ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ανάπτυξη καινοτόμων πορωδών πολυμερών συναρμογής (MOFs) βασισμένα σε πολυτοπικούς οργανικούς υποκαταστάτες.

ΜΠΑΤΖΑΒΑΛΗ ΔΑΝΑΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2020

UNIVERSITY OF CRETE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAMME

LABORATORY OF MATERIALS SCIENCE

MASTER THESIS

Development of Novel Porous Coordination Polymers based on polytopic linkers.

BATZAVALI DANAI

HERAKLION 2020

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.

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους γονείς και τον αδερφό μου, Γεώργιο Μπατζάβαλη, Πιπίνα Μανδρούλια και Ιάσονα Μπατζάβαλη για την ιδιαίτερη φροντίδα και την υποστήριξη τους σε όλους τους τομείς.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να δώσω στον επιβλέποντα μου Καθηγητή Π. Ν. Τρικαλίτη για την καθοδήγηση και την μέριμνα που μου προσέφερε, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε τόσο κατά την διάρκεια της μεταπτυχιακής όσο και κατά την διάρκεια της πτυχιακής μου εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή Κ.Μήλιο και τον Καθηγητή Γ.Φρουδάκη καθώς δέχτηκαν να γίνουν μέλη της επιτροπής αξιολόγησης μου και για τον χρόνο που αφιέρωσαν στην εργασία μου. Ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στους συνεργάτες του εργαστηρίου από το Ινστιτούτο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος για τις μετρήσεις προσρόφησης σε υψηλές πιέσεις, Δρ. Θ. Στρεριώτη (Ερευνητής Α') και τον υποψήφιο διδάκτορα Χρ.Ταμπαξή. Ευχαριστώ επίσης τον συνεργάτη του εργαστηρίου από το Πανεπιστήμιο Κύπρου, Καθηγητή Α. Τασιόπουλο για την κρυσταλλογραφική επίλυση δομών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου κατά το χρονικό διάστημα εκπόνησης της εργασίας μου, για την πολύτιμη βοήθεια και γνώση τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω στους κοντινούς μου ανθρώπους, Γεωργία, Σεμίνα, Γιώργο για την αδιάκοπη υποστήριξη τους.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Δανάη Μπατζάβαλη

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Ημερομηνία Γέννησης	19/05/1995
Εθνικότητα	Ελληνική
Ηλεκτρονική Διεύθυνση	danaibatz@gmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2017-Παρόν	Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Ανόργανη Χημεία, Εργαστήριο Χημείας Υλικών, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Π.Ν. Τρικαλίτη. Υπολογιζόμενος Βαθμός Πτυχίου (Μέχρι τώρα): *9.08*
09/2013- 06/2017	Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Βαθμός Πτυχίου: *7.74*
2013	Απολυτήριο Γενικού Λυκείου Βαθμός: *18.7*

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Γλώσσες

Μητρική	Ελληνικά
Άλλες Γλώσσες	Αγγλικά (Certificate of Proficiency in English, University of Michigan) Γερμανικά (Goethe-ZertifikatB1) Ιταλικά (Κρατικό Πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας B1)
Πληροφορική	Βασική γνώση λογισμικών: Origin, MestreLab, Topspin, Materials Studio, Mercury, X'Pert HighScore

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

09/2017 – 07/2019

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.

- *Σύνθεση και χαρακτηρισμός νέων πορωδών υλικών συναρμογής βασισμένα σε πολυτοπικούς υποκαταστάτες.*

01/2018 – 12/2018

Βοηθός εκπαιδευτικών προπτυχιακών εργαστηρίων Ανόργανης Χημείας Ι και ΙΙ.

09/2016 – 06/2017

Διπλωματική Εργασία στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Π.Ν. Τρικαλίτη.

- *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη ιδιοτήτων νέων πορωδών πολυμερών συναρμογής βασισμένα σε τετραεδρικό οργανικό υποκαταστάτη.*

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

02/12/2017

5^{η} Ημερίδα Χημείας στη μνήμη της Δρ Μαρίας Χατζημαρινάκη

Ομιλία: *Νέα πορώδη πολυμερή συναρμογής βασισμένα σε σουλφώνο-υποκατεστημένο οργανικό υποκαταστάτη.*

CURUCULUM VITAE

Danai Batzavali

PERSONAL INFORMATION

Date of Birth	19/05/1995
Nationality	Greek
E-mail address	danaibatz@gmail.com

EDUCATION

2017-Present	Msc, Inorganic Chemistry, Laboratory of Materials Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis Current Grade: *9.08*
09/2013- 06/2017	Bsc in Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete Grade: *7.74*
2013	High Scool Diploma Grade: *18.7*

PERSONAL SKILLS

Languages

Mother tongue	Greek
Other Languages	English (Certificate of Proficiency in English, University of Michigan) German (Goethe-ZertifikatB1) Italian (State certificate of language knowledge B1)
Computer skills	Good knowledge of softwares: Origin, MestreLab, Topspin, Materials Studio, Mercury, X'Pert HighScore

WORKING EXPERIENCE

09/2017 – 09/2019	Master Thesis in the Laboratory of Materials Chemistry & Development, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis. • *Synthesis and Characterization of Novel Porous Coordination Polymers based on polytopic linkers.*
01/2018 – 12/2018	Assistant in undergraduate Inorganic Chemistry laboratory I and II.
09/2016 – 06/2017	Degree Thesis in the Laboratory of Materials Chemistry & Development, Department of Chemistry, University of Crete, under the supervision of Prof. P.N. Trikalitis. • *Synthesis, Characterization and properties study of Novel Porous Coordination Polymers based on a tetrahedral organic ligand.*

CONFERENCES

02/12/2017	5^{η}Chemistry Meetingin memory of Dr. Maria Chatzimarinaki OralPresentation: *Novel Porous Coordination Polymers based on sulfone-functionalized organic ligand.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα υβριδικά πολυμερή συναρμογής (Metal Organic Frameworks, MOFs) ανήκουν στην κατηγορία των πορωδών υλικών. Πρόκειται για κρυσταλλικά υλικά τα οποία απαρτίζονται από μεταλλικά ιόντα ή μεταλλικές πλειάδες και οργανικούς υποκαταστάτες, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς συναρμογής. Η φύση της ανόργανης μεταλλικής πλειάδας καθώς και η γεωμετρία του οργανικού υποκαταστάτη καθορίζουν την δομή του MOF που θα προκύψει και καθιστούν δυνατό τον έλεγχο αυτής. Επιπλέον, ο οργανικός υποκαταστάτης επιδέχεται τροποποιήσεις με λειτουργικές ομάδες, μεταβάλλοντας με αυτό τον τρόπο τις ιδιότητες των MOFs. Η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους, του σχήματος και της λειτουργικότητας των πόρων των MOFs καθώς και το εξαιρετικό πορώδες αυτών τα καθιστούν κατάλληλα για μια πληθώρα εφαρμογών όπως αποθήκευση και διαχωρισμός αερίων (CO_2, CH_4, H_2, Xe, Kr), κατάλυση, αποθήκευση φαρμάκων.

Στην εργασία αυτή, σκοπός είναι αρχικά η σύνθεση και χαρακτηρισμός ενός MOFμε αμιδική λειτουργική ομάδα. Συγκεκριμένα, η τροποποίηση τετρατοπικού ισοφθαλικού υποκαταστάτη με αμιδικές ομάδες (H_8L1)και ο συνδυασμός του με κατιόντα Cu^{2+}είχε στόχο την δημιουργία ενός MOF με τοπολογία tbo. Στην συνέχεια η ενεργοποίηση του κατέστησε δυνατήτη μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων σε σχέση με το ισοδομικό μη τροποποιημένο ανάλογο του Cu-tbo-MOF-5.

Επιπλέον, έγινε σύνθεση και χαρακτηρισμός πορώδους σε τρία υλικά που βασίζονται σε κατιόντα αλκαλικών γαιών και έναν τετραεδρικό υποκαταστάτη (H_4MTBC). Τα Ca-MTBC και Sr-MTBC είναι ισοδομικά μεταξύ τους ενώ με διαφορετική δομή είναι το Ba-MTBC. Τα Ca-MTBC και Sr-MTBC ενεργοποιήθηκαν επιτυχώς και κατέστη δυνατός τόσο ο χαρακτηρισμός του πορώδους όσο και η μελέτη προσροφητικών ιδιοτήτων

Στην συνέχεια, προς περεταίρω διερεύνηση των δομών που μπορούν να δημιουργηθούν με αλκαλικές γαίες χρησιμοποιήθηκε ο τροποποιημένος με αμιδικές ομάδες τετρατοπικός ισοφθαλικός υποκαταστάτης (H_8L1) με Sr^{2+}.

Τέλος, με σκοπό την διερεύνηση της επίδρασης των λειτουργικών ομάδων στις προσροφητικές ιδιότητες ο τετραεδρικός υποκαταστάτης τροποποιήθηκε με σουλφονικές ομάδες και συνδυάστηκε με Ba^{2+}. Η λειτουργική ομάδα έχει επίδραση και στην γεωμετρία του υποκαταστάτη με επίδραση και στην δομή που προκύπτει.

Λεξεις Κλειδια: MOFs, πορώδη υλικά, προσρόφηση αερίων, αλκαλικές γαίες

ABSTRACT

Metal Organic Frameworks (MOFs) is a class of porous materials. They arecharacterized as crystalline materials which consist of metal nodesor clusters and organic ligands that piece together through coordination bonds. The nature of the inorganic metal cluster and the geometry of the organic ligand define the structure of the MOF and make also possible control over it. Moreover, the organic ligand is amenable to modifications with functional groups, altering in that wayMOFs' properties. Control over size, shape and functionality of pores in MOFs but also their excellent porosity make them excellent candidates for a variety of applications such as storage and separation of gases (CO_2, CH_4, H_2, Xe, Kr), catalysis, drug storage.

The purpose of this work is firstly, the synthesis and characterization of a MOF which has an amide functional group. Specifically, modification of a tetratopic isophthalate ligand with amide groups (H_8L1) and its combination with Cu^{2+} aimed in synthesis of a MOF with tbo topology. Activation of this MOF allowed the study of adsorption properties in comparison with its non-functionalized analogue, Cu-tbo-MOF-5.

In addition, three new MOFs were synthesized and characterized that are based in alkali earths ions and a tetrahedral ligand (H_4MTBC). Ca-MTBC and Sr-MTBC are isostructural but Ba-MTBC has different structure. Successful activation of Ca-MTBC and Sr-MTBC led to porosity characterization and study of adsorption properties.

Moreover, in order to further explore the diversity of MOF structures that contain alkali earth ions an amide tetratopic isophthalate ligand (H_8L1) was combined with Sr^{2+}.

Finally, in order to explore the effect of functional groups in adsorption properties, the previously used tetrahedral ligand (H_4MTBC) was modified with sulfone groups and combined with Ba^{2+}. This specific functional group has also an effect in ligand's geometry and subsequently in MOFs structure.

Key words: MOFs, porous materials, gas adsorption, alkali earths

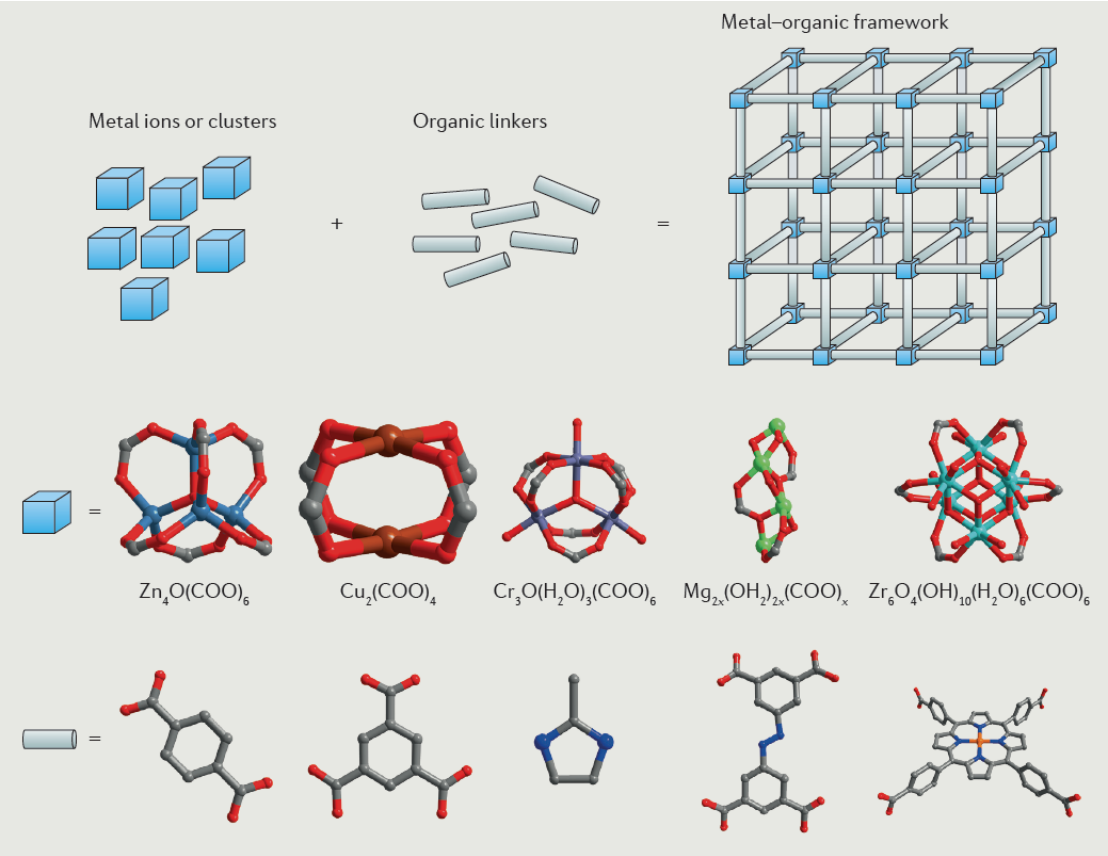
Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ 17
1.1. Δικτυωτή σύνθεση (Reticular Synthesis) για την Ανάπτυξη νέων MOFs 19
1.1.1. Μοριακές και υπερ-μοριακές δομικές ομάδες (building blocks). 20
1.1.2. Προσέγγιση Supermolecular Building Layer (SBL). 21
1.2. Σύνθεση των MOFs 24
1.3. Ενεργοποίηση των MOFs 26
1.4. Σταθερότητα των MOFs 28
1.5. Εφαρμογές των MOFs 30
1.5.1. Προσρόφηση αερίων 31
1.5.1.1. Δέσμευση CO_2 και MOFs 34
1.5.1.2. Αποθήκευση CH_4 και MOFs 38
1.5.1.3. Διαχωρισμός και αποθήκευση Xe/Kr και MOFs 41
1.6. ΣΚΟΠΟΣ 45
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 47
2.1. Σύνθεση υβριδικών πολυμερών συναρμογής βασισμένα σε οκτατοπικό οργανικό υποκαταστάτη και κατιόντα Zn^{2+} /Cu^{2+} 47
2.2. Σύνθεση υβριδικών πολυμερών συναρμογής βασισμένα σε τετραεδρικό οργανικό υποκαταστάτη και μεταλλικά ιόντα αλκαλικών γαιών (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+})..... 63
2.3. Σύνθεση υβριδικού πολυμερούς συναρμογής βασισμένο σε οκτατοπικό οργανικό υποκαταστατη και κατιόντα στροντίου (Sr^{2+}). 119
2.4. Σύνθεση υβριδικού πολυμερούς συναρμογής βασισμένο σε τετραεδρικό οργανικό υποκαταστάτη με σουλφονικές λειτουργικές ομάδες και κατιόντα Βαρίου (Ba^{2+}). 129
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 141
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 143
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ 155

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μεταλλο-οργανικά πολυμερή συναρμογήςή υβριδικά πολυμερή συναρμογής (Metal Organic Frameworks, MOFs) είναι κρυσταλλικά υλικά με ανοικτή δομή, τα οποία υπό προϋποθέσεις, μπορούν να γίνουν πορώδη. Αποτελούνται από ένα ανόργανο και ένα οργανικό μέρος, η συνεχής επανάληψη των οποίων σχηματίζει ένα τρισδιάστατο δίκτυο[1]. Το ανόργανο μέρος αποτελείται από μεταλλικά κατιόντα (Zn(II), Cr(III), Fe(III), Cu(II), Zr(IV)) ή πλειάδες αυτών, γνωστές και ως δευτεροταγείς δομικές μονάδες (SecondaryBuildingUnits, SBUs) ($Zn_4O(\text{-}COO)_6$, $Cu_2(\text{-}COO)_4$, $Cr_3O(H_2O)_3(\text{-}COO)_6$, $Zr_6O_4(OH)_{10}(H_2O)_6(\text{-}COO)_{12}$). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα καρβοξυλικά ανιόντα που παρουσιάζονται ως μέρος των SBUs ανήκουν στο οργανικό μέρος. Το οργανικό μέρος είναι ένας υποκαταστάτης με καρβοξυλικές, φωσφονικές, πυριδινικές ή ιμιδαζολικές, συνήθως λειτουργικές ομάδες. Ο αριθμός των λειτουργικών αυτών ομάδων χαρακτηρίζουν το μόριο του οργανικού υποκαταστάτη ως δι-, τρι-, τέτρα- ή πολυτοπικό. Μέσω των λειτουργικών αυτών ομάδων, ο υποκαταστάτης συναρμόζεται με την SBU. Ο συνδυασμός οργανικού υποκαταστάτη και μεταλλικού κατιόντος ή πλειάδας με την ποικιλία γεωμετρίας και συνδεσιμότητας που τα χαρακτηρίζει οδηγεί στην δημιουργία MOFs με πληθώρα διαφορετικών δομών.

Η προσεκτική επιλογή μεταλλικής πλειάδας και οργανικού υποκαταστάτη (δομικών μονάδων) οδηγεί στην σύνθεση MOF με ενδιαφέρουσες δομές αλλά και ιδιότητες οι οποίες προέρχονται συνεργιστικά από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των δομικών μονάδων.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση δημιουργίας MOF με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα SBU και οργανικού υποκαταστάτη.

Η σύνθεση MOF με βελτιωμένες ή στοχευμένες ιδιότητες είναι αντικείμενο μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκε η ανάγκη για σχεδιασμό MOF με συγκεκριμένες τρισδιάστατες δομές και προκαθορισμένες ιδιότητες.

1.1. Δικτυωτή σύνθεση (Reticular Synthesis) για την Ανάπτυξη νέων MOFs

Οι συνήθεις τρόποι σύνθεσης βασισμένοι στην λογική της δοκιμής και λάθους (‘shake and bake’, ‘mix and wait’) στην περίπτωση των MOFs δεν παρέχουν την εξαρχής δυνατότητα πρόβλεψης της δομής, μιας και αυτή εξαρτάται από τον σχηματισμό δευτεροταγών δομικών ομάδων με συγκεκριμένο τρόπο σύνδεσης μεταξύ τους (τοπολογία). Πιο συγκεκριμένα, ενώ ο οργανικός υποκαταστάτης διατηρεί την δομή του, η μεταλλική SBU δημιουργείται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Ωστόσο, η χρήση καλά καθορισμένων πειραματικών συνθηκών μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία της επιθυμητής SBU και συνεπώς να γίνει εφικτός ο σχεδιασμός MOFs.

Η χρήση της δικτυωτής χημείας (reticular synthesis) προσφέρει την δυνατότητα για σχεδιασμό της τοπολογίας του MOF. Εφόσον επιλεχθεί η επιθυμητή τοπολογία, γίνεται αναγνώριση της γεωμετρίας των δομικών μονάδων και επιλογή της κατάλληλης SBU και οργανικού υποκαταστάτη. Κατάλληλες πειραματικές συνθήκες θα έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία της επιθυμητής SBU in situ ενώ ο οργανικός υποκαταστάτης έχει ήδη την απαραίτητη γεωμετρία[2].

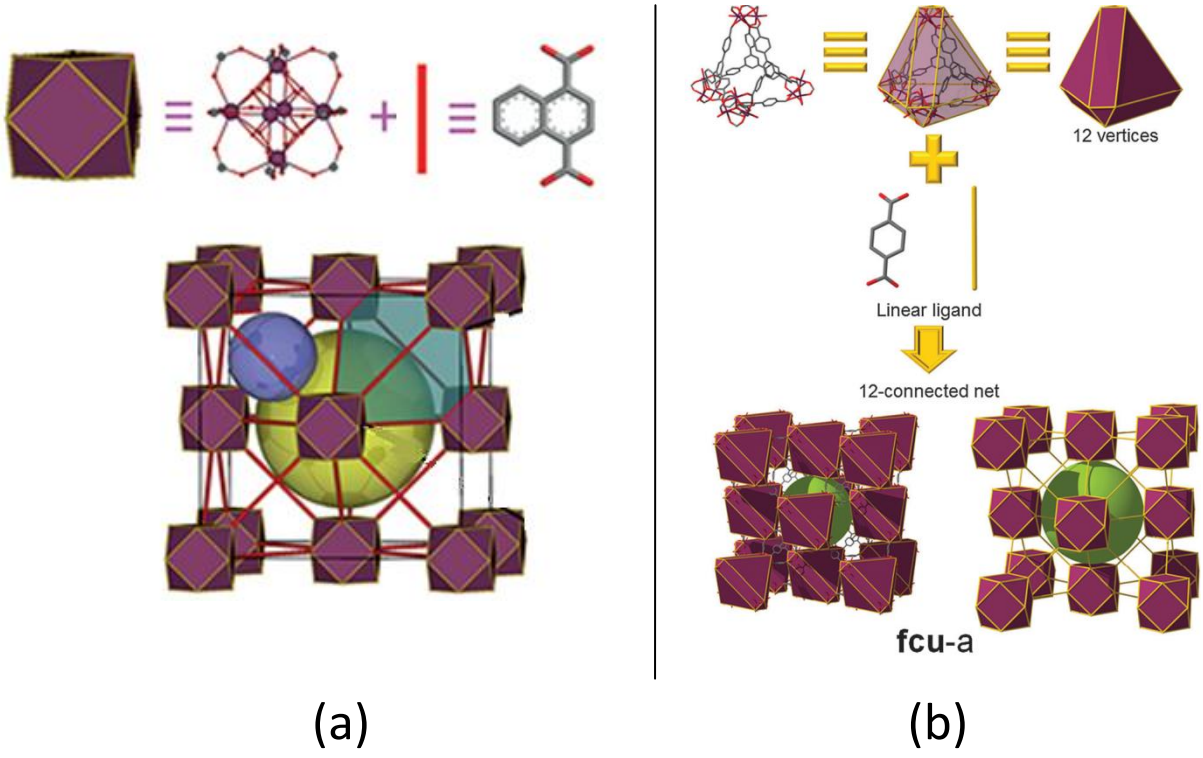
Συνοπτικά, η δικτυωτή χημεία ορίζεται ως η συνθετική προσέγγιση για την ανάπτυξη υλικών με ανοικτό σκελετό βασισμένη στην σύνδεση προσεκτικά σχεδιασμένων χημικών ειδών, τα οποία λειτουργούν ως δομικές μονάδες και συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς[3].

Η προσέγγιση αυτή αποτέλεσε την βάση για μια σειρά προσεγγίσεων που οδήγησε στην ραγδαία αύξηση ερευνητικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος γύρω από τα MOFs[4].

1.1.1. Μοριακές και υπερ-μοριακές δομικές ομάδες (building blocks).

Η χημεία των MOF σε συνδυασμό με την δικτυωτή χημεία δίνει την δυνατότητα μεταβολής των ιδιοτήτων ενός πλέγματος, διατηρώντας την τρισδιάστατη δομή του, πριν την σύνθεση του. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της επιλογής των δομικών μονάδων που περιέχουν την κατάλληλη δομική και γεωμετρική πληροφορία έτσι ώστε να έχουν ως αποτέλεσμα συγκεκριμένη τρισδιάστατη δομή. Η διαδικασία κατά την οποία οι απλές χημικές οντότητες ενός πλέγματος ανάγονται σε γεωμετρικές δομικές μονάδες λέγεται προσέγγιση molecular building block (MBB).

Ωστόσο, μέσω αυτής της προσέγγισης δεν είναι δυνατή η απομόνωση των κατάλληλων συνθηκών αντίδρασης που επιτρέπουν τον σχηματισμό μοριακών δομικών μονάδων (Molecular Building Blocks, MBBs) με μεγάλο αριθμό συνδεσιμότητας (≥12).

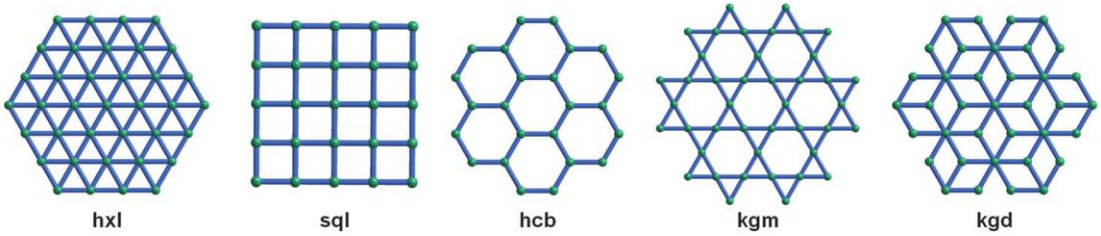


Εικόνα 2: Χαρακτηριστικά σχηματικά παραδείγματα των προσεγγίσεων a) MBB, b) SBB.

Ο σχεδιασμός και η επίτευξη τέτοιων περίπλοκων δομικών μονάδων μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της προσέγγισης Supermolecular Building Block (SBB approach), χρησιμοποιώντας υπερμοριακές δομικές μονάδες (SBBs) αποτελούμενες από μικρότερες και απλούστερες MBBs. Οι SBBs έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις από τις MBBs, μεγάλη συμμετρία, συνδεσιμότητα καθώς και δομική και γεωμετρική πληροφορία και επιτρέπουν την δημιουργία νέων δομών MOFs. Οι SBBs δημιουργούνται in situ μέσω σύνδεσης μικρότερων MBBs, και οι δομικές αυτές μονάδες χρησιμοποιούνται για την δημιουργία δομών με μεγαλύτερη συνδεσιμότητα.

1.1.2. Προσέγγιση Supermolecular Building Layer (SBL).

Κατά αντιστοιχία της θεωρίας SBB, πολλά 3-D υβριδικά πολυμερή συναρμογής μπορούν να θεωρηθούν ως διασυνδεδεμένα (υποστυλωμένα) επίπεδα[5]. Μέσω 'αποσυναρμολόγησης' της κρυσταλλικής δομής, μπορούν να απομονωθούν τα επίπεδα, τα οποία αποτελούνται από προσεκτικά επιλεγμένα μεταλλικά ιόντα και οργανικούς υποκαταστάτες. Η προσέγγιση κατά την οποία, η υπερμοριακή δομική μονάδα αποτελεί ένα επίπεδο το οποίο υποστυλώνεται με το γειτονικό επίπεδο ονομάζεται προσέγγιση Supermolecular Building Layer (SBL approach). Η εισαγωγή αυτής της προσέγγισης από τον Eddaoudi το 2011 εισήγαγε ένα ισχυρό εργαλείο στην δημιουργία πιο περίπλοκων MOFs με χαρακτηριστικά υποστύλωσης[6].

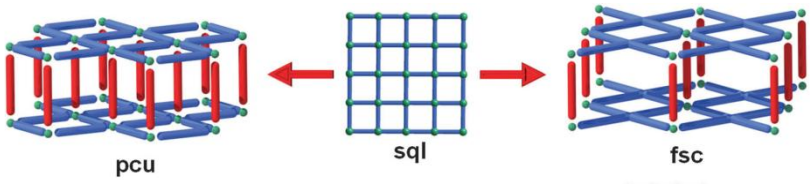


Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση των πέντε επιπέδων που χρησιμοποιούνται στην προσέγγιση sql.

Η χρήση της προσέγγισης SBL δίνει την δυνατότητα χρήσης συγκεκριμένων δομικών επιπέδων (Εικόνα 3) για την δημιουργία τρισδιάστατων MOFs. Η υποστύλωση επιτυγχάνεται μέσω χημικής διασύνδεσης των επιπέδων με γεφυρωτικά σημεία που βρίσκονται πάνω τους (ελεύθερα μεταλλικά κέντρα ή θέση στον οργανικό

υποκαταστάτη με δυνατότητα τροποποίησης). Λόγω των διαφορετικών τρόπων διασύνδεσης των επιπέδων απαιτείται προσοχή στον υποκαταστάτη που θα επιλεγεί για την υποστύλωση, όμως ταυτόχρονα η πληθώρα των διαθέσιμων συνδυασμών δίνει την δυνατότητα δημιουργίας μιας πληθώρας MOF με χαρακτηριστικά υποστύλωσης. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι το γεγονός ότι η τοπολογία της τρισδιάστατης δομής παραμένει ίδια με την χρήση των ίδιων υποστυλωμένων επιπέδων, επιτρέποντας έτσι την ελεύθερη προέκταση του ενδιάμεσου αυτού χώρου μεταξύ των επιπέδων. Ανάλογα με τον τρόπο υποστύλωσης διαχωρίζονται δύο κατηγορίες. Αξονική υποστύλωση και υποστύλωση μέσω υποκαταστάτη.

Η αξονική υποστύλωση περιλαμβάνει την χρήση των ελεύθερων μεταλλικών κέντρων του επιπέδου. Τα πιο συνήθη SBL αποτελούνται από μεταλλικές πλειάδες σε γεωμετρία paddlewheel (sql/kgm SBL). Σε αυτά τα παραδείγματα οι αξονικές θέσεις των μεταλλικών κέντρων είναι προσανατολισμένες προς το εξωτερικό του επιπέδου, πάνω και κάτω από αυτό. Δύο αξονικές θέσεις από γειτονικά επίπεδα μπορούν να ‘γεφυρωθούν’ με την χρήση ενός διτοπικού υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα την επίτευξη της υποστύλωσης και της τρισδιάστατης δομής.

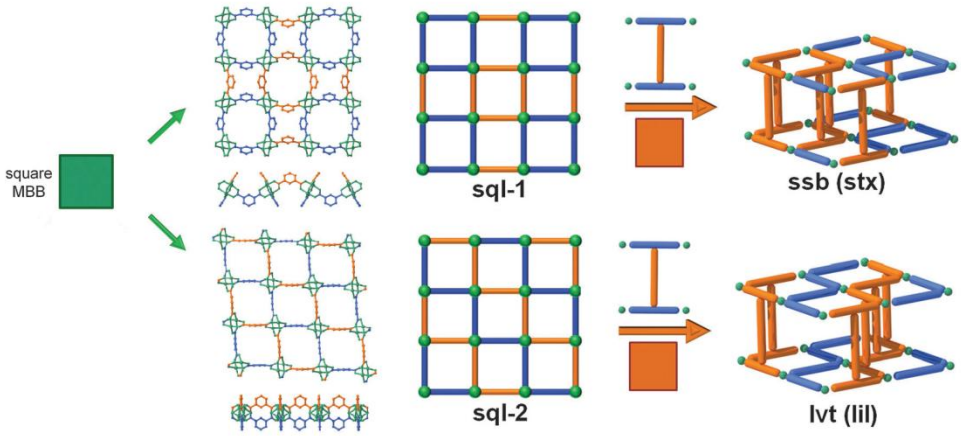


Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση υποστύλωσης ενός sql πλέγματος με την χρήση ελευθέρων μεταλλικών κέντρων.

Η υποστύλωση μέσω υποκαταστάτη περιλαμβάνει την χρήση πολυτοπικών υποκαταστατών. Στο παράδειγμα πάλι που το SBL περιλαμβάνει μεταλλικές πλειάδες σε γεωμετρία paddlewheel (sql/kgm SBL), υπάρχουν θέσεις στον οργανικό υποκαταστάτη του επιπέδου (θέση-5 στον ισοφθαλικό υποκαταστάτη) που τα γεφυρώνει οι οποίες είναι προσανατολισμένες προς το εξωτερικό του επιπέδου, πάνω και κάτω από αυτές. Τροποποίηση αυτών των θέσεων με απλή οργανική χημεία, και μέσω κατάλληλου σχεδιασμού του υποκαταστάτη που θα εισαχθεί, τα γειτονικά επίπεδα μπορούν να γεφυρωθούν, δηλαδή τα επίπεδα υποστυλώνονται ομοιοπολικά. Επιλέγονται λοιπόν οργανικοί υποκαταστάτες που περιέχουν δύο

οργανικές οντότητες (ισοφθαλικά άκρα) που θα γεφυρώσουν τα δύο γειτονικά επίπεδα.

Μια πιο προσεκτική παρατήρηση των δομών με sql SBL με paddlewheel μεταλλική πλειάδα, αποκαλύπτει ότι υπάρχουν δύο είδη. Ο ισοφθαλικός υποκαταστάτης είναι κεκκαμένος, και είναι συναρμοσμένος με τέτοιο τρόπο ώστε η θέση-5 στην οποία θα γίνει η υποστύλωση να είναι προσανατολισμένη πάνω ή κάτω από το επίπεδο. Οι διαφορετικοί τρόποι προσανατολισμού δίνουν δύο διαφορετικά sql πλέγματα (Εικόνα 5).

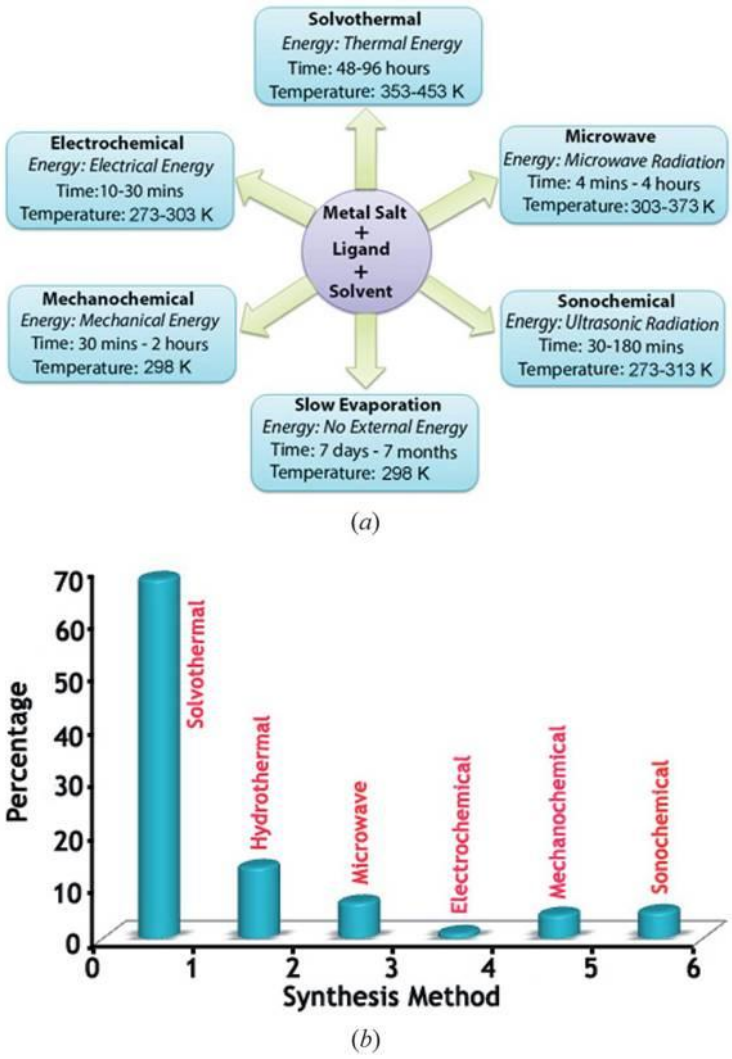


Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων υποστύλωσης ενός sql πλέγματος μέσω υποκαταστάτη.

Παράγοντες όπως οι διαφορετικοί τύποι sql επιπέδου, ο γεφυρωτικός υποκαταστάτης, και ο τρόπος σύνδεσης μεταξύ των επιπέδων συμβάλλουν στην δημιουργία διαφορετικών τοπολογιών. Ωστόσο, εφόσον βρεθούν οι πειραματικές συνθήκες που θα οδηγήσουν στον σχηματισμό ενός συγκεκριμένου SBL in situ, και κατ'επέκταση μιας συγκεκριμένης τοπολογίας, είναι δυνατή η δημιουργία ισοδομικών MOF με σκοπό την βελτιστοποίηση ιδιοτήτων και την χρήση σε εφαρμογές όπως διαχωρισμό αερίων, κατάλυση κ.ά.

1.2. Σύνθεση των MOFs

Μεγάλη ποικιλία υπάρχει και στους τρόπους σύνθεσης των MOFs με τους κυρίαρχους να περιλαμβάνουν την χρήση κάποιου διαλύτη, την διάλυση δηλαδή οργανικού υποκαταστάτη και μεταλλικού άλατος σε αυτόν στο σκεύος της αντίδρασης. Η σύνθεση σε στερεά κατάσταση ελαχιστοποιεί τον χρόνο αντίδρασης, οδηγεί όμως σε προϊόντα που δεν μπορούν να χαρακτηριστούν κρυσταλλογραφικά[7].Οι τρόποι σύνθεσης που περιλαμβάνουν διαλύτη είναι διαλυτοθερμικός, υδροθερμικός, ηλεκτροχημικός, μηχανοχημικός κ.ά. Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος είναι ο διαλυτοθερμικός ο οποίος περιλαμβάνει την διάλυση οργανικού υποκαταστάτη και μεταλλικού άλατος σε έναν διαλύτη σε ένα κλειστόδοχείο και θέρμανση αυτού με δημιουργία αυτογενούς πίεσης. Αμιδικοίδιαλύτες όπως το διμέθυμοφορμαμίδιο (Dimethylformamide, DMF), διεθυλοφορμαμίδιο (Diethylformamide, DEF) αλλά και άλλοι όπως ακετονιτρίλιο (Acetonitrile, ACN), ακετόνη κ.ά. χρησιμοποιούνται συνήθως με τον επικρατέστερο να είναι το DMF. Τα περισσότερα μεταλλικά άλατα διαλύονται στους αμιδικούς διαλύτες ενώ οι οργανικοί υποκαταστάτες διαλύονται χωρίς να αποπρωτονιώνονται. Η άμεση αποπορωτονίωση του υποκαταστάτη θα είχε ως αποτέλεσμα την άμεση καταβύθιση προϊόντος, αντίδραση μη επιθυμητή για την σύνθεση των MOFs. Θεμιτό είναι ο χρόνος αντίδρασης να είναι τόσος ώστε να επιτρέπει στο σύστημα την δημιουργία των σωστών δεσμών συναρμογής καθώς και την δημιουργία των SBUs, έτσι ώστε να δημιουργηθεί το επιθυμητό προϊόν. Σταδιακή αποπρωτονίωση επιτυγχάνεται κατά την θέρμανση του διαλύματος, καθώς η διάσπαση του διαλύτη στην αντίστοιχη αμίνη έχει την επίδραση αυτή στον υποκαταστάτη.



Εικόνα 6:a) Συνήθεις τρόποι και συνθήκες στην σύνθεση MOF με διαλύτη, b) Στατιστικό σχεδιάγραμμα με την συχνότητα χρήσεις των παραπάνω μεθόδων.

Λιγότερο σύνηθες αλλά αρκετά συχνά παρατηρούμενο στην βιβλιογραφία είναι η χρήση μειγμάτων διαλυτών η οποία χρησιμοποιείται για την καλύτερη διαλυτοποίηση των αντιδρώντων. Έχει παρατηρηθεί επίσης η χρήση οξέων (HCl, HNO_3, HBF_4 κ.ά.) στο διάλυμα της αντίδρασης η χρήση των οποίων καθυστερεί την αποπρωτονίωση του υποκαταστάτη δίνοντας χρόνο στο σύστημα για την σωστή κρυστάλλωση.

Άλλοι παράγοντες αντίδρασης που μπορούν να τροποποιηθούν εκτός από την επιλογή διαλύτη/ συστήματος διαλυτών είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, η

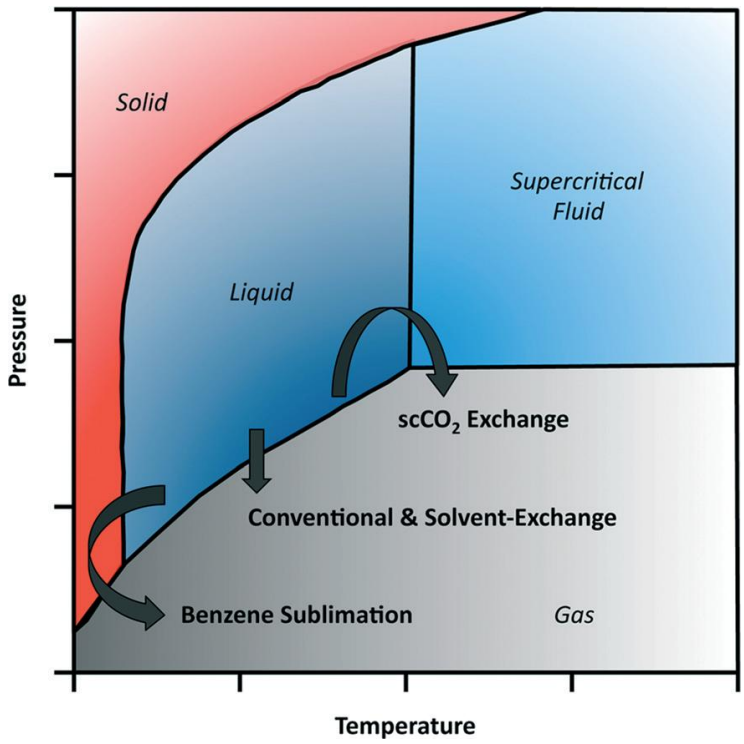
συγκέντρωση των αντιδρώντων και η φύση τους. Καθώς συνήθως χρησιμοποιούνται δοχεία που κλείνουν με καπάκι, ο τελικός όγκος του διαλύματος αντίδρασης πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν, έτσι ώστε να επιτραπεί η δημιουργία αυτογενούς πίεσης κατά την θέρμανση. Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζουν την τοπολογία που θα προκύψει, το μέγεθος των κρυστάλλων αλλά και την καθαρότητα της φάσης του προϊόντος.

1.3. Ενεργοποίηση των MOFs

Κατά την σύνθεση των MOF με την χρήση διαλύτη, μόρια αυτού ή ακόμα και μόρια υποκαταστάτη και μεταλλικά κατιόντα παγιδεύονται αναπόφευκτα στους πόρους. Για να μελετηθούν οι προσροφητικές ιδιότητες ενός MOF απαραίτητο είναι οι πόροι του να γίνουν προσβάσιμοι από το εκάστοτε αέριο, δηλαδή τα μόρια του διαλύτη να απομακρυνθούν. Η διαδικασία κατά την οποία τα μόρια διαλύτη που βρίσκονται στο εσωτερικό των πόρων απομακρύνονται με σκοπό την πρόσβαση στο πλήρες πορώδες και την επιφάνεια του MOF λέγεται ενεργοποίηση. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ενεργοποίησης, όπως εφαρμογή κενού και θέρμανση, αλλαγή διαλύτη και εφαρμογή κενού, χρήση υπερκρίσιμου CO_2 κ.ά. με τον δεύτερο να είναι ο πιο ευρέως διαδεδομένος[8].

Η εφαρμογή κενού στο δείγμα που έχει αμιδικό διαλύτη συχνά δεν οδηγεί στην πρόσβαση όλης της επιφάνειας του MOF λόγω κατάρρευσης του πλέγματος. Το πλέγμα μπορεί να καταρρεύσει λόγω υψηλής επιφανειακής τάσης που δέχεται η επιφάνεια η οποία προκαλείται από την μεταβολή της φάσης (από υγρή σε αέρια) του διαλύτη που βρίσκεται παγιδευμένος στους πόρους. Οι αμιδικοί διαλύτες έχουν υψηλό σημείο βρασμού και συνεπώς μεγάλη επιφανειακή τάση. Για να αποφευχθεί η κατάρρευση του πλέγματος λόγω επιφανειακής τάσης του διαλύτη, γίνεται αλλαγή αυτού με κάποιο που έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και συνεπώς μικρή επιφανειακή τάση. Με αυτό τον τρόπο η εφαρμογή κενού θα έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του διαλύτη που βρίσκεται στους πόρους και την επιτυχή πρόσβαση στο πορώδες του MOF.

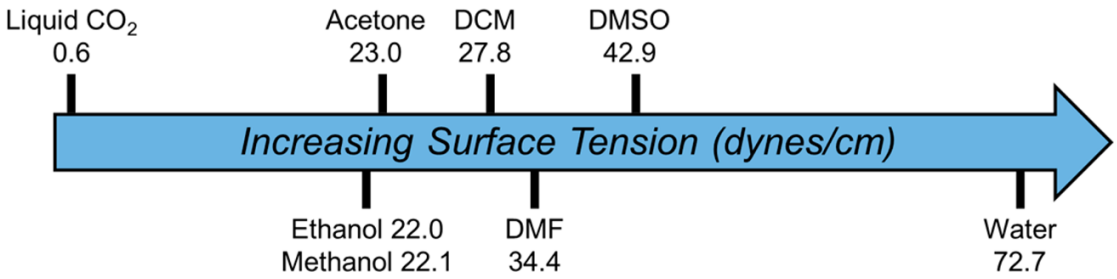
Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ακόμα και η αλλαγή διαλύτη ακολουθούμενη από εφαρμογή κενού προκαλεί κατάρρευση του πλέγματος. Η χρήση υπερκρίσιμου CO_2 ως διαλύτη αλλαγής αποτελεί μια πιο ήπια μέθοδο ενεργοποίησης. Η διαφορά με την συμβατική αλλαγή διαλύτη και εφαρμογή κενού είναι ότι ο διαλύτης δεν μεταβαίνει από την υγρή στην αέρια κατάσταση αλλά μεταβαίνει στην υπερκρίσιμη εξαλείφοντας έτσι την επιφανειακή τάση[9].



Εικόνα 7: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων για τα φυσικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την συμβατική αλλαγή διαλύτη και την αλλαγή διαλύτη με υπερκρίσημο CO_2.

Η μέθοδος περιλαμβάνει την αλλαγή του μητρικού διαλύτη με κάποιο διαλύτη που είναι αναμίξιμος με το υγρό CO_2 (π.χ. αιθανόλη, μεθανόλη). Στην συνέχεια γίνεται αλλαγή αυτού με υγρό CO_2 σε υψηλή πίεση (>73atm) το οποίο στην συνέχεια μεταβαίνει στην υπερκρίσιμη φάση μέσω αύξησης της θερμοκρασίας (>31^oC). Σταδιακή εκτόνωση του δείγματος με διατήρηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην

απόκτηση του ενεργοποιημένου υλικού. Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση ορισμένων διαλυτών σε παράθεση με το υγρό CO_2.



Εικόνα 8: Επιφανειακή τάση ορισμένων οργανικών διαλυτών σε σχέση με το υγρό CO_2. DCM: Διχλωρομεθάνιο, DMF: Διμεθυμοφορμαμίδιο, DMSO: Διμεθυλοσουλφοξείδιο.

1.4. Σταθερότητα των MOFs

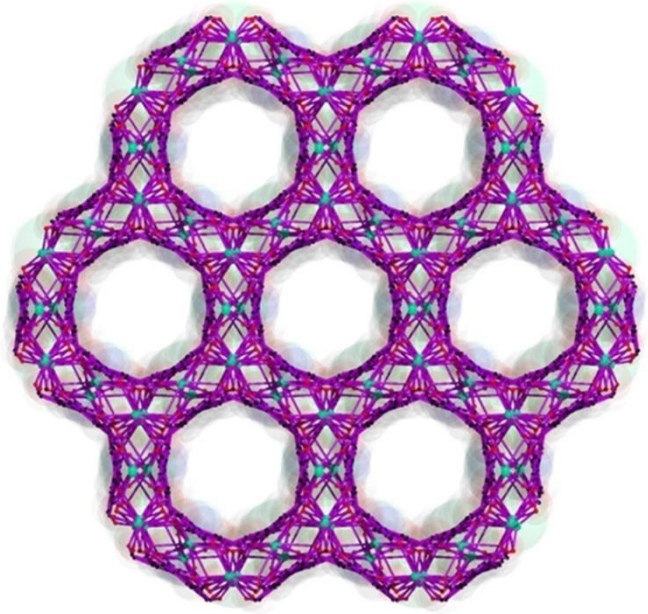
Η ποικιλία δομών καθώς και η ευρεία γκάμα εφαρμογών των MOFs τα καθιστούν από τα πολλά υποσχόμενα στην κατηγορία των πορωδών υλικών. Έχουν εξεταστεί σε μια πληθώρα εφαρμογών αρκετές από τις οποίες αποτελούν και πιθανή πρακτική εφαρμογή όπως, αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων, ετερογενή κατάλυση, χημικοί αισθητήρες κ.ά. Πολλά από τα πρώτα MOFs (από δισθενή κατιόντα, Zn^{2+}, Cu^{2+}) επέδειξαν εξαιρετικό πορώδες με προοπτική για μια πληθώρα εφαρμογών ωστόσο απεδείχθησαν ακατάλληλα για χρήση υπό σκληρές συνθήκες λόγω έλλειψης σταθερότητας[10]. Νερό ή υγρασία βρίσκεται συχνά σε εργοστασιακές εγκαταστάσεις και εφαρμογές όπως η κατάλυση απαιτούν σταθερότητα σε όξινα/βασικά υδατικά διαλύματα ή ανιόντα με δυνατότητα συναρμογής. Η έλλειψη σταθερότητας πολλών MOFs σε αυτές τις συνθήκες έχει περιορίσει σημαντικά την εμπορευματοποίηση τους. Για τον λόγο αυτό μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον έχει σχηματιστεί με σκοπό την κατανόηση των πιθανών τρόπων αποσύνθεσης των MOFs και κατ'επέκταση την δημιουργία πιο σταθερών δομών.

Παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των MOFs είναι τα μεταλλικά κατιόντα και οι υποκαταστάτες, η μεταξύ τους γεωμετρία συναρμογής, η υδροφιλία της επιφάνειας των πόρων κ.ά. Μελέτες στην σταθερότητα των MOFs οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η ευκινησία (lability) των δεσμών συναρμογής ευθύνονται για την έλλειψη σταθερότητας. Συνεπώς όσο πιο σταθεροί οι δεσμοί συναρμογής ενός MOF,

τόσο πιο σταθερό αυτό θα είναι καθώς καθίσταται δύσκολη η προσβολή από άλλα μόρια. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την τάση των δεσμών συναρμογής αλλά και την θεωρία σκληρών-μαλακών οξέων-βάσεων παρατηρείται ότι για έναν καρβοξυλικό υποκαταστάτη (σκληρή βάση) αύξηση της σταθερότητας του δεσμού συμβαίνει με αύξηση του σθένους και μείωση της ιοντικής ακτίνας (αύξηση charge density). Πράγματι, αυξημένη σταθερότητα επέδειξαν MOF βασισμένα σε κατιόντα υψηλού σθένους όπως Ti^{4+}, Zr^{4+}, Al^{3+}, Cr^{3+} και Fe^{3+}.

Μια κατηγορία MOFs που είναι λιγότερο μελετημένη αλλά με πολλά πλεονεκτήματα είναι αυτή που βασίζεται σε μέταλλα s-block. Μεταξύ άλλων, η μεγάλη πυκνότητα φορτίου και η ιονική φύση τους οδηγούν στην δημιουργία ισχυρών δεσμών με τα καρβοξυλικά ανιόντα. Ως αποτέλεσμα, MOFs με μέταλλα του s-block και ιδιαίτερα της ομάδας II (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα MOF αποτελούμενα από Sr^{2+} και Ba^{2+} με τον υποκαταστάτη H_4BDPO τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα σε υψηλή θέρμανση και υψηλές καταλυτικές αποδόσεις[11, 12].



Εικόνα 9: Η δομή του Ba-BDPO όπως φαίνεται κατά μήκος του άξονα c.

Κατά αντιστοιχία, έχει παρατηρηθεί ότι ο οργανικός υποκαταστάτης έχει επίδραση στην σταθερότητα. Όσο πιο επεκταμένος είναι και δηλαδή λιγότερο συμπαγής, τόσο λιγότερο σταθερό είναι το MOF. Η παρατήρηση αυτή έχει προκύψει πειραματικά, καθώς ισοδομικά MOF παρουσιάζουν μειωμένη σταθερότητα με την αύξηση του μεγέθους του υποκαταστάτη.

1.5. Εφαρμογές των MOFs

Τα υβριδικά πολυμερή συναρμογής διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, μεταβλητό μέγεθος πόρων και υψηλή προβλεψιμότητα και ποικιλία δομών. Επιπλέον, σε αντίθεση με άλλα ανόργανα πορώδη υλικά όπως ζεόλιθους, ανόργανα οξείδια και πορώδη άνθρακα, τα MOFs αποτελούνται από μεταλλικές πλειάδες συναρμοσμένες με οργανικούς υποκαταστάτες συνεπώς μπορεί να εφαρμοστεί τόσο ανόργανη όσο

και οργανική χημεία στους πόρους[13]. Οι οργανικοί υποκαταστάτες μπορούν να τροποποιηθούν με λειτουργικές ομάδες (-NH_2, –CH_4, -NO_2, -SO_3H) έτσι ώστε να τροποποιηθεί το δυναμικό της επιφάνειας του πόρου, ενώ κάποια MOF διαθέτουν ακόρεστα μεταλλικά κέντρα (Open Metal Sites, OMSs) τα οποία επιλέγονται προσεκτικά για συγκεκριμένες εφαρμογές. Ο πρακτικά απεριόριστος αριθμός συνδυασμών υποκαταστάτη, μεταλλικής πλειάδας, λειτουργικών ομάδων, τοπολογιών με την ύπαρξη ή μη OMSs δίνει την δυνατότητα για την εκπλήρωση υψηλών στόχων εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι αποθήκευση και διαχωρισμός αερίων, κατάλυση, χρήση ως χημικοί αισθητήρες, αποθήκευση και απελευθέρωση φαρμάκων κ.ά.

1.5.1. Προσρόφηση αερίων

Η αλληλεπίδραση ενός αεριού ή υγρού μορίου, ατόμου ή ιόντος με μια στερεή επιφάνεια μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την προσκόλληση του σε αυτό, δηλαδή την δημιουργία ενός επιπέδου του προσροφώμενου (υγρό ή αέριο) στο προσροφητικό (στερεή επιφάνεια). Η διαδικασία κατά την οποία δημιουργείται αυτή η επιφάνεια ονομάζεται προσρόφηση[14]. Παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα που προσροφάται είναι η θερμοκρασία, η πίεση και το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ αερίου και επιφάνειας.

Δυο κατηγορίες προσρόφησης μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με το δυναμικό αλληλεπίδρασης, η φυσιορρόφηση και η χημειορρόφηση. Η χημειορρόφηση, η οποία είναι μη αντιστρεπτή διαδικασία χαρακτηρίζεται από μεγάλα δυναμικά αλληλεπίδρασης, που αντιστοιχούν στην δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ προσροφούμενου-προσροφητικού.

