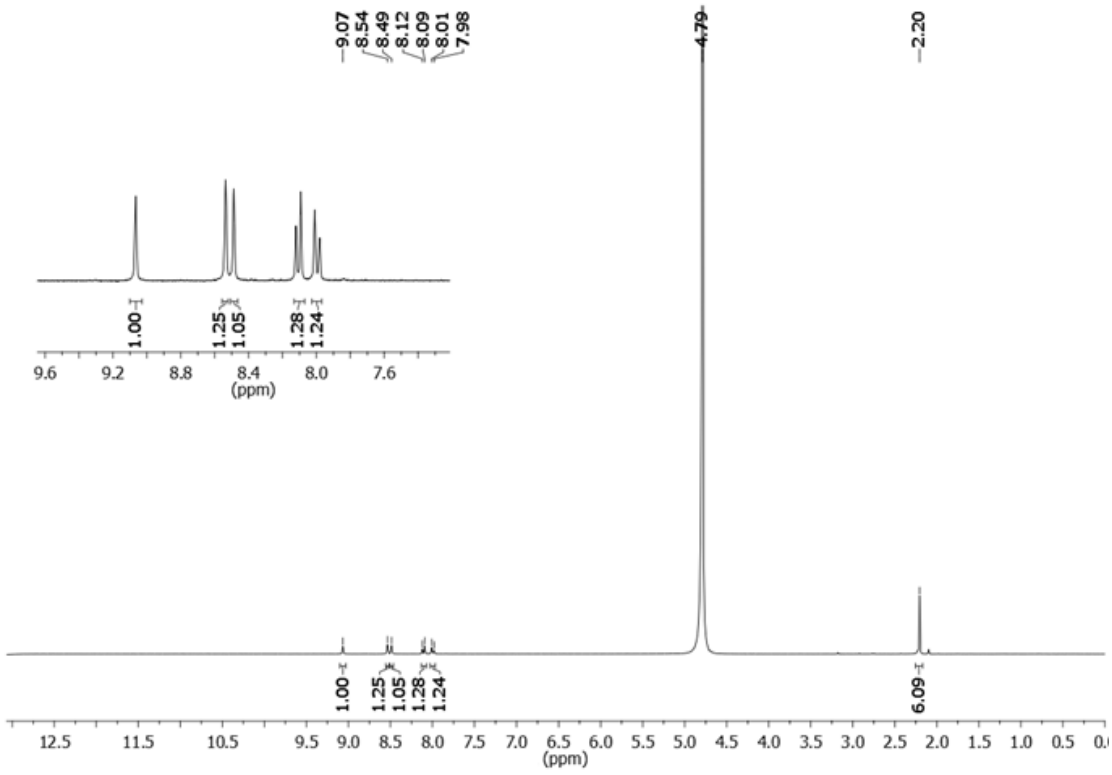
Σχήμα 2.1.6. Μέρος της δομής του **1**, κοιτώντας κατά μήκος του άξονα a. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, κόκκινες: O, κίτρινες: S, άσπρες: H.

Το **1** ανήκει στην οικογένεια των IRMOF (Isoreticular MOF) και συγκεκριμένα είναι ισοδομικό με το μη πεπλεγμένο IRMOF-8. Έχει την τοπολογία **pcu-a** (primitive cubic).



Σχήμα 2.1.7. Συνδυασμός της $[Zn_4O(COO)_6]$ μεταλλική πλειάδας με οκταεδρική γεωμετρία με τον διτοπικό ευθύγραμμο υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$, οδηγεί στον σχηματισμό του **1** με τοπολογία **pcu-a.**

Φασματοσκοπία ^{1}H-NMR



Σχήμα 2.1.8. Φάσμα ^{1}H NMR του **1** σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH.

Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη των σουλφονικών ομάδων και την ιδιότητα τους να αποπρωτονιώνονται κατά την σύνθεση σε διαλύτη DMF αλλά παράλληλα και την ιδιότητα του DMF να διασπάται θερμικά προς κατιόντα διμεθυλοαμμωνίου (DMA^+) πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη ^{1}H-NMR έτσι ώστε να εξακριβωθεί η παρουσία των κατιόντων DMA^+ στο υλικό.

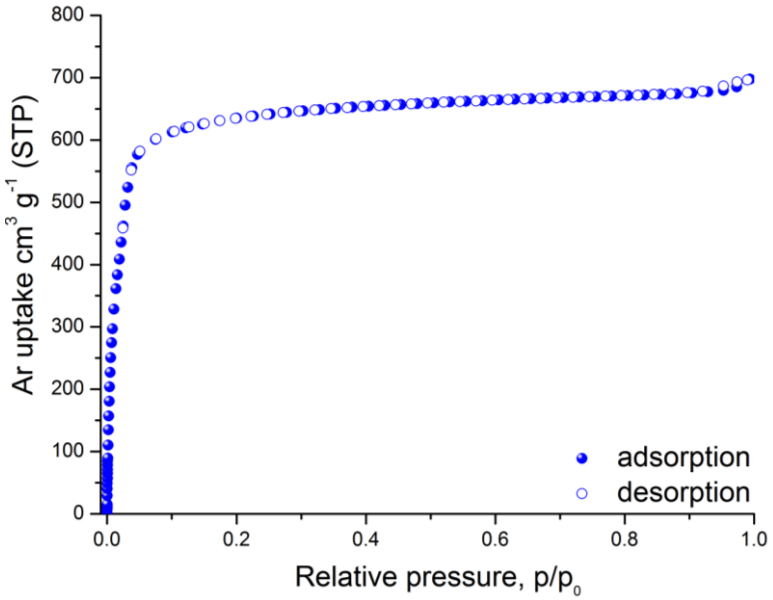
Για το λόγο αυτό σε δείγμα του υλικού, στο οποίο προηγουμένως είχε απομακρυνθεί ο διαλύτης της σύνθεσης, DMF με CH_2Cl_2 το οποίο απαερώθηκε, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη ^{1}H-NMR σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH. Έγινε ανάθεση και ολοκλήρωση των κορυφών του υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$ (L) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων (7-9 ppm) και παρατηρείται μία κορυφή στα 2.2 ppm. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην διμεθυλαμίνη ($(CH_3)_2NH$) η οποία προκύπτει από την πρωτονίωση των κατιόντων DMA^+ καθώς το διάλυμα που λαμβάνεται το φάσμα είναι βασικό. Από την ολοκλήρωση της κορυφής της διμεθυλαμίνης προκύπτει η αναλογία $L/(CH_3)_2NH=1$. Συνεπώς, εφόσον κάθε υποκαταστάτης έχει μία σουλφονική ομάδα, προκύπτει το συμπέρασμα, ότι κάθε σουλφονική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη και φέρει ένα αντισταθμιστικό ιόν DMA^+. Έτσι, ο χημικός τύπος του υλικού είναι $(DMA)_3[Zn_4O(NDC\text{-}SO_3)_3]$.

Μελέτη ιδιοτήτων

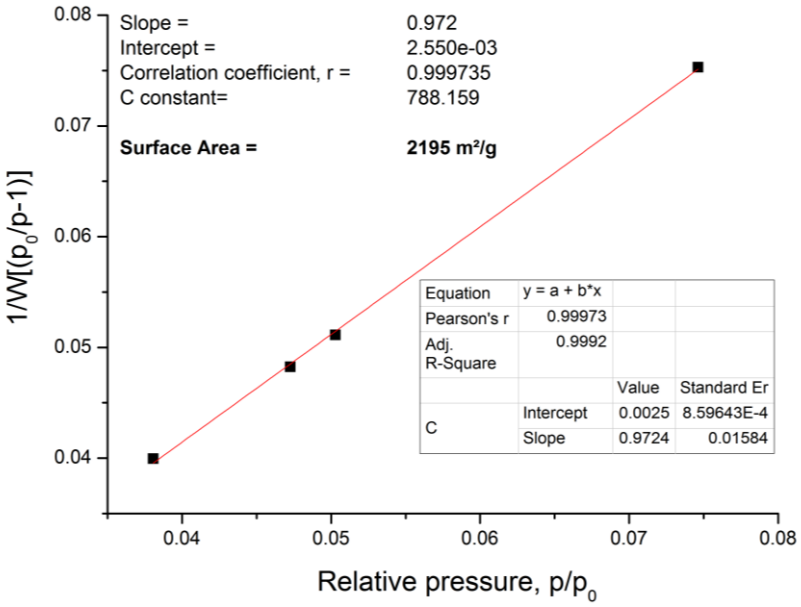
Η ενεργοποίηση του **1** έγινε επιτυχής με ανταλλαγή του διαλύτη της σύνθεσης DMF, με CH_2Cl_2 και στην συνέχεια με την χρήση υπερκρίσιμου CO_2. Η ενεργοποίηση με τη χρήση του υπεκρίσιμου CO_2 επιλέχθηκε διότι η συγκεκριμένη οικογένεια υλικών τα οποία είναι βασισμένα στην μεταλλική πλειάδα $[Zn_4O(COO)_6]$, σύμφωνα με την βιβλιογραφία τείνουν να καταστρέφονται κατά την απευθείας απαέρωση.[1] Το κρυσταλλικό πλέγμα κατά την απομάκρυνση του διαλύτη καταστρέφεται μερικώς, έχοντας ως αποτέλεσμα, να μην λαμβάνεται πλήρως το πορώδες του υλικού.

Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **1** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι είναι τύπου I, χαρακτηριστική για μικροπορώδη υλικά όπως αναμένεται. Ο όγκος των πόρων είναι 0.88 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.99. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 2195 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε τέσσερις κορυφές στα, στα 8.7 Å, στα 10.5 Å, στα 13 Å και στα 16.9 Å. Σύμφωνα με τη δομή του υλικού αναμένεται ένα είδος πόρου. Οι κορυφές πέρα αυτής στα 13 Å, η οποία εμφανίζεται και πιο στενή, δεν υφίστανται και παρουσιάζονται λόγω της κακής προσομοίωσης της ισόθερμου Ar με το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε.

Η τιμή της διαμέτρου του πότου είναι μικρότερη από αυτή του μη τροποποιημένου IRMOF-8, η οποία είναι 17.1 Å.[1] Η μείωση στην διάμετρο των πόρων είναι αναμενόμενη λόγω των σουλφονικών ομάδων και των αντισταθμιστικών ιόντων DMA^+ που φέρουν αυτές.

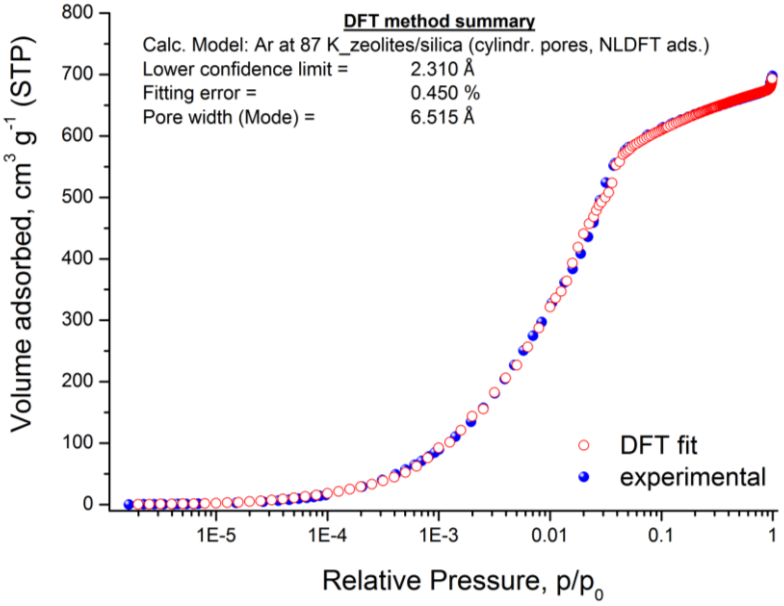


Σχήμα 2.1.9. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του **1**.

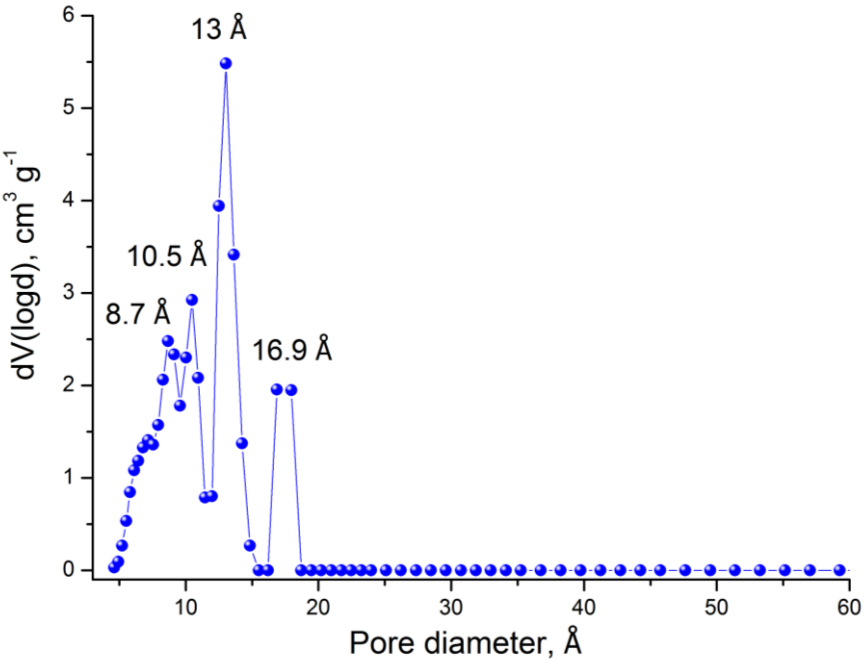


Σχήμα 2.1.10. BET διάγραμμα για το **1**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87K.

Η τιμή της ειδική επιφάνειας BET του μη τροποποιημένου IRMOF-8 είναι 4461 m^2g^{-1}, αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη τιμή του **1**, η οποία είναι 2195 m^2g^{-1}.[1] Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην επιπλέον σουλφονική ομάδα που φέρει κάθε υποκαταστάτης NDC, καθώς επίσης στα κατιόντα DMA^+ που φέρει η κάθε σουλφονική.

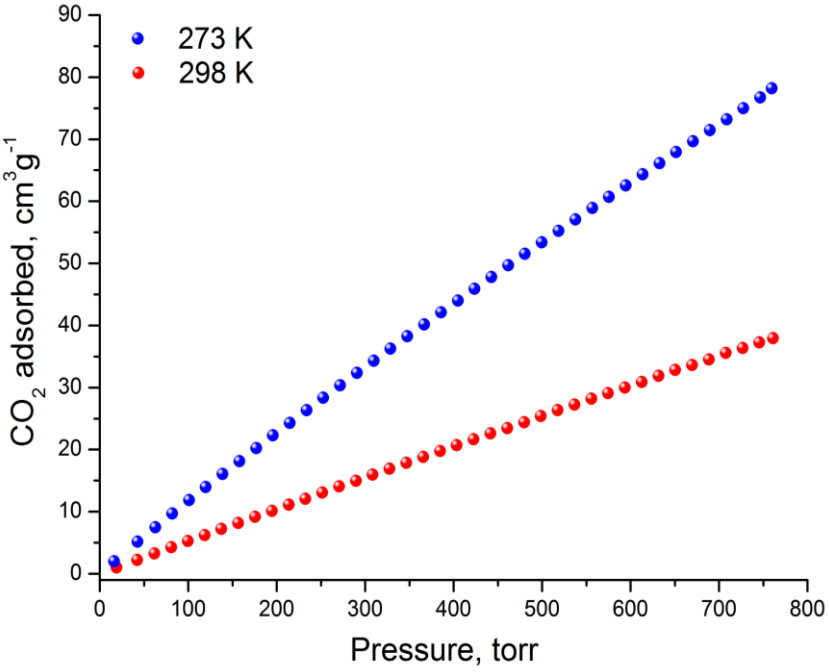


Σχήμα 2.1.11. Ισόθερμος Ar του **1** στους 87K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από τη προσαρμογή NLDFT.

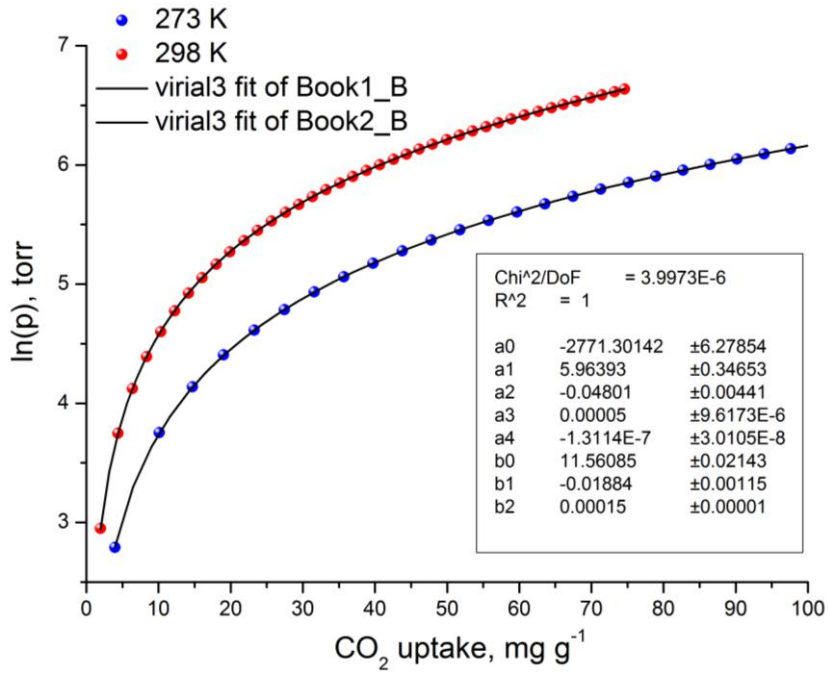


Σχήμα 2.1.12. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

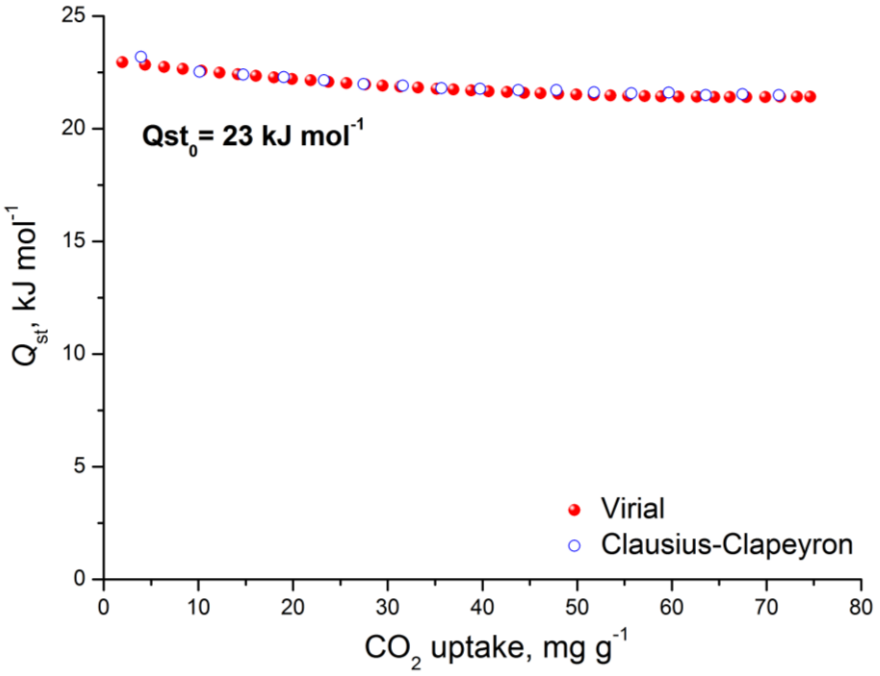
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **1** ως προς τα αέρια CO_2 και CH_4 σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K καθώς και του H_2 στις θερμοκρασίες 77 K και 87 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CO_2 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^{0} , η οποία έχει τιμή 23 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή της ενθαλπίας προσρόφησης του **1** είναι σχεδόν διπλάσια από την αντίστοιχη τιμή του τροποποιημένου IRMOF-8 με δύο υδροξυλομάδες, IRMOF-8-2OH.[2] Να σημειωθεί ότι το IRMOF-8-2OH εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερη ειδική επιφάνεια BET, η τιμή της οποία είναι 1927 m^2g^{-1} ωστόσο να αναφερθεί ότι δεν έχει ενεργοποιηθεί πλήρως. Η αύξηση της ενθαλπίας προσρόφησης μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη ηλεκτροστατικών φορτίων λόγω – SO^{3-}/DMA^{+} τα οποία αλληλεπιδρούν με το CO_2 μέσω δυνάμεων επαγόμενου διπόλου.



Σχήμα 2.1.13. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

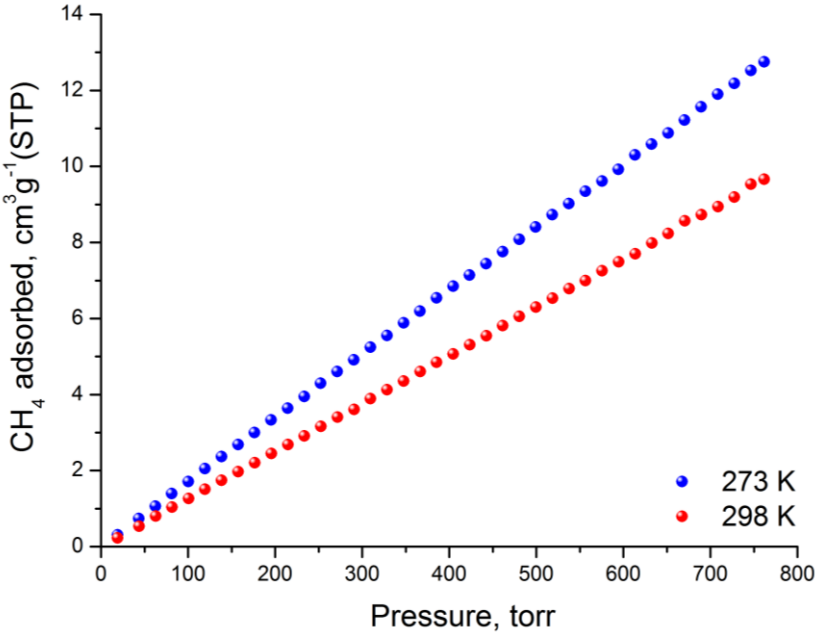


Σχήμα 2.1.14. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **1** του CO_2 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.

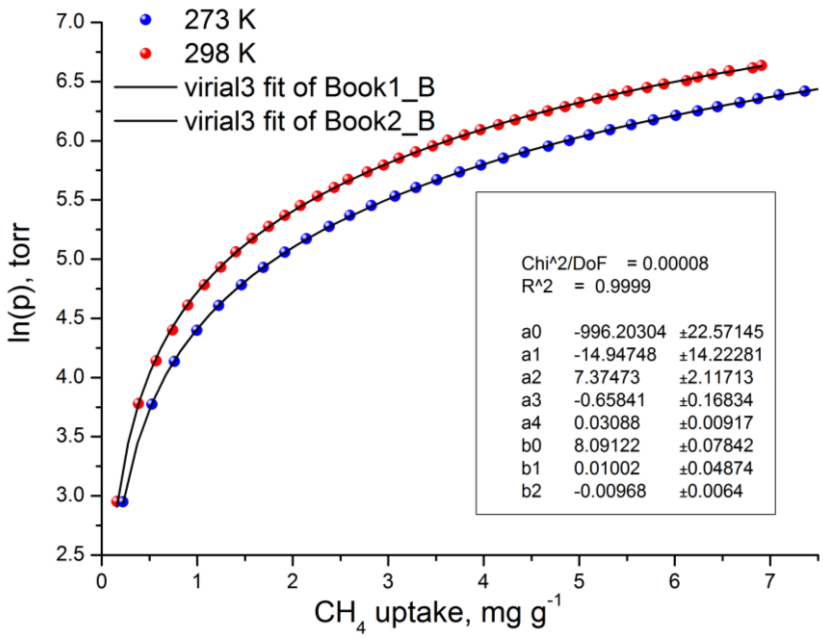


Σχήμα 2.1.15. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **1**.

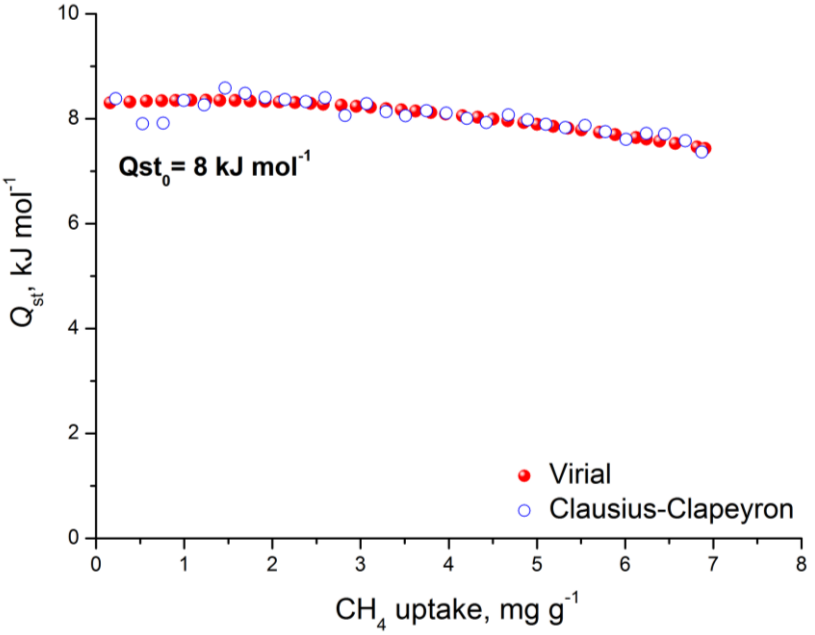
Στη συνέχεια, με τη χρήση των ισόθερμων του CH_4 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε αντίστοιχα η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0 , η οποία έχει τιμή 8 kJ mol^{-1}. Η σύγκριση της ενθαλπίας προσρόφησης με τα ανάλογο μη τροποποιημένο IRMOF-8 δεν είναι εφικτή καθώς δεν υπάρχουν τα κατάλληλα δεδομένα προσρόφησης CH_4 στην βιβλιογραφία. Ωστόσο, η τιμή αυτή της ενθαλπίας προσρόφησης είναι αρκετά χαμηλή.



Σχήμα 2.1.16. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

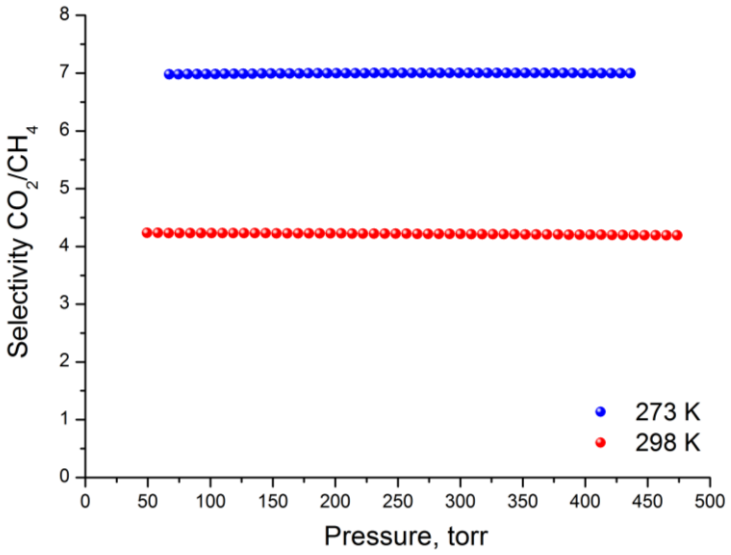


Σχήμα 2.1.17. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **1** του CH_4 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



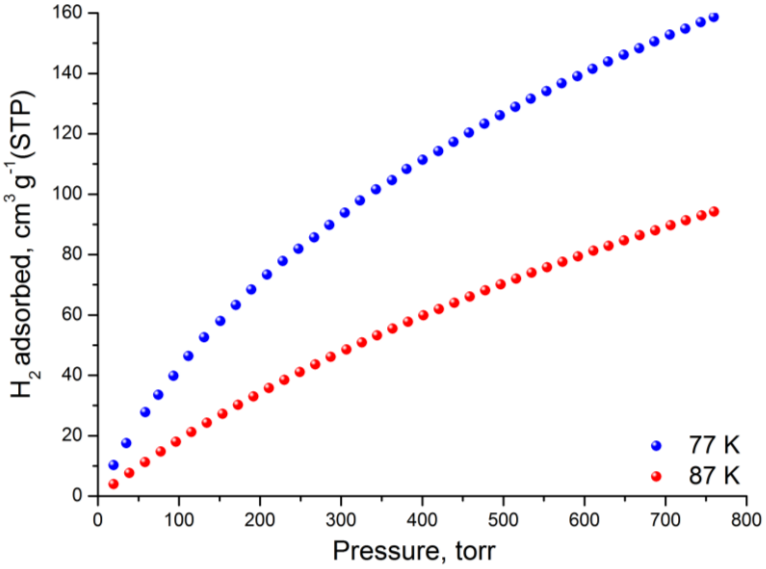
Σχήμα 2.1.18. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **1**.

Επιπλέον υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα του CO_2/CH_4 χρησιμοποιώντας το μοντέλο IAST η οποία έχει τιμή στους 298K/273K 4.2/7. Οι τιμές της εκλεκτικότητας του CO_2/CH_4 για το IRMOF-2OH είναι στους 298K/273K 9.6/13.6, τιμές σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του **1**.

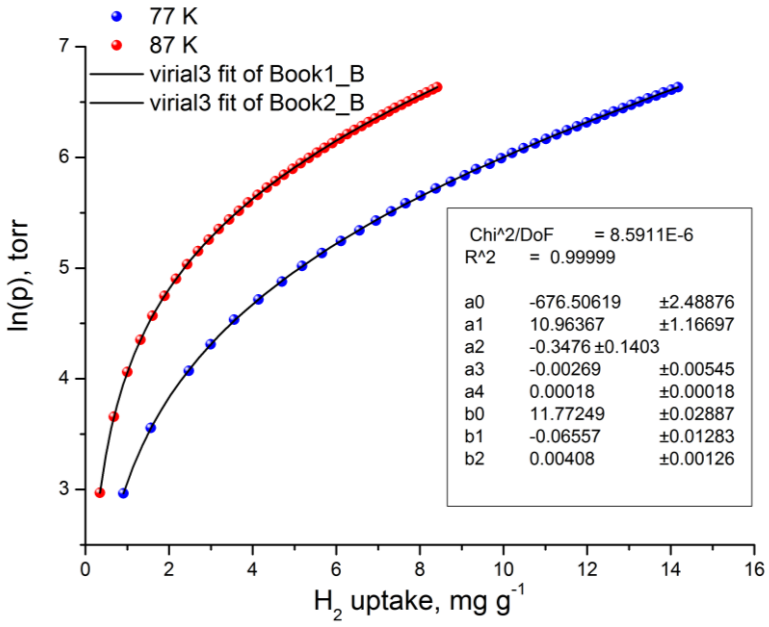


Σχήμα 2.1.19. Εκλεκτικότητα του CO_2 έναντι του CH_4 στους 298 K, 283 K και 273 K, για το **1**, όπως υπολογίστηκε από την IAST για ένα μοριακό μείγμα 5/95 CO_2/CH_4.

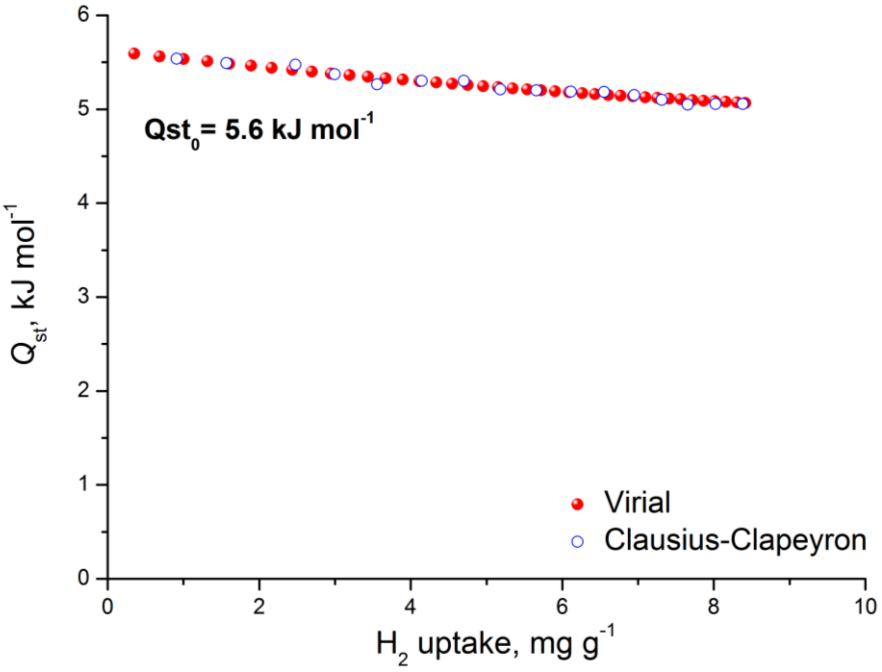
Τέλος, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης του υδρογόνου σε μηδενική κάλυψη, χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους σε θερμοκρασίες 77 K και 87 K. Η τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης Q_{st}^0 σε μηδενική κάλυψη είναι 5.6 kJ mol^{-1}, η οποία προκύπτει να είναι ίδια με την αντίστοιχη τιμή του μη τροποποιημένου IRMOF-8.[1] Συγκρίνοντας όμως την συγκεκριμένη τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης με το αντίστοιχο τροποποιημένο IRMOF-8-2OH, το οποίο εμφανίζει ενθαλπία προσρόφησης 5.2 kJ mol^{-1}, παρατηρούμε μία μικρή αύξηση στην ενθαλπία προσρόφησης. Να σημειωθεί ότι το IRMOF-8-2OH εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερη ειδική επιφάνεια BET, η τιμή της οποία είναι 1927 m^2g^{-1}.[2]



Σχήμα 2.1.20. Ισόθερμοι προσρόφησης H_2 στις θερμοκρασίες 77 K και 87 K.



Σχήμα 2.1.21. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **1** του H_2 στους 77 K και 87 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.1.22. Ενθαλπία προσρόφησης H_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **1**.

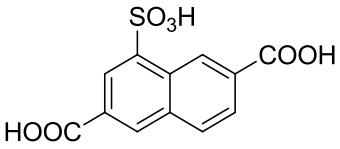
[1] Feldblyum, J. I.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (79), 9828.

[2] Spanopoulos, I.; Xydias, P.; Malliakas, C. D.; Trikalitis, P. N. *Inorg. Chem.,* **2013**, 52(2), 855.

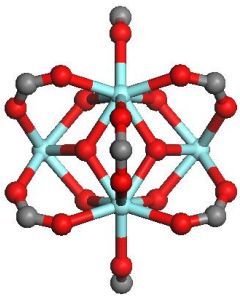
2.2. Σύνθεση μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $[RE_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(COO)_{12}]^{2-}$ και τον διτοπικό υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$.

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σύνθεση κι ο χαρακτηρισμός τριών μέταλλο-οργανικών στερεών με την τοπολογία **fcu** με τη χρήση του τροποποποιημένου με μία σουλφονική ομάδα υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$ ο οποίος συνδυάστηκε με το νιτρικό άλας των Y^{3+}, του Er^{3+} και του Dy^{3+}. Η επιλογή των συνθηκών σύνθεσης για τον σχηματισμό του μεταλλο-οργανικού στερεού με τη συγκεκριμένη τοπολογία είναι πολύ σημαντική η παρουσία του 2-φθοροβενζοϊκού οξέος, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή παίζει καταλυτικό ρόλο για τον σχηματισμό της συγκεκριμένης SBU.[1]

Η συγκεκριμένη τοπολογία επιλέχθηκε καθώς πρόσφατα δημοσιεύθηκαν RE-**fcu**-MOFs με πολύ καλές επιδόσεις στην προσρόφηση του CO_2.[2] Λαμβάνοντας υπόψη τη φύση της σουλφονικής ομάδας και βλέποντας την επίδραση που έχει στην ενθαλπία προσρόφησης του CO_2 στο IRMOF-8-SO_3H, συντέθηκε μία σειρά από RE-**fcu**-MOFs και μελετήθηκαν οι προσροφητικές τους ιδιότητες, τόσο για το CO_2 όσο και για τα υπόλοιπα αέρια CH_4 και H_2. Τέλος, αναγνωρίζοντας ότι για την αντιστάθμιση του φορτίου χρειάζονται δύο θετικά φορτισμένα κατιόντα τα οποία προέρχονται από τη διάσπαση του DMF προς DMA^+, μειώνοντας σημαντικά το πορώδες, επιλέχθηκε ο μονά τροποποιημένος με σουλφονική ομάδα οργανικός υποκαταστάτης.



Σχήμα 2.2.1. Δομή του οργανικού υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$.



Σχήμα 2.2.2. Μεταλλική πλειάδα $[RE_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(COO)_{12}]^{2-}$. Γαλάζιες σφαίρες: RE, γκρι: C, κόκκινες: O.

*Σύνθεση των RE-**fcu**-MOF*

- *Σύνθεση του* $(DMA)_8[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(NDC\text{-}SO_3)_6]$, **2-Y**

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 20 mg (0.068 mmol) του $H_2NDC\text{-}SO_3H$ και 13 mg (0.034 mmol) $Y(NO_3)_26H_2O$ σε 1 ml DMF και 1.5 ml EtOH παρουσία 0.85 mmol 2-φθοροβενζοϊκού οξέος και θερμαίνονται για 24h στους 115^oC. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται κρύσταλλα σχήματος τετραγωνικής διπυραμίδας, τα οποία εκπλένονται με DMF για την απομάκρυνση αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

- *Σύνθεση του* $(DMA)_8[Dy_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(NDC\text{-}SO_3)_6]$, **2-Dy**

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 20 mg (0.068 mmol) του $H_2NDC\text{-}SO_3H$ και 15 mg (0.034 mmol) $Dy(NO_3)_25H_2O$ σε 1 ml DMF και 1.5 ml EtOH παρουσία 1 mmol 2-φθοροβενζοϊκού οξέος και θερμαίνονται για 24h στους 115^oC. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται κρύσταλλοι σχήματος τετραγωνικής διπυραμίδας, τα οποία εκπλένονται με DMF για την απομάκρυνση αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

- *Σύνθεση του* $(DMA)_8[Er_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(NDC\text{-}SO_3)_6]$, **2-Er**

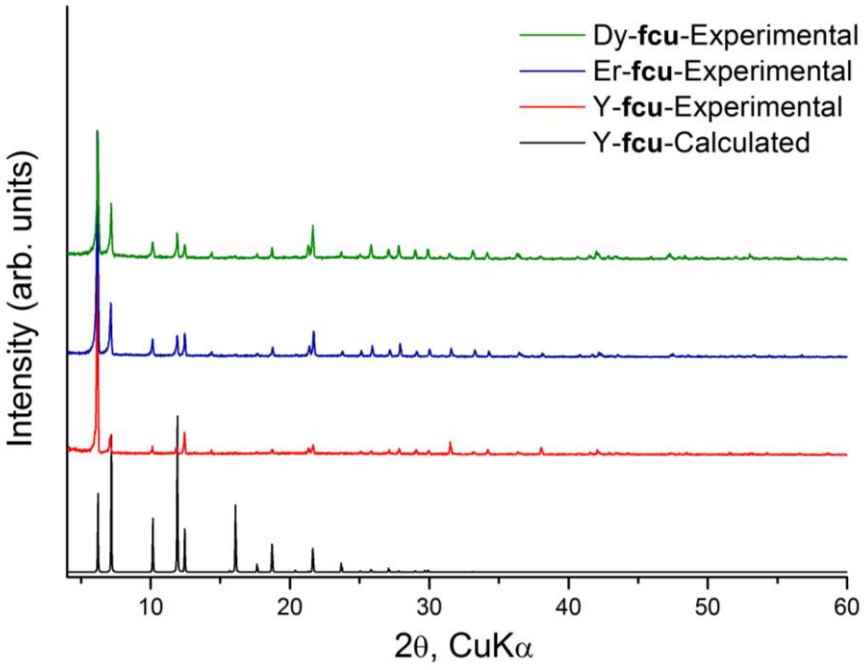
Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 20 mg (0.068 mmol) του $H_2NDC\text{-}SO_3H$ και 15 mg (0.034 mmol) $Er(NO_3)_25H_2O$ σε 1 ml DMF και 1.5 ml EtOH παρουσία 0.85 mmol 2-φθοροβενζοϊκού οξέος και θερμαίνονται για 24h στους 115^oC. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται κρύσταλλοι σχήματος τετραγωνικής διπυραμίδας, τα οποία εκπλένονται με DMF, για την απομάκρυνση αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

Δομικός χαρακτηρισμός

Τα κρύσταλλα που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης. Ο δομικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των πειραματικών διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης, με το θεωρητικά υπολογισμένο από την δομή **2-Y** που κατασκευάστηκε υπολογιστικά. Στο Σχήμα 2.2.3. γίνεται η σύγκριση των πειραματικών διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης με το αντίστοιχο της υπολογισμένης δομής.

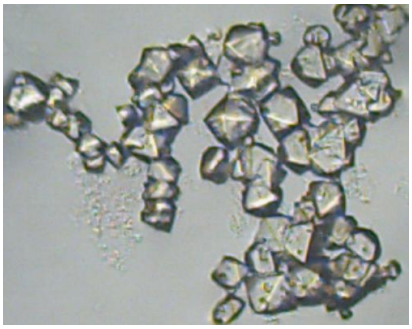
Η κατασκευή του θεωρητικού μοντέλου της περιοδικής δομής του MOF βασίστηκε στη πειραματική περιοδική δομή του RE-**fcu**-MOF που είναι δημοσιευμένη.[2] Αρχικά, τα μοριακά μοντέλα της προτεινόμενης οργανικής γέφυρας βελτιστοποιήθηκαν γεωμετρικά με την πραγματοποίηση υπολογισμών κβαντικής χημείας. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της θεωρίας DFT.

Αρχικά προσδιορίστηκε η βέλτιστη ενεργειακά γεωμετρία της οργανικής γέφυρας, στη συνέχεια κατασκευάστηκε η περιοδική δομή του νέου MOF με Y. Για την κατασκευή του, αρχικά αφαιρέθηκαν οι οργανικές γέφυρες του RE-**fcu**-MOF της βιβλιογραφίας και μεταβλήθηκαν οι διαστάσεις a,b,c, της μοναδιαίας κυψελίδας, έτσι ώστε οι αποστάσεις μεταξύ των δομικών μονάδων που περιέχουν Y να είναι αντίστοιχες του μήκους της νέας οργανικής γέφυρας. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (μήκη δεσμών, γωνίες και δίεδρες γωνίες) μεταξύ των ατόμων Y και O κρατήθηκαν σταθερά κατά τη διάρκεια της κατασκευής της νέας περιοδικής δομής. Στη συνέχεια έγινε η εισαγωγή των νέων οργανικών γεφυρών στη θέση των παλαιών. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί μοριακής μηχανικής στο περιοδικό μοντέλο της νέας δομής MOF για τη βελτιστοποίηση τόσο της γεωμετρίας των ατόμων μέσα στη περιοδική δομή όσο και τις διαστάσεις της κυψελίδας. Η περιοδική δομή που προέκυψε βρέθηκε να έχει συμφωνία με την αντίστοιχη πειραματική, όπως προέκυψε από τη σύγκριση των θεωρητικών και πειραματικών διαγραμμάτων ακτινών-X σε δείγμα σκόνης.

