

**Πανεπιστήμιο Κρήτης**  
**Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών**  
**Τμήμα Χημείας**



**Σχεδιασμός, σύνθεση και χαρακτηρισμός**  
**νέων πολυμερών συναρμογής με**  
**κατιόντα λανθανίδων**

Υπεύθυνος καθηγητής: Παντελής Τρικαλίτης

Κατερίνα Μαυρονάσου

A.M: 2079

2018-2019

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή στα Metal Organic Frameworks-4
2. Στόχος παρούσας εργασίας-16
3. Συνθετικές πορείες οργανικών υποκαταστατών-17
  - 3.1 Σύνθεση του " 4',4''',4''''',4'''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC)-21
  - 3.2 Σύνθεση του 4',4''',4''''',4'''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'- biphenyl- 2,2'-sulfone] -4-carboxylic acid) (H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub>)-27
4. Σύνθεση κρυστάλλων
  - 4.1 Σύνθεση Y-MTBC και ισοδομικών, Ho-MTBC, Er-MTBC-29
  - 4.2 Σύνθεση Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και ισοδομικού Er-MTBC- SO<sub>2</sub>-30
  - 4.3 Σύνθεση Tb-MTBC-SO<sub>2</sub> και Dy-MTBC-SO<sub>2</sub>-31
5. Χαρακτηρισμός συντιθέμενων κρυστάλλων
  - 5.1 Single Crystal XRD -33
  - 5.2 Διαγράμματα ακτίνων X, Y-MTBC και ισοδομικών -34
  - 5.3 Διαγράμματα ακτίνων X, Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και ισοδομικού-35
  - 5.4 Διαγράμματα ακτίνων X- Tb-MTBC-SO<sub>2</sub> και Dy-MTBC- SO<sub>2</sub>-37

## 5.5 SEM και EDS Y-MTBC-SO<sub>2</sub>-38

## 6. Μέτρηση ιδιοτήτων

### 6.1 Σταθερότητα των κρυστάλλων

#### 6.1.1 Σταθερότητα Y-MTBC -41

#### 6.1.2 Σταθερότητα Y-MTBC-SO<sub>2</sub>-42

#### 6.1.3 Σταθερότητα Er-MTBC-SO<sub>2</sub>-44

### 6.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

#### 6.2.1 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για Y-MTBC -45

#### 6.2.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για Y-MTBC-SO<sub>2</sub>-52

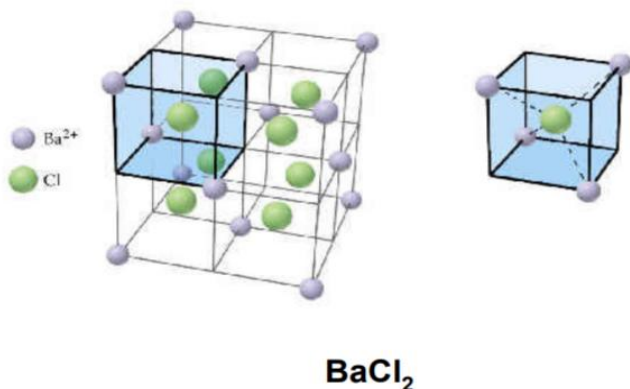
## 7. Συμπεράσματα-55

## 8. Βιβλιογραφία-56

# 1. Εισαγωγή στα Metal Organic Frameworks

Τα Metal Organic Frameworks ή MOFs, αποτελούν μία εκτεταμένη κατηγορία υβριδικών κρυσταλλικών υλικών γνωστά για το εξαιρετικά μεγάλο πορώδες (έως 90% ελεύθερο όγκο) και τις πολύ μεγάλες επιφάνειες, που εκτείνονται πέραν των 6.000 m<sup>2</sup>/g. Αυτές οι ιδιότητες, μαζί με τον εξαιρετικό βαθμό ελευθερίας στην επιλογή, τόσο για τα οργανικά όσο και για τα ανόργανα συστατικά των δομών τους, τα καθιστούν υποψήφια για εφαρμογές στη βιομηχανία, κυρίως ως μέσα αποθήκευσης αερίων π.χ καυσίμων, όπως το υδρογόνο και το μεθάνιο, καθώς και ως υψηλής χωρητικότητας προσροφητικά υλικά που να χρησιμοποιούνται στις διάφορες ανάγκες διαχωρισμού. Περισσότερες εφαρμογές εντοπίζονται σε μεμβράνες, συσκευές λεπτού υμενίου, κατάλυση, φαρμακευτική (drug delivery) και βιοϊατρική απεικόνιση οι οποίες εμφανίζουν όλο και μεγαλύτερη ανάπτυξη.

Κρυσταλλικά στερεά είναι τα στερεά στα οποία τα άτομα, ιόντα ή μόρια είναι τοποθετημένα με περιοδικό τρόπο σε συγκεκριμένα σημεία, το σύνολο των οποίων καλείται κρυσταλλικό πλέγμα. Η μικρότερη (στοιχειώδης) μονάδα, η επανάληψη της οποίας σύμφωνα με συγκεκριμένους κανόνες συμμετρίας σχηματίζουν το τρισδιάστατο κρυσταλλικό στερεό ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα. (Εικόνα 1)

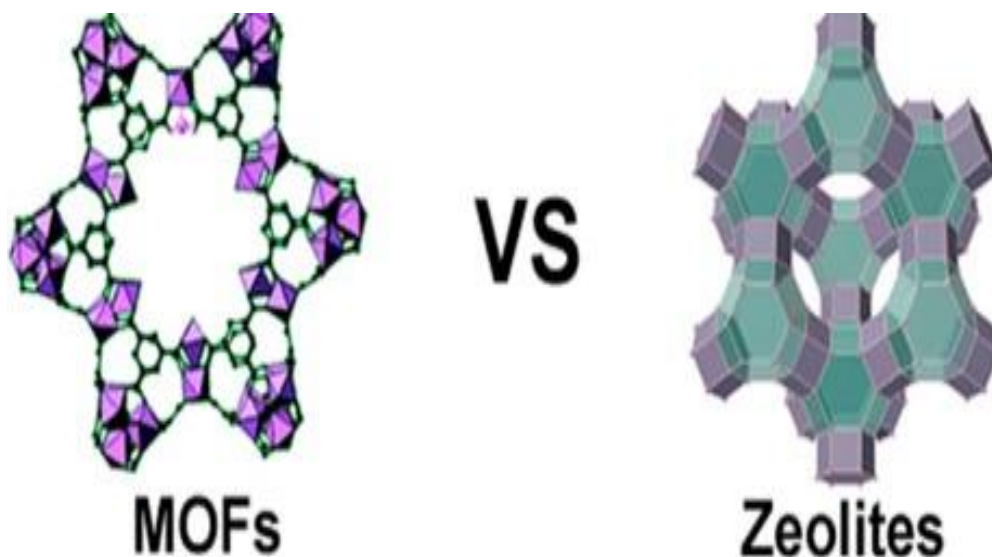


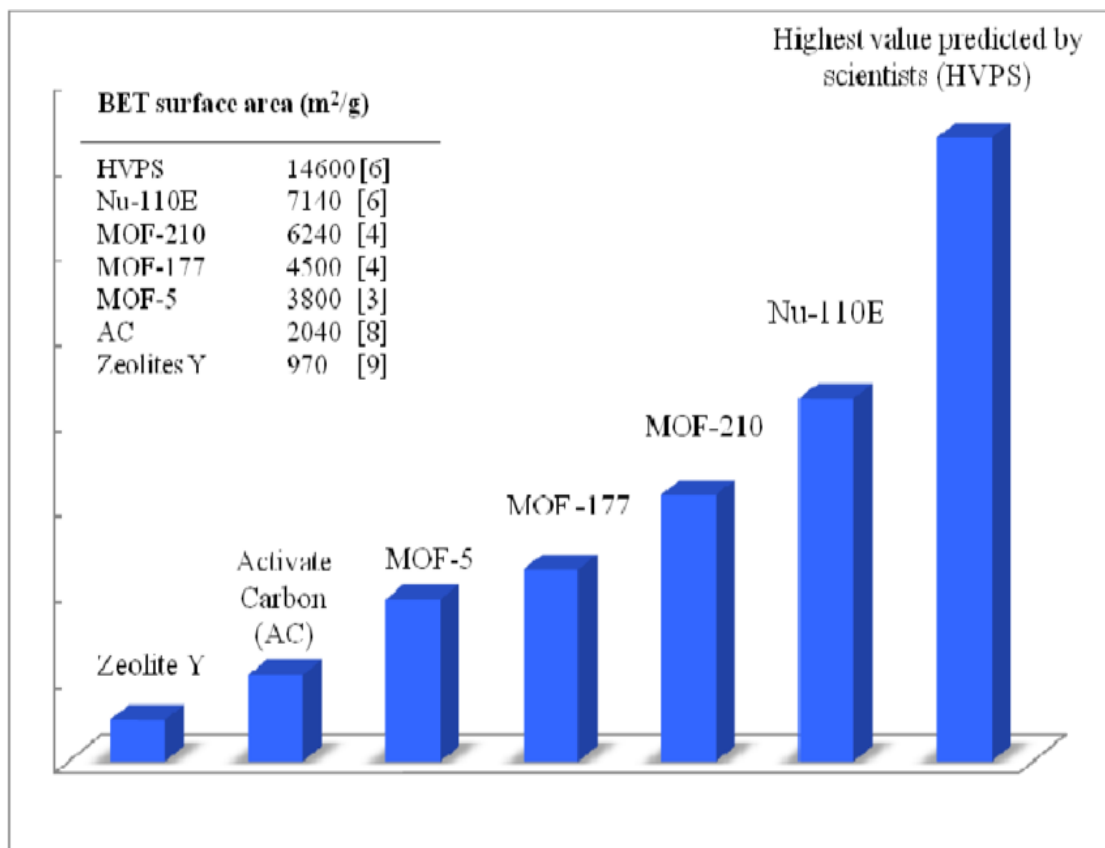
Εικόνα 1: Παράδειγμα μοναδιαίας κυψελίδας της κρυσταλλικής δομής του BaCl<sub>2</sub>

## Σύνθεση των MOF

Η σύνθεση των MOF που πραγματοποιείται συνήθως ονομάζεται "solvothermal". Πραγματοποιείται με την ανάμειξη ενός μεταλλικού άλατος (του επιθυμητού μετάλλου για τη δημιουργία των μεταλλικών πλαισίων), ενός οργανικού υποκαταστάτη (συνήθως διαθέτει καρβοξυλικά οξυγόνα) σε διαλύτη και επίσης προστίθενται και ένας (ή περισσότεροι) ρυθμιστές (modulator). Συνήθως χρησιμοποιείται κάποιος αμιδικός διαλύτης όπως το N,N-διμέθυλοφορμαμίδιο (DMF) (DMF), το διαίθυλοφορμαμίδιο (DEF) ή το διμέθυλο ακεταμίδιο (DMA) καθώς οι αμιδικοί διαλύτες έχουν την ικανότητα να διαλύουν τους οργανικούς υποκαταστάτες διατηρώντας τους παράλληλα πρωτονιωμένους. Έτσι αποφεύγεται η καταβύθιση του προϊόντος κατά την προσθήκη του μεταλλικού άλατος σε RT που θα οδηγούσε στην καταβύθιση ανεπιθύμητου προϊόντος. Κατά τη θέρμανση του διαλύματος της αντίδρασης, ο αμιδικός διαλύτης διασπάται θερμικά, παράγοντας την αντίστοιχη αμίνη, η οποία αποπρωτονιώνει τον καρβοξυλικό υποκαταστάτη, επιτρέποντας την συναρμογή του με το μεταλλικό κατιόν. Ο ρυθμιστής είναι συνήθως ένα καρβοξυλικό οξύ και ονομάζεται έτσι γιατί ρυθμίζει τη διαδικασία την κρυστάλλωσης, δίνοντας στο σύστημα περισσότερο χρόνο καθώς τα μόρια αυτά προσδένονται στα μεταλλικά κέντρα και ανταλλάσσονται με τα μόρια του οργανικού υποκαταστάτη οπότε ανάλογα με τις σχετικές ποσότητες μπορεί να προκύψει το επιθυμητό κρυσταλλικό πλέγμα και να διορθωθούν τα λάθη που μπορεί να προκύψουν κατά την κρυστάλλωση.

Τα MOFs 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. Η αυτοσυναρμολόγηση (self assembly) μεταλλικών ιόντων, τα οποία ενεργούν ως πηρήνες συναρμογής, που συνδέονται με μια ποικιλία πολυατομικών οργανικών συνδέσμων γεφύρωσης, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υλικών που διαφέρουν από άλλα στερεά πορώδη υλικά, π.χ. \*ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας και οξείδια. Αν και τα υλικά αυτά\* έχουν ήδη αναγνωριστεί για τις μεγάλες επιφάνειες που διαθέτουν η εντυπωσιακή διαφορά τους σε σχέση με τα MOFs είναι πιθανώς η απουσία διαθέσιμου κενού όγκου που τους δίνει κυρίως, τα υψηλότερα πορώδη και τις μεγαλύτερες επιφάνειες. (Εικόνα 2)





Εικόνα 2: Σύγκριση της ειδικής επιφάνειας BET (m<sup>2</sup>/g) μεταξύ ζεόλιθων, ενεργού άνθρακα και μερικών γνωστών MOFs.

### Λανθανίδες ως μεταλλικά κέντρα και ιδιότητες

Οι λανθανίδες αποτελούνται από τα στοιχεία του f-μπλοκ της περιόδου έξι στον περιοδικό πίνακα. Ενώ τα μέταλλα αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως μεταβατικά, έχουν ιδιότητες που τα ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα στοιχεία. Μεταξύ τους ωστόσο παρουσιάζουν ομοιότητες στις φυσικές τους ιδιότητες. Στις ενώσεις τους, υιοθετούν κυρίως την οξειδωτική κατάσταση +3 ενώ ο αριθμός συναρμογής τους είναι υψηλός (μεγαλύτερος του 6, συνήθως 8 ή 9 ή ακόμα και 12). Οι περισσότερες, είναι έντονα παραμαγνητικές. Επίσης, πολλές φθορίζουν έντονα υπό υπεριώδες φως. Τα ιόντα λανθανιδών τείνουν να εκπέμπουν

ανοιχτά χρώματα, που προκύπτουν από μικρής ενέργειας, απαγορευμένες μεταβάσεις  $f \rightarrow f$ .

Σαν ένα ειδικό τύπο υλικών MOF, τα MOF με λανθανίδες είναι πολλά υποσχόμενα για την ανάπτυξη διαφόρων τύπων εφαρμογών που σχετίζονται με τον φθορισμό λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή κβαντική απόδοση φθορισμού, η μεγάλη διάρκεια εκπομπή, οι μεγάλες μετατοπίσεις Stokes και οι πολύ χαρακτηριστικές εκπομπές (sharp line emissions). Επιπλέον το μόνιμο πορώδες των MOF με λανθανίδες επιτρέπει να προσροφήσουν και να απελευθερώσουν αντιστρεπτά ξένα υποστρώματα με αποτέλεσμα ιδιότητες ανίχνευσης των υποστρωμάτων βάση της διαφορετικής εκπομπής φθορισμού.

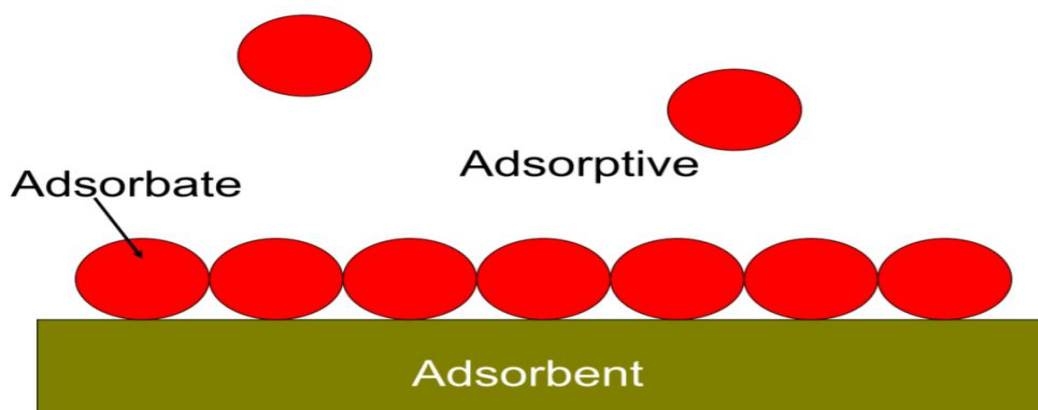
## Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι η προσκόληση ατόμων, ιόντων ή μορίων από ένα αέριο, υγρό ή διαλελυμένο στερεό σε μια επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί μια στοιβάδα του προσροφητή στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού ( μονοστοιβάδα).

Η προσρόφηση αερίου επιτρέπει την ανίχνευση ολόκληρης της επιφάνειας του στερεού συμπεριλαμβανομένων "ανωμαλιών" και εσωτερικών πόρων. Η απορροφημένη ποσότητα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της δύναμης της έλξης ή της αλληλεπίδρασης.



## Adsorption Process



Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης

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. Η φυσιορόφηση είναι γενικά αδύναμη και αναστρέψιμη. Το στερεό μπορεί να ψύχεται και αυτό είναι μια μέθοδος για την εκτίμηση της μονοστιβάδας από την οποία μπορεί να υπολογίζεται και η επιφάνεια.

Τα χαρακτηριστικά της φυσιορόφησης είναι:

- Η χαμηλή ενθαλπία προσρόφησης κι η απουσία σημαντικών δομικών αλλαγών κατά την διαδικασία της προσρόφησης.
- Η πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας του στερεού.
- Κατά αυτήν την διεργασία οι πόροι μπορούν να γεμίσουν πλήρως από το αέριο.

- Η ισορροπία της προσρόφησης μπορεί να επιτευχθεί γρήγορα καθώς δεν χρειάζεται ενέργεια ενεργοποίησης όπως χρειάζεται στην περίπτωση της χημειορόφησης. Εξάιρεση σε αυτό αποτελούν στερεά με μικρούς πόρους όπου η μειωμένη διάχυση περιορίζει τον ρυθμό της προσρόφησης.
- Είναι πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία.
- 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.