Η φυσιορρόφηση, η οποία είναι αντιστρεπτή διαδικασία, είναι ένα φαινόμενο το οποίο έχει χαρακτηριστικά τα οποία την καθιστούν πιο κατάλληλη για χαρακτηρισμό της επιφάνειας του προσροφητικού. Συγκεκριμένα:

i. Η φυσιορρόφηση ακολουθείται από χαμηλή ενθαλπία προσρόφησης χωρίς να συμβαίνουν δομικές αλλαγές στην επιφάνεια κατά την διάρκεια της μέτρησης.

ii. Σε αντίθεση με την χημειορρόφηση, κατά την φυσιορρόφηση μπορεί να δημιουργηθεί παραπάνω από ένα επίπεδο προσροφημένου αερίου.

iii. Οι πόροι μπορούν να καλυφθούν πλήρως από το προσροφούμενο μόριο για μέτρηση του όγκου των πόρων. Τέτοια φαινόμενα συμπύκνωσης στους πόρους μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τον υπολογισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων.

iv. Η ισορροπία κατά την φυσιορρόφηση επιτυγχάνεται ταχύτατα καθώς δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης.

v. Η φυσιορόφηση είναι πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία, επιτρέποντας την μελέτη τόσο της προσρόφησης όσο και της εκρόφησης.

vi. Τα μόρια τα οποία βρίσκονται προσροφημένα, δεν περιορίζονται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας, ωστόσο είναι ελεύθερα να την καλύψουν σε όλα της τα σημεία.

Κατά την διαδικασία της προσρόφησης, η εντροπία του αερίου μειώνεται λόγω της απώλειας τουλάχιστον ενός βαθμού ελευθερίας. Καθώς η εντροπία του προσροφητικού δεν μεταβάλλεται η εντροπία του συστήματος ΔS είναι αρνητική. Επιπλέον, καθώς η προσρόφηση είναι μια αυθόρμητη διαδικασία, η ενέργεια Gibbs ΔG είναι αρνητική, έχοντας ως αποτέλεσμα μια εξώθερμη διαδικασία:

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

Η φυσιορρόφηση οφείλεται στην ύπαρξη δυνάμεων van der Walls. Συγκεκριμένα:

i. Δυνάμεις διασποράς: συχνά είναι οι επικρατούσες δυνάμεις αλληλεπίδρασης.

ii. Ιόντος-διπόλου: υπάρχουν ανάμεσα σε ένα ιοντικό στερεό και ένα ουδέτερο αλλά πολικό αέριο.

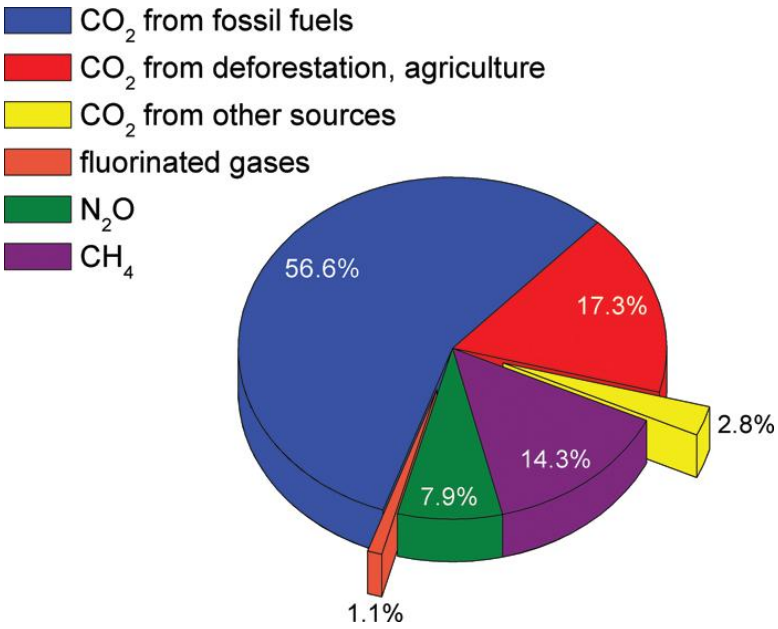
iii. Ιόντος-επαγόμενου διπόλου: υπάρχουν ανάμεσα σε ένα πολικό στερεό και ένα πολώσιμο αέριο.

iv. Διπόλου-διπόλου: υπάρχουν ανάμεσα σε ένα πολικό στερεό και ένα πολικό αέριο.

v. Τετραπολικές αλληλεπιδράσεις: Συμμετρικά μόρια, όπως το CO_2 δεν έχουν διπολική ροπή, έχουν ωστόσο τετραπολική, μέσω της οποίας μπορεί να υπάρξει αλληλεπίδραση με πολικές επιφάνειες.

1.5.1.1.Δέσμευση CO_2 και MOFs

Η αύξηση της θερμοκρασίας της γης λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου οφείλεται κυρίως στην ραγδαία αύξηση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Οι εκπομπές αυτές, οι οποίες είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους ανθρωπογενείς, προέρχονται κυρίως από καύση γαιάνθρακα, πετρελαίου και φυσικού αερίου[15]. Ωστόσο, οι εκπομπές αυτές αναμένεται να αυξηθούν λόγω οικονομικής και βιομηχανικής ανάπτυξης. Παρά την ύπαρξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας, η χρήση τους για παραγωγή ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα απαιτεί μεγάλες μεταβολές στο παρών σύστημα και τεχνολογία που δεν είναι ακόμα ανεπτυγμένη στο επιθυμητό επίπεδο. Πιο άμεση αντιμετώπιση αποτελούν συστήματα δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα που βρίσκονται στις πηγές εκπομπής του, για παράδειγμα σε εργοστάσια παραγωγής ενέργειας γαιάνθρακα και φυσικού αερίου. Το δεσμευμένο CO_2 μπορεί είτε να εγχυθεί σε υπόγειους χώρους, ή να μετασχηματιστεί σε άλλες χημικές ενώσεις ακόμα και σε καύσιμο.



Εικόνα 10: Εκπομπές αερίων θερμοκηπίου όπου το 77% περίπου αυτών είναι CO_2 (2004).

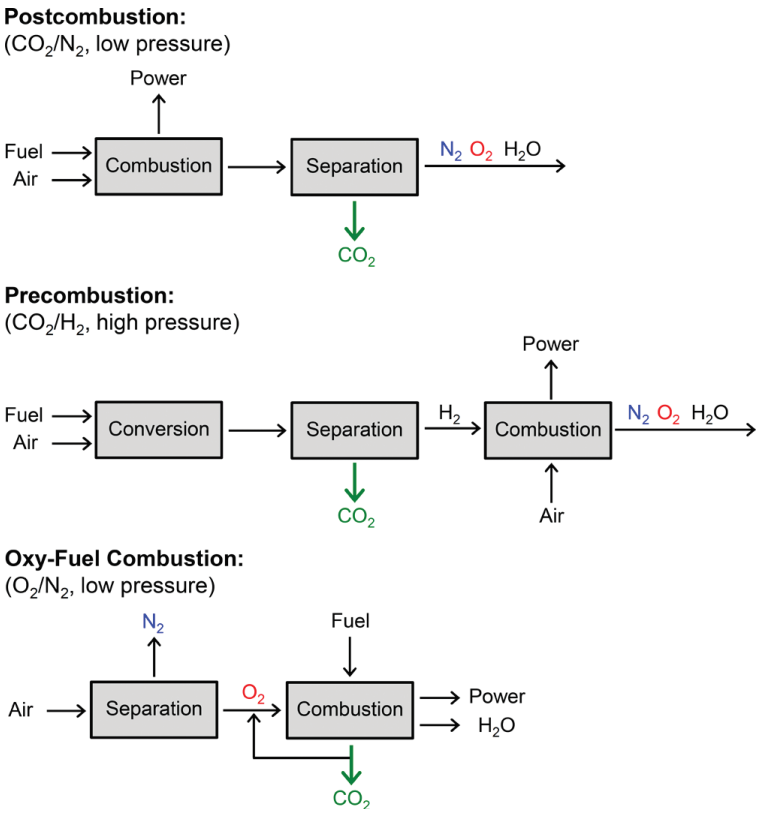
Οι παρούσα τεχνολογία στην δέσμευση CO_2 περιλαμβάνει την χρήση υδατικών διαλυμάτων αλκαλοαμινών. Καθώς όμως η δέσμευση γίνεται μέσω χημειορόφησης, απαιτείται μεγάλη ενέργεια για την αναγέννηση των διαλυμάτων αυτών. Μεγάλο μέρος της ενέργειας που παράγεται (30%) αναλώνεται για αυτό τον σκοπό. Ελαχιστοποίηση του ενεργειακού κόστους θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μέσω ελέγχου του δυναμικού αλληλεπίδρασης με το CO_2.

Η δέσμευση του CO_2 σε ένα εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας γαιάνθρακα ή φυσικού αερίου μπορεί να γίνει με τρείς διαφορετικούς τρόπους. Τον πρώτο τρόπο αποτελεί η μετά-την-καύση δέσμευση (post-combustion). Τα αέρια εκπομπής που προέρχονται από την καύση σε αέρα περιέχουν στο μεγαλύτερο ποσοστό άζωτο. Συνεπώς ο διαχωρισμός του διοξειδίου του άνθρακα γίνεται σε σχέση με αυτό.

Εναλλακτικά, ο δεύτερος τρόπος χρησιμοποιεί διαχωρισμό πριν την καύση (pre-combustion). Αεριοποίηση του καυσίμου πριν την καύση δημιουργεί ένα μείγμα H_2 και CO_2 υψηλής πίεσης. Ο διαχωρισμός του CO_2 είναι έτσι πιο εύκολος από ότι το μείγμα N_2/CO_2. Μετά την απομάκρυνση του CO_2 το H_2 χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας, έχοντας μόνο H_2O ως παραπροϊόν.

Τέλος, ο τρίτος τρόπος περιλαμβάνει την καύση με O_2 (oxy-fuel combustion). Σε αυτή την περίπτωση, πραγματοποιείται διαχωρισμός N_2/O_2 από τον αέρα, και στην συνέχεια το O_2 αραιώνεται με CO_2 πριν την καύση του καυσίμου. Τα καυσαέρια που προκύπτουν περιέχουν κυρίως CO_2 και H_2O τα οποία διαχωρίζονται αποτελεσματικά με ήδη υπάρχουσα τεχνολογία.

Είναι ευκόλως εννοούμενο ότι κάθε τρόπος απαιτεί διαφορετικό διαχωρισμό αερίων, και συνεπώς απαιτείται διαφορετικό είδος φυσικών ιδιοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται. Σχηματική αναπαράσταση των τριών τρόπων διαχωρισμού παρουσιάζεται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Σχεδιάγραμμα που απεικονίζει τους τρεις τρόπους δέσμευσης CO_2 σε ένα εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας.

Καθώς η παρούσα τεχνολογία παρουσιάζει μειονεκτήματα-προοπτικές για βελτίωση, τα MOFs έχουν παρουσιαστεί ως ιδανικοί υποψήφιοι. Η δυνατότητα τους να δεσμεύουνCO_2 και να το αποδεσμεύουν σε πιο ήπιες συνθήκες έχει προσελκύσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή αυτή. Τα χαρακτηριστικά των MOF τα οποία μελετούνται είναι η χωρητικότητα του, η ενθαλπία προσρόφησης CO_2, και η εκλεκτικότητα προσρόφησης έναντι άλλων αερίων.

Ενδεικτικά, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας καθώς και η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων και ακόρεστων μεταλλικών κέντρων αυξάνουν την χωρητικότητα του υλικού σε CO_2. Το μέγεθος της ενθαλπίας προσρόφησης δείχνει πρακτικά την συγγένεια της επιφάνειας του πόρου με το αέριο, και αυτό με την σειρά του παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της εκλεκτικότητας και της ενέργειας που απαιτείται για την αποδέσμευση του CO_2. Ακριβής έλεγχος της ενέργειας αλληλεπίδρασης είναι απαραίτητος έτσι ώστε να ελαττωθεί η ενέργεια που απαιτείται για την δέσμευση

CO_2. Αν η ενέργεια αλληλεπίδρασης CO_2 με το πλέγμα είναι πολύ ισχυρή, τότε απαιτείται μεγάλη ενέργεια για την αποδέσμευση κατά την αναγέννηση του, αυξάνοντας πολύ το κόστος αναγέννησης. Αντίθετα, αν η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι πολύ μικρή, παρά την ευκολία αναγέννησης, η καθαρότητα του δεσμευμένου CO_2 θα είναι μικρότερη επίσης, καθώς θα είναι μειωμένη η εκλεκτικότητα. Η εκλεκτικότητα ενός MOF σε CO_2 έναντι άλλων αερίων όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Η εκλεκτικότητα με βάση το μέγεθος (κινητικός διαχωρισμός) μπορεί να υπάρξει σε ένα MOF το οποίο έχει το κατάλληλο μέγεθος πόρων έτσι ώστε να επιτρέπει μόρια που διαθέτουν συγκεκριμένη κινητική διάμετρο να εισέρχονται στους πόρους. Ωστόσο, τα περισσότερα MOF με μεγάλη ειδική επιφάνεια και χωρητικότητα σε CO_2 διαθέτουν μεγαλύτερους πόρους από τις κινητικές διαμέτρους των αν λόγω αερίων (CO_2, N_2, H_2). Στην περίπτωση αυτή ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της επιλεκτικότητας προσρόφησης (θερμοδυναμικός διαχωρισμός). Η επιλεκτικότητα αυτή οφείλεται στην διαφορετική συγγένεια κάθε αερίου με την επιφάνεια του MOF και αυτή με την σειρά της οφείλεται στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες των αερίων. Η πολοσιμότητα και η τετραπολική ροπή μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ενθαλπία προσρόφησης κάποιων μορίων σε σχέση με άλλα.

Με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας, μπορούν να εισαχθούν ποικίλες λειτουργικές ομάδες. Συγκεκριμένα λειτουργικές ομάδες που περιέχουν άζωτο όπως νιτρο- και αμινο-ομάδες (-NO_2, -NH_2) παρουσιάζουν αυξημένη αλληλεπίδραση με το CO_2 λόγω δυνάμεων διασποράς (τετραπολικής ροπής και εντοπισμένου διπόλου). Συμπληρωματικά, η χρήση υποκαταστάτων που φέρουν αμιδικές ομάδες (-NH-C(=O)-) έχουν δείξει αύξηση στην ενθαλπίας προσρόφησης CO_2 και κατ' επέκταση αύξηση στην εκλεκτικότητα CO_2/N_2[16]. Η αύξηση αυτή συνοδεύεται από την διατήρηση της χωρητικότητας του MOF καθώς η λειτουργική αυτή ομάδα δεν μειώνει τον όγκο των πόρων, υπάρχει αντίθετα ως μέρος του υποκαταστάτη. Άλλες λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αυξήσουν την αλληλεπίδραση με το CO_2 είναι υδρόξο- (-OH), σουλφωνικές (-SO_3H), σουλφώνο- (-SO_2) και αλόγονο-ομάδες (-F, -Cl, -Br). Επιπλέον, η ύπαρξη ακόρεστων μεταλλικών κέντρων (οξύ Lewis) αυξάνει την αλληλεπίδραση με το CO_2, οδηγώντας σε αύξηση της εκλεκτικότητας.

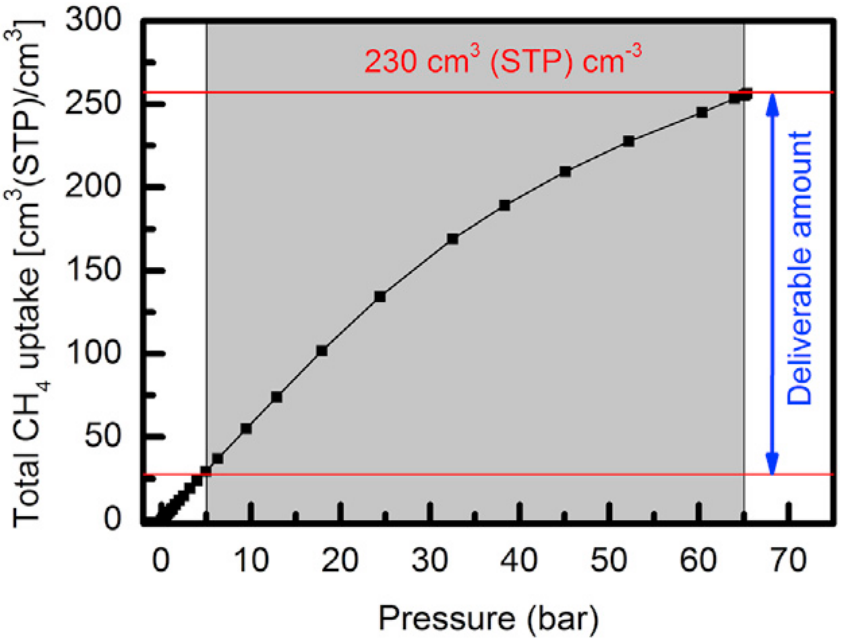
1.5.1.2. Αποθήκευση CH_4 και MOFs

Το φυσικό αέριο, του οποίο κύριο συστατικό είναι το μεθάνιο, έχει προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον ως εναλλακτικό καύσιμο έναντι των καυσίμων βασισμένα στο πετρέλαιο, λόγω του άφθονου αποθέματος του και της χαμηλότερης εκπομπής άνθρακα κατά την καύση του. Σήμερα, η μεγαλύτερη πρόκληση για την χρήση του ως καύσιμο σε μέσα μεταφοράς είναι ο τρόπος αποθήκευσης του. Η σύγχρονη τεχνολογία, με σκοπό να αυξήσει την ποσότητα αποθήκευσης ανά μονάδα όγκου χρησιμοποιεί το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (Compressed Natural Gas, CNG) το οποίο αποθηκεύεται σε υψηλή πίεση (200-300 bar) και θερμοκρασία δωματίου σε μια υπερμεγέθη δεξαμενή[17]. Για να γίνει χρήση τόσο μεγάλων πιέσεων χρησιμοποιούνται δεξαμενές με παχύ μεταλλικό τοίχωμα ή από ανθρακόνημα, με πολλά μειονεκτήματα όπως το αυξημένο βάρος, μέγεθος, κόστος και τη μειωμένη ασφάλεια.

Πρόσφατα, ένας νέος τρόπος αποθήκευσης μεθανίου, το προσροφημένο φυσικό αέριο (Adsorbed Natural Gas, ANG) παρουσιάστηκε ως μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική καθώς περιλαμβάνει την πλήρωση της δεξαμενής με προσροφητικά υλικά τα οποία αποθηκεύουν μεθάνιο σε χαμηλότερες τιμές πίεσης (<65bar). Λόγω της χαμηλότερης πίεσης οι δεξαμενές μπορούν να είναι ελαφρότερες, μικρότερες και πιο οικονομικές.

Με σκοπό την γεφύρωση της αναλογίας πρακτικής εφαρμογής και πειραματικών μετρήσεων το US Department of Energy (DOE) έθεσε στα πορώδη υλικά ως στόχο την χωρητικότητα των 350cm^3 (STP) cm^{-3} (0.5g g^{-1}) σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς τα MOFs διαθέτουν μεγάλους και τροποποιήσιμους πόρους αποτελούν τους ιδανικότερους υποψήφιους για την εκπλήρωση του στόχου αυτού.

Παρά το γεγονός ότι η χωρητικότητα στα 35 και στα 65 bar είναι χρήσιμη για την εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας ενός MOF, δεν είναι αυτή η οποία θα αξιοποιηθεί κατά την καύση του από έναν κινητήρα. Ο λόγος είναι ότι απαιτείται μια ελάχιστη πίεση στο σύστημα προσροφητικού-κινητήρα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η ροή προς αυτόν. Συνεπώς, έχει οριστεί ηονομαζόμενη λειτουργική χωρητικότητα (working capacity or deliverable amount) ως η ποσότητα μεθανίου η οποία μπορεί να αποδοθεί στον κινητήρα μέχρι την ελάχιστη αυτή πίεση. Ηλειτουργική χωρητικότητα είναι πιο σημαντική τιμή για πρακτικές εφαρμογές ιδιαίτερα στο χώρο της αυτοκίνησης καθώς καθορίζει το εύρος οδήγησης σε ένα όχημα. Σημαντικοί παράμετροι για τον καθορισμό της λειτουργικής χωρητικότητας είναι η ανώτατη και κατώτατη τιμή πίεσης. Ως ανώτατες τιμές πίεσης χρησιμοποιούνται οι 35 bar και 65 bar καθώς αυτές είναι οι μέγιστες που μπορούν να επιτευχθούν από συμπιεστές μονού και διπλού σταδίου αντίστοιχα. Ως ελάχιστη πίεση χρησιμοποιούνται τα 5 bar, πίεση ικανή να παρέχει στον κινητήρα ικανοποιητική ποσότητα μεθανίου. Η λειτουργική χωρητικότητα είναι η ποσότητα μεθανίου που βρίσκεται προσροφημένη μεταξύ των πιέσεων 5-35 bar ή 5-65 bar. Για την αύξηση της λειτουργικής χωρητικότητας είναι απαραίτητη όχι μόνο η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας στα 65 bar αλλά και η ελαχιστοποίηση αυτής στα 5 bar.



Εικόνα 12: Σχηματικό διάγραμμα καθορισμού της λειτουργικής χωρητικότητας(workingcapacity ή deliverableamount).

Αρκετοί παράγοντες είναι εκείνοι που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα μεθανίου όπως η ύπαρξη ακόρεστων μεταλλικών κέντρων, ο όγκος και το μέγεθος των πόρων, καθώς και η πυκνότητα του MOF. Μελέτες έχουν δείξει αυξητική τάση γραμμομοριακής χωρητικότητας με την αύξηση του όγκου των πόρων και της ειδικής επιφάνειας. Ωστόσο, η αύξηση την ειδικής επιφάνειας δεν εγγυάται την αύξηση της ογκομετρικής χωρητικότητας καθώς MOF με τόσο υψηλό πορώδες τείνουν να έχουν χαμηλή πυκνότητα. Για να επιτευχθεί η βέλτιστη ογκομετρική χωρητικότητα απαιτείται ιδανικό μέγεθος πόρων, βέλτιστη σχέση μεταξύ μεγέθους πόρων και πυκνότητας πλέγματος, και ύπαρξη λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια. Επιπλέον, για την αύξηση της λειτουργικής χωρητικότητας, απαιτείται επιπλέον, η μείωση της χωρητικότητας στα 5bar, η οποία επιτυγχάνεται μέσω βελτιστοποίησης της ενθαλπίας προσρόφησης.

Πρακτικοί Περιορισμοί

Ενώ έχει οριστεί από το DOE η χωρητικότητα-στόχος, δεν έχει ληφθεί υπόψη ότι το φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται περιέχει και άλλα συστατικά εκτός από το μεθάνιο που βρίσκεται στο μεγαλύτερο ποσοστό (95%). Οι προσμίξεις είναι κυρίως το αιθάνιο (3.2%), προπάνιο (0.2%) και το διοξείδιο του άνθρακα (0.5%). Οι προσμίξεις αυτές μπορεί να έχουν αρνητική επίδραση στο προσροφητικό. Παρά το μικρό τους ποσοστό στο φυσικό αέριο, οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες καθώς και το διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να προσροφηθούν επιλεκτικά και να συσσωρευτούν με την πάροδο των κύκλων προσρόφησης-εκρόφησης. Ως αποτέλεσμα η χωρητικότητα του προσροφητικού θα παρουσιάσει σημαντική μείωση. Επιπλέον, ίχνη από προσμίξεις όπως H_2S, H_2O, O_2 και C_4 υδρογονάνθρακες, μπορούν να παρεμποδίσουν τις θέσεις αλληλεπίδρασης του πλέγματος με το μεθάνιο ή ακόμα και προκαλέσουν την αποσύνθεση του.

Στην πραγματικότητα, ένα σύστημα ANG υπόκειται σε μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Καθώς η προσρόφηση είναι εξώθερμη και η εκρόφηση ενδόθερμη διαδικασία, οι μεταβολές της θερμοκρασίας θα έχουν επίδραση στο working capacity. Κατά την προσρόφηση, η αύξηση της θερμοκρασίας η οποία θα λάβει χώρα θα οδηγήσει στην μείωση της ποσότητα μεθανίου που θα προσροφηθεί τελικά. Αντίθετα,

κατά την εκρόφηση, η μείωση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει στην ελάττωση της ποσότητας μεθανίου που θα εκροφηθεί.

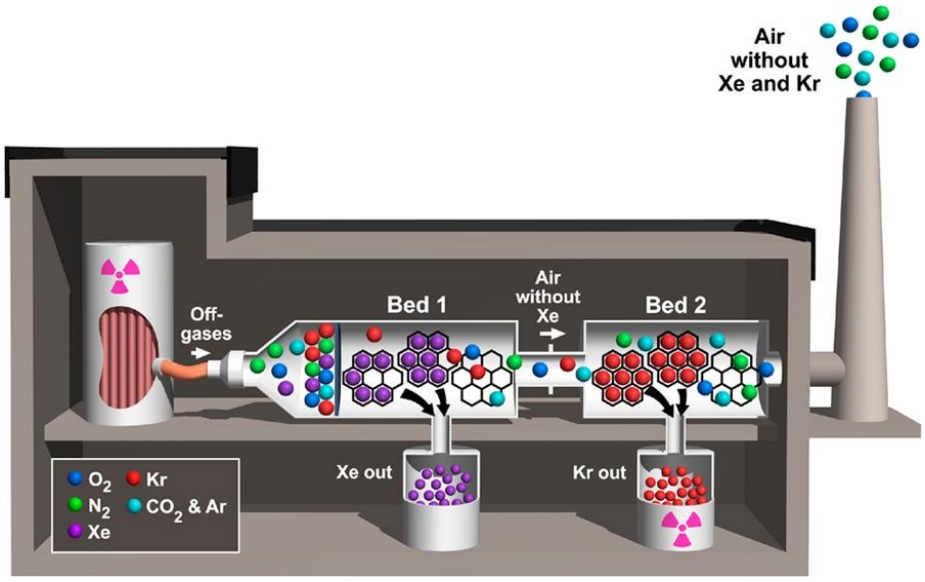
Οι μηχανικές ιδιότητες είναι ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ερευνηθεί για την πρακτική εφαρμογή των MOF σε ANG συστήματα. Η χρήση τους σε μια δεξαμενή καυσίμου συνεπάγεται την πάκτωση του υλικού σε αυτή, έτσι ώστε να επιτευχθεί η συνολική χωρητικότητα που απαιτείται. Ωστόσο, η πάκτωση αυτή έχει επίπτωση στην χωρητικότητα του υλικού. Μελέτες που έχουν γίνει, έχουν δείξει ότι η μηχανική πίεση που ασκείται έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσρόφησης, καθώς μέρος του πλέγματος καταρρέει. Παράγοντες που επηρεάζουν την δυνατότητα πάκτωσης είναι το μέγεθος και σχήμα των σωματιδίων, η μέθοδος πάκτωσης και η μηχανική αντοχή.

Τέλος, η εμπορική χρήση των MOF προϋποθέτει την δυνατότητα για μαζική παραγωγή σε χαμηλό κόστος. Ένας παράγοντας που αυξάνει το κόστος είναι η πολλών σταδίων σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών. Ο σχεδιασμός υποκαταστατών από ήδη υπάρχοντα και οικονομικά υποστρώματα είναι μεγάλης σημασίας. Επιπλέον, ήδη μεγάλες εταιρίες έχουν προβεί στην βελτιστοποίηση της αύξησης παραγωγής. Η μετάβαση από την εργαστηριακού επιπέδου στην εργοστασιακού επιπέδου παραγωγή έχει ως αποτέλεσμα και την μείωση του κόστους.

1.5.1.3. Διαχωρισμός και αποθήκευση Xe/Kr και MOFs

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.5.1.1. η ανάγκη για παραγωγή ενέργειας είναι συνεχής. Ωστόσο, η μόλυνση του αέρα μέσω της καύσης ορυκτών και πετρελαιοειδών καυσίμων καθώς και η εξάντληση αυτών έχει φέρει την ανάγκη για αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής ενέργειας. Η πυρηνική ενέργεια η οποία παράγεται μέσω πυρηνικής σχάσης, παράγεται χωρίς εκπομπή καυσαερίων, έχει μεγάλη ενεργειακή απόδοση και θεωρείται γενικά μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στα ορυκτά καύσιμα. Περεταίρω ανάπτυξη στην παραγωγή πυρηνικής ενέργειας όμως προαπαιτεί την καλύτερη επεξεργασία των ραδιενεργών αποβλήτων. Η ήδη υπάρχουσα τεχνολογία ελαττώνει τον όγκο των ραδιενεργών αποβλήτων παράγει όμως πτητικά ραδιενεργά στοιχεία, μεταξύ αυτών ισότοπα Kr και Xe. Η

δέσμευση του Xe εκτός από περιβαλλοντολογικό ενδιαφέρον έχει και οικονομικό καθώς το μη ραδιενεργό ισότοπο του το οποίο είναι σπάνιο έχει πολλές σύγχρονες εφαρμογές (Ιατρική, λαμπτήρες, ηλεκτρονική, κ.ά.). Η σημερινή τεχνολογία για την αποφυγή της απελευθέρωσης αυτών στο περιβάλλον χρησιμοποιεί απόσταξη σε κρυογονικές συνθήκες, μια ενεργειακά κοστοβόρα διαδικασία[18-20]. Εναλλακτικά, διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί μέσω φυσιορρόφησης χρησιμοποιώντας πορώδη υλικά όπως ζεόλιθοι και ενεργό άνθρακα, ωστόσο τα υλικά αυτά διαθέτουν μικρή χωρητικότητα και εκλεκτικότητα. Για τον διαχωρισμό Xe/Kr είναι απαραίτητο το πορώδες υλικό που θα χρησιμοποιηθεί να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και άρα χωρητικότητα, και δυνατότητα για χημική τροποποίηση έτσι ώστε να μεταβάλλεται η αλληλεπίδραση αερίου-πλέγματος στην επιθυμητή τιμή και κατ' επέκταση η εκλεκτικότητα στο αέριο αυτό. Ιδανικά πορώδη υλικά με αυτά τα χαρακτηριστικά είναι τα MOF.



Εικόνα 13:Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού και αποθήκευσης Xe και Kr από τα απόβλητα πυρηνικής σχάσης σε ένα εργοστάσιο παραγωγής πυρηνικής ενέργειας.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 13, τα MOFs μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον διαχωρισμό όσο και για την αποθήκευση Xe και Kr. Μετά την εκλεκτική δέσμευση του Xe (Bed 1) και στην συνέχεια του Kr (Bed 2) τα εκάστοτε αέρια μπορούν να εκροφηθούν από το ανάλογο MOF. Έπειτα, μπορούν να αποθηκευτούν πάλι με την χρήση MOFs για το απαραίτητο χρονικό διάστημα. Το ^{85}Kr έχει μεγάλο χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$=10.8yrs) και είναι απαραίτητη η αποθήκευση του έπειτα από τον

διαχωρισμό του έτσι ώστε να μην απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο, το ^{127}Xe διαθέτει μικρό χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$= 36.3 d) και έχει αποσυντεθεί μέχρι την επεξεργασία. Καθώς το Xe χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές όπως, τον εμπορικό φωτισμό, την ιατρική απεικόνιση, την αναισθησία και μόνωση, οι ποσότητες αυτές μπορούν να διατεθούν στο εμπόριο.

1. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. *Nature Reviews Materials* **2016,***1* (3), 15018.
2. Yaghi, O. M., Reticular Chemistry—Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2016,***138* (48), 15507-15509.
3. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003,***423* (6941), 705-714.
4. Nouar, F.; Eubank, J. F.; Bousquet, T.; Wojtas, L.; Zaworotko, M. J.; Eddaoudi, M., Supermolecular Building Blocks (SBBs) for the Design and Synthesis of Highly Porous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2008,***130* (6), 1833-1835.
5. Guillerm, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M., A supermolecular building approach for the design and construction of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014,***43* (16), 6141-6172.
6. Eubank, J. F.; Mouttaki, H.; Cairns, A. J.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Luebke, R.; Alkordi, M.; Eddaoudi, M., The Quest for Modular Nanocages: tbo-MOF as an Archetype for Mutual Substitution, Functionalization, and Expansion of Quadrangular Pillar Building Blocks. *Journal of the American Chemical Society* **2011,***133* (36), 14204-14207.
7. Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R., Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *ActaCrystallographica Section B* **2014,***70* (1), 3-10.
8. Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chemistry of Materials* **2017,***29* (1), 26-39.
9. Mondloch, J. E.; Karagiaridi, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., Activation of metal–organic framework materials. *CrystEngComm***2013,***15* (45), 9258-9264.
10. Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H.-C., Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials* **2018,***30* (37), 1704303.
11. Li, X.-Y.; Ma, L.-N.; Liu, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., Honeycomb Metal–Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites: Selective Adsorption and CO2 Catalytic Fixation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018,***10* (13), 10965-10973.
12. Li, X.-Y.; Li, Y.-Z.; Yang, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., Efficient light hydrocarbon separation and CO2 capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes. *Chemical Communications* **2017,***53* (96), 12970-12973.
13. Wang, B.; Xie, L.-H.; Wang, X.; Liu, X.-M.; Li, J.; Li, J.-R., Applications of metal–organic frameworks for green energy and environment: New advances in adsorptive gas separation, storage and removal. *Green Energy & Environment* **2018,***3* (3), 191-228.
14. 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
15. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R., Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2012,***112* (2), 724-781.
16. Xue, D.-X.; Wang, Q.; Bai, J., Amide-functionalized metal–organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2019,***378*, 2-16.
17. Li, B.; Wen, H.-M.; Zhou, W.; Xu, Jeff Q.; Chen, B., Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage. *Chem***2016,***1* (4), 557-580.
18. Banerjee, D.; Cairns, A. J.; Liu, J.; Motkuri, R. K.; Nune, S. K.; Fernandez, C. A.; Krishna, R.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K., Potential of Metal–Organic Frameworks for Separation of Xenon and Krypton. *Accounts of Chemical Research* **2015,***48* (2), 211-219.
19. Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D., Metal–Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants. *Langmuir* **2012,***28* (31), 11584-11589.
20. Banerjee, D.; Simon, C. M.; Plonka, A. M.; Motkuri, R. K.; Liu, J.; Chen, X.; Smit, B.; Parise, J. B.; Haranczyk, M.; Thallapally, P. K., Metal–organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation. *Nature Communications* **2016,***7* (1), ncomms11831.

1.6. ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση και μελέτη ιδιοτήτων νέων πολυμερών συναρμογής, τροποποιημένων με λειτουργικές ομάδες με στόχο την βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων σε αέρια, μεταξύ άλλων όπως το CO_2, CH_4 και Xe. Για το στόχο αυτό επιλέχθηκε η ανάπτυξη ενός ισοδομικού με την βιβλιογραφία υβριδικού πολυμερούς συναρμογής, του οποίου ο οργανικός υποκαταστάτης είναι τροποποιημένος με αμιδικές ομάδες. Επίσης, με σκοπό την ταυτόχρονη διερεύνηση των πιθανών καινοτόμων δομών που δημιουργούν τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}),επιλέχθηκε ένας τετραγωνικός και δύο τετραεδρικοί οργανικοί υποκαταστάτες. Κάθε ένας αποσκοπεί στην δημιουργία διαφορετικών δομών υβριδικών πολυμερών συναρμογής, καθώς και διαφορετικής συνδεσιμότητας δευτεροταγών δομικών μονάδων.

Συγκεκριμένα, με σκοπό την αύξηση της αλληλεπίδρασης των υβριδικών πολυμερών συναρμογής με το CO_2, χρησιμοποιήθηκε ένας τετραγωνικός, οκτατοπικός οργανικός υποκαταστάτης ο οποίος φέρει αμιδικές λειτουργικές ομάδες στον σκελετό του. Ο συνδυασμός του με κατιόντα Cu^{2+} και η σύνθεση του ισοδομικού του Cu-tbo-MOF-5 στοχεύει στην μελέτη της επίδρασης της αμιδικής ομάδας στις προσροφητικές ιδιότητες.

Η ευελιξία των αλκαλικών γαιών ως προς τον αριθμό και την γεωμετρία συναρμογής τους, τα καθιστούν εξαιρετικά ενδιαφέροντα ως προς τις δομές που μπορούν να δημιουργήσουν. Ο συνδυασμός τους με έναν τετραεδρικό υποκαταστάτη αποσκοπεί στην μελέτη της δομής των υλικών που θα προκύψουν καθώς δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία ανάλογα πολυμερή συναρμογής.

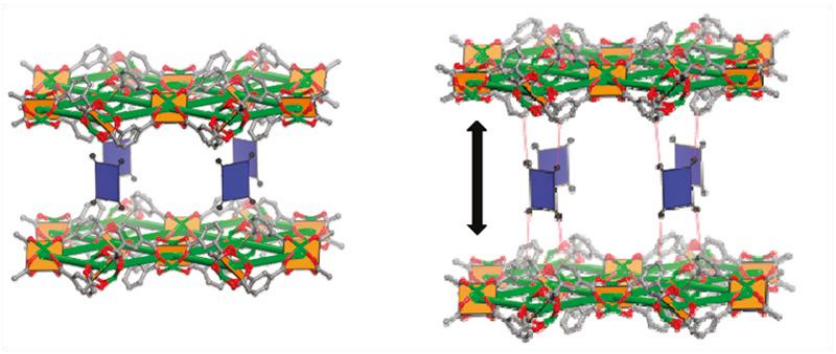
Αυξάνοντας τον αριθμό συναρμογής του υποκαταστάτη, η χρήση του οκτατοπικού, αμιδικά τροποποιημένου υποκαταστάτη στοχεύει στην ταυτόχρονη μελέτη δομικών αλλά και προσροφητικών ιδιοτήτων. Βιβλιογραφικά, μεγάλου μεγέθους υποκαταστάτες όπως αυτός έχουν ως αποτέλεσμα υβριδικά πολυμερή συναρμογής με μεγάλο πορώδες. Επιπλέον, η αμιδική ομάδα προσφέρει βελτίωση των προσροφητικών ιδιοτήτων.

Τέλος, ο τροποποιημένος με σουλφονικές ομάδες ($-SO_2$) τετραεδρικός υποκαταστάτης συνδυάστηκε με κατιόντα αλκαλικών γαιών. Με βάση την βιβλιογραφία και η σουλφονική ομάδα αυξάνει την αλληλεπίδραση με το CO_2. Ταυτόχρονα, η ύπαρξη της επιφέρει δομικές αλλαγές στον υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα την σημαντική τροποποίηση της δομής των τελικών υλικών.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

2.1. Σύνθεση υβριδικών πολυμερών συναρμογής βασισμένα σε οκτατοπικό οργανικό υποκαταστάτη και κατιόντα Zn^{2+} /Cu^{2+}

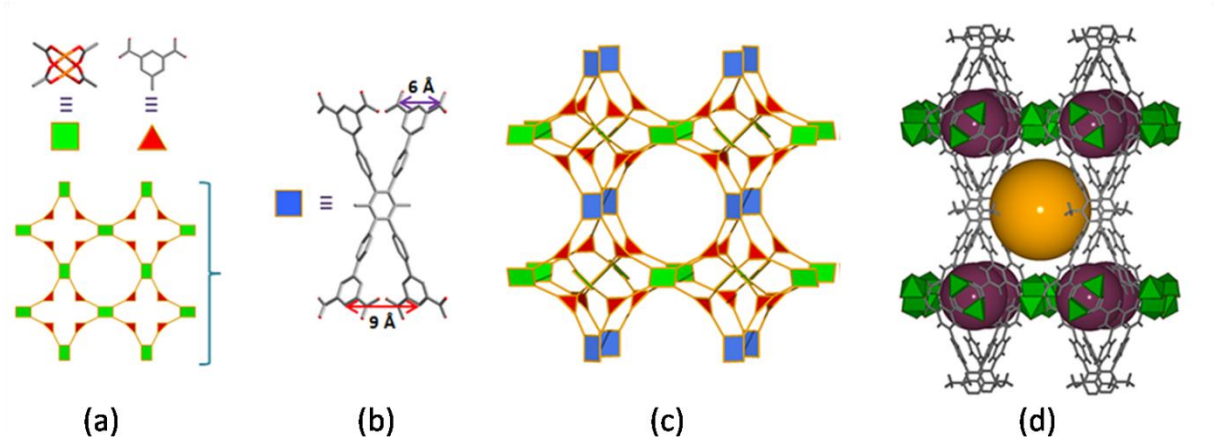
Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση SBL ο Eddaoudi και η ομάδα του ανέλυσαν την δομή της τοπολογίας tbo του HKUST-1 σε ένα δισδιάστατο πλέγμα αποτελούμενο από τετράγωνες μοριακές δομικές μονάδες (sql SBL) το οποίο υποστυλώνεται με ένα διμερές Cu^{2+} (paddlewheel) με τέσσερα σημεία γεφύρωσης[1]. Μέσω της ίδιας προσέγγισης, με προσεκτική επιλογή οργανικού αυτή την φορά υποκαταστάτη που θα υποστυλώσει τα sql επίπεδα μπορεί να δημιουργηθεί η ίδια τρισδιάστατη δομή. Η χρήση ενός οργανικού υποκαταστάτη δίνει την δυνατότητα για τον σχεδιασμό και την σύνθεση προεκτεταμένων αναλόγων ή/και προσθήκη λειτουργικής ομάδας για ενίσχυση ιδιοτήτων. Πράγματι, προς επιβεβαίωση της προσέγγισης SBL, η χρήση ενός τετράπλευρου υποκαταστάτη με ισοφθαλικά άκρα σε συνδυασμό με paddlewheel Cu^{2+} οδήγησε στην δημιουργία ενός MOF με τοπολογία tbo. Επιπλέον επέκταση του οργανικού υποκαταστάτη απέδωσε ένα ισοδομικό πολυμερές συναρμογής με μεγαλύτερους πόρους.



Εικόνα 14: (a) Η τοπολογία tbo μπορεί να θεωρηθεί αποτελούμενη από sqlSBLs (πράσινο) που υποστυλώνονται από τετράπλευρο υποκαταστάτη (μώβ).(b) προέκταση των άκρων του υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης μεταξύ των SBL και αύξηση του διαθέσιμου χώρου.

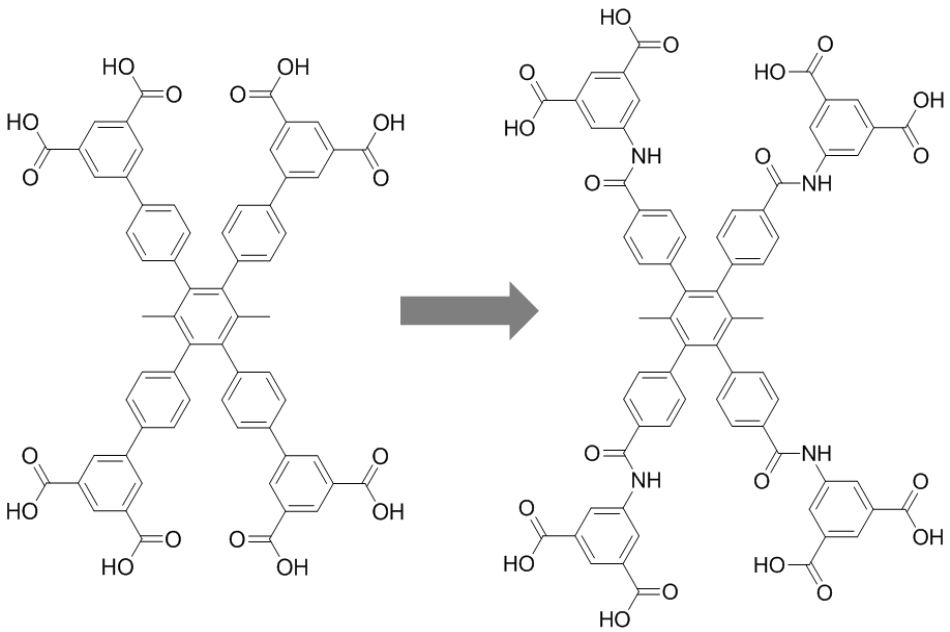
Ωστόσο, παρά την αύξηση της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων σε σχέση με το πρωτότυπο HKUST-1, η ικανότητα προσρόφησης CH_4 σε υψηλές πιέσεις μειώθηκε, καθώς υπάρχουν πλέον λιγότερα paddlewheel Cu^{2+} που φέρουν ισχυρές θέσεις προσρόφησης CH_4. Με σκοπό την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας CH_4, το 2016 η ερευνητική μας ομάδα χρησιμοποίησε έναν ίδιας γεωμετρίας άκαμπτο υποκαταστάτη, με εκτεταμένη αρωματικότητα[2]. Οι δύο μεθυλικές λειτουργικές ομάδες

που υπάρχουν επιπλέον στον κεντρικό αρωματικό δακτύλιο ενισχύουν την ηλεκτρονιακή του πυκνότητα και κατ' επέκταση την αλληλεπίδραση του πλέγματος με το CH_4. Πράγματι, το Cu-tbo-MOF-5 παρουσίασε αυξημένη προσρόφηση CH_4, καθιστώντας το από τα καλύτερα MOF για αποθήκευση CH_4.



Εικόνα 15: Σχηματισμός του sql επιπέδου με 4-cpaddlewheelκαι 'τριγωνικούς' υποκαταστάτες. (b) Ο οκτατοπικός υποκαταστάτης που λειτουργεί ως τετράπλευρος γεφυρωτικός υποκαταστάτης. (c) Ο συνδυασμός των (a) και (b) δημιουργεί την τοπολογία tbo. (d) Κρυσταλλική δομή του Cu-tbo-MOF-5.

Ως συνέχεια της βελτίωσης των ιδιοτήτων προσρόφησης του Cu-tbo-MOF-5 δημιουργήθηκε ένας ανάλογος οργανικός υποκαταστάτης ο οποίος έχει ως επέκταση έναν αμιδικό δεσμό (Εικόνα 3). Ο αμιδικός αυτός δεσμός αναμένεται να αυξήσει την ικανότητα προσρόφησης CO_2.



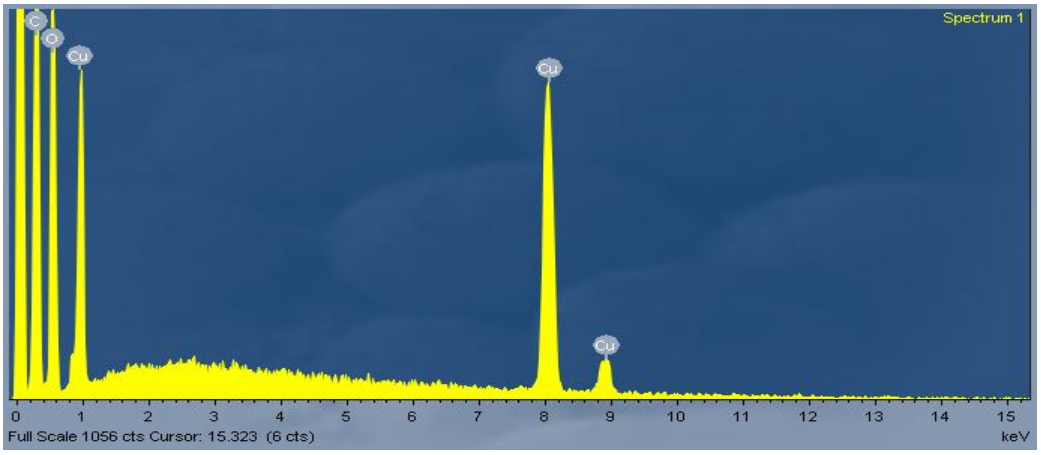
Εικόνα 16: Επέκταση του υποκαταστάτη του Cu-tbo-MOF-5 με αμιδικό δεσμό.

Σύνθεση των Zn-amide-tbo, Cu-amide-tbo.

Σύνθεση του Zn-amide-tbo: 0.022mmol $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (6.5mg) και 0.01mmol H_8L1 (12.4mg) διαλύθηκαν σε 2ml DMFκαι 1 σταγόνα HNO_3 65% σε φιαλίδιο των 20ml. Το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 85°C για 48h όπου σχηματίστηκαν υποκίτρινα κρύσταλλα κυβικού σχήματος.

Σύνθεση του Cu-amide-tbo: 0.022mmol $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (5.3mg) και 0.01mmol H_8L1 (12.4mg) διαλύθηκαν σε 2ml DMF και 4 σταγόνες HNO_3 65% σε φιαλίδιο των 20ml. Το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 85°C για 48h όπου σχηματίστηκε μπλε μικροκρυσταλλική σκόνη.

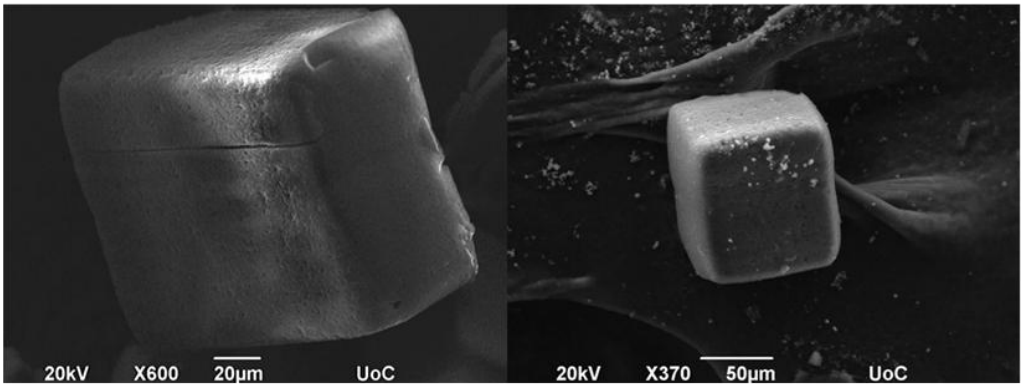
Προετοιμασία μεγάλων κρυστάλλων Cu-amide-tbo: Με σκοπό την επίλυση της κρυσταλλικής δομής, μεγάλα κρύσταλλα Zn-amide-tbo τοποθετήθηκαν σε 3ml διαλύματος $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ 0.06M σε διαλύτη DMF. Το διάλυμα αντικαταστάθηκε μία φορά την ημέρα για δύο ημέρες και στην συνέχεια, τα μπλε χρωματισμένα πια κρύσταλλα εκπλύθηκαν με φρέσκο DMF. Η πλήρης ανταλλαγή του Zn^{2+}από Cu^{2+} επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας EDS. Κρύσταλλα που έχουν παραχθεί με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιήθηκαν και για όλες τις μετρήσεις.



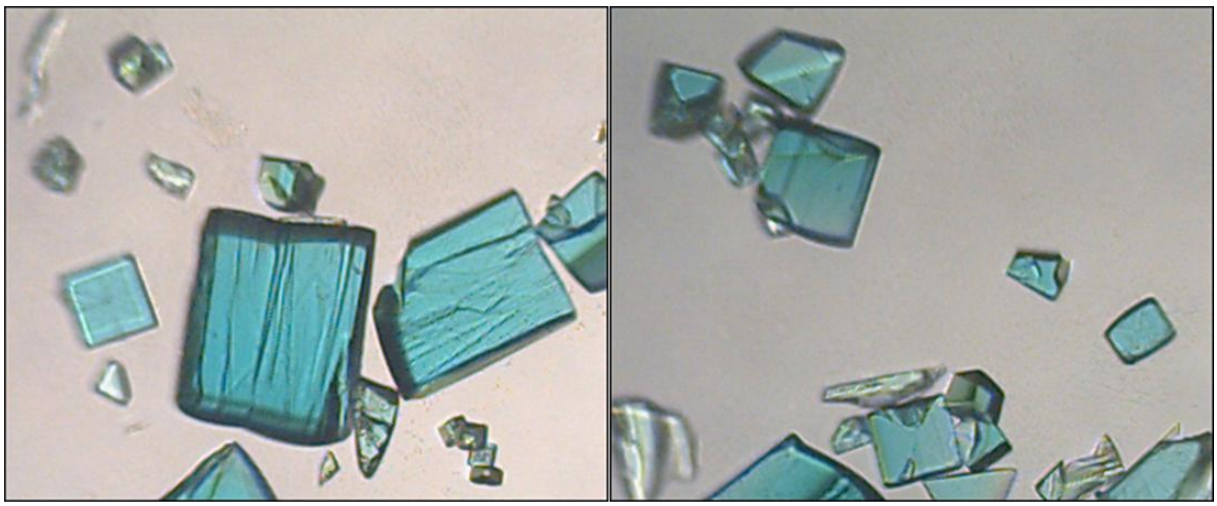
Εικόνα 17: Αντιπροσωπευτικό φάσμα EDS του Cu-amide-tbo που έχει προκύψει από ανταλλαγή των ιόντων του Zn-amide-tbομε Cu^{2+}.

Το κατιόν του Zn^{2+} στο Zn-amide-tbo δεν σταθεροποιεί την ψεύδο-επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία ZnO_4 η οποία προκύπτει ύστερα από την απομάκρυνση του μορίου νερού από τις αξονικές θέσεις, κατά την ενεργοποίηση. Ως εκ τούτου το Zn-amide-tbo δεν δύναται να ενεργοποιηθεί και να μελετηθεί ως προς τις προσροφητικές του ικανότητες και άρα θα μελετηθεί μόνο το Cu-amide-tbo.

Η μορφολογία μεγάλων κρυστάλλωνCu-amide-tboμελετήθηκε τόσο με οπτική μικροσκοπία όσο και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM.



Εικόνα 18: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στο Cu-amide-tbo.



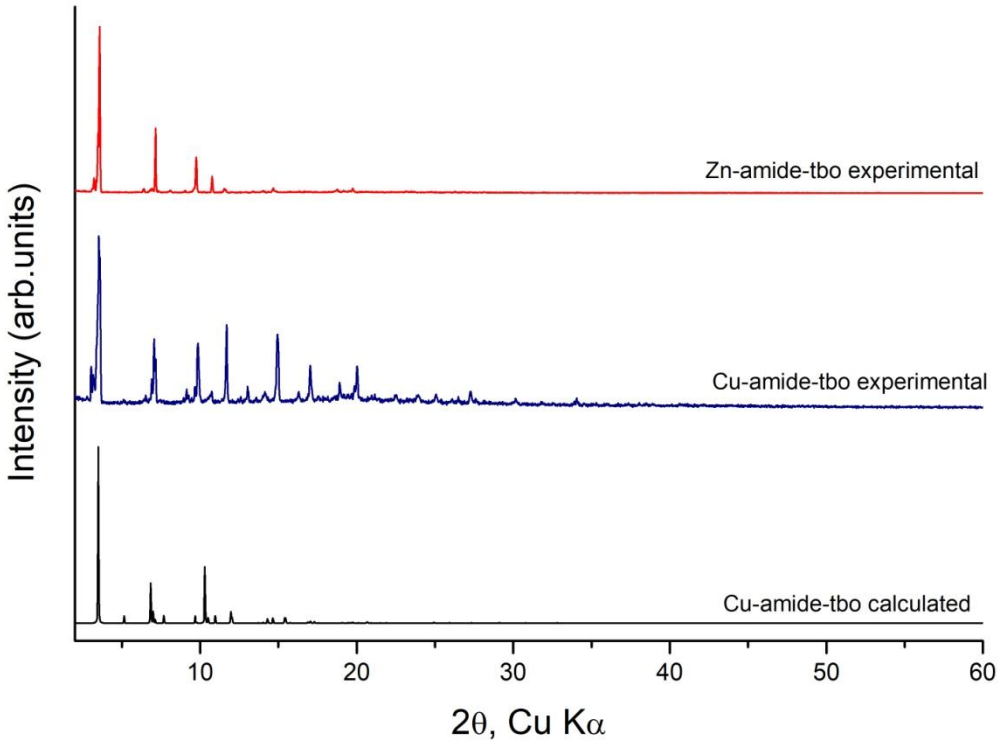
Εικόνα 19: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου σάρωσης στο Cu-amide-tbo.