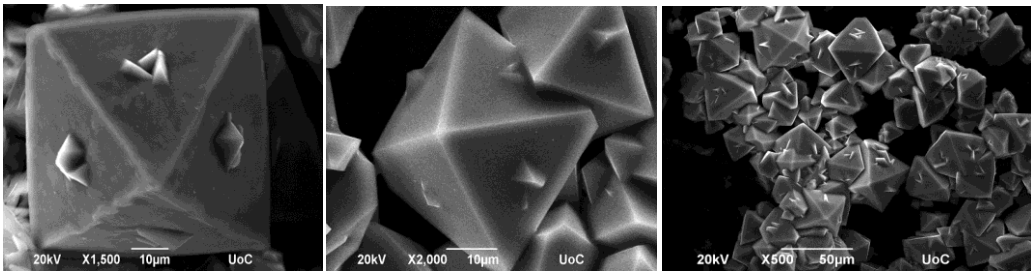


Σχήμα 2.2.3. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-X σε δείγμα σκόνης των RE-**fcu**-MOFs με το υπολογισμένο από την υπολογισμένη δομή του **2-Y**.

Η μορφολογία των κρυστάλλων μελετήθηκε με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, καθώς και με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Στα Σχήματα 2.2.4 και 2.2.5. φαίνεται το σχήμα το κρυστάλλων, το οποίο είναι τετραγωνική διπυραμίδα.

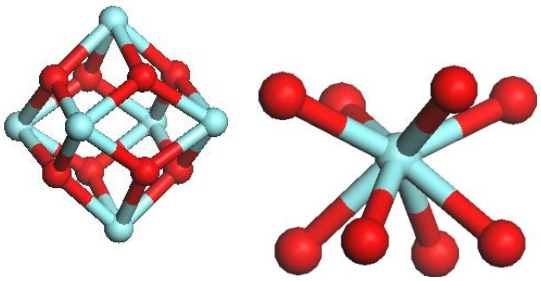


Σχήμα 2.2.4. Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου των κρυστάλλων του **2-Y**.



Σχήμα 2.2.5. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των κρυστάλλων του **2-Y**.

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *Fm-3m,* με διαστάσεις a=b=c=24.6270 Å, α=β=γ=90^{o}. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από έξι κατιόντα Y^{3+}, τα οποία εντοπίζονται στις κορυφές ενός οκταέδρου. Κάθε κατιόν Y^{3+} έχει αριθμό συναρμογής οχτώ σχηματίζοντας τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης γύρω του από τα οχτώ άτομα οξυγόνου.

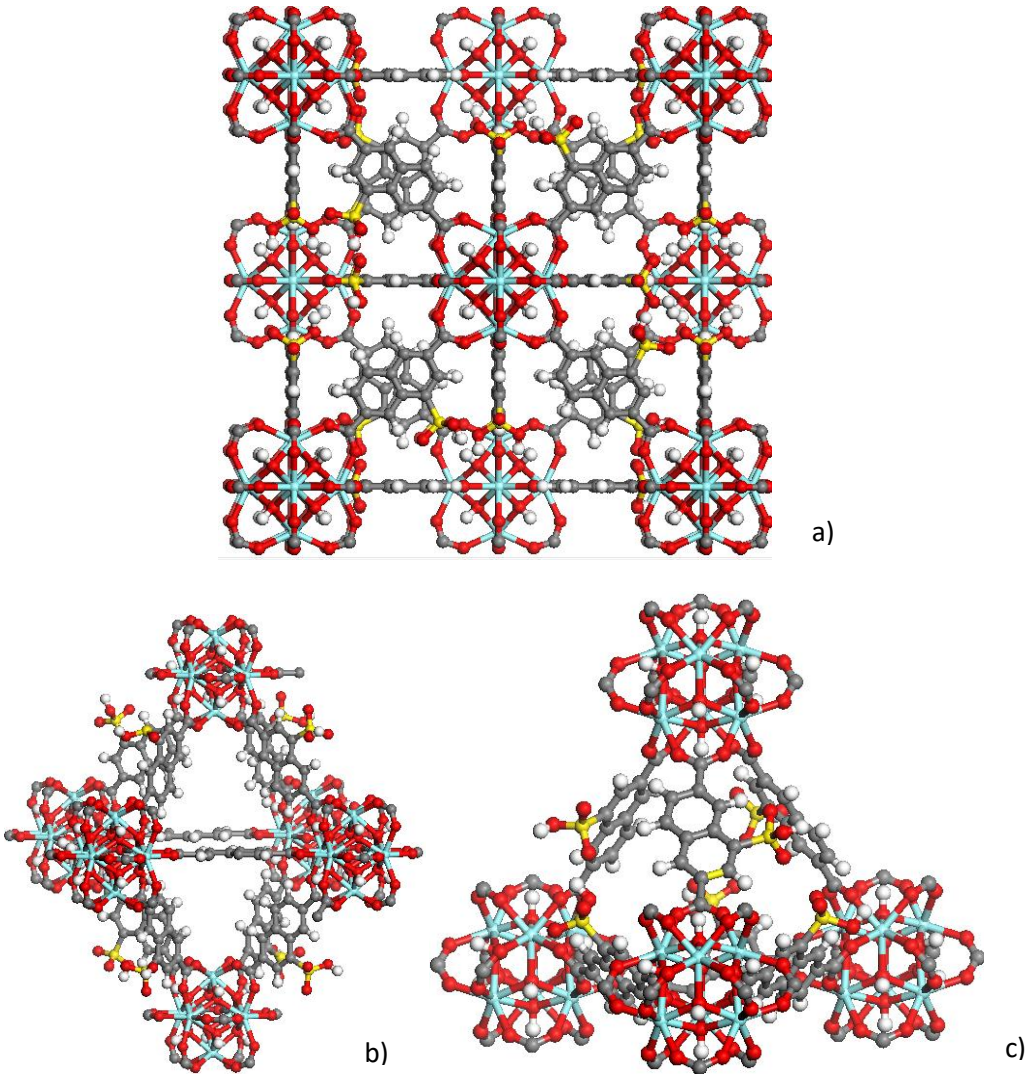


Σχήμα 2.2.6. Οκταεδρική διευθέτησης των κατιόντων Y^{3+} (αριστερά). Τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης του κατιόντος Y^{3+} (δεξιά).

Από τα οχτώ άτομα οξυγόνου γύρω από το κατιόν Y^{3+}, τέσσερα προέρχονται από τις γεφυρωτικές υδρόξο-ομάδες, μ_3-OH και τα υπόλοιπα τέσσερα προέρχονται από τις αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών. Την ένατη θέση ένταξης του Y^{3+} καταλαμβάνει ένα μόριο H_2O. Τα γειτονικά κατιόντα Y^{3+} γεφυρώνονται από υδρόξο-ομάδες, μ_3-OH και αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών, σχηματίζοντας τη μεταλλική πλειάδα $[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6$

$(COO)_{12}]^{2-}$. Κάθε υποκαταστάτης NDC-SO_3H συνδέεται με δύο μεταλλικές πλειάδες $[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(COO)_{12}]^{2-}$ και κάθε μεταλλική πλειάδα συνδέεται με δώδεκα υποκαταστάτες NDC-SO_3H.

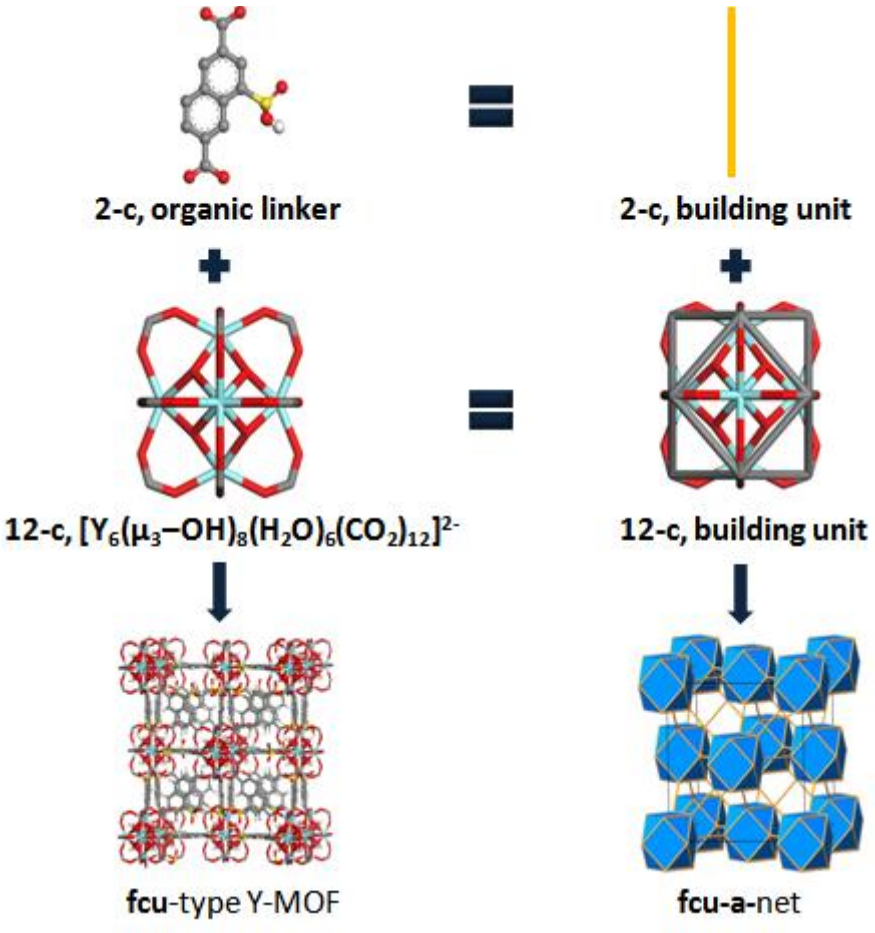
Παρατηρώντας την δομή του υλικού, βλέπουμε ότι σχηματίζονται δύο είδη πόρων ένας με οκταεδρικό σχήμα κι ένα με τετραεδρικό σχήμα.



Σχήμα 2.2.7. a) Μέρος της δομής του **2-Y** κοιτάζοντας κατά μήκος του άξονα a. b) Οκταεδρικός πόρος. c) Τετραεδρικός πόρος. Γαλάζιες σφαίρες: Y, γκρι: C, κόκκινες: O, κίτρινες S, άσπρες: H.

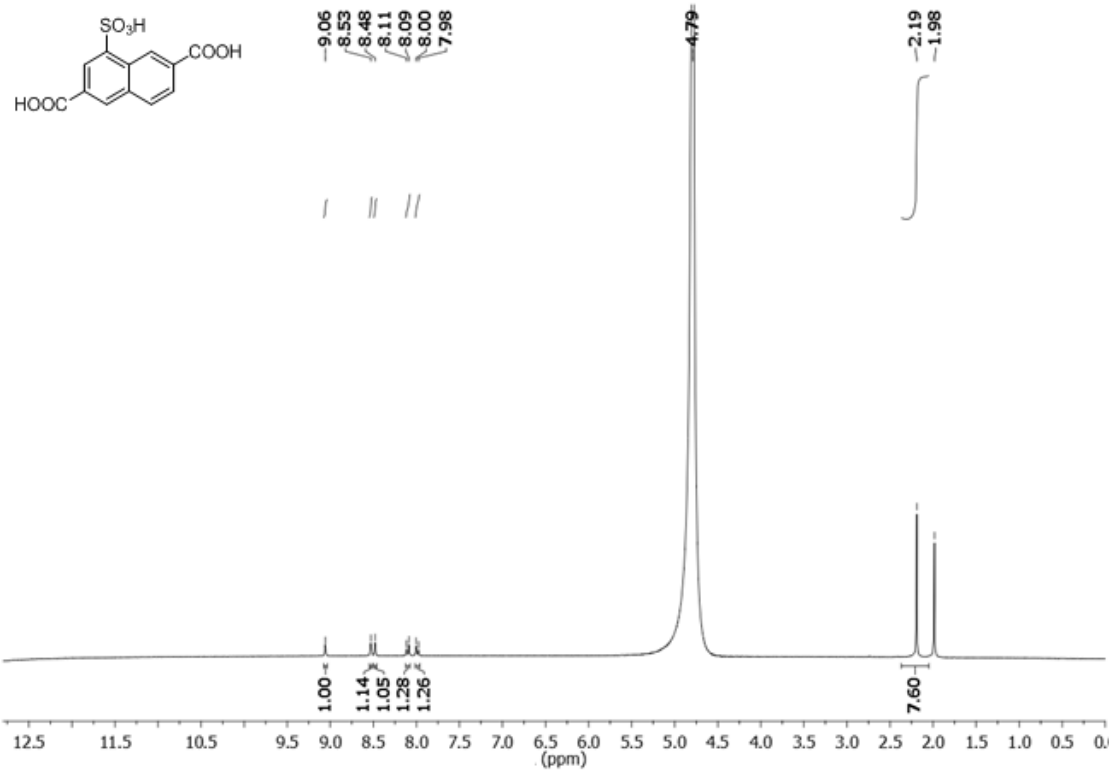
Για την ισοστάθμιση του φορτίου χρειάζονται δύο θετικά φορτισμένα κατιόντα διμεθυλαμμωνίου (DMA^+), τα οποία προκύπτουν από τη θερμική διάσπαση του DMF, διαλύτη της αντίδρασης κατά τη σύνθεση. Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι $(DMA)_8[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(NDC\text{-}SO_3)_6]$. Θα αναλυθεί παρακάτω, μέσω της φασματοσκοπίας ^1H NMR, ότι τα υπόλοιπα έξι κατιόντα DMA^+ αντισταθμίζουν το φορτίο της σουλφονικής ομάδας, η οποία είναι αποπρωτονιωμένη.

Το υλικό έχει την τοπολογία **fcu**, η οποία προκύπτει εάν συνδυαστεί ένας ευθύγραμμος διτοπικός υποκαταστάτης με μία μεταλλική πλειάδα γεωμετρίας κυβο-οκταέδρου (**cuo**). Στο Σχήμα 2.2.8. που ακολουθεί φαίνονται οι δομικές μονάδες της τοπολογίας **fcu**.



Σχήμα 2.2.8. Συνδυασμός της μεταλλικής πλειάδας $[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(COO)_{12}]^{2-}$ με κυβο-οκταεδρική γεωμετρία (**cuo**) με τον διτοπικό ευθύγραμμο υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$, οδηγεί στον σχηματισμό του **2-Y** με τοπολογία **fcu.**

Φασματοσκοπία ^{1}H-NMR



Σχήμα 2.2.9. Φάσμα ^{1}H NMR του **2-Y** σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH.

Προκειμένου να εξακριβωθεί η παρουσία των κατιόντων DMA^+ ως αντισταθμιστικά ιόντα αλλά κι η φύση των αντισταθμιστικών που φέρει η σουλφονική ομάδα πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη ^{1}H NMR.

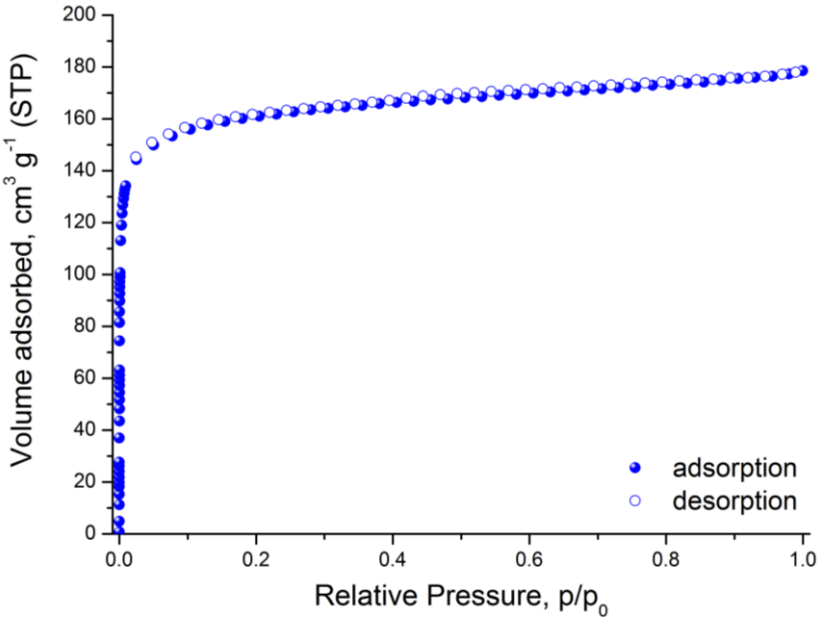
Για το λόγο αυτό, σε δείγμα του υλικού, στο οποίο προηγουμένως είχε απομακρυνθεί ο διαλύτης της σύνθεσης, DMF, με MeCN, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη ^{1}H-NMR σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH. Έγινε ανάθεση και ολοκλήρωση των κορυφών του υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$ (L) στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων (7-9 ppm) και παρατηρείται μία κορυφή στα 2.19 ppm. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην διμεθυλαμίνη ($(CH_3)_2NH$)) η οποία προκύπτει από την πρωτονίωση των κατιόντων DMA^+ καθώς το διάλυμα που λαμβάνεται το φάσμα είναι βασικό. Από την ολοκλήρωση της κορυφής της διμεθυλαμίνης προκύπτει η αναλογία $L/(CH_3)_2NH=0.79$. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι πέρα από τα δύο κατιόντα DMA^+ που είναι απαραίτητα για την ισοστάθμιση του φορτίου, κάθε σουλφονική ομάδα είναι αποπρωτονιωμένη και φέρει ένα αντισταθμιστικό ιόν DMA^+. Συνεπώς υπάρχουν συνολικά οχτώ κατιόντα DMA^+ στη δομή.

Μελέτη ιδιοτήτων

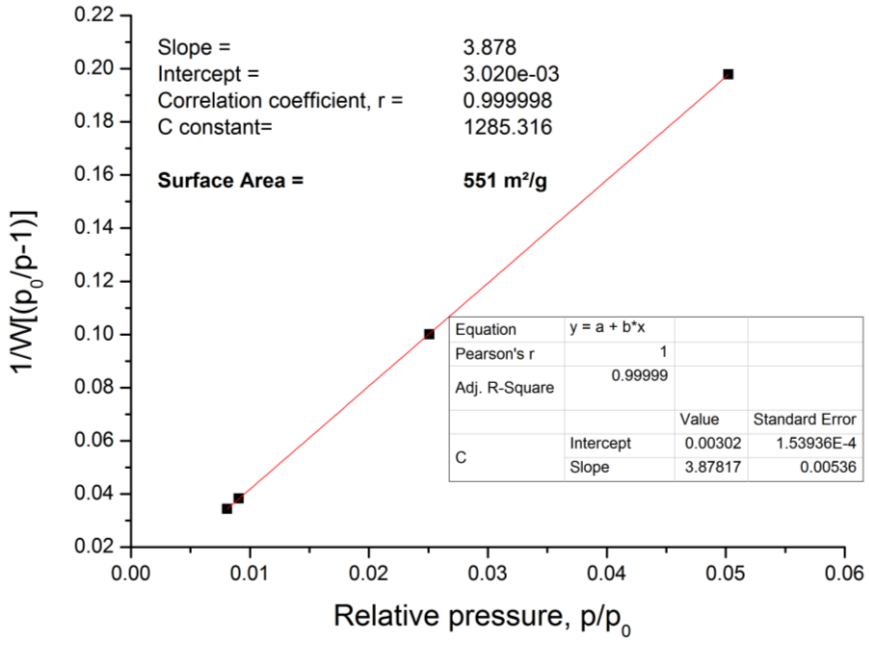
Η ενεργοποίηση των RE-**fcu**-MOFs έγινε επιτυχής με ανταλλαγή του διαλύτη της σύνθεσης DMF, με MeOH και στην συνέχεια με την χρήση υπερκρίσιμου CO_2.

*Μελέτη ιδιοτήτων του **2-Dy***

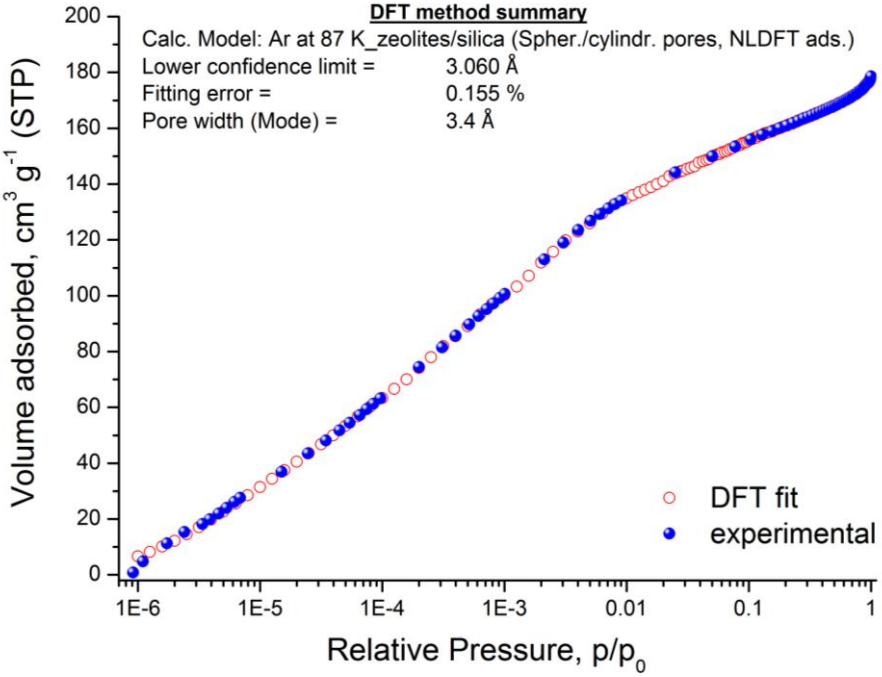
Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **2-Dy** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Η ισόθερμος είναι τύπου I, όπως αναμένεται για μικροπορώδη υλικά. Ο όγκος των πόρων είναι 0.23 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.999. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 551 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT, στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε μία στενή κορυφή στα 6.8 Å.



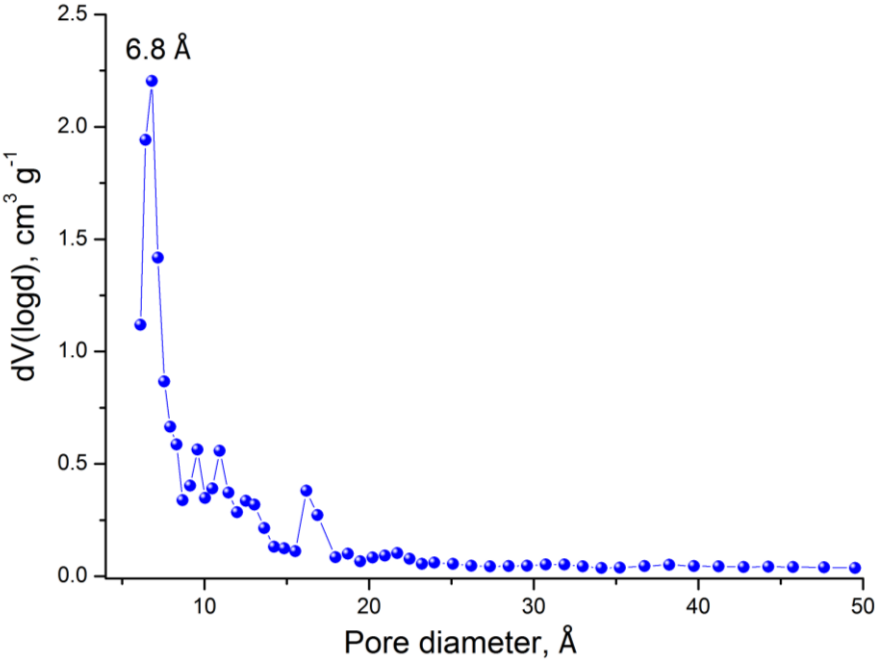
Σχήμα 2.2.10. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του **2-Dy**.



Σχήμα 2.2.11. BET διάγραμμα για το **2-Dy**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87K.

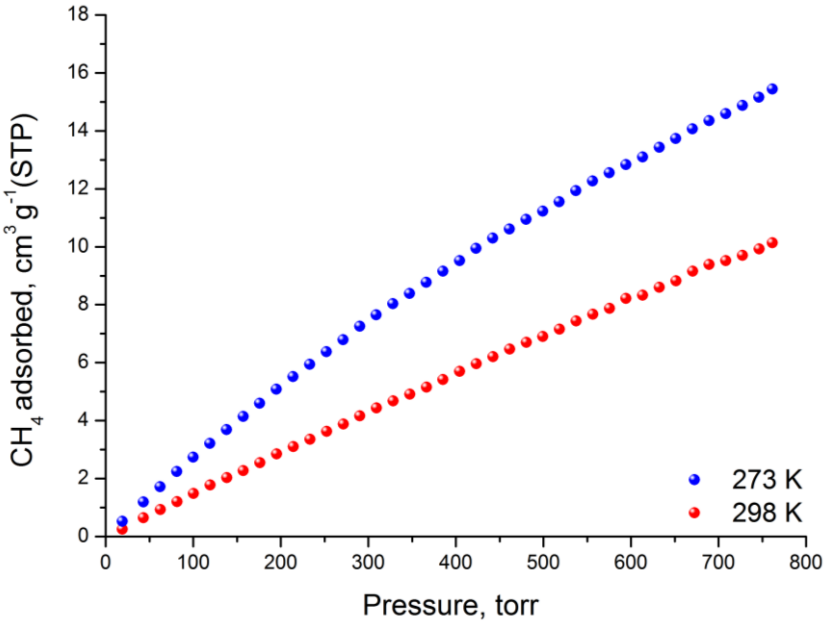


Σχήμα 2.2.12. Ισόθερμος Ar του **2-Dy** στους 87 K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από το προσαρμογή NLDFT.

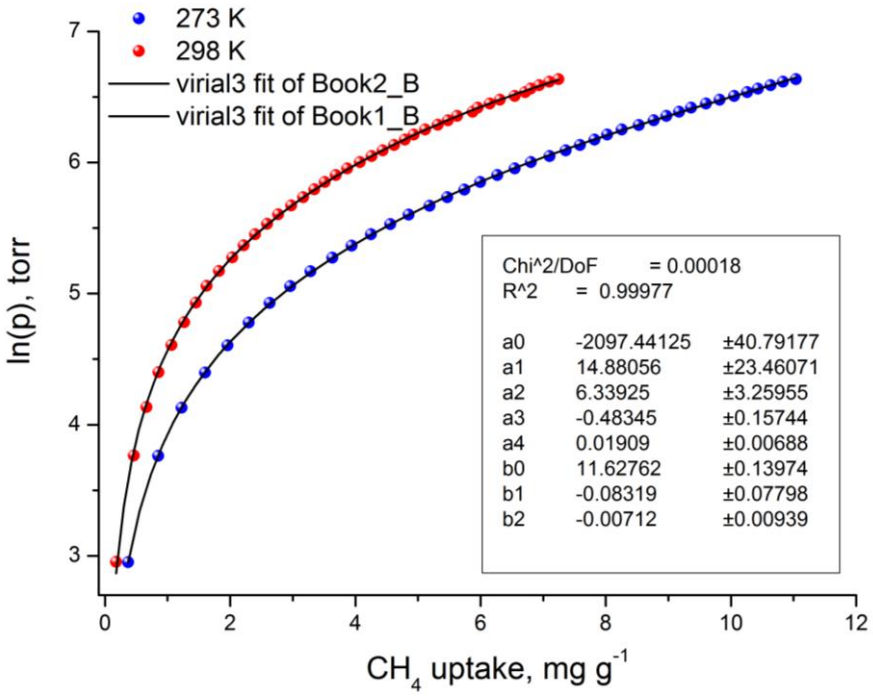


Σχήμα 2.2.13. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

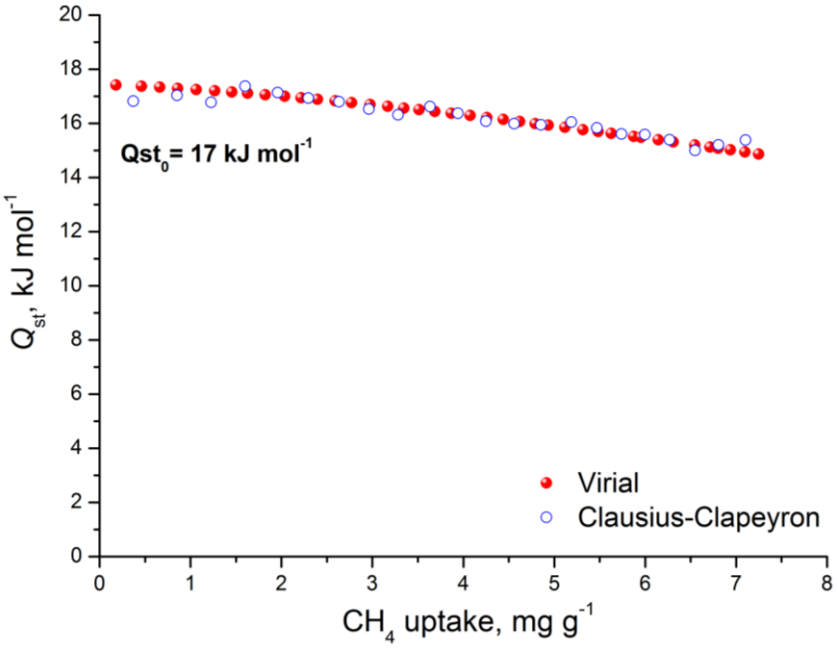
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **2-Dy** ως προς το αέριο CH_4, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CH_4 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0 , η οποία έχει τιμή 17 kJ mol^{-1}. Δεν υπάρχουν δεδομένα προσρόφησης CH_4 σε χαμηλές πιέσεις στη βιβλιογραφία για RE-MOF της ίδιας τοπολογίας.



Σχήμα 2.2.14. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.



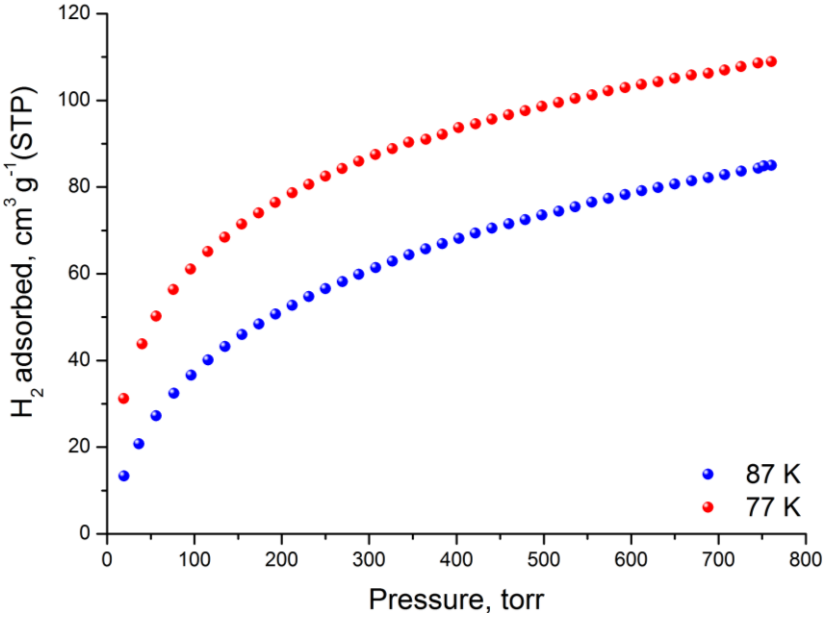
Σχήμα 2.2.15. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Dy** του CH_4 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



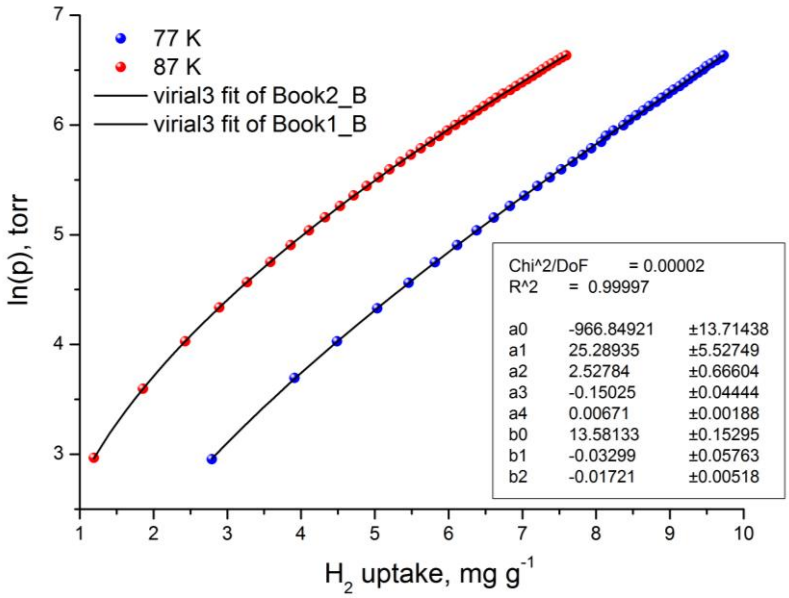
Σχήμα 2.2.16. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Dy**.

Αντίστοιχα, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες **2-Dy** ως προς το αέριο H_2, σε θερμοκρασίες 77 K και 87 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του H_2 στους 77 K και 87 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0, η οποία έχει τιμή 8 kJ mol^{-1}. Οι τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης σε ανάλογα

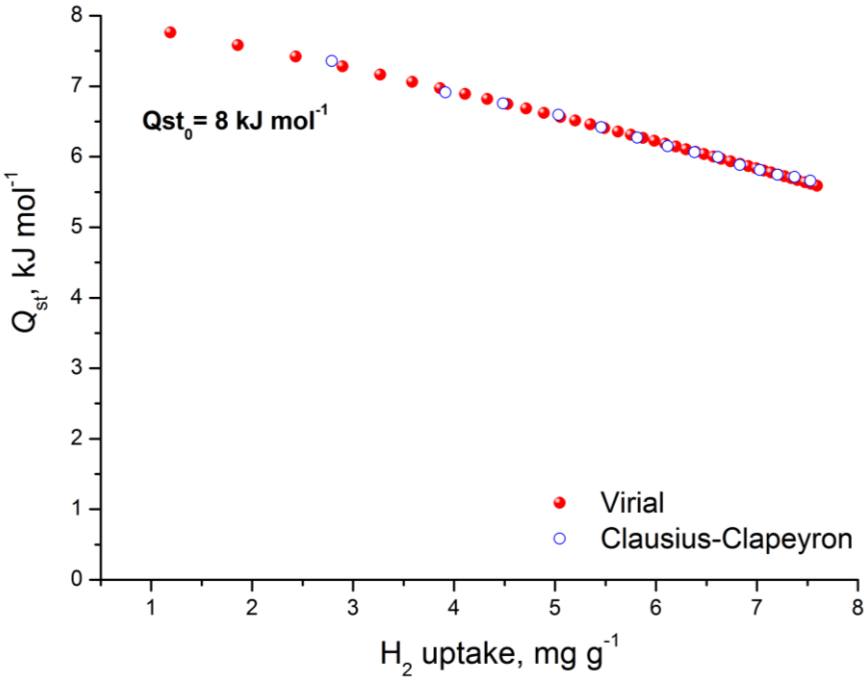
RE-**fcu**-MOFs κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 7-9 kJ mol^{-1} .[2] Η τιμή του **2-Dy** μπορεί να θεωρηθεί αρκετά καλή εάν ληφθεί υπόψη ότι το υλικό δεν έχει ενεργοποιηθεί πλήρως, ενώ παράλληλα υπάρχουν κατιόντα DMA^+ στους πόρους του υλικού, ένα σε κάθε σουλφονική ομάδα, καθώς και δύο επιπλέον για την ισοστάθμιση του φορτίου του πλέγματος. Ενδεχομένως η ύπαρξη των DMA^+ μέσα στους πόρους του **2-Dy** περιορίζει το εύρος των όρων, μειώνοντας τον διαθέσιμο κενό χώρο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την αλληλεπίδραση του H_2 με το πλέγμα.



Σχήμα 2.2.17. Ισόθερμοι προσρόφησης H_2 στις θερμοκρασίες 77 K και 87 K.



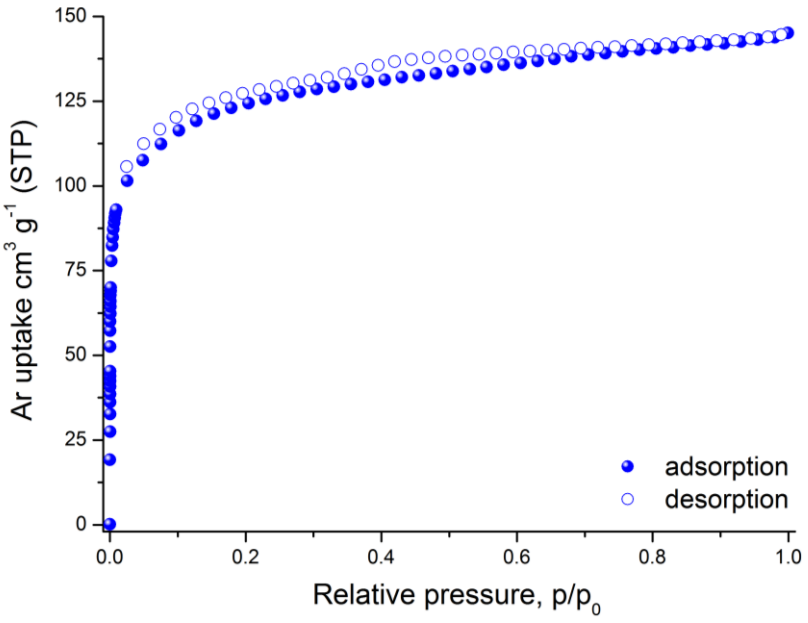
Σχήμα 2.2.18. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Dy** του H_2 στους 77 K και 87 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



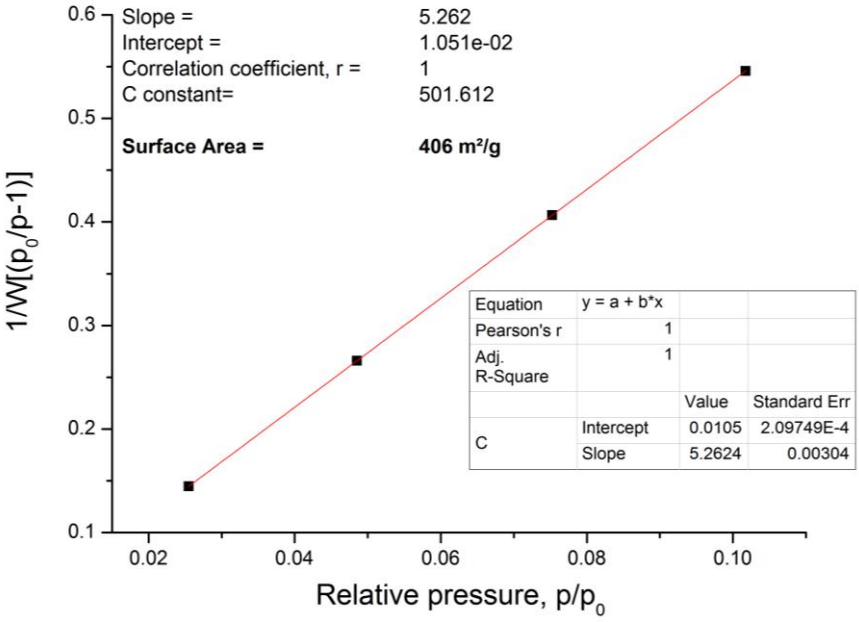
Σχήμα 2.2.19. Ενθαλπία προσρόφησης H_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Dy**.

*Μελέτη ιδιοτήτων του **2-Y***

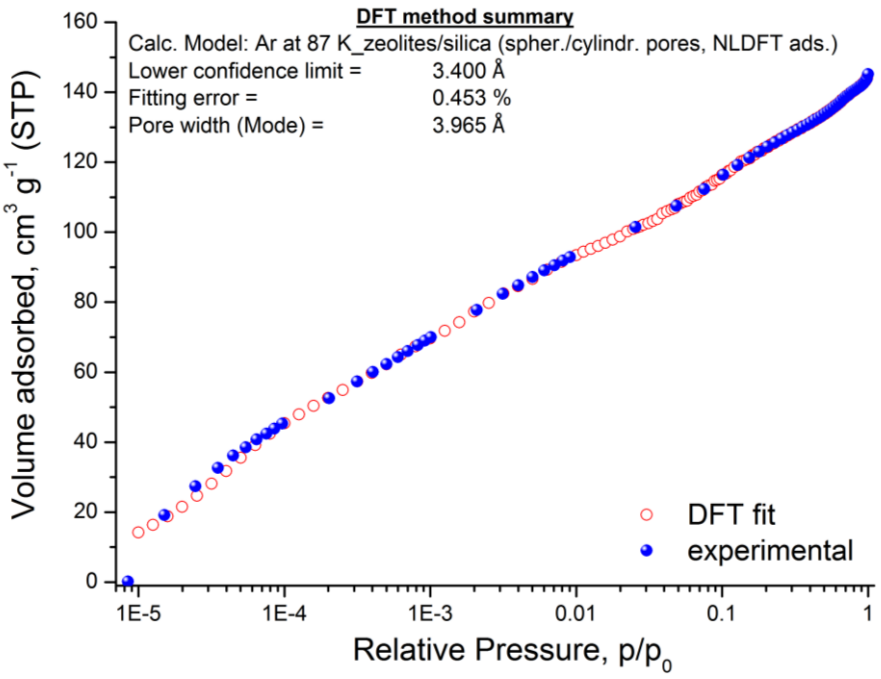
Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **2-Y** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Η ισόθερμος είναι τύπου I, όπως αναμένεται για μικροπορώδη υλικά. Ο όγκος των πόρων είναι 0.18 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.999, τιμή αρκετά χαμηλότερη από την θεωρητική 0.62 cm^3g^{-1} που προέκυψε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής των όγκων των πόρων δεν λήφθηκαν υπόψη τα κατιόντα DMA^+ που υπάρχουν για την αντιστάθμιση του φορτίου της δομής, αλλά και των αποπρωτονιωμένων σουλφονικών ομάδων, οπότε η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί εκεί. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 406 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT, στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε μία στενή κορυφή στα 7.5 Å.



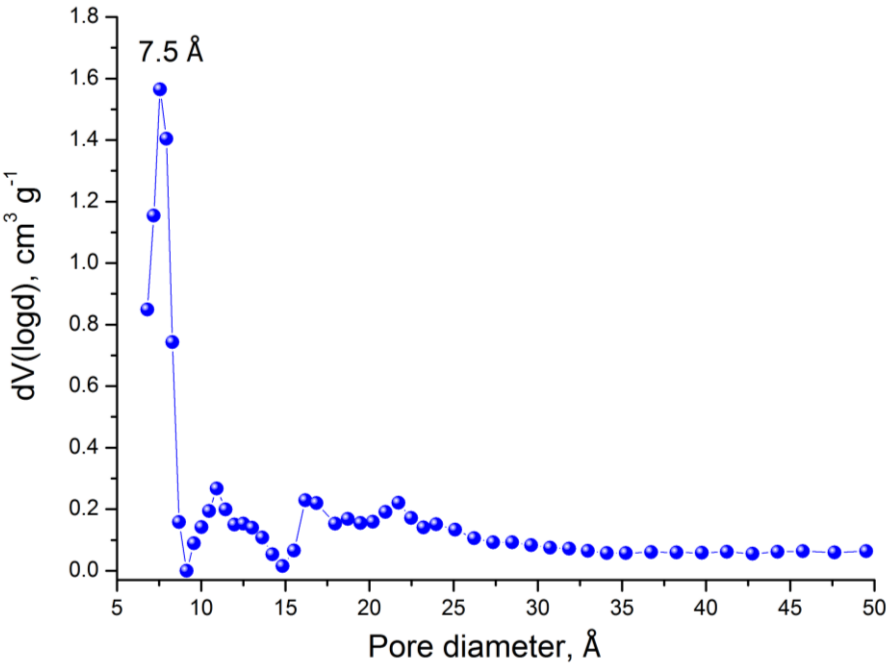
Σχήμα 2.2.20. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87 K του **2-Y**.



Σχήμα 2.2.21. BET διάγραμμα για το **2-Y**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87 K.