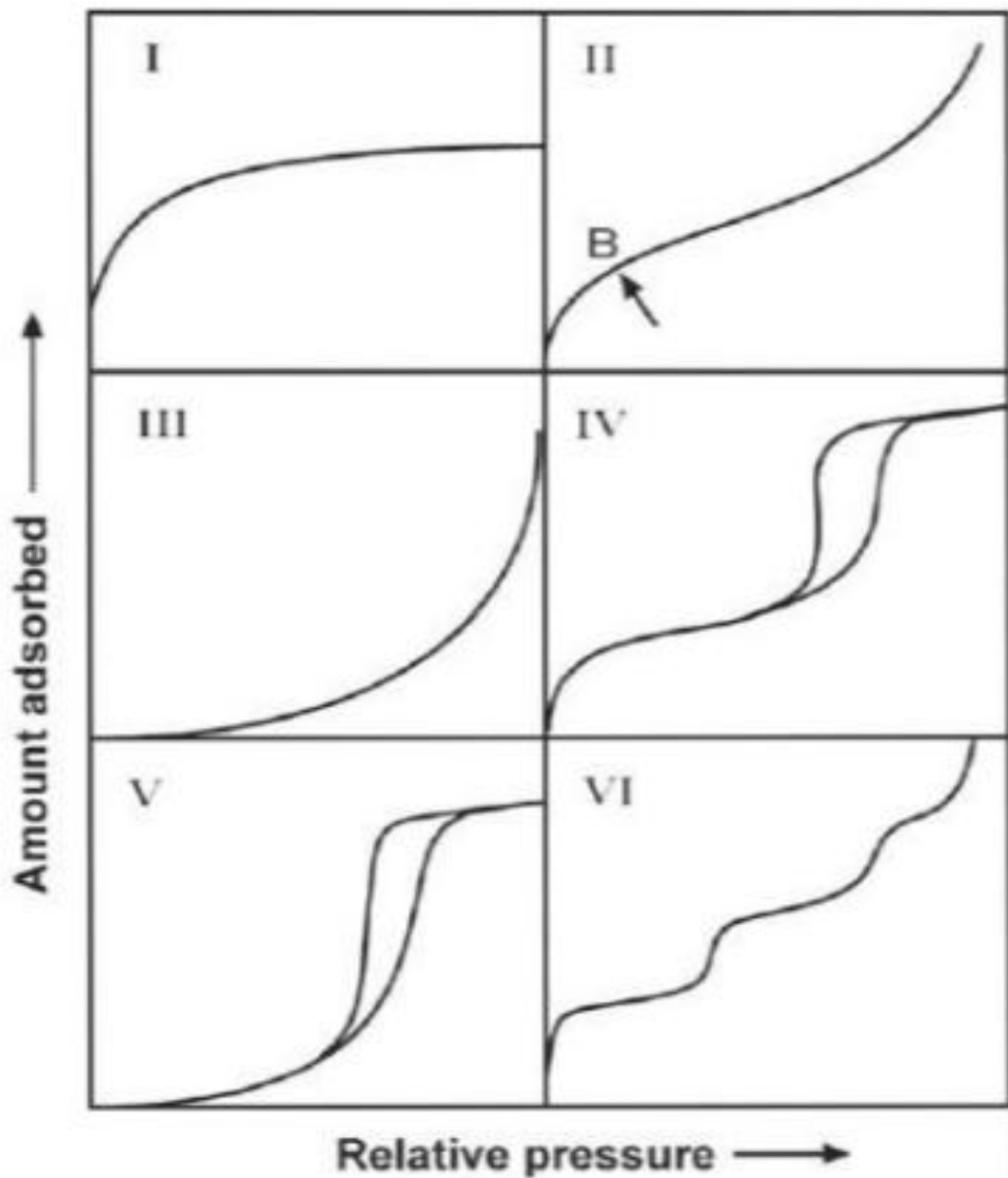
Κατά την προσρόφηση, η εντροπία του αερίου που προσροφάται αλλάζει κι είναι αρνητική, λόγω μείωσης τουλάχιστον ενός βαθμού ελευθερίας καθώς η προσροφημένη φάση είναι πιο «τακτοποιημένη» από την αέρια φάση. Μια λογική υπόθεση που γίνεται είναι ότι κατά την φυσιορόφηση η εντροπία του προσροφητικού παραμένει σταθερή και δεν αυξάνεται παραπάνω από ότι η εντροπία του αερίου που προσροφάται μειώνεται. Έτσι, η εντροπία ( $\Delta S$ ) ολόκληρου του συστήματος είναι αρνητική. Η αυθόρμητη διαδικασία της προσρόφησης απαιτεί ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $\Delta G$ , 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:

- Δυνάμεις διασποράς: οι δυνάμεις αυτές είναι παρούσες ανεξαρτήτως της φύσης άλλων δυνάμεων και συχνά είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο μέρος του δυναμικού προσροφούμενου-προσροφητικού.

- Δυνάμεις ιόντος-δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός ιονικού στερεού κι ενός ηλεκτρικά ουδέτερου αλλά πολικό προσροφούμενου.
- Δυνάμεις ιόντος-επαγόμενου δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός πολικού στερεού κι ενός πολώσιμου προσροφούμενου.
- Δυνάμεις δίπολου-δίπολου: δυνάμεις μεταξύ ενός πολικού στερεού και ενός πολικού προσροφούμενου.
- Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις: συμμετρικά μόρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα έχουν τετραπολική ροπή που οδηγεί σε αλληλεπιδράσεις με πολικές επιφάνειες.

## Ισοθερμοί προσρόφησης

Η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης δείχνει την ποσότητα μορίων που προσροφάται στην στερεά επιφάνεια ως συνάρτηση της μερικής πίεσης σε ισορροπία και σε σταθερή θερμοκρασία. Η ισόθερμος προσρόφησης-εκρόφησης χαρακτηρίζει το προσροφητικό υλικό. Παρουσιάζει τη φύση της διαδικασίας προσρόφησης - εκρόφησης που εμφανίζεται στην επιφάνεια και αποκαλύπτει επίσης τη δομή πόρων του προσροφητικού. Η σχετική πίεση ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής μερικής πίεσης αερίου πάνω από την κορεσμένη τάση ατμών του προσροφητικού ( $P_0$ ) υπό σταθερή θερμοκρασία. Σύμφωνα με την εμπειρική ταξινόμηση του Brunauer, παρατηρούνται πέντε τύποι ισόθερμων για στερεά προσροφητικά όπως φαίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 3. Τύποι ισόθερμης προσρόφησης σύμφωνα με την ταξινόμηση Brunauer

Η ισόθερμος τύπου I αναφέρεται σε υλικά με πολύ μικρούς πόρους ή μικροπορώδη. Ο ρυθμός προσρόφησης εξαρτάται από τον προσβάσιμο όγκο μικροπόρων και όχι από την ολική επιφάνεια και ολοκληρώνεται σε μικρές σχετικές πιέσεις. Ισόθερμες τύπου II και τύπου IV παρατηρούνται για μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά με απεριόριστη προσρόφηση πολυστρωμάτικη και μονοστοιβάδας. Αρχικά ο όγκος προσρόφησης αυξάνεται ταχέως σε χαμηλές σχετικές πιέσεις μικρότερες από 0,01 λόγω της αλληλεπίδρασης των προσροφητικών μορίων με την υψηλότερη ενεργειακά περιοχή ακολουθούμενη από την αλληλεπίδραση με λιγότερο ενεργητική περιοχή. Όταν ο σχηματισμός μονοστοιβάδας των προσροφημένων μορίων είναι πλήρης, αρχίζει να λαμβάνει χώρα σχηματισμός πολλαπλών στρώσεων που αντιστοιχεί στο «απότομο γόνατο» των ισοθέρμων. Καθώς η σχετική πίεση πλησιάζει την μονάδα, μια απότομη αύξηση δείχνει τη συμπύκνωση του προσροφημένου αερίου σε υγρό. Οι ισόθερμες Τύπου III και Τύπου V δεν έχουν το σχήμα του «απότομου γόνατου» που υποδηλώνει ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ προσροφημένων μορίων από την αλληλεπίδραση προσροφημένων μορίων με τον προσρόφητη.

- Οι πόροι ενός στερεού ποικίλουν σε μέγεθος και ανάλογα με αυτό τα υλικά κατατάσσονται σε:

μικροπορώδη (με μέγεθος πόρων  $<2\text{nm}$ ), σε μέσοπορώδη (με μέγεθος πόρων  $2-50\text{nm}$ ) και σε μακροπορώδη (με μέγεθος πόρων  $>50\text{nm}$ ).

## Σταθερότητα των MOFs

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) . Συγκεκριμένα στην περίπτωση των MOFs που είναι βασισμένα σε καρβοξυλικούς οργανικούς υποκαταστάτες και μεταλλικές πλειάδες, λόγω της υψηλής οξειδωτικής 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.

## Ενεργοποίηση των MOF

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 το υπολογιζόμενο από τη λυμένη κρυσταλλική δομή. 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  $3500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . 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.

## 2. Στόχος παρούσας εργασία

Η συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία είχε ως σκοπό τη σύνθεση νέων πολυμερών συναρμογής με κατιόντα λανθανίδων. Ειδικότερα, για τις σύνθεσεις των μεταλο-οργανικών πολυμερών, χρησιμοποιήθηκαν, τρισθενή μεταλλικά κατιόντα υτρίου, έρβιου, όλμιου δυσπρόσιου και τέρβιου και όσον αφορά το οργανικό τμήμα, ο μη τροποποιημένος τετράεδρος H4MTBC και ο τροποποιημένος H4MTBC-SO<sub>2</sub>. Τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν μέσω διαγραμμάτων Powder-XRD και Single-crystal X-ray Diffraction. Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν, είναι η σταθερότητα τους σε διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες και επίσης έγιναν προσπάθειες ενεργοποίησης τους. Τέλος μετρήθηκε η προσρόφηση CO<sub>2</sub> για το υλικό Y-MTBC-SO<sub>2</sub>.

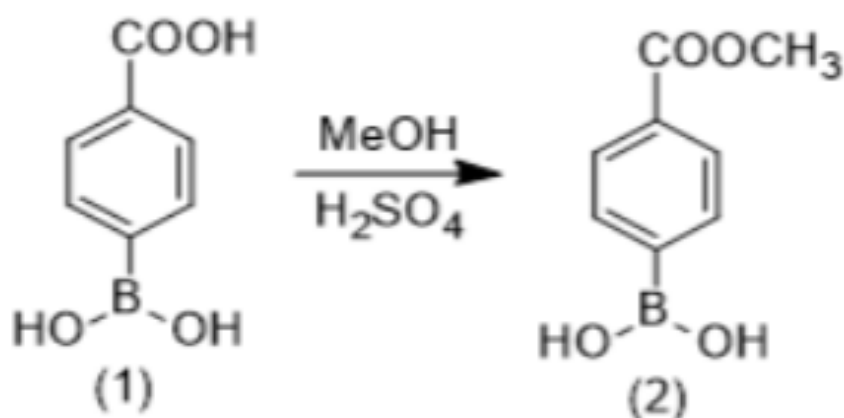


### 3. Συνθετικές πορείες οργανικών υποκαταστατων

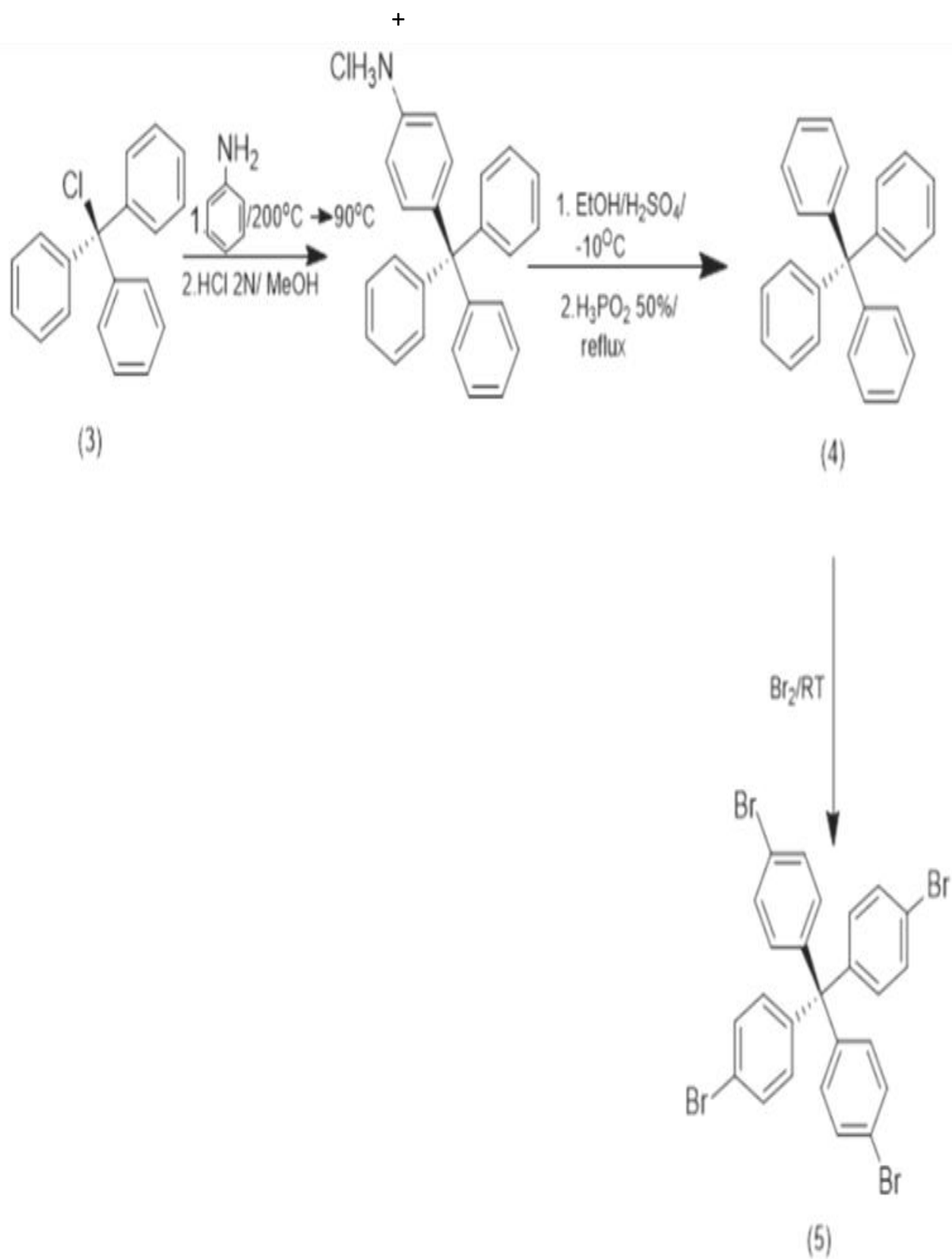
Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη  
" 4',4''',4''''',4''''''- methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid) (H4MTBC) και του αντίστοιχου τροποποιημένου με  $-SO_2$  group 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl- 2,2'-sulfone] -4-carboxylic acid) (H4MTBC-SO<sub>2</sub>).

#### ΣΧΕΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ

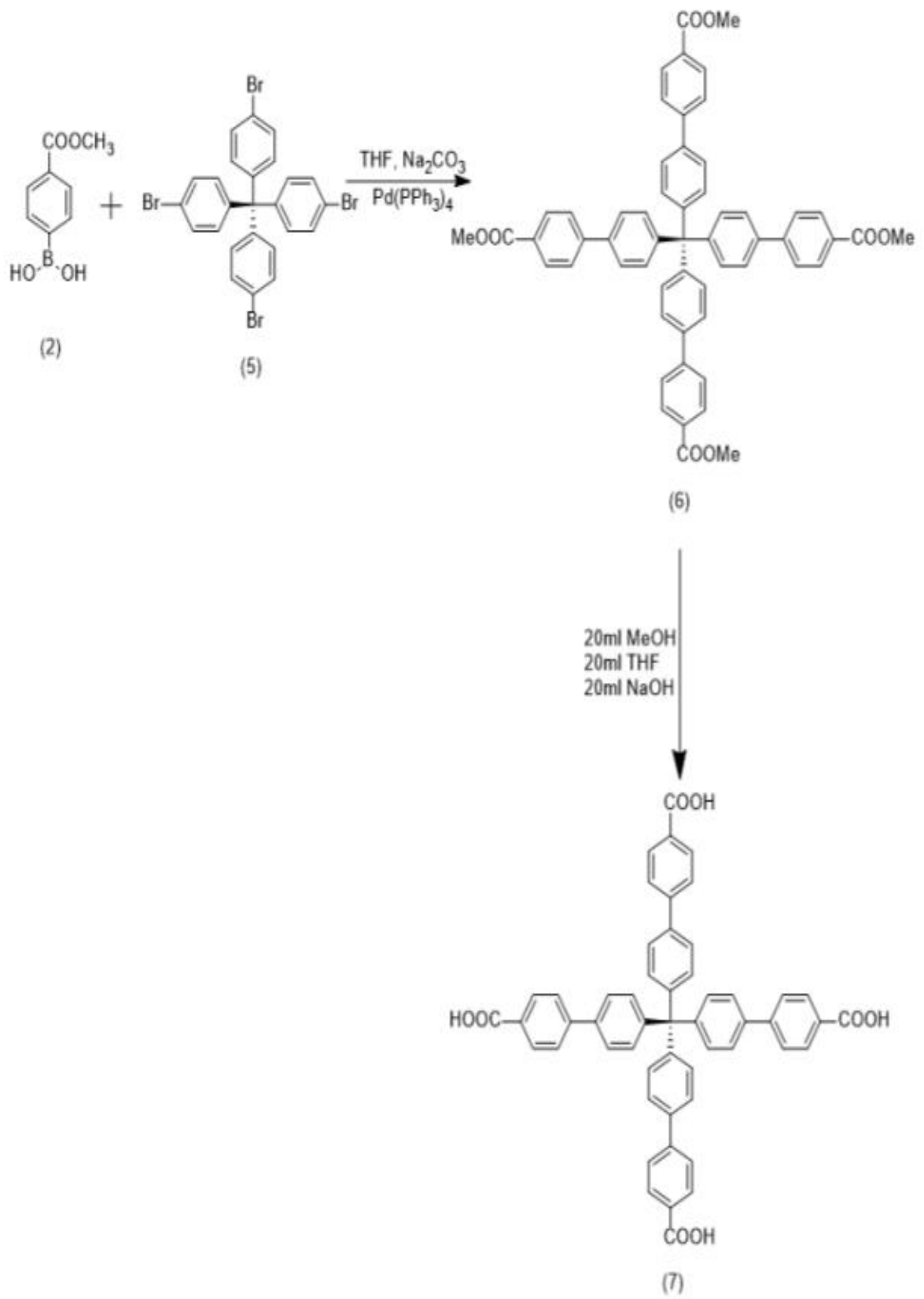
A.



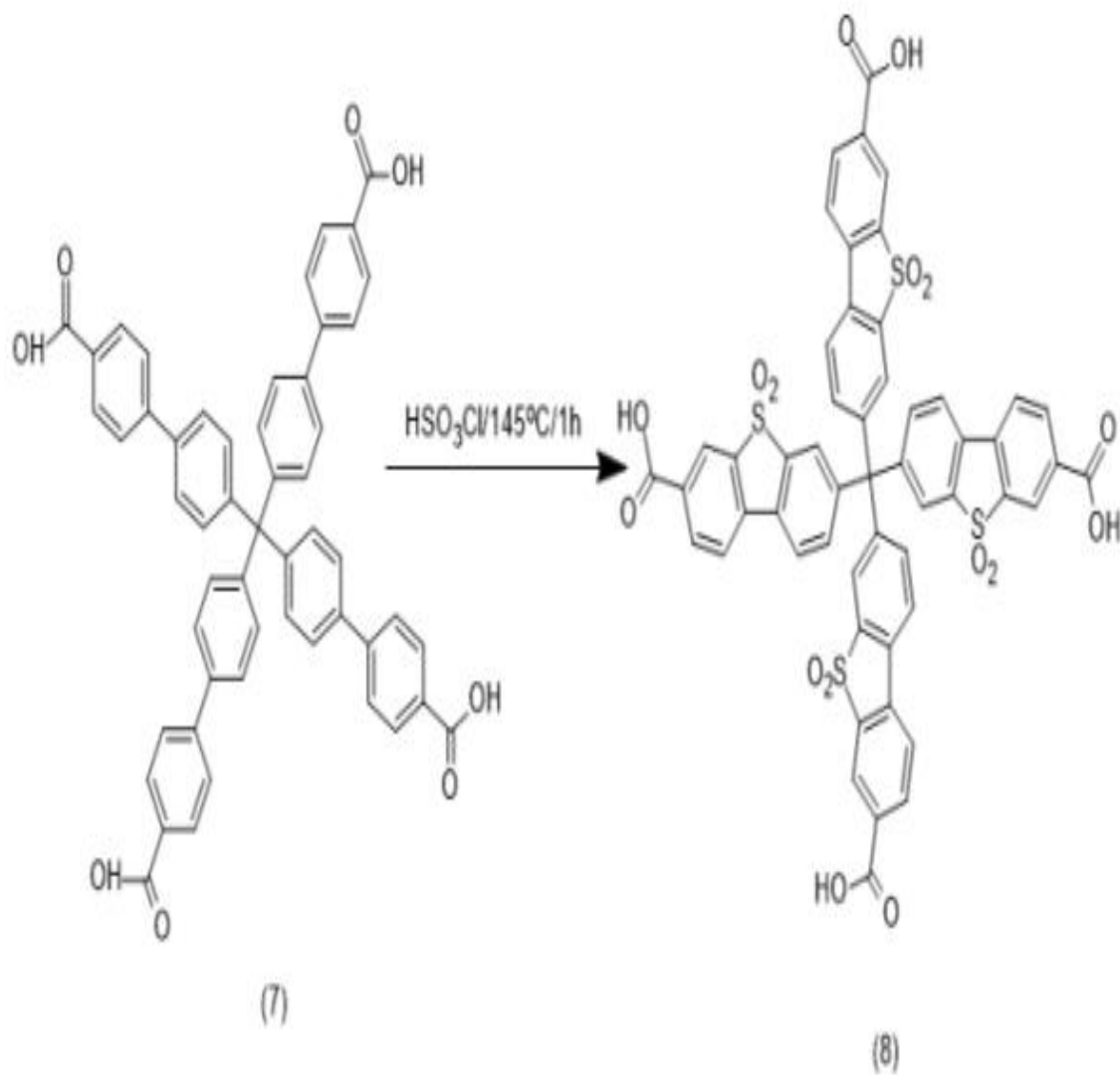
B.