Χαρακτηρισμός Zn-amide-tbo, Cu-amide-tbo.

Μεγάλα κρύσταλλα Cu-amide-tbo που παράχθηκαν με την παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν προς επίλυση της δομής μέσω περιθλασιμετρίας ακτινών-Χ σε δείγμα μονοκρυστάλλου.

Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώθηκε μέσω σύγκρισης διαγραμμάτων διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης (Powder X-Ray Diffraction, PXRD) με το υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα. Η ισοδομικότητα του Zn-amide-tbομε το Cu-amide-tbo επιβεβαιώνεται μέσω σύγκρισης πειραματικών διαγραμμάτων PXRD.

Παρακάτω φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα PXRD που αναφέρονται παραπάνω (Εικόνα 7). Η περιγραφή της τρισδιάστατης δομής γίνεται παρακάτω.



Εικόνα 20: Συγκριτικό διάγραμμα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης των Cu-amide-tbo και Zn-amide-tbo με το υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα του Cu-amide-tbo.

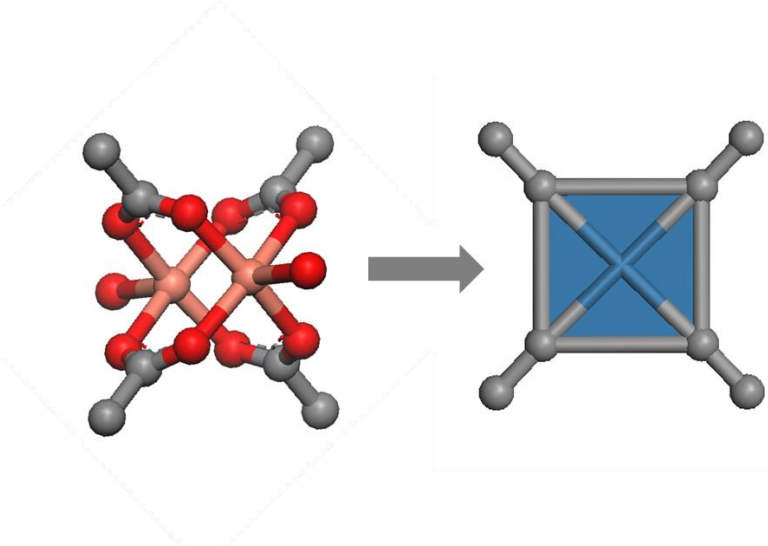
Περιγραφή Δομής Cu-amide-tbo.

Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του Cu-amide-tbo.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά κυψελίδας Cu-amide-tbo.

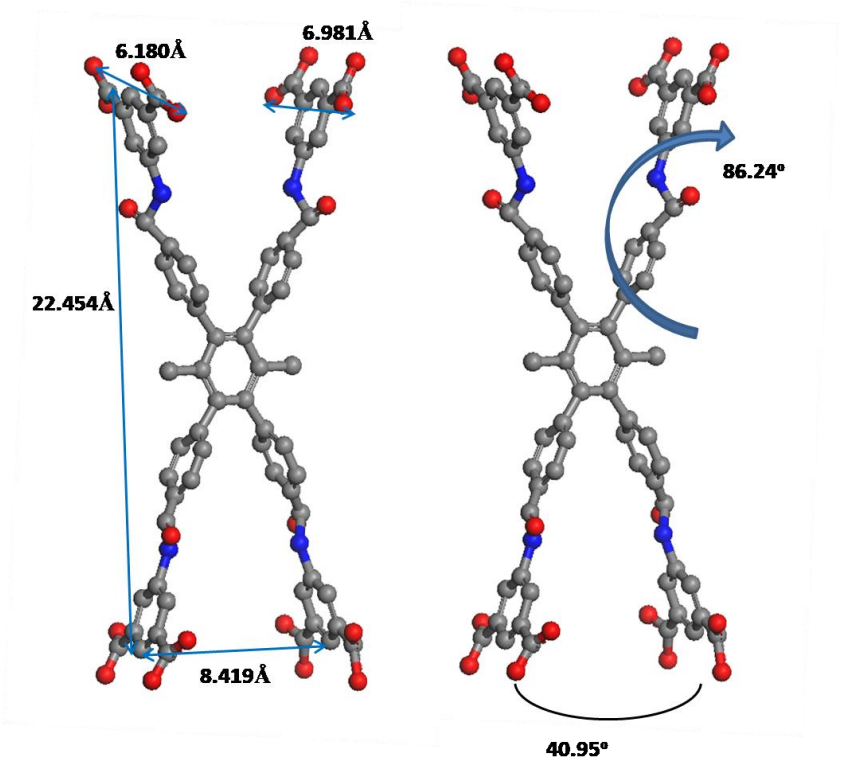
	Crystal System	Space Group	Unit Cell Dimensions	
Cu-amide-tbo	Tetragonal	$I4/mmm$	a=b=18.26Å, c=50.49Å	α=β=γ=90°

Η μεταλλική πλειάδα αποτελείται από ένα paddlewheel Cu^{2+}, δηλαδή ένα διμερές στο οποίο κάθε μεταλλικό κέντροέχει τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Τα δύο αυτά μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται στις τέσσερις ισημερινές τους θέσεις από τέσσερα καρβοξυλικά ιόντα που προέρχονται από τον οργανικό υποκαταστάτη. Τα άτομα άνθρακα των καρβοξυλικών ιόντων αποτελούν και τα σημεία προέκτασης, σχηματίζοντας μια επίπεδη τετραγωνική δευτεροταγή δομική μονάδα (Secondary Building Unit, SBU). Σε κάθε αξονική θέση είναι συναρμοσμένο ένα μόριο νερού με την σύσταση της SBU να είναι $[Cu_2(O_2C\text{-})_4(H_2O)_2]$(Εικόνα 8).



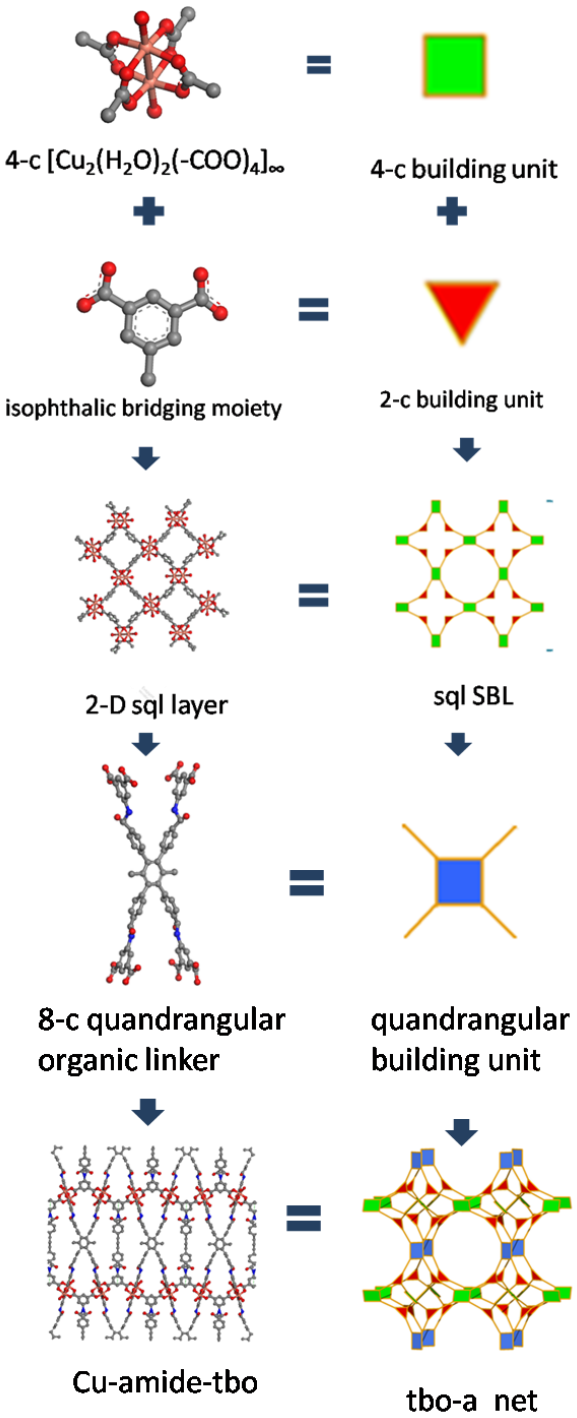
Εικόνα 21: Το paddlewheel Cu^{2+} με τα καρβοξυλικά άκρα προερχόμενα από τον υποκαταστάτη. Τα σημεία προέκτασης έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας επίπεδης τετραγωνικής SBU.

Ο οργανικός υποκαταστάτης αποτελείται από τέσσερα ισοθφαλικά άκρα τα οποία ενώνονται με το κέντρο του μορίου με αμιδικούς δεσμούς (Εικόνα 3). Ο αμιδικός δεσμός είναι ένα είδος επέκτασης των άκρων του υποκαταστάτη συνεπώς, το μέγεθος των πόρων σε σύγκριση με το Cu-tbo-MOF-5 μεταβάλλεται. Χαρακτηριστικές γωνίες και αποστάσεις του H_8L1 βρίσκονται στην Εικόνα 9.



Εικόνα 22: Χαρακτηριστικές αποστάσεις και γωνίες του H_8L1.

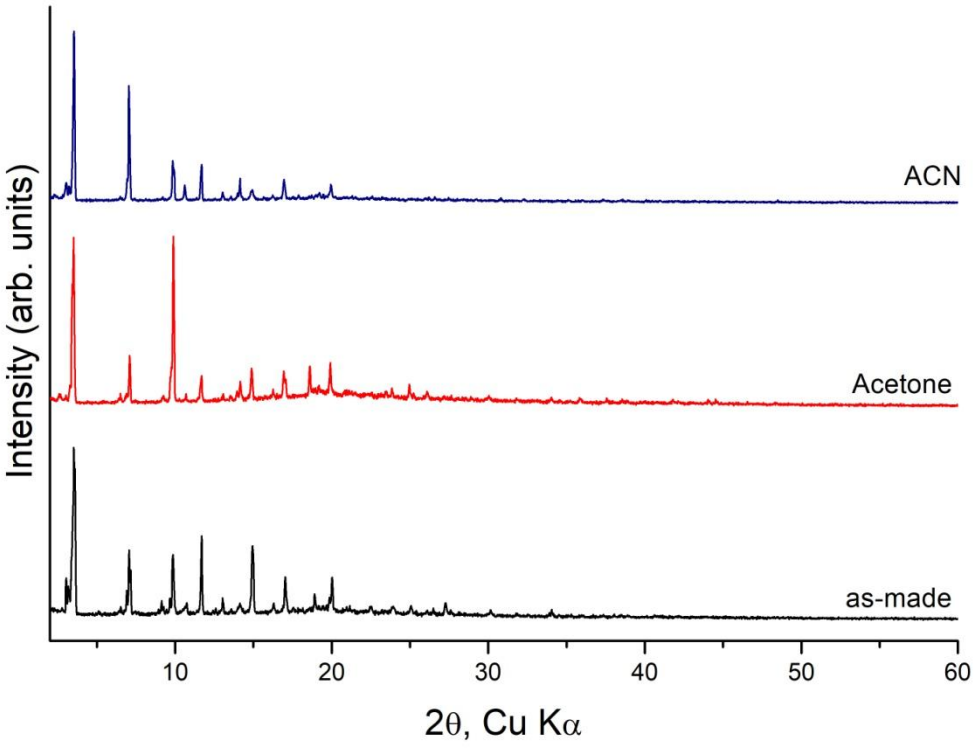
Ως αποτέλεσμα, το Cu-amide-tbo έχει δύο πόρους. Ο μεγαλύτερος πόρος βρίσκεται ανάμεσα στα επίπεδα και έχει διάμετρο~13Å, ενώ ο μικρότερος βρίσκεται μέσα στο επίπεδο και έχει μήκος ~8Å.



Εικόνα 23: Ο συνδυασμός paddlewheelCu^{2+} και οκτατοπικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα των δημιουργία του Cu-amide-tbo.

Μελέτη Ιδιοτήτων Cu-amide-tbo

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Cu-amide-tbo σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με μέτρηση διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης και παρουσιάζονται τα διαγράμματα στα οποία παρατηρείται ότι είναι σταθερό το Cu-amide-tbo.



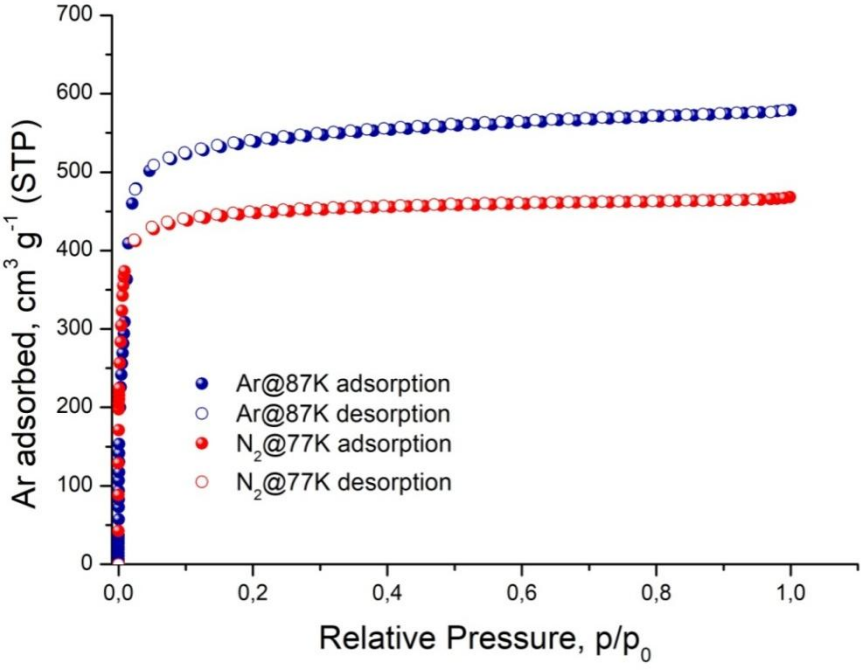
Εικόνα 24: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Cu-amide-tbo σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

Στην συνέχεια, με στόχο την ενεργοποίηση του Cu-amide-tbo έγινε ανταλλαγή του μητρικού διαλύτη DMF με ακετόνη μέσω συνέχων εκπλύσεων για 5 ημέρες και στην συνέχεια απομάκρυνση αυτού με την χρήση υπερκρίσιμου CO_2.

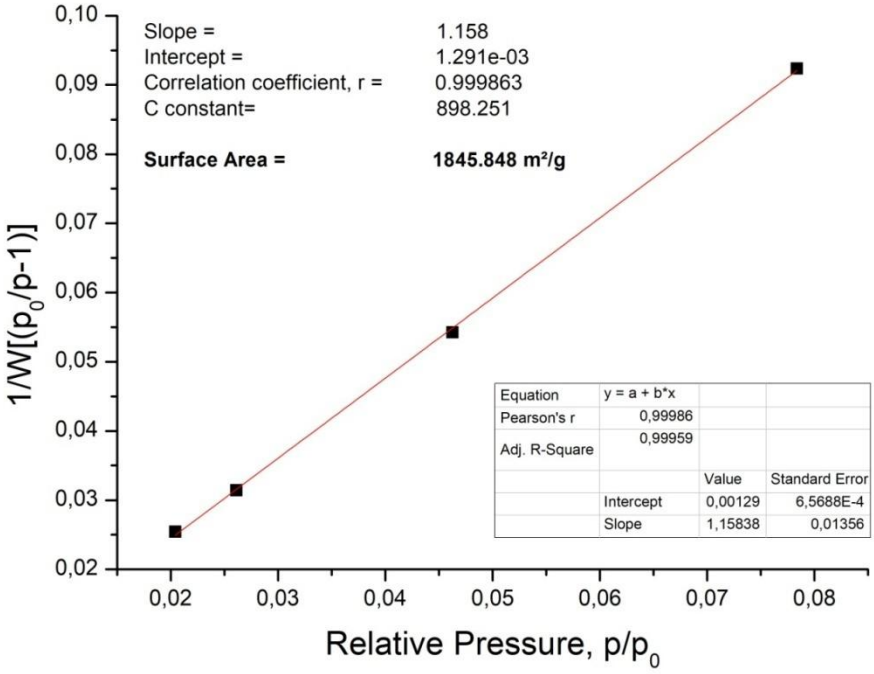
Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρίσκονται στο Παράρτημα ΙΙ.

Χαρακτηρισμός του πορώδους έγινε με την καταγραφή ισοθέρμου αερίου Ar στους 87K αλλά και με N_2 στους 77K. Καθώς το υλικό είναι μικροπορώδες καταγράφεται ισόθερμος τύπου Ι. Με βάση τις προσροφήσεις αυτές ο όγκος των πόρων είναι 0.74ml g^{-1} και 0.72ml g^{-1} σε σχετική πίεση p/p_0 0.99 και είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με το όγκο των πόρων που υπολογίζεται από την κρυσταλλική δομή (1.15ml g^{-1}). Η ειδική επιφάνεια BET είναι 1846 m^2 g^{-1} και 1848m^2 g^{-1} αντίστοιχα. Τέλος, μελέτη της κατανομής των πόρων γίνεται με την χρήση της ισόθερμου Ar

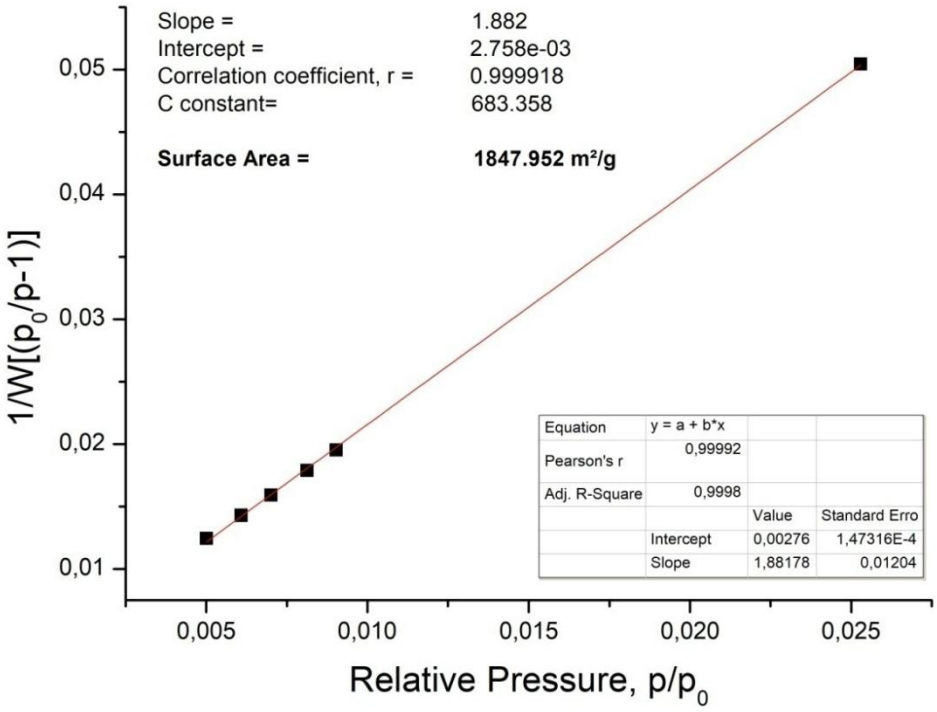
στους 87K μέσω NLDFT υπολογισμού όπου βρέθηκαν δύο πόροι διαμέτρου 7Å και 12Å, που έρχονται σε συμφωνία με την κρυσταλλική δομή (8Å, 13Å).



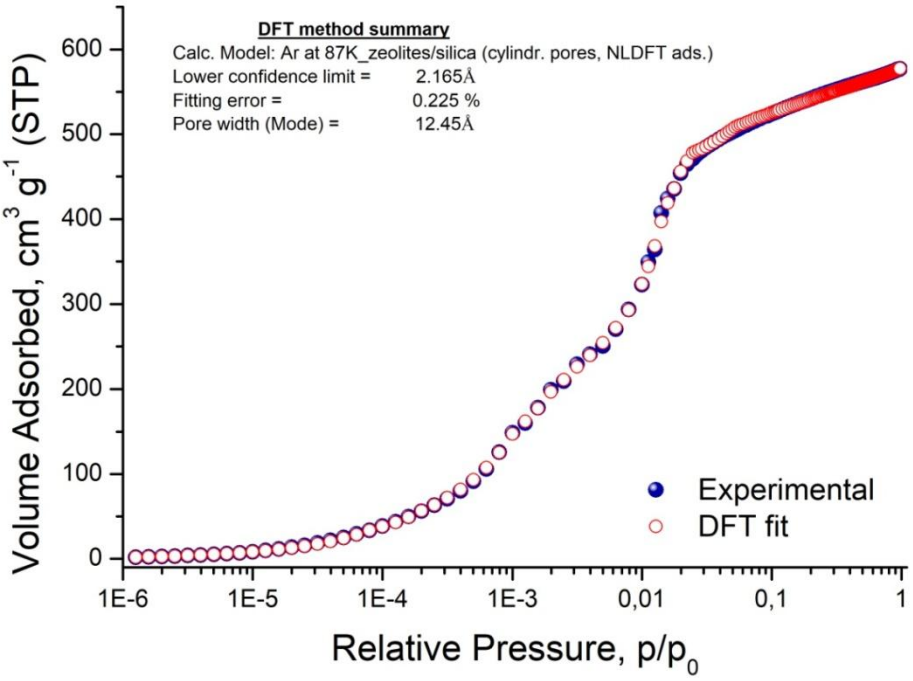
Εικόνα 25: Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K και N_2 στους 77K του Cu-amide-tbo.



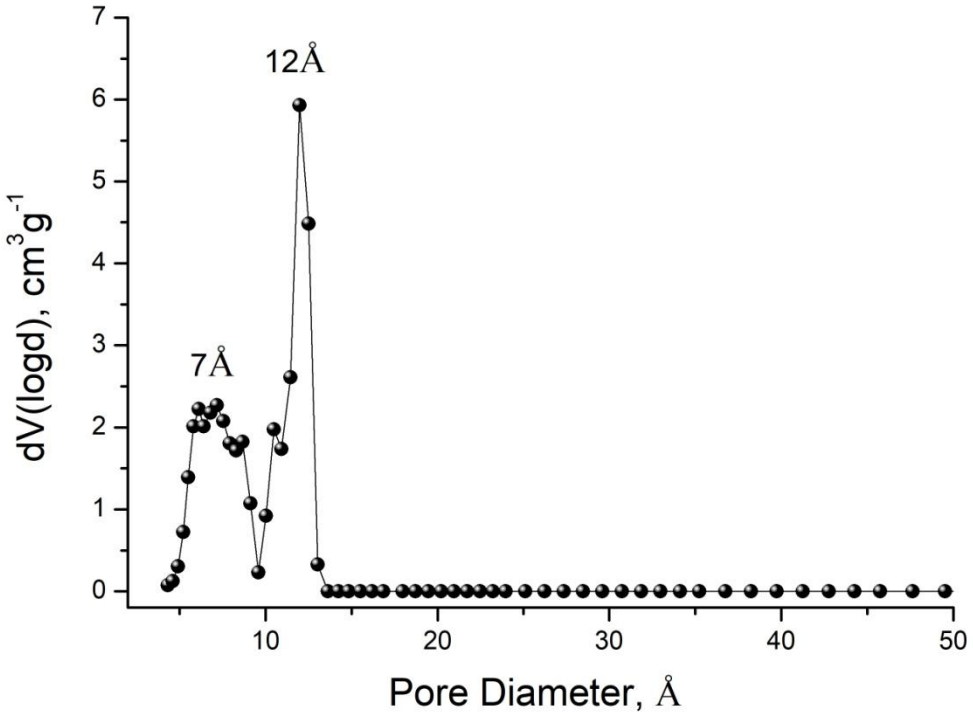
Εικόνα 26: BET διάγραμμα του Cu-amide-tbo το οποίο προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K.



Εικόνα 27: BET διάγραμμα του Cu-amide-tbo το οποίο προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης N_2 στους 77K.



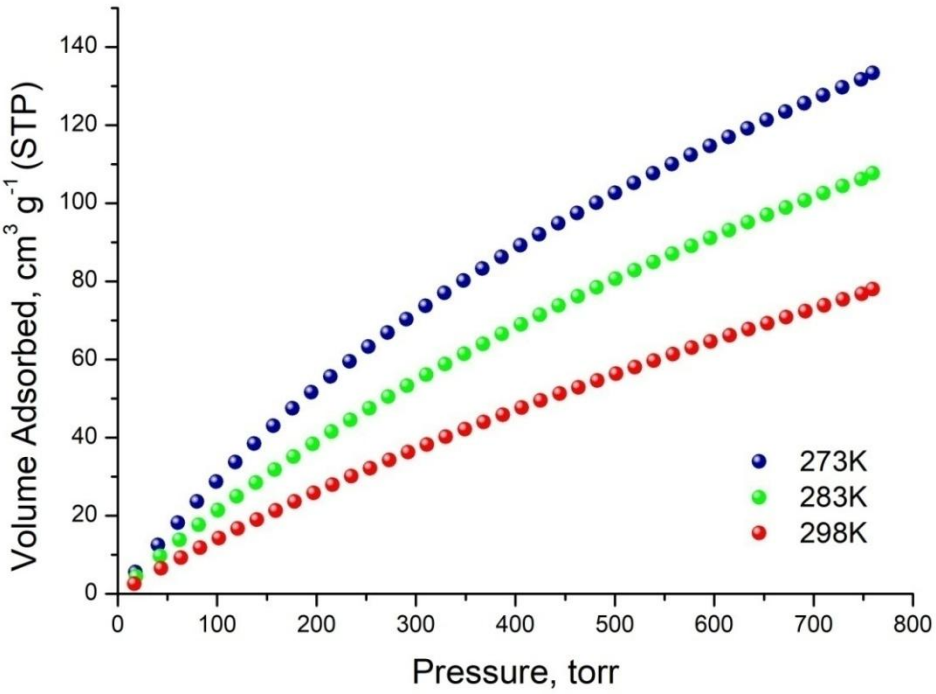
Εικόνα 28: : Ισόθερμος προσρόφησης Ar του Cu-amide-tbo στους 87K σε σύγκριση με την ισόθερμο που προκύπτει από την προσαρμογή NLDFT.



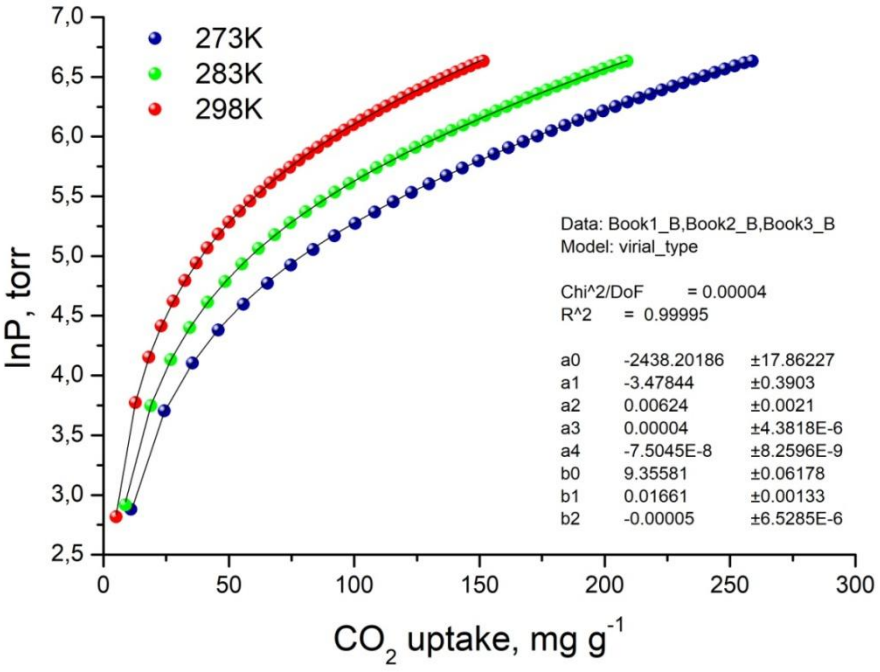
Εικόνα 29: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από την ανάλυση NLDFT.

Στην συνέχεια, έγινε μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις προσρόφησης αερίου CO_2 στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 17).Μέσω αυτών γίνεται υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη (Q_{st}^0), όπου και βρίσκεται ίση με 20kJ mol^{-1}(Εικόνα 18, 19).

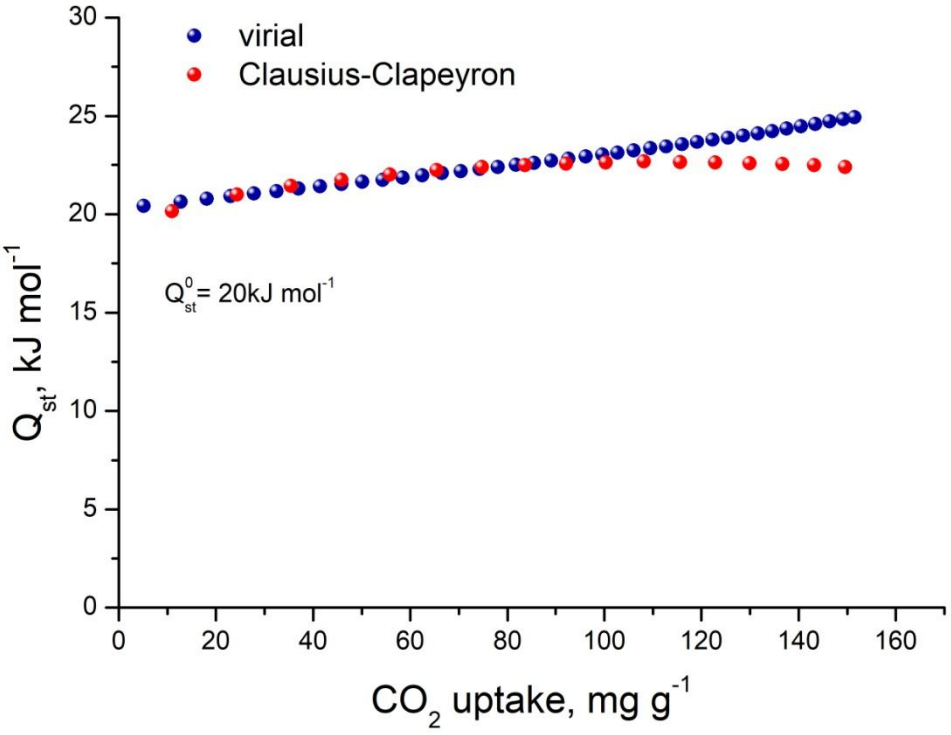
Οι υπολογισμοί της ενθαλπίας προσρόφησης συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας γίνονται με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης virial και με την χρήση της εξίσωσης Clausius-Clapeyron, ενώ η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη υπολογίζεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης virial (ΠαράρτημαII).



Εικόνα 30: Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K.



Εικόνα 31: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CO_2 για τις τρεις θερμοκρασίες.



Εικόνα 32: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Cu-amide-tbo.

Συγκρίνοντας τις τιμές προσρόφησης CO_2 στους 273K και 298K καθώς και την ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη για τα Cu-tbo-MOF-5 και Cu-amide-tbo προκύπτει ο Πίνακας 2.

Πίνακας 2. Συγκριτικός πίνακας προσροφήσεων σε θερμοκρασίες 273K και 298K και σε πίεση 1 bar καθώς και ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη, για τα Cu-tbo-MOF-5 και Cu-amide-tbo.

	Προσροφημένη Ποσότητα CO_2σεπίεση 1bar (cm^3g^{-1}(STP))		Q_{st}^0,kJ mol^{-1}
	273K	298K	
Cu-tbo-MOF-5	149	80	24.5
Cu-amide-tbo	133	78	20.0

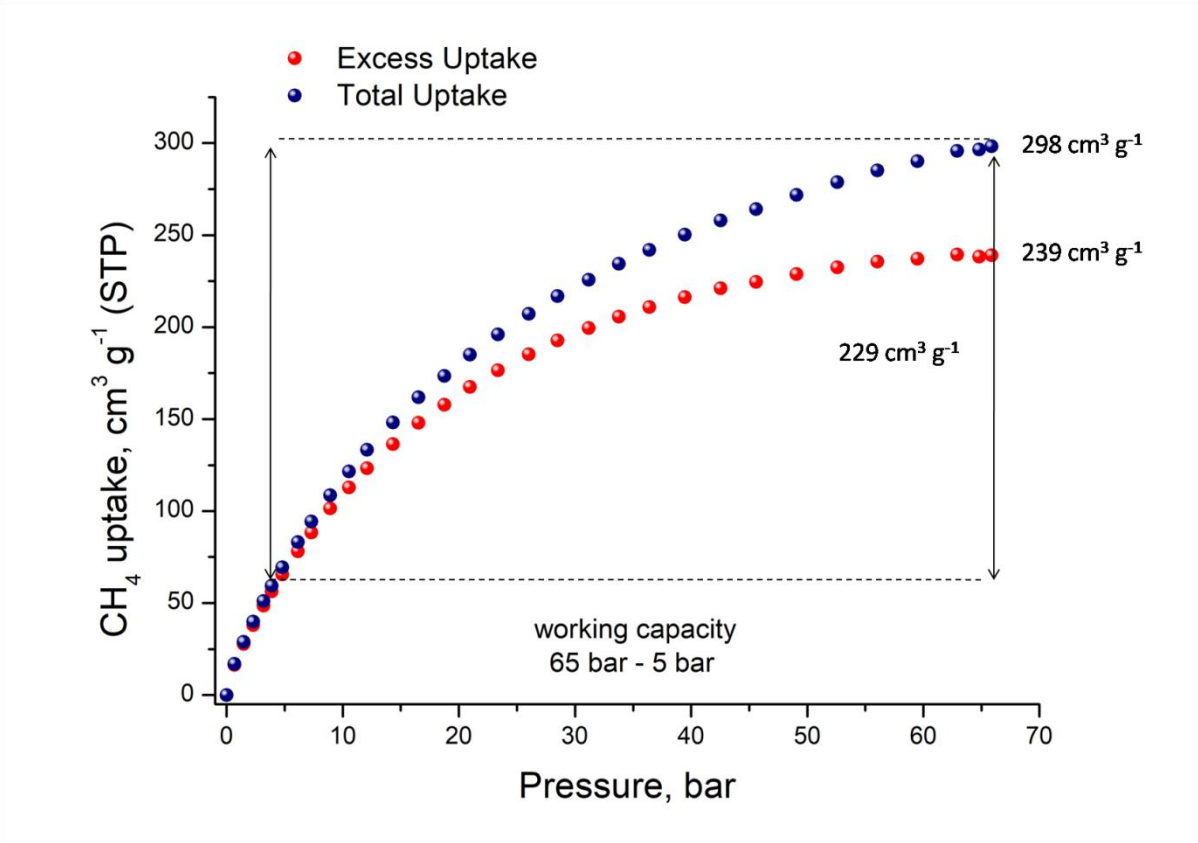
.

Η πολική αμιδική ομάδα αναμένεται να έχει αυξημένη αλληλεπίδραση με το CO_2. Αρκετές είναι μάλιστα οι βιβλιογραφικές αναφορές στις οποίες η ύπαρξη αμιδικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση προσροφητικής ικανότητας CO_2[3-6].Ωστόσο, εδώ παρατηρείται ότι οι τιμές για το Cu-amide-tbo είναι ελάχιστα μικρότερες από ότι του Cu-tbo-MOF-5. Η τάση αυτή έχει παρατηρηθεί ξανά και έχει μελετηθεί τόσο σε πειραματικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο. Όπως προκύπτει, η ύπαρξη αμιδικών λειτουργικών ομάδων δεν εγγυάται την αύξηση προσροφητικής ικανότητας CO_2

καθώς δεν έχει απαραίτητα άμεση αλληλεπίδραση με αυτή. Αυτό έχει προκύψει μέσω της παρατήρησης της αλληλεπίδρασης του CO_2 με άλλα μέρη του οργανικού υποκαταστάτη ή μόνο με ακόρεστα μεταλλικά κέντρα όπου αυτά υπάρχουν[7-9].

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα CH_4 του Cu-amide-tbo στους 298K σε υψηλές πιέσεις, όπου προέκυψε η τιμή της ολικής και πλεονάζουσας (excess) χωρητικότητας στα 298cm^3g^{-1} (0.213g g^{-1}) και 239 cm^3g^{-1} (0.170g g^{-1}) αντίστοιχα στα 65 bar. Η λειτουργική χωρητικότητα που αντιστοιχεί στο εύρος πιέσεων 5 – 65bar σε θερμοκρασία 298K, είναι 229$cm^3\,g^{-1}$και 149$cm^3\,cm^{-3}$.

Η τιμή της ολικής χωρητικότητας CH_4 στους 298K του Cu-amide-tbo είναι μικρότερη από εκείνη του Cu-tbo-MOF-5 (~340$cm^3\,g^{-1}$, 0.243g g^{-1} σε πίεση 65bar). Επιπλέον, η λειτουργική χωρητικότητα του Cu-amide-tbo είναι μικρότερη από εκείνο του Cu-tbo-MOF-5 (275$cm^3\,g^{-1}$σε πιέσεις 5-65bar).

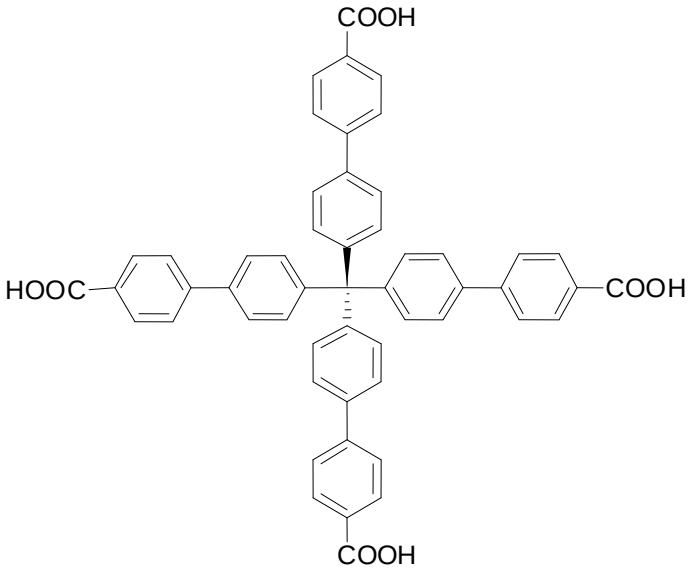


Εικόνα 33: Ισόθερμος προσρόφησης CH_4 σε υψηλές πιέσεις στους 298K.

1. Eubank, J. F.; Mouttaki, H.; Cairns, A. J.; Belmabkhout, Y.; Wojtas, L.; Luebke, R.; Alkordi, M.; Eddaoudi, M., The Quest for Modular Nanocages: tbo-MOF as an Archetype for Mutual Substitution, Functionalization, and Expansion of Quadrangular Pillar Building Blocks. *Journal of the American Chemical Society* **2011,***133* (36), 14204-14207.
2. Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G.; Adil, K.; Belmabkhout, Y.; Eddaoudi, M.; Trikalitis, P. N., Reticular Synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with Enhanced CH4 Storage. *Journal of the American Chemical Society* **2016,***138* (5), 1568-1574.
3. Xue, D.-X.; Wang, Q.; Bai, J., Amide-functionalized metal–organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2019,***378*, 2-16.
4. Duan, J.; Yang, Z.; Bai, J.; Zheng, B.; Li, Y.; Li, S., Highly selective CO2 capture of an agw-type metal–organic framework with inserted amides: experimental and theoretical studies. *Chemical Communications* **2012,***48* (25), 3058-3060.
5. Moreau, F.; da Silva, I.; Al Smail, N. H.; Easun, T. L.; Savage, M.; Godfrey, H. G. W.; Parker, S. F.; Manuel, P.; Yang, S.; Schröder, M., Unravelling exceptional acetylene and carbon dioxide adsorption within a tetra-amide functionalized metal-organic framework. *Nature Communications* **2017,***8*, 14085.
6. Alsmail, N. H.; Suyetin, M.; Yan, Y.; Cabot, R.; Krap, C. P.; Lü, J.; Easun, T. L.; Bichoutskaia, E.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Schröder, M., Analysis of High and Selective Uptake of CO2 in an Oxamide-Containing {Cu2(OOCR)4}-Based Metal–Organic Framework. *Chemistry – A European Journal* **2014,***20* (24), 7317-7324.
7. Pham, T.; Forrest, K. A.; Gao, W.-Y.; Ma, S.; Space, B., Theoretical Insights into the Tuning of Metal Binding Sites of Paddlewheels in rht-Metal–Organic Frameworks. *ChemPhysChem* **2015,***16* (15), 3170-3179.
8. Benson, O.; da Silva, I.; Argent, S. P.; Cabot, R.; Savage, M.; Godfrey, H. G. W.; Yan, Y.; Parker, S. F.; Manuel, P.; Lennox, M. J.; Mitra, T.; Easun, T. L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Besley, E.; Yang, S.; Schröder, M., Amides Do Not Always Work: Observation of Guest Binding in an Amide-Functionalized Porous Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2016,***138* (45), 14828-14831.
9. Chen, M.; Chen, S.; Chen, W.; Lucier, B. E. G.; Zhang, Y.; Zheng, A.; Huang, Y., Analyzing Gas Adsorption in an Amide-Functionalized Metal Organic Framework: Are the Carbonyl or Amine Groups Responsible? *Chemistry of Materials* **2018,***30* (11), 3613-3617.

2.2. Σύνθεση υβριδικών πολυμερών συναρμογής βασισμένα σε τετραεδρικό οργανικό υποκαταστάτη και μεταλλικά ιόντα αλκαλικών γαιών (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).

Η επιλογή κατιόντων των αλκαλικών γαιών για την σύνθεση πολυμερών συναρμογής έχει ορισμένα πλεονεκτήματα. Η μεγάλη ιοντική ακτίνα και η ιοντική φύση των δεσμών συναρμογής των κατιόντων αυτών τα καθιστά ευέλικτα ως προς τον αριθμό και την γεωμετρία συναρμογής τους. Τα σχετικά πολυμερή συναρμογής (Alkaline Earth-Metal Organic Frameworks, AE-MOFs) έχουν την τάση να είναι διασδιάστατα[1,2]. Προς εκμετάλλευση της σταθερότητας του δεσμού αλκαλικής γαίας-καρβοξυλικού ανιόντος, επιλέχθηκε ένας ήδη τρισδιάστατος υποκαταστάτης, ο 4',4'',4''',4''''- methanetetrayltetrabiphenyl – 4 – carboxylic acid (H_4MTBC), έτσι ώστε να ευνοηθεί ο σχηματισμός τρισδιάστατων δομών.



Εικόνα 21: Δομή του H_4MTBC.

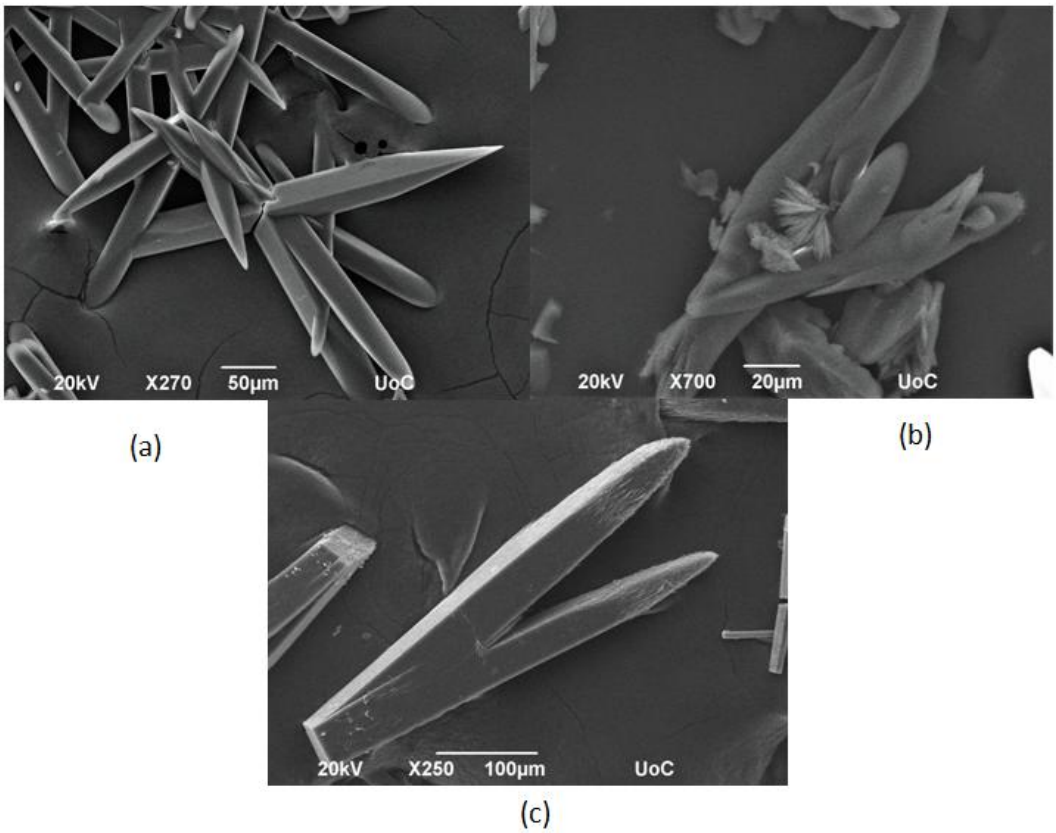
Σύνθεση των Ca-MTBC, Sr-MTBC, Ba-MTBC.

Σύνθεση του Ca-MTBC:0.04mmol $CaCl_2.2H_2O$ (5.8mg) και 0.01mmol H_4MTBC (8mg) διαλύθηκαν σε 3ml DMF και 1ml H_2O σε φιαλίδιο των 20ml. το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 105^oC για 16h όπου σχηματίστηκαν άχρωμα κρύσταλλα ραβδοειδούς σχήματος.

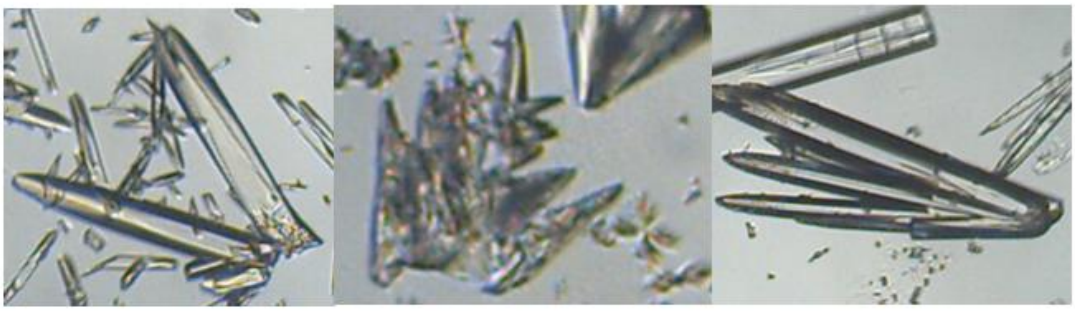
Σύνθεση του Sr-MTBC: 0.04mmol $SrCl_2.6H_2O$ (10.6mgr) και 0.01mmol H_4MTBC (8mg) διαλύθηκαν σε 2ml DMF και 0.7ml H_2O σε φιαλίδιο των 20ml. το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 105^oC για 16h όπου σχηματίστηκαν άχρωμα κρύσταλλα ραβδοειδούς σχήματος.

Σύνθεση του Ba-MTBC: 0.045mmol $BaCl_2.2H_2O$ (10.9mg) και 0.01mmol H_4MTBC (8mg) διαλύθηκαν σε 2ml DMF και 1ml H_2O σε φιαλίδιο των 20ml. το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 105^oC για 16h όπου σχηματίστηκαν άχρωμα κρύσταλλα σχήματος βελόνας.

Η μορφολογία των κρυστάλλων μελετήθηκε τόσο με οπτική μικροσκοπία όσο και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).



Εικόνα 22: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στα (a)Ca-MTBC, (b) Sr-MTBC, (c)Ba-MTBC.

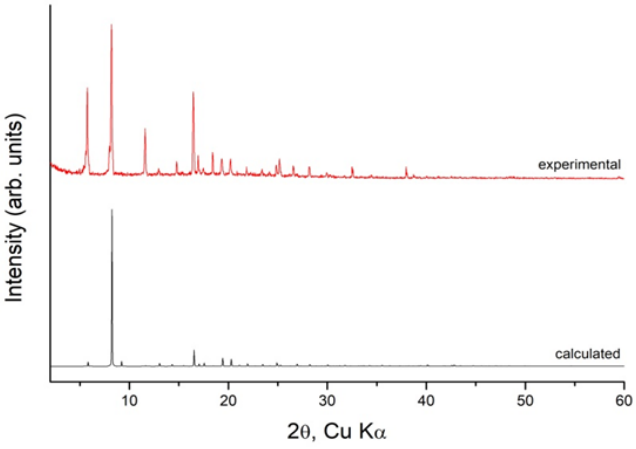


Εικόνα 23: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου στα (a)Ca-MTBC, (b)Sr-MTBC, (c)Ba-MTBC.

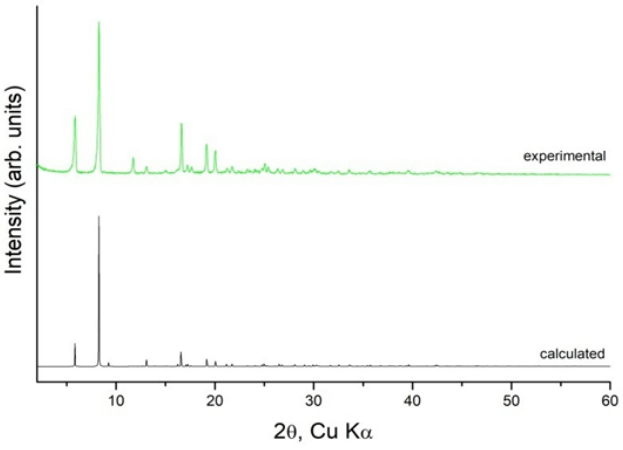
Χαρακτηρισμός Ca-MTBC, Sr-MTBC και Ba-MTBC.

Και τα τρία πολυμερή συναρμογής απομονώθηκαν σε μορφή μονοκρυστάλλου οπότε κατέστη δυνατή η επίλυση της δομής τους μέσω περίθλασης ακτινών-Χ σε μονοκρύσταλλο. Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώθηκε για τα τρία πολυμερή συναρμογής μέσω σύγκρισης των διαγραμμάτων PXRD με το αντίστοιχο υπολογισμένο από την δομή. Τα Ca-MTBC και Sr-MTBC είναι ισοδομικά, γεγονός που επιβεβαιώθηκε τόσο από την σύγκριση των δομών τους όσο και από την σύγκριση των διαγραμμάτων διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης.

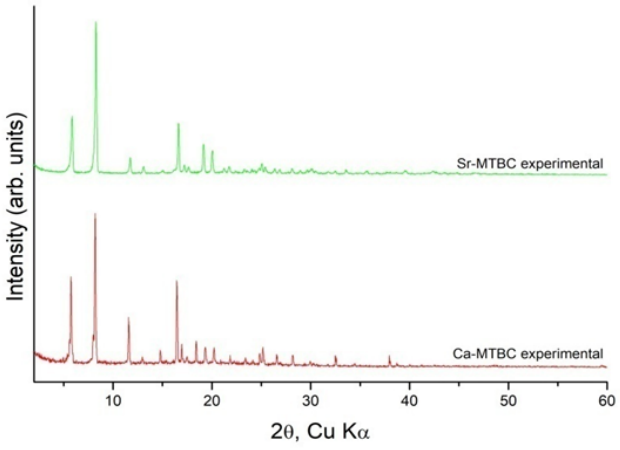
Παρακάτω φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα PXRD που αναφέρονται παραπάνω (Εικόνα 24, Εικόνα 25). Η περιγραφή των τρισδιάστατων δομών γίνεται παρακάτω.



(a)

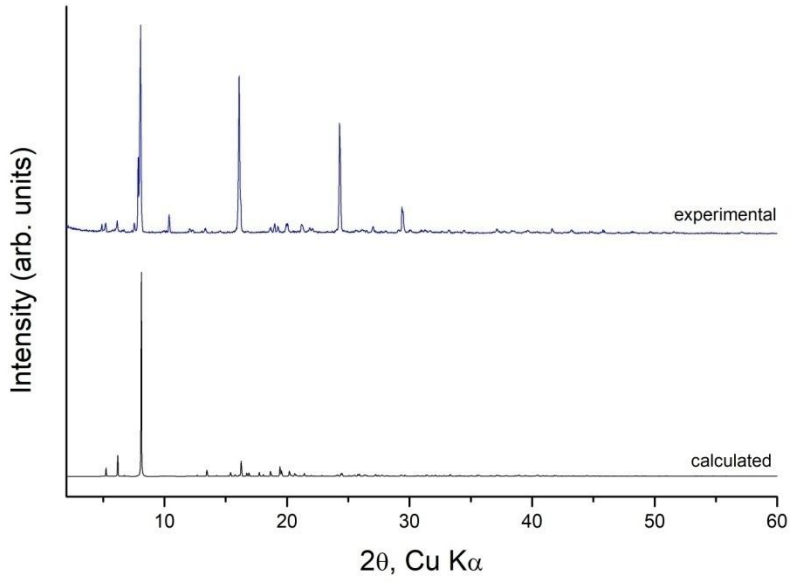


(b)



(c)

Εικόνα 24: Συγκριτικά διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του (a)Ca-MTBC, (b)Sr-MTBC με τα υπολογισμένα από την δομή διαγράμματα, κατά αντιστοιχία. (c)Σύγκριση των πειραματικών διαγραμμάτων του (a) και (b).



Εικόνα 25:Συγκριτικό διάγραμμα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ba-MTBC με το υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα.

Περιγραφή Δομής Ca-MTBC και Sr-MTBC.