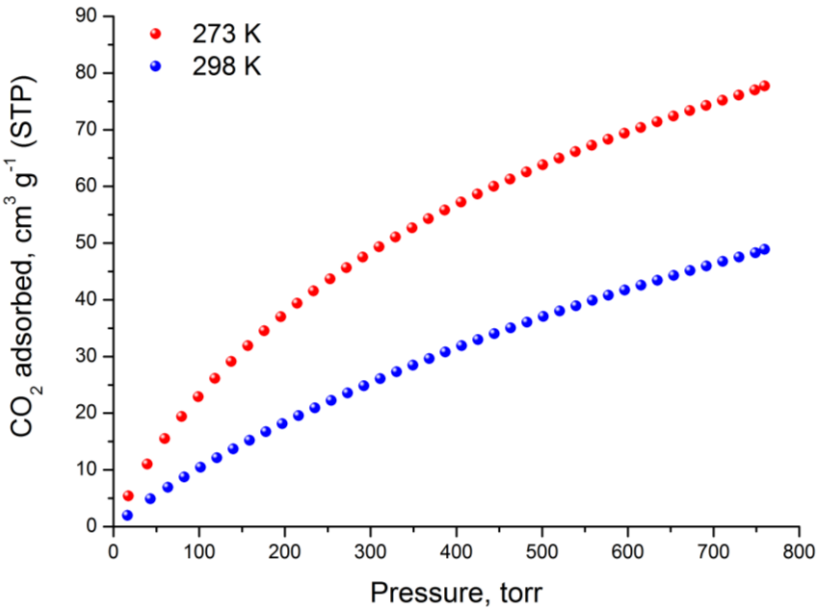
Σχήμα 2.2.22. Ισόθερμος Ar του **2-Y**, στους 87 K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από το προσαρμογή NLDFT.



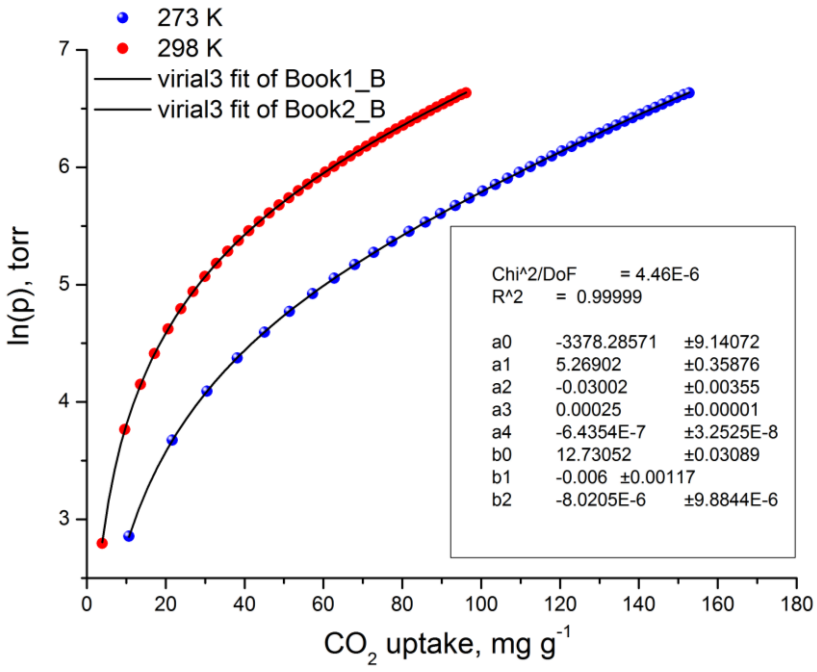
Σχήμα 2.2.23. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **2-Y** ως προς το αέριο CO_2, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους

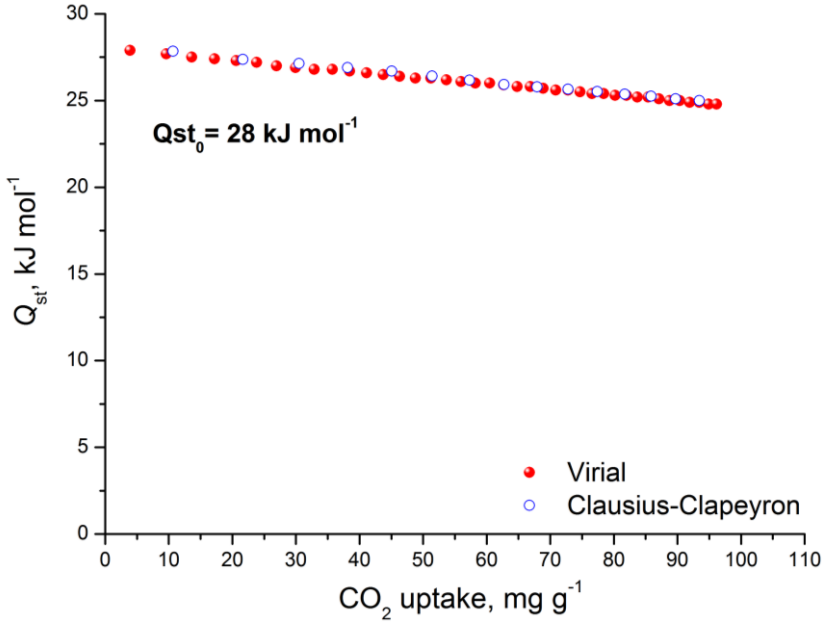
προσρόφησης του CO_2 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης Q_{st}^{0}, η οποία έχει τιμή 28 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή είναι αρκετά χαμηλότερη από τις τιμές των ανάλογων RE-**fcu**-MOFs της βιβλιογραφίας, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 39 kJ mol^{-1} και 58 kJ mol^{-1}.[2] Οι υψηλές τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης για το CO_2 οφείλονται στην διαφορετική φύση των υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες αυτοί φέρουν λειτουργικές ομάδες φθορίου, -F αντί της σουλφονικής ομάδας, καθώς επίσης η μία καρβοξυλική ομάδα εκ των δύο, είναι δακτύλιος τετραζολίου, μέσω του οποίου γίνεται η συναρμογή με τη μεταλλική πλειάδα. Θεωρητικά, η σουλφονική ομάδα, ως μία πολική ομάδα, θα αύξανε την αλληλεπίδραση του CO_2 με το πλέγμα του υλικού, αλλά αυτή είναι αποπρωτονιωμένη, όπως προαναφέρθηκε και στην θέση του H^+ υπάρχουν κατιόντα διμέθυλοαμμωνίου, μειώνοντας σημαντικά τον κενό χώρο, καθώς και την αλληλεπίδραση της με το CO_2.



Σχήμα 2.2.24. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.



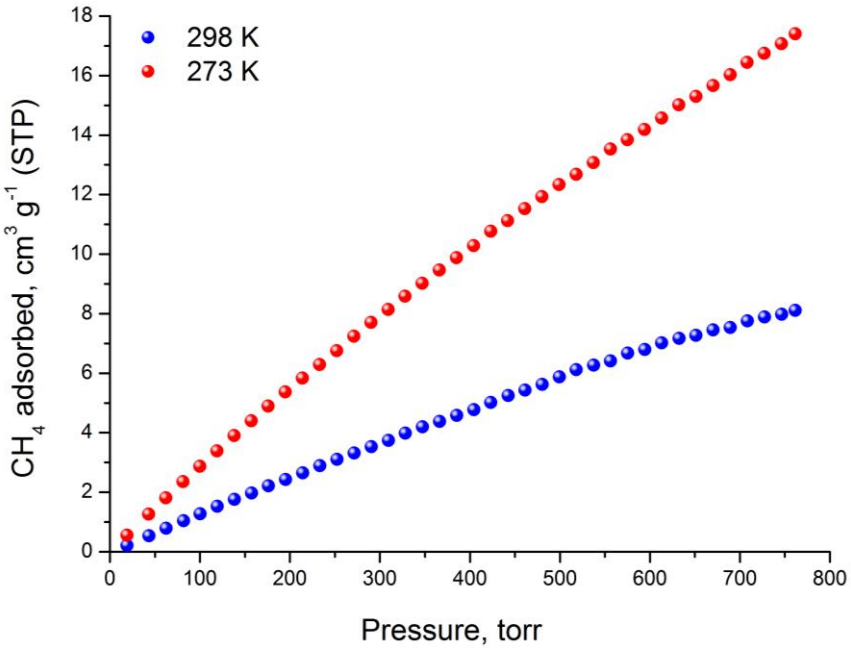
Σχήμα 2.2.25. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Y** του H_2 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



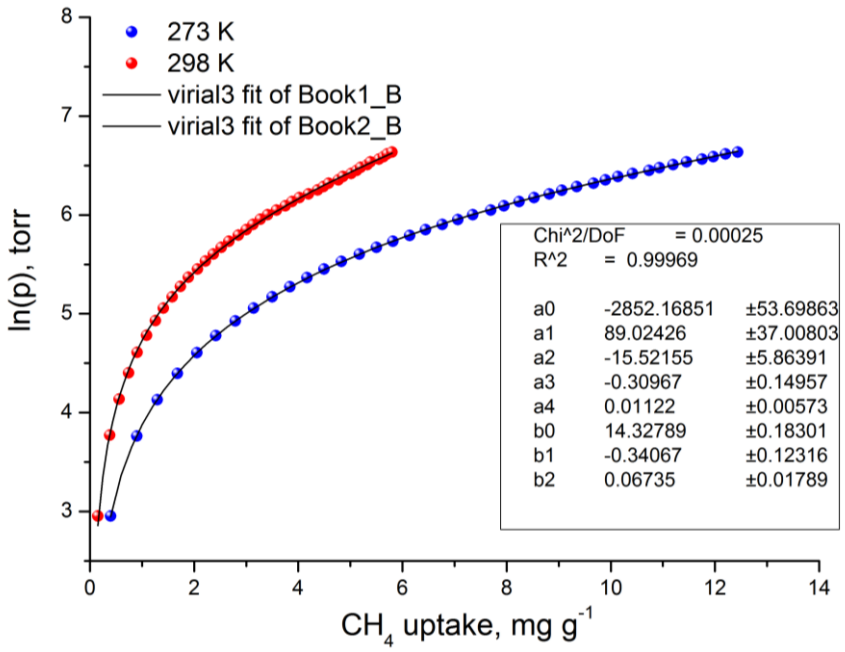
Σχήμα 2.2.26. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Y**.

Αντίστοιχα, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **2-Y** ως προς το αέριο CH_4, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CH_4 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική

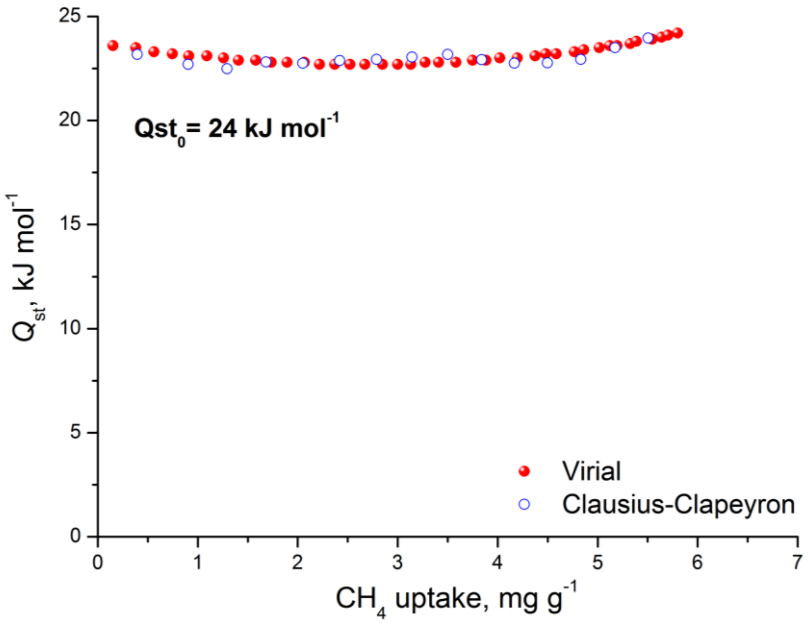
κάλυψη Q_{st}^{0} , η οποία έχει τιμή 24 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από το ανάλογο **2-Dy**, του οποίου η τιμή ενθαλπίας προσρόφησης 17 kJ mol^{-1}.



Σχήμα 2.2.27. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

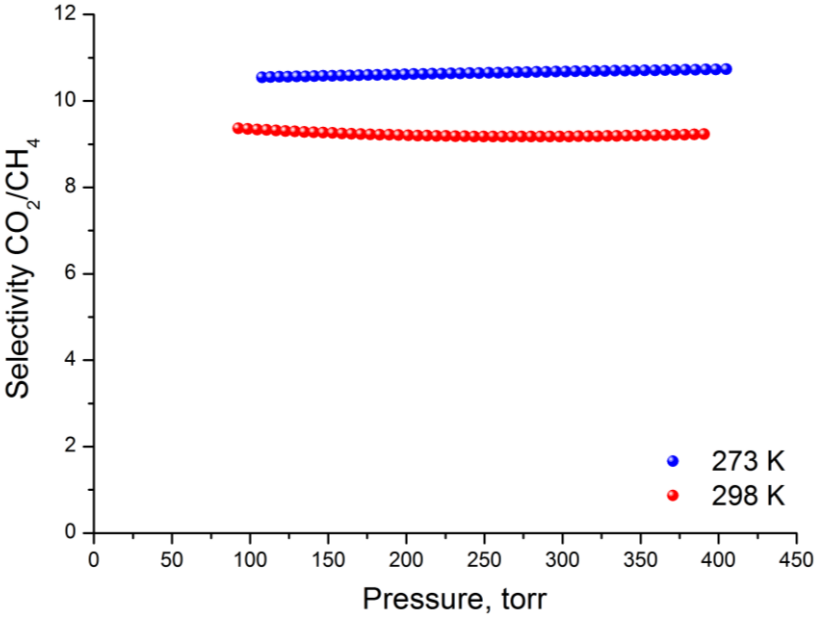


Σχήμα 2.2.28. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Y** του H_2 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



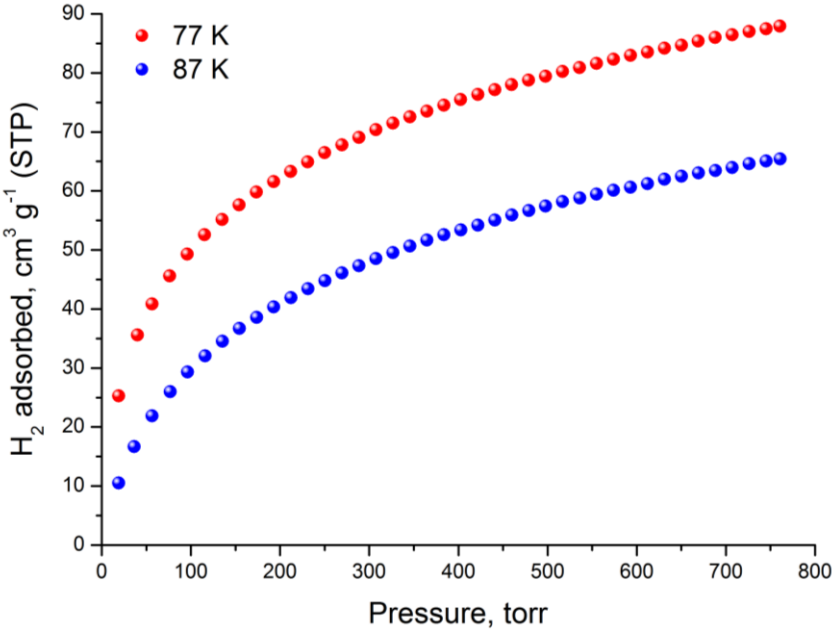
Σχήμα 2.2.29. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Y**.

Επιπλέον υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα του CO_2/CH_4 χρησιμοποιώντας το μοντέλο IAST η οποία έχει τιμή στους 298K/273K, 10.5/9.4. Δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία διαθέσιμες τιμές εκλεκτικότητας CO_2/CH_4, για MOFs παρόμοιας φύσης.

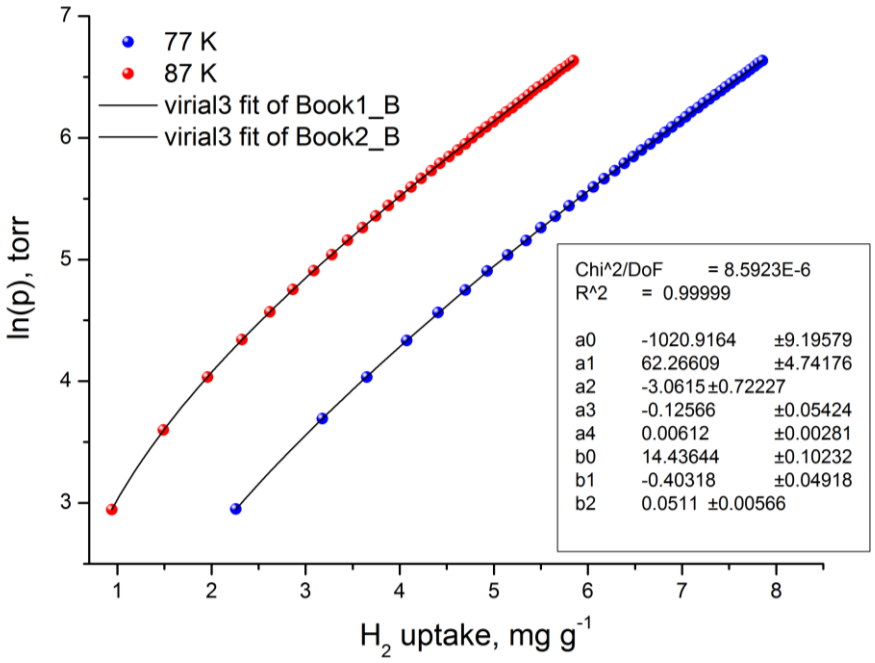


Σχήμα 2.2.30. Εκλεκτικότητα του CO_2 έναντι του CH_4 στους 298 K, 283 K και 273 K, για το **2-Y**, όπως υπολογίστηκε από την IAST για ένα μοριακό μείγμα 5/95 CO_2/CH_4.

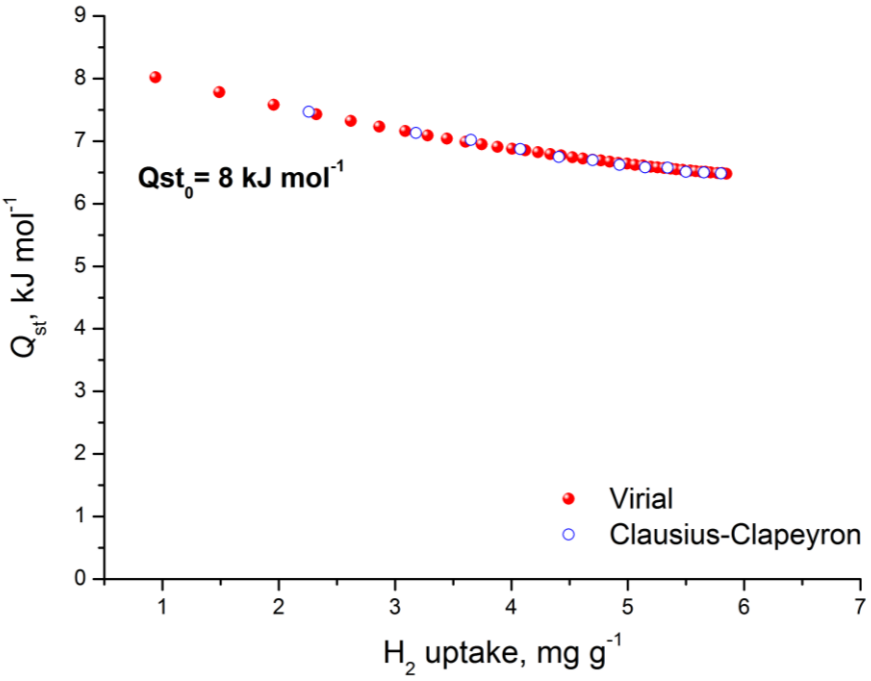
Τέλος, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες **2-Y** ως προς το αέριο H_2, σε θερμοκρασίες 77 K και 87 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του H_2 στους 77 K και 87 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0 , η οποία έχει τιμή 8 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή είναι σχεδόν ίδια με την τιμή του αντίστοιχου **2-Dy**, ενώ παράλληλα είναι συγκρίσιμη και με τις αντίστοιχες τιμές των RE-**fcu**-MOFs της βιβλιογραφίας.[2]



Σχήμα 2.2.31. Ισόθερμοι προσρόφησης H_2 στις θερμοκρασίες 77 K και 87 K.



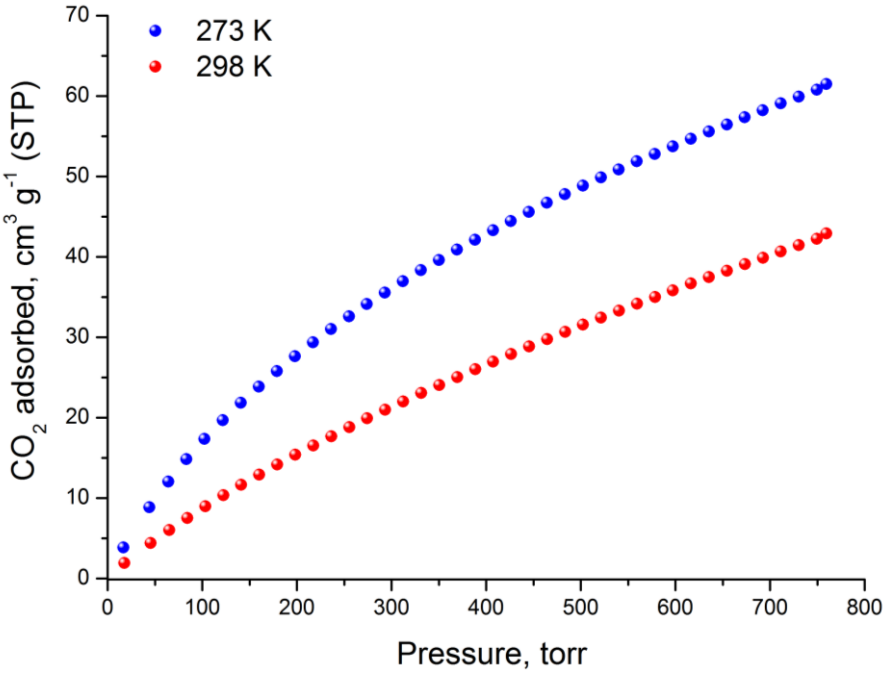
Σχήμα 2.2.32. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Y** του H_2 στους 77 K και 87 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



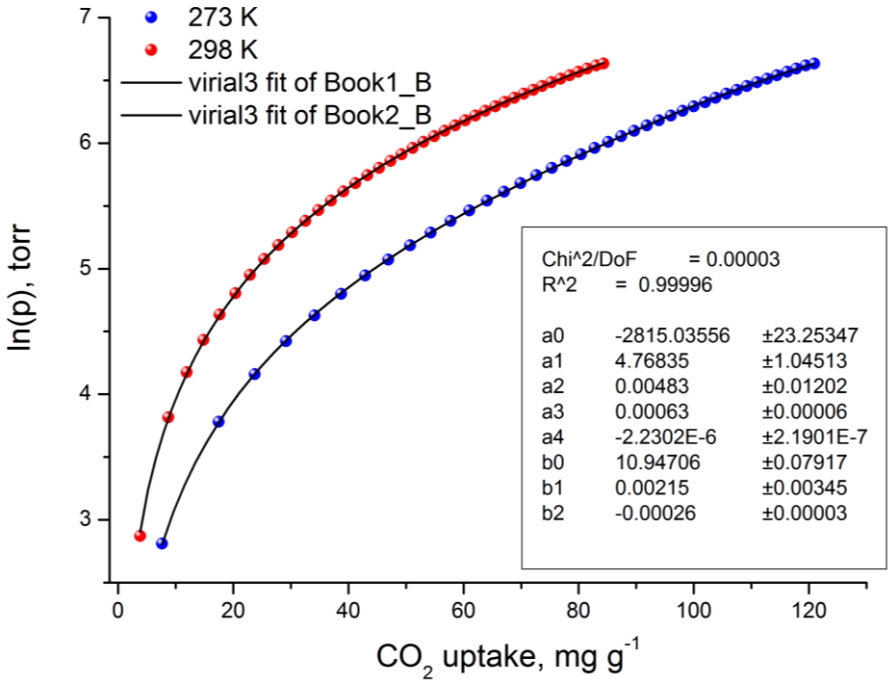
Σχήμα 2.2.33. Ενθαλπία προσρόφησης H_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Y**.

*Μελέτη ιδιοτήτων του **2-Er***

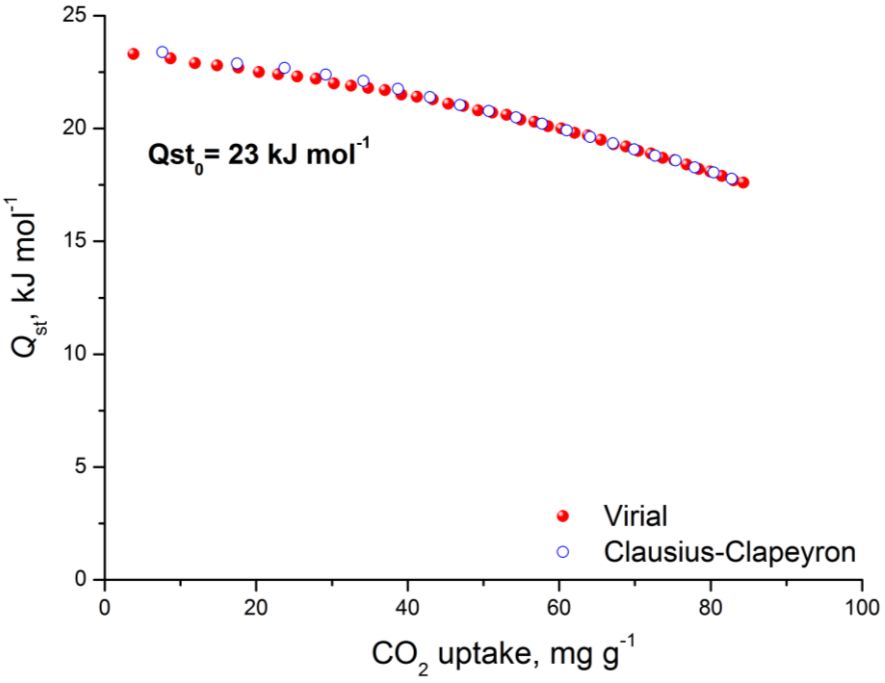
Στο ανάλογο του **2-Er** (με όγκο των πόρων 0.2 cm^3g^{-1} που προέκυψε από την προσρόφηση N_2 στους 77 K) μελετήθηκαν οι προσροφητικές του ιδιότητες ως προς το αέριο CO_2 σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CO_2 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης Q_{st}^0, η οποία έχει τιμή 23 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή είναι χαμηλότερη από τις τιμές του ανάλογου **2-Y** και σημαντικά μικρότερη των αντίστοιχων τιμών των υλικών RE-**fcu**-MOFs της βιβλιογραφίας.



Σχήμα 2.2.24. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.



Σχήμα 2.2.32. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **2-Er** του H_2 στους 77 K και 87 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.2.33. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **2-Er**.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων προσρόφησης και για τα τρία ισοδομικά υλικά.

	Pore volume (cm^3g^{-1})	***CO_2 uptake*** (cm^3g^{-1})		***Q_{st}^0 CO_2*** (*kJ mol^{-1}*)	***CH_4 uptake*** (cm^3g^{-1})		***Q_{st}^0 CH_4*** (*kJ mol^{-1}*)	***H_2 uptake*** (cm^3g^{-1})		***Q_{st}^0 H_2*** (*kJ mol^{-1}*)
		273K	*298K*		*273K*	*298K*		*77K*	*87K*	
2-Dy	0.23	-		-	15.4	10.1	17	108.9	85	8
2-Y	0.18	77.7	48.9	28	17.4	8.1	24	87.9	65.4	8
2-Er	0.2	61.5	42.9	23	-		-	-		-

Πίνακας 2.2.1. Συγκεντρωτικός πίνακας δεδομένων προσρόφησης των RE-**fcu**-MOF.

[1] Guillerm, V.; Weseliński, Ł. J.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; D'Elia, V.; Wojtas, Ł.; Adil, K.; Eddaoudi, M. *Nat. Chem.* **2014**,

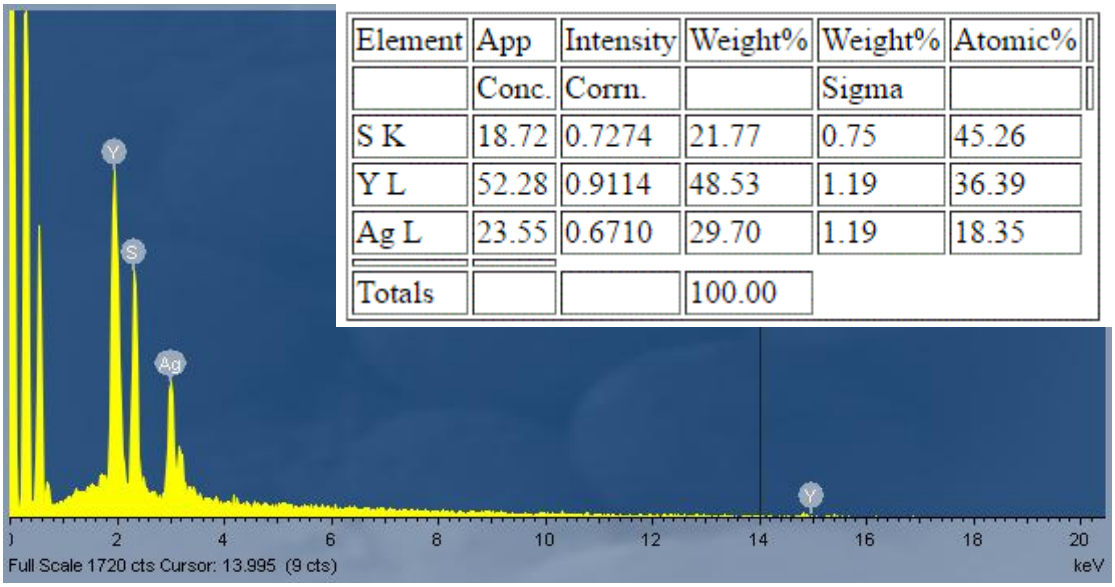
[2] Xue, D. X.; Cairns, A. J.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Liu, Y.; Alkordi, M. H.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (20), 7660.

2.3. Ιονοανταλλαγή των κατιόντων διμεθυλοαμμωνίου (DMA^+) με κατιόντα αργύρου (Ag^+) και μελέτη προσρόφησης του προπανίου και του προπυλενίου στο $(Ag)_3$ $(DMA)_5[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(NDC\text{-}SO_3)_6(H_2O)_6]$ ***3.***

Λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των κατιόντων διμεθυλοαμμωνίου καθώς και το μικροπορώδες των υλικών που συντέθηκε, επιχειρήθηκε η ανταλλαγή αυτών με κατιόντα αργύρου (Ag^+) και στην συνέχεια μελετήθηκε η προσρόφηση του προπανίου και του προπυλενίου, έχοντας ως στόχο την αλληλεπίδραση με το υλικό μόνο του προπυλενίου, μέσω συμπλοκοποίησης του Ag^+ με τον πλούσιο ηλεκτρονιακά π-δεσμό του, αποκλείοντας από τον πόρο το προπάνιο.

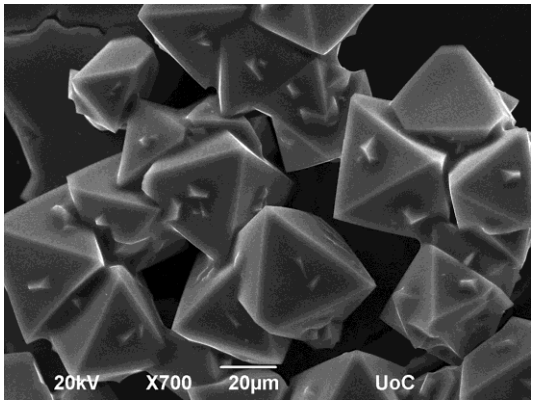
Η ιονοανταλλαγή πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας 0.0113 mmol του **2-Y** σε διάλυμα 7.4 ml $AgNO_3$ 6.1 mM σε DMF στους 60°C για 24h υπό σκοτεινές συνθήκες για την αποφυγή της αναγωγής του Ag^+ προς στοιχειακό Ag. Στην συνέχεια, το υλικό ξεπλένεται για 2d με DMF και προκύπτει το **3** με χημικό τύπο $(Ag)_3(DMA)_5[Y_6(\mu_3\text{-}OH)_8(NDC\text{-}SO_3)_6(H_2O)_6]$, ο οποίος θα αναλυθεί στη συνέχεια.

Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Τα φάσματα EDS καθώς και η ποσοτική ανάλυση φαίνονται στο Σχήμα 2.3.1. Παράλληλα, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), επιβεβαιώθηκε η απουσία σωματιδίων στοιχειακού Ag στην επιφάνεια των κρυστάλλων του **2-Y**, έτσι ώστε να είναι βέβαιο ότι η ποσοτική ανάλυση είναι ακριβής, κι ότι ο άργυρος που φαίνεται, προέρχεται από κατιόντα Ag^+, κι όχι στοιχειακός Ag.



Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
S K	18.72	0.7274	21.77	0.75	45.26
Y L	52.28	0.9114	48.53	1.19	36.39
Ag L	23.55	0.6710	29.70	1.19	18.35
Totals			100.00		

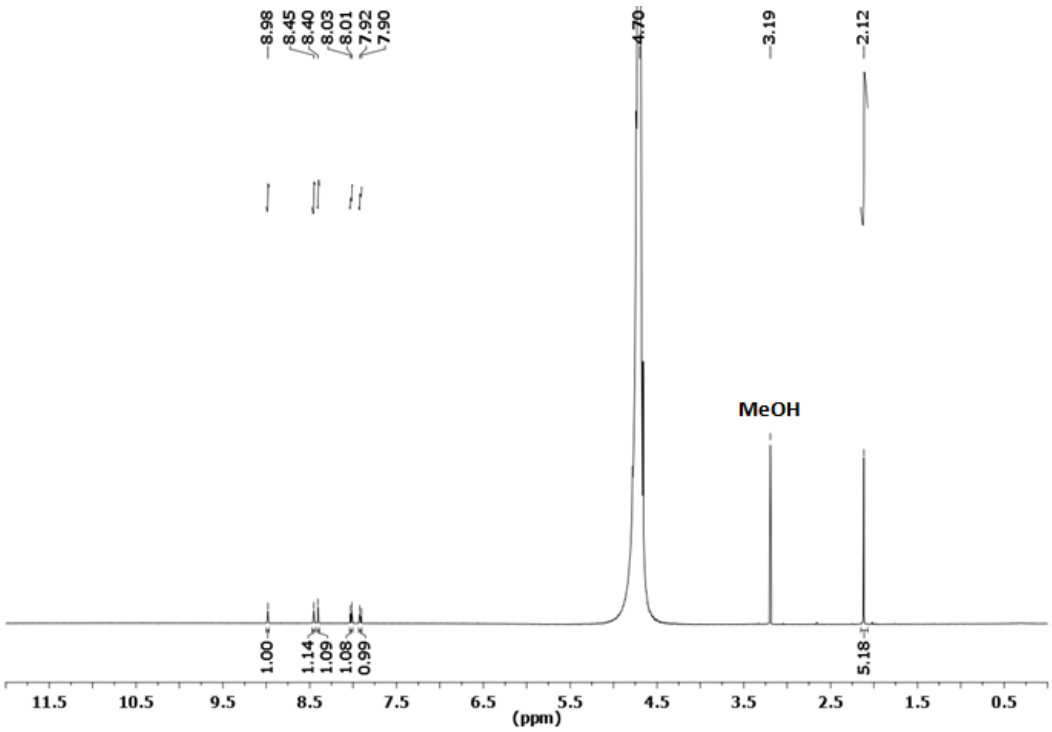
Σχήμα 2.3.1. Φάσμα EDS του τροποποιημένου **3.** Στην παράθεση, φαίνεται η ποσοτική ανάλυση.



Σχήμα 2.3.2. Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των κρυστάλλων του **3**. Δεν παρατηρούνται σωματίδια Ag, στην επιφάνεια των κρυστάλλων.

Από τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης μέσω του EDS προκύπτει ότι η αναλογία 1Y : 0.5 Ag. Εάν είχαν ανταλλαχθεί και τα οχτώ κατιόντα διμεθυλοαμμωνίου σε κατιόντα Ag η αναλογία θα ήταν 1Y : 1.33 Ag. Στην προκειμένη, περίπτωση ενσωματώθηκαν τρία κατιόντα Ag^{+}.

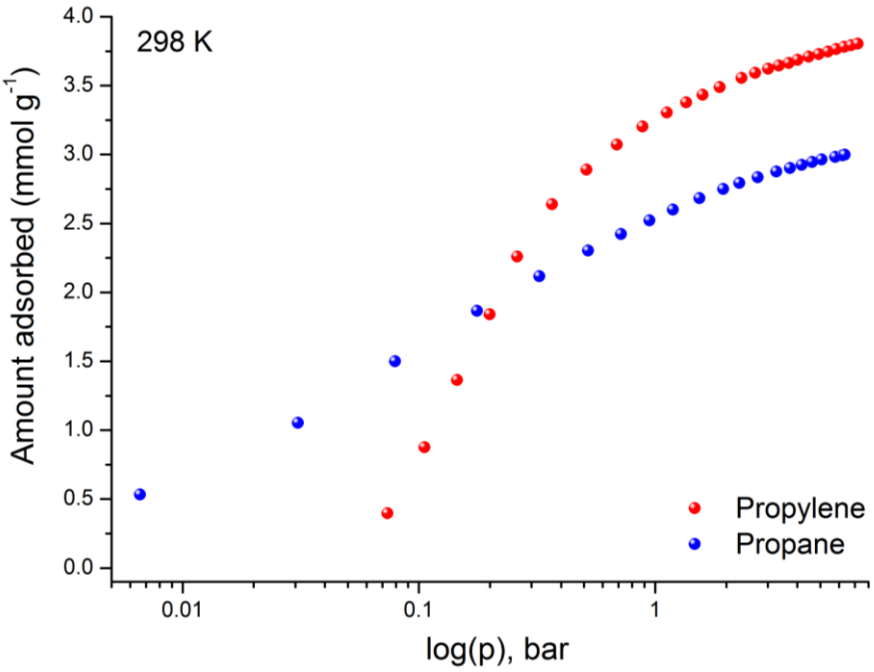
Στην συνέχεια, για την εξακρίβωση του αποτελέσματος του EDS, στο **3,** ανταλλάχθηκε πλήρως το DMF, με MeOH και με φασματοσκοπία ^{1}H NMR σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH, όπου ποσοτικοποιήθηκε η ποσότητα της $(CH_3)_2NH$ η οποία προκύπτει από την πρωτονίωση του DMA^{+}. Η αναλογία που προκύπτει είναι $L/(CH_3)_2NH$=1.16. Συνεπώς, προκύπτει το συμπέρασμα ότι υπάρχουν πέντε κατιόντα DMA^{+} στη δομή και κατ' επέκταση τρία κατιόντα Ag^{+}.



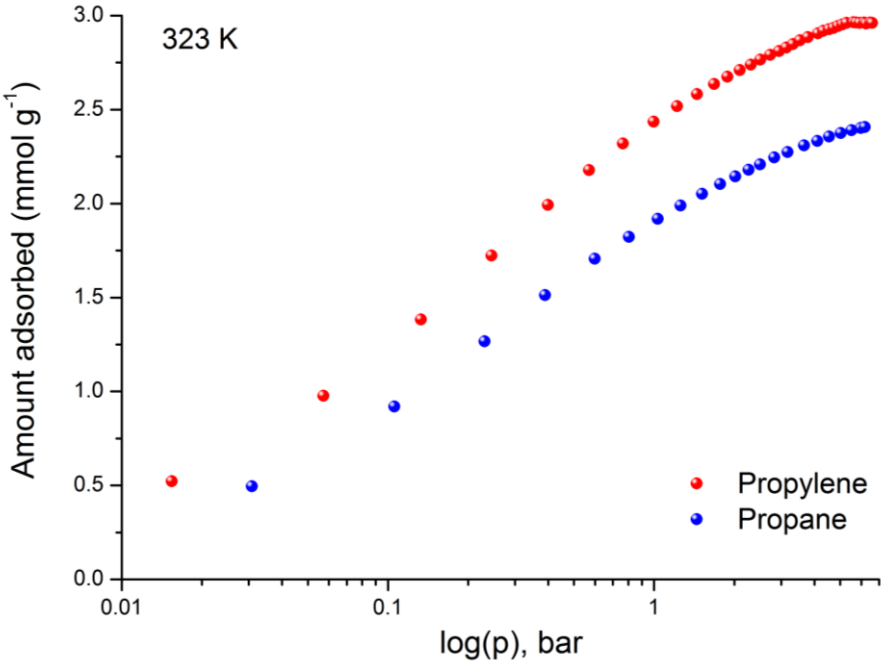
Σχήμα 2.3.3. Φάσμα ^{1}H NMR του **3** σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH.

Μελέτη ιδιοτήτων

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση του **3** ως προς το προπάνιο και το προπυλένιο. Λήφθηκαν ισόθερμοι προσρόφησης προπανίου και προπυλενίου σε θερμοκρασίες 298 K και 323 K, σε υψηλές πιέσεις.



Σχήμα 2.3.4. Ισόθερμοι προσρόφησης προπανίου και προπυλενίου σε υψηλές πιέσεις στους 298 K.



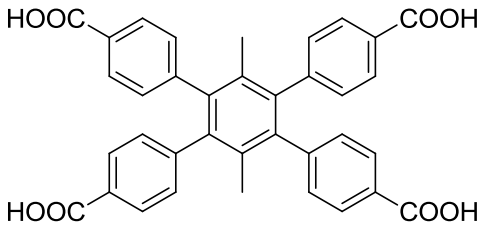
Σχήμα 2.3.5. Ισόθερμοι προσρόφησης προπανίου και προπυλενίου σε υψηλές πιέσεις στους 323 K.

2.4. Σύνθεση μέταλλο-οργανικού σκελετού βασισμένο στη μεταλλική πλειάδα $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$ και τον τετρατοπικό υποκαταστάτη H_4L1

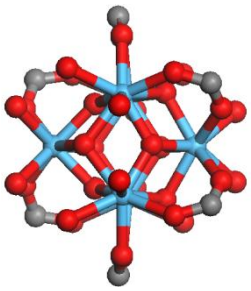
Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται και χαρακτηρίζεται η σύνθεση κι ο χαρακτηρισμός ενός καινούριου μέταλλο-οργανικού στερεού που εμφανίζει την σπάνια τοπολογία **she.**[1] Για την σύνθεση του MOF αυτού συνδυάστηκε ένας οργανικός υποκαταστάτης με τετράγωνη γεωμετρία με το τετραχλωριούχο άλας του αφνίου, παρουσία οξικού οξέος. Στην εισαγωγή αναλύθηκε εκτενώς η δράση και η σημασία του οξικού οξέος και των modulators γενικότερα στη σύνθεση μέταλλο-οργανικών στερεών που βασίζονται σε κατιόντα Zr^{4+} ή Hf^{4+}.