Г.



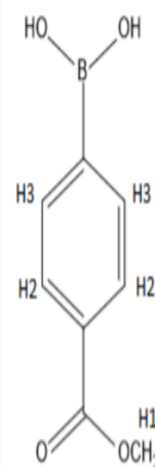
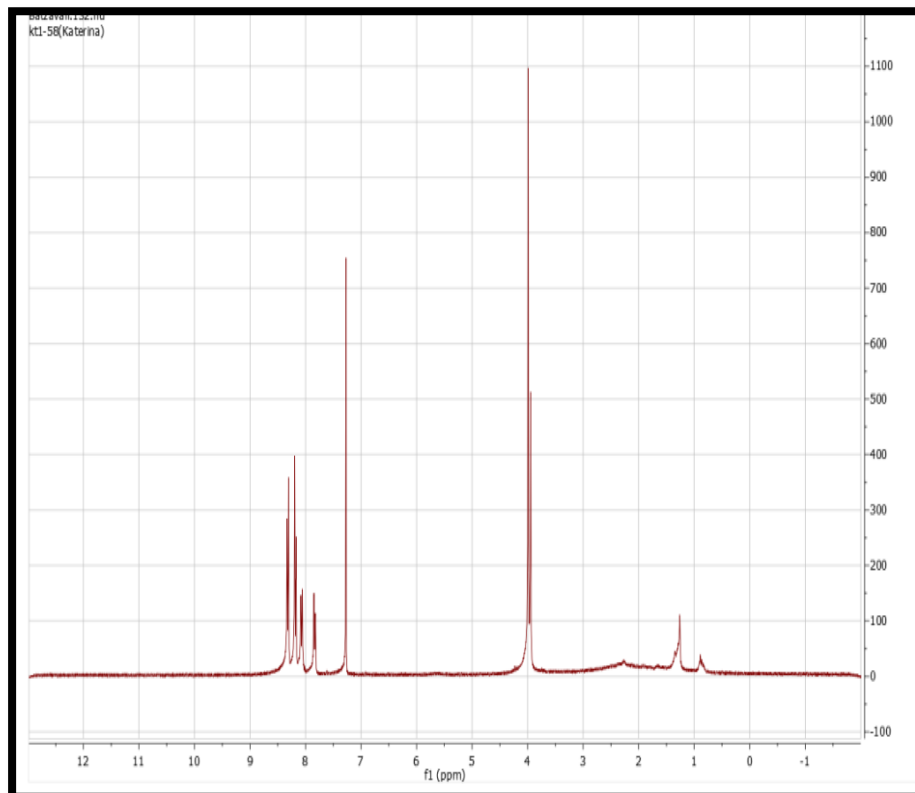
Δ.



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

#### A. Σύνθεση του 4-(μεθόξυκαρβόνυλ)φαινυλο βορονικού οξέος( ένωση 2)

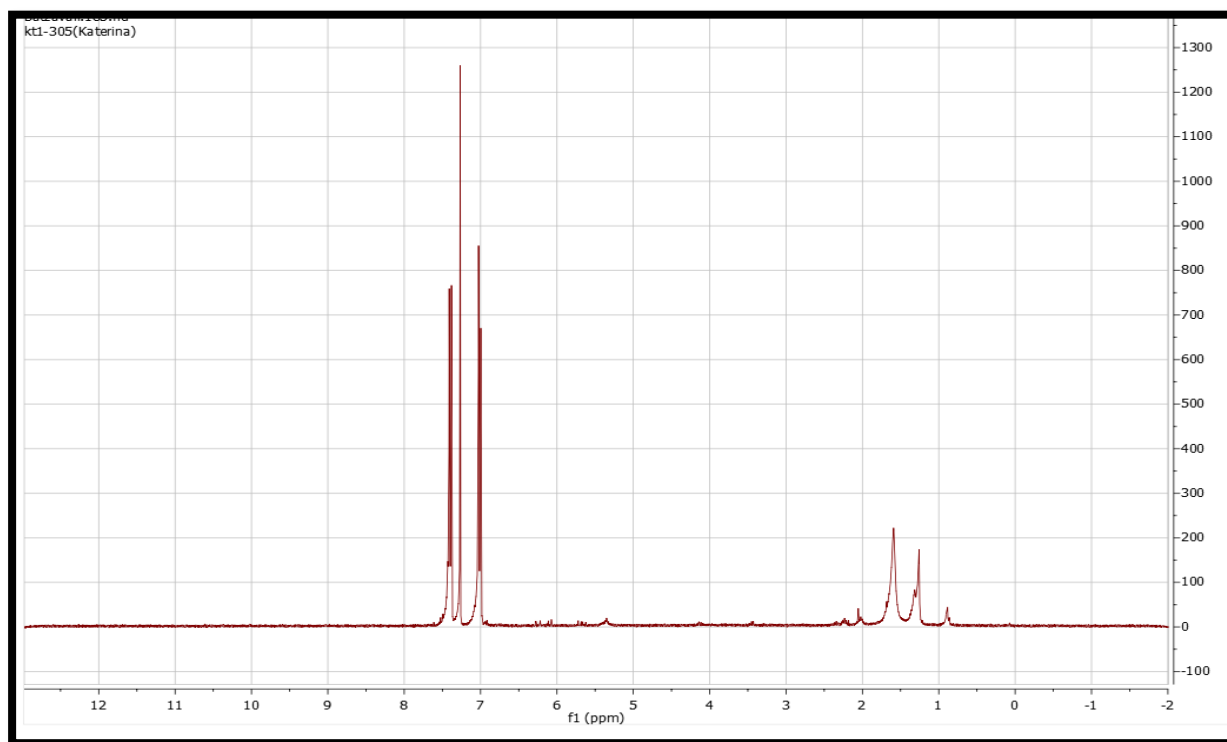
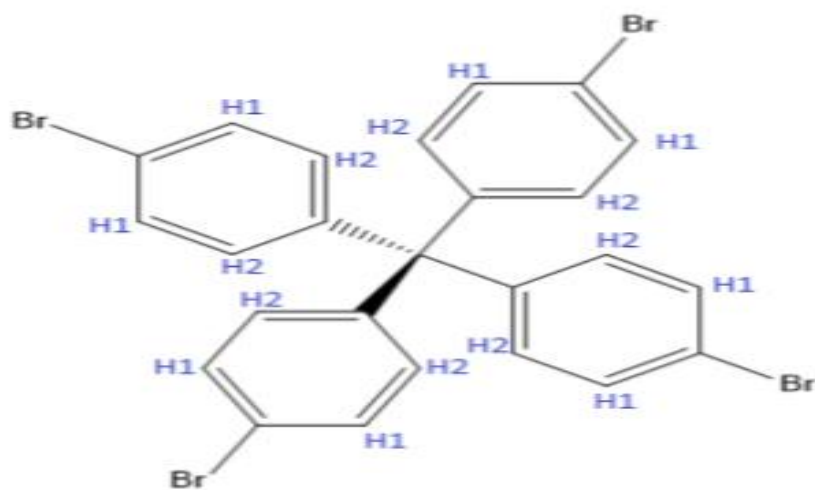
Σε μία σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 0,7gr 4-καρβοξυφαινυλο βορονικού οξέος , 10ml μεθανόλη και 0,5ml πυκνό θειικό οξύ 98%. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε συνθήκες reflux και αφήνεται overnight. Το διάλυμα τοποθετείται στον ρότορα μέχρι ξηρού και πραγματοποιείται διήθηση και εκπλήσεις με νερό του λευκού ιζήματος. Τέλος, το ίζημα τοποθετείται στο φούρνο για ξήρανση στο φούρνο.



Φάσμα NMR ένωσης 2

## B. Σύνθεση της ένωσης (5)

Σε σφαιρική φιάλη των 50ml προστίθενται 1gr (3,58mmol) chlorotriphenylmethane (3) και 2ml (21,95mmol) ανιλίνη. Το διάλυμα τοποθετείται για 5 λεπτά στους 200°C και στη συνέχεια για 30 λεπτά στους 90°C. Έπειτα στο διάλυμα προστίθενται 8ml HCl 2N και 5ml μεθανόλης. Το διάλυμα παραμένει στους 90°C σε συνθήκες reflux για ακόμα 30 λεπτά. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με ελάχιστη μεθανόλη (διαλύει το ίζημα). Το ίζημα μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη και προστίθενται 10ml αιθανόλη και 1 ml θειικού οξέος 98%. Αφού ψυχθεί στους -10°C (αιθυλενογλυκόλη και ξηρός πάγος) προστίθεται το isopentyl nitrite και μένει στους -10°C για 30'. Μετά το πέρας αυτών γίνεται προσθήκη 1,7ml hypophosphorous acid 50% και ύστερα αφήνεται για 30' σε συνθήκες reflux. Ακολουθεί διήθηση και εκπλύσεις με αιθανόλη (άσπρο στερεό). Μετά τη ξήρανση πραγματοποιήθηκε βρωμίωση (1:36 στοιχειομετρική αναλογία)- προσθήκη 4ml Br<sub>2</sub> στο στερεό 0,7gr το οποίο τοποθετήθηκε σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη με ψυκτήρα. Αφήνεται για 60' σε θερμοκρασία δωματίου. Ύστερα από 60', προστίθεται παγωμένη αιθανόλη με προσοχή και ακολουθεί ψύξη του διαλύματος στη κατάψυξη. Τέλος πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με αιθανόλη καθώς και η ακόλουθη ξήρανση του στερεού στο φούρνο.



Φάσμα NMR ένωσης 5

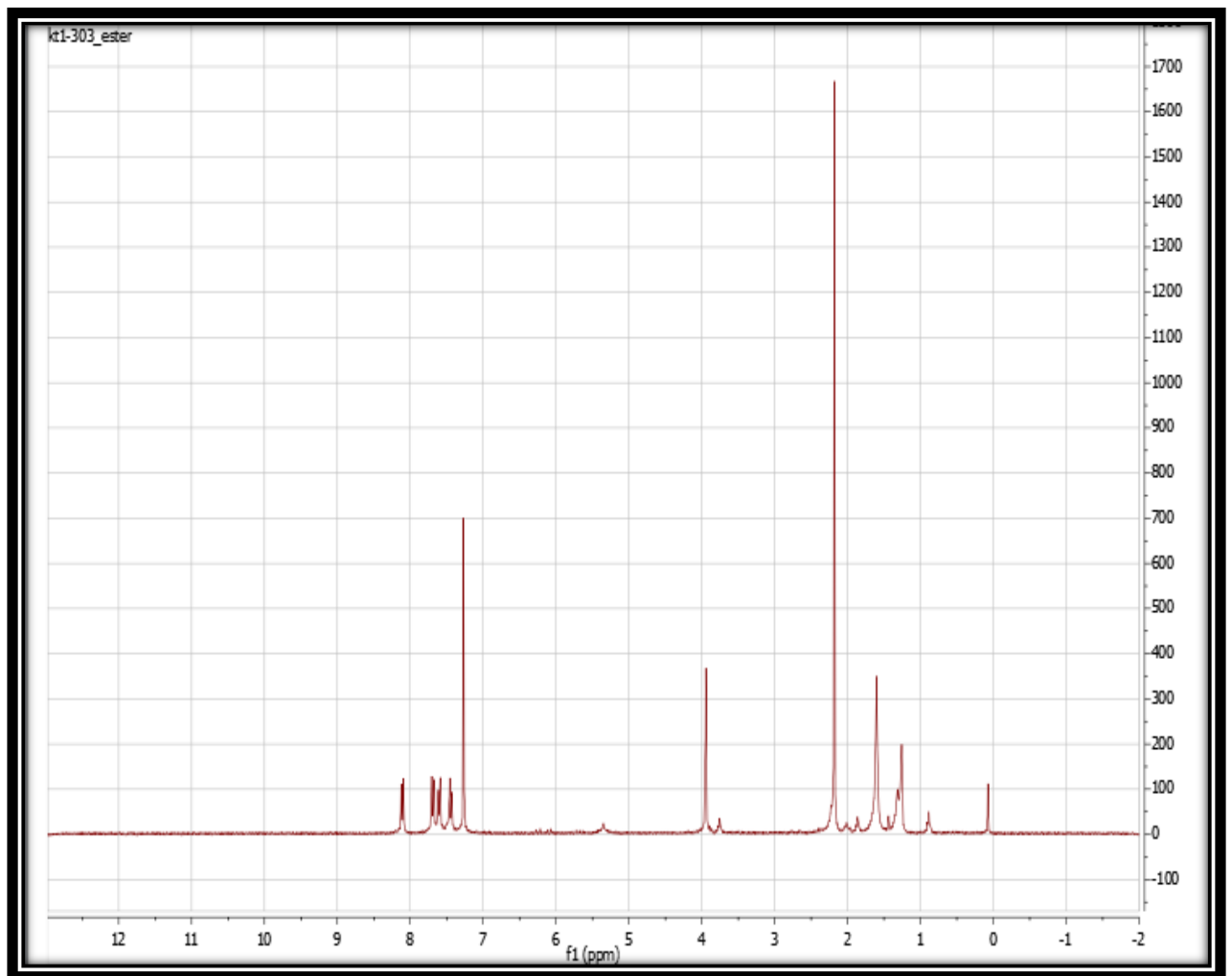
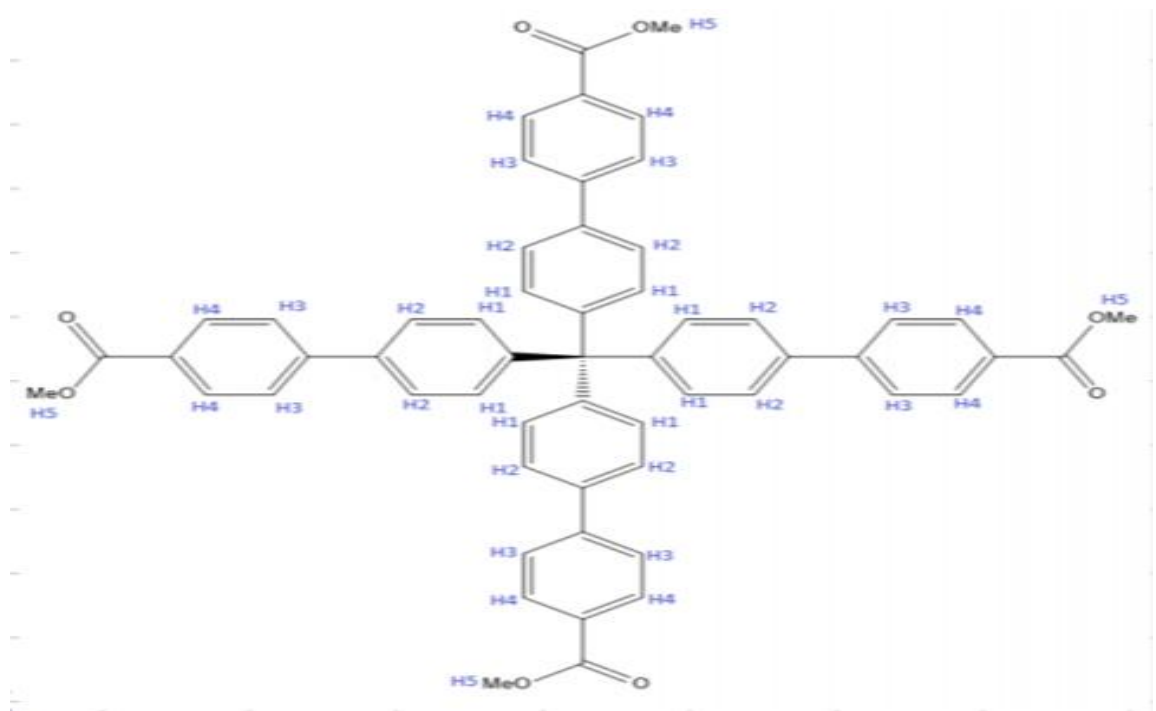
**Γ. Σύνθεση του οργανικού υποκαταστάτη: " 4',4''',4''''',4'''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid) (H4MTBC)**

**1)Σύνθεση εστέρα- Ένωση 6**

**2)Σύνθεση καρβοξυλικού οξέος- Ένωση 7**

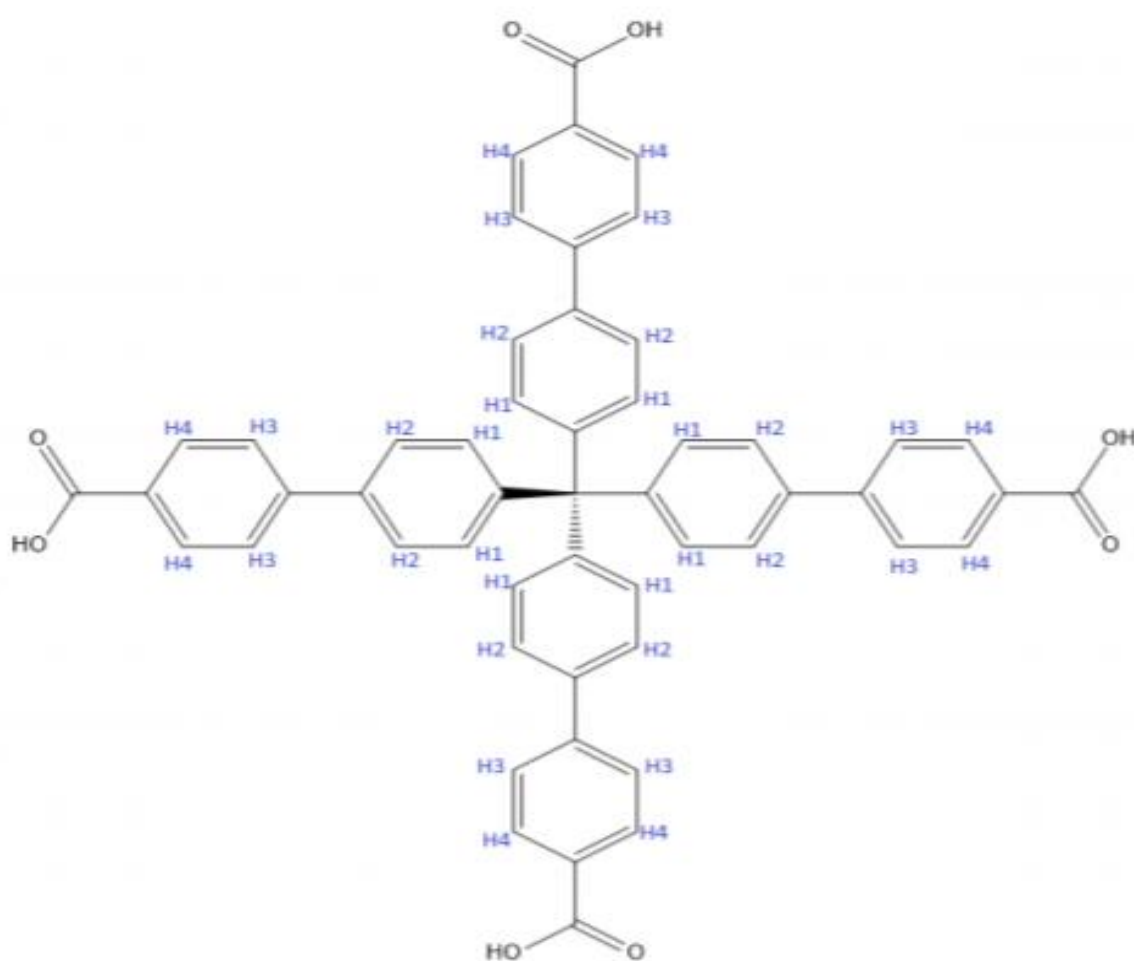
1) Πραγματοποιείται η αντίδραση Suzuki μεταξύ της ένωσης (2) (1 gr) και της ένωσης (5) (0,7gr). Αρχικά πραγματοποιήθηκε ξήρανση του ψυκτήρα αλλά και της δίλαιμης σφαιρικής με ροή αργού αερίου το οποίο παραμένει στο σύστημα καθ'ολη τη διάρκεια της αντίδρασης. Χρησιμοποιήθηκε διαλύτης dry THF 40ml. Στη σφαιρική τοποθετείται η ένωση (2) και η ένωση (5) σε στοιχειομετρική αναλογία 5:1. Επίσης προστίθεται 20ml Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2M (7:1 ως προς την ένωση (2)). Τέλος ο καταλύτης που προστίθεται Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (60mg) μπαίνει σε ποσοστό 0,94% ως προς τη (2). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα για 5 ημέρες στους 85°C (reflux). Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση(καφέ σκούρο χρώμα) και αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου πραγματοποιούνται εκπλύσεις με THF ώστε να διαχωριστούν οι δύο φάσεις και παραλαμβάνετε η οργανική ως επί το πλείστον. Ακολουθεί συμπύκνωση στον ρότορα και το στερεό που προκύπτει είναι ο εστέρας( ένωση 6) τοποθετείται για διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό πριν μπει στον φούρνο για ξήρανση.