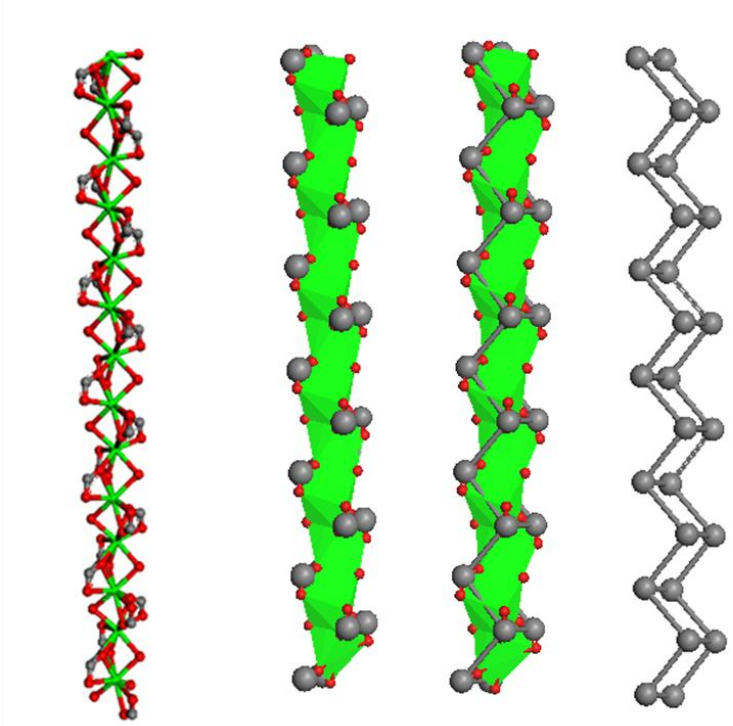
Όπως περιγράφηκε παραπάνω, τα Ca-MTBCκαι Sr-MTBC είναι ισοδομικά, ως εκ τούτου πέραν των γενικών χαρακτηριστικών (Πίνακας 3), γίνεται περιγραφή της δομής μόνο του Sr-MTBC.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά κυψελίδας Ca-MTBC και Sr-MTBC.

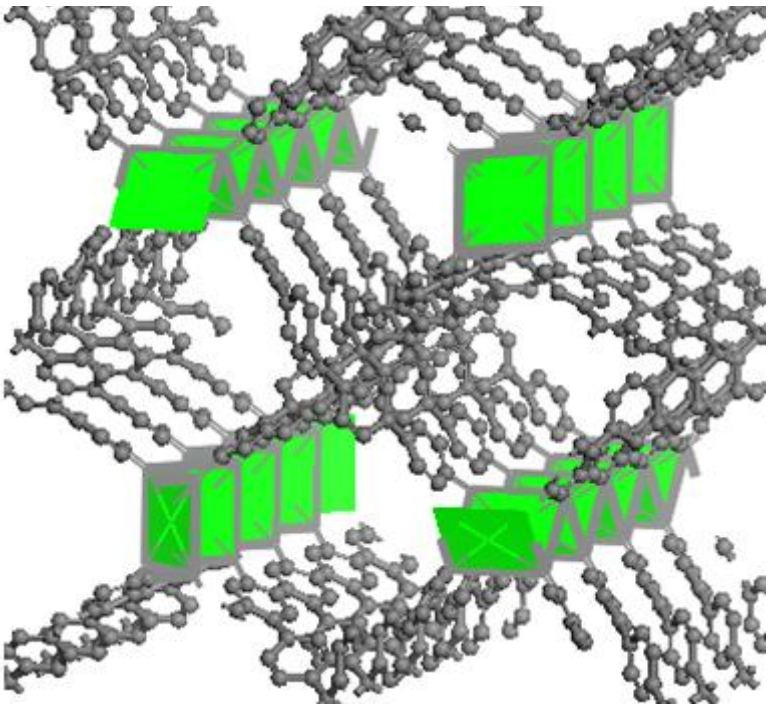
	Crystal System	Space Group	Unit Cell Dimensions	
Ca-MTBC	Tetragonal	$I\bar{4}2d$	a=b=30.31Å, c=6.94 Å	α=β=γ=90°
Sr-MTBC	Tetragonal	$I\bar{4}2d$	a=b=30.24Å, c=7.17 Å	α=β=γ=90°

Η μεταλλική πλειάδα εκτείνεται στον χώρο σε μία διάσταση (1D) και έχει σύσταση $[Sr_2(H_2O)_2(\text{-}COO)_4]_\infty$. Τα σημεία επέκτασης της μονοδιάστατης αυτής δευτεροταγούς δομικής μονάδας, σχηματίζουν zig-zag γεωμετρία. Ως σημεία επέκτασης θεωρούνται τα άτομα άνθρακα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη. Η απεικόνιση της SBU χρησιμοποιώντας μόνο τα σημεία επέκτασης (Εικόνα 26) παρουσιάζει τα σημεία αυτά ως κόμβους που συνδέονται μεταξύ τους με τρείς άλλους κόμβους της ίδιας SBU. Κάθε κόμβος συνδέεται επιπλέον με μια γειτονική κλιμακωτή SBU μέσω του υποκαταστάτη[3]. Αξιοσημείωτος είναι ο τρόπος με τον οποίο οι γειτονικές SBU είναι διατεταγμένες καθώς είναι στραμμένες κατά 90°

μεταξύ τους, χαρακτηριστικό το οποίο δεν είναι σύνηθες σε υβριδικά πολυμερή συναρμογής με αυτή την δευτεροταγή δομική μονάδα[3] (Εικόνα 27).

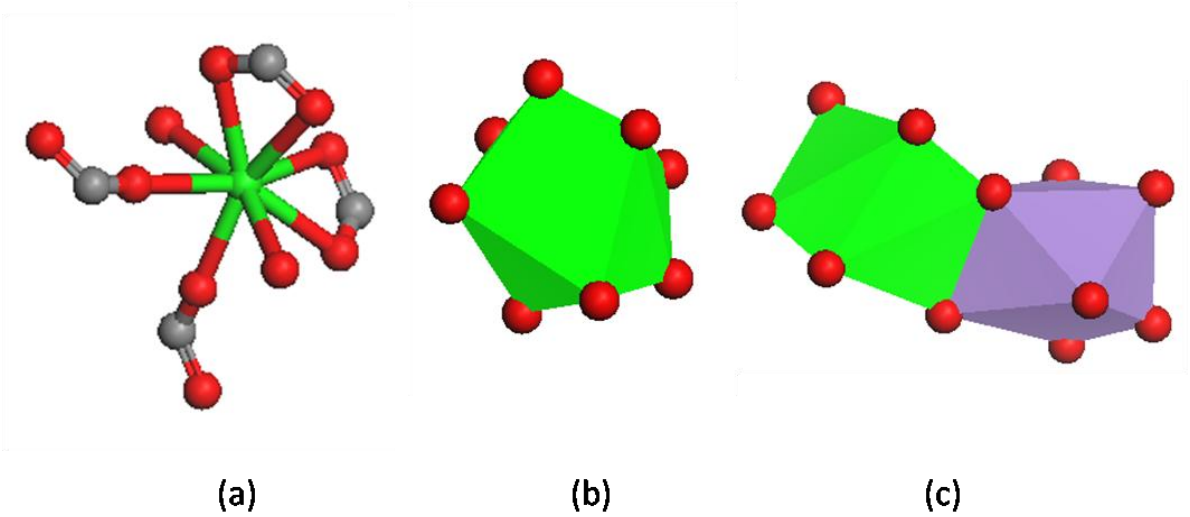


Εικόνα 26: Η μονοδιάστατη μεταλλική πλειάδα κοιτώντας κατά μήκος του άξονα c. Η νοητή ένωση των σημείων προέκτασης σχηματίζει την κλιμακωτή δομή. Πράσινες σφαίρες και πολύεδρα: Sr, γκρι σφαίρες: C, κόκκινες σφαίρες: O



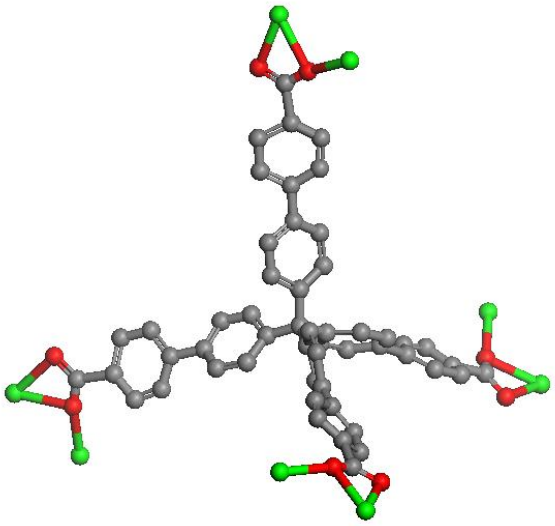
Εικόνα 27: Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες(SBU) βρίσκονται περιστραμένες κατά 90° μεταξύ τους.

Η SBU περιέχει ένα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητο ιόν Sr^{2+} το οποίο είναι οκταενταγμένο και συναρμόζεται με οκτώ οξυγόνα, έξι από καρβοξυλικά ανιόντα από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και δύο από μόρια νερού. Κάθε μόριο νερού γεφυρώνει δύο ιόντα Sr^{2+}. Οι ιοντικής φύσης δεσμοί Sr-O έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ασύμμετρου δωδεκάεδρου. Κάθε δωδεκάεδρο μοιράζεται με το γειτονικό του μια πλευρά.



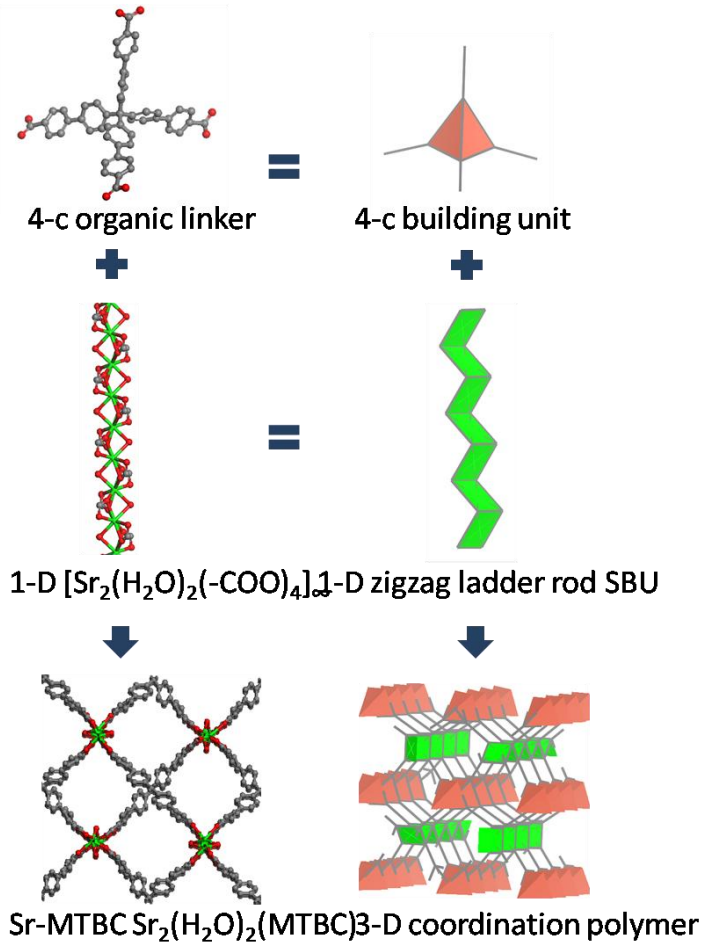
Εικόνα 28: Ο τρόπος συναρμογής(a) του Sr^{2+} και η γεωμετρία(b) που προκύπτει. (c) Δύο κατιόντα Sr^{2+} μοιράζονται μια πλευρά. Το δεύτερο άτομο χρωματίστικε με μώβ για λόγους διάκρισης. Πράσινη σφαίρα/πολύεδρα και μώβ πολύεδρο: Sr, γκρι σφαίρες: C, κόκκινες σφαίρες: O

Ο υποκαταστάτης συναρμόζεται με οκτώ ιόντα Sr^{2+} συνολικά. Κάθε καρβοξυλικό άκρο συναρμόζεται με χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο (μ^2-η^2,η^1) με δύο διαφορετικά Sr^{2+}.



Εικόνα 29: Ο χηλικός και γεφυρωτικός τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη με τα κατιόντα Sr^{2+}.

Συνοψίζοντας ο συνδυασμός των προαναφερθέντων (μονοδιάστατης δευτεροταγούς δομικής μονάδας και υποκαταστάτη) έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής, με ένα είδος ρομβικών καναλιών διαμέτρου περίπου 10Å.



Εικόνα 30: Ο συνδυασμός μονοδιάστατης δευτεροταγούς δομικής μονάδας και τετραεδρικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής.

Περιγραφή Δομής Ba-MTBC.

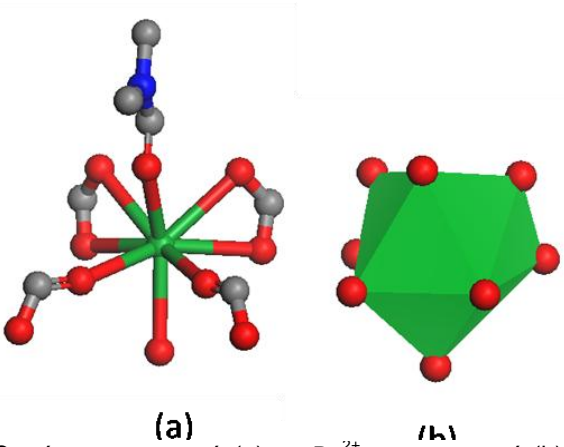
Στον Πίνακα 4 βρίσκονται τα χαρακτηριστικά της κυψελίδας του Ba-MTBC.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά κυψελίδας Ba-MTBC.

	Crystal System	Space Group	Unit Cell Dimensions	
Ba-MTBC	Orthorhombic	$Pbcm$	a=6.88Å, b=28.55Å,c=33.72Å	α=β=γ=90°

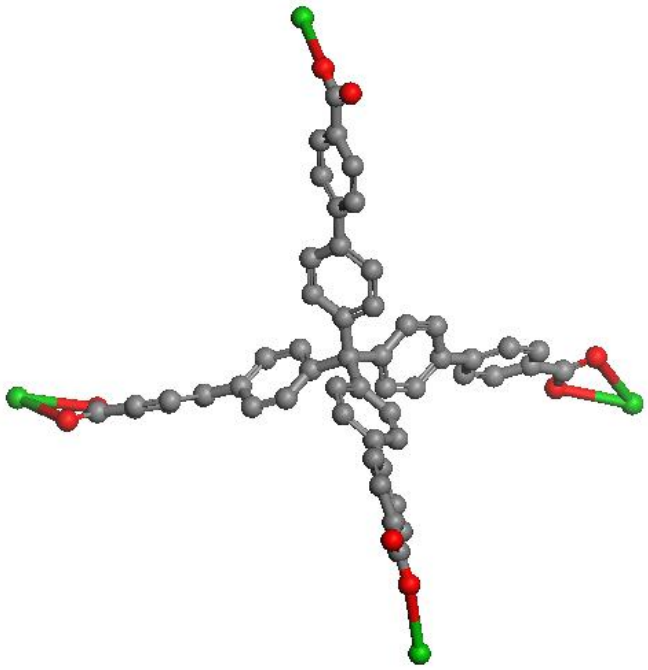
Σε αντίθεση με το Sr-MTBC, το Ba-MTBC δεν είναι ισοδομικό του Ca-MTBC. Σύμφωνα με την τρισδιάστατη δομή του αποτελείται από μονοατομικό κατιόν αντί μονοδιάστατης δευτεροταγούς δομικής μονάδας(SBU). Κάθε κατιόν Ba^{2+}συναρμόζεται με οκτώ οξυγόνα, έξι από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες, δύο εκ των οποίων είναι προτωνιωμένοι, ένα μόριο νερού και ένα μόριο διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF), και έχει σύσταση $[Ba(-COO)_2(-COOH)_2(H_2O)(DMF)]$.

Ο υποκαταστάτης έχει δύο τρόπους συναρμογής με τα άτομα Ba^{2+}. Δύο από τα



Εικόνα 31:Ο τρόπος συναρμογής(a) του Ba^{2+} και η γεωμετρία(b) που προκύπτει. Σκούρα Πράσινη σφαίρα/πολύεδρο: Sr, γκρι σφαίρες: C, κόκκινες σφαίρες: O

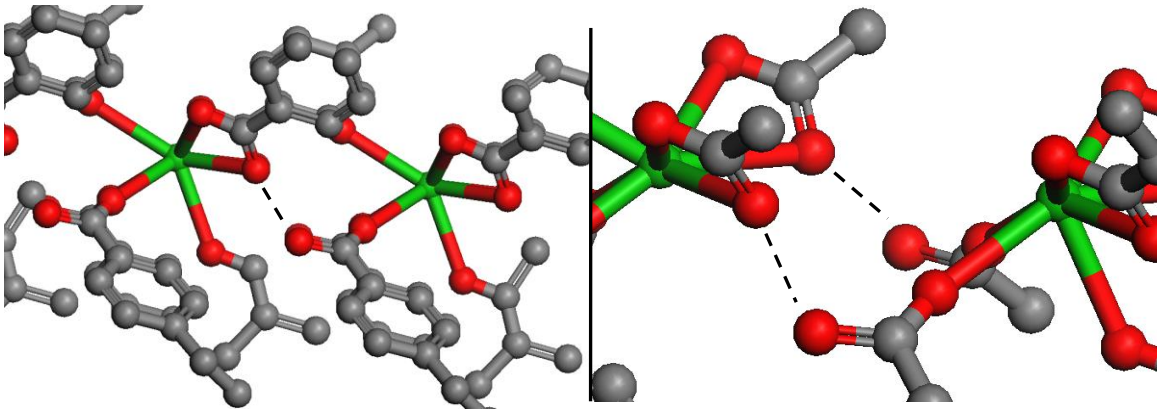
τέσσερα καρβοξυλικά άκρα του συναρμόζονται χηλικά ενώ τα άλλα δύο συναρμόζονται μονοδοντικά.



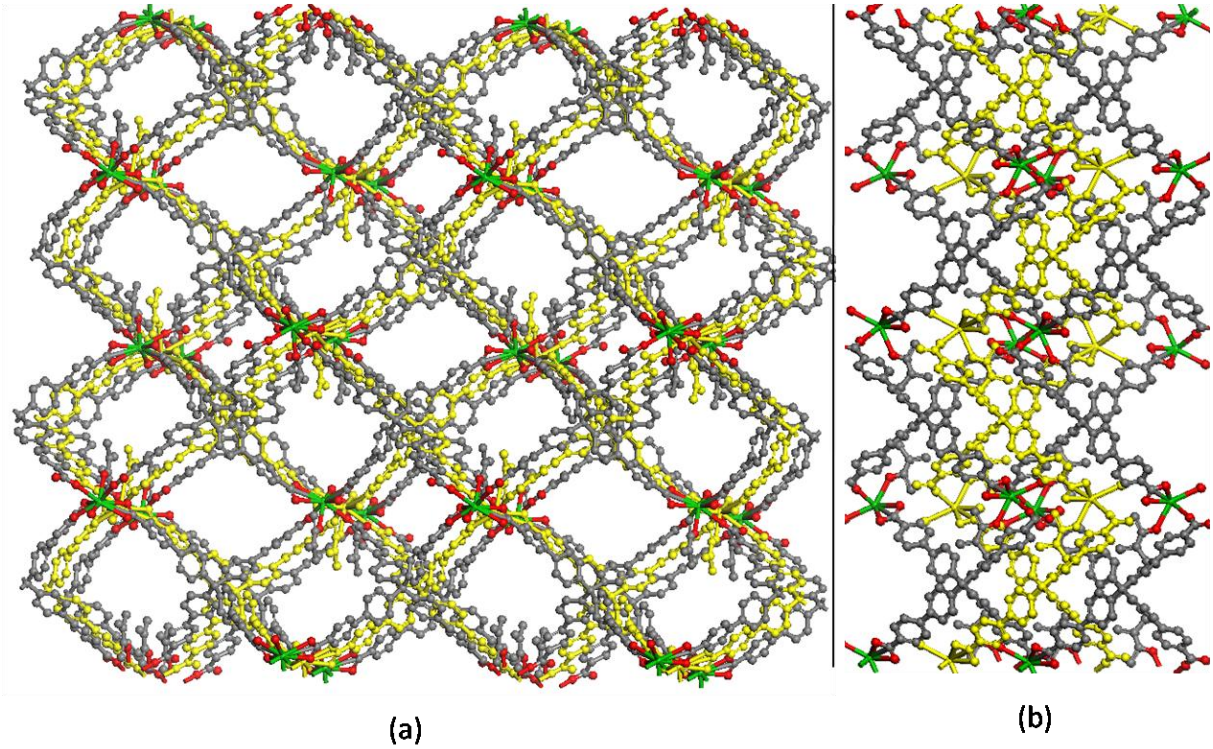
Εικόνα 32:Ο χηλικός και μονοδοντικός τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη με τα κατιόντα Ba^{2+}.

Τα κατιόντα Ba^{2+} συναρμόζονται με υποκαταστάτες με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να δημιουργήσουν μια δισδιάστατη δομή. Αξιοσημείωτο είναι, ότι η χρήση αυτού του τετραεδρικού υποκαταστάτη είχε σκοπό την δημιουργία τρισδιάστατων πολυμερών συναρμογής. Ωστόσο, εδώ παρατηρήθηκε ότι η χρήση του είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός 2D πολυμερούς συναρμογής. Η προέκταση αυτού του υβριδικού πολυμερούς συναρμογής στις δύο διαστάσεις δημιουργεί μια σειρά από επίπεδα με ιδιαίτερη μορφή. Κάθε επίπεδο έχει κυματοειδή μορφή του οποίου το πάχος καθορίζεται από την διάταξη του υποκαταστάτη στον χώρο. Τα επίπεδα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω του ατόμου του Βαρίου. Πιο συγκεκριμένα, το υδροξύλιο του μη αποπρωτονιωμένου (μονοδοντικού) υποκαταστάτη του ενός επιπέδου δημιουργεί δεσμό υδρογόνου με το οξυγόνο του χηλικά συναρμοσμένου υποκαταστάτη του γειτονικού επιπέδου. Κάθε άτομο βαρίου του επιπέδου δημιουργεί δύο δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου υπάρχουν μεταξύ δύο υδροξυλίων ενός ατόμου βαρίου του ενός επιπέδου με δύο οξυγόνα από χηλικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες από το γειτονικό επίπεδο.

Λόγω αυτού του πακεταρίσματος, δεν δημιουργούνται επιπλέον πόροι ανάμεσα στα επίπεδα.

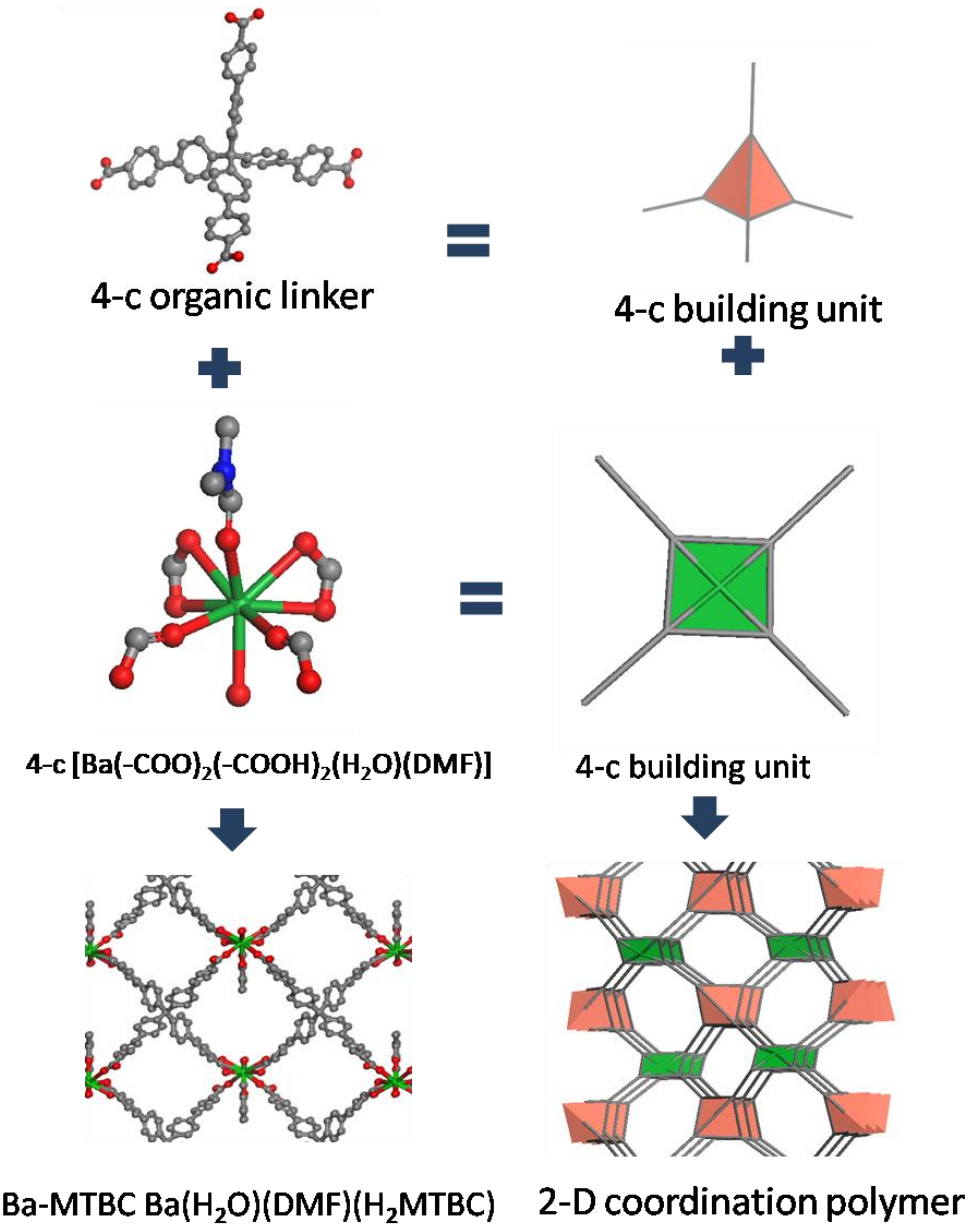


Εικόνα 33: Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των επιπέδων του Ba-MTBC.



Εικόνα 34: Προβολή ενός φύλλου με κίτρινο χρώμα σε σχέση με τα γειτονικά φύλλα (a) κατά μήκος του άξονα a, (b) κατά μήκος του άξονα c.

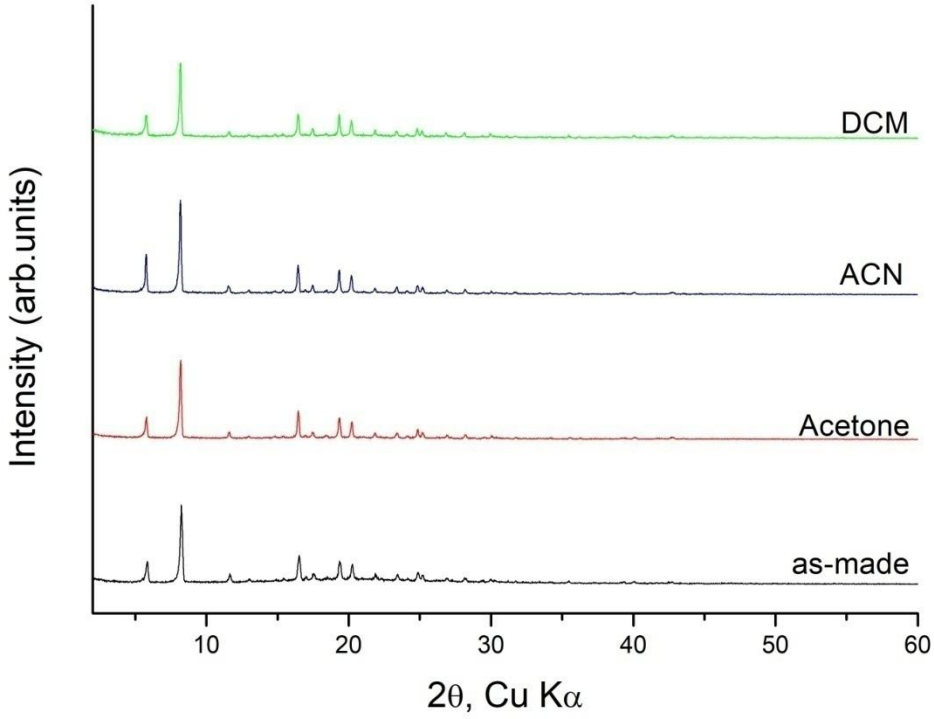
Συνοψίζοντας ο συνδυασμός των προαναφερθέντων (μονοατομικής δομικής μονάδας και τετραδρικού υποκαταστάτη) έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής, με δύο είδη ρομβικών καναλιών διαμέτρου περίπου 9,5Å και 11Å.



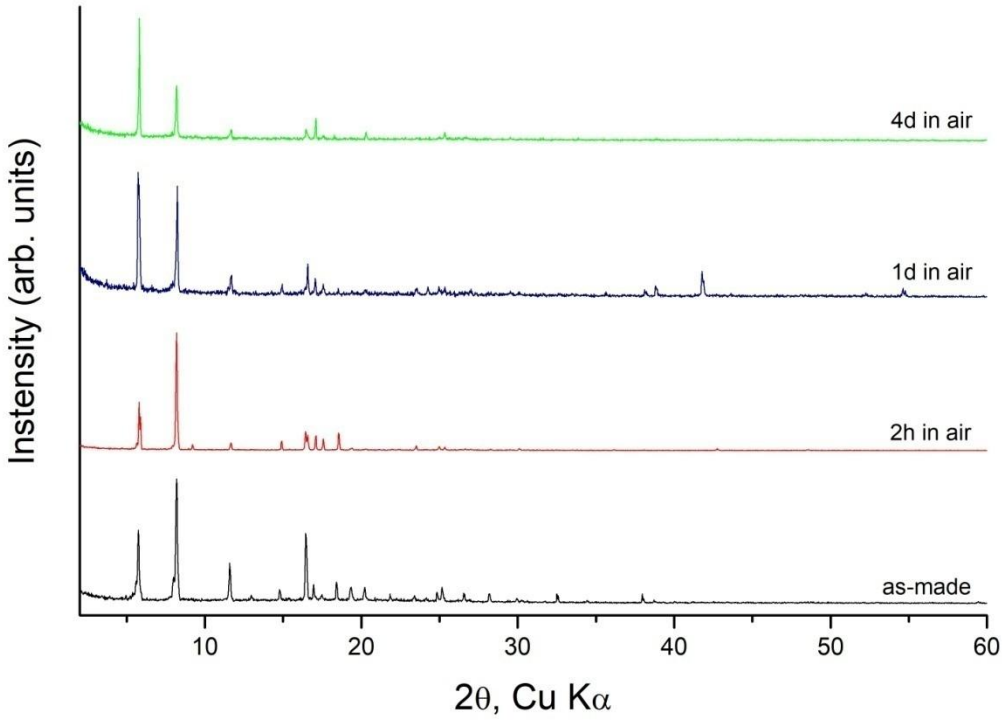
Εικόνα 35: Ο συνδυασμός μονοατομικής δομικής μονάδας και τετραδρικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής.

Μελέτη Ιδιοτήτων Ca-MTBC

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Ca-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες καθώς και στο αέρα όπου είναι σταθερό τουλάχιστον για4 ημέρες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με μέτρηση περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης.



Εικόνα 36: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ca-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

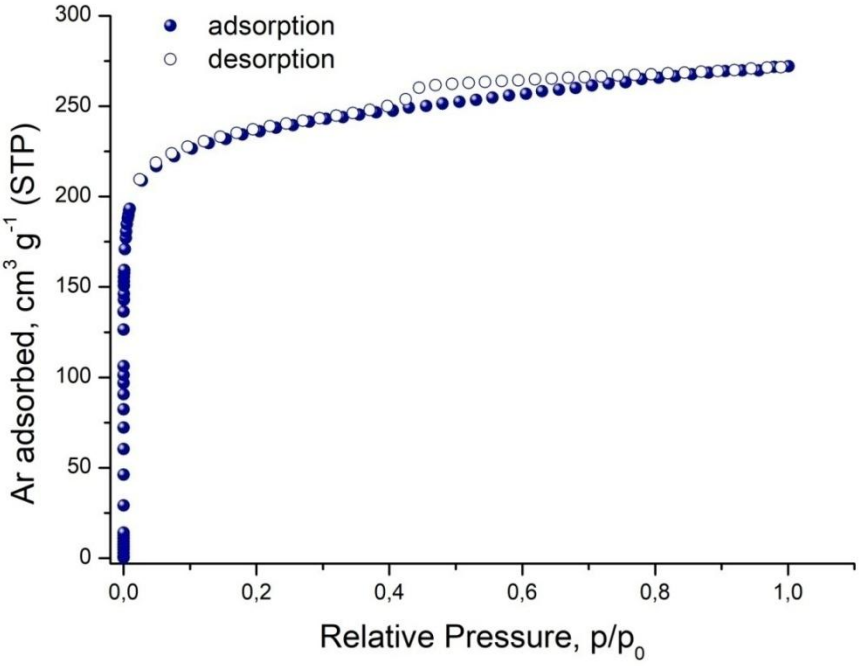


Εικόνα 37: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ca-MTBC σε χρόνους έκθεσης στον αέρα μέχρι τέσσερις μέρες.

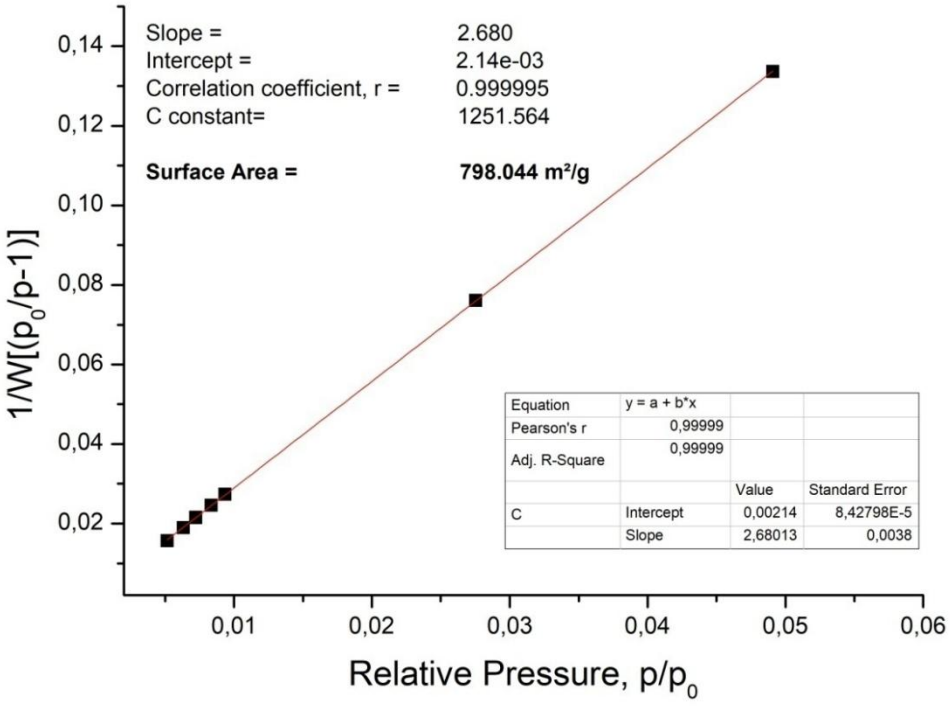
Στην συνέχεια, με στόχο την ενεργοποίηση του Ca-MTBC έγινε ανταλλαγή του μητρικού διαλύτη DMF με ακετόνη μέσω συνέχων εκπλύσεων για 5 ημέρες και στην συνέχεια απομάκρυνση αυτού υπό κενό στους 120°C για 20 ώρες.

Για τον χαρακτηρισμό του πορώδους που γίνεται παρακάτω γίνονται υπολογισμοί οι οποίοι βασίζονται σε εξισώσεις του Παραρτήματος ΙΙ.

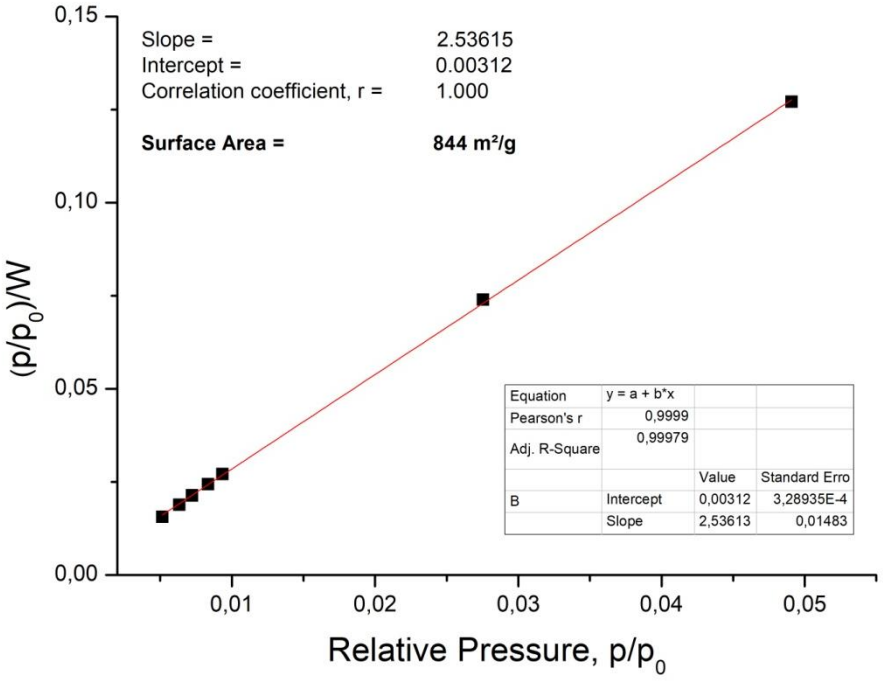
Ο χαρακτηρισμός του πορώδους έγινε με την καταγραφή ισοθέρμου αερίου Ar στους 87K. Το υλικό είναι μικροπορώδες, εμφανίζοντας χαρακτηριστική ισόθερμο προσρόφησης τύπου Ι. Στην εκρόφηση παρατηρείται μια μικρή υστέρηση, η εμφάνιση της οποίας είναι υπό διερεύνηση. Ο όγκος των πόρων είναι 0.35ml g^{-1} σε σχετική πίεση p/p_0 0.99, μικρότερος από τον υπολογισμένο από την κρυσταλλική δομή όγκο των πόρων, 0.53ml g^{-1}. Η ειδική επιφάνεια BET και Langmuir είναι 798 m^2g^{-1} και 844m^2g^{-1}αντίστοιχα. Τέλος, μελέτη της κατανομής των πόρων γίνεται μέσω NLDFT υπολογισμού όπου βρέθηκε ένας πόρος διαμέτρου 5.5Å. Σύμφωνα με την δομή αναμένεται ένα είδος πόρου με διάμετρο μεγαλύτερη από την πειραματική (10Å).



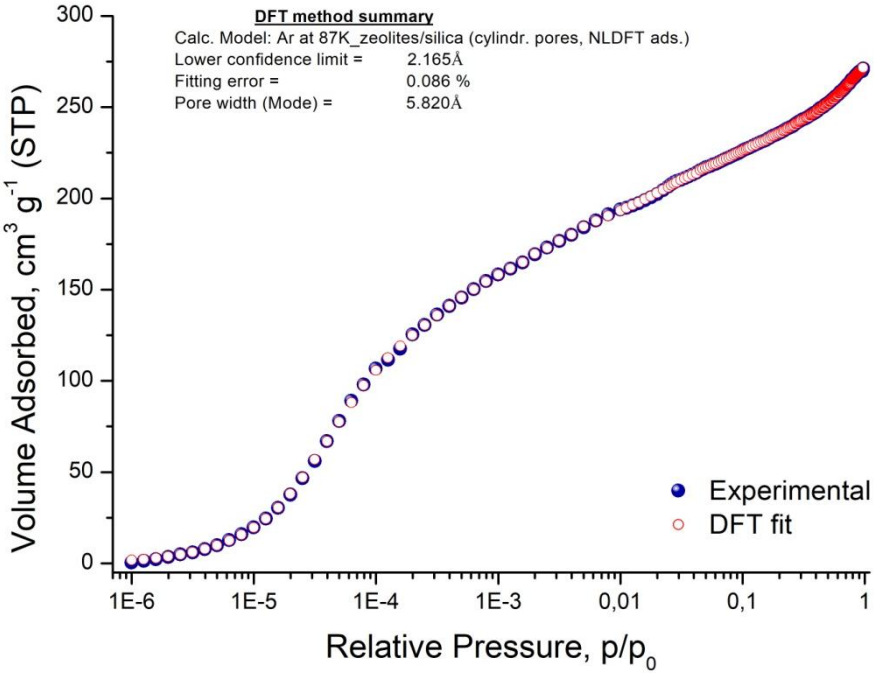
Εικόνα 38: Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του Ca-MTBC.



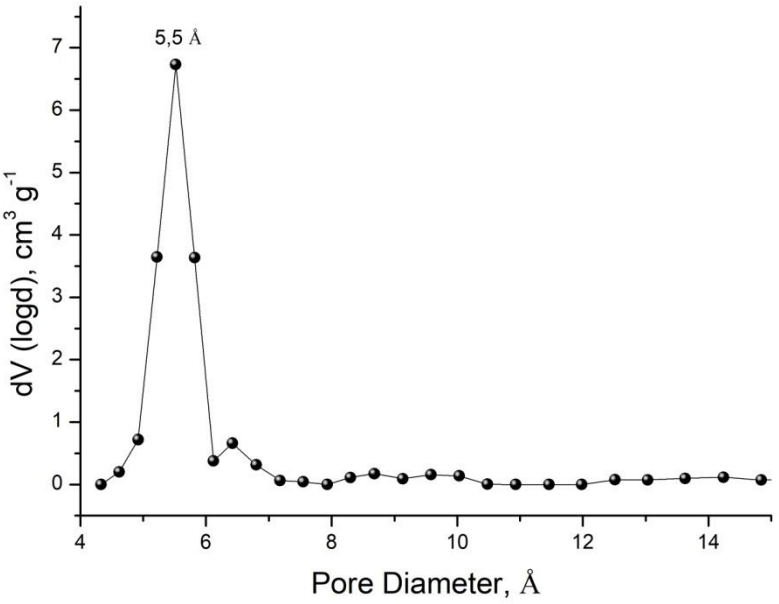
Εικόνα 39: BET διάγραμμα του Ca-MTBC το οποίο προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης Αrστους 87K.



Εικόνα 40: Langmuir διάγραμμα του Ca-MTBC το οποίο προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K.



Εικόνα 41: Ισόθερμος προσρόφησης Ar του Ca-MTBC στους 87K σε σύγκριση με την ισόθερμο που προκύπτει από την προσαρμογή NLDFT.

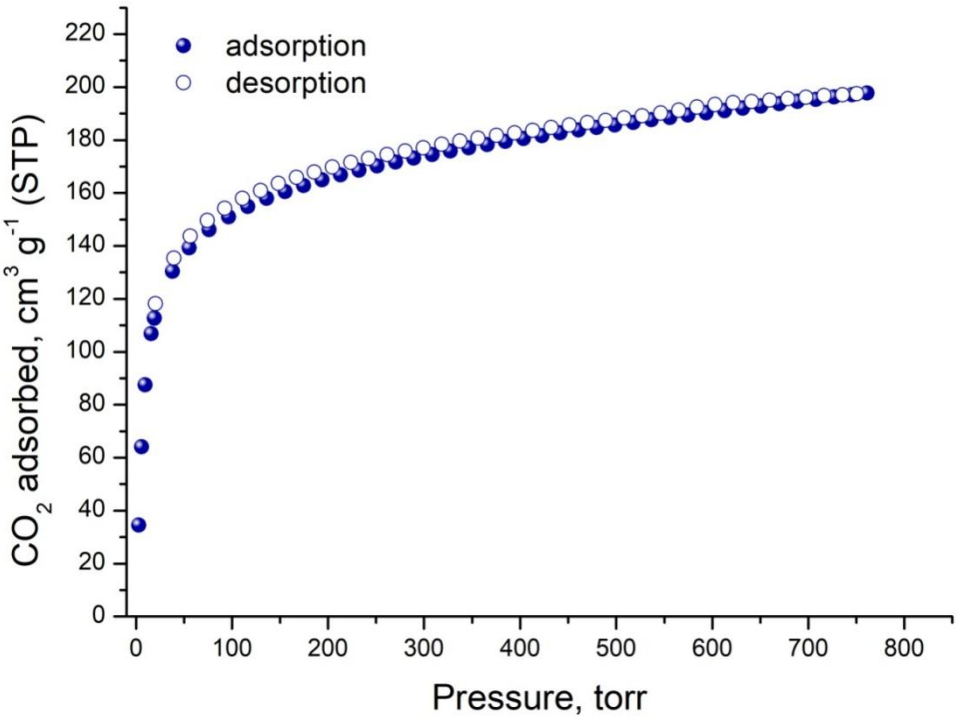


Εικόνα 42: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από την ανάλυση NLDFT.

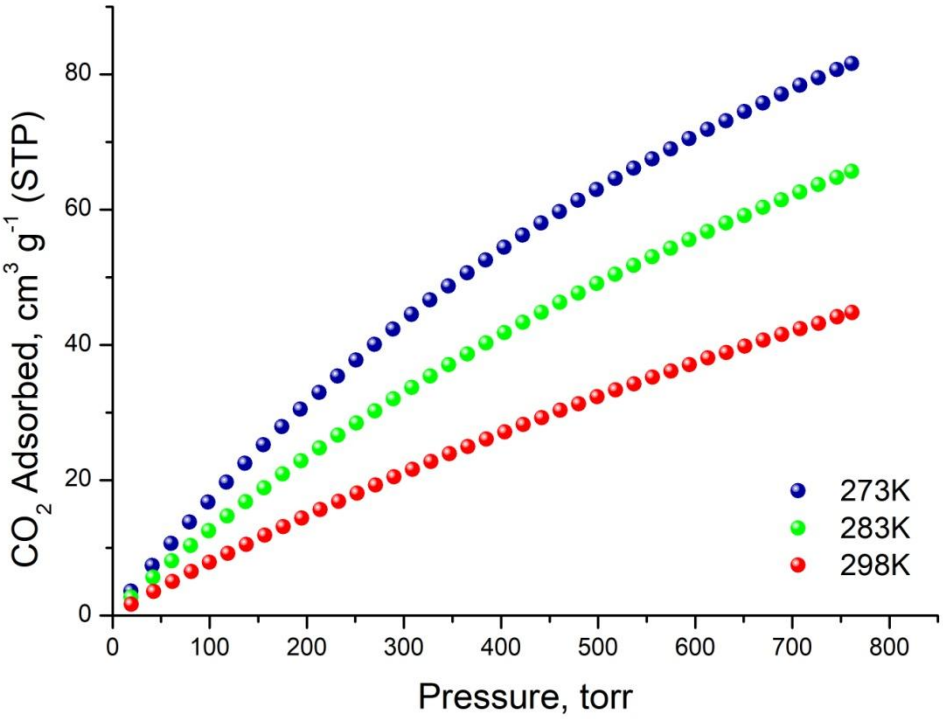
Στην συνέχεια, έγινε μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων άλλων αερίων. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις προσρόφησης αερίων CO_2 και CH_4 στους 273K, 283K και 298K. Μέτρηση προσρόφησης CO_2 πραγματοποιήθηκε επιπλέον στους 195K έως 1atm. Επιπλέον μέτρηση προσρόφησης CH_4 πραγματοποιήθηκε στους 112K, την θερμοκρασία υγροποίησης του CH_4. Από την μέτρηση CO_2στους 195K γίνεται υπολογισμός του όγκου των πόρων όπου βρίσκεται 0.42ml g^{-1}, σε σχετική πίεση 0.98, ενώ αντίστοιχα από την προσρόφησης CH_4 στους 112K ο όγκος των πόρων υπολογίζεται 0.37ml g^{-1}σε μερική πίεση 0.99.Η αξιοσημείωτη διαφορά το όγκου των πόρων από την μέτρηση CO_2 (0.42ml g^{-1})σε σχέση με αυτή του Ar και CH_4(0.35ml g^{-1}και 0.37ml g^{-1}αντίστοιχα) πιθανώς οφείλεται στην καλύτερη πρόσβαση του CO_2 στο υλικό λόγω της μικρότερης κινητικής του διαμέτρου (3.3Å) έναντι του Arκαι CH_4 (3.4Å και 3.8Å αντίστοιχα) καθώς και η ύπαρξη τετραπολικής ροπής.

Από τις ισόθερμες προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 44) γίνεται υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη (Q_{st}^0), όπου και βρίσκεται ίση με 22kJ mol^{-1}(Εικόνα 45, 46).

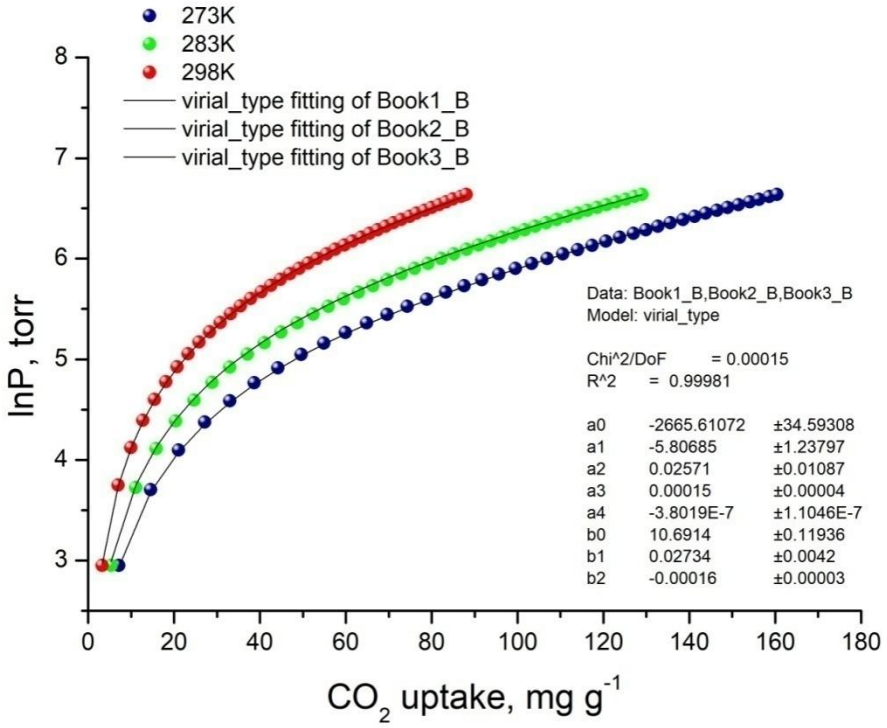
Οι υπολογισμοί της ενθαλπίας προσρόφησης συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας υπολογίζεται με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης virial και με την χρήση της εξίσωσης Clausius-Clapeyron, ενώ η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη υπολογίζεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης virial (Παράρτημα ΙΙ)



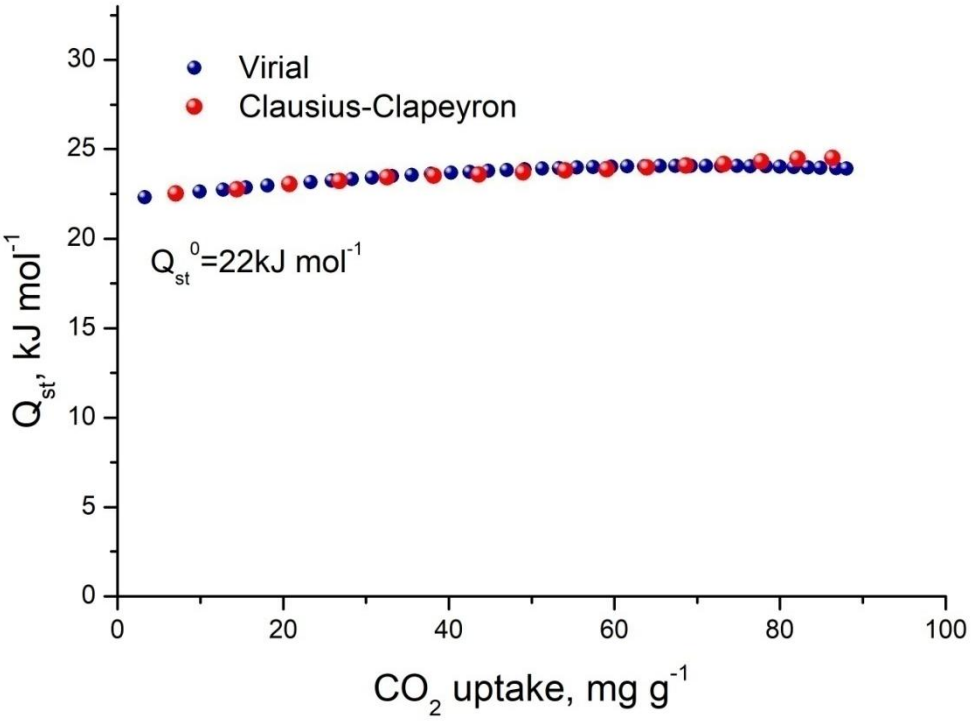
Εικόνα 43: Ισόθερμος προσρόφησης CO_2 στους 195K.



Εικόνα 44: Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K.

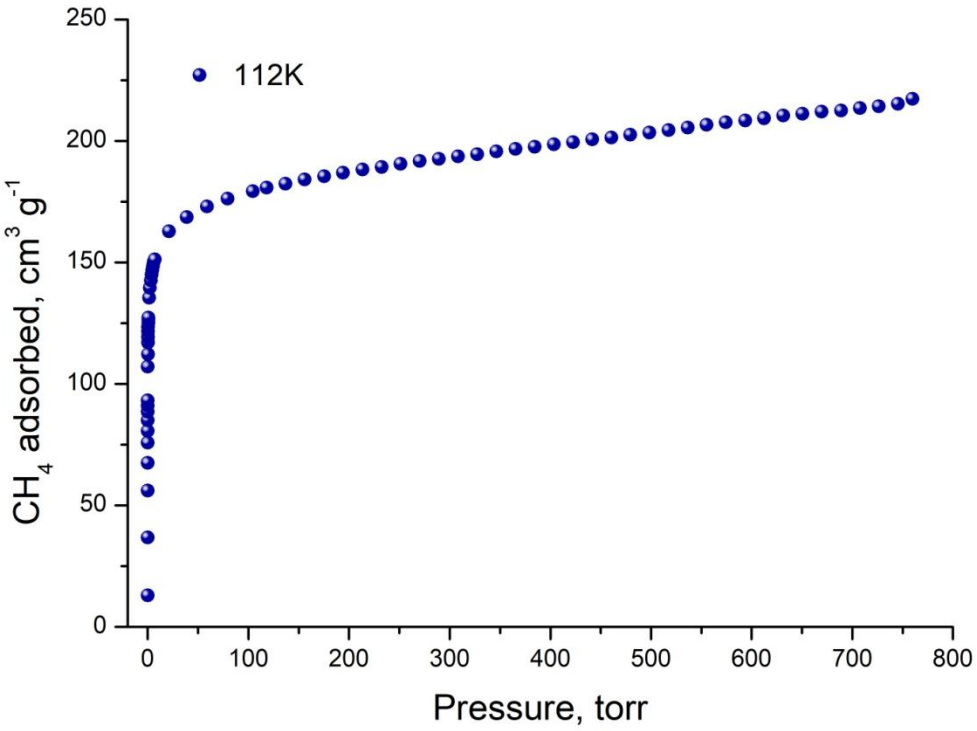


Εικόνα 45: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CO_2 για τις τρεις θερμοκρασίες.