Η επιλογή του συγκεκριμένου υποκαστατάτη με τη συγκεκριμένη γεωμετρία κι ο συνδυασμός του με μεταλλικά κατιόντα Hf^{4+} έγινε με στόχο την σύνθεση μίας σπάνιας τοπολογίας εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι η εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Hf_6 εμφανίζει εύρος στην τοπολογία σύνδεσης και συνεπώς μια πληθώρα σχημάτων SBU. Ο συνδυασμός του συγκεκριμένου οργανικού υποκαταστάτη με την εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Hf_6, ενδέχεται να δώσει MOFs με έξι διαφορετικές τοπολογίες, ανάλογα τον αριθμό συναρμογής της μεταλλικής πλειάδας με τους υποκαταστάτες (**ftw**, **shp**, **csq**, **sqc**, **scu**, **she**). Η προσεκτική επιλογή της αναλογίας μετάλλου και υποκαταστάτη και η εύρεση της κατάλληλης ποσότητας του οξέος ρυθμίζει το ποια τοπολογία θα συντεθεί.[2]

Τέλος, ο υποκαταστάτης είναι τροποποιημένος με δύο μέθυλο ομάδες, οι οποίες έχει βρεθεί ότι σε συνδυασμό με την παρουσία των αρωματικών δακτυλίων, ενδέχεται να αυξήσουν την αλληλεπίδραση του πλέγματος με το CH_4.[3] Επιπλέον, η παρουσία των δύο μέθυλο ομάδων στις συγκεκριμένες θέσεις του υποκαταστάτη, προκαλούν λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, στρέψη στους τέσσερις δακτυλίους κι ως επακόλουθο αλλάζει η σχετική γωνία των καρβοξυλικών ομάδων.



Σχήμα 2.4.1. Δομή του οργανικού υποκαταστάτη 4',5'-bis(4-carboxyphenyl)-3',6'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylic acid (H_4L1)



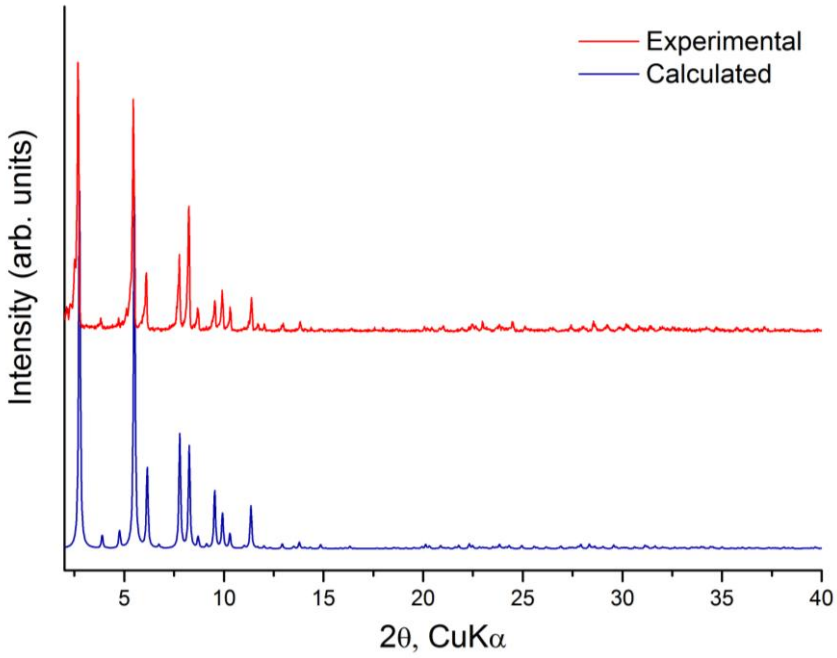
Σχήμα 2.4.2. Μεταλλική πλειάδα $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$. Μπλε σφαίρες: Hf, γκρι: C, κόκκινες: O.

Σύνθεση του $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6]_2L1_3$, ***4***

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 5.3 mg (0.009 mmol) του H_4L1 και 17 mg (0.054 mmol) $HfCl_4$ σε 4 ml DMF παρουσία 1.8 ml οξικού οξέος (glacial) και θερμαίνονται για 4d στους 120°C. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται κυβικά κρύσταλλα, τα οποία εκπλύθηκαν με DMF, για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

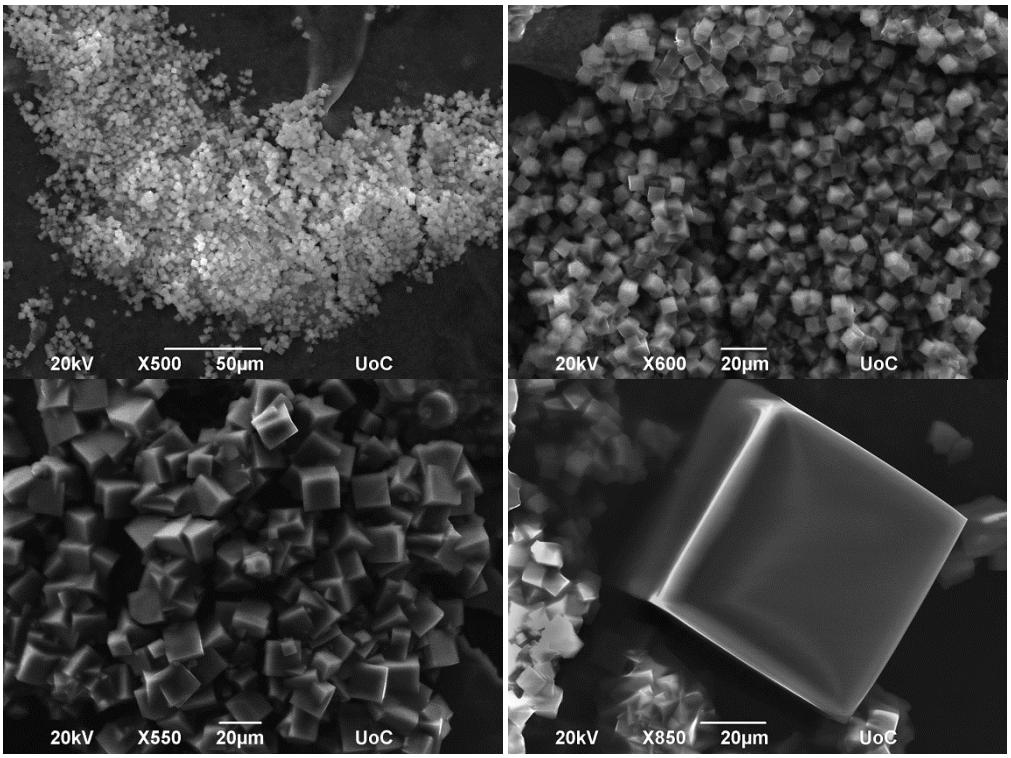
Δομικός χαρακτηρισμός

Τα κρύσταλλα που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης αλλά και σε μονοκρύσταλλο. Στο διάγραμμα που ακολουθεί συγκρίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του υλικού που απομονώθηκε με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.



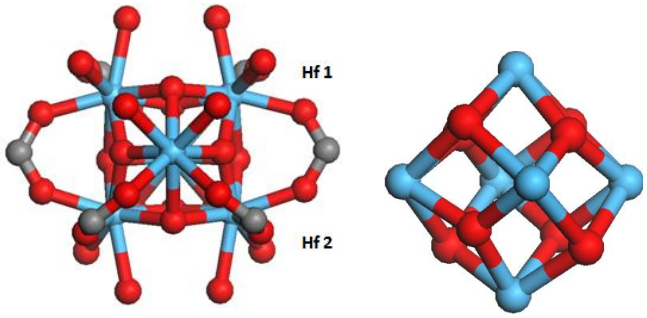
Σχήμα 2.4.3. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του **4** με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.

Η μορφολογία του υλικού μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Στο Σχήμα 2.4.4. φαίνεται το κυβικό σχήμα των κρυστάλλων.



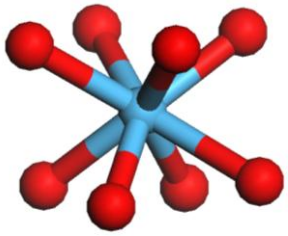
Σχήμα 2.4.4. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) των κρυστάλλων του **4**.

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο κυβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *Pm-3m*, με διαστάσεις a=b=c=32.0939 Å, α=β=γ=90^{o}. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από έξι κατιόντα Hf^{4+}, τα οποία εντοπίζονται στις κορυφές ενός παραμορφωμένου οκταέδρου. Υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κατιόντα Hf^{4+} τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 2.4.5.



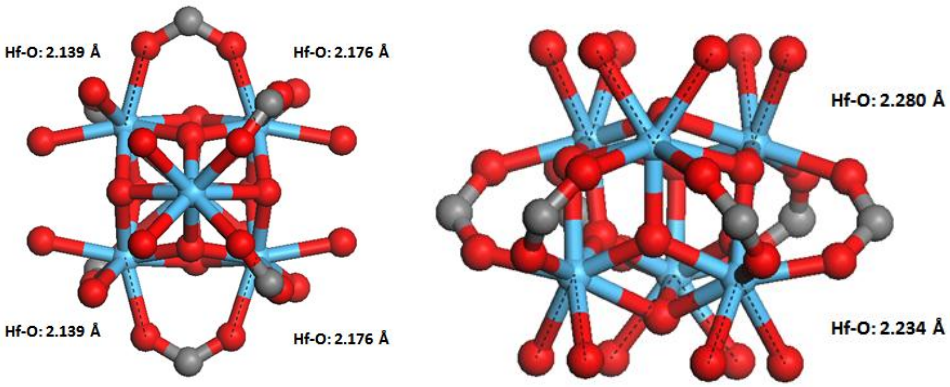
Σχήμα 2.4.5. Απεικόνιση της μεταλλική πλειάδας και των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων κατιόντων Hf^{4+}(Αριστερά). Παραμορφωμένη οκταεδρική διευθέτηση των κατιόντων Hf^{4+} (δεξιά). Μπλε σφαίρες: Hf, γκρι: C, κόκκινες: O.

Κάθε κατιόν Hf^{4+} έχει αριθμό συναρμογής οχτώ σχηματίζοντας παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης γύρω του από τα οχτώ άτομα οξυγόνου.



Σχήμα 2.4.6. Παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία ένταξης γύρω από το κατιόν Hf^{4+}.

Στο Σχήμα 2.4.7. φαίνονται οι αποστάσεις των οξυγόνων των καρβοξυλικών με τα κατιόντα Hf^{4+} κι οι αποστάσεις μεταξύ των κατιόντων Hf^{4+} και των δώδεκα τερματικών οξυγόνων.



Σχήμα 2.4.7. Αποστάσεις των οξυγόνων των καρβοξυλικών με τα κατιόντα Hf^{4+}(αριστερά). Αποστάσεις των τερματικών οξυγόνων με τα κατιόντα Hf^{4+} (δεξιά). Μπλε σφαίρες: Hf, γκρι: C, κόκκινες: O.

Υπολογισμός του σθένους των γεφυρωτικών οξυγόνων μέσω της εξίσωσης Bond Valence Sum (BVS)

Προκειμένου να βρεθεί η φύση των γεφυρωτικών οξυγόνων (μ_3-O^{2-} ή μ_3-OH^-) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Bond Valence Sum:

$$s = \left({}^{r}/_{r_0}\right)^{-N}$$

Όπου *s* είναι το σθένος του δεσμού, *r* είναι η απόσταση του δεσμού και r_0 και *N* είναι εμπειρικά υπολογισμένοι παράμετροι.[4] Ως r_0 χρησιμοποιήθηκε η τιμή 1.950 κι ως N η τιμή 6.[5] Στον Πίνακα 2.4.1 φαίνονται τα τέσσερα διαφορετικά ζεύγη αποστάσεων μεταξύ των γεφυρωτικών οξυγόνων και του κατιόντων Hf^{4+}, καθώς κι η

οξειδωτική βαθμίδα του γεφυρωτικού οξυγόνου που προκύπτει από τον υπολογισμό BVS.

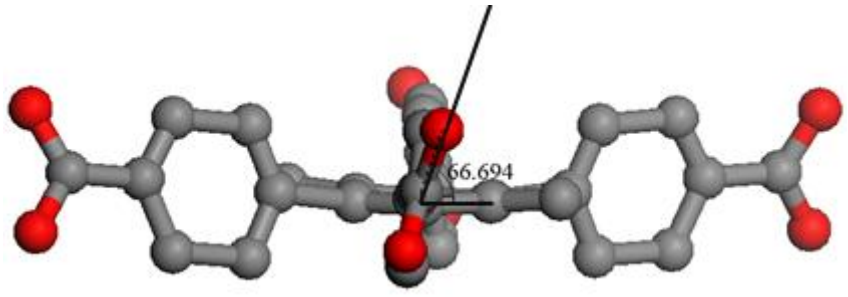
	d(O-Hf1)	d(O-Hf2)	d(O-Hf3)	O (ox. state)	μ_3-OH^- / μ_3-O^{2-}
(3x)	2.038	2.027	2.027	2.352	μ_3-O^{2-}
(3x)	2.316	2.130	2.130	1.534	μ_3-OH^-
	2.086	2.086	2.086	2.002	μ_3-O^{2-}
	2.179	2.179	2.179	1.541	μ_3-OH^-

Πίνακας 2.4.1. Αποστάσεις μεταξύ γεφυρωτικών οξυγόνων και κατιόντων Hf^{4+} κι ο υπολογισμός της οξειδωτική βαθμίδας του οξυγόνου που προέκυψε από τον υπολογισμό BVS.

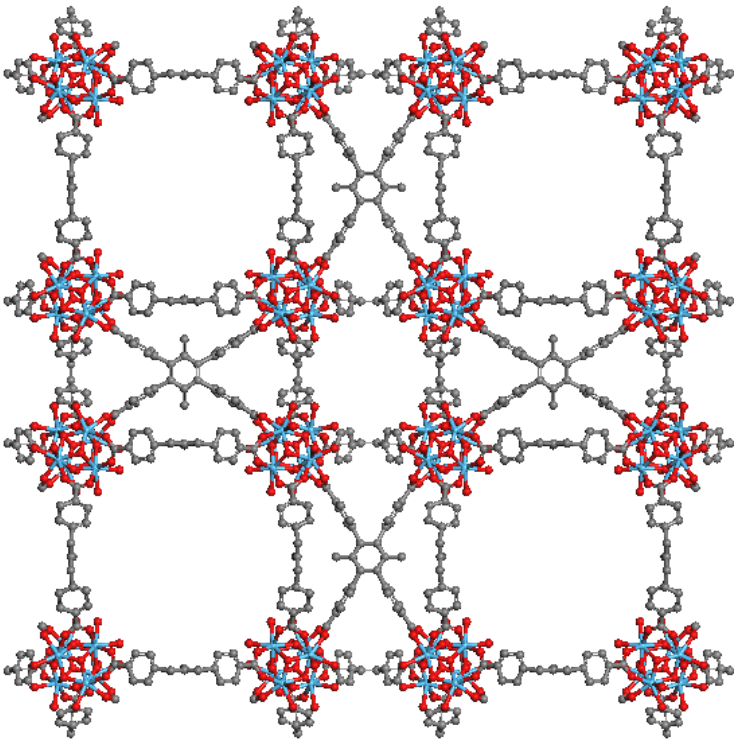
Οι τιμές των αποτελεσμάτων του υπολογισμού BVS για την εύρεση του φορτίου του γεφυρωτικού οξυγόνου που βρίσκονται κοντά στο 2 αντιστοιχούν σε μ_3-O^{2-}. Ωστόσο, οι τιμές που βρίσκονται κοντά στο 1.5 δεν δίνουν σαφή εικόνα για την φύση της γεφυρωτικής ομάδας. Πιθανόν, αυτές οι ομάδες να είναι μ_3-OH^-. Συνεπώς, υπάρχουν τέσσερις γεφυρωτικές όξο-ομάδες (μ_3-O^{2-}) και τέσσερις γεφυρωτικές υδρόξο-ομάδες (μ_3-OH^-).

Κάθε υποκαταστάτης H_4L1 συνδέεται με τέσσερις μεταλλικές πλειάδες $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$ και κάθε μεταλλική πλειάδα συνδέεται με έξι υποκαταστάτες H_4L1. Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6]_2L1_3$.

Στο Σχήμα 2.4.8. φαίνεται η παραμόρφωση του υποκαταστάτη έτσι ώστε να ενωθεί με τις τέσσερις διαφορετικές μεταλλικές πλειάδες. Η δίεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της καρβοξυλικής ομάδας με το κεντρικό βενζολικό δακτύλιο είναι ~67^o.



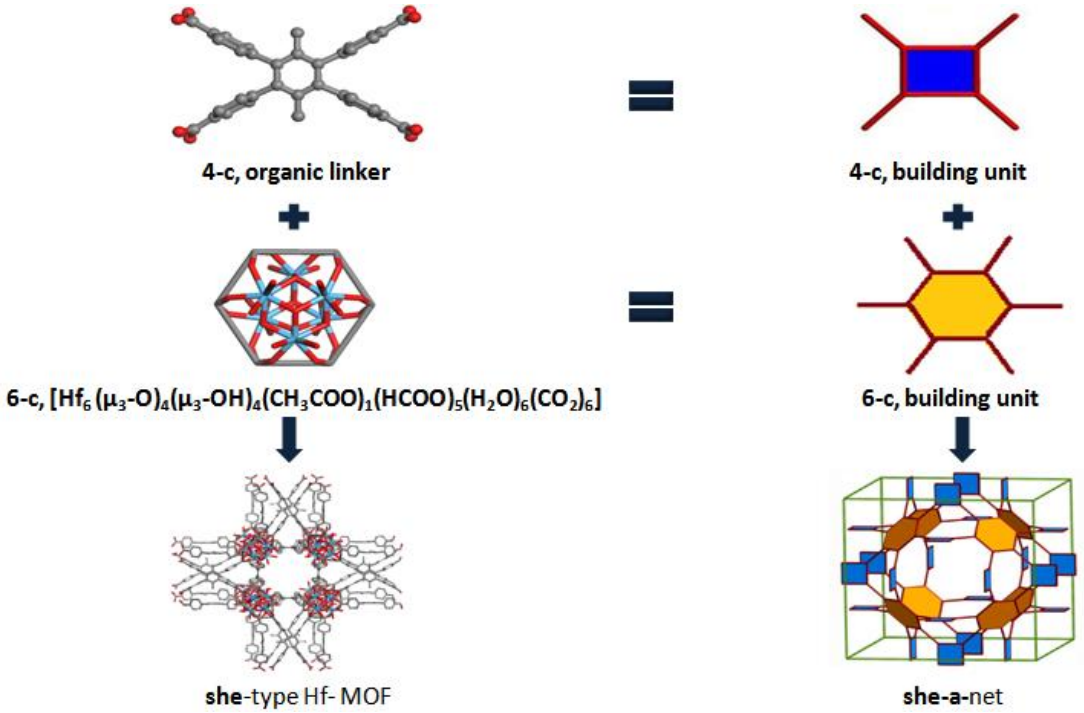
Σχήμα 2.4.8. Σχηματική απεικόνιση του υποκαταστάτη. Η δίεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της καρβοξυλικής ομάδας με τον κεντρικό βενζολικό δακτύλιο είναι ~67^o.



Σχήμα 2.4.9. Μέρος της δομής **4**, κοιτάζοντας κατά μήκος του άξονα a. Μπλε σφαίρες: Hf, γκρι: C, κόκκινες: O.

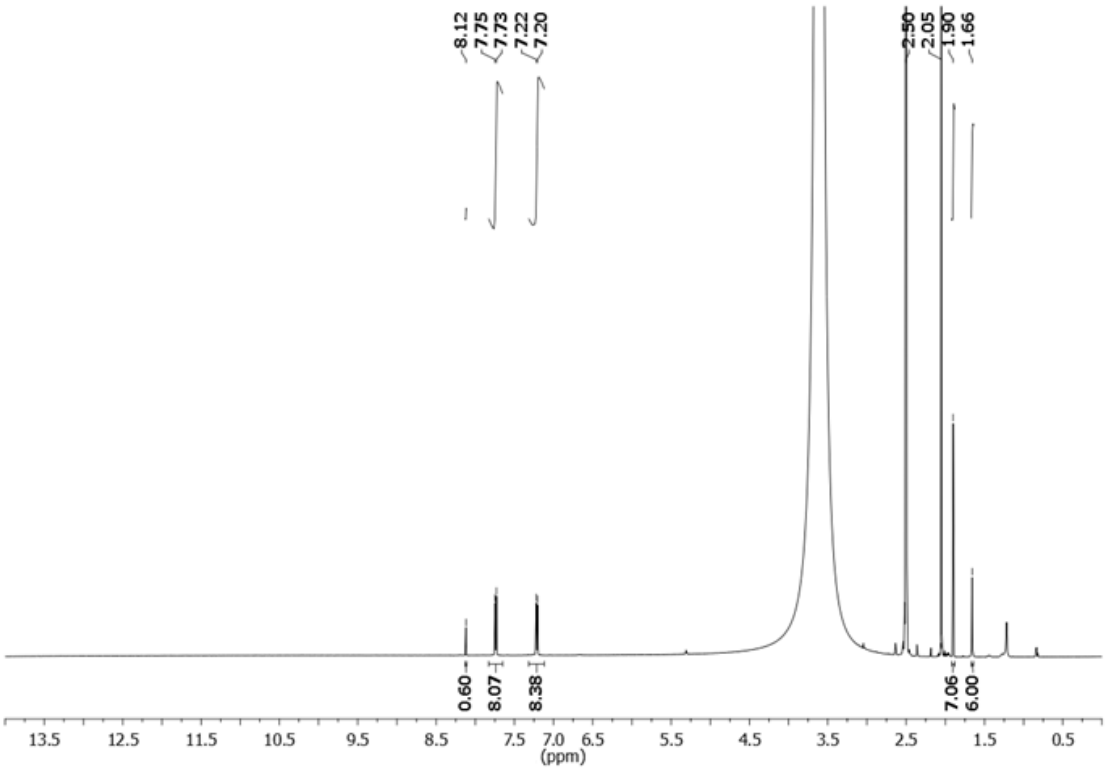
Παρατηρώντας την δομή του υλικού, φαίνεται ότι σχηματίζεται ένα 3-D ανοιχτό πλέγμα.

Το υλικό παρουσιάζει την τοπολογία **she** (square hexagon) η οποία για να προκύψει απαιτείται ο συνδυασμός μίας δομικής μονάδας με τετραγωνική γεωμετρία σύνδεσης ενώ η άλλη θα πρέπει να έχει τη εξαγωνική γεωμετρία σύνδεσης. Στην προκειμένη περίπτωση συνδυάζεται ο τετράγωνος υποκαταστάτης με τη 6-c, μεταλλική πλειάδα του Hf_6.



Σχήμα 2.4.10. Συνδυασμός της μεταλλικής πλειάδας $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6(COO)_6]$ με τον τετρατοπικό υποκαταστάτη H_4L1 , με εξαγωνική γεωμετρία και τετράγωνη γεωμετρία αντίστοιχα, οδηγεί στον σχηματισμό του **4** με τοπολογία **she.**

Φασματοσκοπία ^{1} H NMR



Σχήμα 2.4.11. Φάσμα ^{1}H NMR του **4** σε σύστημα διαλυτών DMSO/HF.

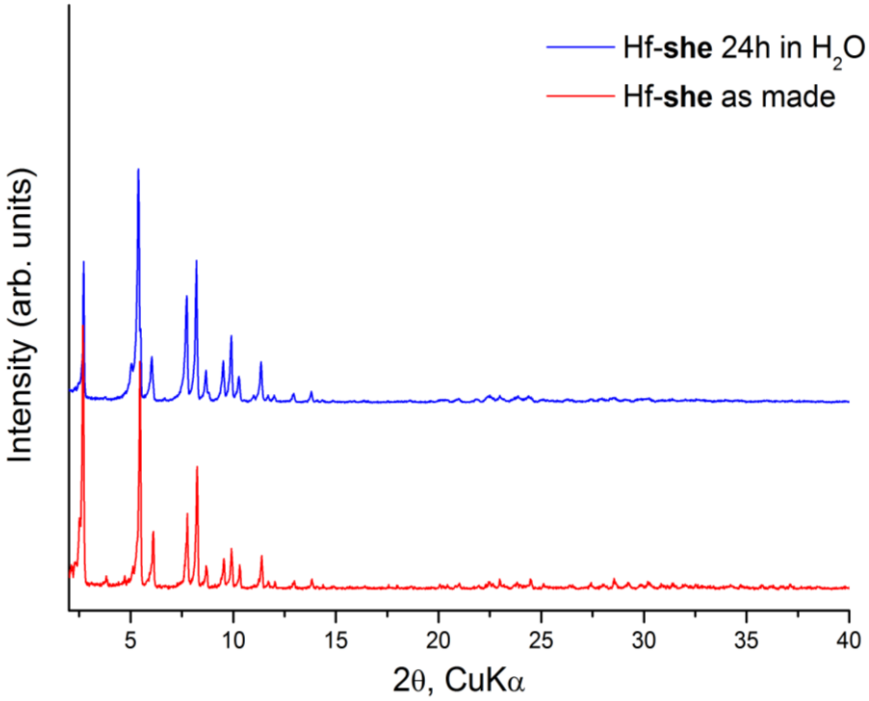
Λήφθηκε ^{1}H NMR σε δείγμα του υλικού όπως αυτό συντέθηκε εφόσον εκπλύθηκε εκτενώς για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν σε σύστημα διαλυτών DMSO/HF. Ο διαλύτης σύνθεσης, DMF, στη συνέχεια απομακρύνθηκε από τους πόρους χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το MeCN.

Όπως φαίνεται στο φάσμα, υπάρχουν οξικό οξύ (1.9 ppm) καθώς και φορμικό οξύ (8.12 ppm) τα οποία προέρχονται από την πρωτονίωση των οξικών ανιόντων και των φορμικών ανιόντων, λόγω του HF οξέος που υπάρχει στο διάλυμα. Τα οξικά ανιόντα προέρχονται από το οξικό οξύ το οποίο χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής στην σύνθεση του **4** ενώ τα φορμικά ανιόντα προέρχονται από την θερμική διάσπαση του DMF στις όξινες συνθήκες που επικρατούν κατά την σύνθεση.

Κάνοντας τις ολοκληρώσεις των κορυφών του υποκαταστάτη καθώς και των οξικών και φορμικών ανιόντων, προκύπτει η αναλογία L1/CH_3COOH=0.425 κι η αναλογία L1/HCOOH=1.64. Συνεπώς σε κάθε μεταλλική πλειάδα το ένα από τα δώδεκα τερματικά οξυγόνα προέρχονται από οξικά ανιόντα, ενώ τα πέντε προέρχονται από φορμικά ανιόντα. Τα υπόλοιπα έξι είναι τερματικά μόρια H_2O. Ο χημικός τύπος του **4** που προκύπτει είναι $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6]_2L1_3$

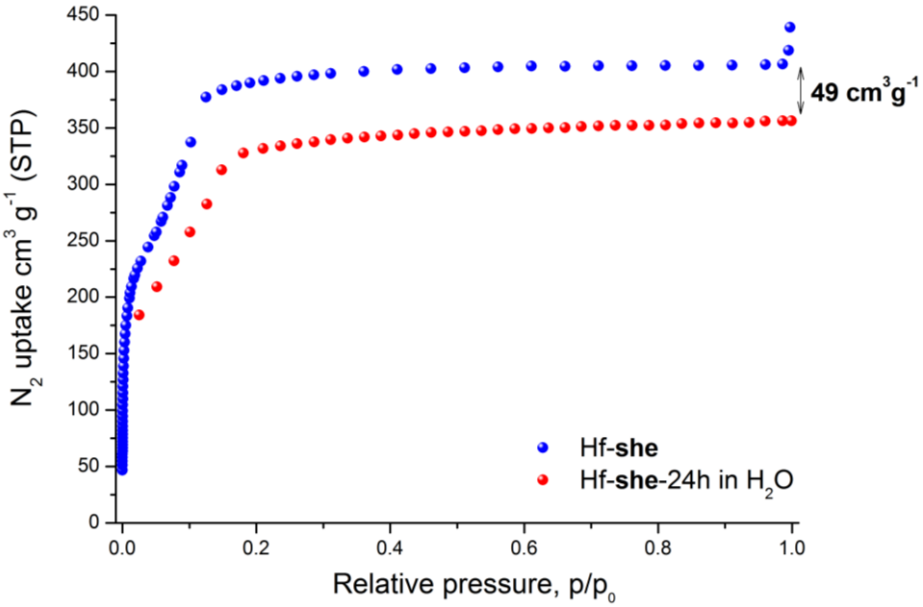
Σταθερότητα στο H_2O

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η σταθερότητα του υλικού στο νερό με πείραμα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης. Μία ποσότητα του υλικού στο οποίο είχε απομακρυνθεί το DMF από τους πόρους του, τοποθετήθηκε σε νερό για 24h. Στο Σχήμα 2.4.12. φαίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ του υλικού που βρισκόταν σε νερό, το οποίο συγκρίνεται με το πειραματικό διάγραμμα του υλικού όπως αυτό συντέθηκε. Όπως είναι εμφανές, το υλικό είναι σταθερό σε νερό, το οποίο αποτελεί σημαντικό αποτέλεσμα λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των δεσμών των μέταλλο-οργανικών στερεών. Να σημειωθεί ότι ο έλεγχος σταθερότητας στο νερό με περίθλαση ακτινών-Χ είναι μία πρώτη ένδειξη για την σταθερότητα, καθώς μέρος του υλικού ενδέχεται να έχει καταστραφεί ενώ το υπόλοιπο παρέμεινε κρυσταλλικό.



Σχήμα 2.4.12. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του υλικού το οποίο έμεινε 24h στο H_2O, με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.

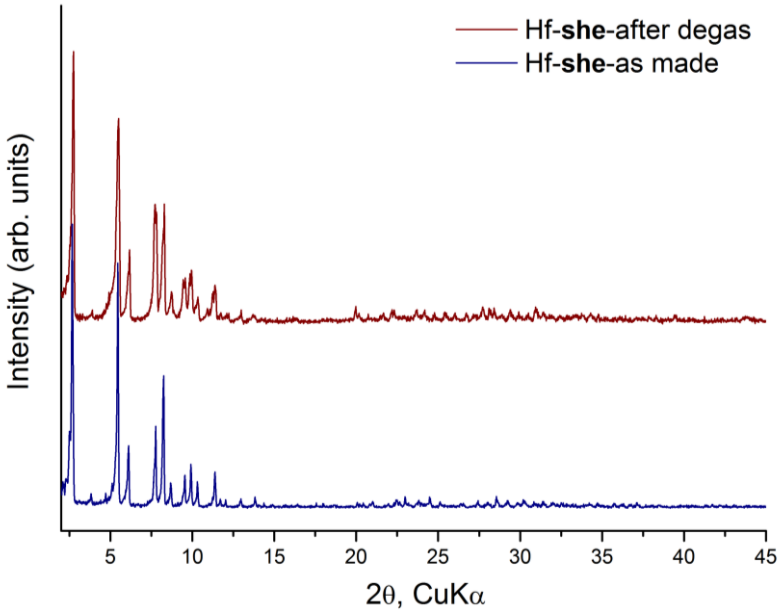
Προκειμένου να ελεγχθεί «ποσοτικά» η σταθερότητα του **4** στο νερό, μία ποσότητα αυτού στο οποίο και πάλι είχε απομακρυνθεί το DMF από τους πόρους, τοποθετήθηκε στο νερό για 24h. Στην συνέχεια το νερό ανταλλάχθηκε με MeCN και το **4** ενεργοποιήθηκε. Στο Σχήμα 2.4.13. φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης N_2 στους 77 K του πλήρους ενεργοποιημένου δείγματος και αυτού που τοποθετήθηκε στο νερό. Παρατηρείται μία μείωση στην χωρητικότητα N_2 στους 77K της τάξεως των 49 $cm^3\ g^{-1}$, ενώ ο όγκος των πόρων του πλήρους ενεργοποιημένου είναι 0.6 $cm^3\ g^{-1}$ ενώ αυτού που τοποθετήθηκε σε νερό είναι 0.55 $cm^3 g^{-1}$ σε μερική πίεση 0.98.



Σχήμα 2.4.13. Ισόθερμος προσρόφησης N_2 στους 77K του **4** και του **4** το οποίο παρέμεινε στο H_2O για 24h.

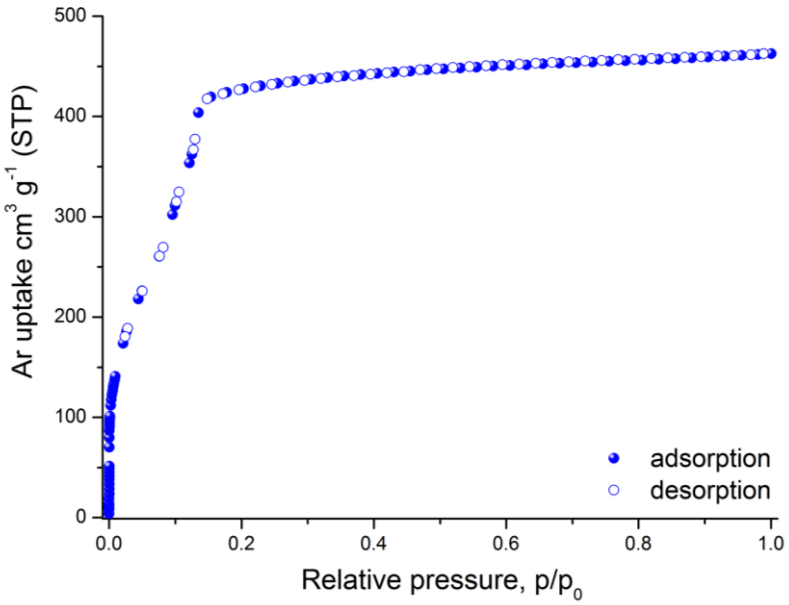
Μελέτη ιδιοτήτων

Η ενεργοποίηση του **4** έγινε επιτυχής με κατεργασία του στερεού σε διάλυμα DMF/HCl για την μετατροπή των οξικών ανιόντων σε φορμικά ανιόντα και στην συνέχεια ο διαλύτης σύνθεσης DMF ανταλλάχθηκε με MeCN. Το MeCN απομακρύνθηκε υπό κενό για 18h.

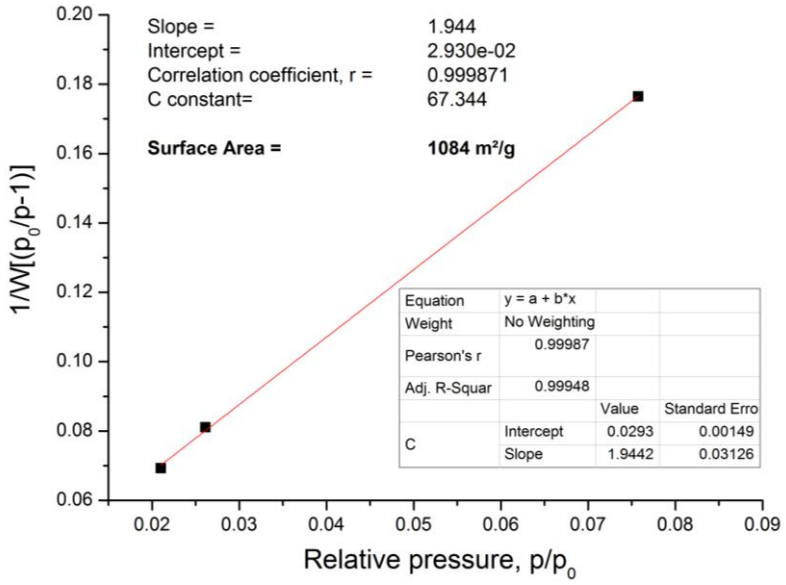


Σχήμα 2.4.14. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ του **4** όπως αυτό συντέθηκε με το διάγραμμα του **4** μετά την απομάκρυνση του διαλύτη.

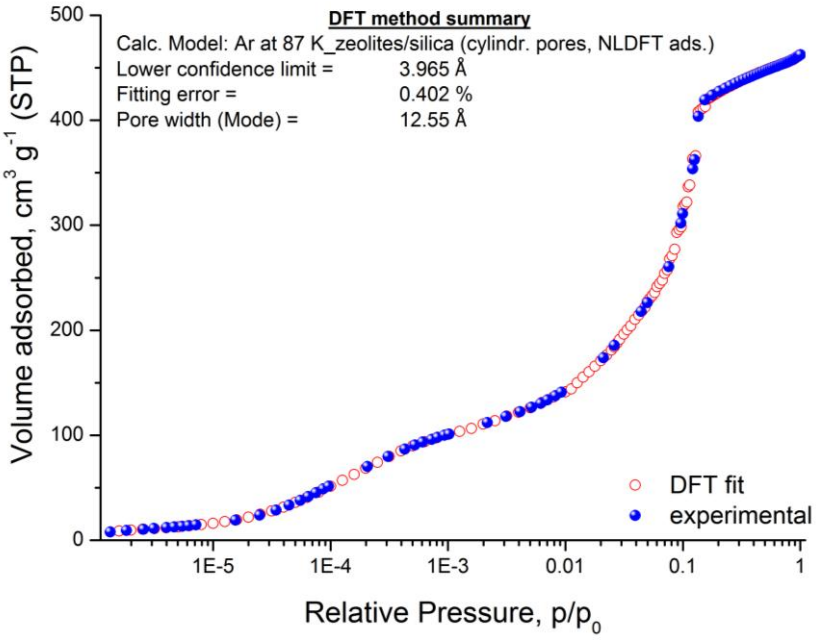
Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **4** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Ο όγκος των πόρων είναι 0.6 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.98, τιμή αρκετά κοντά στην θεωρητική τιμή 0.8 cm^3g^{-1} η οποία προέκυψε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η επιφάνεια BET είναι 1084 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή μεγέθους πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης έδειξε δύο στενές κορυφές στα 5.8 Å και 23.9 Å.



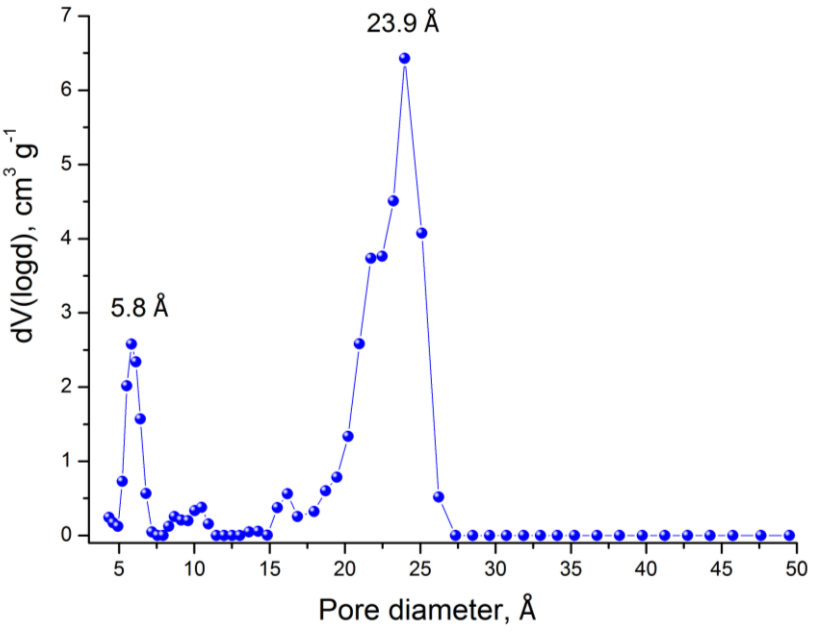
Σχήμα 2.4.15. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87 K του **4**.



Σχήμα 2.4.16. BET διάγραμμα για το **4** το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87 K.



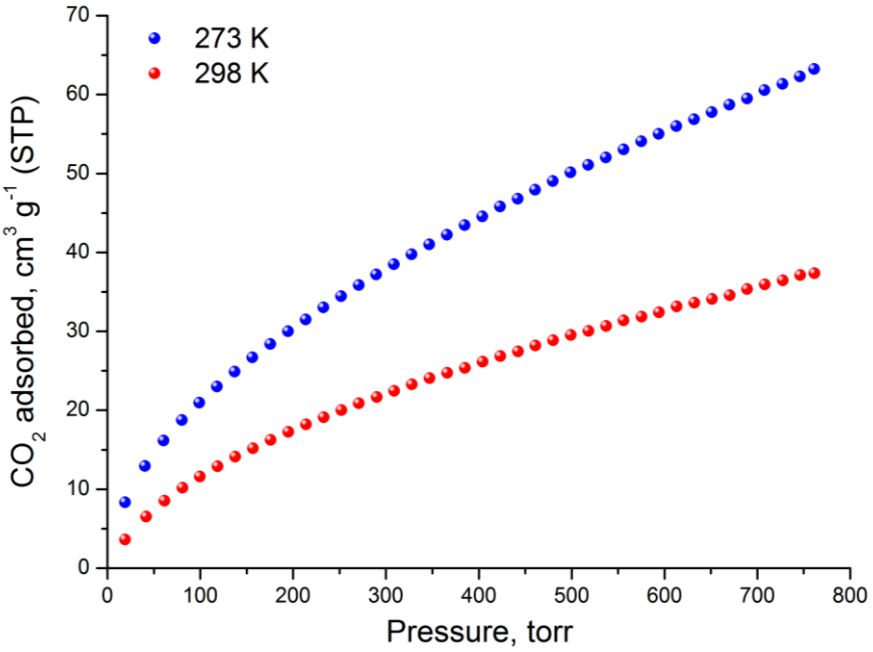
Σχήμα 2.4.17. Ισόθερμος Ar του **4** στους 87 K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από τη προσαρμογή NLDFT.



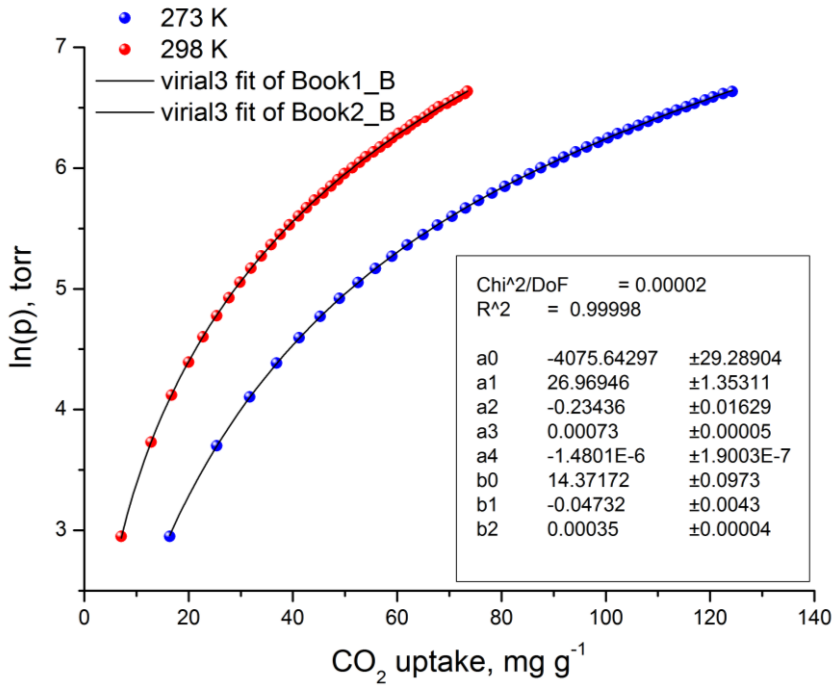
Σχήμα 2.4.18. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **4** ως προς το αέριο CO_2, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K από όπου υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης $Q_{st,}$ η οποία έχει τιμή 34 kJ mol^{-1}. Στην βιβλιογραφία δεν έχουν μελετηθεί οι προσροφητικές ιδιότητες του MOF ως προς το CO_2 με την ίδια τοπολογία, αλλά ούτε για τα MOF γενικά με τις ίδιες δομικές μονάδες (μεταλλικές

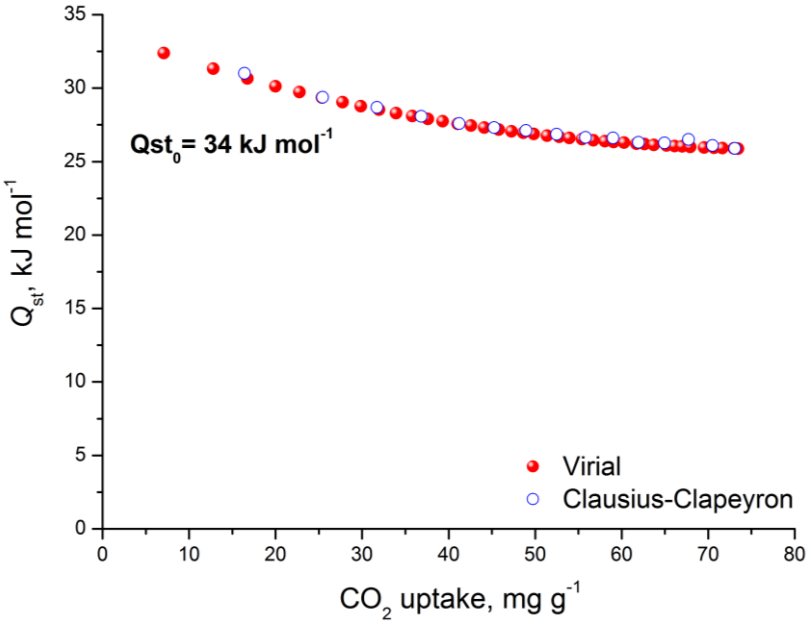
πλειάδες Zr_6/Hf_6 και τετρατοπικό υποκαταστάτη με τετράγωνη γεωμετρία) αλλά διαφορετική τοπολογία.