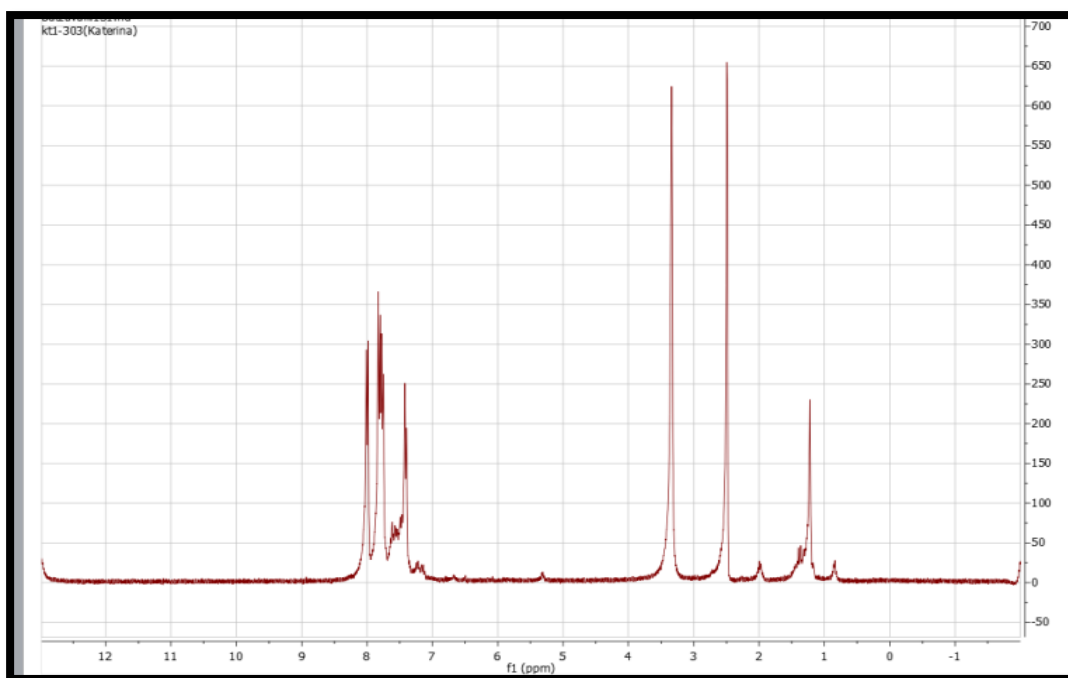




Φάσμα NMR ένωσης 6

2) Ύστερα γίνεται η υδρόλυση του, σε σφαιρική φιάλη με 20ml THF, μεθανόλης και καυστικού νατρίου 5N αντίστοιχα. Η αντίδραση αφήνεται overnight σε συνθήκες reflux. Στη συνέχεια γίνεται συμπήκνωση στο ρότορα και ακολούθως προστίθεται διάλυμα HCl 3N και νερό έως pH= 1 (κίτρινο ίζημα). Τέλος πραγματοποιείται διήθηση και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Το στερεό αφήνεται να στεγνώσει στο φούρνο.

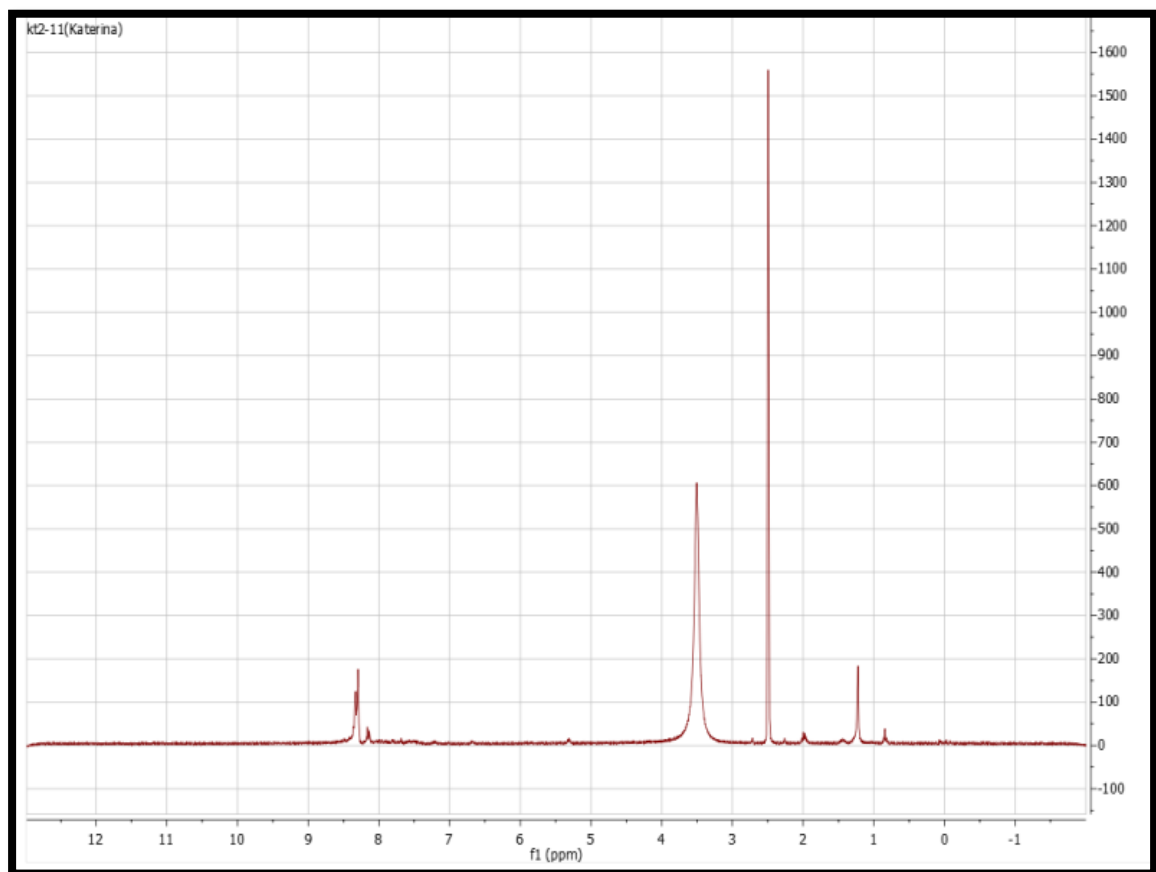
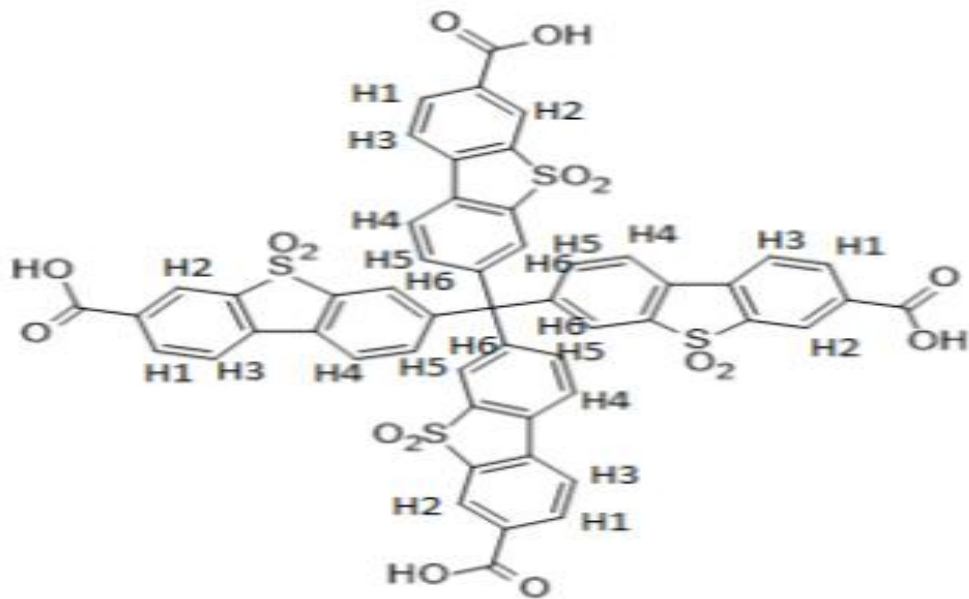




Φάσμα NMR ένωσης 7

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

**Δ.** Σε σφαιρική φιάλη των 25ml, 100mg (0,125mmol) 1ml (1,75gr/ 15,02mmol) HSO<sub>3</sub>Cl. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 145°C για 60'. Μετά τη μία ώρα γίνεται μεταφορά σε ποτήρι ζέσεως των 100ml με πάγο για εξουδετέρωση. Τέλος, έγινε διήθηση και εκπλύσεις με νερό και το στερεό τοποθετείται στο στερεό για ξήρανση( κόκκινο σκούρο στερεό)



Φάσμα NMR ένωσης 8

## 4. Συνθέσεις κρυστάλλων

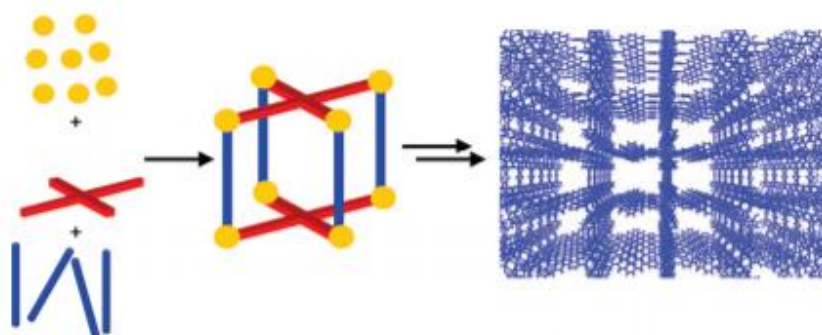


FIGURE 1. General scheme of MOF synthesis.

### 4.1 Σύνθεση Y-MTBC και ισοδομικών

Σε γυάλινο vial τοποθετούνται συνολικά 2,5ml N,N-Dimethylformamide (DMF) , 0,3ml (0,03mmol)  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  από stock διάλυμα 0,1M σε DMF, 0,0075mmol (ποσότητα που αντιστοιχεί σε μία αντίδραση)  $H_4MTBC$  από stock διάλυμα με τη συνολική ποσότητα του υποκαταστάτη διαλυμένη σε DMF. Συνεπώς η αναλογία μετάλλου-οργανικού υποκαταστάτη είναι 1:4. Προστέθηκαν επίσης 0,3ml (0,314gr) οξικό οξύ και 250mg (1,78mmol) 2-φθοροβενζοϊκό οξύ. Μετά από 48hrs στους  $120^\circ C$  προέκυψαν εξάγωνα κρύσταλλα με βάση το οπτικό μικροσκόπιο.

Η ίδια συνθετική πορεία, με τον ίδιο οργανικό υποκαταστάτη, ακολουθήθηκε με άλατα των μετάλλων:  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  και προέκυψαν επίσης εξάγωνα μονοκρύσταλλα.

## 4.2 Σύνθεση του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και ισοδομικού Er-MTBC-SO<sub>2</sub>

Σε γυάλινο vial τοποθετούνται συνολικά 2,5ml N,N-Dimethylformamide (DMF) , 0,3ml (0,03mmol) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O από stock διάλυμα 0,1M σε DMF), 0,0075mmol (7,8mg) H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub> απο stock διάλυμα με τη συνολική ποσότητα του υποκαταστάτη διαλυμένη σε DMF. Συνεπώς η αναλογία μετάλλου-οργανικού υποκαταστάτη είναι 1:4. Προστέθηκε οξικό οξύ 1,0 ml (1,05gr) και 250mg (1,78mmol) 2-φθοροβενζοϊκό οξύ. Μετά από 4-5 μέρες στους 120°C προέκυψαν κυβικά κρύσταλλα με βάση το οπτικό μικροσκόπιο.

Η ίδια συνθετική πορεία, με τον ίδιο οργανικό υποκαταστάτη, ακολουθήθηκε με άλας του μετάλλου, Er<sup>3+</sup> και προέκυψαν πολύεδρα μονοκρύσταλλα.

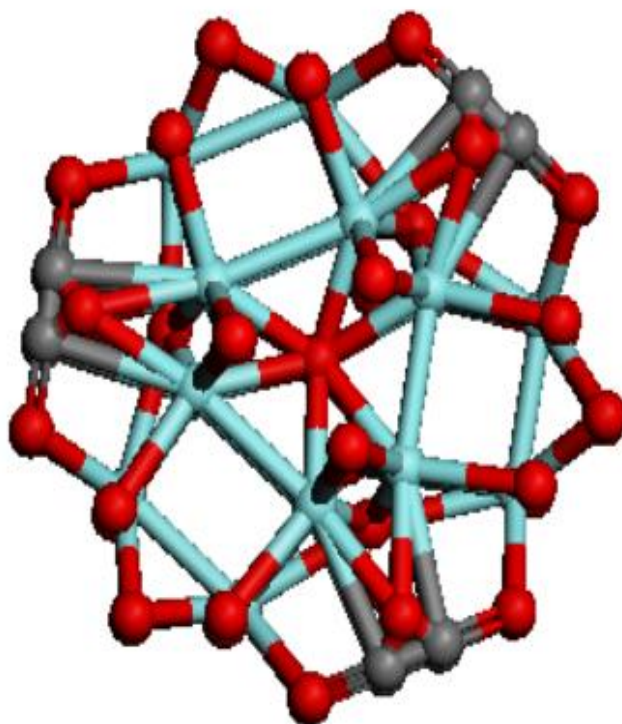
### 4.3 Σύνθεση του Tb-MTBC-SO<sub>2</sub> και ισοδομικού Dy-MTBC-SO<sub>2</sub>

Σε γυάλινο vial τοποθετούνται συνολικά 2,5ml N,N-Dimethylformamide (DMF) , 0,3ml (0,03mmol) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O από stock διάλυμα 0,1M σε DMF), 0,0075mmol (7,8mg) H<sub>4</sub>MTBC-SO<sub>2</sub> από stock διάλυμα με τη συνολική ποσότητα του υποκαταστάτη διαλυμένη σε DMF. Συνεπώς η αναλογία μετάλλου-οργανικού υποκαταστάτη είναι 1:4. Προστέθηκε οξικό οξύ 1,0 ml (1,05gr) και 250mg (1,78mmol) 2-φθοροβενζοϊκό οξύ. Μετά από 4 μέρες στους 120°C προέκυψαν πολύεδρα κρύσταλλα με βάση το οπτικό μικροσκόπιο.

## 5. Χαρακτηρισμός συντιθέμενων κρυστάλλων

### 5.1 Single Crystal XRD

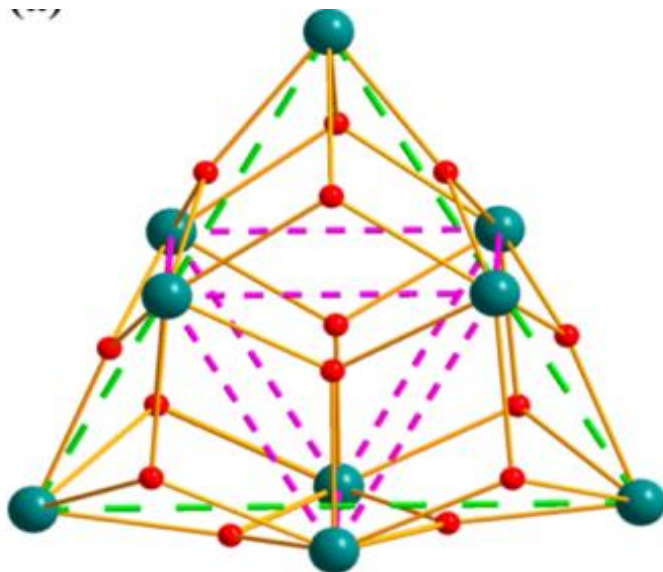
#### ➤ Y-MTBC



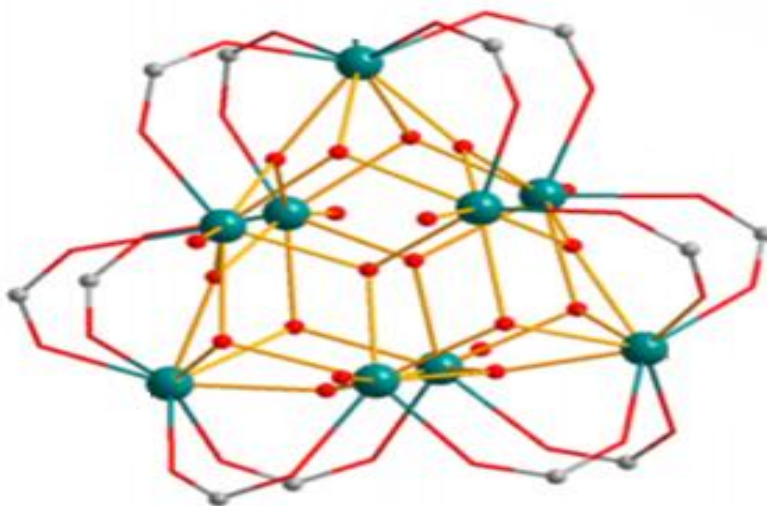
Η μεταλλική πλειάδα φαίνεται ότι έχει 18 κατιόντα υτρίου. Κάθε μεταλλική πλειάδα συνδέεται με 8 καρβοξυλικές ομάδες του οργανικού υποκαταστάτη και η γεωμετρία σύνδεσης αυτών είναι τριγωνική διπυραμίδα. Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η βάση της τριγωνικής διπυραμίδας.