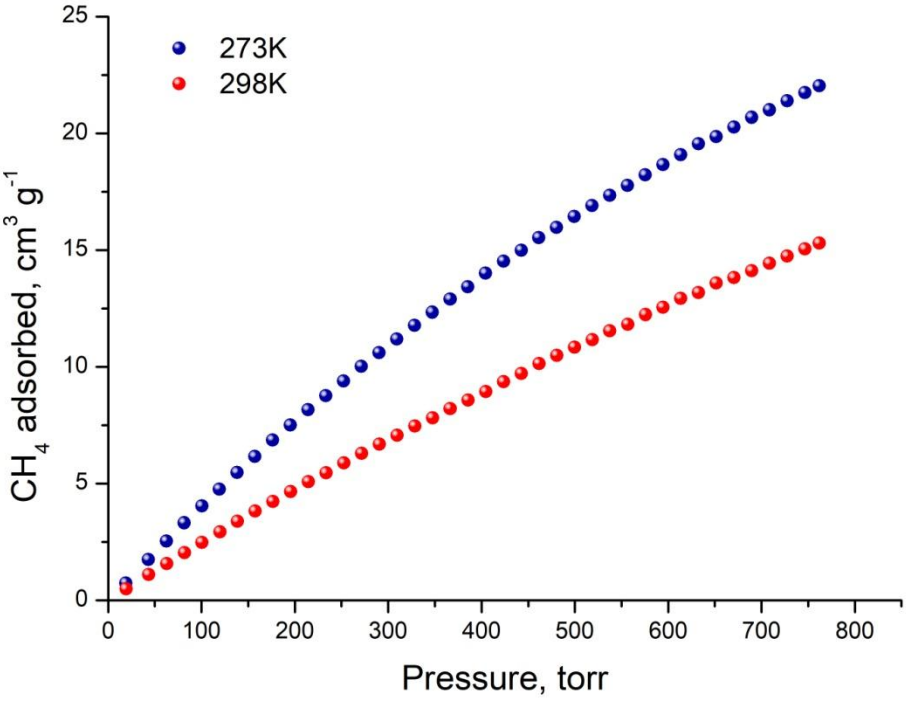


Εικόνα 46: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Ca-MTBC.

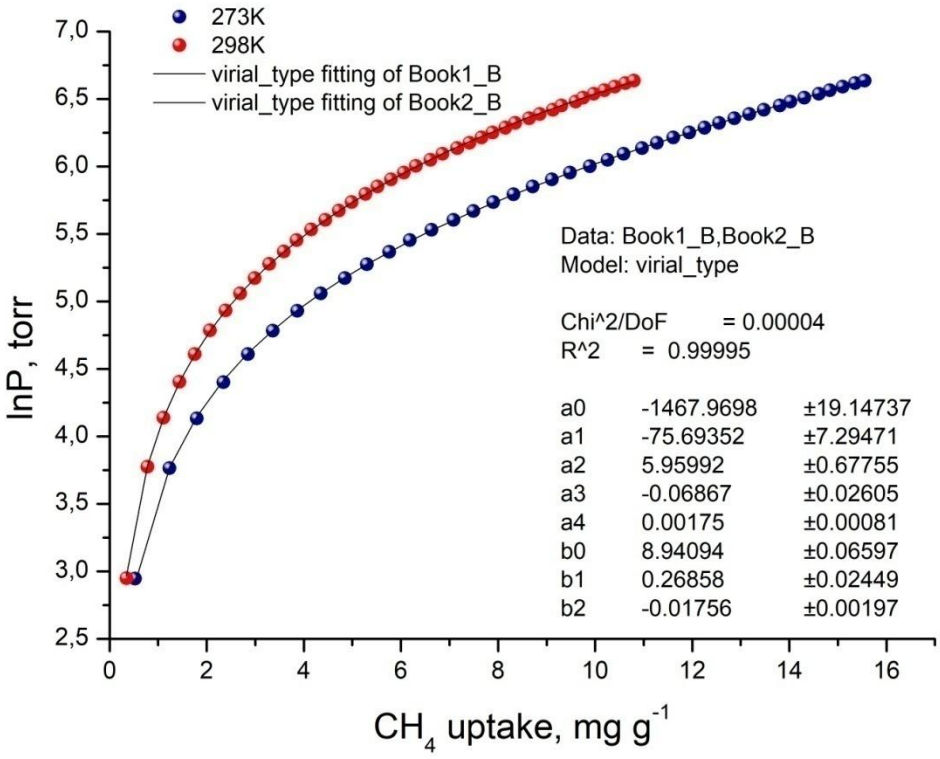
Επιπλέον, μέσω των ισόθερμων προσρόφησης CH_4 στους 273Kκαι 298K (Εικόνα 48) γίνεται κατά αντιστοιχία υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας καθώς και σε μηδενική κάλυψη (Q_{st}^0), όπου βρίσκεται ίση με 12kJmol^{-1} (Εικόνα 49, 50).



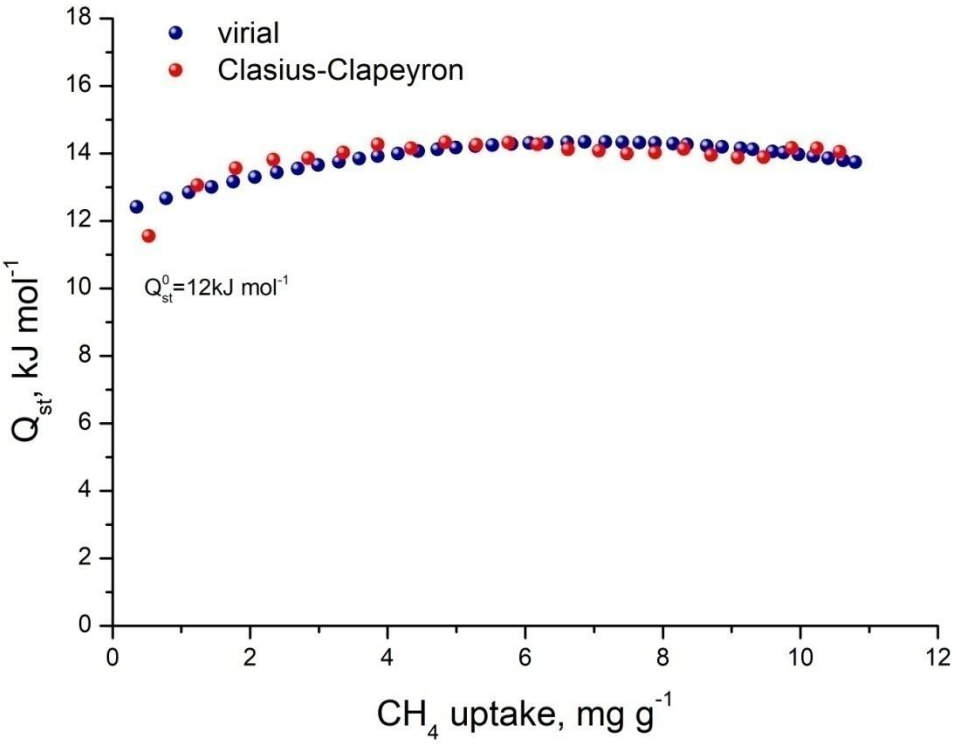
Εικόνα 47: Ισόθερμος προσρόφησης CH_4 στους 112K.



Εικόνα48: Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στους 273K και 298K.



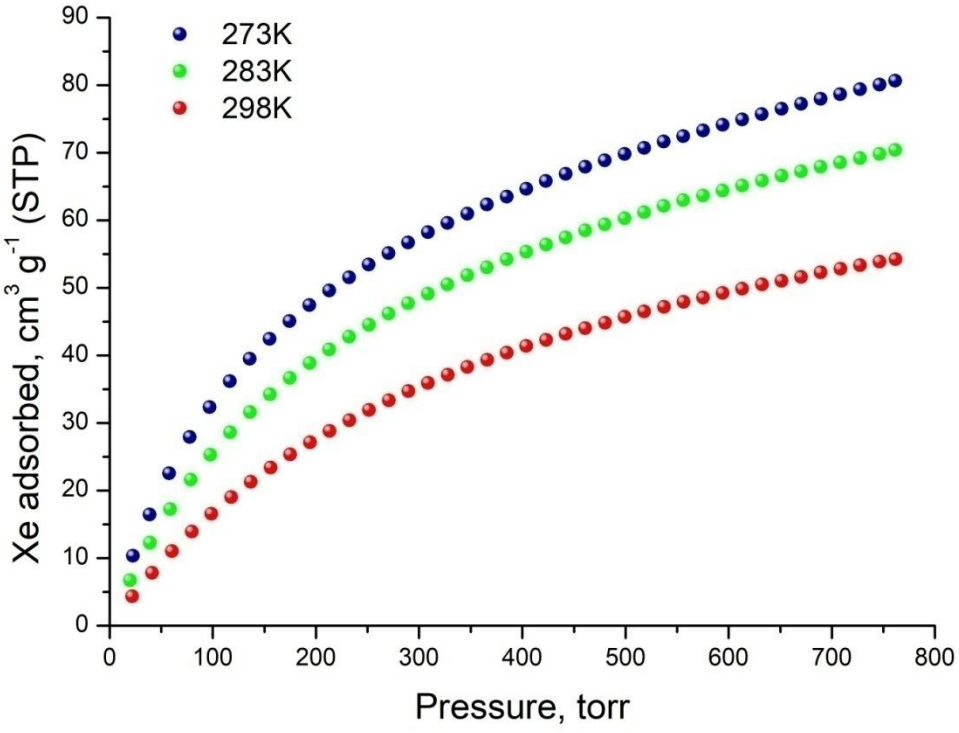
Εικόνα 49: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CH_4 για τις δύο θερμοκρασίες.



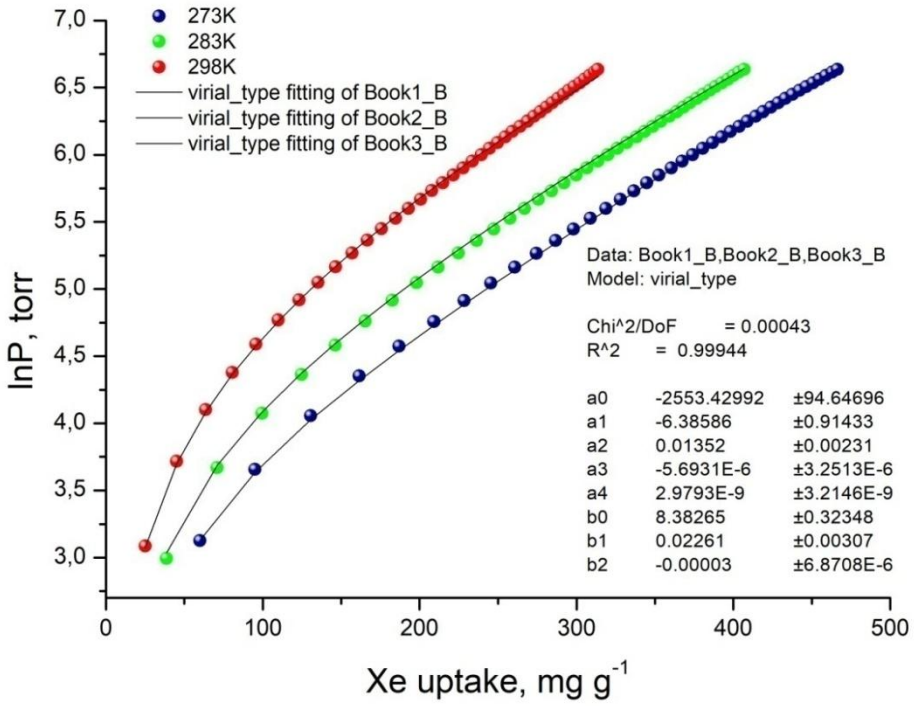
Εικόνα50: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Ca-MTBC.

Μετρήσεις προσρόφησης ευγενών αερίων (Xe/Kr) στις θερμοκρασίες 273K, 283K και 298K παρουσιάζονται στην συνέχεια όπου αντίστοιχα υπολογίζεται η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

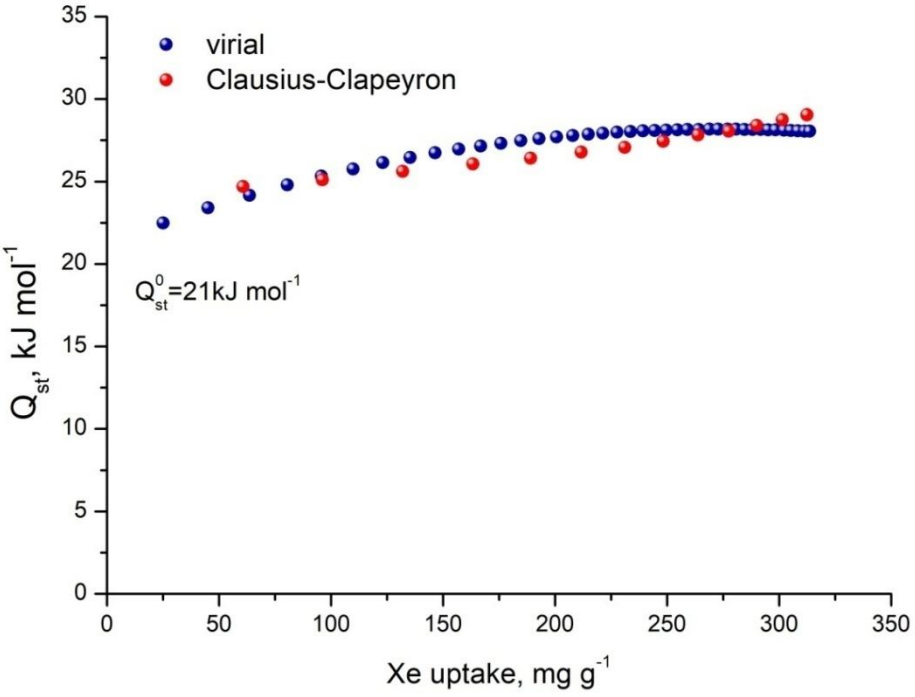
Συγκεκριμένα, παρακάτω παρουσιάζονται οι προσροφήσεις Xe στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 51). Μέσω αυτών υπολογίζεται η ενθαλπία προσρόφησης σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας αλλά και σε μηδενική κάλυψη όπου υπολογίζεται 21kJ mol^{-1} (Εικόνα 52, 53).



Εικόνα 51: Ισόθερμοι προσρόφησης Xe στους 273K, 283K και 298K.

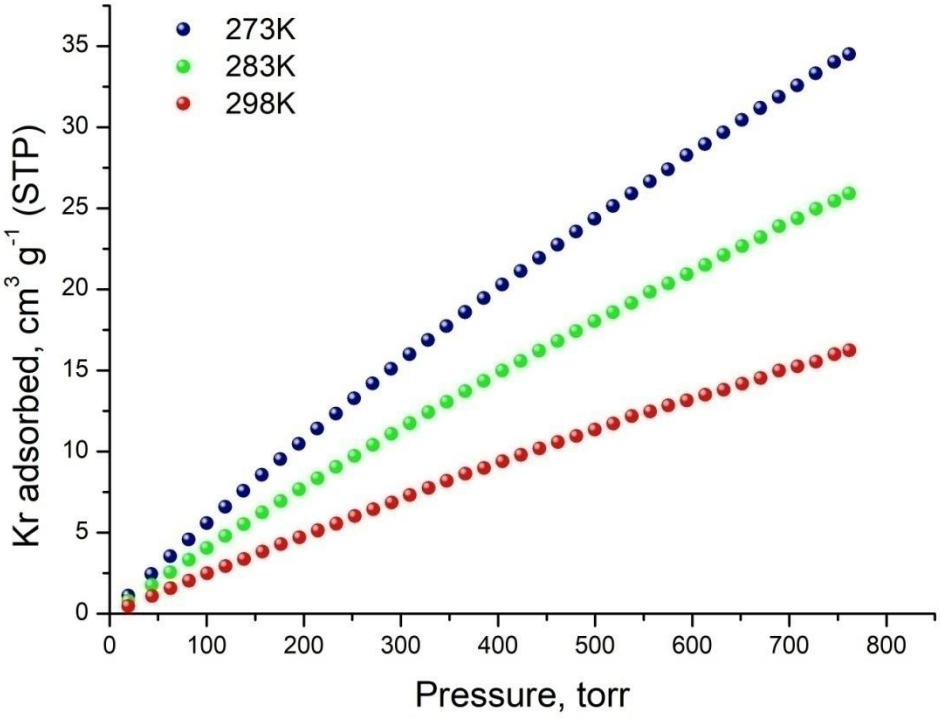


Εικόνα 52: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων Xe για τις τρεις θερμοκρσίες.

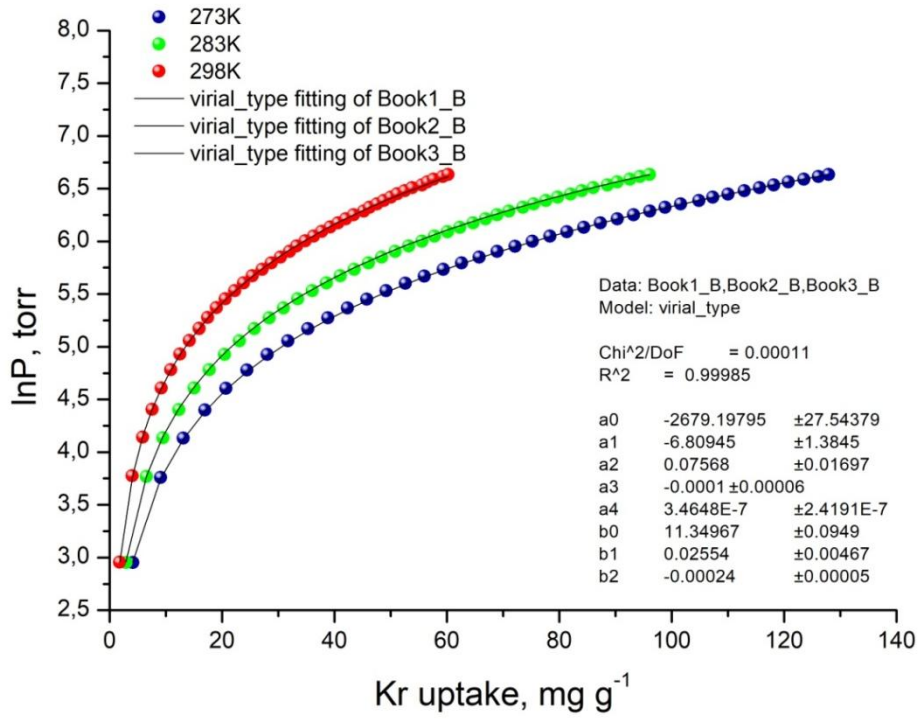


Εικόνα 53: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του Xe συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Ca-MTBC.

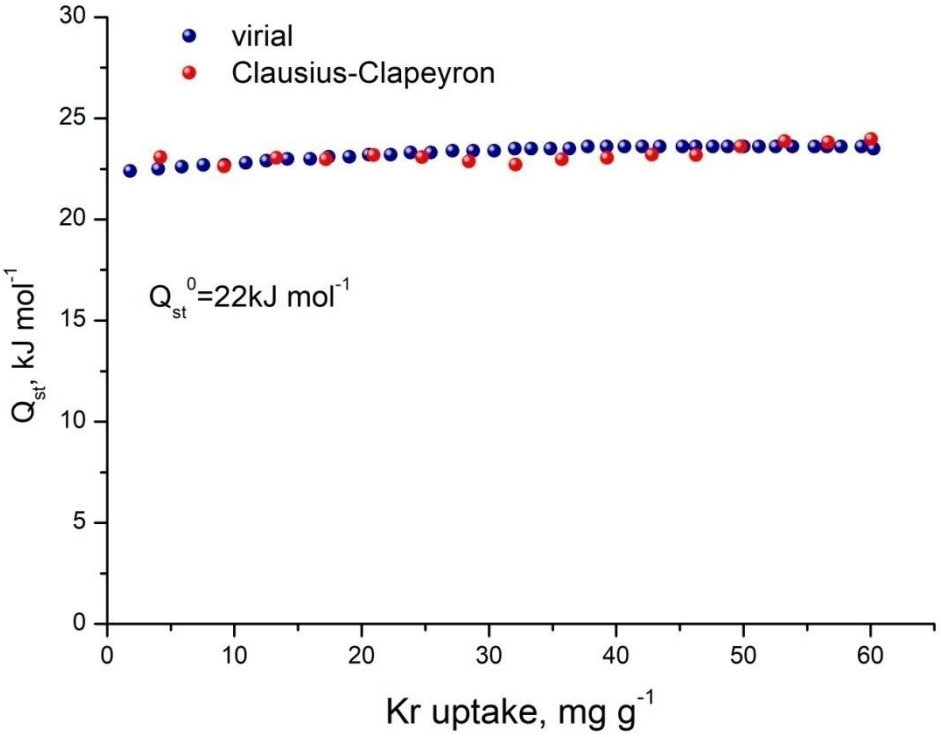
Παρακάτω παρουσιάζονται οι προσροφήσεις Kr στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 54). Η ενθαλπία προσρόφησης μηδενικής κάλυψης είναι 22kJmol^{-1}(Εικόνα 55, 56).



Εικόνα 54: Ισόθερμοι προσρόφησης Kr στους 273K, 283K και 298K.



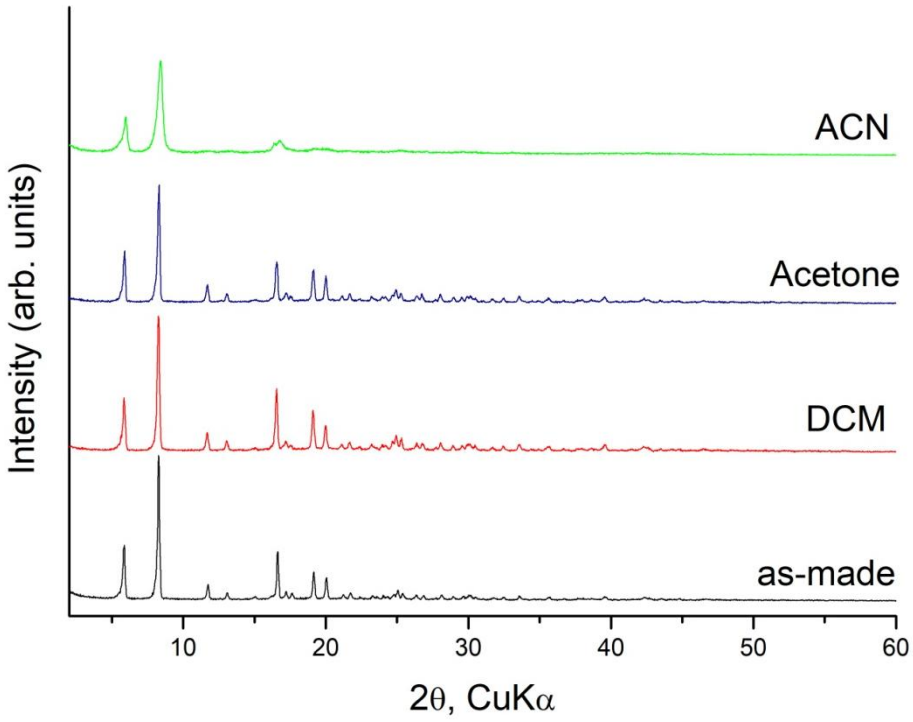
Εικόνα 55: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων Kr για τις τρεις θερμοκρασίες.



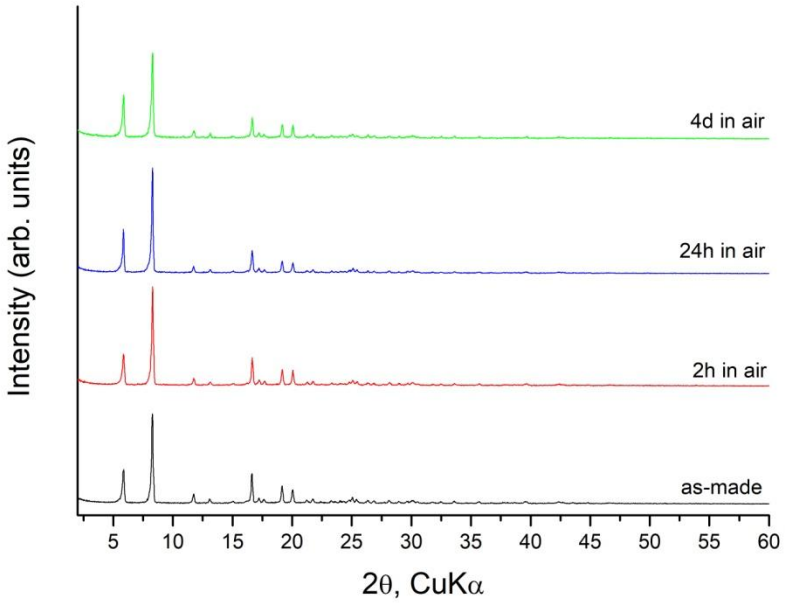
Εικόνα 56: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του Kr συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Ca-MTBC.

Μελέτη Ιδιοτήτων Sr-MTBC

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Sr-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες καθώς και στο αέρα όπου είναι σταθερό για 4 ημέρες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με μέτρηση περίθλαση ακτίνων-Χ σε δείγμα σκόνης.



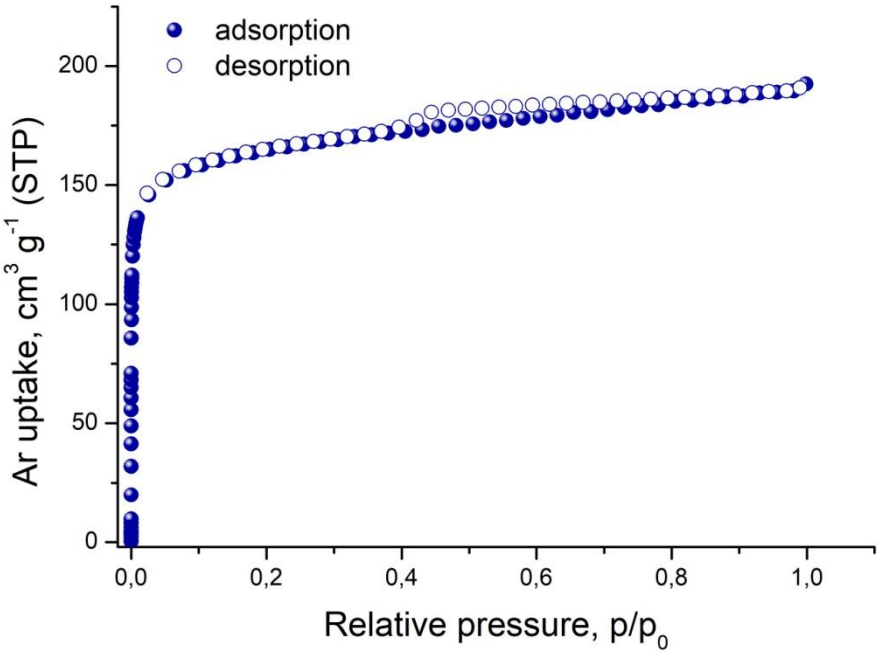
Εικόνα 57: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Sr-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.



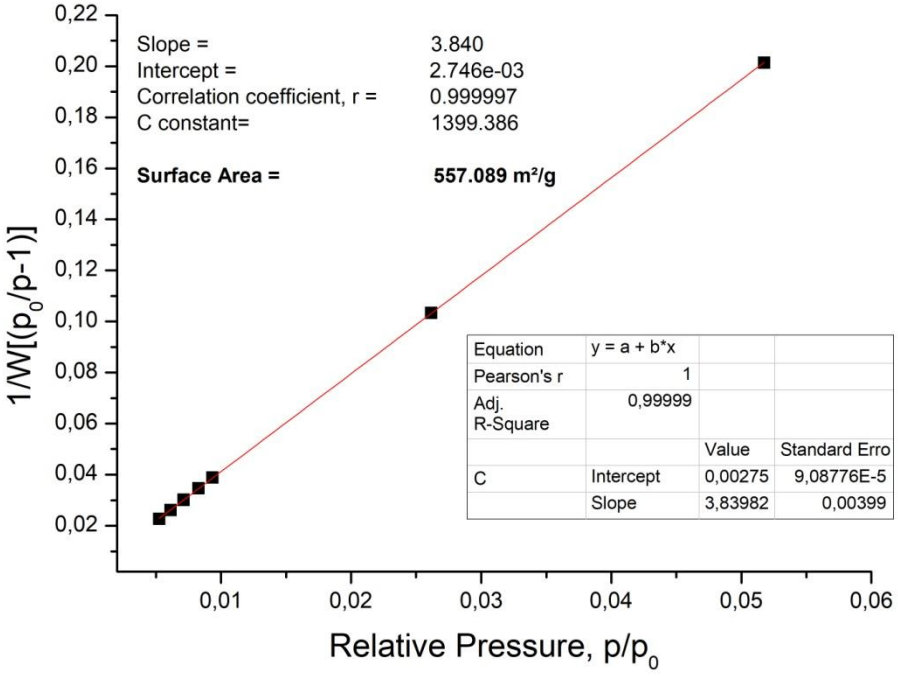
Εικόνα 58: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών χ σε δείγμα σκόνης του Sr-MTBC σε χρόνους έκθεσης στον αέρα μέχρι τέσσερις μέρες.

Στην συνέχεια, με στόχο την ενεργοποίηση του Sr-MTBC έγινε ανταλλαγή του μητρικού διαλύτη DMF με ακετόνη μέσω συνέχων εκπλύσεων για 5 ημέρες. Με τον ίδιο τρόπο έγινε αλλαγή της ακετόνης με διχλωρομεθάνιο σε 2 ημέρες και στην συνέχεια απομάκρυνση αυτού υπο κενό στους 80°C για 20 ώρες.

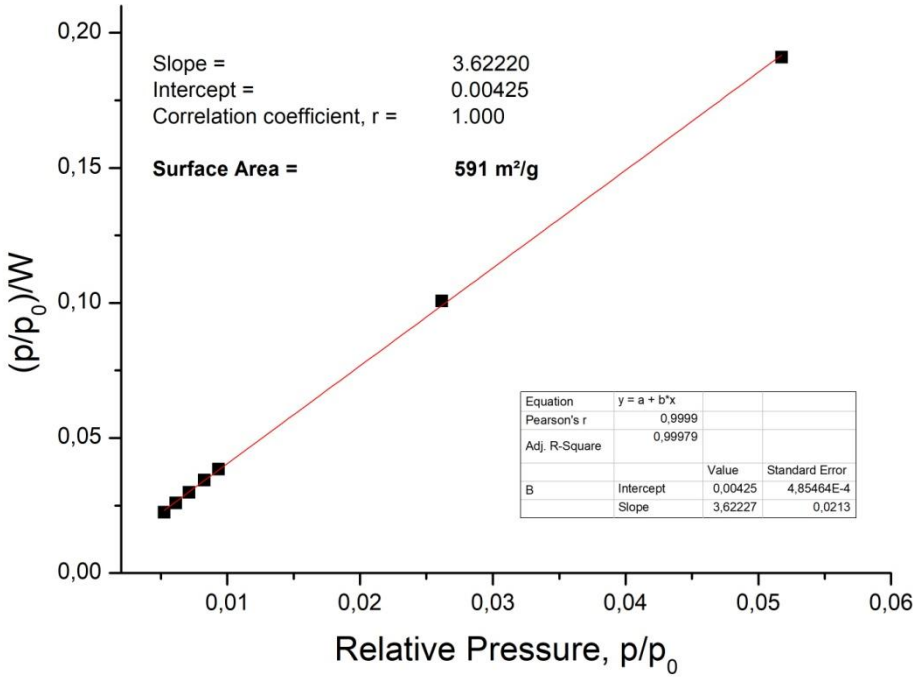
Χαρακτηρισμός του πορώδους έγινε με την καταγραφή ισοθέρμου αερίου Ar στους 87K. Το υλικό είναι μικροπορώδες, εμφανίζοντας χαρακτηριστική ισόθερμο προσρόφησης τύπου I. Στην εκρόφηση παρατηρείται μια μικρή υστέρηση, η εμφάνιση της οποίας είναι υπό διερεύνηση. Ο όγκος των πόρων είναι 0.25ml g^{-1} σε σχετική πίεση 0.99, μικρότερος από τον υπολογισμένο από την κρυσταλλική δομή όγκο των πόρων, 0.48ml g^{-1}.Η ειδική επιφάνεια BET και Langmuireίναι 557 m^2g^{-1}και 591m^2g^{-1} αντίστοιχα. Τέλος, μελέτη της κατανομής των πόρων γίνεται μέσω NLDFT υπολογισμού όπου βρέθηκε ένας πόρος διαμέτρου 5.5Å.Σύμφωνα με την δομή αναμένεται ένα είδος πόρου με διάμετρο ελάχιστα μεγαλύτερη από την πειραματική (10 Å).



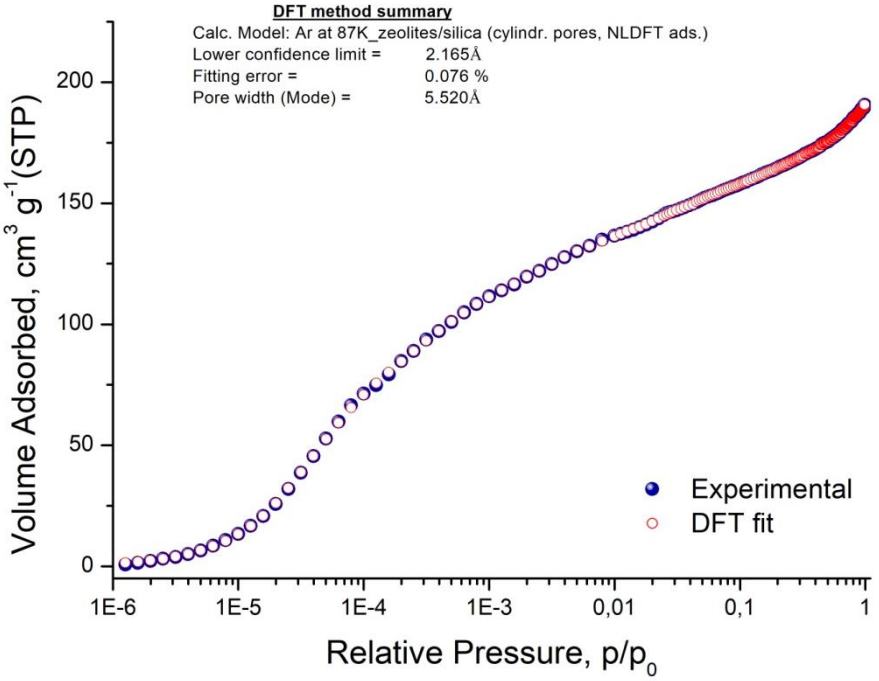
Εικόνα 59: Ισόθερμος προσρόφησης Ar στους 87K του Sr-MTBC.



Εικόνα 60: BET διάγραμμα του Sr-MTBC το οποίο προέκυψε από τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K.

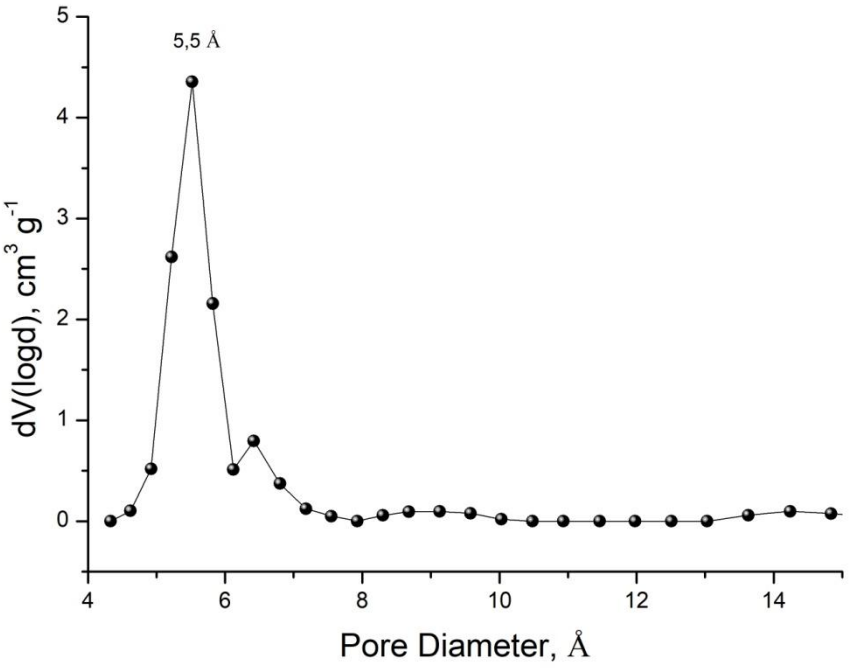


Εικόνα 61: Langmuir διάγραμμα του Sr-MTBC το οποίο προέκυψε απο τα δεδομένα προσρόφησης Ar στους 87K.



Εικόνα 62: Ισόθερμος προσρόφησης Ar του Sr-MTBC στους 87K σε σύγκριση με την ισόθερμο που προκύπτει από την προσαρμογή NLDFT.

Εικ45όνα 63: Κατανομή μεγέθους πόρων, υπολογισμένη από την ανάλυση NLDFT.



Σύγκριση θεωρητικών και πειραματικών τιμών χαρακτηριστικών πορώδους Ca-MTBC και Sr-MTBC.

Καθώς τα δύο υλικά είναι ισοδομικά, τα χαρακτηριστικά του πορώδους τους συμπίπτουν όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5: Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών πορώδους των Ca-MTBCκαι Sr-MTBC.

	Ca-MTBC		Sr-MTBC	
	Experimental value	Theoretical value	Experimental value	Theoretical value
Pore Volume, ml g^{-1}	0.35	0.53	0.25	0.48
Pore Diameter, Å	5.5	10	5.5	10

Καθώς το Ca είναι άτομο με μικρότερο ατομικό βάρος, η θεωρητική τιμή του όγκου των πόρων ανά γραμμάριο υλικού του Ca-MTBC θα είναι μεγαλύτερη από αυτή του αναλόγου του Sr. Οι πειραματικές τιμές είναι μικρότερες από τις θεωρητικές με εκείνη του Ca-MTBC ομοίως να είναι μεγαλύτερη από του Sr-MTBC.

Πίνακας 6: Συγκριτικός πίνακας τιμών ειδικής επιφάνειας για τα Ca-MTBCκαι Sr-MTBC.

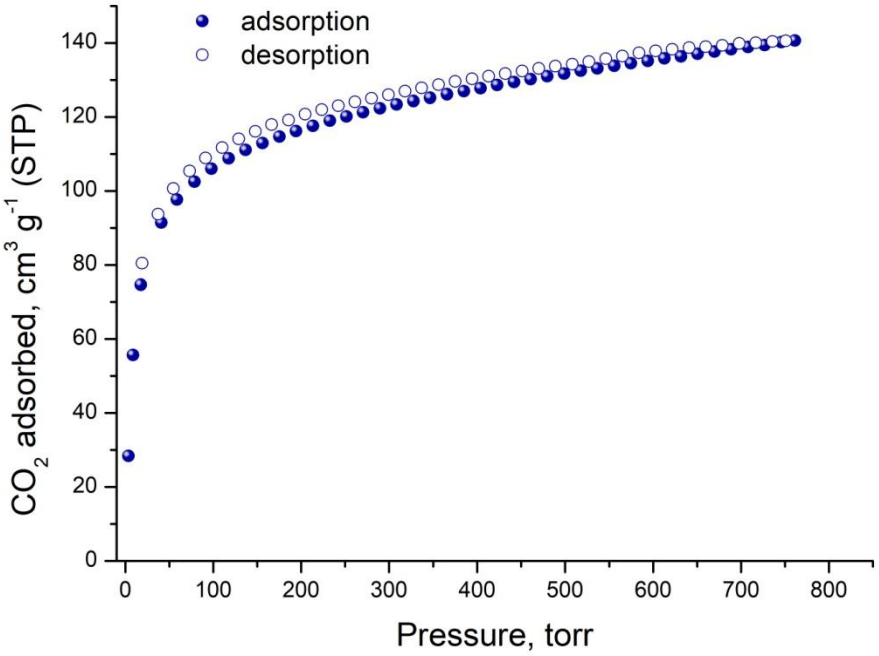
	Ca-MTBC	Sr-MTBC
BET Surface Area, m^2 g^{-1}	798	557
Langmuir Surface Area, m^2 g^{-1}	844	591

Η διαφορά μεταξύ BETκαι Langmuir ειδικής επιφάνειας οφείλεται στην διαφορά στην κάθε θεωρία. Μέσω της θεωρίας BET υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια από τα μόρια που χρειάζονται για την κάλυψη του μονοστρώματος λαμβάνοντας όμως υπ'οψιν ότι στην πραγματικότητα υπάρχει και πολυστρωματική κάλυψη. Αντίθετα, η θεωρία Langmuir έχει ως παραδοχή ότι κατά την προσρόφηση λαμβάνει χώρα μόνο μονοστρωματική κάλυψη, εξ ου και η μεγαλύτερη επιφάνεια.

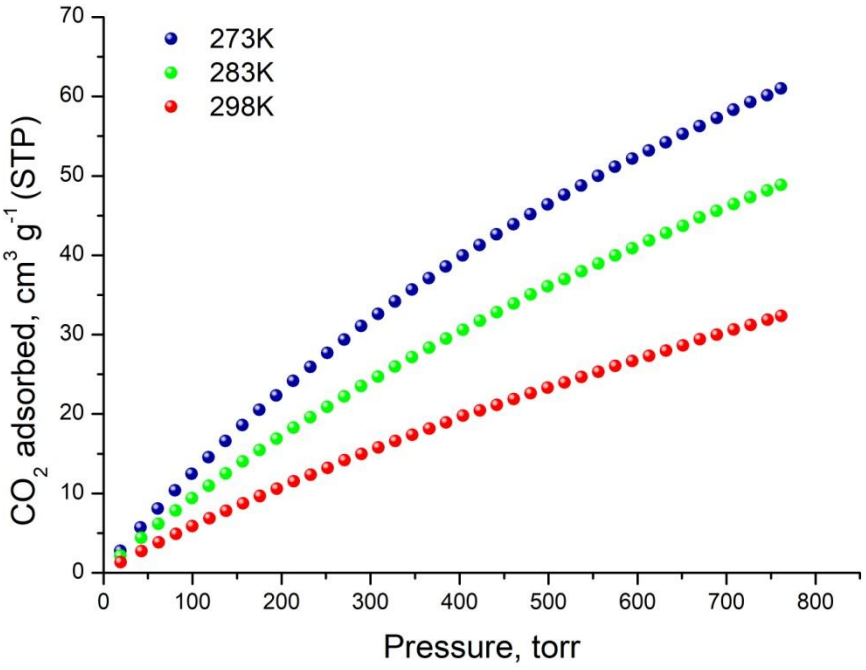
Η διαφορά στην ειδική επιφάνεια μεταξύ των δύο υλικών ακολουθεί την ίδια διαφορά με το όγκο των πόρων με αυτή του Ca-MTBC να είναι μεγαλύτερη.

Στην συνέχεια, έγινε μελέτη των προσροφητικών ιδιοτήτων άλλων αερίων. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις προσρόφησης αερίων CO_2 και CH_4 στους 273K, 283K και 298K. Μέτρηση προσρόφησης CO_2 πραγματοποιήθηκε επιπλέον σους 195K έως πίεση 1atm. Με βάση την ισόθερμο αυτή ο όγκος των πόρων είναι 0.29ml g^{-1}, τιμή που έρχεται σε συμφωνία με αυτή που υπολογίζεται από την ισόθερμο Ar στους 87K (0.25ml g^{-1}).

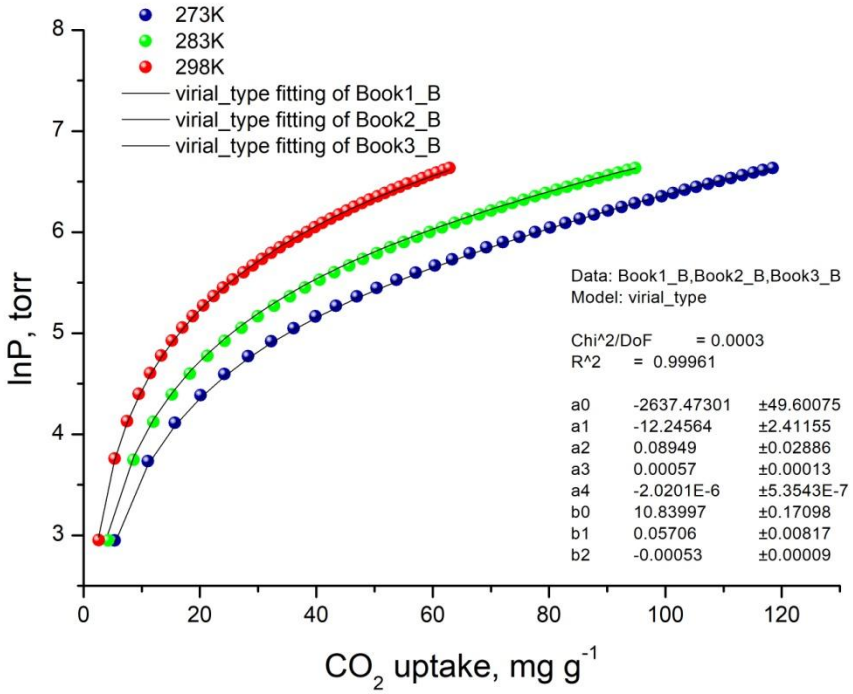
Μέσω των ισόθερμων προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 65) γίνεται υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας καθώς και σε μηδενική κάλυψη (Q_{st}^0), όπου και βρίσκεται ίση με 22kJ mol^{-1} (Εικόνα 66, 67).



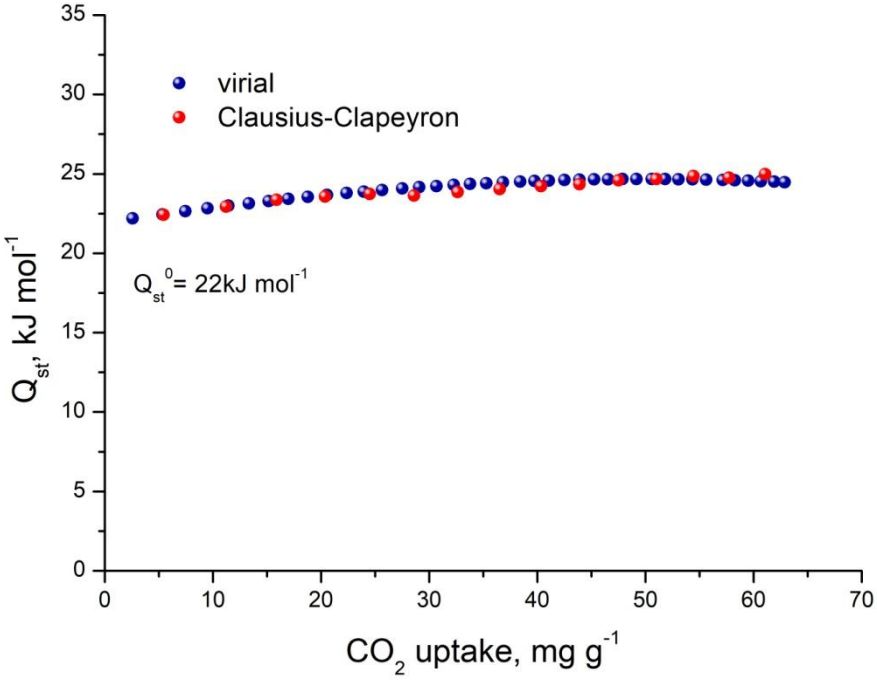
Εικόνα 64: Ισόθερμος προσρόφησης CO_2 στους 195K.



Εικόνα 65: Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K.



Εικόνα 66: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CO_2 για τις τρεις θερμοκρασίες.



Εικόνα 67: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Sr-MTBC.

Σύγκριση μετρήσεων προσρόφησης και υπολογισμών με το ισοδομικό Ca-MTBC.

Καθώς οι ίδιες μετρήσεις προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν και για το Ca-MTBC είναι εφικτή η σύγκριση τόσο της προσροφημένης ποσότητας CO_2 για τις τρεις θερμοκρασίες (273K, 283K, 298K) όσο και της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

Πίνακας 7: Συγκριτικός πίνακας προσροφημένης ποσότητας CO_2 σε πίεση 1bar και τρεις θερμοκρασίες.

CO_2 adsorbed at 1 bar	Ca-MTBC		Sr-MTBC	
	Gravimetric uptake, $cm^3\ g^{-1}$	Volumetric uptake, $cm^3 cm^{-3}$	Gravimetric uptake, $cm^3\ g^{-1}$	Volumetric uptake, $cm^3\ cm^{-3}$
273K	81.6	73.1	61.0	60.0
283K	65.6	58.8	48.8	48.0
298K	44.8	40.2	32.4	31.8

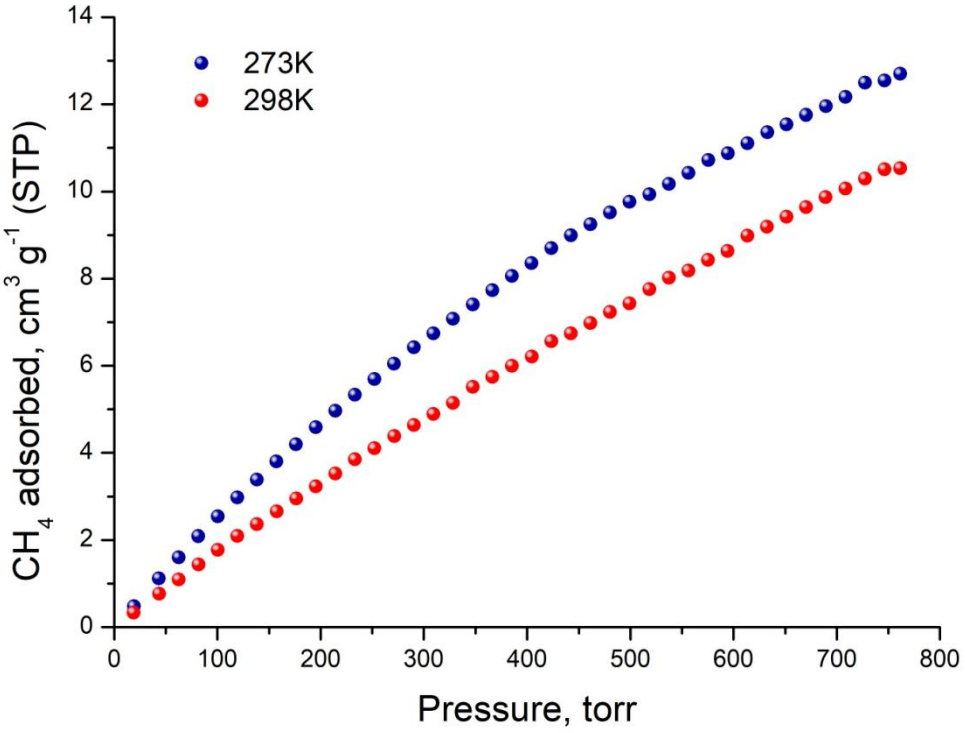
Πίνακας 8: Συγκριτικός πίνακας ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

	Ca-MTBC	Sr-MTBC
Q_{st}^0, kJ mol^{-1}	22	22

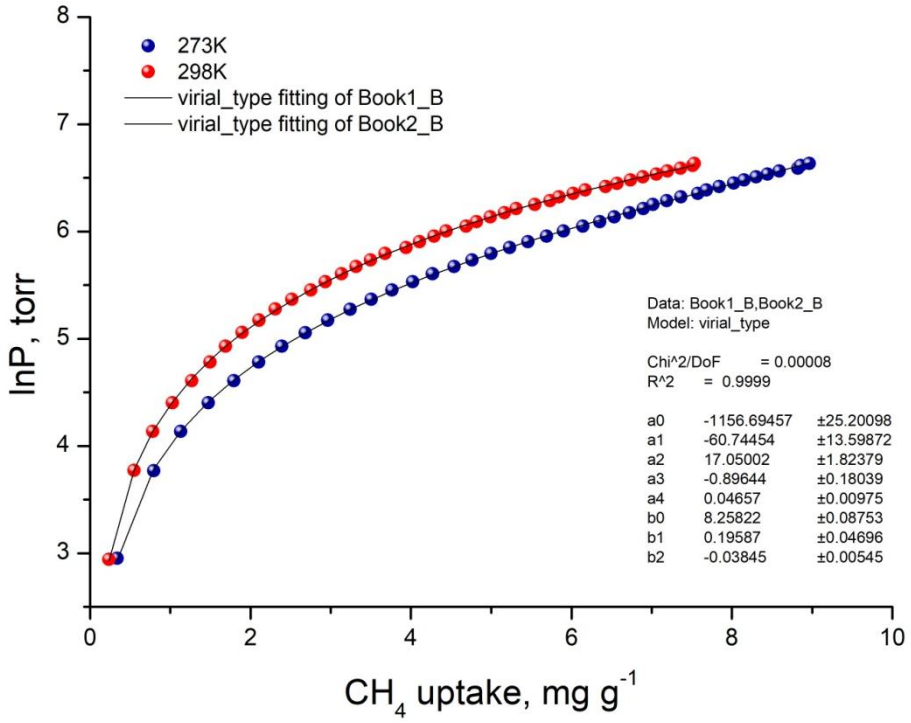
Παρατηρείται ότι η γραμμομοριακή χωρητικότητα του Ca-MTBCδιαφέρει από εκείνη του Sr-MTBC. Λόγω διαφοράς στην ατομική μάζα μεταξύ Ca και Sr η πυκνότητα των δύο υλικών είναι διαφορετική, και συνεπώς η χωρητικότητες ανά μάζα δεν είναι συγκρίσιμες τιμές για τα δύο αυτά υλικά . Μετατρέποντας την γραμμομοριακή χωρητικότητα σε ογκομετρική μπορεί να γίνει ορθά η σύγκριση. Η διαφορά που παρατηρείται είναι ελάχιστη και οφείλεται στην διαφορά στην ειδική επιφάνεια του Ca-MTBCέναντι του Sr-MTBC ($798 m^2\ g^{-1}$ και $547 m^2\ g^{-1}$ αντίστοιχα).

Επιπλέον, οι τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη είναι όμοιες, καθώς η αλληλεπίδραση του πλέγματος με το CO_2 είναι ίδιας φύσης και ισχύος.