Σχήμα 2.4.19. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

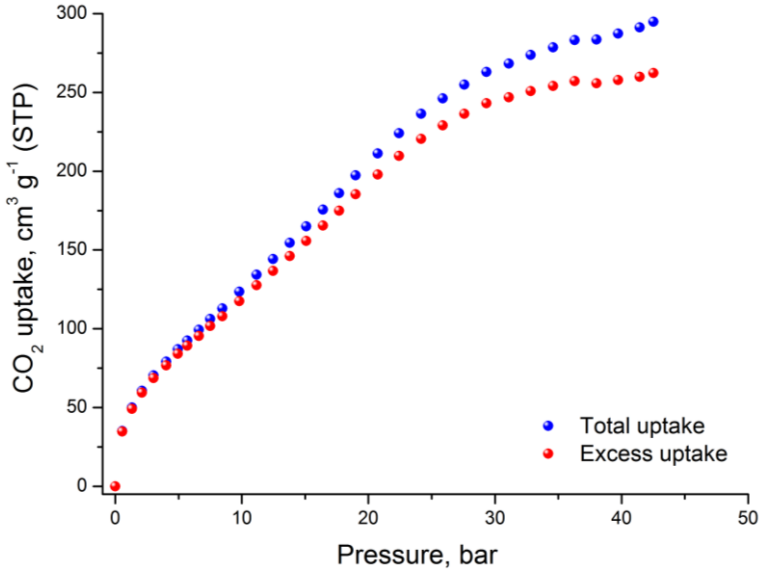


Σχήμα 2.4.20. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **4** του CO_2 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



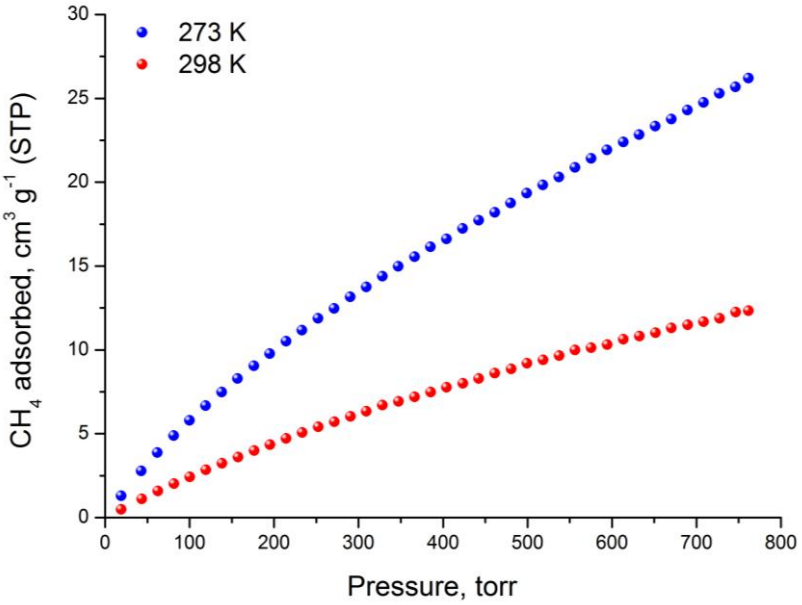
Σχήμα 2.4.21. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **4**.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση του CO_2 σε υψηλές πιέσεις στην θερμοκρασία 298 K, από όπου προέκυψε ότι η τιμή της ολικής και «excess» χωρητικότητας είναι 294.9 cm^3 g^{-1} (0.58 g g^{-1}) και 262.4 cm^{3}g^{-1} (0.52 g g^{-1}) αντίστοιχα, σε πίεση 42.5 bar.

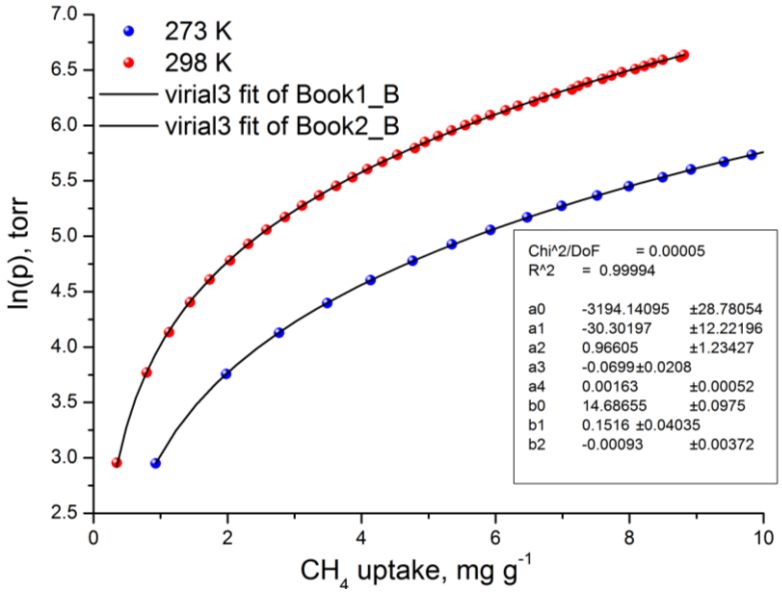


Σχήμα 2.4.22. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 σε υψηλές πιέσεις στους 298 K.

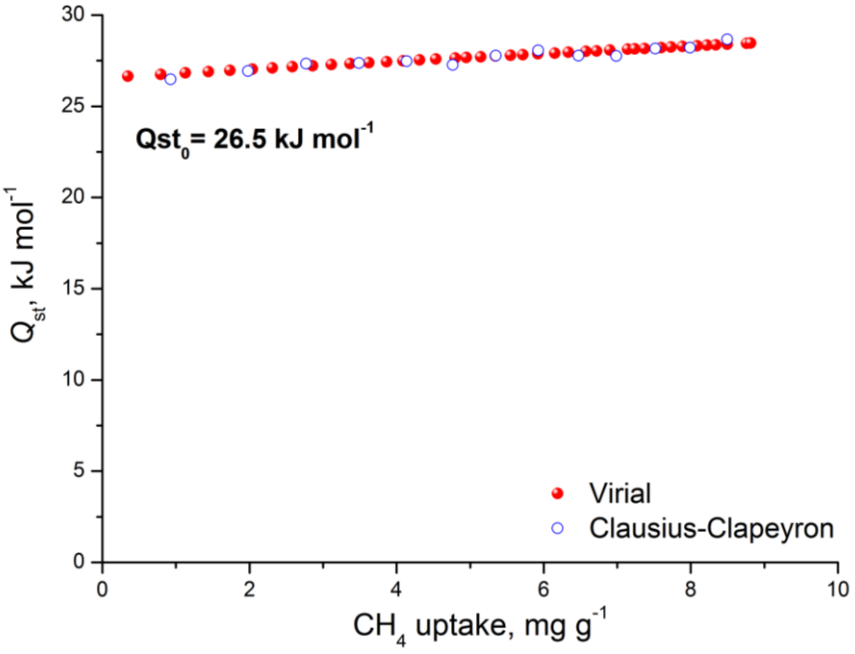
Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CH_4 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0 , η οποία έχει τιμή 26.5 kJ mol^{-1}. Όπως και στην περίπτωση του CO_2 δεν υπάρχει μελέτη προσρόφησης του CH_4 σε ανάλογα MOF στην βιβλιογραφία σε χαμηλές πιέσεις.



Σχήμα 2.4.23. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

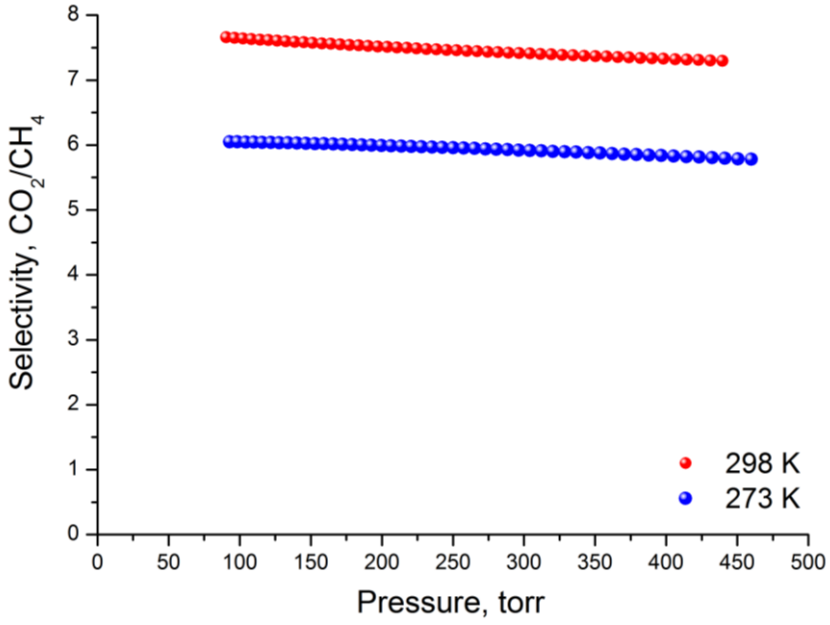


Σχήμα 2.4.24. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **4** του CH_4 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.4.25. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **4**.

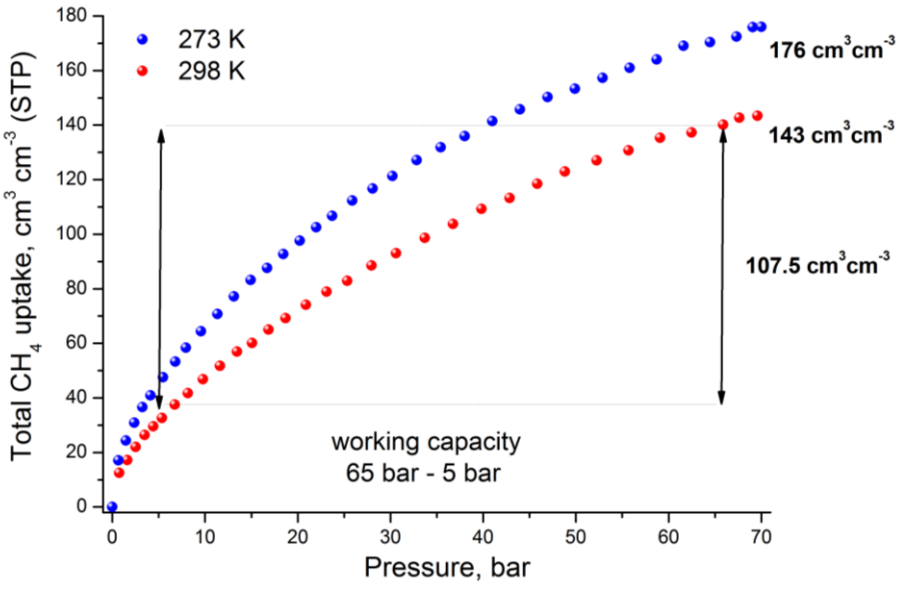
Επιπλέον υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα του CO_2/CH_4 χρησιμοποιώντας το μοντέλο IAST η οποία έχει τιμή στους 298K/273K, 7.6/6. Δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία διαθέσιμες τιμές εκλεκτικότητας CO_2/CH_4, για MOFs παρόμοιας φύσης.



Σχήμα 2.4.26. Εκλεκτικότητα του CO_2 έναντι του CH_4 στους 298 K και 273 K, για το **4**, όπως υπολογίστηκε από την IAST για ένα μοριακό μείγμα 5/95 CO_2/CH_4.

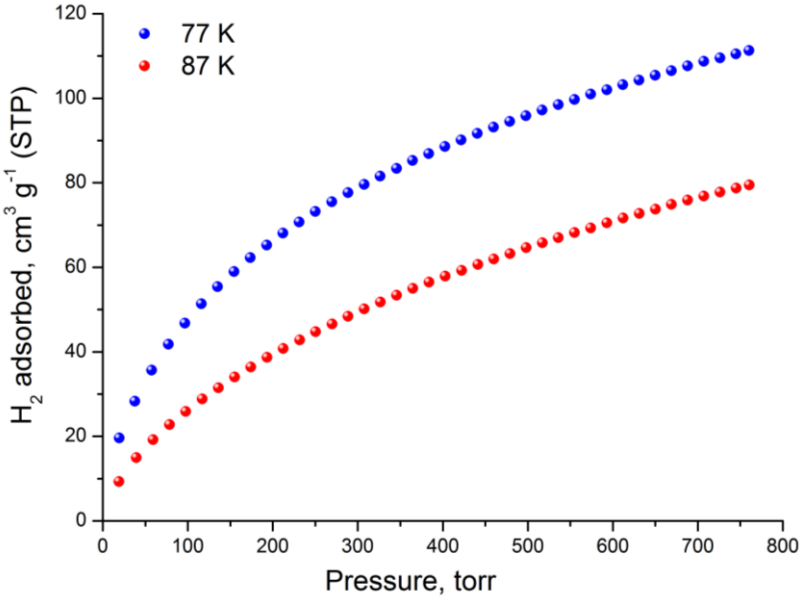
Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση του CH_4 σε υψηλές πιέσεις στην θερμοκρασία 273 K και 298 K, από όπου προέκυψε ότι η τιμή της ολικής

ογκομετρικής χωρητικότητας είναι 175.7 cm^3cm^{-3} (0.14g g^{-1}) και 142.6 cm^3cm^{-3} (0.11g g^{-1}) αντίστοιχα, σε πίεση 70 bar. Η τιμή του «working capacity» που προέκυψε μεταξύ των πιέσεων 5 και 65 bar είναι 119.8 cm^3g^{-1} , 107.4 cm^3cm^{-3} σε θερμοκρασία 298 K. Για λόγους σύγκρισης, υπολογίστηκε η ολική ογκομετρική χωρητικότητα του **4** η οποία είναι 103.8 cm^3cm^{-3} σε πίεση 35 bar και θερμοκρασία 298 K, τιμή σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη του Zr-**pbz**-MOF, του οποίου είναι 140 cm^3cm^{-3}. Το συγκεκριμένο υλικό επιλέχθηκε καθώς ενώ έχει διαφορετική τοπολογία με το **4**, έχουν και τα δύο την ίδια μεταλλική πλειάδα, ενώ παράλληλα εμφανίζει από τις καλύτερες αποδόσεις στην αποθήκευση CH_4. Υπολογίστηκε επίσης το «working capacity» που προέκυψε μεταξύ των πιέσεων 5 και 35 bar σε θερμοκρασία 298 K του **4** το οποίο είναι 71 cm^3cm^{-3} τιμή αισθητά χαμηλότερη του Zr-**pbz**-MOF του οποίου η αντίστοιχη τιμή είναι 110 cm^3cm^{-3}.[6]

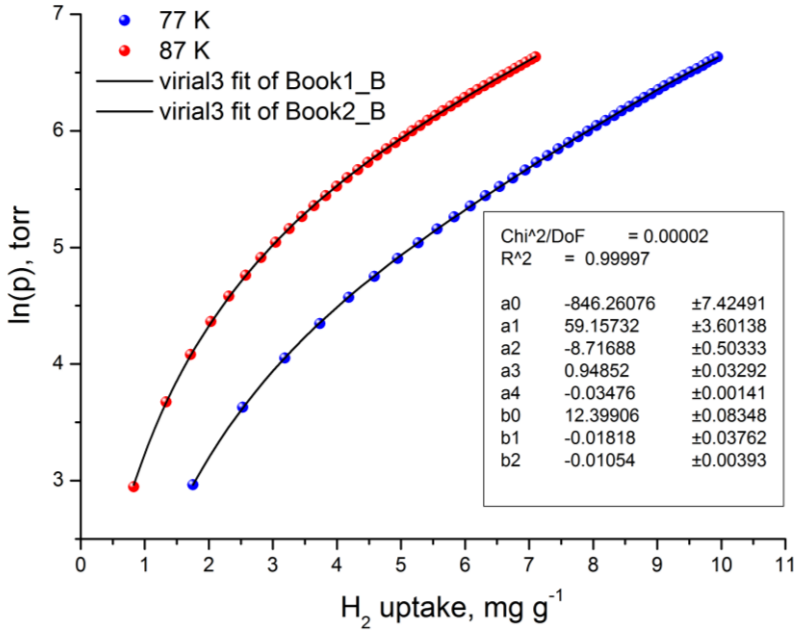


Σχήμα 2.4.27. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 σε υψηλές πιέσεις στους 273 K και 298 K.

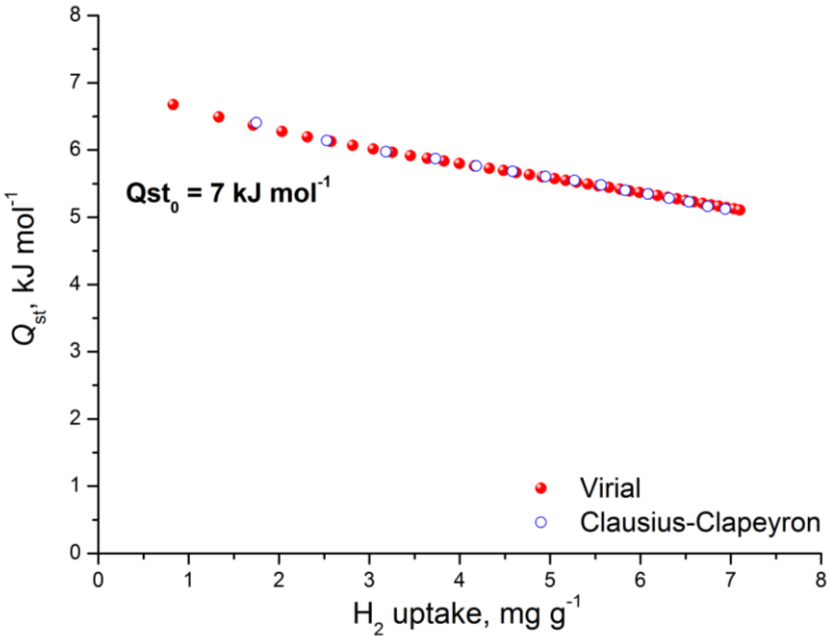
Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του H_2 στους 77 K και 87 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης Q_{st}^0 σε μηδενική κάλυψη , η οποία έχει τιμή 7 kJ mol^{-1}. Η τιμή αυτή είναι ίδια με την αντίστοιχη τιμή του PCN-225 η οποία είναι 7 kJ mol^{-1}, ενός MOF με τοπολογία σύνδεσης (4,8)-c, κατά την οποία συνδυάζεται ένας τετράγωνος υποκαταστάτης (H_4TCPP) και η μεταλλική πλειάδα του Zr_6 με σχήμα κύβου (οι άνθρακες της καρβοξυλομάδας πάνω στη μεταλλική πλειάδα σχηματίζουν κύβο). Η τοπολογία του PCN-225 είναι η **sqc**.[7] Δεν υπάρχουν δεδομένα προσρόφησης για το αέριο του H_2 στο ανάλογο MOF με τη **she** τοπολογία.



Σχήμα 2.4.28. Ισόθερμοι προσρόφησης H_2 στις θερμοκρασίες 77 K και 87 K.

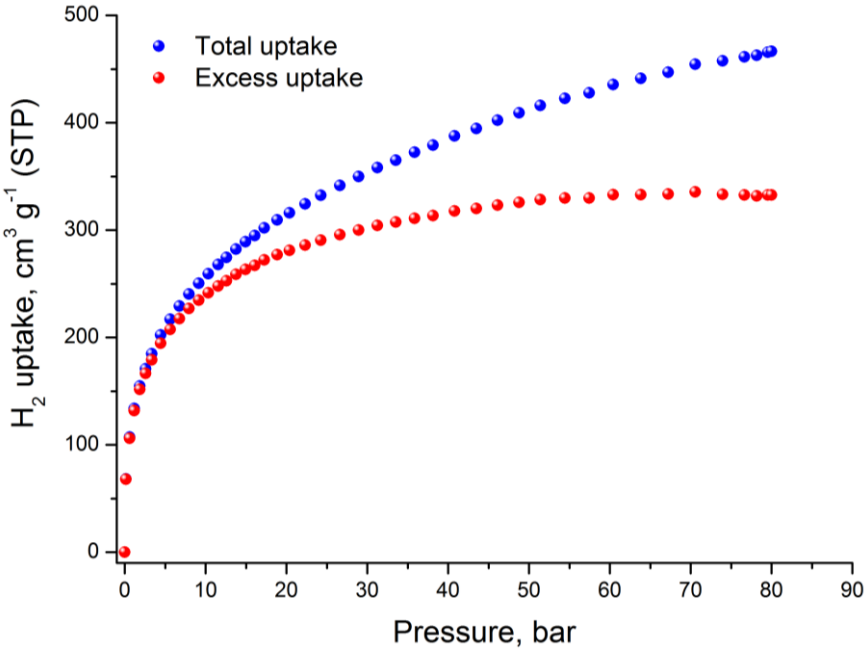


Σχήμα 2.4.29. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **4** του H_2 στους 77 K και 87 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.4.30. Ενθαλπία προσρόφησης H_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **4**.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση του H_2 σε υψηλές πιέσεις στην θερμοκρασία 77 K, από όπου προέκυψε ότι η τιμή της ολικής και «excess» χωρητικότητας είναι 466.4 cm^3g^{-1}, 0.042g g^{-1}, 418.24 cm^3cm^{-3} και 332.8 cm^3g^{-1}, 0.030g g^{-1}, 298 cm^3cm^{-3} αντίστοιχα, σε πίεση 80 bar.



Σχήμα 2.4.31. Ισόθερμοι προσρόφησης H_2 σε υψηλές πιέσεις στους 77 K.

[1] Feng, D.; Chung, W. C.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Jiang, H. L.; Chen, Y. P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 17105

[2] Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L.-H.; Rutledge, W.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (8), 2327.

[3] He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5657.

[4] Brown, I. D.; D.Altermatt. *Acta. Cryst.* **1985**, B41, 244.

[5] O' Keeffe, M *et al., Structures and bonding in crystals II,* ACADEMIC PRESS, INC, New York, 1981

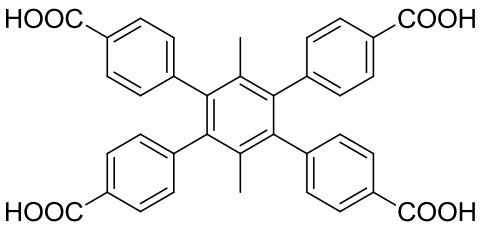
[6] Alezi, D.; Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Shkurenko, A.; Adil, K.; Belmabkhout,Y.;O'Keeffe,M.; Eddaoudi, M.; Trikalitis, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (39), 12767.

[7] Jiang, H.-L.; Feng, D.; Wang, K.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Chen, Y.-P.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13934.

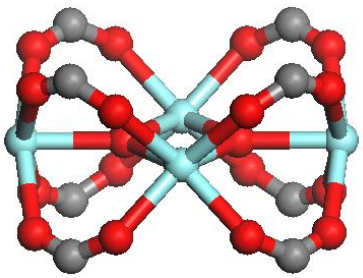
2.5. Σύνθεση μέταλλο-οργανικού σκελετού βασισμένο στη μεταλλική πλειάδα $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$ και τον τετρατοπικό υποκαταστάτη H_4L1.

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η σύνθεση κι ο χαρακτηρισμός ενός καινούριου μέταλλο-οργανικού στερεού με την τοπολογία **csq**. Για την σύνθεση του MOF αυτού συνδυάστηκε ένας οργανικός υποκαταστάτης με τετράγωνη γεωμετρία με το νιτρικό άλας του Y παρουσία οξικού και 2-φθοροβενζοϊκού οξέος.

Η επιλογή του συγκεκριμένου υποκαστατάτη με τη συγκεκριμένη γεωμετρία κι ο συνδυασμός του με μεταλλικά κατιόντα Y^{3+}, τα οποία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σχηματίζουν ένα μεγάλο εύρος πολυπυρηνικών SBUs με διαφορετικές γεωμετρίες και συνδεσιμότητες.[1] Από τον συνδυασμό τους τελικά προκύπτει ένα μέταλλο-οργανικό στερεό με την τοπολογία **csq**, όπου συνδυάζεται η τετραπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Y με συνδεσιμότητα οχτώ και γεωμετρίας κυβοειδούς με τον οργανικό υποκαταστάτη τετραγωνικής γεωμετρίας.



Σχήμα 2.5.1. Δομή του οργανικού υποκαταστάτη 4',5'-bis(4-carboxyphenyl)-3',6'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylic acid (H_4L1).



Σχήμα 2.5.2. Μεταλλική πλειάδα $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$. Μπλε σφαίρες: Y, γκρι: C, κόκκινες: O.

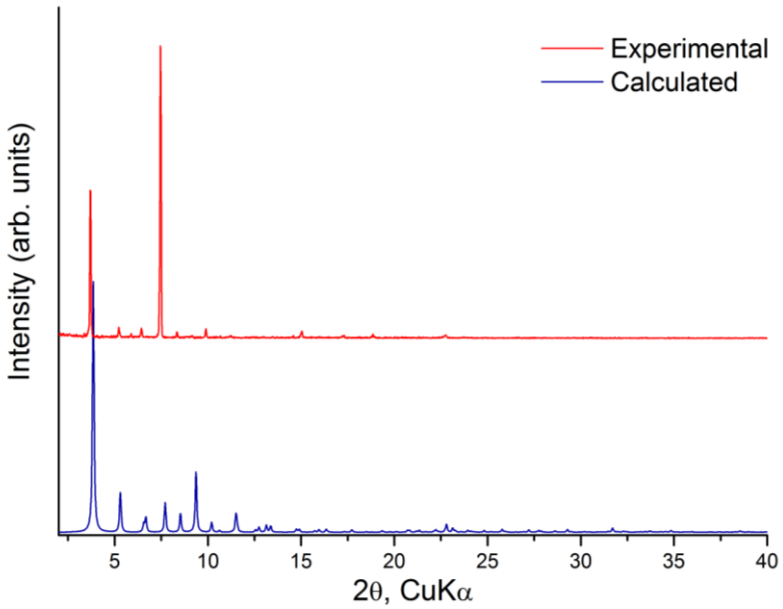
Σύνθεση του $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(L1)_2]$, **5**

Σε φιαλίδιο των 20 ml διαλύονται 5.3 mg (0.009 mmol) του H_4L1 και 13 mg (0.034 mmol) $Y(NO_3)_3 6H_2O$ σε 3 ml DMF παρουσία 0.75 ml οξικού οξέος (glacial) και 600 mg (4.282 mmmol) 2-φθοροβενζοϊκού οξέος και θερμαίνονται για 2d στους 120^{o}C. Κατά το χρονικό διάστημα αυτό καταβυθίζονται εξαγωνικά ραβδοειδή κρύσταλλα, τα

οποία εκπλύθηκαν με DMF, για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που δεν αντέδρασαν.

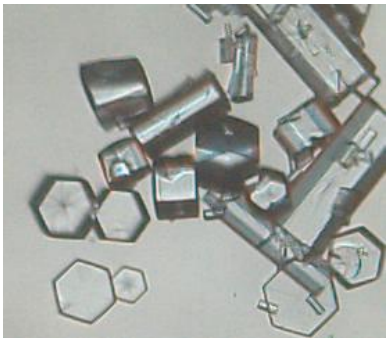
Δομικός χαρακτηρισμός

Τα κρύσταλλα που απομονώθηκαν χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης αλλά και σε μονοκρύσταλλο. Στο διάγραμμα που ακολουθεί συγκρίνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του υλικού που απομονώθηκε με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.

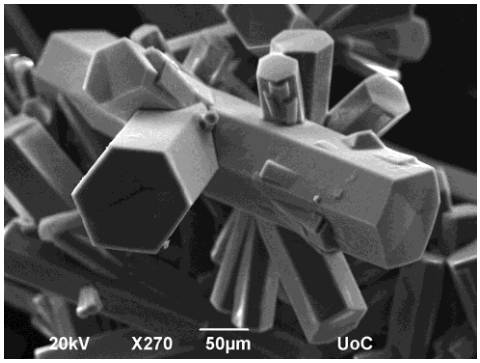


Σχήμα 2.5.3. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης **5** με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.

Η μορφολογία τους μελετήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αλλά και με οπτικό μικροσκόπιο. Στα σχήματα που ακολουθούν φαίνεται το εξαγωνικό σχήμα του κρυστάλλων.

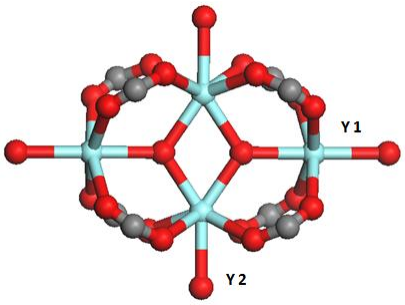


Σχήμα 2.5.4. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των κρυστάλλων του **5**.



Σχήμα 2.5.5. Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) των κρυστάλλων του **5**.

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *P6/mmm*, με διαστάσεις a=b=26.4650, c=16.6410, α=β=90^{o}, γ=120^{o}. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Y^{3+}. Κάθε κατιόν Y^{3+} έχει αριθμό συναρμογής έξι, έχοντας παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία ένταξης. Από τα έξι οξυγόνα, το ένα προέρχεται από την γεφυρωτική ομάδα, μ_3-O^{2-}, τα τέσσερα από αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών που πιάνουν γεφυρωτικά δύο γειτονικά κατιόντα Y^{3+}, το έκτο οξυγόνο προέρχεται από συναρμοσμένα μόρια διαλύτη, DMF, ο οποίος συνδέεται με το κατιόν Y^{3+} μέσω του οξυγόνου. Υπάρχουν δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα κατιόντα Y^{3+}.



Σχήμα 2.5.6. Μεταλλική πλειάδα $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$. Μπλε σφαίρες: Y, γκρι: C, κόκκινες: O.

Υπολογισμός του σθένους των γεφυρωτικών οξυγόνων μέσω της εξίσωσης Bond Valence Sum (BVS)

Προκειμένου να βρεθεί η φύση των γεφυρωτικών οξυγόνων (μ_3-O^{2-} ή μ_3-OH^{-}) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Bond Valence Sum:

$$s = \left(r/r_0\right)^{-N}$$

Όπου *s* είναι το σθένος του δεσμού, *r* είναι η απόσταση του δεσμού και r_0 και *N* είναι εμπειρικά υπολογισμένοι παράμετροι. Ως r_0 χρησιμοποιήθηκε η τιμή 2.070 κι ως N η τιμή 7.[2]

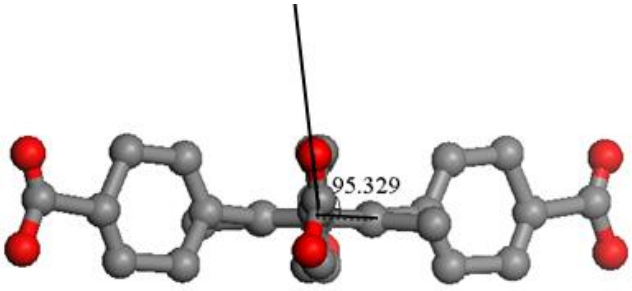
	d(O-Y1)	d(O-Y2)	d(O-Y3)	O (ox. state)	μ_3-O^{2-}/μ_3-OH^-
(2x)	2.263	2.263	2.298	1.552813	μ_3-O^{2-}

Πίνακας 2.5.1. Αποστάσεις μεταξύ γεφυρωτικών οξυγόνων και κατιόντων Y^{3+} κι ο υπολογισμός της οξειδωτική βαθμίδας του οξυγόνου που προέκυψε από τον υπολογισμό BVS.

Η τιμή της οξειδωτική βαθμίδας του γεφυρωτικού οξυγόνου που προκύπτει από τον υπολογισμό του BVS δεν δίνει σαφή απάντηση για την φύσης της γεφυρωτικής ομάδας. Τα γεφυρωτικά οξυγόνα ενδέχεται να είναι μ_3-O^{2-}, καθώς σε αυτήν την περίπτωση γίνεται η αντιστάθμιση των φορτίων $[Y_4(\mu_3\text{-}O)(COO)_8]$, ενώ στην περίπτωση που τα γεφυρωτικά οξυγόνα είναι μ_3-OH, η μεταλλική πλειάδα είναι φορτισμένη και $[Y_4(\mu_3\text{-}O)(COO)_8]^{2+}$ και για την αντιστάθμιση του φορτίου απαιτούνται δύο αρνητικά φορτισμένα ανιόντα. Έγιναν εκτενείς προσπάθειες για την εύρεση αντισταθμιστικών ανιόντων με τη χρήση διαφόρων τεχνικών (IR, ^{1} H NMR) αλλά τα αποτελέσματα δεν έδιναν σαφή εικόνα.

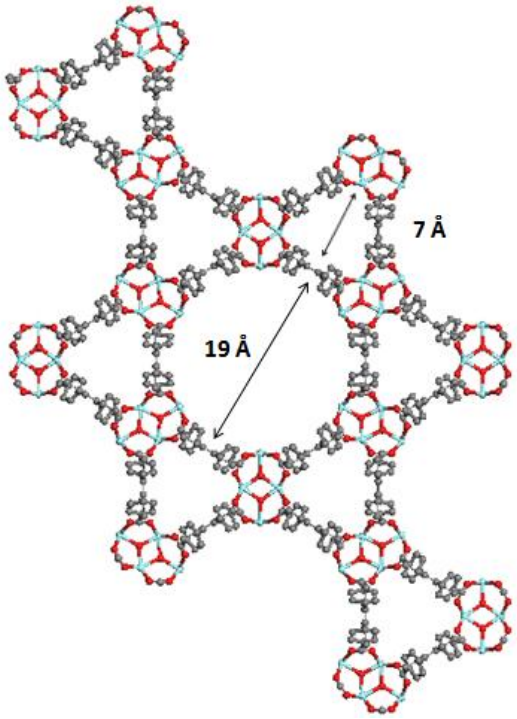
Τα γειτονικά κατιόντα Y^{3+} γεφυρώνονται από όξο-ομάδες, μ_3-O^{2-} και αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες των υποκαταστατών, σχηματίζοντας τη μεταλλική πλειάδα $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$. Κάθε υποκαταστάτης H_4L1 συνδέεται με τέσσερις μεταλλικές πλειάδες $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$ και κάθε μεταλλική πλειάδα συνδέεται με οκτώ υποκαταστάτες H_4L1. Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(L1)_2]$.

Στο Σχήμα 2.5.7. απεικονίζεται η παραμόρφωση του υποκαταστάτη έτσι ώστε να συναρμοστεί με τις τέσσερις μεταλλικές πλειάδες. Η δίεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των καρβοξυλικών και το επίπεδο του κεντρικού βενζολικού δακτυλίου είναι ~95°.



Σχήμα 2.5.7. Σχηματική απεικόνιση του υποκαταστάτη. Η δίεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της καρβοξυλικής ομάδας με τον κεντρικό βενζολικό δακτύλιο είναι ~95°.

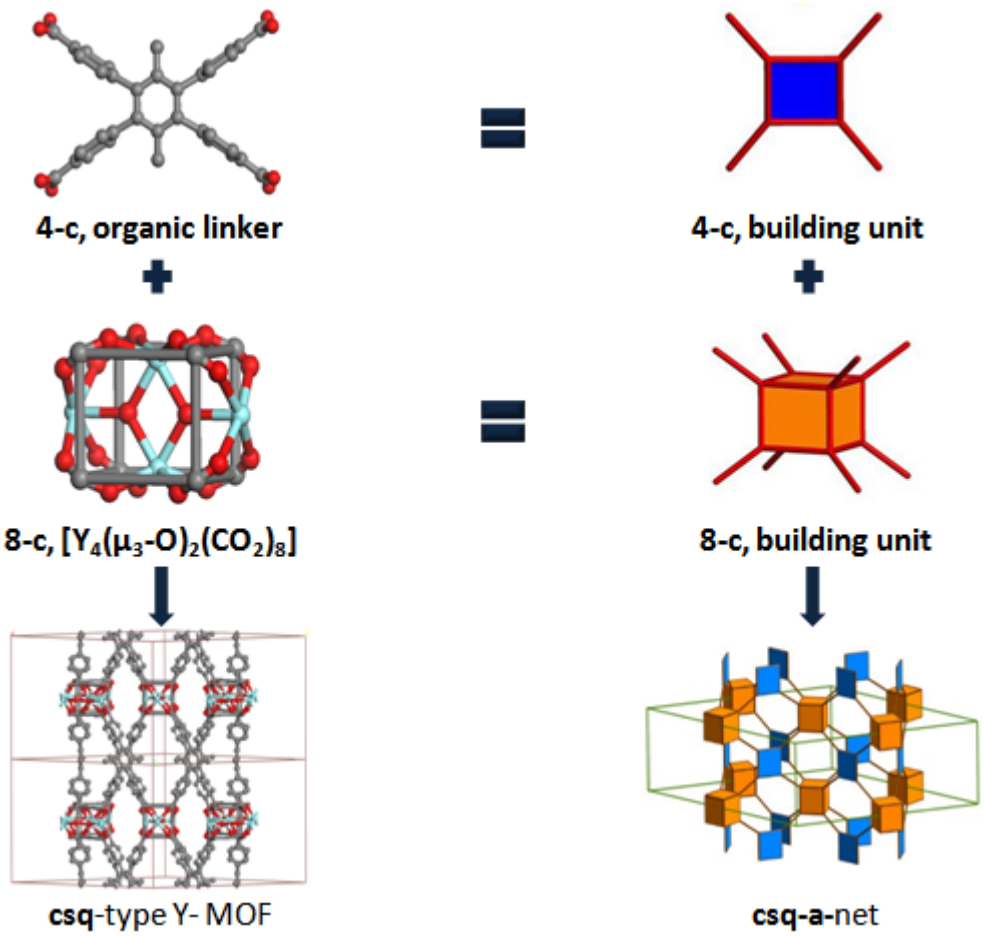
Παρατηρώντας την δομή του υλικού φαίνεται ότι σχηματίζονται 2 είδη πόρων κατά μήκος του άξονα c, ένας 1-D εξαγωνικός πόρος διαμέτρου 19 Å, κι ένας 1-D τριγωνικός πόρος διαμέτρου 7 Å αγνοώντας την ακτίνα van der Waals.



Σχήμα 2.5.8. Μέρος της δομής **5**, κοιτάζοντας κατά μήκος του άξονα c. Οι εξαγωνικοί πόροι έχουν διάμετρο 19 Å καθώς οι τριγωνικοί 7 Å. Μπλε σφαίρες: Y, γκρι: C, κόκκινες: O.

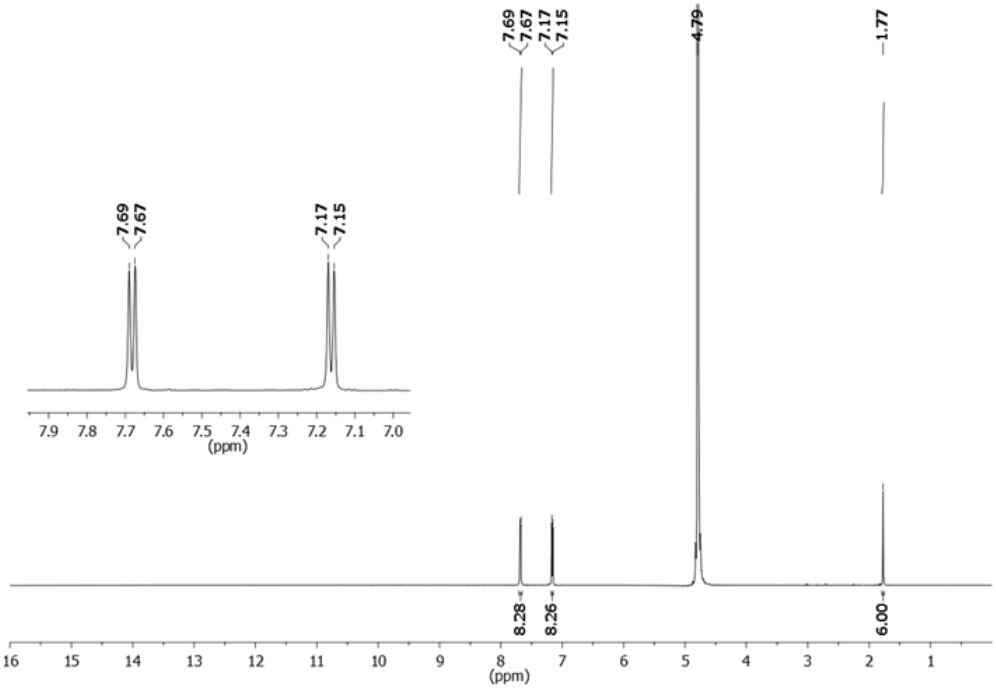
Το υλικό έχει την τοπολογία **csq**, για να σχηματιστεί αυτή η τοπολογία απαιτεί στον συνδυασμό μίας δομικής μονάδας με τετραγωνική γεωμετρία σύνδεσης ενώ η άλλη θα πρέπει να έχει τη γεωμετρία ενός κύβου ή κυβοειδούς. Στην προκειμένη περίπτωση συνδυάζεται ο τετράγωνος υποκαταστάτης με τη 8-c, μεταλλική πλειάδα του Y_4.

Η τοπολογία **csq** εμφανίζεται για πρώτη φορά έχοντας ως βάση μεταλλική πλειάδα που αποτελείται από σπάνιες γαίες (Rare Earths-RE). Έχουν συντεθεί αρκετά MOFs με την τοπολογία **csq** όπου συνδυάστηκε ένας τετρατοπικός υποκαταστάτης με τετραγωνική γεωμετρία σύνδεσης με την SBU του Zr_6 με συνδεσιμότητα οχτώ και τη γεωμετρία ενός κυβοειδούς. Να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη τετραπυρηνική μεταλλική πλειάδα εμφανίζεται για πρώτη φορά στη χημεία των MOFs.



Σχήμα 2.5.9. Συνδυασμός της μεταλλικής πλειάδας 8-c, $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(COO)_8]$ με τον τετρατοπικό υποκαταστάτη H_4L1, με γεωμετρία κυβοειδούς και τετράγωνη γεωμετρία αντίστοιχα, οδηγεί στον σχηματισμό του **5** με τοπολογία **csq**.

Φασματοσκοπία ^{1}H-NMR



Σχήμα 2.5.10. Φάσμα ^{1}H NMR του **5** σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH.