➤ Y-MTBC-SO<sub>2</sub>



Εικόνα α

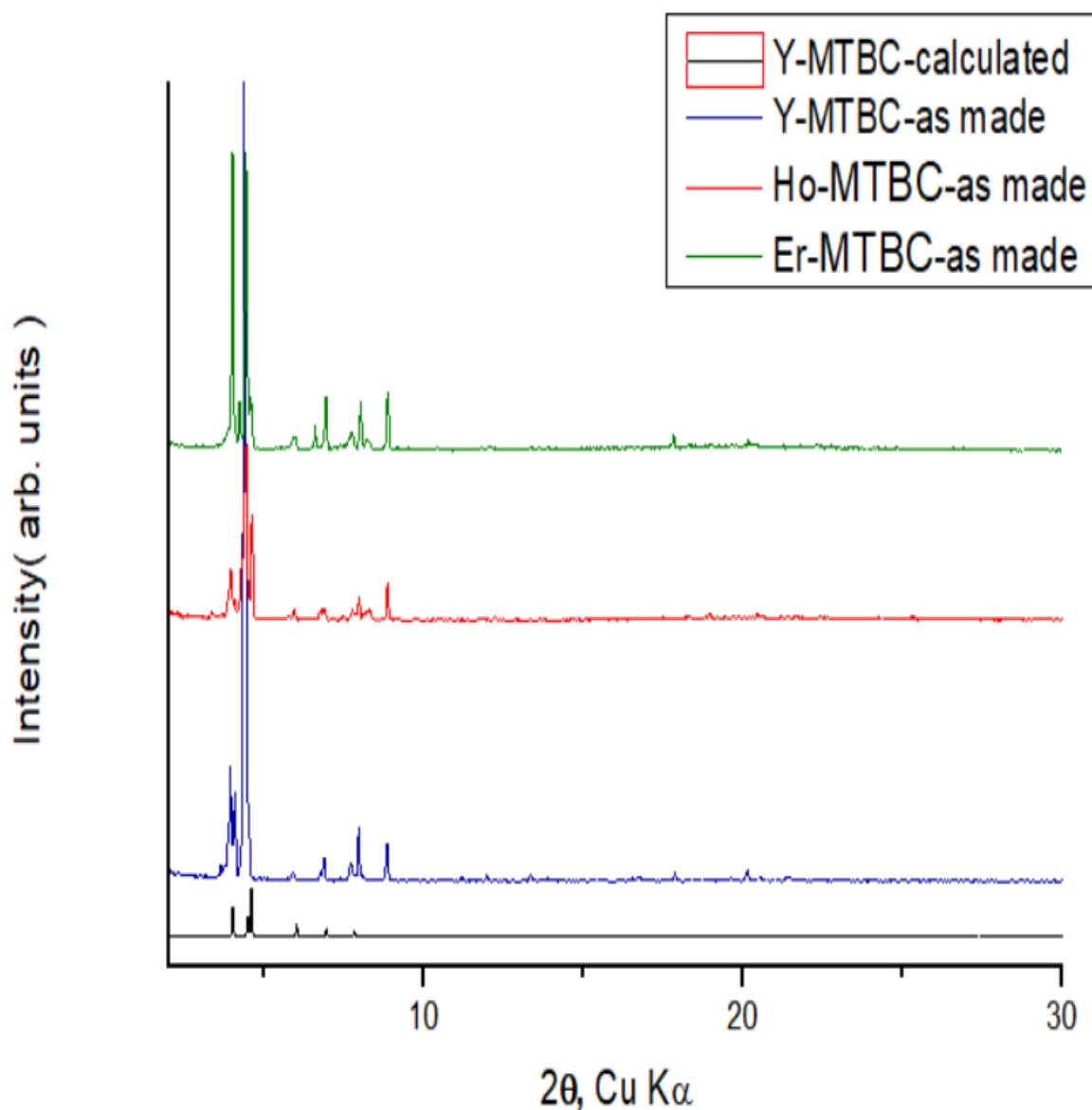


Εικόνα β

Η μεταλλική πλειάδα φαίνεται ότι αποτελείται από 9 κατιόντα υτρίου με την παραπάνω γεωμετρία (εικόνα α). Στην εικόνα β παρατηρείται ότι κάθε μεταλλική πλειάδα συνδέεται με 12 καρβοξυλικές ομάδες του οργανικού υποκαταστάτη με γεωμετρία σύνδεσης εξαγωνικού πρίσματος. Επίσης μέρος της μεταλλικής πλειάδας αποτελούν τρία οξυγόνα που

προέρχονται από την σωλφονική ομάδα του οργανικού υποκαταστάτη με τη μορφή θειικού ανιόντος.

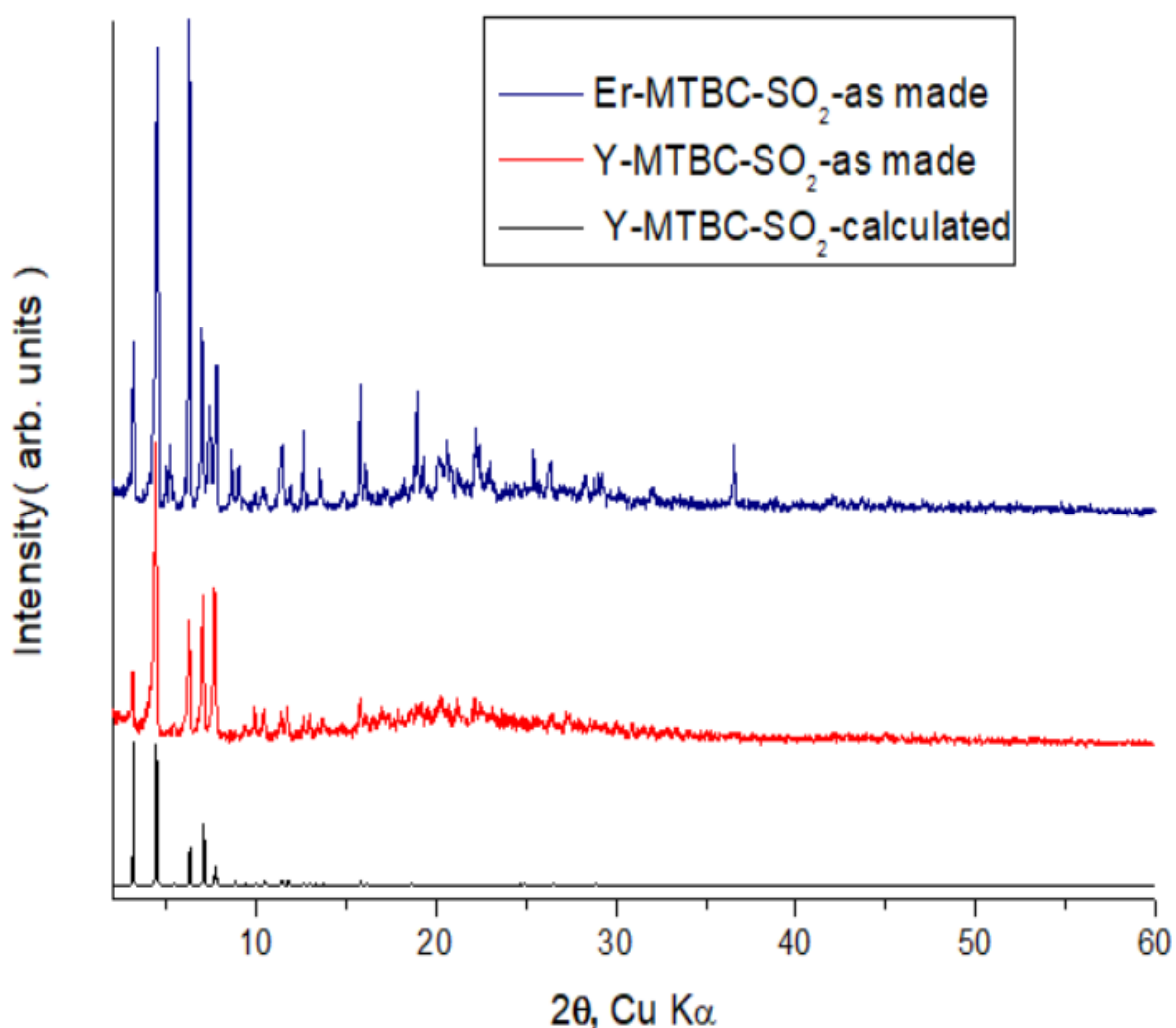
## 5.2 Διαγράμματα ακτίνων Χ - Y-MTBC ΚΑΙ Ισοδομικών



Όπου H4MTBC = " 4',4''',4''''',4'''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid (είναι αποπρωτονιωμένο αρα carboxylate

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται τα διαγράμματα P-XRD των κρυστάλλων Er-MTBC, Y-MTBC, Ho-MTBC, που προέκυψαν πειραματικά καθώς και αυτό που προκύπτει θεωρητικά από τη δομή του Y-MTBC μέσω του single crystal xrd. Παρατηρείται ότι οι κορυφές συμπίπτουν στον οριζόντιο άξονα και συνεπώς τα υλικά είναι ισοδομικά. Η μικρότερη ένταση στις κορυφές του Ho -MTBC οφείλεται στη σχετικά μικρότερη ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε στη μέτρηση.

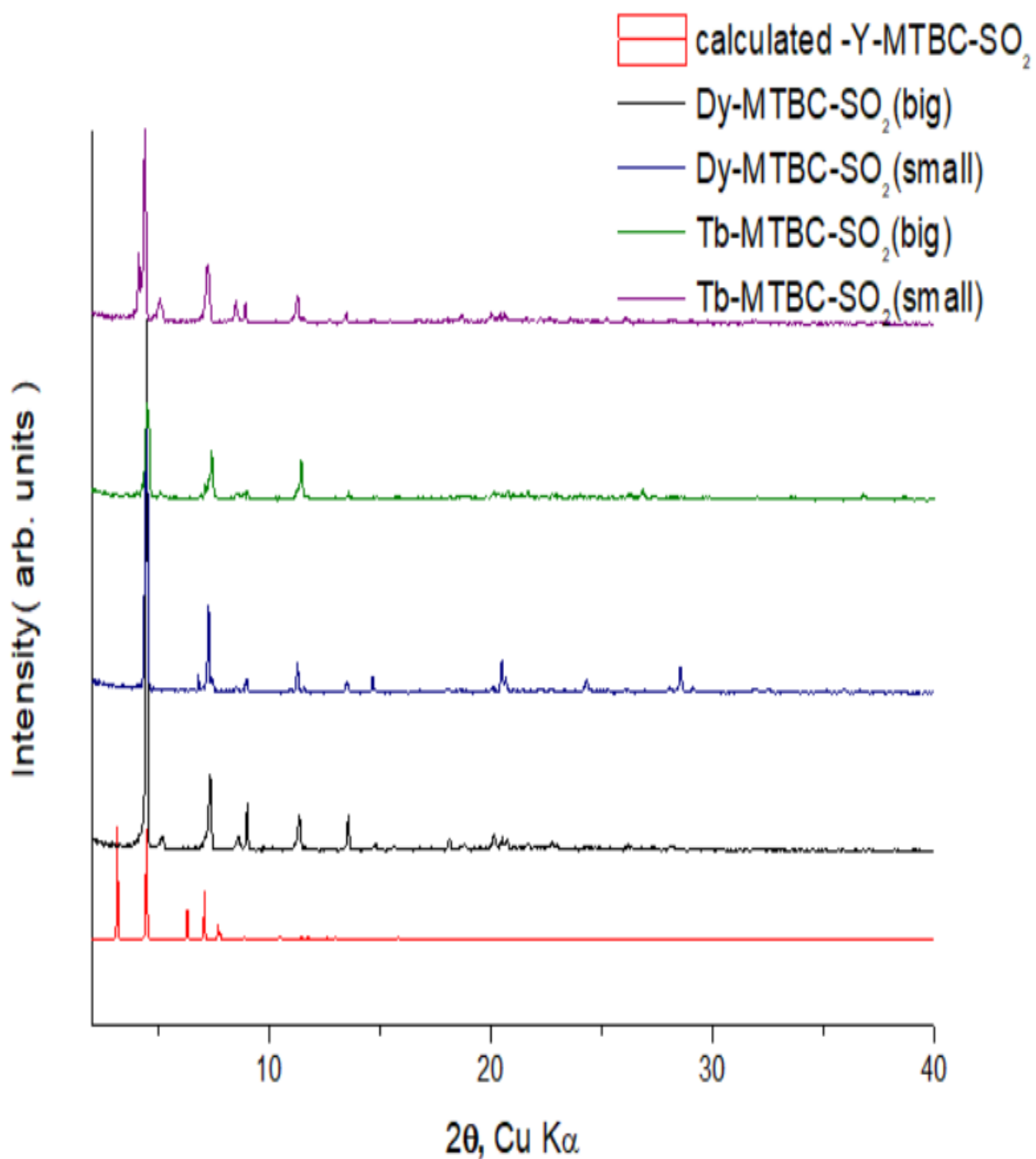
### 5.3 Διαγράμματα ακτίνων X - Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και Er-MTBC-SO<sub>2</sub>



**Όπου H4MTBC-SO<sub>2</sub> = 4',4''',4''''',4''''''-methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl- 2,2'-sulfone] -4-carboxylic acid)**

Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται τα διαγράμματα P-XRD των κρυστάλλων Er-MTBC-SO<sub>2</sub> και Y-MTBC-SO<sub>2</sub>, που προέκυψαν πειραματικά καθώς και αυτό που προκύπτει θεωρητικά από τη δομή του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> μέσω του single crystal xrd. Παρατηρείται ότι οι κορυφές συμπίπτουν στον οριζόντιο άξονα και συνεπώς τα υλικά είναι ισοδομικά.

## 5.4 Διαγράμματα ακτίνων Χ - Dy-MTBC-SO<sub>2</sub> και Tb-MTBC-SO<sub>2</sub>



Στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατίθενται τα διαγράμματα P- XRD των κρυστάλλων Dy-MTBC-SO<sub>2</sub> και Tb-MTBC-SO<sub>2</sub>, που προέκυψαν πειραματικά καθώς και αυτό που προκύπτει θεωρητικά από τη δομή του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> μέσω του single crystal xrd. Για κάθε μεταλλικό κατιόν προέκυψαν μικρά και μεγάλα κρύσταλλα όπως παρατηρήθηκαν και με το οπτικό μικροσκόπιο (αναφέρονται στο παραπάνω διάγραμμα ως small και big). Παρατηρείται ότι τα διαγράμματα των συγκεκριμένων κρυστάλλων δεν συμπίπτουν με αυτό της δομής του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> ωστόσο μεταξύ τους είναι ισοδομικά

## 5.5 SEM και EDS του υλικού Y-MTBC-SO<sub>2</sub>

### Φάσμα EDS των κρυστάλλων του υλικού Y-MTBC-SO<sub>2</sub>

Σε τρία διαφορετικά σημεία της απεικόνισης καταγράφηκε η αναλογία υτρίου(μέταλλο) ως προς το θείο( του οργανικού υποκαταστάτη):

	Y/S
A)	0,73
B)	0,79
Γ)	0,79
<b>M.O</b>	<b>0,77</b>

Η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στην αναμενόμενη βάση της δομής όπως προέκυψε μέσω του single crystal xrd:

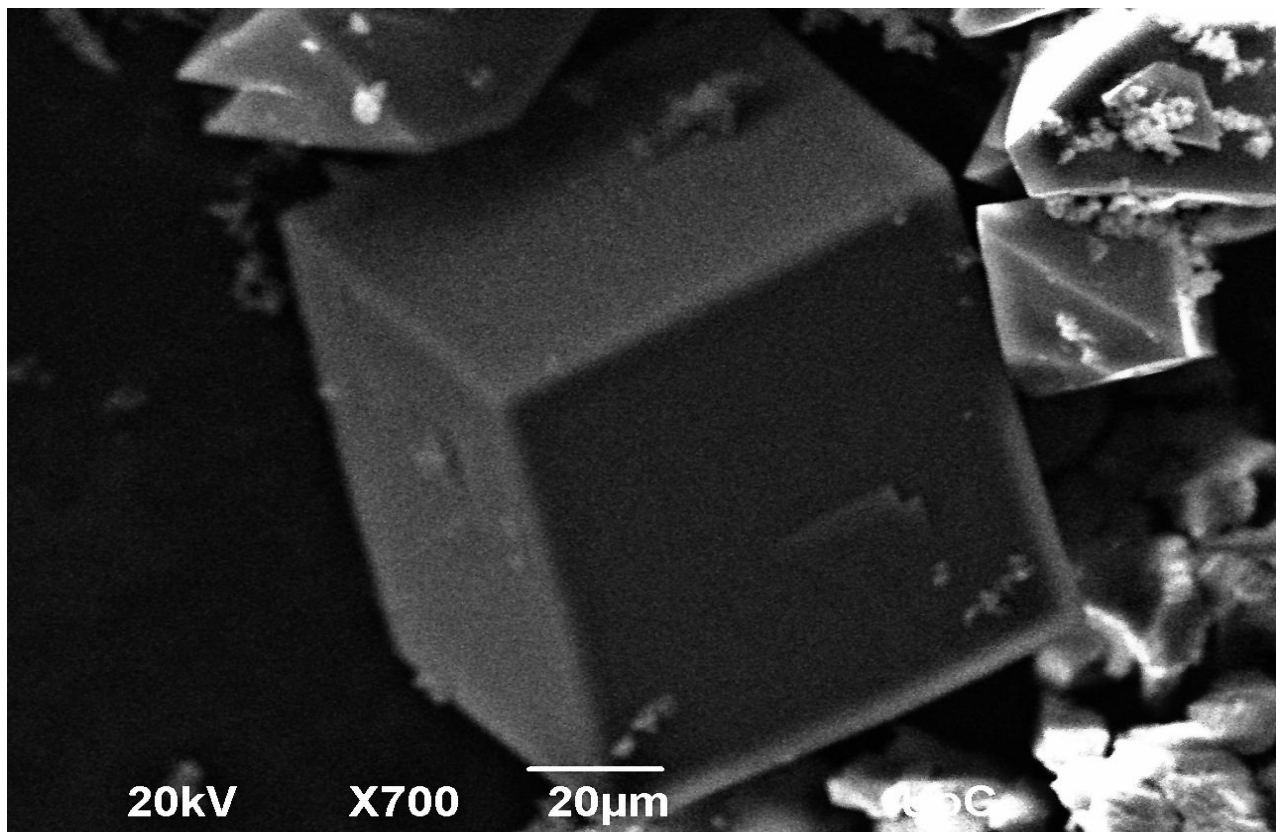
4,12 connected Y-MTBC-SO<sub>2</sub>: Αποτελείται από ένα εννιαπυρηνικό cluster Y όπου :