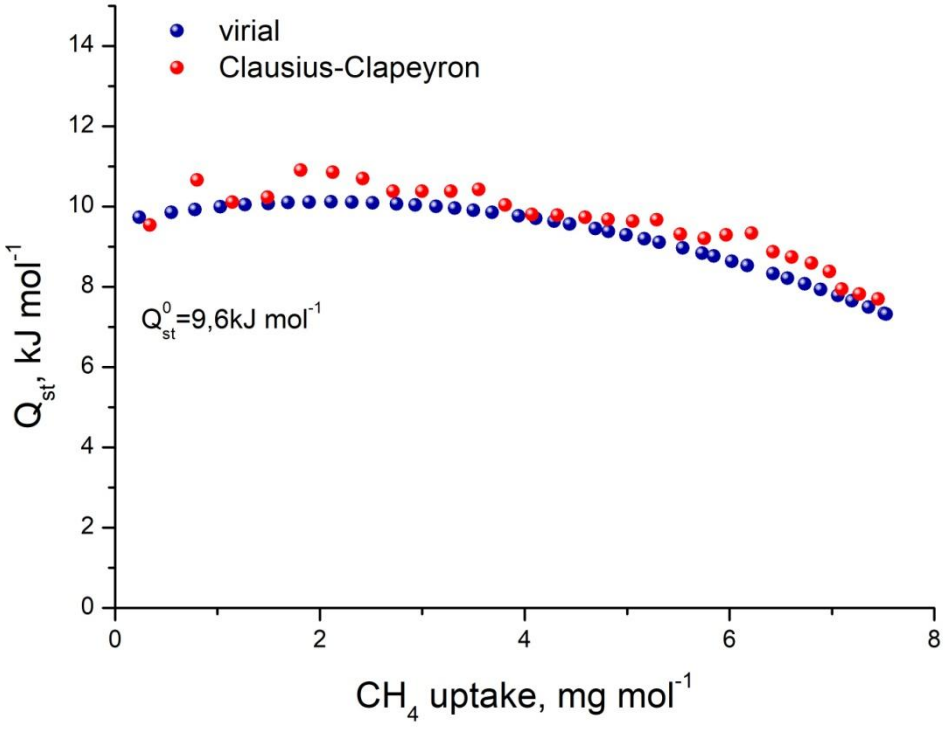
Επιπλέον, μέσω των ισόθερμων προσρόφησης CH_4 στους 273K και 298K (Εικόνα 68) γίνεται υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη (Q_{st}^0), όπου βρίσκεται ίση με 9.6kJ mol^{-1} (Εικόνα 69, 70).



Εικόνα 68: Ισόθερμοι προσρόφησης CH_4 στους 273K και 298K.



Εικόνα 69: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CH_4 για τις δύο θερμοκρασίες.



Εικόνα 70: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CH_4 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Sr-MTBC.

Σύγκριση μετρήσεων προσρόφησης και υπολογισμών με το ισοδομικό Ca-MTBC.

Καθώς οι ίδιες μετρήσεις προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν και για το Ca-MTBC είναι εφικτή η σύγκριση τόσο της προσροφημένης ποσότητας CH_4 για τις δύο θερμοκρασίες (273K, 298K) όσο και της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

Πίνακας 9: Συγκριτικός πίνακας προσροφημένης ποσότητας CH_4 σε πίεση 1bar και δύο θερμοκρασίες.

CH_4 adsorbed at 1 bar	Ca-MTBC		Sr-MTBC	
	Gravimetric uptake, $cm^3\ g^{-1}$	Volumetric uptake, cm^3cm^{-3}	Gravimetric uptake, $cm^3\ g^{-1}$	Volumetric uptake, cm^3cm^{-3}
273K	22.0	19.7	12.7	12.5
298K	15.3	13.7	10.5	10.3

Πίνακας 10: Συγκριτικός πίνακας ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

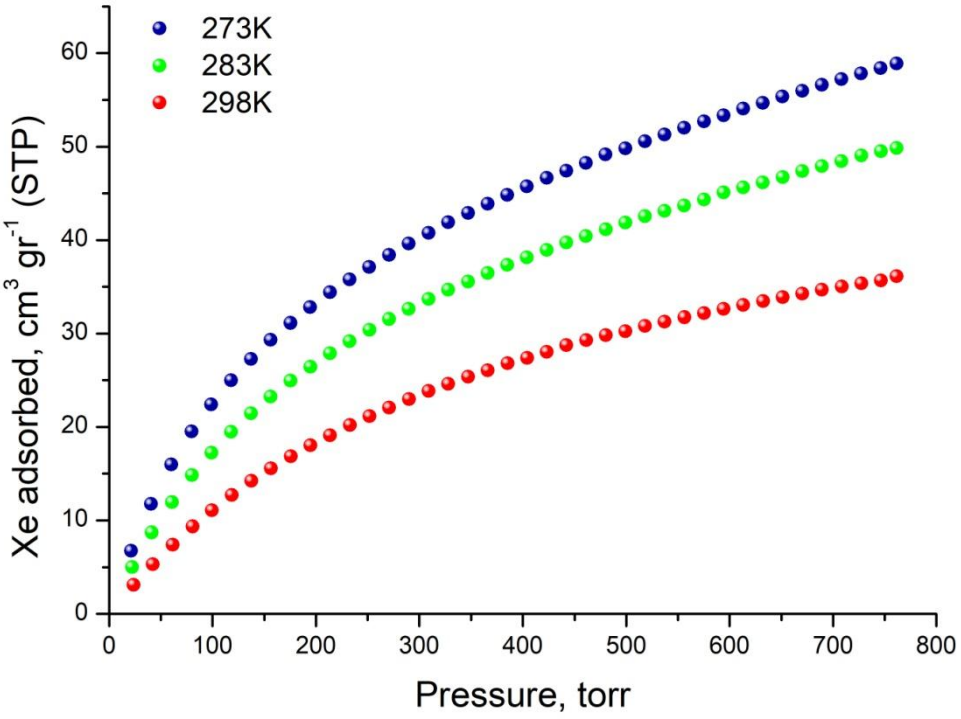
	Ca-MTBC	Sr-MTBC
Q_{st}^0, kJ mol^{-1}	12	9.6

Ομοίως, γίνεται μετατροπή από την γραμμομοριακή χωρητικότητα στην ογκομετρική έτσι ώστε να είναι δυνατή η ορθή σύγκριση. Παρατηρείται και εδώ μια μικρή διαφορά στην προσροφημένη ποσότητα CH_4 η οποία οφείλεται στην διαφορά της ειδικής επιφάνειας μεταξύ Ca-MTBC και Sr-MTBC ($798m^2\ g^{-1}$ και $547m^2\ g^{-1}$ αντίστοιχα).

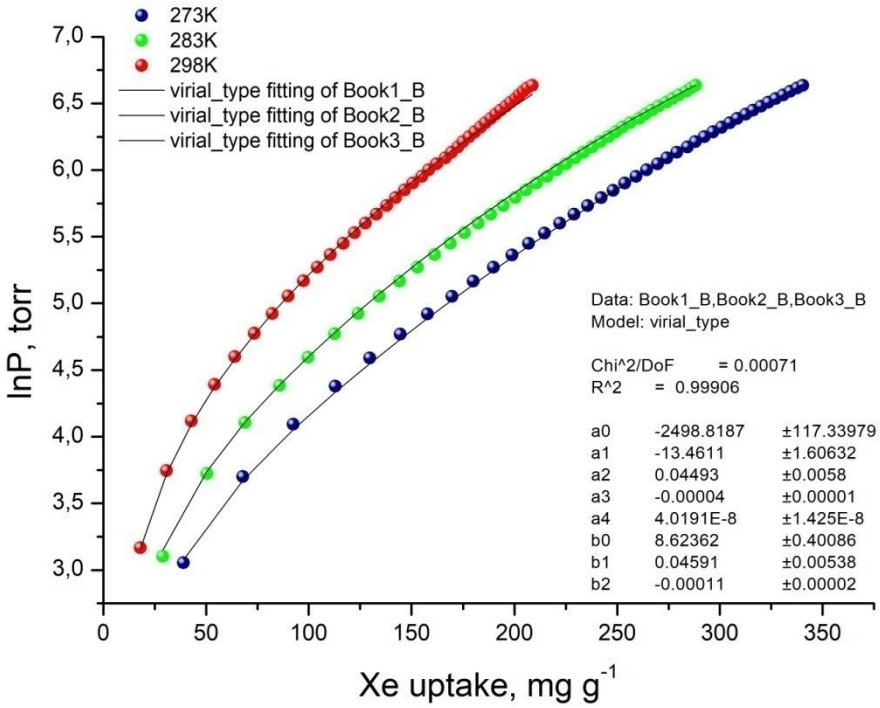
Επιπλέον, η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη του Ca-MTBC σε σύγκριση με αυτή του Sr-MTBC παρουσιάζει μια μικρή απόκλιση. Καθώς ο υπολογισμός έχει γίνει με βάση μετρήσεις προσρόφησης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, υπάρχει αυξημένη αβεβαιότητα τιμής από ότι αν ο υπολογισμός είχε γίνει με βάση τρεις ή και παραπάνω μετρήσεις προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Μετρήσεις προσρόφησης ευγενών αερίων (Xe/Kr) στις θερμοκρασίες 273K, 283K και 298K παρουσιάζονται στην συνέχεια όπου αντίστοιχα υπολογίζεται η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

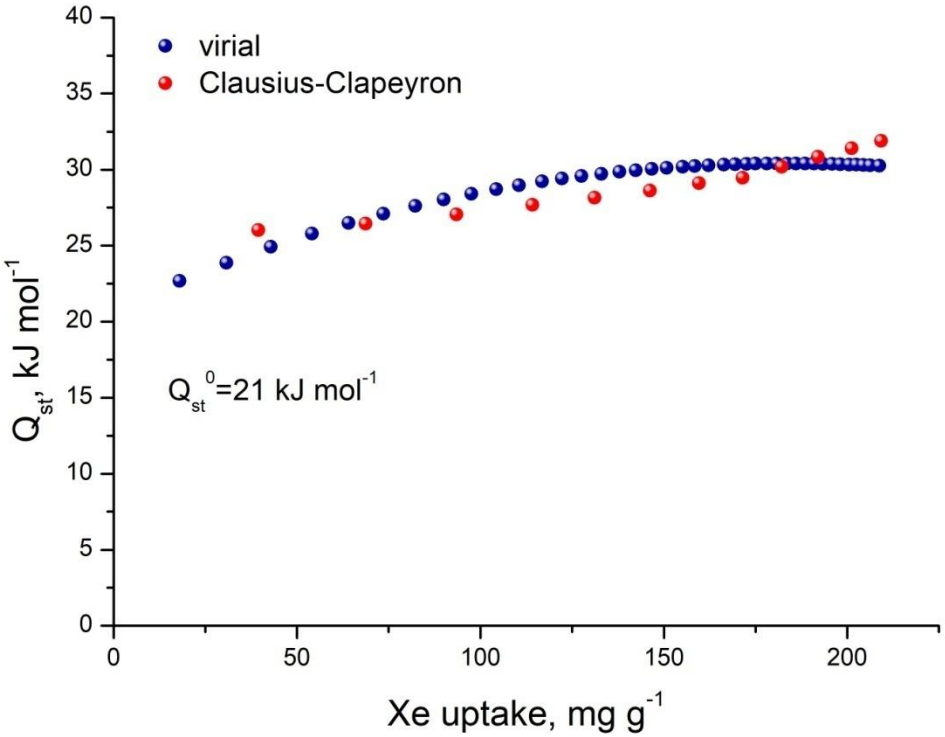
Συγκεκριμένα, παρακάτω παρουσιάζονται οι προσροφήσεις Xe στους 273K, 283K και 298K (Εικόνα 71). Η ενθαλπία προσρόφησης μηδενικής κάλυψης είναι 21kJ mol^{-1}(Εικόνα 72, 73).



Εικόνα 71: Ισόθερμοι προσρόφησης Xe στους 273K, 283K και 298K.



Εικόνα 72: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων Xe για τις τρεις θερμοκρασίες.



Εικόνα 73: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του Xe συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Sr-MTBC.

Σύγκριση μετρήσεων προσρόφησης και υπολογισμών με το ισοδομικό Ca-MTBC.

Καθώς οι ίδιες μετρήσεις προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν και για το Ca-MTBC είναι εφικτή η σύγκριση τόσο της προσροφημένης ποσότητας Xe για τις τρεις θερμοκρασίες (273K, 283K, 298K) όσο και της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

Πίνακας 11: Συγκριτικός πίνακας προσροφημένης ποσότητας Xe σε πίεση 1bar και τρεις θερμοκρασίες.

Xe adsorbed at 1 bar	Ca-MTBC		Sr-MTBC	
	Gravimetric uptake, ml g^{-1}	Volumetric uptake, ml ml^{-1}	Gravimetric uptake, ml g^{-1}	Volumetric uptake, ml ml^{-1}
273K	80.6	72.2	58.9	57.9
283K	70.4	63.1	49.8	48.9
298K	54.2	48.6	36.1	35.5

Πίνακας 12: Συγκριτικός πίνακας ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη.

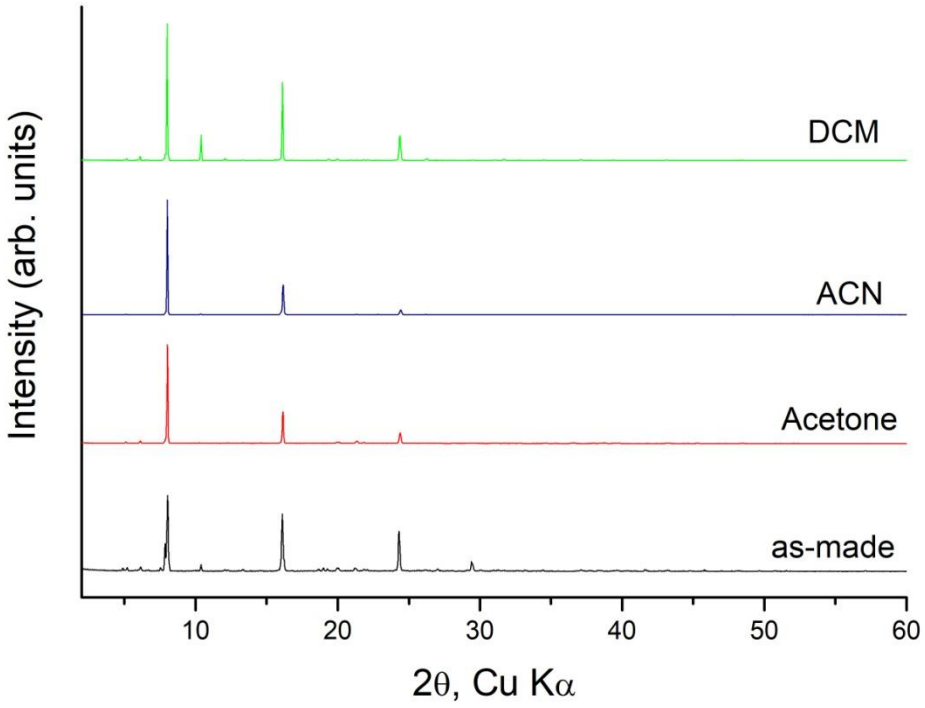
	Ca-MTBC	Sr-MTBC
Q_{st}^0, kJ mol^{-1}	21	21

Όπως έγινε και στην σύγκριση των μετρήσεων CO_2και CH_4η γραμμομοριακή χωρητικότητα μετατρέπεται σε ογκομετρική. Με τον τρόπο αυτό η σύγκριση είναι πιο ορθή, καθώς δεν υπάρχει διαφορά στην κάθε τιμή λόγω διαφοράς στην μοριακή μάζα του υλικού. Εδώ, παρατηρείται μικρή αλλά αξιοσημείωτη διαφορά στην χωρητικότητα η οποία είναι μάλιστα μεγαλύτερη από αυτή του CO_2. Επιπρόσθετα με την διαφορά στην ειδική επιφάνεια του Ca-MTBC έναντι του Sr-MTBC (798m^2 g^{-1}και 547m^2 g^{-1}αντίστοιχα) το Xe διαθέτει μεγαλύτερη κινητική διάμετρο από το CO_2 (3.96Åκαι 3.30Å αντίστοιχα) οπότε μικρότερο μέρος του τοιχώματος των πόρων είναι διαθέσιμο να αλληλεπιδράσει με το Xe.

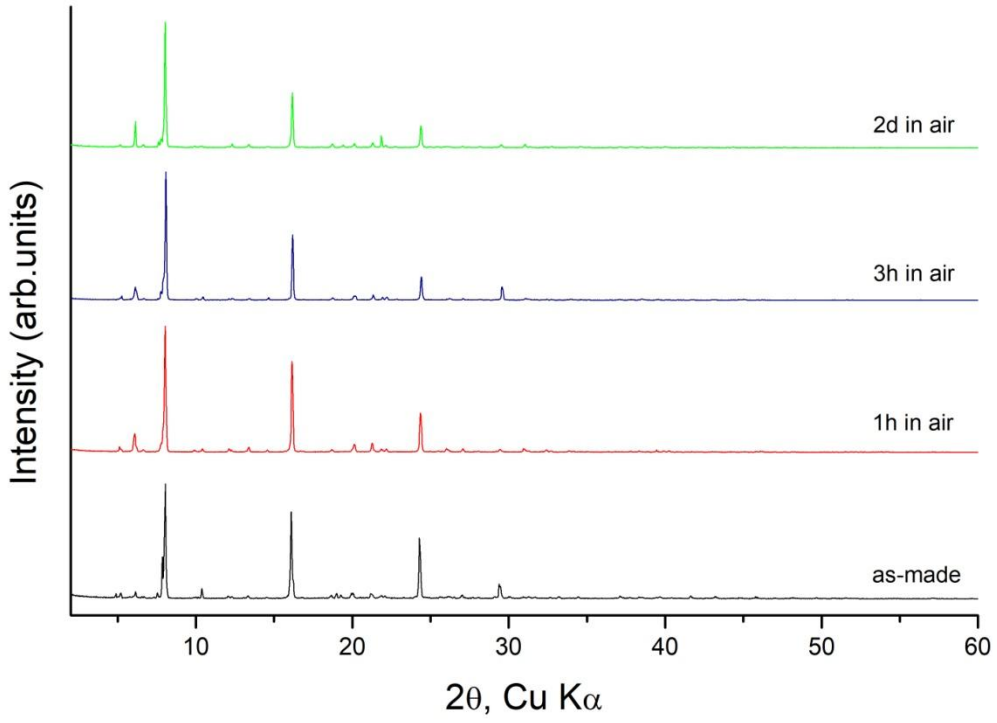
Επιπλέον, οι τιμές της ενθαλπίας προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη είναι όμοιες, καθώς η αλληλεπίδραση του πλέγματος με το Xe είναι και εδώ ίδιας φύσης και ισχύος.

Μελέτη Ιδιοτήτων Ba-MTBC.

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Ba-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες καθώς και στο αέρα όπου είναι σταθερό για 2 ημέρες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με μέτρηση περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης.



Εικόνα 74: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ba-MTBC σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.



Εικόνα 75: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ba-MTBC σε χρόνους έκθεσης στον αέρα μέχρι δύο μέρες.

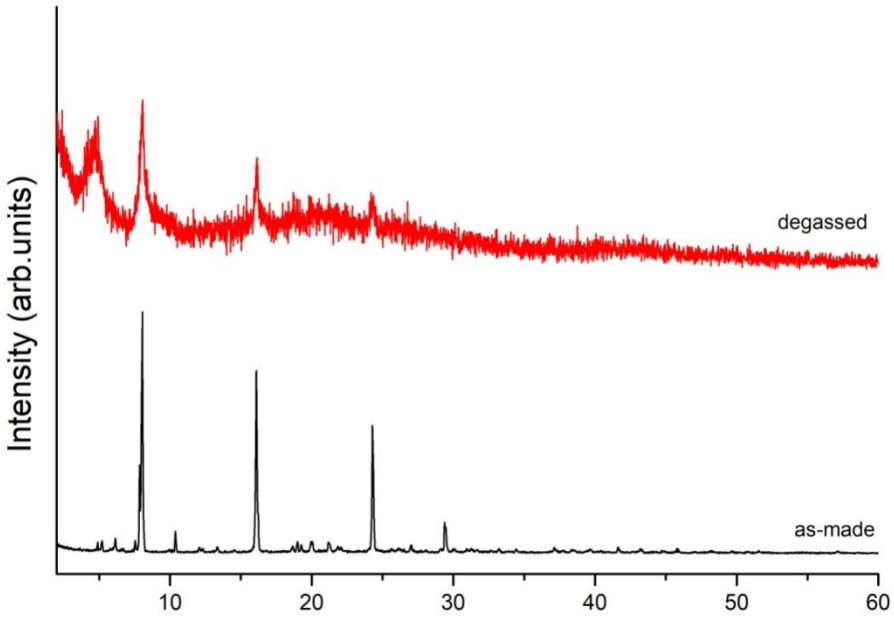
Στην συνέχεια, με στόχο την ενεργοποίηση του Ba-MTBC έγινε ανταλλαγή του μητρικού διαλύτη DMF με ακετόνη μέσω συνέχων εκπλύσεων για 5 ημέρες. Με τον ίδιο τρόπο έγινε αλλαγή της ακετόνης με διχλωρομεθάνιο σε 2 ημέρες και στην συνέχεια απομάκρυνση αυτού υπο δυναμικό κενό στους 50°C για 20 ώρες.

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα πολυμερή συναρμογής Ca-MTBC και Sr-MTBC εδώ δεν κατέστη δυνατός ο χαρακτηρισμός του πορώδους. Μετρήσεις προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε αέρια τόσο CO_2 όσο και N_2 όπου παρατηρήθηκε ότι ικανοποιητική ποσότητα προσροφημένου αερίου υπάρχει μόνοι στις μετρήσεις προσρόφησης CO_2. Είναι πιθανό, κατά την ενεργοποίηση του δείγματος να προκαλείται μετακίνηση των φύλλων μεταξύ τους, μειώνοντας με τον τρόπο αυτό την διάμετρο των πόρων καθιστώντας τους μη-προσβάσιμους στο N_2. Το CO_2 είναι πιθανό να προκαλεί μετακίνηση των φύλλων επιτυγχάνοντας πρόσβαση στο πορώδες. Η διαφορά της κινητικής διαμέτρου του CO_2(3.3Å) με το N_2(3.6Å) καθώς και η ύπαρξη τετραπολικής ροπής του CO_2 είναι πιθανώς οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση αυτού έναντι του N_2.

Με σκοπό την κατανόηση της αιτίας της προσρόφησης του CO_2έναντι του N_2, λήφθηκε διάγραμμα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης μετά τις μετρήσεις προσρόφησης, στο οποίο προστέθηκε εκ νέου διαλύτης DMFκαι παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της κρυσταλλικότητας. Η προσθήκη DMF έχει σκοπό την μετακίνηση

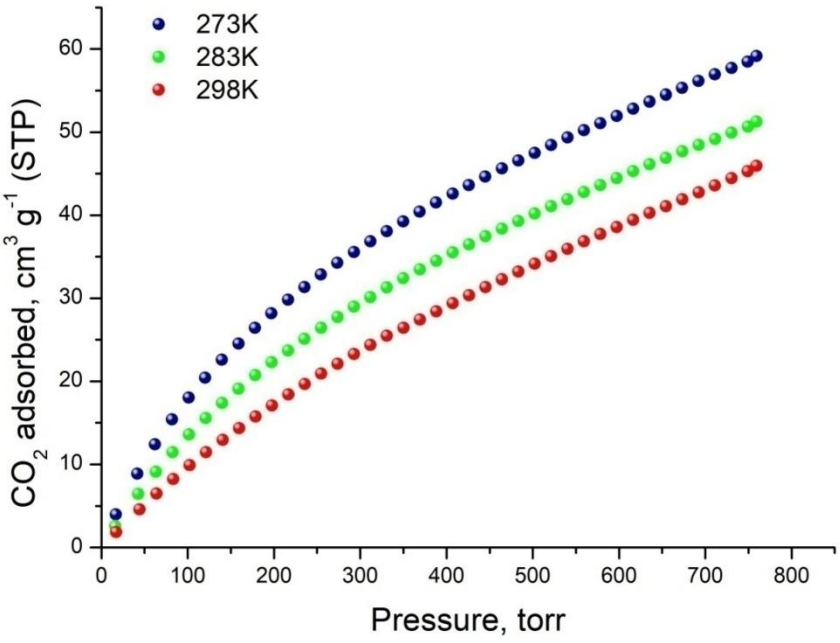
των φύλλων στην αρχική κατάσταση. Ωστόσο, το διάγραμμα που λήφθηκε παρουσιάζει μεγάλη μείωση κρυσταλλικότητας γεγονός που υποδεικνύει ότι κατά την διαδικασία ενεργοποίησης είναι πιθανό να σπάσουν αρκετοί δεσμοί συναρμογής οδηγώντας σε μείωση της κρυσταλλικότητας και πιθανώς σε μείωση του μεγέθους των πόρων.

Με βάση λοιπόν τις προσροφήσεις CO_2 στους 273K, 283K και 298K οι οποίες

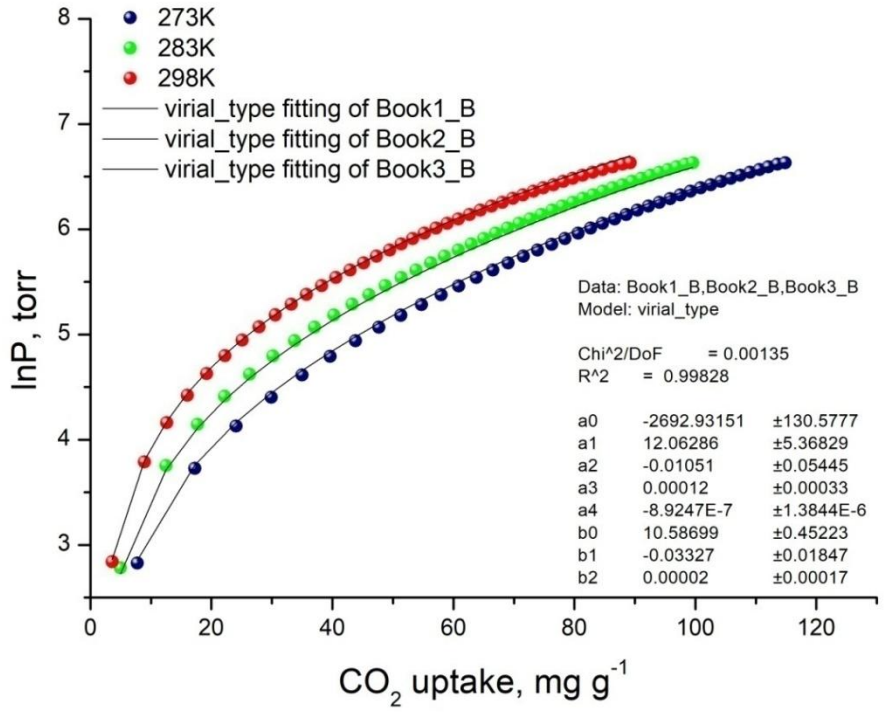


Εικόνα 76: Συγκριτικά διαγράμματα διάθλασης ακτινών χ σε δείγματα σκόνης του Ba-MTBC πριν και μετά την απαέρωση.

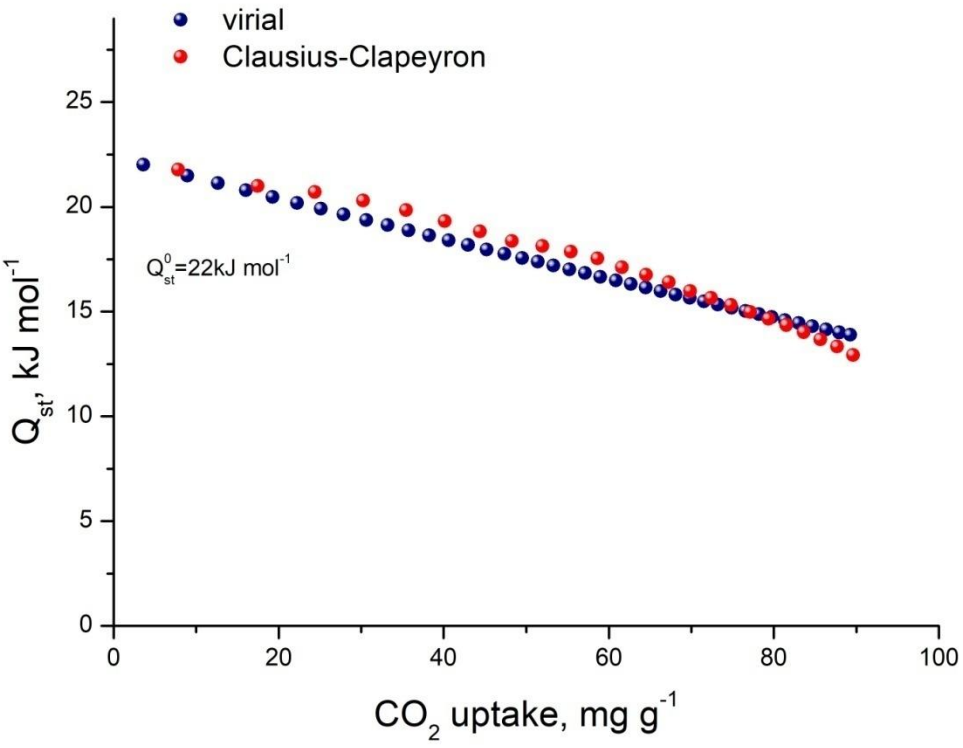
παρουσιάζονται παρακάτω (Εικόνα 77), γίνεται υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας αλλά και σε μηδενική κάλυψη. Η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη υπολογίζεται 22kJmol^{-1} (Εικόνα 78, 79).



Εικόνα 77: Ισόθερμοι προσρόφησης CO_2 στους 273K, 283K και 298K.



Εικόνα 78: Προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης virial των παραπάνω ισόθερμων CO_2 για τις τρεις θερμοκρασίες.



Εικόνα 79: Διάγραμμα ενθαλπίας προσρόφησης του CO_2 συναρτήσει της κάλυψης της επιφάνειας του Ba-MTBC.

Συζήτηση Προσροφητικών Ιδιοτήτων και Ενθαλπίας Προσρόφησης Αερίων CO_2, CH_4, Xe, Kr στα Ca-MTBC, Sr-MTBC και Ba-MTBC.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 13) γίνεται σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των Ca-MTBC, Sr-MTBC και Ba-MTBC με την βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, παρατίθενται οι χωρητικότητες CO_2 και CH_4 στους 298K σε πίεση 1bar καθώς και η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων για κάθε υλικό.

Πίνακας 13: Συγκριτικός πίνακας χωρητικότητας CO_2και CH_4στους 298K και πίεση 1 bar, με την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων.

	Surface Area, $m^2\ g^{-1}$	Pore Size, Å	CO_2 uptake, $cm^3\ g^{-1}$	CH_4 uptake, $cm^3\ g^{-1}$
Ca-MTBC	798	5.5	44.8	15.3
Sr-MTBC	557	5.5	32.4	10.5
Ba-MTBC	-	-	45.9	-
Sr-BDPO[4]	621	6.4-8.0	68.3	14.6
Ba-BDPO[5]	487	8.3-9.8	52.9	19.1
UPC-33[6]	934	4.3	31.8	7.0

Τα υλικά Ca-MTBC και Sr-MTBC καθώς και τα Sr-BDPO και Ba-BDPO είναι μεταξύ τους ισοδομικά. Το Ca-MTBC έχει μεγαλύτερη επιφάνεια από το Sr-MTBC και το Sr-BDPOαντίστοιχα από το Ba-BDPO. Κατά αναλογία παρουσιάζονται με μεγαλύτερη χωρητικότητα σε CO_2 τα Ca-MTBCκαι Sr-BDPO από τα Sr-MTBC και Ba-BDPO. Ωστόσο το μέγεθος των πόρων δεν ακολουθεί την ίδια τάση με την ειδική επιφάνεια και την χωρητικότητα σε CO_2. Παρατηρείται επίσης ότι ενώ το μέγεθος των πόρων είναι ίδιο για τα Ca-MTBCκαι Sr-MTBC η χωρητικότητα σε CH_4 είναι μεγαλύτερη για το υλικό με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Ca-MTBC). Αντίθετα, στα Sr-BDPO και Ba-BDPO τη μεγαλύτερη χωρητικότητα σε CH_4 έχει το υλικό με την μικρότερη ειδική επιφάνεια και το μεγαλύτερο μέγεθος πόρου (Ba-BDPO).Οι οξαλαμιδικές ομάδες που βρίσκονται στα τοιχώματα των πόρων αυξάνουν την πολικότητα και συνεπώς μειώνουν την αλληλεπίδραση με το CH_4. Όσο πιο μεγάλος ο πόρος συνεπώς, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα CH_4 προσροφάται. Το UPC-33 διαθέτει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από όλα τα υλικά και μικρότερο μέγεθος πόρων αντίστοιχα. Ωστόσο, παρά την μεγάλη ειδική επιφάνεια η χωρητικότητα σε CO_2 είναι μικρότερη από τα υπό σύγκριση υλικά. Το μέγεθος των πόρων του UPC-33 (4.3Å) είναι παραπλήσιο της κινητικής διαμέτρου του CH_4 (3.8Å) και συνεπώς η χωρητικότητα του είναι πολύ μικρή.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 14) γίνεται σύγκριση των τιμών Q_{st}^0των Ca-MTBC, Sr-MTBC και Ba-MTBC με υβριδικά πολυμερή συναρμογής της βιβλιογραφίας που

αποτελούνται από κατιόντα αλκαλικών γαιών. Οι τιμές της βιβλιογραφίας είναι στις περισσότερες περιπτώσεις υψηλότερες. Ωστόσο οι αναφορές σε αυτό το πεδίο είναι πολύ περιορισμένες.

Πίνακας 14: Συγκριτικός πίνακας τιμών Q_{st}^0μετην βιβλιογραφία.

	Q_{st}^0, kJ mol^{-1}	
	CO_2	**CH_4**
Ca-MTBC	22	12
Sr-MTBC	22	9.6
Ba-MTBC	22	-
Sr-BDPO[4]	31.9	19.2
Ba-BDPO[5]	32.4	-
UPC-33[6]	49.2	3.5
Ba-BTB[7]	28	-

Τα Sr-BDPO και Ba-BDPO διαθέτουν πολικές οξαλαμιδικές ομάδες στα τοιχώματα των πόρων και συνεπώς έχουν αυξημένη αλληλεπίδραση με το CO_2. Ομοίως, η αμινομάδα του υποκαταστάτη στο UPC-33 και τα ακόρεστα μεταλλικά κέντρα στο Ba-BTB αυξάνουν την αλληλεπίδραση με το CO_2 πάνω από τις τιμές των Ca-MTBC, Sr-MTBCκαι Ba-MTBC. Λόγω της προαναφερθείσας πολικότητας των τοιχωμάτων, η ενθαλπία προσρόφησης CH_4 σε μηδενική κάλυψη είναι αρκετά μικρότερη.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 11) γίνεται σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των Ca-MTBC, Sr-MTBC και Ba-MTBC με την βιβλιογραφία. Καθώς βιβλιογραφικά, δεν υπάρχουν δεδομένα για υβριδικά πολυμερή συναρμογής με κατιόντα αλκαλικών γαιών (με εξαίρεση το SBMOF-2), η σύγκριση γίνεται με υλικά που διαθέτουν δεδομένα προσρόφησης Xe και Kr και καλές τιμές χωρητικότητας. Συγκεκριμένα, παρατίθενται οι χωρητικότητες Xe και Kr στους 298K σε πίεση 1bar καθώς και η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων για κάθε υλικό.

Πίνακας 15: Συγκριτικός πίνακας χωρητικότητας Xe και Kr στους 298K και πίεση 1 bar, με την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων.

	Surface Area, $m^2 g^{-1}$	Pore Size, Å	Xe uptake, $cm^3 g^{-1}$	Kr uptake, $cm^3 g^{-1}$
Ca-MTBC	798	5.5	54.2	16.2
Sr-MTBC	557	5.5	36.1	-
Cd-SDB[8]	100	10.2	24.9	14.8
MOF-Cu-H[9]	869	3.7, 4.4	71.4	37.0
CROFOUR-1-Ni[10]	475	HUM[a]	39.6	11.0
Y-csq-MOF-1[11]	870	16	43.4	13.8
SBMOF-2[12]	195	6.3, 6.7	63.4	20.6

[a]: Hybrid Ultra-Microporous Material

Παρατηρείται ότι το MOF-Cu-H και το Y-csq-MOF-1 έχουν την ίδια ειδική επιφάνεια ωστόσο, λόγω διαφοράς στο μέγεθος των πόρων το MOF-Cu-H παρουσιάζει μεγαλύτερη χωρητικότητα σε Xe και Kr. Το Ca-MTBC έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από το MOF-Cu-H και έχει μικρότερη χωρητικότητα από αυτό τόσο στο Xe όσο και στο Kr. Με μικρότερη ειδική επιφάνεια και ίδιο μέγεθος πόρων είναι το Sr-MTBC το οποίο έχει και μικρότερη χωρητικότητα σε Xe. Με αμέσως μικρότερη ειδική επιφάνεια και τους μικρότερους πόρους από όλα υπό σύγκριση υλικά είναι το CROFOUR-1-Ni το οποίο διαθέτει λίγο μεγαλύτερη χωρητικότητα σε Xe και την μικρότερη χωρητικότητα Kr από όλα τα υλικά. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα υλικά, το SBMOF-2 έχει ακόμα μικρότερη ειδική επιφάνεια και μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, και παρουσιάζει από τις μεγαλύτερες χωρητικότητες σε Xe και Kr. Τέλος, το Cd-SDB διαθέτει την μικρότερη ειδική επιφάνεια και το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, με την χωρητικότητα σε Xe να είναι η μικρότερη και την χωρητικότητα σε Kr να είναι με ενδιάμεση τιμή.

Σύγκριση των τιμών Q_{st}^0 γίνεται και για τα αέρια Xe και Kr. Ωστόσο, καθώς βιβλιογραφικά, δεν υπάρχουν δεδομένα για υβριδικά πολυμερή συναρμογής με κατιόντα αλκαλικών γαιών (με εξαίρεση το SBMOF-2), η σύγκριση γίνεται με υλικά με κορυφαίες τιμές Q_{st}^0. Όπως παρατηρείται, οι τιμές των Q_{st}^0 αυτής της εργασίας είναι μικρότερες, γεγονός που είναι θετικό μιας και απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την εκρόφηση του Xe και την αναγέννηση του υλικού.

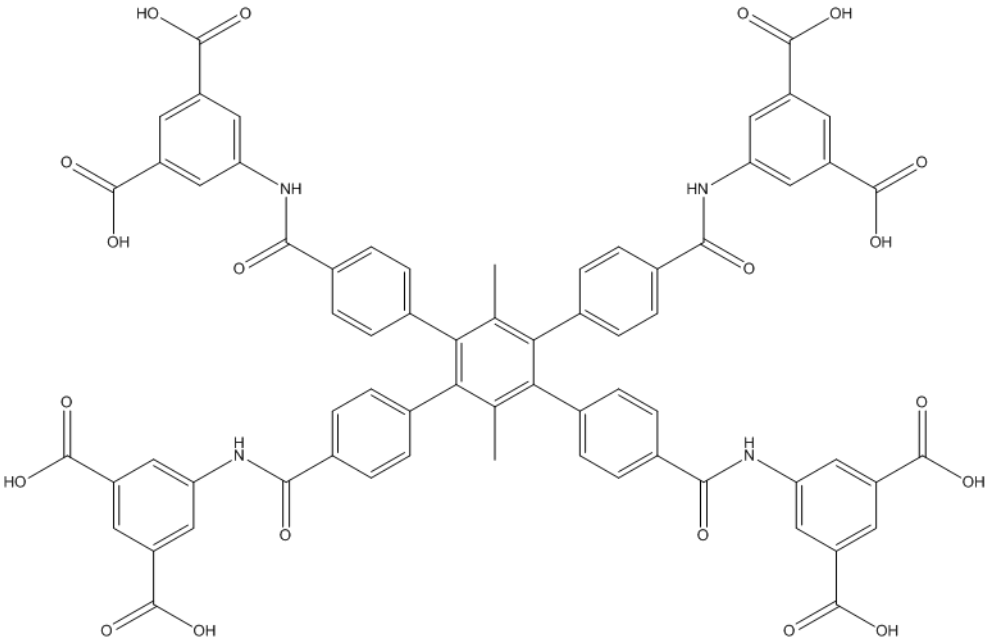
Πίνακας 16: Συγκριτικός πίνακας τιμών Q_{st}^0 με την βιβλιογραφία.

	Q_{st}^0, kJ mol^{-1}	
	Xe	**Kr**
Ca-MTBC	21	22
Sr-MTBC	21	-
Cd-SDB[8]	35	16
MOF-Cu-H[9]	33.4	25.5
CROFOUR-1-Ni[10]	37.4	-
Y-csq-MOF-1[11]	33.8	30.8
SBMOF-2[12]	26.4	21.6

1. Dong, X.-Y.; Hu, X.-P.; Yao, H.-C.; Zang, S.-Q.; Hou, H.-W.; Mak, T. C. W., Alkaline Earth Metal (Mg, Sr, Ba)–Organic Frameworks Based on 2,2′,6,6′-Tetracarboxybiphenyl for Proton Conduction. *Inorganic Chemistry* **2014,***53* (22), 12050-12057.
2. Zhu, H.-F.; Zhang, Z.-H.; Sun, W.-Y.; Okamura, T.-a.; Ueyama, N., Syntheses, Structures, and Properties of Two-Dimensional Alkaline Earth Metal Complexes with Flexible TripodalTricarboxylate Ligands. *Crystal Growth & Design* **2005,***5* (1), 177-182.
3. Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units. *Chemical Reviews* **2016,***116* (19), 12466-12535.
4. Li, X.-Y.; Li, Y.-Z.; Yang, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., Efficient light hydrocarbon separation and CO2 capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes. *Chemical Communications* **2017,***53* (96), 12970-12973.
5. Li, X.-Y.; Ma, L.-N.; Liu, Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y.; Zhu, Z., Honeycomb Metal–Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites: Selective Adsorption and CO2 Catalytic Fixation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018,***10* (13), 10965-10973.
6. Fan, W.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Kirchon, A.; Xiao, Z.; Zhang, L.; Dai, F.; Wang, R.; Sun, D., An Amino-Functionalized Metal-Organic Framework, Based on a Rare Ba12(COO)18(NO3)2 Cluster, for Efficient C3/C2/C1 Separation and Preferential Catalytic Performance. *Chemistry – A European Journal* **2018,***24* (9), 2137-2143.
7. Foo, M. L.; Horike, S.; Kitagawa, S., Synthesis and Characterization of a 1-D Porous Barium Carboxylate Coordination Polymer, [Ba(HBTB)] (H3BTB = Benzene-1,3,5-trisbenzoic Acid). *Inorganic Chemistry* **2011,***50* (23), 11853-11855.
8. Banerjee, D.; Elsaidi, S. K.; Thallapally, P. K., Xe adsorption and separation properties of a series of microporous metal–organic frameworks (MOFs) with V-shaped linkers. *Journal of Materials Chemistry A* **2017,***5* (32), 16611-16615.
9. Xiong, S.; Gong, Y.; Hu, S.; Wu, X.; Li, W.; He, Y.; Chen, B.; Wang, X., A microporous metal–organic framework with commensurate adsorption and highly selective separation of xenon. *Journal of Materials Chemistry A* **2018,***6* (11), 4752-4758.
10. Mohamed, M. H.; Elsaidi, S. K.; Pham, T.; Forrest, K. A.; Schaef, H. T.; Hogan, A.; Wojtas, L.; Xu, W.; Space, B.; Zaworotko, M. J.; Thallapally, P. K., Hybrid Ultra-Microporous Materials for Selective Xenon Adsorption and Separation. *AngewandteChemie International Edition* **2016,***55* (29), 8285-8289.
11. Angeli, G. K.; Sartsidou, C.; Vlachaki, S.; Spanopoulos, I.; Tsangarakis, C.; Kourtellaris, A.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E.; Tasiopoulos, A.; Trikalitis, P. N., Reticular Chemistry and the Discovery of a New Family of Rare Earth (4, 8)-Connected Metal-Organic Frameworks with csq Topology Based on RE4(μ3-O)2(COO)8 Clusters*,ACS Applied Materials & Interfaces* **2017,***9* (51), 44560-44566.
12. Chen, X.; Plonka, A. M.; Banerjee, D.; Krishna, R.; Schaef, H. T.; Ghose, S.; Thallapally, P. K.; Parise, J. B., Direct Observation of Xe and Kr Adsorption in a Xe-Selective Microporous Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society* **2015,***137* (22), 7007-7010.

2.3. Σύνθεση υβριδικού πολυμερούς συναρμογής βασισμένο σε οκτατοπικό οργανικό υποκαταστατη και κατιόντα στροντίου (Sr^{2+}).

Προς περεταίρω διερεύνηση των δομών που μπορούν να δημιουργηθούν με την χρήση αλκαλικών γαιών, επιλέχθηκε ένας οκτατοπικός υποκαταστάτης που διαθέτει τέσσερα ισοθφαλικά άκρα.



Εικόνα 80: Ο οκτατοπικός οργανικός υποκαταστάτης H_8L1.

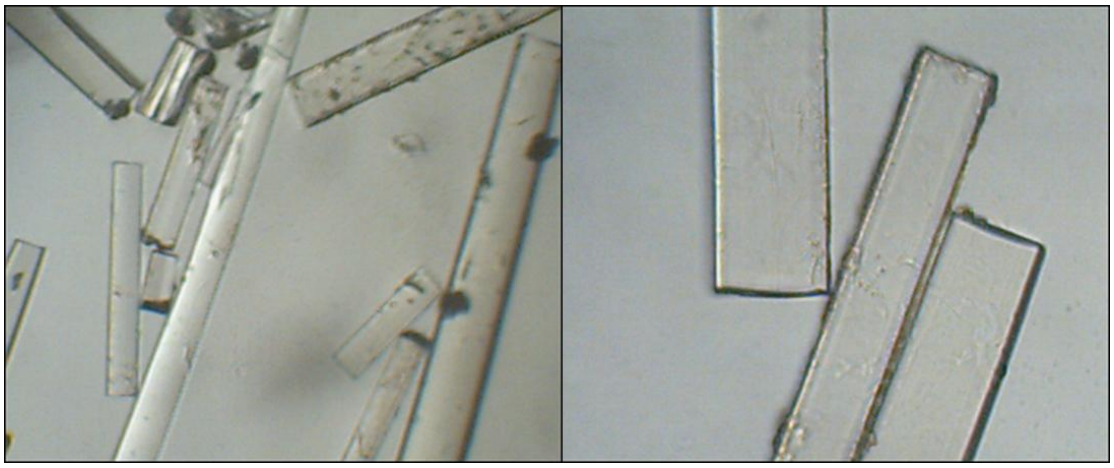
Αξίζει να σημειωθεί ότι υβριδικά πολυμερή συναρμογής βασισμένα σε αλκαλικές γαίες (Alkaline Earth Metal Organic Frameworks, AEMOFs) και υποκαταστάτες με μεγάλο αριθμό συναρμογής δεν υπάρχουν στην βιβλιογραφία, συνεπώς αποτελεί μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον αρχικά η δυνατότητα σύνθεσης ενός τέτοιου πολυμερούς συναρμογής και στην συνέχεια η μελέτη της δομής που δημιουργείται.

Πράγματι, ο συνδυασμός του H_8L1 με κατιόντα Sr^{2+} είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής με μονοδιάστατη δευτεροταγή δομική μονάδα (Secondary Building Unit, SBU).

Σύνθεση του Sr-amide-L1.

Σύνθεση του Sr-amide-L1: 0.04mmol $SrCl_2.6H_2O$ (10.6mg) και 0.01mmol H_8L1 (12.4mg) διαλύθηκαν σε 1.5ml DMF και 0.5ml H_2O σε φιαλίδιο των 20ml. Το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 105^oC για 36h όπου σχηματίστηκαν άχρωμα κρύσταλλα ραβδοειδούς σχήματος.

Η μορφολογία των κρυστάλλων μελετήθηκε με οπτική μικροσκοπία, όπου παρατηρήθηκαν άχρωμα επίπεδα κρύσταλλα με ορθογώνιο σχήμα.

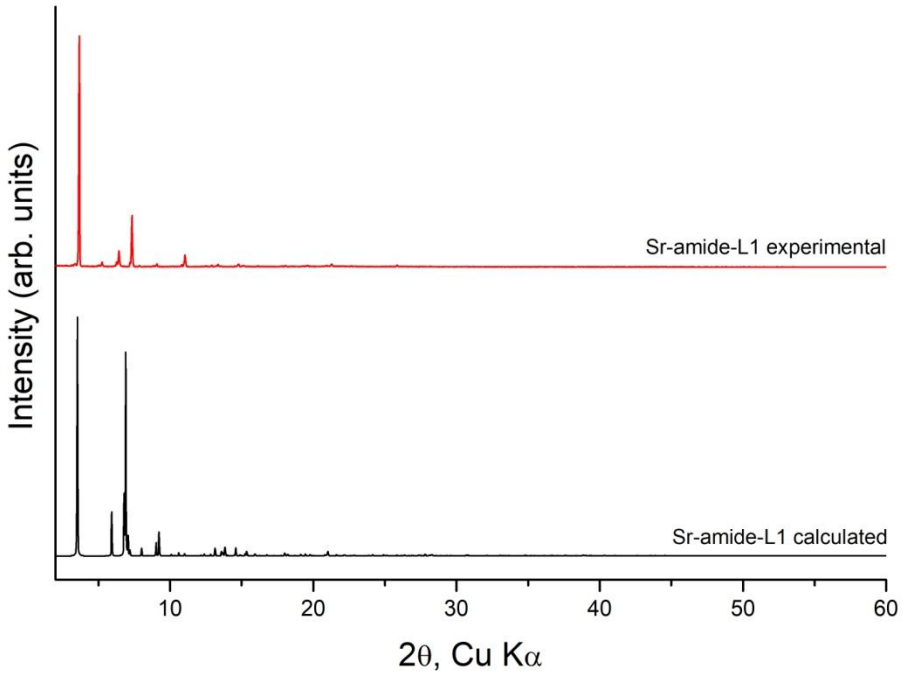


Εικόνα 81: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου στο Sr-amide-L1.

Χαρακτηρισμός Sr-amide-L1.

Το Sr-amide-L1 απομονώθηκε σε μορφή μονοκρυστάλλου οπότε κατέστη δυνατή η επίλυση της δομής τους μέσω περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα μονοκρυστάλλου. Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώθηκε μέσω σύγκρισης PXRD) με το αντίστοιχο υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα.

Παρακάτω φαίνεται το συγκριτικό διάγραμμα PXRD που αναφέρεται παραπάνω (Εικόνα 82). Η περιγραφή των τρισδιάστατων δομών γίνεται παρακάτω.



Εικόνα 82:Συγκριτικό διάγραμμα περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Sr-amide-L1 με το υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα του St-amide-L1.

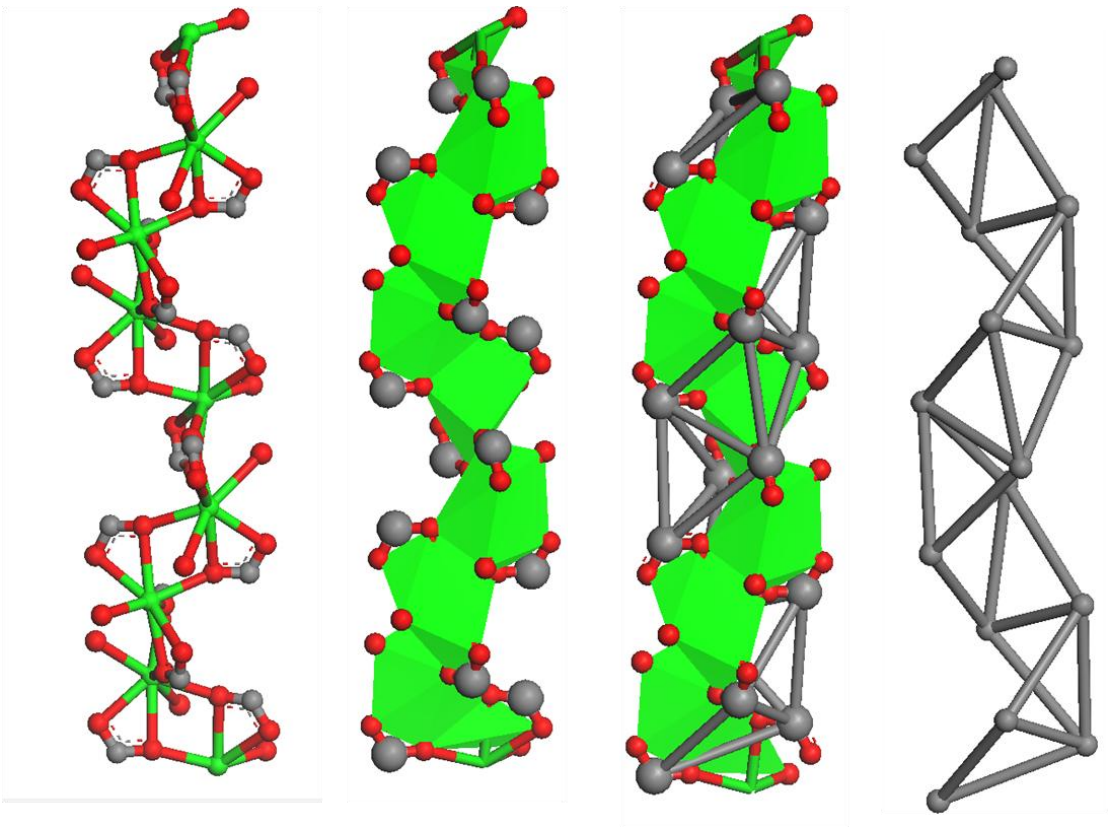
Περιγραφή Δομής Sr-amide-L1.

Στον Πίνακα 17 φαίνονται οι κρυσταλλογραφικές παράμετροι του υλικού Sr-amide-L1.

Πίνακας 17: Χαρακτηριστικά κυψελίδας Sr-amide-L1.

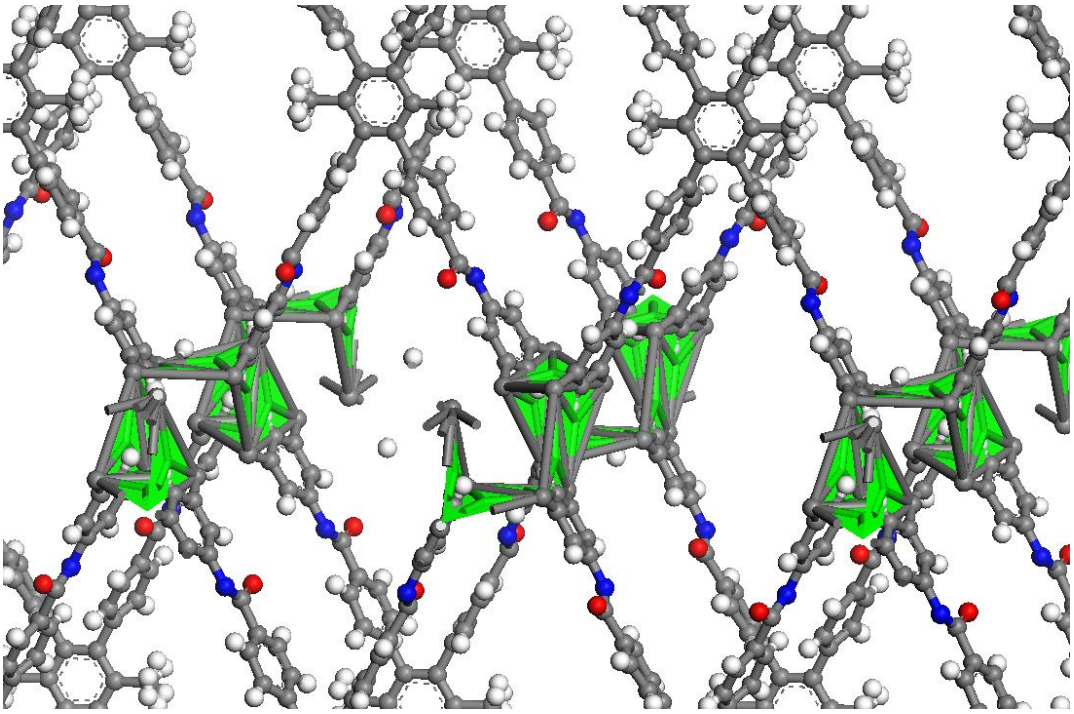
	Crystal System	Space Group	Unit Cell Dimensions	
Sr-amide-L1	Orthorhombic	$Imma$	a= 29.79Å, b=50.01 Å c= 13.46 Å	α=β=γ=90°

Η μεταλλική πλειάδα εκτείνεται στον χώρο σε μία διάσταση (1-D) και έχει σύσταση $[Sr_2(H_2O)_3(\text{-}COO)_4]_\infty$. Τα κατιόντα Sr^{2+} της 1D μεταλλικής πλειάδας βρίσκονται σε ελικοειδή διάταξη (Εικόνα 4 αριστερά). Τα σημεία επέκτασης της μονοδιάστατης αυτής δευτεροταγούς δομικής μονάδας (Secondary Building Unit, SBU), σχηματίζουν γεωμετρία ελικοειδούς 'κορδέλας' [1] (Εικόνα 4). Ως σημεία επέκτασης θεωρούνται τα άτομα άνθρακα που προέρχονται από τις καρβοξυλικές ομάδες του υποκαταστάτη.