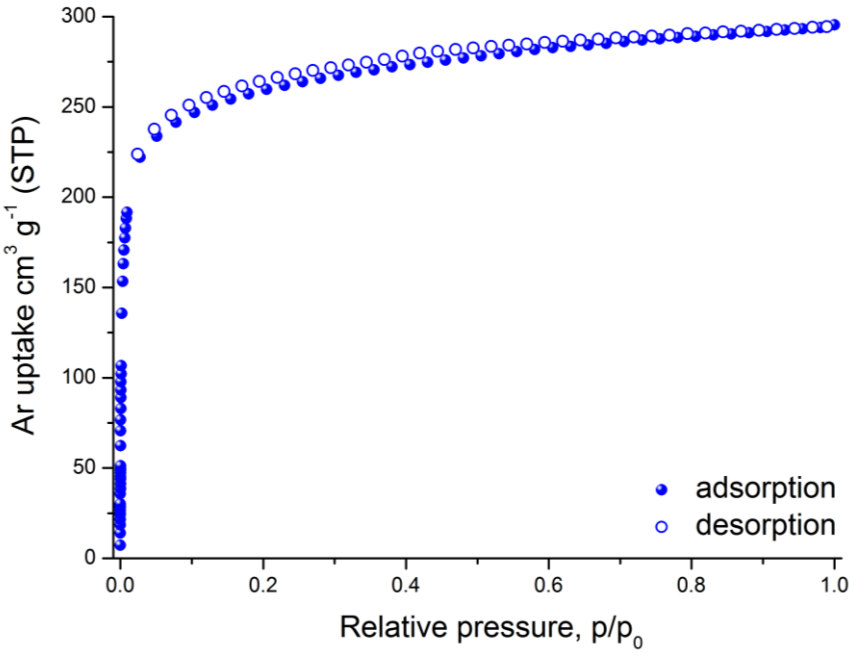
Σε δείγμα του υλικού, στο οποίο προηγουμένως είχε απομακρυνθεί ο διαλύτης της σύνθεσης, DMF, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη ^{1}H-NMR σε σύστημα διαλυτών D_2O/NaOH. Έγινε ανάθεση και ολοκλήρωση των κορυφών του υποκαταστάτη H_4L1 στην περιοχή των αρωματικών πρωτονίων (7-9 ppm) και 1.6 (s, 6H. Στις μετατοπίσεις 2.7 ppm και 2.9 ppm φαίνονται δύο κορυφές που προέρχονται από τα μόρια DMF τα οποία είναι συναρμοσμένα στις αξονικές θέσεις των Y^{3+} και δεν απομακρύνονται πλήρως.

Μελέτη ιδιοτήτων

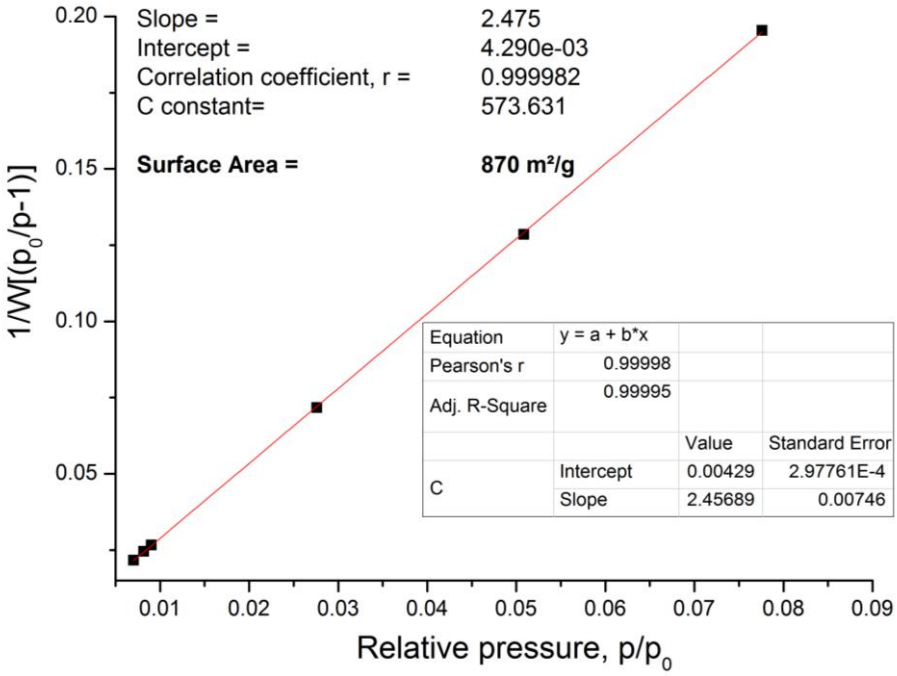
Η ενεργοποίηση του **5** έγινε επιτυχής με ανταλλαγή του DMF με ακετόνη. Η ακετόνη απομακρύνθηκε υπό δυναμικό κενό για 18h. Παρατηρήθηκε ότι μέρος των μορίων DMF που είναι συναρμοσμένα στις αξονικές θέσεις των υττρίων απομακρύνονται κατά την ανταλλαγή με του DMF με την ακετόνη, ενώ μέρος αυτών παραμένει συναρμοσμένο ανεξαρτήτου του χρόνου ανταλλαγής του DMF με ακετόνη. Κατά την απομάκρυνση της ακετόνης από το εσωτερικό των πόρων, δημιουργούνται ακόρεστα μεταλλικά κέντρα Y^{3+}.

Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **5** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι είναι τύπου I, όπως αναμένεται για μικροπορώδη υλικά. Ο όγκος των πόρων είναι 0.4 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.98, τιμή σημαντικά μικρότερη από την θεωρητική τιμή των όγκων των πόρων 0.8 cm^3g^{-1} που προέκυψε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η επιφάνεια BET είναι 864 m^2g^{-1}. Τέλος, η

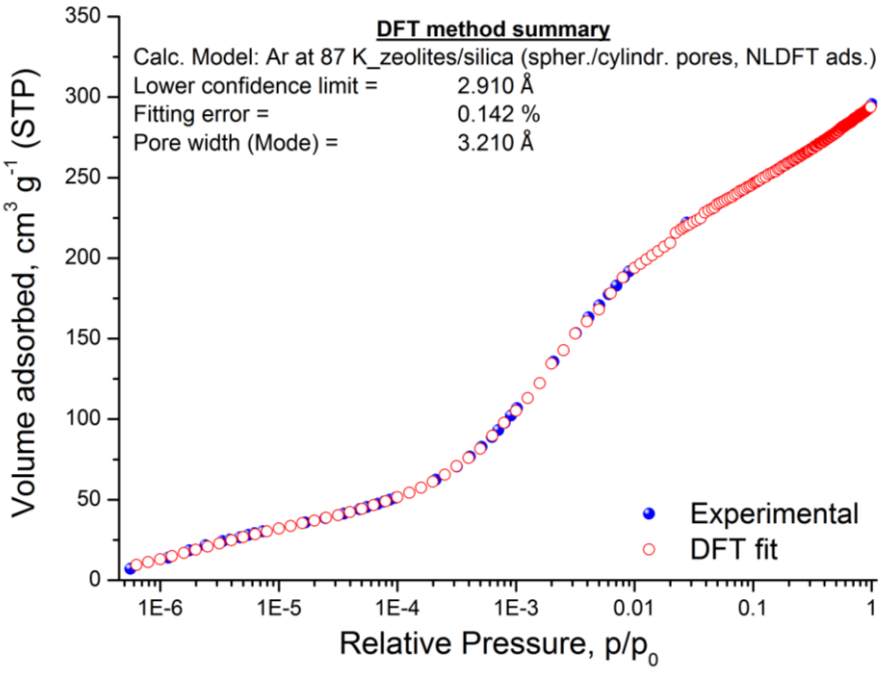
κατανομή του μεγέθους πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε τρεις στενές κορυφές στα 6.4 Å, 10.9 Å και 16 Å.



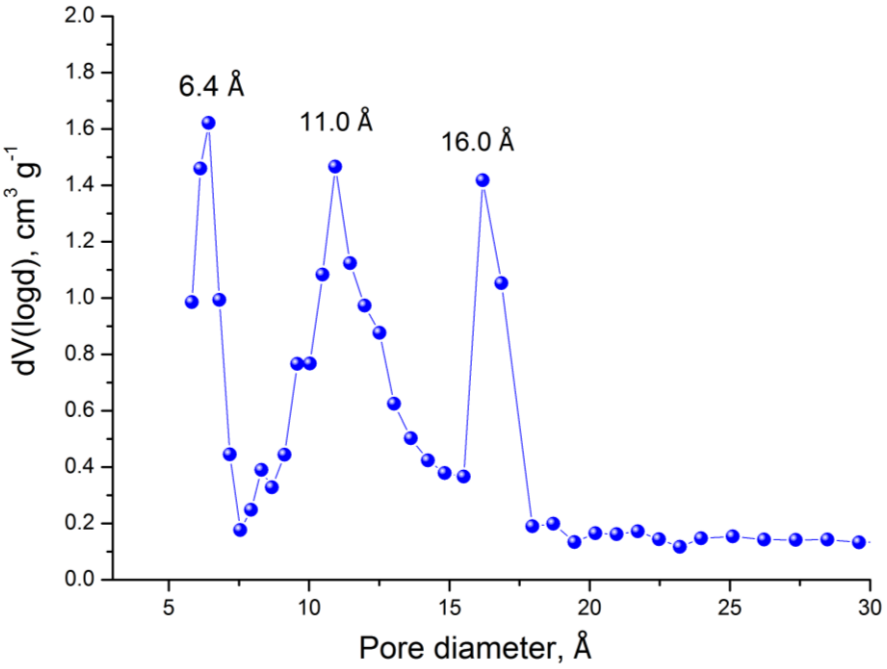
Σχήμα 2.5.11. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87 K του **5**.



Σχήμα 2.5.12. BET διάγραμμα για το **5** το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87 K.



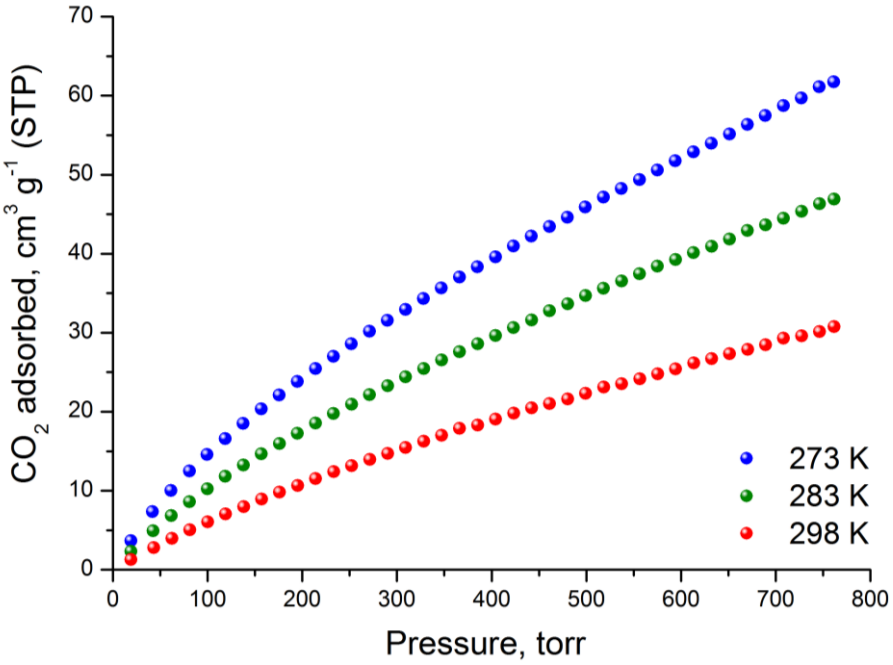
Σχήμα 2.5.13. Ισόθερμος Ar του **5** στους 87 K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από τη προσαρμογή NLDFT.



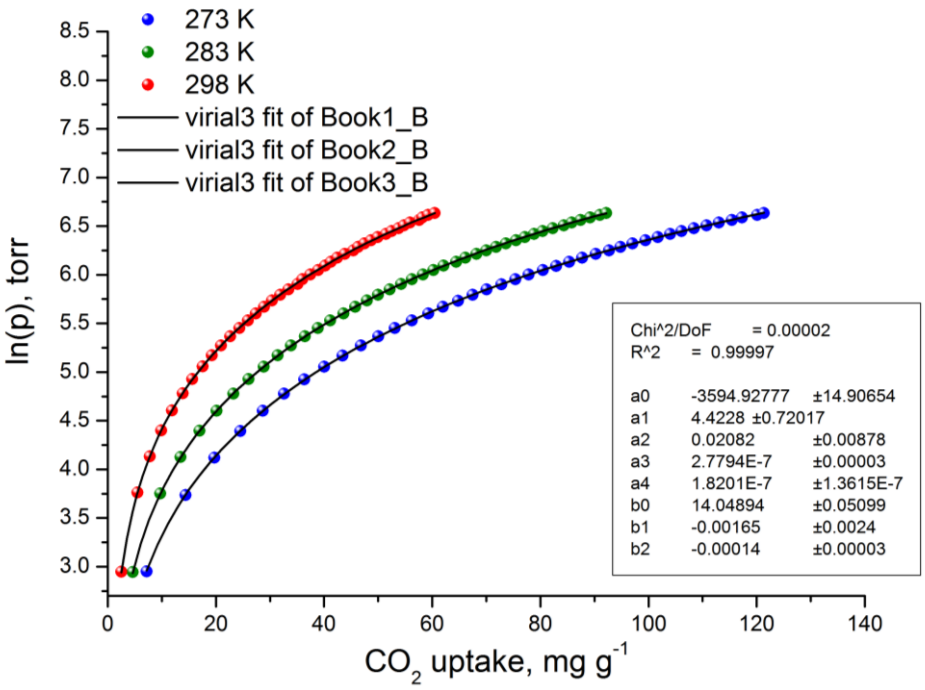
Σχήμα 2.5.14. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες **5** ως προς το αέριο CO_2, σε θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CO_2 στους 273 K, 283 K και 298 K υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^{0}, η οποία έχει τιμή 30 kJ mol^{-1}. Το **5** είναι το

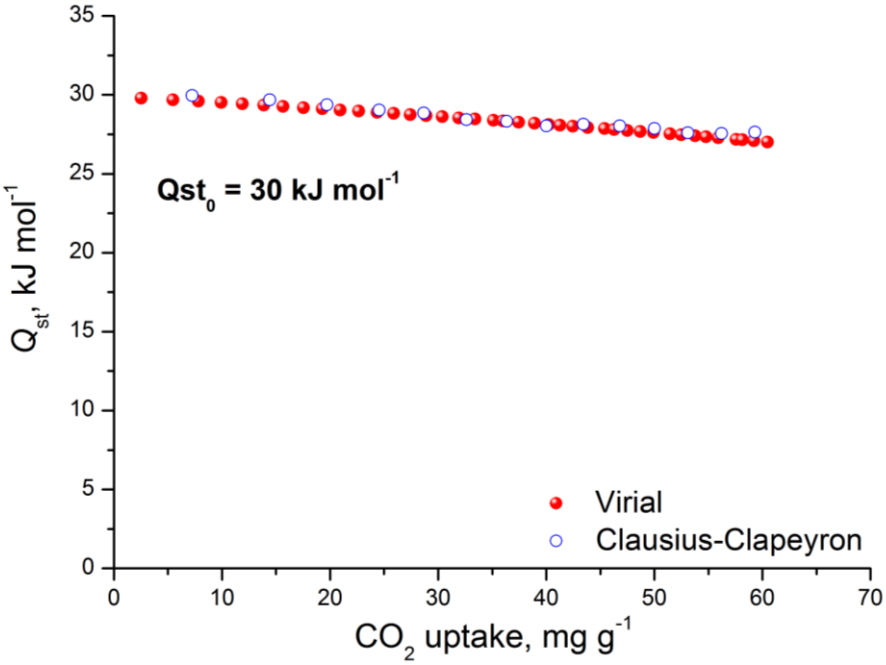
πρώτο RE-MOF που συντέθηκε με την τοπολογία **csq**, ενώ παράλληλα το PCN-222 και NU-1000, υλικά βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα του Zr_6 με τοπολογία σύνδεσης οχτώ και τετράγωνο υποκαταστάτη που έχουν την ίδια τοπολογία, δεν έχουν δεδομένα προσρόφησης αερίων.[3, 4, 5] Η σύγκριση των αποτελεσμάτων θα γίνει με υλικά τα οποία είναι βασισμένα σε τετράγωνο υποκαταστάτη και μεταλλικές πλειάδες Y_6 με συνδεσιμότητα 12 στην περίπτωση του Y-**ftw**-MOF-2[6] και του Y-**gea**-MOF-1[1] το οποίο είναι βασισμένο στην μεταλλική πλειάδα Y_9 με συνδεσιμότητα 18. Η τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0 του **5** είναι ελαφρώς μεγαλύτερη της Q_{st} του Y-**ftw**-MOF και του Y-**gea**-MOF-1 σε χαμηλή κάλυψη η οποία είναι 27 kJ mol^{-1} και στις δύο περιπτώσεις. Η αυξημένη ενθαλπία προσρόφησης ενδεχομένως να οφείλεται στην ύπαρξη ακόρεστων μεταλλικών κέντρων, έχοντας ως αποτέλεσμα το θετικό φορτίο που υπάρχει εκεί να αλληλεπιδρά με την τετραπολική ροπή του CO_2, μέσω των οξυγόνων.



Σχήμα 2.5.15. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K.

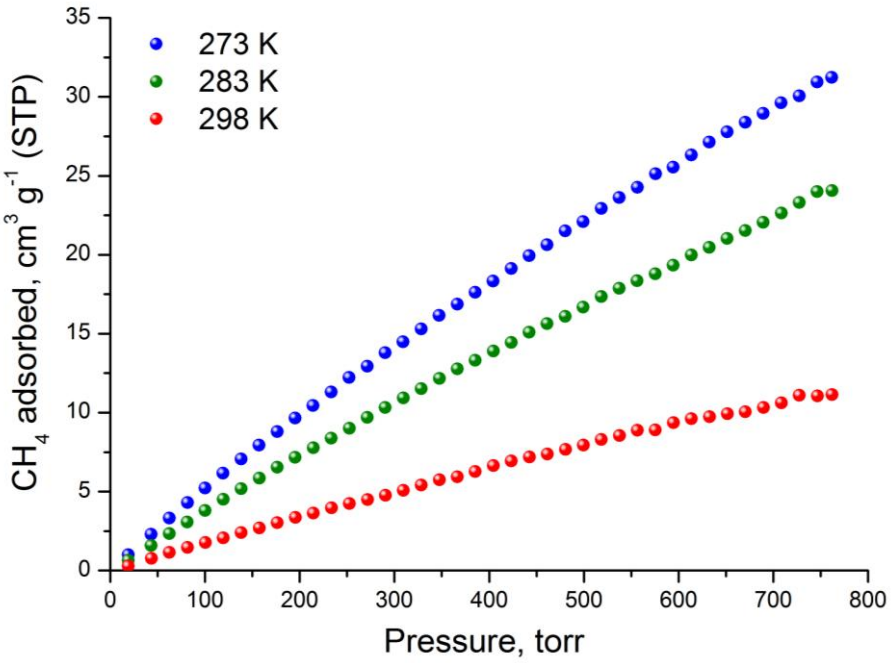


Σχήμα 2.5.16. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **5** του CO_2 στους 273 K, 293 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.

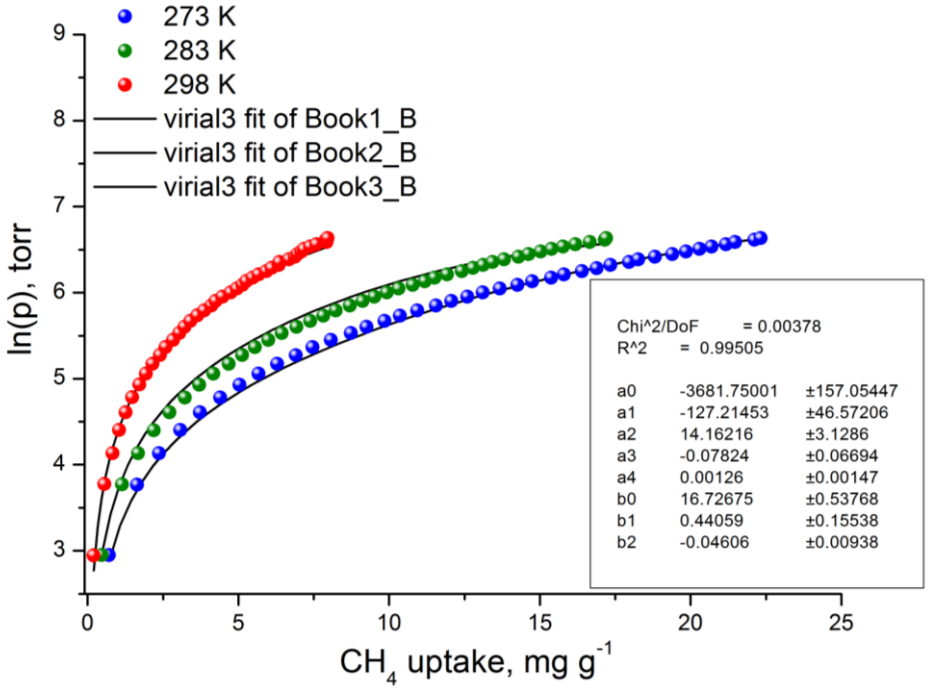


Σχήμα 2.5.17. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **5**.

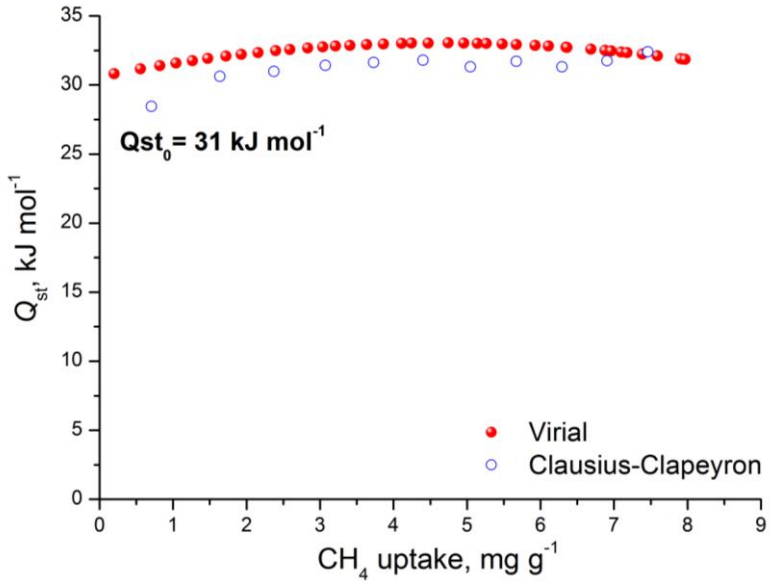
Τέλος, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες **5** ως προς το αέριο CH_4, σε θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CH_4 στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^0, η οποία έχει τιμή 31 kJ mol^{-1}.



Σχήμα 2.5.18. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K.

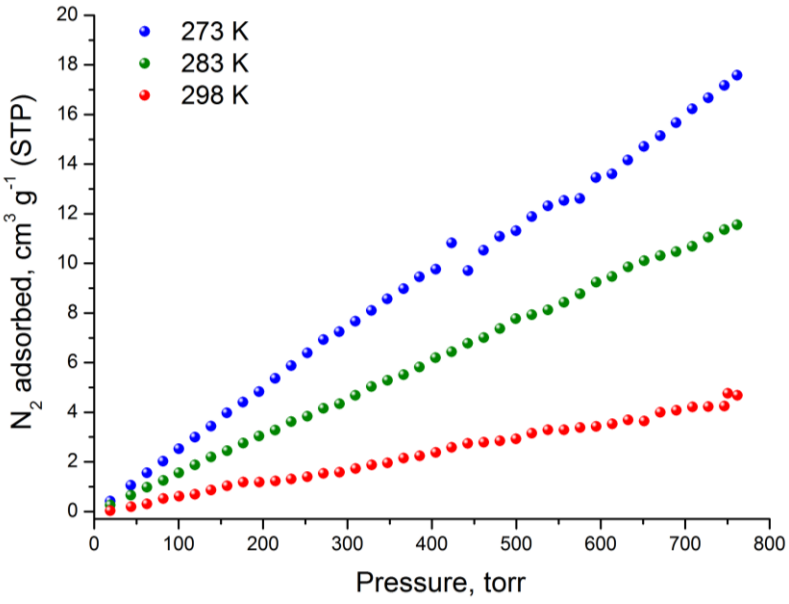


Σχήμα 2.5.19. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **5** του CH_4 στους 273 K και 283 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.

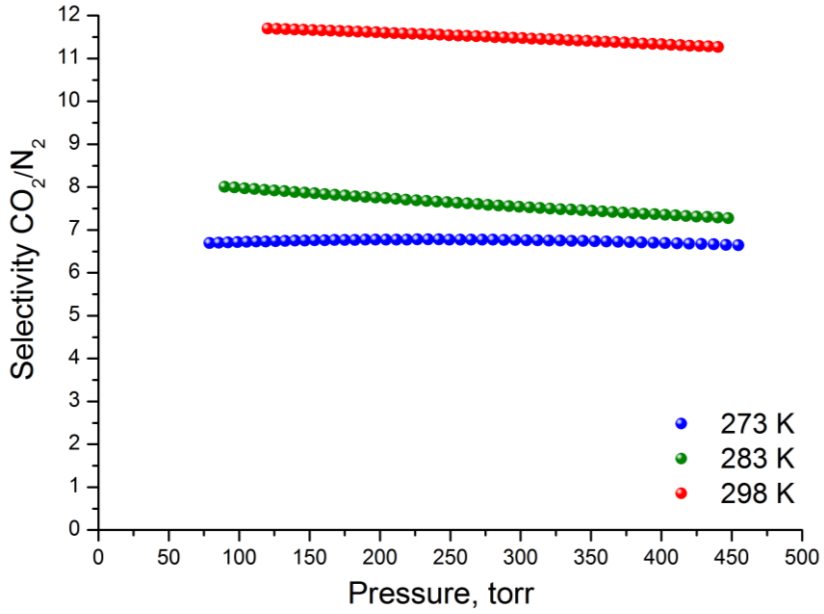


Σχήμα 2.5.20. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **5**.

Στην συνέχεια, λήφθηκαν οι ισόθερμοι προσρόφησης του N_2 στις θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K, για τον υπολογισμό της εκλεκτικότητας του CO_2 έναντι του N_2 στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Εκλεκτικότητα του CO_2/N_2 στους 298 K/283K/273 K, για το **5** είναι 11.7/8/6.7, όπως υπολογίστηκε από την IAST για ένα μοριακό μείγμα 5/95 CO_2/N_2. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν δεδομένα για την εκλεκτικότητα CO_2/N_2 σε υψηλές πιέσεις για τα RE-**ftw**-MOFs[5] , αλλά δεν μπορεί να γίνει η σύγκριση καθώς η εκλεκτικότητα του **5** είναι υπολογισμένη για χαμηλές πιέσεις.



Σχήμα 2.5.21. Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 στις θερμοκρασίες 273 K, 283 K και 298 K.



Σχήμα 2.5.22. Εκλεκτικότητα του CO_2 έναντι του N_2 στους 298 K, 283 K και 273 K, για το **5**, όπως υπολογίστηκε από την IAST για ένα μοριακό μείγμα 5/95 CO_2/N_2.

---

[1] Guillerm, V.; Weseliński, Ł. J.; Belmabkhout, Y.; Cairns, A. J.; D'Elia, V.; Wojtas, Ł.; Adil, K.; Eddaoudi, M. *Nat. Chem.* **2014**,

[2] O' Keeffe, M *et al., Structures and bonding in crystals II,* ACADEMIC PRESS, INC, New York, 1981.

[3] Morris, W.; Volosskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; Mcgrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6443.

[4] Mondloch, J. E.; Katz, M. J.; Isley III, W. C.; Ghosh, P.; Liao, P.; Bury, W.; Wagner, G. W.; Hall, M. G.; DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Snurr, R. Q.; Cramer, C. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (5), 512.

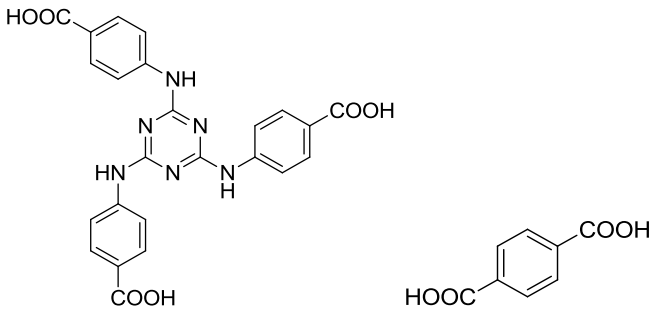
[5] Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z.; Zhou, H. C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (41), 10307.

[6] Luebke, R.; Belmabkhout, Y.; Weseliński, Ł. J.; Cairns, A. J.; Alkordi, M.; Norton, G.; Wojtas, Ł.; Adil, K.; Eddaoudi, M. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (7), 4095.

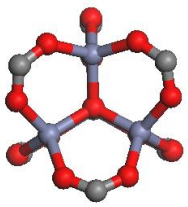
2.6. Χαρακτηρισμός του πορώδους μέταλλο-οργανικών σκελετών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $Zn_4O(COO)_6$, τον τριτοπικό υποκαταστάτη H_3TATAB και στους διτοπικούς ευθύγραμμους υποκαταστάτες (H_2BDC, H_2NDC, H_2NDC-$2NO_2$)

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, λήφθηκαν τρία μεσοπορώδη πολυμερή συναρμογής που συντέθηκαν παλιότερα στο εργαστήριο από τους Δρ. Ιωάννη Σπανόπουλο και Δρ. Παντελή Ξυδιά, χωρίς όμως να έχουν μελετηθεί οι ιδιότητές τους κι έγιναν εκτενείς προσπάθειες για την ενεργοποίηση τους. Η ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υπερκρίσιμου CO_2. Ο χρόνος παραμονής στο υγρό CO_2 κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης αποδείχθηκε πολύ σημαντική παράμετρος για την πλήρη πρόσβαση στο πορώδες.

2.6.1 Ενεργοποίηση και μελέτη ιδιοτήτων του μέταλλο-οργανικού σκελετού $Zn_4O(BDC)(TATAB)_{4/3}$. ***6***



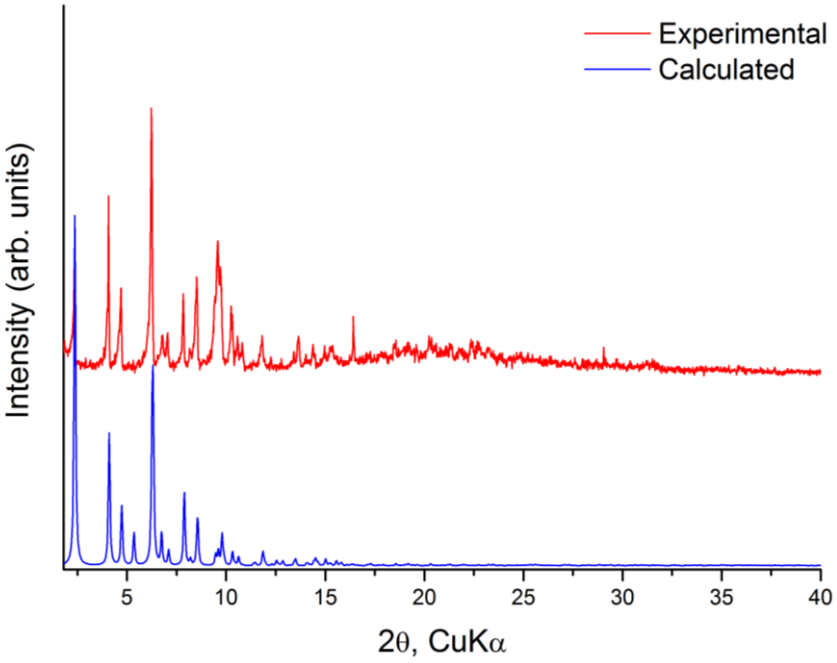
Σχήμα 2.6.1. Δομή των οργανικών υποκαταστατών H_3TATAB (αριστερά) και του H_2BDC (δεξιά).



Σχήμα 2.6.2. Μεταλλική πλειάδα $[Zn_4O(COO)_6]$. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, κόκκινες: O.

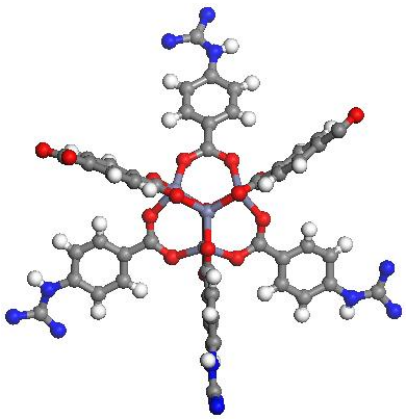
Δομικός χαρακτηρισμός

Η καθαρότητα της φάσης των στερεών που συντέθηκαν προς ενεργοποίηση επιβεβαιώθηκε συγκρίνοντας τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του υλικού με το αντίστοιχο που προκύπτει από τη λυμένη δομή.



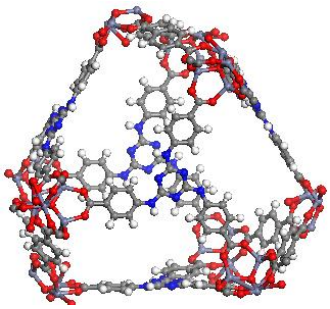
Σχήμα 2.6.3. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του **6** με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή.

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *P6₃*, με διαστάσεις a=b=43.1000 Å, c=18.3920 Å, α=β=90°, γ=120°. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Zn^{2+} με τετραεδρική γεωμετρία ένταξης, τα οποία γεφυρώνονται από ένα ανιόν μ_4-O^{2-}. Έξι καρβοξυλικές ομάδες που προέρχονται από τους υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα τέσσερα άτομα Zn^{2+}, τέσσερις εκ των οποίων προέρχονται από τον υποκαταστάτη TATAB και δύο από τον υποκαταστάτη BDC. Κάθε υποκαταστάτης TATAB συνδέεται με τρεις μεταλλικές πλειάδες [ZnO_4], καθώς ο υποκαταστάτης BDC συνδέεται με δύο μεταλλικές πλειάδες [ZnO_4].



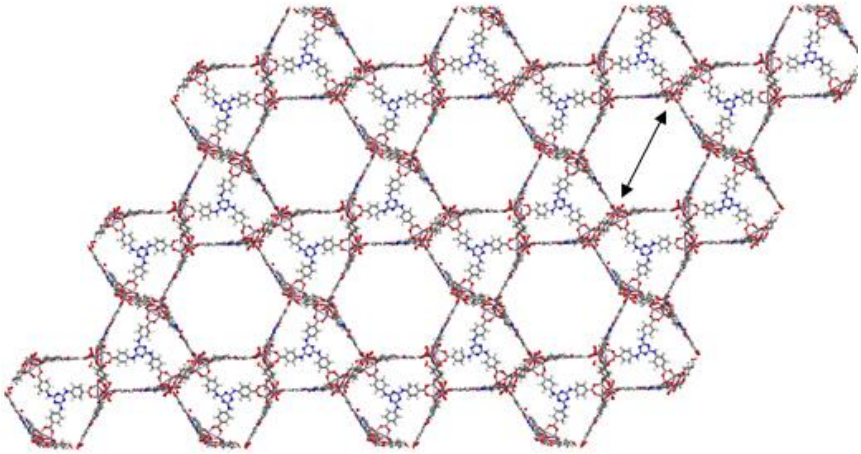
Σχήμα 2.6.4. Απεικόνιση σύνδεσης των τεσσάρων TATAB και των δύο BDC υποκαταστατών στη μεταλλική πλειάδα [Zn_4O]. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, μπλε: N, κόκκινες: O, άσπρες: H.

Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι $Zn_4O(BDC)(TATAB)_{4/3}$. Η διευθέτηση των υποκαταστατών έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μικροπόρων και μέσοπορων. Οι μικροπόροι έχουν διαστάσεις 22 x 22 Å, αγνοώντας την ακτίνα van der Waals.



Σχήμα 2.6.5. Μικροπορώδες κελί το οποίο δομείται από πέντε TATAB υποκαταστάτες, έξι BDC υποκαταστάτες κι εννέα [Zn_4O] πλειάδες. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, μπλε: N, κόκκινες: O, άσπρες: H.

Οι έξι μικροπόροι σχηματίζουν ένα 1-D εξαγωνικό κανάλι διαμέτρου 32 Å, παραλείποντας την ακτίνα van der Waals.



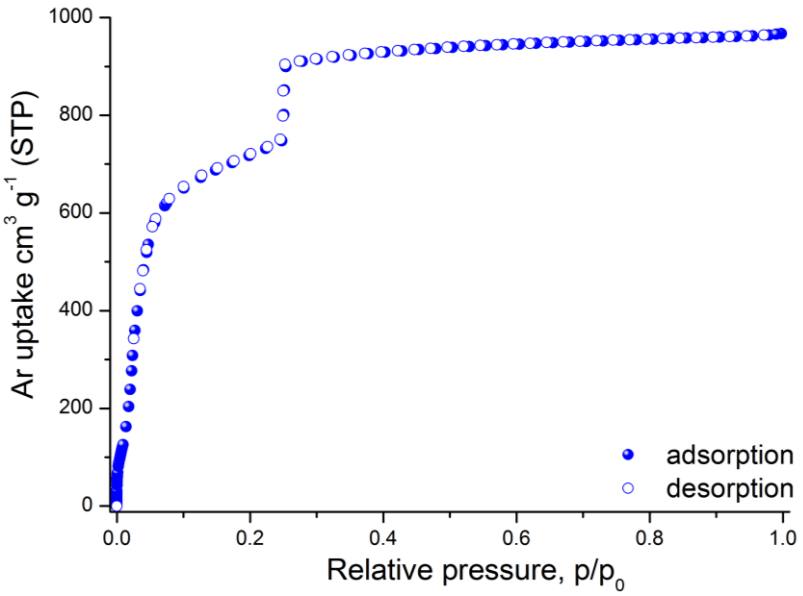
Σχήμα 2.6.6. Μέρος της δομής του **6** κοιτώντας κατά μήκος του άξονα c. Οι εξαγωνικοί μεσοπόροι έχουν διάμετρο 32 Å. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, μπλε: N, κόκκινες: O, άσπρες: H.

Μελέτη ιδιοτήτων

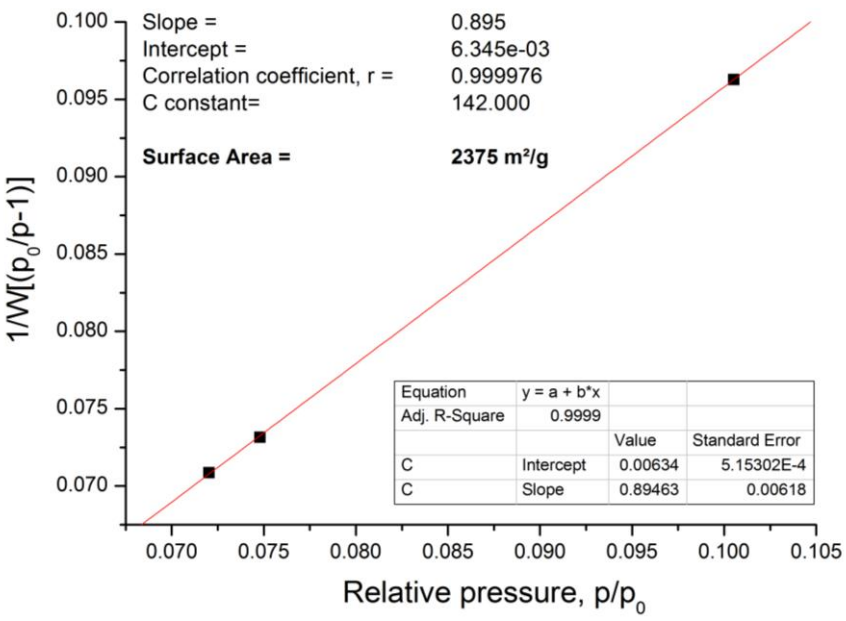
Για την επιτυχή ενεργοποίηση του **6**, το στερεό εκπλύθηκε με θερμό DMF, για την απομάκρυνση των αντιδραστηρίων που παγιδεύτηκαν στους πόρους του υλικού. Στην συνέχεια ο διαλύτης σύνθεσης DMF ανταλλάχθηκε με έναν με χαμηλότερο σημείο βρασμού, το CH_2Cl_2. Η ενεργοποίηση δεν έγινε με τη συμβατική μέθοδο κατά την οποία απομακρύνεται με υψηλό κενό ο διαλύτης με χαμηλότερο σημείο βρασμού, διότι το πλέγμα των μεσοπορώδη μέταλλο-οργανικών στερεών έχει την τάση να καταρρέει, κατά την απομάκρυνση του, έχοντας ως αποτέλεσμα την μερική

ενεργοποίηση.[1] Η ενεργοποίηση με τη χρήση του υπερκρίσιμου CO_2 επιλέχθηκε διότι είναι από τους πιο ήπιους τρόπους ενεργοποίησης, λόγω της μειωμένης επιφανειακής τάσης που αναπτύσσεται μεταξύ του πλέγματος και του διαλύτη, στην προκειμένη περίπτωση το sc CO_2, προς απομάκρυνση. Το στερεό έμεινε σε υγρό CO_2 για 4 μέρες, όπου μία φορά την ημέρα το υγρό CO_2 ανανεωνόταν. Στη συνέχεια το υγρό CO_2 μετατράπηκε στην υπερκρίσιμη κατάστασή του, όπου κι απομακρύνθηκε από τους πόρους του υλικού.

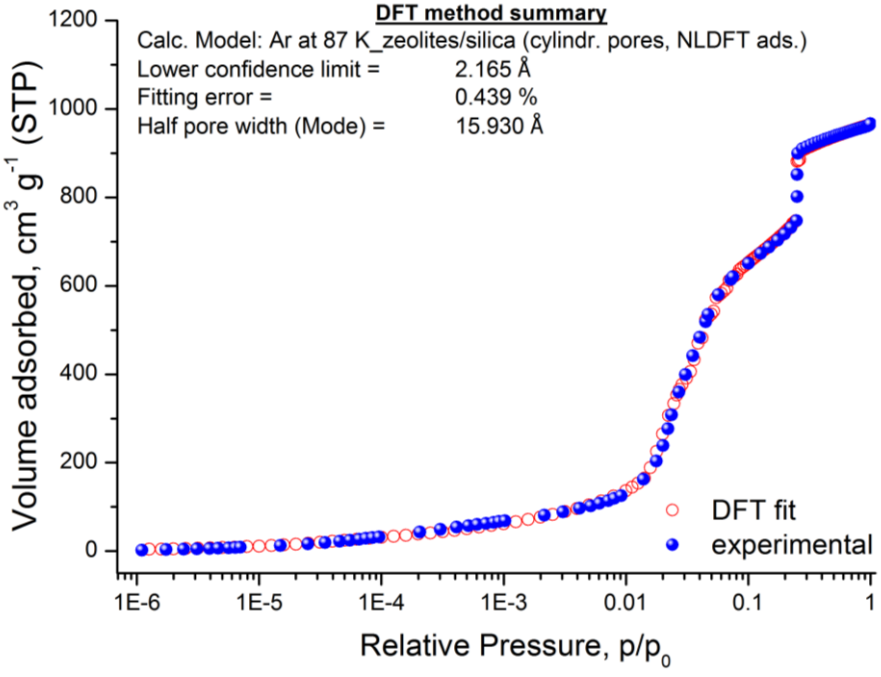
Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **6** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι είναι τύπου IV, χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά όπως αναμένεται. Ο όγκος των πόρων είναι 1.2 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.997, τιμή μικρότερη από την αναμενόμενη θεωρητική που είναι 2.2 cm^3g^{-1}, η οποία υπολογίστηκε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 2375 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε τρεις στενές κορυφές, στα 13.7 Å, 17.5 Å και 31.7 Å.



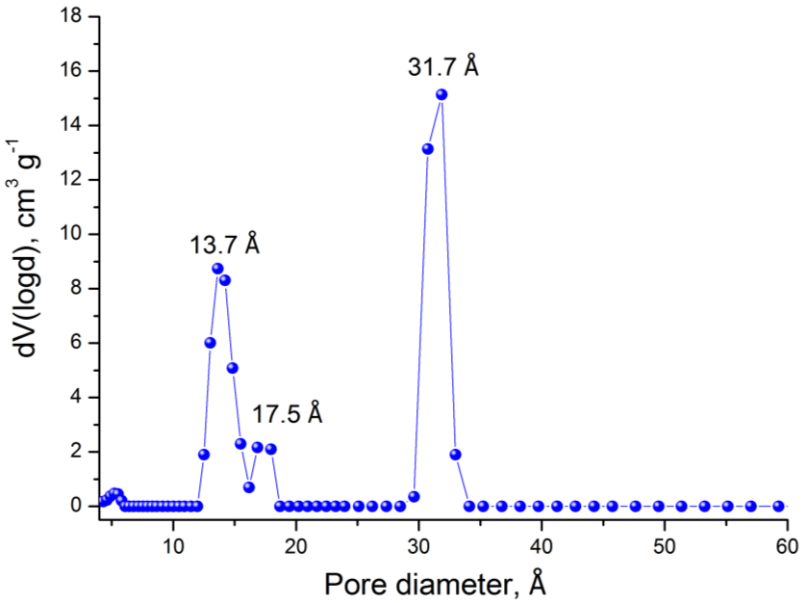
Σχήμα 2.6.7. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του **6**.