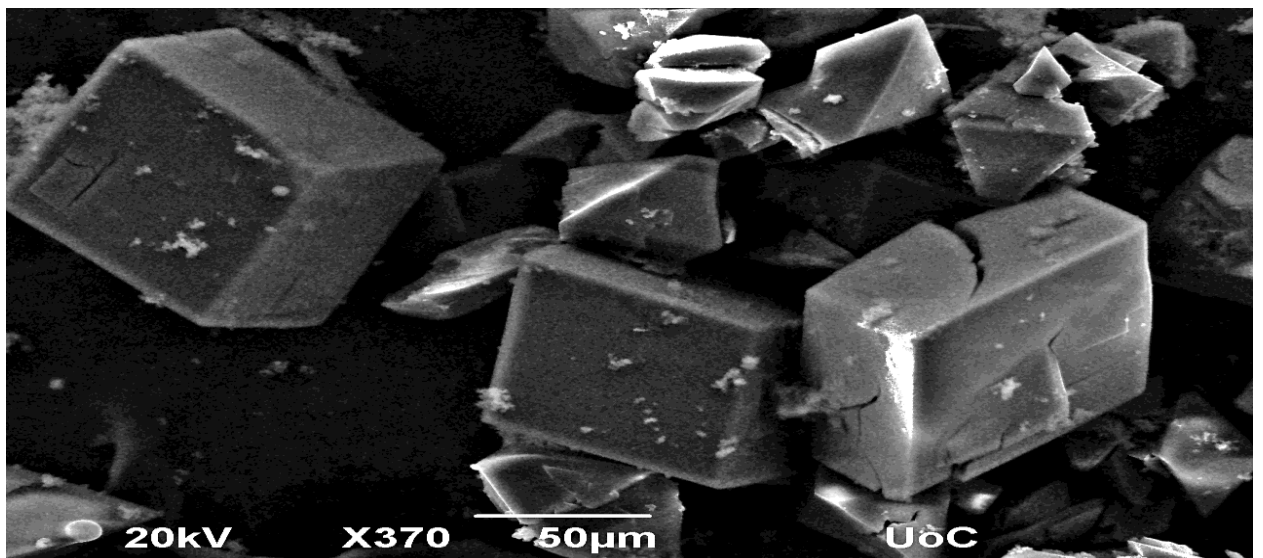
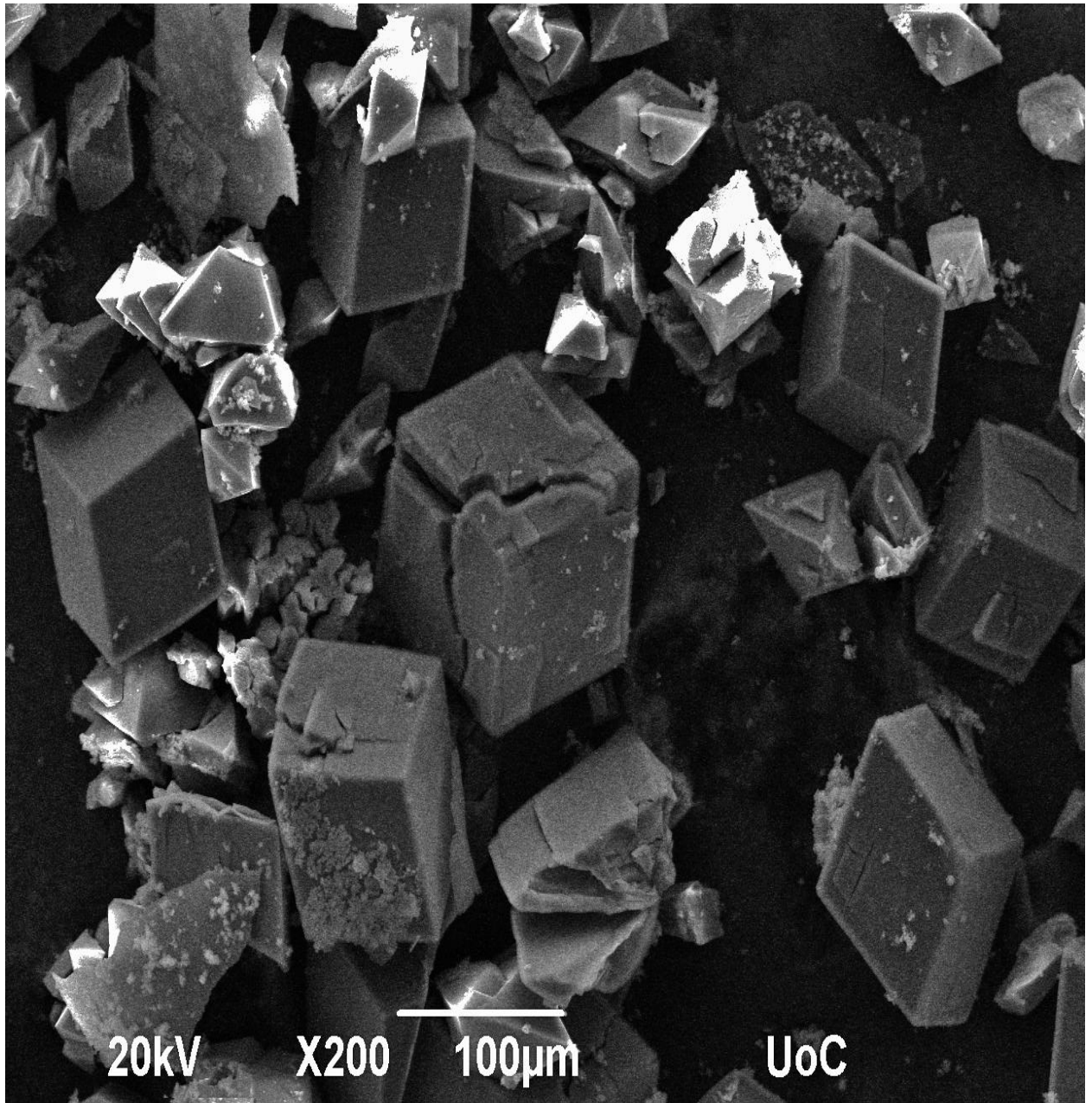
1 μεταλλική πλειάδα -> 12 υποκαταστάτες

4 μεταλλικές πλειάδες -> 1 υποκαταστάτης

Συνεπώς, η αναλογία μεταλλικής πλειάδας, οργανικού υποκαταστάτη είναι  $4/12=1/3$  και εφόσον η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από 9 άτομα υτρίου η αναλογία Yttrium/ligand είναι 3/1. Τέλος, ένας υποκαταστάτης έχει 4 άτομα θείου και συνεπώς :  $Y/S = \frac{3}{4} = 0,75$

- Ακολουθως, παρατίθενται οι εικόνες που τραβήχτηκαν από το SEM του υλικού Y-MTBC-SO<sub>2</sub>





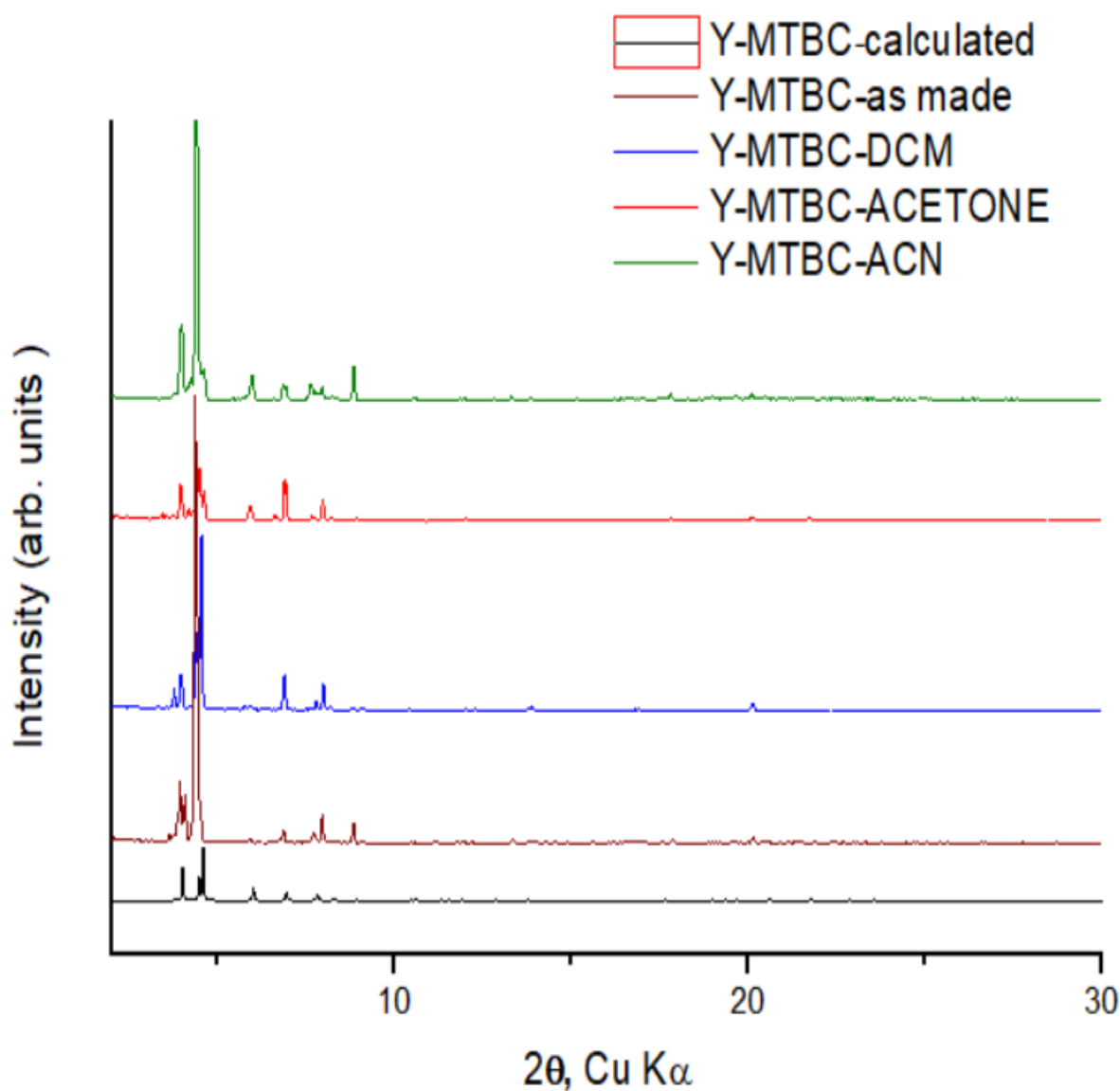


## 6. Ιδιότητες κρυστάλλων

### 6.1 Σταθερότητα υλικών

Εφόσον ολοκληρώθηκε η σύνθεση των κρυστάλλων και ο χαρακτηρισμός τους με βάση τα διαγράμματα XRD ακολούθησε τεστ σταθερότητας των υλικών σε διαφορετικούς οργανικούς διαλύτες.

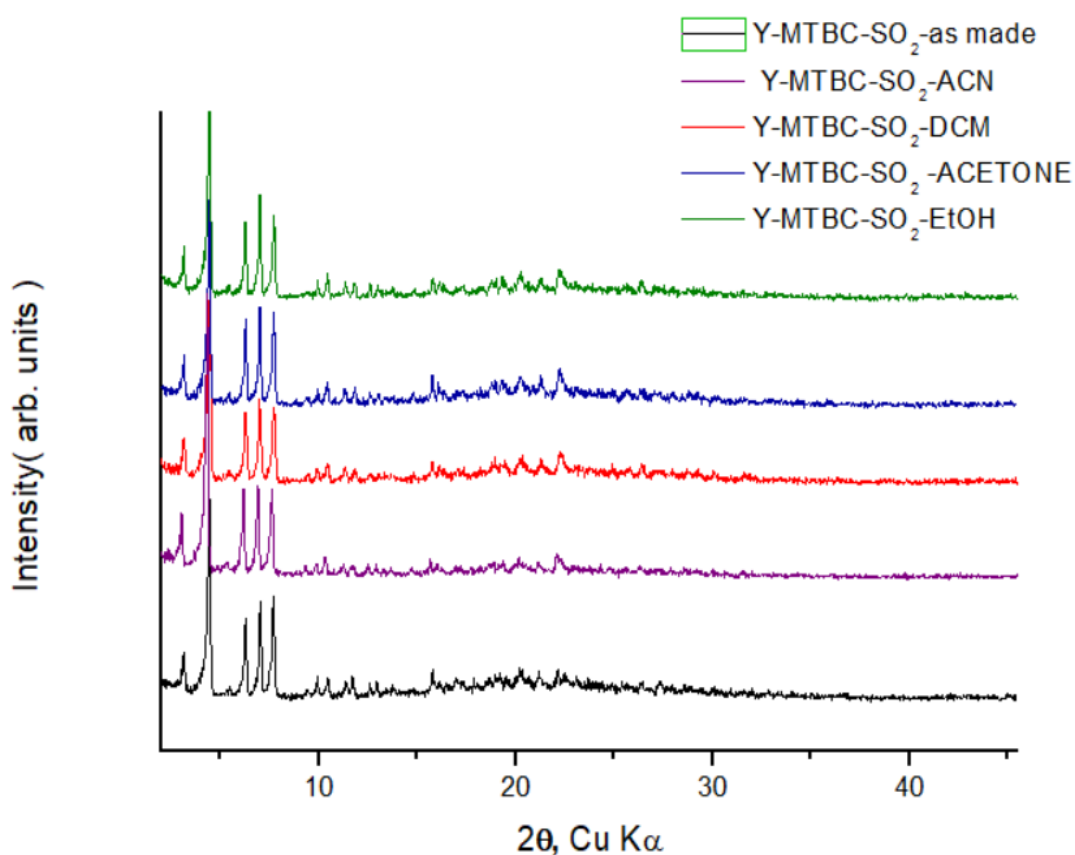
#### 6.1.1 Σταθερότητα του Y-MTBC



Όπου H4MTBC = " 4',4''',4''''',4'''''''- methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl]-4-carboxylic acid (είναι αποπρωτονιωμενο αρα carboxylate)

Πραγματοποιήθηκε τεστ σταθερότητας σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες: ακετόνη, διχλωρομεθάνιο και ακετονιτρίλιο. Πραγματοποιήθηκαν 3 exchange για 3 μέρες και παρατηρείται από τα διαγράμματα XRD ότι τα κρύσταλλα παρουσιάζουν αλλοίωση παρουσία ακετόνης όπως φαίνεται από την ύπαρξη διαφορετικών κορυφών που δεν υπήρχαν προηγουμένως ενώ αντίθετα τα κρύσταλλα είναι σταθερά παρουσία διχλωρομεθανίου και ακετονιτριλίου.

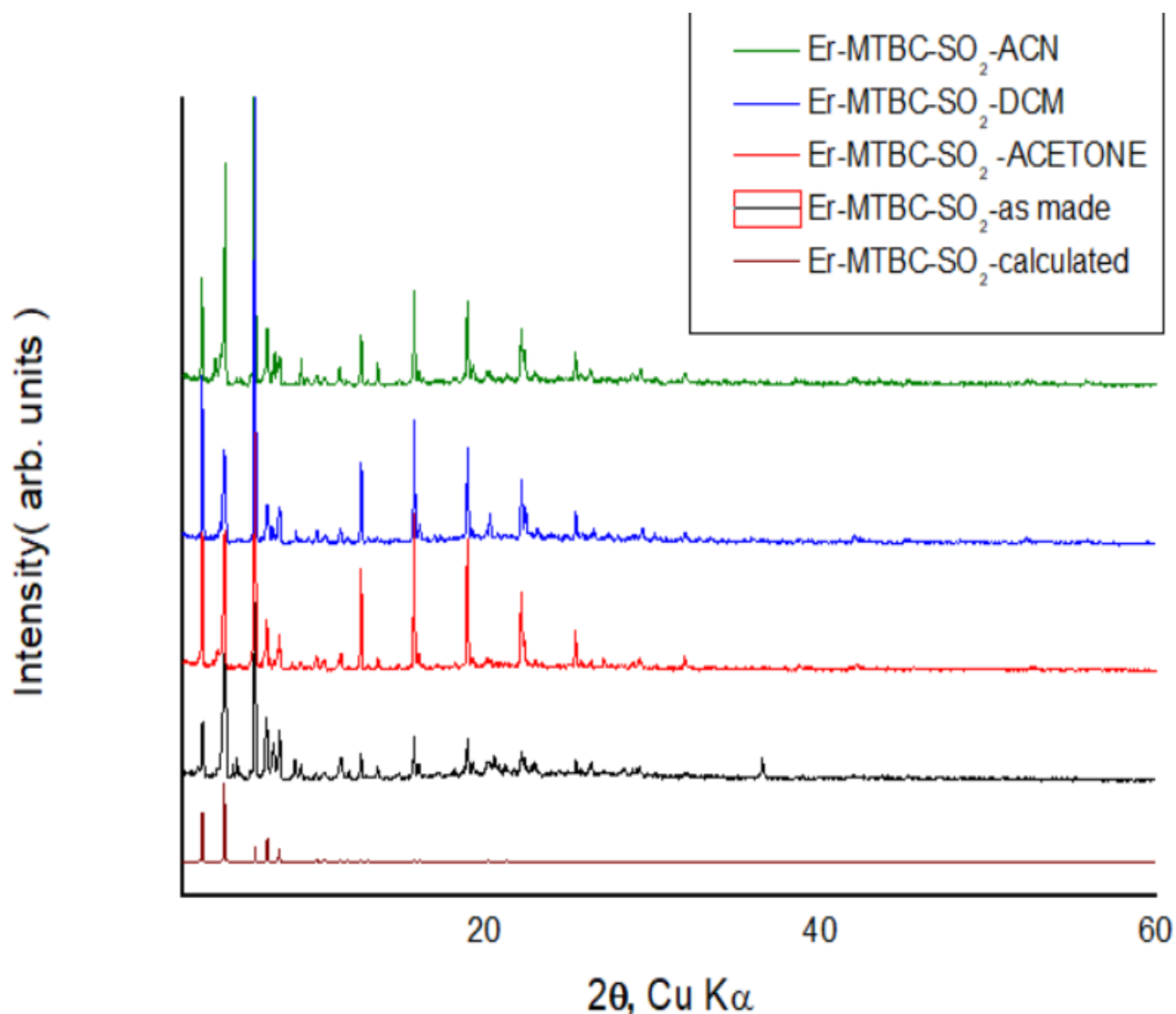
### 6.1.2 Σταθερότητα του Y-MTBC-SO<sub>2</sub>



Όπου  $\text{MTBC-SO}_2 = 4',4''',4''''',4''''''$ -methanetetrayltetrakis([1,1'-biphenyl-2,2'-sulfone]-4-carboxylic acid)

Πραγματοποιήθηκε τεστ σταθερότητας σε τέσσερις διαφορετικούς διαλύτες: διχλωρομεθάνιο, ακετόνη, αιθανόλη και ακετονιτρίλιο. Πραγματοποιήθηκαν 4 exchange για 2 μέρες και παρατηρείται ότι τα διαγράμματα XRD δεν δείχνουν κάποια αλλοίωση των κρυστάλλων σε σχέση με το as made- $\gamma$ - $\text{MTBC-SO}_2$  σε οποιοδήποτε διαλύτη.

### 6.1.3 Σταθερότητα του Er-MTBC-SO<sub>2</sub>



Πραγματοποιήθηκε τεστ σταθερότητας στους διαλύτες: διχλωρομεθάνιο, ακετόνη και ακετονιτρίλιο. Πραγματοποιήθηκαν 4 exchange για 2 μέρες και παρατηρείται ότι τα διαγράμματα XRD δεν δείχνουν κάποια αλλοίωση των κρυστάλλων σε σχέση με το as made-Er-MTBC-SO<sub>2</sub> και το υπολογιζόμενο από τη δομή(calculated) σε οποιοδήποτε διαλύτη

## 6.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της προσρόφησης του υλικού σε  $N_2$  προκειμένου να ελεγχθεί κατά πόσο αυτό έχει ενεργοποιηθεί πλήρως ή όχι. Αυτό πραγματοποιείται με σύγκριση του θεωρητικού pore volume, όπως αυτό προκύπτει από τη δομή, με αυτό που προκύπτει πειραματικά από την καμπύλη προσρόφησης.

Τα θεωρητικά pore volume όπως προκύπτουν από τη δομή είναι για το Y-MTBC και το Y-MTBC-SO<sub>2</sub> είναι αντιστοίχως **1,336 ml/gr** και **1,187 ml/gr**.