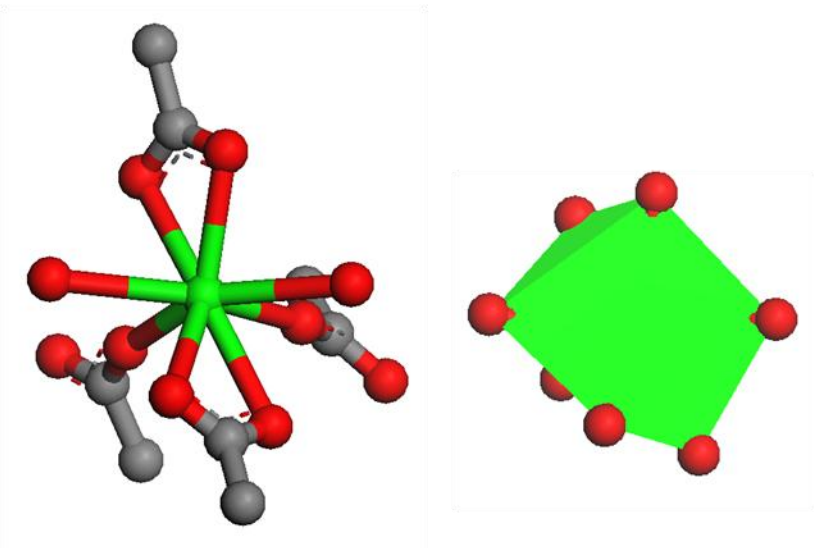
Εικόνα 83: Η μονοδιάστατη μεταλλική πλειάδα κοιτώντας κατά μήκος του άξονα c. Η νοητή ένωση των σημείων προέκτασης σχηματίζει την ελικοειδή δομή 'κορδέλας'. Πράσινες σφαίρες και πολύεδρα: Sr, γκρι σφαίρες: C, κόκκινες σφαίρες: O

Αξιοσημείωτος είναι ο τρόπος με τον οποίο οι γειτονικές ελικοειδείς SBU είναι διατεταγμένες καθώς βρίσκονται σε εναλλάξ δεξιόστροφη-αριστερόστροφη στρέψη μεταξύ τους.

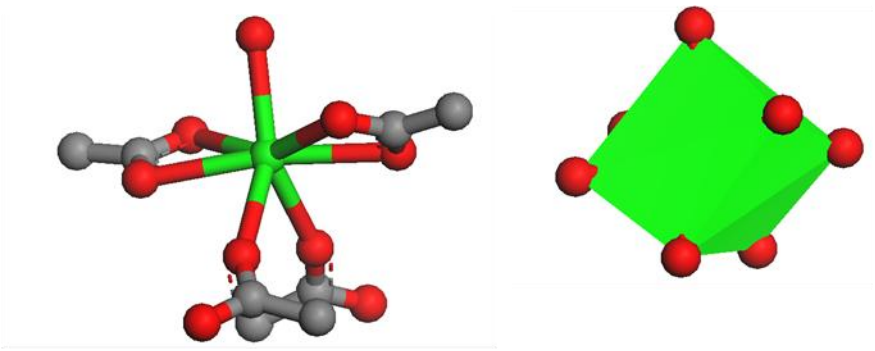


Εικόνα 84: Οι δευτεροταγείς δομικές μονάδες(SBU) βρίσκονται σε εναλλάξ δεξιόστροφη-αριστερόστροφη στρέψη μεταξύ τους.

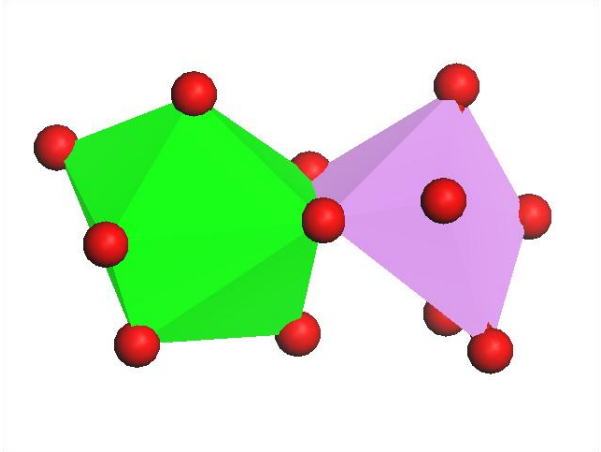
Η SBU αποτελείται από δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Sr^{2+}(Sr1, Sr2). Το Sr1 είναι συναρμοσμένο με οκτώ οξυγόνα, έξι από καρβοξυλικά ανιόντα από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και δύο από μόρια νερού (Εικόνα 85). Το Sr2 είναι συναρμοσμένο με επτά οξυγόνα, έξι από καρβοξυλικά ανιόντα από τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες και ένα από ένα μόριο νερού (Εικόνα 86). Οι ιοντικής φύσης δεσμοί Sr1-O και Sr2-O έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ασύμμετρου δωδεκάεδρου και δεκάεδρου αντίστοιχα. Κάθε δωδεκάεδρο (Sr1) μοιράζεται με το γειτονικό του δεκάεδρο (Sr2) μια πλευρά (Εικόνα 87).



Εικόνα 85: Ο τρόπος συναρμογής του Sr1 και η γεωμετρία που προκύπτει.

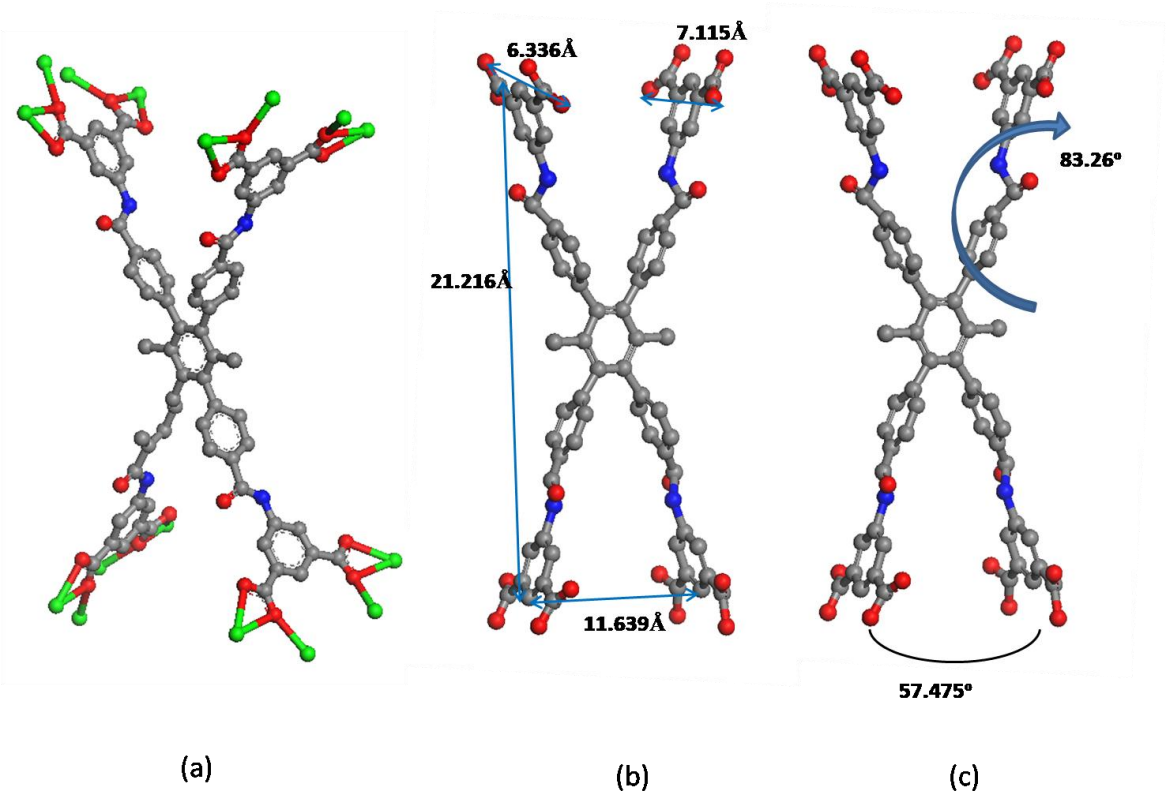


Εικόνα 86: Ο τρόπος συναρμογής του Sr2 και η γεωμετρία που προκύπτει.



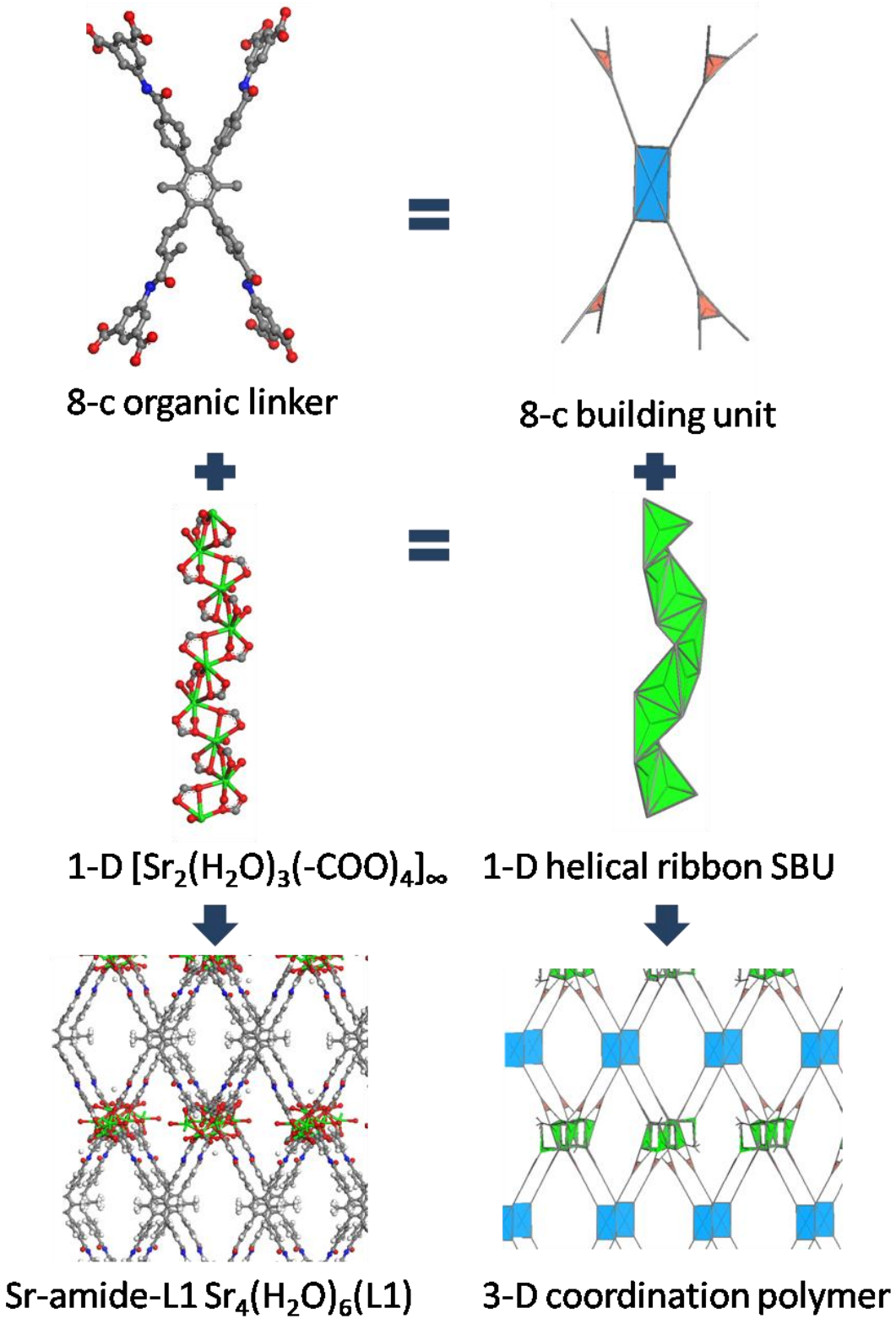
Εικόνα 87: Τα γειτονικά πολύεδρα μοιράζονται μια πλευρά.Το Sr1 είναι χρωματισμένο πράσινο πολύεδρο και το Sr2 μωβ για λόγους ευκρίνειας.

Ο υποκαταστάτης H_8L1 συναρμόζεται με δεκαέξι ιόντα Sr^{2+} συνολικά. Κάθε καρβοξυλικό άκρο συναρμόζεται με χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο (μ^2-η^2,η^1). Ο τρόπος συναρμογής καθώς και χαρακτηριστικές γωνίες και αποστάσεις του H_8L1 φαίνονται στην Εικόνα 88.



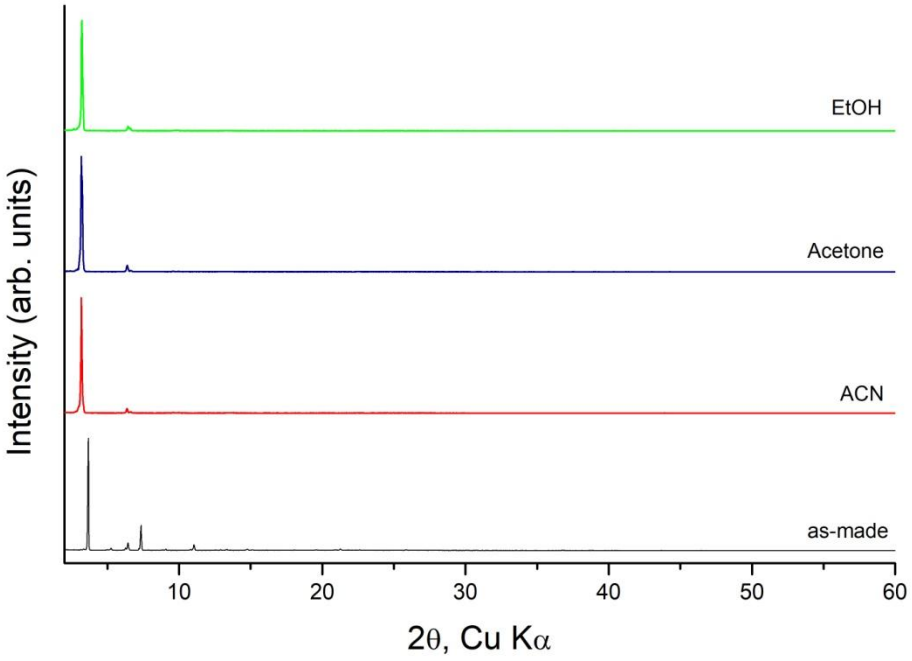
Εικόνα 88: Ο χηλικός και γεφυρωτικός τρόπος συναρμογής του οργανικού υποκαταστάτη (b), (c) Χαρακτηριστικές γωνίες και αποστάσεις του H_8L1.

Ο συνδυασμός της μονοδιάστατης SBU με τον H_8L1 οργανικό υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής (Sr-amide-L1).



Μελέτη Ιδιοτήτων Sr-amide-L1

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Sr-amide-L1 σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με μέτρηση περίθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης και παρουσιάζονται τα διαγράμματα στα οποία παρατηρείται ότι είναι σταθερό το Sr-amide-L1.



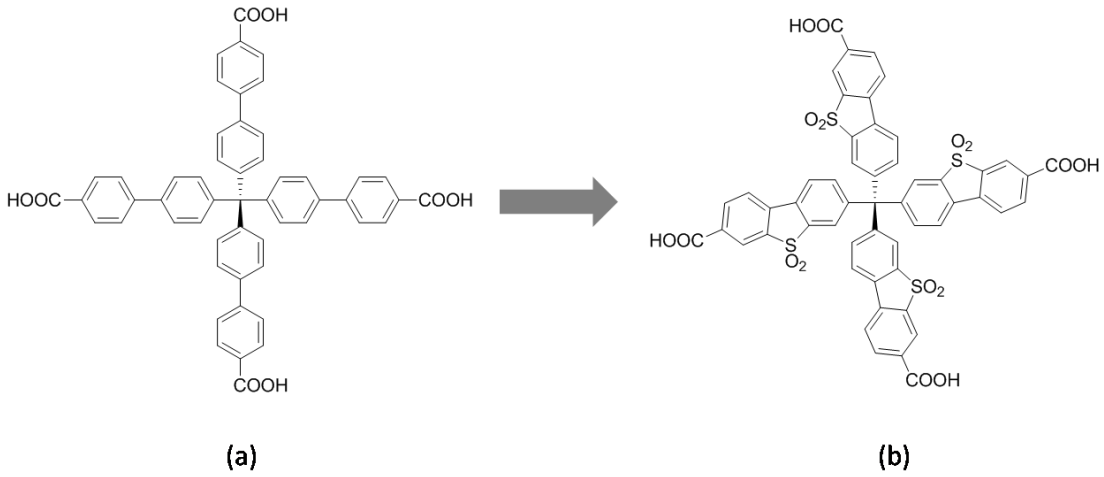
Εικόνα 89: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Sr-amide-L1 σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

Αλλαγή του μητρικού διαλύτη (DMF) με τους παραπάνω διαλύτες και είτε απαέρωση με δυναμικό κενό ή χρήση υπερκρίσιμου CO_2 δεν είχε ως αποτέλεσμα την επιτυχή ενεργοποίηση του Sr-amide-L1. Ωστόσο, απαέρωση με την χρήση υπερκρίσιμου υγρού CO_2 σε δείγμα με διαλύτη DMF είχε το πιο ικανοποιητικό αποτέλεσμα (πειραματικό pore volume 0.15ml g^{-1} έναντι του θεωρητικού 1.36ml g^{-1}), χωρίς και πάλι το δείγμα να είναι ενεργοποιημένο και άρα να καταστεί δυνατός ο πειραματικός χαρακτηρισμός του πορώδους.

1. Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units. *Chemical Reviews* **2016,***116* (19), 12466-12535.

2.4. Σύνθεση υβριδικού πολυμερούς συναρμογής βασισμένο σε τετραεδρικό οργανικό υποκαταστάτη με σουλφονικές λειτουργικές ομάδες και κατιόντα Βαρίου (Ba^{2+}).

Τα αποτελέσματα του προηγούμενου υποκεφαλαίου 2.2, ενέτειναν το ενδιαφέρον ως προς την βελτίωση των ιδιοτήτων προσρόφησης. Η χρήση των ίδιων πλεονεκτημάτων των αλκαλικών γαιών και η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στον ίδιο υποκαταστάτη αναμένεται να έχει αυτό το αποτέλεσμα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα σουλφονιομένο ανάλογο του 4',4'',4''',4''''-methanetetrayltetrabiphenyl - 4 – carboxylic acid (H_4MTBC) που φαίνεται στην Εικόνα 90 και έχει την συντόμευση H_4MTBC-SO_2.

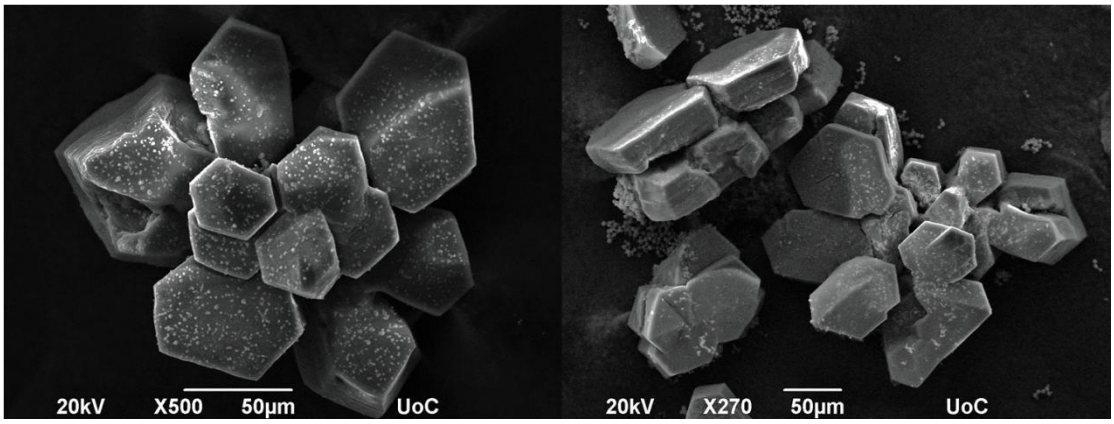


Εικόνα 90: a) Ο H_4MTBC και b) οτροποποιημένος με σουλφονικές ομάδες υποκαταστάτης, H_4MTBC-SO_2.

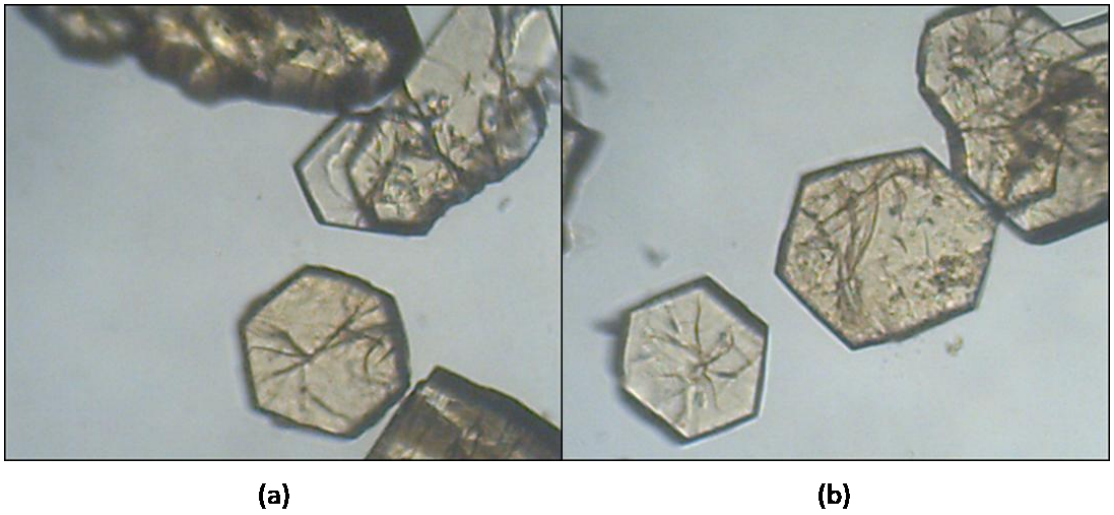
Ο συνδυασμός αυτού του οργανικού υποκαταστάτη με κατιόντα βαρίου (Ba^{2+}) είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός καινοτόμου πολυμερούς συναρμογής στο οποίο εμφανίζονται για πρώτη φορά εξαμερής πλειάδες Βαρίου, και φυσικά δεν είναι ισοδομικό με το μη-σουλφονιομένο ανάλογο Ba-MTBC.

Σύνθεση του Ba-MTBC-SO_2: 0.03mmol $BaCl_2.2H_2O$ (7.3mg) και 0.01mmol H_4MTBC-SO_2 (10.5mg) διαλύθηκαν σε 2ml DMF και 0.1ml H_2O σε φιαλίδιο των 20ml. Το φιαλίδιο σφραγίστηκε και τοποθετήθηκε στους 120°C για 16h όπου σχηματίστηκαν εξαγωνικά πρισματικά κρύσταλλα χρώματος κίτρινου.

Η μορφολογία των κρυστάλλων μελετήθηκε τόσο με οπτική μικροσκοπία όσο και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).



Εικόνα 91: Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης στο Ba-MTBC-SO_2.

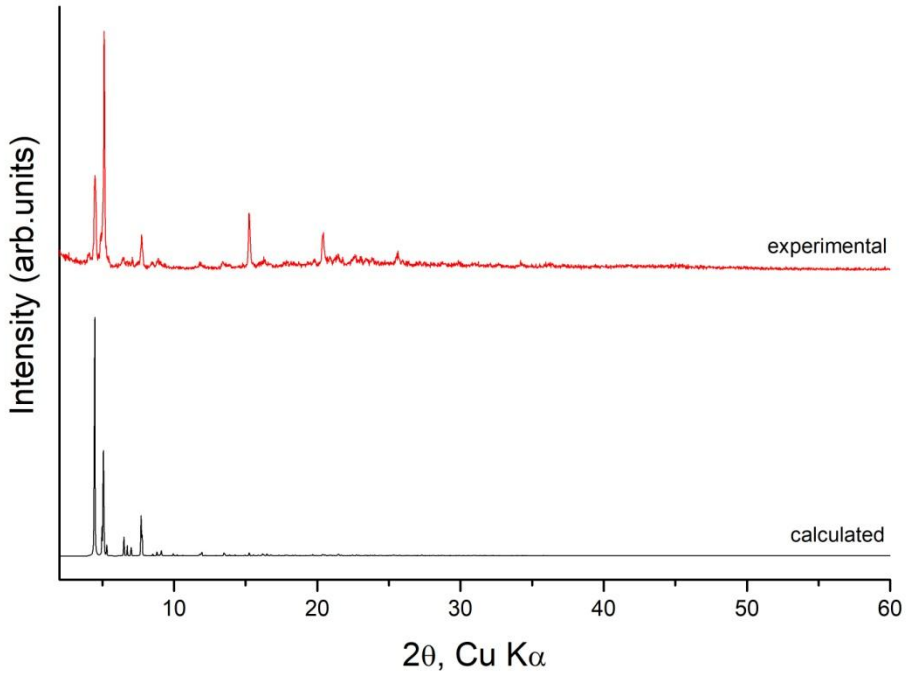


Εικόνα 92: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου στο Ba-MTBC-SO_2.

Χαρακτηρισμός Ba-MTBC-SO_2.

Το Ba-MTBC-SO_2 απομονώθηκε σε μορφή μονοκρυστάλλου οπότε κατέστη δυνατή η επίλυση της δομής του μέσω περίθλασης ακτινών-Χ. Η καθαρότητα της φάσης επιβεβαιώθηκε μέσω σύγκρισης του πειραματικού PXRD με το υπολογισμένο από την δομή διάγραμμα.

Παρακάτω φαίνεται το συγκριτικό διάγραμμα PXRD που αναφέρεται παραπάνω (Εικόνα 93). Η περιγραφή της τρισδιάστατης δομής γίνεται παρακάτω.



Εικόνα 93:Διάγραμμα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ba-MTBC-SO_2και το αντίστοιχο υπολογισμένο από την δομή.

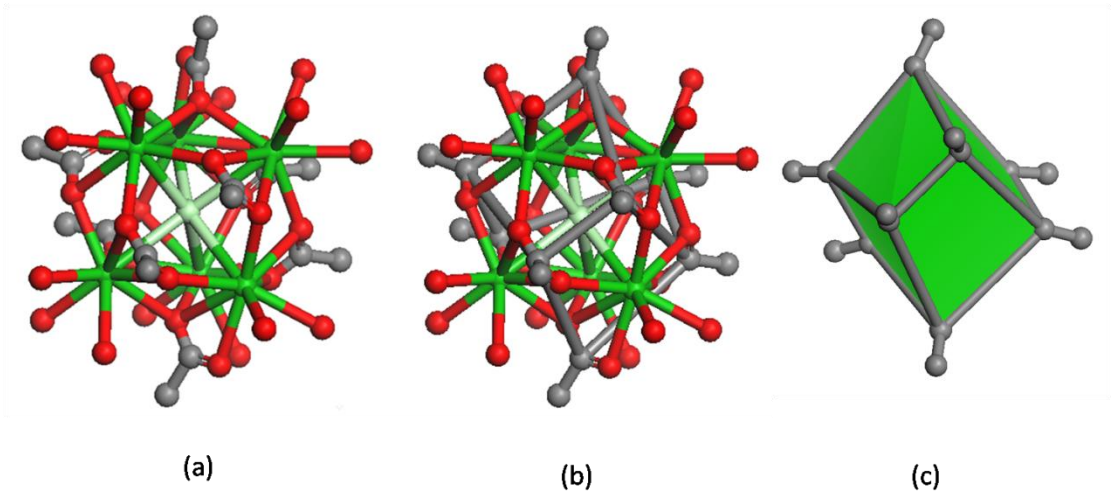
Περιγραφή Δομής Ba-MTBC-SO_2.

Στον Πίνακα 18 φαίνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του Ba-MTBC-SO_2.

Πίνακας 18.Κρυσταλλογραφικά δεδομένα Ba-MTBC-SO_2.

Συντομογραφία	Crystal System	Space Group	Unit Cell Dimensions	
Ba-MTBC-SO_2	Monoclinic	$C2/c$	a= 22.83Å, b=39.86 Å c= 35.00 Å	α=γ=90° β=94.99^o

Η δευτεροταγής δομική μονάδα είναι μια εξαμερής πλειάδα κατιόντων Βαρίου με χημική σύσταση $Ba_6Cl(OH)_3(\text{-}COO)_8(H_2O)_{15}$. Πρόκειται για μια νέα πλειάδα με βάση κατιόν αλκαλικής γαίας, η οποία εμφανίζεται για πρώτη φορά τόσο στο πεδίο των MOFs όσο και σε ολόκληρο το πεδίο των ενώσεων συναρμογής συμπεριλαμβανομένων των μοριακών ενώσεων. Πολύ ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι η ύπαρξη ενός ανιόντος χλωρίου στο κέντρο της πλειάδας (μ_6-Cl).Η εξαπυρηνική αυτή μεταλλική πλειάδα σχηματίζει με τα σημεία επέκτασης της ένα ασύμμετρο κύβο (Εικόνα 94).

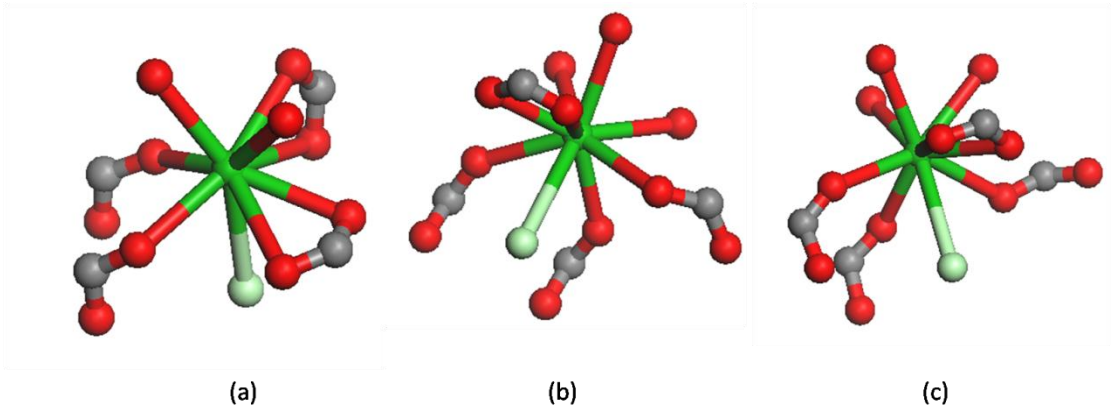


Εικόνα 94: Η εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα του Ba-MTBC-SO_2 (a). Η νοητή ένωση των σημείων επέκτασης από τους άνθρακες των καρβοξυλικών ομάδων (b) σχηματίζει ένα παραμορφωμένο κύβο (c).

Υπάρχουν τρία κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα ιόντα Βαρίου (Ba1, Ba2, Ba3). Το Ba1 είναι συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου και ένα άτομο χλωρίου. Τέσσερα άτομα οξυγόνου προέρχονται από δύο χηλικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες, δύο οξυγόνα προέρχονται από δύο μονοδοντικά (σε αυτό το ιόν) συναρμοσμένους υποκαταστάτες και δυο απόδύο μόρια νερού ή OH^-. Το Ba2 είναι συναρμοσμένο με οκτώ άτομα οξυγόνου και ένα άτομο χλωρίου. Δυο άτομα οξυγόνου προέρχονται από ένα χηλικά συναρμοσμένο υποκαταστάτη, τρία από τρείς μονοδοντικά (σε αυτό το ιόν) συναρμοσμένους υποκαταστάτες, και τρία από τρία μόρια νερού ή OH^-. Το Ba3 παρουσιάζει τον ίδιο τρόπο συναρμογής με το Ba2 αλλά με διαφορετική διευθέτηση. Στον πίνακα 95 παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών Ba-O για κάθε ένα από τα κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητα Ba (Ba1, Ba2, Ba3). Τα οξυγόνα που προέρχονται από μονοδοντικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες ονομάζονται monodentane και τα οξυγόνα που προέρχονονται από χηλικά συναρμοσμένους υποκαταστάτες ονομάζονται chelate.

Πίνακας 95: Μήκη δεσμών Ba-O και Ba-Cl όπου τα οξυγόνα προέρχονται είτε από μονοδοντικά συναρμοσμένο υποκαταστάτη (monodentane), ή χηλικά συναρμοσμένο υποκαταστάτη (chelate) ή H_2O/-OH.

Ligand	d (X-Ba1), Å (X: O, Cl)	d(X-Ba2), Å (X: O, Cl)	d (X-Ba3), Å (X: O, Cl)
--COO^-monodentane	2.72	2.67	2.75
--COO^-monodentane	2.75	2.75	2.70
--COO^-monodentane		2.82	2.87
--COO^-chelate	2.92	2.90	3.00
	2.78	2.85	2.85
--COO^-chelate	3.09		
	2.74		
H_2O or -OH	2.72	2.75	2.74
	2.82	2.79	2.71
		2.88	2.80
-Cl	3.28	3.39	3.30



Εικόνα 96: Οι τρόποι συναρμογής του Ba1 (a), Ba2 (b) και Ba3 (c).

Bond Valence Sum (BVS) υπολογισμός για το μ_6-Cl.

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η φύση του μ_6-Cl γίνεται υπολογισμός του σθένους του με χρήση της εξίσωσης BVS. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται είναι η εξής.

$$vs = \sum e^{\left(\frac{r_0 - r}{B}\right)}$$

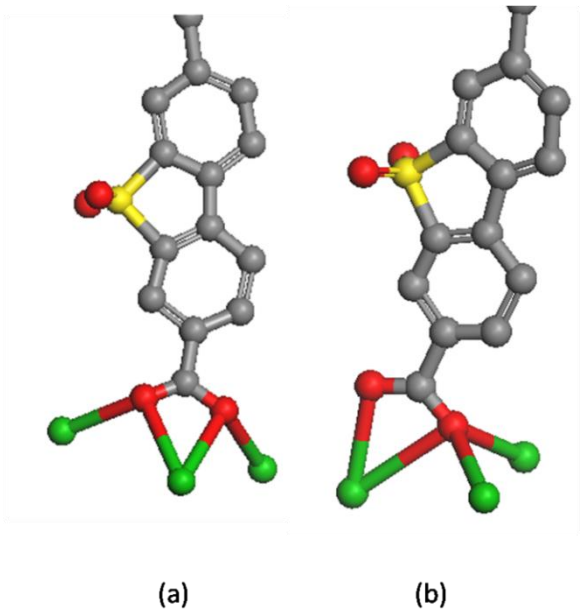
Όπου vsto σθένος του ατόμου, rto μήκος του δεσμού και r_0, B εμπειρικά υπολογισμένοι παράμετροι[1]. Ως r_0 χρησιμοποιήθηκε η τιμή 2.69 και ως B η τιμή 0.37[2]. Στον πίνακα 97φαίνονται οι τιμές των αποστάσεων των δεσμών Cl-Ba καθώς και η οξειδωτική βαθμίδα του Cl όπως αυτή προκύπτει από τον υπολογισμό BVS.

Πίνακας 97: Πίνακας με μήκη δεσμών Cl-Ba και με την οξειδωτική βαθμίδα του Cl που προκύπτει από τον υπολογισμό BVS.

	d(Cl-Ba1)	d(Cl-Ba2)	d(Cl-Ba3)	ox.state Cl
2x	3.278	3.384	3.300	1.099

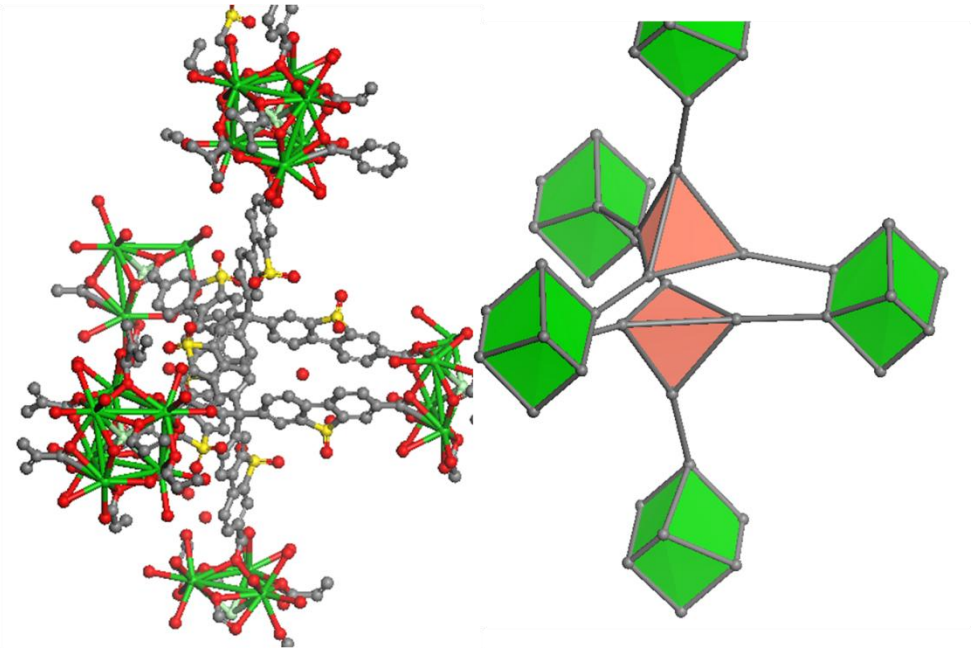
Η οξειδωτική βαθμίδα του Cl είναι -1 επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ενός μ_6-Cl στο κέντρο της εξαμεταλλικής πλειάδας Βαρίου.

Ο οργανικός υποκαταστάτης είναι τετραεδρικός. Κάθε καρβοξυλική ομάδα συναρμόζεται με διαφορετική μεταλλική πλειάδα. Ο τρόπος συναρμογής με την πλειάδα διαφέρει για το ένα καρβοξυλικό ανιόν. Συγκεκριμένα, οι τρείς καρβοξυλικές ομάδες είναι συναρμοσμένες ταυτόχρονα με χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο, μ_3-η_2,η_2 ενώ το τέταρτο είναι συναρμοσμένο με χηλικό και γεφυρωτικό τρόπο, μ_3-η_1,η_3 (Εικόνα 98).



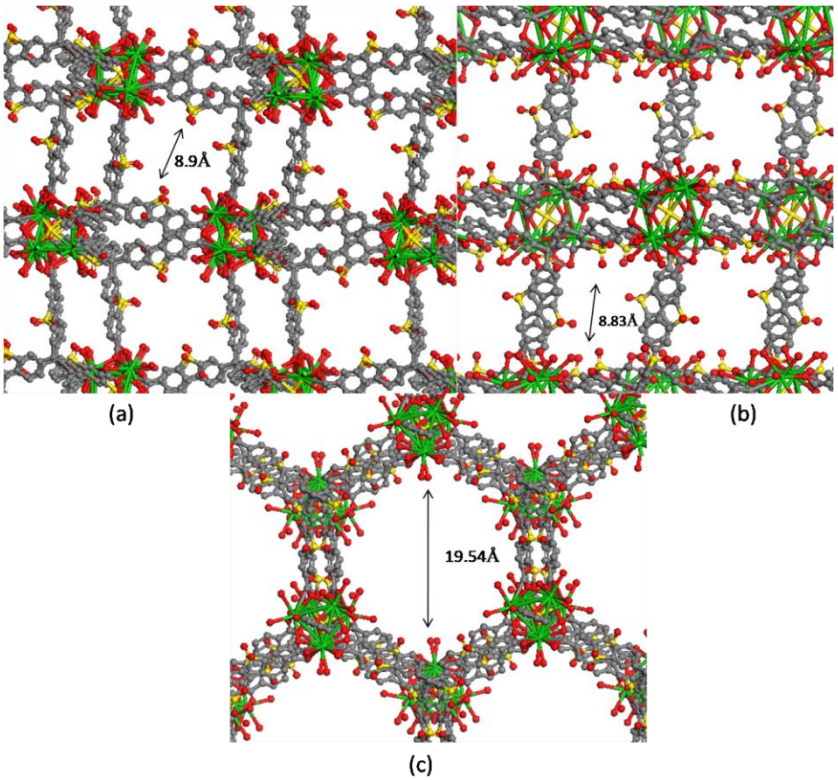
Εικόνα 98: Ο μ_3-η_2,η_2 (a), και ο μ_3-η_1,η_3 (b) τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη.

Αξιοσημείωτος είναι ο τρόπος που οι υποκαταστάτες είναι διατεταγμένοι στο πλέγμα. Η μία έδρα του τετραέδρου του υποκαταστάτη έρχεται σε ευθυγράμμιση με την έδρα του γειτονικού υποκαταστάτη. Τα καρβοξυλικά άκρα που βρίσκονται στις ακμές αυτών των εδρών συναρμόζονται με την μεταλλική πλειάδα με τον μ_3-η_2,η_2 τρόπο ενώ το υπολειπόμενο καρβοξυλικό άκρο συναρμόζεται με την μεταλλική πλειάδα με τον μ_3-η_1,η_3 τρόπο (Εικόνα 99).

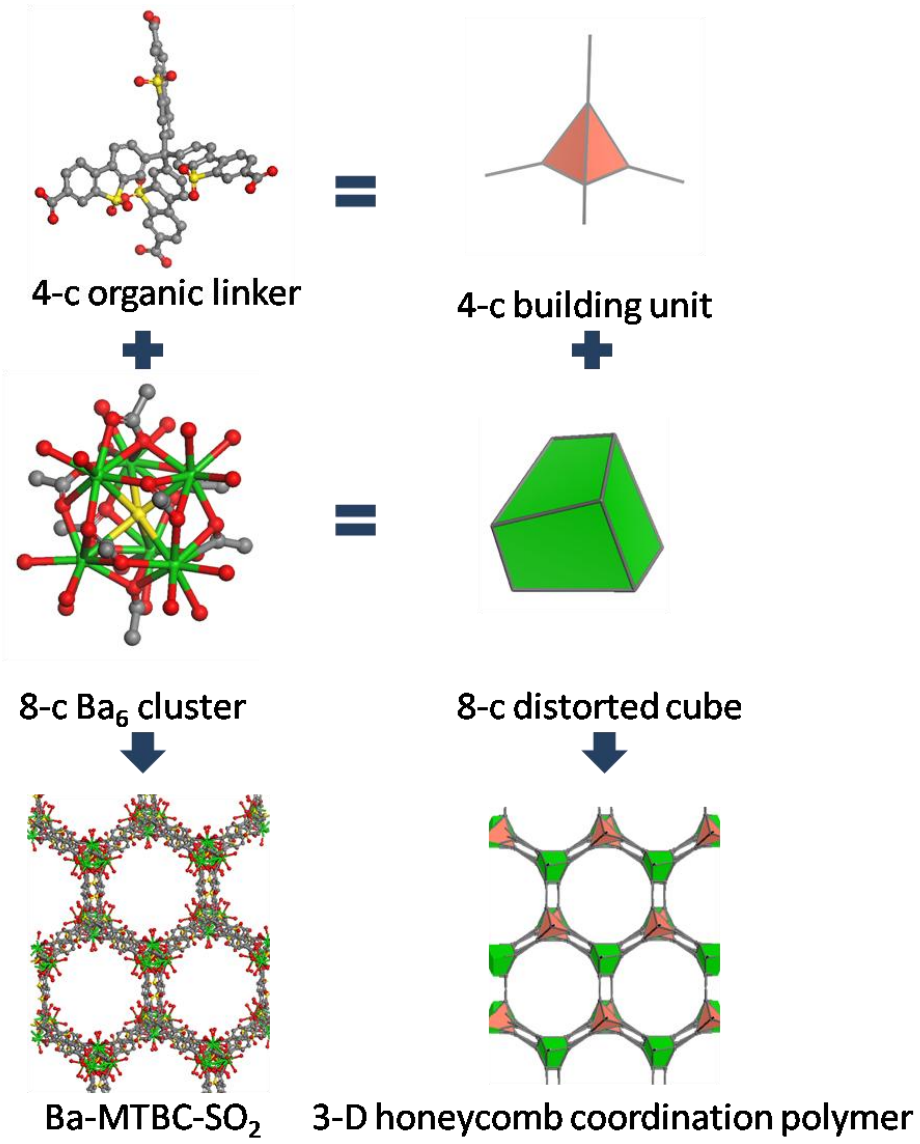


Εικόνα 99: Η διάταξη των υποκαταστατών στο πλέγμα, με το σχηματικό ανάλογο.

Ο οργανικός υποκαταστάτης σε συνδυασμό με την εξαπυρηνική μεταλλική πλειάδα έχουν σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής με δομή κυψέλης (honeycomb). Εκτός του καναλιού με εξαγωνικό σχήμα διαμέτρου 19.54Å υπάρχουν και άλλα δύο κατά μήκος των αξόνων a και b διαμέτρου 8.90Å και 8.83Å αντίστοιχα.



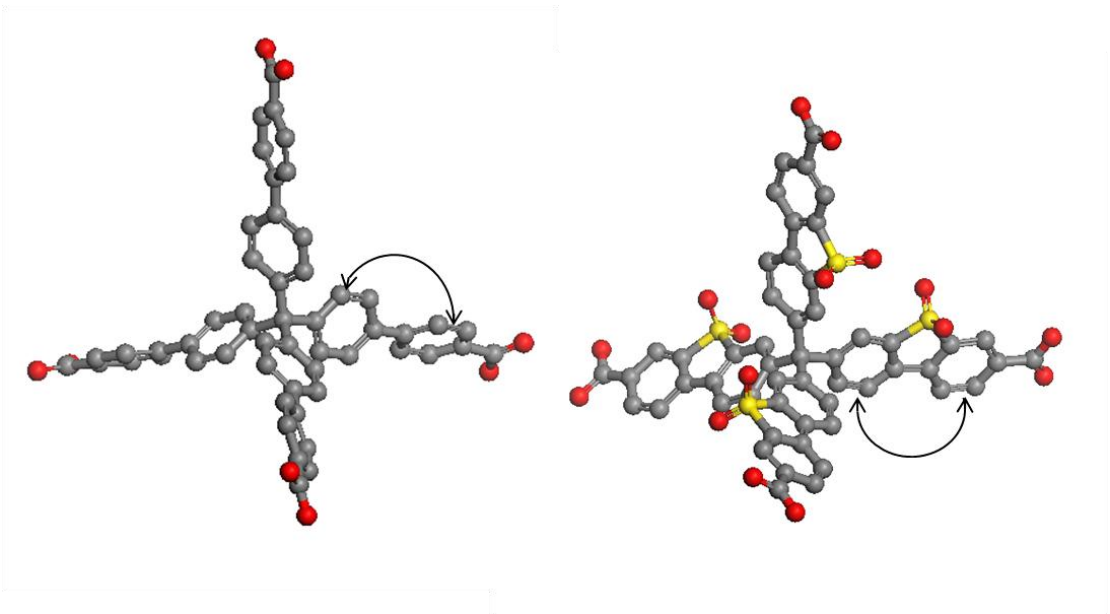
Εικόνα 100: Τα είδη των πόρων του Ba-MTBC-SO_2 κατά μήκος των αξόνων a (a), b (b) και c (c).



Εικόνα 101: Ο συνδυασμός εξαπυρηνικής μεταλλικής πλειάδας και τετραεδρικού υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τρισδιάστατου πολυμερούς συναρμογής.

Αλκαλικές γαίες και μεταλλικές πλειάδες.

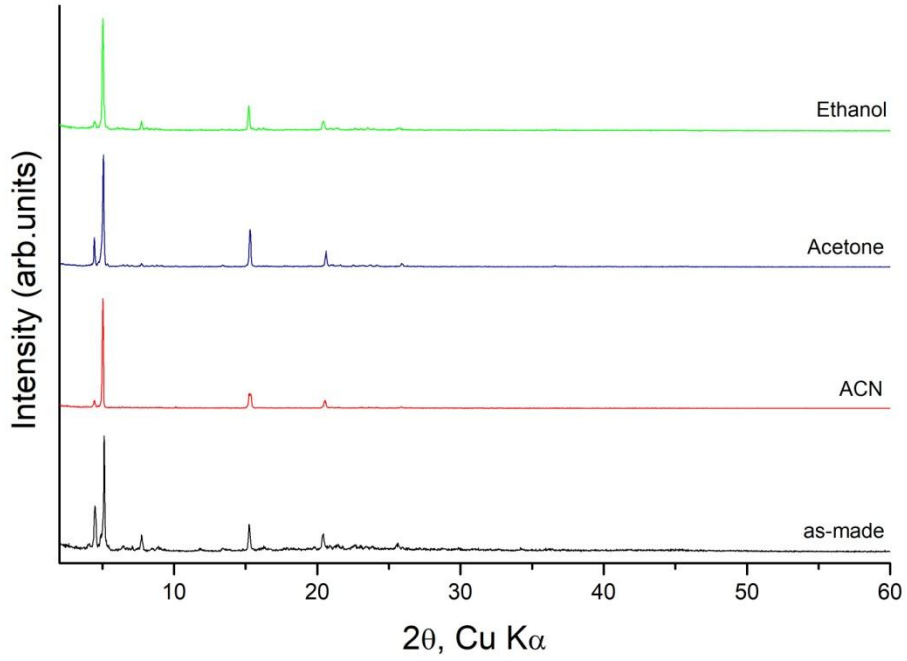
Όπως έχει προαναφερθεί, οι αλκαλικές γαίες δημιουργούν δεσμούς συναρμογής με σημαντικό ιοντικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα η έλλειψη κατευθυντικότητας να καθιστά τον τρόπο σύνδεσης μη-προβλέψιμο. Συνήθως σχηματίζονται μονοδιάστατες δομικές μονάδες[3-6], οι οποίες παρουσιάζουν ευελιξία στην γεωμετρία συναρμογής του μετάλλου μέσα σε αυτές[7]. Σπάνιες είναι οι βιβλιογραφικές αναφορές στις οποίες MOFsβασισμένα σε κατιόντα αλκαλικών γαιών διαθέτουν πεπερασμένη (0D) δευτεροταγή δομική μονάδα[8,9]. Η μεταλλική πλειάδα του Ba-MTBC-SO_2 δεν βρίσκεται μέσα σε αυτές. Πρόκειται για μια μεταλλική πλειάδα η οποία σταθεροποιείται στην συγκεκριμένη δομή λόγω της γεωμετρίας του συγκεκριμένου υποκαταστάτη. Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 2.2 η χρήση του μη σουλφονιωμένου υποκαταστάτη έχει ως αποτέλεσμα μια διαφορετική δομή με μονομεταλλικό κέντρο. Η σουλφόνοομάδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη των δύο φαινυλικών δακτυλίων κατά ~15° και κατά συνέπεια την μεταβολή των σχετικών γωνιών της τετραεδρικής γεωμετρίας του υποκαταστάτη (93.5^o-113.8^o). Επιπλέον, η σουλφονοομάδα ‘κλειδώνει’ τους δύο φαινυλικούς δακτυλίους έτσι ώστε να μην έχουν στρέψη μεταξύ τους όπως έχουν στην περίπτωση του H_4MTBC (34.4^o-43.9^o). Συμπεραίνεται ότι μια απλή τροποποίηση με μια λειτουργική ομάδα μπορεί να έχει μεγάλη επίπτωση στην γεωμετρία του υποκαταστάτη και μεγάλη διαφοροποίηση στην δομή που μπορεί να προκύψει.



Εικόνα 102: Η διαφοροποίηση στην στρέψη και κάμψη των φαινυλικών δακτυλίων με την εισαγωγή της σουλφόνο ομάδας.

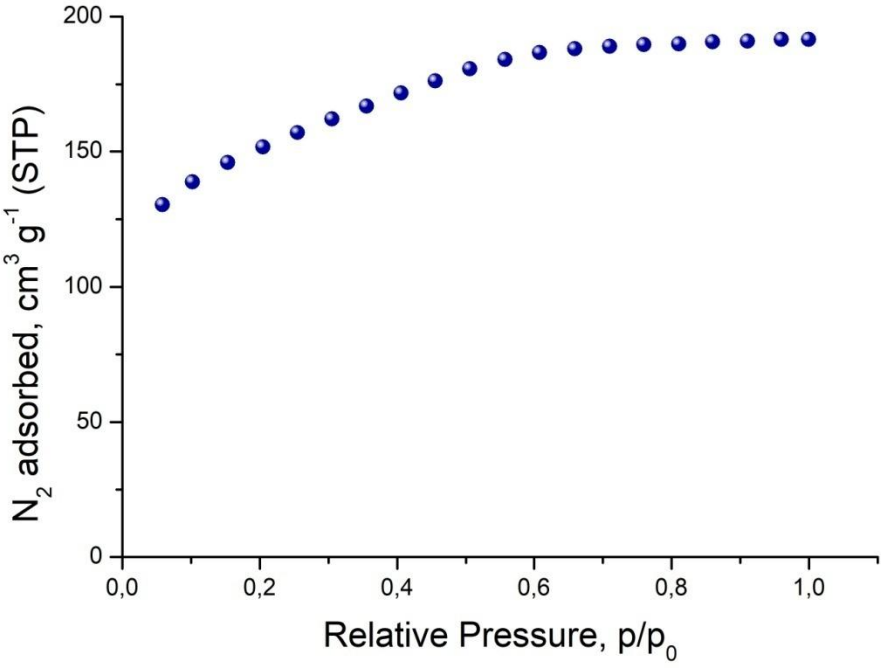
Μελέτη Ιδιοτήτων Ba-MTBC-SO_2.

Αρχικά γίνεται μελέτη σταθερότητας του Ba-MTBC-SO_2 σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Έλεγχος της σταθερότητας γίνεται με PXRD σε δείγμα σκόνης και παρουσιάζονται τα διαγράμματα στα οποία παρατηρείται ότι είναι σταθερό το Ba-MTBC-SO_2.