Σχήμα 2.6.8. BET διάγραμμα για το **6**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87K.

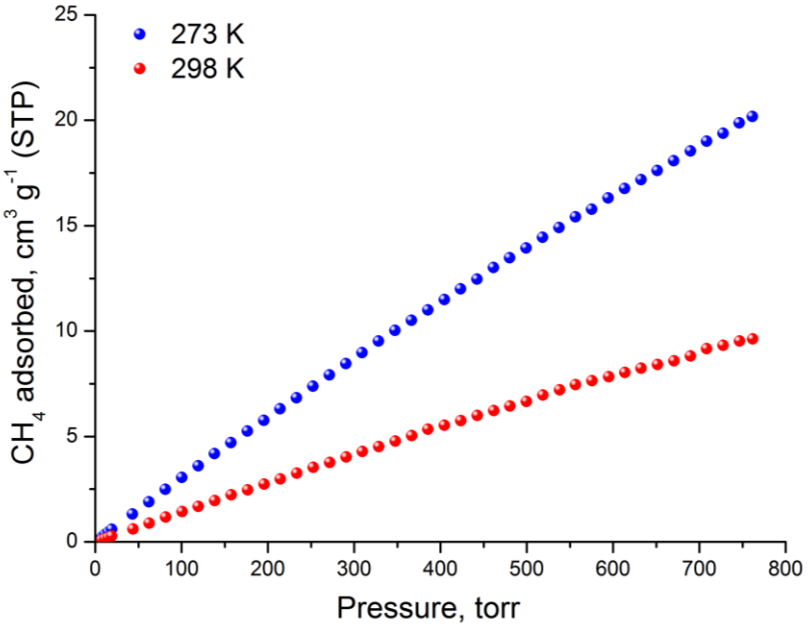


Σχήμα 2.6.9. Ισόθερμος Ar του **6** στους 87K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από τη προσαρμογή NLDFT.

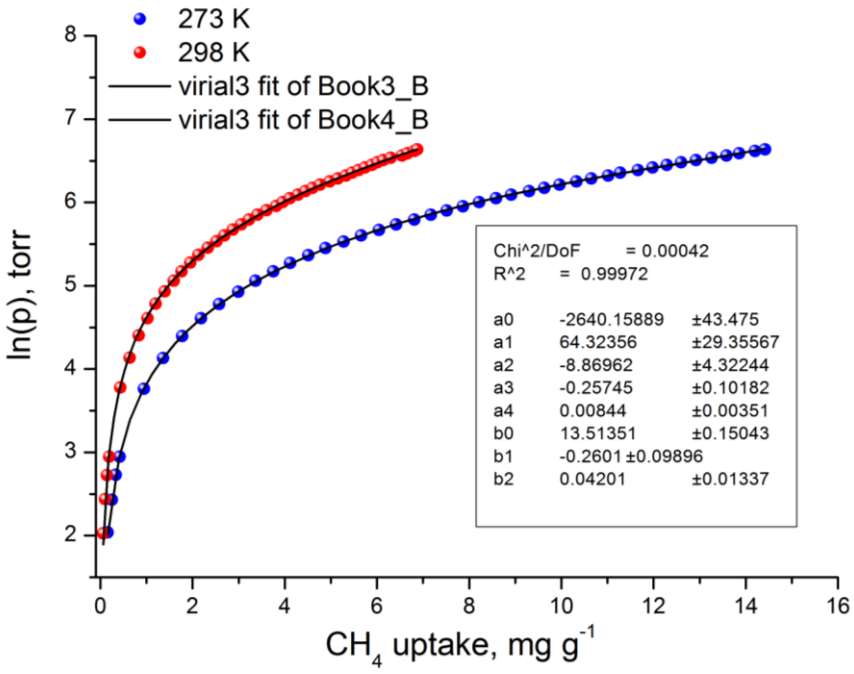


Σχήμα 2.6.10. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

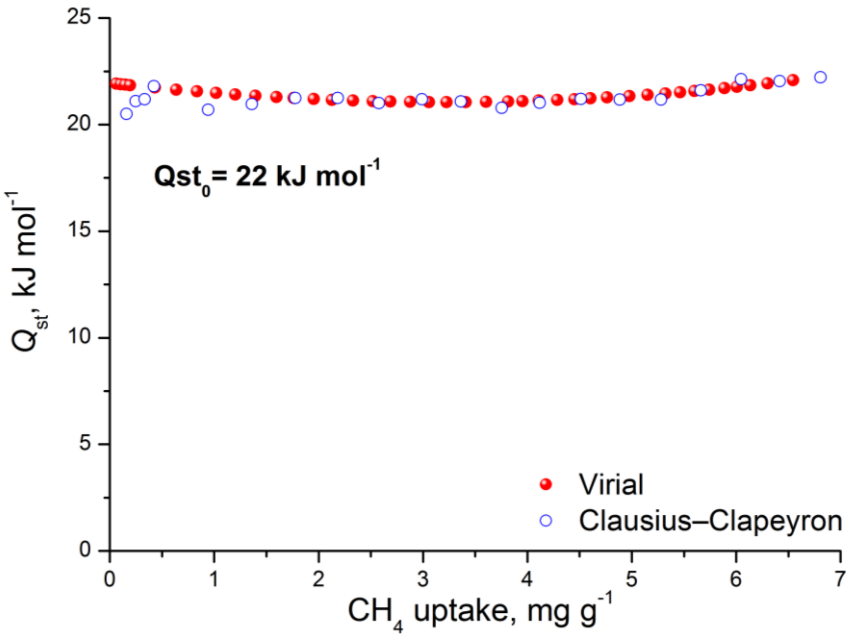
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του υλικού ως προς το αέριο CH_4, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CH_4 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη Q_{st}^{0}, η οποία έχει τιμή 22 kJ mol^{-1}. Συγκρίνοντας την τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης του συγκεκριμένου υλικού με την αντίστοιχη τιμή για το UMCM-1, η οποία είναι 6.5 kJ mol^{-1}, παρατηρούμε σημαντική αύξηση η οποία μπορεί πιθανόν να αποδοθεί στην ύπαρξη των –NH και -C-N=C- ομάδων που φέρει ο τριτοπικός υποκαταστάτης TATAB.[2] Να σημειωθεί, ότι το υλικό UMCM-1, είναι πλήρως ενεργοποιημένο, ενώ το **6**, έχει ενεργοποιηθεί μερικώς.[3]



Σχήμα 2.6.11. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.



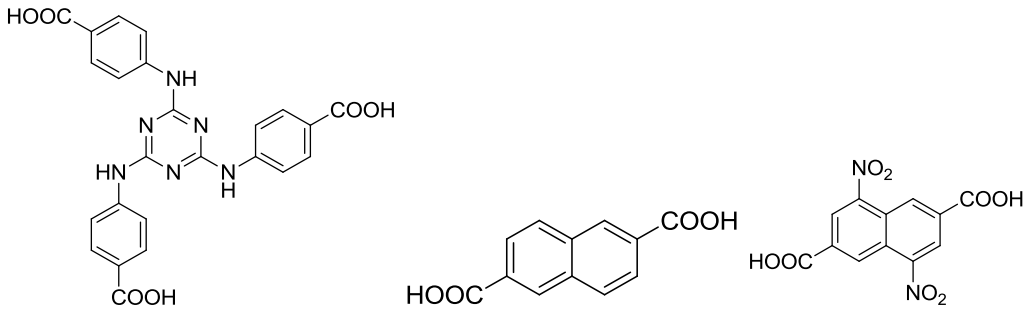
Σχήμα 2.6.12. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **6** του CH_4 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.6.13. Ενθαλπία προσρόφησης CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **6**.

Οι προσροφητικές ιδιότητες του υλικού ως προς τα άλλα αέρια, CO_2 και H_2 δεν μελετήθηκαν εκτενώς διότι παρατηρήθηκε η τάση της καταστροφής του υλικού κατά την διαδικασία του δυναμικού κενού που υπόκειται αυτό μεταξύ των μετρήσεων των αερίων.

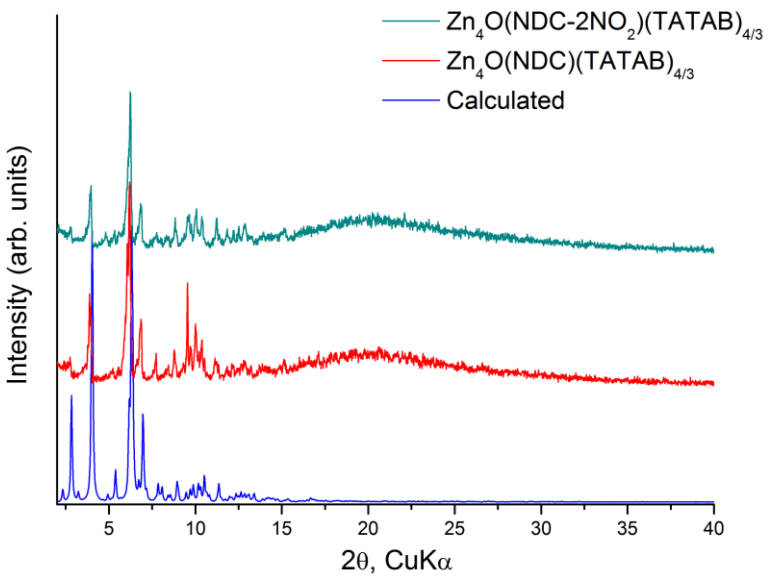
*2.6.2 Ενεργοποίηση και μελέτη ιδιοτήτων των μέταλλο-οργανικού σκελετών $Zn_4O(NDC)(TATAB)_{4/3}$, **7** και $Zn_4O(NDC\text{-}2NO_2)(TATAB)_{4/3}$, **8***



Σχήμα 2.6.14. Δομή των οργανικών υποκαταστατών, H_3TATAB (αριστερά), H_2NDC (κέντρο), H_2NDC-2NO_2 (δεξιά).

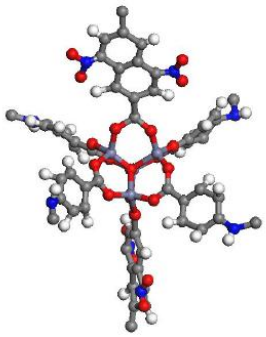
Δομικός χαρακτηρισμός

Η καθαρότητα της φάσης των υλικών που συντέθηκαν προς ενεργοποίηση επιβεβαιώθηκε με σύγκριση του πειραματικού διαγράμματος περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνη με το αντίστοιχο που προκύπτει από τη λυμένη δομή. Το μη τροποποιημένο υλικό είναι ισοδομικό με το νίτρο-τροποποιημένο.

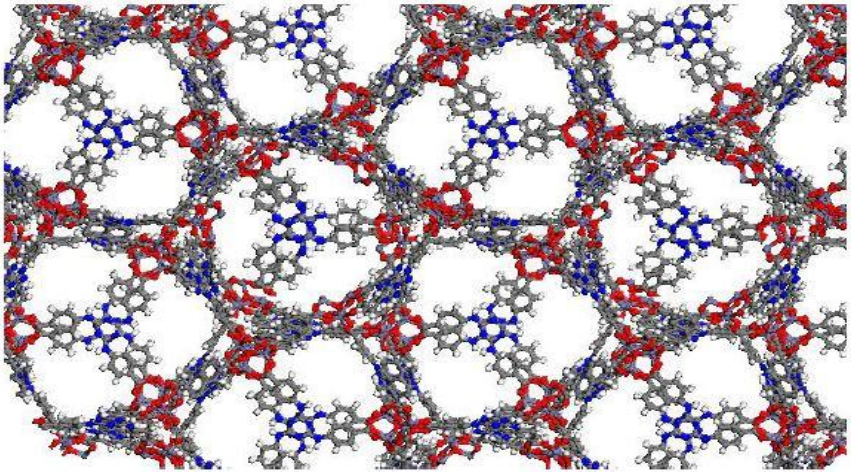


Σχήμα 2.6.15. Σύγκριση διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης των υλικών **7** και **8** με το υπολογισμένο από τη λυμένη δομή του **7.**

Το σύστημα κρυσταλλώνει στο εξαγωνικό κρυσταλλογραφικό σύστημα με ομάδα χώρου συμμετρίας *P6₃*, με διαστάσεις a=b=43.7470 Å, c=54.6530 Å, α=β=90°, γ=120°. Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από τέσσερα κατιόντα Zn^{2+} με τετραεδρική γεωμετρία ένταξης, τα οποία γεφυρώνονται από ένα ανιόν μ_4-O^{2-}. Έξι καρβοξυλικές ομάδες που προέρχονται από τους υποκαταστάτες γεφυρώνουν τα τέσσερα άτομα Zn^{2+}, τέσσερις εκ των οποίων προέρχονται από τον υποκαταστάτη TATAB και δύο από τον υποκαταστάτη NDC-$2NO_2$. Οι τέσσερις TATAB υποκαταστάτες καταλαμβάνουν τις ισημερινές θέσεις της οκταεδρικής SBU και οι δύο NDC-$2NO_2$ καταλαμβάνουν τις δύο αξονικές θέσεις. Κάθε υποκαταστάτης TATAB συνδέεται με τρεις μεταλλικές πλειάδες [Zn_4O], καθώς ο υποκαταστάτης NDC-$2NO_2$ συνδέεται με δύο μεταλλικές πλειάδες [Zn_4O]. Ο χημικός τύπος που προκύπτει είναι Zn_4O(NDC-$2NO_2$)(TATAB)$_{4/3}$.



Σχήμα 2.6.16. Απεικόνιση των τεσσάρων TATAB και των δύο NDC-$2NO_2$ υποκαταστατών στη μεταλλική πλειάδα [Zn_4O]. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, μπλε: N, κόκκινες: O.

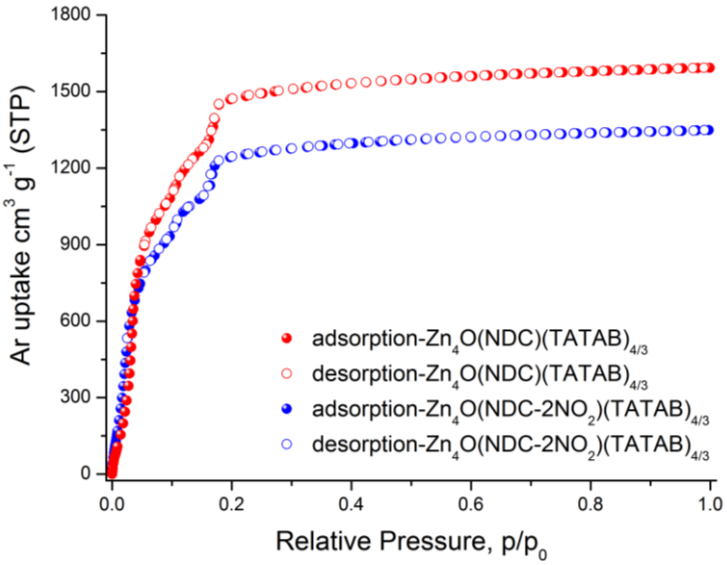


Σχήμα 2.6.17. Μέρος της δομής του **8,** κοιτώντας κατά μήκος του άξονα c. Μωβ σφαίρες: Zn, γκρι: C, μπλε: N, κόκκινες: O, άσπρες: H.

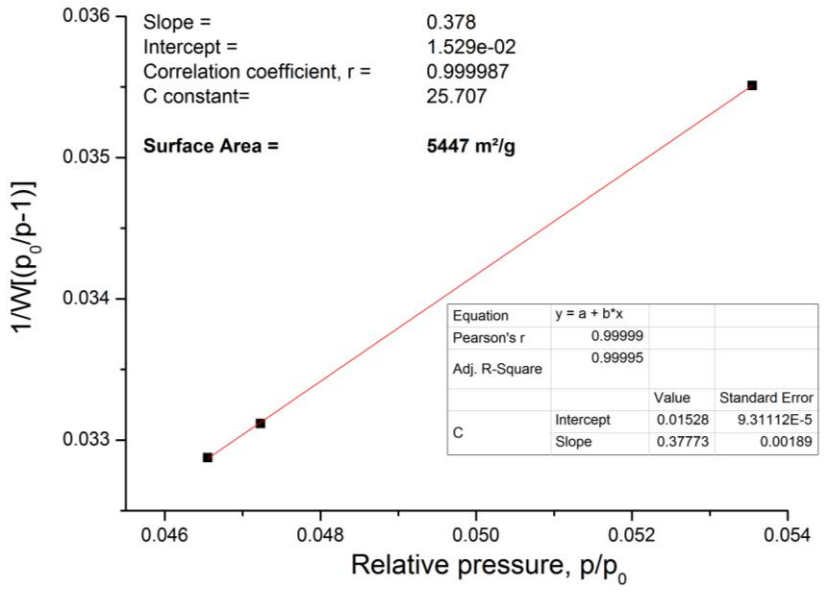
Μελέτη ιδιοτήτων

Η ενεργοποίηση του **7** καθώς και του **8** έγινε επιτυχής χρησιμοποιώντας παρόμοια μέθοδο με αυτήν της ενεργοποίησης του **6.**

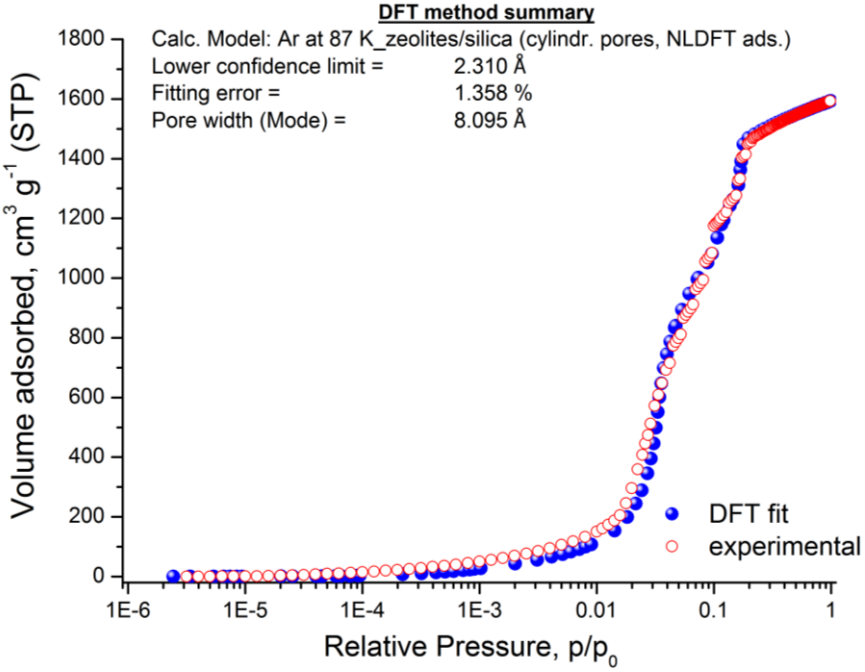
Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους του **7** καταγράφηκε η ισόθερμος Ar στους 87 K. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι είναι τύπου IV, χαρακτηριστική για μεσοπορώδη υλικά. Ο όγκος των πόρων είναι 2 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.999, τιμή αρκετά κοντά στην θεωρητική 2.4 cm^3g^{-1} που προέκυψε από τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 5447 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή του μεγέθους πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδειξε τρεις στενές κορυφές στα 7.12 Å, 8.10 Å και 13.11 Å.



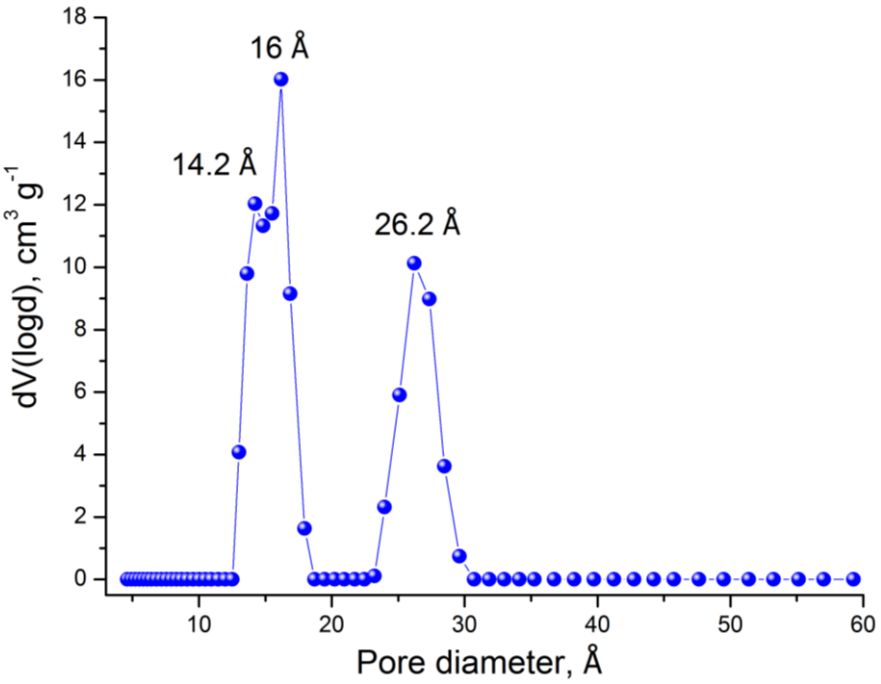
Σχήμα 2.6.18. Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του **7** (κόκκινο) και του **8** (μπλε).



Σχήμα 2.6.19. BET διάγραμμα για το **7**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87K.

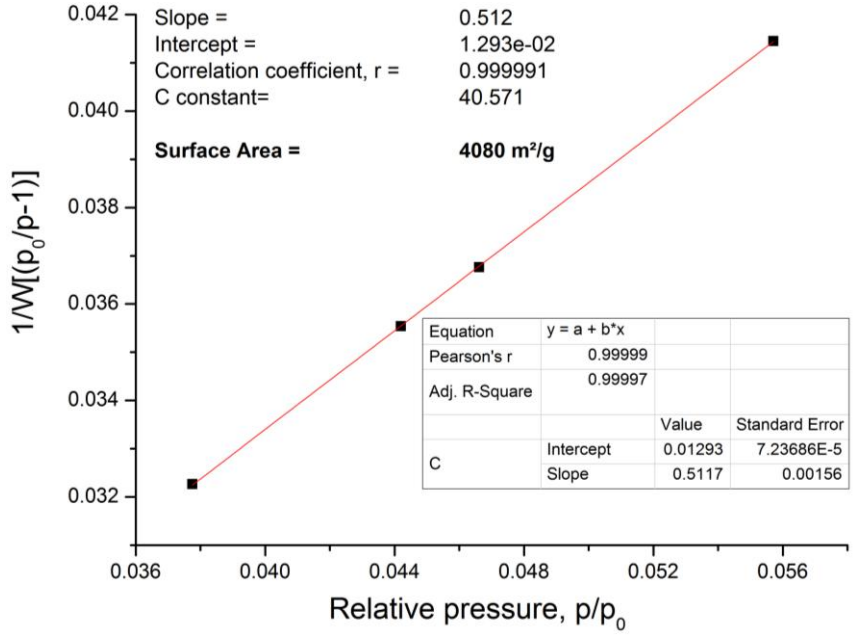


Σχήμα 2.6.20. Ισόθερμος Ar του **7** στους 87K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από το προσαρμογή NLDFT.

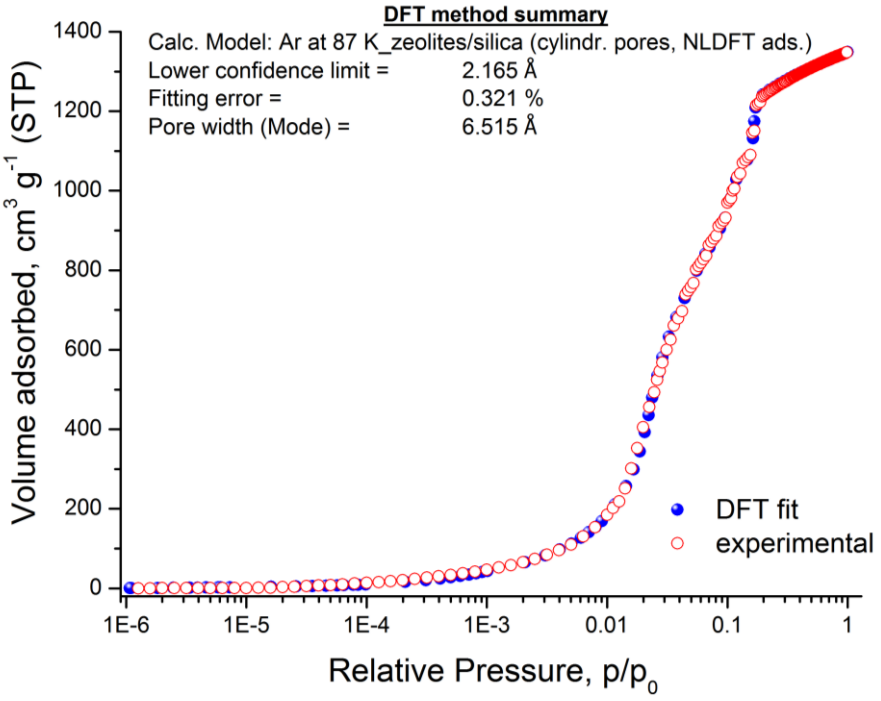


Σχήμα 2.6.21. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

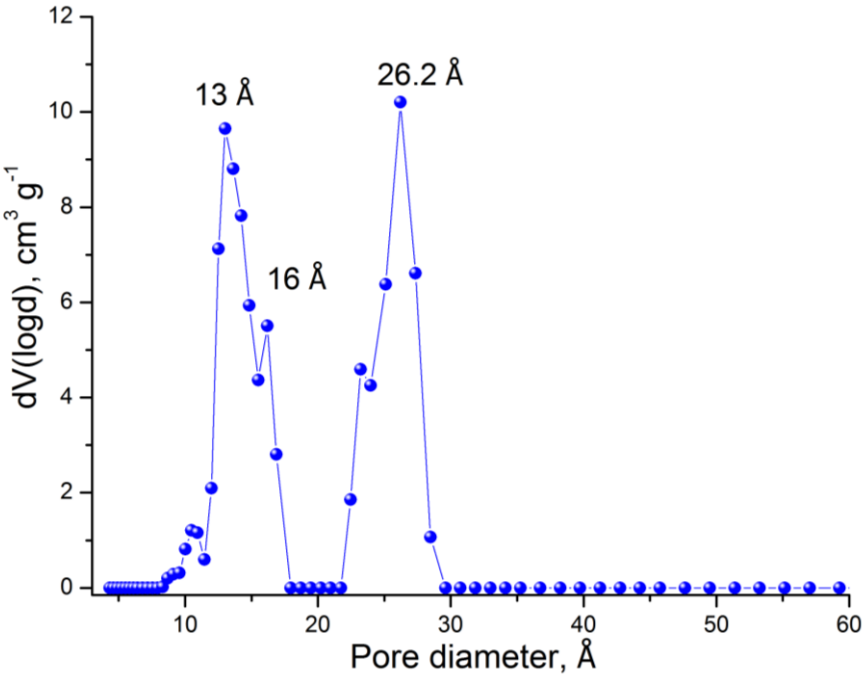
Αντίστοιχα, ο όγκος των πόρων του **8** είναι 1.7 cm^3g^{-1} σε μερική πίεση 0.997. Η ειδική επιφάνεια BET είναι 4080 m^2g^{-1}. Τέλος, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, εφαρμόζοντας NLDFT στα δεδομένα της καμπύλης προσρόφησης, έδωσε δύο στενές κορυφές στα 6.52 Å και 13.11 Å.



Σχήμα 2.6.22. BET διάγραμμα για το **8**, το οποίο προκύπτει από την ισόθερμο Ar στους 87K.

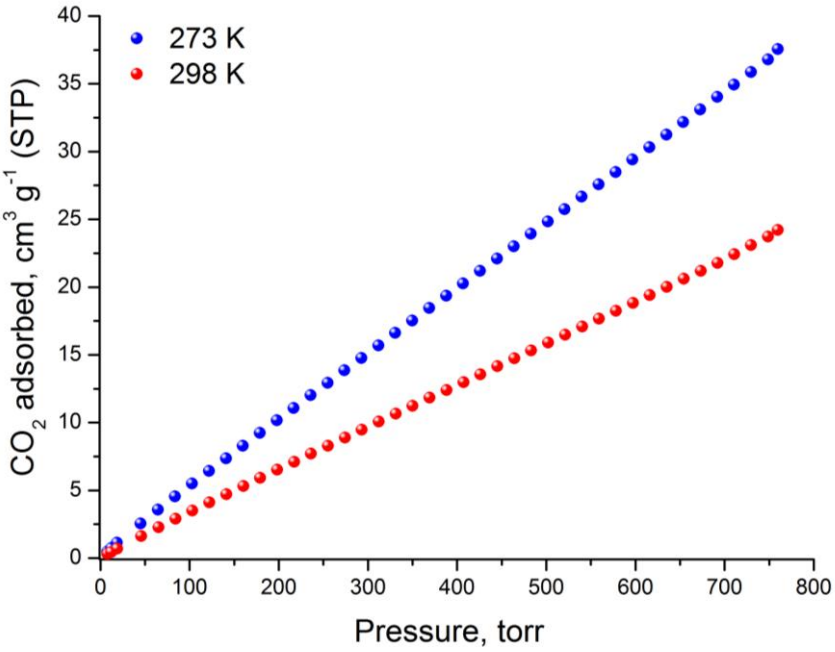


Σχήμα 2.6.23. Ισόθερμος Ar του **8** στους 87K, κι η αντίστοιχη που προκύπτει από το προσαρμογή NLDFT.

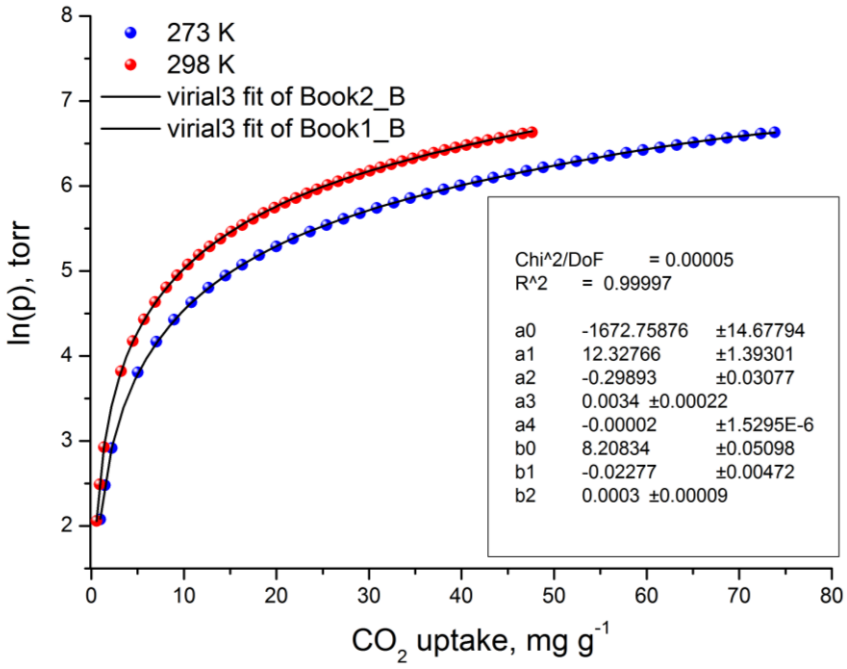


Σχήμα 2.2.24. Κατανομή του μεγέθους πόρων όπως υπολογίστηκε με την ανάλυση NLDFT.

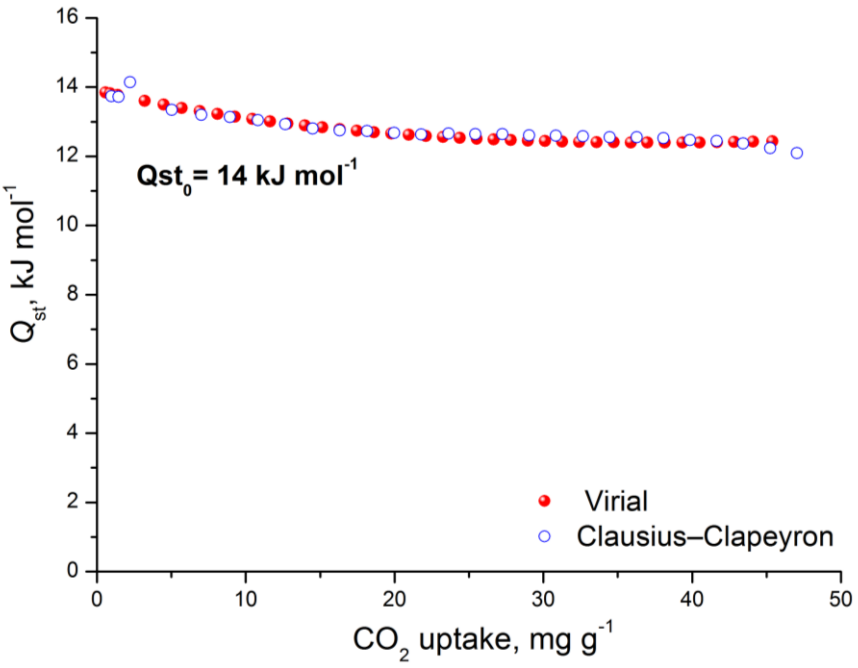
Στην συνέχεια, μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του **7** ως προς το αέριο CO_2, σε θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Χρησιμοποιώντας τις ισόθερμους προσρόφησης του CO_2 στους 273 K και 298 K, υπολογίστηκε η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη $Q_{st}{}^{0}$, η οποία έχει τιμή 14 kJ mol^{-1}.



Σχήμα 2.6.25. Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

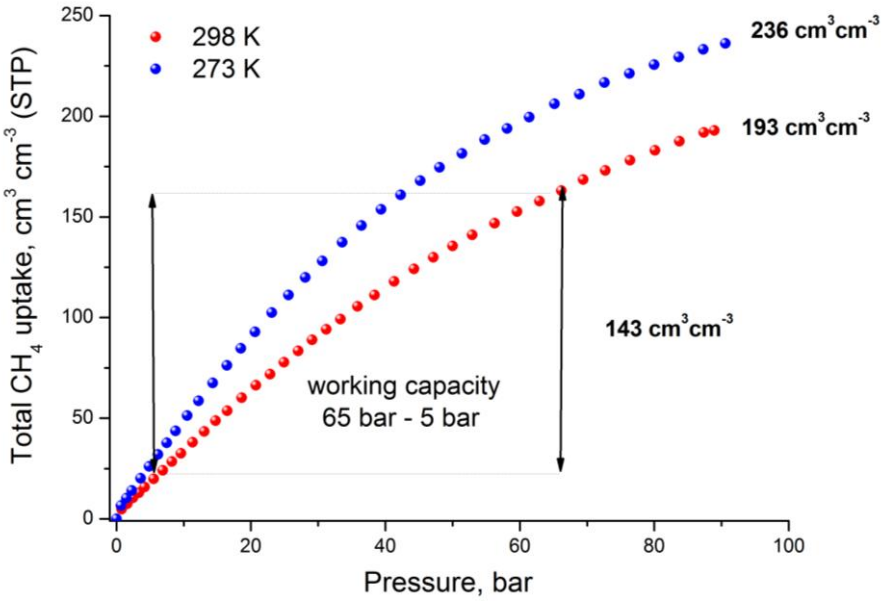


Σχήμα 2.6.26. Προσαρμογή της καταστατική εξίσωσης virial των ισόθερμων του **7** του CO_2 στους 273 K και 298 K σύμφωνα με την εξίσωση 1.



Σχήμα 2.6.27. Ενθαλπία προσρόφησης CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του **7.**.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσρόφηση του CH_4 στο **7** σε υψηλές πιέσεις στις θερμοκρασίες 273 K και 298 K. Το υλικό έχει ολική χωρητικότητα μεθανίου 236 cm^3cm^{-3} σε πίεση 90 bar και θερμοκρασία 273 K και 338 cm^3cm^{-3} σε πίεση 89 bar και θερμοκρασία 298 K. Υπολογίστηκε η τιμή του working capacity μεταξύ των πιέσεων 5-65 bar στα 143 cm^3cm^{-3} στη θερμοκρασία 298 K. Δυστυχώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα στην βιβλιογραφία από υλικά παρόμοιας φύσης, έτσι ώστε να γίνει η άμεση σύγκριση των τιμών αυτών. Για λόγους σύγκρισης με άλλα υλικά που έχουν μελετηθεί για την αποθήκευση του CH_4 υπολογίστηκε η τιμή του working capacity μεταξύ των πιέσεων 5-80 bar κι είναι 163 cm^3cm^{-3}, τιμή συγκρίσιμη με την αντίστοιχη του Ni-MOF-74 η οποία είναι της τάξεως των 152 cm^3cm^{-3}. Η τιμή όμως του working capacity μεταξύ των πιέσεων 5-80 bar του **7** απέχει αρκετά από τα μέταλλο-οργανικά στερεά που επιδεικνύουν τις καλύτερες επιδόσεις στην αποθήκευση CH_4, όπως το MOF-519 (Al-MOF) με τιμή 230 cm^3cm^{-3} και του HKUST-1 με τιμή 200 cm^3cm^{-3}.[4]



Σχήμα 2.6.28. Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 σε υψηλές πιέσεις για τις θερμοκρασίες 273 K και 298 K.

---

[1] Grunker, R.; Bon, V.; Muller, P.; Stoeck. U.; Krause, S.; Mueller, U.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 3450.

[2] Koh, K.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (4), 677.

[3] Mu, B.; Schoenecker, P. M.; Walton, K. S.*J. Phys. Chem. C,* **2010**, *114*, 6464.

[4] Alezi, D.; Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Shkurenko, A.; Adil, K.; Belmabkhout, Y.; O'Keeffe, M.; Eddaoudi, M.; Trikalitis, P. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (39), 12767.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας έγινε επιτυχής η σύνθεση κι ο χαρακτηρισμός, του τροποποιημένου IRMOF-8, με σουλφονικές ομάδες με χημικό τύπο $(DMA)_3[Zn_4O(NDC\text{-}SO_3)_3]$. Μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες ως προς τα αέρια CO_2, CH_4 και H_2. Συγκρίνοντας την ενθαλπία προσρόφησης του CO_2 του τροποποιημένου IRMOF-8 με σουλφονικές ομάδες με του μη τροποποιημένου IRMOF-8, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση, η οποία οφείλεται στην παρουσία των σουλφονικών ομάδων.

Στη συνέχεια, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τρία ισοδομικά MOFs, βασισμένα στις σπάνιες γαίες-(RE) Y, Dy, Er και τον τροποποιημένο υποκαταστάτη $H_2NDC\text{-}SO_3H$, με την τοπολογία **fcu**. Ο χημικός τύπος των MOF που συντέθηκαν είναι $(DMA)_8[RE_6(\mu_3\text{-}OH)_8(H_2O)_6(NDC\text{-}SO_3)_6]$. Μελετήθηκαν οι προσροφητικές τους ιδιότητες ως προς τα αέρια CO_2, CH_4 και H_2 με μέτριες όμως αποδόσεις συγκριτικά με τα αντίστοιχα MOFs της βιβλιογραφίας.

Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη των ιόντων DMA^+ που υπάρχουν, μέρος αυτών αντικαταστάθηκε από κατιόντα Ag^+ και μελετήθηκε η ικανότητα τους στον διαχωρισμό των αερίων προπανίου/προπυλενίου.

Επιπλέον, με τη χρήση ενός τετρατοπικού υποκαταστάτη (L1) με ορθογώνια γεωμετρία σύνδεσης συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δύο MOFs με τις ενδιαφέρουσες τοπολογίες **she** και **csq**. Το MOF με την τοπολογία **she** είναι βασισμένο στην εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Hf με εξαγωνική γεωμετρία σύνδεσης κι ο χημικός τύπος του είναι $[Hf_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(CH_3COO)_1(HCOO)_5(H_2O)_6]$. Μελετήθηκε η σταθερότητα του στο νερό με περίθλαση ακτινών-Χ αλλά και με προσρόφηση N_2 στους 77K και προέκυψε ότι το MOF είναι σταθερό στο νερό. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς πολλά MOFs καταστρέφονται παρουσία νερού. Οι μετρήσεις προσρόφησης σε χαμηλές πιέσεις των αερίων έδειξαν μεγάλες τιμές ενθαλπίας προσρόφησης τόσο για το CH_4 όσο και για το CO_2. Από την προσρόφηση του CH_4 σε υψηλές πιέσεις προέκυψε ότι η τιμή του working capacity μεταξύ των πιέσεων 5 με 65 bar είναι χαμηλή συγκριτικά με τα υλικά που εμφανίζουν τις καλύτερες αποδόσεις για την αποθήκευση του CH_4. Η μειωμένη τιμή οφείλεται στην μεγάλη τιμή της ενθαλπίας προσρόφησης που εμφανίζει το MOF για το αέριο του CH_4.

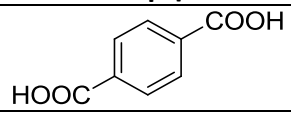
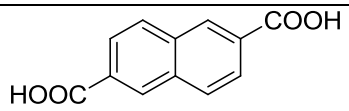
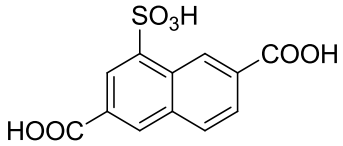
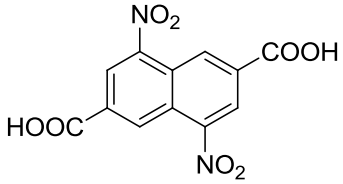
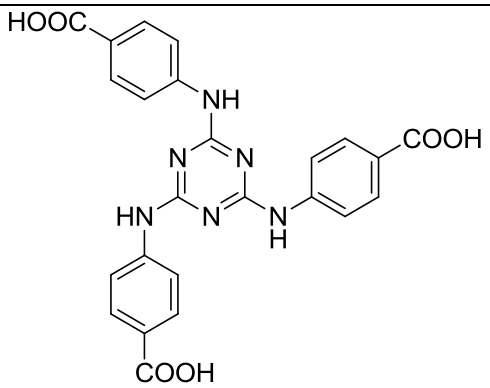
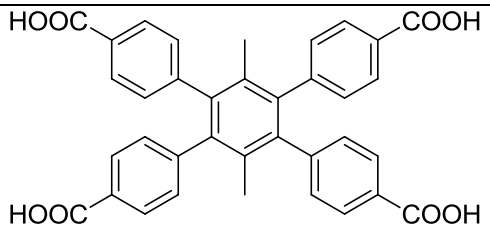
Το δεύτερο MOF που συντέθηκε με τον ίδιο τετρατοπικό υποκαταστάτη (L1) έχει την τοπολογία **csq** και βασίζεται στην τετραπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Y, έχει τον χημικό τύπο $[Y_4(\mu_3\text{-}O)_2(L1)_2]$. Η μεταλλική αυτή πλειάδα εμφανίζεται για πρώτη φορά στην χημεία των MOFs. Μελετήθηκαν οι προσροφητικές τους ιδιότητες και προέκυψαν υψηλές τιμές ενθαλπίας προσρόφησης τόσο για το CH_4 όσο και για το CO_2.