### 6.2.1 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για Y-MTBC

#### A) Προετοιμασία ενεργοποίησης – πρώτη προσπάθεια

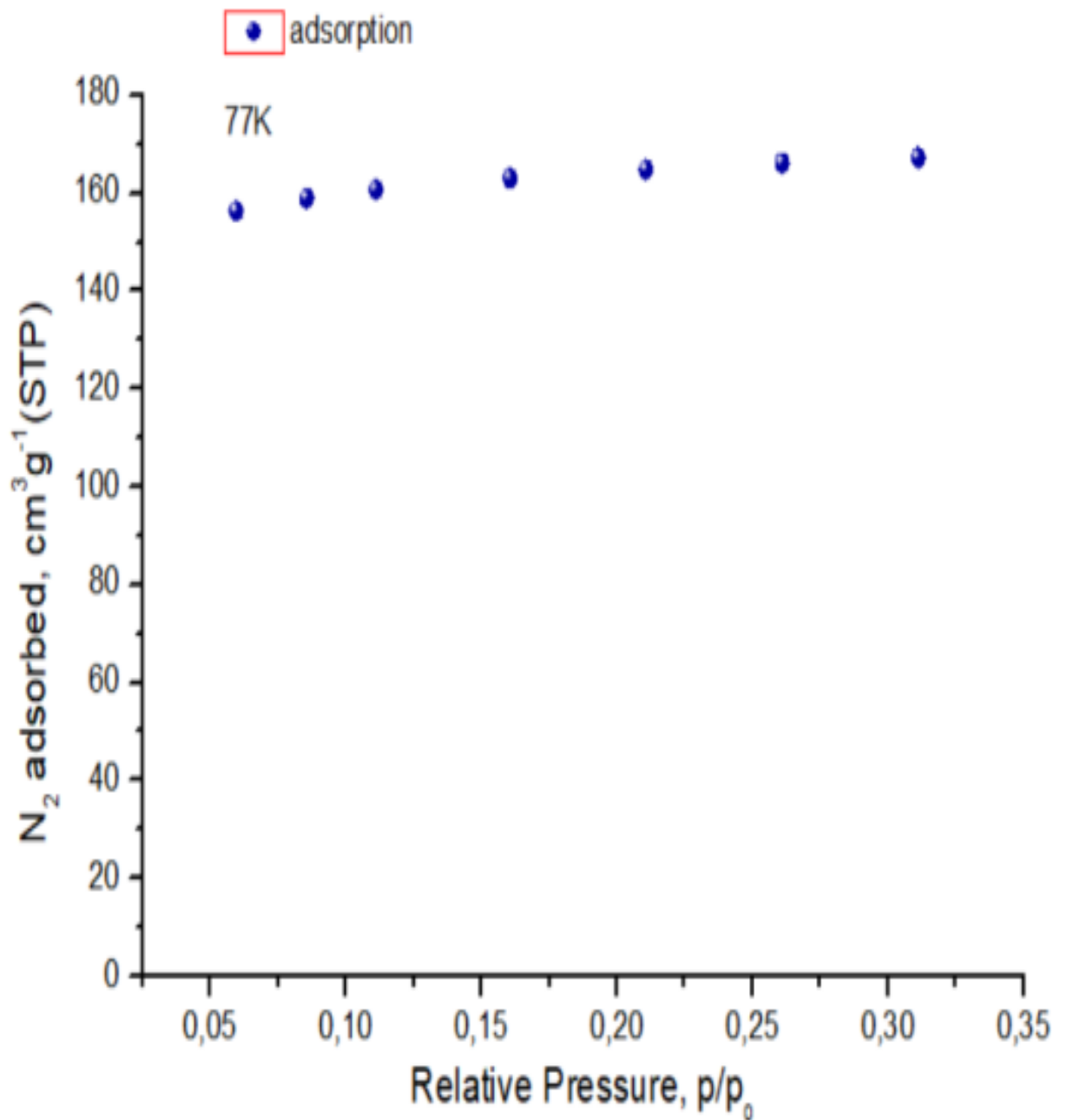
Πραγματοποιήθηκε αλλαγή του διαλύτη από DMF σε ακετονιτρίλιο. Αυτό επιτεύχθηκε με exchange τρεις με τέσσερις φορές τη μέρα για 10 μέρες και λήφθηκε το φάσμα NMR για έλεγχο- με δύο διαφορετικά badge α,β

#### B) Προετοιμασία ενεργοποίησης – δεύτερη προσπάθεια

Πραγματοποιήθηκε αλλαγή του διαλύτη από DMF σε ακετονιτρίλιο. Αυτό επιτεύχθηκε με exchange τρεις με τέσσερις φορές τη μέρα για 10 μέρες και λήφθηκε το φάσμα NMR για έλεγχο. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αλλαγή του διαλύτη από ακετονιτρίλιο σε διχλωρομεθάνιο για 10 μέρες και λήφθηκε το φάσμα NMR για έλεγχο.

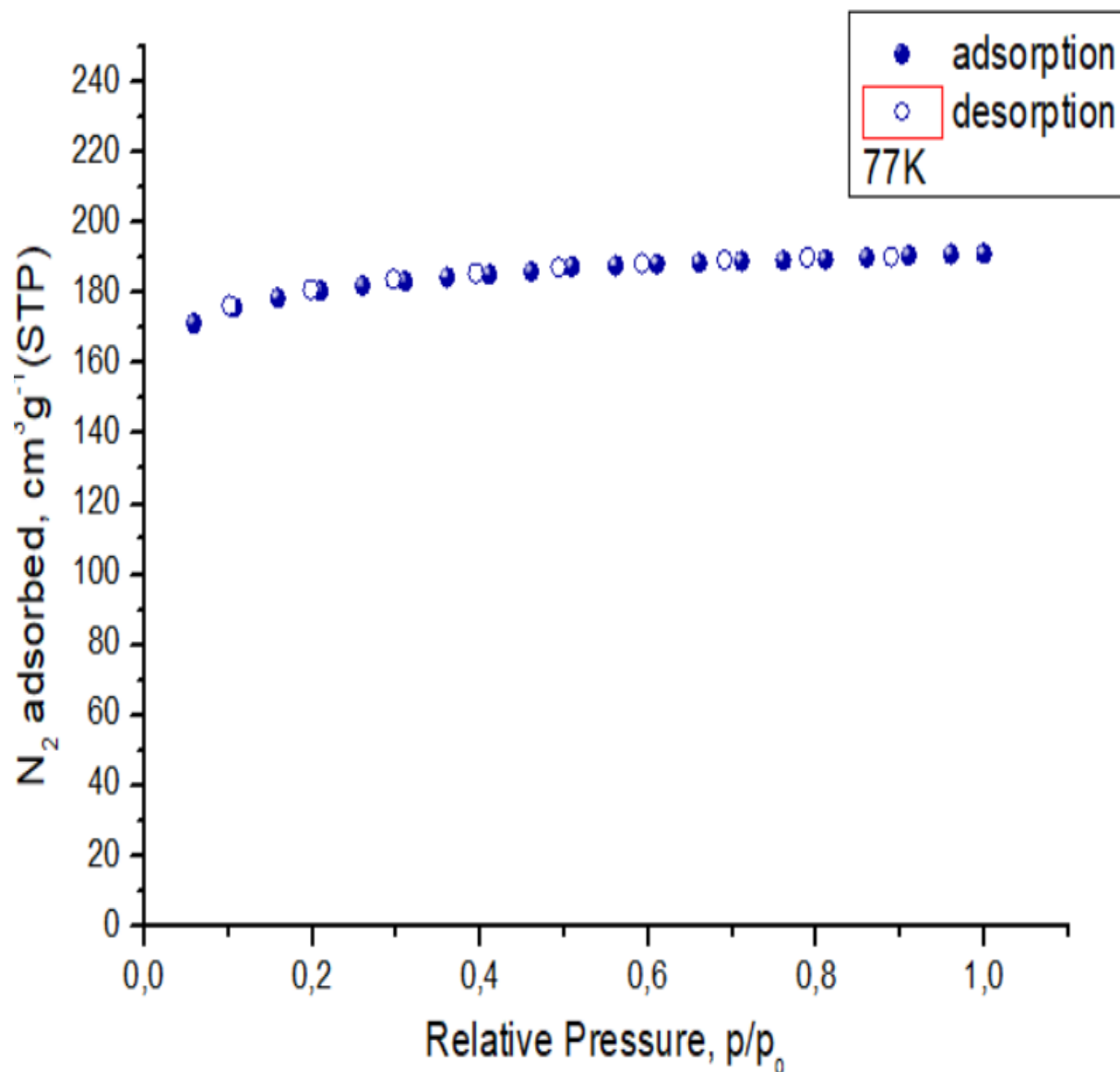
Ακολούθησε de-gas και προσρόφηση με άζωτο

### A) α. Y-MTBC-ACN



Πραγματοποιήθηκε de-gas σε θερμοκρασία δωματίου και η μέτρηση έγινε στους 77K. Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0,2586 ml/gr

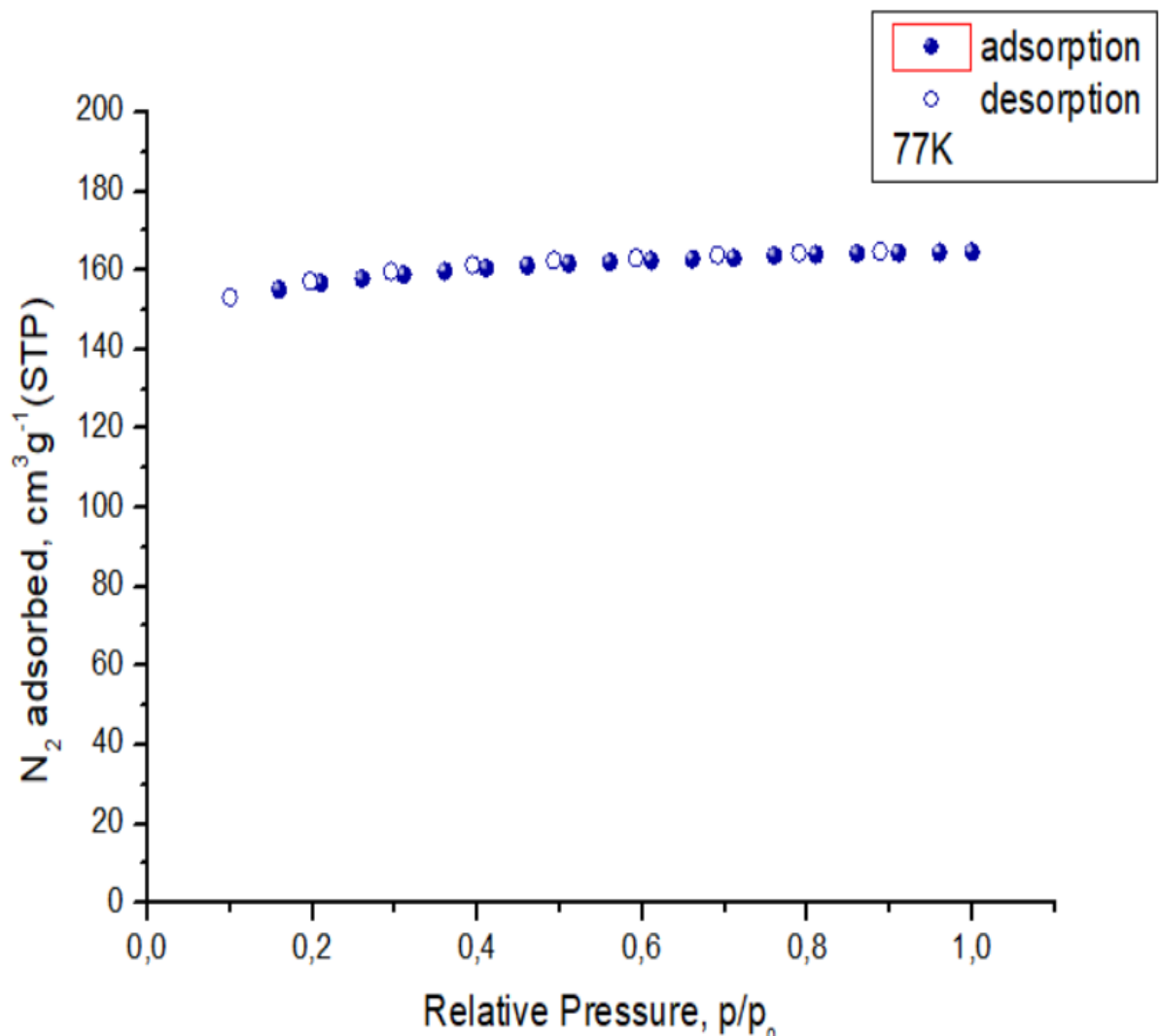
### A) $\beta$ . $\gamma$ -MTBC-ACN



Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 77K και το de-gas πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου . Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume:

0, 2955 ml/gr

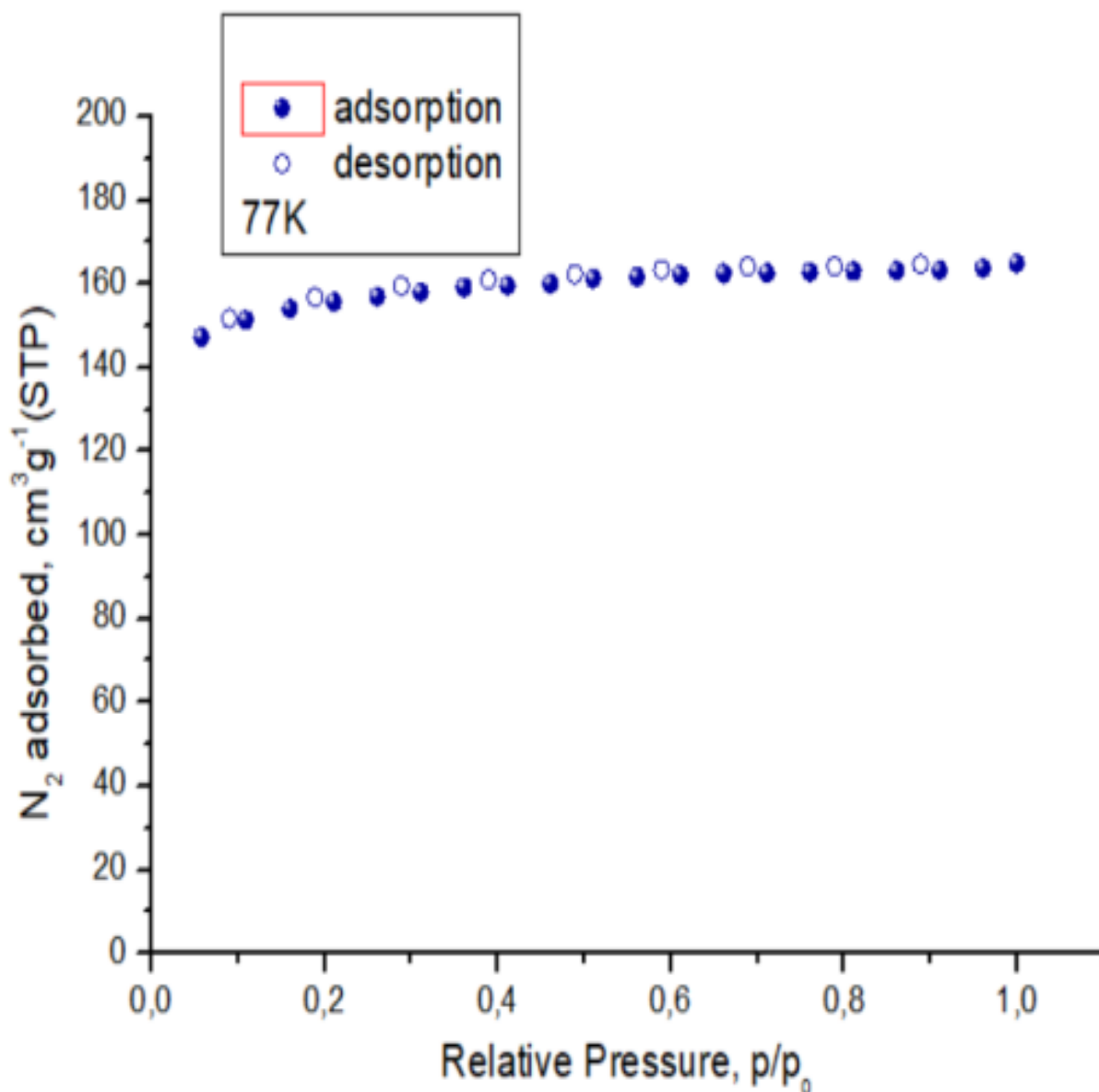
- Θέρμανση στους 60°C



Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 77K και το de-gas πραγματοποιήθηκε στους 60°C. Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0, 2546 ml/gr άρα η θέρμανση δεν οδήγησε σε επιτυχημένη προσπάθεια ενεργοποίησης αλλά μείωση του pore volume.