Εικόνα 103: Διαγράμματα διάθλασης ακτινών-Χ σε δείγμα σκόνης του Ba-MTBC-SO_2 σε διάφορους οργανικούς διαλύτες.

Αλλαγή του μητρικού διαλύτη (DMF) με τους παραπάνω διαλύτες και απαέρωση με δυναμικό κενό δεν είχε ως αποτέλεσμα την επιτυχή ενεργοποίηση του Ba-MTBC-SO_2. Ωστόσο, απαέρωση με την χρήση υπερκρίσιμου υγρού CO_2 σε δείγμα με διαλύτη DCM είχε το πιο ικανοποιητικό αποτέλεσμα, χωρίς και πάλι το δείγμα να είναι ενεργοποιημένο και άρα να καταστεί δυνατός ο πειραματικός χαρακτηρισμός του πορώδους. Η πειραματική τιμή pore volumeπου προέκυψε είναι 0.26 ml g^{-1}ενώ η υπολογισμένη από την δομή είναι 1.07ml g^{-1}.



Εικόνα 104:Η ισόθερμος προσρόφησης N_2 στους 77K σε δείγμα Ba-MTBC-SO_2 με διαλύτη DCM που απαερώθηκε με υπερκρίσιμο CO_2.

1. Brown, I. D.; Altermatt, D., Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B* **1985,***41* (4), 244-247.
2. Brown, I. D., 14 - The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding. In *Industrial Chemistry Library*, O'Keeffe, M.; Navrotsky, A., Eds. Elsevier: 1981; Vol. 2, pp 1-30.
3. Balendra; Banday, A.; Murugavel, S.; Kanaujia, P. K.; Prakash, G. V.; Ramanan, A., Calcium and Strontium Coordination Polymers Based on Rigid and Flexible Aromatic Dicarboxylates: Synthesis, Structure, Photoluminescence and Dielectric Properties. *ChemistrySelect* **2017,***2* (27), 8567-8576.
4. Usman, M.; Mendiratta, S.; Batjargal, S.; Haider, G.; Hayashi, M.; Rao Gade, N.; Chen, J.-W.; Chen, Y.-F.; Lu, K.-L., Semiconductor Behavior of a Three-Dimensional Strontium-Based Metal–Organic Framework. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015,***7* (41), 22767-22774.
5. Banerjee, D.; Parise, J. B., Recent Advances in s-Block Metal Carboxylate Networks. *Crystal Growth & Design* **2011,***11* (10), 4704-4720.
6. Fromm, K. M., Coordination polymer networks with s-block metal ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2008,***252* (8), 856-885.
7. Schoedel, A.; Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Structures of Metal–Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units. *Chemical Reviews* **2016,***116* (19), 12466-12535.
8. Fan, W.; Wang, Y.; Zhang, Q.; Kirchon, A.; Xiao, Z.; Zhang, L.; Dai, F.; Wang, R.; Sun, D., An Amino-Functionalized Metal-Organic Framework, Based on a Rare Ba12(COO)18(NO3)2 Cluster, for Efficient C3/C2/C1 Separation and Preferential Catalytic Performance. *Chemistry – A European Journal* **2018,***24* (9), 2137-2143.
9. Kundu, T.; Sahoo, S. C.; Banerjee, R., Alkali earth metal (Ca, Sr, Ba) based thermostable metal–organic frameworks (MOFs) for proton conduction. *Chemical Communications* **2012,***48* (41), 4998-5000.

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας επιτεύχθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του ισοδομικού του tbo-MOF-5 με την χρήση ενός αμιδικά τροποποιημένου υποκαταστάτη. Το MOFπου προέκυψε έχει χημικό τύπο $Cu_4(H_2O)_4L1$ και μελετήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες σε σχέση με το ισοδομικό του. Η αμιδική λειτουργική ομάδα αναμένεται να αυξήσει την χωρητικότητα σε CO_2 ωστόσο κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει. Η παρατήρηση αυτή έχει προκύψει ξανά στην βιβλιογραφία και μελετάται τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά.

Στην συνέχεια, συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν τρία MOF βασισμένα σε κατιόντα αλκαλικών γαιών και τον τετραεδρικό υποκαταστάτη H_4MTBC. Τα MOF που είναι βασισμένα σε Ca^{2+} και Sr^{2+} είναι ισοδομικά μεταξύ τους ενώ με διαφορετική δομή είναι το ανάλογο του Ba+. Συγκεκριμένα, τα Ca-MTBC και Sr-MTBC διαθέτουν μονοδιάστατη zig-zag SBU ενώ το Ba-MTBC σχηματίζει δισδιάστατα φύλλα με μονομεταλλικό κέντρο τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Τα δύο ισοδομικά MOF ενεργοποιήθηκαν επιτυχώς και έγινε χαρακτηρισμός πορώδους αλλά και μελέτη προσροφητικών ιδιοτήτων με ικανοποιητικές αποδόσεις.

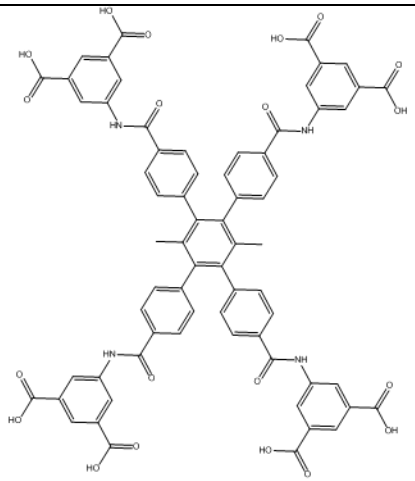
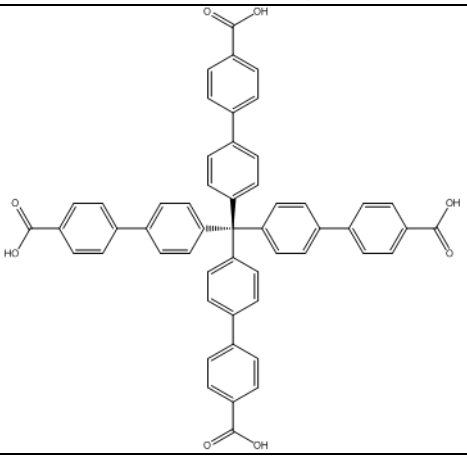
Προς περεταίρω διερεύνηση των δομών που δημιουργούνται με την χρήση κατιόντων αλκαλικών γαιών, χρησιμοποιήθηκε ο υποκαταστάτης H_8L1σε συνδυασμό με κατιόντα Sr^{2+}. Η δομή που προέκυψε διαθέτει και πάλι μονοδιάστατη SBU με ελικοειδή αυτή την φορά γεωμετρία. Δεν κατέστη δυνατή η ενεργοποίηση τουSr-amide-L1 ωστόσο η δημιουργία MOF με αλκαλικές γαίες και υποκαταστάτη τόσο μεγάλης συνδεσιμότητας εμφανίζεται πρώτη φορά στην βιβλιογραφία.

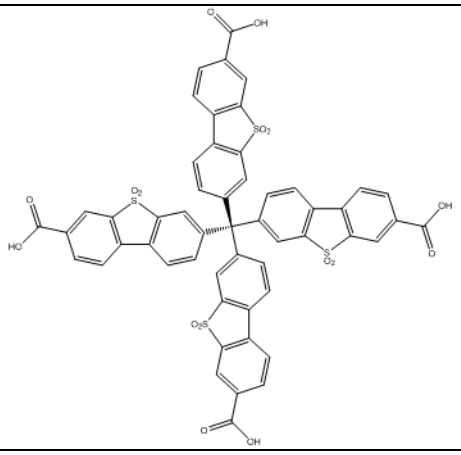
Τέλος, έγινε προσπάθεια σύνθεσης των ισοδομικών των Ca-MTBC, Sr-MTBCκαι Ba-MTBC με τον σουλφονιωμένο ανάλογο υποκαταστάτη. Συνδυάζοντας τον H_4MTBC-SO_2 με κατιόντα Ba^{2+}είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός διαφορετική δομής MOF. Συγκεκριμένα, το Ba-MTBC-SO_2 έχει εξαμεταλλική SBU με ένα μ_6-Cl. Η SBU αυτή εμφανίζεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία τόσο των MOF όσο και των ενώσεων συναρμογής. Η σουλφονική ομάδα η οποία είχε αρχικά σκοπό την αύξηση προσροφητικών ιδιοτήτων επιφέρει στον υποκαταστάτη δομικές αλλαγές οι οποίες οδηγούν στην δημιουργία της πρωτοφανούς εξαμεταλλικής πλειάδας και στην δημιουργία διαφορετικής δομής MOF.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Σύνθεση Οργανικών Υποκαταστατών

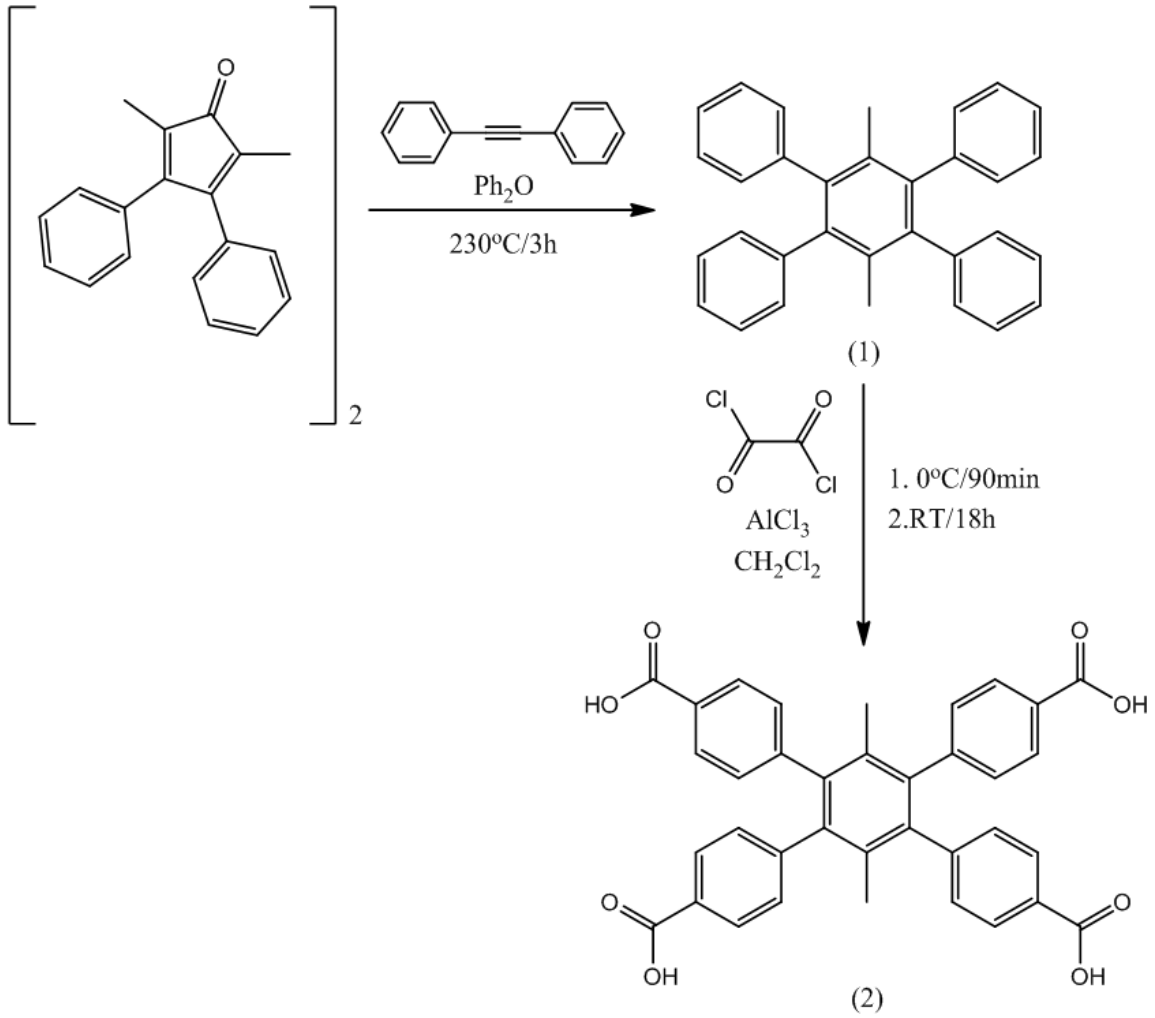
Παρακάτω, παρατίθεται η σύνθεση των οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν στην παραπάνω μελέτη. Στην συνέχεια παρατίθεται αναλυτικά η συνθετική πορεία του καθενός καθώς και ο χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας NMR.

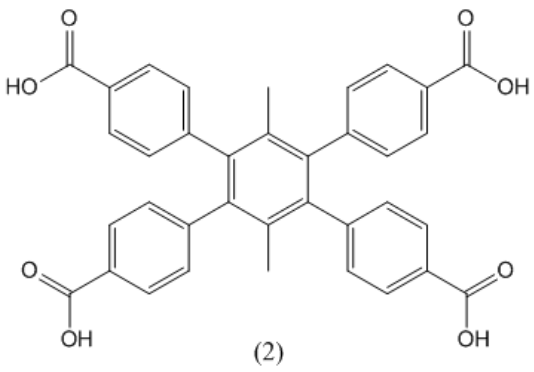
Δομή	Συντομογραφία
	H_4L1-amide
	H_4MTBC

	$H_4MTBC\text{-}SO_2$

Σύνθεση του H_4L1-amide.

Σχεδιάγραμμα πειραματικής πορείας.

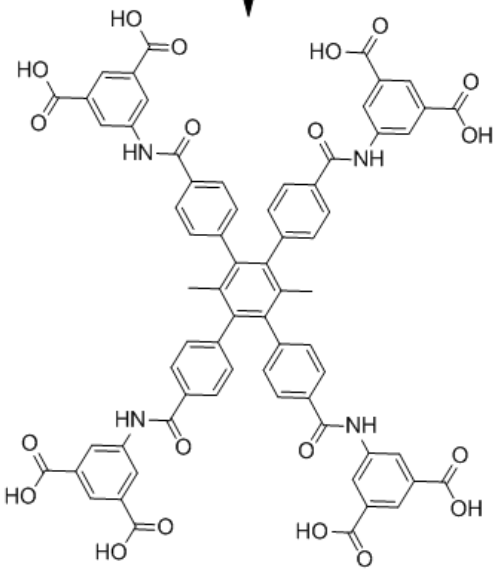




(2)

1. THF/oxal.chloride
reflux/18h

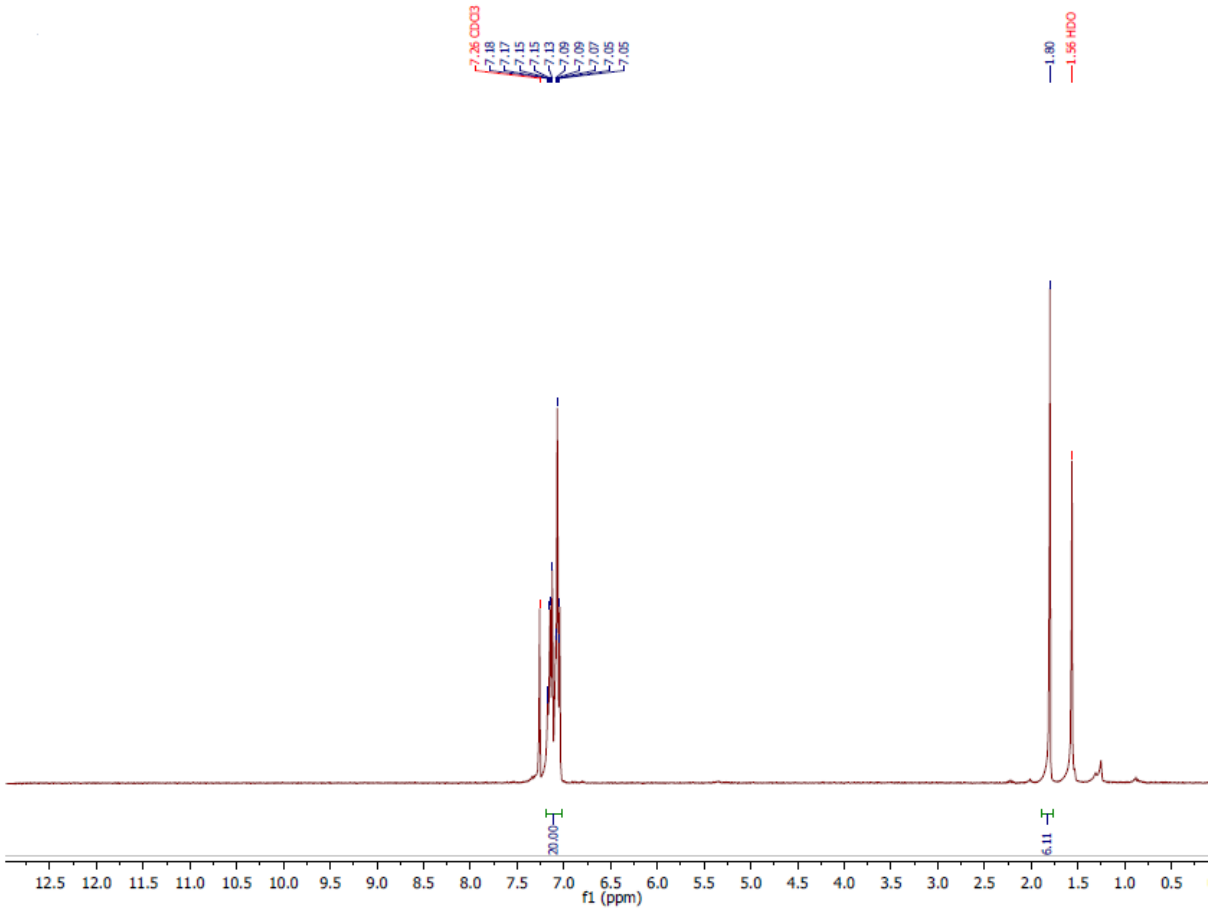
2. DMA/ DMAP/5-aminoisophthalic acid
RT/48h



Περιγραφή πειραματικής πορείας.

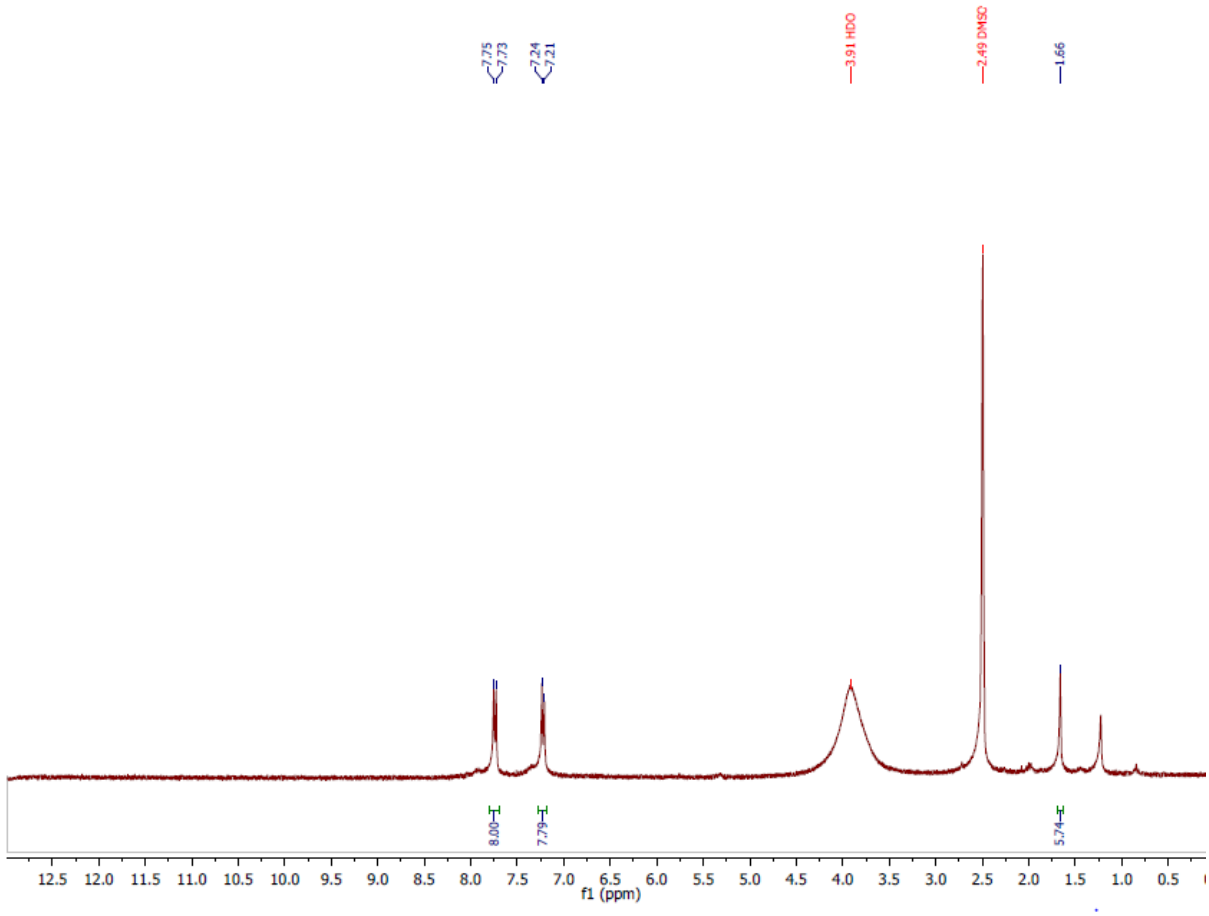
Σύνθεση του (1)

Σε μια σφαρική φιάλη των 25ml με κάθετο ψυκτήρα τοποθετούνται 1g (1.9mmol) 2,5-dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadione, 1g (5.6mmol) diphenylacetylene και 2,5ml (15.7mmol) diphenylether. Το σύστημα αφήνεται υπο ανάδευση στους 230°C για 3h. Στην συνέχεια δακόπτεται η ανάδευση και απομακρύνεται η θέρμανση μέχρι το διάλυμα της αντίδρασης να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, όπου καταβυθίζεται μπεζ στερεό. Μετά από την περεταίρω ψύξη στους στους 0oc, προστίθεται εξάνιο και το ίζημα διηθείται υπο κενό και εκπλένεται με εξάνιο. Ξήρανση του ιζήματος γίνεται στον φούρνο (1.3g, 3.2mmol, 83%). ^{1}HNMR (300MHz, $CDCl_3$): 7,18ppm (d, 8H), 7,15ppm (q, 8H), 7,09ppm (q, 4H), 1,8ppm (s, 6H).



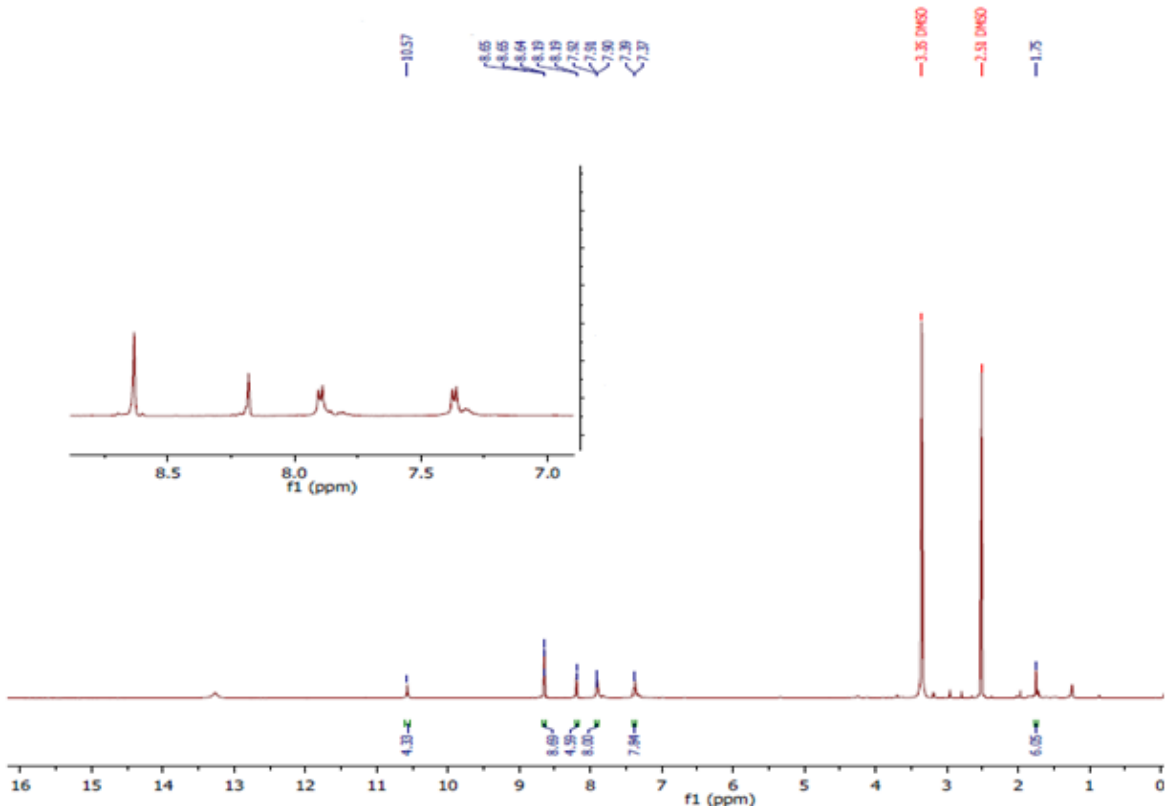
Σύνθεση του (2)

Σε μία δίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα όπου βρίσκεται υπο αδρανείς συνθήκες (Ar) προστίθεται 1.06g ένωσης (1) (2.58mmol) και 20ml CH_2Cl_2. Έπειτα από την ψύξη του συστήματος στους 0^oC, προστίθενται 2.5ml (25.8mmol) oxalylchloride και 1.7gr (12.7mmol) $AlCl_3$. Η αντίδραση αφήνεται στους 0^oC για 90min. Προστίθενται ακόμα 1.5gr $AlCl_3$ (11.2mmol) και 5ml CH_2Cl_2 και η αντίδραση αφήνεται σε RT για 18h. Κατεργασία του προιόντος γίνεται με απόφυση του διαλύματος σε πάγο όπου καταβυθίζεται μπεζ στερεό. Προστίθεται διάλυμα HCl 3M έως pH=3 και το μείγμα αναδεύεται για 15min. Το CH_2Cl_2 απομακρύνεται υπό κενό και στην συνέχεια γίνεται διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με απιονισμένο νερό. Το στερεό στεγνώνεται σε φούρνο (1.3g, 2.22mmol, 86%). ^{1}HNMR (300MHz, DMSO-d6): 7.35ppm (d, 8H), 7.24ppm (d, 8H), 1.66ppm (s, 6H).



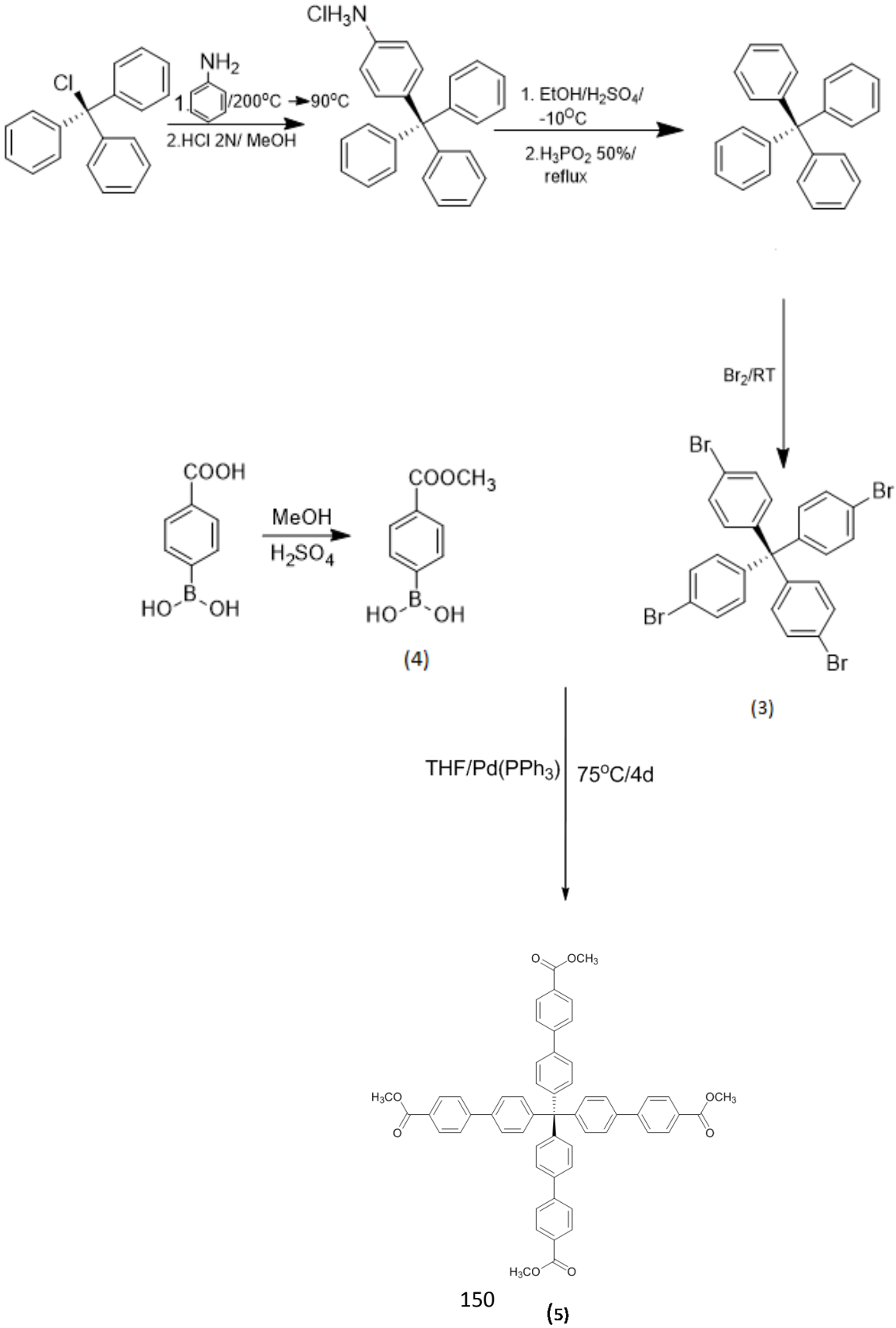
Σύνθεση του H_8L1-amide.

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα όπου βρίσκεται υπό αδρανείς συνθήκες (Ar) τοποθετείται 0.5g ένωσης (2) (1.4mmol) αφού πρώτα έχει ξηρανθεί υπο κενό. Στην συνέχεια προστίθενται 40ml dry THF και 1.8ml oxalylchloride (18.6mmol). Το σύστημα θερμαίνεται στους 75°C για 18h. Μετά την απομάκρυνση από την θέρμανση και στην ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου το διάλυμα μεταφέρεται σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη και ο διαλύτης απομακρύνεται υπο κενό. Το στερεό που βρίσκεται στην σφαιρική διαλύεται σε 18ml dry DMA και τοποθετείται σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα που βρίσκεται σε αδρανείς συνθήκες. Επιπλέον προστίθενται 0,7g (3.8mmol) 5-aminoisophthalicacid και 83mg (0.68mmol) DMAP. Το σύστημα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 48h. Απιονισμένο νερό προστίθεται στην δίλαιμη σφαιρική όπου και καταβυθίζεται μπεζ στερεό. Αφού γίνει ψύξη του, το στερεό διηθείται υπό κενό και εκπλένεται σε απιονισμένο νερό και ελάχιστη μεθανόλη (0.61g, 0.49mmol, 72%). ^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d6): 10.57ppm (s, 4H), 8.65ppm (t, 8H), 8.19ppm (d, 4H), 7.91ppm (d, 8H), 7.38ppm (d, 8H), 1.75ppm (s, 6H).

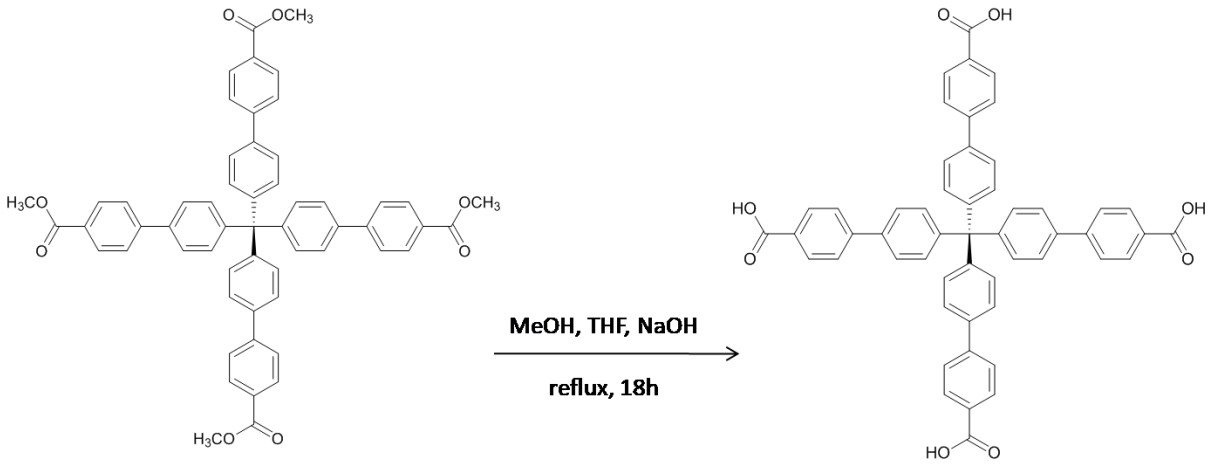


Σύνθεση του H_4MTBC.

<u>Σχεδιάγραμμα πειραματικής πορείας.</u>



(5)

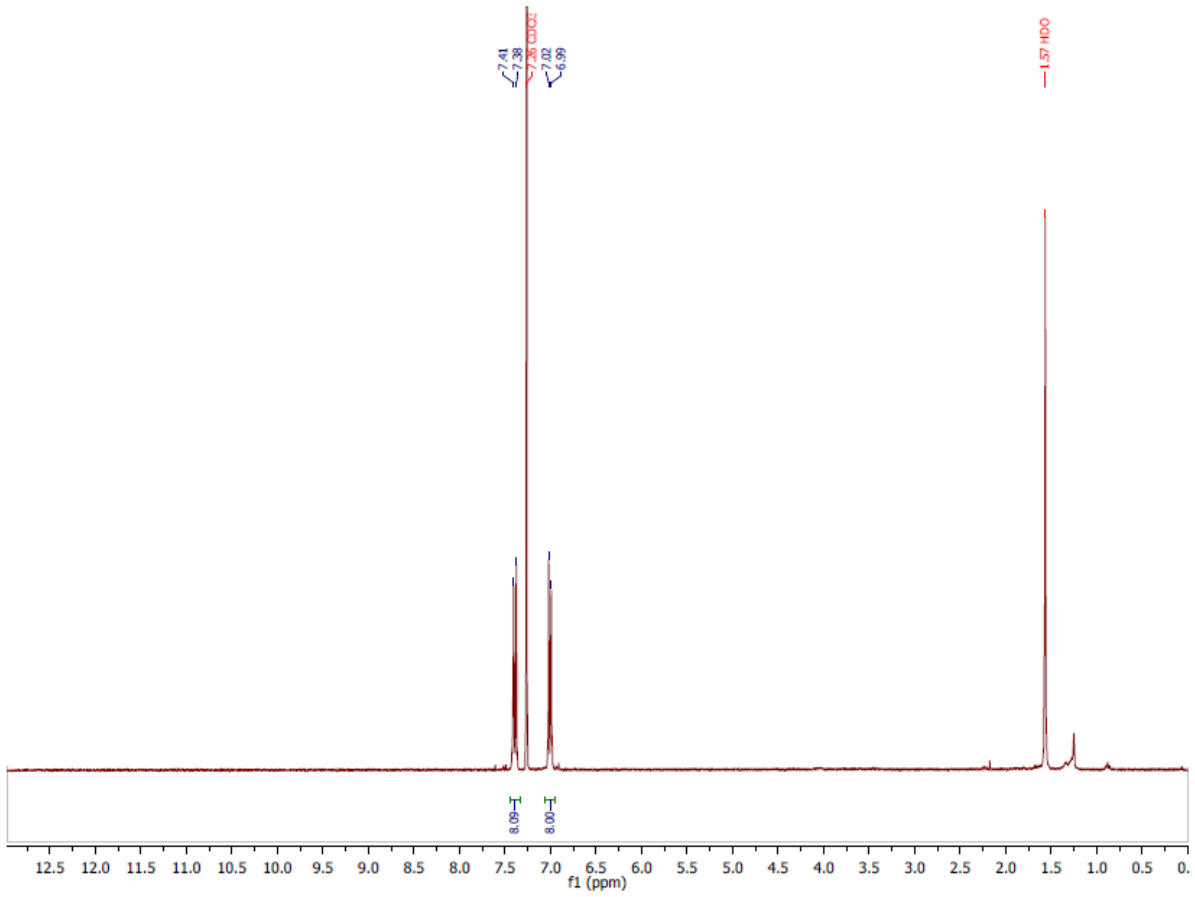


(5)

H_4MTBC

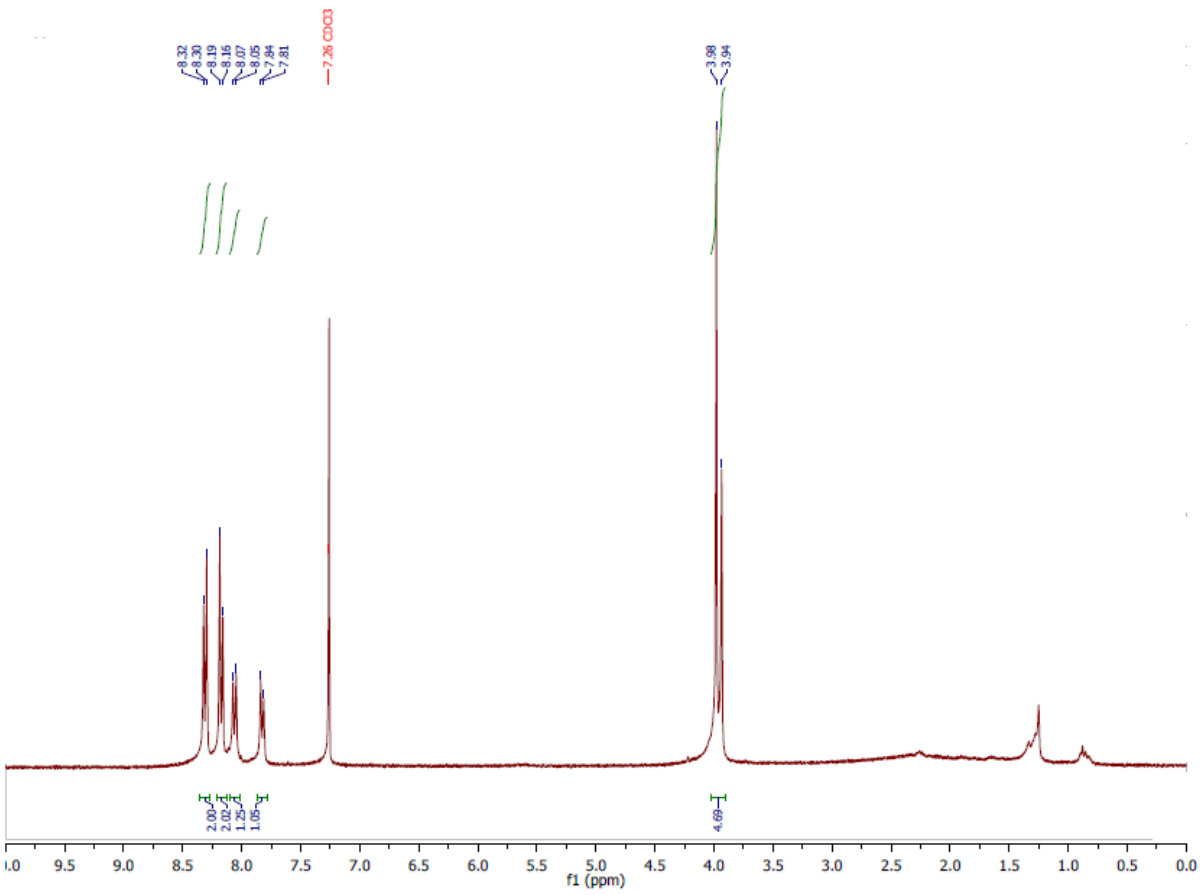
Σύνθεση του (3).

Σε μια σφαιρική φιάλη των 50ml Με ψυκτήρα τοποθετούνται 1g (3.59 mmol) chlorotriphenylmethane και 2ml (21.9 mmol) aniline. Το σύστημα αφήνεται στους 200°C για 5min και στην συνέχεια στους 90°C για 30min. Στην συνέχεια προστίθενται 8ml HCl 2N και 5ml MeOH και το σύστημα αφήνεται σε reflux συνθήκες για 30min. Εφόσον γίνει ψύξη, ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με ελάχιστη μεθανόλη. Το στερεό μεταφέρεται σε σφαιρική των 50ml στην οποία προστίθενται 10mlEtOH και 1mlH_2SO_4 98%. Το σύστημα ψύχεται στους -10°Cμε λουτρό αιθυλενογλυκόλης και dryice και εφόσον προστεθούν 0.8ml Isopentylnitrite αφήνεται σε αυτή την θερμοκρασία για 30min. Σε αυτή την θερμοκρασία γίνεται προσθήκη 1.7ml Hypophosphorous acid 50% και το διάλυμα θερμαίνεται σε reflux για 30min. Ύστερα από την ψύξη, ακολουθεί διήθηση υπο κενό και εκπλύσεις με EtOH. Απομονώνεται κεφέ στερεό από το οποίο ζυγίζονται 0,7gr και τοποθετούνται σε σφιαρική φιάλη των 25ml με ψυκτήρα. 4mlBr_2 προστίθενται με προσοχή από το πάνω μέρος του ψυκτήρα και το σύστημα αφήνεται για 60min σε RT. Με την σταδιακή προσθήκη παγωμένης EtOH καταβυθίζεται άσπρο ίζημα το απομονώνεται με διήθηση υπό κενό και ξηραίνεται σε φούρνο. (1.19g, 0.19mmol, 86%). ^{1}HNMR (300MHz, $CDCl_3$): 7.40ppm (d, 4H), 7.0ppm (d, 4H).



Σύνθεση του (4)

Σε μία σφαιρική φιάλη των 50ml με κάθετο ψυκτήρα, τοποθετούνται 2 gr (12.05 mmol) 4-carboxyphenylboronicacid, 20ml MeOH και 0,4ml H_2SO_4 98%. Το σύστημα αφήνεται σε reflux για 18h. Στην συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό και το στερεό συλλέγεται και διηθείται υπό κενό με την χρήση H_2O. Το λευκό στερεό στεγνώνει σε φούρνο. (1.7g, 9.64 mmol, 80%). ^{1}HNMR (300MHz, $CDCl_3$): 8.3ppm (d, 2H), 8.1ppm (d, 2H), 8.0ppm (d, 2H), 7.8ppm (d, 2H), 3.98ppm (s, 3H), 3.94ppm (s, 3H).



Σύνθεση του (5).

Σε δίλαιμη σφαιρική φιάλη με κάθετο ψυκτήρα όπου βρίσκεται υπό αδρανείς συνθήκες (Ar) τοποθετείται 0.7g ένωσης (3) (1.1 mmol) και 1gr(5.5 mmol) της ένωσης (4). Στην συνέχεια προστίθενται 40ml dry THF, 20ml Na_2CO_3(aq) 2N και 60mg $Pd(PPh_3)_4$. Το σύστημα θερμαίνεται στους 85^oC για 4d. Μετά την απομάκρυνση από την θέρμανση και στην ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου το διάλυμα εκχυλίζεται με THF, συλέγοντας την οργανική κάθε φορά φάση σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη από όπου ο διαλύτης απομακρύνεται υπο κενό. Το γκρι στερεό συλλέγεται και διηθείται υπο κενό με H_2O, και στην συνέχεια στεγνώνει σε φούρνο.

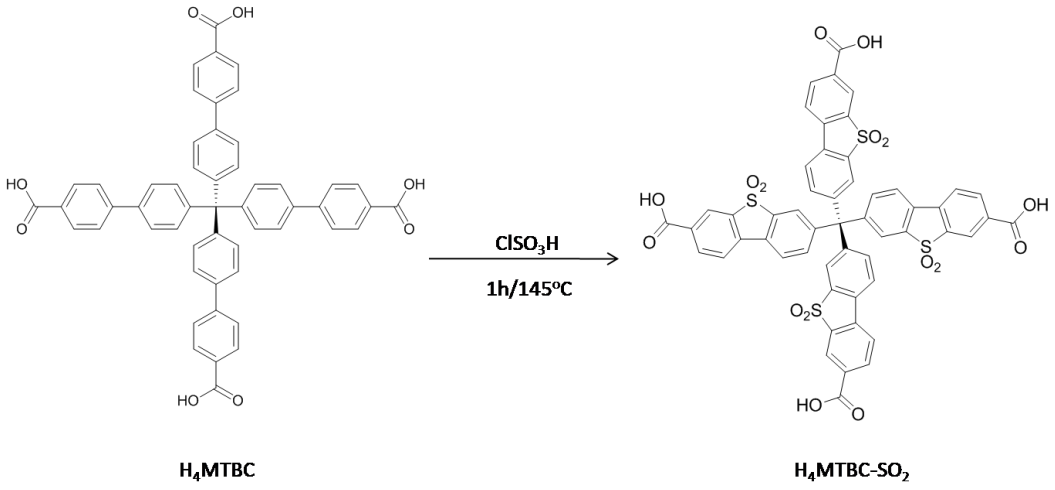
Σύνθεση του H_4MTBC.

Υδρόλυση του εστέρα (5) γίνεται με προσθήκη 20ml THF, 20ml MeOH και 20ml NaOH 5N στο στερεό που έχει συλλεχθεί. Το σύστημα αφήνεται σε reflux για 18h. Μετά την ψύξη του σε θερμοκρασία δωματίου η MeOH και το THF εξατμίζονται υπό

κενό και στο διάλυμα προστίθεται HCl(aq) 2N μέχρι το pH να γίνει 1. Το μπεζ στερεό που καταβυθίστηκε διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με H_2O. (0.56g, 0.70mmol, 64%). ^{1}HNMR (300MHz, DMSO-d6): 8.0ppm (d, 8H), 7.8ppm (d, 8H), 7.7ppm (d, 8H), 7.4ppm (d, 8H).

Σύνθεση του H_4MTBC-SO_2.

<u>Σχεδιάγραμμα πειραματικής πορείας.</u>



H_4MTBC H_4MTBC-SO_2

Σε μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 25ml προστίθενται 0.1gr(0.12mmol) H_4MTBC και 1ml $ClSO_3H$. Το σύστημα αφήνεται στους 145°C για 1h. Στην συνέχεια το διάλυμα διαβιβάζεται σε πάγο όπου καταβιθίζεται μπεζ στερεό. Το στερεό απομονώνεται με διήθηση υπό κενό και εκπλύσεις με H_2O. (0.11g, 0.12mmol, 84%). ^{1}HNMR (300MHz, DMSO-d6):

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται οι εξισώσεις σύμφωνα με τις οποίες έγιναν οι χαρακτηρισμοί του πορώδους, οι υπολογισμοί της ενθαλπίας προσρόφησης καθώς και οι υπολογισμοί της εκλεκτικότητας με την μέθοδο IAST.

Χαρακτηρισμός Πορώδους

Ο χαρακτηρισμός του πορώδους γίνεται μέσω του υπολογισμού του όγκου των πόρων, την ειδικής επιφάνειας και της κατανομής μεγέθους των πόρων. Οι υπολογισμοί αυτοί γίνονται μέσω ισοθέρμων αερίων στις θερμοκρασίες υγροποίησης τους, συνήθως N_2 στους 77K και Ar στους 87K.

Μέσω του χαρακτηρισμού του πορώδους γίνεται έλεγχος της επιτυχούς ενεργοποίησης του υβριδικού πολυμερούς συναρμογής καθώς είναι δυνατή η σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από την λυμένη δομή.

Όγκος των πόρων

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 87K ή N_2 στους 77K). Όταν το στερεό δεν περιέχει μακροπόρους, η ισόθερμος παρουσιάζει πλατώ προσεγγίζοντας το $p/p_0=1$, κι ο όγκος των πόρων είναι καλά καθορισμένος. 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 οποίας υπολογίζεται ο όγκος των πόρων είναι η εξής:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \textbf{(Εξ.1)}$$

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

Ειδική επιφάνεια[1,2]

Οι πιο γνωστές θεωρίες με βάση των οποίων γίνεται υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας είναι η BETκαι η Langmuirμε την πρώτη να είναι και η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη.

Η θεωρία Langmuirχρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο σε μικροπορώδη υλικά καθώς υπολογίζει την ειδική επιφάνεια θεωρώντας ότι υπάρχει μια μονοστοιβάδα προσροφημένη. Η αδυναμία διάκρισης μεταξύ κάλυψης μονοστοιβάδας και πλήρωσης του πόρου, καθώς και το γεγονός ότι στην πραγματικότητα προσρόφηση αερίου στην δεύτερη κτλ στοιβάδα υπάρχει πριν την πλήρη κάλυψη της πρώτης

στοιβάδας προσδίδει συχνά σφάλμα στην ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την Langmuir. Η ειδική επιφάνεια μέσω της θεωρίας Langmuirυπολογίζεται μέσω των παρακάτω εξισώσεων:

$$\frac{p/p_0}{W} = \frac{1}{KW_m} + \frac{p/p_0}{W_m} \textbf{(Εξ.2)}$$

Όπου Wκαι W_mτο προσροφημένο βάρος και το βάρος της μονοστοιβάδας αντίστοιχα και K σταθερά που εξαρτάται από την ενέργεια της προσρόφησης, τον αριθμό των μορίων στην μονοστοιβάδα και την σταθερά συμπύκνωσης του αερίου στην επιφάνεια.

Γραμμική προσαρμογή του $(p/p_0)/W$συναρτήσει του p/p_0 δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση $1/W_m$.

Στην συνέχεια η επιφάνεια του δείγματος υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_x}{M} \textbf{(Εξ.3)}$$

Όπου N_A ο αριθμός Avogadro, A_xη επιφάνεια εγκάρσιας διατομής του αερίου και M το μοριακό βάρος του αερίου.

Η ειδική επιφάνεια ορίζεται ως η επιφάνεια S_t ανά μονάδα μάζας

$$S = \frac{S_t}{m} \textbf{(Εξ.4)}$$

Σε επέκταση της κινητικής θεωρίας Langmuir, η θεωρία BETυποστηρίζει οτι τα προσροφημένα άτομα/μόρια αερίου στις ανώτερες προσροφημένες στοιβάδες βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με την αέρα φάση. Δηλαδή, όταν η επιφάνεια είναι καλυμμένη με μια στοιβάδα, τότε η δυναμική ισορροπία υπάρχει μεταξύ αυτής της στοιβάδας και της αέριας φάσης, όταν είναι καλυμμένη με δύο στοιβάδες η δυναμική ισορροπία υπάρχει με την δεύτερη στοιβάδα αντίστοιχα κ.ο.κ. καθώς η ισορροπία είναι δυναμική, το σημείο της επιφάνειας που είναι καλυμμένο με μια, δύο ή περισσότερες στοιβάδες μπορεί να διαφέρει όμως ο αριθμός των μορίων σε κάθε στοιβάδα θα είναι ίδιος.

Καθώς η θεωρία BETλαμβάνει υπόψη την πολυστρωματική προσρόφηση, θεωρείται πιο έγκυρη, ειδικά όταν πρόκειται για υλικά με μεγαλύτερους πόρους. Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας γίνεται με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{p_0}{p}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C}\left(\frac{p}{p_0}\right)$$ **(Εξ.5)**

Όπου C η σταθερά BET.

Γραμμική προσαρμογή του $1/W((p_0/p)-1)$ συναρτήσει του p/p0 δίνει μια ευθεία γραμμή η κλίση της οποίας και το σημείο τομής του άξονα y (s και i αντίστοιχα) είναι:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \text{και } i = \frac{1}{W_m C}$$ **(Εξ.6) (Εξ.7)**

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 6 και 7 υπολογίζεται το βάρος της μονοστοιβάδας:

$$W_m = \frac{1}{s+i}$$ **(Εξ.8)**

Η επιφάνεια του δείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση 3 και η ειδική επιφάνεια από την εξίσωση 4.

Κατανομή Μεγέθους Πόρων

Η κατανομή του όγκου του πόρου σε σχέση με το μέγεθος του πόρου λέγεται κατανομή μεγέθους πόρων. Τα διαγράμματα αυτά γίνονται με την χρήση ισοθέρμων N_2ή Ar στους 77K και 87K αντίστοιχα και το μοντέλο NLDFT (NonLocalDensityFunctionalTheory). Με βάση το αποτέλεσμα που προκύπτει μέσω της κατανομής μεγέθους των πόρων γίνεται κατηγοριοποίηση των πόρων (βάσει IUPAC):

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

Υπολογισμός Ενθαλπίας Προσρόφησης[3]

Με σκοπό τον υπολογισμό της ενθαλπίας προσρόφησης, γίνεται ταυτόχρονη προσαρμογή των ισοθέρμων προσρόφησης δε διαφορετικές θερμοκρασίες στην εξίσωση virial:

$$lnP = lnN + \frac{1}{T}\sum_{i=0}^{m} a_i N^i + \sum_{i=0}^{n} b_i N^i$$ **(Εξ.9)**

Όπου Pη πίεση σε torr, N η προσροφημένη ποσότητα αερίου σε mg g^{-1} και a,b οι σταθερές της virial. Μέσω της προσαρμογής γίνεται εύρεση των όρων a_i και b_i. Η ενθαλπία προσρόφησης σε μηδενική κάλυψη γίνεται με την χρήση της εξίσωσης 10 ενώ σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας με την χρήση της εξίσωσης 11.

$$Q_{st}^{0} = -Ra_0$$ **(Εξ.10)**

$$Q_{st}(N) = -R\sum_{i=0}^{m} a_i N^i$$ **(Εξ.11)**

Ο υπολογισμός της ενθαλπίας προσρόφησης σε συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας με την εξίσωση Clausius-Clapeyron γίνεται μέσω του εμπορικά διαθέσιμου προγράμματος ASiQwin από την Quantachrome.

---

1. Ch.4 Adsorption Mechanism In: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. **Lowell**, S.; **Shields**, J.E.; **Thomas**, M.A.; **Thommes**, M. Eds Springer, 2004, 15-57.
2. Ch. 5 Surface Area Analysis from the Langmuir andBET Theories In: *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. **Lowell**, S.; **Shields**, J.E.; **Thomas**, M.A.; **Thommes**, M. Eds Springer, 2004, 58-81.
3. Sun, M. S.; Shah, D. B.; Xu, H. H.; Talu, O., Adsorption Equilibria of C1 to C4 Alkanes, CO2, and SF6 on Silicalite. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998,***102* (8), 1466-1473.