Τέλος, με τη χρήση της μεθόδου με το υπερκρίσιμο CO_2, μία ήπια μέθοδος ενεργοποίησης, ενεργοποιήθηκαν τρία μεσοπορώδη MOFs μικτών υποκαταστατών βασισμένα στη μεταλλική πλειάδα $[Zn_4O(COO)_6]$.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Οργανικοί υποκαταστάτες

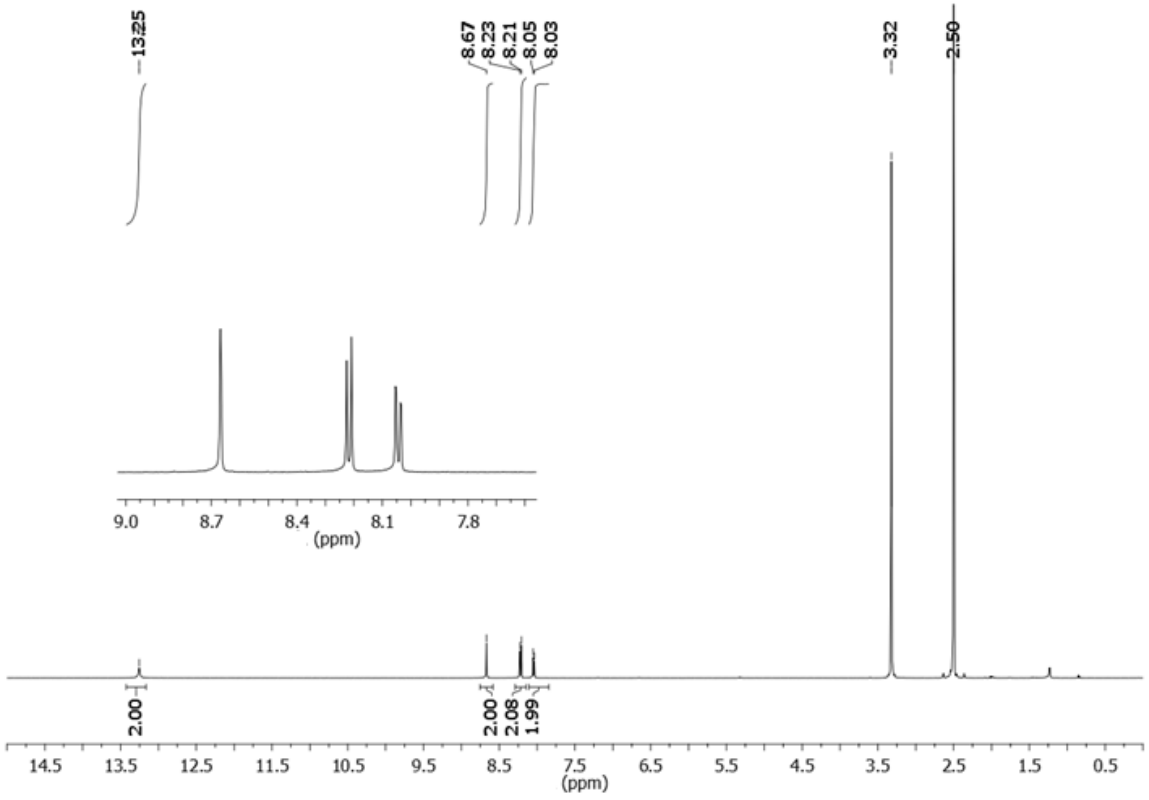
Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η δομή των οργανικών υποκαταστατατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, η χημική τους ονομασία, καθώς και η συντομογραφία που θα χρησιμοποιείται. Στη συνέχεια, περιγράφεται αναλυτικά η σύνθεση αυτών καθώς κι ο χαρακτηρισμός τους με φασματοσκοπία ^{1}H NMR. Ο υποκαταστάτης Benzene-1,4-dicarboxylic acid ήταν εμπορικά διαθέσιμος.

Δομή	**Χημική ονομασία**	**Συντομογραφία**
	Benzene-1,4-dicarboxylic acid	H_2BDC
	2,6-Napthalenedicarboxylic acid	H_2NDC
	4-Sulfonapthalene-2,6-dicarboxylic acid	H_2NDC-SO_3H
	4,8-Dinitronapthalene-2,6-dicarboxylic acid	H_2NDC-2NO_2
	4,4',4''-s-triazine-1,3,5-triyltri-p-aminobenzoate	H_3TATAB
	4',5'-bis(4-carboxyphenyl_-3',6'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-4,4''-dicarboxylic acid	H_4L1

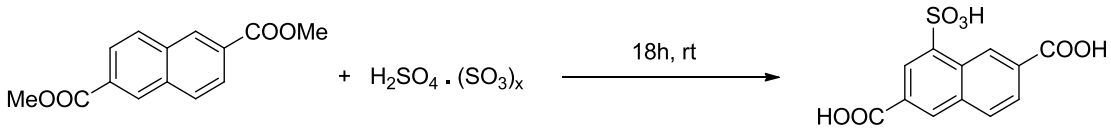
Σύνθεση οργανικών υποκαταστατών

Σύνθεση του H_2NDC

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη που φέρει κάθετο ψυκτήρα διαλύεται το Dimethyl 2,6-napthalenedicarboxylate (2g, 8.19 mmol) σε 40 ml σύστημα διαλυτών THF: MeOH (1:1) και γίνεται προσθήκη διαλύματος NaOH 5N (20 ml). Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση στους 80 ^{o}C για 18h. Στη συνέχεια, το μείγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και οι διαλύτες (THF : MeOH) απομακρύνονται υπό κενό μέχρι την εμφάνιση λευκού στερεού. Το μείγμα οξυνίζεται με διάλυμα HCl 3N μέχρι το pH=1. Το ίζημα διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με παγωμένο H_2O και ξηραίνεται στον φούρνο (1.2 g, 5.5 mmol, 67%). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): 13.25 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.05 (d, 2s).

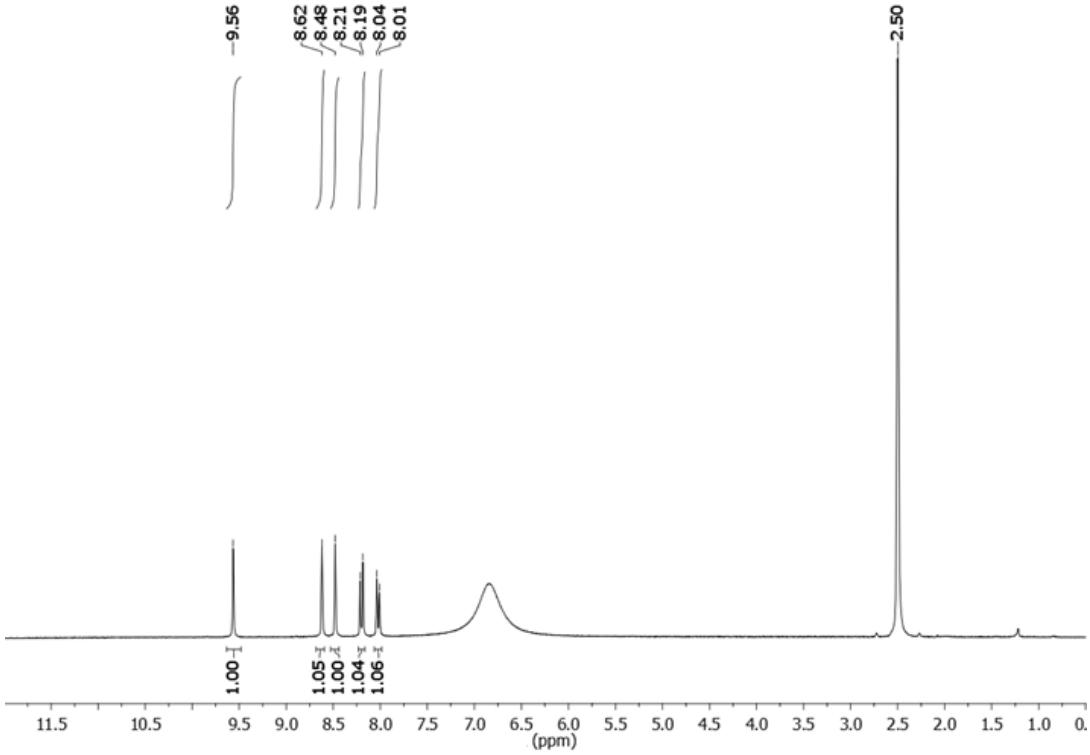


Σύνθεση του H_2NDC-SO_3H

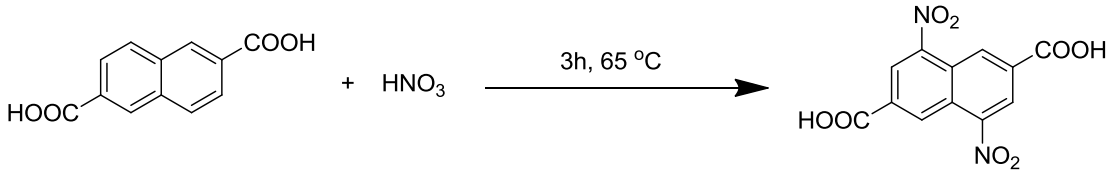


Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη που φέρει κάθετο ψυκτήρα διαλύεται το Dimethyl 2,6-napthalenedicarboxylate (1g, 4.01 mmol) σε 7ml $H_2SO_4 \cdot (SO_3)_x$ (oleum) και το

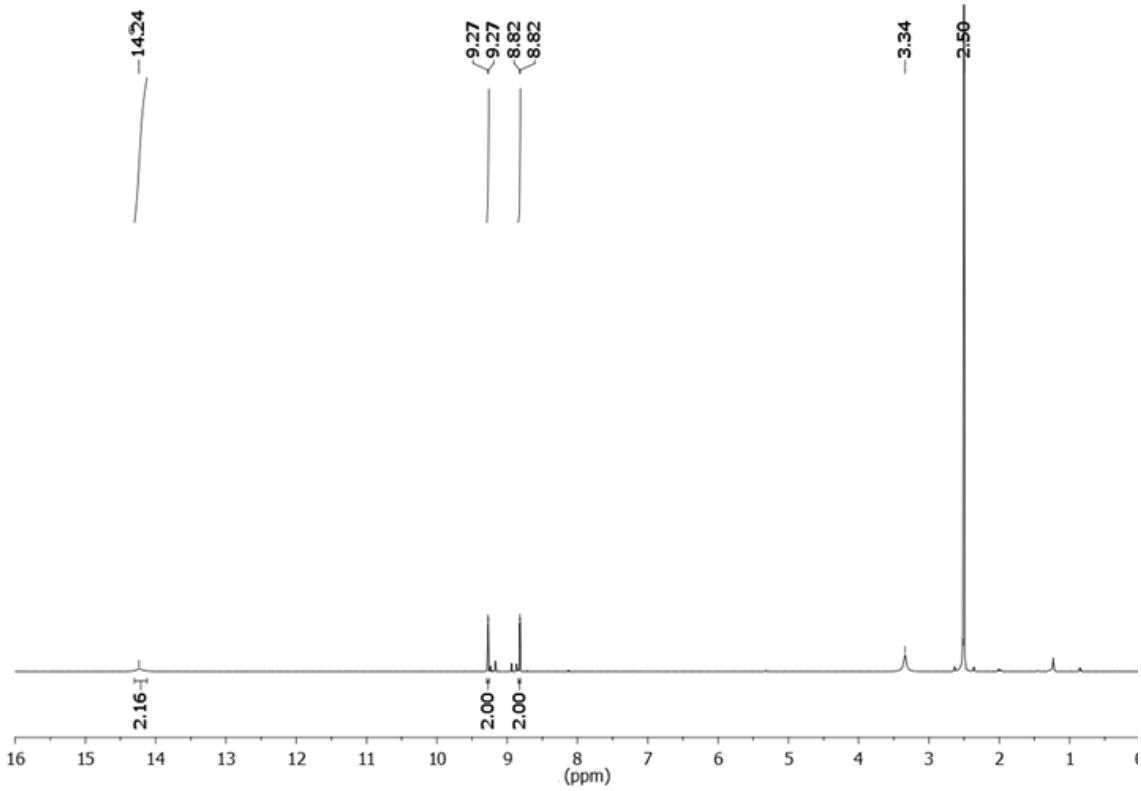
σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 18h σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την κατεργασία της αντίδρασης, το περιεχόμενο της σφαιρικής αποχύνεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20ml πάγο, προστίθεται 1ml HCl 37% και το σχηματιζόμενο ίζημα διηθείται υπό κενό. Το ίζημα εκπλένεται με παγωμένο ethyl acetate και ξηραίνεται στον φούρνο (1.2 g, 3.7 mmol, 92%). ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): 9.56 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.21 (d, 1s), 8.04 (d, 1s).



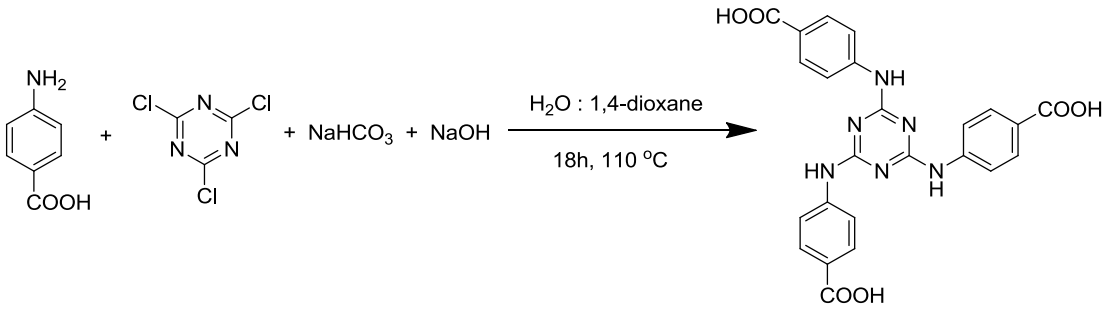
Σύνθεση του H_2NDC-2NO_2



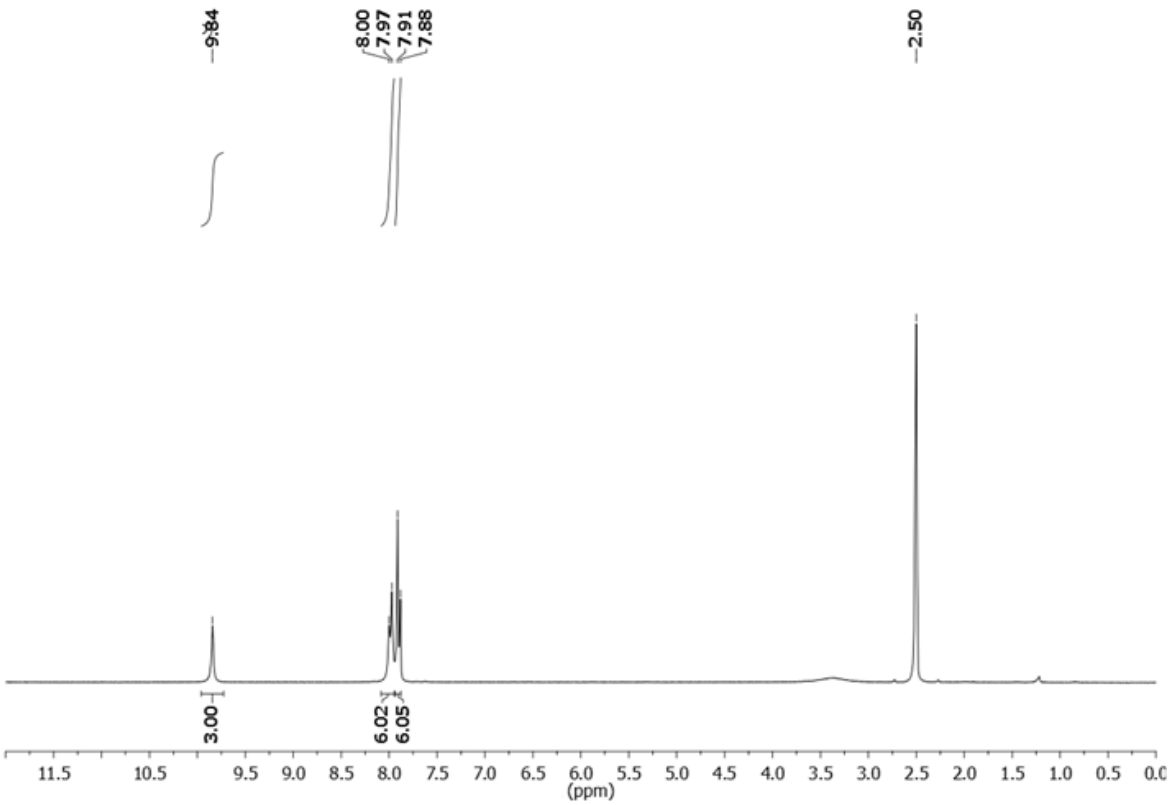
Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη που φέρει κάθετο ψυκτήρα διαλύεται το Dimethyl 2,6-napthalenedicarboxylate (0.94 g, 3.85 mmol) σε 10 ml HNO_3 100% (fuming) και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 3h στους 65 ^{o}C. Το μείγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και το περιεχόμενο της σφαιρικής αποχύνεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει 20 ml πάγο, προστίθεται 1ml HCl 37% και το σχηματιζόμενο ίζημα διηθείται υπό κενό. Το ίζημα εκπλένεται με παγωμένο H_2O και ξηραίνεται στον φούρνο (0.74 g, 2.42 mmol, 63%). ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): 14.24 (s, 2H), 9.27 (s, 2H), 8.82 (s, 2H).



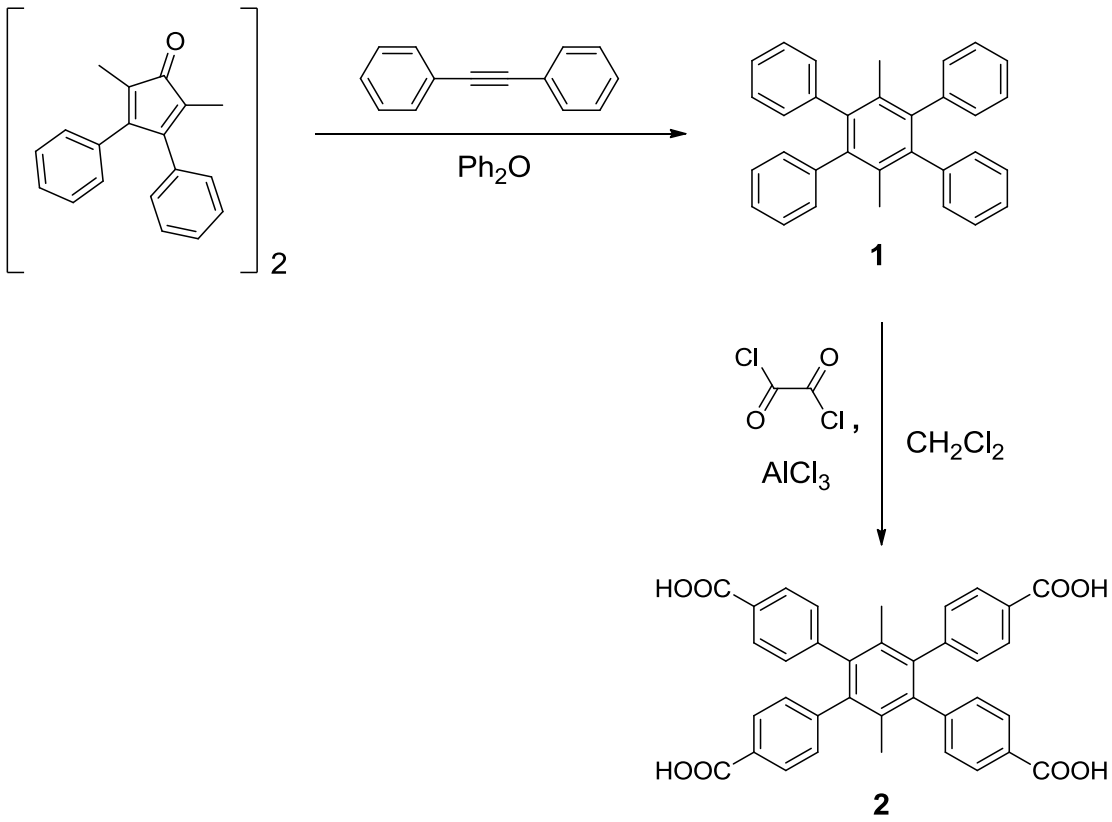
Σύνθεση του H_3TATAB



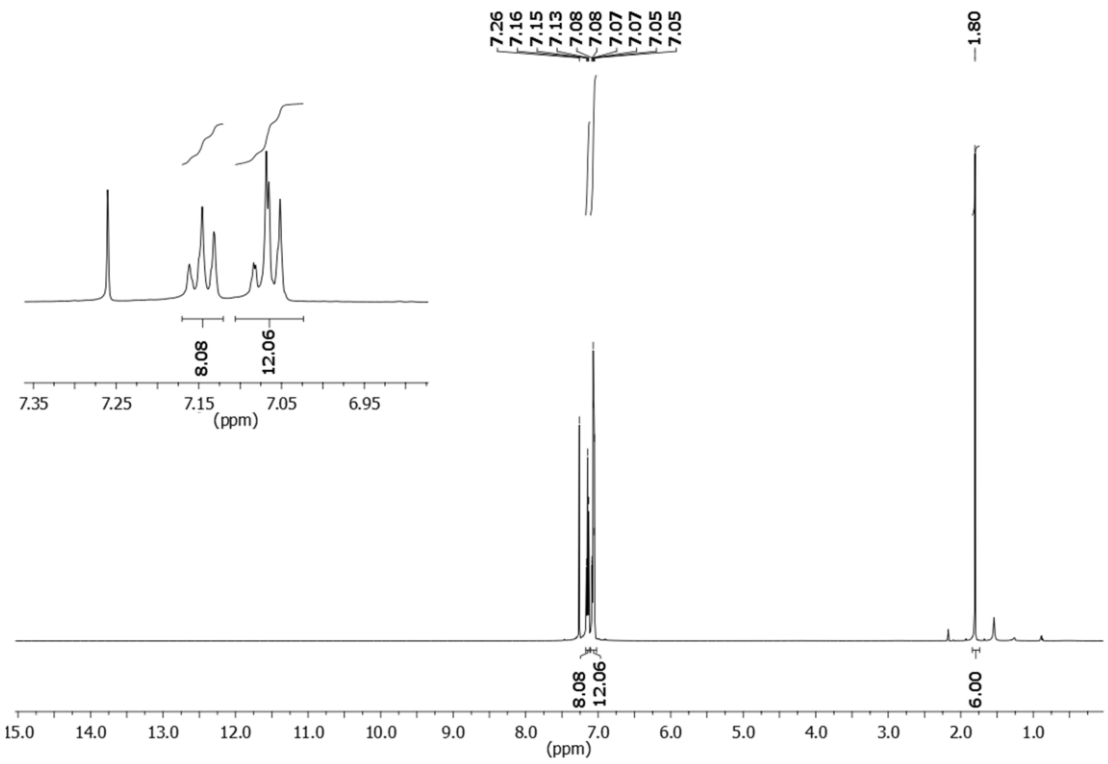
Σε μονόλαιμη σφαιρική που φέρει κάθετο ψυκτήρα, διαλύεται το 4-aminobenzoic acid (1.8 g, 13.2 mmol) σε H_2O (20 ml) και σε διάλυμα NaOH 5N (5 ml) όπου γίνεται προσθήκη $NaHCO_3$ (0.9 g, 11.0 mmol). Σε αυτό το μείγμα γίνεται σταδιακή προσθήκη διαλύματος cyanuric chloride (0.6 g, 3.3 mmol) σε 1,4-dioxane (5.0 ml). Το μείγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 10 min και στην συνέχεια αφήνεται υπό ανάδευση για 18h στους 110 ^oC. Εφόσον έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, το μείγμα οξυνίζεται με διάλυμα 20% HCl μέχρι το pH=3, όπου καταβυθίζεται απαλό καφέ ίζημα. Το ίζημα διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με H_2O και ξηραίνεται στον φούρνο (1.5 g, 3.08 mmol, 93%). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): 9.84 (s, 3H), 8.00 (m, 6H), 7.91 (m, 6H).


9.84
8.00
7.97
7.91
7.88
2.50
3.00
6.02
6.05
11.5
10.5
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
(ppm)

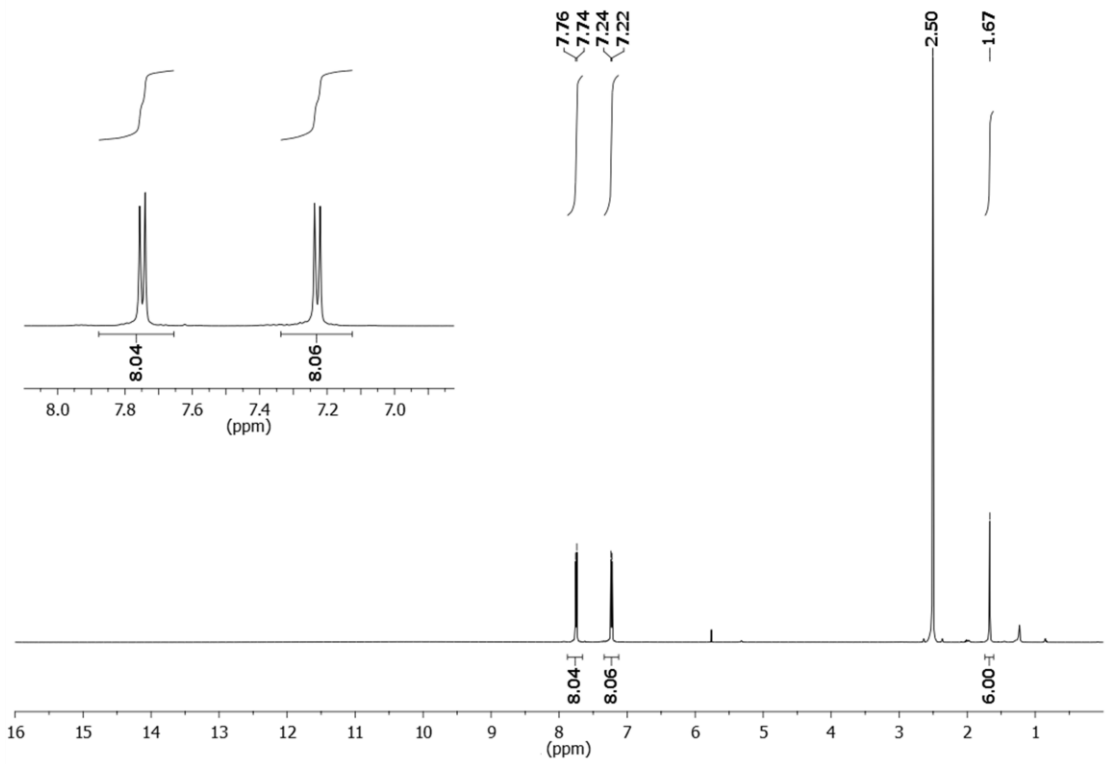
Σύνθεση του H_4L1



Ένωση 1. Σε μία μονόλαιμη σφαιρική που φέρει κάθετο ψυκτήρα, διαλύονται το 2,5-dimethyl-3,4-dipheynylcyclopentadienone (1 g, 1.92 mmol) και το diphenylacetylene (1 g, 5.61 mmol) σε diphenyl ether (2.5 ml). Το μείγμα θερμαίνεται στους 185 ^{o}C υπό συνεχή ανάδευση για 4h. Το χρώμα του διαλύματος κατά την θέρμανση μετατρέπεται από σκούρο κόκκινο σε πορτοκαλί. Στη συνέχεια το μείγμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ψύχεται στους 0 ^{o}C, γίνεται προσθήκη παγωμένου hexane και παρατηρείται ο σχηματισμός κρυστάλλων. Το ανοιχτό πορτοκαλί ίζημα απομονώνεται με διήθηση υπό κενό, εκπλένεται με hexane και ξηραίνεται στον φούρνο. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 7.15 (m, 8H), 7.07 (m, 12H), 1.80 (s, 6H).



Ένωση 2. Μία δίλαιμη σφαιρική ξηραίνεται υπό ροή αερίου αργού (Ar) με τη χρήση heat gun, όπου η ένωση **1** (1.06 g, 2.58 mmol) διαλύεται σε CH_2Cl_2 (20 ml). Το διάλυμα παγώνεται στους 0 ^oC και γίνεται προσθήκη oxalyl chloride (2.5 ml, 25.8 mmol) και $AlCl_3$ (1.7g, 12.7 mmol). Κατά την προσθήκη του $AlCl_3$ το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται από καφέ σε μαύρο. Το μείγμα αναδεύεται για 90min στους 0 ^oC, όπου γίνεται επιπλέον προσθήκη $AlCl_3$ (1.5 g, 11.2 mmol). Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 18h. Στην συνέχεια, μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει πάγο (25 ml) και παρατηρείται ο σχηματισμός υποκίτρινου στερεού. Το μείγμα οξυνίζεται με 3 M HCl, μέχρι το pH=3. Το CH_2Cl_2 εξατμίζεται υπό κενό και το στερεό απομονώνεται με διήθηση, εκπλένεται με H_2O και ξηραίνεται στον φούρνο. (1.3 g, 2.22 mmol, 86 %). ^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6): 7.76 (d, 8H), 7.24 (d, 8H), 1.67 (s, 6H).


7.76
7.74
7.24
7.22
2.50
1.67
8.04
8.06
8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
(ppm)
8.04
8.06
6.00
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
(ppm)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο παράρτημα αυτό παρατίθενται οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς.

Χαρακτηρισμός του πορώδους

Ο χαρακτηρισμός του πορώδους εμπεριέχει τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας, τον όγκο των πόρων καθώς και την κατανομή των πόρων και γίνεται μέσω ισόθερμων προσρόφησης μη δραστικών αερίων σε κρυογονικές θερμοκρασίες. Τα δύο αέρια που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του πορώδους είναι το N_2 στους 77 K και το Ar στους 87 K (την θερμοκρασία υγροποίησης του εκάστοτε αερίου). Απαραίτητη προϋπόθεση για τον χαρακτηρισμό του πορώδους είναι το MOF να έχει ενεργοποιηθεί σωστά.

Για τον υπολογισμό της επιφάνειας, χρησιμοποιείται η θεωρία BET (Brunauer-Emmet-Teller) καθώς το μέγεθος των πόρων των περισσότερων MOFs είναι τέτοιου μεγέθους, που γίνεται πολυστρωματική προσρόφηση αερίων. Η θεωρία Langmuir είναι έγκυρη μόνο για μονοστρωματική προσρόφηση, έχοντας ως αποτέλεσμα να υπερεκτιμάται η τιμή της επιφάνειας των MOFs σε συγκεκριμένες περιπτώσεις μέχρι και 50%.

Η εξίσωση BET μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας BET.

$$\frac{{}^{p}/_{p_0}}{n\left(1-{}^{p}/_{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}\left({}^{p}/_{p_0}\right)$$

Όπου p: η πίεση

p_0: η πίεση κορεσμού του εκάστοτε αερίου που χρησιμοποιείται (N_2 ή Ar)

n: το ποσό του αερίου που έχει προσροφηθεί

n_m: το ποσό του αερίου που προσροφήθηκε και σχημάτισε το μονόστρωμα

C: σταθερά BET.

Η επιφάνεια BET ενός MOF υπολογίζεται κάνοντας τη γραφική παράσταση $[(p/p_0)/n(1-p/p_0)]$ προς p/p_0. Από αυτή τη γραφική παράσταση, πρέπει να επιλεχθεί μία ευθύγραμμη (linear) περιοχή με βάση τα κριτήρια που προτάθηκαν από τον Rouquerol, τα οποία υποδεικνύουν ότι:

1. Η σταθερά BET "C" πρέπει να είναι θετική
2. Ο όρος $n(1-p/p_0)$ πρέπει να αυξάνεται μονοτονικά (monotonically) με τον όρο p/p_0.

3. Το ποσό του αερίου που προσροφήθηκε στο μονόστρωμα n_m πρέπει να αντιστοιχεί σε πίεση μέσα στα όρια των δεδομένων
4. Η τιμή που υπολογίζεται για τον σχηματισμό του μονοστρώματος ($1/(\sqrt{C}+1)$) πρέπει να ισούται με τον όρο p/p_0 στο μονόστρωμα.

Από την κλίση της ευθείας και το intercept της ευθύγραμμης περιοχής υπολογίζεται η BET επιφάνεια, ο όρος n_m και η σταθερά C.[3]

Ο όγκος των πόρων προκύπτει από το ποσό του αερίου που προσροφάται σε μερική πίεση p/p_0 κοντά στη μονάδα, κάνοντας την υπόθεση ότι όλοι οι πόροι είναι κατειλημμένοι με υγρό (Ar στους 87 K ή N_2 στους 77 K). Εάν το στερεό δεν περιέχει μακροπόρους, η ισόθερμος θα παραμείνει οριζόντια (plateau), προσεγγίζοντας τη μονάδα κι ο όγκος των πόρων είναι καλά καθορισμένος. Στα MOFs δεν παρατηρούνται μακροπόροι, οπότε ο υπολογισμός του όγκου των πόρων δεν εμφανίζει κάποια δυσκολία. Ο όγκος του προσροφούμενου αερίου Ar ή N_2 (V_{ads}) μπορεί να μετατραπεί στον όγκο του υγρού Ar ή N_2 (V_{liq}) που περιέχεται μέσα στους πόρους. Η εξίσωση μέσω της οποία υπολογίζεται ο όγκος των πόρων είναι η εξής:

$$V_{liq} = \frac{p_a V_{ads} V_m}{RT}$$

Όπου p_a και T είναι ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα, V_m είναι ο μοριακός όγκος του υγρού προσροφούμενου (Ar ή N_2).

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων γίνεται από την ισόθερμο του Ar ή N_2 στους 87 K ή 77 K αντίστοιχα χρησιμοποιώντας το μοντέλο NLDFT (Non Local Density Functional Theory).

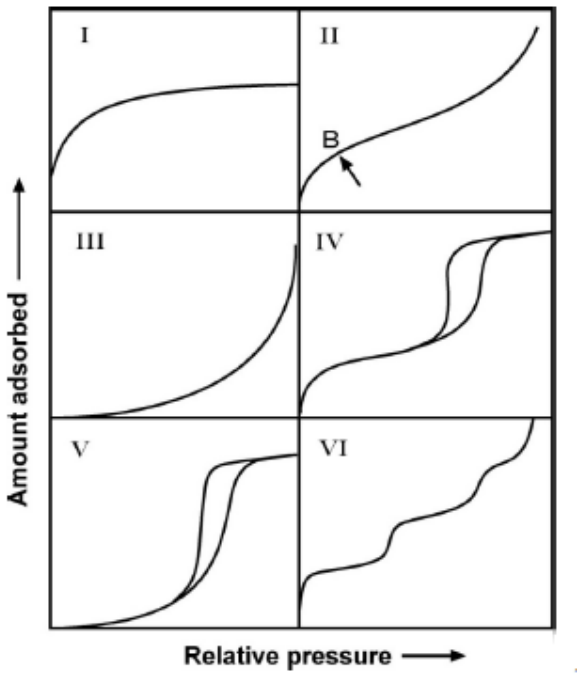
Τα πορώδη στερεά κατηγοριοποιούνται με βάση το μέγεθος των πόρων τους σύμφωνα με τη IUPAC σε:

- Μικροπορώδη: < 2 nm
- Μεσοπορώδη: 2-50 nm
- Μακροπορώδη: > 50 nm

Να σημειωθεί ότι η κατηγοριοποίηση αυτή σύμφωνα με το μέγεθος των πόρων δεν βασίζεται στη κρυσταλλικά δεδομένα αλλά από πειράματα χαρακτηρισμού του πορώδους (Κατανομή μεγέθους πόρων).

Τύποι ισόθερμων

Σύμφωνα με την IUPAC οι ισόθερμοι κατηγοριοποιούνται σε έξι τύπους. Οι έξι τύποι ισόθερμων φαίνονται στην Σχήμα.



Σχήμα. Κατηγοριοποίηση των ισόθερμων ρόφησης σύμφωνα με τη IUPAC.[7]

Η αντιστρεπτή ισόθερμος *τύπου I* είναι κοίλη ως προς τον άξονα p/p_0 (Relative pressure) και το ποσό που προσροφάται έχει μία σταθερή τιμή όσο η τιμή του p/p_0 τείνει στο ένα (plateau). Η ισόθερμος τύπου I λαμβάνεται όταν η προσρόφηση περιορίζεται σε λίγα μόνο μοριακά στρώματα. Αυτή η συνθήκη συναντάται στην χημειορόφηση, όπου παρατηρείται ασυμπτωτική προσέγγιση σε μία περιοριστική τιμή, η οποία υποδεικνύει ότι όλες οι επιφάνειες είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση της φυσιορόφησης, όταν λαμβάνονται ισόθερμοι τύπου I, αφορούν μικροπορώδη υλικά. Το γέμισμα των μικροπόρων κι ως συνέπεια μεγάλη πρόσληψη προσροφούμενου, παρατηρείται σε σχετικά μικρές πιέσεις, λόγω της στενής διαμέτρου του πόρου και μεγάλου δυναμικού προσρόφησης.

Η ισόθερμος *τύπου II* τυπικά λαμβάνεται στην περίπτωση των μη πορωδών υλικών ή σε μακροπορώδη υλικά, όπου μπορεί να γίνει απεριόριστη μονοστρωματική-πολυστρωματική προσρόφηση. Το γόνατο (σημείο B στην ισόθερμο) υποδεικνύει το στάδιο στο οποίο η μονοστρωματική κάλυψη έχει γίνει κι αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση.

Η αντιστρεπτή ισόθερμος *τύπου III* είναι κυρτή ως προς τον άξονα p/p_0 σχεδόν σε όλο της το εύρος, κι έτσι δεν υπάρχει γόνατο σε αυτή την ισόθερμο. Το σχήμα αυτής της ισόθερμου υποδεικνύει ότι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ του προσροφούμενου και του προσροφητικού, είναι σχετικά ασθενείς κι ότι η αλληλεπίδραση προσροφούμενου-προσροφούμενου παίζουν σημαντικό ρόλο. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου δεν συναντώνται πολύ συχνά αλλά ένα παράδειγμα είναι η προσρόφηση N_2 σε πολυαιθυλένιο.

Η ισόθερμος *τύπου IV* είναι τυπική για μεσοπορώδη υλικά. Το χαρακτηριστικό αυτής της ισόθερμους είναι η υστέρηση που παρατηρείται λόγο της συμπύκνωσης του προσροφούμενου που συμβαίνει στους πόρους. Η μέγιστη πρόσληψη παρατηρείται σε εύρος μεγάλων πιέσεων p/p_0 κι έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός plateau, που υποδεικνύει την πλήρη κάλυψη των πόρων. Το αρχικό μέρος της ισόθερμου τύπου IV, μπορεί να αποδοθεί μονοστρωματική-πολυστρωματική προσρόφηση όπως στην περίπτωση της ισόθερμου τύπου II.

Η ισόθερμος *τύπου V* παρουσιάζει συμπύκνωση του προσροφούμενου στους πόρους και υστέρηση. Ωστόσο, σε αντίθεση με την ισόθερμο τύπου IV, το αρχικό μέρος της ισόθερμου σχετίζεται με την ισόθερμου τύπου III, όπου υποδεικνύει σχετικά ασθενείς ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφούμενο και του προσροφητικού.

Η ισόθερμος *τύπου VI* είναι ειδική περίπτωση, που παρουσιάζει κλιμακωτή πολυστρωματική προσρόφηση σε μία ομοιόμορφη μη πορώδη επιφάνεια. Το σχήμα κι η οξύτητα στα σκαλιά (steps) της ισόθερμου εξαρτάται από την ομοιογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού, από το προσροφούμενο και την θερμοκρασία. Παραδείγματα ισόθερμου τύπου VI είναι η προσρόφηση αργού (Ar) ή κρυπτού (Kr) στους 77 K.

Ενθαλπία προσρόφησης: Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας προσρόφησης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (77 K / 87 K για το H_2 και 273 K / 293 K για το CO_2 και το CH_4), οι ισόθερμοι προσρόφησης προσαρμόστηκαν στην Εξίσωση τύπου virial 1:

$$\ln P = \ln N + \frac{1}{T}\sum_{i=0}^{m} a_i N^i + \sum_{i=0}^{n} b_i N^i \qquad (1)$$

Η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 2, ενώ συναρτήσει την κάλυψης της επιφάνειας από την Εξίσωση 3:

$$Q_{st} = -Ra_o \qquad (2)$$

$$Q_{st}(N) = -R\sum_{i=0}^{m} a_i N^i \qquad (3)$$

Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας προσρόφησης με την εξίσωση Clausius Clapeyron, χρησιμοποιήθηκε το εμπορικά διαθέσιμο λογισμικό ASiQwin (version 3.01) το οποίο αγοράστηκε από την Quantachrome.

Εκλεκτικότητα αερίων με τη χρήση του μοντέλου IAST: Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη δημοσιευμένη διαδικασία.[1]
Συγκεκριμένα, οι ισόθερμοι του κάθε αερίου προσαρμόστηκαν σε μία εξίσωση τύπου virial:

$$p = \frac{n}{K}\exp\left(c_1 1n + c_2 n^2 + c_3 n^3 + c_4 n^4\right) \qquad (4)$$

Όπου *p* είναι η πίεση σε Torr, *n* είναι το ποσό του αερίου που προσροφήθηκε σε mmol g^{-1}, *K* είναι η σταθερά του Henry σε mmol g^{-1} $Torr^{-1}$ και c_i είναι οι σταθερές την εξίσωσης virial.

Η ελεύθερη ενέργεια της εκρόφησης σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση του αερίου λαμβάνεται από την ολοκλήρωση της Εξίσωσης 4:

$$G(T,p) = RT\int_0^p \frac{n}{p}dp = RT\left(n + \frac{1}{2}c_1 n^2 + \frac{2}{3}c_2 n^3 + \frac{3}{4}c_3 n^4 + \frac{4}{5}c_4 n^5\right) \quad (5)$$

Η ελεύθερη ενέργεια της εκρόφησης είναι συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης *G(T,p)* και περιγράφει το ελάχιστο έργο (Ελεύθερη ενέργεια Gibbs) που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση των προσροφημένων αερίων από την επιφάνεια του προσροφητικού.

Για ένα μείγμα που αποτελείται από δύο συστατικά i και j, η εξίσωση 5 δίνει για κάθε συστατικά το «φόρτωμα» n_i^0 και n_j^0 στην ίδια ελεύθερη ενέργεια της εκρόφησης.

$$G_i^0\left(n_i^0\right) = G_j^0\left(n_j^0\right) \qquad (6)$$

Η μερική πίεση των συστατικών i και j σε ένα ιδανικό μείγμα προσρόφησης δίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$py_i = p_i^0(n_i^0)x_i \qquad (7)$$

$$py_j = p_j^0(n_j^0)x_j \qquad (8)$$

Όπου y_i *(=1-*y_j*)* και x_i *(=1-*x_j*)* είναι μοριακό κλάσμα των συστατικών *i* στην αέρια φάση και στην προσροφημένη φάση αντίστοιχα και p_i^0 και p_j^0 είναι η πίεση του κάθε συστατικού *i* και *j* αντίστοιχα. Από τις εξισώσεις 6-8 και 3, η εκλεκτικότητα για το κάθε προσροφούμενο *i* και *j* (S_{ij}) κι η ολική πίεση (p) του μείγματος αερίων, υπολογίστηκε από την εξίσωση 9 και 10, αντίστοιχα.

$$S_{ij} = \frac{x_i/y_i}{x_j/y_j} = \frac{p_j^0}{p_i^o} \qquad (9)$$

$$p = \sum_i^j (p_i^o \, x_i) \qquad (10)^1$$

[1] (a) Myers A. L., Prausnitz J. M., *AIChE J.*, **1965**, 11, 121-127. (b) Bae Y., Mulfort K. L., Frost H., Ryan P., Punnathanam S., Broadbelt, L. J., Hupp J. T., Snurr R. Q., *Langmuir*, **2008**, 24, 8592-8598. (c) Armatas G.S., Kanatzidis M.G., *Nat. Mater*, **2009**, 8, 217-222.