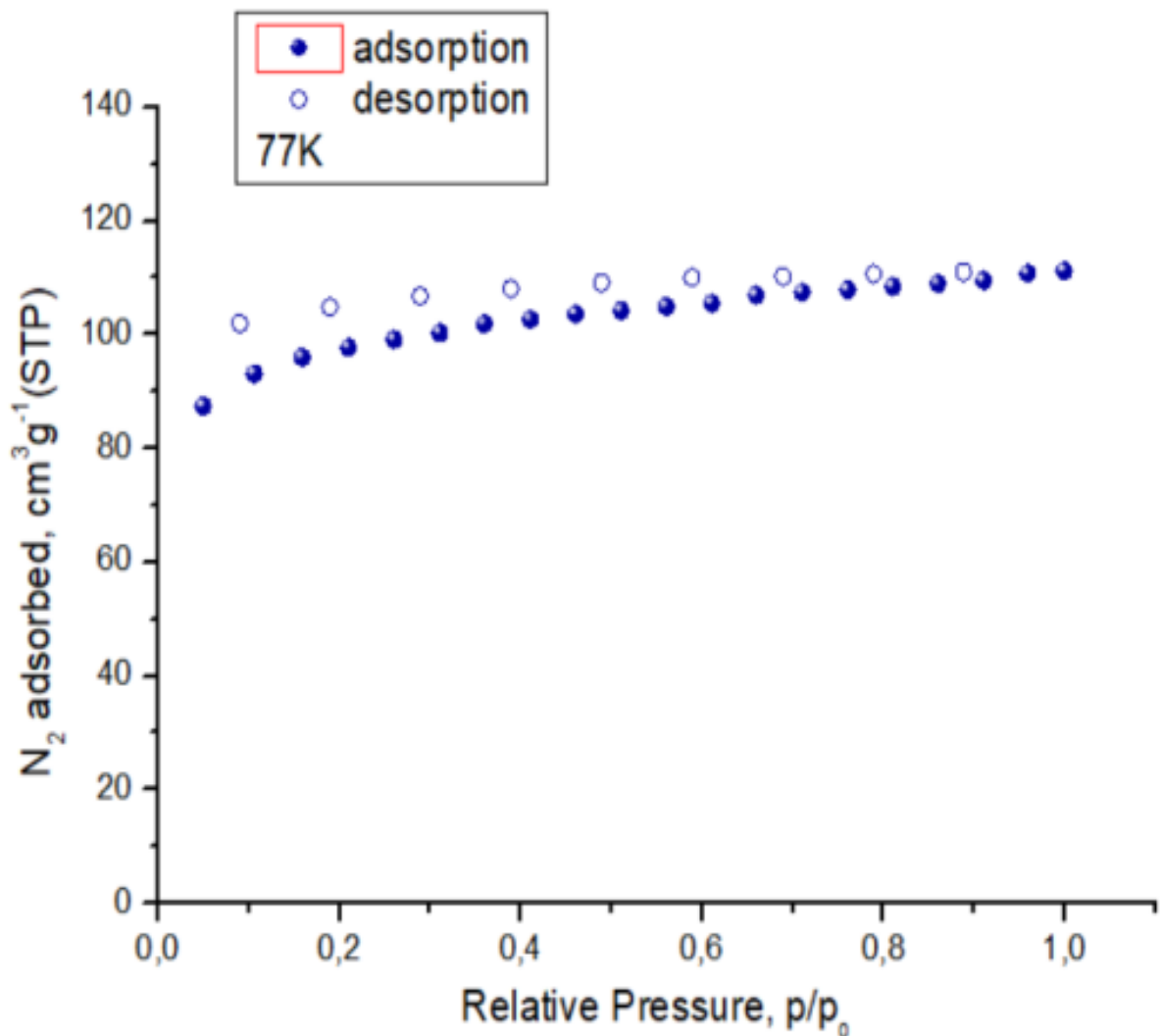
## B) Y-MTBC-ACN-DCM



Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 77K και το de-gas πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου . Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume:

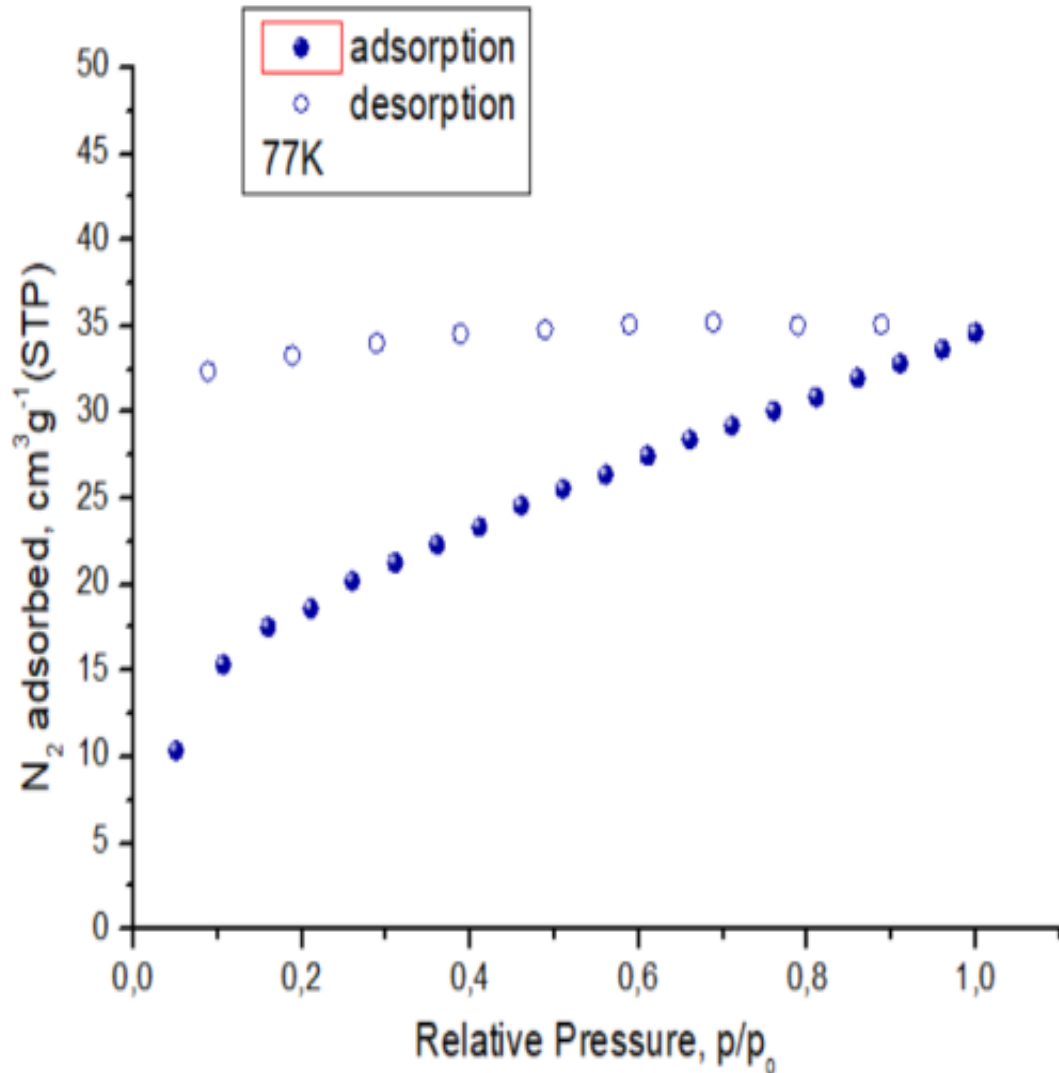
0, 2550 ml/g

- Θέρμανση στους 80°C



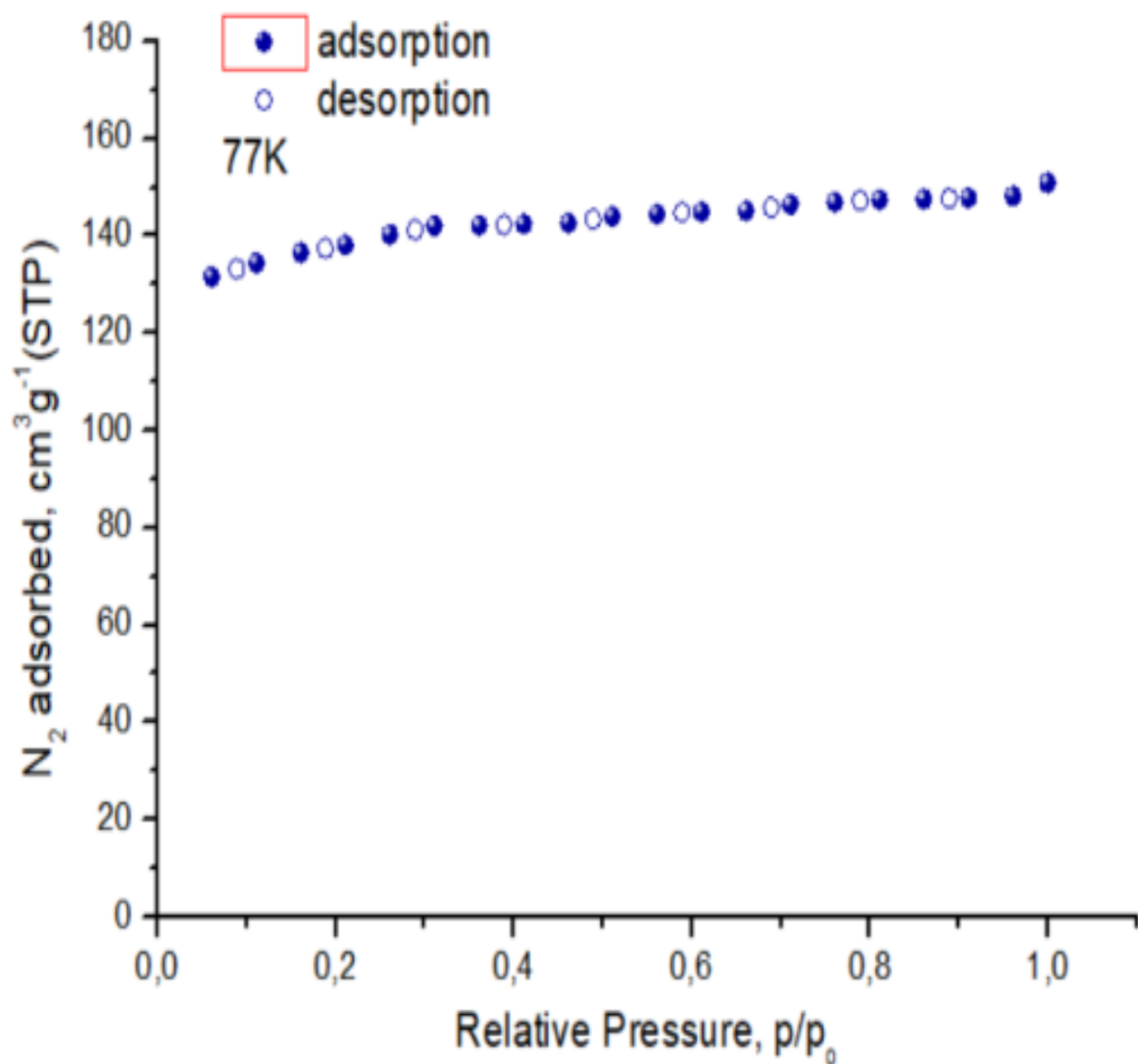
Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 77K και το de-gas πραγματοποιήθηκε στους 80°C. Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0,1720 ml/gr άρα η θέρμανση δεν οδήγησε σε επιτυχημένη προσπάθεια ενεργοποίησης αλλά μείωσης του pore volume.

- Θέρμανση στους 120°C



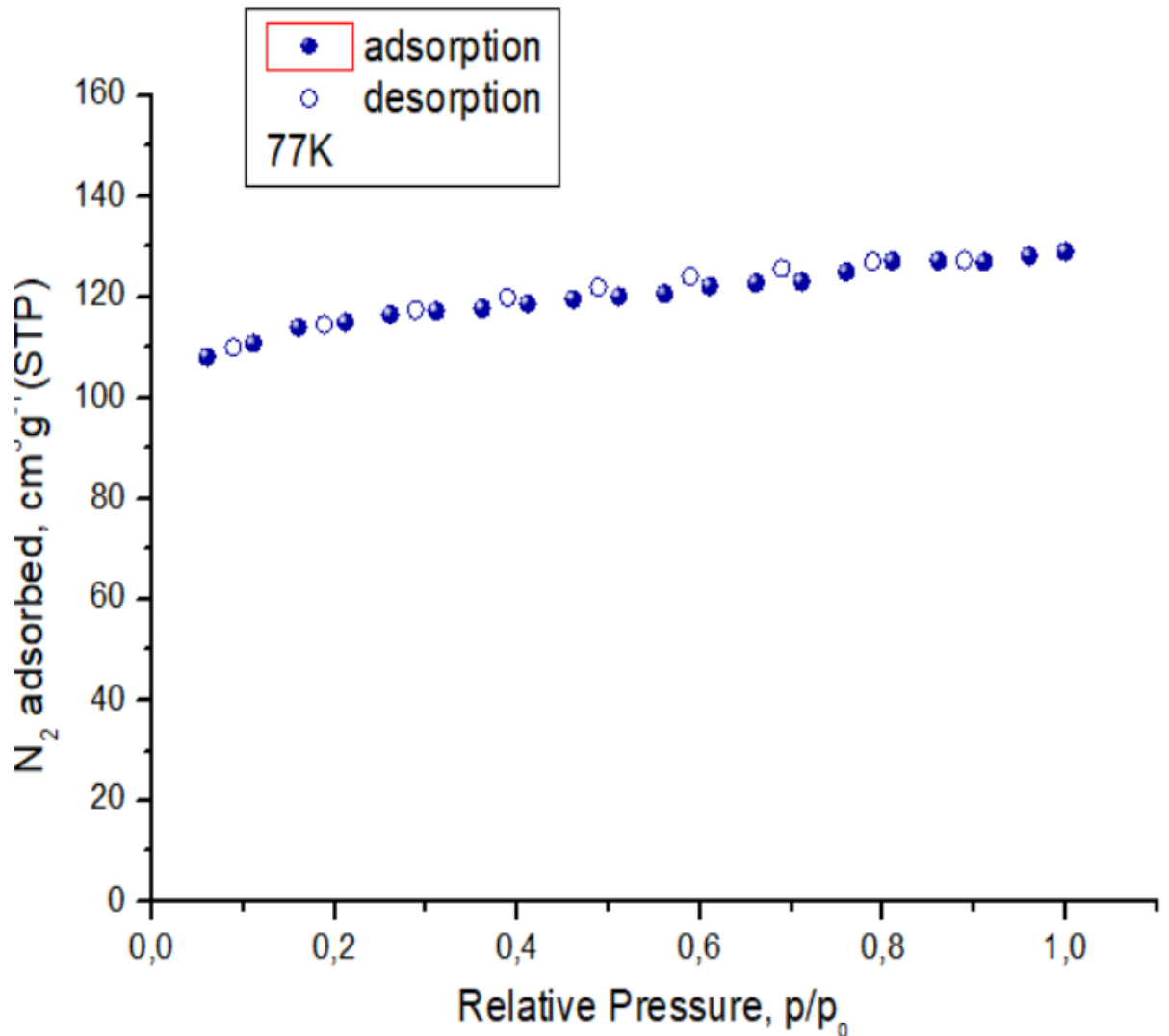
Η μέτρηση πραγματοποιείται στους 77K και το de-gas πραγματοποιήθηκε στους 120°C. Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0, 0535 ml/gr άρα η θέρμανση δεν οδήγησε σε επιτυχημένη προσπάθεια ενεργοποίησης αλλά σε ακόμα μεγαλύτερη μείωση του pore volume

## 6.2.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης για Υ-MTBC-SO<sub>2</sub>



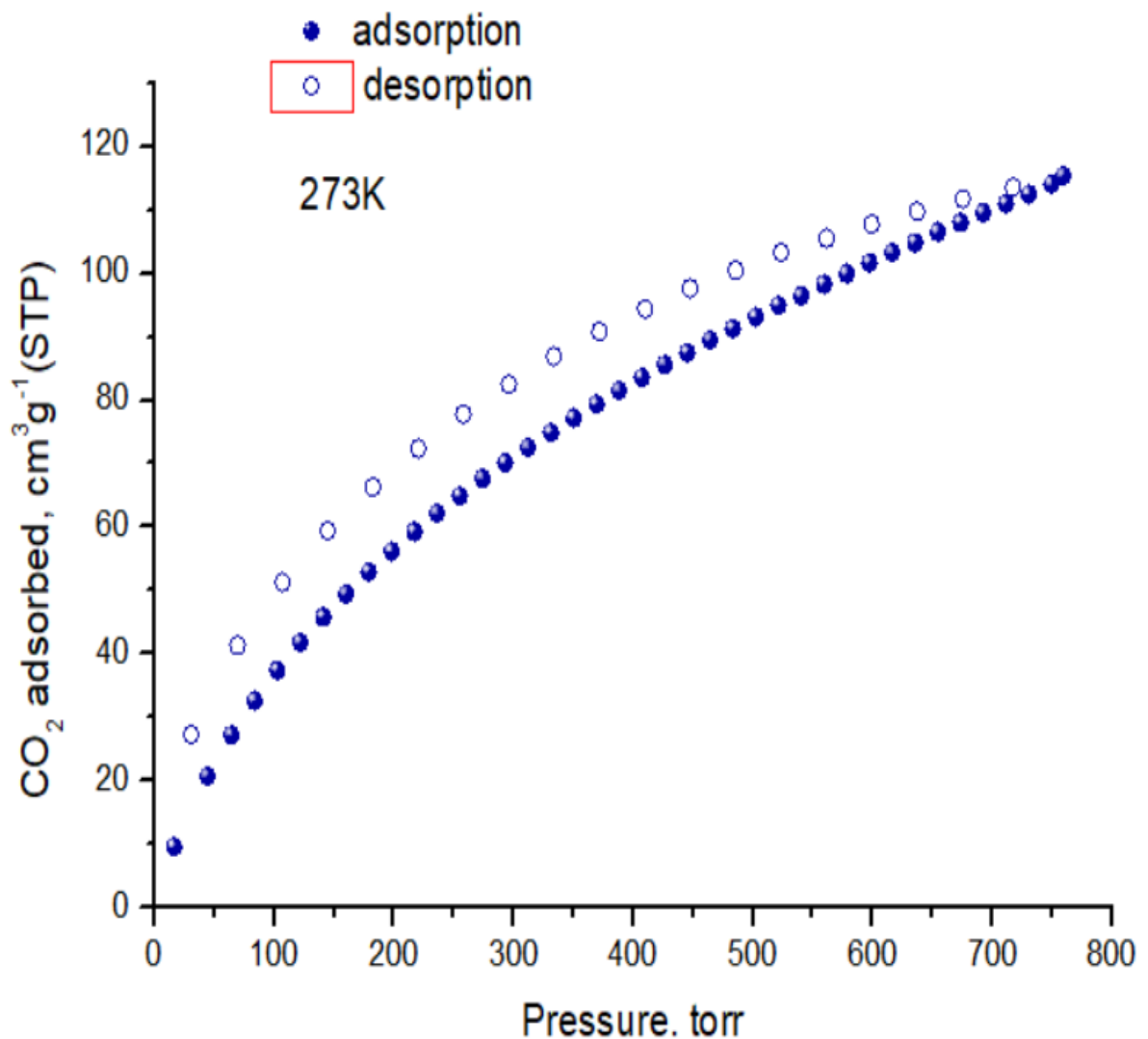
Πραγματοποιήθηκε de-gas σε θερμοκρασία δωματίου και η μέτρηση έγινε στους 77K. Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0, 2334 ml/gr

- Θέρμανση στους 50°C



Από την καμπύλη προσρόφησης προέκυψε το total pore volume: 0,1996 ml/gr άρα η θέρμανση δεν οδήγησε σε επιτυχημένη προσπάθεια ενεργοποίησης αλλά μείωση του pore volume.

- Προσρόφηση CO<sub>2</sub> στους 273K



Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της προσρόφησης του υλικού σε CO<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 273K. Από τη καμπύλη προσρόφησης προκύπτει το μέγιστο σημείο προσρόφησης, για πίεση 759 torr, η προσροφούμενη ποσότητα είναι 115,35 ml/gr. Επίσης η καμπύλη εκρόφησης παρουσιάζει μία μικρή υστέρηση.

## 7. Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των μονοκρυστάλλων Y-MTBC και των ισοδομικών, Ho-MTBC και Er-MTBC, του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και του ισοδομικού Er-MTBC-SO<sub>2</sub> και τέλος η σύνθεση των Tb-MTBC-SO<sub>2</sub> και Dy-MTBC-SO<sub>2</sub> που είναι ισοδομικά μεταξύ τους. Οι δομές Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και Er-MTBC-SO<sub>2</sub> λύθηκαν μέσω του λογισμικού του single crystal xrd από όπου και επιβεβαιώθηκε ότι τα Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και Er-MTBC-SO<sub>2</sub> είναι ισοδομικά. Με το ίδιο λογισμικό λύθηκε και η δομή του Y-MTBC και συγκρίθηκε με τη πειραματικά προσδιοριζόμενη όπως προέκυψε από το powder xrd. Η ίδια δομή συγκρίθηκε με τα Ho-MTBC και Er<sub>2</sub>-MTBC. Πραγματοποιήθηκαν τεστ σταθερότητας των Y-MTBC, Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και Er-MTBC-SO<sub>2</sub> και τέλος έγιναν προσπάθειες ενεργοποίησης των Y-MTBC-SO<sub>2</sub> και Y-MTBC οι οποίες επιδέχονται βελτίωση ώστε το πειραματικά προσδιοριζόμενο pore volume να είναι κοντά στην θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. Επίσης μετρήθηκε η προσρόφηση του Y-MTBC-SO<sub>2</sub> σε CO<sub>2</sub>.

## 8. Βιβλιογραφία

1. S. Kaskel, *The Chemistry of Metal Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag, 2016
2. *Inorg. Chem.*, 2017, 56 (4), pp 2159–2164
3. Science. 2002 Jan 18;295(5554):469-72
4. <https://www.thoughtco.com/lanthanides-properties-606651>
5. *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43 (8), pp 1166–1175
6. <https://nptel.ac.in/courses/103103026/module1/lec3/2.html>
7. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5415-5418
8. *Chem. Rev.* 2012, 112, 724–781
9. Science. 2013 Aug 30;341(6149):1230444